



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع و طاقة

من إعداد: مصباحي الطاهر

دقة عبد الله

الموضوع:

**تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم
بالحديد (Fe)**

نوقشت يوم: 2017/6 /07

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر -الوادي-	أستاذ مساعد قسم أ	أحميم رشيد
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر -الوادي-	أستاذ مساعد قسم أ	بقااص عز الدين
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر -الوادي-	أستاذ مساعد قسم أ	محلو السعيد
مؤطرا	جامعة الشهيد حمه لخضر -الوادي-	أستاذ مساعد قسم أ	غوقالي مبروك

الموسم الجامعي: 2017/2016

الإهداء

إلى أمي و أبي العزيزين حفظهما الله لي
إلى كل أفراد أسرتي، سندي في الدنيا
إلى كل أقرابي إلى كل رفقاء الدراسة.

الطاهر و عبد الله

الشكر والعرفان

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله، بداية نشكر الله سبحانه و تعالى على توفيقنا في إعداد هذه المذكرة، كما نتقدم ببالغ الشكر و التقدير للأستاذ المشرف غوقالي مبروك على العمل الكبير الذي قدمه، وبغلق الشكر للجنة المناقشة، وفي نهاية هذا العمل لا يسعنا إلا أن نشكر كل أساتذة المشوار الدراسي.

الطاهر و عبد الله

فهرس المحتويات

I قائمة الأشكال والصور
III قائمة الجداول
IV قائمة الرموز
1 المقدمة العامة
3 مراجع المقدمة العامة
	I- الفصل الأول: لمحة عامة عن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
5 1-I- مقدمة
5 2-I- لمحة تاريخية
5 3-I- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
6 4-I- أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة
7 5-I- معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
7 6-I- الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
7 1-6-I- الخصائص الكهربائية
10 1-6-I- الخصائص الضوئية
14 7-I- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و الحالة المطعمة
14 1-7-I- الحالة الذاتية
14 2-7-I- الحالة المطعمة
15 8-I- الإنتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل
16 9-I- أبرز تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة
17 10-I- أكسيد النيكل (NiO)
17 1-10-I- البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO)
17 2-10-I- الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل (NiO)
18 3-10-I- الخصائص الكهربائية
18 4-10-I- الخصائص الضوئية
19 5-10-I- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل (NiO)
19 6-10-I- تطبيقات أغشية (NiO)
21 11-I- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe)
21 12-I- خلاصة
22 مراجع الفصل الأول
	II- الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة
25 1-II- مقدمة
25 2-II- لمحة تاريخية
25 3-II- مفهوم الأغشية الرقيقة
26 4-II- مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة

26 5-II طرق تحضير الأغشية الرقيقة
26 1-5-II الطرائق الفيزيائية
27 2-5-II الطرائق الكيميائية
30 6-II آليات نمو الطبقات الرقيقة
31 7-II تقنيات وصف الطبقات الرقيقة
31 1-7-II الخصائص البنيوية
35 2-7-II مطيافية الأشعة تحت الحمراء
37 3-7-II الخصائص الضوئية
39 4-7-II الخصائص الكهربائية
42 8-II خلاصة
43 مراجع الفصل الثاني
	III- الفصل الثالث: العمل التجريبي و النتائج
46 1-III مقدمة
46 2-III ترسيب الأغشية بتقنية الرش بالإنحلال الحراري
47 1-2-III التركيب التجريبي للرش بالإنحلال الحراري (Spray Pyrolysis)
48 2-2-III تحضير الأغشية الرقيقة
50 3-III الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة
50 1-3-III إنعراج الأشعة السينية (XRD)
51 2-3-III تحديد ثوابت الشبكة البلورية
52 3-3-III القد الحبيبي
53 4-III الخصائص الضوئية
53 1-4-III النفاذية
55 2-4-III الفاصل الطاقى
56 3-4-III طاقة أورباخ
58 4-4-III تحديد سمك الأغشية
58 5-4-III مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)
59 5-III الخصائص الكهربائية
60 1-5-III المقاومة السطحية و الناقلية
62 6-III خلاصة
63 مراجع الفصل الثالث
65 الخاتمة العامة

قائمة الأشكال و الصور

- الشكل (1. I): رسم تخطيطي يوضح كيفية تنقل الإلكترون في الشبكة البلورية وسط الحبيبات 10
- الشكل (2. I): طيف المواد (TCO)(النفاذية، الامتصاص، الانعكاس)..... 12
- الشكل (3. I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b)..... 15
- الشكل (4. I): يمثل أنواع الإنتقالات في أشباه النواقل 16
- الشكل (5. I): تطبيقات (TCO)..... 17
- الشكل (6. I): البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO)..... 18
- الشكل (7. I): بنية الفاصل الطاقوي لأكسيد النيكل (NiO)..... 19
- الشكل (8. I): منحني لنفاذية لأغشية أكسيد النيكل المحضر بنسب تركيز مختلفة..... 19
- الشكل (9. I): تطبيقات أكسيد النيكل 20
- الشكل (1. II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ..... 27
- الشكل (2. II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التريزيد..... 27
- الشكل (3. II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD)..... 28
- الشكل (4. II): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري..... 29
- الشكل (5. II): مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة..... 30
- الشكل (6. II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة..... 30
- الشكل (7. II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام..... 31
- الشكل (8. II): يوضح (a) الخطوة الأخيرة لمرحلة الالتحام . (b) مرحلة نمو الأغشية الرقيقة 31
- الشكل (9. II): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية..... 32
- الشكل (10. II): رسم توضيحي لقانون براغ يوضح المسافة بين المستويين..... 33
- الشكل (11. II): يمثل مخطط توضيحي لجهاز إنعراج الأشعة السينية 34
- الشكل (12. II): جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD) 34
- الشكل (13. II): طريقة تحديد عرض منتصف القمة β 35
- الشكل (14. II): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء..... 36
- الشكل (15. II): مطياف الامتصاص الأشعة ما تحت الحمراء ولواحقه..... 36
- الشكل (16. II): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء..... 37
- الشكل (17. II): يوضح التمثيل التخطيطي التحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي و المرئي..... 37
- الشكل (18. II): رسم تخطيطي يوضح جهاز النقاط الأربعة..... 40
- الشكل (19. II): رسم يوضح مبدأ فعل هول منظر عمودي..... 41
- الشكل (1. III): مخططاً للخطوات المتبعة في الجانب العملي..... 47
- الشكل (2. III): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الإنحلال الحراري..... 47
- الشكل (3. III): الركائز الزجاجية المستخدمة..... 48
- الشكل (4. III): مادتي نترات النيكل و نترات الحديد..... 49
- الشكل (5. III): مخطط إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل المحضر بتركيز مختلفة..... 50
- الشكل (6. III): مخطط إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل المطعم بالحديد بنسب مختلفة..... 51

- الشكل(7.III): تغيرات قيم ثابت الشبكة (a) بدلالة نسب التطعيم..... 52
- الشكل(8.III): تحديد قيمة (β) إنطلاقا من إنعراج الأشعة السينية..... 52
- الشكل(9.III): يوضح تغيرات القد الحبيبي بدلالة نسب التركيز..... 53
- الشكل(10.III): أطيف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل(NiO) النقية..... 54
- الشكل(11.III): أطيف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل (Fe:NiO)..... 54
- الشكل(12.III): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل النقية..... 55
- الشكل(13.III): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالحديد..... 55
- الشكل(14.III): قيم طاقة اورباخ لأغشية أكسيد النيكل النقية المحضرة بتراكيز مختلفة..... 57
- الشكل(15.III): منحنى طاقة اورباخ لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالحديد بنسب مختلفة..... 57
- الشكل(16.III): منحنى تغيرات طاقة اورباخ و الفاصل الطاقى بدلالة نسب التطعيم لأغشية(Fe:NiO)..... 58
- الشكل(17.III): طيف (FTIR) للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي و المطعمة بالحديد بنسب مختلفة..... 59
- الشكل(18.III): تغيرات قيم كل من (σ) و (R_s) بدلالة نسب التطعيم لأغشية (Fe:NiO)..... 61
- الشكل(19.III): تغيرات قيم (σ) بدلالة درجة الحرارة لـ (6%Fe:NiO) بعد المعالجة الحرارية..... 62

قائمة الجداول

6	الجدول (I.1): أهم أكاسيد المعادن.....
6	الجدول (I.2): الأكاسيد البسيطة والمركبة.....
8	الجدول (I.3): خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
8	الجدول (I.4): يبين الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
18	الجدول (I.5): الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل.....
20	الجدول (I.6): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل.....
21	الجدول (I.7): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد.....
49	الجدول (III.1): القيم الوزنية لمادة نترات النيكل $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$
49	الجدول (III.2): النسب الحجمية للمحلول المطعم.....
53	الجدول (III.3): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف إنعراج الأشعة السينية (XRD).....
55	الجدول (III.4): قيمة الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالحديد.....
56	الجدول (III.5): قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل النقية المحضرة بتراكيز.....
57	الجدول (III.6): قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالحديد بنسب مختلفة.....
58	الجدول (III.7): قيم السمك لمختلف العينات المحضرة.....
59	الجدول (III.8): نوع الرابطة و التردد الموافق لها.....
60	الجدول (III.9): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (R_s) و (σ) بتقنية النقاط الأربعة.....
61	الجدول (III.10): قياسات (R_s) و (σ) بتقنية النقاط الأربعة بعد المعالجة الحرارية.....

قائمة الرموز والمصطلحات

<i>English</i>	<i>العربية</i>
<i>Latin characters</i>	<i>الحروف اللاتينية</i>
Quality factor	معامل الجودة (Ω^{-1}) F_{TC}
Transmittance	النفاذية (%) T
Sheet resistance	المقاومة السطحية (Ω) R_S
Thickness	سمك (nm) d
Band-gap of energy	الفاصل الطاقي (eV) E_g
Electrostatic charge of electron (C)	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (C) q
Correction coefficient	معامل التصحيح c
Effective mass	الكتلة الفعالة (Kg) m^*
Velocity	سرعة (m/s) V
Reflectance	الانعكاسية (%) R
Absorbance	الامتصاصية (%) A
Intensity of the transmitted light	شدة الضوء النافذ (%) I_T
Intensity of light incident	شدة الضوء الساقط (%) I_0
Intensity reflected Light	شدة الضوء المنعكس (%) I_R
Intensity Absorbed light	شدة الضوء الممتص (%) I_A
Extinction Coefficient	معامل الإخماد K
Plank's constant	ثابت بلانك (j.s) h
Concentration of free electrons	تركيز الإلكترونات الحرة (cm^{-3}) N_e
Velocity of light	سرعة الضوء (3.10^8 m/s) C
Refractive index	معامل الانكسار n
Plasma frequency	نبضات البلازما (rad/s) w
Band-gap of the undoped	الفاصل الطاقي للمادة الأساسية (eV) E_{g0}
Lattice parameters	ثابت الشبكة (Å) a
Interplaner Spacing	المسافة بين المستويات البلورية (Å) d_{hkl}
Energy level	سوي طاقي (eV) E_n
Energy Orbach	طاقة اورباخ (eV) E_u
Hall Voltage	جهد هول (Vollt) V_H
Magnetic field	الحقل المغناطيسي (Tesla) B
Lorentz Force	قوة لورنتز (N) F_L
Hall field	حقل هول (v/m) E_H
Hall coefficient	ثابت هول (cm^3/c) R_H
Mass	الكتلة (g) m
Crystallite size	القد الحبيبي (nm) D

Molar concentration	(mol/L) التركيز المولي	C
Molar mass	(g/mol) الكتلة المولية	M
Volum	(L) الحجم	V
Ion radius	(nm) نصف قطر الأيوني	r

Greek symbols

الرموز اليونانية

Resistivity	($\Omega \cdot \text{cm}$) المقاومة	ρ
Mobility	($\text{cm}/\text{V} \cdot \text{s}$) الحركية	μ
Conductivity	($\text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$) الناقلية	σ
Carrier life time between two collisions	زمن الإسترخاء بين تصادمين (s)	τ
absorption coefficient	معامل الامتصاص (cm^{-1})	α
wavelength	الطول الموجي (nm)	λ
wavelength Absorption of plasma	طول موجة إمتصاص بلازما (nm)	λ_p
Absorption of band gap energy	طول موجة امتصاص الفاصل الطاقى (nm)	λ_{gap}
frequency	تواتر ($1/\text{cm}$)	ν
Frequency of plasma vibration electrons	تواتر اهتزاز البلازما الالكترونات ($1/\text{cm}$)	ν_p
permittivity Electrical Relativity	السماحية الكهربائية النسبية	ϵ
permittivity of free space	سماحية الفراغ	ϵ_0
permittivity at high frequencies	السماحية في الترددات العالية	ϵ_∞
angle	الزاوية ($^\circ$)	θ
Width at half maximum intensity	قيمة منتصف عرض أعلى قمة (rad)	β
Light energy	الطاقة الضوئية (eV)	$h\nu$

Abbreviations

الإختصارات

Transparent Conductive Oxides	الأكاسيد الناقلة الشفافة	TCO
Conduction band	عصابة النقل	BC
Valence band	عصابة التكافؤ	BV
Iron doped - Nickel oxide	أكسيد النيكل المطعم بالحديد	Fe:Nio
X-Ray Diffraction	إنعراج الأشعة السينية	XRD
Ultraviolet	الفوق بنفسجية	UV
Visible	المرئية	VIS
Infra - red	تحت الحمراء	IR
Burstein Moss Effect	تأثير Burstein Moss	BM
Joint Committee on Powder Diffraction Standards	البطاقة الدولية القياسية	JCPDS
Miller indices of the planes	قرائن مستويات ميلر	hkl
Width at half maximum intensity	عرض منتصف أعلى الشدة	FWHM

المقدمة العامة

المقدمة العامة

بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر، إذ يعد هذا المجال من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة و يتعامل هذا الفرع مع أغشية دقيقة تتصف جميعها بأنها ذات سمك صغير جدًا لا يتعدى ($1\mu\text{m}$)^[1]. إن تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه النواقل، وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول عليها بشكلها الطبيعي، من أشهرها الأكاسيد الناقلة الشفافة^[2].

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) هي مواد تستخدم في العديد من المجالات التطبيقية الالكترونية كالأغشية الشمسية، متحسسات الغاز، والصمامات الباعثة للضوء، ومن أهم الخصائص المميزة لـ (TCO) الناقلة الكهربائية و الشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء^[3]، وهي عبارة عن أشباه نواقل مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه نواقل أكسيدية مثل ($\text{ZnO}, \text{NiO}, \text{SnO}_2, \text{In}_2\text{O}_3$)، حيث تكون معظم استخدامات مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل أغشية رقيقة محضرة بطرق مختلفة^[2].

وعلى اختلاف أنواع المواد ومواصفاتها وجدت الحاجة الماسة إلى ظهور طرق تحضير تلائم خصائص الأغشية ومجالات تطبيقاتها. هناك عدة طرق لترسيب الأغشية الرقيقة يعتمد بعضها على ترسيب الأغشية من الأوساط الغازية (البخار) كما في طرق التبريد أو التبخير، أو من الأوساط السائلة كما في تقنية التحلل الكيميائي الحراري (وهي الطريقة المعتمدة في هذا العمل)، وإن الأغشية المحضرة بهذه الطريقة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة وتمتاز هذه الأغشية بمواصفات جيدة تمكننا من استخدامها في تطبيقات الخلايا الشمسية، الكواشف و المتحسسات^[4].

يعتبر أكسيد النيكل (NiO) من بين هذه الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة في شكل أغشية رقيقة كونها دخلت في الكثير من التطبيقات الفيزيائية بسبب خصائصها البصرية والكهربائية المتميزة منها المتحسسات للغاز، تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية والالكترونية و في تطبيقات الخلايا الشمسية^[5].

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كشوائب تساهم بشكل كبير و مهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة وإحداث تغيرات في البنية البلورية وأخرى على مستوى الناقلة الكهربائية، حيث قامت مجموعة من الدراسات على تطعيم (NiO) وذلك بعدة مواد من بينها (Zn) الذي أدى إلى زيادة التبلور، زيادة النفاذية و زيادة الفاصل الطاقى^[6]، كذلك تم التطعيم بالنحاس (Cu) ووجد من خلال حيود الأشعة السينية أن المتجه (111) هو اتجاه النمو المفضل، أيضا تناقص قيمة الفاصل الطاقى بزيادة نسبة التطعيم بالنحاس (Cu)^[7].

من خلال هذا العمل سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير التطعيم بالحديد على الخصائص البنيوية، الكهربائية و الضوئية لأغشية (NiO) النقية والمطعمة بالحديد (Fe) بنسب مختلفة، والمحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري.

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

❖ الفصل الأول:

تتم فيه الدراسة النظرية لأهم المعلومات والمفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وأبرز ما تتميز به من خصائص، كذلك تسليط الضوء على أكسيد النيكل (NiO) وخواصه المتعددة منها الفيزيائية، الضوئية و البنيوية، ثم إلقاء نظرة عن ميزات وخواص الحديد (Fe).

❖ الفصل الثاني:

سيهتم فيه بدراسة تعريفية لأهم طرق الترسيب الفيزيائية و الكيميائية، كما سيتم التطرق إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول طرق معاينة الخواص، كالمعاينة بالانعراج الأشعة السينية، ونفاذ أو امتصاص الأشعة فوق بنفسجية و المرئية (UV-VIS) والأشعة تحت الحمراء (IR) وقياس المقاومة بطريقة النقاط الأربعة وكذلك قياسات فعل هول.

❖ الفصل الثالث:

يقدم أهم النتائج التركيبية، البصرية والكهربائية التي تم الحصول عليها من خلال هذا العمل التجريبي، وبالتالي التحصل على مجموعة من الإستنتاجات المهمة حول ما يقدمه التطعيم بالحديد لأغشية أكسيد النيكل.

مراجع المقدمة العامة

- [1] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-ferrand, France (2004).
- [2] O, Caporaletti, Electrical and Optical properties of sputtering ZnO thin films Solar Energy Material, Vol, 7, P. 65, 1982.
- [3] R, Barnum, Biotechnology, An Introduction, 2nd Edition, Thomson Brooks, 10, Davis Drive, Belmont CA 94002, USA, (2005).
- [4] Juarez, D. R. Perez and G. Delgado , “ Properties of ZnO:Al thin films obtained by the Sol-Gel method”, Modern Physics Letters B, Vol. 15, Nos. 17, 18, 19, P. 730, 2001.
- [5] P, J. Durrant, General and Inorganic Chemistry, 3rd ed., Bulter and Tanner Ltd., London, 684 (1964).
- [6] ع، ردينة صديق دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011.
- [7] ف، شاكر هيثم، تأثير التطعيم بالنحاس على الخصائص التركيبية وفجوة الطاقة البصرية لأغشية أكسيد النيكل النانوية المحضرة بطريقة المحلول الغروي، مجلة بابل للعلوم الصرفة والتطبيقية، العدد (6)، المجلد (24)، ص (1572)، (2016).

الفصل الأول:

لمحة عامة عن الأكاسيد

الناقلة الشفافة (TCO)

I- الفصل الأول: لمحة عامة عن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

I-1- مقدمة:

إحدى أهم أشباه النواقل هي ما يسمى بأكاسيد التوصيل الشفافة (TCO) وهي مختصر (Transparent-Conducting Oxides)، وهي عبارة عن أشباه نواقل مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين أي إنها أشباه نواقل أكسيدية مثل (ZnO , SnO_2 , In_2O_3)^[1]. إذ تتميز بارتفاع توصيلتها الكهربائية و نفاذيتها البصرية (شفافة) فيمتد طيف النفاذية فيها ما بين (400 - 1500) nm على الرغم من كبر فجوة طاقتها تكون حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات الحرة بسبب فراغات الأوكسجين الناتجة عن عدم التكافؤ الجزئي^[2]. وهي مواد تستعمل في الكثير من التطبيقات الإلكترونية (كشاشات النواقل المسطحة، الترانزستورات) و البصرية (الخلايا الشمسية). وهذه المواد تحضر على شكل شرائح رقيقة بسمك في رتبة النانومتر بتقنيات متعددة مثل تقنية الرش الكيميائي الحراري التي تعد من أسهل وأبسط الطرق^[3]. إن المادة الأكثر استعمالاً في التطبيقات المتعددة هي أكسيد الأندنيوم المطعم بالقصدير (ITO:Sn) وذلك لخصائصه الكهربائية والضوئية الجيدة، ونظراً لتكلفته العالية و قلة وجوده مما جعل الباحثون يلجئون إلى دراسة أكاسيد أخرى تحل محل (ITO)^[4]. ويعتبر أكسيد النيكل (NiO) أكسيد ناقل شفاف وله استعمالات عديدة كأقطاب كهربائية في الأجهزة البصرية والإلكترونية وكذلك في خلايا الوقود كمحفز وأيضاً كمتحسس للغازات^[5].

إن الهدف المنشود في هذا الفصل هو التعرف على هذه الأكاسيد الناقلة الشفافة وأبرز تطبيقاتها و أهم خصائصها الكهربائية والضوئية، وسنتطرق في نهاية هذا الفصل إلى أكسيد النيكل.

I-2- لمحة تاريخية:

تم اكتشاف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) في عام (1907) على يد العالم (karl baedeker)، وذلك باكتشافه أكسيد الكاديوم (CdO) في شكل أغشية رقيقة^[6]، الذي اعتبره أكسيد ناقل شفاف ذو فاصل طاقي ضعيف وشفافية للضوء ضعيفة أيضاً، ولم يحضى باستعماله في التطبيقات العملية. وأول استعمال للأكاسيد الناقلة الشفافة كان بعد اكتشاف أكسيد الأندنيوم المطعم بالقصدير ($In_2O_3:Sn$) وذلك في عام (1954) من طرف (G.Rupprecht). وفي عام (1960) ظهرت المركبات الثنائية مثل (ZnO , SnO_2 , In_2O_3) واكتشف أنها أكاسيد ناقلة شفافة جيدة، وبعد عام (1980) ظهرت المركبات الثلاثية مثل ($CdIn_2O_4$, Cd_2SnO_4) وأيضاً متعددة المركبات، وفي أغلب مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة كانت جليها أنصاف نواقل من نوع n. أما النوع (p) لوحظ سنة (1993) من طرف الباحث (H.sato) مع معاونيه المتمثل في أكسيد النيكل الذي تكون فيه حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات، ومنذ عام (1995) حضرت (TCO) بإهتمام كبير من طرف الباحثين بدراستها على شكل شرائح رقيقة، في السنوات الأخيرة تزايد نشر المقالات العلمية بنسبة كبيرة حول هذا الموضوع^[4].

I-3- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تعرف الأكاسيد الشفافة بأنها عبارة عن أكاسيد معادن أي أنها متكونة من ذرات معدن وذرات أكسجين ويرمز لها بالرمز (M_xO_y) حيث (M) تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و (O) الرمز الكيميائي للأكسجين، X.Y أعداد طبيعية تصنف المواد الصلبة بشكل عام من حيث توصيليتها الكهربائية إلى ثلاث أصناف وهي النواقل، أشباه النواقل و العوازل، إن شبه الناقل النقي يصبح ناقلاً عند رفع درجة حرارته إذ تحفز إلكتروناته حرارياً لعبور الفاصل الطاقي الممنوع^[7]، إن الأكاسيد الناقلة الشفافة هي عبارة عن أنصاف نواقل تمتاز بفاصل طاقي عريض وأنها تملك خواص كهربائية (ناقلية جيدة) و ضوئية (شفافة في المجال المرئي) مهمة، وقد تكون نصف ناقل من نوع (p) إذ كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات (الثقوب) أو تكون نصف

ناقل من نوع (n) حيث حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات والجدول (1. I) يوضح أهم أنواع الأكاسيد الشفافة [4].

الجدول (1. I): أهم أكاسيد المعادن [4].

TCO (نوع n)	TCO (نوع p)
SnO ₂	NiO
Ta ₂ O ₅	PdO
In ₂ O ₃	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
ZnO	Ag ₂ O
WO ₃	BaTiO ₃

كما أن هناك أكاسيد معادن بسيطة تحتوي على معدن واحد مثل (SnO₂) وأخرى مركبة عندما يحوي أكثر من معدن (BaTiO₃) [7]. والجدول (2. I) يعرض بعض هذه الأكاسيد.

الجدول (2. I): الأكاسيد البسيطة والمركبة [7].

(NiO)	(CuO)	(ZnO)	الأكاسيد البسيطة
CdIn ₂ O ₄	BaTiO ₃	BaTiO ₃	الأكاسيد المركبة

I-4- أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة بكونها أنصاف نواقل عددا كبيرا من مميزات تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية، ومن تلك المميزات نذكر:

✓ تزداد ناقليتها الكهربائية بزيادة درجة الحرارة والتي تميزها هذه الصفة عن المواد الناقلة. وعند الدرجات الواطئة يكون شبه عازل.

✓ تمتاز بحساسيتها الشديدة عند احتوائها على شوائب أو إحداث بعض العيوب فيها، إن مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الآخر [8].

✓ عند تعريضها للضوء تبدي حساسية له وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغيير في المقاومة [8].

I-5- معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

في جل التطبيقات من الأفضل إستعمال أكاسيد ناقلة شفافة بخصائص كهربائية وضوئية جيدة، بمعنى ناقلة كهربائية جيدة وشفافية عالية في المجال المرئي، إن هذه الخصائص تتأثر بعوامل عدة كدرجة الحرارة، السمك وكذلك التقنية المستعملة، إن كل هذه العوامل تؤثر على كيفية اختيار المواد (TCO) في التطبيقات العملية. وفي هذا السياق تم اقتراح مقدار يربط بين الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد (TCO) من طرف العالم (G.ekcaah) سنة (1976) [9]، ويعرف بالنسبة بين النفاذية (T) والمقاومة السطحية R_s ويرمز له بالرمز F_{TC} ويسمى بمعامل الجودة ووحدته (Ω^{-1}) ويعطى بالعلاقة (1. I) [4]:

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

حيث:

F_{TC} : عامل الجودة Ω^{-1} .

T: النفاذية.

R_s : المقاومة السطحية Ω وتساوي:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (2. I)$$

d: سمك الشريحة .

ρ : المقاومة الكهربائية.

و وجد أن الخصائص الكهربائية والضوئية لـ (TCO) الأفضل في حدود المقادير الموضحة في الجدول (3. I)، حيث معامل الامتصاص مقاس بالنسبة للطيف المرئي.

I-6- الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بثلاث خصائص مهمة شفافية للضوء عالية جداً، ناقلة كهربائية جيدة . إن جميع هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بتقنية الترسيب المتبعة فهي لا تتعلق بالتركيبية الكيميائية فقط [10].

I-6-1- الخصائص الكهربائية:

بدأ الاهتمام بالخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة في عام (1970) [10]. ومن أهم هذه الخصائص نذكر:

✓ الفاصل الطاقي (E_g).

✓ الناقلة الكهربائية .

✓ المقاومة السطحية.

✓ الحركية μ .

✓ تركيز حاملات الشحنة و نوعها .

الجدول (3. I): يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة^[4].

الخصائص	TCO
المقاومية ρ	أقل من $1.0 \times 10^{-4} \Omega.cm$
المقاومة السطحية R_s	10 Ω
كثافة حاملات الشحنة n_v	أكبر من $1.0 \times 10^{20} cm^{-3}$
معامل الامتصاص α	أقل من $11.0 \times 10^4 cm^{-1}$
فاصل الطاقى E_g	4-3.1
النفاذية T	أكبر من 90 %
الحركية μ	50 $cm^2/V.s$

❖ الفاصل الطاقى (E_g):

يتراوح الفاصل الطاقى للأكاسيد الناقلة الشفافة بين (3-4.6 eV)، وهو يتغير حسب التقنية المستعملة في الترسيب^[10]، والجدول (4. I) يبين الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة حسب التقنية المستعملة.

الجدول (4. I): يبين الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.

	الفاصل الطاقى (eV)	TCO
[10]	4.2-3.6	SnO ₂
	3.3-3.2	ZnO
	4.2	ITO
	أكبر من 3	ZTO
	3.2-3	TiO ₂
	[2]	4-3.6

❖ الناقلية الكهربائية والمقاومية:

تعرف الناقلية الكهربائية (σ $cm^{-1}.\Omega^{-1}$) و المقاومة (ρ $cm.\Omega$) بالعلاقة التالية^[10]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q.n.\mu \quad (3. I)$$

حيث:

q : شحنة حاملات الشحنة.

n : كثافة حاملات الشحنة.

μ : حركية الشحنات.

❖ المقاومة السطحية:

تحضر الأكاسيد الناقلة الشفافة عادة في شكل شريحة رقيقة. وتعتبر المقاومة السطحية $R_s(\Omega)$ خاصية كهربائية مهمة وتعرف على أنها النسبة بين المقاومة و سمك الطبقة الرقيقة وتدعى أيضا بالمقاومة المربعة حيث يعبر عنها بالعلاقة التالية^[9]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (4.I)$$

حيث:

d : سمك الشريحة.

$$R_s = c \cdot \left(\frac{v}{i} \right) \quad (5.I)$$

حيث:

c : معامل التصحيح ويساوي 4.532.

v : فرق الجهد.

i : شدة التيار.

❖ الحركية μ :

تعتبر حركية حاملات الشحنة من المقادير التي تأثر على الناقلية الكهربائية، وبزيادة هذه الخاصية تمكن من تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة. تعتمد الحركية μ بشكل أساسي على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة والشكل (1.I) يوضح كيفية انتشار حاملات الشحنة. ويعبر عن الحركية μ بالعلاقة التالية^[9]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* V} \quad (6.I)$$

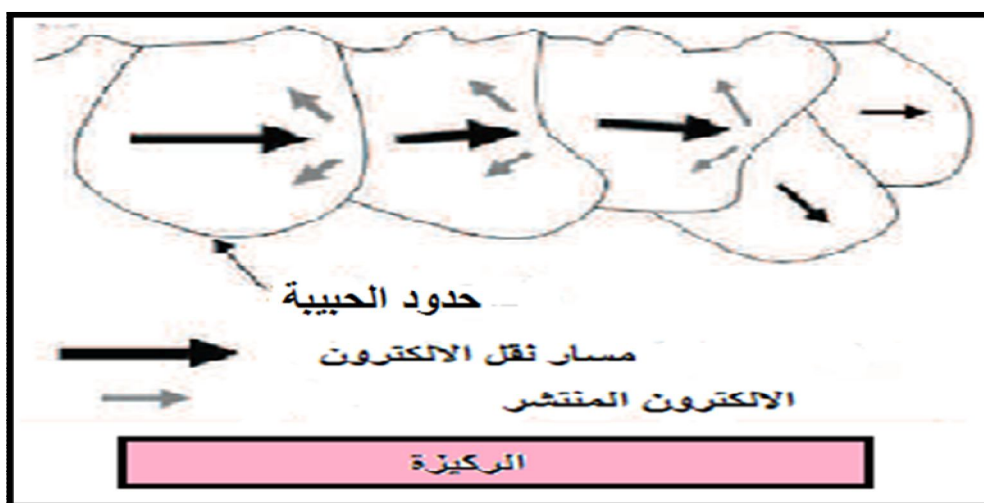
q : شحنة الإلكترون.

τ : زمن الاسترخاء بين تصادمين.

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

l : متوسط المسير الحر.

V : سرعة الإلكترون.



الشكل (1. I): رسم تخطيطي يوضح كيفية تنقل الإلكترون في الشبكة البلورية وسط الحبيبات [4].

I-6-1- الخصائص الضوئية:

تعد الخصائص البصرية للمواد ذات خصائص مهمة في عديد المجالات الصناعية و المختبرية وذلك لعدة أسباب منها استخدام هذه المواد في الألياف البصرية (Optical Fibers) و الطلاءات العاكسة (Reflecting Coating) والتي تتطلب معرفة دقيقة لثوابتها البصرية على المدى الواسع من الأطوال الموجية، كذلك ارتباط الخواص البصرية لكل المواد بتركيبها الذري، وتركيب حزامها الإلكتروني [2].

تتجسد الخصائص البصرية للمواد في ثلاث ظواهر أساسية هي النفاذية، الانعكاسية و الامتصاصية ونعبر عن هذه الظواهر بواسطة المقادير التالية [9]:

✓ النفاذية أو معامل النفاذ T.

✓ الانعكاسية أو معامل الانعكاس R.

✓ الامتصاصية A. ومعامل الامتصاص α .

❖ النفاذية T:

النفاذية هي النسبة بين شدة الضوء النافذ I_T وشدة الضوء الساقط I_0 ويرمز للنفاذية بالرمز T. وتعطي بالعلاقة التالية [2]:

$$T (\%) = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100 \quad (7.I)$$

و النفاذية T تعتمد على عوامل عدة منها سمك الشريحة ودرجة الحرارة و التطعيم [2].

❖ الانعكاسية R:

تعرف الانعكاسية R بأنها النسبة بين شدة الضوء المنعكس I_R أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما، و شدة الضوء الساقط I_0 . وتعطي بالعلاقة التالية [9]:

$$R (\%) = \frac{I_R}{I_0} \cdot 100 \quad (8.I)$$

❖ الامتصاصية A:

الامتصاصية (A) للمادة هي النسبة بين شدة الضوء الممتصة I_A و الشدة الضوء الساقط I_0 . وتعطي بالعلاقة التالية [9]:

$$A (\%) = \frac{I_A}{I_0} \cdot 100 \quad (9.I)$$

وبما أن التدفق الكلي محفوظ. يمكن أن نكتب:

$$I_A + I_T + I_R = I_0 \quad (10.I)$$

و

$$T + R + A = 1 \quad (11.I)$$

❖ معامل الامتصاصية (α) :

إن قانون (Ber- Lumber) يسمح بالربط بين التدفق النافذ وسمك الغشاء d في شكل معامل الامتصاصية والذي يكتب بالشكل التالي [10]:

$$T = (1 - R) e^{-\alpha \cdot d} \quad (12.I)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص.

T: النفاذية.

R: الانعكاسية.

يرتبط معامل الامتصاص α كذلك بمعامل الإخماد الذي يعبر عن الأشعة الممتصة من قبل المادة والذي يكتب بالشكل التالي [9]:

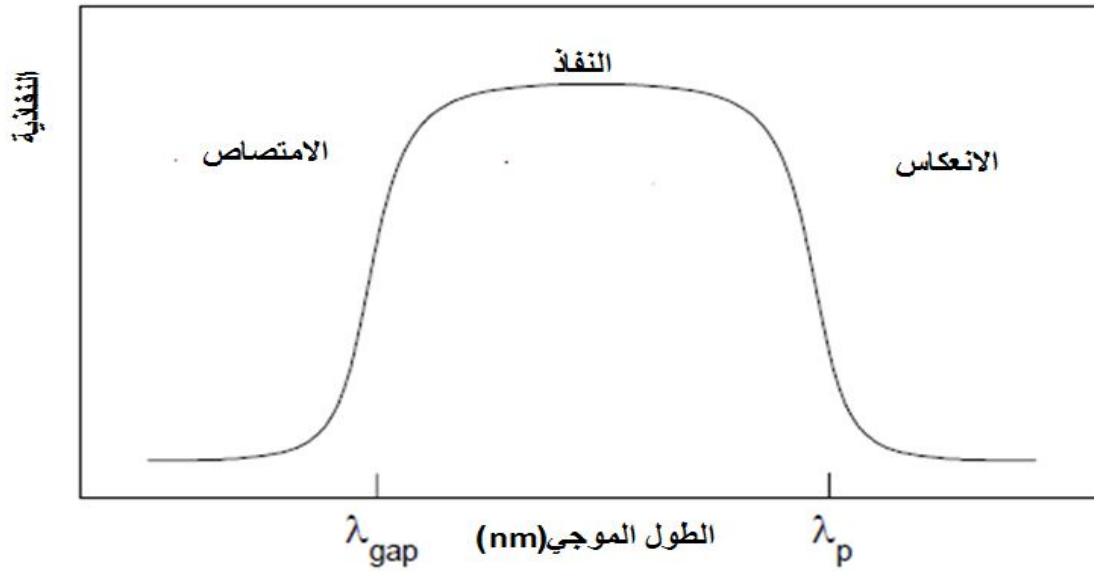
$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4 \cdot \pi} \quad (13.I)$$

حيث:

λ : يمثل الطول الموجي.

إن قياس النفاذية وكذلك معامل الانعكاس وسمك أكسيد الناقل الشفاف يسمح بإستنتاج معامل الانكسار، معامل الإخماد و الفاصل الطاقى.

ويمثل الشكل (I. 2) تعلق طيف النفاذية للمواد (TCO) بكل من λ_{gap} ، λ_p التي تمثل امتصاص الفاصل الطاقى و امتصاص بلازما الالكترونات الحرة على التوالي.



الشكل (2. I): طيف المواد (TCO) (النفاذية، الامتصاص، الانعكاس) [11].

في المجال الطيفي أين $\lambda < \lambda_{gap}$ الذي يمثل نطاق الأشعة فوق البنفسجية وتكون عندها طاقة الفوتون أكبر أو يساوي من الفاصل الطاقى حيث تمتص الإلكترونات المتواجدة في عصابة التكافؤ هذه الطاقة لتنتقل إلى عصابة النقل [10].

يتغير الفاصل الطاقى للأكاسيد الناقلة الشفافة من (3.6 - 4.3 eV) ويتوافق هذا الفاصل الطاقى مع أطوال موجات الفوتونات التي تتراوح ما بين 300 إلى 400 nm (نطاق UV). حيث تستغل الطاقة الناجمة عن هذه الفوتونات لانتقال الإلكترونات من BV إلى BC كما يمكن في هذا النطاق الموجى تقدير الفاصل الطاقى وذلك باستخدام التمثيل البياني للعلاقة التالية [10].

$$\alpha^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (14.I)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص.

ν : تواتر موجة الضوء.

h : ثابت بلانك.

E_g : الفاصل الطاقى.

وفي المجال الطيفي أين $\lambda_p < \lambda < \lambda_{gap}$ يكون الأكسيد الناقل شفاف في جميع أنحاء هذا النطاق و الذي يشمل أطوال الموجات المرئية و القريبة من تحت الحمراء حيث يعمل الأكسيد الشفاف الناقل في هذه الحالة كطبقة موصلة مضادة للانعكاس [10].

وفي أطوال الموجات أين $\lambda > \lambda_p$ يكون في نطاق الأشعة تحت الحمراء حيث تنقص نفاذية الأكسيد الناقل الشفاف بالمقابل يزيد امتصاصه للضوء ضمن هذا النطاق. ويمكن تفسير انخفاض النفاذية عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة. في هذا النموذج يتم التعامل مع الإلكترونات الحرة كبلزما تهتز بتواتر ν_p يتعلق بطول الموجة λ_p والذي يعطى بالعلاقة التالية [9].

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}} \quad (15.I)$$

حيث:

ε : السماحية الكهربائية النسبية.

λ_0 : الطول الموجي الذي من أجله يصل الانعكاس إلى أقل قيمة له.

إن الإلكترونات الحرة من قبل طبقة الأكسيد الناقل الشفاف تزيد من قيمة الامتصاص عند طول الموجي λ_p . حيث تعطى عبارة تواتر البلازما الموضحة في المعادلة (16.I) والذي يتعلق بتركيز الإلكترونات الحرة N_e ، السماحية الكهربائية للمادة ε_1 والسماحية في الفراغ ε_0 وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترون m^* كالتالي^[9]:

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{m^* \varepsilon_0 \varepsilon_1}} \quad (16.I)$$

وتعطى العلاقة بين طول الموجي λ_p وتردد البلازما ν_p كالتالي:

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = 2\pi c \sqrt{\frac{m^* \varepsilon_0 \varepsilon_1}{N_e q^2}} \quad (17.I)$$

ترتبط السماحية الكهربائية ε بمعامل الانكسار (n) والإخماد (k) بواسطة المعادلة التالية:

$$\varepsilon = (n - i.k)^2 \quad (18.I)$$

وتتغير قيم (n) و (k) وفقا لمدى ضوء الطيف.

إذا كان $\lambda > \lambda_p$ أو $\nu < \nu_p$ فإن الجزء التخيلي للسماحية ε يصبح كبيرا والجزء الحقيقي يكون سالبا، هذا يعطي معاملا للانكسار (n) أكبر.

إذا كان $\lambda < \lambda_p$ أو $\nu > \nu_p$ في هذه الحالة الجزء التخيلي للسماحية ε يؤول إلى صفر، بالإضافة إلى أن الامتصاص من قبل (TCO) يكون ضعيفا.

و يعطى معامل الانكسار (n) بالعلاقة التالية^[10]:

$$n = \sqrt{\varepsilon_\infty \left(1 - \left(\frac{w_p}{w} \right)^2 \right)} \quad (19.I)$$

حيث:

ε_∞ : السماحية عند التردد العالية جدا.

w, w_p : هما تردد البلازما و القطع من أجل طول موجي معين.

I-7- الأوكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة:

I-7-1- الحالة الذاتية:

إن أشباه النواقل النقية والخالية من الشوائب تدعى بأشباه النواقل الذاتية (من وجهة نظر مثالية)، وفيها تكون عصابة التكافؤ مملوءة كلياً بالالكترونات في حين ستكون عصابة النقل فارغة كلياً من الالكترونات عند درجة الحرارة الصفر المطلق ولهذا تعد المواد شبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة [12].

ومن جهة أخرى يكون الأوكسيد الناقل الشفاف (TCO) ذاتي أو نقي عند ما يتحقق هذا التوازن $n_i = n = p$ الذي يمثل التركيز الذاتي، ومن أجل تحسين ناقليته الكهربائية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطاعم أو مواقع الزرع (المانحات أو الآخذات)، ونحصل على ناقلية من نوع (p) أو (n) [13]، و تتواجد الذرات الشائبة (المطعمة) في الشبكة البلورية بحالتين فأما أن تشغل المواقع الذرية للشبكة وتعرف عندئذ بالشوائب الاستبدالية، أو تلج بين المواقع الذرية وتعرف بالشوائب البينية [14].

I-7-2- الحالة المطعمة:

عندما تضاف نسب قليلة ومحدودة من الشوائب إلى بلورة شبه الناقل (TCO) تدعى هذه العملية بالتطعيم (Doping)، وتعرف كمية الشوائب المضافة بمستوى التطعيم، وأن هذه الشوائب تعمل على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقى بين حزمتي التوصيل والتكافؤ لذا من الضروري التعرف على الأسلوب الذي تتشكل به هذه المستويات الجديدة لطاقة الشوائب، لهذا فإن شبه الناقل (TCO) المطعم يصنف إلى نوعين رئيسيين وذلك بحسب نوع الشوائب المضافة إليه [12].

❖ التطعيم من النوع (n):

في أشباه النواقل يسمى هذا النوع بالنوع (n) الذي يكون فيه حاملات الشحنة الأغلبية هي الالكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات. ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة (Doner) إلى شبه ناقل نقي، وتكون الشوائب المانحة مستويات طاقة جديدة تقع تحت عصابة النقل مباشرة [12].

في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة يكون التطعيم من نوع (n) وذلك باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين، هذا التطعيم يتعلق بحجم ذرات التطعيم وكذلك بدرجة مدى ذوبانها في الشبكة البلورية للأوكسيد الناقل الشفاف، مثل التطعيم بذرات النحاس (Cu)، الحديد (Fe) والفلور (F) فهي تعزز الأوكسيد الناقل الشفاف من نوع (n)، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوي في الفاصل الطاقى تحت عصابة النقل، وزيادة التطعيم يؤدي إلى تطوير هذا السوي وتداخلها مع عصابة النقل، وبالتالي فإن عدد كبير من الالكترونات تشارك في التوصيل، و منها تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [15].

❖ التطعيم من النوع (p):

في هذا النوع من أشباه النواقل تكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات عكس ما هو عليه في النوع (n) من أشباه النواقل ويسمى هذا النوع بالنوع (p). وتكون الشوائب القابلة (Acceptor) مستويات طاقة جديدة ضمن الحزمة وعلى مسافة قريبة جداً من عصابة التكافؤ [12].

في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة التطعيم من النوع (p) لا يزال موضوع بحث، و في السنوات الأخيرة أجريت دراسات تطعيم من نوع (p) على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث أن أكسيد الزنك هو أكثر أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم، ويجري التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالازوت (N) و يمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج المنيوم – نيتروجين (AI-N) [15].

الشكل (I. 3) يوضح البنية الموافقة لعصابات الطاقة لأكاسيد ناقلة شفافة (TCO) نقية ومطعمة، فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة. حيث E_{g_0} يمثل الفاصل الطاقى الأساسي للمادة و E_g يمثل قيمة الفاصل الطاقى بعد التطعيم. ويعطى مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقى بالعلاقة (20.I)، و تكون قيمته موجبة ناتجة عن فعل (Burstein-Moss)^[12].

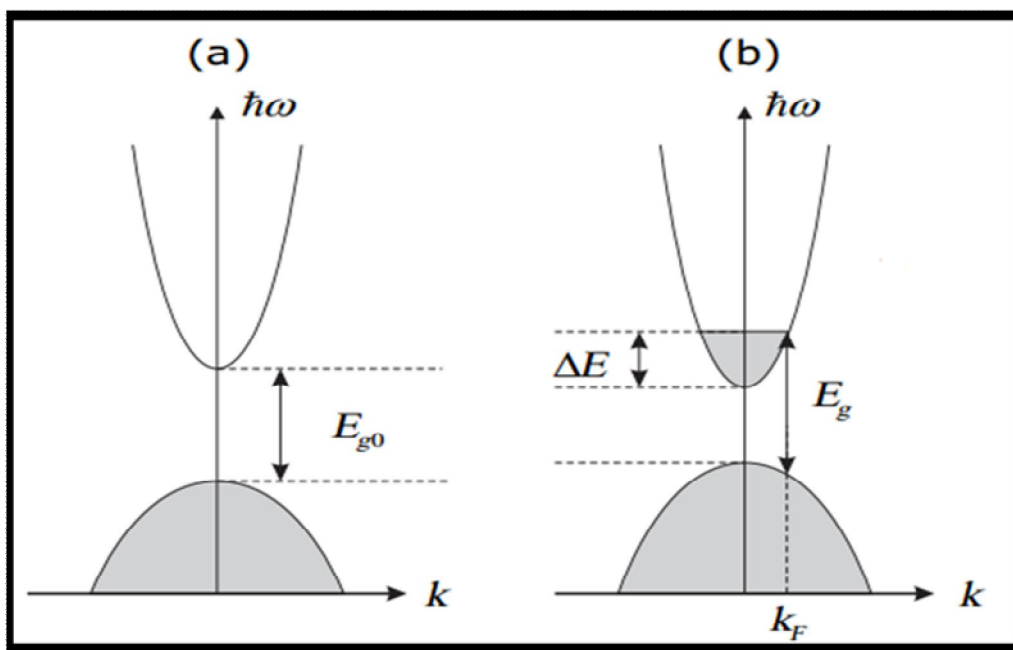
$$\Delta E_g = E_g - E_{g_0} \quad (20.I)$$

ويمكن حساب ΔE_g بالعلاقة التالية:

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*) (3N_e \pi^2)^{-2/3}} \quad (21.I)$$

حيث:

N_e : تركيز حاملات الشحنة (cm^{-3}).



الشكل (I. 3): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b)^[12].

I-8- الإنتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل:

هناك نوعين من الانتقالات الإلكترونية^[2].

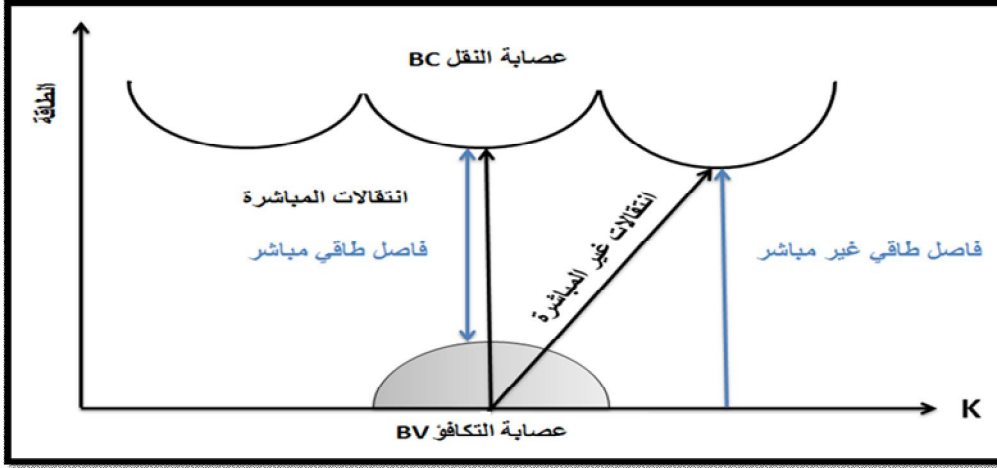
❖ الإنتقالات الإلكترونية المباشرة:

في أشباه النواقل ذات الفاصل الطاقى المباشر عندما ينتقل الإلكترون من قمة عصابة التكافؤ إلى قعر عصابة النقل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة \vec{K} أي $\Delta \vec{K} = 0$. بعبارة أخرى إذا كانت عصابة النقل والتكافؤ توافقان نفس المتجه الموجي \vec{K} فان انتقالات الإلكترونات تكون عمودية و عندها يكون الفاصل

الطاقة مباشرة.

❖ الإنتقالات الإلكترونية الغير المباشرة:

يحصل الانتقال الغير المباشر للإلكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة عصابة التكافؤ وقعر عصابة النقل، بحيث يكون الانتقال في فضاء متجه الموجة K بين نقطة في عصابة التكافؤ و أية نقطة في عصابة النقل وبصورة غير عمودية وبذلك تكون قيمة متجه الموجة $\Delta K \neq 0$ ، وعندها يكون الفاصل الطاقي غير مباشر.

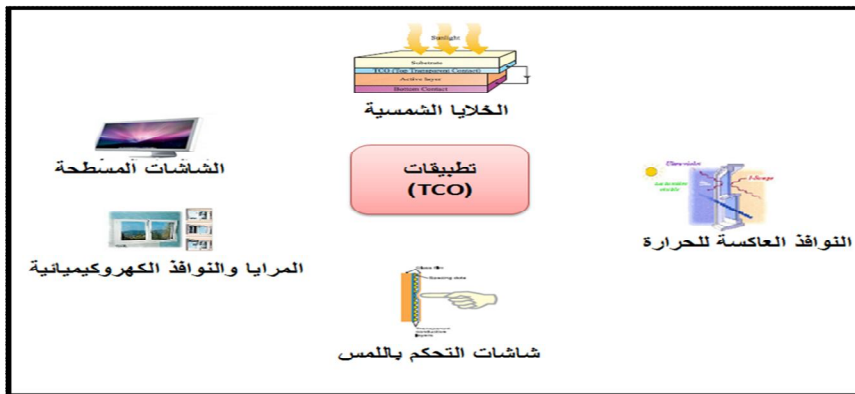


الشكل (I. 4): أنواع الانتقالات في أشباه النواقل [12].

I-9- أبرز تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تستعمل (TCO) في عدة مجالات وتطبيقات أهمها [11]:

- ✓ الشاشات المسطحة.
- ✓ النوافذ العاكسة للحرارة.
- ✓ المرايا والنوافذ الكهروكيميائية.
- ✓ شاشات التحكم باللمس.
- ✓ الخلايا الشمسية.
- ✓ الحساسات الغازية.



الشكل (I. 5): تطبيقات (TCO) [11].

10-I- أكسيد النيكل (NiO):

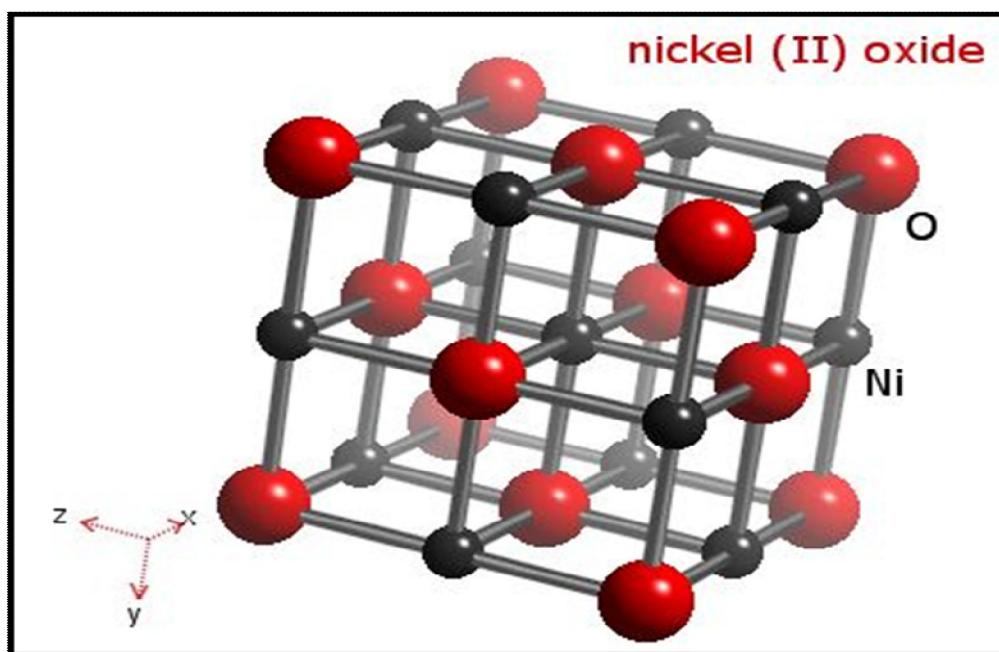
يتواجد أكسيد النيكل (NiO) في شكل مسحوق بلوري إما أخضر أو أسود ذات تركيب بلوري ذو كثافة (6.67 g/cm^3) ووزن جزيئي (842.87 g/mol) ، ويعتبر مادة مستقرة كيميائياً ويتميز بخصائص كهربائية و بصرية وهو عبارة عن مادة فيرومغناطيسية أي أنها تملك خصائص مغناطيسية مهمة. كما أنه مادة نصف ناقلة جيدة من نوع (p) [2]. شفافة للأشعة فوق البنفسجية، المرئية و تحت الحمراء القريبة، وتستخدم بشكل كبير كأقطاب كهربائية شفافة، و النوافذ الضوئية بالإضافة إلى خلايا الوقود و شاشات العرض وغيرها من الأجهزة الالكترونية [16].

1-10-I- البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO):

يملك أكسيد النيكل (NiO) بنية بلورية مكعبة متمركزة الأوجه وهي تشبه التركيب البلوري لكلوريد الصوديوم (NaCl) [2]، وله زمرة فضائية (Fm.3m) وثابت شبكة (JCPDS, 47-1049) $(a= 4.1769 \text{ \AA})$ [17].

إذا أن كل من النيكل والأكسجين يكونان بتكافؤ ثنائي أي $(\text{Ni}^{+2}, \text{O}^{-2})$ ، والشكل (6. I) يوضح البنية البلورية لأكسيد النيكل، حيث تحتوي الخلية الواحدة على (8) ذرات (4 ذرات نيكل و 4 ذرات أكسجين) حيث تكون مواقع أيونات الأكسجين (O^{-2}) في رؤوس المكعب بالإضافة إلى مراكز الأوجه، وأيونات النيكل (Ni^{+2}) في مركز و منتصف أضلع المكعب، حيث تشكل (O^{-2}) خلية مكعبة متمركزة الأوجه (CFC) وأيونات (Ni^{+2}) تمثل الجوار الأقرب [6].

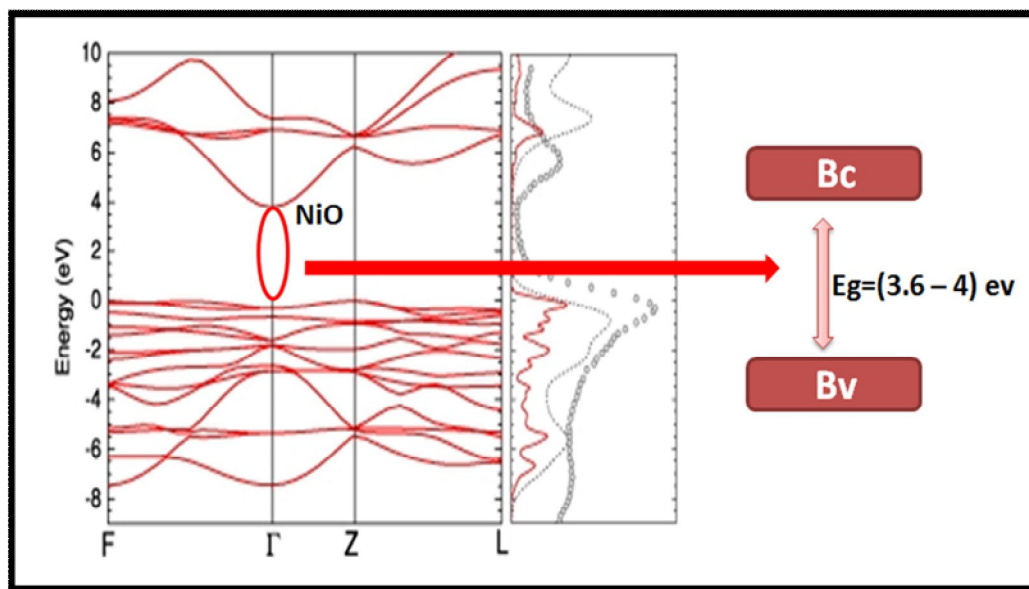
تقدر قيمة نصف القطر الأيوني للنيكل والأكسجين بـ $R(\text{Ni}^{+2})=0.72\text{\AA}$ ، $R(\text{O}^{-2})=1.40\text{\AA}$ [18].



الشكل (6. I): البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO) [2].

10-I-2- الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل (NiO):

إن لأغشية أكسيد النيكل فاصل طاقي مباشر يتراوح ما بين $(3.6- 4. \text{eV})$ و يختلف باختلاف الطرق المستعملة في الترسيب [19]. والشكل (7. I) يوضح بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل.



الشكل (I. 7): بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل (NiO)^[20].

I-10-3- الخصائص الكهربائية:

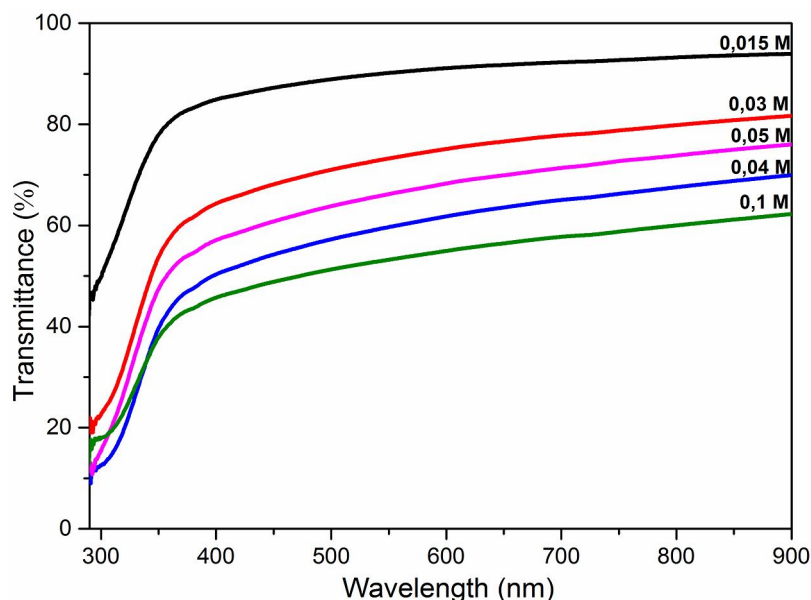
يعتبر أكسيد النيكل نصف ناقل من نوع P بفاصل طاقي عريض يتراوح بين (3.6– 4.eV). ويتراوح تركيز حاملات الشحنة بين ($10^{18} - 10^{19} cm^{-3}$)، لذلك يمكن تطعيمه من أجل تحسين خصائصه الكهربائية (تحسين الناقلية الكهربائية)^[18].

الجدول (I. 5): الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل^[18].

الناقلية σ	أقل من $10 (\Omega cm)^{-1}$
الحركية μ	$1-0.1 (cm^2 / V s)$
تركيز حاملات الشحنة N	$10^{19}-10^{18} (cm^{-3})$
الفاصل الطاقي E_g	$4 - 3.5 (ev)$
ثابت العزل الكهربائي ϵ	11.9

I-10-4- الخصائص الضوئية:

يمثل الشكل (I. 8) منحني النفاذية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بتقنية الرش الحراري الكيميائي بنسب تراكيز مختلفة، حيث تظهر من خلاله قيم النفاذية بين (51-88%) في المجال المرئي. وتختلف النفاذية حسب التركيز المستعمل^[19].



الشكل (8. I): منحني النفاذية أغشية أكسيد النيكل المحضر بنسب تراكيز مختلفة^[19].

I-10-5- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل (NiO):

يعتبر أكسيد النيكل نصف ناقل من نوع (p) ذو فاصل طاقي يتراوح بين (3.6 – 4.eV) ويملك شفافة ضوئية في المجال المرئي ويعد أكسيديا مستقرا كيميائيا و ذو ناقلية كهربائية عالية^[15]. والجدول (6. I) يلخص أهم خصائص أكسيد النيكل الفيزيائية والكيميائية.

I-10-6- تطبيقات أغشية (NiO):

تعد هذه الأغشية مهمة كونها دخلت في الكثير من التطبيقات الفيزيائية بسبب خصائصها البصرية والكهربائية المتميزة ومنها^[2]:

- ✓ مفيدة في تكنولوجيا النوافذ الذكية والمتحسسات والأجزاء المهمة التي تدخل في تصنيع الليزرات والمرشحات و الطلاءات غير العاكسة.
- ✓ في صناعة الخزف الكهربائية.
- ✓ في تلوين النظارات والتزجيج.
- ✓ تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية والالكترونية.
- ✓ في إنتاج السبائك وصناعة السيراميك.
- ✓ في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضا ببطارية أديسون وقد تم في الآونة الأخيرة إستخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن، وكذلك أقطاب كهربائية في خلايا الوقود.
- ✓ يتفاعل مع الأحماض ليكون الأملاح والمركبات الأخرى مثل (سولفات النيكل) لطلي الأقطاب الكهربائية.
- ✓ يشوب الذهب بأكسيد النيكل لاستخدامه في عملية الطلاء الكهربائي كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهرو بصرية.



الشكل (I. 9): تطبيقات أكسيد النيكل [2].

الجدول (I. 6): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل.

المرجع	خصائص أكسيد النيكل (NiO)	
[2]	أكسيد النيكل	الاسم المعدني
	NiO	الصيغة الكيميائية
	842.87 g/mol	الكتلة المولية
	مسحوق بلوري	المظهر
	اسود أو اخضر	اللون
	6.67g/cm ³	الكثافة
	1984 °C	نقطة الانصهار
	قابل لذوبان في الماء	الذوبان في الماء
[17]	مكعبة	البنية البلورية
	Fm-3m	الزمرة الفضائية
	a=b=c=4.1769 Å ⁰	ثوابت الشبكة البلورية
[19]	4-3.6	الفاصل الطاقي
	P	نوع نصف الناقل

I-11- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe):

يعد الحديد أحد العناصر الكيميائية و الإنتقالية المهمة في الطبيعة، وغالبا ما يتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد تكافؤية متمثلة في الحديد ثنائي التكافؤ Fe^{+2} و كذلك الحديد ثلاثي التكافؤ Fe^{+3} ، كما أنه يتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد كالأتي^[21]:

❖ أكسيد الحديد الأحمر هيماتيت (Fe_2O_3).

❖ أكسيد الحديد الأسود ماغنيتيت (Fe_3O_4).

يتمتع الحديد النقي بتحولين تآصليين، فهو يتبلور في بنية مكعبة ممركرة الجسم (CC)، يكون مستقرا في هذه البنية من درجة الحرارة العادية إلى غاية ($912^{\circ}C$) و هو الحديد α (Fe_{α}). و من ($1394^{\circ}C$) إلى غاية نقطة إنصهار الحديد و التي تقدر من ($1538^{\circ}C$) و هو الحديد δ (Fe_{δ}).

يتبلور كذلك في بنية مكعبة ممركرة الوجوه (CFC) في حدود المجال ($912^{\circ}C$ - $1394^{\circ}C$) و يُعرف بالحديد γ (Fe_{γ})^[21].

وأهم خصائص الفيزيائية والكيميائية ملخصة في الجدول (7. I).

الجدول (7. I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد [21].

خصائص الحديد Fe	
Fe	الصيغة الكيميائية
26	العدد الذري
55.847g/mol	الكتلة المولية
1536 ° C	درجة الانصهار
3000°C	درجة الغليان
7.86 g/cm ³	الكتلة الحجمية
a=0.2866 nm (عند درجة الحرارة العادية)	البعد البلوري

I-12- خلاصة:

لقد تم التطرق في هذا الفصل إلى دراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وتم التعرف على أهم خصائصها الكهربائية و الضوئية بالإضافة إلى أهميتها في التطبيقات التكنولوجية، وإضافة إلى ذلك التعرف على أكسيد النيكل (NiO) من حيث خصائصه (الكيميائية، الفيزيائية، البنوية، الضوئية)، وتطبيقاته الواسعة، ثم التعرف على أهم خصائص الحديد (Fe).

مراجع الفصل الأول

- [1] م، بن خليل، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، بغداد، 2012.
- [2] ع، ردينة صديق دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011.
- [3] J. Garnier. Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. Engineering Sciences, These de doctorat, Arts et M_etiers ParisTech, French ,2009.
- [4] A, Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), These de doctorat, Universite Mohammed V-AGDAL, 2013.
- [5] J, Ahmed, Study of Optical and Electrical Properties of Nickel Oxide (NiO) Thin Films Deposited by Using a Spray Pyrolysis Technique, Journal of Modern Physics, 5, p:2184-2191.2014.
- [6] H, Sato, T, Minami, S, Takata and T, Yamada ,Thin Solid Films, 236,27, (1993) .
- [7] N, BOUFAA, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO2), MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 2012.
- [8] أ، زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [9] م، حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية. مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.
- [10] N, Boubrik, comparaison des effets antireflets du (SnO2) et ZnO utilises comme couches antireflet sur les proprietes de la cellule solaire a homo-jonction, Memoir magister, Universite Mouloud Mammeri Tizi-ouzou, 2013.
- [11] J, Dekkers , "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph.D, thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands, (2007).
- [12] ن، محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [13] C, FONSTAD, R. H. REDIKER, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals, Journal of Applied Physics, vol 42, No7 , p: 2911-2918, (1971).
- [14] T, Floyd, "Electronic Devices, Conventional Current Version ", 7th edition, perason prentice hall, (2005).
- [15] ب، حمصي، دراسة الخصائص الضوئية و الكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصدير المطعم الانتمون موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة الوادي، 2013 .
- [16] A, Venter, J, Botha, Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications, S Afr J Sci.107(1/2), Art.268, vol 107, N 6 pages. 102, 2011.
- [17] P, Dae Hoon, Optimization of nickel oxide-based electrochromic thin films, THÈSE DOCTEUR, L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1, 2010.

[18] H, BENZAROUK, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), MEMOIRE MAGISTER, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA , 2008.

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

[20] R. Gillen, and J, Robertson. Accurate screened exchange band structures for the transition metal monoxides MnO, FeO, CoO and NiO. Journal of physics, Condensed Matter, Vol.25, n^o16, 2013.

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

الفصل الثاني:

طرق الترسيب والمعاينة

II- الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعانة

II-1- مقدمة:

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعاً قائماً بحد ذاته [1]، تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص و مميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى، إذ تتميز بسمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح التي منحنتها تركيبية فيزيائية فريدة من نوعها. و تتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها و هي في حالتها الحجمية [2]. و تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه النواقل و أعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والتي يصعب الحصول عليها بشكلها الطبيعي [1]، هذه التقنيات تختلف عن بعضها اختلافا جوهريا، يرجع هذا الاختلاف إلى تنوع مجالات استخدام هذه الأغشية، ويمكن تقسيم الطرق إلى مجموعتين رئيسيتين فيزيائية و كيميائية سيتم التعرف في هذا الفصل على مفهوم الأغشية الرقيقة و طرق نموها و مبدأ ترسيبها إضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لتحضير الأكاسيد الشفافة في شكل أغشية رقيقة، حيث من المهم اختيار الطريقة البسيطة و الأقل تكلفة، و تعد تقنية الرش بالإنحلال الحراري تقنية بسيطة وأقل تكلفة في تحضير الأغشية الرقيقة مقارنة بتقنيات الرش الأخرى.

II-2- لمحة تاريخية:

إن تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه النواقل [4,3]. وقد شهد مجال الأغشية الرقيقة تقدماً كبيراً على يد عدد من العلماء مثل (Bunsen and Grove) اللذين حضرا أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي سنة (1852) في حين تمكن العالم (Faraday) سنة (1857) من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري، أما في سنة (1876) فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، وفي سنة (1887) تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ والتي استخدمت من قبل العالم (Kettl)، و تقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من (Qunik) ، (Fizeau) و (Jamin)، وبالنسبة إلى الجانب النظري فقد دُرس من قبل العالم (Drude)، أما الخصائص الفيزيائية بدأت دراستها مع بداية القرن العشرين وحققت البحوث قفزة سريعة في هذا المجال [5].

II-3- مفهوم الأغشية الرقيقة:

من حيث المبدأ الأغشية الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيراً جداً، يعرف هذا البعد بالسمك حيث يكون من رتبة النانومتر، كما يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها واحد ميكرومتر أو عدة نانومترات بحيث الفرق الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة و حالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموماً نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، و لكن في حالة الأغشية الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب [2]. و تتمثل الميزة الأساسية الثانية لغشاء رقيق هي أنه مهما كانت الطريقة المستخدمة في تصنيعها يتم تكاثف لغشاء رقيق دائماً على الركيزة ، و بناء على ذلك يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيب الركيزة بحيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنوية للغشاء الرقيق، و قد تكون الأغشية الرقيقة من نفس المواد و بنفس السمك و لكن تختلف إلى حد كبير في الخصائص الفيزيائية، إذا تمكن الأغشية الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة بالتالي تمكن

من الاقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم [6].

II-4- مبادئ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لغرض ترسيب 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، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals)، أو تتفاعل كيميائياً معها، ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات أو أيونات وقد يكون وسط نقل المواد إلى الركيزة سائلاً، غازياً، أو فراغاً [6].

1- وسط سائل : تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل: طريقة المحلول الهلامي.

2- وسط غازي أو فراغ : وتتمثل هذه الطريقة في أساليب ترسيب بالأبخرة الكيميائية ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين) [6].

تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة [6].

II-5- طرق تحضير الأغشية الرقيقة:

لقد ساهمت التطبيقات المهمة والرائدة في مجال الأغشية الرقيقة بتوسيع دائرة البحث والدراسة ودفعت الباحثين إلى إبتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق في تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة، كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها [7]:

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

تنوعت الأساليب المستخدمة في عملية تحضير الأغشية الرقيقة، وهذا راجع إلى الإستعمالات المميزة و الكثيرة لهذه الأغشية، حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الإستعمال وبعضها الأخر تكون معقدة أو أقل توفراً، عموماً يمكن تقسيم طرائق التحضير إلى نوعين أساسيين:

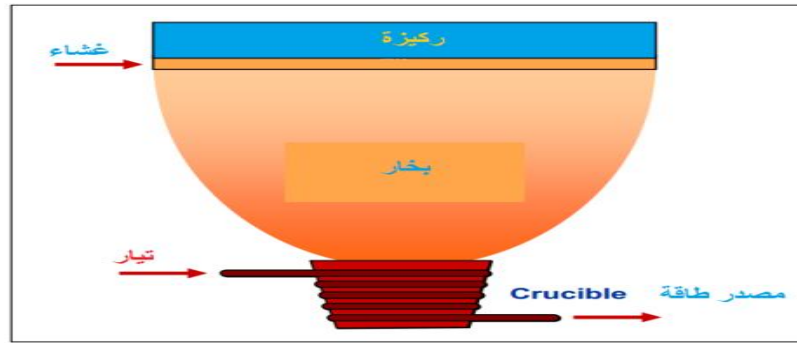
II-5-1- الطرق الفيزيائية:

الطرق الفيزيائية للترسيب هي تقنية تسمح بتحويل الذرات من مصدر ما إلى سطح الركيزة وتتمثل في الترسيب الفيزيائي للأبخرة، التريذ و غيرها من الطرق.

II-5-1-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

تعتمد طريقة الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض (الفراغ) كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة ترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، فهي تعد من الطرق الغير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة. ومن بين الطرق الترسيب الفيزيائي

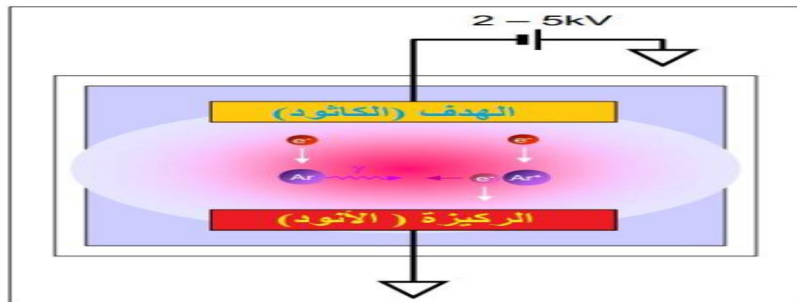
للأبخرة الأكثر استعمالاً نجد طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الإقتلاع (التنقيب) بالليزر^[6]. وتعتبر طريقة التبخير الحراري من احد الطرق المناسبة التي يمكن من خلالها الحصول على خصائص مميزة للغشاء المتكون إذ تُحضّر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض (Boat) وتحت ضغط منخفض جداً أقل (10^{-2}Pa) إذ تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، ثم تسخن المادة إلى درجة الإنصهار وذلك بتمرير تيار كهربائي عالي الشدة ونتيجة لذلك تتبخّر المادة وتترسب على القاعدة مكونة الغشاء الرقيق، وتعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير معظم المعادن وأشباه النواقل^[7].



الشكل(1.11): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ^[8].

II-5-1-2- الترذيد (Sputtering):

في هذه الطريقة تُقصف المادة المراد تحضير الغشاء منها بجسيمات ذات سرعة عالية جداً، إذ أن السرعة العالية لهذه الجسيمات تؤدي إلى انطلاق الذرات بسرعة عالية واستقرارها على القاعدة مكونة بذلك الغشاء الرقيق، وعندما تكون الجسيمات القاصفة أيونات موجبة فالطريقة عندئذ تعرف بطريقة الترذيد السالبة (D.C. Sputtering)، ومن مميزات هذه الطريقة أن الأغشية المحضرة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة كما يمكن الحصول على أغشية رقيقة ذات مساحات أكبر وأكثر تجانساً^[7].



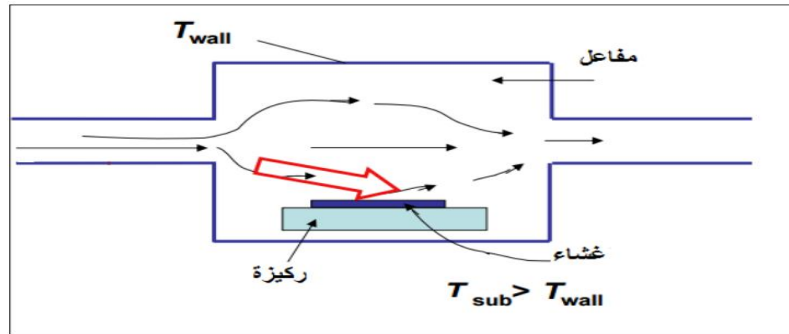
الشكل(2.11): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيد^[8].

II-5-2- الطرائق الكيميائية:

II-5-2-1- ترسيب البخار الكيميائي (C.V.D):

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه النواقل والعوازل وذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير (Volatile Compound)، ويتم تفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع

أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، وينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجياً (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاء رقيقاً [8].



الشكل (3.11): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [8].

II-2-2-5- طريقة الإنحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis):

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي و تعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت خلال الستينيات من القرن الماضي وذلك نظراً للحاجة الملحة إلى تقنية أقل كلفة لتحضير الأغشية ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية.

وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger & Hotle) (وذلك سنة 1959) حيث عمداً إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً انتقائياً [7].

تتلخص تقنية (CSP) بكون القطرات الدقيقة من المحلول الحاوي على العناصر المهمة للمركب تكون على شكل أملاح مذابة تتحلل على قاعدة مسخنة إلى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين ليبدأ التحلل الكيميائي الحراري على القاعدة. وتمتاز هذه التقنية بعدة إيجابيات ومزايا تتلخص فيما يأتي [7].

- ✓ تقنية اقتصادية وذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى منظومات معقدة ومكلفة.
- ✓ يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات إتصاقية جيدة و إستقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- ✓ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات متنقات من حيث الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.
- ✓ يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الإنصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى.
- ✓ تمكن من الترسيب وطلاء الركائز ذات التركيب المعقدة.
- ✓ عملية الترسيب تكون موحدة نسبياً و ذات جودة عالية.
- ✓ لا تحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة أثناء عملية الرش.
- ✓ يتم استخدام تقنية الرش بالإنحلال الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة على الزجاج.

أما عيوب هذه التقنية فهي [7]:

- ✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام

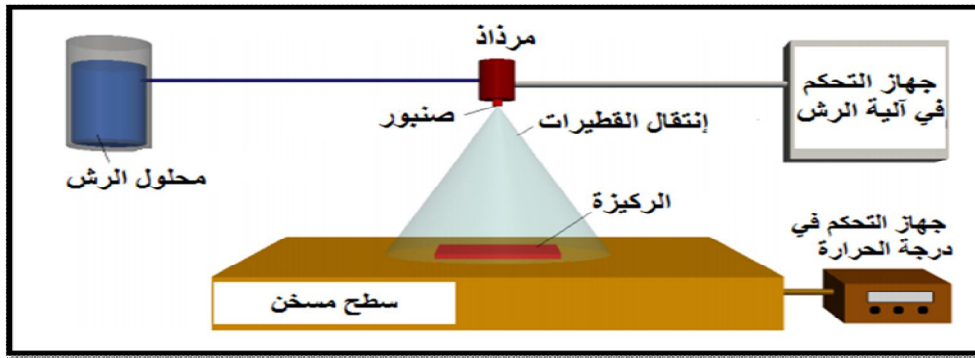
السبائك

كما أن تقنية التحلل الكيميائي الحراري تعتبر من التقنيات الأكثر شيوعاً والتي تهدف إلى تحضير الأغشية الرقيقة، وتعتمد هذه التقنية على رش المادة المراد ترسيبها بشكل غشاء على قواعد ساخنة (تحت درجة حرارة معينة) وذلك حسب نوع المادة المستخدمة، فيحدث تفاعل كيميائي حراري بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة، وكنتيجة لهذا التفاعل يتشكل الغشاء الرقيق [1].

يمكن التحكم بنسب الترسيب التي تسمح بتحديد سمك الغشاء من خلال التحكم بظروف الترسيب المختلفة فعند توافر الظروف المثلى للترسيب فإن الأغشية الرقيقة المحضرة تتميز بالتصاقها الشديد بالركيزة، وتكون ذات مواصفات جيدة حيث يمكن استخدامها في دراسة العديد من الخصائص الفيزيائية.

خلال السنوات الأخيرة لاقت تقنيات الترسيب المختلفة إهتماماً كبيراً، ويعود ذلك في الأساس إلى الميزات العملية على المواد المصمتة (Bulk)، مرونة المعالجة و الأخذ بعين الاعتبار التكلفة كذلك إن ترسيب الأغشية يعتمد على استخدام طرق عديدة منها الفيزيائية والكيميائية. يعتبر الإنحلال الحراري التقنية التي تستخدم مصدراً سائلاً لترسيب الأغشية الرقيقة [7].

يمثل الشكل (4.II) يوضح مخطط لطريقة الرش بالإنحلال الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة.



الشكل (4.II): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري [7].

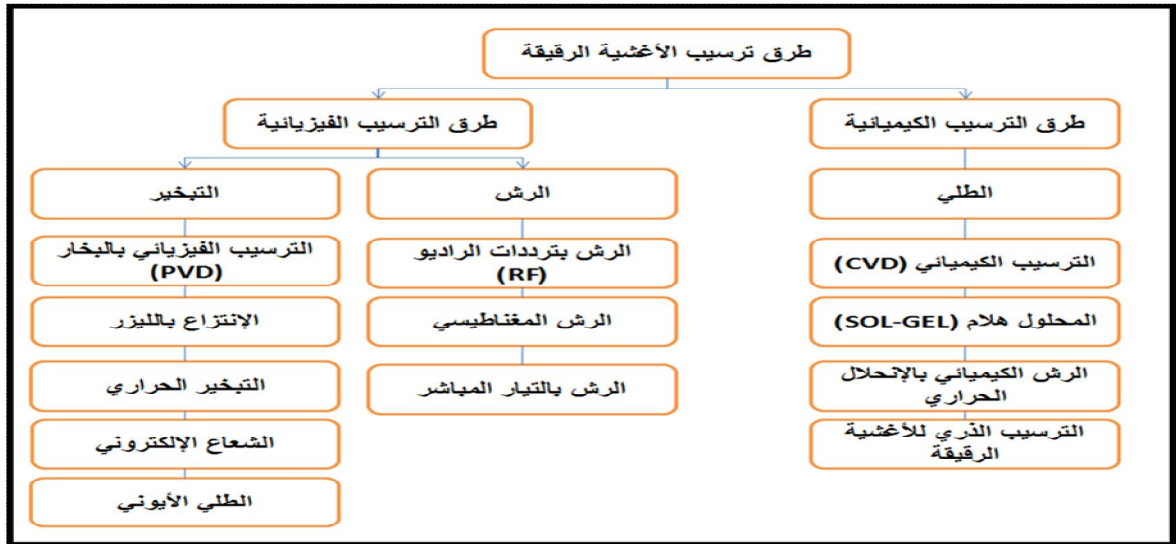
وتتكون هذه المنظومة من العناصر الرئيسية التالية:

- ✓ جهاز الرش.
- ✓ حامل جهاز الرش.
- ✓ مصدر تسخين.
- ✓ مضخة الهواء.

تتم عملية الترسيب وفق المراحل الآتية:

- ✓ إنحلال القطرات الأولى للمحلول.
- ✓ إنتقال القطيرات في الهواء.
- ✓ ترسب وتحلل القطيرات على الركيزة للإنتلاق في عملية نمو وتطور الغشاء الرقيق.

والشكل (5.II) يوضح مخطط لطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.



الشكل (5.II): مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [9].

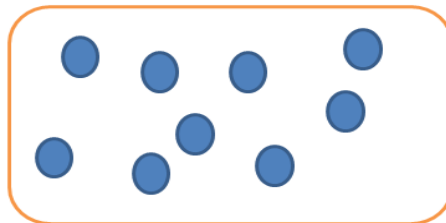
6-II- آليات نمو الأغشية الرقيقة:

تعد البنية المجهرية للأغشية الرقيقة حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور للغشاء الرقيق بحيث تخضع مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي:

- ✓ إنتاج الأنواع الأيونية، الجزيئية و الذرية المناسبة.
- ✓ نقل هذه الأيونات، الجزيئات و الذرات إلى الركيزة.
- ✓ يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة. و غالبا ما يحدث في هذه المرحلة الأخيرة المراحل الثلاث الآتية وهي، الأنوية المنشأة، الالتحام و النمو [2].

❖ مرحلة توضع الذرات:

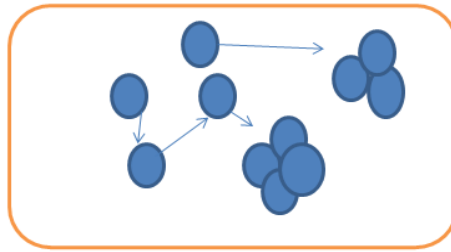
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة و تتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة. تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضا بالتتوي [6]، كما هو موضح في الشكل (6.II).



الشكل (6.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة [2].

❖ مرحلة الالتحام :

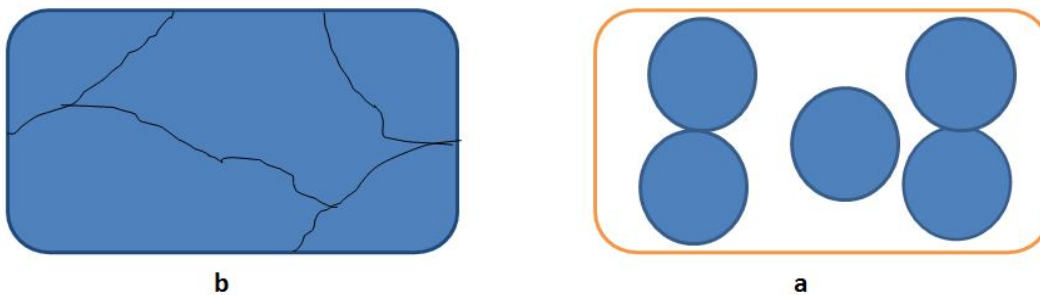
تمتاز هذه المرحلة بالالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجياً الركيزة، توضح هذه المرحلة في الشكل الموالي الشكل (7.II).



الشكل(7.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام [6].

❖ مرحلة النمو:

تعد مرحلة النمو المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الغشاء الرقيق كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات) وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة حيث يوضح الشكل (8.II) مرحلة النمو [3].



الشكل(8.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة. (a) الخطوة الأخيرة لمرحلة الالتحام، (b) مرحلة نمو لأغشية الرقيقة [2].

7-II- تقنيات تشخيص الأغشية الرقيقة:

يعد إختيار التقنية المستعملة في تحضير الأغشية رقيقة عملاً أساسياً في صناعة أغشية دقيقة ومثالية، كما تعتبر تقنيات تشخيص الأغشية الرقيقة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الأغشية نذكر منها جهاز الأشعة السينية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، جهاز قياس المقاومة (الناقلية) ذو النقاط الأربعة..إلخ.

1-7-II- الخصائص البنيوية:

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من طبيعة ونظم و نوع المستويات البلورية، وتساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة تبعاً لتغيير ظروف التحضير ونوع ونسب مواد التطعيم وغيرها من المؤثرات الأخرى.

II-7-1-1-1- حيود الأشعة السينية:

منذ أن اكتشف العالم روننتجن (Rontgen) الأشعة السينية سنة 1895، أصبحت هذه المنطقة من الطيف الكهرومغناطيسي مصدر إسهام و إغناء في معرفة التركيب البلوري الذري، لقد تطور العمل في هذا المجال بشكل واسع وكبير حتى ازدادت طرق استخدام الأشعة السينية في أكثر من مجال [10].

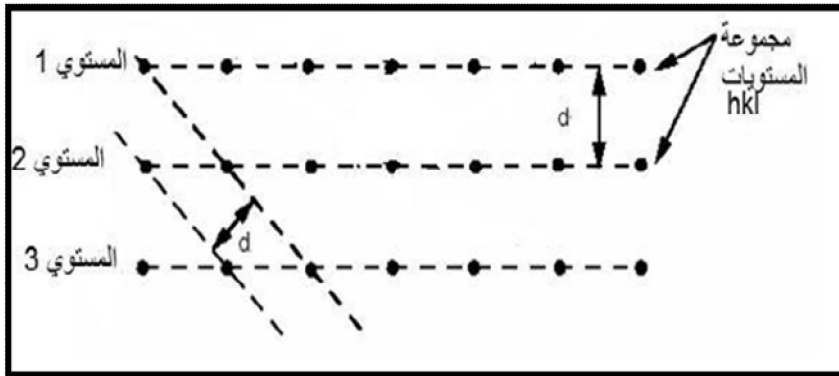
ركزت أولى التطبيقات على دراسة البلورات، بسبب الرغبة في إظهار الذرات المكونة للجزيئات، بعد ذلك حدد الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة (1912) انطلاقاً من شبكة بلورية طول موجة (X)، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية، أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة، ويعتبر حيود الأشعة السينية طريقة عالمية لتحديد طبيعة و بنية الأجسام المتبلورة بحيث لا تطبق هذه الطريقة إلا على الأوساط المتبلورة (معادن، بلورات) [10].

II-7-1-2- مبدأ حيود الأشعة السينية:

عموماً إن المواد الصلبة عبارة عن جسيم متعدد البلورات مكون من عدد كبير من الحبيبات كل منهما يسمى بالبلور الأحادي، هو عبارة عن تراص منتظم من الذرات، يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية معرفة بمسافات شبكية (d_{hkl}) بقرائن ميلر (hkl)، تقاس هذه المسافة عن طريق حيود الأشعة السينية بواسطة قانون براغ [10].

II-7-1-3- المستويات الشبكية:

إن الذرات تنتظم في البلور على ثلاث اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات، وتتمثل على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية وتسمى بالمستويات الشبكية [10]. والشكل (9.II) يوضح ذلك.



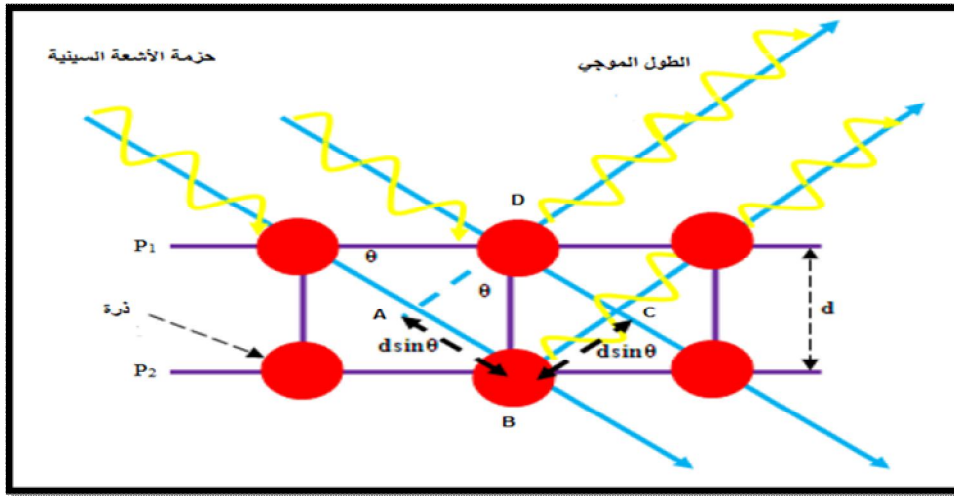
الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [10].

وهناك عدة طرق يمكن من خلالها اختيار المستويات الشبكية، وكل طريقة تشكل فيها تسمى عائلة مستويات وتسمى المسافة الفاصلة بين المستويات نفس العائلة بالمسافة الشبكية.

II-7-1-4- قانون براغ:

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

يمكن شرح عملية حيود الأشعة السينية خلال نموذج إذا تصورنا أن شعاعاً أحادي الطول الموجي يخترق مستوي ذرات أو أيونات^[10]. كما موضح في الشكل (10.II).



الشكل(10.II): رسم توضيحي لقانون براغ يوضح المسافة بين المستويين^[11].

الخطان AD، CD متعامدان مع الشعاعين الساقط والمنعرج علي التوالي، ويقطع الشعاع المنعرج عن المستوي P₂ المسافة ABC أكثر من الشعاع الحائد عن المستوي الأول P₁، وطالما أن الزاوية ADB و BDC متساويتان ومساويتان لزاويتي السقوط و الحيود(θ) فإن:

$$\sin \theta = \frac{AB}{d} = \frac{BC}{d} \quad (1. II)$$

$$AB = BC = d \sin \theta \quad (2. II)$$

لدينا فرق المسير Δ يعرف ب:

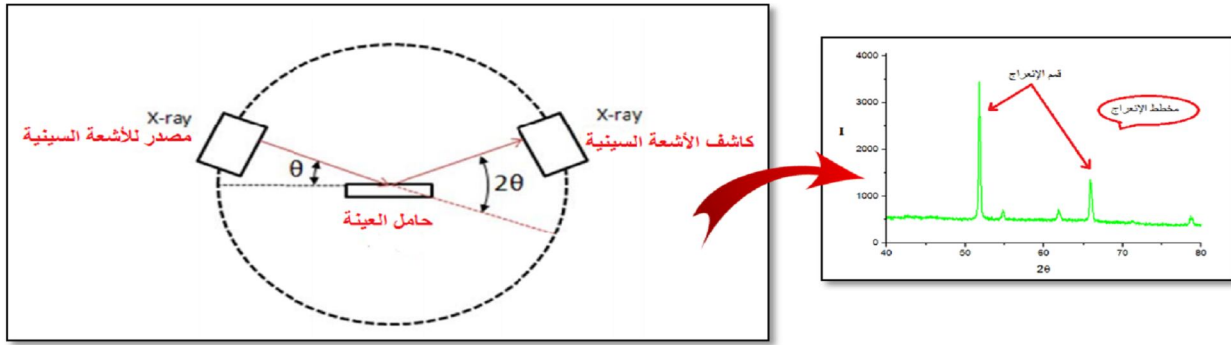
$$\Delta = ABC = 2BC = 2d \sin \theta = n \lambda \quad (3. II)$$

وهذه العلاقة تسمى بعلاقة براغ. حيث هي رتبة الحيود فإذا كانت n تساوي واحد فان الحيود الأشعة يكون من الرتبة الأولى وكلما ازدادت رتبة الحيود فان الشدة تقل، ويحدث الحيود لأشعة السينية ذات طول موجي معين فقط عند زاوية θ خاصة (تعيين من خلال d). ويمكن تعيين قيم الزاوية من خلال تدوير النموذج وتقاس زوايا الحيود مقارنة بزوايا السقوط ومن ثم يمكن قياس المسافة بين المستويات، كما يشترط أن يكون الطول الموجي مساوياً أو أقل من ضعف هذه المسافة أي أن:

$$\lambda \leq 2d \quad (4. II)$$

II-7-1-5- جهاز انعراج الأشعة السينية:

يوجد عدة تركيبات مع تكوينات هندسية مختلفة الأكثر إستعمالاً هي طريقة (Bragg- Brentano).



الشكل (11.11): يمثل مخطط توضيحي لجهاز إنعراج الأشعة السينية [12].

يمثل هذا التركيب مخطط توضيحي لجهاز إنعراج أشعة السينية الأحادية اللون، ويتكون من حامل العينة كاشف أشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج أشعة السينية الواردة من المصدر عن طريق العينة، يقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة مع حزمة هذه الأشعة بدلالة مخططات إنعراج تدعى (Diffractogramme)، والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة 2θ، وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M)، يمكننا الوصول إلي تحديد الطور و وسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [10].

حيث توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق و كذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة.

في هذه الدراسة تم استخدام جهاز إنعراج من نوع (Cu Kα Brukers.AXS type D8 /λ= 0.15405nm)، وبيين الشكل (12.11) صورة لهذا الجهاز المستخدم.



الشكل (12.11): جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD) [13].

11-7-6- المعلومات البنيوية:

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأية مادة والتي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، ففي حالة التركيب المكعبي الذي يمثل النمط السائد لتركيب (NiO). (a, b, c) تمثل الأبعاد الشبكية، إذ أن (a=b=c) وبذلك يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (XRD) باستعمال الصيغة الآتية [14]:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5. II)$$

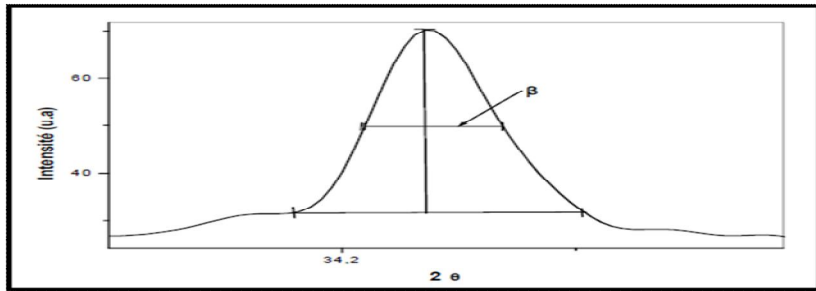
إن الحجم الحبيبي للأغشية يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة، ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية [6]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (6. II)$$

يأخذ k كثابت قيمته 0.9.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

β : قيمة منتصف عرض أعلى قمة (قيمة (FWHM) المحسوبة بالزاوية نصف قطرية).



الشكل (13.II): طريقة تحديد عرض منتصف القمة [15].

II-7-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات (إمتطاط أو انثناء) في الروابط الجزيئية، جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحث فيها اهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغير في العزم القطبي، وهذه الإهتزازات مكتمة وحدوثها يعني أن المركب يمتص الطاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف [16]، وينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العدد الموجي وهي:

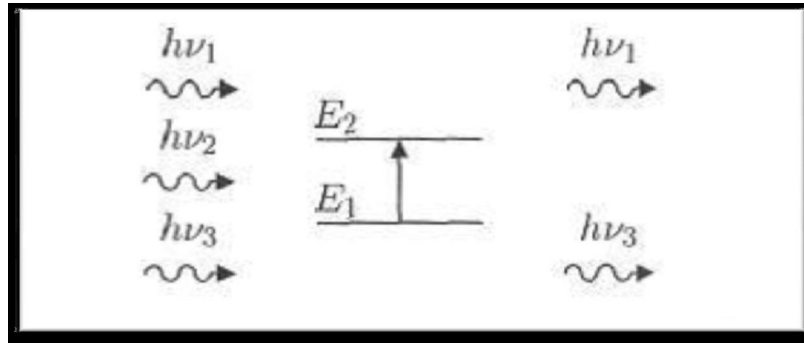
- ✓ الأشعة تحت الحمراء القريبة ($14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).
- ✓ الأشعة تحت الحمراء المتوسطة ($4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$).
- ✓ الأشعة تحت الحمراء البعيدة ($650 - 20 \text{ cm}^{-1}$).

حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الإهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [16].

❖ مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تهتز الجزيئات طبيعياً تبعاً لجميع أنماط اهتزازها ولكن بسعات ضعيفة جداً، مع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبية، إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء سوف يدخل في الرنين عندئذ بسعات كبيرة. بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر

من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص طاقة ضوئية ($h\nu$) و تحول طاقته إلى طاقة اهتزاز والشكل (14.II) يمثل مخطط لهذه الظاهرة [16].



الشكل(14.II): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء [14].

فقط الفوتون الذي طاقته ($h\nu$) مساوية لطاقة الانتقال (E_2-E_1) هو الذي يمتص، وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خلافاً في الإشعاع المنبعث، و يؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزي، يميز هذا الإمتصاص الروابط بين الذرات، بم أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزي أي أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزي [16].

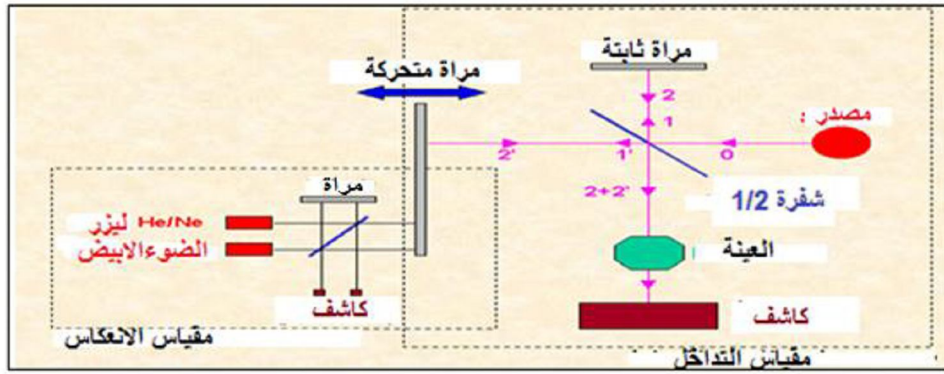
❖ كيفية عمل الجهاز:

جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء من نوع (SHIMADZU Model IR Affinity1) الموضح في الشكل (15.II) يستعمل من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة، و مبدأ عمله موضح في الشكل (16.II).



الشكل(15.II): جهاز مطيافية الامتصاص الأشعة ما تحت الحمراء ولواحقه [16].

يكون مصدر الضوء متعدد الألوان، حيث تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين و توجه كل حزمة باستخدام مرآة العتبية، يمكن لواحدة من بين هذه المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى، أي وجود فرق في مسير الحزمة الضوئية، و في مركز الجهاز يوجد كاشف (عادة يكون حرارياً) يقوم بقياس شدة الإشارة بدلالة إنتقال الإشارة فنحصل على إشارة مأخوذة عن العينات و تقوم بجعل بهذه الإشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [16].



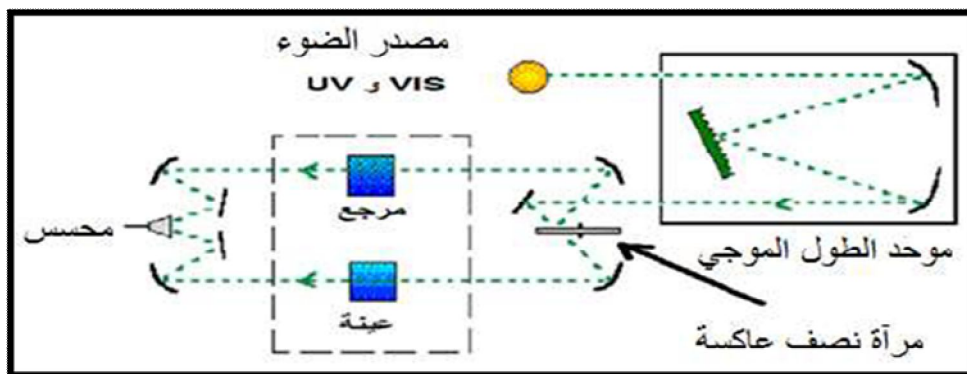
الشكل(II.16): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [16].

II-3-7-3- الخصائص الضوئية:

تسمح أساليب التحليل الطيفي بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة لأغشية الرقيقة، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة منها، قياسات النفاذية والانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار، سمك الغشاء الرقيقة و الفاصل الطاقى.

II-3-7-3-1- التحليل الطيفي للأشعة المرئية و الفوق البنفسجية:

تميز مجالات التحليل الطيفي عموما حسب نطاق طول الموجات التي تنجز فيها القياسات ومن بين هذه المجالات يمكننا إن نميز: الأشعة فوق البنفسجية المرئية، الأشعة تحت الحمراء و الموجات الدقيقة... إلخ. وقصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة يستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي، بحيث تعتبر تقنية لتحديد الخصائص الضوئية، ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للأغشية الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350 nm-800 nm) والأشعة فوق البنفسجية بين (200 nm-350nm) [6].



الشكل(II.17): يوضح التمثيل التخطيطي التحليل الطيفي في المجال الفوق البنفسجي و المرئي [7].

ومن خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية للغشاء الرقيق تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يكمن إستغلال هذه المنحنيات لحساب سمك الأغشية الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها، الفاصل الطاقى (Eg)، معامل الانكسار...إلخ.

II-7-3-2- تحديد معامل الامتصاص:

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص وكذلك معامل الإخماد للأغشية الرقيقة وذلك بإستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) أو ما يسمى بقانون (Beer) وبإهمال معامل الانعكاس يعطى معامل الامتصاص بالعلاقة (7. II) [17].

$$T = e^{(-\alpha \cdot d)} \quad (7. II)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص.

d : سمك الغشاء الرقيق.

ويعطى معامل الإخماد بالمعادلة (8. II).

$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (8. II)$$

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (7. II) فان معامل الامتصاص يمكننا من كتابة المعادلتين التاليتين:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T (\%)} \right) \quad (9. II)$$

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (10. II)$$

حيث:

A : الإمتصاصية.

II-7-3-3- تحديد الفاصل الطاقى:

يعد الفاصل الطاقة من الثوابت البصرية المهمة، إذ تزداد قيمة الفاصل الطاقى في بعض أشباه النواقل، في حين تقل في بعضها الآخر، إن مستويات الطاقة الفاصل الطاقى لشبه الناقل النقي لا تكون خالية تماما، إذ توجد فيها مستويات موضعية ناتجة عن العيوب التركيبية ، ويمكن حساب الفاصل الطاقى من خلال نموذج (Tauc) [2].

$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) \quad (11. II)$$

حيث:

B: ثابت.

$h\nu$: طاقة الفوتون (ev).

برسم العلاقة بين $(ah\nu)^2$ وطاقة الفوتون ($h\nu$) وبمد المستقيم أو المماس للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $((ah\nu)^2=0)$ التي تمثل قيمة الفاصل الطاقى وهذا يحقق المعادلة $(h\nu=E_g)$ و يمثل الفاصل الطاقى البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقى الممنوع للانتقال المباشر المسموح^[18].

II-7-3-4- تحديد طاقة أورباخ:

تعد طاقة أورباخ من مقادير المهمة التي تميز الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة، إن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة (12. II)^[17].

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)} \quad (12. II)$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة (13. II):

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (13. II)$$

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

E_u : طاقة أورباخ

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u) من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية ($\ln(\alpha)$) بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$)

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

II-7-3-5- قياس السمك و قرينة الانكسار:

من أجل حساب سمك و قرينة إنكسار الأغشية الرقيقة المحضرة لأكسيد النيكل الغير مطعم و المطعم، يمكن إستخدام برنامج (Hebal Optic) على جهاز الكمبيوتر الذي يوفر سمك و قرينة الإنكسار لأغشية المحضرة إنطلاقا من قيم النفاذية.

II-7-4- تحديد الخصائص الكهربائية:

تسمح دراسة الخصائص الكهربائية بإعطاء المقادير المميزة للأغشية الرقيقة ومنها المقاومة الكهربائية. ولتحديد نوع نصف الناقل نستخدم قياسات فعل هول.

II-7-4-1- تقنية النقاط الأربعة:

تهدف تقنية النقاط الأربعة بمعرفة قيمة مقاومة الأغشية الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية، بحيث يعتمد

مبدؤها على توفير مصدر تيار (I) يمر من أربعة مجسمات مصطفة على شكل خط مستقيم تفصلها مسافات متساوية متوضعة على سطح الغشاء الرقيق كما هو موضح في الشكل (II. 18)، بحيث يمر التيار بين الجسمين الخارجين، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق الجهد (U)، ومن خاصية هذه التقنية أن المسافة a التي تفصل بين هذه النقاط أكبر بكثير من سمك الشريحة (d)، من خلال هذه الاعتبارات يمكن تحدد قيمة المقاومة R_s بالعلاقة (II. 14) [6].

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (14. II)$$

حيث:

ρ : مقاومة الغشاء الرقيق.

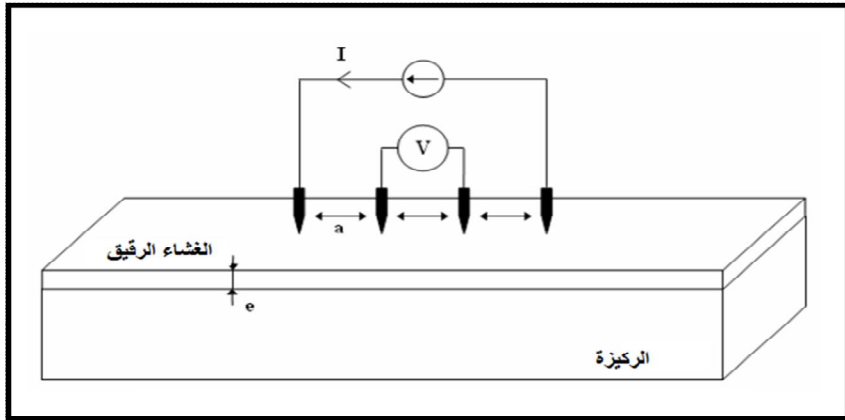
d: سمك الغشاء الرقيق.

$\frac{\rho}{d}$: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة R_s وتحطي وحدتها (Ω/\square).

K: معامل التناسب من الشكل $\left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)$ ،

وبتعويض قيمته في العلاقة (II. 14) نتحصل على العلاقة (II. 15) التي تسمح بحساب المقاومة.

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{U}{I}\right)\right) d \quad (15. II)$$



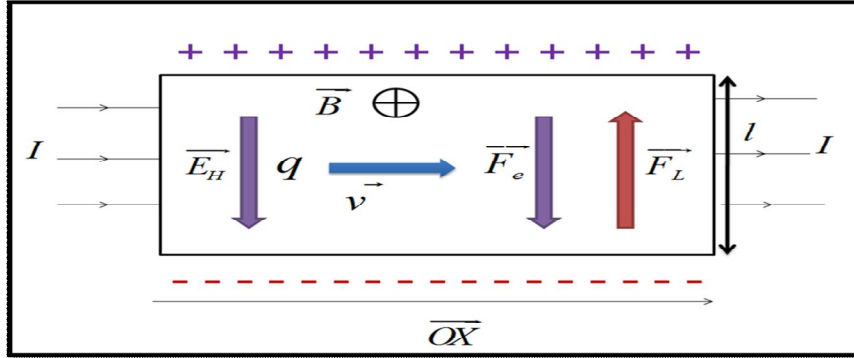
الشكل (II.18): رسم تخطيطي يوضح جهاز النقاط الأربعة [19].

II-4-7-2- قياسات فعل هول:

يعود فعل هول إلى الجهد الناتج عن انحراف حاملات الشحنة من قبل قوة لورنتز التي تساهم في دفعها في إتجاه معين يتم تحديده بالشحنة التي تمتلكها حاملات الشحنة وعبر قوة التوجيه الناتجة عن سرعة جرف الحاملات (إتجاه المجموعة بواسطة تدفق التيار) والحقل المغناطيسي [20].

❖ مبدأ فعل هول:

ليكن لدينا غشاء نصف ناقل مستطيل الشكل يعبره تيار كهربائي (I) مستمر ويكون موضوع في حقل مغناطيسي، فلاحظ العالم هول سنة (1879) أن هناك جهد بين طرفي الغشاء العمودي على شعاع التيار كما موضح في الشكل (19.II) ويسمى هذا الجهد بجهد هول ورمزه V_H [21].



الشكل(19.II): رسم يوضح مبدأ فعل هول منظر عمودي [22].

❖ تفسير الظاهرة:

إذا كان شبه ناقل عبارة عن متوازي السطوح موصول بمولد تيار مستمر في الاتجاه (ox) نطبق عليه حقل مغناطيسي (\vec{B}) على السطح الأكبر لشبه الناقل وعمودي عليه وعلى اتجاه التيار، أي يكون محمول على (ox). فتتجمع حوامل الشحنة الموجودة في شبه الناقل إلى قوة لورنتز التي تكتب بالعلاقة (16. II).

$$\vec{F}_L = q (\vec{v} \wedge \vec{B}) \quad (16. II)$$

حيث:

\vec{v} : سرعة حاملات الشحنة.

q : شحنة الإلكترون أو الفجوة.

مما يؤدي إلى إنحراف حوامل الشحنة وتجمع في السطح الجانبي لشبه الناقل وينتج جراء هذا الفصل لشحنات حقل كهربائي يسمى بحقل هول (E_H) وتسمى هذه الظاهرة بظاهرة هول. وينتج حقل هول قوة كهربائية تكتب بالعلاقة (17. II).

$$\vec{F}_e = q \vec{E}_H \quad (17. II)$$

هذه القوة تعاكس قوة لورنتز في الإتجاه ومع زيادة الفصل في الشحنات تصبح تساويها في الشدة وهنا يتوقف انحراف الشحنات، ومن العلاقة (16. II) و (17. II) نستنتج العلاقة (18. II).

$$E_H = v \cdot B \quad (18. II)$$

من خلال الشكل (18.II) يمكن أن نكتب :

$$V_H = v \cdot B \cdot l \quad (19. II)$$

وشدة التيار تكتب بالعلاقة (20. II).

$$I = n_e \cdot v \cdot h \cdot l \quad (20. II)$$

حيث:

$h \cdot l$: عرض، سمك العينة على التوالي.

n_e : تركيز الالكترونات (cm^{-3}).

من العلاقة (19. II) و العلاقة (20. II) يمكن كتابة العلاقة (21. II).

$$V_H = \left(\frac{1}{q \cdot n_e} \right) \cdot \frac{I \cdot B}{h} \quad (21. II)$$

حيث المقدار $\left(\frac{1}{q \cdot n_e} \right)$ يدعى بثابت هول ورمزه R_H . ويمكن كتابة العلاقة (22. II).

$$\alpha = R_H \cdot \frac{I \cdot B}{h} \quad (22. II)$$

تجريبيا يمكن تحديد تركيز حوامل الشحنة برسم تغيرات الجهد V_H بدلالة شدة التيار مع ثبات الحقل المغناطيسي أو العكس بدلالة الحقل المغناطيسي مع ثبات شدة التيار.

وحسب إشارة جهد هول يمكن تحديد نوع الشبة الناقل.

V_H : موجب يكون شبه الناقل من نوع p.

V_H : سالب يكون شبه الناقل من نوع n.

كما يمكن كذلك تحديد الناقلية الكهربائية لشبه الناقل و المقاومة النوعية و كذلك حركية الشحنة من ثابت من خلال العلاقة (23. II).

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q \cdot n_e \cdot \mu} = \frac{R_H}{\mu} = \rho \quad (23. II)$$

II-8- الخلاصة:

لقد إشتغل الفصل على دراسة الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها و أهم تقنيات ترسيبها بأنواعها الفيزيائية والكيميائية، ومميزات أهمية كل طريقة، ومن خلال هذا الفصل توضح أن طرق الترسيب عديدة و مختلفة اختلافا جوهريا لكن لا يمكن تفضيل طريقة عن الأخرى بحيث كل منها تملك ايجابيات و سلبيات و كل منها مناسبة دون غيرها لترسيب أغشية بميزات معينة، إضافة إلى تقديم عرض لطرق معاينة الأغشية الرقيقة المحضرة من الأشعة السينية (XRD) وكذلك UV-VIS، IR، تقنية المسابر الأربعة و قياسات فعل هول، والتي تمكن من إكتشاف الخواص البنيوية، الضوئية والكهربائية على التوالي.

مراجع الفصل الثاني

- [1] خ، عباس مشجل، و داد هنو عباس، دراسة تأثير التشعيع على الثوابت البصرية لأغشية (CdO) (ZnO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة ديالي للعلوم، المجلد6، العدد1، ص (152-147)، 2010.
- [2] خ، مشري، دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعمة باللانثانوم (La) و المرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، 2016.
- [3] K. Seeger, "Semiconductor physics", Wien – New York, (1978).
- [4] O. S. Heavens, "The Film physics", Methuen Young Co. Ltd., (1970).
- [5] عبد الله، محمد فارح، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الزنك المشوب بمجموعة الهالوجينات والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، كلية التربية، الجامعة المستنصرية، 2002
- [6] م. حزيز بلقاسم. دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية. مذكرة ماستر اكدمي. جامعة الوادي. 2014.
- [7] سقني ليلي. تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالحديد (Fe). مذكرة ماستر أكاديمي. جامعة الوادي. 2016.
- [8] E. Chen, "Thin Film Deposition", Applied Physics 298r, Harvard University, (2004).
- [9] G. Huertas, Étude des nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme des couches minces pour micro batteries au Lithium, Thèse Doctorat, 2006.
- [10] س، بضياف، دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر و حيود الأشعة السينية، مذكرة ماستر اكدمي، جامعة ورقلة، 2012.
- [11] M.Karima, Etude et realisation de semiconducteurs transparents ZnO dope vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques, these de doctorat, Universite Mouloud mammeri Tizi-ouzou, 2015.
- [12] Cullity B.D, "Elements of X-raf Diffraction", Second Edition, Addition Wesley, London, 1978.
- [13] H.Benamra, L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider-Biskra, 2013.
- [14] ع، ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni_(1-x)Zn_xO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011.
- [15] F,Yineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Mémoire De Magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [16] بن عمر سارة، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالحديد، مذكرة ماستر اكدمي، جامعة ورقلة، 2016.
- [17] Boubrik Nacer, comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilises com couche antireflet sur les proprietes de la cellule solaire a homo-jonction, Mémoire de Magister, Universite Mouloud mammeri Tizi-ouzou, 2013.
- [18] Ban Kalid Mohammed, Study of some optical Properties of PbS thin films deposited by Chemical Spray Pyrolysis Method, J. Technology, Vol. 30, Nos. 6, P. 140, 2012.
- [19] K. L. MENOUEUR, "Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD", Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MOULOUDE MAMMERI DE TIZI-OUZOU, (2011)
- [20] Othmane Mohamed, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra, 2010.
- [21] Robert Green, "Hall Effect Measurements in Materials Characterization", Washington University in St. Louis, Missouri, 2011.

[22] K. L. MENOUEUR , " Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD",Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MOULOUDE MAMMERI DE TIZI-OUZOU,(2011)

الفصل الثالث:

العمل التجريبي و النتائج

III- الفصل الثالث: العمل التجريبي و النتائج

III-1- مقدمة:

يتضمن هذا الفصل وصفا موجزا لنظام الرش بالانحلال الحراري المستعمل في العمل التجريبي لتحضير أغشية أكسيد النيكل (NiO) النقية بتركيز مختلفة (0.05, 0.1, 0.15, 0.2 (mol/L)) وكذلك أغشية (NiO) المطعمة بالحديد (Fe) بنسب مختلفة (3%، 6%، 9%، 12% و 15%)، إضافة إلى التعرف على الخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعمة بالحديد (Fe) اعتمادا على عدة تقنيات تستعمل لهذا الغرض. ومن أهم التقنيات والتجهيزات المستخدمة في هذا العمل:

✓ جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD).

✓ جهاز تشخيص الأشعة فوق بنفسجية مرئية (UV-Vis).

✓ جهاز النقاط الأربعة لقياس المقاومة الكهربائية.

✓ جهاز تشخيص الأشعة تحت الحمراء (FTIR).

ومن خلال هذه التقنيات تم الحصول على مجموعة من النتائج المهمة عن طبيعة الخصائص المختلفة لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقية المطعمة بالحديد (Fe). ومن أهم هذه النتائج تم التعرف على الخصائص البنيوية، الكهربائية والضوئية (النفادية، عرض الفاصل الطاقوي، طاقة اورياخ... الخ).

III-2- ترسيب الأغشية بتقنية الرش بالانحلال الحراري:

يتم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) على ركائز زجاجية باستخدام منظومة الرش بالانحلال الحراري، حيث نستعمل نترات النيكل $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ على شكل مسحوق ذات اللون أخضر كمصدر للنيكل، و نترات الحديد $(\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ على شكل مسحوق كمصدر للحديد (Fe).

وتعتمد طريقة الرش هذه على عدة عوامل منها:

✓ أنواع المواد الأولية.

✓ نوع الركيزة الزجاجية .

✓ معدل الترسيب .

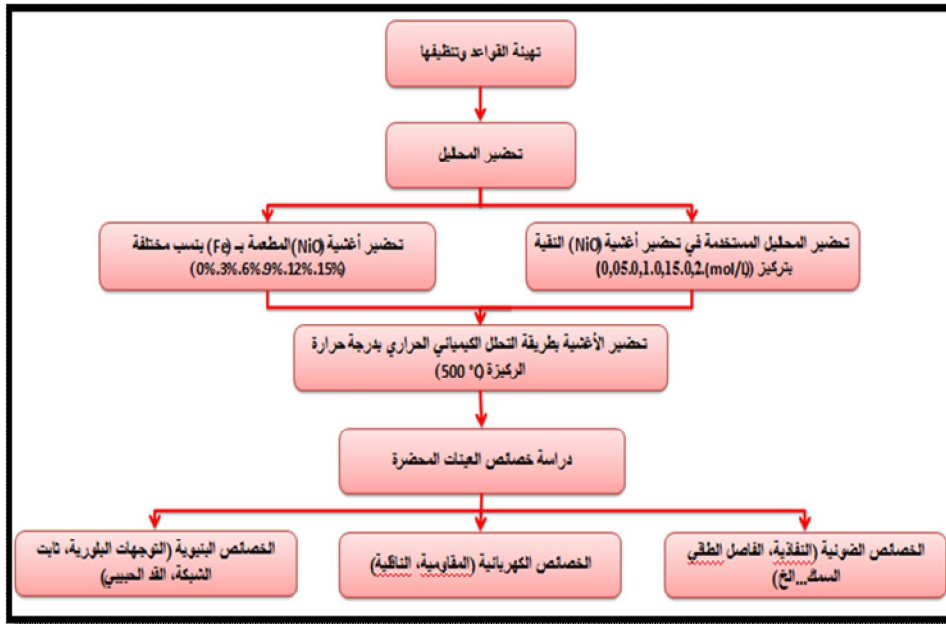
✓ درجة حرارة الركيزة.

✓ الضغط.

✓ بعد الركيزة عن جهاز الرش.

إن الآلية التي تستند عليها هذه الطريقة لتشكيل الأغشية هي ارتباط شوارد النيكل مع شوارد الأكسجين الموجودة في الهواء في حالة عدم التطعيم، أما عند التطعيم يتم ارتباط شوارد النيكل و شوارد الحديد مع شوارد الأكسجين، يليه التوضع على سطح الركيزة الزجاجية والذي يعتمد بدوره على درجة حرارة الركيزة الزجاجية وهنا يحدث الترسيب للأغشية.

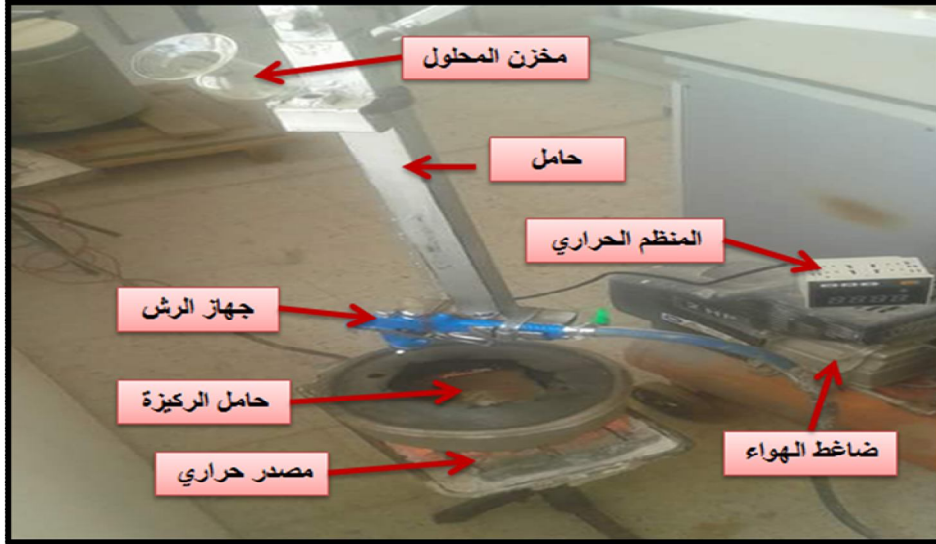
ويوضح الشكل (1.III) الخطوات المتبعة في الجانب العملي لتحضير أغشية رقيقة لأكسيد النيكل النقي و المطعم بالحديد بنسب حجمية مختلفة.



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

III-2-1 - التركيب التجريبي للرش بالإنحلال الحراري (Spray Pyrolysis):

إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) تم إنجازه على مستوى مخبر استغلال وتنمين المصادر الطاقوية الصحراوية (Levres) بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي كما هو موضح من خلال الشكل (2. III).



الشكل (2.III): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الإنحلال الحراري.

و وظيفة العناصر الرئيسية لتركيب التجريبي:

- ✓ حامل الركيزة: وهي عبارة عن صفيحة (مصنوعة من السيراميك) 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).

✓ جهاز الرش: و به يتم رش المحلول على الركيزة.

III-2-2-2- تحضير الأغشية الرقيقة:

III-2-2-1- الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقي المطعم بالحديد:

خلال هذا العمل التجريبي تم إستعمال محلول نترات النيكل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) كمصدر (Ni)، و حجم المحلول الابتدائي (50.mL) مع أخذ تراكيز (0.05,0.1,0.15,0.2 .mol/L) بالنسبة للأغشية أكسيد النيكل النقية، وفي حالة التطعيم تم استخدام المحلول الابتدائي بتركيز (0.1 mol/L). و مصدر المادة المطعمة (Fe) هو ($\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). 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 (500°C).

✓ معدل الرش (1.5 mL/min).

✓ الرش لمدة دقيقتين ثم تعاد العملية مرة أخرى، حيث لا يمكن الرش على القواعد الزجاجية دفعة واحدة تجنباً لبرودتها.

✓ المسافة العمودية الفاصلة بين جهاز الرش و العينة (30cm) تقريبا.

✓ الضغط (0.5 bar).

III-2-2-2- تحضير القواعد الزجاجية:

تم استخدم قواعد زجاجية من نوع (CITOPUS- REF-0302-0004) و أبعادها ($25 \times 75\text{mm}$). مع ضرورة تنظيف القواعد الزجاجية بمراحل عدة (استعمال الإيثانول، حمض HCl، الماء المقطر) لضمان دقة التنظيف وما لذلك من اثر بالغ الأهمية في تركيب مادة الغشاء المحضر، لأن وجود الشوائب على سطح القاعدة يؤثر سلباً على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه، أما درجة الحرارة المثلى للركيزة من أجل ترسيب الأغشية (NiO) النقية والمطعمة تكون في حدود (500°C).



الشكل (3.III): الركائز الزجاجية المستخدمة.

III-2-2-3- تحضير المحلول للعينات الغير مطعمة:

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) وذلك إنطلاقاً من محلول نترات النيكل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) كتلته المولية ($M=290.8\text{g/mol}$) بكثافة ($d=2.05$) بتركيز مختلفة، وحجم (50mL)، فنحصل على الكتلة (m) إنطلاقاً من العلاقة (1.III) ونتائج موضحة في الجدول (1.III).

$$m = C \cdot M \cdot V \quad (1.III)$$

حيث:

C : التركيز المولي (mol/L).

M : الكتلة المولية (g/mol)

V : حجم المحلول (L).

الجدول(1.III): القيم الوزنية لمادة نترات النيكل $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$.

0.2	0.15	0.1	0.05	التركيز (mol/L)
2.908	2.181	1.455	0.727	الكتلة (g)

III-2-2-4- تحضير المحلول للعينات المطعمة:

تم إختيار التركيز (0.1mol/L) وذلك بسبب النتائج المتحصل عليها من هذا التركيز. ولتطعيم أكسيد النيكل بالحديد استعملت النسب الحجمية بين محلول التطعيم ذو تركيز (0.1mol/L) و المحلول الأساسي $V_{s_1} = 50\text{ml}$ كما في المعادلة (2.III). إن مصدر الحديد أخذ من مسحوق نترات الحديد على شكل مسحوق ذات الصيغة $(\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ كتلته المولية (404 g/mol) . ولتحضير محلول تركيزه (0.1mol/L) تم وزن كتلة قدرها (0.202g) بإستخدام العلاقة (1.III).

$$\frac{V_{s_2}}{V_{s_1}} = w \% \quad (2.III)$$

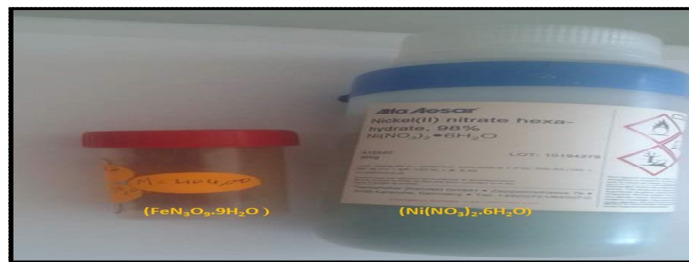
حيث:

 V_{s_1} : حجم المحلول الأساسي (المحلول المذاب فيه نترات النيكل) V_{s_2} : حجم محلول التطعيم (المحلول المذاب فيه نترات الحديد)

w: النسبة المئوية الحجمية للتطعيم.

الجدول(2.III): يوضح النسب الحجمية للمحلول المطعم.

15	12	9	6	3	0	(Fe/NiO)%
7.5	6	4.5	3	1.5	0	حجم المحلول المطعم (mL)



الشكل (4.III): مادتي نترات النيكل و نترات الحديد.

III-2-2-5- ترسيب الأغشية الرقيقة:

توضع القواعد الزجاجية على سخان كهربائي حتى تصل إلى درجة حرارة (500 °C) ثم يرش المحلول لمدة (10 sec) تعقبها فترة توقف لمدة (2 min) لتعود القاعدة الزجاجية إلى درجة حرارة القاعدة (500 °C) ثم يستأنف الرش لفترة أخرى حتى انتهاء المحلول المحضر، وبعد الانتهاء من عملية الرش يغلق السخان الكهربائي وتترك القاعدة الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة بإكمال عملية الأكسدة والنمو البلوري وعدم تكسر القاعدة الزجاجية بسبب الاختلاف المفاجئ لدرجة الحرارة.

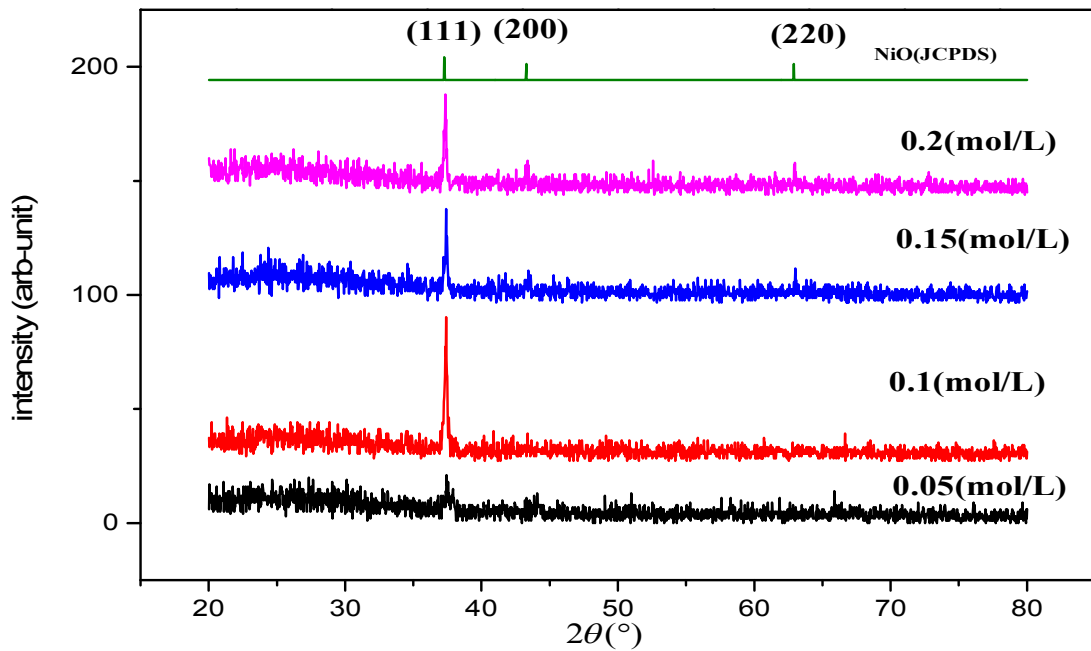
III-3- الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة:

III-3-1- إنعراج الأشعة السينية (XRD):

III-3-1-1- العينات الغير المطعمة:

أظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة الغير المطعمة بنسب تركيز mol (0.05,0.1,0.15,0.2/L). أنها ذات تركيب متعدد التبلور ومن نوع مكعبي (cubic) وهذا ما يتفق مع النتائج البحوث السابقة^[1].

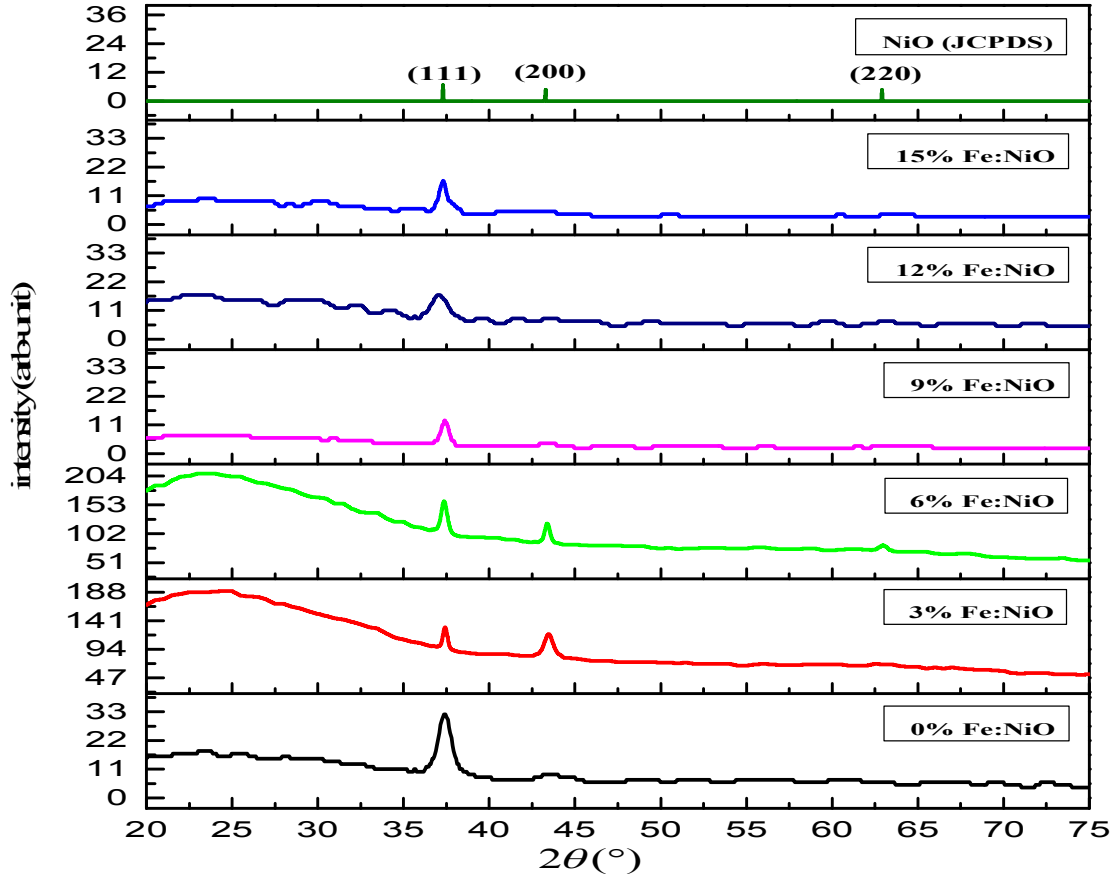
الشكل (III.5) يبين منحنيات حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة، ومن خلال تحليل هذه المنحنيات تم معرفة مواقع القمم (Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلاً بناءً عند توفر شرط براغ، ونلاحظ أن الإتجاه السائد للنمو هو (111) وعدم تغير هذا للاتجاه باختلاف التراكيز، أما القمم (200) و(220) فهي تظهر بشدة ضعيفة، كما يلاحظ أن العينة ذات التركيز (0.1 mol/L) تشكل قمة بشدة كبيرة مقارنة بالعينات الأخرى في الاتجاه (111). ويظهر هذا الاتجاه في العينات الأربعة في مجال الزاوية (2θ) ($37.30^\circ - 37.56^\circ$) وهذا ما يتفق مع نتائج المرجع^[2]. كما تتفق هذه النتائج إلى حد ما مع البطاقة الدولية القياسية (JCPDS04-0835)، $2\theta = 37.280^\circ$.



الشكل (III.5): مخطط إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بتراكيز مختلفة.

III-3-1-2- العينات المطعمة:

يظهر الشكل (6.III) منحنيات حيود الأشعة السينية للأغشية المطعمة بالحديد، من خلال تحليل هذه النتائج تبين أن تطعيم أكسيد النيكل بالحديد أدى إلى نقص في شدة القمة للاتجاه (111) في نمط حيود الأشعة السينية مقارنةً بأغشية (NiO) الغير مطعمة مع ظهور الاتجاه (200) بالنسبة للعينات (6%، 3%). لكن نلاحظ أن اتجاه (111) يبقى هو الاتجاه التفضيلي للأغشية، تدل القمة الموافقة لـ ($2\theta = 37.30^\circ$) على ظهور النظام المكعبي Cubic [2].



الشكل (6.III): مخطط إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل المطعم بالحديد بنسب مختلفة.

يمكن تلخيص أهم النتائج التي يقدمها إنعراج الأشعة السينية (XRD) من المسافة البلورية وثابت الشبكة (a) بالإضافة إلى (FWHM) و القدر الحبيبي، لاحظ الجدول (3.III).

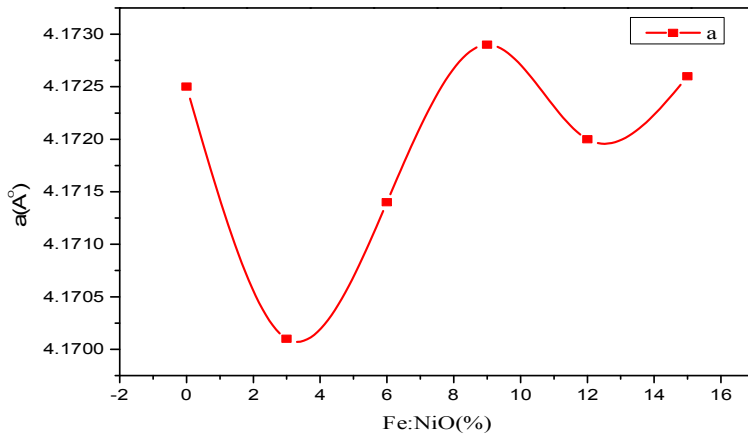
III-3-2-2- تحديد ثوابت الشبكة البلورية:

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية (d) في الاتجاهات المفضلة (111) مع الاتجاه (200) بالنسبة لنسب التطعيم (3%، 6%) باستخدام قانون براغ من خلال العلاقة (3. II)، إذ وجد أن قيم المسافة بين المستويات الذرية للأغشية النقية والمطعمة بالحديد في الاتجاه (111) تتراوح بين ($2,39 - 2,409 \text{ \AA}$)، وأما في الاتجاه (200) فقيمتها في حدود ($2,08 \text{ \AA}$) وهذا ما يتفق إلى حد ما مع بطاقة (JCPDS). لاحظ الجدول (3.III) حيث نلاحظ عند التطعيم بذرات الحديد يؤدي إلى تغير في قيمة المسافة بين المستويات البلورية (d) وهذا ما يدل على أن التطعيم يؤثر على المسافة الشبكية بين الذرات.

يتم حساب ثابت الشبكة (a) لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي و المطعم بالحديد (Fe) وذلك باستخدام العلاقة التالية :

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.III)$$

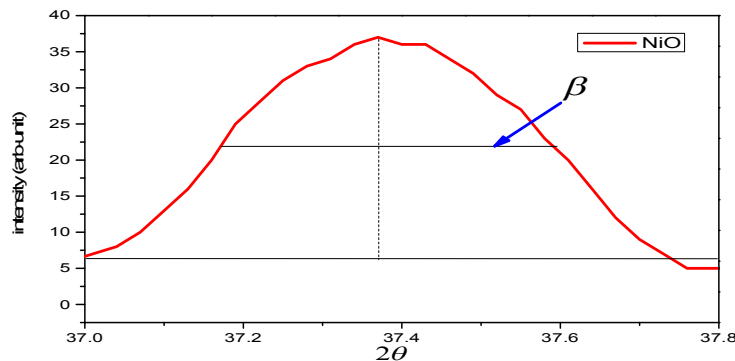
يظهر الجدول (3.III) قيم ثابت الشبكة (a) لأكسيد النيكل النقي والمطعم، بحيث نلاحظ من خلاله أن هناك تقارب كبير بين القيم الثابت (a) النظرية (المتحصل عليها من بطاقة JCPDS، $a_{th} = 4.1769 \text{ \AA}$) والتجريبية المتحصل عليها ($a_p = 4.1725 \text{ \AA}$) عند التركيز (0.1. mol/L)، أما في حالة التطعيم بالحديد نلاحظ انه يوجد تغير في ثابت الشبكة (a) بتغير نسب التطعيم، إذ نلاحظ نقصان في الثابت الشبكة إلى غاية نسبة التطعيم (6%) كما يتضح في الشكل (7.III). ويفسر ذلك بأنه هناك إستبدال شوارد النيكل (Ni^{+2}) بشوارد الحديد (Fe^{+3}) بحيث لدينا $r_{Fe^{+3}} = 0.64(\text{Å})$ و $r_{Ni^{+2}} = 0.72(\text{Å})$. وبالنسبة لتطعيم (15%، 12%، 9%) نلاحظ أن قيمة ثابت الشبكة (a) يساوي القيمة الابتدائية تقريبا عند الغشاء النقي لـ (NiO) ذات التركيز (0.1.mol/L) ونفسر هذا انه ليس هناك استبدال بين الشوارد وتصبح شوارد الحديد تحتل الشواغر داخل الشبكة البلورية وشوارد النيكل تحتل مواقعها. وهذا ما يدل على أن الحديد (Fe) لديه تأثيرات على التركيب البلوري للأغشية (NiO).



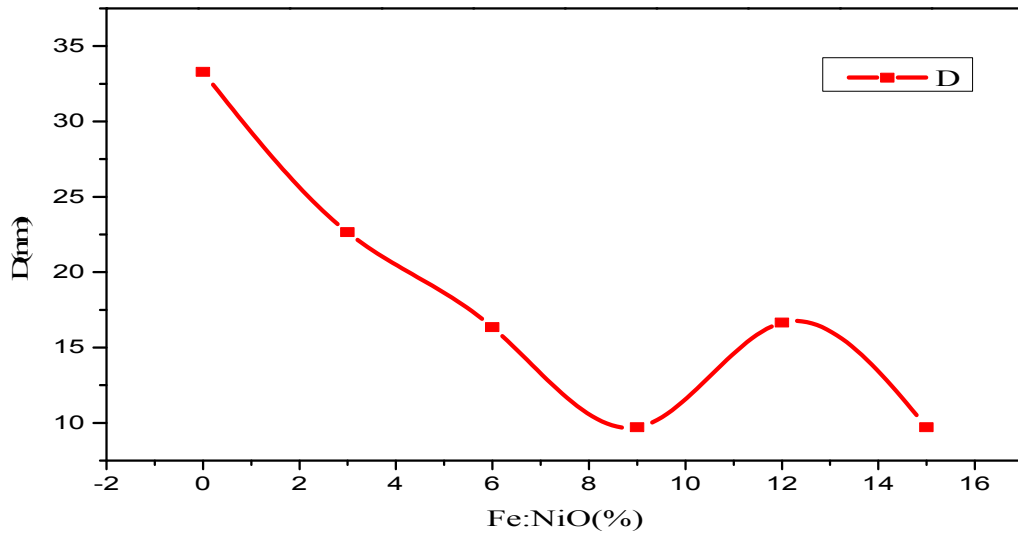
الشكل (7.III): تغيرات قيم ثابت الشبكة (a) بدلالة نسب التطعيم.

III-2-3- القد الحبيبي:

تم حسابه باستخدام العلاقة (6. II) لكافة الأغشية المحضرة للاتجاه التفضيلي (111) عدا النسبة (3%) (6%) فقد تم حسابه للاتجاهين (111) و(200)، والشكل (7.III) يبين كيفية تعيين β إنطلاقاً من إنعراج الأشعة السينية وقد وُجد أن قيمه تتراوح بين (9,7163-33,2943.nm) بالنسبة للأغشية النقية والمحضرة بأربع تراكيز مختلفة، أما للأغشية المطعمة فهو يتراوح بين (9,7136-16,6452. nm) كما هو موضح في الجدول (3.III)، ويلعب القد الحبيبي للمواد المتبلورة دوراً مهماً في تحديد خصائص المادة.



الشكل (8.III): تحديد قيمة (β) إنطلاقاً من إنعراج الأشعة السينية.



الشكل (9.III): يوضح تغيرات القد الحبيبي بدلالة نسب التطعيم.

الجدول (3.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطيف إنعراج الأشعة السينية (XRD).

D (nm)	$FWHM \beta$ (°)	a (Å)	hkl	d_{hkl} (Å)	2θ (°)		
-----	-----	4.1769	111	2.4100	37.280	NiO(JCPDS04-0835)	
-----	-----		200	2.0880	43.297		
-----	-----		220	1.4760	62.916		
9.7163	0.8640	4.1435	111	2.3923	37.5654	0.05mol/L	NiO
33.2943	0.2520	4.1725	111	2.4090	37.3000	0.1mol/L	
29.1367	0.2880	4.1588	111	2.4011	37.4231	0.15mol/L	
33.2916	0.2520	4.1671	111	2.4059	37.3466	0.2mol/L	
22.6542	0.2755	4.1701	111	2.4063	37.3292	(3%)	NiO:Fe
	0.576		200	2.0861	43.3415		
16.3511	0.4700	4.1714	111	2.4040	37.3798	(6%)	
	0.5760		200	2.0895	43.2692		
9.7136	0.8640	4.1729	111	2.4092	37.2967	(9%)	
16.6452	0.5040	4.1720	111	2.4087	37.3053	(12%)	
9.7127	0.3542	4.1726	111	2.4090	37.299	(15%)	

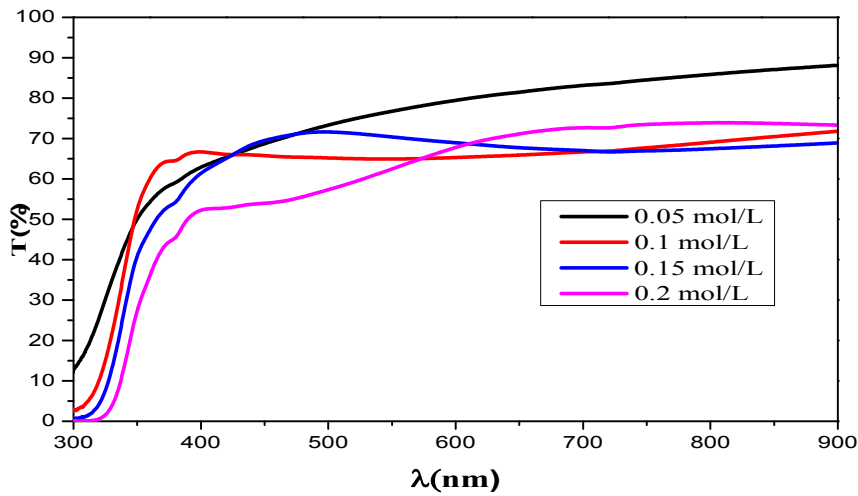
4-III- الخصائص الضوئية:

إن دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث تسمح لنا دراسة هذه الخصائص بإعطاء فكرة عن التطبيقات المتاحة لهذه الأغشية، ومن أهم هذه الخصائص النفاذية، الفاصل الطاقى، طاقة أورباخ و سمك الغشاء.

III-4-1- النفاذية:

III-4-1-1- العينات الغير مطعمة:

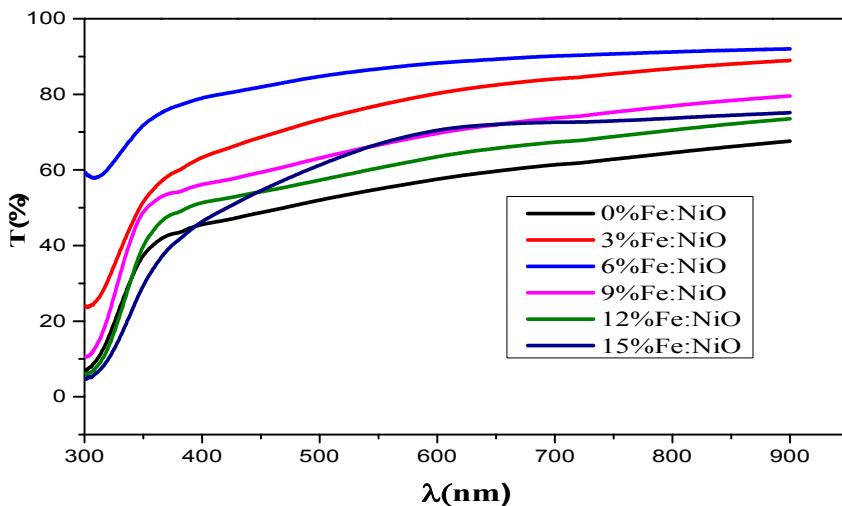
تم إجراء قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900.nm) لجميع أغشية أكسيد النيكل المحضرة بأربع تراكيز مختلفة، و رسمت العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي الموضحة في الشكل (10.III)، وقد أوضحت النتائج أن النفاذية تزداد تدريجيا تبعا لزيادة الطول الموجي لجميع أغشية أكسيد النيكل، إذ تبين أن قيم النفاذية تكون أقل ما يمكن في منطقة الأطوال الموجية فوق البنفسجية من الطيف ضمن المدى (300-350.nm) و تبدأ قيم النفاذية بالزيادة تدريجيا مع زيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (400 -700.nm) و نلاحظ ثبوت قيم النفاذية تقريبا في المنطقة تحت الحمراء من (62%) إلى غاية (87%).



الشكل (10.III): أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقية.

III-4-1-2- العينات المطعمة:

يظهر الشكل (11.III) مجموعة من أطياف النفاذية بدلالة الطول الموجي ضمن الأطوال الموجية (300-900.nm) لأغشية أكسيد النيكل المطعم بالحديد (Fe) بينت هذه النتائج أن أكسيد النيكل النقي له نفاذية تقدر حوالي بـ (64%) وسرعان ما تزداد بزيادة نسب التطعيم حتى تفوق (80%) ويعود ذلك إلى وجود نقصان في إمتصاص الطاقة الضوئية المرئية.



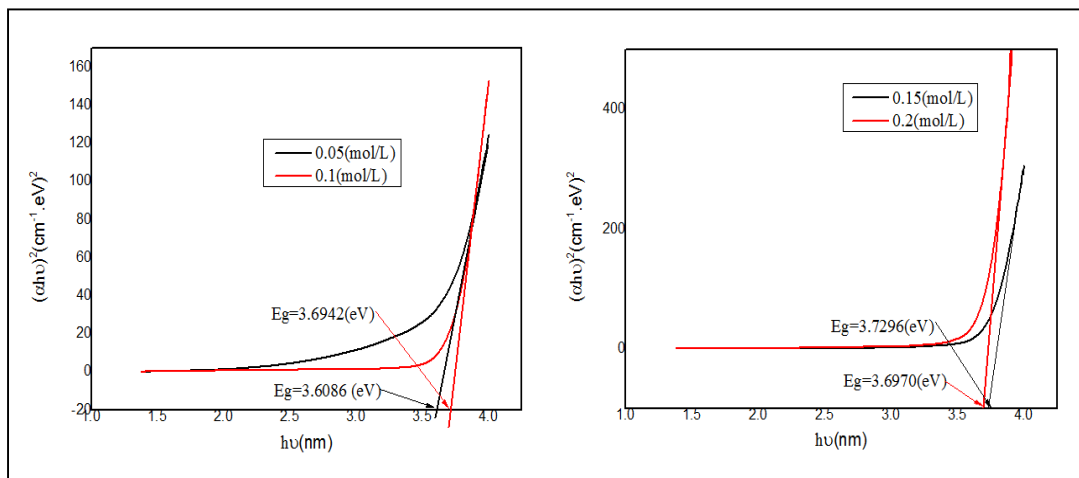
الشكل (11.III): أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل (Fe:NiO).

يمكن القول أن النقصان في الامتصاص (الزيادة الحادة في النفاذية) عند التطعيم أدى إلى نقصان في عدد الانتقالات الإلكترونية بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ.

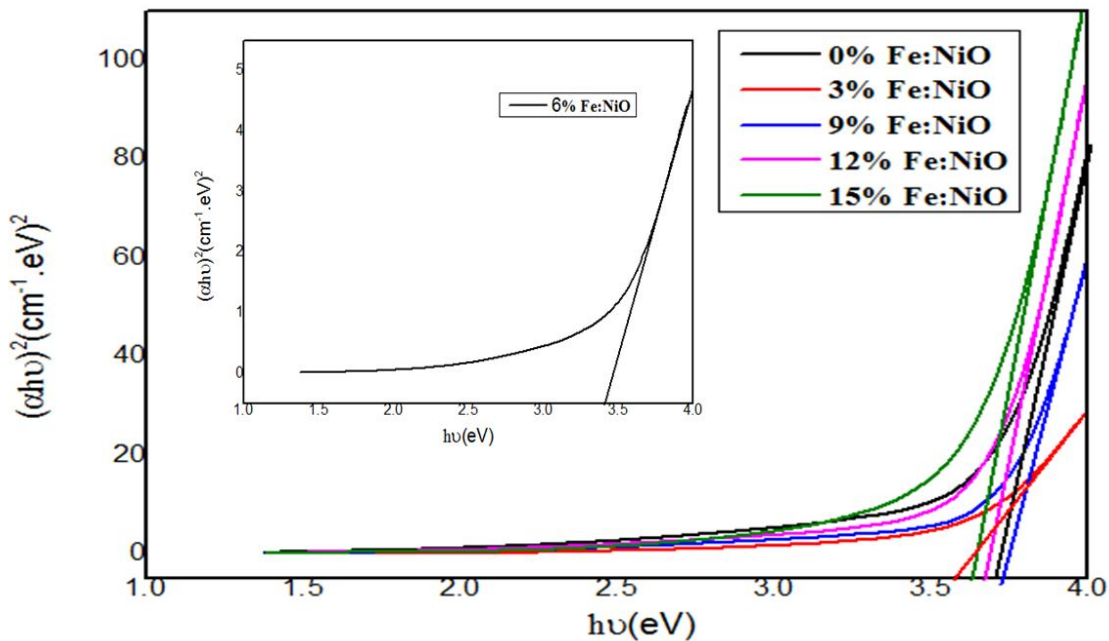
إن المجال القريب من (400.nm) الذي تزداد فيه النفاذية بشكل حاد يسمى بحافة الامتصاص الأساسية وهذا يدل على أن المادة المحضرة هي شبه ناقل ذو فاصل طاقي كبير [3].

III-4-2- الفاصل الطاقي:

يتم تحديد الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة من خلال علاقة (Tauc) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ وفقا لتغير $(h\nu)$. ويوضح الشكل (12.III) منحنيات تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية أكسيد النيكل النقية المحضرة بتركيز مختلف وأما الشكل (13.III) يوضح عرض الفاصل الطاقي للأكسيد النيكل المطعمة بالحديد بنسب مؤوية مختلفة.



الشكل (12.III): منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية أكسيد النيكل النقية المحضرة بتركيز مختلف.



الشكل (13.III): منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالحديد.

الجدول (4.III): قيمة الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالحديد.

15	12	9	6	3	0	Fe(%)
3.6423	3.6765	3.7240	3.4186	3.5760	3.6964	E _g (eV)

يظهر الجدول (4.III) قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالحديد بالنسب المعطاة، حيث يلاحظ من خلال قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها أنها تتناقص بنسبة معتبرة إلى غاية (3.4.eV) وذلك عند نسب التطعيم بالحديد (0%) إلى (6%) في المقابل تزداد عند التطعيم (9%) وتقدر (3.72.eV) ومن ثم يتناقص عند التطعيم بالنسب (12%، 15%).

يفسر هذا النقصان بأنه عندما يتم استبدال ذرات النيكل بذرات الحديد يتشكل مستوي فجوات فوق عصابة التكافؤ مما يؤدي إلى نقصان في الفاصل الطاقي الممنوع (E_g)، كذلك يعود إلى تأثير فعل (Roth) [4]. وهذا ما يؤكد حصول تغيرات في تجانسية المستويات الموضعية وكثافتها والتي تزداد بزيادة تركيز (Fe) في الأغشية المرسبة أي زيادة حاملات الشحنة.

أما الزيادة فهي راجعة إلى فعل انزياح (Burstien-Moss) حيث ينشئ مستوي مانحات نتيجة التطعيم ويكون قريب جدا من عصابة النقل فتكفي درجة الحرارة العادية لرفع الإلكترونات لعصابة النقل فيمتلئ قعر عصابة النقل لتزداد قيمة فاصل الطاقي.

III-4-3 - طاقة أورباخ:

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، وتتعلق بطيف الامتصاص وفق العلاقة (4.III) [2].

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)} \quad (4.III)$$

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u) من رسم منحى تغيرات الدالة الخطية (ln(α)) بدلالة طاقة الفوتون (hν) الموضحة في الأشكال (14.III)، (15.III)، حيث مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ (E_u).

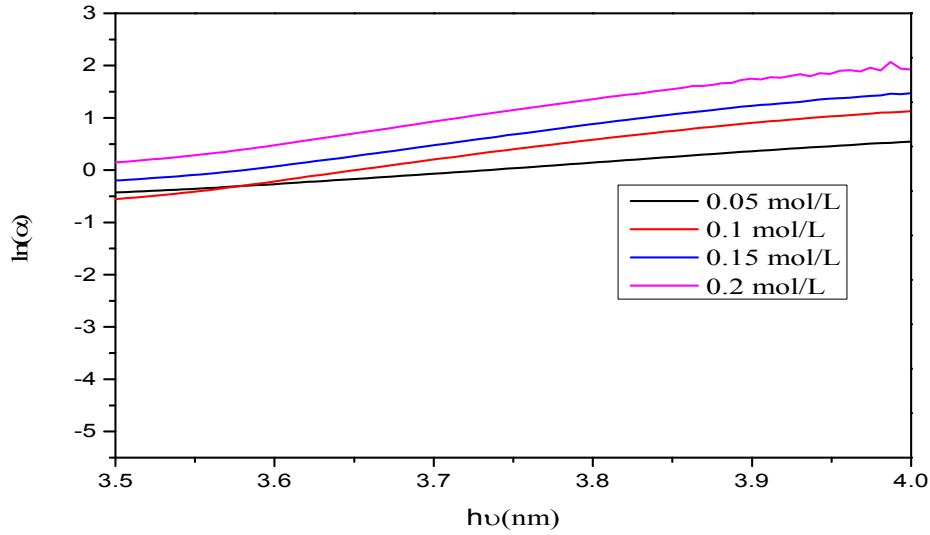
في حالة الأغشية أكسيد النيكل النقية المحضرة بتراكيز مختلفة نلاحظ أن قيم طاقة أورباخ متناقصة بزيادة التركيز المولي وقيمتها تكون محصورة في المدى (0.2720 - 0.54711 eV). انظر الجدول (5.III).

يظهر الجدول (6.III) قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل المطعم بالحديد بنسب (0% - 15%) و يتضح أن طاقة أورباخ تتزايد مع تزايد نسب التطعيم (6% - 0) ثم تتناقص عند النسب (9%) لتعود بعدها للزيادة.

يفسر النقصان في قيمة طاقة أورباخ وذلك لأن عدد مستويات الطاقة الموضعية في الفاصل الطاقي البصري تقل وبذلك تقل طاقة أورباخ مما يؤدي إلى زيادة الفاصل الطاقي، وهذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكسا للسلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقي كما هو موضح في الشكل (16.III) وبالتالي تصبح المادة متبلورة بصورة جيدة [4].

الجدول (5.III): قيم طاقة اورباخ لأغشية أكسيد النيكل النقية المحضرة بتراكيز مختلفة.

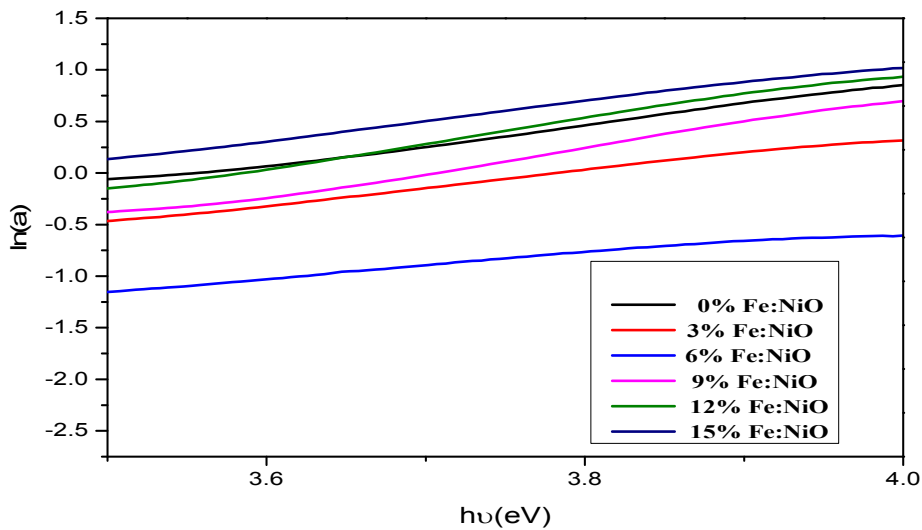
0.2	0.15	0.1	0.05	العينات (mol/L)
0.2920	0.2835	0.2886	0.54711	طاقة اورباخ Eu(eV)



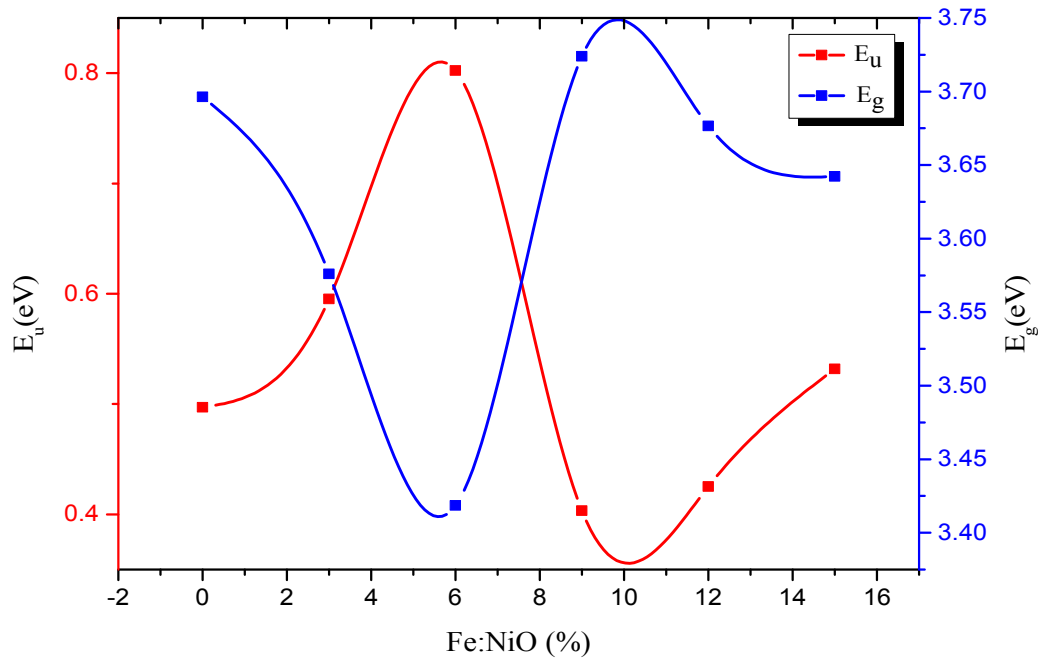
الشكل (14.III): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة ($h\nu$) لأغشية أكسيد النيكل بتراكيز مختلفة.

الجدول (6.III): قيم طاقة اورباخ لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالحديد بنسب مختلفة.

15	12	9	6	3	0	Fe(%)
0.5318	0.4251	0.4032	0.8024	0.5953	0.4970	Eu(eV)



الشكل (15.III): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة ($h\nu$) لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالحديد.



الشكل (16.III): منحني تغيرات طاقة اورباخ و الفاصل الطاقى بدلالة نسب التطعيم لأغشية (Fe:NiO).

III-4-4 - تحديد سمك الأغشية:

لتحديد سمك الأغشية المرسبة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالحديد تم استخدام برنامج (Hebal Optic). ونتائج موضحة في الجدول (7.III).

الجدول (7.III): قيم السمك لمختلف العينات المحضرة.

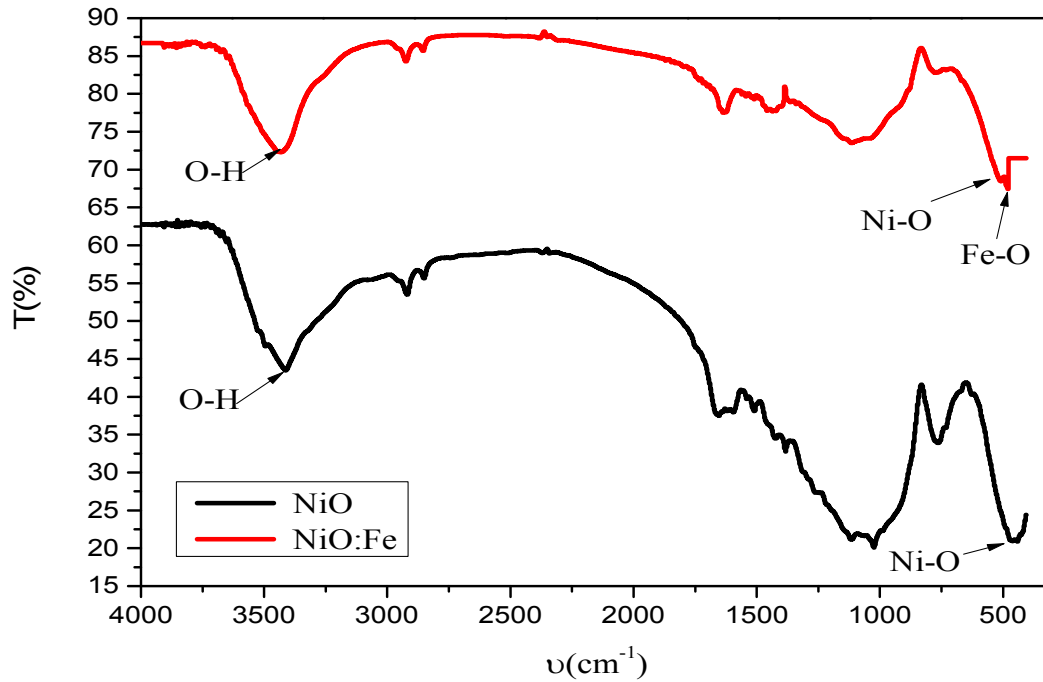
السمك (nm)	العينات (mol/L)	السمك (nm)	(Fe/Ni) (%)
229	0.05	204.86	0
221	0.1	215.513	3
100.16	0.15	200.505	6
180.8	0.2	218.41	9
		202.097	12
		202.58	15

III-4-5 - مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

تم مسح مجال الترددات cm^{-1} (4000-400) بواسطة جهاز (SHIMADZU Model IR Affinity1) وهذا في مخبر (VTRS) بجامعة الوادي، بحيث أي تردد ممتص يميز نوع إهتزاز رابطة معينة وعليه سوف نستخدم هذه الخاصية لتتبع دراسات خصائص الروابط الكيميائية (Ni-O) و (Fe-O) لأغشية أكسيد النيكل (NiO) الغير مطعمة والمطعمة بنسب مختلفة من الحديد (Fe).

يتم تحديد الروابط الكيميائية من خلال مواقع اهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء الشكل (17.III)

وبالتالي استنتاج الرابطة الكيميائية (Ni-O) و (Fe-O) والجدول (8.III) يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق لها.



الشكل (17.III): طيف (FTIR) للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي و المطعمة.

الجدول (8.III): يوضح نوع الرابطة و التردد الموافق لها.

FTIR-NiO:Fe			FTIR-NiO		
المرجع	نوع الرابطة	التردد (cm ⁻¹)	المرجع	نوع الرابطة	التردد (cm ⁻¹)
8	Fe-O	428.2	5	Ni-O	443.63
9	Ni-O	505.35	6	C-H	1118.71
7	C-H	1111	6	C-H	1423.47
7	H-O	3425.58	7	H-O	3423.47

III-5- الخصائص الكهربائية:

تحظى الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعمة باهتمام كبير من طرف الباحثين و ذلك لما تملكه هذه الأغشية من خصائص كهربائية جيدة تستعمل في العديد من التطبيقات الصناعية منها الخلايا الشمسية، شاشات العرض، المتحسسات الغازية... الخ ومن هذه الخصائص نذكر على وجه الخصوص الناقلية والمقاومية الكهربائية.

III-5-1- المقاومة السطحية و الناقلية:

مكننا تقنية النقاط الأربعة من الحصول على قيم المقاومة السطحية (R_s) و الناقلية الكهربائية (σ) لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالحديد (Fe)، إنطلاقاً من قياسات فرق الجهد و التيار الكهربائي، والجدول يلخص قيم المقاومة السطحية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بنسب مختلفة من الحديد (Fe). وتعتبر الناقلية (σ) أحد أهم الخصائص الكهربائية ويمكن التعبير عنها إنطلاقاً من قيم كل من المقاومة السطحية (R_s) والسمك (d) بالعلاقة (5.III). يوضح الجدول (9.III) نتائج قياسات الجهد والتيار بواسطة تقنية النقاط الأربعة

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_s \cdot d} \quad (5.III)$$

حيث:

ρ : المقاومة ($\Omega \cdot \text{cm}$).

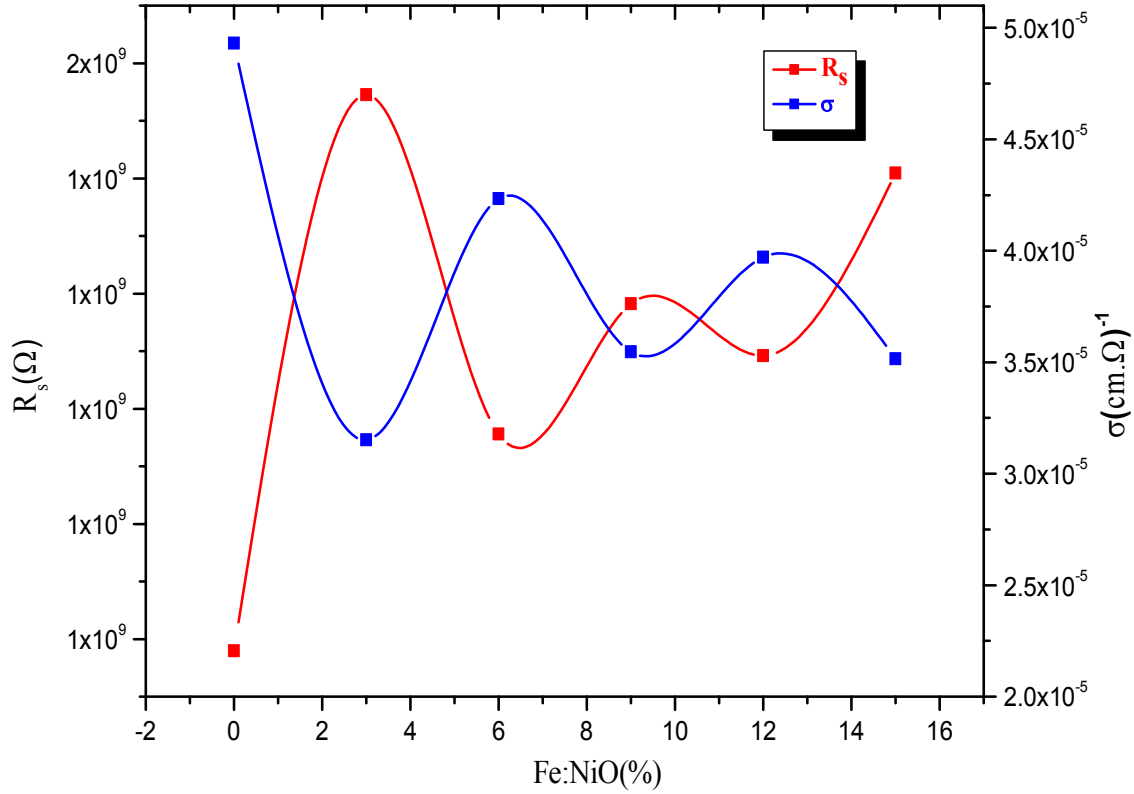
d : سمك الغشاء (cm).

الجدول (9.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (R_s) و (σ) بتقنية النقاط الأربعة.

Fe(%)	$R_{sM} (\Omega) \cdot 10^9$	$\sigma_M (cm \cdot \Omega)^{-1} \cdot 10^{-5}$
0	0.9898	4.9315
3	1.6308	2.8452
6	1.3182	3.7833
9	1.4564	3.1437
12	1.3884	3.5637
15	1.4044	3.5147

يوضح الشكل (18.III) تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_s) بدلالة نسب التطعيم بالحديد (Fe) لأغشية أكسيد النيكل (NiO)، نلاحظ انه كلما ازدادت المقاومة السطحية نقصت الناقلية الكهربائية وهذا ما تجسده العلاقة (5.III). تتناقص قيمة الناقلية الكهربائية تناقصاً حاداً عند نسبة التطعيم (3% Fe)، لتتناقص بشكل طفيف عند باقي النسب التطعيم الأخرى، عموماً يمكن القول أن التطعيم بالحديد يؤدي الى زيادة المقاومة السطحية لأغشية أكسيد النيكل.

بغية معرفة كيفية تأثير المعالجة الحرارية على الناقلية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالحديد، تم أخذ خمس قطع من العينة (6% Fe:NiO) وتعرضها لخمس درجات حرارة مختلفة داخل الفرن لمدة ساعتين، ومن ثم إعادة حسابات قيم الناقلية وذلك اعتماداً على نتائج قياسات الجهد والتيار بواسطة تقنية النقاط الأربعة ونتائج موضحة في الجدول (10.III).

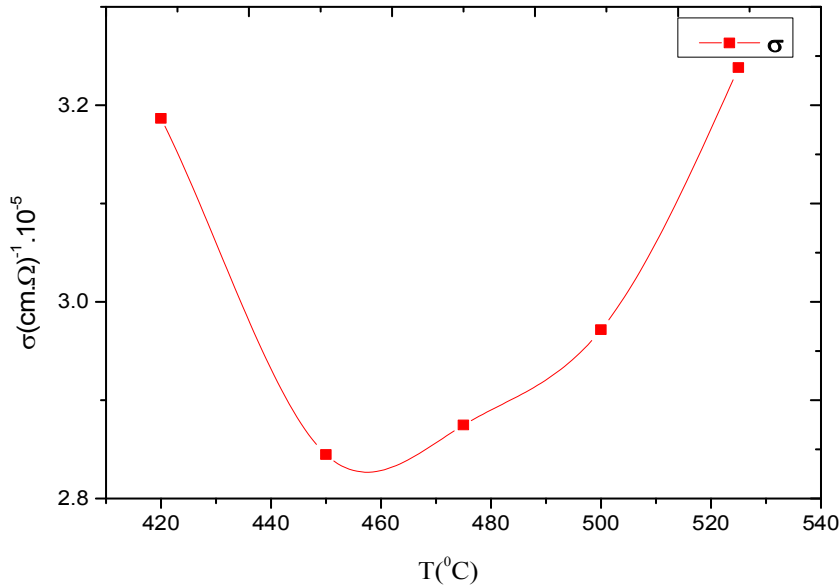


الشكل(18.III): تغيرات قيم كل من (σ) و (R_s) بدلالة نسب التطعيم لأغشية (Fe:NiO).

الجدول (10.III): النتائج المتحصل عليها من قياسات (R_s) و (σ) بتقنية النقاط الأربعة بعد المعالجة الحرارية.

T(°C)	$R_{s_M} (\Omega) \cdot 10^9$	$\sigma_M (cm.\Omega)^{-1} \cdot 10^{-5}$
بدون معالجة	1.3182	3.7833
420	1.5651	3.1866
450	1.7531	2.8448
475	1.7349	2.8746
500	1.6783	2.9715
525	1.5402	3.2381

من خلال الشكل (19.III) الذي يمثل منحنى تغيرات قيم (σ) بدلالة درجة الحرارة لـ (Fe:NiO6%) بعد المعالجة الحرارية، تبين أن المعالجة الحرارية في مجال درجات الحرارة (420 -500.°C) تعمل على زيادة المقاومة السطحية لأغشية أكسيد النيكل في حالة التطعيم بالحديد (6%Fe:NiO) وعند درجة الحرارة (525.°C) يلاحظ تناقص طفيف.



الشكل (19.III): تغيرات قيم (σ) بدلالة درجة الحرارة لـ (6%Fe:NiO) بعد المعالجة الحرارية.

III-6- خلاصة:

تم التعرف في هذا الفصل على تركيب العمل التجريبي المستخدم لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة (Fe:NiO) بطريقة الرش بالإنحلال الحراري، وتم التعرف من خلال النتائج والمناقشة أن لأغشية أكسيد النيكل (NiO) بنية بلورية مكعبة، وتبين أن التطعيم بالحديد (Fe) يبدي تأثير على البنية البلورية مما أدى إلى نقصان في قيمة ثابت الشبكة (a)، و إرتفاع قيم النفاذية الضوئية في منطقة الطيف المرئي، كما شوهد تغير في قيمة الفاصل الطاقى تبعاً لنسب التطعيم بالحديد (Fe)، و وجد أن التطعيم بالحديد أدى إلى زيادة في قيم المقاومة السطحية (R_s) نتيجة لإستبدال النيكل (Ni) بالحديد (Fe)، ثم يتبعها نقصان عند باقي النسب التطعيم الأخرى، كذلك بينت المعالجة الحرارية أنها تعمل على زيادة المقاومة السطحية لأغشية أكسيد النيكل في حالة التطعيم بالحديد عند النسبة (6%).

مراجع الفصل الثالث

- [1] A. Srivastava, S. Thota, and J. Kumar, "preparation Micro structure and Optical Absorption Behaviour of NiO thin films", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 8, no. 3, P. 4111, (2008).
- [2] ع، ردينة صديق دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري. رسالة ماجستير. جامعة بابل. العراق. 2011.
- [3] S. Ilican, and Y. Caglar, "Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method", J. of optoelectronics and advanced materials, vol. 10, no, 10, pp. 2578 - 2583, (2008).
- [4] S. S. Chiad, N. F. Habubi, and M. H. Abdul-Allah, "Determination the dispersion parameters and urbach tail of iron chromate doped PMMA films", Iraqi Journal of Physics, vol. 10, no, 17, PP. 12-17, (2012).
- [5] F. Davar., Z. Fereshteh., M. Salavati-Niasari, Journal of Alloys and Compounds. 476, 797–801. (2009)
- [6] A. Sharma, Pallavi., S. Kumar., S. Dahiya , N. Budhiraja, Advances in Applied Science Research. 4124-130. (2013)
- [7] A. Rahdar, NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization, JNS, vol 5, P(145- 151), (2015).
- [8] A. Benhaoua, A. Rahal , B. Benhaoua, M. Jlassi, "Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic", Vol. 70, p. 61-69, (2014).
- [9] A. Saleh, Structural and morphological studies of NiO thin films prepared by Rapid thermal oxidation method, International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEEM), Volume 2, Issue 1, January 2013.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

عرفت تطبيقات الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة تقدما كبيرا في مجال الصناعة وخاصة في مجال الإلكترونيات من خلال كثرة الأبحاث والدراسات على هذه المواد، ويعود الفضل في ذلك إلى الخصائص المتميزة و الجودة التي تتمتع بها هذا من جهة ومن جهة أخرى إلى تعدد وبساطة الكثير من طرق تحضيرها أبرزها طريقة الرش بالإنحلال الحراري المستخدمة في هذا العمل هذا.

حضرت أغشية أكسيد النيكل (NiO) الغير مطعمة بأربع تراكيز (0.05,0.1,0.15,0.2 mol/L) و المطعمة بالحديد (Fe) بالنسب الحجمية (3%، 6%، 9%، 12% و 15%)، بطريقة الرش الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بدرجة حرارة في حدود (500°C)، حيث استعملنا محلول نترات النيكل (Ni(NO₃)₂.6H₂O) مصدرا للنيكل (Ni) بتركيز مولي (0.1 mol/L) و محلول نترات الحديد (FeN₃O₉.9H₂O) بالتركيز المولي السابق نفسه مصدرا لعنصر التطعيم (Fe). وقد تمت دراسة أثر التطعيم بالحديد في الخصائص التركيبية، البصرية والكهربائية للأغشية المحضرة.

أظهرت نتائج الفحوصات بالأشعة السينية أن الأغشية المحضرة كانت ذات تركيب مكعبي (cubic) متعدد التبلور، وبالالاتجاه السائد (111) لجميع الأغشية المحضرة. لقد وجد أن التطعيم بالحديد أدى إلى نقص في شدة القمة للاتجاه (111) في نمط حيود الأشعة السينية مقارنةً بأغشية (NiO) الغير مطعمة، بينما هناك زيادة ونقصان في معدل الحجم الحبيبي بزيادة نسبة التطعيم بالحديد.

تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال منحنى طيف النفاذية في مجال الأطوال الموجية (300-900 nm) وقد وجد أن النفاذية تتغير باختلاف التركيز من (62%) إلى غاية (87%) للأغشية النقية، أما بالنسبة للأغشية المطعمة فهي تزداد بزيادة نسب التطعيم حتى تفوق (87%) ويعود ذلك إلى وجود نقصان في امتصاص الطاقة الضوئية المرئية، كذلك تم تحديد الفاصل الطاقوي لكافة الأغشية الرقيقة من خلال علاقة (Tauc) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(\alpha hv)^2$ وفقا لتغير (hv)، وقد وجدت قيمه في المجال (3.72-3.60 eV) لأغشية (NiO) الغير مطعمة، كذلك سمحت الدراسة الضوئية بمعرفة التغيرات التي عرفها الفاصل الطاقوي (E_g) عند التطعيم بالحديد، والتي تكون إما بالنقصان أو بالزيادة نتيجة لمساهمة الحديد (Fe) وفقا لفعل (Roth) و لإزاحة (Burstein Moss)، وقد وجد أيضا أن قيم طاقة أورباخ تكون في المدى (0.2720 - 0.54711 meV) للأغشية الغير مطعمة، أما عند التطعيم فتكون في المدى (0.8 - 0.49 meV)، أي أن طاقة أورباخ تزداد بزيادة التطعيم.

لقد تم الفحص أيضا باستعمال التحليل بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، حيث بينت نتائج الفحوصات بروز الرابطين الكيميائيين (Ni-O) و (Fe-O) في نطاق الترددات (443-505 cm⁻¹).

مكنت دراسة الخواص الكهربائية باستعمال تقنية النقاط الأربعة من الحصول على مقاومة سطحية عالية تزداد بزيادة نسبة التطعيم حتى تصل إلى (1.6.10⁹.Ω) عند النسبة (3%)، أدت المعالجة الحرارية لعينة ذات نسبة التطعيم (6%) إلى زيادة المقاومة السطحية.

من خلال هذا العمل تبين لنا أن التطعيم أو زيادته لا يغيران خواص المادة في الاتجاه المرغوب دوماً، فالتطعيم بشوائب معينة قد يحسن خاصية من خواص المادة بالتأثير عليها إيجاباً و في الوقت ذاته يؤثر سلباً على خاصية أخرى، والكلام نفسه يقال على زيادة التطعيم، فمثلاً أدى التطعيم بنسبة معينة من الحديد (Fe) إلى زيادة شفافية أغشية أكسيد النيكل في البداية، وهذا مرغوب فيه، ثم تناقصت عند التراكيز المرتفعة هذا

غير مرغوب فيه بالمقابل أدى التطعيم بالحديد (NiO) إنخفاض ملفت في الناقلية الكهربائية وهذا غير مرغوب فيه حيث كنا نبغي إزدياد الناقلية الكهربائية .

إن مجريات هذا العمل اقتصرت فقط على معرفة مدى تأثير تغير نسبة التطعيم بالحديد على مختلف خصائص أغشية أكسيد النيكل، في حين تجدر الإشارة إلى أنه يوجد عدة عوامل أخرى يمكنها التأثير على خواص هذه الأغشية الرقيقة كالتغيير في درجة حرارة الركيزة، التغيير في زمن الترسيب أو إضافة عنصر تطعيم آخر، حيث يمكن لكل واحد من هذه العوامل أن يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال، بالإضافة إلى إمكانية دراسة الخصائص المغناطيسية لأغشية أكسيد النيكل المطعم بالحديد.

المخلص:

تضمن هذا العمل دراسة الخصائص البنيوية، الكهربائية والضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) نقية محضرة من تراكيز مولية مختلفة لمحلول نترات النيكل $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، وأخرى مطعمة بالحديد (Fe) بالنسب المئوية الحجمية % (3-6-9-12-15) لمحلول نترات الحديد $(\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، حيث تم ترسيب أغشية أكسيد النيكل (NiO) على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة (500°C) بواسطة تقنية الرش بالانحلال الحراري، أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات تركيب بلوري مكعبي وبالالاتجاه السائد (111)، و قد ظهر تزايد ملحوظ للنفذية الضوئية عند التطعيم وصل إلى (85%)، من جهة أخرى بينت نتائج الفحوصات (FTIR) بروز الرابطتين الكيميائيتين (Ni-O) و (Fe-O) اللتين تظهران في نطاق الترددات $(443-505\text{ cm}^{-1})$ ، أما المقاومة السطحية فقد شهدت ارتفاعا واضحا بعد التطعيم، وكانت قيم الفاصل الطاقى للأغشية النقية في حدود $(3,69\text{ eV})$ ، أما عند التطعيم بالحديد فقد تراوحت قيم الفاصل الطاقى بين $(3,69\text{ eV})$ و $(3,41\text{ eV})$.

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة، أكسيد النيكل، تقنية الرش بالانحلال الحراري، انعراج الأشعة السينية، (FTIR).

Abstract:

This work includes the study of the structural, electrical and optical characteristics of pure nickel oxide (NiO) thin films prepared from different molar concentrations of solution of nickel nitrate $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ and another doped with iron (Fe) with the different volume percentages (3-6-9-12-15 %) of the solution of Iron nitrate $(\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, where the deposition of thin films of nickel oxide (NiO) on glass substrates done under the temperature (500°C) by the pyrolytic spray technique. The results of X-rays diffraction showed that the films prepared have a cubic crystal structure in a dominant direction (111), and it was noted that there is an increase in light transmission due to doping up to (85%), on the other hand, the results of tests (FTIR) showed the emergence of chemical bonds (Ni-O) and (Fe-O), which appear in the frequency range $(505-443\text{ cm}^{-1})$, whereas the surface resistance showed a remarkable increase after doping, and the value of energy of band gap of pure films was about (3.69 V) , but in the case of the iron-doped films the energy of band gap took the values between $(3,41\text{eV})$ to (3.69 V) .

Keywords: thin films, nickel oxide, pyrolytic spray technique, X-ray diffraction, (FTIR).

Résumé:

Ce travail s'est intéressé à l'étude des caractéristiques structurales, électriques et optiques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) pur, préparé à partir de différentes concentrations molaires de solution de nitrate de nickel $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ et d'autres dopées fer (Fe) par des pourcentages volumiques (3-6-9-12- 15%) du nitrate de fer $(\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, où le dépôt des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) sur des substrats de verre sous la température (500°C) par la technique de spray pyrolytique, les résultats de diffraction des rayons X ont montré que les couches minces préparées ont une structure cristalline cubique et une direction dominante (111), une augmentation de la transmission de la lumière à cause du dopage a été notée, elle a atteint 85%, d'autre part, les résultats des tests (FTIR) ont montré l'émergence des liaisons chimiques (Ni-O et Fe-O), qui apparaissaient dans la gamme de fréquences $(505-443\text{ cm}^{-1})$, la résistance de surface a connu une augmentation notable après le dopage, l'énergie de gap des couches pures a atteint une valeur max de $3,69\text{ eV}$, variant de $3,41\text{eV}$ jusqu'à $3,69\text{ eV}$ dans le cas des couches dopées fer.

mots-clés: couches minces, oxyde de nickel, technique de spray pyrolytique, diffraction des rayons X, (FTIR).