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

ميدان: علوم المادة

تخصص: فيزياء إشعاعات

من إعداد الطالبة:

تامة دنيازاد

الموضوع

تحضير ودراسة الخصائص الضوئية والبنيوية والكهربائية لأغشية أكسيد النيكل المطعم بالمغنيزيوم بطريقة الرش الكيميائي الحراري

نوقشت يوم: 2024/06/24

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

- محبوب محمد الصادق	أستاذ تعليم عالي	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	رئيسًا
- الأرقط حنان	أستاذ محاضر - ب -	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	ممتحنًا
- قحطار عبد الوهاب	أستاذ محاضر - أ -	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	مشرفًا

الموسم الجامعي 2024/2023

بسم الله الرحمن الرحيم

الإهداء

إذا كان الإهداء جزءا من الوفاء أهدي هذا البحث

إلى من مهد لي طريق العلم وأعطى فأجزل العطاء إلى من أحمل إسمه بكل

فخر ..... **أبي العزيز**

إلى من كان دعائها سر نجاحي وبوجودها عرفت معنى الحياة إلى رمز الحب

وبحر الحنان ..... **أمي الحبيبة**

إلى من كان لي سندا وعونا إلى رفيق دربي

.....زوجي الغالي

إلى من شاركني طفولتي وكل ذكرياتي

.....إخوتي وأخواتي

إلى كل من أحبني بصدق ودعا لي بالتوفيق والسداد.

دنيازاد تامة

شكر وتقدير

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله، بداية أشكر الله سبحانه وتعالى على توفيقه لي في إعداد هذه المذكرة.

كما أتقدم ببالغ الشكر والتقدير للأستاذ المشرف **قحطار عبد الوهاب** على العمل الكبير الذي قدمه.

وبفائق الشكر إلى أعضاء **لجنة المناقشة** الموقرة لقبولها مناقشة هذه المذكرة

بداية برئيس اللجنة الأستاذ **محبوب محمد الصادق** والمناقشة الأستاذة **الأرقط حنان**

وفي نهاية هذا العمل لا يسعني إلا أن أشكر **كل أساتذة** المشوار الدراسي.

دنيازاد تامة

فهرس المحتويات

الإهداء I
شكر وتقدير II
فهرس المحتويات III
فهرس الأشكال VII
فهرس الجداول X
فهرس الرموز XI
مقدمة عامة 2
قائمة مراجع المقدمة العامة 5
الفصل الأول: مفاهيم عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وأكسيد النيكل (NiO)
I-1- تمهيد 5
I-2- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) 5
I-3- الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) 6
I-3-1- الخصائص الكهربائية 6
I-3-1-1- الفاصل الطاقي (Eg) 6
I-3-1-2- الناقلية الكهربائية والمقاومية 7
I-3-1-3- المقاومة السطحية 7
I-3-1-4- الحركية الكهربائية 8
I-3-2- الخصائص الضوئية 8
I-3-2-1- النفاذية T 9
I-3-2-2- الإنعكاسية R 9
I-3-2-3- الإمتصاصية A 9
I-3-2-4- معامل الإمتصاصية α 10
I-4- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة 10
I-4-1- الحالة الذاتية 10

I-2-4- الحالة المطعمة 11
I-5- تطبيقات الأكاسيد الناقة الشفافة (TCO) 12
I-6- أكسيد النيكل (NiO) 12
I-6-1- الخصائص البلورية لأكسيد النيكل (NiO) 12
I-6-2- الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO) 14
I-6-4- الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النيكل (NiO) 14
I-6-5- تطبيقات أغشية أكسيد النيكل (NiO) 15
I-7- الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمغنيزيوم Mg 15
I-8- خلاصة 16
قائمة مراجع الفصل الأول 17

الفصل الثاني: طرق ترسيب الأغشية الرقيقة وتوصيفها

II-1- تمهيد 21
II-2- مفهوم الأغشية الرقيقة 21
II-3- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة 21
II-4- طرق ترسيب الأغشية الرقيقة 22
II-4-1- الطرق الفيزيائية 23
II-4-1-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) 23
II-4-2- الطرق الكيميائية 25
II-4-2-1- الترسيب الكيميائي للأبخرة Chemical Vapor Deposition (CVD) .. 25
II-4-2-2- طريقة الرش الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis) 26
II-4-2-3- تقنية المحلول الهلام (Sol- gel) 27
II-5- آليات نمو الأغشية الرقيقة 28
II-5-1- مرحلة التنوي (توضع الذرات) 28
II-5-2- مرحلة الإلتحام 28
II-5-3- مرحلة النمو 29

II-6- تقنيات معاينة و تحليل الأغشية الرقيقة 29
II-6-1- طرق تحديد الخصائص الكهربائية 32
II-6-1-1- تقنية المسابر الأربعة 32
II-6-2- طرق تحديد الخصائص الضوئية 33
II-6-2-1- التحليل الطيفي للأشعة المرئية و الفوق بنفسجية (UV-VIS) 33
II-6-2-2- تحديد معامل الإمتصاص 34
II-6-2-3- تحديد الفاصل الطاقي E_g 34
II-7- خلاصة 35
قائمة مراجع الفصل الثاني 36

الفصل الثالث: العمل التجريبي وتحليل النتائج

III-1- تمهيد 41
III-2- تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل المطعم بالمغنيزيوم 41
III-2-1- تحضير المحاليل الكيميائية 41
III-2-2- تحضير القواعد الزجاجية 43
III-2-3- منظومة الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري 44
III-2-4- ترسيب الأغشية الرقيقة 45
III-3- تحديد سمك العينات 45
III-4- الخصائص الضوئية 45
III-4-1- النفاذية (T) 45
III-4-2- الإمتصاصية (A) 46
III-4-3- الإنعكاسية (R) 47
III-4-4- معامل الإمتصاص (α) 48
III-4-5- الفاصل الطاقي (Eg) 49
III-4-6- معامل الخمود (K) 51
III-4-7- معامل الإنكسار (n) 51
III-4-8- التوصيلية البصرية (σ) 53

III-4-9- ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (ε_1) والتخيلي (ε_2) 54
III-5- الخصائص التركيبية 55
III-5-1- مطيافية الأشعة تحت الحمراء 55
III-6- الخصائص الكهربائية 57
III-6-1- المقاومة السطحية والناقلية 57
III-7- خلاصة 59
قائمة مراجع الفصل الثالث 60
خاتمة عامة 63
الملخص

فهرس الأشكال

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصل الأول	
(1-I)	الإعتماد الطيفي للمواد الناقلة الشفافة	9
(2-I)	تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة (b)	11
(3-I)	البنية البلورية لأكسيد النيكل NiO	13
(4-I)	الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل	13
(5-I)	النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية NiO وبنسب تراكيز مختلفة	14
(6-I)	تطبيقات أكسيد النيكل	15
(7-I)	عينة من معدن المغنيزيوم	16
	الفصل الثاني	
(1-II)	مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة	22
(2-II)	طرق ترسيب الأغشية الرقيقة	23
(3-II)	رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة التبخير الحراري في الفراغ	24
(4-II)	رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الرش المهبطي	24
(5-II)	رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الإقتلاع بالليزر	25
(6-II)	رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة البخار الكيميائي	26
(7-II)	رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الرش الكيميائي الحراري	27
(8-II)	رسم يوضح ترسيب الأغشية بتقنية هلام – سائل	27
(9-II)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة	28
(10-II)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام	28

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
(11-II)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة	29
(12-II)	رسم تخطيطي يوضح تقنية المسابر الأربعة	32
(13-II)	رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطبقي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية	33
	الفصل الثالث	
(1-III)	خطوات تحضير المحلول	42
(2-III)	مخطط يوضح أهم الخطوات المتبعة في العمل التجريبي	43
(3-III)	الركائز الزجاجية المستعملة	44
(4-III)	التركيب التجريبي الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري	44
(5-III)	منحنى تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيزيوم	46
(6-III)	منحنى تغيرات الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيزيوم	47
(7-III)	منحنى تغيرات الإنعكاسية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيزيوم	48
(8-III)	منحنى تغيرات معامل الإمتصاص بدلالة طول الموجة	49
(9-III)	منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$	50
(10-III)	تغيرات معامل الخمود بدلالة طول الموجة لمختلف العينات المدروسة	51
(11-III)	تغير معامل الإنكسار بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيزيوم	52
(12-III)	تغيرات التوصيلية البصرية كدالة لطول الموجة	53
(13-III)	منحنى تغيرات ثابت العزل الكهربائي الحقيقي بدلالة طول الموجة	54
(14-III)	منحنى تغيرات ثابت العزل الكهربائي التخيلي بدلالة طول الموجة	55

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
(15-III)	طيف الأشعة تحت الحمراء بدلالة العدد الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيزيوم	56
(16-III)	تأثير التطعيم بالمغنيزيوم على الخواص الكهربائية (المقاومية والناقلية) للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل	57
(17-III)	منحى تغيرات الناقلية الكهربائية والفاصل الطاقوي لشرائح أوكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيزيوم	58

فهرس الجداول

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
	الفصل الأول	
(1-I)	الأكاسيد البسيطة والمركبة	6
(2-I)	خصائص TCO	6
(3-I)	الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	7
(4-I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل	14
(5-I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمغنيزيوم	16
	الفصل الثالث	
(1-III)	الكتلة الموافقة من مادة كلوريد المغنيزيوم حسب اختلاف نسبة التطعيم	42
(2-III)	خصائص المركبات المستخدمة	42
(3-III)	قيم سمك العينات المحضرة	45
(4-III)	قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيزيوم	50
(5-III)	القيم المتوسطة لمعامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيزيوم	52
(6-III)	القيم المتوسطة لتوصيلية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيزيوم	53
(7-III)	القيم المتوسطة لثابت العزل الكهربائي الحقيقي لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيزيوم	54
(8-III)	القيم المتوسطة لثابت العزل الكهربائي التخيلي لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيزيوم	55
(9-III)	يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق لها	56

فهرس الرموز

❖ الحروف اللاتينية Latin characters

الحرف	المصطلح	الوحدة	المصطلح بالانجليزية
q	الشحنة الكهربائية العنصرية للاكترون	(C)	Electrostatic charge of electron
Rs	المقاومة السطحية	(Ω)	Sheet resistance
U	فرق الكمون	(V)	voltage difference
I	شدة التيار	(A)	Current intensity
V_f	سرعة الإلكترون	(m/s)	Velocity
m^*	الكتلة الفعالة	(Kg)	Effective mass
H	ثابت بلانك	(J.s)	Plank's constant
N	معامل الإنكسار	-	Refractive index
K	معامل الإخماد	-	Extinction Coefficient
A	الإمتصاص	(%)	Absorbance
R	الإنعكاسية	(%)	Reflectance
T	النفاذية	(%)	Transmittance
D	السمك	(nm)	Thickness
C	سرعة الضوء	(m/s)	Velocity of light
M	الكتلة	(g)	Mass
E_g	الفاصل الطاقي	(eV)	Band-gap of energy
E_{g0}	الفاصل الطاقي للمادة الأساسية	(eV)	Band-gap of the undoped
ΔE_g	مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي	(eV)	The amount of displacement in the power separator
D	القد الحبيبي	(nm)	Crystallite size
n_e	كثافة حاملات الشحنة	(cm^{-3})	Concentration of free electrons
L	متوسط مسار الحر	(m)	Average free path
C	التركيز المولي	(mol/L)	Molar concentration
M	الكتلة المولية	(g/mol)	Molar mass
V	الحجم	(L)	Volume

❖ الرموز اليونانية Greek symbols

الرمز	المصطلح	الوحدة	المصطلح بالإنجليزية
μ	الحركية	($cm.v^{-1}.s^{-1}$)	Mobility
ρ	المقاومية	(Ω.cm)	Resistivity
λ	الطول الموجي	(nm)	Wavelength
σ	الناقلية	$(\Omega^{-1}.cm^{-1})$	Conductivity
λ_p	طول الموجي لبلازما	(nm)	Wavelength of plasma
τ	زمن الإسترخاء بين تصادمين	(s)	Carrier life time between two collisions
λ_{gap}	طول الموجي للفاصل الطاقي	(nm)	Wavelength of band gap energy
ϕ_T	شدة الضوء النافذ	(%)	Intensity of the transmitted light
ϕ_0	شدة الضوء الوارد	(%)	Intensity of light incident
ϕ_A	شدة الضوء الممتص	(%)	Intensity absorbed light
ϕ_R	شدة الضوء المنعكس	(%)	Intensity reflected light
υ	تردد الموجات الضوئية	(s^{-1})	Frequency
α	معامل الإمتصاصية	(cm^{-1})	Absorption coefficient

❖ الإختصارات Abbreviations

الرمز	المصطلح بالعربية	المصطلح بالإنجليزية
TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة	Transparent Conductive Oxides
VB	عصابة التكافؤ	Valence Band
CB	عصابة النقل	Conduction Band
IR	تحت الحمراء	Infra – red
UV	فوق البنفسجية	Ultraviolet
Vis	المرئية	Visible

المقدمة العامة

مقدمة عامة

تعد الأغشية الرقيقة واحدة من أهم أشكال المادة الصلبة التي ساهمت مساهمة كبيرة في تطوير دراسة أشباه الموصلات، وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية لها لأجل تحديد استخدامها في التطبيقات المختلفة [1]، ويطلق مصطلح الغشاء الرقيق على وصف طبقة واحدة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها واحد مايكرومتر [2].

إن فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء المواد إذ بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن التاسع عشر، حيث كان الحصول على أول طبقة رقيقة عام 1838م بواسطة التحليل الكهربائي، كما تحظى في الوقت الراهن بعناية كبيرة وذلك لاستخدامها ضمن جميع المجالات [3].

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) هي مواد تستخدم في العديد من المجالات التطبيقية الإلكترونية كالخلايا الشمسية، متحسسات الغاز، والصمامات الباعثة للضوء ومن أهم الخصائص المميزة لـ (TCO) الناقلية الكهربائية والشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء [3]، حيث تكون معظم استخدامات مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل أغشية رقيقة محضرة بطرق مختلفة.

لترسيب الطبقات الرقيقة تستخدم عدة طرق وتقنيات وتطورت بشكل كبير منذ الستينات، كما أن توسع إستخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة أوجد الحاجة الماسة إلى ظهور طرق تحضير تلائم خصائصها ومجالات تطبيقاتها ومن بين هذه التقنيات تقنية الترسيب بالرش الكيميائي الحراري التي سيتم التطرق إليها في هذا البحث.

يعد أكسيد النيكل من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة لإمتلاكه خصائص بصرية وكهربائية مميزة مكنت من أن يكون عنصرا فعالا في الكثير من التطبيقات الفيزيائية.

يهدف هذا البحث إلى تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) المطعم بنسب مختلفة من المغنيزيوم (Mg)، حيث سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير تركيز المغنيزيوم على الخصائص البنيوية، الكهربائية والضوئية لأغشية NiO والمحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

يمكن أن نلخص فكرة هذا العمل من خلال ثلاث فصول كالآتي:

- **الفصل الاول:** سنتناول فيه عموميات على الأكاسيد الناقلة (TCO)، ثم نتطرق بشكل خاص لأحد هذه الأكاسيد الناقلة الشفافة وهوأكسيد النيكل ونبرز أهم خصائصه الفيزيائية، الضوئية والبنيوية مع ذكر بعض تطبيقاته، وكذلك التعرف على معدن المغنيزيوم الذي يعتبر عنصر التطعيم في بحثنا هذا.
- **الفصل الثاني:** في هذا الفصل سوف نتعرف على مفهوم الأغشية الرقيقة، ومبدأ ترسيبها، وطرق نموها بالإضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية المعتمدة في تحضيرها، وبعض تقنيات التحليل والتوصيف. وسنركز في دراستنا على الطريقة التي قمنا بإتباعها في ترسيب الأغشية الرقيقة وهي طريقة "الرش الكيميائي الحراري".
- **الفصل الثالث:** سنتطرق في هذا الفصل إلى العمل التجريبي الخاص بموضوع الدراسة، والمتضمن طريقة الترسيب المتبعة لترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل النقي والمطعم بالمغنيزيوم، ثم عرض تلك العينات على طرق المعاينة وتلخيص أهم النتائج المتحصل عليها وتحليلها وتوصيف العينات المحضرة.

قائمة مراجع المقدمة العامة

[1] K.L. Chopra,"Thin films phenomena", Mc Gcaw-Hill (1966).

[2] K.D. Lever,"Thin Fillms", London Wykeham (1972).

[3] S. R. Barnum. Biotevhnology, An Introduction., 2nd Edition, Thomson Brooks, 10, Davis Drive, Belmont CA 94002, USA, (2005).

الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد

الناقلة الشفافة (TCO)

وأكسيد النيكل (NiO)

I-1- تمهيد

تعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) اختصار ل (Transparent conducting oxides) من المواد المميزة، وهي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين مثل: ZnO, CuO, SnO_2, In_2O_3 ...الخ.

وقد حضيت بإهتمام من طرف الباحثين لما تتمتع به من ناقلية كهربائية وشفافية ضوئية وخصائصها البنيوية وذلك بعد تطعيمها بعناصر ملائمة لها مثل: المغنيزيوم، الحديد، النحاس...الخ [1]، وسوف نتطرق في هذا الفصل إلى مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة، وأهم خصائصها، وأبرز تطبيقاتها، وسنتعرف على أكسيد النيكل الذي هو موضوع دراستنا.

I-2- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

ظهرت الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) في عام 1907م مع اكتشاف طبقات رقيقة من أكسيد الكادميوم (CdO) من طرف العالم (Karl Baedeker) ومنذ هذا الإكتشاف أصبح الإهتمام التكنولوجي لهذا النوع من المواد مهم جدا [2].

حسب نظرية نطاقات الطاقة تصنف المواد الصلبة من حيث توصيليتها الكهربائية إلى ثلاث أنواع وهي: النواقل، أنصاف النواقل، العوازل، في حالة الناقل تتداخل حزمتي التوصيل (CB) والتكافؤ (VB) مما يسمح بالتدفق الحر للإلكترونات، أما أنصاف النواقل تملك نطاق ممنوع يفصل بين (CB) و(VB) يطلق عليه الفجوة أو العصابة الممنوعة (Eg) وفي حالة ما فاقت فجوة الطاقة (4eV) عندها نكون نتكلم عن العوازل[3].

تكون حزمة التوصيل (CB) لأشباه الموصلات ممتلئة بالإلكترونات الحرة بسبب الفراغات الأكسيجينية الناتجة عن عدم التكافؤ الكيميائي، وهذا نتيجة التطعيم بمواد مختلفة الذي يساهم في خلق ثغرات وشوائب ويزيد في أعداد الإلكترونات الحرة وبالتالي ترتفع الناقلية [4].

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة من أهم أنصاف النواقل، مركبة من معدن متحد مع الأكسجين ويرمز لها (M_xO_y) [5].

حيث:

- M: الرمز الكيميائي للمعدن.
- O: الرمز الكيميائي للأكسجين

وهي مواد تجمع بين خاصيتين أساسيتين: الشفافية في المجال المرئي والتوصيل الكهربائي [1]، وهي نوعان: بسيطة ومركبة [6].

الجدول(I-1): الأكاسيد البسيطة والمركبة [6].

الأكاسيد البسيطة	ZnO	CuO	SnO
الأكاسيد المركبة	Cd_2SnO_4	$Cd\ In_2O_4$	$BaTiO_3$

I-3- الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية وضوئية مهمة، فهي تملك ناقلية كهربائية جيدة وشفافية عالية للضوء، إن جميع هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بتقنية الترسيب المتبعة، فهي لا تتعلق بالتركيب الكيميائي فقط [7].

الجدول(I-2): خصائص TCO [8] .

المتغيرات	المواد الناقلة الشفافة
الفاصل الطاقي	أكبر من 3.1 eV (380nm)
الشفافية (550nm)	أكبر من 90% (نوع n) وأكبر من 85% (نوع p)
المقاومية	$10^{-4}\Omega.cm$ (نوع n) و $10^{-3}\ \Omega.cm$ (نوع p)
تركيز حاملات الشحنة	أكبر من $10^{20}cm^2$ (لكل من النوع n و p)
الحركية	أكبر من $40cm^2(Vs)^{-1}$ (نوع n) وأكبر من $20cm^2(Vs)^{-1}$ (نوع p)
مقاومة مربع	أقل من 10 kΩ/carré (من أجل سمك 20nm)

I-3-1- الخصائص الكهربائية

في عام 1970م بدأت دراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث تم وصفها بأنصاف نواقل ذات فاصل طاقوي كبير نسبيا ومن أهم هذه الخصائص نذكر [9]:

- ✓ الفاصل الطاقي (Eg).
- ✓ الناقلية الكهربائية والمقاومية.
- ✓ المقاومة السطحية.
- ✓ الحركية الكهربائية.

I-3-1-1- الفاصل الطاقي (Eg)

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طاقي ممنوع عريض (Eg) يتراوح قيمته بين (4.6eV-3eV) ويتغير حسب التقنية المستعملة في الترسيب والشروط التجريبية ونوع المركبات في المحلول [10].

الجدول(I-3): الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [7].

الأكاسيد الناقلة الشفافة	الفاصل الطاقي eV
SnO_2	$[3.6 - 4.2]$
ZnO	$[3.2 - 3.3]$
ITO	4.2
ZTO	أكبر من 2
TiO_2	$[3 - 3.2]$
NiO	$[3.6 - 4]$

I-3-1-2- الناقلية الكهربائية σ والمقاومية ρ

تعتبر الناقلية σ من أهم الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة وحدتها $(\Omega.m)^{-1}$ وهي مقدار دال على مدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله يعبر عنها بالعلاقة التالية [11]:

$$\sigma = q.n.\mu \qquad (1\text{-I})$$

حيث:

- q: الشحنة العنصرية للإلكترون (c).
- n: كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3}).
- μ: حركية الشحنات (cm/v. s).

كما تعرف المقاومية ρ بمقلوب الناقلية σ ويعبر عنها بوحدة $(\Omega.m)$ فتعطي عبارتها بالعلاقة [12]:

$$\rho = 1/\sigma \qquad (2\text{-I})$$

I-3-1-3- المقاومة السطحية R_s

تحضر الأكاسيد الناقلة الشفافة عادة في شكل شريحة رقيقة وتعتبر المقاومة السطحية Rs خاصية كهربائية مهمة جدا حيث تعرف على أنها النسبة بين المقاومية ρ وسمك الطبقة الرقيقة d ووحدتها الاوم (Ω) ويعبر عنها بالعلاقة [13]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \qquad (3\text{-I})$$

حيث:

- ρ: المقاومية
- d: سمك الطبقة الرقيقة لـ TCO_S

وتعطي أيضا بالعلاقة:

$$R_S = c\,\frac{U}{i} \qquad (4\text{-}I)$$

حيث:

- c: معامل التصحيح ويساوي 4.532.
- U: فرق الجهد.
- i: شدة التيار.

I-3-1-4- الحركية الكهربائية µ

تعد حركية حوامل الشحنة عاملا مؤثرا على الناقلية الكهربائية وبزيادة هذه الخاصية تساهم بشكل كبير في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة. تتعلق الحركية عموما بإنتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، حيث كلما زاد تركيز حاملات الشحنة تنخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم وبالتالي تنقص الناقلية. يرمز للحركية الكهربائية بالرمز µ مقاسة بالوحدة (Cm/V. S) ويعبر عنها بالعلاقة [14]:

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

حيث:

- q: الشحنة العنصرية للإلكترون.
- τ: زمن الإسترخاء بين تصادمين متتاليين.
- m^*: الكتلة الفعالة للإلكترون.
- V_f: سرعة الإلكترون الحر (سرعة فرمي).
- l: المسار المتوسط الحر بين التصادمين.

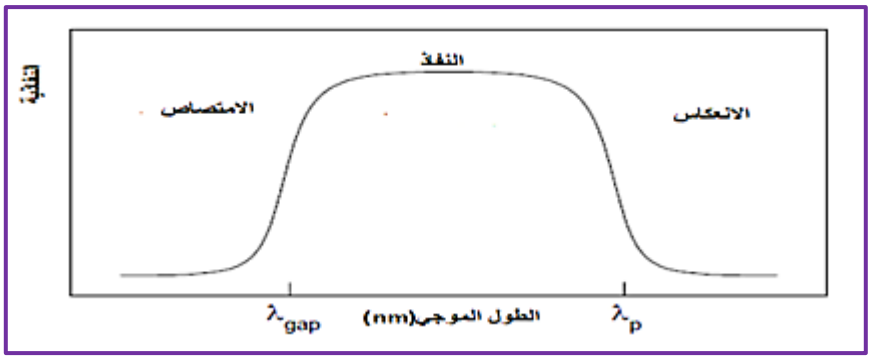
I-3-2- الخصائص الضوئية

من سمات الأكاسيد الناقلة الشفافة وجود نافذة بصرية تغطي المجال المرئي بأكمله، تتمركز النافذة البصرية بين طولين موجيين مميزين حيث لم يعد الضوء ينتقل خارج هذه المنطقة كما هو موضح في الشكل (1-I).

في المجال الطيفي أين $\lambda < \lambda_{gap}$ الذي يمثل نطاق الأشعة فوق البنفسجية، تتسبب التحولات من نطاق إلى نطاق إمتصاص عال حيث يتم إمتصاص الفوتونات الساقطة التي لها طاقة أكبر أو تساوي طاقة الفجوة بواسطة الإلكترونات المتواجدة في نطاق التكافؤ (VB) مما يسمح لها بالانتقال إلى نطاق النقل (CB).

أما عند الطول الموجي العالي في نطاق الأشعة تحت الحمراء أين $\lambda > \lambda_p$ ، ينعكس الضوء الساقط بواسطة المادة حيث λ_p يسمى الطول الموجي للبلازما ويمكن تفسير هذه الظاهرة بنظرية الإلكترون الحر الكلاسيكية لـ (Drude) [15].

أما في المجال $\lambda_{gap} < \lambda < \lambda_p$ يكون الأكسيد الناقل شفافا في جميع أنحاء هذا النطاق الذي يمثل الأطوال الموجية المرئية والقريبة من تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي، أين تلعب (TCO) دور الغشاء الناقل مضاد للإنعكاس [15].



الشكل(I-1): الإعتماد الطيفي للمواد الناقلة الشفافة.

حيث:

- λ_{gap}: امتصاص الفاصل الطاقي.
- λ_p: امتصاص بلازما للإلكترونات الحرة [16].

تتجسد الخصائص البصرية للمواد في ثلاث ظواهر أساسية هي النفاذية T (معامل النفاذ) الإنعكاسية R (معامل الإنعكاس)، الإمتصاصية A (معامل الإمتصاص).

I-3-2-1- النفاذية T

هي النسبة بين شدة الضوء النافذ I_T عبر المادة وشدة الضوء الوارد على المادة I_0 وتعطي بالعلاقة[17]:

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

تعتمد النفاذية بشكل كبير على تركيب المادة البلوري والكيمياوي ودرجة الحرارة، كذلك بالعيوب السطحية وسمك الأغشية [17].

I-3-2-2- الإنعكاسية R

هي النسبة بين شدة الضوء المنعكس على سطح المادة I_Rوشدة الضوء الوارد على اعادة I_0وتعطي بالعلاقة [13]:

$$R\% = I_R / I_0 .100 \qquad (7\text{-}I)$$

I-3-2-3- الإمتصاصية A

هي النسبة بين شدة الضوء الممتص من طرف المادة I_Aوشدة الضوء الوارد على المادة I_0 وتعطي بالعلاقة [13]:

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

وبما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب:

$$I_0 = I_0T + I_0R + I_0A \qquad (9\text{-}I)$$

إذن نحصل على العلاقة:

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

I-3-2-4- معامل الإمتصاصية α

يمكن تحديد معامل الإمتصاص انطلاقا من علاقة (Beer-Lambert) التي تربط بين النفاذية، الإنعكاسية والإمتصاصية الضوئية والتي تكتب بالشكل التالي [18]:

$$T = (1\text{-}R)\, e^{-\alpha.\, d} \qquad (11\text{-}I)$$

حيث:

- T: نفاذية أغشية TCO.
- R: انعكاسية أغشية TCO.
- α: معامل امتصاص الأغشية.
- d: سمك الغشاء

يتعلق معامل الإمتصاص α بمعامل إخماد المادة الذي يعتبر ثابت ضوئي مميز للأكاسيد الناقلة الشفافة والذي يكتب بالشكل التالي[19] :

$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4.\pi} \qquad (12\text{-}I)$$

حيث:

- k: معامل الإخماد.
- α: معامل الإمتصاص.
- λ: طول موجة الإشعاع الوارد على المادة.

I-4- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة

I-4-1- الحالة الذاتية

هي عبارة عن أشباه نواقل خالية من الشوائب والعيوب وهي التي تمتلك أعداد متساوية من حاملات الشحنة السالبة والموجبة (الإلكترونات والفجوات) التي تمثل حالة توازن لشبه الناقل ($n_i = n = p$) وفيها تكون عصابة التكافؤ مملوءة كليا بالإلكترونات في حين تكون عصابة النقل فارغة كليا من الإلكترونات عند درجة الحرارة الصفر المطلق ولهذا تعد المواد شبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة [20].

I-2-4- الحالة المطعمة

تتم عملية التطعيم قصد تحسين الخواص الكهربائية والضوئية لـ TCO_S ويصنف إلى نوعين (n،p) على حسب الذرات الشائبة (المطعمة) في الشبكة البلورية مما يؤدي إلى ظهور مستويات طاقية جديدة تقع في الفاصل الطاقوي بين حزمتي التوصيل والتكافؤ [21].

❖ التطعيم من نوع (n)

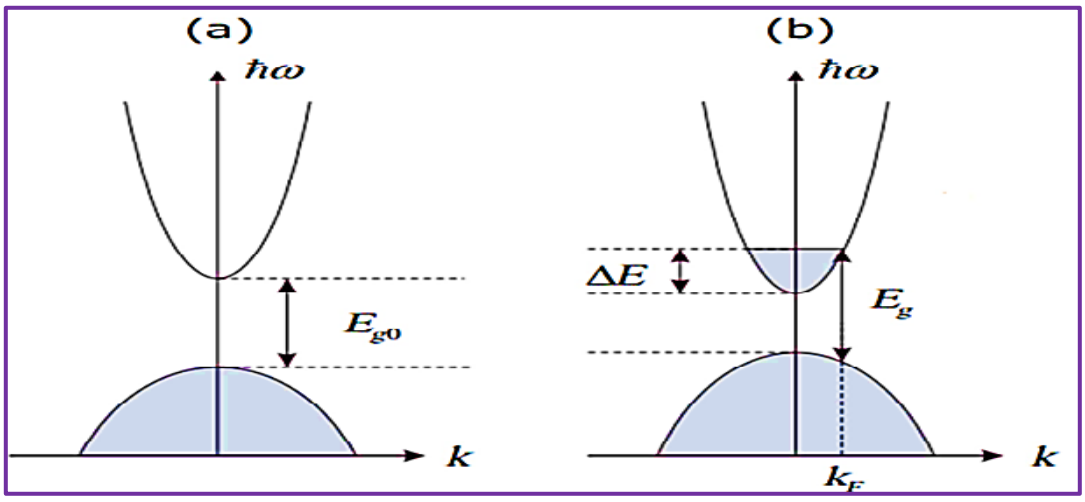
يسمى هذا النوع من التطعيم بالنوع السالب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة إلى شبه الناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستويات طاقة جديدة تقع تحت عصابة النقل مباشرة (CB)[22] .

يتحقق هذا النوع من التطعيم عند استبدال ذرات المعدن أو الأكسجين داخل الشبكة البلورية لمادة TCO_S ويعتمد ذلك على ذرات التطعيم وكذلك بمدى انحلالها وذوبانها في شبكة الأكسيد الناقل الشفاف [23].

مثل: التطعيم اكسيد القصدير (SnO_2) بالعناصر التالية: الفلور(F)، الكوبالت (CO)، النيكل (Ni).

❖ التطعيم من نوع (p)

هذا النوع من التطعيم يسمى بالنوع الموجب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الفجوات ويتم الحصول عليه بإضافة شوائب مستقبلة إلى شبه الناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستويات طاقة جديدة ضمن الحزمة وعلى حافة قريبة جدا من عصابة التكافؤ (VB)[22] ، مثل تطعيم أكسيد الزنك (ZnO) بالأزوت (N). يوضح الشكل (2-I) حزمتي التكافؤ والنقل في الحالة النقية (a) والمطعمة (b) [22].



الشكل(2-I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a)والمطعمة (b) [22].

$$\Delta Eg = Eg - \mathrm{Eg_0} \qquad (13\text{-I})$$

حيث:

- $\mathrm{Eg_0}$: الفاصل الطاقي الأساسي للمادة (غير المطعمة).
- Eg: الفاصل الطاقي بعد التطعيم.
- ΔEg : مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي.

I-5- تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

من أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة نذكر ما يلي [24]:

- ✓ تستعمل في صناعة شاشات العرض المسطحة (**LCD**) الخاصة بالتلفزيون وغيره.
- ✓ النوافذ العاكسة للحرارة.
- ✓ الخلايا الشمسية.
- ✓ الصمامات الباعثة للضوء.
- ✓ جهاز استشعار الغاز.
- ✓ المرايا والخلايا الكهروضوئية الكهربائية.
- ✓ شاشات التحكم باللمس.
- ✓ نوافذ مضادة للتجمد.

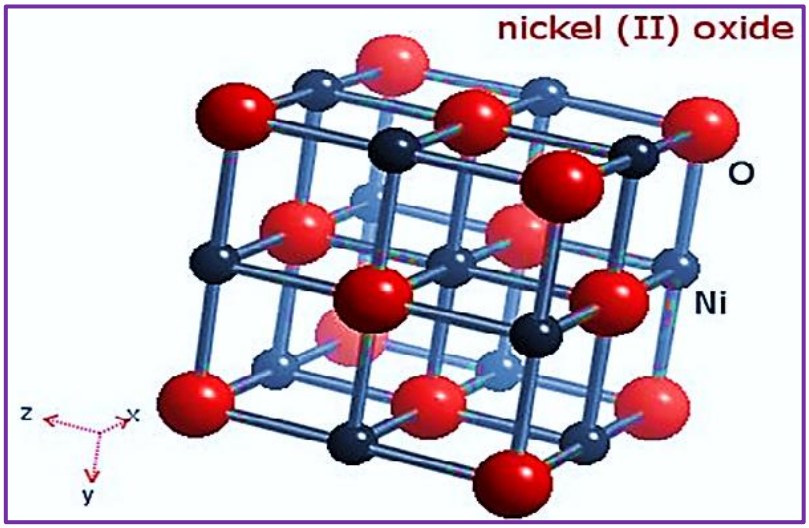
I-6- أكسيد النيكل (NiO)

أكسيد النيكل (NiO) هو مادة شبه موصلة ينتمي إلى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع (P). يتواجد على شكل مسحوق بلوري إما أخضر أو أسود ذو كثافة ($6.67g/cm^3$) ووزن جزيئي ($842.87g/mol$) يعتبر من الأكاسيد المستقرة كيميائيا، يتميز بخصائص مغناطيسية وكهربائية وبصرية تسمح بإستخدامه في تطبيقات مختلفة[17] ، فأكسيد النيكل له مزايا خاصة بسبب كفاءته الكهربائية العالية فيمكن استخدامه بشكل كبير كأقطاب كهربائية شفافة إضافة إلى تكلفة تحضيره المنخفضة، والمتانة الجيدة التي يتمتع بها [25].

I-6-1- الخصائص البلورية لأكسيد النيكل (NiO)

يتبلور أكسيد النيكل NiO في بنية مكعبة تشبه التركيب البلوري لكلوريد الصوديوم NaCl، حيث يتكون الهيكل المكعب من شبكتين فرعيتين متطابقتين A وB، ذرة الشبكة الفرعية A لها جيران فقط ينتمون إلى الشبكة الفرعية B والعكس صحيح، الشبكة الفرعية للأكسجين والشبكة الفرعية للنيكل (CFC). المستوي (100) عبارة عن مستوي مختلط مكون من 50% نيكل و 50% أكسجين والوجه (100) غير قطبي لذلك فهو مستقر، أما المستوى (111) فهو بالتناوب و الوجه (111) هو وجه قطبي و بالتالي غير مستقر [26]. لأكسيد النيكل زمرة فضائية (Fm3m) وثابت شبكة $a=4.17$ Å [27].

وتقدر قيمة نصف القطرالأيوني للنيكل والأكسجين بـ $R(O^{-2}) = 1.40$ Å، $R(Ni^{+2}) = 0.72$ Å .



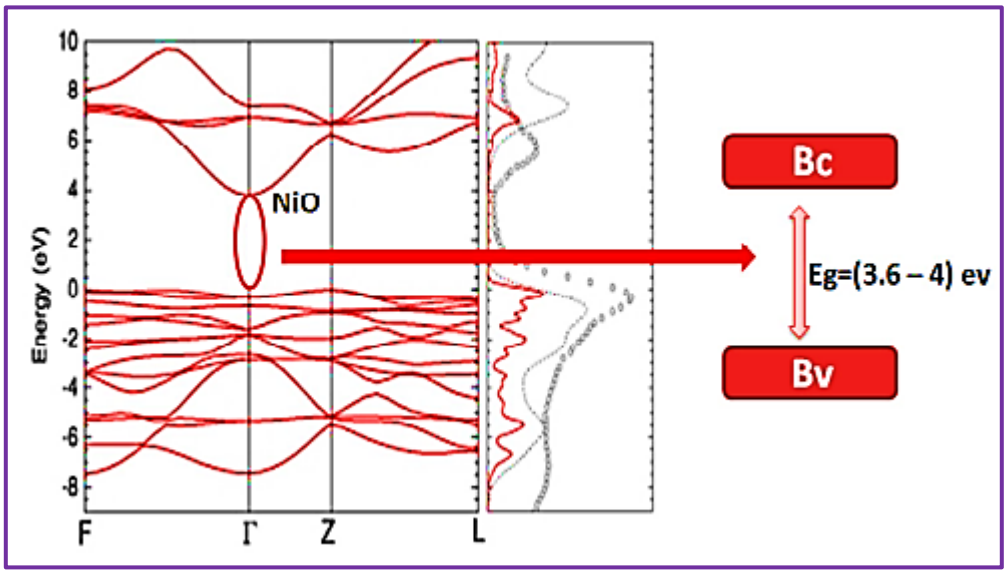
الشكل(I-3): البنية البلورية لأكسيد النيكل NiO [17].

I-2-6- الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل(NiO)

أكسيد النيكل هو مادة شبه موصلة من النوع (P)، حيث أظهرت الدراسات أن الناقلية تختلف بين 10^{-2} $(\Omega.Cm)^{-1}$ عند 500 K و 10^{-1} $(\Omega.Cm)^{-1}$ عند 300K [29]، يتميز بفاصل طاقي عريض يتراوح بين (3.5-4 eV) وتركيز حاملات الشحنة بين (10^{18}-10^{19} Cm^{-3}) لذلك يمكن تطعيمه من أجل تحسين خصائصه الكهربائية (الناقلية الكهربائية)[28] .

❖ الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل(NiO)

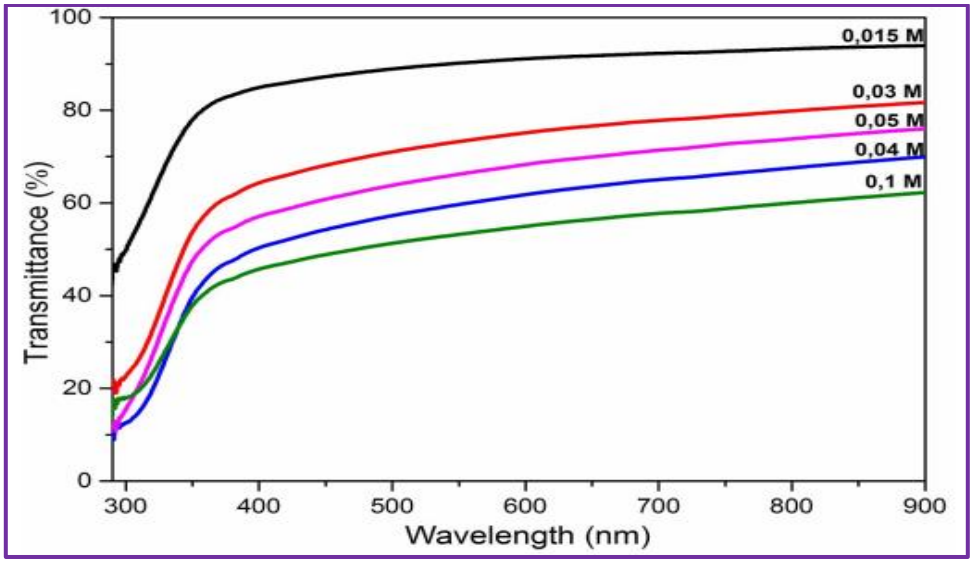
إن لأغشية أكسيد النيكل فاصل طاقي مباشر له فجوة نطاق ممنوعة من (3.5-4) eV يختلف هذا الفاصل بإختلاف الطرق المستعملة في الترسيب، يعود الإتجاه المباشر للفاصل الطاقي لـNiO إلى أن قمة عصابة النقل CB والتكافؤ VB متقابلتان فيكون إنتقال الإلكترونات عموديا [30] كما يوضحه الشكل (I-4):



الشكل(I-4): الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل [31] .

I-6-3- الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل(NiO)

تتميز الطبقات الرقيقة لـ NiOبخواص بصرية عديدة جعلتها محل اهتمام للعديد من العلماء والباحثين أهمها: معامل انكسار حوالي 2.88 ونفاذية تتراوح بين (40-80) بالمائة والتي تختلف حسب درجة الحرارة ونسبة التطعيم والتركيز المستعمل كما هو موضح في الشكل (I-5) [32].



الشكل(I-5): النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية NiO وبنسب تراكيز مختلفة[33]

I-6-4- الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النيكل(NiO)

يعد أكسيد النيكل من المواد شبه الموصلة المهمة، يملك العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية (شفافية ضوئية، مستقر كيميائيا، ناقلية كهربائية عالية) نلخصها في الجدول التالي:

الجدول(I-4): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل [34].

خصائص أكسيد النيكل (NiO)		المرجع
الإسم المعدني	أكسيد النيكل	[2]
الصيغة الكيميائية	NiO	
الكتلة المولية	842.87g/mol	
المظهر	مسحوق بلوري	
اللون	أسود أو أخضر	
الكثافة	6.67 g/cm^3	
نقطة الإنصهار	1984°C	
الذوبان في الماء	قابل للذوبان في الماء	
البنية البلورية	مكعبة	[16]
الزمرة الفضائية	Fm-3m	
ثوابت الشبكة البلورية	a=b=c=4.1769Å	
الفاصل الطاقي	4-3.6	[18]
نوع نصف الناقل	P	

I-6-5- تطبيقات أغشية أكسيد النيكل(NiO)

يعتبر أكسيد النيكل مادة واعدة للعديد من التطبيقات والبحوث العلمية بسبب انخفاض تكلفة انتاجه والإستقرار الكيميائي كذلك الخواص الكهربائية والبصرية الفريدة، ومن بين هذه التطبيقات نذكر[17] :

- ✓ استخدمت كمادة فيرومغناطيسية وهي مواد يتغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها، ثم استخدامها في النوافذ الذكية، مرايا السيارات الخلفية.
- ✓ المكونات الإلكترونية (كاشف الغاز)، صناعة الأقطاب في الأجهزة البصرية والإلكترونية.
- ✓ صيانة الأجهزة الحرارية والكهربائية (المقاومات الحرارية الحساسة).
- ✓ إنتاج السبائك وصناعة السيراميك.
- ✓ ماص للطاقة الشمسية الحرارية.
- ✓ عمليات الطلاء الكهربائي.

الشكل(I-6): تطبيقات أكسيد النيكل [17].

I-7- الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمغنيزيوم Mg

المغنيزيوم هو عنصر كيميائي فلزي في الجدول الدوري تم اكتشافه من قبل Sir Humphry Davy عام 1755، ترتيبه الثامن بين العناصر من حيث الوفرة في الطبيعة و يشكل 2% وزنا من القشرة الأرضية، عدده الذري 12، هذا ما يجعل توزيعه الإلكتروني الخارجي $3s^2$، كما يمتلك ثلاث نظائر مستقرة ^{24}Mg ^{25}Mg ^{26}Mg، هذا المعدن يمكن أن يتواجد في حالتي أكسدة هما (+1 ، +2)، بالإضافة إلى كونه يتميز بالصلابة و بلون رمادي لامع عند درجة حرارة الغرفة كما هو موضح في الشكل (I-7) [34].

الشكل(I-7): عينة من معدن المغنيزيوم.

الجدول **(I-5)** يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمغنيزيوم.

الجدول(I-5): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمغنيزيوم [34].

الإسم الكيميائي – الرمز الكيميائي – العدد الذري	المغنيزيوم – Mg – (Z=12)
المظهر	صلب رمادي لامع
التوزيع الإلكتروني	$[Ne]3S^2$
تصنيف العنصر	فلزي قلوي ترابي
البنية البلورية	نظام بلوري سداسي
الكتلة الذرية (g/mol)	24.3050
درجة الإنصهار(°C)	650
درجة الغليان (°C)	1091
الكثافة (g/cm^3)	1.738
نصف القطر الذري (pm)	160
المقاومة الكهربائية $(n\Omega \cdot m)$	43.9 (عند $T = 20\ °C$)
السعة الحرارية المولية (J/mol.K)	24.869

I-8- خلاصة:

في هذا الفصل تعرفنا على الأكاسيد الموصلة الشفافة بصفة عامة وخصصنا دراستنا على أكسيد النيكل بصفة خاصة، حيث له أهمية كبيرة وخصائص مثيرة جدا للإهتمام (كيميائية، فيزيائية، بنيوية، ضوئية) وتطبيقاته الواسعة. وتطرقنا كذلك في هذا الفصل إلى التعرف على أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن المغنيزيوم.

قائمة مراجع الفصل الأول

❖ المراجع العربية

[1] ر. عبد هللا منيف، ر. عبدالوهاب إسماعيل، ص. جاسم محمد، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 18، العدد 1، جامعة تكريت، العراق (2013).

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

[13] م. حريزبلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لاكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر (2014).

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

[17] ع. ردينة صديق، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية ZnxO Ni(1-x) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق (2011).

[22] ن. محمد علي الكرخي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية اغشية (ZnO: Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق (2012).

[23] ب. حمصي، "الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصدير المطعم الانتموان موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة الوادي، الجزائر (2013).

[24] ر. صديق عبد الستار الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية ($1-x$) المحضرة بطريقة التحليل الكيمائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق، (2013).

❖ المراجع الأجنبية

[2] M. Bourahla, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel", Mémore de Master, Université M'hamed Bougara-Boumerdes. Algérie (2017).

[3] J. Garnier,"Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques", thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).

[4] G Korotcenkov V Brinzari J Schwank M Di Battista and A. Vasiliev "Peculiaeities Of SnO2 thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application", Sensors and Actuators B: Chemical, Vol,77, no1-2(244-252) (2001).

[6] N, BOUFAA, "Elaboration et caeacterisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO2)", MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, Algérie (2012).

[7] A. A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. Neumann - Spallart, K. Y. Rajpure, C.H. "Electrical and Optical properties of SnO2 < Sud >2\Sud>: thin films effect of the substrat", journal of Alloys and Compounds, VOL. N°.1, p.350-355 (2009).

[8] O. Boussoum, "Etude de l'effet d'une couche mince de TiO2 sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium". These de Magister, Universite Mouloud Mammerie de Tizi-Ouzou, PP (43-44), Algérie (2011).

[9] F. Ynineb,"Contribution a lelaboratoin de couche minces d'oxydes transparents conduc-teurs (TCO)", Mémoire du magister, Universite. Constantine, Algérie (2010).

[10] Dr. Davide. Ginley, "Handbook of Transparent Conductor", Springer Science & Business Media, p534, (2010).

[11] D.B. PENGRA, J. STOLENBERY, R. VANDYCK, O. VILCHES, the Hall effect, (2015).

[12] A. RAHAL, "élaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur Des verres ordinaires", mémoire de magister, université d'El-Oued, 8-14, Algérie (2013).

[15] N. Boubrik, "Comparaison des effets antireflets du SnO2 et ZnO utilises comme couche antireflet sur les proprietes de la cellule solaire a homo-jonction", Mémoire de magister, Universite mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie (2013).

[16] J. M. Dekkers, "Transpaeent Conducting Oxides on Polmeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", thesies University of Twente. (2007).

[18] A.RAHAL, "optimisation des conditin operatoires des couche minces de SnO_2 elaborees par ultrason", these de doctora , universite de Biskra, 12-19,78, Algérie (2017).

[19] A. GAHTAR, "élaboration et caractérisation des couche minces ZnO dopee en Aluminium deposees par spray ultrasonique", mémoire de magister, université d'El-oued, Algérie (2010).

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

[21] AMARASAAD, "caractérisation optique et structural des couches minces d'oxyde complexes pour applications photonique", thèse de doctorat, université deSétif 1, Algérie (2015).

[25] R. Barir, "Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nike (NiO) Elaborées par Spray", Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie (2018).

[26] Belkhir, M. Akli. "Structure de bandes à spin polarisé par la méthode des fonction localisées: application à MnO et NiO". Diss. Université Paul Verlaine-Metz, (1988).

[27] P. Dae Hoon, "Optimization of nickel oxide-based electrochromic thin films", THÈSE DOCTEUR, L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1, (2010).

[28] H, BENZAROUK, "Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) parpulvérisation chimique (ZnO, NiO)", MEMOIRE MAGISTER, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA, Algérie (2008).

[29] I. Refice. "Effet du paramètre de Hubbard sur les propriétés électroniques de l'oxydde nickel". Doctoral dissertation, Universite Mohamed Boudiaf-MSILA. Algérie (2021).

[30] R. Barir, et al, "Caractérisation spectroscopique des couches minces d'oxyde de Nikel (NiO) élaborées par spray pyrolyse", LabLRPPS, Ouargla, Algérie (2016).

[31] S. Capdeville, "Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de microbolométres", Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, (2005).

[32] A. Yousef, S. Abu-Yaqoub, "Electrochromic Properties of Sol-gel NiO – based films", Thesis the Degree of M. Sc, AnNajah National University, Palestine (2012).

[33] R. Barir, B, BEN HAOUA, and R, GHERIANI, "Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nikel (NiO) Elaborées par Spray Pyrolyse", Lab- LRPPS, Ouargla, Algérie (2016).

[34] https://www.webelements.com/magnesium.

الفصل الثاني

طرق ترسيب الأغشية

الرقيقة وتوصيفها

II-1- تمهيـــد

تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير ودراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية [1]. وتعد طرق ترسيب الطبقات الرقيقة خطوة أساسية لكون الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه المواد المنتجة تتعلق: بالبنية، التشكيل، المواد المكونة لها [2].

وسيتم التعرف في هذا الفصل على مفهوم الأغشية الرقيقة، وطرق نموها، ومبدأ ترسيبها بالإضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية المعتمدة في تحضيرها، وسنركز في دراستنا على طريقة الرش الكيميائي الحراري باعتبارها تقنية بسيطة وأقل تكلفة في تحضير الأغشية الرقيقة مقارنة بالتقنيات الأخرى.

II-2- مفهوم الأغشية الرقيقة

الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي عبارة عن عناصر هذه المادة التي تترسب بسمك صغير جدا بالنانومتر توضع على مادة صلبة (ركيزة) من زجاج أو سيليكون أو كوارتز [3]، يكون سمك العينة مهمل مقارنة بالأبعاد الأخرى (بعدين) ما يجعل خصائص الطبقات الرقيقة مختلفة تماما في الغالب عن الحالة ثلاثية الأبعاد (المادة الصلبة) [4]، حيث في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص ولكن في حالة الطبقات الرقيقة يكون تأثير السطوح على الخصائص هو الغالب حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [5].

وتتمثل الميزة الأساسية الثانية لغشاء رقيق الأخذ بعين الإعتبار تركيب وطبيعة الركيزة التي يتكاثف ويترسب عليها الغشاء، بحيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنيوية للغشاء الرقيق، وقد تكون شرائح رقيقة من نفس المواد وبنفس السمك ولكن تختلف إلى حد كبير في الخصائص الفيزيائية، إذ تمكن الأغشية الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة وبالتالي تمكن من الإقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم [6].

II-3- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة

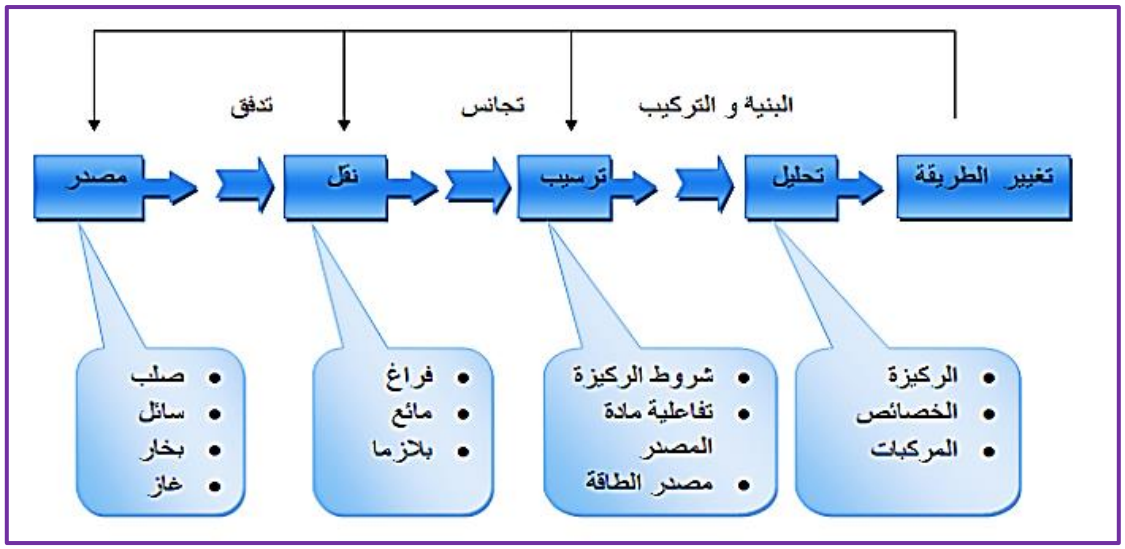
لترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، إذ بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der waals) أو تتفاعل كيميائيا معها. ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات، وقد تكون أيونات أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلبا، سائلا، غازيا، أو في الفراغ [6].

- **حالة وسط النقل الصلب:** في هذه الحالة قد تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة، وغالبا تكون طريقة التماس بين الجسيمات صعبة للغاية من أجل الحصول على أغشية رقيقة [7].
- **حالة وسط النقل السائل:** تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل طريقة المحلول الهلامي [8]، وطريقة الترسيب بالحمام المائي [9].

❖ **حالة وسط النقل الغازي أو الفراغ:** يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة متوسط المسار الحر (المسار بين تصادمين) [10] .

ومن المثير للإهتمام أن نلاحظ بأنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة، حيث يمكن استخدام طرق متنوعة وغالبا ما يكون إعداد الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة، حيث تستخدم العديد من التقنيات والأساليب لتحقيق هذه الأغراض.

الشكل الموالي يوضح مختلف خطوات تحضير الأغشية الرقيقة.

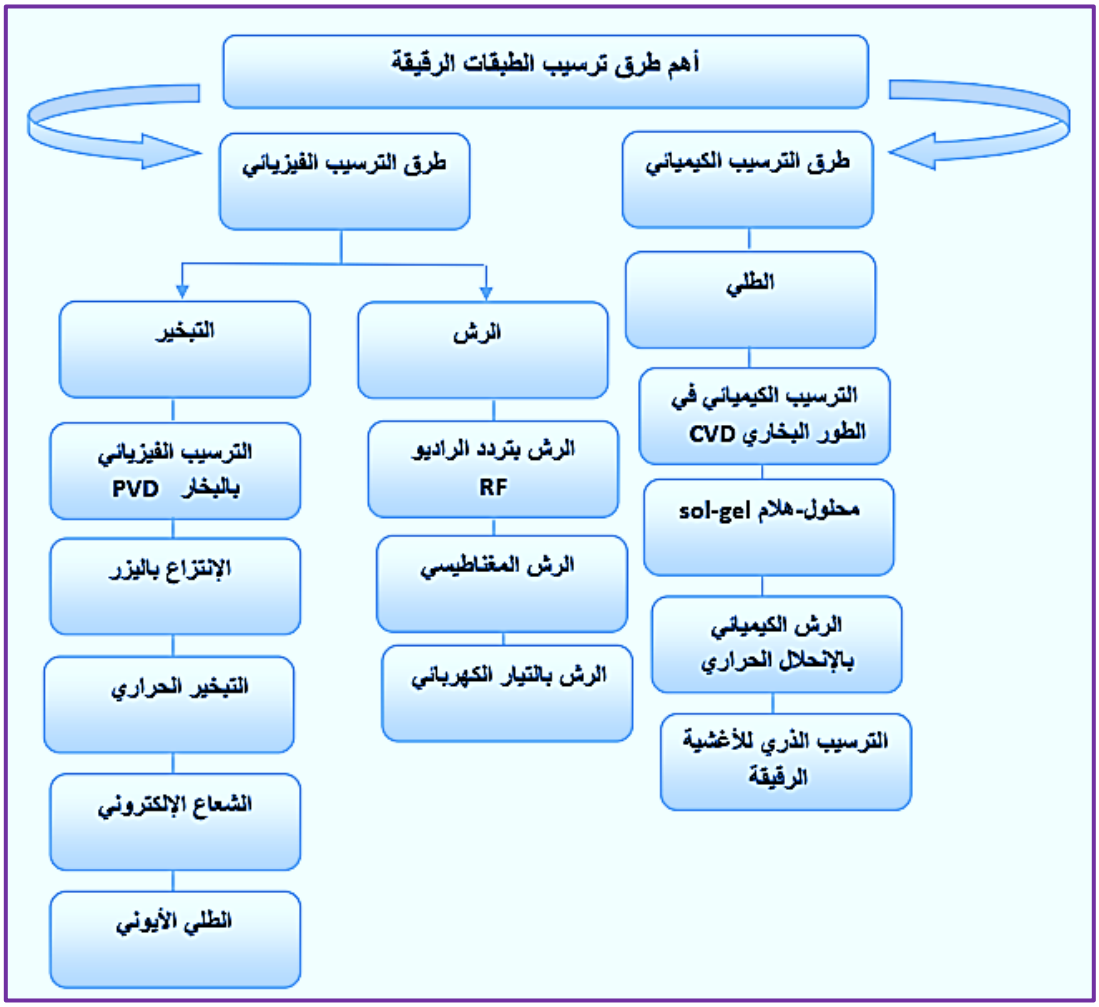


الشكل(II-1): مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة [11].

II-4- طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

هناك طرق وتقنيات كثيرة للترسيب وهذا راجع إلى تنوع تطبيقات المواد المترسبة، ويمكن تصنيف طرق إنتاج الطبقات الرقيقة إلى فئتين: الطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية [12]، ويتم التوجه دوما إلى الطرق البسيطة وغير المكلفة التي يمكن أن تجرى في الظروف العادية من ضغط وحرارة، وتعطي في نفس الوقت نتائج ذات دقة عالية مقارنة مع طرق أخرى معقدة تستخدم فيها أجهزة ذات تقنيات حديثة وباهضة الثمن [13].

يوضح الشكل (II-2) مخططا لبعض التقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.



الشكل(II-2): طرق ترسيب الأغشية الرقيقة [12].

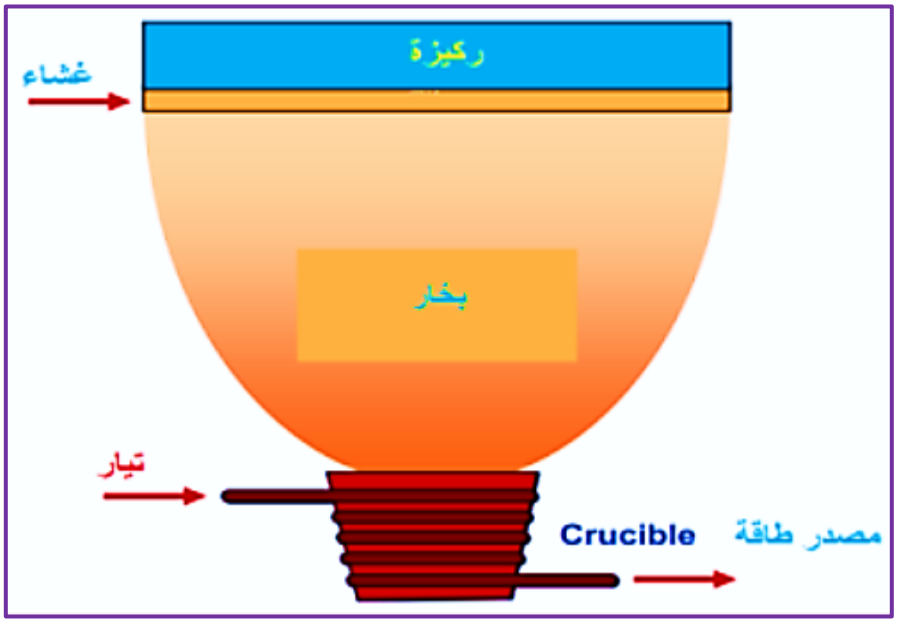
II-4-1- الطرق الفيزيائية

II-4-1-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)

تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة لها مميزات كثيرة تميزها عن الترسيب الكيميائي، فمراقبة العملية تكون سهلة بالإضافة إلى أنها غير ملوثة، وكذلك الأفلام المنتجة تكون أكثر دقة، تشمل هذه التقنية على ثلاث طرق أخرى: طريقة التبخير الحراري في الفراغ، الرش المهبطي، الإقتلاع بالليزر [14].

❖ التبخير الحراري في الفراغ

تعتمد تقنية التبخير في الفراغ على تسخين المواد المرغوب ترسيبها إلى درجة التبخرعن طريق مفعول جول، قصفها بحزمة من الإلكترونات أوشعاع ليزر [15]. عند تبخر المادة يحدث لها تكاثف وتترسب على سطح الركيزة في شكل طبقات رقيقة، سرعة تشكل هذه الطبقات مرتبطة بعاملين هما: درجة حرارة المصدر والمسافة بين المبخرة والركيزة. تتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء وتحت ضغط منخفض جدا أقل من (10^{-2}Torr) ويصل أحيانا إلى (10^{-9} Torr) [16].

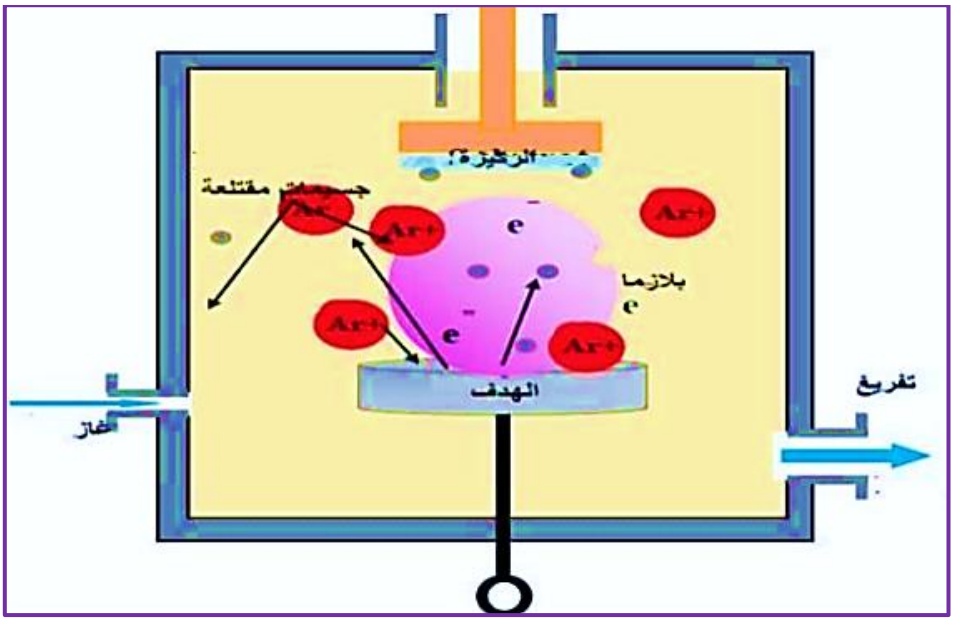


الشكل(II-3): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة التبخير الحراري في الفراغ [16].

❖ الرش المهبطي

تعتمد هذه الطريقة على استخدام التفريغ الكهربائي بين الكترودين ناقلين (مصعد ومهبط) بينهما فراغ يحتوي على غاز خامل عادة ما يكون غاز الأرغون في ضغط منخفض فيعمل على تفريغ للشحن مما يؤدي إلى تأين ذرات الغاز، تتسارع الأيونات الناتجة تحت تأثير الحقل الكهربائي متجهة نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف. في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني مع الأرغون لتتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة وتشكل معها مركبات مرغوبة وتترسب على الركيزة [17].

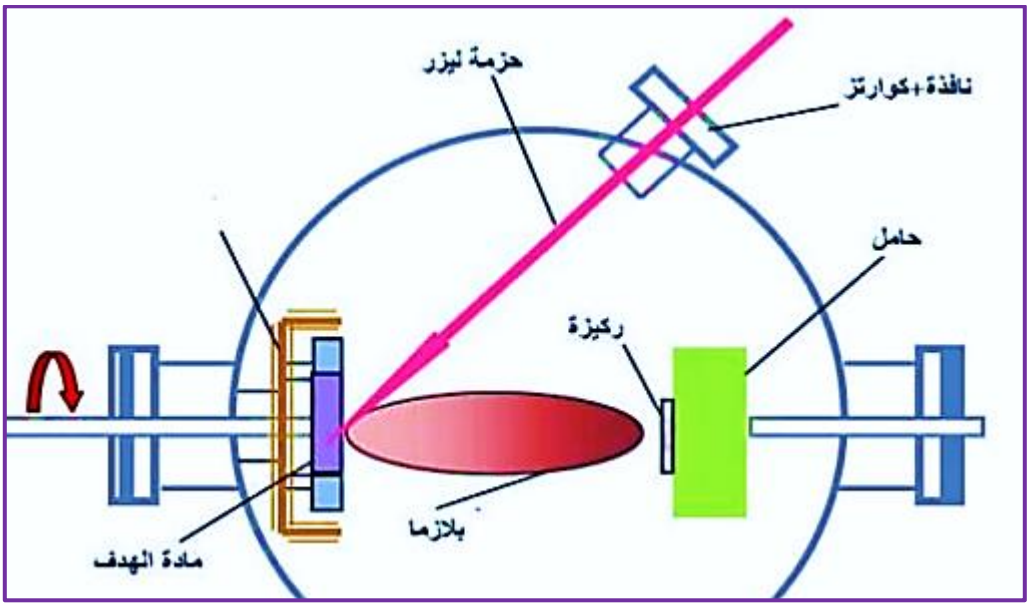
ومن بين أهم مميزات هذه الآلية سهولة تنفيذها، السماح بترسيب كل أنواع المواد الصلبة، بالمقابل تظهر سرعة بطيئة لتكوين الطبقات مع عدم تجانس السمك في كامل مساحة السطح [18].



الشكل(II-4): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الرش المهبطي [18].

❖ **الإقتلاع بالليزر**

تتمثل هذه التقنية في قصف هدف صلب يتكون من المادة المراد ترسيبها بحزمة ليزر مكثفة عالية الطاقة ما يتسبب في اقتلاع ذرات من مادة الهدف التي تترسب على ركيزة ساخنة والتي تبعد بضع سنتيمترات من مادة الهدف وبوضعية موازية لها. تعتمد طبيعة وجود الرواسب على العديد من العوامل (طاقة الليزر، درجة حرارة الركيزة...)[19].



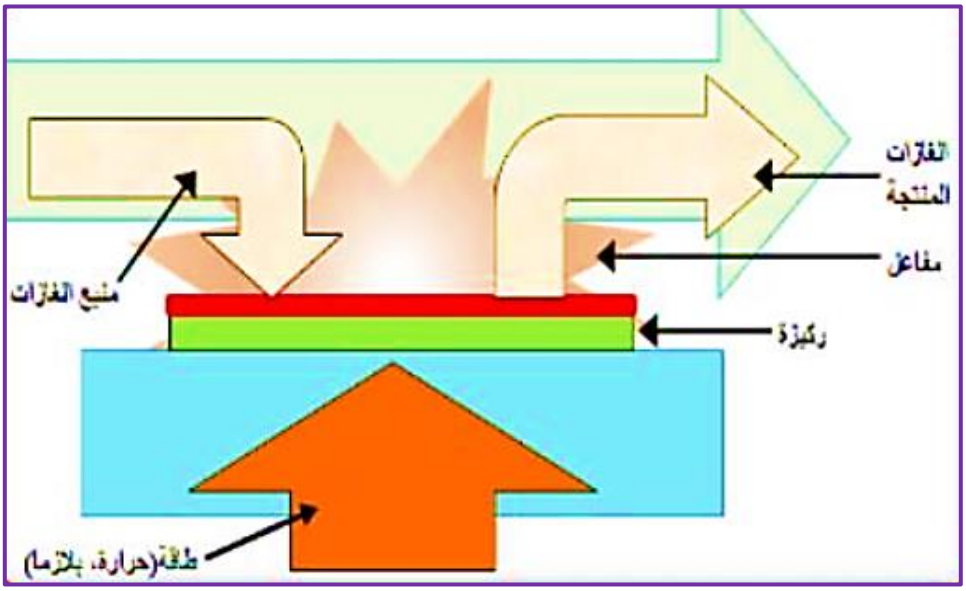
الشكل(II-5): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الإقتلاع بالليزر [19].

II-4-2- الطرق الكيميائية

II-4-2-1- الترسيب الكيميائي للأبخرة chemical vapor déposition (CVD)

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه النواقل والعوازل بتبخير المادة من مركب متطاير، يتفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، حيث تتطلب درجة حرارة عالية جدا لتوفر طاقة التنشيط اللازمة لبدأ التفاعل الكيميائي [20]. ولأن الإحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة، يتم حدوث تحسينات في هذه الطريقة لتخفيض درجة الحرارة منها [21]:

- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما.
- ✓ الترسيب الكيميائي تحت ضغط منخفض.
- ✓ الترسيب الكيميائي في الفراغ العالي.



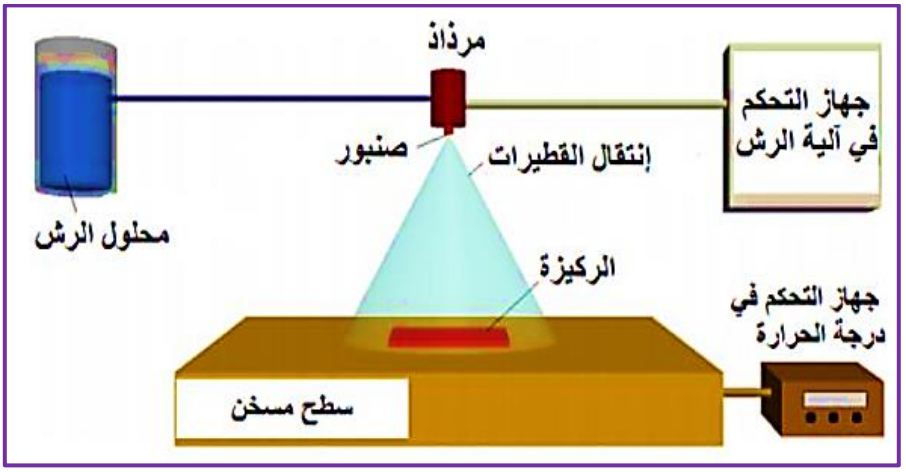
الشكل(II-6): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة البخار الكيميائي [22].

II-4-2-2- طريقة الرش الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis)

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي، وتعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية والتي تعتمد على الرش بالمحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد ترسيبها بالإستعانة بضغط الهواء على شكل رذاذ على سطح ركيزة ساخنة، بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة [23]، بحيث تحدد مدة الرش، تركيز المحلول، ودرجة حرارة سطح الركيزة خصائص هذه الطبقات [24،25] .

وتمتاز هذه التقنية بعدة إيجابيات ومزايا نذكر منها [26]:

- ✓ تغطية مساحات سطوح كبيرة وذات التركيبة المعقدة.
- ✓ عملية الترسيب تكون موحدة نسبيا والأفلام المنتجة رقيقة ومتجانسة (ذات جودة عالية)
- ✓ تقنية اقتصادية وغير مكلفة وذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى منظومات معقدة ومكلفة.
- ✓ يمكن التحكم في عوامل الترسيب للحصول على أغشية ذات جودة عالية وذلك عن طريق مزج عدة مواد أو تغيير تركيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.



الشكل(II-7): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الرش الكيميائي الحراري [26].

II-4-2-3- تقنية المحلول الهلام(Sol-gel)

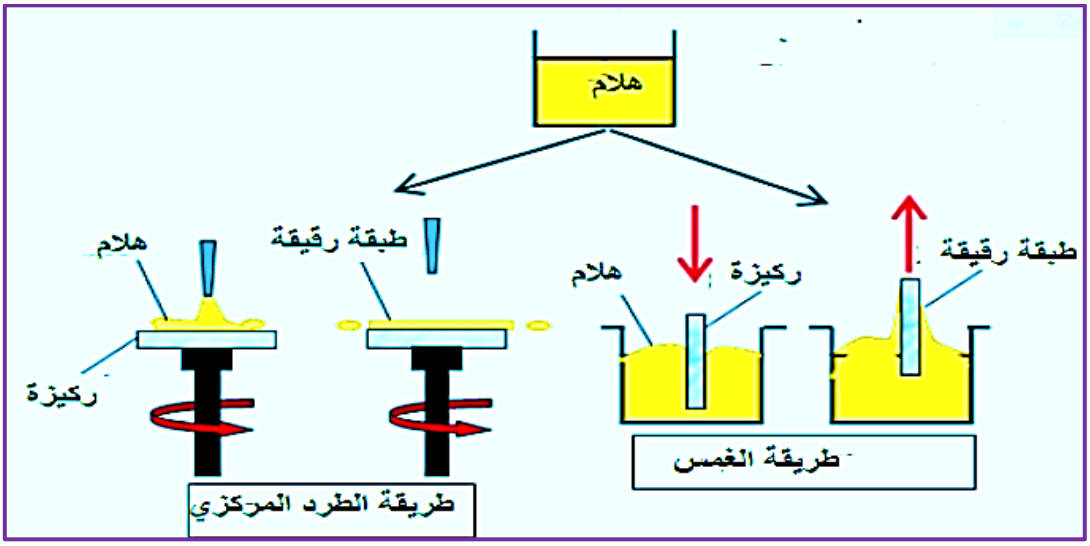
المبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في تحول المادة الصلبة إلى محلول بتحللها في المذيب المناسب، بعدها تحويل المحلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالبا لترسيب الهلام، يمكن استخدام أسلوبين لتشكيل الطبقات الرقيقة إما عن طريق الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة) [27].

❖ **الترسيب بالغمس(Dip-Coating)**

تغمس الركيزة في المحلول الهلامي ثم يتم سحبها بسرعة ثابتة بدون اهتزاز وفي درجة حرارة محددة، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس والمحلول المغمس فيه. وأخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة [28].

❖ **الترسيب بالطرد المركزي(Spin-Coating)**

مبدأ هذه الطريقة يعتمد على صب المحلول قطرة قطرة على ركيزة تدور بسرعة عالية، فتتوزع مادة الترسيب على سطح الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي بعدها تترك ليتبخر المذيب ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب [28].



الشكل(II-8): رسم يوضح ترسيب الأغشية بتقنية هلام – سائل [29].

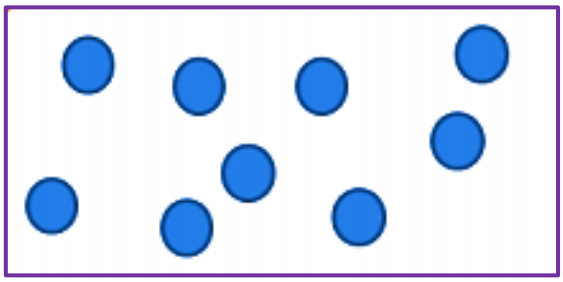
II-5- آليات نمو الأغشية الرقيقة

تخضع جميع عمليات ترسيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث خطوات [30]:

1) إنتاج المواد المرسبة (أيونات، جزيئات، ذرات).
2) نقل المواد المرسبة من المصدر إلى الركيزة.
3) تكثيف المواد المرسبة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكل أغشية صلبة على هذه الركيزة، وهذه المرحلة بدورها تنقسم إلى ثلاث مراحل: التنوي، الإلتحام، والنمو.

II-5-1- مرحلة التنوي (توضع الذرات)

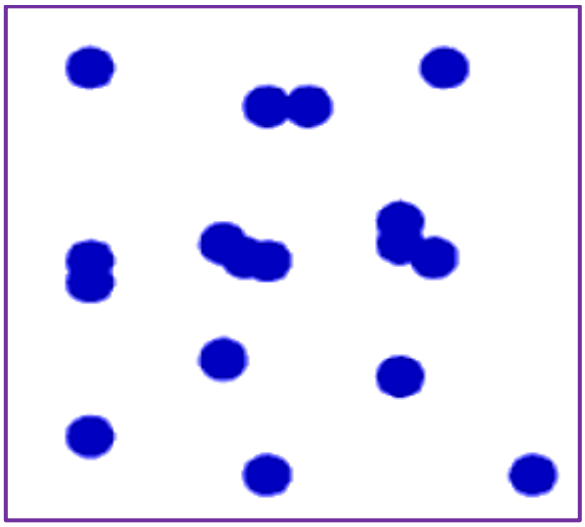
في هذه المرحلة يظهر على الركيزة تجمعات عناصر صغيرة من المادة المترسبة، ترافق هذه المرحلة تغيرات تطرأ على حالة المادة، وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية كيميائية أو فيزيائية، تحول هذه المواد إلى رذاذ يرش على سطح الركيزة ويقوم سطح هذه الأخيرة بتكثيف هذه المواد فيزيائيا، إذ تتفاعل ذراتها مع الركيزة فيتشكل ما يسمى بالمجموعات [31].



الشكل(II-9): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة [31].

II-5-2- مرحلة الإلتحام

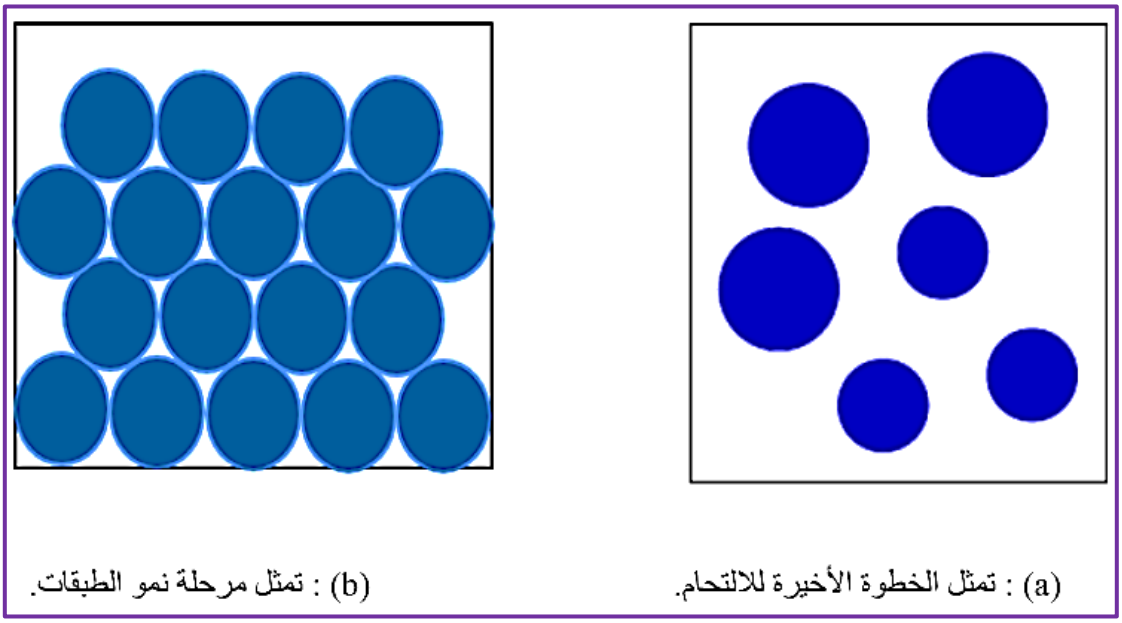
في هذه المرحلة تبدأ المجموعات بالإلتحام فيما بينها وتقترب من بعضها البعض مشكلة طبقة تغطي تدريجيا الركيزة [32].



الشكل(II-10): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام [32].

II-5-3- مرحلة النمو

تعد هذه المرحلة الخطوة الأخيرة في عملية تشكيل الأغشية الرقيقة كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لمرحلة الإلتحام، بحيث يتم تتشكل طبقات مستمرة فوق بعضها البعض لتشكيل الطبقة النهائية [33].



الشكل(II-11): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة [33].

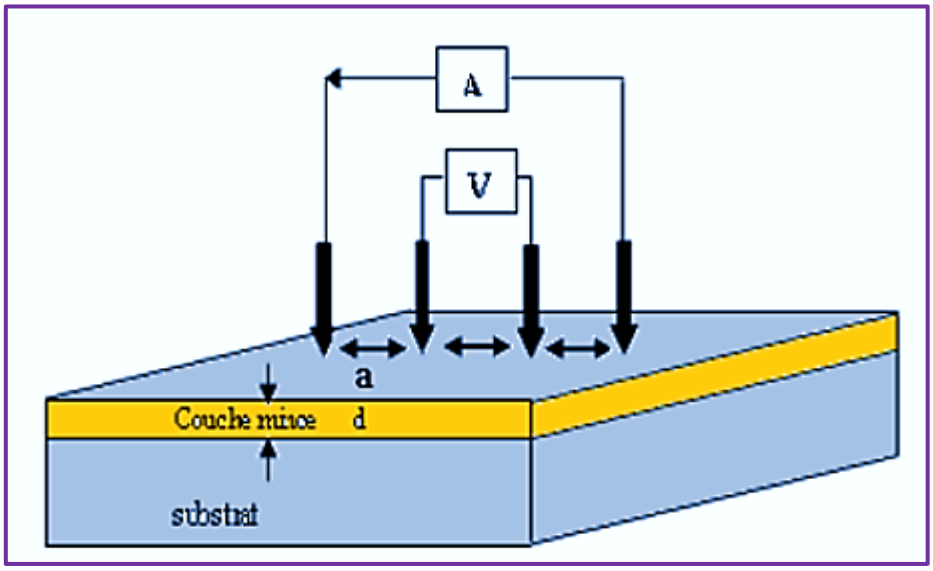
II-6- تقنيات معاينة و تحليل الأغشية الرقيقة

هناك عدد كبير من الطرق والتقنيات لمعاينة الطبقات الرقيقة، وذلك لتحديد الخصائص الكهربائية والضوئية للأغشية المرسبة سنذكر منها:

II-6-1- طرق تحديد الخصائص الكهربائية

II-6-1-1- تقنية المسابر الأربعة

تهدف تقنية المسابر الأربعة لمعرفة قيمة المقاومة السطحية Rsh ومن ثم تحديد قيمة الناقلية للأغشية الرقيقة، حيث يتكون الجهاز من أربع مسابر متصلة بالعينة موضوعة بشكل مستقيم والمسافة بينها متساوية، يعتمد مبدؤها على توفير مصدر تيار I يمر عبر المسبارين الخارجين ويقاس الجهد U بين المسبارين الداخليين كما يوضحه الشكل (II-12).



الشكل(II-12): رسم تخطيطي يوضح تقنية المسابر الأربعة [34].

ومن خاصية هذه التقنية أن المسافة a التي تفصل بين المسابر أكبر بكثير من سمك الطبقة الرقيقة d لذا تعتبر أبعاد الأطراف لانهائية والعينة تعتبر نموذج ثنائية البعد، ومن ثم يمكن تحديد قيمة المقاومية بالعلاقة التالية [35]:

$$Rs = \frac{\rho}{d} = \frac{U}{K.I} \qquad (1\text{-}II)$$

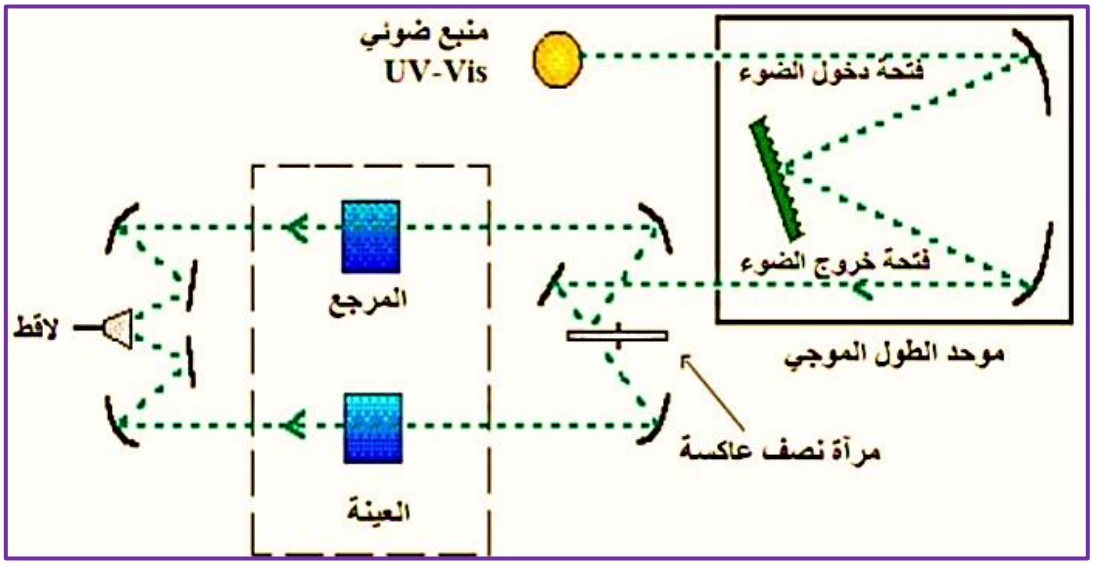
حيث:

- ρ : مقاومية الغشاء الرقيق.
- d : سمك الغشاء الرقيق.
- النسبة $\frac{\rho}{d}$: خاصية الغشاء الرقيق و تمثل المقاومة.
- K: معامل التناسب (ln^2 / π).

II-6-2- طرق تحديد الخصائص الضوئية

II-6-2-1- التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق بنفسجية (UV-VIS)

يقسم المجال الضوئي إلى عدة مجالات منها فوق البنفسجية و المرئية وتحت الحمراء، وفي هذه التقنيات سوف نقوم بقياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي و يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع العينة المراد تحليلها، جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، فعند امتصاص المادة لهذه الطاقة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية يؤدي إلى إثارة الإلكترونات وانتقالها من مستوى أدنى إلى مستوى طاقة أعلى ،حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في النطاق الطيفي (200-800 نانومتر) [6].



الشكل(II-13): رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطبقي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية [26].

في هذه التقنية يتم توجيه طول موجة من الضوء الصادر من منبع الضوء (VIS-UV) ثم ينقسم إلى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه إحداهما إلى العينة والأخرى تمر عبر المرجع الحامل للعينة ليستقبل بعدها الكاشف الحزمتين النافذتين ويتم بعدها مقارنة النتائج المتحصل عليها ورسمها عبر برنامج حاسوبي [35].

II-6-2-2- تحديد معامل الإمتصاص

من خلال طيف النفاذية يمكن تحديد معامل الإمتصاص وكذلك معامل الإخماد للطبقات الرقيقة وذلك باستخدام قانون (Beer-Lambert) الذي يعطى بالعلاقة التالية [36]:

$$T = \exp^{(-\alpha d)} \qquad (2\text{-II})$$

حيث:

α : معامل الإمتصاص.

d : سمك الطبقة الرقيقة.

إذا أخذنا النفاذية (T%)، يتم إعطاء معاملات الإمتصاص والإخماد بالعلاقة التالية [36]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ Ln\left(\frac{100}{T\%}\right) \qquad (3\text{-II})$$

أما معامل الإخماد K يعطى بالعلاقة التالية:

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

II-6-2-3- تحديد الفاصل الطاقي Eg

يعرف الفاصل الطاقي Eg بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى أسفل حزمة النقل، وقد سميت الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الإلكترونات في أنصاف النواقل النقية وتتواجد فيها لفترة قصيرة في أشياء النواقل المطعمة. المعادلة التي تربط بين معامل الإمتصاص α والفاصل الطاقي Eg تعطى بعلاقة (Tauc) كالتالي [37]:

$$(\alpha h\nu)^n = D(h\nu\text{-}Eg) \qquad (5\text{-}II)$$

حيث: D: ثابت.

$h\nu$: طاقة الفوتون (eV).

Eg: الفاصل الطاقي (eV).

من أجل نصف ناقل ذو فجوة مباشرة يكون $n=\frac{1}{2}$ ونصف ناقل ذو فجوة غير مباشرة يكون n=2 [37].

II-7- خلاصة

لقد تعرفنا في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة وآليات تشكلها ونموها، وكذلك طرق ترسيبها المختلفة الفيزيائية والكيميائية ومميزات كل تقنية، وأهمية كل منها في تشكيل شرائح ذات خصائص جيدة إذا توفرت الشروط المناسبة لها.

وكذلك تعرفنا على بعض تقنيات التحليل ومعاينة الطبقات الرقيقة وكيفية دراسة الخواص البنيوية والضوئية والكهربائية.

قائمة مراجع الفصل الثاني

❖ المراجع العربية

[1] عباس مشجل، وداد هنو عباس، دراسة تأثير التشعيع على الثوابت البصرية لأغشية (ZnO) (CdO) المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري، مجلة ديالي للعلوم، المجلد 6، العدد1، ص (147-152)، 2010.

[3] شراحي محمد العيد، "الدراسة الطيفية لطبقات أكسيد النحاس المتوضعة على ركائز من أكسيد الزنك (ZnO\CuO) بالغمس"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة،2017.

[4] س. قنفوذ، ع، سعيدان، "دراسة الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل(NiO) المشوب بالمغنسيوم (Mg) "، جامعة بسكرة، (2020).

[6] م. حريز بلقاسم. دراسة الخصائص الضوئية والبنيوية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية. مذكرة ماستر أكاديمي. جامعة الوادي .2010.

[13] خ. قنجراوي، "تحضير أفلام رقيقة نقية من بولي فينيل كلورايد PVC ودراسة تاثير سرعة الدوران على الثوابت الضوئية " مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، المجلد 37، العدد 4، (2015).

[18] ف. خلفاوي ،"تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير(SnO₂) المطعم بالكوبالت (CO)"،مذكرة ماستر، جامعة الوادي ، (2018).

[23] ع. حبيب عمران ، ص. حسون عبود ، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة و دراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة ، مجلة جامعة الكوفة ، المجلد2، العدد 2، (2010).

[26] سقني ليلى. تحديد خصائص أكسيد القصدير(SnO2) المطعم بالحديد (Fe). مذكرة ماستر أكاديمي. جامعة الوادي. 2016.

[36] ج. بوصبيع صالح، ص. لبيهيات، "دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لاغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu) "مذكرة ماستر اكاديمي ، جامعة الوادي، (2018).

❖ المراجع الأجنبية

[2] A. RAHAL, optimisation des conditions opératoires des conches minces de SnO2 élaborées par ultrason, thèse de doctorat, université de Biskra, (2017)17.

[5] A. MOUSTAGHFIR, "Elaboration et caractérisation de couches minces D'oxyde de zinc", UNIVERSITE BLAISE PASCAL, pp (19), novembre 2004.

[7] O. Daranfad, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", thèse de magister, université de Constantine, 2010.

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

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

[10] H. FREY and H. R. KHAN, "Handbook of thin-filmtechnology", Springer, Germany, P. 225-251, (2015).

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

[12] M. Bekkouche, " Elaboration et caractérisation des couches minces de Zno pures et dopées en Bi par voie Sol-gel", memoire de master, université de biskra, (2014).

[14] G. abd elouahab,"Etudes et élaboration des Couches Minces ZnO dopée en aluminuim par spray ultasonique, Memoire de Magister, université de Constantine, pp (16), 2010.

[15] A. E. GAHTAR, élaboration et caracterisation de couches minces ZnO Dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique, mémoire de magister, Université d'El-Oued, (2010)30.

[16] D. Tainoff, " Influence Des Défauts Sur Les Propriétés Optiques Et Electroniques De Nanoparticules De Zno", Thèse De Doctorat, Université De Claude Bernard-Lyon 1, (2009).

[17] S. Wafa, "Etude des couches minces SnO_2 pures et dopées au Bismuth", memoire de master, université de jijel, (2018).

[19] F Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titane pur. Labrèche, " et dopes Nd et Ag", thèse Doctorat, université de jijel, (2018).

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

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

[22] N. Moures, "Elaboration ey caractérisation d'alliages du Cu-Se dopes par Sn et ln", memoire demaster, université de jijel, (2018).

[24] R. BARIR, B. BENHAOUA, S. BENHAMIDA, A. RAHAL, effect of precurs or concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, journal of nanomaterials, vol. 2017, 5204639, (2017)10.

[25] S. BENHAMIDA, B. BENHAOUA, R. BARIA, A. RAHAL, A. BENHAOUA, effect of spray solution volume on structural and optical properties Nickel oxide thin film, journal of nano and electronic physics, vol. 9, N°. 3,03004 (2017)1-5.

[27] J. Garnier, "Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Tra nsparents et Conducteurs Par Spray CVD Assiste par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques", thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.

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

[29] K. MELLEDJNOUN, étude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dopé Vanadium et oxyde de Vanadium en couches minces pour application photovoltaïques, thèse de doctorat, université de Tizi-Ouzou, (2015)12, 23, 27.

[30] I. Guesmi, Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère de formes complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur, thèse de doctorat, Université Paris Sud – XI, (2003).

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

[32] A. Benzagouta, "Effet De La Stoechiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire", Thèse De Doctorat, Université De Constantine, (2004).

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

[34] Y. Goutel, aboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel²(NiO)², thèse de master, University de Larbi Tébessi-Tébesse, (2016).

[35] Frank A. Settle, Prentice Hall, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry",U.S.A, (1997).

[37] D. Wojcieszak et al, Journal of Nano Research, 18-19, 2012, 187-193.

الفصل الثالث

العمل التجريبي وتحليل النتائج

III-1- تمهيد

سنتطرق في هذا الفصل إلى العمل التجريبي الخاص بموضوع الدراسة، والمتضمن طريقة الرش الكيميائي الحراري لترسيب أغشية من أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالمغنيزيوم (Mg) بنسب (2.5%، 5%، 7.5%، 10%)، وكذا التعرف على الخواص التركيبية، الضوئية والكهربائية للأغشية المدروسة اعتمادا على طرق التوصيف والتحليل التي سبق الإشارة إليها في الفصل الثاني وهي:

- ✓ جهاز تشخيص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis).
- ✓ جهاز تشخيص الأشعة تحت الحمراء (FTIR).
- ✓ جهاز تشخيص الخصائص الكهربائية (المسابر الأربعة).

III-2- تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل المطعم بالمغنيزيوم

III-2-1- تحضير المحاليل الكيميائية

❖ محلول العينات النقية

يتم ترسيب طبقات رقيقة لأكسيد النيكل (NiO) انطلاقا من مركب نترات النيكل المائية ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$)، بداية بإذابة كتلة منه قدرها (m = 2.4878g) في حجم (V = 100 ml) من الماء المقطر لتحضير محلول ذو تركيز (C=0.1mol/l) مع إضافة (V=2.5ml) من حمض الكبريت (H_2SO_4)، ثم يوضع المحلول فوق الخلاط المغناطيسي لمدة (20-15min) للتأكد من إذابة المادة في الماء المقطر بشكل تام، بعدها يتم رش المحلول على القواعد الزجاجية الساخنة بدرجة حرارة 450°C ونحصل على غشاء NiO وفقا للمعادلة التالية:

$$Ni(NO_3)_2.6H_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow NiO(s)\downarrow + 2NO_2(g)\uparrow + 1/2O_2(g) + 7H_2O(g)\uparrow \quad (1\text{-III})$$

وقد استخدمت العلاقة (2-III) للحصول على الوزن المراد إذابته:

$$m = C.M.V \quad (2\text{-III})$$

حيث: - C: التركيز المولاري (mol/l).

- M: الكتلة المولية (g/mol).
- V: حجم المحلول (حجم المذيب) (ml).

❖ محلول العينات المطعمة

أما بالنسبة لتحضير أغشية أكسيد النيكل المطعم بالمغنيزيوم فقد تم إستخدام مادة كلوريد المغنيزيوم ($MgCl_2.6H_2O$) كمصدر للمغنيزيوم، بحيث يتم تحضير نفس المحلول السابق مع إضافة كتلة معينة من مادة كلوريد المغنيزيوم حسب إختلاف نسبة التطعيم في كل مرة انطلاقا من العلاقة (2-III):

$$m\% = wt\%.\ C.\ V.M \quad (3\text{-III})$$

حيث: wt%: تمثل النسبة المئوية الذرية للتطعيم

والجدول التالي يوضح الكتلة الموافقة لكل نسبة.

الجدول (III-1): الكتلة الموافقة من مادة كلوريد المغنيزيوم حسب اختلاف نسبة التطعيم.

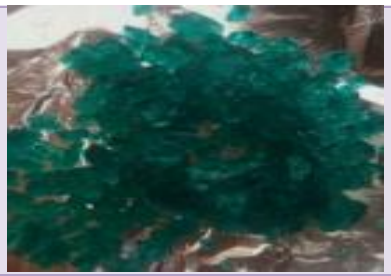
نسبة التطعيم %	2.5	5	7.5	10
كتلة كلوريد المغنيزيوم (g)	0.062	0.124	0.186	0.248

بعدها توضع المحاليل المحضرة فوق الخلاط المغناطيسي لضمان الذوبان التام للمحاليل، كما تم إضافة قطرات من حمض الكبريت للمحاليل لتسريع الإنحلال.

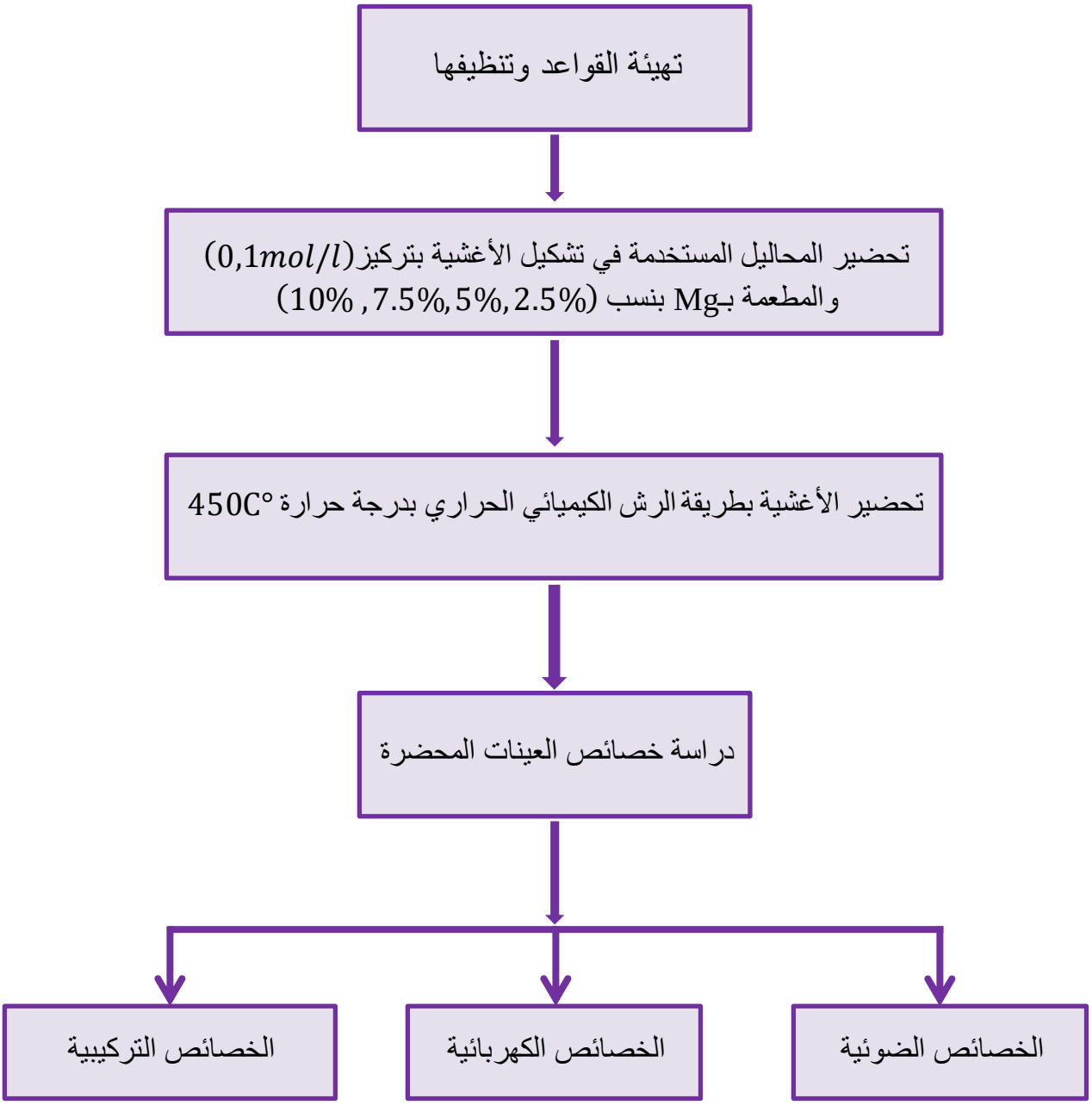
الشكل (III-1): خطوات تحضير المحلول.

❖ خصائص المركبات المستخدمة

الجدول (III-2): خصائص المركبات المستخدمة.

المركبات	نترات النيكل	كلوريد المغنيزيوم
الصيغة الكيميائية	$Ni(NiO_3)_2.6H_2O$	$MgCl_2.6H_2O$
الكتلة المولية	290.8 g/mol	203.31 g/mol
الحالة الفيزيائية	صلب	صلب
الكثافة	$2.05 g/cm^3$	$1.569 g/cm^3$
نقطة الإنصهار	56.7°C	714°C
مظهر المركبات		

والشكل (2-III) يوضح أهم الخطوات المتبعة في العمل التجريبي:



الشكل (2-III): مخطط يوضح أهم الخطوات المتبعة في العمل التجريبي.

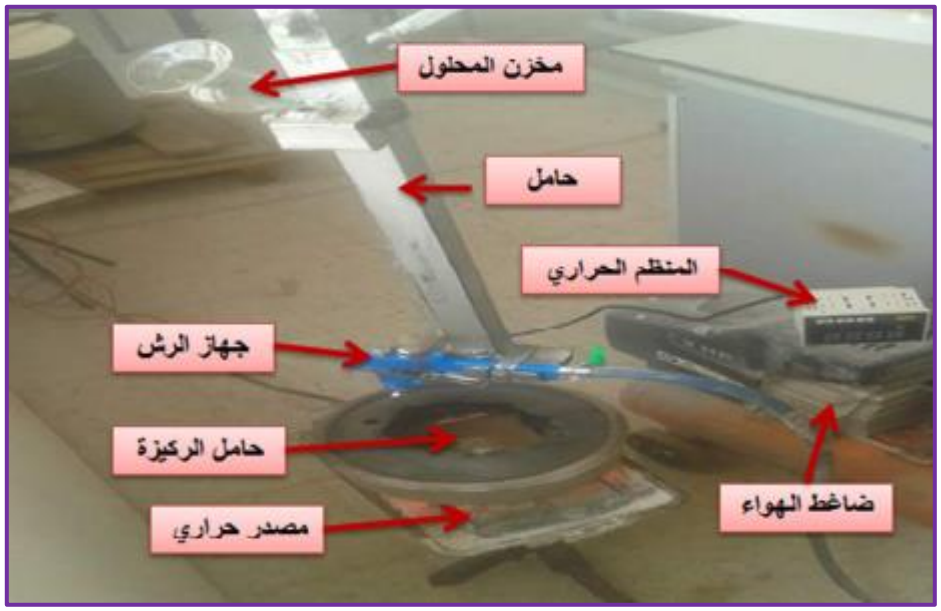
III-2-2- تحضير القواعد الزجاجية

تم استعمال قواعد زجاجية من نوع (Glass slides Microscopic REF217102) وأبعادها $(25.4*76.2*1.2)\ mm^3$ موضحة في **الشكل (3-III)** مع ضرورة تنظيفها بمراحل عدة (إستعمال الإيثانول، حمض HCl، الماء المقطر) لضمان دقة التنظيف وذلك لما لها من أثر بالغ الأهمية في تبلور مادة الغشاء المحضر لأن وجود الشوائب على سطح الركيزة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي تم ترسيبه، أما درجة الحرارة المثلى للركيزة من أجل الترسيب تكون في حدود $450\ C°$.

الشكل (3-III): الركائز الزجاجية المستعملة.

III-3-2- منظومة الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري

إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد النيكل المطعم بالمغنيزيوم تم إنجازه على مستوى مخبر LEVRES بجامعة الشهيد حمه لخضر- بالوادي- كما هو موضح في الشكل (4-III).



الشكل (4-III): التركيب التجريبي للترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

ووظيفة العناصر الرئيسية للتركيب التجريبي:

- ✓ **حامل الركيزة:** وهي عبارة عن صفيحة (مصنوعة من السراميك) مسخنة بمقاومة كهربائية ويمكن التحكم بدرجة الحرارة من خلال المنظم الحراري.
- ✓ **مخزن المحلول:** يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيزة.
- ✓ **الضاغط الهوائي:** يعمل على تحويل المحلول إلى رذاذ (قطيرات ذات سمك صغير جدا).

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

- ✓ درجة حرارة الركيزة تثبت في حدود 450 C°.
- ✓ معدل الرش (5 ml\min).
- ✓ المسافة العمودية الفاصلة بين جهاز الرش والعينة 30 cm تقريبا.

III-4-2- ترسيب الأغشية الرقيقة

توضع القواعد الزجاجية على السخان الكهربائي حتى تصل إلى درجة الحرارة (450C°)، ثم يرش المحلول عبر دفعات (5mL) حتى إنتهاء المحلول المحضر(100mL)، وبعد الإنتهاء من عملية الرش يغلق السخان الكهربائي وتترك القاعدة الزجاجية فوقه حتى تصل الى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة بإكمال عملية الأكسدة والنمو البلوري وعدم تكسر القاعدة الزجاجية بسبب الإختلاف المفاجئ لدرجة الحرارة.

III-3- تحديد سمك العينات

يعد السمك أحد أهم معلمات الغشاء الرقيق المهمة لهذا توجد طرق كثيرة لقياس سمك الأغشية الرقيقة، وفي دراستنا الحالية تم إستخدام الطريقة الوزنية إذ توزن القاعدة الزجاجية النظيفة بميزان كهربائي حساس ذي حساسية 10^{-4} g ، حيث أن وزن القاعدة قبل الرش يرمز له (w_1) وبعد الرش (w_2) ويكون فرق الوزن (Δw) عبارة عن وزن مادة الغشاء المترسبة على القاعدة، و يمكن حساب سمك الغشاء (d) الرقيق بتطبيق العلاقة التالية:

$$d= (\Delta w\backslash \rho.S) \qquad (4\text{-III})$$

حيث : ρ : كثافة أكسيد النيكل وتقدر ب $6.72(g\backslash cm^3)$

S: مساحة الغشاء (cm^2)

الجدول(III-3): قيم سمك العينات المحضرة.

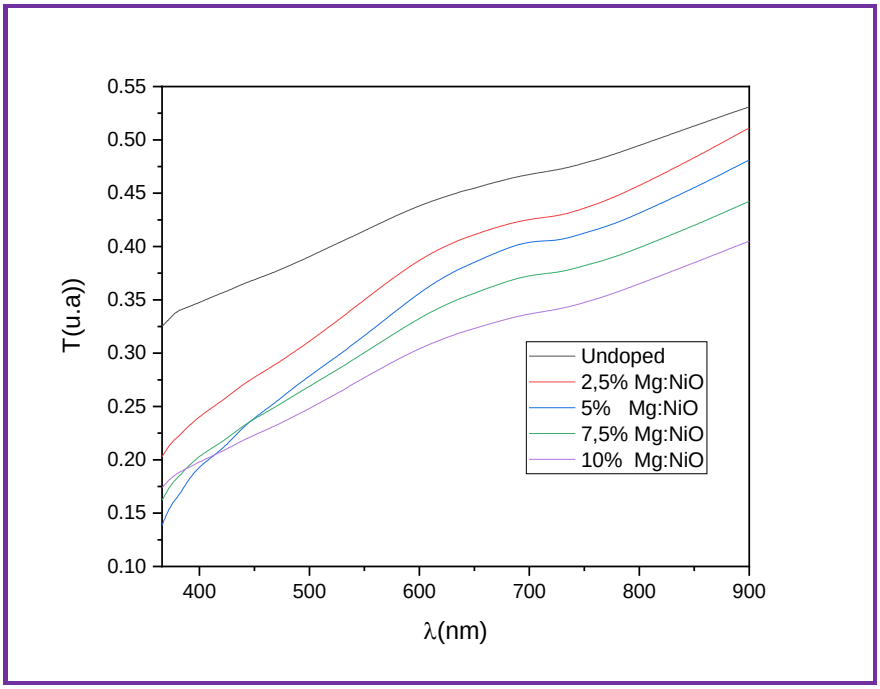
Mg %	0	2.5	5	7.5	10
d(nm)	567.452	598.186	625.416	675.722	712.671

III-4- الخصائص الضوئية

إن دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة البنفسجية والمرئية، الذي تم إنجازه في مخبر VTRS بجامعة الشهيد حمه لخضر -الوادي- حيث تسمح لنا دراسة هذه الخصائص إعطاء فكرة عن التطبيقات المتاحة لهذه الأغشية، ومن أهم هذه الخصائص: النفاذية، الإنعكاسية والفاصل الطاقي...

III-4-1- النفاذية (T)

تم دراسة قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (365-900 nm) لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالمغنيزيوم بأربع نسب مختلفة (2.5%، 5%، 7.5%، 10%) كما هو موضح في الشكل (III-5).



الشكل(III-5): منحنى تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالمغنيزيوم

من خلال البيان المتحصل عليه لدالة النفاذية بدلالة الطول الموجي تبين أن النفاذية تكون أقل ما يمكن عند حافة الامتصاص الأساسية (الأطوال الموجية القصيرة)، ثم تزداد مع زيادة الطول الموجي لجميع الأغشية المحضرة.

وأظهرت النتائج أيضا أن الزيادة في نسب التطعيم يؤدي إلى نقصان النفاذية عموما بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة وكانت أعظم قيمة للنفاذية للعينة النقية وصلت فيها إلى 55%، ثم تتناقص تدريجيا بالنسبة للأغشية المطعمة بـ (2.5%، 5%، 7.5%، 10%) ويعود ذلك إلى وجود نقصان في إمتصاص الطاقة الضوئية حيث أن التطعيم بالمغنيزيوم يولد عدد من الفجوات مما يؤدي إلى نقصان في عدد الإلكترونات الحرة مقارنة بأكسيد النيكل النقي، مما يقلل من تفاعل الضوء مع الإلكترونات ونقصان الإنتقالات الإلكترونية بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ ل (NiO) [1].

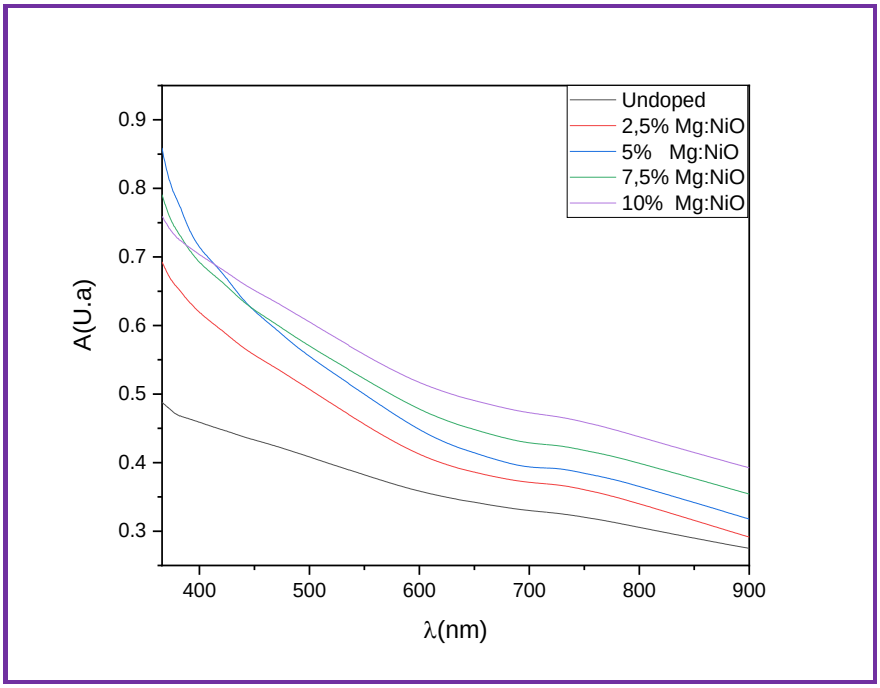
كما تظهر النتائج أن القيم المتوسطة لنفاذية شرائح أكسيد النيكل غير المطعم والمطعم بنسب (2.5%، 5%، 7.5%، 10%) هي u.a (43.918 - 38.072 -34.925 - 32.944 - 30.325) على الترتيب تتناقص تدريجيا مع زيادة نسب التطعيم، هذا التناقص بإضافة المغنيزيوم يتوافق مع ما وصل إليه الباحث [2] وهذا بسبب إرتفاع كثافة ذرات Mg في الغشاء أي الزيادة في السمك بزيادة نسبة التطعيم حسب الجدول(III-3). وبالتالي إنخفاض في شفافية الأغشية بسبب المسامية والتي بدورها تزيد من تشتت الضوء[3].

III-4-2- الإمتصاصية (A)

تم حساب الإمتصاصية في مجال الأطوال الموجية (365-900 nm) لجميع العينات المحضرة بالعلاقة (5-III):

$$A = \log(1/T) \qquad (5\text{-III})$$

يوضح الشكل (6-III) منحنى تغيرات الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالمغنيزيوم بنسب (2.5%، 5%، 7.5%، 10 %).



الشكل(6-III): منحنى تغيرات الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالمغنيزيوم

من خلال البيان تبين أن الإمتصاصية تتناقص بصورة تدريجية بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية، حيث تأخذ قيم عظمى عند الطول الموجي 365 nm، أي أن الأغشية المحضرة تمتاز بالإمتصاصية العالية عند الأطوال القصيرة ونلاحظ إنها تقع ضمن المنطقة المرئية وبذلك يمكن إستخدامها في تطبيقات الخلايا الشمسية، ثم تقل مع زيادة الطول الموجي، ويفسر تناقص قيمها بسبب تناقص طاقة الفوتونات الساقطة وعدم قدرتها على رفع الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل [4].

كما أظهرت النتائج أن القيم المتوسطة للإمتصاصية لشرائح أكسيد النيكل غير المطعم والمطعم بنسب (2.5%، 5%، 7.5%، 10 %) هي (0.361-0.430-0.474-0.494-0.528) u. a على الترتيب تتزايد مع زيادة نسب التطعيم لأنه من المعلوم أن قيم النفاذية تأخذ وتيرة عكسية بالنسبة لقيم الإمتصاص أي أن الزيادة في قيم النفاذية بزيادة نسب التطعيم يرافقها تناقص في قيم الإمتصاصية في نفس المجال حسب العلاقة (5-III). هذا التناقص في قيم الإمتصاصية يتوافق مع ماتوصل إليه الباحثين [5].

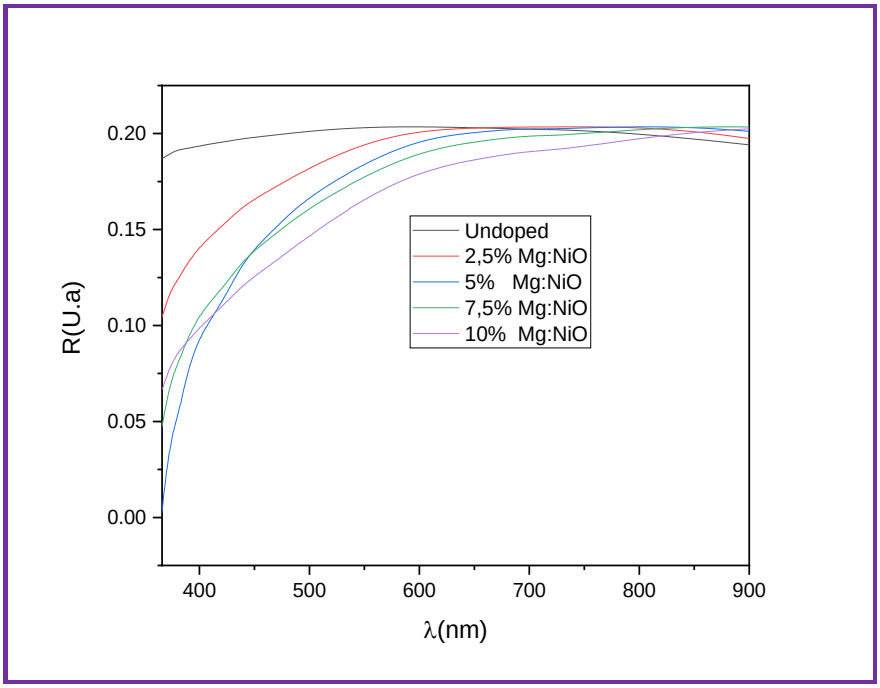
III-4-3- الإنعكاسية (R)

تعرف الإنعكاسية بأنها النسبة بين شدة الإشعاع المنعكس عن الغشاء بإتجاه معين إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه.

تم حساب الإنعكاسية من طيف الإمتصاصية والنفاذية بموجب قانون حفظ الطاقة المعطى بـ:

$$T + A + R = 1 \implies R = 1 - T - A \qquad (6\text{-III})$$

يوضح الشكل (7-III) منحنى تغيرات الإنعكاسية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالمغنيزيوم بنسب (2.5%، 5%، 7.5%، 10 %).



الشكل(7-III): منحنى تغيرات الإنعكاسية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالمغنيزيوم

من خلال البيان نلاحظ ان أطياف الإنعكاسية تزداد تدريجيا بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية، ويمكن أن يعزى الإنعكاس العالي في منطقة الطول الموجي الطويل والعكس بالنسبة للطول الموجي المنخفض إلى تأثيرات التداخل التي تحدث داخل الأغشية الرقيقة [6].

كما تبين النتائج أن القيم المتوسطة للإنعكاسية لشرائح أكسيد النيكل غير المطعم والمطعم بنسب (2.5%، 5%، 7.5%، 10 %) هي (0.168-0.175-0.176-0.188-0.199) u. a على الترتيب تتناقص بزيادة نسب التطعيم بسبب إرتفاع سمك الغشاء، لأنه في حالة الأغشية السميكة هناك عدد أكبر من الذرات وبالتالي يكون هناك المزيد من حالات إمتصاص الفوتونات [7] علاوة على ذلك فإن الأغشية المحضرة تظهر إنعكاسا منخفضا في الطيف المرئي لذلك يمكن إستخدامها في الطلاءات المضادة للإنعكاس لإزالة الإشعاع الكهرومغناطيسي غير المرغوب فيه [6].

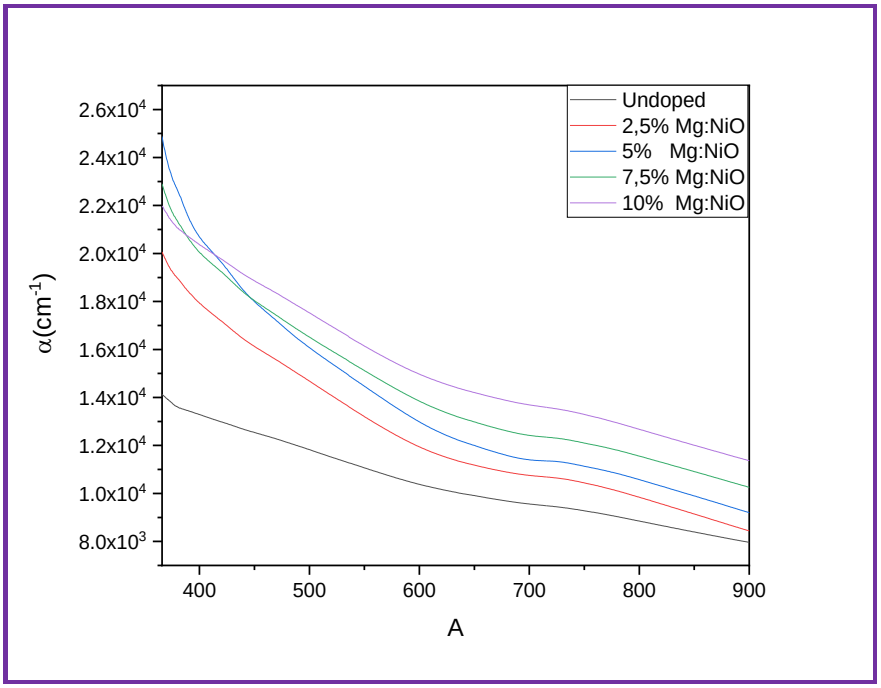
III-4-4- معامل الإمتصاص (α)

هو نسبة النقصان في طيف طاقات الإشعاع الساقط بالنسبة إلى وحدة المسافة بإتجاه إنتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الإمتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل، ويمكن معرفة طبيعة الإنتقالات الإلكترونية إن كانت مباشرة أو غير مباشرة من خلال قيم معامل الإمتصاص.

تم حساب قيم معامل الإمتصاص باستخدام العلاقة (III-7) إنطلاقا من أطياف الإمتصاصية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيزيوم.

$$\alpha = 2.303 \times \frac{A}{d} \qquad (III\text{-}7)$$

رسمت العلاقة البيانية لمعامل الامتصاص بدلالة طول الموجة الشكل (III-8):



الشكل(III-8): منحنى تغيرات معامل الامتصاص بدلالة طول الموجة.

من خلال البيان نلاحظ أن معامل الإمتصاص يمتلك أكبر قيمة $\alpha > 10^4\ cm^{-1}$ لجميع الأغشية المحضرة عند حافة الإمتصاص الأساسية بجوار الطاقات الفوتونية العالية مما يدل على حدوث إنتقالات إلكترونية مباشرة [8]، ويتناقص تدريجيا بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية المحضرة بسبب التناقص في الإنتقالات الإلكترونية [9].

كذلك يتبين من خلال النتائج أن القيم المتوسطة لمعامل الإمتصاص لجميع شرائح أكسيد النيكل المحضرة غير المطعم والمطعمة بنسب (2.5%، 5%، 7.5%، 10%) هي $10^4\ cm^{-1}$*(1.033 - 1.247 - 1.372 - 1.432 - 1.530) على الترتيب تتزايد بزيادة Mg في الغشاء وهذا يعزى إلى تكوين مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة وبالقرب من حزمة التوصيل أدت بدورها إلى إمتصاص الفوتونات ذات الطاقات الواطئة وبالتالي زيادة واضحة في قيم معامل الإمتصاص وهذا أدى كذلك إلى تحرك حافة الإمتصاص نحو الطاقات الواطئة [10].

III-4-5- الفاصل الطاقي (Eg)

يعرف الفاصل الطاقي بأنه الطاقة اللازمة لإثارة (نقل) الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، وقد سميت بالممنوعة لأنها مكان خالي تقريبا من المستويات ولا تستقر فيه الإلكترونات في أنصاف النواقل النقية وإنما تتواجد فيه لفترة قصيرة في أنصاف النواقل المطعمة [11]، ويتم حساب هذه الطاقة للإنتقالات الإلكترونية المسموحة للأغشية المحضرة وفق علاقة (Tauc) (8-III) [12].

$$(\alpha h\nu)^n = D\,(h\nu\text{-}Eg) \quad (8\text{-III})$$

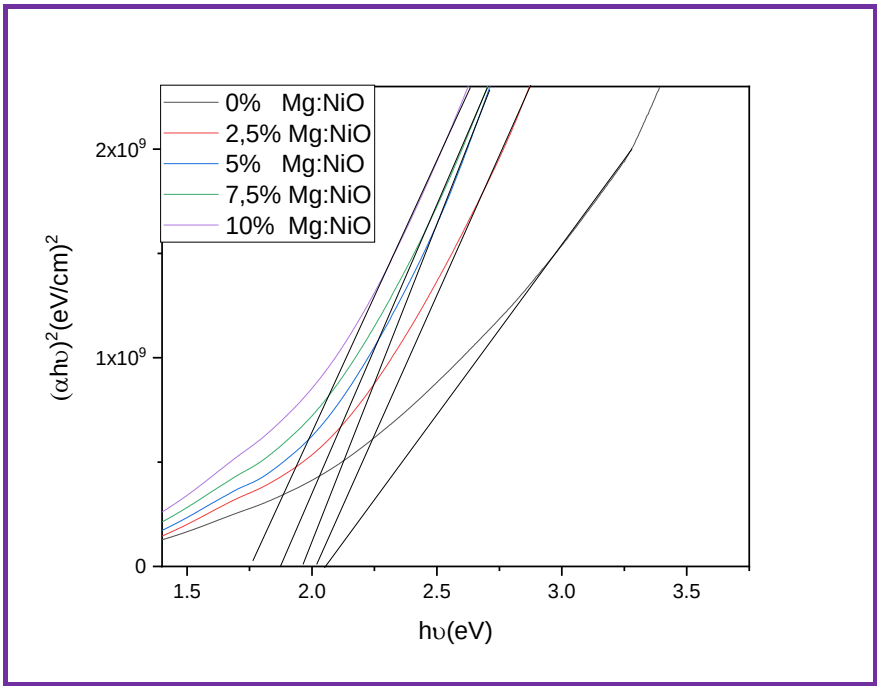
حيث: n=2: في حالة الإنتقال المباشر

n=1\2 :في حالة الإنتقال غير المباشر

وبما ان $\alpha > 10^4$ فان الإنتقال مباشر ومنه :

$$(\alpha h\nu)^2 = D\,(h\nu\text{-}Eg) \quad (9\text{-III})$$

التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ وفقا لتغير $(h\nu)$ ثم رسم المماس للجزء المستقيم للمنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون $(h\nu)$ عند $(\alpha h\nu)^2 = 0$ فتمثل نقطة التقاطع قيمة الفاصل الطاقي (Eg) [11] كما هو موضح في الشكل (9-III).



الشكل(III-9): منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$.

الجدول(III-4): قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالمغنيزيوم.

Mg %	0	2.5	5	7.5	10
Eg(eV)	2.05	2.01	1.96	1.87	1.74

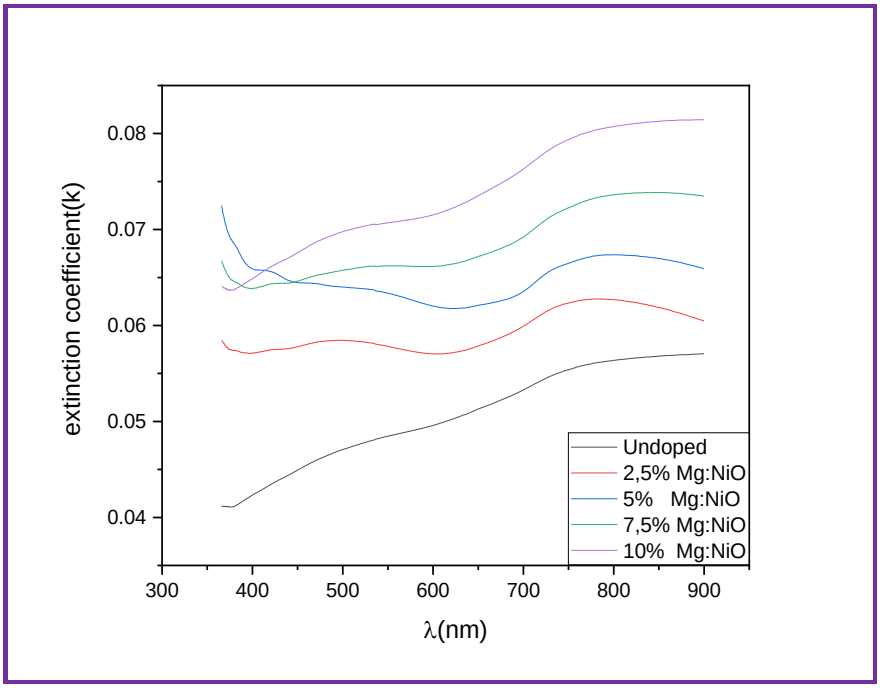
يظهر الجدول (4-III) قيم الفاصل الطاقي لأغشية الرقيقة أكسيد النيكل النقي والمطعم بالمغنيزيوم بالنسب (2.5%، 5%، 7.5%، 10%). أظهرت النتائج أن قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها تتناقص تدريجيا بإضافة المغنيزيوم إلى المركب، هذا التناقص الحاصل في فجوة الطاقة بإضافة Mg يعزى إلى زيادة قيم معامل الإمتصاص بزيادة نسبة Mg في الغشاء كما كان واضحا عند مناقشة سلوك قيم معامل الإمتصاص، كذلك يفسر تناقص قيم الفاصل الطاقي بأن التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الإمتصاص نحو الطاقات الواطئة وهذا يعود إلى زيادة توليد مستويات موضعية (مستوى فجوات) أعلى حزمة التكافؤ مما يؤدي إلى إمتصاص الفوتونات الأقل طاقة وبالتالي زيادة في الإنتقالات الإلكترونية ومن ثم نقصان في قيم الفاصل الطاقي Eg [13].

III-4-6- معامل الخمود (K)

يعرف معامل الخمود بأنه جزء من طاقة الإنتشار والإمتصاص لكل وحدة سمك في وسط معين، وتم حسابه لجميع الأغشية المحضرة وفق العلاقة (10-III):

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad (10\text{-III})$$

الشكل (10-III) يبين تغيرات معامل الخمود بدلالة طول الموجة لمختلف العينات المدروسة.



الشكل(10-III): تغيرات معامل الخمود بدلالة طول الموجة لمختلف العينات المدروسة.

حيث نلاحظ أن منحنى معامل الخمود يزداد تدريجيا بزيادة الطول الموجي بالنسبة لجميع الأغشية، هذه الزيادة قد تكون ناتجة عن الزيادة في معامل الإمتصاص والتي تدل على حدوث إنتقالات إلكترونية، وذلك لأن قيم معامل الخمود تعتمد على قيم معامل الإمتصاص حسب العلاقة (10-III).

كذلك تظهر النتائج أن القيم المتوسطة لمعامل الخمود لشرائح أكسيد النيكل غير مطعم والمطعم بنسب (2.5%، 5%، 7.5%، 10%) هي (0.05 - 0.059 - 0.064 - 0.068 - 0.073) u.a على الترتيب تتزايد بزيادة نسب التطعيم يشير هذا السلوك إلى أن التطعيم يعمل على تحسين قدرة إمتصاص الضوء من طرف أغشية NiO [14].

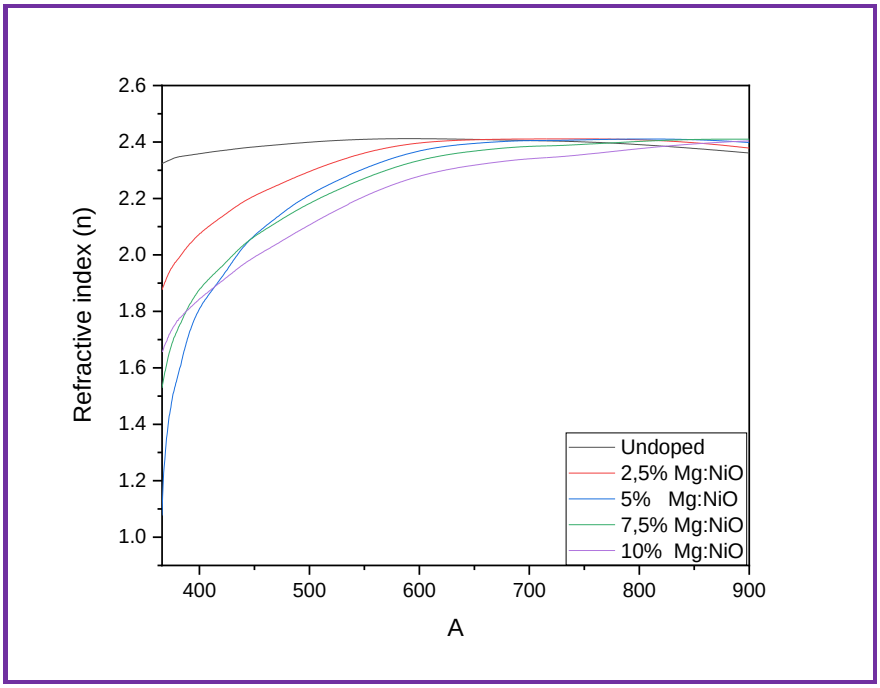
III-4-7- معامل الانكسار (n)

هو النسبة بين سرعة الضوء في الفضاء الحر وسرعته في المادة. كما أنه يرتبط إرتباطا وثيقا بمفاهيم قدرة الذرات على الإستقطاب عندما تتعرض لمجال كهربائي داخل المواد [15].

تم حساب معامل الإنكسار n وفق العلاقة (III-11):

$$n = \sqrt{\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (K^2+1)} + \left(\frac{1+R}{1-R}\right) \qquad (III\text{-}11)$$

الشكل (III-11) يوضح تغير معامل الإنكسار بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيزيوم بنسب (2.5%، 5%، 7.5%، 10%).



الشكل(III-11): تغير معامل الانكسار بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيزيوم.

حيث نلاحظ أن طبيعة منحنى معامل الإنكسار مشابهة تقريبا لطبيعة منحنى الإنعكاسية وذلك لارتباط معامل الإنكسار مع الإنعكاسية حسب العلاقة (III-11)، إذ يزداد تدريجيا بزيادة الطول الموجي بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة.

يتضمن الجدول (5-III) القيم المتوسطة لمعامل الإنكسار للعينات المحضرة بدلالة نسبة التطعيم المختلفة:

الجدول(5-III): القيم المتوسطة لمعامل الإنكسار للعينات المحضرة بدلالة نسب التطعيم.

Mg %	0	2.5	5	7.5	10
n_{moy}	2.391	2.330	2.263	2.261	2.219

حسب الجدول (5-III) يلاحظ إنخفاض قيم معامل الإنكسار بشكل تدريجي بزيادة نسبة التطعيم، وهذا يعود إلى زيادة توضع ذرات Mg في الغشاء أي زيادة السمك، حيث يرتبط تغير قرينة الإنكسار مباشرة بطبيعة سطح المادة المرسبة حيث تتأثر بسرعة إنتشار الضوء خلال مروره على الغشاء الرقيق [1].

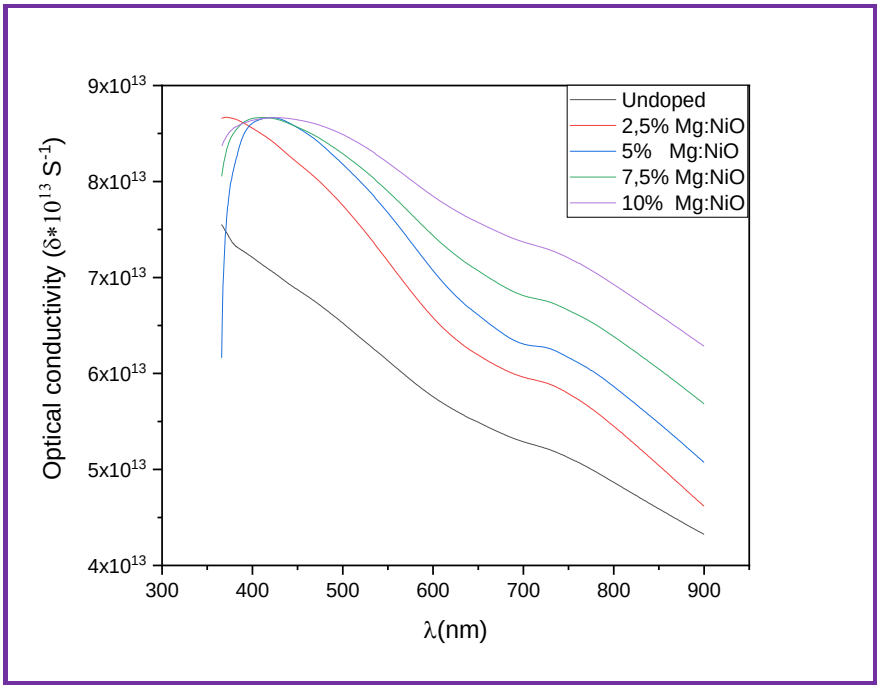
III-4-8- التوصيلية البصرية (σ)

تعرف التوصيلية بأنها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الموصل، وقد تم حساب التوصيلية البصرية في هذه الدراسة باستخدام العلاقة التالية:

$$\sigma = \frac{\alpha n c}{4\pi} \qquad (12\text{-III})$$

حيث C تمثل سرعة الضوء في الفراغ.

يبين الشكل (12-III) تغير التوصيلية البصرية كدالة لطول الموجة.



الشكل(12-III): تغيرات التوصيلية البصرية كدالة لطول الموجة.

من خلال المنحنى يتبين أن التوصيلية البصرية لجميع الأغشية تأخذ قيما عالية في حدود $10^{13}s^{-1}$ وهذا يشير إلى الصورة العالية لردود فعل الشرائح [16،17]، ثم تتناقص تدريجيا بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية المحضرة.

الجدول(III-6): القيم المتوسطة لتوصيلية أغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالمغنيزيوم.

Mg(%)	0	2.5	5	7.5	10
$\sigma\ (S^{-1})\cdot 10^{13}$	5.74	6.61	6.96	7.32	7.69

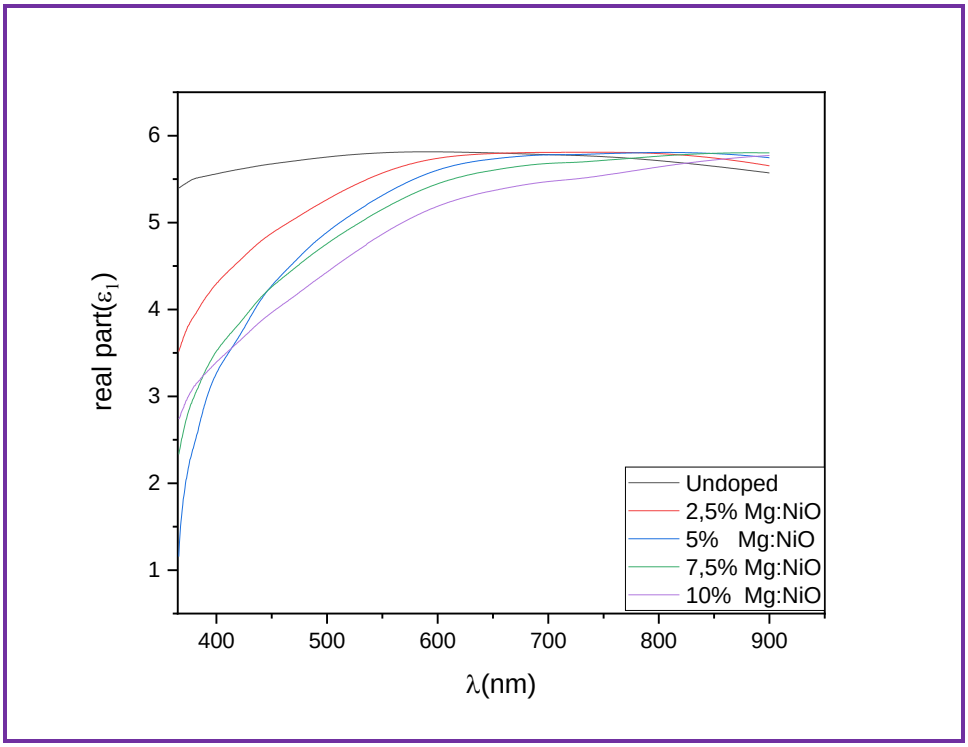
يظهر من خلال النتائج أن القيم المتوسطة لتوصيلية شرائح أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالمغنيزيوم تتزايد بزيادة نسبة التطعيم، فمثلا العينة المطعمة بنسبة 10% هي الأكثر توصيلية، ويصور هذا السلوك أن زيادة التطعيم يزيد من النقل الإلكتروني من خلال أغشية NiO [17].

III-4-9- ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (ε_1) والتخيلي (ε_2)

إن التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط سببه عملية إمتصاص الطاقة في المادة ثم حدوث استقطاب لشحنات الوسط وهو ما يصفه ثابت العزل الكهربائي [18].

يبين الشكل (III-13) منحنى تغيرات ثابت العزل الكهربائي الحقيقي بدلالة طول الموجة حيث تم حساب قيمه وفق العلاقة (III-13) التالية:

$$\varepsilon_1 = n^2 - K^2 \qquad \text{(III-13)}$$



الشكل(III-13): منحنى تغيرات ثابت العزل الكهربائي الحقيقي بدلالة طول الموجة.

يتبين من الشكل (13-III) أن قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي يزداد تدريجيا مع زيادة الطول الموجي لجميع الأغشية المحضرة. حيث نلاحظ تشابه سلوكه مع سلوك معامل الإنكسار من حيث شكل المنحنى وتحرك قيمه العليا نحو الأطوال الموجية الأعلى، وهذا ناتج من إعتماد حساب قيم الجزء الحقيقي من ثابت العزل على قيم n أكثر من k، وذلك لأن قيم k قليلة جدا مقارنة بقيم n لذلك يهمل، حسب العلاقة (8-III).

الجدول(III-7): القيم المتوسطة لثابت العزل الكهربائي الحقيقي لأغشية NiO النقية والمطعمة بـ Mg.

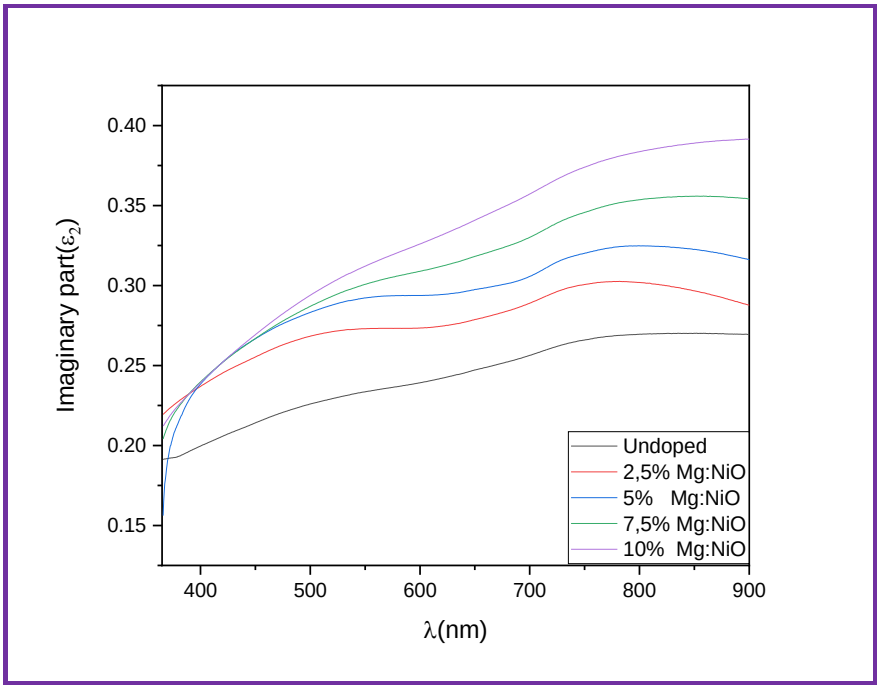
Mg(%)	0	2.5	5	7.5	10
ε_1	5.711	5.442	5.175	5.175	4.956

يظهر من خلال النتائج أن أفضل قيمة لثابت العزل الكهربائي الحقيقي تم الحصول عليها في نفس الشروط التجريبية كانت للأغشية النقية، ثم تتناقص بزيادة نسبة التطعيم، وربما السبب يعود إلى تكوين مستويات موضعية في قعر حزمة التوصيل وعلى ذلك فالإستقطاب يحتاج إلى طاقة قريبة من حافة الإمتصاص الأساسية كي يحدث [19].

أما عند حساب الجزء التخيلي لثابت العزل الكهربائي نستعمل العلاقة (14-III):

$$\varepsilon_2 = 2nK \qquad (14\text{-III})$$

ورسمه كدالة للطول الموجي كما يوضحه الشكل (14-III).



الشكل(III-14): منحنى تغيرات ثابت العزل الكهربائي التخيلي بدلالة طول الموجة.

نلاحظ أيضا تشابه منحنياته مع منحنيات معامل الخمود وهنا يكون تأثير معامل الإنكسار قليل جدا فيهمل. كذلك نلاحظ أن الجزء التخيلي لثابت العزل يزداد بزيادة نسب التطعيم حيث تحركت قيمه العليا بإتجاه مناطق الطاقات الفوتونية العالية عند زيادة التطعيم [10]. وهذا ما يوضحه الجدول (8-III).

الجدول(III-8): القيم المتوسطة لثابت العزل الكهربائي التخيلي لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالمغنيزيوم.

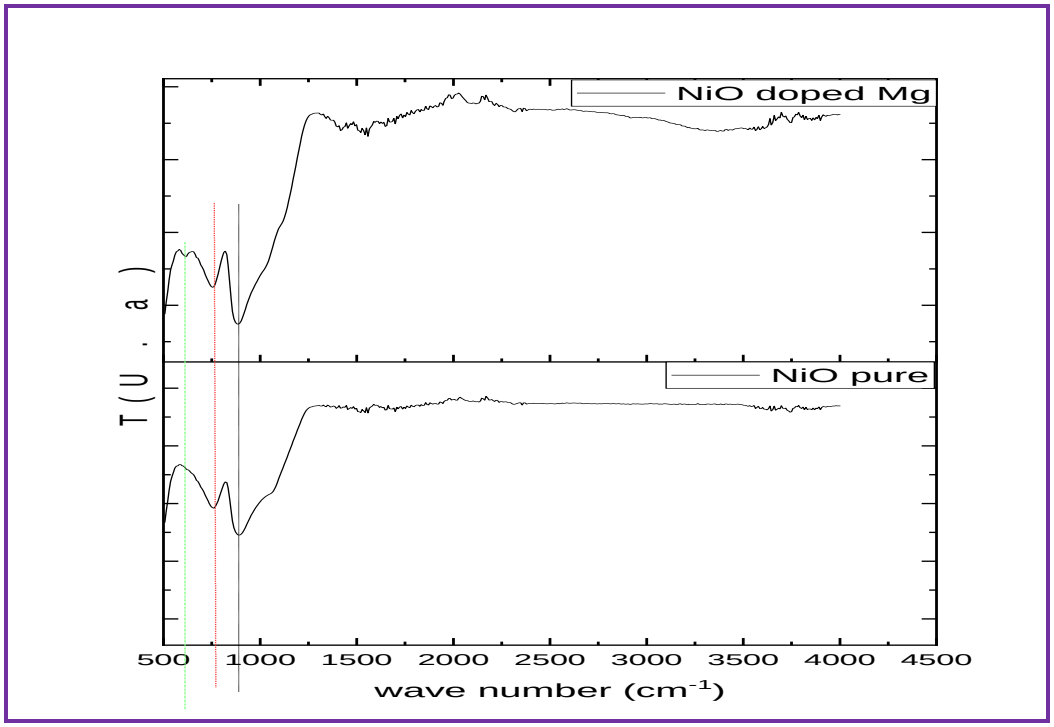
Mg(%)	0	2.5	5	7.5	10
ε_2	0.242	0.276	0.293	0.310	0.329

III-5- الخصائص التركيبية

III-5-1- مطيافية الاشعة تحت الحمراء

تم مسح الترددات ($500\text{-}4000cm^{-1}$) بواسطة جهاز Thermo Scientific وهذا في مختبر الكيمياء بجامعة- الوادي، بحيث أي تردد ممتص يميز نوع اهتزاز رابطة معينة وعليه سوف نستخدم هذه الخاصية لتتبع دراسات خصائص الروابط الكيميائية (Ni-O) و(O-Mg-O) لأغشية أكسيد النيكل (NiO) غير المطعمة والمطعمة بنسب (2.5%، 5%، 7.5%، 10 %) من المغنيزيوم (Mg).

يمثل الشكل (III-15) طيف الأشعة تحت الحمراء بدلالة العدد الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة.



الشكل(III-15): طيف الأشعة تحت الحمراء بدلالة العدد الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة.

يتم تحديد الروابط الكيميائية من خلال موقع اهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء وبالتالي استنتاج الروابط الكيميائية. والجدول(III-9) يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق لها.

الجدول(III-9): يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق لها.

التردد	نوع الرابطة	المرجع
611.483	تمدد اهتزاز Ni-O	[20،21]
756.414	انحناء الرابطة O- Mg-O	[22]
889.074	N-H	[23]
1416.837	C-H	[24]
1550.674	C-H	[24]
1641.583	تمدد اهتزاز C=H	[25]
2327.201	اهتزاز C=H	[26]
3766.441	تمدد اهتزاز O-H	[28،27]

III-6- الخصائص الكهربائية

III-6-1- المقاومة السطحية والناقلية

تعد الناقلية الكهربائية تعبيرا عن إستجابة الشحنات الحرة في المادة للحقل الكهربائي، قد يعبر عن هذه الإستجابة بمقاومة المادة لحركة هذه الشحنات مما يعرف بمقاومية المادة [29].

حيث مكنت تقنية المسابر الأربعة المنجزة في مخبر VTRS بجامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي- من الحصول على قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) والناقلية الكهربائية (σ) لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقية والمطعمة بالمغنيزيوم (Mg) بالنسب (2.5%، 5%، 7.5%، 10 %) انطلاقا من قياسات فرق الجهد والتيار الكهربائي، حيث تعتبر الناقلية (σ)أحد أهم الخصائص الكهربائية ،و يمكن التعبير عنها انطلاقا من قيم كل من المقاومة السطحية (R_{sh}) والسمك وفق العلاقة (III-16) وقد تم حساب المقاومة السطحية وفق العلاقة (III-15):

$$R_{sh} = \frac{\pi}{\ln 2}\left(\frac{U}{I}\right) \qquad (III\text{-}15)$$

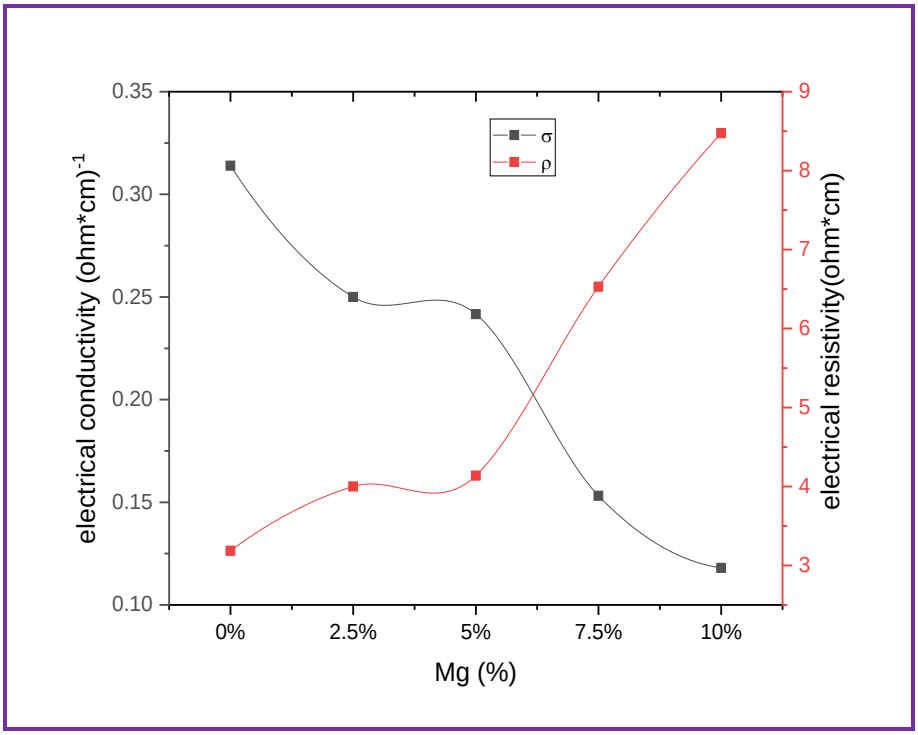
حيث:

I: شدة التيار الكهربائي (A)

U: فرق الجهد (V)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_{sh} \cdot d} \qquad (16\text{-III})$$

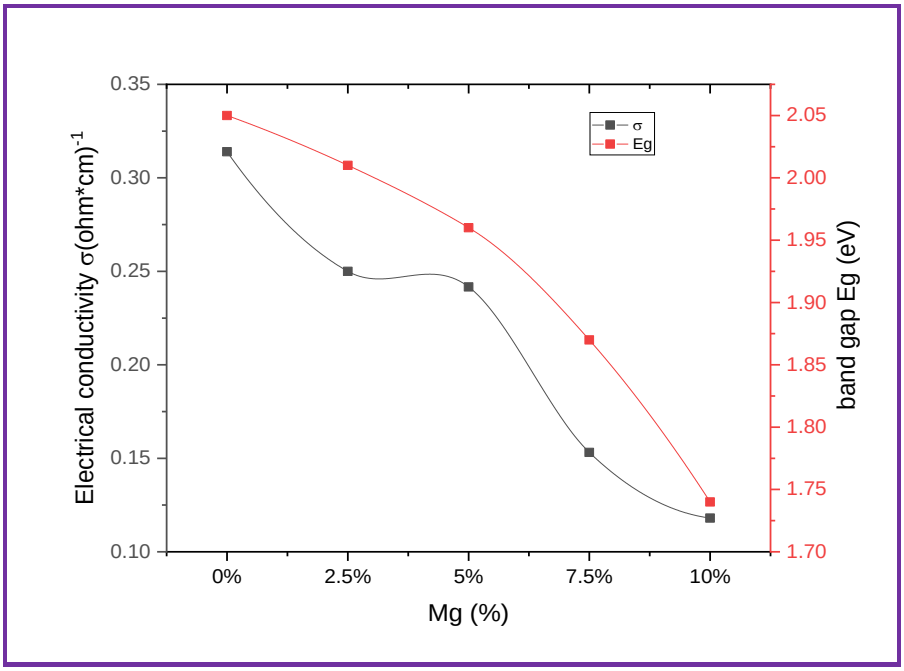
يوضح الشكل (16-III) تأثير التطعيم بالمغنيزيوم على الخواص الكهربائية (المقاومية والناقلية) للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل.



الشكل(16-III): تأثير التطعيم بالمغنيزيوم على الخواص الكهربائية (المقاومية والناقلية) للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل.

حيث نلاحظ من خلال البيان أن الناقلية الكهربائية تتناقص بزيادة نسب التطعيم فعند 0% كانت أقصى قيمة لها $0.313\ (\Omega.cm)^{-1}$ ثم تتناقص تدريجيا بقيم $(0.153\text{-}0.241\text{-}0.249)(\Omega.cm)^{-1}$ لنسب التطعيم (2.5%، 5%، 7.5%) على الترتيب وتصل عند النسبة 10% إلى أقل قيمة لها $0.118(\Omega.cm)^{-1}$، ويعزى ذلك إلى دخول ذرات المغنيزيوم ضمن النسق البلوري لأكسيد النيكل مشكلة عيوبا داخل الشبكة البلورية وبالتالي نشوء ما يسمى بالحدود الحبيبية التي تصبح بدورها حاجز جهد مما يعيق حركة الإلكترونات وهذا بالنتيجة يؤدي إلى نقصان الناقلية الكهربائية [30]. بالمقابل نلاحظ تزايد في قيمة المقاومية بزيادة نسب التطعيم فعند 0% كانت أقل قيمة لها(Ω.cm) 3.185 ثم تتزايد مع زيادة التطعيم بقيم (Ω.cm) (4-4.138-6.530) لنسب التطعيم (2.5%، 5%، 7.5%) على الترتيب وتصل إلى قيمة عظمى عند النسبة 10% تقدر بـ (Ω.cm) 8.474 أي أن هناك تناسب عكسي بين المقاومية والناقلية حسب العلاقة (11-III).

كما يوضح الشكل (17-III) تغيرات الناقلية الكهربائية والفاصل الطاقي لأغشية اكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنسب (2.5%، 5%، 7.5%، 10 %).



الشكل(III-17): منحى تغيرات الناقلية الكهربائية والفاصل الطاقوي لشرائح أوكسيد النيكل النقية والمطعمة.

حيث نلاحظ تماثل في تغيرات منحنى كليهما ،كما نلاحظ أنه بزيادة التطعيم تتناقص قيم الفاصل الطاقي والتوصيلية الكهربائية، فعند 0% كانت القيمة الحدية للفاصل الطاقي 2.05eV كذلك الناقلية الكهربائية تمتلك أقصى قيمة $0.313\ (\Omega.cm)^{-1}$ ثم تتناقص قيمهما تدريجيا بزيادة التطعيم إلى أن تصل قيمة الفاصل الطاقي إلى 1.74 eV والناقلية الكهربائية إلى $0.118\ (\Omega.cm)^{-1}$ عند 10%، هذا الإنخفاض قد يكون ناتجا عن ظهور عيوب هيكلية في الأغشية بسبب ظروف اعدادها، قد يؤدي هذا إلى إقتراب الحالات المسموح بها من نطاق التوصيل في المنطقة الممنوعة مما يقلل من قيم الفاصل الطاقي مع زيادة ذرات المادة المطعمة في الغشاء. بالمقابل ان تشكل هذه المستويات الموضعية الناتجة عن العيوب التركيبية يسبب زيادة الإضطراب في الأغشية وبالتالي يتم زيادة الحواجز المحتملة والتي تقلل من حركة الإلكترونات مما يؤدي إلى تناقص قيم الناقلية الكهربائية [31،32].

III-7- خلاصة

تم التطرق في هذا الفصل إلى التركيب التجريبي المستعمل لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بنسب (2.5%، 5%، 7.5%، 10%) من المغنيزيوم بطريقة الرش الكيميائي الحراري والمعرفة بالشروط المناسبة، إذ لوحظ أن التطعيم بالمغنيزيوم يؤثر على الخصائص البصرية والبنيوية والكهربائية، تم تحديد الخصائص البصرية بإستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (VIS- UV)، بعد معاينة الشرائح والحصول على النتائج وجد أن نفاذية هذه الأغشية تتناقص بزيادة التطعيم، كما تبين أن للسمك دور مهم في التأثير على النفاذية، ومن ثم حددت الخصائص البنيوية من خلال تحليل ومناقشة نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء TIRF حيث تمت ملاحظة قمتين الأولى يرجح أنها تكون لرابطة أكسيد النيكل والثانية لأكسيد المغنيزيوم.

أما بالنسبة للخصائص الكهربائية والتي تم الحصول عليها بجهاز المسابر الأربعة والذي أظهر تزايد في قيم المقاومية بالمقابل تناقص في قيم الناقلية الكهربائية بزيادة التطعيم.

قائمة مراجع الفصل الثالث

❖ المراجع العربية

[1] م. عيسى منصور، دراسة الخواص التركيبية و البصرية لأغشية (ZnO: Cu) المحضرة APCVD، المجلة الأردنية للفيزياء، المجلد 5، العدد 2، (2012)، ص .89-103.

[10] احمد خليل إبراهيم، دراسة تأثير التطعيم بالفضة على الخواص البصرية لغشاء $ZnIn_2S_4$ الرقيق، جامعة الأنبار - كلية الطب، مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة. المجلد 3، العدد 2 لسنة 2009.

[18] ف .عبد السميع عبد العزيز، ص .جلال فتحي، ن .عبد الجبار جاسم، تصنيع ودراسة الخواص التركيبية والكهربائية لمركبات Pb (Zr, TiO) ₃ المحضرة بطريقة المساحيق، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد .25 ، الرقم 5، (2016).

[23] عبد العليم سليمان أبو المجد، "التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء"، (2011).

❖ المراجع الأجنبية

[2] Rafia Barir, Boubaker Benhaoua, Soufiane Benhamida, Achour Rahal, Toufik Sahraoui, and Rachid Gheriani, Effect of Precursor Concentration on Structural Optical and Electrical Properties of NiO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis, Volume 2017.

[3] Gençyılmaz, O., Taşköprü, T., Atay, F., Akyüz, İ. "Synthesis, characterization and ellipsometric study of ultrasonically sprayedCo_3O_4 films", Applied Physics A, 121(1), pp. 245–254, 2015.

[4] H.S. Bahidh "Optical and Structural Properties of (ZnO _ SnO) and their Mixture Prepared by Chemical Spray Pyrolysis" M.SC. Thesis, College ofScience for Women of University of Baghdad, (2009).

[5] C. B. Ezea, I. A. Ezenwaa, N. L. Okolib, C. I. Elekalachia, N. A. Okerekea Study of Optical and Structural Properties of SILAR-deposited Cobalt Sulphide Thin Films, JOURNAL OF NANO AND MATERIALS SCIENCE RESEARCH, Volume 2, No.1 (Maiden edition, 2023), pp. 123 – 130

[6] Bahaa M. Mohammed, Sabri J. Mohammed, Effect of Copper Dopants on Structural and Optical Properties of Nickel Oxide Thin Films as NO2 Gas Sensors, Vol. 19, No. 4C, December 2023, pp. 187-190

[7] K. Z. Yahiya, A. H. Jraiz, U. M. Nayef, Engineering and Technology Journal 26(7), 824(2008).

[8] A. Hammad, Z. Elmandouh, H. Elmeleegi, Acta Physica Polonica A 127(4), 901 (2015);

[9] M.M. Hafiz, A.H. Moharram, M. A. Abdel-Rahim, A.A. Abu-Sehiy, "Thin solid. P.292 films",Vol 7 (1997).

[11] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol.vol 569, pp (8-10) 1972.

[12] S. J. Mohammed, R. Q. Abid Al-ameer, study the doping effect of Nickel onsome the structural and optical properties of (CuO) thin, J. Diyala for puresciences, Vol. 12, No. 1, p. 60-76, (2016).

[13] H. S. Aljumaily, J. A. Najem, D. S. Abdalkhader, Studying the structural and optical properties of ZnO thin films doping by Al and Cu prepared by chemicalspray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 12, No. 3, (2016), p. 61-74.

[14] M. Humayan Kabir, Antara Bhattacharjee, M. Manjorul Islam, M.S. Rahman, Md Saifur Rahman, M.K.R. Khan, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 32 (2021) 3834.

[15] Vignesh, R., Sivakumar, R., Sanjeeviraja, C. "Phase tuning of nebulized spray deposited manganese oxide thin films by the effect of annealing temperature and their linear and non-linear opticalparameters", Optik, 254, 168687, 2022.

[16] A.M.M. Tanveer Karim, M.K.R. Khan, M. Mozibur Rahman, Mater. Sci. Semicond. Process. 41 (2016) 184.

[17] R.H. French, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 2117.

[19] S. Ilikan, M. Caglar, Y. Caglar, F. Yakuphanoglu. "CdO: Al films deposited by sol–gel process: a study on their structural and optical properties". Optoelectronics and advanced materials – Rpid communication. Vol. 3, pp.135-140, (2009).

[20] S. Dewan, M. Tomar, R. P. Tandon, V. Gupta, journal of applied physics 121, 215307 (2017).

[21] F. Davar., Z. Fereshteh., M. Salavati-Niasari, Journal of Alloys and Compounds.476, 797–801. (2009)

[22] C. Thangamani, K. Pushpanathan, J. Chem. Pharm. Res. 8, 749 (2016).

[24] A. Sharma, Pallavi., S. Kumar., S. Dahiya, N. Budhiraja, Advances in Applied Science Research. 4124-130. (2013)

[25] S. Husain, F. Rahman N. Ali, P. A. Alvi, Journal of Optoelectronics Engineering 1, 28 (2013).

[26] A. B. Gemta, B. Bekele, A. R. Chandra Reddy, Journal of Nanotechnology and Materials

[27] S. Parwani, P. Dubey, R. C. Dixit, N. Kaurav, AIP Conference Proceedings 2100,

[28] A. Rahdar, NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization, JNS, vol 5, P (145- 151),

[29] F. Urbach, Phys. Rev, Vol 92 ,1953.

[30] I. Akyuz, S. Kose, F. Atay, V. Bilgin, "Preparation and characterization of aluminum-incorporated cadmium oxide films"Materials Science in Semiconductor Processing, Vol.13, pp.109–114, (2010).

[31] A. Mosbah, M. Aida, Journal of Alloys and Compounds 515, 149 (2012);

[32] M. Lucio-Lopez, M. Luna-Arias, A. Maldonado, M. d. l. L. Olvera, D. Acosta, Solar Energy Materials and Solar Cells 90(6), 733 (2006).

الخاتمة العامة

خاتمة عامة

تحظى الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة بإهتمام كبير من طرف الباحثين وذلك لما تملكه هذه الأغشية من خصائص بصرية وكهربائية جيدة، حيث شهدت تقدما كبيرا في مجال الصناعة وخاصة في مجال الإلكترونيات من خلال كثرة الأبحاث والدراسات على هذه المواد، كما تعددت طرق ترسيبها ومن أبرزها طريقة الرش الكيميائي الحراري المستخدمة في هذا العمل.

تم تحضير أغشية أكسيد النيكل النقي NiO والمطعم بالمغنيزيوم Mg بنسب تطعيم (2.5%، 5%، 7.5%، 10%) بطريقة الرش الكيميائي الحراري على ركائز زجاجية، حيث استعملنا محلول نترات النيكل ($Ni(NiO_3)_2.6H_2O$) كمصدر للنيكل Ni بتركيز مولاري (C=0.1mol/l) وكلوريد المغنيزيوم ($MgCl_2.6H_2O$) كمصدر لعنصر التطعيم Mg، وقد تمت دراسة تأثير التطعيم بالمغنيزيوم على الخصائص البصرية والكهربائية والبنيوية للأغشية المحضرة.

تمت دراسة الخصائص الضوئية للأغشية بواسطة (UV-VIS) في مجال الأطوال الموجية (365-900 nm) حيث وجد أن النفاذية تتناقص بزيادة نسبة التطعيم عند كل العينات، في حين أن الفاصل الطاقي يتناقص بزيادة التطعيم مقارنة بالعينة النقية إذ تتراوح قيمته بين (1.74-2.05eV).

كذلك تم التوصل إلى قيم الثوابت البصرية المتمثلة في معامل الإمتصاص ومعامل الخمود اللذين أظهرا زيادة تدريجية لجميع الأغشية المحضرة بزيادة الطول الموجي، كما لوحظ أن معامل الإنكسار وثابت العزل الحقيقي لهما نفس التغيرات، حيث أن قيمهم تزداد تدريجيا عند الطاقات الواطئة، بينما ثابت العزل التخيلي يتزايد ببطيء بزيادة الطول الموجي. أما التوصيلية البصرية فتزداد بزيادة نسب التطعيم، حيث أن الأغشية النقية أظهرت أقل قيمة لها (S^{-1}) 5.74×10^{13}.

تمت دراسة الخصائص البنيوية بتعيين الروابط الكيميائية باستعمال FTIR التي أظهرت وجود رابطتين كيميائيتين الأولى تعود إلى (Ni-O) ظهرت عند التردد $611.48\ cm^{-1}$ والثانية عند التردد 756.41 cm^{-1} قد تعود إلى (O-Mg-O).

مكنت دراسة الخصائص الكهربائية بإستعمال تقنية المسابر الأربعة من الحصول على مقاومية (ρ) منخفضة للأغشية النقية ثم تزداد قيمتها بزيادة التطعيم مما أدى إلى تناقص في قيمة الناقلية الكهربائية من $0.313\ (\Omega.cm)^{-1}$ بالنسبة للحالة النقية الى $0.118\ (\Omega.cm)^{-1}$ بالنسبة للحالة المطعمة 10%.

لهذا العمل آفاق واعدة نتطلع إليها مثل معاينة العينات بتقنيات أخرى كالماسح الإلكتروني الضوئي وحيود الأشعة السينية وغيرها من طرق المعاينة. كما يمكن دراسة تأثير تغير الشروط التجريبية لعملية الترسيب على خصائص هذه الأغشية كالتغيير في زمن الترسيب أو إضافة عنصر تطعيم آخر، حيث يمكن لكل واحد من هذه العوامل أن يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال.

الملخص

قمنا في هذا العمل بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل غير المطعمة والمطعمة بالمغنيزيوم (Mg) على ركائز زجاجية بطريقة الرش الكيميائي الحراري، الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم على الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لأكسيد النيكل وذلك لتحسينها. من أجل ذلك قمنا بتغيير تركيز المطعم (Mg) بنسب (2.5%، 5%، 7.5%، 10 %) مع تثبيت الوسائط الأخرى. ولدراسة خصائص الأغشية استخدمنا تقنيات تشخيص مختلفة: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، طريقة المسابر الأربعة. الدراسة الضوئية أوضحت أن شرائح أكسيد النيكل المحضرة تمتاز بنفاذية تتراوح بين [40% -50%] في المجال المرئي، وفجوة طاقة بصرية تتغير في المجال [1.74- 2.05]eV، أما فيما يتعلق بنتائج FTIR بينت وجود رابطتين كيميائيتين (Ni-O) و(O-Mg-O) اللتان تظهران في نطاق التردد (756.414 - 611.48 cm^{-1})، أما المقاومية فقد شهدت تزايدا واضحا بعد التطعيم قابله تناقص في الناقلية الكهربائية للأغشية.

الكلمات المفتاحية: أكسيد النيكل المطعم بالمغنيزيوم، الأغشية الرقيقة، التطعيم، طريقة الرش الكيميائي الحراري، الخصائص الضوئية، الخصائص البنيوية، الخصائص الكهربائية.

Abstract

In this work we have developed thin layers of undoped nickel oxide and doped with magnetism (Mg) on glass substrates by chemical spray pyrolysis technique. The objective of our work is to study the doping effect on the structural, optical and electrical properties of nickel oxide thin films in order to improve them. For this purpose, the concentration of the doping (2.5%-5%-7.5%-1O%) has been varied. The other parameters are fixed. In order to study the properties of elaborate films various characterization techniques have been used which are: UV-VIS, FTIR and the four point methodes. The optical study of the films showed that the valurs of transmittance in the Visible varies in the range of [40-55%] and the optical gap varies in the range of [1.74-2.05eV]. the results of tests (FTIR) showed the emergence of chemical bonds (Ni-O) and (O-Mg-O), which appear in the frequency range (756.414- 611.483 cm^{-1}), whereas the electrical resistivity increased significantly after doping, this is accompanied by a decrease in electrical conductivity for thin film.

Keywords: Mg doped NiO, thin films, Dopage, chemical spray pyrolysis technique, Optical properties, structural properties, Electrical properties.