



جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء

مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: الفيزياء

تخصص: فيزياء الإشعاعات

من إعداد: *بوحفص فاطمة الزهراء *سعد الله خولة

بعنوان

دراسة الخصائص الضوئية الأنحسية الرقمية لأكسيد النيكل (NiO) المطعم بأيونات الليثيوم

نوقشت يوم 20 / 06 / 2021 أمام لجنة المناقشة المكونة من:

| | | | |
|------------|-------------|-----------------|--------------------|
| رئيسا | جامعة ورقلة | أستاذ محاضر "ب" | خلف الله بن بلقاسم |
| مناقشا | جامعة ورقلة | أستاذ محاضر "أ" | بن مبروك لزهري |
| مشرفا | جامعة ورقلة | أستاذ محاضر "أ" | عاشوري عبد الرحيم |
| مساعد مشرف | جامعة ورقلة | أستاذ محاضر "أ" | بن حميدة سفيان |

الموسم الجامعي: 2020 / 2021

الإهداء

إلى نبع العطاء الذي لا ينضب إلى من لها الفضل بعد الله تعالى فيما
وصلت إليه إلى خاليتي أُمي حفظها الله لي ورزقها عني الأجر والثواب.
إلى من أحمل إسمه بكل إفتخار، إلى من فضله علي باقي الممات،
إلى من ستخل حذراه خاضرة في كل مكان، إلى العظيم أبي قوتي
ومعظمتي رحمه الله وأسكنه الفردوس الأعلى.

إلى إخوتي (إلياس، شعيب وعمر) عزتي وسندي ومصدر قوتي، إلى
أخواتي (سوسن، سميرة وبلقيس) بكن تطو الدنيا في نظري فأنتن
رفيقاتي في كل خطواتي.

إلى الفرشات الصغيرة المحلقة في بيتنا

إلى كل العزيزين علي قلبي

إلى كل روح شاركتني بدعائها أهدى هذا العمل

فاطمة الزهراء



الإهداء

إلى منارة العلم الامام المصطفى رسولنا الكريم صلى الله عليه وسلم.
الى من سعى و شقى لأنعم بالراحة من اجل دفعي في طريق النجاح الذي علمني ان ارتقي
الى سلم الحياة بحكمة وصبر الى روح والدي العزيز.
الى الينبوع الذي لا يمل العطاء الى من حاكت سعادي بخيوط منسوجة من قلبها والدي
العزيزة.
الى اللاتي قيل عنهن يد يميني و ضلع ثابت أخواني كل واحدة باسمها.
الى مشكاة نور العلم الذين اضاؤا طريقي ودعموني الى اعمامي سندي بمثابة والدي
الدكاترة علي و اسماعيل و ابراهيم سعد الله.
الى عائلتي الثانية التي ساندتني طوال هذا المشوار خالتي وزوجها أبنائها وبناتها (ونايسية).
الى من علمونا حروفا من ذهب الى من صاغوا لنا علمهم حروفا ومن فكرهم منارة تنير لنا
سيرة العلم والنجاح أساتذتي الكرام.
الى من سرنا سويا ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح الى من تكاتفنا يدا بيد ونحن نقطف
زهرة تعلمنا الى نصفي الثاني بوحفص زميلتي فاطمة الزهراء الى رفاق الدراسة.

خولة

الشكر

"رَبِّ أَوْزَعِيْ أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَى وَالِدَيَّ وَأَنْ أَعْمَلَ صَالِحًا تَرْضَاهُ وَأَدْخِلِيْ بَرَحْمَتِكَ

فِي عِبَادِكَ الصَّالِحِينَ(19)" صدق الله العظيم

بعد شكر الله سبحانه وتعالى على توفيقه لنا لإتمام هذا البحث المتواضع، نتوجه بالشكر إلى من يقف
الشكر حائرا عاجزا عن شكره الأستاذ المشرف " عاشوري عبد الرحيم " على توجيهاته العلمية التي لا
تقدر بثمن كما نتوجه بخالص الشكر والتقدير صاحب الفضل الكبير رمز التواضع والإنسانية مساعد
المشرف الأستاذ " بن حميدة سفيان " كما نشكر رئيس لجنة المناقشة الأستاذ "خلف الله بن بلقاسم"
والأستاذ المناقش " بن مبروك لزهري " كما نتوجه بخالص الشكر والتقدير الى طالبة الدكتوراء " برفوق
سعدية " على مجهوداتها الجبارة كما نشكر أعضاء و مدير مخبر الاشعاع و البلازما فيزياء السطوح
(LRPPS) بجامعة قاصدي مرباح "ورقلة" والى من ساعدنا و افادنا بالدعم من قريب او بعيد.

الفهرس

| الصفحة | المحتوى |
|---|---|
| II | الإهداء |
| III | شكر و إمتنان |
| IV | فهرس المحتوى |
| VII | قائمة الأشكال و الصور |
| VII | قائمة الجداول |
| IX | قائمة الرموز و الاختصارات |
| 1 | المقدمة العامة |
| 3 | مراجع المقدمة العامة |
| الفصل الأول : دراسة أكسيد النيكل | |
| 5 | 1.1 المقدمة |
| 5 | 2.1 عنصر النيكل (Nickel) |
| 6 | 1.2.1 الخصائص الفيزيائية للنيكل |
| 7 | 2.2.1 الخصائص الضوئية للنيكل |
| 7 | 1.2.2.1 الانعكاس والامتصاص |
| 8 | 2.2.2.1 الانبعاث (الاصدار) |
| 9 | 3.1 أكسيد النيكل |
| 9 | 1.3.1 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل |
| 10 | 2.3.1 الخصائص البلورية والهيكلية لأكسيد النيكل |
| 10 | 3.3.1 الخصائص الضوئية |
| 11 | 4.3.1 الفاصل الطاقى لأوكسيد النيكل |
| 12 | 5.3.1 الخصائص الكهربائية |
| 12 | 6.3.1 الخصائص المغناطيسية |
| 13 | 7.3.1 التطبيقات المختلفة لأغشية أكسيد النيكل |
| 13 | 8.3.1 استخدامات أكسيد النيكل حسب الخصائص الفيزيائية والكيميائية |
| 14 | 9.3.1 الاغشية الرقيقة |
| 14 | 1.9.3.1 الاغشية الرقيقة غير المطعمة لأكسيد النيكل |

قائمة الجداول والأشكال

| | |
|---|--|
| 14 | 4.1 دراسة التطعيم |
| 15 | 1.4.1 التطعيم Dopants |
| 15 | 1.1.4.1 التطعيم من نوع n |
| 16 | 2.1.4.1 التطعيم من نوع P |
| 16 | 2.1.4 عنصر الليثيوم (lithium) |
| 18 | 3.4.1 التطعيم بالليثيوم |
| 19 | 5.1 الدراسات السابقة التي أجريت على اغشية أكسيد النيكل |
| 20 | 6.1 مراجعة الأعمال السابقة المنجزة على الأغشية الرقيقة المطعمة بالليثيوم |
| 21 | 7.1 الخلاصة |
| 22 | المراجع |
| الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة والتحليل للطبقات الرقيقة | |
| 29 | 1.2 المقدمة |
| 29 | 2.2 مبدا ترسيب الاغشية الرقيقة |
| 29 | 3.2 طرق ترسيب الاغشية الرقيقة |
| 30 | 4.2 اليات نمو الاغشية الرقيقة |
| 30 | 1.4.2 مرحلة توضع الذرات |
| 31 | 2.4.2 مرحلة التحام الذرات |
| 31 | 3.4.2 مرحلة نمو الذرات |
| 32 | 5.2 تقنيات ترسيب الاغشية الرقيقة |
| 33 | 1.5.2 الطرق الفيزيائية |
| 36 | 2.5.2 الطرق الكيميائية |
| 36 | 1.2.5.2 الرذاذ الكيميائي الحراري |
| 37 | 2.2.5.2 تقنية المحلول الهلامي |
| 38 | 3.2.5.2 الترسيب الكيميائي للأبخرة |
| 38 | 6.2 تقنيات المعاينة والتحليل |
| 38 | 1.1.6.2 حيود الأشعة السينية (DRX) |
| 39 | 2.1.6.2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء |
| 39 | 2.6.2 طرق تحديد الخصائص الكهربائية |
| 39 | 1.2.6.2 تقنية المسابر الأربعة |

| | |
|---|---|
| 40 | 2.2.6.2 فعل هول (Hall Effet) |
| 40 | 3.6.2 طرق تحديد الخصائص الضوئية |
| 40 | 1.3.6.2 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV) والمرئية |
| 45 | 7.2 خلاصة |
| 46 | المراجع |
| الفصل الثالث: تحضير العينات وتحليل النتائج ومناقشتها | |
| 52 | 1.3 مقدمة |
| 52 | 2.3 منظومة رذاذ الانحلال الحراري |
| 52 | 1.2.3 وظيفة العناصر الرئيسية للتركيب التجريبي |
| 53 | 2.2.3 ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري |
| 53 | 3.3 تحضير الاغشية الرقيقة |
| 54 | 1.3.3 المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد النيكل |
| 55 | 2.3.3 تهيئة الركائز الزجاجية |
| 55 | 3.3.3 تنظيف الركائز |
| 55 | 4.3 تحضير المحلول لعينات لأكسيد النيكل غير المطعمة |
| 56 | 5.3 تحضير المحلول للعينات المطعمة |
| 57 | 6.3 الشروط التجريبية لتحضير غشاء رقيق من أكسيد النيكل النقي والمطعم بالليثيوم |
| 57 | 7.3 ترسيب اغشية أكسيد النيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري |
| 58 | 8.3 طرق معاينة الأغشية الرقيقة |
| 58 | 9.3 تحليل النتائج ومناقشتها |
| 58 | 1.9.3 حساب سمك الاغشية |
| 59 | 10.3 الخصائص الضوئية |
| 59 | 1.10.3 طيف النفاذية الضوئية |
| 60 | 2.10.3 طيف الامتصاصية |
| 60 | 3.10.3 فجوة الطاقة الممنوعة |
| 61 | 4.10.3 معامل الانكسار |
| 62 | 5.10.3 معامل الخمود |
| 63 | 11.3 الخاتمة |
| 64 | المراجع |
| 66 | خلاصة عامة |

قائمة الجداول

| الصفحة | العنوان | الرقم |
|--------|--|--------|
| 6 | النظائر المستقرة للنikkel ونسبها | (1-1) |
| 6 | بعض النظائر المشعة للنikkel ونصف أعمارها | (2-1) |
| 7 | بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنikkel | (3-1) |
| 8 | انعكاسه النikkel | (4-1) |
| 8 | معامل الانكسار n ومعامل الانعكاس k للنikkel بأطوال موجية مختلفة | (5-1) |
| 9 | بعض خصائص أكسيد النikkel | (6-1) |
| 10 | خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النikkel | (7-1) |
| 11 | بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النikkel (NiO) | (8-1) |
| 12 | الخصائص الكهربائية لأكسيد النikkel | (9-1) |
| 17 | بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للثيوم | (10-1) |
| 54 | يوضح المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد النikkel | (1-3) |
| 56 | يوضح كميات كلوريد الليثيوم حسب نسب التطعيم | (2-3) |
| 58 | قيم كل من سمك العينة، النفاذية، فجوة الطاقة الممنوعة، معامل الإنكسار ومعامل الخمود لأغشية أكسيد النikkel النقي والمطعمة بواسطة بالليثيوم | (3-3) |

قائمة الأشكال

| الصفحة | العنوان | الرقم |
|--------|--|--------|
| 5 | عنصر النيكل | (1-1) |
| 10 | الخلية البدائية لأكسيد النيكل | (2-1) |
| 11 | طيف النفاذية لطبقة رقيقة من أكسيد النيكل عند درجات حرارة مختلفة خلال 2.5 h | (3-1) |
| 12 | بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل | (4-1) |
| 13 | ترتيب دوران ايونات النيكل في أكسيد النيكل | (5-1) |
| 14 | بعض تطبيقات أكسيد النيكل | (6-1) |
| 16 | تمثيل هياكل النطاق عند $T \neq 0$ K (a، نوع sc (b، النوعية sc (c ، نوع p | (7-1) |
| 17 | عنصر الليثيوم | (8-1) |
| 18 | رسم تخطيطي لنطاقات $Li_{1-x}Ni_yO$ | (9-1) |
| 30 | الطرق العامة لترسيب الاغشية الرقيقة. | (1-2) |
| 31 | رسم تخطيطي يوضح توضع الذرات للطبقات الرقيقة. | (2-2) |
| 31 | رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام. | (3-2) |
| 31 | رسم تخطيطي يوضح مرحلتى نمو الاغشية الرقيقة | (4-2) |
| 32 | أنماط نمو الطبقات الرقيقة | (5-2) |
| 33 | تقنيات توضع الطبقات الرقيقة | (6-2) |
| 34 | رسم تخطيطي يوضح مبدا عمل الرش المهبطي | (7-2) |
| 34 | رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر | (8-2) |
| 35 | رسم تخطيطي يوضح طريقة الترسيب عن طريق الترسيب تحت الفراغ | (9-2) |
| 35 | رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالأمواف فوق صوتية | (10-2) |
| 36 | رسم تخطيطي يوضح مبدا عمل الرش الكيميائي الحراري | (11-2) |
| 37 | رسم تخطيطي لطريقتي الترسيب | (12-2) |
| 38 | مبدا تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة | (13-2) |
| 40 | رسم تخطيطي لجهاز المسابر الاربعة | (14-2) |
| 41 | رسم تخطيطي يوضح مبدا مقياس الطيف الضوئي | (15-2) |
| 43 | منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقوي لأكسيد النيكل النقي | (16-2) |
| 52 | منظومة رذاذ الانحلال الحراري | (1-3) |

| | | |
|----|--|-------|
| 55 | الركائز الزجاجية المستخدمة. | (2-3) |
| 59 | طيف النفاذية الضوئية للأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالليثيوم بنسب وزنية (5%) | (3-3) |
| 60 | منحنى تغيرات معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالليثيوم بنسب وزنية (50%). | (4-3) |
| 61 | منحنى تغيرات $(\alpha h)^2$ كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالليثيوم بنسب وزنية (5%) | (5-3) |
| 62 | منحنى تغيرات قرينة الانكسار كدالة لطول موجة للأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالليثيوم بنسب وزنية (5%) | (6-3) |
| 62 | منحنى تغيرات معامل الخمود كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالليثيوم بنسب وزنية (5%) | (7-3) |

قائمة الإختصارات

| | | |
|-------------------------------|--------------------------------|------|
| Oxides Porteurs Trans parents | الاكاسيد الناقلة الشفافة | TCO |
| Conduction Band | عصابة النقل | BC |
| Valence Band | عصابة التكافؤ | BV |
| Join Commute of Powder | البطاقة الدولية للقياسات | JCPD |
| Full With at Half Maximum | قيمة العرض عند منتصف اعلى قيمة | FWHM |
| X-RAY DIFRECTION | حيود الاشعة السينية | XRD |
| OXIDE DE NICKEL | أكسيد النيكل | NiO |
| Infra Rouge | الاشعة تحت الحمراء | IR |
| Ultra Violet | الاشعة فوق البنفسجية | UV |
| Physical Vapor Deposition | الترسيب الفيزيائي للأبخرة | PVD |
| Chemical Vapor Deposition | الترسيب الكيميائي للأبخرة | CVD |

قائمة الرموز

| | |
|------------------|---|
| Eg | : الفاصل الطاقى (ev) |
| q | : الشحنة العنصرية للإلكترون (c) |
| n | : تركيز حاملات الشحنة، عدد صحيح يمثل رتبة الأشعة |
| Rs | : المقاومة السطحية للعينة (Ω) |
| d | : السمك (nm) |
| m | : الكتلة الفعالة للإلكترون (Kg) |
| Eg ₀ | : فجوة الطاقة الذاتية |
| ΔE_g | : مقدار الازاحة في الفاصل الطاقى |
| T | : النفاذية |
| R | : الانعكاسية |
| A | : الامتصاصية |
| K | : معامل الإخماد |
| h | : ثابت بلانك (j.s) |
| c | : سرعة الضوء في الفراغ |
| d _{hkl} | : تمثل المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة بقرائن ميلر (h k l) |
| V | : فرق الجهد، سرعة حاملات الشحنة، حجم المحلول |

- I: التيار الكهربائي (A)
M: الكتلة المولية (g/mol)
m: كتلة المواد المستخدمة (g)
C: التركيز المولي (mol/l)
D: القند الحبيبي (nm)
Eu: طاقة أورباخ (ev)
 σ : الناقلية الكهربائية⁻¹ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
 μ : الحركية الكهربائية s. (cm^2/V)
 ρ : المقاومة الكهربائية ($\Omega \cdot \text{cm}$)
 α : معامل الإمتصاص (cm^{-1})
 ν : تردد موجة الضوء
 λ : الطول الموجي (nm)
 λ_0 : الطول الموجي الذي تكون من أجله قيمة الإنعكاس دنيا (nm)
 ϵ : ثابت العزل الكهربائي
 θ : تمثل زاوية ورود الحزمة وكذلك تعبر عن زاوية الانعكاس عبر المستويات الذرية (\AA).
I: الكثافة بعد انتقال العينة.:
I0: شدة الضوء
Uh: جهد هول المقاس.
nv: تركيز حجم حاملات الشحنة.
E00: طاقة أورباخ.

مقدمة عامة

المقدمة العامة

منذ بداية القرن التاسع عشر إنصب إهتمام الباحثين على دراسة أنصاف النواقل بإختلاف أنواعها ومواصفاتها نظرا لما تمتلكه من عدة مميزات، أين زاد الإهتمام بها أكثر خلال العقود الأخيرة فقد أدرجت ضمن أغلب الصناعات الإلكترونية والكهربائية حيث أظهرت نجاعة كبيرة في تطبيقات تكنولوجيا النانو عند تحضيرها على شكل أغشية رقيقة نانوية التركيب، أين يطلق مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها 1 ميكروميتر [2.1].

بدأ العمل في تحضير الأغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر إذ يعد هذا المجال من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة [3]، حيث تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه النواقل وأعطت فكرة واضحة على العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول عليها بشكلها الطبيعي [4].

تطورت طرق ترسيب الأغشية الرقيقة نتيجة للتطور العلمي وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء حيث تعددت طرق ترسيبها وأصبح لكل طريقة خصوصياتها ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله [5].

أين ساهمت إضافة بعض الأيونات المعدنية كشوائب بشكل مهم وكبير في إحداث تغيير على مستوى الناقلية الكهربائية كذلك البنية البلورية حيث أجريت العديد من الدراسات على تطعيم (NiO) بعدة مواد من بينها الزنك (Zn) الذي أدى الى زيادة التبلور والنفاذية وزيادة الفاصل الطاقى [6]، أين يعد أكسيد النيكل من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة لإملاكه خصائص بصرية وكهربائية ومغناطيسية متميزة، مما أهله لأن يكون عنصرا فعالا في الكثير من التطبيقات الفيزيائية مثل شاشات العرض المسطحة (LCD) والمتحسسات الغازية في صناعة الليزر والمرشحات والطلاءات غير العاملة كما يمكن إستخدامها كأقطاب كهربائية في الأجهزة البصرية والإلكترونية [7].

نظرا لأهمية هذا الأكسيد سوف نستعرض دراسة تجريبية حول الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO) المطعم بأيونات الليثيوم (Li) المحضرة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري.

يمكن أن نلخص هذا العمل في ثلاث فصول كالتالي:

الفصل الاول:

تتم فيه دراسة نظرية حول عنصري النيكل والليثيوم وخواصهما، كذلك الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل إضافة إلى خواصه، الفيزيائية، الكيميائية، الكهربائية والضوئية، كما سنتطرق إلى التطعيم بالليثيوم.

الفصل الثاني:

سنتطرق فيه إلى مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة واليات نموها، كذلك سنشرح على الطرق الفيزيائية والكيميائية لتحضير هذه الأغشية بالإضافة إلى التعرف على طرق معاينة الخواص الفيزيائية للعينة المدروسة كالمعاينة بالأشعة تحت الحمراء والسينية وطريقة النقاط الأربعة مع تركيزنا على الخواص الضوئية التي هي محل دراستنا.

الفصل الثالث:

وفيه سنستعرض أهم النتائج التجريبية المحصل عليها والتي تخص الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بأيونات الليثيوم وذلك بغية التعرف على مدى تأثير التطعيم بالليثيوم على هذه الأغشية.

المراجع

- [1] غ جليل عبد السادة.س. عزاره حسين تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص البصرية لأغشية فرايك الزنك ZnFeO₄مجلة جامعة بابل .العلوم الصرفة والتطبيقية وعلوم الهندسية. المجلد 28 العدد2 (2018).
- [2] ك عبد الواحد عادم. ا هاني هادي. تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكاديوم مجلة تكريت للعلوم الصرفة المجلد 10 العدد2.(2010).
- [3] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Application à la photo protection du polycarbonate, Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France (2004).
- [4] O, Caporaletti, Electrical and Optical properties of sputtering ZnO thin films Solar Energy Material, Vol, 7, P. 65, 1982.
- [5] غ. سرحان أحمد الدليمي، تحضير أغشية رقيقة من صبغة ليزرية ومطعمة بالبوليمر وقياس سمكها، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية، المجلد. 25، العدد2. 2012.
- [6] ع، ردينه صديق دراسة الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية Ni (1-x) Zn_xO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق. 2011.
- [7] S. S. Chiad, A. A. Kamel, O. Z. Abed, effect of thickness on the electronic transitions of (NiO) thin films prepared by the chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 8, No. 3, 2012, p. 57-67.

الفصل الأول

دراسة أكسيد النيكل

1.1 المقدمة:

يعد أكسيد النيكل من أبرز الأكاسيد الناقلة الشافة حيث يعود تصنيفه إلى المواد التي تتمتع بشفافية ضوئية وناقلية كهربائية عالية أكثر مما يجعل هذه المواد جذابة هو خصائصها الكهربائية والمغناطيسية الجيدة وكذلك الشفافية ما أدى إلى إستعمالها في مجال واسع من التطبيقات الإلكترونية والإلكترونية الضوئية بما فيها الخلايا الشمسية وشاشات العرض المسطحة وغيرها هذا ما جعلها مركز إهتمام الباحثين.

أكسيد النيكل NiO هو عنصر مهم في الأكاسيد الناقلة الشفافة نظرا لإستقراره الكيميائي وسهولة قابلية التوسع وعمق نطاق التكافؤ (VB) هذا ما سنتطرق إليه في بداية هذا الفصل بعد التطرق لعنصر النيكل. من أجل تحسين موصلية NiO يمكن إضافة أيونات مفردة مثل K^+ , Na^+ , Li^+ هذا ما يسمى التطعيم سنتطرق إليه في الجزء الأخير من هذا الفصل خاصة التطعيم بالليثيوم.

2.1 عنصر النيكل (Nickel):

تم إكتشاف النيكل (Ni) سنة 1751 هو العنصر 24 الأكثر وفرة في قشرة الأرض ويشكل حوالي 3% من تكوين الأرض، كما أنه خامس أكثر العناصر وفرة من حيث الوزن بعد الحديد والأكسجين والمغنيسيوم والسيليكون، حيث ينتمي هذا العنصر إلى المجموعة B-VIII من الجدول الدوري جنبًا إلى جنب مع الحديد والكوبالت والبلاديوم والبلاتين وخمسة عناصر أخرى، يمكن أن يتواجد Ni في حالته الطبيعية بعدة أشكال معدنية مختلفة لكونه عضو في سلسلة المعادن الإنتقالية، يكون مقاوم للتآكل عن طريق الهواء والماء والقلويات ، ولكنه يذوب بسهولة في الأحماض المؤكسدة المخففة، النيكل الطبيعي هو خليط من خمسة نظائر مستقرة وأكثر من تسعة عشر نظيرًا غير مستقر. على الرغم من أنه يمكن أن يوجد في العديد من حالات الأكسدة المختلفة، إلا أن حالة الأكسدة السائدة في ظل الظروف البيئية هي Ni (II)، ورغم وجوده في حالة التكافؤ 2^+ إلى أن التكافؤات الأخرى (1^- , 1^+ , 3^+ و 4^+) مصادفة أيضًا، وإن كانت أقل تكرارًا [1].



شكل (1-1) : عنصر النيكل

يوضح الجدول (1-1) النظائر المستقرة للنيكل، كما يوضح الجدول (2-1) بعض النظائر المشعة للنيكل.

الجدول (1-1): النظائر المستقرة للنيكل و نسبها [2]:

| ^{64}Ni | ^{62}Ni | ^{61}Ni | ^{60}Ni | ^{58}Ni | النظائر المستقرة |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1.16 | 3.66 | 1.25 | 26.2 | 67.7 | النسبة المئوية% |

الجدول (2-1): بعض النظائر المشعة للنيكل ونصف اعمارها [2]:

| ^{66}Ni | ^{65}Ni | ^{63}Ni | ^{59}Ni | ^{57}Ni | ^{56}Ni | ^{54}Ni | النظائر المشعة |
|------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| 56 ساعة | 2.6 ساعة | حوالي 85 سنة | حوالي 1000.000 سنة | 36 ساعة | حوالي 6 أيام | 0.16 ثانية | نصف العمر |

1. 2. 1 الخصائص الفيزيائية للنيكل :

النيكل رمزه الكيميائي Ni، وهو فلز ابيض فضي لامع، في شكله الكتلي، مقاوم للتآكل عن طريق الهواء والماء في درجات الحرارة العادية، ومع ذلك، فان مسحوق النيكل يتفاعل مع الهواء وقد يشتعل تلقائيا، لهذا العنصر خصائص معدنية نموذجية، يمكن لفها بسهولة وسحبها الى سلك وتزويرها وصقلها، كما أنه ذو مغناطيسية حديدية وموصل جيد لكل من الحرارة والكهرباء [3].

رقمه الذري 28 و له غلافان داخليان مغلقان من الإلكترون، يحتوي الغلاف الثالث على 16 إلكترون بدلا من 18 ، لذا فهو غير مشغول بالكامل [4] و عدده الكتلي 58.71 g/mol. يوضح الجدول (3-1) بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنيكل.

الجدول (1-3): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنيكل: [3، 5، 4]

| الخاصية | النيكل |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| الوزن الجزيئي | 58.71g/mol |
| اللون | فضي |
| العدد الذري Z | 28 |
| الحالة الفيزيائية | صلب |
| نقطة الانصهار | 1455 °C |
| نقطة الغليان | 2730 °C |
| الكثافة | 8.91g/cm ³ عند 25°C |
| الموصلية الحرارية | 82.9W/m. K عند 100 °C |
| ضغط البخار | 1.810 °C في 1mm Hg |
| المقاومة الكهربائية | 68.44 n Ω .m عند 20 °C |
| التوصيل الكهربائي | 25.2% IACS |
| البنية الالكترونية في الحالة العادية | [Ar] 3d ⁸ 4s ² |
| التركيب البلوري | مكعب متمركز على الوجه (fcc) |
| ثابت الشبكة | 3.5241 Å عند 25 °C |
| نصف القطر الذري | 1.24 Å |
| العدد التناسقي | 12 |
| مغنطة التشبع | 0.616T عند 20 °C |
| درجة حرارة كوري | 358 |

2.2 الخواص الضوئية للنيكل:

1.2.2.1 الإنعكاس والإمتصاص:

كما يتضح من الجدول (1-4) تعتمد إنعكاسية النيكل المصقول بشدة على الطول الموجي ، أي أنه يزيد مع زيادة

الطول الموجي [4] .

الجدول (4-1): إنعكاسية النيكل [4]

| انعكاس الايونات % | الطول الموجي μm | النطاق الطيفي | انعكاس الايونات % | الطول الموجي μm | النطاق الطيفي |
|----------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|----------------------------|---------------|
| 83.5 | 2.0 | فوق الحمراء | 10~ | 0.10 | فوق بنفسجي |
| 87.0 | 3.0 | | 41.3 | 0.30 | |
| 90 ~ | 4.0 | | 64.0 | 0.55 | |

يوضح الجدول (5-1) معامل الإنكسار n ومعامل الامتصاص k للنيكل النقي لعدد من الأطوال الموجية [4].

الجدول (5-1): معامل الانكسار n ومعامل الانعكاس k للنيكل بأطوال موجية مختلفة [4].

| K | N | الطول الموجي A° | K | N | الطول الموجي A° |
|------|------|-----------------|------|------|-----------------|
| 1.99 | 2.19 | 7500 | 1.79 | 1.42 | 4200 |
| 4.43 | 2.13 | 7800 | 2.56 | 1.41 | 4358 |
| 4.69 | 2.24 | 8600 | 2.77 | 1.40 | 4600 |
| 4.92 | 2.45 | 9400 | 1.93 | 1.54 | 5000 |
| 2.00 | 2.63 | 10 000 | 3.25 | 154 | 5400 |
| 2.11 | 2.92 | 12 500 | 3.39 | 1.66 | 5461 |
| 2.18 | 3.21 | 15 000 | 3.51 | 1.70 | 5780 |
| 2.25 | 3.45 | 17 500 | 1.98 | 1.70 | 5800 |
| 2.31 | 3.70 | 20 000 | 1.99 | 1.82 | 6200 |
| 2.33 | 3.95 | 22 500 | 1.98 | 1.95 | 6600 |
| | | | 1.97 | 2.03 | 7000 |

2.2.2 الإنبعث (الإصدار):

تعتمد إنبعثية النيكل مثل المعادن الأخرى على طبيعة السطح (مثل وجود أغشية الأكسيد) ودرجة الحرارة، تزيد سعة الإنبعث الإجمالية خطياً تقريباً من 0.045 عند $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى 0.19 عند $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، قيم في حدود $1000\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4]. طيف إنبعث النيكل معقد للغاية ويحتوي على الآلاف من الخطوط الفردية الأقوى هو $3414.77\text{ }^{\circ}\text{A}$ ، تم جدولة حوالي 500 من أهم الخطوط الطيفية في النطاق الموجي $200\text{--}10000\text{ }^{\circ}\text{A}$ [4].

3.1 أكسيد النيكل:

تم إكتشاف أكسيد النيكل عام 1858 وهو مركب كيميائي صلب أخضر اللون على شكل بلورات صيغته الكيميائية NiO يتواجد في المجموعة (5-2) من الجدول الدوري كثافته 6.6 g / cm^3 . وهو من المركبات التي تتواجد فقط بالصورة النقية في الطبيعة بمواقع قليلة حول العالم [6]. من مصادره النترات الكلوريد والأسيتات يستخدم في العديد من المجالات التكنولوجية الكثيرة مثل: البطاريات والنوافذ الذكية وحساسات الغاز وغيرها من التطبيقات الأخرى [7]. تكلفة تحضيره منخفضة. ويعتبر من أهم المواد بعد أكسيد التنغستن.

1.3.1 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل:

أكسيد النيكل هو مادة فيرو مغناطيسية مستقرة يتواجد مسحوقها البلوري في شكلين مختلفين إما أخضر أو أسود [8]، يتفاعل بدوره مع الاكسجين ليعطي أكسيد النيكل، مسحوق النيكل الأخضر مصنوع عن طريق تسخين خليط من مسحوق النيكل والماء عند 1000C° [10.9]، حيث يمكن زيادة هذا التفاعل بالإضافة المستمرة لأكسيد النيكل، يكون أكسيد النيكل غالباً غير متكافئ بسبب التغير في اللون من الأخضر الى الأسود في وجود Ni^{+3} الناتجة عن الوظائف الشاغرة لNi هذا يؤدي الى ناقليته من نوع p [11]. الجدول التالي يبين اهم خصائص أكسيد النيكل.

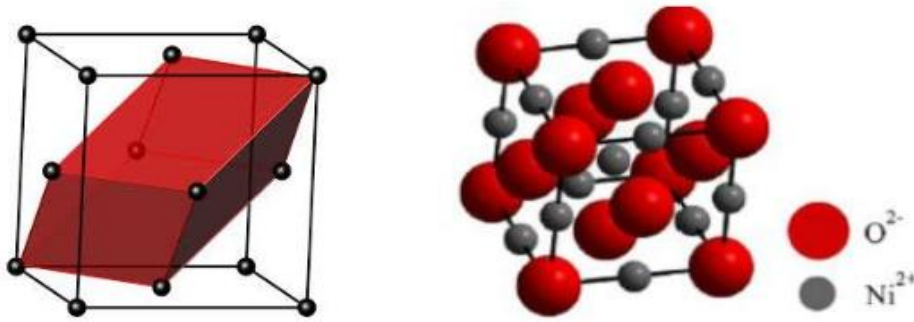
الجدول (6.1): بعض خصائص أكسيد النيكل [20.17].

| المقدار | الخاصية |
|------------------------------|---------------------------|
| 18 | متوسط العدد الذري |
| 28,35g | متوسط الكتلة الذرية |
| $6,72 \text{ g/cm}^3$ | الكتلة الحجمية |
| 2363 K° | درجة حرارة الانصهار |
| $74,6928 \text{ g/cm}^3$ | الكتلة المولية |
| P | نوع نصف الناقل |
| 1.1 عند 20C° | الذوبانية في الماء (Mg/L) |
| -240 kJ/mol a atom | انتالبي التشكيل في 298 K |

2.3.1 الخصائص البلورية والهيكلية لأكسيد النيكل:

يتبلور أكسيد النيكل في بنية بلورية مكعبة متمركزة الأوجه FCC تشبه التركيب البلوري لكلوريد الصوديوم Na Cl [8]، له زمرة فضاءية [11]. يتكون هذا الهيكل من شبكتين فرعيتين متماثلتين A و B بحيث ان كل ذرة من الشبكة الفرعية A لها جيران ينتمون للشبكة الفرعية B والعكس بالعكس [12].

يتبلور أكسيد النيكل في خلية وحدة مكعبة بها أربع ذرات نيكل وأربع ذرات أكسجين، حيث أن كل ذرة (O /Ni) محاطة بست ذرات من الأخرى [14.13]. كما يوضحه الشكل التالي:



شكل (2.1): الخلية البدائية لأكسيد النيكل [14].

المستوي (100) الموضح في الشكل (1-2) عبارة عن مستوي مختلط مكون من النيكل والأكسجين (50% النيكل و50% من الأكسجين)، هذا المستوي غير قطبي إذن هو مستقر، أما بخصوص المستويات (111) فهي بالتناوب نيكل نقي وأكسجين نقي، الوجه (111) غير قطبي إذن هو غير مستقر على عكس المستوي (100) [15].

الجدول التالي يوضح خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل:

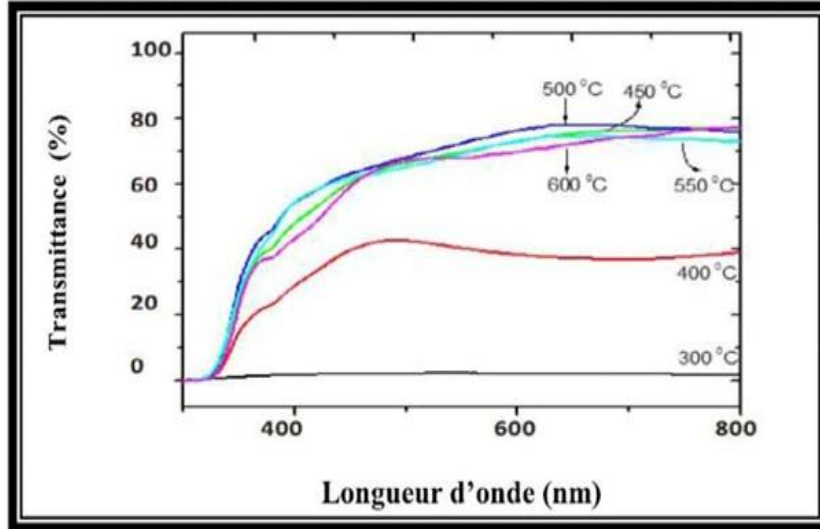
الجدول (7.1): خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل [16].

| الخصائص | شبكة | المجموعة | a (Å) | b (Å) | c (Å) | α (Å) | β (Å) | γ (Å) |
|---------|------|----------|-------|-------|-------|--------------|-------------|--------------|
| NiO | CFC | Fm3m | 4.17 | 4.17 | 4.17 | 90 | 90 | 90 |

3.3.1 الخصائص الضوئية:

يعد أكسيد النيكل من الأكاسيد المستخدمة في مجال التطبيقات البصرية، فهو مركب شبه ناقل شفاف للأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء القريبة [17]. حيث أشار الباحثان R Roth و A Venter إلى أن نفاذية الضوء فوق البنفسجي (UV) والمرئي عبر

طبقة رقيقة من أكسيد النيكل مرتبطة بشكل كبير بمدّة الأكسدة ودرجة الحرارة، كما لاحظنا أن النفاذية ليس لها دلالة عند 350°C لكن بالنسبة لطبقات أكسيد النيكل تأخذ النفاذية قيمة عظمى من (70%–80%) خلال 2.5h ودرجة حرارة 450°C وذلك عند مجال الأطوال الموجية (500–1000nm) [18] كما يوضحه الشكل التالي:



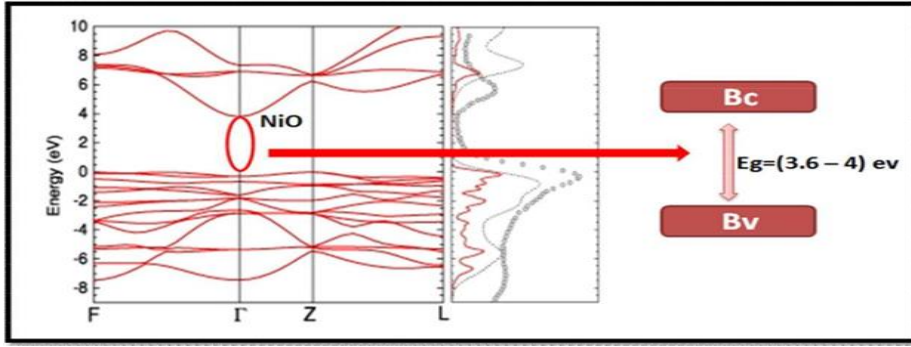
شكل (3.1): طيف النفاذية لطبقة رقيقة من أكسيد النيكل عند درجات حرارة مختلفة خلال 2.5 h [19]

الجدول (8.1): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO) [20].

| | |
|----------------|---------|
| معامل الانكسار | 2.33 |
| النفاذية | 40%–80% |

4.3.1 الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل:

تتراوح قيمة فجوة الطاقة E_g لأكسيد النيكل عند طاقة الفوتون 2ev ما بين (3.6–4) eV ويختلف باختلاف الطرق المستعملة في الترسيب. كما يوضحه الرسم التخطيطي التالي [21]:



شكل (4.1): بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل [22]

5.3.1 الخصائص الكهربائية:

يصنف أكسيد النيكل على أنه مادة عازلة للكهرباء إذ لديه القدرة على تخزين الطاقة عند تطبيق مجال كهربائي خارجي، حيث تزيد من السعة التخزينية للمكثف عن طريق تحييد الشحنات في الأقطاب الكهربائية والتي عادة ما تساهم في المجال الخارجي [23]. ويكون غير عازل عند درجة حرارة الغرفة مع مقاومة جيدة تتجاوز (106Ω) [24] والجدول التالي يبين اهم الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل:

الجدول (9.1): الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل [24].

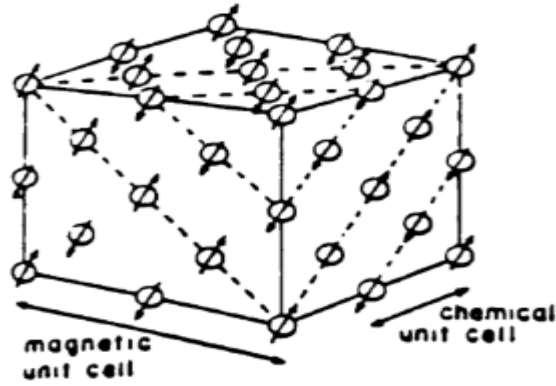
| الخاصية | رمزها | قيمتها |
|----------------------|------------|-------------------------------|
| الناقلية | σ | اقل من $10 (\Omega cm)^{-1}$ |
| الحركية | μ | $0.1 - 1 (cm^2/v.s)$ |
| تركيز حاملات الشحنة | N | $10^{19} (cm^{-3}) - 10^{18}$ |
| الفاصل الطاقي | E_g | 3.6-4eV |
| ثابت العزل الكهربائي | ϵ | 11.9 |

6.3.1 الخصائص المغناطيسية:

يرتبط أي تعديل في بنية البلورة مع درجة الحرارة بالخصائص المغناطيسية لأكسيد النيكل بدرجة حرارة نييل (TN) (Neel) والتي تعرف على أنها درجة الحرارة التي تتغير عندها المقاومة المغناطيسية إلى البارا مغناطيسية.

أكسيد النيكل مضاد مغناطيسي في درجة حرارة الغرفة ومغناطيسي فوق درجة حرارة نييل $T = 250 C^\circ$ التي يكون عندها التركيب البلوري مكعباً بينما أدناه يصبح الهيكل الشبكي مشوهاً. يحدث هذا التشوه نتيجة تقلص الخلية المكعبة الأصلية على طول

المحاور (111) . حيث تم التحقق من صحة تكوين الدوران في النيكل بإستخدام عمل حيود النيوترون [14]. كما يوضحه الشكل التالي:



الشكل (5.1): ترتيب دوران أيونات النيكل في أكسيد النيكل [14].

7.3.1 التطبيقات المختلفة لأغشية أكسيد النيكل:

يملك أكسيد النيكل العديد من الخصائص (كهربائية، بصرية وكيميائية... الخ) هذا ما جعل له أهمية كبيرة في التطبيقات الفيزيائية نذكر منها [26.25]:

1/ صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية والإلكترونية.

2/ إنتاج السباتك وصناعة السيراميك.

3/ أجهزة العرض الكهرو ميكانيكية [27]

4/ ماص حراري شمسي [28]

8.3.1 إستخدامات أكسيد النيكل حسب الخصائص الفيزيائية والكيميائية:

لأكسيد النيكل تطبيقات مختلفة حسب خصائصه نذكر منها [29]:

● **خصائصه الكيميائية:** يستخدم في مواد التخزين الأيونية الواعدة من حيث الإستقرار الدوري، تستخدم كذلك في المستشعرات وصناعة الأجهزة والأوعية الكيميائية.

● **خصائصه الكهربائية:** في الآونة الأخيرة تم إستخدام النيكل في جعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن، يستخدم كذلك للأقطاب الكهربائية في خلايا الوقود.

● خصائص مغناطيسية: مادة مغناطيسية مضادة وكذا مقاومات مغناطيسية، فهو يستخدم عموما في صناعة المغناط.

● خصائص ضوئية: يستعمل أكسيد النيكل كصمام ثنائي عضوي ينبعث منه الضوء.

والشكل التالي يبين بعض تطبيقات هذا الأكسيد:



الشكل (6.1): بعض تطبيقات أكسيد النيكل [17].

9.3.1 الأغشية الرقيقة:

هي ترتيب لعناصر مادة معينة في مستوى ذو بعدين بحيث يكون السمك (البعد الثالث) صغير جدا من رتبة النانومتر، يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها $1\mu\text{m}$ أو عدة نانومترات حيث يكون الفرق جوهري بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقة الرقيقة، حيث يهمل دور السطوح في الخصائص في الحالة الصلبة للمادة عموما ولكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك يكون تأثير السطوح على الخصائص هو الغالب [30].

1.9.3.1 الأغشية الرقيقة غير المطعمة لأكسيد النيكل:

في الآونة الأخيرة زاد استعمال أغشية NiO الرقيقة كثيرا بسبب أهميتها في العديد من التطبيقات في العلوم التكنولوجية، حيث يعتبر هذا الأكسيد من النوع أحد الفئات المهمة للمواد شبه الموصلات التي جذبت قدرا كبيرا من الإهتمام البحثي، يرجع ذلك إلى حقيقة أن أكسيد النيكل له خصائص بصرية وكهربائية ومغناطيسية فريدة وتؤسس مجموعة متنوعة من التطبيقات في النوافذ الذكية الموفرة للطاقة ومرايا السيارات التي تبني الزجاج والأجهزة الإلكترونية الضوئية وخلايا Solat ذات الوصلات غير المتجانسة [31].

1. 4 دراسة التطعيم:

لقد تم في بداية ظهور علم أشباه الموصلات إدراك أن الشوائب هي المكون الأساسي في هذه المواد و يعود أول

إستخدام مصطلح " شوائب " إلى عام 1931 [32]

1.4.1 التطعيم Dopants:

تنقسم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) إلى حالتين نقية ومطعمة، ففي الحالة النقية لا يحتوي شبه الناقل على ذرات خارجية كما تكون حاملات الشحنة (الإلكترونات و الفجوات) متساوية ، ما يمثل بحالة التوازن لشبه الناقل ليحقق $n = p$ ويمثل التركيز الذاتي. في هذه الحالة يكون نطاق التكافؤ مملوءا إلكترونات بالكامل ونطاق التوصيل فارغ كليا من الإلكترونات عند الصفر المطلق.

عند إرتفاع درجة حرارة شبه الناقل تكتسب بعض إلكترونات التكافؤ طاقة حركية كافية تسمح لها بكسر رابطتها، فتحرر وتترك في مكانها ما يسمى بالثقب، في هذه الحالة يصبح لدى شبه الناقل ناقلية كهربائية صغيرة جدا، ولزيادة هذه الناقلية يلجأ العديد من الباحثين الى ظاهرة التطعيم.

يسمى التلوث الانتقائي لأشباه الموصلات بذررات غريبة الإشابة أو التطعيم (doping). حيث نقوم بإدخال ذرات في بنية شبه الناقل النقي تختلف عن ذراته، و ذلك من أجل رفع عدد حاملات الشحنة، و لتوليد ناقلات شحنة خارجية، يجب أن يحتوي العنصر المشوب على إلكترونات تكافؤ أكثر أو أقل من الشبكة المضيفة، كما تعمل هذه الشوائب على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقى بين حزمي التوصيل والتكافؤ لذا من الضروري التعرف على الأسلوب الذي تشكل به هذه المستويات الجديدة لطاقة الشوائب، لهذا فإن شبه الناقل (TCO) ينقسم إلى نوعين رئيسيين n أو p وذلك حسب نوع الشوائب المضافة إليه.

1.1.4.1 التطعيم من نوع n:

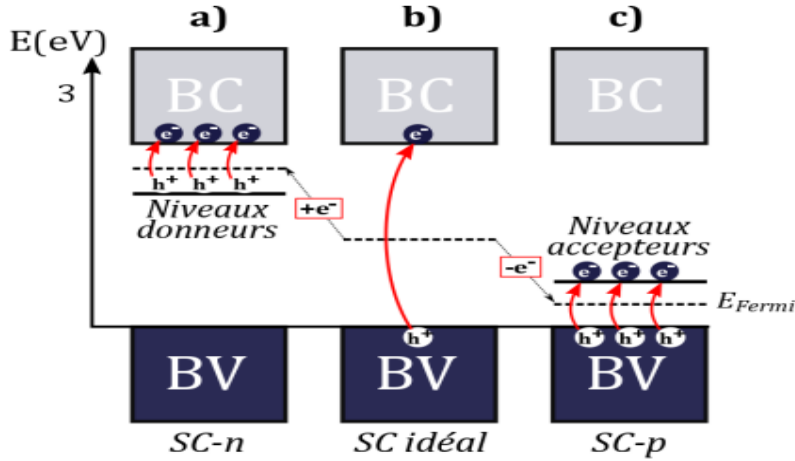
في حالة وجود أشباه موصلات جوهريّة M (مثل السيليكون أو الجرمانيوم) مطعم بعنصر يمتلك إلكترونًا إضافيًا N (الشكل 1-8)، فإن استبدال M بـ N يعني إضافة إلكترون في بنية النطاق للأول، و وفقًا لقواعد التعبئة، سيشغل هذا الإلكترون أدنى مستوى طاقة لنطاق التوصيل. هذا المستوى المشغول الآن سوف يستقر في الطاقة ويقع أسفل BC (مستوى منفصل)، حيث يتم بعد ذلك نقل مستوى فيرمي من شبه الناقل (SC) المطعم بين BC والمستوى المذكور أعلاه ، والذي يسمى مستوى المانحين (E_D niveau donneur). تحت امدادات الطاقة المنخفضة، يتم تحفيز الإلكترون الموجود في هذا المستوى المنفصل وتعزيزه في نطاق التوصيل، أين يصبح هذا الإلكترون "الحر" متحركًا في النطاق ويشارك في التوصيل (شكل 1-7)، وكون أن التوصيل يحدث بواسطة الإلكترونات في BC، يُقال أن المنشطات هي n ، وبالتالي تشكل أشباه موصلات من النوع n [33]. تتكون الكثافة الإجمالية للمانحين N_D من كثافة المانحين المحايدين N_D^0 والمانحين موجبي الشحنة N_D^+ (معادلة 1 - 2) [34].

$$[34]N_D = N_D^+ + N_D^0 \quad (2-1)$$

2.1.4.1 التطعيم من نوع P:

إذا كان شبه الموصل M مطعم بعنصر L له إلكترون أقل منه، فسيكون النظام العام ناقصًا في الإلكترونات، وبالتالي فإن المستوى الأخير المشغول في نطاق التكافؤ شاغر الآن نتيجة لذلك يكون هذا المستوى غير مستقر في الطاقة حيث يقع فوق BV مباشرة، لذلك يتم وضع مستوى فيرمي بين BV والمستوى السابق ذكره، والذي يسمى المستوى المستقبل (niveau accepteur E_A). يتم ترقية الإلكترون من نطاق التكافؤ إلى المستوى غير المحدد تحت امدادات الطاقة المنخفضة، حيث يشكل رحيل الإلكترون ثقبًا في BV والذي يصبح "متحركًا" داخل هذا النطاق (شكل 1-7). لذلك يحدث التوصيل داخل نطاق التكافؤ من خلال الثقوب، ويقال أن المنشطات هي P تشكل أشباه موصلات من نوع P [33]. تتكون الكثافة الاجمالية للمستقبلين N_A من كثافة المستقبلين المحايدين N_A^0 والمستقبلين السالب الشحنة N_A^- .

$$[34] N_A = N_A^- + N_A^0 \quad (3-1)$$

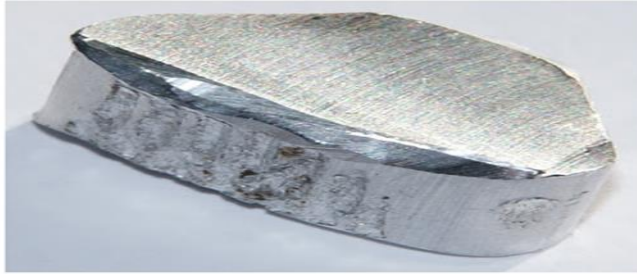


شكل (1-7) : تمثيل هياكل النطاق عند ($T \neq 0$ K) (a، n نوع sc (b، n النوعية ، c) نوع sc (c) p نوع [33]

4. 2 عنصر الليثيوم (Lithium):

هو عنصر كيميائي رمزه Li، وعدده الذري 3، ينتمي إلى عناصر المجموعة الأولى من الجدول الدوري وهو أول الفلزات القلوية، فالليثيوم فلز خفيف ولين ذو لون أبيض فضي، أقل كثافة إذا ما تمت مقارنته مع باقي العناصر الكيميائية الصلبة، و هو عنصر ناعم للغاية بحيث يمكن قطعه بسكين مطبخ كما يمكن أن يطفو على سطح الماء بسبب كثافته المنخفضة، ولكنه يتفاعل ويتأكسد بسرعة في الهواء والماء، حيث يستخدم الليثيوم في البطاريات ويدخل في تركيب بعض أدوية الأمراض العصبية

والإكتئاب، وبسبب سعته الحرارية العالية يستخدم في تطبيقات النقل الحراري، إذ يتميز هذا العنصر بمجموعة من الخصائص الفيزيائية و الكيميائية يوضح بعضها في الجدول (1-10) :



شكل(1-8): عنصر الليثيوم.

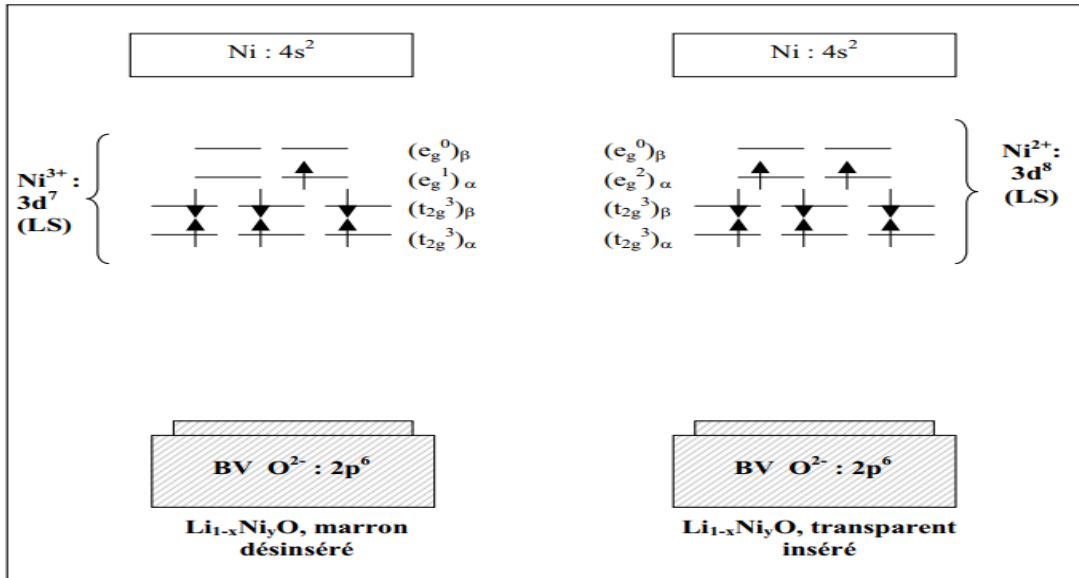
الجدول (1-10) : بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لليثيوم.

| الليثيوم | الخاصية |
|---------------------------------|----------------------------------|
| 3 | العدد الذري Z |
| أبيض فضي وأملس | اللون |
| 6,941 g/mol | الوزن الجزيئي |
| صلب | الحالة الفيزيائية |
| 0,534 g/cm ³ | الكثافة (عند درجة حرارة الغرفة) |
| 1s ² 2s ¹ | التوزيع الإلكتروني |
| 180,54 C° | نقطة الإنصهار |
| 1342 C° | نقطة الغليان |
| 92,8 nΩ .m | المقاومة الكهربائية (20 C°) |
| 84,8 w \ m. K | الموصلية الحرارية |
| مكعب متركز الجسم | البنية البلورية |
| 152.10 ⁻¹² m | نصف القطر الذري |

1. 4. 3 التطعيم بالليثيوم:

عُرفت أكاسيد النيكل الليثية المتبلورة ودُرست لفترة طويلة لاستخدامها كمواد كاثود في بطاريات الليثيوم ، لأنها تُظهر ثباتاً كهربائياً وكيميائياً عالياً على مدى محتمل أكبر من 2 V. لها خصائص بصرية مثيرة للاهتمام حيث يمكنها تعديل انتقالها بين الحالة الشفافة والحالة ذات اللون البني الغامق (شكل 1-9)، مما يجعل إستخدامها في التطبيقات الكهروضوئية ممكناً، وهي ملونة بأنوديك ، أي أنها تصبح شفافة عند إدخال أيونات الليثيوم وتصبح ملونة عند إزالتها [36,35].

يمكن زيادة التوصيل الكهربائي ل NiO عن طريق إضافة بعض الذرات أحادية التكافؤ مثل، الصوديوم، البوتاسيوم والليثيوم، هذا الأخير يملك نصف قطر أيوني $0.76 \text{ \AA} (\text{Li}^+)$ مشابه لنصف القطر الأيوني لـ $\text{Ni}^{2+} (0.69 \text{ \AA})$ ، و من أجل هذا التشابه يمكن تطعيم Li^+ بشكل فعال في NiO [37]. إشارات العديد من الدراسات إلى أن ثقب الإلكترون الموجودة في LiNiO موجودة على الأوكسجين، كما أن الثقب التي تعوض شحنة Li موجودة بشكل أساسي في نطاقات $2p-O$. إن بعض أيونات النيكل ثنائية التكافؤ Ni^{2+} تتأكسد إلى حالة ثلاثية التكافؤ Ni^{3+} من أجل الحفاظ على حياد الشحنة بالقرب من الأماكن الشاغرة، عندما يتم ادخال أيونات Li^+ كشوائب في فلم NiO يذهب Li^+ إلى المواقع البديلة لـ Ni^{2+} ويحبس الإلكترون ويولد فائضاً من الثقب غير المعوضة [38].



شكل (1 - 9) : رسم تخطيطي لنطاقات $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_y\text{O}$ [39]

1. 5 الدراسات السابقة التي أجريت على أغشية أكسيد النيكل :

تم استخدام مواد أكسيد النيكل في الشرائح الرقيقة وكذلك الأشكال المطعمة وغير المطعمة لمساحيقه من قبل العديد من الباحثين تحت ظروف متنوعة بتقنيات مختلفة، من بين هذه البحوث نذكر :

❖ (2010)، استخدم الباحث **Nibras** وفريقه ببحثه تقنية ترسيب الإنحلال الحراري بالرش على الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل على ركائز زجاجية نظيفة عند درجة حرارة 498 k بسمك ($1451.8A^\circ$) تم فحص الخواص البصرية للفيلم باستخدام قياس الإمتصاصية في المنطقة التي تراوحت ما بين (300-1100nm). المعاملات الضوئية مثل (فجوة الطاقة. الإنكسار. الإمتصاصية. والتوصيل البصري) تم حسابها والحصول على نفاذية عالية (78%-55%) للأغشية الرقيقة وقيم إمتصاص عالية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية التي تنخفض بسرعة في المنطقة المرئية القريبة من الأشعة تحت الحمراء. حيث قدر هؤلاء الباحثين طاقة الفجوة الضوئية بحوالي 3.694 eV [40].

❖ (2011)، قام الباحث **Zaho** وفريقه ببحثه بترسيب الأغشية الرقيقة NiO المشبعة بالنحاس بواسطة الترسيب الكهروكيميائي (الترسيب الكاثودي) على ركائز زجاجية مطلية بالفلور (FTO:F: SnO₂) من المحاليل العضوية من نتائج XRD أكدوا أن الأفلام كانت غير متبلورة أو قصيرة المدى مرتبة من حبيبات ال NiO وكان لها وجه مكعب. وجدوا أن الفيلم الذي يحتوي على نسبة مولارية من النحاس - النيكل تبلغ 8 له خصائص كهربائية أفضل EC مقارنة بأغشية عالية الجودة تعزز EC غير المغطاة وأظهرت أن الأفلام المطعمة بالنحاس ان خصائص NiO و التي يمكن أن تعزز التطبيق المحتمل لل EC [41].

❖ (2012)، تم إنتاج طبقات رقيقة من NiO باستخدام تقنية الإنحلال الحراري بالرش بواسطة الباحث **Moghe** وفريقه ببحثه. حيث توصلوا إلى تأثير مستوى المنشطات النحاسية على تباين سلوك الخصائص البصرية ووجدوا تركيزات مختلفة من النحاس تحتوي الأفلام على أفلام ملتصقة وسلسلة ممتازة كما يوضح تحليل XRD أن جميع الأفلام لها هيكل مكعب (111) إتجاه مفضل وقد وجدوا أن الحشونة تتراوح من 6.5-15nm مع تركيز النحاس. لوحظ ما يلي:

- إنخفاض المقاومة مع زيادة تركيز النحاس.

- إنخفاض طاقة التنشيط تراوحت بين 0.282 - 0.307 eV.

- مع زيادة محتوى النحاس تنخفض قيمة فجوة النطاق من 3.20-2.96 eV [42].

❖ (2014)، تم تصنيع الأغشية الرقيقة ل NiO بواسطة الباحث **Kerll** و فريقه ببحثه بتقنية رش البخاخة على شرائح زجاجية عند 400°C باستخدام محلول نترات النيكل هيكل هيدرات ومخدر الأنديموم (3.5.8 و 10%) تم التحقيق من مستوى المنشطات (In) على الخصائص الفيزيائية للأغشية والفحص المجهر الإلكتروني XRD الرقيقة باستخدام حيود الأشعة السينية NiO وجدوا أن الأفلام XRD والنفاذية الضوئية وقياس أربع مجسمات من نمط SEM. المطعمة في 8 او 10% أفلام مطعمة لها بنية غير متبلورة في حين أن العينة تم تفصيلها على النقيض 3 و 5% لها هيكل مكعب قاموا بتمويل أن طاقة الفجوات الضوئية تختلف باختلاف محتوى الأنديموم بالإضافة إلى ذلك فقد لاحظوا أن المقاومة الكهربائية تزداد مع زيادة المنشطات [43].

❖ (2016)، نجح Sharma وفريق بحثه في تصنيع أغشية رقيقة من النيكل والزنك والأكسجين باستخدام طريقة الإنحلال الحراري بالرش بتراكيب مختلفة على شرائح زجاجية. حيث قاموا بفحص الخصائص التركيبية والصرية والكهربائية والبصرية مع درجة حرارة التلدين. لقد قاموا بأن تمويل تلدين العينات يؤدي إلى تحسين شكل السطح وتحسين التبلور. حيث أظهرت الأفلام المفصلة زيادة في الموصلية مصحوبة بإنخفاض في فجوة الطاقة مع زيادة تركيز منشطات الزنك ومع ذلك فقط لوحظ أن التأثير يكون أكثر أهمية إذا تم تلدين الأفلام حيث يظهر متوسط الشفافية فيه زيادة بنحو 10% عن الأغشية الرقيقة المفصلة. لقد فسروا أن التحول الأحمر لطاقة الفجوة الضوئية يحلل إلى الحالات العميقة في فجوة النطاق وقد أفادوا أنه عندما زاد محتوى الزنك إنخفضت طاقة التنشيط [44].

1. 6 مراجعة الأعمال السابقة المنجزة على الأغشية الرقيقة المطعمة بالليثيوم :

❖ (2010)، [38] تم ترسيب أغشية رقيقة من NiO المطعم بـ Li من طرف الباحث Titas Dutta وفريق بحثه بطريقة ترسيب الليزر النبضي، كما تمت دراسة الخواص التركيبية والكهربائية والبصرية لهذه الأغشية باستخدام حيود الأشعة السينية، وتقنية أربعة مجسات و أطيااف الأشعة فوق البنفسجية على التوالي. تمت دراسة إختلاف تركيز شوائب الليثيوم و تأثير حالة الترسيب على NiO مطعم Li . باستخدام مسح عالي الدقة بالأشعة السينية حدد النمو فوق المحور [111] لـ NiO مطعم Li على [0001] ياقوت. اظهر تحليل بيانات المقاومة أن المواقع البديلة تحتل من قبل أيونات Li المطعم مما يدعم الموصلية من نوع P. تحصلوا على مقاومة اقل من $0.15\Omega.Cm$ لفلم $Li_{0.07}Ni_{0.93}O$ ، قدرة طاقة التنشيط لأغشية NiO نطمع بـ Li في حدود $0.11 - 0.14 eV$.

❖ (2013)، [45] استخدام الباحث Chia-Ching wu وفريق بحثه تقنية الإنحلال الحراري بالرش المعدل (SPM) تم ترسيب أغشية رقيقة من نوع P من أكسيد النيكل المطعم بالليثيوم على ركيزة زجاجية من نوع n من أكسيد قصدير الأنديم (ITO) لأجل تصنيع صمام ثنائي شفاف غير متجانس p-n. إستعمل المجهر الإلكتروني الماسح للإنبعاثات الميدانية (FE-SEM) و إنحراف الأشعة السينية (XRD) لدراسة الخواص البصرية والكهربائية والهيكلية للأغشية الرقيقة p-LNiO و ITO والصمام الثنائي المتباين n-p-LNiO \ ITO وكذلك التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية و قياس تأثير هول و قياسات التيار والجهد (I-V). وجد أن خاصية الصمام الثنائي غير المتجانس قد تشكلت بنجاح في بنية p-LNiO/n-ITO (p-n). كما ظهر أن محادات النطاق موجودة في الصمام الثنائي غير المتجانس p-LNiO /n-ITO.

❖ (2014)، [46] قام الباحث Rajendran Ajay Rakkesh وفريق بحثه بدراسة النقل الكهربائي و الجوانب المورفولوجية و الخصائص البصرية للبنى النانوية لـ ZnO النقي والمطعم بأيونات الليثيوم، حضرت العينات بطريقة الترسيب المشترك، حيث درسوا تأثير شوائب الليثيوم على الخواص البصرية و التركيبية و الكهربائية لهذه الهياكل النانوية. أستعمل تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) وجدوا أن بنية ZnO مطعم Li كما وجدوا تغير طفيف في 101 موضع الدروة بين العينات ذات الأشكال المختلفة، بدراسة التحليل الطيفي للإنعكاس المنتشر (DRS) uv-vis وجدوا أن فجوة الطاقة تزداد مع التطعيم بـ Li. أكدت دراسات التلاؤ الضوئي (PL) أن دمج Li في مادة ZnO يمكن أن يحفز تخصيب الأوكسجين لسطح ZnO الذي يؤدي إلى زيادة الإنبعاث السماوي. يمكن إستعمال هذه المادة في الثنائيات الباعثة للضوء في الأجهزة الإلكترونية الضوئية النانوية.

❖ (2016)، [47] من أجل حل مشكل الموصلية الإلكترونية الضعيفة و التوسع الضخم في حجم NiO عند إستخدامها كقطب موجب لبطاريات الليثيوم أيون، قام الباحث Yan Li وفريق عمله بتحضير NiO مطعم بـ Li عن طريق الإنحلال الحراري بالرش

بالموجات فوق الصوتية كما درسوا تأثير تطعيم Li على التشكل والتركيب وكذلك التركيب الكيميائي لمسحوق NiO مطعم بـ Li. وجدوا أنه عند استخدام بطاريات الليثيوم كأنود، ثبت أن الإشابة بـ Li يؤثر بشدة في تحسين الأداء الكهروكيميائي. كما وجدوا أنه بعد 100 دورة عن 400 mA.g^{-1} توفر عينات NiO المطعمة بـ Li سعة تفريغ تبلغ 907 mA.h.g^{-1} أي أكثر بكثير من العينة غير المطعمة (736 mA.h.g^{-1}) يرجع الأداء الكهروكيميائي المحسن إلى الموصلية المحسنة من نوع P والمقاومة المنخفضة التي أكدت من خلال تحسين Rietveld، والتحليل الطيفي الضوئي للأشعة السينية وكذلك التحليل الطيفي لمقاومة الإلكترون.

❖ (2018)، [48]. قام الباحث J. Y. Zhang وفريق بحثه التحقيق في تأثير منشطات Li على الخصائص الإلكترونية والضوئية وخصائص النقل للأغشية الرقيقة الفوقية NiO المزروعة بواسطة ترسيب الليزر النبضي. وجدوا أن شوائب Li تزيد بشكل كبير من الموصلية من النوع p لـ NiO، لكن جميع الأفلام لها قدرة منخفضة نسبياً على التنقل في درجة حرارة الغرفة ($> 0.05 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). مزيج من الانبعاث الضوئي للأشعة السينية وإمتصاص الأشعة السينية O K-edge تكشف التحقيقات الطيفية للإمتصاص أن مستوى Fermi يتحول تدريجياً نحو الحد الأقصى لنطاق التكافؤ (VBM) وتتطور حالة ثقب جديدة مع تناول شوائب Li، قدموا إرشادات للبحث عن مواد أكسيد من النوع p وتحسين الجهاز.

7.1 الخلاصة:

خلال هذا الفصل تم التعرف على عنصر النيكل وأكسيده (NiO) وخصائصهما (الكيميائية والفيزيائية والبصرية والكهربائية)، أين تطرقنا أيضاً إلى مفهوم التطعيم وأنواعه بالإضافة إلى عنصر الليثيوم (Li) وأهم خصائصه مع التركيز على دراسة التطعيم بأيوناته. كما تم تدعيم هذا الفصل بمجموعة من الدراسات التي أنجزت سابقاً على أكسيد النيكل والتطعيم بالليثيوم.

المراجع

- [1] Cempel, M. and G. Nickel (2006). "Nickel: a review of its sources and environmental toxicology." Polish Journal of Environmental Studies **15**.(3)
- [2] Everhart, J. (2012). Engineering properties of nickel and nickel alloys, Springer Science & Business Media.
- [3] Fay, M. (2005). Toxicological profile for nickel, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- [4] Volk, K. E. and R. Ergang (1970). Nickel und Nickel legierungen: Eigenschaften und Verhalten, Springer.
- [5] Davis, J. R. (2000). Nickel, cobalt, and their alloys, ASM international.
- [6] Department of Health, Public Health Service.ATSDR. Toxicological Profile for Nickel. Atlanta, GA.USA: US (2005).
- [7] س. رحمانى، ج. واسع، تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة (2017) 321.
- [8] ع، ردينه صديق دراسة الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية $Ni(1-x)ZnxO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق. 2011
- [9] P. Pradyot, Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, Publications, (2002).
- [10] N.A. Bakr, S.A. Salman, A.M. Shano, Effect of Aqueous Solution Molarity on Structural and Optical Properties of Nickel Oxide Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Technique, International Journal of Current Research, 41 (2014) 15-30

- [11] PARK, DaeHoon. Thèse de doctor at. "Optimization of nickel oxide based electrochromic thin films", Université de BORDEUX 1.2010.
- [12] S. Perusin, "Conséquences de l'oxydation haut température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques", Doctoral Thesis, Toulouse University, (2004), France.
- [13] B. Sasi, Preparation and characterization studies of nanostructured nickel oxide and lithium doped nickel oxide thin films, PhD thesis, University of Kerala, 2007.
- [14] Z. Zhiwei, Oxygen reduction on lithiated nickel oxide as a catalyst and catalyst support, PhD thesis, Case Western Reserve University, 1993.
- [15] Soumia.BELHAMRI, Thèse de magister, "elaboration et Caractérisation structural de couches minces sur trioxide SnO₂", Ecole Normale Supérieure de l'enseignement Technologique d'Oran, 2011.
- [16] ر. سليمة، و. جهاد، تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [17] ج. بوسبيح صالح ص. لبيهيات، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس (Cu) ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي 2018.
- [18] ع. مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [19] P. Kofstad, "defect and transport properties of nickel oxide", oxidation of metals, springer, 1995.
- [20] B. Chavillon, Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant, Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2011).

- [21] R, Barir, B, BEN HAOUA, and R, GHERIANI, Caractérisation Spectroscopies des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray Pyrolyse, LabLRPPS, Ouargla, Algérie, 2016.
- [22] 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, n016, 2013.
- [23] Ahmad, F. A., Zulkifly, A., Suzan, J. O., and Abdalhadi, D. M. (2017). Improvement of Dielectric, Magnetic and Thermal Properties of OPEFB Fibre–Polycaprolactone Composite by Adding Ni–Zn Ferrite. *Polymers 2017*, vol.9, pp.1–15.
- [24] H. Benzarouk, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), Mémoire de magister, universite Badji mokhtar, Annaba, 2008.
- [25] ز. ع. أسامة، س. ج. سامي، أ. ك. أسعد، تأثير السمك على الثوابت البصرية لأغشية NiO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة جامعة ديالي، المجلد 9، العدد 3 (2013).
- [26] س. س. جيا، أ. أ. كامل، أ. ز. عبد، تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة جامعة ديالي، المجلد 10، العدد 3 (2014).
- [27] K. K. Purushothaman, G. Muralidharan, "Nanostructured NiO Based All Solid-State Electrochromic Device", Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 46, pp.190–197, (2008).
- [28] R. Cerc Korosec, P. Bukovec, B. Pihlar, A. Surca Vuk, B. Orel and G. Drazic, "Preparation and Structural Investigations Electrochromic Nanosized NiO Films Made via the Sol-Gel Route", Solid State Ionics, vol. 165, pp.191–200, (2003).

- [29] O. Chaima, L'effet du dopage par le Lanthane (La) sur les propriétés physiques des couches minces d'oxyde de nickel (NiO), mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2018).
- [30] F. J. YUSTA, M. L. HITCHMAN and S. H. SHAMLIAN, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications", J. Mater. Chem. vol7, p1421, (1997).
- [31] M. Doudi, N. Talebian, the study of antibacterial properties of NiO thin film using Sol-gel Synthesis, Biological Forum – An International Journal, 8 1 (2016) 127-13.
- [32] Schubert, E. F. (2015). Doping in III-V semiconductors, E. Fred Schubert.
- [33] Polteau, B. (2016). Etude de semi-conducteurs de type p nano structurés à base de métaux de transition pour une application en DSSC-p, Université de Rennes 1.
- [34] Deyu, G. K. (2019). Defect Modulation Doping for Transparent Conducting Oxide Materials, Université Grenoble Alpes; Hochschule. University of applied sciences....
- [35] G. Campet, B. Morel, M. Bourrel, J.M. Chabagno, D. Ferry, R. Garie, C. Quet, C. Geoffroy, J.J. Videau, J. Portier, C. Delmas and J. Salardenne, *Materials Science and Engineering*, **B8**, p. 303-308 (1991).
- [36] J.P. Couput and G. Campet, brevet ELF: **WO910151**
- [37] Li, Y., Li, X., Wang, Z., Guo, H., & Li, T. (2016). One-step synthesis of Li-doped NiO as high-performance anode material for lithium-ion batteries. *Ceramics International*, 42(13), 14565-14572.

- [38] Dutta, T., Gupta, P., Gupta, A., & Narayan, J. (2010). Effect of Li doping in NiO thin films on its transparent and conducting properties and its application in heteroepitaxial pn junctions. *Journal of Applied Physics*, 108(8), 083715.
- [39] Brigouleix, C. (2004). *Élaboration et étude de couches minces électrochromes déposées par pulvérisation cathodique. Mise en oeuvre de démonstrateurs sur substrat flexible* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies–Bordeaux I).
- [40] Nibras F. Al. Shammery, Optical characteristics of NiO thin film on glass formed by Chemical spray pyrolysis, *Journal of kufa– Physics*, 2 1 (2010) 20...
- [41] L. Zhao, G. Su, W. Liu, L. Cao, J. Wan, Z. Dang, M. Song, Optical and electrochemical properties of Cu-doped NiO films prepared by electrochemical deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 3974–3979.
- [42] S. Moghe, A.D. Acharya, R. Panda, S.B. Shrivastava, M. Gangrade, T. Shripathi, V. Ganesan, Effect of copper doping on the change in the optical absorption behaviour in NiO thin films, *Renewable Energy*, 46 (2012) 43–48
- [43] S. Kerli, U. Alver, H. Yaykaşlı, Investigation of the properties of in doped NiO films, *Applied Surface Science*, 318 (2014) 164–167.
- [44] R. Sharma, A. D. Acharya, S. B. Shrivastava, M. M. Patidar, V. Ganesan, Studies on the structure optical and electrical properties of Zn-doped NiO thin films grown by spray pyrolysis, *Optik*, 127 11(2016) 4661–4668.
- [45] Wu, C. C., & Yang, C. F. (2013). Fabricate heterojunction diode by using the modified spray pyrolysis method to deposit nickel–lithium oxide on indium tin oxide substrate. *ACS applied materials & interfaces*, 5(11), 4996–5001.

- [46] Rakkesh, R. A., & Balakumar, S. (2014). Structural, electrical transport and optical studies of Li ion doped ZnO nanostructures. *Processing and Application of Ceramics*, 8(1), 7-13.
- [47] F. Svegl, B. Orel and V. Kaucic, *Solar Energy*, 68(6), p. 523-540 (2000).
- [48] Zhang, J. Y., Li, W. W., Hoye, R. L. Z., MacManus-Driscoll, J. L., Budde, M., Bierwagen, O., ... & Zhang, K. H. L. (2018). Electronic and transport properties of Li-doped NiO epitaxial thin films. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(9), 2275-2282.

الفصل الثاني

طرق الترسيب و المعاينة و التحليل
للطبقات الرقيقة

1.2 مقدمة:

للأغشية الرقيقة خصائص ومميزات جعلتها محط إهتمام الكثير من الباحثين هذا ما دفع بما إلى إستحداث طرق مختلفة في التحضير تطورت هذه الطبقات نتيجة للتطور العلمي وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس هذه الطبقة إذ تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وتكون بعضها سهلة الإستعمال والبعض الآخر يكون معقد. في هذا الفصل سنتعرف على مبدأ وطرق ترسيب الطبقات الرقيقة ومعاينتها للحصول على الأكاسيد الناقلة الشفافة.

2.2 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لترسيب طبقة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للطبقة عبر وسط ناقل حيث يكون هذا الوسط في إتصال مباشر مع الركيزة بمجرد أن تصل الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح وذلك من خلال قوى Ven der Waals أو تتفاعل معها كيميائيا كما يمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات أو أيونات أو جزيئات أما بالنسبة لوسط النقل غالبا ما تكون سائل أو غازا أو فراغا [1].

✓ **حالة وسط النقل صلبا:** تكون المادة المراد ترسيبها في هذه الحالة في تماس مع الركيزة حيث تنتشر جسيمات هذه المادة على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة يكون الحصول على شريحة رقيقة غالبا عن طريق التماس صعبا للغاية [2].

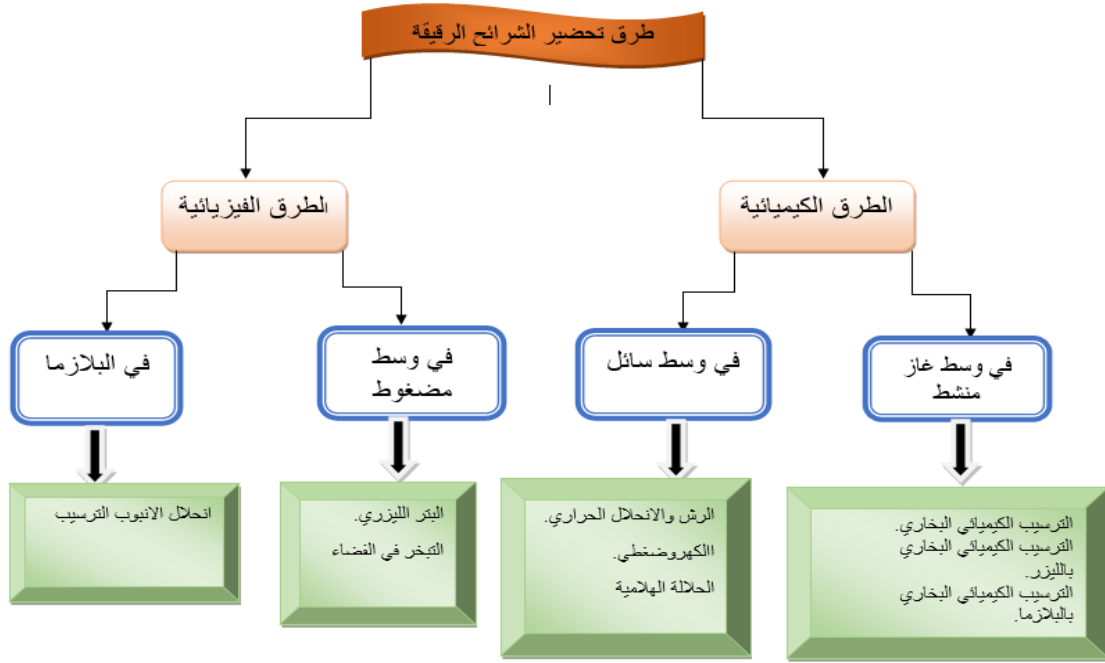
✓ **حالة وسط النقل سائلا:** نظرا لتنوع طرق ترسيبها كطريقة الحمام الكيميائي CBD والمحلول الهلامي هذا ما جعلها تمتاز بسهولة إستخدامها.

✓ **حالة وسط غازي أو فراغ:** يعد هذا الوسط الأكثر إستعمالا في مختلف طرق الترسيب مثال على ذلك الترسيب الكيميائي للأبخر (CVD) كما يكمن الإختلاف الأساسي بين الوسطين الغازي و الفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين) [3].

كما يجب الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن إستخدام طرق متنوعة إضافة الى ذلك فان تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جديدة [4].

3.2 طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

لتحضير الأغشية الرقيقة أهمية بالغة نظرا لما تمتلكه من تأثير على الصفات الفيزيائية للغشاء وعلى مر السنين إكتشف العلماء وطوروا العديد من الطرق المختلفة لتحضير الأغشية حيث لكل طريقة مميزات وخواص تميزها عن غيرها لتؤدي الغرض الذي وجدت من أجله، حيث يعد إختيار الطريقة المناسبة لتحضير الأغشية الرقيقة التي تعتمد على العديد من الخواص المختلفة مثل: النوعية السهولة السرعة بالإضافة الى نوعية المواد المستخدمة في التحضير [5]. كما يمكن تصنيف طرق ترسيب الأغشية الرقيقة إلى صنفين أساسيين هما طرق كيميائية وفيزيائية كما يوضحه المخطط التالي.



الشكل (1.2): الطرق العامة لترسيب الأغشية الرقيقة.

4.2 اليات نمو الأغشية الرقيقة:

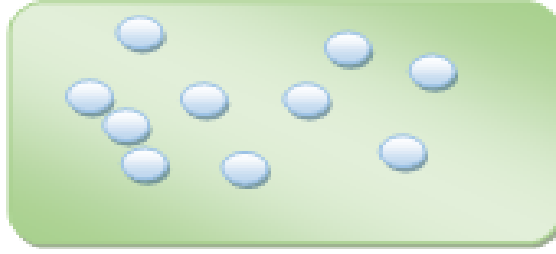
تخضع طرق ترسيب الأغشية الرقيقة جميعها إلى ثلاثة مراحل وهي:

- إنتاج المواد المراد ترسيبها (الأيونات والجزيئات والذرات).
- نقل المواد التي تم ترسيبها (الأيونات والجزيئات والذرات) إلى الركيزة.
- بعد نقل المواد إلى سطح الركيزة يتم تكثيفها بطريقتين إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة [6]. حيث تتم هذه العملية عن طريق ثلاث خطوات رئيسية وهي:

1.4.2 مرحلة توضع الذرات:

تسمى أيضا بالنوي (Nucleation) يرافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على مستوى حالة المادة وتتمثل في نقطة التحول التي تمثل حالة المادة إلى بنية جديدة كيميائية أو فيزيائية.

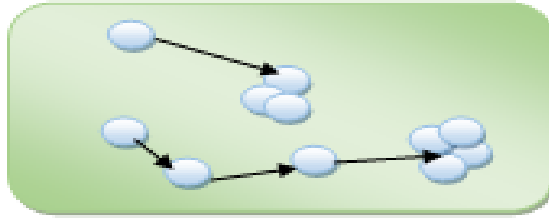
يتم تحويل هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من طرف سطح الركيزة حيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف بالمجموعات كما يبينه الشكل التالي [7].



الشكل (2.2): رسم تخطيطي يوضح توزيع الذرات للطبقات الرقيقة.

2.4.2 مرحلة إلتحام الذرات (Aggregation):

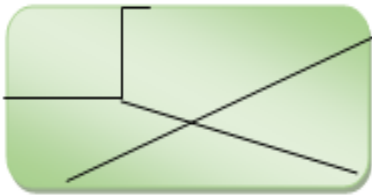
في هذه المرحلة تبدأ المجموعات الإلتحام فيما بينها لتشكيل طبقة رقيقة تغطي الركيزة تدريجياً [8]. توضح هذه المرحلة في الشكل التالي.



الشكل (3.2): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام.

3.4.2 مرحلة نمو الذرات (Growth):

تعد هذه المرحلة هي المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الغشاء الرقيق وهي بمثابة تكملة لعملية الإلتحام حيث يزيد نمو الجزر هذا ما يجعلها متقاربة من بعضها البعض إلى أن يغطي سطح الركيزة كلياً مشكلاً غشاء رقيق. كما يوضحه الرسم التخطيطي التالي [9].



b



a

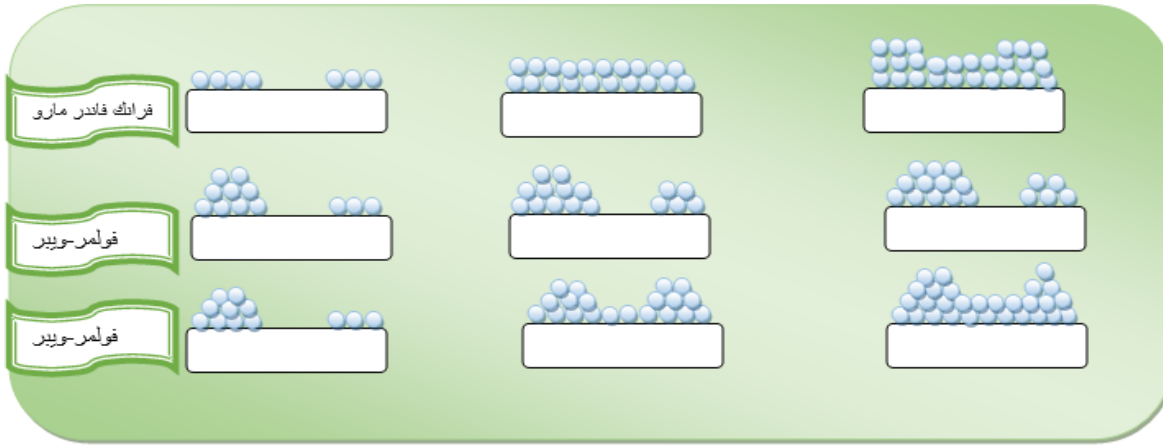
الشكل (4.2): رسم تخطيطي يوضح مرحلتي نمو الأغشية الرقيقة.

وقد صنفت أنماط النمو من قبل ارنيست موير عام 1958 إلى ثلاثة أقسام كالتالي:

✓ **نمو الطبقة (Frank-Vander Merwe):** يعرف بنمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة أين يحدث هذا النوع من النمو عندما تكون بين الذرات المتوضعة طاقة ربط أقل أو تساوي تلك التي بين الطبقة الرقيقة والركيزة.

✓ **نمو الجزر (Weber-Volmer):** يعرف بنمو ثلاثي الأبعاد (3D) في هذا النمط تنمو الأغشية الرقيقة على شكل مجموعات.

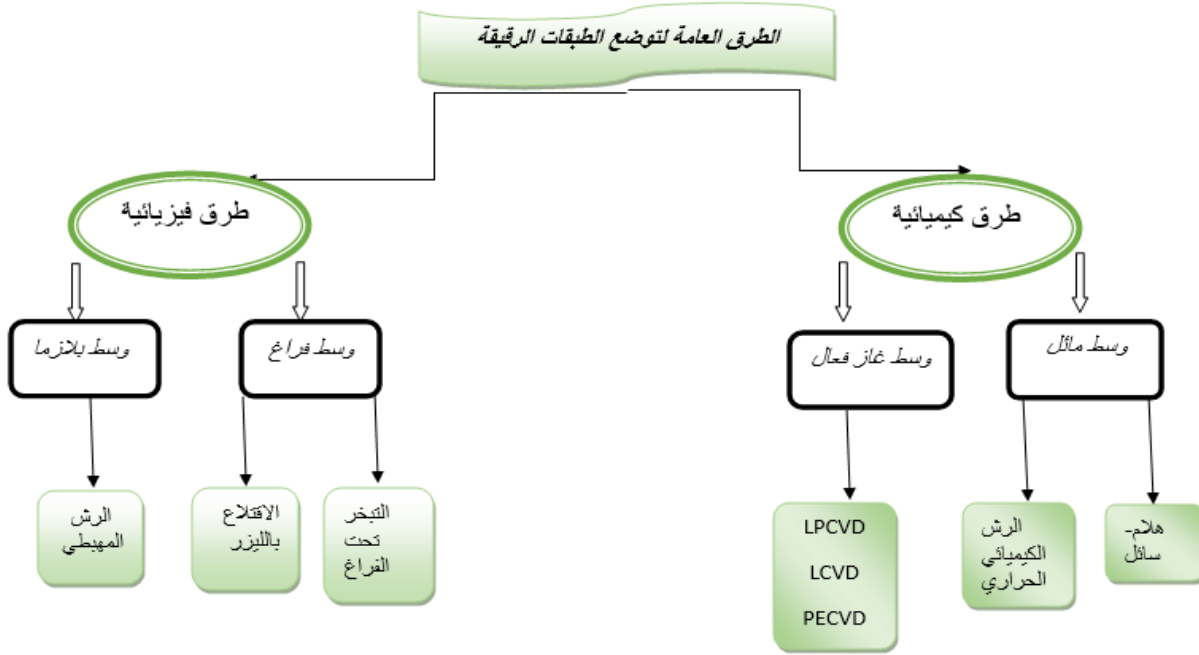
✓ **نمو مختلط (Stranski -Krastanov):** هو عبارة عن مزيج مختلط بين النمطين السابقين الأول 2D لتشكيل الطبقة الأولى أو الطبقات لكن بعد إنخفاض طاقة التفاعل بين الذرات المتوضعة على سطح الركيزة يميل إلى أن يصبح 3D لتشكيل الجزر [10]. كما يبينه الرسم التخطيطي التالي.



الشكل (5.2): أنماط نمو الطبقات الرقيقة.

5.2 تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة:

تنوعت تقنيات الترسيب في وقتنا الحاضر وهذا راجع إلى تنوع وأهمية تطبيقاتها كما يوضحه الشكل أدناه الذي يبين أهم الطرق الشائعة المستخدمة في إعداد الأغشية الرقيقة [11] وهناك نوعان من الطرق متمثلة في: طرق فيزيائية وطرق كيميائية.



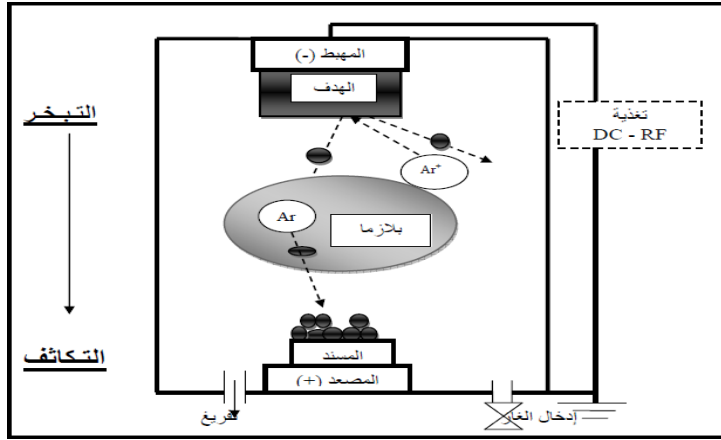
الشكل (6.2): تقنيات توضيع الطبقات الرقيقة.

1.5.2 الطرق الفيزيائية: (physical Methods)

يمكننا استخدام الطرق الفيزيائية على مجموعة من المواد كذلك أشباه الموصلات.

❖ الرش المهبطي (Cathodic Spray):

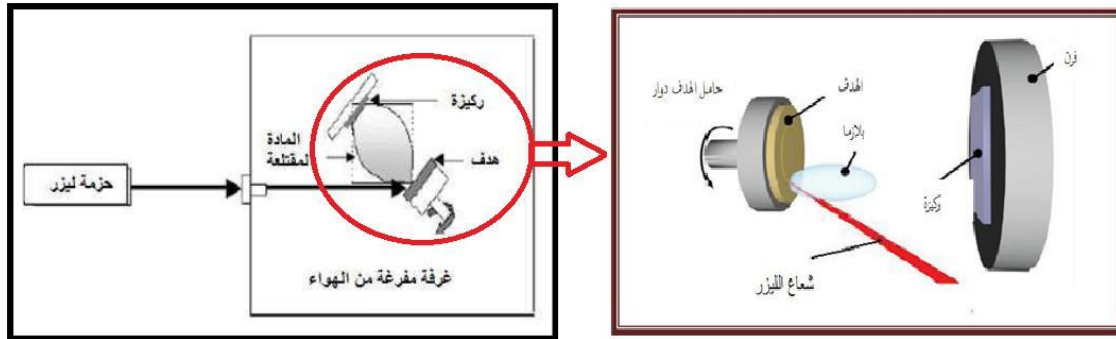
تعتمد هذه الطريقة على استخدام التفريغ الكهربائي بين الكترودين ناقلين (المصعد والمهبط) بينهما فراغ يحتوي على غاز حامل تحت ضغط منخفض كغاز الأرجون لأنه أكبر حجما ومتعادلا كهربائيا [12] ظهرت هذه الطريقة منذ 1852 من طرف Plucker ثم Grove [13] حيث يتم تثبيت مادة الركيزة على المهبط الذي يحمل جهدا سالبا (3kv-5kv). يكون المصعد مواليا للمهبط و تفصل بينهما مسافة تقدر بالسنتيمتر (3cm-5cm) إذ كان هذا الضغط المطبق بين اللبوسين منخفض يتسبب في تفريغ الشحن مما يؤدي إلى تأيين ذرات الغاز تتسارع الأيونات الناتجة تحت تأثير الحقل الكهربائي متجه نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف [14]. يتم إدخال غاز ثاني في بعض الحالات بالإضافة للأرغون حيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكيل معها مركبات مرغوبة تتوضع على الركيزة [15]. كما يوضحه الشكل التالي [16].



الشكل (7.2): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي [16].

❖ الإقتلاع بالليزر (Laser ablation):

تعتبر طريقة الإقتلاع بالليزر من أهم الطرق المستخدمة في ترسيب الأغشية الرقيقة حيث يشمل المفهوم الواسع لعملية التبخير بواسطة الليزر العمليات التي تتم في الجو المفتوح [17] حيث تعتمد هذه الطريقة على تركيز شعاع الليزر ذو الشدة العالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على الهدف أي المادة المطلوب الترسيب عليها هذا الأخير يمتص الشعاع جزئياً إنطلاقاً من كثافة الطاقة الموجهة على الركيزة حيث يحدث تبخر كثيف ومضيء لكمية كبيرة فتشكل ما يعرف بالبلازما. تعتمد عتبة كثافة طاقة هذه الأخيرة على مدة النبض تبعد الركيزة بضع سنتيمترات من مادة الهدف وبوضعية موازية له عندما تتكاثف المواد المنتزعة على الركيزة نتحصل على طبقة بعد عدة سنتيمترات كما يمكن تسخين الركيزة أيضاً أثناء النمو لجلب طاقة إضافية للمواد المكثفة وبالتالي يتم التحفيز لتبلور الطبقة الرقيقة [16]. والشكل التالي يبين مبدأ عمل الإقتلاع بالليزر [18.16].



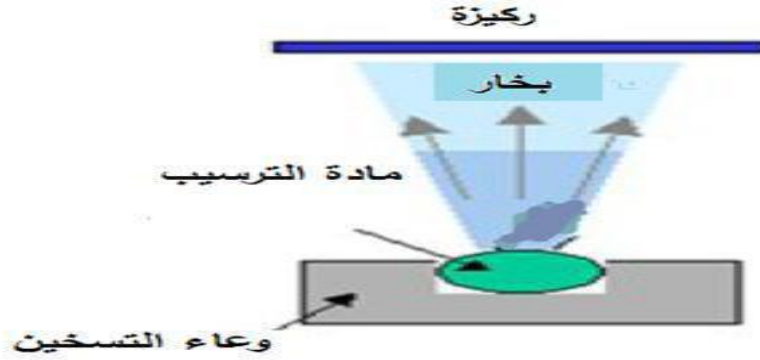
الشكل (8.2): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر [18.16].

❖ التبخير في الفراغ (Vaporation in a vacuum):

تعتبر هذه التقنية على تسخين المادة المراد ترسيبها تحت درجات حرارة عالية تتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء عند ضغط يتراوح ما بين $10^{-4} \text{pa} \sim 10^{-3} \text{pa}$ [19].

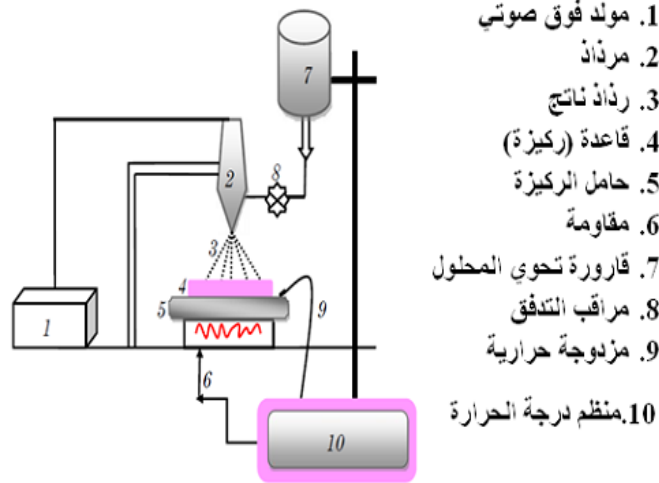
يحدث تكاثف وترسب على سطح الركيزة عند تبخر هذه المادة على شكل طبقة رقيقة حيث تعتمد سرعة ترسيب هذه المواد على عاملين أساسيين وهما: المسافة بين المادة المبخره والركيزة ودرجة حرارة المصدر.

يتم تسخين هذه المواد بعدة طرق منها التسخين باستخدام حزمة الإلكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة أو التسخين بفعل جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان لا بد أن يكون السطح عمودي على تدفق البخار وذلك من أجل الحصول على أفضل نتائج [20]. والرسم التخطيطي التالي يبين مبدأ عمل التبخير في الفراغ [5].



الشكل (9.2): رسم تخطيطي يوضح طريقة الترسيب عن طريق الترسيب تحت الفراغ [5].

❖ الرش بالأمواف فوق الصوتية: يمكن إجراء هذه الطريقة في غرفة مفرغة أو في الهواء تعتمد هذه التقنية على رش محلول باستخدام طاقة الأمواج فوق الصوتية حيث يتكون هذا المحلول من العناصر المتفاعلة على شكل رذاذ يكون تردد هذه الموجات عالي وذلك عن طريق تقسيم المحلول الابتدائي إلى حبيبات صغيرة جدا على ركيزة ساخنة حيث يكون قطرها في حدود $40\mu\text{m}$ حيث توفر درجة الحرارة طاقة تنشيط للتفاعل الكيميائي بين المركبات [5] كما يوضحه الرسم التخطيطي التالي [21].



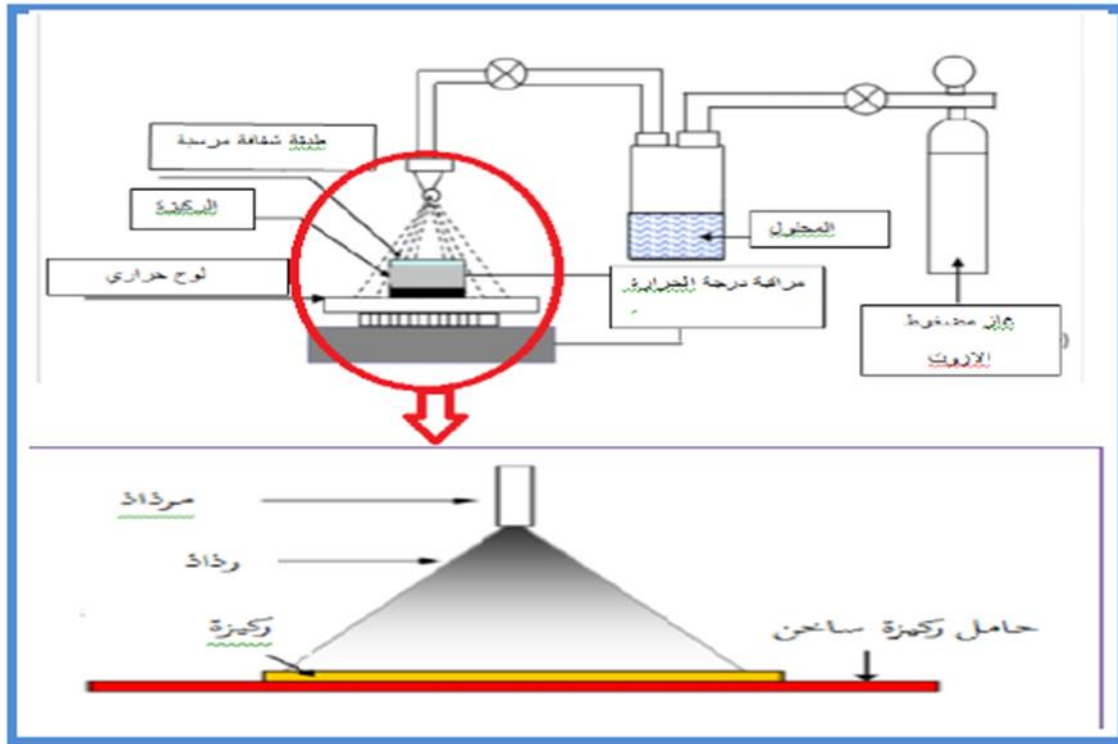
الشكل (10.2): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالأمواف فوق صوتية [21].

2.5.2 الطرق الكيميائية (Chemical Methods) :

1.2.5.2 الرذاذ الكيميائي الحراري (Thermal Chemical Spray):

تعتمد هذه التقنية على رش محلول على المادة المراد ترسيبها على شكل قطرات صغيرة جدا (بضع عشرات الميكرو متر للقطرة الواحدة) على قواعد ساخنة ودرجة حرارة معينة، حيث يحدث تفاعل كيميائي بين القاعدة الساخنة وذرات المادة بعد عملية الرش أين يتكون غشاء رقيق نتيجة لهذا التفاعل [22]. وقد كان أول من أستخدم هذه التقنية الباحثان Hottel وUnger في عام 1959 حيث قاما بترسيب غشاء NiO على قاعدة من الألمنيوم (Al) [23].

✓ مبدأ عمل الرذاذ الكيميائي الحراري:



الشكل (11.2): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش الكيميائي الحراري [24].

✓ العناصر الأساسية لهذا التركيب هي:

- ❖ ضاغط: يسمح بضغط الغاز الحامل تحت ضغط يمكن التحكم فيه هذا يدفع المحلول للفوهة.
- ❖ مقياس الحرارة: يقيس درجة الحرارة.
- ❖ منظم الحرارة: يحدد درجة حرارة العمل.

- ❖ حامل الركيزة: يتكون من مقاومة كهربائية يمكن تنظيم درجة حرارتها باستخدام منظم حرارة والحرارية.
 - ❖ البخاخة: تسمح بتحويل محلول البداية إلى نفاثة من القطرات الدقيقة جدا حيث يتمن خلالها رش الركيزة بالمحلول تكون هذه العملية تحت تأثير الضغط.
 - ❖ الحامل: يكون على شكل علبة تتكون من فتحتين واحدة عبارة عن جامع متصل بفوهة قطرات الرذاذ والأخرى متصلة بالضاغط يضمن وصول الهواء [25].
- لهذه الطريقة إيجابيات وسلبيات مختلفة منها:

• الإيجابيات:

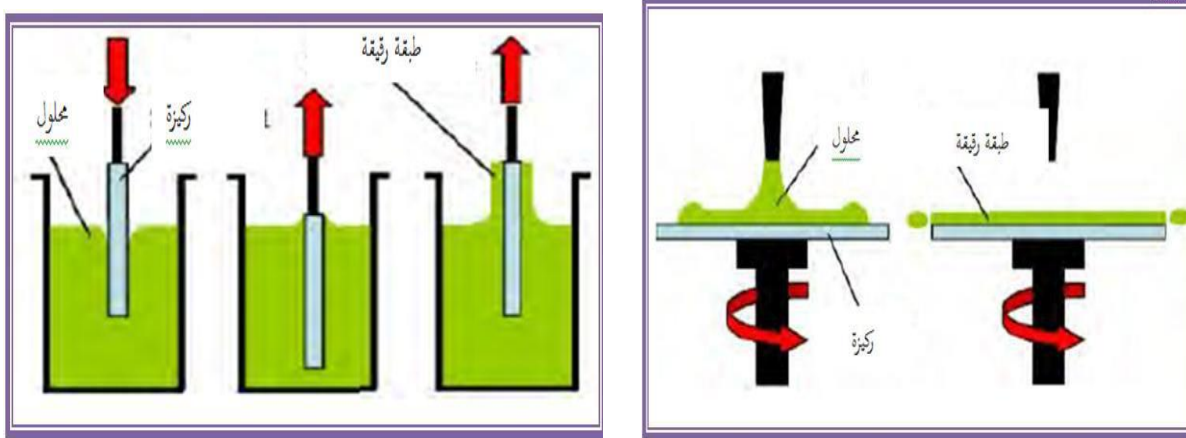
- * يمكن أن تحضى أغشية من مزج مادتين أو أكثر بدرجات إنصهار مختلفة.
- * يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة حيث تكون الأغشية المحضرة ذات إتصاق [26].

• سلبياتها:

- * للحصول على أغشية متجانسة يتطلب الكثير من الجهد.
- * لا يمكن ترسيب مسحوق المادة باستخدام السبائك أو بشكل مباشر لأنها تستخدم المحاليل الكيميائية فقط [27].

2.2.5.2 تقنية المحلول الهلامي (Gel Solution Methods):

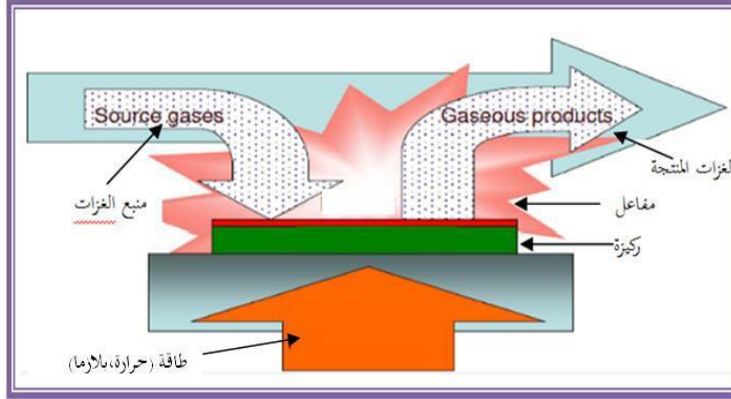
يتمثل المبدأ الأساسي لهذه التقنية في تحويل المحلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة، عند ترسيب الهلام في الغالب يمكن إستخدام طريقتين لتشكيل الطبقات الرقيقة عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة) أو بواسطة الغمس (غمس الركيزة) كما يوضحه الشكل (12.2) [28] حيث عرفت هذه التقنية بفضل أعمال العالم (Ebelmen) منذ 150 سنة [29].



الشكل (12.2): رسم تخطيطي لطريقتي الترسيب [30]

3.2.5.2 الترسيب الكيميائي للأبخرة (Chemical Vapor Deposition (CVD):

تعتمد هذه التقنية على تشكيل طبقة على الركيزة إنطلاقاً من التفاعلات الكيميائية بين المكونات المستخدمة في أشكالها الغازية حيث يكون عن طريق طاقة تنشيط حيث يتطلب هذا التفاعل توريد حرارة من الركيزة بواسطة الإشعاع الحراري أو الليزر أو الحث أو فعل جول كما يبينه الشكل التالي [31].



الشكل (13.2): مبدأ تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة [31].

6.2 تقنيات المعاينة والتحليل:

1.6.2 تحديد الخصائص البنيوية:

تساعد دراسة الخصائص البنيوية على تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، ثوابت البنية ونوع المستويات البلورية كما تساعد على تفسير النتائج المتباينة بسبب تغير ظروف التحضير ونوع مواد التطعيم ونسبتها وغيرها من العوامل المؤثرة.

1.1.6.2 حيود الأشعة السينية (DRX):

حيود الأشعة السينية هو طريقة مستخدمة لتحديد طبيعة وبنية المادة، تنطبق هذه الطريقة فقط على الوسائط البلورية (الصخور، والبلورات، والمعادن، والأصباغ، والطين، وما إلى ذلك) التي تظهر خصائص الحالة البلورية للمادة [32]. تعتمد هذه التقنية على تسليط حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة، فتعكس مستويات هذه الأخيرة جزء من الإشعاع الساقط. يمكن التعبير عن حالة الحيود هذه من خلال حالة حيود براغ (Bragg).

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

حيث: $d (hkl)$: يمثل المسافة بين شبكية المستويين λ : الطول الموجي لشعاع الأشعة السينية.

θ : زاوية حدوث الأشعة السينية. n : هو عدد صحيح يمثل ترتيب الانعراج.

- بالنسبة للبلورة المكعبة، تُحسب المسافة بين الشبكات d_{hkl} بسهولة على النحو التالي [33]:

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

- من أطراف الإنعراج يمكن حساب حجم البلورات لمراحل الترسيب باستخدام صيغة شيرر [35.34] المعطاة بالعلاقة:

$$D = \frac{(0,9\lambda)}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3-2)$$

حيث D : متوسط حجم البلورات (nm). θ : هي زاوية الإنعراج بالدرجات.

λ : هو الطول الموجي لشعاع الأشعة السينية (A°). β : هو العرض عند منتصف الإرتفاع معبراً عنه بالراديان للخط المنعرج للزاوية 2θ

- تم حساب كثافة الخلع δ ، والإجهادات ε بواسطة الصيغ التالية، على التوالي [36]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4-2)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4} \quad (5-2)$$

2.1.6.2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء هو تقنية تعتمد على إهتزازات ذرات الجزيء، حيث يتم الحصول على هذا الطيف عادةً عن طريق تمرير الأشعة تحت الحمراء عبر عينة وتحديد جزء الإشعاع الساقط الذي يتم إمتصاصه عند طاقة معينة، تتوافق الطاقة التي تظهر عندها (أي الذروة في طيف الإمتصاص) مع تردد اهتزاز جزء من جزيء العينة [37].

2.6.2 تحديد الخصائص الكهربائية :

تساعد دراسة الخصائص الكهربائية في مجموعة من الثوابت الكهربائية مثل مقاومة السطح. كما تمكن من حساب تركيز حاملات الشحنة ونوع نصف الناقل.

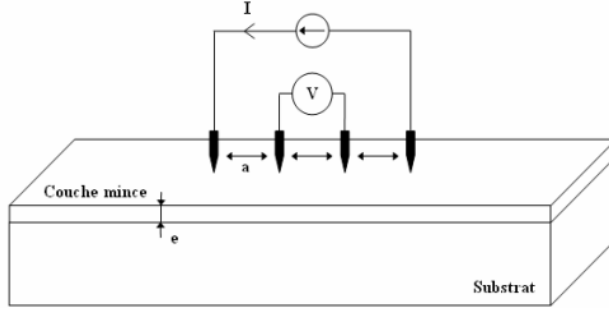
1.2.6.2 تقنية المسابر الأربعة :

يستخدم جهاز من أربع مسابر متباعدة بمسافة a لتحديد مقاومة السطح R_s بشكل مباشر، حيث يقاس الجهد U عند طرفي النهايتين الداخليتين بعد مرور تيار I من المصدر (شكل 2-14)، بعدها يتم قياس مقاومة العينة ذات السمك e [38]:

يمكن إستنتاج مقاومة قياس المسابر الأربعة من خلال معرفة السماكة من العلاقة التالية:

$$\rho = \left(\frac{\pi U}{\ln(2) I} \right) \cdot e = R_s \cdot e \quad (6-2)$$

حيث ρ : مقاومة الطبقة، e : سمك.



شكل (14.2): رسم تخطيطي لجهاز المسابر الأربعة. [38]

2.2.6.2 فعل هول (Hall Effet) :

يتم تحديد الخواص الكهربائية مثل المقاومة ρ ، والتنفل μ وتركيز حجم حاملات الشحنة n_V ، بواسطة قياسات فعل هول. حيث يسمح الجهاز المستخدم من ناحية بإجراء قياسات كهربائية وفقاً لتقنية Van der Paw التي تشتمل على أربعة ملامسات كهربائية على العينة. من ناحية أخرى، يتم إجراء قياسات مماثلة تحت تأثير المجال المغناطيسي لقياسات فعل هول. حيث يتم تمرير تيار بين إرتصالين ويتم قياس الجهد عند الطرفين الآخرين، تتكرر القياسات بين المحطات المختلفة، و تنتج قيمة مقاومة السطح R_s من هذه القياسات. [40,39]

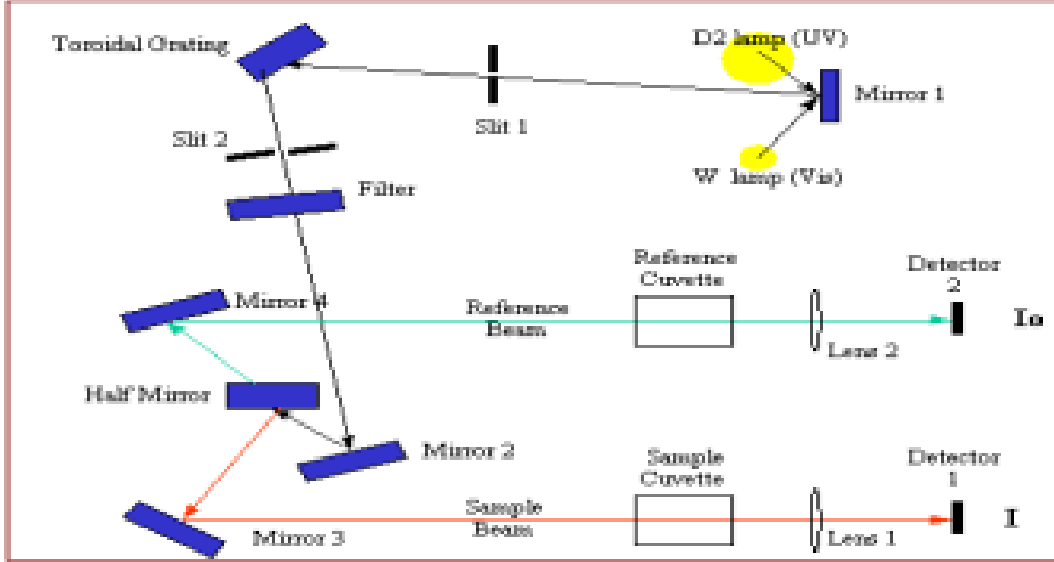
3.6.2 تحديد الخصائص الضوئية :

تسهل دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة في تحديد العديد من الثوابت الضوئية مثل معامل الإمتصاص وعرض فجوة النطاق سمك الغشاء الرقيق ومعامل الإنكسار حيث تمتاز الطرق الضوئية بكونها حساسة وغير متلفة.

1.3.6.2 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV) والمرئية :

يتكون التحليل الطيفي أو القياس الطيفي من قياس الإشعاع الكهرومغناطيسي المنبعث أو الممتص أو المتناثر بواسطة المادة، حيث تكون أجهزة القياس في الأساس عبارة عن شعاع مزدوج، كما هو مبين في الشكل (2-15). من بين العناصر الأساسية التي يتألف منها، يوجد مصدرًا للضوء، وحاملاً للعينة، وأحادي اللون (مجهر بشكل عام بشبكة حيود، وهذا يجعل من الممكن فصل الأطوال الموجية المختلفة للضوء) وكاشف. تغطي مصادر الضوء المستخدمة بشكل عام ثلاثة نطاقات طيفية: الأشعة فوق البنفسجية [200- 350 nm]، المرئي [330- 750 nm] والأشعة تحت الحمراء القريبة [750- 2500 nm]. تقيس هذه الأداة شدة الضوء الذي يمر عبر عينة (غشاء رقيق على ركيزة على سبيل المثال) ثم تتم مقارنتها بعد

ذلك بكتافة الضوء الذي يمر عبر عينة مرجعية (الهواء بشكل عام). هذا هو النفاذية الضوئية. من الممكن أيضًا قياس الانعكاس، وهو جزء من الضوء ينعكس على المادة. تتيح لنا منحنيات الإرسال أو الانعكاس البصري تحديد العديد من المعلمات الضوئية مثل الفجوة الضوئية وطاقة Urbach ومؤشر الانكسار ومعامل الامتصاص ومعامل الانقراض ... و[41].



شكل (15.2): رسم تخطيطي يوضح مبدأ مقياس الطيف الضوئي [42]

يتكون مقياس الطيف الضوئي من أربعة أجزاء أساسية [32].

(1) مصدر الضوء (Source lumineuse) : يتكون من مصباح تفريغ الديوتيريوم يغطي نطاق 350-190 nm ، ومصباح خيوط تنجستن آخر يعمل في جو اليود ، وهذا يسمح بتغطية نطاق 2500-330 nm.

(2) أحادي اللون (Monochromateur) : العنصر الأساسي هو منشور أو شبكة أو مرشح ملون، يتمثل دور أحادي اللون في عزل الإشعاع الذي يتم إجراء القياس عليه، حيث يتكون بشكل أساسي من نظام تشتيت وفتحة دخول وفتحة خروج.

(3) حامل العينة (Porte échantillon) : يحتوي الجهاز على ثلاثة حوامل عينات مختلفة :

◆ حامل العينة الذي يسمح بمناولة المنتجات السائلة، وهو مصمم للقياسات في النقل أو الإمتصاص.

◆ جهاز بصري يسمح بالتعامل مع المنتجات الصلبة. مرة أخرى، يمكن إجراء قياسات فقط في وضع الإنبعث أو الإمتصاص.

◆ الإعداد التجريبي للإنعكاسية. يسمح هذا النوع من التجميع بقياس أطيف الإنعكاسية المنتشرة.

(4) الكاشف (Décteur) : يتكون الكاشف الذي يتم تشغيله من خلية ضوئية تعتمد على مركب PbS. من ناحية أخرى، يتم التحكم في النظام بأكمله عن طريق الكمبيوتر باستخدام برنامج (V-500 لنظام التشغيل Windows، 1996) تم تطويره بواسطة شركة JASCO.

أ- تحديد معامل الإمتصاص والانعكاسية:

جمع الضوء المرسل (T) والانعكاس (R). بسبب الحفاظ على الطاقة، يمكن ربط كلاهما عبر:

$$T+R+A=1 \quad (7-2)$$

حيث، A هي الامتصاصية.

يمكن إستخدام طيف UV-Vis-IR لتحديد فجوة النطاق (E_{BG}) ومعامل الامتصاص (α) لعينات أشباه الموصلات، في حالة عدم وجود إنعكاس، فإن الإرسال من خلال عينة سمكها (Δd) يتبع قانون Bouguer-Lambert-Beer [43].

$$I = I_0 \exp(-\alpha \Delta d) \quad (8-2)$$

حيث I_0 هي شدة الضوء من قبل، و I هي الكثافة بعد إنتقال العينة. α هو معامل الامتصاص ويقاس cm^{-1}

من طيف النفاذية والانعكاس لطبقة ما، كما يمكن حساب معامل الإمتصاص α بإستخدام العلاقة التالية [44]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \log \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (9-2)$$

حيث d هي السماكة، T هي النفاذية و R هي الانعكاس.

• تعرف الانعكاسية R بأنها الشدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة I_R وشدة الضوء الساقط عليها I_0 وتعطى بالعلاقة

$$R(\%) = \left(\frac{I_R}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (10-2)$$

• معامل الإخماد K يتناسب مع معامل الامتصاص α المعطى بواسطة العلاقة [32]:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (11-2)$$

ب- تحديد عرض فجوة النطاق وطاقة أرباخ (Urbach):

في منطقة الإمتصاص القوي، ترتبط إختلافات α بالفجوة البصرية بالعلاقة التالية [45] المسمى بعلاقة (Tauc):

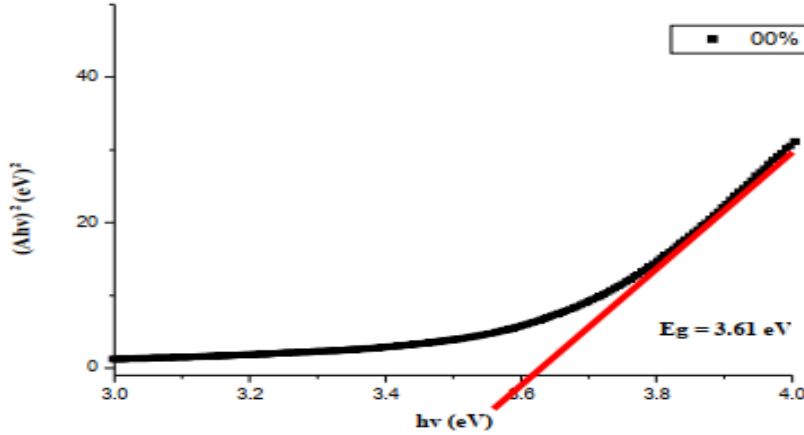
$$(ahv)^m = A_n (\hbar v - E_g) \quad (12-2)$$

حيث: A_n : ثابت. E_g (eV): طاقة الفجوة الضوئية. $h\nu$ (eV): هي طاقة الفوتون الساقط.

m : معامل يعتمد على نوع الانتقال بين نطاق التكافؤ ونطاق التوصيل. $m=2$ للإنتقال المباشر المسموح، $m=2/3$

لإنتقال المباشر المحظور، $m=1/2$ للإنتقال غير المباشر المسموح به و $m=1/3$ لإنتقال غير المباشر المحظور.

من خلال مسح كامل لمجال الطاقة تم رسم منحنى التباين ل $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفتون $E = hv$ للإنتقال المباشر المسموح شكل (2-16). يتم تحديد الفجوة البصرية المباشرة من خلال تقاطع استقراء الجزء الخطي من $(\alpha hv)^2$ على محور الطاقة hv (أي $0 = (\alpha hv)^2$).



شكل (2.16): منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقوي لأكسيد النيكل النقي.

– عامل مهم آخر يميز اضطراب المادة هو طاقة Urbach. وفقاً لقانون أورباخ، يكون التعبير عن معامل الإمتصاص في الشكل [45].

$$\alpha = a_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \quad (13-2)$$

α_0 القيمة الدنيا لمعامل الإمتصاص. E_{00} طاقة أورباخ.

عند القيام برسم منحنى $\ln \alpha$ بدلالة طاقة الفتون hv يمكن تحديد طاقة أورباخ E_{00} عن طريق حساب ميل المنحنى $\left(\frac{1}{E_{00}}\right)$.

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_{00}} \quad (14-2)$$

ج _ تحديد السمك d :

يمكن تحديد سمك الطبقة الرقيقة بإستعمال الطريقة الوزنية، إذ تعتمد على وزن الركيزة بميزان حساس قبل وبعد عملية الترسيب،

و حساب الفرق بينهما، بعدها نستعمل العلاقة (2-15) لحساب السمك d .

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \quad (15-2)$$

حيث: Δm : الفرق في وزن الركيزة.

ρ : كثافة الطبقة الرقيقة (g/cm^3).

A : مساحة الركيزة أو الغشاء.

د - تحديد معامل الإنكسار n :

هو النسبة بين سرعة الضوء في الفضاء الحر C إلى سرعته في الوسط V و هو الجزء الحقيقي من معامل الإنكسار المعقد (n^*) [46]

$$n = \frac{c}{V} = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (k^2 + 1) \right]^{d/\alpha} + \frac{1+R}{1-R} \quad (16-2)$$

K : معامل الخمود.

R : الإنعكاسية.

7.2 خلاصة:

خلال هذا الفصل تمت دراسة نظرية حول مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة واليات نموها كذلك تقنيات الترسيب المختلفة بطرقها الفيزيائية والكيميائية من بينها رذاذ الإنحلال الحراري الذي يعتبر محل دراستنا خلال هذا الفصل ، كما تمت دراسة طرق معاينة هذه الطبقات عن طريق حيود الأشعة السينية ومطيافية الأشعة تحت الحمراء، من أجل تحديد الخصائص البنيوية، ولتحديد الخصائص الكهربائية عرجنا على تقنية المسابر الأربعة وفعل هول. و في الأخير من أجل تحديد الخصائص الضوئية ركزنا على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، والتي تعتمد عليها هذه الدراسة.

المراجع

- [1] Daranfad Ouarda, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine.
- [2] ص. جاسم محمد، أ. اسعد حمدي، "دراسة تأثير التشويب بالنحاس على الخصائص البصرية لأغشية CdO الرقيقة"، كلية التربية جامعة تكريت، العراق، (2013).
- [3] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, mémoire de magister, université d'eloued, (2013).
- [4] A. Hafdallah, Etude du Dopage des Couche Mince de ZnO Elaborées par Spray Ultra-sonique, Mémoire de magister, université de Constantine, (2007).
- [5] م. حريز بلقاسم. دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية. مذكرة ماستر أكاديمي. جامعة الوادي (2014).
- [6] ر. س. صبري وس. ن. تركي، تحضير ودراسة بعض الخواص الكهربائية لأغشية SnO₂ عند درجات حرارة ترسيب وتلدين مختلفة، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، العدد الأول. المجلد الثالث، (2009).
- [7] خ، مشري، دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعمة باللانثانوم (La) والمرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).
- [8] I. Guesmi, "Dépôt De Couches Minces De Cuivre Sur Substrats Polymère De Formes Complexes Par Pulvérisation Cathodique Magnétron Avec Ionisation De La Vapeur", Thèse de Doctorat, Université Paris Sud – Xi, (2011).
- [9] K. Seeger, "Semiconductor physics", Wien – New York, (1978).
- [10] A. Douayar, " Contribution A L'étude des Propriétés Structurales, Optiques Et Électriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (ZnO) Dopé (Fluor, Indium,

Aluminium Et Néodyme) “, Thèse De Doctorat, Université Mohammed V– Agdal, (2013).

[11] Bintou Ouedraogo" Développent de couches absorbantes à base de composites Al₂O₃-NiO pour des applications en énergie solaires thermique”, Thèse de DOCTORAT, Université Mentouri de Constantine 1,(2013).

[12] C. Pedonssat, Doctorat Es Science, Uni. Pan Sabbatines Tòlons, (1999).

[13] F. O. Hassani, "Couches Minces D’oxydes Spinelles Et Nano Composites Spinelles-Cou A Propriétés Semi-Conductrice Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gaz", Thèse De Doctorat, Université De Toulouse, (2009)

[14] P. M. Bellan, "Fundamentals of Plasma Physiques ", Pasadena; California, (2004).

[15] Y-M. Jiang, "Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur", Thèse De Doctorat, Université De Paris-Sud, (1992).

[16]F.Ynineb," Contribution A L’élaboration De Couches Minces D’oxydes Transparents Conducteurs (TCO)”, Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, (2009).

[17] ك. كايد، ف. عوض، ف. سيوف، ترسيب أغشية أكسيد القصدير بواسطة ليزر CO₂ مستمر توصيفها، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد 19، العدد2، دمشق، (2003).

[18] E. Charef," Détermination Des Caractéristiques Optiques des Couches Minces Du ZnO Elaborées Par Spray Ultrasonique ", Centre Universitaire D’el- Oued, (2012).

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

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

[21] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques De L'ingénieur ; Traitement De Surface M5, 1655-1660, (1989).

[22] H. Moualkia, "Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces De Sulfure De Cadmium (Cds) ", Thèse De Doctorat, Université Constantine, (2010).

[23] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev, A. Shopov, "Structure And Morphology Of Thin SnO_2 Thin Solid Films", Elsevier. Vole 186, P259-262, (1990).

[24] H. Belkhalifa, "Etude De L'effet Du Recuit A Haute Température Sur Les Propriétés Des Couches Minces De ZnO Déposées Par Spray Pyrolyse Pour Application Photovoltaïque", Thèse De Magister, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2010).

[25] خ. سمية.ش. دروج (تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة التركيز وعدد الطبقات) مذكرة ماستر أكاديمي جامعة بسكرة (2020).

[26] D. S. Albin, S. H. Risbud, "Nucleation and Growth Characteristics of Spray Paralyzed Cds Thin Films", Thin Solid Films, p 203-212, (1987).

[27] H. J. Mathieu, E. Bergmann, " Traité Des Matériaux 4 Analyse Et Technologie Des Surfaces ", Presses Polytechnique Et Universitaire Romandes. Lausanne 1 Edition (2003)

[28] J. Garnier, Elaboration de Couches Minces d'oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assiste par Radiation Infrarouge pour Applications

Photovoltaïque, thèse de doctorat, l'École National Supérieure d'Arts et Métiers,((2009)

[29] W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructural dégels et de Couches mince de SnO₂, thèse de doctorat, Université de Limoges, (2009).

[30] H. Benelmadjat" Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats Nanométriques de semi-conducteurs", Mémoire de MAGISTER, Université Constantine, (2007).

[31] Bahi Azzou mouhmed " Etude des couches minces du monoxyde de Nickel NiO" Mémoire de MAGISTER, Université D'Oran, (2014).

[32] M. N. Amroun, Elaboration et caractérisation de couches minces de matériaux composites pour applications dans le domaine photovoltaïque, Thèse Doctorat, Université de Sidi Bel Abbés (2018).

[33] Girard, G. (2020). Development of Bragg coherent X-ray diffraction and ptychography methods: application to the study of semiconductor nanostructures (Doctoral dissertation,

[34] L. A. Goodman, RCA Rev, 35, 613, (1974)

[35] C. M. Lampert Sol. Energy Mater, 6-11, (1981).

[36] S. Prabakar, M. Dhanam, Journal of Crystal growth 285, 41-48, (2005).

[37] Stuart, B. (2000). Infrared spectroscopy. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology.

[38] Garnier, J. (2009). Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques (Doctoral dissertation, Arts et Métiers Paris Tech).

[39] <http://www.microworld.eu>

- [40] L.J. Van Der Pauw, A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on Lamellae of arbitrary shape, Philips Technical Review, (1958), Vol. 26, N° 8.
- [41] YAHI, A. H. (2020). Fabrication et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents Conducteurs SnO₂ et ZnSnO₃ (Doctoral dissertation).
- [42] F. Bouaichi, Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposées Par spray pyrolyse Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider ,Biskra, (2010)
- [43] Deyu, G. K. (2019). Defect Modulation Doping for Transparent Conducting Oxide Materials (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes; Hochschule. University of applied sciences (Darmstadt, Allemagne)).
- [44] M.N. Amroun, M. Khadraoui, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui. Optik 131 (2017)152–164.
- [45] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics. 80 438–445, (2003).
- [46] S.S Al-Rawi, S. J. Shakir and Y N. Husan, "Solid State Physics", Pbpublishing of Mousal University Arabic Version (1990).

الفصل الثالث

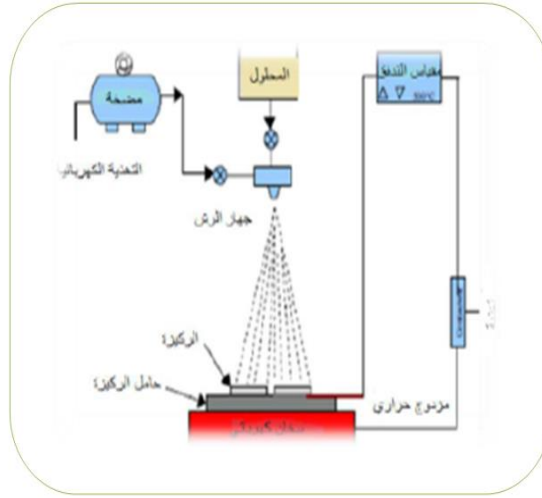
تحضير العينات، تحليل النتائج
ومناقشتها

1.3. مقدمة :

يحتوي هذا الفصل الجانب التجريبي حيث سنقدم وصف التحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل المطعم بالليثيوم حيث سنركز على تغيير نسبة التطعيم بالليثيوم على الخواص الضوئية المتمثلة في تحديد كل سمك العينات، النفاذية الضوئية، الامتصاصية الضوئية، قيمة الفجوة الممنوعة، معامل الانكسار، ومعامل الخمود.

2.3. منظومة رذاذ الإنحلال الحراري :

تم إجراء العمل التجريبي في مخبر الإشعاع والبلازما فيزياء السطوح (LRPPS) بجامعة قاصدي مرباح ورقلة من أجل تحضير أغشية أكسيد النيكل النقي بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، يوضح الشكل (1.3) منظومة الرش برذاذ الانحلال الحراري.



الشكل (1.3): منظومة رذاذ الانحلال الحراري [1].

1.2.3. وظيفة العناصر الرئيسية للتركيب التجريبي :

- ✓ حامل الركيزة: وهو عبارة عن لوحة توضع فيها القواعد الزجاجية، بحيث يسخن الحامل بواسطة مفعول جول،
- كما يمكن التحكم في درجة الحرارة بواسطة جهاز منظم لدرجة الحرارة التي يتصل بها المزدوج الحراري.
- ✓ المرذاذ: هو 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 [1].

2.2.3. ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري :

تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد النيكل النقي على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش بالإنحلال الحراري (Spray Pyrolyses)، حيث إستخدم نترات النيكل $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ الذي يكون على شكل مسحوق ذو لون أخضر كمصدر لأيونات النيكل.

تكمن الآلية التي تستند عليها هذه التقنية لتشكيل الأغشية في الحالة النقية، في إرتباط شوارد النيكل مع شوارد الأكسجين الموجودة في الهواء، يليه التوضع على سطح الركيزة الزجاجية والذي يعتمد على درجة حرارة الركيزة ومن هنا يحدث الترسيب للأغشية.

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

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

3.3. تحضير الأغشية الرقيقة :

تمر عملية تحضير الأغشية الرقيقة بالمراحل الآتية:

- توفير المصادر المطلوبة.
- تهيئة الركائز الزجاجية.
- تحضير المحاليل الكيميائية
- ترسيب المواد المطلوبة على الركائز الزجاجية.

1.3.3. المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد النيكل :

الجدول (1.3): يوضح المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد النيكل.

| | |
|---|--|
|  | <p>✓ كلوريد الكوبالت السداسي:</p> <p>✓ الصيغة الجزيئية $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$</p> <p>✓ الكتلة المولية: 290.79 g/mol</p> <p>✓ الكثافة: 2.05 g/cm^3</p> <p>✓ نقطة الانصهار: $56,7 \text{ }^\circ\text{C}$</p> |
|  | <p>1. الميثانول:</p> <p>✓ الصيغة الجزيئية: CH_3OH</p> <p>✓ الكتلة المولية: 32.04g/mol</p> <p>✓ الكثافة: 0.792 g/cm^3</p> <p>✓ نقطة الانصهار: $-97.6 \text{ }^\circ\text{C}$</p> |
|  | <p>2. حمض الخل:</p> <p>✓ الصيغة الجزيئية: CH_3COOH</p> <p>✓ الكتلة المولية: 60.05g/mol</p> <p>✓ الكثافة: 1.05 g/cm^3</p> <p>✓ نقطة الانصهار: $16.6 \text{ }^\circ\text{C}$</p> |
|  | <p>1. كلوريد الليثيوم</p> <p>2. الصيغة الجزيئية: $LiCl_2$</p> <p>3. الكتلة المولية: 42.93 g/mol</p> <p>4. الكثافة: 2.07 g/cm^3</p> <p>5. نقطة الانصهار: $613 \text{ }^\circ\text{C}$</p> |

2.3.3. تهيئة الركائز الزجاجية :

في دراستنا إختارنا إستعمال قواعد زجاجية من نوع (Glass Solide Microscope CAT.NO.7105P) أبعادها $25.4 \times 76.2 \times 1.2$ mm³ والموضحة في الشكل (2.3)، حيث أن إختيار نوعية الركيزة المناسبة يعد من أهم العوامل التي تساهم في نجاح عملية الترسيب، إلى جانب ذلك من الضروري الإلتباه إلى أهمية تنظيف الركائز والعمل في جو معقم قدر الإمكان من أجل تجنب تلوث المحلول وللتخلص من الشوائب أيضا [2].



الشكل (2.3): الركائز الزجاجية المستخدمة.

3.3.3. تنظيف الركائز :

يعتبر تنظيف الركائز من الخطوات المهمة التي تساعد في عملية الإلتصاق الجيد على شكل أغشية رقيقة وسمك موحد ويكون ذلك من خلال إزالة الدهون وآثار الغبار وخلوها من الخدوش، وتمثل عملية التنظيف في الخطوات التالية:

- ✓ غسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر جيدا لمدة 10 دقائق.
- ✓ تنظيف القواعد الزجاجية بمحلول ميثانول بهدف إزالة الدهون والشوائب العالقة على سطح القواعد الزجاجية.
- ✓ تغمر القواعد الزجاجية في بيشر يحتوي على مادة الأستون لمدة 15 دقيقة لإزالة أي أثر على القاعدة.
- ✓ تجفف القواعد الزجاجية بإستخدام مجفف كهربائي مع تجنب اللمس المباشر لعدم تلويثها.

4.3. تحضير المحلول لعينات أكسيد النيكل الغير مطعمة :

نقوم بإذابة 0.8729g من مادة نترات النيكل $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ في 30ml من ماء ثنائي التقطير وهذا للحصول

على محلول بتركيز 0.1mol/L و هذا بالإعتماد على العلاقة التالية:

$$M_{Ni(NO_3)} = M.C. V \quad (1.3)$$

حيث: C: تركيز المحلول يقدر بـ 0.1mol/l , V: حجم المحلول ويقدر بـ 30ml.

بعد سحق كل كتلة في مهراس هاون (Hawn) نقوم بإذابتها بإضافة (20 ml) من الماء المقطر و(10ml) من الميثانول، ثم نضع المحلول على خلاط مغناطيسي لمدة 30 د لتسريع عملية الذوبان، وبعد 20 دقيقة نقوم بإضافة قطرات من أسيتيك أسيد للمحلول من أجل تسريع التفاعل وإحلال المادة.

5.3. تحضير المحلول للعينات المطعمة :

في هذا العمل قمنا باستعمال مصدر المادة المطعمة بأيونات الليثيوم انطلاقاً من كلوريد الليثيوم $LiCl_2$ ، بحيث تم حساب النسب الوزنية (wt% = 0,5%) للحديد إنطلاقاً من المعادلات التالية:

$$wt\% = \frac{m_{Li}}{m_{Ni}}$$

من المعادلة السابقة يمكن إيجاد كتل كلوريد الليثيوم $LiCl_2$ وفقاً للنسب الوزنية المطلوبة وهذا بإستعمال العلاقة التالية:

$$\frac{m_{Li}}{M_{Li}} = \frac{m_{LiCl_2}}{M_{LiCl_2}}$$

حيث M_{LiCl_2} هي الكتلة المولية الجزيئية لكلوريد الليثيوم، m_{LiCl_2} هي كتلة كلوريد الليثيوم. نتائج حسابات النسب الوزنية لتطعيم أغشية أكسيد النيكل بذرات الليثيوم موضحة في الجدول التالي:

الجدول (2.3): يوضح كميات كلوريد الليثيوم حسب نسب التطعيم

| 5 | 0 | Li (wt%) |
|--------|---|------------------|
| 0,0088 | 0 | $(g) m_{Li}$ |
| 0,0766 | 0 | $(g) m_{LiCl_2}$ |

6.3. الشروط التجريبية لتحضير غشاء رقيق من أكسيد النيكل النقي و المطعم بالليثيوم :

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

- تثبيت درجة الحرارة عند $480C^{\circ}$.
- حجم المحلول الابتدائي المستعمل ($V=30 \text{ ml}=0.03 \text{ l}$)
- تركيز المحلول ($C=0.1 \text{ mol/l}$)
- يثبت زمن الترسيب عند 5 min
- المسافة الفاصلة بين المرذاذ والركيزة قدرها 15cm
- مصدر ذرات النيكل في المحلول الابتدائي $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- مصدر المادة المطعمه بذرات الليثيوم LiCl_2 .

7.3. ترسيب أغشية أكسيد النيكل بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري :

بعد تحضير كل من الركيزة والمحلول نبدأ مباشرة في عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري حيث تمر هذه الأخيرة بجملة من الخطوات هي [3]:

- ✓ توضع الركيزة فوق حامل الركيزة وتسخن تدريجيا حتى تصل درجة الحرارة إلى $480C^{\circ}$
- ✓ بعدما يتم التسخين، يبدأ المرذاذ بعملية الرش والحركة في نفس الوقت ليقوم بمسح كل سطح القاعدة الزجاجية ذهابا وإيابا لمدة (5دقائق) وهذا لكي يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، يتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية وتتشكل طبقة أكسيد الزنك على سطح الركيزة.
- وأخيرا بعد إنهاء مدة الترسيب المطلوبة نوقف عملية التسخين ونترك الركيزة على حامل الركيزة حتى تصل لدرجة حرارة الغرفة وذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي إلى كسر الزجاج أو تشققه.

8.3 طرق معاينة الأغشية الرقيقة :

في هذه العمل التجريبي قمنا بإستعمال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS Spectrophotomètre) وهذا لتحديد الخواص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد النيكل النقية والمطعمة بواسطة أيونات الليثيوم بنسب وزنية مختلفة (0 %، 5%)

9.3 تحليل النتائج و مناقشتها :

1.9.3 حساب سمك الأغشية :

تم حساب سمك الأغشية المترسبة وهذا بالإعتماد على قياس الميزان الحساس، حيث قمنا بوزن الركيزة الزجاجية قبل وبعد عملية الترسيب والإعتماد على العلاقة التالية:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho s} \quad (1.3)$$

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 (2.3).

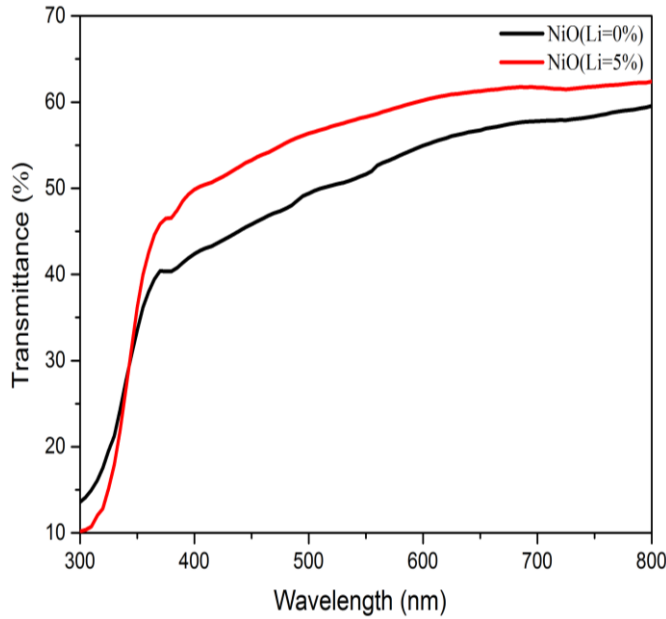
الجدول (3.3): قيم كل من سمك العينة، النفاذية، فجوة الطاقة الممنوعة، معامل الإنكسار ومعامل الحمود لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بواسطة الليثيوم

| 5% | 0% | Li (wt %) |
|----------------------|----------------------|--------------------------------------|
| 144 | 101 | سمك العينات d (nm) |
| 58.52% | 51.47% | النفاذية الضوئية (T) عند (550nm) |
| 3.68 | 3.84 | فجوة الطاقة الممنوعة (E_g (eV)) |
| 1.65 | 1.50 | معامل الانكسار (n) عند (550nm) |
| $1.31 \cdot 10^{-4}$ | $4.35 \cdot 10^{-4}$ | معامل الحمود (k) عند (550nm) |

10.3. الخصائص الضوئية :

1.10.3. طيف النفاذية الضوئية :

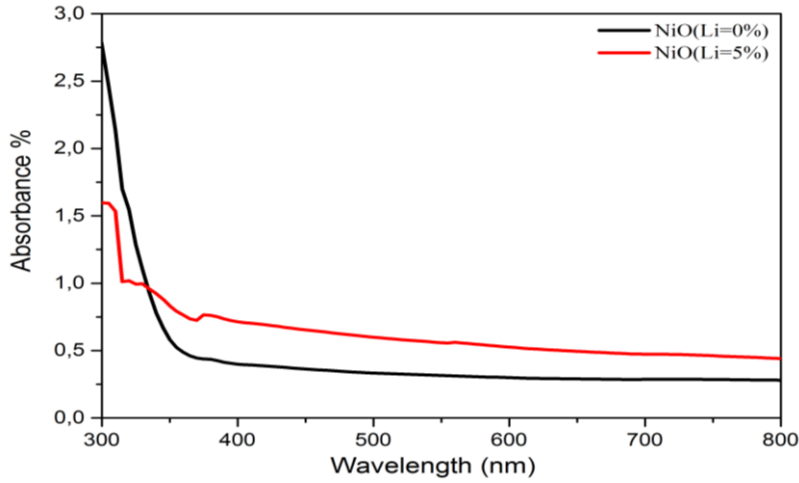
يوضح الشكل (3.3) طيف النفاذية الضوئية بدلالة الطول الموجي المتغير ضمن المجال (300-800 nm) لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالليثيوم عند نسبة وزنية (5%)، حيث تظهر النفاذية منطقتين متميزتين الأولى عند الأطوال الموجية القصيرة الأقل من 360nm حيث تزداد فيها النفاذية بشكل مفاجئ تقريباً مع زيادة الطول الموجي والموافقة لمنطقة حافة الإمتصاص الأساسية والتي من خلالها تنتقل الإلكترونات مباشرة من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، أما المنطقة الثانية وهي الأكبر من 360nm نلاحظ أن نفاذية الغشاء تتراوح بين 51.47% و 58.52% هذا من أجل أغشية أكسيد النيكل الغير مطعمة وأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالليثيوم عند نسبة وزنية (5%) على التوالي ضمن المنطقة المرئية وتستمر إلى المنطقة تحت الحمراء القريبة، هذه النتيجة ذات أهمية كبيرة في تطبيقات الخلايا الشمسية [4].



الشكل (3.3): طيف النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالليثيوم بنسبة وزنية (5%)

2.10.3. طيف الإمتصاصية الضوئية

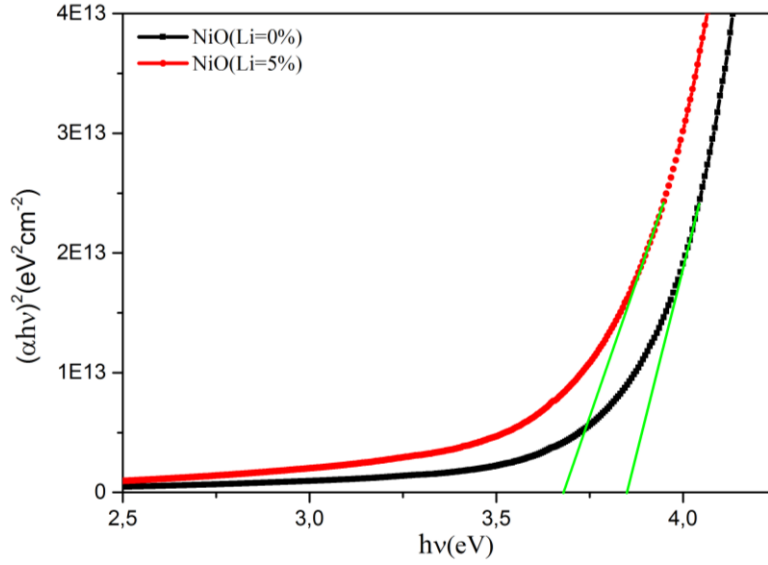
تمت دراسة قياسات الإمتصاصية بنفس ظروف النفاذية، حيث رسمت العلاقة البيانية للإمتصاصية كدالة للطول الموجي كما هو موضح في الشكل (4.3) وقد أوضحت لنا أن الإمتصاصية تنخفض بصورة لوغاريتمية تبعا لزيادة الطول الموجي وزيادة التطعيم لجميع الأغشية المترسبة. وهذا راجع لزيادة عدد حاملات الشحنة بزيادة التطعيم.



الشكل (4.3): منحنى تغيرات معامل الإمتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالليثيوم بنسب وزنية (5%)

3.10.3. فجوة الطاقة الممنوعة :

تم حساب قيم فجوة الطاقة الممنوعة للأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالليثيوم بنسب وزنية (0%، 5%) ، إستنادا إلى علاقة (Tauc) و ذلك برسم منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون (hv) و من ثم الإعتماد على إمتداد الخط المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفوتون (hv) عند النقطة $(\alpha hv)^2=0$ ، تمثل نقطة التقاطع قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للإنتقال المباشر المسموح والنتائج ممثلة في الشكل (5.3). تم حساب قيم فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة والنتائج مسجلة في الجدول (2.3)، حيث أثبتت النتائج المتحصل عليها تقارب كبير جدا بين قيم فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية أكسيد الزنك المحسوبة ونتائج المنشورة سابقا [5]. أظهرت النتائج أن قيم الفاصل الطاقى تناقصت من 3.84 eV إلى 3.68 eV مع زيادة نسبة التطعيم بالليثيوم. حيث يفسر هذا النقصان بأن التطعيم يؤدي إلى تكوّن مستويات موضعية من جديدة أسفل حزمة النقل وهذه المستويات مهيأة لإستقبال الإلكترونات وتوليد ذبول في الفاصل الطاقى تعمل بإتجاه التقليل منه [6].



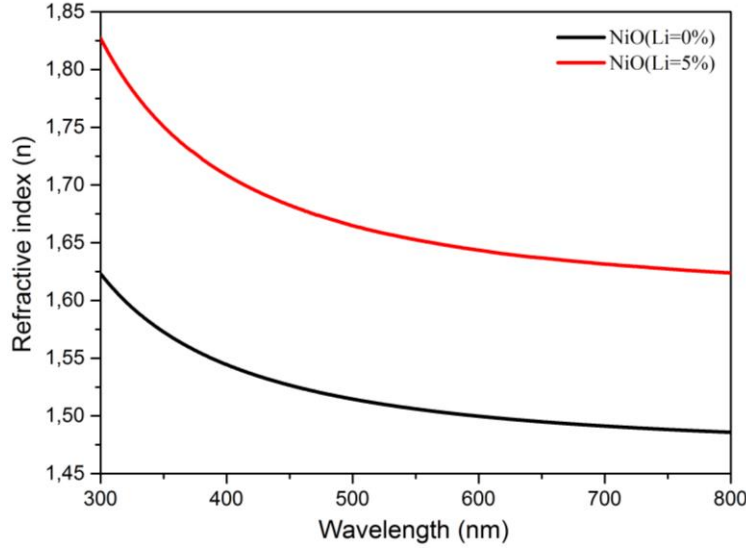
الشكل (5.3): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون للأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالليثيوم بنسب وزنية (5%)

4.10.3 معامل الانكسار :

تم تحديد معامل الإنكسار (n) إستنادا إلى العلاقة التالية:

$$n = \sqrt{\frac{1+R^2}{1-R^2}} \quad (2.3)$$

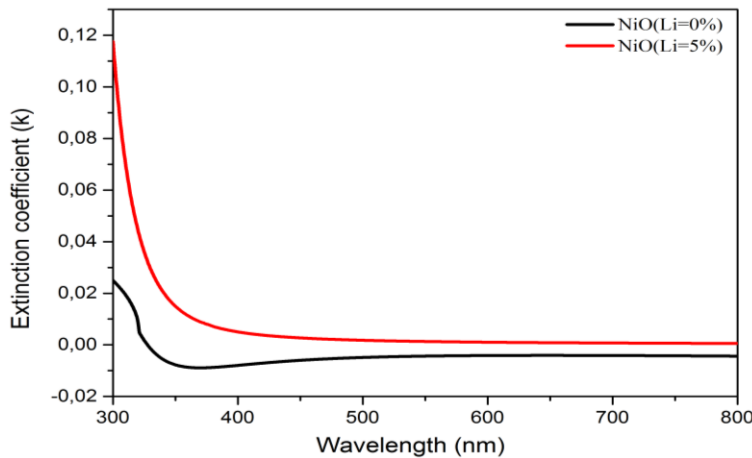
يمثل الشكل (7.3) منحنى تغير معامل الإنكسار كدالة للطول الموجي للأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالليثيوم بنسب وزنية (0%، 5%) والنتائج ممثلة في الشكل (6.3). تم تحديد قيم معامل الإنكسار لكل الأغشية عند الطول الموجي (550nm) والنتائج موضحة في الجدول (2.3). أن قيم معامل الإنكسار تتزايد تدريجيا عند الأطوال الموجية القريبة للطفيف فوق بنفسجي ثم تعاني إنخفاضاً حاداً عند الأطوال الموجية الموافقة للطفيف المرئي، حيث يرتبط تغير قرينة الإنكسار مباشرة بطبيعة سطح المادة المرسبة حيث تتأثر بسرعة إنتشار الضوء خلال مروره على الغشاء الرقيق [7].



الشكل (6.3): منحنى تغيرات قرينة الإنكسار كدالة لطول موجة لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالليثيوم بنسب وزنية (5%)

5.10.3. معامل الخمود

الشكل (7.3) يبين تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالليثيوم بنسب وزنية (0%، 5%). نلاحظ أن منحنى معامل الخمود للأغشية النقية يقل عند منطقة الطيف المرئي ومنطقة تحت الحمراء القريبة ثم يزداد بشكل سريع ومفاجئ في عند منطقة الطيف فوق بنفسجي. وهذه الزيادة ناتجة عن الزيادة السريعة لمعامل الإمتصاص عند هذه الطاقات والتي تدل على حدوث إنتقالات إلكترونية مباشرة، أما بالنسبة لسلوك منحنى الأغشية المطعمة فإنه يزداد تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون ويكون أعظم ما يمكن عند الطاقات المقابلة لحافة الإمتصاص الأساسية [8].



الشكل (7.3): منحنى تغيرات معامل الخمود كدالة لطول موجة الفوتون للأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بالليثيوم بنسبة وزنية (5%)

11.3. الخاتمة :

في هذا الفصل تم التعرف على التركيب التجريبي المستخدم لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالليثيوم بنسبة وزنية (5%). كما قمنا بمعاينة هذه الأغشية بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية بغرض تحديد خصائصها الضوئية، حيث لاحظنا أن هناك تزايد في قيم النفاذية الضوئية في منطقة الطيف المرئي مع زيادة التطعيم بالليثيوم، بينما شهد الفاصل الطاقى نقصان في قيمه تبعاً لزيادة نسب التطعيم بأيونات الليثيوم. كما أظهرت النتائج تغير في قيم كل من معامل الإنكسار والخمود تبعاً لزيادة التطعيم بالليثيوم.

مراجع

- [1] بالطيب إبراهيم، دراسة الخواص البنيوية المورفولوجية و الضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة (2019).
- [2] ع.ح. عمران، ص.حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، كلية العلوم جامعة الكوفة، (2010).
- [3] م. عدائكة، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، (2019).
- [4] بوضييع ص.الح، ص.لبهيات، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، (2018).
- [5] N. F. A. Shammery, Optical characteristics of NiO thin film on glass formed by Chemical spray pyrolysis, J. of Kufa – Physics, Vol. 2, No. 1, (2010), p. 22-27.
- [6] ع. نجم صالح، أ. ابراهيم حسن، دراسة تأثير نوع وطبيعة الأرضية على الخواص البصرية لأغشية (NiO) المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العدد-02، الرقم 1، 0212- 131، ص 106 .
- [7] م. ع. منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Cu) المحضرة بطريقة APCVD، المجلة الأردنية للفيزياء، العدد 103، المجلد 5 ص. 89، (2012).
- [8] ف. شاكر هاشم، ن عمي سامي، تأثير التشويب بالنحاس على الخصائص التركيبية وفجوة الطاقة البصرية لأغشية اوكسيد النيكل النانوية المحضرة بطريقة المحلول الغروي، مجلة جامعة بابل للعلوم الصرفة و التطبيقية، العدد 6، المجلد 24، 2016.



خلاصة عامة

يعد أكسيد النيكل NiO من أهم الأكاسيد الناقلة الشفافة نظراً لشفافيته الضوئية وناقليته الكهربائية العالية، ما جعله يدخل في صناعة الخلايا الشمسية وشاشات العرض المسطحة وغيرها من الإستعمالات في مجال الإلكترونيات الضوئية. ينتمي هذا الأكسيد لأشباه النواقل من نوع P أين تكون الثقوب هي المسؤولة عن عملية النقل، كما يمكن زيادة توصيلية أكسيد النيكل عن طريق إضافة أيونات مفردة مثل أيونات الليثيوم Li^+ التي إستعملت في هذا العمل.

قمنا بترسيب أغشية رقيقة لأكسيد النيكل NiO النقي والمطعم بأيونات الليثيوم على ركائز زجاجية بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري مع نسب تطعيم (wt=0 %،5%) تحت درجة حرارة $480C^{\circ}$.

حيث إستخدمنا نترات النيكل $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، الذي يكون على شكل مسحوق ذو لون أخضر كمصدر لأيونات النيكل، بتركيز $0.1mol/L$ ، وكلوريد الليثيوم $LiCl$ كمصدر للمادة المطعمة بأيونات الليثيوم بنفس التركيز السابق ذكره، بعدها يتم دراسة الخصائص الضوئية لهذه الأغشية المحضرة.

أظهرت نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS Spectrophotometer) للأغشية الرقيقة بنسب وزنية 0 % و 5 % أن سمك العينات d يزداد من 101nm إلى 144nm مع زيادة نسب التطعيم بالليثيوم. وبالمثل بالنسبة للنفاذية الضوئية T ومعامل الإنكسار n عند الطول الموجي 550nm، فيزدادان (من 51,47% إلى 58,52%) و (من 1,50 إلى 1,65) على التوالي. ينقص معامل الخمود K عند الطول الموجي 550nm من $4,35 \cdot 10^{-4}$ إلى $1,31 \cdot 10^{-4}$ ، كذلك الأمر بالنسبة لفجوة الطاقة فتقل من 3,84 ev إلى 3,68 ev.

تبين من خلال هذا العمل أن نسب التطعيم تغير من خواص المادة وتؤدي إلى تحسين الخصائص الضوئية وذلك بزيادة شفافية أغشية أكسيد النيكل.

لهذا العمل أفاق واعدة نتطلع إليها مثل معاينة العينات بتقنيات أخرى كمطيافية الأشعة تحت الحمراء، الماسح الإلكتروني الضوئي و حيود الأشعة السينية وغيرها من طرق المعاينة. كما يمكن دراسة تأثير تغير الشروط التجريبية لعملية الترسيب على خصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل المطعم بالليثيوم مثل دراسة تأثير تغير نسبة التطعيم ومقارنة نتائجها بتلك المتحصل عليها في هذا العمل، كذلك تأثير درجة حرارة الترسيب.

ملخص:

قمنا خلال عملنا هذا بترسيب أغشية أكسيد النيكل المطعم وغير المطعم بالليثيوم بنسبة وزنية (5%) بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري على ركائز زجاجية وتحت درجة حرارة 480°C ، كما استخدمنا تترات النيكل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) وكوريد الليثيوم (LiCl_2) كمصدر لأيونات النيكل والليثيوم على الترتيب. حيث تمت معاينة الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة باستخدام جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Visible Spectrophotomètre)، حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها شفافية عالية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم على عكس الغير مطعم 51.47%، 58.52% على الترتيب. في حين إنخفضت قيمة فجوة الطاقة الممنوعة E_g من 3.84eV إلى 3.68eV ويفسر هذا الإنخفاض بظهور مستويات طاقة جديدة داخل الفجوة تحديدا أسفل حزمة النقل نتيجة التطعيم بأيونات الليثيوم.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، أكسيد النيكل، التطعيم، الليثيوم، رذاذ الإنحلال الحراري، الخواص الضوئية.

Abstract:

Doped ($\text{NiO}: 5\% \text{Li}$) and no doped Nickel oxide (NiO) thin films has been deposited on a glass substrate at a temperature of 480°C using spray pyrolysis technique. Nickel nitrate salt solution ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and chloride lithium (LiCl_2). The optical properties of NiO films were investigated using visible spectrum, The measurements of optical properties show a high transmittance (T) for doped ($\text{NiO}: 5\% \text{Li}$) than no doped (NiO) thin films 58.52% and 51.47%, respectively. The energy gap decreases from 3.84 to 3.68 eV with increasing of dopage due to defects or vacancies in the NiO crystal which can create new energy level, this behavior leads to the reduction in the band gap energy.

Keywords: Thin films, Nickel oxide, Dopage, Lithium, Spray pyrolysis method, optical properties.