

جامعة محمد خيضر بسكرة
الكلية: كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة
القسم: علوم المادة



مذكرة ماستر

علوم المادة
فيزياء
فيزياء المواد

رقم : أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

غنيمة بسمة

يوم : 2022/06/28

تأثير عدد الطبقات على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضرة بتقنية
سائل- هلام (طلاء بالدوران)

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة بسكرة	أستاذ محاضر "ب"	بن ناصر خيرة
مشرفا	جامعة بسكرة	أستاذ	عطاف عبد الله
مناقشا	جامعة بسكرة	أستاذ محاضر "ب"	حماني نجاة

السنة الجامعية : 2022/2021

إهداء

الحمد لله و كفى و الصلاة على الحبيب المصطفى و أهله و من و فى أما بعد :
الحمد لله الذي و فقتنا لنتميين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه
ثمرة الجهد و النجاح بفضلته تعالى مهداة إلى الوالدين الكريمين حفظهما الله

إلى زوجي العزيز

إلى إبنتي الغالية دعاء

إلى إخواني و أخي العزيز بلال حفظهم الله عزوجل .

لكل العائلة الكريمة ' و زملاء الدراسة متمنية لهم التوفيق

إلى كل من كان لهم أثر على حياتي.

بسمه

شكر و عرفان

نحمد الله عز وجل الذي وفقنا في إتمام هذا البحث العلمي ، و الذي ألهمنا الصحة و العافية و العزيمة

فالحمد لله حمدا كثيرا .

نتقدم بجزيل الشكر و التقدير إلى الأستاذ الدكتور المشرف " **عطاف عبد الله** " على كل ما قدمه من توجيهات من معلومات قيمة ساهمت في إثراء موضوع دراستنا في جوانبها المختلفة ، كما نتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة الموقرة الأستاذة " **بن ناصر خيرة** " و الأستاذة " **حيماني نجاه** " دون نسيان الأستاذة " **سعيدة حنان** " لما كان لها دور في انجاز هذا العمل بالاضافة الى زملائي في مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة

" **عقبة بن ختة** " و " **نور الهدى جحيش** " .

أخيرا ، أود أن أعبر عن شكري الجزيل لجميع الأشخاص الذي ن قدموا لي دعما مباشرا أو غير مباشر .

الفهرس

اهداء

شكر و عرفان

الفهرس

1..... مقدمة

الفصل الأول: عموميات حول الشرائح الرقيقة و أكسيد الزركونيوم (ZrO_2).

4..... 1-I- مفهوم الشرائح الرقيقة

5..... 2-I- آليات وأنماط نمو الشرائح الرقيقة

6..... 3-I- تقنيات توضع الطبقات الرقيقة

7..... 4-I- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة

8..... 5-I- تطبيقات الأغشية الرقيقة

8..... 1-5-I- التطبيقات الإلكترونية

8..... 2-5-I- التطبيقات الضوئية

8..... 3-5-I- التطبيقات الكيميائية

8..... 4-5-I- التطبيقات المغناطيسية

8..... 5-5-I- التطبيقات في المجالات الحرارية

8..... 6-5-I- التطبيقات البيولوجية

8..... 6-I- تعريف العوازل

9..... 7-I- تصنيف العوازل

9..... 1-7-I- التصنيف الفيزيائي للمواد العازلة

9..... 2-7-I- التصنيف الكيميائي

9..... 3-7-I- حسب نمط تحضير الشرائح الرقيقة العازلة

9..... 4-7-I- خصائص العوازل المستخدمة في الإلكترونيات الدقيقة أكسيد الزركونيوم ZrO_2

11..... 8-I- أكسيد الزركونيوم ZrO_2

11..... 1-8-I- تعريف أكسيد الزركونيوم ZrO_2

11..... 2-8-I- خصائص أكسيد الزركونيوم

11..... 1-2-8-I- الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والحرارية

12..... 2-2-8-I- خصائص بلورية

- 15.....3-2-8-I الخصائص الضوئية
- 15.....4-2-8-I الخواص الكهربائية
- 15.....3-8-I استقرار المواد النانوية ل ZrO_2
- 16.....4-8-I تطبيقات أكسيد الزركونيوم

الفصل الثاني: تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة.

- 17.....1-II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة
- 17.....1-1-II الطرق الفيزيائية
- 18.....1-1-1-II الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)
- 18.....2-1-1-II التبخير في الفراغ
- 19.....3-1-1-II الاقتلاع بالليزر
- 19.....4-1-1-II الرش المهبطي
- 19.....5-1-1-II طريقة الترنيد
- (déposition par la méthode الترسيب للطبقات الرقيقة بالطرق الكيميائية الكيميائية
- 20.....Chimiques)
- 20.....1-2-1-II ترسيب البخار الكيميائي (C.V.D)
- 20.....2-2-1-II تقنية الإنحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis)
- 20.....3-2-1-II تقنية سائل هلام (sol-gel)
- 22.....2-II طرق توصيف الشرائح الرقيقة
- 22.....1-2-II قياس سمك الأغشية الرقيقة
- 22.....2-2-II الخصائص البنيوية
- 23.....1-2-2-II حيود الأشعة السينية
- 23.....1-1-2-2-II نبذة تاريخية عن الأشعة السينية
- 23.....2-1-2-2-II مبدأ عمل تقنية الأشعة السينية
- 24.....3-1-2-2-II المعلومات البنيوية
- 25.....2-2-2-II الخصائص الضوئية
- 25.....1-2-2-2-II قياس الطيف الضوئي
- 26.....2-2-2-2-II عرض النطاق الممنوع
- 27.....3-2-2-2-II قرينة الانكسار

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة.

- 28.....1-III الطريقة التجريبية

28.....	III-1-1- تحضير المحلول
30.....	III-2-1- إختيار المساند
31.....	III-3-1- تنظيف الركيزة
31.....	III-4-1- ترسيب الشرائح الرقيقة
31.....	III-1-4-1- جهاز الترسيب
32.....	III-2-4-1- الشروط التجريبية المعتمدة
32.....	III-5-1- تجفيف الطبقات الرقيقة
32.....	III-6-1- المعالجة الحرارية للطبقات الرقيقة
34.....	III-2- النتائج والمناقشة
34.....	III-1-2- الالتصاق
34.....	III-2-2- سمك الطبقات الرقيقة من ZrO_2
35.....	III-3- الدراسة البنيوية بواسطة انعراج الأشعة السينية DRX
37.....	III-1-3- تغيير الابعاد البلورية و التشوه
38.....	III-2-3- تحديد كثافة الإنخلاعات (δ)
39.....	III-4- التوصيف الضوئي بواسطة التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية
40.....	III-1-4- عرض النطاق الممنوع (Eg)
41.....	III-2-4- قرينة الانكسار (n)
43.....	الخاتمة
44.....	ملحق
46.....	المراجع

المقدمة

تعتبر الأغشية الرقيقة من بين أسس التطور العلمي الحاصل في مجال الإلكترونيات ويعود ذلك إلى خواصها الضوئية الجيدة فهي تستخدم في صناعة الترانزستورات والكواشف الضوئية والخلايا الشمسية، بالإضافة إلى هذه التطبيقات المتعددة فقد استخدمت الأغشية الرقيقة في التطبيقات البصرية وفي عملية التصوير الفوتوغرافي، وفي تصنيع المرايا الإعتيادية والحرارية [1]. وقد كان للأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة العوازل، حيث تعتمد الدراسات التي تقوم على أساس المواد العازلة مثل أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) ، و تعرف المواد العازلة على أنها تمتلك مقاومة عالية للغاية لا يمكن أن يتدفق من خلالها أي تيار في أنظمة النقل والتوزيع الكهربائي.

حيث أن جسيمات أكسيد المعادن النانوية ذات فجوة النطاق الكبيرة تلقى اهتماما واسعا نظراً لتطبيقاتها الواسعة ومن بين العوازل الكهربائية أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المعروف أيضاً باسم الزركونيا لما له من خصائص بنيوية وضوئية ممتازة. يعتبر ZrO_2 مادة مهمة ذات شفافية بصرية جيدة [2]. الزركونيا (ZrO_2) هي مادة خزفية رائعة لها تطبيقات تكنولوجية رائعة مثل التحفيز ، استشعار الغاز ، تكنولوجيا خلايا الوقود [3].

للتحصل على أكسيد الزركونيوم بصفة عازل و على شكل طبقة رقيقة ، قمنا أولاً بتحضير المحلول و اخترنا طريقة سائل هلام (طلاء بالدوران). مع تغيير عدد الطبقات لأجل تقييم تأثير ذلك على خصائص أفلام أكسيد الزركونيوم. لهذا يتم ترسيب المحلول المحضر على ركائز زجاجية. و القيام بالمعالجة الحرارية عند 600 درجة مئوية. لدراسة تأثير عدد الطبقات على الخصائص البنيوية و البصرية لأكسيد الزركونيوم (ZrO_2).

ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول رئيسية:

الفصل الأول:

يتناول مفهوم الشرائح الرقيقة و آليات نموها و مبدأ ترسيبها و بعض تطبيقاتها. بالإضافة إلى تعاريف ومفاهيم عامة حول الشرائح العازلة وأهم خواصها الكهربائية و الضوئية و تصنيف العوازل . ويتضمن كذلك دراسة حول أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) موضوع بحثنا حيث تم التعريف بخواصه البنيوية، الكهربائية والضوئية...إلخ، وأخيرا بعض التطبيقات الممكنة لأكسيد الزركونيوم .

الفصل الثاني :

يتناول مختلف التقنيات المستعملة لترسيب الشرائح الرقيقة ، والعوامل المؤثرة على اختيار تقنية الترسيب المناسبة مع التركيز على تقنية سائل هلام (sol-gel) طلاء بالدوران (spin-coating) بالإضافة إلى طرق توصيف الشرائح الرقيقة.

الفصل الثالث :

هذا الفصل يتعلق بالعمل التجريبي الذي أنجز على مستوى مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها لجامعة بسكرة، و يتضمن كيفية اختيار المسند وطريقة تنظيفه بالإضافة إلى الشروط التجريبية المعتمدة، كما تم توضيح كيفية تحضير محلول ترسيب أكسيد الزركونيوم ، وأخيرا يستعرض الفصل مختلف النتائج المتحصل عليها ومحاولة إيجاد تفسير لتلك النتائج.

خلاصة عامة :

لما تم التطرق إليه في الفصول السابقة .

الفصل الأول:

عموميات حول الشرائح الرقيقة

و أكسيد الزركونيوم

(ZrO₂)

تمهيد :

في هذا الفصل سنتطرق إلى قسمين، القسم الأول: سنتعرف على الشرائح الرقيقة و سنذكر بعض الطرق المستخدمة لترسيب الشرائح الرقيقة و أيضا طرق نموها و مبدأ ترسيبها و على أهم تطبيقاتها. ونعطي لمحة عن الشرائح العازلة كتعريفها و تصنيفها وأهم خصائصها. أما في القسم الثاني: فسننتقل إلى دراسة عامة حول أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) وبعض الخصائص البنيوية و الضوئية... إلخ و في الأخير سنذكر بعض تطبيقات أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) .

I-1- مفهوم الشرائح الرقيقة :

تعرف الطبقة الرقيقة (Thin films) لمادة معينة بأنها ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) يكون البعد الثالث (السمك) صغير جدا ، كما يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها 1 ميكرومتر أو عدة نانومترات. بحيث الفرق الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة و حالة الطبقة الرقيقة، يتمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموما في الخصائص نهمل دور السطوح ، ولكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب [1]، و تتم عملية الترسيب على سطح المسند ليتم تشكيل الطبقة الرقيقة، ويمكن أن يكون المسند: زجاج أو سيراميك أو معدن إلخ.

يتم ترسيب الشرائح الرقيقة بعدة طرق تتركز على أربع خطوات أساسية:

- توليد الذرات أو الجزيئات من المصدر: يتم اختيار مصدر بحيث يكون مادة صلبة أو سائلة أو غازية ليكون بمثابة هدف أثناء عملية الترسيب.
- نقل ذرات أو جزيئات المصدر إلى المسند: يتم نقل ذرات المصدر عبر وسط إلى المسند ويمكن أن يكون هذا الوسط سائل، غاز أو فراغ وذلك اعتمادا على المواد وتقنية الترسيب المستخدمة والخصائص المطلوبة.
- ترسيب الذرات أو الجزيئات على المسند: يتم ترسيب ذرات المصدر على المسند ويتم تشكيل شريحة رقيقة.
- المعالجة الحرارية والتوصيف: تخضع الشرائح الرقيقة لعمليات المعالجة الحرارية اعتمادا على ما إذا كان ذلك ضروريا لتحقيق خصائص الشرائح المطلوبة، ويتم توصيف خصائص الشريحة إذا لزم الأمر، من أجل إجراء التعديلات المطلوبة يمكن دمج التوصيف مع الترسيب لمراقبة عملية الترسيب [2].

I-2- آليات و أنماط نمو الشرائح الرقيقة :

في العديد من تقنيات الترسيب، يحدث نمو الطبقة الرقيقة ذرة بذرة (أو جزيء بجزيء) ثم ينقسم تكوين الطبقة إلى أربع خطوات [3]:

1. التكتيف.

2. التنوي.

3. النمو.

4. الإلتحام.

وبغض النظر عن المادة أو طريقة الترسيب، فإن آلية نمو الشرائح الرقيقة تتم عبر المراحل الرئيسية الآتية [2]:

✓ تكتيف وتنوي الذرات على السطح: عند وصول الذرات إلى المسند إما تنعكس على الفور، أو تتبخر مرة أخرى بعد بعض الوقت أو تتكثف على السطح، والجزء الذي لا يتفاعل على الفور يكون لديه بعض الحركة، فأثناء التنوي تتكثف الذرات على سطح المسند وتلتصق به إما عن طريق تفاعل كيميائي أو عن طريق روابط فان دير فالس.

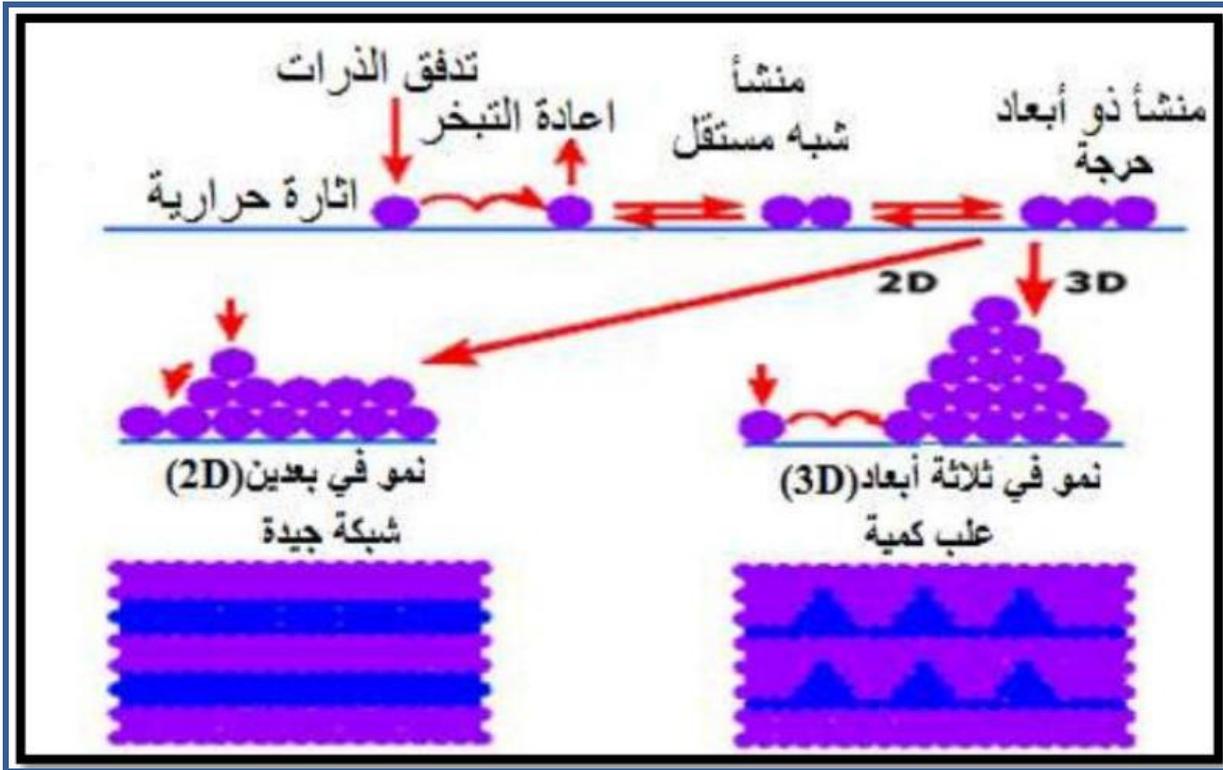
✓ الإلتحام (نمو الأنوية): تنمو النواة عن طريق التجمع مع الذرات التي تصل إليها مباشرة أو تهاجر على السطح نحوها، بعد الوصول إلى الحجم الحرج تصبح هذه التجمعات مستقرة من الناحية الترموديناميكية ؛ ثم تنمو هذه العناقيد في الحجم والعدد حتى تصل إلى أقصى كثافة، تعتمد هذه الخطوة على عدد من معاملات الترسيب مثل: التدفق، طاقة التنشيط، طاقة الترسيب السطحي، طاقة الامتصاص والانتشار الحراري، تستمر التجمعات في النمو لتشكل كتلات تنمو فيما بينها لتعطي شريحة رقيقة مستمرة.

وقد تم تحديد ثلاثة أنماط أساسية لنمو الشريحة الرقيقة على المسند وهي [4]:

● نمط الجزر (ثلاثي الأبعاد أو متعدد الطبقات) يسمى نمط فولمر- ويبير (Volmer-Weber) (VW).

● نمط طبقة بطبقة (ثنائي الأبعاد) يسمى نمط فرانك -فان دير ميروي *Frank - van der Merwe (FvdM)*.

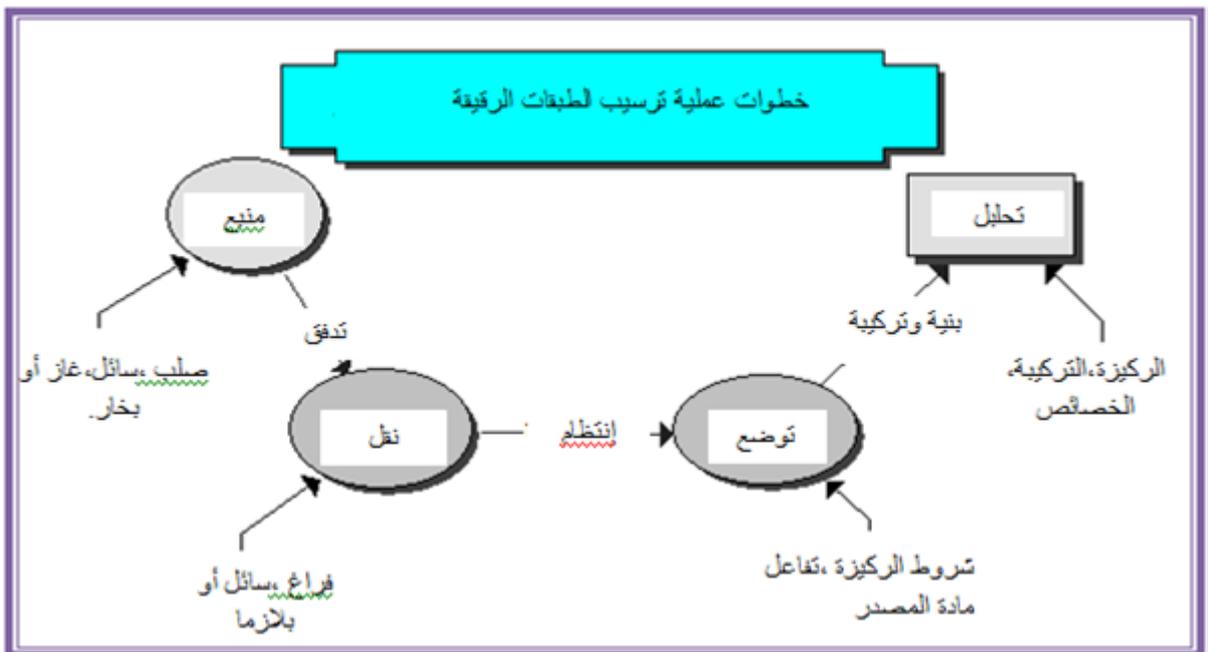
● نمط مختلط يسمى نمط *Stranski-Krastanov (SK)*.



الشكل (1-I): رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو للطبقات الرقيقة [5].

3-I- تقنيات توضع الطبقات الرقيقة:

تحتوي جميع عمليات ترسيب الأغشية الرقيقة على أربعة (أحياناً خمسة) مراحل متتالية كما هو مبين في الشكل:



الشكل (2-I): مخطط يوضح خطوات ترسيب الأغشية الرقيقة [6].

- المنبع : والذي يشكل المادة الأساسية للغشاء الرقيق المراد تفصيله وهو إما مادة صلبة أو سائلة أو بخار أو غاز [7].
- النقل : يتم فيها نقل أنواع المواد المراد إيداعها في فراغ عالي أو سائل "تكون في الغالب غازات". و يمكن أن تؤثر البيئة على انتظام تدفق الأنواع ، وهذا يؤثر على الطبقة المترسبة [8].
- التوضع : في المرحلة هذه يتم إنتاج الأغشية الرقيقة وهي ترسيب الغشاء الرقيق (الإلتحام) على سطح المسند. تمر هذه المرحلة بمراحل التتوي والاندماج. يتم تحديد نمط الترسيب من خلال عوامل المصدر والنقل وأيضًا من خلال الشروط الرئيسية الثلاثة لسطح المسند. و هي [7] :
 - ✓ الخشونة، مستوى التلوث، الكمون الكيميائي مع المواد الواردة، تفاعل المواد التي تصل إلى السطح.
 - ✓ معامل الترابط.
 - ✓ الطاقة المترسبة على السطح.
- التحليل: الخطوة الأخيرة في عملية التصنيع هي تحليل الشريحة الرقيقة التي تم الحصول عليها. يتم في المستوى الأول التحكم في المواد من خلال إجراء قياسات مباشرة لخصائصه الهامة. إذا كانت نتائج التحليل غير كافية ، فمن الضروري اللجوء إلى التجارب الخاصة التي تجعل من الممكن إزالة الغموض المحتمل في عملية معينة [9].

I-4 - مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة :

- لكي يتم ترسيب شريحة رقيقة يجب أن تمر جسيمات المادة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في إتصال مباشر مع المسند، عند الوصول جزء منها يتماسك بالسطح بفضل قوى فان دير والس (Van der waals) و يمكن أن تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات أو ذرات . يمكن أن يكون وسط النقل صلبًا أو سائلًا أو غازيًا أو فراغ [10]:
- ✚ وسط صلب: في هذه الحالة ، يكون المسند على اتصال مباشر مع المادة الصلبة (المادة المراد ترسيبها) ، لكن الجسيمات فقط تنتشر على المسند لتشكل طبقة رقيقة، غالبًا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبًا للغاية.
 - ✚ وسط سائل: يمكن استخدامه بسهولة كالحالة الأولى ، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل : طريقة المحلول الهلامي و الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD).
 - ✚ وسط غازي أو فراغ: هذا الوسط يعتبر من أكثر الأوساط إستخداما لأنه يتمثل في أساليب الترسيب بالأبخرة الكيميائية و يكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار

الحر للجزئيات. لكن لا توجد طريقة محددة لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير المسند خطوة مهمة للحصول على شرائح رقيقة جيدة.

5-I- تطبيقات الأغشية الرقيقة :

1-5-I- التطبيقات الإلكترونية :

استخدمت الأغشية الرقيقة في صناعة الثنائيات الباعثة للضوء (LEDs) ، بالإضافة إلى صناعة المكثفات (Capacitors) و الصمامات الثنائية (Diodes) ، و تم الإستعانة بها في الوصلة (PN) إلخ [11].

2-5-I- التطبيقات الضوئية :

استخدمت الأغشية الرقيقة في طلاء مضاد للانعكاس للعدسات ، والخلايا الكهروضوئية ، طلاء المرايا.

3-5-I- التطبيقات الكيميائية :

تستعمل في الطلاء للحماية من التآكل [12].

4-5-I- التطبيقات المغناطيسية :

تم توظيف الأغشية الرقيقة في صناعة أجهزة الذاكرة المغناطيسية (Magnetic)Magnetic (memory Devices) ، المضخات (Amplifiers) والكواشف (Detectors) ، بالإضافة إلى أنه تم إستعمال الأغشية في صناعة الأقراص الليزرية المدمجة [13].

5-5-I- التطبيقات في المجالات الحرارية :

أستخدمت الأغشية الرقيقة في عدة مجالات من بينها المجال الحراري، حيث ظهرت في المفاعلات الحرارية، وذلك بإستخدام طبقة أوحاجز ليققل من التبادل الحراري بين الوسط الداخلي والخارجي، وبالتالي تحسين أداء المفاعلات (زيادة درجة الحرارة الداخلية) [11].

6-5-I- التطبيقات البيولوجية:

أجهزة الإستشعار البيولوجية الدقيقة، الرقائق الحيوية، المواد المتوافقة حيويًا (biocompatible). يمتاز أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) بخصائص ممتازة: مثل الاستقرار العالي المستوى (كيميائي ، حراري ، وكهربائي) ، الموصلية المضبوطة ، ومعامل الانكسار العالي ، مما يجعله مناسب للأداء العالي في الطب الحيوي ، الإستشعار، والعديد من التطبيقات الأخرى. الأهم من كل ذلك، يمتاز بثابت عزل عالي مما يجعله بديلا جيدا للعوازل الكهربائي في البوابة التقليدية في الترانزستورات وفي مكثفات التخزين ، وللمستقبل في التقنيات الإلكترونية.

I-6- تعريف العوازل :

العوازل أو الشرائح العازلة للكهرباء هي مواد ذات مقاومة عالية جداً: من 10^8 إلى 10^{16} أوم.متر ($\Omega.m$) ، لأنها تحتوي على عدد قليل جداً من الإلكترونات الحرة. [14]. و تعرف العوازل بأنها مواد تمنع انتقال الحرارة وتعيق التدفق الحر للإلكترونات من عنصر إلى آخر. إذا قمنا بتحويل قدر من الشحنة إلى مثل هذا العنصر في أي وقت، فإن الشحنة تظل في الموقع الأولي ولا يتم توزيعها عبر السطح. تتضمن العملية الشائعة لشحن هذه العناصر الشحن عن طريق الدلك (بالنسبة لبعض العناصر ، بمساعدة المواد المناسبة) والشحن عن طريق الحث.

I-7- تصنيف العوازل :**I-7-1- التصنيف الفيزيائي للمواد العازلة :**

تصنف المواد العازلة فيزيائياً إلى ثلاثة أنواع ، صلبة و سائلة وغازية . الصلبة هي السيراميك والزجاج والمطاط... إلخ . و السائلة هي الزيوت بأنواعها المعدنية و الاصطناعية... إلخ. المواد العازلة الغازية هي الهواء و الهيدروجين و النيتروجين... إلخ [15].

I-7-2- التصنيف الكيميائي :

تصنف العوازل حسب طبيعتها الكيميائية عضوية و غير عضوية.

❖ العوازل العضوية يستخدم هذا النوع من العوازل في مجال الإلكترونيات بالإضافة إلى عازل بوابة داخل المركبات و الدارات التكاملية لامتلاكها خصائص مهمة و هي ثابت عزل ضعيف و مقاوميه مرتفعة و إجهاد منخفض.

❖ العوازل غير العضوية هي عبارة عن عوازل مركبة.

I-7-3- حسب نمط تحضير الشرائح الرقيقة العازلة.**I-7-4- خصائص العوازل المستخدمة في الإلكترونيات الدقيقة :****• الخصائص الكهربائية:**

تنقسم الخواص الكهربائية للشرائح العازلة إلى:

1. المقاومة :

تعرف بقدرة المادة على معارضة تدفق التيار الكهربائي وهي خاصية جوهرية للعوازل. تتركز مقاومة العازل على التركيبة الذرية و الفجوات و الشوائب الموجودة في الطبقة. مقارنة بالعوازل الثنائية فتعطي القيم العظمى عند الصيغة التكافئية. حيث تتأثر كثيراً بالسلك. حيث تناقص السمك يؤدي إلى مرور النقل من الحالة التي يكون فيها التيار محدود بالمقاومية الحجمية إلى الحالة التي يكون فيها التيار محدود بالانبعاث عبر السطح، عند تجاوز السمك حد معين يؤثر على المقاومة تصبح خاصية غير

حجمية. أي تصنف مقاومة الشرائح العازلة إلى نوعين مقاومة العزل و مقاومة السطح و العوامل التي تؤثر عليها درجة الحرارة و الجهد المطبق و الرطوبة إذ كلما زادت درجة الحرارة زادت المقاومة .

2. مجال الانهيار :

إذا زاد الجهد الذي يتعرض له العازل عن قيمة معينة يسمى بجهد الانهيار [14]. و إن مجال الإنهيار عامل مهم جدا عند عزل المركبات الإلكترونية عن بعضها و كذلك عزل تعدينيين عن بعضهما بالإضافة إلى العزل بين المساند ...إلخ. عند رفع الجهد المطبق بين طرفي العازل إلى قيمة معينة وهي القيمة الكهربائية العظمى التي يصل إليها التيار. أي تجاوز القيمة المحددة لتيار التسرب . إذا كان سمك التلامسات المعدنية رقيق جدا يكون مجال الانهيار عكوس. بالإضافة إلى أن المجال يكبر ويصغر متأثرا بسمك العازل و بوجود الفجوات.

3. المصائد و الشحن الحجمية.

4. خصائص العازلية:

إذ تستعمل كعازل بوابة سوف يظهر ضياع عازلي و هذا سبب مهم في تخفيض الربح مع التواتر و لأن تيار ضياع مهم عند المتناوب. و تكون قيمته بين قيمة ثابت العازلية الساكن وقيمة مربع ثابت الانكسار الضوئي.

يتم تعريف ثابت العزل أو السماحية النسبية (ϵ_r) على النحو التالي [16] :

$$k = \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

حيث ϵ_0 هي سماحية الفراغ و ϵ سماحية المواد. تستخدم الإلكترونيات الدقيقة المصطلح "k" بدلاً من ϵ_r .

• الخصائص الضوئية:

يتعلق معامل الانكسار بالطول الموجي و هو مهم جدا بالنسبة للطبقات العازلة المستعملة كطبقات ضد انعكاسية. يتم استخدام الطول الموجي 546.1 nm المقابل للضوء الأخضر أو 632.8 nm المقابل للضوء الأحمر، بالإضافة إلى العوازل المستخدمة كحواجز عند أقنعة الاستنساخ السيني فيلزم أن تكون شفافيته مرتفعة في مجال الأطوال الموجية السينية.

و يتم اختيار المادة المراد دراستها على أساس قرينة انكسارها و سهولة ترسيبها و مراقبة تجانس السمك و درجة حرارة استعمالها كطبقة ضد انعكاسية كما في حالتنا أكسيد الزركونيوم (ZrO_2). قرينة انكساره 2.18 و من أجل اختيار سمك الطبقة ضد الانعكاسية يجب اختيار الطول الموجي الذي من أجله يكون معامل الانكسار أصغر ما يمكن.

• الخصائص الميكانيكية و الحرارية:

تتعلق المركبة الحرارية بالفرق في معاملات التمدد بين المسند و الشريحة بالإضافة إلى مصدر الإجهاد الدخيل. وترتبط قيمتها بالمادة و طريقة تحضير العازل . و الإجهادات الميكانيكية تؤثر على خصائص الشرائح الرقيقة مثلها مثل الالتحام و سرعة الهجوم الكيميائي و معامل الانكسار. إذا كانت درجة حرارة العازل مرتفعة تتولد عيوب تدعى بالإنخلاعات في المسند. هناك نوعين من الإجهادات إجهاد ممتد و إجهاد ضاغط . و هذا الأخير ملائم لكل شرائح الفصل للحصول على ليونة ميكانيكية جيدة و كثافة ثقب قليلة . الإجهاد الممتد مهم لأغشية الإستنساخ السيني [15] .

• الخصائص الفيزيوكيميائية:

إن عملية منع إنتشار الشوائب مهمة جدا . بالإضافة إلى أن شرائح الفصل مهمتها حماية الدارات من العوامل الخارجية أثناء الإستعمال . و يجب أن تكون الطبقات العازلة خاملة كيميائيا . و تصبح لديها مقاومة كبيرة. أما استعمالها كأقنعة انتشار فهو معروف أن لا تسمح بمرور الشوائب المطعمة [15].

I-8-8- أكسيد الزركونيوم ZrO_2 :

I-8-1- تعريف أكسيد الزركونيوم ZrO_2 :

يعد أكسيد الزركونيوم أكثر المواد الخزفية التي جرت عليها الأبحاث، وهو مسحوق ثقيل أبيض اللون عديم الرائحة، و هو مادة حرارية ، يستخدم في الطب وفي مستحضرات التجميل كمزيل للرائحة، ومثبتا حرارية، ويستخدم كذلك في تركيب الطلاءات الزجاجية وأنواع خاصة من الزجاج، يوجد في الطبيعة كفلز على شكل بلورات من سيليكات الزركونيا ($ZrSiO_4$) والذي يتم إرجاعه للحصول على اكسيد الزركونيوم، ويعود اصل كلمة (الزركونيوم) الى (zargon ذهبي اللون) الذي اشتق من كلمتين فارستين (Zar ذهب) و (gun لون)، وتم اكتشاف ثاني اكسيد الزركون (الزركونيا) من قبل الكيميائي الألماني Martin Heinrich Kalproth عام 1789 [17].بالإضافة إلى أنه مادة ذات مقاومة عالية لانتشار التشققات. يحتوي سيراميك أكسيد الزركونيوم أيضاً على تمدد حراري مرتفع للغاية ، مما يجعله أحد المواد المختارة لربط السيراميك والفولاذ.

I-8-2- خصائص أكسيد الزركونيوم:

I-8-2-1- الخصائص الفيزيائية و الميكانيكية و الحرارية:

يعتبر أكسيد الزركونيوم من أهم المواد الحرارية حيث تتجاوز درجة حرارة ذوبانه $2680^{\circ}C$ ، ويتميز أيضا بصالته العالية ومقاومته للشد التي تتجاوز 150 MPa معامل تمدده الحراري مرتفع يتزايد بارتفاع درجة الحرارة وناقليته الحرارية ضعيفة. تنخفض درجة ذوبان أكسيد الزركونيوم بإضافة CaO او MgO أو Y_2O_3 ... إلخ [18].

يمثل الجدول التالي كل من الخصائص الفيزيائية و الميكانيكية و الحرارية لأكسيد الزركونيوم:

الجدول(1-I):الخصائص الفيزيائية و الميكانيكية و الحرارية لأكسيد الزركونيوم [19].

الخصائص	القيمة
الكتلة المولية (g/mol)	123.218
الكثافة (g/cm ³)	5.68
درجة الإنصهار (°C)	2715
درجة التبخر (°C)	4300
الذوبانية في الماء	مهملة
الذوبانية	يذوب في HCl و H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HF
حرارته (nd)	2.13
معامل أنتالبي (DH°298)(Kj/mol)	-1080
معامل أنتروبي (S°298) (Kj/mol)	50.3
الكتلة الحجمية النظرية (kg/m ³)	5560

بالإضافة إلى خصائص أخرى نذكر منها [20]:

✓ أكسيد الزركونيوم له ناقلية حرارية ضعيفة.

✓ خمود كيميائي جيد.

✓ مقاومة كهربائية جيدة عند $T < 1000^{\circ}C$.

✓ مقاومة كبيرة للانكسار $< 150 \text{ MPA}$.

✓ معامل $1.72 \times 10^6 \text{ Kg/cm}^2 = \text{YOUNG}$.

I-8-2-2- خصائص بلورية:

ينتمي أكسيد الزركونيوم إلى عائلة الاكاسيد ذات المعادن الانتقالية في الجدولي الدوري ، صيغته الكيميائية من الشكل ZrO_2 حيث تكون بنيته أحادية الميل (monoclinic) تحت درجة الحرارة $^{\circ}C$ $T = 1000$ و الشكل الرباعي يتكون (Tetragonal) فوق درجة الحرارة $T = 1170^{\circ}C$ ، ثم يتحول إلى الشكل المكعب (cubic) عند درجة الحرارة $T = 2370^{\circ}C$ [21]، يحدث تحول في البنية إلى النظام البلوري الرباعي وإلى النظام المكعب عند رفع درجة الحرارة. بالمقابل فإن توسع الحجم الناتج عن التحول من النظام المكعب إلى النظام الرباعي ثم إلى النظام أحادي الميل عند التبريد يؤدي إلى حدوث إجهاد كبير على البلورة مما يسبب التشقق [22].

بالإضافة إلى أنه يُمكن إنتاج أكسيد زركونيوم مستقر و الذي يرمز له بـ (YSZ)، و ذلك بإضافة نسب مولية لبعض المواد مثل: 16 % من CaO و 16% من MgO أو 8 % من Y_2O_3 . و يأخذ في هذه الحالة شكل محلول صلب تكون بنيته مكعبة و لا يخضع إلى أي تحول من درجة الحرارة العادية حتى 2500C° [19].

• نظام أحادي الميل: (monoclinique)

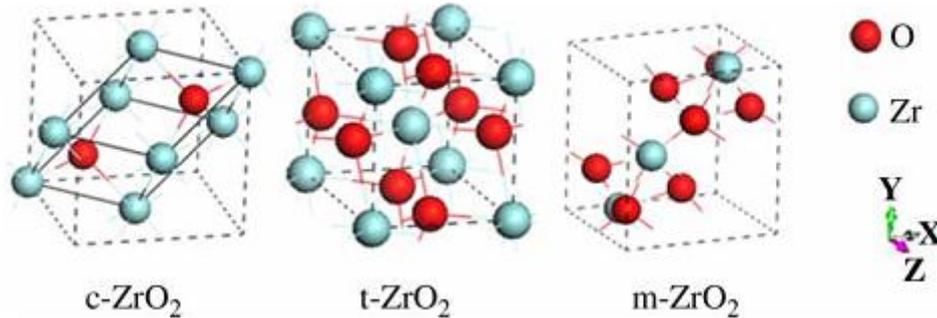
يتم تنسيق أيونات Zr^{4+} بواسطة 7 أيونات من الأكسجين O_2 مع هيكل تقريبا رباعي السطوح.

• النظام الرباعي: (Tetragonal)

أيونات الزركونيوم لها تنسيق ثمانية. أربعة من الأيونات تشكل الأكسجين رباعي السطوح المفلطح وتقع Zr^{4+} من Zr^{4+} الأربعة الآخرون يبعد الأكسجين 2.455 \AA عن الزركونيوم ويشكل رباعي السطوح الملتوي الممدود 90 درجة إلى الأول.

• النظام المكعب: (cubic)

له هيكل يشبه الفلوريت (CaF_2 ، وجوه مكعبة تتمحور). كل Zr^{4+} أيون محاط بـ 8 أيونات أكسجين مكونة رباعي السطوح عادي [23].

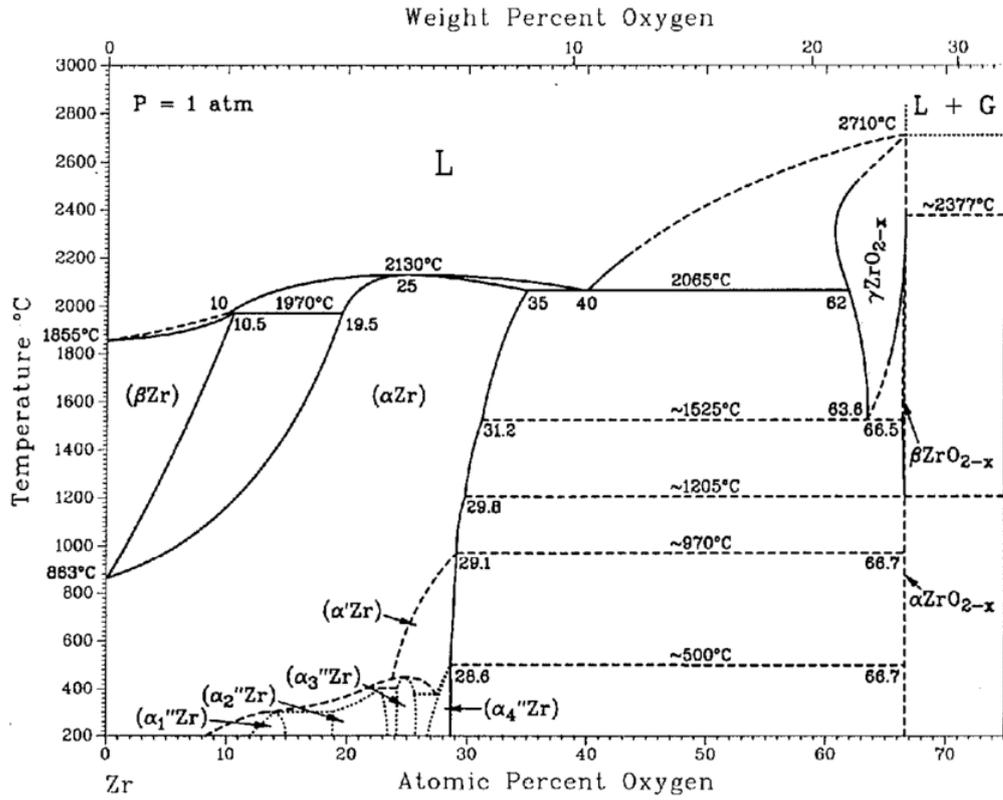


الشكل (I-3): التحولات التآصلية لبلورات أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) [17].

في الظروف العادية المحيطة يوجد أكسيد الزركونيوم في البنية أحادية الميل (monoclinic).

✚ مخطط الإتزان للنظام Zr-O:

مخطط الطور للنظام الثنائي Zr-O الموضح في الشكل (I-4) يوضح من ناحية أن كمية كبيرة من الأكسجين يمكن أن تذوب بتركيز يقدر بحوالي 30 % عند 500 درجة مئوية، ومن ناحية أخرى يوجد أكسيد واحد فقط من الزركونيوم المستقر عند الضغط الجوي.



الشكل (4-I): مخطط اتزان للنظام [24]Zr-O.

الجدول (2-I): ثوابت الشبكة البلورية لأكسيد الزركونيوم [25].

الكتلة الحجمية (g/cm ³)	ثوابت الشبكة (nm)	مجال الإستقرار	البنية
5,56	a = 0,53129 b=0,52125 c=0,51471 β = 99,218 ° (fiche JCPDS : 37 - 1484)	T < 1205 °C	أحادية الميل Monoclinique
6,1	a = 0,35984 c = 0,51520 (fiche JCPDS : 50 - 1089)	1075 °C < T < 2377 °C	رباعية الميل Tétragonale
5,83	a : 0,46258 (fiche JCPDS : 51 - 1149)	T > 2377 °C	مكعبة Cubique

I-3-2-8-3- الخصائص الضوئية:

ثاني أكسيد الزركونيوم هو مادة شفافة ، في مجال الأشعة فوق بنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة ، له خصائص بصرية ممتازة . يكون معامل انكسارها n يساوي 2.18 قريب من معامل الماس و فجوة نطاق واسعة (5-7 eV) [26، 27] .

I-4-2-8-4- الخواص الكهربائية:

في مجال الإلكترونيات الدقيقة ، الزركونيا (ZrO_2) هي المادة المرشحة للتطبيقات عالية بسبب أن لديها ثابت عزل عالي ($\epsilon < 20$) وعرضه الترددي الكبير (فجوة النطاق على سبيل المثال < 5 فولت). يمتلك زركونيا مكعب (ZrO_2) مخدر بأكاسيد مثل CaO و Y_2O_3 . بالإضافة إلى ثابت عزل (ZrO_2) [27]8.8.

هي مادة تستخدم في العديد من التطبيقات ذات درجات الحرارة المرتفعة بسبب الموصلية الأيونية عالية للغاية في درجات حرارة عالية تعتمد موصلية ZrO_2 رباعي الزوايا وأحادي الميل على ضغط الأكسجين والزركونيا. وتختلف باختلاف درجة الحرارة وضغط الأكسجين [28].

I-3-8-3- استقرار المواد النانوية ZrO_2 :

المرحلة أحادية الميل هي المرحلة الأكثر استقرارًا في ظل ظروف الضغط ودرجة الحرارة العادية. تمثل الشرائح الرقيقة فرصة للاستقرار عند درجة حرارة الغرفة للمراحل التي تكون في الأصل مستقرة هناك. الأبعاد النانومترية للمادة هي أصل الظواهر الكمومية التي تؤدي إلى خصائص جديدة للمادة تختلف عن خصائص المادة الصلبة. علاوة على ذلك، السطح: نسبة الحجم عالية جدًا بالنسبة للبلورات النانوية ، والتي لها تأثير ملحوظ على الخصائص المتعلقة ببنيتها. ومن ثم ، فإن تأثيرات السطح والواجهة هي الغالبة للمواد النانوية.

يكون التحول الهيكلي من الطور الرباعي الزوايا إلى الطور أحادي الميل في أصل آليات التصلب المختلفة مثل التكسير الدقيق عند طرف الشقوق ، والضغط الناتجة عن تحولات الطور ، والضغط الانضغاطية على الطبقات السطحية للمادة ، والتفاعل بين الكراك والزركونيا الجسيمات (1987). هذه الظواهر الناجمة عن تحولات الطور تختلف بين الحجم والنانومتر وتؤثر بشكل كبير على الخصائص الأخرى. [29].

✓ إن شرائح أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) مثيرة للاهتمام بسبب خصائصها المحددة (الموصلية الكهربائية المنخفضة ، الخمول الكيميائي الجيد ، الخصائص الميكانيكية المهمة ...). تستخدم في تطبيقات عديدة مختلفة من بين هذه التطبيقات نذكر [32,31,30]:

4-8-I - تطبيقات أكسيد الزركونيوم:

- بسبب معامل انكساره العالي وشفافيته العالية (حوالي 42%) ، أكسيد الزركونيوم هو العنصر الأساسي لتصميم المرايا في الليزر.
- يعتبر أكسيد الزركونيوم مادة جيدة للعزل الكهربائي ، وتشارك في تصنيع ترانزستورات CMOS أشباه الموصلات المكونة من أكسيد فلز.
- مجالات تطبيق أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) متنوعة للغاية ، له أهمية كبيرة في صناعات الطيران و النووية و كذلك في مجال الألكترونيات الدقيقة .
- لأكسيد الزركونيوم خاصية العزل لذلك يستخدم كمادة حاجبة للحرارة و في مجال العزل الحراري .
- يمتلك أكسيد الزركونيوم صلابة عالية فهو يستخدم في صناعة سكاكين السيراميك .
- يستخدم أكسيد الزركونيوم في مجال تعويضات الأسنان من أجل بناء هياكل التيجان والجسور، والتي تغطي فيما بعد بالخزف و يعطي لون أبيض لامع للأسنان.
- من الاستخدامات الحديثة لأكسيد الزركونيوم هو أنه يستخدم كجوهره عندما يكون قطعة شفافة.
- يستخدم الزركونيوم في صورة معدن في تغليف أعمدة وقود المفاعلات النووية و حمايتها من حرارة التفاعلات النووية العالية.

الخلاصة :

لقد تطرقنا في هذا الفصل مفهوم الشرائح الرقيقة وآليات نموها. و تطبيقاتها فلاحظنا أن للأغشية الرقيقة عدة تطبيقات في مجالات عديدة، ثم تعرفنا على أهم الخصائص الخاصة بالعوازل و كيفية تصنيفها. كذلك تطرقنا إلى دراسة عامة حول أكسيد الزركونيوم والخصائص المختلفة له و بعض تطبيقاته .

الفصل الثاني:

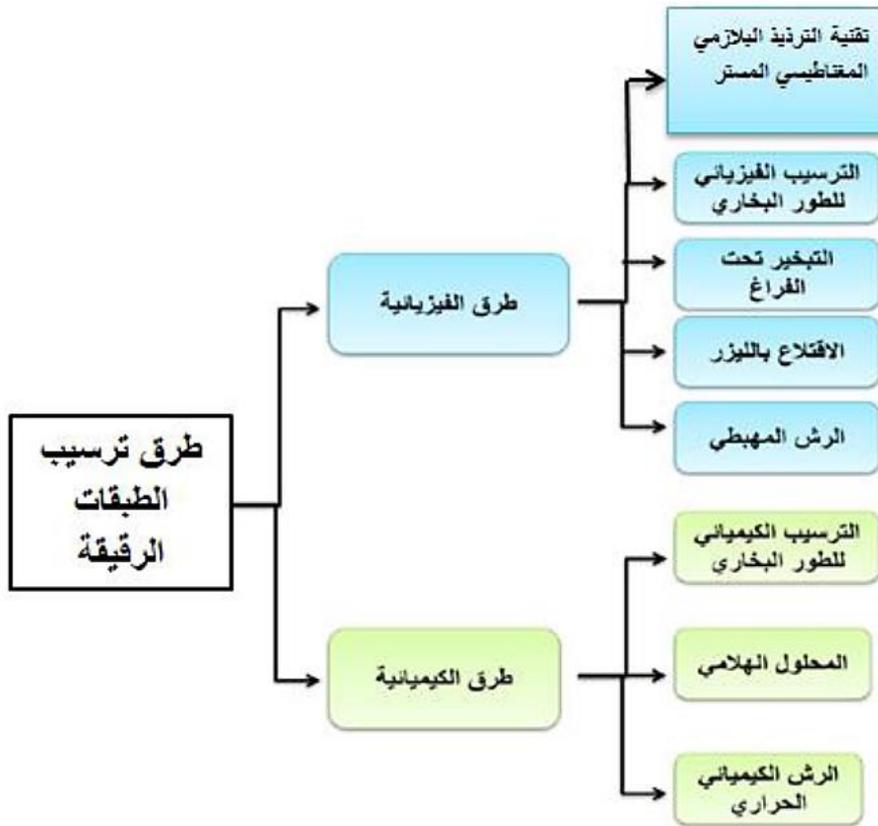
تقنيات الترسيب وطرق توصيف
الشرائح الرقيقة

تمهيد:

في هذا الفصل ، نعطي أولاً فكرة عامة عن طرق ترسيب الطبقات الرقيقة وهي الطريقة الفيزيائية والكيميائية وكذلك بعض طرق توصيف الطبقة الرقيقة مثل: حيود الأشعة السينية ، التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية باستخدام الانعكاسية.

II-1- طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

تتميز الأغشية الرقيقة بمراحل تطور سريعة لاحتوائها خصائص أساسية مثل الدقة والتقلص في الحجم فعلى مر السنين طور العلماء تقنيات تحضيرها ، حيث تصنف إلى صنفين أساسيين حسب طرق ترسيب الشرائح الرقيقة ، فيزيائية أو كيميائية، نوضح هذا في المخطط التالي:



الشكل: (II-1) رسم تخطيطي يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [33].

II-1-1-1- الطرق الفيزيائية :

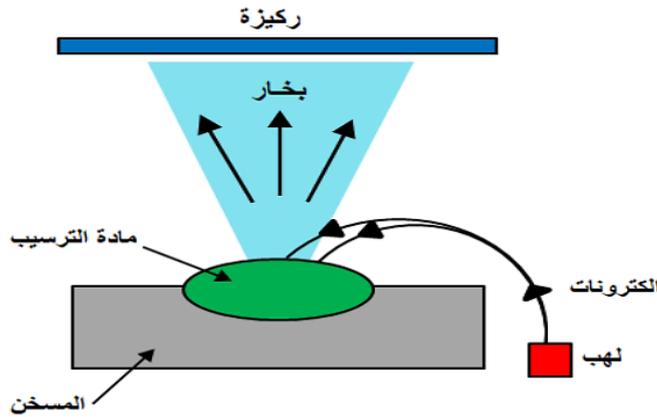
يتم استخدام الطرق الفيزيائية على مجموعة من المواد حيث يتم فيها تحويل الذرات من مصدر ما إلى سطح المسند و لدينا عدة أنواع من بينها الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) و التريذ و الإقتلاع بالليزر...إلخ.

II-1-1-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)

يتم إنتاج الأغشية الرقيقة باستخدام طرق التبخير. و هي تتميز كونها من أكثر الطرق المستخدمة على نطاق واسع، التي تمثل معيار الصناعة الحالي [2]. تعتمد هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض و لديها عدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) ، تكون الطبقات المترسبة كثيفة وسهلة المراقبة، فهي تعد من الطرق الغير ملوثة. من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداما : طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي ، الإقتلاع بالليزر وتعتبر طريقة التبخر الحراري من احدى الطرائق المناسبة التي يمكن من خلالها الحصول على خصائص مميزة للغشاء المتكون إذ تُحضر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض و تحت ضغط منخفض جدا أقل من (10^{-2} Torr) و يصل أحيانا إلى (10^{-9} Torr) و تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية الرقيقة ، ثم تسخن المادة إلى درجة الانصهار وذلك بتمرير تيار كهربائي عالي الشدة ونتيجة لذلك تتبخر المادة و تترسب على المسند مكونة الغشاء الرقيق، وتعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير معظم المعادن و أشباه النواقل [33].

II-1-1-2- التبخير في الفراغ:

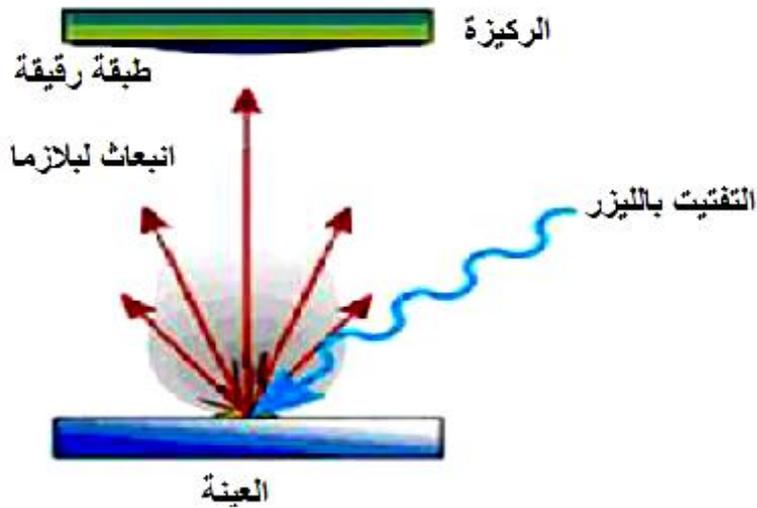
تعد من عمليات الترسيب القديمة نسبيا تستخدم لترسيب الشرائح الرقيقة على سطح المواد الصلبة، و مازالت هذه الطريقة مفيدة وقابلة للتطبيق على نطاق واسع في المختبرات والصناعات . يتم توفير مادة المراد تبخيرها بواسطة مصدر مستمر يتم تسخينه بعد ذلك بدرجة كافية . حيث تتراوح درجة حرارة التبخر من 1000 إلى 2000 درجة مئوية. و يتكون ذلك البخار بسبب تعريض المادة للتسامي أو الغليان ثم يحدث انتقال البخار إلى المسند عبر فراغ، وأخيرا يحدث تكثيف البخار لتتكون شريحة رقيقة صلبة على سطح المسند، يسمح الفراغ للذرات المتبخرة بالخضوع لعملية نقل غير تصادمية بشكل أساسي من المصدر إلى المسند. ويساعد الفراغ على التقليل من الملوثات الغازية أثناء عملية الترسيب [34].



الشكل (II-2): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير (Evaporation thermique) [35].

II-1-1-3- الإقتلاع بالليزر:

تتمثل هذه الطريقة بتبخير المادة المراد ترسيبها في الفراغ بإرسال حزمة ليزرية مكثفة عليها، حيث هذه الحزمة ترسل عموديا و تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لكي يتم إخراج كمية من المادة. لتشكل سحابة من المادة المقتلعة التي تنسحب على المسند الساخنة الموضوع على التوازي مع الهدف الشكل (II-3) يوضح عملية الإقتلاع بالليزر [36].



الشكل (II-3): يوضح عملية الإقتلاع بالليزر [36].

II-1-1-4- الرش المهبطي:

هي تقنية تستخدم لترسيب مواد مختلفة مثل المعادن المقاومة للإنصهار المواد والعوازل والسيراميك . يوضع في هذه الطريقة المسند داخل غرفة تحتوي على غاز خامل (غالبا يكون الأرجون) في ضغط

منخفض بسبب، هذا الضغط المنخفض يحدث تفريغ شحني، يلعب دورا كبيرا في تأين الغاز، و تسرع الأيونات الناتجة بواسطة فرق الكمون لتصطدم بالكاتود بطاقة كبيرة ويسمى هذا الأخير بالهدف. تقتلع أيونات الغاز المسرعة المصطدمة بالهدف ذراته وتتوضع على سطحه، و لدينا في بعض الحالات حيث يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة إلى الأرجون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقترعة لتشكل معها مركبات ، تتوضع على المسند، وتعتبر هذه الطريقة ذات تكلفة عالية وتتمثل إيجابيتها فيمراقبة ظروف الترسيب [37].

II-1-1-5- طريقة التريذ:

يتم فيها انطلاق الذرات من سطح المادة إلى سطح المسند المراد الترسيب عليه P بواسطة قصف سطح المادة بجسيمات سريعة وتوجد العديد من الطرق من بينها [38] :

✓ طريقة التريذ بالتيار المستمر. D.C Sputtering

✓ طريقة التريذ بالترددات الراديوية R.F sputtering

✓ طريقة التريذ المكنتروني Magnetron Sputtering.

II-1-2- الترسيب للطبقات الرقيقة بالطرق الكيميائية (déposition par la méthode Chimiques)

II-1-2-1- ترسيب البخار الكيميائي (C.V.D) :

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأنصاف النواقل والعوازل وذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير (Volatile Compound) ، ويتم تفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، وينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا(ذرة بعد ذرة أو جزيء بجزيء) أو على المسند مكونة غشاء رقيقا حيث تستعمل البلازما لتحسين معدل سرعة التفاعل الكيميائي للمواد المدخلة فيه. وتتميز هذه الطريقة بانها تمكن من إجراء التوضيع عند درجات حرارة منخفضة نسبياً قد تصل إلى درجة حرارة الغرفة [39].

II-2-1-2- تقنية الإنحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis) :

كانت تقنية الإنحلال الحراري بالرش الكيميائي (SPT)، خلال السنين الثلاثة الماضية، واحدة من التقنيات الرئيسية لإيداع مجموعة متنوعة من المواد في شكل غشاء رقيق. الشرط الأساسي للحصول على غشاء رقيق عالي الجودة هو تحسين الظروف التحضيرية. درجة حرارة المسند، معدل الرش ... إلخ. ومع ذلك ، تم التركيز على مجموعة متنوعة من تقنيات الإنحلال مثل البخاخات بالموجات فوق الصوتية ، والتحلل المائي المحسن بالرش ، والإنحلال الحراري بالرش الإكليلي ، والإنحلال الحراري بالرش الكهروستاتيكي ، هذه هي الطريقة الأكثر أهمية لأنها تتيح لنا التحكم في حجم القطرات وتوزيعها على

المساند المسخنة مسبقاً. يمكن تحسين كفاءة الترسيب وتحسين نوعية الأغشية الرقيقة باستخدام تقنيات الانحلال الكيميائي الحراري [33].

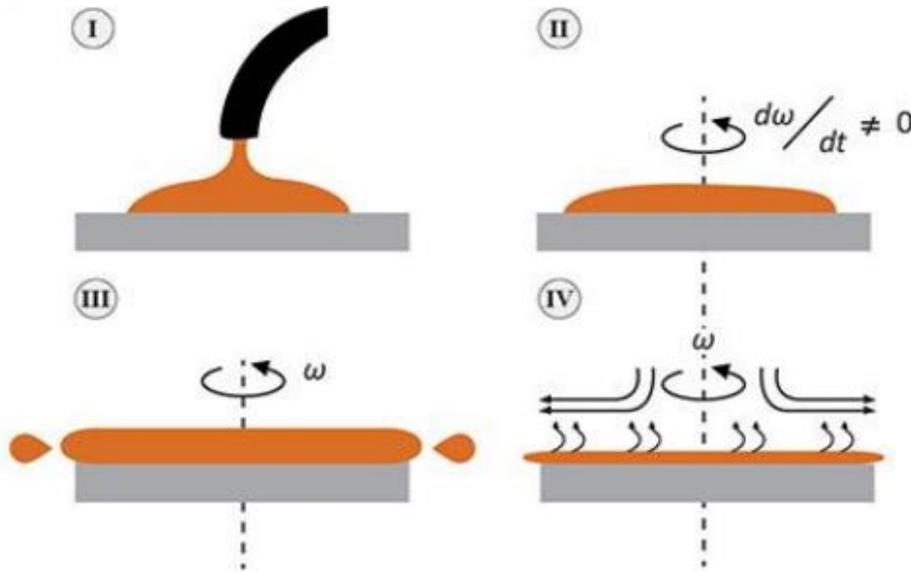
II-1-2-3- تقنية سائل هلام (sol-gel):

من خلال هذه التقنية يمكن الحصول على نتائج ممتازة على مساند مسطحة بأبعاد تصل إلى 2 سم ويمكن تقسيمها إلى أربع مراحل يمكن استخدام العديد من التقنيات لترسيب شرائح رقيقة على مسند معين: "طلاء بالدوران" و "طلاء الغمس (الغمغ)" . لكل منها لديها خصائصها المميزة لها، يعتمد اختيار طريقة الإيداع على خصائص المسند مثل شكلها أو حجمها. يتم استخدام الطريقتين المعروضتين أدناه في أغلب الأحيان [40]:

✚ **الطرد المركزي أو الطلاء الدوراني:** تتكون هذه الطريقة من ترسيب المحلول الزائد على المسند

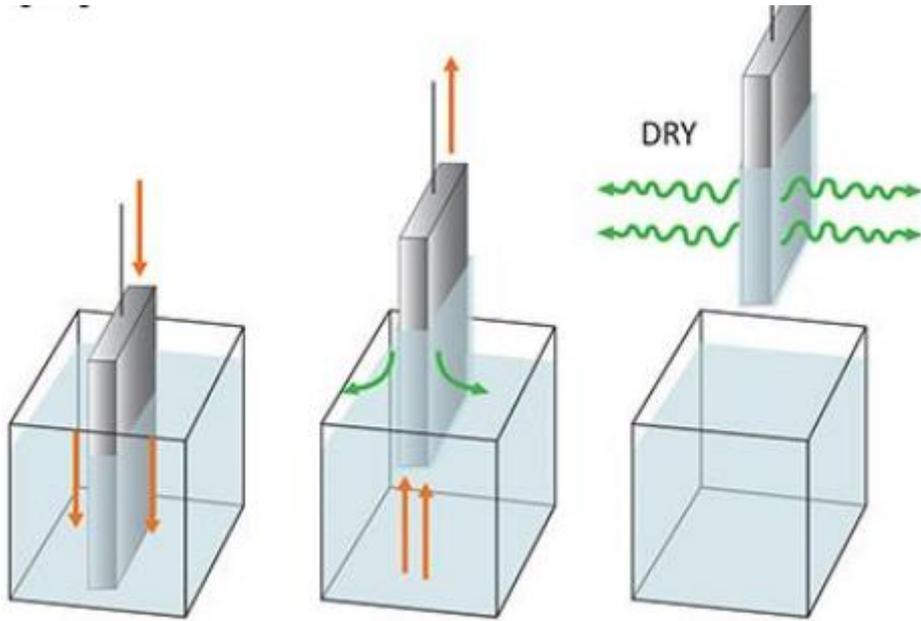
عن طريق الطرد المركزي. تتميز هذه التقنية بكونها سهلة التنفيذ وذات استثمارات معتدلة. وتتم وفق المراحل التالية:

- ❖ وضع المحلول.
- ❖ بداية الدوران: تؤدي مرحلة التسارع إلى تدفق السائل نحو الخارج من الركيزة.
- ❖ يسمح الدوران بسرعة ثابتة بإخراج السائل الزائد على شكل قطرات وتقليل سمك الفيلم بطريقة موحدة.
- ❖ تبخر أكثر المذيبات تطايراً مما يزيد من تقليل سمك الطبقة المترسبة.



الشكل (II-4) : طريقة الترسيب الدورانية [41].

✚ **الغمس (الغمر):** تتكون هذه الطريقة من غمر المسند في المحلول وإزالتها بسرعة ثابتة تحت ظروف محكمة و مدروسة و تكون مستقرة للغاية للحصول على شريحة رقيقة بسمك ثابت. في الواقع ، أثناء الانسحاب سوف يتدفق السائل على المسند. في نهاية التدفق ، ستتم تغطية المسند بطبقة موحدة. بعد ذلك تجفيف الأغشية في الهواء المحيط و تتكرر العملية عدة مرات من أجل الحصول على السمك المطلوب. وهكذا فإن الأكاسيد المتكونة أخيراً تخضع لعملية المعالجة الحرارية في الهواء عند درجات حرارة قريبة من 600 درجة مئوية. ميزة هذه التقنية هي التحكم الدقيق للغاية في سمك الطبقات المترسبة [42]. الشكل أدناه يوضح طريقة الغمر.



الشكل (II-5) : طريقة الترسيب بالغمس [41].

II-2- طرق توصيف الشرائح الرقيقة :

يتم التوصيف الفيزيائي للشرائح الرقيقة من خلال طرق عديدة من بينها حيود الأشعة السينية DRX ومقياس الطيف الضوئي المرئي والأشعة فوق البنفسجية (UV-VISIBLE). في هذا الجزء ، سنقوم بشرح طرق التوصيف المختلفة المستخدمة في دراستنا.

II-2-1- قياس سمك الأغشية الرقيقة :

هنالك العديد من الطرق لقياس سمك الأغشية الرقيقة من بينها الطريقة الوزنية عن طريق وزن المسند بميزان كهربائي حساس ، حيث أن وزن المسند قبل الترسيب المحلول عليها (m_1) وبعده (m_2). ويكون الفرق في الوزن هو (Δm) وهو عبارة عن وزنا المادة المترسبة على المسند. ويمكن حساب سمك الغشاء (d) حسب العلاقة التالية [43] :

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \quad (1)$$

ρ : كثافة المادة المرسبة بوحدة g/cm^3 .

S : مساحة الشريحة cm^2 .

II-2-2- الخواص البنيوية:

تتم دراسة الخواص البنيوية بواسطة إنعراج الأشعة السينية x على هذه المواد، بغرض تحديد البنية، ثوابت الشبكة و المسافة بين المستويات الفاصلة لهذه المواد.

كما تساعد دراسة الخواص البنيوية على تفسير النتائج المتباينة و الكثيرة للشرائح تبعا لتغير ظروف التحضير و غيرها من المؤثرات الأخرى [6].

II-2-2-1- حيود الأشعة السينية:

II-2-2-1-1- نبذة تاريخية عن الأشعة السينية:

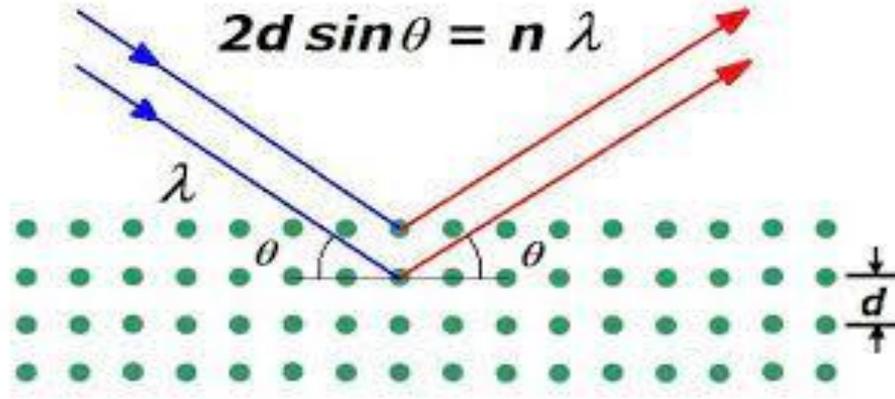
ننظر للأشعة السينية اليوم كأمر بديهي إلا أن هذا الأسلوب التصويري باختراق الإشعاع للجسم له تاريخ طويل: فقد تم اكتشاف الأشعة السينية عام 1895 عن طريق الصدفة من قبل الفيزيائي الألماني ويلهلم كونراد رونتجن خلال احدى تجاربه، ونستخدم اليوم هذا الأسلوب بجودة رقمية عالية في مواقعنا.

II-2-2-1-2- مبدأ عمل تقنية الأشعة السينية :

يسمح تفاعل الأشعة السينية مع المادة ، في نطاق الطاقة والطول الموجي لفوتونات الأشعة السينية ، بإظهار خصائص البنيوية للمادة من المقياس الذري إلى المقياس العياني. و بواسطتها يمكن معرفة هل الجسم متبلور أو لا . وهكذا ، في ظل ظروف هندسية وفيزيائية معينة تسمى الانعراج التي يلخصها قانون براغ ، يتم التحليل بهذه التقنية ، بإرسال حزمة من الأشعة السينية أحادية اللون، المنبعثة من المصدر ، إلى العينة لتحليلها ويستقبل الكاشف شعاع الأشعة السينية المنكسر بهذه العينة و يسجل شدتها كدالة لزاوية الحيود 2θ ، في حالة المواد البلورية فان الموجات المنعكسة من نفس عائلة المستويات تتداخل مع بعضها تداخل بناء ثم تقاس بالكاشف [44,43]. وعليه وحسب قانون براغ فان العلاقة بين المستوى البلوري للشبكة و المسافة بين الأسطح $(dhkl)$ كالاتي :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

حيث (d_{hkl}) هي المسافة بين الحدود التي تفصل بين المستويات المتوازية التي يحدث عندها الانعراج (hkl) ، (θ) زاوية السقوط وبالتالي الانعكاس فيما يتعلق بهذه المستويات ، n هي عدد صحيح يمثل ترتيب 1 من الانعكاس ، وأخيراً ، (λ) الطول الموجي للفوتونات X .



الشكل (II-6): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل تقنية الأشعة السينية.

II-2-2-1-3- الخصائص البنيوية :

التوصيف باستعمال انعراج الاشعة السينية يسمح لنا بالحصول على العديد من المعلومات الخاصة بشكل ونوع البنية للمادة

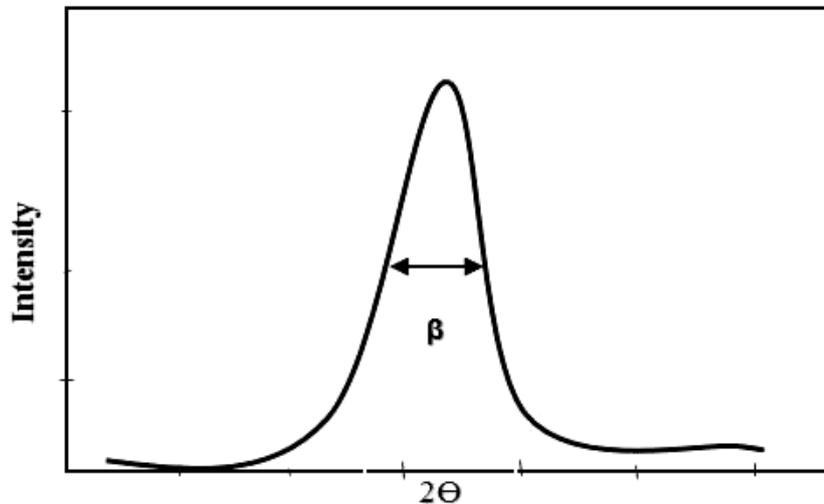
من بينها نجد :

✚ أبعاد البلورة:

يتعلق الحجم البلوري D للشريحة الرقيقة بالخواص البنيوية و الميكانيكية للمادة ، و يعبر عنه بإستخدام علاقة ديبياي شيرر التالية [45] :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

حيث D حجم البلورة (nm) ، λ : الطول الموجي للشعاع ، β : العرض عند منتصف الارتفاع كما يوضح الشكل المقابل ، k ثابت يتعلق بشكل البلورة يأخذ قيمة 0.9 . θ : زاوية الانعراج.



الشكل (II-7): رسم بياني يمثل العرض عند منتصف الارتفاع β (FWHM) [46] .

انطلاقاً من حجم البلورات ، يمكن حساب :

كثافة الإخلاعات δ باستخدام العلاقة التالية [47]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4)$$

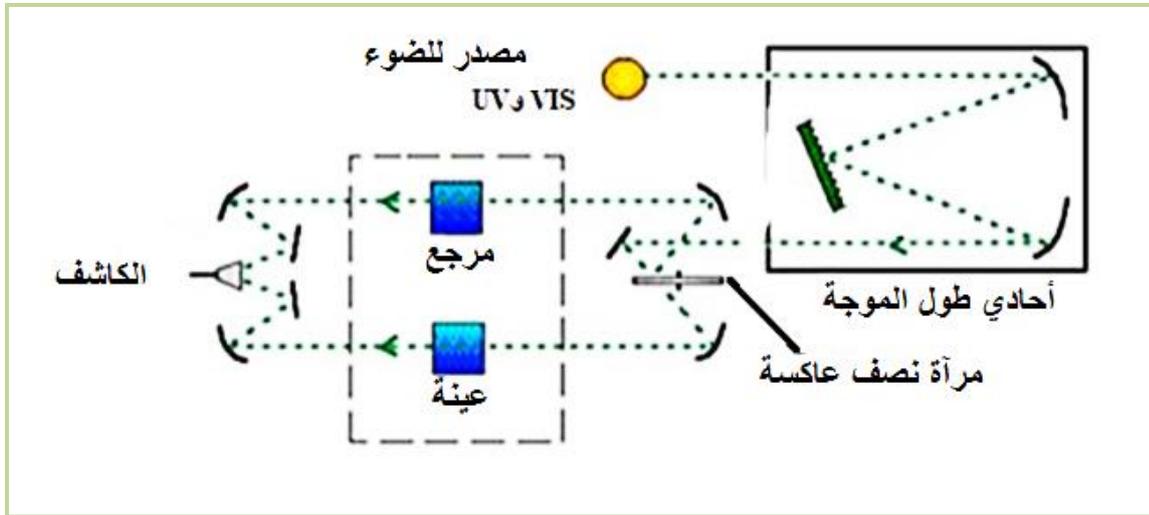
التشوه [48]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (5)$$

II-2-2-2- الخصائص الضوئية :

II-2-2-2-1- قياس الطيف الضوئي:

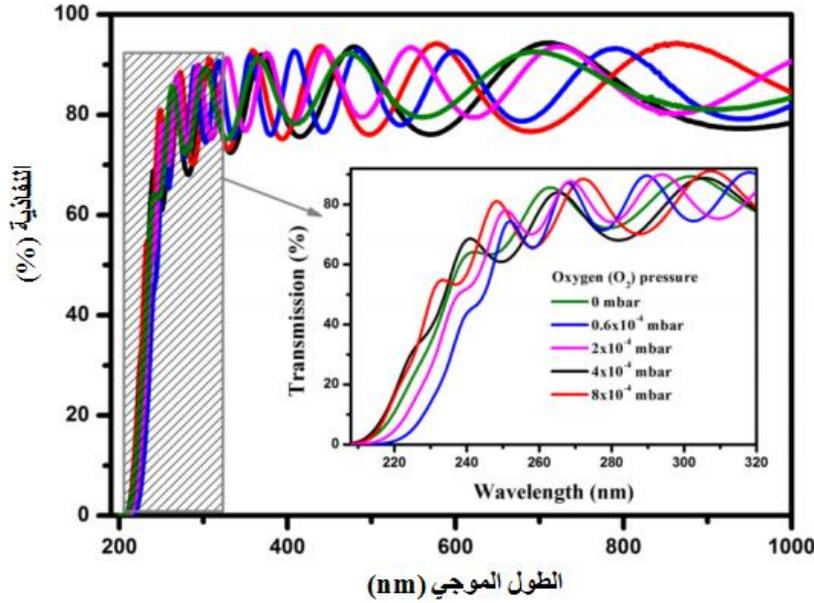
تعتمد التقنيات الطيفية على تفاعل الإشعاع الضوئي والمادة في النطاق الممتد من الأشعة فوق البنفسجية القريبة إلى الأشعة تحت الحمراء القريبة جداً، وهو مجال يسمى UV-Visible الشكل ادناه يوضح مبدا العمل .حيث تسمح لنا هذه التقنية بتحديد المعاملات الضوئية المختلفة مثل قرينة الانكسار ، النطاق الممنوع ، وما إلى ذلك ، من خلال دراسة النفاذية أو الانعكاسية .. إلخ [49] .



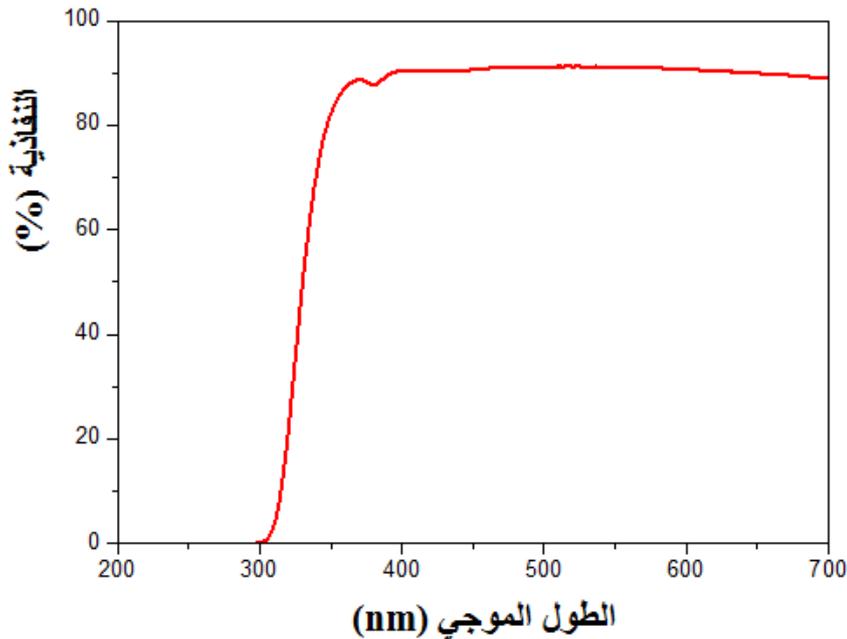
الشكل (II-8): مخطط يوضح مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة [50].

من خلال الدراسات السابقة فان الشرائح الرقيقة أكسيد الزركونيوم ذات نفاذية معتبرة في مجال الاشعة فوق البنفسجية وحافة الامتصاص لها تكون في حدود 220 نانومتر لذلك من أجل دراسة الخصائص الضوئية لشرائح اكسيد الزركونيوم يجب ترسيب هذه الشرائح على مساند شفافة ذات حافة امتصاص اكبر على سبيل المثال الكوارتز. الشكل التالي يوضح منحني النفاذية لأكسيد الزركونيوم المرسبة على مساند من الكوارتز .بينما حافة المتصاص لمساند زجاجية تكون اقل(انظر الشكل II-

(10) من حافة الامتصاص لشريحة اكسيد الزركونيوم وبالتالي فان الحزمة الضوئية تمتص من طرف المسند اثناء التوصيف وعليه يمكن فقط دراسة النفاذية في المجال الضوئي .
أما بالنسبة للخصائص الاخرى فيمكن دراستها من منحنى الانعكاسية لان في هذه الحالة المسند لا يشكل عائق اثناء التوصيف .



الشكل (9-II): منحنى النفاذية لأكسيد الزركونيوم المرسبة على مساند من الكوارتز [51].



الشكل (10-II): منحنى النفاذية لمسند من الزجاج.

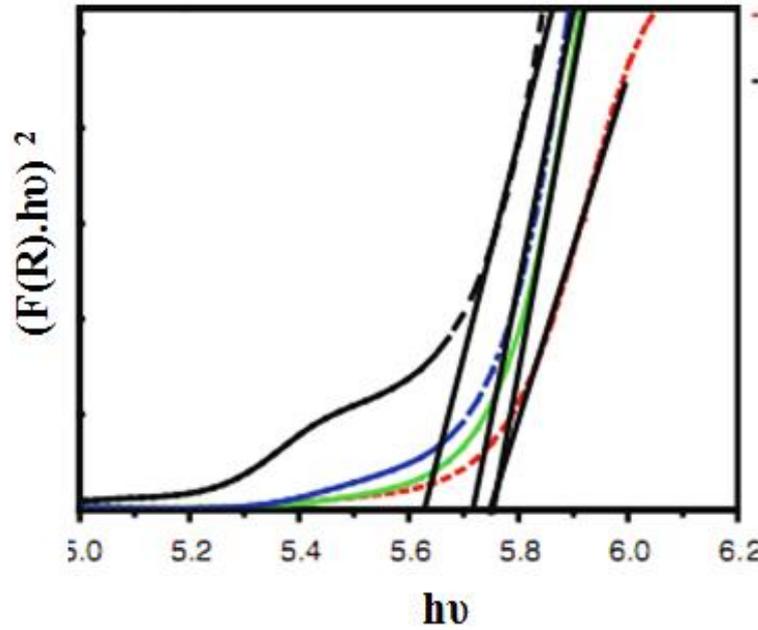
II-2-2-2-2- عرض النطاق الممنوع:

يعد الفاصل الطاقى من اهم المميزات للشرائح الرقيقة حيث ان قيمته تشكل دورا أساسيا في التطبيقات الكهروضوئية. انطلاقا من منحنى الانعكاسية وباستخدام دالة Kubelka–Munk [52].

$$(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (6)$$

حيث: h ثابت بلانك، ν تردد الفوتون، E_g عرض النطاق الممنوع، B ثابت، γ طبيعة الانتقال مباشر أو غير مباشر مباشر $\gamma = 2$ و غير مباشر $\gamma = 1/2$ ، $F(R_{\infty})$ طيف الانعكاسية عند مالانهاية.

يمكن استنتاج قيمة الفاصل الطاقى للطبقة الرقيقة (انظر الشكل II-11) حيث يتم ذلك بأخذ الجزء الخطي من البيان $F(R) \cdot h\nu$ بدلالة $h\nu$ و يتم رسم المماس في هذا المجال كما هو موضح في الشكل حيث تقاطع المماس مع محور الفواصل يعطي الفاصل الطاقى E_g .



الشكل (II-11): تحديد الفاصل الطاقى E_g [49].

II-2-2-2-3- قرينة الانكسار (n):

يتم تحديد معامل الانكسار (n) من منحنى الانعكاسية (R) باستخدام العلاقة التالية [53]:

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

الخلاصة :

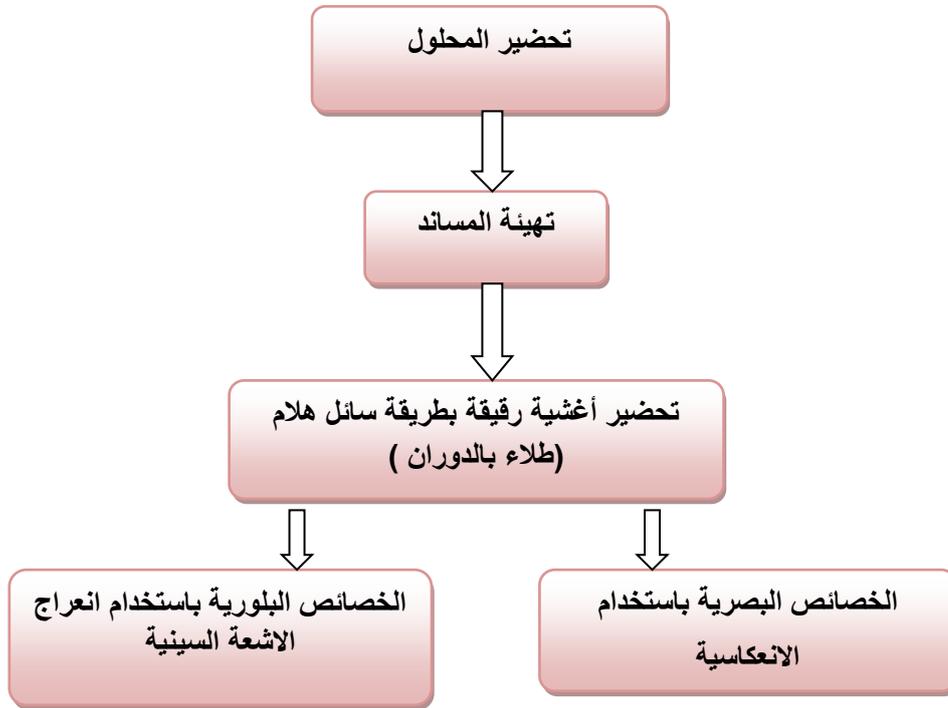
لقد إشتهل هذا الفصل على أهم تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة بأنواعها الفيزيائية و الكيميائية و مميزات و أهمية كل تقنية ، إضافة إلى تقديم عرض لطرق توصيف الأغشية الرقيقة المحضرة من الأشعة السينية (XRD) و كذلك (UV-VIS) التي تمكننا من معرفة الخواص البنيوية والضوئية على الترتيب .

الفصل الثالث:

النتائج و المناقشة

تمهيد:

نقدم في هذا الفصل الخطوات المتبعة لتكوين طبقات رقيقة لأكسيد الزركونيوم على مستوى معملنا بطريقة سائل هلام (طلاء بالدوران) ، وبعض خصائص هذه الأغشية التي تنتجها تقنيات التوصيف المختلفة مثل مقياس حيود الأشعة السينية والأشعة فوق البنفسجية المرئية. نتيج لنا هذه الدراسة معرفة الخصائص الضوئية و البنيوية لهذه الشرائح. و فيما يلي مخطط يوضح الخطوات المتبعة في الجزء العملي لهذه الدراسة.



الشكل (III-1): مخطط يوضح الخطوات المتبعة في الجزء العملي لهذه الدراسة.

III-1- الطريقة التجريبية:**III-1-1- تحضير المحلول:**

يتكون المحلول المستخدم في تحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد الزركونيوم (ZrO_2) بشكل عام من مادة أولية وهي مصدر لأيونات الأكسيد والمذيب وهو الوسط الذي يحمل الأيونات و وسيط لتسريع التفاعل .

✚ **المادة الأولية:** إن المادة الأولية الجزيئية المستخدمة في هذه الدراسة هي الزركونيوم إيزوبروبوكسيد

(zirconium isopropoxide (ZrIP)) هو مركب كيميائي سائل ذو الصيغة التالية

4 $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ والذي يستخدم لتحضير المحلول من أجل الحصول على ايونات الزركونيوم. الجدول التالي يوضح خصائصه:

الجدول III-1 : خصائص زركونيوم إيزوبروبوكسيد.

الصيغة الكيميائية	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$
الكتلة المولية	327.58
النقاوة	%70
الكثافة	1.058
الحالة الفيزيائية	سائل
اللون	أبيض شفاف

المذيب : إن زركونيوم إيزوبروبوكسيد يتفاعل مع الماء تلقائياً لذلك نستخدم مذيب عضوي، لذلك

نستخدم الإيثانول ذو درجة نقاوة جيدة % 96 .

الجدول (III-2) المقابل يوضح خصائص الإيثانول .

الجدول (III-2): خصائص الإيثانول.

الصيغة الكيميائية	C_2H_5OH
الكتلة المولية	46.07 g/mole
الكثافة	789 عند $20\text{ }^\circ\text{C}$
الحالة الفيزيائية	سائل
درجة الإنصهار	$78.37\text{ }^\circ\text{C}$

الوسيط : يعتبر الأسيتيل أسيتون (AcAc) (الشكل III-3) محفزاً جيداً للتفاعل يوضح الجدول التالي بعض خصائص الأسيتيل أسيتون :

الجدول (III-3): بعض خصائص الأسيتيل أسيتون.

الصيغة الكيميائية	CH_3COCH_3
الكتلة المولية	100.12 g/mole
الكثافة	0.97 عند $20\text{ }^\circ\text{C}$
الحالة الفيزيائية	سائل
النقاوة	99.5%

تحضير المحلول:

من أجل تحضير محلول متجانس و مستقر بتركيز 0.2 mol/l نقوم بإضافة كمية من زركونيوم إيزوبروبوكسيد إلى الإيثانول مع كمية من الأستيل أسيتون .حيث النسبة بين (ZrIP) والوسيط هي 1، ثم نضع الخليط فوق الخلاط المغناطيسي مع تثبيت درجة الحرارة عند 50 C° لمدة 3 ساعات ممن أجل تشكل محلول هلامي .

III-1-2- إختيار المساند:

يعتبر المسند مهم لأنه يمكن أن يؤثر على بنية وخصائص الغشاء الرقيق. في الحالة المثالية ، يجب إجراء جميع القياسات على نفس النوع من المسند لضمان إمكانية الحصول على نتائج جيدة ، ولكنه غالبًا ما يكون غير ممكن [54]. و لأننا دراستنا تهتم بشكل كبير بالخصائص الضوئية للمادة هذا ما أدى بنا إلى اختيار مساند زجاجية لأنها شفافة ، و من المعروف أن المساند الزجاجية تتكيف جيدًا مع التوصيف البصري للشرائح الرقيقة [55].

تم استخدام الشرائح الزجاجية ، التي تكون قرينة انكسارها 1.5 لطول موجي يبلغ 632.8 نانومتر ، كمساند أكثر ملاءمة للتوصيف البصري للشرائح الرقيقة. المساند عبارة عن شرائح زجاجية صناعية ذات سطح مربع (2.5×2.5) سم مربع .وسمك يساوي 1.2 مم ، مقطوعة بقلم ذي رأس ماسي.



الشكل III-1 : مساند زجاجية وقلم ماسي.

III-1-3- تنظيف المساند:

تعتمد جودة ترسيب العينة على نظافة وحالة سطح المسند. يعتبر تنظيف المساند خطوة مهمة للغاية تتم في مكان نظيف و شروط ملائمة ، لأن هذه الخطوة تحدد صفات الالتصاق وتجانس الطبقات المترسبة. يتم وصف العملية المستخدمة لتنظيف المساند الزجاجية وفق الخطوات التالية:

- التنظيف الأولي لسطح المساند عن طريق غسلها بالماء والصابون لإزالة الشوائب. ثم غسل المسند جيدا بالماء المقطر.

- التنظيف بالأسيتون لمدة 5 دقائق.
- ثم الغسل بالماء المقطر لمدة 5 دقائق.
- التنظيف بالكحول لمدة 5 دقائق.
- اعادة الشطف بالماء المقطر لمدة 5 دقائق.
- تجفيف.

III-1-4- ترسيب الشرائح الرقيقة:**III-1-4-1- جهاز الترسيب:**

يتم إجراء ترسيب الطبقات الرقيقة من ZrO_2 بواسطة طريقة سائل هلام (Sol-gel) باستخدام جهاز طلاء بالدوران (spin coater) في مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها لجامعة بسكرة. يتم وضع المسند وتثبيته عن طريق الفراغ على قرص دوار بسرعة ثابتة من أجل نشر المادة المترسبة (في شكل هلام) بشكل موزع بواسطة قوة الطرد المركزي. الجهاز المستخدم لهذه العملية موضحة في الشكل التالي:



الشكل (III-2): صورة حقيقية للجهاز المستعمل في الترسيب.

III-1-4-2- الشروط التجريبية المعتمدة:

1. سرعة الدوران: 4000 دورة في الدقيقة.
2. زمن الترسيب: 30 ثانية.
3. درجة حرارة التجفيف (صلب): 250 درجة مئوية.
4. مدة التجفيف: 10 دقائق وعدد تكرار الطبقات (الدوران + التجفيف): 7 مرات ، 9 مرات ، 11 مرة ، 13 مرة ، 15 مرة.

III-1-5- تجفيف الطبقات الرقيقة:

بعد تجفيف الطبقة المترسبة خطوة مهمة جدًا من أجل الحصول على مواد ذات جودة عالية. بمجرد ترسيبها، تخضع الطبقات الرقيقة للتجفيف عند 250 درجة مئوية لمدة 10 دقائق. للتخلص من بقايا المحلول على سطح المسند عن طريق عملية التبخير. مع تكرار العملية كل مرة أي 7مرات، 9 مرات، 11مرة، 13 مرة، 15، مرة.

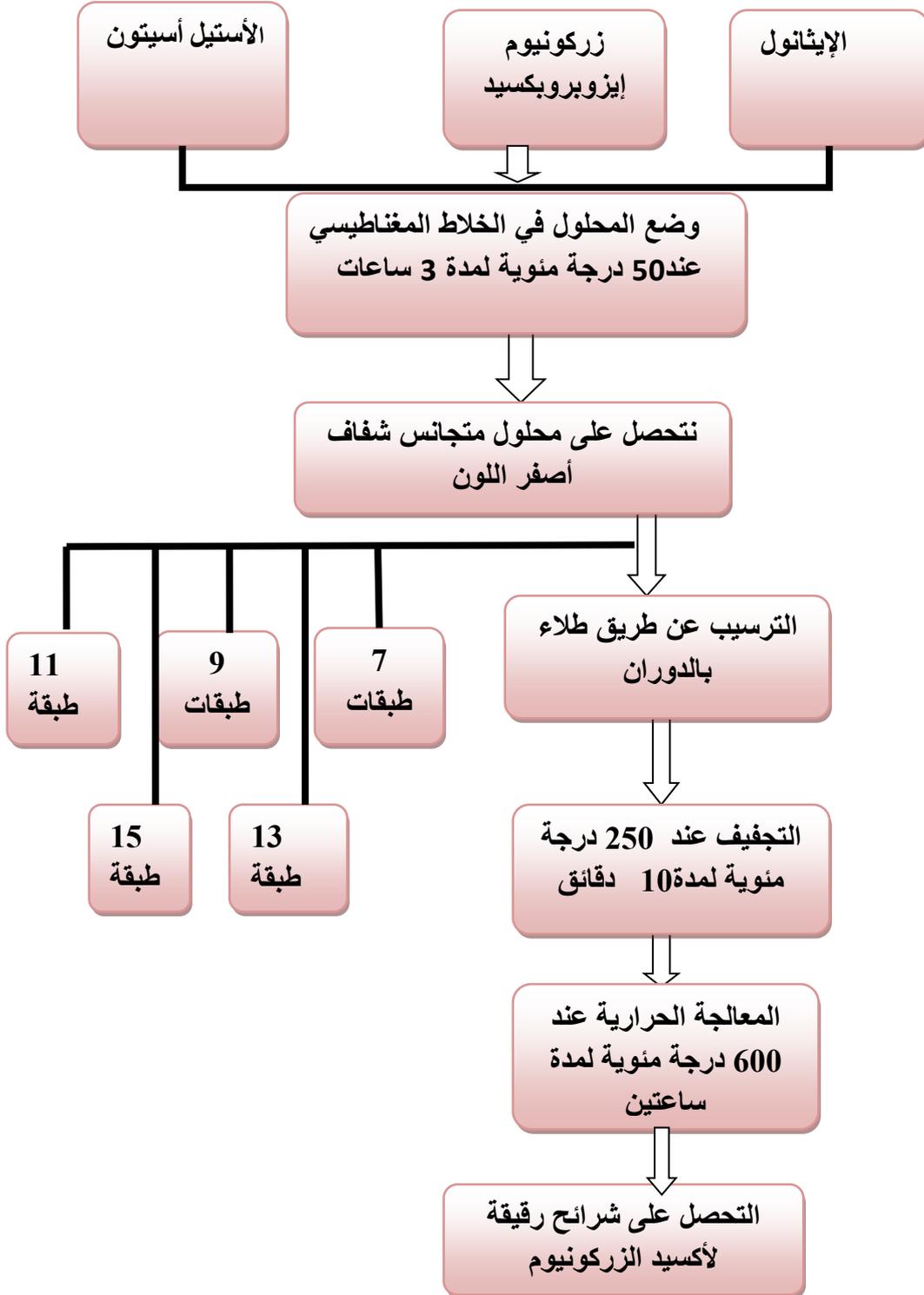
III-1-6- المعالجة الحرارية للطبقات الرقيقة:

بعد التجفيف ، يتم الحصول على طبقات رقيقة لأكسيد الزركونيوم (ZrO_2) تحتوي هذه الأخيرة على شوائب عضوية . من أجل التخلص من هذه الشوائب و تحسين الخصائص للشرائح الرقيقة (الإتصاق ،الخصائص البنيوية و الضوئية إلخ) .
يتم الحصول على الشرائح الرقيقة النهائية بعد المعالجة الحرارية عند درجة الحرارة 600 درجة مئوية لمدة ساعتين في الهواء. الوثيقة (الشكل III-3) يمثل الفرن المستعمل من أجل المعالجة الحرارية:



الشكل (III-3): فرن المعالجة الحرارية .

يوضح المخطط التالي خطوات إجراء ترسيب الطبقة الرقيقة:



الشكل (III-4): مخطط يوضح خطوات إجراء ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة sol-gel (طلاء بالدوران).

III-2- الننتائج و المناقشة:

تم ترسيب شرائح رقيقة لأكسيد الزركونيوم متجانسة نسبيا وملتصقة بواسطة تقنية سائل هلام (طلاء بالدوران) بهدف الحصول على عينات ذات جودة عالية: شفافية كافية في المجال المرئي. وهذا الجزء يهتم بتوصيف العينات المحضرة وخاصة الخصائص الضوئية، والبنوية المتحصل عليها بعد ترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الزركونيوم و التوصيف باستعمال الطرق التجريبية المختلفة.

III-2-1- الالتصاق:

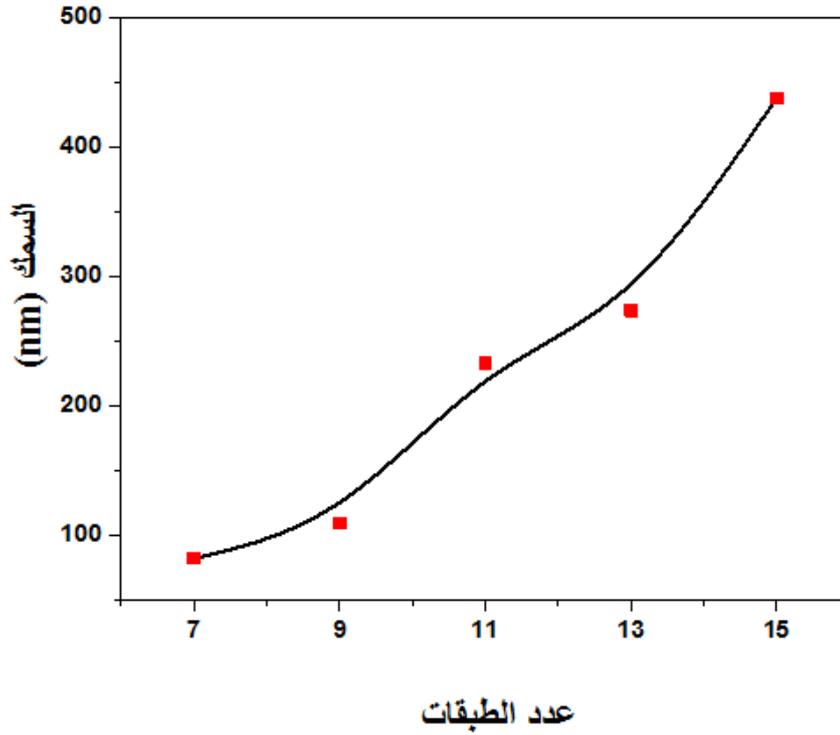
تظهر الأبحاث الببليوغرافية حول اختبارات الالتصاق للطبقات الرقيقة أن هناك العديد من الطرق المتعلقة بالتحقق من الالتصاق ، منها :طريقة الخدش، طريقة اختبار الشريط اللاصق وطريقة الصدمة الحرارية. بالنسبة لشرائح أكسيد الزركونيوم التي قمنا بترسيبها فقد أجرينا اختبارات الالتصاق بواسطة الشريط اللاصق فلاحظنا أن الشرائح ملتصقة جيدا بالمسند [56].

III-2-2- سمك الطبقات الرقيقة من ZrO_2 :

لقياس سمك العينات ، استخدمنا طريقة الوزن (الفرق في الكتلة) لتحديد سمك الطبقات (7 ، 9 ، 11،13،15) التي تعطي السمك بواسطة الفرق في الكتلة Δm وفقاً للعلاقة (II-1) ، قيم سماكة الطبقة الرقيقة لـ ZrO_2 في الجدول التالي :

الجدول (III-4): تطور السمك بدلالة عدد الطبقات.

عدد الطبقات	7	9	11	13	15
السمك (nm)	82.05	109.40	232.48	273.50	437.61

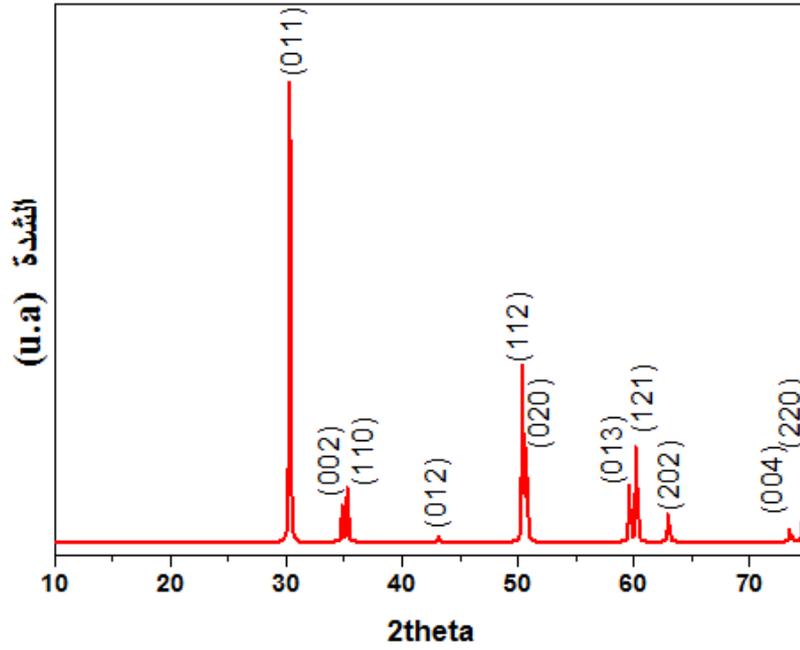


الشكل (III-5): منحنى يمثل تغير السمك بدلالة عدد الطبقات .

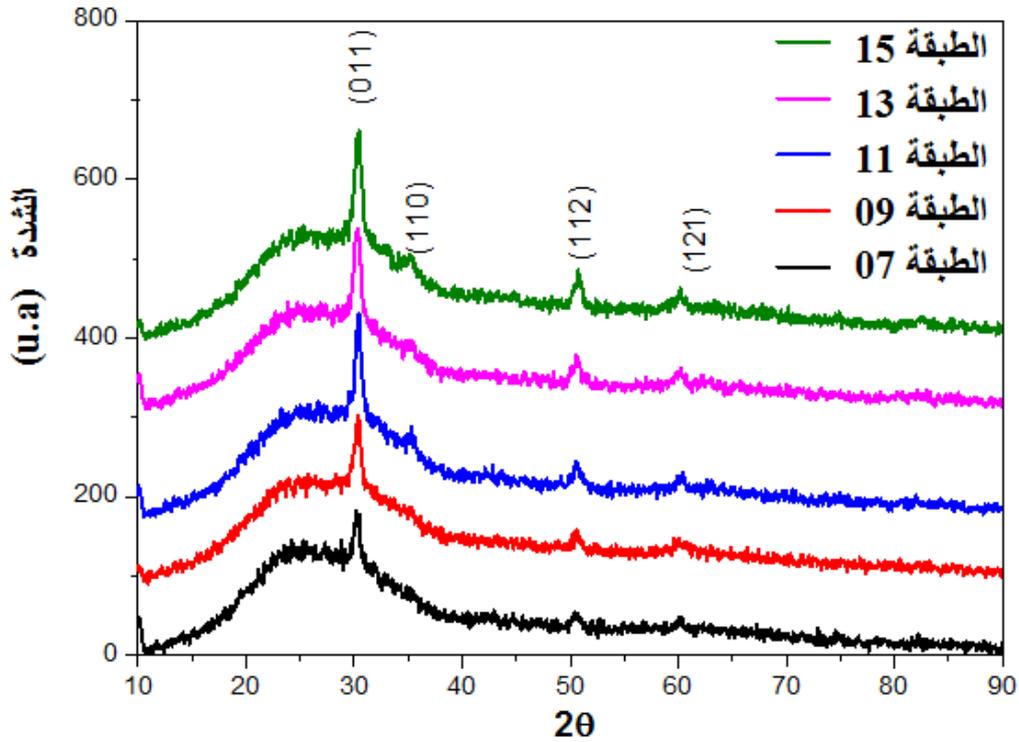
من خلال الجدول (III-4) والشكل (III-5) نلاحظ أن قيم سمك الشرائح المحضرة لأكسيد الزركونيوم يزداد مع زيادة عدد الطبقات ، من 82 نانومتر بالنسبة للعينة المحضرة عند سبع طبقات الى 430 نانومتر بالنسبة للعينة المحضرة عند خمس عشرة طبقة ، وهذه الزيادة راجعة إلى زيادة كمية المادة الموضوعة مع زيادة عدد الطبقات [57] .

III-3- الدراسة البنيوية بواسطة انعراج الأشعة السينية DRX:

تم تحديد التركيب البلوري للأغشية المترسبة باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (انظر الفصل الثاني) باستخدام مقياس حيود من نوع RIGAKU MINIFLEX 600، في المجال $2\theta - \theta$ باشعاع منتج بواسطة منبع CuK_{α} ذو الطول الموجي $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$. تتيح هذه التقنية الحصول على مخططات الانعراج للعينات المترسبة لأكسيد الزركونيوم (الشكل III-4). الشكل III-6 يمثل مخطط الانعراج لأكسيد الزركونيوم في الحالة الصلبة ASTM رقم 00-050-1089 للنظام الرباعي.



الشكل (III-6): طيف حيود الأشعة السينية (ملفات ASTM) لأكسيد الزركونيوم (ZrO_2) للنظام الرباعي (Tetragonal).



الشكل (III-7): طيف حيود الأشعة السينية لشرائح ZrO_2 الرقيقة المحضرة بطريقة سائل هلام بدلالة عدد الطبقات .

انطلاقاً من الوثيقتين السابقتين نلاحظ وجود عدة إتجاهات بلورية (011) ، (110) و (112) و (121) وهذه الإتجاهات المقابلة للزوايا 30.271° 35.256° 50.378° 60.207° على التوالي. نتائج هذه الإتجاهات تبين ان الشرائح المحضرة ذات نظام رباعي (Tetragonal). باتجاه مفضل (011). إضافة الى ذلك نلاحظ أنه كل ما يزداد عدد الطبقات تزداد شدة قمم الإنعراج مما يدل على تحسن في التبلور [59,58].

III-3-1- تغيير الابعاد البلورية و التشوه:

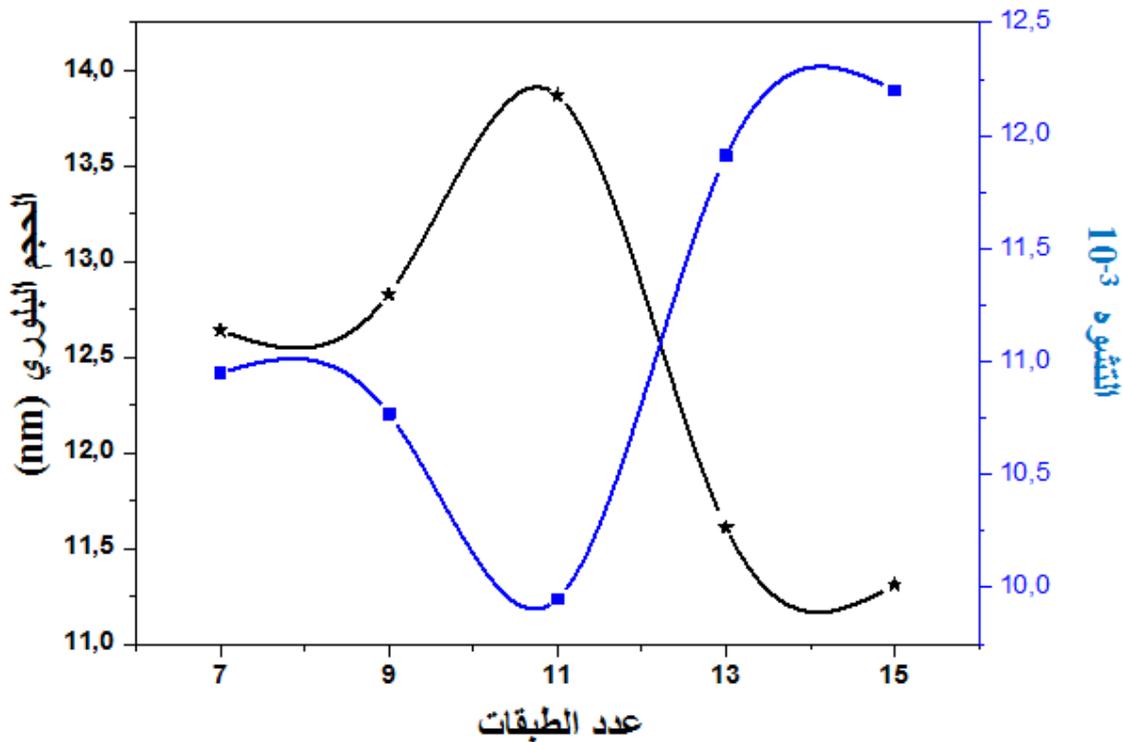
انطلاقاً من نتائج حيود الأشعة السينية للشرائح الموضوعة وباستخدام علاقة شيرر الكلاسيكية تم التحصل على الجداول التالية

الجدول (III-5): تغيير الحجم البلوري بدلالة عدد الطبقات.

عدد الطبقات	7	9	11	13	15
حجم الحبيبات (nm)	12.64	12.83	13.87	11.61	11.31

الجدول (III-6): يمثل قيم التشوه (ϵ) بدلالة عدد الطبقات .

عدد الطبقات	7	9	11	13	15
التشوه $10^{-3} (\epsilon)$	10.95	10.77	9.95	11.91	12.20



الشكل (III-8): تغيير الحجم البلوري و التشوه بدلالة عدد الطبقات.

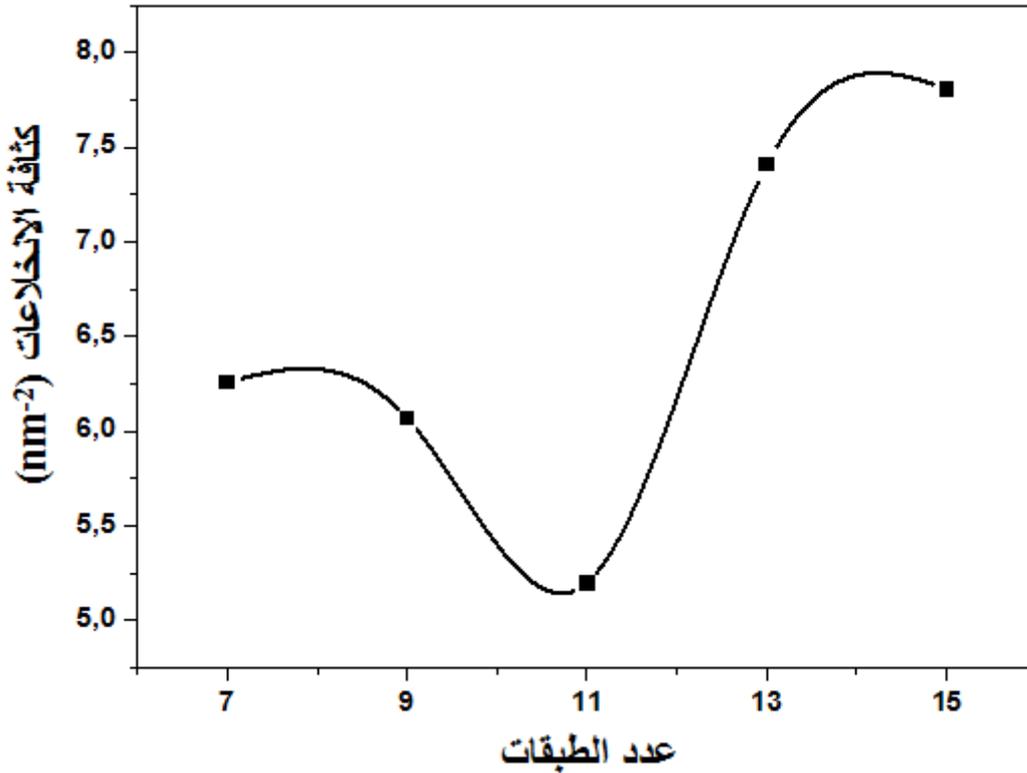
انطلاقاً من الجدولين (III-5) و (III-6) والشكل (III-8)، نلاحظ زيادة في الحجم البلوري بزيادة عدد الطبقات إلى غاية الطبقة 11 و هذا يعود إلى زيادة في كمية شوارد الزركونيوم على مستوى المسند مع زيادة عدد الطبقات أي زيادة في السمك وبالتالي زيادة في الحجم البلوري، أما التناقص في الحجم البلوري بعد الطبقة 11 رغم الزيادة في عدد الطبقات يمكن تفسيره بتشكيل بلورات في الاتجاهات البلورية الثانوية مما يؤدي إلى تناقص في الحجم البلوري وفق الاتجاه المفضل (011) [8]. أما بالنسبة لتغير التشوه فهو يعاكس التغير في الحجم البلوري، و هذا نتيجة إلى أن الحجم البلوري يتناسب عكسياً مع التشوه المطبق على البلورة [4].

III-3-2- تحديد كثافة الإنخلاعات (δ):

نتائج كثافة الإنخلاعات للشرائح الرقيقة من ZrO_2 موضحة في الجدول التالي :

الجدول (III-7): كثافة الإنخلاعات بدلالة عدد الطبقات لأكسيد الزركونيوم .

عدد الطبقات	7	9	11	13	15
كثافة الإنخلاعات $10^{-3} (\delta)$	6.26	6.07	5.2	7.41	7.81



الشكل (III-9) : تغير كثافة الإنخلاعات بدلالة عدد الطبقات .

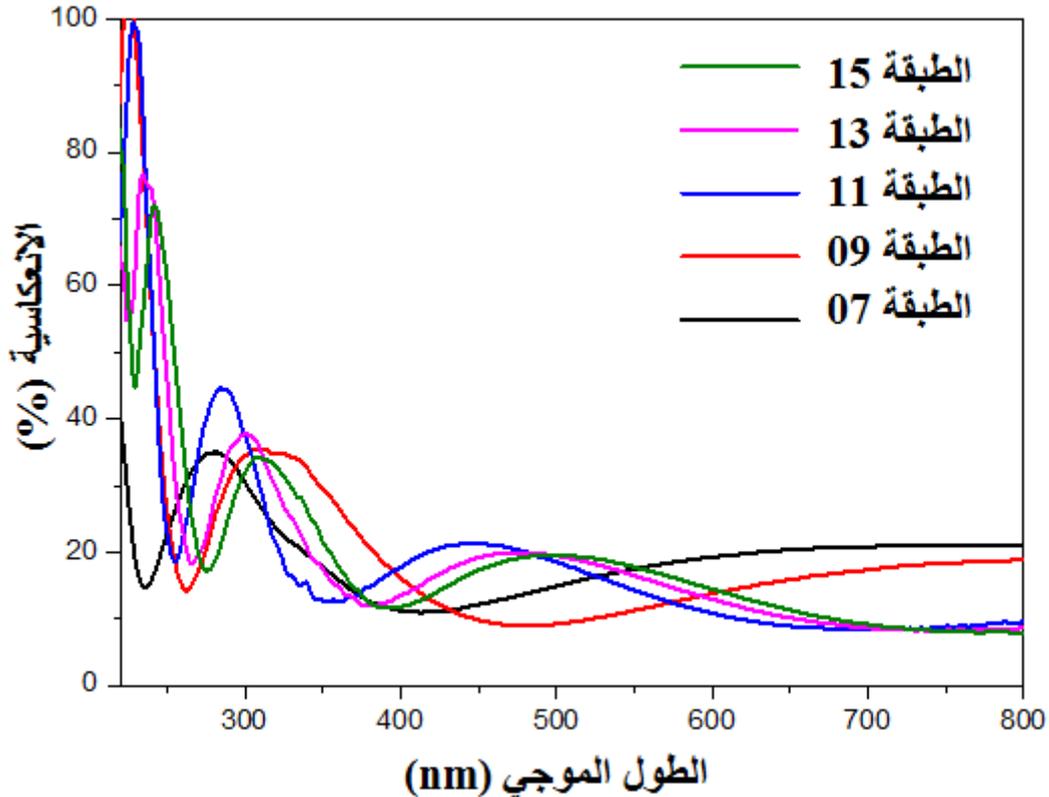
مصطلح "الإنخلاعات" يشير إلى عيب بلوري في علم المواد. ولها علاقة عكسية مع الحجم البلوري ويتم حسابها باستخدام بالعلاقة (4) في الفصل الثاني.

من الجدول (7-III) والشكل (III-9) نلاحظ تغير في كثافة الإنخلاعات و هذا نتيجة إلى أنها تتناسب عكسيا مع الحجم البلوري [4].

III-4- التوصيف الضوئي بواسطة التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible):

تم إجراء التوصيف الضوئي لأغشية أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضرة بواسطة تقنية سائل-هلام عن طريق مقياس الطيف الضوئي المرئي للأشعة فوق البنفسجية (Jasco V770) المدمج مع كرة لقياس الانعكاسية .

الوثيقة (III-10) تمثل طيف الانعكاسية من 400 إلى 800 نانومتر لعينات أكسيد الزركونيوم المحضرة بأعداد مختلفة من الطبقات .

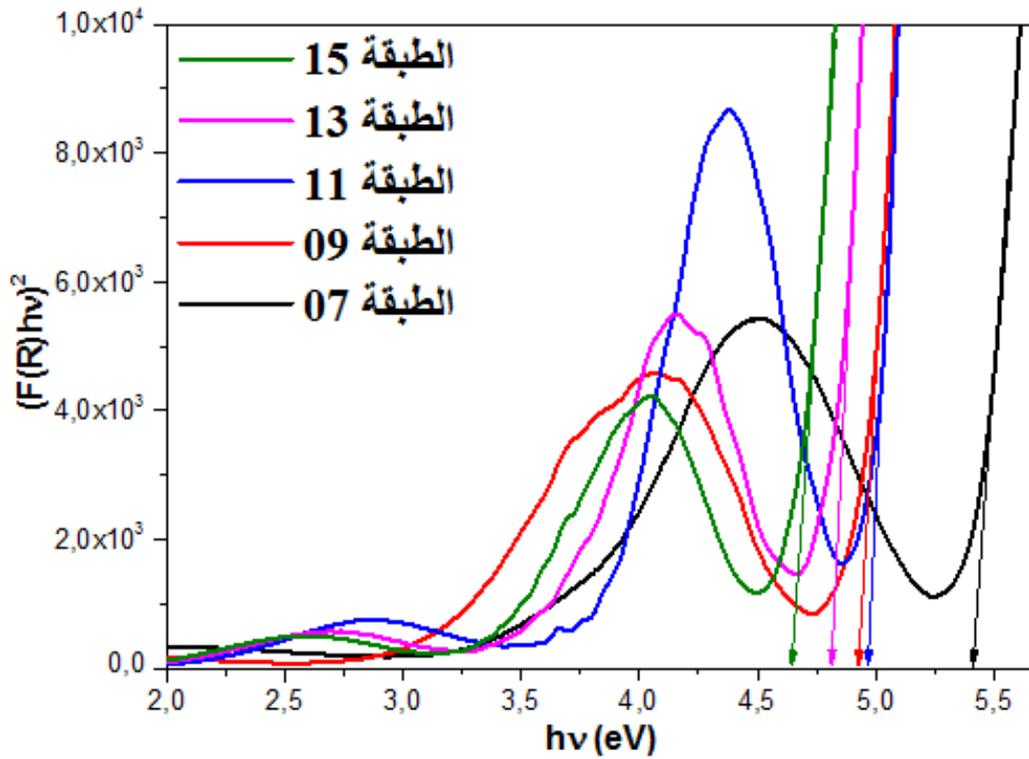


الشكل (III-10): طيف الانعكاسية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزركونيوم بدلالة عدد الطبقات.

انطلاقاً من الشكل السابق نلاحظ أن الإنعكاسية في المجال [400 إلى 800] نانومتر ذات قيمة عند 20% مما يدل على أن الشرائح المحضرة ذات نفاذية كبيرة . وبالإضافة الى ذلك نلاحظ وجود أهداف قريبة من حافة الإمتصاص . هذا الأخير يدل على أن الشرائح ذات سطح أملس. سعة و عدد الأهداف تزداد بزيادة عدد الطبقات [60].

III-4-1- عرض الفاصل الطاقى (Eg):

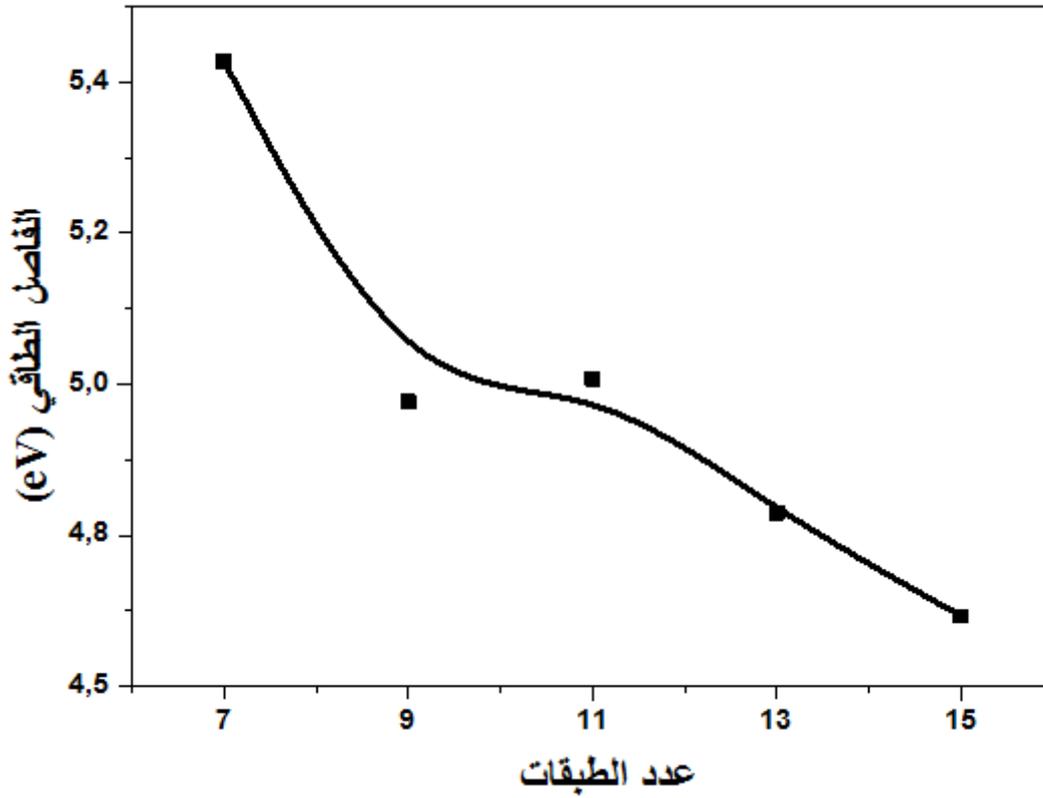
انطلاقاً من منحنى الانعكاسية وباستخدام دالة Kubelka–Munk تم الحصول على الشكل المقابل



الشكل (III-12): تغير $F^*(hv)^2$ بدلالة hv لشرائح أكسيد الزركونيوم.

الجدول (III-8): تغير قيم الفاصل الطاقى (Eg) بدلالة عدد الطبقات .

عدد الطبقات	7	9	11	13	15
Eg(ev)	5.377	4.927	4.957	4.78	4.643

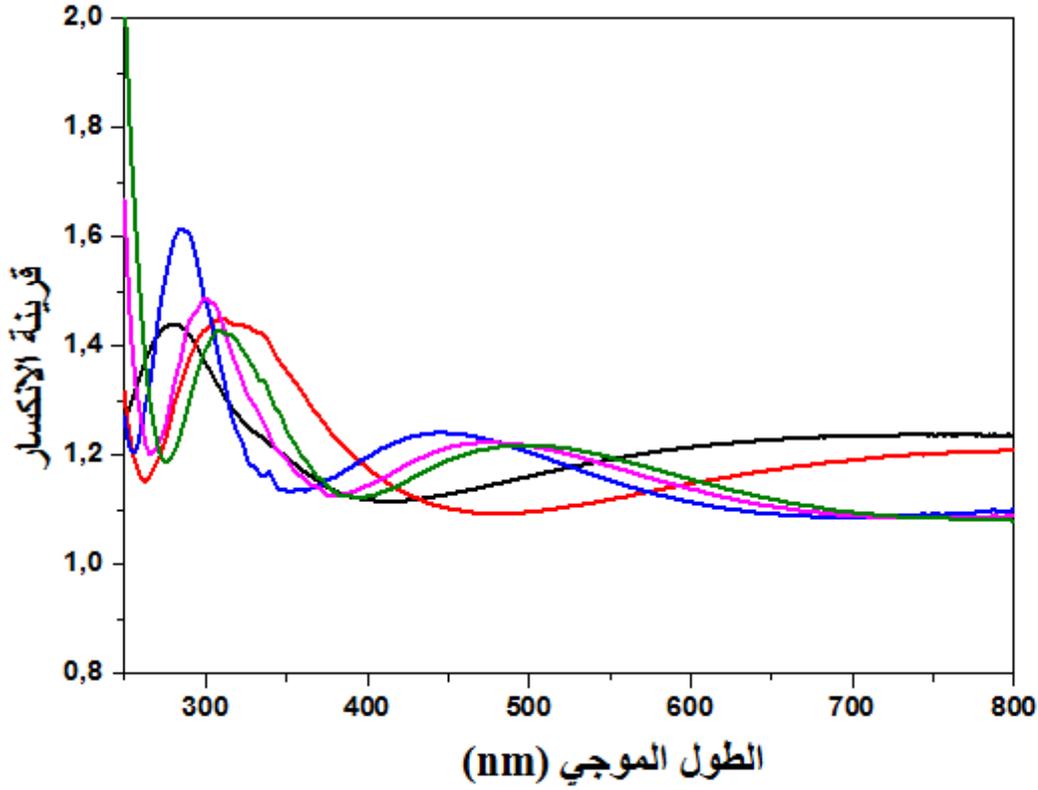


يوضح الشكل (III-13) : تغير في الفاصل الطاقى (E_g) بدلالة عدد الطبقات .

من خلال الشكل (III-13) نلاحظ أن عرض الفاصل الطاقى يتناقص من 5.377 إلى 4.643 إلكترون فولت مع الزيادة في عدد الطبقات. يمكن تفسير هذا التغير إلى الزيادة في سمك العينة مع زيادة عدد الطبقات. [61,57].

III-4-2- قرينة الانكسار (n):

الشكل المقابل يمثل تغير قرينة الإنكسار (n) بدلالة الطول الموجي (λ) للشرائح الرقيقة لأكسيد الزركونيوم (ZrO_2).



الشكل (III-11): تغير قربنة الإنكسار (n) بدلالة الطول الموجي (λ) لأكسيد الزركون يوم (ZrO_2).

من خلال الشكل (III-11) نلاحظ ان متوسط قيم معامل الانكسار الخاص بالشرائح في المجال (800-250) حوالي 1.2. حيث أن القيم موضحة في الجدول التالي :

الجدول (III-9) : يمثل قيم n بدلالة عدد الطبقات عند $\lambda=550$ نانومتر.

عدد الطبقات	7	9	11	13	17
قربنة الانكسار (n)	1.22	1.20	1.18	1.18	1.19

الخاتمة العامة

يركز هذا العمل على ترسيب ودراسة تأثير عدد الطبقات على الخواص البنيوية والضوئية المختلفة للطبقات الرقيقة من أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) بتقنية سائل هلام (sol-gel) الطلاء بالدوران (spin coating). لهذا قمنا بتحضير سلسلة من خمسة عينات ترسب على الركائز الزجاجية في عدد مختلف من الطبقات (بين 07 طبقات و 15 طبقة) وكمواد أولية ، استخدمنا المحاليل التالية : الزركونيزم أيزوبروبوكسيد (مادة أولية) ، والإيثانول (مذيب) وأسيثيل أسيتون (وسيط). من أجل الحصول على أقصى قدر من المعلومات عن عيناتنا ، تم إجراء العديد من التوصيفات من بينها:

1- حيود الأشعة السينية للدراسة البنيوية (DRX) .

2- لدراسة الخواص الضوئية بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية وفوق البنفسجي

(UV-VIS).

سمك الشرائح الرقيقة التي تحصلنا عليها كانت عموماً اقل من 1 ميكرومتر . تظهر الدراسة البنيوية للأغشية الرقيقة بواسطة XRD أن جميع الطبقات الرقيقة من ZrO_2 التي تم الحصول عليها تتبلور في البنية الرباعية الزوايا (tetragonal) وفقاً للمستوى (011). و هذا دلالة على تحسين تبلور الطبقات ، ويزداد الحجم البلوري مع عدد الطبقات مما يؤدي إلى انخفاض عدد حدود الحبيبات ، ولهذا السبب يقل التشوه.

تُظهر الدراسة الضوئية بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية أن انعكاسية الشرائح الرقيقة المحضرة تقدر ب 20 % بالإضافة إلى ذلك ، يُلاحظ أن الفاصل الطاقى يتناقص مع زيادة عدد الطبقات أما بالنسبة إلى كثافة الإنخلاعات فكانت تتغير من 6.26 إلى 7.81×10^{-3} .

لذلك يمكننا القول إننا نجحنا في تطوير طبقات رقيقة من أكسيد الزركونيوم بخصائص بنيوية وبصرية جيدة يمكن استخدامها في العديد من التطبيقات مثل الترنزستورات كطبقة عازلة للحماية من التآكل .

ملحق :

Name and formula

Reference code: 00-050-1089
Compound name: Zirconium Oxide
PDF index name: Zirconium Oxide
Empirical formula: O₂Zr
Chemical formula: ZrO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: P42/nmc
Space group number: 137

a (Å): 3,5984
b (Å): 3,5984
c (Å): 5,1520
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 66,71
Z: 2,00

RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Ceramic
Corrosion
Inorganic
Quality: Star (S)

Comments

Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
t-Phase. Sample Preparation: An ammonia solution was added to a solution of ZrOCl₂ to form a gel. The partially dried gel was slowly heated to 600 C under nitrogen, then quenched to room temperature. Tetragonal phase is stable between 1170 C and 2370 C. Pattern taken on metastable phase at room temperature
Additional Patterns: See ICSD 85322 (PDF 01-088-1007).

References

Primary reference: Malek, J., Benes, L., Mitsuhashi, T., *Powder Diffraction*, **12**, 96, (1997)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	1	2,95020	30,271	100,0
2	0	0	2	2,57504	34,812	8,0
3	1	1	0	2,54361	35,256	12,0
4	0	1	2	2,09529	43,140	1,0
5	1	1	2	1,80989	50,378	43,0
6	0	2	0	1,79875	50,712	22,0
7	0	1	3	1,54970	59,612	14,0
8	1	2	1	1,53580	60,207	24,0
9	2	0	2	1,47491	62,969	7,0
10	0	0	4	1,28793	73,467	3,0
11	2	2	0	1,27202	74,540	5,0
12	1	2	3	1,17444	81,974	11,0
13	0	3	1	1,16854	82,478	6,0
14	1	1	4	1,14899	84,198	4,0
15	2	2	2	1,14106	84,920	3,0
16	1	3	0	1,13774	85,226	3,0
17	0	2	4	1,04715	94,719	3,0
18	1	3	2	1,04080	95,481	9,0

المراجع

- [1] س.خذري،ش. دروج،تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات ،مذكرة ماستر اكايمي، جامعة محمد خيضر بسكرة،2020/04/26.
- [2] ب.زوبيري،دراسة خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش بالهواء المضغوط انطلاقا من مصادر مختلفة للزنك ، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة محمد خيضر بسكرة،2021/06/21.
- [3] R.Toumi,A. Karbiche,L'effet des solvants sur les propriétés des couches minces du TiO₂ élaborées par spray pyrolyse ultrasonique ,mémoire de Master, université Biskra, 2021.
- [4] O. Benkhetta Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique, mémoire de Master, université Biskra, 27 /06/2019.
- [5] ي.قادي، ز.حريز عبد القادر، دراسة تأثير الستروننتيوم (Sr) على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) ، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، 2018/06/09.
- [6] م.العقون،دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية ، مذكرة ماستر اكايمي ،جامعة قاصدي مرباح ورقلة،2017.
- [7] S.Semmari , L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO₂) déposées par spray Ultrasonique ,mémoire de magister, Université Mohamed Khider-Biskra , 09 / 02 / 2012.
- [8] S .Boulmelh, Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse,mémoire de magister, Université de Frères Mentouri Constantine ,12/11/2015.
- [9] Y .Benkhetta ,L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique ,mémoire de Master, université Biskra.

[10] A. Rahal ,Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires,mémoire de magister , université d'eloued, 10/01/ 2013 .

[11] م. فريجات، م. تريكي، دراسة خصائص أغشية أكسيد الباريوم (BaO) المحضرة بطريقة الرش بالإنحلال الحراري الكيميائي ، (CSP)مذكرة ماستر اكايمي ، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي،2021/06/21.

[12] U.Luders, Introduction aux couches minces ,Chargé de Recherche cnrslaboratoire crismat, Université Caen Normandie - ensicaen ,24/04/2018.

[13] و.بن علي، ص. بوشول، تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (CdS) المرسبة بطريقة الحمّام الكيميائي (CBD) ، مذكرة ماستر اكايمي ، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي.

[14]M .Bourekba, Etude des caractéristiques des matériaux isolants par la méthode de DPS,mémoire de magister , université badji mokhtar- annaba,2019.

[15] ع. عبدالله، ترسيب و تشخيص شرائح نيتريد السيليسيوم اللامتبلور المحضرة بطريقة الرش المهبطي،مذكرة شهادة دكتوراه، جامعة محمد خيضر بسكرة،2005.

[16] A. Grunenwald, Dépôt et caractérisation de couches minces diélectriques poreuses à porosité ordonnée obtenues par voies sol-gel et plasma, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 17/06/2011.

[17] QUNBO, Fan, FUCHI, Wang, HUILING, Zhang, *et al.* Study of ZrO_2 phase structure and electronic properties. *Molecular Simulation*, 2008, vol. 34, no 10-15, p. 1099-1103.

[18]أ. بورويس، تحضير و دراسة مرشحات خزفية إنطلاقا من الكاولان ، مذكرة ماستر اكايمي ، جامعة محمد الصديق بن يحي جيجل .

[19] أ. بن عبود، تحضير و دراسة المواد الحرارية المشكّلة أساسا من الميليت والزيركونيا ($ZrSiO_4$) و($3Al_2O_3.2SiO_2$) ، مذكرة ماستر اكايمي ، جامعة العربي بن مهدي أم البواقي (الجزائر)، 20 2012/06/

[20] ل.راوار، س. عزيزي، ترسيب طبقات رقيقة من (ZnO) على مساند خزفية: تأثير درجة حرارة تلييد المساند ، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة العربي بن مهدي أم البواقي ، 2018/06/11 .

[21] H. S. Lim , A. Ahmad and H. Hamzah , Synthesis of zirconium oxide nanoparticle by sol-gel technique , 1571 ,812 (2013).

[22] ر.جردير، تحضير أغشية خزفية ودراسة بعض تطبيقاتها ، مذكرة ماستر اكايمي ، جامعة محمد الصديق بن يحي جيجل.

[23] I. Naboulsi, Synthèse et caractérisation d'oxyde de titane et de zirconium mésoporeux : applications en catalyse, Matériaux, Université de Lorraine, 2017 Français.

[24] Y. Dali, Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes, Sciences de l'ingénieur [physics] , Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007 Français.

[25] Z.Chen,Relation microstructureet propriété mécanique des films de ZrO_2 obtenus par MOCVD, Autre.Université Paris Sud-ParisXI, 2011Français.

[26] P. Orlans, _Etude physicochimique des oxydes de zirconium et du dispersoide alumine-zircone,Chemical and Process Engineering, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint- Etienne, 1987,French.

[27]M-S. Kima, Y-D. Koa, J-H. Hongb,M-Ch Jeongb, J-M Myoungb, I. Yun Characteristics and processing effects of ZrO_2 thin films grown by metal-organic molecular beam epitaxy,227 (2004) 387–398.

[28] ف. زنيخري ، تحضير ودراسة مرشحات وحواملها انطلاقا من مواد أولية محلية، مذكرة شهادة الماجيستر في الفيزياء، جامعة الإخوة منتوري قسنطينة، 2008 .

[29] S. Labidi, Elaboration des nanoparticules d'oxyde de zirconium par voie sol-gel : Mise en forme et application pour la synthèse de biodiesel ,Docteur de l'Université Paris 13,07/12/2015.

[30] J. Djuidje dzungam ,Synthèse et résistance mécanique des couches d'oxyde de zirconium, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay préparée à Université Paris-Sud ,30 janvier 2018.

[31]H. Boudjennad ,etude de l'interaction nickel-oxyde de zirconium monoclinique. Approches experimentale et theorique , Thèse De Doctorat, Université De Frères Mentouri Constantine , 09 / 03 / 2016.

[32] V. Chauhana, b. D. Gupta, S. Upadhyay, Indian Journal of Pure & Applied Physics Advancement of High-k ZrO₂ for Potential Applications: A Review Indian Journal of Pure & Applied Physics ,59(2021)811-826.

[33] ع.ع.مدخل، ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (Cu_xO_y) المحضرة بطريقة الترنيد البلازمي المغناطيسي المستمر، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي الجزائر، 2019.

[34] Physical Vapor Deposition (PVD) Methods for Synthesis of P. A. Savale, [34] A Comparative Study Thin Films: 2016(8, 1-8).

[35] ف. سعدالله ، ح. صوالح احميمة ، تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص (PbS) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي ، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، الجزائر، 2018/06/10.

[36] خ.شذالة ، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعمة ب (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري ، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016/05.

[37] N. Abdelouaha , Preparation and characterization of thin films nanostructures based on ZnO and other oxides, Thèse de doctorat, Université Larbi ben m'hidi.

[38] ع.حيدر، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية CdSe:Al الرقيقة كدالة لنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين ، مذكرة ماستر، جامعة بغداد العراق .

[39] أ.الخوام ، ب. عبد الله، تحضير أغشية رقيقة من نتريد الألمنيوم بطريقة التذرية الليزرية ودراسة خصائصها الفيزيائية، تقرير ونهائي عن بحث علمي قسم الفيزياء ،الجمهورية العربية السورية.

[40] A. Guettaf, L'effet du dopage par l'étain sur les propriétés des couches minces de TiO₂ élaborées par voie sol-gel (sping-coating), mémoire de Master, université Biskra.

[41] BORATTO, Miguel Henrique. Semiconducting and Insulating oxides applied to electronic devices. 2018.

[42] B. Benrabah, Etude des Propriétés Physico-chimiques des Couches de SnO₂ Préparées par la Technique « dip-coating », Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiafd'Oran USTO ,06/05/2010.

- [43] S. Rahmane, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider - Biskra ,18/12 / 2008.
- [44] F. Hadjersi, Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF Effet du recuit, mémoire de magister, Université Ferhat Abbas de Sétif ,14/ 02 / 2011.
- [45] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques , Thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Spécialité "Énergétique, génie des procédés" ,2 /12/2009.
- [46] Ch.Khelifi Tin dioxide SnO₂ thin films deposited by ultrasonic spray technique:Properties and Applications , Thèse de doctorat, University of Med Khider Biskra .
- [47] Y .Benkhetta, Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications, Thèse de doctorat, University of Med Khider Biskra,2019.
- [48] ZERIBI, F., ATTAF, A., DERBALI, A., et al. Dependence of the Physical Properties of Titanium Dioxide (TiO₂) Thin Films Grown by Sol-Gel (Spin-Coating) Process on Thickness. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2022, vol. 11, no 2, p. 023003.
- [49] I.Boumaraf, W.Habes, Préparation et caractérisations des couches minces de sulfure de cadmium CdS dopées Zn, Mémoire de Master, Université larbi ben m'hidi oum elboughi , 30/05 /2016.
- [50] Abr .Gana ,L'effet de la pression sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse , Mémoire de Master, Université Mohamed Kheider - Biskra .
- [51] Jena, S., Tokas, R. B., Thakur, S., & Sahoo, N. K. (2016). Optical properties of electron beam evaporated ZrO₂: 10% SiO₂ thin films: dependence on structure. *Indian Journal of Physics*, 90(8), 951-957.

[52] J. Phys. Ch. Lett, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra,9 (2018) 6814–6817.

[53] A. Yahia , A. Attaf , H. Saidi , M. Dahnoun , C. KheliP , A. Bouhdjer , A. Saadi , H. Ezzaouia, Structural, optical, morphological and electrical properties of indium oxide thin Films prepared by sol gel spin coating process , *Surfaces and Interfaces* (2018).

[54] F.Zeribi Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane(TiO₂)à différentes nombres des couches par voie Sol –Gel (spin coating), ,mémoire de Magister, université med khider biskra.

[55]N .Hamidi , Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane dopé Sn ,mémoire de Magister, universite mohamed seddik Ben yahia – jijel , 17/07 /2019 .

[56]R .Messemeche ,Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenue par sol-gel (spin-coating): L'effet de la concentration de la solution, mémoire de Magister, université med khider biskra.

[57]Y. Benkhetta, A. Attaf, H. Saidi, A. Bouhdjar, H. Bendjedidi, I.B. Kherkhachi, M. Nouadji, N.Lehraki, *Optik* 127 (2016) 3005–3008.

[58]A. Bouhdjer, A. Attaf, .H. Saidi, H.Bendjedidi, Y .Benkhetta, I.Bouhaf, *Journal of semiconductor*, vol.36, No.8 (2015).

[59]Wang, J., Yin, W., He, X., Wang, Q., Guo, M., & Chen, S. (2016). Good biocompatibility and sintering properties of zirconia nanoparticles synthesized via vapor-phase hydrolysis. *Scientific reports*, 6(1), 1-9.

[60]Nakaruk, A., Ragazzon, D., & Sorrell, C. C. (2010). Anatase thin films by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88(1), 98-101 .

[61]A.Mosbah ,S.Abed ,N.Bouhssira M.S.Aida ,E.Tomasella *Materials Science and Engineering B*129 (2006)144–149.

الملخص

تأثير عدد الطبقات على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضرة بتقنية سائل- هلام (طلاء بالدوران)

تم تحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد الزركونيوم ZrO_2 فوق مساند من الزجاج باستعمال طريقة سائل- هلام . وتمت دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية للعينات بدلالة عدد الطبقات عند درجة حرارة تليدين تساوي 600 درجة مئوية وذلك باستعمال انعراج الأشعة السينية ومطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية على التوالي .

من أجل كل العينات أظهرت نتائج إنعراج أن الشرائح قد تبلورت وفق الطور الرباعي باتجاه مفضل وفق المستوي (011).

إبتداء من سبع طبقات إلى احدى عشر طبقة الحجم البلوري يتزايد من 12.64 نانومتر إلى 13.87 نانومتر , مما يؤدي إلى زيادة في كمية أيونات أكسيد الزركونيوم و انخفاض عدد حدود الحبيبات. من احدى عشر طبقة الى غاية خمسة عشر طبقة يتناقص الحجم البلوري الى غاية 11.31 و هذا يعود الى ظهور بلورات عند إتجاهات أخرى . ولهذا يقل التشوه وكثافة الانخلاعات تتغير من (6.26 إلى 7.81) 10^{-3} بزيادة عدد الطبقات .

العينات شفافة في المجال المرئي و عاتمة في مجال الأشعة فوق البنفسجية ، قيمة الانعكاسية تقدر ب 20 %، قيم الفاصل الطاقى تتناقص بزيادة عدد الطبقات .

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة ، العوازل ، أكسيد الزركونيوم ، سائل- هلام، عدد الطبقات، الخصائص البنيوية، الخصائص الضوئية.

Résumé

Effet du nombre de couches sur les propriétés des films minces d'oxyde de zirconium (ZrO_2) préparés par la technique du sol-gel (spin coating)

Les couches minces d'oxyde de zirconium ZrO_2 ont été préparés sur des supports en verre par la méthode Sol-Gel. Les propriétés structurales et optiques des échantillons ont été analysées en fonction du nombre des couches à une température de recuit égale à $600^\circ C$. Les échantillons ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-VISIBLE. Pour tous les échantillons, les résultats de diffraction ont montré que les rubans cristallisaient selon le quadripôle dans une direction privilégiée selon le plan (011).

En partant de sept couches à onze couches, la taille des cristaux passe de 12,64 nm à 13,87 nm, ce qui entraîne une augmentation de la quantité d'ions d'oxyde de zirconium et une diminution du nombre de joints de grains. De onze couches à quinze couches, la taille des cristaux diminue à 11,31 et cela est dû à l'apparition de cristaux dans d'autres directions. Par conséquent, la déformation diminue, et l'intensité des dislocations passe de $(6.26 \text{ à } 7.81) \cdot 10^{-3}$ en augmentant le nombre de couches. Les échantillons sont transparents dans le domaine visible et opaques dans le domaine ultraviolet, la valeur de réflectivité est estimée à 20%, les valeurs de l'intervalle d'énergie diminuent avec l'augmentation du nombre de couches.

Mots clés : couches minces, isolateurs, oxyde de zirconium, sol-gel, nombre de couches, propriétés structurales, propriétés optiques.