

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف - المسيلة

ميدان: علوم المادة

فرع: الفيزياء

تخصص: فيزياء الطاقة

والطاقات المتجددة



كلية : العلوم

قسم : الفيزياء

رقم : Ph/ENR/03/2024

## مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب : عقوني أسامة

تحت عنوان

دراسة استخدام مواد نانوية من أكسيد النيكل المشوب بالنحاس لتخزين  
الطاقة

**Investigation of Cu-doped NiO nanomaterials for  
energy storage**

تمت المناقشة يوم 2024/06/10 أمام اللجنة المكونة من :

رئيسا	جامعة محمد بوضياف - مسيلة -	أستاذ	دغفل البحري
مشرفا ومقررا	جامعة محمد بوضياف - مسيلة -	أستاذ محاضر - ب	بن رزقة الحاج
مناقشا	جامعة محمد بوضياف - مسيلة -	أستاذ محاضر - أ	علالي جمال
مناقشا	جامعة محمد بوضياف - مسيلة -	أستاذ محاضر - أ	عماري الربيع

السنة الجامعية : 2024/2023

## شكر وعرفان

" الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات وما توفيقني إلا بالله عليه توكلت إليه

أنيب "

أتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى أستاذي ومشرفي على هذا العمل الأستاذ

" د.بن رزقة الحاج " له كل التقدير والإحترام لمجهوداته وتوجيهاته لي في هذا

الدور، كما لا أنسى كمال من الأساتذ " ط.د. مسعودي فتحي " و" ط.د سياسي عبد

الرحيم " الذي سانداني طوال هذا المشوار بتعليماته ونصائحه لإنجاز هذا العمل.

أشكر الأستاذ " بروفيسور كنفل البحري " على قبوله ترأس هذه اللجنة

وكذلك أشكر الأساتذة " د.عمار بوخاري و د.غلامي جمال " لقبولهم مناقشة هذه

### المذكرة

كما أتقدم بخالص الشكر إلى كل من قدم لي يد العون في إتمام هذا

العمل أخص بالذكر " ط.د. كيميا لمياء ممتاح " .

## إهداء

بسم الله والصلاة والسلام على رسول الله أما بعد ، أهدي ثمرة جهدي  
وإجتهادي إلى من أنارت طريقتي إلى من كان دعائها سر نجاحي إلى أئمة  
وأئمة ما في الوجود " أمي الحبيبة "

إلى من أمني وشجعني لتحقيق أهدافي " والدي الغالي " أسأل الله  
أن يحفظه ويطول في عمره وإلى كل إخوتي وجميع أهلي وإلى أصدقائي :  
بلال - بشير - أكرم - رابع - بالخصوص الحاج بن رزقة أنا وصديقا وقدوة  
لي .

1. عقوني أسامة -

صفحة	قائمة الفهرس	عنوان
i	.....	شكر وعرهان
ii	.....	الإهداء
xi	.....	قائمة الأشكال
x	.....	قائمة الجداول
xiv	.....	قائمة الرموز
1	.....	المقدمة العامة

## الفصل الأول ا :عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الصفحة	عنوان	ترقيم
5	المقدمة	1-1
5	لمحة تاريخية	2-1
5	تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO)	3-1
6	تصنيف المواد	1-3-1
7	خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO)	4-1
8	الخصائص الكهربائية	1-4-1
8	فجوة الطاقة $E_g$	1-1-4-1

9	الناقلية الكهربائية	2-1-4-1
9	المقاومة السطحية	3-1-4-1
10	الحركة الكهربائية	4-1-4-1
11	ثابت العزل الكهربائي	5-1-4-1
11	الخصائص الضوئية	2-4-1
13	الانعكاسية (R)	1-2-4-1
13	النفاذية (T)	2-2-4-1
14	الإمتصاصية (A)	3-2-4-1
14	معامل الإمتصاص	4-2-4-1
15	معامل الخمود (K)	5-2-4-1
15	معامل الجودة	6-2-4-1
16	الأكاسيد الناقلة الشفافة النقية والمطعمة	5-1
16	التطعيم من نوع n	1-5-1
16	التطعيم من نوع p	2-5-1
17	تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	6-1
18	عموميات حول أكسيد النيكل ومعدن النيكل	7-1
18	تعريف معدن النيكل (Ni)	1-7-1
18	تعريف أكسيد النيكل (NiO)	2-7-1

19	إختيار أكسيد النيكل	3-7-1
19	الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل	4-7-1
19	البنية البلورية لأكسيد النيكل	1-4-7-1
20	خصائص الكهربية	2-4-7-1
21	الخصائص الضوئية	3-4-7-1
21	الخصائص الكيميائية	4-4-7-1
22	تطبيقات أغشية النيكل	8-1
23	آليات التطعيم	9-1
23	التطعيم الخارجي	1-9-1
23	التطعيم الداخلي	2-9-1
24	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النحاس وأكسيد النحاس (Cu)	10-1
24	الخلاصة	11-1
	المراجع	

## الفصل الثاني || :عموميات حول الأغشية الرقيقة.

الصفحة	العنوان	التروقيم
30	المقدمة	1-11

30	مفهوم الأغشية الرقيقة	2-ii
30	تطبيقات الأغشية الرقيقة	3-ii
31	تطبيقات تخزين الطاقة	1-3-ii
31	تطبيقات الضوئية	2-3-ii
32	تطبيقات المغناطيسية	3-3-ii
32	تطبيقات الإلكترونية	4-3-ii
32	تطبيقات الكيمائية	5-3-ii
32	تطبيقات البيولوجية	6-3-ii
32	مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة	4-ii
33	آلية تشكيل الأغشية الرقيقة	5-ii
34	مراحل تشكيل الأغشية الرقيقة	6-ii
35	أنماط نمو الأغشية الرقيقة	7-ii
36	العوامل التي تؤثر بها الركيزة على تكوين الغشاء الرقيق	8-ii
36	الخلاصة	9-ii
	المراجع	

## الفصل الثاني، III : طرق الترسيب وطرق التحليل

الصفحة	العنوان	ترقيمه
40	تمهيد	1-III
41	طرق الفيزيائية للترسيب	2-III
41	الترسيب بالبخار الفيزيائي (PVD)	1-2-III
41	التبخير الفراغي	2-2-III
43	الرش المهبطي	3-2-III
43	الإستأصال بالليزرالنبضي	4-2-III
43	الطرق الكيميائية للترسيب	3-III
43	الترسيب البخار الكيميائي (CVD)	1-3-III
44	عمليات (CVD) المختلفة	2-3-III
44	طريقة الرش الإنحلال الحراري (chemical Spray pyrolysis)	3-3-III
45	تقنية السائل الهلامي (SOL-GEL)	4-3-III
46	طريقة الطلاء بالغمس (dip coating)	1-4-3-III
47	طريقة الترسيب بالطلاء بالدوران (spin coating)	2-4-3-III
47	إيجابيات وسلبيات طريقة (SOL-GEL)	3-4-3-III
48	تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة	4-III
48	الخصائص البنيوية	1-4-III

48	الحيود الأشعة السينية (XRD)	1-1-4-III
48	مبدأ تشغيل الجهاز حيود الأشعة السينية (XRD)	2-1-4-III
50	ثابت الشبكة	3-1-4-III
51	معامل الحجم الحبيبي	4-1-4-III
52	الخصائص الضوئية	2-4-III
52	التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS)	1-2-4-III
53	سمك الطبقة (d)	2-2-4-III
54	معامل الإمتصاص (a)	3-2-4-III
55	فاصل الطاقى ( $E_g$ )	4-2-4-III
55	طاقة أورباخ ( $E_u$ )	5-2-4-III
56	الخصائص الكهربائية	3-4-III
56	تقنية النقاط الأربعة	1-3-4-III
75	الخلاصة	5-III
	المراجع	

## الفصل IV: تحضير العينات وتحليل النتائج ومناقشتها

الصفحة	العنوان	الترقيم
--------	---------	---------

62	تمهيد	1-IV
62	العمل التجريبي لتحضير العينات وترسيب الأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل المطعم	2-IV
62	التركيب التجريبي لمنضومة (spin coater)	1-2-IV
63	وظيفة العناصر الرئيسية لتركيب التجريبي لجهاز (spin coater)	1-1-2-IV
63	تحضير الاغشية	2-2-IV
65	إختيار الركيزة	1-2-2-IV
65	الشروط التجريبية لتحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل النقي والمطعم	2-2-2-IV
66	العناصر الكيميائية المشاركة في تحضير محاليل	3-2-2-IV
68	تحضير المحلول لعينات أكسيد النيكل النقي	4-2-2-IV
68	عينات أكسيد النيكل المطعم.	5-2-2-IV
71	ترسيب الطبقات الرقيقة بواسطة طريقة الدوران (spin coting)	6-2-2-IV
72	المعالجة النهائية (التلدين)	7-2-2-IV
73	النتائج والتحليل.	3-IV
73	تحليل الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس .	1-3-IV
73	التحليل الهيكلي لاغشية أكسيد النيكل بتقنية حيود الأشعة السينية XRD	1-1-3-IV
73	أغشية الرقيقة من أكسيد النيكل النقي .	2-1-3-IV
75	تحديد الثوابت الشبكة .	3-1-3-IV

75	معامل القد الحبيبي.	4-1-3-IV
76	أغشية الرقيقة من أكسيد النيكل النقي والمطعم.	2-3-IV
78	الخصائص الضوئية .	3-3-IV
78	النفاذية	1-3-3-IV
80	الإمتصاصية	2-3-3-IV
81	فجوة الطاقة الممنوعة	3-3-3-IV
83	طاقة اورياخ	4-3-3-IV
83	الخلاصة	4-IV
	المراجع	

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
6	يوضح بعض الأكاسيد البسيطة والمركبة.	(1-1)
7	أهم أنواع الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	(2-1)
8	بعض خصائص (TCO)	(3-1)
9	الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة .	(4-1)
18	يبين بعض الخواص الفيزيائية لمعدن النيكل (Ni)	(5-1)
19	يبين بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل .	(6-1)
20	بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل .	(7-1)
21	بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل.	(8-1)
22	يوضح أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل .	(9-1)
66	يوضح بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية لرباعي هيدرات أسيتات النيكل (NiO)	(1-IV)
66	يوضح بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية لثنائي كلوريد النحاس (CuCl <sub>2</sub> )	(2-IV)
67	خصائص الكيميائية لإثانول	(3-IV)
67	الخصائص الكيميائية والفيزيائية لمونوثانوأمين (MEA)	(4-IV)
69	يوضح حساب نسب الكواشف	(5-IV)
71	بعض تغيير الكتل والحجوم لكل من أكسيد النيكل و المصدر التطعيم (CuCl <sub>2</sub> )	(6-IV)

75	بعض الثوابت البنيوية لاغشية NiOx النقية المحضرة بمولاريات مختلفة .	(7-IV)
77	بعض المعلمات الهيكلية للطبقات الرقيقة من اكسيد النيكل النقي والمطعم بال نحاس (Cu)	(8-IV)
82	الفجوة البصرية وطاقة اورياخلاغشية NiO النقي والمطعمة ب 12.5% Cu	(9-IV)

## قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الأشكال
7	موضع الحزم الثلاثة للطاقة في كل من موصلات العوازل اشباه موصلات	(1-1)
12	أطياف كل من النفاذية ، الإمتصاصية ،الإنعكاسية.	(2-1)
12	تعلق الطيف المواد الناقلة الشفافة بكل من $\lambda_p$ و $\lambda_{gap}$	(3-1)
16	يمثل حزمتي التكافؤ والتوصيل في حالة النقية (a) والمطعمة (b)	(4-1)
17	تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة	(5-1)
18	يوضح بعض الخصائص العامة ل لون وشكل أكسيد أسيتات نيكل	(6-1)
20	بنية CFC لاكسيد النيكل و سطح الموجه وفق الإتجاه (111)	(7-1)
20	يوضح تركيب الهنديسي لمركب أكسيد النيكل NiO	(8-1)
21	يوضح فاصل الطاقى لأكسيد النيكل NiO	(9-1)
33	رسم تخطيطي يوضح خطوات تصنيع الطبقات الرقيقة.	(1-II)
35	رسم تخطيطي يوضح مراحل كالتشكل الأغشية الرقيقة.	(2-II)
36	يوضح أنماط نمو طبقات الرقيقة.	(3-II)

- 40 مخطط يوضح طرق الترسيب الأغشية الرقيقة. (1-III)
- 41 رسم تخطيطي لتقنية التبخير تحت الفراغ. (2-III)
- 42 يوضح مبدأ عملية الرش المهبطي. (3-III)
- 43 يوضح عملية الترسيب بالإقتلاع بالليزر. (4-III)
- 44 يوضح مبدأ تقنية CVD (5-III)
- 45 يوضح التركيب المستعمل في طريقة رذاذ إنحلال الحراري . (6-III)
- 46 يوضح ترسيب الطبقات الرقيقة عن طريق الطرد المركزي (a) الغمر (b) (7-III)
- 46 يوضح ترسيب الطبقات الرقيقة عن طريق الغمر (dip coating) . (8-III)
- 47 يوضح مراحل ترسيب الطبقات الرقيقة عن طريق الطرد المركزي (spincoating) (9-III)
- 49 رسم توضيحي لإنحراف الأشعة x على المستويات البلورية (10-III)
- 50 رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية (11-III)
- 51 العلاقات التي تسمح بحساب ثوابت الشبكية (12-III)
- 52 طريقة تحديد عرض المنصف القيمة  $\beta$  (13-III)
- 53 رسم تخطيطي لتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية uv-vis (14-III)
- 54 يوضح طريقة تحديد هامش التداخل لتحديد السماكة (15-III)
- 55 منحني يمثل الفاصل الطاقي لطبقة رقيقة من NiO (16-III)
- 56 مثال على تحديد طاقة ارباخ من تباين  $\ln(a)$  دالة  $hv$  لطبقة رقيقة من NiO (17-III)
- 57 يوضح رسم تخطيطي يمثل جهاز النقاط الأربعة لقياس الناقلية الكهربائية (18-III)

- 62 التركيب التجريبي لجهاز spin coater (1-IV)
- 63 يمثل لمراحل صنع الطبقات الرقيقة لنيكل NiO (2-IV)
- 64 يمثل مخطط تفصيلي لمراحل صنع الطبقات الرقيقة من أكسيد النيكل النقي والمطعم (3-IV)
- 65 يوضح نوع الزجاج المستعمل زجاج غير ناقل (1) زجاج ذات سطح ناقل (2) (4-IV)
- 67 يوضح لون وشكل وطبيعة كل من أكسيد النيكل وثنائي كلوريد النحاس (5-IV)
- 68 يوضح زجاجتي الإثانولومونوثانوأمين (MEA). (6-IV)
- 68 يوضح مخطط تفصيلي لتحضير محلول نقي من أكسيد النيكل . (7-IV)
- 69 الأدوات و الاجهزة المستعملة في تحضير محلول نقي من NiO . (8-IV)
- 70 رسم تخطيطي يوضح تحضير محلول من أكسيد النيكل المطعم بالنحاس Cu (9-IV)
- 70 يوضح الأدوات المستعملة والمواد لتحضير محلول مطعم . (10-IV)
- 71 الإعداد التجريبي يوضح مراحل الأخيرة لترسيب طبقات رقيقة (11-IV)
- 72 يوضح معالجة الحرارية النهائية لعينات في درجة حرارة 400 درجة مئوية . (12-IV)
- 73 أنماط حيود الأعشة السينية XRD. (13-IV)
- 74 يوضح قيم معامل نسيج (TC) لأغشية النقية NiO . (14-IV)
- 76 مخطط حيود طبقات الرقيقة من أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس . (15-IV)
- 76 قيم معامل نسيج (TC) لأغشية NiOx (16-IV)
- 78 طيف النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد النيكل النقي. (17-IV)
- 79 طيف النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس 0.8 مولارية (18-IV)

80	طيف الإمتصاصية الضوئية للأغشية اكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس 0.8 مولارية كلية	(19-IV)
	طيف الإمتصاصية الضوئية للأغشية اكسيد النيكل النقية والمطعمة بالنحاس 0.8 مولارية كلية	(20-IV)
81	الفجوة البصرية لأغشية النيكل النقي	(21-IV)
81	الفجوة البصرية لأغشية NiO المطعم 12.5% Cu	(22-IV)
82	طاقة ارباخ للأغشية NiO (a) النقي و (b) المطعم 12.5% Cu	(23-IV)

### قائمة الرموز

الرمز	المعنى	الوحدة
TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة	--
BC	عصابة النقل	--
BV	عصابة التكافؤ	--
$E_c$	طاقة مستوى النقل	eV
$E_v$	طاقة مستوى التوصيل	eV
$E_g$	فجوة الطاقة	eV
$N_H$	كثافة الإلكترونات	$\text{Cm}^{-3}$
d	سمك الغشاء	nm
T	النفاذية	%
A	الإمتصاصية	--

$\text{Cm}^{-1}$	معامل الإمتصاص	$a$
J.S	ثابت بلانك	$h$
Hz	التردد	$\nu$
eV	طاقة الفوتون	$h\nu$
--	عدد صحيح يسمى رتبة الحيود	$N$
degree	زاوية براغ	$\theta$
$\text{A}^{\circ}$	الطول الموجي	$\lambda$
$\text{A}^{\circ}$	المسافة بين مستويين بلوريين	$d_{hkl}$

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة:

إن علم الفيزياء من العلوم التطبيقية التي ساهمت في التقدم العلمي والتكنولوجي الواسع بحيث أصبح لأنصاف النواقل دورا مهما في حياتنا اليومية وذلك بفضل خصائص الأكاسيد الشفافة الكهربائية والضوئية.. إلخ، حسب الدراسات التي تقوم على أساسها مثل أكسيد النيكل (NiO) [1].

كما تدخل الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) في صناعة الأغشية الرقيقة دورا كبيرا و ذات أهمية، حيث أخذت هذه الأخيرة إهتمام العديد من الباحثين من خلال دخولها في تطوير عدة مجالات صناعية وبحثية نذكر منها مجال الإلكترونيات الضوئية ، مجال البطاريات مثل بطاريات Ni-CD القابلة للشحن ، الكواشف ، المحفزات الضوئية [2] ، ومن أهم الخصائص المميزة للأكاسيد الناقلة الشفافة الناقلة الكهربائية والشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء ، كأشباه نواقل أكسيدية مثل ( NiO ; SnO.... ) حيث كانت معظم إستخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة في شكل أغشية رقيقة محضرة بطرق مختلفة [3,4].

ونتيجة التطور العلمي فقد تطورت حتى طرق الترسيب للأغشية الرقيقة وأصبحت بدرجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء ، وتوجد أهم الفروع الفيزياء الحالة الصلبة (فيزياء الأغشية الرقيقة) ، فقد أصبح فرعاً قائماً بحد ذاته بتعامل هذا الفرع مع أجهزة الدقيقة [5] ، بسهولة تحضيرها وترسيبها و مع تعدد طرقها المميزة [6] ، كطريقة الرش الكيميائي الحراري... إلخ من الطرق. ومن أهم هذه الطرق طريقة محلول-هلام (Sol-Gel) لسهولة توفر الأدوات المختلفة و التي سيتم عرضها في هذا البحث.

كما يعرف أكسيد النيكل NiO من الأكاسيد الناقلة الشفافة وهو عبارة عن شبه ناقل من نوع p بفجوة واسعة في نطاق من 3.6ev إلى 4ev ، حيث يمتلك خصائص ضوئية وكهربائية ومغناطيسية فريدة من نوعها كما أنه شفاف في المجال المرئي وناقل كهربائي جيد ، مما أهله أن يكون عنصراً فعالاً في تكنولوجيا ، ويتم إستخدامه بشكل متكرر للنوافذ الذكية الموفرة للطاقة ، و الأفلام لأجهزة الكهروضوئية ، والمحفز ، وكاثود البطاريات ، ومسبار الغاز [5].

من خلال هذا العمل سنقوم بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل NiO النقي و المطعم بالنحاس Cu حيث يتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير التركيز المولاري للنيكل و تركيز النحاس على الخصائص البنيوية و الضوئية للأغشية التي سيتم تحضيرها بتقنية الطلاء بالدوران " Spin-Coating " .

بحيث سيتم عرض هذا العمل في أربعة فصول:

1. الفصل الأول: سنتطرق في هذا الفصل إلى التعرف على مفهوم الأكاسيد الموصلية الشفافة، كذلك التعرف على أكسيد النيكل (NiO) و معدن النحاس (Cu) الذي يعتبر عنصر التشويب في بحثنا هذا .
  2. الفصل الثاني: في هذا الفصل سوف نتطرق إلى مفهوم الأغشية الرقيقة ومبدأ ترسيبها وطرق نموها.
  3. الفصل الثالث: سنتعرف في هذا الفصل إلى بعض طرق الترسيب الفيزيائية والكيميائية المعتمدة في تحضير الأغشية الرقيقة وبعض تقنيات التحليل والتوصيف و سنركز في شرحنا على الطريقة التي قمنا باتباعها في ترسيب الأغشية الرقيقة وهي طريقة محلول-هلام بالطلاء بالدوران أو "Sol-Gel , Spin-Coating".
  4. الفصل الرابع: وخصّص الفصل الرابع لشرح كيفية تحضير الاغشية الرقيقة المراد دراستها ثم عرض ومناقشة النتائج التي تم الحصول عليها :
- حيث ركزنا اكثر على عرض النتائج التي تم الحصول عليها من التوصيف ، بواسطة تقنيات مختلفة للأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل النقي NiO وأكسيد النيكل المشوب بالنحاس (CNO) ، مع محتوى نحاس 12.5% وزنا
- تمت مناقشة الخصائص الهيكلية والبصرية للأغشية الرقيقة النقية المحضرة بتركيزات مولارية مختلفة (0.2، 0.4، و0.8 مولار). تم اختيار العينة ذات الخصائص المميزة لتطبيقات تخزين الطاقة، وتم تحضير وتوصيف ومناقشة عينة مشوبة بنسبة 12.5% وزناً من النحاس بنفس التركيز المولاري لتلك العينة.

- [1] K.L.Chopra,"Thin films phenomena", McGraw-Hill(1966)
- [2] س.بن عمر ،"دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري" ،مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة قاصدي مرياح، ورقلة ، (2012).
- [3] O.Caporaletti,"Electrical and optical properties of sputtering ZnO thin films solar energy material",vol.7,p.65(1982).
- [4] R. Barnum, Biotechnology, An introduction, 2nd Edition, Thomson Brooks, 10, Davis drive, Belmont CA 94002, USA,( 2005) .
- [5] ع. نجم صالح، إبراهيم حسن ،"دراسة تأثير نوع وطبيعة الأرضية على الخواص البصرية لأغشية (NiO) المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني" ، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العدد.20،الرق2،ص131-126 (2015).
- [6] غ.سرحان أحمد الدليمي،" تحضير الأغشية الرقيقة من صبغة ليزرية ومطعمة لبوليمر وقياس سمكها " مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية ، المجلد 25 ، العدد 2 ، (2012).

## الفصل الأول:

عموميات حول الأكايد الناقلات الشفافة

## 1-1- المقدمة:

تُعتبر الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من أهم الموصلات في أشكال المادة الصلبة حيث أعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية، وذلك لتطبيقاتها الواسعة في مجال الخلايا الشمسية والمحسسات (الكواشف) والإلكترونيات البصرية وكذا تخزين الطاقة، وتعرف TCO بمميزاتها الإلكترونية كارتفاع كل من ناقليتها الكهربائية ونفاذيتها البصرية (شفافيتها للضوء المرئي) مثل أكسيد النيكل وأكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$ ;  $\text{NiO}$ ... الخ مما لفت انتباه المتزايد للباحثين بهذه المواد [1].

في هذا الفصل سنتعرف على بنية هذه الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) وبالتحديد أكسيد النيكل (NiO) وأهم خصائصه الفيزيائية مع ذكر بعض تطبيقاته وكذلك التعرف على معدن النحاس (Cu) الذي يعتبر عنصر التشويب في بحثنا هذا.

## 1-2- لمحة تاريخية عن الأكاسيد الناقلة الشفافة:

برزت دراسة المواد شبه الناقلة في أوائل القرن التاسع عشر منها الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تُعد من المواد الأساسية في صناعة الأغشية الرقيقة، حيث توالت عدة بحوث و إكتشافات في مجالها مع مرور الزمن ونذكر منها [2]:

1. في سنة 1907 من قبل الباحث (balder) أين لاحظ أول إزدواج بين خاصية الناقلية الكهربائية والشفافية الضوئية على الطبقة الرقيقة من أكسيد الكاديوم CdO الذي تم تصنيعه [3].
2. أول أكسيد موصل شفاف تم تسجيل براءة إختراعه و إكتشافه في حالة غير مطعمة ومطعمة هو أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )، و هذا في عام 1931 و 1942 على التوالي [4].
3. معظم المواد (TCO) هي أشباه موصلات من نوع n، حيث تمت ملاحظة النوع في NiO عام 1993 بواسطة العالم H.Sato [5].

## 1-3- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة:

يُطلق على الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conductive Oxide) باختصار (TCO) وهي عبارة عن أكاسيد معادن متكونة من ذرات معدن وذرات أكسجين ويرمز لها بالرمز  $\text{M}_x\text{O}_y$  حيث M تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و O الرمز الكيميائي للأكسجين و x، y هما أعداد طبيعية [7]، الجدول (1-1) التالي يوضح بعض الأكاسيد البسيطة والمركبة.

الجدول (1-1): يوضح بعض الأكاسيد البسيطة والمركبة<sup>[2]</sup>.

ZnO	CuO	NiO	أكاسيد البسيطة
CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	أكاسيد المركبة

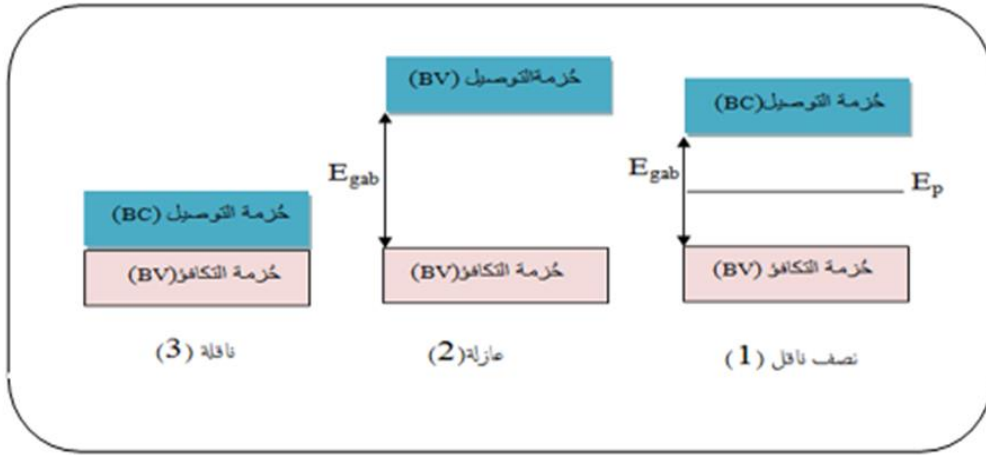
### 1-3-1- تصنيف المواد:

يعتمد تصنيف المواد الطبيعية على مقدار فجوة الطاقة (Eg) إلى ثلاث أصناف كبرى (موصلات ، اعوازل ، أشباه الموصلات ) :

**1- أشباه الموصلات :** لا يختلف مخطط الطاقة لأشباه الموصلات عن نظيره في العوازل إلا في سعة فجوة الطاقة  $E_g$  التي تكون أقل بكثير من قيمة فجوة الطاقة في المواد العازلة ، وتتميز هذه المواد بكونها عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق ( $T=0C^0$ ) بحيث تكون حزمة التوصيل فارغة أي لا توجد طاقة كافية عند أي إلكترون لكي ينتقل إلى حزمة التوصيل ، وتكون موصلة عند درجة الحرارة العالية من جهة عند درجة حرارة الغرفة ( $T=27C^0$ ) يكتسب عدد من الإلكترونات طاقة كافية لكي ينتقل إلى حزمة توصيل ، إلا أن التيار الناتج يكون صغيرا بحيث لا يمكن الإستفادة منه في معظم التطبيقات ، وعند هذه الدرجة لا تكون المادة شبه الموصلة عازلاً جيداً كما لا تكون موصلاً جيداً و لهذا تدعى شبه موصلة<sup>[8]</sup> (انظر الشكل 1-1-1).

**2- العوازل:** تكون حزمة التكافؤ مفصولة عن حزمة توصيل بفجوة الطاقة كبيرة تصل قيمتها حوالي 5ev بالتالي فإن الإلكترونات في حزمة التكافؤ لا يمكنها الإنتقال إلى حزمة التوصيل إلا عند إعطائها الطاقة الكافية أو المساوية لفجوة الطاقة (أنظر إلى الشكل 1-1-2)

**3- الموصلات:** تكون حزمة التكافؤ (BV) متداخلة مع حزمة توصيل (BC) وبالتالي لا توجد فجوة الطاقة في المواد الموصلة يعني أن أي إلكترون تكافئ سوف يكون حراً في الحركة ، أي ما يسمح بحركة الإلكترونات الحرة (انظر إلى الشكل 1-1-3):



الشكل (1-1) : يوضح موضع الحزم الثلاثة للطاقة في كل من الموصلات وأشباه الموصلات

### والعوازل [9].

تُوجد أيضا بالأكاسيد الناقلة الشفافة مجموعة مميزة بين المواد شبه ناقلة لها فجوة واسعة تساوي أو تفوق 3ev وهي شفافة بصريا في المجال المرئي ( $400\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$ ) بشفافية قد تفوق 80% ولها ناقلية كهربائية قريبة لناقليه المعدن مثل (ZnO، SnO<sub>2</sub>، NiO....) [9]، وهي نوعان كما يبيئه الجدول التالي الجدول (1-2).

1. نوع n : يكون نصف ناقل من نوع n إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات.
2. نوع p : يكون نصف ناقل من نوع p إذا كانت الشحنة الأغلبية هي الفجوات.

### الجدول (1-2) : أهم أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO [10].

TCO (نوع n)	TCO (نوع p)
SnO <sub>2</sub>	NiO
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TeO <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub> O
ZnO	BaTiO <sub>3</sub>
wO <sub>3</sub>	PdO

### 4- خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخصائص (انظر إلى الجدول (3-1)) مما جعل لها تطبيقات واسعة في المجال أشباه النواقل والأكاسيد، فهي تمتاز بمتغيرات مثل فاصل الطاقى  $E_g$  والشفافية.... إلخ، فهي لا تتعلق بالتركيبية الكيميائية فقط<sup>[11]</sup>.

الجدول (3-1): بعض من خصائص TCO<sup>[12]</sup>.

المتغيرات	المواد الناقلة الشفافة
الفاصل الطاقى	أكبر من 1.3ev (380nm).
الشفافية (550nm)	أكبر من 90% نوع (n) و أكبر من 85% نوع (p).
المقاومية	$10^{-4}\Omega\text{cm}$ نوع (n) و $10^{-3}\Omega\text{cm}$ نوع (p).
تركيز حاملات الشحنة	أكبر من $10^{20}\text{cm}^{-3}$ (لكل من نوع n و p).
الحركية	أكبر من $40\text{cm}^2(\text{vs})^{-1}$ نوع (n) و أكبر من $20\text{cm}^2(\text{vs})^{-1}$ نوع (p).
المقاومة مربع	أقل من $10\text{ k}\Omega/\text{carre}$ (من أجل سمك 20nm).

#### 1-4-1- الخصائص الكهربائية:

بدأ إهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة في سبعينات القرن الماضي، بإعتماد على بعض الخصائص نذكر منها :

فاصل الطاقى ( $E_g$ )، الناقلية الكهربائية ( $\sigma$ )، المقاومة السطحية ( $R_s$ )، الحركة الكهربائية ( $\mu$ )، ثابت العازل الكهربائي وتصنف هذه الأكاسيد حسب خواصها الكهربائية على أنها أنصاف نواقل ذات فاصل طاقى كبير نسبياً<sup>[8]</sup>.

#### 1-4-1-1- فجوة الطاقة ( $E_g$ ):

وهي عبارة عن الطاقة اللازمة لإثارة إلكترونات من حزمة التكافئ (BV) إلى حزمة التوصيل (BC)، وتسمى أيضا عصابة الطاقة الممنوعة لأنها خالية من المستويات الطاقوية وتعتمد نوع المادة على عرضها حيث تكون عريضة جدا للعوازل وضيقة للنواقل ومتوسطة القيمة لأشباه النواقل. ولأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) فجوة طاقة عريضة تتغير من (4.6ev-3.01ev)، و يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها : نوع مركبات المحلول، طريقة ترسيب والشروط التجريبية لترسيب<sup>[8]</sup>، يمثل الجدول (4-1) قيم الفاصل الطاقى لبعض أكاسيد الناقلة الشفافة.

الجدول (-11): الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة<sup>[12]</sup>.

فاصل الطاقي (eV) $E_g$	الأكاسيد الناقلة الشفافة
(4 - 3.6)	NiO
(3.2 - 3)	TiO <sub>2</sub>
(3.3 - 3.2)	ZnO
(4.3 - 3.6)	SnO <sub>2</sub>

I-4-1-2-الناقلية الكهربائية ( $\sigma$ ):

في حالة أشباه النواقل يرمز لناقلية الكهربائية  $\sigma$  ووحدها هي  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  ويُعبر عنها بالعلاقة (I-1) التالية<sup>[12]</sup>.

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

$\sigma$ : الناقلية الكهربائية.

n: تركيز حاملات الشحنة ووحدها ( $\text{cm}^{-3}$ ).

q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون ووحدها (C الكولوم).

$\mu$ : الحركة الكهربائية ووحدها ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ).

$\rho$ : المقاومة هي مقلوب الناقلية ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) وتُعبّر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها ، مُسببة

تحويلا للطاقة الكهربائية إلى الحرارة أو ضوء أو أي أشكال أخرى للطاقة ، وفي المواد التي لديها مقاومة منخفضة هي

نواقل جيدة بينما تعتبر المواد ذا المقاومة العالية عوازل جيدة<sup>[13]</sup>.

I-4-1-3- مقاومة السطحية ( $R_S$ ):

لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة التي بدورها تُستخدم على شكل طبقات رقيقة، نلجأ لدراسة المقاومة السطحية  $R_s$  وهي عبارة عن نسبة بين المقاومة وسمك الطبقة الرقيقة و يعبر عنها بالوحدة  $(\Omega)$ . فالمقاومية تعبر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها ، وللمواد التي لديها مقاومة منخفضة نواقل جيدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومة عوازل جيدة ، حيث يعبر عنها بالعلاقة (2-1) التالية: [7. 8].

$$R_s = \frac{\rho}{d}(2-1)$$

$\rho$ : المقاومة الكهربائية للمادة وحدتها  $(\Omega.Cm)$ .

$d$ : سمك الطبقة ب  $(nm)$  .

كما تُعرف أيضا بالعلاقة (3-1) [7] التالية :

$$R_s = c \left( \frac{V}{i} \right) (3-1)$$

$c$  : معامل التصحيح يساوي 4,532.

$V$  : فرق الجهد .

$i$  : شدة التيار .

**A-4-1-4- الحركة الكهربائية ( $\mu$ ):**

الحركة الكهربائية  $\mu$  هي حركة حاملات الشحنة (إلكترونات-ثقوب ) وهي عامل مؤثر ومهم في ظاهرة التوصيل الكهربائي حيث تعتمد أساسا على إنتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة ، حيث الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يُخفِّض قيمة الحركة نتيجة التصادم بالتالي تنقص الناقلية معها حيث تُعتبر الزيادة في هذا العامل مُحسِّن للخصائص الكهربائية لأكسيد الناقل الشفاف [14].

وكما سبق ذكره الحركة عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة وتُعرف بالعلاقة (4-1):

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot I}{m^* \cdot V_f} (4-1)$$

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

$\tau$  : ( زمن الإسترخاء ) الزمن بين التصادمين المتتاليين للإلكترون.

$m^*$  : الكتلة الفعالة للإلكترون.

I : المسار المتوسط الحر بين التصادمين.

$V_f$  : سرعة فارمي للإلكترون.

للحصول على مادة ناقلة يستوجب الوصول إلى تركيز معين لحوامل الشحنة يعرف بالتركيز الحرج يرمز له  $n_c$  تحت هذا التركيز يمكن اعتبار المادة عازلة ، أما فوقه تصنف كناقلة ويعطي  $n_c$  حسب معيار Mott الموضح في العلاقة التالية (5-1) [15].

$$n_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25 \quad (5-1)$$

حيث :  $a_0^*$  : نصف قطر بور الفعال للمادة.

I-4-1-5- ثابت العزل الكهربائي:

يُمثل ثابت العزل قابلية المادة على إستقطاب ، حيث تستجيب المادة لترددات مختلفة وسلوك معقد (عدد تخيلي) ، وعند ترددات البصرية الممثلة بالموجات الضوئية تكون الإستقطابية الإلكترونية هي السائدة فقط على بقية أنواع الإستقطاب الأخرى ، وإن درجة الإستقطاب للمادة لا تعتمد على المجال الكهربائي فقط بل تعتمد أيضا على الخصائص الجزيئية للمادة التي تجعل منها مادة عازلة وعادة يوصف التفاعل بين الضوء والشحنات الوسط ، وما ينتج عنه من إستقطاب للشحنات بثابت العزل المعقد للوسط [2] ، الذي يعبر عنه بالمعادلة (6-1) :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (6-1)$$

$\varepsilon$  : ثابت العزل المعقد.

$\varepsilon_1$  : الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي .

$\varepsilon_2$  : الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي .

يُمكن حساب ثابت العزل بواسطة حساب مُعَامِلُ الإِنكِسَارِ ، وَمِنَ المَعَادِلَةِ (6-1) يمكن كتابة جُزئي ثابت العزل بالعلاقين (7-1) (8-1) :

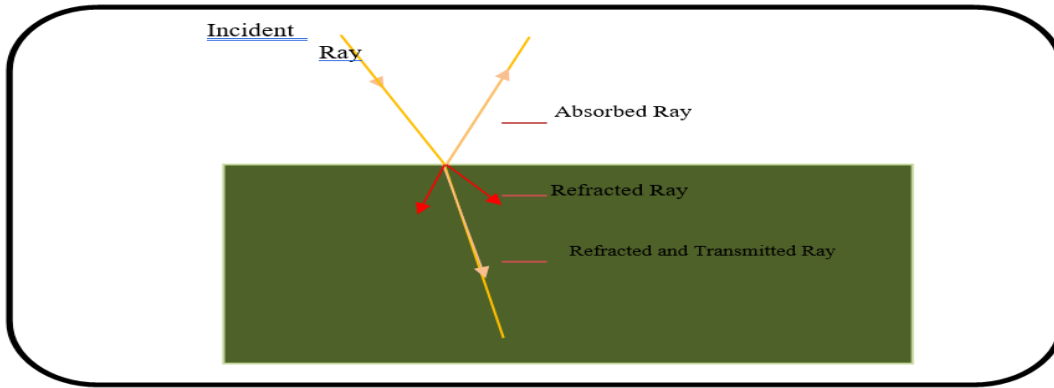
$$\epsilon_1 = n^2 - k^2(7-1)$$

$$\epsilon_2 = 2nk(8-1)$$

1-4-2- الخصائص الضوئية:

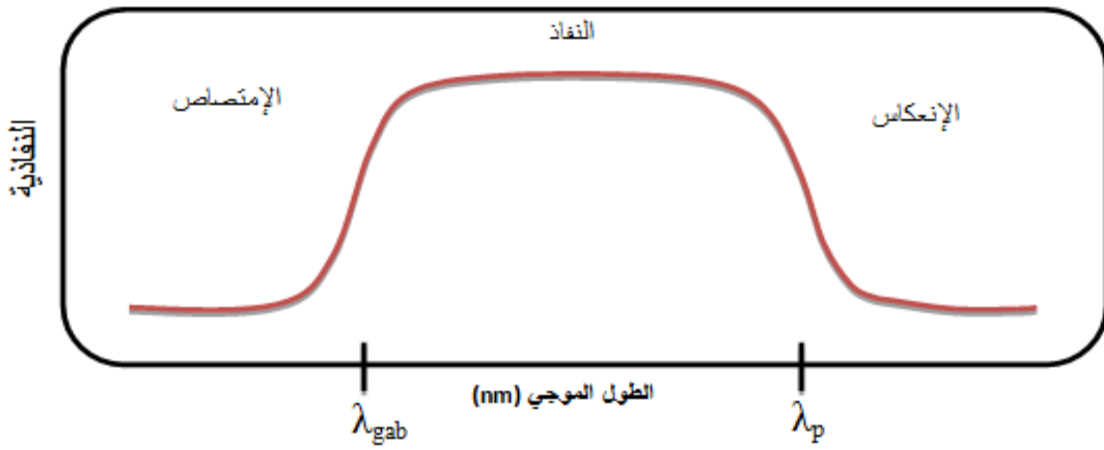
تُمكن أهمية دراسة الخصائص الضوئية ل(TCO) فإِتسَاعِإِسْتِغْلَالِهَا فِي العَديد من مَجَالَاتِ المَخْبِرِيَةِ والصَّنَاعِيَةِ وتشمل ثلاث ظواهر أساسية النفاذية (T) والإِنْعَاسِيَةِ (R) و الإِمْتِصَاصِيَةِ (A). فالخصائص الضوئية تمتاز في كونها تُشكِلُ نافذة تغطي كل المجال المرئي حيث تُعرَفُ بِإِنْتِقَالَاتِ الضوئية بالنسبة بين شدة الضوء الوارد وشدة الضوء التي تعبر المادة .

وتكون في المتوسط ما بين (400nm - 700nm) كما أن طيف الإمتصاص يسمح بإستخلاص كل من طيف النفاذية والإِنْعَاسِ <sup>[16]</sup>، ويوضح الشكل (1-2) (1-3) أطيف المواد الناقلة الشفافة .



الشكل (1-2) : يوضح أطيف كل من : النفاذ ، الإمتصاص ، الإِنْعَاسِ <sup>[15]</sup> .

هذه الظواهر تعرف أيضا بالمتغيرات التالية : ( النفاذية T ، الإِنْعَاسِيَةِ R ، الإِمْتِصَاصِيَةِ A ) .



الشكل (3-1): تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكل من  $\lambda_{gab}$  و  $\lambda_p$  ( التي تمثل إمتصاص الفاصل الطاقى و إمتصاص البلازما للإلكترونات الحرة ) [16].

حيث :

1. **المجال الطيفي ( $\lambda_{gab} > \lambda_p$ )** : الذي يمثل نطاق الأشعة فوق البنفسجية تكون طاقة الفوتون أكبر من أو

تساوي الفاصل الطاقى حيث تمتص الإلكترونات المتواجدة في عصابة التكافؤ (BV) هذه الطاقة لتنتقل إلى عصابة النقل (BC) .

2. **المجال الطيفي حيث ( $\lambda_{gab} < \lambda < \lambda_p$ )** : يكون الأكسيد الناقل شفاف في جميع أنحاء هذا النطاق والذي

يشمل أطوال الموجات المرئية والقريبة من تحت الحمراء حيث يعمل الأكسيد الناقل الشفاف في هذه الحالة كطبقة موصلة مضادة للانعكاس.

3. **المجال الطيفي ( $\lambda > \lambda_p$ )** : في هذا المجال الأكسيد الناقل الشفاف لم يعد منفذا للضوء ، إضافة إلى

ذلك في هذا المجال الأكاسيد تمتلك خاصية الإمتصاص القوية [17].

من خلال أيضا هذه الظواهر الأساسية الثلاث ( النفاذية T ، الإنعكاسية R ، الإمتصاصية A ) يُمكن إستنتاج

مُعاملات أخرى مثل مُعامل الإمتصاص a ، مُعامل الخمود K ومُعامل الجودة ..... إلخ [18].

$$1-2-4-1 \text{ - الإنعكاسية (R):}$$

هي نسبة بين شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى سطح المادة  $I_R$  وشدة الضوء الوارد عليها  $I_0$  ، ويُعبر عليها

بالعلاقة (9-1) التالية [19]:

$$R = \frac{I_R}{I_0}(9-1)$$

$R$ : الإنعكاسية ويعبر عنها بالنسبة المئوية (%).

$I_R$ : شدة الشعاع المنعكس ووحدتها (A) .

أما بنسبة للشعاع الذي يسقط عموديا على مستوى سطح المادة فإن الإنعكاسية تُعطى بالعلاقة (10-1) :

$$R = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2}(10-1)$$

$n$ : معامل الإنكسار .

$k$ : معامل الخمود .

أما في حالة معامل الخمود يساوي الصفر ( $\Delta k = 0$ ) تصبح العلاقة (11-1) كما يلي :

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}(11-1)$$

1-2-2-4-1 النفاذية (T):

هي النسبة بين شدة الضوء النافذ  $I_T$  وشدة الضوء الساقط على السطح  $I_0$  ويرمز للنفاذية بالرمز T ،

وتعطى بالعلاقة (12-1) التالية [8]:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100\%(12-1)$$

$I_T$ : شدة الشعاع النافذ ووحدتها (A) .

T: النفاذية ب (%).

النفاذية تعتمد على عوامل عدة منها سُمك الشريحة ودرجة الحرارة والتطعيم .

1-3-2-4-1 الإمتصاصية (A):

عبارة عن النسبة بين شدة الشعاع الضوئي  $I_A$  الممتص من طرف المادة وشدة الشعاع الضوئي الوارد  $I_0$  عليها

وتعطى بالعلاقة (13-1) التالية [8]:

$$A = \frac{I_A}{I_0}, \quad A = A \cdot 100\% \quad (13-1)$$

$I_A$ : شدة الإشعاع الممتص وحدتها (A).

A: الإمتصاص ويعبر عنه (%).

وبما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب العلاقة :

$$I_T + I_R + I_A = I_0 \quad (14-1)$$

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

فالإمتصاصية تعتمد على عدة عوامل منها [5]:

1. نوع وطبيعة التركيب الكيميائي و البلوري للغشاء.
2. سُمك الغشاء المحضر.
3. نوع ونسبة الشوائب التي تتواجد في البنية التركيبية للغشاء.

1-4-2-4- معامل الإمتصاص ( $\alpha$ ):

يُعرف معامل الإمتصاص  $\alpha$  بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع بنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ، ويعتمد أيضا على الطاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص الشبه الموصلة (فجوة الطاقة  $E_g$ ) ونوع إنتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حُرْم الطاقة [21].

كما أن قانون (Beer-lambert) يسمح بالربط بين التدفق النافذ وسُمك الغشاء (d) في شكل معامل الإمتصاصية والذي توضحه المعادلة (16-1) [16].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \quad (16-1)$$

حيث :

$\alpha$  : يُعبر عن معامل الإمتصاص ووحدته ب ( $\text{cm}^{-1}$ ) .

$T$ : النفاذية الضوئية لأغشية (TCO) ب % .

$d$ : يمثل سمك المادة ب (Cm) .

1-4-2-5- معامل الخمود ( $K$ ):

يُمثل معامل الخمود  $K$  كمية الطاقة الممتصة من طرف المادة أي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطسية وهو كمية ما تمتصه الإلكترونات من طاقة الفوتونات الساقطة عليها، بمعنى فقدان الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة والمادة ، كما يمكننا حساب معامل الخمود بالعلاقة (17-1) [18] التالية :

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}(17-1)$$

$K$  : مُعامل الخمود .

$\lambda$ : الطول الموجي للأشعة الساقطة.

$\alpha$  : يعبر عن معامل الإمتصاص.

1-4-2-6- معامل الجودة:

في عام 1976م إقترحت العالمة (G.Haacke) هذا المعامل الذي يربط بين الخصائص الضوئية والكهربائية ، كما يُعرف أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة في المجال المرئي (400nm - 800nm) على المقاومة السطحية [19] ، ذلك حسب العلاقة (18-1) التالية :

$$A = \frac{T_m}{R_s} \quad (18-1)$$

$T_m$ : النفاذية الضوئية.

$R_s$ : المقاومة السطحية.

1-5- الأكاسيد الناقلة الشفافة النقية والمطعمة:

تُدعى أشباه النواقل الذاتية بأشبه نواقل نقية الخالية من الشوائب و العيوب وهي التي تمتلك أعداد متساوية من حاملات الشحنة السالبة والموجبة (إلكترونات و الفجوات) ، وفيها تكون عصابة التكافؤ (BV) مملوءة كلياً بالإلكترونات ،

في حين تكون عصابة النقل (BC) فارغة كلياً من إلكترونات ، عند درجة حرارة صفر مطلق ( $T=0C^0$ ) ، وبهذا تُعد المواد الشبه الموصلة العازلة في هذه الدرجة <sup>[10]</sup> ، ومن جهة أخرى يكون أكسيد الناقل الشفاف ذاتي أو ناقل عندما يتحقق هذا التوازن الذي يمثل التركيز الذاتي .

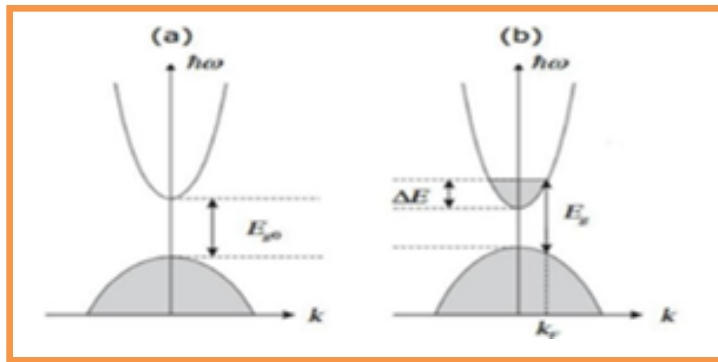
فأشباه الموصلات تتميز في الغالب ، على عدد قليل من حاملات الشحنة ، ومن الممكن زيادة كمية الحاملات بشكل كبير من خلال عملية بسيطة ، متمثلة في التطعيم ويمكن أن تكون العملية طبيعية (غير متكافئة / وجود شوائب في المركبات ) أو طوعية ( إضافة شوائب بالطرق الفيزيائية أو الكيميائية ) بحيث تعمل هذه الشوائب على خلق مستويات طاقة جديدة ، ويُصنف التطعيم حسب طبيعة ذرات الشوائب المضافة لأكسيد الناقل الشفاف إلى نوعين <sup>[11]</sup> هما

**1-5-1- التطعيم من نوع n:**

يُسمى هذا النوع من التطعيم بالنوع السالب كون الإلكترونات حاملات الشحنة الأغلبية فيه ، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة إلى شبه الناقل حيث تقوم الذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقوي ( $E_g$ ) تحت عصابة النقل (BC) <sup>[12]</sup> .

#### 1-5-2- تطعيم من نوع p:

أما في هذا النوع من التطعيم p يكون عكس تطعيم من نوع n ويُسمى بالنوع الموجب وتكون الشحنة الأغلبية فيه هي الفجوات ، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مستقبلة إلى شبه الناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقوي قريب جداً من عصابة التكافؤ (BV) <sup>[13]</sup> .



الشكل (4-1) : يوضح حزمتي تكافؤ والنقل في الحالة النقية (a) والمطعمة (b) <sup>[13]</sup> .

$$\Delta E = E_g - E_g^0 \quad (19-1)$$

حيث :

$E_g^0$ : فاصل طاقة ذاتية.

$E_g$ : قيمة فاصل الطاقة بعد التطعيم.

$\Delta E$ : مقدار الإزاحة للفاصل الطاقى.

1-6- تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تُستعمل الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) على نطاق واسع، لأمتلاكها خصائص فريدة من نوعها وحيازتها إمكانيات قوية لتصنيع الأجهزة الإلكترونية الضوئية في العديد من التطبيقات نذكر منها [23]، كما هو موضح في شكل (1-5) :

1. تخزين الطاقة مثل بطاريات النيكل والكاديوم (NiO-CD) القابلة للشحن.
2. شاشات العرض المسطحة (LCD).
3. تجويف الليزر.
4. المرايا الكهروضوئية الكهربائية.
5. الحماية الكهرومغناطيسية.
6. جهاز استشعار الغاز.
7. ديود عضوي .
8. الخلايا الشمسية كالاتصال الأمامي الذي يجب من خلاله أن يمر الضوء لدخول في الخلية الشمسية .



الشكل (5-1): تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة<sup>[22]</sup>.

1-7-7-7- عموميات حول أكسيد النيكل ومعادن النحاس:

1-7-7-1- تعريف معدن النيكل (Ni):

معدن النيكل عنصر كيميائي له الرمز Ni وعدد الذري 28 في الجدول الدوري للعناصر ، كتلته المولية الجزيئية قيمتها 58.693 g/mol ، وهو فيلز أبيض فضي بمظهر ذهبي خفيف وهو أحد المواد الأربعة المغناطيسية في الشروط النظامية (درجة الحرارة الغرفة و الضغوط الخارجية ) ويُعرف معدن النيكل أنه صلب و قابل لطرق و غير قابل لذوبان في الماء<sup>[23]</sup>.

الجدول (5-1) :المقابل يبين بعض الخواص الفيزيائية لمعدن النيكل<sup>[16]</sup>.

المراجع

[16]

الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل

Ni

الصيغة الكيميائية

28

الرقم الذري (Z)

أبيض يميل الى اللون الذهبي

اللون

58.693 g/mol

الكتلة المولية

[16]

صلب

الشكل

[Ar]3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>

التوزيع الإلكتروني

[16]

مكعب ممرکز الأوجه (CFC)

البنية البلورية

8.908 g/Cm<sup>3</sup>

الكثافة

1455 C<sup>0</sup>

درجة الإنصهار

2730 C<sup>0</sup>

درجة الغليان

1-7-7-2- تعريف أكسيد النيكل (NiO):

أكسيد النيكل NiO هو مادة صلبة شبة ناقلة معروفة بإسم Bunsenite<sup>[17]</sup> ، يُصنف من الأكاسيد المعادن الأساسية ، يتواجد على شكل مسحوق بلوري ذو لون أخضر أو أسود ومن مصادره النيترات ، الكلوريد والأسيتات<sup>[18]</sup> ، يذوب في الكحول والمحاليل الأخرى فيصبح محلول أخضر غامق، يتميز بتكلفة تحضير منخفضة ومتانة جيدة الشكل(1-)

(6)<sup>[19]</sup>.



الشكل (6-1): يوضح بعض الخصائص العامة لون والشكل لأكسيد أسيتات النيكل [20].

الجدول (6-1): يوضح بعض خصائص العامة لأكسيد النيكل [21].

18	متوسط العدد الذري
28.35 g	متوسط الكتلة الذرية
6.72 g/Cm <sup>3</sup>	الكتلة الحجمية
2363 k	درجة حرارة الإنصهار
-240 kj/mol à atome	أنتالبي في التشكيل

I-3-7-1- إختيار أكسيد النيكل (NiO):

في دراستنا هذه أعتدنا على إختيار أكسيد النيكل (NiO) لإحتوائه بمجموعة من الخصائص (مغناطيسية والكهربائية والبصرية والكميائية ) التي تسمح بإستخدامه في تطبيقات مختلفة، فيعتبر أكسيد النيكل هو واحد من أكثر المواد الكهربائية أهمية ، كمادة كهروميكانيكية أنودية ، وله مزايا خاصة بسبب كفاءته الكهربائية العالية ، فيمكن أن يستخدم كقطب كهربائي مكمل مع WO<sub>3</sub> ، وله أيضا إهتماما كبيرا نظرا لمداه الديناميكي الجيد و الإنعكاس الدوري (مستقر للغاية ) ، وله متانة والتلوين مفيد لتقنية النوافذ الذكية .كذلك إنخفاض تكلفة المواد التي تدخل في صناعة الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل [12].

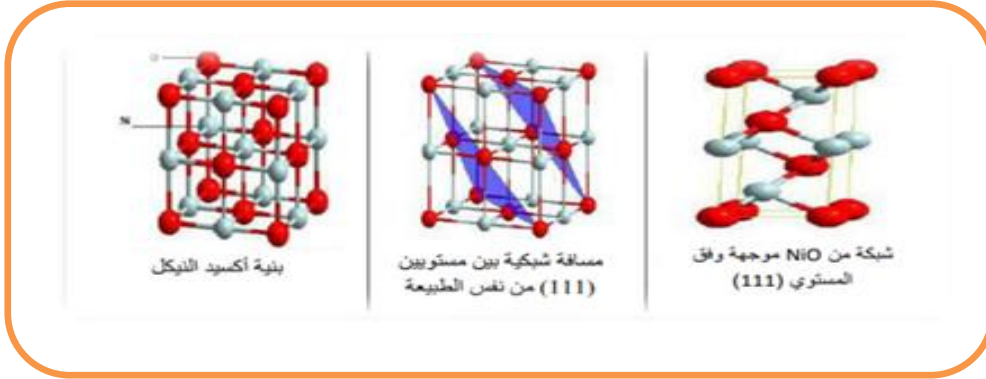
I-4-7-1- خصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO):

I-1-4-7-1- البنية البلورية لأكسيد النيكل:

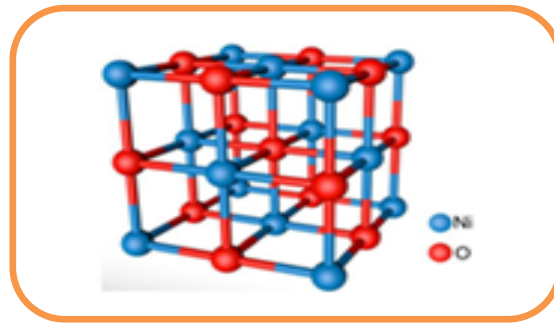
أكسيد النيكل هو مركب كيميائي صيغته (NiO) ، ذو تركيب بلوري مكعب (CFC) مُتمركز الأوجه كما يبينه الشكل (8.1) وهو يشابه تركيب الكلوريد الصوديوم (NaCl) [28] ، فالأكسيد النيكل مكون من تكافئ من ذرات النيكل (N<sup>+2</sup>) والأكسجين (O<sup>-2</sup>) ، تحتل هذه الأيونات المواقع ثمانية الأوجه كما هو موضح في الشكل (7.1) . حيث تحتل ذرة الأكسجين الموقع (0 0.5 0.5) أما ذرة النيكل فتحتل الموقع (000) .

ويُعتبر المستوي (100) هو مستوي مشترك ويتألف من (50%) من Ni و(50%) من O ، أما المستوي (111) فهو بالتناوب ، والوجه (111) قطبي بالتالي فهو غير مستقر عكس الوجه (100) الذي يعتبر غير قطبي فهو مستقر ، وقيمة نصف القطر الأيوني للنيكل والأكسجين <sup>[26]</sup> هي :

$$R(Ni^{+2}) = 0.72A^{\circ} \quad \dots \dots \dots \quad R(O^{-2}) = 1.40A^{\circ}$$



الشكل (7-1) : بنية CFC لأكسيد النيكل والسطح الموجه وفق الاتجاه (111) <sup>[28]</sup>.



الشكل (8-1) : يوضح التركيب الهندسي لمركب أكسيد النيكل NiO <sup>[22]</sup>.

#### 1-7-4-2- الخصائص الكهربائية:

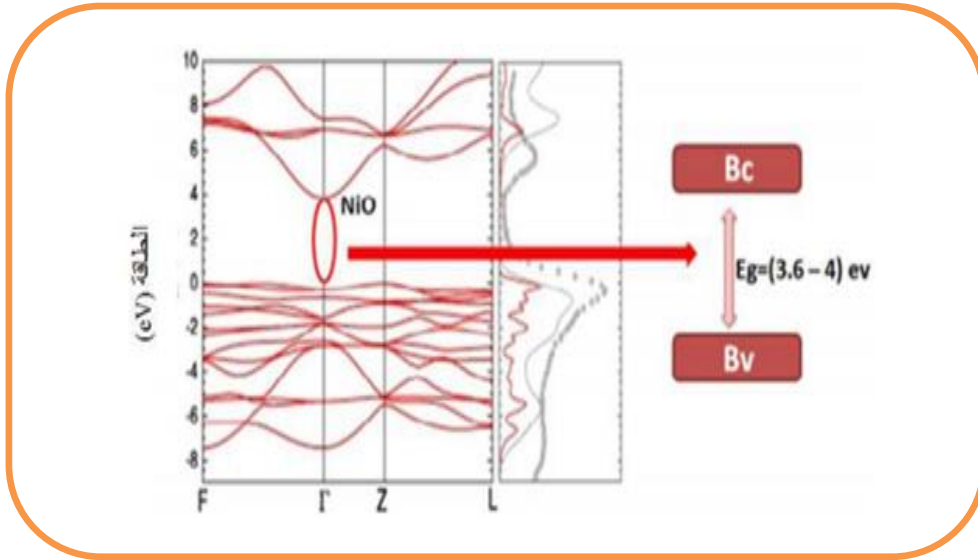
أكسيد النيكل مادة شبه موصلة فهو نصف ناقل من نوع (p) ، ويُعتبر من أكثر المواد الكهربائية أهمية بعد التنغستن كما أنه يُعد مادة بيرو مغناطيسية مضادة وهو من المواد التي يتغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها <sup>[31]</sup> مع مقاومة جيدة تتجاوز (10<sup>6</sup>).

له فاصل طاقي عريض يتراوح بين (3,5 - 4ev) وتركيز حاملات الشحنة بين (10<sup>18</sup> - 10<sup>19</sup> Cm<sup>-3</sup>) لذلك يمكن تطعيمه من أجل تحسين خصائصه الكهربائية (تحسين الناقلية الكهربائية) <sup>[26]</sup> جدول (7-1) يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل :

الجدول (7-1): بعض خصائص الكهربائية لأكسيد النيكل [26، 27، 28].

أقل من $10(\Omega.Cm)^{-1}$	ناقلية $\sigma$
$1 - 0.1(Cm^2/V.S)$	الحركية $\mu$
$4 - 3.6(eV)$	الفاصل الطاقي $E_g$
$10^{18} - 10^{19}(Cm^{-3})$	تركيز حاملات الشحنة $N$
11.9	ثابت العزل الكهربائي $\epsilon$

لأكسيد النيكل فجوة نطاق ممنوعة من  $(3.6 - 4.0eV)$  [29] و يختلف هذا الفاصل باختلاف طرق الترسيب المستعملة [30]، كما أن الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل ذو إتجاه مباشر وهذا يعود إلى أن قمة نطاق التوصيل (BC) العلوية وقمة نطاق التكافؤ (BV) السفلية متقابلتان كما هو موضح في شكل (2-1) :



الشكل (9-1) : يوضح الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل NiO [31].

#### 1-7-4-3- الخصائص الضوئية:

يعتبر أكسيد النيكل من أشباه الموصلات الشفافة في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة [29]، ويعد من أهم الأكاسيد الشفافة المستخدمة في مجال تطبيقات البصرية لما يمتلكه من خصائص ضوئية، مثل ما يبينه الجدول (2-1).

الجدول (8-1): يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل NiO [29].

2.33	معامل الإنكسار
------	----------------

40% إلى 80%

النفذية (%)

## I-7-4-4- الخصائص الكيميائية:

يُعد أكسيد النيكل من الأكاسيد المستقرة كيميائياً والجدول (3-1) يوضح أهم الخصائص الكيميائية  
لأكسيد النيكل [25 ، 26].

الجدول (3-1): يوضح أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل NiO [25 ، 26].

أكسيد النيكل	الإسم المعدني
NiO	الصيغة الكيميائية
842.87 g/mol	الكتلة المولية
مكعبة	البنية البلورية
a=b=c=4.1769 Å	ثوابت الشبكة البلورية
مسحوق بلوري	المظهر
أخضر أو أسود	اللون
قابل للذوبان في الماء	الذوبان في الماء

## I-8- تطبيقات أغشية أكسيد النيكل (NiO):

يلعب أكسيد النيكل دوراً هاماً في العديد من تقنيات خاصة في مجال التخزين الطاقة أو صناعة الأغشية الرقيقة  
فله العديد من المزايا مقارنة بأغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة الأخرى في مجال إستخداماتالتجارية . . وتتمثل هذه المزايا  
في خصائصها الكهربائية والضوئية والفيزيائية والكيميائية، ومن تطبيقاتها نذكر ما يلي [31 . 25 . 32]:

1. تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية و الأجهزة البصرية الإلكترونية.

في مجال تخزين الطاقة لأكسيد النيكل مثلاً :

1. بطاريات النيكل والكاديوم (NiCd): كانت من أول بطاريات الشحن والتفريغ.
2. بطاريات النيكل - معدن الهيدريد (NiMH).
3. بطاريات ليثيوم أكسيد النيكل والكوبالت (NMC).

1. خلايا الوقود الصلبة أكسيد النيكل (SOFC).

1. كما تتميز بخصائص مهمة :

2. كثافة طاقة عالية: قدرة هائلة في تخزين الطاقة مما يجعله مناسباً لتطبيقات مثل مركبات الكهربائية والشبكات الذكية دورة حياة طويلة : مثل بطاريات أكسيد النيكل مما يقلل استبدال والصيانة .

3. كفاءة عالية: خاصة في مجال البطاريات في عملية الشحن والتفريغ مما يعني ضياع الطاقة أقل .

4. انخفاض التكلفة .

1. تستخدم في صناعة الترمستورات .

2. كما يستخدم أكسيد في النواذ الذكية وفي مرايا السيارات الخلفية وفي أجهزة العرض المتحركة ذات

الدقة العالية كورقة إلكترونية .

3. يستعمل أكسيد النيكل الثنائي في أجهزة التلوين الكهربائي ومتحسسات للغاز في المحفزات .

#### 1-9- آليات التطعيم:

التطعيم (التشويب) هو عملية إضافة عنصر كيميائي في هذه الحالة النحاس  $[CuCl_2]$ : clorididihydrat إلى مادة

أخرى في هذه الحالة أكسيد النيكل Nickel Acetatetetra hydrate : بكميات صغيرة ومتفاوتة بدلالة الحرارة أو الضوء... الخ

، ويمكن أن يحقق التطعيم أكسيد النيكل فوائد متعددة تشمل :

1. زيادة موصلية الكهربائية.

2. زيادة سعة التخزين الطاقة.

3. تحسين الخصائص الضوئية.

## 4. تحسين الخصائص الكيميائية.

ولتحسين الخواص البصرية والكهربائية لطبقات الرقيقة ل NiO فمن الممكن أن تطعم هذه الأغشية بالطريقتين من تطعيم (داخلي وخارجي) .

## I-9-1- التطعيم الخارجي:

تطعيم الخارجي عن طريق إنشاء فجوات Ni أو عن طريق إستبدال ذرات النيكل في الشبكة بذرات أجنبية على سبيل المثال<sup>[40]</sup>، Li<sup>+</sup> ( Leonardo et Al ) أظهرو<sup>[41]</sup> أن دمج Li<sup>+</sup> في الشبكة البلورية ل NiO لتشكل Ni<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> مما يزيد من الموصلية وبالتالي يحد من الخسارة الأومية<sup>[42]</sup>.

## I-9-2- التطعيم الداخلي:

عن طريق إدخال الذرات الأكسجين الزائدة في الموضع الخالي أو عن طريق خلق فجوات في النيكل. العيوب الرئيسية في أكسيد النيكل هي الشواغر الموجبة Ni<sup>2+</sup> يمكن أن يكون NiO مكتوب Ni<sub>1-y</sub>O أو أن هناك إختلافا في قياسات تكافئ ذرات الأكسجين في الموضع الخالية . تزداد موصلية أكسيد النيكل مع زيادة درجة الحرارة ، أي القول أن سلوكهم شبه الموصل يفسر من خلال وجود عيوب في شبكة البلورية .

عندما تكون هناك مواقع بلورية شاغرة في هذه الحالة فمن الممكن تصور التوصيل الكهربائي عن طريق القفز، كاتيون Ni<sup>2+</sup> مرور من الموقع محتل إلى موقع شاغر بذلك يؤدي إلى إزاحة الشحنات أكثر كفاءة في درجات الحرارة العالية<sup>[43]</sup>.

## I-10- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النحاس وأكسيد النحاس:

النحاس عنصر كيميائي رمزه Cu وهو معدن إنتقالي ضمن المجموعة الأولى من الجدول الدوري عدده الذري 29 ووزنه الذري 63,54g/mol، كثافته 8,95g/Cm<sup>3</sup> ودرجة إنصهاره 1083C<sup>0</sup> درجة المئوية ودرجة غليانه 2310C<sup>0</sup> درجة وتكافئه 1 و 2 ويوجد في الطبيعة بصورة منفردة ومتحدة على شكل أكاسيد<sup>[44]</sup>.

تم إختيار كلوريد النحاس CuCl<sub>2</sub> لتشويب أكسيد النيكل [Ni (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. 4H<sub>2</sub>O] بكميات صغيرة ومتفاوتة لنتائج مختلفة على سبيل المثال قد يكون النحاس النقي أكثر فاعلية في تحسين الموصلية الكهربائية ، بينما قد يكون النحاس

المشوب أكثر فاعلية في تحسين خصائص ولإعتباره أحد العناصر التي يمكن أن تكون شائبة متقبلة ، وذلك يعتمد على الموقع الذي تشغله أما أن تكون مواقع بينية أو أن تكون مواقع إستبدالية داخل التركيب البلوري للمادة التي أضيف إليها إعتقادا على تباين الأقطار بين النحاس والمادة المضيفة.

#### I-11- الخلاصة:

في هذا الفصل تعرفنا على الأكاسيد الموصلة الشفافة TCO بصفة عامة وخصصنا دراستنا على أكسيد النيكل بصفة خاصة الذي يعتبر من عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة ، حيث أن له أهمية كبيرة وخصائص مثيرة جدا للإهتمام وتطبيقاته الكثيرة خاصة في مجال تخزين الطاقة وتطرقنا كذلك في هذا الفصل إلى التعرف على أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النحاس وأكسيد النحاس كمطعم.

## قائمة المراجع

- [1] K.L.chopra, S.Majors , D.K pandya, "Transparent conductor-A status review, Journal of" thin solid films", Vol.102,(1),1-46(1983).
- [2] ح.شهاب عبد ، "تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من النوع CdS،Cu2S"، مجلة تكريم للعلوم الصرفة ، مجلد ،جامعة تكريت ،العراق ،(2011) .
- [3] إن.نقودي ، "دراسة الخصائص البنوية والكهربائية والضوئية للأغشية أكسيد القصدير SnO2 المطعمة بالنيكل Ni والمرسبة بتقنية الرش الحراري الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر ،جامعة الوادي (2008).
- [4] A.R.Benmezad, "Etude des propriétés Structurales et optique de couches minces d'oxyde d'étain", Mémoire de Master, Université Constantine(2012).
- [5] C.Nassiri, "Contraction à l'étude des propriétés structurales, optique et électrique des couche minces de d'oxyde d'étain SnO2 dopé (Fer ,Antimoine ,flor )" , Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal,Rebat (2017).
- [6] م. حليبي ، "Studing the physical properties of Nickel oxide(NiO)"، مجلة تشرين للدراسات والبحوث العلمية ،سلسلة العلوم الأساسية مجلد(29)العدد (1) ، سورية (2007) .
- [7] س.قنفوذ ،ع."سعيدان، دراسة الخصائص البصرية لأغشية النيكل NiO المشوب بالمغنسيوم Mg"، مذكرة ماستر ،جامعة بسكرة (2020).
- [8] س . ربيعي أ. طيار ،"تحضير ودراسة وتأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشرائح الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري " ،مذكرة ماستر ،جامعة الوادي (2020) .
- [9] خ.بن ساسي ،ن.ميروكي،"دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل " ،مذكرة ماستر ،جامعة ورقلة (2017).
- [10] م.حشفا ،أ.عشوش ،"دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف " ، مذكرة ماستر ،جامعة الوادي (2018)
- [11] T.Takiedine, " L'effet du débit la solution sur les propriétés des couches minces d'oxydes de zinc (ZnO) déposées spray pyrolyse " , Université biskra(2017).

- [12] أ. هاني "تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير SnO<sub>2</sub> المطعم بالليثيوم Li"، مذكرة ماستر ، جامعة الوادي (2016) .
- [13] ر. نوحه ،"ارتباط الناقلية الكهربائية بترددات الحقول الكهرومغناطيسية في النواقل " ، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة (2011)
- [14]F.Oudrhiri Hassani, "couches minces d'oxydes Spinelles et de Nanocomposites Spinnelle–CuO A Propriétés Semi-Conductrices Destinées a la Réalisation de capteurs de Gaz", Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2017).
- [15] N. Boubrik, "Comparaison des effets antireflets du SnO<sub>2</sub> et ZnO utilisés comme couche antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo jonction" Mémoire de master, universitéTiziouzou(2013).
- [16] ل. سقني ، "تحديد خصائص أكسيد القصدير SnO<sub>2</sub> المطعم بالحديد " ، مذكرة ماستر ، جامعة الوادي (2016) .
- [17] محيي عبد القادر ، "دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية " مذكرة ماستر ،جامعة المسيلة (2017) .
- [18] ي. قادري . ز. عبد القادر ،"دراسة تأثيرالسترونيوم Sr على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO"،مذكرة ماستر ، جامعة الوادي (2018) .
- [19] ط.أرفيس ، "الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي " ،مذكرة ماستر ، جامعة مسيلة (2018) .
- [20] ب.بن زواد ، "دراسة الخواص البنيوية لاللكترونية والضوئية لمركب البيروفسكايت في حالة المكعبة "،مذكرة ماستر ، جامعة المسيلة (2020).
- [21] و.بن علي ،ص.بوشول ،"تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (cds) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)" ، مذكرة ماستر ، جامعة الوادي (2018) .
- [22] ش . دروج، س.خزري ، "تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات " ، مذكرة ماستر ، جامعة بسكرة (2020) .

- [23] A. Y. S. Abu-Yaqoub, "Electrochromic Properties of Sol-gel NiO – based films, Thesis the Degree of M.Sc " ، An-Najah National University ،(Palestine) 2012).
- [24] A. Al-Askari, "Effect of Aqueous Solution Molarity on Structural and Optical Properties of Nickel– Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method", Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University ، Iraq (2014).
- [25] غ.حردان ذياب ،عيد، " تأثير التطعيم بالحديد والقصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل بطريقة الطلاء "،مجلة تكريت للعلوم، العراق (2017) .
- [26] ط.مصباحي ، ع-الله. دقة " تحديد بعض خصائص أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) "،مذكرة ماستر ، جامعة الوادي (2017) .
- [27] M.L. Djeddou, "Influence de température de propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique", Mémoire de magister, Université Med Khider Biskra (2017) .
- [28] L. D.L.S. Valladares،A.Ionescu, S.Holmes،C.H.W. Barnes ،A.B. Domínguez،O.A. Quispe،J.C. González ،S. Milana،M. Barbone،A.C. Ferrari ،H. Ramos, Y.Majima" ،Characterization of Ni thin films following thermal oxidation in air", J.A. Vac. Sci. Technol. B32(5), (051808)1-8(2014).
- [29] A. Venter, R. Botha .Johannes, "Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications, S. Afr J Sci, Vol 107,(1/2), 1-6 (2011).
- [30] E. Avendanosoto, Thèse de doctorat, Acta UniversitatisUpsaliensis, 2004.
- [31] ع،حمران،حسونعبود،"بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة "،جامعة الكوفة ، العراق (2017) .
- [32] م. ع منصور ،"دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية المحضرة (Cu :ZnO) بطريقة APCVD"،المجلد 5، العدد2، جامعة اليرموك الأردن (2012) .
- [33] ك. زناتي ،"دراسة خصائص الأغشية الرقيقة الزنك الغير المطعم والمطعم بالألمنيوم زالمغنزيوم المحضرة بتقنية الصول-جال "،مذكرة ماستر ، جامعة ام البواقي (2016) .

[34] F. Kermiche, "Elaboration de couches minces ZnO Par Ablation Laser Et Caractérisation Physique ", Thèse de Doctorat En Sciences En Physique , Université Frères Mentouri Constantine (2015).

[35] A. Moustaghfir, "laboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc", université Blaise pascal(2004).

[36] I. Djouada, " Etude des propriétés structurales et magnétiques des couches minces ferromagnétiques à base de métaux de transition", thèse de doctorat, université Ferhat Abbas sétif1 (2012).

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

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

[39]S.belhamri, "Elaboration et caractérisation structurale de couches minces su tioxyde d'étain SnO2", Mémoire de magister, Ecole Normale Supérieure de l'enseignement Technologique d'Oran(2011).

[40] ن-أ. قمو، أ. ميموني "دراسة وتحضير أغشية رقيقة لأكسيد الزنك النقي (ZnO) بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، مذكرة ماستر ،جامعة ورقلة (2020).

[41]س.بن عمر " دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"،مذكرة ماستر، جامعة ورقلة(2016).

[42] ع-ق. مجدي "دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية"، مذكرة ماستر ، جامعة المسيلة (2017).

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

[44] ي.قادي ، ز.حريزي عبد القادر " دراسة تأثير السترونتيوم (Sr) على الخصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)"، مذكرة ماستر ، جامعة الوادي (2018) .

## الفصل الثاني:

### عموميات حول الأنظمة الرقمية

## II-1- المقدمة:

تُعرف فيزياء الأغشية الرقيقة بأنها أحد أهم الفروع وتقنيات فيزياء الحالة الصلبة بدخولها الواسع في تطوير ودراسة أشباه الموصلات، بذلك أعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي لا تكون متوفرة في ترسيب المواد الأخرى على إختلاف أنواع المواد ومواصفاتها<sup>[1]</sup>. كما أدى العمل التجريبي لتحضير الأغشية الرقيقة المطعمة وغير المطعمة لحدوث ثورة في مجال التطبيقات الصناعية بسبب أنها أصبحت البديل المناسب عن المواد الأخرى في تحقيق نفس الأهداف في تكنولوجيا أشباه النواقل الحديثة<sup>[2]</sup>، وعموما يتم وضع الأغشية الرقيقة من مواد مختلفة منها المعدنية ونصف ناقلة وفائقة التوصيل والمغناطيسية لأغراض متعددة .

وبالتالي عينات النيكل NiO التي درسناها تدخل ضمن مجال الأغشية الرقيقة . وفي هذا الفصل علينا أولاً أن نتعرف على مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق نموها.

## II-2- مفهوم الاغشية الرقيقة:

يُعبّر مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سُمكها ميكرومترا واحداً أو عدة نانومتترات مرسبه على مسند ما (الركيزة) ، ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الإنكسار) يجب ترسيبها على مادة صلبة (الركيزة) مثل الزجاج أو السيليكون بحسب طبيعة الدراسة .

وتتمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات فيزيائية وكيميائية لا تكون متوفرة في تركيب المواد الأخرى وهي في الحالة الطبيعية<sup>[3]</sup> فحقيقة سمكها الصغير جدا وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحنتها تركيبا فيزيائيا فريدا يضاهي تركيب أحادي البلورة أحيانا ويفوقها<sup>[4]</sup>.

وعموما يتم وضع أغشية الرقيقة على مسند من مواد مختلفة منها معدنية ونصف ناقلة وفائقة التوصيل والمغناطيسية لأغراض متعددة .

## II-3- تطبيقات الأغشية الرقيقة:

تُستخدم الأغشية الرقيقة في العديد من المجالات العلمية منها والتقنية ومن أهم هذه التطبيقات نذكر<sup>[5]</sup> :

## II-3-1- تطبيقات في تخزين الطاقة (Energystorage applications):

مع إستمرار أبحاث وتطوير تقنيات تخزين الطاقة، من المتوقع أن يلعب أكسيد النيكل على العموم كأغشية أو غيرها من أشكال دورا أكثر أهمية في تحقيق تحول الطاقة المستدامة في مجال تخزين الطاقة مثلا :

5. بطاريات ليثيوم أكسيد النيكل والكوبالت (NMC) : هي نوع من البطاريات الليثيوم أيون الأكثر شيوعا ، وتستخدم في مركبات الكهربائية والأجهزة الإلكترونية الدقيقة و أدوات الطاقة .

6. خلايا الوقود الصلبة أكسيد النيكل(SOFC): تقنية تحويل كيميائي مباشر للطاقة الكيميائية إلى كهربائية بكفاءة عالية ، ولها تطبيقات محتملة في توليد الطاقة وتخزينها .

7. بطاريات النيكل والكاديوم (NiCd): كانت من أول بطاريات قابلة لإعادة الشحن وأكثرها إنتشارا ، لكن تم استبدالها إلى حد كبير ببطاريات الليثيوم أيون بسبب سعتها المنخفضة وتأثيرها البيئي السلبي .

8. بطاريات النيكل -معدن الهيدريد(NiMH): تعد بديلا أكثر كفاءة وصديقة للبيئة لبطاريات NiCd ، وتستخدم في العديد من الأجهزة الإلكترونية المحمولة .

فهو يعتبر له العديد من تقنيات تخزين الطاقة المتقدمة حسب معايير وخصائص مميزة منها :

1. كثافة طاقة عالية :قدرة هائلة في تخزين الطاقة مما يجعله مناسباً لتطبيقات مثل مركبات الكهربائية والشبكات الذكية .

2. دورة حياة طويلة : مثل بطاريات أكسيد النيكل مما يقلل إستبدال والصيانة .

3. كفاءة عالية :خاصة في مجال البطاريات في عملية الشحن والتفريغ مما يعني ضياع الطاقة أقل .

4. إنخفاضالتكلفة.

5. السلامة : بطاريات أكسيد النيكل أكثر أمانا من بعض أنواع البطاريات الأخرى مثل : بطاريات الليثيوم أيون ، ذلك لقلة قابليتها للإشتعال .

سيكون هدفنا فيما يأتي التركيز أكثر على خصائص و تخزين الطاقة لأكسيد النيكل Nickel Acetate tetra hydrateالمطعم بأكسيد النحاس .

## II-3-2- التطبيقات الضوئية (Optical applications):

تم استخدامها في صناعة الخلايا الشمسية (CellsSolar)، و صناعة الألياف البصرية والتي بدورها تُستخدم في نقل المعلومات والاتصالات ، وصناعة المرشحات البصرية (Filtersoptic) التي تتضمن تصميم مُضادات الانعكاس (Antireflection) ، وفي بصريات الليزر كطلاءات معدنية عاكسة لها القابلية تحمل شدة عالية من الإشعاع ، بالإضافة إلى ذلك تم إستعمالها في الكواشف الضوئية (Optical Detectors) وأجهزة الإستسناخ<sup>[6]</sup>.

### II-3-3- التطبيقات المغناطيسية (Magnetic applications):

تم إستعمال الأغشية الرقيقة في صناعة الذاكرة المغناطيسية (Devices Memory Magnetic)، والمضخات (Amplifiers) ، والكواشف (Detectors) ، بالإضافة إلى ذلك تم إستعمالها في صناعة الأقراص الليزرية المدمجة<sup>[7]</sup>.

### II-4-3- التطبيقات الإلكترونية (Electronic applications):

أُستثمرت الأغشية الرقيقة في صناعة المكثفات (Capacitors) ،والثنائيات (Diodes) ، والدوائر المتكاملة ( Circuits Integrated) والمقاومات (Rectifiers) وأقطاب التوصيل ، كما أُستخدمت في صناعة الثنائيات الباعثة للضوء (LED) ولوحات العرض البلازمية<sup>[8]</sup> ، كما تم الإستعانة بها في وصلة (PN) وفي دوائر الفتح و الغلق<sup>[9]</sup>.

### II-5-3- التطبيقات الكيميائية (Chemical applications):

أُستخدمت في مواد الطلاء من أجل مقاومة التآكل وأيضاً أستعملت في الدهانات الواقية وأجهزة إستشعارالغاز<sup>[8]</sup>.

### II-6-3- التطبيقات البيولوجية (Biological applications):

أُستخدمت في أجهزة الإستشعار البيولوجية الدقيقة ، الرقائق الحيوية وأيضاً المواد الموافقة حيويًا (Biocompatible)<sup>[8]</sup>.

### II-7-3- التطبيقات في المجالات الحرارية (Application in thermal areas):

من بين أحد أهم المجالات العديدة التي أستثمرت فيها الأغشية الرقيقة هنالك المجال الحراري ، حيث أنها ظهرت في المفاعلات الحرارية بواسطة إستخدام غشاء أو حاجز من أجل التقليل من التبادل الحراري بين الوسط الداخلي والخارجي الذي يؤدي لتحسين أداء المفاعلات (زيادة درجة الحرارة الداخلية)<sup>[7]</sup>.

### II-4- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

من أجل ترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل، كما يجب أن يكون هذا الوسط في إتصال مباشر مع الركيزة ، وبمجرد أن تصل الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوة (Van der waals) أو تتفاعل كيميائيا معها ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات ، جزيئات أو أيونات . أما وسط النقل فقد يكون صلب، سائل، غازي أو فراغ<sup>[10]</sup>.

### 1. وسط صلب:

في هذه الحالة قد تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها إلا أن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل غشاء رقيق وفي الغالب ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق إتصال بين الجسيمات صعبا للغاية<sup>[7]</sup>.

### 2. وسط السائل :

يمتاز هذا الوسط بسهولة إستخدامه ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل طريقة المحلول الهلامي ( Sol-Gel )<sup>[7]</sup>.

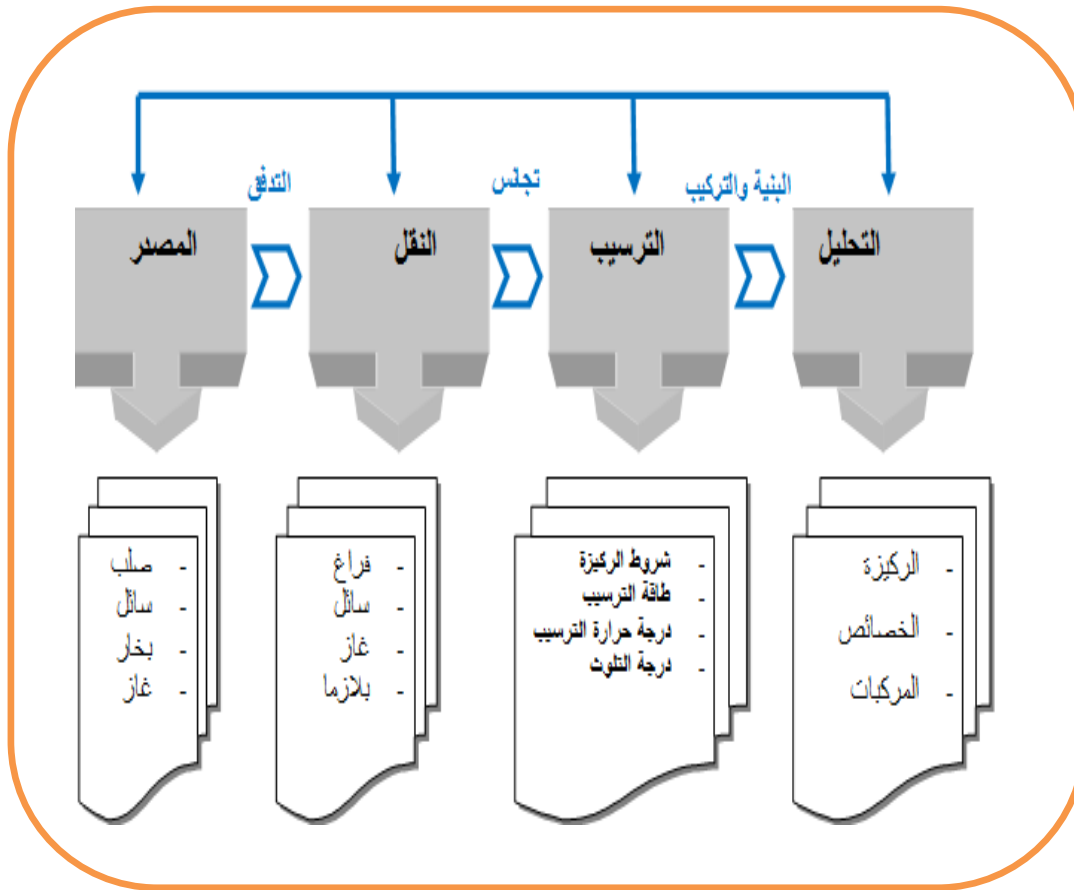
### 3. وسط غازي أو فراغ :

وهو الوسط الأكثر إستخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة ويكمن الفرق الأساسي بين الوسط الغازي و وسط الفراغ في قيمة المسار الواسطي الحر للجزيئات (مسار بين تصادمين)<sup>[7]</sup>.

كما تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن إستخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة<sup>[10]</sup>.

## II-5- آلية تشكل الاغشية الرقيقة:

رغم تباين طرق الترسيب المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة إلا أن جميعها تمر عبر مراحل أساسية: والتي يمكن إختصارها في الشكل (II-1)الموضح أسفله<sup>[11]</sup>.



الشكل (1-11): رسم تخطيطي يوضح خطوات تشكيل الطبقات رقيقة<sup>[14]</sup>.

#### 4. المصدر:

هو المنبع الأساسي للمادة المراد ترسيبها لتشكيل غشاء رقيق ، يمكن أن تكون هذه المادة في حالة الصلبة ، السائلة أو الغازية<sup>[12]</sup>.

#### 5. النقل:

تنتقل المواد من المصدر إلى الركيزة عبر وسط واضح ، هذا الأخير يُمثل موضع التفاعلات الكيميائية بين ذرات المادة المرسبة<sup>[12]</sup>. وهناك عدة حالات محتملة يمكن أن يكون عليها الوسط البيني واضح :

يكون صلبا في حالة ما إذا كانت الركيزة والمادة الصلبة متلامستين ، مما يجعل الجسيمات الناتجة من المصدر تترسب كغشاء رقيق فقط<sup>[13]</sup>. بينما يُعتبر الوسط السائل أسهل مقارنة مع الوسط الصلب حيث أن المادة في هذه الحالة

تكون متنوعة أكثر، بالإضافة لأنه يُمكن أن يحدث النقل في وسط غازي أو داخل فراغ أي يكمن الاختلاف في متوسط المسار الحر للجسيمات [12].

## 6. الترسيب:

يُمثل الترسيب خطوة ما قبل الأخيرة من عملية تحضير الأغشية الرقيقة فعندما تصل المواد المراد ترسيبها من المصدر إلى سطح الركيزة عبر وسط بيني تلتصق بها إما عن طريق قوة (Van der waals) أو عن طريق تفاعل كيميائي [13]. وفي هذه المرحلة بدورها تتضمن عدة مراحل لتشكيل الغشاء الرقيق .

## 7. التحليل:

هي الخطوة الأخيرة التي تأتي بعد الترسيب وهي القيام بإجراء قياسات (دراسات / معاينات ) مباشرة على خصائص الأغشية الرقيقة [14].

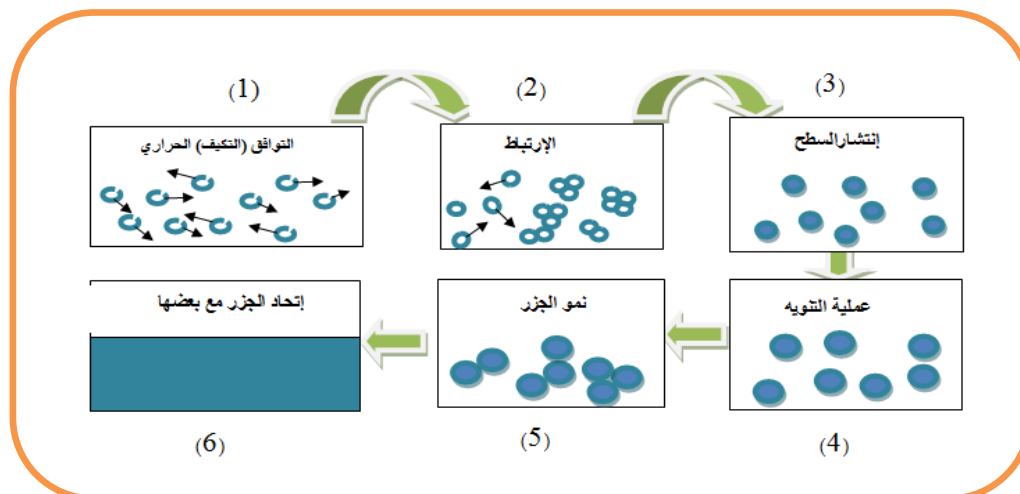
## II-6- مراحل تشكيل الأغشية الرقيقة:

يُمكن إختصار مراحل تشكيل الأغشية الرقيقة في 6 خطوات الآتية :

1. **التوافق (التكيف) الحراري** : يعني أن يكون سطح الركيزة مهياً حرارياً لإلتقاط الذرات المصطدمة ، وذلك لأن الإلتقاط يحتاج لدرجة حرارة مناسبة و ذرات المصطدمة يجب أن تفقد ما فيه الكفاية من الطاقة الحركية حتى تتمكن من أن تستقر على سطح الركيزة .
2. **الإرتباط**: يوجد هناك عملية تنافسية بين الذرات المصطدمة بسطح الركيزة أثناء عملية ترسيبها وأثناء عملية إنتزاعها عن السطح.
3. **إنتشارالسطح**: بعدما يتم التقاط الذرات من قبل سطح الركيزة تتشكل عليه عناقيد مستقرة وقابلة للنمو فهي تمثل عامل الجذب وعملية نمو هذه العناقيد تتم عن طريق تساقط الذرات على سطح الركيزة وتدريجها حتى تأخذ مناحي إنتشار وتتجه نحو عناقيد لتتمو وبالتالي تُشكل الغشاء الرقيق.
4. **عملية التنويه** : هي عملية تشكل العنقود والتي تعرقل بسبب وجود معدل إنتزاع الذرات ، إلا أن إحتواء سطح الركيزة على بعض النتوءات يؤدي إلى تقليل عملية الإنتزاع . فهذه النتوءات تعرقل تدريج ذرات على سطح مما يؤدي إلى بقائها زمناً كافياً لتتجمع وتشكل عنقود [15].

5. نمو الجزر : وذلك عن طريق زيادة حجم النوى المتشكلة في المرحلة السابقة والتحامها ببعضها البعض حتى تشكل مجموعات في ما بينها .

6. إتحاد الجزر مع بعضها: تتم هذه العملية عند مغادرة الجزر الصغيرة باتجاه الكبيرة وإبتلاع العناقيد الصغيرة التي تتحرك بعشوائية من قبل الكبيرة<sup>[16]</sup>. ويمكن إختصار هذه المراحل شكل (II-2) الموضح أسفله .



الشكل (II-2): رسم تخطيطي يوضح مراحل 6 التفصيلية لتشكيل الأغشية الرقيقة .

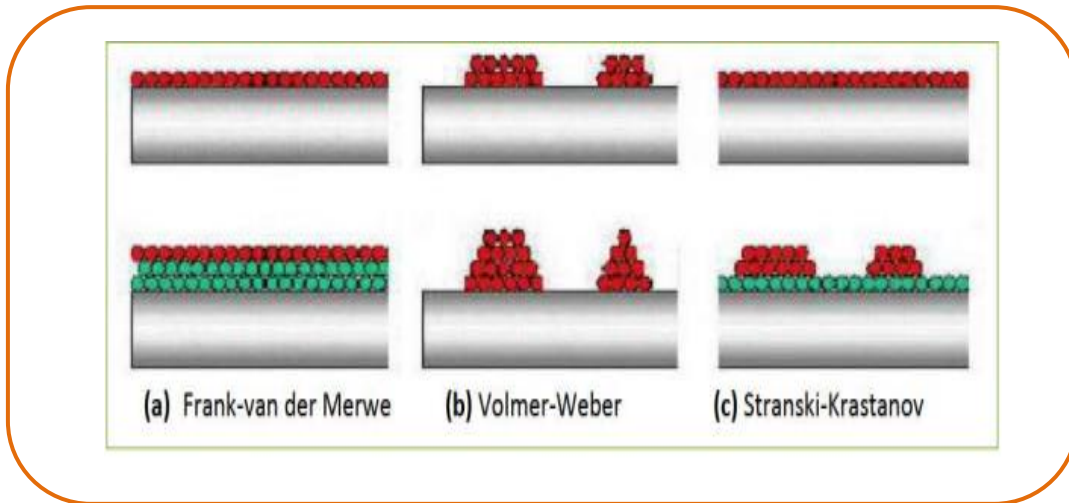
## II-7- أنماط نمو الأغشية الرقيقة:

لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط لنمو الأغشية الرقيقة وهي كالآتي :

1. نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) : يتم في هذا النمط ترسيب الذرات على الركيزة طبقة بعد طبقة ويسمى عادة بنمط (Frank-Van der Merwe)

2. نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) : ويتم فيه نمو الأغشية الرقيقة عموديا على شكل مجموعات على سطح الركيزة ويدعى بنمط (Webr-Volmer).

3. النمط المختلط : وهو عبارة عن مزيج بين نمطين السابق ذكرهما ويدعى عادة بنمط (Krastanov-Stanski)<sup>[17]</sup>. هذه الأنماط موضحة في الشكل (II-3):



الشكل (II-3) : يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة<sup>[17]</sup>.

## II-8- العوامل التي تؤثر بها الرقيقة على تكوين الغشاء الرقيق:

1. البنية البلورية للرقيقة : أحد الشروط التي يجب إتمامها من أجل اختيار الرقيقة هو أن يكون التوافق البلوري بين مادة الرقيقة ومادة الغشاء كبيرة جدا حتى لا يحدث تفاعل كيميائي بينهما في درجة حرارة عالية<sup>[18]</sup>.
1. درجة حرارة الرقيقة : تتعرض الذرات المراد ترسيبها على سطح الرقيقة لعدد من العمليات الحركية عندما تصل لسطح الرقيقة وبين هذه العمليات الإهتزاز ، التطاير ،التنويه ، وإعادة التبخر فإذا كانت طاقة الجسيمات أكبر من طاقة الترابط فإنها تتبخر مجددا من على السطح إلى الوسط الناقل لذلك من الضروري تسخين الرقيقة ، بالإضافة إلى ذلك فإن تسخين هذه الرقيقة يضمن سطح غير أملس والذي يساعد في الحصول على التنويه ، لآكن بشرط عدم المبالغة في تسخينها فقد يسبب ذلك إعادة تبخر الغشاء بعد تشكله . أما إذا كانت درجة حرارة الرقيقة مرتفعة بشكل مناسب ، في هذه الحالة الذرات يصبح لها طاقة حركية تكفي لتعدل مواقعها على السطح حتى يكون توزيعها متجانس .
2. تأثير موقع الرقيقة ومساحتها : إن وجود الرقيقة فوق الهدف مباشرة يجعلها تحصل على أعلى ترسيب مما يجعل الغشاء ثخين ومع إبعادها على الهدف تقل كثافة الغشاء تدريجيا ، زيادة على ذلك فإن مساحة الرقيقة إذا كانت كبيرة فإنها تتسبب في تباين في سماكة الغشاء لذلك نقوم بقص الركائز إلى مساحات الصغيرة من أجل حصول على أغشية ذات سماكة منتظمة<sup>[15]</sup>.

## II-9- الخلاصة:

من خلال هذا الفصل توصلنا إلى معرفة الطبقات الرقيقة وذلك بفهم آلية نموها ومراحل تشكيلها حتى العوامل

التي تؤثر على الرقيقة على تكوين الغشاء ومجال تطبيقاتها الواسع في التكنولوجيا اليوم.



## قائمة المراجع

- [1] ط.مصباحي،"دقة تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)"،مذكرة ماستر ،جامعة حمة لخضر الوادي،(2017).
- [2] إ.بالطيب،"دراسة الخواص البنيوية المرفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرياح ورقلة، (2019).
- [3] J.I.,Ponkove, "Optical Processes in semiconductors"1STed,Prentice–Hall,Inc,New JERSEY,PP.(34–36)،(1971).
- [4] K.L.,Chopra, .S,Majorand D.K.pandya,"Thin Solid Films",Vol(1),(102)p(1983)،.
- [5] A. S. Jabbar, "A Study of Some Physical Properties of (Cd) Films deposited by locally fabricated D.C. Sputtering", University of Technology, (2006).
- [6] L. Eckortova, "Physics of Thin Films ", Plenum press, (1977).
- [7] و.بنعلي،ص.بوشول،"تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (Cds) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)"،مذكرة ماستر ،جامعة حمة لخضر الوادي،(2018).
- [8] S. Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (Cds) préparées par bain chimique (CBD) ", thèse de magister, Université Mentouri Constantine, Algérie, (2009).
- [9] K.L. Chopra, "Thin Films Phenomena", McGraw–Hill Book Company, New York, (1969).
- [10] م.براءة الله،ن.دبة،"تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات لأكسيد النيكل (NiO)"،مذكرة ماستر ،جامعة قاصدي مرياح ورقلة،(2017).
- [11] Soumia. Belhamri, Thèse De Magister , "Elaboration Et Caractérisation Structurale De Couches Minces Sur Dioxyde D'étain  $\text{SnO}_2$ ", Ecole Normale Supérieure De L'enseignement Technologique D'oran, (2011).

[12] ف.خلفاوي، " تحديد الخصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) المطعم بالكوبالت (Co)،"مذكرة ماستر ،جامعة حماة لخضر الوادي ،(2018).

[13] Y. KANG, C. G. VANDERWALL, " electrical compensation mechanism in Fluorine – doped (SnO<sub>2</sub>), Appl. Phys. Lett. 111, 152107, (2017).

[14] س.رحماني، ج.واسع، "تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري "،مذكرة ماستر،جامعة قاصدي مرباح ورقلة ،(2017) .

[15] ف. سعد الله ،ح.صوالحاحميمة ،"تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لأغشية كبريتيد الرصاص (PbS) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي "،مذكرة ماستر،جامعة حماة لخضر الوادي،(2018).

[16] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons, Inc., 7th edition, (1997).

[17] ع.محمدي، "دراسة الطبقات ذات الخاصية المغناطيسية"،مذكرة ماستر،جامعة محمد بوضياف المسيلة،(2017).

[18] E. Cetinorgu, S. Gold smith, R.L. Boxman, "Influences of Annealing on the physical properties of filtered vacuum are deposited in the oxide thin film ", journal of noncrystalline solids, vol.353, pp.25, 5– 2602, (2007).

الفصل الثالث:

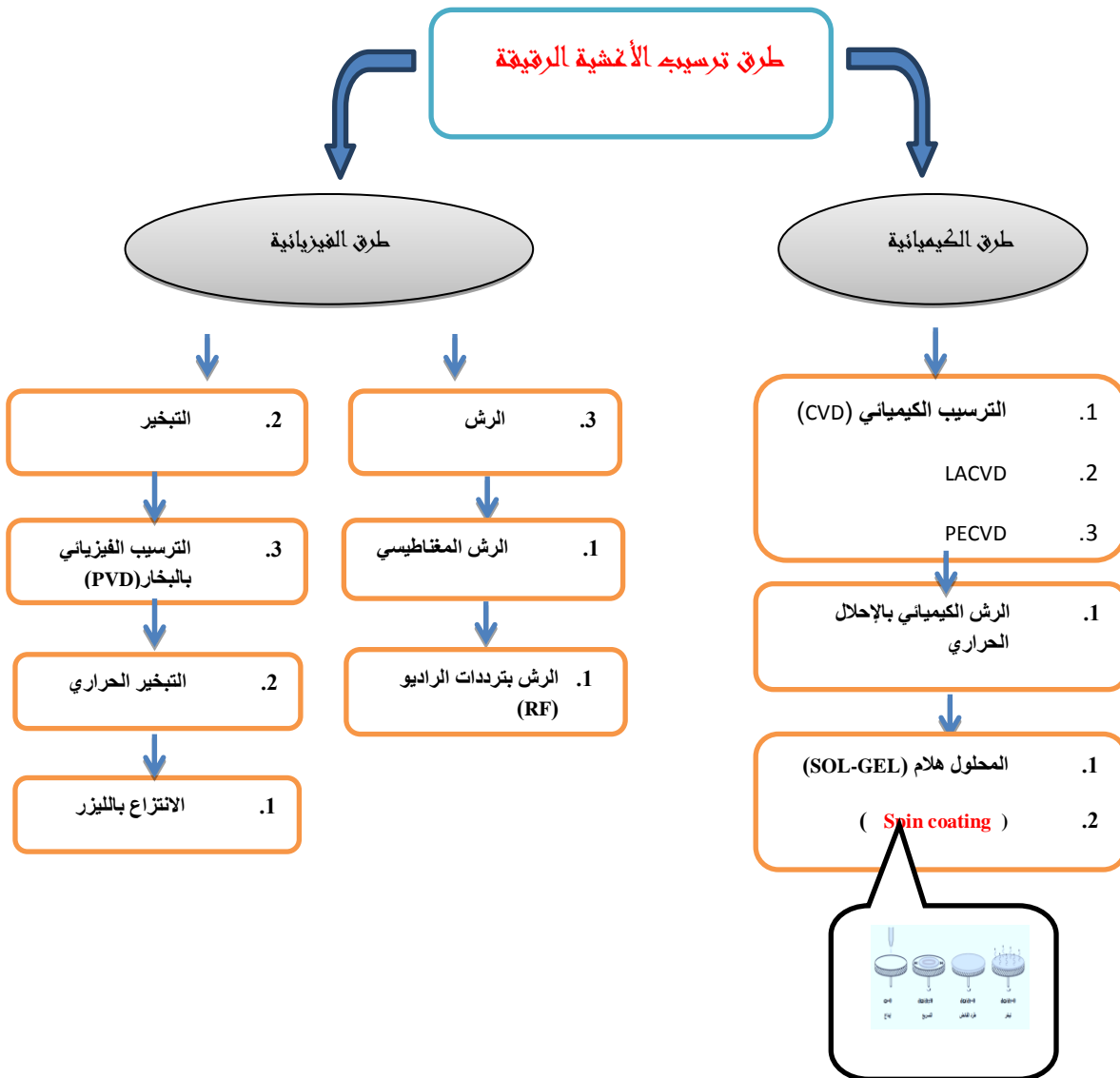
طرق الترسيب والتحميل

## III-1- المقدمة:

تتأثر خواص الأغشية الرقيقة بالطريقة المعتمدة لتحضيرها، وإعتماداً على الخواص المرغوبة للأغشية، تم تطوير العديد من الطرق لترسيب الأغشية الرقيقة للعديد من المواد مثل: (المعادن، السبائك، البوليمرات والموصلات الفائقة) على مجموعة مختلفة من الركائز [1]. ويعود هذا التعدد في الأساليب إلى كثرة التطبيقات المهمة في هذا المجال [2]. بحيث جميع الطرق لها مزاياها وعيوبها، وبالتالي لا يمكن لطريقة ترسيب واحدة أن تغطي جميع الجوانب المطلوبة [1]. الفيزيائية أو الكيمائية كانت. سنتعرف في هذا الفصل على التقنيات المختلفة في الترسيب و تشخيص الطبقات الرقيقة.

عامة يمكن تقسيم طرق الترسيب إلى نوعين أساسيين :

## 1. طرق فيزيائية وطرق كيميائية كما هو موضح في الشكل (III-1).



الشكل (III-1) : مخطط يوضح طرق ترسيب الأغشية الرقيقة.

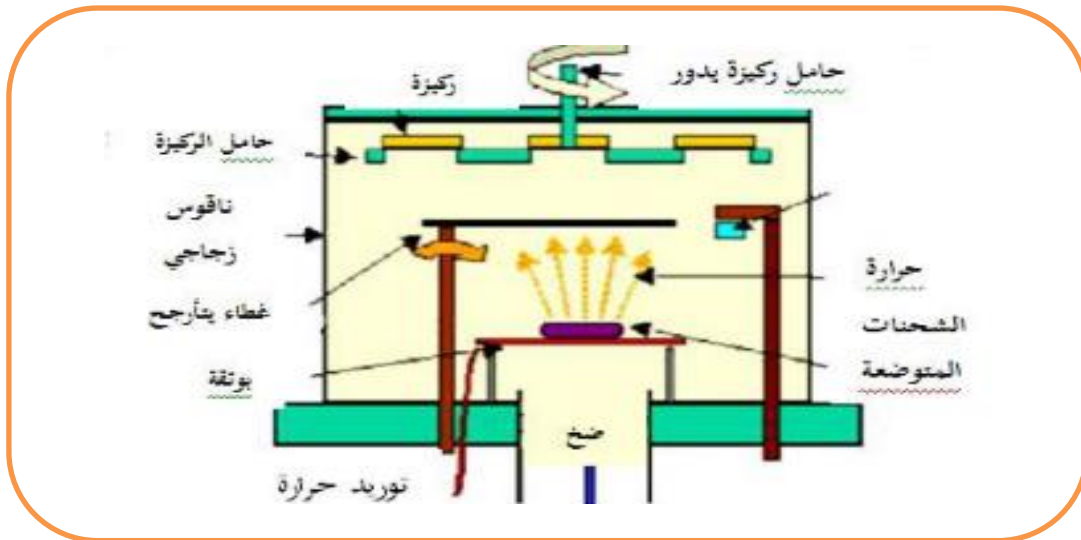
## III-2- الطرق الفيزيائية للترسيب:

## III-2-1- ترسيب البخار الفيزيائي (PVD):

تختلف تقنية ترسيب البخار الفيزيائي (PVD) عن تقنية ترسيب البخار الكيميائي (CVD) لأنها تقنية غير ملوثة. بالإضافة إلى أنها تقوم على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض. وأكثر طرق ترسيب البخار الفيزيائي استخدامًا هي طريقة التبخر الفراغي، والرش، والاستئصال بالليزر [3].

## III-2-2- التبخر الفراغي:

تعتمد هذه التقنية على تسامي المادة المراد ترسيبها، وذلك عن طريق تسخينها على درجة حرارة عالية. تتم هذه العملية في حجرة مفرغة عند ضغط يتراوح من  $10^{-3}$  pa إلى  $10^{-4}$  pa [3]. أثناء عملية التكتيف، تترسب المواد المتبخرة على سطح الركيزة. وهي تكون على شكل طبقة رقيقة، ويعتمد معدل ترسيب هذه المادة على عاملين أساسيين، وهما درجة حرارة الركيزة. والمصدر والمسافة بين المادة المتبخرة والركيزة، بينما تختلف طرق التسخين، فمنها ما يسخن بفعل الجول، وهذا يتعلق بالمواد سهلة الذوبان، والذي يسخن بفعل الجول، يتم تسخينه باستخدام شعاع إلكتروني مكثف وعالي الطاقة. بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة، إذا لم يكن الضغط منخفضًا بدرجة كافية، يكون الترسيب أقل تماسكًا وغالبًا ما يكون غير متبلور. بشكل عام، حيث يتم الحصول على أفضل النتائج عندما يكون السطح عموديًا على تدفق البخار الشكل (III-2) [4].



الشكل (III-2) : رسم تخطيطي لتقنية التبخر تحت الفراغ [4].

1. الإيجابيات :

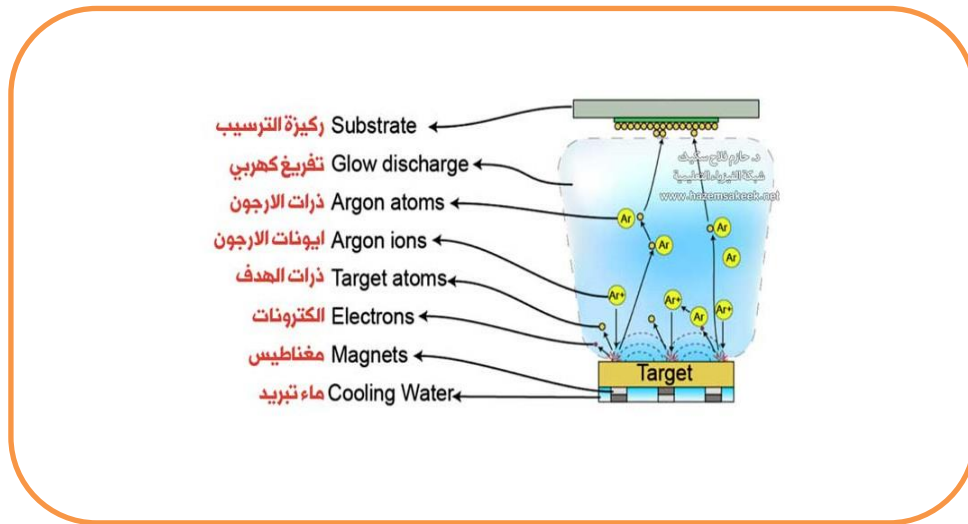
السيطرة على معدل الترسيب بسهولة بالإضافة إلى قلة تكلفتها وبساطتها كما أن الأضرار على سطح الركيزة تكون أقل [5].

## 2. سلبياتها :

من سلبيات هذه التقنية تحتاج إلى طاقات عالية ، تتكك الأكاسيد نتيجة درجة الحرارة العالية ، التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على إتصال في ما بينها [2].

### III-2-3- الرش المهبطي:

تم إكتشاف هذه الطريقة في القرن التاسع عشر على يد العالم ويليام روبرت جروف (William Robert GROVE). يعتمد على تطبيق التفريغ الكهربائي بين قطبين كهربائيين، الأنود (المصعد) والكاثود (المهبط)، مفصولين بفرغ يحتوي على غاز خامل عند ضغط منخفض. [Ar] التي تتفوق ذراتها وتتحول إلى أيونات [5]. يتم تثبيت الهدف على الكاثود الذي جهده سالب، والمصعد موازي له، وتكون المسافة بينهما ما بين 3 سم و 5 سم، كما هو موضح بالشكل (III-3) [5]. يتم تسريع أيونات الأرجون [Ar] بواسطة المجال الكهربائي الناتج وتحرك نحو الكاثود، حيث تصطدم بالمادة المستهدفة (أي المادة المراد ترسيبها). يتم تبادل النبض بينهما، مما قد يؤدي إلى إقتلاع الذرات المحايدة كهربائياً. ويتم ترسيب الأخير على الركيزة المتصلة بالأنود، وتشكيل لوحة مجهرية تمثل الغشاء الرقيق [5]. وهناك حالات يتم فيها إدخال غاز آخر بالإضافة إلى غاز الأرجون، حيث يتفاعل ذرياً مع الذرات المستخرجة، فتتكون المركبات المطلوبة وتترسب على سطح الركيزة [2].



الشكل (III-3) : يوضح مبدأ عملية الرش المهبطي [5].

## 3. إيجابياتها :

تتميز هذه التقنية بسهولة التنفيذ ، كما انها تسمح بترسيب كل انواع المواد الصلبة<sup>[6]</sup>.

#### 4. سلبياتها :

تكون كلفة تركيب جهاز الرش المهبطي عالية،بالإضافة إلى بطأ عملية الترسيب<sup>[7]</sup>.

### III-2-4- الاستئصال بالليزر النبضي:

تتمتع هذه التقنية بمبدأ بسيط نسبياً، لأنها تقوم على إرسال شعاع ليزر نبضي كبير نحو هدف<sup>[8]</sup>. يؤدي هذا إلى إقتلاع ذرات المادة المستهدفة ومن ثم تحويلها إلى بلازما. ثم يتم ترسيبها على ركيزة ساخنة حيث توضع مباشرة أمام الهدف، وتحدث هذه العملية في بيئة عالية الفراغ أو في وجود غازات مثل الأكسجين، خاصة عند وضع أغشية الأكاسيد<sup>1</sup>، ويعتمد موضعه في طبيعته ونوعه على عدة معايير مثل قوة الليزر، والضغط على الغاز المتبقي في الغرفة وغيره<sup>[8]</sup>، بالإضافة إلى تسخين الركيزة أثناء النمو، فهي توفر الطاقة التي تحفز تبلور الغشاء الرقيق<sup>[9]</sup>. كما هو موضح في الشكل(III-4):



الشكل (III-4) : يوضح عملية الترسيب بتقنية الإقتلاع بالليزر<sup>[8]</sup>.

#### 5. إيجابياتها :

تضمن الإلتصاق الجيد ، بسيطة التنفيذ لا تتطلب مصادر الحرارة التي من الممكن أن تسبب التلوث داخل الغرفة ، كما أنه من الممكن استخدام أهداف صغيرة<sup>[2]</sup>.

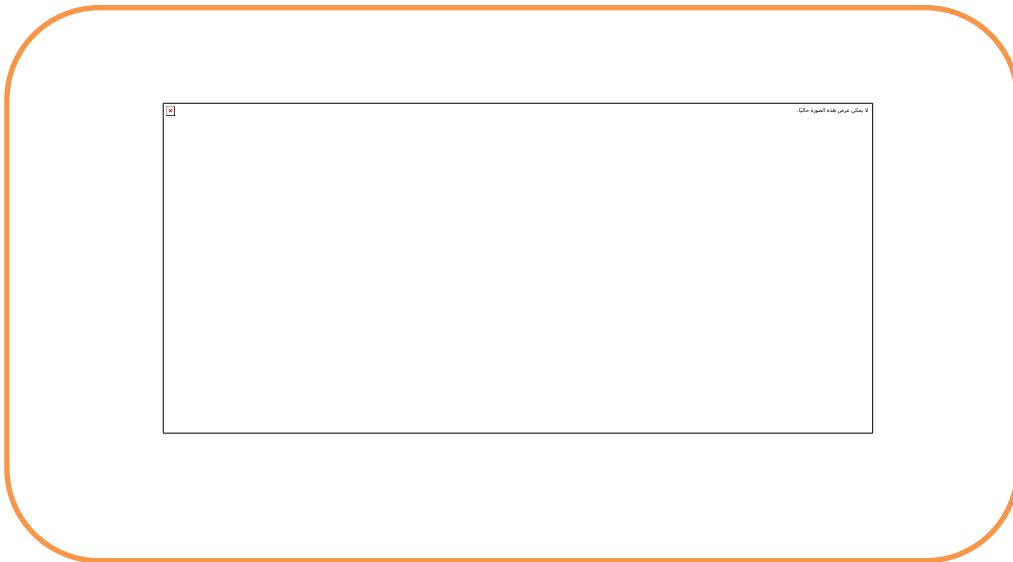
#### 6. سلبياتها :

ذات تكلفة عالية ، كما أنها تتطلب دقة في تعامل مع الليزر<sup>[2]</sup>.

## III-3- الطرق الكيميائية للترسيب:

## III-3-1- ترسيب البخار الكيميائي (CVD):

تسمح تقنية الترسيب بالبخار الكيميائي بنمو أغشية رقيقة من مواد مختلفة (أشباه الموصلات أو المعادن أو البلورية أو المركبات غير المتبلورة) من خلال تفاعل كيميائي بين المادة المراد ترسيبها مع غازات أخرى مناسبة<sup>[6]</sup>. يجب أن تكون درجة حرارة الركيزة بين 500 درجة مئوية و 2000 درجة مئوية. بالإضافة إلى ذلك، يعتمد هذا الترسيب على طبيعة الركيزة والتركيبة الكيميائي للمواد وتدفق الغاز والضغط الكلي من أجل تلبية إحتياجات التفاعل (التشيط) الطاقة، وتتطلب هذه الطريقة درجة حرارة عالية، ولكن الإحتياجات الصناعية تفضل درجات حرارة منخفضة. حيث يتطلب هذا التفاعل الكيميائي إدخال الحرارة من الركيزة، سواء عن طريق عمل جول، أو الحث، أو الإشعاع الحراري أو الليزر. ويبين الشكل (III-5) مبدأ تقنية الترسيب البخاري الكيميائي<sup>[6]</sup>:



الشكل (III-5) : يوضح مبدأ تقنية CVD<sup>[6]</sup>.

فهناك بعض التحسينات في هذه الطريقة من أجل تخفيض درجة الحرارة نذكر منها<sup>[12]</sup>:

## III-3-2- عمليات CVD المختلفة:

هناك عدة أنواع من الترسيبات CVD :

1. الترسيب بواسطة LPCVD (ترسيب البخار الكيميائي منخفض الضغط).

2. ترسيب LCVD " لترسيب البخار الكيميائي المحسن بالليزر " CVD بمساعدة الليزر .
3. ترسيب PECVD "ترسيب البخار الكيميائي المحسن بالبلازما " CVD بمساعدة البلازما.
4. ترسيب APCVD (ترسيب البخار الكيميائي للضغط الجوي).

### III-3-3- طريقة رش الانحلال الحراري (Spray pyrolyse):

تعتمد تقنية رش الإنحلال الحراري على تبخير المحلول وترسيبه على ركيزة ساخنة باستخدام الرش بحيث تكون درجة حرارة الركيزة مهمة لتنشيط التفاعلات الكيميائية بين المركبات<sup>[2]</sup>. ويتم تحضيره في حاوية أو في غرفة تفاعل تحت فراغ يبلغ حوالي 50torr الشكل(III-6).



الشكل (III-6) : يوضح التركيب المستعمل في طريقة رذاذ الإنحلال الحراري<sup>[6]</sup>.

#### 5. إيجابياتها :

1. إمكانية توضع الأغشية على مساحات كبيرة لأن الأغشية المحضرة تتميز بأنها ذات إلتصاقية جيدة<sup>[2]</sup>.
2. إمكانية تحضير الأغشية من مزج مادتين أو أكثر لهما درجة إنصهار مختلفة .
3. إقتصادية، لأن المواد والأجهزة مستعملة بها غير مكلفة<sup>[21]</sup>.

#### 4. سلبياتها :

1. تستدعي الكثير من الجهد الوقت من أجل الحصول على أغشية متجانسة .

2. من الغير ممكن ترسيب مسحوق المادة بطريقة مباشرة أو بإستعمال السبائك لأنها تستخدم المحاليل الكيميائية فقط [2].

### III-3-4- طريقة سائل-هلام (Méthode de Sol-gel):

تُعتبر هذه التقنية من أقدم التقنيات المكتشفة، وقد بدأ العمل عليها فعلياً في ستينيات القرن الماضي مع رواج استخدام هذه التقنية لما تمتلكه من خصائص لا توجد في غيرها من التقنيات [10]. حيث تتضمن هذه العملية إنشاء محلول مستقر يتكون من مركبات كيميائية مذابة غالباً مع الكحول. بعد التفاعلات بين المذيب والمذاب التي تحدث غالباً في درجة حرارة الغرفة، يتطور هذا المحلول إلى مرحلة هلامية [6]. تأتي هذه التقنية بطريقتين الشكل (III-7):



الشكل (III-7) : يوضح ترسيب طبقات رقيقة عن طريق الطلاء بالدوران (a) والغمس (b) [2].

### III-3-4-1- تقنية الطلاء بالغمس (Dip-Coating):

تتضمن هذه الطريقة غمر الركيزة في المحلول حتى تتكون طبقة رقيقة على سطحها. ويتأثر سمك الطبقة الرقيقة بسرعة السحب العمودية للركيزة، بالإضافة إلى سرعة السحب يتحدد سمك ونظامية الغشاء المرسب وتجانس في الركيزة. يتم تحديد الغشاء المترسب بدرجة إهتزاز ولزوجة السائل، والتي تلعب أيضاً دوراً في تحديد الخصائص المورفولوجية [15]، أي أنه بسبب وجود قوى يتم الحصول على هذا السمك. وهذه القوى هي: لزوجة المحلول، الضغط، قوة السحب، قوة الجاذبية، التوتر السطحي، وتدرج التوتر السطحي [2]. تتم هذه الطريقة في 3 خطوات يمكن تلخيصها كالاتي :

1. غمر الركيزة .

2. سحب الركيذة بسرعة .

3. تبخير المركبات المتطايرة [16].

وهذه الخطوات موضحة في الشكل الموالي الشكل(III-8):



الشكل (III-8) : يوضح ترسيب الطبقات الرقيقة عن طريق غمر .

### III-3-4-2- تقنية الطلاء بالدوران (Spin-coating):

تتضمن هذه الطريقة صب المحلول قطرة قطرة على ركيذة تدور بسرعة عالية، بحيث ينتشر الراسب على سطح الركيذة تحت قوة الطرد المركزي، ثم يسمح للمذيب بالتبخّر، ثم تعريضه للحرارة. المعالجة من أجل القضاء التام على المذيب [2]. وتتم هذه الطريقة وفق 4 خطوات أساسية، وهي كما يلي:

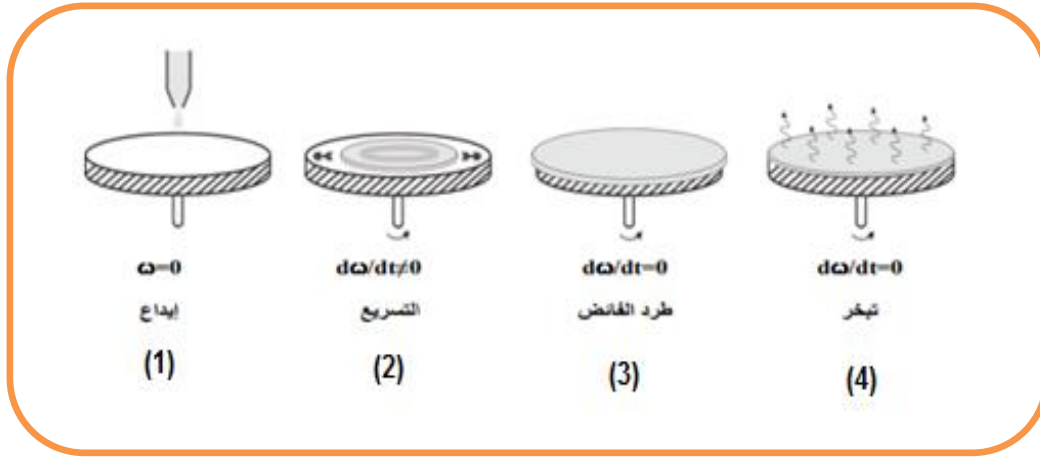
1. صب محلول الترسيب قطرة قطرة على الركيذة، ثم قم بتوزيع المحلول على سطح الركيذة.

2. يتم تدوير الركيذة حتى الوصول إلى السرعة القصوى حتى يتجانس المحلول بفعل القوة الطاردة المركزية.

3. تتم إزالة محلول الترسيب الزائد وتثبيت سرعة الركيذة للتحكم في سمك الغشاء .

4. أخيرا يتم تبخير المذيبات ويتشكل غشاء رقيق [16].

هذه الخطوات موضحة في الشكل (III-9) الموالي :



شكل (III-9) : يوضح مراحل ترسيب الطبقات الرقيقة عن طريق الطلاء بالدوران [2].

### III-3-5- إيجابيات وسلبيات طريقة السائل الهلامي (Sol-Gel):

#### 1. إيجابياتها :

1. لا تتطلب درجة حرارة مرتفعة ، التحكم الدقيق في العناصر المتفاعلة ، الغشاء المتحصل عليه يكون

نقي .

2. تكلفة منخفضة للمواد المستخدمة .

3. إمكانية الترسيب على سطح كبير وشكل معقد.

4. سهل التنفيذ.

5. المحلول الأولي الناتج نقي ومتجانس.

6. درجة حرارة منخفضة .

7. الأفلام التي تم الحصول عليها متجانسة .

8. التحكم السهل في سمك الطبقة الرقيقة.

#### 9. سلبياتها :

1. يجب أن تكون المادة في محلول .

2. من الصعب تحقيق هياكل متعددة الطبقات.

3. تعتبر معقدة كيميائياً بعض الشيء.

### III-4- تقنيات معاينة والتحليل الاغشية الرقيقة:

هناك عدد كبير من التقنيات لمعاينة الطبقات الرقيقة ، والتي تعد من أفضل الأساليب لتحديد خصائص البنيوية والكهربائية البصرية للأغشية الرقيقة المحضرة سنذكر منها :

1. إنعراج الأشعة السينية DRX .

2. مطيافية UV-VIS.

### III-4-1- الخصائص البنيوية:

#### III-4-1-1- حيود الأشعة السينية XRD:

تشير بنية المادة عمومًا إلى المادة التي تتكون منها عند مستويات مختلفة من التعقيد، بدءًا من الصيغة الجزيئية (التي تكشف عن العناصر الموجودة وبأي نسب) إلى المواضع الدقيقة لجميع الذرات في الجزيء، أيلتوزيع كثافة الإلكترون ثلاثي الأبعاد. تؤثر الخصائص الهيكلية بقوة على سلوك المادة أو خصائصها العيانية. ولذلك يلعب التوصيف الهيكلي دورًا رئيسيًا في إكتشاف بنية المادة (النانو/الحيوية). حيود الأشعة السينية هو أسلوب يستخدم على نطاق واسع لإنجاز هذه المهمة. حيث أن الأشعة السينية عبارة عن فوتونات تتراوح طاقتها من 100 فولت إلى 100 كيلو فولت (الطول الموجي 0.01 إلى 10 نانومتر)<sup>[5]</sup>.

#### III-4-1-2- مبدأ تشغيل جهاز حيود الأشعة السينية:

تعتمد هذه التقنية على تفاعلات البنية البلورية للعينة مع الإشعاع ذي الطول الموجي القصير. عندما يتم توجيه شعاع من الأشعة السينية بطول موجي واحد نحو مادة ما، فإن جزءًا من هذا الشعاع ينعكس بواسطة المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة. ومن أجل قياس حيود فوتونات الأشعة السينية، يجب أن ينعكس الشعاع بواسطة المستويات الذرية بزوايا معينة. ويعتمد مبدأ قياس حيود هذه الأشعة على قانون براغ<sup>[6]</sup>، حيث يكون تداخل الأشعة بناءً أو هداماً بالتناوب حسب اتجاه الفضاء. يحدث التداخل الموجي البناء (الحيود القوي) عند حدوث إختلاف في الطول. من مسار الشعاع يساوي الطول الموجي المستخدم. تسمى الإتجاهات التي تشكل فيها التداخل البناء قمم الحيود، وفقًا لقانون براغ.

يبين الشكل (10-III) الأشعة الساقطة بزواوية  $\theta$  على عدد من المستويات المتوازية ذات الإحداثيات  $(hkl)$  والتي تفصل عن بعضها بمسافة  $d_{hkl}$  كذلك تبين الأشعة المنعكسة عن تلك المستويات وبنفس زاوية السقوط  $\theta$ ، أي أن الأشعة الساقطة والأشعة المنعكسة لها نفس الطول (inphase) [8].



شكل (10-III) : رسم توضيحي لإنحراف الأشعة  $X$  على مستويات بلورية [8].

فرق المسير بين الشعاعين 1 و 2 بعد انعكاسهما من المستويين المتوازيين المسافة الفاصلة بينهما هي  $d$  يتم تعيينه من خلال العلاقة التالية (1-III)(2-III)(3-III):

$$\Delta x = AB + BC(1-III)$$

بتعويض عن  $AB$  و  $BC$  نجد :

$$d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta(2-III)$$

حيث  $\theta$  الزاوية المتممة لزاوية السقوط ، و شرط التداخل البناء هو قانون براغ :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (3-III)$$

حيث :

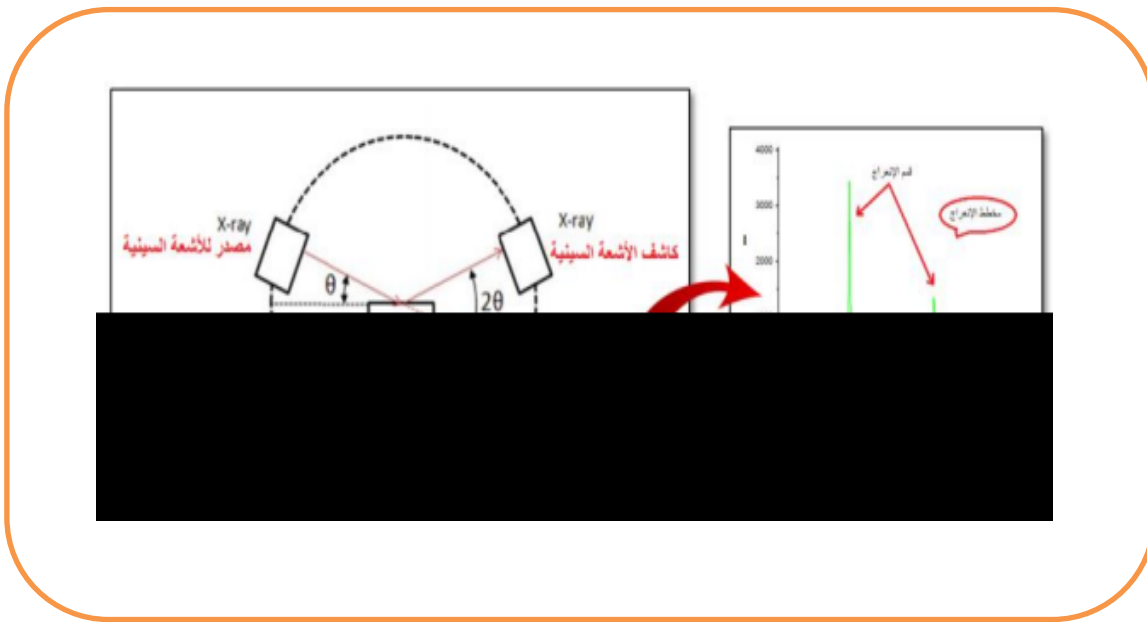
$d_{hkl}$  : تمثل المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة بقرائن ميلر  $(hkl)$ .

$\theta_{hkl}$  : وهي زاوي سقوط الأشعة السينية (degree) .

$n$  : رتبة الحيود ( $n= 1, 2, 3, \dots$ ).

$\lambda$  : الطول الموجي للأشعة السينية ( $A^0$ ).

يمثل التركيب في الشكل (11-III) مخطط توضيحي للجهاز إنعراج السينية الأحادية اللون ، ويتكون من حامل عينة وكاشف أشعة سينية ، ومقياس الزاوية التي يتحرك عليه الكاشف ، تنعرج الأشعة السينية الواردة من مصدر عند مرورها بالعينة ، فيقوم الكاشف بقياس شدة الأشعة المنعرج بدلالة الزاوية ( $2\theta$ ) المتشكلة مع حزمة أشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط إنعراج يدعى (Diffractogramme) [9].



الشكل (11-III) : رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية [9].

تتعلق المعلومة  $d_{hkl}$  بطبيعة المادة و لتحقيق شرط الحيود على عائلة من المستويات الذرية ( $hkl$ ) يجب أن يكون واحد من المعلومات  $\lambda$  و  $\theta$  ثابت والآخر متغير ، حيث إختيار المعلومة المتغيرة يحدد بطريقتين من حيود الأشعة السينية [8]:

1.  $\lambda$  ثابت و  $\theta$  متغير : طريقة لآو .

2.  $\theta$  ثابت و  $\lambda$  متغير : طريقة المسحوق ، طريقة البلورة الدوارة.

III-4-1-3- ثابت الشبكية:

نعلم أنه بالنسبة للخلية هناك علاقة تربط بين المستويات ميلر  $(hkl)$  والمسافة البينية  $(d_{hkl})$  و ثابت الشبكة للعينة الشكل (12-III) . ففي حالة الشبكة مكعبة التي تمثل نمط سائد لتركيب NiO ، يتم الحصول على مسافات بين الشبكات  $(d_{hkl})$  بفضل العلاقة (4-III) [10].

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (4-III)$$

Structure	Valeur de $d_{hkl}$
Cubique	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonale	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Orthogonale	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonale	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Trigonale	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(1 + \cos \alpha)(h^2 + k^2 + l^2) - (1 - \tan^2 \frac{1}{2} \alpha)(hk + hl + kl)}{a^2(1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \alpha)}$
Monoclinique	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
Triclinique	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + S_{13}hl)$ $V^2 = a^2b^2c^2(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$ $S_{11} = b^2c^2 \sin^2 \alpha$ $S_{12} = abc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$ $S_{22} = a^2c^2 \sin^2 \beta$ $S_{23} = a^2bc(\cos \beta \cos \alpha - \cos \gamma)$ $S_{33} = a^2b^2 \sin^2 \gamma$ $S_{13} = ab^2c(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$

الشكل (12-III) : العلاقات التي تسمح بحساب ثابت الشبكة [6].

### III-4-1-4- معامل الحجم الحبيبي:

ويتم حساب حجم المتوسط للحبيبات والذي يتعلق من خواص البنيوية والميكانيكية للمادة . باستخدام علاقة

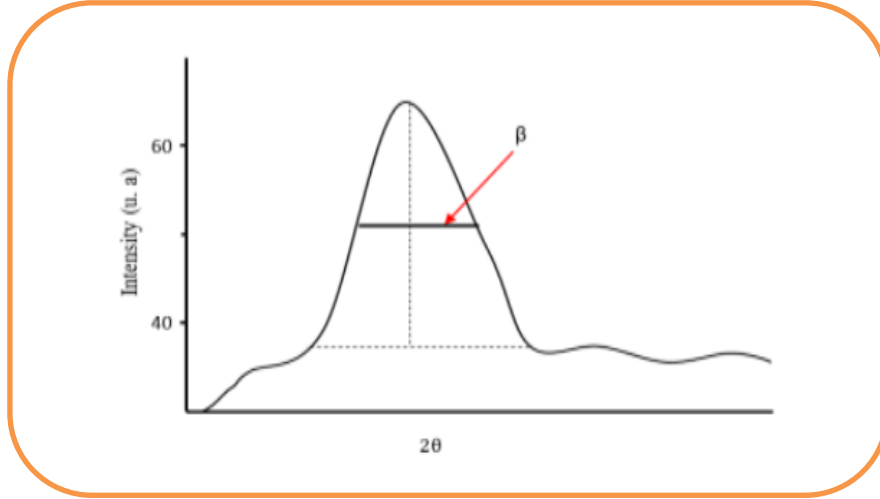
ديلبامي-شيرر التالية (5-III) [11].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (5-III)$$

حيث :

$D$  : هو متوسط حجم البلورات  $\theta_{hkl}$  .nm : زاوية الحيود .  $\beta$  : عرض القمة عند متوسط الإرتفاع بالراديان الشكل (III-14) .

$\lambda$ : هو الطول الموجي لأشعة السينية ( $\lambda = 0.15406$  nm).



الشكل (III-13) : طريقة تحديد عرض المنتصف القمة  $\beta$  [4].

كما أن كثافة الإضطرابات  $\delta$  و عدد البلورات  $N$  في وحدة مساحة تحسب بالعلاقتان التاليتان (III-6)(III-7) [8]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \text{ (III-6)}$$

$$N = \frac{d}{D^3} \text{ (III-7)}$$

حيث  $d$  سمك الطبقة الرقيقة .

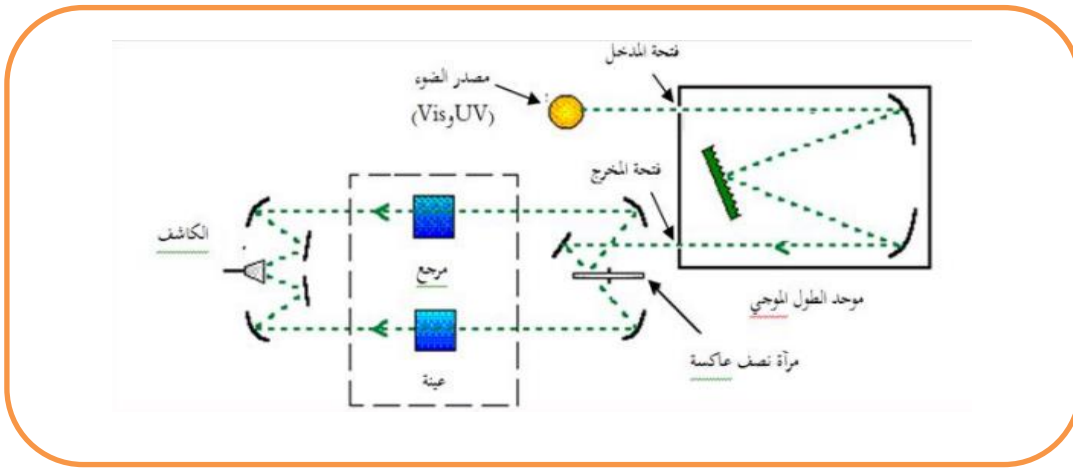
III-4-2- خصائص الكهربائية:

III-4-2-1- التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS):

يعد التحليل الطيفي للإمتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية طريقة تحليل كمي ونوعي. ويعتمد على ظاهرة امتصاص المادة للطاقة الكهرومغناطيسية. عندما يمتص الجزيء جزءاً من طاقة الإشعاع الكهرومغناطيسي، فإن امتصاص هذه الطاقة يصاحبه تلقائياً نقل الكترون من مستوى طاقة أدنى إلى مستوى طاقة أعلى [12]. في النطاق الطيفي

للأشعة فوق البنفسجية المرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة (200 إلى 800 نانومتر). يظهر مبدأ عمل مقياس الطيف الضوئي في الشكل (III-14) [13].

1. يتكون مقياس الطيف الضوئي من مصباحين [13]:
2. مصباح الديتريوم الذي يصدر أطوال موجية تتراوح من 180 إلى 400 نانومتر (فوق بنفسجية).
3. مصباح تنجستن يسمح بتحديد الأطوال الموجية من 400 إلى 800 نانومتر (مرئية). ويتكون أيضًا من خطين. خط إدخال واحد وخط إخراج واحد، مما يسمح لك بتحديد الأطوال الموجية ونطاق المسح.



الشكل (III-14): رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية UV-VIS [14].

تسمح هذه التقنية بدراسة العديد من المعلومات المهمة على هذه الأغشية الرقيقة ، مثل قياس سمك الطبقات الرقيقة التي لها إنعكاس قابل للإكتشاف . كما أنها غير مدمر ، وهو أحد المزايا الرئيسية لهذه التقنية ، ولا يتطلب تحضير عينة دقيقة [13].

ومن 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 ، حيث يمكن إستغلال هذه المنحنيات لحساب سمك الأغشية الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها ، الفاصل الطاقى ، معامل الإنكسار ... الخ [6].

III-4-2-2- سمك الطبقة:

يمكن تحديد سمك العينة بالطريقة إستخدام هامش التداخل . تعتمد هذه الطريقة على نمو التداخلات التي لوحظت على طيف الإرسال في مجال الإمتصاص المنخفض . يتم تحديد سمك الطبقات بالعلاقة التالية (8-III) [21] .

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (8-III)$$

ويتم تحديد معامل الإنكسار  $n_1$  و  $n_2$  :

$$N_{1,2} = \left[ N + (N^2 - S^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (9-III)$$

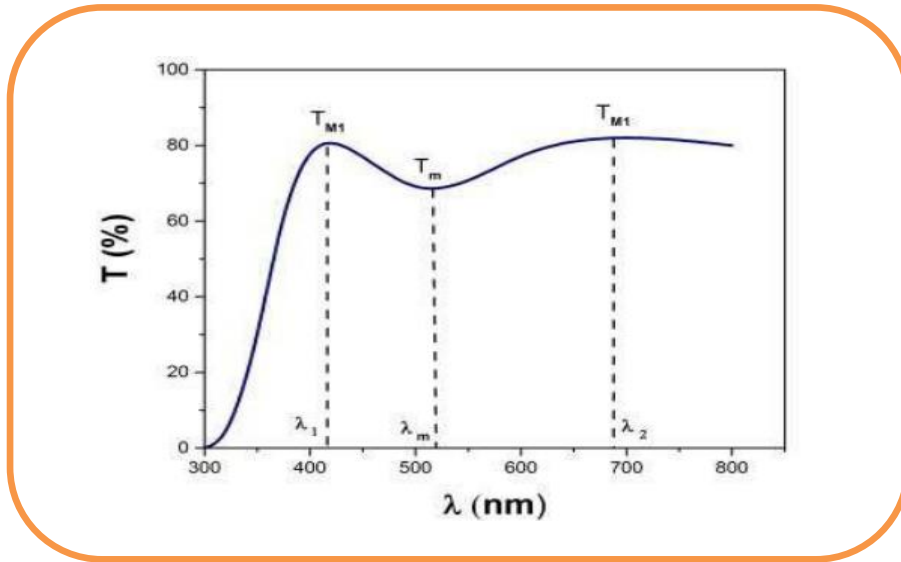
$$N_{1,2} = 2S \left[ \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left( \frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (10-III)$$

حيث الشكل (15-III) :

$S$  : هو معامل الإنكسار للركيزة ( $S=1.45$ ) .

$T_M$  : هو أقصى نفاذية .

$T_m$  : هو الحد الأدنى من النفاذية .



شكل (15-III) : يوضح طريقة هامش التداخل لتحديد السماكة [21] .

III-4-2-3- معامل الامتصاص:

من خلال طيف النفاذية يمكن تحديد معامل الإمتصاص وكذلك معامل الإخماد لطبقات الرقيقة وكذلك بإستخدام

قانون (Beer) والذي يعطي بالعلاقة الآتية (III-11) [4] .

$$T = \exp(-a.d)(11-III)$$

حيث :

$a$  : معامل الإمتصاص .

$d$  : سمك الطبقة الرقيقة .

ومن خلال عبارة النفاذية المعطاة في علاقة فان معامل الإمتصاص يكون بالعلاقة التالية<sup>[4]</sup>.

$$a = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T\%}\right)(12-III)$$

أما معامل الإخماد  $K$  يعطي بالعلاقة :

$$K = \frac{a\lambda}{4\pi}(13-III)$$

### III-4-2-4- الفاصل الطاقي $E_g$ :

يعد فاصل الطاقي من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل ، وتقل في بعضها الآخر . والمعادلة التي تربط بين معامل الإمتصاص  $a$  والفاصل الطاقي  $E_g$  تعطى بالعلاقة التالية (III-14)<sup>[15]</sup> :

$$(ahv)^2 = A(hv - E_g)(14-III)$$

حيث :

$A$  : ثابت .

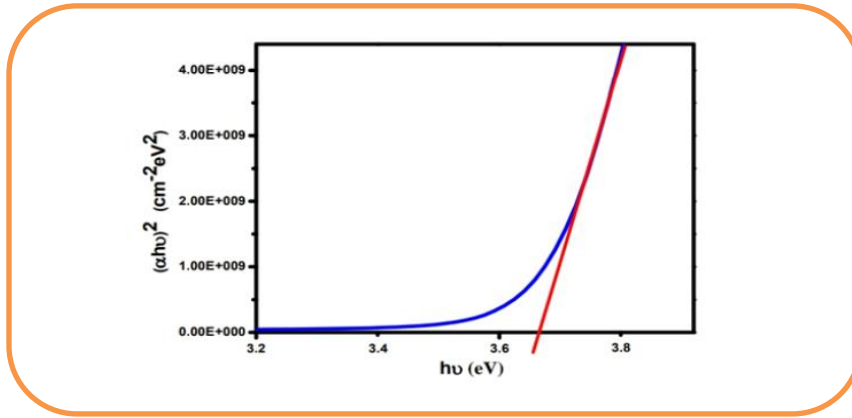
$E_g$  : الفاصل الطاقي ووحدته (eV).

$hv$  : طاقة الفوتون ووحدتها (eV).

لأجل تحديد الفجوة البصرية يتم رسم  $(ahv)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $E = hv$  مع العلم أن  $\frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$

وبمد الجزء المستقيم أو رسم المساس للجزء الخطي من هذا البيان ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $a^2 = 0$  ،

فنحصل على قيمة الفاصل الطاقي  $E_g$  الشكل (III-16)<sup>[18]</sup>.



شكل (16-III) : منحني يمثل الفاصل الطاقة لطبقة الرقيقة من NiO [17].

### III-4-2-5- طاقة أرباخ $E_u$ :

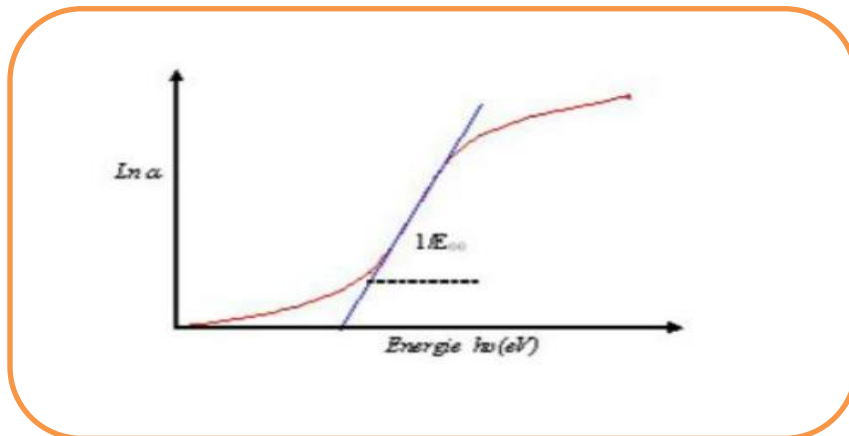
في مجال دراسة خصائص البصرية تحسب طاقة أرباخ  $E_u$  لتحديد حالة إضطراب المادة يتم إعطاء معامل إمتصاص وفقا لقانون أورياخ بواسطة معادلة [18] :

$$a = a_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (15-III)$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة التالية :

$$\ln a = \ln a_0 + \frac{hv}{E_u} \quad (16-III)$$

لذلك يتم تحديد قيمة  $E_u$  من خلال رسم  $\ln a$  بدلالة  $hv$  كما في الشكل (17-III) :



شكل (17-III) : مثال على تحديد طاقة أورياخ من تباين  $\ln a$  كدالة ل  $hv$  لطبقة رقيقة من NiO [18].

## III-4-3- الخصائص الكهربائية:

## III-4-3-1- تقنية النقاط الأربع:

تهدف تقنية النقاط الأربع إلى تحديد قيمة مقاومة السطح وتحديد قيمة التوصيل للأغشية الرقيقة. حيث يتكون هذا الجهاز من أربعة مجسات (مسابر) متباعدة في خط مستقيم وعلى مسافات متساوية. ويعتمد مبدأها على توفير المصدر تيار الذي يمر من خلال أربعة مجسات، بحيث يمر تيار بين المسبارين الخارجيين الشكل (III-18)، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق في الجهد  $U$  [19] ومن خاصية هذه التقنية ان المسافة  $a$  التي تفصل بين هذه النقاط أكبر بكثير من سمك الشريحة  $d$  ، من خلال هذه الإعتبارات يمكن تحديد قيمة المقاومة  $R_c$  بالعلاقة [20].

$$R_c = \frac{\rho}{d} = \frac{V}{KI} \quad (17-III)$$

حيث :

$\rho$  : مقاومة الغشاء الرقيق .

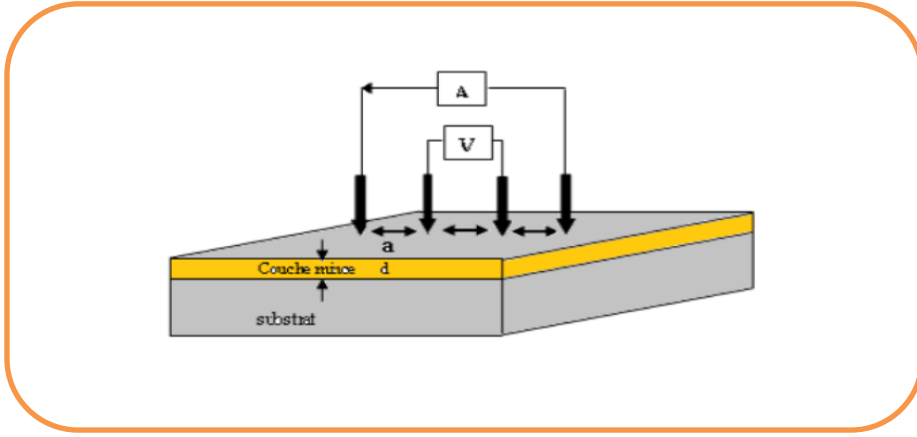
$d$  : سمك الغشاء الرقيق .

$\frac{\rho}{d}$  : تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطي وحدتها  $(\Omega)$  .

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

كذلك يتم تحديد الموصلية او الناقلية بالعلاقة التالية [16] :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (18-III)$$



شكل (III-18) : يوضح رسم تخطيطي يمثل جهاز النقاط الأربعة لقياس الناقلية [18].

### III-5- خلاصة:

تضمن الجزء الأول من هذا الفصل دراسة تمهيدية عن الطرق المختلفة لترسيب الطبقات الرقيقة، حيث أتضح لنا أن طرق الترسيب سواء الفيزيائية أو الكيميائية عديدة، مع إختلافاتها ومزاياها. وتم إختيار الطريقة الأيسر (-SOL/GEL/Spin Coating) بتميزها بتكلفة بسيطة مقارنة مع أقرانها من الطرق وسهولة عملها في مدة وجيزة أما في الجزء الثاني فيه نتعرف على دراسة خصائص الطبقات الرقيقة بمجموعة من تقنيات والأجهزة : جهاز الإنعراج الأشعة السينية XRD لتحديد الثوابت البنوية، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV-VIS لتحديد الثوابت الضوئية، وتقنية المسابر الأربعة التحديد الثوابت الكهربائية .

## المراجع

- [1] Y .Benkhetta, " Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications», Thesis Doctorate, University Mohamed Khider of Biskra,(2019).
- [2] ط.أرفيس،"الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي" ، مذكرة ماستر ،جامعة محمد بوضياف المسيلة(2018).
- [3] B.J.Loklande, P.S PATIL, M.D UPLANE", Deposition of highly oriented (ZnO) films by spraypyrolysis and their structural, optical and electrical characterization" , Materials letters, vol 57,p573-579,(2002).
- [4] A. Benzagouta, " Effet De La Stœchiométrie Sur Les PropriétésStructurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La DynamiqueMoléculaire" ,Thèse De Doctorat , Université De Constantine (2004).
- [5] إ.زنو، "دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية لأفلام الرقيقة ل(TiO<sub>2</sub>) المحضرة بطريقة ال Sol-gel" ،مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة،(2016).
- [6] N. BOUBRIK, "comparaison des effetsantireflets du (SnO<sub>2</sub>) et (ZnO) utiliséscomme couches antirefletsur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction" , mémoire de magister, université de Tizi-Ouzou, (2013).
- [7] Y-M. Jiang , "Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur", Thèse De Doctorat, Université De Paris-Sud , (1992).
- [8].A.Chenofi, «l'effet de la molarité et de la température du substratsur les propriétés des couches mince d'oxyded'Indiumdéposées par Spray Ultrasonique», Mémoire de magister, universitéBiskra, (2012).
- [9]F.Ynineb," Contribution A L'élaboration De Couches Mincees D'oxydes TransparentsConducteurs (Tco)", Mémoire De Magister, UniversitéMentouri De Constantine, (2009).
- [10] ن.نقودي،"دراسة الخصائص البنيوية و الكهربية و الضوئية لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) المطعمة بالنيكل (Ni) و المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري" ،مذكرة ماستر جامعة حمة لخضر الوادي، (2018).

- [11] E. Salonen, Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon, Physical Review, vol. 63, no. 19, P. 195, (2001).
- [12] O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider- Biskra, (2010).
- [13] ف. مناصري، م. خلاوي، "دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) تحت تأثير حجم المذيب (ماء ثنائي التقطير)"، مذكرة الماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2017).
- [14] م. حريز بالقاسم، "دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر، جامعة حمة لخضر الوادي، (2014).
- [15] F. Cesbron , P. Lebrun , Le Cléach J.-M., Deville J. Quartz Et Autres Minéraux De La Silice, Minéraux Et Fossiles, Hors Série N°11, P100, (2000).
- [16] M . C. Benachour , " Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De (TiO<sub>2</sub>) Dopées A L'erbium , A Différentes Températures Et Epaisseurs ", Mémoire Magistère , Université Mentouri-Constantine, (2011).
- [17] ن. حمروني، ع. بليلة، "دراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس"، مذكرة ماستر ، جامعة حمة لخضر الوادي، (2017).
- [18] خ. شدالة، "دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعم ب (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2016).
- [19] م. بانخالد، "دراسة الخواص البصرية والكهربائية لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، (2018).
- [20] ج. بوبصبيغ صالح، ص. لبيهيات، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس (Cu)"، مذكرة ماستر ، جامعة حمة لخضر الوادي، (2018).
- [21] ع. حمران، ص. حسون عبود، "بناء منظومة رش الكيميائي الحراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة"، مقال 2، رقم 2، مجلة كلية العلوم ، جامعة الكوفة ، العراق (2010).

الجزء التجريبي

## الفصل الرابع:

تحضير العينات ، تحليل النتائج ومناقشتها"

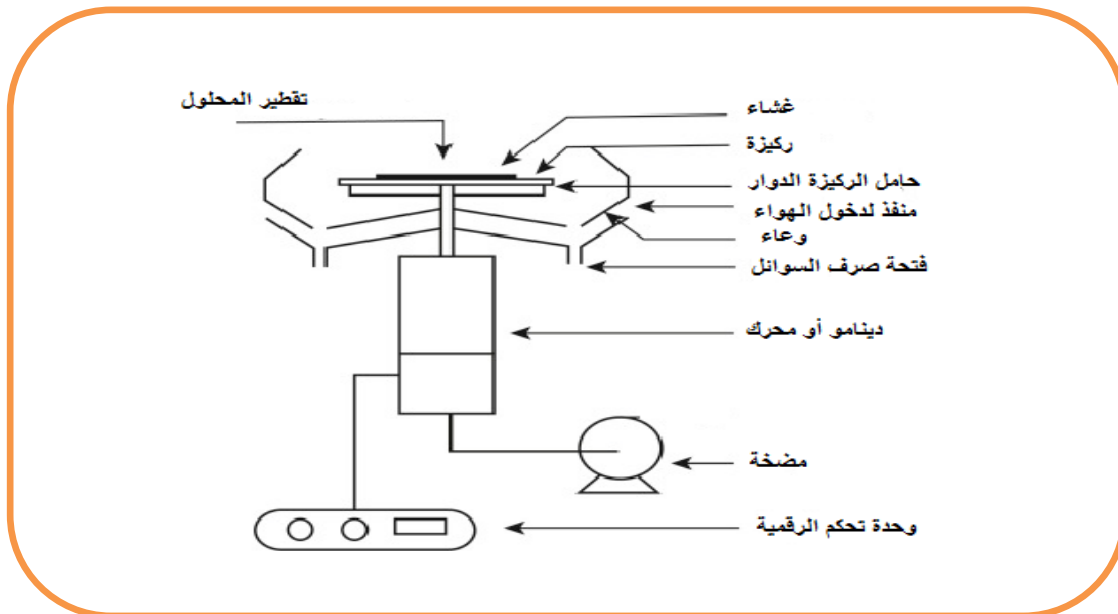
## IV-1- مقدمة:

تعتمد خصائص الأغشية الرقيقة على اختيار المواد المستخدمة في تحضيرها، والتكنولوجيا الملائمة لترسيبها، وكذلك التقنيات المناسبة لتحديد خواصها. ولإعطاء فكرة عن المجالات الصناعية المتوفرة لهذه الطبقات، نقدم في هذا الفصل الأعمال التجريبية المتعلقة بموضوع الدراسة، والتي تشمل الحصول على المحلول بالتركيز المطلوبة لترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل النقي والمشوب بالنحاس، بالإضافة إلى التعرف على الخصائص التركيبية البنوية، والخصائص الضوئية والكهربائية الطاقوية للأغشية التي تمت دراستها. تمت هذه الدراسة باستخدام طرق التوصيف والتحليل المذكورة في الفصل الثالث، ومنها: إنعراج الأشعة السينية (XRD) والأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis).

IV-2- العمل التجريبي: تحضير العينات وترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل النقي والمشوب بالنحاس باستخدام تقنية "هلام - سائل" بالطلاء بالدوران:

## IV-2-1- منظومة Spin coater:

إستخدمنا طريقة "sol-gel spin coating"، كما رأينا في الفصل السابق، لإنتاج أغشية رقيقة من أكسيد النيكل، وبهذا سنتعرف على هذه التقنية التي تمكننا من الحصول على أغشية رقيقة عالية النقاء والتجانس بتركيبات متنوعة. الشكل (IV-1) المقابل يوضح مخطط لجهاز الترسيب المستعمل في دراستنا:



الشكل (1-IV) : التركيب التجريبي لجهاز (spin coater) لترسيب أغشية رقيقة.

IV-1-1-2-1- وظيفة العناصر الرئيسية لجهاز الترسيب:

1. حامل الركيزة : هي لوحة توضع فيها قواعد زجاجية بحيث يتم وضعها والتصاقها بالقاعدة بتدخل المضخة.

2. المحرك : هو عبارة عن دينامو يعمل على تدوير حامل الركيزة.

3. المضخة : تشارك في عملية التصاق الركيزة على حامل الركيزة.

4. وحدة التحكم الرقمية : بفعالها يتم التحكم في سرعة ومدة الدوران.

IV-2-2-2- تحضير الأغشية الرقيقة:

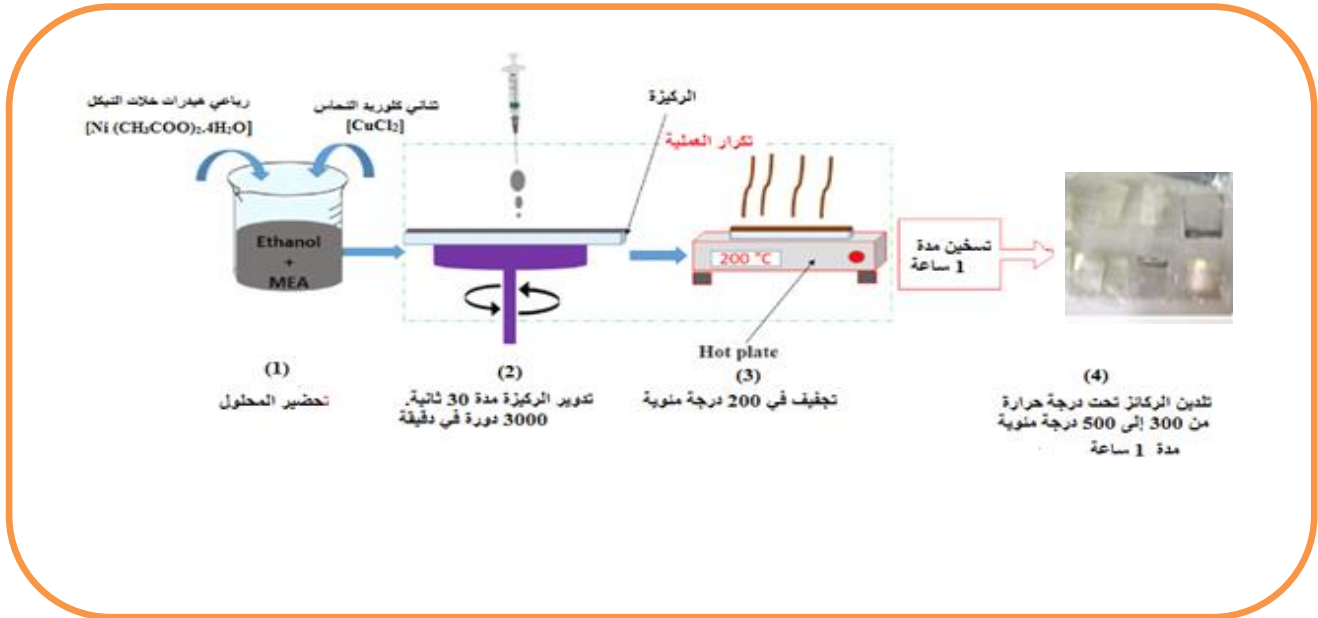
تم التركيز على خطوات تجريبية معينة المتبعة في تحضير وترسيب أغشية من أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس الذي يوضحه الأشكال (2-IV) و(3-IV) وتتم هذه التقنية في الخطوات التالية:

1. التحضير الكيميائي للمحلول للحصول على السائل المناسب.

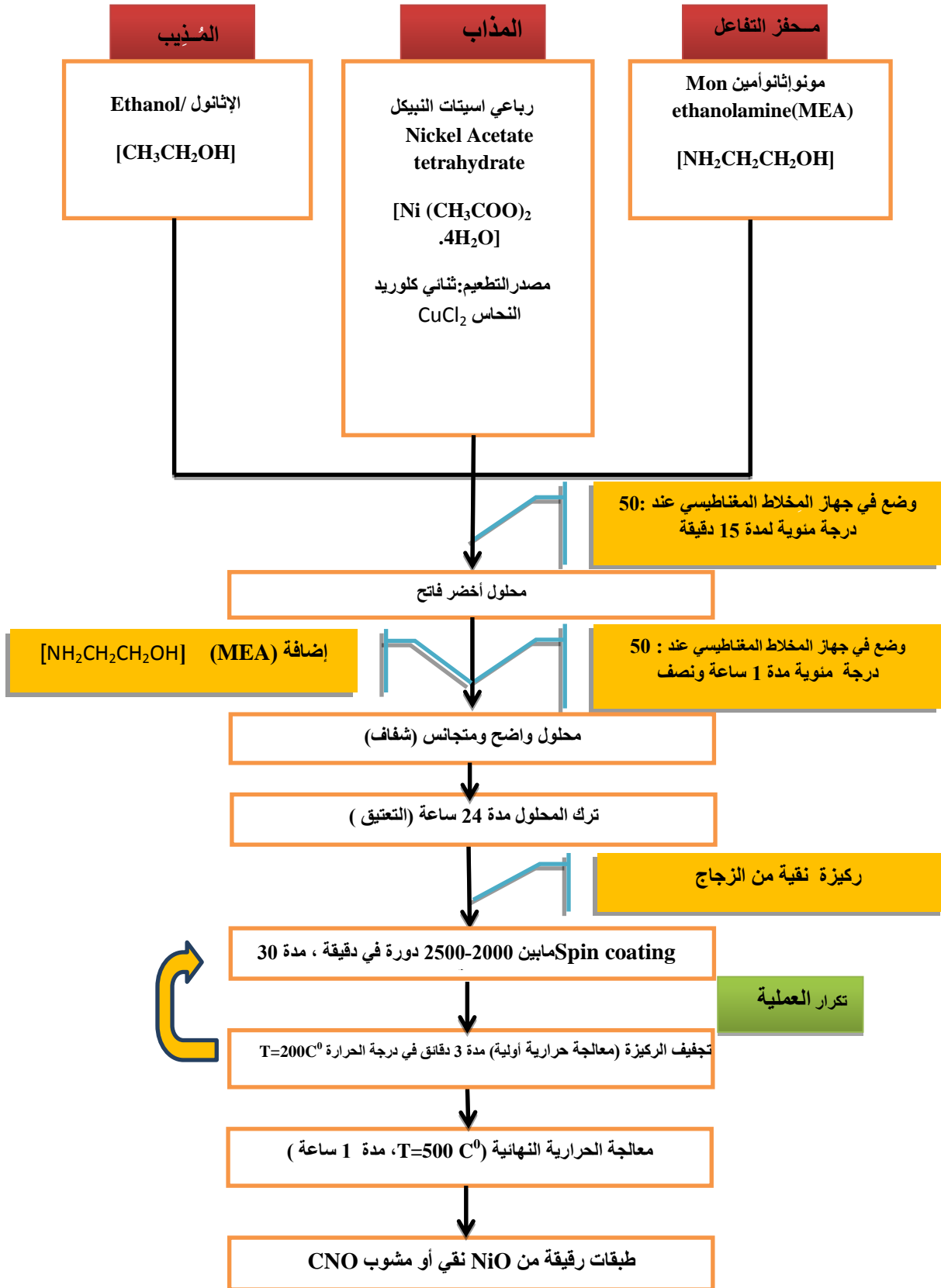
2. تحضير الركائز (الزجاج أو أنواع أخرى متاحة الناقل).

3. ترسيب المحلول على الركيزة.

4. تليدين (معالجة الحرارية النهائية) الأغشية الرقيقة لإنتاج المادة المتبلورة والمكثفة المطلوبة.



الشكل (2-IV): يمثل مراحل تحضير طبقات الرقيقة لنيكل NiO.



الشكل (3-IV) : يوضح مراحل تشكيل طبقات رقيقة من NiO نقي ومشوب على ركائز زجاجية

عادية أو ناقلة (Sol-gel / spin coating)

## IV-2-2-1- إختيار الركيزة:

يعتمد إختيار نوعية الركيزة على عوامل التي تساهم في نجاح عملية ترسيب المحلول على شكل طبقات رقيقة، ولهذا إعتدنا في هذه الدراسة على إستخدام ركائز زجاجية لمحاليل النقية من أكسيد النيكل لوفرتها وقلة تكلفتها و الركائز الناقلة للمحاليل النيكل المطعم بالنحاس (الشكل (4-IV)) لتحقيق نتائج أفضل، كما أنها تمتاز بالخصائص البصرية العالية وهذا ما يتلائم مع هدفنا في هذه الدراسة. ولضماناً لتصاقه جيدة للأغشية المترسبة، تمر عملية تنظيف القواعد الزجاجية بمجموعة من المراحل والخطوات الملخصة في النقاط التالية<sup>[1]</sup>:

1. غسل الركائز الزجاجية بالماء المقطر جيدا .
2. تنظيف الركيزة بوضعها في بيشر يحتوي مادة الأسيتون لمدة 15 دقيقة بهدف إزالة الدهون و الشوائب العالقة من السطح .
3. وأخيرا تجفيف الركيزة بواسطة مجفف خاص أو أوراق ماصة مع تجنب اللمس المباشر للركيزة لعدم تلويثها



الشكل (4-IV): يوضح نوع الزجاج المستعمل زجاج غير ناقل (1) زجاج ناقل FTO (2).

## IV-2-2-2- الشروط التجريبية لتحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل النقي (NiO) والمطعم (CNO):

1. حجم المحلول الابتدائي (V) المستعمل 15 مل.
2. المولارية للمحاليل : {0.2 ; 0.8} مول / لتر .
3. مصدر رباعي هيدرات أسيتات النيكل المذاب :  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  .

4. عنصر التطعيم ثنائي كلوريد النحاس:  $\text{CuCl}_2$ .
5. محفز التفاعل مونوايثانول أمين (MEA):  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHOH}$ .
6. الإيثانول كمذيب:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

#### IV-2-2-3- العناصر الكيميائية المشاركة في التحضير المحاليل:

من أجل تحضير محاليل أولية يتم استخدام عدة عناصر كيميائية:

#### 1. رباعي هيدرات أسيتات النيكل جدول (1-IV):

#### 1. الخصائص الفيزيائية والكيميائية:

الجدول (1-IV) : بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لرباعي هيدرات أسيتات النيكل.

الصيغة الكيميائية	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
الشكل	صلب
اللون	أخضر
نقطة الإنصهار	$140\text{C}^0$
الكتلة المولية	176.78 g/mol
الكثافة عند $20\text{C}^0$	$1.74 \text{ g/Cm}^3$
الذوبانية في الماء عند $20\text{C}^0$	140 g/l

#### 2. ثنائي كلوريد النحاس (عنصر التطعيم) الجدول (2-IV) :

#### 3. الخصائص الفيزيائية والكيميائية:

الجدول (2-IV) : بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لثنائي كلوريد النحاس ( $\text{CuCl}_2$ ).

	صلب	الشكل
	أخضر	اللون
4. الإيثانول (كمذيب	498°C	نقطة الإنصهار
(الجدول (3-IV):	170.48 g/mol	الكتلة المولية
الجدول (3-IV) : بعض	2.51 g/Cm <sup>3</sup>	الكثافة عند 20 °C
الخصائص الفيزيائية والكيميائية	430 g/l	الذوبانية في الماء عند 20 °C
للإيثانول.		

CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	الصيغة الكيميائية
سائل	الشكل
لا لون	اللون
78.3C <sup>0</sup>	نقطة الغليان
46.08 g/mol	الكتلة المولية
0.789 g/Cm <sup>3</sup>	الكثافة عند 20C <sup>0</sup>

#### 5. مونوايثانول أمين (MEA): محفز التفاعل الجدول (4-IV):

الجدول (4-IV): بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للمونوايثانول أمين (MEA) .

NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHOH	الصيغة الكيميائية
سائل	الشكل
عديم اللون أو يميل للإصفرار	اللون
170C <sup>0</sup>	نقطة الغليان
61.08 g/mol	الكتلة المولية
1.01 g/cm <sup>3</sup>	الكثافة عند 20C <sup>0</sup>



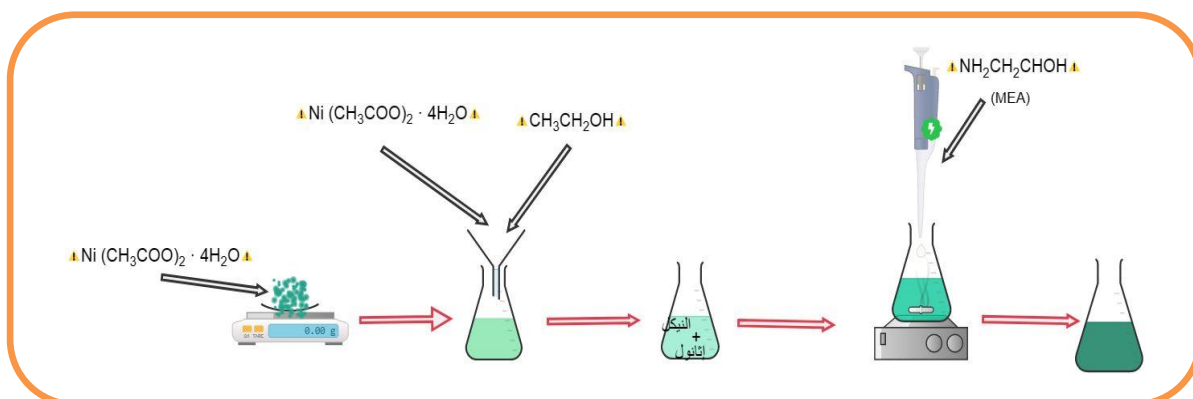
الشكل (5-IV) : توضح كل من لون وشكل وطبيعة كل من أكسيد النيكل و كلوريد النحاس.



الشكل (6-IV) : توضح زجاجتي الإيثانول والمونوثانوأمين (MEA).

#### IV-2-2-4- تحضير المحاليل لعينات أكسيد النيكل النقي:

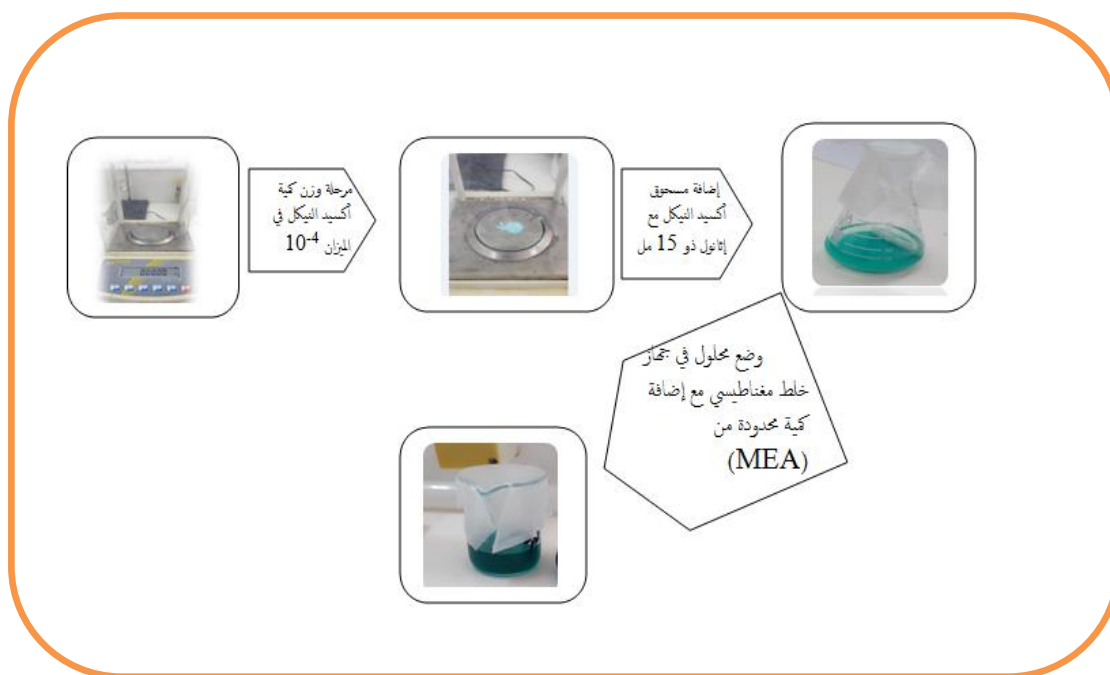
لإنتاج طبقات رقيقة من أكسيد النيكل النقي، تم تحضير محاليل ذو تراكيز مولارية مساوية ل 0.2 و 0.8 مول/لتر عن طريق إذابة بضعة جرامات من رباعي هيدرات أسيتات النيكل في الإيثانول. بعد التحريك المغناطيسي لمدة 15 دقيقة عند درجة حرارة 50 درجة مئوية، أصبح المحلول أخضر قاتم (الشكل (8-IV)). بحيث تم تحضير المحاليل الثلاث لمعرفة العينة ذات التركيز المولاري الأفضل لغرض التطعيم بعنصر النحاس الشكل (7-IV).



## الشكل (7-IV): يوضح مخطط تحضير محلول نقي.

تؤدي إضافة قطرات أحادي الإيثانولامين (MEA) ، مع نسبة مولية ( $\frac{n_{MEA}}{n_{acetat}} = 1$ ) ، إلى زيادة قابلية ذوبان أسيتات النيكل في المذيب وتؤدي إلى محلول أخضر شفاف بحجم إجمالي يساوي 15 مل. يتم بعد ذلك وضع المحلول تحت التحريك المغناطيسي إلى 50 درجة مئوية لمدة 1 ساعة ونص، حيث يصبح المحلول أخضر واضحا ومتجانسا وشفافا. ويترك ليرتاح لمدة 24 ساعة بغرض الإستعمال فيما بعد .

## 1. الإعداد التجريبي :



## الشكل (8-IV): يوضح الأدوات و المواد و الأجهزة المستعملة في تحضير محلول NiO النقي.

## 1. المحاليل 1 و 2: أكسيد النيكل النقي:

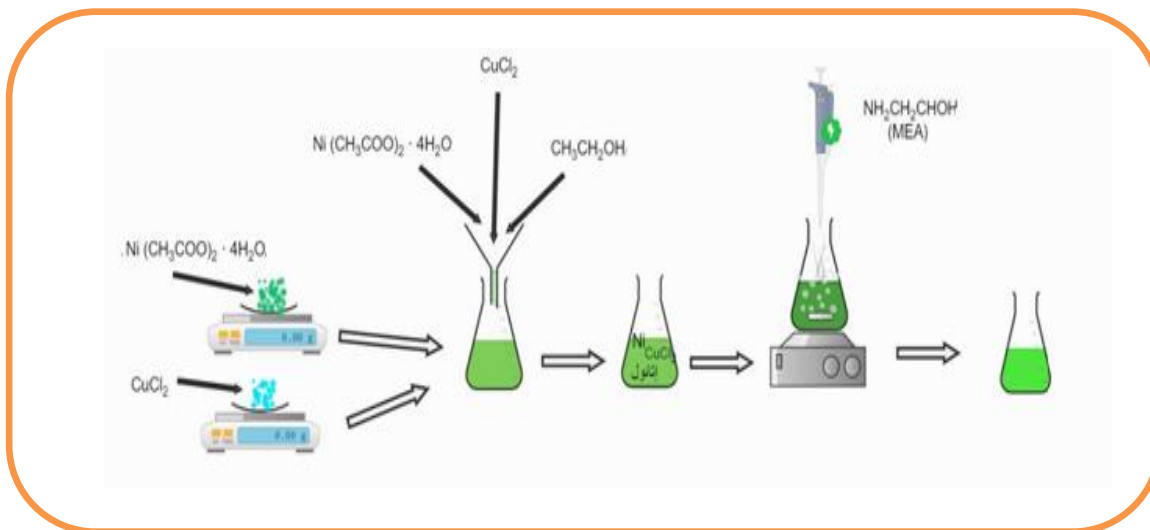
## في الجدول (5-IV) التالي قمنا بحساب نسب الكواشف:

الحجم الكلي	التركيز المولي لرباعي هيدرات أسيتات النيكل (مول/لتر)	عدد مولات خلات النيكل في 15 مل	الكتلة: خلات النيكل (جم)	الحجم: المذاب (مل = 3 سم)	حجم: المضافة MEA (3 سم =)	الحجم: المذيب (مل = 3 سم)

15	14.09596	0.28125	0.622792	1.11978	0.0045	(0.2المحلول 1)
15	12.89057	0.65625	1.453181	2.61282	0.0105	(0.8المحلول 3)

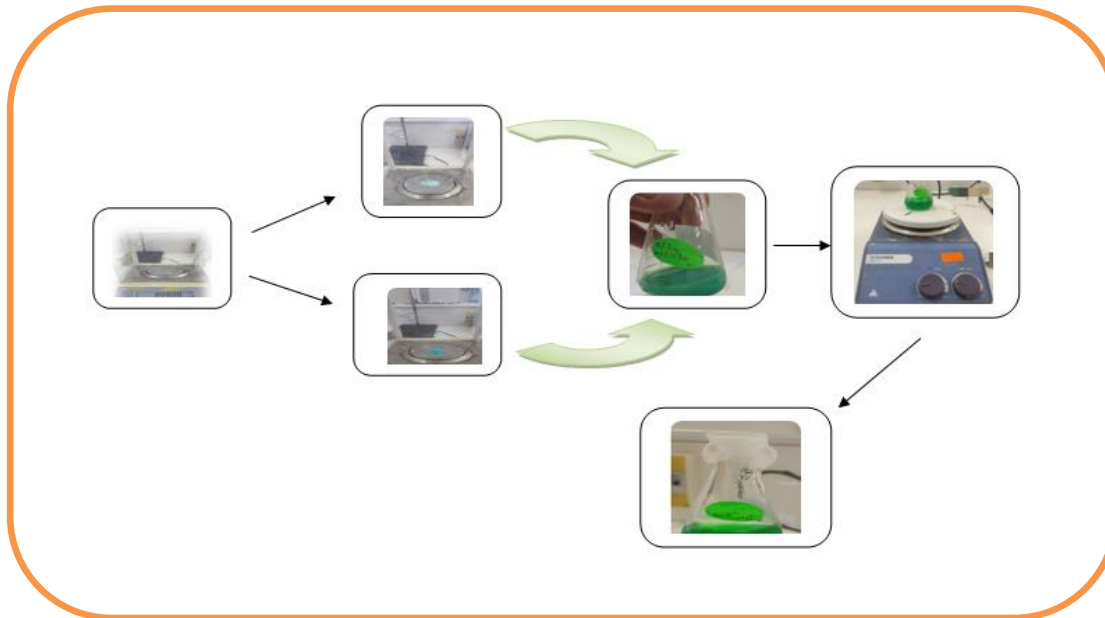
#### IV-2-2-5- العينات أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس:

لإعداد المحلول المشوب بالنحاس (Cu) (الشكل (9-IV))، إتبعنا نفس العملية المستخدمة لإعداد المحلول النقي مع إختيار أفضل تركيز مولاري (0.8M) بعد تحليل النتائج . يُلاحظ أن أسيتات النيكلوثنائي كلوريد النحاس ( $\text{CuCl}_2$ ) كمادة مبدئية لشائب النحاس تم حلهم في نفس المذيب الإيثانول. كما أن إختيارنا للشوائب يتم أيضًا وفقًا لنوع التطبيق المرغوب فيه. بعد تحريك مغناطيسي مدة ساعة ونصف اصبح محلول أخضر فاتح (شكل (10-IV))، فشوائب النحاس تؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية والبصرية لطبقات الرقيقة من أكسيد النيكل (NiO) [2]. إستخدمنا شائبة النحاس (Cu) بتركيز 12.5% وزنا.



الشكل (9-IV) : يوضح رسم تخطيطي لتحضير محلول النيكل المشوب بالنحاس .

2. الإعداد التجريبي :



شكل (10-IV) : يوضح الأدوات والأجهزة والمواد المستعملة لتحضير محلول النيكل المشوب بالنحاس .

3. المحاليل 2 و3: أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس.

الجدول (6-IV): التالي يبين تغيير الكتل والحجوم لكل من رباعي اسيتات النيكل والمادة المطعمة ( $\text{CuCl}_2$ ).

الحجم الكلي (ml)	حجم المذيب إيثانول (ml)	حجم المضاف من MEA (ml)	كتلة ثنائي كلوريد النحاس (g)	كتلة : خلاص النيكل (g)	نسبة النحاس في المحلول %	التركيز المولي للمحلول (مول/لتر)
15	12.890	0.656	0	2.612	0	المحلول 3 (0.8M)
15	12.734	0.656	0.292	2.559	12.5	المحلول 4 (0.8M)

#### IV-2-2-6- ترسيب الطبقات الرقيقة بواسطة طريقة الطلاء بالدوران (Spin-Coating).

يتم تنفيذ عملية الترسيب باستخدام جهاز spin-coater. في هذه الطريقة، توزع بضع قطرات من المحلول بشكل متساوٍ على سطح الركيزة المثبتة على دعم دوار بسرعة محكمة.

تم ترسيب جميع الطبقات في كل مجموعة تحت نفس الظروف:

1. إستعمال المحلول بعد 24 ساعة من التحضير.
1. سرعة الدوران في جهاز (Spin coater) محددة عند 2500-3000 دورة في الدقيقة لمدة 30 ثانية.
2. بعد كل عملية ترسيب، تجفف الطبقات عند درجة حرارة 200 درجة مئوية لمدة 3 دقائق.
3. تكرار عملية الترسيب والتجفيف عشر مرات.

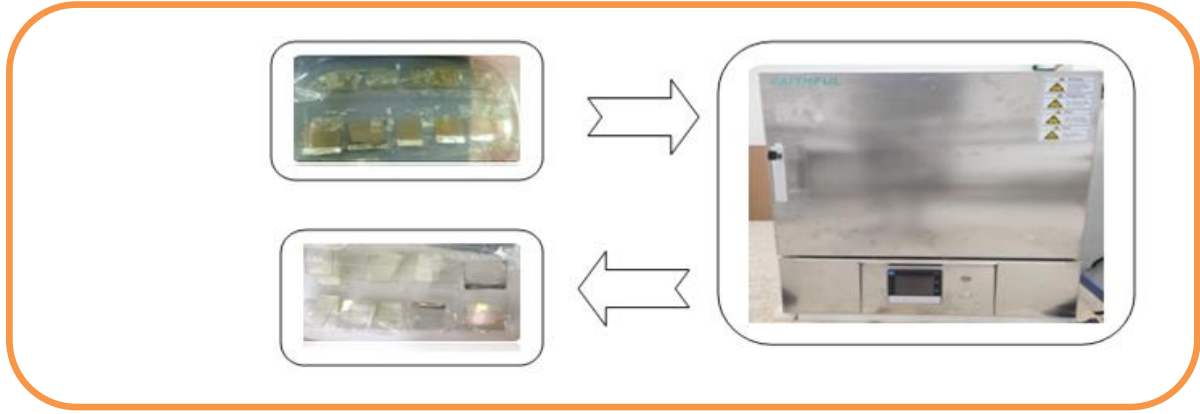
الإعداد التجريبي المستخدم لترسيب طبقات :



الشكل (11-IV) : الإعداد التجريبي لترسيب طبقات الرقيقة من أكسيد النيكل المشوب بالنحاس.

IV-2-2-7- المعالجة النهائية (التلدين):

بعد المرور بالمراحل الأولى من الترسيب تأتي عملية التلدين (المعالجة الحرارية النهائية) كأخر مرحلة التي يتم بدورها بإزالة البقايا العضوية للمادة السابقة المستخدمة في المحلول، وبتبلور وتكثيف الطبقات الرقيقة. في عملنا، تم تلدين الطبقات في فرن عند درجة حرارة 500 درجة مئوية لمدة 1 ساعة ونصف كما يوضحه الشكل (12-IV).



الشكل (12-IV) : يوضح عملية المعالجة النهائية للعينات تحت درجة 500 درجة مئوية.

### 3-IV - النتائج والتحليل:

#### 1-3-IV - الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمشوب بالنحاس Cu:

يخصص هذا الجزء للخصائص الهيكلية والبصرية لطبقتا الرقيقة. من أجل الحصول على طبقات رقيقة عالية الجودة من أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس ذات الخصائص المرغوبة، من الضروري أولاً إتقان معلمات الترسيب وتحسينها، ثم توصيفها باستخدام تقنيات مختلفة التي تم تبيينها بالفعل في الفصل الثالث. هذه الأوصاف مهمة لأنها تحدد بشكل مباشر تطبيقات العينات التي تم تطويرها بالتحديد في مجال تخزين الطاقة. لهذا وقبل عملية التطعيم بالنحاس، قمنا بتطوير عدة سلاسل من عينات أكسيد النيكل النقية عن طريق تغيير سرعة الدوران ونوع المذيب وعدد الطبقات من أجل تحسين الترسيب وركننا أكثر على تأثير المولارية على تحسين خصائص الطبقات .

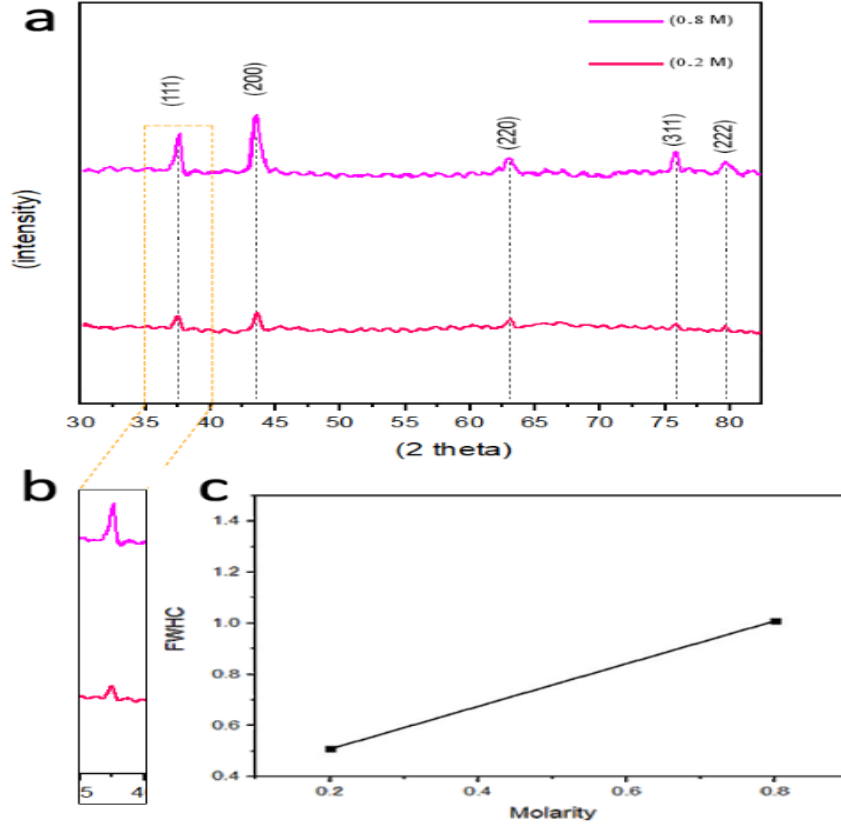
وأخيراً قمنا بعد ذلك بدراسة ومناقشة ومقارنة خصائص الطبقات الرقيقة من أكسيد النيكل النقي لإختيار التركيز المولاري الأفضل ثم تطعيمها بـ 12.5% من النحاس على ركيزة ناقلية .

#### 1-1-3-IV - التحليل البلوري لأغشية أكسيد النيكل NiO بتقنية حيود الأشعة السينية XRD:

من أجل دراسة التركيب البلوري للطبقات الرقيقة المحضرة، وللحصول على معلومات حول إتجاهات النمو البلوري المفضل للطبقات المترسبة، وحجم الحبوب ومعلمات الشبكة، قمنا بتسجيل أنماط حيود الأشعة السينية (XRD). لتوصيف الشرائح المحضرة ، باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية ، خط الإشعاع المستعمل هو  $\alpha\text{K-Cu}$  ، بطول موجة 1.54060Å .

## IV-3-1-2- أغشية رقيقة من أكسيد النيكل النقية (غيرالمشوب) :

يظهر الشكل (13-IV) أطياف حيود الأشعة السينية (DRX) لأغشية أكسيد النيكل غير المطعم. يُلاحظ أن الـ NiO متبلور بشكل جيد وأن الذروات المختلفة تتوافق مع المستويات (111)، (200)، (220)، (311) و (222) مع بنية المكعب في المجموعة الفضائية  $fm_3m$  (بطاقة JCPDS رقم 1049-47) [5,3].



الشكل (13-IV): أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) لـ (a) الطبقات الرقيقة NiO النقية المحضرة بتركيز مولارية مختلفة حيث (b) ذروة مستوى (111) في الخط الأحمر المنقطع، و (c) FWHC عند مستوى (111).

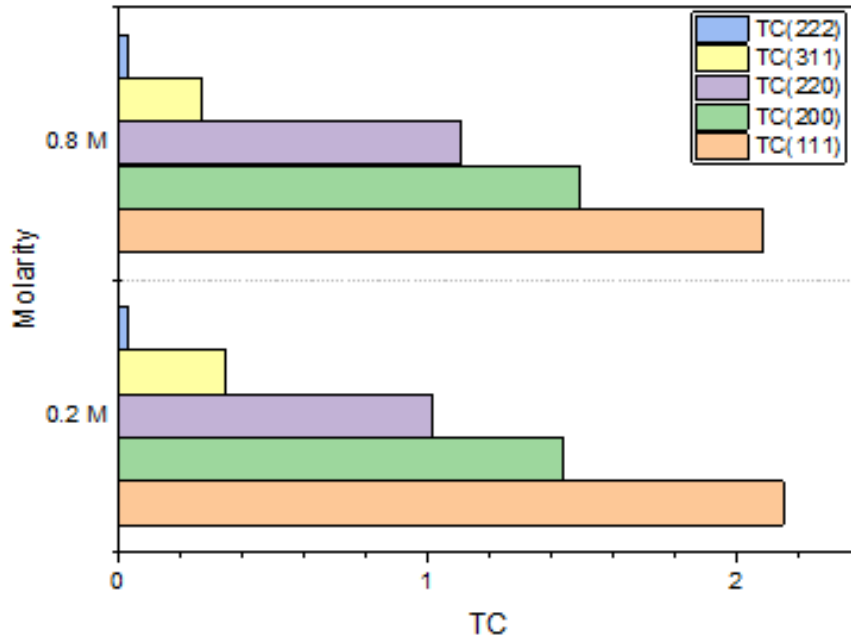
تم الحصول على التوجيه المفضل في أغشية  $NiO_x$  باستخدام تحليل هاريس للتركيب البلوري، بحساب معامل النسيج

(تركيب بلوري (TC (hkl) الموصوف بالمعادلة (1-IV) [6,7,8]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_1^N I(hkl)/I_0(hkl)} (1-IV)$$

حيث  $I(hkl)$  هي الكثافة المرصودة،  $I_0(hkl)$  هي كثافة XRD القياسية التي تم الحصول عليها من رقم بطاقة JCPDS. 47-

1049 و N هو عدد ذروة الحيود الموضح في مخطط حيود XRD. تحتوي العينة ذات البلورات الموجهة عشوائيًا على قيمة  $TC(hkl) = 1$ ، بينما تشير قيم  $TC(hkl)$  الأكبر من أو يساوي الـ 1 إلى وفرة البلورات في اتجاه معين (hkl). وهذا يعني أن نمو الغشاء يحدث في اتجاه مفضل معين في هذا الإتجاه يظهر في الشكل (14-IV) تباين هذه الأغشية الرقيقة النقية المحضرة بتركيزات مولارية مختلفة 0.2 و 0.8 M. من الواضح أن  $TC(111)$  و  $TC(200)$  لجميع الأغشية مرتفعان جدًا ( $TC > 1$ ) مما يشير إلى أن البلورات من بين جميع الأغشية لديها نمو تفضيلي على طول المستوى (111) <sup>10</sup>. ومن الجدير بالذكر أن هذا الإتجاه المفضل لم يتأثر تأثيرًا كبيرًا بتغيير التراكيز المولارية.



الشكل (14-IV) : تم الحصول على قيم معامل النسيج (TC) لأغشية النقية NiOx.

#### IV-3-1-3- تحديد ثوابت الشبكة:

تشير المعلومات التركيبية للشبكة إلى أبعاد خلية وحدة. في حالة البنية المكعبة مثل NiO، نهتم بمقدار واحد وهو ثابت الشبكة  $a$  (الفصل III). يتم حساب ثابت الشبكة ( $a=b=c$ ) للطبقات الرقيقة باستخدام الصيغة التالية:

$$a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2-IV)$$

حيث  $\lambda$  هو الطول الموجي للأشعة السينية ( $1.5418 \text{ \AA}$ ) و  $a$  هو ثابت الشبكة. يتم تمثيل النتائج المرصودة في الجدول (7-IV). ومن النتائج يتبين أن متوسط قيم ثابت الشبكة ( $a$ ) للعينات يتوافق مع العينات القياسية ( $a = 0.4177 \text{ nm}$ )، حيث وجدنا القيم التالية لثابت الشبكة لأكسيد النيكل النقي:  $a = 4.1829 \text{ \AA}$ .

كما هو واضح من مخططات حيود XRD، تظهر أغشية NiOx المحضرة بمولارية 0.8M ذروة أوسع مقارنةً بأغشية NiOx المحضرة بـ (0.2M).

#### IV-3-1-4- معامل القد الحبيبي:

القد الحبيبي هو جزء من المادة الذي يمتلك نفس بنية البلورة الأحادية. تم حساب القد (الحجم) الحبيبي D للغشاء الرقيق من طيف حيود الأشعة السينية باستخدام علاقة شيرر (3-IV) [10]:

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta_{hkl} \times \cos \theta} \quad (3-IV)$$

تم استخدام الذروات الأكثر كثافة لتقدير القد الحبيبي. يبلغ متوسط القد الحبيبي المحسوب للأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل النقي في الإتجاه (111) حوالي 16.48nm و 8.30 لكل من 0.2M و 0.8M توالياً. لوحظ أن القد الحبيبي يتناقص بتزايد عند المولارية الكبيرة. ويمكن تفسير ذلك من خلال تكتل البلورات [12] وتكوين الحبوب بسبب الخصائص المغناطيسية لنيكل. كل النتائج مسجلة في الجدول (7-IV) أسفله.

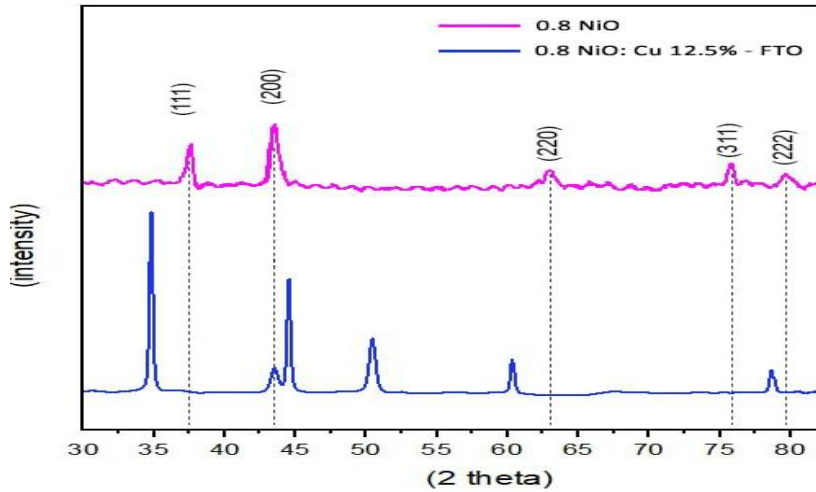
الجدول (7-IV) : بعض الثوابت البنوية لأفلام NiOx النقية المحضرة بمولارية مختلفة.

Molarity (M).	2θ (°)	(hkl)	d <sub>hkl</sub> (Å)	FWHM (°)	a (Å)	Cell volume (Å <sup>3</sup> )	D (nm)	Strain (%) (ξ)
0.2	37.2	(111)	2.41504	0.50868	4.1829	73.1867	16.48649	0.12052
	43.3	(200)	2.08789	0.27479	4.1757	72.8094	31.12046	0.06385
	62.9	(220)	1.47636	0.86496	4.1757	72.8094	10.7716	0.18476
	75.4	(311)	1.25963	0.59284	4.1777	72.9141	16.93828	0.11726
	79.4	(222)	1.20591	0.68637	4.1773	72.8931	15.04512	0.13202
0.8	37.2	(111)	2.41504	1.00967	4.1829	73.1867	8.30602	0.23923
	43.3	(200)	2.08789	1.09652	4.1757	72.8094	7.79884	0.25479
	62.9	(220)	1.47636	1.12010	4.1757	72.8094	8.31803	0.23926
	75.4	(311)	1.25963	1.48140	4.1777	72.9141	6.77851	0.29302
	79.4	(222)	1.20591	1.39910	4.1773	72.8931	7.38083	0.26911

#### IV-3-2- أغشية رقيقة من أكسيد النيكل النقي والمشوب بالنحاس (Cu) :

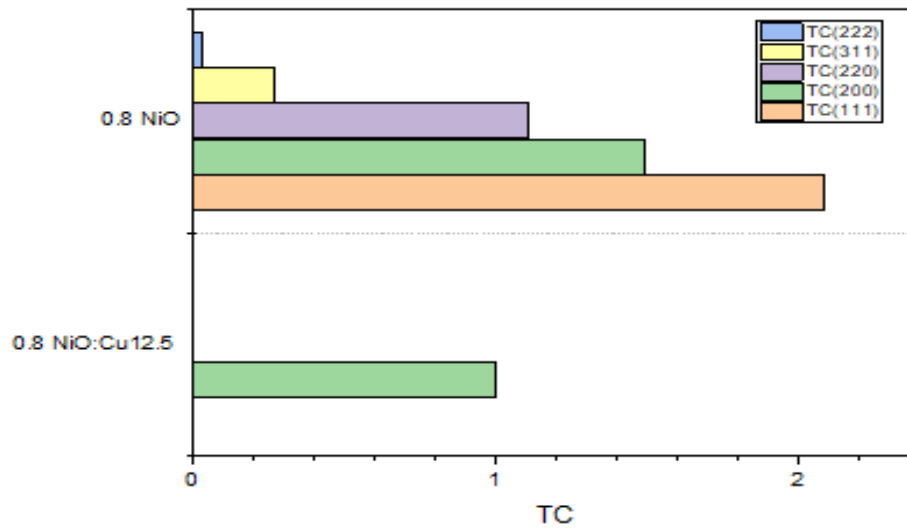
سنقوم بدراسة تأثير النحاس على الخصائص التركيبية لطبقتنا الرقيقة. لهذا الغرض، قمنا بإعداد عينة مطعمة با 12.5% من النحاس بمولارية كلية للمحلول مقدرة ب 0.8M (المحاليل 3 و 4).

يمثل الشكل (IV-15) حيود الأشعة السينية لأغشية NiO غير المشوبة والمشوبة بالنحاس بتركيز مختلفة (0% - 12.5) من النحاس CuWt. يُظهر الرسم البياني أدناه أن جميع الأغشية متعددة البلورات وبنية مكعبة الوجه (نوع NaCl) [11]. بالنسبة للعينة النقية يُمكن ملاحظة ذروتين كبيرتين للإتجاهات (111)، (200) بزوايا تشتيت تبلغ  $37.2^\circ$ ،  $43.3^\circ$  على التوالي، أما بالنسبة للعينة المشوبة فتوجد ذروة صغيرة واحدة للإتجاه (200). عدم وجود طور من النحاس أو غيرها في أطيافنا يعني أن بنية NiO المشوبة لم تتغير عند التشويب بالنحاس [12].



الشكل (IV-15): مخطط حيود الطبقات الرقيقة من أكسيد النيكل النقي والمشوب بالنحاس (Cu).

تُظهر الذروات (111) و (200) شدة أكبر مما يشير إلى وجود إتجاه بلوري مفضل. تشير أطياف XRD إلى أن جميع أغشية NiO غير المشوبة والمشوبة بالنحاس تظهر فقط ذروات NiO، نرى أن بعد التشويب بالنحاس تنقل الذروات نحو الزوايا الأدنى (انظر للجدول IV-8) للذروة (200). هذا يعني أن التشويب زاد من ثابت الشبكة لغشاء NiO البلوري، وأن الشبكة لا تعاني من إجهاد كبير [13].



الشكل (16-IV): تم الحصول على قيم معامل النسيج (TC) لأغشية النقية NiOx.

يُعتقد أن إختلاف أنصاف أقطار أيونات  $Ni^{2+}$  و  $Cu^{2+}$ ، وإستبدال  $Ni^{2+}$  (بنصف قطرات  $0.78 \text{ \AA}$ ) بـ  $Cu^{2+}$  (بنصف قطر  $0.96 \text{ \AA}$ ) في شبكة Ni قد أدى إلى تقليص بلورة NiO، كما أُبلغ عنه باحثون آخرون <sup>[14, 15]</sup>. ووفقاً له لوحظ أن شدة الذروة (111) تتناقصت بعد التشويب بالنحاس، مما يدل على إنخفاض تدريجي في تبلور الأغشية.

يتم حساب المعلمات الهيكلية للأغشية الرقيقة من NiO غير المطعمة والمطعمة بالنحاس (الجدول 8-IV)، بإستخدام معادلة ثابت الشبكة (a) لـ NiO للبنية المكعبة (fcc) <sup>[16]</sup>، وحجم الحبيبات (D) عند الذروة (200) في الطول الموجي  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  ومتوسط الإجهاد  $\epsilon$  بإستخدام علاقة شيرير <sup>[17]</sup>.

الجدول (8-IV): بعض المعلمات الهيكلية للطبقات الرقيقة من أكسيد النيكل النقي والمشوب بالنحاس (Cu).

Molarity (M)	$2\theta$ (°)	(hkl)	$d_{hkl}$ (Å)	FWHM (°)	a (Å)	Cell volume (Å) <sup>3</sup>	D (nm)	Strain (ε) (%)
المولارية								الإجهاد
	37.2	(111)	2.41504	1.00967	4.1829	73.1867	8.30602	0.23923
	43.3	(200)	2.08789	1.09652	4.1757	72.8094	7.79884	0.25479
0.8	62.9	(220)	1.47636	1.12010	4.1757	72.8094	8.31803	0.23926
	75.4	(311)	1.25963	1.48140	4.1777	72.9141	6.77851	0.29302
	79.4	(222)	1.20591	1.39910	4.1773	72.8931	7.38083	0.26911
0.8 NiO : Cu 12.5 %	43.2	(200)	2.09249	0.50060	4.1849	73.2968	17.07603	0.11632

#### IV-3-3- الخواص الضوئية:

تعد دراسة الخواص الضوئية للطبقات الرقيقة ضرورية لفهم تطبيقاتها المحتملة في مجالات مختلفة، مثل تخزين الطاقة. تعتمد هذه الدراسة على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، مما يتيح لنا تحليل خواص مثل النفاذية والفاصل الطاقى وطاقة أورباخ وسمك الغشاء. من خلال دراسة تأثير التركيز التطعيم على هذه الخواص، يمكن تحسين أداء الطبقات الرقيقة وتطوير تطبيقات فعالة في تخزين الطاقة، حيث تلعب هذه الخواص دوراً حيوياً في تحديد كفاءة وأداء الأجهزة المعتمدة على هذه الطبقات.

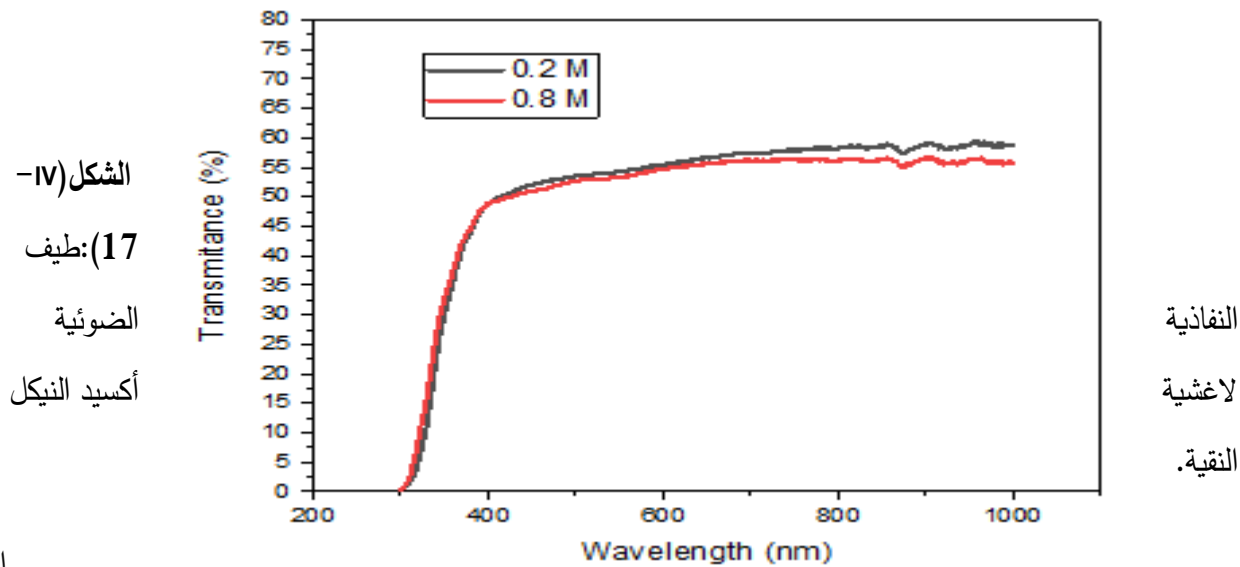
#### IV-3-3-1- النفاذية:

يعتمد التوصيف البصري لعيناتنا على النفاذية باستخدام مقياس الطيف الضوئى المرئى فوق البنفسجى ثم تحديد طاقة الفجوة على سبيل المثال باستخدام نموذج  $tauc$ . تم الحصول على أطياى النقل لأغشية NiO الرقيقة النقية المحضرة بمولارية مختلفة 0.2 و 0.8M والمطعة بـ 12.5% وزنا من النحاس CNO في مدى الطول الموجى (350 نانومتر - 800 نانومتر) عند درجة حرارة الغرفة.

لوحظ أن الأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل NiO غيرالمطعمة ذو لون أخضر فاتح وشفافة، في حين أن الأغشية الرقيقة المطعمة بالنحاس شفافة مع صبغة خضراء باردة، والتي تصبح أكثر قتامة عند زيادة تركيز النحاس.

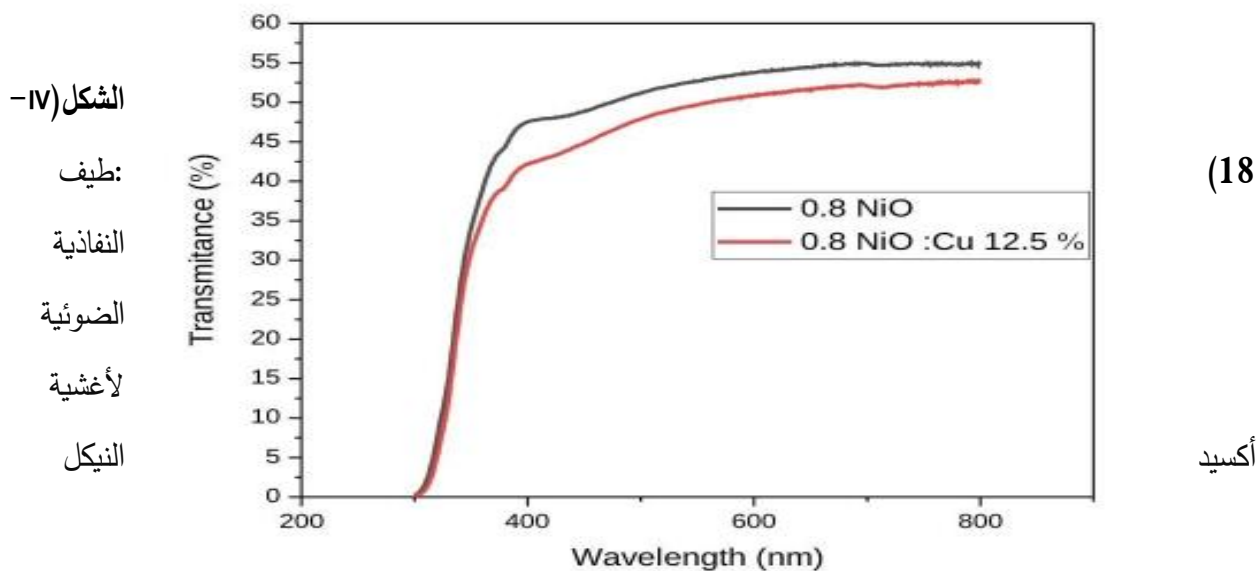
يوضح الشكلان (IV-17) و (IV-18) طيف النفاذية الضوئية بدلالة الطول الموجى لأغشية أكسيد النيكل النقي والمشوب بالنحاس عند نسبة وزنية (12.5%)، حيث أظهرت النتائج أن جميع الأغشية النقية و المطعمة ذات شفافية جيدة إذ وصلت النفاذية إلى أكثر من (50%) في منطقة الطيف المرئى و منطقة تحت الحمراء القريبة، بينما نلاحظ نفاذية منخفضة في المنطقة فوق البنفسجية تزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية ما بين (380-400nm) و المعروفة بحافة الإمتصاص 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 إمتصاص [18].

أظهرت النتائج الشكل (IV-18) أن أغشية أكسيد النيكل النقي أظهرت نفاذية بلغت 44% (0.8 مولارية) ثم ارتفعت إلى 65% (0.2 مولارية) أي كلما نقصت المولارية زادت شفافية العينات. يعود الاختلاف في قيم النفاذية إلى اختلاف سماكة العينات حيث تقل نسبة النفاذية مع زيادة سمك الأغشية المحضرة وفق قانون بير لامبرت. بالإضافة إلى ذلك، هناك عيوب بلورية قد تصاحب عملية تحضير الغشاء، والتي تمثل مناطق توهين للأشعة الكهرومغناطيسية التي تمر عبر الغشاء [19].



إن

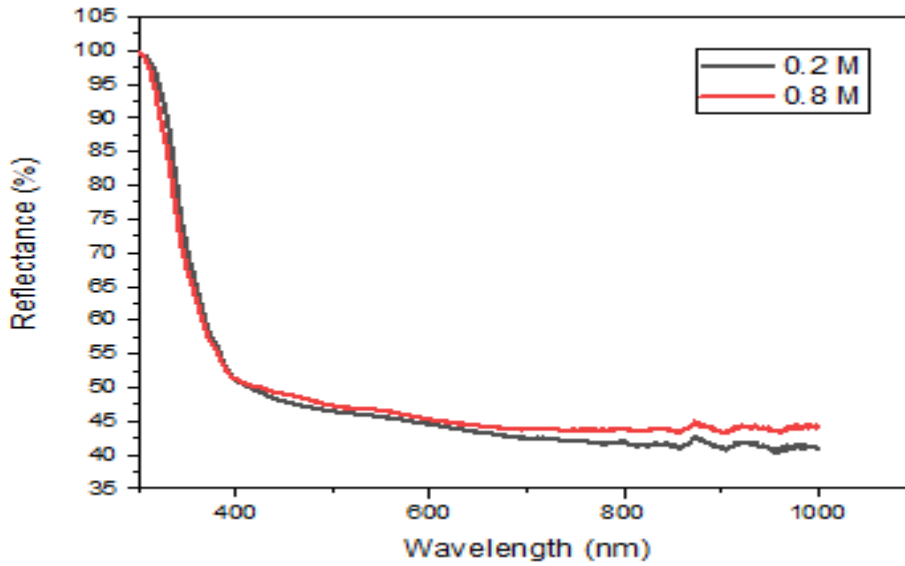
أكسيد النيكل النقي (0.8M) له نفاذية تقدر حوالي ب (55%)، حيث يلاحظ أنها تتناقص عند التشويب بالنحاس (12.5% Cu) الشكل (18-IV) حتى تفوق (45%) ويعود ذلك إلى وجود زيادة في إمتصاص الطاقة الضوئية المرئية أي زيادة في عدد الإنتقالات الإلكترونية بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ إذ أن الطاقة الضوئية أكبر بكثير من حافة الإمتصاص [18].



النقية المطعمة بالنحاس ب 0.8 مولارية كلية.

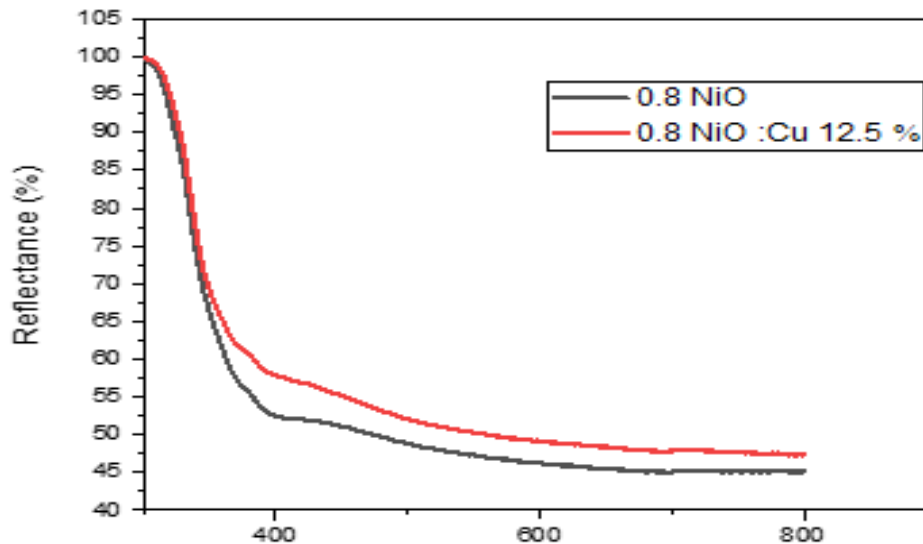
## IV-3-3-2- الإمتصاصية:

تمت دراسة قياسات الإمتصاصية بنفس ظروف النفاذية، حيث رسمت العلاقة البيانية للإمتصاصية كدالة للطول الموجي كما موضحة في الشكلين (19-IV) و(20-IV) وقد أوضحت النتائج أن الإمتصاصية قلت بصورة تدريجية تبعاً لزيادة الطول الموجي عند المولارية العالية لجميع أغشية NiO النقية المحضرة (0.2, 0.8M).



الشكل (19-IV) : طيف الامتصاصية الضوئية لأغشية أكسيد النيكل النقية.

الشكل (20-IV) يلاحظ بوضوح أن قيمة الإمتصاصية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعمة بنسبة وزنية 12.5% تتزايد تدريجياً في منطقة الطيف فوق البنفسجي. يشير هذا إلى حدوث إنتقالات إلكترونية مباشرة بين عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل. كما أن التطعيم بذرات النحاس يؤدي إلى زيادة المستويات المانحة بالقرب من حزمة التوصيل، مما يزيد



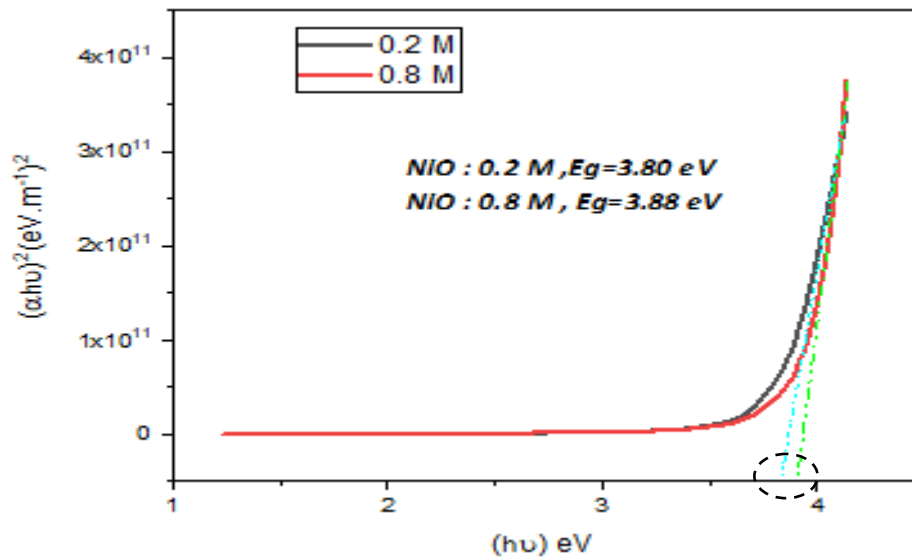
الإلكترونات الحرة التي تمتص الفوتونات لتنتقل من مستوى طاقة منخفض إلى مستوى طاقة أعلى [20].

الشكل (20-IV): طيف الامتصاصية الضوئية لأغشية أكسيد النيكل النقية والمشوبة بالنحاس ب 0.8 مولارية كلية.

#### IV-3-3-3- فجوة الطاقة الممنوعة:

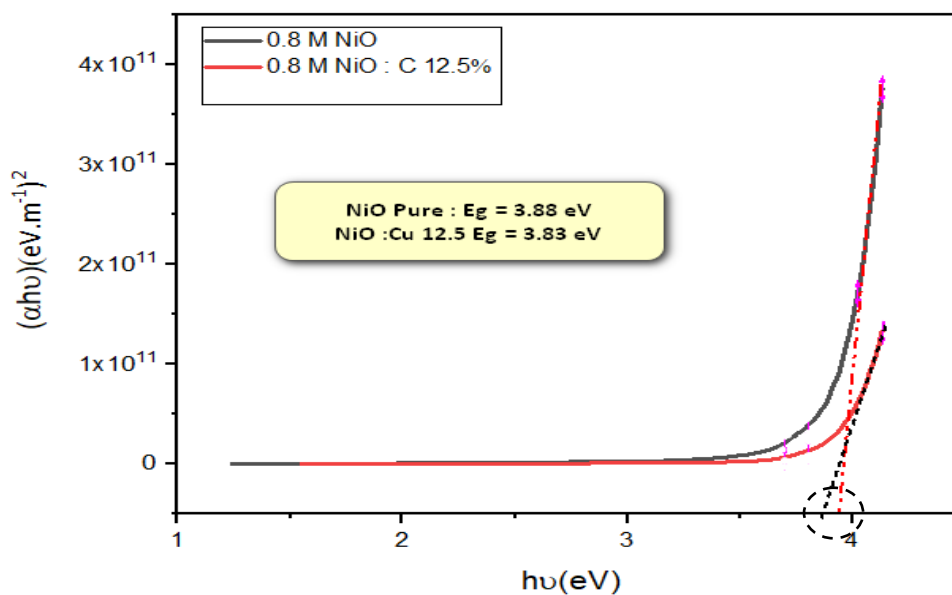
تم حساب قيم فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية أكسيد النيكل النقية المحضر بتركيز مولارية مختلفة و المطعمة بالنحاس بنسبة وزنية (12.5%)، إستنادا إلى علاقة (Tauc) و ذلك برسم منحني تغيرات  $(ahv)^2$  كدالة لطاقة الفوتون ( $hv$ ) ومن ثم الإعتماد على امتداد الخط المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفوتون ( $hv$ ) عند النقطة  $(ahv)^2 = 0$ ، تمثل نقطة التقاطع قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح للشكلين (21-IV) و (22-IV). تم حساب قيم فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعمة و النتائج مسجلة في الجدول (9-IV).

نلاحظ العينات كلها تمتلك فجوة نطاق عريضة (3.8 eV) و تتزايد قيمة الفجوة مع زيادة المولارية الشكل (21-IV) ، اي ان العينة النقية المحضرة بولارية 0.8 لها فجوة نطاق اوسع ، هذا التزايد الحاصل قد يكون ناتج عن نقص في حجم الحبيبات لأن النقص في حجم الحبيبات يؤدي إلى زيادة في فجوة الطاقة أو يمكن أن يكون أيضا ناتج عن ضيق عرض ذبول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة الناتجة عن تناقص العيوب البلورية في الغشاء [21]. ذكر Shur, M. (2019) ، أن أنصاف النواقل ذات الفجوة العريضة (WBG) تتنافس في مجالات الإلكترونيات عالية التردد، والإلكترونيات القوية، والإلكترونيات الأشعة تحت التيراهرتز، والإستشعار تتميز بقدرات محسنة لتخزين الطاقة في الأجهزة مثل المكثفات الفائقة والبطاريات، حيث يمكنها التعامل مع جهود وتيارات أعلى بكفاءة أكبر [22].



الشكل (21-IV): فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية NiO النقي.

فمن أجل أغشية أكسيد النيكل النقية كانت قيمة فجوة الطاقة الممنوعة في حدود (3.88 eV)، في المقابل نلاحظ أن هناك نقصان في قيم فجوة الطاقة الممنوعة من (3.83 eV) بعد التطعيم بواسطة ذرات النحاس الجدول (9-IV)، ويؤدي 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 إمتصاص الفوتونات ذات الطاقة الأقل مما أدى إلى نقصان في قيم فجوة الطاقة الممنوعة [23].

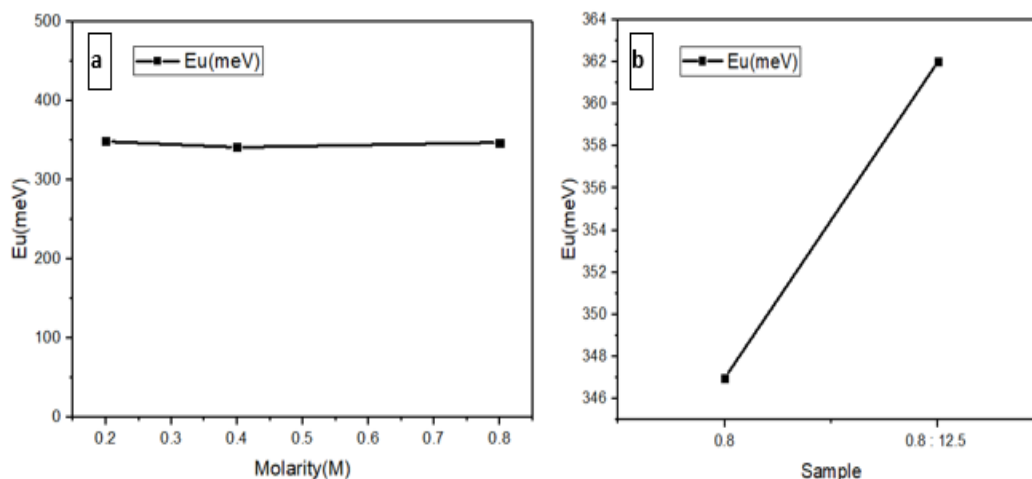


الشكل (22-IV): فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية NiO النقية والمشوب ب 12.5% Cu.

## IV-3-3-4- طاقة أورياخ:

تم حساب طاقة أورياخ أو ما يعرف بعرض المستويات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة (الفصل III) ، و ذلك بأخذ مقلوب قيمة ميل الخط المستقيم لمنحنى تغيرات  $n(a)$  لكدالة لطاقة الفوتون ( $h\nu$ ) كما هو مبين في الشكل (IV-23) القيم العددية لطاقة ذبول أورياخ لكل من طبقة أكسيد النيكل (NiO) النقي المحضرة بمولارية مختلفة 0.2 M و 0.8 M والمطعمة ب 12.5% وزنا من النحاس CNO موضحة في الجدول (IV-9).

إذ نجد أن قيمة طاقة أورياخ تكون مساوية لـ 347 meV ومتساوية في كل عينات NiO النقي وترتفع لـ 362 meV بعد التطعيم بعنصر النحاس. تتأثر تغيرات قيمة طاقة أورياخ بنسبة وجود العيوب البلورية في المادة. كما وجد في أبحاث سابقة أن قيمة طاقة أورياخ تقل بزيادة درجة الحرارة<sup>[24]</sup>.



الشكل (IV-23): طاقة أورياخ لأغشية NiO النقي (a) والمشوب ب Cu % 12.5 (b).

الجدول (IV-9): الفجوة البصرية وطاقة أورياخ لأغشية NiO النقي والمشوبة ب Cu % 12.5.

Molarity (M)	0.2	0.8	0.8M; 12.5%Cu
التركيز			
$E_g$ (eV)	3.80	3.88	3.83
$E_U$ (meV)	347	347	362

## IV-4- الخلاصة:

تم ترسيب الأغشية الرقيقة من NiO غير المشوبة والمشوبة بالنحاس بواسطة طريقة sol-gel المرتبطة بالطلاء الدوراني على ركائز زجاجية وكذا ناقلة . تمت دراسة تأثير المولارية على النيكل النقي والمتطعيم على الخصائص التركيبية والضوئية للأغشية. حيود الأشعة السينية يوضح لنا التبلو العالي لجميع أفلام NiO النقي و تدهورها بعد التطعيم ولم يتم ملاحظة أي أطوار أخرى. أظهرت أفلام NiO المودعة غير المشوبة اتجاهًا تفضيليًا في المستوى (111). يتغير التوجه التفضيلي نحو (200) و بعد التشويب . تثبت نتائجنا أن قيمة الشد لجميع الأفلام النقية كان كبير مقارنة بالمطعمة. يزيد الحجم البلوري لطبقاتنا بعد التطعيم . كشف التحليل البصري أن النفاذية عالية بالنسبة لأكسيد النيكل غير المشوب وتتنخفض بعد التطعيم ، كان عرض فجوة النطاق عند العينة المحضرة ب 0.8M كبير مقارنة بالعينات النقية الاخرى. من ناحية أخرى، تزداد طاقة أورباخ مع التشويب ب Cu وكانت ثابتة في كل العينات النقية.

## قائمة المراجع

- [1] Tabet, A. (2013). Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [2]Mahroug, A., &Boudjadar, S. (2015). Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopéAluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating.
- [3]فؤاد شاكرها، و نور علي سامي. (2016). تأثير التشويب بالنحاس على الخصائص التركيبية وفجوة الطاقة البصرية لأغشية اوكسيد النيكل النانوية المحضرة بطريقة المحلول الغروي. Journal of University of Babylon، 24(6).
- [4] Grilli, M. L., Aydogan, S., & Yilmaz, M. (2016). A study on non-stoichiometric p-NiOx/n-Si heterojunction diode fabricated by RF sputtering: Determination of diode parameters. Superlattices and Microstructures, 100, 924-933.
- [5] Ghougali, M., Belahssen, O., &Chala, A. (2016). Structural, optical and electrical properties of NiO nanostructure thin film. , (8, №4 (2)), 04059-1.
- [6]Kang, H. S., Ahn, B. D., Kim, J. H., Kim, G. H., Lim, S. H., Chang, H. W., & Lee, S. Y. (2006). Structural, electrical, and optical properties of p-type ZnO thin films with Ag dopant. Applied Physics Letters, 88(20).
- [7]Chung, T. F., Luo, L. B., He, Z. B., Leung, Y. H., Shafiq, I., Yao, Z. Q., & Lee, S. T. (2007). Selective growth of catalyst-free ZnO nanowire arrays on Al: ZnO for device application. Applied Physics Letters, 91(23).
- [8] He, R., Hocking, R. K., & Tsuzuki, T. (2012). Co-doped ZnO nanopowders: location of cobalt and reduction in photocatalytic activity. Materials Chemistry and Physics, 132(2-3), 1035-1040.
- [9] Yilmaz, M., Kacus, H., Grilli, M. L., &Aydogan, S. (2021). Effect of NiOx's film thickness on the electrical properties of Ni/p-NiOx/n-Si structures. Journal of Sandwich Structures & Materials, 23(4), 1383-1402.
- [10] Benrezgua, E., Deghfel, B., Mahroug, A., Yaakob, M. K., Boukhari, A., Amari, R., ... & Mohamad, A. A. (2021). Experimental and theoretical studies on structural, morphological, electronic, optical and magnetic properties of Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O thin films (0 ≤ x ≤ 0.125). Materials Science in Semiconductor Processing, 134, 106012.
- [11] Sasaki, S., Fujino, K., &Takéuchi, Y. (1979). X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms. Proceedings of the Japan Academy, Series B, 55(2), 43-48.
- [12] Chen, S. C., Kuo, T. Y., Lin, Y. C., & Chang, C. L. (2010). Preparation and properties of p-type transparent conductive NiO films. Advanced Materials Research, 123, 181-184.

- [13] Song, M., Liu, C., Wang, N., Lun, T., Zhai, X., Ge, Q., ... & Ding, W. (2020). Effects of Cu doping on the properties of NiO film fabricated using the sol-gel method based on the rapid pyrolysis process. *Micro & Nano Letters*, 15(8), 540-544.
- [14] Moghe, S., Acharya, A. D., Panda, R., Shrivastava, S. B., Gangrade, M., Shripathi, T., & Ganesan, V. (2012). Effect of copper doping on the change in the optical absorption behaviour in NiO thin films. *Renewable Energy*, 46, 43-48.
- [15] Yang, M., Shi, Z., Feng, J., Pu, H., Li, G., Zhou, J., & Zhang, Q. (2011). Copper doped nickel oxide transparent p-type conductive thin films deposited by pulsed plasma deposition. *Thin Solid Films*, 519(10), 3021-3025.
- [16] Chen, H. L., Lu, Y. M., & Hwang, W. S. (2005). Effect of film thickness on structural and electrical properties of sputter-deposited nickel oxide films. *Materials transactions*, 46(4), 872-879.
- [17] Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing
- [18] [بوصبيح ص، ص. لبيهيات، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu) مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، (2018)
- [19] [بالطيب، إ. دراسة الخواص البنيوية المورفولوجية و الضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل المحضرة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري (Doctoral dissertation، جامعة قاصدي مرباح ورقلة).
- [20] Yılmaz, S., McGlynn, E., Bacaksız, E., Cullen, J., & Chellappan, R. K. (2012). Structural, optical and magnetic properties of Ni-doped ZnO micro-rods grown by the spray pyrolysis method. *Chemical Physics Letters*, 525, 72-76.
- [21] [أحمد خليل إبراهيم"دراسة تأثير التطعيم بالفضة على الخواص البصرية لغشاء الرقيقة"جامعة الأنبار للعلوم ZnIn2S4. الصرفة، المجلد 3، ع 2، كلية الطب، جامعة الأنبار 2009.
- [22] Shur, M. (2019). Wide band gap semiconductor technology: State-of-the-art. *Solid-State Electronics*, 155, 65-75.
- [23] Azizi, R. (2013). L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In2O3) déposées par spray Ultrasonique (Doctoral dissertation).
- [24] [ر. عبدالله لمنيف، ر. عبد الوهاب إسماعيل، ص. جاسم. محمد دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، (18)، (1)، (2013)



# الخلاصة العامة

في هذا العمل، قمنا بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) النقي والمشوب بالنحاس من خلال دراسة تجريبية توضح تأثير التركيز المولاري للنيكل وكذا تركيز النحاس على الخصائص البنيوية الضوئية للأغشية المحضر بتقنية الطلاء بالدوران (Spin-Coating). وقد تم عرض هذا العمل في أربعة فصول:

**الفصل الأول:** تناولنا فيه مفهوم الأكاسيد الموصلة الشفافة وأكسيد النيكل (NiO) ومعدن النحاس (Cu) الذي

يعتبر عنصر التشويب في هذا البحث.

**الفصل الثاني:** تطرقنا إلى مفهوم الأغشية الرقيقة ومبدأ ترسيبها وطرق نموها.

**الفصل الثالث:** استعرضنا بعض طرق الترسيب الفيزيائية والكيميائية المعتمدة في تحضير الأغشية الرقيقة

وبعض تقنيات التحليل والتوصيف، وركزنا على الطريقة التي اتبعناها في ترسيب الأغشية، وهي طريقة محلول-هلام بالطلاء بالدوران (Sol-Gel, Spin-Coating).

**الفصل الرابع:** قمنا بترسيب الأغشية الرقيقة من NiO غير المشوبة والمشوبة بالنحاس بواسطة طريقة Sol-Gel

المرتبطة بالطلاء الدوراني على ركائز زجاجية وأخرى ناقلة. تمت دراسة تأثير تغيير التركيز المولاري للمحلول المحضر على الخصائص التركيبية والضوئية للأغشية لأكسيد النيكل النقي والمطعم. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية تبلورا عاليا لأفلام NiO النقية وتدهورها بعد التطعيم، دون ملاحظة أي أطوار أخرى. أظهرت أفلام NiO غير المطعمة اتجاهها تفضيليا في المستوي (111) الذي تغير إلى (200) بعد التطعيم. تثبت نتائجنا أن قيمة الشد لجميع الأفلام النقية كانت كبيرة مقارنة بالمطعمة، وزاد الحجم البلوري للطبقات بعد التطعيم. كشف التحليل البصري أن النفاذية كانت عالية بالنسبة لأكسيد النيكل غير المطعم وانخفضت بعد التطعيم. كان عرض فجوة النطاق عند العينة المحضرة بتركيز مولاري 0.8 أكبر مقارنة بالعينات النقية الأخرى، كما زادت طاقة أورياخ مع التطعيم بالنحاس وكانت ثابتة في جميع العينات النقية.



## المخلص

تتضمن هذه الدراسة تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل النقية بتراكيز مولارية مختلفة (0.2 و 0.8 M) والمشوبة بالنحاس (12.5%wt)، مرسبة على ركائز زجاجية وأخرى ناقلة بطريقة طلاء سائل\_ هلام بالطلاء الدوران (SOL-GEL Spin coating). حيث تم استخدام رباعي هيدرات خلاص النيكل، وأيضاً استخدام ثنائي كلوريد النحاس كمصدر للتطعيم، والإيثانول ومونو إيثانول أمين (MEA) كمذيب ومحفز على التوالي. من أجل دراسة تأثير مولارية المحلول النقي وتركيز المادة المشوبة على الخواص التركيبية والضوئية المختلفة لأغشية أكسيد النيكل الرقيقة، قمنا بتضير محاليل بتراكيز مولارية مختلفة وأختبرنا العينة المحضرة بـ 0.8 M بسبب خصائصها الجيدة من أجل التطعيم بالنحاس. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن جميع الأفلام تبلورت تحت بنية مكعبة لأكسيد النيكل، ولم يتم ملاحظة أي مرحلة أخرى في حد الكشف لتقنية DRX المستخدمة. أظهرت أفلام NiO غير المشوبة اتجاهًا تفضيليًا في المستوى (111) و يتغير هذا الاتجاه التفضيلي نحو (200) بعد التشويب. تثبتت نتائجنا أن قيمة الشد لجميع الأفلام النقية كان كبير مقارنة بالمطعمة و يزداد الحجم البلوري لطبقتنا بعد التشويب. كشف التحليل البصري أن متوسط النفاذية كان عاليًا بالنسبة لأكسيد النيكل غير المشوب وينخفض بعد التشويب، كما كان عرض فجوة النطاق عند العينة المحضرة بـ 0.8 M واسع مقارنة بالعينات النقية الأخرى أي أنها الأفضل في تطبيقات تخزين الطاقة. من ناحية أخرى، تزداد طاقة أورانج مع التشويب بـ Cu وكانت ثابتة في كل العينات النقية.

الكلمات المفتاحية: أكسيد النيكل، سائل\_ هلام، الطلاء بالدوران، المولارية.

### ABSTRACT

This study involves the preparation of thin films of pure nickel oxide with different molarities (0.2, and 0.8 M) and doped with copper at a weight percentage of 12.5%, deposited on glass substrates and conductive substrates using the sol-gel coating method. Nickel acetate tetrahydrate was used as the nickel source, copper dichloride as the doping source, and ethanol and monoethanolamine (MEA) as solvent and catalyst, respectively. To investigate the effect of the molarity of the pure solution and the concentration of the dopant on the structural and optical properties of the nickel oxide thin films, solutions with different molarities were prepared, and the sample prepared with 0.8 M was selected for copper doping due to its favorable properties. X-ray diffraction results showed that all films crystallized in a cubic structure of nickel oxide, with no other phases observed within the detection limit of the DRX technique used. Undoped NiO films exhibited a preferential orientation in the (111) plane, which changed to (200) after doping. Our results demonstrate that the strain value for all pure films was higher compared to the doped films, and the crystalline size of our layers increased after doping. Optical analysis revealed that the average transmittance was high for undoped nickel oxide and decreased after doping. The

band gap width for the sample prepared at 0.8 M was wider compared to other pure samples, indicating its superiority for energy storage applications. Additionally, Urbach energy increased with Cu doping and remained constant in all pure samples.

Keywords: Nickel Oxide, Sol-Gel, Spin-Coating, Molarity.