



جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات و علوم المادة
قسم الفيزياء

مذكرة ماستر أكاديمي
مجال: علوم المادة

فرع الفيزياء
التخصص: فيزياء المواد
من إعداد: إكرام ميموني و ربحانة حسيني
بعنوان:

تحضير ودراسة الخواص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد الكوبالت
باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري: تأثير تركيز المحاليل

نوقشت يوم: 2022/06/14

رئيسا	المدرسة العليا للأساتذة بورقلة	أستاذ محاضر قسم ب	أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر قسم أ	جربوي محمد
مساعد مشرف	جامعة ورقلة	أستاذة مؤقتة	عاشوري عبد الرحيم
مشرفا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر قسم أ	برقوق السعدية
			بن حميدة سفيان

الموسم الجامعي: 2022/2021

شكر وعرفان

أول مشكور هو الله عز وجل، ثم يسرنا أن نوجه شكرنا لكل من نصحننا أو أرشدنا أو وجهنا أو ساهم معنا في إعداد هذا البحث بإيصالنا للمراجع والمصادر المطلوبة في أي مرحلة من مراحلها، ونشكر على وجه الخصوص لأستاذنا الدكتور " بن حميدة سفيان " على مساندتنا وإرشادنا بالنصح والتصحيح وعلى اختيار العنوان والموضوع، ولا ننسى الطالبة " برفوق سعدية " التي لم تبخل علينا بنصائحها ، نتقدم بالشكر الجزيل الى لجنة المناقشة "عاشوري عبد الرحيم" لقبولها مناقشة هذه المذكرة، كما نتقدم بالشكر للأستاذ الفاضل " جريوي محمد " على قبوله ترأس لجنة المناقشة. كما أن شكرنا موجه لإدارة كلية الرياضيات وعلوم المادة بجامعة قاصدي مرباح ورقلة عامة ، وقسم الفيزياء خاصة ، ولرئيس القسم الدكتور " تحة محمد " على رعايته لتخصص الفيزياء ودعمه للمجهودات المبذولة من قبل أساتذتنا الكرام في الجامعة لتوفير أفضل بيئة لتدريس العلوم الفيزيائية في أفضل الأحوال التي تلائم طلبة العلم.

الإهداء

اللهم لك الحمد قبل أن ترضى ولك الحمد إذا رضيت ولك الحمد بعد الرضا، نحمد الله عز وجل أنه وفقنا
إلى إنجاز هذا العمل المتواضع
إلى قرة عيني، إلى من جعلت الجنة تحت قدميها... إلى التي حرمت نفسها و أعطتني ،ومن نبع حنانها سقتني
...أمي العزيزة حفظها الله
إلى من يزيدني إنتسابي له وذكره فخرا وإعتزازا وإلى من سهر الليالي من أجل تربيتي وتعليمي ،وجعلني أكبر في
أزكى وأطهر فضيلة .. أبي العزيز حفظه الله
إلى إخوتي، من كان لهم بالغ الأثر في كثير من العقبات والصعاب **أسامة، محمد**
المكي، نبيلة، زينب، حليلة، يسرى
إلى صديقتي ورفيقة دربي **نسبية**
إلى صديقتي التي شاركتني الغرفة في الإقامة الجامعية **حنان**
إلى جميع أصدقائي وكل من وصلهم قلبي ولم يكتبهم قلبي
إلى كل من شئت الأقدار أن تجمعني بهم مقاعد الدراسة
وأخيرا إلى صديقتي و رفيقتي في هذا العمل **إكرام**.

ريحانة

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله و المؤمنون)

صدق الله العظيم

فخر وشرف أن أهدي ثمرة هذا الجهد المتواضع إلى:

إلى التي حملتي وهنا و وضعتي وهنا، إلى " أمي " التي لو أعطيتها كل ما في الدنيا ما وفيت حقها ، إليك يا أعز ما أملك .
إلى الذي لم يبخل علي بشي احتجته إلى من سهر و تعب من أجل راحتي إليك يا نبع العطاء و رمز العمل و الصرامة إليك
يا أعز مخلوق في الدنيا " أبي " و مهما قلت فلن أوفيكما حقكما مقابل الجهد الذي قدمتموه في رعايتي و تربيتي أمي و أبي

إلى من كانوا و لازالوا سندا لي في الحياة إلى إخوتي: "إيمان"، "إشراق" و "عبد الرحمن".

إلى كل الأهل و الأقارب وخاصة خالتي " آسيا " التي بمثابة أخت لنا .

إلى كل الأصدقاء وكل من ساندني في مشواري الدراسي، إلى كل من لم يجد اسمه في الإهداء إلى كل من وصلهم قلبي ولم يكتبهم قلبي .

وأخيرا إلى أختي وصديقتي ورفيقتي في هذا العمل " ربحانة " .

إكرام

فهرس المحتويات

II.....	شكر وعرفان.....
IV-III.....	الإهداء.....
VI - V	فهرس المحتويات.....
X -VI	قائمة الأشكال و الصور
XI	قائمة الجداول
XIII- XII.....	قائمة الرموز.....
XV -XVI	قائمة الإختصارات.....
2-1	المقدمة العامة
3.....	مراجع المقدمة العامة

الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة

4.....	1-I تمهيد.....
4.....	2-I لحة تاريخية
4.....	3-I الأكاسيد الناقلة الشفافة
4.....	4-I أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة
5.....	5-I معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة
5	6-I الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة.....
7-5.....	1-6-I الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة
8-7.....	2-6-I الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة
9	7-I الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية و المطعمة.....
9	1-7-I الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية
10-9	2-7-I الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة.....
10.....	8-I الانتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل
10.....	1-8-I الانتقالات الإلكترونية المباشرة
11-10.....	2-8-I الانتقالات الإلكترونية الغير المباشرة
11.....	9-I أبرز تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة
11	10-I أكسيد الكوبالت.....
12-11	1-10-I أكسيد الكوبالت الاحادي CoO

12.....	1-1-10-I	الخواص الفيزيائية والكيميائية لـ CoO
12.....	2-10-I	أكسيد الكوبالت الثنائي Co_2O_3
13-12.....	3-10-I	أكسيد الكوبالت الثلاثي Co_3O_4
13.....	1-3-10-I	الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لـ Co_3O_4
14.....	2-3-10-I	الخصائص الكهربائية
14.....	3-3-10-I	الخصائص الصوتية
15-14.....	4-3-10-I	تطبيقات Co_3O_4
15.....	11-I	الخلاصة
17-16.....		مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني: تقنيات وطرق ترسيب الأغشية الرقيقة

18.....	1-II	تمهيد
18.....	2-II	الأغشية الرقيقة
18.....	1-2-II	مفهوم الأغشية الرقيقة
19-18.....	3-II	تطبيقات الأغشية الرقيقة
19.....	4-II	مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة
20.....	5-II	آليات تشكل الأغشية الرقيقة
21-20.....	1-5-II	نمو الأغشية الرقيقة
22-21.....	5-2-II	أنماط نمو الأغشية الرقيقة
22.....	6-II	طرق ترسيب الأغشية الرقيقة
23.....	1-6-II	الطرق الفيزيائية للترسيب
24-23.....	1-1-6-II	الترسيب الفيزيائي للأبخرة (pvd)
25-24.....	2-1-6-II	طريقة الرش بالأمواج فوق الصوتية
25.....	2-6-II	الطرق الكيميائية للترسيب
26-25.....	1-2-6-II	الترسيب الكيميائي للأبخرة (cvd)
26.....	2-2-6-II	تقنية رذاذ الانحلال الحراري (SPT)
27-26.....	1-2-2-6-II	مبدأ عمل تقنية رذاذ الانحلال الحراري
28-27.....	2-2-2-6-II	أجزاء منظومة رذاذ الانحلال الحراري
28.....	7-II	معايير إختيار تقنية الترسيب المناسبة
28.....	8-II	طرق معاينة الأغشية الرقيقة
28.....	1-8-II	الخصائص البنيوية
29.....	1-1-8-II	انعراج الأشعة السينية (DRX)

29مبدأ انعراج الأشعة السينية. II-8-1-2
30 الخصائص الضوئية II-8-2
31-30 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (uv-vis). II-8-2-1
31 تحديد معامل الامتصاص (α) II-8-2-2
31 تحديد عرض الفاصل الطاقى (E_g) II-8-2-3
32 تحديد طاقة اورياخ (Eu) II-8-2-4
32 الخصائص الكهربائية II-8-3
32 تقنية المسابر الأربعة II-8-3-1
33 مطيافية الأشعة تحت الحمراء II-8-4
33 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء II-8-4-1
34 كيفية عمل الجهاز II-8-4-2
35-34 التشخيص باستعمال المجهر الالكتروني الماسح (SEM). II-8-5
35 الخاتمة. II-9
38-36 مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: تحضير العينات، تحليل النتائج ومناقشتها

39 تمهيد III-1
39 تحضير العينات و ترسيب الأغشية بتقنية الرذاذ الكيميائي الحراري III-2
39 نظام الترسيب بجهاز الرذاذ الكيميائي الحراري (Spray Nebulizer) III-2-1
40 التركيب التجريبي للجهاز III-2-2
40 تحضير الأغشية الرقيقة. III-3
41-40 اختيار و تنظيف القواعد الزجاجية III-3-1
42-41 ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري III-3-2
43-42 المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد الكوبالت III-4
43 تحضير محلول أكسيد الكوبالت النقي III-4-1
44-43 الشروط التجريبية لتحضير غشاء رقيق من أكسيد الكوبالت النقي III-4-2
44 ترسيب أغشية أكسيد الكوبالت بتقنية رذاذ الانحلال الحراري III-4-3
44 طرق معاينة الأغشية الرقيقة III-5
44 تحليل النتائج و مناقشاها III-6
45-44 حساب سمك الأغشية III-6-1
45 الخصائص الضوئية III-6-2
46-45 طيف النفاذية الضوئية III-6-2-1

46.....	معامل الامتصاص 2-2-6-III
47	فجوة الطاقة الممنوعة. 3-2-6-III
48-47	معامل الإنكسار. 4-2-6-III
49-48	معامل الحمود. 5-2-6-III
49	الخاتمة. 7-III
50	مراجع الفصل الثالث.....
51.....	الخاتمة العامة.....

الملخص

قائمة الأشكال و الصور

الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة

- الشكل (1-I) تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و الحالة المطعمة (b)
- الشكل (2-I) أنواع الإنتقالات في أشباه النواقل
- الشكل (3-I) تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
- الشكل (4-I) البنية البلورية لأكسيد الكوبالت الأحادي
- الشكل (5-I) البنية البلورية لأكسيد الكوبالت الثلاثي

الفصل الثاني: تقنيات وطرق ترسيب الأغشية الرقيقة

- الشكل (1-II) رسم تخطيطي يوضح خطوات تصنيع الأفلام الرقيقة
- الشكل (2-II) رسم تخطيطي لمرحلة التنوي لتشكيل شريحة رقيقة
- الشكل (3-II) رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام بين النوى
- الشكل (4-II) رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة
- الشكل (5-II) يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة
- الشكل (6-II) مخطط يوضح طرق ترسيب الأغشية الرقيقة
- الشكل (7-II) رسم تخطيطي لطريقة التبخر في الفراغ
- الشكل (8-II) رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي
- الشكل (9-II) رسم تخطيطي لتقنية الإقتلاع بالليزر
- الشكل (10-II) رسم توضيحي لتقنية الرش بالأمواج فوق الصوتية
- الشكل (11-II) رسم توضيحي لتقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة
- الشكل (12-II) رسم تخطيطي يوضح تقنية رذاذ الإنحلال الحراري
- الشكل (13-II) حالات الترسيب المختلفة اعتمادا عللا حجم القطرة المتكونة
- الشكل (14-II) رسم تخطيطي يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة من المستويات حسب شرط براغ
- الشكل (15-II) رسم تخطيطي لمطيافية UV_VIS
- الشكل (16-II) جهاز التحليل الطيفي UV_VIS
- الشكل (17-II) رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة

- الشكل (18-II) امتصاص الأشعة تحت الحمراء
الشكل (19-II) جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء و لواحقه
الشكل (20-II) رسم تخطيطي يوضح مسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء
الشكل (21-II) يوضح مكونات المجهر الإلكتروني الماسح

الفصل الثالث: تحضير العينات، تحليل النتائج ومناقشتها

- الشكل (1-III) رسم تخطيطي يوضح خطوات ترسيب الأغشية الرقيقة
الشكل (2-III) التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري
الشكل (3-III) القواعد الزجاجية المستعملة في هذا العمل
الشكل (4-III) طيف النفاذية الضوئية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد الكوبالت بتركيز مختلفة
الشكل (5-III) منحني تغيرات معامل الإمتصاص كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الكوبالت بتركيز مختلفة
الشكل (6-III) منحني تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الكوبالت بتركيز مختلفة
الشكل (7-III) منحني تغيرات قرينة الإنكسار كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد الكوبالت بتركيز مختلفة
الشكل (8-III) منحني تغيرات معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الكوبالت بتركيز مختلفة

قائمة الجداول

الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة

الجدول (I - 1) يوضح معامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة

الجدول (I - 2) يوضح عرض فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة

الجدول (I - 3) يوضح الخواص الفيزيائية والكيميائية ل CoO

الجدول (I - 4) يوضح الخواص الفيزيائية والكيميائية ل Co_3O_4

الفصل الثالث: تحضير العينات، تحليل النتائج ومناقشتها

الجدول (III-1) يوضح المواد الكيميائية المستعملة في تحضير أكسيد الكوبالت

الجدول (III-2) قيم كل من سمك العينة، النفاذية، فجوة الطاقة الممنوعة، معامل الانكسار

و معامل الحمود لأغشية أكسيد الكوبالت بتراكيز مختلفة

قائمة الرموز و الوحدات

الوحدة	المعنى	الرمز
$(\Omega.cm)^{-1}$	الناقلية الكهربائية	σ
cm^{-1}	معامل الامتصاص	α
$Cm^2/V.s$	حركية الشحنات	μ
Ω	المقاومة السطحية	R_s
--	معامل النفاذية	T
--	الانعكاسية	R
$cm^2/V.s$	الحركية الكهربائية	μ
eV	فجوة الطاقة الممنوعة	E_g
Cm	كثافة حاملات الشحنة	N
C	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون	Q
--	الكتلة الفعالة للإلكترون	m
$\Omega.cm$	المقاومية	P
Cm	سمك الغشاء	D
S	زمن الاسترخاء	T
--	السرعة الحرارية للإلكترون	V
--	ثابت العزل المعقد	ϵ
M	المسار المتوسط الحر بين تصادمين	L
--	شدة الضوء النافذ	ϕ_T
--	شدة الضوء الوارد	ϕ_0
--	شدة الضوء المنعكس	ϕ_R
--	الامتصاصية	A
--	شدة الضوء الممتص	ϕ_A
--	معامل الخمود	K
--	الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي	ϵ_1

قائمة الرموز و الوحدات

--	معامل الانكسار	N
--	الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي	ϵ_2
--	المسافة بين المسابر	A
--	مساحة سطح الغشاء	S
--	فرق الكتلة قبل وبعد الترسيب	Δ_m
--	ثابت	B
°	زاوية الانعراج	Θ
A°	طول موجة الأشعة السينية	λ
A°	المسافة بين المستويات البلورية	d_{hkl}
m eV	طاقة اورباخ	Eu
eV	طاقة الفوتون	Hν
A	التيار	I
V	الجهود	V
--	معامل التناسب	K
g	الكتلة	M
g/mol	الكتلة المولية	M
mol/l	التركيز المولي	C
L	الحجم	V

قائمة الإختصارات

أكاسيد ناقلة شفافة	Transparent carrier oxides	TCO
حزمة النقل	Conduction band	CB
حزمة التكافؤ	Valence Band	VB
التوضع الكيميائي للأبخرة	Chemical Vapor Deposition	CVD
إنعراج الاشعة السينية	X-ray diffraction	XRD
الترسيب الفيزيائي للأبخرة	Physical Vapor Deposition	PVD
الفوق البنفسجية	Ultraviolet	UV
المرئية إزاحة	Visible	VIS
أكسيد الزنك	Zinc oxide	ZnO
أكسيد الكاديوم	Cadmium Oxide	CdO
أكسيد القصدير	Tindi oxide	SnO ₂
أكسيد الأنديموم	Indium oxide	In ₂ O ₃
القصدير	Tindi	Sn
أكسيد الكوبالت الأحادي	Mono oxide cobalt	CoO
أكسيد الكوبالت الثنائي	Cobalt dioxide	Co ₂ O ₃
أكسيد الكوبالت الثلاثي	Cobalt Oxide	Co ₃ O ₄
محلول كلوريد الصديوم	Sodium chloride	NaCl
تقنية رذاذ الانحلال الحراري	Spray pyrolysis technique	SPT
الجهر الالكتروني الماسح	Scanning Electron Microscope	SEM
مطيافية الاشعة السينية	X-ray photoelectric spectroscopy	Xps
الإلكتروضوئية		
الكوبالت السداسي	Cobalt chloride hexahydrate	CoCl ₂ .6H ₂ O

الميثانول	Méthanol	CH₃OH
حمض الخل	Acetic acid	CH₃COOH
الغاليوم	Gallium	Ga
ثاني أكسيد التيتانيوم	Titanium Dioxide	TiO₂

المقدمة العامة

تعتبر المادة الصلبة شيئاً رئيسياً في حياتنا اليومية، بحيث لا يمكن الاستغناء عنها بتاتا، متنقلين من مادة إلى أخرى و من استعمال إلى آخر، ومن بين المواد الصلبة التي جذبت اهتمام الباحثين أشباه النواقل. لقد انكب العلماء و الباحثون على دراسة أشباه النواقل بمختلف أنواعها و صفاتها منذ أوائل القرن 19 لما أظهرته من ميزات جيدة، و في السنين الأخيرة زاد الاهتمام بها أكثر لإستعمالها في أغلب الصناعات الإلكترونية التي تعتبر عصب الحياة الاقتصادية و التجارية العالميتين من جهة و من جهة أخرى أظهرت تطبيقات مهمة خاصة في تكنولوجيا النانو حيث استعملت بشكل طبقات رقيقة نانوية التركيب، ومن أبرز و أهم أنواع الأغشية الرقيقة أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة^[1].

تعتبر الأكاسيد الشفافة إحدى أهم المواد، و الركن المهم من أركان التكنولوجيا الحديثة، حيث لقيت اهتماما كبيرا في البحوث النظرية و التطبيقية لفيزياء الحالة الصلبة، حيث تتميز هذه المواد بمجموعة من الخصائص المهمة والفريدة من نوعها، من بينها خاصية الشفافية العالية في المجال المرئي بالإضافة إلى الناقلية الكهربائية الجيدة^[2]، و هذا ما جعلها ميدان خصب لاهتمام الباحثين الذين يسعون لتغيير و تحسين بعض خصائصها وتوسيع تطبيقاتها. شهدت تقنيات تحضيرها تطورات كبيرة بالإضافة إلى التوسع الكبير في استخداماتها، حيث دخلت في عدة ميادين مثل

الصناعات الكهروضوئية، الإلكترونيك، الطب، البيئة و تطبيقات أخرى^[3]. و من أبرز هذه الأكاسيد و أكثرها شيوعا أكسيد الإنديوم (ITO)، أكسيد القصدير (SnO_2)، أكسيد الزنك (ZnO) و أكسيد الكوبالت. إن أكسيد الكوبالت من الأكاسيد الشفافة في شكل أغشية رقيقة التي جذبت الكثير من الاهتمام، لإمتلاكه خواص كهربائية وبصرية متميزة مما أهله لأن يكون عنصرا فعالا في الكثير من التطبيقات الفيزيائية كاشاشات العرض، الأجهزة الكهروضوئية^[4].

بالاعتماد على الدراسات و البحوث السابقة في ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد الكوبالت باستخدام تقنيات ترسيب مختلفة، قمنا في عملنا هذا بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الكوبالت بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، بغرض دراسة خواصه الضوئية وتأثير تركيز المحاليل.

يمكن أن نلخص هذا العمل من خلال ثلاث فصول كالتالي:

الفصل الأول: سيتم التطرق فيه لدراسة نظرية لأهم المفاهيم العامة حول الأكاسيد الموصلة

الشفافة، حيث تستهل الدراسة بمفهوم هذه المواد، تليها دراسة الخواص الكهربائية لها بالإضافة إلى معرفة طبيعة هذه المواد، تتبعها دراسة الخواص الضوئية أيضا. ثم نخصص الدراسة على أحد الأكاسيد الموصلة

الشفافة، المتمثلة في أكسيد الكوبالت ووصف خصائصه الفيزيائية المتمثلة في الخواص البنيوية، الضوئية و الكهربائية، في الأخير ذكرنا بعض تطبيقات استخدامه.

✚ الفصل الثاني: تتم فيه دراسة تعريفية للأغشية الرقيقة، وبالإضافة إلى التقنيات التجريبية المستعملة في

الترسيب سواء كانت فيزيائية أو كيميائية، ولقد إهتمنا بتقنية الرزاد الانحلال الحراري التي سنتمدها في هذه الدراسة، كما تطرقنا في هذا الفصل إلى شرح موجز لبعض الطرق و أجهزة المعاينة و التشخيص للأغشية الرقيقة، المستعملة في تعين مختلف خصائص الأغشية، منها تقنية انعراج الأشعة السينية، تقنية المسابر الأربعة، تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء، المجهر الإلكتروني الماسح.

✚ الفصل الثالث: سيكون بمثابة محصلة لنتائج التجريبية و أهم ما تم انجازه لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد

الكوبالت، وتحديد خصائصها الضوئية وتأثير تركيز المحاليل. أخيرا ننهي عملنا هذا بخاتمة عامة أوجزنا فيها ملخص لهذا البحث.



قائمة المراجع

- ن. محمد علي الكرخي, دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية (ZnO:Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، [1] رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- ب. دربوش، تحضير و تحليل المواد النانوية لكبريت الزنك (ZnO)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019. [2]
- محمد بن صالح الصالح، عبد الله بن صالح الضويان، مقدمة في تقنية النانو، جامعة الملك سعود، قسم الفيزياء والفلك، 2007. [3]
- [4] D. Acosta, A.L. Suárez, C. M. Francisco Hernández, Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films produced by chemical spray using ethanol in different amounts of the sprayed solution, Thin Solid Films, 653, (2018) 309-316.
- [5] H. K. Juwhari Shadia J.I. Khmayies, B. Lahlouha, Room temperature photoluminescence of spray-deposited ZnO thin films on glass substrates, International Journal of Hydrogen Energy, 42 28, (2017)17741-17747

الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة
الشفافة

1-1 تمهيد:

تعدد وتنوع خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة جعلت منها مواد مثيرة للاهتمام وأساس البحث فقد سرعت عدة مجالات البحث بخواصها البنيوية، الضوئية والكهربائية^[1]. وفي هذا الفصل سنتعرض لمفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة وأبرز خواصها وتطبيقاتها، وسنعرج في الأخير إلى أكسيد الكوبالت الذي سيكون محل الدراسة في الفصول القادمة^[2].

2-1 لحة تاريخية:

في بداية القرن العشرين تحديدا عام 1907 تم ظهور الأكاسيد الناقلة الشفافة من طرف العالم Karl Baedeker، حيث أنه شكل طبقة رقيقة من أكسيد CdO التي كانت تمتاز بكونها الناقلة و شفافة^[3]. كان الاستعمال الأول لهذه الأكاسيد بعد اكتشاف أكسيد الأنديمو المطعم بالقصدير $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ وهذا من طرف العالم G, Rupperecht عام 1954، و في سنة 1960 اكتشف أكاسيد ناقلة شفافة جيدة تتمثل في ZnO ، SnO_2 ، وهي مركبات ثنائية، وبعدها في سنة 1980 ظهرت مركبات ثلاثية مثل CdIn_2O_4 ، ومنذ عام 1995 أصبحت الأكاسيد الناقلة الشفافة لها اهتمام كبير من طرف الباحثين^[4,1].

3-1 الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO من أشباه موصلات مركبة من معدن اتحد مع الأوكسجين، وهي أشباه نواقل أكسدية مثل أكسيد النيكل NiO و أكسيد الزنك ZnO^[5]. اعتمادا على نظرية عصابات الطاقة صنف المواد في حالتها الكهربائية بشكل عام إلى ثلاث أصناف وهي: نواقل وأشباه نواقل وعوازل، فالأكاسيد الناقلة الشفافة TCO تمتاز بفاصل طاقي عريض E_g أقل أو تساوي 3.1eV ولها ناقلية جيدة وشفافية في المجال المرئي^[6].

4-1 أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

- لها شفافية عالية في الطول الموجي (400nm-800nm)^[7].
- مقاومتها ذات معامل حراري سالب مما يؤدي بشكل ملحوظ إلى نمو و زيادة توصيلته الكهربائية وذلك بزيادة درجة الحرارة وهذا ما يميزها عن المواد الموصلة^[7].
- عند تعريضها للضوء تظهر حساسية له وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغير داخل مقاومتها^[7].

5-1 معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة:

لإختيار ومعرفة أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة اقترح العالم (G.Haache) سنة 1976 معامل سماه بمعامل الجودة^[8,9]، حيث يرتبط هذا المقدار بين الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكسيد الناقل الشفاف، يعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة T في المجال المرئي (400-800) nm على المقاومة السطحية (المقاومة المربعة) لطبقة الأكسيد الناقل الشفاف^[10].

تعطى بالعلاقة

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

حيث T:النفاذية، F_{TC} :معامل الجودة (Ω^{-1})، R_s :المقاومة السطحية (Ω)

قام العالم (G.R Gordin) بمقارنة الأكاسيد الناقلة الشفافة وفق لمعامل الجودة لكل مادة كما هو موضح في الجدول^[10]:

المواد	معامل الجودة	المرجع
ZnO مطعم ب F	7	[11]
In2O3	4	
ZnO مطعم ب Ga	3	
ZnO مطعم ب In	0.2	

الجدول (1-I): يوضح معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة

هناك معايير أخرى مهمة مؤثرة منها المادة المختارة و تكلفة الإنتاج وطرق الترسيب المختلفة^[12].

6-1 الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

تمتاز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية وضوئية مهمة جدا وهذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها والإستفادة منها. وهذا لشفافيتها العالية لضوء والناقلية الكهربائية وتقنية الترسيب المتبعة^[13].

1-6-1 الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

في سنة 1970 بدأ الاهتمام بالخواص الكهربائية. حيث يتم وصف هذه الخواص من قبل أنصاف النواقل ذات فاصل طاقي عريض. ومن بين هذه الخصائص نذكر^[2]:

✓ عرض الفاصل الطاقي للأكاسيد الناقلة الشفافة:

للأكاسيد الناقلة الشفافة فجوة طاقة عريضة تتراوح ما بين 1.3 eV - 4.6 eV^[2].

الجدول أدناه يبين عرض فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة حسب الطريقة المستعملة لترسيبهم

الأكاسيد الناقلة الشفافة	عرض فجوة الطاقة (eV)
ZnO	(3.2-3.3)
SnO2	(3.6-4.2)
TiO2	(3-3.2)

الجدول (2-I): يوضح عرض فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة^[2].

✓ الناقلية الكهربائية والمقاومة:

وهي معيار مدى قابلية الوسط للحركة الشحنة الكهربائية خلاله ويرمز لها ب σ ووحدتها $(\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$ وتعتبر بالعلاقة^[13]:

$$\sigma = q \cdot N \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \dots \dots \dots (2-I)$$

حيث:

q : شحنة حاملات الشحنة (C) ، N : كثافة حاملات الشحنة cm^{-3} ، μ : حركية الشحنات $(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$ ويرمز للمقاومة الكهربائية ب ρ وهي تعبر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها ووحدتها $(\Omega \cdot \text{cm})$.

✓ المقاومة السطحية:

تعتبر المقاومة السطحية خاصية كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة وهي النسبة بين المقاومة الكهربائية ρ وسمك الأغشية الرقيقة d ويرمز لها بالرمز R_s ووحدتها (Ω) . ويعبر عنها بالعلاقة^[13]:

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

✓ الحركية الكهربائية:

تعتبر عن حركية حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة. وتعتبر من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية وتكمن أهمية تزايد هذه الخاصية في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة ويرمز لها ب (μ) ووحدتها $(\text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ ويعبر عنها بالعلاقة التالية^[13]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V} \dots \dots \dots (4-I)$$

حيث:

q : شحنة الإلكترون ، m : الكتلة الفعالة للإلكترون ، τ : زمن الاسترخاء بين التصادمين ، l : متوسط المسير الحر ، V : سرعة الحرارةية للإلكترون.

✓ ثابت العزل الكهربائي:

يعتبر ثابت العزل قابلية المادة على الاستقطاب، بحيث تستجيب المادة لترددات مختلفة وسلوك معقد، وعند الترددات البصرية الممثلة بالموجات الضوئية تكون الاستقطابية الإلكترونية هي السائدة فقط، وإن درجة الاستقطاب للمادة لا تعتمد على المجال الكهربائي فقط بل وتعتمد على الخصائص الجزيئية للمادة التي تجعل منها مادة عازلة، عادة يوصف التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط. وما ينتج عنه من استقطاب للشحنات بثابت العزل المعقد للوسط، الذي يعبر عنه بالمعادلة^[13]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \dots \dots \dots (5-I)$$

حيث:

ε : ثابت العزل المعقد ، ε_1 : الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي ، ε_2 : الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي ، ويمكن حساب ثابت العزل بواسطة حساب معامل الإنكسار ومن المعادلة .ويمكن كتابة جزئي ثابت العزل بالعلاقتين:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \dots \dots \dots (6-I)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \dots \dots \dots (7-I)$$

I-6-2 الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

تعتمد دراسة الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة على مجموعة من الوسائط المهمة من خلالها ندرس تغيرات أطيايف هذه الوسائط بدلالة الطول الموجي. حيث تعد هذه الخصائص ذات أهمية في العديد من المجالات الصناعية والمخبرية من بين هاته الخصائص نذكر منها مايلي^[14]:

✓ T النفاذية:

وهي النسبة بين شدة الضوء النافذ ϕ_T عبر المادة و شدة الضوء الوارد على السطح ϕ_0 وتعطى بالمعادلة التالية^[11]:

$$T\% = 100 \cdot T \dots \dots \dots (9-I) \text{ و } T(\%) = \frac{\phi_T}{\phi_0} \times 100 \dots \dots \dots (8-I)$$

إن طيف النفاذية يعتمد وبشكل كبير على مقدار المستويات الطاقة الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيميائي والبلوري للمادة، ويعتمد كذلك على عامل السمك حيث يلعب دورا كبيرا وفعالاً بزيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء، ويرجع ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الامتصاص البصري وبذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء. وهناك عامل آخر مهم وهو وجود العيوب السطحية وخشونة السطح فإنهما يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط وبالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة^[14].

✓ الانعكاسية R:

حيث يعبر عن شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى السطح (ϕ_R) بالنسبة لشدة الضوء الوارد (ϕ_0)

ويعطى بالعلاقة التالية¹¹:

$$R_{\%} = 100.R \dots\dots\dots (11-I) \text{ و } R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \dots\dots\dots (10-I)$$

✓ الإمتصاص A:

وهي النسبة بين شدة الضوء الممتص (ϕ_A) وشدة الضوء الوارد (ϕ_0)

وتعطى بالعلاقة تالية¹¹ :

$$A_{\%} = 100.A \dots\dots\dots (13-I) \text{ و } A = \frac{\phi_A}{\phi_0} \dots\dots\dots (12-I)$$

ويعطى قانون إنحفاظ التدفق بالشكل التالي:

$$\phi_0 = \phi_T + \phi_R + \phi_A \dots\dots\dots (14- I)$$

ويمكن كتابتها كمايلي:

$$T + R + A = 1 \dots\dots\dots (15- I)$$

✓ معامل الامتصاص α :

وهو نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط. حيث يعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل (فجوة الطاقة) ونوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة ويعطى بالعلاقة التالية¹⁵:

$$T = (1 - R)exp(-\alpha d) \dots\dots\dots (16- I)$$

حيث α : معامل الامتصاص ب (cm^{-1}) ، d : سمك الطبقة ب (cm)، T و R : يمثلان الانعكاسية والنفاذية على الترتيب

✓ معامل الخمود K:

وهو مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية نتيجة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية وجسيمات مادة الغشاء، أي يمثل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق. يمكن حساب معامل الخمود بالعلاقة التالية¹⁵:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots (17- I)$$

حيث:

λ : الطول الموجي ب (cm)

α : معامل الإمتصاص (cm^{-1}) .

7-I الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية و المطعمة :

I-7-1 الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية :

تدعى أشباه النواقل النقية والخالية من الشوائب ب أشباه النواقل ذاتية. حيث تكون فيها عصابة التكافؤ مملوءة كليا بالإلكترونات في حين تكون عصابة النقل فارغة كليا من الإلكترونات عند درجة الحرارة الصفر المطلق ولهذا تعد المواد شبه موصلة عازلة في هذه الدرجة¹¹⁶.

عندما يتحقق التوازن $n_i = n = p$ الذي يمثل التركيز الذاتي يكون الأكسيد الناقل الشفاف ذاتي أو نقى. ومن أجل تحسين ناقلية الكهربية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع (المانحات أو الآخذات) ونحصل على ناقلية من نوع n أو p¹¹⁷.

I-7-2 الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة:

عند إضافة نسب قليلة ومحدودة من الشوائب إلى بلورة شبه الناقل تدعى هذه العملية بالتطعيم. وتعرف كمية الشوائب المضافة بمستوى التطعيم. وهذه الشوائب تعمل على تكوين سويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقى بين حزمتي التوصيل والتكافؤ فمن الضروري التعرف على الأسلوب الذي تتشكل به هذه المستويات الجديدة لطاقة الشوائب، لهذا فإن شبه الناقل المطعم مصنف إلى نوعين وذلك حسب نوع الشوائب المضافة إليه¹¹².

✓ التطعيم من النوع n:

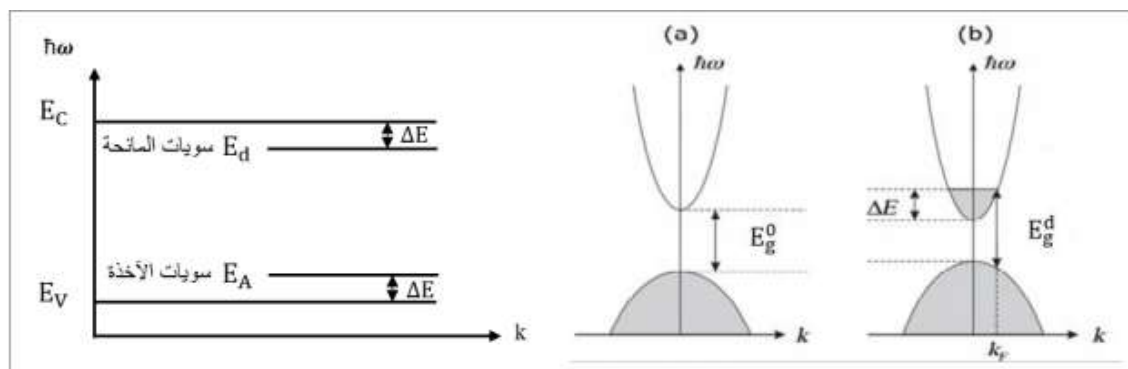
في أشباه النواقل من النوع n تكون فيها حاملات الشحنة الأغلبية إلكترونات وحاملات الأقلية هي الفجوات، يمكن الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة إلى شبه ناقل نقى، وتكون الشوائب المانحة مستويات طاقة جديدة تقع تحت عصابة النقل مباشرة¹¹⁸.

يكون التطعيم من هذا النوع باستبدال ذرة المعدن أو الأوكسجين، ويتعلق هذا التطعيم بحجم ذرات التطعيم وبدرجة مدى ذوبانها في الشبكة البلورية للأكسيد الناقل الشفاف مثل التطعيم بذرات النحاس أو الحديد أو الفلور، وهي تعزز الناقل الشفاف من هذا النوع، بحيث 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 الإلكترونات تشارك في التوصيل، ومنه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم¹¹⁹.

✓ التطعيم من النوع p:

إن هذا النوع من التطعيم يعرف بالنوع الموجب لأن حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الفجوات في حين حاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات، وهذا النوع من التطعيم يتم الحصول عليه بإضافة شوائب مستقبلة إلى شبه الناقل بحيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقى قريب جدا من عصابة التكافؤ¹¹³.

لا يزال موضع التطعيم من هذا النوع في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة قيد البحث، حيث في السنوات الأخيرة أجريت عدة دراسات على التطعيم من النوع لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث حضي أكسيد الزنك بالحظ الأوفر في هذا النوع من التطعيم، يجرى التطعيم عن طريق استبدال الأوكسجين ب الآزوت، ويمكن أيضا عن طريق التطعيم المزدوج الألمنيوم-نيتروجين، يوضح الشكل (1-I) حزمتي التكافؤ والنقل في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b)¹¹³.



الشكل (1-I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و الحالة المطعمة (b)

8-I الإنتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل :

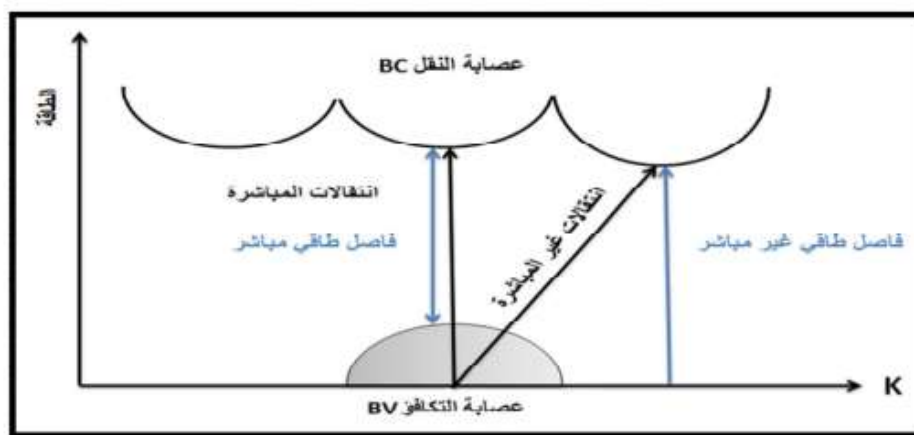
في أشباه النواقل هناك أنواع من الانتقالات الإلكترونية وهي انتقالات مباشرة وانتقالات غير مباشرة، اعتمادا موقع أعلى نقطة في حزمة التكافؤ، وأدنى نقطة في قعر حزمة النقل¹¹².

1-8-I الإنتقالات الإلكترونية المباشرة :

في أشباه النواقل إذا كانت عصابة النقل والتكافؤ توافقان نفس المتجه الموجي K فإن انتقالات الإلكترونات تكون عمودية وعندها يكون الفاصل الطاقي مباشرا. وبعبارة أخرى عند انتقال الإلكترون من قمة عصابة التكافؤ إلى قعر عصابة النقل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة K أي $\Delta k=0$ ¹²⁰.

2-8-I الإنتقالات الإلكترونية الغير المباشرة :

يحدث الانتقال الغير مباشر للإلكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة عصابة التكافؤ وقعر عصابة النقل، حيث يكون الانتقال في فضاء متجه الموجة K بين نقطة في عصابة التكافؤ وأي نقطة في عصابة النقل وبصورة غير عمودية ومنه تكون قيمة متجه الموجة $\Delta k \neq 0$ وبهذا يكون الفاصل الطاقي غير مباشر¹²⁰.

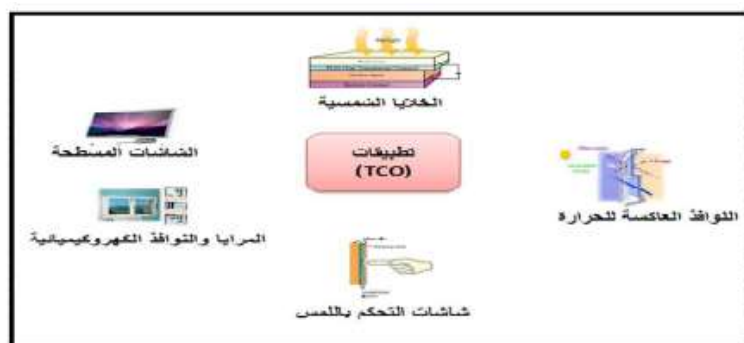


الشكل (2-1): أنواع الإنتقالات في أشباه النواقل^[16]

9-1 أبرز التطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة في العديد من التطبيقات نذكر منها ما يلي^[14]:

- تجويف الليزر
- جهاز إستشعار الغاز
- الحماية الكهرومغناطيسية
- الشاشات المسطحة
- الخلايا الشمسية
- النوافذ العاكسة للحرارة



الشكل (3-1): تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)^[20]

10-1 أكسيد الكوبالت :

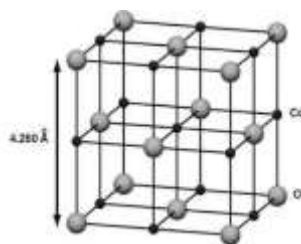
يوجد ثلاثة أشكال من أكسيد الكوبالت وهي: CoO ، Co_2O_3 ، Co_3O_4 ^[21].

1-10-1 أكسيد الكوبالت الأحادي CoO :

هو مركب كيميائي ذو الصيغة CoO ، ويكون على شكل مسحوق بلوري ذو لون أخضر زيتوني في حالته النقية، والحالة الشائبة يكون ذو لون رمادي غامق، وفي حال وجود الرطوبة فإنه يتأكسد بسهولة إلى هيدروكسيد الكوبالت الثلاثي، ويظهر سلوكًا مضادًا للمغناطيسية بدرجة حرارة Néel (TN) حيث تبلغ 290 كلفن^[21].

يصنف تركيبه البلوري من نوع fcc هيكل من نوع (NaCl) (أنظر الشكل)، ويظهر على أنه تغلغل بين

شبيكات CO^{+2} و CO^{-2} ، ثابت الشبكة $a=4.260A^\circ$



الشكل (4-I): البنية البلورية لأكسيد الكوبالت الأحادي

1-1-10-I الخواص الفيزيائية والكيميائية ل CoO:

الخواص الفيزيائية و الكيميائية	
CoO	الصيغة الجزيئية
74.93 g/mol	الكتلة المولية
6.45 g/cm ³	الكثافة
1795 C°	(نقطة الإنصهار)
علميا غير منحل في الماء	الذوبانية في الماء

الجدول (3-I): يوضح الخواص الفيزيائية والكيميائية ل CoO

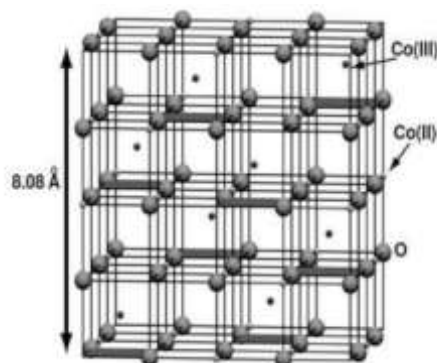
2-10-I أكسيد الكوبالت الثنائي Co₂O₃:

إن هذا النوع غير مستقل للغاية، ووجوده في الحالة الصلبة لم يتحقق منه بعد، يفترض أن يكون Co₂O₃ في حلة هيكلية سداسية hcp مع ثابت الشبكة $a=4.640\text{Å}$ و $c=5.750\text{Å}$ ، درس Brundle و آخرون تفاعل الأكسجين والهواء مع أسطح الكوبالت النقية ، بواسطة التحليل الطيفي للإلكترون الضوئي بالأشعة السينية (XPS) ولم يتمكن من إثبات وجود سبيكة Co₂O₃²¹.

3-10-I أكسيد الكوبالت الثلاثي Co₃O₄:

إن أكسيد CoO المتكافئ لـ Co: O = 1: 1 ليس مرحلة ثنائية يمكن الوصول إليها بسهولة في حالة الضغط الجزئي. في ظل ظروف PA و RT، تفضل الديناميكا الحرارية أكسيد Co₃O₄ (رباعي أكسيد ثلاثي الكوبالت) ، والذي يتبلور في هيكل الإسبينيل المكعب بنفس طريقة Fe₃O₄. حيث أن معامل الشبكة هو 8.080Å ومجموعة الفضاء Fd3 (نوع Al₂MgO₄) ، على الرغم من القياس الكيميائي البسيط لـ Co₃O₄ ، Co:O=3:4 ، فإن بنية الإسبينيل هذه أكثر تعقيداً من CoO. على عكس CoO ، يحتوي هيكل Co₃O₄ على نوعين من الأيونات: Co²⁺ في شكل رباعي السطوح و Co³⁺ في شكل ثماني

السطوح.المسافة بين الذرات Co-O هي 1.929\AA و 1.916\AA في حالات رباعي السطوح وثمانى السطوح على التوالي، حيث تبلغ 2.130\AA في CoO في خلية $^{121}\text{Co}_3\text{O}_4$.



الشكل (5-I): البنية البلورية لأكسيد الكوبالت الثلاثى Co_3O_4

1-3-10-I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية ل Co_3O_4 :

الخصائص الفيزيائية والكيميائية	
Co_3O_4	الصيغة الكيميائية
240.80 g/mol	الكتلة المولية
صلبة سوداء	المظهر
6.07g/cm^3	الكثافة
1168 k	نقطة الإنصهار
1170 k	نقطة الغليان
لا يتحلل في الماء ولكن قابل للذوبان في الأحماض	الذوبان

الجدول (4-I): يوضح الخواص الفيزيائية والكيميائية ل Co_3O_4

I-10-3-2 الخصائص الكهربائية:

خصائص التوصيل الكهربائي في Co_3O_4 ، كما هو الحال في معظم أكاسيد الإسبنيل، عادة ما يتم تفسيرها بظاهرة التنقل أو التنقل بين البولارونات الصغيرة. حيث أن بولارون هو كيان يتكون من ثقب أو إلكترون محاصر مصحوب بالاستقطاب الذي يحثه أثناء إدخاله في مادة صلبة أيونية. وفقا ل Verwey، فإن هذه الفجوات ممكنة بين الكاتيونات لنفس العنصر التي تمتلك حالات تأين مختلفة بوحدة واحدة وتحتل مواقع بلورية مكافئة. يزداد احتمال الفجوات بين المواقع الثماني السطوح لأن المسافة بين هذه المواقع أقل من تلك التي تفصل بين المواقع الرباعية السطوح^[21].

أكسيد الكوبالت الثلاثي Co_3O_4 عازل في درجة حرارة الغرفة. التوزيع بحيث لا يوجد كاتيون لديه درجة مختلفة من التكافؤ في نفس الموقع البلوري للسماح بنقل الشحنة عن طريق القفز. إن قياسات المقاومة على بلورة واحدة في حدود $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. ومع ذلك انخفاض قيم المقاومة من أجل $5.1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ^[21]

I-10-3-3 الخصائص الضوئية:

في أكسيد الكوبالت، يكون لنطاق التكافؤ طابع معين $\text{O}(2p)$ ، بينما تأتي المساهمة الرئيسية في نطاق التوصيل من $3d$ O^{2+} المداري. لذلك فإن p حالات أيون O^{2-} تقع بالقرب من d حالات Co^{3+} أيونات. عادة ما تكون قيم فجوة نطاق Co_3O_4 الأفلام أعلى من تلك الخاصة بـ Co_3O_4 من حيث الحجم^[21].

الزيادة في فجوة النطاق من Co_3O_4 يمكن أن تغزي الجسيمات النانوية إلى تأثيرات الحبس الكمومي. قد يكون أحد أسباب التحول الأزرق في فجوة نطاق الطاقة يرجع إلى حقيقة أنه إذا كان حجم أشباه الموصلات صغيرا بما يكفي، فإن تفاعلات ثقب الإلكترون مع الواجهة تصبح قوية. هذا يمكن أن يؤدي إلى حبس الناقل وبالتالي تصبح فجوة الطاقة أكبر من الكمية^[21].

I-10-3-4 تطبيقات Co_3O_4 :

من بين أكاسيد المعادن الانتقالية، تلقي أكسيد الكوبالت (Co_3O_4) اهتماما كبيرا في السنوات الأخيرة بسبب إمكاناته للتطبيق في العديد من المجالات التكنولوجية مثل الحفز غير المتجانس، وأجهزة الاستشعار، والأجهزة الكهربائية، وامتصاص الطاقة الشمسية، وما إلى ذلك، ومع ذلك فإن التوليف المتحكم فيه شكليا لـ Co_3O_4 يمثل تحديا كبيرا لعلوم المواد وتعتمد خصائصه الفيزيائية والكيميائية بشكل كبير على حجمه وشكله. لذلك، هناك الكثير من الأبحاث الجارية لتطوير أساليب تركيبية عقلانية وسهلة وصديقة للبيئة تتحكم بشكل أفضل في التركيب البنية النانوية من خلال توزيع حجم المسام الموجه. بالإضافة إلى ذلك، فإن تركيب Co_3O_4 النانوية، دون استخدام المصفوفات والمواد الخافضة للتوتر السطحي، تشكل مرة أخرى حاجة ملحة، لأنها يمكن أن تقضي على التكلفة

والتلوث بسبب المواد الخافضة للتوتر السطحي، وتجنب عمليات التشغيل المعقدة والشوائب في المنتج النهائي،
بصرف النظر عن التأثير البيئي^[21].

I-11 الخاتمة:

في هذا الفصل قمنا بدراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وأهم خصائصها الكهربائية والضوئية
وكذلك أهم تطبيقاتها، إضافة إلى ذلك تعرفنا على أكسيد الكوبالت من حيث خصائصه الضوئية والكهربائية
والكيميائية والفيزيائية وأيضاً أهم تطبيقاته الواسعة.



قائمة المراجع

- [1] ن.مصباحي،الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالألومنيوم (Al) بطريقة الرش الحراري [1]،مذكرة ماستر أكاديمي ،جامعة حمه لخضر بالوادي،2019.
- [2] آ.هاني،تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالليثيوم (Li) ،مذكرة ماستر أكاديمي جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي ،2016.
- [3] B.A.azzoum،etude de couches minces du monoxide de nikel (NiO) mémoire magister،université dessciences et de la technologie de oran mouhamed boudiaf ،algérie،2014.
- [4]A،douayar ،”contriboutron à l’etude des propritées structurales optiques er eléctriques des couches minces de l’oxyde de zinc (ZnO) dope (fluor،indium،aluminium et méodyme)” ،thése de doctorat،univ mohammed vagdal، 2013.
- ر.عبد الله منيف، ر.عبد الوهاب إسماعيل ،ص.جاسم محمد،دراسة الخواص التركيبية و البصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق [5] نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي 2012.
- [6] N.boufaa،elaboration et caractérisation des nano poudres d’oxyde d’étain(SnO_2) ،memoire de magister ،université menouri Constantine،2012.
- [7] أ.زيد عبد ،دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO ، رسالة ماجستير ديالي ، العراق ،2012.
- [8]M. I. B.Bernardri, N. E Soledade, I. A Santos, E. R Leite, e Longo, J. A Varela, Influence of the concentration of Sb_2O_3 and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of thin SnO_2 films produced by the pechini method, Thin Solid Films, Vol.405, P.228-233, 2002.
- [9]A.A. Yadav, E.U. Masumdar, A.V. Moholkar, M. Neumann-Spallart, K.Y. Rajpure, C.H. electrical structural and optical properties of $\text{SnO}_2\text{Sub}>2</Sub>$:F thin films effect of the substrate temperature, Journal of alloys and Compounds, Vol. 488,N°. 1, p. 350-355, (2009).
- [10] م.حرير بالقاسم،دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية ، مذكرة ماستر أكاديمي ،جامعة الوادي ،2012.
- [11] S. M.H.Al-Jawad, A.S.Sabr, A.K.Elttayef, Doping Effect on Structure, Optical, & Sensing Properties of Nanocrystalline (SnO_2)Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition (CBD) Technique, 2016.
- [12]A.khawwam mohammed،studying effect of amealing on the structural optical properties of ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$) thim films prepared by chemical spray pyrolysis method،thesis the degree of M.Sc،diyala university،Iraq،2014.

- ج. بوصبيح صالح، ص. لبيهايات، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة [13] بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر، جامعة حمة لخضر الوادي، (2018).
- م. عداكة، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة [14] ماستر، جامعة حمة لخضر الوادي، (2019).
- ع. مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة [15] ماستر، جامعة قاصدي مرياح ورقلة، (2017).
- ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Sn) المحفزة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري [16] رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق، (2018).
- [17] convetional current version”7th edition person prentice ،”electronic dévices، T.floyd hall (2005).
- [18] El.H.charef، ”determination des caractéristique optiques des couches minces ZnO elaborées par spray ultrasonique”، centre univ d’el-oued، (2012).
- ب. جمعي، دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنوية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالأنتيموان موضع بطريقة [19] الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة الوادي، (2013).
- ط. مصباحي، ع. دقة، تحديد بعض خصائص أغشية النيكل (NiO) المطعمة بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر، جامعة حمة لخضر الوادي، (2017).
- [21] K.nabila، contribution à l’étude couches minces d’oxydes transparent conducteur à base de zinc et cobalt par spray penumatique، thés de doctorat، universite mohmed khider de bis-kra، 2019.

الفصل الثاني: عموميات حول
الأغشة الرقيقة وطرق التحليل

II-1 تمهيد :

إن للأغشية الرقيقة خصائص لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى^[1] كما أن الأغشية الرقيقة من الأكسيد المطعمة وغير المطعمة قد ساهمت بشكل كبير في تطور فيزياء أشباه النواقل^[2]. إن التطور الكبير في مجال الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية لها من أجل تحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات و خصائص لها درجة كبيرة من النقاوة . في هذا الفصل سنتطرق إلى مفهوم الأغشية الرقيقة و تطبيقاتها و مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة وكذلك أهم الطرق الفيزيائية و الكيميائية المستعملة في صناعة الأغشية الرقيقة، بالإضافة إلى أهم طرق معاينة الأغشية الرقيقة المستخدمة في تعيين خصائصها المختلفة^[3].

II-2 الأغشية الرقيقة :

II-2-1 مفهوم الأغشية الرقيقة :

إن الأغشية الرقيقة لمادة معينة هي عبارة عن ترتيب هذه العناصر في بعدين (مستوي)، بحيث يكون البعد الثالث صغير جدا، حيث يعرف هذا البعد بالسلك ويكون من رتبة النانومتر، حيث يتغير هذا السلك من مادة إلى أخرى تبعا للخواص الفيزيائية للمواد^[3].

إن الفرق بين المادة في الحالة الصلبة وفي حالة الأغشية الرقيقة يكمن في :

في الحالة الصلبة للمادة عامة نهمل دور السطوح في الخصائص لكن في حالة الأغشية الرقيقة يكون تأثير السطوح على الخصائص هو الغالب حيث انه كلما زاد انخفاض السلك زاد تأثير السطوح في الخصائص العامة للمادة^[4] . أما الميزة الأساسية للأغشية الرقيقة تكمن في الآلية المتبعة في تصنيعها، حيث ترسب الأغشية الرقيقة دائما على ركيزة تستند إليها، لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تصميم الغشاء وهي أن طبيعة الركيزة لها اثر كبير على الخصائص البنوية للأغشية الرقيقة المرسبة عليها^[5] .

II-3 تطبيقات الأغشية الرقيقة :

إن الأغشية الرقيقة تستخدم في العديد من المجالات العلمية و التقنية حيث كان للتطبيقات العلمية المختلفة أثرا واضحا ومن أهم هذه التطبيقات^[6] :

➤ التطبيقات الضوئية :

استخدمت الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية وصناعة الألياف البصرية التي بدورها تستخدم في نقل المعلومات و الاتصالات، تستعمل كذلك في بصريات الليزر كطلاءات معدنية عاكسة لها القابلية على تحمل شدات عالية من الإشعاع^[7].

➤ التطبيقات الالكترونية:

استخدمت الأغشية الرقيقة في صناعة المتسعات، الثنائيات و المقاومات، كما أنها تستعمل في صناعة الثنائيات الباعثة للضوء و لوحات العرض البلازمية¹⁷¹.

➤ التطبيقات البيولوجية :

حيث استعملت في أجهزة الاستشعار البيولوجية الدقيقة و الرقائق الحيوية كذلك أيضا المواد الموافقة حيويًا¹⁷¹.

➤ التطبيقات في المجالات الحرارية:

إن احد أهم المجالات التي استثمرت فيها الأغشية الرقيقة هي المجال الحراري، حيث أنها ظهرت في المفاعلات الحرارية وذلك بواسطة استخدام غشاء من أجل التقليل من التبادل الحراري بين الوسط الداخلي والخارجي الذي يؤدي إلى تحسين أداء المفاعلات¹⁷¹.

II- 4 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

إن عملية تشكل الأغشية الرقيقة من مادة معينة تتمثل في توضع جسيمات هذه المادة على الركيزة و بفضل قوى Van der Waals تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة أو تتفاعل كيميائيا مع الركيزة حيث يمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات أو أيونات ويمكن أن تكون وسيلة نقل المواد إلى الركيزة إما عن طريق المواد السائلة، غازية أو في الفراغ¹⁸¹.

✓ حالة وسط النقل السائل: تتميز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، بسبب تنوع طرق الترسيب في هذه

الحالة وكمثال على هذه الحالة هناك طريقة " هلام سائل " (sol-gel)¹⁹¹.

✓ حالة وسط النقل الغازي او الفراغ: هذه الطريقة تتمثل في تقنيات الترسيب بالأبخرة الكيميائية، حيث

يكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي و الفراغ في قيمة المسار الوسيطي الحر للجزيئات (المسار

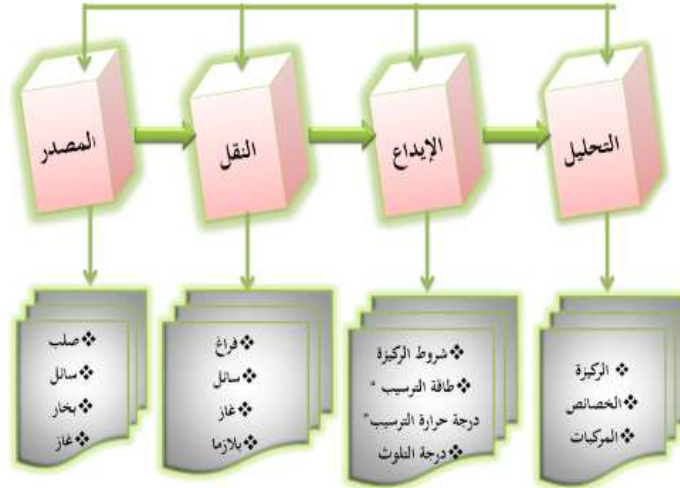
بين تصادمين)¹¹⁰.

من المهم الإشارة إلى انه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث انه يمكننا استخدام طرق متنوعة

إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة¹¹¹.

II-5 آليات تشكل الأغشية الرقيقة:

بالرغم من تعدد طرق الترسيب التي نستخدمها في تحضير الأغشية الرقيقة إلا أنها جميعاً تمر عبر أربع مراحل أساسية والتي يمكننا اختصارها في الشكل (II-1) الموضح أسفله [12]:



الشكل (II-1): رسم تخطيطي يوضح خطوات تصنيع الأغشية الرقيقة [12].

❖ **المصدر:** إن المصدر هو المنبع الأساسي للمادة التي نريد ترسيبها لتشكيل غشاء رقيق، حيث من الممكن أن تكون هذه المادة صلبة، سائلة أو غازية [13].

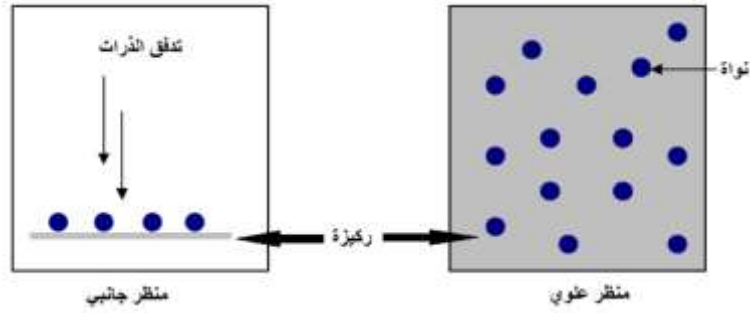
❖ **النقل:** تنقل المواد من المصدر إلى الركيزة عبر وسط بيئي، حيث أن الوسط البين يمثل موضع التفاعلات الكيميائية بين ذرات المادة المترسبة والمحيط [14].

❖ **الترسيب:** تتمثل عملية الترسيب في أنها عندما تصل المواد المراد ترسيبها من المصدر إلى سطح الركيزة عبر وسط بيئي تلتصق بها إما عن طريق قوى (van der waals) أو عن طريق تفاعل كيميائي [15].

❖ **التحليل:** وهي الخطوة الأخيرة من عملية تحضير الأغشية الرقيقة، حيث نقوم بإجراء قياسات مباشرة على خصائص الأغشية الرقيقة [16].

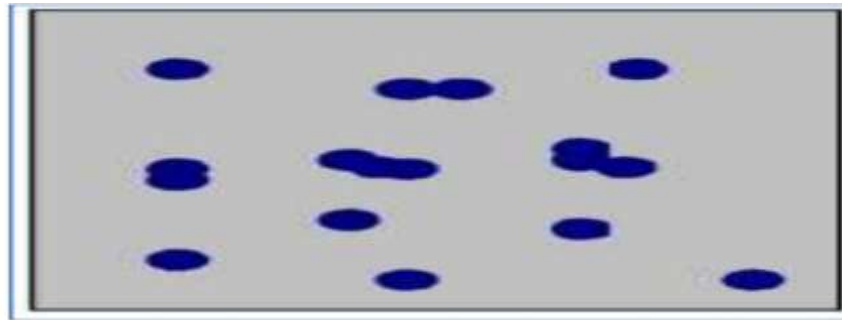
II-5-1 نمو الأغشية الرقيقة:

✓ **مرحلة التنوي:** تظهر تجمعات عناصر صغيرة من المادة المترسبة على الواجهة العلوية للركيزة، تصاحب هذه الظاهرة تغيرات تطراً على حالة المادة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة بحيث تشكل ما يسمى بالتجمعات أو بالأنوية المنشأة، كما هو موضح في الشكل التالي:



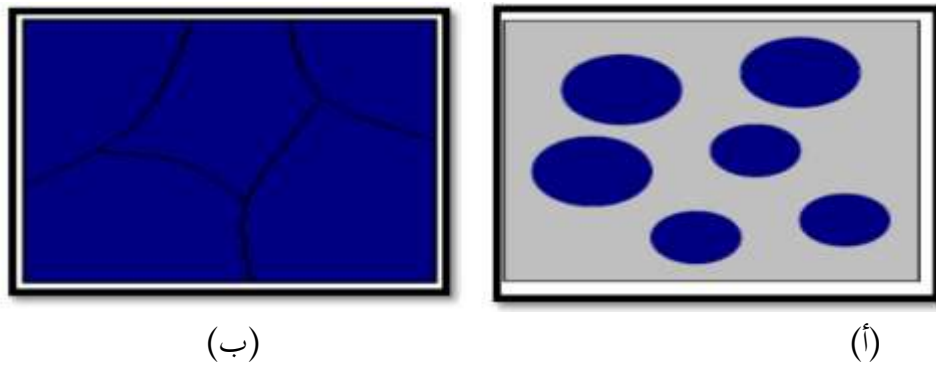
الشكل (II-2): رسم تخطيطي لمرحلة التنوي لتشكيل أغشية رقيقة [3].

✓ **مرحلة الالتحام:** في مرحلة التنوي يزداد حجم النوى فتلتحم فيما بينها وتقترب من بعضها البعض لتشكيل غشاء يغطي تدريجياً الركيزة. كما هو موضح في الشكل المقابل:



الشكل (II-3): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام بين النوى [5].

✓ **مرحلة النمو:** وهي المرحلة الأخيرة في تشكل الغشاء حيث أنه يزيد حجم الغشاء الذي يغطي الشريحة و يزداد اقترابها من بعضها لتلتحم وتملا الفجوات عن طريق الزيادة في درجة حرارة الركيزة . هذه المرحلة يوضحها الشكل المقابل :



(ب)

(أ)

الشكل (II-4): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة . (أ) الخطوة الأخيرة للالتحام . (ب) نمو الغشاء الرقيق [5].

II-2-5 أنماط نمو الأغشية الرقيقة:

لوحظ تجريبياً وجود ثلاث أنماط لنمو الأغشية الرقيقة وهي:

❖ نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D): في هذا النمط يتم ترسيب الذرات على الركيزة طبقة بعد طبقة حيث

يسمى بنمط (frank- van der merwe) ^[17] .

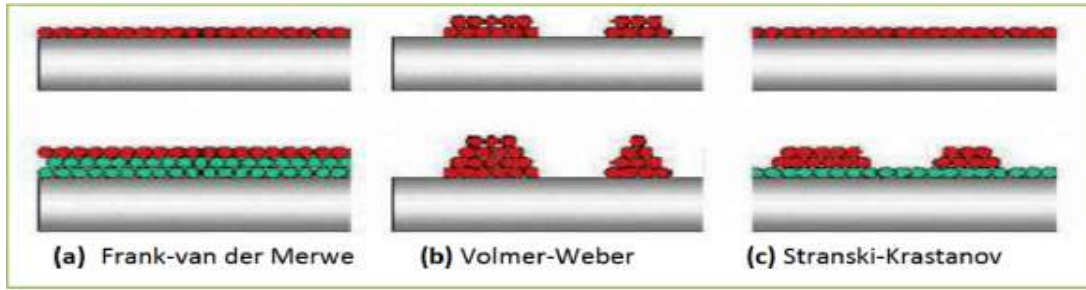
❖ نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) : حيث في هذا النمط تنمو الأغشية الرقيقة عموديا على سطح الركيزة،

حيث يكون هذا على شكل مجموعات ويدعى بنمط (volmer-webr) ^[18,5] .

❖ النمط المختلط: هذا النمط عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين ويسمى عادة بنمط (stanski-

krastanov) ^[19] .

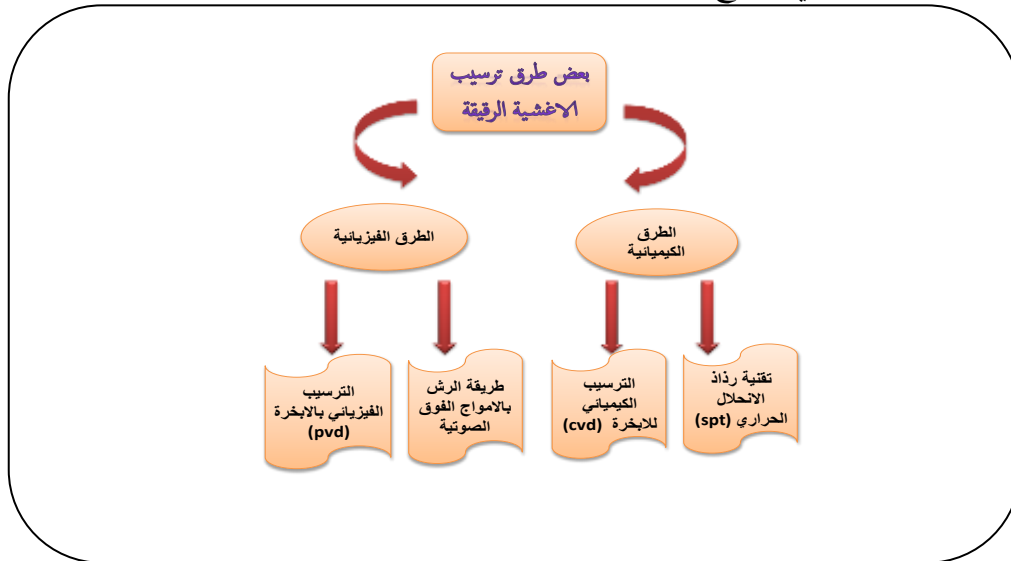
الشكل التالي يوضح هذه الأنماط:



الشكل (II-5): يوضح أنماط نمو الأغشية الرقيقة ^[19] .

II-6 طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

إن التطور العلمي و التكنولوجي أدى إلى تنوع الطرق المستخدمة في عملية ترسيب الأغشية الرقيقة، هذا راجع إلى التوسع الكبير في استخدامات الاكاسيد الناقلة الشفافة كأغشية رقيقة وانسجام هذه الطرق مع مع خصائص وتطبيقات مختلف المواد ومواصفاتها، تقسم هذه الطرق إلى قسمين أساسيين حسب طرق الترسيب: فيزيائية و كيميائية، الشكل التالي يوضح مخططا لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة ^[9] .



الشكل (II-6): مخطط يوضح طرق ترسيب الأغشية الرقيقة.

II-6-1 الطرق الفيزيائية للترسيب:

II-6-1-1 الترسيب الفيزيائي للأبخرة (pvd):

إن تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة لها مزايا أكثر من تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة حيث أنها تعد من التقنيات الغير ملوثة كما أن الأغشية المترسبة تكون كثيفة و سهلة المراقبة. من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة لدينا طريقة التبخر في الفراغ، الرش المهبطي و الاقتلاع بالليزر^[3].

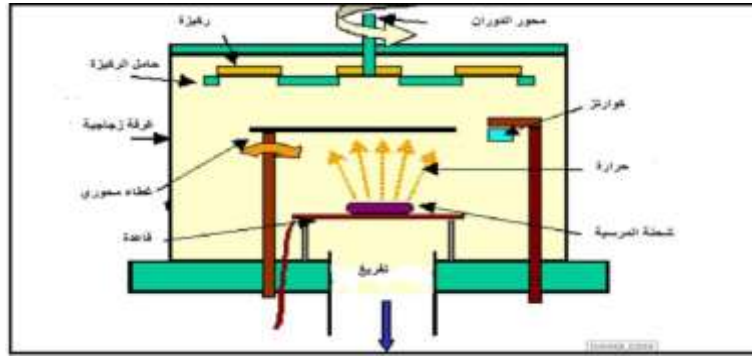
أ- التبخر في الفراغ: نعتد في هذه التقنية على تبخير أو تسامي المادة المراد ترسيبها حيث يتم تسخينها تحت درجات حرارة عالية (الشكل II-7)، حيث تتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء، بحيث المواد التي تبخرت ترسب على سطح الركيزة عن طريق عملية التكثيف بحيث أنه تختلف طرق التسخين منها التسخين باستخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة أو باستخدام فعل جول حيث أن الطريقة الأولى تستخدم مواد مقاومة للحرارة أما الطريقة الثانية تستخدم مواد سهلة الذوبان. في حالة ما إذا كان الضغط ليس منخفضا فان الترسيب يكون قليل التماسك. و أفضل النتائج يتم الحصول عليها عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخار و عموما تعتمد سرعة الترسيب على درجة حرارة المصدر و المسافة بين المادة المبخرة و الركيزة.

هذه التقنية لها عدة مشاكل كأى تقنية أخرى منها:

تفكك الأكاسيد بسبب درجة الحرارة العالية للتبخير.

التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها.

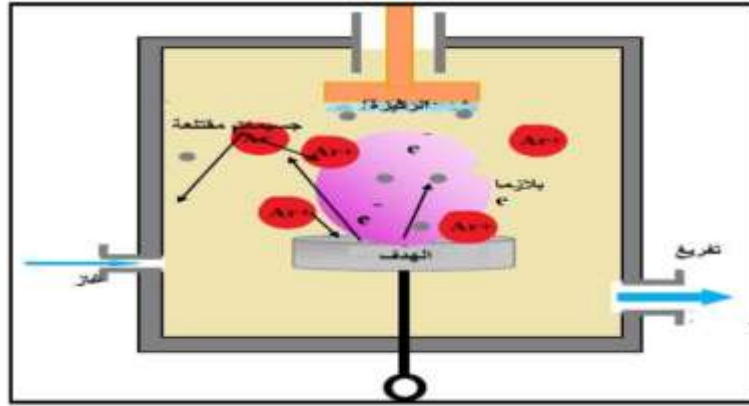
لكن هذه التقنية تبقى التقنية المميزة خصوصا في تطوير المواد عالية النقاوة^[5].



الشكل (II-7):رسم تخطيطي لطريقة التبخر في الفراغ^[3].

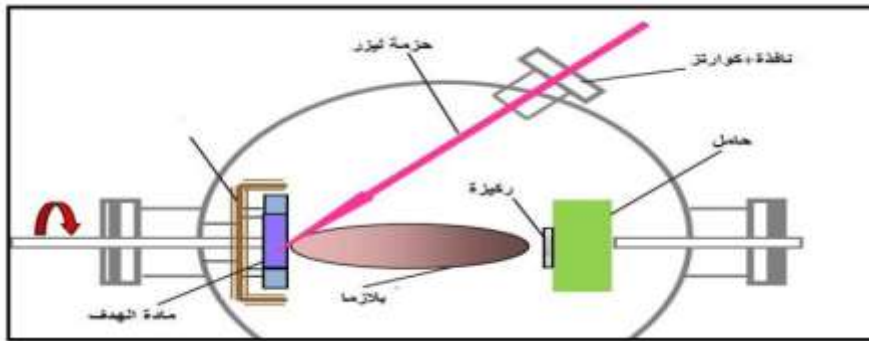
ب- الرش المهبطي: تعتمد هذه التقنية على وضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز (غاز الأرجون) في ضغط منخفض، بسبب هذا الأخير تفرغ شحني حيث يلعب هذا التفرغ دور في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالكاثود بطاقة كبيرة (الكاثود يكون مكون من المادة المراد ترسيبها). بسبب تأثير أيونات الغاز المسرعة المصطدمة بالكاثود تقتلع منه ذرات و تتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم

إدخال غاز ثنائي بالإضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائياً مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة [5,31].



الشكل (II-8): رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي [31].

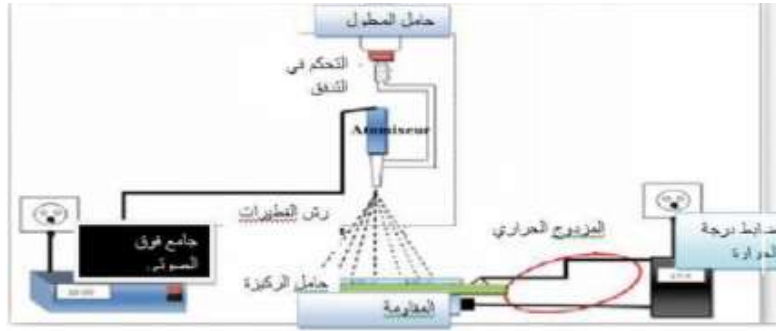
ت- الاقتلاع بالليزر: تعتمد هذه التقنية على إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير مقارنة مع الحزمة حيث إن الهدف يكون مصنوع من المادة المراد ترسيبها، فترسل عمودياً وتكون ذات إستطاعة كبيرة لإخراج كمية من مادة الهدف لتشكل سحابة من المادة المقتلعة التي ستترسب على الركيزة الساخنة الموضوعة على التوازن مع الهدف [41].



الشكل (II-9): رسم تخطيطي لتقنية الاقتلاع بالليزر [31].

II-6-1-2 طريقة الرش بالأمواف فوق الصوتية:

تعتمد هذه التقنية على رش محلول يتكون من عناصر متفاعلة على شكل رذاذ، ويكون ذلك باستغلال طاقة الأمواف فوق الصوتية بواسطة مولد للموجات فوق الصوتية عالية التردد، وذلك بغرض تقسيم المحلول الابتدائي السائل إلى حبيبات رذاذ متناهية الصغر على ركيزة ساخنة لأن درجة الحرارة توفر طاقة لتنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات، بالإضافة إلى ذلك يمكن تحقيق هذه التقنية في الهواء أو في غرفة تحت الفراغ [20].



الشكل (II-10): رسم توضيحي لتقنية الرش بالأمواف فوق الصوتية [8].

II-6-2 الطرق الكيميائية للترسيب:

II-6-2-1 الترسيب الكيميائي للأبخر (cvd):

هذه التقنية تستعمل في عدد كبير من المجالات من بينها الاستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل، في هذه التقنية تتفاعل الغازات كيميائيا مع سطح الركيزة المسخنة من أجل تكوين غشاء رقيقة صلب على سطح الركيزة ويجب أن تكون درجة حرارة الركيزة ما بين 500°C و 2000°C حسب طبيعة المادة المرسبة من اجل تنشيط التفاعل الكيميائي [21].

تتطلب تقنية (cvd) درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل (طاقة التنشيط)، الاحتياجات الصناعية تتطلب درجات الحرارة المنخفضة لهذا نجد أن هذه التقنية تحتاج إلى عوامل لتخفيض درجة الحرارة من بينها:

أ - الترسيب الكيميائي للأبخر بواسطة البلازما :

في هذه الطريقة نستعمل البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي مما يسمح بتوفر درجات حرارة منخفضة نسبيا (اقل من 300°C) وبالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد. من عيوب هذه التقنية هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة وبالتالي الحصول على شريحة غير متجانسة على طول الركيزة [5].

ب - الترسيب الكيميائي للأبخر تحت ضغط منخفض:

في هذه الحالة تحدث التفاعلات تحت ضغط منخفض حيث انه يوجد نوعان من المفاعلات:

- مفاعل الجدار الساخن: في هذه الحالة تكون كل الغرفة ساخنة فيسمح بالترسيب عند ضغط منخفض (حوالي 9.99 pa) ويكون الترسيب على الركيزة جيد.

- مفاعل الجدار البارد: الركيزة في هذه الحالة فقط من تكون ساخنة ولا يكون التفاعل فعالا إلا في هذه الأخيرة، ويحدث الترسيب في الضغط الجوي [5].

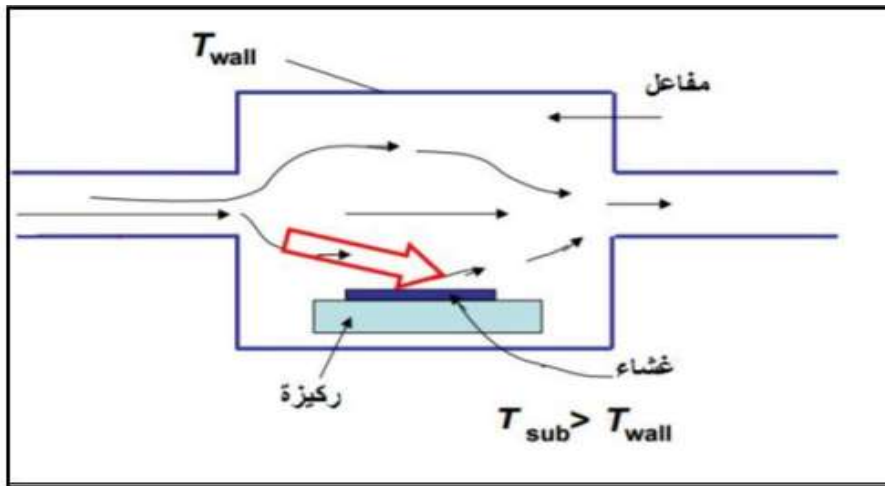
ج- الترسيب الكيميائي للأبخرة في فراغ عال:

في هذه الحالة يكون الترسيب في فراغ عال، ويكون تحت ضغط اقل من (10^{-6} pa)، وذلك بهدف تجنب تلويث الغازات الموجودة في محيط التجربة للأغشية.

من إيجابيات هذه التقنية هو التمكن من بلورة الأغشية دون اللجوء إلى عملية التأين، كذلك التحكم في تكوين الأغشية الرقيقة خلال الترسيب، تكوين أغشية رقيقة ذات سمك وتركيب متجانس بالإضافة إلى تماسك جيد.

كأي تقنية نجد لهذه التقنية سلبيات من بينها:

في حالة ما إذا وجد بقايا من الغازات المتفاعلة للأغشية السابقة فإن هذه النتيجة تنتج أغشية غير نقية بصفة كبيرة، درجة حرارة تنشيط التفاعل غالبا ما تكون عالية [15,8].



الشكل (11-II): رسم توضيحي لتقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة [13].

II-2-6-2 تقنية رذاذ الانحلال الحراري (SPT):

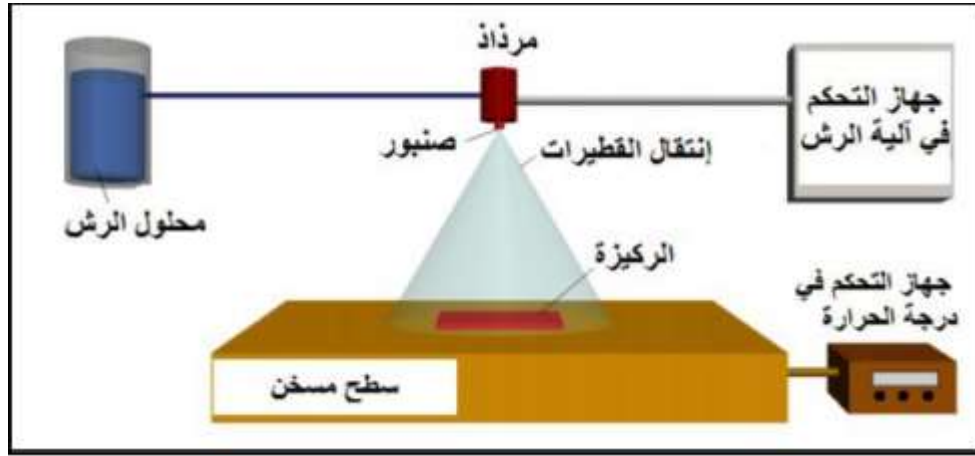
تقنية رذاذ الانحلال الحراري هي التقنية المتبعة في بحثنا هذا وتعد هذه التقنية الأكثر شيوعا من بين التقنيات الكيميائية لتحضير الأغشية الرقيقة، تطورت هذه التقنية خلال الستينيات من القرن الماضي لأنها تقنية أقل تكلفة وتعتبر كذلك من أسهل الطرق، تمتاز هذه التقنية بأنه يمكن بواسطتها تحضير أغشية ذات مساحات كبيرة و إستقرارية عالية في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن.

في سنة 1959 استخدمت هذه التقنية أول مرة من طرف الباحثان (Auger & Hotele)، حيث قاما بترسيب غشاء من النحاس الأسود على ركيزة من الألمنيوم [22,5].

II-2-6-2-1 مبدأ عمل تقنية رذاذ الانحلال الحراري:

تعتمد هذه التقنية على رش المحلول الحاوي على العناصر المرغوبة للمركب في صفة أملاح مذابة تتحلل على ركيزة ساخنة إلى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين (قد يكون حامل، أما في حالة الحاجة

لتفاعل المحلول مع غاز معين مثل الأكسجين نستخدم غاز الأكسجين للضغط (في شكل رذاذ بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة غشاء صلب (فيلم) مع القاعدة.^[3] كما هو موضح في الشكل التالي:



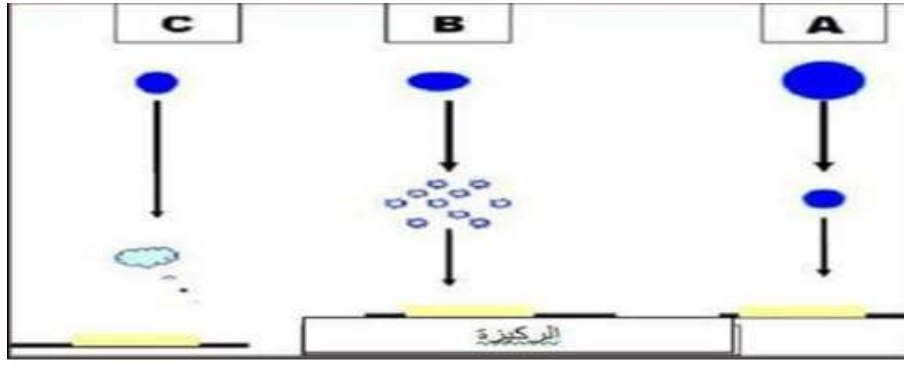
الشكل (II-12): رسم تخطيطي يوضح تقنية رذاذ الانحلال الحراري^[3].

II-2-2-6-2 أجزاء منظومة رذاذ الانحلال الحراري:

تتألف منظومة رذاذ الانحلال الحراري من:

- ✓ **نظام التسخين:** حيث يتكون هذا الأخير من سطح مسخن يمتد حوالي بضعة مليمترات فوق مقاومة مدرجة في حوض من المعدن تكون درجة حرارته متجانسة نسبياً، ويتم توزيع الحرارة على سطحها، ويمكن قياس و التحكم في درجة الحرارة بجهاز التحكم في درجة الحرارة.
- ✓ **محلول الرش:** هو عبارة عن محلول أو المواد المدوغة.
- ✓ **نظام الرش:** يمكننا هذا النظام من تحويل السائل إلى قطرات دقيقة ولها شكل مخروطي هذا الشكل يسمح الركيزة بشكل منتظم .

المرذاذ في نظام الرش هو نظام لتحويل و إسقاط المحلول المتكون من (سائل-غاز) على الركيزة، حيث أنه يحول المحلول إلى رذاذ يمكن السيطرة على حجم القطرات وذلك من خلال قطر فتحة الصنوبر، إن حجم القطرة له دورا كبيرا في تشكيل الغشاء الرقيق، ففي حالة ما إذا كان حجم القطرة كبيرا نسبياً فإن الحرارة الممتصة تكون غير كافية لتبخير المحلول فعند اصطدام القطرة بالقاعدة يتكون غشاء غير متجانس وبذلك يؤثر هذا في خواص الغشاء الفيزيائية (الحالة A)، أما إذا كان حجم القطرة صغير جداً فإنها تجف قبل وصولها إلى الركيزة (الحالة c) أما إذا كان حجمها متوسط وهي الحالة المثالية للترسيب إذ يتبخر المذيب قبل وصوله إلى الركيزة وبالتالي يصل إلى الركيزة الساخنة على هيئة بخار فيحصل التفاعل لتكوين غشاء (الحالة B). (الشكل (II-13)) يبين حجم القطرات المذكورة سابقاً^[3]:



الشكل (II-13): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة [13].

من مميزات تقنية رذاذ الانحلال الحراري:

- ❖ اقتصادية نظرا لقلّة تكلفة المواد و الأجهزة المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة.
- ❖ يمكن تحضير أغشية من مزيج مادتين أو أكثر لهما درجة إنصهار مختلفة.
- ❖ أغشيتها ذات تجانس جيد و بمساحات كبيرة [10].

ومن سلبيات هذه التقنية:

- ❖ أنّها تتطلب الكثير من الجهد و الوقت للحصول على الأغشية المطلوبة.
- ❖ لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بطريقة مباشرة أو باستعمال السباتك لأنها تستخدم المحاليل الكيميائية فقط [23,10].

II-7 معايير إختيار تقنية الترسيب المناسبة:

من أجل تحسين الغشاء المراد تحضيره يجب الفهم الجيد لمزايا و عيوب كل تقنية، لذلك فإن إختيار تقنية ترسيب مناسبة يعتمد على عدة معايير منها: معدل الترسيب، القيود التي تفرضها الركيزة كدرجة الحرارة القصوى للترسيب، نوع المواد المرسبة و وفرتها، توفر المعدات اللازمة، وكذلك التكلفة ... الخ [24].

II-8 طرق معاينة الأغشية الرقيقة:

إن أهمية وصف الأغشية الرقيقة تكمن في تحديد خصائصها ومعرفة العديد من الثوابت المميزة لها، ولهذا وضعت مجموعة من التقنيات لمعرفة وتحديد خصائصها البنوية والضوئية وكذلك الكهربائية [13].

II-8-1 الخصائص البنوية:

تم دراسة الخصائص البنوية للأغشية الرقيقة عن طريق انعراج الأشعة السينية بهدف تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها كطبيعة الأطوار الموجودة [25].

II-8-1-1 انعراج الأشعة السينية (DRX):

إن تقنية انعراج الأشعة السينية تستخدم بشكل واسع في تحديد الخواص البنيوية للأجسام الصلبة وذلك للشرائح الرقيقة كونها تقنية غير مدمرة للعينات بحيث تتيح لنا الحصول على معلومات حول البنية مثل دراسة حالة الإجهاد المطبقة على الشرائح بالإضافة إلى البنية المجهرية مثل اتجاهات النمو البلوري للطبقات، قياس ثوابت الشبكة وتحديد حجم البلورة، وللوصول إلى كل هذه المعلومات يجب الاستعانة بمنحنيات الانعراج الناتجة.

II-8-1-2 مبدأ انعراج الأشعة السينية:

يعتمد مبدأ عمل هذه التقنية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على العينة حيث تعمل هذه الأخيرة على انعكاس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها الذرية، بحيث يعتمد مبدأ قياس انعراج الأشعة السينية على قانون براغ.

فمن خلال هذا القانون وجد براغ أنه يمكن تبيان موضع الحزمة المنعرجة للأشعة السينية على البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة أو يمكن تلخيص ذلك من خلال علاقة براغ المعطاة من الشكل التالي^[14].

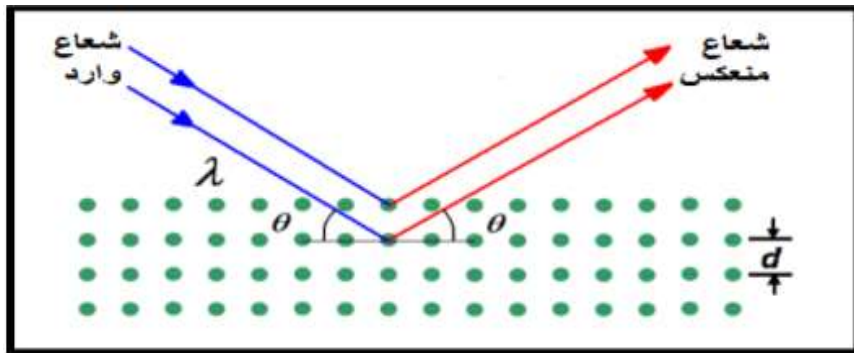
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots(1 - II)$$

حيث:

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

θ : زاوية انعراج الأشعة السينية.

d_{hkl} : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.



الشكل (II-14): رسم تخطيطي يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة من المستويات حسب شرط براغ^[15].

يحدث انعكاس براغ فقط عندما يكون الطول الموجي (λ) في المعادلة (II-1) أصغر أو مساويا لضعف المسافة

البيئية (d_{hkl}) بين مستويين متعاقبين في البلورة، أي أن شرط براغ اللازم للإنعكاس هو ($\lambda \leq 2d_{hkl}$)^[15].

II-8-2 الخصائص الضوئية:

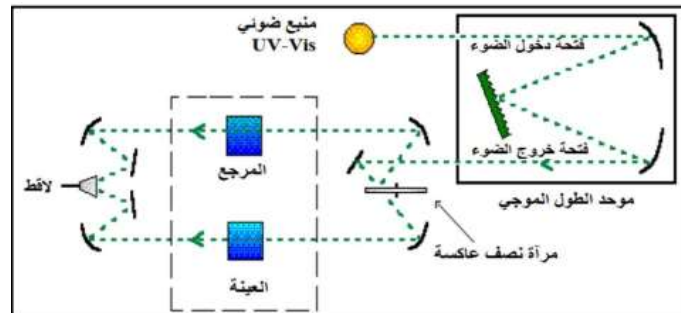
تسمح لنا دراسة الخصائص الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للأغشية الرقيقة، وتمتاز التقنيات الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة منها: النفاذية والانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الامتصاص، الفاصل الطاقوي وغيرها ^[26].

II-8-2-1 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (uv-vis):

تبعاً لأطوال الأمواج يقسم الطيف الضوئي إلى مجالات، في هذه الدراسة نستخدم تقنية القياس في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي ^[5].

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص عبر العينة فعندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للغشاء الرقيق مما ينتج عنها انتقال الإلكترونات من مستوى طاقة إلى مستوى أعلى، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350-800 nm) والأشعة فوق البنفسجية بين (200-350nm).

يعرض الشكل التالي مبدأ عمل المطياف المستخدم ضمن هذه المطيافية، أين يتم توجيه طول موجة الإشعاع الصادر من منبع الضوء uv-vis، ثم ينقسم إلى حزمتين عبر المراة العاكسة فتوجه إحداهما للعينة، بينما الثانية تمر عبر المرجع الحامل للعينة ليستقبل بعدها لاقط الحزمتين النافذتين كدالة لطول موجة الشعاع الابتدائي عبر برنامج حاسوبي ^[3].



الشكل (II-15): رسم تخطيطي لمطيافية uv-vis ^[3].

والشكل التالي يمثل صورة لجهاز التحليل الطيفي:



الشكل (II-16): جهاز التحليل الطيفي UV-Vis^[27].

تسمح المطيافية فوق البنفسجية- المرئية باستنتاج وحساب العديد من العوامل الوصفية للمادة من بينها^[3]:

II-8-2-2 تحديد معامل الامتصاص (α):

إن طيف النفاذية يمكننا من تحديد معامل الامتصاص α وكذلك معامل الإخماد K للغشاء الرقيق و ذلك باستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer أو ما يطلق عليه بقانون Beer والذي يكتب كالتالي^[5]:

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \dots \dots \dots (2 - II)$$

حيث أن:

d : هو سمك الطبقة الرقيقة.

أما معامل الإخماد فيعطى بالعلاقة التالية:

$$k = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (3 - II)$$

و بموجب عبارة النفاذية فإن معامل الامتصاص يكون بالعلاقة التالية:

$$\alpha (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{(T(\%))} \dots \dots \dots (4 - II)$$

II-8-2-3 تحديد عرض الفاصل الطاقى (E_g):

من الثوابت البصرية المهمة يوجد الفاصل الطاقى، إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، في حين تقل في بعضها الآخر، إن مستويات الطاقة للفاصل الطاقى لشبه الناقل النقي لا تكون خالية تماما، إذ أنه توجد فيها مستويات موضعية ناتجة عن العيوب التركيبية، ويمكن حساب الفاصل الطاقى من خلال علاقة (Tauc) التي تربط بين معامل الامتصاص α والفاصل الطاقى E_g ^[28,10].

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \dots \dots \dots (5 - II)$$

حيث أن:

B : ثابت.

E_g : هو الفاصل الطاقى ووحدته (ev).

$h\nu$: تمثل طاقة الفوتون ووحدتها (ev).

4-2-8-II تحديد طاقة اورباخ (Eu):

تعد طاقة Urbach من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لأغشية رقيقة وبموجب قانونه فان العلاقة التي تربط بين طاقة Urbach ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية ^[29] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \dots\dots\dots (6 - II)$$

كما يمكن التعبير أيضا عن طاقة Urbach وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة التالية:

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \dots\dots\dots (7 - II)$$

3-8-II الخصائص الكهربائية:

إن دراسة الخصائص الكهربائية تتم عن طريق تقنية المسابر الأربعة والتي تسمح بإعطاء الثوابت المميزة للأغشية الرقيقة المتمثلة في المقاومة و الناقلية الكهربائية للعينة ^[5] .

1-3-8-II تقنية المسابر الأربعة:

تهدف هذه التقنية لمعرفة المقاومة السطحية R_s للأغشية الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة ناقليتها بحيث يتكون الجهاز المعتمد في هذه الطريقة على أربعة مسابر متصلة بالعينة متباعدة بشكل متساوي، يوفر مصدر تيار I يمر عبر مسابر الأطراف للعينة ويقاس الجهد V في المسبارين الداخليين كما يوضح في الشكل أدناه عندما تكون المسافة a بين المسابر أكبر بكثير من سمك الشريحة d يمكن اعتبار أبعاد الأطراف لانهاية ونعتبر العينة نموذج ثنائي البعد، من خلال هذه الاعتبارات يمكن تحديد قيمة المقاومة بالعلاقة التالية ^[30] :

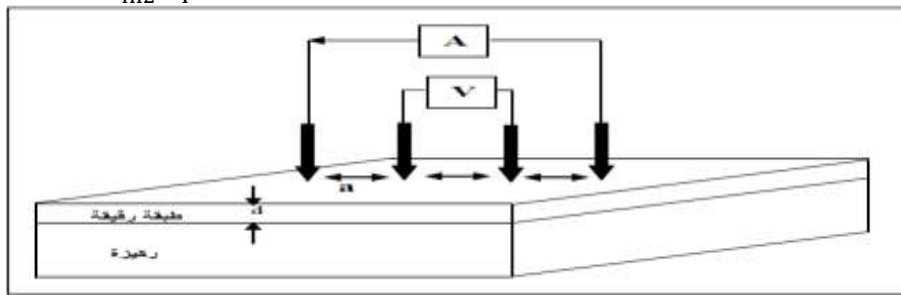
$$\frac{V}{I} = k \frac{\rho}{d} \dots\dots\dots (8 - II)$$

حيث تمثل ρ مقاومة الغشاء الرقيق، النسبة $\frac{\rho}{d}$ تمثل خاصية للغشاء الرقيق ويرمز لها ب R_s وتسمى بالمقاومة السطحية ، أيضا R_s مضروبة في معامل التناسب K تمثل النسبة بين الجهد V و I .

يكون انتشار خطوط الحقل اسطواني في الغشاء، وبالتالي يكتب المعامل K من الشكل $\frac{\ln 2}{\pi}$ ووفقا للعلاقة

السابقة وبتعويض قيمة K نجد العلاقة التالية لحساب المقاومة بمعرفة السمك d ^[30] :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \cdot d = R_s \cdot d \dots\dots\dots (9 - II)$$



الشكل (II-17): رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة ^[30] .

II-8-4 مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

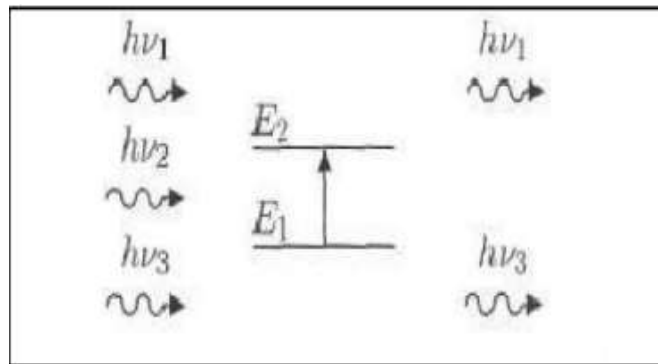
إن الأشعة تحت الحمراء هي أشعة حرارية تنبعث من كافة الأشياء من حولنا أو من تسخين أي جسم أو من الاحتكاك، وهي الأشعة التي تصلنا من الشمس. طاقة الأشعة تحت الحمراء لا تكفي لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد إلا أنها كافية لإحداث اهتزازية مطاوية وانثناءات في الروابط داخل البلورات. جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحداث فيها اهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت حمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغير في العزم القطبي، حيث أن هذه الاهتزازات مككمة وحدوثها يعني أن المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف. وينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق:

- 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 تجرى في المنطقة تحت الحمراء المتوسطة، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [15].

II-8-4-1 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تعتمد مطيافية الأشعة على طاقة الاهتزاز للجزيئات والتي تتمثل في طاقة الجهد والطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها الاهتزازية حيث أن هذه الطاقة تكون مككمة، فعندما يحدث تغير في ثنائية الاستقطاب للمركب يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء بحيث يجب أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزيء والتي تمكنه من الانتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحويل هذه الطاقة إلى طاقة اهتزاز كما هو موضح في الشكل (II-18) [13].



الشكل (II-18): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [13].

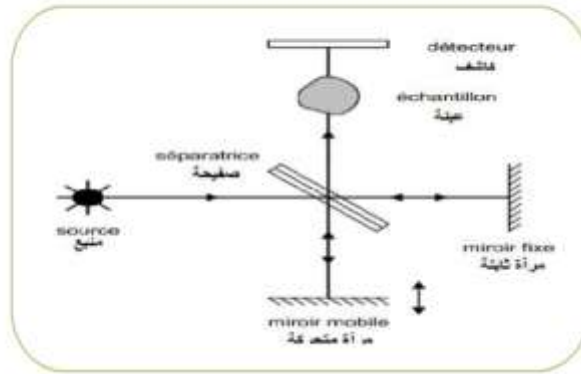
II-8-4-2 كيفية عمل الجهاز:

يستخدم جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من اجل الحصول على طيف خاص بالعين المدروسة وهو موضح بالشكل (II-19).

يحتوي الجهاز على مصدر للضوء متعدد الألوان، حيث تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرآيا عاكسة، يمكن لواحدة من بين المرآيا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية. كذلك يحتوي الجهاز على كاشف (عادة يكون حراريا) يقوم بقياس شدة انتقال المرآة فنتحصل على إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [5].



الشكل (II-19): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء ولواحقه [5].

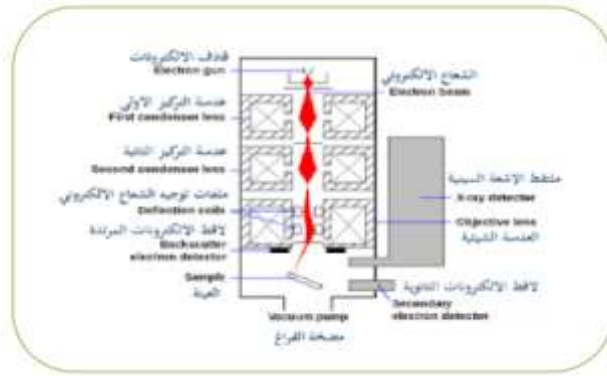


الشكل (II-20): رسم تخطيطي يوضح مسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

II-8-5 التشخيص باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

إن المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أو ما يعرف ب (MEB) هو احد أنواع المجاهر الإلكترونية التي تنتج صور عينة بواسطة مسح ذلك السطح مع شعاع مركز الإلكترونات. تتفاعل هذه الأخيرة مع الذرات في العينة، وتنتج إشارات مختلفة تحتوي على معلومات حول تضاريس السطح و تكوينه. يتم مسح شعاع الإلكترون بشكل عام باستعمال المسح النقطي ويتم الجمع بين موقع الشعاع مع الإشارة من اجل إنتاج صورة. في حين يمكن

الحصول على صور من رتبة (1nm). ويمكن مشاهدة العينات في فراغ عالي، فراغ منخفض وفي ظروف رطبة (في المجهر الإلكتروني الماسح)، وفي مجموعة واسعة من درجات الحرارة المنخفضة جدا أو المرتفعة. إن الأسلوب الأكثر شيوعا للمجهر الإلكتروني الماسح هو الكشف عن الإلكترونات الثانوية المنبعثة من ذرات ماثرة عن طريق شعاع الإلكترون الشكل (II-21). يتم الاعتماد على تضاريس العينة من أجل عدد الإلكترونات الثانوية التي يمكن اكتشافها من بين أمور أخرى، وبواسطة مسح العينة وجمع الإلكترونات الثانوية التي تنبعث باستخدام كاشف خاص ، يتم إنشاء صورة عرض تضاريس السطح [31] .



الشكل (II-21): يوضح مكونات المجهر الإلكتروني الماسح [31] .

II-9 الخاتمة:

تطرقنا في الجزء الأول من هذا الفصل إلى مفهوم الأغشية الرقيقة وآليات نموها بالإضافة إلى الطرق المختلفة لترسيبها حيث تبين لنا أن طرق الترسيب سواء الفيزيائية أو الكيميائية عديدة ومختلفة اختلافا جوهريا بالإضافة إلى أن جميعها تمتلك إيجابيات كما لها سلبيات لذلك لا يمكن تفضيل طريقة معينة، أما في الجزء الثاني فقد تطرقنا إلى مختلف طرق و أجهزة المعاينة والتي من خلالها يمكننا تحديد خصائص الأغشية المرسبة من خلال الاستعانة بنتائج التجارب وتعويضها في علاقات.



قائمة المراجع

- ط. مصباحي، ع. دقة، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر، جامعة حمّة [1] لخضر الوادي، (2017).
- إ. بالطيب، دراسة الخواص البنوية، المرفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعم بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، [2] مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2019).
- [3] B. Kheira, "Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de (ZnO) par spray", Univ Mohamed Kheider, Biskra(2003).
- [4] A.MOUSTAGHFIR, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc", UNIVERSITE BLAISE PASCAL, pp (19), novembre (2004).
- م. ص. كروش، دراسة خصائص أكسيد الحديد الثلاثي ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) المطعم بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر، جامعة [5] حمّة لخضر الوادي، (2018).
- [6] A. S. Jabbar, "A Study of Some Physical Properties of (Cd) Films deposited by locally fabricated D.C. Sputtering", University of Technology, (2006).
- و. بن علي، ص. بوشول، تحضير و دراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (Cds) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي [7] (CBD)، مذكرة ماستر، جامعة حمّة لخضر الوادي، (2018).
- م. براء الله، ن. دبة، تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)، مذكرة ماستر، [8] جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2017).
- [9] A. Rahal, "Elaboration Des Verres Conducteurs Par Deposition De (Zno) Sur Des Verres Ordinaires". Universite D'el Oued. (2013).
- ج. بوصبيح صالح، ص. لبيهايات، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس [10] (Cu) ، مذكرة ماستر، جامعة حمّة لخضر الوادي، (2018).
- [11] A . HAFDALLAH, "Etude du Dopage des Couches Minces de (ZnO) Elaborées par Spray Ultr-asonique", Mémoire de magister, université de Constantine, pp (9-12), (2007).

[12]S. Belhamri, Thèse De Magister , "Elaboration Et Caractérisation Structurale De Couches Minces Sur Dioxyde D'étain SnO_2 ", Ecole Normale Supérieure De L'enseignement Technologique D'oran, (2011).

[13] ف. خلفاوي، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر، جامعة حمة لخضر الوادي، (2018).

[14] Y. KANG, C. G. VANDERWALL, electrical compensation mechanism in Fluorine – doped (SnO_2), Appl. phys. Lett. 111, 152107, (2017).

[15]O.Daranfad , "Elaboration et caracterisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray Ultrasonique", thèse de magister , Université de constantine, (2010).

[16] س. رحمانبي، ج. واسع، تحضير و دراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2017).

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

[18]M.GAIDI, "films minces de (SnO_2) dopés au palladium et utilises pour la détection des gaz polluants analyses in-situ des corrélation entre la répons électrique et le comportement des agrégats métallique", thèse de doctorat, institut national poly technique de Grenoble, (1999).

ع. محمدي، دراسة الطبقات ذات الخاصية المغناطيسية، مذكرة ماستر، جامعة بوضياف المسيلة، (2017).

[19]

[20]L. Baghriche, "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces D'oxyde De Zinc Obtenues Par Pulverisation reactive Et Spray Ultrasonique", Memoire De Magister, Universite De Constantine, (2006).

[21] O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider- Biskra, (2010).

[22] خ. شدالة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2016).

[23] ط. أرفيس، الخصائص البنوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد

المركزي، مذكرة ماستر، جامعة محمد بوضياف المسيلة، (2018).

[24] S.BENHAMIDA, Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse, Thèse Doctorat en sciences en Physique, Université Mohamed Khider –BISKRA, (2018).

- ر. صديق عبد الستار الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية $(Ni_{(1-x)}Zn_xO)$ المحضرة بطريقة التحليل [25] الكيمياء الحراري، رسالة بكالوريوس علوم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة ديالى، (2013).
- [26] R. JURGEN, MEYER-ARENDT, "Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition", Published by Prentice-Hall Inc, (1995).
- م. حشف، إ. عيشوش، دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف (Spin Coating)، مذكرة ماستر، جامعة حمه [27] لخضر الوادي، (2018).
- خ، مشري، دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعمة باللانثانوم (La) والمرسبة بتقنية [28] رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، 2016.
- [29] <http://www.slideshare.net/mobile/munthear/ss-448909>
- آ. هاني، تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالليثيوم (Li)، مذكرة ماستر، جامعة حمه لخضر [30] الوادي، (2016).
- ن. إ. قمو، إ. ميموني، دراسة و تحضير أغشية رقيقة لأكسيد الزنك النقي (ZnO) بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري، مذكرة [31] ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2020.

الفصل الثالث:
تحضير العينات، تحليل النتائج ومناقشتها

III-1 تمهيد :

سنركز في هذا الفصل على العمل التجريبي الذي ينقسم إلى قسمين رئيسيين القسم الأول هو تحضير و من ثم ترسيب عينات من أكسيد الكوبالت بطريقة رذاذ الانحلال الحراري وفقا للشروط التجريبية، حيث سنعتمد في هذا العمل على تغيير تركيز محلول كلوريد الكوبالت من (0.2 - 0.6 mol/l)، أما الجزء الثاني فسننتظر فيه إلى تحليل النتائج المتحصل عليها بعد إجراء جميع القياسات التجريبية التي تمكننا من جهة تحديد الخواص الضوئية للأغشية المرسبة المتمثلة في تحديد كل من سمك العينات، النفاذية الضوئية، قيمة الفجوة الممنوعة، معامل الامتصاص، معامل الحمود ، معامل الانكسار، الناقلية الضوئية و الكهربائية، ومن جهة ثانية معرفة مدى تأثير تغيير تركيز محلول كلوريد الكوبالت على تغيير الخواص السابقة.

III-2 تحضير العينات و ترسيب الأغشية بتقنية الرذاذ الكيميائي الحراري:

III-2-1 نظام الترسيب بجهاز الرذاذ الكيميائي الحراري (Spray Nebulizer) :

تعد تقنية رذاذ الانحلال الحراري (Spray Nebulizer) من بين التقنيات المعروفة في ترسيب الأغشية الرقيقة وما يميز هذه التقنية عن الطرق الكيميائية الأخرى أنها اقتصادية لقلة تكاليف تركيبها من جهة وبساطة الأجهزة المستخدمة من جهة أخرى كما توفر هذه التقنية تحضير أغشية بمساحات أكبر مقارنة مع الطرق الأخرى. ومن بين إيجابيات هذه الطريقة أن الأغشية المترسبة تتميز بإستقرارية جيدة في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن [1].

تمر عملية الترسيب وفق تقنية رذاذ الانحلال الحراري بمجموعة من المراحل المهمة:

✓ **المصدر:** المادة الأساسية المراد ترسيبها على القواعد.

✓ **النقل:** يتم ذلك بعدة طرق منها بواسطة الفراغ أو سائل أو غاز.

✓ **الإيداع:** ويتم ذلك على سطح القواعد ويمر بخطوات التنوي والالتحام، تتحدد عملية الإيداع بعوامل

المصدر والنقل وأيضا بالشروط الأساسية لسطح الركيزة تمثلت في خشونة السطح، درجة تلوث و طاقة الترسيب على سطح المسند.

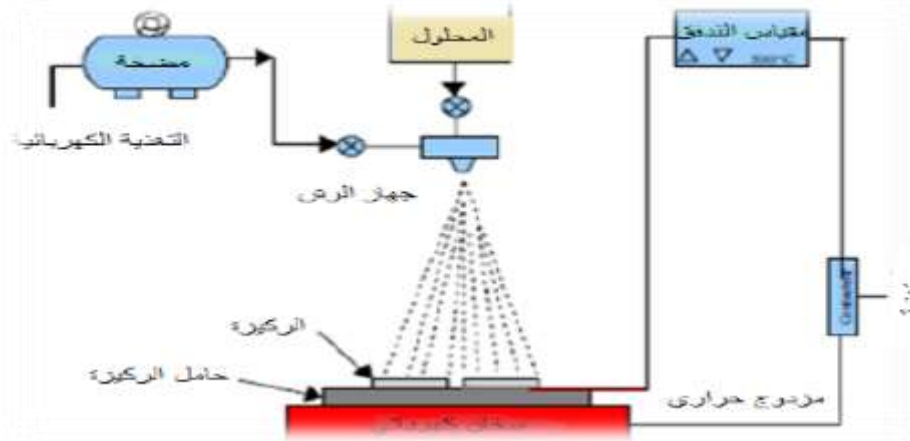
✓ **التحليل:** إجراء مجموعة من القياسات لمعرفة خصائص الأغشية المرسبة.



الشكل (III-1): رسم تخطيطي يوضح خطوات ترسيب الأغشية الرقيقة [2]

III-2-2 التركيب التجريبي للجهاز :

تم إنجاز هذا العمل التجريبي في مختبر الإشعاع و البلازما فيزياء السطوح (LRPPS) بجامعة قاصدي مرباح ورقلة ،يوضح الشكل المقابل مخطط التركيب التجريبي لترسيب أغشية أكسيد الكوبالت بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري (Spray Nebulizer).



الشكل (III-2): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري [3]

و وظيفة العناصر الرئيسية للتركيب التجريبي [4]:

✓ **حامل الركيزة:** هو لوحة توضح فيها القواعد الزجاجية بحيث يسخن بواسطة مفعول جول ، ودرجة

الحرارة يمكن التحكم فيها بواسطة جهاز منظم لدرجة الحرارة التي يتصل بها المزدوج الحراري.

✓ **المرداذ:** وهو جهاز يقوم بتحويل المحلول المضغوط بالهواء إلى رذاذ.

✓ **منظم درجة الحرارة:** يعمل على حفاظ درجة الحرارة المختارة على سطح الركيزة.

✓ **السخان الكهربائي:** يعمل على رفع درجة حرارة القواعد الزجاجية إلى الدرجة المطلوبة.

✓ **الضاغط الهوائي:** يعمل على دفع المحلول إلى المرذاذ.

III-3 تحضير الأغشية الرقيقة:

III-3-1 اختيار و تنظيف القواعد الزجاجية:

إن اختيار نوعية القواعد المستعملة في عملية الترسيب تعد من بين أهم العوامل التي تساهم في الحصول على أغشية رقيقة ذات جودة ونوعية جيدة، قمنا في هذه العمل التجريبي باستعمال قواعد زجاجية ذات

النوعية (CITOGLAS R217102 Microscopic glass slide) ذات الأبعاد (75X25X1.1mm³) و هذا بسبب وفرته و تكلفته المنخفضة ، كما تتميز هذه القواعد بمقاومتها العالية جدا و شفائيتها الكبيرة في المجال المرئي و هذا ما يتلاءم مع هدف الدراسة.



الشكل (III-3): القواعد الزجاجية المستعملة في هذا العمل

تعتمد نوعية و جودة الأغشية المرسبة على نظافة القواعد الزجاجية و حالة سطحها لذلك يعد تنظيف هذه القواعد خطوة مهمة حيث يجب التأكد من إزالة جميع الدهون المترسبة و آثار الغبار و خلوها من الحدوش و هذا لضمان إتصاقية جيدة للأغشية المترسبة. تمر عملية تنظيف القواعد الزجاجية بمجموعة من المراحل و الخطوات الملخصة في النقاط التالية [5]:

- ✓ غسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر جيدا لمدة 10 دقائق.
- ✓ تنظيف القواعد الزجاجية بمادة الأسيتون لمدة 15 دقائق بهدف إزالة الدهون و الشوائب العالقة على سطح القواعد الزجاجية.
- ✓ تجفف المساند لزجاجية باستخدام مجفف كهربائي.

III-3-2 ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري:

تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد الكوبالت النقي على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis)، حيث استخدم كلوريد الكوبالت ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) الذي يكون على شكل مسحوق ذو لون أرجواني كمصدر لأيونات الكوبالت. تكمن الآلية التي تستند عليها هذه التقنية لتشكيل الأغشية في الحالة النقية، في ارتباط شوارد كلوريد الكوبالت مع شوارد الأوكسجين الموجودة في الهواء ، يليه التوضع على سطح الركيزة الزجاجية و الذي يعتمد على درجة حرارة الركيزة و من هنا يحدث الترسيب للأغشية.

كما تعتمد هذه التقنية في الرش على عدة عوامل نذكر منها:

- ✓ أنواع المواد الأولية.
- ✓ نوع الركييزة الزجاجية.
- ✓ معدل الترسيب.
- ✓ درجة حرارة الركييزة.
- ✓ بعد الركييزة عن جهاز الرش.

تمر عملية تحضير الأغشية الرقيقة بالمراحل الآتية:

- توفير المصادر المطلوبة.
- تهيئة الركائز الزجاجية.
- تحضير المحاليل الكيميائية

ترسيب المواد المطلوبة على الركائز الزجاجية.

III-4 المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد الكوبالت:



1. كلوريد الكوبالت السداسي:

cobalt chloride hexahydrate

✓ الصيغة الجزيئية: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

✓ الكتلة المولية: 237.93g/mol

✓ الكثافة: 1,920g/cm³

✓ نقطة الانصهار: 56 C°

	<p>2. الميثانول: Méthanol</p> <p>✓ الصيغة الجزيئية: CH₃OH</p> <p>✓ الكتلة المولية: 32.04g/mol</p> <p>✓ الكثافة: 0.792g/cm³</p> <p>✓ نقطة الانصهار: -97.6 °C</p>
	<p>3. حمض الخل: Acetic acid</p> <p>✓ الصيغة الجزيئية: CH₃COOH</p> <p>✓ الكتلة المولية: 60.05g/mol</p> <p>✓ الكثافة: 1.05g/cm³</p> <p>✓ نقطة الانصهار: 16.6</p>

الجدول (1-III): يوضح المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد الكوبالت.

III-4-1 تحضير محلول أكسيد الكوبالت النقي:

من أجل تحضير محلول أكسيد الكوبالت لترسيبه كأغشية رقيقة قمنا بداية بقياس كتلتين مختلفتين (m=1.427g) ، (m=2.855g) و (m=4.282g) من كلوريد الكوبالت: (CoCl₂ .6H₂O) ذو الكتلة المولية M=237.93 g/mol والتي نتحصل عليها انطلاقاً من العلاقة التالية:

$$M_{CoO} = m.C.V \dots \dots \dots (1-III)$$

حيث: C: تركيز المحلول الذي سنركز على تغييره في كل مرة من ب 0.2mol/l إلى غاية 0.6mol/l، V: حجم المحلول ويقدر ب 30ml.

نقوم بسحق كل كتلة في مهراس هاون (Hawn) ونقوم بإذابتها بإضافة (20 ml) من الماء المقطر و(10ml) من الميثانول لضمان ذوبان جيد ومتجانس للمحلول، ثم نضع المحلول على خلاط مغناطيسي لمدة 25 دقيقة لتسريع عملية الذوبان، وبعد 12دقيقة نقوم بإضافة قطرات من حمض الأستيك للمحلول من أجل تسريع التفاعل وانحلال المادة.

III-4-2 الشروط التجريبية لتحضير غشاء رقيق من أكسيد الكوبالت النقي:

بعد انجاز الخطوات السابقة يتم الحصول على المحلول النهائي للتريسيب ومن أجل القيام بهذه العملية يجب ضبط عدة شروط أهمها.

- تثبيت درجة الحرارة عند 400°C .
- حجم المحلول الابتدائي المستعمل ($V=30\text{ ml} = 0.03\text{ l}$).
- تركيز المحلول ($C = 0.2 - 0.6\text{ mol/l}$).
- يثبت زمن الترسيب عند 20min.
- المسافة الفاصلة بين المرذاذ و الركيزة قدره 10cm .

III-4-3 ترسيب أغشية أكسيد الكوبالت بتقنية رذاذ الانحلال الحراري:

توضع القواعد الزجاجية على المسخن الكهربائي حتى تصل درجة الحرارة إلى (400°C). في هذا العمل سنركز على دراسة كل من تغيير في تركيز المحاليل حيث نثبت التركيز عند ($C=0.2-0.6\text{mol/l}$) بعدها مباشرة يبدأ المرذاذ بعملية الرش والحركة في نفس الوقت ليقوم بمسح كل سطح القاعدة الزجاجية ذهاباً وإياباً لمدة (20دقائق)، تنظم كمية المحلول المتدفق للحصول على أفضل تجانس للغشاء، وبعد انتهاء عملية الرش يغلق سخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة والنمو البلوري و لتجنب كسر القواعد الزجاجية.

III-5 طرق معاينة الأغشية الرقيقة:

في هذا العمل سنركز على دراسة الخصائص الضوئية لأغشية الكوبالت النقي المترسبة عن طريق رذاذ الانحلال الحراري بتغيير تركيز المحلول في كل مرة ومن ثم إجراء مقارنة بين النتائج. تم معاينة هذه الأغشية المرسبة بالاعتماد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS Spectrophotometer).

III-6 تحليل النتائج و مناقشاها:

III-6-1 حساب سمك الأغشية:

تم حساب سمك أغشية أكسيد الكوبالت النقي المحضر عند كل من الشروط التجريبية ($C=0.2, 0.4, 0.6\text{mol/l}$). هذا بالاعتماد على قياس الميزان الحساس ، حيث قمنا بوزن الركيزة الزجاجية قبل و بعد عملية الترسيب و بالاعتماد على العلاقة التالية :

$$d = \frac{\Delta m}{\rho s} \dots\dots\dots(1 - III)$$

حيث d سمك الأغشية، Δm هو فرق الكتلة قبل و بعد الترسيب، ρ : كثافة الغشاء، s : مساحة سطح الغشاء. تم تحديد سمك الغشاء، والقيم المتحصل عليها موضحة في الجدول (2-III).

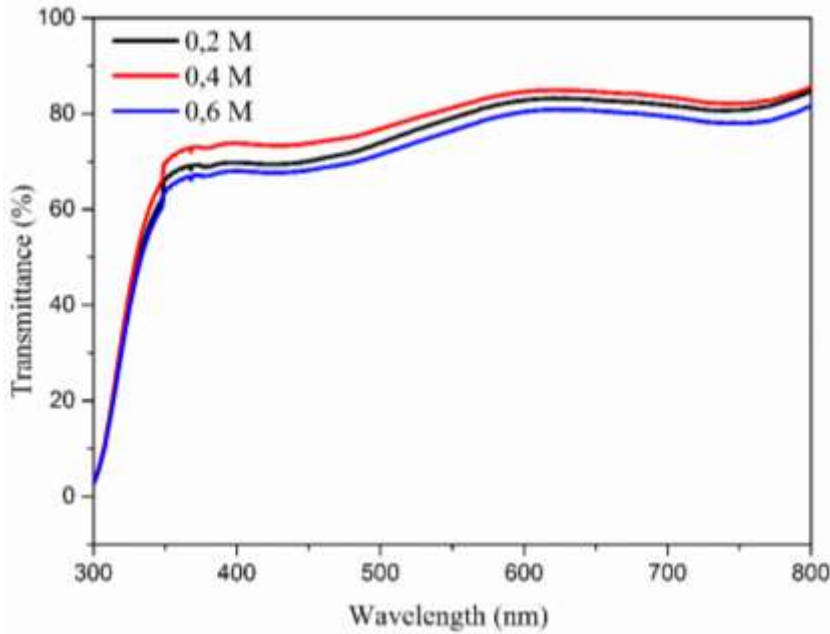
C=0.6	C=0.4	C=0.2	تركيز المحاليل C (Mol/l)
171,728	173,949	167,806	سمك العينات d (nm)
76.42%	81.24%	79.07%	النفاذية الضوئية (T) عند (550nm)
3.873	3.911	3.888	فجوة الطاقة الممنوعة (E_g (eV)
1.91	1.85	1.87	معامل الانكسار (n) عند (550nm)
0.032	0.019	0.018	معامل الخمود (k) عند (550nm)

الجدول (2-III): قيم كل من سمك العينة، النفاذية، فجوة الطاقة الممنوعة، معامل الانكسار و معامل الخمود لأغشية أكسيد الكوبالت بتراكيز مختلفة .

III-6-2 الخصائص الضوئية:

III-6-2-1 طيف النفاذية الضوئية:

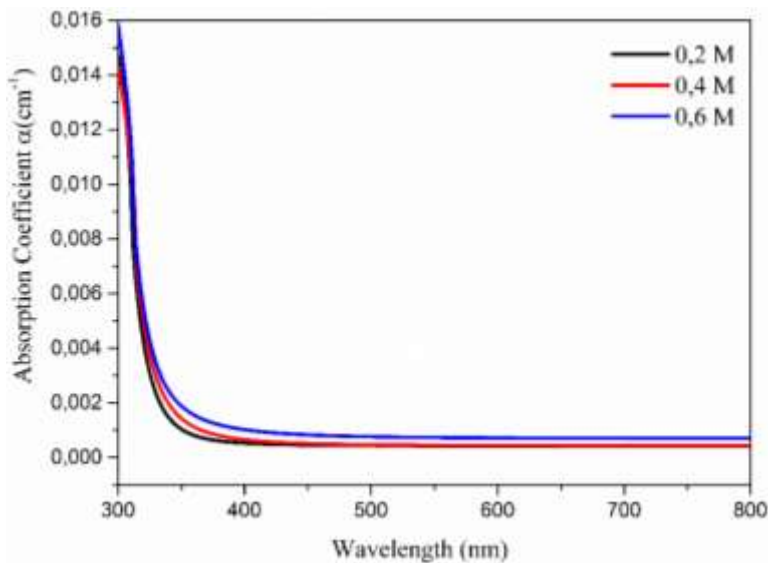
يبين الشكل (III-4) طيف النفاذية الضوئية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد الكوبالت النقي و المحضر عند الشروط التجريبية (C=0.2, 0.4, 0.6 mol/l) ضمن المجال (300-800 nm)، من الشكل نلاحظ بأن كل الأغشية المرسبة تتمتع بشفافية عالية تتراوح بين 76.42% و 81.24% في منطقة الطيف المرئي عند (550nm). إن الاختلاف في قيم النفاذية للأغشية المترسبة يمكن أن يفسر على أساس تأثير العيوب السطحية إضافة إلى تأثير إختلاف السمك، إذ أن طيف النفاذية يعتمد بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقة الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيماوي والبلوري للمادة، وكذلك يرتبط ارتباطا وثيقا أيضا بسمك العينات إذ بزيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء ويرجع السبب في ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الامتصاص البصري وبذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء، سجلنا من خلال نفس الطيف أن النفاذية تبدأ بالانخفاض وبصورة سريعة في منطقة الطيف فوق البنفسجية تحديدا عند الأطوال الموجية المحصورة بين (300-360 nm) و الموافقة لمنطقة حافة الإمتصاص الأساسية و التي من خلالها تنتقل الإلكترونات مباشرة من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل [6].



الشكل (III-4): طيف النفاذية الضوئية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد الكوبالت بتركيز مختلفة.

III-2-2-6-2 معامل الامتصاص:

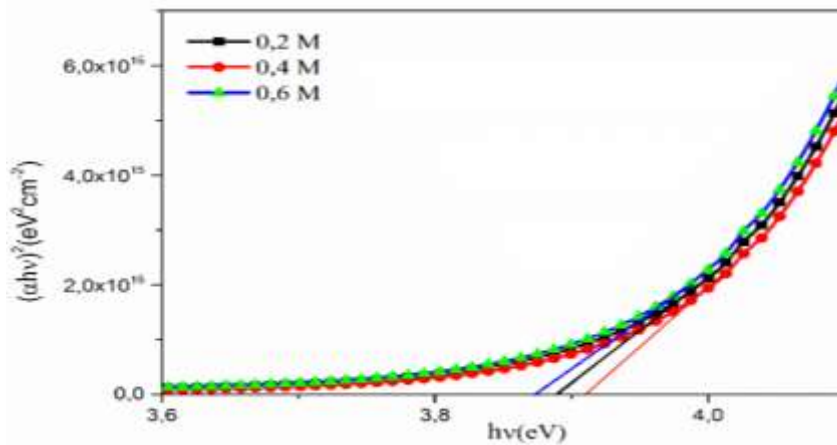
يوضح الشكل (III-5) تغير معامل الإمتصاص (α) كدالة للطول الموجي للفوتونات الساقطة لأغشية أكسيد الكوبالت النقي و المحضر عند الشروط التجريبية ($C=0.2, 0.4, 0.6\text{mo/l}$) حيث يلاحظ حدوث إنخفاض في معامل الإمتصاص مع زيادة الطول الموجي ضمن المجال (300-400 nm) وهذا يعزى إلى زيادة النفاذية الطبقيّة ضمن هذا المدى من الطول الموجي. وهذا ما يثبت حصول إنتقالات الكترونية مباشرة بين عصابتي التكافؤ و النقل، بينما لاحظنا هناك ثبات ضمن المجال المرئي [7].



الشكل (III-5): منحنى تغيرات معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الكوبالت بتركيز مختلفة

III-2-6-3 فجوة الطاقة الممنوعة:

تم حساب قيم فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية أكسيد الكوبالت النقي و المحضر عند الشروط التجريبية (C=0.2, 0.4, 0.6mol/l)، بالاعتماد على علاقة (Tauc) و هذا برسم منحني تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون (hv) ومن إمتداد الخط المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفوتون (hv) عند النقطة $(\alpha hv)^2=0$ ، تمثل نقطة التقاطع مع محور الفواصل قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للإنتقال المباشر المسموح كما هو موضح في الشكل (III-6). حيث أن قيمة فجوة الطاقة الممنوعة تراوحت عند أغشية أكسيد الكوبالت المحضر عند الشروط التجريبية (C=0.2 Mol/l) هو 3,88eV، بينما عند تركيز (C=0.4 Mol/l) كانت قيمة فجوة الطاقة الممنوعة 3,991eV، أما عند تركيز (C=0.6 Mol/l) نلاحظ أن قيمة فجوة الطاقة الممنوعة إنخفضت عند 3,873eV، هناك الكثير من العوامل التي تؤثر في فجوة الطاقة منها نوع مادة الغشاء المحضر و طريقة ترسيب الأغشية وكذلك تتأثر بشكل كبير بعملية الإشابة و التلدين، فضلا عن ذلك تتأثر فجوة الطاقة بظروف التحضير و طبيعة البنية التركيبية للأغشية المحضرة و مدى الإنتظام البلوري للغشاء [6].

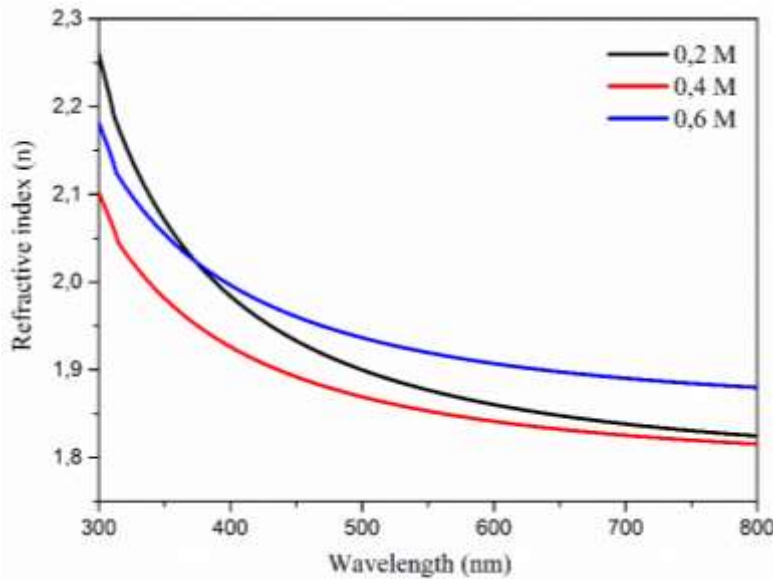


الشكل (III-6): منحني تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون للأغشية أكسيد الكوبالت بتركيز مختلفة

III-2-6-4 معامل الإنكسار:

تم حساب معامل الإنكسار (n) إنطلاقا من العلاقة التالية:

$$n = \sqrt{\frac{1+R^2}{1-R^2}} \dots\dots\dots(2-III)$$



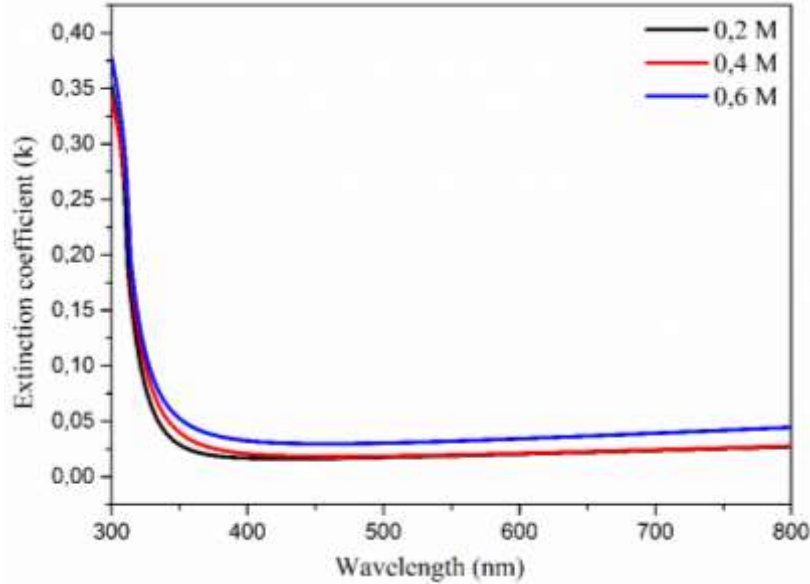
الشكل (III-7): منحنى تغيرات قرينة الانكسار كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد الكوبالت بتركيز مختلفة.

يبين الشكل (III-7) منحنى تغير معامل الإنكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الكوبالت و المحضر بتركيز مختلفة. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن منحنيات معامل الإنكسار تسلك السلوك نفسه، في كل العينات حيث يقل بازدياد الطول الموجي، زيادة على ذلك فإننا نلاحظ أنه عند منطقة الطيف فوق بنفسجي (300-360 nm) أن معامل الإنكسار يأخذ قيم مرتفعة ثم ما يلبث أن ينخفض في منطقة الطيف المرئي. تم حساب قيم قيمة معامل الإنكسار للأغشية أكسيد الكوبالت عند تراكيز مختلفة عند الطول الموجي (550nm) و هي الموضحة في الجدول (III-2) حيث أن قيمة معامل الإنكسار تزيد بزيادة تركيز المحاليل، يرتبط تغير قرينة الإنكسار مباشرة بطبيعة سطح المادة المرسبة و كذا سمكها كما هو موضح في الجدول (III-2) [7].

III-2-6-5 معامل الخمود:

الشكل (III-8) يظهر تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي للفوتونات الساقطة لأغشية أكسيد الكوبالت المحضر عند تراكيز مختلفة (C=0.2, 0.4, 0.6mol/l). من خلال المنحنى نلاحظ أن معامل الخمود يتناقص مع زيادة الطول الموجي للمدى (360-900 nm)، إذ أن قيم معامل الخمود تكون عالية عند الأطوال الموجية القصيرة و هذا بسبب الخسارة في طاقة الموجة الساقطة بسبب عملية الإمتصاص الأساسية، أما القيم المنخفضة لمعامل الخمود عند الأطوال الموجية الطويلة يمكن إرجاعه إلى زيادة مقدار النفاذية عند تلك المنطقة للغشاء المرسب [11]. تم تحديد قيم معامل الخمود (k) المتوسط عند الطول الموجي (550nm) المبينة في الجدول (III-2) وقد أظهرت النتائج أنه يتزايد بتزايد تركيز المحاليل من 0.018 إلى غاية 0.032 كما نلاحظ صغر قيم

معامل الخمود (k) في كل العينات، يدل هذا على أن سطح العينات متجانس وأنه لا يعاني إمتصاص معتبر في طاقة الفوتون الواردة [6].



الشكل (III-8): منحنى تغيرات معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الكوبالت بتراكيز مختلفة.

III-7 الخاتمة:

قمنا في هذا الفصل بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الكوبالت وترسيبها على قواعد الزجاجية باستعمال تقنية رذاذ الإنحلال الحراري عند تراكيز مختلفة ($C=0.2, 0.4, 0.6 \text{ mol/l}$). كما تعرضنا بالدراسة و التحليل إلى معرفة الخواص الضوئية ومعرفة مدى تأثير تركيز المحاليل على تغيير هذه الخواص. أظهرت دراسة الخصائص الضوئية أن أغشية أكسيد الكوبالت تتمتع بنفاذية عالية في المجال المرئي. بينما كانت قيم فجوة الطاقة الممنوعة تتغير من 3.88 إلى 3.91 eV و هذا تبعاً لتغير تراكيز المحاليل من ($C=0.2, 0.4, 0.6 \text{ mol/l}$). كما أظهرت النتائج قيم مقبولة لكل من فجوة الطاقة الممنوعة، معامل الانكسار ومعامل الخمود.



قائمة المراجع

- [1] ع.ح. عمران، ص. حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة [1] الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، كلية العلوم جامعة الكوفة، (2010).
- [2] بالطيب إبراهيم، دراسة الخواص البنيوية المورفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال [2] الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة (2019).
- [3] S.Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, mémoire de magister, Université de Constantine, (2010).
- [4] س. رحمان، ج. واسع، تحضير و دراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش [4] الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2017).
- [5] ل.سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر [5] الوادي، (2016).
- [6] ع.د. عبد الله النعيمي، أ.م.د. م.ف. جواد الزبيدي، ز.ح. حياة، دراسة الخواص البصرية لأغشية ستانيت كادميوم CdSO_4 [6] الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة و التكنولوجيا، المجلد 27، العدد 14، (2009).
- [7] ع. م. عيادة السامرائي، ص.ج. حسن، ح.خ. محمد، دراسة تأثير التشويب بالنحاس (Cu) على الخصائص البصرية لأغشية [7] كبريتيد الرصاص (PbS) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الكوفة للفيزياء، العدد 103، المجلد 3 عدد 2، (2011).

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

شهدت تطبيقات الأغشية الرقيقة تقدماً كبيراً في مجال الصناعة و خاصة مجال الإلكترونيات وذلك من خلال تنامي الأبحاث على هذه المواد، وذلك بسبب خصائصها المتميزة التي تتمتع بها من جهة وإلى تعدد و بساطة تقنيات الترسيب المستعملة من جهة أخرى ومن بين هذه التقنيات تقنية رذاذ الانحلال الحراري المستعملة في عملنا هذا.

في هذا العمل قمنا بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الكوبالت النقي (Co_3O_4) باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري على قواعد زجاجية عند درجة حرارة 400°C لمدة 20 min، حيث قمنا باستعمال المحلول المكون من مادة كلوريد الكوبالت ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) كمصدر لأيونات الكوبالت بتركيز من (0.2-0.6 mol/l) وقد تمت دراسة الخصائص الضوئية للأغشية المحضرة.

سمحت الدراسة الضوئية للأغشية المحضرة بأن طبقة أكسيد الكوبالت المرسبة تتميز ب:

✓ شفافية عالية تتراوح بين 76.42% و 81.24% في منطقة الطيف المرئي (550 nm).

✓ انخفاض معامل الامتصاص بزيادة الطول الموجي ضمن المجال (300-400 nm).

من خلال هذا العمل تبين أن الأغشية المتحصل عليها تمتلك خصائص جيدة تتوافق مع البحوث كما يمكن استخدامها في العديد من المجالات التكنولوجية.

إن الأمر لا يتوقف عند هذا الحد، حيث أنه يمكننا العمل على تقديم نتائج أفضل و استعمال تقنيات تحليل أخرى كاستعمال الأشعة تحت الحمراء للتعرف على التأثيرات التي تبديها أغشية أكسيد الكوبالت (Co_3O_4) وفق المتغيرات (درجة الحرارة، زمن الترسيب). كما يمكننا دراسة تأثير تغير طبيعة الركائز المرسب عليها كاستعمال البلاستيك مثلاً.

الملخص:

إن أكسيد الكوبالت من الأكاسيد الموصلة الشفافة ذو خواص فيزيائية هامة و هو ما يجعلها أكثر المواد استعمالا في مجالات عديدة مثل الإلكترونيات الضوئية.

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص الضوئية لأغشية أكسيد الكوبالت وذلك بإذابة كتل من كلوريد الكوبالت كمصدر لأيونات الكوبالت في 20ml من الماء المقطر زائد 10ml من الميثانول حيث سنعمل في هذا العمل على تغيير تركيز المحلول من (0.2-0.6 mol/l) ومن ثم ترسيبها على شرائح زجاجية تحت درجة حرارة 400c° باستعمال تقنية رذاذ الإنحلال الحراري .

سنركز في هذا العمل على دراسة الخصائص الضوئية لأغشية الكوبالت مثل دراسة طيف النفاذية الضوئية، الإمتصاص، معامل الخمود و معامل الإنكسار، فجوة الطاقة بالإعتماد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية.

أظهرت النتائج أن أغشية أكسيد الكوبالت تتمتع بشفافية عالية تتراوح بين 76.42% و 81.24% في منطقة الطيف المرئي (550nm) بينما كانت قيمة فجوة الطاقة تتغير من 3.88ev إلى 3.911ev وهذا تبعا لتغير تراكيز المحاليل من (0.2-0.6 mol/l)، كما أظهرت النتائج أن قيمة معامل الإمتصاص تنخفض بزيادة الطول الموجي في المجال (300-400 nm) وهذا يعزى إلى زيادة النفاذية الطبقيية ضمن هذا المدى من الطول الموجي بينما لاحظنا أن هناك ثبات ضمن المجال المرئي، كما أظهرت النتائج قيم مقبولة لكل من معامل الإنكسار و معامل الخمود.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الكوبالت- الأكاسيد الموصلة الشفافة- تقنية رذاذ الإنحلال الحراري.

Abstract :

Cobalt oxide from transparent conductive oxides has important physical properties, making it the most commonly used material in many areas such as photoelectric electronics.

In this work we studied the photosynthesis of cobalt oxide membranes by dissolving blocks of cobalt chloride as a source of cobalt ions in 20ml of distilled water plus 10ml of methanol where in this work we will rely on changing the concentration of the solution from (0.2-0.6 mol/l) and then depositing it on glass slides under 400°C using thermal decay spray technology.

In this work, we will focus on studying the optical properties of cobalt membranes such as photomealic spectrum study, absorption, damping coefficient and refractive factors, energy gap based on UV and visible spectroscopy.

The results showed that cobalt oxide membranes were highly transparent, ranging from 76.42% to 81.24% in the visible spectrum area (550nm), while the value of the energy gap changed from 3.88ev to 3.911ev, depending on the change in the switches. From (0.2-0.6 mol/l), the results also showed that the value of the absorption factor decreases by increasing the wavelength in the field (300-400 nm) due to increased stratified permeability within this range of wavelength while we suggest that there is stability within the visible field, as The results showed acceptable values for both refractive and idle factors.

Keywords: Cobalt oxide - transparent conductive oxides - thermal decay spray technique.