الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:.....
رقم التسلسل:.....

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

# ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة
تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة

من إعداد:
تامة دلال

الموضوع

# تحضير و دراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية كبريتيد النيكل(NiS) المرسبة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

نوقشت يوم : 2019/06/19.

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

| | | |
|---|---|---|
| رحال عاشور | أستاذ محاضر-ب- | رئيسا |
| عيادي مريم | أستاذ مساعد -أ- | مناقشا |
| قحطار عبد الوهاب | أستاذ مساعد -أ- | مؤطرا |

الموسم الجامعي : 2019/2018

# الإهداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلى أبي الذي لم يبخل علي يوماً بشيء

وإلى أمي التي زودتني بالحنان والمحبة

أقول لهم : أنتم وهبتموني الحياة والأمل والنشأة على شغف الاطلاع والمعرفة

وإلى أختي العزيزة "سمية "و إلى أسرتي جميعاً

إلى زملائي وزميلاتي "حنان، مبروكه، مروة"

إلى الشموع التي تحترق لتضيء للآخرين

ثم إلى كل من علمني حرفاً أصبح سنا برقه يضيء الطريق أمامي

أهدي هذا البحث المتواضع راجياً من المولى

عز وجل أن يجد القبول والنجاح

تامة دلول

# تشكرات وعرفان

أشكر الله العلي القدير الذي أنعم عليَّ بنعمة العقل والدين. القائل في محكم التنزيل" وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ"

بعد رحلة بحث و جهد و اجتهاد تكللت بإنجاز هذا البحث ، نحمد الله عز وجل على نعمه التي منَ بها علينا فهو العلي القدير ، كما لا يسعنا إلا أن نخص بأسمى عبارات الشكر و التقدير لأستاذي "قحطار عبد الوهاب "لما قدمه لي من جهد و نصح و معرفة طيلة انجاز هذا البحث . كما نتقدم بالشكر الجزيل لكل من أسهم في تقديم يد العون لإنجاز هذا البحث، وإلى الذين كانوا عونا لنا في بحثنا هذا ونورا يضيء الظلمة التي كانت تقف أحيانا في طريقنا .إلى من زرعوا التفاؤل في دربنا وقدموا لنا المساعدات والتسهيلات والمعلومات، فلهم منا كل الشكر . وأخص بالذكر "الأستاذ غوقالي مبروك " كما نتوجه بالشكر الجزيل الى أساتذتنا الكرام لجنة المناقشة "عيادي مريم، رحال عاشور." لقبولهم مناقشة هذه المذكرة وإفادتنا بتصحيحاتهم وإثرائنا بتوجيهاتهم القيمة ،أما الشكر الذي من النوع الخاص فنحن نتوجه بالشكر أيضا إلى كل من لم يقف إلى جانبنا، ومن وقف في طر يقنا وعرقل مسيرة بحثنا فلهم منا كل الشكر.

وقبل وبعد فالشكر الله ولله الحمد في الأولى والأخير

تامة دلال

# فهرس المحتويات


اهداء II
شكر وثناء III
فهرس المحتويات IV
فهرس الأشكال VII
فهرس الجداول IX
فهرس الرموز X
قائمة الأختصارات XII
المصطلحات XIII
مقدمة 1
مراجع المقدمة 3


## I-الفصل الأول

## عموميات حول الأغشية الرقيقة ومركب NiS


I-1- تمهيد 5
I-2-نبذة تاريخية 5
I-3- مفهوم الطبقة الرقيقة 6
I-4-مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة **6**
1-حالة وسط النقل سائل 6
2 -حالة وسط النقل الغازي او الفراغ 7
I-5- انواع الاغشية الرقيقة ومجالات استخدامها 7
ا-اغشية المعادن والسبائك 7
ب-اعشية مزيج المعادن والعوازل 7
ج-الاغشية غير المتبلورة 7
د-الاغشية الموصلة الكهربائية 7
I-6-خطوات ترسيب الاغشية الرقيقة 8
I-7-الآليات الفيزيائية لتشكيل طبقة رقيقة 9
I-7-1-مرحلة التنوية 9
I-7-2-مرحلة الالتحام 9
I-7-3-مرحلة نمو 10
I-8- اشكال نمو الطبقات الرقيقة 10
I-9- كبريتيد النيكل 11
I-10-الخصائص الفيزيائية لكبريتيد النيكل 12
I-11 تطبيقات كبريتيد النيكل 13
I-12- خلاصة الفصل 14
مراجع الفصل الأول 15

## II-الفصل الثاني

## تقنيات توضع الطبقات الرقيقة


تمهيد 19
II-1-تقنيات توضع الطبقات الرقيقة 19
II-1-1 الطرق الفيزيائية 20
II-1-2 الطرق الكيميائية 21
II-2 مراحل نمو الاغشية الرقيقة المحضره بطريقة التحلل الكيميائي الحراري 27
II-3 معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة 29
II-4 العوامل المؤثرة في تحديد الاغشية المحضره بطريقة التحلل الكيميائي الحراري 29
خلاصة الفصل 30
مراجع الفصل 31


## III-الفصل الثالث

## تقنيات المعاينة لتحليل الاغشية الرقيقة


تمهيد 34
III-1-تقنيات المعاينة لتحليل الاغشية الرقيقة 34
III-1-1- الخصائص البنيوية 34
III-1-1-1انعراج الأشعة السينية 35
III-1-1-2- مبدأ حيود الاشعة السينية 36
III-1-1-3 الخصائص التركيبية
III-1-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء 38
III-1-2-1 مبدأ مطيافية الاشعة تحت الحمراء 38
III-1-2-2 تحضير العينة لإجراء التحليل بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء 39
III-1-3 الخصائص الضوئية 40
III-1-3-1 التحليل الطيفي البنفسجية 40
III-1-3-2-النفاذية 42
III-1-3-3-الامتصاص 42
III-1-3-4-معامل الامتصاص 42
III-1-3-5-الانعكاسية 43
III-1-3-6-معامل الانكسار 43
III-1-3-7-التوصيلة البصرية 43
III-1-3-8-الفاصل الطاقى 43
III-1-3-9-طاقة اورباخ 44

III-2 قياس السمك 44
خلاصة الفصل 45
مراجع الفصل 46

# IV-الفصل الرابع

## تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

تمهيد 49
IV-1 خطوات التجربة 49
IV-1-1 تهيئة ركائز الترسيب 49
IV-1-2 تحضير المحلول ومراحل التجربة 50
IV-1-3 عملية ترسيب الاغشية الرقيقة 51
IV-1-4 قياس سمك الاغشية الرقيقة المحضره 52
IV-2 تحديد خصائص الأغشية الرقيقة 52
IV-2-1 دراسة الخصائص البنيوية 52
IV-2-1-1 انعراج الاشعة السينية 52
IV-2-2 حساب المعلومات البنيوية\ 54
IV-2-2 الخصائص الضوئية 55
IV-2-2-1 النفاذية والانعكاسية 55
IV -2-2-2 معامل الامتصاص 56
IV-2-2-3 الفاصل الطاقوى 57
IV-2-2-4 طاقة أور باخ 58
IV-2-2-5 معامل الخمود 58
IV-2-2-6 معامل الأنكسار 59
IV-2-2-7 التوصيلة البصرية 59
IV-2-3 دراسة نتائج مطيافية الاشعة تحت الحمراء 60
الخلاصة 60
مراجع الفصل 62
الخاتمة العامة 63
66

# قائمة الأشكال


| | | |
|---|---|---|
| الشكل (I-1): | يوضح عمليات ترسيب الأغشية الرقيقة | 8 |
| الشكل (I-2): | رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات | 9 |
| الشكل (I-3): | رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام | 10 |
| الشكل (I-4): | رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة | 11 |
| الشكل (I-5): | رسم يوضح اشكال نمو الطبقات الرقيقة | 13 |
| الشكل (I-6): | البنية البلورية لكبريتيد النيكل | 13 |
| الشكل (II-1): | مخطط يوضح تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة | 19 |
| الشكل (II-2): | رسم تخطيطي يوضح طريقة التبخير في الفراغ | 20 |
| الشكل (II-3): | رسم تخطيطي يوضح طريقة الانتزاع بالليزر | 21 |
| الشكل (II-4): | رسم تخطيطي يوضح طريقة التبخير الكيميائي | 21 |
| الشكل (II-5): | رسم تخطيطي يوضح طريقة المحلول الهلامى | 22 |
| الشكل (II-6): | رسم تخطيطي يوضح طريقة الحمام الكيميائي | 23 |
| الشكل (II-7): | منظومة التحلل الكيميائي الحراري | 24 |
| الشكل (II-8): | جهاز الرش | 25 |
| الشكل (II-9): | منظومة التحلل الكيميائي الحراري المستعمله في بحثنا | 26 |
| الشكل (II-10): | عملية ترسيب لقطرات مختلفة الاحجام | 28 |
| الشكل (III-1): | جهاز انعراج الاشعة السينية المستعمله | 35 |
| الشكل (III-2): | يوضح تشخيصاً بلأشعة السينية | 35 |
| الشكل (III-3): | يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة | 36 |
| الشكل (III-4): | يوضح طريقة تحديد العرض عند منتصف الشدة العظمى | 37 |
| الشكل (III-5): | يوضح امتصاص الأشعة تحت الحمراء | 38 |
| الشكل (III-6): | يوضح جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء | 39 |
| الشكل (III-7): | رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل مطيافية الاشعة تحت الحمراء | 39 |
| الشكل (III-8): | الأدوات المستخدمه في تحديد عينات التحليل الطيفي بلاشعة تحت الحمراء | 40 |
| الشكل (III-9): | يوضح مبدأ عمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية | 41 |
| الشكل (III-10): | جهاز التحليل الطيفي ( UV-VIS) | 41 |
| الشكل (III-11): | يوضح كيفية تحديد الفاصل الطاقى | 44 |
| الشكل(IV-1): | يوضح الركائز الزجاجية المستعمله في بحثنا | 49 |
| الشكل(IV-2): | مادة ثوريا | 50 |
| الشكل(IV-3): | مادة نترات النيكل | 50 |
| الشكل(IV-4): | يوضح خطوات التجربة | 51 |
| الشكل(IV-5): | يوضح شرائح كبريت النيكل قبل وبعد الترسيب | 52 |
| الشكل(IV-6): | يوضح مخطط انعراج الاشعة السينية لأغشية كبريت النيكل | 53 |
| الشكل(IV-7): | يوضح طيف النفاذية والانعكاسية بدلالة الطول الموجى لأغشية كبريتد النيكل | 56 |
| الشكل(IV-8): | يمثل منحنى معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون لاغشية كبريتيد النيكل | 57 |
| الشكل(IV-9): | يوضح الفاصل لأغشية كبريتيد النيكل | 57 |

الشكل(IV-10): يوضح طاقة اورباخ لأغشية كبريتيد النيكل 58
الشكل(IV-11): يوضح معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية كبريتيد النيكل 58
الشكل(IV-12): يوضح معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية كبريتيد النيكل 59
الشكل(IV-13): التوصيلة البصرية لأغشية كبريتيد النيكل 59
الشكل(IV-14): طيف FTIR لأغشية كبريت النيكل 60

# قائمة الجداول


| | | |
|---|---|---|
| الجدول(I-1): | يوضح أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل | 11 |
| الجدول(I-2): | يوضح أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لمعدن الكبريت | 12 |
| الجدول(I-3): | يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكبريتيد النيكل | 13 |
| الجدول (II-1): | يوضح المقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب | 29 |
| الجدول (IV-1): | يوضح نتائج انعراج الاشعة السينية | 54 |
| الجدول (IV-2): | يوضح المعلومات المتحصلة عليها من انعراج الاشعة السينية | 55 |
| الجدول (IV-3): | يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق له | 61 |

# فهرس الرموز

$E_g$ الفجوة الطاقية (ev)

m كتلة المواد المستخدمة (g)

M الكتلة المولية (g/mol)

V الحجم (L)

$d_{hkl}$ المسافة بين المستويات البلورية (A˚)

hkl قرائن ميلر

$\lambda$ الطول الموجي للأشعة السينية (A˚)

n رتبة الأنعراج

$\theta$ زاوية انعراج الاشعة السينية (˚)

D الحجم الحبيبي (nm)

$\beta$ العرض عند منتصف الشدة العظمى (rad)

T النفاذية (%)

$I_0$ شدة الضوء الساقط (%)

$I_t$ شدة الضوء النافذ (%)

$I_R$ شدة الضوء المنعكس (%)

R الانعكاسية

A الامتصاصية

K معامل الخمود

n قرينة الانكسار

C سرعة الضوء ( $3.10^8$ m/s )

d سمك الغشاء ( nm)

$\alpha$ معامل الامتصاص $cm^{-1}$

h ثابت بلانك (j.s)

$\upsilon$ تردد الموجات الضوئية ($s^{-1}$)

$h\upsilon$ الطاقة الضوئية (ev)

$\alpha_0$ ثابت يعبر عن معامل الإمتصاص الذي من أجله تكون قيمة الإمتصاص دنيا ($ev.cm^{-1}$)

$E_{00}$ طاقة أورباخ (ev)

$\varepsilon$ المطاوعة المايكروية

$\delta$ كثافة الانخلاعات $lines/(m)^2$

$T_C$ عامل التشكيل

# قائمة الاختصارات

| الاختصار | العربية | الانجليزية |
|---|---|---|
| NiS | كبريتيد النيكل | Nickel sulphide |
| CVD | الترسيب الكيميائي للأبخرة | Chemical Vapor Deposition |
| PVD | الترسيب الفيزيائي للأبخرة | Physical Vapor Deposition |
| CBD | الترسيب بالحمام الكيميائي | Chemical bath deposition |
| FTIR | مطيافية الاشعة تحت الحمراء بتحويل فوري | transform infrared -Fourier |
| UV | الفوق بنفسجية | spectroscopy |
| VIS | المرئية | Ultraviolet |
| XRD | انعراج الأشعة السينية | Visible |
| FWHM | قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة | XRD -Ray Diffraction |
| | | Full width at Half Maximum |

## المصطلحات

| العربية | الانجليزية |
|---|---|
| الفجوات | Holes |
| البنية البلورية | Crystal structure |
| الخصائص البنيوية | Structural properties |
| الشبكة | Lattic |
| الإلكترونات | Electrons |
| فجوة الطاقة | Energy Gap |
| | |
| العدد الذري | Atomic number |
| الكتلة الحجمية | Specific gravity |
| الكتلة المولية | Molecular weight |
| الذوبان | Solubility |
| درجة الغليان | Boiling point |
| درجة الإنصهار | Melting point |
| الاغشية الرقيقة | Thin Films |
| ركيزة | Substrate |
| الثوريا | Thiourea |
| سمك | Thickness |
| تقنية الانحلال الكيميائي الحراري | Spray Pyrolysis Technique |
| الشالكوجينات | Chalcogenidesc |
| الخصائص الضوئية | Optical characteristics |
| الطول الموجي | Wavelength |
| العدد الموجي | Wave number |
| الأشعة السينية | x-rays |
| المجال المرئي | Visible region |
| إنعراج | Diffraction |
| المسافة بين المستويات البلورية | interplanar spacing |
| العينة | sample |
| ثوابت الشبكة | constants Lattice |
| المصدر ، المنبع | Source |
| الكاشف | Detector |
| الشدة | Intensity |
| دوران | Rotation |
| إهتزاز | Vibration |
| تحت الحمراء القريبة | Near-Infrared |

| | |
|---|---|
| Infrared medium | تحت الحمراء المتوسطة |
| Far–Infrared | تحت الحمراء البعيدة |
| Frequency | تواتر |
| Spectrum | طيف |
| Bonds | روابط |
| Structure | بنية |
| Molecule | جزيء |
| Monochromator | موحد الطول الموجي |
| Peaks | قمة |
| Direct electronic transitions | الإنتقالات الإلكترونية المباشرة |
| Transmittance | النفاذية |
| Absorbance | الامتصاصية |
| absorbtion coefficient | معامل الإمتصاص |
| Indirect electronic transitions | الإنتقالات الإلكترونية غير المباشرة |
| Urbach energy | طاقة أورباخ |
| Micro strain | كثافة الإنخلاعات |
| Dislocation density | عامل التشكيل |
| Texture Coefficient | التوصيلة البصرية |
| optical conductivity | معامل الانكسار |
| refractive indx | |

# المقدمة العامة

لم يعد خافياً الدور الذي تؤديه الأغشية الرقيقة في حياتنا اليومية المعاصرة فلم تعد، المرآة التطبيق الشائع الوحيد للأغشية الرقيقة بل تعداها إلى الأقراص الصلبة وأنصاف النواقل والسيراميك والطلاء البصري وغيرها من التطبيقات المهمة[1].

إن للأغشية الرقيقة أثراً مهماً في بحوث فيزياء الحالة الصلبة التي تبلورت عنها وأصبحت في الوقت الحاضر عملاً مستقلاً بذاته [2]، إذ أن دراسة صفات المادة وهي على شكل أغشية رقيقة أثارت انتباه الفيزيائيين منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر حيث أجريت العديد من البحوث المهمة في هذا المجال[3]، إذ يطلق مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتجاوز سمكها ميكرونا واحد، تضاف على سطح المواد من أجل إضافة خصائص لم تكن موجودة فيها من قبل.تتعلق هذه الخصائص المضافة بالعديد من العوامل،ولعل طريقة تحضير هذه الأغشية تعد من العوامل الرئيسة والمؤثرة بشدة في خصائص الغشاء الناتج وصفاته.[1]

إن التطور الحاصل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدارسة الخواص الفيزيائية لهذه الأغشية، ولتحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات على درجة عالية من النقاوة والدقة والسيطرة على سمك الغشاء وتجانسه يتطلب منظومات وأجهزة دقيقة ومعقدة تحتاج إلى تكاليف باهظة.كل ذلك أدى إلى البحث عن طرائق تكون فيها كلف التحضير منخفضة وبأجهزة أقل تعقيدا ومنها طريقة التحلل الكيميائي الحراري التي باستعمالها يمكن الحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة [4]، لذلك اخترنا في هذا البحث طريقة التحلل الكيميائي الحراري، والتي سيتم عرضها في هذه المذكرة بعنوان **"تحضيرو دراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية كبريت النيكل(NiS) المرسبة بطريقة التحلل الكيمائي الحراري**، ولمعرفة مميزات هذه الأغشية سوف ندرس بعض خصائصها البنيوية والضوئية .

تعد الأغشية الرقيقة لكبريت النيكل من أهم أغشية المجموعة (VIII-VII) [6،5] المدروسة حاليا، ويعتبر كبريت النيكل من المعادن الانتقالية الشالكوجينية، وهي تحضا باهتمام كبير بسبب خصائصها التركيبية البنيوية والمغناطيسية [8،7]، كما أنه يمتاز بتوصيلة الكترونية عالية مقارنة مع أكاسيد المعادن[9]، وتحتوي الأغشية الرقيقة لكبريتيد النيكل على عدد من التطبيقات في أجهزة مختلفة مثل الطلاءات الانتقائية الشمسية وكاشفات الأشعة تحت الحمراء ويستخدم في بطاريات الليثيوم القابلة لإعادة الشحن، يستخدم في صناعة خامات نيكل سيليكات أكسيد، يستخدم كمحفز في صناعة البتر وكيميائية.....الخ[6،5] .

ويمكن استخدام مجموعة متنوعة من الطرق لتحضير اغشية الرقيقة لكبريتيد النيكل بما في ذلك طريقة الرش الكيميائي الحراري وهو المعمول به حاليا في بحثنا.وقد لجئنا إلى استعمال هذه التقنية لأنها غير مكلفة وتحتوي على أدوات بسيطه وتستعمل على مساحات كبيرة حيث شجعتنا لمعرفة بعض الخصائص الضوئية والبنيوية لأغشية كبريت النيكل. ومن خلال ما ذكرناه سابقاً تم عملنا على المنهج التالي والملخص في هذه المذكرة تحت اربع فصول المرتبة كالآتي : تتقدمها مقدمة وتنتهي بالخاتمة

✍ **الفصل الأول :** سيتم التطرق فيه إلى الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها ومبدأ ترسيبها، وأنواعها وأليآت نموها، وسنعرج على كبريت النيكل الذي هو محل دراستنا مع ذكر أهم خصائصه الفيزيائية والكيميائية وبعض تطبيقاته العملية .

- **الفصل الثاني :** سيُسلط الضوء على تقنيات توضع الطبقات الرقيقة حيث سيتم التعمق في طريقة الرش الكيميائي الحراري الذي هو محل دراستنا
- **الفصل الثالث :** يتضمن دراسة مفصلة لطرق التحليل الطيفي المستعملة في هذه الدراسة وهي مطيافية حيود الأشعة السينية(DRX)، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وأيضاً مطيافية الأشعة تحت الحمراء، وذلك لغرض تحديد الخصائص الضوئية والبنيوية للأغشية المحضره.
- **الفصل الرابع :** يتضمن دراسة تجريبية لتحضير طبقات رقيقة من كبريت النيكل وتحديد خصائص هذه الطبقات، حيث سيتم الاهتمام بالعمل التجريبي، ومن ثم نقوم بعرض النتائج ومناقشتها .

# مراجع المقدمة العامة

[1].شذا مصري و عبد العزيز الزغبي، بسام عباس، طلبة ماجستير "تحضير بودرة وأغشية رقيقة من مادة YIG بتقانة SOL –GEL" مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية المجلد 30 العدد الثاني- 2014.

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

[3].R. A. SMITH, "Semiconductors",Cambridge University, Press 2nd ed, England, (1987).

[4].K. L. Chopra, “Thin Film Phenomena “, Mc. Graw-Hill, New York, (1985)

[5].T.H. Johnson, Proc. Int. Opt. Eng. 433,60 (1984)

[6] .S. Leitz, G. Hodes, R. Tenne, J. Manassen, Nature 326,863 (1987)

[7].Hobbs, D; Hafner, J. Journal of Physics-Condensed Matter 1999, 11, 8197.

[8].Miyahara, S.; Teranishi, T. Journal of Applied Physics 1968, 39, 896

[9].A. M. Patila, V. C. Lokhandeb, A. C. Lokhandec, N. R. Chodankara, T. Jib, J. H. *Kimc*, C. D. Lokhandea. Ultrathin nickel sulfide nano-flames as an electrode for high performance supercapacitor Comparison of symmetric FSS-SCs and electrochemical SCs devic. [a]Thin film physics laboratory.Department of

physics’ Shivaji University,Kolhapur,416004.(M.S) ،India.5July 2016

# I-الفصل الأول: عموميات حول الأغشية الرقيقة ومركب NiS

## I-1-تمهيد:

أن مجال الطبقات الرقيقة يعتبر مجال قديم لكنه يكتسي أهمية بالغة حيث شهد هذا المجال العديد من التطورات نتيجة وفرة الدراسات المتعلقة به، وتتجلى أهميته في توجه العديد من الجهود البحثية إلىهذا التخصص في السنوات الأخيره، حيث قادت هذه البحوث إلى غزو الشرائح عديدة المجالات التكنولوجية لتلبية الحاجيات الصناعية، حيث أثبتت الشرائح جدارتها[1،2].

حيث سنشرع في هذا الفصل إلى شرح مفهوم الطبقات الرقيقة وتاريخها ومبدأ ترسيبها، وأنواعها بالإضافة إلى الآليات الفيزيائية لتشكيل طبقة رقيقة، وسنعرج في الأخير على كبريت النيكل الذي سيكون محل دراستنا مع ذكر خصائصه وتطبيقاته العملية .

## I-2- نبذة تاريخية:

تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة أحد الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكروناً واحداً.[3] حيث بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منتصف القرن التاسع عشر، ففي سنة 1852 توصل كل من بنزن وكروف (Bunse and Grov) الى تحضير أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي (chemical reactive) وتقنية الترذيذ بالتفريغ التوهجي Glow discharge (sputtering)، في حين تمكن العالم (Faraday) سنة 1857من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري. [4] أما في سنة 1876 فقد قام العالم (Adams )بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، وفي سنة 1887 تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ والتي أستخدمت من قبل العالم (kentt) وتقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل (Fizea)،(Qunik) و(Jamin). أما بالنسبة إلى الجانب النظري فقد درس من قبل العالم(Drude) [5]، ولقد مرت تقنية الأغشية الرقيقة بمراحل تطور سريعة نتيجة لتمييزها بخصائص أساسية مثل الدقة والتقلص في الحجم، فعلى مر السنين طور العلماء تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة وصولاً إلى تقنية التبخير الثنائي (المشترك ) في الفراغ والتي تم اكتشافها من قبل العالم هوگارث Hogarth العام 1968. [6]

## I-3-مفهوم الطبقة الرقيقة :

إن موضوع الأغشية الرقيقة يتعلق بدراسة طبقة أو عدة طبقات من ذارت المادة التي لا يتجاوز سمكها ميكرومتراً واحداً (m)µ1 أوعدة نانومترات، ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات والتي تمتلك خواص فريدة هامه ، حيث تتميز هذه الأغشية بخواص فيزيائية وكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها [7]، والفرق الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه: في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، ولكن في حالة الطبقات الرقيقة يكون العكس تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب، حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية .[8]

ترسب الأغشية الرقيقة دائما يكون على ركيزة تستند إليها ،لذلك ترسب على مواد أخرى تستخدم كقواعد ترسيب ويعتمد نوع القاعدة على طبيعة الاستخدام والدراسة مثل الزجاج والكوارتز والسليكون والألمنيوم. [9]

## I-4- مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة: [10]

تتمثل عملية تشكل الطبقات الرقيقة من مادة معينة بتوضيع جسيمات هذه الأخيرة على الركيزة وبفضل قوى(van der waals) تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة أو تتفاعل كيميائيا مع الركيزة . ويمكن أن تكون هذه الجسيمات إما أيونات أوجزيئات وقد تكون ذرات ،وقد يكون الوسط الناقل للمواد إما سائلاً أوغازياً أو في الفراغ وقد يكون صلبا.

### 1-حالة وسط النقل السائل:

The state of the liquid transport milieu

تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها ،ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب كمثال على هذا نذكر طريقة المحلول الهلامي(Sol -gel) وطريقة الحمام الكيميائيCBD.

### 2-حالة وسط النقل الغازي أوالفراغ:

The state of the gas or vacuum transport milieu

وهو الوسط الأكثر استخداما ويشمل مثلا الترسيب الكيميائي للأبخرةCVD ،ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر .

✍ تجدر الإشارة إلى أنه لا يوجد أسلوب قياسي لترسيب طبقة رقيقة التي يمكن استخدامها في حالات مختلفة، وغالبا ما يكون أعداد الركيزة خطوة هامة جداً لترسيب طبقة رقيقة للحصول على التصاق جيد وتستخدم عدة تقنيات وأساليب للحصول على الغرض المطلوب.

## I-5- أنواع الأغشية الرقيقة ومجالات استخدامها: [11]

### أ-أغشية المعادن والسبائك:

تستخدم هذه الأغشية كمقاومات كهربائية، ومن المعادن المفضلة في هذا المجال المعادن الانتقالية وسبائكها، حيث تمتاز بمقاومتها العالية مقارنةً بالسبائك الأخرى وذلك بسبب تداخل حزم الطاقة المملوءة جزئياً مع حزم الطاقة الفارغة جزئياً، إضافة إلى ذلك فإن محدودية الغشاء الرقيق تساهم في تغيير المقاومة النوعية بسبب الاستطارة السطحية، وهي صفة مميزة للأغشية المصنعة من هذه المواد. يمكن التحكم بمقاومة الاغشية عندما يكون سمك الغشاء أقل من معدل المسار الحر للإلكترونات، فتستطير الإلكترونات عند السطح في حالة تسليط مجال كهربائي وكذلك عند اصطدام الإلكترونات مع النويات والتي يكون حجمها مساوياً أو أقل من معدل المسار الحر للإلكترونات مما يزيد من مقاومة أغشية المعادن والسبائك. تستخدم مثل هذه الأنواع من الأغشية كموصلات في الدوائر الكهربائية وفي بناء المحتثات والمتسعات.

### ب-أغشية مزيج المعادن والعوازل:

درست هذه الأغشية منذ سنوات عدة و النظرية التي تفسر سلوك المزيج المصنع كغشاء رقيق تدعم المسامية، حيث تعتمد على مبدأ التركيز الحرج للمادة الموصلة فعندما يكون تركيز المادة أعلى من القيمة الحرجة عندها يمكن اعتبار الغشاء شبكة متصلة من الشعيرات المعدنية أما إذا كان تركيز المادة الموصلة أقل من القيمة الحرجة فلا تكن الفواصل متصلة مع بعضها بصورة جيدة لتمثل مسارات معدنية ولذلك، يحصل التوصيل الكهربائي بين جسيمات محددة حيث أن انتقال الإلكترونات يتطلب إثارة حرارية للتغلب على القوة الكهربائية المستقرة.ومثل هذه الحرارة تجعل معامل المقاومة سالباً وهي الصفة المكتسبة لمزيج المعادن والعوازل.

### ج-الأغشية غير المتبلورة(Amorphous films ):

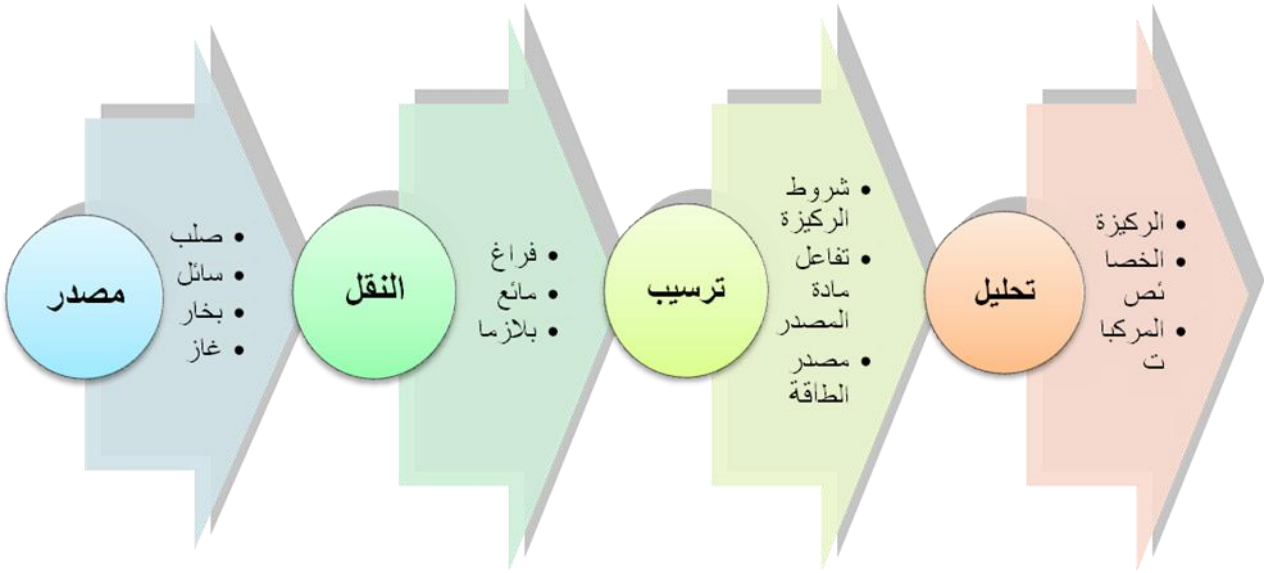
يستخدم هذا النوع من الأغشية في صناعة الأفلام الجافة والمفاتيح الكهربائية وكاشف الأشعة تحت الحمراء والتصوير الضوئي. اما أكاسيد المواد الداخلة فتكون تلك الأغشية فتستخدم في الدوائر الكهربائية المتكاملة، وترجع أهمية الأغشية الرقيقة غير المتبلورة إلى إمكانية تحضيرها في مساحات كبيرة يمكن الاستفادة منها في التطبيقات الصناعية.

### د-الأغشية الموصلة الكهربائية (Thin films photo conductor) :

يستخدم هذا النوع من الأغشية في أجهزة قياس شدة الضوء وفي التصوير الفوتوغرافي الضوئي وكواشف حزم الضوء لأغراض التنبيه وفي الاستنساخ الضوئي. إن هذه التطبيقات تعتمد على فكرة التوصيل الكهربائي الضوئي حيث أن تفاعل الإشعاع مع المواد الموصلة ضوئياً يؤدي إلى تغيير الإيصالية لتلك المواد، وإن أكثر الموصلات الضوئية تظهر امتصاصية عالية لجزء محدود من الطيف وخاصة عند الطبقات الرقيقة من سطوح المواد الموصلة.ولكون أن الصفات الأصلية للمادة لا تتأثر بالسمك لذلك تستخدم أغشية رقيقة لا يتعدى سمكها أحياناً مايكرونًا واحدًا.

## I-6- خطوات ترسيب الأغشية الرقيقة و تحليلها

تحتوي جميع عمليات ترسيب الأغشية الرقيقة على أربع خطوات متتالية ، كما هو موضح في الشكل **(1-I)**.




**الشكل(1-I)**:يوضح عمليات ترسيب الأغشية الرقيقة [12]

كل عمليات ترسيب منظومة الرش الكيميائي الحراري تمر عبر مراحل تكون متعاقبة:

### ✍ المصدر:Source

يمكن أن يشكل المادة الأساسية للأغشية الرقيقة المراد تبلوره أن يكون صلبًا أو سائلاً أو بخارًا أو غازًا. عندما تكون المادة صلبة، يتم نقلها إلى الركيزة عن طريق التبخير، ويمكن تنفيذ هذه المادة عن طريق الترسيب البخاري الفيزيائي PVD.ويتم تحويل المصدر الصلب في بعض الأحيان إلى بخار كيميائيًا. في حالات أخرى تكون المادة الأساسية في صورة غاز أو سائل يحتوي على ضغط البخار بما فيه الكفاية لنقله في درجات حرارة معتدلة، وتعرف هذه العمليات باسم ترسيب البخار الكيميائي CVD.

### ✍ النقل:Transport

في خطوة النقل، يمثل انتظام تدفق الأنواع التي تصل على سطح الركيزة عنصراً هاماً، وقد تؤثر عدة عوامل على هذا التنظيم وتعتمد على البيئة التي يتم فيها النقل ويتم ذلك بعدة طرق منها الفراغ أو السائل أو غاز (الغازات بشكل رئيسي).

### ✍ الترسيب:Dépot

الخطوة الثالثة في عمليات صناعة الأفلام الرقيقة هي ترسيب الفيلم على سطح الركيزة، و تمر هذه المرحلة من خلال مراحل التنوى والالتحام. إذ يتم تحديد سلوك الترسب من قبل عوامل المصدر، والنقل، وكذلك من خلال الشروط الرئيسية لسطح الركيزة.

### ✍ التحلل:Analyse

وهي الخطوة الأخيرة وهى تحليل الفيلم الناتج والذي يحوي إجراء قياسات مباشرة على خصائص الأفلام الرقيقة . [13]

## I-7- الآليات الفيزيائية لتشكيل طبقة رقيقة: [14]

تخضع طرق الترسيب إلى ثلاث خطوات رئيسية تشكل عملية ترسيب غشاء رقيق نموذجي هي:

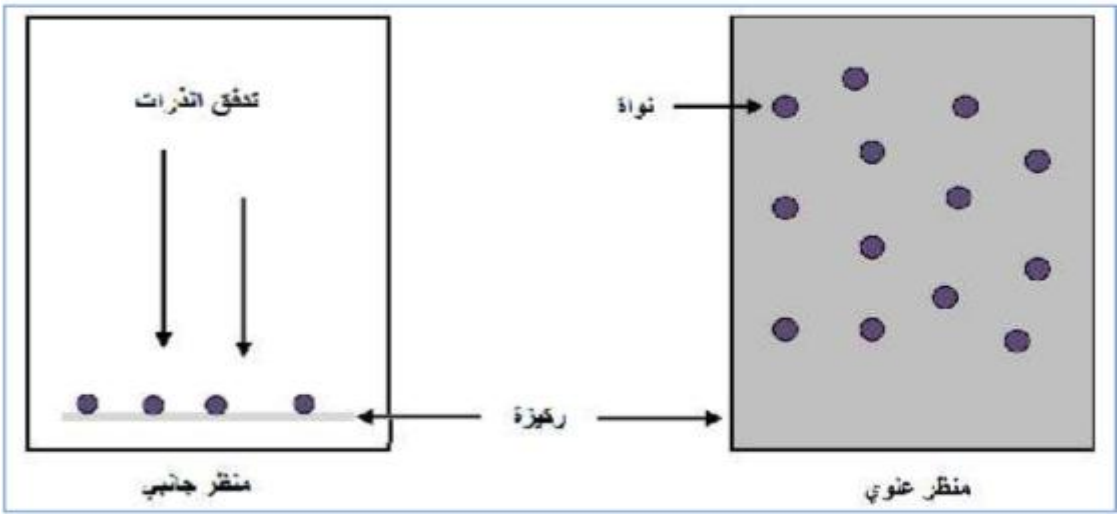
1-إنتاج الأنواع الذرية أو الجزيئية أو الأيونية المناسبة .

2 -نقل هذه الأنواع المرسبة من المصدر إلى الركيزة .

3-التكثيف على الركيزة ونمو الطبقة .

### I-7-1- مرحلة التنوية Nucleation:

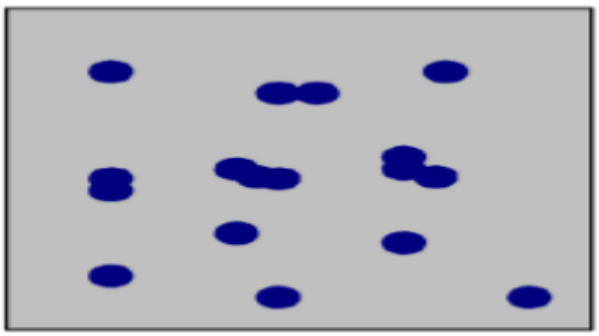
في هذه المرحلة (مرحلة توضع الذرات ) تظهر على الواجهة العلوية للزجاج تجمعات عناصر صغيرة من المادة المترسبة، ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة و تتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة، ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة والتي تشكل ما يعرف باسم الأنوية المنشأة. [10]




**الشكل(I-2)**: رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات[15]

### I-7-2- مرحلة الالتحام coalescence:

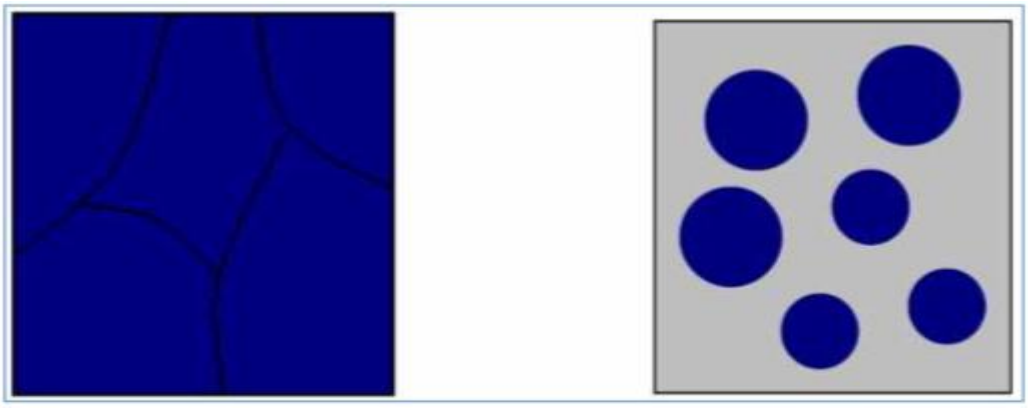
عند زيادة حجم التجمعات المشكلة في المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها وتقترب من بعضها تدريجيا لتغطية سطح الركيزة .[10]



**الشكل( I-3):** رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام [15]

## I-3-7- مرحلة نموGrowth :

وهى المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الطبقة الرقيقة ، بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملئ الثقوب (الفجوات) وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة. [10]



**الشكل( I-4):** رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة [15]

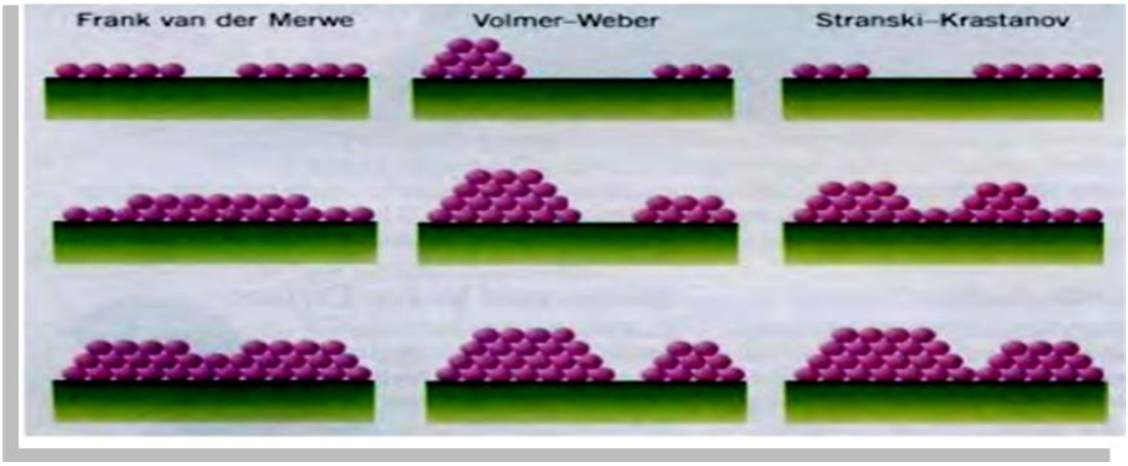
## I-8- أشكال نمو الطبقات الرقيقة:[16]

يتم تشكل الغشاء من خلال أربعة أشكال لنمو وهي كالتالي:

1-النوع 2D هو نمو ثنائي الأبعاد ويدعى عادة بنمط ( Frank-Van der Merwe ) يحدث عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل من أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة و الركيزة، و الذرات الأول التي تصل إلى سطح الركيزة تشكل غشاء يمتد على سطح الركيزة وبعد ذلك نمو الطبقة .

2-النوع 3D هو نمو ثلاثي الأبعاد يدعى (Volmer -weber) في هذا النمط من النمو أنويه صغيرة تتشكل على سطح الركيزة ثم تنمو لتشكل الجزر ثم تلتحم لتعطي طبقة مستمرة.

3- النمط المختلط ويسمى عادة بنمط (Stranski -Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين المذكورين سابقا، و الشكل (I-5) يوضح أشكال نمو الطبقات الرقيقة




**الشكل (I-5)** : رسم يوضح أشكال نمو الطبقات الرقيقة[16]

## I-9- كبريتيد النيكل (NiS):

### ♦ معدن النيكل(Ni):

النيكل هوعنصر كيميائي له الرمز Ni وعدده الذرى 28 في الجدول الدوري للعناصر و هو فلز أبيض فضي بمظهر ذهبي خفيف، وهو أحد أربع عناصر حديدية المغناطيسية في درجة حرارة الغرفة والضغوط العادية، فلز النيكل صلب وقابل لطرق. يعتبر معدن النيكل السابع بالنسبة لوفرة العناصر الانتقالية وهو العنصر ال22 من حيث الوفرة في القشرة الأرضية، وعلى الرغم من وجود الكثير من معادن الكبريتيد والأكاسيد تعد أهم المعادن الرئيسية لإنتاجه، و يمتاز المعدن بمقاومته للتآكل ولذلك له استخدامات كثيرة في السبائك كطلاء للسبائك وفي تصنيع العملات المعدنية والمغناطيس والعديد من التطبيقات الأخرى.[17]والجدول التالي **(I-1)** يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعنصرNi

**الجدول( I-1 )** يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعنصرالنيكل [18]

| | |
|---|---|
| البنية البلورية | مكعب مركزى الوجه |
| الشكل | صلب |
| اللون | أبيض فضى بمظهر ذهبى |
| قابلية الذوبان | غير قابل للذوبان في الماء |
| الوزن الذرى g/mol | 58.6934 |
| الكثافة $g/cm^3$ | 8.908 |
| درجة الانصهار C° | 1455 |
| درجة الغليان C° | 2730 |

### ♦ معدن الكبريت (S):

الكبريت هو عنصر كيميائي رمزS عدده الذرى 16 ويحتل المجموعة VI من الجدول الدوري والتي تعرف بمجموعة الشالكوجين، والكبريتيد هو عبارة عن أيونات هذا العنصر ذات الأكسدة($S^{2-}$) ويمكن الحصول عليه من عدة مصادر نذكر منها: [19]

-الثوريا (Thiourea) : وهو المستعمل به حاليا في بحثنا ويعتبر المصدر الأكثر استعمالا وصيغته الكيميائية (SC(NH2)2) حيث يتم استعماله في وسط قاعدي(7<PH).

والجدول التالي(I-7) يوضح أهم الخواص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الكبريتيد

**الجدول( I-2):** يوضح أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الكبريت $s^{2-}$ [21،20]

| الخاصية | القيمة |
|---|---|
| اللون | أصفر |
| شكل | صلب |
| الوزن الجزيء g/mol | 32.064 |
| الكتلة الحجمية $g/cm^3$ | 2.06 |
| درجة الانصهار C° | 445 |
| درجة الغليان C° | 119 |

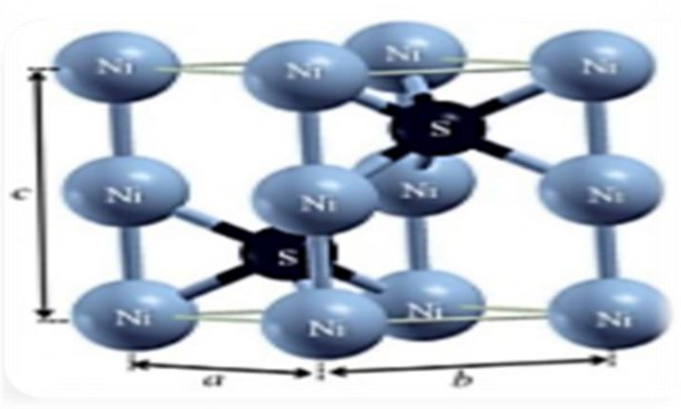
### ♦ كبريتيد النيكلNiS:

هو مركب غير عضوي صيغته NiS وهو من المعادن الانتقالية الشالكوجينية،[22] ذو لون أسود يحضر من تفاعل كبريتيد الأمونيوم الى محلول ملح النيكل، أو بمرور كبريتيد الهيدروجين خلال محلول ملح النيكل الذي يحتوى على كلوريد الأمونيوم والأمونيا، وهو قابل للذوبان في الحموضة ويشبه كبريتيد الكوبالت في ذلك ولا يشبه كبريتيد الهيدروجين في المحلول الحمضي وهو عديم الذوبان في الحموضة بعد تحضيره بوقت قصير.[23]

## I-10- الخصائص الفيزيائية لكبريتيد النيكل

يملك كبريتيد النيكل توصيله إلكترونية عالية مقارنة مع أكاسيد المعادن [24]، و ينتمي النيكل كبريت إلى مواد أشباه الموصلات المركبة VIII-VII.[26،25] حيث يعتمد كبريت النيكل على عنصر زرنيخ النيكل في هذه البنية يكون النيكل ثماني السطوح و تكون مراكز الكبريت في المواقع المنشور الثلاثي [27] .تحتوي مركبات كبريت النيكل على مراحل مختلفة مثل $Ni_{3+x}S_2$ و $Ni_3S_2$ و $Ni_4S_{3+x}$ و $Ni_6S_5$ و $Ni_7S_6$ و $Ni_9S_8$ و NiS و $Ni_3S_4$ و $NiS_2$،[28،29] يحتوي كبريت النيكل على نوعين متعددين: يحتوي شكل **ألفا**

**(α-NiS)**على خلية وحدة سداسية الشكل ذات درجة حرارة عالية، بينما يحتوي نموذج **بيتا (β-NiS)** على خلية معينيه ذات درجة حرارة منخفضة.




**الشكل(I-6):**البنية البلورية لكبريتيد النيكل[27]

**الجدول(I-3):** الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكبريت النيكل NiS [27]

| الصيغة الكيميائية | NiS |
|---|---|
| قابلية الذوبان في الماء | غير قابل للذوبان |
| الكتلة المولية g/ mol | 90.7584 |
| الكثافة $g/cm^3$ | 5.87 |
| درجة الغليان c° | 797 |
| درجة الانصهار c° | 1.388 |
| اللون | اسود |
| الشكل | صلب |

## I-11-تطبيقات NiS: [25،26]

-الطلاءات الانتقائية الشمسية

-كاشفات الأشعة تحت الحمراء

-كقطب تخزين في أجهزة تخزين الكهروكيميائية الضوئية

-يستخدم كمحفز هدرجة إذ يساعد النيكل بعض المكونات العضوية على الاتحاد مع الهيدروجين لتكوين مكونات جديدة. وتُنتج الهدرجة زيتًا نباتيًا جامدًا للطهي،

-يستخدم في بطاريات الليثيوم القابلة لإعادة الشحن

-يستخدم في صناعة خامات نيكل سيليكات أكسيد، يستخدم كمحفز في صناعة البتروكيميائية.

## الخلاصة:

لقد تم التطرق في هذا الفصل إلى شرح مفهوم الطبقات الرقيقة و أنواعها ومبدأ ترسيبها وآلية نموها، كما تعرفنا أيضاً على مركب كبريتيد النيكل الذي هو محل دراستنا من حيث خصائصه الفيزيائية والكيميائية إضافة إلى تطبيقاته الواسعة، وفي الفصل الموالي سنتطرق إلى تقنيات توضع الطبقات الرقيقة.

# مراجع الفصل الأول

[1].A. THELEN, H. KöNIG,"Elektrische Leitfähigkeit aufgestäubter Indiumoxydschichten", Naturwissenschaften, vol43,p297, (1956).

[2] .D. LAMBE, Y. Y. PROSKURYAKOV, K. DUROSE, J. MAJOR, M. Al TURKESTANI, V. BARRIOZ," Near infrared transparent conducting cadmium oxide deposited by MOCVD" ,Thin solid films, vol518, p1222-1224,(2009)

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

[4].ص. م. متولي، "الأشعة السينية الفوائد والمخاطر"، مطبعة مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، المملكة العربية السعودية، ص17-99،19 (2015).

[5].K. D. LEAVER, "Thin Films", Wykeham Publications London (L.T.D) .London, (1971).

[6].K. L. Chopra, "Thin Film Phenomena ", Mc. Graw- Hill Book Company, New York, (1969).

**[7] .**ح. عدوية جمعة، ح. ناهده بخيت، ح. علي صالح، دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز Mg على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الخارصين ZnS المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي، مجلة جامعة بابل العلوم الصرفة والتطبيقية، مجلد22، العدد1. 2012.

[8].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).

[9] J. R. SON, "Thin film Technologies", 2nd ed, (1986).

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

[11]. http://www.hazemsakeek.org/vb/showthread.php?2219.

[12].N. Attaf, "Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H", Thèse de Doctorat, Université de Constantine1, Algeria, (2003).

[13].K. L. Chopra. S. Major, D. K. Panday, Thin Solid Films.(1983)102-105.

D.L. Smith, Thin Film Deposition: Principles and Practice, Mc Graw Hill, New
[14].York (1995)

[15]. O. DARANFAD ,"élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de magister, Université de Constantine , p 14-24, (2010).

[16].Noua Bouhssira" Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par evaporationet par pulverisation magnetron et etude de lurs proprietes" ,Thése de DOCTORAT, Universite Mentouri de Constantine 1,2013.

[17].وليد مصطفى صهيوني .مقدمة في فيزياء لبلازما يونيو2006 سلطنة عمان .

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

[19].G. HODES, "Chemical solution deposition of semiconductor films", Marcel .Dekker, New York, P. 101-102 (2002).

[20].S. ADACHI, "Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors", .John Wiley & Sons Ltd, Chichester- England, P. 6-20 (2005).

[21].S. HARIECH, " Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", M.Sc. Thèse, Universite .Mentouri-Constantine, Algeria, P. 39-51 (2009).

[22].R.S. Mane, C.D. Lokhande, Mater. Chem. Phys. 65,1 (2000)

[23] .ناديا احسين العلي ،سلسلة عناصر الجدول الدوري /28/ "النيكل " الجمعية الكيميائية السورية .

[24].A. M. Patila, V. C. Lokhandeb, A. C. Lokhandec, N. R. Chodankara, T. Jib, J. H. Kimc, C. D. Lokhandea. Ultrathin nickel sulfide nano-flames as an electrode for high performance supercapacitor Comparison of symmetric FSS-SCs and ،India.5electrochemical SCs devic. [a]Thin film physics laboratory.Department of physics'Shivaji University,Kolhapur,416004.(M.S) July 2016

[25].T.H. Johnson, Proc. Int. Opt. Eng. 433,60 (1984)

[26] .S. Leitz, G. Hodes, R. Tenne, J. Manassen, Nature 326,863 (1987)

[27].https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfure_de_nickel

[28] .G. Kullerud, R.A. Yund, J. Petrol. 3, 126 (1962)

[29].N. Kumar, N. Raman, A. Sundaresan, J. Solid State Chem. 208, 103 (2013).

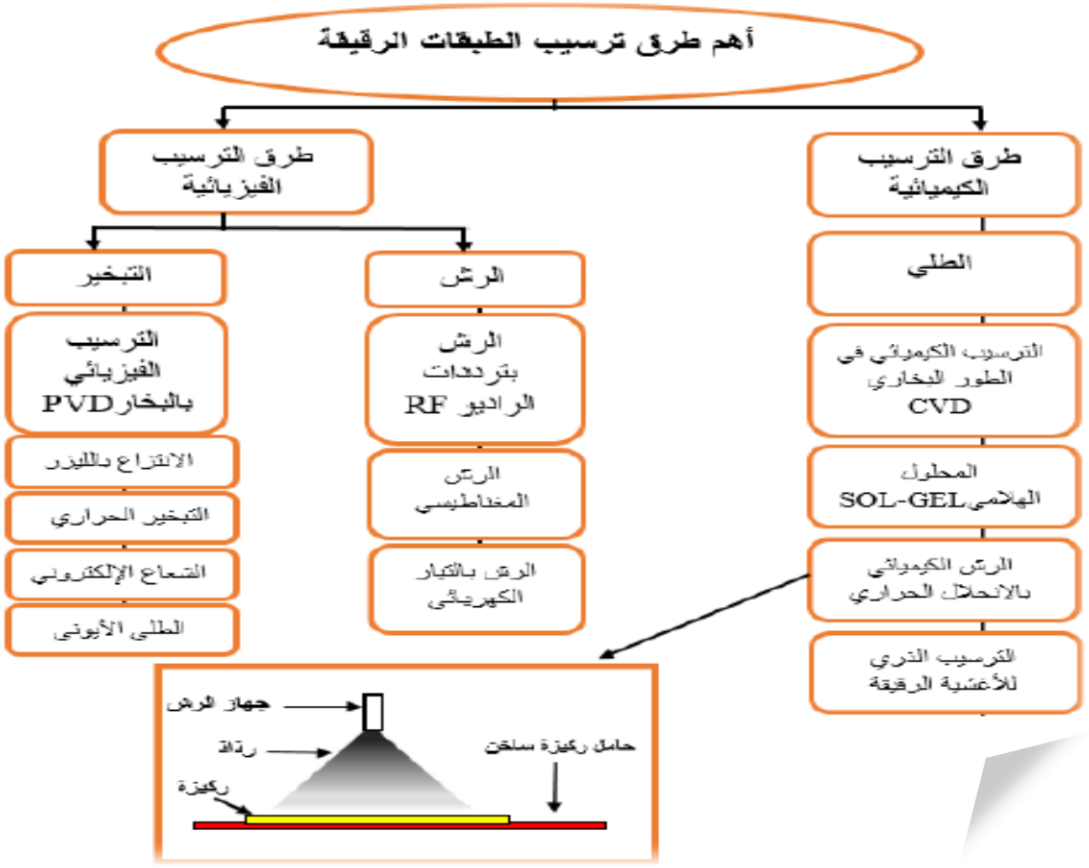
# II- الفصل الثاني : تقنيات توضع الطبقات الرقيقة

## تمهيد:

في الفصل الأول تناولنا دراسة عامه حول الأغشية الرقيقة حيث تعرفنا على الأغشية الرقيقة ومبدأ ترسيبها وآليات نموها وأنواعها ومجالات استخدامها، وعرجنا في الأخير حول كبريت النيكل الذي هو محل دراستنا مع ذكر خصائصه الفيزيائية والكيميائية.وفي هذا الفصل سنتطرق إلى طرق ترسيب الأغشية الرقيقة وسندخل في دراسة معمقه حول طريقة الرش الكيميائي الحراري الذي هو محل الدراسة .

## II-1- تقنيات توضع الطبقات الرقيقة:

عددت طرائق تحضير الأغشية الرقيقة بزيادة التطور العلمي والتكنولوجي وتطورت وتعقدت الأجهزة المستخدمة في تحضيرها وأصبحت لكل طريقه من طرائق تحضير الأغشية مميزاته الخاصة لتؤدي الغرض المطلوب .إن إحدى الطرائق التي تم فيها تحضير الأغشية باستخدام المحاليل الكيميائية هي طريقة الرش الكيميائي الحراري والتي هي محل دراستنا. ويعطي الشكل (II-1) الموضح أدناه تصنيفاً لطرائق ترتيب الأغشية الرقيقة وتصنف إلى نوعين الطرائق الفيزيائية physical method والطرائق الكيميائية chemical method




**الشكل(II-1):**مخطط توضيحي لتقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة[1]

## II-1-1- الطرق الفيزيائية:

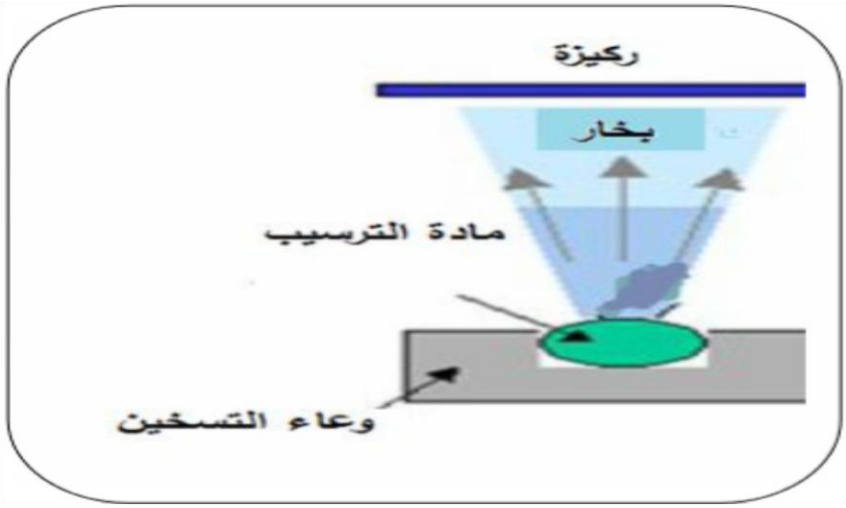
### II-1-1-1- طريقة الترسيب الفيزيائي بالتبخيرPVD :

تعتمد هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD، تعد من التقنيات الغير ملوثة، كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة، و تشمل عمليات PVD بشكل رئيسي التبخر، والاستئصال بالليزر والرش بجميع أشكاله.[2]

### II-1-1-2- التبخير تحت الفراغ:

تعتمد هذه التقنية على التسخين تحت الفراغ بحيث يتم تبخير أو تسامى المادة التي يتم ترسيبها تحت درجة حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء، المواد التي تبخرت تترسب على سطح الركيزة عن طريق عملية التكثيف، وهناك طرق للتسخين منها التسخين باستخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة أو باستخدام فعل جول، حيث الطريقة الأولى تستخدم المواد المقاومة للحرارة أما الطريقة الثانية تستخدم مواد سهلة الذوبان.يكون الترسيب قليل التماسك عندما يكون الضغط ليس منخفض.

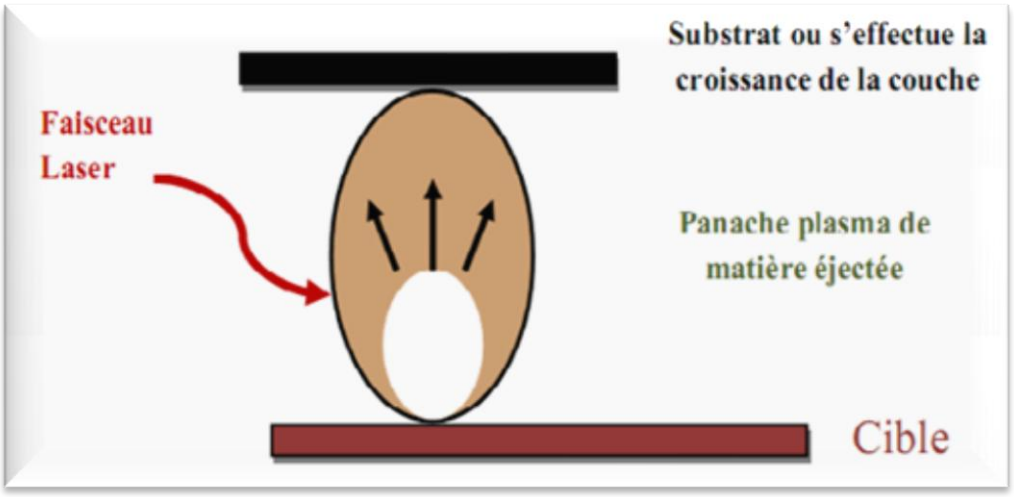
أفضل النتائج يتم التحصل عليها عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخار وعموما تعتمد سرعة الترسيب على درجة حرارة المصدر، والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة. [3]




**الشكل(II-2):** رسم تخطيطي يوضح طريقة التبخير في الفراغ[4]

### II-1-1-3- طريقة الانتزاع بالليزر:

إن مبدأ ترسب طبقات رقيقة بهذه الطريقة بسيط نسبيا، حيث تركز حزمة الليزر النبضي (غالباً نانوثانية) على هدف كبير بالنسبة للحزمة، يتم وضعه في حاوية فارغة للغاية في ظل ظروف تفاعل معينة، يتم إخراج كمية من المادة من الهدف ويمكن جمعها على ركيزة توضع في اتجاه واحد، حيث تعتمد طبيعة ونوعية الإيداع على العديد من المعايير (طاقة الليزر، والطبيعة والضغط على الغاز المتبقي في الغرفة، ودرجة حرارة الركيزة، وما إلى ذلك. في جميع الحالات من الضروري التحكم في نقل الأنواع من الهدف إلى الركيزة. [5]

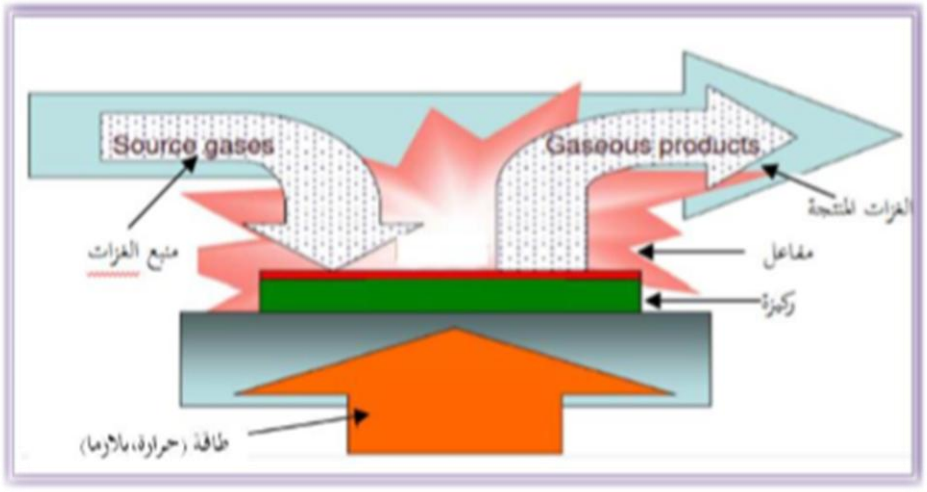



**الشكل(II-3)**: رسم تخطيطي يوضح طريقة الانتزاع بالليزر [5]

## II-1-2- الطرق الكيميائية :

### II-1-2-1- طريقة الترسيب الكيميائي بالتبخير CVD:

تستخدم هذه الطريقة CVD للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه النواقل والعوازل بتبخير المادة يتفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى، حيث يتألف ترسيب البخار الكيميائي من وضع مركب متطاير (Volatile Compound)من المادة المراد ترسيب الغشاء عليها، ينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاءا رقيق.[6]

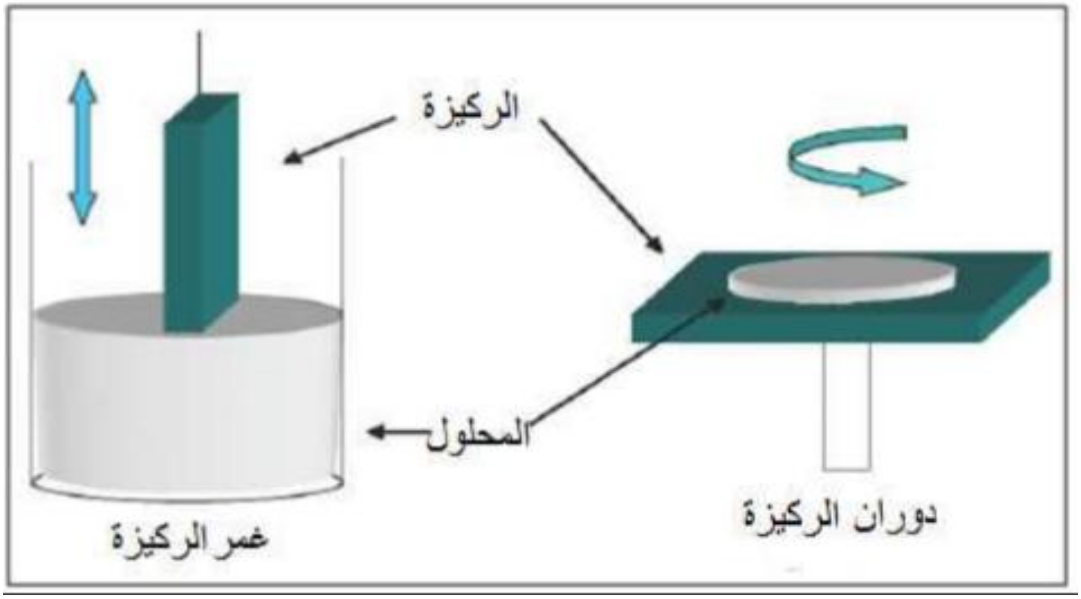



**الشكل (II-4)**: رسم تخطيطي يوضح طريقة التبخير الكيميائي [7]

### II-1-2-2- تقنية المحلول الهلامي ( Sol-gel):

لقد تم تطوير هذه الطريقة على مدى العقود الثلاثة الماضية بشكل كبير انطلاقا من محلول مكون من متفاعلات مذابة في كحول في أغلب الأحيان، يمكن استخدام أسلوبين لتشكيل الطبقات الرقيقة :**إما بواسطة الغمر** أو عن طريق **الطرد المركزي** (دوران الركيزة) حيث تعتمد الطريقة الأولى على غمر الركيزة في المحلول حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها، بحيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية لغمر الركيزة .وتنتج الطبقة الرقيقة في الطريقة الثانية جراء دوران الركيزة حيث يترسب المحلول، ويمكن التعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران ، والتسارع وخصائص المحلول.

في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريع جدا والخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها بحيث يتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان الإزالة الكاملة للمذيب.[8]

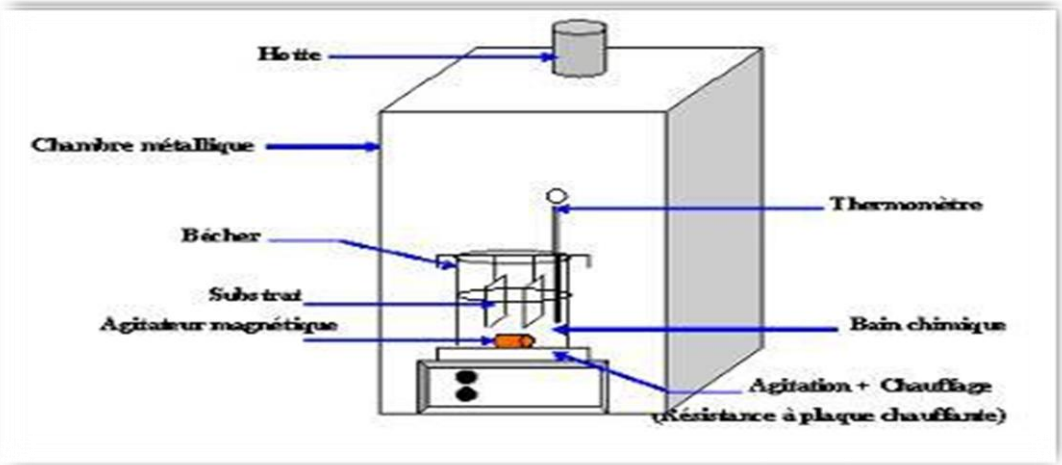



**الشكل (II-5):** رسم تخطيطي يوضح طريقة المحلول الهلامي[8]

### II-1-2-3- طريقة الحمام الكيميائي:

Chemical bath deposition

تعتمد طريقة الحمام الكيميائي التي ترسب فيها الأغشية الرقيقة على الركيزة المغمورة جزئيا في محلول مخفف يحتوى على شوارد معدنية ومصدر شالكوجيني،[9] حيث تعتمد هذه الطريقة على استخدام عامل التعقيد للحد من تمييه الشوارد المعدنية، مما يؤدي إلى التحرر البطئ لشوارد الشالكوجين في المحلول أين تتواجد الشوارد المعدنية الحرة والمعقدة بتركيز ضعيف تتشكل الأغشية الرقيقة عندما يكون الجداء الأيوني للشوارد أكبر من ثابت الذوبان للمركب الناتج.[10]




**الشكل (II-6)**: رسم تخطيطي يوضح طريقة الحمام الكيميائي(CBD)[11]

## II-1-2-4-طريقة الرش الكيميائي الحراري:

Chemical Spray Pyrolysis

إن اختيار الطريقة المناسبة لتحضير الغشاء تعتمد على خواص عدة منها طبيعة التطبيق ونوعه وكلفة التحضير وسهولته وسرعته بالإضافة إلى نوع المواد المستخدمة في التحضير[12] ، وتعتبر طريقة الرش الكيميائي الحراري من الطرق السهلة والرخيصة الثمن والتي يمكن تحضير أغشية رقيقة بواسطتها تنافس في بعض الأغشية المحضرة بالطرق الأخرى[13،14]، وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي.

وتعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية وقد تطورت في الستينات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة تقنية اقل كلفة لتحضير الألواح ذات المساحات الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية، حيث حضرت الأغشية الرقيقة للكبريتيدات والسيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة، وأول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger & Hotl) عام1959 إذ قام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا .[15]

### ✓ مبدأ عمله :

في هذه التقنية يتم تحضير الأغشية من خلال رش محلول أملاح المادة المراد تحضير الغشاء منها على شكل قطرات رقيقة جدا على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينه، تعتمد على نوع المادة المستعملة حيث تتم عملية التحلل الحراري ( (Thermal decomposition للمركبات الصلبه المتكونة على سطح القاعدة الساخنة ونتيجة هذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق[16].

✓ تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل منها :

-طبيعة المادة الأولية المستخدمة .

-حجم قطرات الرذاذ.

-المسافة بين الركيزة وجهاز الرش.

-معدل الترسيب.

-درجة حرارة الركيزة والمحيط المجاور له.

-نوع الركيزة ومجالات التطبيق.

✓ تتم عملية الترسيب وفق المراحل الآتية :

-انحلال القطرات الأولى للمحلول.

-انتقال القطيرات في الهواء.

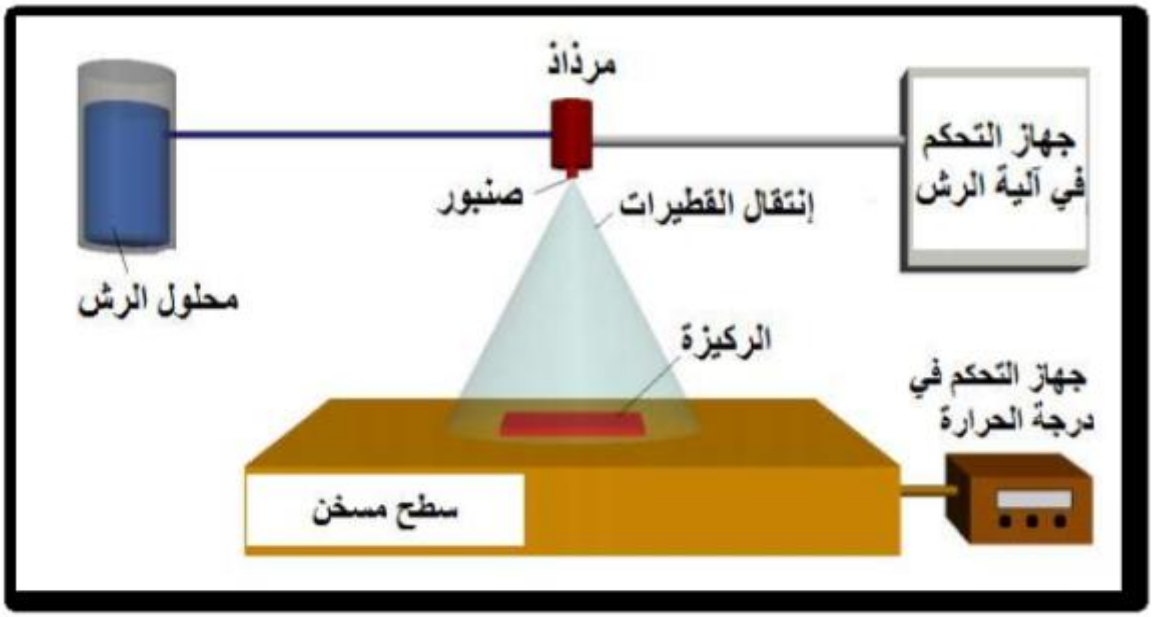
-ترسب وتحلل القطيرات على الركيزة لبدء عملية نمو لغشاء الرقيق.

إن لتقنية التحلل الكيميائي الحراري عدة مزايا مهمة مقارنة بغيرها من التقنيات تتمثل في مايلي:[17]

- ✓ تمكن من الترسيب وطلاء الركائز ذات التركيبة المعقدة.
- ✓ عملية الترسيب تكون موحدة نسبيا و ذات جودة عالية.
- ✓ لا تحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة أثناء عملية الرش.
- ✓ يتم استخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة على الزجاج

✍ **منظومة التحلل الكيميائي الحراري Chemical Spray Pyrolysis System**

تتألف منظومة التحلل الكيميائي الحراري من عدة أجهزة بسيطة، معظمها مصنوعة محليا يمكن من خلالها تحضير أغشية رقيقة على قواعد مختلفة والشكل (II-7) يوضح المنظومة.

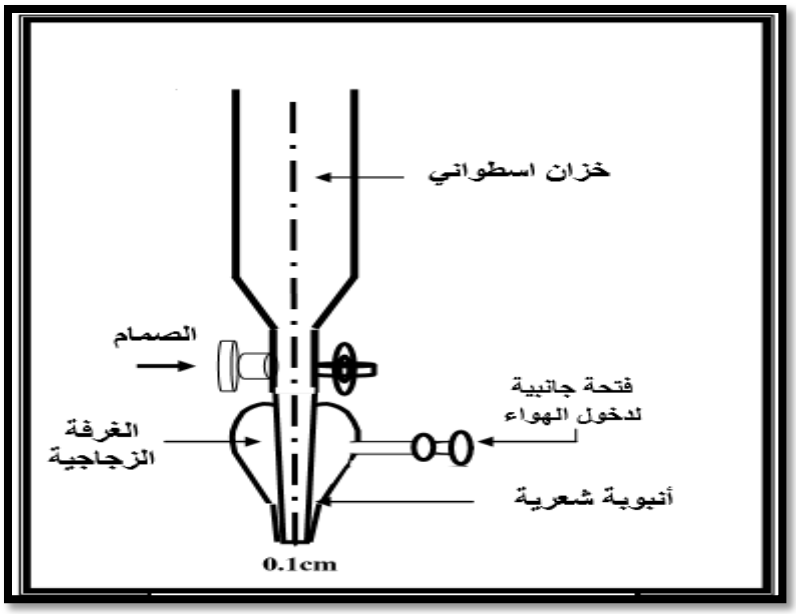



**الشكل (II-7)** رسم تخطيطي يوضح منظومة التحلل الكيميائي الحراري[18]

تتكون هذه المنظومة من الأجهزة التالية:[19]

**1-جهاز الرش :**

هو جهاز به ثلاث فتحات مرفق من الفتحة الأولى من أعلاه بأنبوب رقيق في نهايته خزان يستوعب تقريبا 30ml توضع فيه المحاليل المراد رشها، ومرفق من الفتحة الثانية في مستوي أفقي بأنبوب يمر من خلاله هواء مضغوط قادم من ضاغط الهواء ليخرج كل من المحلول والهواء المضغوط من أسفل جهاز الرش، وعند خروج المحلول يدفع بالهواء المضغوط من فتحات جانب الفتحة الرئيسية، يمكننا في هذا الجهاز التحكم في تدفق المحلول




**الشكل (II-8):** جهاز الرش

**2-حامل جهاز الرش:**

يتم عليه تثبيت جهاز الرش على ارتفاع معين بواسطة ماسك مثبت على حامل معدني إذ يمكن التحكم في ارتفاع جهاز الرش، عن سطح السخان الكهربائي الموضوع تحته والتحكم في وضع جهاز الرش، بحيث تكون نهايته السفلى التي يخرج منها المحلول بوضع عمودي مع الركيزة المراد الترسيب عليها الموجودة على السخان الكهربائي.

**3-السخان الكهربائي:**

يتم استخدام المسخن الكهربائي (المصنوع محليا) لغرض التحكم بدرجة حرارة الركيزة الزجاجية المراد ترسيب الغشاء عليها، ولرفع درجة حرارتها إلى درجة الحرارة المطلوبة للتفاعل إذ أن التغيير فيها يسبب تغيير في طبيعة التركيب البلوري للمادة وبالتالي التغيير في صفاتها الفيزيائية، وتم ربط المسخن الكهربائي بجهاز متعدد القياسات الرقمي.

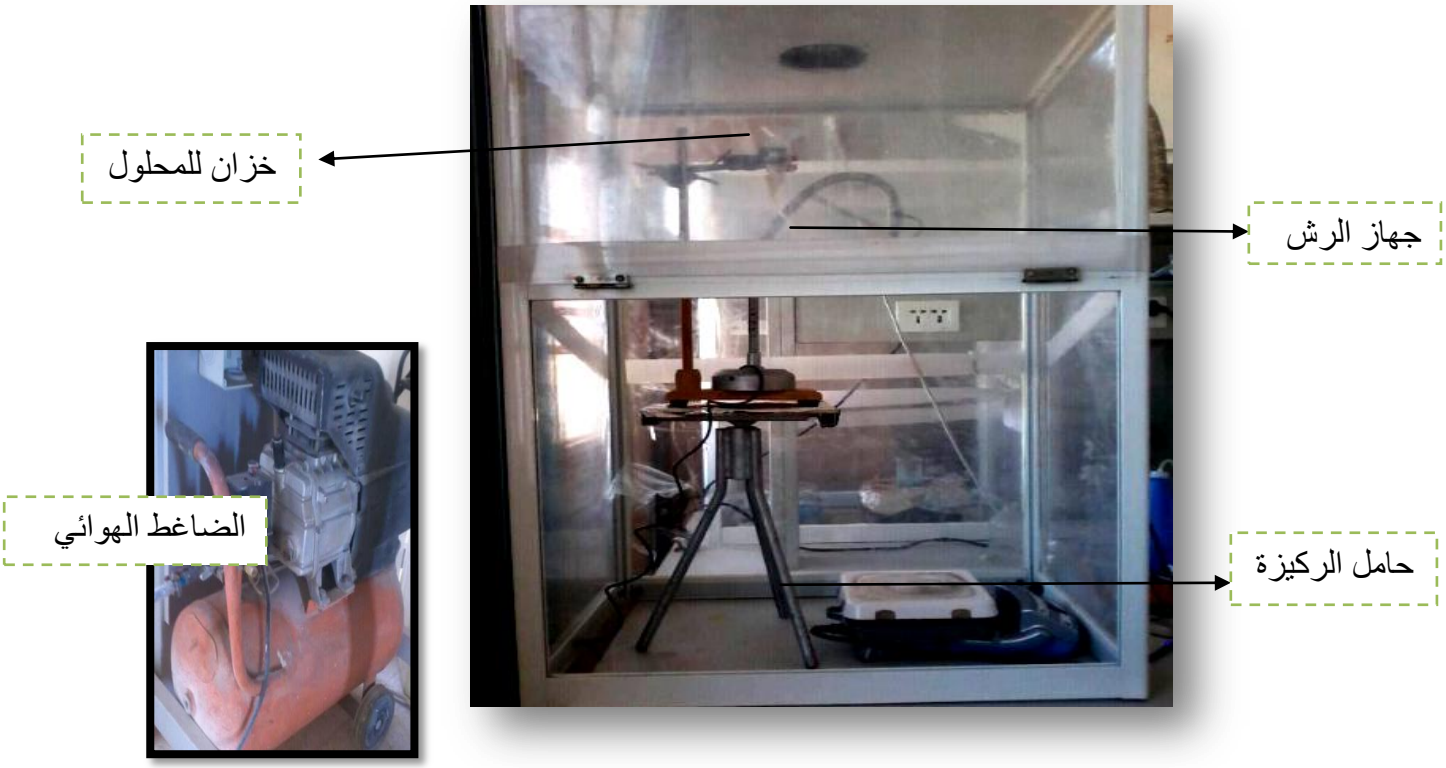
**4-جهاز متعدد القياسات الرقمي:**

لمعرفة درجة حرارة الركيزة الزجاجية الموضوعة على السخان الكهربائي، تم استعمال متعدد القياسات الرقمي موصول به مجس حراري حساس، موضوع على سطح السخان وبه عداد رقمي يؤشر لمقدار درجة الحرارة بالمقياس المئوي، إن جهاز متعدد القياسات الرقمي الذي استعمل في هذا العمل له مدى درجة حرارته يصل حتى( $1000^{\circ}$).

**5-ضاغط الهواء:**

يتم استخدام ضاغط الهواء لدفع الهواء المضغوط داخل جهاز الرش، حيث يحتوي على منظم يتم من خلاله التحكم بضغط الهواء الخارج منه بإتجاه جهاز الرش وذلك لضمان نزول المحلول على الركيزة في شكل رذاذ دقيق جدا.

✍ **منظومة الرش الكيميائي الحراري المستعمله:**




**الشكل(II-9)**:منظومة الرش الكيميائي الحراري المستعمله في بحثنا

✍ وظائف عناصر التركب التجريبي :

- ✓ **جهاز الرش :** وبه يتم رش المحلول على الركيزة.
- ✓ **حامل الركيزة :** هو عبارة عن صفيحة مسخنة بمقاومة كهربائية.
- ✓ **خزان للمحلول :** يوجد فيه المحلول المراد ترسيبه على الركيزة الزجاجية .

✓ **الضاغط الهوائي :**تستخدم مضخة الهواء لدفع الهواء المضغوط داخل الأنبوبة بحيث يخرج تيار هوائي بضغط معين يجعل المحلول يخرج بشكل رذاذ (قطرات ذات سمك صغير جدا).

✍ **ايجابيات طريقة التحلل الكيميائي الحراري :**[19]

-اقتصادية نظراً لقلة تكاليف الأجهزة المستخدمة في تحضير الأغشية حيث لاتحتاج إلى أجهزة معقدة للتحضير مثل أنظمة التفريغ التي تستخدم في طريقتين الترذيذ والتبخير

-إمكانية تحضير أغشية رقيقة لمركبات ذات درجات انصهار عالية كما يصعب تحضيرها بالطرائق الأخرى،و ملائمة لتحضير اكاسيد وكبريتات هذه المواد

-يمكن تحضير أغشية رقيقة بمساحات اكبر مما توفره الطرائق الأخرى

-يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر وبنسب مختلفة

-الأغشية المحضر بهذه الطريقة لها استقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن.

✍ **عيوبها:**[20]

-تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة

-تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط أي لايمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك

## II-2-مراحل نمو الأغشية الرقيقة المحضره بطريقة التحلل الكيميائي الحراري: [21]

أن الخطوات الأساسية لآليه نمو الأغشية الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري تختلف عن آلية تكوين الأغشية الرقيقة، مثل التبخير الحراري في الفراغ والترذيذ والترسيب الكهربائي وغيرها من الطرائق الأخرى إذ أنها تعتمد على التحلل الكيميائي عند سطح القاعدة ويتبعها حصول بعض العمليات، مثل أكسدة النواتج المتفككة و أنماء الطبقات المطلوبة للمادة .ان الأنتقال الأنموذجي للقطرة هو عندما تصل القطرة في اللحظة التي يكون فيه المذيب قد تبخر بالكامل ومن الناحية العملية لايمكن الحصول على أحجام قطرات متساوية، إذ أن حجم القطرات يؤدي دورا كبيرا في تحقيق افضل عملية ترسيب ومع ذلك لا يمكن الحصول على الحجم المرغوب بنجاح كبير، كما ان السلوك الحراري للقطرات يعتمد على كثلتها والشكل (II-10)يوضح حالات الترسيب اعتمادا على حجم القطرات المكونه لها.

- **العملية A:**

تكون القطرات كبيرة بحيث ان الحرارة الممتصة من وسط المحيط لن تكون كافية لتبخير المحلول بالكامل عند سقوطه باتجاه القاعدة وبمجرد وصول القطرات إلى القاعدة فان المحلول يتبخر تاركا الراسباً صلباً، وفي أثناء التبخير يتبدد جزء من الحرارة فتنخفض درجة حرارة القاعدة عند هذه النقطة ، ويصبح السطح خشناً ومن ثم يكون الغشاء المتكون غير متجانس مما يقلل نفاذية الأغشية المحضرة ويؤثر في خصائصها التركيبية والبصرية والكهربائية.

- **العملية B:**

تجف القطرات قبل وصولها للقاعدة وبذلك تتبخر بعض الدقائق وهذا التبخر الموضعي للدقائق وكمية الحرارة المتبددة اقل مما هي عليه في العملية A .

- **العملية C:**

تتضمن عمليات ترسيب البخار الكيميائي لكلاسيكي التي تؤدي إلى أفضل خواص للأغشية المكونة، وفي هذه المرحلة يتبخر المحلول عند أقرب نقطة للقاعدة ، وقبل وصول الدقائق يكون الوقت كافياً لارتفاع درجة الحرارة إلى درجة حرارة الوسط إذ تتبخر أو تتسامى ويحدث تفاعل غير متجانس يتضمن مايلي:

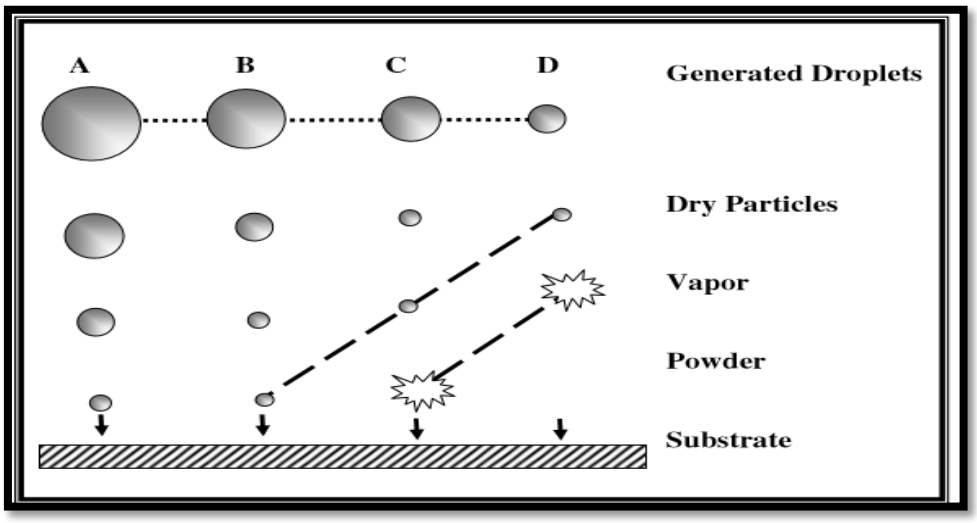
-انتشار الجزيئات المتفاعلة عل السطح

-التصاق جزيئه واحدة أوعده جزيئات على السطح

-انتشار سطحي وإعادة اتحاد مع الشبكية ومن ثم انتشار الجزيئات الناتجة إلى حيز البخار.

- **العملية D:**

تمثل سلوك القطرات الصغيرة، وفيها يتبخر المحلول بصورة كاملة بعيداً عن القاعدة وتصبح دقائق البلورات صغيرة تكون راسباً أشبه بالمسحوق يعكر الغشاء ويقلل من نفاذية المادة ولذلك فإن التفاعل الكيميائي في هذه الحاله يكون اسرع مما عليه في الحالات السابقة .يتضح من خلال العرض السابق أن الظروف لتكوين غشاء بواصفات جيدة تكون عند حجم القطرات المبينه في العملية C وعملياً لا يمكن تأكيد الظروف الدقيقة لهذه العميلة، فضلاً عن حدوث انتقال من التفاعل المتجانس إلى التفاعل الغير متجانس لعدم وجود حجم محدد للقطرات .إن خصائص الأغشية فضلاً عن تأثرها بحجم القطرات فإنها تتأثر بطبيعة ودرجة حرارة القاعدة إذ أن انخفاض درجة حرارة القاعدة يتم بالابتعاد عن الحالة C إلى الحالة Aإلى الحالة B.




**الشكل (II-10):** عملية ترسيب لقطرات مختلفة الأحجام [22]

## II-3-معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة :

أن آلية النمو وتطورها ر تلعب دورا مهما في التأثير على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة ،وذلك لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين يقدم نتائج مختلفة وعادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية. ويعود ذلك حقيقة إلى كون الخصائص الكهربائية والضوئية لهذه الأغشية الرقيقة يعتمد بشكل كبير على البنية والتشكل وكذلك طبيعة الشوائب الموجودة،وهو ما يعني أنه يجب إجراء دراسة شاملة ومفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية الرقيقة وتقنيات الترسيب المختلفة فتتواجد العديد من التقنيات التي تساهم في نمو الأغشية الرقيقة انطلاقا من معايير ترسيب مختلفة والخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة تم تقديم مقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب.[23] كما هو موضح في الجدول(II-1).

**الجدول (II-1)**: يوضح المقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب.[24]

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

## II-4-العوامل المؤثرة في تحديد الأغشية المحضره بطريقة الرش الكيميائي الحراري:

### -درجة حرارة القاعدة :

إن ارتفاع أو انخفاض درجة الحرارة القاعدة يؤثر بشكل كبير على طبيعة المادة الناتجة بعد التفاعل وبالتالي فإن هذا العامل يؤثر بشكل واضح على تجانس الأغشية المرسبة .

### -المسافة :

وهي المسافة بين جهاز الرش وحامل الركيزة ،حيث أن زيادة المسافة يؤدي الى تطاير رذاذ المحلول أما في حالة تقليل المسافة يؤدي إلى تجمع رذاذ المحلول.

**-معدل الرش:**

يمكن التحكم في معدل الرش من خلال الفتحة الموجودة في جهاز الرش إذ أن زيادة معدل الرش بشكل كبير يعمل على تشوه الغشاء كما أن تقليل معدل الرش يمكننا من الحصول على غشاء متجانس ولكن بصعوبة.

**-زمن الترسيب:**

إن عملية رش المحلول على الركائز الزجاجية لا تتم دفعة واحدة وذلك تجنبا لبرودتها بل نتركها لمدة دقيقة واحدة حتى تستعيد الركيزة درجة حرارتها الأصلية، وذلك لتجنب كسرها ومن ثم نضمن حصول إنماء بلوري للمادة المرسبة

**-ضغط الهواء:**

إن الضغط المناسب يجعل المحلول يخرج بشكل رذاذ حتى لايتسبب في برودة القواعد الزجاجية وبالتالي عدم الحصول على الغشاء المطلوب .

## خلاصة

لقد تطرقنا في هذا الفصل إلى طرق ترسيب الأغشية الرقيقة، وقد صنفت إلى طريقتين طريقة فيزيائية وطريقة كيميائية إذ أن لكل طريقة خاصية تميزها عن الطرق الأخرى، وقد قمنا بدراسة طريقة الرش الكيميائي الحراري دراسة مفصلة وعميقة والتي تشمل بحثنا كما قمنا بإعطاء مقارنة بين مختلف طرق الترسيب، وفي الفصل الموالي سنتطرق إلى طرق المعاينة من اجل تحديد الخصائص الضوئية والبنيوية للأغشية المحضره.

# مراجع الفصل الثاني

[1].خ. قنجراوي، أ. سليمان، دراسة الخصائص الضوئية لأفلام $SnO_2$ وحساب عرض المجال المحضور للإنتقالات الإلكترونية لها، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية،المجلد36.،العدد.5، 2014.

[2].S.Semmari, «l'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'Etain (SnO2) déposées par spray Ultrasonique», mémoire de magister, université Biskra, 2012.

[3].M. Maâche, "Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse", thèse de doctorat, Université de Biskra, (2005).

[4].G. Huertas, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium", Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).

[5].A.Chennofi, «l'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches mince d'oxyde d'Indium déposées par Spray Ultrasonique», Mémoire de magister, université Biskra, 2012.

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

[7].Bahi Azzououm ahmed " Etude des couches minces du monoxyde de nickle NiO" Mémoire de MAGISTER,Universite D'oran,2014

[8].http://www.usinenouvelle.com, (2016/04/25).

[9].Ran Zhai, Shubo Wang, HaiYan Xu, Hao Wang, Hui Yan, Materials Letters, 59, P. 1497-1501(2005).

[10].G. Hodes," Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", Marcel Dekker, New York, P. 49-146 (2002).

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

[14].Sader, E, "CdTe/CdS thin film solar cells-An Overview", Fourth international conference on physics f condensed matter university Jordan , April (2000).

[15].T. T. John, K. P. Vijayaknmar, C. S. Kartha , Y. Kashiwaba and 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).

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

[17].S. Major, A. Banerjee, and K. Chopra, " Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", Thin Solid Films, vol. 108, no. 3, pp. 333–340, 1983.

[18].G. HUERTAS, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Micro batteries au Lithium", Thèse de doctorat, Université Bordeaux, (2006).

[19].بوصبيع جهينة، وصفاء لبيهات" دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية اكسيد النيكل (NiO) المطعمه (Cu)" مذكرة ماستر، جامعة الواد 2018.

[20].H. J. MATHIEU, E. BERGMANM," Traité des matériaux 4 Analyse et Technologiedes. surfaces ", Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne 1ère edition (2003).

[21].اسامة زيد عبد " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (NiO) " رسالة ملجستير، جامعة ديالي (2012).

[22].هبة سعد رشيد فهد،" تحضير أغشية (ZnO) الرقيقة والمشوبة Al المحضره بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ودراسة بعض الخواص التركيبية معالجة الصور، رسالة ماجستير /الجامعة المستنصرية، (2008) .

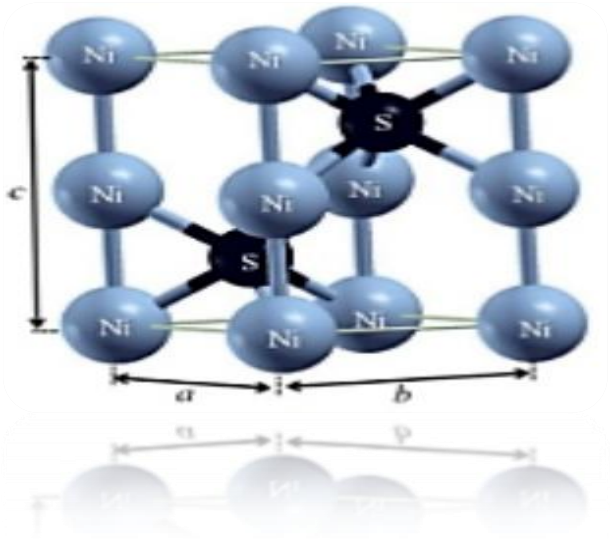
[23].Fayssal Yineb," Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Presente Pour Obtenir Le Diplôme De Magister En Physique, Université Mentouri Constantine, (2010).

[24].T. Maruyama, and T. Kanagawa, "Electrochromic Properties of Niobiu Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", Journal of the Electrochemical Society, vol. 141, no. 10, PP. 2868, (1994).

# الفصل الأول

## عموميات حول الأغشية الرقيقة

## و مركب (NiS)



# الفصل الثالث

## تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة

# الفصل الرابع

## تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

# الخاتمة العامة

# المقدمة العامة

# الفصل الثاني

## تقنيات توضع الطبقات الرقيقة

# III-الفصل الثالث : تقنيات تحليل الأغشية الرقيقة

## تمهيد:

تناولنا في الفصل الثاني تقنيات توضع الطبقات الرقيقة ووجدنا أن لكل طريقه مميزات خاصة تميزها عن غيرها من الطرق الأخرى،وقد تعمقنا في الاخير على طريقة الرش الكيميائي الحراري وهي الطريقة المتبعه في بحثنا .

وفي هذا الفصل سوف نقدم لكم تقنيات المعاينة لتحليل الاغشية الرقيقة، وهي تقنية الأشعة السينية والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية وطيف الأشعة تحت الحمراء، لأجل دراسة الخصائص الضوئية والبنيوية للأغشية المحضره.

## III-1- تقنيات المعاينة وتحليل الأغشية الرقيقة:

يعد اختيار التقنية المناسبة لتحضير أغشية نموذجية عملاً أساسياً إذ تمكننا هذه التقنيات من معرفة الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة المحضرة، لهذا سنصف نوع الأجهزة المستعملة في بحثنا ونذكر منها جهاز انعراج الأشعة السينية XRD- جهاز التحليل الطيفي UV-visible-، وجهاز الاشعة تحت الحمراءFTIR .

### III-1-1- الخصائص البنيوية:

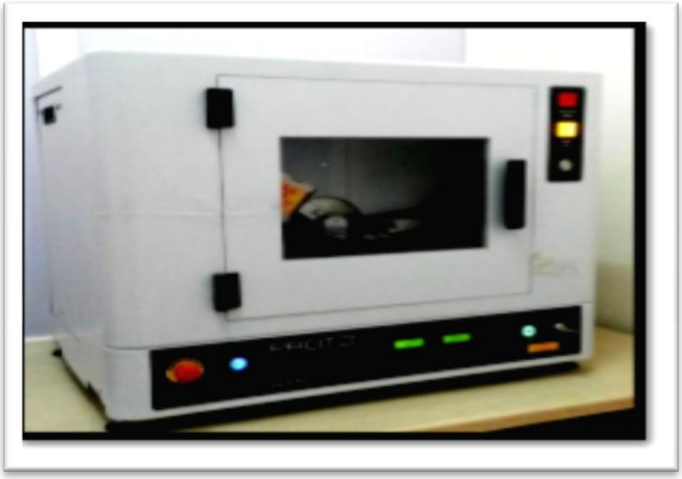
لقد تم التعرف على الخواص البنيوية لأغشية مواد مختلفة عن طريق الباحثين[1] ،وذلك لفعاليتها الكبيرة في تحديد هويتها وطبيعتها وكذالك نوعية المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء[2].ولذلك يلجئون إلى العديد من الطرق والأجهزة منها:

### III-1-1-1-انعراج الأشعة السينية (DRX):

The principle of x- ray diffraction

من التقنيات التحليلية التي تعطي معلومات حول البنية البلورية و التركيب الكيميائي و الخواص الفيزيائية للشرائح الرقيقة هي تقنية حيود الأشعة السينية، إذ تسمح هذه التقنية بتحديد الخصائص البلورية (التركيب البلوري، الاتجاهات البلورية ثوابت الخلية وحجم البلورات ومؤشرات قرائن ميلر) للعينات المدروسة وأيضا تعطينا نوعية المعلومات البلورية (غير متبلورة،أحادية أو متعددة التبلور) للمادة في شكلها الصلب. [4،3] حيث تم اكتشافها من قبل العالم رونتجن سنة 1895 م وقد توصل إلى أن الأشعة السينية هي أشعة كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية بين°A (0.1 – 10) تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة قاما .[2]

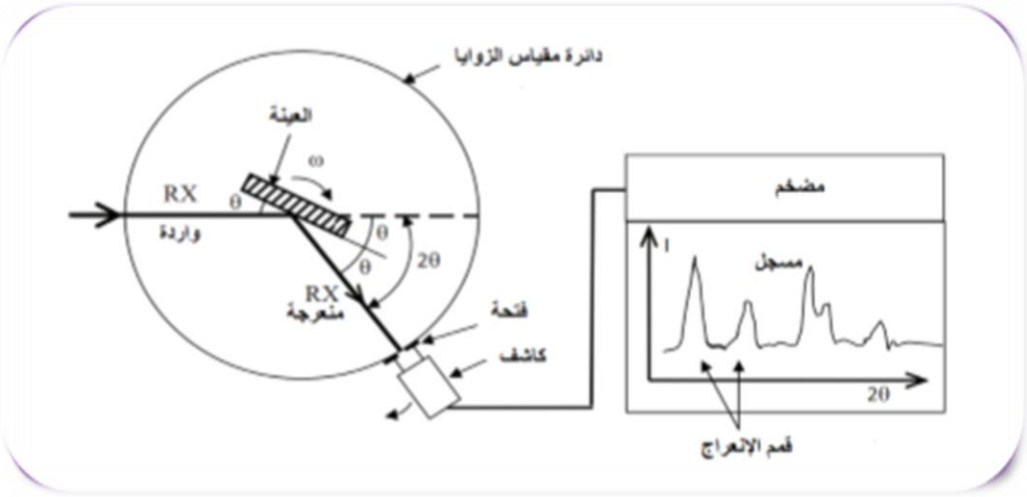
حيث في هذه الدراسة تم استخدام جهاز PROTO MANUFACTURING لانعراج الأشعة السينية وهو من نوع (AXRD Benchtop Powder Diffraction System) كما هو موضح في الشكل(III-1) حيث يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) من حامل العينة وكاشف الاشعة السينية ،كاشف لعد الأشعة المنعرجة .



**الشكل (1-III):**جهاز انعراج الأشعة السينية المستعمل

## III-1-1-2-مبدأ حيود الأشعة السينية :

عند تسليط أشعة سينية ذات طول موجي أحادى لمدى من الزوايا على سطح الغشاء سوف تظهر قمم نتيجة لانعكاسات براغ عن سطوح البلورة المتوازية والشكل (2-**III**) يوضح تشخيصا بالأشعة السينية .




**الشكل(2-III):**تشخيص بالأشعة السينية[5]

وقد تمكن العالم الانجليزي (w.l.bragg) من استنتاج قانونه المبنى على أساس أن الفرق في المسار بين شعاعين يساوى مضاعفات الطول الموجي .ويبين الشكل التالي (3-III) حيود الأشعة السينية عند سقوطها على سطح البلورة ويكتب قانون براغ في الصورة ألآتية[6]

$$n_r \lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta_B \qquad (1\text{-III})$$

حيث أن :

$n_r \lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta_B$

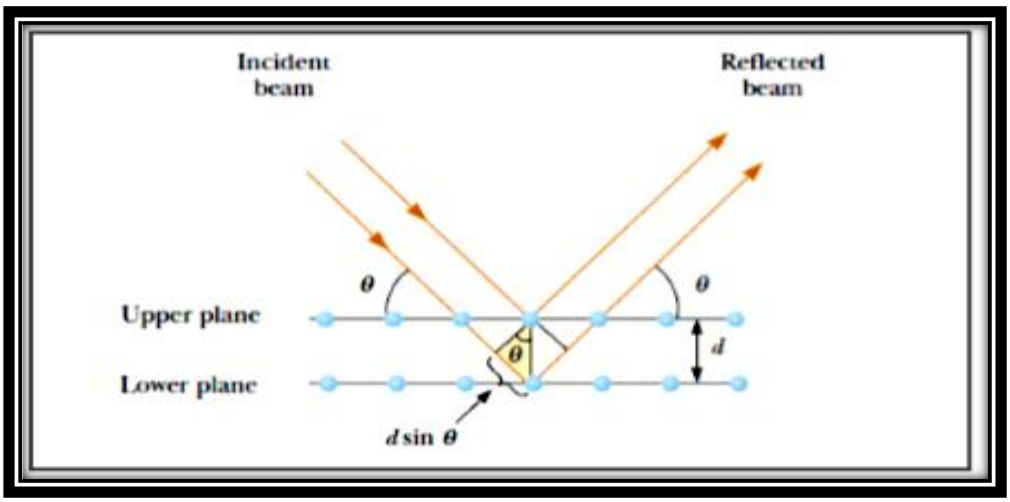
$\Theta_B$: زاوية براغ

$\lambda$: الطول الموجى

$n_r$:عدد صحيح يسمى رتبة الانعكاس (n=1،2…)

$d_{hkl}$:المسافة البينية بين مستويين متجاورين

يحدث انعكاس براغ فقط عندما يكون الطول الموجي (ʎ) أصغر أو مساويا لضعف المسافة البينية $d_{hkl}$ بين مستويين متعاقبين في البلورة ،أي أن شرط براغ اللازم للانعكاس هو($ʎ \leq 2\ d_{hkl}$) .[7]




**الشكل(III-3)**:يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة[8]

## III-1-1- 3-الخصائص التركيبية:

❖ **الحجم الحبيبي Average grain size:**

إن الحجم الحبيبي D(معدل الحجم البلوري) للأغشية يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة، ولإيجاد قيمة حجم الحبوب نستخدم علاقة شرر التالي[9]

$$D_{av} = \frac{k.ʎ}{B.\cos\theta_{hkl}} \qquad (2\text{-III})$$

حيث:

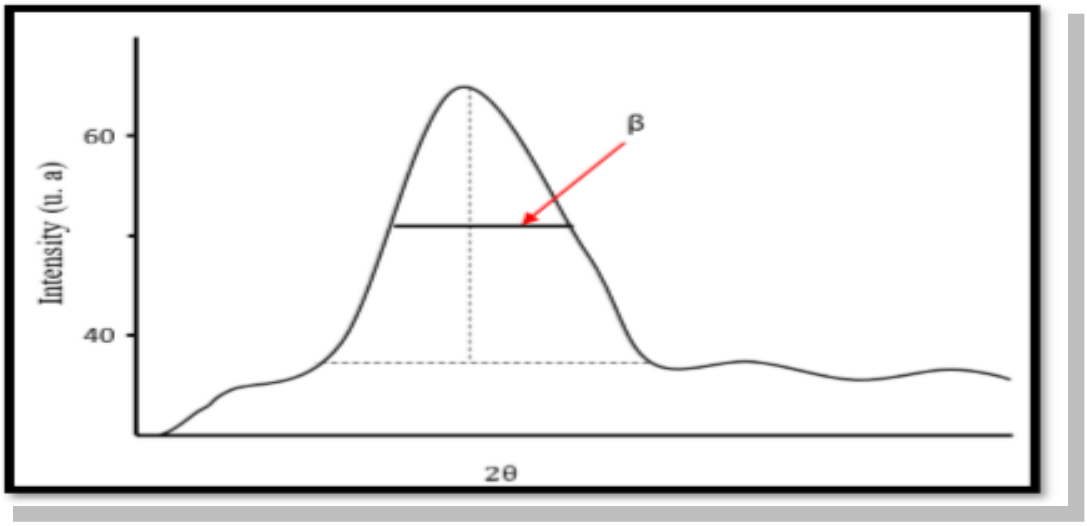
D:حجم الحبيبات (nm)

K:ثابت تعطى قيمته 0.9

ʎ:الطول الموجي لشعاع الوارد من الاشعة السينية($ʎ=1.54A^{\circ}$)

Θ:زاوية الحيود

B :عرض المنحنى عند منتصف الشدة العظمى بالراديان




**الشكل(III-4):**طريقة تحديد العرض عند منتصف الشدة العظمى

❖ **كثافة الإنخلاعات** Dislocation Density:

يمثل كثافة الانخلاع عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة مساحة في تلك البلورة.وتحسب كثافة الانخلاع باستخدام العلاقة (Williamson and Smallmans).[10]

$$\delta = \frac{1}{D_{av}^2} \qquad (3\text{-III})$$

❖ **عامل التشكيل**Texture Coefficient (TC):

يمكن وصف التوجيه التفضيلي لمستوي *hkl* في الأغشية متعددة التبلور من خلال علاقة التالية

$$TC = \frac{\frac{I_{max}}{I_{min}}}{M^{-1} \sum_M \frac{I_{max}}{I_{min}}} \qquad (4\text{- III})$$

إذ أن:

M :عدد القمم الظاهرة في حيود الأشعة السينية (DRX)

$I_{max}$: الشدة النسبية المقاسة للمستوي (hkl)

$I_{min}$: الشدة القياسية للمستوي (hkl) المأخوذة من بطاقة (JCPDS-98-003-7164)

❖ **المطاوعة المايكروية :**

تنتج المطاوعة المايكرية عن الأجهادات المايكروية في الشبكية وتكتب بالعلاقة التالية :[12]

$$\varepsilon = \frac{B_{1/2}}{4.\tan\theta} \qquad (5\text{-III})$$

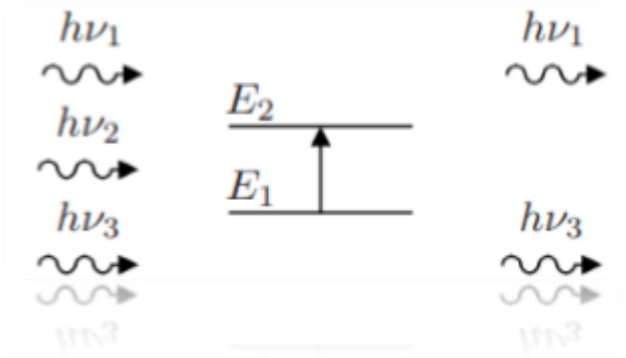
## III-1-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR:

ترتكز تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراءFTIR على امتصاص جزيئات المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء ويتم تحويلها حسب تواترها إلى طاقة دوران أو طاقة اهتزاز،وبما أن طاقة الاهتزاز أكبر من الدوران [13]،فإن أي تغيير في طاقة الاهتزاز يرافقه عدة تغيرات في طاقة الدوران ،مما يؤدي إلى إنتاج عصابات امتصاص اهتزاز دوران حيث ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العدد الموجى إلى :[14]

- الأشعة تحت الحمراء القريبة $(4000\text{-}13300)cm^{-1}$
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة $(400 - 4000)cm^{-1}$
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة $(20\text{-}400)cm^{-1}$

حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى لأن هذه المنطقة توافق مجال طاقة اهتزاز جزيئات المادة[14]،لهذا يمكن أن نجد فيها كفاية من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة .[15]

الفوتون الذي طاقته $(h\upsilon)$ المساوية لفارق الطاقة $(E_2\text{-}E_1)$ هو الذي يمتص فقط،وبالتالي يختفي الفوتون الممتص من الاشعاع الصادرة، ويؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافقها في منحنى طيف الاشعة تحت الحمراء للجزيئات ، يميز هذا الإمتصاص الروابط الذرية أو الجزيئية. بما أن كل نمط ، إهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بينه وبين الإشعاع الممتص [16]



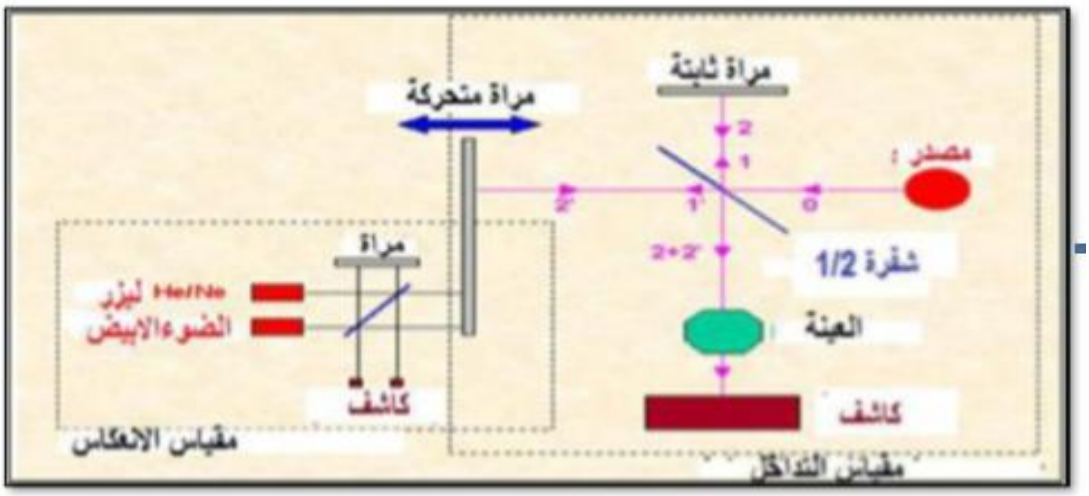

**الشكل (III-5)**: امتصاص الاشعة تحت الحمراء

### III-1-2-1- مبدأ مطيافية الاشعة تحت الحمراء :

يستخدم جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء (IRAffinity) كما هو موضح في الشكل(III-6) من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة ،عن طريق قياس إمتصاصها للأشعة تحت الحمراء عبر نطاق من الترددات ،يتم مقارنة نمط الإمتصاص مع أطياف الأشعة تحت الحمراء للمواد المعروفة لتحديد ماهية المادة المدروسة ومبدأ عمله موضح في الشكل (III-7)

**الشكل (III-6):** جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء

يكون مصدر الضوء متعدد الأطوال الموجية، حيث تنقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرايا العتبة، يمكن لواحدة من بين هذه المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على منحنى، أي وجود فرق في مسير حزمة ضوئية، وفي مركز الجهاز يوجد كاشف (عادة يكون حراري) يقوم بقياس شدة الإشارة فنحصل على إشارة مأخوذة من العينات وتقوم بجعل هذه الإشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فورييه .للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء.[16]




**الشكل (III-7):**رسم تخطيطي يوضح مطيافية الأشعة تحت الحمراء [16]

## III-1-2-2- تحضير العينة لإجراء التحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

-وزن 0.2g من المادة المنفذة للاشعة تحت الحمراء(KBr)

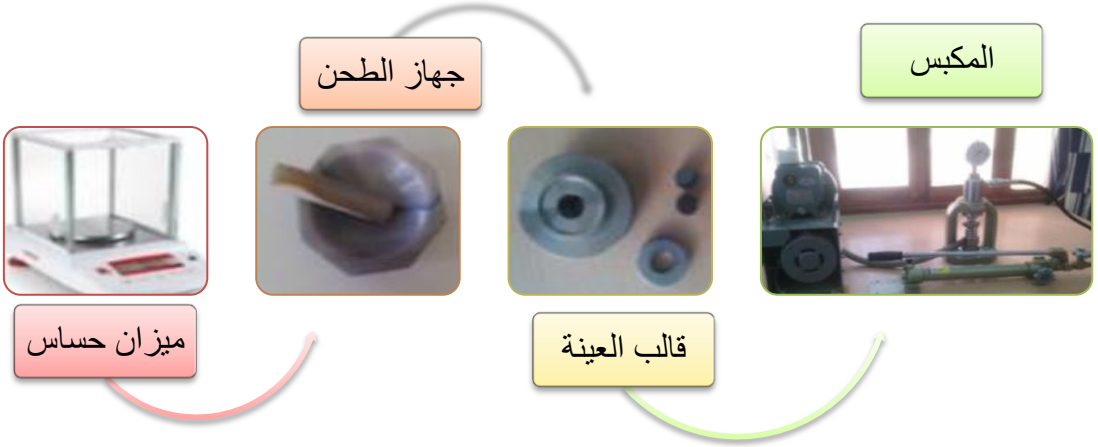
-وزن 0.02g من كبريتيد النيكل

-خلط الوزنين معا في المطحن ،والإستمرار في الطحن لمدة 10 دقائق في القاع بشكل دائري ،وذلك بهدف الحصول على توزيع متجانس لكلا العنصرين.

-نقل الخليط إلى قالب العينة وتوزيعه بشكل متساو ،ثم وضعه في المكبس

-يضغط المزيج بواسطة المكبس تحت ضغط شديد ليكون قرصا

تخفيض الضغط ببطء حتى الضغط الجوي ،ثم إقفال الجهاز وإخراج القرص برفق. في الأخير نحصل على قرص شفاف والخطوات موضحه في الشكل(III-8)




**الشكل (III-8):** الأدوات المستخدمه في تحديد عينات التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء

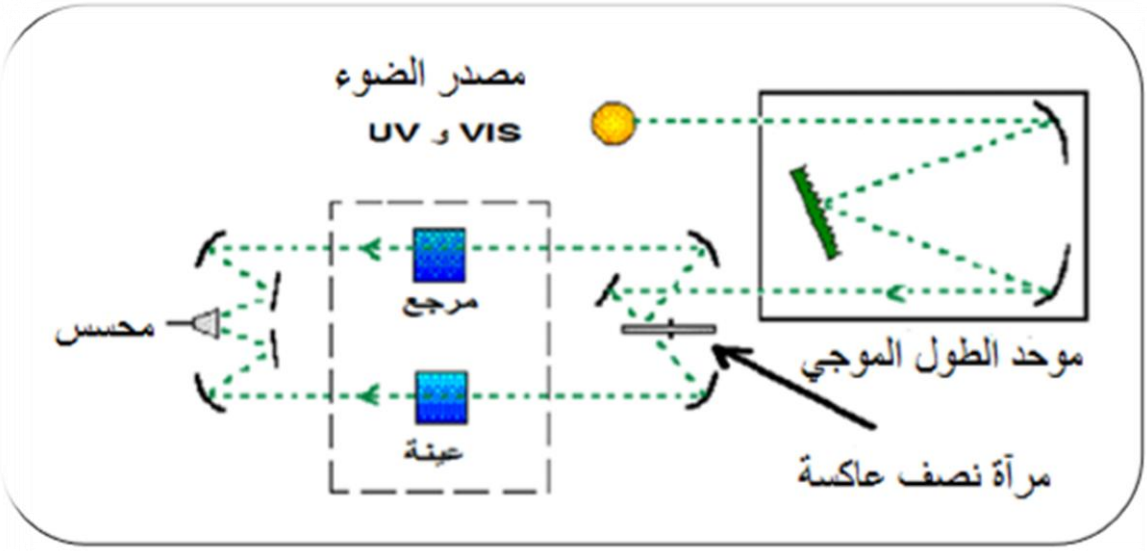
## III-1-3-الخصائص الضوئية

لدراسة الخصائص البصرية للطبقة الرقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المرئية .

### III-1-3-1-التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئي UV-Visible :

تتميز مجالات التحليل الطيفي بشكل عام وفقا للفاصل الزمني الطول الموجي الذي يتم فيه إجراء القياسات إذ يمكننا تمييز النطاقات التالية :الأشعة فوق البنفسجية مرئية،الأشعة تحت الحمراء والميكروويف...الخ. [17]

أن مبدأ هذه التقنية تعتمد على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للالكترونات من مستوى طاقي اقل إلى مستوى طاقي أعلى. [6]




**الشكل(III-9):** يوضح مبدأ عمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية [18]

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

**الشكل(III-10):**جهاز التحليل لطيفي (UV-VIS)

## ✓ مبدأ عمله:

تمر حزمة الضوء الناتج عبر موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي ،بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي معين، حيث توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة إلى حزمتين الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه المادة المراد دراستها)، والأخرى تمر عبر مرجع ويكون عادة من الزجاج ،ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها، [19].حيث يمكن استغلال هذه المنحنيات للحصول على معامل الامتصاص،عرض الفجوة المحرمة ،معامل الانكسار وطاقة أور باخ ...الخ وبالتالي تحديد خصائصه البصرية حيث يعطى المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية بدلالة الطول الموجى .

### III-1-3-2- النفاذية Transmit tance (T) :

تعـرف النفاذية بأنهـا النسبة بـين شـدة الشعاع النافذ ($I_T$) وشـدة الشعاع الساقط على السطح($I_0$) ، ويرمز لنفاذية بالرمز( T) وتعطى بالعلاقة التالية : [20]

$$T(\%)=\left(\frac{I_T}{I_0}\right).100 \qquad (6\text{- III})$$

### III-1-3-3-الامتصاصية A: [16]

الامتصاصية A لمادة معينة هي نسبة بين شدة الضوء الممتصة$I_A$ وشدة الضوء الساقط$I_0$ تعطى بالعلاقة التالية :

$$A\ (\%) = \left(\frac{I_A}{I_0}\right).100 \qquad (7\text{ - III })$$

وبما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب :

$$I_A+I_T+I=I_0 \qquad (8\text{-III})$$

$$T+R+A=1 \qquad (9\text{-III})$$

### III-1-3-4- معامل الامتصاص:

من خلال طيف النفاذية يمكننا حساب معامل الامتصاص( α) ،وكذلك حساب معامل الإخماد (k) للغشاء وذلك باستخدام علاقة بيير–لامبير( Bouguer-Lambert-Beer) والتي تعطى بالعلاقة التالي [21]

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \qquad (10\text{-III})$$

حيث:

α : معامل الامتصاص

d:سمك الطبقة الرقيقة

R: معامل الانعكاس

يرتبط معامل الامتصاص α كذلك بمعامل الإخماد الذي يعبر عن الأشعة الممتصة من قبل المادة ويعطى معامل الخمود بالعلاقة التالية:[16]

$$K=\left(\frac{\alpha .\lambda}{4\pi}\right) \qquad (11\text{-III})$$

### III-1-3-5-الانعكاسية:

تعرف الانعكاسية على أنها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس أثناء سقوط حزمة ضوئية على سطح ما $I_R$ إلى شدة الشعاع الساقط $I_0$،تعطى بالعلاقة التالية : [16]

$$R(\%) = \left(\frac{I_R}{I_0}\right).100 \qquad (12\text{- III})$$

حيث أن :

n:معامل الانكسار.

k:معامل الخمود.

### III-1-3-6-معامل الانكسار:

يعرف معامل الانكسار(n) هو النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته في الوسط.وتعطى بالعلاقة التالية :

$$n = \frac{C}{V} = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} + \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (K^2+1)\right]^{1/2} \qquad (13\text{- III})$$

حيث:

K:معامل الخمود

R: الانعكاسية

### III-1-3-7-التوصيلة البصرية :

تعرف التوصيلة البصرية بأنها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الناقل ووحدتها($S^{-1}$) .ويعبر عنها بالعلاقة التالية : [22]

$$\sigma_{OPT} = \frac{\alpha\, n\, c}{4\pi} \qquad (14\text{- III})$$

### III-1-3-8-تحديد الفاصل الطاقوى:

يعد الفاصل الطاقوي من الثوابت المهمة في الدراسة الضوئية، فبمعرفة سمك الطبقة الرقيقة d يمكننا من تحديد معامل الامتصاص α من أجل كل قيمة من النفاذية التي تتوافق مع الطاقة (hυ) وعن طريق رسم كل مجال الطاقة يتم رسم بدلالة طاقة الفوتون $(\alpha\, h\upsilon)^2$ . [17]

بالاعتماد على الشكل(11-III) نستطيع حساب الفاصل الطاقوي من خلال نموذج طوك وتعطى بالعلاقة التالية : [9]

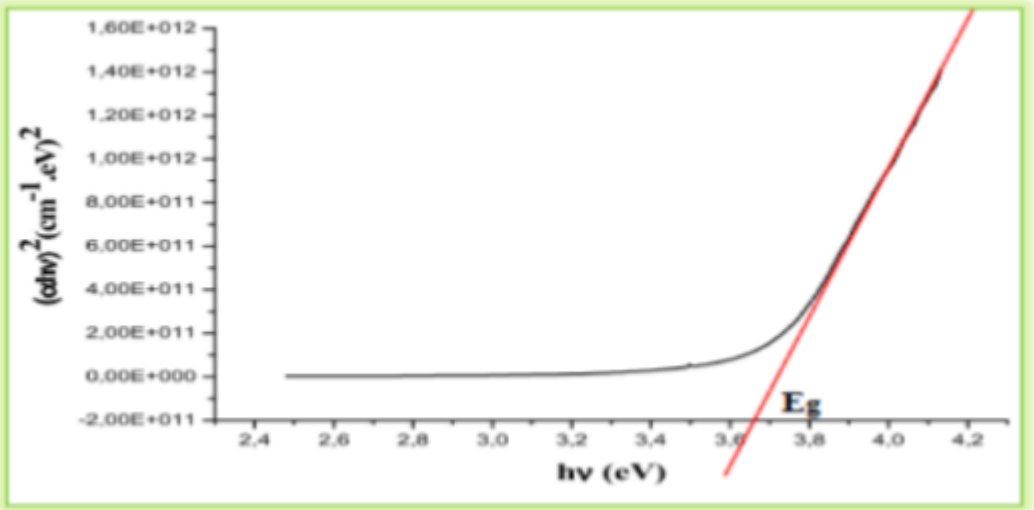
$$(h\upsilon\alpha)^2 = B(h\upsilon - Eg) \qquad (15\text{- III})$$

hυ:حيث طاقة الفوتون الساقط

$E_g$:فجوة الطاقة الممنوعة

$B$: ثابت يعتمد على طبيعة المادة ونوع الانتقال

ومن خلال هذا التمثيل البيانى يمكننا تحديد الفاصل الطاقوى للطبقة الرقيقة ويتم ذلك بمد المستقيم المماس للمنحنى الناتج ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\upsilon)^2=0$ ومنه يمكن الحصول على قيمة الفاصل الطاقوى.[23]




**الشكل(III-11):** يوضح كيفية تحديد الفاصل الطاقى [24]

## III-1-3-9-طاقة أور باخ:Urbach energy

إن طاقة أورباخ تعد من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة ويعبر عن العلاقة التي تربط بين طاقة أور باخ ومعامل الامتصاص كالتالي: [22]

$$\alpha = \alpha_0 \, e^{\left(\frac{h\upsilon}{E_{00}}\right)} \qquad (16\text{- III})$$

$\alpha_0$: معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص الدنيا.

$E_{00}$: طاقة أور باخ

يمكن تحديد قيمة طاقة أور باخ انطلاقا من المنحنى البياني من خلال حساب الميل $(1/E_{00})$

## III-1-3-10- قياس السمك:[23]

تعددت الأساليب المستعملة في قياس سمك الطبقة الرقيقة نذكر منها :

- ✓ **طريقة الوزن :**

تعد هذه التقنية غير دقيقة نوعا ما إذ تعتمد على وزن الركيزة وهذا باستعمال ميزان حساس قبل الترسيب وبعد الترسيب وذلك من أجل حساب الفرق ونستطيع حساب السمك بالعلاقة التالية .

$$d = \frac{\Delta m}{\rho . A} \qquad (17\text{- III})$$

حيث:

$\Delta m$: الفرق في وزن الركيزة.

$\rho$: كثافة الطبقة الرقيقة ($g/cm3$).

A:مساحة الركيزة أو الغشاء.

## خلاصة

لقد تم التطرق في هذا الفصل إلى شرح طرق المعاينة في تحليل الأغشية الرقيقة والتي تتضمن دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للأجهزة المستعملة في المعاينة ومبدأ عملها . وفي الفصل الموالى سيتم التطرق إلى خطوات العمل التجريبي والعمل على مختلف طرق المعاينة المتبعة في معالجة الأغشية المرسبة.ومن ثم تحديد خصائصها .

## مراجع الفصل الثالث

[1]. ص. م. متولي، "الأشعة السينية الفوائد والمخاطر"، مطبعة مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية،المملكة العربية السعودية، ص. 17-99،19(2015).

[2]. ر.ص.ع.الدليمي "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni(1-x) ZnxO المحضره بطريقة التحلل الكيميائي الحراري" رسالة ماجستير ، جامعة ديالي ، العراق،(2011)

[3].CHELOUCHE Salim " Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS " mémoire de MAGISTER, Université Ferhat Abbas - Sétif, 2012.

[4] .G. HUERTAS, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Micro batteries au Lithium",Thèse dedoctorat, Université Bordeaux,(2006).

[5].Search Manual Minerals, "Powder diffraction Files", joint committee on powder diffraction standares, USA, (2003)

[6].D.R.Acosta,E.Zironi,Estrada,and Montoya,"Materials Researh Society .464646 Symposium proceedings" (1997).

[7].S.O.Kasap,"principles of electronic materials and devices".Mc Graw- Hill, ،Higher Education, (2002).

[8].Jearl Valker,“ Fundamental of Physics“,8th edition,(1995).

[9]. م. ع منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Cu) المحضرة بطريقة APCVD،المجلد.5 ، العدد2 ، 2012.

[10]. M. Dhanam, R. R. Prabhu and P. K. Manoj, Investigations on chemical bath deposited cadmium selenide thin films, Materials Chemistry and Physics, vol. 107, P. 289, (2008).

[11] .B.Joseph, P. K. Manoj ,V. K. Vaidyan , Bull Material Science

٨ ٢.(٢٠٠٥).

[12].A.Bouchachem,.B.Ouni,M.Karyaoui,A.Madani,R.Chtourou,M.Amlouk,Mater .Sci.semicond.process.15(2012)282-292.

[13].B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd Edition, Addition Wesely, London, (1978).

[14]. ع .س .أبو المجد، "التحليل الطيفي بإستخدام الأشعة تحت الحمراء"، الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي،ص.12-26 ،45.

[15].Vincent Mazet, " Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de linge de base et du spectre de raies", Université Henri Poicré, (2005).

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

[17].daranfad ouarda Le diplôme de magister élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasoniqu Université mentouri-Constantine

[18].F. HADJERSI , "Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit" , Université Ferhat Abbas de Sétif, 2011.

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

[20].G. HODES, "Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", Marcel Dekker, Inc. , New York, P. 36-39, 42-45 (2002).

[21]. M.S. Niasari, F. Davar, M. Mazaheri, Mater. Res. Bull. 44 (2009) 2246–2251.

[22]. ا. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (NiO)،رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق،2012.

[23]. م. بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية الأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة و التكنلوجيا ، المجلد .30،العدد6.،2012.

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

# الفصل الرابع : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

## تمهيد:

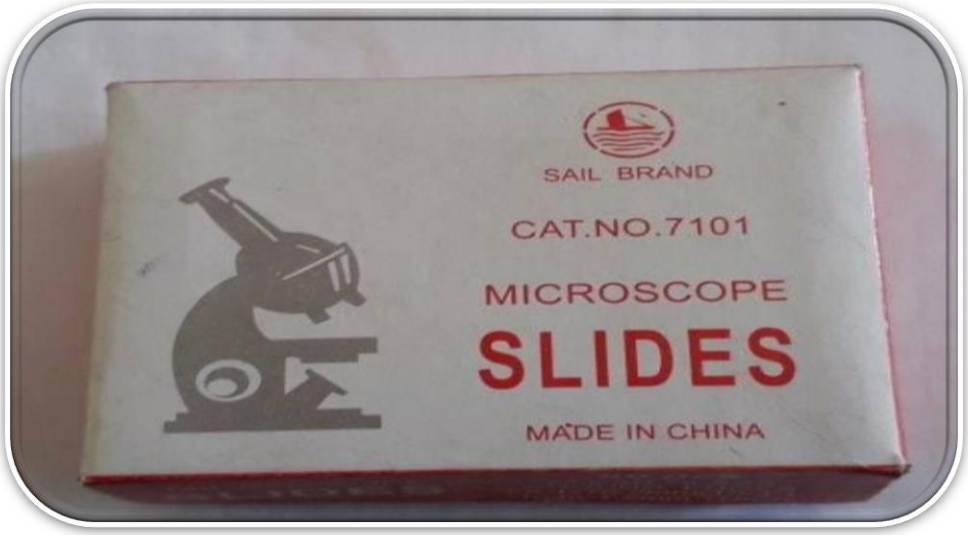
يتضمن هذا الفصل الاخير خطوات العمل التجريبي لتحضير أغشية كبريت النيكل وأهم العوامل المؤثرة في تحضيرها، فضلاً عن طريقة قياس سمك الأغشية المحضرة إضافة إلى عرض نتائج المعاينة وتحليل الخصائص التركيبية والضوئية للأغشية المحضرة، ومن أهم التقنيات المستخدمة في هذا العمل هي حيود الأشعة السينية والأشعة فوق البنفسجية والمرئية و مطيافية الأشعة تحت الحمراء والتي من خلالها يتم التوصل لنتائج حول الخواص المذكورة سابقاً

## IV-1-خطوات التجربة

### IV-1-1- تهيئة ركائز الترسيب:

من الجدير بالذكر ضرورة الانتباه عند تحضير طبقات رقيقة على ركائز زجاجية إلى أهمية تنظيف الركائز والعمل ضمن جو معقم ، كما أن اختيار نوعية الركيزة يعد من بين العوامل التي تساهم في نجاح عملية ترسيب المحلول على شكل طبقات رقيقة ، حيث اعتمدنا في بحثنا هذا على استخدام ـ ركائز زجاجية من نوع MICROSCOPE SLIDES ذو الأبعاد$(2\times7)\ cm^2\times1mm$.حيث تم تنظيف القواعد الزجاجية للتخلص من الشوائب التي تؤثر في خواص الأغشية المحضرة ولتكون جاهزة الاستعمال يجب أتباع الخطوات التالية :

غسل الركائز الزجاجية جيداً بالماء المقطر والصابون للتخلص من العوالق الناتجة عن العوامل الجوية .ثم نعيد غسلها بالماء المقطر ونغمرها في وعاء يحتوى على الإيثانول ثم بعد ذلك نغمرها في محلول الميثانول لإزالة أية آثار دهنية أو عوالق متبقية على سطحها ثم بعد ذلك نقوم بتجفيفها بواسطة مجفف شعر.




**الشكل(IV-1)**: يوضح الركائز الزجاجية المستعملة في بحثنا

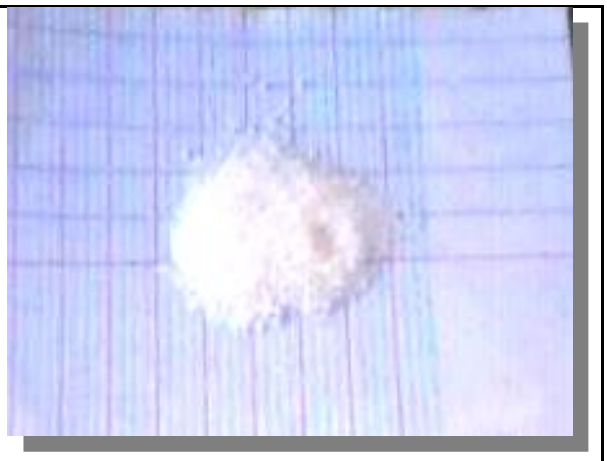
## IV-1-2-تحضير المحلول ومراحل التجربة :

### ✓ المركبات المستخدمة:

-الثوريا ($CH_4N_2S$) كمصدر لكبريتS.

-نترات النيكل ($Ni(NO_3)_2 .6H_2O$) كمصدر للنيكل.

-ماء مقطر



**الشكل (IV-2):** مادة الثوريا

**الشكل(IV-3):** مادة نترات النيكل

### ✓ تحضير المحلول:

تم حساب الكتل المراد إذابتها باستخدام العلاقة التالية :

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

✍ تتمثل خطوات تحضير المحلول فيما يلي:

يتم الحصول على محلول الكبريت وذلك بإذابة $m_1=0.343g$ من الثوريا CS(NH2)2 وزنها الجزيئي (76.12g/mol) كمصدر لأيونات الكبريت، اما بالنسبة لمحلول نترات النيكل ($6H_2O$. $Ni(NO_3)_2$)ويتم ذلك بإذابة $m_2=0.436g$ في حجم $v=150ml$ من الماء المقطر وزنها الجزيئي(290.8g/mol) للحصول على شوارد النيكل، وبعدها يمزج المحلول جيدا بواسطة مخلاط مغناطيسي فيظهر اللون الأخضر، ونترك المحلول لمدة 10 دقائق وبعد ذلك نستعمله لأجل الترسيب. خطوات التجربة موضحة في الشكل**(IV -4)**

**الشكل(IV-4):** يوضح خطوات التجربة

✍ كما أن هناك شروط تجريبية يجب ضبطها من اجل الحصول على أغشية رقيقة ذات نوعية جيدة ومن هذه الشروط نذكر:

-تدفق الغاز( ضغط الغاز) 2bar

-زمن الترسيب 10 دقائق

-تدفق المحلول هو 3.33 ملل في الدقيقة.

-المسافة العمودية هي 25 cm

-درجة حرارة الركيزة 523˚k

## IV-1-3- عملية ترسيب الأغشية الرقيقة:

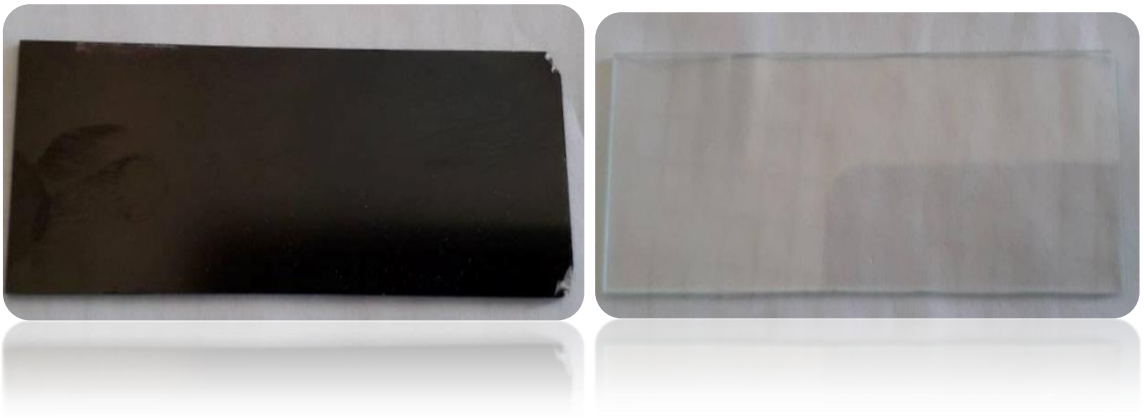
لقد تمت عملية تحضير أغشية كبريتيد النيكل في جامعة المنار في تونس، حيث قمنا بالخطوات التالية :

قمنا أولاً بوضع القواعد الزجاجية على المسخن الكهربائي تحت درجة حرارة 523˚k، ثم نضع المحلول في الخزان وبعدها نشغل الضاغط الهوائي، ومن ثم نقوم برش المحلول لمدة 10 دقائق ثم نتوقف قليلاً حتى تستعيد الركيزة حرارتها ونعيد العملية مرة أخرى حتى نحصل على السمك المطلوب، وبعد انتهاء عملية الرش نغلق السخان ونترك الركائز الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة وذلك لإكمال عملية الإنماء البلوري.

## IV-1-4-قياس سمك الأغشية الرقيقة المحضره :

### ✓ الطريقة الوزنية :

يعتبر سمك الغشاء الرقيق من العوامل المهمة في تحديد الخواص الفيزيائية للغشاء، ولقد تعددت طرق حساب سمك الشرائح الرقيقة حيث في هذا البحث تم استخدام الطريقة الوزنية وقد تم وزن القواعد الزجاجية باستخدام ميزان إلكتروني حساس ويكون الوزن قبل الترسيب $m_1=5.4710g$، وبعد أكمال عملية الترسيب يتم وزنها للمرة الثانية فيصبح وزنها $m_2= 5.5048g$ ويكون فرق الوزن $\Delta m=0.0338g$ وهو عبارة عن وزن مادة الغشاء المترسبة على القواعد الزجاجية وبعد ذلك يتم حساب سمك الغشاء ويكون $d=2914.01nm$ حيث تم حساب السمك بالعلاقة السابقة (III-17).



**الشكل (IV-5)**: يوضح شرائح كبريت النيكل قبل وبعد الترسيب

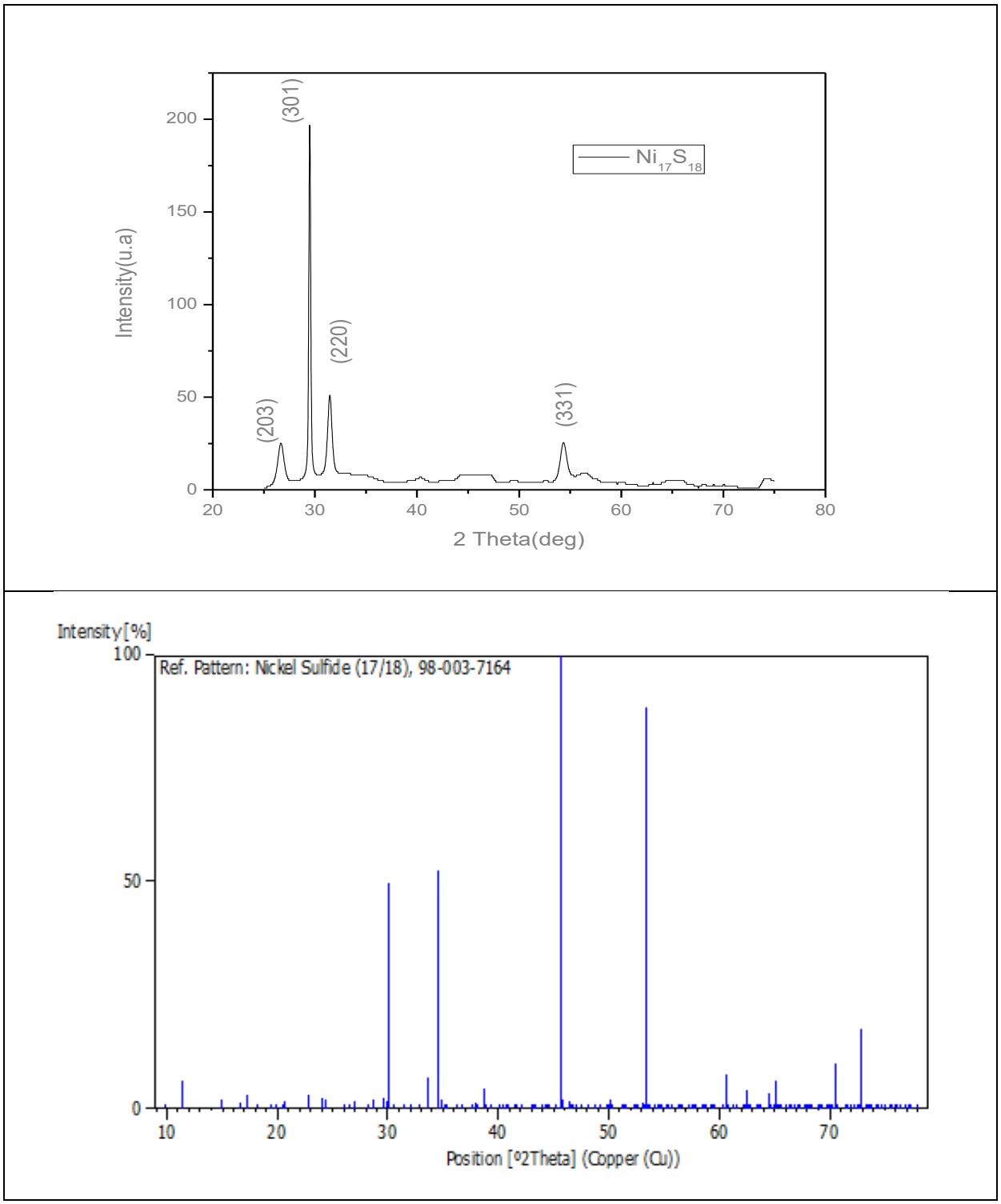
## IV-2–تحديد خصائص الاغشية الرقيقة :

لقد تمت دراسة الخصائص الضوئية والبنيوية لأغشية كبريت النيكل (NiS) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري من خلال استخدام تقنية حيود الأشعة السينية(DRX)، وطيف الاشعة تحت الحمراء FTIR وجهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية UV-VIS.

## IV-2-1-دراسة الخصائص البنيوية:

### IV-2-1-1 انعراج الأشعة السينية :

تمت الدراسة البنيوية باستخدام مطيافية انعراج الأشعة السينية لأغشية كبريت النيكل (NiS) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري عند درجة $^{o}k$ 523، وقد تمت الدراسة البنيوية لهذه العينه في جامعة بسكرة و تم رسمها عن طريق برنامج. Origin Pro 9.1 وهو موضح في الشكل (IV-6)




**الشكل(IV-6):** يوضح مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية كبريتيد النيكل

و من خلال تحليل هذا المنحنى تم التعرف على مواقع القمم، إذ نلاحظ ظهور عدة قمم عند الزوايا 2θ: 53.80°، 34.8°،30.38°،25.89 وهي موافقة للمستويات البلورية (331)، (220)، (301)، (203) على الترتيب، وهو ما يدل على أن الشرائح الناتجة متعددة التبلور والاتجاه السائد للنمو هو (331) حيث بلغت اكبر قيمة عند الزاوية 2θ=30.38°، وهذه النتائج تتفق تقريبا مع البطاقة الدولية للقياسات JCPDS-98-003-7164. كما أظهر طيف الأشعة السينية وفق برنامج VESTA أن الشرائح المحضرة تتطابق بشكل جيد مع مرحلة $Ni_{17}S_{18}$. كما أكد أيضا أن العينة المحضرة لها بنية بلورية سداسيةhexagonal وهي تنتمي لفضاء المجموعة(Space group): (P-31-21) وعدد فضاء المجموعة( Space group) number: هو (152).

حيث a=b= 10.290A° و c=15.993A° و $\gamma = 120^\circ$، $\alpha = \beta = 90^\circ$ و V=1466.5312 $A^{\circ 3}$، $d=5.35g/cm^3$

## IV-2-1-2- حساب المعلومات البنيوية:

إن معرفة المعلومات البنيوية الخاصة بأي مادة تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية إذ تفسر لنا الكثير من الخصائص الفيزيائية للماد وقد تم حساب مايلي:

### حساب المسافة الشبكية:

أن المسافة البينية بين الذرات (d) تحدد بثابت الشبكية ومعاملات ميلر وقد تم حسابها باستخدام قانون براغ العلاقة (1-III)، وقد تم حساب قيمة (d) لكافة مواقع قمم العينة المدروسة وهي قريبة جدا من المدونة في البطاقة JCPDS-98-003-7164المذكورة سابقا والموضح في الجدول (1-IV).

### حساب ثوابت الشبكة:

تعد معرفة ثوابت الشبكة لأي مادة امراً مهماً وذلك لتحديد الخصائص الفيزيائية للمادة ،حيث يملك مركب كبريت النيكل ($N_{17}S_{18}$) بنية بلورية سداسية( hexagonal) ومنه يمكن حساب ثابت الشبكة باستخدام العلاقة [1] :

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

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

لقد تم حساب قيم ثوابت الشبكة التجريبية من خلال المعادلة (2-IV) وبالاستعانة ببرنامج الماطلاب (MAPLEV4)، وجدنا ($a_{exp}$=10.356A° و $C_{exp}$= 16.071A°) حيث وجدت أن قيم ثوابت الشبكة التجريبية قريبة جداً من القيم النظرية لثوابت الشبكة المتحصله عليها من البطاقة JCPDS-98-003-7164 بارتياب Δa= 0.066A° و Δc= 0.078A° .

### حساب عامل التشكيل TC:

يستخدم عامل التشكيل لوصف الاتجاه السائد للأغشية الرقيقة، وقد تم حسابه باستخدام العلاقة (III-4) والقيم موضحه في الجدول (IV-1)

**الجدول ( IV-1):** يوضح نتائج انعراج الاشعة السينية

| 2θ(°) | $d_{hkl}$ (A°) | hkl | $I_{min}$ | $I_{max}$ | TC |
|---|---|---|---|---|---|
| 25.89 | 3.438 | (203) | 4.991 | 25.314 | 0.665 |
| 30.387 | 2.939 | (301) | 8.72 | 194.63 | 0.783 |
| 34.889 | 2.569 | (220) | 9.83 | 49.42 | 1.029 |
| 53.801 | 1.705 | (331) | 7.5 | 25.20 | 1.521 |

### كثافة الانخلاع ومعدل الحجم الحبيبي:

يلعب الحجم الحبيبي دور مهم في تحديد خصائص المادة ولقد تم حساب الحجم الحبيبي وكثافة الانخلاع بموجب المعادلة (III-2) (III-3) للأغشية المحضرة وهي مدونة في الجدول (IV-2).

### المطاوعة المايكروية:

تحدث المطاوعة المايكروية خلال نمو الغشاء إذ تنشأ من توسع أو انضغاط (compression) الشبكية،[2] وحسبت المطاوعة وفق للمعادلة (III-5) وهي مدونة في الجدول (IV-2)

**الجدول(IV -2):** يوضح نتائج انعراج الأشعة السينية

| 2θ(°) | hkl | $\beta_{1/2}$(rd) | D(nm) | Ɛ | δ(lines/ $m^2$) $10^{15}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 25.89 | (203) | 0.011 | 13.143 | 0.012 | 5.788 |
| 30.387 | (301) | 0.002 | 53.821 | 0.002 | 0.345 |
| 34.889 | (220) | 0.007 | 21.258 | 0.005 | 2.212 |
| 53.801 | (331) | 0.005 | 29.118 | 0.002 | 1.179 |

من خلال استعمالنا لبعض العلاقات من اجل ايجاد بعض المقادير الفيزيائية التي تميز الطبقة الرقيقة تم حساب كل δ، Ɛ، D، TC وهذه النتائج قريبة من النتائج المتحصلة عليها من بعض الباحثين [3،4]

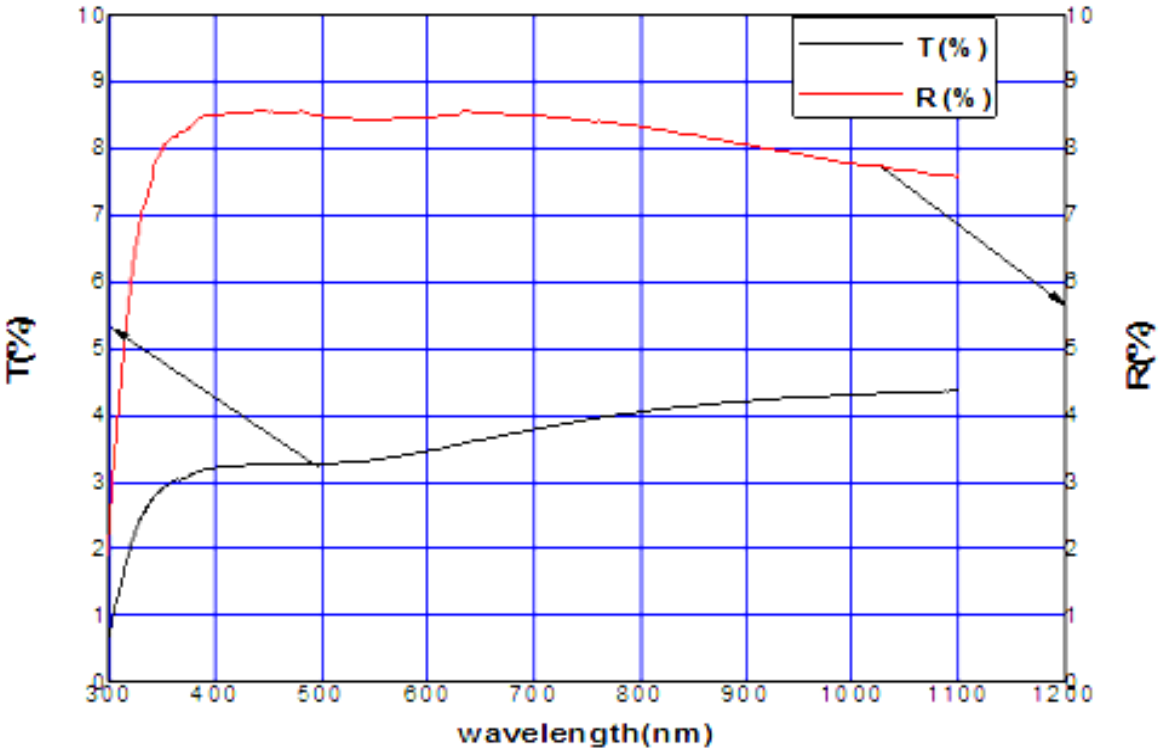
## IV-2-2- دراسة الخصائص الضوئية للعينة :

تضمنت الخصائص البصرية دراسة أغشية كبريت النيكل المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري عند درجة 523°k حيث في هذه الدراسة تم استعمال جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية في المجال[200-1100nm] في جامعة سطيف، وهذا الجهاز يمكننا من معرفة عدة خصائص ومن أهمها النفاذية، فجوة الطاقة البصرية، طاقة أورباخ، الانعكاسية ،ومعامل الانكسار و التوصيلة البصرية وقد تم رسمها عن طريق برنامج Origin Pro 9.1.

### IV-2-2-1- طيف النفاذية (T) والانعكاسية(R):

لقد تمت القياسات البصرية لأغشية كبريت النيكل المحضره بطريقة الرش الكيميائي الحراري، وقد رسمت العلاقة البيانية للنفاذية والانعكاسية بدلالة الطول الموجي المبينة في الشكل (IV-7)، حيث أعطت الأغشية المتشكلة في البداية نفاذية بنسبة تتراوح (0% - 3.24%) في منطقة الأطوال الموجية الفوق بنفسجية ضمن المجال [400-300.nm] وهذا راجع إلى السمك العينة، ثم تزداد النفاذية تدريجياً بزيادة الطول الموجي لتصل إلى نسبة (4.36 %).

أما بالنسبة إلى الانعكاسية فقد أعطت الأغشية المتشكلة انعكاسية تفوق النفاذية بنسبة (8.5%) في مجال الأشعة فوق البنفسجية،لتستقر تقريبا في مجال الأشعة المرئية [400-800.nm] ثم تنخفض تدريجيا بزيادة الطول الموجي في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة.

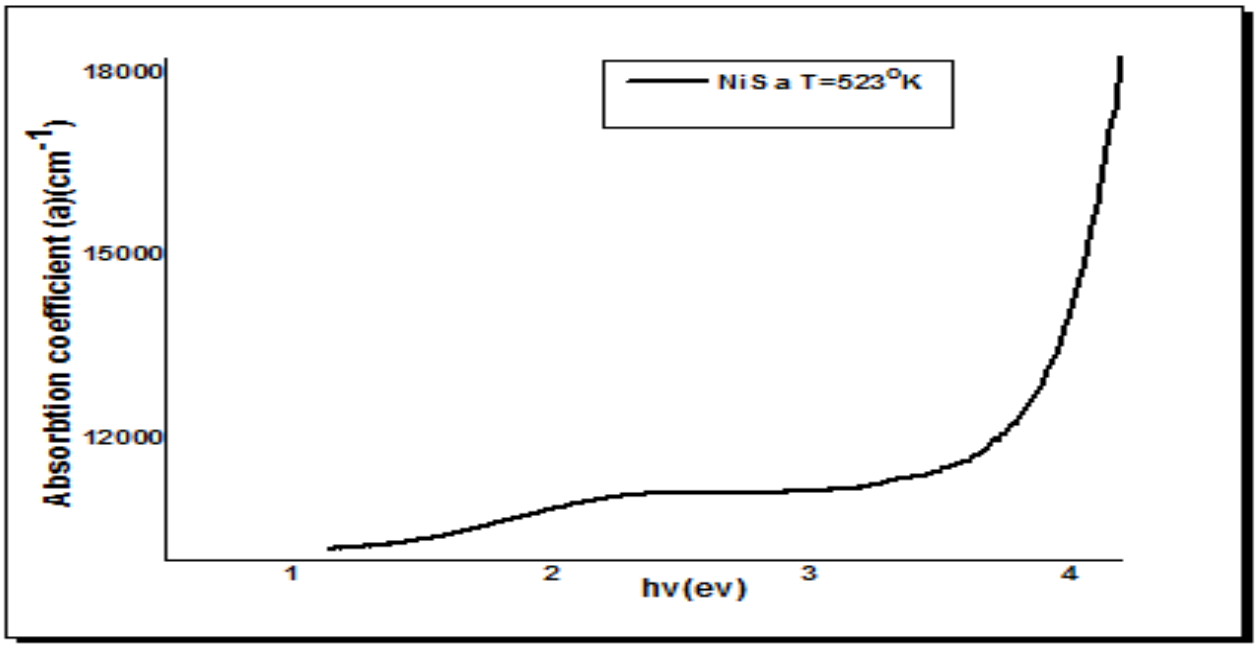



**الشكل (IV-7):** يوضح طيف النفاذية والانعكاسية بدلالة الطول الموجي للأغشية المحضره

### IV-2-2-2 معامل الامتصاص:

Absorption coefficient (α)

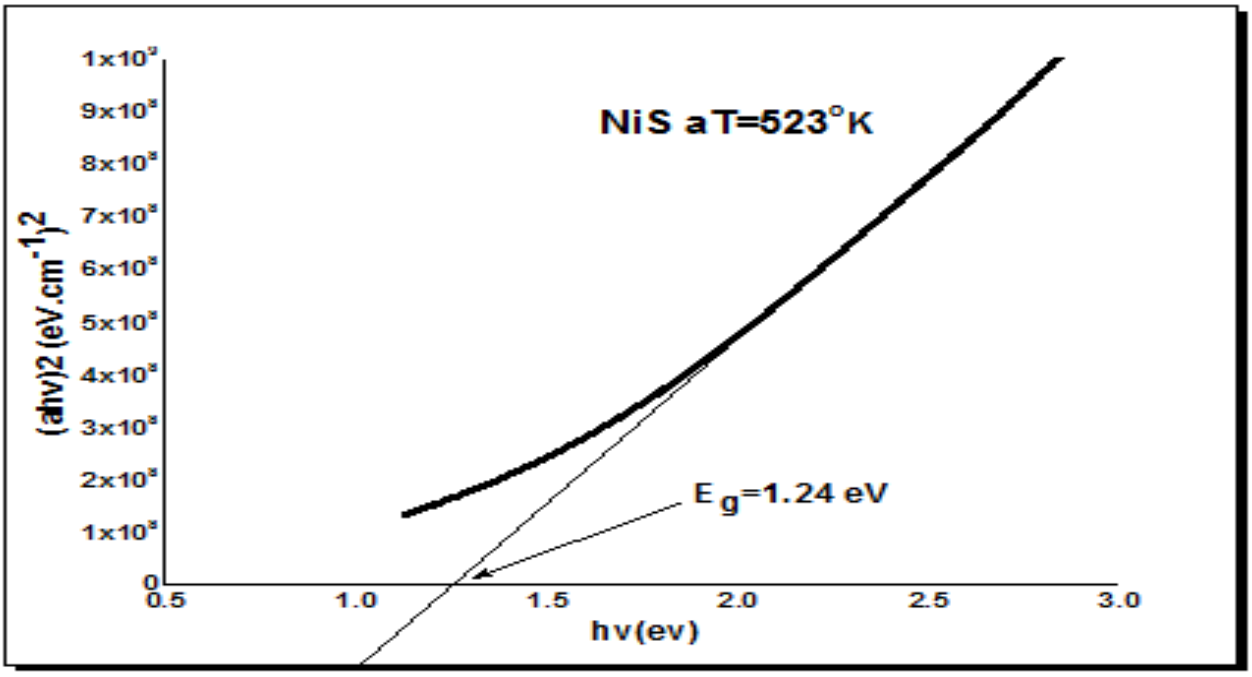
يعتمد معامل الامتصاص(α) على خواص شبه الموصل من حيث فجوة الطاقة ونوع الانتقالات الالكترونية[5]، حيث تم حساب معامل الامتصاص لأغشية كبريتيد النيكل المحضره عند درجة حرارة (523˚k) اعتمادا على المعادلة(III-10) ويوضح الشكل (IV-8) تغيير معامل الامتصاصية بدلالة طاقة الفوتون، وقد بين المنحنى أن قيم معامل الامتصاص α أكبر من أو يساوي $10^4$ فهي تزداد بزيادة طاقة الفوتون مما يدل على حدوث انتقال إلكتروني مباشر من الحالات الممتدة في حزمة التكافؤ إلى الحالات الممتدة في حزمة التوصيل والتي من خلالها يتم التعرف على فجوة الطاقة البصرية.




**الشكل (IV-8):** يمثل منحني معامل الامتصاصية(α) بدلالة طاقة الفوتون(hv) لأغشية كبريتيد النيكل

### IV-2-2-3 الفاصل الطاقوي:

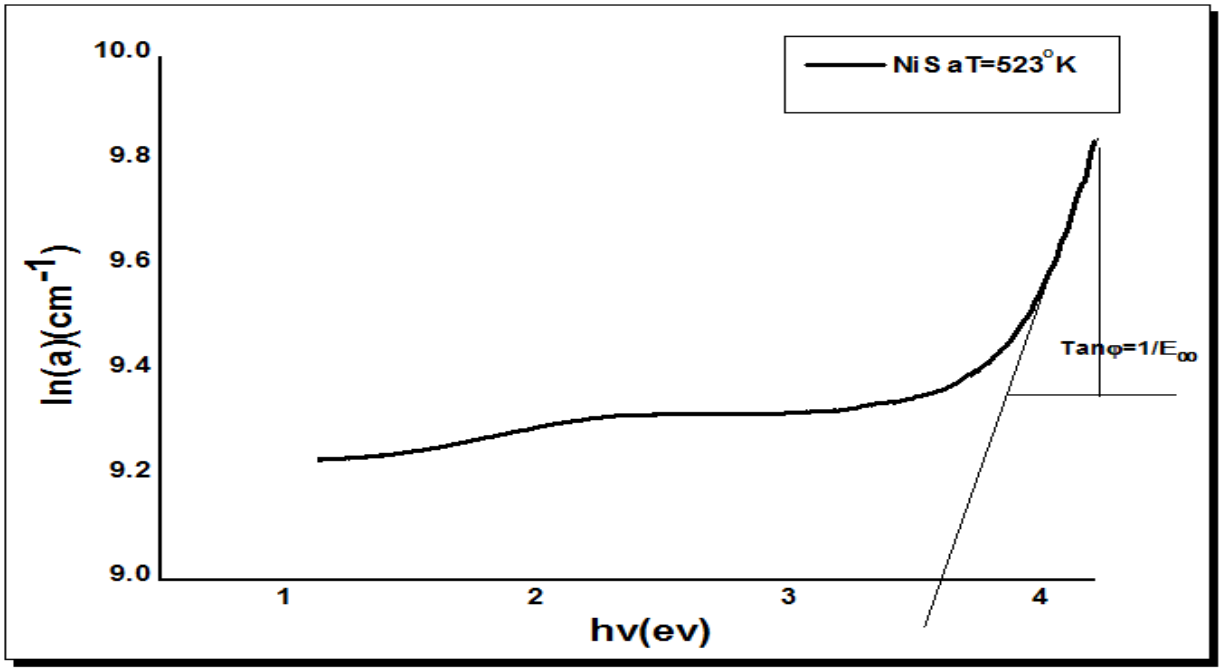
إن دراسة عملية الامتصاص البصري لهذه المواد يوفر لنا طريقة سهلة و بسيطة للتعرف على بعض مميزات تركيب حزمة الطاقة البصرية لهذه المواد، [6] حيث تم حساب فجوة الطاقة البصرية لأغشية كبريت النيكل من خلال العلاقة (III-15) وذلك من خلال رسم منحنى $(\alpha hv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) حيث نأخذ أكبر نقاط التي تمس المنحنى ونرسم خط مستقيم يقطع محور طاقة الفوتون عند $(\alpha hv)^2=0$ التي تمثل قيمة الفاصل الطاقوي، حيث نلاحظ أن فجوة الطاقة تساوي (1.24 ev) كما هو موضح في الشكل (IV-9).




**الشكل (9-IV) :** يوضح الفاصل الطاقوي لأغشية كبريتيد النيكل

## 4-2-2-IV طاقة أور باخ:

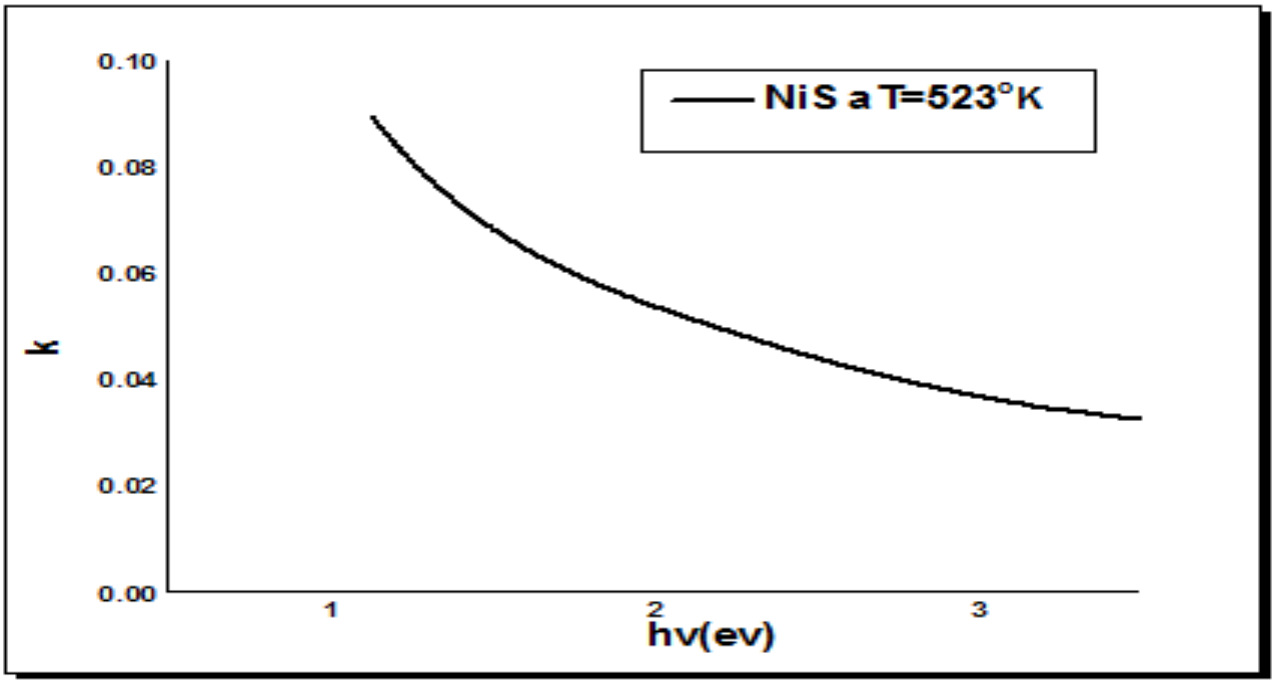
تتعلق طاقة أور باخ بطيف الامتصاص وهي تعتبر مؤشر للاضطرابات الحاصلة في المواد [7] و تكون علاقة اورباخ وفق العلاقة (16-III)، حيث يتم حساب طاقة اورباخ للأغشية المحضرة بأخذ مقلوب قيمة الميل الخط المستقيم للعلاقة البيانية(Lnα) بدلالة طاقة الفوتون (hv) كما هو مبين في الشكل (10-IV) وهي تتناسب عكسياً مع الفجوة الطاقية ،إذ وجد أن قيمة طاقة اورباخ تساوي 0.725 ev .




**الشكل (10-IV)** :يوضح طاقة أور باخ لأغشية كبريتيد النيكل

### IV-2-2-5 معامل الخمود:

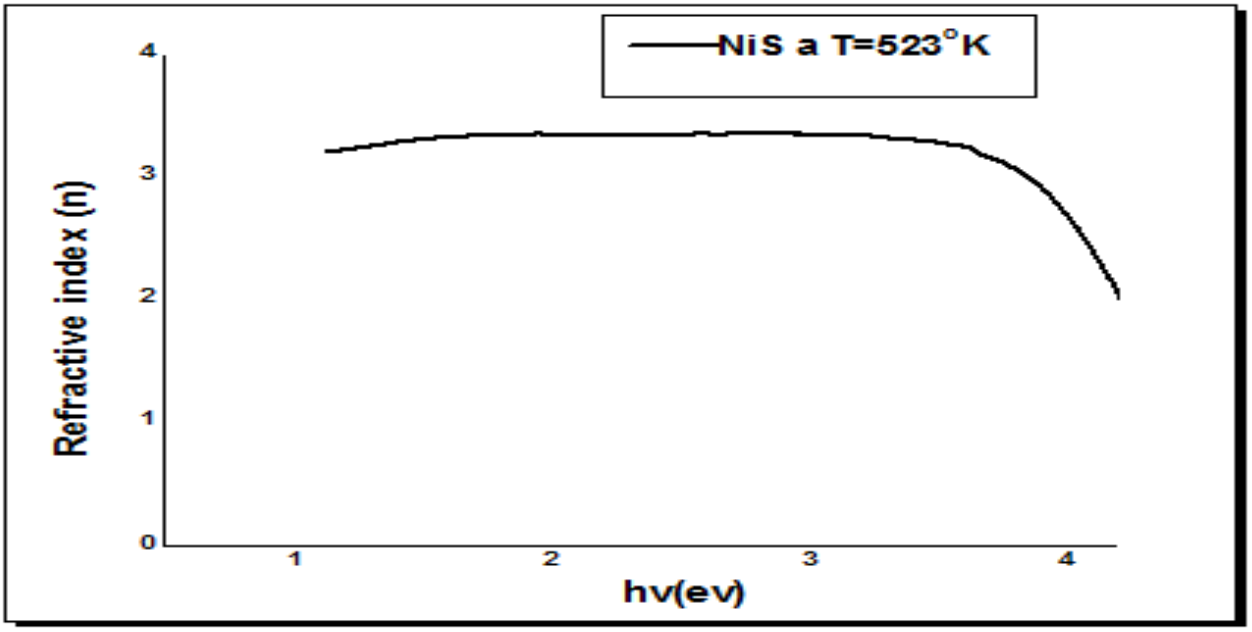
تم حساب معامل الخمود لأغشية كبريتيد النيكل باستخدام المعادلة (III-11)، الذي يعتمد بصورة أساسية على الطول الموجي الساقط ومعامل الامتصاص، ونلاحظ من الشكل (IV-11) الذي يمثل تغيرات معامل الخمود بدلالة طاقة الفوتون أن معامل الخمود يتناقص تدريجياً بزيادة طاقة الفوتون وذلك يعود إلى نقصان معامل الامتصاص أي عدم حدوث انتقالات إلكترونية مباشرة .




**الشكل (IV-11):** يوضح معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية كبريتيد النيكل

### IV-2-2-6 قرينة الانكسار:

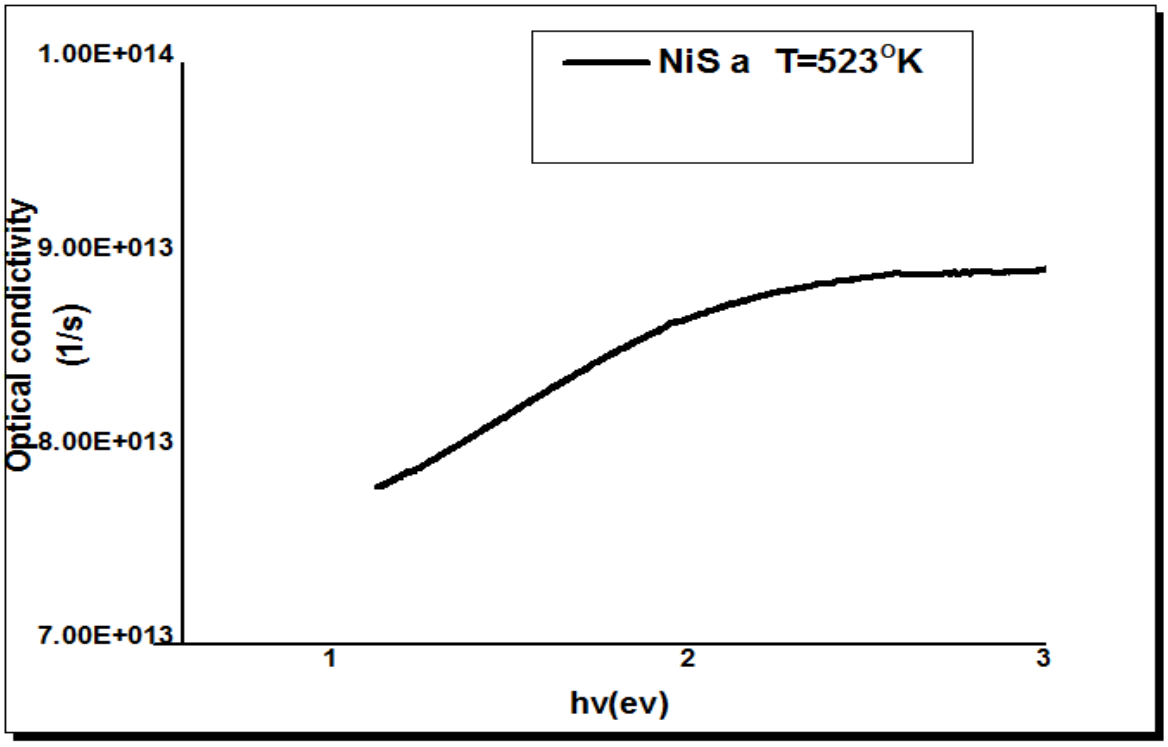
يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها إذ يتغير تبعا لتغير القد الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري نفسه للمادة [8]، حيث تم حساب معامل الانكسار من خلال المعادلة (III-13) والشكل (IV-12) يبين تغيرات معامل الانكسار بدلالة طاقة الفوتون ،حيث نلاحظ أن المنحنى يبقى ثابت بزيادة طاقة الفوتون ثم يتناقص تدريجياً عند الطاقات العالية .




**الشكل(12-IV):** يوضح معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية كبريتيد النيكل

## 7-2-2-IV التوصيلية البصرية:

يمكن حساب التوصيلة البصرية عن طريق العلاقة (14-III) و الشكل(13- IV) يبين تغير التوصيلة البصرية بدلالة طاقة الفوتون، حيث نلاحظ أن التوصيلة البصرية تزداد بزيادة طاقة الفوتون وذلك لأنها تعتمد على معامل الانكسار.




**الشكل (13-IV):** التوصيلة البصرية لأغشية كبريتيد النيكل

## IV-2-3- دراسة نتائج الأشعة تحت الحمراء(FTIR) :

يعتمد مطياف الأشعة تحت الحمراء على طاقة الإهتزاز للجزيئات و التي تتمثل في طاقة الجهد والطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها الاهتزازية حيث أن هذه الطاقة تكون مكممة، عندما يحدث تغير في ثنائية الاستقطاب للمركب يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء بحيث يجب أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزئ التي تمكنه من الانتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحول هذه الطاقة إلى طاقة اهتزاز،[9] حيث أن اهتزاز الجريئة يكون تحت تأثير الروابط من ناحية التمدد والتقلص والذي يشبه إلى حد ما سلوك النابض.

إن احدى المعادلات الأساسية التي توصف اهتزاز الجزيئات بدلالة العدد الموجي تعطى بعلاقة هوك من أجل حساب الاستطالة بين ذرتين.[10] و يعطي كالتالي

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (1\text{-IV})$$

حيث

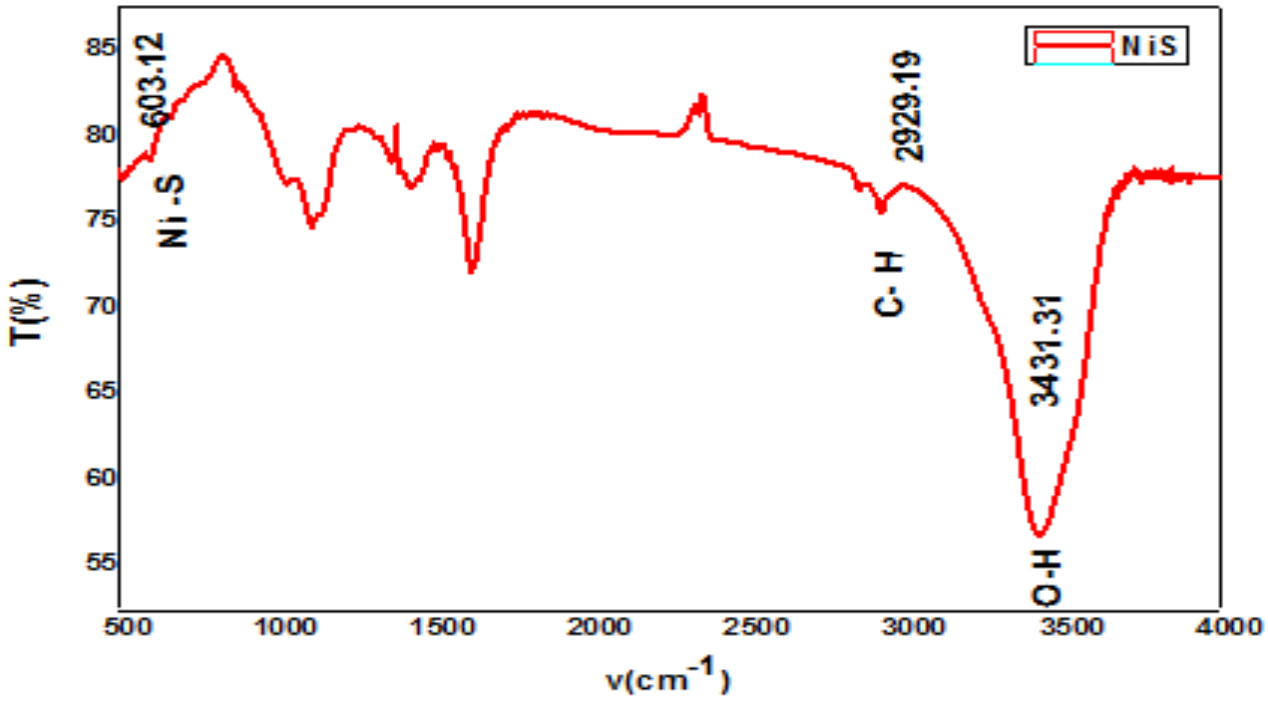
$\upsilon$: تردد الاهتزاز

K: ثابت قوة الربط

$\mu$: الكتلة المختزلة وتكتب بالعلاقة التالية

$$\mu = \frac{m_1.m_2}{m_1+m_2} \qquad (2\text{-IV})$$

يحدث اهتزاز لذرات جزيء ما عند تعرضه لطيف الأشعة تحت الحمراء حيث تنتج سلسة من القمم التي تعتمد على عدد الذرات التي يتشكل منها الجزيء، حيث تم مسح مجال الترددات من $cm^{-1}$ (400-4000) بواسطة SHIMADZU Model IR Affinity1 وهذا في مخبر (VTRS) في جامعة الوادى، حيث أن أي تردد ممتص يميز نوع اهتزاز رابطة معينة وعليه يتم استخدام هذه الخاصية لتتبع ودراسة خصائص الروابط الكيميائية للأغشية المحضره، والشكل(IV-14) يمثل أطياف الاشعة تحت الحمراء لأغشية كبريت النيكل (NiS).




**الشكل (14-IV)**:طيف FTIR لأغشية كبريتد النيكل

يتم استنتاج الرابطة الكيميائية من خلال مواقع اهتزازها في طيف الاشعة تحت الحمراء، حيث يوضح الجدول**(3-IV)** نوع الرابطة والتردد الموافق لها.

**الجدول (3-IV):**يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق لها

| التردد($cm^{-1}$) | نوع الرابطة | المرجع |
|---|---|---|
| 603.12 | Ni-S | [11] |
| 2929.19 | C-H | [12] |
| 3431.31 | O-H | [13] |

## الخلاصة:

تم التطرق في هذا الفصل إلى كيفية تحضير شرائح الرقيقة لكبريتيد النيكل وفق تقنية التحلل الكيميائي الحراري، وتعتبر هذه التقنية من الطرق السهله والبسيطة والغير مكلفة و المتأثرة بعدة عوامل من بينها درجة الحرارة والمسافة اللذان يعتبران من العوامل الاساسية في تحضير الاغشية، و في هذا العمل تم الحصول على الشروط المثالية لتموضع هذه الشريحة والمتمثلة في درجة الحرارة$523^{\circ}K$ والمسافة 25 سم وبعد التحصل على الشريحة المطلوبة، قمنا بإيجاد بعض المقادير المميزة لها.

حيث أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية (DRX) أن الشريحة المحصلة عليها هي $Ni_{17}\ S_{18}$ و ذلك حسب البطاقية JCPDS-98-003-7164والتي تتميز ببنية بلورية سداسية الشكل والأتجاه النمو التفضيلي لهذه الطبقة (301). كما تم استغلال طيف الاشعة تحت الحمراء FTIR من أجل اثبات أن هذه الشريحة المحضره تحتوي على المركب Ni-S الموافقة للتردد $603.12cm^{-1}$.

بينت النتائج البصرية المتمثلة في النفاذية والانعكاسية عن طريق جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) من أجل إيجاد الثوابت البصرية المتمثلة في الفاصل الطاقوي، طاقة أور باخ ومعامل الامتصاصية، معامل الخمود ..الخ .

# مراجع الفصل الرابع

[1]. D. Raoufi, T. Raoufi, Applied Surface Science 255 (2009) 5812–581

[2].Sirotion Y.and Shaskolskya, M. 1982. Fundamentals of Crystal. Physics",Mir .Pub., Moscow.

[3].R.R.Alin Rozue, V.Shally, M.Priya Dharshini, Sr.Gerardin Jayam" Structural and Optical properties of Nickel Sulphide(NiS) nanoparticles" ISSN 0974-3081 Volume 6, Number 1 (2015), pp. 41-45.

[4]. R.Boughalmi[a]R.Rahmani[bc]A.Boukhachem[a]B.Amrani[b]K.Driss-Khodja[b]M.Amlouk" Metallic behavior of NiS thin film under the structural, optical, electrical and ab initio investigation frameworks" Volume 163, 1 August 2015, Pages 99-106.

[5].غ.ج.عبد السادة، س.عزارة حسين"تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص البصرية لأغشية فرايت الزنك $ZnFe_2O_4$، مجلة جامعة بابل،للعلوم الصرفة والتطبيقية والعلوم الهنصية، المجلد (26)، العدد(2)،2018.

[6].عادل حبيب عمران،صالح حسون عبود"بناء منظومة رش الكيميائي الحراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة "مجلة الكوفا للفيزياء،المجلد2،ع2، جامعة الكوفة 2010، ص.12

[7].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).

[8].M. H. Suhail,"Study the Optical Properties of the Thin Films of Gold- Copper Alloys" M.Sc. Thesis, Al-Mustansiriyah University, (1984).

[9].سميحة بوضياف، مذكرة ماستر "دراسة التركيب الجزيئي لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء و حيود الأشعة السينية. " فرع الفيزياء -جامعة قاصدي مرباح ورقلة .

[10].PHILLIPPE GALEZ, "Techniques spectroscopiques d'analyse spectrophotomètre UV/Visible", Mesures physiques Annecy-MPH2 SE ME3,page 01, (2011).

[11] . S. Nandhini, A. Juliet Christina Mary, G. Muralidharan;'Facile microwave-hydrothermal synthesis of NiS nanostructures for supercapacitor applications';-APSUSC-38163;

[12].O.O. Balayeva, A.A. Azizov, M.B. Muradov, A.M. Maharramov, G.M. Eyvazova,R.M. Alosmanov, Z.Q. Mamiyev, Z.A. Aghamaliyev,_-NiS and Ni3S4nanostructures: fabrication and characterization, Mater. Res. Bull. 75 (2016)155–161

[13].K. N Santhosh, D. Govinda and R. G. Thirumala, Synthesis, Structural and morphological studies of CdS nanopowder, international journal of chemical sciences, vol 15, 1, (2017).

# الخاتمة العامة

تم في هذا العمل تحضير شرائح من كبريتيد النيكل بواسطة تقنية الرش بالتحلل الكيمائي الحراري عند درجة حرارة الترسيب المناسبة والتي تقدر بـ523°k لمدة 10 دقائق. حيث استعملنا محلول نترات النيكل ($Ni(NO_3)_2.6H2O$) (كمصدر للنيكل Ni) بتركيزمولى 0.01mol/l ومحلول ثوريا $CS(NH_2)_2$(كمصدر للكبريت S) بتركيز مولى 0.03mol/l.

كما تم في هذا العمل دراسة الخصائص الضوئية والبنيوية لأغشية كبريتيد النيكل. من أجل ذلك تم الإستعانة بأجهزة مختلفة بغية معاينة الأغشية المرسبة وهي : جهاز إنعراج الأشعة السينية DRX، مطيافية الأشعة تحت الحمراءFTIR وجهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS)، وذلك لتحديد مختلف المعلومات التركيبية والخصائص الضوئية للأغشية المحضره.حيث بينت الدراسة أن تقنية الرش بالتحلل الكيمائي الحراري على بساطتها وقلة تكلفتها هي تقنية ناجحة في تحضير أغشية من كبريتيد النيكل ذات مواصفات جيدة.

أظهرت نتائج انعراج الاشعة السينية أن الاغشية المحضره تملك بنية بلورية سداسية متعددة التبلور و بالاتجاه التفضيلى(301) للنمو البلوري وذلك حسب البطاقية الدولية JCPDS-98-003-7164، كما قمنا بحساب الثوابت الشبكية عن طريق برنامجMAPLEV4 فوجدناها قريبة جدا من النتائج النظرية ،وأيضا تم حساب كل من ($D_{moy}$=29.335( nm، $TC_{moy}$=1، $\varepsilon_{moy}$=0.023، $\delta_{moy}=2.381\times10^{15}$ lines/ $m^2$ .كما اوضحت نتائج الاشعة تحت الحمراء بروز الرابطة الكيميائية Ni-S وفق التردد 603.12 $cm^{-1}$ مدعمة للنتائج الاشعة السينية .

بينت الفحوصات الضوئية أن نفاذية اغشية كبريتيد النيكل تزداد تدريجيا لتصل إلى(4.36 %) وسبب ذلك يعود إلى سمك العينة وانعكاسية تصل 8.5%، كما قمنا بتحديد فجوة الطاقة باستخدام قانون Tauc وقد وجد أنها بحدود 1.24eV.وقيمة طاقة أور باخ في حدود 0.725 eV، والقيم المتوسطه للمعاملات البصرية هي كالتالي:$\alpha_{moy}=10949.85cm^{-1}$، $K_{moy}$= 0.058، $n_{moy}$=3.266، (1/s) $\sigma_{moy}=8.542\times10^{13}$

بعد إتمام هذه الدراسة فإننا نسجل الآفاق المستقبلية لتكون مجال بحث ودراسة في المستقبل من اجل تحسين وتدعيم النتائج المتحصله عليه من أجل تطبيقها في المجال الكهروضوئي، لتمكننا من تقديم نتائج أفضل وذلك من خلال:

- دراسة الخصائص الكهربائية لأغشية كبريتيد النيكل المحضره بطريقة التحلل الكيميائي الحراري
- دراسة اثر المعالجة الحرارية على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد النيكل
- دراسة تأثير السمك على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد النيكل المحضره بطريقة الرش الكيميائي الحراري .

إن الأمر لا يتوقف عند هذا الحد بل يتعداه ، حيث يبقى الأمل قائما في إستمرار عملية البحث العلمي الفعال في ميدان الأغشية الرقيقة ، لما لها من خصائص عديدة وتطبيقات جد مغرية

## الملخص

الهدف من عملنا هو تحضير شرائح كبريتيد النيكل ($Ni_{17}S_{18}$) وإيجاد المقادير المميزة لهذه الشريحة المحضره .

في هذه الدراسة تم تحضير أغشية رقيقة من كبريتيد النيكل ($Ni_{17}S_{18}$) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري على ركائز زجاجية بدرجة حرارة 523˚k، حيث استعملنا محلول نترات النيكل ( $Ni(NO_3)_2.6H_2O$) (مصدر للنيكل Ni) بتركيز مولى 0.01mol/l ومحلول ثوريا $CS(NH_2)_2$ (مصدر للكبريت S) بتركيز مولى 0.03mol/l.

أظهرت نتائج انعراج الاشعة السينية أن الاغشية المحضرة ذات تركيب سداسي حسب البطاقة الدولية للقياساتJCPDS-98-003-7164 والنمو المفضل للشريحة هو (301)

أظهرت النتائج البصرية أن أغشية كبريتيد النيكل($Ni_{17}S_{18}$ ) ذات نفاذية تصل إلى(4.36 %)، وانعكاسية تصل 8.5%، وتملك فجوة طاقية في حدود 1.24ev، كما أنها تمتاز بتوصيلة بصرية عالية تقدر ب $8.54\times10^{13}$ (1/s).

أظهرت قياسات الاشعة تحت الحمراء FTIR بروز الرابطة Ni-S الموافقه للتردد $603.12cm^{-1}$

**الكلمات المفتاحية :** أغشية رقيقة – كبريتيد النيكل (NiS) – انعراج الاشعة السينية - FTIR



## Abstract

The purpose of our work is to prepare nickel sulphide thin layer ($Ni_{17}S_{18}$) and find the specific parameters (optical and tructural) of this prepared thin layer.

In this study, the nickel sulphide thin layer ($Ni_{17}S_{18}$) prepared by thermal chemical spraying were prepared on glass substrates at a temperature of 523˚k. Where, we used nickel nitrate solution ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) (as nickel source Ni) with molar concentration of 0.01 mol/l and solution of thiorea CS $(NH_2)_2$ (as sulfur source S) with molar concentration of 0.03 mol/l..

The results of the X-ray diffraction showed that the prepared thin layer are hexagonal according to the international standard of measurements JCPDS-98-003-7164 and the preferred growth of the slice is (301).

The optical results showed that the nickel sulfide thin layer ($Ni_{17}S_{18}$) have a permeability of 4.36%, reflectivity of 8.5%, an energy gap of 1.24 eV, and have a high optical conductivity of $8.542\times 10^{13}$(1/s).

For FTIR infrared measurements the results showed Ni-S bonding at the frequency of 603.12 $cm^{-1}$.


**Keywords:** Thin layers - Nickel sulphide (NiS) - X-ray diffraction - FTIR