الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

رقم الترتيب:.....

رقم التسلسل:.....

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة

من إعداد:

فريجات منار

ت ريكي هناء

الموضوع

دراسة خصائص أغشية أكسيد الباريوم(BaO) المحضرة بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري(CSP)

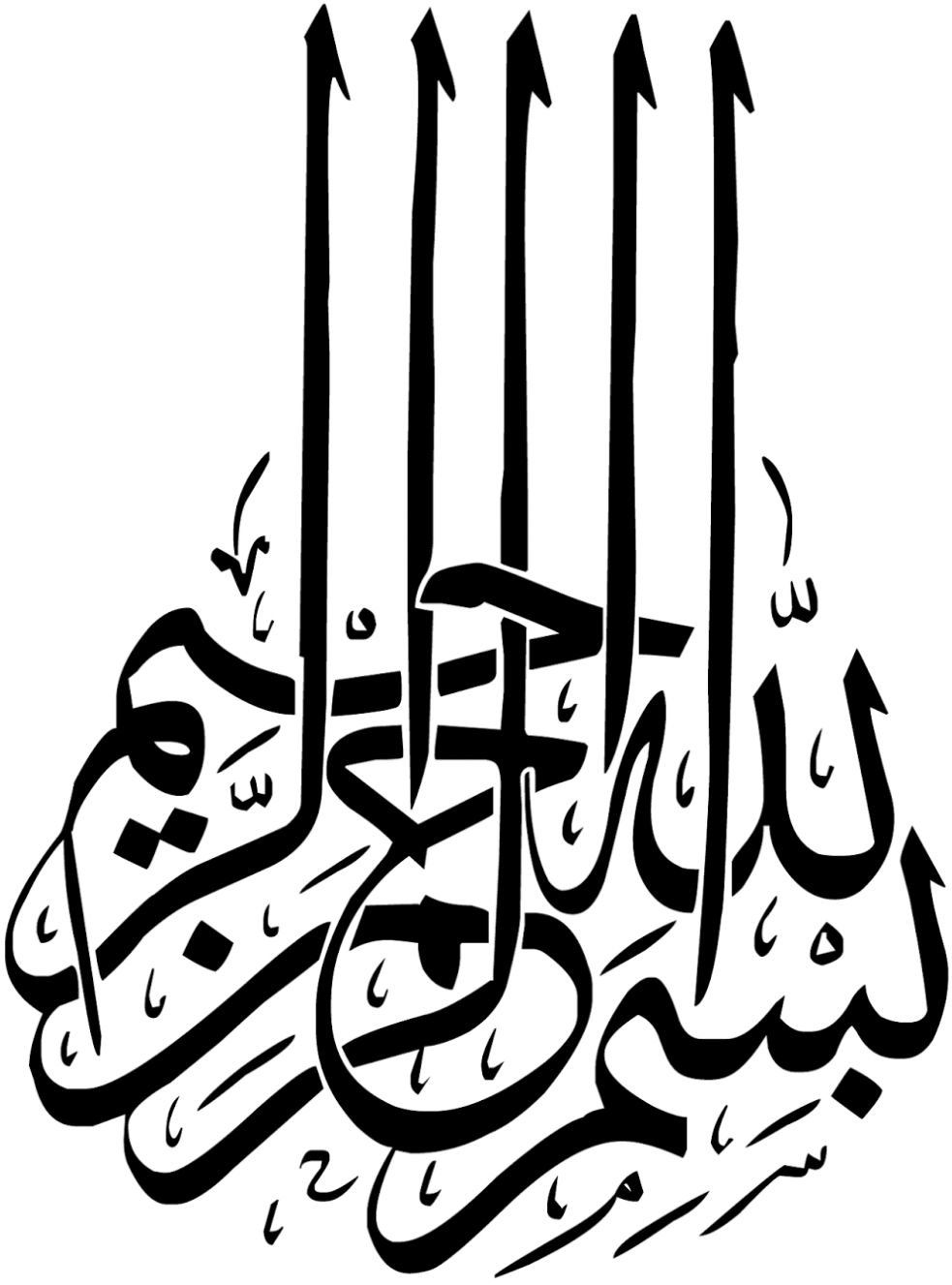
نوقشت يوم:2021/06/21

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

اسم ولقب الأستاذ	الصفة	المؤسسة	الرتبة
أ. حنان الأرقط	أستاذ محاضر ب	جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي	رئيسا
أ. ليلى بوراس	أستاذ مساعد أ	جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي	مشرفا ومقررا
د. مبروك غوقالي	أستاذ محاضر ب	جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي	مناقشا

الموسم الجامعي:2021/2020

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


بسم الله الرحمن الرحيم

الإهداء

الحمد لله ربي العالمين والصلاة والسلام على أشرف المرسلين

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى أول مدرسة في الحياة ،إلى معني الحب والحنان .

"أمي الحبيبة"

إلى من رباني وعلمني إلى سندي في الحياة .

"أبي الغالي "

إلي من تعجز الكلمات عن شكرهم .

"أمي الحادة و أبي إبراهيم "

إلى من هم سندي في هذي الحياة إخواتي .

"صالح، الطاهر "

إلى من تقاسمت معهم ذكريات طفولتي وشبابي أخواتي .

"سعيدة، صفاء، مروة، شهد، سارة، فاطمة"

إلى أختي التي لم تلدها أمي ورفيقة دربي .

" عبلة ميسة "

إلى من قاسمت معها عملي هذا .

"فريجات منار"

إلى من ضاقت بهم السطور من ذكرهم فوسعهم قلبي .

"صديقات الدراسة"

إلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد ولو بكلمة .

إلى كل أهل العلم والمعرفة .

تربكي هناء

الإهداء

اهدي ثمرة جهدي هذا . . . . .

إلى من نطق بكلمة التوحيد لسانه وصدقها قلبه ، إلى كل من صلى على خير البرية محمد

عليه أفضل الصلاة والتسليم .

إلى من كلله الله بالهيبة والوقار . . إلى من علمني العطاء بدون انتظار . . إلى من احمل اسمه بكل افتخار . . ستبقي كلماته نجوم

اهتدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد . . إلى من تمنيت أن يرى ثمار تعبه . . إلى روح والدي العزيز رحمة الله عليه .

إلى ملاكي في هذي الحياة . . إلى معني الحب والحنان . . إلى بسمة وسر الوجود إلى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم

جراحي إلى أغلي ما أملك . . أمي الحبيبة .

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفيهم حقهم ولا للأرقام أن تحصي فضائلهم أخواتي الأعزاء

"هيثم ،أحمد ياسين ،غيث الرفيق"

إلى النور الذي يضئ حياتي وسند قوتي وما لذي بعد الله إلى من أثروني على نفسهم إلى من أضهروا لي ما هو أجمل ما في الحياة أخواتي:

وصال ، بيلسان .

إلى من كانوا سندي في مشواري الدراسي وقدوتي إلى مصدر النور والعلم :" عمي الدكتور الطاهر صراوي ،عمي محمد لعيد

، زوج خالتي الدكتور نصر دحده ، وأستاذي الفاضل الدكتور رشيد أحميم ،وأستاذي الفاضل الدكتور رحال عاشور" .

إلى من أعطوني من نبض حبهم حتى أرضاني إلى منبع الحنان والعطف "جداتي رحمة الله عليهم " .

إلى من تقسمت معها ضحكتي وفرحتي وعملي هذا " هناء تريكي "

إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالعطاء إلى رياحين الحب والوفاء صديقاتي:نور الهدي ، نرينب ، وردة .

إلى من ضاقت بهم السطور من ذكرهم فوسعهم قلبي "صديقات الدراسة" .

إلى كل من علمني حرف أصبح سنا برقه يضئ الطريق أمامي "أساتذتي كل باسمه " .

منار فرنجات

شكر وعرفان

أشكر الله العلي القدير الذي أنعم علينا بنعمة العقل والدين ، القائل في محكم التنزيل

"وفوق كل ذي علم عليم " .

بعد مرحلة بحث وجهد وأجتهاد تكللت بإنجاز هذا البحث ، نحمد الله عز وجل على نعمة التي منا بها علينا فهو العلي القدير ، كما لا يسعنا إلا أن نخص بأسمى عبارت الشكر والتقدير لأستاذتنا "بوراس ليلى " لما قدمته لنا من نصائح وتوجيهات ومساعدة مستمرة في سبيل إنجاح هذا البحث أسأل الله لها دوام الصحة والعافية وأن يحفظها في خدمة العلم .

كما نتقدم بالشكر الجزيل لأعضاء اللجنة المناقشة المتكونة من الأستاذ "غوقالي مبروك" والأستاذة "الأمرقط حنان" لقبول مناقشة هذا العمل .

ونتقدم بأرقي عبارات الشكر والامتنان لدكتور "محبوب محمد الصادق " والدكتور "غوقالي مبروك" والأستاذ " مريحية غاني" على تقديمهم يد المساعده لنا .

كما نشكر مهندس المخبر "قدة عثمان " والدكتور "فرحات مرحومة" وكل المسؤولين على مخبر (LEVRE) على التجهيزات والمعادات التجريبية .

كما لا يفوتنا أن نشكر كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد وقدم لنا النصح العلم وحفزنا لطلبه .

وفي نهاية هذا العمل لا يسعنا إلا أن نشكر كل أساتذتنا في مشوارنا الدراسي كل باسمه .

مفاز هناء

المحتويات	
الإهداء	I
الإهداء	II
شكر وتقدير	III
فهرس المحتويات	IV
فهرس الأشكال	XI
فهرس الجداول	XIV
فهرس الرموز والمصطلحات	XVI
المقدمة العامة	2
مراجع المقدمة العامة	4
I-الفصل الأول: لمحة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	
I-1-تمهيد:	6
I-2- لمحة تاريخية حول الأكاسيد الناقلة الشفافة:	6
I-3-الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):	7
I-4-تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO):	8
I-5-أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):	8
I-6-معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):	8
I-7-الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO):	9
I-7-1-الخصائص الكهربائية:	9
I-7-1-1-عرض الفاصل الطاقي Eg:	9
I-7-1-2-الناقلية الكهربائية:	10
I-7-1-3-المقاومة السطحية:	10

I-7-1-4-الحركية الكهربائية:	11
I-7-2-الخصائص الضوئية:	11
I-7-2-1-النفاذية T:	12
I-7-2-2-الانعكاسية R:	12
I-7-2-3- الامتصاصية A:	12
I-7-2-4-معامل الامتصاصα:	12
I-7-2-5-معامل الخمود K:	13
I-7-2-6-معامل الانكسار (n):	13
I-8-الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية والمطعمة:	16
I-8-1-الحالة النقية:	16
I-8-2-الحالة المطعمة:	17
I-9-الانتقالات الالكترونية في أشباه النواقل:	18
I-9-1-الانتقالات الالكترونية المباشرة:	18
I-9-2-الانتقالات الالكترونية الغير مباشرة:	18
I-10-تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:	19
I-11- الباريوم:	20
I-11-1-تعريف الباريوم:	20
I-11-2-تاريخه ووجوده في الطبيعة:	20
I-11-3- خواص عامة لعنصر الباريوم:	21
I-11-4- الخصائص الذرية للباريوم:	21
I-11-5- التوزيع الإلكتروني:	22
I-11-6-الخواص الكيميائية للباريوم:	22
I-11-6-1-مركباته(المصادر):	22

I-11-7-تفاعلاته:	23
I-11-8- مجال استخدام الباريوم:	24
I-12- عنصر الأكسجين O:	24
I-12-1-تعريفه:	24
I-12-2-تاريخه:	24
I-12-3- الخصائص العامة لعنصر الأكسجين:	25
I-12-4- الخصائص الذرية لعنصر الأكسجين:	25
I-13- أكسيد الباريوم BaO:	25
I-13-1- تعريفه:	25
I-13-2-طريقة تحضيره:	25
I-13-3- البنية البلورية ل BaO:	26
I-13-4- خواص أكسيد الباريوم BaO:	26
الخلاصة	26
مراجع الفصل الأول	27
II-الفصل الثاني: طرق الترسيب و المعاينة	
II-1- تمهيد:	32
II-2- لمحة تاريخية:	32
II-3- مفهوم الطبقات الرقيقة (Thin film concept):	32
II-4- تطبيقات الأغشية الرقيقة:	33
II -5- مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:	33
II-6- آلية نمو الطبقات الرقيقة:	34

II-7- طرق تحضير الأغشية الرقيقة:	36
II-7-1-الطرق الفيزيائية:	37
II-7-1-1-الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):	37
II-7-1-2-التبخير الحراري في الفراغ (Thermal vacum Evaporation):	37
II-7-1-3-الترذيذ (Sputtering):	38
II-7-2-الطرق الكيميائية:	38
II-7-2-1-ترسيب البخار الكيميائي (CVD):	38
II-7-2-2-المحلول الهلامي (Sol-gel):	39
II-7-2-3-طريقة الرش الإنحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis Method):	39
II-8- إيجابيات طريقة الرش الكيميائي الحراري:	40
II-9- سلبيات طريقة الرش الكيميائي الحراري:	40
II-10-معايير إختيار تقنية الترسيب المناسبة:	41
II-11-طرق معاينة الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة:	42
II-11-1-الخصائص البنيوية:	42
II-11-1-1-حيود الأشعة السينية:	42
II-11-1-2-مبدأ حيود الأشعة السينية:	42
II-11-1-3- جهاز إنعراج الأشعة السينية:	43
II-11-1-4- معلومات بنيوية:	44
II-11-2- الخصائص الضوئية:	46
II-11-2-1-التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق بنفسجية:	46
II-11-2-2-النفاذية T:	47

II-11-2-3- تحديد معامل الامتصاص:	47
II-11-2-4- تحديد الفاصل الطاقوي E_g:	48
II-11-2-5- تحديد طاقة أورباخ E_u :	49
II-11-2-6- قياس السمك d ومعامل الانكسار n:	49
II-11-3- الخصائص التركيبية:	49
II-11-3-1- مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء:	49
II-11-3-2-مبدأ عمل جهاز المطيافية الأشعة تحت الحمراء:	50
II-11-4-الخصائص الكهربائية:	51
II-11-4-1-تقنية المسابر الأربعة:	51
II-12- المعالجة الحرارية للأغشية:	52
الخلاصة	52
مراجع الفصل الثاني	53
III-الفصل الثالث: طريقة تحضير العينات	
III-1-تمهيد:	59
III-2-ترسيب أغشية بتقنية الرش الكيميائي الحراري:	59
III-3-التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري الكيميائي (CSP):	60
III-4-الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد الباريوم (BaO):	61
III-4-1-تغير التركيز:	61
III-4-1-1-تهيئة القواعد الزجاجية:	62
III-4-1- 2-تحضير المحاليل الكيميائية:	62
III-4-1- 3-ترسيب الأغشية الرقيقة:	64
III-4-2-تغير مصادر الباريوم:	64

III-4-2- 1-تحضير المحلول:	64
III-4-3-تغير درجة الحرارة:	65
III-4-3-1-تحضير المحلول:	65
الخلاصة	66
IV-الفصل الرابع: تحليل النتائج والمناقشة	
IV -1-تمهيد:	68
IV -2-دراسة الخصائص البنيوية:	68
IV-2- 1- قبل المعالجة الحرارية:	68
IV-2-1-1- تغير التراكيز:	68
IV-2-1-2- تغير المصادر:	69
IV-2-2-النتائج بعد المعالجة الحرارية:	69
IV-2-2-1- تغير التركيز:	69
IV-4-حساب المعلومات البنيوية:	71
IV-5-الخصائص الضوئية للعينة:	75
IV-5-1-النفاذية (T):	73
IV-5-2- الامتصاصية (A):	73
IV-5-3-معامل الامتصاص α:	74
IV-5-4-تحديد سمك الأغشية:	75
IV-5-5- الفاصل الطاقي E_g:	76
IV-5-6- طاقة أورباخ E_u:	78
IV-5-7- نتائج الأشعة تحت حمراء (FTIR):	78

IV-6-الدراسة البنيوية:	**79**
IV-6-1- تغير المصادر:	**79**
IV-6-2- تغير الحرارة:	**80**
الخلاصة	**82**
مراجع الفصل الرابع	**83**
الخاتمة العامة	**85**
ملحق	
ملخص	

قـائمة الأشكال

الجـزء النظري

I-الفصل الأول: لمحة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	
الشكل(I-1):مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة و أنصاف النواقل والعوازل	**7**
الشكل (I-2):المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	**11**
الشكل(I-3):طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف	**14**
الشكل (I-4): طيف موارد (TCO) (النفاذية ، الامتصاصية ،الانعكاسية)	**14**
الشكل (I-5): كيفية تحرر الإلكترون وتكوين الفجوة	**16**
الشكل(I-6):تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a)والمطعمة(b)	**18**
الشكل (I-7): رسم تخطيطي يوضح أنواع الانتقالات الإلكترونية	**19**
الشكل (I-8):تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	**19**
الشكل (I-9): يمثل مظهر الباريوم Ba	**20**
الشكل (I-10): التوزيع الالكتروني للباريوم Ba	**22**
الشكل (I-11): بنية كلوريد الباريوم $BaCl_2$	**22**
الشكل (I-12): البنية البلورية ل BaO	**26**
II-الفصل الثاني: طرق الترسيب و المعاينة	
الشكل (II-1): مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة	**34**
الشكل (II-2):رسم تخطيطي يوضح مرحلة التوضع الأيونات للطبقات الرقيقة	**35**
الشكل(II-3):رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام	**35**
الشكل(II-4): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة (a) الخطوة الأخيرة لمرحلة الالتحام ، (b) مرحلة نمو الأغشية الرقيقة	**35**
الشكل (II-5): رسم تخطيطي لمختلف أنماط الطبقات الرقيقة	**36**
الشكل(II-6):مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية	**37**
الشكل (II-7):رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ	**38**
الشكل (II-8):رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيذ	**38**
الشكل (II-9): رسم يوضح ترسيب الكيميائي للبخار للأغشية الرقيقة	**39**
الشكل (II-10): رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة	**40**

الشكل (II-11): يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة	**42**
الشكل (II-12): مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية	**43**
الشكل (II-13): جهاز إنعراج الأشعة السينية(XRD) المستخدم	**44**
الشكل (II-14): طريقة تحديد منتصف أعلى القمة	**45**
الشكل (II-15): جهاز التحليل الطيفي (UV-VTS)	**46**
الشكل (II-16): رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة	**47**
الشكل (II-17): طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي	**47**
الشكل (II-18): منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقوي لأكسيد النيكل النقي	**48**
الشكل (II-19): امتصاص الأشعة تحت الحمراء	**50**
الشكل (II-20): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء	**50**
الشكل (II-21): رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء	**51**
الشكل (II-22): تركيبة تقنية النقاط الأربعة والجهاز المستعمل في القياس (Signatone).	**52**
الشكل (II-23): فرن المعالجة الحرارية.	**52**
الجزء التطبيقي	
III-الفصل الثالث: طريقة تحضير العينات	
الشكل (III-1): مخطط للخطوات المتبعة في الجانب العملي	**60**
الشكل (III-2):التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري	**61**
الشكل (III-3): صورة لجهاز الرش المستعمل	**61**
الشكل (III-4): الركائز الزجاجية المستخدمة	**62**
الشكل (III-5): مادة نترات الباريوم ($Ba(NO_3)_2$)	**63**
الشكل (III-6): خطوات تحضير محلول الباريوم	**63**
الشكل (III-7): يمثل أشكال المساحيق الثلاثة	**64**
الشكل (III-8): المراحل المتبعة في التجربة	**65**
IV-الفصل الرابع: تحليل النتائج والمناقشة	
الشكل (IV-1): أطياف XRD لأغشية أكسيد الباريوم المرسبة قبل المعالجة الحرارية.	**68**
الشكل (IV-2): أطياف XRD لأغشية المحضرة بتراكيز مختلفة قبل المعالجة الحرارية	**69**
الشكل (IV-3): أطياف XRD لأغشية المحضرة بمصادر مختلفة قبل المعالجة الحرارية	**69**

الشكل (4-IV): أطياف XRD لأغشية المحضرة بتراكيز مختلفة بعد المعالجة الحرارية.	**70**
الشكل (5-IV): يوضح مخطط انعراج الأشعة السينية لأكسيد الباريوم.	**71**
الشكل (6-IV): تغيرات النفاذية لأغشية BaO المحضرة بتراكيز مختلفة بعد المعالجة الحرارية.	**73**
الشكل (7-IV): منحني الامتصاصية A بدلالة طاقة الفوتون (hυ)ev لأغشية المحضرة.	**74**
الشكل (8-IV): منحني معامل الامتصاص بدلالة hυ(ev) لأغشية المحضرة بتراكيز مختلفة.	**75**
الشكل (9-IV): تغيرات السمك بدلالة التركيز.	**76**
الشكل (10-IV): يوضح الفاصل الطاقي لأغشية المحضرة لتركيز C2.	**77**
الشكل (11-IV): يوضح الفاصل الطاقي لأغشية المحضرة لتركيز C3.	**77**
الشكل (12-IV): طيف FTIR لأغشية أكسيد الباريوم BaO بتراكيز مختلفة بعد المعالجة.	**79**
الشكل (13-IV): أطياف XRD لأغشية المحضرة بمصادر مختلفة بعد المعالجة الحرارية.	**80**
الشكل (14-IV): أطياف XRD لأغشية المحضرة بدرجة حرارة مختلفة بعد المعالجة الحرارية.	**81**

قـائمة الجـداول

الجـزء النظـري	
I-الفصل الأول: لمحة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	
الجدول (I-1):الأكاسيد البسيطة و المركبة	**8**
الجدول (I-2): خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة	**9**
الجدول (I-3):الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	**10**
الجدول (I-4): الخواص العامة لعنصر الباريوم	**21**
الجدول (I-5): الخواص الذرية للباريوم	**21**
الجدول (I-6): يمثل مركبات أخرى لعنصر الباريوم	**23**
الجدول (I-7): الخواص العامة لعنصر الأكسجين	**25**
الجدول (I-8): الخواص الذرية لعنصر الأكسجين	**25**
الجدول (I-9): الخواص الفيزيائية لأكسيد الباريوم BaO	**26**
II-الفصل الثاني:طرق الترسيب و المعاينة	
الجدول(II-1): مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة	**41**
الجـزء التطبيقي	
III-الفصل الثالث: طريقة تحضير العينات	
الجدول (III-1): القيم الوزنية لمادة نترات الباريوم	**62**
الجدول (III-2): يمثل القيم الوزنية للمصادر الثالثة	**65**
جدول(III-3): القيم الوزنية لمادة كلوريد الباريوم	**66**
IV-الفصل الرابع: تحليل النتائج والمناقشة	
الجدول (IV-1): يوضح نتائج أنعراج الأشعة السينية بعد المعالجة	**71**
الجدول (IV-2): يوضح نتائج إنعراج الأشعة السينية	**72**
الجدول (IV-3):سمك الأغشية المحضرة بتراكيز مختلفة	**75**
الجدول (IV-4): قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد الباريوم المحضرة بتراكيز مختلفة	**78**
الجدول (IV- 5):يظهر الجدول قيم طاقة اورباخ E_U.	**78**

الجدول (IV-6): القيم المختلفة التي يظهرها الجهاز للأغشية المحضرة بعد المعالجة	**79**

قائمة الرموز والمصطلحات

1-الحروف اللاتينية:

Eg	**الفاصل الطاقي (eV)**
F_{TC}	معامل الجودة (Ω^{-1})
T	النفاذية
R_S	المقاومية السطحية (Ω)
V	سرعة الإلكترون (m/s)
R	الانعكاسية
A	الامتصاصية
K	معامل الخمود
N	معامل الانكسار
C	سرعة الضوء(3.10^8m/s)
E_F	طاقة فيرمي
E_C	طاقة مستوي فيرمي
E_V	طاقة مستوي التكافؤ
H	ثابت بلانك (J.s)
d_{hkl}	المسافة بين الستويات البلورية (A°)
a_0	ثابت الشبكة (A)
D	القد الحبيبي(nm)
E_u	طاقة أورباخ(ev)
Q	شحنة حاملات الشحنة (C)
D	سمك الطبقة الرقيقة (nm)
m^*	الكتلة الفعالة للإكترون (Kg)
I	متوسط المسير الحر (cm)
N_e	تركيز الإلكترونات الحرة (cm^{-3})
ΔE	مقدار الإزاحة للفاصل الطاقوي
K	فضاء متجه الموجة
Δm	الفرق في وزن الركيزة
I	شدة التيار (A)
U	فرق الجهد (Vollt)
I_T	شدة الضوء النافذ(%)
I_0	شدة الضوء الساقط (%)
I_R	شدة الضوء المنعكس (%)
I_A	شدة الأشعاع الممتص (%)
V	الحجم (L)
M	الكتلة المولية (g/mol)
M	الكتلة (g)
R	نصف القطر الأيوني (A)

2- الحروف اليونانية:

ρ	**المقاومية (Ω.cm)**
μ	الحركية ($cm^2/V.s$)
σ	الناقلية الكهربائية $(\Omega.cm)^{-1}$
α	معامل الامتصاص (cm^{-1})
λ	الطول الموجي (nm)
λ_g	طول موجة امتصاص الفاصل الطاقي (nm)
λ_p	طول موجة امتصاص بلازما الإلكترونات (nm)
λ_0	الطول الموجي الذي يوافق القيمة الدنيا للإنعكاس (nm)
ε	ثابت العزل الكهربائي
ε_1	ثابت العزل الكهربائي الحقيقي
ε_2	ثابت العزل الكهربائي الخيالي
υ_p	تواتر اهتزاز بلازما الإلكترونات (1/cm)
$H\upsilon$	الطاقة الضوئية
θ	الزاوية (°)
β	قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة (FWHM) (Radian)
τ	زمن الاسترخاء بين التصادمين (s)

3-الاختصارات:

الاختصار	معناه
TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة.
BC	عصابة النقل.
BV	عصابة التكافؤ.
Ba	عنصر الباريوم.
BaO	أكسيد الباريوم.
PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة
CSP	الانحلال الكيميائي الحراري.
XRD	انعراج الأشعة سينية.
UV	الأشعة الفوق البنفسجية.
VIS	الأشعة المرئية.
IR	الأشعة تحت الحمراء.
HKL	قرائن مستويات ميلر.
FWHM	عرض منتصف أعلى شدة.

4- مصطلحات:

English	العربية
Band-gap of energy	الفاصل الطاقي (ev)
Quqlity factor	معامل الجودة (Ω^{-1})
Transmittans	النفاذية
Sheet resistance	المقاومة السطحية (Ω)
Velocity of	سرعة الإلكترون (m/s)
Reflectance	الإنعكاسية
Absorbance	الإمتصاصية
Extinction Cofficient	معامل الخمود
Refractive index	معامل الإمتصاص
Veloctiy of light	سرعة الضوء (3.10^8m/s)
Energy Fermi Level	طاقة مستوى فيرمي
Energy Conduction Band	طاقة مستوى التوصيل
Energy Valence Band	طاقة مستوى التكافؤ
Plank's constant	ثابت بلانك (J.s)
Interplanner Spacing	المسافة بين المستويات البلورية (A°)
Lattice parameters	ثابت الشبكة (A°)
Crystallite size	القد الحبيبي (nm)
Energy Orbach	طاقة أورباخ
Crystalline	متبلور
Diract Electronic Transitions	الإنتقالات الإلكترونية المباشرة
Electrical Conductivity	الناقلية الكهربائية
Electrical Mobility	الحركية الكهربائية
Electrical Properties	الخصائص الكهربائية
Electronic Transitions	الإنتقالات الإلكترونية
Films	أغشية
Glass Substrate	ركيزة زجاجية
Barium oxide	أكسيد الباريوم
Resistance	المقاومة
Resistivity	المقاومية
Spray Pyrolysis Technique	تقنية الرش بالانحلال الحراري
Sprayer Nozzle	جهاز الرش
Structural properties	الخصائص البنيوية
Wavelength	الطول الموجي
X-rays	الاشعة السينية
Visible Region	المجال المرئي
Heat treatment	المعالجة الحرارية

المقدمة العامة

المقدمة العامة

لقد أدى التطور التكنولوجي السريع في علم المواد الصلبة إلى ميلاد عائلات جديدة اختلفت و اتسعت رقعة تطبيقاتها، فدفعت البشرية نحو تحقيق ثورتها الصناعية الكبرى ولقد احتلت تكنولوجيا الصناعة الإلكترونية أو ما يسمى علم الإلكترونيات الدقيقة أو بأشباه الموصلات تقدما وازدهار كبيرو بشكل سريع [1]، وهذا راجع إلى الدراسات والأبحاث العلمية الشاملة والملمة إلى يومنا هذا، في جعل أشباه الموصلات مواد ذات خصائص جيدة و هذا لأجل تحقيق تكنولوجيا أقل تكلفة وذات كفاءة عالية.

بدأت دراسة أغشية أكاسيد المواد الشبه الناقلة منذ 1907م من قبل العالم (Karel Baedeker) الذي عمل على أول غشاء من أكسيد الباريوم (BaO)، وبعد ذلك لقيت إهتمام الباحثين وذلك بفضل خاصيتين هامتين كونها تملك شفافية عالية في المجال المرئي وناقلية كهربائية جيدة، لدى أغشية هذه الأكاسيد نفاذية بصرية عالية في المنطقة تحت الحمراء [3-2] كما يمكننا تغير بعض الخصائص بإضافة كميات ضئيلة من الذرات التطعيم أو بالحرارة أو الضوء أو بتعرضها لمجال مغناطيسي أو كهربائي، وهذا ما جعلها عنصرا مهما في العديد من المجالات البحثية والصناعية نذكر منها الصناعات الكهروضوئية [4] والإلكترونيك والإلكترونات البصرية والبطاريات وشاشات العرض والطلاءات غير العاكسة و المتحسسات الغازية والكثير من التطبيقات الأخرى [5].

لم يعد خافيا الدور الذي تؤديه الأغشية الرقيقة في حياتنا اليومية المعاصرة، فالمرآة لم تعد التطبيق الشائع الوحيد للأغشية الرقيقة بل تعددت إلى الأقراص الصلبة و أنصاف النواقل والسيراميك والطلاء البصري وغيرها من التطبيقات المهمة [6].

بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة في منتصف القرن التاسع عشر، يصف مصطلح الغشاء الرقيق طبقة واحدة أو عدة طبقات من ذرات المادة، لا يتجاوز سمكها المايكرو متر الواحد، أو عدة نانومترات، ولأنها رقيقة، هشة وسهلة الكسر يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل الزجاج، أو بعض الأملاح، أو البوليميرات [7]، ولقد ساهمت هذه التقنية مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن الكثير من خواصها الفيزيائية و الكيميائية[8].

ولترسيب الطبقات الرقيقة عدة تقنيات تطورت بشكل كبير منذ الستينات [9] ومع زيادة التقدم العلمي و التكنولوجي توسعت طرائق تحضير الطبقات الرقيقة، وأصبحت على درجة عالية من الدقة، وقد تم دراسة العديد من أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة منها (أكسيد القصدير SnO_2، أكسيد النحاس CuO....) ويعد أكسيد الباريوم BaO محل اهتمام العديد من الباحثين وقد تطرقت العديد من الأبحاث لها ومنها دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية BaO بتقنية الرش الكيميائي الحراري (CSP) سنة 2016 من طرفAbduazeez Mousa، Hasan [10]، و دراسة تأثير التشعيع بالموجات المايكروية على الخواص البصرية لأغشية أكسيد الباريوم BaO المتوضعة بتقنية الترسيب الحمام الكيميائي (CBD) سنة 2008 من طرف محمد محمود يونس [11]، وكذلك تمت دراسة الخصائص الفيزيائية لأكسيد الباريوم BaO المطعم بشوائب المغنيزيوم بنسب مختلفة سنة 2020 من طرف Mokaddem KHadidja [12].

سيتم في هذا العمل العلمي التجريبي على تحضير الأغشية BaO بطريقة الرش الكيميائي الحراري (CSP) و دراسة خصائصها البنيوية والضوئية و التركيبية.

يمكن أن نلخص فكرة هذا العمل من خلال أربع فصول كالأتي:

- **الفصل الأول:**

سيتم التطرق لأهم المفاهيم العامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) حيث تستهل الدراسة بمفهوم هذه المواد وتليه أهم ما تتميز به من خصائص، وسيتضمن نظرة على عنصر الباريوم (Ba) والأكسجين (O)،سنركز على أكسيد الباريوم (BaO) وخواصه.

- **الفصل الثاني:**

سيهتم بدراسة مفاهيم عامة للأغشية الرقيقة بالإضافة إلى التقنيات التجريبية المستعملة في الترسيب، وسيتم عرض فيه شرحا تفصيلي حول طريقة المستعملة في هذا العمل أي تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري (CSP)، وأجهزة مختلفة للمعاينة ومعرفة التقنيات المستعملة في تحديد خصائص الطبقات الرقيقة كطيف انعراج الأشعة السينية (XRD)، وطيف النفاذية الأشعة الفوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) وطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وقياسات المقاومية بطريقة المسابر الأربعة.

- **الفصل الثالث:**

سيتم في هذا الفصل التطرق إلى الجانب العملي و شرح كيفية تحضير العينات (شرائح الرقيقة) من أكسيد الباريوم (BaO) لثلاث تجارب (تغير التركيزC، ودرجة الحرارة T، مصادر مختلفة) وبجميع مراحلها (مرحلة التنظيف، مرحلة الوزن، مرحلة الخلط، مرحلة الرش).

- **الفصل الرابع:**

وبعد العمل التجريبي الذي تم القيام به لتجارب الثلاث:

✓ تغير التركيزC.

✓ تغير المصادر.

✓ تغير درجة الحرارة T .

تم عرض العينات على أجهزة (XDR-FTIR-UV-VIS) وتم استعمال برامج مساعدة (Origin HebalOptics -HighScore Plus -2018 64Bit) لقراءة النتائج التجريبية و تحليلها ومناقشتها واستنتاج الحوصلة.

مراجع المقدمة العامة

[1] L. Filipponi، D. Sutherland، NANOTECHNOLOGIES: Principles، Applications، Implications and Hands-on Activitie. Directorate-General for Research and innovationindustrial technologies (NMP)،**2013**.

[2] T. J. Couttsand D. L. Young and X. Li،" Characterization of Transparent Oxides"(**1990**).

[3] N. M. Revindra and V. K. Sriva،" Infrared Physics "، 22(**1982**) 81.

[4] A. Khawwam Mohammed، Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn1-xFexO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method، Thesis the Degree of M.Sc، Diyala University، Iraq، **2014**.

[5] م، بن خالدي، دراسة بعض الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري، مجلة الهندية والتكنولوجيا، الحجم.30، العدد.6، **2012**.

[6] شذا مصري وعبد العزيز الزعبي، بسام عباس، طلبة ماجستير "تحضير بودرة وأغشية رقيقة من مادة YIGبتقانة SOL-GEL " مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية المجلد 30 العدد الثاني -**2014**.

[7] ع.جمعة حيدر،ن.بخيت حسن،ع.صلاح حسن،دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز Mn على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الخارصين ZnO المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي مجلة جامعة بابل للعلوم العرقية والتطبيقية،المجلد.22، العدد.1، **2012**.

[8] K.L.Chopra، "Thin films Phenomena"، McGraw - Hill Book Company، New York، (**1969**).

[9] D. R. Juarez Perez، G. Delgado، Properties of ZnO:Al thin films obtained by the Sol-Gel method، Modern Physics Letters B، Vol. 15، Nos. 17، 18، 19، P. 730، **2001**.

[10] A.O.Mousa، H.hasan، Investigion of Structure and Optical Properties of Barium Oxide (BaO) Thin Films Deposited by (CSP) Technique،(IJEART)،N°:2454-9290،Volume-2،Issue-10،October**2016**.

[11] م.محمود يونس، تأثير التشعيع بالموجات الماكروية على الخواص البصرية لأغشية أكسيد البريوم (BaO)، مجلة التربية والتعليم، المجلد.22، العدد 2، **2009**.

[12] Kh،Mokaddem،"E'tude des proprite's physiques des chalcoge'neureBaO dope' par un e'le'ment de transition"، Mémoire de Master،Ain Te'mouchent،p.11-52،Al gerienne(**2020**).

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO)

I-1-تمهيد:

نالت أكاسيد التوصيل الشفافة (TCO) اهتماما كبير من قبل الباحثين نظر لما تملكه من صفات فريدة وهذا ما ميزها عن غيرها من المواد، حيث تمتلك أغشية هذه الأكاسيد نفاذية بصرية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء[1.2]، حيث تستخدم هذه الأكاسيد في الكثير من التطبيقات الإلكترونية و البصرية كالخلايا الشمسية، الصمامات الباعثة للضوء والترانزستورات وشاشات النوافذ السطحية، وهذه المواد يتم تحضيرها على شكل شرائح رقيقة بسمك في رتبة النانومتر بتقنيات مختلفة ومتعددة مثل تقنية الرش الكيميائي الحراري (CSP) حيث تعد هذه التقنية من أسهل الطرق[3]، ولقد أصبح الحصول على مثل هذه الأكاسيد تحدى صناعي كبير.

سيتم التطرق في هذا الفصل إلى التعرف على الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، ونبذة تاريخية عنها، وأبرز تطبيقاتها ومعايير اختيارها، وخصائصها الضوئية والكهربائية، و في الأخير سيتم التركيز لأكسيد الباريوم (BaO)، والذي هو محل هذه الدراسة.

I-2- لمحة تاريخية حول الأكاسيد الناقلة الشفافة:

بدأت دراسة (TCO) منذ أكثر من قرن، ففي عام 1902 تم تحضير أكسيد الكاديوم (CdO) بشكل حجمي [4].

وفي عام 1907 تم اكتشاف ازدواجية الناقلية الكهربائية و الشفافية لأول مرة من قبل العالم (Karl Badeker) على طبقات رقيقة للأكسيد الكاديوم (CdO) باستخدام تقنية الترذيذ [5]، حيث كانت هذه أول ملاحظة فتحت المجال لميلاد بحث جديد أو موضوع علمي جديد يستحق البحث، عند تصنيع أكسيد الكاديوم (CdO) لأول مرة كان سام وذلك عند الاستخدام الأول حيث يتميز هذا الأكسيد بعصابة ممنوعة ضعيفة وناقليه ضوئية ضعيفة [6]، وقد لوحظ أن غشاء أكسيد الكاديوم (CdO) يصبح مظهره شفاف مع الحفاظ على ناقليته الكهربائية وذلك بعد تعرض الغشاء للضوء [7].

وفي سنة1937 تم ترسيب أكسيد القصدير على شكل غشاء رقيق ليقدم نقلة نوعية في علم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، وقد تم ترسيبها على شكل أغشية رقيقة لتحسين خصائصها الضوئية والفيزيائية.

وفي عام1940 تم الاعتماد على تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري (CSP) في ترسيب أغشية رقيقة لكل من أكسيد القصدير (SnO_2) وأكسيد الأنديوم (In_2O_3).[8]

وفي عام 1954 كان أول استعمال للأكاسيد الناقلة الشفافة بعد اكتشاف أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير (In_2O_3:Sn) من طرف العالم (G.Rupprecht).

وفي سنة 1960 ظهرت المركبات الثنائية مثل (In_2O_3،SnO_2،ZnO_2) واكتشفت بأنها أكاسيد ناقلة شفافة جيدة.

وبعد سنة 1980 ظهرت المركبات الثلاثية مثل($CdIn_2O_4$،Cd_2SnO_4) وأيضا متعددة المركبات وكانت جلها أنصاف النواقل من نوع n.

وفي عام 1993 لوحظ النوع (P)من طرف (H.Sato)مع معاونيه المتمثل في أكسيد النيكل الذي تكون فيه حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات.

ومنذ عام 1995 حظيت (TCO) باهتمام كبير من طرف الباحثين، وقد تم في سنوات الأخيرة تزايد نشر المقالات العلمية بنسبة كبير حول هذا الموضوع [9].

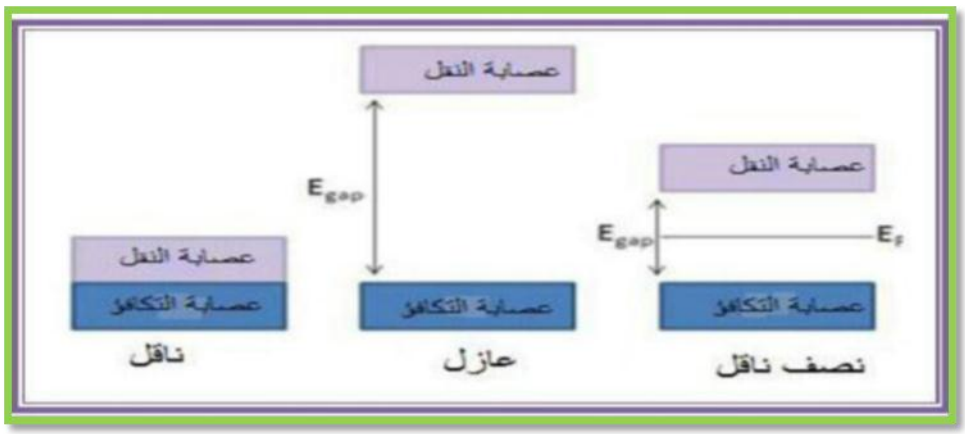
I-3-الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تصنف المواد الصلبة المتواجدة في الطبيعة بالاعتماد على مقدار الفجوة الطاقة الممنوعة (Eg) إلى ثلاث مجموعات وهي: مواد ناقلة (Conductor materials) ومواد عازلة (Insulator materials) ومواد نصف ناقلة (Semiconductor materials).[10]

✓ **المواد الناقلة (Conductor materials):** تتميز بكونها مواد ذات ناقليه كهربائية عالية وتقع هذه الناقلية في المجال $(10^{3}\text{-}10^{8}(\Omega\text{-cm})^{-1})$ [11]، تحتوي هذه الأخيرة على عدد كبير من الالكترونات الحرة حيث يكون التيار الكهربائي المار نتيجة لحركة هذه الالكترونات مثل الفضة والنحاس وهذا راجع لانطباق وتداخل عصابة نقل (Bc) وعصابة التكافؤ (Bv) وعليه تختفي فجوة الطاقة الممنوعة [12-10] كما موضح في الشكل (I-1).

✓ **المواد العازلة (Insulator materials):** هي مواد ناقليتها الكهربائية ضعيفة جدا في حدود $10^{-18}\text{-}(10^{8}(\Omega\text{-cm})^{-1})$،[13] وهذه الأخيرة تكون فيها إلكترونات التكافؤ مرتبطة ارتباط وثيقا بالذرة وبالتالي يكون لها فجوة طاقية ممنوعة قيمتها (اكبر من 4ev) تعتبر نسبيا كبيرة [14]، حتى لا يمكن للالكترونات فيها الانتقال إلا إذا امتصت طاقة كافية مساوية أو اكبر من الفاصل الطاقوي [10] كما موضح في الشكل (I-1).

✓ **أنصاف النواقل (Semiconductors):** توجد عصابة ممنوعة للالكترونات تفصل بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ، تتراوح قيمة الفجوة الطاقية الممنوعة بين $(0<Eg<4)$ كما موضح في الشكل (I-1) وتكون متغيرة نسبيا [15]، حيث يقع الفاصل الطاقوي لها بين الفاصل الطاقي للنواقل و العوازل أي في مجال $(10^{-8} - 10^{3}(\Omega.cm)^{-1})$ [11] وتكون قيمة فاصل الطاقة أقل بكثير مما هي عليه في العوازل وما يميزها عن غيرها هو تأثيرها بدرجة الحرارة حيث عند درجة حرارة صفر مطلق تكون عازلة أي أن حزمة النقل (Bc) تكون فارغة أي لا توجد بها إلكترونات حرة وناقليتها تكون عند درجة الحرارة العالية عندما تكون عدد الإلكترونات المكتسبة للطاقة الكافية والمتنقلة لحزمة النقل قليلة يكون عندها التيار الناتج ضعيف أي لا يمكن الاستفادة منه وذلك عند درجة حرارة الغرفة العادية (27c°) ومنه يمكن القول أن المواد الشبه الموصلة ليست ناقلا جيدا ولا عازلا كذلك [10]، وبفضل ما تكتسبه أنصاف النواقل من مميزات وهذا ما جعلها تستخدم وبشكل متزايد في التطبيقات الصناعية والعلمية مثل الخلايا الشمسية والترانزستور.....[16-12].



الشكل(I-1): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة و أنصاف النواقل والعوازل [17].

I-4-تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO):

إن الأكاسيد الناقلة الشفافة عموما تكون نصف ناقلة وهي عبارة عن أشباه موصلات أكسيديه وهي مركبات ثلاثية أو ثنائية تحتوي على عنصر أو عنصرين من ذرات المعدن متحدة مع ذرات الأكسجين [18] ويرمز لها ب (MxOy) حيث:

M:الرمز الكيميائي للمعدن.

O:الرمز الكيميائي للأكسجين.

X،Y:أعداد ستوكيومترية.[19]

حيث سيتم التطرق في هذه الدراسة لأكسيد الباريوم (BaO) والجدول (I-1) يعرض بعض الأكاسيد البسيطة وأخرى مركبة من عدة معادن.

الجدول (I-1):الأكاسيد البسيطة و المركبة [20.9].

الأكاسيد البسيطة	(ZnO)	(CuO)	(NiO)	(BaO)
الأكاسيد المركبة	Cnd_2SnO_4	$BaTiO_3$	$CdIn_2O_4$	$BaSO_2$

I-5-أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

لأشباه الموصلات العديدة من الخواص التي تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية:

- ✓ تتميز بإرتفاع ناقليتها و نفاذيتها البصرية حيث مستوي فيرمي فيها قريب من عصابة النقل، نصف (n) مستوى فرمي قريب من عصابة التكافؤ، نصف (p) [21].
- ✓ عند زيادة درجة الحرارة تزداد ناقليتها الكهربائية.
- ✓ عند تسليط الضوء عليها تبدى حساسية له وذلك من خلال التغير في المقاومة أو من خلال الظاهرة الكهروضوئية [22].
- ✓ في الأطوال الموجية المرئية (400-800)nm تكون لها شفافية عالية وناقليتة كهربائية.[21]
- ✓ لطيف النفاذية إمتداد في المجال (400-1500)nm [18].
- ✓ مقاومتها ذات معامل حراري سالب (Negative thermal cofficient) [22].
- ✓ عند احتوائها على شوائب تمتاز بحساسية شديدة وهذه الشوائب قد تؤدي الى زيادة الناقلية وظهور نوع من حاملات الشحنة قد يؤدي إلى اختفاء النوع الأخر أو نقصانه [21].

I-6-معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

في معظم التطبيقات من الأحسن استعمال أكاسيد ناقلة شفافة بخصائص كهربائية وضوئية جيدة، بمعني ناقليه كهربائية جيدة وشفافية عالية في المجال المرئي [23]،إن هذه الخصائص تتأثر بعوامل عديدة منها درجة الحرارة، السمك، وكذلك التقنية المستعملة، وكل هذه العوامل تأثر على كيفية أختيار المواد TCO في التطبيقات العملية [24].

وقد أقتراح العالم (G.Haache) معامل سماه بمعامل الجودة وذلك في سنة (1976) بغرض معرفة أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة [25-24]،يمثل هذا المعامل العلاقة بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف [25] ويعرف على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة في المجال المرئي (400-800)nm والمقاومة السطحية Rs (وتسمي المقاومة المربعة) ويرمز لها بالرمز F_{TC}ووحدته Ω^{-1} [26] و تعطي كما يلي:

$$F_{TC}=\frac{T^{10}}{R_S} \qquad (1\text{-}I)$$

F_{TC}: عامل الجودة Ω^{-1}.
T: النفاذية.
R_S: المقاومة السطحية Ω.

I-7-الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO):

لغرض تطوير الأكاسيد الناقلة الشفافة والاستفادة منها هذا ما جعلها محل دراسة الباحثين، نظر لخصائصها المميزة الشفافية العالية للضوء والناقلية الكهربائية الجيدة حيث هذه الخصائص لا تتعلق بالتركيبة الكيميائية فقط ولكنها تتعلق بتقنية الترسيب المتبعة بنسبة كبيرة [26].
إن الجدول (I-2) يمثل الخصائص الكهربائية والضوئية ل(TCO) الأفضل حيث معامل الامتصاص مقاس بالطيف المرئي.

الجدول (I-2): خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة [27].

الخصائص	TCO
الفاصل الطاقي Eg (ev)	(3-4.2)
المقاومية ρ(Ω.cm)	أقل من (1.0×10^{-4})
المقاومة السطحية R_S(Ω)	من 10 الى بعض الألاف
الحركية μ(cm^2/V.s)	حوالي 50
كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})	أكبر من (1.0×10^{20})
النفاذية T	أكبر من (90%)
معامل الامتصاص α(cm^{-1})	أقل من (11.0×10^{4})

I-7-1-الخصائص الكهربائية:

بدأ الاهتمام منذ 1970 بدرسه الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، وقد تم تقديم وصف دقيقا للخصائص الكهربائية التي تتميز بها الأكاسيد الشفافة من فيزياء أنصاف النواقل ذات فاصل طاقي عريض مثل: [27]الفاصل الطاقي Eg والناقلية الكهربائية والمقاومية السطحية و الحركية الكهربائية.

I-7-1-1-عرض الفاصل الطاقي Eg:

يتراوح الفاصل الطاقي للأكاسيد الناقلة الشفافة بين (3-4.2)ev [27]حسب:

- ✓ نوع المركب المستعمل.
- ✓ التقنية المستعملة في الترسيب.
- ✓ الشروط التجريبية.

والجدول (I-3) يعرض الفاصل الطاقوي لبعض الأكاسيد (TCO).

الجدول (I-3): الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [28].

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	الفاصل الطاقي (ev)Eg
SnO_2	4.2-3.6
NiO	4-3.6
TiO_2	3.2-3
ZnO	3.3-3.2
ZTO	اكبر من 3

I-7-1-2-الناقلية الكهربائية:

هي معاير لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله ويرمز لها بالرمزσ ووحدتها هي $(\Omega.cm)^{-1}$ وعبارتها من الشكل:

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

حيث:

q:الشحنة العنصرية للإلكترون.

n:كثافة حاملات الشحنة.

μ:حركية الشحنات.

وتعرف المقاومية على أنها مقلوب الناقلية σ[27]:

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

I-7-1-3-المقاومة السطحية:

المقاومة السطحية تعتبر ميزة كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة وهي النسبة بين المقاومية وسمك الطبقة الرقيقة وتدعي أيضا بالمقاومة المربعة [26]:

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

حيث:

d: سمك الشريحة.

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

وتكتب أيضا:

$$R_S = c.\left(\frac{V}{i}\right) \qquad (5\text{-}I)$$

حيث:

c:معامل التصحيح ويساوي 4.532.

v:فرق الجهد.

i:شدة التيار.

I-7-1-4-الحركية الكهربائية:

حركية حاملات الشحنة ورمزها μ تعبر عن كمية متغيرات القيمة وهذه القيمة بدورها لها تأثير على الناقلية الكهربائية وأي زيادة في هذه القيم تساهم في تحسين الخصائص الكهربائية الناقلة الشفافة،عموما تتعلق الحركية بانتشار حاملات الشحنة داخل المواد[29]،للتعرف على مدى ناقلية المواد يجب معرفة كثافة حاملات الشحنة n.

- عندما تكون n أقل n_c من فإن المادة تعتبر عازلة.
- عندما تكونn أكبرn_c من فإن المادة تعتبر ناقله.

يعرف المقدار (n_c)بمعيارMott وتعطي عبارته كالتالي[30-31]:

$$n_c^{1/3}.a_0^* \approx 0.2 \qquad (6\text{-I})$$

a_0^*:نصف قطر بور الفعال للمادة

الحركية أساسية لمنح ناقليه جيدة للأكاسيد الناقلة الشفافة وتكتب كما يلي[32]:

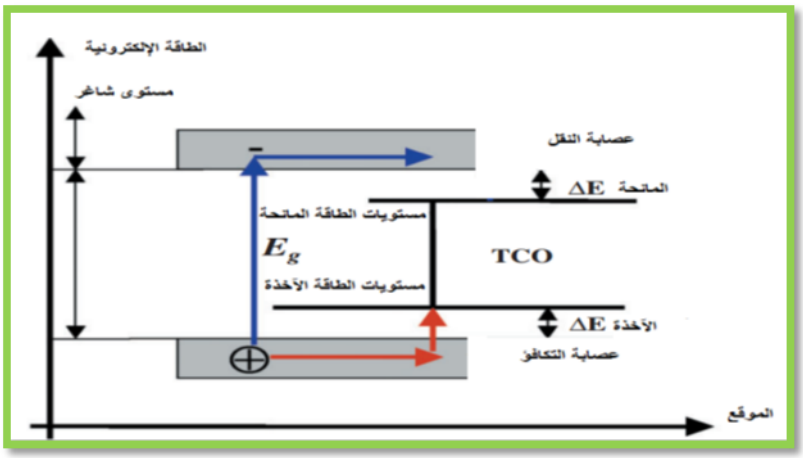
$$\mu = \frac{q^\tau}{m^*} = \frac{q^l}{m^* \ v_f} \qquad (7\text{-I})$$

τ:زمن الإسترخاء بين تصادمين.

l:متوسط المسار الحر.

V_f:سرعة الإلكترون.

والشكل (I-2) يمثل المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).



الشكل (I-2):المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [32].

I-7-2-الخصائص الضوئية:

تنقسم الخصائص البصرية للمواد من قبل ثلاث ظواهر أساسية التي هي النفاذية T، الانعكاسية R، والامتصاصية A وباستغلال هذه الأخيرة نتحصل على المزيد من الخواص الضوئية (معامل الامتصاص α و معامل الانكسار n ومعامل الخمود K) [33].

I-7-2-1-النفاذية T:

تعرف على أنها النسبة بين الشدة الإشعاع النافذة I_T عبر المادة والشدة الابتدائية للإشعاع الساقط I_0 على المادة ويرمز لها بالرمز T وتعطي بالعلاقة التالية [23]:

$$T(\%) = \left(\frac{I_T}{I_0}\right) \times 100 \qquad \textbf{(8-I)}$$

I-7-2-2-الانعكاسية R:

وتعرف على أنها النسبة بين الشدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة I_R وشدة الضوء الساقط عليها I_0 ويرمز لها برمزR وتعطي بالعلاقة التالية [27]:

$$R(\%) = \left(\frac{I_R}{I_0}\right) \times 100 \qquad \textbf{(9-I)}$$

I-7-2- 3- الامتصاصية A:

وهي النسبة بين شدة الضوء الممتصةI_A والشدة الضوء الساقط I_0.

وتعطي بالعلاقة التالية [23] :

$$A(\%) = \left(\frac{I_A}{I_0}\right) \times 100 \qquad \textbf{(10-I)}$$

وبما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن تكتب:

$$I_A + I_T + I_R = I_0 \qquad \textbf{(11-I)}$$

و

$$T + R + A = 1 \qquad \textbf{(12-I)}$$

I-7-2-4-معامل الامتصاصα:

من أجل تحديد هذا المعامل نستخدم علاقة (Beer-Lambert)التي تربط بين التدفق الضوء النافذ ومعامل الامتصاص و تعطي بالعلاقة التالية [34]:

$$\alpha^{(cm^{-1})} = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \qquad \textbf{(13-I)}$$

حيث:

T:النفاذية (cm^{-1}).

α:معامل الامتصاص.

d:سمك الشريحة (cm).

I-7-2-5-معامل الخمود K:

يعبر هذا المعامل عن الأشعة الممتصة من قبل المادة أي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية والتفاعل بين الموجة والمادة وغيرها بسبب الفقدان في الطاقة [35-32] حيث يمكن حساب معامل الخمود بالعلاقة التالية:

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad (14\text{-}I)$$

حيث:

λ: الطول الموجي للأشعة الساقطة.

يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد (n^*) (Complex refractive Index) بالعلاقة التالية:

$$n^* = n - ik \qquad (15\text{-}I)$$

n:الجزء الحقيقي.

K:الجزء الخيالي.

I-7-2-6-معامل الانكسار (n):

يعرف معامل الانكسار على أنه النسبة بين السرعة الضوء في الفراغ (c)الى سرعته في الوسط (v)وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار (n^*) [36] ونعتبر عن معامل الانكسار بالعلاقة التالية [37] :

$$n = \frac{c}{v} = \left(\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (K^2+1)\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{1+R}{1-R} \qquad (16\text{-}I)$$

حيث:

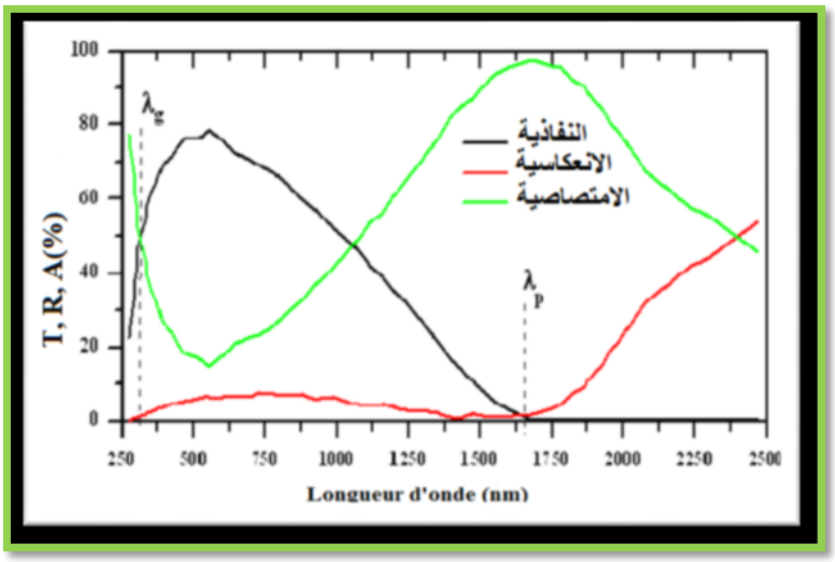
K:معامل الخمود.

R:الانعكاسية.

يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها إذا يتغير تبعا القد الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري للمادة نفسه [38] .

إن قياس النفاذية والانعكاسية للأكسيد الناقل الشفاف يسمح باستنتاج كل من معامل الخمود (K)ومعامل الانكسار(n)والفاصل الطاقي (Eg).

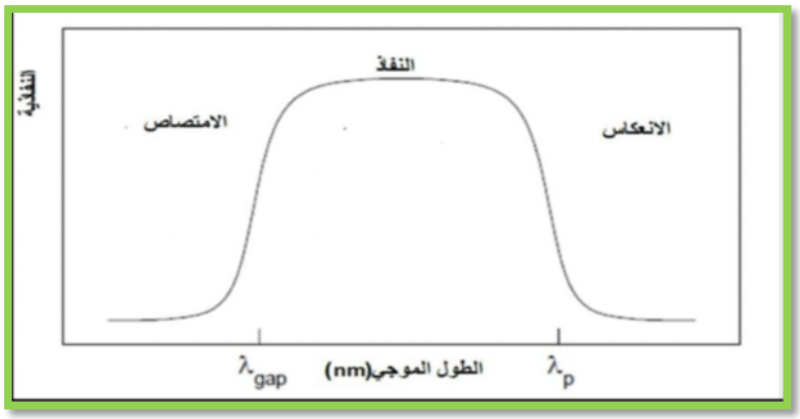
والشكل (I-3)يمثل منحنى من أعمال (E.Elangovan) ومساعديه، والذي يمثل تطور معاملات النفاذ، الانعكاس والامتصاص بدلالة الطول الموجي.



الشكل(I-3):طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف.[39]

يبين المنحني أن طيف الانعكاس والنفاذ لهذه الأكسيد محددان بواسطة طولي موجي λ_g و λ_p، ويمكن تسمية المجال $[\lambda_g - \lambda_p]$ بالنفاذية الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة[41-40] .

الشكل (I-4) يمثل تعلق طيف النفاذية للمواد (TCO) بكل من λ_g وλ_p التي تمثل امتصاص الأساسي وامتصاص بلازما الإلكترونات الحرة على التوالي.



الشكل (I-4): طيف موارد (TCO) (النفاذية، الامتصاصية، الانعكاسية) [42].

✓ **المجال $\lambda < \lambda_g$:** يمثل هذا المجال مجال الأطوال الموجية فوق البنفسجية، حيث الانتقالات الالكترونية الغالبة في هذا المجال تكون من عصابة التكافؤ الى عصابة النقل وهذا راجع لأن طاقة الفوتونات أكبر أو تساوي الفاصل الطاقي [31]، تمتلك الأكاسيد الموصلة الشفافة فاصل طاقي يتراوح بين 3ev و4ev، حيث نجد أن هذا المجال من الفاصل الطاقي يتوافق مع أطوال موجات الفوتونات التي تتراوح في المجال الفوق بنفسجي (UV)بين(300-400nm)،عندما يتم امتصاص هذه الفوتونات تقوم طاقتها على حث انتقال الالكترونات من عصابة التكافؤ الى عصابة النقل.

يمكن إيجاد الفاصل الطاقي الضوئي باستعمال العلاقة التالية [33]:

$$\alpha h\upsilon = \left(h\upsilon - E_g\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (17\text{-I})$$

حيث:

α: معامل الامتصاص.
h: ثابت بلانك.
V: تردد الموجات الضوئية.
E_g: الفاصل الطاقي.

✓ **المجال $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$:** يمثل هذا المجال الطيف المرئي ومنطقة تحت الحمراء القريبة وتتميز الأكاسيد الشفافة الناقلة عند هذا المجال بشفافيتها العالية كما يلعب الأكسيد الناقل الشفاف دور الغشاء الناقل مضاد الانعكاس [43].

✓ **المجال $\lambda \geq \lambda_p$:** الأكسيد الناقل الشفاف في هذا المجال لم يعد منفذ للضوء وتمتز هذه الأكاسيد الشفافية الناقلة بامتصاصية عالية و نفاذية منخفظة ويمكن تفسير انخفاض هذه النفاذية عن طريق نموذج دور الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترون الحر[34]،والتي تعتبر الالكترونات الحرة كبلازما إلكترونية مهتزة بالتواتر(التردد) v_p والذي يعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}} \qquad \text{(18-I)}$$

حيث:
λ_0: الطول الموجي الذي تكون من أجله قيمة الانعكاس دنيا.
ε_0: السماحية الكهربائية النسبية.

إن الزيادة في الامتصاص عند الأطوال الموجية λ_p من طرف طبقة الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة يكون نتيجة للإلكترونات الحرة، تردد البلازما v_p الذي هو مقدار فيزيائي يتعلق بكثافة الإلكترونات الحرة السماحية N_e ε_0 ε_1 والكتلة الفعالة للإلكترونات m^* تعطي بالعلاقة التالية [44]:

$$v_p = \left(\frac{1}{2\pi}\right)\sqrt{\frac{N_e . q^2}{\varepsilon_0 . \varepsilon_1 . m^*}} \qquad \text{(19-I)}$$

العلاقة بين الطول الموجي λ_p وتردد البلازما v_p تكون كالتالي [31]:

$$\lambda_p = \frac{c}{v_p} = 2\pi c . \sqrt{\frac{\varepsilon_0 . \varepsilon_1 . m^*}{N_e . q^2}} \qquad \text{(20-I)}$$

حيث:

ε_0: السماحية الكهربائية في الفراغ.
ε_1: السماحية الكهربائية للمادة.
m^*: الكتلة الفعالة للإلكترون.

C:سرعة الضوء 3×10^8 (m/s).

حيث ترتبط السماحية الكهربائية ε بقرينة الانكسار n ومعامل الخمود k ويكتب بالعلاقة التالية:

$$\varepsilon = (n - ik)^2 \qquad \textbf{(21-I)}$$

✓ **في حالة** $\lambda > \lambda_p$ $(v_p > v)$ **او** فإن الجزء التخيلي للسماحية الكهربائية ε يصبح كبيرا والجزء الحقيقي يكون سالب،هذا يعطي انكسار عالي.

✓ **في حالة** $\lambda < \lambda_p$ $(v_p < v)$**أو** في هذه الحالة الجزء التخيلي للسماحية الكهربائية **ε** يؤول إلى الصفر بإضافة إلى الامتصاص عند الأكاسيد الناقلة الشفافة يكون منخفض ويعطي معامل الانكسار بالعلاقة التالية :[31]

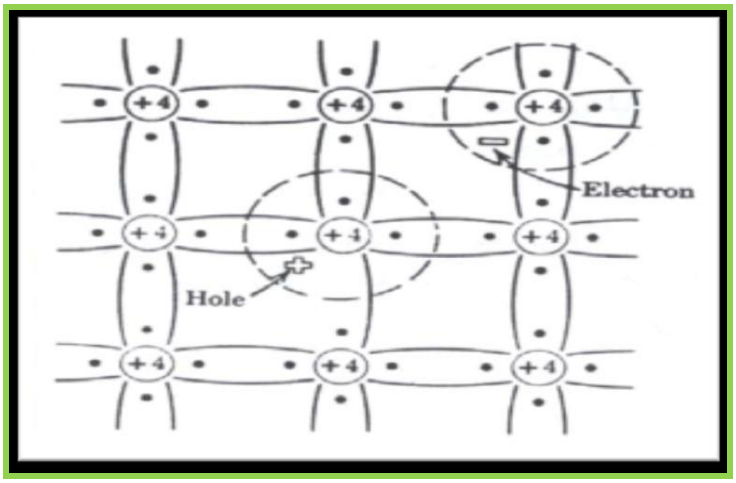
$$n = \varepsilon \sqrt{1 - \left(\sqrt{\frac{w_p}{w}}\right)^2} = \sqrt{\varepsilon_\infty} \qquad \textbf{(22-I)}$$

I-8-الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية والمطعمة:

I-8-1-الحالة النقية:

أشباه النواقل النقية والخالية من الشوائب تدعى بأشباه النواقل الذاتية (من وجهة نظر مثالية) وهي عناصر المجموعة الرابعة (IV) من الجدول الدوري ومن أشهر هذه العناصر السيليسيوم (Si) والجرمانيوم (Ge) [45]،حيث تكون عصابة التكافؤ مملؤة كليا بالالكترونات وبالمقابل ستكون عصابة النقل فارغة كليا من الالكترونات عند درجة الحرارة صفر المطلق ولهذا تعد المواد شبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة [46].

وعند ارتفاع درجة الحرارة البلورة إلى درجة حرارة الغرفة 300 تكتسب إلكترونات التكافؤ طاقة حركية كافية لكسر الروابط التساهمية وتنتج عند ذلك تحرر إلكترونات وفي هذه الحالة يصبح شبه الموصل موصلا للكهرباء ولكن إذا ما قورنت مع توصيلية المعادن مثل الفضة فإنها تعتبر صغير جدا. ولزيادة توصيليتها تمت إضافة الشوائب للأشباه الموصلة، يوضح الشكل (I-5)كيفية تحرر الإلكترون وتكوين الفجوة.



الشكل (I-5): كيفية تحرر الإلكترون وتكوين الفجوة [42].

I-8-2-الحالة المطعمة:

تسمي إضافة بعض الشوائب أو الذرات الدخيلة على شبه الناقل النقي بعملية التطعيم حيث تعمل هذه الشوائب على تكوين وخلق سويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقوي بين حزمتي النقل والتكافؤ ولهذا فإن شبه الناقل (TCO) ينقسم إلى نوعين حسب طبيعة ذرات الشوائب المضافة إليه [47]:

- **التطعيم من نوع (n):** يجري التطعيم من نوع n باستبدال ذرة المعدن وذرة الأكسجين بذرات مرغوبة فيها داخل الخلية البلورية، تعتمد هذه العملية على حجم الذرات المطعمة وتتعلق أيضا بنسبة ذوبان هذه الذرات داخل الشبكة البلورية للأكاسيد الشفافة الناقلة [48-49]، كما أنه يمكن تطعيم أكسيد القصدير(SnO_2)بالعناصر التالية: الفلور(F)، الانتموان(Sb)،النيوبيوم(Nb)، التنتالوم(Ta)،وكذلك بعض المعادن والمتمثلة في: النحاس(Cu)،الحديد(Fe)،الكوبالت(Co)،النيكل(Ni)[31]،حيث عملية التطعيم بهذه العناصر تؤدي الى تكوين مستوى في الفاصل الطاقي تحت عصابة النقل أما زيادة نسبة التطعيم تؤدي إلى تداخل المستويات الجديدة مع عصابة النقل وبالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات سوف تساهم في التوصيل مما يحسن الناقلية الكهربائية[48-49].
- **التطعيم من نوع (p):** يسمي هذا النوع من التطعيم بالنوع الموجب لأن حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الفجوات وفي حين حاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات حيث تكون الشوائب القابلة (Acceptor) مستويات طاقة جديدة ضمن الحزمة وعلى مسافة قريبة جدا من عصابة التكافؤ[50].

لا يزال التطعيم من النوع (p)قيد الدراسة والبحث حيث تمت في السنوات الأخيرة دراسات على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع (p)ويعد الزنك (ZnO)المطعم من النوع (p) هو أكثر أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم وذلك عن طريق استبدال الأكسجين بالأزوت (N) [31].

الشكل (I-6) يمثل البنية الموافقة لعصابات الطاقة للأكاسيد الناقلة الشفافة(Tco)النقية والمطعمة، فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة أين تكون (E_g^0)تمثل الفاصل الطاقي للمادة الاساسية و(E_g)تمثل قيمة الفاصل الطاقي بعد التطعيم ولمعادلة (I-23) و(I-24) توضح ذلك.

$$E_v^0(K) = \frac{-\hbar^2 K^2}{2m_r^*} \qquad \text{(23-I)}$$

$$E_c^0(K) = E_{g0} + \frac{\hbar^2 K^2}{2m_c^*} \qquad \text{(24-I)}$$

أي زيادة في قيمة الفاصل الطاقي عن طريق التطعيم هو نتيجة زيادة حاملات الشحنة كما توضحه المعادلة التالية:

$$\Delta E_g = E_g - E_g^0 \qquad \text{(25-I)}$$

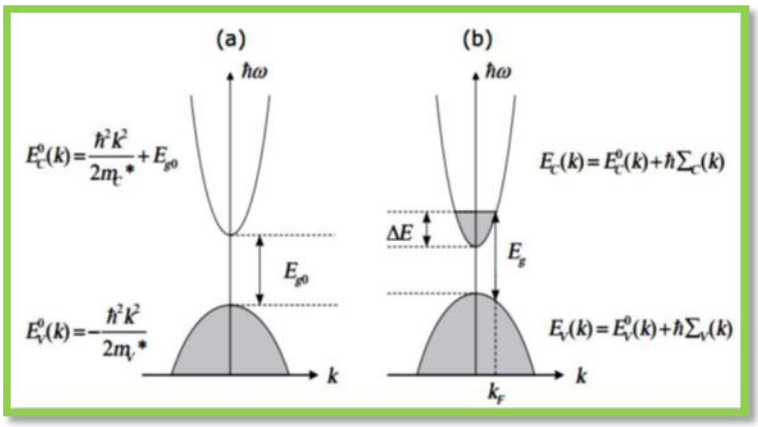
حيث:

E_g^0:الفاصل الطاقي الأصلي (يوافق المادة غير مطعمة).

ΔE_g:مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي (مقدار موجب) ناتج عن فعل Burstein-Moss.

وتعطي قيمة ΔE_g وفقا لنظرية (Burstein-Moss) كالتالي[28]:

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3n_e\pi^2)^{-2/3}} \qquad (26\text{-I})$$



الشكل(I-6): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة(b) [33].

I-9-الانتقالات الالكترونية في أشباه النواقل:

I-9-1-الانتقالات الالكترونية المباشرة:

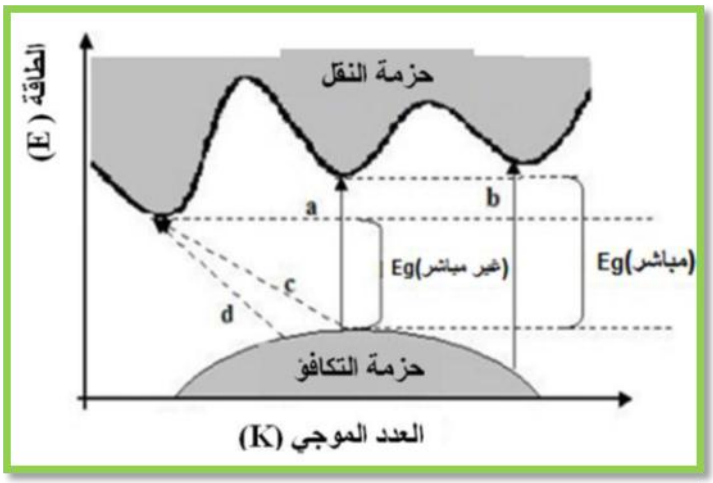
في أشباه النواقل ذات الفاصل الطاقي المباشرة عندما ينتقل الإلكترون من قمة عصابة التكافؤ إلى قعر عصابة النقل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة $(\vec{K})$ مع شرط $\Delta\vec{k} = 0$ [51]، وفي هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عند $(h\,U = E_g)$ [52]، وانتقال الإلكترون يكون عموديا من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل وهناك نوعان من الانتقالات الالكترونية المباشرة: فعند حدوث انتقال بين أعلى نقطة وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والنقل على التوالي فإنه يسمي الانتقال المباشر المسموح أما عند حدوث الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى نقطة وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والنقل على التوالي فإنه يسمي الانتقال المباشر الممنوع كماهو موضح في الشكل (I-7) [51] .

I-9-2-الانتقالات الالكترونية الغير مباشرة:

تحدث هذه الانتقالات لما يكون $(\Delta k \neq 0)$ أي أن قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة النقل في مناطق مختلفة لفضاء متجه الموجة (k) أو في هذه الحالة يكون انتقال الإلكترون غير عمودي من حزمة التكافؤ (E_V) إلى حزمة النقل (E_C)، وبمساعدة الفوتون الناتج عن تغير متجه الموجة للإلكترون تحدث هذه الانتقالات ويسمي بالانتقال غير المباشر المسموح: عندما يكون الانتقال بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأدنى نقطة في حزمة النقل.

ويسمي بالانتقال غير المباشر الممنوع: عندما يكون الانتقال بين النقاط المجاورة لأعلى وأدني نقطة في حزمة التكافؤ وحزمة النقل على التوالي.

الشكل (I-7):يوضح أنواع الانتقالات الإلكترونية المباشرة والغير مباشرة.



الشكل (I-7): رسم تخطيطي يوضح أنواع الانتقالات الإلكترونية [51] .

I-10-تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تستعمل (TCO)على نطاق واسع وفي عدة مجالات وأهم تطبيقاتها والشكل (I-8) يوضح ذلك:

- ✓ شاشات التحكم باللمس.
- ✓ أجهزة الموجات السمعية السطحية.
- ✓ الشاشات المسطحة.
- ✓ الصمامات الباعثة للضوء.
- ✓ تستعمل في منظومات الخلايا الشمسية كطلاء مانع للانعكاس وكنوافذ ذكية.
- ✓ المرايا الحرارية أي ترسب على زجاج نوافذ الأبنية لتأمين الإنبعاثية المنخفضة لزجاج.

الشكل (I-8):تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [33].

I-11- الباريوم:

I-11-1-تعريف الباريوم:

الباريوم هو عنصر نشط من الناحية الكيميائية، وهو عبارة عن فلز أبيض اللون، وبمجرد تسخينه تسخين خفيفا أو تعرضه لملامسه بسيطة من الأكسجين يشتعل، حيث أن السطح اللماع للباريوم المحضر لتوه يتغطى بسرعة بطبقة من أكسيد عند تعرضه للهواء والماء لهذا يحفظ كغيره من الفلزات ذات الطبع الحاد، تحت طبقة الكيروزين [20].

I-11-2-تاريخه ووجوده في الطبيعة:

تم أكتشاف أكسيد الباريوم عام 1774 بواسطة "Carl Wilhelm Scheele" في خامات ثاني أكسيد المغنيز، ولا يوجد أبدا في الطبيعة في حالته النقية نظرا لتفاعله مع الهواء، يعرف أكسيده تاريخيا باسم "Baryta " ولكن نظرا لأنه يتفاعل مع الماء وثاني أكسيد الكربون، فإنه لا يوجد كمعدن ويأتي اسم الباريوم من كلمة "bary" والتي تعني ثقيل، والتي تصف كثافة العالية لبعض الخامات الشائعة التي تحتوي على الباريوم[58].

ثم سنة 1808 م من قبل العالم "دافي" في بريطانيا،،حيث يعثر عليه في الأغلب بحالة كبريتات تسمى أحيانا الاسبات الثقيل، ويدخل في تركيب القشرة الأرضية بنسبة 0.04%،وهو العنصر السابع عشر من حيث الوفرة في الطبيعة، حيث يتم تحضير الباريوم عن طريق اختزال أكسيده بواسطة الألمنيوم. ومظهره يتمثل في الشكل الموالي:

الشكل (I-9): يمثل مظهر الباريوم.Ba [20]

I-11-3- خواص عامة لعنصر الباريوم:

الجدول التالي يمثل الخواص العامة لعنصر الباريوم

الجدول (I-4): الخواص العامة لعنصر الباريوم [20-58] .

الخاصية	القيمة العددية
العدد الكتلي (A)	137
العدد الذري (Z)	56
نصف القطر الذري (A°)	2.22
الوزن الذري الغرامي (g)	137.34
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	3.5
درجة الانصهار (c°)	714
درجة الغليان (C°)	1640
طاقة التأين الأولى (e.v/mol)	0.503
الكهروسلبية	0.89
الناقلية الكهربائية $(\mu\Omega)^{-1}$	0.016
عائلة العنصر	فلز قلوي ترابي
المجموعة	2(IIA)S،6،
النظائر	7
اللون	أبيض فضي

I-11-4- الخصائص الذرية للباريوم:

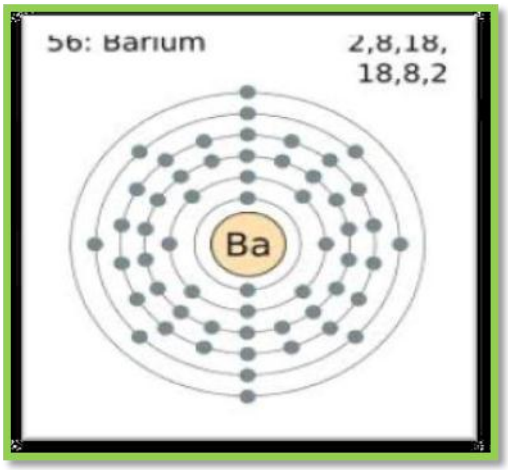
الجدول التالي يمثل الخواص الذرية للباريوم.

الجدول (I-5): الخواص الذرية للباريوم [58].

الخاصية	قيمتها
الكتلة الذرية	137.33
نصف القطر الذري	215pm(253pm)
نصف قطر التكافؤ	215 ± 11 pm
التكوين الألكترونية	$[Xe]6S^2$
مستوي الطاقة الإلكترون	2،8،18،18،2
هيكل بلوري	مكعب متمركز

I-11-5- التوزيع الإلكتروني:

يحتوي على العدد الذري 56 وتوزيعه الإلكتروني كما موضح في الشكل الموالي:



الشكل (I-10): التوزيع الالكتروني للباريوم Ba [20].

I-11-6-الخواص الكيميائية للباريوم:

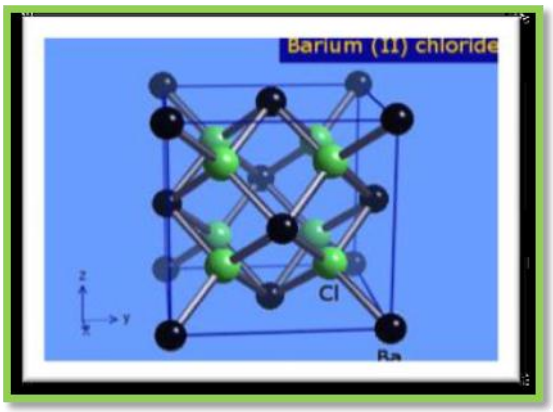
I-11-6-1-مركباته(المصادر):

- **كلوريد الباريوم $BaCl_2$:**

يحضر كلوريد الباريوم من تأثير حمض كلور الماء HCl على محلول من مركب كبريتيد الباريوم BaS،ويعد من أكثر الأملاح أهمية وحسب القاعدة الكيميائية المعروفة أن الحمض القوي يطرد الحمض الضعيف من أملاحه وفق التفاعل التالي:

$$BaS + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2S \qquad \textbf{(27-I)}$$

وبنيته موضحه في الشكل (I-11)



الشكل (I-11): بنية كلوريد الباريوم $BaCl_2$.

مركب كلوريد الباريوم ينحل بشكل جيد في الماء، ويستغني عن الجزيئة واحدة من الماء بالتسخين فوق 25°م ليصبح أحادي الهيدرات، وعند وصول درجة الحرارة إلى 100° م نتحصل على الشكل اللامائي لمركب كلوريد الباريوم[20].

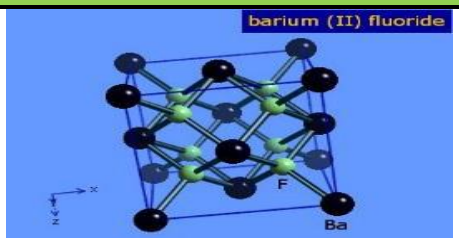
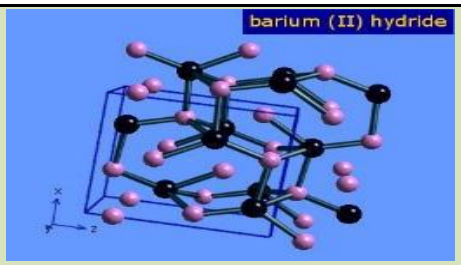
- **كبريتات الباريوم $BaSO_2$:**

هو مركب كيميائي يكون على شكل مسحوق بلوري ابيض يتواجد بشكل كبير في الطبيعة على فلز الباريت، حيث انه يمثل المصدر الرئيسي للباريوم [20].

- **مصادر أخرى:**

ويملك صيغ أخرى كما هي موضحه في الجدول (I-6).

الجدول (I-6): يمثل مركبات أخرى لعنصر الباريوم[20] .

اسم المركب	بنيته البلورية
ثنائي فلوريد الباريوم BaF_2	
ديهيدريد الباريوم BaH_2	

I-11-7-تفاعلاته:

- **تفاعله مع الهواء:**

معدن الباريوم يتفاعل مع الأكسجين والأزوت الموجدان في الهواء، وفق المعادلات التالية:

$$Ba_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow Ba\,O_{2(s)} \qquad \textbf{(28-I)}$$

$$3Ba_{(s)} + N_{2(g)} \rightarrow Ba_2N_{2(S)} \qquad \textbf{(29-I)}$$

- **تفاعله مع الماء:**

الباريوم يتفاعل بسهولة مع الماء ليعطي هيدروكسيده وفق التفاعل التالى:

$$Ba_{(S)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow Ba(OH)_{2(aq)} + H_{2(g)} \qquad \textbf{(30-I)}$$

- **تفاعله مع الهالوجينات:**

تتفاعل الهالوجينات مع الباريوم لتشكيل هيدريداته وفق التفاعلات التالية [20] :

$$Ba_{(s)} + Br_{2(g)} \rightarrow BaBr_{2(s)} \qquad \textbf{(31-I)}$$

$$Ba_{(s)} + I_{2(g)} \rightarrow Ba\,I_{2(s)} \qquad \textbf{(32-I)}$$

I-11-8- مجال استخدام الباريوم:

✓ تستعمل سبائك مع النيكل في صنعة الكترودات شمع الاشتعال في المحركات وبعض القطع في مصابيح الأجهزة الالكترونية.

✓ بغية تنقية من الكبريت والغازات يستخدم الباريوم بكميات قليلة في تعدين الرصاص والنحاس.

✓ فائدة الباريوم تتمثل في عدم انحلال أملاحه التي تستعمل في المجال الطبي، حيث إذا أراد أحد الأطباء الحصول على الصورة إشعاعية لأحد أعضاء الجسم مثلا: في المعدة يعطي للمريض كمية من كبريتات فيظهر اللون القاتم في الجهاز الهضمي مع جميع تفاصيله فوق الخلفية مضيئة.

✓ ويستخدم كذلك في الصناعة الأصبغة والأصناف الغالية من الورق، أوراق الأسهم والسندات والأوراق النقدية.

✓ يتم إستخدام كلوريد الباريوم لتحضير مركب كبريتات الباريوم، في الكيمياء التحليلية يستخدم للكشف عن شاردة الكبريت، حيث يتم تحضير محلول 0.5 مول منه (12.2غ من كلوريد الباريوم في 100مل من الماء) وتضف قليل من القطرات إلى المحلول المراد الكشف عن كبريتات فيه والذي يكون محمضا [20].

I-12- عنصر الأكسجين O:

I-12-1-تعريفه:

هو عنصر كيميائي غازي برمز O، وهو رأس مجموعة الكالكوجين، وغالبا ما تسمى مجموعة الأكسجين [59] .

I-12-2-تاريخه:

اكتشفه (Scheele) بشكل مستقبل عام 1772 م و(Priestley) في عام 1777 م من الكلمة اليونانية "oxus"،"acide" [59].

I-12-3- الخصائص العامة لعنصر الأكسجين:

يمثل الجدول الأتي بعض الخواص العامة لعنصر الأكسجين.

الجدول (I-7): الخواص العامة لعنصر الأكسجين [59].

الخاصية	قيمته
الاسم	الأكسجين
رمزه	O
عدد	8
عائلة العنصر	اللافلزات
المجموعة	P،2،16
الكتلة الحجمية	1.429 kg m ^{3}(20°c)
النظائر	3
اللون	عديم اللون

I-12-4- الخصائص الذرية لعنصر الأكسجين:

يمثل الجدول الآتي بعض الخواص الذرية لعنصر الأكسجين.

الجدول (I-8): الخواص الذرية لعنصر الأكسجين [59].

الخاصية	قيمته
الكتلة الذرية	15.999 $gmol^{-1}$
نصف القطر الذري	60 pm (48 pm)
نصف قطر التكافؤ	$66 \pm 2\ pm2$
التكوين الإلكترونية	[He] $2S2\ 2P4$
مستوى الطاقة الإلكترون	6،2
هيكل البلوري	مكعب

I-13- أكسيد الباريوم BaO:

I -13-1- تعريفه:

أكسيد الباريوم مركب كيميائي يكون على شكل بلورات كثيفة بيضاء اللون مسامية[20]، صيغته الكيميائية BaO يتكون من أيونات الباريوم والأكسجين، وأكسيد الباريوم هو مركب غير قابل للاشتعال و يملك هيكل مكعب [55] .

I-13-2-طريقة تحضيره:

للحصول على أغشية رقيقة من أكسيد الباريوم BaO والذي يعتبر من الأكسيد الناقلة الشفافة، يوجد عدة طرق منها النبضات الليزرية، التبخير الحراري، الحزم الإلكترونية أو الترذيذ، ولكن يجب الأخذ بعين الاعتبار أنا هذه الطرق كلها تحتاج لوسط مفرغ تماما من الهواء ولكن في حين تعد طريقة الترسيب الكيميائي للأغشية من الطرق السهلة وذلك لبناء غشاء رقيق من أي شبه موصل [56].

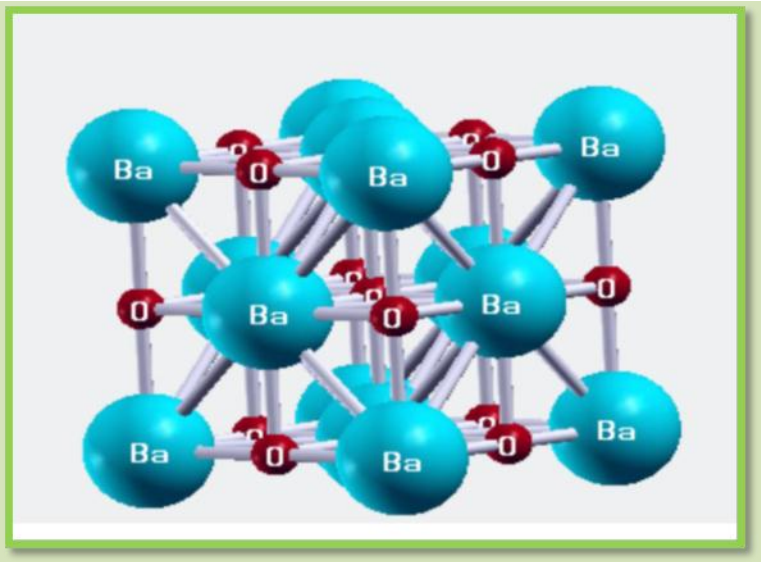
ويملك عدة أستخدامات منها:

- ✓ يستخدم كغطاء في أنابيب الأشعة الكاثودية [57].

✓ يستخدم في بناء بعض أنواع ترانزستورات [56] .
✓ يستخدم في زجاج التاج والمحفزات.[55]

I-13-3- البنية البلورية لـ BaO:

أكسيد الباريوم BaO هو مركب ينتمي إلى مجموعة كلوريد الصوديوم (أي بنيته شبيه لبنية كلوريد الصوديوم NaCl) حيث تقع ذرة الباريوم Ba في أعلى المكعب في الموضع (0،0،0) وذرة الأكسجين في الموضح (0.5،0،0)، يمثل الشكل (I-13) البنية البلورية ل BaO.



الشكل (I-12): البنية البلورية ل BaO [59].

I-13-4- خواص أكسيد الباريوم BaO:

الخواص الفيزيائية لأكسيد الباريوم في الشروط النظامية تتمثل كما يلي:

الجدول (I-9): الخواص الفيزيائية لأكسيد الباريوم BaO [56-55-20] .

الصيغة الكيميائية	BaO
الكتلة المولية(g/mol)	153.33
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	5.89
درجة الأنصهار(C°)	1923
درجة الغليان (C°)	بالتقريب2000
الكثافة (g/cm^3)	5.72
الهيكل	بلوري رباعي الزوايا
طاقة الفجوة(ev)	(3.45-1.6)

الخلاصة:

في هذا الفصل تمت دراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وتم إبراز خصائصها الكهربائية والضوئية وكذا التعرف على أهم تطبيقاتها، إضافة إلى ذلك تم التطرق إلى خصائص عنصر الباريوم Ba وعنصر الأكسجينO ، وكذلك أكسيد الباريوم (BaO) من حيث خصائصه واستخداماته.

مراجع الفصل الأول

[1] س. عزارة حسين، غ. جليل عبد السادة، تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص التركيبية لأغشية فرايت الخارصين $ZnFe_2O_4$، مجلة جامعة كربلاء العلمية المجلد.16،العدد،1، ص.58-66، **2018**.

[2] O.Caporaletti, Electrical and Optical properties of sputtering ZnO thin films ,Solar Energy Materical ,Vol.7,P.65,**1982**.

[3] J. Garnier. Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurspar spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaiIques.Engineering Sciences, These de doctorat, Arts et M_etiers ParisTech, French ,**2009**.

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

[5] ح.شهاب عبد، تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من النوع CdS،Cu2S.مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد، جامعة تكريت،العراق،**2011**.

[6] K. Badeker, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds, Ann. Phys.vol 22, p749, (**1907**).

[7] إ.بالطيب، "دراسة الخواص البنيوية المورفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر،**2019**.

[8] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors", Springer Science, Yoo El Al , vol xxx (**2010**).

[9] A, Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), These de doctorat, Universite Mohammed V-AGDAL**, 2013**.

[10] م. بن خالد، "دراسة بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري "، مجلة الهندسة و التكنولوجيا، المجلد 30، العدد.6، (**2012**).

[11] S. AL-RAWI , S.J.SHAKIR and Y. N. HUSAN , Solid-state physics , publishing of Mousal University. Arabic Version , Mousal , (**1990**).

[12] م. قعقع، "الالكترونيات الأساسية "، جامعة دمشق، ص.299-317، **2015**.

[13] S. S. AL-RAWI, S. J. SHAKIR and Y. N. HUSAN, "Solid state physics", publishing of Mousal University Arabic Version, Mousal, (**1990**).

[14] ك. ي.محمد و م. ص. السبكي، "الطاقة الكهروشمسية giz " مصر، ص64-60،(**2016**).

[15] P. S. KIREEV, "Semiconductor physics", Publishers Moscow, Moscow, P.16-331, (**1978**).

[16] ف. ك. تقلا، " مقدمة في الفيزياء أشباه النواقل "، ديوان المطبوعات الجامعية، الاردن، ص. 8-14، (**1992**).

[17] A. Hafdallah, Etude du Dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, Algérie, **2007**.

[18] م. بن خليل، دراسة بعض الخواص البصرية و الكهربائية لأغشية اكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة و التكنولوجيا، المجلد. 30، العدد. 6، بغداد، **2012**.

[19] H. Benzarouk, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), Mémoire de magister, Université de Badji mokhtar, Algérie, **2008**.

[20] ج. بوزيان، "دراسة كيميائية تحليلية مفصلة لعناصر الجدول الدوري "،تونس: المنظمة العربية لتربية والثقافة والعلوم وإدارة العلوم والبحث العلمي، ص من 49 إلى 55، **2017**.

[21]ج. بوصبيع صالح، ص. لبيهيات، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، **2018**.

[22] أ. زيد عبد، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (NiO)"، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، **2012**.

[22] ز. فرحات حميدة، ص. صمامة، دراسة بعض الخصائص البصرية لأغشية اكسيد النيكل (NiO) المطعمة تطعيما مزدوجا بالنحاس (Cu) والكوبالت (Co)، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر،**2020**.

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

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

[25]A. A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. Neumann-Spallart, K.Y. Rajpure,C.H. electrical structural and optical properties of $SnO_2$₂:F thin films effect of the substrate temperature,Journal of Alloys and Compounds, Vol.488, N°.1, p.350-355, **2009**.

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

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

[28] O.Boussoum, "Etude de l'effet d'une couche mince de TiO_2 sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium". Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (**2011**).

[29] Mesrouk Mehdi, "Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique", Mémoire de Magister en Physique, Université Mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou, PP(20-25), **2013**.
[30] S. Fay, «L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires», Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, pp (17-29) **2003**.
[31] A. RAHAL, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires ", Mémoire de Magistère, Universitaire d'EL- Oued, pp (28-30), **2013**.
[32] Harm Tolner, Bernard Feldman, Douglas McLean, and Chris Cording, "Transparent Conductive Oxides for Display Applications", Official Monthly Publication of the Society for Information Display, Université Mouloud Mammeri de Tizi- Ouzou, pp(31), April **2008**.
[33]J.M.Dekkers,"Transparent conducting oxides on Polymeric substrates by Pulsed laser Deposition",Ph.D. thesis University of twente, En schede,The Netherlands ,(**2007**).
[34] س.الجواد، أ.صبر، ع.الطيف، "تأثير التشويب على الخواص التركيبية والتحسسية لأغشية ثنائي أوكسيد القصدير نانوية التبلور "،مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد.34، الجزء(B) العدد5، **2016**.
[35]X. Huat, "synthesis of highly conductive and transparent ZnO Nano whisker film using aqueous solution "journal of the cerami society of japan ,vol 116,**2008**.
[36]S. O. Kasap, Principles of Electronic Materials and Devices, 2nd ed, McGraw-Hill, New York, **2002**.
[37] M. Y. Nadeem, W. Ahmed, Optical properties of ZnO thin films, J. Turk J Phy,Vol. 24, **2000**, p. 651-659.
[38]M.H.Suhail ,"study the optical Properties of the Thin Films of Gold-copper Alloys " M.SC. thesis , AL-Mustansiriyah University ,(**1984**).
[39] E.Elangovan, " Applied surface science ,A Study on low cost-high conducting fluorine and antimony doped tin oxide thin film",vol.249,N°.1-4 ,P.183-196 , (**2005**).
[40] ل.سقني، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe) "،مذكرة ماستر أكاديمي،جامعة الوادي،**2017**.
[41] ح.بن سالم دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير SnO_2 مطعم بالأنتمون Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،**2014**.
[42] خ. بن ساسي، ن. مبروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر، **2014**.

[43] ف. خلفاوي، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر،جامعة الوادي،(**2018**).
[44] ه. أمنة، تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالليثيوم (Li)،مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (**2019**).
[45] ن. علي حسين، دراسة الخواص البصرية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة الرش الكيمياوي الحراري و تأثير إشعاع كاما عليها، مجلة العلوم المستنصرية، المجلد.23،العدد 2، **2012**.
[46] F. Chouikh, Y. Beggah, "étude des propriétés structural; optique et électrique pour une application photovoltaïque", 7éme congres international sur les énergies renouvelables et l'environnement», Sousse, Tunisie, (**2010**)1-6.
[47]A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of ($Zn_{1-x}Fe_xO$) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, **2014**.
[48] ط.أرفيس، الخصائص البنيوية و الضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي، مذكرة ماستر، جامعة المسيلة،(**2018**).
[49] ج. عبد الله نجم، ج. مال الله رزيج، دراسة تأثير السمك على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين المطعمة بالكاديوم بنسبة 7% والمحضرة بطريقة الرش الكيميائي –الحراري، مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة. المجلد السادس، العدد الثالث،(**2012**).
[50] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق،**2012**.
[51]R. Kareem Ismail AL-ageedie، Studying the effect of Thickness and Annealing on the Structural and Optical Properties of ($ZnFe_2O_4$) Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M. Sc, Diyala University, Iraq, **2014**.
[52] ع.حيدر حسين "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (CdSe:AL) الرقيقة كدالة لنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين "، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، العراق،**2015**.
[55] A.Zeenath Bazeera and M.Infana Amirn ,Synthesis and Characterirzation of Barium Oxide Nanoparticles , Iosr Journal of applied physics ,N°2278-4861,**2017**.
[56] م.محمود يونس ، تأثير التشعيع بالموجات الماكروية على الخواص البصرية لأغشية أكسيد البريوم (BaO)، مجلة التربية والتعليم، المجلد.22، العدد 2، **2009**.
[57] Ugwu E.I. and Onah D. U.,(**2007**) ,"Optical characteristics of Chemical Bath Deposition Technique ",The Pacific Journal of Science and Technology ,Volume 6.Number 2.
[58] Kh,Mokaddem ,"E'tude des proprite's physiques des chalcoge'neure BaO dope' par un e'le'ment de transition", Mémoire de Master ,Ain Te'mouchent,p.11-52,Al gerienne(**2020**).

الفصل الثاني

طريقة ترسيب ومعاينة الطبقات الرقيقة

II-1- تمهيد:

تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، التي يصعب الحصول عليها بشكل طبيعي، هذه التقنيات تختلف عن بعضها اختلاف جوهريا حيث يرجع هذا الاختلاف إلى تنوع مجالات استخدام هذه الطبقات [1] .

سيعالج هذا الفصل مفهوم الأغشية الرقيقة وآلية نموها و طرق ترسيبها بإضافة إلى بعض طرق الفيزيائية والكيميائية لصناعة الأكاسيد الشفافة على شكل طبقات رقيقة ومن أهم الطرق المتبعة طريقة الرش الانحلال الكيميائي الحراري(CSP) التي سيتم عرضها في هذا الفصل.

II-2- لمحة تاريخية:

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة (الاغشية النانو مترية) من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعا قائما بحد ذاتها، وهذا الفرع يتعامل مع نبائط دقيقة (Microdevices) تتصف بأنها ذات سمك صغير جدا لايتجاوز ($1\mu m$)، حيث تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات [2-3].

- ففي سنة 1852 توصل كل من بنزن وكروف (Bunsen and Grov) إلى تحضير أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي (Chemical Reactive).
- في سنة 1857 تمكن العالم (Faraday) من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري (Thermal Evaporation).
- أما في سنة 1876 فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين.
- وفي سنة 1887 تم التوصيل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ (Evaporation in vacuum) والتي استخدمت من قبل العالم (Kentt).
- كما تطورت الدراسة الأغشية الرقيقة من خلال الدراسات كل من (Fizeau) و (Qunik) و (Jamin) أما بالنسبة إلى الجانب النظري فقد درس من قبل العالم (Drude)، أما الخصائص الفيزيائية بدأت دراستها مع بداية القرن العشرين وحققت البحوث قفزة سريعة في هذا المجال [4].

II-3- مفهوم الطبقات الرقيقة (Thin film concept):

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من الذرات المادة لا يتعدي سمكها ميكرومترا واحد أو عدة نانومترات ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة (الركيزة) مثل الزجاج أو السيلكون أو بعض الأملاح بحسب طبيعته الدراسة [5]، حيث تتميز هذه الأغشية بخواصها فيزيائية وكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها (نتيجة تأثير السطوح على الخصائص الفيزيوكيميائية في الأغشية وإهمال تأثيرها في المادة)، لنوع الركيزة تأثير على الخصائص البنيوية والفيزيائية للطبقة الرقيقة [6] تم إثباتها بدراسات قام بها العالم (Yusta) مع آخرين حول تأثير تشكيل الركيزة على الخصائص الفيزيائية [7].

II-4- تطبيقات الأغشية الرقيقة:

استخدمت الأغشية الرقيقة في مجالات علمية وتقنية عديدة حيث كانت لتطبيقاتها العملية واضحا ومن هذه التطبيقات [8] :

- **التطبيقات الإلكترونية:**

تم استثمار الأغشية الرقيقة في صناعة المتسعات (Capacitors)، الثنائيات (Diodes)، الذرات المتكاملة، المقاومات وفي الترانزستورات [10-9]، إضافة إلى الاستعانة بها في الوصلة (PN)، أقطاب التوصيل وفي دوائر الفتح والغلق [3]، كما استخدمت الأغشية في صناعة الثنائيات الباعثة للضوء (LEDs) ولوحات العرض البلازمية [11] إضافة إلى الحاسبات الرقمية (Digital computers) [12].

- **التطبيقات الضوئية:**

في المجالات الضوئية تم استعمال الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية [3] والصمامات الضوئية [12]، وكذا صناعة الألياف البصرية المستخدمة في نقل المعلومات والاتصالات [3] والكواشف الضوئية، كما استخدمت في عمليات التداخل التي وظفت في عملية التصوير الفوتوغرافي وأجهزة الاستنساخ، كما تم استخدام الأغشية الرقيقة في صناعة المرشحات الضوئية (Optical filters) التي بدورها تتضمن تصميم مضادات الإنعكاس (Antireflecton) إضافة إلى المرايا والمرشحات القطعة (Edg Filters) [12-10-9].

- **التطبيقات المغناطيسية:**

تم توظيف الأغشية الرقيقة في صناعة أجهزة الذاكرة المغناطيسية (Magnetic memory Devices) ، المضخات (Amplifiers) والكواشف (Dectectors) [12-11] كما تم إستعمال الأغشية في صناعة الأقراص الليزرية المدمجة [11].

- **التطبيقات الكيميائية:**

تستعمل في مواد الطلاء لمقاومة التآكل، أجهزة استشعار الغاز، الدهانات الواقية... [13].

- **التطبيقات البيولوجية:**

أجهزة الإستشعار البيولوجية الدقيقة، الرقائق الحيوية، المواد المتوافقة حيويا (biocompatibles) [13].

- **التطبيقات في المجالات الحرارية:**

استخدمت الأغشية الرقيقة في عدة مجالات من بينها المجال الحراري، حيث ظهرت في المفاعلات الحرارية، وذلك باستخدام طبقة أو حاجز ليقلل من التبادل الحراري بين الوسط الداخلي والخارجي، وبالتالي تحسين أداء المفاعلات (زيادة درجة الحرارة الداخلية) [13].

II -5- مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:

لغرض ترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في إتصال مباشر مع الركيزة، فبمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتماسك بالسطح من خلال قوي فاندر فالز (Van der waals) أو تتفاعل معها، ويمكن أن تكون هذه الجسيمات على شكل أيونات أو جزيئات أو ذرات، حيث يكون وسط النقل أما صلبا أو سائل أو غازي أو في الفراغ.

- **حالة وسط النقل صلب:**

في هذا النوع تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها، تنتشر فقط الجسيمات على الركيزة لتشكيل طبقة رقيقة لكن الحصول على أغشية رقيقة الناتج من الاتصال بين جسيمات غالبا ما يكون صعبا جدا [14].

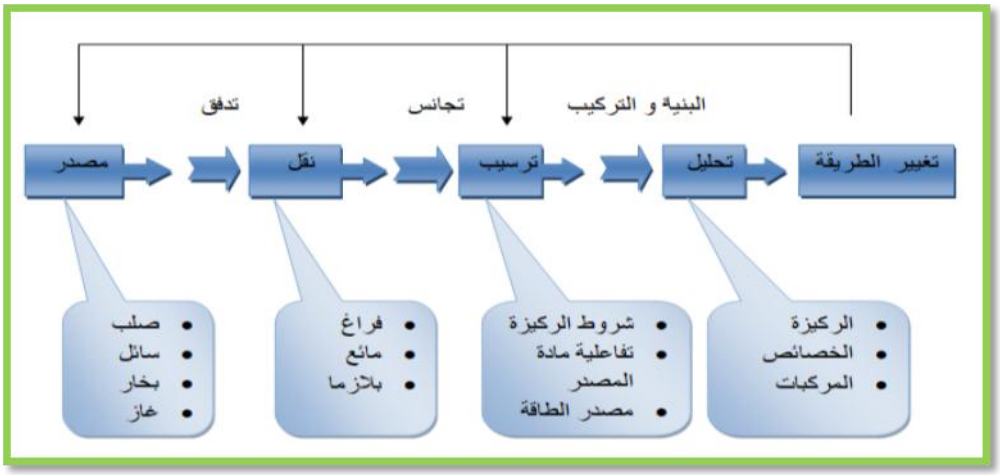
- **حالة وسط النقل سائل:**

تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا نظرا لسهولة استخدامها، وهذا راجع لتنوع طرق الترسيب فيها مثل الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) [15] .

- **حالة وسط النقل غازي أو في الفراغ:**

هذا الوسط يعتبر الأكثر إستخداما وتستعمل عدة طرق لذلك منها الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، حيث يختلف الوسط الغازي عن الوسط الفراغي في قيمة متوسط المسار الحر (المسار بين تصادمين متتاليين) [16].

بصفة عامة تحضير الركيزة جزء هام للحصول على أغشية جيدة، لكن لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة، حيث يمكن إستخدام طرائق متنوعة ويمكن العمل بأي واحدة منها، والشكل (II-1) يمثل مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة.



الشكل (II-1): مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة [17].

II-6- آلية نمو الطبقات الرقيقة:

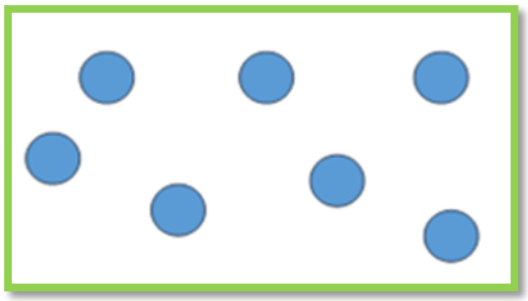
البنية المجهرية للأغشية لها حساسية عالية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الغشاء الرقيق، تخضع مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي:

- ✓ إنتاج الأنواع الأيونية الجزيئية والذرية المناسبة.
- ✓ نقل هذه الايونات، الجزيئات والذرات على الركيزة.
- ✓ يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات صلبة على هذه الركيزة [18].

وغالبا ما يحدث في هذه الآلية الأخيرة ثلاث مراحل (مرحلة توضع الأيونات، الالتحام، النمو).

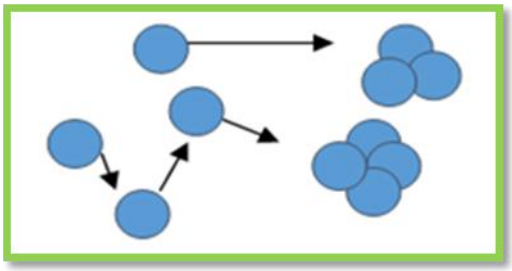
- **مرحلة توضع الأيونات:** هذه الظاهرة ترافق تغير على حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في النقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة، تحول هذه المواد إلى رذاذ وتلتصق على السطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة، هذه المواد ليست في توازن ترموديناميكي مع الركيزة

وتنتقل على السطح، وفي هذه الحالة تتفاعل أيونات المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعة وتسمي أيضا بالأيونة المنشأة حيث تكون غير مستقرة وتميل إلى الاستقرار تحت شروط معينة للتوضع، الشكل (II-2)يوضح مرحلة توضع الأيونات [19-20].



الشكل (II-2):رسم تخطيطي يوضح مرحلة التوضع الأيونات للطبقات الرقيقة [21].

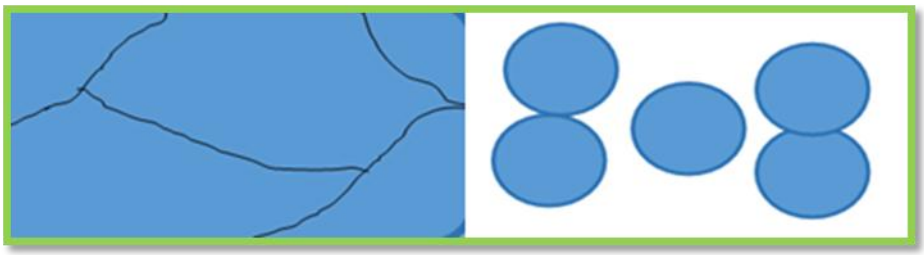
- **مرحلة الالتحام:** هي الخطوة الثانية لعملية تشكيل الطبقة حيث تتميز هذه المرحلة بالتحام المجموعات فيما بينهما لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة، الشكل (II-3)يوضح هذه المرحلة.



الشكل(II-3):رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام [22].

- **مرحلة النمو:** تعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية تركيب الغشاء الرقيق و الشكل (II-4)، كما تعد هذه الظاهرة تكملة لعملية الالتحام، حيث يزيد نمو الجزر ويزيد اقترابها مع بعضها (والزيادة في النمو ناتج عن طريق زيادة درجة حرارة الركيزة تاركة فجوات على الركيزة)، يتم تشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملى الفجوات (الفراغات) [23].

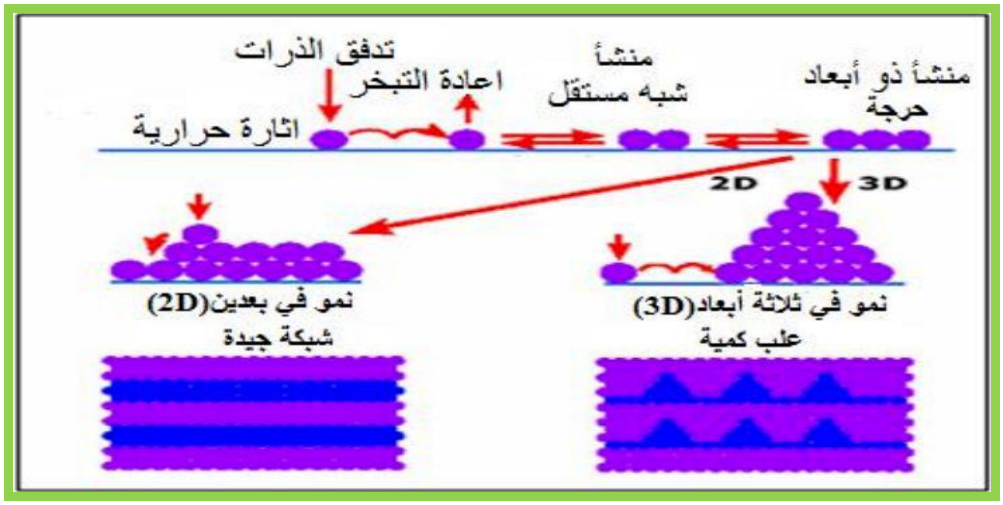
(b) (a)



الشكل(II-4): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة (a) الخطوة الأخيرة لمرحلة الالتحام، (b) مرحلة نمو الأغشية الرقيقة [22].

وقد تم تصنيف أنماط النمو من قبل إرتيست موير عام 1958 إلى ثلاث أقسام و الشكل (II-5) يوضح ذلك:

- نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط (Frank-vander Merwe).
- نمط ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات ويسمي نمط(weber-volmer).
- نمو المختلط ويسمي عادة نمط (Stranski krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين [22].



الشكل (II-5): رسم تخطيطي لمختلف أنماط الطبقات الرقيقة [20].

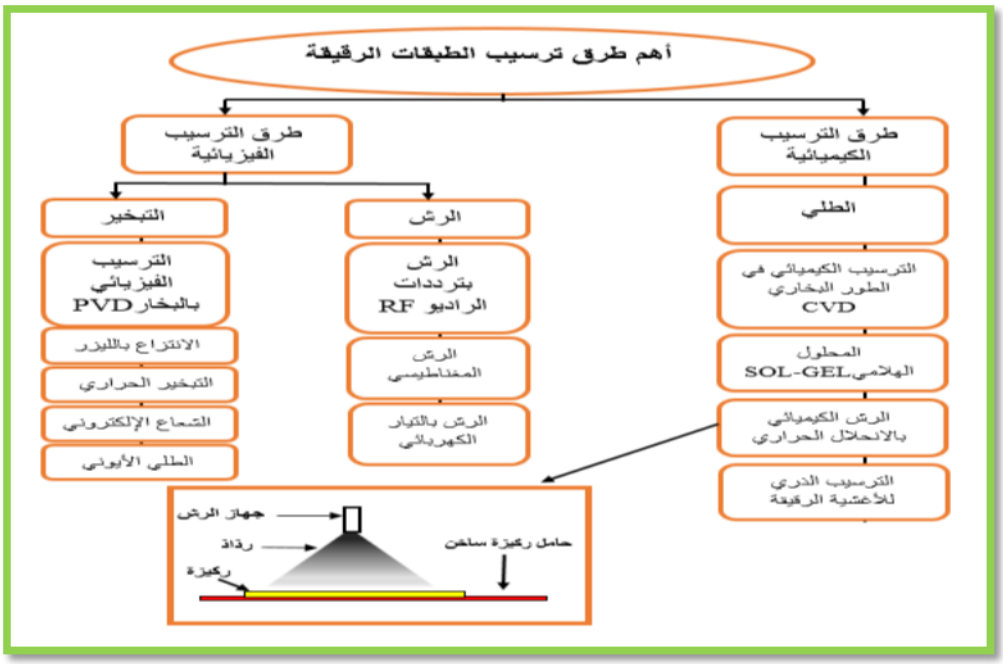
II -7- طرق تحضير الأغشية الرقيقة:

إن التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء، وان استخدام طريقة دون غيرها يعتمد علي عدة عوامل من أهمها:

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

إذا تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخري وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الأخر تكون معقدة [24].

وتصنف تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة الى نوعين الفيزيائية والكيميائية كما موضح في الشكل(II-6).



الشكل(II-6):مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الدقيقة [25].

II-1-7-الطرق الفيزيائية:

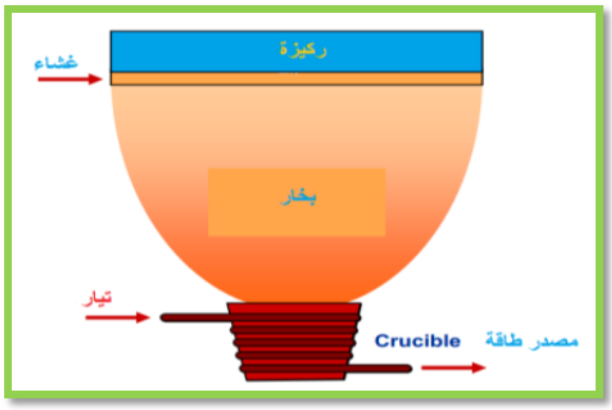
يمكن استخدام طرق فيزيائية لترسيب مجموعة من المواد بما في ذلك الأكاسيد الناقلة، وتوجد عدة طرق نذكر منها:

II-1-1-7-الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

تعتمد طريقة الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض (الفراغ) كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة ترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) فهي تعتمد على الطرق الغير ملوثة كما أن الطبقة المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة ومن بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداما هي طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الاقتلاع (التنقيب) بالليزر [20].

II-1-2-7-التبخير الحراري في الفراغ (Thermal vacum Evaporation):

تعد هذه الطريقة من الطرق المناسبة التي يمكن بواسطتها الحصول على خواص جيدة للغشاء المتكون، إذا تحضر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حويض (Boat) وتحت ضغط واطئ جدا أقل من (10^{-2}torr) ويصل أحيانا إلى (10^{-9}torr) إذا تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، ثم تسخين المادة إلى درجة الانصهار وذلك بإمرار تيار كهربائي عالي الشدة ونتيجة لذلك تتبخر المادة وتترسب على القاعدة مكونة الغشاء الرقيق وتعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير أكثر معادن وأشباه الموصلات، و الشكل (II-7)يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ [2-26] .

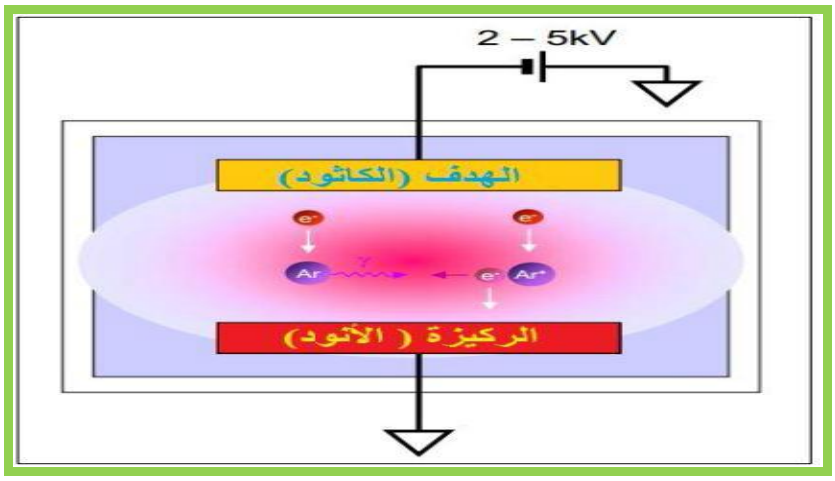


الشكل (II-7):رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ [27] .

II-7-1-3-الترذيذ (Sputtering):

تعتمد هذه التقنية على قصف جسيمات دقيقة ذات سرعة عالية على المادة المراد تحضي الغشاء منها، إذا إن السرع العالية لهذه الجسيمات تؤدي إلى انطلاق الذرات بسرعة عالية واستقرارها على القاعدة مكونة بذلك الغشاء الرقيق، وعندما تكون الجسيمات القاصفة أيونات موجبة فالطريقة عندئذ تعرف بطريقة الترذيذ السالبة (D.C.Sputtering) والشكل (II-8) رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيذ.

ومن مميزات هذه الطريقة إن الأغشية المحضرة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة وبالإمكان الحصول على أغشية رقيقة ذات مساحات كبيرة ومتجانسة وتحتاج إلى مولد ذات طاقة عالية تصل إلى (2-5KV) [29-28].



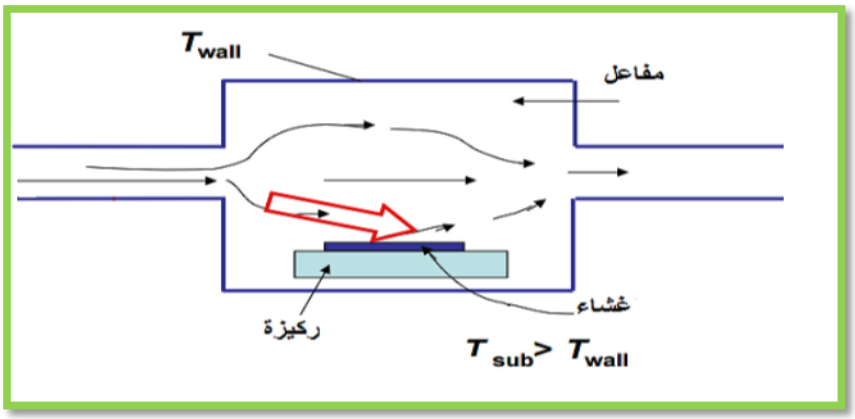
الشكل (II-8):رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيذ [27] .

II-7-2- الطرق الكيميائية:

يمكن استخدام العديد من الطرق الكيميائية لترسيب مجموعة من المواد بما في ذلك الأكاسيد الناقلة الشفافة ونذكر منها:

II-7-2-1- ترسيب البخار الكيميائي (CVD):

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه النواقل والعوازل وذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير (Volatile Compound)،على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها حيث درج حرارة الركيزة T_{SUb} ودرجة حرارة الحجرة T_{wall}، وينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا (ذرة بعد ذرة) على قاعدة مكونة غشاء رقيقا الشكل (II-9) رسم يوضح ترسيب الكيميائي للبخار للأغشية الرقيقة [30] .



الشكل (II-9): رسم يوضح ترسيب الكيميائي للبخار للأغشية الرقيقة.[27]

II-7-2-2-المحلول الهلامي (Sol-gel):

المبدأ الأساسي لهذه التقنية يكمن في تحويل المحلول إلى هلام وذلك عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالبا لترسيب الهلام [32-31]،وذلك بفضل العالم (Ebelmen) حيث عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عام [33]، وتطورت هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية يمكن إستخدام أسلوبين لتشكيل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة) [32.31].

II-7-2-3- طريقة الإنحلال الكيميائي الحراري(Chemical Spray Pyrolysis Method) (CSP):

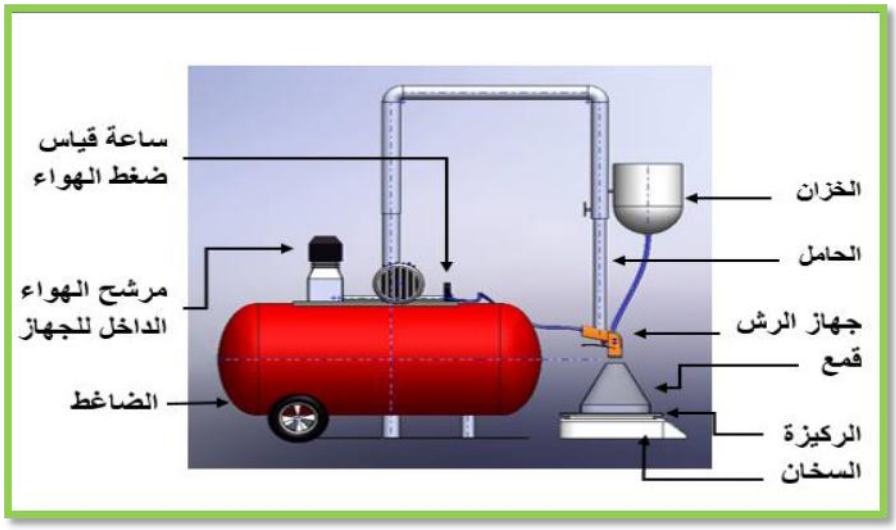
هي الطريقة التي تم إتباعها في هذا البحث حيث تعتبر من أهم الطرق والأكثر شيوعا والمعتمدة في تحضير الأغشية الرقيقة وخاصة في التطبيقات التكنولوجيا، وقد تطورت خلال الستينات من القرن الماضي وتمتاز هذه الطريقة عن غيرها من الطرق بأنها اقتصادية وأقل تكلفة وبساطة الأجهزة المستخدمة ويتم تحضير بهذه التقنية أغشية لمركبات ذات درجات انصهار عالية قد يصعب تحضيرها بالطرق الأخرى كما يمكن تحضيرها من مزج مادتين أو أكثر لها درجات إنصهار مختلفة [34]،.إن أول من استخدام هذه التقنية هما الباحثان (Auger- Hotle) سنة 1959م، إذا قام بتحضير غشاء من نحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا إنتقائيا [35].

تتلخص هذه الطريقة برش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على القواعد ساخنة وبدرجة الحرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة، إذا يحدث تفاعل كيميائي بين الذرات المادة والقاعدة الساخنة [36]، حيث يتطلب من هذه التقنية منع تفكيك المادة المستعملة قبل أوانها واستكمال مكونات التفاعل، يتم هذا بإذابة المادة الأولية في المذيب ورشها بشكل قطرات دقيقة (رذاذ) محمولة بالغاز، من أجل الحصول على غشاء ذو تركيب كيميائي جيد، تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل أهمها [37]:

- ✓ طبيعة المادة الأولية.
- ✓ حجم قطرات الرذاذ.
- ✓ بعد الركيزة عن جهاز الرش.
- ✓ معدل الترسيب.
- ✓ درجة حرارة الركيزة والمحيط المجاور لها.
- ✓ نوع الركيزة ومجالات التطبيق.

منظومة الإنحلال الكيميائي الحراري المستخدمة في التي تم إتباعها في هذا البحث:

تتألف من عدة أجهزة رتبت بحيث يتم الاستفادة منها في تحضير وترسيب الأغشية الرقيقة لركائز مختلفة الشكل (II-10) يوضح المنظومة بكافة أجزائها



الشكل (II-10): رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة [21].

تتكون المنظومة من الأجهزة التالية [38]:

1. **جهاز الرش:** ومن خلاله يتم تحويل المحلول إلى رذاذ ورشه على الركيزة.
2. **حامل جهاز الرش:** يتم بواسطته حمل جهاز الرش والذي يسمح بالتحكم في البعد بين الركيزة وجهاز الترسيب.
3. **جهاز التسخين:** يتم استخدامه بغرض تسخين الركيزة والتحكم بدرجة حرارتها.
4. **جهاز التحكم في تدفق المحلول:** يسمح بالتحكم في تدفق المحلول.
5. **مخزن المحلول:** يحوي محلول الترسيب.
6. **الضاغط الهوائي:** يزود جهاز الرش بالهواء المضغوط من أجل تحويل المحلول إلى رذاذ.
7. **جهاز التحكم في ضغط الهواء:** ويعمل على التحكم في ضغط الهواء.

II-8- إيجابيات طريقة الرش الكيميائي الحراري:

- ✓ تعد طريقة اقتصادية لقلة تكلفة الأجهزة المصنعة و المستخدمة في تحضير الأغشية.
- ✓ يمكن تحضير أغشية ذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة.
- ✓ يمكن تحضير أغشية على مدى واسع، لها درجات انصهار مختلفة التي يصعب تحضيرها بطرق أخري.
- ✓ يمكن تغير عوامل الترسيب للحصول على أغشية منتخبة من حيث الصفات التركيبة والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادة أو مادتين أو أكثر أو تغيير تركيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو درجة حرارة القاعدة.

II-9- سلبيات طريقة الرش الكيميائي الحراري:

- ✓ تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- ✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر لاستخدام السبائك [39].

II-10-معايير إختيار تقنية الترسيب المناسبة:

اعتمدت الدراسة في الآونة الأخيرة بشكل واسع على استخدام التقنيات المختلفة في لترسيب أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، فآلية النمو والتطور تلعب دورا مهما في التأثير على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة، وذلك لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين لايقدم نفس النتائج وعادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية، ويعود ذلك في الحقيقة إلى كون الخصائص الكهربائية والضوئية لهذه الأغشية الرقيقة يعتمد بشكل كبير على البنية والتشكيل وكذلك طبيعة الشوائب الموجودة، وهو ما يعني أنه يجب إجراء دراسة شاملة ومفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية وتقنيات الترسيب المختلفة فتتواجد العديد من التقنيات التي تساهم في نمو الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة[40] .

انطلاقا من معايير ترسيب مختلفة والخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة تم تقديم مقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب كما هو مبين في الجدول (II-1).

الجدول(II-1): مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [41].

تقنيات الترسيب	(CVD)	الرش (Spray)	الترسيب الكهربائي (plating)	التبخير (Evaporation)
درجة حرارة الركيزة	مرتفعة	مرتفعة	حرارة الغرفة	مرتفعة
معدل النمو	مرتفع	مرتفع	منخفض	مرتفع
الانتظام	مرتفع	ضعيف	ممتاز	معتدل
التكرار	مرتفع	معتدل	ممتاز	معتدل
التكلفة	معتدلة	منخفضة	مرتفعة	معتدلة
الناقلية الكهربائية	معتدلة –ممتازة	معتدلة –ممتازة	ممتازة	معتدلة - ممتازة
النفاذية	معتدلة –ممتازة	معتدلة –ممتازة	ممتازة	معتدلة

II-11-طرق معاينة الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة:

في تحضير الأغشية الرقيقة يعد اختيار التقنية المستعملة عملا أساسيا في صناعة أغشية دقيقة ومثالية، كما تعتبر هذه التقنيات لها دور كبير وهام حيث تساهم في دراسة الخواص التركيبة وتحديد هوية الأغشية المتحصل عليها انطلاقا من الثوابت المميزة لها، نذكر بعض من هذه التقنيات و هي:

- ✓ جهاز الأشعة السينية (XRD) تستعمل لدراسة الخصائص البنيوية.
- ✓ جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV) الذي يستعمل لدراسة الخصائص الضوئية.
- ✓ جهاز التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR) الذي يمكننا من تحديد العناصر المكونة للمادة.
- ✓ جهاز ق>ياس المقاومية (الناقلية) ذو النقاط الأربعة [22].

II-11-1-الخصائص البنيوية:

تساهم دراسة الخواص البنيوية للمادة (التركيبية)للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها أي أن الهدف من دراسة الخصائص البنيوية للمادة هو:

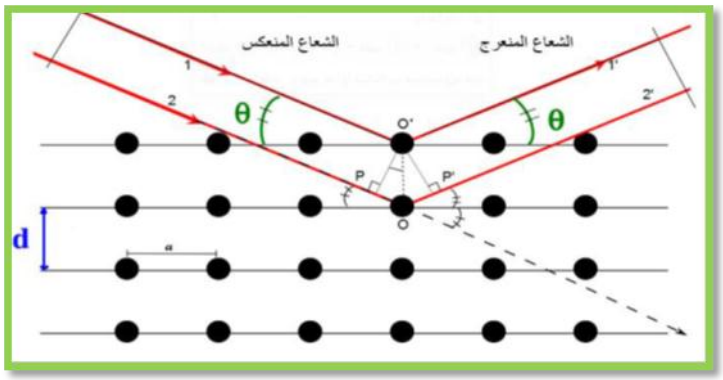
- ✓ التعرف على بنية المادة والمستويات المفضلة.
- ✓ تحديد ثوابت الشبكة البلورية.
- ✓ معرفة حجم البلورات.
- ✓ تعطي معلومات حول حالة الإجهاد المطبقة على المادة [42] .

II-11-1-1-حيود الأشعة السينية:

تم اكتشافها من قبل العالم رونتجن سنة 1895م، تعتبر الأشعة السينية جزء من الأشعة الكهرومغناطيسية لها طول موجي من $0.1A^0$ الى$100A^0$، تم استخدام هذه الأشعة في معرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوال البلورية الرئيسية والاتجاه الغالب للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة التركيب الذري لها[43]، حيث حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة 1912 طول موجة الإشعاعات (X) إنطلاقا من شبكة بلورية وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة [21].

II-11-1-2-مبدأ حيود الأشعة السينية:

يعتمد هذا المبدأ أساسا على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة حيث ينعكس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها الذرية، مبدأ قياس حيود الأشعة السينية يعتمد على قانون براغ حيث هذه الأشعة يفترض أنها تنعكس بإنتظام من المستويات المختلفة للذرة في البلورة وتم إيجاد أن الأشعة المنعرجه تتوجد فقط في مواقع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخل بناء [44]،كما هو موضح في الشكل (II-11)



الشكل (II-11): يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة [45].

فالشرط اللازم لحدوث هذا التداخل البناء يمثله قانون براغ الذي يعطي بالعلاقة [46] :

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

حيث:

n: عدد صحيح يمثل رتبة الإنعكاس.

λ: الطول الموجة للأشعة الساقطة.

θ: زواية سقوط الأشعة السينية أو زاوية براغ.

d_{hkl} **:** المسافة بين مستويين متجاورين من العائلة نفسه.

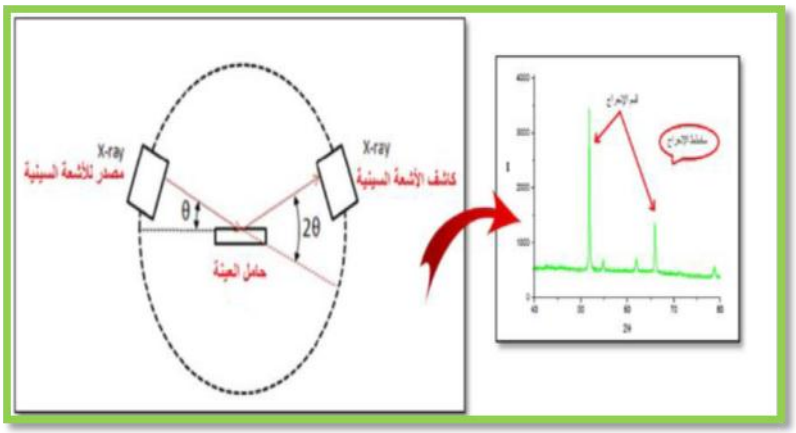
يجب الإشارة إلى أن حيود الأشعة السينية يعتمد على البنية البلورية للمادة المدروسة و الطول الموجي للأشعة المستخدمة إذا يشترط الطول الموجي أن يكون مساويا أو مقربا لثابت الشبكة [47].

II-1-11-3- جهاز إنعراج الأشعة السينية:

يتكون جهاز إنعراج الأشعة السينية الأحادية اللون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف [22]، حيث يوجد العديد من التصميمات الهندسية لجهاز إنعراج الأشعة السينية، وذلك تبعا للشركات المنتجة، وعموما يتكون الجهاز من ثلاثة عناصر رئيسية وهي [48]:

- مصدر الأشعة السينية.
- كاشف لعد الأشعة المنعرجة.
- حامل للعينة المطلوب دراستها.

تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة مع حزمة الأشعة النافذة حيث تعطي النتائج شكل مخطط انعراج يدعي (Diffractogramme) والتي تعبر عن شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ) وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (بطاقات A.S.T.M) يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [22] وكذا توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت البلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق، وكذلك نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الطول الموجي [21] والشكل (II-12) يوضح جهاز إنعراج الأشعة السينية يليه الشكل (II-13) مخطط توضيحي لجهاز إنعراج الأشعة السينية الأحادية اللون.



الشكل (II-12): مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية [21].

الشكل (II-13): جهاز إنعراج الأشعة السينية(XRD) المستخدم [21].

II-11-1-4- معلومات بنيوية:

- **ثابت الشبكة a:**

لتفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة تعد معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأي مادة والتي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية أمر مهما [43]، حيث كل المواد التي تمتلك بنية بلورية تتميز بثابت له علاقة بالمسافة d ومعاملات ميلر (h، k، l) يسمي ثابت الشبكة [49] (a, b, c) تمثل الأبعاد الشبكية.

إذا (a= b= c) و باستعمال طيف (XRD) يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال الصيغة الآتية [50-44] :

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

وقيد الدراسة بنية رباعية معينة. يمكن حساب ثابت الشبكة له من خلال طيف (XDR) بإستخدام العلاقة التالية [51]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{k^2 + h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad \textbf{(3-II)}$$

ففي البنية السداسية: يمكن حساب ثوابت الشبكة a,b,c حيث (a=b) بالعلاقة التالية [52-50]:

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

hkl: قرائن ميلر.

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

a,b,c: ثوابت الشبكة.

- **القد الحبيبي (الحجم الحبيبي D):**

يسمح بتقدير قد الحبيبات بالاستعانة بحيود الأشعة X، ويعبر عنه بالعلاقة شيرر كما يلي [52]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \textbf{(5-II)}$$

حيث kيعطي بالعلاقة [48]:

$$k = \sqrt{\frac{4ln2}{\pi}} = 0.94 \qquad \textbf{(6-II)}$$

حيث:

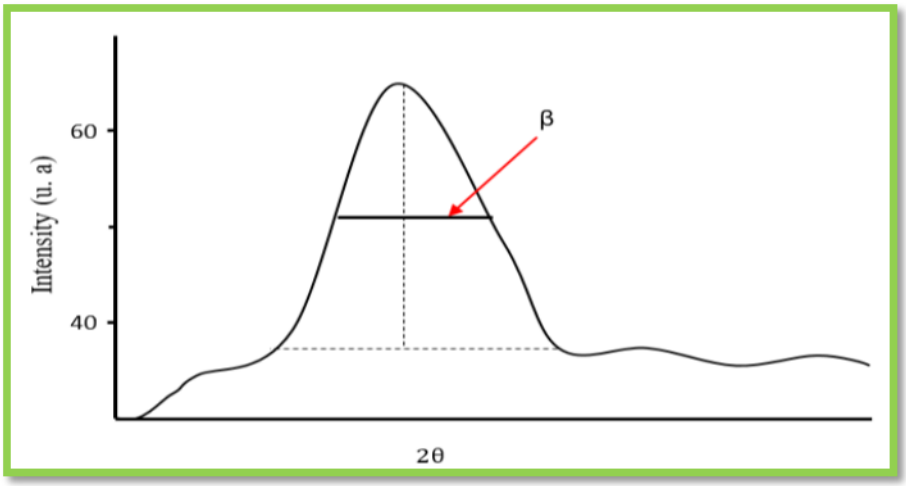
K:ثابت قيمته 0.9.

D:القد الحبيبي ووحدته (A°).

λ:الطول الموجي للأشعة السينية (λ= 1.54056A°).

β : قيمة العرض عند منتصف أعلى قيمة (قيمة (*FWHM*)المحسوبة بالزاوية نصف قطرية) وتحدد وفق الطريقة المبينة في الشكل (II-14)

θ : زواية براغ وتسمي أيضا زواية حيود الأشعة.



الشكل (II-14): طريقة تحديد منتصف أعلى القمة [21].

- **كثافة الإنخلاعات δ:**

يمثل عدد خطوط الإنخلاع التي تقطع وحدة المساحة في تلك البلورة، وتحسب كثافة الإنخلاع بإستخدام العلاقة (Williamson and Smallmans) [38] :

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

حيث:

δ:كثافة الإنخلاع ($Lines/nm^2$)

D :قد الحبيبة (nm)

II-11-2- الخصائص الضوئية:

تساهم دراسة التحليل الطيفي للخواص الضوئية للأغشية الرقيقة بمعرفة عدد كبير من الثوابت المميزة لها [53] حيث تمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة [42] ونخص بالذكر:

- ✓ النفاذية T أو الأمتصاصية.
- ✓ معامل الأمتصاص α.
- ✓ الفجوة الطاقية E_g.
- ✓ طاقة أورباخ E_u.

II-11-2-1-التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق بنفسجية:

قصد دراسة الخصائص الضوئية يتم إستخدام تقنية قياس التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي مجال المرئي مثل الإمتصاص،النفاذية، وتقرير الفجوة الطاقية للأغشية الرقيقة [53] .

- **مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق البنفسجية:**

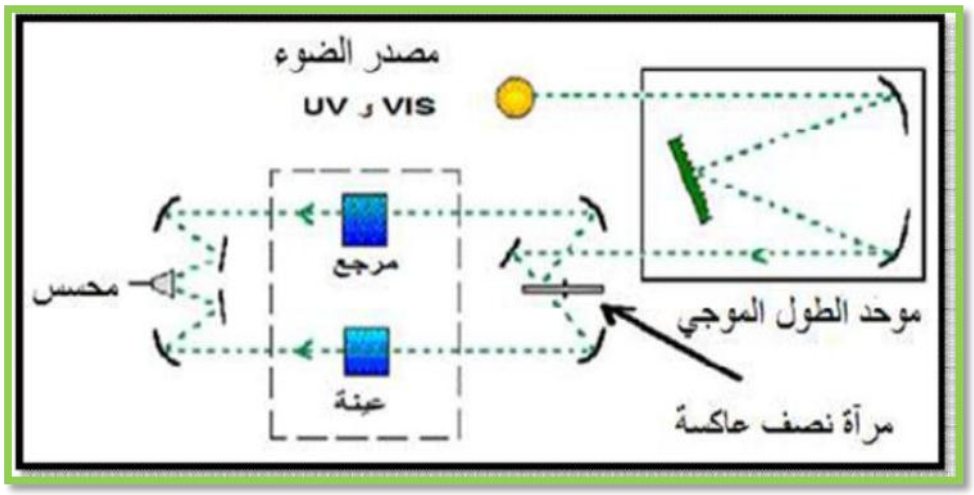
تفاعل الضوء مع المعينة المراد تحليلها هذا ما يعتمد مبدأ عمل هذا التقنية ،حيث الشعاع الساقط يمتص جزء منه أو ينفذ عبر العينة، عندما يتم امتصاص الضوء من قبل المادة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تحدث إضطربات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى حيث التحولات الالكترونية تقع في المجال المرئي (800nm-350nm)، الأشعة فوق البنفسجية مجالها بين (350nm-200nm).

ولغرض تحقيق هذه الدراسة تم إستخدام جهاز من نوع (SHIMADZU UV Spectrophotometer)

يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن – الديتيريوم) كما هو موضح في الشكل (II-15)[5].

الشكل (II-15): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) [21].

والشكل (II-16) يوضح رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة، حيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي وهذا لأجل تحديد الطول الموجي، بعد عملية توحيد الطول الموجي عن طريق معالجة الموجة بموحد الطول الموجي، فتنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتتوجه هذه الأخيرة نحو مرآة نصف عاكسة لتنقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) والأخرى تمر عبر عينة مرجعية تكون مادة من الزجاج (كونه يمتص الضوء المرئي)، ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها [34].

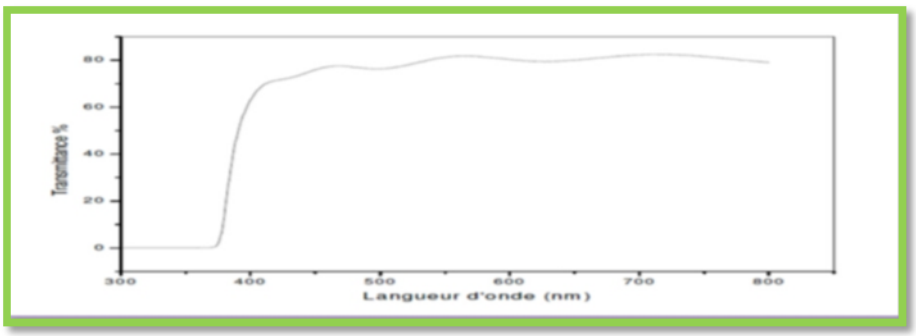


الشكل (II-16): رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة [39].

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأغشية الرقيقة عن طريق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث يمكن الإستعانة بهذه المنحنيات لحساب سمك الأغشية الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها الفاصل الطاقي ومعامل الإنكسار [22].

II-11-2-2-النفاذية T:

لقد سبق وتم التطرق لتعريف النفاذية في الفصل الأول من العلاقة (I-8) وغالبا ما يكون طيف (%) بدلالة الطول الموجي (nm) كما هو موضح الشكل (II-17).



الشكل (II-17): طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي [54] .

II-11-3-2- تحديد معامل الامتصاص:

من خلال طيف النفاذية يمكننا حساب معامل الإمتصاص (α) وكذلك معامل الإخماد (K) للأغشية الرقيقة، وذلك بإستخدام علاقة (Bouguer –Lambert-Beer) أو ما يسمى بقانون (Beer) ويعطي بالعلاقة التالية [34]:

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

حيث:

α:معامل الامتصاص ب (cm^{-1}).

d: سمك الغشاء الرقيق ب (cm).

أما معامل الخمود يعطي بالمعادلة التالية [34]:

$$K = \frac{\alpha . \lambda}{4\pi} \qquad \textbf{(9-II)}$$

ومن خلال عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (I-8) هذا يعني أنا معامل الامتصاص يمكننا من كتابة المعادلتين التاليتين [34]:

$$\alpha = -\frac{1}{d}\, ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \qquad \textbf{(10-II)}$$

$$\alpha = 2.303\, \frac{A}{d} \qquad \textbf{(11-II)}$$

حيث:

A:الإمتصاصية.

II-11-2-4- تحديد الفاصل الطاقوي E_g:

الفاصل الطاقوي E_g هو الطاقة اللازمة لنقل الكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل، ولها قيم مختلفة حسب نوع نصف ناقل، يمكن حساب قيمة الفاصل الطاقي من خلال نموذج (Tuac) [42].

$$(\alpha h\upsilon)^2 = \alpha_0 (h\upsilon - E_g) \qquad \textbf{(12-II)}$$

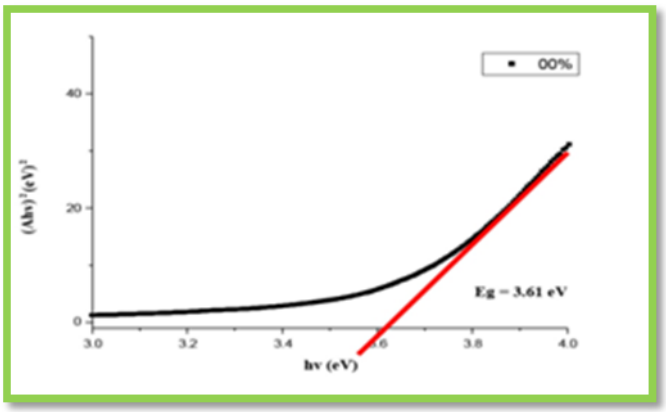
حيث:

α_0: معامل الامتصاص والذي من اجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

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

E_g: الفاصل الطاقي ووحدته(ev).

لرسم العلاقة البيانية بين $(\alpha h\upsilon)^2$ وطاقة الفوتون $(h\upsilon)$ يتم مد المستقيم المماسي للمنحني الناتج ليقطع محور طاقة الفوتون وذلك عند النقطة $((\alpha h\upsilon)^2 = 0)$، هذه النقطة التي إحداثياتها $(E_g = h\upsilon\ ,0)$ أي فاصلة نقطة التقاطع تمثل قيمة الفاصل الطاقي E_g للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح [42] ويتم الأخذ على سبيل المثال كيفية تحديد الفاصل الطاقوي لأكسيد النيكل النقي كما هو موضح في الشكل (II-18) [21].



الشكل (II-18): منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقوي لأكسيد النيكل النقي [21].

II-11-2-5- تحديد طاقة أورباخ E_u:

ما يميز الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة ويعد من الثوابت المهمة هي طاقة أرو باخ ويعبر عن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ و معامل الامتصاص بالعلاقة (II-16) [20] :

$$\alpha = \alpha_0 \, e^{\frac{h\nu}{E_u}} \qquad \textbf{(13-II)}$$

$$ln\alpha = ln\alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \qquad \textbf{(14-II)}$$

حيث:

α_0:ثابت.

E_U:طاقة أورباخ (ev).

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

II-11-2-6- قياس السمك d ومعامل الانكسار n:

تعددت الأساليب المستعملة من أجل قياس سمك الطبقة الرقيقة نذكر منها الطريقة الوزنية لكن تعد هذه التقنية غير دقيقة نوعا أو يمكن استخدام برامج تسمح بتحديد سمك العينة ومعامل الانكسار للأغشية الرقيقة، مثل (Hebal Optics) انطلاقا من قيم النفاذية وهي طريقة تتميز بالسهولة وسرعة [22].

II-11-3- الخصائص التركيبية:

طاقة الأشعة تحت الحمراء لا تكفي إلى أحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد والتي اكتشفت هذه الطاقة من قبل William HeRSchel في عام 1800م،إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات (إمتطاط أو إنثناء) في الروابط الجزيئية داخل البلورات، حيث جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها اهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أي يؤدي إلى تغير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكممة وحدوثها يعني أن المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف.

إن الأشعة تحت الحمراء هي أمواج كهرومغناطيسية وتصنف إلى ثلاث أنواع [38] .

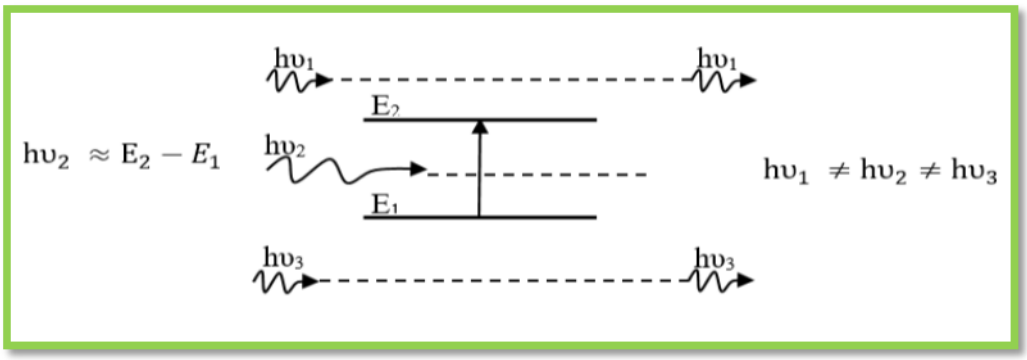
حسب العدد الموجي

- ✓ الأشعة تحت الحمراء القريبة ($14000\text{-}4000cm^{-1}$).
- ✓ الأشعة تحت الحمراء متوسطة($4000\text{-}650\ cm^{-1}$).
- ✓ الأشعة تحت الحمراء البعيدة ($650\text{-}20\ cm^{-1}$).

حيث أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزئية والباحث يجد كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزئية للمركبات المدروسة [22].

II-11-3-1- مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

إن جزيئات المادة تهتز طبيعيا حول موضع توازنها ،لكن هذه الاهتزازات بسعات صغيرة جدا فعندما تسلط على المادة أشعة تحت الحمراء، إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية لجزئ فيمتص هذا الفوتون وعندها يصبح الجزئ في حالة مثارة والشكل (II-19) يمثل مخطط لهذه الظاهرة [22].



الشكل (II-19): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [21].

الفوتون الذي طاقته (hU) المساوية لفارق الطاقة (E_2-E_1) هو الذي يمتص فقط، وبالتالي يختفي الفوتون الممتص من الإشعاع الصادر، ويؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافقها في منحني طيف الأشعة ما تحت الحمراء للجزيئات، يميز هذا الامتصاص الروابط الذرية أو الجزيئية بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزئ أي أنه يوجد توافق مباشر بينه وبين الإشعاع الممتص [38].

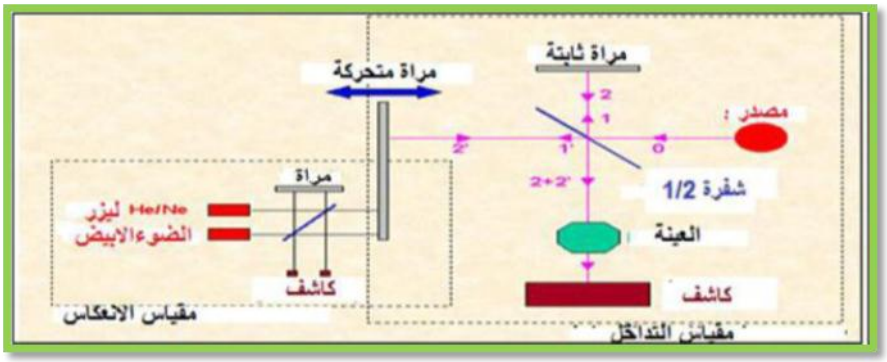
II-11-2-3-مبدأ عمل جهاز المطيافية الأشعة تحت الحمراء:

يستعمل جهاز المطيافية الأشعة تحت الحمراء من أجل الحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة، عن طريق قياس امتصاصها للأشعة تحت الحمراء عبر النطاق من الترددات، ثم يتم مقارنة نمط الامتصاص مع أطياف الأشعة تحت الحمراء للمواد المعروفة لتحديد ماهية المادة المدروسة [22].

حيث يحتوى الجهاز على مصدر للضوء متعددة الألوان (متعدد الأطوال الموجية)، تنقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة بإستخدام مرايا عاكسة، يمكن لأحدى المرأتين أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على منحني أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية بالإضافة إلى احتواءه على كاشف (عادة ما يكون حراريا) يقوم بقياس شدة انتقال المرآة فتتحصل على إثارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء[38] و الشكل (II-20) يوضح جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من نوع (SHIADZU Mode Affinity 1).

الشكل (II-20): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء [38].

يوضح الشكل (II-21) مخططا لمطياف الأشعة تحت الحمراء وكيفية عمله.



الشكل (II-21): رسم تخطيطي لمطياف الأشعة تحت الحمراء.[38]

II-4-11-الخصائص الكهربائية:

تتم دراسة الخصائص الكهربائية للأكسيد الباريوم عن طريق تقنية المسابر الأربعة وذلك لتحديد المقاومية و الناقلية النوعية للعينة، في حين يتم معرفة نوعية النصف الناقل للعينة من خلال فعل هول.

II-4-11-1-تقنية المسابر الأربعة:

تهدف هذه التقنية لمعرفة المقاومية السطحية للطبقة الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية ،حيث يتكون الجهاز المعتمد في هذه التقنية على أربع مسابر متوضعة على سطح الغشاء الرقيق ومتباعدة بشكل مستقيم وبمسافات متساوية، يوفر مصدر تيار **I** يمر عبر مسابر الأطراف للعينة ويقاس الجهد **V** في المسبارين الداخليين كما يوضح في الشكل القادم لما تكون المسافة **a** بين المسابر أكبر بكثير من سمك الشريحة **(d)** يمكن اعتبار أبعاد الأطراف لا نهائية ونعتبر العينة نموذج ثنائي الأبعاد و الشكل (II-23) يوضح تركيبة تقنية النقاط الأربعة [56] والجهاز المستعمل في القياس (Signatone)، ومن ثم يمكن تحديد قيمة المقاومية بالعلاقة التالية [56]:

$$\frac{V}{I} = K\frac{\rho}{d} \qquad \textbf{(15-II)}$$

حيث:

ρ: مقاومية الغشاء الرقيق.

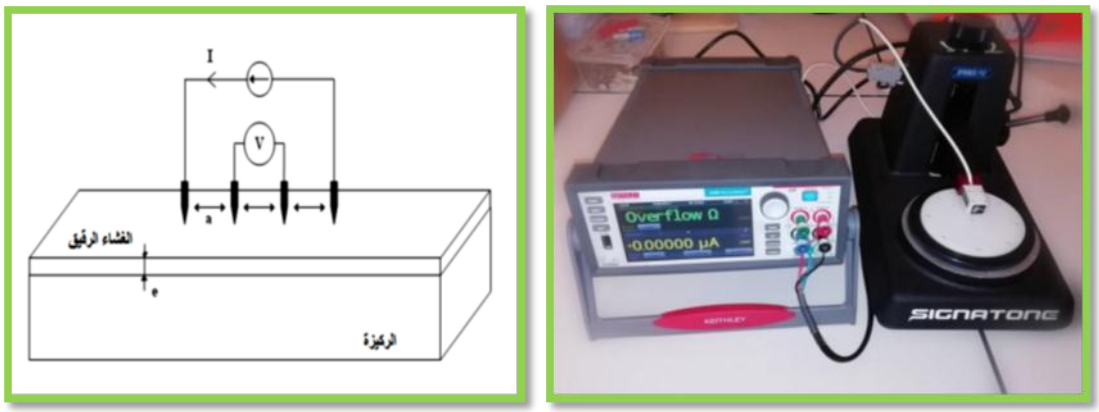
d: سمك الغشاء الرقيق.

$\frac{\rho}{d}$ **:** تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطي وحدتها (Ω).

k:النسبة بين الجهد **V** والتيار **I**

في شريحة انتشار خطوط الحقل يكون اسطواني، وبالتالي يكتب المعامل K من الشكل $\frac{ln2}{\pi}$ ووفقا للعلاقة (II-15) ونعوض قيمة **K** ونجد:

$$\rho = \frac{ln2}{\pi}.\frac{V}{I}.d = R_{sh}.d \qquad \textbf{(16-II)}$$



الشكل (II-22): تركيبة تقنية النقاط الأربعة [56]، والجهاز المستعمل في القياس (Signatone).

II-12- المعالجة الحرارية للأغشية:

المعالجة الحرارية أو التلدين وهي عملية تعريض الغشاء لدرجات حرارية معينة مدة من الزمن ،وقد تجرى بالفراغ أو بوجود غاز معين، وتفيد المعالجة الحرارية في إعادة تنظيم التركيب البلوري للمادة وتقلل من العيوب البلورية الموجودة فيها، إذا تعطي طاقة الحركية لذرات المادة ومن ثم فإنها قد تسبب حالتين الأولى تكوين أو إزالة مستويات موضعية داخل فجوة الطاقة والحالة الثانية تعيد ترتيب ذراتها ضمن التركيب البلوري، عملية التلدين تختلف تأثيراتها على المادة وفقا لنوع المادة الملدنة وظروف التلدين من درجة حرارة ونوع الغاز المحيط وزمن التلدين ، وتستخدم أحيانا لتحويل غشاء رقيق مكون من مادة أو عدة مواد من الحالة العشوائية إلى الحالة المتبلورة [58].

وتم أجراء المعالجة الحرارية في هذه الدراسة باستخدام فرن الكهربائي بوجود الهواء الاعتيادي ولمدة (ساعتين) وتحت درجة حرارة (500C°)،يبين الشكل (III-23) صورة الفرن الكهربائي المستخدم.

الشكل (III-23): فرن المعالجة الحرارية.

الخلاصة:

تم التطرق في هذا الفصل إلى معرفة الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها ونبذة تاريخية عنها وتطبيقاتها وآلية نموها وكذلك أهم التقنيات المستعملة لترسيبها الفيزيائية والكيميائية وتم التركيز على تقنية الرش الكيميائي الحراري (CSP) المعتمدة في هذا العمل التجريبي من حيث سلبياتها و إيجابياتها، كذلك تم تناول طرق معاينة الأغشية الرقيقة بواسطة عدة أجهزة جهازالأشعة السينية (XRD) و جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) و جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و هذا لأجل تحديد خصائص البنيوية و الضوئية للأغشية المحضرة.

قائمة مراجع الفصل الثاني

[1] A.MOUSTAGHFIR،" Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc"،université Blaise Pascal،p19،(novembre 2004).

[2] G.Hass and R.E Thun ,"Physics of Thin Films ", Academic Press , New York ,(**1966**).

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

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

[5] م.عدائكة،"دراسةالخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيدالنيكل (NiO)المطعمة بالكوبالت (Co)"،مذكرة ماستر اكاديمي،جامعة الوادي،(**2019**).

[6]A. TABET،"optimisation des conditions d'élaboration (température desubstratet distance bec-substrat) des films minces des ZnO par spray", mémoirede magister, université Biskra،(**2013**).

[7]O. DARANFAD،"élaboration et caractérisation des couches minces de sulfurezinc préparées par spray ultrasonique"،mémoire de magister،université Mentouri Constantine،.(**2010**).

[8] A.S. Jabbar ," A study of some physical properties of (CdS) filmsdeposited by locally fabricatedD.C. Sputtering", university of technology Iraq, thesis M.Sc, (**2006**).

[9] L. ECKERTOVA, "Physics of Thin Films", Plenum presses, New York andLondon, (**1977**)

[10] H. G. Rashid, "Design and optimization of thin filmsoptical filters with applications in the visible and infrared regions", Ph.D.thesis, Al-Mustansiriya University,Iraq, (**1996**).

[11]ع.ح.حسين،"دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية Al:CdSeالرقيقة كدالة لنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين"،رسالة ماجستير،كلية التربية للعلوم الصرفة،جامعة بغداد،(**2015**).

[12] J. R. SON, "Thin film Technologies", 2nded,(**1986**).

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

[14] R. Bachelet , "Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel , épitaxiées et nanostructurées par traitement thermiques ",Thése de Doctorat , Université Limoges , (**2006**).

[15]H.FREY and H.R KHAN," Handbook of thin Film technolopgy ", springer , Germany , p225-251 , (**2015**).

[16] ر.س.صبري وس. ن. تركي،"تحضير ودراسة بعض الخواص الكهربائية لأغشية SnO_2عند درجات حرارة ترسيب و تلدين مختلفة "، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، العدد الأول المجلد الثالث، (**2009**).

[17] N. Attaf, Etude energétique d'une décharge luminescente utilisée dans le dépôt de couches minces de a-Si: H, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, Algérie, **2003**.

[18] خـ.مشري، دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)المطعمة باللانثانوم (La) والمرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة الوادي،**2016**.

[19]D. Ouarda, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonigue, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine,Constantine.

[20]م.حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلورالمتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،**2014**.

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

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

[23]ع.مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، **2017**.

[24]ع.ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية$Ni_{(1-X)}Zn_XO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، **2011.**

[25]خ. قنجراوي، أ. سليمان، دراسة الخصائص الضوئية لأفلام SnO_2وحساب عرض المجال المحضور للإنتقالات الإلكترونية لها، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، المجلد.36، العدد.5،**2014**.

[26] K.SEGGER, "Semiconductors Physics", 2nd ed, New York, USA, (**1980**).

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

[28] F. J. Yusta, M. L. Hitchman and S. H. Shamlian, CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications,Journal of Materials Chemistry, vol7, P1421, (**1997**).

[29] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", thèse de magister, Université d'El oued, Algeria, (**2013**).

[30]A. E. GAHTAR, "élaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique", mémoire de magister, université d'El-Oued, (**2010**).

[31] J. Garnier, Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assiste par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques, thèsede doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, **2009**.

[32]ع. ج الدين، أ. حسان، س. س سعد، توصيف الخصائص التركيبية لأكاسيد موصلة شفافة محضرة بطريقة المحلول الهلامي، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد.34،الجزء (B)،العدد.6،العراق،**2012**.

[33] W. Hamd, Elaboration par vois sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO2, thèsede doctorat,Université de limoges, **2009**.

[34] س.رحماني،ج. واسع، "تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي،جامعة قاصدي مرباح،ورقلة،(**2017**).

[35] T. T. John,K. P. Vijayaknmar, C. S. Kartha, Y. Kashiwabaand T. Abe, Effect of variation of Indium on structural and optical properties of Indium Sulfide thin films, IEE Explore, vol.32, no.9, P.155-157,**2009**.

[36]S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, "Deposition of aluminum doped zincoxide films by RF magnetron sputtering and study of theirstructural, electrical andoptical properties", Thin solid films, 78-82. 435,(**2003**).

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

[38] ز. فرحات حميدة، ص.صمامة، دراسة بعض الخصائص البصرية لأغشية اكسيد النيكل (NiO)المطعمة تطعيما مزدوجا بالنحاس(Cu) و الكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (**2020**).

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

[40] F.Yineb," Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Diplôme DeMagister En Physique, Université Mentouri Constantine, (**2010**).

[41] Pooja Dhiman,"Synthesis and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor", Department Of Physics, Himachal Pradesh University, vol 171005,**2012**.

[42] ن.تومي، دراسة تأثير تركيز الكبريتيد (S^{-2}) على الخصائص البنيوية و الضوئية لأغشية كبريتيد الكادميوم (CdS) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (**2019**).

[43] ر. الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية ($Ni_{(1-x)}Zn_XO$)المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق،**2011**.

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

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

[46] I. Boudraa , "Synthése et étudestru cturale par diffraction des rayons X des phosphates mixte des métaux à valence II , III, et V ", Thése Magister ,Université Mentouri , Algérié ,)**2010**).

[47] B.MATTES , L. KAZMARSK ,"polycrystalline and amorphous Thin Film Device",2nd Ed , Academic press,(**1980**).

[48] و.بن علي،ص. بوشول، تحضير و دراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم (CdS) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، **2018**.
[49] م. العقون، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، الجزائر، **2017**.
[50] ف. ح. خليل، و.أ.طه و س. ج. قاسم، "تحضير ودراسة الخواص التركيبة للأغشية CdSوCdT"، مجلة البصرة للعلوم، العراق، المجلد 26، العدد 1، ن ص. 28-37، (**2012**).
[51] B. Kheira, "Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray", Univ Mohamed Kheider, Biskra(**2003**).
[52] C. Barred , T. B.Massalski , "Structure of Metals ", pergamon Press ,Oxford , P.204(**1980**).
[52] م. ع منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Cu) المحضر بطريقة APCVD، المجلد.5، العدد 2،**2012**.
[53] A.S. Hassanien , A. Akl , Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non –crystalline CdS thim films , Journal of Alloys and Compounds (Elsevier) , 648 , P.280-290,(**2015**).
[54] ح. شهاب عبد، تصنيع و دراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من نوع Cu_2S،CdS،مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد. 16، العدد.3، **2011**.
[55] ن. حمروني، ع. بليلة، الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، **2017**.
[56] A. HAFDALLAH,"Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultr-asonique", Mémoire de magister, université de Constantine,pp(9-12),**2007**.
[57]Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors" , Springer Science, (**2010**).
[58] ف. هاشم أحمد، "دراسة تأثير المعاملة الحرارية على بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية تيتانيت الباريوم الرقيقة "، رسالة ماجستير، الجامعة المستنصرية، (**2003**).

الجزء العملي

الفصل الثالث

طريقة تحضير العينات

III-1- تمهيد:

تعتمد خصائص الطبقات الرقيقة على إختيار المواد التي تدخل في تحضيرها و التقنية المستعملة في ترسيب هذه المواد، وعلى هذا الأساس سيتم تناول في هذا الفصل تحضير أغشية أكسيد الباريوم (BaO) وتقديم وصفا تفصيليا و توضيحيا للمراحل التجريبية المتبعة لتحضير وترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الباريوم (BaO) لغرض التعرف بشكل أكثر على الخصائص الفيزيائية و الكيميائية، تم القيام بتغير معاملات تجربية عدة منها تراكيز مختلفة (0.05,0.1,0.15mol/l) و بتغير المصادر (نترات الباريوم ($Ba(NO_3)_2$) وكربونات الباريوم($BaCo_3$) وكلوريد الباريوم($BaCl_2$) و تغيير درجات حرارة (450C°-350C°-400C°)،وهذا بإستعمال تقنية الرش بالانحلال الحراري الكيميائي (CSP).

والأجهزة المستخدمة في العمل التجريبي:

- ✓ جهاز الأشعة السينية (XRD).
- ✓ جهاز التشخيص الأشعة الفوق البنفسجية –مرئية (UV-VIS).
- ✓ جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).
- ✓ فرن المعالجة الحرارية (Nabertherm).

III-2-ترسيب أغشية بتقنية الرش الكيميائي الحراري (CSP):

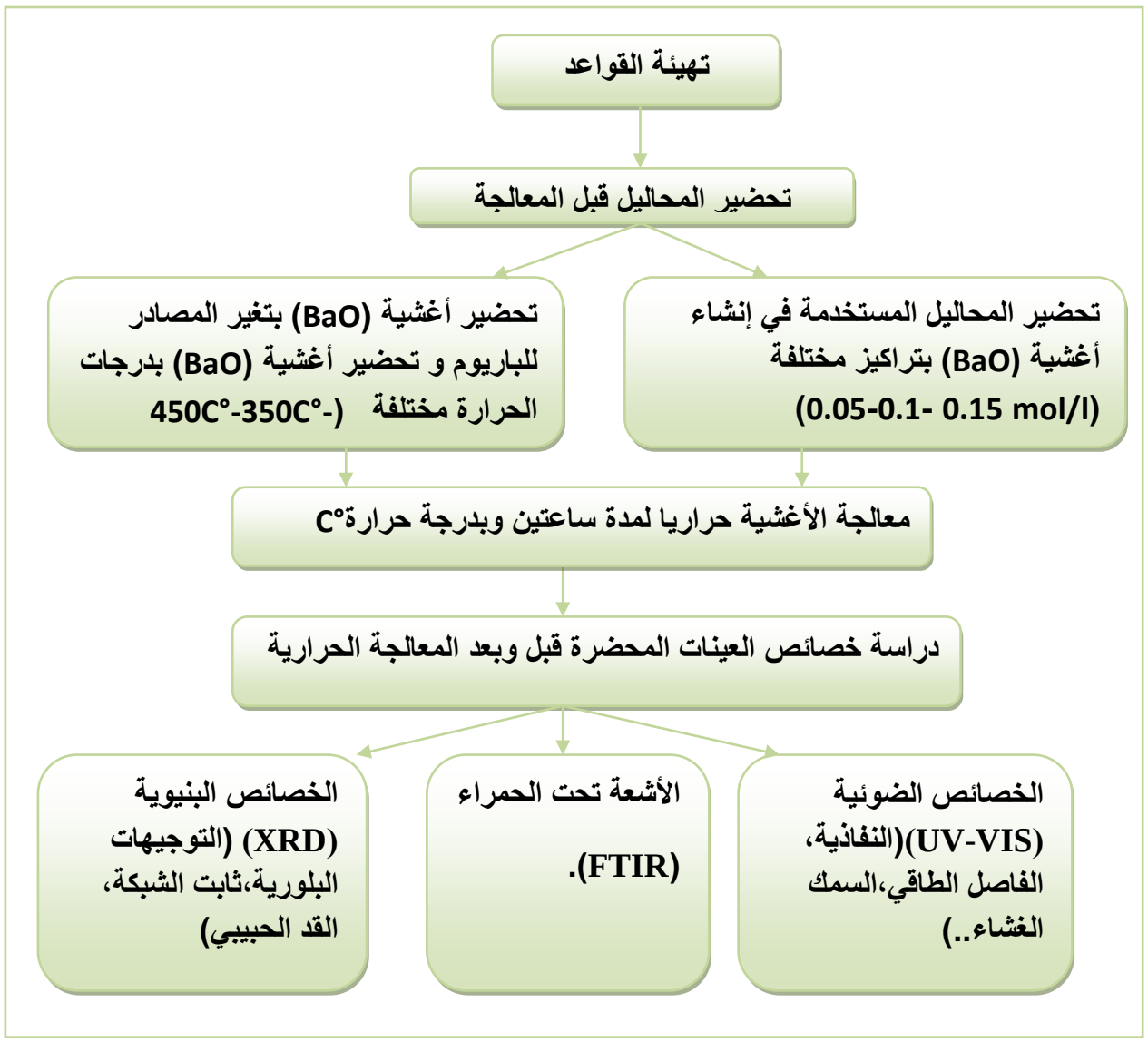
تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد الباريوم (BaO) على ركيزة زجاجية باستخدام منظومة الرش بالانحلال الحراري.

تعتمد هذه الطريقة في الرش على عدة عوامل منها:

- ✓ أنواع المواد الأولية.
- ✓ نوع الركيزة الزجاجية.
- ✓ معدل الترسيب.
- ✓ درجة حرارة الركيزة.
- ✓ بعد الركيزة عن جهاز الرش.
- ✓ مدة الزمنية لرش 5s.

إن الآلية التي تستند عليها هذه الطريقة لتشكيل الأغشية هي تفاعل شوارد الباريوم المتواجدة في المحلول مع شوارد الأكسجين الموجودة في الهواء مشكلة طبقة رقيقة من أكسيد الباريوم على سطح الركيزة الساخنة كفاية.

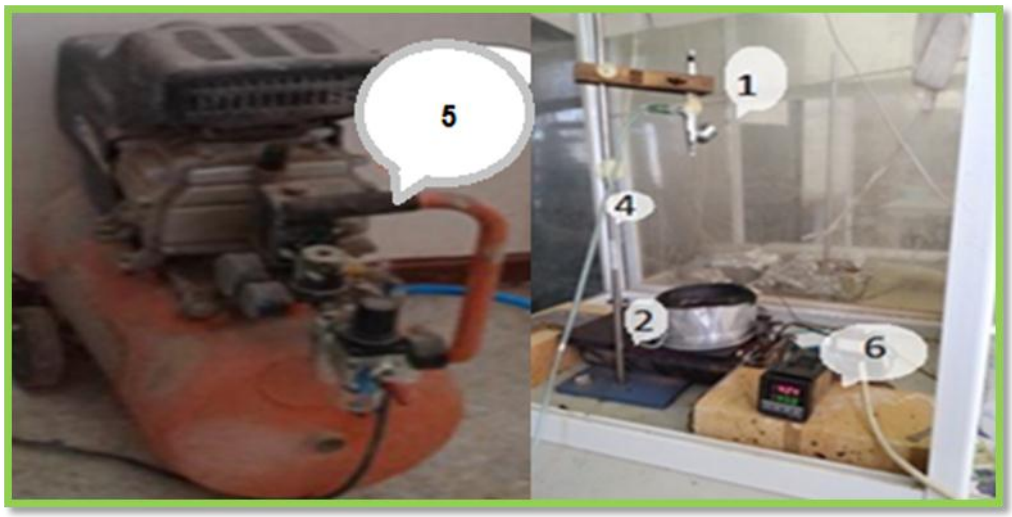
والمخطط التالي يوضح الخطوات المتبعة في الجزء العملي لتحضير أغشية أكسيد الباريوم.



الشكل (III-1): مخطط للخطوات المتبعة في الجانب العملي.

III-3-التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري الكيميائي (CSP):

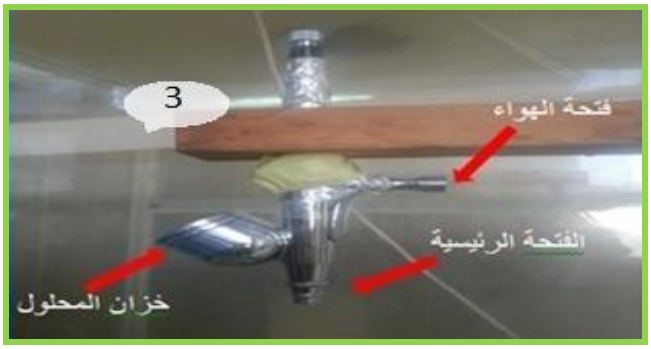
إن العمل التجريبي المستعمل في ترسيب أغشية أكسيد الباريوم (BaO) تم إنجازه ولأول مرة على مستوي مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (Levres) وجامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي- حيث تتكون منظومة الرش الكيميائي الحراري المستعملة في أدوات بسيطة وبعضها مصنوع يدويا والشكل (III-2) يوضح التركيب التجريبي للرش بالانحلال الكيميائي الحراري المستعمل.



الشكل (III-2):التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري.

حيث يحوي التركيب على العناصر الأساسية التالية:

1. **خزان المحلول:** يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيزة.
2. **سخان كهربائي:** يستعمل لغرض رفع درجة الحرارة القاعدة (التي يرسب عليها الغشاء الرقيق).
3. **جهاز الرش:** يتم من خلالها رش المحلول على الركيزة ويحتوي على فتحة الهواء والفتحة الرئيسية وخزان المحلول و الشكل (III-3) يوضح ذلك.
4. **حامل جهاز الرش:** هو عبارة عن أنبوب معدني وماسكة خشبية يثبت عليها الجهاز.
5. **الضاغط الهوائي:** يعمل على تحويل المحلول إلى رذاذ (قطرات ذات سمك صغير جدا).
6. **منظم درجة الحرارة:** يعمل على حفظ درجات الحرارة المختارة على سطح الركيزة.



الشكل (III-3): صورة لجهاز الرش المستعمل.

III-4-الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد الباريوم (BaO):

III-4-1- تغير التركيز:

خلال هذا العمل التجريبي تم استعمال مصدر الباريوم هو نترات الباريوم ($Ba(NO_3)_2$) كمصدر للباريوم (Ba) وحجم محلول الابتدائي (20mL) مع استخدام تركيزا مختلفة (0.15،0.1،0.05mol/l) و حتى يتم الحصول على نوعية جيدة من الطبقات الرقيقة توجد مجموعة من الشروط التطبيقية التي يجب ضبطها و أهمها:

- ✓ درجة حرارة الركيزة تثبت في 430C°.
- ✓ الضغط 1bar.

- ✓ المسافة العمودية الفاصلة بين جهاز الرش والعينة (30cm) تقريبا.
- ✓ المذيب ماء ثنائي التقطير.
- ✓ الرش لمدة زمنية 5s.

III-4-1-1- تهيئة القواعد الزجاجية:

تم استخدام قواعد زجاجية من نوع [Glass slide Microscopic REF217102] أبعدها mm^3 (25.4×76.2)كما موضحة في الشكل (4-III) حيث يعد إختيار نوعية الركيزة من بين العوامل التي تساهم في نجاح عملية الترسيب وتمر عملية التنظيف بمراحل عدة لضمان دقة التنظيف وما ذلك من أثار بالغ الأهمية في تركيب مادة الغشاء المحضر لأن وجود الملوثات على سطح القاعدة الزجاجية يؤثر سلبا على جودة الأفلام المحضرة.

- ✓ تغمر القواعد الزجاجية في بيشر يحتوي على ماء مقطر +قطرات HCl.

وضعها في وعاء أخر يحتوي على الأستون أو الميثانول ثم تغسل جيدا بالماء المقطر.

- ✓ تجفيفها باستعمال المناديل الورقية(ذات نوعية جيدة) وتجنب اللمس المباشر للركيزة لعدم تلويثها.

الشكل (4-III): الركائز الزجاجية المستخدمة.

III-4-1-2- تحضير المحاليل الكيميائية:

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الباريوم (BaO) من محلول نترات الباريوم $(Ba(NO_3)_2)$ الموضحة في الشكل (5-III) كتلته المولية (M=261.32 g/mol) بتراكيز مختلفة، وحجم ثابت (20mol/l)، فنحصل على الكتلة (m) أنطلاقا من العلاقة (1-III) والنتائج موضحة في الجدول (1-III).

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

حيث:

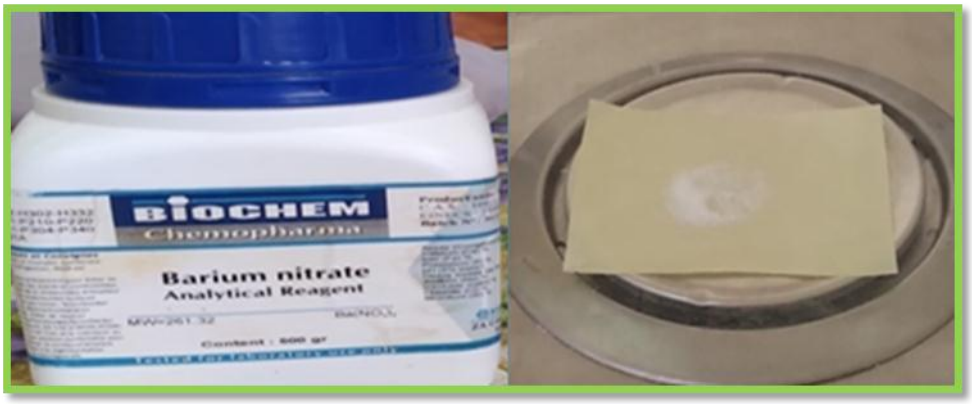
C: التركيز المولي (mol/L).

M:الكتلة المولية (g/mol).

V: حجم المحلول L.

الجدول (1-III): القيم الوزنية لمادة نترات الباريوم.

التركيز (mol/L)	0.05	0.1	0.15
الكتلة (g)	0.156792	0.313584	0.6271689



الشكل (III-5): مادة نترات الباريوم ($Ba(NO_3)_2$).

تحضير أكسيد الباريوم (BaO) يمر بعدة مراحل كما موضح في الشكل (III-6):

- ✓ نبدأ بتنظيف المواد المستخدمة بالأستون والماء ثنائي التقطير جيدا.
- ✓ وزن الكتل اللازمة من مادة نترات الباريوم ($Ba(NO_3)_2$) على الترتيب.
- ✓ وضع كل منها في بيشر يحتوي على 20 ml من الماء المقطر.
- ✓ وضع المحاليل المحضرة فوق الخلاط المغناطيسي لضمان الذوبان التام للمحاليل وللتأكد من عدم وجود رواسب، مع إضافة قطرتين من حمض (HCl) للمحاليل لتسريع الإنحلال وتركها لمدة 48 ساعة قبل الاستعمال.

الشكل (III-6): خطوات تحضير محلول الباريوم.

III-4-1-3 -ترسيب الأغشية الرقيقة:

بعد تحضير المحلول المراد ترسيبه وتنظيف الركائز الزجاجية وتجهيز منظومة الرش نبدأ عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري حيث تمر بمجموعة من الخطوات وهي:

- توضع الركائز الزجاجية فوق السخان الكهربائي ويفتح السخان حتى تصل إلى درجة الحرارة المطلوبة (430C°)، وهذا لتجنب تأثر الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة.
- بعد تسخين الركيزة يرش المحلول لمدة (5s) فقط تجنبا للتبريد المفاجئ للقواعد الذي يؤدي إلى تشققات في القاعدة الزجاجية ويعقبها فترة توقف وجيزة لتعود درجة حرارة القاعدة إلى القيمة الأصلية، وهكذا يتم استئناف الرش إلى أن ينتهي المحلول ، يتبخر المذيب نتيجة درجة حرارة العالية وتتشكل طبقة أكسيد الباريوم على سطح الركيزة وفق المعادلة التالية:

$$Ba(NO_3)_2+H_2O \xrightarrow{heat} BaO+(NO_3)_2+H_2 \qquad \textbf{(2-III)}$$

- بعد انتهاء عملية الرش يغلق السخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة لإكمال عملية الأكسدة والنماء البلوري للحصول على غشاء أقل عيوبا بلورية وكذلك تجنب كسرها بسبب الفروق في درجة الحرارة.

III-4-2-تغير مصادرالباريوم:

لمقارنة الخصائص البنيوية و الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد الباريوم(BaO) تم استخدام مصادر مختلفة للباريوم(Ba) وهي كربونات الباريوم($BaCO_3$) وكلوريد الباريوم($BaCl_2$) ونترات الباريوم ($Ba(NO_3)_2$) باستخدام مجموعة من الشروط وتتمثل في مايلي:

- ✓ درجات حرارة ثابتة 430C°.
- ✓ حجم المحلول (12ml).
- ✓ تركيز المحلول (0.15mol/l).
- ✓ المسافة العمودية الفاصلة بين جهاز الرش والعينة(30cm) تقريبا.
- ✓ الضغط 1bar.

III-4-2- 1-تحضير المحلول:

لتحضير المحلول المستخدم في أغشية أكسيد الباريوم (BaO) تم إستعمال ثلاث مصادر مختلفة كلوريد الباريوم ($BaCl_2$) كربونات الباريوم ($BaCO_3$) ونترات الباريوم ($Ba(NO_3)_2$) وهم عبارة عن مساحيق ذات اللون الأبيض كما موضحة في الشكل (III-7).

الشكل (III-7): يمثل أشكال المساحيق الثلاثة.

حيث تمر مراحل تحضير أكسيد الباريوم (BaO) من مصادر مختلفة بنفس الخطوات ومراحل تجربة السابقة مع إبقاء على درجة حرارة ثابتة مع تركها لمدة 48 ساعة قبل الاستعمال وذلك بعد الخلط.

تم تحضير المحلول في درجة حرارة الغرفة وبتركيز (0.15moL/l) مع إذابة (m=0.62g) من نترات الباريوم و(m=0.35g) من كربونات الباريوم و(m=0.43g) من كلوريد الباريوم في ماء ثنائي التقطير قدرة (12 mL) والشكل (III-8) يوضح مراحل التجربة، محلول كربونات الباريوم صعب الذوبان وهذا ما جعلنا أن نضيف له العديد من قطرات حمض (HCl) والجدول (III-2) يمثل القيم الوزنية للمصادر المختلفة وذلك باستعمال العلاقة (III-1).

الجدول (III-2): يمثل القيم الوزنية للمصادر الثالثة.

المصادر	M(g/mol)	C(moL/l)	V(L)	m(g)
كربونات الباريوم	197.35	0.15	12×10^{-3}	0.355212
كلوريد الباريوم	244.26	0.15	12×10^{-3}	0.439668
نترات الباريوم	261.32	0.15	12×10^{-3}	0.6271689

الشكل (III-8): المراحل المتبعة في التجربة.

III-4-3-تغير درجة الحرارة:

تعتمد نوعية وجودة الطبقات الرقيقة المشكلة من أكسيد الباريوم على الظروف التجريبية الملائمة بإضافة إلى مجموعة من الشروط لتحضير مثل هذه الطبقات وتتمثل هذه الشروط التجريبية في ما يلي:

- ✓ درجات حرارة مختلفة:350C°، 400C°، 450C°.
- ✓ في المحلول المستخدم يكون المصدر كلوريد الباريوم ($BaCl_2$).
- ✓ حجم المحلول الإبتدائي (12 mL).
- ✓ تركيز المحلول 0.15 moL/l.
- ✓ المذيب ماء ثنائي التقطير.
- ✓ المسافة العمودية الفاصلة بين جهاز الرش والعينة (45cm) تقريبا.
- ✓ الضغط 1bar.

III-4-3-1-تحضير المحلول:

حيث تمر مراحله تحضير أكسيد الباريوم(BaO) من بنفس المراحل والخطوات التي مرات بها التجربة السابقة) مع تغير درجات الحرارة.

لتحضير المحلول المستخدم في أغشية أكسيد الباريوم تم إستعمال مادة كلوريد الباريوم ($BaCl_2$) كتلتها الموالية (M=244.26 g/mol).

حضر المحلول بدرجة حرارة (30C°) وبتركيز (0.15moL/l) مع إذابة (m=0.4396g) من كلوريد الباريوم في ماء ثنائي التقطير قدره (12mL) مع إضافة قطرات من حمض HCl للحصول على الوزن المطلوب نستخدم العلاقة (1-III) والجدول (3-III) يمثل القيم الوزنية لمادة كلوريد الباريوم ($BaCl_2$).

جدول(3-III): القيم الوزنية لمادة كلوريد الباريوم.

المصدر	M(g/mol)	C(moL/l)	V(L)	m(g)
الكلوريد	244.26	0.15	12×10^{-3}	0.439668

ولضمان الذوبان يستخدم خلاط مغناطيسي لمدة 10دقائق ثم يترك لفترة زمنية مناسبة من عدم وجود أي رواسب و التأكد من ذوبان المادة بالماء المقطر بشكل تام وبعد إكمال عملية الإذابة يتم الحصول على المحلول ثم يرش على القواعد الزجاجية الساخنة وبفعل عملية التحلل الكيميائي الحراري نحصل على غشاء (BaO) وفق المعادلة الكيميائية التالية:

$$BaCl_2+H_2O \longrightarrow BaO+Cl_2+H_2 \qquad (3\text{-III})$$

وبعد تحضير أغشية أكسيد الباريوم (BaO) تم إجراء المعالجة الحرارية باستخدام فرن كهربائي بوجود الهواء الاعتيادي ولمدة ساعتين بدرجة حرارة 500C°.

الخلاصة:

اشتمل هذا الفصل على شرح مفصل للعمل التجريبي الخاص بترسيب أغشية أكسيد الباريوم (BaO) لتجارب الثلاث (تغير التراكيز و تغير المصادر و تغير درجة الحرارة) و إعتمد على نفس طريقة الرش الكيميائي الحراري (CSP) لكل التجارب بعد تحضير جميع العينات قمنا بعملية المعالجة الحرارية.

سيتم في الفصل الرابع التطرق لمعاينة ومعالجة العينات المحضرة لمعرفة خصائص أغشية أكسيد الباريوم (BaO) المحضرة في مخبر (LEVRES).....

الفصل الرابع

تحليل النتائج و المناقشة

IV -1-تمهيد:

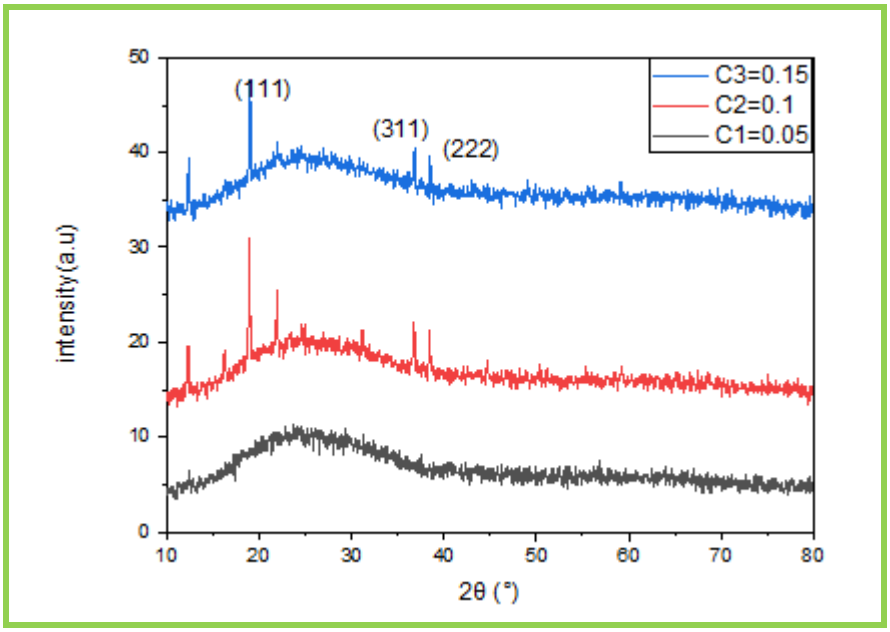
يستعرض هذا الفصل نتائج الدراسة البنيوية والضوئية و التركيبية ، وكذا تحليلها ومناقشتها لكافة أغشية أكسيد الباريوم (BaO) المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري (CSP)، والتي تمت على ثلاث تجارب حيث تم تغير التراكيز والمصادر ودرجة الحرارة وذلك قبل وبعد المعالجة الحرارية و هذا لأجل معرفة خصائص غشاء أكسيد الباريوم.

IV -2-دراسة الخصائص البنيوية:

IV-2- 1 -قبل المعالجة الحرارية:

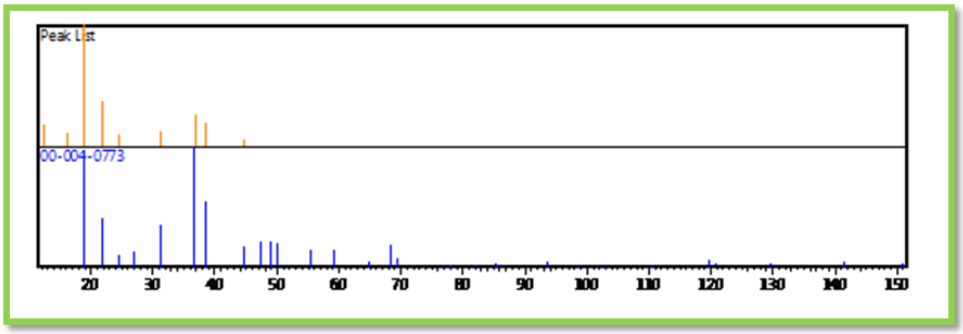
IV-1-2-1- تغير التراكيز:

تمت معالجة الأغشية المرسبة بواسطة جهاز إنعراج الأشعة السينية من نوع (AXRD Benchtop Powder Diffraction System) والموجود على مستوي مخبر (LEVRES) وذلك لمعرفة طبيعة البنية البلورية للأغشية المحضرة، وكذا تحديد المعلومات البنيوية والاتجاهات المفضلة للتبلور من خلال أطياف إنعراج الأشعة السينية، الشكل (1-IV) يمثل أطياف XRD لأغشية أكسيد الباريوم BaO المرسبة قبل المعالجة الحرارية.



الشكل (1-IV): أطياف XRD لأغشية أكسيد الباريوم المرسبة قبل المعالجة الحرارية.

من خلال تحليل المنحنيات الناتجة والتي تم رسمها ببرنامج Origin 2018 64Bit ،يظهر أن المنحنى c1 لم يظهر فيه أي زواية وذلك راجع لسمك الغشاء رقيق جدا أي غير كافي لتحليل بالأشعة السينية تم تحديد مواقع القمم والتي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من الأشعة السينية وبزوايا مختلفة على الأغشية، نلاحظ ثلاث قمم عند الزاويا: الأولى في حدود (2θ=18.9273) يتضح أنها للمستوي البلوري (111) والثانية عند (2θ=36.7372) و التي توافق المستوي البلوري (311) والثلاثة (2θ=38.4317) و التي توافق المستوي البلوري (222) بالمطابقة مع البطاقة (Barium Nitrate 00-004-00773) والشكل (2-IV) يوضح ذلك



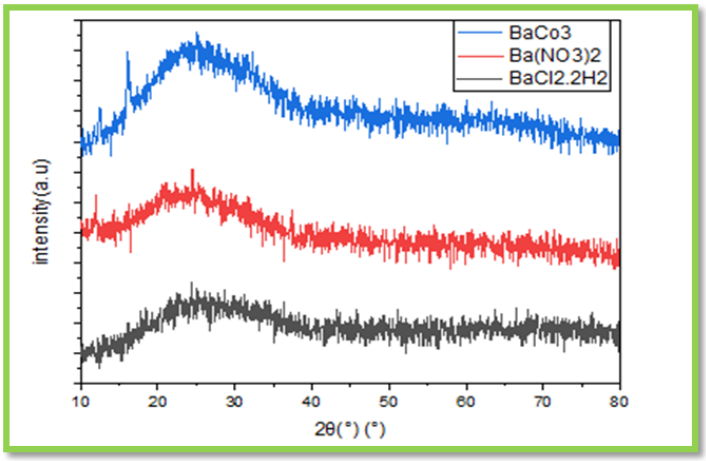
الشكل (2-IV): أطياف XRD لأغشية المحضرة بتراكيز مختلفة قبل المعالجة الحرارية.

وذلك باستعمال المساعد HighScore Plus و تم التعرف على المركب الناتج هو بلورة نترات الباريوم ($Ba(NO_3)_2$) أي أن أكسيد الباريوم BaO لم يتشكل. يمكن حساب المعاملات البنوية البلورية للمركب الناتج و الخصائص الضوئية كما في دراسة المقال [1] ولكن هذا ليس هدف هذا العمل التجريبي انما هو تحضير اكسيد الباريوم(BaO) و كخطوة ثانية يجب القيام بالمعالجة الحرارية.

IV-2-1-2- تغير المصادر:

المنحنيات الموضحة في الشكل (3-IV) تم أخذ القيم المعطاة من جهاز إنعراج الأشعة السينية وإدخالها في برنامج Origin2018bit لرسمها ومعالجتها.

يبين الشكل على تشكل بنية غير بلورية أي عدم ظهور مستويات بلورية موافقة لأكسيد الباريوم BaO وذلك للمصادر الثلاث أي لم يتشكل أكسيد الباريوم (BaO) في الضروف التجريبية المذكورة سابقا و من الممكن أن يكون راجع لسمك الغشاء غير كفى للتحليل بالأشعة السينية أو أسباب أخرى مما يستوجب الأمر الى مرحلة المعالجة الحرارية.

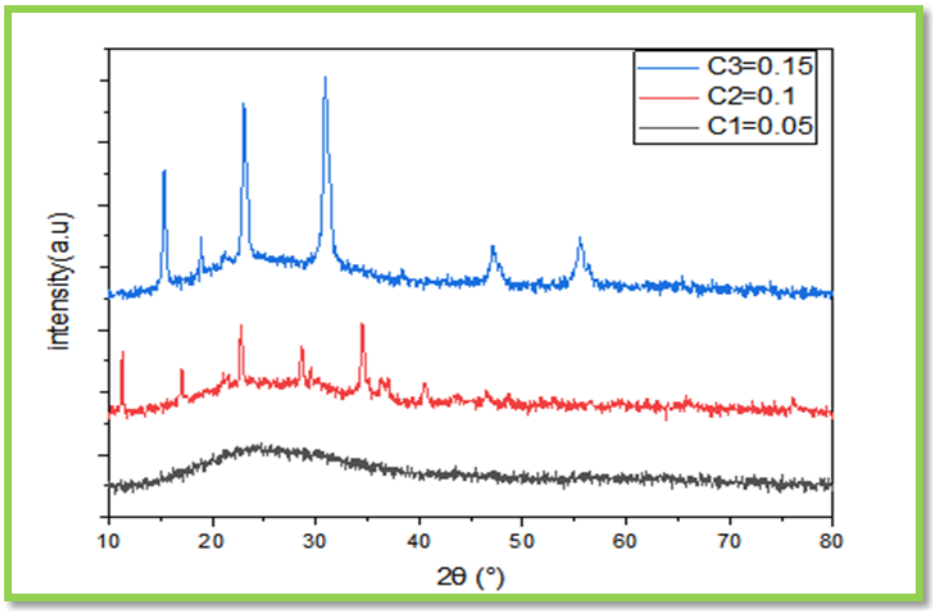


الشكل (3-IV): أطياف XRD لأغشية المحضرة بمصادر مختلفة قبل المعالجة الحرارية.

IV-2-2-النتائج بعد المعالجة الحرارية:

IV-2-2-1- تغير التركيز:

تمت الدراسة البنيوية باستخدام مطيافية الانعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الباريوم (BaO) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري و ذلك عند المعالجة الحرارية عند درجة حرارة 500 C°، وقد تمت الدراسة البنيوية لهذه العينة في جامعة الوادي و في مخبر (LEVRES) وتم رسمها عن طريق برنامج (Origin 2018 64bit) والنتائج (XRD)موضحة في الشكل (4-IV).



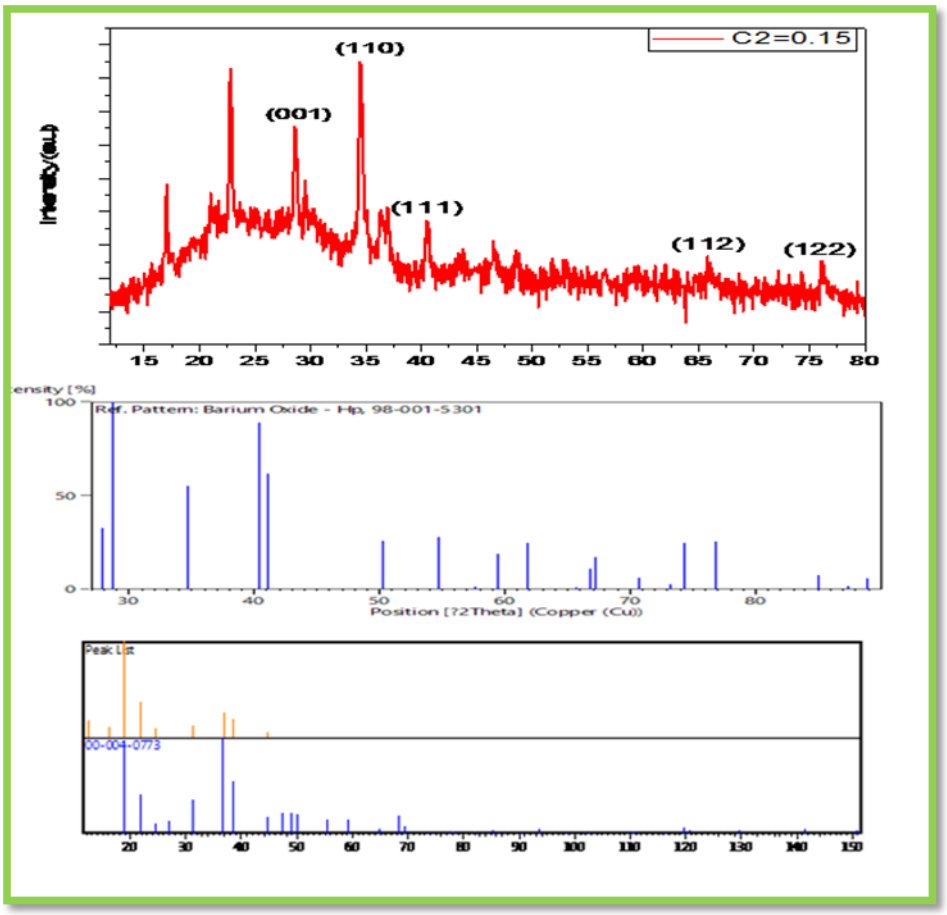
الشكل (IV-4): أطياف XRD لأغشية المحضرة بتراكيز مختلفة بعد المعالجة الحرارية.

من الشكل (IV-5) يمثل مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الباريوم من خلال تحليل هذا المنحني تم التعرف على مواقع القيم، إذ نلاحظ ظهور عدة قمم عند الزوايا 2θ:

28.64°، 34.54°، 36.60°، 40.54°، 65.99°،وهي موافقة للمستويات البلورية (001)، (011)،(110)،(111)،(112)،على الترتيب، وهو ما يدل على أن الشرائح الناتجة متعددة التبلور و الاتجاه السائد للنمو (110) حيث بلغت اكبر قيمة عند الزاوية°34.54 =2θ وهذه نتائج تتفق مع البطاقة الدولية للقياسات (Ref.Pattem:Barium Oxide-Hp ,98-001-5301)

كما أظهر طيف الأشعة السينية وفق برنامج (HighScore Plus) أن شرائح المحضرة تتطابق بشكل جيد مع أكسيد الباريوم. كما أكد أيضا أن البنية المحضرة لها بنية بلورية (Tetragonal).و تملك ثوابت الشبكة القيم التالية:

حيث° a=b=4.3970A و °c=3.1960 A و α=β=γ =90° و $V= 61.79\ A°^3$ و $d= 8.24g/cm^3$.



الشكل (IV-5): يوضح مخطط انعراج الأشعة السينية لأكسيد الباريوم.

IV-4-حساب المعلومات البنيوية:

إن معرفة المعلومات البنيوية الخاصة لأي مادة تعتمد على طيف حدود الأشعة السينية إذ تفسر لنا الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة و قد تم حساب ما يلي:

- **حساب المسافة الشبكية:**

إن المسافة البينية بين الذرات (d) تحدد بثابت الشبكية ومعاملات ميلر و قد تم حسابها باستخدام قانون براغ (II-1)، وقد تم حساب قيمة d مواقع قمم العينة المدروسة وهي قريبة جدا من المدونة في البطاقة (Ref.Pattem:Barium Oxide-Hp ,98-001-5301) المذكورة سابقا والموضحة في الجدول (IV-1).

الجدول (IV-1): يوضح نتائج أنعراج الأشعة السينية بعد المعالجة.

2θ (°)	hkl	d_{hkl}
28.649	(001)	3.11
34.544	(011)	2.59
36.600	(110)	2.45
40.545	(111)	2.22
65.994	(112)	1.41

- **حساب ثوابت الشبكة:**

تعد معرفة ثوابت الشبكة لأي مادة أمر مهما وذلك لتحدد الخصائص الفيزيائية للمادة، حيث يملك مركب أكسيد الباريوم بنية بلورية رباعية (Tetragonal) و منه يمكن حساب ثابت الشبكة باستخدام العلاقة (3-II).

حيث يمثل (a,b,c) أبعاد الشبكة إذ أن a=b≠c

لقد تم حساب ثوابت الشبكة التجريبية وجدنا أن قيم ثوابت الشبكة التجريبية a=b=4.536A° و 3.11 A° =cقريبة جدا من القيم النظرية لثوابت الشبكة المتحصل عليها من البطاقة (Ref.Pattem:Barium Oxide-Hp ,98-001-5301) بإرتياب Δa=0.139و $\Delta c = 0.08$.

- **كثافة الإنخلاع ومعدل القد الحبيبي:**

يلعب الحجم الحبيبي دور مهم في تحديد خصائص المادة و لقد تم حساب الحجم الحبيبي و كثافة الإنخلاع بموجب المعادلة (5-II)(7-II) لأغشية المحضرة وهي مدونة في الجدول (2-IV).

- **المطاوعة المايكروية (تشوه المايكروي):**

تنتج المطاوعة المايكروية عن الأجهادت المايكروية في الشبكة وتكتب بالعلاقة التالية وتحدث خلال نمو الغشاء إذا تنشأ من توسع أو إنظغاط الشبكية [2].

$$\varepsilon = \frac{\beta_{1/2}}{4.\tan\theta} \qquad \textbf{(1-IV)}$$

وحساب المطاوعة مدونة في الجدول (2-IV).

الجدول (2-IV): يوضح نتائج إنعراج الأشعة السينية.

2θ (°)	hkl	$\beta(rd)$	D(nm)	ε× 10^{-5}	δ(linse/m^2)
28.649	(001)	0.02231	367.513	9.43	7.40×10^{-6}
34.544	(011)	0.01489	558.727	6.20	3.20×10^{-6}
36.600	(110)	0.10907	76.716	4.51	1.69×10^{-5}
40.545	(111)	0.04629	182.953	1.89	2.98×10^{-5}
65.994	(112)	0.25602	36.997	9.36	7.30×10^{-5}

ووجدت قيمة القد الحبيبي المتوسط كالتالي: D_{moy}=215.09(nm)

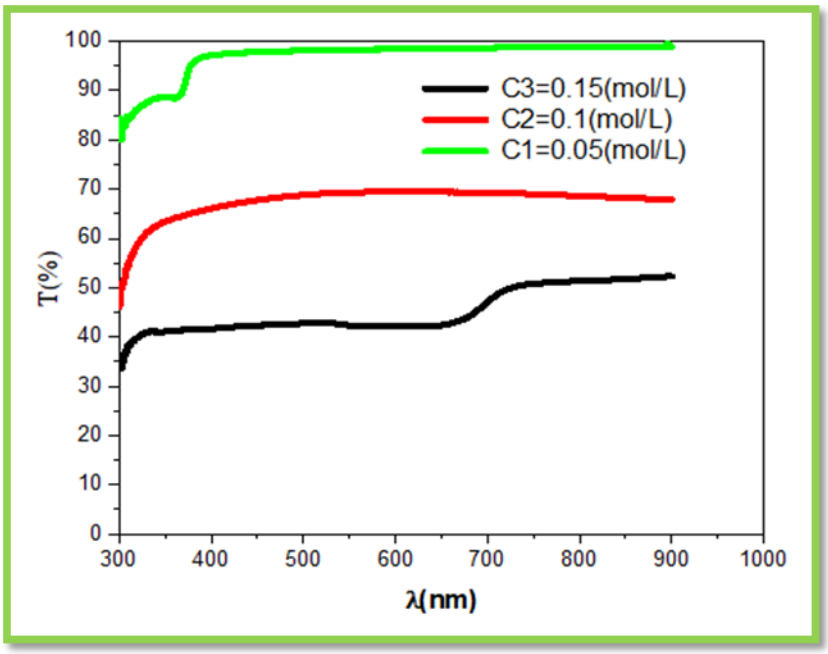
IV-5-الخصائص الضوئية للعينة:

إن دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصائص بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات، وتحدد الخصائص الضوئية بدراسة أغشية أكسيد الباريوم المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري وذلك عند المعالجة الحرارية عند درجة حرارة 500° ومن أهم هذه الخصائص النفاذية والفاصل الطاقي وطاقة أورباخ وسمك الغشاء.

IV-5-1-النفاذية (T):

لقد تمت القياسات النفاذية ضمن مدى الطوال الموجية (300- 900nm) لجميع أغشية أكسيد الباريوم BaO المحضرة بتراكيز مختلفة وذلك بعد المعالجة الحرارية، ورسمت العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي الموضحة في الشكل(IV-6) وقد أوضحت النتائج أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي، حيث كما يظهر أن قيم النفاذية تكون اقل ما يمكن في منطقة الأطوال الموجية الفوق البنفسجية من الطيف ضمن المدى (300-350nm) وتزداد في المنطقة المرئية (400-700nm) بزيادة الطول الموجي الى أن تصل أعلى قيمة لها (83%) وذلك عند التركيز (C2=0.1mol/L) و(50%) عند التركيز (C3=0.15 mol/l) و(98%) عند التركيز (C1=0.05 mol/L) في المنطقة ضمن المدى (700-900nm) و يفسر ذلك بأن طبقة الغشاء رقيق جدا يمكن إعتبارها (زجاج)، كما يلاحظ أيضا أن قيم النفاذية تتناقص بزيادة التركيز كما يوضح الشكل (IV-6).

يمكن القول أن طيف النفاذية يتعلق بالتركيز، إذا تتناسب النفاذية عكسي مع التركيز، حيث أن التركيز العالي يسمح بتوفير سمك أكبر وبالتالي بتوفير فرصة أكبر لحصول عملية الامتصاص البصري المختلفة في الغشاء وبالتالي توهين جزء أكبر من الشعاع الساقط على الغشاء، وهذه النتائج قريبة من النتائج المتحصل عليها عند بعض الباحثين [3].

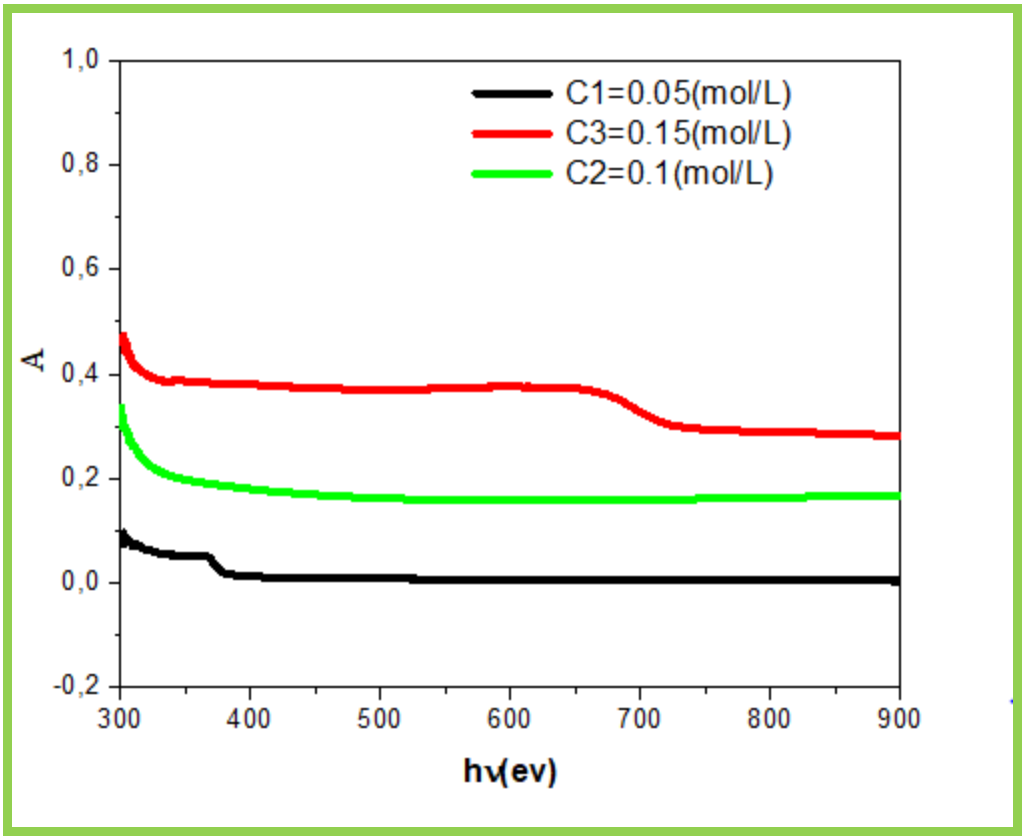


الشكل (IV-6): تغيرات النفاذية لأغشية BaO المحضرة بتراكيز مختلفة بعد المعالجة الحرارية.

IV-5-2- الامتصاصية (A):

تم قياس الامتصاصية لأغشية أكسيد الباريوم BaO المحضرة بتراكيز مختلفة ضمن مدى الأطوال الموجية nm (300-900) ومن خلال الشكل (IV-7) لوحظ أن الامتصاصية تملك قيم عالية عند الأطوال الموجية القصيرة وينسب ذلك إلى عمليات الامتصاص الأساسية الناتجة عن عملية انتقال حاملات الشحنة من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل ضمن المنطقة المرئية، وتنقص عند الأطوال الموجية الكبيرة يفسر ذلك أن طاقة الفوتون الساقط تكون أقل من قيمة الفجوة، لذا لا يستطيع تهيج الإلكترون وينقله من حزمة التكافؤ إلى

حزمة التوصيل ولهذا أصبحت الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي ومن الملاحظ أيضا كلما زاد التركيز زادت الامتصاصية [4].



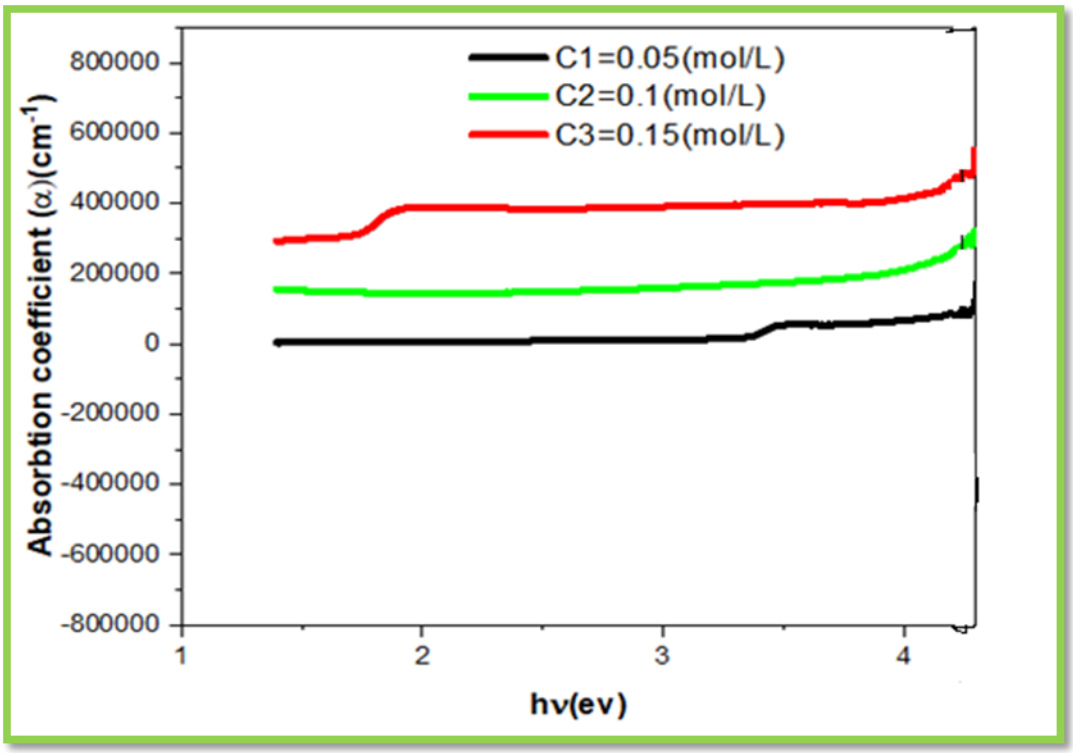
الشكل (IV-7): منحني الامتصاصية A بدلالة طاقة الفوتون hυ)ev) لأغشية المحضرة.

IV-5-3-معامل الامتصاص α:

يعد معامل الامتصاص واحد من أهم الثوابت البصرية التي يتطلب التعامل معها بدقة عالية وذلك لكونه يعتمد على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص الشبه الموصلة المتمثلة بفجوة الطاقة ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة.

تم حساب قيم معامل الامتصاص لكافة الأغشية المحضرة باستخدام العلاقة (II-10) ورسمت علاقة بيانية لمعامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون كما في الشكل (IV-8)، إذا يتضح من الشكل أن معامل الامتصاص يبدأ على نحو عام بالزيادة التدريجية مع زيادة طاقة الفوتون.

تشير الزيادة في قيم معامل الامتصاص الى احتمالية حدوث انتقالات الكترونية مباشرة ما بين حزمتي التكافؤ والتوصيل عند تلك الطاقات [4].



الشكل (IV-8): منحني معامل الامتصاص بدلالة hυ(ev) لأغشية المحضرة بتراكيز مختلفة.

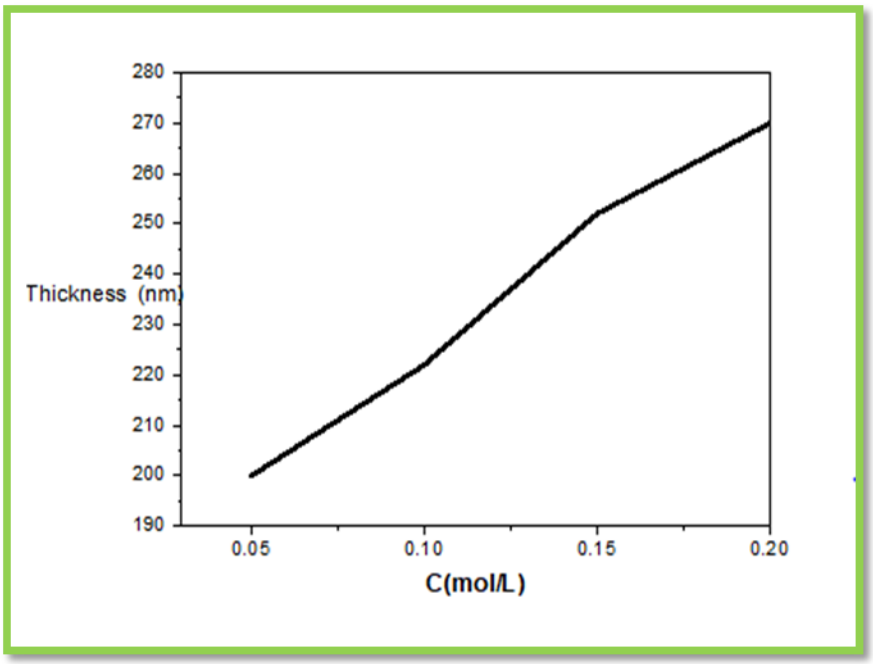
IV-4-5-تحديد سمك الأغشية:

لتحديد سمك أغشية أكسيد الباريوم المحضرة بتراكيز مختلفة وذلك بعد المعالجة الحرارية تم إستعمال برنامج محاكي (Hebal Optics) يسمح بحساب سمك الأغشية بالأعتماد على قيم النفاذية والنتائج موضحة في الجدول (IV-3).

الجدول (IV-3):سمك الأغشية المحضرة بتراكيز مختلفة

التركيز (mol/L)	السمك بعد المعالجة(nm)
0.1	222
0.15	252

يتبين من خلال المنحني (IV-9) أن سمك الغشاء المحضر يزداد بزيادة التركيز أي هناك علاقة طردية بين التركيز والسمك.



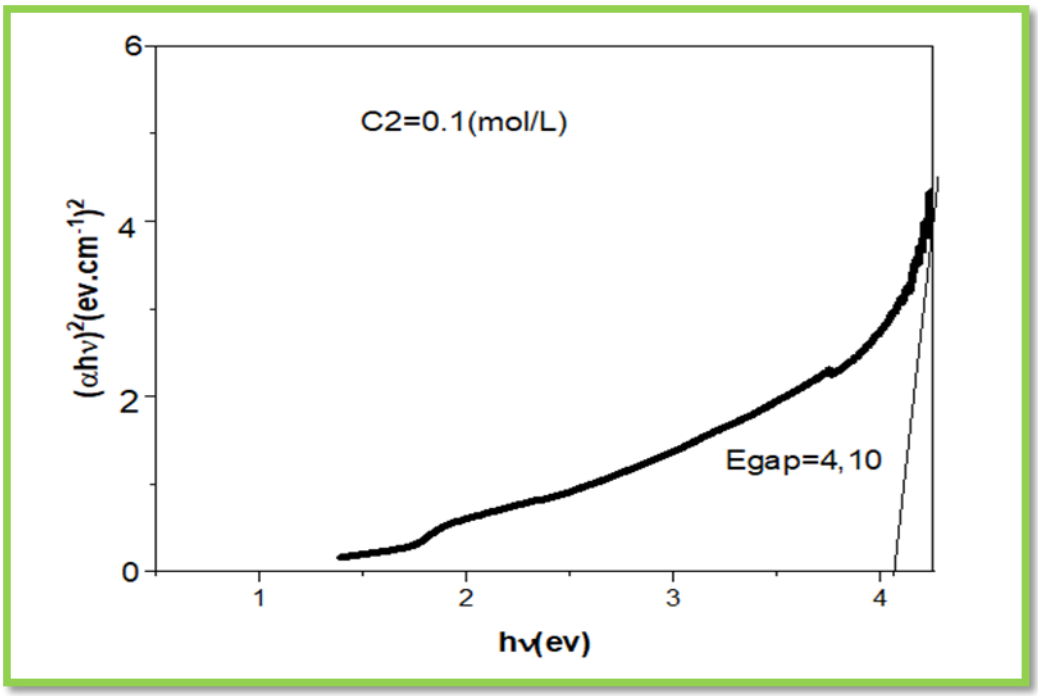
الشكل (IV-9): تغيرات السمك بدلالة التركيز.

IV-5-5- الفاصل الطاقي E_g:

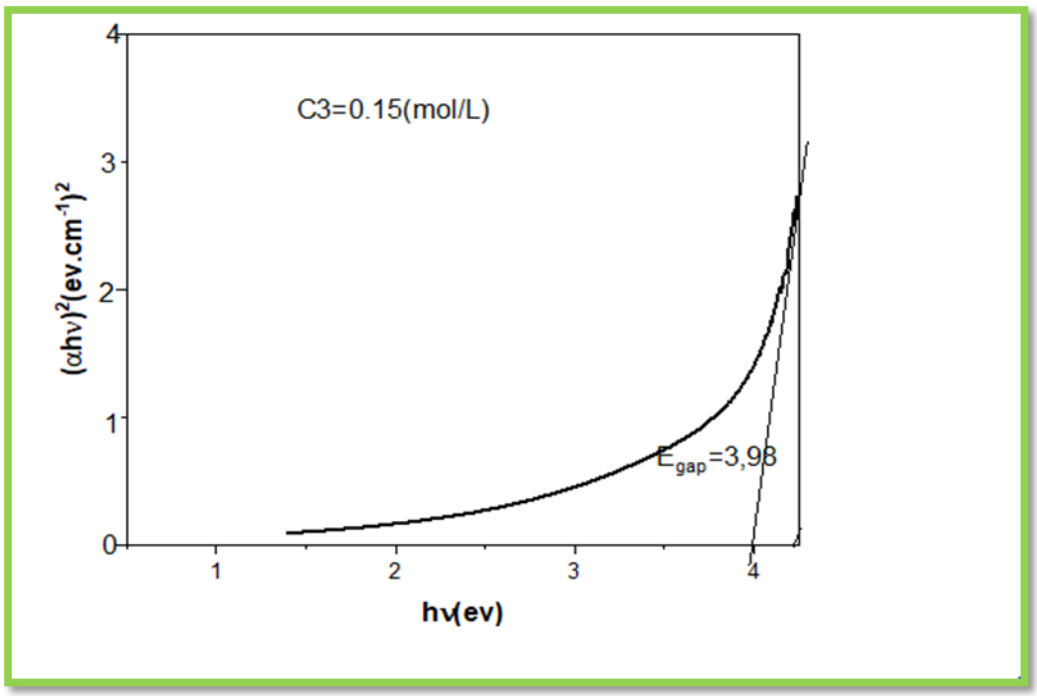
إن الفاصل الطاقوي يعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري حيث يكون الغشاء شفافا للإشعاع الذي تكون طاقته أقل من الفاصل الطاقي ($h\upsilon < E_g$) وماصا للإشعاع الذي تكون طاقته أكبر منها ($E_g < h\upsilon$).

يتم تحديد الفاصل الطاقوي للأغشية الرقيقة من خلال علاقة Tauc التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(A\upsilon)^2$ وفقا لتغير (υ) برسم منحنى تغيرات $(A\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (υ) وبتمديد المستقيم أو المماس للمنحني (للجزء المستقيم من المنحنى) ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $((A\upsilon)^2=0)$، نحصل على قيمة الفاصل الطاقي.

يبين الشكلين (IV-10) و(IV-11) المنحنيات $(A\upsilon)^2$ بدلالة (υ) لأغشية أكسيد الباريوم BaO المحضرة بتراكيز مختلفة موضحة عليهم قيم الفاصل الطاقوي.



الشكل (IV-10): يوضح الفاصل الطاقي لأغشية المحضرة لتركيز C2.



الشكل (IV-11): يوضح الفاصل الطاقي لأغشية المحضرة لتركيز C3.

يظهر الجدول (IV-4) قيم الفاصل الطاقي لأغشية المحضرة بعد المعالجة الحرارية حيث نلاحظ أنها تتناقص من القيمة (4.10Ev) إلى (3.98ev) وذلك عند التركيز من (0.1mol/L) إلى التركيز (0.15mol/L)، وهذه النتائج قريبة جدا من النتائج المتحصل عليها من بعض الباحثين [5].

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

الجدول (IV-4): قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد الباريوم المحضرة بتراكيز مختلفة.

التراكيز (mol/L)	0.1	0.15
E_g(eV)	4.10	3.98

IV-5-6- طاقة أورباخ E_u:

تتعلق طاقة أورباخ بطيف الامتصاص وهي تعتبر مؤشر للاضطرابات الحاصلة في المواد [6] وتكون علاقة أورباخ وفق (II-13) حيث يتم حساب طاقة أورباخ للأغشية المحضرة بأخذ مقلوب قيمة الميل الخط المستقيم للعلاقة البيانية (Lnα) بدلالة طاقة الفوتون (hυ) ويتضح أن قيم أورباخ متزايدة بزيادة التركيز كما هو موضح في الجدول (IV-5).

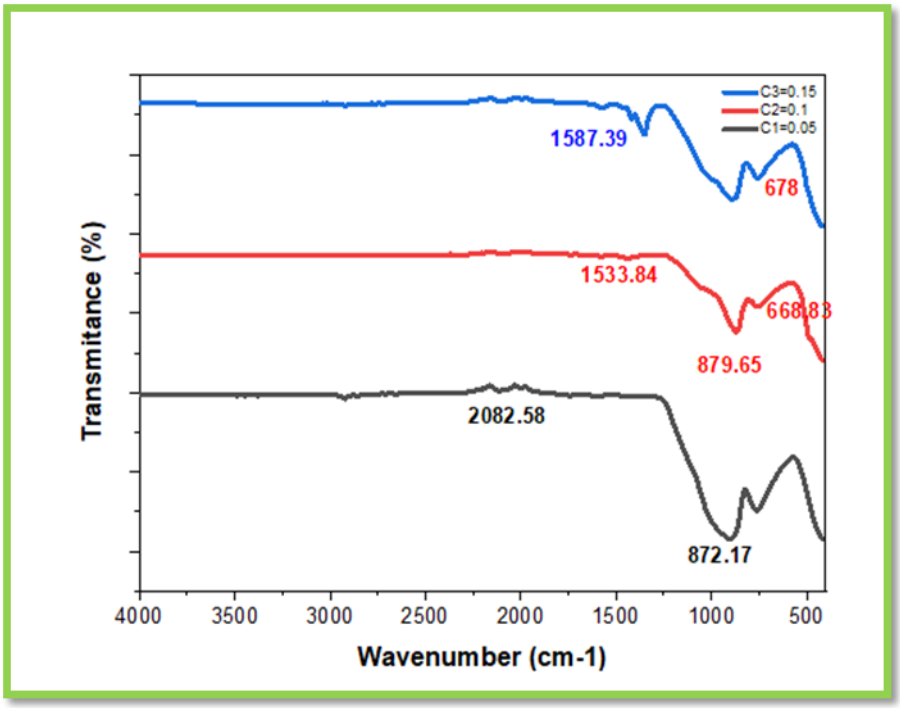
تفسير الزيادة في قيمة طاقة أورباخ بزيادة عدد المستويات الطاقة الموضعية في الفصل الطاقي البصري (بسبب وجود عيوب بلورية) مما يؤدي في نقصان في الفاصل الطاقي. نلاحظ تناسب عكسي بين طاقة أورباخ E_U والفاصل الطاقي E_g الجدول (IV-5).

الجدول (IV- 5): يظهر الجدول قيم طاقة اورباخ E_U.

التركيز (mol/L)	0.1	0.15
طاقة أورباخ E_u (eV)	0.343	0.356
الفاصل الطاقي E_g	4.10	3.98

IV-5-7- نتائج الأشعة تحت حمراء (FTIR):

تم مسح مجال الترددات $(400\text{-}4000)cm^{-1}$ من خلال جهاز SHIMADZU Model IR Affinity 1 المتواجدة في مخبرVTRS بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، حيث أن تردد ممتص يميز نوع اهتزاز رابطة معينة وعليه يتم استخدام هذه الخاصية لتتبع ودراسة خصائص الروابط الكيميائية للأغشية المرسبة. والشكل (IV-12) يمثل أطياف FTIR لأغشية الباريوم المحضر.



الشكل (12-IV): طيف FTIR لأغشية أكسيد الباريوم BaO بتراكيز مختلفة بعد المعالجة.

يتم تحديد الروابط الكيميائية من خلال مواقع اهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء ،وبالتالي استنتاج الروابط الكيميائية ،حيث يوضح الجدول (6-IV) نوع الروابط والتردد الموافق لها:

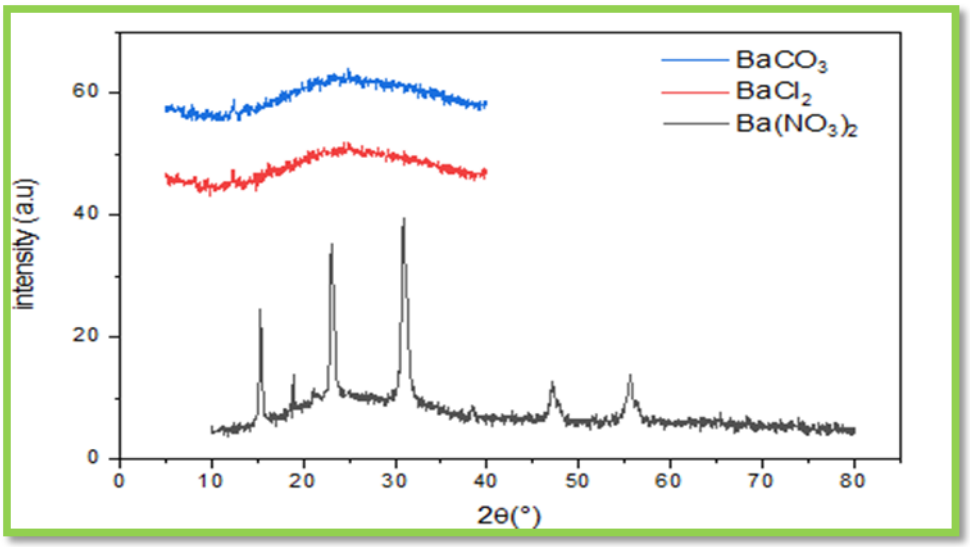
الجدول (6-IV): القيم المختلفة التي يظهرها الجهاز للأغشية المحضرة بعد المعالجة.

التردد(cm^{-1})	1580.39	678	894.56	2044.2
نوع الرابطة	B-O	B-O	N-H	C-N
المرجع	[7]	[9-8]	[7-8]	[7]

IV-6-الدراسة البنيوية:

IV-6-1- تغير المصادر:

يتم استخدام تقنية الحيود الأشعة السينية لدراسة التركيب البلوري للطبقات المحضرة بمصادر مختلفة(نترات الباريوم $(Ba(NO_3)_2)$ وكلوريد الباريوم $(BaCl_2)$ وكربونات الباريوم $BaCO_3$) ومن خلالها يتم التأكد من التركيب البلوري وذلك عن طريق مقارنته بالبطاقة القياسية الخاصة بالمادة المحضرة وللحصول علي هذه المنحنيات تم أخذ القيم المعطاة من الجهاز الأشعة السينية وإدخالها في برنامج Origin 2018 64Bit لرسمها ومعالجتها، والشكل (13-IV) يوضح منحني XRD بعد المعالجة الحرارية.

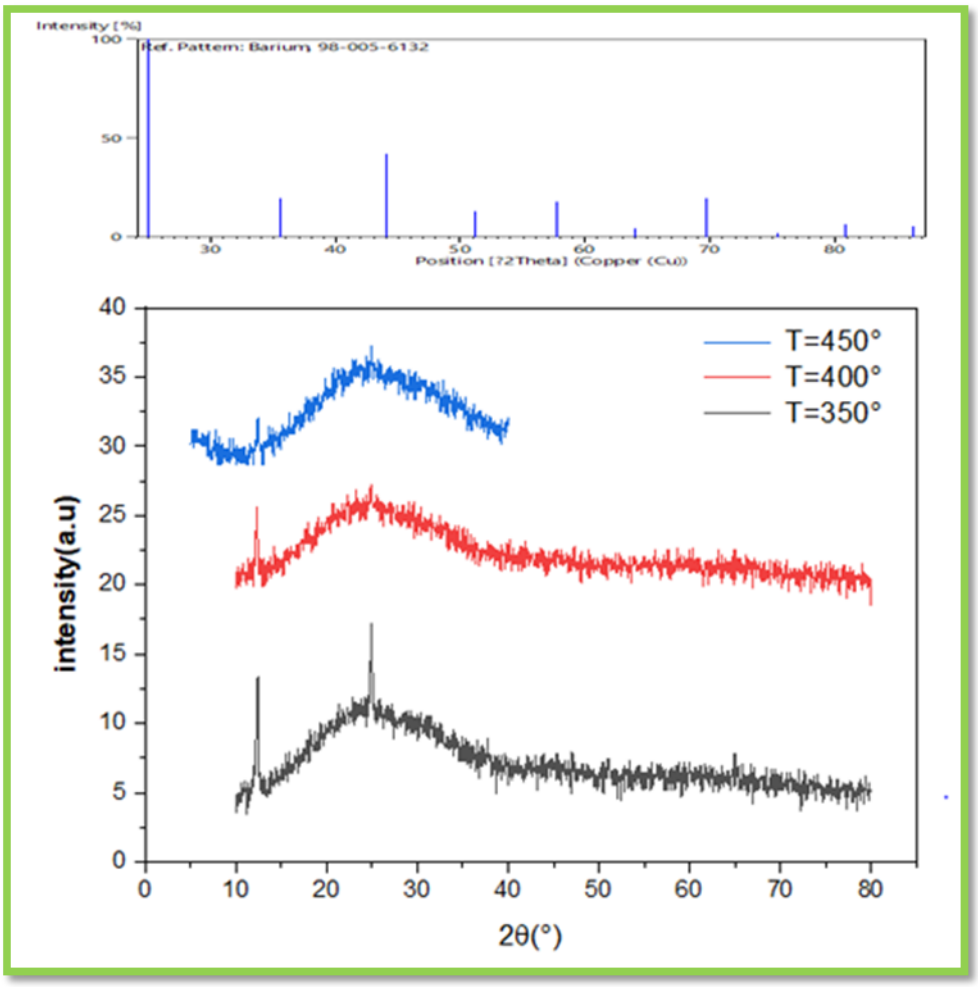


الشكل (13-IV): أطياف XRD لأغشية المحضرة بمصادر مختلفة بعد المعالجة الحرارية.

بعد المعالجة الحرارية لوحظ عدم تشكل أكسيد الباريوم في كل من الكربونات الباريوم ($BaCO_3$) والكلوريد الباريوم ($BaCl_2$) أما بالنسبة للنترات الباريوم ($Ba(NO_3)_2$) فقد تم تشكل أكسيد الباريوم وهذا من الممكن أنه راجع لزمن تفاعل قدره48 ساعه لمادة نترات الباريوم وقد تمت دراسته سابقا ، ويبقي سبب عدم تشكل أكسيد الباريوم من مصدر كربونات الباريوم ($BaCO_3$) وكلوريد الباريوم ($BaCl_2$) إلى عدة عوامل كدرجة حرارة التفاعل و زمن التفاعل و درجة حرارة التلدين...

IV-6-2- تغير الحرارة:

إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الباريوم المحضرة بعد المعالجة الحرارية لمدة ساعتين وتحت درجة حرارة (500°) موضحة في الشكل (14-IV).



الشكل (14-IV): أطياف XRD لأغشية المحضرة بدرجة حرارة مختلفة بعد المعالجة الحرارية.

من خلال هذه المنحنيات تم ظهور قمة واحدة فقط عند الزاوية (2θ=24.965) توافق المستوى البلوري (011) الذي يعود لبلورة الباريوم Ba وبنيته مكعبة حسب البطاقة (Ref.Pattem: Barium 98-005-6132) أي تشكل بلورة الباريوم يتوافق مع البطاقة.

أم القمة الأول فهي ليست لبلورة الأكسجين ولا بلورة الكلوريد أي أنها بلورة جديدة من المحتمل أنها ظهر مركب جديد نتيجة تفاعلات المحيط أو أنه بقيا رواسب أثناء التنظيف.

ويجدر الإشارة أنه لا يمكن ملاحظة أي قمة بالنسبة BaO وهذا يمكن أن يدل على أن الغشاء ضعيف التبلور أو سمك الغشاء غير كافى للتحليل بالأشعة السينية وكذا آلية التفاعل و من الممكن درجة الحرارة التلدين غير مناسبة.

الخلاصة:

تم خلال هذا الفصل التطرق إلى نتائج العمل التجريبي من تحضير أغشية أكسيد الباريوم BaO وفق تقنية الرش الكيميائي الحراري (CSP)، فمن خلال دراستنا البنيوية والمتمثلة في انعراج الأشعة السينية ومن خلال الأطياف المتحصل عليها تبين لنا الأغشية المحضرة ذات تركيبة بلورية رباعية كما أظهرت الدراسة الضوئية نقصان في النفاذية بزيادة التركيز إلى أن تصل أعلى قيمة لها (83%) عند (0.1mol/L C2=) و(50%) عند التركيز (C3= 0.15mol/L) و(98%) عند التركيز (C1=0.05 mol/L) كذالك قيم الفاصل الطاقي تتناقص بزيادة التركيز (4.10- 3.98eV) وطاقة أورباخ تزداد بزيادة التراكيز وهناك كذلك تناسب عكسي بين طاقة أورباخ E_U والفاصل الطاقي E_g، كما أن الغشاء المصنع تحت تركيز (0.1mol/L) ومصدر نترات الباريوم ($Ba(NO_3)_2$) كان هو الأفضل من ناحية تشكل أكسيد الباريوم.

مراجع الفصل الرابع

[1] Z.Ud-din badar,A.Q.Malik," Synthesis of micro porous barium nitrate with improved ignition reliability as areliable pyrotechnic",Journal of Saudi Chemical Society,DOI:10.1016,**2014**.

[2] د.تامة ،"تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية كبريتيد النيكل (NiS) المرسبة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري "، ماستر أكاديمي، جامعة الوادي ،**2019**.

[3] A.O.Mousa, H.hasan," Investigion of Structure and Optical Properties of Barium Oxide (BaO) Thin Films Deposited by (CSP) Technique,(IJEART)" ,N°:2454-9290,Volume-2,Issue-10,October**2016**.

[4] ص.جاسم محمد، ر.قاسم عبد الأمير، "دراسة تأثير التشويب بالنيكل على بعض الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية CuO الرقيقة" ،مجلة ديالي للعلوم الصرفية ، المجلد (12) العدد (1) ،**2016**.

[5] S.Gopalakrishnan ,N.Putta Narasimhan ,"Synthesis of barium oxide nanorod by chemical bath debosition",36(**2012**) ,392-397.

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

[7] A.Zeenath Bazeera and M.Infana Amirn ,Synthesis and Characterirzation of Barium Oxide Nanoparticles , Iosr Journal of applied physics ,N°2278-4861,**2017**.

[8] A.Manawar , J. Nusrat, "Structural and Optical Properties of BaO Nanoparticles Synthesized by Facile Co –precipiton Method ,Val2(2-1) ,N°2666-4933,March (**2021**).

[9]M.Kumar Trivedi,R.Mohan Tallapragada,"Influence of Biofield Treatment on Physical and Structural Characteristics of Barium Oxide and Zink Sulfide", Vol 2,N°:2469-410X ,**2015**.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تم إجراء العديد من الدراسات و الأبحاث في مجال الأغشية الرقيقة وتجلى ذلك من خلال الاهتمام بدراسة المواد الشبه الناقلة و خصائصها الفيزيائية والكيميائية كما أن تطبيقاتها عرفت اهتماما ملحوظا و تقدما كبيرا في مجالات عديدة نذكر منها الصناعة و الالكترونات من خلال الأبحاث والدراسات العديدة وهذا راجع الى الخصائص البصرية والكهربائية المتميزة والجيدة التي تتمتع بها ومن بين هذه المواد "أكسيد الباريوم BaO " حيث اهتم الباحثون بتحضير ودراسة أغشية BaO بطرق عديدة و من ابرز الطرق المستعملة "طريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري (CSP)"المستخدمة في هذا العمل.

في هذا العمل تم تحضير أغشية رقيقة لأكسيد الباريوم BaO بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري على ركائز زجاجية، وفقا لتراكيز مختلفة لنترات الباريوم (0.05-0.1 -0.15mol/L) وتحت عوامل ثابتة و هي درجة حرارة T= 430C° و إرتفاع h=30cm و الحجم V=20ml تم إخضاع العينات المحضرة للمعالجة الحرارية لمدة ساعتين و تحت درجة حرارة (500 C°).

تم في هذا العمل دراسة الخواص البنيوية و الضوئية و التركيبية لأغشية أكسيد الباريوم(BaO) المحضرة قبل وبعد المعالجة الحرارية ، و هذا باستعمال البرنامج Origin 2018 64Bit و HighScore Plusو Hebal Optics

بينت منحنيات الأشعة السينية التجريبية للعينات المحضرة قبل المعالجة الحرارية تشكل غشاء نترات الباريوم والدي تطابق مع البطاقةرقم (00-004-00773) وكانت النتائج التجريبية المتحصل عليها مطابقة مع دراسات سابقة لم يتشكل أكسيد الباريوم في هذه الظروف التجريبية مما أستدعى الأمر للمعالجة الحرارية للعينات المحضرة.

أظهرت نتائج XRD أن الغشاء المحضر بعد المعالجة الحرارية يملك بنية بلورية رباعية كما تم القيام بحساب ثوابت الشبكة حيث وجدت أنها قريبة جدا من النتائج النظرية بارتياب $\Delta a=0.139$ و$\Delta c = 0.08$ و a=b=4.536A° كالتالي هي و c= 3.11 A° الاتجاه التفضيلي (110) للنمو البلوري وذلك حسب البطاقة الدولية (Ref.:Barium Oxide-Hp ,98-001-5301) تم أيضا حساب قيمة الحجم الحبيبي المتوسط D_{moy}=215.06(nm).

أظهرت نتائج جهاز الأشعة الفوق البنفسجية –مرئية (UV-VIS) الخصائص الضوئية أن نفاذية BaO تصل الى أعلى قيمة 83 % وهذا يمكننا من القول أنه أكسيد (TCO) أي يملك شفافية جيدة في المجال المرئي، تزداد الشفافية تدريجيا بزيادة الطول الموجي في حين تتناقص بزيادة التركيز كما تبينا أن الفاصل الطاقي يتناقص بزيادة التركيز(3.98eV -4.10)، وطاقة أورباخ تزداد كلما زاد التركيز و هناك علاقة عكسية بين الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ وتبين أيضا أنه يوجد علاقة طردية بين التركيز وسمك الغشاء يتراوح (252-222 nm).

لمعرفة الخصائص التركيبية للعينات المحضرة فقد أضهرت نتائج الأشعة تحت الحمراء (FTIR) بروز رابطة كيميائية Ba-O وفق الترددات $1580.39cm^{-1}$ و$678\ cm^{-1}$ مدعمة لنتائج الأشعة السينية.

يمكن استعمال النتائج التجريبية المتحصل عليها في هدا البحث العلمي في تطبيقات عدة في مجال الالكترونيات الدقيقة والخلايا الشمسية.

تبقى عملية البحث العلمي مستمرة في تحسين الخصائص الفيزيائية و الكيمائية لأغشية أكسيد الباريوم وذلك من خلال العمل التجريبي الدائم في ميدان الأغشية الرقيقة، فالأمر لا يتوقف عند هذا الحد فيمكن تقديم نتائج أفضل وباستعمال تقنيات جديدة للتعرف أكثر على التأثيرات التي تحدث على أغشية BaO وفقا

لمتغيرات عدة (درجة الحرارة، الارتفاع،التطعيم مدة التلدين زمن التفاعل.....). وهي بمثابة اقتراحات مستقبلية للأغشية أكسيد الباريوم.

الأفاق المستقبلية:

من خلال الدراسة التجريبية و ما تمخض عنها من نتائج تحليلية يمكن طرح عدة اقتراحات ومواضيع بحث مستقبلية لاستكمال و الإجابة عن الأسئلة المطروحة:

- تحضير أكسيد الباريوم وفق طرق أخرى متاحة مثل: ترسيب بطريقة الحمام الكيميائي الحراري ودراسة خواصها البنيوية والضوئية مقارنة نتائجها بنتائج الدراسة الحالية.
- تحضير أغشية رقيقة لمركب BaO بتراكيز أو مصادر جديدة ودراسة خواصها البنيوية والضوئية مقارنته بالنتائج المتوصل إليها في هذا البحث.
- دراسة تأثير زمن التلدين على الخواص البنيوية والضوئية والكهربائية لأغشية المحضرة وفق طريقة الرش الكيميائي.
- دراسة تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية BaO المرسبة وفق تقنية الرش الحراري الكيميائي.
- زيادة سمك عينة BaO بزيادة مدة الترسيب.
- زيادة المدة الزمنية التفاعل.

ملاحق

Name and formula

Reference code:	5301-001-98
Compound name:	Barium Oxide - Hp
Common name:	Barium Oxide - Hp
Chemical formula:	Ba_1O_1

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P 4/n m m
Space group number:	129
a:(Ŷ)	4.3970
b (?):	4.3970
c (?):	3.1960
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm^3):	8.24
Volume of cell (10^6 pm^3):	61.79
Z:	2.00
RIR:	7.80

Subfiles and quality

Subfiles:	User Inorganic
Quality:	User From Structure(=)

Comments

Creation Date:	1980-01-01
Modification Date:	2006-10-01
Original ICSD space group:	P4/NMMS. Same data in 2nd ref. (Liu & Basset). At least one temperature factor missing in the paper.. No R value given in the paper.. X-ray diffraction (powder (
Structure type:	BiIn
Pressure in MPa:	18000

The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data:(0418-085-01

Structure type:	BiIn
Recording date:	1980/1/1
Modification date:	2006/1/10
ANX formula:	AX
Z:	2
Calculated density:	8.24
Pearson code:	tP4
Wyckoff code:	c a

Structure TIDY: TRANS Origin 1/4 3/4 1/2
Structure TIDY: REMARK Transformed from non-centrosymmetric setting.
Publication title: A dense modification of Ba O and its crystal structure
ICSD collection code: 15301
Structure: BiIn

Chemical Name: Barium Oxide - Hp
Second Chemical Formula: Ba O

References

Structure: Liu Lingun ،*Journal of Geophysical Research B* ،4937 - 4934 ،**77** ، (1972)

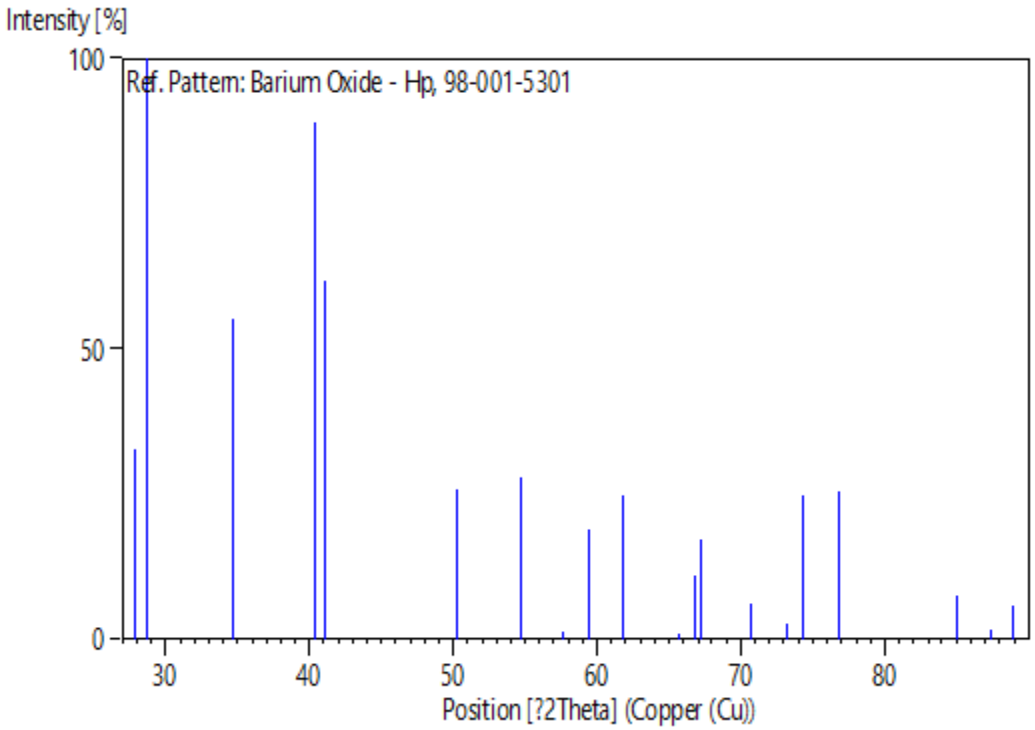
Peak list

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
32.6	27.893	3.19600	1	0	0	1
100.0	28.689	3.10915	0	1	1	2
55.2	34.670	2.58523	1	1	0	3
89.0	40.443	2.22857	1	1	1	4
61.9	41.021	2.19850	0	2	0	5
25.7	50.335	1.81133	1	2	0	6
27.8	54.766	1.67479	1	2	1	7
1.5	57.637	1.59800	2	0	0	8
18.8	59.406	1.55457	0	2	2	9
24.8	61.713	1.50189	2	1	0	10
1.0	65.637	1.42127	2	1	1	11
10.9	66.873	1.39797	1	2	2	12
17.1	67.283	1.39045	0	3	1	13
6.2	70.647	1.33225	1	3	0	14
2.6	73.157	1.29261	2	2	0	15
24.9	74.335	1.27501	1	3	1	16
25.3	76.799	1.24014	2	2	1	17
7.4	85.074	1.13938	1	3	2	18
1.5	87.465	1.11429	2	2	2	19
5.7	88.974	1.09925	0	4	0	20

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
	1BA1	Ba	0.25000	0.25000	0.10000	0.5000	1.0000	2c
	2O1	O	0.75000	0.25000	0.50000	0.5000	1.0000	2b

Stick Pattern


Intensity [%]
100
50
0
Ref. Pattern: Barium Oxide - Hp, 98-001-5301
30
40
50
60
70
80
Position [?2Theta] (Copper (Cu))

الملخص

في هذا البحث تم تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد الباريوم (BaO) بطريقة الرش الكيميائي الحراري باستخدام مصدر نترات الباريوم ($Ba(NO_3)_2$) لتراكيز مختلفة (0.05-0.1-0.15 mol/L) حيث تم تشكل غشاء أكسيد الباريوم (BaO) بعد المعالجة الحرارية.

حددت الخصائص البنيوية و الضوئية و التركيبية للأغشية المحضرة باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) والتحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق البنفسجية (UV-VIS) بعد المعالجة الحرارية في درجة حرارة (500°) لمدة ساعتين تبين من نموذج حيود الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات بنية بلورية رباعية عند الاتجاه البلوري التفضيلي (110)، و ثوابت الشبكة a=b=4.53A°، c=3.11 A°

أبدت نتائج UV-VIS أن الأغشية المحضر ذات نفاذية تتناقص بزيادة التركيز حيث تصل إلى أعلى قيمة (83%).
أوضحت نتائج FTIR بروز الرابطة (Ba-O) في نطاق الترددات 1580.39 cm^{-1} و678 cm^{-1} المطابقة لدراسات سابقة.

أشتمل هذا العمل على حساب معامل الامتصاص وفاصل الطاقة حيث أن قيم الفاصل الطاقوي تتناقص مع زيادة التركيز إذا تراوحت بين (4.10 - 3.98 eV) وطاقة أورباخ E_U التى تملك سلوك معاكس له وتم تحديد سمك العينة يزداد بزيادة التركيز يتراوح (252-222nm).

إن الخصائص البنيوية و الضوئية في بحثنا لأغشية أكسيد الباريوم تمكننا من تطبيقات عدة في مجال الالكترونيات الدقيقة و الخلايا الشمسية.

.الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة ، أكسيد الباريوم BaO ، الرش الكيميائي الحراري (CSP) ، إنعراج الأشعة السينية XRD ، FTIR ، UV-VIS ،الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).

Abstract

In this work, BaO thin films were prepared by chemicol spray pyrolysis method(CSP) using source nitrate Barium ($Ba(NO_3)_2$) at different concentration (0.05-0.1-0.15 mol/L) where has been formed after annealing.

X-ray diffraction (XRD) and UV-VIS transmission spectroscopy were employed to characterize the structure and optical properties of prepared films after annealing temperature (500°) for two hours, XRD patterns show that the films are crystalline structure Tetragonal with (110) crystal orientation, and tick constants a=b=4.53A°,c=3.11 A°.

The results of UV-VIS showed that the films prepared in cash decreased with incrcreasing concentration, reaching the highest measure (83%).the FTIR spectra confirmed the presence of (Ba-O) bond at 1580.39 cm^{-1} and 678 cm^{-1} corresponding to previous studies.

The work included calculating the absorption coefficient and, as values of the energe gap, decrease with increasing concentration if they rang between (4.10-3.98 ev) and energy of the orbach E_u which conducts a similar behavior to it.

The characteristion Optical structuralism in study barium oxide films we managed of apps several in the field electronics micro and cells solar.

Keywords: Thin films, Barium Oxide(BaO) , chemical pyrolytic spray technique, X-ray diffratio(XRD), FTIR, UV-VIS, Transparent Conductive Oxides.