

تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

سامي سلمان جواد* أسعد أحمد كامل** أسامة زيد عبد**

*قسم الفيزياء- كلية التربية- الجامعة المستنصرية

**قسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة ديالى

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة تأثير السمك على المعلمات التركيبية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري والمرسية على قواعد ساخنة من الزجاج بدرجة حرارة (400°C), وقد كانت الأغشية المحضرة بأسمك مختلفة (140, 180, 240, 280, 330) nm, وبينت الدراسة ان زيادة السمك تؤدي الى تغير في قيم المعلمات التركيبية لأغشية أكسيد النيكل.

الكلمات الدالة: الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل, تأثير السمك, التحلل الكيميائي الحراري.

Effect of Thickness on the Structural Parameters of (NiO) films Prepared by the Chemical Spray Pyrolysis

S. S. Chiad *, A.A.Kamel **, O.Z.Abed **

* Physics Department , College of Education, Al_ Mustansiriyah University.

** Physics Department , College of Science , University of Diyala .

Received 19 May 2013 ; Accepted 8 September 2013

Abstract

In this research; The effect of thickness on the structural parameters of oxide nickel thin films (NiO) prepared by the chemical spray pyrolysis and deposited on the glass substrates heated at (400°C).where the prepared thin films have a different thickness (140, 180, 240,

280, 333) nm. The study showed that; the increase in thickness changed the structural parameters values are changed for the prepared thin films.

Keyword: oxide nickel thin films, effect of thickness, chemical spray pyrolysis.

المقدمة

يمتلك أكسيد النيكل (NiO) التركيب البلوري المشابه لتركيب كلوريد الصوديوم (Na Cl), أي من نوع مكعب متمركز الأوجه (Fcc), ذو توصيلية كهربائية من النوع الموجب (p-type) [1]. يستخدم أكسيد النيكل في كثير من التطبيقات أهمها [2-5]: في صناعة الخزف الكهربائية مثل الثرمستورات و أصباغ النظارات والخزف والتزجيج، أقطاب كهربائية في الاجهزة البصرية و الالكترونية و إنتاج السبائك وصناعة السيراميك, وقد فاز العالم الفيزيائي (شارل أدور اغيوم) في جائزة نوبل لعام 1920 لدوره في إنتاج سبائك النيكل الصلب، في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضا ببطارية أديسون وهي مكونة من خلايا الوقود والكثير من أملاح النيكل والمواد المحفزة, وقد تم في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن.

يهدف البحث الحالي الى امكانية تحضير اوكسيد النيكل بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ودراسة بعض المعلمات التركيبية ودراسة طوبوغرافية السطح باستخدام مجهر القوى الذرية.

العمل التجريبي

تم تحضير أغشية أكسيد النيكل (NiO) وبأسمك منتخبة (140, 180, 240, 280, 330) nm من اذابة أسيتات النيكل المائية في 100 ml من الماء المقطر وبتراكيز (0.01M), ولمعرفة وزن أسيتات النيكل المطلوب اذابتها في الماء المقطر تم استخدام العلاقة الآتية :-

$$M = (W_t / M_{wt}) \times [(1000/v)] \text{ -----(1)}$$

اذ ان

M: التركيز المولاري ويساوي 0.1.

W_t : وزن مادة نترات النيكل.

M_{wt} : الوزن الجزيئي لنترات النيكل.

V: حجم الماء المقطر ويساوي (100ml).

ويتم تحريك المحلول بشكل مستمر بواسطة الخلاط المغناطيسي لضمان عملية التجانس الجيد للمحلول لمدة (30 min) , بعدها يتم ترويض المحلول بواسطة جهاز المرذاذ على القواعد الزجاجية المسخنة بدرجة حرارة (400°C), وبفعل عملية التحلل الكيميائي الحراري يتم ترسيب أغشية أكسيد النيكل وحسب المعادلة الآتية :-



أذ كانت الأغشية المحضرة ذات تجانس جيد وشديدة الالتصاق بالقاعدة وخالية من التشققات والتقوُّب الأبرية , وأن الظروف الملائمة لتحضير هذه الأغشية تتلخص بما يلي :-

- 1- درجة حرارة القاعدة 400°C .
 - 2- معدل الترسيب $10\text{ cm}^3/\text{min}$.
 - 3- ضغط الهواء 10^5 pa .
 - 4- المسافة بين جهاز الترسيب والقاعدة $(29 \pm 1\text{ cm})$.
 - 5- زمن التريذ (7 s) .
 - 6- الزمن بين تريذتين متتاليتين (2 min) .
- تم تسجيل القياسات البصرية والتي تشمل قياس طيفي الامتصاصية (Absorbance) والنفاذية (Transmittance) لمدى الأطوال الموجية $(300-900\text{ nm})$ باستخدام المطياف ذي الحزمتين (Visible UV - 1650 UV - Recording Spectrophotometer) المجهز من قبل شركة (shimadzu) اليابانية, أذ أجريت جميع القياسات في الظروف الاعتيادية للمختبر.

النتائج والمناقشة

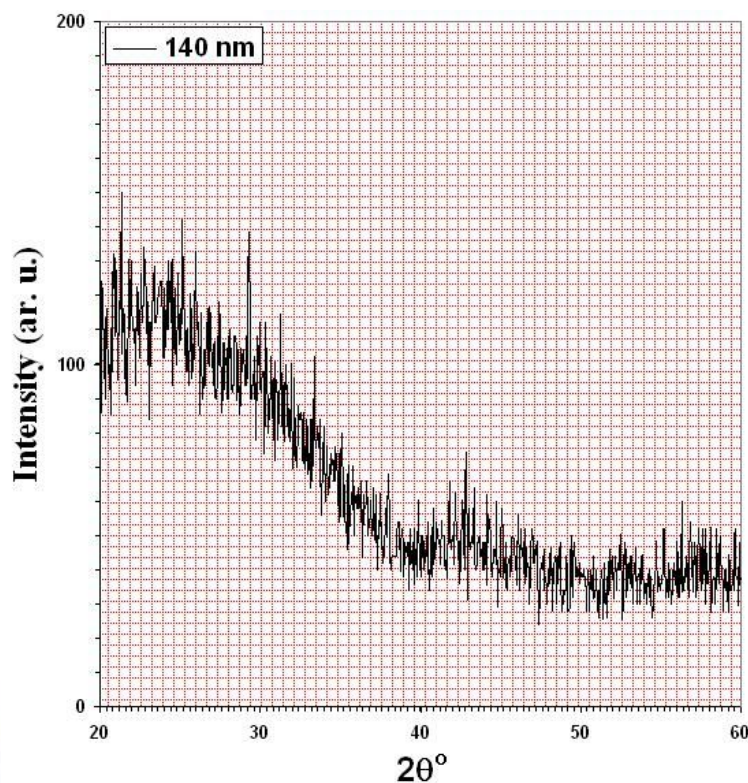
1- نتائج الفحوصات التركيبية

* نتائج فحص (XRD)

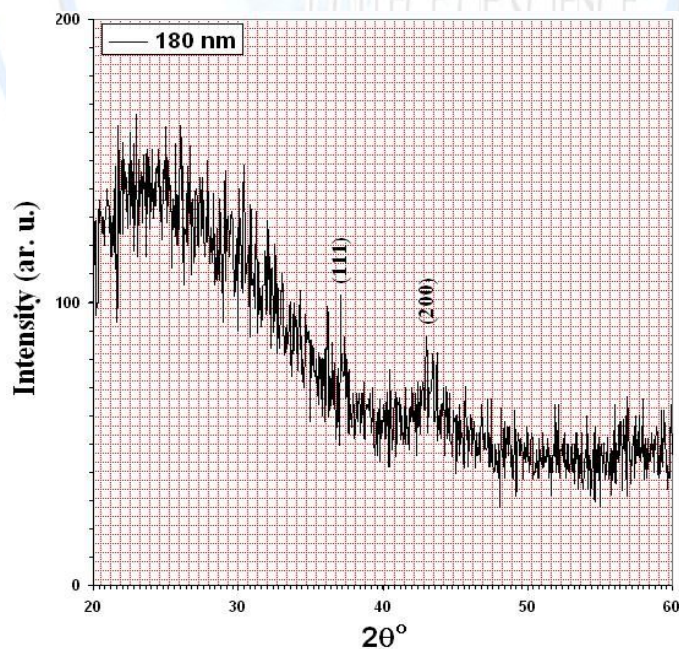
تم التعرف على طبيعة دراسة حيود الأشعة السينية, أذ أظهرت نتائج الفحص بحيود الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات السمك المختلف الموضحة في الأشكال (1), (2), (3), (4), (5) وللاسمك $(180, 240, 280, 330\text{ nm})$ ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع المكعب (Cubic), أما بالنسبة للغشاء ذي السمك (140 nm) فقد تبين بأنه ذو تركيب عشوائي (Amorphous), وقد كان الاتجاه السائد هو (200) للأغشية ذات السمك $(180, 240, 280\text{ nm})$, أما الاتجاه السائد للغشاء ذي السمك (330 nm) هو (111) .

تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

سامي سلمان جواد* أسعد أحمد كامل** أسامة زيد عيد**



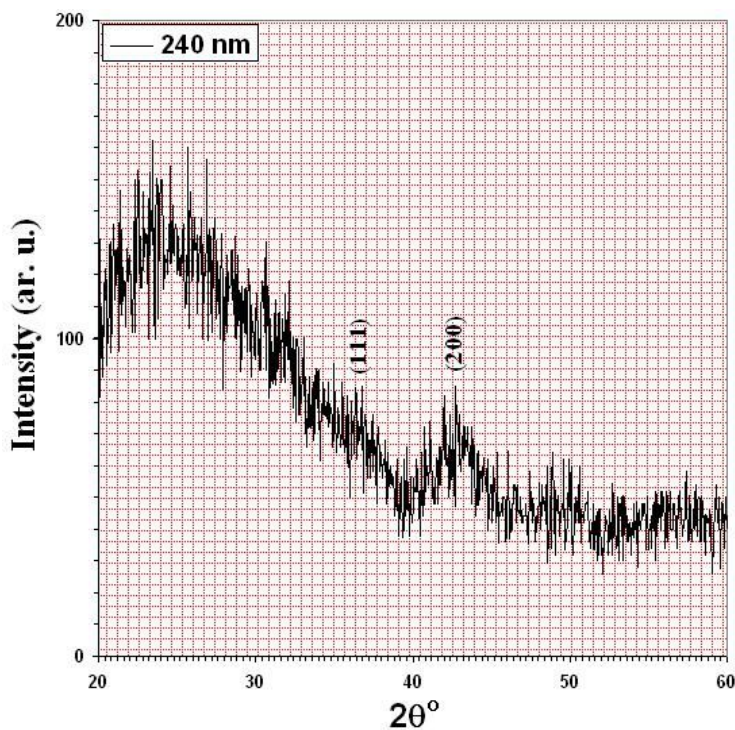
الشكل (1) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء NiO بسمك (140 nm).



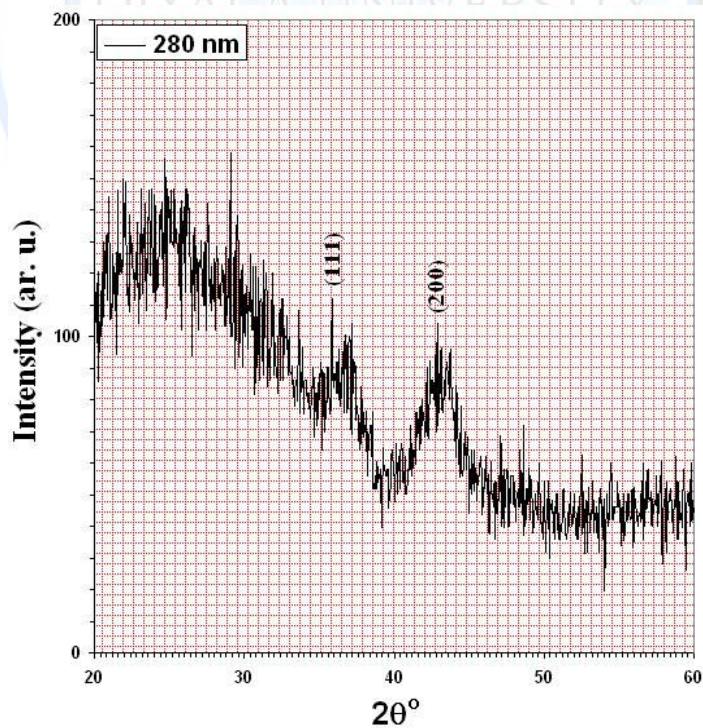
الشكل (2) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء NiO بسمك (180 nm).

تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

سامي سلمان جواد* أسعد أحمد كامل** أسامة زيد عيد**



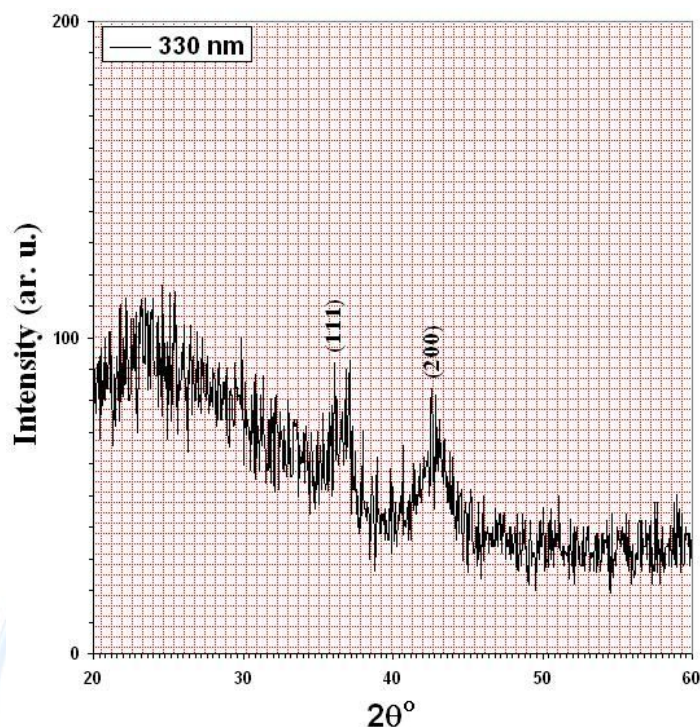
الشكل (3) مخطط حيود الأشعة السينية لأغشاء NiO بسمك (240 nm).



الشكل (4) مخطط حيود الأشعة السينية لأغشاء NiO بسمك (280nm).

تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

سامي سلمان جواد* أسعد أحمد كامل** أسامة زيد عيد**



الشكل (5) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء NiO بسمك (330 nm).

والجدول (1) يوضح مواقع القمم والتي تتفق الى حد ما مع بطاقة الفحص القياسية (JCPDS).

جدول (1) مواقع القمم لأغشية اوكسيد النيكل.

JCPDS				t (nm)	2θ (deg)	h	k	l
2θ (deg)	h	k	l	180	43.3874	2	0	0
						1	1	1
43.297	2	2	0	240	42.8579	2	0	0
						1	1	1
37.280	1	1	1	280	43.6815	2	0	0
						1	1	1
				330		2	0	0
					37.1	1	1	1

*حساب المعلمات التركيبية:-1- المسافة بين المستويات البلورية Interplaner Spacing (d_{hkl}) :-

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية (d) باستخدام قانون براك وبموجب العلاقة الآتية [6]:

$$n_r \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_B \quad (1) \dots\dots\dots$$

إذا ان:

θ_B : زاوية براك.

λ : الطول الموجي.

n_r : عدد صحيح يسمى رتبة الانعكاس ($n = 1, 2, 3, \dots$).

d_{hkl} : المسافة البينية بين مستويين متجاورين.

أذ وجد أن المسافة بين المستويات الذرية لأغشية أكسيد النيكل والمبينة في الجدول (2) تتفق الى حد ما مع مثيلاتها في بطاقة (JCPDS).

الجدول (2) المسافة بين المستويات البلورية (d) و ثابت الشبكة (a).

JCPDS							
$a_0 \text{ \AA}$	$t(\text{nm})$	$a_0 \text{ \AA}$	$d \text{ \AA}$	$d \text{ \AA}$	h	k	l
4.1769	180	4.166	2.083	2.088	2	0	0
					1	1	1
	240	4.216	2.108	2.088	2	0	0
					1	1	1
	280	4.14	2.070	2.088	2	0	0
					1	1	1
	330	4.193			2	0	0
			2.421	2.41	1	1	1

2- ثوابت الشبكة Lattice Constants (a):

تم حساب ثابت الشبكة بالنسبة للتركيب المكعب بموجب العلاقة الآتية [7]:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}} \quad \dots\dots\dots(2)$$

اذ ان: h, k, ℓ تمثل معاملات ميلر.

أذ وجد أن قيم ثابت الشبكة تتفق بشكل جيد مع مثيلاتها في بطاقة (JCPDS), وكما موضح في الجدول (3).

3- عامل التشكيل Texture Coefficient ($T_{c(hkl)}$):

يمكن وصف التوجيه التفضيلي لمستوي البلورة (hkl) في الأغشية متعددة التبلور من علاقة (Joseph and Manoj) الآتية [8]:

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{o(hkl)}}{\frac{1}{M} \sum I_{(hkl)} / I_{o(hkl)}} \quad \dots\dots\dots(3)$$

إذ ان :

$I_{(hkl)}$: الشدة المقاسة.

$I_{o(hkl)}$: الشدة القياسية الموجودة في بطاقة (JCPDS).

M : تمثل عدد الانعكاسات في نمط حيود الأشعة السينية.

أذ وجد أن قيم عامل التشكيل تتغير بتغير سمك الغشاء وكما موضح في الجدول (3).

4- معدل الحجم الحبيبي Average grain size (D_{av}):

تم حساب معدل الحجم الحبيبي من علاقة شيرر الآتية [9]:

$$D_{av} = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad \dots\dots\dots(4)$$

إذ ان:

B : هي عرض المنحنى لمنتصف القمة

λ : يمثل الطول الموجي للحزمة الساقطة

أذ وجد أن معدل الحجم الحبيبي يقل بزيادة سمك الغشاء مايدل على انخفاض نسبة التبلور وكما موضح في الجدول (3).

5- كثافة الانخلاعات (δ) Dislocation Density:-

يمثل كثافة الأنخلاعات عدد خطوط الأنخلاعات التي تقطع وحدة مساحة في تلك البلورة، وهي تمثل النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الأنخلاعات وحجم البلورة، وقد تم حساب كثافة الأنخلاعات باستخدام علاقة (Williamson and Smallmans) الآتية [10]:

$$\delta = \frac{1}{D_{av}^2} \dots \dots \dots (5)$$

أذ وجد أن كثافة الأنخلاعات تزداد بزيادة سمك الغشاء مما يدل على قلة التجانس ويؤكد على أن نسبة التبلور قد قلت نتيجة لزيادة كثافة الأنخلاعات وكما موضح في الجدول (3).

6- عدد البلورات (N) Number of crystals:-

تم حساب عدد البلورات لوحدة المساحة من العلاقة الآتية [11]:

$$N = t / D^3 \dots \dots \dots (6)$$

أذ أن:

N: عدد البلورات لوحدة المساحة.

t: السمك.

أذ وجد أن عدد البلورات يزداد بزيادة سمك الغشاء المحضر.

الجدول (3) قيم عامل التشكيل، معدل الحجم الحبيبي، كثافة الأنخلاعات،

وعدد البلورات لأغشية أوكسيد النيكل وبأسماء مختلفة.

t (nm)	(T_c)	nm D_{av}	$\square\square\square \times 10^{11} / \text{cm}^2$	$N \times 10^{15} \text{m}^{-2}$
180	1.117	51	0.384	1.356
240	1.639	25	1.6	15.36
280	1.257	16	3.906	68.35
333	1.724	15	4.444	97.77

*نتائج فحص (AFM)

أظهرت نتائج الفحص بمجهر القوة الذرية (AFM) أن معدل خشونة السطوح للأغشية المحضرة يقل مع زيادة السمك السمك كما وأن قيم جذر مربع المعدل (RMS) تقل بزيادة السمك، وبما أن قيم جذر معدل المربع تتناسب طردياً مع قيم معدل الحجم الحبيبي مما يدل على أن نتائج مجهر القوى الذرية تتفق مع نتائج حيود الأشعة السينية، وكما موضح في الجدول (4).

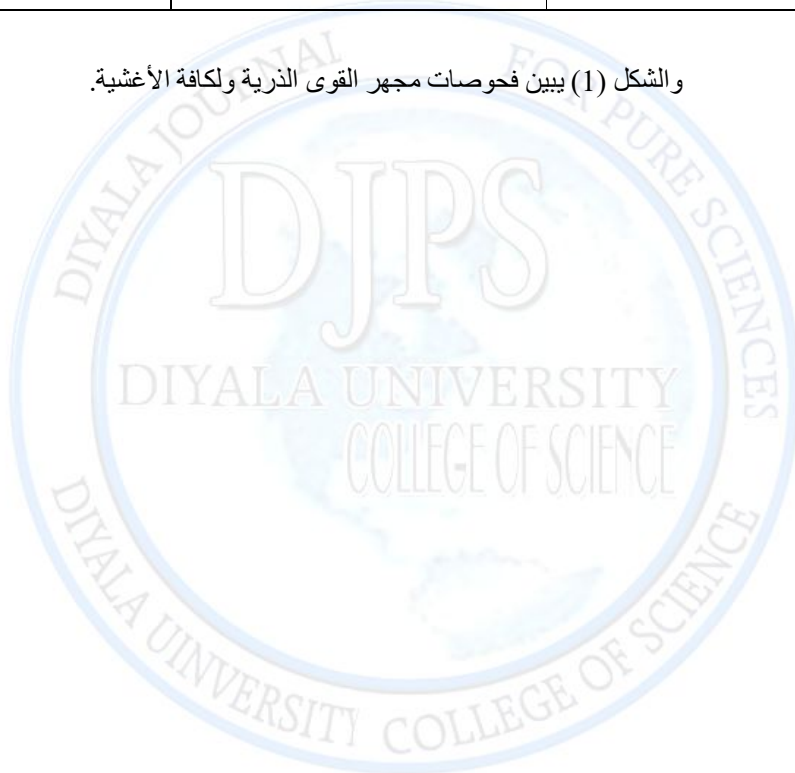
تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

سامي سلمان جواد* أسعد أحمد كامل** أسامة زيد عيد**

الجدول (4) يبين نتائج الفحص بمجهر القوة الذرية (AFM) لأغشية أكسيد النيكل.

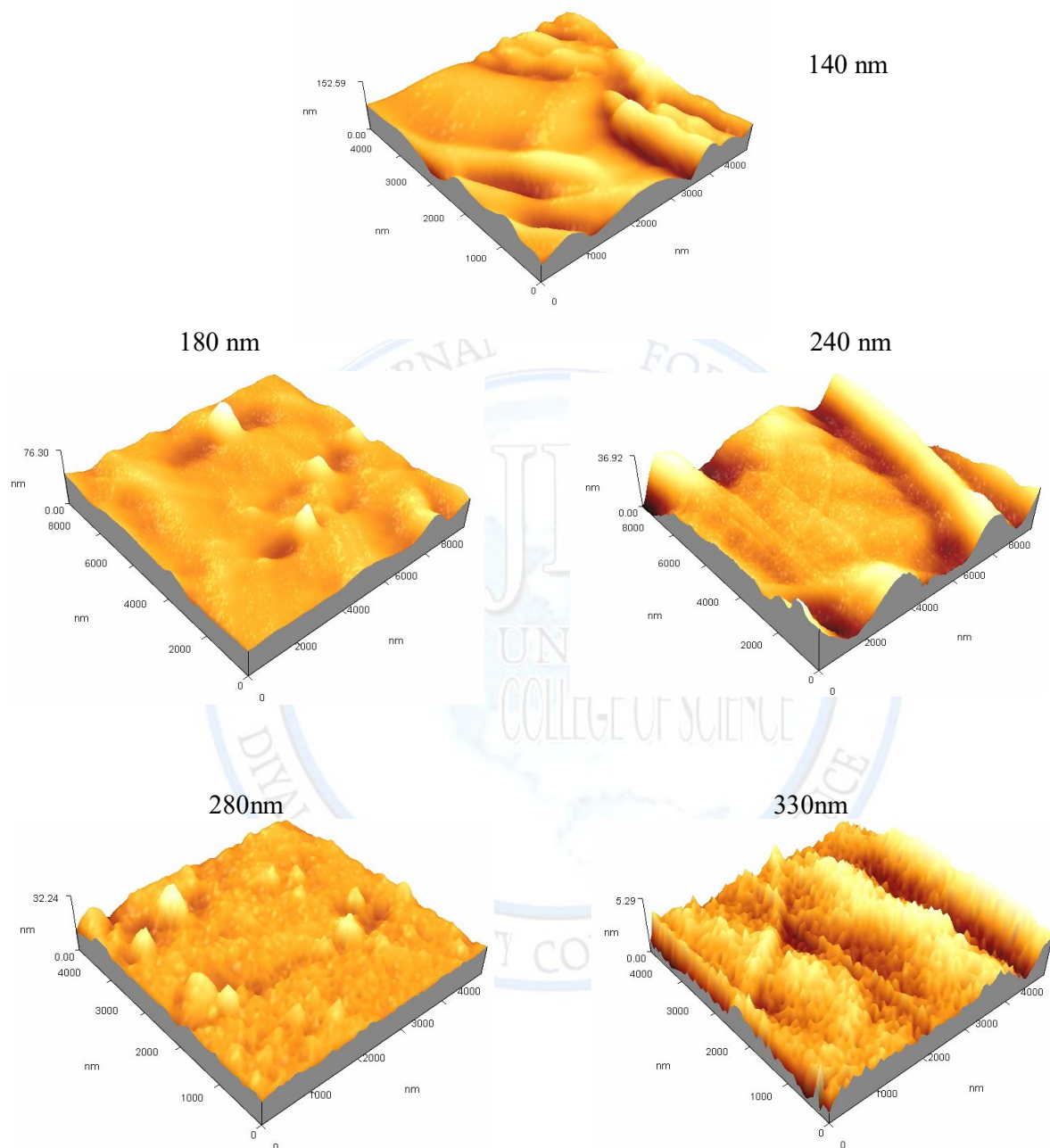
Sample	Surface roughness (nm)	RMS (nm)
140	11.3	15.5
180	4.04	5.49
240	2.45	4.73
280	1.26	1.38
330	0.617	0.787

والشكل (1) يبين فحوصات مجهر القوى الذرية ولكافة الأغشية.



تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

سامي، سلمان جواد * أسعد أحمد كامل ** أسامة زيد عيد **



الشكل (6) الفحص بمجهر القوة الذرية لأغشية أوكسيد النيكل ولأسمك مختلفة.

الاستنتاجات

- 1- تبين من نتائج الفحوصات التركيبية لأغشية اوكسيد النيكل المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ولمديات السمك قيد الدراسة انها ذات تركيب متعدد التبلور عدا الغشاء ذي السمك (140 nm) فكان عشوائيا (Amorphous).
- 2- الاتجاه السائد للأغشية ذات السمك nm (180, 240, 280) كان (200) في حين الاتجاه السائد للغشاء ذي السمك (330) هو (111).
- 3- أن معدل خشونة السطوح للأغشية المحضرة يقل مع زيادة السمك كما وأن قيم جذر مربع المعدل (RMS) تقل بزيادة السمك, وبما أن قيم جذر معدل المربع تتناسب طرديا مع قيم معدل الحجم الحبيبي مما يدل على أن نتائج مجهر القوى الذرية تتفق مع نتائج حيود الأشعة السينية.

المصادر

1. A. M. Bakry and S. A. Mahmoud, "Effect of substrate Temperature on the optical Dispersion of sprayed Nickel oxide thin films", University of Hail, (2010).
2. D. I. Franta, B. N. scu, L. Thomas, P. Richar and M. Guyot, "Optical properties of NiO thin films prepared by pulsed Laser deposition technique", Applied surface science, 244 (2005) 426.
3. 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, 5 (2010) 22.
4. A. M. Bakry and S. A. Mahmoud, "Effect of substrate Temperature on the optical Dispersion of sprayed Nickel oxide thin films", University of Hail, (2010).
5. D. Adler and J. Feinleib, "phys". Rev. B2 (1970) 3112.
6. c. Atamirano, G. Torres, R. Castandew, O. Jimeuz, J. Marques and J. Imenes, Superficies, vol. 13, (2001) 66.
7. P. Mitra, Khan, "Materials chemistry and physics", (2008) 98
8. Rajeh kumar, Neeraj khare, Vijay kumar, and Bhalla, Applied Surface Science, 7 (2008) 254.
9. R.M.Jr, D.L.Morel, C.S.Ferekides, "Thin Solid Films" (2005) 484.
10. M. G. Sridharan, S. K. Narayanclass, D. Mangalaraj and H. chuel lee, Journal of optoelectronics and Advanced Materials, 8 (2005).
11. مؤيد جبرائيل يوسف, "فيزياء الحالة الصلبة", مطبعة جامعة بغداد, الجزء الثاني, (1989).