



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم

دراسة الخصائص التركيبية والبصرية
لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة
بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

رسالة تقدمت بها

ردينه صديق عبد الستار الدليمي

(بكالوريوس علوم فيزياء 2011)

إلى

مجلس كلية العلوم - جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء

بإشراف

م.د. زياد طارق خضير

أ.م.د. نبيل علي بكر

2013 هـ

1434 هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

أَقْرَأَ بِأَسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ {١}
خَلَقَ الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ {٢} أَقْرَأُ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ {٣}
الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ {٤}
عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمَ {٥}

صدق الله العظيم

□ سورة العلق ٩٦

الآيات {٥-١}

الشكر والامتنان

الحمد لله رب العالمين الذي ميز طريق الهداية في متاهات الغواية، اللهم اجعل أعمالى فلاحاً وآخرها نجاحاً اللهم أخرجني من ظلمات الوهم وأكرمني بنور الفهم، والصلاة والسلام على خير الأولين والآخرين (رسول الله صلى الله عليه وسلم) .

ولايسعني وأنا اضع اللمسات الاخيرة لهذه الرسالة الا أن أتقدم بوافر الشكر والامتنان إلى أستاذي الفاضلين الدكتور نبيل علي بكر و الدكتور زياد طارق خضير، لافتراحهما موضوع البحث وإشرافهما على الرسالة ومتابعتهما المستمرة لي والدعم المتواصل طيلة فترة البحث أسأل الله لهما دوام الصحة والعافية وأن يحفظهم خدمةً للعلم.

وأتقدم بالشكر الجزيل الى رئاسة جامعة ديالى- عمادة كلية العلوم - وقسم الفيزياء لاتاحتهم الفرصة لي لاكمال مسيرتي العلمية، وبالاعتزاز أتقدم بشكري إلى جميع زملائي طلبة الدراسات العليا في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة ديالى داعيةً الله لهم بدوام النجاح والموفقية.

وأقدم شكري و عرفاني بالجميل الى أفراد أسرتي لما منحوني من الدعم والتشجيع خلال فترة البحث والدراسة وأقدم جزيل شكري وعظيم إمتناني الى رفيق عمري (زوجي العزيز) داعية من الله عز وجل ان يمدّه بالصحة والعافية. وأتقدم بالشكر الى جامعة بغداد - كلية التربية للعلوم الصرفة لتعاونهم في اجراء فحوصات الأشعة السينية، وأتقدم بالشكر الجزيل إلى الاستاذ محمد حميد عبدالله (جامعة ديالى - كلية العلوم) لما قدمه لي من عون خلال فترة البحث، وإلى من وقفوا بجانبى وأخص بالذكر منهم أستاذتي اللتين لا أستغني عن حبهن وإخلاصهن نضال علي محمود ونادية محمد جاسم (جامعة ديالى - كلية العلوم) لهم منى كل الوفاء وأخيراً شكري وتسامحي الى كل من وضع العثرات في طريقي ليجعلني أكثر قوة وإيماناً وصبراً في هذه الحياة.

رقيبته

الأهداء

إلى منارة العلم إلى الأمي الذي علم المتعلمين إلى سيد الخلق أجمعين
إلى رسولنا الكريم سيدنا محمد ﷺ

إلى من كلله الله بالهيبة والوقار .. إلى من علمني العطاء بدون انتظار .. إلى من أحمل اسمه بكل
افتخار .. أرجو من الله أن يمد في عمرك لترى ثماراً قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى
.. كلماتك نجوماً أهتدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد

والدي العزيز

إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني .. إلى بسملة الحياة وسر
الوجود

إلى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب

أمي الحبيبة

إلى من أرى التفاؤل بأعينهم .. والسعادة في ضحكتهم
إلى الوجوه المفعمة بالبراءة ولمحبتكم أزهرت أيامي وتفتحت براعم الغد

أختي

إلى رفيق دربي وهذه الحياة بدونك لاشيء معك أكون أنا وبدونك أكون مثل أي شيء .. إلى من
كان يضيئ لي الطريق ويساندني ويتنازل عن حقوقه لإرضائي والعيش في هناء

زوجي الغالي

إلى الروح التي سكنت روحي ... أختي شهودة

إلى الأخوات اللواتي لم تلهن أمي .. إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء إلى ينابيع
الصدق الصافي إلى من معهم سعدت ، وبرفقتهم في دروب الحياة الحلوة والحزينة سرت إلى من

كانوا معي على طريق النجاح والخير

إلى من عرفت كيف أجدهم وعلموني أن لا أضيعهم

صديقاتي

اهدي هذه الرسالة

ردينه

البحوث المقبولة للنشر

تم قبول البحث الموسوم (دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{1-x}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري) للنشر في مجلة ديالى للعلوم الصرفة حسب رسالة القبول ذات العدد (445) بتاريخ (2013/10/1).

الخلاصة

حضرت أغشية أوكسيد النيكل (NiO) غير المشوبة والمشوبة بالخراسين (Zn) بنسب التشويب الحجمية (2, 4, 6 and 8%) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (370 °C) وبمعدل رش (5 ml/min). وقد كان تركيز جميع المحاليل المستخدمة في الدراسة مساوياً لـ (0.1 M). كان معدل سمك الأغشية المحضرة (400 nm)، وقد تمت دراسة أثر التشويب بالخراسين في الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة.

أظهرت نتائج فحوصات الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة كانت ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع المكعب وبالالاتجاه السائد (111) لجميع نسب التشويب عدا الاغشية المحضرة بنسبة تشويب قدرها (4%) اذ كان الاتجاه السائد لها هو (200). لقد وجد ان التشويب بالخراسين ادى الى نقص في شدة القمة للاتجاه (111) في نمط حيود الاشعة السينية مقارنةً بأغشية (NiO) غير المشوبة، بينما ازداد معدل الحجم الحبيبي بزيادة نسبة التشويب بالخراسين.

وتمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية ولمدى الأطوال الموجية (300- 900) nm، وقد وجد أن النفاذية تزداد بزيادة نسبة التشويب بالزنك لتصل الى اعلى قيمة لها (88%) عند نسبة التشويب (8%)، كذلك تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح باستخدام معادلة (Tauc) وقد وجد انها كانت بحدود (3.59 eV) لاغشية (NiO) غير المشوبة في حين تزداد قيمتها بزيادة نسبة التشويب لتصل الى (3.75 eV) عند نسبة التشويب (8%). وقد كانت هذه القيم مطابقة لقيمتها المستخرجة من قيم الطاقة المقابلة لقمة المنحنى المرسوم بين المشتقة الاولى للامتصاصية بالنسبة للطاقة وطاقة الفوتون. وقد وجد ايضا ان طاقة اورياخ تقل بزيادة نسبة التشويب فكانت للأغشية غير المشوبة مساوية لـ (450 meV) وتصل الى (257 meV) عند نسبة تشويب (8%). و تم حساب الثوابت البصرية للأغشية المحضرة التي تتضمن (معامل الامتصاص و الانعكاسية ومعامل الانكسار ومعامل الخمود وثابت العزل بجزئيه الحقيقي والخيالي والتوصيلية البصرية) كدالة لطاقة الفوتون.

المحتويات

رقم الصفحة	العنوان	الفقرة
1-19	المقدمة	الفصل الأول
1	المقدمة	(1-1)
2	تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة	(2-1)
5	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة (NiO)	(3-1)
7	الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمادة (Zn & ZnO)	(4-1)
11	الدراسات السابقة	(5-1)
19	الخطوط العريضة للرسالة	(6-1)
19	هدف الدراسة	(7-1)
21-55	الجانب النظري	الفصل الثاني
21	المقدمة	(1-2)
21	أشباه الموصلات	(2-2)
30	حزم الطاقة في المواد الصلبة	(3-2)
33	ميكانيكية نمو الغشاء في تقنية التحلل الكيميائي الحراري	(4-2)
37	العيوب في المواد البلورية	(5-2)

39	الخصائص البصرية	(6-2)
40	تفاعل الضوء مع اشباه الموصلات	(7-2)
41	مناطق الامتصاص	(8-2)
43	معامل الامتصاص	(9-2)
44	الانتقالات الالكترونية	(10-2)
47	النفذية	(11-2)
47	الانعكاسية	(12-2)
48	فجوة الطاقة البصرية	(13-2)
48	الثوابت البصرية	(14-2)
48	معامل الانكسار	(15-2)
49	معامل الخمود	(15-2)
50	ثابت العزل	(16-2)
50	التوصيلية الضوئية لأشباه الموصلات	(17-2)
51	الخواص التركيبية لأشباه الموصلات	(18-2)
51	الأشعة السينية	(19-2)
52	قانون براك	(20-2)

54	المعاملات التركيبية	(21-2)
54	ثابت الشبكة	(1-21-2)
54	معدل الحجم البلوري	(2-21-2)
54	عامل التشكيل	(3-21-2)
55	كثافة الانخلاعات وعدد البلورات	(4-21-2)
56-66	الجزء العملي	الفصل الثالث
56	المقدمة	(1-3)
56	منظومة التحلل الكيميائي الحراري	(2-3)
59	تحضير الأغشية الرقيقة	(3-3)
63	العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة	(4-3)
64	ترسيب الأغشية الرقيقة	(5-3)
65	قياس سمك الأغشية الرقيقة	(6-3)
65	القياسات البصرية	(7-3)
66	القياسات التركيبية	(8-3)
67-89	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
67	المقدمة	(1-4)

67	نتائج القياسات التركيبية	(2-4)
72	نتائج القياسات البصرية	(3-4)
72	الامتصاصية	(1-3-4)
73	النفذية	(2-3-4)
73	معامل الامتصاص	(3-3-4)
75	فجوة الطاقة البصرية	(4-3-4)
78	طاقة اوريباخ	(5-3-4)
80	الانعكاسية	(6-3-4)
80	معامل الخمود	(7-3-4)
81	معامل الانكسار	(8-3-4)
86	ثابت العزل	(9-3-4)
87	التوصيلية البصرية	(10-3-4)
88	الاستنتاجات	(4-4)
89	المشاريع المستقبلية	(5-4)

قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
	المقدمة	الفصل الاول
8	الخواص الفيزيائية للخارصين (Zn)	(1-1)
11	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الخارصين	(2-1)
	الجانب العملي	الفصل الثالث
62	النسب الحجمية للمحلول المستخدم في تحضير اغشية اوكسيد النيكل النقية والمشوبة بالخارصين.	(1-3)
	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
68	جزء من بطاقة (JCPDS04-0835) والنتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين .	(1-4)
71	النتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية .	(2-4)
78	قيم فجوة الطاقة لنموذج Tauk والمشتقة الاولى للامتصاصية لاغشية اوكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين .	(3-4)
78	قيم طاقة اورباخ للأغشية اوكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.	(4-4)
83	قيم الثوابت المحسوبة من علاقة Cauchy .	(5-4)
83	قيم الثوابت المحسوبة من علاقة Sellmeier .	(6-4)

قائمة الاشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	الرقم
	المقدمة	الفصل الأول
6	التركيب البلوري لأكسيد النيكل .	(1-1)
9	التركيب البلوري للخارصين.	(2-1)
10	التركيب البلوري السداسي لأغشية أكسيد الخارصين .	(3-1)
	الجانب النظري	الفصل الثاني
21	مخطط حزم الطاقة في درجة الصفر المطلق لكل من a - عازل b - شبه موصل c - موصل	(1-2)
26	تركيب المواد الصلبة تبعاً لتركيب ذراتها	(2-2)
28	حزم الطاقة للمواد شبه الموصلة النقية (الذاتية)	(3-2)
29	حزمتي التكافؤ والتوصيل في أشباه الموصلات	(4-2)
31	حزم الطاقة في المواد الصلبة	(5-2)
33	مخطط كثافة الحالة كدالة للطاقة	(6-2)
34	سقوط ذرات المادة المرسبة على سطح القاعدة	(7-2)
36	رسم توضيحي لمراحل تكوين الأغشية الرقيقة	(8-2)

37	حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة	(9-2)
41	حافة الامتصاص البصري A , B , C المناطق المختلفة	(10-2)
43	الموجة الضوئية في وسط ذو معامل انكسار كبير ($n_1 > n_2$) تعاني انعكاس وانكسار عند الحد الفاصل	(11-2)
46	أنواع الانتقالات الإلكترونية	(12-2)
52	حيود الاشعة السينية (XRD) لاغشية رقيقة	(13-2)
52	مخطط للتشخيص بالاشعة السينية	(14-2)
53	المستويات البلورية وقانون براك	(15-2)
	الجانب العملي	الفصل الثالث
56	منظومة الترسيب التي تم استعمالها لتحضير أغشية اوكسيد النيكل النقية والمشوبة بالخارصين	(1-3)
57	مخطط توضيحي لجهاز الرش	(2-3)
59	مقياس تدفق الهواء المستعمل	(3-3)
61	صورة لمادة اسيتات النيكل المائية المستخدمة.	(4-3)
62	صورة لمادة اسيتات الخارصين المائية	(5-3)

	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
69	حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين	(1-4)
71	تغير كثافة الانخلاعات وعدد البلورات مع نسب التشويب	(2-4)
73	الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.	(3-4)
74	النفذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.	(4-4)
74	تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.	(5-4)
76	فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية أكسيد النيكل النقية والمشوبة بالخارصين وبنسب مختلفة.	(6-4)
77	تغير فجوة الطاقة البصرية كدالة لنسب الشوائب المضافة	(7-4)
77	فجوة الطاقة البصرية المحسوبة من المشتقة الأولى للامتصاصية لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين	(8-4)
79	قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.	(9-4)
80	الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية والمشوبة بالخارصين بنسب تشويب مختلفة.	(10-4)

81	معامل الخمود لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين	(11-4)
82	معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.	(12-4)
84	معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين المحسوب من علاقة Cauchy	(13-4)
85	معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين المحسوب من علاقة Sellmeier	(14-4)
86	الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين .	(15-4)
87	الجزء الخيالي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين .	(16-4)
88	التوصيلية الضوئية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين بنسب مختلفة.	(17-4)

قائمة الرموز والوحدات

الوحدة	المعنى	الرمز
eV	طاقة مستوى فيرمي	E_F
eV	مستوى الطاقة عند حافة حزمة التوصيل	E_c
eV	مستوى الطاقة عند حافة حزمة التكافؤ	E_v
J/K	ثابت بولتزمان	k_B
Kg	الكتلة الفعالة للفجوة	M_h^*
Kg	الكتلة الفعالة للإلكترون	m_e^*
eV	فجوة الطاقة	E_g
eV	الطاقة الحركية للإلكترون	E_k
J.s	ثابت بلانك	h
cm^{-1}	متجه الموجة للإلكترون	k
$eV/m^2 \cdot s$	شدة الشعاع الساقط	I_0
$eV/m^2 \cdot s$	شدة الشعاع النافذ	I_t
cm^{-1}	معامل الامتصاص	α

μm	□ مك الغشاء	t
-	الامتصاصية	A
eV	طاقة الفوتون	h ν
-	معامل □ يحدد نوع الانتقال	r
meV	طاقة □ رباخ	Eu
eV	الطاقة الابتدائية للإلكترون في حزمة التكافؤ	E _i
eV	الطاقة النهائية للإلكترون في حزمة التوصيل	E _f
cm ⁻¹	المتجه الموجي الابتدائي للإلكترون في حزمة التكافؤ	\vec{K}_i
cm ⁻¹	المتجه الموجي النهائي للإلكترون في حزمة التوصيل	\vec{K}_f
cm ⁻¹	المتجه الموجي للفوتون الممتص	\vec{q}
-	ثابت يعتمد على نوع المادة للانتقالات الالكترونية المباشرة	P
-	ثابت يعتمد على نوع المادة للانتقالات الالكترونية غير المباشرة	P [\]
cm ⁻¹	المتجه الموجي للفونون	\vec{K}_p
eV	فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر	E _g [\]
eV	طاقة الفونون	E _p
-	النفذية	T

-	الانعكاسية	R
-	الجزء الحقيقي من معامل الانكسار	n
-	معامل الانكسار السكوني	n_0
-	معامل الخمود	k
nm	الطول الموجي	λ
-	معامل الانكسار المعقد	N
-	ثابت العزل	ϵ
-	الجزء الحقيقي لثابت العزل	ϵ_1
-	الجزء الخيالي لثابت العزل	ϵ_2
1/s	التوصيلية الضوئية	σ
m/s	سرعة الضوء في الفراغ	c
Å	المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين	d_{hkl}
-	معامل ميلر	hkl
-	رتبة الحيود	m
Degree	زاوية حيود براك	θ_B
Radian	عرض منتصف الشدة	β

Å	ثابت الشبكة	a_0
nm	معدل الحجم البلوري	D_{av}
-	عامل التشكيل	Tc
-	عدد القمم في نمط الحيود	M
-	شدة الأشعة السينية المقاسة	$I_{(hkl)}$
-	الشدة القياسية الموجودة في البطاقة	$I_{o(hkl)}$
nm^{-2}	كثافة الانخلاعا □	δ
nm^{-2}	عدد الحبيبات لوحدة المساحة	N_0
g	الوزن المطلوب إذابته	W_t
g/mol	الوزن الجزيئي	M_{wt}
mol/l	التركيز المولاري	M_0
ml	حجم الماء المقطر	V
cm^2	مساحة □ طح الغشاء	s
g/cm^3	كثافة مادة الغشاء	ρ
g/cm^3	كثافة المواد الداخلة في تركيب الغشاء المشوب	ρ_{total}

الفصل الأول

المقدمة

(1-1) المقدمة**Introduction**

تواصل الاهتمام بدراسة المواد شبه الموصلة منذ أوائل القرن التاسع عشر، ففي عام 1889 تم استخدام السليينيوم مقوماً (Rectifier) للتيارات المتناوبة ذات التردد الواطئ، وعندها أُدخلت أشباه الموصلات في مجالات التطبيقات العملية، اذ استخدم اوكسيد النحاس عام 1927 بشكل واسع كمقوم قدرة واطئة في شاحنات البطاريات ، لذا توالت الدراسات لمعرفة خواص المادة والتي عادة ما تكون بشكل غشاء رقيق اذ شغلت مكاناً بارزاً في البحوث النظرية والتطبيقية لفيزياء الحالة الصلبة [1,2].

تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي، ويستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من نرات المادة لا يتعدى سمكها مايكروناً واحداً [3,4].

ان فيزياء الاغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعاً قائماً بحد ذاته، إذ يتعامل هذا الفرع مع نبائط دقيقة (Micro Devices) تتصف جميعها بأنها ذات سمك صغير جداً قد لا يتعدى (1µm) [5]. ان تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من اهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة اشباه الموصلات [2,3] وقد شهد مجال الاغشية الرقيقة تقدماً كبيراً على يد عدد من العلماء أمثال (Bunsen and Grove) اللذين حضرا أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي (Chemical Reactive) عام (1852) في حين تمكن العالم (Faraday) عام (1857) من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري (Thermal Evaporation)، أما في عام (1876) فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، وفي عام (1887) تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ والتي استخدمت من قبل العالم (Kentt)، وتقدمت دراسة الاغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من (Jamin) و (Fizeau) و (Qunik)، وبالنسبة الى الجانب النظري فقد دُرس من قبل العالم (Drude)، أما الصفات الفيزيائية فقد بدأت دراستها مع بداية القرن العشرين وحققت البحوث قفزة سريعة في هذا المجال [6-8].

إن التطور الحاصل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية لهذه الأغشية، ولتحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات على درجة عالية من النقاوة والدقة والسيطرة على سمك الغشاء وتجانسه يتطلب منظومات وأجهزة دقيقة ومعقدة تحتاج إلى تكاليف باهضة. كل ذلك أدى إلى البحث عن طرائق تكون فيها كلف التحضير منخفضة وبأجهزة أقل تعقيداً ومنها طريقة التحلل الكيميائي الحراري، التي باستعمالها يمكن الحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة للدراسة ويمكن الاستفادة منها في تطبيقات عملية مهمة في مجالات متعددة [9]، لذلك اختيرت في هذا البحث طريقة التحلل الكيميائي الحراري .

ونظراً لخواص الأغشية الرقيقة المميزة وأهميتها الكبيرة، فقد تعددت استخداماتها وتطبيقاتها العملية والصناعية في مجالات متعددة [10].

وهي تستخدم في الوقت الحاضر في بناء المكونات الإلكترونية للنبائط المعقدة، إذ ترسب طبقاتها الواحدة تلو الأخرى [11]، ولها أهمية كبيرة كذلك في صناعة الزجاج، صناعة السيراميك وفي طلاء الزجاج بوساطة أملاح الفضة (Silver Salts) وفي تصنيع الخلايا الشمسية (Solar Cells) والمتسعات (Capacitors) والمقومات (Rectifiers) والمرشحات (Filters) والترانزستورات (Transistors) والمفاتيح الكهربائية (Electrical Switches) والكواشف (Detectors) [12,13]، وفي مجالات كثيرة لا حصر لها.

(2-1) تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة

Thin Films Preparation Techniques

إنَّ التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، وإن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المُحضَّرة وكلفة التحضير، إذ تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر تكون معقدة .

وبشكل عام يمكن تقسيم طرائق التحضير إلى نوعين أساسيين:

(Physical Methods) (1-2-1) الطرائق الفيزيائية

1- التبخير الحراري في الفراغ (Thermal Vacuum Evaporation)

تعد هذه الطريقة من الطرائق المناسبة التي يمكن بواسطتها الحصول على خواص جيدة للغشاء المتكون، إذ تُحضر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حويض (Boat) وتحت ضغط واطئ جداً أقل من (10^{-2} Torr) ويصل أحياناً إلى (10^{-9} Torr) إذ تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، ثم تسخن المادة إلى درجة الانصهار وذلك بإمرار تيار كهربائي عالي الشدة ونتيجة لذلك تتبخر المادة وترسب على القاعدة مكونة الغشاء الرقيق، وتعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير أكثر المعادن وأشباه الموصلات [5,14].

2- التريذ (Sputtering)

في هذه الطريقة تُقصف المادة المراد تحضير الغشاء منها بجسيمات دقيقة ذات سرع عالية، إذ إنَّ السُّرع العالية لهذه الجسيمات تؤدي إلى انطلاق الذرات بسرعة عالية واستقرارها على القاعدة مكونة بذلك الغشاء الرقيق، وعندما تكون الجسيمات القاصفة أيونات موجبة فالطريقة عندئذ تعرف بطريقة التريذ السالبة (D.C. Sputtering). ومن مميزات هذه الطريقة إنَّ الأغشية المُحضَّرة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة وبالإمكان الحصول على أغشية رقيقة ذات مساحات كبيرة ومتجانسة [15].

(Chemical Methods) (2-2-1) الطرائق الكيميائية

1- الترسيب الكهربائي (Electro - Deposition)

(Cathodic Films) ◀ أغشية الكاثود ▶

تتضمن هذه الطريقة إمرار تيار كهربائي داخل المحلول الإلكتروليتي للمادة المراد تحضير الغشاء منها، إذ تتحرر أيونات المحلول وتلتصق بالقطب السالب (Cathode) مكونة الغشاء الرقيق، في هذه الطريقة يمكن السيطرة على سمك الغشاء من خلال السيطرة على التيار المار في

المحلول، وتمتاز الأغشية المُحضَّرة بهذا الطريقة بالتصاقها القوي بالقاعدة، إلا إنها ضعيفة التجانس [9].

﴿ أغشية الأنود (Anodization Films) ﴾

تُستخدم هذه الطريقة لتحضير أغشية أكاسيد المعادن، وذلك بجعل المعدن المراد تحضير الأغشية من أوكسيده قطباً موجباً، فعند إمرار تيار كهربائي داخل المحلول الإلكتروليتي تبدأ طبقات أوكسيد المعدن بالنمو على القطب الموجب، والأغشية المتكونة بهذه الطريقة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة [16].

2- الترسيب اللاكهربائي (Electroless Deposition)

تستخدم هذه الطريقة لتحضير أغشية المعادن وأشباه الموصلات، إذ يتم إدخال المادة المراد طلاؤها في حوض يحتوي على محلول أيونات الفلز المراد ترسيبه مع عدم وجود تيار كهربائي، ونتيجة لعمليات التأكسد والاختزال ووجود المواد الوسيطة تتم عملية الترسيب [16].

3- ترسيب البخار الكيميائي (Chemical Vapor Deposition C.V.D.)

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه الموصلات والعوازل وذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير (Volatile Compound)، ويتفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، وينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجياً (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاءً رقيقاً [17].

4- طريقة التحلل الكيميائي الحراري

Chemical Spray Pyrolysis Method (CSP)

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي و تعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت في الستينيات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة الى تقنية اقل كلفة لتحضير النبائط ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية. تحضر الاغشية الرقيقة للكبريتيدات والسيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة، واول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger & Hotle)

عام (1959) إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الاسود على قاعدة من الالمنيوم باستخدامه سطحاً انتقائياً.

تتلخص تقنية (CSP) بأن قطرات دقيقة من المحلول الحاوي على العناصر المرغوبة للمركب في صفة املاح مذابة تتحلل على قاعدة مسخنة الى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين ليبدأ التحلل الكيميائي الحراري على القاعدة .

وتمتاز هذه التقنية بامور ايجابية تتلخص بما يأتي [9,18,19,20,21]:-

- 1- تقنية اقتصادية ؛ كون الاجهزة المستخدمة لاتحتاج الى اجهزة تفريغ او منظومات معقدة ومكلفة.
- 2- يمكن ترسيب الاغشية على مساحة واسعة إذ تكون الاغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة واستقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- 3- يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على اغشية بمواصفات منتخبة من حيث الصفات التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين او اكثر او تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء او تغيير درجة حرارة القاعدة.
- 4- يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق اخرى.

اما عيوب هذه التقنية فهي:

- 1- انها تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على اغشية متجانسة.
- 2- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط،اي لايمكن ترسيب مسحوق بلوري المادة بشكل مباشر او باستخدام السبائك.

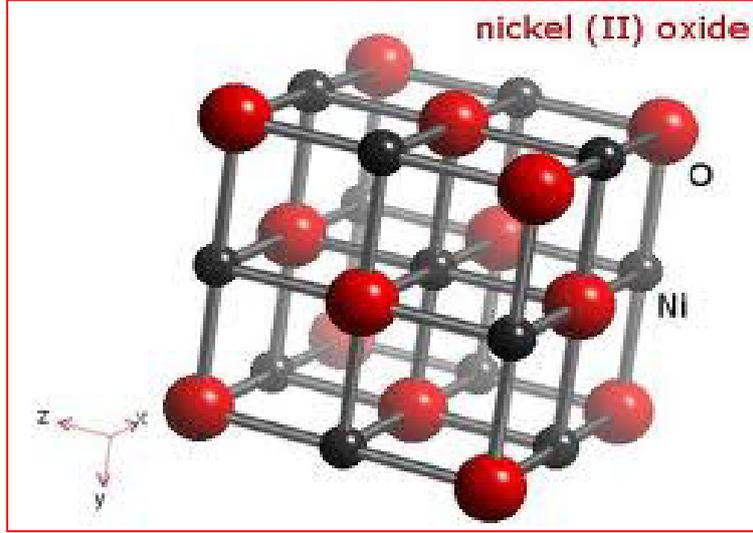
(3-1) الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة (NiO)

Physical and chemical properties of the nickel oxide material

يمكن الحصول على اوكسيد النيكل (NiO) على شكل مسحوق بلوري اما اخضر او اسود ذو كثافة (6.67 g/cm^3) ووزن جزيئي (842.87 g/mol) ودرجة انصهار ($1984 \text{ }^\circ\text{C}$) [22].

ان أغشية (NiO) ذات تركيب بلوري مكعب (Cubic) متمركز الأوجه وهي تشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) البلوري ومن اكاسيده (Ni_2O_3) ويسمى (أوكسيد النيكل الأسود) ويكون صلباً

بلوريا ونقطة إنصهاره (600 °C) ويستخدم في تصنيع أملاح النيكل ومحفزات النيكل [23,24] وكما موضح في الشكل (1-1)



الشكل (1-1): التركيب البلوري لأوكسيد النيكل [25]

إن اوكسيد النيكل يكون غير عازل عند درجة حرارة الغرفة ومادة ضديدة الفيرومغناطيسية مع مقاومة جيدة تتجاوز (106 Ω) وكذلك يمتلك فجوة طاقة عريضة تقدر بـ (3.6-4 eV). ويعد احد المواد الالكترونية المهمة بعد اوكسيد التنكستن، ويستعمل في صنع الانود الكهربائي وله عدة استخدامات بسبب الكفاءة الالكترونية العالية ويمتلك غشاء اوكسيد النيكل كذلك استقرارية عالية وهو ذو متانة عالية وقابل للطلاء وذو توصيلية من النوع الموجب (p-type) [25].

(1-3-1) التطبيقات المختلفة لأغشية (NiO)

Different applications of nickel oxide thin films

تعد هذه الأغشية مهمة كونها دخلت في كثير من التطبيقات الفيزيائية بسبب خصائصها البصرية والكهربائية المتميزة ومنها [26]:

- 1- مفيدة في تكنولوجيا النواذ الذكية والمتحسسات والأجزاء المهمة التي تدخل في تصنيع الليزر والمرشحات والطلاءات غير العاكسة.
- 2 - في صناعة الخزف الكهربائي مثل الثرمستورات.
- 3- في تلوين النظارات والتزجيج.
- 4- تدخل في صناعة الاقطاب الكهربائي في الاجهزة البصرية والالكترونية.
- 5- في إنتاج السبائك وصناعة السيراميك.
- 6- في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضا ببطارية أديسون وقد تم في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن.
- 7- يتفاعل مع الاحماض ليكون الاملاح والمركبات الاخرى مثل (سولفات النيكل) لطلي الاقطاب الكهربائية.
- 8- يشوب الذهب بـ (NiO) لاستخدامه في عملية الطلاء الكهربائي كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهرو بصرية.

(4-1) الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادتي (Zn & ZnO):

Physical and chemical properties of Zn & ZnO

(1-4-1) الخارصين (Zn)

الخارصين عنصر رمزه الكيميائي (Zn). وهو فلز لامع ذو لون أبيض مائل إلى الزرقة، عدده الذري (30)، وهو العنصر الأول في المجموعة (12) من الجدول الدوري. بالإضافة إلى إن الخارصين من بين (24) عنصراً الأكثر وفرة على مستوى القشرة الأرضية كما لديه خمسة نظائر مستقرة، ويعمل الهواء الرطب على إطفاء بريق الخارصين من خلال إكسابه طبقة طلاء واقية من أكسيد الخارصين. وحالما تتشكل طبقة الطلاء هذه، لا يمكن للهواء أن يؤكسد الطبقة التالية من

الخاصين. ويمتاز بتركيبه السداسي ومعدل المسافة بين ذرتين (2.65 \AA) ويحتوي طيف الانبعاث على مئات من الخطوط الطيفية لكنّ عدداً معيناً من الخطوط القوية تكتسب أهمية كبيرة في التحليلات الطيفية، والطول الموجي الذي يظهر في المطياف والذي يمكن من خلاله الاستدلال على وجود الخاصين هو (2.1385 \AA)، جهد المحلول الالكتروليتمي للخاصين (-0.7618 Volt) ويصبح انودا اذا تفاعل مع الحديد في معظم المواد الالكتروليتمية، ومن خواصه الفيزيائية :

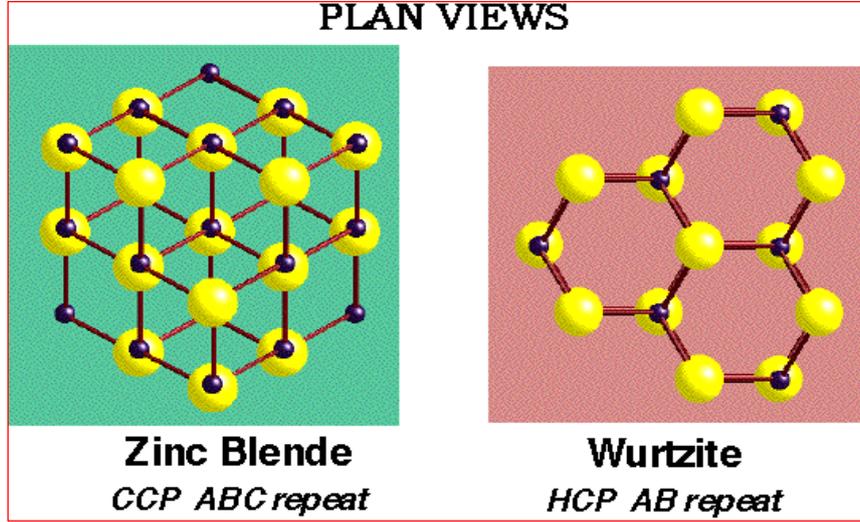
- 1- لين عند درجة حرارة الغرفة.
- 2- نقطة انصهاره منخفضة (Die casting).
- 3- يمتلك اجهاد جيد و صلابة قليلة.
- 4- متباين الخواص ناتج من تركيب (HCP).
- 5- مقاوم للتاكل [27].

ويبين الجدول (1-1) بعض الخواص الفيزيائية للخاصين

الجدول (1-1) : بعض الخواص الفيزيائية للخاصين (Zn)

Valance	With valance of $(2)(4s^2)$
Atomic Weight	65.38 g/mol
Density	7.133g/cm^3
Melting Point	692.58K
Boiling Point	1180K
Thermal Conductivity at (298.5K)	$1.16 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Electrical Resistivity at (293K)	$5.916 \mu\Omega.\text{cm}$
Solubility	Soluble in acid insoluble in water

والشكل (2-1) يبين التركيب البلوري للخاصين



الشكل (2-1): التركيب البلوري للخارصين

ومن اهم تطبيقات الخارصين:

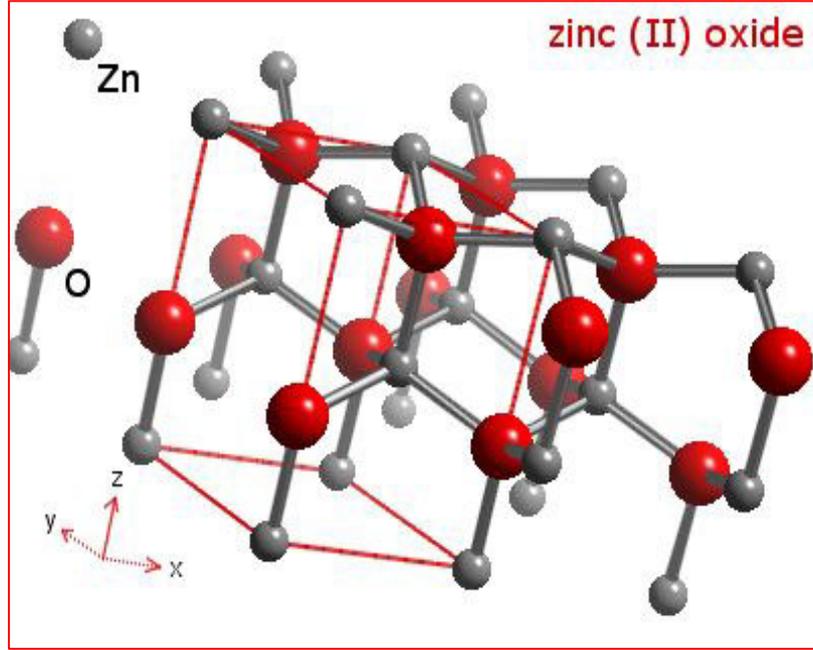
- 1- يُستخدم في صناعة الدهانات الصبغية والأحبار.
- 2- يستخدم كبريتيد الخارصين في طلاء المينا المضيئة في الساعات وشاشات أجهزة التلفاز والمصابيح الفلورية.
- 3- في طلاء الفولاذ.
- 4- في صناعة اجزاء السيارات [28].

(2-4-1) أكسيد الخارصين (Zinc Oxide)

أكسيد الخارصين النقي مركب صلب ابيض اللون، يصفر عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية، وهو مادة غير سامة، لا يذوب في الماء أو الكحول بل يذوب في حامض الخليك والحوامض المعدنية والامونيا وكاربونات الامونيوم والهيدروكسيدات القلوية، لذا فهو اوكسيد امفوتيري.

تعتمد المختبرات في تحضير اوكسيد الخارصين كيميائياً على حرق عنصر الخارصين في الهواء أوبواسطة التهشم الحراري لكاربوناته أو نتراتة [29].

التركيب البلوري لأكسيد الخارصين يشبه التركيب البلوري للمجموعة (الثانية - السادسة) (VI - II) ، أي التركيب السداسي المتراس (Wurtzite)، وكما موضح في الشكل (3-1).



الشكل(3-1): التركيب البلوري السداسي لأغشية أكسيد الخارصين [29]

ومن خصائصه أيضاً أنه ذو فجوة طاقة واسعة ($E_g > 3.3 \text{ eV}$) وتشابه أكسيد الانديوم (In_2O_3)، نترات الكالسيوم (GaN)، ثاني أكسيد القصدير (SnO_2) وانتقالاته الإلكترونية مباشرة [30]. ويمتلك (Exciton) طاقة رابطة كبيرة تقدر بـ (60 meV) في درجة حرارة الغرفة وذو استقرارية كيميائية عالية [31].

يعد أكسيد الخارصين مادة نافذة شفافة تمتد من المنطقة المرئية ولغاية المنطقة تحت الحمراء القريبة وانعكاسية في المنطقة تحت الحمراء، إذ إن معامل امتصاصه في الطيف المرئي بحدود ($5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)، بالإضافة إلى امتلاكه توصيلية كهربائية جيدة من النوع السالب (n- type) [32].

لأكسيد الخارصين أهمية بالغة كمادة مضيئة في أغشية التوصيل الشفافة، لأن أكسيد الخارصين المشوب يظهر شفافية عالية فوق (90%) في المنطقة المرئية ومقاومية واطئة

بحدود ($5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) . وتتأثر خصائص اوكسيد الخارصين بطبيعة القاعدة المستخدمة. ويبين الجدول (2-1) بعض الخصائص الفيزيائية الكيميائية لاوكسيد الخارصين.

الجدول (2-1) : بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لاوكسيد الخارصين [33]

Shape	Color	Melting Point(°C)	Density (g/cm ³)	Molecular weight(g/mol)	Crystal Structure
Solid	White	1970	5.67	81.37	Hexagonal

هناك تطبيقات عدة لاوكسيد الخارصين [34]، منها استخدامه في :

- 1- الاقطاب الشفافة للصمامات الثنائية الليزرية.
- 2- الترانزستورات.
- 3- الاقطاب الكهربائية الشفافة في لوحات العرض المستوية (البلورة السائلة، (LCD) شاشات البلازما، التألق الكهربائي).
- 4- مجاميع الخلايا الشمسية الحرارية.
- 5- الزجاج المخفض لقوة الاشعاع.
- 6- اشباه الموصلات المغناطيسية الخفيفة .
- 7- يستخدم كعامل مساعد بصري ذي فعالية كيميائية عالية.
- 8- خطوط المايكرويف.

Previous studies

(5-1) الدراسات السابقة

- حضر كل من (Chen et al.) في سنة (2005) أغشية (NiO) الرقيقة بطريقة التريذ المغناطيسي. إذ درست الخواص الكهربائية والبصرية للأغشية المحضرة وقد بينت النتائج ان المقاومة تزداد بزيادة قوة التريذ من (100 W) الى (200 W) بثبوت درجة حرارة القاعدة. وقد بينت تحليلات الاشعة السينية (XRD) ان الاتجاه المفضل للأغشية تغير من (111) الى (200)

حيث كانت درجة حرارة القاعدة (350°C) إذ وجد ان النفاذية تتخفض عند القواعد غير المسخنة بالمقارنة مع اغشية محضرة بدرجة (350°C). إذ تبين ان اعلى درجة حرارة تنتج اكبر حجم حبيبي وتركيب بلوري تام تقود الى اقل مقاومة للاغشية [35].

- أجرى الباحث (Ezema et al.) في (2007) دراسة عن الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، إذ تم حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح وقد تراوحت بين ($2.10 - 3.90 \text{ eV}$) وبأسماك مختلفة تراوحت ما بين ($0.061-0.364 \mu\text{m}$) ووجد بأن نفاذية الأغشية المحضرة لمدى الأطوال الموجية للضوء المرئي هي بين (50%) الى (90%) [36].

- درس الباحث (Puvashothaman et al.) في (2008) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بطريقة التريز (magnetron sputtering)، إذ أظهرت دراسة حيود الأشعة السينية (XRD) بأن هذه الأغشية متعددة التبلور وأن الاتجاه السائد لهذه الأغشية هو (200)، أما الدراسة البصرية فبينت أن طبيعة الانتقال هو إنتقال مباشر وأن قيمة فجوة الطاقة (3.6 eV) [37].

- درس الباحث (Srivastave et al.) في (2008) إمكانية تحضير أغشية أكسيد النيكل بواسطة الطلاء بالبرم (spin-coating) واستخدام محلول بوليمري على قواعد زجاجية، إذ أوضحت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) بأن الأغشية المحضرة كانت متعددة التبلور ومن النوع المكعب، والتي يشبه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) وباتجاه سائد (111)، أما النتائج البصرية فبينت بأن النفاذية عالية جدا تتراوح بين (80-95%) عند مدى الأطوال الموجية ($400-800 \text{ nm}$)، وأن قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) تتناقص بزيادة درجة الحرارة والتركيز المولاري، بينما كانت أكبر قيمة لفجوة الطاقة عند نسبة التبلور القليلة [38].

_ قام الباحث (Ibrahim et al.) في (2009) بدراسة الخصائص الكهروكيميائية والكهروبصرية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بواسطة التبخير بالحزمة الإلكترونية

(Electron beam evaporation)، وقد أظهرت دراسة حيود الأشعة السينية (XRD) بأن هذه الأغشية متعددة التبلور، أما النتائج البصرية فقد بينت بأن قيمة فجوة الطاقة لهذه الأغشية (3.6 eV) وطبيعة الانتقال الإلكتروني من النوع المباشر المسموح [39].

- تمكن الباحث (Igwe et al.) في (2009) من إجراء دراسة لمعرفة تأثير التلدين الحراري لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري والمرسبة على قواعد زجاجية بدرجات حرارة (100, 150, 200, 250 and 300 °C)، إذ أوضحت الدراسة بأن قيمة فجوة الطاقة تتراوح بين (1.9 - 4.4) eV وأن معامل الانكسار (Refractive Index) يتراوح بين (1.0 - 3.00) ولأسماك مختلفة تتراوح بين (0.12 - 14) μm [40].

- قام الباحثان (Galan and Beltran) في (2009) بتحضير أغشية أكسيد النيكل بأستعمال طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي والترديذ، وقد أظهرت الدراسة بأن هذه الأغشية ذات أمتصاص عال في المنطقة المرئية مع نقصان درجة التبلور عند درجة حرارة (300 °C) نتيجة الفراغات الناتجة عن ذرات (Ni)، وعند التلدين بدرجات حرارة عالية تم إزالة هذه الفراغات وبالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية والتبلورية [41].

- تمكن الباحث (Saadaty et al.) في (2010) من الحصول على أغشية أكسيد النيكل (NiO) وبأسماك مختلفة تراوحت بين (285 - 645) nm والتي رسبت بأستعمال التبخير بالحزمة الإلكترونية عند درجة حرارة الغرفة وعلى قواعد زجاجية، تم تشخيص التركيب النانوي للغشاء بأستعمال حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM)، إذ بينت النتائج بأن أغشية (NiO) ذات اتجاه سائد (200) والتي تزداد مع زيادة سمك الغشاء ووجد أيضا أن التبلور والحجم الحبيبي يزدادان بزيادة سمك الغشاء أيضا وأن طيف النفاذية البصرية لأغشية (NiO) قد تم قياسه عند الأطوال الموجية (340-850)nm، وأن المعلمات البصرية لهذه الأغشية أثبتت بأن هذه الأغشية ذات تركيب متجانس [22].

- حضر (Wang et al.) في سنة (2010) أغشية (ZnO:Ni) الرقيقة على شكل حبيبات نانوية بواسطة تقنية (bioassisted) إذ بينت الدراسة ان تركيب الاغشية من نوع سداسي متراس و اشارت نتائج اللمعان الضوئي (Photoluminescence) الى وجود حزم انبعاث قوية للاغشية عند 410 (nm) وبينت القياسات المغناطيسية وجود خواص فيرومغناطيسية جيدة [42].

- درس الباحث (Romero et al.) سنة (2010) إمكانية تحضير أغشية أكسيد النيكل النانوية التركيب بطريقة التحلل الكيميائي الحراري عند الضغط الجوي الاعتيادي بعد ترسيبها على قواعد من الزجاج وبوجود محلول خلاص النيكل المائية، وقد أظهرت النتائج تغيرا كبيرا في تشكيل السطح اعتمادا على درجة حرارة الترسيب والتركيز المولاري للمحلول، فعند درجة حرارة (350 °C) كانت الأغشية بشكل نسيج شبكي ثم تصبح على شكل ألياف نانوية (Nanofibers) عند زيادة السمك، وبينت الفحوصات التركيبية أن هذه الأغشية مكونة من حبيبات متصلة وحجمها (100 nm) تقريبا وكذلك أظهرت فحوصات الأشعة السينية (XRD) أن الأغشية متعددة التبلور أما القياسات البصرية فقد بينت بأن فجوة الطاقة تقل من (4.3 eV) الى (3.65 eV) [43].

- حضر الباحث (Mallikarjuna et al.) سنة (2011) أغشية أكسيد النيكل ذات الأسماك المختلفة على قواعد زجاجية باستعمال طريقة التريز وبوجود غاز الأوكسجين النقي وعند قدرة تريز مقدارها (150 W) ودرجة حرارة ترسيب (250 °C)، إذ درست الخواص التركيبية كدالة لتغير السمك باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)، إذ أظهرت الدراسة ظهور المستوي (200) وكذلك ظهور مستويات أخرى مثل (220) عند السمك (350 nm)، وبينت القياسات أيضا أن قيمة فجوة الطاقة بحدود (3.82 eV) ونفاذية بصرية تقدر بـ (60%) عند السمك (350 nm) [44].

- حضر الباحث (Bakry and Mahmud) سنة (2011) أغشية أكسيد النيكل المتبلورة وغير المتبلورة باستعمال طريقة التحلل الكيميائي الحراري، إذ رسبت هذه الأغشية على قواعد من الزجاج وعند درجات حرارة مختلفة تراوحت ما بين (225 - 350) °C، وقد تم فحص التركيب البلوري لهذه الأغشية باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM)، فعند درجة

حرارة (225 °C) كانت الأغشية عشوائية، أما عند الدرجات الأعلى من (275 °C) فكان الغشاء متجانسا وذا تركيب مكعب [23].

- تمكن الباحث (Raut et al.) سنة (2011) وبنجاح من استعمال طريقة الترسيب بالمحلول الغروي للحصول على أغشية أوكسيد النيكل النانوية التركيب، إذ أظهر التلدين بدرجات حرارة (400-700 °C) تغير في الخواص التركيبية والكهربائية والبصرية، وأظهرت الفحوصات التركيبية مثل تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) أن هذه الأغشية متبلورة وأن فحوصات السطح بينت أيضا وجود الحبيبات النانوية مع وجود المستويات العشوائية، وأن هناك نقصاً بقيمة فجوة الطاقة ضمن المدى eV (3.86-3.47) بعد التلدين °C (400-700)، وهذا يدل على تحسن الخصائص البصرية نتيجة التلدين [45].

- حضر (Purushothama et al.) سنة (2011) اغشية (NiO) الرقيقة بطريقة المحلول الغروي وكانت قيمة فجوة الطاقة المباشرة لطبقات الاغشية من (2-10) في مدى eV (3.62-3.72) وبينت تحليلات حيود الاشعة السينية (XRD) ان طبقات الاغشية من (2-6) كانت عشوائية بينما من (8-10) كانت الاغشية متعددة التبلور و الحبيبات مكعبة نحو (12-20 nm) والاتجاه المفضل للمستويات (111) و (200) [46].

- وفي عام (2011) حضر الباحثان (Mahmoud and Alshomer) اغشية (NiO) الرقيقة البلورية وغير البلورية بطريقة التحلل الكيميائي باستخدام محلول اسيتات النيكل على قواعد زجاجية بدرجات حرارة مختلفة من °C (225 - 350). إذ درست الخواص التركيبية لاغشية (NiO) بواسطة تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) وبينت النتائج ان الاغشية ذات تركيب عشوائي عند درجات الحرارة الواطئة °C (T=225) بينما عند درجات الحرارة العالية °C (T ≥ 275) وجد بان الاغشية ذات تركيب مكعب [47].

- حضر الباحث (Patil et al.) سنة (2011) اغشية (NiO) البلورية النانوية الرقيقة بطريقة المحلول الغروي (sol-gel) وتم تلدينها بدرجات حرارة °C (400-700) لمدة ساعة وقد لوحظ

تغير بخواصها التركيبية والسطحية والبصرية والكهربائية ودرست خواصها التركيبية بوساطة كل من تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) إذ بينت تحليلات (XRD) ان الاغشية تتبلور في طور مكعب. ولوحظت زيادة في التوصيلية الكهربائية ونقص في فجوة الطاقة بعد التلدين [48].

- حضر الباحثان (Elilarassi and Chandrasekaran) سنة (2011) اغشية ($Zn_{1-x}Ni_xO$) الرقيقة وينسب تشويب مقدارها (0.02, 0.04, 0.06 and 0.08) باستعمال تقنية المحلول الغروي (sol-gel) إذ بينت فحوصات الاشعة السينية (XRD) ان تركيب مادة (ZnO) من النوع السداسي مع ظهور طور ثانوي لـ (NiO) والذي بدوره يتغير وفقاً لزيادة نسبة التركيز عند ($X \geq 0.04$) وان ثوابت الشبيكة لحبيبات (ZnO) النانوية المشوبة بـ (Ni) تزداد ببطأ مع زيادة (Ni^{+2}) وبالنسبة للفحوصات البصرية فقد اظهرت الدراسة ان حافة الامتصاص البصري تكون عند (3.2 e V) [49].

- حضر كل من (Farag et al.) سنة (2011) اغشية (ZnO:Ni) الرقيقة بطريقة المحلول الغروي (sol-gel) إذ درست الخواص السطحية للاغشية بواسطة تقنية مجهر القوة الذرية (AFM) والتي اظهرت ان طبيعة السطح للاغشية المحضرة هي ذات تركيب نانوي وتم ايضا دراسة الثوابت البصرية للاغشية المشوبة وغير المشوبة بتركيز % (0.2,0.4,0.6,0.8,1,3,5and7) عند معدل الطول الموجي (200-1000) nm باستخدام طيفي النفاذية والامتصاصية من المنطقة فوق البنفسجية ولغاية المنطقة تحت الحمراء القريبة [50].

- حضر كل من (Lu et al.) سنة (2011) اغشية ($Zn_{1-x}Ni_xO$) الرقيقة باستعمال طريقة التريذ وينسب تشويب مقدارها (0.03, 0.06 and 0.11) إذ استعملت تقنيات كل من الفحوصات الكهربائية المتمثلة بقياسات تأثير هول والمقاومية وبعض الفحوصات المغناطيسية و تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) لدراسة خواص هذه الاغشية. اذ اشارت الفحوصات الى ان جميع النماذج تمتلك تركيباً سداسي متراص اما قياسات تأثير هول فقد اظهرت ان المقاومة النوعية تزداد بزيادة تركيز (Ni) وان الاغشية من النوع (n-type) وبالنسبة للقياسات

المغناطيسية فقد اظهرت ان الاغشية عند النسب (0.11) و (0.06) تمتلك خواصاً فيرومغناطيسية [51].

- حضر (Mallikarjuna et al.) سنة (2011) أغشية (NiO) الرقيقة بطريقة التريذ المغناطيسي على قواعد زجاجية بدرجات حرارية مختلفة K (303-723). إذ درست الخواص التركيبية والسطحية والبصرية بواسطة تقنيات كل من قياسات مطياف تشتت الطاقة (EDS) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) و تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) ومقياس الطيف الضوئي. وبينت دراسات الخواص التركيبية الأنظمة الحبيبي وكانت قيمة (RMS) مساوية الى nm (9.4) عند K (523). وأشارت النتائج البصرية الى ان النفاذية تزداد بزيادة درجات الحرارة الى K (523) وعكس ذلك نقل. إذ وجد ان الحزمة البصرية تزداد بزيادة درجات الحرارة الابتدائية وتقل عند الدرجات الحرارية العالية. وكانت اعلى قيمة للنفاذية هي (60%) وقيمة فجوة الطاقة البصرية هي (3.82 eV) [52].

- حضر (Ekicibil and Dikmen) سنة (2011) اغشية (Zn_{1-x} Ni_xO) عند (0.25 ≤ X ≤ 0.50) بطريقة تفاعل الحالة الصلبة اذ بينت الخواص التركيبية ان توزيع أيونات (Ni⁺²) منتظم في جميع العينات وكانت العينات ذات تركيب سداسي متراس إذ يظهر طور (NiO) عندما تزداد (X) باتجاه (0.50) [53].

- درس الباحث (Balu et al.) سنة (2012) إمكانية تحضير أغشية أوكسيد النيكل النانوية التركيب المرسبة على قواعد زجاجية وعند درجة حرارة (350 °C) بطريقة المحلول الغروي-sol-gel، وقد بينت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) أن هذه الأغشية متعددة التبلور ومن النوع المكعب، أما القياسات البصرية فقد بينت أن الأمتصاصية تزداد بزيادة طاقة الفوتون وطبيعة الانتقال غير مباشر [54].

- وقام (Ramesh et al.) سنة (2012) بتحضير اغشية (ZnO:Ni) الرقيقة المرسبة على قواعد زجاجية باستعمال طريقة (sol-gel) مع اختلاف قيمة الحامضية. اذ درست الخواص التركيبية

والطبوغرافية والبصرية لها. وقد بينت فحوصات الاشعة السينية (XRD) ان جميع النماذج متعددة التبلور مع تركيب سداسي متراس. وبينت فحوصات المجهر الالكتروني الماسح (SEM) عدم انتظام الحبيبات مع معدل حجم حبيبي يقدر بـ (150 nm) عند 0°C (400) وبينت النتائج ايضا تناقص فجوة الطاقة مع زيادة قيم الحامضية (PH) [55].

- حضر الباحثان (Salem and Hammad) في سنة (2012) اغشية (ZnO:Ni) الرقيقة على شكل حبيبات نانوية بالطريقة الكيميائية البسيطة عند درجات حرارية واطئة وكانت نسبة (Ni:Zn) من (0- 5%) وبينت تحليلات (XRD) ان الاغشية ذات تركيب سداسي متراس مع حجم بلوري nm (4-11) والحبيبات نفسها تتجمع على شكل كروي بحجم يتراوح ضمن المدى nm (170-600). وبينت نتائج المجهر الالكتروني النافذ (TEM) ان كل كرة تتكون من حبيبات نانوية متعددة معدل قطرها (4 nm). وقد اكدت فحوصات المجهر الالكتروني النافذ والمجهر الالكتروني الماسح وحيود الاشعة السينية بنية الجسم الكروي لأغشية (ZnO) المشوبة بـ (Ni) وبينت النتائج أيضا ان قيمة فجوة الطاقة تتراوح من eV (3.55-3.36) [56].

- حضر (Chauhan et al.) في سنة (2012) اغشية $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O})$ الرقيقة حيث $(x= 0.00-0.05)$ بطريقة التريذ وتم احتساب الحجم البلوري والامتصاص البصري والخواص السطحية للنماذج المحضرة بواسطة تقنيات المجهر الالكتروني النافذ (TEM) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) وحيود الاشعة السينية ومطياف (UV) إذ بينت النتائج ان الاغشية تتبلور في تركيب سداسي متراس. ووجد ان الحجم البلوري يتغير من nm (10-40) عندما ترتفع درجة حرارة التكلين. وان زيادة الامتصاص البصري للأغشية المشوبة يشير الى انه يمكن استخدامه في زيادة كفاءة المحفزات الضوئية تحت اشعاع الضوء المرئي. ووجد ان فجوة الطاقة تقل للاغشية المشوبة وغير المشوبة عند التلدين بدرجات حرارية اعلى من 0°C (800) [57].

- حضر الباحثان (Mondal and Mitra) اغشية (ZnO:Ni) الرقيقة في سنة (2013) بإستعمال تقنية (SILAR) على قواعد زجاجية واستخدمت تقنيات قياسات مطياف تشتت الطاقة (EDS) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) و تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية

(AFM) في بيان تأثير تشويب (ZnO) بـ (Ni). إذ بينت نتائج (XRD) ان الاغشية تمتلك تركيباً متعدد التبلور وإن معدل الحجم الحبيبي لـ (ZnO) النقي (22.75 nm) وقيمة نصف القطر كانت (20.51 nm) لـ (ZnO) المشوب بـ (10%) من النيكل بينما كانت قيمة حافة الامتصاص الاساسية هي (3.23 eV) لـ (ZnO) النقي وتقل الى (3.19 eV) عند تشويب (ZnO) بنسبة (10%) من النيكل اما قيمة حاجز طاقة التنشيط لعمليات التوصيل الكهربائي فيزداد من (0.261 eV) الى (0.293 eV) عند تشويب (ZnO) بنسبة (10%) من (Ni) [58].

Outline of thesis

(6-1) الخطوط العريضة للرسالة

يتكون هذا البحث من اربعة فصول:

- الفصل الاول : تضمن هذا الفصل نبذة عامة عن الاغشية الرقيقة وطرق تحضيرها وخواص المواد المستخدمة في البحث والدراسات السابقة التي اجريت في هذا المجال.
- الفصل الثاني : تناول مقدمة عن اشباه الموصلات وانواعها وتصنيفاتها وتركيبها البلوري وميكانيكية نمو الغشاء في طريقة الرش الكيميائي وانواع العيوب التي من الممكن ان تحدث اثناء عملية الترسيب والخواص البصرية والتركيبية المستخدمة في هذا البحث.
- تطرق الفصل الثالث الى شرح مفصل عن منظومة الرش الكيميائي الحراري في الفراغ وعملية تحضير الاغشية واهم الاجهزة المستخدمة في البحث .
- ناقش الفصل الرابع اهم النتائج التركيبية والبصرية التي تم الحصول عليها في هذا البحث كما يتضمن الفصل اهم الاستنتاجات والتوصيات المستخلصة من البحث.

Objective of the study

(7-1) هدف الدراسة

تهدف الدراسة الحالية الى تحضير أغشية رقيقة من مادة أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين وبنسب حجمية مختلفة (2, 4, 6 and 8 %) بطريقة التطل الكيميائي الحراري والمرسبة على قواعد من الزجاج وبدرجة حرارة منتخبة بحدود (370 °C). وكذلك يهدف البحث الى دراسة الخواص البصرية وتشمل قياس النفاذية والامتصاصية للأغشية المحضرة وحساب كل من

معامل الامتصاص، وفجوة الطاقة البصرية وطاقة اورياخ وحساب الثوابت البصرية كافة، المتمثلة بمعامل الانكسار ومعامل الخمود وثابت العزل بجزئيه الحقيقي والخيالي والانعكاسية، فضلاً عن التوصيلية البصرية .

وكذلك يهدف البحث الحالي الى دراسة تاثير نسب التشويب على الخواص التركيبية والبصرية للاغشية المحضرة. وذلك سعياً للحصول على غشاء بمواصفات جيدة وتحسين صفاته الفيزيائية في منطقة الطيف المرئي لما تمتاز به من تطبيقات عملية في مجال تصنيع الخلايا الشمسية.



الفصل الثاني

الجانب النظري

Introduction

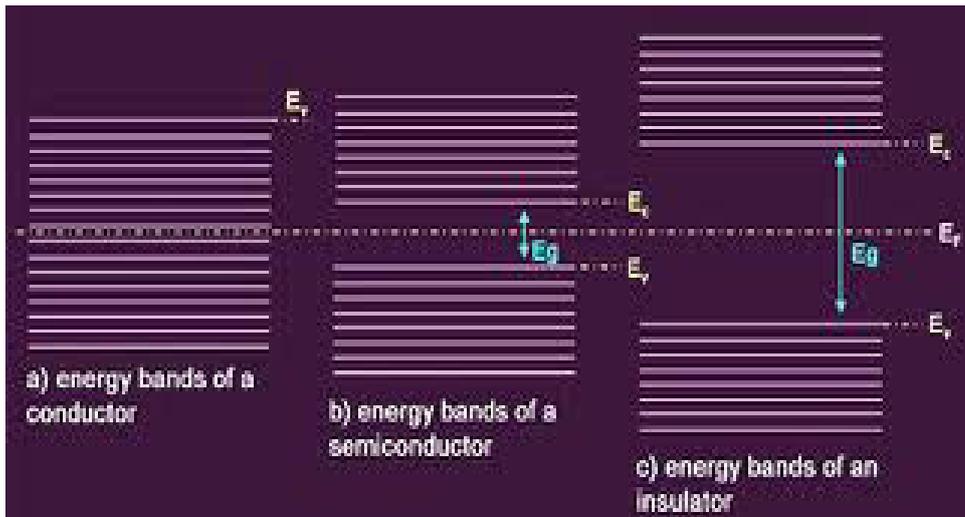
(1-2) المقدمة

يتضمن هذا الفصل الجانب النظري لموضوع الدراسة الحالية، إذ يشمل المفاهيم النظرية والعلاقات الرياضية والإيضاحات العلمية التي اعتمدت لتفسير ما تم التوصل إليه من نتائج في هذا البحث.

Semiconductors

(2-2) أشباه الموصلات

هي المواد التي تكون خصائصها الكهربائية متوسطة بين المعادن والعوازل، وذلك بسبب ترتيبها الخاص من الإلكترونات في مستويات الطاقة [59] هذه الخواص المتوسطة تحدد كل من تركيب البلورة وميزة التأصر وحزم طاقة الإلكترون [60]. تمتاز أشباه الموصلات بوجود فجوة طاقة صغيرة نسبياً بين قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل، كما في الشكل (1-2b) ولذلك يمكن لبعض إلكترونات التكافؤ تسلق فجوة الطاقة إلى حزمة التوصيل، تاركة خلفها فجوات في حزمة التكافؤ، وبفعل المجال الكهربائي المسلط تكتسب الإلكترونات في حزمة التوصيل وكذلك الفجوات في حزمة التكافؤ طاقة حركية تساهم في التوصيل الكهربائي وبذلك فإن التوصيلية الكهربائية في أشباه الموصلات هي اصغر من المعادن ولكنها اكبر من العوازل وتكون ضمن المدى $(10^{-8}-10^3) (\Omega.cm)^{-1}$ [61].



الشكل (1-2): مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق لكل من [62]

(a) موصل (b) شبه موصل (c) عازل

إن الاختلاف بين أشباه الموصلات والعوازل هو مقدار فجوة الطاقة (E_g) عند درجة حرارة الصفر المطلق (0 K)، إذ تحدث بداية الامتصاص البصري في أشباه الموصلات عند تردد واطئ عن مقدارها في العازل [63]. واهم صفة لشبه الموصل التي تميزه من الموصل والعازل هو امتلاكه مقاومة ذات معامل حراري سالب ووجود فجوة طاقة معتدلة [60,64]. إحدى أهم أشباه الموصلات هي ما يسمى بأكاسيد التوصيل الشفافة (TCO) وهي مختصر لـ (Transparent Conducting Oxides)، وهي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين أي إنها أشباه موصلات أوكسيدية مثل (ZnO , SnO_2 , In_2O_3)، إذ تتميز بارتفاع توصيلتها ونفاذيتها البصرية (شفافة) فيمتد طيف النفاذية فيها ما بين (400 - 1500) nm على الرغم من كبر فجوة طاقتها تكون حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات الحرة بسبب فراغات الأوكسجين (Oxygen Vacancies) الناتجة عن عدم التكافؤ الجزيئي (Non-stoichiometry) [65,66].

(1-2-2) التركيب البلوري لأشباه الموصلات

The crystal structure of semiconductors

تعد أشباه الموصلات من المواد المهمة جداً في مجالات متعددة، منها مجال الصناعة وهي تشمل على عدد كبير من المواد المختلفة في خواصها الفيزيائية والكيميائية ومنها عناصر مثل الجرمانيوم والسيليكون ومنها المركبات التي قد تكون ثنائية أو ثلاثية، وقد صنفت هذه المواد إلى مجموعات متعددة تعتمد على موقعها في الجدول الدوري، ومن أهم هذه المجموع وأكثرها شيوعاً:

1- المجموعة الرابعة التي تشمل (الجرمانيوم والسيليكون والكاربون) وجميعها تقع في العمود الرابع من الجدول الدوري، وتركيبها البلوري من نوع (تركيب الماس البلوري) وشبيكتها من نوع (بلورة مكعبة مع ذرة في مركز كل وجه) وقاعدتها تتألف من ذرتين متماثلتين وتحاط كل ذرة بأربع ذرات مجاورة مكونة شكلاً رباعياً منتظماً وان القوى الرابطة في المجموعة الرابعة هي من نوع التساهمية.

2- المجموعة المركبة من العناصر ثلاثية التكافؤ والعناصر خماسية التكافؤ وهذه المركبات تتكون من عنصرين أحدهما يقع في العمود الثالث في الجدول الدوري والآخر في العمود

الخامس منه ومن هذه المركبات (كاليوم أنتيمونايد وزرنيخ الكاليوم وأنديوم أنتيمونايد) وغيرها أما التركيب البلوري لهذه المركبات فهو مشابه للتركيب البلوري للماس مع اختلاف الذرتين المكونتين للقاعدة ولهذا فإن كل ذرة من عنصر واحد تكون محاطة بأربع ذرات من العنصر الآخر فمثلاً شبكة المركب كاليوم أرسانايد هي من النوع (المكعب مع ذرة إضافية من مركز كل وجه) وقاعدته تتكون من ذرة كاليوم وذرة زرنيخ وكل ذرة من الكليسيوم محاطة بأربع ذرات من الزرنيخ مكونة شكلاً رباعياً منظماً. العناصر ثلاثية التكافؤ في هذه المركبات تساهم بثلاثة إلكترونات لتكوين الآصرة التساهمية أما العناصر الخماسية التكافؤ فتساهم بخمسة إلكترونات.

بما أن هذه المركبات تتكون من نوعين مختلفين من العناصر لأن التوزيع الإلكتروني على طول الخط الواصل بين كل ذرتين مختلفتين يكون غير متماثل لأنه باتجاه إحدى الذرتين (الذرة الأكثر سالبية) فهذا يؤدي إلى اكتساب تلك الذرة شحنة كهربائية ومثل هذه الآصرة لا تعد تساهمية تماماً وإنما تسمى بالآصرة غير المتجانسة الأقطاب على عكس الآصرة التساهمية في العناصر شبه الموصلة والتي تسمى بالآصرة متجانسة الأقطاب. ونتيجة لتأين هذه الذرة فإن الآصرة في هذه الحالة تتكون من مركبتين أحدهما تساهمية والأخرى أيونية [67].

3- المجموعة (الثانية- السداسية) تتألف من المركبات (CdS, ZnS, ZnO) وغيرها والتركيب البلوري لمعظم مركبات هذه المجموعة هو من نوع (تركيب الخارصين المكعب). أما الآصرة التي تربط بين الذرات فهي آصرة تساهمية وانتقال الشحنة يكون أكبر مما هو عليه في المجموعة (الثالثة والخامسة) وعليه فإن المساهمة الأيونية في الآصرة تكون أكبر وصفة الاستقطاب أقوى.

ومن الأسباب التي تشجع على استعمال مركبات هذه المجموعة بصورة عامة وأوكسيد الخارصين بصورة خاصة هو توفرها بشكل محاليل كيميائية وأن طاقة فجوتها مباشرة أي إن معامل امتصاصها عال (هذه من صفات المواد المستعملة في الخلايا الشمسية والخلايا الضوئية) ويسهل تحضيرها بشكل أغشية رقيقة وبنوعية جيدة في درجة حرارة الغرفة [68].

4- المجموعة (الرابعة والسادسة) وهذه المجموعة تشمل أملاح الرصاص مثل تيليريوم الرصاص (PbTe).

5- يمكن الحصول على أشباه الموصلات على هيئة مركبات ثلاثية، والتي تتكون من مركب حاوٍ على واحد أو أكثر من العناصر مثل (PbSnTe) [69].

(2-2-2) تصنيف أشباه الموصلات

Semiconductors Classification

يمكن تصنيف المواد شبه الموصلة اعتماداً على تركيبها البلوري إلى نوعين هما:

1- أشباه الموصلات البلورية

تقسم أشباه الموصلات البلورية بدورها إلى نوعين هما:

أ- أشباه الموصلات أحادية البلورة Single Crystal Semiconductor

يتميز هذا النوع من المواد وفي الحالة المثالية بأن ذراتها أو جزيئاتها مرتبة بشكل تعيد نفسها دورياً وبصورة متكررة غير نهائية في الأبعاد الثلاثة لتكون هيكلًا هندسياً منتظماً، ويدعى ترتيب الذرات هذا في البلورة بترتيب المدى الطويل (Long Range Order) [70,71]. كما في الشكل (2-2a) إذ تنتظم الذرات داخل البلورة بانتظام يعطي تركيباً يسمى بالشبيكة (Lattice) التي تتكون من وحدات مكررة على امتداد البلورة، وتسمى كل وحدة من هذه الوحدات بوحدة الخلية [28].

ب- أشباه الموصلات متعدد البلورات Polycrystalline Semiconductor

تتكون أشباه الموصلات متعددة البلورات من مجموعة من البلورات المفردة التي تحتوي على عدد كبير جداً من الذرات الصغيرة، وتدعى هذه البلورات بالحبيبات (Grains) التي تمتلك كل منها على حدة ترتيب المدى الطويل (Long Range Order) لكن الحبيبات مجتمعة تمتلك ترتيب المدى القصير (Short Range Order) إذ تكون خواص المواد متعددة البلورات متماثلة الاتجاهات (Isotropic) وذلك لكون الحبيبات متجة بشكل عشوائي الاتجاهات نسبة إلى بعضها البعض وكما موضح بالشكل (2-2b) [72].

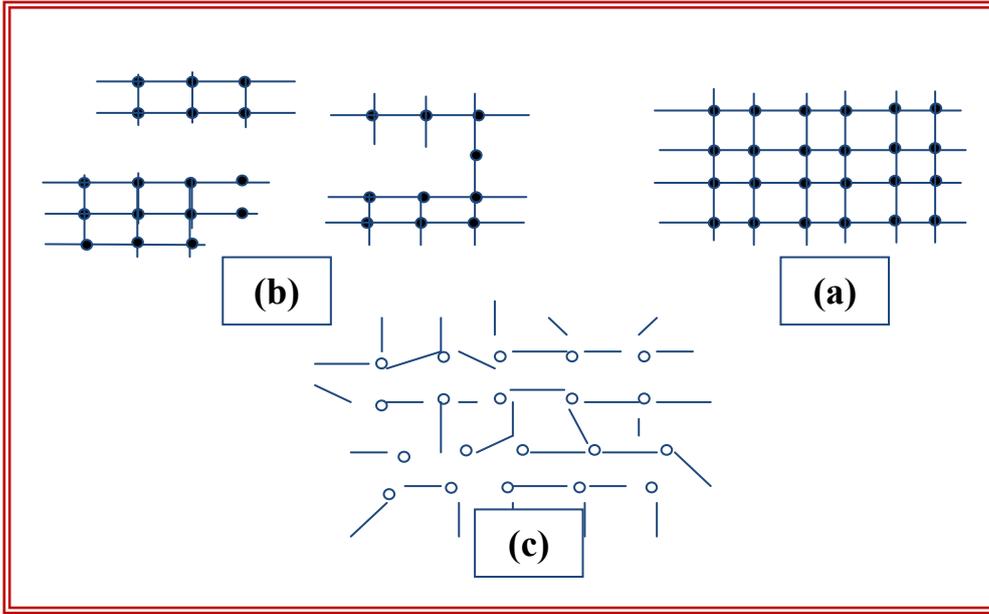
2- أشباه الموصلات العشوائية Amorphous Semiconductors

يتميز شبه الموصل العشوائي المثالي بأنه يمتلك صفة ترتيب المدى القصير أي أن الترتيب لا يتعدى مسافة إثنين أو ثلاثة أنصاف أقطار ذرية بمعنى أن نوع وموقع الذرات حتى الجار الثالث أو الرابع يكون متشابهاً نوعاً ما كما لو كانت في نموذج بلوري للمادة نفسها. تكون الذرات في أشباه الموصلات العشوائية شبكية مفتوحة (Open Lattice) مرتبطة بأواصر تساهمية ذات أطوال وزوايا غير متساوية وذلك خلافاً لأشباه الموصلات متعددة البلورات التي قد يمتد الترتيب البلوري لها لعشرات من المايكروانات أو أكثر.

ويمكن أن تكون أشباه الموصلات العشوائية محافظة على عدد الإحداثيات ولكن هناك انحرافات قليلة في أطوال وزوايا الأواصر من موقع ذري لآخر كما موضح بالشكل (2-2c). يمكن أن تتبلور المواد العشوائية إذا أتاحت لها الفرصة للتخلص من الطاقة الزائدة وترتيب نفسها بأقل طاقة ممكنة [73].

تكون المواد البلورية متباينة الخواص الاتجاهية (Anisotropic) وبدرجات متفاوتة أي إن بعض صفاتها المميزة تعتمد على اتجاه محور البلورة (Crystal Axis) بينما تكون المواد غير المتبلورة متماثلة الخواص الاتجاهية (Isotropic) أي لا يظهر للاتجاه تأثير على خواصها وذلك لأن الحبيبات مرتبة بشكل عشوائي [74]. أما سبب وجود هاتين الحالتين (المتبلورة وغير المتبلورة) فيعود إلى الطريقة التي تحضر بها المواد والكيفية التي تتكون بها، فعندما تسنح الفرصة للذرات لكي ترتب نفسها وتكون طاقتها أقل ما يمكن أن تكون عليه تنتج عنها مادة بلورية، وعندما لا تتاح الفرصة لها لترتيب نفسها فأنها تتجمع عشوائياً وتكون طاقتها أكبر من حالة الذرات المتجمعة بنظام فينتج عنها مادة صلبة غير متبلورة [75,76].

أن دراسة نمط حيود الأشعة السينية للمواد الصلبة، التي يكون فيها الاعتماد على أساس أن الذرات تمثل مراكز التشتت وبالتالي فإن نمط الحيود يظهر بشكل بقع مضيئة (Spots) متميزة ومنفصلة عن بعضها البعض بالنسبة للمواد أحادية التبلور (Single Crystal) وبشكل حلقات مضيئة حادة متمركزة بالنسبة للمواد متعددة البلورات (Polycrystalline) أما المواد العشوائية (Amorphous) فإن نمط الحيود لها يظهر بشكل حلقات عريضة (Broad Hallos) متداخلة ومتحدة المركز، وإن شدة أضاعتها تخفت سريعاً مع زيادة زاوية الحيود.



الشكل (2-2): تركيب المواد الصلبة تبعاً لتركيب ذراتها [72].
 (a) أحادية التبلور. (b) متعددة التبلور. (c) عشوائية.

(3-2-2) أنواع أشباه الموصلات

Types of semiconductors

Intrinsic Semiconductors

1- أشباه الموصلات الذاتية (النقية)

هي المواد التي تكون عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق ولكنها تمتلك قدراً من التوصيلية الكهربائية عند ارتفاع درجة حرارتها أو بإضافة شوائب أو أحداث عيوب في تركيبها البلوري [76,77] وتمتلك هذه المواد حزمتين من الطاقة تبعاً لنظرية الحزم في المواد الصلبة أحدهما مملوءة تماماً بالالكترونات وتمثل حزمة التكافؤ (Valence band) بينما تكون الحزمة الأخرى فارغة من الالكترونات وتمثل حزمة التوصيل (Conduction band) وتفصل بينهما فجوة الطاقة الممنوعة (Forbidden energy gap) كما موضح بالشكل (1-2b)، وعند رفع درجة حرارة شبه الموصل الى حرارة أعلى من الصفر المطلق فإن عدداً من الالكترونات سوف تنتقل بعد اكتسابها طاقة كافية تكون مساوية أو أكبر من طاقة الفجوة من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل. اما حزمة التكافؤ فإن الالكترونات التي غادرتها سوف تترك مكانها فراغات تسمى بالفجوات [78] مثل هذه المواد تدعى بأشباه الموصلات الذاتية أو النقية والتي تملك

أعداداً متساوية من حاملات الشحنة السالبة والموجبة (الالكترونات والفجوات) أي ان كثافة الالكترونات في حزمة التوصيل تساوي كثافة الفجوات في حزمة التكافؤ.

وان مستوى فيرمي (E_F) الذي يعرف بأنه ذلك المستوى الذي تكون احتمالية وجود الالكترونات فيه عند درجة حرارة أعلى من الصفر المطلق تساوي نصفاً ويعطى بالعلاقة الآتية:

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + k_B \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \quad \dots\dots (1-2)$$

إذ إن

E_c : مستوى الطاقة عند حافة حزمة التوصيل، E_v : مستوى الطاقة عند حافة حزمة التكافؤ.
 k_B : ثابت بولتزمان، m_h^* : الكتلة الفعالة للفجوات، m_e^* : الكتلة الفعالة للالكترونات.
 وعندما تكون ($m_e^* = m_h^*$) فان مستوى فيرمي يكون في وسط فجوة الطاقة الممنوعة.

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} \quad \dots\dots (2-2)$$

$$E_F = \frac{E_g}{2} \quad \dots\dots(3-2)$$

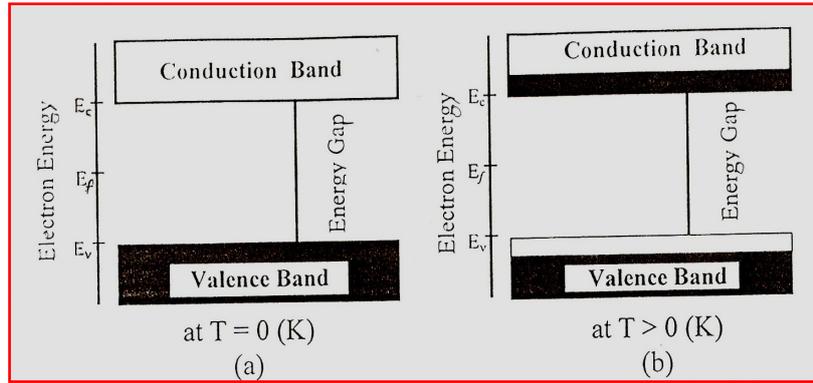
اذ ان E_g : فجوة الطاقة.

ويوضح الشكل (3-2) حزم الطاقة للمادة شبه الموصلة النقية.

Extrinsic Semiconductors

2- أشباه الموصلات غير الذاتية

ان اضافة بعض الشوائب يؤدي الى زيادة نوع من حاملات الشحنة على حساب النوع الاخر وتتأثر خواص شبه الموصل الكهربائية والبصرية والميكانيكية وغيرها من الخواص بهذه الشوائب، وتتطلب بعض الاستعمالات العملية نوعاً واحداً من حاملات الشحنة ويتم ذلك بإضافة الشوائب المناسبة الى شبه الموصل وتدعى العملية بالتشويب أو التطعيم (Doping) [76]. وتتواجد ذرات الشائبة في الشبكة البلورية بحالتين فأما ان تشغل المواقع الذرية للشبيكة وتعرف عندئذ بالشوائب الاستبدالية (Substitutional Impurity) او تتداخل بين المواقع الذرية وتعرف بالشوائب البينية (Interstitial Impurity) [79].



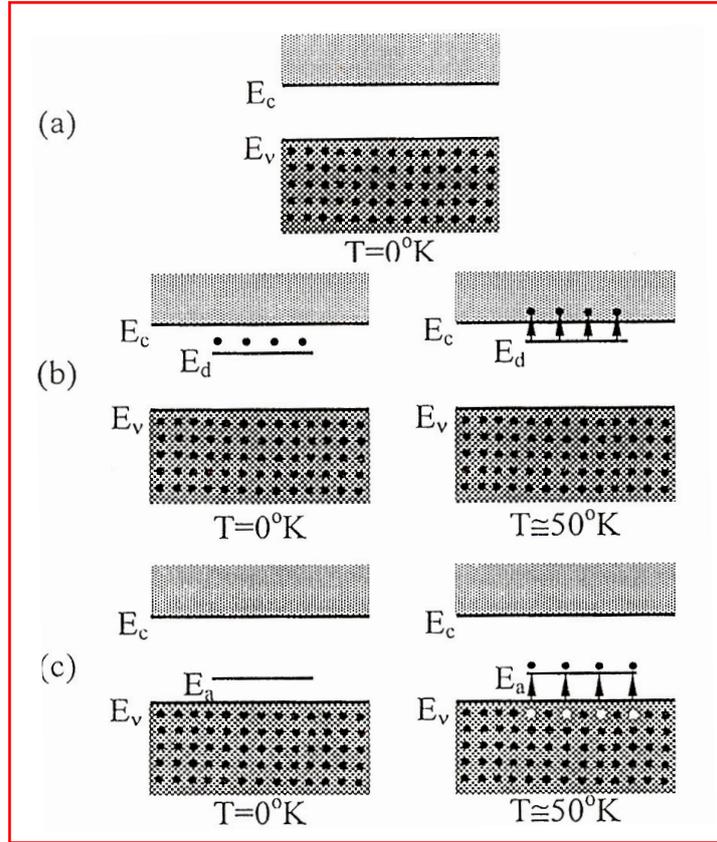
الشكل (2-3) حزم الطاقة للمواد شبه الموصلة النقية (الذاتية) [76]
(a) في درجة الصفر المطلق. (b) عند ارتفاع درجة الحرارة.

وعندما يطعم شبه الموصل بالشوائب تظهر مستويات طاقة داخل فجوة الطاقة الممنوعة تعود إلى الشوائب التي تقع بين حزمة التوصيل والتكافؤ وتكون الشوائب في العادة ثلاثية أو خماسية التكافؤ، فعند إضافة شوائب من عناصر المجموعة الثالثة مثل الانديوم فان ذرة الانديوم الشائبة تتمكن من تشكيل أربع أوامر تساهمية مع الذرات المجاورة، وأن قبول الإلكترون يولد فجوة في حزمة التكافؤ وبالطريقة نفسها تعمل الشوائب خماسية التكافؤ على منح إلكترون إلى حزمة التوصيل.

إن حالة حزمي التكافؤ والتوصيل في أشباه الموصلات المطعمه وفي درجة حرارة الصفر المطلق تشابه مثيلتها في أشباه الموصلات النقية كما موضحه بالشكل (2a-4) الا ان فجوة الطاقة لها تتضمن بشكل جزئي مستويات شوائب (واهبة او قابلة) [80] فالمستويات الواهبة او المانحة (Donor Levels) تقع مباشرة تحت حزمة التوصيل وتكون ممثلة تماما ولا ترفع إلكتروناتها الى مستوى التوصيل، في حين ان المستويات القابلة (Acceptor Levels) تكون غير مشغولة. وعند رفع درجة الحرارة ترفع المستويات الواهبة إلكتروناتها الى حزمة التوصيل دون ان يرافق ذلك ظهور فجوات في حزمة التكافؤ ويدعى شبه

الموصل نوع (n-type) ويقترب مستوى فيرمي من حزمة التوصيل كما مبين بالشكل (4-2b) .

أما المستويات القابلة فأنها تتقبل الكترونات من حزمة التكافؤ تاركة خلفها فجوات في حزمة التكافؤ دون ان يصاحب ذلك ظهور الكترونات في حزمة التوصيل ، ويهبط مستوى فيرمي قريبا من حزمة التكافؤ ويدعى شبه الموصل نوع (p-type) [79,81]، كما يوضحه الشكل (4-2c).



الشكل (4-2): يوضح حزمتي التكافؤ والتوصيل في اشباه الموصلات [82]

(a) النقية (b) المطعمة (n-type) (c) المطعمة (p-type)

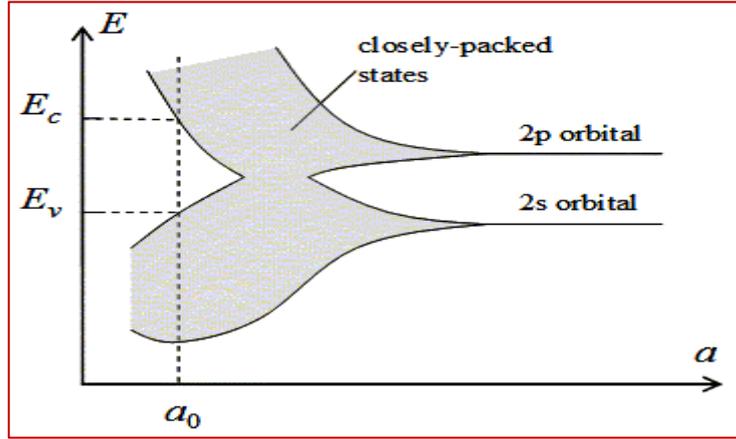
وقد تؤدي زيادة التطعيم الى تحول الشوائب الى مراكز تشنت فعالة وقد يحصل ان تعمل على خلق مستويات قنص (Trapping Levels) عند حدود الحبيبات الناتجة من تشوه التركيب البلوري، إذ تعمل هذه المستويات على قنص حاملات الشحنة وتجميدها في مواضعها وبالتالي فهذا يؤثر على خواص شبه الموصل [83]. يتحكم التشويب في تغيير صفات أشباه

الموصلات مثل المعاملة الحرارية الا ان تأثير التشويب يعد أكثر ملاءمة لان تغيير درجة الحرارة امر غير مرغوب فيه لذلك يفضل التشويب في عملية التحكم بتوصيلية شبه الموصل. ويتم تطعيم اشباه الموصلات بطرائق عدة كالخلط والانتشار الحراري (Thermal diffusion) والتبخير الثنائي (Co-evaporation) والزرع الأيوني (Ion Implantation) و التطعيم بالليزر وغيرها.

(3-2) حزم الطاقة في المواد الصلبة

Energy Bands in Solids

بحسب نظرية الحزم في المواد الصلبة وباستخدام ميكانيك الكم أمكن حساب بنية حزم الطاقة للمواد البلورية، ان لالالكترونات في الذرة المنفردة مستويات طاقة محدودة يحددها عدد الكم الأساسي (n) وإن كل مستوي يمكن أن يستوعب إلكترونين فقط ذوا برمين متعاكسين بحسب قاعدة باولي للاستثناء [84]، فإذا كانت الذرات بعيدة فأن الإلكترونات في الذرات المتجاورة لا تتفاعل وسوف تشغل مستويات طاقة منفصلة، فإذا اقتربت الذرات سوية فأن الإلكترونات الأبعد سوف تتفاعل أولاً، لذلك فأن مستوى الطاقة المنفصل ينشطر إلى حزمة من الطاقات المسموحة، وإذا استمرت الذرات بالاقتراب سوية فأن الإلكترونات المتجاورة ستبدأ بالتفاعل وأيضا تنشطر إلى حزمة من الطاقات المسموحة. وأخيراً إذا أصبحت الذرات قريبة بشكل كاف فان الإلكترونات الأعمق سوف تتفاعل إلى حد أن مستوى الطاقة ينشطر ليكون حزمة من الطاقات المسموحة، وعندما تصل الذرات إلى مسافة الاتزان الذري عندها تتكون لدينا حزم من الطاقات المسموحة، والتي فيها الإلكترونات مشغولة بشكل منفصل بواسطة حزم من الطاقات الممنوعة، هذا الانشطار لحزمة الطاقة وتكوين حزم مسموحة وممنوعة هو ما يسمى بنظرية حزم الطاقة وكما في الشكل (2-5) [28]. ومن الجدير بالذكر أن مقدار الانشطار للمستويات يعتمد على بعد المستوي عن النواة فكلما كان اقرب إلى النواة كان نصف قطر المدار اصغر والالكترونات متأثرة بفعل النواة اكبر مما يقلل من تاثير النويات الاخرى ومن ثم يقلل من مقدار الانشطار والعكس صحيح بالنسبة لالالكترونات الواقعة في المدارات الاكثر بعداً عن النواة [85,86].



شكل (5-2) حزم الطاقة في المواد الصلبة

ان نموذج حزم الطاقة ذو فائدة كبيرة في تحديد الخواص لاي مادة صلبة وكذلك في فهم مبدأ عمل (Operation) النبايط الالكترونية الحديثة، إذ انه يوضح الكيفية التي يتحرك فيها الالكترون في المادة [87,88]. إذ عند درجة الصفر المطلق تكون الإلكترونات عند أوطأ مستوى طاقة لذلك كل الحالات في الحزمة السفلى والتي هي حزمة التكافؤ (Valence Band) (V.B) ستكون مملوءة، وكل الحالات في الحزمة العليا والتي هي حزمة التوصيل (C.B) (Conduction Band) ستكون شاغرة. إن طاقة فجوة الطاقة (E_g) بين قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل هو عرض فجوة الطاقة الممنوعة [89]، أما في درجة حرارة الغرفة فتكون الطاقة كافية لبعض الإلكترونات في حزمة التكافؤ كي تجتاز فجوة الطاقة الممنوعة إلى حزمة التوصيل تاركة وراءها فجوة في حزمة التكافؤ، وتكتسب الإلكترونات في حزمة التوصيل طاقة حركية (E_k) بتأثير المجال الكهربائي وفق العلاقة الآتية [90]:

$$E_k = \hbar^2 K^2 / 2 m_e^* \dots \dots \dots (4-2)$$

حيث K : مقدار متجهة الموجة للإلكترون المنقل

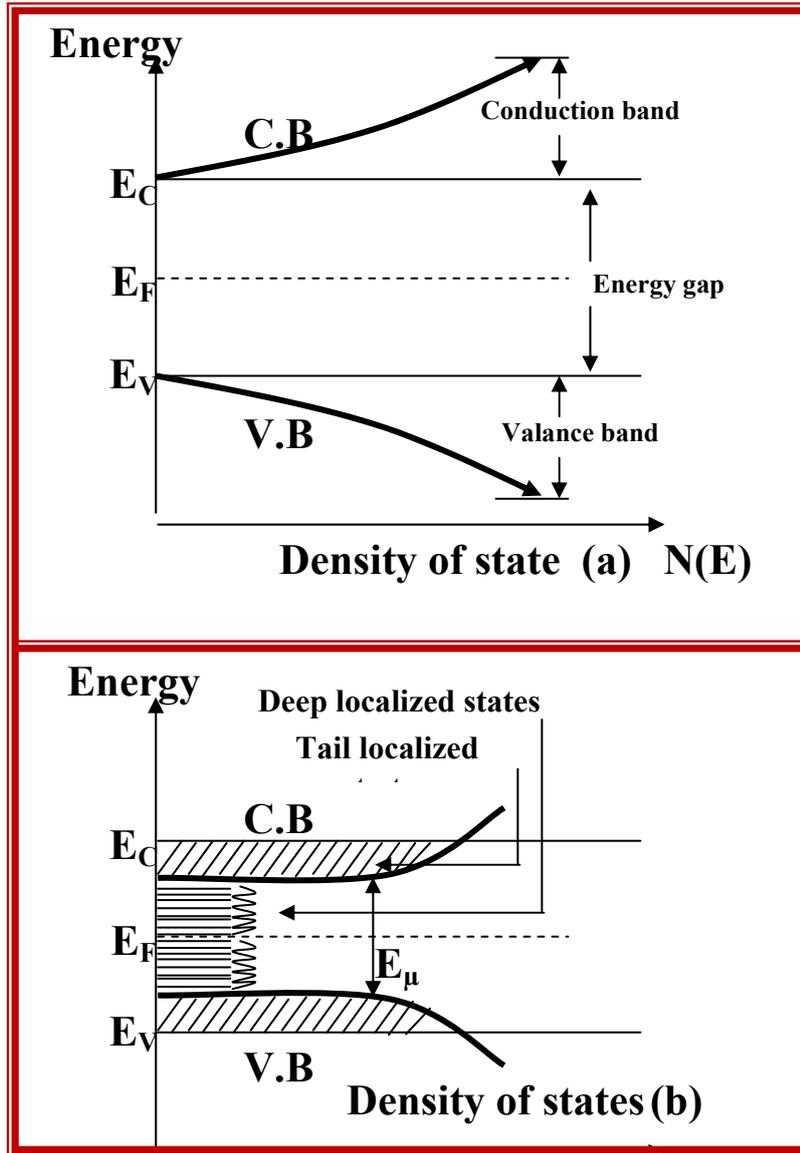
m_e^* : الكتلة الفعالة للإلكترون ، $\hbar = h/2\pi$

وفيما يلي توضيح للاختلاف بين حزم الطاقة في المواد البلورية والعشوائية اذ يوضح الشكل (6-2a) كثافة الحالات لاشباه الموصلات البلورية N(E) إذ يرمز لاسفل حزمة التوصيل (E_c)، ولاعلى حزمة التكافؤ (E_v) وان حيز الطاقة الذي يفصل (E_c) عن (E_v) يعرف بفجوة الطاقة الممنوعة (E_g)، اما الشكل (6-2b) فيوضح كثافة الحالات لاشباه الموصلات العشوائية وللمادة

نفسها. ان الفرق بين الشكلين هو ان كثافة الحالات في الشكل (6-2b) تتضمن مستويات ممتدة إلى داخل فجوة الطاقة الممنوعة، اي ان كلاً من حزمتي التكافؤ والتوصيل اصبحت تمتلك ذيلاً (Tail) يمتد إلى داخل فجوة الطاقة الممنوعة.

إن تأثير اللاننتظام طويل المدى على مستويات الطاقة قليل نوعاً ما واكبر ما يكون تأثيره في المنطقة القريبة من حافة الحزمة، ان اللاننتظام يؤدي إلى ازاحة بعض المستويات إلى داخل فجوة الطاقة مكوناً حزمة ذيلية (Band Tail)، والتي تتحرك خلالها حاملات الشحنة بالنتط، وتختلف المستويات الموضعية (Localized States) عن المستويات اللاموضعية (Delocalized States) أو المستويات الممتدة (Extended States) بأن المستويات الموضعية تكون فيها حركة الالكترن مقيدة حول موضع ذري معين، أما في المستويات اللاموضعية الممتدة فتمتد حركة الالكترن فيها خلال المادة الصلبة (أي انها تتواجد عند أي موضع ذري) [91].

ان جميع المستويات في حالة المواد البلورية هي لا موضعية ممتدة وهذا يتفق مع نظرية بلوخ (Bloch Theory) [] الذي يستخدم عادة لوصف مستوي الكتروني ذي طاقة معينة ومنتجه موجة معين [85] بينما يتواجد كلا النوعين في آن واحد بالنسبة للمواد العشوائية. هناك نوع آخر من المستويات الموضعية يدعى بالمستويات الموضعية العميقة (Deep Localized States) وتكون ناتجة عن العيوب التركيبية كالأواصر المتدللية (Dangling Bonds) أو الفراغات (Vacancies) أو التجاويف (Voids) التي تتولد عادة اثناء تحضير المادة العشوائية كما موضحة في الشكل (6-2b). يطلق على حيز الطاقة الذي يفصل مستويات التوصيل الممتدة عن مستويات التكافؤ الممتدة بالفجوة الحركية (Mobility Gap) وكذلك تدعى بالفجوة الكاذبة (Pseudo Gap) (غير الحقيقية) كما موضحة في الشكل (6-2b) وتكون حركية حاملات الشحنة خلالها ضئيلة جداً، وبذلك فإن المواد العشوائية لا تمتلك فجوة طاقة حقيقية بسبب وجود تداخل تدريجي لقمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل باتجاه فجوة الطاقة والمتأتي عن ذيول المستويات الموضعية.



الشكل (2-6): مخطط كثافة الحالة كدالة للطاقة [91]

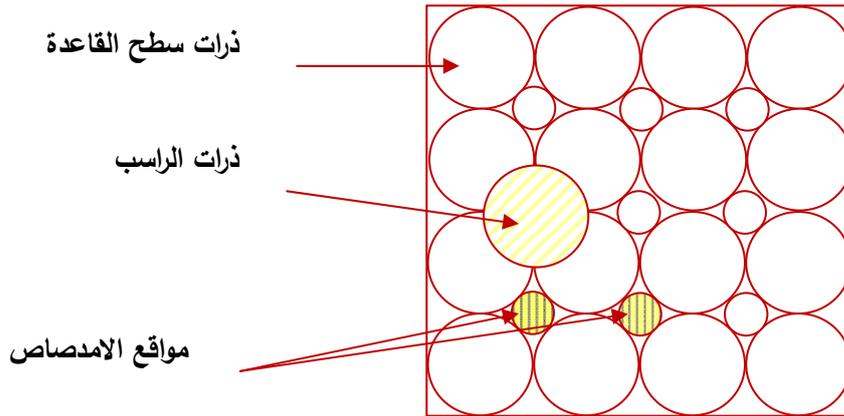
(a) اشباه موصلات بلورية (b) اشباه موصلات عشوائية

(4-2) ميكانيكية نمو الغشاء في طريقة التحلل الكيميائي الحراري

Thin film growth mechanism in (CSP) method

ان الخطوات الأساسية لآلية تكوين الأغشية الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري تختلف عن الطرائق الاخرى مثل التبخير الحراري في الفراغ والترسيب الكهربائي والترديذ إذ تعتمد هذه الطريقة على التحلل الكيميائي عند سطح القاعدة. ان سطح القاعدة عبارة عن طبقة من الذرات

تفصل بينهما فراغات، وعند سقوط ذرات المادة التي ترش على سطح القاعدة فأنها تشغل مواقع في الفراغات كما في الشكل (2-7)، وان الذرات التي تصل اولاً الى سطح القاعدة والتي تتخذ لها مواقع في الفراغات الكائنة بين ذرات سطح القاعدة تكون مع ذرات سطح القاعدة الطبقة الاولى التي تفصل بين الطبقات المترسبة التالية وسطح القاعدة. ولهذه الطبقة الفاصلة أثر في تغير صفات المادة بين شكلها كغشاء رقيق وشكلها كمادة بابعادها المصمتة، وبعد إكمال ترسيب الغشاء الرقيق سيكون لسلك هذا الغشاء أثر إضافي في تحديد الصفات الفيزيائية للغشاء، وفي حالة وجود غشاء من مادة شبه موصلة يتوفر عدد من حاملات الشحنة التي لها مسار حر معين، ومن التصادمات التي تعانيها حاملات الشحنة المتصادمة بسطوح طبقات الغشاء، فإذا كان معدل المسار الحر لحاملات الشحنة أكبر من سمك الغشاء فأن عدد تصادمات الحاملات بسطوح الغشاء تزداد وهذا يؤدي الى زيادة معدل تشتت الحاملات وبذلك يتحكم سمك الغشاء ببعض الصفات الكهربائية [92].



الشكل (2-7) سقوط ذرات المادة المترسبة على سطح القاعدة [92]

ان ذرات المادة المترسبة على سطح القاعدة قد لا تبقى مستقرة في مكانها بل قد تجد فرصة للتبخر والهروب من سطح القاعدة او تنتقل من موقع الى آخر. ولكي يكون بإمكان ذرات الراسب الانتقال الى مواقع مختلفة على سطح القاعدة لا بد لها ان تمتلك طاقة تمكنها من الأنزلاق على السطح علماً ان المسافة التي تقطعها على السطح لا تتجاوز عشرات النانومترات.

اما في حالة التبخير فأنها تحتاج الى طاقة أكبر للتغلب على قوى الترابط مع بقية الذرات والهروب من السطح. وعليه فأن ذرات الراسب ذات الطاقة العالية لا تبقى في موضع واحد بعد وصولها الى سطح القاعدة ومن المحتمل أن تصطدم ذرة من مادة الراسب متحركة على سطح القاعدة مع ذرة اخرى ونتيجة لهذا التصادم قد يتكون زوج متأصر من الذرات ويكون معرضاً للانفصال او التبخير او قد يصطدم بذرة ثالثة فيتكون ثلاثي متأصر يكون أكثر استقراراً من الثنائي المتأصر لأن طاقة الترابط بين ذراته تكون أكبر وتزداد هذه الطاقة بزيادة عدد الذرات المتأصرة، وبهذه الطريقة تتكون مجاميع الذرات. ان عملية استمرار نمو المجاميع هذه تسمى (مرحلة النمو). وفي حالة النمو لا يكون سطح الغشاء الرقيق مستوياً لأن شكل المجاميع الذرية يتحدد بتأثيرين رئيسيين هما [93] :

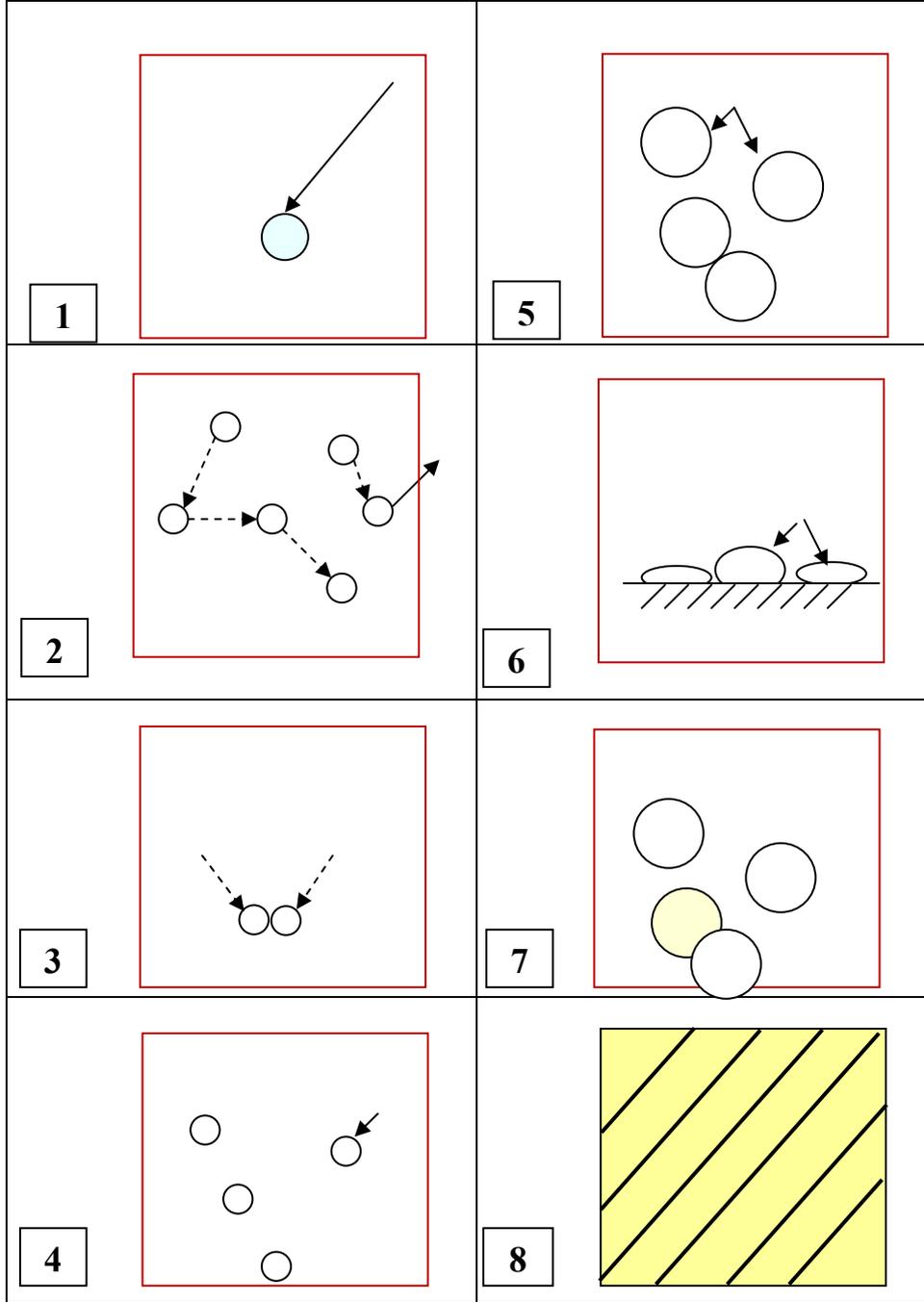
تأثير سطحي (ما يشبه الشد السطحي) يؤدي الى جعل المجاميع الذرية كروية الشكل. **تأثير امدصاص** في سطح القاعدة محاولاً جعل سطح الغشاء مسطحاً وبسبب هذين التأثيرين تتكون مناطق مطاوعة وإجهاد في الغشاء. تستمر المجاميع الذرية بالنمو فتندمج كل مجموعة مع المجاميع المحيطة بها لتكوين مجموعة مفردة كبيرة وعندما تمتلئ مساحة القاعدة بالمادة المترسبة يصبح الغشاء متكاملًا وتسمى هذه المرحلة بالإستمرارية، والشكل (2-8) يوضح مراحل تكوين الأغشية الرقيقة.

ان الانتقال الأنموذجي للقطرة نحو القاعدة هو عندما تصل القطرة في اللحظة التي يكون فيها المذيب قد تبخر بالكامل ومن الناحية العملية لا يمكن الحصول على أحجام قطرات متساوية إذ ان حجم القطرة يؤدي دوراً كبيراً في تحقيق أفضل عملية ترسيب [94]. إذ انه لا يمكن الحصول على الحجم المطلوب بسهولة وان السلوك الحراري للقطرات يعتمد على كتلتها والشكل (2-9) يوضح حالات الترسيب المختلفة اعتماداً على حجم القطرة المتكونه.

الحالة A : يلاحظ ان حجم القطرة كبير نسبياً وبذلك فان الحرارة الممتصة من الوسط المحيط تكون غير كافية لتبخير المحلول، فعند اصطدام القطرة بالقاعدة يتكون راسب بعد تبخير المذيب مسبباً انخفاضاً كبيراً ومفاجئاً لدرجة حرارة القاعدة مما يؤدي الى حصول أجهادات داخلية والحصول على غشاء غير متجانس وبذلك يؤثر هذا في خواص الغشاء الفيزيائية .

الحالة B : تمثل عملية التحلل الكيميائي الحراري المثالية إذ يتم فيها الحصول على خصائص الغشاء المطلوب، إذ يتبخر المذيب قبل الوصول الى أقرب نقطة للقاعدة فعندما تصل دقائق

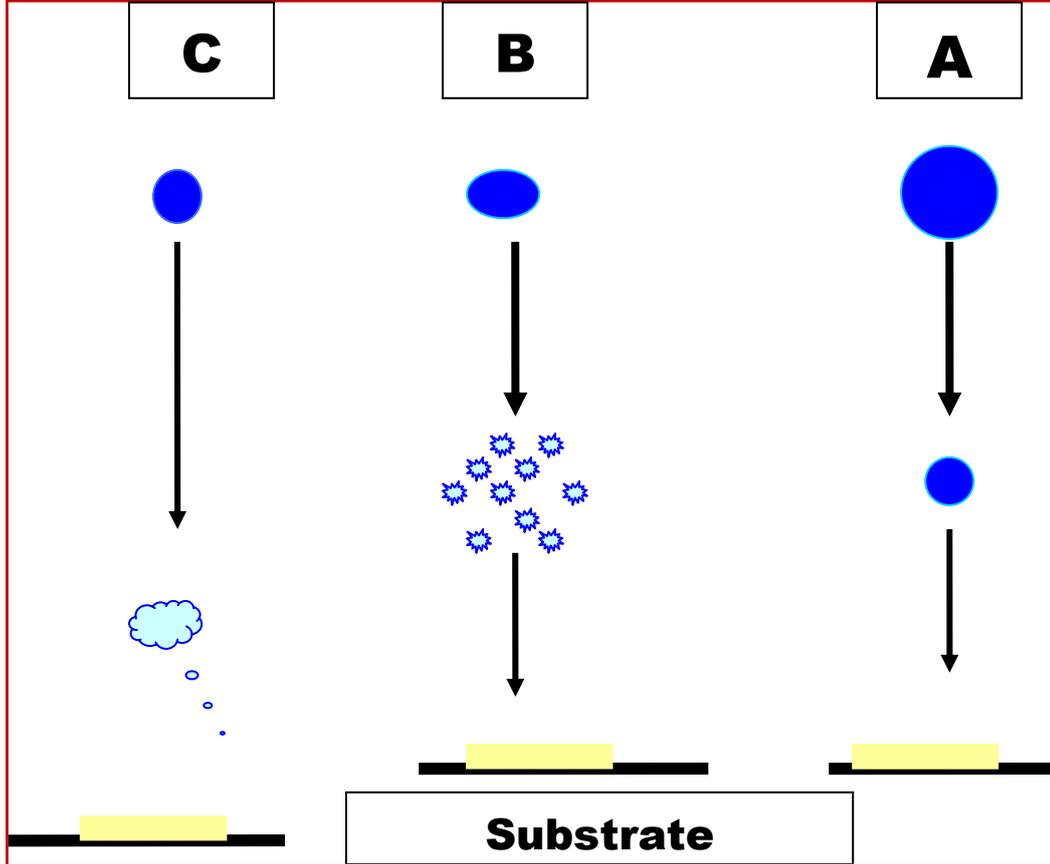
الرداذ الى القاعده الساخنة فأنها تتبخر بسرعة إذ بإمكانها ان تكتسب الحرارة الكافية لترفع درجة حرارتها ، الى درجة حرارة الوسط .



الشكل (8-2)

رسم توضيحي لمراحل تكوين الأغشية الرقيقة [93]

الحالة C : نلاحظ ان القطرة تكون جافة قبل وصولها الى القاعدة وتكون بشكل مسحوق على القاعدة وتنتشر وتتكثف بشكل حبيبات ناعمة على سطح القاعدة يمكن إزالتها بسهولة لأن التصاقها يكون ضعيفا بالقاعدة .



الشكل (2-9) حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة [64].

(2-5) العيوب في المواد البلورية

Defects in Crystalline Materials

في البلورة المثالية (الخالية من العيوب) تنتظم ذرات المادة بشكل دوري منتظم من دون أي خلل أو عيب في تسلسلها، ولكن في الحقيقة لا توجد بلورة خالية من العيوب، وأن العيوب البلورية تعد واحدة من العوامل المهمة التي تعمل على تغيير الخواص الفيزيائية للمواد كالتوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري والخواص البصرية والميكانيكية بشكل كبير فالعيب البلوري هو أي انحراف أو اختلال في استمرارية ترتيب الذرات المنتظمة في الشبكة البلورية سواء حدوثه عند

السطوح البلورية او داخل الشبكة وفي بعض الاحيان لهذه العيوب فوائد كثيرة في مجالات عدة فقد تمكن الباحثون من التحكم باستعمال الخواص الفيزيائية عند إضافة الشوائب المختلفة [70,86]، إذ استطاعوا من ذرات شائبة مثل المغنسيوم (Mg) لبلورة فلوريد الليثيوم (LiF) صنع مجس لقياس كمية الأشعة التي يتعرض لها العاملون في مجال الأشعاعات وتستهمل ايضا في قياس جرعات التألق الحراري في الطب الذري لمعرفة كمية أشعة كاما التي يتعرض لها المريض.

ان التقدم الصناعي في مجال الأجهزة الالكترونية والذي شهده القرن العشرون جاء في الحقيقة من إضافة الشوائب في أشباه الموصلات والذي ادى الى صناعة الترانزستورات والدوائر المتكاملة وغيرها، اي ان التشويب ادى الى تحسين بعض الخواص نتيجة التحكم بهذه العيوب وبذلك فان التحكم في كثير من الخواص المهمة للبلورة يعتمد على طبيعة تركيب البلورة فضلاً عن العيوب التي بداخلها ولتمثيل ذلك [95] :

- ❖ يتم التحكم بالتوصيلية الكهربائية والحرارية في المواد الصلبة من خلال تركيز الشوائب.
- ❖ يتم التحكم في الخواص الميكانيكية للمواد الصلبة من خلال إضافة الشوائب.
- ❖ يعتمد التحكم في درجتي الأنصهار والأنجماد في المواد الصلبة على نوع العيوب في بنيتها البلورية.

❖ ان التألق الضوئي أو التألق الحراري يمكن التحكم به بواسطة وجود الشوائب المختلفة.

❖ ان الالوان التي تميز البلورات من بعضها تُعزى الى عيوبها التركيبية.

ان العيوب البلورية يمكن ان تصنف الى نوعين رئيسيين وهما: العيوب النقطية Point Defects وعيوب الشبكة Lattice Defect ويمكن ايجازها بما يأتي:-

1- العيوب النقطية

هي تلك العيوب التي تحدث في منطقة صغيرة جدا إذا ما قورنت بحجم البلورة وتعرف على إنها أي انحراف أو اختلال في موقع ذرة أو مواقع عدد قليل من الذرات المجاورة، إن العيوب النقطية إما أن تكون نتيجة فراغات أو نتيجة ذرات إضافية داخل البنية البلورية [96] .

2-عيوب الشبكة

كما بينا إن العيب النقطي يحدث في موقع ذرة أو في مواقع عدد قليل من الذرات. أما إذا امتد الاختلال أو العيب ليشمل مساحات عديدة من البلورة فيسمى عندئذ بالعيب الشبكي ويقسم الى نوعين رئيسيين وهما العيوب الخطية والعيوب السطحية [97].

Optical Properties

(6-2) الخواص البصرية

تعد دراسة الخواص البصرية لشبه الموصل من المصادر المهمة جداً في إعطاء معلومات حول تركيب الحزمة الالكترونية والعيوب وعدم الترتيب (Disorder) وفجوة الطاقة وتردد الأنماط البصرية والسماحية والخواص البصرية الأخرى لشبه الموصل وبالنتيجة تؤدي معرفة هذه المعلومات إلى تطبيقات صناعية ومختبرية [6,70]. وبصورة عامة فإن الخواص البصرية للأغشية الرقيقة تختلف عن خواصها البصرية في حالتها الكتلية (Bulk) والاختلاف ناتج عن التركيب الدقيق (Microstructure).

تعتمد الخواص البصرية لاشباه الموصلات على تيسر الفجوات في حزمة التكافؤ والإلكترونات في حزمة التوصيل، وتحدث الخواص البصرية من امتصاص أو انبعاث الطاقة الكهرومغناطيسية بسبب اجتياز الحاملات الحرة ما بين الحزمة (Interband) وما بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل أو الانتقالات ما بين ادنى الحزمة (Intersubband) وما بين الحزم الصغيرة (Minibands) [98]. وتعتمد الخواص البصرية لأغشية أشباه الموصلات بصورة عامة على طريقة التحضير وظروفه مثل درجة حرارة الأساس (substrate) ودرجة حرارة التلدين، والضغط، ومعدل الترسيب، إذ إن أي تغيير في أحد هذه العوامل يمكن ان يؤدي الى انحراف حافة الامتصاص الى طاقات أعلى أو أوطأ [76].

في هذا البند يتم التطرق إلى السلوك البصري، ظاهرة الامتصاص البصري والثابت البصرية للأغشية الرقيقة .

(7-2) تفاعل الضوء مع أشباه الموصلات

Interaction of light with semiconductors

عند سقوط شعاع من ضوء احادي اللون عمودياً على مقطع من سطح شبه موصل فان جزءاً من هذا الشعاع سينعكس وجزءاً آخر منه سينفذ ويمتص جزء منه في داخل البلورة وذلك لان طاقته كافية لاثارة الالكترونات وتحويلها من مستويات الطاقة الواطئة المشغولة الى مستويات عالية غير مشغولة، وبما ان هناك عددا كبيرا من المستويات المشغولة بالالكترونات في حزمة التكافؤ وعددا كبيرا ايضا من المستويات الفارغة في حزمة التوصيل يفصلها عن بعضها الفجوة الممنوعة فان احتمالية الامتصاصية تكون كبيرة جدا عندما تكون طاقة فوتونات الضوء الساقط اكبر من طاقة الفجوة الممنوعة (E_g) لشبه الموصل. ان نسبة امتصاص الضوء الداخل تتناسب طرديا مع شدة الضوء الساقط (تدفق الفوتونات) عند طول موجي معين [99,100] وهذه الظاهرة الفيزيائية شائعة الحدوث وتؤدي الى اضمحلال في شدة الضوء احادي اللون اسيا عند مروره خلال شبه الموصل ويعبر عنها رياضيا وفقا لقانون لامبرت على النحو الاتي [101]:

$$I_t = I_o e^{-\alpha t} \quad \dots\dots\dots(5-2)$$

اذ ان : I_t : شدة الضوء النافذ

I_o : شدة الضوء الساقط

t : (السمك) المسافة التي يقطعها الضوء

α : هي دالة للطول الموجي الساقط وتعرف بمعامل الامتصاص

ويمكن كتابة المعادلة (5-2) بالصيغة:

$$\alpha t = 2.303 \text{ Log} \left(\frac{I_o}{I_t} \right)$$

اذ ان المقدار $\left(\text{Log} \frac{I_o}{I_t} \right)$ يمثل (A) وهي امتصاصية الغشاء الرقيق. وان شدة الاشعة

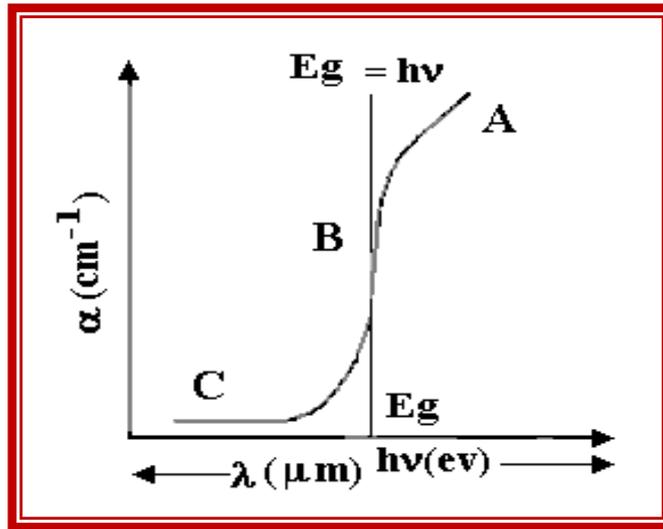
الساقطة تتناقص بشكل اسي ($e^{-\alpha t}$) خلال المادة، وان (α) تمثل معامل الامتصاص الذي يمثل نسبة التناقص في طاقة الاشعاع خلال المادة.

اذن يمكن حساب معامل الامتصاص كما يأتي:

$$\alpha = 2.303 A/ t \quad \dots\dots\dots (6-2)$$

Absorption regions **(8-2) مناطق الامتصاص**

إن منطقة الطيف البصري لأشباه الموصلات يمكن تقسيمها الى ثلاث مناطق رئيسة كما موضح في الشكل (10-2) [76].



شكل (10-2): المناطق المختلفة C,B,A لحافة الامتصاص البصري [76]

1- منطقة الامتصاص العالي (High Absorption Region) (A)

وهي المنطقة المتمثلة بالجزء -A- في الشكل (10-2) وفيها يكون معامل الامتصاص (α) ذا قيمة ($\alpha \geq 10^4 \text{cm}^{-1}$) ، وذا علاقة طردية بطاقة الفوتون أي يزداد بزيادة طاقة الفوتون ويخضع للعلاقة التجريبية الآتية (علاقة Tauc) [102,103,90].

$$\alpha h\nu = P (h\nu - E_g)^r \dots\dots\dots (7-2)$$

إذ إن :

$h\nu =$ طاقة الفوتون.

r: معامل أسي يعتمد على طبيعة الانتقالات الإلكترونية .

P: ثابت يتناسب مع كثافة الحالات في حزمة التكافؤ والتوصيل.

تحدث منطقة الامتصاص العالي نتيجة للانتقالات الحاصلة من قمة المستويات الممتدة (Extended States) في حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل [104].

2- المنطقة الأسية The Exponential Region (B)

هي المنطقة المتمثلة بالجزء -B- في الشكل (2-10) وفيها يكون معامل الامتصاص

ذا قيمة ضمن المدى $1 \leq \alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ويتمثل في المعادلة:

$$\alpha = \alpha_0 e^{(h\nu / E_u)} \dots\dots\dots (8-2)$$

إذ α : معامل الامتصاص (Absorption Coefficient).

α_0 : قيمة ثابتة . $h\nu =$ طاقة الفوتون.

E_u : تمثل عرض المستويات الموضعية ضمن فجوة الطاقة (طاقة اورباخ) (Urbach Energy) وتساوي مقلوب الميل للمستقيم الناتج من رسم العلاقة البيانية بين $(\ln\alpha)$ ، وطاقة الفوتون $(h\nu)$.

ان هذه المنطقة ناتجة من حدوث الانتقالات من المستويات الممتدة عند قمة حزمة التكافؤ الى المستويات الموضعية عند قعر حزمة التوصيل وكذلك الانتقالات من المستويات الموضعية عند قمة حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة عند قعر حزمة التوصيل [104].

3- منطقة الامتصاص الضعيف Weak Absorption Region (C)

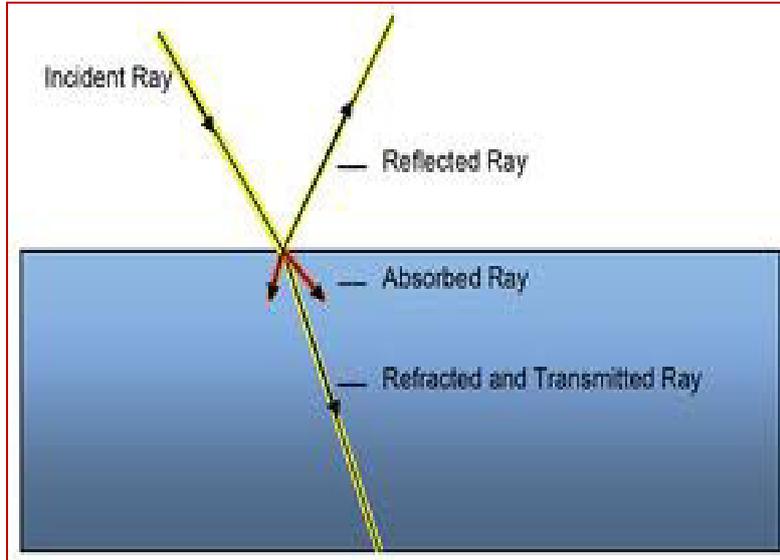
هي المنطقة المتمثلة بالجزء - C - في الشكل (2-10) وفيها يكون معامل الامتصاص (α) ذا قيمة صغيرة جداً $(\alpha < 1 \text{ cm}^{-1})$ وتعزى هذه المنطقة الى حدوث الانتقالات في داخل الحزم (Intraband) في المستويات الذيلية، إذ يكون عرض الذيل للمستويات الموضعية (E_t) اكبر من عرض المستويات الموضعية (E_u) وتعتمد على كثافة الحالات، وطريقة التحضير وظروفه ونقاوة النموذج [2]. ومن الصعوبة دراسة هذا الامتصاص في الأغشية الرقيقة بسبب مستويات الامتصاص الضعيفة.

Absorption Coefficient

(9-2) معامل الامتصاص

يعرف معامل الامتصاص بأنه نسبة النقصان الحاصل في فيض طاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجه داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) وعلى خواص شبه الموصل [105]. فعند سقوط حزمة ضوئية على غشاء رقيق فإن جزءاً منها سينعكس وجزءاً ينفذ، كما موضح في الشكل (2-11)، وجزءاً تمتصه مادة الغشاء، وكمية كل من الطاقة المنعكسة والنافذة والامتصّة تعتمد على طبيعة مادة الغشاء الرقيق وسطحه والطول الموجي للحزمة الضوئية الساقطة [106]. ان معظم الفوتونات الممتصّة (63%) تحدث عند المسافة $(1/\alpha)$ والتي تدعى عمق الاختراق (Penetration depth) [107].

إن تحديد قيمة معامل الامتصاص يساعد على معرفة طبيعة الانتقالات الالكترونية فإذا كانت قيمة (α) عالية، أي ان $(\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1})$ ، فذلك يعني احتمالية حدوث انتقال الكتروني مباشر، في حين تدل قيمة (α) القليلة، أي $(\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1})$ ، على احتمالية حدوث انتقال الكتروني غير مباشر [108]، وكذلك فإن قيمة معامل الامتصاص تدل على قابلية مادة الغشاء لامتصاص طاقة الاشعاع الساقط .



الشكل (2-11): انتقال الموجة الضوئية في وسط ذي معامل انكسار كبير تعاني انعكاس وانكسار عند الحد الفاصل [77]

(10-2) أنواع الانتقالات الإلكترونية Types of Electronic Transitions

(1-10-2) الانتقالات الإلكترونية المباشرة Direct Electronic Transitions

في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة (Direct-Band Gap) هنالك نوعان من الانتقالات الإلكترونية، فعندما ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة (\mathbf{k} -Space) ضمن الشرط ($\Delta\mathbf{k}=0$) [109]، سيصاحب هذا الانتقال تفاعل بين الفوتون الساقط والإلكترون حزمة التكافؤ فقط بحيث يكون كل من قانوني حفظ الطاقة والزخم محفوظين [78]، وكما في الصيغة الآتية:

$$E_f - E_i = h\nu \quad \dots\dots\dots(9-2)$$

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{q} \quad \dots\dots\dots(10-2)$$

إذ إنَّ :

$h\nu$: طاقة الفوتون الممتص.

E_f, E_i : الطاقة الابتدائية والنهائية للإلكترون في كل من حزمة التكافؤ والتوصيل على التوالي.

\vec{k}_f, \vec{k}_i : متجه الموجة الابتدائي والنهائي للإلكترون في كل من حزمتي التكافؤ والتوصيل على

التوالي.

\vec{q} : متجه الموجة للفوتون الممتص.

ولكون متجه الموجة للفوتون الممتص صغيراً جداً مقارنة مع متجه الإلكترون فإنه يُهمل

وبذلك تصبح العلاقة أعلاه على النحو الآتي:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \quad \dots\dots\dots(11-2)$$

وهذا النوع من الانتقال يسمى بالانتقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition).

وعندما يكون انتقال الإلكترون من المناطق المجاورة لمناطق الانتقال المباشر المسموح مع

بقاء شرط عدم تغير قيمة متجه الموجة (\mathbf{k}) عندها يسمى هذا الانتقال بالانتقال المباشر

الممنوع (Direct Forbidden Transition)، وفي هذا النوع من أشباه الموصلات تُعطى

معادلة الامتصاص بالعلاقة الآتية :

$$\alpha_{hv} = P(hv - E_g)^r \dots\dots\dots(12-2)$$

إذ إنَّ

E_g : فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر. hv : طاقة الفوتون الساقط.

ومن هنا فإنَّ المعادلة (12-2) تُحدد نوعية الانتقال في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة، فعندما تكون قيمة r مساوية إلى $(1/2)$ يكون الانتقال مباشراً مسموحاً، وعندما تكون $(3/2)$ يكون الانتقال مباشراً ممنوعاً [110].

(2-10-2) الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة

Indirect Electronic Transitions

يحصل الانتقال غير المباشر للإلكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة (\mathbf{k})، بحيث يكون الانتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ وأية نقطة في حزمة التوصيل وبصورة غير عمودية وبذلك ستكون قيمة متجه الموجة ($\Delta\mathbf{k} \neq 0$) [78,109]، وإنَّ هذا الانتقال يصاحبه تغير في زخم البلورة بسبب تغير زخم الإلكترون المنتقل، وهذا التغير في زخم البلورة يُعوض من قبل الشبكة أمّا عن طريق امتصاص فونون زخمه $[-\hbar(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v)]$ أو عن طريق إنبعاث فونون زخمه $[\hbar(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v)]$ وهذا بدوره يُعد ضرورياً لتحقيق قانون حفظ الزخم [111] أي أن:

$$\vec{k}_i + \vec{q} = \vec{k}_f \pm \vec{k}_p \dots\dots\dots(13-2)$$

إذ إنَّ: \vec{k}_p يمثل متجه موجة الفونون المنبعث أو الممتص.

وبإهمال متجه موجة الفوتون لصغره تصبح المعادلة (13-2) على النحو الآتي:

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f \pm \vec{k}_p \dots\dots\dots(14-2)$$

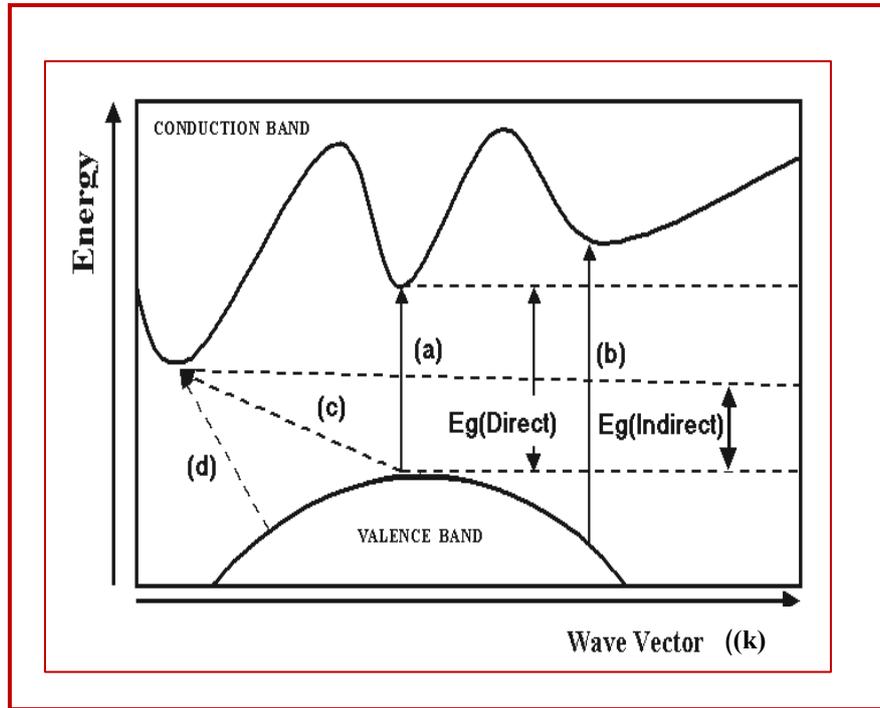
وتدعى أشباه الموصلات التي تمتلك هذه الانتقالات بأشباه الموصلات ذات الفجوة غير المباشرة (Indirect-Band Gap) وفيها تعطى معادلة الامتصاص بالعلاقة الآتية [28,112]:

$$\alpha_{hv} = P(hv - E_g \pm E_p)^r \dots\dots\dots(15-2)$$

إذ إنَّ:

E_g^{λ} : فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر. P^{λ} : ثابت
 $(+E_p)$: عملية امتصاص فونون. $(-E_p)$: عملية انبعاث فونون.

وهذه الانتقالات على نوعين أيضا، فالنوع الأول يكون عندما ينتقل الإلكترون بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل وبصورة غير عمودية ويسمى عندها بالانتقال غير المباشر المسموح (Indirect Allowed Transitions) والذي عنده تكون قيمة (r) في المعادلة (15-2) مساوية إلى (2)، أما النوع الثاني فيكون عندما ينتقل الإلكترون من المناطق المجاورة لأعلى نقطة في حزمة التكافؤ إلى أوطأ نقطة في حزمة التوصيل وبصورة غير عمودية ويسمى بالانتقال غير المباشر الممنوع (Indirect Forbidden Transitions) وقيمة (r) عنده مساوية إلى (3) في المعادلة (15-2)، [83,104]. والشكل (12-2) يُبين أنواع الانتقالات الإلكترونية المباشرة وغير المباشرة.



الشكل (12-2): أنواع الانتقالات الإلكترونية [111].

(a) مباشر مسموح (b) مباشر ممنوع (c) غير مباشر مسموح (d) غير مباشر ممنوع

Transmittance

(11-2) النفاذية

هي النسبة بين شدة الضوء النافذ (I_t) وشدة الضوء الساقط (I_0) ويرمز للنفاذية بالرمز (T)

$$T = \frac{I_t}{I_0} \dots\dots\dots (16-2)$$

وترتبط بالانعكاسية والامتصاصية وفقاً لقانون حفظ الزخم بالعلاقة الآتية [9]:

$$R + T + A = 1 \dots\dots\dots (17-2)$$

والنفاذية تعتمد على عوامل عدة منها سمك الأغشية ودرجة حرارة القاعدة و التشويب.

Reflectance

(12-2) الانعكاسية

تعرف الانعكاسية بأنها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس اثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما ، إلى شدة الشعاع الساقط [9]. وبالنسبة للشعاع الساقط عمودياً على السطح فإن تأثير الانعكاس على شدة الشعاع المنعكس يعطى بالعلاقة الآتية [113]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \dots\dots\dots (18-2)$$

اذ ان :

n :معامل الانكسار

k : معامل الخمود

وعند $k \cong 0$ فإن

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \dots\dots\dots (19-2)$$

يمكن حساب الانعكاسية من طيفي النفاذية والامتصاصية وبموجب قانون حفظ الطاقة كما في العلاقة (17-2) [9] .

Optical Energy Gap (13-2) فجوة الطاقة البصرية

تعد فجوة الطاقة من الثوابت البصرية المهمة، وتعد دالة لدرجة الحرارة، إذ تتغير قيمتها تغيراً طفيفاً مع تغير درجة الحرارة (T)، إذ تزداد قيمة فجوة الطاقة في بعض اشباه الموصلات، في حين تقل في بعضها الآخر. وان فجوة الطاقة لشبه الموصل النقي لا تكون خالية تماماً، إذ توجد فيها مستويات موضعية ناتجة من العيوب التركيبية [114]. ويمكن حساب فجوة الطاقة من خلال عدة نماذج منها :

1- نموذج (Tauc): يتم رسم العلاقة البيانية بين $(\alpha h\nu)^2$ و $(h\nu)$ بواسطة مد افضل خط مستقيم يكون امتداده قاطعاً لمحور طاقة الفوتون $(h\nu)$. إذ يتم تحديد قيمة فجوة الطاقة من نقطة التقاطع التي يكون عندها $(\alpha h\nu)^2 = 0$

2- ويمكن حساب فجوة الطاقة من اخذ المشتقة الاولى للامتصاصية كدالة لطاقة الفوتون اذ تمثل اعلى قمة على محور طاقة الفوتون قيمة فجوة الطاقة المحسوبة [115,116].

Optical Constant (14-2) الثوابت البصرية

تعد دراسة الثوابت البصرية للمواد هي ذات فائدة صناعية ومختبرية وذلك لعدة أسباب منها أولاً استخدام هذه المواد في الألياف البصرية (Optical Fibers) والطلاءات العاكسة (Reflecting Coating) والتي تتطلب معرفة دقيقة لثوابتها البصرية على المدى الواسع من الأطوال الموجية، والسبب الثاني هو ارتباط الخواص البصرية لكل المواد بتركيبها الذري، وتركيب حزمها الإلكترونية [117].

(15-2) معامل الانكسار ومعامل الخمود

Refractive Index and Extinction Coefficient

– معامل الانكسار (n) Refractive Index

يُعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في الوسط (v) وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (N) [77]، ويمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة الآتية:

$$n = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \dots\dots (20-2)$$

للحصول على العلاقة التي تربط معامل الانكسار والطول الموجي يمكن تطبيق علاقتي (Cauchy) [118] و (Sellmeier) [115]، ويمكن من خلاهما حساب قيمة معامل الانكسار السكوني (n_0) بأستعمال المعادلتين الآتيتين:

1- نموذج (Cauchy): توصف علاقة التفريق (Dispersion Relation) حسب هذا الانموذج بالمعادلة الآتية:

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} \dots\dots\dots (21-2)$$

حيث a, b : ثوابت, n : معامل الأنكسار, λ : الطول الموجي.

2- أنموذج (Sellmeier):

وتوصف علاقة التفريق في هذا الانموذج بالعلاقة الآتية:

$$n^2 = 1 + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C} \dots\dots\dots (22-2)$$

حيث ان B, C ثوابت, n : معامل الانكسار, λ : الطول الموجي

Extinction Coefficient (K) - معامل الخمود

يعرف معامل الخمود بانه كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقط عليها. ويرتبط معامل الخمود بمعامل الامتصاص بالعلاقة الآتية [119] :

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots (23-2)$$

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة

ويمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد على وفق العلاقة الآتية:

$$N = n - ik \dots\dots\dots (24-2)$$

N : معامل الانكسار المعقد.

Dielectric Constant

(16-2) ثابت العزل

يمثل ثابت العزل قابلية المادة على الاستقطاب، اذ يمثل استجابة المادة لترددات مختلفة وبسلوك معقد، وعند الترددات البصرية الممثلة بالموجات الضوئية تكون الاستقطابية الالكترونية هي السائدة فقط على بقية أنواع الاستقطاب الأخرى، وان درجة الاستقطاب للمادة لا تعتمد على المجال الكهربائي فقط بل تعتمد أيضا على الخصائص الجزيئية للمادة التي تجعل منها مادة عازلة. وعادة يوصف التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط، وما ينتج عنه من استقطاب لشحنات ذلك الوسط، بثابت العزل المعقد للوسط الذي يعبر عنه بالمعادلة الآتية [120]:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \dots \dots \dots (25-2)$$

اذ ان ϵ : ثابت العزل المعقد.

ϵ_1, ϵ_2 : الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل على التوالي.

ويمكن حساب ثابت العزل بوساطة حساب معامل الانكسار، اذ يرتبط ثابت العزل المعقد بمعامل الانكسار المعقد (N) بالعلاقة الآتية:

$$\epsilon = N^2 \dots \dots \dots (26-2)$$

ومن المعادلات (24-2)، (25-2) و (26-2) يمكن ان نستنتج :

$$\epsilon_1 - i\epsilon_2 = (n - ik)^2 \dots \dots \dots (27-2)$$

ومن المعادلة (28-2) يمكن كتابة جزئي ثابت العزل المعقد الحقيقي والخيالي على النحو الآتي:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \dots \dots \dots (28-2)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \dots \dots \dots (29-2)$$

(17-2) التوصيلية الضوئية لأشباه الموصلات

Photoconductivity of Semiconductors

تُعرف التوصيلية البصرية بأنها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الالكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الموصل، وقد تمَّ حساب التوصيلية البصرية في هذه الدراسة باستخدام العلاقة الآتية [121]:

$$\sigma = \alpha n c / 4 \pi \dots\dots\dots (30-2)$$

إذ إنَّ c : تمثل سرعة الضوء في الفراغ

(18-2) الخواص التركيبية لأشباه الموصلات

Structural Properties of Semiconductors

تسهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المستحصل عليها، من طبيعة ونظم رصفها ونوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء. وتساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة التي ترافق تغير الخواص الكهربائية للأغشية تبعاً لتغير ظروف التحضير ونوع ونسب مواد الاشابة وغيرها من المؤثرات الأخرى.

(19-2) الاشعة السينية

X-ray

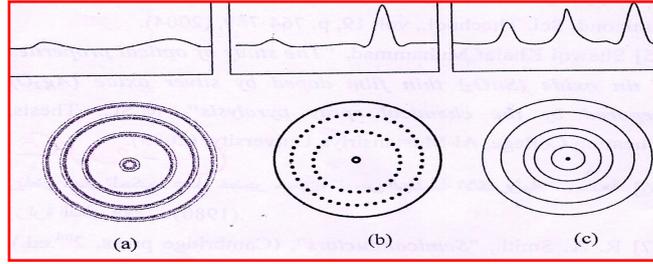
الاشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات اطوال موجية محددة وتقع بين الاشعة فوق البنفسجية واشعة كاما، إذ ان اطوالها الموجية تتراوح بين (0.1 - 10 Å) لذلك يفضل استخدامها في معظم تجارب الحيود البلوري وبشكل عام فان الحيود يعتمد على التركيب البلوري والطول الموجي للاشعة المستخدمة اي ان الطول الموجي يجب ان يكون مساويا او مقاربا لثابت الشبكة .

ان تقنية حيود الاشعة السينية تحدد صفة التبلور او العشوائية للمواد فاذا كانت :

a. متكونه من حلقات عريضة وضعيفة الاضاءة ومتحدة المركز فانها مواد عشوائية كما موضح بالشكل (13-2a).

b. متكونه من سلسلة من النقط المضيئة لاتتغير عند الدوران (2π/4) بسبب التماثل فانها بلورة احادية (13-2b).

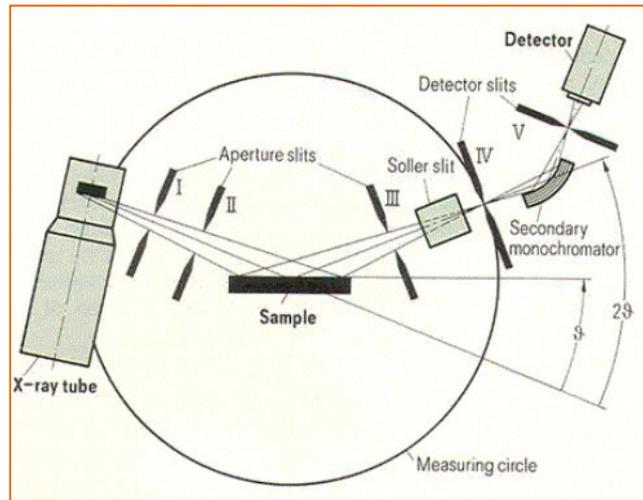
c. على شكل سلسلة من الحلقات متمركزة ذات اضاءة حادة وغير متداخلة فانها متعددة التبلور كما في الشكل (13-2c).



الشكل (2-13): حيود الاشعة السينية (XRD) لاغشية رقيقة

(a) عشوائي (b) احادية التبلور (c) متعدد التبلور [122].

ف عند تسليط اشعة سينية ذات طول موجي احادي لمدى من الزوايا على سطح الغشاء سوف تظهر قمم نتيجة لانعكاسات براك عن سطوح البلورية المتوازية والشكل (2-14) يوضح الية التشخيص بالاشعة السينية .



شكل (2-14): مخطط للتشخيص بالاشعة السينية [123].

Bragg' s Law

(20-2) قانون براك

تتأثر الشبيكة البلورية التي تكون فيها الذرات او الجزيئات متباعدة بانتظام بسقوط الاشعة عليها، وتعاني الاشعة الساقطة حيودا وانحرافا عن مسارها نتيجة لتفاعلها مع المادة فاذا فقد

الجسيم او الفوتون المشتت قسما من طاقته الحركية يدعى بالتشتت غير المرن وان لم يحدث تغيير في الطاقة فالتشتت يدعى بالتشتت المرن.

وقد تمكن العالم براك من استنتاج قانونه المبني على اساس ان فرق المسار للاشعة الساقطة والمنعكسة مساو لطول موجة واحدة او عدد كامل من الاطوال الموجية .

وقانون براك يصف هذا الحيود بالمعادلة الاتية :

$$m \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_B \quad \dots\dots\dots (31-2)$$

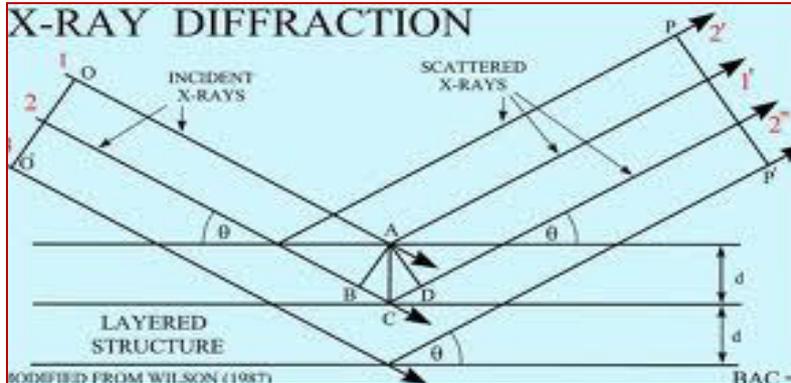
إذ ان

θ_B : زاوية براك λ =الطول الموجي

d_{hkl} : المسافة بين مستويين ذريين متعاقبين في التركيب البلوري

m : عدد صحيح موجب ويمثل مرتبة الحيود.

الشكل (2-15) يمثل المستويات البلورية وقانون براك .



الشكل (2-15): المستويات البلورية وقانون براك [124].

ان الشرط الاساسي لحدوث انعكاس براك هو تحقيق المتباينة $(\lambda \leq 2 d_{hkl})$. ومن خلال المعادلة (31-2) نلاحظ وجود متغيرين هما (λ, θ) يمكن التحكم بقيمتهاما للتوصل الى تحديد قيمة (d_{hkl}) وبذلك نتعرف على البنية فضلا عن تحديد العيوب الموجودة في البنية البلورية والطريقة الوحيدة في تشخيص المادة من حيث تركيبها مبينة في الشكل(2-15) إذ إن العينة ثابتة ويتم تغيير الزاوية (θ) للمصدر والكاشف على شرط ان تكون الاشعة السينية احادية الطول الموجي.

Structural parameters

(21-2) المعلمات التركيبية

Lattice Constant (a_o)

(1-21-2) ثابت الشبكة

يحسب ثابت الشبكة بالنسبة للتركيب المكعب بموجب العلاقة الآتية [125]:

$$d_{hkl} = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots\dots\dots (32-2)$$

اذ ان (hkl): تمثل معاملات ميلر.

Average grain size (D_{av})

(2-21-2) معدل الحجم الحبيبي

يمكن حساب معدل الحجم الحبيبي بإستخدام علاقة شيرر [126] Scherrer:

$$D_{av} = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \dots\dots\dots (33-2)$$

D_{av} : الحجم الحبيبي

β : عرض منتصف الشدة.

Texture Coefficient (Tc)

(3-21-2) عامل التشكيل

يمكن وصف الاتجاه السائد لمستوى البلورة (hkl) في الأغشية متعددة التبلور بمعادلة

[127] (Joseph and Manoj):

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}}{\frac{1}{M} \sum I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}} \dots\dots\dots (34-2)$$

إذ ان :

$I_{(hkl)}$: الشدة المُقاسة. $I_{o(hkl)}$: الشدة في البطاقة القياسية (JCPDS 04-0835).

M : تمثل عدد القمم في نمط حيود الأشعة السينية.

(4-21-2) كثافة الانخلاعات و عدد الحبيبات

Dislocation density and number of grains

تمثل كثافة الأنخلاعات عدد خطوط الأنخلاعات التي تقطع وحدة مساحة في تلك البلورة، وهي تمثل النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الأنخلاعات وحجم البلورة، وتحسب كثافة الأنخلاعات باستخدام علاقة (Williamson and Smallmans) [128]:

$$\delta = \frac{1}{D_{av}^2} \dots\dots\dots (35-2)$$

يمكن حساب عدد الحبيبات لوحدة المساحة من العلاقة الآتية [96]:

$$N_o = t / D_{av}^3 \dots\dots\dots (36-2)$$

إذ إن:

No: عدد البلورات لوحدة المساحة. t : السمك.

الفصل الثالث

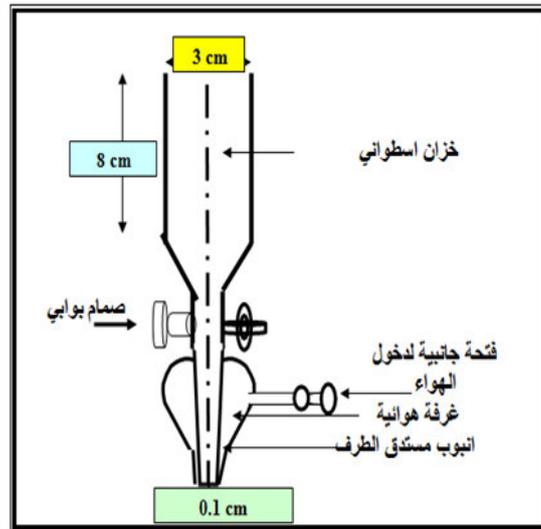
الجزء العملي

وتتكون هذه المنظومة من :

Sprayer Nozzle

1- جهاز الرش

هو جهاز مصنوع محلياً من الزجاج العادي، ويتكون من خزان بسعة (100 ml) مفتوح من الأعلى بفتحة قطرها (3 cm) وأرتفاعه (8 cm) يوضع فيه محلول المادة المراد رشها ، ويتصل الخزان من الأسفل بأنبوب شعري قطره (0.1 cm) وطوله (6 cm) ، وهناك صمام في أسفل الخزان للتحكم بكمية المحلول المتدفق إلى الأنبوب الشعري الذي يكون محاطاً بغرفة زجاجية مخروطية الشكل مغلقة من جهة الصمام ومفتوحة من الأسفل وهذه الفتحة تحيط بفتحة الأنبوب الشعري، اذ ان فتحتي الغرفة الزجاجية والأنبوب الشعري تقعان في مستوٍ واحد، وتحتوي الغرفة الزجاجية على فتحة جانبية تسمح بمرور الهواء المضغوط داخلها الذي يعمل على تخلخل الضغط داخل الغرفة الزجاجية ومن ثم تحويل المحلول المتدفق بشكل قطرات إلى رذاذ مخروطي الشكل قاعدته باتجاه القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، والشكل (3-2) يوضح مخطط لجهاز الرش المستخدم. ومن العوامل المهمة التي يجب مراعاتها عند تصميم جهاز الرش، الدقة في أن تكون نهاية الأنبوب الشعري في مركز فتحة الغرفة الهوائية وتفصل بينهما مسافة لا تزيد على (0.1cm) من جميع الجهات، وكذلك أن يكون السطح الداخلي للأنبوب الشعري خالياً من الخدوش والتكسرات.



الشكل (3-2): مخطط توضيحي لجهاز الرش

Holder of Sprayer Nozzle

2- حامل جهاز الرش

يستخدم الحامل المعدني لتثبيت جهاز الرش بواسطة ماسك قابل للحركة صعوداً ونزولاً وكذلك يميناً ويساراً، والذي يساعد على وضع جهاز الرش بصورة عمودية وبارتفاع معين عن سطح السخان الكهربائي.

Electrical Heater

3- السخان الكهربائي

يستخدم السخان الكهربائي لرفع درجة حرارة القاعدة الزجاجية إلى درجة حرارة معينة ، والسخان المستخدم هو من صنع محلي ويمكن التحكم بدرجة حرارته عن طريق منظومة الكترونية، ومن الجدير بالذكر أن القاعدة الزجاجية يجب أن توضع على السخان الكهربائي قبل تشغيله، إذ إن وضع القاعدة الزجاجية على السخان الكهربائي وهو ساخن يؤدي إلى تكسر القاعدة الزجاجية، ويعود السبب في ذلك إلى الفرق بين درجات الحرارة لكل من السخان الكهربائي والقاعدة الزجاجية.

Thermocouple

4- المزدوج الحراري

المزدوج الحراري المستخدم في هذه الدراسة هو من نوع (NiCr-Ni) المجهز من شركة (Leybold) الألمانية، ويوضع المجس على سطح السخان الكهربائي ويتصل من الجهة الأخرى بمنظومة الكترونية ذات عداد رقمي (Digital) يبين درجة حرارة السخان الكهربائي مقدرة بالدرجة المئوية وتتحكم المنظومة الالكترونية بدرجة حرارة السخان الكهربائي عند درجة الحرارة المطلوبة.

Air Compressor

5- مضخة الهواء

مضخة الهواء المستخدمة مجهزة من شركة (UTV) البولندية وتحتوي على منظم للتحكم بضغط الهواء المندفق إلى الغرفة الزجاجية لجهاز الرش الذي يكون متصلاً بها بواسطة أنبوبة مطاطية عن طريق فتحتها الجانبية، إذ إن ضغط الهواء المندفق إلى الغرفة الزجاجية والذي يخرج من الفتحة السفلى التي تحيط بفتحة الأنبوبة الشعرية يعمل على جعل قطرات المحلول المندفق من الأنبوبة الشعرية بشكل رذاذ.

6- مقياس التدفق

Flowmeter

جهاز امريكي الصنع مجهز من شركة (DWYER) يستخدم لقياس نسبة تدفق الهواء الى داخل جهاز الرش مجهز بصمام يمكن التحكم من خلاله بنسبة التدفق يتكون من ثلاثة اجزاء اساسية هي انبوب مدبب ووكرة عائمة (Float) في داخل الانبوب ترتفع عند دخول الهواء وعندما ترتفع الكرة سوف تسمح للهواء بالدخول بين الكرة وجدار الانبوب وتبقى في موضعها بسبب تأثير وزن السائل على وزنها الذي يمكن من خلاله قياس نسبة التدفق والشكل (3-3) يبين صور لمقياس تدفق الهواء.



الشكل (3-3): صورة لمقياس تدفق الهواء

3-3) تحضير الاغشية الرقيقة

Preparation of Thin Films

1-3-3) طريقة تنظيف القواعد الزجاجية

Glass substrates cleaning method

القواعد المستخدمة مصنوعة من الزجاج ذات سمك (0.1cm) ومساحتها $2.55 \times 2.55 \text{ cm}^2$ مجهزة من شركة (China National Machinery)، تمر عملية تنظيف القواعد الزجاجية بمراحل عدة لضمان دقة التنظيف وما لذلك من اثر بالغ الهمية في تركيب مادة الغشاء المحضر، لان وجود الشوائب على سطح القاعدة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه، إذ تقطع الشرائح الزجاجية إلى مربعات صغيرة قبل وضعها في حمام

مائي من الصابون وللتخلص من العوالق تغسل بالماء المقطر وتوضع في حمام فوق صوتي (Ultrasonic Bath) لمدة خمس دقائق ثم تجفف بالهواء وتوضع بعدها في دورق يحوي على الأسيتون النقي لإزالة أية آثار دهنية أو عوالق متبقية على سطحها ثم توضع الشرائح في (100 ml) من حامض الهيدروكلوريك (HCl) المخفف بـ (200 ml) من الماء وتترك لمدة (30 min) وتغسل بالماء المقطر وتجفف ومن ثم توضع الشرائح في (100 ml) من حامض النتريك (HNO₃) المضاف الى (200 ml) من الماء وتركها لمدة (30 min) لأمتصاص (leeching) الايونات من الداخل وتجفف ثم توضع في حوض من الماء الملكي (Aqua Regia) (HCl:HNO₃) بنسبة (3:1) لمدة (30 min) ثم تجفف [129] ويتم حفظ القواعد النظيفة بحافظات مناسبة بعد حساب وزن كل قاعدة وتسجيله على الحافظة الخاصة بها مع الالتزام بكافة الاجراءات الخاصة بالوقاية الصحية.

Preparation of the solutions

(2-3-3) تحضير المحاليل

1- تحضير محلول اسيتات النيكل

Preparation of nickel acetate solution

حضرت أغشية (NiO) النقية من محلول اسيتات النيكل الرباعية $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, وهي مادة صلبة ذات لون اخضر والمبينة في الشكل (3-4) وزنها الجزيئي (248.87 g/mol) وكثافتها (6.67 g/cm^3), ان وزن اسيتات النيكل الواجب خلطها في (100 ml) من الماء المقطر لتحضير محلول تركيزه المولاري (0.1) يمكن معرفته باستخدام العلاقة الآتية:

$$M_0 = (W_t / M_{wt}) [(1000 / V)] \dots\dots\dots (1-3)$$

اذ ان:

M_0 : التركيز المولاري ويساوي 0.1.

W_t : وزن مادة أسيتات النيكل.

M_{wt} : الوزن الجزيئي لأسيتات النيكل.

V : حجم الماء المقطر ويساوي (100 ml).



الشكل (3-4): صورة لمادة اسيتات النيكل المائية.

اذ ان وزن اسيتات النيكل الواجب اذابتها في (100 ml) من الماء المقطر هو (2.488 g) للحصول على محلول تركيزه المولاري (0.1 M)، ولضمان الذوبان التام يستخدم خلاط مغناطيسي (Magnetic stirrer) لخلط المحلول لمدة ساعة للتأكد من عدم وجود رواسب، ويرشح المحلول النهائي بورقة ترشيح فنحصل على المحلول المطلوب.

يوضع هذا المحلول في خزان جهاز الرش ويسمح له بالتدفق بسرعة معينة وبفعل ضغط الهواء الذي يمر عبر الغرفة الزجاجية سيتحول الى رذاذ يسقط على القاعدة الزجاجية، ويتأثير حرارة القاعدة الزجاجية يتبخر الماء وتترسب مادة اوكسيد النيكل على القاعدة الزجاجية وتكون ذات لون اسود و مستقرة وذات قوة التصاق عالية، ونحصل على أغشية (NiO) على وفق المعادلة الكيميائية الآتية :



Preparation of doping solution

2 - تحضير محلول التشويب

تم تحضير المحلول المستخدم للتشويب باستخدام اسيتات الخارصين المائية ((CH₃COO)₂Zn·2H₂O)) وهي مادة بشكل مسحوق أبيض اللون والمبينة في الشكل (3-5) وزنها الجزيئي (219.5 g/mol) وبنقاوة (99%)، ولأيجاد وزن مادة خلات الخارصين الداخلة في التفاعل نستخدم المعادلة (3-1).



الشكل (3-5) : صورة لمادة اسيتات الخارصين المائية

اذ وجد إن وزن المادة يساوي (2.19 g) وزنت باستخدام ميزان الكتروني حساس تم إذابتها في (100 ml) من الماء المقطر، وقد تم استعمال الخلاط المغناطيسي (Magnetic stirrer) لمدة ساعة للتأكد من إذابة المادة بالماء المقطر بشكل تام ويرشح المحلول النهائي بورقة ترشيح فنحصل على المحلول المطلوب.

3 - تحضير المحلول المستخدم في ترسيب اغشية $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}$ Preparation of the solution used in the deposition of $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}$ films

تم إعداد المحلول المستخدم لتحضير اغشية $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}$ وذلك بإضافة محلول اسيتات الخارصين وبنسب حجمية (2, 4, 6 and 8 %) الى محلول اسيتات النيكل ويتم خلط المحلول باستخدام خلاط مغناطيسي لحين تجانس المحلول. والجدول (3-1) يوضح النسب الحجمية التي تم استخدامها.

الجدول (3-1): النسب الحجمية للمحلول المستخدم في تحضير اغشية $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O})$.

اسيتات النيكل الرباعية $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ml	اسيتات الزنك المائية $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ml	Percentage
100	0	Pure
98	2	2%
96	4	4%
94	6	6%
92	8	8%

(3-4) العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة**Factors affecting the preparation of thin films**

هناك عوامل عدة يجب مراعاتها اثناء تحضير الأغشية هي:

1- درجة حرارة القاعدة Substrate Temperature

تعد درجة الحرارة من العوامل المهمة التي لها الاثر الكبير في تحديد الية التفاعل الكيميائي ومن ثم تحديد نوع نواتج التفاعل وكمياتها كما تؤثر في تجانس الاغشية المحضرة والتصاقيتها بالقواعد الزجاجية, لذلك يراعى في درجة الحرارة أن تبقى ثابتة تقريباً طوال مدة الترسيب من دون محاولة تقليلها أو زيادتها لان ذلك يؤدي الى تشوه الغشاء فضلاً عن عدم اكتمال التفاعل الكيميائي بين المواد الاولية المكونة لمادة الغشاء. ومن خلال التجربة وجد أن درجة الحرارة (370 °C) هي الدرجة المثلى لتحضير أفضل نوعية من أغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين .

2- معدل التريذ Spray Rate

يؤثر معدل التريذ في تجانس الغشاء لذلك يجب ان يكون ثابتاً طوال مدة الترسيب لان الزيادة أو النقصان في المعدل يؤدي الى تشوه الغشاء المتكون. ويتم التحكم بهذا المعدل عن طريق الصمام الموجود في جهاز الرش اذ يحسب معدل التريذ بانسياب حجم معين من المحلول خلال دقيقة واحدة وقد وجد أن أفضل معدل ترسيب نحصل منه على أغشية متجانسة هو (5ml/min), لذا فأن هذا العامل يؤثر تأثيراً كبيراً في طبيعة بناء الاغشية وسرعة تكوينها.

3- زمن الرش Spraying Period

لتحضير الأغشية المطلوبة حددنا زمناً وقدره (10 sec) لرش المحلول بعدها نتوقف عن الرش لمدة دقيقتين ثم تعاد العملية مرة أخرى, اذ لا يمكن ان يكون الرش على القواعد الزجاجية دفعة واحدة تجنباً لبرودتها. ويعاد الرش بعد دقيقتين حتى تستعيد الشريحة الزجاجية درجة حرارتها المطلوبة وتعاد هذه العملية لمرات عديدة وعلى الوتيرة نفسها للحصول على الغشاء

المطلوب. ان رش المحلول دفعة واحدة يؤدي الى تبريد القاعدة مما يؤدي الى عدم اكتمال التفاعل ويكون الغشاء غير متجانس, وان التبريد المفاجئ للقاعدة الزجاجية يؤدي الى تكسرها, وان التوقف عن الرش يعطي الوقت الكافي للقاعدة الزجاجية بأن تستعيد درجة حرارتها الاصلية. و السماح للأغشية المحضرة اكمال عملية الأكسدة والنماء البلوري.

4- المسافة العمودية Vertical Distance

للحصول على أفضل النتائج المطلوبة للأغشية يكون الارتفاع العمودي بين القاعدة الزجاجية الموضوعه على سطح المسخن الكهربائي ونهاية الأنبوبة الشعرية في جهاز الرش مسافة (30cm) تقريباً. في هذا الارتفاع يكون رذاذ المحلول غير متجمع في بقعة واحدة وغير متطاير بعيداً عن القاعدة الزجاجية. اذ ان زيادة المسافة تسبب تطاير رذاذ المحلول بعيداً عن القاعدة الزجاجية وتؤدي الى تبخر السائل ومن ثم ترسب الاغشية على سطح القاعدة بشكل كتل وهذا يؤثر في التصاقية الاغشية وتجانسها, أما نقصان المسافة فيسبب الحصول على كثافة رش عالية ضمن منطقة صغيرة مما يؤدي الى تبريد القواعد بشكل كبير والابتعاد عن درجة حرارة الترسيب المناسبة وتوزيع الرش بشكل غير متجانس ومن ثم التباين في سمك الغشاء المحضر من منطقة الى اخرى.

5- ضغط الهواء Air Pressure

يجب ان يكون الهواء المضغوط داخل الغرفة الزجاجية بشكل يجعل المحلول يخرج من الأنبوبة الشعرية على شكل رذاذ دقيق حتى لا يتسبب في برودة القاعدة الزجاجية وتكسرها. فضلاً عن ذلك فإن معدل الانسياب الحجمي للهواء يجب ان يكون ثابتاً خلال عملية الرش لانه يؤثر في تجانس الاغشية المحضرة والذي يقصد به معدل جريان حجم معين من الهواء خلال الدقيقة الواحدة.

(3 - 5) ترسيب الأغشية الرقيقة Thin Films Deposition

توضع القواعد الزجاجية على السخان الكهربائي حتى تصل الى درجة حرارة (370°C) ثم يرش المحلول لمدة (10 sec) تعقبها فترة توقف لمدة (2 min) كي تعود القواعد الزجاجية الى درجة حرارة القاعدة (370 °C) ثم يستأنف الرش لفترة أخرى حتى الوصول الى السمك المطلوب

تحضيره، ويتم تدوير القواعد الزجاجية في اثناء عملية الرش للحصول على أفضل تجانس للغشاء، وبعد انتهاء عملية الرش يغلق السخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل الى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة اكمال عملية الأكسدة والنماء البلوري وعدم تكسر القواعد الزجاجية بسبب إختلاف درجات الحرارة.

(3-6) قياس سُمك الأغشية الرقيقة

Thin Films Thickness Measurement

يعد السمك احد أهم معلمات الغشاء الرقيق المهمة لهذا توجد طرائق كثيرة لقياس سمك الأغشية الرقيقة، وفي دراستنا الحالية تم استخدام الطريقة الوزنية اذ توزن القاعدة الزجاجية النظيفة بميزان كهربائي حساس، إذ إن وزن القاعدة قبل الرش يرمز له (W_1) وبعد الرش (W_2) ويكون فرق الوزن (ΔW) عبارة عن وزن مادة الغشاء المترسبة على القاعدة، ويمكن حساب سمك الغشاء (t) الرقيق بتطبيق العلاقة الآتية [124]:

$$t = (\Delta w / \rho \cdot \dot{S}) \quad \dots (2-3)$$

إذ إن:-

ρ : كثافة مادة غشاء أوكسيد النيكل غير المشوب (g/cm^3)

\dot{S} : مساحة الغشاء (cm^2)

في حالة الأغشية المشوبة فإن (ρ_{total}) تمثل كثافة المواد الداخلة في تركيب الغشاء المشوب، والعلاقة الآتية تبين طريقة حساب الكثافة الكلية:

$$\text{الكثافة الكلية} (\rho_{total}) = (\text{كثافة مادة NiO} \times \text{نسبتها في المحلول}) + (\text{كثافة مادة Zn} \times \text{نسبتها في المحلول})$$

Optical Measurements

(3-7) القياسات البصرية

تم قياس طيفي الامتصاصية (Absorbance)، النفاذية (Transmittance)، باستعمال مطياف (UV-Visible 1800 Spectrophotometer) المجهز من شركة

(Shimadzu) اليابانية، لأجراء القياسات البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) غير المشوبة والمشوبة بالخارصين وبنسب مختلفة بمدى الأطوال الموجية (300-900) nm والجهاز من نوع ذي الحزمتين.

Structural Measurements

(8-3) القياسات التركيبية

لأجل معرفة طبيعة التركيب البلوري للأغشية المحضرة استخدم جهاز حيود الأشعة السينية وهو بالموصفات الآتية:

TYPE : XRD-6000, SHIMADZU , JAPANESE ORIGIN

TARGET: Cu K α

WAVE LENGTH: (1.5406) Å

SPEED: (5) deg / min

VOLTAGE: (40) KV

CURRENT: (30) mA

RANGE (2 θ): 20-60 deg



الفصل الرابع النتائج والمناقشة

(1-4) المقدمة

Introduction

يتضمن هذا الفصل عرض نتائج الفحوصات التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل المشوبة بمادة الخارصين (Zn) وبنسب تشويب (2%, 4%, 6% and 8%) والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وتحليلها ومناقشتها، وكذلك الأشكال البنيانية التي تم التوصل إليها من خلال العلاقات الرياضية.

(2-4) نتائج القياسات التركيبية

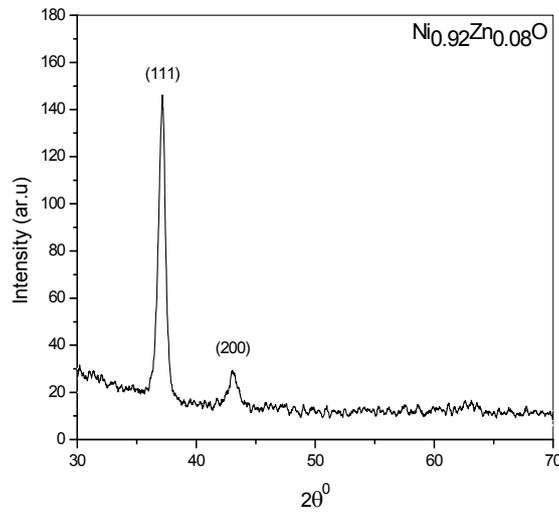
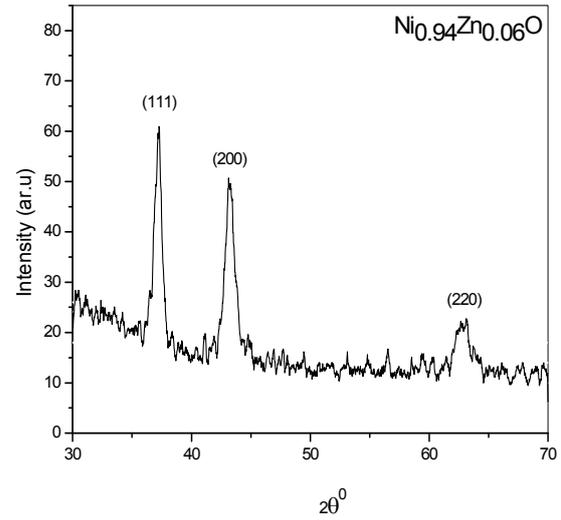
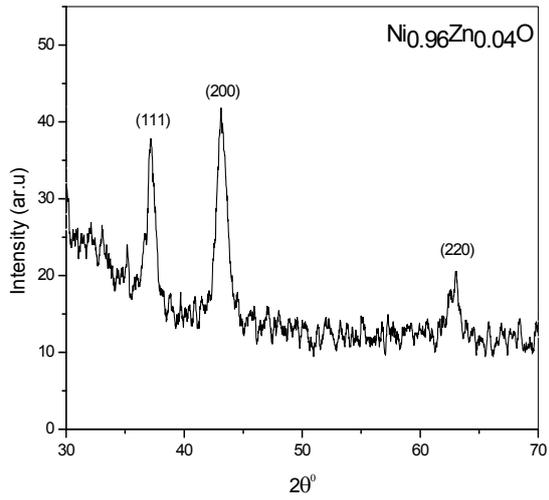
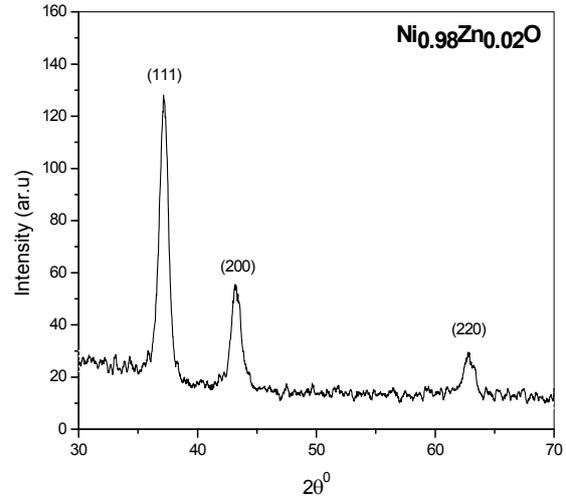
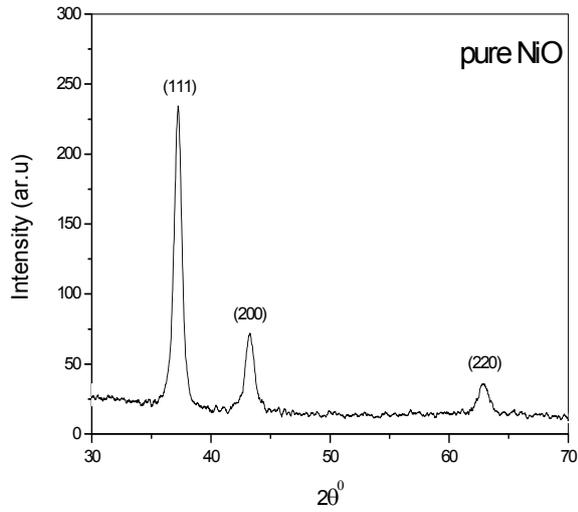
Results of Structural Measurements

أظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة غير المشوبة والمشوبة بالخارصين (Zn) بنسب تشويب مختلفة (2%, 4%, 6% and 8%) إنها ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع المكعبي (cubic) وهذا يتفق مع نتائج البحوث المنشورة [39,48,50,54].

الشكل (1-4) يبين منحنيات حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة كافة، ومن خلال تحليل هذه المنحنيات تم معرفة مواقع القمم (Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلاً بناءً عند توفر شرط براغ ونلاحظ إن الاتجاه السائد للنمو هو (111) ولا يوجد تغير للاتجاه السائد بزيادة نسبة التشويب بالخارصين لأغشية أكسيد النيكل عدا نسبة التشويب 4% إذ يكون الاتجاه السائد فيها هو (200) وهذا يتفق مع نتائج البحوث المنشورة سابقاً [39,48]، كما وجد أيضاً أن هذه النتائج متفقة إلى حد ما مع البطاقة الدولية القياسية (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) ذات الرقم (JCPDS04-0835) وكما هو موضح بالجدول (1-4)، وقد وجد أيضاً أن التشويب بالخارصين أدى إلى نقص في شدة القمة للاتجاه (111) في نمط حيود الأشعة السينية مقارنةً بأغشية (NiO) غير المشوبة.

الجدول (1-4): جزء من بطاقة (JCPDS04-0835) والنتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) غير المشوبة والمشوبة بالخرصين (Zn).

	2θ (degree)	d (Å)	hkl
NiO(JCPDS)	37.280	2.4100	111
	43.297	2.0880	200
	62.916	1.4760	220
Pure NiO	37.1975	2.415	111
	43.2250	2.091	200
	62.8350	1.477	220
Ni _{0.98} Zn _{0.02} O	37.1400	2.418	111
	43.2166	2.091	200
	62.8200	1.478	220
Ni _{0.96} Zn _{0.04} O	43.1850	2.093	111
	37.1325	2.419	200
	63.0233	1.473	220
Ni _{0.94} Zn _{0.06} O	37.1100	2.420	111
	43.1833	2.093	200
	62.6900	1.480	220
Ni _{0.92} Zn _{0.08} O	37.0900	2.421	111
	43.0700	2.098	200



الشكل (4-1): حيود الاشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين

وقد تم حساب:

1- المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}): تم حساب المسافة البينية بين المستويات البلورية باستخدام قانون براغ من العلاقة (2-31) ووجد ان قيم (d) تتفق مع قيم بطاقة (JCPDS04-0835) لأوكسيد النيكل والمبين في الجدول (4-1).

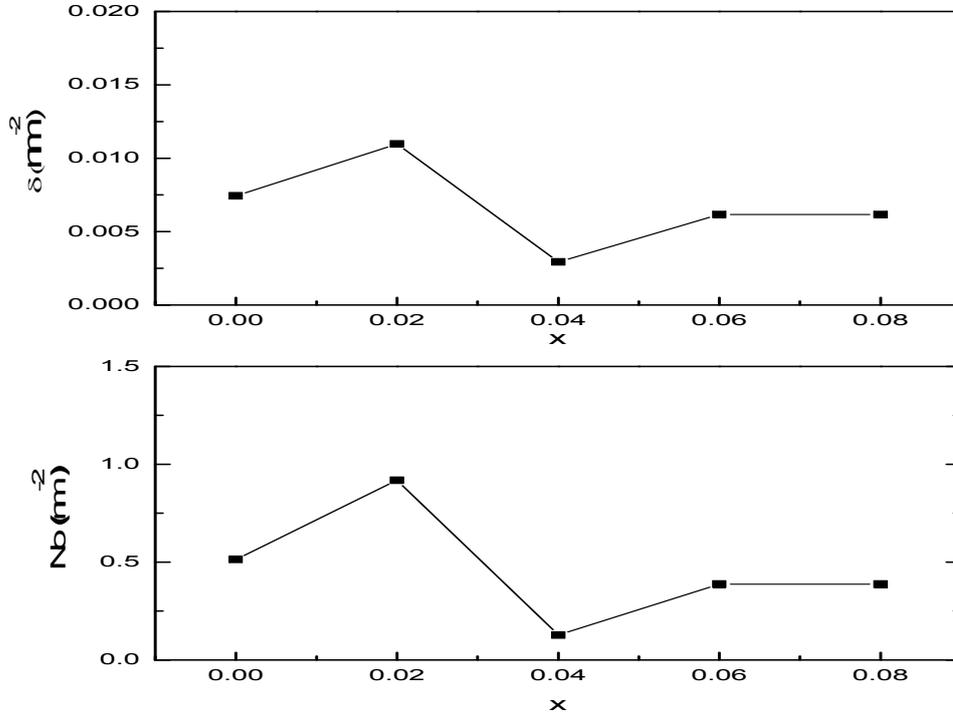
2- ثابت الشبكة (a_0) (Lattice Constant): تم حسابه كما مبين في الجدول (4-2) من تحليل انماط حيود الأشعة السينية بحسب العلاقة (2-32)، وقد وجد إن ثابت الشبكة يتفق مع بطاقة (JCPDS04-0835) ووجد إنه يتغير بشكل قليل بعد التشويب بالخارصين بنسب مختلفة وهذا يؤكد أن للتشويب بالخارصين أثراً في التركيب البلوري لأوكسيد النيكل.

3- معدل الحجم الحبيبي (D_{av}) (Average grain size): تم حسابه باستخدام (Scherrer formula) بحسب العلاقة (2-33) لكافة الاغشية المحضرة للاتجاه التفضيلي (111) عدا النسبة 4% فقد تم حسابه للاتجاه التفضيلي (200)، وقد وُجد أنه يتراوح ضمن المدى (9.54-14.04) nm، كما هو موضح في الجدول (4-2) ويلعب الحجم الحبيبي للمواد المتبلورة دوراً مهماً في تحديد خصائص المادة.

4- كثافة الانخلاعات (8) وعدد الحبيبات لوحدة المساحة (No): تم حسابهما من العلاقات (2-35) و(2-36) على التوالي، وقد تبين بأن كثافة الانخلاعات وعدد الحبيبات لوحدة المساحة تقل مع زيادة الحجم الحبيبي وكما موضح في الشكل (4-2).

5- عامل التشكيل (Tc): تم حسابه باستعمال العلاقة (2-34)، والتي تصف الاتجاه السائد لمستوي البلورة (hkl) في الأغشية متعددة التبلور، وقد وجد أن قيم عامل التشكيل تتغير بتغير نسب التشويب للغشاء كما هو موضح في الجدول (4-2) وهذا يعني أن الأغشية المشوبة وغير المشوبة ذات اتجاه سائد واحد هو (111) ولا يوجد تغير للاتجاه السائد بزيادة نسبة التشويب بالخارصين لأغشية أوكسيد النيكل عدا نسبة التشويب 4% اذ يكون الاتجاه السائد فيها هو (200). اذ انه اذا كانت قيم ($TC > 1$) فهذا يؤكد ان اغلبية الحبيبات تتوجه

ضمن الاتجاه (hkl) وإذا كانت ($0 < TC < 1$) فهذا يشير الى قلة الحبيبات الموجودة ضمن ذلك الاتجاه [126].



الشكل (4-2) : تغير كثافة الانخلاعات وعدد الحبيبات مع نسب التشويب

الجدول (4-2) : النتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية.

Sample	Pure NiO	Ni _{0.98} Zn _{0.02} O	Ni _{0.96} Zn _{0.04} O	Ni _{0.94} Zn _{0.06} O	Ni _{0.92} Zn _{0.08} O
hkl	111	111	200	111	111
2θ (deg)	37.197	37.140	1850.43	37.11	37.09
D (Å)	2.415	2.418	2.099	2.420	2.421
(FWHM) (rad)	0.012	0.0153	0.0106	0.0114	0.0114
(D _{av}) nm	11.58	9.54	14.04	12.73	12.73
Lattice Constants a _o (Å)	4.182	4.188	4.198	4.191	4.193
Tc	2.18	1.12	1.02	0.68	2.42

Optical Measurements

(3-4) القياسات البصرية

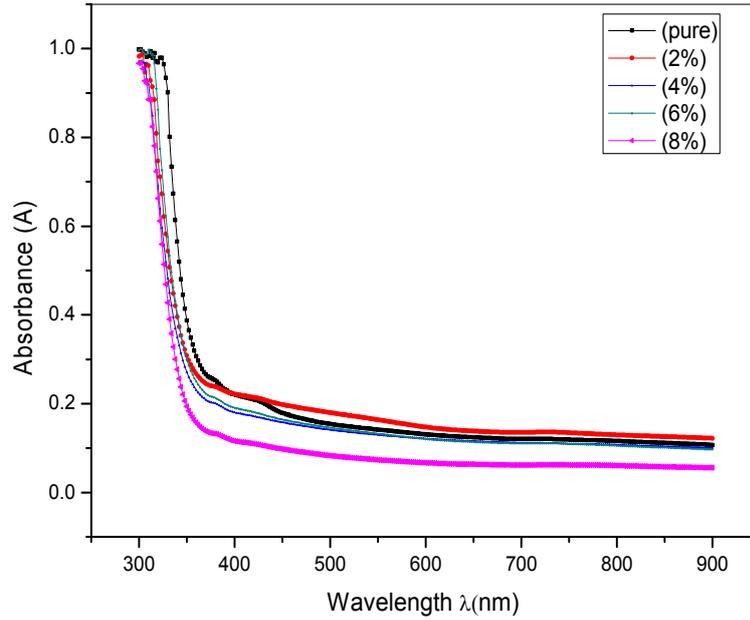
تمت دراسة الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) غير المشوبة والمشوبة بالخارصين (Zn) وبنسب تشويب مختلفة (2%, 4%, 6% and 8%)، ومن خلال طيفي النفاذية والامتصاصية المسجلين للعينات ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900) nm تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة باستخدام معادلة (Tauc) وكذلك استخدمت مشتقة الامتصاصية دالة لطاقة الفوتون لحساب فجوة الطاقة ومقارنتها مع القيم المستخرجة من انموذج (Tauc).

وتم حساب طاقة اورياخ ومعامل الامتصاص والانعكاسية والثوابت البصرية (معامل الانكسار ومعامل الخمود وثابت العزل بجزئيه الحقيقي والخيالي والتوصيلية البصرية كدوال لطاقة الفوتون والطول الموجي) وتم استخدام معادلتى (Cauchy و Sellmeier) لمعرفة علاقة معامل الإنكسار (n) بالطول الموجي.

Absorbance

(1-3-4) الامتصاصية

لقد أجريت قياسات الامتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900) nm لجميع أغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين بنسب تشويب مختلفة (2%, 4%, 6% and 8%)، والشكل (3-4) يبين تغير طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي اذ ان الامتصاصية للأغشية كافة تكون أعظم ما يمكن عند الاطوال الموجية القصيرة ثم تقل مع زيادة الطول الموجي لتصل اقل قيم لها في المنطقة المرئية من الطيف وبذلك يمكن استخدام هذه الاغشية كمواد في تطبيقات الخلايا الشمسية، ويعزى ذلك الى أن الفوتون الساقط لا يستطيع أن يهيج الإلكترون وينقله من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل ولهذا فإن الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي [130]، ومن الملاحظ أيضا أن الامتصاصية تقل كلما ازدادت نسبة التشويب بالخارصين مقارنة بالأغشية غير المشوبة ويعزى ذلك الى الامتصاصية القليلة لـ (ZnO) في منطقة الطيف المرئي [131].



الشكل (4-3): الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.

Transmittance

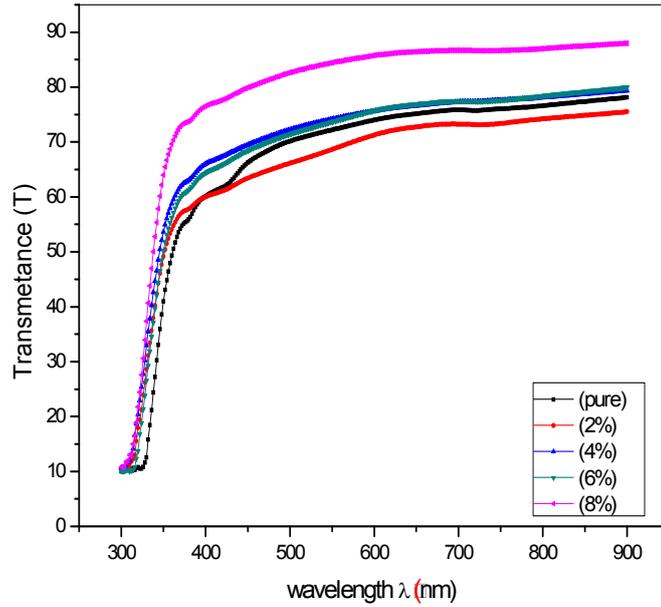
(2-3-4) النفاذية

ان طيف النفاذية يسلك سلوكاً معاكساً للامتصاصية كما في الشكل (4-4)، إذ ان نفاذية أغشية اوكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين تكون اقل مايمكن عند حافة الامتصاص الاساسية (الاطوال الموجية القصيرة)، وتزداد مع زيادة الطول الموجي ثم تبدي زيادة مفاجئة وقوية الى ان تثبت بعد الطول الموجي (450 nm) في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة، اما عند التشويب فان النفاذية تزداد مع زيادة نسب التشويب بسبب النفاذية العالية لـ (ZnO) في منطقة الطيف المرئي [131] وتكون اعلى قيمة لها (88%) عند نسبة التشويب (8%).

Absorption Coefficient

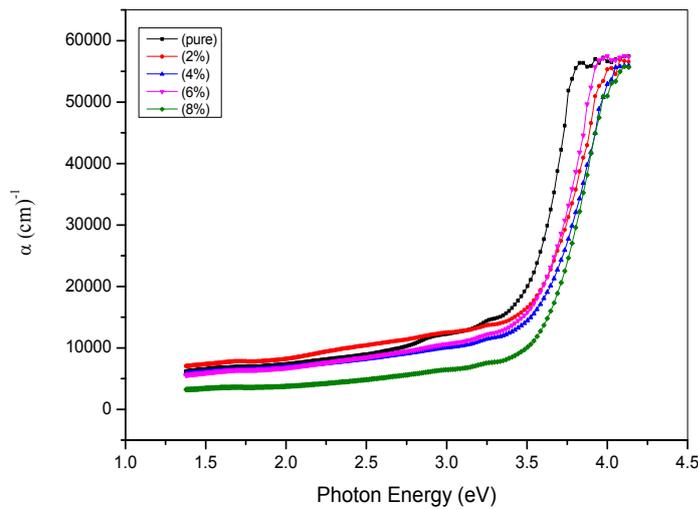
(3-3-4) معامل الامتصاص (α)

تم حساب معامل الامتصاص من العلاقة (2-6)، ويبين الشكل (4-5) تغير معامل الامتصاص (α) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.



الشكل (4-4) : النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية اوكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.

ويمكن ملاحظة تشابه سلوك منحنى معامل الامتصاص ولجميع الاغشية المحضرة إذ يكون قليلاً عند الطاقات الفوتونية الواطئة وفيها تكون احتمالية الانتقالات الإلكترونية قليلة وتزداد قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص الأساسية باتجاه الطاقات الفوتونية العالية وان معامل الامتصاص عند هذه الطاقات يمتلك قيمة اكبر من (10^4 cm^{-1}) مما يرجح حدوث انتقالات الكترونية مباشرة مسموحة [132]، اما بالنسبة للتشويب فأن معامل الامتصاص يقل بزيادة نسب التشويب بالخارصين وذلك لأنه يعتمد على الامتصاصية كما في العلاقة (2-7).



الشكل (4-5): تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية اوكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.

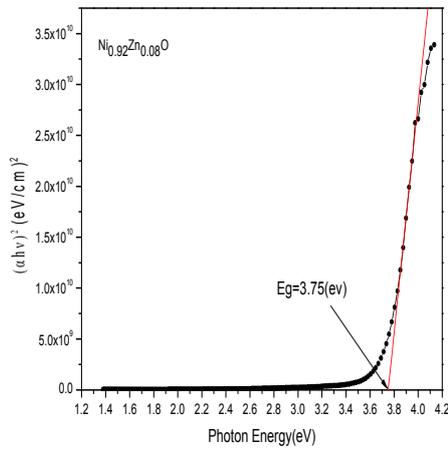
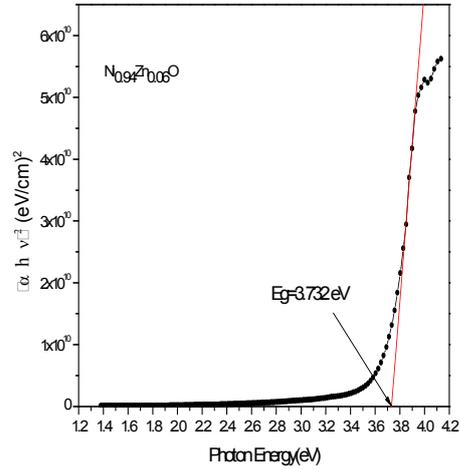
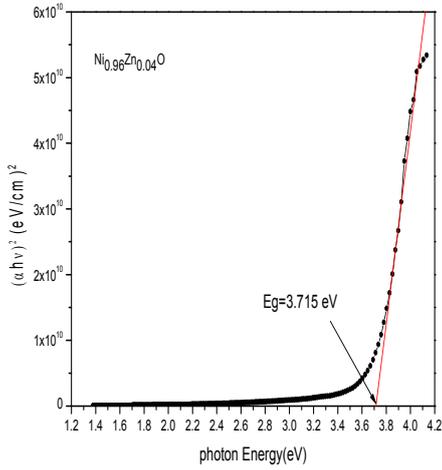
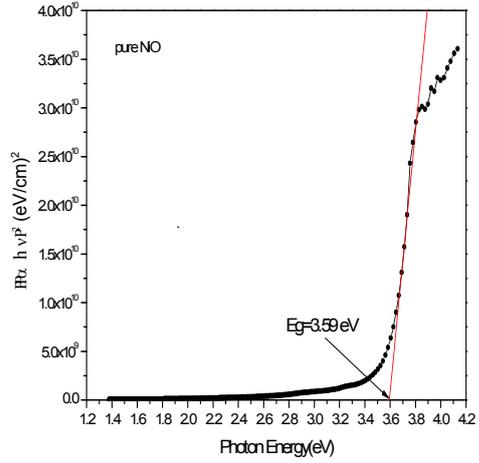
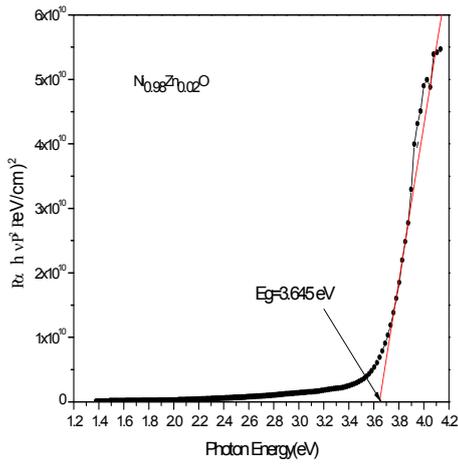
Optical energy gap (4-3-4) فجوة الطاقة البصرية (E_g)

- حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الألكترونية المباشرة المسموحة باستخدام نموذج (Tauc) :

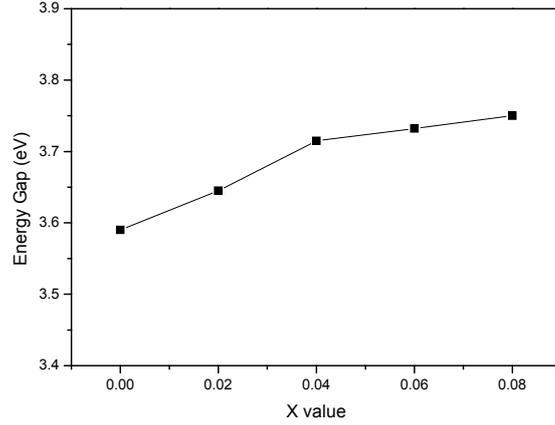
تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الألكترونية المباشرة المسموحة لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين باستخدام العلاقة (2-12) إذ تكون قيمة $(r=1/2)$ ، وذلك برسم العلاقة الخطية بين $(\alpha h\nu)^2$ وبين طاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) وبأخذ افضل خط موثمة (fitting) للجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ وإذ تتحقق العلاقة (2-13)، وبمعنى آخر أن $(E_g = h\nu)$ أي أن نقطة القطع تمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) للانتقال المباشر المسموح. وكما هو موضح في الشكل (4-6) لوحظ إن تشويب أغشية أكسيد النيكل (NiO) بالخارصين أدى الى الزيادة في قيم فجوة الطاقة البصرية ولجميع نسب التشويب وتراوحت قيمتها ضمن المدى (3.75 - 3.59) eV، وهذا يعني إن التشويب أدى إلى إزاحة حافة الإمتصاص نحو الطاقات العالية وهذه الزيادة يمكن أن تفسر بوصفها نتيجة لما يسمى بإزاحة بورشتاين - موس (Burstein-Moss Shift) [133,134] إذ ان المستويات القريبة من حزمة التوصيل تكون ممثلة بالألكترونات لذلك فإن الألكترونات تحتاج الى طاقة اكبر للانتقال فيبدو وكأن فجوة الطاقة تزداد. والشكل (4-7) يبين قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقالات المباشرة المسموحة لأغشية أكسيد النيكل (NiO) كدالة لنسب التشويب المختلفة.

- حساب فجوة الطاقة من المشتقة الأولى للأمتصاصية:

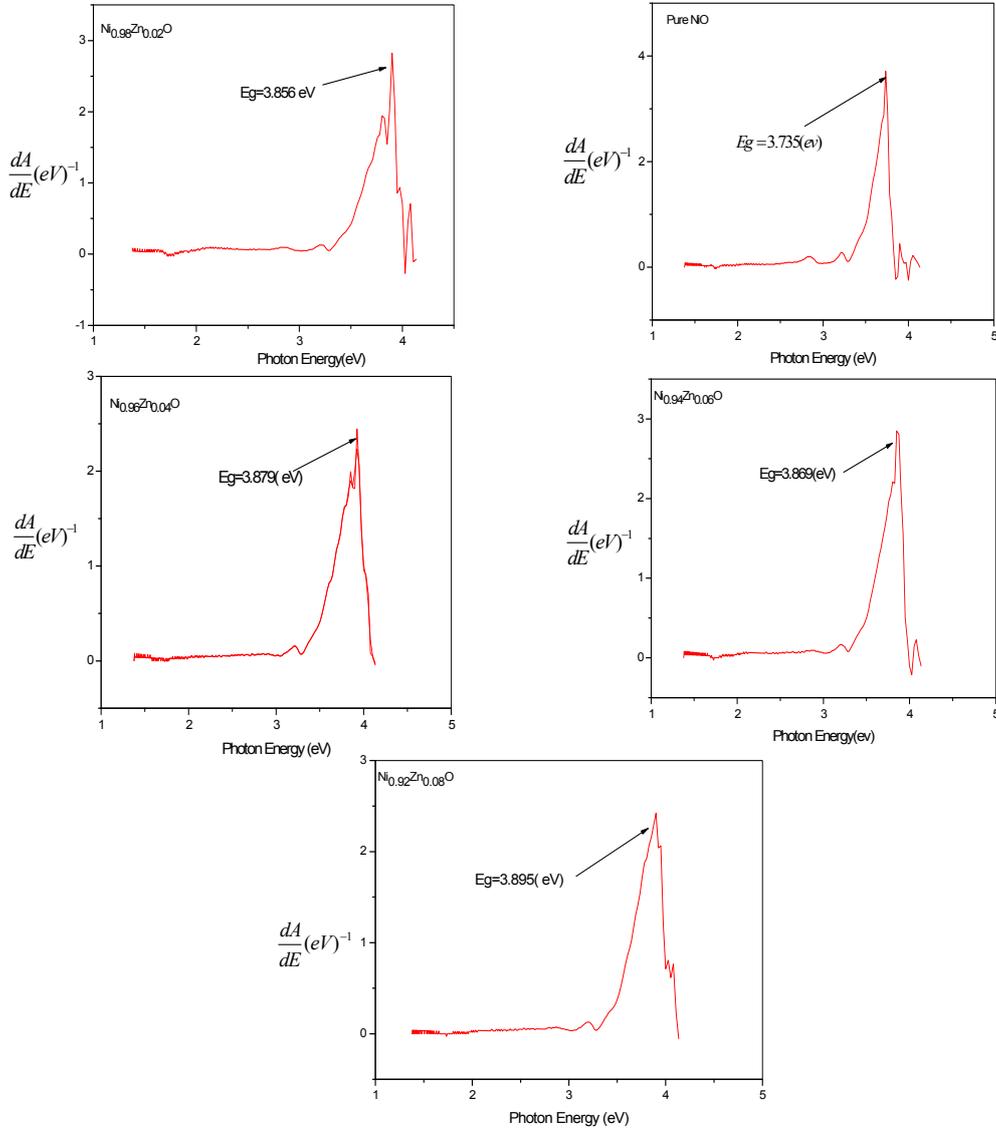
عند اخذ المشتقة الاولى للأمتصاصية كدالة لطاقة الفوتون لوحظ إن تشويب أكسيد النيكل (NiO) بالخارصين قد أدى الى زيادة في قيم فجوة الطاقة البصرية المتمثلة بقمة المنحني (peak) ولجميع نسب التشويب وكما في الشكل (4-8) وهذا يتفق مع نتائج نموذج (Tauc) لقيم فجوة الطاقة والجدول (4-3) يبين مقارنة بين قيم فجوة الطاقة للأنموذجين المستخدمين.



الشكل (4-6): فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية اوكسيد النيكل النقية والمشوبة بالخارصين وبنسب مختلفة.



الشكل (4-7): تغير فجوة الطاقة البصرية كدالة لنسب الشوائب المضافة.



الشكل (4-8): فجوة الطاقة البصرية المحسوبة من المشتقة الاولى للامتصاصية لأغشية

اوksid النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.

الجدول (3-4): قيم فجوة الطاقة لنموذج (Tauc) والمشتقة الاولى لاغشية (NiO) غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.

الاجشية المحضرة	فجوة الطاقة E_g (eV) من المشتقة الاولى للامتصاصية	فجوة الطاقة E_g (eV) من نموذج Tauc
Pure NiO	3.735	3.59
Ni _{0.98} Zn _{0.02} O	3.856	3.645
Ni _{0.96} Zn _{0.04} O	3.879	3.715
Ni _{0.94} Zn _{0.06} O	3.869	3.732
Ni _{0.92} Zn _{0.08} O	3.895	3.75

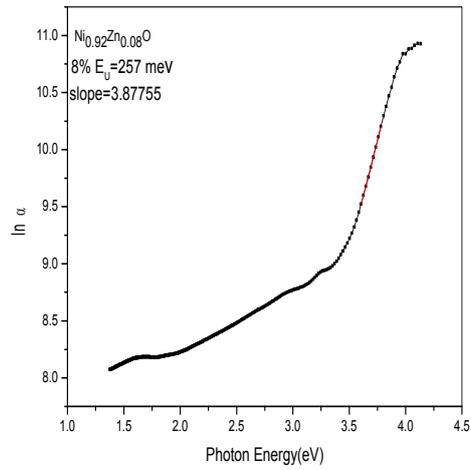
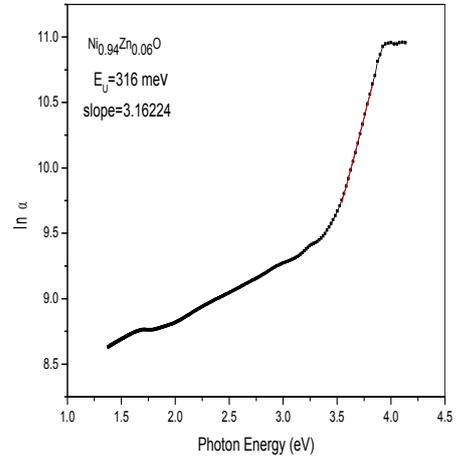
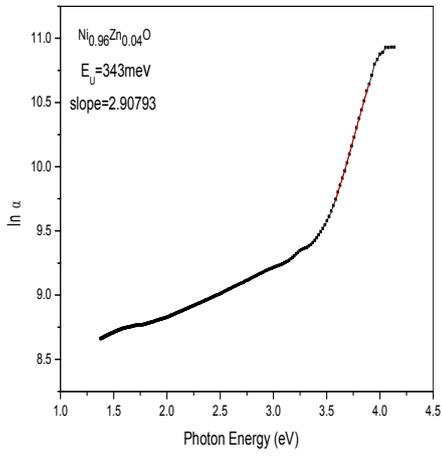
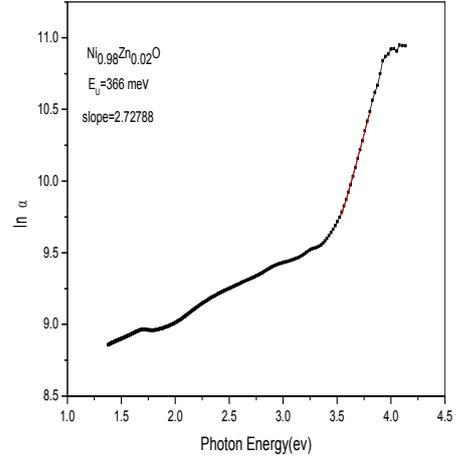
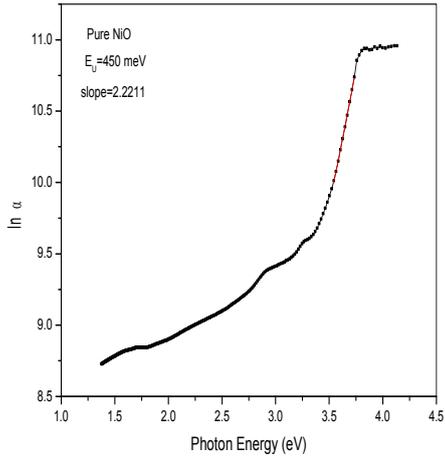
Urbach Energy

(5-3-4) طاقة اورباخ (E_u)

تم حساب طاقة اورباخ لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين باستخدام العلاقة (2-8)، وتبين من الشكل (4-9) إن قيمتها تقل بزيادة نسبة التشويب وذلك لان عدد مستويات الطاقة الموضعية في فجوة الطاقة البصرية تقل وبذلك تقل ذبول اورباخ وهذا يؤدي الى زيادة فجوة الطاقة البصرية، وهذا يعني ان السلوك البصري لقيمة طاقة ذبول اورباخ يكون معاكسا للسلوك البصري لقيمة فجوة الطاقة البصرية وبالتالي تصبح المادة متبلورة بصورة جيدة [135]. والجدول (4-4) يبين قيم طاقة اورباخ للأغشية اوكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.

جدول (4-4) : قيم طاقة اورباخ للأغشية اوكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.

الاجشية المحضرة	قيم طاقة اورباخ E_u (meV)
Pure NiO	450
Ni _{0.98} Zn _{0.02} O	366
Ni _{0.96} Zn _{0.04} O	343
Ni _{0.94} Zn _{0.06} O	316
Ni _{0.92} Zn _{0.08} O	257

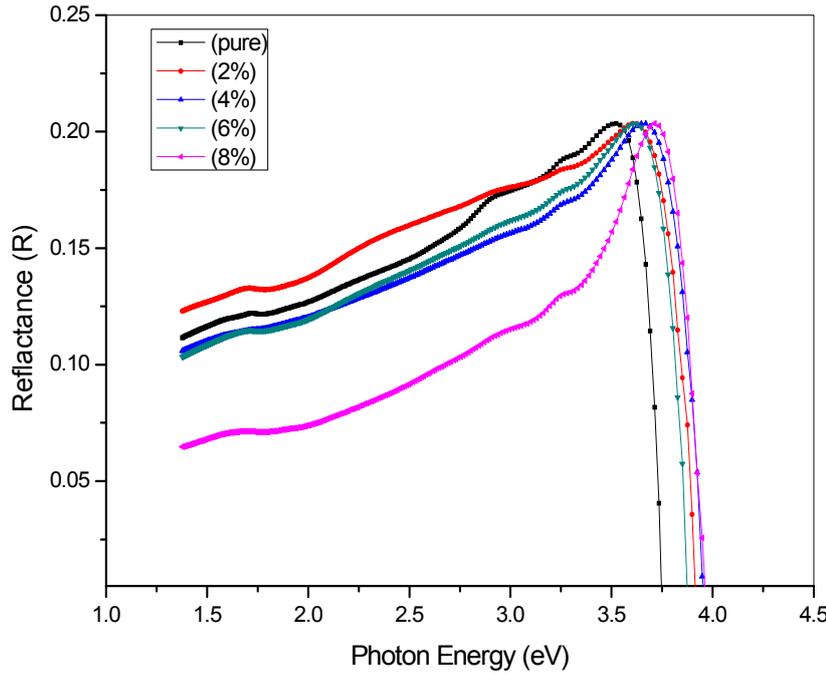


الشكل (9-4) : قيم طاقة اوريباخ لأغشية اوكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.

(6-3-4) الانعكاسية

Reflectance

تم حساب الانعكاسية من طيف الامتصاصية والنفاذية بموجب قانون حفظ الطاقة الذي جاء في العلاقة (2-18)، يبين الشكل (4-10) الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون ولجميع الأغشية المحضرة، إذ إن سلوك منحنى الانعكاسية للأغشية غير المشوية والمشوية يزداد تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون ثم يبدأ بالانخفاض في مدى الطاقات الفوتونية العالية، وتفسير ذلك ان الامتصاص يكون قليلاً جداً عند الطاقات الفوتونية الأقل من قيمة فجوة الطاقة ($h\nu < E_g$) وعند الطاقة المساوية لقيمة فجوة الطاقة تقريباً يزداد الامتصاص نتيجة الانتقالات الالكترونية بين حزمي التكافؤ والتوصيل مما يسبب هبوطاً في قيم الانعكاسية، اما عند التشويب بالخارصين فان الانعكاسية تقل للأغشية مع زيادة نسب التشويب .



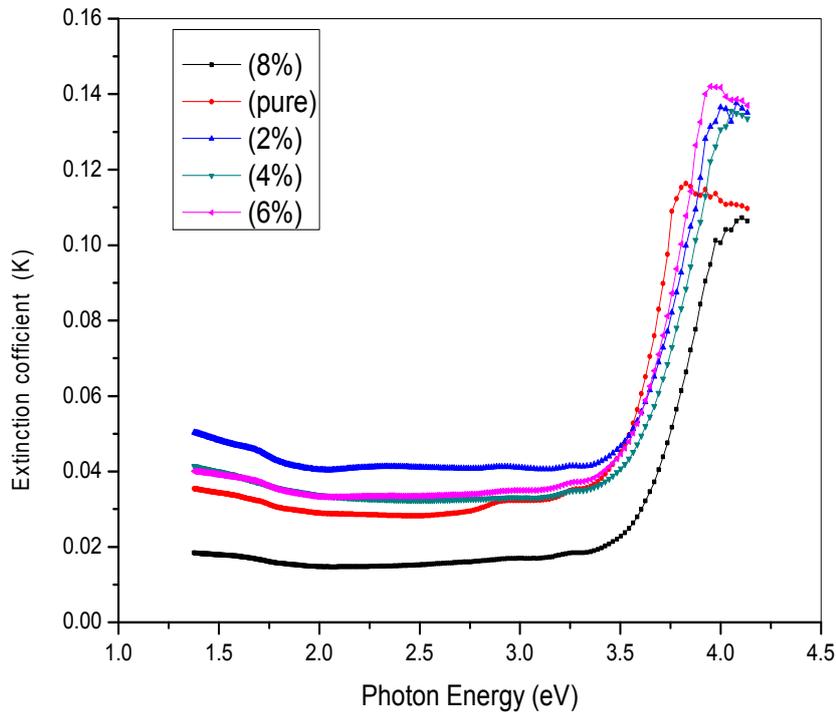
الشكل (4-10): الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد النيكل النقية والمشوية بالخارصين بنسب تشويب مختلفة

(7-3-4) معامل الخمود

Extinction Coefficient

تم حساب معامل الخمود لجميع الاغشية المحضرة على وفق العلاقة (2-23)، إن الشكل (4-11) يبين تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أوكسيد النيكل (NiO) غير

المشوبة والمشوبة بالخارصين (Zn)، ونلاحظ من الشكل ان معامل الخمود للأغشية غير المشوبة و المشوبة يزداد تدريجيا مع زيادة طاقة الفوتون ويكون اعظم مايمكن عند الطاقات المقابلة لحافة الامتصاص الاساسية (الطاقات الفوتونية العالية)، ونلاحظ من الأشكال ان هناك تشابهاً في منحنى معامل الخمود مع منحنى معامل الامتصاص وذلك لان قيم معامل الخمود تعتمد على قيم معامل الامتصاص على وفق العلاقة (23-2)، اما بالنسبة للتشويب فان قيم معامل الخمود تقل مع زيادة نسبة التشويب بالخارصين.



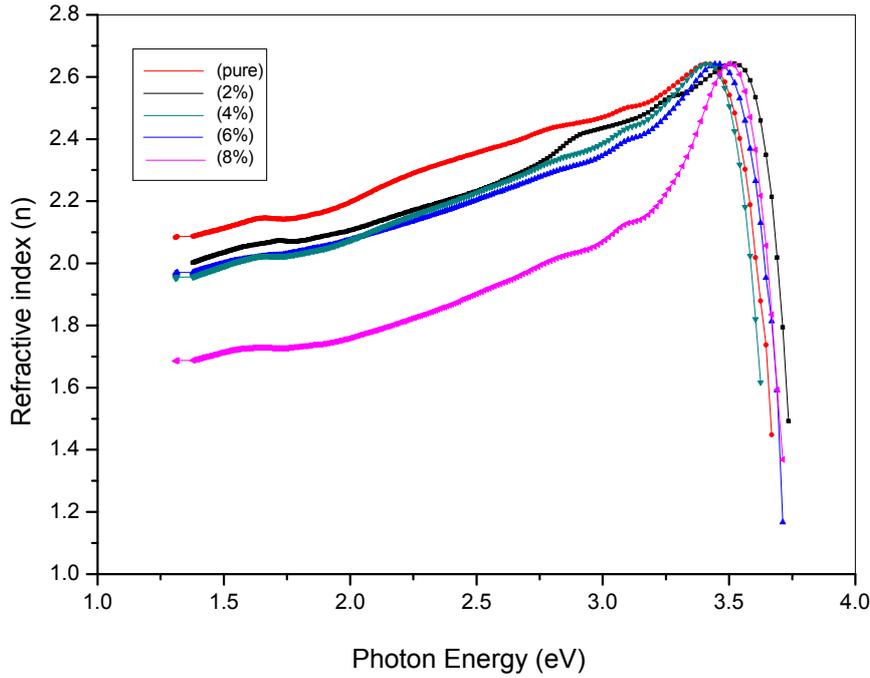
الشكل (4-11): معامل الخمود لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.

Refractive Index

(4-3-8) معامل الانكسار

تم حساب معامل الانكسار على وفق العلاقة (2-20)، والشكل (4-12) يمثل تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل (NiO) غير المشوبة والمشوبة بالخارصين (Zn)، ونلاحظ من الأشكال أن طبيعة منحنى معامل الانكسار مشابهة تقريباً لطبيعة منحنى الانعكاسية ذلك لارتباط معامل الانكسار مع الانعكاسية إذ

تكون قيمته ضمن المدى (1.48-2.64) للأغشية غير المشوبة [136]، كما نلاحظ من الشكل ان معامل الانكسار للأغشية المشوبة يزداد تدريجيا مع زيادة طاقة الفوتون وبعدها ينخفض. إن قيم معامل الانكسار أخذت بالنقصان عند زيادة نسب التشويب وهذا يعود الى نقصان قيم الانعكاسية .



الشكل (4-12): معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.

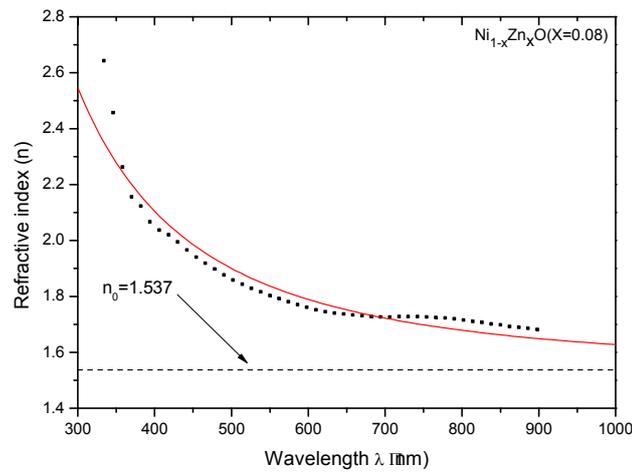
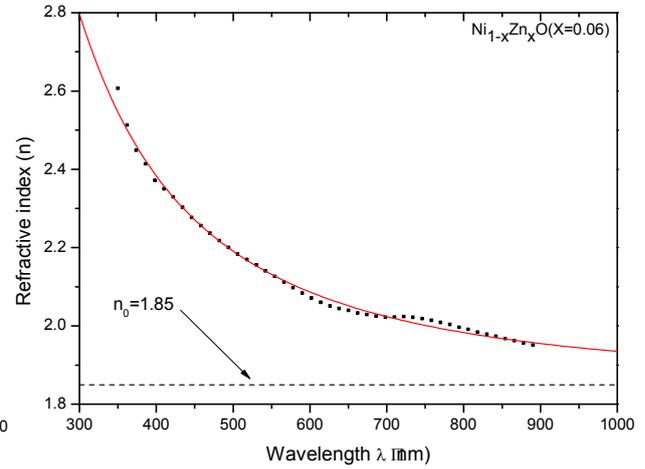
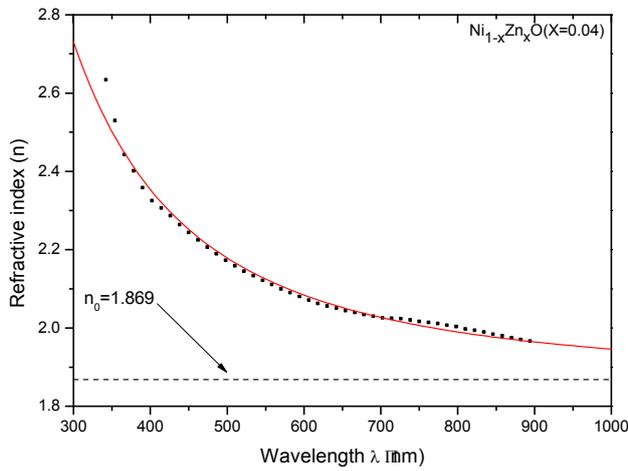
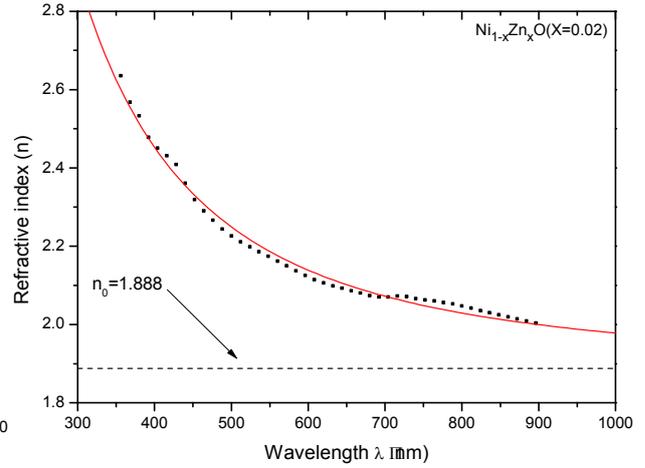
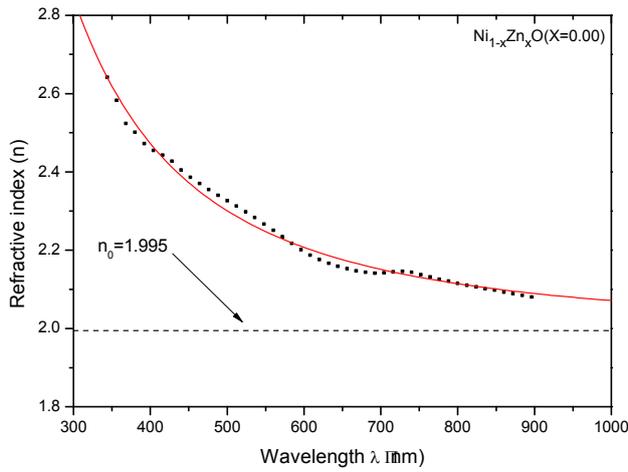
واستخدمت علاقتا (Cauchy) [124] و (Sellmeier) [121] للحصول على علاقة التفريق التي تربط معامل الانكسار والطول الموجي، وتم حساب قيمة معامل الانكسار السكوني (n_0) باستعمال المعادلتين (21-2) و (22-2) ففي علاقة (Cauchy) يكون معامل الانكسار السكوني مساويا الى قيمة الثابت (a) اما في علاقة (Sellmeier) فإنه قيمته مساوية الى $(I+B)^{0.5}$ وقد بينت النتائج ان قيم معامل الانكسار من العلاقتين تكون متطابقة تقريبا مع القيم الاصلية واقل قيمة لمعامل الارتباط ($R^2=0.957$)، ويلاحظ ان قيم معامل الانكسار في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة تقل بزيادة الطول الموجي وهذا يدل على السلوك التفريقي الطبيعي (normal dispersion behavior) لمادة اوكسيد النيكل (NiO) كما في الشكلين (4-13) و (4-14) والجدول (4-5) و (4-6) يبين قيم الثوابت للعلاقتين.

الجدول (4-5): قيم الثوابت المحسوبة من علاقة Cauchy

Samples	a= n ₀	b (nm ²)	R ²
Pure NiO	1.995	76423.172	0.989
Ni _{0.98} Zn _{0.02} O	1.888	90303.201	0.99
Ni _{0.96} Zn _{0.04} O	1.869	77597.904	0.989
Ni _{0.94} Zn _{0.06} O	1.850	85277.416	0.995
Ni _{0.92} Zn _{0.08} O	1.537	90800.605	0.957

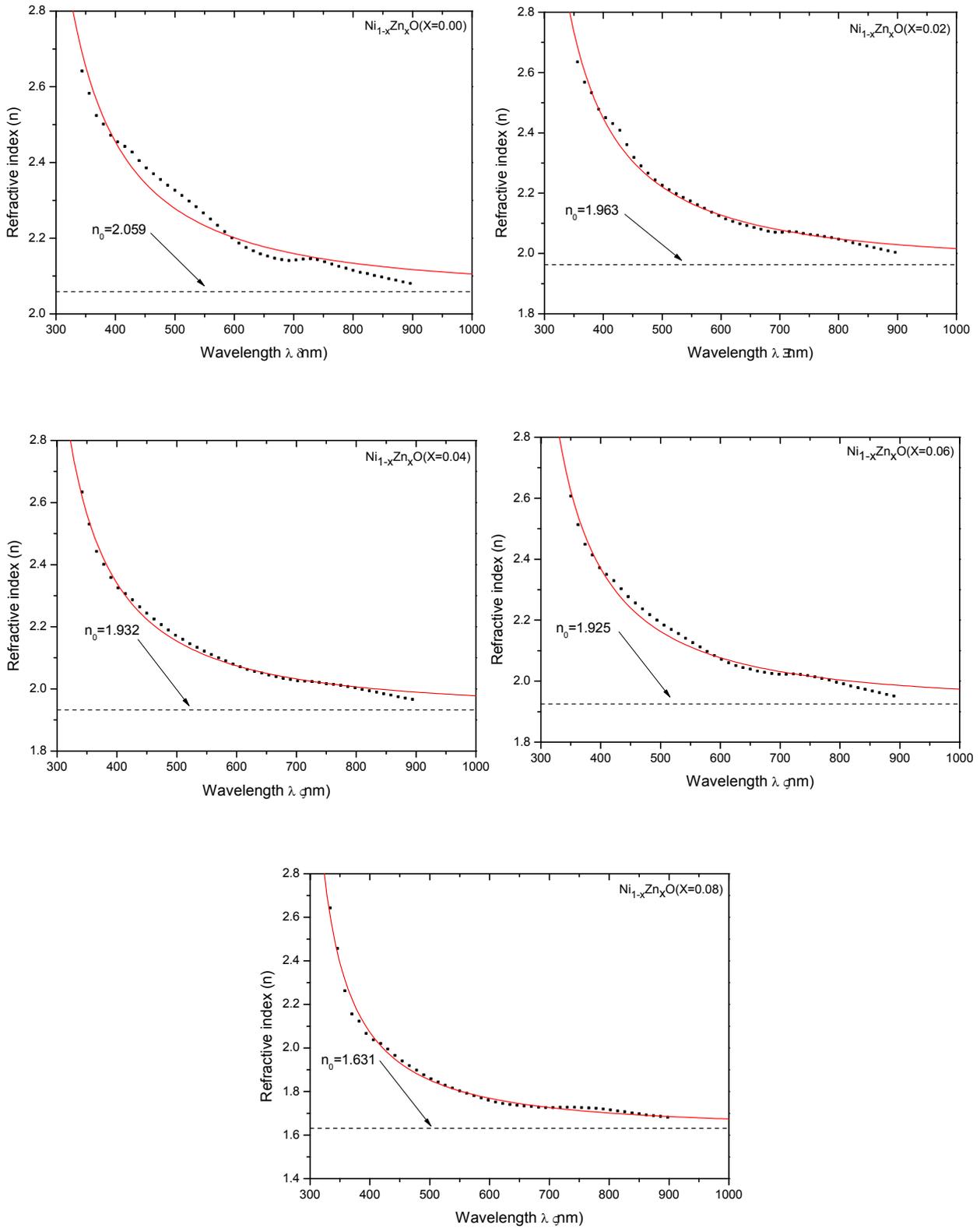
الجدول (4-6): قيم الثوابت المحسوبة من علاقة Sellmeier

Samples	B	C (nm ²)	n _{0=(1+B)} ^{0.5}	R ²
Pure NiO	3.23868	56871.682	2.059	0.96
Ni _{0.98} Zn _{0.02} O	2.85433	68501.505	1.963	0.989
Ni _{0.96} Zn _{0.04} O	2.73079	62402.995	1.932	0.993
Ni _{0.94} Zn _{0.06} O	2.70375	66234.2	1.925	0.984
Ni _{0.92} Zn _{0.08} O	1.66022	79367.853	1.631	0.988



شكل (4-13): معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة

بالخارصين المحسوب من علاقة Cauchy



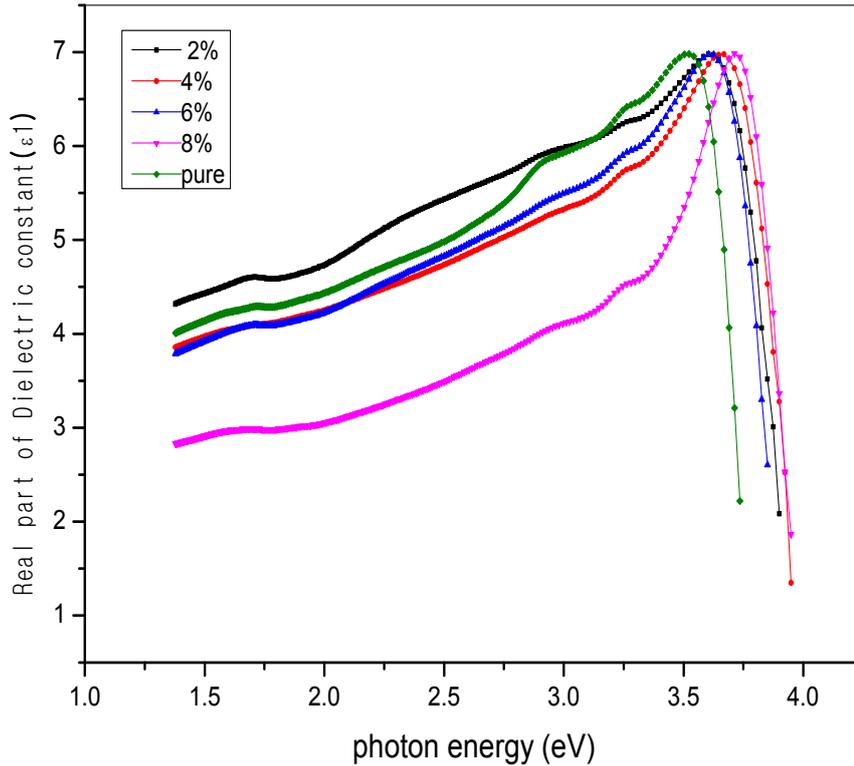
الشكل (4-14): معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة

بالخارصين المحسوب من علاقة Sellmeier

Dielectric Constant

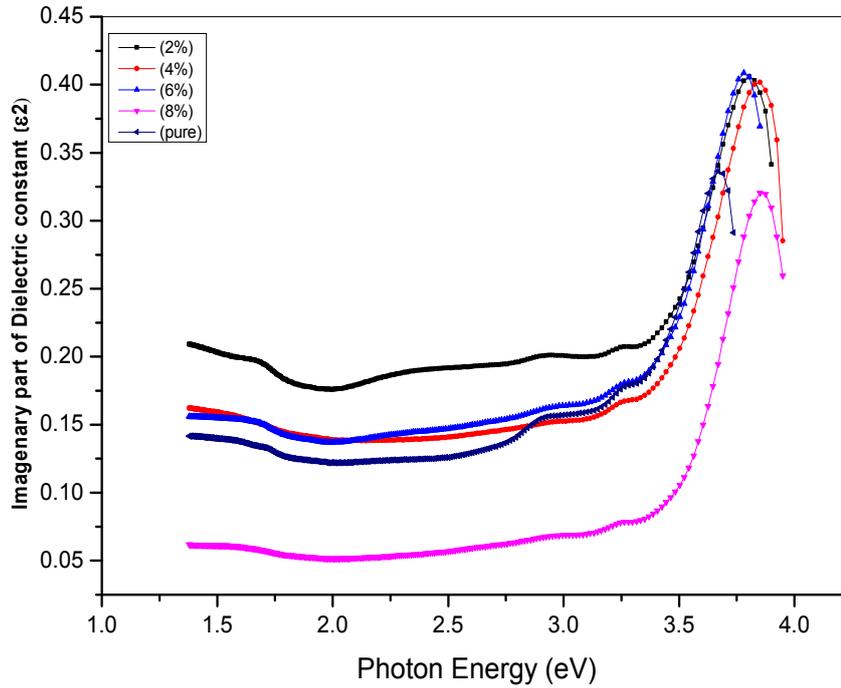
(9-3-4) ثابت العزل

تم حساب الجزء الحقيقي لثابت العزل للأغشية المحضرة من العلاقة (2-28)، ويوضح الشكل (4-15) الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل غير المشوية والمشوية بالخارصين، ويلاحظ إن سلوك المنحني يشبه إلى حد ما سلوك منحني معامل الانكسار إذ نلاحظ من الشكل ان ثابت العزل الحقيقي للأغشية المشوية وغير المشوية يزداد تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون ثم يهبط بشكل حاد في مدى الطاقات العالية المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية (الطاقات الفوتونية العالية). وعند اضافة الشائبة نلاحظ ان قيمة (ϵ_1) تقل مع زيادة نسبة الشائبة ولجميع نسب التشويب .



الشكل (4-15): الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل غير المشوية والمشوية بالخارصين.

اما الجزء الخيالي لثابت العزل فقد تم حسابه من العلاقة (2-29)، ونلاحظ في الشكل (4-16) الجزء الخيالي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين، إذ نلاحظ إن ثابت العزل الخيالي للأغشية المشوبة وغير المشوبة يزداد مع زيادة طاقة الفوتون وإن طبيعة المنحني مشابه إلى سلوك منحني معامل الخمود وهنا يكون تأثير معامل الانكسار قليلاً جداً فيهمل، اما عند التشويب فان الجزء الخيالي لثابت العزل يقل بزيادة نسب التشويب.

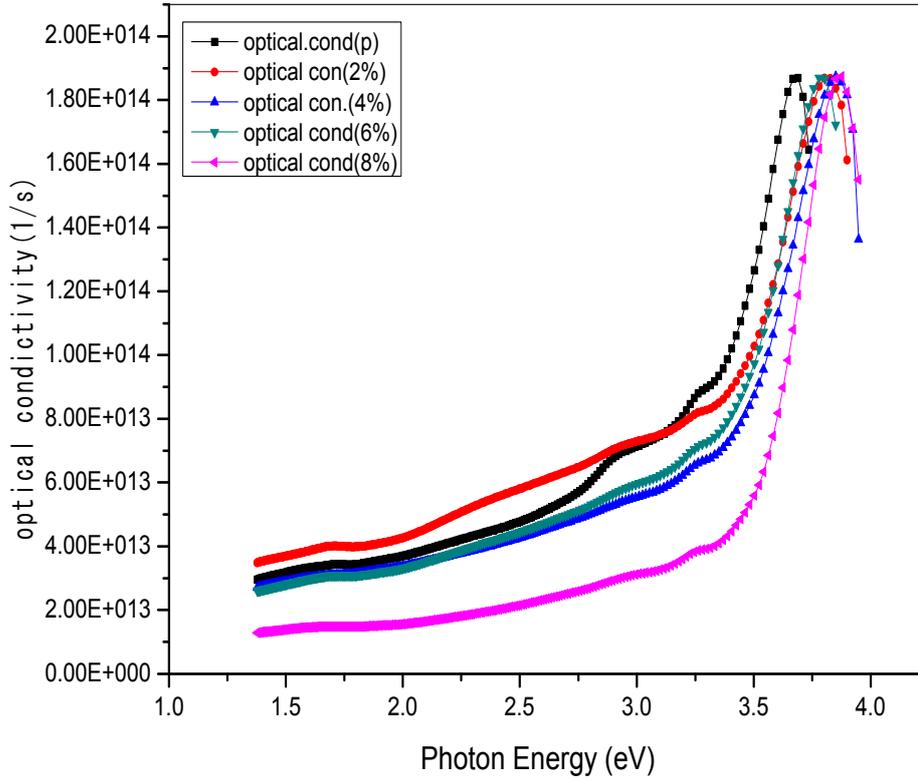


الشكل (4-16): الجزء الخيالي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين.

Optical Conductivity

(10-3-4) التوصيلية البصرية

تم حساب التوصيلية البصرية على وفق العلاقة (2-30)، ويبين الشكل (4-17) تغير التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لجميع الأغشية المحضرة، إذ نلاحظ ان التوصيلية للأغشية غير المشوبة والمشوبة تزداد مع زيادة طاقة الفوتون، بينما نقل قيم التوصيلية مع زيادة نسبة التشويب ولجميع النسب لارتباطها بمعامل الامتصاص وفقاً للعلاقة (2-31).



الشكل (4-17): التوصيلية الضوئية كدالة لطاقة الفوتون لاغشية اوكسيد النيكل غير المشوبة والمشوبة بالخارصين بنسب مختلفة.

Conclusions

(4-4) الاستنتاجات

1- بينت الدراسة بأن تقنية التحلل الكيميائي الحراري على بساطتها وقلة تكاليفها هي تقنية ناجحة في تحضير اغشية رقيقة لأكاسيد المعادن تتصف بمواصفات تركيبية وبصرية جيدة لمختلف التطبيقات.

2- أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن أغشية أكسيد النيكل (NiO) غير المشوبة والمشوبة بالخارصين (Zn) والمرسبة على قواعد زجاجية والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري هي ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع المكعبي والطور السائد للنمو هو (111) لجميع نسب التشويب عدا النسبة (4%) إذ كان الاتجاه السائد هو (200) .

- 3- ان زيادة التشويب أدى إلى زيادة درجة التبلور بنسبة قليلة مع محافظة الأغشية المشوبة على التركيب المكعبي وكافة نسب التشويب.
- 4- دلت نتائج القياسات البصرية على أن طبيعة الانتقالات الإلكترونية كانت انتقالات إلكترونية مباشرة مسموحة وكانت فجوة الطاقة البصرية للأغشية المحضرة ضمن المدى $eV (3.75 - 3.59)$.
- 5- بينت النتائج ان الأغشية المشوبة بالخارصين ذات نفاذية ثابتة في المنطقة المرئية و اعلى قيمة لها كانت عند نسبة التشويب (8%) حيث تصل الى (88%) ولذلك يمكن استخدام هذه الاغشية كمواد في الخلايا الشمسية .
- 6- وجد ان زيول اورباخ تقل بزيادة نسب التشويب وهذا يؤكد زيادة تبلور المادة.
- 7- وجد من خلال تطبيق علاقتي (Cauchy و Sellmeier) ان معامل الانكسار يقل بزيادة الطول الموجي وهذا يدل على السلوك التقريبي الطبيعي للمادة المحضرة.

Future work

(4-5) المشاريع المستقبلية

- 1- دراسة الخصائص الكهربائية والمغناطيسية لأغشية أكسيد النيكل المشوبة بالخارصين والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.
- 2- دراسة تأثير درجة حرارة قواعد الترسيب والسمك والتلدين على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل المشوبة بالخارصين والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.
- 3- ترسيب اغشية اوكسيد النيكل المشوبة بالخارصين على قواعد من السليكون البلوري لدراسة انماط التذبذب وانواع الاواصر المتواجدة في المادة المحضرة باستخدام تقنية مطياف تحويل فوريير للاشعة تحت الحمراء (FTIR).



المصادر

References

المصادر

- [1] Sh. M. Ali, "Theoretical study for the Heterojunction (n-amorphous s/p crystalline Silicon)", M.Sc. Thesis, Al-Mustansirya University, (1996).
- [2] K. Seeger, "Semiconductor physics", Wien – New York, (1978).
- [3] O. S. Heavens, "The Film physics", Methuen Young Co. Ltd., (1970).
- [4] R. Ueda and J. B. Millin, "Crystal Growth and Characterization", Mc Graw-Hill, (1975).
- [5] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Academic Press, New York, (1966).
- [6] جي. أي. د. " الكيمياء اللاعضوية العامة "، ترجمة د. حبيب عبد الأحد، مطبعة جامعة الموصل (1986)
- [7] K. D. Leaver, "Thin Films", Wykeham Publications London (L.T.D) London, (1971).
- [8] عبد الله محمد فارح ، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الزنك المشوب بمجموعة الهالوجينات والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري" ، رسالة ماجستير ، كلية التربية، الجامعة المستنصرية ، (2002).
- [9] K. L. Chopra, "Thin Film Phenomena "، Mc. Graw-Hill, New York, (1985).
- [10] H. A. Macleod, "Thin Film Optical Fillers", Academic Press, 3rd ed., (2001).
- [11] M. Oaring, "The Materials Science of Thin Films", Academic Press, (1992).
- [12] L. Eckertova, "Physics of Thin Films", Plenum presses, New York and London, (1977).
- [13] J. R. Son, "Thin Films Technologies", Mc Graw-Hill, 2nd ed., (1986).
- [14] A. Tribble, "Electrical Engineering Materials and Devices", University of Iowa, (2002).
- [15] E. Salonen, "Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon". Physical Review, vol. 63, no. 19, P. 195, (2001).

- [16] O. Teschke and M. U. Kleinke, "Stability criteria for buckling of thin anodic films on aluminum", *Thin Solid Films*, vol. 226, no. 15, pp. 74-81, (1993).
- [17] T. Maruyama, and T. Kanagawa, "Electrochromic Properties of Niobium Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, no. 10, PP. 2868, (1994).
- [18] داود مجيد خضير "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لاغشية " PbS " الرقيقة المطعمة بالنحاس رسالة ماجستير، جامعة بغداد (2006).
- [19] T. T. John, M. Mathew, C. S. Kartha , and K. P. V. jayakumar, "Spray pyrolyzed β -In₂S₃ thin films :Effect of postdeposition annealing Vacuum", *Journal of Theoretical and Applied physics*, vol. 80, no. 20, P. 870, (2006).
- [20] T. T. John, K. P. Vijayaknmar, C. S. Kartha , Y. Kashiwaba and T. Abe, "Effect of variation of Indium on structural and optical properties of Indium Sulfide thin films", *IEE Explore*, vol. 32, no. 9, P. 155-157, (2009).
- [21] D. Franta, and B. N. Scu, "Optical properties of NiO thin films prepared by pulsed Laser deposition technique", *Journal of applied surface science*, vol. 244, no. 1 , p. 426, (2005) .
- [22] F. Saadaty, A. R. Grayeli, and H. Savaloni, "Dependence of the optical Properties of NiO thin films of film thickness and nano - structure" *Journal of Theoretical and Applied physics*, vol. 5,no. 13, p. 22 (2010).
- [23] A. M. Bakry and S. A. Mahmud, "Effect of substrate Temperature on the optical dispersion of sprayed Nickel oxide thin films", *Saudi International Electronics, Communications and Photonics Conference (SIECPC)*, Riyadh, pp. 1-7, (2011).
- [24] A. Y. S. Abu-Yaqoub, "Electrochromic Properties of Sol-gel NiO- based films", M.Sc Thesis, Al-Najah National University, Nablus, (2012).

- [25] P. S. Patil, and L. D. Kadam, "Preparation and characterization of spray nickel oxide (NiO) thin films", *Applied surface science*, vol. 199, p. 211, **(2002)**.
- [26] P. J. Durrant, "General and Inorganic Chemistry", 3rd ed., Bulter and Tanner Ltd., London, 684 **(1964)**.
- [27] M. Valko, H. Morris and M.T. Cronin, "Metals, Toxicity and Oxidative Stress", *Current Medicinal Chemistry*, vol. 12, pp. 1161-1208, **(2005)**.
- [28] S. M. Sze, "Semiconductors Devises Physics and Technology", Translated to Arabic by F. G. Hayaty and H. A. Ahmed, Baghdad, **(1990)**.
- [29] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish, "Semiconducting Transparent Thin Films", Institute of Physics Publishing, Bristol , **(1995)**.
- [30] H. Czternastek , and M. Jachimowski , "Aluminum-Doped ZnO Films Prepared By DC Reactive Magnetron Sputtering", *Proc. of 19-th Conference of ISHM Poland, Porabka - Kozubnik*, vol. 75, p. 78, **(1995)**.
- [31] P. Sagar, M. Kumar, and R. M. Mehra, "Electrical and Optical properties of sol-gel derived ZnO:Al thin films", *Material Science-Poland*, vol. 23, no. 3, P. 685, **(2005)**.
- [32] D. R. Lide, "Chemical Rubber Company", *Hand Book of Chemistry and Physics*, CRC Press, Bocaraton, Florida, USA ,7th edition, **(1996)** .
- [33] R. C. Weast and M. J. Astle, "Hand Book of Chemistry and Physics" , CRC Press, **(1979)**.
- [34] T. K. Subramanyam , B. Srinivasulu, and S. Uthanna , "Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures", *Crystal Research and Technology*, vol. 35, no. 10, p. 1193, **(2000)**.
- [35] H. L. Chen, Y. M. Lu, and W. S. Hwang, "Characterization of sputtered NiO thin films", *Surface & Coatings Technology*, vol. 198, pp. 138-142, **(2005)**.

- [36] F. I. Ezema, A. B. C. Ekwealor, and R. U. Osuji, "Optical properties of chemical bath deposited nickel oxide (NiO) thin films", *Journal of Optoelectronics Materials and Advanced*, vol. 9, no. 5, P. 1898, (2007).
- [37] K. K. Puvashothaman, "Nanostructured NiO based all solid state electronic device", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 21, no. 8, P. 190, (2008).
- [38] A. Srivastava, S. Thota, and J. Kumar, "preparation Micro structure and Optical Absorption Behaviour of NiO thin films", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, no. 3, P. 4111, (2008).
- [39] M. Ibrahim, K. R. Murali, V. S. Vidhya, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran "Structural Optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide films", *J. Mater Science Mater Electron*, vol. 34, no. 21, P. 953, (2009).
- [40] H. U. Igwe, O. E. Ekpe, and E. I. Ugwu, "Effects of Thermal Annealing on the optical properties of nickel oxide Thin film prepared by chemical bath deposition Technique", *The Pacific Journal of Science and Technology*, vol. 10, no. 24, P. 12, (2009).
- [41] A. M. Galan, and L. Beltran, "Comparison of the optical and structural properties of nickel oxide-based thin films obtained by chemical bath and sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 14, P. 3115, (2009).
- [42] Y. Wang, X. Liao, G. Yin, Y. Yao, "Preparation and characterization of Ni-doped ZnO particles via a bioassisted process", *J. Colloids and Surfaces*, vol. 372, no. 3, P. 165, (2010).
- [43] R. Romero, F. Martin, J. R. R. Barrado, and D. Leinen, "Synthesis and characterization of nano structured nickel oxide thin films prepared with chemical spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 10, P. 4499, (2010).

- [44] A. M. Reddy, A. S. Reddy, and P. S. Reddy, "Thickness dependent properties of nickel oxide thin films deposited reactive magnetron sputtering", *Vacuum*, vol.85, no.12, P. 949, (2011).
- [45] B. T. Raut, S. G. pawar, M. A. Chougule, S. Sen, and V. B. Patel, "New proces For synthesis of nickel oxide thin films and their characterization", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no.16, P. 9065, (2011).
- [46] K. K. Purushothaman, S. J. Antony, and G. Muralidharan, "Optical, structural and electro chromic properties of NiO films produced by sol- gel technique", *Solar Energy*, vol. 85, no. 5, P. 978, (2011).
- [47] S. A. Mahmoud, and S. Alshomer, "Optical and structural dispersion characterization of sprayed NiO thin films", *J. Modern Physics*, vol. 2, P. 1178, (2011).
- [48] V. Patil, P. Joshi, M. Cougule, and P. Gods, "electrical and optical properties of NiO thin films", *J. Surface Engineered Materials &Advanced Technology*, vol. 1, P. 35, (2011).
- [49] R. Elilarassi, and G. Chandrasekaran, "synthesis, structural and optical characterization of Ni-doped ZnO nano particles", *J. Mater sci.*, vol. 22, P. 751, (2011).
- [50] A. A. M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu, and F. M. Amanullah, "photoluminescence and optical of nano structure Ni doped ZnO thin films prepared by sol – gel spin coating technique", *J. Alloy and Compounds*, vol. 509, P. 7900, (2011).
- [51] J. J. Lu. T. C. Lin, S. Y. Tsai, T. S. Mo, and K. J. Gan, "structural, Magnetic and transport properties of Ni doped ZnO thin films" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323no. 6, P. 829, (2011).

- [52] A. Mallikarjuna, A. Sivasankar, and P. Sreedhara, “structural, morphological and optical properties of sputtered NiO thin films” Academic journal, vol. 1391, no. 1, P. 80, (2011).
- [53] A. Ekicibil, and Z. Dikmen, “Magnetic properties of $Zn_{1-x}Ni_xO$ prepared by Solid- state reactions”, J. Supercond Nov Magn., vol. 25, P. 435, (2012).
- [54] A. R. Balu, V. S. Nagarethinam, N. Arunkumar and M. Suganya, "Nanocrystalline NiO thin films prepared by a low cost simplified spray technique using perfume atomizer", Journal of Electron Devices, vol. 13, P. 920, (2012).
- [55] J. Ramesh, G. Pasupathi, R. Mariappan, V. Senthil Kumar, and V. Ponnuswamy, “structural and Optical properties Ni doped ZnO thin films by sol – gel dip coating technique” Optics, vol. 35, P. 134, (2012).
- [56] J. K. Salem, and T. M. Hammad, “structural and Optical properties Ni doped ZnO micro – spheres”, J. Mater Sci.,vol. 10, P. 94, (2012).
- [57] R. Chauhan, A. Kumar, and R. Chaudhary, “structures and optical properties Ni doped ZnO nano particles by coprecipitation method”, springer, vol. 38, P. 1438, (2012).
- [58] S. Mondal and P. Mitra, “preparation of Ni doped ZnO thin films by SILAR and their characterization”, Indian J. Phys., vol. 87,no. 2, P. 125, (2013).
- [59] J. C. Philips, “Bonds and Bands in Semiconductors”, Academic Press, New York & London, (1973).
- [60] B. G. Streetman, “Solid State Electronic Devices”, University of Texas, Dep. Of Electrical & Computer Engineering, Printed Hall of India, New Delhi, (1997).
- [61] V. A. Bruk, V. V. Garshcnin and A. I. K. Wroov, “Semiconductor Technology”, Translated from Russia by A.Ulaynove, Mir Pullishers, Moscow, (1969).

- [62] M. G. Yousif, "Solid State Physics", vol. 2, Baghdad University, (1989).
- [63] K. A. A. Adem, "Study of Some Physical Properties of (Hg_{1-x}Cd_xTe) Compound", M. Sc. Thesis, College of Science, University of Baghdad, (2002).
- [64] A. G. Milnes, and D. L. Feucht, "Hetrojunction and Metal Semiconductor Junctions", Academic Press, New York & London, (1972).
- [65] A. Roth, and D. Williams, "Properties of ZnO films Prepared by Oxidation of diethy zinc", J. Appl. Phys., vol. 52, p. 6685, (1981).
- [66] R. Schropp, and A. Madan, "Properties of Conductive ZnO films for transparent electrodes applications prepared by rf magnetron sputtering", J. Appl. Phys., vol. 66, P. 2027, (1989).
- [67] E. S. Al-Mizban, "A study of optical and electrical properties of (Cr₂O₃) and (Co₃O₄) thin films and their mixture", M.Sc. thesis, University of Baghdad (1997).
- [68] J. H. Wernick, "Materials and Energy", North-Holl and publishing company, Amsterdam, (1977).
- [69] O. A. Ali, "Study of optoelectronics and directivity properties of (Pb_{0.8}Sn_{0.2})Te Detector", M.Sc. thesis, college of Education Ibn Al-Hatham University of Baghdad, (2000).
- [70] C. Kittel, "Introduction to solid state physics", 6th ed., Wiley, (1986).
- [71] P. J. Brown and j. B. Forsyth, "The crystal structure of solid", Arnold, (1973).
- [72] B. L. Mattes, "Polycrystalline and Amorphous thin films and devices", Academic Press, (1980).
- [73] M. N. Makadsi, "Materials Science", High Education publishing, Baghdad, (1990).
- [74] M. G. Yousif, "Soild state physics", vol. 1, Baghdad University, (1989).

- [75] و كاع فرحان الجبوري ومنهر غالب حياتي، "الخواص الكهربائية والمغناطيسية للمواد"، مطبعة جامعة الموصل، (1985).
- [76] J. Tauc, "Amorphous and liquid Semiconductors", Plenum press, London, N.Y., (1974).
- [77] S. O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, (2002).
- [78] مارتن أكرين , "الخلايا الشمسية " , ترجمة د. يوسف مولود حسن, جامعة الموصل (1989).
- [79] T. L. Floyd, "Electronic Devices, Conventional Current Version ", 7th edition, Pearson Prentice Hall, (2005).
- [80] د. صبحي الراوي , د. شاکر جابر شاکر , د. يوسف مولود حسن, " فيزياء الحالة الصلبة " جامعة الموصل (1990).
- [81] A. Madan, and M. P. Show, "The physics and Application of Amorphous semiconductor", Academic press, Inc., (1986).
- [82] عامر عباس ابراهيم وهناء متي عبد الاحد , " الكترونييات اشباه الموصلات", الجامعة المستنصرية، (1990).
- [83] B. G. Streeman, "Solid state Electronic Devices ", 2nd edition, Prentice-Hall, Inc., Englewood cliffs, N.J. (1980).
- [84] سلوان كمال جميل، بتول درعم بلاده، " مبادئ الالكترونييات", جامعة بغداد، (1990).
- [85] صبحي سعيد الراوي، "فيزياء الالكترونييات"، مطبعة جامعة الموصل، (1987).
- [86] B. J. Fogal, "Electrical Transport Properties of Stabilized Amorphous Selenium X-ray Photoconductors", M.Sc. Thesis, University of Saskatchewan, (2002).
- [87] A. N. Donald, "Semiconductor Physics and Devices", Irwin, USA, (1992).
- [88] N. F. Mott, and E.A. Davis, "Electronic Processes in Non-Cryst. Materials", 2nd edition, Calrendon Press, (1979) .

- [89] J. George, and C.K.V. Kumari," Growth and characterization of tin disulphide crystals grown by physical vapour transport method", Journal of Crystal Growth, vol. 63, no. 2, P.233, (1983).
- [90] K. D. Leaver, "Thin Films", Wykeham pub. London (Ltd), (1971).
- [91] صالح أمين كرجي , وليد محمد صالح , طالب حسين الشريفي , " خواص المواد الهندسية " , ص 20-18 , 102 – 105 , (1990).
- [92] L. H. Van Vlack, "Materials Science for Engineer", Addison-Wesley Continuous Inc., (1970).
- [93] K. L. Chopra. S. Major and D. K. Pandya "Transparent Conductors-Astatus Review", Thin Solid Film vol. 102, p. 1 (1983).
- [94] جنان حميد سعيد الطائي, "تحضير غشاء شبه الموصل بطريقة التحلل الكيميائي ودراسة خواصه الفيزيائية المختلفة", رسالة ماجستير, قسم العلوم التطبيقية, الجامعة التكنولوجية (2002).
- [95] د. يحيى نوري الجمال " فيزياء الحالة الصلبة " , مطبعة جامعة الموصل, (1990).
- [96] رياض كمال الحكيم, عادل خضير حسين, "اسس الهندسة الالكترونية", مطبعة وزارة التعليم العالي, بغداد, (1980).
- [97] M. P. Kitchin, "Theory of Semiconductor Heterostructures for Infrared Applications", Ph.D thesis, University of Newcastle, (1999).
- [98] W. Tang, and D. C. Cameron, "Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process", Thin Solid Films, vol. 238, P. 83, (1994).
- [99] M. K. Jayaraj, A. Antony and M. Ramachandran "Transparent conducting zinc oxide thin film prepared by off-axis rf magnetron sputtering", Bull Material Science, vol. 25,no .3, P. 227, (2002).
- [100] A. J. Grant , T. D. Moustakas , T. Penney and K. Weiser , "Amorphous and Liquid Semiconductor" , Ed. by J. Stuke , W. Brenig (Taylor , Francis & London), p. 325 (1973).

- [101] C. M Wolfe, N. Holouyak, and G. B. Stillman, "Physical properties of Semiconductor", prentice Hall, New York, (1989).
- [102] M. Dongol, "Effect of Composition and Annealing on Some of the Optical Parameters of ($\text{Ge}_x \text{Te}_{100-x}$) Thin Films", Egypt. J. Sol., vol. 23, no. 3, P. 297, (2000).
- [103] R. A. Smith, "Semiconductors", 2nd edition, Cambridge University Press , (1987).
- [104] وداد هنو عباس ، " دراسة تأثير المعاملة الحرارية والسلك على الخواص التركيبية والبصرية لاغشية اوكسيد الحديد الرقيقة المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري " ، رسالة ماجستير ، كلية التربية ، الجامعة المستنصرية ، (2005).
- [105] B. L. Mattes, and L. Kazmarsk, "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices", 2nd edition, Academic Press , (1980).
- [106] G. Busch, and H. Schade, "Lectures on Solid State Physics", Pergaman Press, London, (1976).
- [107] C. A. Hogarth and M. Y. Nadeem, "Physics State Solid", vol. 68, no. 181 (1981).
- [108] A. R. West, "Basic Solid State Chemistry", John Wiley and Sons, (1999).
- [109] Fahrenbruch A. L. and Bube R. H. Led, "Fundamentals of Solar Cells", Academic, New York, (1993).
- [110] R. A. Levy, "Principles of Solid State Physics", 5th edition, New York (1972) .
- [111] J. Bardeen, F. J. Blatt, and L. H. Hall, "Processes Photoconductivity Conference", Atlantic City, Wiley, New York, (1956).
- [112] R. Zallen, "The physics of amorphous solids", John Wiley and Sons (1983).
- [113] J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Prentice-Hall, N. J, (1971).

- [114] Y. Sirotn, and Y. M. Shaskolskaya , "Fundamentals of crystal physics", Mir Publishers , Moscow, **(1982)**.
- [115] N. F. Habubi, N. A. Bakr, S. A. Salman, "Optical parameters of amorphous selenium deposited by thermal evaporation technique", Physical chemistry: An Indian Journal, vol. 8, no. 2, p. 54, **(2013)**.
- [116] A. E. Morales, E. S. Mora, and U. Pal, "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nano structures", J. of Revista Mexicana de fisica, vol. 53, no. 5, P. 18, **(2007)**.
- [117] R. Swanepoel, "characterization of diamond films by thermo gravimetric analysis and infrared spectroscopy" ,J. phys. E. Sci. Instrum., vol. 16, no. 12 , P. 1214, **(1983)**.
- [118] N. A. Bakr, A. M. Funde, V. S. Waman, and M. M. Kamble, "Determination of the optical parameters of a-Si:H thin films deposited by hot wire–chemical vapour deposition technique using transmission spectrum only", PRAMANA-journal-of physics , vol. 76, no. 3, p. 519, **(2011)** .
- [119] H. U. Lgwe, O. E. Ekpe and E. I. Ugwu, "Effect of thermal Annealing on the optical properties of Titanium oxide thin films prepared by chemical Bath Deposition Techique", J. Applied science , Engineering and technology, vol. 2, P. 447, **(2010)** .
- [120] C. Hamaguchi "Basic Semiconductor physics" Book, 2nd Edition, Springer, **(2001)**.
- [121] J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Prentice-Hall, N. J, **(1971)**.
- [122] D. C. Altamirano, G. Torres, R. Castanedo, O. Jimeuz, J. Marquez and S. Jimenez, "Influence of the Al content on the optical properties of ZnO thin films obtained by the sol-gel technique", Superficies, vol. 13, P. 66, **(2001)**.

- [123] K. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Material", John Wiley and sons, (1974).
- [124] احمد امين سليمان، احمد فؤاد باشا وشريف احمد خيرى، "فيزياء الجوامد"، مطبعة الفكر العربي (2000).
- [125] S. Mondal, K. P. Kanta, and P. Mitra, "Preparation of Al-doped ZnO (AZO) Thin Film by SILAR", Journal of Physical Sciences, vol. 12, P. 221, (2008) .
- [126] M. Caglar, S. Ilcan, Y. Caglar, "Influence of Substrate Temperature on Structural and Electrical Properties of ZnO Films " Trakya Univ. J. Sci, vol. 7, no. 2, p. 153, (2006).
- [127] M. Caglar, Y. Caglar, and S. Ilcan, "The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol. 8, no. 4, p. 1410, (2006).
- [128] M. Dhanam, R. R. Prabhu and P. K. Manoj, "Investigations on chemical bath deposited cadmium selenide thin films", Materials Chemistry and Physics, vol. 107, P. 289, (2008).
- [129] G. Shugar and J. Ballinger, "Chemical Technicians" Handbook, New York, (1996).
- [130] H. S. Bahidh, "Optical and Structural Properties of (ZnO - SnO₂) and their Mixture Prepared by Chemical Spray Pyrolysis" M.Sc. Thesis, College of Science for Women of University of Baghdad, (2009).
- [131] S. Ilcan, and Y. Caglar, "Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method", J. of optoelectronics and advanced materials, vol. 10, no. 10, pp. 2578 - 2583, (2008).
- [132] كامران ياسين قادر، هبه سعد رشيد، لقاء غالب صبحي، نادر فاضل حبوبى، خضير عباس مشجل الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل (SnO₂:3%Cu), "تأثير السمك على الخواص البصرية لأغشية الكيمياء", مجلة ديالى للعلوم الصرفة، المجلد8، العدد3، الصفحة 2222 ، (2012).

- [133] R. Ferro and J. A. Rodriguez, "Study of Some Optical Properties of CdO:F Thin Films", *J. Phys. State. Sol. (b)*, vol. 220, P. 299, (2000).
- [134] M. K. Hudait, P. Modak, and S. B. Krupanidhi, "Si incorporation and Burstein–Moss shift in n-type GaAs", *Materials Science and Engineering*, vol. 56, pp. 1-11, (1999).
- [135] S. S. Chiad, N. F. Habubi, and M. H. Abdul-Allah, "Determination the dispersion parameters and urbach tail of iron chromate doped PMMA films", *Iraqi Journal of Physics*, vol. 10, no. 17, PP. 12-17, (2012).
- [136] A. A. Al-Ghamdi, W. E. Mahmoud, "Structure and optical properties of nanocrystalline NiO thin film synthesized by sol–gel spin-coating method", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 486, P. 13, (2009).

ABSTRACT

Undoped and Zn-doped (NiO) films with volume percentage doping of (2, 4, 6 and 8 %) have been prepared by chemical spray pyrolysis method on glass substrates at a temperature of (370 °C) with spray rate of (5 ml/min). The concentration of all solutions used in this study was (0.1 M). The average thickness of the prepared films was about (400 nm). The effect of (Zn) dopant on structural and optical properties has been investigated.

XRD investigations showed that all the films were polycrystalline in nature and had a cubic structure with preferred orientation along (111) plane for all doping percentages except the films with (4%) of doping percentage where the preferred orientation was along the (002) plane. It was found that doping with Zn led to decrease in the intensity of (111) peak, while the average grain size increases as (Zn) concentration increases.

The absorbance and transmittance spectra have been recorded in the wavelength range of (300-900) nm in order to study the optical properties. It was found that the maximum transmittance increased to (~88%) at (8%) and the optical energy gap for allowed direct electronic transition was calculated using Tauc equation and it is found to be (3.59 eV) for undoped (NiO) thin films. However, the increase in doping percentage causes an increase in the value of the energy gap and it reaches (3.75 eV) for the doping percentage of (8%). These values were in good agreement with the values of energy gap obtained by taking the values of energy correspond to the peak of the first derivative of absorbance with respect to energy versus energy curve. The Urbach energy decreases as the doping percentage increases and it is found to be equal to (450 meV) for undoped (NiO) thin films and reaches (257 meV) at (8%) of doping percentage. The optical constants including (absorption coefficient, reflectivity, extinction coefficient, refractive index, real and imaginary parts of dielectric constant and optical conductivity) were also calculated as a function of photon energy.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
Diyala University
College of Sciences



Study of Structural and Optical Properties of $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}$ Thin Films Prepared By Chemical Spray Pyrolysis Method

A thesis

Submitted to the council of the college of sciences
Diyala University in partial fulfillment of the requirements for
the degree of M.Sc. in physics

By

RUDAINAH SEDEEQ ABDULSATTAR

(B.Sc. in Physics 2011)

Supervisors

Dr. Nabeel Ali Bakr
Assist Professor

Dr. Ziad Tariq Khodair
Lecturer

2013 A.D.

1434 A.H.