مجلة الدراسات التربوية والعلمية - كلية التربية - الجامعة العراقية
العدد السادس والعشرون - المجلد الأول - علوم الفيزياء - أيلول 2025 م
doi.org/10.52866/esj.2025.01.26.02

تطعيم اوكسيد النيكل Nio بالأنتيمون Sb
باستخدام تقنية الرش الحراري لدراسة الخصائص البصرية

عبدالخالق كريم جاسم ، حنان رضا عبد علي
قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، العراق.
البحث مستل من رسالة ماجستير الباحث الاول
ak230063pep@st.tu.edu.iq

مستخلص:

تم تحضير أغشية رقيقة من أوكسيد النيكل (NiO) المطعّم بالأنتيمون (Sb) باستخدام تقنية الرش الحراري بتراكيز مختلفة من ٪15 -٪11 -٪7 -٪0) Sb_2O_3 على درجة حرارة قاعدة 450 درجة مئوية. أظهرت التحليلات البصرية أن إدخال الأنتيمون يؤثر بشكل ملحوظ على الخواص البصرية للأغشية. حيث لوحظ انخفاض تدريجي في نفاذية الأغشية مع زيادة تركيز Sb_2O_3، بينما زادت الامتصاصية بشكل ملحوظ في النطاق المرئي. كما أظهر معامل الامتصاص زيادة كبيرة مع ارتفاع نسبة الأنتيمون، مما يشير إلى تحسن قدرة الأغشية على امتصاص الضوء نتيجة لتشكّل مستويات طاقة داخل فجوة الطاقة الضوئية. وأن فجوة الطاقة البصرية تقل تدريجيًا من 3.86 ev للأغشية النقية إلى 3.81 ev عند أعلى تركيز Sb_2O_3، مما يعزى إلى تشكل حالات عيب داخل الشبكة البلورية بفضل إدخال شوائب Sb^{3+}.

الكلمات المفتاحية: Sb – Nio ، اغشية رقيقة، خصائص بصرية، الرش الكيميائي.

Doping nickel oxide NiO with antimony Sb using thermal spray technique to study the optical properties.

Abdulkhaliq Kareem Jassim , Hanan Redha Abdul Ali
Department of Physics, College of Education for Pure Sciences, Tikrit University, Iraq
The research is extracted from the master's thesis of the first researcher
Email: ak230063pep@st.tu.edu.iq

Abstract:

Thin films of nickel oxide (NiO) doped with antimony (Sb) were prepared using the thermal sputtering technique at different concentrations (15%, 11%, 7%, and 0%) of Sb_2O_3 at a base temperature of 450°C. Optical analyses showed that the introduction of antimony significantly affected the optical properties of the films. A gradual decrease in the transmittance of the films was observed with increasing Sb_2O_3 concentration, while the absorbance increased significantly in the visible range. The absorption coefficient also showed a significant increase with increasing antimony content, indicating an improved ability of the films to absorb light due to the formation of energy levels within the optical bandgap. The optical bandgap gradually decreased from 3.86 for the pure films to 3.8 at the highest Sb_2O_3 concentration, which is attributed to the formation of defect states within the crystal lattice due to the introduction of Sb3+ impurities.

Keywords: Sb - NiO, thin films, optical properties, chemical sputtering.

1 - المقدمة:

لقد جذبت دراسة خصائص المادة في شكل أغشية رقيقة انتباه الفيزيائيين منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر، حيث تم إجراء العديد من الأبحاث المهمة في هذا المجال. وفي القرن التاسع عشر، شهدت دراسة الجوانب العملية للأغشية الرقيقة تطورًا ملحوظًا، حيث تم استخدام مجموعة من أشباه الموصلات في تحضير هذه الأغشية، مثل السيلينيوم والسليكون، اللذين يعتبران من أكثر المواد وفرة في العالم بعد الأكسجين [1].

في مطلع القرن العشرين، بدأت الأبحاث في دراسة الخصائص الكهربائية من خلال قياسات التوصيلية، بهدف استكشاف ظاهرة التوصيل الفائق وكذلك ظاهرة انبعاث الإلكترونات من الأغشية الرقيقة[2] .

دخلت أجهزة أشباه الموصلات في جميع مجالات الحياة اليومية، ولا تزال تشهد تقدمًا مستمرًا، حيث تساهم بشكل كبير في التطور العلمي والتكنولوجي. تُعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أبرز التقنيات التي ساهمت في تقدم دراسة أشباه الموصلات. تتمتع الأغشية الرقيقة بأهمية كبيرة في العديد من المجالات، مثل صناعة الزجاج المستخدم في الديكورات، وصناعة السيراميك، وطلاء الزجاج بأملاح الفضة. في الوقت الحالي، أصبحت للأغشية الرقيقة وأشباه الموصلات العديد من الاستخدامات في المجالات الصناعية والعلمية والعملية، حيث تم استخدامها في الدوائر المتكاملة، وصناعة المقومات، والترانزستورات، والمضخمات، والكواشف، والخلايا الشمسية، هذه الاستخدامات تتعلق بالتطبيقات الإلكترونية، أما بالنسبة للتطبيقات البصرية، فإن الأغشية الرقيقة تُستخدم في عمليات التداخل، التي تُستفاد منها في التصوير الفوتوغرافي وأجهزة الاستنساخ [3].

تم استخدامها أيضًا في تصنيع المرشحات البصرية، والتي تشمل تصميم المرايا ومضادات الانعكاس، بالإضافة إلى المرشحات الحافية [4].

2 - الجانب النظري

تمت دراسة الخصائص البصرية للتركيب البلوري النانوي لأوكسيد النيكل (NiO) الذي تم تحضيره بطريقة الرش الكيميائي باستخدام تراكيز مولارية مختلفة (0.1، 0.2، 0.3 م). وقد تم الحفاظ على درجة حرارة القاعدة عند 350 درجة مئوية. أظهرت الفحوصات البصرية أن نفاذية الأغشية تنخفض مع زيادة تركيز المحلول، كما أن فجوة الطاقة تتناقص مع زيادة المولارية [5].

يعَرف معامل الامتصاص(α) بأنهُ نسبة التناقص في فيض طاقة الإشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، يعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون (hυ) وخواص شبه الموصل من حيث نوع الأنتقالات الإلكترونية وفجوة الطاقة له، فعند سقوط حزمة ضوئية على غشاء رقيق فإن جزءاً منها ينعكس وجزءً ينفذ وجزءاً تمتصه مادة الغشاء، وكمية كل من الطاقة المنعكسة والنافذة والممتصة تعتمد على طبيعة مادة الغشاء الرقيق وسطحه والطول الموجي للحزمة الضوئية الساقطة. كذلك فإن قيمة معامل الامتصاص تدل على قابلية مادة الغشاء لامتصاص طاقة الإشعاع الساقطة [6].

عندما يسقط شعاع ضوئي شدته (I_o) على غشاء سمكه (t) ومعامل امتصاصه (α)، فإنَ شدة

الضوء النافذ (I) خلال الغشاء تعطى وفق معادلة لامبرت الاتية:

$$I = I_o e^{-\alpha t} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

وتدعى النسبة $T = \frac{I}{I_o}$ بالنفاذية (Transmittance) ، وتمثل شدة الضوء النافذ (I) من خلال السمك (t) إلى شدة الأشعة الساقطة عليه (I_o).

إن علاقة النفاذية (T) مع الامتصاصية (A) كالآتي [7]:

$$A = \log_{10}(I_o/I) = \log 1/T \ldots\ldots (2)$$

$$Ln\ (I/I_o) = -\alpha t \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

$$2.303 \log (I_o/I) = \alpha t \ldots\ldots\ldots (4)$$

$$\alpha = 2.303\ A / t \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

تعرف فجوة الطاقة بأنها الطاقة اللازمة لنقل الألكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل، أو هي فسحة الطاقة الموجودة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل، وقد سميت بالمحظورة أو الممنوعة لأنها مكان خالٍ تقريباً من المستويات، ولا تستقر فيها الألكترونات في أشباه الموصلات النقية، وإنما توجد فيها مدَة زمنية قصيرة جداً في أشباه الموصلات المشوبة وهذه الفجوة تحدد نوع المادة الصلبة [8]. إذ تعد واحدة من أهم الثوابت البصرية التي يعتمد عليها في فيزياء أشباه الموصلات لتصنيع العديد من النبائط الألكترونية مثل الخلايا الشمسية والكواشف والثنائيات الضوئية وغيرها، ويتم اختيار مواد شبه موصلة فجوة طاقتها الممنوعة تقارن بطاقة الفوتونات ضمن الجزء المرئي وفوق البنفسجي وتحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي، وذلك للتعرف على مقدار ما ينفذ أو يُمتص أو ينعكس من الفوتونات المؤثرة على الغشاء [9].

3 - طريقة العمل

3-1 تهيئة العينات Sample Preparation

تم استخدام قواعد زجاجية ذات منشأ صيني بأبعاد (2.5x2.5)cm قبل بدء عملية تحضير الأغشية، حيث تم تنظيف الشرائح الزجاجية بشكل جيد. بواسطة الماء المقطر ثم وضعها في كحول الايثانول والاسيتون لمدة 5 دقائق للتخلص من العوالق والشوائب وبعد ذلك يتم غمرها بالماء مرة ثانية ثم تجفف العينات بورق خاص.

3-2 تحضير المحاليل Solution Predation

تحضير محلول اوكسيد النيكل وذلك باذابة نترات النيكل ($Ni(NO_3)_2$) التي وزنها الجزيئي (182.7 g/ mol) في ماء منزوع الايونات بتركيز ربع مولاري.

وتحضير محلول اوكسيد الانتيمون باذابة كلوريد الانتيمون ($Sb\ CI_3$) الذي وزنة الجزيئي (228.11 g/mol) في ماء لا ايوني بتركيز (M 0.1) وبإضافة احد الحوامض بقدار 0.25 mL للحصول على اذابة تامة للمحلول.

جدول (3-1) النسب المئوية لتراكيز المواد المستخدم ورموز العينات.

رموز العينات	$Ni(NO_3)_2$	$Sb\ CI_3$
S1 البيور	٪ 100	٪ 0
S2 التشويب الاول	٪ 93	٪ 7
S3 التشويب الثاني	٪ 89	٪ 11
S4 التشويب الثالث	٪ 85	٪ 15

وبعد إكمال عملية الإذابة تم الحصول على محلول رائق متجانس خال من العوالق يوضع هذا المحلول في خزان جهاز الرش ويمكن الحصول على أغشية اوكسيد النيكل واوكسيد الانتيمون برش المحلول على قواعد ساخنة من الزجاج وبدرجة حرارة (450 Co)، اذ كانت الأغشية المحضّرة ذات لون اخضر شفاف ولمنع تبريد العينة استخدمت درجة الحرارة (450 Co) وبزمن رش (5S) خمس ثواني وبزمن توقف (5min) خمس دقائق وكانت مسافة الرش (30cm) الشكل (1) يوضح عملية الرش.

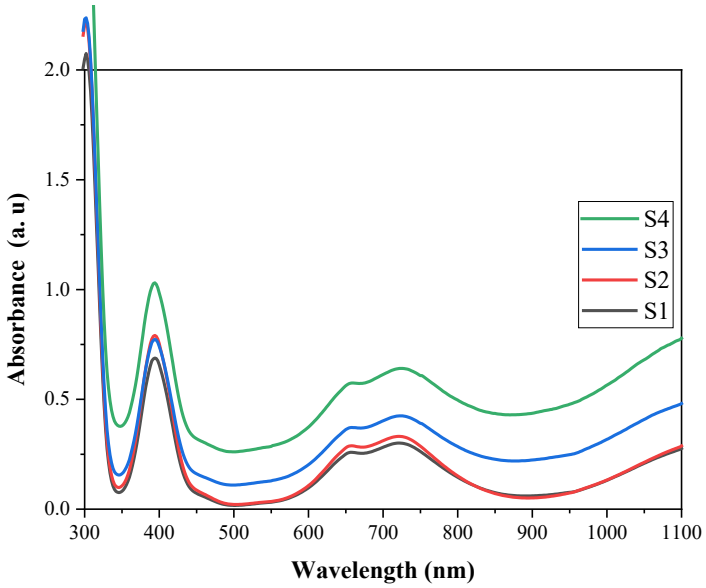
الشكل (1) يمثل منظومة الرش الحراري الكيميائي.

4 - النتائج والمناقشة

4 – 1 طيف الامتصاصية (Absorbance Spectrum)

يوضح الشكل (2) اطياف الامتصاصية للأغشية الرقيقة المحضرة، حيث تظهر استجابة العينات الأربعة (S1–S4) في مجال الطيف المرئي وتحت الأحمر القريب (300–1100)nm. تُظهر العينة S1، المكونة فقط من NiO، امتصاصية ضعيفة نسبيًا بعد الحافة الحادة في المنطقة فوق البنفسجية، ما يعكس الطبيعة الشبه شفافة لـ NiO ضمن هذا المجال الطيفي. مع زيادة نسبة Sb_2O_3 في العينات S2 ، S3 وS4، تزداد الامتصاصية تدريجيًا عبر المجال الطيفي كله، خصوصًا في منطقتي nm (450–550) و (600–800) nm)، ما يشير إلى تشكل مستويات طاقة وسط فجوة الطاقة نتيجة إدخال شوائب Sb^{3+} داخل بنية NiO.

ان هذه الزيادة في الامتصاصية يمكن تفسيرها بأنها ناتجة عن تحسن في امتصاص الضوء بسبب التغير في التركيب البلوري ووجود مستويات طاقة إضافية داخل فجوة الطاقة (defect states)، مما يعزز الانتقالات الإلكترونية. كما أن ظهور ذروات امتصاصية إضافية في العينات S3 وS4 يُعزى إلى امتصاص ناتج عن مستويات انتقالية مرتبطة بأيونات Sb^{3+}. هذه النتائج تتفق مع [10].

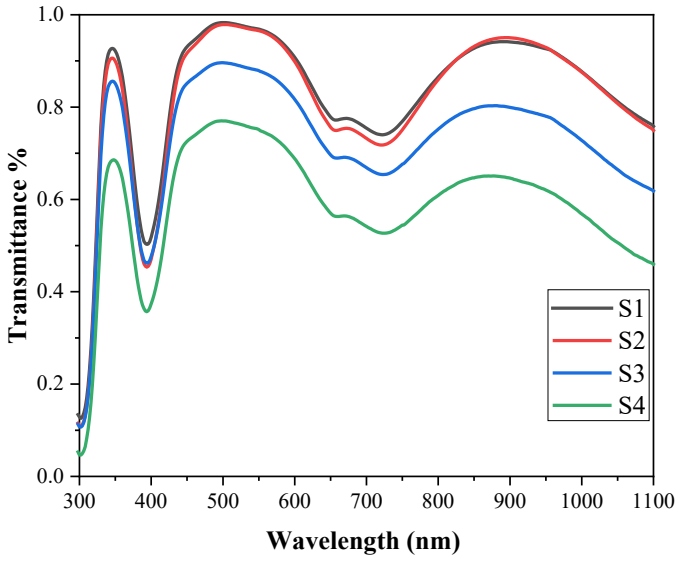


الشكل (2):
يوضح الامتصاصية
للأغشية المحضرة.

4-2 طيف النفاذية (Transmittance Spectrum)

يبين الشكل (3) اطياف النفاذية للأغشية المحضرة، حيث يلاحظ أن العينة S1 تمتلك أعلى نسبة نفاذية ضوئية، تصل إلى أكثر من 85٪ في منطقة الطيف المرئي وتحت الأحمر القريب، وهو ما يعكس شفافية NiO العالية في حالته النقية. مع إدخال Sb_2O_3 تدريجيًا في العينات S2 وS3 وS4، تنخفض النفاذية تدريجيًا، حيث تسجل S4 أدنى قيم للنفاذية، خصوصًا في المنطقة بين (400–900)nm.

هذا الانخفاض في النفاذية يتوافق عكسيًا مع زيادة الامتصاصية، ويُعزى إلى تشكل عيوب بلورية وزيادة تركيز حاملات الشحنة الحرة نتيجة إدخال Sb^{3+}، مما يؤدي إلى تشتت الضوء وتقليل نفاذه خلال الأغشية. كما أن زيادة السماكة المحتملة للطبقات الناتجة عن إدخال Sb تساهم كذلك في تقليل النفاذية، وهذا يتفق مع [11].

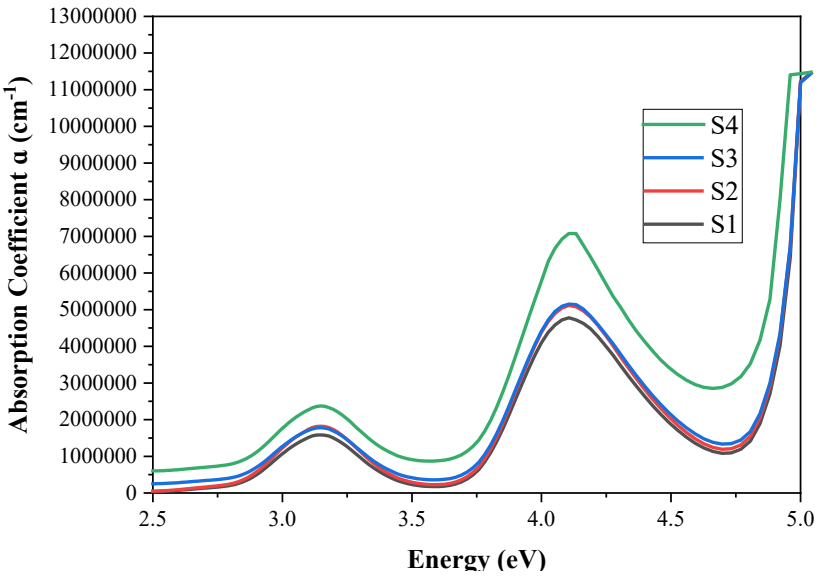


الشكل (3):
يوضح النفاذية
للأغشية المحضرة.

4-3 معامل الامتصاص:

يبين الشكل (4) العلاقة بين معامل الامتصاص α والطاقة الضوئية (بالإلكترون فولت) للعينات الأربعة (S1–S4) المحضرة من NiO وأوكسيد الأنتيمون (Sb_2O_3) بتراكيز مختلفة بطريقة الرش الحراري. يُظهر الرسم أن جميع العينات تمتلك قيمًا عالية لمعامل الامتصاص، خصوصًا في منطقة الطاقة بين 4 ev إلى 5 ev، وهي المنطقة المرتبطة بالانتقال الإلكتروني المباشر بين نطاقي التكافؤ والتوصيل. لوحظ أن أعلى معامل امتصاص سُجّل للعينة S4، والتي تحتوي على أعلى نسبة من Sb_2O_3 (15٪)، في حين أن العينة S1 (NiO النقي) أظهرت أقل قيم. الزيادة في معامل الامتصاص مع زيادة تركيز Sb_2O_3 يعزى الى وجود مستويات طاقة إضافية داخل فجوة الطاقة نتيجة لإدخال شوائب Sb^{3+}، مما يعزز الامتصاص الإلكتروني ويؤدي إلى زيادة الكثافة البصرية للمادة. كما أن إدخال Sb يسبب تغيرات في البنية البلورية للـ NiO، ويزيد من تركيز حاملات الشحنة الحرة، مما يؤدي إلى تحسين الانتقالات الإلكترونية المباشرة بين نطاق التكافؤ والتوصيل وارتفاع الامتصاصية.

علاوة على ذلك، فإن القمم الواضحة حول 4 ev تشير إلى وجود انتقالات إلكترونية قوية في هذه المنطقة، وربما تكون ناتجة عن انتقالات من نطاق الأوكسجين ^2p إلى نطاق النيكل ^3d، وهذا يتفق مع [12].



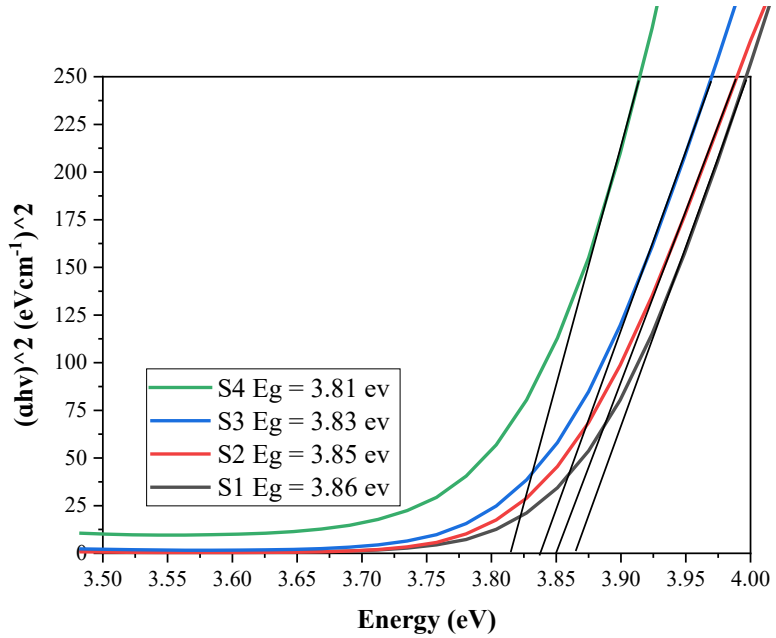
الشكل (4): يوضح معامل الامتصاص للأغشية المحضرة.

4-4 فجوة الطاقة

يبين الشكل (5) فجوة الطاقة للأغشية الأربعة المحضرة من NiO وSb_2O_3 بتراكيز مختلفة، تم استخدام علاقة Tauc للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح، تشير النتائج إلى أن فجوة الطاقة تتناقص تدريجيًا مع زيادة تركيز Sb_2O_3 في المادة، حيث كانت أعلى قيمة للعينة S1 (NiO النقي) بحدود 3.86 ev ، وانخفضت إلى 3.85 ev في S2، ثم إلى 3.83 ev في S3، وأخيرًا إلى 3.81 ev في العينة S4 التي تحتوي على 15٪ من Sb_2O_3 هذا الانخفاض في

فجوة الطاقة يُعزى إلى إدخال شوائب Sb^{3+} في شبكة NiO، مما يؤدي إلى تشكل مستويات طاقة داخلية (localized states أو defect levels) ضمن فجوة الطاقة، وبالتالي تقليل عرض الفجوة البصرية.

من الناحية الفيزيائية، يعكس هذا الانخفاض تغير في التركيب الإلكتروني للمادة نتيجة تشوه الشبكة البلورية وتزايد كثافة العيوب البلورية، وهذا يتفق مع [13].



الشكل (5): يوضح فجوة الطاقة للأغشية المحضرة.

5 - المصادر

[1] Balu, A., V. Nagarethinam, N. Arunkumar, and M. Suganya. "Performance analysis of semiconductor devices." Journal of Electron Devices, vol. 13, 2012, pp. 920–930.

[2] Chopra, K. L. Thin Film Phenomena. McGraw-Hill, 1969.

[3] Dickinson, W. C., and P. N. Cheremisionoff. Solar Energy Technology Handbook Part A. 1980, p. 498.

[4] Eckertová, L. Physics of Thin Film. Plenum Press, 1977.

[5] Hossain, Md Faruk, et al. "Transparent conducting SnO_2 thin films synthesized by nebulized spray pyrolysis technique: Impact of Sb doping on the different physical properties." Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 121, 2021, p. 105346.

[6] Rashid, H. G. Design and Optimization of Thin–Films Optical Filters with Application in the Visible and Infrared Regions. PhD thesis, Al-Mustansiriya University, 1996.

[7] Sharma, Ratnesh, et al. "Preparation and characterization of transparent NiO thin films deposited by spray pyrolysis technique." Optik, vol. 125, no. 22, 2014, pp. 6751–6756.

[8] Smith, R. A. Semiconductors. 2nd ed.,

Cambridge University Press, 1987.

[9] Stenzel, O. The Physics of Thin Film Optical Spectra. Springer-Verlag, 2005.

[10] Zhang, J. Z. Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials. World Scientific Publishing, 2009, pp. 119–120.

[11] Agool, I. R., et al. “Physical characterization of antimony doped nanostructured nickel oxide thin films.” Journal of Electrical Systems, 2024, pp. 935–944.

[12] Adimule, Vinayak, Basappa C. Yallur, and Kalpana Sharma. “Studies on crystal structure, morphology, optical and photoluminescence properties of flake-like Sb doped Y_2O_3 nanostructures.” Journal of Optics, vol. 51, no. 1, 2022, pp. 173–183.