جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الفيزياء

رقم الترتيب:.....

رقم التسلسلي:.....

مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء إشعاعية

من إعداد الطالبة: حمية إكرام

بعنوان:

دراسة تأثير التطعيم على الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالنحاس

نوقشت يوم:21 /06/ 2021

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

بلغيثار الحاج بالشراير	أستاذ محاضر أ	جامعة ورقلة	رئيسا
بن مبروك لزهر	أستاذ محاضر أ	جامعة ورقلة	مناقشا
عاشوري عبد الرحيم	أستاذ محاضر أ	جامعة ورقلة	مشرفا
بن حميدة سفيان	أستاذ محاضر أ	جامعة ورقلة	مساعد المشرف

الموسم الجامعي: **2021/2020**

الإهداء

الحمد لله الذي أنار طريقي وكان لي خير عون

إلى أغلى ما أملك في هذه الدنيا ,إلى من كان سبب في وجودي على هذه الأرض, إلى

من وضعت الجنة تحت أقدامها, إلى التي أنحني لها بكل إجلال وتقدير إلى التي

أرجو قد أكون نلت رضاها أمي الغالية " فاطمة " أطال الله في عمرها .

إلى من أدين له بحياتي , إلى من ساندني وكان شمعة تحترق لتضيئ طريقي, إلى من أكن

له مشاعر التقدير والاحترام والعرفان أبي " محمد الأمين " أطال الله في عمره , اسأل الله أن

يشفيه ويعافيه.

إلى كل أفراد عائلتي وأخص بالذكر إخوتي: أسماء .دلال .وليد.فؤاد.عبد الحكيم .

كوثر . محمد إسلام.معتز بالله.

وأبناء إخوتي: ادم .هارية.سيرين.سندس .دانية.

و إلى كل أصدقائي بدون استثناء, إلى كل الأساتذة الذين قدموا لي يد المساعدة,

إلى هؤلاء أهدي هذا العمل المتواضع وأسال الله عز وجل أن يوفقنا لما فيه الخير لنا

ولي وطننا انه نعم المولى ونعم النصير.

إكرام

شكر وعرفان

الحمد لله السميع العليم ذي العزة والفضل العظيم والصلاة والسلام على المصطفى الهادي الكريم وعلى اله وصحبه أجمعين وبعد مصداقا لقوله تعالى " ولئن شكرتم لازيدنكم "

أشكر الله العلي القدير الذي أنار لي درب العلم والمعرفة وأعانني على إتمام هذا العمل.

كما أتقدم بالشكر والامتنان للدكتور " عاشوري عبد الرحيم " لقبوله الاشراف على هذه الدراسة والتي لم يدخر وسعا في تقديم النصيحة والتوجيه لي طيلة إجراء هذه الدراسة من خلال إرشاداته وتوجيهاته في كل خطوات هذا البحث.

كما أتقدم بالشكر والامتنان إلى أساتذتي الأفاضل الأستاذ "بن حميدة سفيان، برقوق سعدية" اللذان ساهما بتوجيهاتهم ونصائحهم. وأتقدم بالشكر إلى عائلتي وكل من مدني بيد العون من قريب أو بعيد وساعدني على إنجاز هذا العمل بتعاونهم وتشجيعهم لي.

والشكر أيضا إلى الأساتذة "بن مبروك لزهر مناقشا، محمدي لزهر رئيسا"

الذين تفضلوا بقبول مناقشة هذه الدراسة وبذلا الوقت والجهد في التدقيق وإثراء هذا البحث شكلا ومضمونا.

الفهرس

العنوان	الصفحة
إهداء	I
شكر و عرفان	II
الفهرس	III
قائمة الأشكال	VI
قائمة الجداول	VII
قائمة الرموز و الاختصارات	VIII
المقدمة العامة	1
الجزء النظري الفصل الأول: عموميات حول أكسيد النيكل	
1.I :مقدمة	05
2.I عموميات حول أكسيد النيكل و معدن النحاس	05
1.2.I معدن النيكل (Ni)	05
2.2.I أكسيد النيكل (NiO)	06
3.2.I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النيكل	06
1.3.2.I الخصائص الفيزيائية لـ (NiO)	06
2.3.2.I الخصائص الكيميائية لـ (NiO)	11
4.2.I تطبيقات أغشية أكسيد النيكل	11
3.I أنواع التطعيم في أغشية NiO	12
1. 3.I التطعيم الخارجي (الإستبدالي)	13
2.3.I التطعيم الداخلي	13
3.3.I معدن النحاس	13
4.3.I مجالات استعمال التطعيم بالنحاس	14
4.I مراجعة الأعمال السابقة التي تم إجراؤها على الأغشية الرقيقة القائمة على (NiO)	15
1.4.I أغشية NiO الغير مطعمة	15
2.4.I أغشية NiO المطعمة	17
مراجع الفصل الأول	20
الفصل الثاني: طرق ترسيب الأغشية الرقيقة و تقنيات المعاينة و التحليل	
1.II مقدمة	25

2.II عموميات حول الأغشية الرقيقة و طرق الترسيب	
1.2.II تمهيد	25
2.2.II مفهوم الأغشية الرقيقة	25
3.2.II مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة	26
4.2.II آليات نمو الأغشية الرقيقة	26
5.2.II مراحل نمو و تشكيل الأغشية الرقيقة	27
6.2.II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة	29
1.6.2.II الطرق الفيزيائية (Méthodes physiques)	30
1.1.6.2.II التبخير تحت الفراغ	30
2.1.6.2. II الرش المهبطي	30
3.1.6.2.II الإقتلاع بالليزر	30
2.6.2.II الطرق الكيميائية (Méthodes chimiques)	31
1.2.6.2.II الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)	31
2.2.6.2.II تقنية المحلول الهلامي (Méthode de Sol-gel)	31
3.2.6.2.II الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolyse).	32
3. II تقنيات المعاينة و التحليل	35
1.3. II الخصائص البنيوية	36
1.1.3. II انعراج الأشعة السينية DRX	36
2.3. II الخصائص الكهربائية	38
1.2.3.IIتقنية المسابر الأربعة	39
3.3. II الخصائص الضوئية	39
1.3.3. II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية	39
مراجع الفصل الثاني	45
الفصل الثالث: تحضير العينات، تحليل النتائج و مناقشتها	
1.III مقدمة	51
2.III منظومة الرذاذ الانحلال الحراري	51
1.2.III وظيفة العناصر الرئيسية للتركيب التجريبي	51
2.2.III ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري	52
3.III تحضير الأغشية الرقيقة	52
1.3.III المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد النيكل 2.3.III تهيئة الركائز الزجاجية	53

III.1.2.3 تنظيف الركائز	54
III.3.3 تحضير المحاليل الكيميائية	54
III.1.3.3 تحضير المحلول لعينات أكسيد النيكل الغير مطعمة	54
III.2.3.3 تحضير المحلول للعينات المطعمة	55
III.3.3.3 الشروط التجريبية لتحضير غشاء رقيق من أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس	55
III.4.3 ترسيب أغشية أكسيد النيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري	56
III.4 طرق معاينة الأغشية الرقيقة	56
III.5 تحليل النتائج و مناقشتها	56
III.1.5 حساب سمك الأغشية	56
III.2.5 الخصائص الضوئية	57
III.1.2.5 طيف النفاذية الضوئية	57
III.2.2.5 طيف الامتصاصية الضوئية	58
III.3.2.5 فجوة الطاقة الممنوعة	59
III.4.2.5 معامل الانكسار	59
III.5.2.5 معامل الخمود	60
III.6 الخلاصة	62
مراجع الفصل الثالث	63
خاتمة عامة	65
ملخص	67

قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
(1.I)	البنى البلورية للنيكل و أكسيد النيكل	**07**
(2.I)	العيوب النقطية المختلفة في هيكل بلورة NiO	**08**
(3.I)	يمثل مستويات الطاقة لـ NiO	**09**
(4.I)	بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل (NiO)	**09**
(5.I)	منحنى النفاذية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بنسب تراكيز مختلفة	**10**
(6.I)	رسومات تخطيطية لبنية النطاق لمواد أشباه الموصلات من النوع n و p	**12**
(7.I)	أعمدة بيانية تلخص الدراسات السابقة المنجزة على أغشية NiO الغير مطعمة	**17**
(8.I)	أعمدة بيانية تلخص الدراسات السابقة المنجزة على أغشية NiO المطعمة	**18**
(1.II)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأنوية للأغشية الرقيقة	**27**
(2.II)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام	**27**
(3.II)	رسم تخطيطي يوضح مرحلتي إلتحام و نمو الأغشية الرقيقة	**28**
(4.II)	يوضح أنماط توضع الطبقات الرقيقة	**28**
(5.II)	يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة	**29**
(6.II)	حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة	**33**
(7.II)	مخطط لجهاز الرش بالانحلال الحراري	**33**
(8.II)	رسم تخطيطي يوضح جهاز الرش	**34**
(9.II)	طريقة تحديد عرض منتصف القمة	**38**
(10.II)	رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية	**40**
(11.II)	طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي	**40**
(12.II)	منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقوي لأكسيد النيكل النقي	**43**
(1.III)	منظومة رذاذ الانحلال الحراري	**51**
(2.III)	الركائز الزجاجية المستخدمة	**54**
(3.III)	طيف النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس بنسب وزنية (1%)	**58**
(4.III)	منحنى تغيرات معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس بنسب وزنية (1%)	**58**
(5.III)	منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس بنسب وزنية (1%)	**59**
(6.III)	منحنى تغيرات قرينة الانكسار كدالة لطول موجة لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس بنسب وزنية (1%)	**60**
(7.III)	منحنى تغيرات معامل الخمود كدالة موجة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس بنسب وزنية (1%)	**61**

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
(1.I)	يبين بعض الخواص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل	05
(2.I)	بعض الخواص العامة لأكسيد النيكل	06
(3.I)	يمثل بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل	08
(4.I)	أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل	11
(5.I)	الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لعنصر النحاس	14
(1.III)	يوضح المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد النيكل	53
(2.III)	يوضح كميات كلوريد النحاس حسب نسب التطعيم	55
(3.III)	قيم كل من سمك العينة، النفاذية، فجوة الطاقة الممنوعة، معامل الانكسار و معامل الخمود لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعم بالنحاس	57

قائمة الرموز

الرمز	معناه بالعربية
Z:	العدد الذري .
R(A°):	نصف القطر الأيوني.
ε:	ثابت العزل الكهربائي.
σ:	الناقلية الكهربائية $(\Omega.cm)^{-1}$
μ:	الحركية $(cm^{-1}/V.s)$
n_v:	تركيز حاملات الشحنة
T_N:	درجة حرارة نيل
a:	ثابت الشبكة
Ea:	طاقة التنشيط
E_g :	الفاصل الطاقي (eV)
WO_3:	ثلاثي أكسيد التنغستن
T:	النفاذية
R(%):	الانعكاسية
A:	الامتصاصية
K:	معامل الخمود
n:	معامل الانكسار
h:	ثابت بلانك (J.s)
λ:	الطول الموجي (nm)

θ:	الزاوية (°)
β:	قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة
d_{hkl} :	المسافة بين المستويات البلورية (A°)
hkl:	قرائن ميلر
D:	القد الحبيبي (nm)
Eu:	طاقة أورباخ (eV)
d:	سمك الطبقة الرقيقة (nm)
I_T:	شدة الضوء النافذ (%)
I_0 :	شدة الضوء الساقط (%)
I_R:	شدة الضوء المنعكس(%)
I_A:	شدة الإشعاع الممتص (%)
M:	الكتلة المولية (g/mol)
δ:	كثافة الانخلاعات
U:	فرق الجهد
E_f:	طاقة مستوى فيرمي
Pm:	وحدة البيكومتر
C:	تركيز المحلول
Δm:	الفرق في كتل الركيزة

الإختصارات

Fcc: مكعب ممركز الوجه

Hcp: السداسي المتراص

TM: المعادن الانتقالية

NaCl: الملح الصخري

UV-VIS: الأشعة فوق البنفسجية- المرئية

DRX: انعراج الأشعة السينية

SEM: المجهر الالكتروني الماسح

AFM: مجهر القوة الذرية

FTIR: تحويل فورييه للطيف بالأشعة تحت الحمراء.

Sol-gel: المحلول الهلامي

2D: ثنائي الأبعاد

3D: ثلاثي الأبعاد

CVD: الترسيب الكيميائي للأبخرة

LPCVD: الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض

PECVD: الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما

(UHV-CVD): الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي

مقدمة عامة

مقدمة عامة

في أوائل القرن التاسع عشر انكب العلماء و الباحثون على دراسة أشباه النواقل على اختلاف أنواعها و مواصفاتها لما أظهرته من ميزات و تطبيقات صناعية جمة، و في العقود الأخيرة زاد الاهتمام بها أكثر لولوجها في جل الصناعات الالكترونية التي تعتبر عصب الحياة الاقتصادية و التجارية العالميتين من جهة و من جهة أخرى أظهرت تطبيقات مهمة في تكنولوجيا النانو، و لقد سمح تحضير المادة بشكل أغشية رقيقة بمعرفة الكثير من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول عليها و هي بشكلها الطبيعي [1]

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة واحدة من الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة التي تتعامل مع أغشية ذات سمك صغير جدا يتراوح بين عشرات النانومترات و بضعة مايكرونات [3.2] .

نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق ترسيب الأغشية الرقيقة و أصبحت بدرجة عالية من الدقة في تحديد سمك و تجانس الغشاء، حيث تعددت طرق ترسيبها و أصبح لكل طريقة خصوصياتها و مميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله [4] ، و من أهم هذه الطرق طريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري التي سيتم عرضها في هذا العمل، حيث أن الأغشية المحضرة بهذه الطريقة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة و تمتاز بمواصفات فيزيائية و كيميائية جيد[5]

يعد اكسيد النيكل (NiO) من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة، لامتلاكه خصائص بصرية و كهربائية و مغناطيسية فريدة و مميزة مما أهله لأن يكون عنصرا فعالا في الكثير من التطبيقات الفيزيائية ضد المغناطيسية مثل شاشات العرض المسطحة (LCD) و المتحسسات الغازية و في صناعة الليزرات و المرشحات و الطلاءات الغير عاكسة، و كذلك يمكن استخدامها كأقطاب كهربائية في الأجهزة الضوئية الالكترونية[6]

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كشوائب تساهم بشكل كبير و مهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة و إحداث تغييرات في البنية البلورية و أخرى مستوى الناقلية الكهربائية، حيث قامت مجموعة من الدراسات على تطعيم (NiO) كونه من المواد المتاحة و سهلة الترسيب و ذلك بعدة مواد من بينها (Zn) الذي أدى زيادة التبلور إلى زيادة النفاذية و زيادة الفاصل الطاقي[7]، كذلك تم التطعيم بالنحاس (Cu) و وجد خلال حيود الأشعة السينية أن المتجه(111) هو اتجاه النمو المفضل، أيضا تناقص قيمة الفاصل الطاقي بزيادة نسبة التطعيم بالنحاس [8]

من خلال هذا العمل سنقوم بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل المطعم بالنحاس بنسب وزنية (0%,1%)، حيث سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير التركيز على الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالنحاس و المحضرة بتقنية الرش بالانحلال الحراري.

سيتم تقسيم هذا العمل على ثلاثة فصول :

- الفصل الأول: سنتطرق في هذا الفصل إلى التعرف على أكسيد النيكل و ذكر بعض خصائصه الفيزيائية و الكيميائية و بعض تطبيقاته، و أيضا التعرف على أهم خصائص معدن النحاس الذي يعتبر عنصر التطعيم و بعض مجالات

استعمالاته، إضافة إلى ذلك سنتناول بعض الدراسات السابقة المنجزة من طرف العديد من الباحثين على أغشية أكسيد النيكل المطعم و الغير مطعم .

- ❖ الفصل الثاني: سنقدم في هذا الفصل تعريفا عاما للأغشية الرقيقة و أهم طرق ترسيبها ، و قد ركزنا على طريقة الانحلال الكيميائي الحراري التي سنعتمدها في هذا العمل، يليها معرفة تقنيات التحليل و المعاينة المستعملة في تحديد خصائص الطبقات الرقيقة.
- ❖ الفصل الثالث: سنتعرف على التركيب التجريبي المستخدم لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بنسب وزنية (0%,1%) من النحاس بعد ذلك سنقوم بمعاينتها بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية بهدف تحديد خصائصها الضوئية ثم قمنا باستخراج نتائج الدراسة التجريبية المتحصل عليها و مناقشتها.

مراجع المقدمة العامة

[1] ن. مُحَّد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبيةو البصرية لأغشية (ZnO : Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحرارية، رسالة ماجيستر، جامعة ديالي، العراق، 2012.

[2] O. S. Heavens, "Thin Film Physics", John Wiley and Sons Inc, New York,(1973).

[3] R. Ueda and J. B. Millin, "Crystal Growth and Characterization", Mc GrawHill (1975).

[4] غ. سرحان أحمد الدليمي، تحضير الأغشية الرقيقة من صبغة ليزرية و مطعمة بالبوليمر و قياس سمكها، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية، المجلد 25، العدد 2، 2012.

[5] ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2017.

[6] S. S. Chiad, A. A. Kamel, O. Z. Abed, effect of thickness on the electronictransitions of (NiO) thin films prepared by the chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 8, No. 3, 2012, p. 57-67

[7] ع. ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية للأغشية $Ni_{(1-x)}$ Zn_xO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجيستر، جامعة بابل، العراق، 2011.

[8] ف. شاكر هيثم، تاثير التطعيم بالنحاس على الخصائص التركيبيةو فجوة الطاقة البصرية لأغشية أكسيد النيكل الثانوية المحضرة بطريقة المحلول الغروي، مجلة بابل للعلوم الصرفة و التطبيقية، العدد (6) ، المجلد (24)، ص (1572)، (2016).

الفصل الأول:

عموميات حول

أكسيد النيكل

1.I مقدمة:

حظي أكسيد النيكل بقدر كبير من الاهتمام بسبب امتلاكه لمجموعة مميزة من الخصائص الفيزيائية و الكيميائية التي تجعلها مثيرة للإهتمام للعديد من المجالات مثل الكيمياء الكهربائية، الحفز و التآكل، الالكترونيات السينية و الالكترونيات الضوئية.

في هذا الفصل نحن بصدد دراسة عموميات حول أكسيد النيكل و معايير اختياره و التعرف على بعض الخصائص المختلفة لعنصر النحاس.

2.I عموميات حول أكسيد النيكل و معدن النحاس:

1.2.I. معدن النيكل (Ni):

النيكل معدن ذو لون أبيض فضي يميل قليلا إلى اللون الذهبي، و هو عنصر كيميائي له الرمز Ni و عدده الذري 28 في الجدول الدوري للعناصر، أما كتلته المولية الجزيئية فقيمتها 58.693 g/mol، ويعد من بين المواد المغناطيسية المعروفة. النيكل معدن صلب و قابل للطرق و غير قابل للذوبان في الماء [1]. الجدول المقابل يبين بعض الخواص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل.

الجدول (1.I): جدول يبين بعض الخواص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل :

الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل		المراجع
الصيغة الكيميائية	Ni	[1]
العدد الذري z	28	
اللون	أبيض فضي يميل إلى اللون الذهبي	
الكتلة المولية	58.693 g/mol	
الشكل	صلب	[2]
التوزيع الإلكتروني	$[Ar]\ 3d^8 4s^2$	
البنية البلورية	مكعب ممركز الوجه	[3]
الكثافة	$8.908\ g/cm^3$	
درجة الانصهار	1455 C°	
درجة الغليان	2730 C°	

2.2.I.أكسيد النيكل (NiO):

يعرف أيضا باسم Bunsenite له الصيغة الكيميائية NiO و هو مادة مستقرة كيميائيا، يتألف من أربعة أعداد للأكسدة مختلفة: (0)، (2+)، (3+) و (4+) و التي هي بالترتيب: Ni,Ni^{+2}, Ni^{+3}, Ni^{+4} [5-4]. NiO عبارة عن مادة شبه موصلة من النوع P ذات فجوة نطاق تتراوح من3.6 eV إلى 4.0 eV ، شفافة للأشعة فوق البنفسجية و الأشعة تحت الحمراء المرئية و القريبة [6] ، يتواجد NiO في شكل مسحوق رمادي مخضر حسب طريقة التحضير، يقترن قياس عدم الاتساق بتغير اللون من الأخضر إلى الأسود بسبب وجود Ni^{+3} الناتجة عن الوظائف الشاغرة في Ni [8-7]. NiO قابل للذوبان بشكل مهم تبلغ قابلية ذوبانه في الماء 1.1 mg/l عند درجة حرارة°C 20 ، [9]. جدول المقابل يبين بعض الخواص العامة لأكسيد النيكل.

الجدول (2.I): جدول لبعض الخواص العامة لأكسيد النيكل

خصائص عامة لأكسيد النيكل		المراجع
الصيغة الكيميائية	NiO	[4]
قابلية الذوبان	1.1 mg/l عند°C 20	
نوع الموصلية	نوع P	[6]
درجة الانصهارن	1984 C°	[10]
الكثافة الجحمية	6.67 g/cm^3	
درجة الغليان	2000 C°<	[11]
الكتلة المولية	74.69 g/mol	
التوزيع الإلكتروني	$3d^8$	[12]

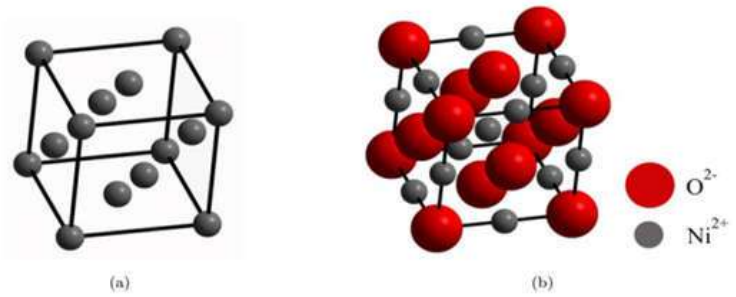
3.2.I.الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النيكل:

1.3.2.I الخصائص الفيزيائية لـ (NiO):

❖ **الخصائص البلورية:**

يتبلور NiO في هيكل مكعب من نوع NaCl (ملح الصخور) الموضح في الشكل**(1.I)** .حيث يتكون الهيكل المكعب من شبكتين فرعيتين متطابقتين A و B ذرة الشبكة الفرعية A لها جيران فقط ينتمون إلى الشبكة الفرعية B والعكس صحيح. الشبكة الفرعية الأكسجين والشبكة الفرعية للنيكل كلاهما Fcc (مكعب ممركز الوجه). المستوي (100) عبارة عن مستوي مختلط مكون من50% نيكل و 50% أكسجين و الوجه (100) غير قطبي، لذلك فهو مستقر.أما المستويات (111) فهي بالتناوب، و الوجه (111) هو وجه قطبي وبالتالي غير مستقر.[13] البنية البلورية لأكسيد النيكل لديها خلية أولية مع ثابت الشبكة a= 4.117A°، مفصولة بزاوية°C 90 ، حيث تكون ذرات النيكل في تنسيق ثماني السطوح مع ستة ذرات الأكسجين [14]. تحتل

ذرة الأكسجين الموقع (0،0،0.5) أما ذرة النيكل فتحتل الموقع (0،0 ،0). تقدر قيمة نصف القطر الأيوني للنيكل و الأكسجين بـ[15]: $R(Ni^{+2}) = 72.0\ Pm$ ، $R(O^{-2}) = 140\ Pm$



الشكل (1.I): التركيب البلوري (a) للنيكل و (b) أكسيد النيكل.[17]

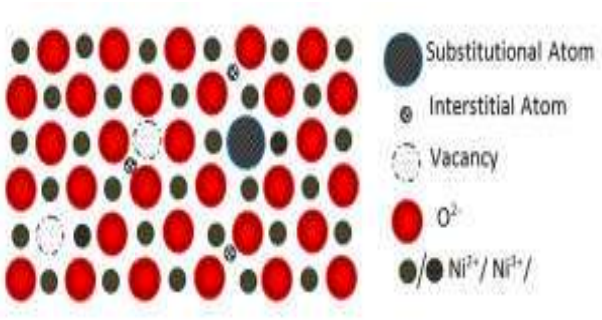
❖ **العيوب و الشوائب في بلورات NiO**:

تظهر المواد الصلبة البلورية دورية في هيكلها البلوري المتكافئ المثالي، فأكاسيد المعادن هي عوازل تتغير خواصها الكهربائية والضوئية والميكانيكية بإدخال عيوب مختلفة داخل البلورة، وتجدر الإشارة إلى أن وجود العيوب يعتمد على طريقة نمو و تطور المادة، من ناحية أخرى يعتمد تركيز أنواع العيوب في البلورة على طاقة التكوين لها، إذ يمكن العثور على أنواع العيوب التالية: عيوب النقطية (الخلالية، الاستبدالية، الوظائف الشاغرة)، عيوب خطية (اضطرابات ...) و عيوب المستوي (حدود الحبيبات ...).

✓ تشيع العيوب النقطية في البلورات المختلفة بسبب صغر حجم ذرات الشوائب في المادة، و تعتبر الذرات الخلالية و الاستبدالية و الشواغر أمثلة شائعة على العيوب النقطية.

✓ الاضطرابات (الحافة أو اللولب أو المختلط) أمثلة على العيوب الخطية.

✓ عيوب مستوية يمكن تصنيفها إلى حدود الحبيبات و خطأ التراص. تحدث حدود الحبيبات عندما تصل المستويات البلورية المختلفة معًا، هيكل خطأ التراص شائع في الهياكل المعبأة المغلقة مثل Fcc و Hcp، وينتج عن المحاذاة الخاطئة لعدة طبقات من الذرات في الاتجاه المفضل، يمكن تغيير الخصائص الفيزيائية عن طريق تغيير عدد العيوب في البلورة. عملية التصنيع ودرجة حرارة التلدين ونسبة الشوائب لها تأثيرات قوية على خواص الأغشية المختلقة [16-12]. يوضح الشكل (2.I) عيوبًا نقطية مختلفة في هيكل بلورة NiO



الشكل (2.I): العيوب النقطية المختلفة في هيكل بلورة NiO [7]

❖ **الخصائص الكهربائية:**

يعتبر أكسيد النيكل نصف ناقل من نوع P (بسبب الثقوب الناتجة عن الوظائف الشاغرة في النيكل)، ذا الموصلية المنخفضة وفق طريقة التحضير، وتختلف الموصلية بين 10^{-2} cm Ω عند درجة حرارة 500K و 10^{-1}cm Ω عند حرارة 30K يتميز بفاصل طاقي عريض يتراوح بين (3.6-4 eV)، و تركيز حاملات الشحنة بين (10^{18}-10^{19} cm^{-3}) لذلك يمكن تطعيمه من أجل تحسين خصائصه الكهربائية (تحسين الناقلة الكهربائية)[17-18] .

الجدول (3.I):يمثل بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل

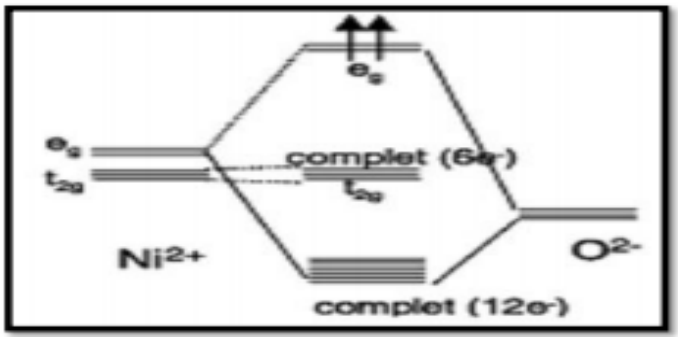
الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل		المراجع
ثابت العزل الكهربائي ε	11.9	[13]
الناقلية σ	0.1-1 $(\Omega.Cm)^{-1}$	[19]
الحركية μ	0.1-1 $(Cm^2/V\ S)$	
تركيز حاملات الشحنة n_v	(10^{18}-10^{19}) (Cm^{-3})	

❖ **الخصائص الإلكترونية:**

تتميز أكاسيد المعادن الانتقالية بهياكل شريطية، اعتمادًا على قيم النطاقات الممنوعة، للأكسيد الحالي طابع عازل أو شبه موصل، أكسيد النيكل هو المعدن الانتقالي الذي يشكل عائلة مهمة من خلال تطبيقاتها. تعود ملكيتها المغناطيسية إلى وجود نطاق من الطاقة تسمى "النطاق d". يتم ترجمة وظائف الموجة 3d نسبيًا في المنطقة المجاورة لنواة ذرية. يمكن أن يحتوي النطاق d على إجمالي 10 إلكترونات وعرضه يساوي بترتيب 5 eV . كان مستوى طاقة الطبقة الفرعية الإلكترونية 3d المسؤولة عن المغناطيسية أعلى قليلاً من مستوى الطبقة الفرعية للتوصيل 4s المداري 3d تتكون من مستويين t_{2g} و e_g **(الشكل 3.I)**، مدارات أيونات الأكسيد في الانتعاش مع المدارات 3d للنيكل تشكل مستوى منخفض الطاقة الموثق هذا المستوى ويتم إكمال مستوى t_{2g} إلكترونيًا؛ مستوى مضاد الالتصاق لديه فقط إلكترونين.[17]

التوزيعات الإلكترونية للنيكل والأكسجين هي[7]: Ni: (Ar) $3d^8 4s^2$ / O: (He) $2s^2 2p^4$

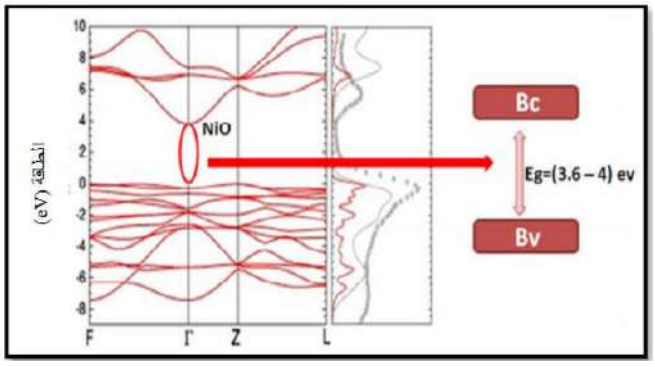
لشرح امتصاص NiO ، هناك نوعان من النظريات الرئيسية التي تتعامل معها على التوالي مع انتقالات d←p من الأكسجين إلى النيكل (نقل الشحنة) والموجبة d ← d انتقالات [20]



الشكل (3.I): تمثيل مستويات الطاقة لـ NiO [17]

❖ **الفاصل الطاقي :**

في الواقع، أكسيد النيكل هو عازل بفجوة نطاق مقاسة بصريًا من 3.6 إلى4 eV (الشكل 4.I)، لكن عيوبه الهيكلية تجعله أشباه موصلات في درجات حرارة عالية. زُعم أن الفجوة الضوئية تتشكل بين إلكترونات يجند وحالات التبادل الإلكترونى المعدنية 3d، و لقد تم توطين الإلكترونات d ويتم التوصيل في نطاقات 2p للأكسجين O، أصغر طاقة التأين التي تمثل الفجوة الضوئية ليست بصورة ثقب واحد ، بل تؤدي إلى حالة ثقوب كثيرة للجسم [7]



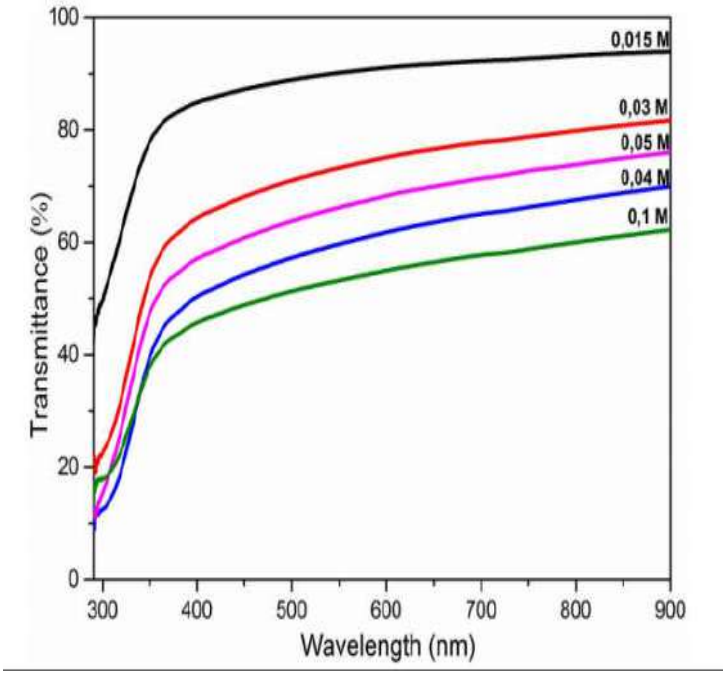
الشكل(4.I) :بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل (NiO) [4]

❖ **الخصائص الضوئية :**

يعتبر أكسيد النيكل من أشباه الموصلات الشفافة في مجال الأشعة الفوق البنفسجية والمرئية و الأشعة تحت الحمراء و القريبة [21]، بفضل فجوتها العريضة،مما يسمح بتصنيفها من بين الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) (موصلية أكسيد شفافة).

أكسيد النيكل في شكله ضخم له معامل الانكسار يساوي 2.33 و نفاذية% 40 - 80%.[14] بالنسبة للشفافية لأكسيد النيكل في المدى المرئي فهي مرتبطة بالتكافؤ، فأكسيد النيكل الغير متكافئ يظهر أقل نفاذية من أكسيد النيكل المتكافئ و هذا راجع إلى وجود Ni^{+3} [17] أما بالنسبة لفجوة العصابة الممنوعة تكون مرتفعة بما فيه الكفاية للسماح للفوتونات المرئية للوصول إلى الطبقة النشطة [22].

يمثل الشكل **(5.I)** منحنى النفاذية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بتقنية الرش الحراري الكيميائي بنسب تراكيز مختلفة، حيث تظهر من خلاله قيم النفاذية بين (51-88%) في المجال المرئي و تختلف النفاذية حسب التراكيز المستعملة [20]



الشكل (5.I) : منحنى النفاذية لأغشية أكسيد النيكل المحضر بنسب تراكيز مختلفة [20].

❖ الخصائص المغناطيسية :h

أي تعديل في التركيب البلوري مع درجة الحرارة هو في الواقع مترابطة مع الخصائص المغناطيسية لـ NiO. درجة حرارة نيل هي درجة الحرارة التي تتغير عندها المقاومة المغناطيسية إلى البارامغناطيسية، أكسيد النيكل مضاد مغناطيسي في درجة حرارة الغرفة ومغناطيسي فوق درجة حرارة نيل $T_N = 250\ C°$. عند درجة حرارة أعلى من T_N، يكون هيكل البلورة مكعبًا، بينما أدناه T_N، يصبح الهيكل الشبكي مشوهًا إلى شكل معين السطوح، يتكون هذا التشويه من النقص في الهيكل المكعب على طول (111) محاور. [23]

2.3.2.I.الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل:

يبين الجدول المقابل أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل:

الجدول (4.I) :أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل

بعض الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل		المراجع
الإسم المعدني	أكسيد النيكل	[4]
الصيغة الكيميائية	NiO	
الإستقرار	مستقر كيميائيا	
الذوبان في الماء	قابل للذوبان في الماء	
الكتلة المولية	74.69 g/mol	[11]
الهيكل	ملح صخري (NaCl)	[13]
المظهر	مسحوق بلوري	[7]
اللون	أخضر أو أسود	
التركيب الكيميائي	Ni 78.55% O 21.40%	[24]

4.2.I. تطبيقات أغشية أكسيد النيكل:

في الآونة الأخيرة، زاد استخدام أغشية NiO الرقيقة بسرعة بسبب أهميتها في كثير من التطبيقات في العلوم و التكنولوجيا. NiO هي إحدى الفئات المهمة من المواد شبه الموصلة من النوع P، التي جذبت قدرًا كبيرًا من الاهتمام البحثي. وهذا بسبب حقيقة أن NiO له خصائص وأسس بصرية وكهربائية ومغناطيسية فريدة.[4] تم استخدام أغشية أكسيد النيكل الرقيقة على النحو التالي:

1. في النوافذ الذكية الموفرة للطاقة ، ومرايا السيارات ،[4]
2. تزجيج المباني والأجهزة الإلكترونية الضوئية والخلايا الشمسية ذات الوصلات غير المتجانسة [4]
3. مادة لأجهزة العرض الكهروميكانيكية [25]
4. ، تم تطبيق NiOلإنتاج بطاريات Ni-Cd القابلة لإعادة الشحن.[4]
5. استغلال NiO في البروتين القابل لإعادة التدوير الفصل وكمستشعرات حيوية. [4]
6. هياكل الصمام المغناطيسي العملاقة المقاومة للمغناطيسية [27]
7. مادة مضادة للمغناطيسية.[26]
8. فحص المواد القائمة على الأكسيد وإثباتها في مجال النشاط المضاد للميكروبات ،السيطرة على العدوى والمقاومة المفرطة للمضادات الحيوية[4]

9. القطب الموجب في البطاريات.[10]

10.جزء من طبقات الاستشعار الوظيفية في الحساسات الكيميائية [26]

لماذا خصصنا دراستنا على الأغشية الرقيقة القائمة على NiO؟

أكسيد النيكل هو واحد من أكثر المواد الكهربائية أهمية بعد أكسيد التنغستن، كمادة كهروميكانيكية انودية،فأكسيد النيكل له مزايا خاصة بسبب كفاءته الكهربائية العالية، فيمكن أن يستخدم كقطب كهربائي مكمل مع WO_3. إن الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل جذبت اهتمامًا خاصًا نظرًا لمداها الديناميكي الجيد (إمكانات منخفضة نطاق التشغيل)، الانعكاس الدوري (مستقر للغاية)، المتانة والتلوين مفيد لتقنية النوافذ الذكية [2].انخفاض تكلفة المواد، مواد تخزين أيونية واعدة من حيث الدورية الاستقرار، كثافة بصرية كبيرة المدى، و إمكانية التصنيع باستخدام تقنيات متنوعة.[10]

3.I. أنواع التطعيم في أغشية NiO:

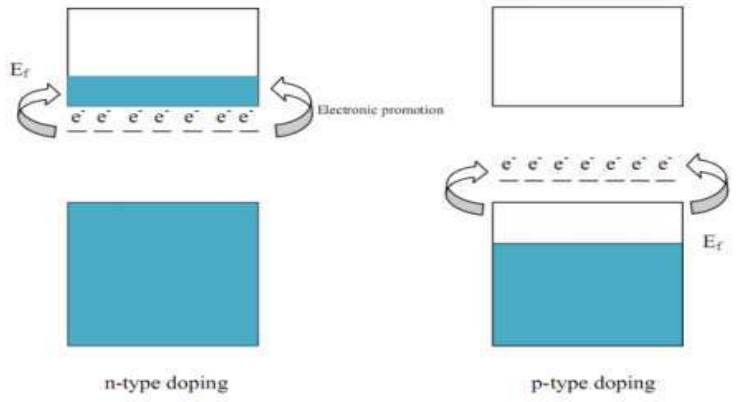
ينتج عن التطعيم في كل من مواد أكسيد المعادن من النوع p وn إضافة أو توضع ذرة شائبة في مكان إحدى الذرات المكونة في الكتلة.[7]

- ✓ **في حالة التطعيم من النوع n:**

يمكن أن يؤدي التطعيم من النوع n إلى إنتاج إلكترون غير مترابط و ينشئ طاقة من المانحة و مستوى قريب من مستوى عصابة التوصيل **(الشكل I-9)**. يسمح هذا بترقية الواجهة من مستوى الطاقة لدى الجهات المانحة، و القدرة على الاتصال بشكل غير مقصود في الأماكن التي أصبحت الآن ممتلئة جزئيا في عصابة التوصيل.[7]

- ✓ **في حالة التطعيم من النوع p:**

تتسبب الذرة الشائبة في حدوث نقص إلكتروني في أيونية الترابط، و بالتالي خلق مستوى طاقة فارغ قابل للاستقبال، أعلى من نطاق التكافؤ، التي يمكن أن تقبل إلكترونا من نطاق التكافؤ هذا و تترك وراءها موجب "فجوة"، وهذا يسمح بالتوصيل عبر أنواع التطعيم إلى أشباه الموصلات بالجملة أو عزل بنية الشبيكة.[7]



الشكل (6.I): رسومات تخطيطية لبنية النطاق لمواد أشباه الموصلات من النوع n و P [7]

1.3.I التطعيم الخارجي (الاستبدالي)

يتم ذلك عن طريق تغيير الأيونات الأصلية Ni^{+2} أو أيونات الأكسجين O^{-2} أو (الأيونات) بالأيونات مع وجود تكافؤ أعلى أو أقل على التوالي، يمكن أن يكون تركيز حاملات الشحنة زادت. تؤدي هذه الزيادة إلى حدوث تحول في مستوى فيرمي داخل نطاق التوصيل، في حالة حدوث العكس، يتغير مستوى فيرمي داخل نطاق التكافؤ [4].يؤدي إدخال الشوائب في الشبكة البلورية إلى إنشاء مستويات طاقة في الفجوة، إما المانحون أو المستقبلون، المسؤولون عن تغيير النظام البصري أو الضوئي والخواص الكهربائية. هناك أيضًا عيوب خطية (خلع) وعيوب مستوية (حبيبات حدود). تمت دراسة المعادن الانتقالية المطعمة لأكسيد النيكل بشكل رئيسي من أجل خصائصها العازلة والمغناطيسية. و مع ذلك، فقد تم حصر التركيز الرئيسي لتطور الخاصية المغناطيسية في NiO مع مطعم TM. و قد لعبت المواد العازلة عالية السماحية ذات الثبات الحراري الجيد دورًا مهمًا في -mi croelec-tronics.و قد لوحظ استجابة عازلة عملاقة لـ (Li، Fe) و (Li، V) NiO مطعم [28].و يمكن لتأثيرات المعادن الانتقالية مثل المطعمات Fe، Cu، Co، Mn إلخ دفع أشباه الموصلات غير المغناطيسية إلى أشباه الموصلات ذات المغناطيسية الحديدية. هذا أدى إلى ظهور مجال جديد للأبحاث، وهو أشباه الموصلات المغناطيسية المخففة.[29].

2.3.I التطعيم الداخلي:

عن طريق إدخال ذرات الأكسجين الزائدة في الموضع الخلالي، أو عن طريق خلق فجوات في النيكل. العيوب الرئيسية في أكسيد النيكل هي الشواغر الموجبة Ni^{+2}. يمكن أن يكون NiO مكتوب $Ni_{1-y}O$، أو أن هناك اختلافًا في قياس تكافئ ذرات الأكسجين في المواضع الخلالية. تزداد موصلية أكسيد النيكل مع زيادة درجة الحرارة، أي القول إن سلوكهم شبه الموصل يفسر من خلال وجود عيوب في الشبيكة البلورية. عندما تكون هناك مواقع بلورية شاغرة في هذه الحالة، فمن الممكن تصور التوصيل الكهربائي عن طريق القفز، الكاتيون (Ni^{+2}) مرورًا من موقع محتل إلى موقع شاغر يؤدي إلى إزاحة الموقع الشاغر، مثل إزاحة الشحنات أكثر كفاءة في درجات الحرارة العالية.[7]

3.3.I. معدن النحاس :

النحاس معدن انتقالي يصنف ضمن المجموعة (I) من الجدول الدوري، رمزه الكيميائي Cu عدده الذري 29 و ترتيبه الإلكتروني ($3d^{10}4s^1$)، و هو ذو لون أصفر عندما يتحد مع عناصر أخرى مشكلا مركبات مختلفة. التركيب البلوري للنحاس يظهر مكعب ممركز الوجه (Fcc) بثابت الشبيكة a=0.361 nm، ومن خصائصه الفيزيائية هي التوصيلية الكهربائية و الحرارية العاليتين، فهو يعد أشد المعادن توصيلا للكهربائية و الحرارية بعد الفضة.يعتبر النحاس أحد العناصر التي يمكن أن يكون شائبة واهبة أو أن يكون شائبة متقبلة و ذلك يعتمد على الموقع الذي يشغله، إما أن تكون مواقع بينية أو أن تكون مواقع تعويضية داخل التركيب البلوري للمادة التي أضيف إليها اعتمادا غلى تباين الأقطار بين النحاس و المادة المضيفة. [30].

الجدول (5.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعنصر النحاس.

بعض خصائص النحاس		المراجع
الصيغة الكيميائية	Cu	[30]
اللون	أصفر	
التوزيع الإلكتروني	$3d^{10}4s^{1}$	
البنية البلورية	مكعب ممركز الوجه (Fcc)	
ثابت الشبيكة	a=0.361 nm	
الكتلة المولية	63.54 g/mol	[31]
درجة التبخر	1273 C°	
درجة الغليان	2855 C°	
الكتلة الحجمية	$8.93\ g/cm^3$	

4.3.I. مجالات استعمال التطعيم بالنحاس:

إن استعمال النحاس في تطعيم الأغشية المستعملة في صناعة الخلايا الشمسية أدى إلى تحسين الخواص التركيبية لهذه الأغشية، إذ أثبتت التجارب و الدراسات المنشورة أن الحجم الحبيبي لهذه المواد يزداد بزيادة تركيز شوائب النحاس، و هذا يقلل من الحدود الحبيبية الفاصلة بين الذرات الذي يؤدي إلى تحسين التركيب البلوري لهذه المواد، كما أن للنحاس دور بالغ الأهمية في عمل الظاهرة الكهروضوئية لذلك يعد مادة التطعيم الأساسية في تصنيع الموصلات الضوئية.[30] كما تم استخدام عنصر النحاس للتشويب لزيادة التوصيلية الكهربائية و بالتالي زيادة درجة التحسس. تم التركيز على استخدام المتحسس للكشف عن غاز أول أكسيد الكربون و ذلك بسبب خطورة هذا الغاز على صحة الإنسان (من أنه يتحد مع هيموغلوبين الدم مكون كربوكسيل الهيموغلوبين الذي لا يستطيع نقل الأكسجين، فينتج عن ذلك تأثيرات صحية تتفاوت مابين الصداع و الإعياء و التهاب الشعب الهوائية، عندما يصل تركيز هذا الغاز في الهواء إلى ألف جزء في المليون، فإنه يؤدي إلى موت محقق خلال دقائق معدودة) [32].

لماذا تم استخدام النحاس كمطعم لـ NiO ؟

- ✓ يحتوي النحاس تقريبًا على نفس نصف القطر الأيوني للنيكل، مما يؤدي إلى تكوين بديل أيون في الشبكة البلورية NiO لتقليل عيوب شغور النيكل [33].
- ✓ النحاس، كعنصر معدني انتقالي، له حالتان كيميائيتان: Cu^{+2} و Cu ، والتي يمكن أن تعزز موصلية NiO أثناء التحويل بين الحالتين [34].

- ✓ يمكن تشكيل المدار الهجين بين $Cu3d^{10}$ وأعلى شريط التكافؤ NiO، والذي يمكن أن يخفف التأثير المحلي لحاملات الثقوب بواسطة مستوى الطاقة $O\ 2p^6$، وذلك لتعزيز حركة ناقل (NiO) [35].
- ✓ يمكن للنحاس ضبط نطاق التكافؤ موضع فيلم NiO بشكل صحيح لتقليل إمكانية حقن ثقب الحاجز بين NiO و QDs. [36].

4.I.مراجعة الأعمال السابقة التي تم إجراؤها على الأغشية الرقيقة القائمة على NiO:

1.4.I.أغشية NiO الغير المطعمة:

Nibras،(2010). [37] قامت الباحثة نبراس بتحضير غشاء أكسيد النيكل NiO على قواعد زجاجية نظيفة مسخنة بدرج حرارة 498 K و بسمك (1451.8 A°) بطريقة الرش الكيميائي الحراري.أطياف الأشعة المرئية–فوق البنفسجية للأغشية و درست باستخدام حسابات الامتصاص البصري و التي أخذت من المنطقة الطيفية من حسابات الامتصاص البصري و التي أخذت من المنطقة الطيفية من300 nm إلى 1100 nm. كما درست أيضا أطياف النفاذية و الانعكاسية للأغشية في المنطقة المرئية – فوق البنفسجية، UV-VIS. و من هذه الأطياف تم حساب الثوابت البصرية مثل فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح و الممنوع و معامل الامتصاص و معامل الخمود و معامل الانكسار و التوصيلية الضوئية. أظهر الغشاء نفاذية عالية بحدود (87%_55%)،و قيم امتصاص عالية في المنطقة فوق البنفسجية التي سوف تنخفض بسرعة في المنطقة المرئية/تحت الحمراء. قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح 3.694 eV و للانتقال المباشر الممنوع 3.653 eV.

Balu وآخرين،(2012). [38] حضروا الأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل باستخدام موليات مختلفة من كلوريد النيكل على ركائز زجاجية منظفة بالموجات فوق الصوتية محفوظة عند350 C° بواسطة تقنية رش مبسطة واقتصادية باستخدام رذاذ العطر. في هذه التقنية، اعتمدوا على الانحلال بالضغط الهيدروليكي بدلاً من ضغط هواء الضاغط كما في تقنية الرش التقليدية. و قد كشفت دراسة حيود الأشعة السينية أن الأغشية ذات طبيعة متعددة البلورات وبنية مكعبة. تم حساب محددات البنية الدقيقة من بيانات XRD. كشف تحليل منحنيات الامتصاص مقابل طاقة الفوتون عن انتقال غير مباشر وتناقص فجوة النطاق مع زيادة تركيز المحلول. و قد أظهرت قياسات المقاومة الكهربائية أن مقدار معامل مقاومة درجة الحرارة للأغشية المطلية بـ 0.2 m كان منخفضًا جدًا (-1.34×10^{-3}/K). و قد تبين أن جميع الخصائص المذكورة أعلاه التي تم الحصول عليها بهذه التقنية المبسطة يمكن مقارنتها إلى حد ما مع خصائص الرذاذ التقليدي.

Tareq،(2014). [39] قام الباحث بإعداد أغشية رقيقة نانوية لأكسيد النيكل (NiO) على قواعد من الكوارتز باستخدام ليزر نيديوم‌ياك النبضي ذو الطول الموجي (532 nm)، تغيرت درجة حرارة التلدين من (200-400) C°. و قد أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات طبيعة بلورية، كما أدى زيادة درجة حرارة التلدين إلى زيادة في الحجم الحبيبي لأغشية أكسيد النيكل. و قد درس طبوغرافية السطح باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح و مجهر القوى الذرية. بزيادة درجة حرارة التلدين ازداد الحجم الحبيبي، حيث تراوحت قيم الحجم الحبيبي لأغشية أكسيد النيكل nm (40 و10.23) عند درجات حرارة تلدين C° (400, 200,300) على التوالي أيضا أدت زيادة درجة حرارة التلدين إلى نقصان خشونة السطح للأغشية المحضرة. حيث

تراوحت قيم الخشونة لأغشية أكسيد النيكل nm (13.5, 7.8, 5.5) عند درجات حرارة تلدين °C (200, 300, 400) على التوالي.كذالك درس الخصائص البصرية بواسطة مطياف النفاذية للأشعة المرئية و فوق البنفسجية.حيث أظهرت النتائج نفاذية أعلى من 92% عند مدى الطول الموجي.

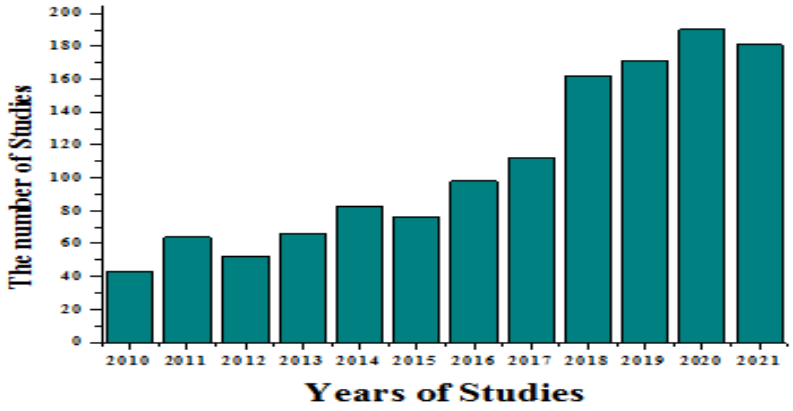
Gomaa ،(2016) و آخرين. [40] حضروا أغشية أكسيد النيكل الرقيقة عن طريق ترسيب الحمام الكيميائي والتحلل الحراري بالرش الكيميائي من نفس المادة الأولية على الركيزة الزجاجية. الأغشية الرقيقة التي تم رشها من NiO هي متعددة البلورات في بنية الطور المكعب مع (111) الاتجاه المفضل. بينما تم إيداع الحمام الكيميائي كمرحلة هيدروكسيد النيكل وينتقل إلى متعدد الكريستالات NiO مع التلدين. أغشية الملدنة عبارة عن NiO متعدد البلورات مع بنية الطور المكعب واتجاه مفضل (200). و احتوت الأفلام المرشوشة على نفاذية بصرية في المنطقة المرئية 70 و% 46 ، على التوالي، و على فجوة النطاق البصري 3.54 و 3.62 eV ، على التوالي. يمكن استخدام أغشية NiO الرقيقة المرشوشة كمواد شفافة في تطبيقات الإلكترونيات غير المرئية.

Bara allah ،(2017) [41] قامت بتحضير طبقات رقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري باستعمال نترات النيكل المائية المذابة في ماء ثنائي التقطير على مساند زجاجية مسخنة عند درجات الحرارة المختلفة °T=350,400,450,500 C، وذلك بهدف دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة على الخصائص الفيزيائية لهذه الطبقات. وتحليل النتائج باستعمال كل من مطيافية الأشعة الفوق البنفسجية في المجال المرئي و هذا بغرض دراسة الخصائص البصرية و المتمثلة في الامتصاصية، النفاذية، فجوة الطاقة البصرية، طاقة أورباخ، معامل الخمود، معامل الانكسار وقد أظهرت النتائج أن أعلى فجوة الطاقة عند °T=450 C ، وأقل قيمة عند °C T=400 ، حيث حددت أعلى قيمة للنفاذية % 68. أما القياسات الكهربائية تمت بتقنية المسبار الثنائي و المتمثلة في قياس الناقلية الكهربائية، أظهرت أن هناك زيادة في الناقلية بزيادة درجة الحرارة و ذلك نتيجة لزيادة حركية الالكترونيات أما الاختلاف يعود الى وجود العيوب في بنية البلور.

Rajagembu ،(2020) و آخر [42] قاما بإجراء الترسيب الكهروكيميائي لأغشية أكسيد النيكل الرقيقة على ركيزة أكسيد القصدير. باستخدام طريقة فرق الوزن لتقدير قيمة سمك الأغشية المترسبة. و أظهرت الخصائص الهيكلية أن الأفلام المترسبة لها طبيعة متعددة البلورات. و أيضا أظهرت الخصائص البصرية أن الأفلام المعدة لها قيمة فجوة نطاق حوالي 3.32 eV

Patil ،(2021) و آخرين [43] صنعوا أغشية النيكل (Ni) المترسبة في الحمام الكيميائي على ركائز زجاجية و تأكسدها في الهواء عند درجة حرارة °C 300 لمدة ساعتين للحصول على أغشية NiO الرقيقة. و قد أجروا الدراسات الهيكلية و المورفولوجية لأفلام Ni و NiO باستخدام XRD و SEM على التوالي. كما تم تأكيد التركيب البلوري لـ NiO بقمم (111)، (200)، (220). و قد لاحظوا رقائق مثل مورفولوجيا السطح. و أظهرت الأغشية الرقيقة مؤكسدة الالتصاق أكثر من الأغشية المعدنية الرقيقة. كما تمت دراسة تأثير زمن الترسيب على الالتصاق.

الشكل المقابل يمثل تلخيص للدراسات المنجزة سابقا على NiO الغير مطعم في شكل أعمدة بيانية:



الشكل (7.I): أعمدة بيانية تلخص الدراسات السابقة المنجزة على NiO الغير مطعم.

2.4.I. أغشية NiO المطعمة:

Moghe,(2012) و آخرين[44] . قاموا بتحضير أغشية NiO الرقيقة المشبعة بالنحاس باستخدام تقنية الانحلال الحراري بالرش الكيميائي. و قد تم التحقيق في هذه الأفلام باستخدام حيود الأشعة السينية، و مجهر القوة الذرية، وقياسات مقاومة المسبار، و المطيافية المرئية للأشعة فوق البنفسجية. و قد تم الحصول على نتائج مثيرة للاهتمام من دراسة الأطياف البصرية. و قد لاحظوا ذروة تقابل 439 nm في أطياف الامتصاص من العينات المطعمة بالنحاس بنسبة 1% و 5% و 10% و تزداد مساحة الذروة بزيادة تركيز النحاس. و تتوافق هذه النتيجة مع بيانات AFM. و أظهرت نتائج المقاومة أن طاقة التنشيط تتناقص مع زيادة تركيز النحاس. و قد تم تفسير التوصيل المنخفض لدرجة الحرارة بآلية متغيرة للنطاق، والتي تتناسب جيدًا مع نطاق درجة الحرارة بالكامل وتتوافق مرة أخرى مع بيانات الامتصاص. إضافة إلى هذه الدراسة، فإن ثمة قيمة إضافية تتمثل في مراقبة درجة الاستيعاب الأعلى في المنطقة المرئية، مما يؤدي إلى الميل نحو قابلية التطبيقات للتجميع.

Jandow،(2015)[45] درس تأثير التشويب بالنحاس على بعض الخواص الضوئية للغشاء الرقيق Cu: NiO المحضر بتقنية الانحلال الحراري بالرذاذ. مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية في النطاق 380-900 nm يستخدم لتحديد مقياس امتصاص مختلف أنواع مطعمات Cu: NiO للفيلم الرقيق. تم تقليل فجوة النفاذية والطاقة مع زيادة التشويب بالنحاس في الأغشية المحضرة، بينما ازداد معامل الامتصاص، ومعامل الانقراض، وعمق الجلد مع ازدياد المطعمات.

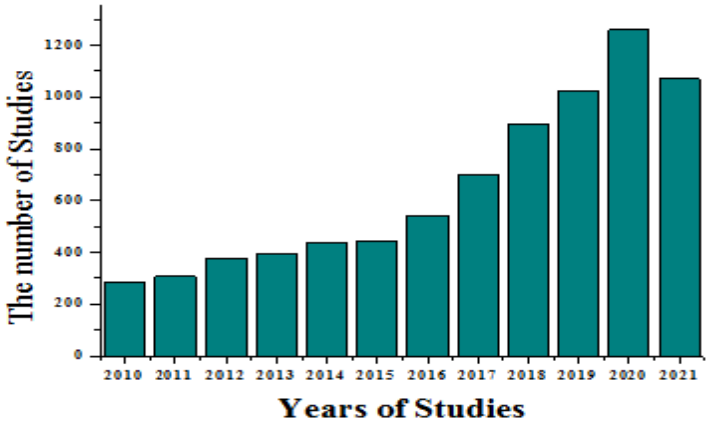
(2017)، غانم. [46] قام تحضير أغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم بالحديد و المطعم بالقصدير و المطعم بالحديد و القصدير معا على قواعد من الزجاج بطريقة الطلاء الدوراني، فأوضحت قياسات (XRD) للأغشية المحضرة بتركيز مولاري (0.3m) و درجة التلدين (573K) أنها ذات تركيب عشوائي ثم بفعل التلدين عند درجة (723K) تتحول إلى تركيب متعدد التبلور.ومن الخصائص البصرية سجلت النفاذية قيم تتراوح %(72-87) لجميع الأغشية. أما فجوة الطاقة فتقل بزيادة نسبة التشويب و بالنسبة لطاقة أورباخ فإنها تزداد بزيادة نسبة التشويب. و اخير تم دراسة الخصائص الكهربائية لبعض الأغشية المحضرة من خلال

دراسة تغيير التوصيلية الكهربائية (σ) مع تغيير درجة الحرارة و للمدى الحراري (308-373K) فوجد أنها تزداد بزيادة درجة الحرارة على عكس طاقة التنشيط (E_a) التي تقل بزيادة درجة الحرارة، و من تأثير هول تم معرفة نوع الحاملات فكانت لأكسيد النيكل (p-type) و أما نوع الحاملات في أكسيد القصدير (n-type) لجميع الأغشية و يقل تركيز الحاملات و تزداد الحركية و المقاومية و معامل هول بفعل التشويب.

(2018)، بوصبيع و أخرى. [3] قاما بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) النقي و المطعم بالنحاس (Cu) مرسبة على ركائز زجاجية عند درجة حرارة (400°C) بتقنية الانحلال الكيميائي الحراري. درست الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية للأغشية (NiO) النقية و المطعمة بالنحاس بنسب تطعيم %(12-9-6-3). قد بينت نتائج انعراج الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات تركيب بلوري Fcc باتجاه سائد (111).كما أوضحت نتائج فحوصات (FTIR) بروز الرابطتين الكيميائيتين (Ni-O) و (Cu-O) اللتين تظهران في نطاق الترددات ($400\text{-}500\ Cm^{-1}$) و من جهة أخرى ظهر تزايد ملحوظ للنفاذية الضوئية عند التطعيم وصل إلى (94%)، و كانت قيم الفاصل الطاقي للأغشية النقية في حدود (3.61eV) لكنها قلت بعد التطعيم إذ تراوحت بين (3.40-3.58 eV) أما المقاومة السطحية فقد شهدت انخفاضا واضحا بعد التطعيم مما أدى إلى ارتفاع الناقلية.

(2020)، Hameed و آخرين. [47] قاموا بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل النقي و المطعمة بـ Ag على ركائز زجاجية بتراكيز مختلفة (0.1, 0.2, 0.3, 0.4% Wt) بتقنية الترسيب بالليزر النبضي في درجة حرارة الغرفة. قاموا بتلدين هذه الأغشية عند درجة حرارة 450 C°. و درست الخواص التركيبية والبصرية للأغشية الرقيقة المحضرة. وجد أن عملية التلدين أدت إلى زيادة نفاذية الأغشية المترسبة. أيضا، وجد أن النفاذية تزداد مع تركيز المطعم من الفضة في أغشية NiO المترسبة. و قد انخفضت الفجوة في الطاقة الضوئية من 3.5 إلى 3.2 eV مع زيادة تركيز المطعم إلى 0.4 %.

الشكل المقابل يمثل تلخيص للدراسات المنجزة سابقا على NiO المطعم في شكل أعمدة بيانية:



الشكل (8.I):أعمدة بيانية تلخص الدراسات السابقة المنجزة على NiO المطعم

مراجع الفصل الأول:

[1] إ . بالطيب ،" دراسة الخواص البنيوية المورفولوجية و الضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل المحضرة بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري " مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة ورقلة ، (2019) .

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

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

[4] S. Benhamida, "Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse", Doctoral Thesis, Biskra University, (2018), Algeria.

[5] Praddyot. Patnaik , Hand book of Inorganic Chemicals, 2002

[6] Sasi B, Gopchandran KG, Manoj PK, et al. Preparation of transparent and semiconducting NiO films. Vacuum. 2003;68:149–154.

[7] Mr. Mebrouk GHOUGALI , "Elaboration and Characterization of nanostructuring NiO thin films for Gas Sensing Applications Doctorate of Science in: Physics ,University of Mohamed khider, Biskra, 2019

[8] P. D. Hoon, "Optimization of nickel oxide-based electrochromic thin films", Doctoral Thesis, Bordeaux 1 University, (2010), France

[9] Department of Health, Public Health Service.ATSDR. Toxicological Profile for Nickel. Atlanta, GA, USA: US (2005)

[10] P. S. Patil, and L. D. Kadam, "Preparation and characterization of spray nickel oxide (NiO) thin films", Applied surface science, vol. 199, p. 211, (2002).

[11] A. PICHARD : annick. pichard@ineris.fr, M. BISSON, N. HOUEIX, G. GAY- B. JOLIBOIS - G. LACROIX, J.P. LEFEVRE, H. MAGAUD, A. MORIN, S.TISSOT,I NE R I S - Fiche de données toxicologiques et environnementalesdes substances chimiques, 27/07/2006

[12] A. M. Soleimanpour, "Synthesis, fabrication and surface modification of nanocrystallinenickel oxide for electronic gas sensors", Doctoral Thesis, Toledo University, (2013), U.S.A

[13] Séverine Le PEVEDIC, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CuriePARIS VI (2007)

[14] L. Smaoun, C. Bellagh, Électrodéposition des Couches Minces de l'oxyde de Nickel et étude de leur activité électro catalytique vis-à-vis de l'oxydation du Méthanol et du Propanol, Mémoire de Master, Université A. MIRA, Bejaïa, 2015

[15] Stefan STANESCU, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – StrasbourgI, (2002)

[16] W.D. Callister, Fundamentals of materials science and engineering- An intergrated approach. Second ed., USA: John Wiley & Sons, 2005

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

[18] ESTEBAN DAMIAN AVENDANOSOTO, thèse de doctorat, ACTAUNIVERSITATIS UP SALIENSIS UPPSALA (2004).

[19] B. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addou, J. Bernede, Effect of the precursor solution concentration on the NiO thin film properties deposited by spray pyrolysis, Solar energy materials and solar cells, 90 (2006) 1381-1392.

[20] R, Barir, B, BEN HAOUA,and R, GHERIANI, Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nikel (NiO) Elaborées par Spray Pyrolyse, LabLRPPS, Ouargla , Algérie, 2016

[21] A. Venter، Johannes R. Botha،Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications ،Department of Physics, Nelson Mandela Metropolitan University, South Africa, 2011.

[22] س. رحماني ، ج. واسع "تحضير و دراسة طبقات أحادية و ثنائية للأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري "، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ،(2017)

[23] Z. Zhiwie, Oxygen reduction lithiated nickel oxide as catalyst and catalyst support, PhD thesis case Western Reserve university, 1993

[24] Horie M, Stowe M, Tabie M, kuroda E, Metal Ion Release of Manufactured Metal Oxide Nanoparticles Is Involved in the Allergic Response to Inhaled Ovalbumin in Mice.Occup Dis Environ Med 2016;4:17

[25] 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).

[26] Ahmed Mohammed ShanoAl-Askari "Effect of Aqueous Solution Molarity on Structural and Optical Properties of Nickel- Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method"University of Diyala, Iraq, 2014

[27] H. Kamel, E. K. Elmaghraby, S. A. Ali, K. Abdel- Hady, " The Electrochromic Behavior of Nickel Oxide Films Sprayed at Different Preparative Conditions", Thin Solid Films, vol. 483, pp.330-339, (2005)

[28]. S. Pongha, P. Thongbai, T. Yamwong and S. Maensiri, "Giant dielectric response and polarization relaxation mechanism in (Li, V)-doped NiO", Scripta Materialia, Vol. 60, (2009), 870-873

[29]. P. Mallick1 and N. C. Mishra, "Evolution of structure, microstructure, electrical and magnetic properties of Nickel Oxide (NiO) with transition metal ion doping", American Journal of Materials Science, Vol. 2, No. 3,(2012), 66-71.

[30] J. T. Moon and H.B.IM "Effects of Copper doping on the Electronic Properties of CdS Films Sintered with CdCl2" Journal of Materials Science, Vol.23, No.10,pp 34-45. (1988)

[31] Braim J.Thompson" OPTICAL SCIENCE AND ENGINEERING", These doctorat , Univ of Rochester, New yoek, America, pp(122-124), 1964

[32]. A S. Sabr,"Doping Effect on Structure, Optical, & Sensing Properties of Nanocrystalline (SnO2) Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition (CBD) Technique", University of Technology/Bagdad Journal of Engineering and Technology, Volume 34, Part B (Issue 5, 2016)

[33]. I. Manouchehri, D. Mehrparvar, R. Moradian, K. Gholami, T. Osati, Investigation of structural and optical properties of copper doped NiO thin films deposited by RF magnetron reactive sputtering, Optik 127 (2016) 8124–8129

[34] T. Ding, X.Y. Yang, L.Y. Bai, Y.B. Zhao, K.E. Fong, N. Wang, H.V. Demir, X.W. Sun,Colloidal quantum-dot LEDs with a solution-processed copper oxide (CuO) hole injection layer, Org. Electron. 26 (2015) 245–250

[35] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosona, p-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO2, Nature 389 (1997) 939–942

[36] Y Zhang , J Zuo, Y Gao, P Li, W He, Z Zheng" Investigation on the nanoscale electric performance of NiO thin films by CAFM and KPFM: The effect of Cu doping"Journal of Physics and Chemistry of Solids 131 (2019) 27-33

[37] Nibras F. Al.Shammary, Optical characteristics of NiO thin film on glass formed by Chemical spray pyrolysis, Journal of kufa- Physics, 2 1 (2010) 2

[38] A.R. Balu,V. S.Nagarethinam, N. Arunkumar,M. Suganya, " Nanocrystalline NiO thin films prepared by a low cost simplified spray technique using perfume atomizer ", Journalof Electron Devices, vol.13, pp. 920-930.(2012).

[39]. H.S. Tareq, Study the Effect of Rapid Thermal Annealing on Thin Films Prepared By Pulse Laser Deposition Method, Eng. &Tech. Journal, 32 3 (2014) 444-452.

[40] M.M. Gomaa, , M. Boshta, , B.S. Farag, M.B.S. Osman, Structural and optical properties of nickel oxide thin films prepared by chemical bath deposition and by spray pyrolysis techniques, J. Mater. Sci.: Mater. Electron, 27 (2016) 711-717

[41] Bara allah, Deba " The effect of temperature on the physical properties of nickel oxide(NiO) thin layers"Mastr Thesis, University Ouargla , Algérie(2017)

[42] R Perumal, S Thanikaikarasan" Thickness, structural and optical properties of electrodeposited NiO thin films" Materials Today: Proceeding 33 (2020) 3989-3992.

[43]. P.K. Salokhe , S.S. Shetti , V.D. Patil , T.R. Patil, R.M. Nille, A.B. Chougale, K.T. Gurav, R.B. Sutar , A.A. Jatratkar , G.G. Chougale , J.B. Yadav , B.M. Mohite , S.M. Bargir, Rahul B. Patil, Sikandar H. Tamboli" Study of physical properties of chemical bath deposited nickel oxide thin films" Materials Today: Proceedings 43 (2021) 2810-2813.

[44] 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

[45]. N. N. Jandow, "Effects of Cu-doping on optical properties of NiO", International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, Vol. 48, (2015), 155-162

[46] ح. ذ. غانم، ع. ن. صالح " تأثير التطعيم بالحديد و القصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية أوكسيد النيكل المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني " مجلة تكريت للعلوم الصرفة، 22 (12) 2017، العراق

[47] M A. Hameed, O A. Ali, Sarmed S.M. Al-Awadi"Optical properties of Ag-doped nickel oxide thin films prepared by pulsed-laser deposition technique" Optik-International Journal For Light and Electron Optics 206 (2020) 164352

الفصل الثاني:

طرق ترسيب الأغشية الرقيقة و تقنيات المعاينة و التحليل

II.1 مقدمة:

تعد دراسة المادة بشكل غشاء رقيق من الموضوعات المهمة لفيزياء الحالة الصلبة و قد ساهمت تقنية الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات و أعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية و الكيميائية، و للأغشية الرقيقة أهمية صناعية و تكنولوجية كبيرة فهي تدخل في تطبيقات التقنية الحديثة مثل صناعة الخلايا الشمسية و مجال الأقمار الصناعية و الاتصالات و كواشف الأشعة الكهرومغناطيسية و في ليزرات أشباه الموصلات كما تستخدم كمتسعات و ثنائيات و مقاومات في الدوائر الكهربائية هذا فضلا عن استخدامها في دوائر الفتح و الغلق و الذاكرة و كمرشحات و مرايا عالية الكفاءة...إلخ كل هذه التطبيقات الواسعة و المهمة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الطبقات. فلقد تم استخدام عدة تقنيات ترسيب لإنماء بعض اكاسيد المعادن كأكسيد النيكل المطعمة و الغير مطعمة، فمنها تقنيات فيزيائية و أخرى كيميائية[2.1].

و بالتالي سوف نعرض في هذا الفصل مفهوم الطبقات الرقيقة و مبدأ ترسيبها و آلية نموها بالإضافة الى التعرف على بعض الطرق الفيزيائية و الكيميائية المعتمدة في تحضيرها، وذكر بعض تقنيات التحليل و المعاينة و سنركز دراستنا على طريقة الانحلال الكيميائي الحراري.

II .2 عموميات حول الأغشية الرقيقة و طرق الترسيب:

II .1.2 تمهيد:

تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة تقنية قديمة لكنها في نفس الوقت تعتبر المفتاح الحالي لتقنية الكثير من المواد، و تعد امكانية تحضير أكثر المواد الصلبة على هيئة أغشية رقيقة احدى التقنيات المهمة للحصول على صفات جديدة للمواد التي يصعب مشاهدتها و تحسسها عندما تكون بشكلها الكتلي الطبيعي، حيث بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منتصف القرن التاسع عشر، ففي العام 1852 توصل كلا من (Bunsen and Grove) الى تحضير أغشية الرقيقة باستخدام تقنية التفاعل الكيميائي و كذلك بتقنية الترذيذ بالتفريغ ألتوهجي في حين تمكن العالم (Fereday) عام 1857 من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري ، أما في عام 1876 فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، و في عام 1887 تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ و التي استخدمت من قبل العالم (Kentt)، و تقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من (Jamin) و (Fizeau) و (Qunik) و بالنسبة الى الجانب النظري فقد درس من قبل العالم (Drude)، أما الخصائص الفيزيائية فقد بدأت دراستها مع بداية القرن العشرين و حققت البحوث قفزة سريعة في هذا المجال[4.3].

II .2.2 مفهوم الأغشية الرقيقة:

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرومتر واحد أو عدة نانومترات، و لأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة (الركيزة) مثل الزجاج أو السيلكون أو بعض الأملاح بحسب طبيعة الدراسة. تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص و مميزات لا تكون متوافرة في تركيب المواد الأخرى فحقيقة سمكها

المتناهي في الصغر و كبر نسبة السطح الى الحجم منحتها تركيبة فيزيائية فريدة يضاهي تركيب احادي البلورة أحيانا و يفوقها أحيانا أخرى، و تتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها و هي في حالتها الطبيعية.[5] حيث الفرق الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة و حالة الطبقات الرقيقة، يمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، و لكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب. بينما الميزة الأساسية الثانية للطبقة الرقيقة هي أنه مهما كانت الطريقة المستخدمة في تصنيعها، يتم ترسيب طبقة رقيقة دائما على الركيزة. و بناءا على ذلك يجب الأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيب الركيزة بحيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة.[6]

II .3.2 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى Vander Waals أو التفاعل كيميائيا معها بحيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات و قد تكون ذرات أما بالنسبة لوسط النقل قد يكون سائل أو صلب أو غاز أو فراغ:

- **حالة وسط صلب:** في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على الأغشية الرقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية.
- **حالة وسط سائل:** تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا، و كمثال على هذا نذكر طريقة الحمام الكيميائي أو المحلول الهلامي (Sol-gel)
- **حالة وسط غازي أو فراغ:** يعتبر هذا الوسط أكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة، و يختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطى الحر (المسار بين التصادمات).

تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة، حيث يمكن استخدام طرق متنوعة، إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة(ذات التصاق جيد بالركيزة). و تستخدم عدة تقنيات و أساليب لتحقيق هذه الأغراض.[7]

II .4.2 آليات نمو الأغشية الرقيقة:

تعتبر البنية المجهرية للأغشية الرقيقة حساسة جدا للخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمادة المعينة خلال نموها و كذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الغشاء الرقيق بحيث تخضع مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل أساسية و هي:[8]

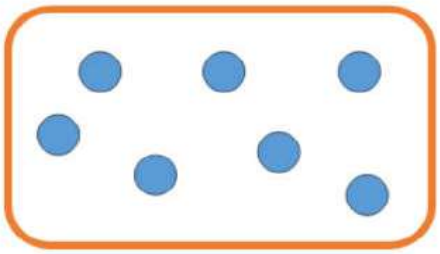
- ✓ إنتاج المواد المرسبة (أيونات، جزيئات، ذرات).
- ✓ نقل المواد المرسبة من المصدر إلى الركيزة.
- ✓ تكثيف المواد المرسبة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي.

II .5.2 مراحل نمو و تشكيل الأغشية الرقيقة:

غالبا ما يحدث في الآلية الأخيرة المراحل الرئيسية الآتية و هي: التنوي (توضع الذرات)، الالتحام و النمو

❖ **مرحلة التنوية (La Nucleation):**

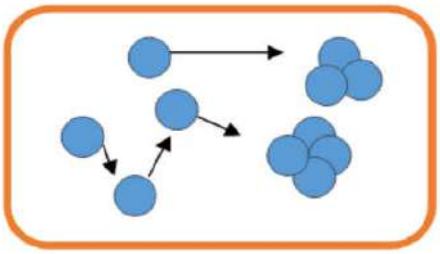
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة، و تتمثل هذه التغييرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية و كيميائية جديدة، تتحول هذه المواد إلى رذاذ و ترش على الركيزة و يتم تكثيفها فيزيائيا بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة و تشكل ما يعرف بإسم المجموعات و تسمى أيضا نوى تكون غير مستقرة، و تكون نقاط لتجمع الذرات الأخرى لبداية نمو الطبقة كما يبينه الشكل**(1.II)** [9].



الشكل (1.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأنوية للطبقات الرقيقة[10]

❖ **مرحلة الالتحام (La coalescence):**

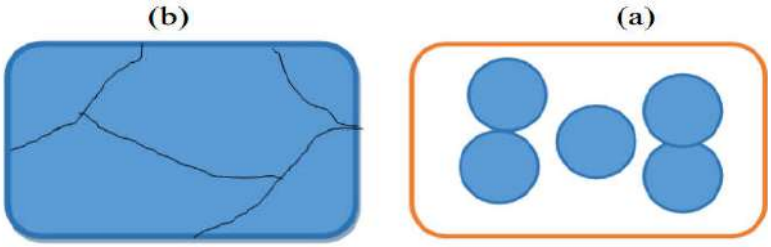
عند زيادة حجم النوى المتشكلة في المرحلة السابقة تقترب من بعضها البعض تدريجيا لتلتحم و تشكل طبقة تغطي سطح الركيزة كما يوضحه الشكل**(2.II)** [7]



الشكل (2.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام [10]

❖ **مرحلة النمو (La croissance):**

هي الخطوة الأخيرة لتشكل طبقة رقيقة كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الإلتحام بحيث يتم تشكل طبقة مستمرة على سطح الركيزة و ذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات)، و يفصل بين النوى المتشكلة ما يسمى بحدود الحبيبات ، كما في الشكل **(3.II)** [7]



الشكل (3.II):رسم تخطيطي يوضح مرحلتي إلتحام و نمو الأغشية الرقيقة [10]

و قد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة و هي[11]:

- **نمو الطبقة:**

نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب للذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة، يحدث هذا النمو عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل من أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة و الركيزة.

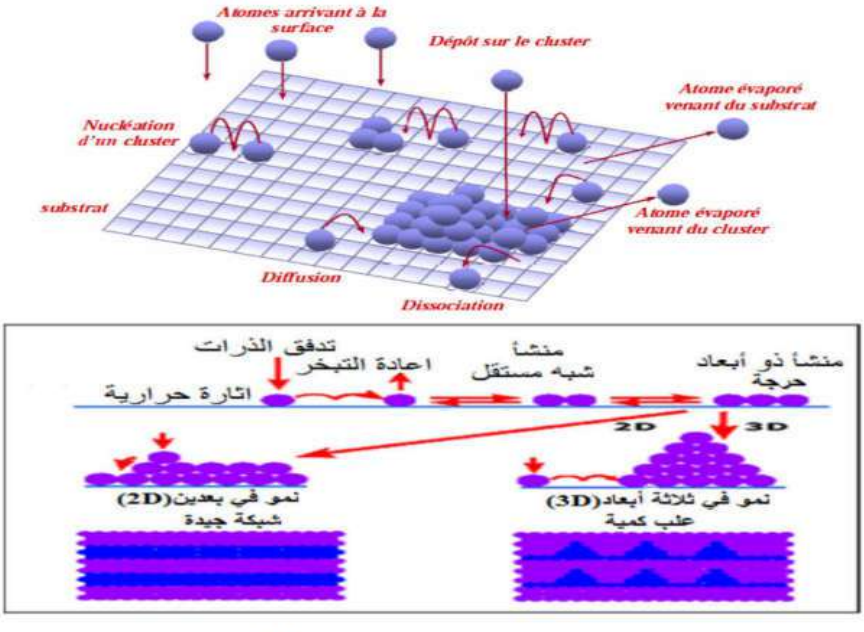
- **نمو الجزر:**

نمو ثلاثي الأبعاد (3d) في هذا النمط تنمو الأغشية الرقيقة على شكل مجموعات.

- **نمو مختلط:**

هذا النمط من النمو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، تتشكل طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الأبعاد و لكن بعد انخفاض طاقة التفاعل بين الذرات المتوضعة على سطح الركيزة يميل إلى أن يصبح ثلاثي الأبعاد لتشكيل الجزر.

يتم تلخيصها في الشكل **(4.II)**



الشكل (4.II): يوضح أنماط توضع الطبقات الرقيقة [12]

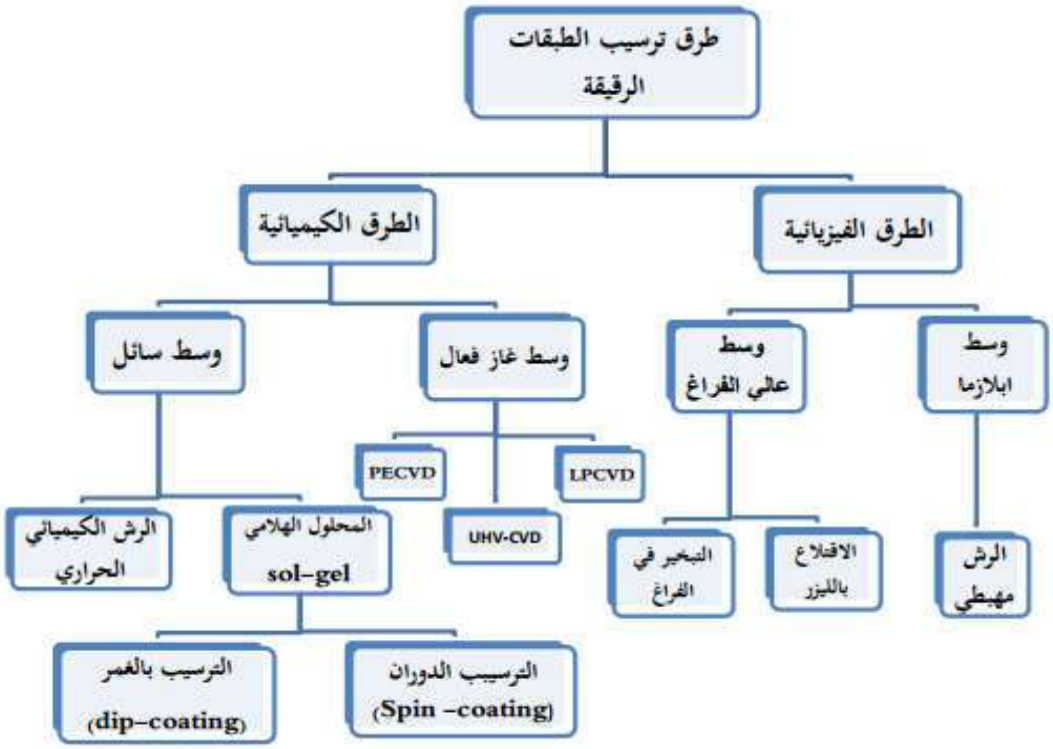
II .6.2 طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

مع زيادة التطور العلمي و التكنولوجي تنوعت التقنيات المستخدمة في عملية التحضير، هذا راجع إلى التوسع الكبير في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة، و انسجام هذه التقنيات مع خصائص و تطبيقات مختلف المواد و مواصفاتها، مما دفعت الباحثين الى ابتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، و نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرايق في تحضير الأغشية و أصبحت على درجة عالية من الدقة، كما استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها [13]:

- نوع المادة المستخدمة.
- مجال استخدام الطبقات المحضرة.
- كلفة التحضير.
- طبيعة الركيزة التي سيتم ايداع الشريحة عليها.

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة و غير مناسبة لمواد أخرى و بعضها تكون سهلة الاستعمال و بعضها الآخر تكون معقدة أو أقل توفرا.

و عليه يتم تصنيف طرق الترسيب إلى صنفين أساسيين و هما طرق فيزيائية و طرق كيميائية كما هو موضح في الشكل **(5.II)**:



الشكل (5.II): يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة[14]

1.6.2.II الطرق الفيزيائية (Méthodes physiques):

1.1.6.2.II التبخير تحت الفراغ:

تعتمد هذه التقنية على تبخر المادة المراد ترسيبها و ذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية و تتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح بين [15] (10^{-4} Pa 10^{-3} Pa)، عند تبخر هذه المادة يحدث لها تكاثف و تترسب على سطح الركيزة على شكل طبقة رقيقة، سرعة ترسيب هذه المواد تعتمد على عاملين أساسيين و هما درجة حرارة المصدر و المسافة بين المادة المبخرة الركيزة. يتم تسخين هذه المواد بعدة طرق منها التسخين باستخدام فعل جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان، أو التسخين باستخدام حزمة الالكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة، و من أجل الحصول على أفضل النتائج لابد أن يكون السطح عمودي على تدفق البخار[16].

2.1.6.2. II الرش المهبطي:

ظهرت هذه الطريقة منذ عام 1852 من طرف Grove ثم Pluker [17]، بحيث تعتمد هذه الطريقة على استخدام التفريغ الكهربائي بين الكترودين ناقلين (المصعد و المهبط) بينهما فراغ يحتوي على غاز خامل في ضغط منخفض (كغاز الأرغون لأنه أكبر حجما و متعادلا كهربائيا) [18]، يتم تثبيت مادة الركيزة على المهبط الذي يحمل جهدا سالبا(3KVإلى5KV) أما بالنسبة للمصعد يكون موازيا للمهبط حيث تفصل بينهما مسافة تقدر بالسنتيمتر(بين 3cm و 5cm)، إذا كان الضغط المطبق بين اللبوسين منخفض يتسبب في تفريغ للشحن مما يؤدي إلى تأين لذرات الغاز، تتسارع الأيونات الناتجة تحت تأثير الحقل الكهربائي متجهة نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف [19] في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالاضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة [20] كما هو مبين فالشكل **(7.II)**. و من بين اهم مميزات هذه الآلية سهولة تنفيذها، السماح بترسيب كل أنواع المواد الصلبة، و بالمقابل تظهر سرعة بطيئة لتكوين الطبقات مع عدم تجانس في السمك على كامل مساحة السطح [21]

3.1.6.2.II الإقتلاع بالليزر:

تعتمد على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على الهدف (المادة المراد الترسيب عليها) فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئيا، انطلاقا من كثافة الطاقة الموجهة على الركيزة فيحدث تبخر كثيف و مضيء لكمية كبيرة من المواد فتتشكل سحابة (بلازما) بحيث تعتمد عتبة كثافة طاقة هذه الأخيرة على مادة الركيزة و خصائص مادة الليزر مثل الطول الموجي و مدة النبض، تبعد الركيزة بضع سنتيمترات من مادة الهدف و بوضعية موازية له، عندما تتكاثف المواد المنتزعة على الركيزة نتحصل على طبقة بعد عدة نبضات متتالية، كما يمكن تسخين الركيزة أيضا أثناء النمو لجلب طاقة إضافية للمواد المكثفة و بالتالي يتم تحفيز لتبلور الطبقة الرقيقة [22].

2.6.2.II الطرق الكيميائية (Méthodes chimiques) :

1.2.6.2.II الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):

تقنية (CVD) تشير لنا من خلال اسمها على أنها تشكيل طبقة رقيقة على سطح الركيزة انطلاقا من التفاعلات الكيميائية للمكونات المستخدمة في أشكالها الغازية تحت درجة حرارة أكبر من 300 C° حيث توفر لنا هذه الأخيرة طاقة التنشيط اللازمة لانطلاق التفاعل الكيميائي، تستخدم هذه الطريقة في العديد من المجالات أغلبها صناعة أشباه النواقل[23-24]

من أجل حدوث التفاعل (طاقة التنشيط) لابد من توفر درجة حرارة عالية، لهذه الطريقة عدة تحسينات نذكر منها:

1- الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD):

التفاعلات الكيميائية في هذا الترسيب تتم في ضغط منخفض يتراوح بين (10-10^3 Pa) فينتج منها طبقات تكون غير متجانسة من حيث السمك[25-26].

2- الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PECVD):

يتم تنشيط التفاعل الكيميائي في هذه الطريقة باستخدام البلازما مما يسمح بالترسيب في درجات الحرارة المنخفضة نسبيا (أقل من 300C°) و بالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد [27].

3- الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD):

ترسيب الطبقات الرقيقة في هذه الحالة يكون تحت ضغط أقل من (10 Pa) و ذلك قصد تجنب تلوث الطبقات الرقيقة بالغازات المتواجدة في محيط التجربة [28-29].

2.2.6.2.II تقنية المحلول الهلامي (Méthode de Sol-gel):

تم اكتشاف هذه التقنية بفضل أعمال العالم Ebelmen منذ أكثر من 150 عام [30] ، و تطورت هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية، و المبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في تحويل المحلول إلى هلال عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالبا لترسيب الهلام يمكن استخدام اسلوبين لتشكيل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة) [31].

✓ **طريقة الترسيب بالغمس :**

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول الهلامي و سحبها بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة فنتحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس، و أخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة، و يمكن شرح هذه الطريقة في ثلاث خطوات أساسية هي [32]:

- ❖ غمر الركيزة.
- ❖ سحب الركيزة بسرعة.
- ❖ تبخر المركبات المتطايرة.

✓ **طريقة الترسيب بالطرد المركزي :**

مبدأ هذه الطريقة يعتمد على صب المحلول قطرة قطر على ركيزة تدور بسرعة عالية (عدة ألاف دورة في الدقيقة) فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي بعدها تترك ليتبخر المذيب ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب [33].

لهذه الطريقة أربعة خطوات أساسية:

1- صب محلول الترسيب على الركيزة قطرة قطرة، و يتم توزيع المحلول على كامل سطح الركيزة.
2- تدوير الركيزة إلى غاية السرعة القصوى المطلوبة حيث يتجانس توزيع المحلول بفعل قوة الطارد المركزي.
3- في هذه الخطوة يتم إخراج فائض السائل الموضع و تثبيت سرعة الركيزة للتحكم في سمك الطبقة.
4- في الخطوة الأخيرة يتم تبخير المذيبات و تتشكل طبقة الرقيقة [34]

3.2.6.2.II الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolyse):

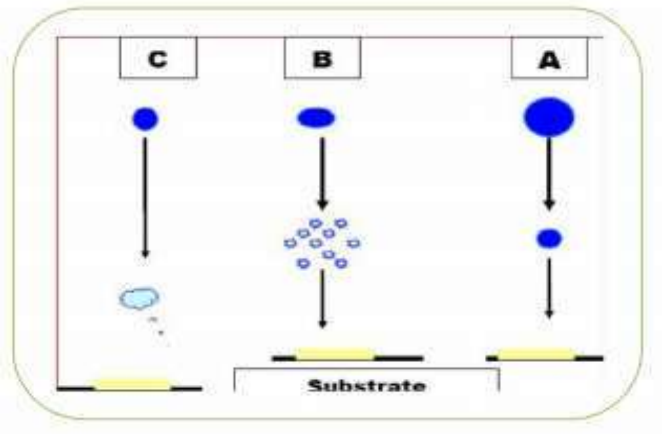
تعد تقنية الرش بالانحلال الحراري (و هي التقنية التي سنستخدمها في بحثنا الحالي) من أسهل الطرق و أقلها تكلفة و قد تطورت في ستينات القرن الماضي [35]. إذ أنها تعتبر من أهم الطرق المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة بالأخص في التطبيقات التكنولوجية، تمتاز هذه الطريقة مقارنة بغيرها بأنه يمكن بواسطتها تحضير أغشية ذات مساحات كبيرة و إستقرارية عالية في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن [36]. و قد كان الباحثان Hotle و Auger أول من استخدما هذه الطريقة سنة 1959م، حيث قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا [37] .

❖ **مبدأ عمل تقنية الرش بالانحلال الحراري:**

تعتمد هذه التقنية على ترذيذ المادة المراد ترسيبها على ركيزة ساخنة و بدرجة حراراة معينة تتعلق بنوع المادة، حيث يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة و الركيزة الساخنة [35]. كما أن هذه التقنية تحول دون تفكك المادة المستعملة قبل أوانها أو قبل استكمال مكونات التفاعل، و يتم ذلك بإذابة المادة الأولية في المذيب و ترذيذها بشكل قطرات محمولة بالغاز، و ذلك من أجل الحصول على غشاء رقيق ذو تركيب كيميائي جيد [38]. تحدث هذه العملية في الهواء أو تحت ضغط منخفض يكون في حدود

(50 torr). يمكن أن نعدد ثلاث طرق للحصول على رذاذ المحلول المحضر و هي: الترذيذ اليدوي، الترذيذ عن طريق ضغط المحلول، الترذيذ بواسطة اهتزازات فوق الصوتية[12].

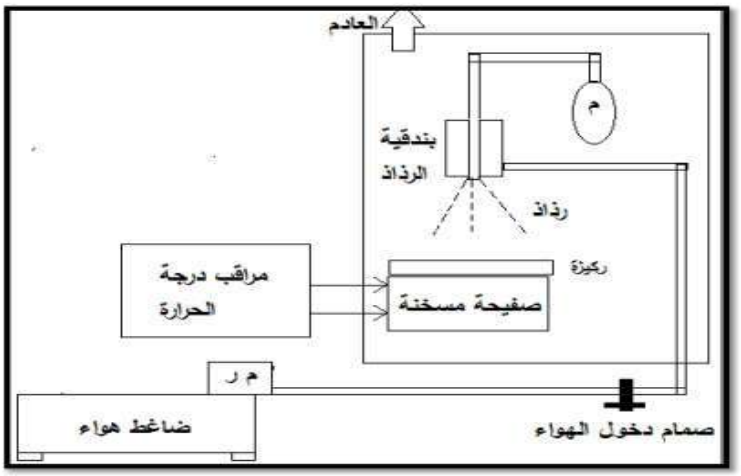
إن مبدأ تكوين الأغشية الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري يعتمد على حجم قطرة المحلول النازلة من جهاز الرش (Nozzle) لأن حجم القطرة إذا كان كبيرا جدا (الحالة A) فإن درجة الحرارة لن تكفي من أجل تحويله إلى بخار مما ينتج راسب صلب غير متجانس، أما في حالة ما إذا كان حجم القطرة صغير جدا (الحالة C) فإنها تجف قبل وصولها إلى الركيزة،أما الحالة المثالية(الحالة B) هي أن يكون حجم القطرة متوسطا حتى يتبخر المذيب قبل الوصول إلى الركيزة أي أن القطرة تصل إلى الركيزة الساخنة على شكل بخار فيحصل التفاعل على الركيزة للحصول على الغشاء [35] كما هو موضح في الشكل **(6.II).**



الشكل (6.II): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة [6]

❖ **التركيب التجريبي:**

يبين الشكل الموالي مخطط لجهاز رذاذ الانحلال الحراري



الشكل (7.II): مخطط لجهاز الرش بالانحلال الحراري [39]

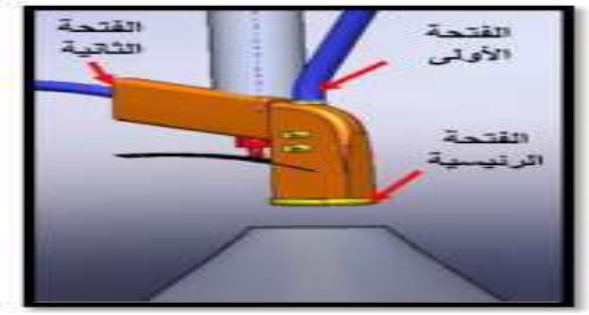
❖ **وظائف عناصر مخطط الجهاز:**

- **بندقية الرذاذ:** تكون داخل الجهاز أي فوق الركيزة حيث يخرج منها رذاذ المادة الكيميائية[40].
- **الركيزة:** و هي عبارة عن شريحة من الزجاج أو مادة غير ذلك و يتم ترسيب الغشاء عليها.
- **حامل الركيزة:**عادة يكون مصنوع من الحديد الذي يقاوم الحرارة و هو عبارة عن المسند الذي توضع عليه الركيزة.
- **مسخن الركيزة:** هو عبارة عن المقاومة الموصلة بالدارة الكهربائية التي تعمل بفعل الجول.
- **صمام دخول الهواء:** و يستخدم الهواء من أجل الضغط على المحلول لتحويله إلى رذاذ.
- **ضاغط الهواء:** و هو عبارة عن مضخة تدفع الهواء أو غاز الأكسجين أحيانا، من أجل أن يمتزج مع المحلول و يتحول إلى رذاذ.
- **مراقب درجة الحرارة:** يستخدم في تثبيت درجة الحرارة المطلوبة لتسخين الوسط و الركيزة [12].

❖ **منظومة الرش بالانحلال الحراري :**

تتألف منظومة الرش بالانحلال الحراري التي تم استخدامها من عدة أجهزة رتبت بحيث يتم الاستفادة منها في تحضير و ترسيب الأغشية الرقيقة لركائز مختلفة، تتكون المنظومة من الأجهزة التالية[10]:

1- جهاز الرش: هو جهاز به ثلاث فتحات مرفق من الفتحة الأولى من أعلاه بأنبوب رقيق في نهايته خزان يستوعب تقريبا 30ml توضح فيه المحاليل المراد رشها، و مرفق من الفتحة الثانية في مستوي أفقي بأنبوب يمر من خلاله هواء مضغوط قادم من ضاغط الهواء، ليخرج كل من المحلول و الهواء المضغوط من أسفل جهاز الرش و عند خروج المحلول يدفع بالهواء المضغوط من فتحات جانب الفتحة الرئيسية، يمكننا في هذا الجهاز التحكم في تدفق المحلول، الشكل **(8.II)** يوضح رسم تخطيطي لجهاز الرش.



الشكل (8.II): رسم تخطيطي يوضح جهاز الرش [10]

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

3- السخان الكهربائي: يتم استخدام المسخن الكهربائي (المصنوع محليا) لغرض التحكم بدرجة حرارة الركيزة الزجاجية المراد ترسيب الغشاء عليها، و لرفع درجة حرارتها إلى درجة الحرارة المطلوبة للتفاعل إذ أن التغيير فيها يسبب تغيير في طبيعة التركيب البلوري للمادة و بالتالي الغير في صفاتها الفيزيائية، و تم ربط المسخن الكهربائي بجهاز متعدد القياسات الرقمي.

4- جهاز متعدد القياسات الرقمي: لمعرفة درجة حرارة الركيزة الزجاجية الموضوعة على السخان الكهربائي تم استعمال متعدد القياسات الرقمي، موصول به مجس حراري حساس موضوع على سطح السخان و به عداد رقمي يؤشر لمقدار درجة الحرارة بالمقياس المئوي.

5- ضاغط الهواء: يتم استخدام ضاغط الهواء لدفع الهواء المضغوط داخل جهاز الرش، حيث يحتوي على منظم يتم من خلاله التحكم بضغط الهواء الخارج منه باتجاه جهاز الرش و ذلك من أجل ضمان نزول المحلول على سطح الركيزة في شكل رذاذ دقيق جدا.

من ايجابيات هذه الطريقة :

- تقنية اقتصادية و ذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة و مكلفة.
- يمكن ترسيب الأغشية على مساحات واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة و استقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقاة من حيث الخواص التركيبية و الضوئية و الكهربائية و ذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر.
- يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرق أخرى[41].

من سلبياتها:

- تتطلب الكثير من الجهد و الوقت للحصول على طبقات متجانسة.
- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر[41].

II .3 تقنيات المعاينة و التحليل:

هناك عدد كبير من التقنيات لمعاينة الطبقات الرقيقة، و التي تعد من أنجع الأساليب لتحديد الخصائص البنيوية و الكهربائية و البصرية للأغشية المحضرة، من بين هذه التقنيات [42]:

- انعراج الأشعة السينية (DRX) من أجل دراسة البنية.
- مطيافية UV – VIS من أجل قياس النفاذية، لسمك الطبقات و من أجل تحديد الثوابت البصرية.
- تقنية المسابر الاربعة من أجل قياس المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية.

II .1.3 الخصائص البنيوية:

تسهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من طبيعة و نظم رصفها و نوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء. كما تساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة و الكثيرة للأغشية تبعا لتغير ظروف التحضير و غيرها من المؤثرات الأخرى. حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة إحدى التقنيات المختلفة لحيود الأشعة السينية [8]

II .1.1.3 انعراج الأشعة السينية DRX:

تمهيد:

اكتشفت الأشعة السينية في أواخر القرن التاسع عشر من قبل الفيزيائي الألماني ويليام رونتجين [43]، و ذلك في سنة 1895م [44]. تستخدم تقنية انعراج الأشعة السينية بشكل واسع في تحديد الخواص البنيوية للأجسام الصلبة و ذلك للشرائح الرقيقة كونها طريقة غير مدمرة للعينات بحيث تتيح الحصول على معلومات حول البنية مثل دراسة حالة الإجهاد المطبقة على الشرائح بالإضافة إلى البنية المجهرية مثل اتجاهات النمو البلوري للطبقات، قياس ثوابت الشبكة و تحديد حجم البلورة. و للوصول إلى كل هذه المعلومات يجب الاستعانة بمنحنيات الانعراج الناتجة[7].

مبدأ عمل انعراج الأشعة السينية:

عند توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة (العينة) جزء من هذه الحزمة ينعكس بواسطة المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة و بشدات مختلفة و هذا تبعا لتوجيه المستويات و عددها و ليتم قياس حيود فوتونات الأشعة السينية الواردة بالنسبة للمستويات الذرية يجب أن تتم في زوايا معينة، حيث يعتمد مبدأ قياس حيود هذه الأشعة على علاقة براغ [24].

في الواقع الموجات المنعكسة من نفس عائلة المستويات تتداخل فيما بينها تداخلا بناءا، الشرط اللازم لهذا التداخل يعطى في شكل قانون براغ و الذي يعطى بالعلاقة التالية:

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

حيث: $\mathbf{d_{hkl}}$: تمثل المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة بقرائن ميلر(h,k,l).

$\boldsymbol{\Theta}$: تمثل زاوية ورود الحزمة و كذلك تعبر عن زاوية الانعكاس عبر المستويات الذرية.

$\boldsymbol{\lambda}$: الطول الموجي للأشعة السينية المرسلة.

n: عدد صحيح يمثل رتبة الأشعة المحادة [45].

من خلال قانون براغ نستطيع استنتاج الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لكل المستويات التي تفصل بينهما مسافة بينية d_{hkl}، و بما أن قيمة $\sin\Theta$ لا تزيد قيمتها على الواحد الصحيح فان قانون براغ يوضح أن القيمة $n\lambda$ لابد أن تكون أقل من $2\ d_{hkl}$، و بالإضافة الى أن أقل قيمة للعدد n هي الواحد الصحيح على هذا يكون الشرط الواجب توافره لحدوث الحيود عند الزاوية 2Θ (الزاوية بين شعاع الحيود و الشعاع النافذ) هو **(2.II)** $\lambda \leq 2d_{hkl}$.[4]

- ***ثوابت الشبكة:***

إن معرفة العوامل البينية الخاصة بأية مادة و التي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمرا مهما في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة.[4]. حيث كل المواد التي تمتلك بنية بلورية تتميز بثابت له علاقة بالمسافة d و معاملات ميلر (h,k,l) [5]. ففي حالة التركيب المكعب الذي يمثل النمط السائد لتركيب(NiO) (a,b,c) تمثل الأبعاد الشبكية إذ أن (a=b=c) [4] و بذلك يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (DRX) باستعمال الصيغة التالية[46]:

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

- ***القد الحبيبي (D):***

القد الحبيبي للأغشية يتعلق بكل من الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمادة، حيث سمحت عبارة ديباي-شيرر بتقدير حجم الحبيبات بالاستعانة بحيود الأشعة (X) [21]. التي تعطى بحسب العلاقة التالية[47]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \textbf{(4.II)}$$

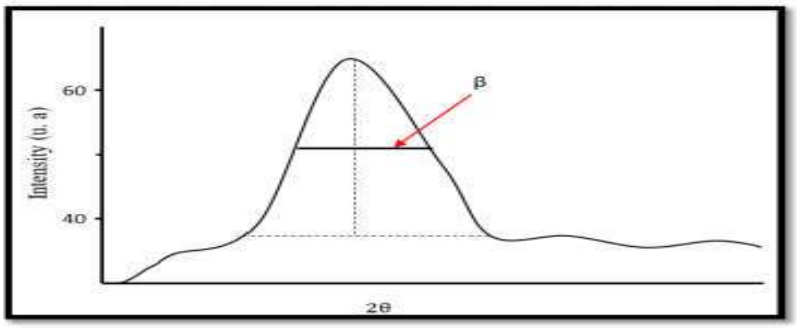
حيث:

K: ثابت قيمته 0.9.

λ: الطول الموجي للأشعة السينية ($\lambda = 1.54056$ A°).

β: قيمة منتصف عرض أعلى قمة .

Θ: زاوية براغ.



الشكل (9.II): طريقة تحديد عرض منتصف القمة [10]

- ***الانفعال المتوسط (ε):***

يعبر الانفعال عن التشوه الحاصل في الشبكة البلورية نتيجة للإجهادات الداخلية الناتجة بين سطح الركيزة و الغشاء المرسب عليها. يتم تقدير قيم الانفعال المتوسط (ε) للأغشية أكسيد النيكل وفق الصيغة التالية [48].

$$\varepsilon = \frac{a-a_0}{a_0} \qquad \textbf{(5.II)}$$

حيث:

ε : هو الانفعال المتوسط في الأغشية الرقيقة.

$\boldsymbol{a_0}$: ثابت الشبكة النظرية للأغشية الرقيقة.

$\boldsymbol{a}$: ثابت الشبكة التجريبي.

- ***كثافة الانخلاعات (δ):***

تمثل كثافة الانخلاع (δ) عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة المساحة في تلك البلورة، و هي النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاع و مربع القد الحبيبي (D)، و يتم حساب كثافة الانخلاعات باستخدام علاقة (Williamson and Smallmans) [46]:

$$\boldsymbol{\delta = \frac{1}{D^2}} \qquad \textbf{(6.II)}$$

II .2.3 الخصائص الكهربائية:

تم دراسة الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل المطعمة و النقية عن طريق تقنية المسابر الأربعة و ذلك لتحديد المقاومية و الناقلية النوعية للعينة [10].

1.2.3.II تقنية المسابر الأربعة:

تهدف هذه التقنية لمعرفة المقاومية السطحية للأغشية الرقيقة و من ثم تحديد قيمة الناقلية، حيث يعتمد جهاز هذه التقنية على أربع مسابر متوضعة على سطح الغشاء الرقيق و متباعدة بشكل مستقيم و بمسافات متساوية، يوفر مصدر تيار (I) يمر بين المسبارين الخارجيين بشدات مختلفة، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق الجهد (U)، و من خاصية هذه التقنية أن المسافة (s) التي تفصل بين هذه النقاط أكبر و بكثير من سمك الشريحة (d) من خلال هذه الشروط يمكن تحديد المقاومة بالعلاقة :[10]

$$\frac{U}{I} = K\frac{\rho}{d} \qquad \textbf{(7.II)}$$

ρ: مقاومية الغشاء الرقيق.

d: سمك الغشاء الرقيق.

$\frac{\rho}{d}$: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق و تمثل المقاومة و تعطى وحدتها (Ω).

K: تمثل معامل التناسب من الشكل $(\ln 2/\pi)$.

و بتعويض قيمة K في العلاقة **(7.II)** نتحصل على العلاقة **(8.II)** التي تسمح بحساب المقاومية:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\ \left(\frac{U}{I}\right)\right) \qquad \textbf{(8.II)}$$

3.3. II الخصائص الضوئية:

تتم دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية–المرئية هذه الأخيرة تسمح لنا بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة.

1.3.3. II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية:

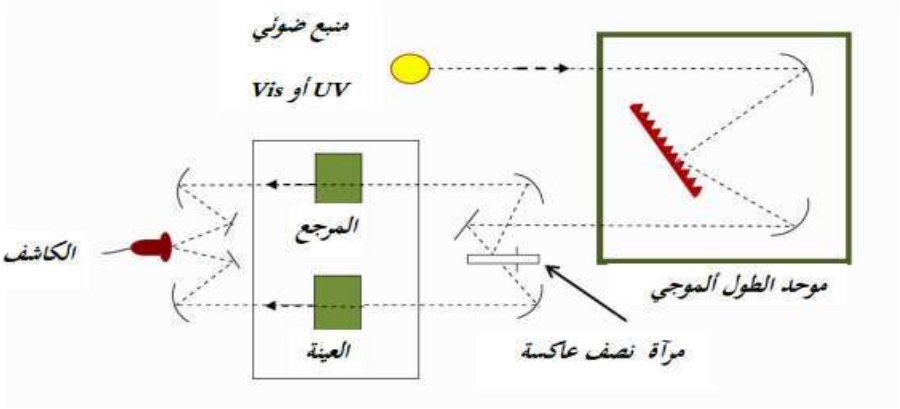
مبدأ التقنية:

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقالات الإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحولات الالكترونية في المجال المرئي (800nm-350) و الأشعة فوق البنفسجية (350nm-200) [49].

حيث يتكون مطياف UV – Vis من مصدر ضوء مكون من مصباحين:

- مصباح الديتريوم الذي يبعث منه أطوال موجية من 180nm إلى 400nm (فوق البنفسجي)
- مصباح التنغستين الذي يسمح بتحديد موجات من 400nm إلى 800nm (المرئي) [49]

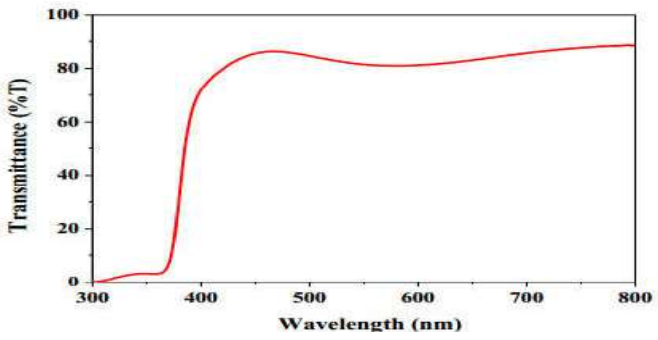
مبدأ هذه التقنية موضح في الشكل التالي **(10.II):**



الشكل (10.II): رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية [14]

تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد الطول الموجي الذي يقوم بمعالجة هذه الموجة فتنتج عنها في كل مرة حزمة من الفوتونات التي لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة و أخرى تمر عبر المرجع و بعد ذلك توجه الحزمتان لضوء الكاشف لمقارنة النتائج [50]

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية للطبقة الرقيقة تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المرئية كما هو موضح في الشكل **(11.II)** حيث يكمن استثمار هذه المنحنيات لحساب سمك الطبقة الرقيقة و كذلك الخصائص الضوئية منها: الفاصل الطاقي (Eg) و معامل الانكسار...الخ .[36]



الشكل (11.II): طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي [36]

النفاذية (T):

رمز لها بـ T و تعرف على أنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ I_T عبر المادة و الشدة الابتدائية للاشعاع الساقط I_0 على المادة الممثلة بالمعادلة التالية:**(9.II)**:[51]

$$T(\%) = \frac{I_T}{I_0} \times 100 \qquad \textbf{(9.II)}$$

حيث:

I_0: هي شدة الضوء الساقطة

I_T: شدة الضوء النافذ

تحديد معامل الامتصاص α:

و يتم ذلك باستخدام قانون (Beer) الذي يربط بين تدفق الضوء النافذ و معامل الامتصاص و يعطى بالمعادلة **(10.II)**.[53]

$$\alpha = -\frac{1}{d}\ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \qquad \textbf{(10.II)}$$

حيث:

α: معامل الامتصاص.

d: سمك الغشاء الرقيق.

معامل الخمود K:

يعبر هذا المعامل عن كمية الطاقة التي تمتصها إلكترونات المادة من طاقة فوتونات الاشعاع الساقطة عليها و يرتبط بمعامل الامتصاص و يعطى بالعلاقة التالية **(11.II)**:[54]

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad \textbf{(11.II)}$$

حيث:

λ: الطول الموجي للاشعة الساقطة.

معامل الانكسار n:

هو النسبة بين سرعة الضوء في الفضاء الحر c و سرعته في الوسط v و يعطى بالعلاقة التالية **(12.II)**:[55]

$$n = \frac{c}{v} = [(\frac{1+R}{1-R})^2 - (K^2 + 1)]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \qquad \textbf{(12.II)}$$

الإنعكاسية R:

تعرف بأنها النسبة بين شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة I_R و شدة الضوء الساقط عليها I_0 و تعطى بالعلاقة **(13.II0)**:[52]

$$R(\%) = \left(\frac{I_R}{I_0}\right).100 \qquad \textbf{(13.II)}$$

الامتصاصية A:

تعرف على أنها النسبة بين شدة الضوء الممتص I_A من طرف مادة معينة بالنسبة لشدة الضوء الوارد I_0 و تعطى بالعلاقة **(14.II)**:[41]

$$A(\%) = \left(\frac{I_A}{I_0}\right).100 \qquad \textbf{(14.II)}$$

الفاصل الطاقي (Eg):

يعرف الفاصل الطاقي بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، و قد سميت بالمحظورة أو الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة و لا تستقر فيها الالكترونات في أشباه النواقل النقية و إنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة، يعد الفاصل الطاقي من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، و تقل في بعضها الآخر[54]. و المعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص α و الفاصل الطاقي E_g تعطى بعلاقة (Tauc) كالآتي [56]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B\,(h\nu - E_g) \qquad \textbf{(15.II)}$$

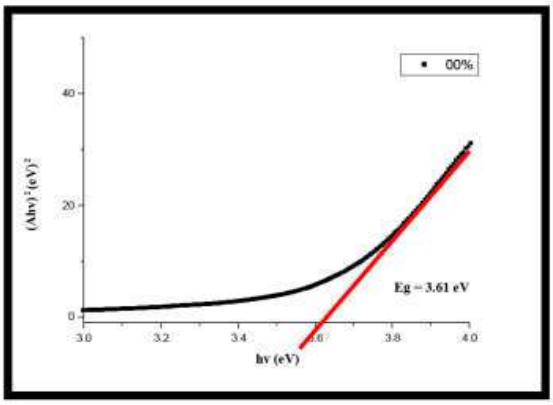
حيث:

B: ثابت

hν: طاقة الفوتون و وحدتها (eV)

E_g: الفاصل الطاقي و وحدته (eV)

برسم منحنى بين $(\alpha h\nu)^2$ و طاقة الفوتون $(h\nu)$ و بمد الجزء المستقيم أو رسم المماس للجزء الخطي من هذا البيان ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $((\alpha h\nu)^2 = 0)$ فنحصل على قيمة الفاصل الطاقي و هذا يحقق المعادلة $(h\nu = Eg)$ و يمثل الفاصل الطاقي البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقي الممنوع للانتقال المباشر المسموح كما في الشكل **(12.II)** [38].



الشكل (12.II): منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقوي لأكسيد النيكل النقي [10]

- **طاقة أورباخ:**

تعد طاقة أورباخ Eu من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة [57]، و بموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ و معامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة **(16.II)** [56]:

$$\alpha = \alpha_0 \, e^{(\frac{h\nu}{E_u})} \qquad \textbf{(16.II)}$$

و يمكن كتابتها بالعلاقة **(17.II)**:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + (\frac{h\nu}{E_u}) \qquad \textbf{(17.II)}$$

$\boldsymbol{\alpha_0}$: معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

$\boldsymbol{E_u}$: طاقة أورباخ.

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

مراجع الفصل الثاني:

[1] K.L.Chopra ،"Thin Films Phenomena" ،McGraw – Hill Book Company،New York ، (1969).

[2] Bhavana Godbole, Nitu Badera, S.B. Shrivastav et V. Ganesan. Asimple chemical spray pyrolysis apparatus for thin film preparation. Jornal of Instrum. Soc of india vol 39 N 1. Mars 2009.

[3] زيد." الأغشية الرقيقة" بحث مقدم لنيل درجة البكالورياس في علم الكيمياء، جامعة القادسية، 2017.

[4] ع. ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية للأغشية $Ni_{(1-x)}$ Zn_xO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجيستر، جامعة بابل، العراق، 2011.

[5] ع.مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2017.

[6] ب.مروة، د. نبيلة" تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)"مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2017).

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

[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] ح. مهى، ع. إيمان، دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف (Spin Caoting)، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، (2019).

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

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

[12] إ . بالطيب ،" دراسة الخواص البنيوية المورفولوجية و الضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل المحضرة بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري " مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة ورقلة ، (2019) .

[13] R. Gheriani, Thèse de Doctorat D'Etat, (2445).

[14] أ. طيب " الخصائص البنيوية و الضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل و المحضرة بطريقة الطرد المركزي " ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف-المسيلة (2018).

[15] 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).

[16] 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).

[17]P. M. Bellan , "Fundamentals Of Plasma Physics ", Pasadena; California , (2004).

[18] C. Pedonssat, Doctorat Es Science, Uni. Pan Sabbatines Tôlons ,(1999) .

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

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

[21] ف. خلفاوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (Co)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر، الوادي (2018).

[22] F.Ynineb," Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco)" ,Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, (2009)

[23] A. Moustaghfir, " Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces D'oxyde De Zinc ", Université Blaise Pascal, Novembre, (2004).

[24] A. Hafdallah," Etude Du Dopage Des Couches Minces De Zno Elaborées Par Spray Ultrasonique ", Thème De Magister, Université De Constantine,(2007)

[25] H. Zhu, H. Jia, D. Liu, Y. Feng, L. Zhang, B. Lai, T. He, Y. Ma, Y. Wang, J.Yin, Y. Huang, Y. Mai, "Applied Surface Science", p 6018– 6023 , (2012) .

[26] P. M. MARTIN, Introduction to surface engineering and functionally engineered materials, Scrivener-WILEY, Canada, (2011)91, 102.

[27] J. Panigrahi , D. Behera, I. Mohanty, U. Subudhi, B. B. Nayak, B. S.Acharya, "Applied Surface Science", 304–311, (2011).

[28] J. Mathews, R. Roucka, J. Xie, S.-Q. Yu, J. Menéndez And J. Kouvetakis,"Applied Physics Letters", 133506, 1-3 , (2009)

[29] P. Y. YU, M. CARDONA, fundamentals of semiconductors physics and materials properties, Spring, New York, (2010)7, 8

[30] W.Hamd "Elaboration Par Voie Sol-Gel Et Etude Microstructurale De Gels Et De Couches Minces De Sno2", Thèse De Doctorat, Université De Limoges , (2009)

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

[32] د. شيماء، خ. سمية، "تحضير و دراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز و عدد الطبقات" مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر، بسكرة، (2020).

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

[34] M . C. Benachour ," Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De Tio2 Dopées A L'erbium ,A Différentes Températures Et Epaisseurs ", Memoir Magistere , Universite Mentouri-Constantine, (2011)

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

[36] س. رحماني، ج. واسع،" تحضير و دراسة طبقات أحادية و ثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري" ،مذكرة ماستر، جاكعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2017).

[37]T. T. John, K. P. Vijayaknmar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba and T. Abe,"Effect of variation of Indium on structural and opticalproperties of IndiumSulfidethin films", IEE Explore, vol. 32, no. 9, P. 155 -157, (2009)

[38] م. بان خالد،" دراسة بعض الخواص البصرية و الكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري" مجلة الهندسة و التكنولوجيا، المجلد 30، العدد.6، (2012).

[39] D. Paul joseph, P. Renugambal, M. Saravanan, Philip Raja,C. Venkateswaran, "Effect of Li doping on the structural, optical and electrical properties of spray deposited SnO2thin films" , Thin Solid Films , vol 517 , 2009.

[40] ق. نور الإيمان، م. إيمان " دراسة و تحضير أغشية رقيقة لأكسيد الزنك النقي (ZnO) بتقنية الرذاذ بالانحلال الحراري" مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2019).

[41] ل. سقني، " تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe) "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر، الوادي (2016).

[42] خ. بن ساسي، ن. مبروكي"دراسة تأثيرمصدر النيكل على الخصائص البصرية و الكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل" مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2017).

[43] أ. د. نعيمة عبد القادر أحمد، أ. د. مُحَمَّد أمين سليمان،" علم البلورات و الأشعة السينية"، دار الفكر العربي، (2005).

[44] د. ساسي مظلوم صالح، "كتاب فيزياء الجوامد"، مطبعة الجامعة التكنولوجية مركز التعريب و النشر، بغداد، (1981-1982)..

[45] د. عبد الفتاح أحمد الشادلي، " فيزياء الجوامد الجزء الاول" مصر، عين شمس.

[46] S. S. Chiad, A. A. Kamel, O. Z. Abed, effect of thickness on the structural parameters of (NiO) films prepared by the chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 10, No. 3, 2014, p. 17-26

[47] F.Yakuphanoglu, S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, The determination of the optical band and optical constant of non -crystalline and crystalline ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, J. Optoelectronics and Advanced material, Vol. 9, No. 7, 2007, p. 2180-2185

[48] M. Mekhnache, A. Drici, L. S. Hamideche, H. Benzarouk, A. Amara, L. Cattin, J. C. Bernede and M. Guerioune, Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO: Al) substrates, J. Superlattices and Microstructures, Vol. 49, No. 5, (2011), 510–518

[49] A.Taabouche , "Etude Structurale Et Optique De Films Minces Zno Elaborés Par Voie Physique Et/Ou Chimique ",Thèse Doctorat , Université Frères Mentouri Constantine ,(2015)

[50] R. Jurgen, Meyer-Arendt "Introduction To Classical And Modern Optics", Fourth Edition, Published By Prentice-Hall Inc, (1995).

[51] S.M.H.Al-Jawad, A.S.Sabr, A.K.Elttayef, Doping Effect on Structure, Optical, & Sensing Properties of Nanocrystalline(SnO2) [11] Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition (CBD) Technique,2016.

[52] ع. دقة، ط. مصباحي، " تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[53] س. الجواد، أ. صبر، ع. اللطيف،" تأثير التشويب على الخواص التركيبية و التحسسية لأغشية ثنائي أكسيد القصدير نانوية التبلور، مجلة الهندسة التكنولوجيا، المجلد.34، الجزء (B)، العدد.5، 2016

[54] م. ع منصور، " دراسة الخواص التركيبية و البصرية لأغشية (ZnO-Cu)، المحضرة بطريقة APCVD، العدد 2 ، المجلد5 ، 2012

[55] S.S Al-Rawi, S. J. Shakir and Y N. Husan,"Solid State Physics", Pbpublishing of Mousal University Arabic Version (1990)

[56] F.Yakuphanoglu, S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, The determination of the optical band and optical constant of non -crystalline and crystalline ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, J. Optoelectronics and Advanced material, Vol. 9, No. 7, 2007, p. 2180-2185

[57] A. F. Saleh, Structural and morphological studies of NiO thin films prepared by Rapid thermal oxidation method, I. J. Application or Innovation in Engineering & Management, Vol. 2, No. 1, (2013),p. 16-21

الفصل الثالث

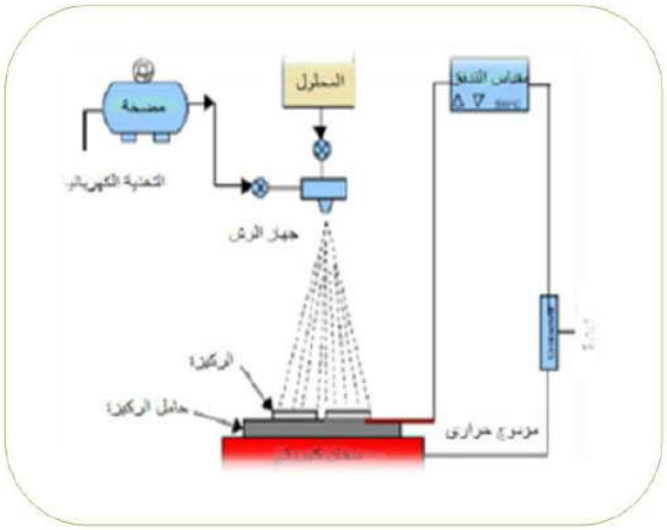
تحضير العينات، تحليل النتائج و مناقشتها

1.III.مقدمة:

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

2.III. منظومة الرذاذ الانحلال 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.III)** منظومة الرش برذاذ الانحلال الحراري.



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

1.2.III.وظيفة العناصر الرئيسية لتركيب التجريبي:

- ✓ **حامل الركيزة:** و هو 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.III.ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري:

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

تكمن الآلية التي تستند عليها هذه التقنية لتشكيل الأغشية في الحالة النقية، في ارتباط 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.III.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.III.المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد النيكل:

الجدول**(1.III)**:يوضح المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد النيكل

نترات النيكل السداسي: **الصيغة الجزيئية** $Ni(NO_3)_2 .6H_2O$ **الكتلة المولية:**290.79g/mol **الكثافة:**$2.05g/cm^3$ **نقطة الانصهار:**56,7 °C	
الميثانول: **الصيغة الجزيئية:**CH_3OH **الكتلة المولية:**32.04g/mol **الكثافة:**$0.792g/cm^3$ **نقطة الانصهار:**-97.6 °C	
حمض الخل: **الصيغة الجزيئية:**CH_3COOH **الكتلة المولية:**60.05g/mol **الكثافة:**$1.05g/cm^3$ **نقطة الانصهار:**16.6 °C.	
3. كلوريد النحاس **الصيغةالجزيئية:** $CuCl_2$ **الكتلةالمولية:** 134g/mol **الكثافة:** $3,386\ g/cm^3$ **نقطةالانصهار:**498°C	

2.3.III.تهيئة الركائز الزجاجية:

في دراستنا اخترنا استعمال قواعد زجاجية من نوع (Glass Slide Microscope CAT.NO.7105P) أبعادها $(25.4\times76.2\times1.2)mm^3$ و الموضحة في الشكل **(2.III)**، حيث أن اختيار نوعية الركيزة المناسبة يعد من أهم العوامل التي تساهم في نجاح عملية الترسيب، إلى جانب ذلك من الضروري الانتباه إلى أهمية تنظيف الركائز والعمل في جو معقم قدر الإمكان من أجل تجنب تلوث المحلول وللتخلص من الشوائب أيضا[12].

الشكل**(2.III):**الركائز الزجاجية المستخدمة.

1.2.3.III.تنظيف الركائز:

يعتبر تنظيف الركائز من الخطوات المهمة التي تساعد في عملية الالتصاق الجيد على شكل أغشية رقيقة وسمك موحد ويكون ذلك من خلال إزالة الدهون وآثار الغبار و خلوها من الخدوش، و تتمثل 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 الأسيتون لمدة 15 دقيقة لإزالة أي أثر على القاعدة.
- ✓ تجفف القواعد الزجاجية باستخدام مجفف كهربائي مع تجنب اللمس المباشر لعدم تلويثها.

3.3.III تحضير المحاليل الكيميائية:

1.3.3.III تحضير المحلول لعينات أكسيد النيكل الغير مطعمة:

نقوم بإذابة 0.8729g من مادة نترات النيكل $Ni(NO_3)_2 .6H_2O$ في 30 ml من ماء ثنائي التقطير و هذا للحصول على محلول بتركيز 0.1mol/L و هذا بالاعتماد على العلاقة التالية :

$$M_{Ni(NO3)}=M.C.V \qquad (1.III)$$

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

بعد سحق كل كتلة في مهراس هاون (Hawn) نقوم بإذابتها بإضافة (20 ml) من الماء المقطر و(10 ml) 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 وانحلال المادة.

2.3.3.III.تحضير المحلول للعينات المطعمة:

في هذا العمل قمنا باستعمال مصدر المادة المطعمة بأيونات النحاس انطلاقا من كلوريد النحاس $CuCl_2$ ، بحيث تم حساب النسب الوزنية (1%، 0% = wt%) للنحاس انطلاقا من المعادلات التالية:

$$\text{wt\%} = \frac{m_{Cu}}{m_{Ni}}$$

من المعادلة السابقة يمكن إيجاد كتل كلوريد النحاس $CuCl_2$ وفقا للنسب الوزنية المطلوبة وهذا باستعمال العلاقة التالية:

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{m_{_{\text{CuCl}_2}}}{M_{\text{CuCl}_2}}$$

حيث M_{CuCl2} هي الكتلة المولية الجزيئية كلوريد النحاس، m_{CuCl_2} هي كتلة كلوريد النحاس. نتائج حسابات النسب الوزنية لتطعيم أغشية أكسيد النيكل بذرات النحاس موضحة في الجدول التالي:

1	0	Cu(wt%)
0.00224	0	m_{Cu} (g)
0,00654	0	m_{CuCl_2} (g)

الجدول (2.III):يوضح كميات كلوريد النحاس حسب نسب التطعيم

3.3.3.III.الشروط التجريبية لتحضير غشاء رقيق من أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس:

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°.
- حجم المحلول الابتدائي المستعمل (V=30 ml=0.03 l)

- تركيز المحلول (C=0.1mol/l)
- يثبت زمن الترسيب عند 10 min
- المسافة الفاصلة بين المرذاذ والركيزة قدرها 12cm
- مصدر ذرات النيكل في المحلول الابتدائي $Ni(NO_3)_2 .6H_2O$
- مصدر المادة المطعمة بذرات النحاس $CuCl_2$.

4.3.III.ترسيب أغشية أكسيد النيكل بتقنية رذاذ الانحلال 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°
- ✓ 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 النيكل 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 الى كسر الزجاج أو تشققه.

4.III.طرق معاينة الأغشية الرقيقة:

في هذه العمل التجريبي قمنا باستعمال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية **(UV-VIS Spectrophotometer)** و هذا للتحديد الخواص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد النيكل النقية والمطعمة بواسطة أيونات النحاس بنسب وزنية مختلفة (0%،1%)

5.III.تحليل النتائج ومناقشتها

1.5.III. حساب سمك الأغشية:

تم حساب سمك الأغشية المترسبة و هذا بالاعتماد على قياس الميزان الحساس، حيث قمنا بوزن الركيزة الزجاجية قبل وبعد عملية الترسيب عن طريق استغلال العلاقة التالية:

حيث d سمك الأغشية، Δm هو فرق الكتلة قبل و بعد الترسيب، ρ:كثافة المادة المرسبة، s: مساحة سطح الغشاء.
تم تحديد سمك الغشاء، و القيم المتحصل عليها موضحة في الجدول **(3.III)**.

الجدول **(3.III):**قيم كل من سمك العينة، النفاذية، فجوة الطاقة الممنوعة، معامل الانكسار و معامل الخمود لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعمة بالنحاس

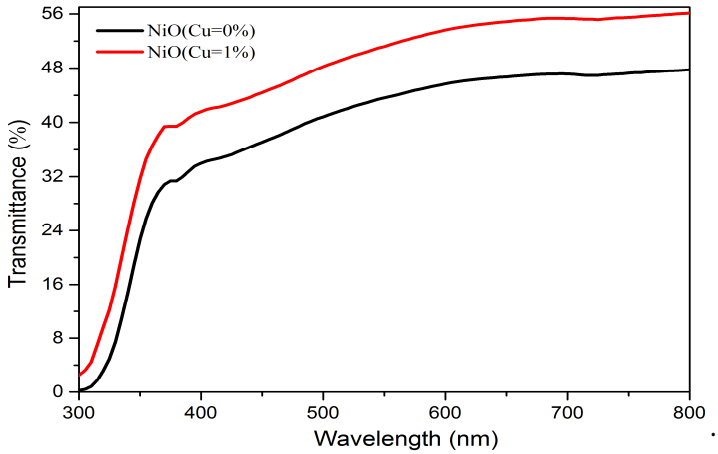
Cu(wt%)	0%	1%
سمك العينات d (nm)	**326**	**151**
النفاذية الضوئية (T)عند (550nm)	**43.35%**	**51.29%**
فجوةالطاقة الممنوعة E_g(eV)	**3.80**	**3.71**
معامل الانكسار(n) عند (550nm)	**1.63**	**1.92**
معامل الخمود(k) عند (550nm)	$\mathbf{9.77.10^{-3}}$	$\mathbf{1.25.10^{-2}}$

III.2.5. الخصائص الضوئية:

III.1.2.5.طيف النفاذية الضوئية:

يوضح الشكل**(3.III)** طيف النفاذية الضوئية بدلالة الطول الموجي المتغير ضمن المجال (nm 300-800) لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس عند نسبة وزنية (1%)، حيث أظهرت النتائج أن جميع الأغشية النقية و المطعمة ذات شفافية جيدة إذ وصلت النفاذية إلى أكثر من (50%) في منطقة الطيف المرئي و منطقة تحت الحمراء القريبة بينما نلاحظ نفاذية منخفضة في المنطقة فوق البنفسجية تزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية ما بين (380 - nm400)، و المعروفة بحافة الامتصاص الأساسية، و هذا ما يثبت أن المادة هي شبه موصل ذو فجوة طاقة واسعة و أن طاقة الفوتونات في المنطقة عالية النفاذية لا تعاني من امتصاص[4].

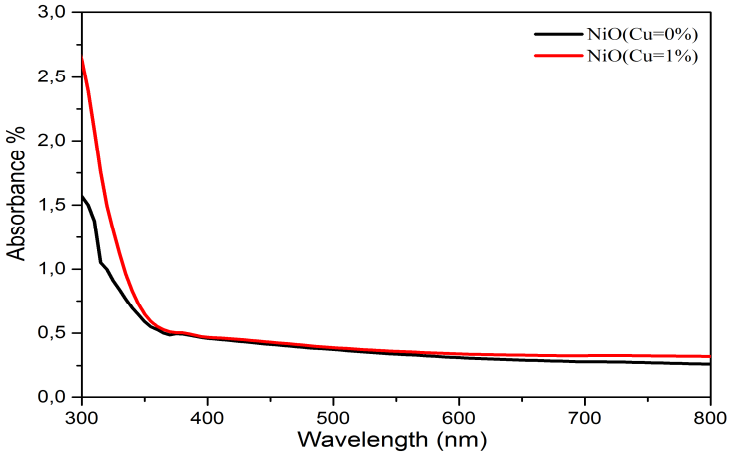
بينت النتائج أغشية أكسيد النيكل النقية تبدي نفاذية وصلت إلى (43.35%) ثم ترتفع إلى (51.29%) عند الأغشية المحضرة عند نسبة (1%)بالتطعيم بالنحاس وزنية.إن الاختلاف في قيم النفاذية يعود إلى الاختلاف في سمك العينات إذ تقل نسبة النفاذية بزيادة سمك الأغشية المحضرة حسب قانون (Beer-Lambert).إضافة إلى ذلك وجود العيوب البلورية التي قد ترافق عملية تحضير الأغشية و التي تمثل مناطق توهين للأشعة الكهرومغناطيسية المارة خلال الغشاء[5].



الشكل**(3.III)**: طيف النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس بنسب وزنية (1%)

2.2.5.III.طيف الامتصاصية الضوئية:

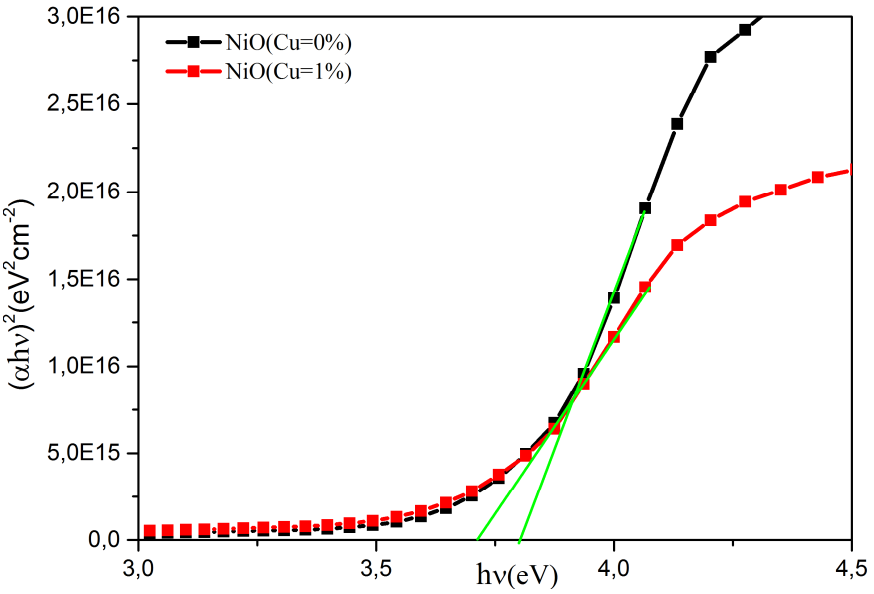
تمت دراسة طيف الامتصاصية بنفس ظروف النفاذية، حيث رسمت العلاقة البيانية الامتصاصية كدالة للطول الموجي كما موضحة في الشكل**(4.III)**.حيث نلاحظ جليا أن قيمة الامتصاصية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم تتزايد بصورة تدريجية عند منطقة الطيف الفوق بنفسجي، و هذا ما يشير إلى حصول انتقالات الكترونية مباشرة بين عصابتي التكافؤ والتوصيل، كما يدل على أن التطعيم بذرات النحاس تؤدي إلى زيادة المستويات المانحة بالقرب من حزمة التوصيل، و بالتالي الزيادة في عدد إلكترونات الحرة التي تعمل على امتصاص الفوتونات لتنتقل من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى[6].



الشكل**(4.III)**: منحنى تغيرات معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس بنسب وزنية (1%)

3.2.5.III. فجوة الطاقة الممنوعة:

تم حساب قيم فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس بنسب وزنية (0%،1%)، استنادا إلى علاقة (Tauc) و ذلك برسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$كدالة لطاقة الفوتون $(h\nu)$ ومن ثم الاعتماد على امتداد الخط المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفوتون $(h\nu)$ عند النقطة $(\alpha h\nu)^2=0$ ، تمثل نقطة التقاطع قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح و النتائج ممثلة في الشكل **(5.III)**.تم حساب قيم فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعمة و النتائج مسجلة في الجدول **(3.III)**، حيث أثبتت النتائج المتحصل عليها تقارب كبير جدا بين قيم فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية أكسيد النيكل المحسوبة ونتائج المنشورة سابقا [7]. فمن اجل أغشية أكسيد النيكل النقية كانت قيمة فجوة الطاقة الممنوعة في حدود (3.80eV)، في المقابل نلاحظ أن هناك نقصان في قيم فجوة الطاقة الممنوعة من (3.71eV) بزيادة نسبة التطعيم بواسطة ذرات النحاس، و يعزى هذا النقصان في قيم فجوة الطاقة للأغشية المطعمة إلى أن التطعيم بذرات النحاس أدى إلى تكوين مستويات موضعية جديدة أو ما يعرف بالمستويات المانحة تقع داخل فجوة الطاقة و بالقرب من عصابة التوصيل عملت بدورها على إزاحة مستوى فيرمي نحو عصابة التوصيل و من ثم امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الأقل مما أدى إلى نقصان في قيم فجوة الطاقة الممنوعة[8].



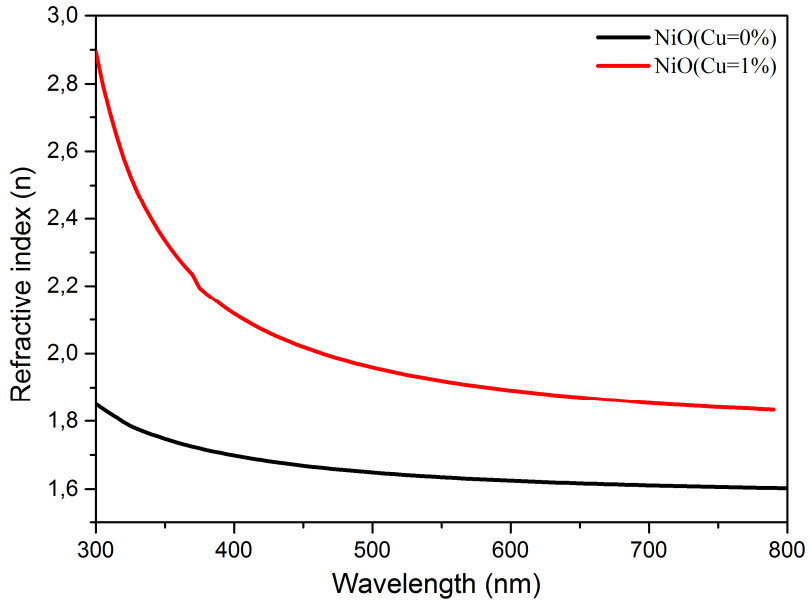
الشكل**(5.III)**: منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس بنسب وزنية (1%)

4.2.5.III.معامل الانكسار:

تم تحديد معامل الانكسار (n) استنادا إلى العلاقة التالية:

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

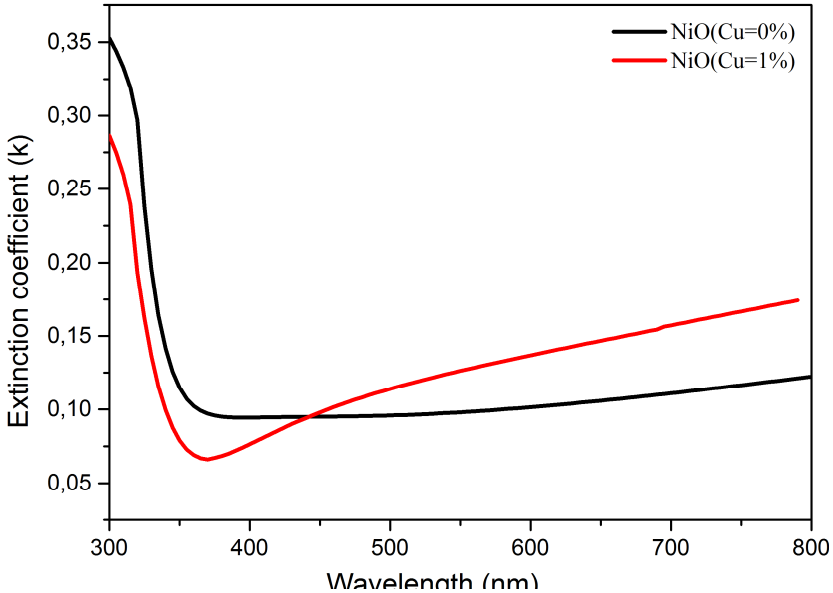
يمثل الشكل **(6.III)** منحنى تغير معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعم بالنحاس بنسب وزنية (0%،1%) و النتائج ممثلة في الشكل**(6.III)**.تم تحديد قيم معامل الانكسار لكل الأغشية عند الطول الموجي (550nm) و النتائج موضحة في الجدول **(3.III)**.وقد بينت النتائج المتحصل عليها أن معامل الانكسار يأخذ قيم عالية عند الأطوال الموجية القصيرة (منطقة الطيف الفوق بنفسجي) ثم يعقبه ثبات نسبي في منطقة الأطوال الموجية الطويلة (منطقة الطيف المرئي ومنطقة تحت الحمراء القريبة).كما لاحظنا زيادة مهمة في قيم معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل بعد عملية التطعيم بالنحاس من (1.63) إلى(1.92) مقارنة بأغشية أكسيد النيكل النقية ، و يمكن أن تفسر هذه الزيادة في قيم معامل الانكسار إلى تأثير زيادة نسبة التطعيم على حجم الحبيبات البلورية و التي لها تأثير مباشر على كثافة المادة و التي تساهم بدورها في التقليل من سرعة انتشار الضوء خلال مروره بالمادة[9].



الشكل**(6.III)**: منحنى تغيرات قرينة الانكسار كدالة لطول موجة لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس بنسب وزنية (1%)

5.2.5.III.معامل الخمود

الشكل **(7.III)** يبين تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس بنسب وزنية (0%،1%).تبين النتائج المتحصل عليها أن معامل الخمود يتناقص تدريجيا بتزايد الطول الموجي الفوتون عند منطقة الطيف الفوق بنفسجي، بينما لاحظنا استقرار لهذا الأخير في منطقة الطيف المرئي ومنطقة تحت الحمراء القريبة،وهذا ما يفسر على أن هناك زيادة في الامتصاصية عند منطقة الطيف الفوق بنفسجي أدت بدورها إلى زيادة معامل الامتصاص ومن ثم زيادة في معامل الخمود[9].



الشكل **(7.III)**:منحنى تغيرات معامل الخمود كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس بنسب وزنية (1%)

6.III.الخلاصة:

في هذا الفصل تم التعرف على التركيب التجريبي المستخدم لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس بنسب وزنية (0%،1%). كما قمنا بمعاينة هذه الأغشية بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية- المرئية بغرض تحديد خصائصها الضوئية، أظهرت النتائج تزايد في قيم النفاذية الضوئية في منطقة الطيف المرئي مع زيادة التطعيم بالنحاس، بينما بينت قيم الفاصل الطاقي نقصان في قيمه تبعا لزيادة نسب التطعيم بأيونات النحاس.

مراجع الفصل الثالث

[1] ن.حمروني، ع.بليلة، الدراسة البنيوية و الضوئية و الكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس،مذكرةماستر،جامعة الوادي،(2017) .

[2]س.رحماني،ج. واسع، تحضير و دراسة طبقات أحادية و ثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر، جامعةورقلة، (2017).

[3]م. عدائكة، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية لأكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي،(2019).

[4]ج.بوصبيع ص.الح، ص.لبيهيات،دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي،(2018).

[5]بالطيب إبراهيم، دراسة الخواص البنيوية المورفولوجية و الضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة (2019).

[6] S. Yılmaz, E. McGlynn, E. Bacaksız, J. Cullen, R. K. Chellappan, Structural, optical and magnetic properties of Ni-doped ZnO micro-rods grown by the spray pyrolysis method, Chemical Physics Letters, 525–526, 72-76, (2012).

[7] T.Taşdemirci,Synthesis of copper-doped nickel oxide thin films: Structural and optical studies, Chemical Physics Letters Volume 738, 136884, 2020.

[8] Benkhetta Youcef, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique, Mémoire de fin d'étude en Master, Université Med Khider Biskra, (2013).

[9]ر.عبدالله منيف،ر.عبدالوهاب إسماعيل،ص.جاسم مُحَمَّد، دارسة الخواص التركيبية و البصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي ، مجلة تكريت للعلوم الصرفة،(1)18، (2013).

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

تم تحضير اغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي و المطعم بالنحاس (Cu) بنسب وزنية (1%-0%) على ركائز زجاجية اعتمادا على تقنية الرش برذاذ الانحلال الحراري، تحت درجة حرارة (480 C°).

حيث استخدمنا محلول نترات النيكل السداسي $\mathbf{Ni(NO_3)_2.6H_2O}$ كمصدر لأيونات النيكل بتركيز 0.1 mol/L ، و محلول كلوريد النحاس $CuCl_2$ بنفس التركيز، و قد تمت دراسة تأثير التطعيم بالنحاس على الخصائص الضوئية للأغشية المحضرة .

سمحت الدراسة الضوئية للاغشية من خلال منحنى النفاذية في مجال الأطوال الموجي أن أغشية أكسيد النيكل النقية تبدي نفاذية وصلت إلى (43.35%) ثم ترتفع إلى (51.29%) عند الأغشية المحضرة عند نسبة (1%)بالتطعيم بالنحاس وزنية.إن الاختلاف في هذه القيم يعود إلى الاختلاف في سمك العينات إذ تقل نسبة النفاذية بزيادة سمك الأغشية المحضرة حسب قانون (Beer-Lambert).إضافة إلى ذلك وجود العيوب البلورية التي قد ترافق عملية تحضير الأغشية و التي تمثل مناطق توهين للأشعة الكهرومغناطيسية المارة خلال الغشاء .

أما قيم الامتصاصية فتتزايد بصورة تدريجية عند منطقة الطيف الفوق بنفسجي، و هذا ما يشير إلى حصول انتقالات الكترونية مباشرة بين عصابتي التكافؤ والتوصيل، كما يدل على أن التطعيم بذرات النحاس تؤدي إلى زيادة المستويات المانحة بالقرب من حزمة التوصيل، و بالتالي الزيادة في عدد إلكترونات الحرة التي تعمل على امتصاص الفوتونات لتنتقل من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى.

أيضا قيم فجوة الطاقة الممنوعة كانت في حدود (3.80eV)، ثم تتناقص إلى (3.71eV) بزيادة نسبة التطعيم بواسطة ذرات النحاس، و يعزى هذا النقصان في قيم فجوة الطاقة للأغشية المطعمة إلى أن التطعيم بذرات النحاس أدى إلى تكوين مستويات موضعية جديدة أو ما يعرف بالمستويات المانحة تقع داخل فجوة الطاقة و بالقرب من عصابة التوصيل عملت بدورها على إزاحة مستوى فيرمي نحو عصابة التوصيل و من ثم امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الأقل مما أدى إلى نقصان في قيم فجوة الطاقة الممنوعة

معامل الانكسار يأخذ قيم عالية عند الأطوال الموجية القصيرة (منطقة الطيف الفوق بنفسجي) ثم يثبت في منطقة الأطوال الموجية الطويلة (منطقة الطيف المرئي ومنطقة تحت الحمراء القريبة).كما لاحظنا زيادة مهمة في قيم معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل بعد عملية التطعيم بالنحاس من (1.63) إلى(1.92) مقارنة بأغشية أكسيد النيكل النقية ، و يمكن أن تفسر هذه الزيادة في قيم معامل الانكسار إلى تأثير زيادة نسبة التطعيم على حجم الحبيبات البلورية و التي لها تأثير مباشر على كثافة المادة و التي تساهم بدورها في التقليل من سرعة انتشار الضوء خلال مروره بالمادة

أيضا معامل الخمود يتناقص تدريجيا بتزايد الطول الموجي الفوتون عند منطقة الطيف الفوق بنفسجي، بينما لاحظنا استقرار لهذا الأخير في منطقة الطيف المرئي ومنطقة تحت الحمراء القريبة، وهذا ما يفسر على أن هناك زيادة في الامتصاصية عند منطقة الطيف الفوق بنفسجي أدت بدورها إلى زيادة معامل الامتصاص ومن ثم زيادة في معامل الخمود.

من خلال هذا العمل تبين أنه عند الزيادة في نسب التطعيم تتغير خواص المادة فقد أدت إلى تحسين الخصائص الضوئية و ذلك بزيادة شفافية أغشية أكسيد النيكل أما الامتصاصية تؤدي إلى زيادة المستويات المانحة بالقرب من حزمة التوصيل، الزيادة في عدد إلكترونات الحرة التي تعمل على امتصاص الفوتونات لتنتقل من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى، أما فجوة الطاقة الممنوعة و معامل الخمود تتناقص و معامل الانكسار يزداد

و في الأخير نستنتج أن التطعيم بنسب مختلفة من عنصر النحاس يؤثر على الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة.

الملخص:

في هذا العمل تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) النقي و المطعم بالنحاس (Cu) و المرسبة على ركائز زجاجية عند درجة حرارة (480 C°) بتقنية الرش بالانحلال الحراري. حيث درست الخصائص الضوئية للأغشية (NiO) النقية و المطعمة بالنحاس بنسب تطعيم (0%,1%). و قد بينت نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية–المرئية أن أغشية أكسيد النيكل النقية نفاذية وصلت إلى (43.35%) ثم ترتفع إلى (51.29%) عند الأغشية المطعمة بنسب وزنية (1%) من النحاس، أما قيم الامتصاصية لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم تتزايد بصورة تدريجية عند منطقة الطيف الفوق البنفسجي، أما قيم فجوة الطاقة الممنوعة تتناقص بزيادة نسبة التطعيم بالنحاس من (3.80%–3.71%) كما يأخذ معامل الانكسار قيم عالية عند الأطوال الموجية القصيرة ثم يعقبه ثبات نسبي في منطقة الأطوال الموجية الطويلة، أيضا معامل الخمود فيتناقص تدريجيا بتزايد الطول الموجي للفوتون عند منطقة الطيف الفوق بنفسجي بينما يستقر في منطقة الكيف المرئي و تحت الحمراء.

الكلمات المفتاحية: أكسيد النيكل، أغشية رقيقة، معدن النحاس، الرش بالانحلال الحراري، التحليل الطيفي للأشعة الفوق بنفسجية

Abstract:

The work was done with the preparation of thin, pure Nickel oxide (NiO) films, a copper restaurant (Cu), which are deposited on glass piles at 480C° with thermal decay technology. The optical properties of pure and copper infested films (NiO) were studies at a vaccination rate of 0%, 1%. The results of the UV-visual spectrum analysis showed that clean nickel oxide membranes were permeable (43.35%) and rose to (51.29%) in membranes fed by weight (1%) of copper, while the absorption values of pure nickel oxide and the dopant were gradually increasing in the UV-spectrum area, the prohibited energy gap values were decreasing by increasing the percentage of copper inoculation (3.80%-3.71%), the refraction coefficient took high values at short wavelengths and was followed by a relative stability in the long wavelength area, and the column gradually grew in the UV and UV area.

Keywords: nickel oxide, thin films, copper metal, spraying by pyrolysis, UV spectoscopy