

دراسة الخصائص البنيوية لأفلام رقيقة محضرة من خليط أكاسيد الزنك والنيكل بطريقة

البخ الحراري

أ.د. ناصر سعد الدين أ.د. أحمد خضرو

طالب الماجستير عمار محمد محمد

جامعة البعث - كلية العلوم - قسم الفيزياء

الملخص

تم في هذا البحث، تحضير أفلام رقيقة من خليط أكاسيد الزنك والنيكل بنسب وزنية مختلفة على ركائز زجاجية من النوع العادي عند الدرجة 450°C باستخدام تقنية البخ الحراري (spray pyrolysis) لمحاليل بادئة من خلات الزنك $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ وخلات النيكل $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

درست الخصائص البنيوية للأفلام المحضرة باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية XRD حيث تم حساب ثوابت الشبكة البلورية والبعد بين المستويات البلورية d والحجم الحبيبي D والانفعال ϵ ولوحظ أنه بزيادة تركيز الزنك يزداد الحجم البلوري وتحسن البنية البلورية للأفلام المحضرة.

كما بينت النتائج أن الأفلام المحضرة تملك طورين بلورين وهي متعددة التبلور ولوحظ عند زيادة نسبة النيكل تملك الأفلام بنية مكعبية وعند زيادة نسبة الزنك تملك الأفلام بنية سداسية ولوحظ اتجاهين مفضلين وفق المحور [200] للبنية المكعبية والمحور [002] للبنية السداسية تبعاً لنسبة كل من الزنك والنيكل.

الكلمات المفتاحية: أكسيد النيكل، أكسيد الزنك، البخ الحراري، XRD

A Study of the structural properties of thin films prepared from a mixture of zinc and nickel oxides by a method Thermal spray

Abstract

In this paper, thin films were prepared from a mixture of zinc and nickel oxides with different volumetric proportions on glass substrates of the normal type at 450°C by using thermal spray technology for starting solutions of zinc acetate $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ and nickel acetate $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$.

The structural properties of the films prepared using an XRD diffraction device were studied, where the crystal lattice constants were calculated, the distance between the crystalline levels d , the particle size D and the strain. It was observed that with increasing zinc concentration, the crystal size increased and the crystal structure of the prepared films improved.

The results also showed that the prepared films have two crystal phases, which are multi-crystallized, and it was observed when the percentage of nickel increased, the films had a cubic structure, and when the zinc percentage increases the films had a hexagonal structure and two preferred directions are observed according to the axis $[200]$ for the cubic structure and $[002]$ for the hexagonal structure, according to the ratio of zinc and nickel.

Keywords: Nickel oxide, Zinc oxide, Thermal spray, XRD

1. مقدمة:

تعد فيزياء الأفلام الرقيقة واحدة من الفروع الهامة في فيزياء الحالة الصلبة [6][1] حيث المادة الصلبة تصبح غشاء رقيق عند تحضيرها على شكل طبقات رقيقة مرسبه على أساس صلب بالطرق الفيزيائية أو التفاعلات الكيميائية وهذا من أجل معرفة خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي [2][3].

شهد مجال الأفلام الرقيقة تقدماً كبيراً نظراً لخواصها المميزة وأهميتها الكبيرة فقد تعددت استخداماتها وتطبيقاتها العملية والصناعية في مجالات متعددة [4] منها الالكتروضوئية والكهروضوئية والالكتروكيميائية.

يطلق على الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conducting Oxides) اختصاراً (TCOs) وهي عبارة عن أنصاف نواقل مكونة من اتحاد معدن مع الأكسجين مثل: ZnO ، In_2O_3 ، SnO_2 . تُعتبر دراسة مركبات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) ذات أهمية كبيرة تبعاً لخصائصها المميزة حيث تستخدم في العديد من التطبيقات التكنولوجية [5]. يعتبر أكسيد الزنك ZnO مركب كيميائي نصف ناقل من عائلة الأكاسيد الناقلة الشفافة ذو ناقلية من نوع n وذو مجال عريض ومباشر من مرتبة $3.37eV$ عند درجة حرارة الغرفة ويملك طاقة ارتباط اكسيتونية من مرتبة $60 meV$ ، كما أنه مستقر كيميائياً وحرارياً [7][8]. جعلت هذه الخصائص أكسيد الزنك مادة جذابة لعدد كبير من التطبيقات مثل الثنائيات المصدرة للضوء في المجالين الأزرق وفوق البنفسجي UV والحساسات الغازية وأجهزة الأمواج فوق الصوتية وغيرها [9][10]. يتبلور أكسيد الزنك وفق البنية السداسية من نوع wurtzite بثوابت شبكية $a = 3.249A^0$ و $c = 5.205A^0$ [11] حيث تتوضع ذرات الزنك على رؤوس رباعي الوجوه وتحاط كل ذرة زنك بأربع ذرات أكسجين بحيث يتم تهجين الكترونات الزنك في المدار d بالكترونات الأكسجين في المدار p [12]. بينما يعتبر أكسيد النيكل NiO نصف ناقل من عائلة الأكاسيد

الناقلة الشفافة ذو ناقلية من نوع p [13] و تملك أفلام أكسيد النيكل مجال محذور كبير يتراوح بين (3.15ev إلى 4ev) [14]. يتبلور أكسيد النيكل وفق بنية بلورية مكعبة متمركزة الوجوه ثابت الشبكة البلورية له $a = 4.177\text{\AA}$ [13] ويتميز أكسيد النيكل بأنه مادة مغناطيسية عكسية [15] ، كما أن له نقطة انصهار عالية جدا تقريبا 2000C^0 لذا يتمتع بالمثانة و الاستقرار الكيميائي [16]. تكمن أهمية أفلام أكسيد النيكل باستخدامها بالعديد من التطبيقات العلمية والصناعية حيث تستخدم في الخلايا الشمسية والحساسات الغازية وكطبقات مانعة للانعكاس ومرابا الليزر والمرشحات أحادية اللون والالكترونيات الضوئية وغيرها... [17] ويعتبر كل من الأكسيدين من المواد الغير سامة ومتوفرة بنسبة كبيرة في الطبيعة، وهما مادتين معروفتين بخصائصهما ، وهي واحدة في مجال التطبيقات الضوئية وتعتمد خصائصهما بشكل كبير على حالة السطح وتكافؤ اوكسجين البلورات، وتختلف خصائصها باختلاف طرائق تحضير الأفلام الرقيقة لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل منها الكيميائية ومنها الفيزيائية [18].

تحضر عادة الأفلام الرقيقة من أكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطرائق وتقنيات متعددة منها ترسيب البخار الكيميائي CVD والترسيب الالكتروكيميائي و sol-gel والترديد المغنطروني والليزر النبضي والبخ الحراري وغيرها... [19] [20]. تم في هذا البحث اختيار طريقة البخ الحراري وهي من أهم الطرق الفيزيائية التي تعتمد على التفاعل مع سطح الركيزة وتعتبر طريقة البخ الحراري (Spray Pyrolysis) الطريقة الأبسط والأرخص لإنتاج أفلام رقيقة تستخدم في التطبيقات الصناعية ومن ميزاتها بساطتها في تحضير أفلام رقيقة نقية ومثابة تجريبياً وعلى مساحات واسعة ، كما يمكن تحضير أفلام من مواد ذات درجات انصهار مرتفعة يصعب تحضيرها بطرائق أخرى بالإضافة إلى انها تقنية اقتصادية كون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو أجهزة معقدة ومكلفة، حيث يمكن إضافة شوائب مختلفة النوع والتركيز وتغيير عوامل الترسيب كنوع الركيزة

المستخدمة ودرجة حرارتها وتركيب المحلول ومعدل تدفقه والمسافة بين فوهة البخ والركيزة للحصول على أفلام ذات خواص ضوئية وكهربائية بمواصفات معينة [21].

2- أهداف البحث:

1- تحضير أفلام رقيقة من خليط أكاسيد الزنك والنيكل بنسب وزنية مختلفة على ركائز من الزجاج العادي بتقنية البخ الحراري الكيميائي.

2- دراسة الخصائص البنيوية للأفلام المحضرة.

3 - مواد وطرق البحث:

3 - 1 - الأجهزة والأدوات المستخدمة:

1. جهاز ترسيب الأفلام الرقيقة مصنع محلياً يعتمد طريقة البخ الحراري الكيميائي في الترسيب، يتألف من جهاز تسخين الركائز وفوهة البخ وعادم للغاز يتم تزويده بمولد لتأمين الهواء المضغوط لتوليد معدل تدفق مستمر ومزود بحساس حراري لقياس درجة حرارة الركيزة.

2. جهاز انعراج الأشعة السينية نوع XRD-PW1840 إنتاج شركة PHILIPS مربوط مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيوف الانعراج.

3. جهاز تنظيف الركائز بالأمواف فوق الصوتية نوع Transsonic T700/H

4. مواد كيميائية نقية %99.9 من خلات النيكل $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ وخلات الزنك $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ والإيثانول (C_2H_5OH) وحمض الخل (CH_3COOH).

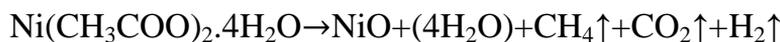
5. شرائح زجاجية من النوع العادي.

3 - 2 - تحضير العينات:

تم استخدام ركائز زجاجية من النوع العادي وتم تنظيفها باستخدام تقنية الأمواج فوق الصوتية نوع الجهاز (Transsonic T700/H) ثم غمر هذه الركائز بمراحل عدة بمحلول الإيثانول وحمض كلور الماء وتنظيفها بالماء المقطر وتجفيفها جيداً للتخلص من الرواسب والشوائب حتى الوصول إلى قطرة مستمرة على سطح الركيزة لأن وجود مثل هذه الرواسب يؤثر في خصائص الفلم المحضر ويمنع استمرارية طبقة الفلم وبالتالي تحدث الانخلاعات غير المرغوب بها.

تم تحضير أفلام رقيقة من خليط أكاسيد الزنك والنيكل بنسب وزنية مختلفة وبتراكيز مولي 1M (0,5-0,5)(0,6-0,4)(0,7-0,3)(0,9-0,1) باستخدام محلول خلات النيكل $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ وهي مادة صلبة ذات لون أخضر كتلتها المولية (248.87 g/mol) وكتافتها (6.67 g/cm^3) ومحلول خلات الزنك $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ وهي مادة بشكل مسحوق أبيض اللون كتلتها المولية (219.5 g/mol) وبنقاوة (99%) حيث تم حل وزن مناسب من ملح خلات النيكل في خليط من الماء المقطر والإيثانول (24ml) ثم حل وزن مناسب من ملح خلات الزنك في خليط من الماء المقطر والإيثانول (24ml) ثم تم الخلط بين المحلولين بنسب وزنية محددة كما هي مبينة في الجدول (1) و أضيفت بضع قطرات من حمض الخل لزيادة شفافية المحلول ثم وضع المحلول الناتج حجمه (30ml) على خلاط مغناطيسي وبدرجة حرارة $85C^0$ لحين تجانس المحلول.

تم وضع الركائز الزجاجية في حجرة البخ على مسافة 30cm عن فوهة البخ وبدأت عملية الترسيب عند الدرجة 450C⁰. تم تشكل طبقة خليط أكسيد النيكل وأكسيد الزنك على سطح الركيزة وفق المعادلتين الكيميائيتين التاليتين [6]:



الجدول (1): يبين النسب الحجمية للمحلول المستخدم في تحضير الأفلام:

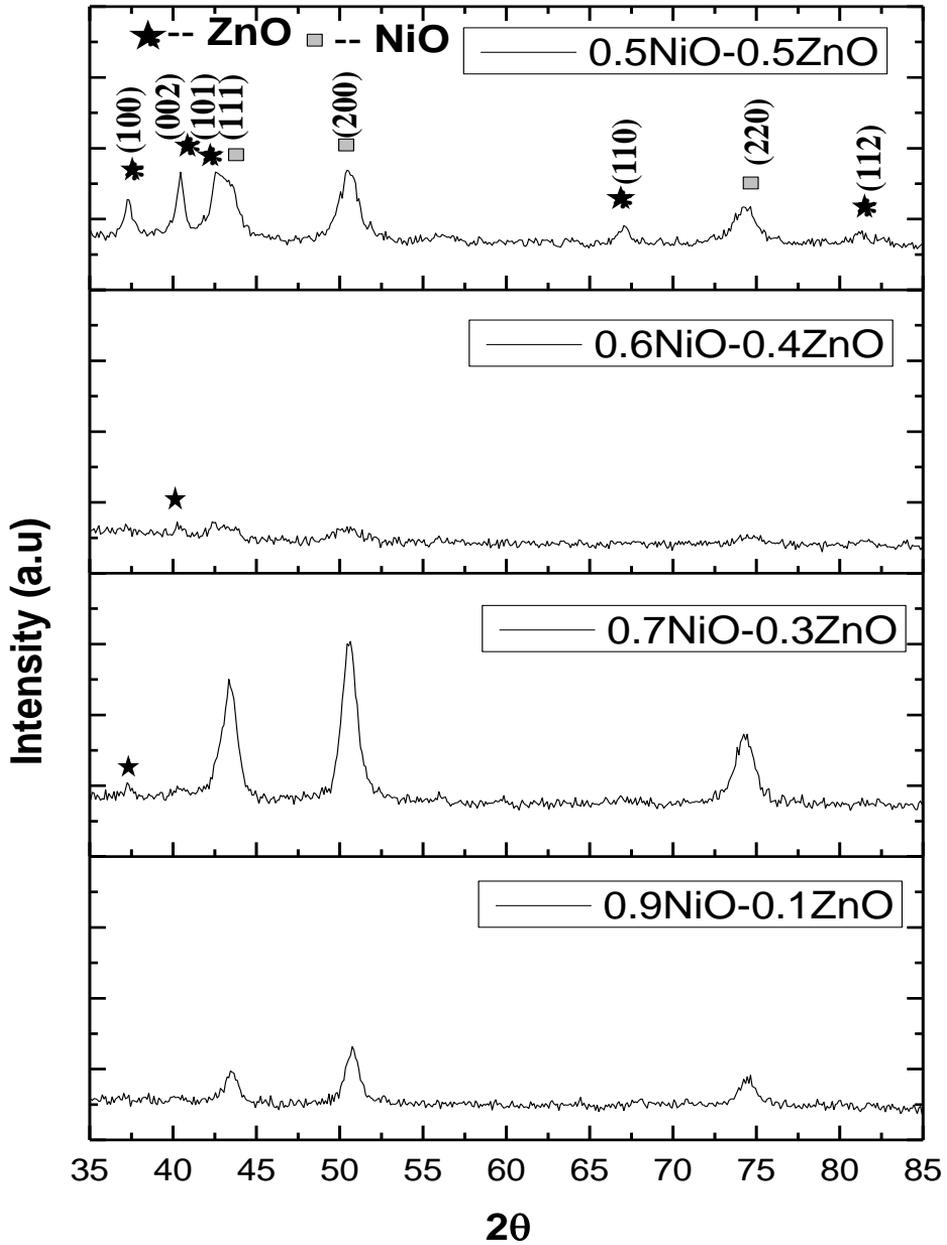
النسب	خلات النيكل المائية Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	خلات الزنك المائية Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O
NiO _{0,9} -0,1ZnO	27ml	3ml
NiO _{0,7} -0,3ZnO	21ml	9ml
NiO _{0,6} -0,4ZnO	18ml	12ml
NiO _{0,5} -0,5ZnO	15ml	15ml
NiO _{0,4} -0,6ZnO	12ml	18ml
NiO _{0,3} -0,7ZnO	9ml	21ml
NiO _{0,1} -0,9ZnO	3ml	27ml

4-النتائج والمناقشة:

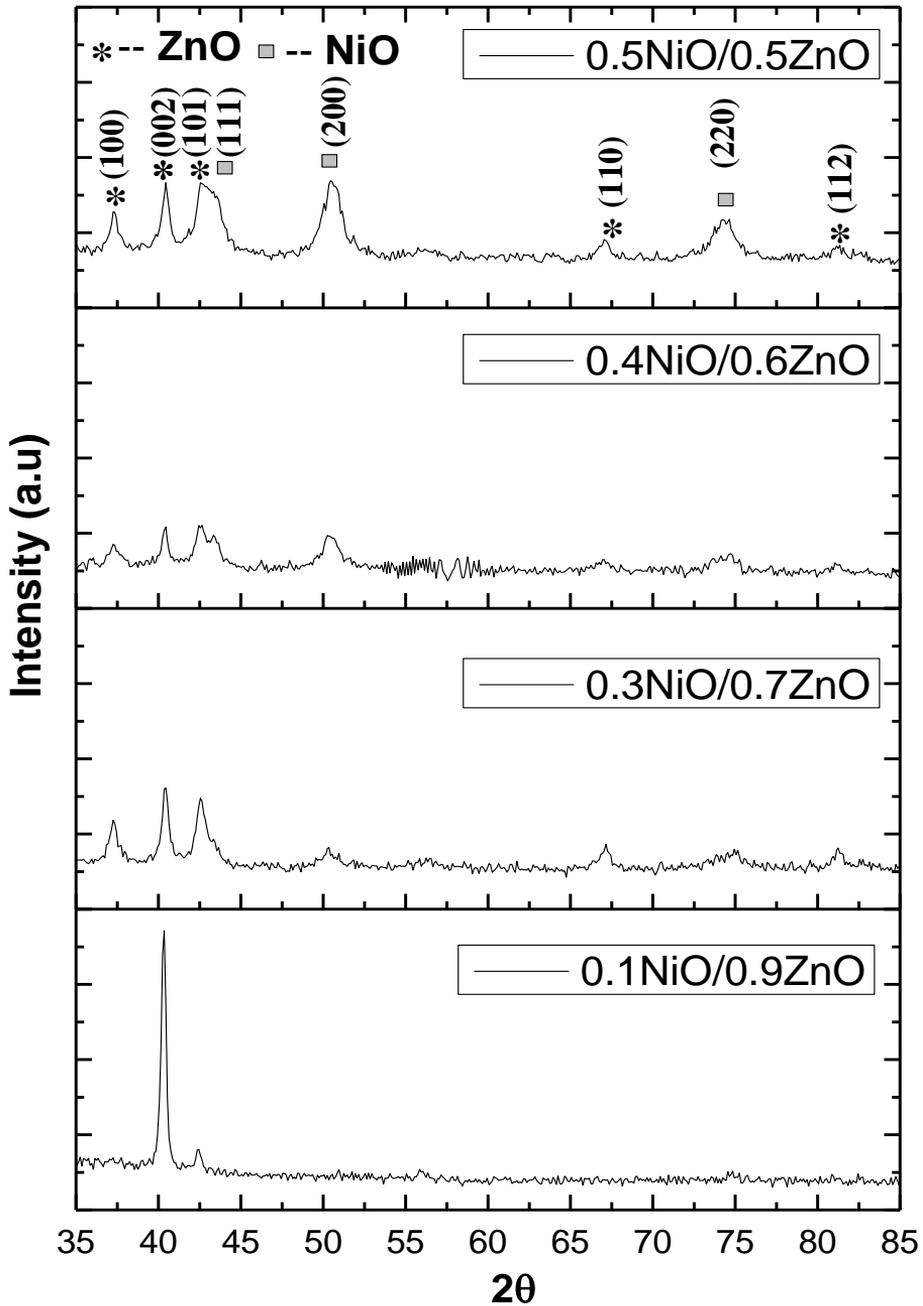
1-4-الدراسة البنوية Structural Characterization

تم استخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD لدراسة البنية البلورية للعينات المحضرة بنسب وزنية مختلفة.

يبين الشكل (1) والشكل (2) أطيف انعراج الأشعة السينية X-ray للأفلام المحضرة عند النسب الوزنية المختلفة:



الشكل (1) أطياف انعراج الأشعة السينية للأفلام المحضرة عند زيادة تركيز الزنك.



الشكل (2) أطيف انعراج الأشعة السينية للأفلام المحضرة عند زيادة تركيز النيكل.

نلاحظ من الشكل (1) عدم ظهور قمم لأكسيد الزنك عند النسبة $NiO_{0,9-0,1}ZnO$ والقمم تعود فقط لأكسيد النيكل ويرجع ذلك الى أن التركيز الأكبر يعود لأكسيد النيكل أي أن ذرات النيكل حلت مكان ذرات الزنك في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك أما عند النسبتين $NiO_{0,6-0,4}ZnO-NiO_{0,7-0,3}ZnO$ نلاحظ بدء ظهور قمم صغيرة عند زوايا الانعراج $2\theta = 37.33$ و $2\theta = 40.22$ تعود لأكسيد الزنك يرجع الى زيادة نسبة الزنك في الأفلام المحضرة ونلاحظ عند النسبة $NiO_{0,6-0,4}ZnO$ انخفاض في حدة القمم لأكسيد النيكل بشكل كبير ويعزى ذلك الى تخرب البنية البلورية و بدء ظهور الطورين، كما نلاحظ من الشكل (2) عدم ظهور قمم واضحة لأكسيد النيكل عند النسبة $NiO_{0,1-0,9}ZnO$ والقمم تعود فقط لأكسيد الزنك لأن التركيز الأكبر يعود لأكسيد الزنك أي أن ذرات الزنك حلت مكان ذرات النيكل في الشبكة البلورية لأكسيد النيكل أما عند النسبتين $NiO_{0,4-0,6}ZnO-NiO_{0,3-0,7}ZnO$ نلاحظ بدء ظهور قمم واضحة عند زوايا الانعراج $2\theta = 50.30$ $2\theta = 74.89$ $2\theta = 43.46$ $2\theta = 50.25$ $2\theta = 74.69$ تعود لأكسيد النيكل بسبب زيادة نسبة النيكل [22][25]. ويتبين من الشكلين (1)(2) ظهور قمم واضحة جداً عند النسبة المتساوية المحضرة $NiO_{0,5-0,5}ZnO$ تعود لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل معاً يرجع ذلك الى تساوي نسبة كلا من الزنك والنيكل وبالتالي ظهور الطورين البلورين وهذا يتفق مع الأعمال العلمية [22][23][24][25].

لدى مقارنة الأطياف التي تم الحصول عليها مع البطاقة المرجعية لأكسيد النيكل ذات الرقم 04-0835 وجد أن الأفلام المحضرة عند النسب العالية للنيكل تتبلور وفق البنية المكعبية التي تنتمي للمجموعة الفراغية ($Fm3m$) وثابت الشبكة البلورية لها $a = 4.176\text{\AA}$ وبالمقارنة مع البطاقة المرجعية لأكسيد الزنك ذات الرقم 36-1451 وجد أن الأفلام المحضرة عند النسب العالية للزنك تتبلور وفق البنية السداسية التي تنتمي للمجموعة الفراغية ($P6_3mc$) وثوابت الشبكة البلورية لها $a=b=3.249\text{\AA}$ $c=5.206\text{\AA}$ وهذا يتفق مع الأعمال العلمية [22][23][24][25][29][30].

تبين أن قرائن ميلر لقمم الانعراج للأفلام المحضرة تتطابق مع قمم الطيف بالمقارنة مع بنك المعلومات JCPDS البطاقتين المرجعيتين (36-1451) (04-0835) وكانت على النحو التالي: (100)، (112)، (220)، (110)، (200)، (111)، (101)، (002) وهذا يتفق مع الأعمال العلمية [22][23].

يبين الشكل (1) والشكل (2) أيضاً أن الأفلام المحضرة متعددة التبلور ولها اتجاهين مفضلين وفق المحور [200] للبنية المكعبية والمحور [002] للبنية السداسية تبعاً لنسبة كلاً من الزنك والنيكل وهذا يتوافق مع العمل العلمي [22].

بالاستفادة من أطراف انعراج الأشعة السينية للأفلام المحضرة تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

حيث λ : طول موجة الأشعة السينية المستخدمة $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ ، θ : زاوية براغ.

وبالاستفادة من علاقتي البعد بين المستويات البلورية للبنية المكعبية والسداسية [26][27]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3)$$

تم حساب ثابت الشبكة البلورية للبنية المكعبية وكانت قيمته المتوسطة $a = 4.185 \text{ \AA}$

وتم حساب ثوابت الشبكة البلورية للبنية السداسية وكانت القيم المتوسطة $a = 3.233 \text{ \AA}$

و $c = 5.186 \text{ \AA}$

تتوافق قيم ثوابت الشبكة البلورية مع البطاقة المرجعية ذات الرقم (36-1451) لأكسيد
الزنك والبطاقة المرجعية ذات الرقم (04-0835) لأكسيد النيكل.

تم حساب حجم الحبيبات البلورية بعد حساب العرض عند منتصف الشدة العظمى لقمم
الانعراج باستخدام علاقة ديبي-شيرر [28]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

حيث D : حجم الحبيبات البلورية و K : ثابت يساوي 0.93.

λ : طول موجة الأشعة السينية المستخدمة $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$.

β : العرض الكلي عند منتصف الشدة العظمى ويقدر بالراديان.

θ : زاوية براغ.

الجدول (2): يبين قيم كل من a و c و β و 2θ و D و d للأفلام المحضرة بزيادة تركيز
الزنك.

D(nm)	$a, c(\text{\AA})$	$d_{hkl}(\text{\AA})$	$\beta(\text{rad})$	$\beta(\text{deg ree})$	$2\theta(\text{ rad})$	hkl	النسب
19.85	4.189	2.419	0.008	0.5	43.40	111	0.9-0.1
12.76	4.164	2.082	0.013	0.8	50.87	200	
19.32	4.171	1.475	0.010	0.6	74.61	220	
$a=4.174$ $D=17.31\text{nm}$							
24.33	$a=3.224$	2.794	0.006	0.4	37.33	100	0,7-0,3
16.54	4.186	2.417	0.010	0.6	43.43	111	
17.001	4.184	2.092	0.010	0.6	50.61	200	
16.52	4.188	1.481	0.012	0.7	74.26	220	

a=4.186 D=18.59nm							0,6-0,4
16.21	a=3.244	2.811	0.010	0.6	37.07	100	
24.55	c=5.201	2.601	0.006	0.4	40.26	002	
16.48	c=5.230	2.475	0.010	0.6	42.33	101	
24.85	4.217	2.435	0.005	0.4	43.84	111	
14.56	4.200	2.100	0.012	0.7	50.42	200	
19.26	4.186	1.480	0.010	0.6	74.10	220	
a= 4.201 D=19.31nm							

الجدول(3): يبين قيم كل من a و c و β و 2θ و D و d للأفلام المحضرة بزيادة تركيز النيكل.

D (nm)	a, c (Å ⁰)	d _{hkl} (Å ⁰)	β (Rad)	β (degree)	2 θ (rad)	hkl	النسب
32.74	c=5.189	2.595	0.005	0.3	40.32	002	0,9-0,1
24.73	a=3.249 c=5.166	2.741	0.006	0.4	42.44	101	
D=28.73nm							
24.32	a=3.231	2.799	0.006	0.4	37.27	100	0,7-0,3
24.56	c=5.175	2.588	0.006	0.4	40.43	002	
24.74	c=5.204	2.464	0.006	0.4	42.55	101	
33.96	4.208	2.104	0.005	0.3	50.30	200	
27.68	a=3.229	1.625	0.006	0.4	67.24	110	
19.36	4.160	1.471	0.010	0.6	74.89	220	

دراسة الخصائص البنيوية لأفلام رقيقة محضرة من خليط أكاسيد الزنك والنيكل بطريقة
البيخ الحراري

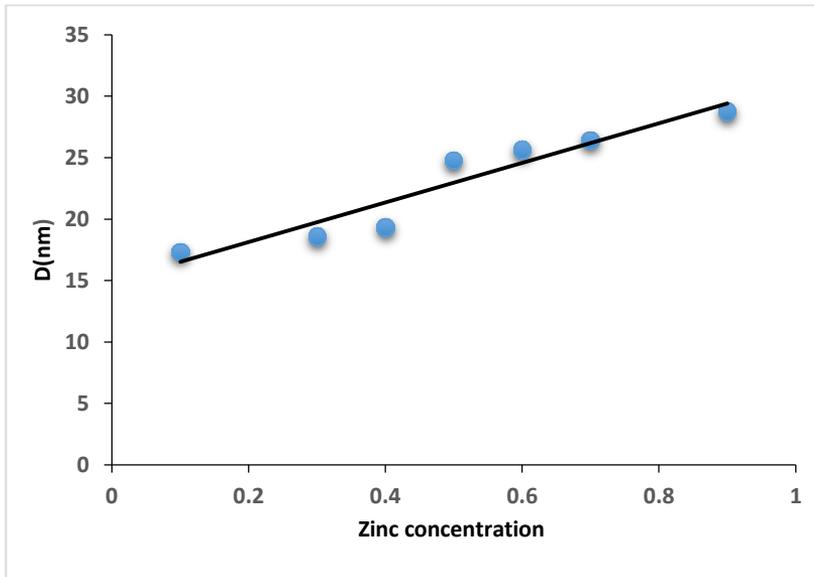
30.40	c=5.224	1.372	0.006	0.4	81.34	112	0,6-0,4
D=26.43nm							
19.46	a=3.244	2.797	0.008	0.5	37.31	100	
32.75	c=5.201	2.590	0.005	0.3	40.40	002	
19.79	c=5.230	2.464	0.008	0.5	42.55	101	
24.81	4.217	2.415	0.006	0.4	43.46	111	
25.45	4.200	2.106	0.006	0.4	50.25	200	
18.43	a=3.237	1.619	0.010	0.6	67.04	110	
38.67	4.169	1.474	0.005	0.3	74.69	103	
D=25.62nm							

الجدول (4): يبين قيم كل من a و c و β و 2θ و D و d للأفلام المحضرة عند النسبة المتساوية.

D (nm)	a, c (Å^0)	d_{hkl} (Å^0)	β (Rad)	β (degree)	2θ (rad)	hkl	النسبة
32.44	a=3.229	2.797	0.005	0.3	37.30	100	0.5-0.5
24.57	c=5.175	2.586	0.006	0.4	40.46	002	
19.79	c=5.204	2.465	0.008	0.5	42.54	101	
24.82	4.208	2.410	0.006	0.4	43.21	111	
25.48	4.188	2.094	0.006	0.4	50.45	200	

27.67	a=3.232	1.617	0.006	0.4	67.17	110
23.14	4.186	1.480	0.008	0.5	74.33	220
20.25	c=5.219	1.373	0.010	0.6	81.24	112
D=24.77nm						

تبين الجداول (2) و(3) و(4) تطابق القيم التجريبية مع البطاقة المرجعية 04-0835 والبطاقة المرجعية 36-1451.



الشكل (3) تغيرات الحجم الحبيبي البلوري للأفلام المحضرة بدلالة تركيز الزنك.

نلاحظ من الشكل (3) أن حجم الحبيبات البلورية يزداد بزيادة تركيز الزنك وبالعكس يتناقص بزيادة تركيز النيكل يمكن أن يعزى ذلك إلى أن نصف قطر الشاردة Ni^{+2} أصغر من نصف قطر الشاردة Zn^{+2} مما يعطي إمكانية استبدال لشاردة النيكل بشاردة الزنك في الشبكة البلورية وبالتالي تحسن الخصائص

البنيوية للأفلام المحضرة بزيادة تركيز الزنك وذلك بسبب زيادة جودة تبلور الأفلام وهذا يتوافق مع العمل العلمي [30][29][22] .

4-2-دراسة الحجم الحبيبي D باستخدام تحليل ويلمسون - هول:

تم حساب حجم الحبيبات البلورية والانفعال للأفلام المحضرة عند النسب الوزنية:

$NiO_{0,1}ZnO_{0,9}$ - $NiO_{0,5}ZnO_{0,5}$ - $NiO_{0,9}ZnO_{0,1}$ بفرض أن تعريض الخطوط β هو عبارة عن مجموع المساهمات الناتجة عن حجم الحبيبات β_1 وعن الانفعال β_2 . تمت دراسة العلاقة بين حجم الحبيبات البلورية والانفعال من تعريض الأشعة السينية باستخدام تحليل ويلمسون - هول Williamson- Hall بالعلاقة الآتية [31][32]:

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (5)$$

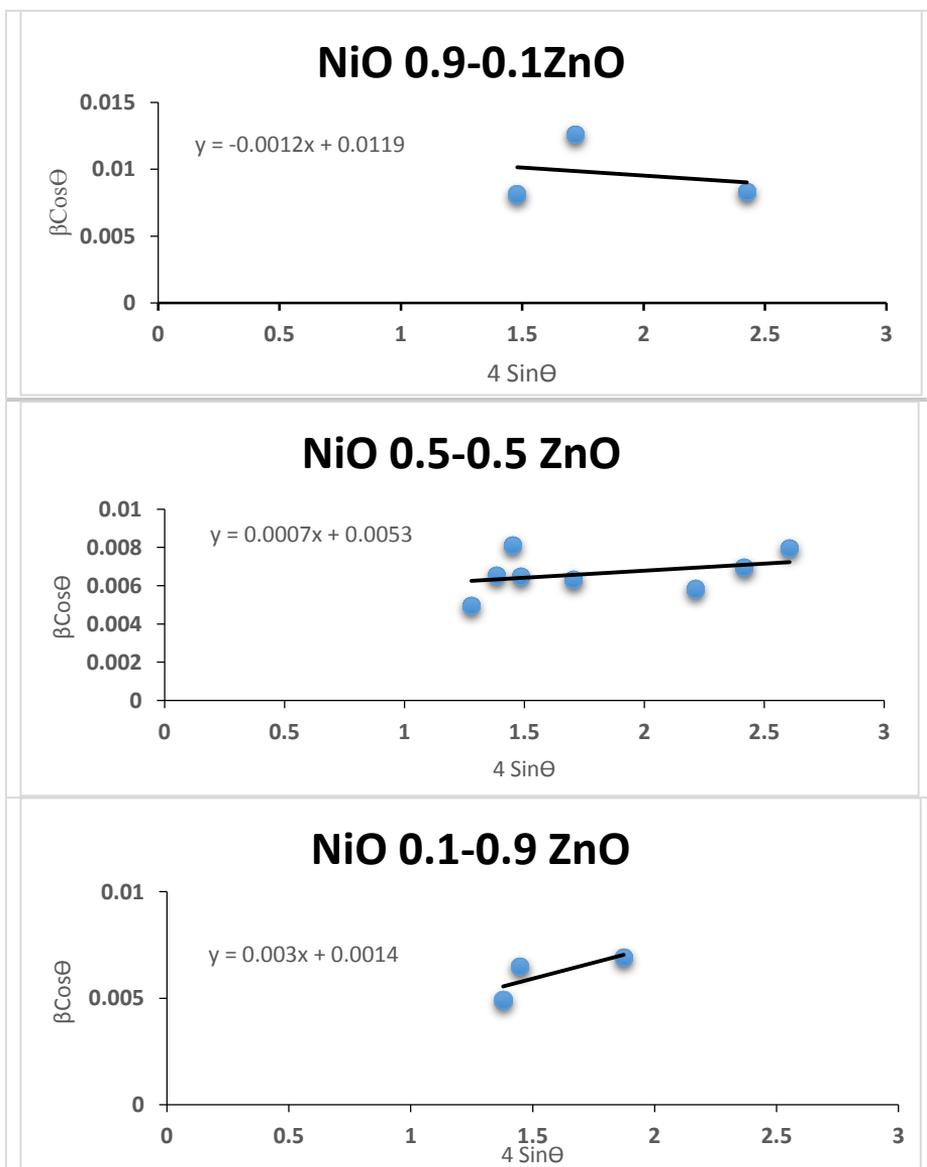
حيث λ : طول موجة الأشعة السينية المستخدمة و θ : زاوية براغ و k : ثابت يساوي الواحد تقريباً .

يمكن إعادة ترتيب العلاقة لتعطي العلاقة بين التعريض وحجم الحبيبات والانفعال [33][32]:

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (6)$$

حيث β : العرض عند منتصف الشدة العظمى بالراديان .

يمكن أن تستخدم المعادلة لتحديد الانفعال وحجم الحبيبات برسم المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$.



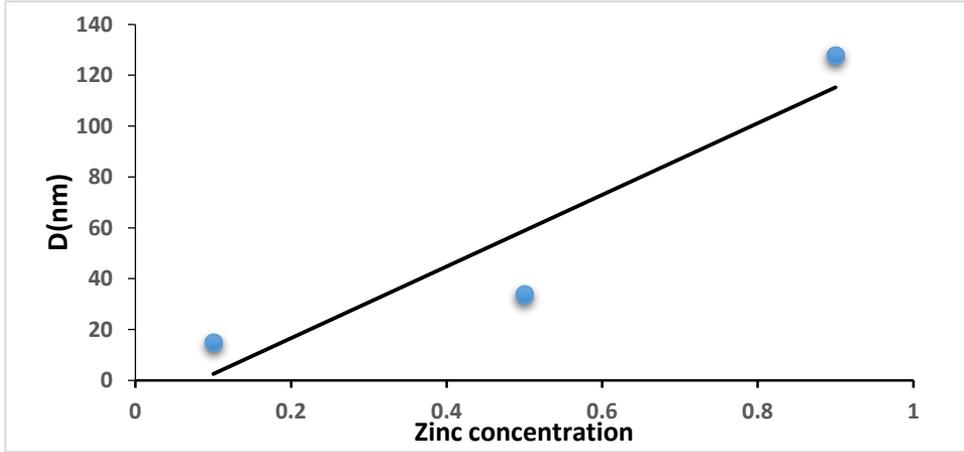
الشكل (4) المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$ للأفلام المحضرة عند النسب $\text{NiO}_{0,1-0,9}\text{ZnO} - \text{NiO}_{0,5-0,5}\text{ZnO} - \text{NiO}_{0,9-0,1}\text{ZnO}$

دراسة الخصائص البنيوية لأفلام رقيقة محضرة من خليط أكاسيد الزنك والنيكل بطريقة
البيخ الحراري

تم استخدام المحاكاة الخطية للمعطيات لحساب الانفعال من ميل الخط المستقيم وحجم الحبيبات من التقاطع مع المحور $\beta \cos \theta$.

الجدول (4): يبين قيم كل من الحجم الحبيبي D والانفعال ε للأفلام المحضرة بزيادة تركيز الزنك.

ε	D(nm)	النسب الوزنية
-0.0012	15.03	NiO _{0,9} -0,1ZnO
0.0007	33.75	NiO _{0,5} -0,5ZnO
0.003	127.78	NiO _{0,1} -0,9ZnO



الشكل (5) تغير الحجم الحبيبي D بزيادة تركيز الزنك.

يلاحظ من الجدول (5) والشكل (4) أن الانفعال يكون عبارة عن إجهاد شد عند النسبة العالية للنيكل وإجهاد ضغط عند النسبة العالية للزنك وتكون قيمته منخفضة عند النسبة المتساوية المحضرة.

يلاحظ من الشكل (5) أن حجم الحبيبات البلورية يزداد بزيادة تركيز الزنك وبالعكس يتناقص بزيادة تركيز النيكل وهذا يتفق مع الدراسة السابقة للحجم الحبيبي بدلالة تركيز الزنك الشكل (4) و مع الأعمال العلمية [30][29][25][22] وسبب ذلك الانفعال الناشئ عن الاختلاف في أنصاف أقطار الشاردية بين الزنك والنيكل .

5-الاستنتاجات:

1-استخدمت تقنية البخ الحراري في تحضير الأفلام بنسب وزنية مختلفة بنجاح وبكلفة اقتصادية منخفضة وأعطت نتائج جيدة مقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحضير الأكاسيد الشفافة.

2-بينت دراسة XRD أن الأفلام المحضرة بنسب وزنية مختلفة تتبلور وفق بنية مكعبية متمركزة الوجوه تنتمي للمجموعة الفراغية ($Fm3m$) عند النسب العالية للنكل ووفق بنية سداسية تنتمي للمجموعة الفراغية ($P6_3mc$) عند النسب العالية للزنك ولوحظ ظهور الطورين البلورين معاً عن النسبة المتساوية المحضرة.

3-لوحظ أن للأفلام المحضرة اتجاهين مفضلين وفق المحور [200] للبنية المكعبية والمحور [002] للبنية السداسية تبعاً لنسبة كلاً من الزنك والنكل.

4-يزداد حجم الحبيبات البلورية للأفلام المحضرة بزيادة نسبة الزنك وبالعكس يتناقص بزيادة نسبة النكل كما أظهرته الدراسة البنيوية مما يدل على تحسن في الخصائص البنيوية للأفلام بزيادة نسبة الزنك.

5-تبين دراسة الحجم الحبيبي D باستخدام تحليل ويلمسون -هول زيادة حجم الحبيبات البلورية بزيادة نسبة الزنك وهذا يتطابق مع الدراسة البنيوية المدروسة.

6-المراجع:

- [1]- G. Hass , R. E. Thun, 1966- **Physics of thin Films**, Academic Press, New York.
- [2]- O. S. Heavens, 1970-**The Film physics**, Methuen Young Co. Ltd.
- [3]- R. Ueda and J. B. Millin, 1975- **Crystal Growth and Characterization**, Mc Graw-Hill.
- [4]- H. A. Macleod, 2001 -**Thin Film Optical Fillers**, Academic Press, 3rd ed.
- [5]- S. S. Roy, J. Podder, 2010 ,Synthesis and Optical Characterization of Pure and Cu Doped SnO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis, **Journal Of Optoelectronics and Advanced Materials**, Vol.12, No.7,PP:1479-1484.
- [6]-ردينه صديق عبد الستار الدليمي، 2013- دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni_(1-x)Zn_xO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ، مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى، العراق. 128 صفحة.
- [7]-Kyoung-kook KIM,Hitoshi TAMPO ,June-&..., 2005 ,Effect of Rapid Thermal Annealing on Al Doped n-ZnO Films Grown by R-F Magnetron Sputtering ,**Japanese Journal of Applied Physics** ,Vol.44,NO.7A,PP:4776-4779.
- [8]-Xue-Yong Li,Hong – Jian Li,&...,2009,Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering ,**Optics Communications** 282, PP:247-252.
- [9]-H.Xue, X.L.Xu, Y.Chen.,G.H.Zhang,S.Y.Ma,2008,Influence of Ag-doping on the optical properties of ZnO films , **Applied Surface Science** 255, PP:1806-1810.

[10]-M.sahal,B.hartiti ,A.Ridah,&...2008,Structural ,electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method , **Microelectronics Journal** 39, PP:1425-1428.

[11]-H.Gomez,A.Maldonado ,&...2007,Properties of Al-doped ZnO thin films deposited by a chemical spray process ,**Materials Characterization** 58 ,PP:708-714.

[12]-Mingsong Wang, Ka Eun Lee,&...2007,Optical and photoluminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films, **Materials Letters** 61,PP:1118-1121.

[13]- Chanae Parka, Juhwan Kima, Kangil Leea, &...2015 Optical and Electrical Properties of Nickel Oxide Thin Films Grown by RF Magnetron Sputtering , **Applied Science and Convergence Technology** Vol.24, No.3 , PP:72-76.

[14]- R.Vessart, T. U Nt, A.Mere,M.Krunks ,2013, Structural and electrical properties of p-type NiO thin films deposited by spray pyrolysis, **Cyseni** ,PP.1182-7554.

[15]- M.Nagafe and H.Eshghi ,2017,The effect of cu_doping on physical properties of NiO thin films **Scientific Iranica** VOL:22, PP.1317-1321.

[16]-V.Gwthmi, M.Meenakashi, P.Perum, R.Sivakumar ,2014 Optical dispersion characterization of NiO thin films, **journal of chem tech research**, VOL. 6.NO.13 ,PP:5196 -5202.

[17]- A.S.Devathli and S.Gkandalkar 2012 prepration and characterization of sprayed deposited of NiO thin films, **ISOR JOURNAL OF C E**, PP: 4751-5515.

[18] - رحمانى سليمة، واسع جهاد، 2017 -تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الحراري الكيميائي ، جامعة قاصدي مرباح ورقة. 79 صفحة.

- [19]-A.EL Hichou, M.Addou,&..2004, Cathodoluminescence properties of undoped and Al-doped ZnO thin films deposited on glass substrate by spray pyrolysis **Materials Chemistry and Physics** 83 PP:43-47.
- [20]-M.T.Mohammada, A.A.Hashimb, &...2006, Highly conductive and transparent ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique, **Materials Chemistry and Physics** 99, PP:382.387.
- [21]- Dainius Perednis, L. J. Gauckler, 2005, Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis”. **Journal of Electroceramics**, Vol:14,PP: 103–111
- [22]- Azhar I. Hassan, Ayat M. yahya, 2020, Structural and Optical Properties of NiO-ZnO Nanocomposite thin film prepared by spray pyrolysis, **AIP Conference Proceedings**, Vol:2213, PP:1-6.
- [23]- M. Vimal Kumar, T.S. Gokul Raja, N. Selvakumar, K. Jeyasubramanian, 2016, Synthesis and characterization of NiO-ZnO nanocomposite by a cost efficient self-combustion technique, **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering** , Vol .79, PP:14-18.
- [24]- S. Kerli ,Ü. Alver, 2016, Preparation and Characterisation of ZnO/NiO Nanocomposite Particles for Solar Cell Applications, **Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanotechnology**, 5pages.
- [25]- L. Herissi, L. Hadjeris, M.S. Aida, J. Bougdira, 2015, Properties of $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ thin films deposited by spray pyrolysis, **ELSEVIER**, TSF-34644; No of pages 5.
- [26]- L. Cattin, B.A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, 2008, Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions, **Applied Surface Science**, VOL:254, PP:5814–5821.

- [27]- P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, F. Garoi, M. Filipescu, 2009, The influence of using different substrates on the structural and optical characteristics of ZnO thin films, **Appl. Surf. Sci.**, Vol: 256, PP:1807–1811.
- [28]- P.S. Patil, L.D. Kadam ,2002 Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films , **Applied Surface Science** VOL: 199, PP: 211–221.
- [29]- F. Rahman,2015, Effect of nickel substituted on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles, **International Journal of Advance Research In Science And Engineering** ,No.4,PP:263-273.
- [30]- Sajid Husain, F. Rahman, Nasir Ali, P. A. Alvi, 2013, Nickel Sub-lattice Effects on the Optical Properties of ZnO Nanocrystals, **Journal of Optoelectronics Engineering**, Vol. 1, No. 1, PP:28-32.
- [31]- M. A. Majeed Khan, Wasi Khan, Maqsood Ahamed & Abdulaziz N. Alhazaa, 2017, Microstructural properties and enhanced photocatalytic performance of Zn doped CeO₂ nanocrystals, **Scientific Reports**, Vol. 7: 12560.
- [32]- Toshio Suzuki, Igor Kosacki, and Harlan U. Anderson, 2008 ,Electrical Conductivity and Lattice Defects in Nanocrystalline Cerium Oxide Thin Films, **Journal of the American Ceramic Society Suzuki et al** Vol. 84.
- [33]- P.Nagaraju, Y.VijayaKumar, P.Radhika, R.J.Choudhary, M.V.RamanaReddy, 2016, Structural, morphological, optical and gas sensing properties of nanocrystalline ceria thin films, **Materials Today**, Vol. 3 PP:4009–4018.

دراسة الخصائص البنيوية لأفلام رقيقة محضرة من خليط أكاسيد الزنك والنيكل بطريقة
البخ الحراري
