

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

علوم المادة
فيزياء
فيزياء المواد

رقم:

إعداد الطالبتين:
لطرش يسرى
سيدي عثمان فاطمة الزهراء
يوم: 26/06/2022

دراسة تأثير سمك الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل على بعض الخصائص الفيزيائية

لجنة المناقشة:

رئيس	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح أ	بلحمره نجاه
مشرف	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح أ	العادل عبد الغاني
ممتحن	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مس أ	بن شارف زهية

السنة الجامعية: 2022/2021

شكر و عرفان

بسم الله وكفى، الصلاة والسلام على النبي الذي إصطفى، على أهله وصحبه ومن سار سيره واتبع هديه واقتفى.

هي خطوات كتبت علينا فمشيناها ومن كتبت عليه خطوات مشاها.

ها نحن نصل إلى ضوء آخر النفق، إلى خاتمة المشوار ونهاية المطاف، وعندما نكون عند عتبات مسك الحتام يعجز اللسان عن الكلام، لكن الواجب يقتضي أن ننزل الناس منازلهم، ونقول للمحسن أحسنت وللمسيء غفر الله لك، ونحن لن يضع الله في طريقنا إلا المحسنين الذين يجودون بالنفس والنفيس من أجل غاية نبيلة وهدف عظيم كريم.

وبمناسبة تخرجنا هذا لا يسعنا إلا نتقدم بالشكر الجزيل لكل من علمنا و أنار طريقنا ووقف إلى جانبنا معلما وناصحا ومرشدا نهدي باسمي تشكراتنا و أعلى عبارات الاعتراف والامتنان لما قدموه لنا من مجهودات، ونخص بالذكر الأستاذ المؤطر العاقل عبد الغاني و

والاستاذة بلحمة نجة رئيس اللجنة والاستاذة الممتحنة بن شارف زهية.

إهداء

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى من لو جاز السجود لغير الله لسجدت لها، إلى أول من رأت عيني ونطق لساني ونبع حناني التي أسع لرضاها وأطمع في دعائها إلى من جنتي تحت قدميها، أمي الحنونة الغالية حفظها الله.

إلى من فطرني المولى على حبه والإحسان إليه، إلى من ساهم في تربيتي وسعى جاهدا من أجل إن أكون في أعلى وأفضل المراتب إلى الذي كان وراء كل خطوة خطوتها في طريق العلم، أبي الحبيب الغالي رعاه الله.

إلى من تقاسمت الحياة معهم أخوتي

بوحفص عبد المؤمن، زكية، عبد المهين

والى ابن أختي العزيز " محمد سراج "

والى جدتي و عماتي وعمي نور الدين

ولكل عائلة لطرش والعلالي

والى اللواتي لم تنجبهم أمي

زهية، زينب، مديحة

إلى كل الأصدقاء والزملاء وكل أساتذة قسم الفيزياء.

إهداء

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى من لو جاز السجود لغير الله لسجدت لها، إلى أول من رأت عيني ونطق لساني ونبع حناني التي أسع لرضاها وأطمع في دعائها إلى من جنني تحت قدميها، أمي الحنونة الغالية حفظها الله.

إلى من فطرني المولى على حبه والإحسان إليه، إلى من ساهم في تربيتي وسعى جاهدا من أجل إن أكون في أعلي وأفضل المراتب إلى الذي كان وراء كل خطوة خطوتها في طريق العلم، أبي الحبيب الغالي رعاه الله.

إلى من تقاسمت الحياة معهم أخوتي كل باسمه

إلى كل الأصدقاء والزملاء وكل أساتذة قسم الفيزياء.

الفهرس

شكر و عرفان
إهداء
إهداء
قائمة الأشكال
قائمة الجداول
مقدمة:	1.....
مراجع المقدمة	3.....
الفصل الأول: عموميات حول الاكاسيد الناقلية الشفافة	
I. تمهيد:	5.....
1.I. تعريف أكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):	6.....
2.I. أنواع أكاسيد الناقلة الشفافة:	6.....
1.2.I. أكاسيد ناقلة شفافة من النوع n:	7.....
2.2.I. أكاسيد الناقلة الشفافة من النوع P:	7.....
3. I. بنية أكاسيد الناقلة الشفافة TCO:	7.....
4.I. الخصائص الفيزيائية للاكاسيد الناقلة الشفافة:	8.....
1.4.I. الخصائص الكهربائية ل TCO:	8.....
1.1.4.I. عرض الشريط الممنوع لأكاسيد الناقلة الشفافة	8.....
2.1.4.I. الناقلية الكهربائية: σ (Ω cm) ⁻¹ La Conductivité électrique	8.....
Egd• قيمة فجوة الطاقة بعد التطعيم.	11.....
2.4.I. الخصائص الضوئية ل TCO Les propriétés optique:	11.....
5.I. تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO:	19.....
6.I. أكسيد النيكل NiO:	21.....
1.6.I. عنصر النيكل Ni:	21.....
2.6.I. أكسيد النيكل NiO:	22.....
3.6.I. الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل NiO:	22.....
1.3.6.I. الخصائص البنيوية:	22.....
2.3.6.I. الخصائص الكهربائية:	24.....
3.3.6.I. الخصائص الضوئية:	25.....
4.6.I. تطبيقات الطبقات الرقيقة لNiO:	26.....
الخلاصة:	27.....
مراجع الفصل الأول	28.....
الفصل الثاني: تقنيات وطرق ترسيب الطبقات الرقيقة	
II. تمهيد:	34.....
1.II. تقنيات توضع الطبقات الرقيقة:	34.....

34	1.1.1.II الطرق الفيزيائية:
34	1.1.1.II التوضع الفيزيائي لطور البخاري (PVD):
37	2.1.II الطرق الكيميائية:
37	1.2.1.II التوضع الكيميائي لطور البخاري (CVD):
38	2.2.1.II تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD):
38	3.2.1.II تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PECVD):
39	4.2.1.II تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة بواسطة أشعة الليزر (LCVD):
39	5.2.1.II تقنية هلام-سائل (sol-gel):
39	1.5.2.1.II الترسيب بالغمر (dip-coating):
40	2.5.2.1.II طريقة الترسيب الدورانية (Spin-coating):
41	6.2.1.II طريقة الرش الكيميائي الحراري (Méthode Chemical Spray Pyrolysis):
42	2. II تحديد الخصائص البنيوية لأكسيد النيكل:
43	1.2. II معادلة شيرر (Scherrer):
43	1.1.2. II تعريف معادلة شيرر:
44	2.1.2. II معادلة شيرر المعدلة:
45	3.1.2. II طرق حساب الأبعاد البلورية والحجم:
45	1.3.1.2.II حساب الأبعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر:
45	2.3.1.2.II حساب الأبعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر المعدلة:
46	3.3.1.2.II طريقة ويليام صون هول Williamson-Hall:
47	4.2.II الخصائص الضوئية:
48	الخلاصة:
49	مراجع الفصل الثاني
	الفصل الثالث: تحضير ودراسة البنية المجهرية والخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة
52	III. التمهيد:
52	1. III الإجراء التجريبي:
52	1.1 III الإعداد التجريبي المستخدم:
53	2.1.III اختيار ركيزة الترسيب:
53	3.1.III تنظيف الركيزة:
54	4.1.III إعداد المحلول:
56	5.1.III الظروف التجريبية:
56	2.III الدراسة التحليلية:
56	1.2.III الخصائص البنيوية:
57	1.1.2.III حيود الأشعة السينية:
59	2.1.2.III تحديد البنية البلورية:
62	3.2.1.III حساب الدالة الحقيقية profil vrai لأهداب مخطط الانعراج:
63	2.1. III حساب حجم الحبيبي و الإجهاد بطريقة ويليام صون هول و شيرر:
63	1.2. III طريقة وليام صون - هول Williamson-Hall:
67	5.1.2.III فجوة الطاقة البصرية Eg:

69 6.1.2.III ذبول طاقة أورباخ Eu :
70 7.1.2.III طاقة اورباخ وفجوة الطاقة:
71 مراجع الفصل الثالث
72 الخاتمة العامة
.....	ملخص

قائمة الأشكال

6	الشكل (1.I): مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة 0°K لكل من ناقل a شبه ناقل b عازل c.....
11	الشكل (2.I): بنية عصابات الطاقة TCO (a) غير مطعم TCO (b) المطعم.....
12	الشكل (3.I): الطواهر الثلاثة (الانعكاسية و النفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة....
14	الشكل (4-I): طيف النفاذية والانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف.....
19	الشكل (5.I): تطبيقات الأكاسيد الشفافة الناقلة.....
20	الشكل (6.I): الهيكل الأساسي للخلية الشمسية.....
21	الشكل (7.I): بعض تطبيقات أكاسيد التوصيل الشفافة.....
23	الشكل (8.I): البنية البلورية لأكسيد النيكل.....
24	الشكل (9.I): المسافة الشبكية بين المستويين (111) من نفس الطبيعة.....
24	الشكل (10.I): خلية NiO وفق الاتجاه (111).....
24	الشكل (11.I): الناقلة في أكسيد النيكل NiO.....
25	الشكل (12-I): طيف النفاذية لطبقة من النيكل المؤكسد باختلاف درجة الحرارة منذ 2.5h.....
34	الشكل (1.II): الطرق العامة لتوضع طبقة رقيقة.....
35	الشكل (2.II): التوضع الفيزيائي لطور البخاري.....
36	الشكل (3.II): مبدأ الاقتران بالليزر النبضي.....
37	الشكل (4.II): الرسم التخطيطي لتقنية الرش المهبطي.....
38	الشكل (5.II): مبدأ تقنية CVD.....
40	الشكل (6.II): طريقة الترسيب بالغمر.....
41	الشكل (7.II): طريقة الترسيب الدورانية.....
42	الشكل (8.II): مبدأ تقنية الرش الكيميائي الحراري.....
44	الشكل (9.II): رسم تخطيطي للطول الموجي لمعدن النحاس.....
46	الشكل (10.II): $\ln(\beta)$ بدلالة $\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$
47	الشكل (11.II): مخطط وليامسون هول.....
52	الشكل (III.1): صورة من الإعداد التجريبي للترسيب الدوراني.....
53	الشكل (2.III): ركائز زجاجية مقطوعة بقلم حاد.....
55	الشكل (III.3): صورة للمحاليل المحضرة (الوزن+الخلط).....
57	الشكل (4.III): مخطط الانعراج لغشاء أكسيد النيكل (NiO).....
58	الشكل (5.III): مخطط الانعراج لمسحوق لكوارتز.....
60	الشكل (III. 6): مخطط وليامسون هول.....
62	الشكل (III.7): يمثل الهدب الحقيقي للقمم (111) a : (200) b : (220) c.....

64	الشكل (III.8): النفاذية لأفلام NiO الرقيقة.....
65	الشكل (III.9): الانعكاسية لأفلام NiO الرقيقة بدلالة الطول الموجي.....
66	الشكل (10.III): معامل الانعكاسية لأفلام NiO الرقيقة بدلالة السمك.....
67	الشكل (11.III): منحنيات توضح فجوة الطاقة لطبقات NiO عند سمك مختلف.....
68	الشكل (12.III): طاقة اوريخا لسمك الطبقات الرقيقة.....
69	الشكل (13.III): العلاقة بين طاقة اوريخا E_u وفجوة الطاقة E_g

قائمة الجداول

8	جدول (1.I): جدول بين قيمة فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد.....
18	الجدول (2-I): معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة.....
22	الجدول (3.I): بعض الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل.....
23	الجدول (4.I): الخصائص البلورية لأكسيد النيكل.....
25	الجدول (5-I): يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل.....
26	الجدول (6-I): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل NiO.....
43	الجدول (1.II): قيم الأطوال الموجية للأشعة السينية للنحاس.....
56	الجدول (III.1): المقادير الفيزيائية المستعملة في تحضير المحاليل.....
58	الجدول (2.III): خصائص مختلف الأهداب لمخطط الانعراج للكوارتز.....
59	الجدول (3.III): ثوابت الخلية المتحصل عليها ببرنامج Digvol.....
60	الجدول (4.III): قيم معامل فوريي الحقيقية والخيالية للدالة الحقيقية لأهداب الانعراج.....
61	الجدول (III.5): متغيرات الدالة الحقيقية لعشاء أكسيد النيكل (NiO).....
66	الجدول (6.III): قيم الانعكاسية بدلالة السمك.....
67	الجدول (7.III): قيم الفاصل الطاقوي للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل NiO.....
68	الجدول (4.III): قيم اوريخا لطبقات NiO بدلالة السمك.....

مقدمة:

هناك ظواهر فيزيائية مهمة يجب أخذها بعين الاعتبار في دراسة طوائف الانعراج، بالفعل فان ظاهرة التوسع في طيف أشعة الانعراج تستطيع أن تنتج شدة متغيرة لمختلف الأهداب (pics) للمادة المدروسة مما يؤدي إلى توزيع خاص في الشدة. شكل توزيع الشدة أو شكل هدب الانعراج هو يمثل عدة عوامل تميز البنية المجهرية وكذلك التحريف الناتج عن الجهاز. من ضمن العوامل الفيزيائية التي تؤثر على شكل هدب الانعراج نذكر البنية المجهرية (البعد، الشكل الإجهاد، العيوب الخطية، العيوب المستوية.....). هذه العوامل يمكن إيجادها انطلاقا من حساب الدالة الحقيقية (profil vrai) للعيبة بواسطة عملية ديكونفوليسيو (la déconvolution). الطريقة الأكثر استعمال في تحليل البنية المجهرية في حالة وجود الإجهاد والبعد معا هي طريقة وراوان أفرباح. وقد تم إختيار هذه الطريقة لكونها لا تعتمد على شكل الطيف (profil).

إن فيزياء الطبقات الرقيقة من المجالات المهمة لفيزياء المواد والذي تبلورت عنها وأصبحت فرعا قائما بحد ذاته، إذ يتعامل هذا الفرع مع وسائط دقيقة (Micro Devices) تتصف جميعها بأنها ذات سمك من رتبة المايكرون. إن تقنية الطبقات الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وخاصة الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO). [1]

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة من المواد التي تدخل في صناعة الأغشية الرقيقة، حيث جذبت هذه الأخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية و بحثية نذكر منها مجال الالكترونيات، الالكترونيات البصرية، مجال البطاريات، الكواشف و المحفزات الضوئية. [2] ومن أهم الخصائص المميزة ل (TCO)الناقلية الكهربائية و الشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء، و هي عبارة عن أشباه نواقل مركبة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه نواقل اكسيدية مثل (SnO₂،NiO،ZnO)، حيث كانت معظم استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة في شكل أغشية رقيقة محضرة بطرق مختلفة. [3-4]

نتيجة للتطور العلمي لطرق ترسيب الطبقات الرقيقة أصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك و تجانس الغشاء. حيث تعددت طرق ترسيبها وأصبحت لكل

طريقة خصوصياتها ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من اجله. [5]ومن أهم هذه الطرق طريقة الرش بالانحلال الحراري و طريقة غطس الطلاء و طريقة الترسيب الدوراني الذي سيتم عرضها في هذا العمل، حيث أن الأغشية المحضرة بهاته الطريقة تكون شديدة الإلتصاق بالقاعدة و تمتاز بمواصفات فيزيائية و كيميائية جيدة. [6-7]

يعد اكسيد النيكل (NiO) من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة، لامتلاكه خصائص بصرية وكهربائية و مغناطيسية فريدة و متميزة مما أهله لان يكون عنصرا فعالا في الكثير من التطبيقات فيزيائية مثل: الخلايا الشمسية، حساسات الغاز و الصمامات الباعثة. [7]

من خلال هذا العمل سنقوم بترسيب أغشية رقيقة من اكسيد النيكل النقية الترسيب الدوراني وبعده طبقات على ركائز زجاجية، حيث سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير عدد الطبقات على الخصائص البنيوية و البصرية لأغشية (NiO). سيتم بسط هذا العمل في فصول ثلاث نعرضها في مايلي:

❖ الفصل الأول:

نتطرق فيه الى دراسة نظرية لأهم المعلومات و المفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و ابرز ما تتميز به، كذلك سنخصص دراسة للخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO) والخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة.

❖ الفصل الثاني:

سنقدم فيه أهم طرق الترسيب الفيزيائية و الكيميائية للأغشية، كما سيتم التطرق فيه الى شرح موجز لبعض الطرق المستعملة لدراسة البنية المجهرية.

❖ الفصل الثالث:

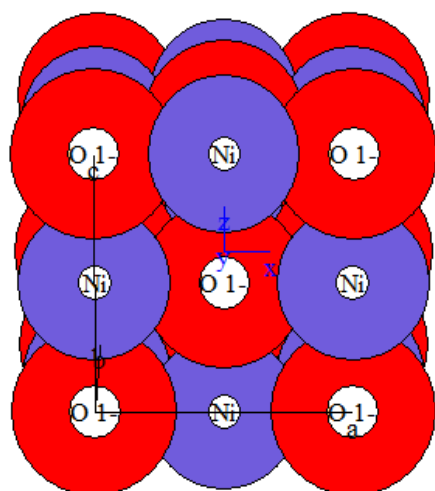
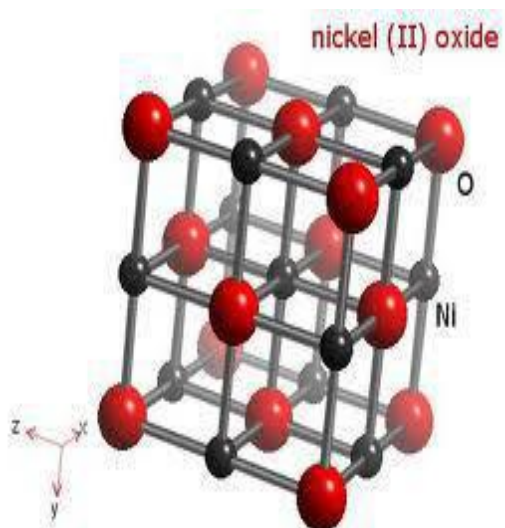
و فيه سنعرض أهم النتائج التجريبية المحصل عليها و التي تخص الخصائص البنيوية للبنية البلورية والبعد و الإجهاد، و الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل النقية بغية التعرف على مدى تأثير عدد الطبقات على هذه الأغشية.

مراجع المقدمة مراجع باللغة العربية:

- [1] ع.نجم صالح، إبراهيم حسن، دراسة تأثير نوع و طبيعة الأرضية على الخواص البصرية لأغشية (NiO) المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العدد.20، الرقم 1،2015،ص.126-131.
- [2] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2016.
- [5] غ. سرحان احمد الدليمي، تحضير أغشية رقيقة من صبغة ليزرية و مطعمة بالبوليمر و قياس سمكها،مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية،المجلد.25،العدد.2،2012.
- [6] ع. دقة، ط.مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية اكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)،مذكرة ماستر اكايمي، جامعة الوادي،2017.

مراجع باللغة الفرنسية:

- [3]O. Caporaletti, Electrical and optical properties of sputtering ZnO thin films solar energy material, vol.7, 1982, p.65.
- [4]R. Barnum. Biotevhnology, An introduction, 2nd Edition, Thomson Brooks, 10. Davis drive, Belmont CA 94002, USA, 2005.
- [7]F.Cesbron, P. Lebrun, Le Cléach J.-M ,Deville J.Quartz Et Autres Minéraux De La Silice ,Minéraux Et Fossiles ,Hors Série N°11, P100, (2000).



الفصل الأول:
عموميات حول الأكاسيد
الناقلة الشفافة.

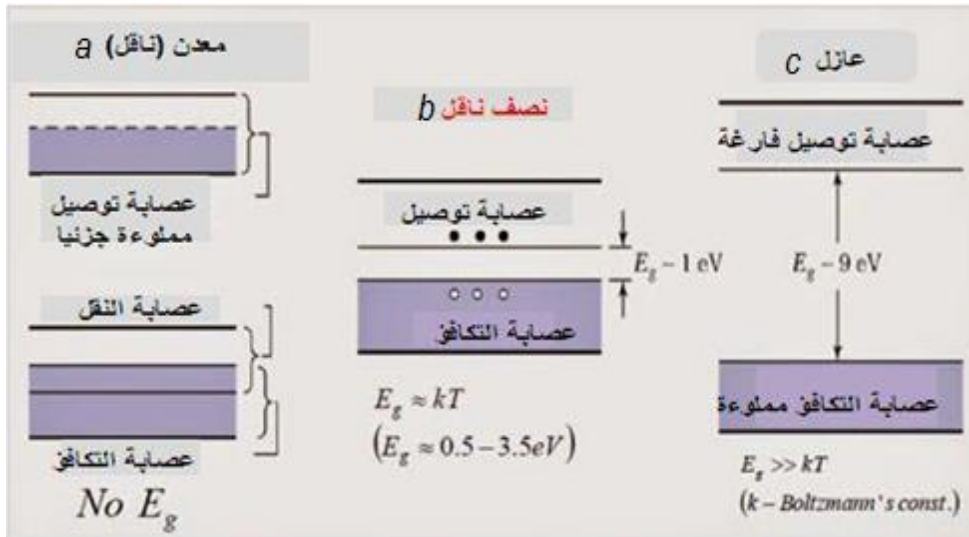
I. تمهيد:

اكتشفت الأكاسيد الشفافة الناقلة (les oxydes transparents conducteurs TCO) في بداية القرن العشرين من طرف العالم Badeker سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أوكسيد الكاديوم، [1] (CdO) يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة، أو طبقات عديدة (Layers) من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرو متر واحد، أو عدة نانومترات، ولأنها رقيقة، وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة مثلاً لزجاج، أو السليكون، أو بعض الأملاح، أو البوليميرات، تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص و مميزات لا تكون متوافرة في تراكيب المواد الأخرى، [2] و تمتاز هذه الطبقة بكونها موصلة و شفافة، كانت هذه أول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد للبحث، بحيث أدت الاكتشافات إلى ظهور العديد من مواد TCO نذكر منها:

، ZnO ، Sb : In₂O₃، Cd₂SnO₂، SnO₂:Cd ، ZnO:Al ، SnO₄..... الخ [2] أصبح الحصول على مثل هذه المواد التي تملك أفضل شفافية للضوء المرئي و في نفس الوقت ناقلية جيدة هو التحدي الصناعي المهم تم تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك أول مرة في اليابان في عام 1968، بعدها تم التحسين في الخواص المجهرية و الكهربائية و الفيزيائية، [1] ساهمت تقنية الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات و أعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية و الكيميائية، و للأغشية الرقيقة أهمية صناعية و تكنولوجية كبيرة فهي تدخل في تطبيقات التقنية الحديثة مثل صناعة الخلايا الشمسية وفي مجالات الأقمار الصناعية والاتصالات وكواشف الأشعة الكهرومغناطيسية وفي ليزرات أشباه الموصلات كما تستخدم كمتسعات و ثنائيات و مقاومات في الدوائر الكهربائية هذا فضلاً عن استخدامها في دوائر الفتح و الغلق و الذاكرة و كمرشحات و مرايا عالية الكفاءة إلى غير ذلك من الاستخدامات الواسعة [3] و في هذا الفصل سنتعرف على بنية هذه الأكاسيد إضافة إلى مختلف خواصها و سنعرض في الأخير إلى أكسيد النيكل الذي سيكون محلاً لدراسة في الفصول القادمة.

1.I. تعريف أكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين أي أنها أشباه موصلات أوكسيدية، تكون حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات الحرة بسبب فراغات الأوكسجين الناتجة عن عدم التكافؤ الجزئي كما تملك شفافية عالية في الأطوال الموجية المرئية $800 \text{ nm} > \lambda > 400$ و ناقلة كهربائية عالية تقارب ناقلة المعادن [4] ترتبط هاتان الخاصيتان بسمك الطبقة المرسبة، تعتمد على حجم الحبيبات، الذي يزداد عادة مع سمك الشريحة. أشهر الأكاسيد الموصلة الشفافة هي أكاسيد الانديوم و الزنك و الغاليوم [5]. في ظل نظرية عصابات الطاقة نستطيع تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاثة أصناف كبرى النواقل والعوازل و أشباه النواقل، في حالة المعادن تكون عصابة النقل (BC) و عصابة التكافؤ (BV) متداخلتين، و هذا يسمح بحرية حركة الإلكترونات، بينما في أشباه النواقل يوجد شريط ممنوع على الإلكترونات يفصل عصابة النقل على عصابة التكافؤ يسمى بفجوة الطاقة و يرمز له E_g في حالة ما إذا فافت فجوة الطاقة 5eV عندها نكون نتكلم عن العوازل. [6]



الشكل (1.I): مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة 0°K لكل

من ناقل a شبه ناقل b عازل c

2.I. أنواع أكاسيد الناقلة الشفافة:

يمكن تصنيف TCO إلى فئتين رئيسيتين، TCO من نوع (n) و TCO من نوع (p).

1.2.I. أكاسيد ناقلة شفافة من النوع n:

أغلبية حوامل الشحنة هي الالكترونات سالبة معظم الأبحاث المستعملة هي بمساعدة أنصاف النواقل من نوع n التي تشمل تطوير الطبقات الرقيقة للأكاسيد مثل أقطاب الشفافة TCO الأكثر تأثيرا من نوع n هو L'TO بفضل الخصائص الكهربائية و الاهتمام البصري كما انه يوجد جهود مبذولة لتطوير مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة أخرى لحل هذه المشكلة. بمقاومة 2 - 3 eV امتصاصية تحت 85% في مجال مرئي يتم الحصول على أكسيد الزنك المنيوم و أكسيد الزنك غالسيوم. [7]

كما أنها عبارة عن نصف ناقل منحل من نوع n، بحيث تترسب هذه الأكاسيد على شكل طبقات رقيقة، تعمل الفراغات على زيادة في عملية التوصيل بفعل تكوينها لمستويات تقع أدنى عصابة النقل متحصلة على الكترونات و التي تتأين في الطاقات الضعيفة (MeV) 25. [8]

2.2.I. أكاسيد الناقلة الشفافة من النوع P:

تستعمل في العديد من التطبيقات ولأكن لا تقتصر على الأقطاب كهربائية شفافة في شاشات العرض المسطحة والخلايا الشمسية، من المهم وضع اختلاف جديد لهذا الأخير مع الخصائص البصرية والكهربائية كما أن حوامل الشحنات هي ثقوب موجبة. أما بالنسبة لتحضير TCO من نوع P يحتاج لمستويات اقل قليلا من عصابة التكافؤ وقد تم العمل المكثف لتصنيعه بواسطة تقنيات الترسيب المختلفة واستعمال العديد من الدراسات لفهم الجيد لبنية الخصائص الضوئية والكهربائية له. الناقلة من نوع p للمواد TCO يمكن أن تحدد بواسطة قياس معامل هول HALL Seebeck. [9]

3. I. بنية أكاسيد الناقلة الشفافة TCO:

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي مركبات ثنائية أو ثلاثية تحتوي على 1 أو 2 من العناصر المعدنية، و هي عبارة أيضا على أشباه نواقل منحطة حيث يقع مستوى فيرمي في عصابة التكافؤ بفجوة طاقة تساوي أو تفوق 3eV تكون جيدة الناقلة في حدود $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ بالإضافة إلى شفافية عالي، % 80 المجال المرئي أي معامل الإخماد k يقارب 0.0001. [10]

4.I. الخصائص الفيزيائية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

1.4.I. الخصائص الكهربائية لـ TCO:

منذ سنة 1970 بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة، [11] بحيث تصنف الأكاسيد على حسب الخواص الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفجوة طاقة كبيرة نسبياً.

1.1.4.I. عرض الشريط الممنوع لأكاسيد الناقلة الشفافة

(TCO la bande interdite):

تتميز الأكاسيد الشفافة بشريط ممنوع عريض (فجوة طاقة) تتغير من 3eV إلى 5 eV يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها: نوع مركبات المحلول و كذلك طريقة الترسيب و الشروط التجريبية للترسيب [12] بحيث الجدول (1-I) يعرض بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة مرفقة بقيمة الفجوة:

جدول (1.I): جدول يبين قيمة فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد. [13]

الأكاسيد الناقلة الشفافة	عرض الشريط الممنوع (eV)
Sn ₂ O ₂	3.6-4.2
ZnO	3.2-3.3
ITO	4.2
ZTO	3>
TiO ₂	3-3.2

2.1.4.I. الناقلية الكهربائية: σ (Ω cm)⁻¹ La Conductivité électrique

تصف فيزياء نصف الناقل ذات فاصل الطاقي الكبير لنا الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة و تعد الناقلية أهم مقدار دال على هذه الخصائص التي يعبر عنها بالرمز σ ووحدتها (Ω .cm)⁻¹ و نظرا لظهور هذه المواد كأنها أنصاف نواقل منحطة من النوع n فان ناقليتها تعطى بالعلاقة: (1.I) [14]

$$\sigma = n q \mu = \frac{1}{\rho} \quad (1.I)$$

حيث:

- σ : الناقلية الكهربائية.
- n : تركيز حوامل الشحنة وحدتها $(\text{cm})^{-3}$.
- q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون وحدتها الكولمب C.
- μ : الحركة الكهربائية وحدتها $(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1})$.

تعرف أيضا المقاومة ρ على أنها مقلوب الناقلية وحدتها $\Omega\cdot\text{cm}$ وتعبّر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها مسببة تحويلا للطاقة الكهربائية إلى حرارة أو ضوء أو أي أشكال أخرى للطاقة فالمواد التي لديها مقاومة منخفضة هي نواقل جديدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومة العالية عوازل جيدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومة العالية عوازل جيدة [15] بالعلاقة (2.1):

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.1)$$

حيث:

- ρ : المقاومة الكهربائية $(\Omega\cdot\text{cm})$.
- σ : الناقلية الكهربائية $(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$.

❖ المقاومة السطحية: R_s (Ω) La résistance surfacique

تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة، يتم تعريف أحد خواصها الكهربائية المهمة و هي المقاومة السطحية R_s يعبر عنها عن طريق النسبة بين المقاومة على سمك طبقة الأكسيد، ووحدتها Ω [16].

$$R_s = 1/\sigma d \quad (3.1)$$

حيث:

- R_s : المقاومة السطحية للعينة $(\Omega\cdot\text{cm})$.
- d : سمك الشريحة (cm) .

❖ الحركة الكهربائية: μ ($\text{Cm}^2/\text{V.S}$) La mobilité électrique

حركية حاملات الشحنة (الإلكترونات و الثقوب) هي عامل مهم و مؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي، بحيث الزيادة في هذا العامل يؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف.

و تعتمد الحركية أساسا على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، في الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم بالتالي تنقص الناقلية معها [17] كما ذكرنا، الحركية عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة و تعرف الحركية بالعلاقة:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot v_f} \quad (4.I)$$

حيث:

- q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون وحدثها الكوامب C.
- τ : (زمن الاسترخاء) الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون وحدثه الثانية (s).
- m^* : الكتلة الفعالة للإلكترونات وحدثها Kg.
- v_f : سرعة فرمي للإلكترونات بـ m/s.
- l: المسار المتوسط الحر بين تصادمين بـ m.

للحصول على مادة ناقلة يستوجب الوصول إلى تركيز معين لحوامل الشحنة يعرف بالتركيز الحرج يرمز له بـ n_c تحت هذا التركيز يمكن اعتبار المادة عازلة و يعطى n_c حسب معيار Mott الموضح في العلاقة (5.I): [18]

$$n_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25 \quad (5.I)$$

حيث:

a_0^* نصف قطر بور الفعال للمادة . عبارته تعطى بالعلاقة (5.I) التالية: [19]

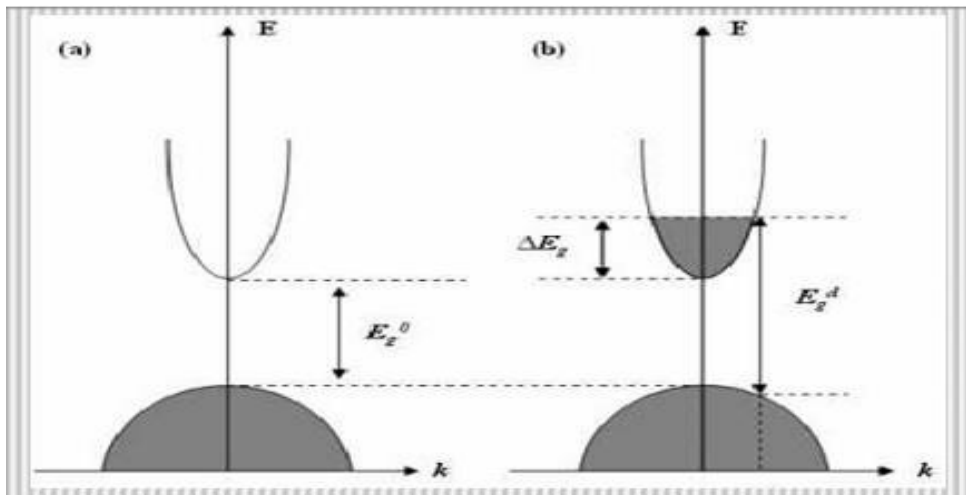
$$a_0^* = \frac{h^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{\pi q^2 \cdot m^2} \quad (6.I)$$

حيث:

- H: ثابت بلانك بـ (J.s).
- ϵ_0 : السماحية للفراغ بـ (F/m).

- ϵ_r : السماحية النسبية للمادة.
- q : الشحنة الكهربائية الأولية للإلكترونات بـ الكلومب (c).

تتعلق الحاملات المشغولة الأكثر تزودا بالطاقة بتركيز الحوامل يمكن أن تكون بنية عصابة أكاسيد التوصيل الشفافة TCO مقربة لبنية عصابة القطع المكافئ كما هو موضح في الشكل (2.I) أين تمثل الأجزاء الرمادية الحالات المشغولة. حينما يكون الحد الأقصى (BV) و الحد الأدنى (BC) متموقعين في نفس القيمة ($k=0$) فشبه الناقل موصوف بشبه ناقل ذو فجوة مباشرة.



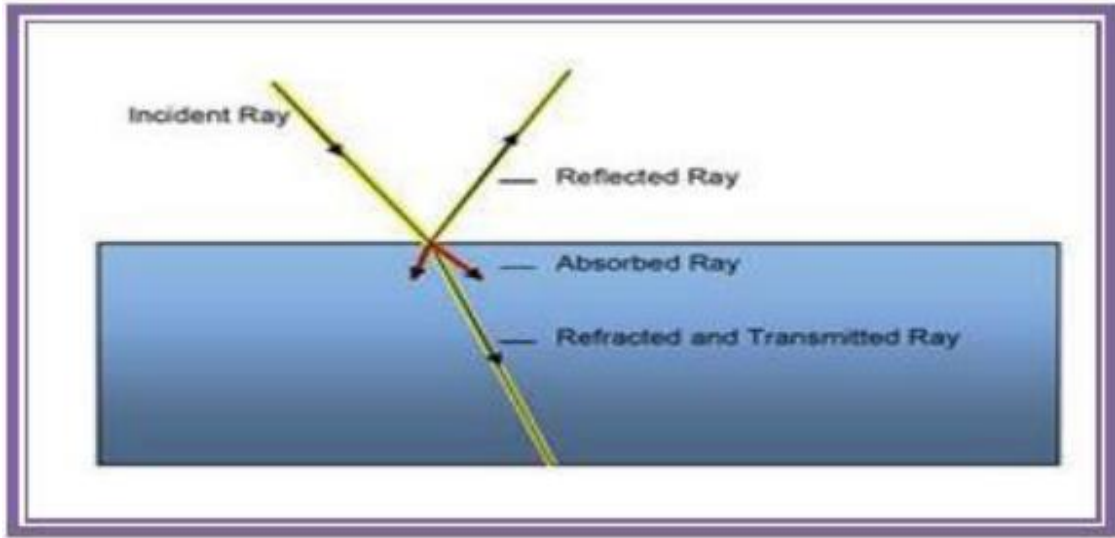
الشكل (2.I): بنية عصابات الطاقة TCO (a) غير مطعم TCO (b) المطعم. [20]

حيث:

- E_g^0 : فجوة الطاقة الذاتية.
- E_g^d : قيمة فجوة الطاقة بعد التطعيم.

2.4.I الخصائص الضوئية لـ TCO Les propriétés optique

تعتمد دراسة الخصائص البصرية للشرائح على مجموعة من الوسائط المهمة التي من خلالها ندرس تغيرات أطيايف هذه الوسائط بدلالة الطول الموجي. [21] حيث تعد هذه الخصائص ذات أهمية في عديد المجالات الصناعية و المخبرية، وتتمثل الخصائص الضوئية في ثلاثة ظواهر أساسية تجاه الأمواج الضوئية و هي الانعكاس، الانكسار، النفاذ بحيث تتمثل هذه الظواهر في ثلاثة متغيرات T النفاذية و R الانعكاس و A الامتصاصية كذلك عامل الامتصاص α كما هو موضح في الشكل (3.I).



الشكل (3.I): الظواهر الثلاثة (الانعكاسية و النفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة.

❖ النفاذية (T): Transmission

تعرف على أنها النسبة بين شدة الشعاع الضوئي النافذ عبر المادة المدروسة إلى شدة شعاع الضوء الوارد وتعطى بالعلاقة (7. I):

$$\begin{cases} T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \\ \text{و} \\ T\% = 100 * T \end{cases} \quad (7. I)$$

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقة الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيماوي و البلوري للمادة، و يعتمد طيف النفاذية كذلك على عامل السمك إذ يلعب دورا كبيرا و فعالا في زيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء، و يرجع سبب ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الامتصاص البصري و بذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء، هناك عامل آخر مهم وهو وجود العيوب السطحية و خشونة السطح فإنهما يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط و بالتالي نقصان وبالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة. [22]

❖ الانعكاسية (R): Réflexion

هي شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة (العائد) الوارد عليها نسبة إلى شدة الضوء الوارد عليها و تعطى بالعلاقة (8.I). [22]

$$\left\{ \begin{array}{l} R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \\ \text{و} \\ R = 100 * R \end{array} \right. \quad (8. I)$$

❖ الامتصاصية: Absorption (A)

يعبر عن النسبة بين شدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة و شدة الشعاع الضوئي الوارد و يعطى بالعلاقة (9.1). [23]

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \frac{\phi_A}{\phi_0} \\ \text{و} \\ A = 100 * A \end{array} \right. \quad (9. I)$$

$$\phi_0 = \phi_A + \phi_T + \phi_R \quad (10. I) \quad \text{بالإضافة إلى أن:}$$

$$\phi_0 = A\phi_0 + T\phi_0 + R\phi_0 \quad (11. I) \quad \text{أيضا:}$$

$$T + A + R = 1 \quad (12. I) \quad \text{ومنه نجد:}$$

❖ معامل الامتصاص: Le coefficient d'absorption (α)

يعرف معامل الامتصاص α بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الاشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، و يعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة و على خواص شبه الموصل (فجوة الطاقة) ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة. [22] و من أجل تحديد هذا المعامل نستخدم علاقة بير-لامبير-Lambert Beer التي تربط معامل الامتصاص مع R و T والتي تعطى بالعلاقة (1.10). [24]

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (13. I)$$

- R و T: النفاذية و الانعكاسية على الترتيب.
- α : معامل الامتصاص (cm^{-1}).
- d: سمك الشريحة (cm).

بالإضافة إلي أن:

$$I_0 = I_A + I_T + I_R \quad (14.I)$$

$$I_0 = AI_0 + TI_0 + RI_0 \quad (15.I)$$

ومنه نجد:

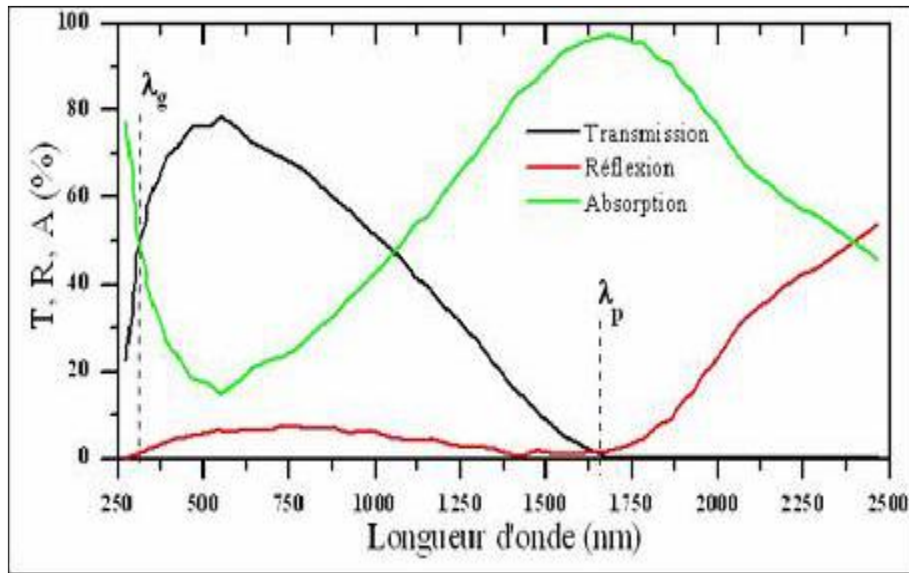
$$A + T + R = 1 \quad (16.I)$$

❖ معامل الخمود K:

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة في المادة أي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية، الفقدان من الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة و المادة و غيرها من العوامل التي تسبب الفقدان في طاقة الموجة و يمكن حساب معامل الخمود بالعلاقة التالية: [25]

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (17.I)$$

و يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار $N = n + iK$



الشكل (4-I): طيف النفاذية و الانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف [26]

❖ شرح المنحني:

يظهر هذا المنحني طيف الانعكاس و النفاذية لهذا الاوكسيد محدودان بواسطة طولوي موجة λ_p و λ_g بحيث أنها تكون عند قيمة النفاذية للطبقة الرقيقة للأكسيد المدروس عظمى يمكن تسمية هذا المجال $[\lambda_p, \lambda_g]$ بالنفاذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عن الشريحة.

✓ المجال $\lambda < \lambda_g$:

يمثل هذا المجال مجال أطوال فوق بنفسجية تكون طاقة فوتونات هذه الأطوال الموجية أكبر أو مساوية لمقدار الطاقة للاكاسيد مجال امتصاصه فتمتصها الالكترونات عصابة التكافؤ و تستغلها للانتقال إلى عصابة النقل.

بما أن الأكاسيد الناقلة الشفافة تمثل فاصل طاقي (شريط ممنوع) بين 3 و 4eV نجد أن هذا المجال من الفاصل الطاقوي معلق بالفوتونات ذات أطوال الأمواج في المجال [400 nm - 300 nm] ، عندما تمتص هذه الفوتونات تقوم طاقتها بتحفيز انتقال الالكترونات لعصابة النقل في هذا المجال الأطوال الأمواج يمكن تحديد قيمة فجوة الطاقة E_g و ذلك عن طريق استخدام التمثيل البياني للعلاقة (I. 18) و ذلك في مجال أطوال الأمواج المعتبر سابقا.

$$\alpha^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (18. I)$$

حيث:

- α :معامل الامتصاص.
- h : ثابت بلانك.
- ν : تواتر موجة الضوء.
- E_g : الفاصل الطاقي.

✓ في المجال $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$:

في هذا المجال و الذي يتضمن أطوال الأمواج المرئية بالإضافة إلى أطوال الأمواج تحت الحمراء القريبة من المرئية، الأكسيد الناقل الشفاف يلعب دور طبقة مضادة للانعكاس و تكون موصلة كهربائيا كذلك. [27]

✓ في المجال $\lambda \geq \lambda_p$:

هذا المجال الأكسيد الناقل الشفاف بعد منفذ للضوء، إضافة إلى ذلك في هذا المجال الأكسيد يمتلك خاصية امتصاص قوية الانخفاض في النفاذية يمكن تفسيره عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للاكترون الحر. [28] و التي تعتبر الالكترونات الحرة كبلازما الالكترونية مهتزة بالتواتر (التردد ω_p) و المرتبط بالطول الموجي λ_p و الذي يعبر عنه بالمعادلة (19. I). [27]

$$\lambda_p = \lambda_0 \frac{\epsilon}{\epsilon - 1} \quad (19.I)$$

- λ : الطول الموجي الذي تكون من أجله قيمة الانعكاس دنيا.
- ϵ : السماحية الكهربائية.

الزيادة في الامتصاص عند الطول الموجي λ_p من طرف طبقة الأكسيد المرسبة نتيجة الالكترونات الحرة تردد البلازما ν بدلالة تركيز الالكترونات الحرة N_e كذلك السماحية الخاصة بالمادة (الأكسيد الناقل الشفاف) ϵ_1 بالإضافة إلى سماحية الفراغ ϵ_0 وأخيرا الكتلة الفعالة للاكترون m^* يعطي من الشكل في المعادلة. [27]

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{Neq^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot m^*} \quad (20.I)$$

حيث:

- N_e : تركيز الالكترونات الحرة.
- ϵ_1 : السماحية الكهربائية الخاصة بالمادة.
- ϵ_0 : السماحية الكهربائية في الفراغ.
- m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

العلاقة بين الطول الموجي λ_p و تواتر البلازما ν كالتالي [27].

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{Neq^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_1}} \quad (21.I)$$

حيث:

- C : سرعة الضوء في الفراغ.

الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلية الشفافة.

ترتبط السماحية الكهربائية ϵ بمعامل الانكسار n و الإخماد k بواسطة المعادلة التالية:

$$\epsilon = (n - i.k)^2 \quad (22.I)$$

تتغير قيم n و k وفقا للمدى ضوء الطيف.

✓ إذا كان $u_p > u$ أو $\lambda > \lambda_p$ فإن الجزء التخيلي ل ϵ يصبح كبير و الجزء الحقيقي يكون سالب، هذا يعطي معامل انكسار عالي.

✓ إذا كان $u_p < u$ أو $\lambda < \lambda_p$ فان الحالة الجزء التخيلي ل ϵ يؤول إلى الصفر بالإضافة إلى امتصاص من قبل TCO يكون ضعيفا و يعطي هنا معامل الانكسار بالعلاقة : (21. I)

$$n = \sqrt{\epsilon_{\infty} \left(1 - \left(\frac{w_p}{w}\right)^2\right)} \quad (23.I)$$

حيث:

- ϵ_{∞} : سماحية في التردد عالي.
- w_p و w : هما نبضات البلازما لطول موجي معين. [28]

❖ فجوة الطاقة:

تعرف فجوة الطاقة بأنها الطاقة الأزمة لإثارة الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل وقد سمية بالمحضورية أو الممنوعة لأنها مكان خالي تقريبا من المستويات وهذه الفجوة تحدد نوع المادة الصلبة حيث تعد واحدة من أهم الثوابت البصرية التي يعتمد عليها في أشباه الموصلات، حيث تعد ذات أهمية كبيرة في تحديد إمكانية استعمال الأغشية الرقيقة إذ أنها تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري إذ يكون الغشاء شفافا للإشعاع الذي تكون طاقته اقل من فجوة الطاقة ($E_g > h\nu$) وماصة للإشعاع الذي تكون طاقته اكبر منها ($E_g < h\nu$).

هناك الكثير من العوامل التي تؤثر في فجوة الطاقة منها:

نوع مادة الغشاء المحضر وطريقة ترسيب الأغشية وكذلك تتأثر بشكل كبير بعملية الاشابة وتلدين فضلا عن ذلك تتأثر فجوة الطاقة بظروف التحضير وطبيعة البنية التركيبية للأغشية ومدى الانتظام البلوري للغشاء. [29]

ويمكن حساب فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة من خلال العلاقة [30] (24.I)

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^r \quad (24.I)$$

بحيث:

• E_g : فجوة الطاقة البصرية (ev).

• $h\nu$: طاقة الفوتون الممتص (ev).

• r : معامل أسي.

❖ معامل الجودة:

بالنسبة للأكاسيد الناقلة الشفافة يوجد معامل يمثل النسبة والعلاقة بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف و يعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة في المجال المرئي (400nm و 800nm) على المقاومة السطحية (و تسمى المقاومة المربعة) لطبقة الأكسيد الناقل الشفاف و يعطي بوحدة Ω^{-1} .

$$\Phi_{TC} = \frac{\tau^{10}}{R_s} \quad (25. I)$$

الجدول التالي يوضح معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة المتحصل عليها بطريقة CVD. [31]

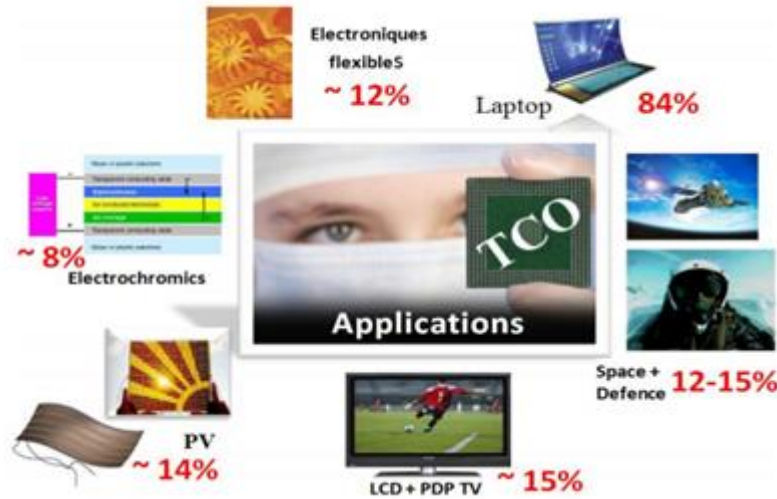
الجدول (2-1): معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة.

معامل الجودة (Ω^{-1})	معامل الامتصاص $\alpha(cm^{-1})$	المقاومة السطحية (Ω)	أوكسيد
7	0.03	5	ZnO :F
7	0.02	7.2	Cd ₂ :SnO ₄
5	0.05	3.8	ZnO :Al
4	0.04	6	In ₂ O ₃ :Sn
3	0.04	8	SnO ₂ :F
3	0.12	3	ZnO :Ga
2	0.2	20	ZnO :In

5.I. تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO:

تستعمل على نطاق واسع لأن العديد من التطبيقات تسعى إلى هذا المزيج بين الشفافية البصرية مع التوصيل الكهربائي [32] نذكر منها:

1. الشاشات المسطحة.
2. تجويف الليزر.
3. المرايا و الكهروضوئية الكهربائية.
4. الحماية الكهرومغناطيسية.
5. جهاز استشعار الغاز.
6. النوافذ العاكسة للحرارة (المباني و الأفران).
7. شاشة التحكم باللمس.
8. ديود عضوي.
9. الخلايا الشمسية كالاتصال الأمامي الذي يجب من خلاله أن يمر الضوء للدخول في الخلية الشمسية.



الشكل (5.I): تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة [31]

❖ الخلايا الشمسية:

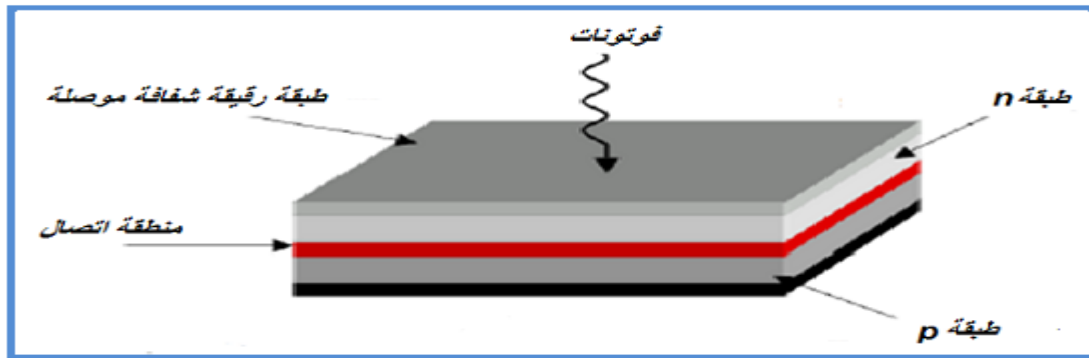
إن مبدأ الخلايا الشمسية يعتمد على تحويل الطاقة الضوئية الصادرة من الفوتونات إلى طاقة كهربائية بحيث إذا كانت طاقة الفوتون أكبر أو مساوية للفصل الطاقوي فإن الفوتونات تمتص من قبل المادة و تساهم في نقل الطاقة إلى الإلكترون لينتقل من عصابة التكافؤ إلى عصابة

الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلية الشفافة.

النقل و في حالة طاقة الفوتونات التي اجتازت مادة النصف الناقل أقل من قيمة الفاصل الطاقي في هذه الحالة لا تمتص. و بالتالي يكون الوسط شفاف.

الخلايا الشمسية هي أنظمة تتكون من مواد شبه موصلة تمتلك القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية و يعود ذلك إلى تأثير الضوء على هذه المواد، حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتعمل هذه الطاقة على إثارة الإلكترونات الحرة في المادة فتنتقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل كما هو موضح في الشكل (6.I)، بحيث تتحسن كفاءة أو مردود هذه الخلايا من خلال دمج الأفلام الرقيقة كشبه موصل من النوع n و ذلك لتوسيع مساحة السطح الفعال و زيادة التفاعل مع الضوء، و علاوة على ذلك يمكننا توسيع طيف الامتصاص للضوء من خلال تطعيمه بالمواد، و بالتالي يمكننا التحسين في مردود هذه الخلايا. [33]

تتكون الخلايا الشمسية من طبقة رقيقة من السليسيوم مترسبة عليها طبقة أخرى من أكسيد شفاف ناقل من نوع n أو p بحيث يسمح السليسيوم بتحويل الإلكترونات إلى فوتونات بالإضافة إلى ذلك تلعب الأكاسيد الناقلة الشفافة دور مهم في نقل الإلكترونات نحو القطب من أجل السماح بتجميع و نقل الإشارة الكهربائية الناتجة من قبل السليسيوم و لاستخدام هذا النوع من التطبيق يجب أن تملك الطبقات الرقيقة نفاذية بصرية عالية متوافقة مع ناقلة كهربائية أقوى ما يمكن [34].



الشكل (6.I): الهيكل الأساسي للخلايا الشمسية. [35]

❖ الزجاج العازل حرارياً:

استخدمت الأكاسيد الناقلة الشفافة في صناعة و تحسين زجاج يعمل على عزل الحرارة و في الواقع تملك هذه المواد نفاذية بصرية عالية في المجال المرئي 90% و انعكاس للأشعة تحت الحمراء تسمح بتحقيق نوافذ عالية النفاذية بالإضافة إلى تميزها بحاجز

حراري يعمل على عكس أشعة تحت الحمراء للحد من التبادل الحراري مع الخارج. و تتجلى أهمية استخدام طبقات رقيقة من الأكاسيد الناقلة الشفافة عادة من أجل انعكاس الحرارة.

[36]



الشكل (7.I): بعض تطبيقات أكاسيد التوصيل الشفافة.

6.I. أكسيد النيكل NiO:

1.6.I. عنصر النيكل Ni:

النيكل هو عنصر انتقالي ينتمي للمجموعة VIII-B من الجدول الدوري للعناصر الكيميائية ذو العدد الذري 28 و رمزه Ni و هو بلور صلب له كتلة مولية 58.69 g/cm³. نقطة انصهاره 2730°C كثافته 8.9g/cm³ غير قابل للذوبان في الماء. [37] له لون أبيض فضي و هو مادة ذات مغنطة حديدية تصل إلى 355°C كما لديه ناقلة جيدة للحرارة و الكهرباء. كما يتم استخدام النيكل في إنتاج أنواع خاصة من الفولاذ و تصنيع بعض أدوات المطبخ وبعض البطاريات و صناعة الأصباغ المعدنية للمعادن والسيراميك ويستخدم النيكل كذلك كعامل محفز في الكيمياء العضوية.

الجدول(3.I): بعض الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل

Ni	العنصر
[Ar]3d ⁸ 4s ²	البنية الإلكترونية في الحالة العادية
28	العدد الذري Z
80	وفرتة في الأرض (ppm)
9,6	المقاومة الكهربائية عند 20 C° (μΩ/cm)
90,8	الكتلة الحجمية (g/cm ³)
9,90	الموصلية الحرارية من 100-0°C (W/(m.k))
1455	درجة الانصهار (°C)
2730	درجة الغليان (°C)
0.124	شعاع المعدني (nm)

2.6.I. أكسيد النيكل NiO:

مادة شبه ناقلة (عازلة عند درجة حرارة الغرفة) مركبة من المجموعة (II-VI) من الجدول الدوري يتألف من أربعة أعداد للأكسدة مختلفة: (0) و(2+) و(3+) و(4+) و التي هي بالترتيب: Ni²⁺ و Ni³⁺ و Ni⁴⁺. يمكن الحصول على أكسيد النيكل NiO على شكل مسحوق أخضر أو أسود ذو كثافة 6.76 g/cm³ ووزن جزيئي 8.4287g/mol و درجة انصهار. 1984 ° C و له مغنطة حديدية مضادة. له مقاومة (106 Ω) يملك فجوة طاقة عريضة و مباشرة تقدر بـ (4 - 3.4 eV) و هو من المواد التي تغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها وله توصيل من النوع (p-type) و من أكاسيده (Ni₂O₃) و يسمى أكسيد النيكل الأسود و يكون صلبا بلوريا و نقطة انصهاره (60°C) و يستخدم في تصنيع أملاح النيكل و محفزات النيكل.

3.6.I. الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل NiO:

1.3.6.I. الخصائص البنيوية:

أكسيد النيكل هو نصف ناقل له بنية مكعبة ممركرة الوجوه من نوع الحجر الصخري

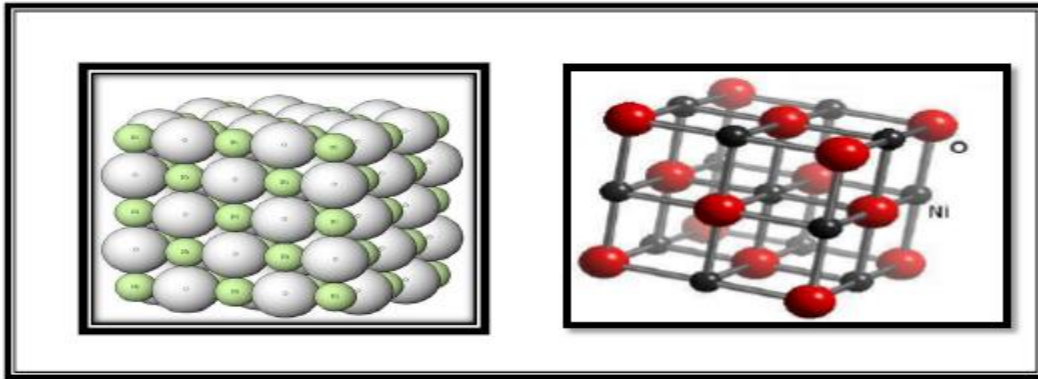
الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلية الشفافة.

(Na Cl) الشكل (7.I) وغالبا ما يكون غير متكافئ عدم التكافؤ يرافقه التغير في اللون من اخضر إلى الأسود بسبب وجود Ni^{+3} الناتجة عن الوظائف الشاغرة لـ Ni هذا يؤدي إلى ناقلية من نوع P. الخصائص الرئيسية لبلورات هذا الجزيئ تتلخص في الجدول التالي (4.I):

الجدول (4.I): الخصائص البلورية لأكسيد النيكل.

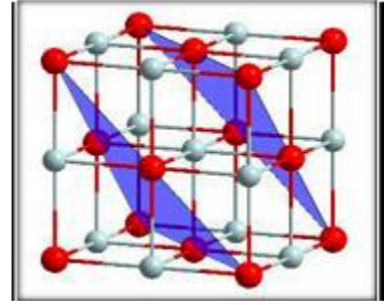
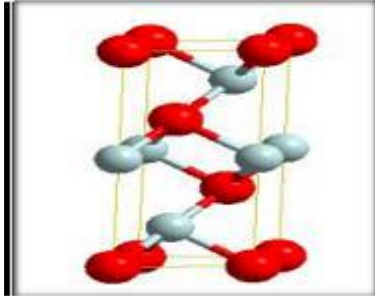
177, a = 4	ثابت الشبكة (A°)
Fm3m	حيز المجموعة
4	الاحداثيات (z)
6 67.6 6.72	الكثافة الحجمية (g/cm^3)

الشبكة الفرعية للأوكسجين و الشبكة الفرعية للنيكل هما مكعبان مركزا الأوجه كما نراه في الشكل (8.I) المستوي (100) هو مستوي المختلط مشكل من 50% من النيكل و 50% من الأوكسجين. الوجه (100) غير قطبي إذن هو مستقر المستويات (111) هي بالتناوب Ni نقي O نقي. الوجه (111) هو وجه قطبي إذن هو غير مستقر.



الشكل (8.I): البنية البلورية لأكسيد النيكل. [38]

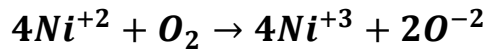
البلور NiO الموجه وفق المستوي (111) تراكم مستويات مكونة فقط من الايونات من جهة و كاتيونات من جهة أخرى المسافة بين عناصر الشبكة هي 0.12nm بين مستويين من طبيعة مختلفة 0.241nm أي الضعف بين مستويين نفس الطبيعة شكل. (8.I) الخلية المرتبطة بالوجه (111) لديها تناظر سداسي من أجل ثوابت الشبكة $a=b=0.2947nm$ و $c=0.72119nm$ الشكل (I.9).



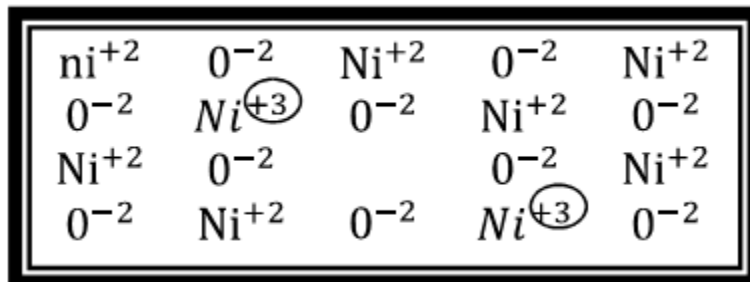
الشكل (9.I): المسافة الشبكية بين المستويين الشكل (10.I): خلية NiO وفق الاتجاه (111).
(111) من نفس الطبيعة.

2.3.6.I الخصائص الكهربائية:

إن أول طبقة لـ (p) TCO type هي NiO عند التخصيب بـ O_2 ينتج عنه التفاعل التالي:



عند إدخال جزئ من الأكسيد على شكل ايون O^{-2} في شبكة NiO تظهر لنا 4 ايونات Ni^{+3} تحتوي على فائض في الشحنات الموجبة، إن مصطلح الناقلية (P) الموجبة أو هجرة الثقوب في الحقيقة هي عبارة على ثقب موجب يهاجر في الشبكة وهو المسؤول عن الناقلية الظاهرة حيث تتم هجرة الثقوب باتجاه معاكس لهجرة الالكترونات. الشكل (11.I) يوضح الناقلية في أكسيد النيكل NiO.



الشكل (11.I): الناقلية في أكسيد النيكل NiO. [39]

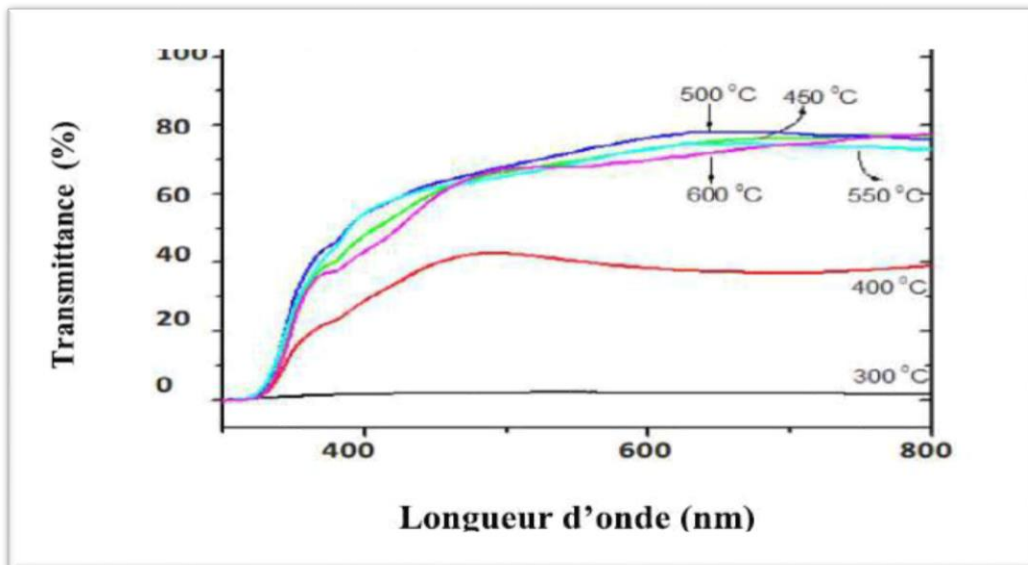
أحادي أكسيد النيكل هو مادة نصف ناقلة من نوع P مع فجوة ممنوعة عريضة بتمدد 3.6eV إلى 4eV. [40] ينتمي إلى أكاسيد المعادن ذات الانتقال 3d و هو أيضا عازل مضاد للمغناطيسية الحديدية أوربيتالات 3d المملوءة جزئيا. من غير الممكن جعل بلورات NiO متكافئة، فهي تتواجد بصورة ناقصة في المعادن (فائض الأوكسجين) بالمقارنة مع التركيبة المتكافئة. [41]

الجدول (5-I): يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل.

$1.93 \cdot 10^{-5}$	الناقلية $\sigma(\Omega \cdot cm)^{-1}$
1_0.1	الحركية $\mu(\frac{cm^2}{V_s})$
$10^{18} - 10^{19}$	كثافة الإلكترونات $n(cm^{-3})$
4-3.6	فجوة طاقة الممنوعة eV
11.9	ثابت العزل الكهربائي

3.3.6.I الخصائص الضوئية:

مركب أكسيد النيكل هو نصف ناقل شفاف للأشعة فوق البنفسجية (UV) و المرئية وتحت الحمراء القريبة (R.Both)، (A. Venter الشكل (12.I) وضح فيه أن نفاذية الضوء الفوق البنفسجي UV و المرئي من خلال الطبقة الرقيقة من أكسيد النيكل Ni متعلقة جدا بدرجة الحرارة ومدة الأكسدة. ووضحو أن النفاذية عند $350C^\circ$ ليست واضحة، غير أن بالنسبة لطبقات Ni تتأكسد لمدة 2.5 h على حرارة $450C^\circ$ النفاذية تأخذ قيمة عظمى من 80% - 70% في مجال الأطوال الموجية (500nm - 1000nm).



الشكل (12-I): طيف النفاذية لطبقة من النيكل المؤكسد باختلاف درجة الحرارة منذ 2.5h.

الجدول (I-6): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل NiO.

4eV	عصابة بصرية ممنوعة
2.33	معامل الانكسار
2eV	فوتونات الطاقة
80% – 40%	النفذية
2.33	قرينة الانكسار

4.6.I. تطبيقات الطبقات الرقيقة لـ NiO:

- نظرا للخصائص المختلفة لأكسيد النيكل (الكهربائية والمغناطيسية والضوئية والبلورية) تجعل منه مادة مميزة يمكن استخدامها في العديد من التطبيقات من بينها:
1. تدخل في صناعة الأقطاب كهربائية في الأجهزة البصرية و الالكترونية.
 2. مفيدة في تكنولوجيا النواذ الذكية و المتحسسات و الأجهزة المهمة التي تدخل في صنع الليزر والطلاءات غير العاكسة.
 3. تدخل في صناعة الخزف الكهربائية مثل الترمستورات.
 4. تلوين النظارات و الخزف و التزجيج.
 5. يشوب الذهب بـ (NiO) لاستخدامه في عملية الطلاء الكهربائي كقطب شفاف في المتحسسات الكهرو بصرية.
 6. يستخدم في بطارية نيكل الحديد (ببطارية أديسون) تتكون من خلايا الوقود و الكثير من أملاح النيكل و المواد المحفزة و في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن.
 7. محفزة في التسجيل المغناطيسي ذو الشدة العالية.
 8. تستخدم في المقاومات المغناطيسية (GMR).
 9. فاز العام الفيزيائي (شارل أدورا غيوم) في جائزة نوبل لعام 1920 لدوره في إنتاج سبائك النيكل الصلب.

الخلاصة:

تطرقنا في هذا الفصل إلى العديد من المعلومات التي تخص الأكاسيد الناقلية الشفافة (TCO)، تعرفنا على نوعيها (P) و (n) الذي يملك فاصل طاقي يتراوح بين 3.6 و 4.3 eV وأخذنا فكرة على بنيتها التي تتميز بشفافية عالية 80% وخصائص الفيزيائية نذكر منها الكهربائية التي تتميز بشريط ممنوع عريض (فجوة طاقة) تتغير من 3eV إلى 5eV والخصائص الضوئية التي تتمثل في 3 ظواهر أساسية تجاه الأمواج الضوئية وهي الانعكاس، الانكسار، النفاذية، كما تعرفنا على بعض تطبيقاتها في مجالات مختلفة منها الخلايا الشمسية و الزجاج العازل حرارياً.... الخ حيث سلطنا الضوء في دراستنا على أكسيد النيكل حيث تعرفنا على وعلى خصائصه الفيزيائية منها البنيوية والكهربائية والضوئية فوجدنا أن هذا الأخير مادة ذو أهمية بالغة التي جعلته يستخدم في العديد من التطبيقات التي تعتمد على تقنيات ترسيب طبقات رقيقة نستطرق إليها في الفصل القادم.

مراجع الفصل الأول

المراجع باللغة العربية:

- [15] رواية نوحه (ارتباط الناقلية الكهربائية بترددات الحقول الكهرومغناطيسية في النواقل) (مذكرة ماستر اكايمي جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2011).
- [21] خ.بن ساسي، ن.مبروكي دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية و الكهربائية لطبقات أكسيد النيكل، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [22] ع. مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [23] م. حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة الوادي، 2014.

المراجع باللغة الأجنبية:

- [1] G.M. Nam, M. S. Kwon, Al-doped ZnO via Sol-Gel Spin-coating as a Transparent Conducting Thin Film, Journal of Information Display, Vol.10,N1, March 2009.
- [2] K.L.Chopra, "Thin Films Phenomena", McGraw – Hill Book Company, New York, (1969).
- [3] M. Shur, "Physics of Semiconductor Devices", Prentice – Hall of India Private Ltd. New Delhi, (1995).
- [4] Meriem BOUHENNI Structural and opto-electrical study ZnO thin films.
- [5] Mestoura Sabah, Mémoire de master: "Comparaison des films d'oxyde de zinc (ZnO) élaboré par spray a partir de différentes sources de zinc". Université Med Khider Biskra, 2014.
- [6] K. BADEKER, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Met Allic Compounds, Ann. Phys. vol 22, p749, (1907).

- [7] Afzal. Khan. Thèse de Doctora ، Synthèse de Cuprate de Strontium($\text{Sr Cu}_2\text{O}$) par MoCVD commecouheminice d'oxyde transparent conducteur de type P، Université du Grenoble، 2011.
- [8] E.Fortunato، "Solar Energy & Solar Cells"، Vol. 92، N12، Pp1605- 1610، (2008).
- [9] K. BADEKER، Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds، Ann. Phys. vol 22، p749، (1907).
- [10] K. Murali، T. Saravanan، T. Poovarasan، R. Karthikeyan" Li-SnO₂ anodes for lithium rechargeable batteries "Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical
- [11] K. Murali، T. Saravanan، T. Poovarasan، R. Karthikeyan "Li-SnO₂ anodes for lithium rechargeable batteries" Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society، Toronto، 2000.
- [12] E. ELANGO VAN، K .RAMAMURTHI، A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films، Applied Surface Science، vol 249، p183-196، (2005).
- [13] J. WANG، V. SALLET، F. JOMARD، A.M.BOTELHO، E. ELAMURUGU، R. MARTINS، E. FORTUNATO، "Influence of substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering " ، Thin Solid Films، vol515، p8785-8788، (2007).
- [14] S. Boulmelh، " Elaboration Et Caractérisation D'un Dépôt De Couches Minces D'oxyde De Zinc Par Spray Pyrolyse"، Mémoire De Magister، Univ. Frères Mentouri Constantine(2015).
- [16] A.RAHAL، "Elaboration des verres condcteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires "، Mémoire de Magister، UNIVERSITE D ' ELOUED، (2013).
- [17] T. K. SUBRAMANYAM، B. SRINIVASULU and S. UTHANNA، Physical.
- [18] N. F. MOTT، " On the transition to metallic conduction in semiconductors"، Can. J.Phys، vol 34، p1356، (1956)

- [19] J-Garnier, "Elaboration de Couches Minces d'oxydes Transparents et conducteurs par spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications photovoltaïques", Thèse de DOCTORAT, L'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [20] J. GAMIER, " élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques ", école doctorale n° 432, (2009)
- [24] K .L .Menour, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, Mémoire de Magister ,Université Mouloud Mammeri , Tizouzou, 2011.
- [25] K. L. MENOUEUR, " Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD", THESE, université mouloud mammeri de TIZIOUZOU.
- [26] X. HUAT, Synthesis of highly conductive and transparent ZnO nanowisker films using aqueous solution, Journal of the Ceramic Society of Japan, vol 116, p384-388, (2008)
- [27] E. ELANGO VAN, K. RAMAMURTHI, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, Applied Surface Science, vol 249, p183– 196, (2005).
- [28] A. RAHAL, 'Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres
- [29] M.H.Brodsky "Amorphous Semiconductors" Cambridge Univ. Press, New York (1978).
- [30] M.H.Brodsky "Amorphous Semiconductors" Cambridge Univ. Press, New York (1978).
- [31] Ka 's.Daoudi," Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope à l'étain obtenus par voie sol-gel potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux", Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-LyonI, 2003.
- [32] A. Tabet, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat distance bac-substrat) des films minces de ZnO par spray. Mémoire de Magistère Université Mohamed Khider, Biskra, 2013.

- [33] N. Bouhssira, "Elaboration Des Films Minces D'oxyde De Zinc Par Evaporation Et Par Pulverisation Magnetron Et Etude De Leurs Proprietes", Thèse De Doctorat, Université Constantine 1,(2013).
- [34] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura "Preparation of SnO₂/CuInSe₂ Heterojunction" Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 32,p. 32-3, p.77, (1993)
- [35] H. Sefardjella, "Propriétés Opto-Electriques Des Films Minces Du Dioxyde D'étain ", These De Doctort, Université 20 Aout 1955-Skikda, (2015).
- [36] D. Ginley, C. Bright "Transparent Conducting Oxides" Materials Research Society Bulletin, vol. 25, N°.9, p. 15, (2000).
- [37] www.unctad.info/fr/Infocomm/.
- [38] Soumia. BELHAMRI, Thèse de magister, "élaboration et caractérisation structurale de couches minces su trioxyde SnO₂", Ecole Normale Supérieure de l'enseignement Technologique d'Oran, 2011.
- [39] Soumia. BELHAMRI, Thèse de magister, «élaboration et caractérisation structurale de couches minces su trioxyde SnO₂", Ecole Normale Supérieure de l'enseignement Technologique d'Oran, 2011.
- [40] André Venter, Johannes. Botha, « Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications", Research Article (2011)1-6.
- [41] P. Kofstad , " defect and transport properties of nickel oxide ", oxidation of metals, springer, 1995.



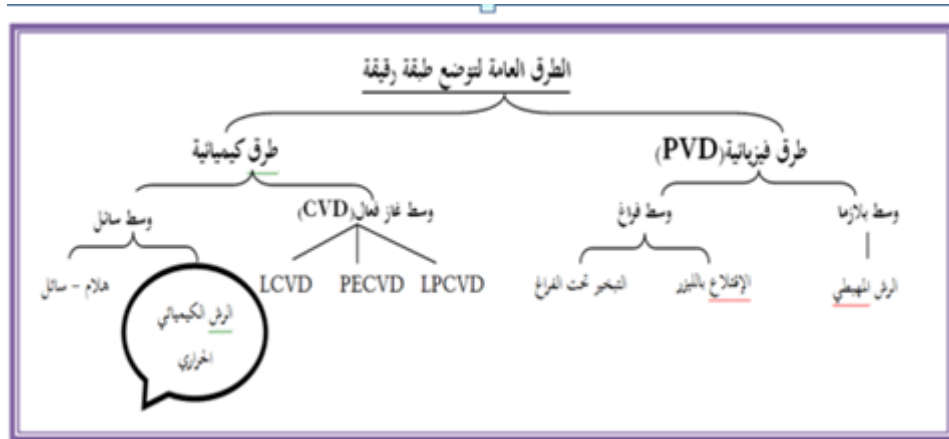
الفصل الثاني:
تقنيات و طرق ترسيب
الطبقات الرقيقة.

II. تمهيد:

إن تعدد التطبيقات في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الكثير من الباحثين الى استحداث طرائق مختلفة، لتحضير ودراسة هذه الأغشية، يرجع هذا الاختلاف الى تنوع مجالات هذه الطبقات، و بشكل عام يتم تقسيم طرق التحضير الى طريقتين: فيزيائية (PVD) و كيميائية (CVD) و سنركز في هذا الفصل على طريقة الترسيب الدوراني و التي ستكون محل دراستنا. إذا ماهي طرق ترسيب و طرق دراسة البنية المجهرية ؟

1.II. تقنيات توضع الطبقات الرقيقة:

في الوقت الحاضر تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة كثيرة ومتنوعة ويرجع ذلك إلى تنوع التطبيقات، والشكل أدناه يوضح أهم الطرق الأكثر شيوعا المستخدمة في إعداد الطبقات الرقيقة [1] وهناك نوعين طرق فيزيائية وأخرى كيميائية.



الشكل (1.II): الطرق العامة لتوضع طبقة رقيقة.

1.1.II. الطرق الفيزيائية:

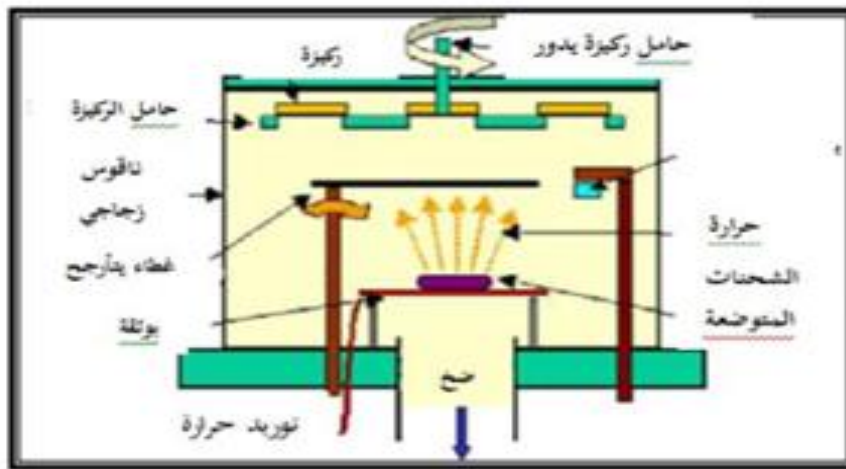
يمكن استخدام طرق فيزيائية على مجموعة من المواد بما في ذلك أشباه الموصلات.

1.1.1.II. التوضع الفيزيائي لطور البخاري (PVD):

التوضع الفيزيائي لطور البخاري لها العديد من المزايا مقارنة بالتوضع الكيميائي لطور البخاري (CVD)، على سبيل المثال الأفلام التي يتم الحصول عليها عن طريق الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) تكون أكثر كثافة ويتم التحكم في عملية التوضع بسهولة كما أنها لا تسبب التلوث الجوي مقارنة بتقنية (CVD).

• التبخير تحت الفراغ:

هذه التقنية هي ببساطة تبخر أو تسامي المواد المراد توضع الطبقة الرقيقة منها، حيث توضع هذه المواد في بوتقة تحت ضغط منخفض جدا (ضاغط من رتبة 10^{-4}) ودرجة حرارة مرتفعة وذلك باستخدام فعل جول أو عن طريق حزمة إلكترونات ذات طاقة عالية أو بواسطة الإستحثاث حسب طبيعة ذوبان المادة، بمجرد تبخر هذه الأخيرة يتم تكثيفها على ركيزة لتشكيل الطبقة الرقيقة المطلوبة [2] كما هو موضح في الشكل (2.II):



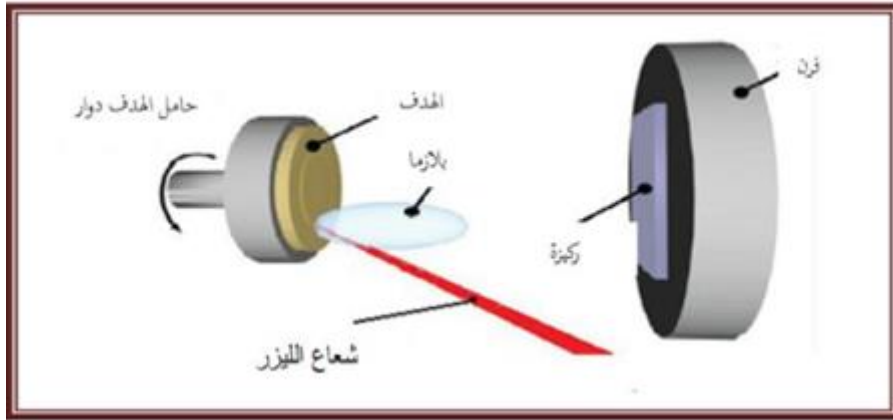
الشكل (2.II): التوضع الفيزيائي لطور البخاري. [3]

من مساوئ هذه التقنية:

- طبقات المتوضعة تكون ضعيفة الالتصاق بالركيزة.
- تحتاج الى طاقات عالية.
- المواد المستعملة يجب أن تكون لديها نقطة انصهار عالية.
- الطبقات قد تكون ملوثة من خلال التفاعل مع البوتقة.

❖ الاقتلاع بالليزر:

المبدأ الأساسي لتقنية الاقتلاع بالليزر ممثلة في الشكل (3.II).



الشكل (3.II): مبدأ الاقتلاع بالليزر النبضي. [4]

حيث تعتمد على تركيز شعاع الليزر حيث تعتمد على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على سطح هدف كبير فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئياً. إنطلاقاً من كثافة الطاقة الموجهة إلى الهدف كمية كبيرة من المواد تخرج منه في شكل بخار كثيف و مضيء فيشكل سحابة (بلازما) بحيث تعتمد عتبة كثافة طاقة هذه الأخيرة على مادة الهدف وخصائص مادة الليزر مثل الطول الموجي و مدة النبض. والركيزة في هذه التقنية تقع على بعد بضع سنتيمترات من مادة الهدف وبوضعية موازية له، و المواد المنتزعة تتكثف علياً لركيزة حيث يتم الحصول على طبقة بعد نبضات متتالية. وخلال عملية النمو يمكن إدخال غاز محايد أو تفاعلي في الغرفة والذي يمكن أن يؤثر على نمو الطبقة، كما يمكن تسخين الركيزة أيضاً أثناء النمو لجلب طاقة إضافية للمواد المكثفة وبالتالي برفيزتبلور الطبقة الرقيقة [5].

تقنية الإقتلاع بالليزر لها العديد من المزايا بما في ذلك بساطة تنفيذها، الإلتصاق الجيد، مع إمكانية استخدام أهداف صغيرة، وبالإضافة إلى ذلك فإن هذه التقنية لا تتطلب أي مصدر للحرارة المسببة لتلوث داخل الغرفة، ومع ذلك فمن عيوبها أنه تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر بالإضافة لتكلفته العالية [6].

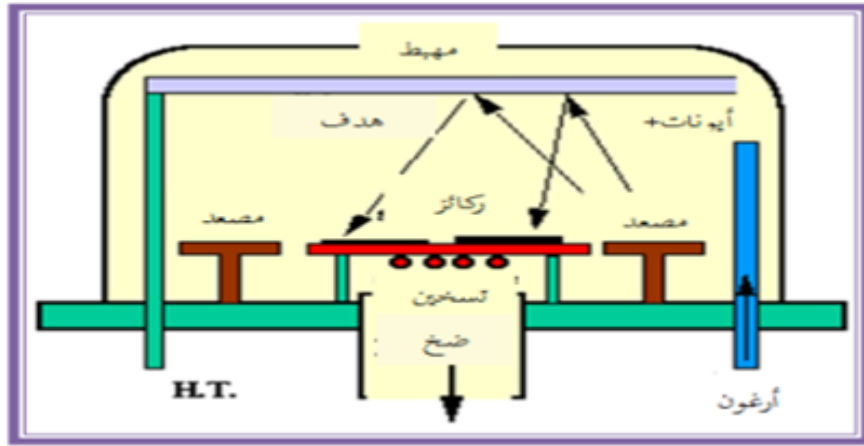
❖ الرش المهبطي:

يمثل الشكل (II-4) الرسم التخطيطي لمبدأ الرش المهبطي، و الذي يتمثل في اقتلاع ذرات مادة الهدف بواسطة قذفها بأيونات طاقوية نابذة عن التفريغ الكهربائي للغاز المستخدم (غازاً خاملاً وثقيلاً كغاز الأرجون)، تثبت مادة الهدف على المهبط الذي يحمل

الفصل : تقنيات وطرق ترسيب الطبقات الرقيقة الثاني

جهدا سالبا (3 إلى 5 KV) بالنسبة للمصعد و موازيا لو تفصل بينهما مسافة بضع سنتيمترات (بين 3 و 5cm).

إذا كان الضغط المطبق بين اللبوسين يتراوح بين (1 إلى 102 Pa) تتسارع الأيونات الطاقوية تحت تأثير الحقل الكهربائي الناتج متجهة نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف و يتبادلان كمية الحركة فيما بينهما ،ينتج عن ذلك اقتلاع ذرات محايدة كهربائيا تتوضع على الركيزة مشكلة طبقة رقيقة. [7]



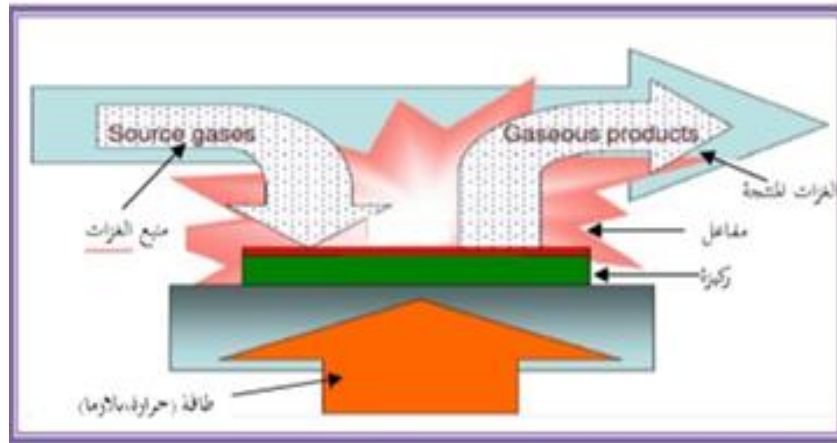
الشكل (4.II): الرسم التخطيطي لتقنية الرش المهبطي. [8]

من إيجابيات هذه الطريقة الالتصاق الجيد لطبقات، أما عيوبها فتتمثل في التكلفة العالية لتكريب بالإضافة إلى بطئ عملية الترسيب.

2.1.II. الطرق الكيميائية:

1.2.1.II. التوضع الكيميائي لطور البخاري (CVD):

أول استخدام لهذه التقنية كان سنة 1983 لتوضع التنغستين من أجل المصابيح المتوهجة، 20تقنية CVD تشير لنا من خلال إسمها على أنها تشكيل طبقة على ركيزة إنطلاقا من التفاعلات الكيميائية بين المكونات المستخدمة في أشكالها الغازية و ذلك عن طريق طاقة التنشيط، هذا التفاعل الكيميائي يتطلب توريد حرارة من الركيزة سواء بفعل جول، الحث، الإشعاع الحراري أو الليزر، الشكل (5.II) يوضح مبدأ تقنية [9] CVD.



الشكل (5.II): مبدأ تقنية CVD.

عموما تتضمن منظومة CVD ثلاث أجزاء رئيسية هي: [10]

1. جهاز تغذية المكونات الغازية.
2. مفاعل التسيب (وهو نوعان مفاعلات الجدار الساخن و مفاعلات الجدار البارد).
3. جهاز الاسترجاع/إعادة تدوير الغاز.

وهناك عدة طرق لتقنية (CVD) من بينها:

II.2.2.1.2. تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD) : [11]

التوضع يتم تحت ضاغط منخفض كما أنو يوجد هناك نوعان من التفاعلات:

- **مفاعل الجدار الساخن:** في هذه الحالة الحاوية كلها ساخنة لذا يسمح لنا بإجراء التوضع عند ضغط منخفض يقدر حوالي 9.99Pa كما أن التوضع على الركيزة يكون جيد
- **مفاعل الجدار البارد:** الركيزة فقط تكون ساخنة بحيث يكون التفاعل غير فعال على مستوى الركيزة كما أن التوضع يجري في الضغط الجوي.

II.3.2.1.2. تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PECVD):

تستخدم هذه الطريقة البلازما لتنشيط التفاعل الكيميائي، كما أن هذا التفاعل يتم في درجة الحرارة المنخفضة، لأن درجات الحرارة العالية تؤدي إلى ظهور شوائب على مستوى الطبقة

المتوضعة، غير أن لتحسين جودة الطبقات المتوضعة فمن الضروري تسخين ركائز قليلا (بعض المئات إن وجدت). [12]

4.2.1.II. تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة بواسطة أشعة الليزر (LCVD) :

[12]

يتم استخدام أشعة الليزر إما لتفعيل المواد الغازية و إما لتسخين الركيزة لزيادة التفاعل على سطحها.

من إيجابيات تقنية (CVD) أنها سهلة التنفيذ، تسمح بالحصول على ترسبات في سرعة عالية، تكوين طبقة رقيقة ذات سمك وتركيب متجانس بالإضافة إلى الإلتصاق الجيد. إلا أن لهذه التقنية سلبيات تتمثل في درجة الحرارة التفاعل عالية جدا في كثير من الأحيان، تكوين طبقات رقيقة ملوثة بفعل بقايا المستحضرات الغازية.

5.2.1.II. تقنية هلام-سائل (sol-gel):

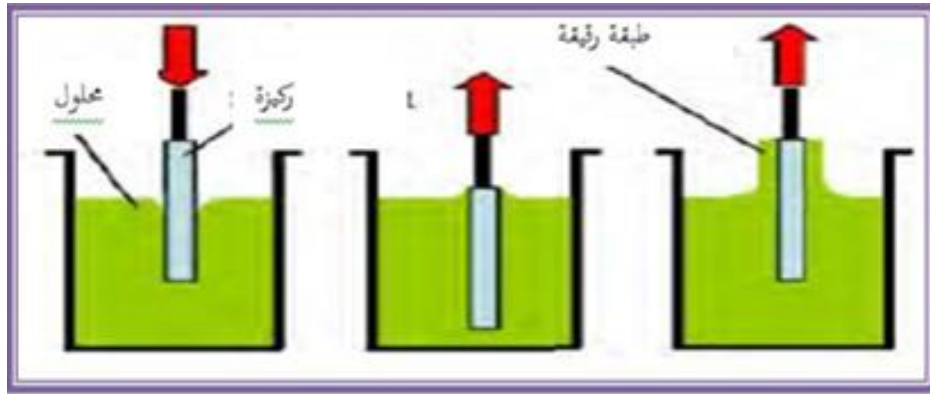
المبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في ترسيب طبقة رقيقة صلبة إنطلاقا من زلال سائل و ذلك عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة، حيث تتم عملية التّسيب في ثلاث خطوات هي: [12]

- تحضير محلول التوضع.
- تشكيل طبقات رقيقة.
- المعالجة الحرارية.

وهناك عدة طرق يمكن إستعمالها لتّسيب طبقات بتقنية هلام-سائل و من بينها طريقتين أساسيتين هما:

1.5.2.1.II. الترسيب بالغمر (dip-coating): [12]

الشكل (6.II) يشير إلى الخطوات الأساسية لهذه العملية



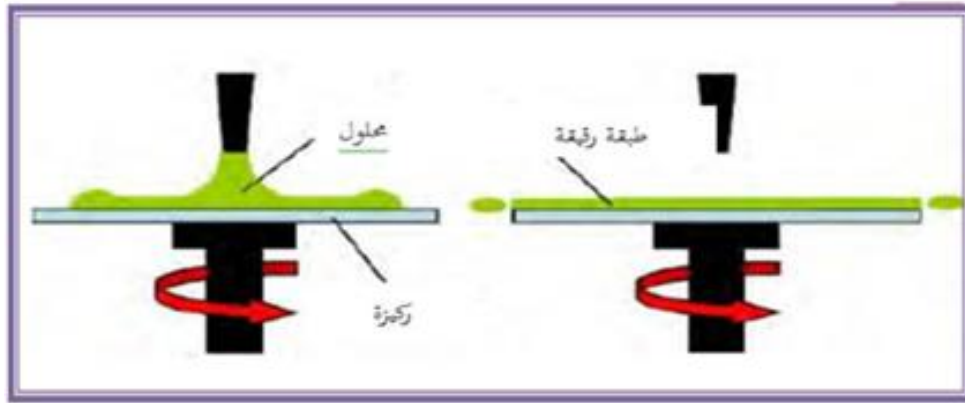
الشكل (6.II): طريقة الترسيب بالغمر [13].

مبدأ هذه الطريقة يتمثل في غمر الركيزة في المحلول ثم سحبه بسرعة ثابتة ثم بذف الركيزة في الهواء فنحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، و أخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة.

2.5.2.1.II. طريقة الترسيب الدورانية (Spin-coating): [14]

تستند هذه الطريقة على نفس المبدأ السابق إلى أن هذه الطريقة تعتمد على صب المحلول قطرة بقطرة على ركيزة دائرية تدور بسرعة عالية (عدة آلاف دورة في الدقيقة) فتتوزع مادة التسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي الشكل (7.II) عموما يتم وصف هذه الطريقة في أربع خطوات:

- يوضع محلول التسيب على الركيزة ثابتة.
- يتم تدوير الركيزة إلى غاية السرعة القصوى المطلوبة حيث يتجانس توزيع المحلول بفعل القوة الطاردة المركزية كما يتم إخراج فائض السائل المتوضع بفعل هذه القوة أيضا.
- تثبت سرعة المسند لتحكم في سمك الطبقة.
- تتبخر المذيبات وتتشكل طبقة هلامية.



الشكل (7.II) طريقة الترسيب الدورانية.

بالرغم من إيجابيات تقنية هلام-سائل المتمثلة في درجة الحرارة المنخفضة، النقاوة العالية، إلا أن كيميائيا هذه الطريقة معقدة نوعا ما [15].

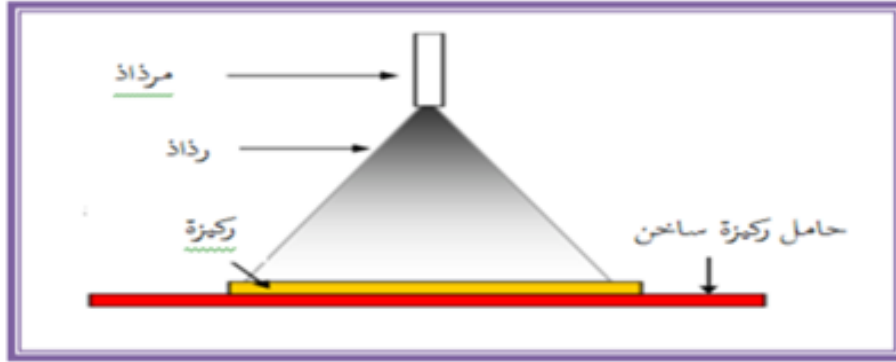
6.2.1.II. طريقة الرش الكيميائي الحراري (Méthode Chemical Spray Pyrolysis):

تعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت في الستينيات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة الى تقنية اقل كلفة لتحضير النبائط ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية. تحضر الأغشية الرقيقة للكبريتيدات و السيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة، وأول من إستخدام هذه الطريقة الباحثان Hotle & Auger عام 1959 إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً انتقائياً.

❖ مبدأ هذه التقنية:

تعد طريقة الرش الكيميائي الحراري الأكثر شيوعاً من بين الطرائق الكيميائية لتحضير الأغشية الرقيقة، و تلخص هذه الطريقة برش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على شكل قطرات دقيقة جداً (بضع عشرات الميكرومتر للقطرة الواحدة) على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة، يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة و القاعدة الساخنة ونتيجة هذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق كما هو موضح في

الشكل (8.II). [16]



الشكل (8.II): مبدأ تقنية الرش الكيميائي الحراري. [17]

ايجابيات هذه التقنية: [18]

- تقنية اقتصادية كون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة ومكلفة.
- يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات إتصاقية جيدة و إستقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- يمكن تغيير عوامل التسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتخبة من حيث الصفات التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.
- يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق الأخرى.

عيوب هذه التقنية: [19]

- أنها تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لا يمكن ترسيب مسحوق الدادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.

2.II. تحديد الخصائص البنيوية لأكسيد النيكل:

انطلاقاً من مخطط انعراج الاشعة السينية نستطيع تحديد النظام البلوري (السداسية، مكعبة، رباعية...) برنامج Digvol، ففي حالة أكسيد النيكل الذي يكون في الظروف العادية

على شكل بنية مكعبة يمكننا من حساب الثوابت الشبكية (طول حرف الخلية a وزوايا) من خلال العلاقة التالية [20]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \right) \quad (1. II)$$

نستنتج المعاملات :

$$a=2d_{200} \quad (2. II)$$

بحيث:

معاملات ميلر في التركيب السداسي المعامل a يساوي المعامل b (a=b).

1.2. II. معادلة شيرر (Scherrer):

1.1.2. II. تعريف معادلة شيرر: [21]

في سنة 1918 قام العالم شيرر بوضع معادلة لحساب البعد الحبيبي انطلاقا من زاوية براغ و عرض هذب الانعراج، حيث يتناسب فيها سمك البلورة عكسيا مع عرض الهذب، فكلما زاد عرض الهذب كلما قل سمك البلورة. والعكس، و يعطى بالعلاقة التالية:

$$L_{CH} = \frac{K\lambda}{\beta_{S+D} \cos \theta_B} \quad (3. II)$$

❖ الطول الموجي للأشعة السينية (λ): [22]

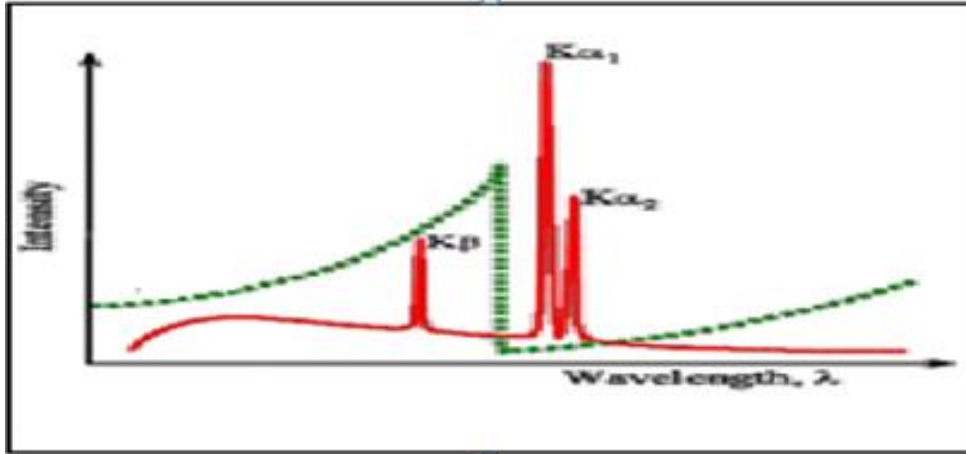
λ: هو الطول الموجي للأشعة السينية المميزة، وتأخذ عادة قيما محدودة و ثابتة حسب مادة صنع الهدف. و هناك العديد من الأطوال الموجية الأكثر استخداما في علم البلورات مثل النحاس كما هو موضح في الجدول:

الجدول (1. II): قيم الأطوال الموجية للأشعة السينية للنحاس. [34]

العنصر	العدد الذري	λ (K _{a1}) (Å°)	λ (K _{a2}) (Å°)	λ (K _β) (Å°)
Cu	29	1.54123	1.53739	1.3893

نلاحظ عند استعمال النحاس كهدف أن الاشعاع الأكثر شدة هو الاشعاع (K_{a1}).

عادة نستعمل إشعاعاً أحادي اللون، لكن نلاحظ وجود خطين كما في الشكل (9.II)، هما الخط الأعظم شدة (K_α)، و الخط الأقل شدة (K_β). هذا الأخير خلق بلبلة في العديد من أنماط الانعراج، لذا وجب استثنائه. يمكن القيام بذلك بكل بساطة، حيث يوضع مرشح (عادة يستعمل الزركنيوم) عند حافة الامتصاص بين الموجات K_α و K_β . [23]



الشكل (9.II): رسم تخطيطي للطول الموجي لمعدن النحاس. [24]

❖ ثابت شيرر (K):

يعرف بمعامل الشكل، ويؤخذ عادة حسب شكل الخط، و يتغير مقداره ما بين 0.38 و 2.08 فهو للنظام المكعبي 0.94 و للنظام غير المكعبي 0.89 و غالبا ما يؤخذ بالقيمة 1 في حالة شكل الحبيبات كروي. [25]

❖ عرض خط الطيف عند منتصف الارتفاع FWHM:

هو العرض الكامل عند نصف الارتفاع للهدب و يرمز له بالرمز FWHM، و هو الفرق $\Delta(2\theta) = 2\theta_2 - 2\theta_1$ ، حيث θ_1 و θ_2 هي الزوايا التي تكون فيها الشدة العظمى نصف قيمتها، فهو العرض المشاهد لخط الانعراج. [26]

2.1.2.II. معادلة شيرر المعدلة:

إذا كان لدينا n هدب في خط الانعراج لنفس التكتل من الحبيبات حسب معادلة شيرر نتحصل على نفس السمك، لكن لوحظ أن كل هدب يعطي سمكا معيناً، و هو أمر مستغرب، لذا ادخلت معادلة شيرر المعدلة لتقليل من الأخطاء و الحصول على قيمة متوسطة لسمك

البلورة. بما أن K و λ ثابتين فالتصحيح سيكون فقط على $(B \cos \theta)$ الذي هو مزيج بين البعد والإجهاد. [27]

3.1.2.II. طرق حساب الأبعاد البلورية والحجم:

توجد العديد من الطرق لحساب الأبعاد البلورية منها معادلة شيرر وطريقة ويليامسون هول وطريقة وران اورباخ وتعد هذه الطريقة الأخيرة هي الأفضل لأنها لا تعتمد على فرضيات.

1.3.1.2.II. حساب الأبعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر:

لحساب أبعاد الحبيبات نقوم بتطبيق معادلة شيرر:

$$L_{CH} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (4-II)$$

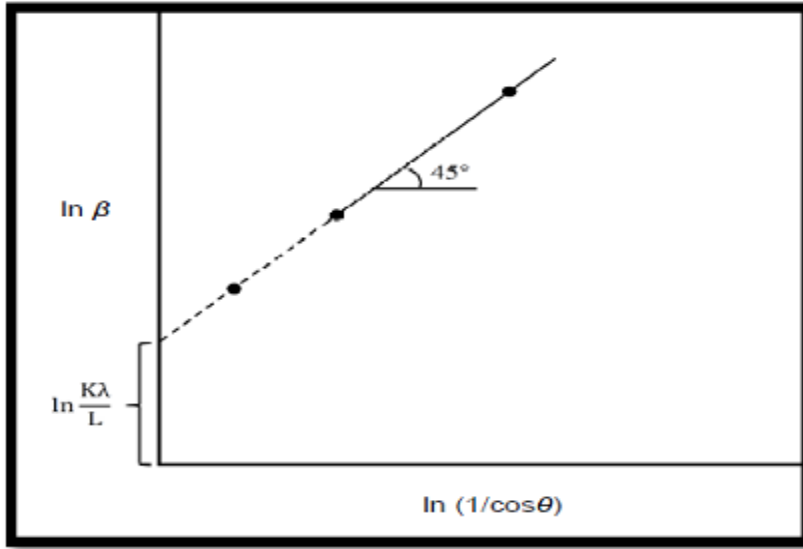
2.3.1.2.II. حساب الأبعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر المعدلة: [28]

نقوم بحساب الأبعاد المتوسطة للحبيبات و ذلك بإدخال الدالة اللوغارتمية على المعادلة (5-II) فنحصل على:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{1}{\cos \theta}\right) + \ln\left(\frac{K\lambda}{L}\right) \quad (5-II)$$

نقوم برسم الدالة $\ln(\beta)$ بدلالة $\ln\left(\frac{1}{\cos \theta}\right)$ من الناحية النظرية يجب أن يكون البيان عبارة عن خط مستقيم منحدر بزاوية ميل 45° الشكل (II. 10) عندما نأخذ $\ln\left(\frac{1}{\cos \theta}\right)$ الصفر تكون $\ln(\beta)$ مساوية $\ln\left(\frac{K\lambda}{L}\right)$ عندها يكون:

$$\beta = e^{\ln\left(\frac{K\lambda}{L}\right)} = \left(\frac{K\lambda}{L}\right) \quad (6-II)$$



الشكل (10.II): Ln(β) بدلالة $(\frac{1}{\cos\theta})$. [28]

II. 3.3.1.2. طريقة ويليام صون هول Williamson-Hall:

بالنسبة لمنحنى W-H فان توسيع خط DRX هو في الأساس متماثل الخواص هذا يعني أن مجالات الانعراج هي متماثل الخواص و مساهمة ثابتة للتشوه الدقيق عبر الخط، يتم أخذ التوسيع في الاعتبار عبر ملف تعريف DRX، تشوه بلوري (ϵ) و اتساع (β_s) ناتج عن تشوه ناتج عن عيوب بلورية و يرتبط التشويه بشكل عام بما يلي:

$$\epsilon \approx \frac{\beta_s}{\tan \theta} \quad (7.II)$$

السمة المميزة لعلاقة شرير هي يعتمد حجم البلورات على قيمة زاوية الانعراج، و مع ذلك فان W-H لا يتبع تبعية $\frac{1}{\cos \theta}$ ، كما هو الحال في معادلة شرير، يختلف بدلا من ذلك مع $\tan \theta$ ، ينتج عن هذا الاختلاف الأساسي في تحليل W-H تقسيم تضخم الانعكاس (hkl) في سببين مجهري البنية. و هما تضخم الحجم البلوري (β_D) و تضخم ميكروسترنانس (β_s)، لذلك فان التوسيعات بسبب الحجم و التشوه هي مكونات مضافة للعرض الكلي لقمة براغ، و تعطى على النحو التالي: [27]

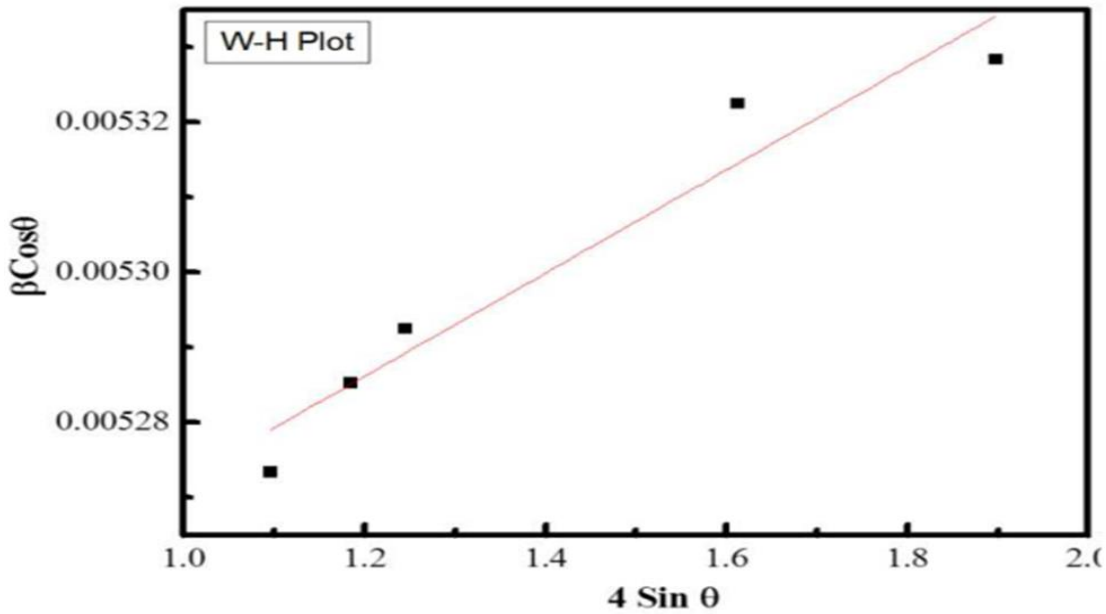
$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_s \quad (8.II)$$

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{L_{W-H} \cos \theta} + (4\epsilon \tan \theta) \quad (9.II)$$

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K\lambda}{L_{W-H}} + (4\epsilon \sin \theta) \quad (10.II)$$

من المهم أن نذكر هنا أن المعادلة أعلاه (10.II) صالحة لنموذج التشوه المنتظم (UDM). حيث يفترض أن يكون التشوه موحد في كل الاتجاهات البلورية، مع الأخذ في الاعتبار طبيعة متماثل الخواص للبلورة، حيث تكون خصائص المواد مستقلة عن اتجاه الخواص. بالنسبة للرسم البياني W-H، يتم رسم حدود $\cos \theta$ مقابل $4 \sin \theta$ ، من أجل ظهور قمم حيود الجسيمات من رتبة النانو. يظهر مخطط W-H الذي تم الحصول عليه بهذه الطريقة في الشكل (11.II). [28]

نتيجة لذلك، يمكن تحديد تشوه و حجم البلورات بواسطة الميل و تقاطع y للخط المستقيم، على التوالي.



الشكل (11.II): مخطط وليامسون هول.

4.2.II. الخصائص الضوئية:

تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة لطبقة الرقيقة، و تمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة و حساسة، و لهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة و اعطاء قياسات

النفاذية، بحيث تسمح هذه القياسات بتحديد سمك الغشاء، الفاصل الطاقي و طاقة اورياخ.

الخلاصة:

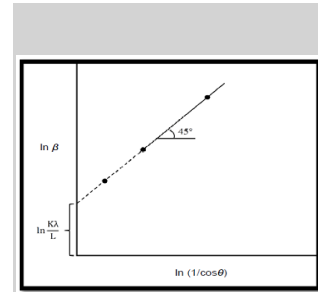
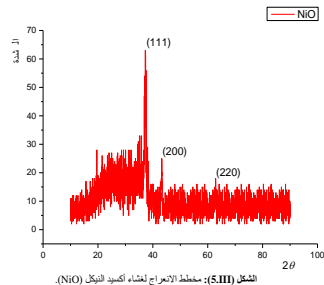
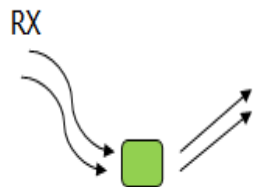
من خلال هذا الفصل توصلنا إلى معرفة الطبقات الرقيقة من حيث مفهومها و مبدأ ترسيبها و آلية نموها وطرق ترسيبها، حيث أن إستخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة بحيث لكلمنها ايجابيات وسلبيات كذلك يرجع إستخدام هذه الطرق إلى إمكانية توفيرها و توفير شروط مناسبة لعملها.

مراجع الفصل الثاني

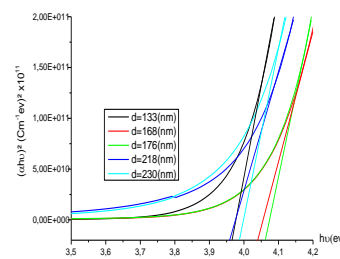
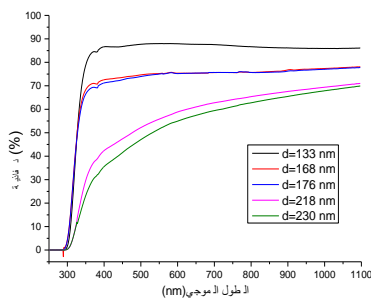
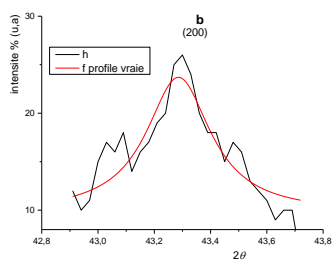
- [1] F. J. YUSTA, M. L. HITCHMAN and S. H. SHAMLIAN, "CVD préparation and caractérisation of tin dioxyde films for electro-chemical applications", J. Mater. Chem. Vol17, p1424 ,(1997).
- [2] A. Rahal. Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires. Université d'El oued. 2013.
- [3] R. Gheriani, Thèse de Doctorat D'Etat ,(2445)
- [4] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Académie Press, NewYork ,(1966).
- [5] D. Tainoff, "Influence Des Défauts Sur Les Propriétés Optiques Et Electroniques De Nanoparticules De Zno", Thèse De Doctorat, Université De Claude Bernard-Lyon 1, (2009).
- [6] A. Benzagouta, "Effet De La Stoechiométrie Sur Les Propriétés Structurales ,Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire" ,Thèse De Doctorat, Université De Constantine (2004).
- [7] J. JacqueBessot, S. Audisio, Techniques De L'ingénieur; Traitement De Surface M5 ,1655-1660, (1989).
- [8] S. Benramache, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium ", Univ Mohamed Kheider, Biskra(2012)
- [9] Y-M. Jiang , "Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur", Thèse De Doctorat, Université De Paris-Sud, (1992).
- [10] F.Ynineb, " Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco)" ,Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, (2009).
- [11] H .Benelmadjat, " Elaboration Et Caractérisation Des Composites Dopés Par Des Agrégats Nanométriques De Semi Conducteurs", Mémoire De Magister, Université Constantine,(2007)

- [12] M. Krunks, "Tin Films for photovoltaic by Chemical Methods", Tallin Univ of Technology, Estonia, (2004).
- [13] O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de magister, Univ Mohamed Kheider, Biskra, (2010).
- [14]- L. B. Freund, S. Suresh. Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, 2003.
- [15] E. Chen, Thin Film Deposition, Applied Physics 298r, Harvard University, (2004).
- [16] W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale des couches minces de SnO₂, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.
- [17] J. Garnier, Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [18] S. Menakh, contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, thèse de magister, université de Constantine, (2010).
- [19] T. T. John, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba and T. Abe, "Effect of variation of Indium on structural and optical properties of Indium Sulfide thin films", IEE Explore, vol. 32, no. 9, P. 155-157, (2009)
- [20] K. L. Chopra, S. Major and D.K.panday, "Transparent Conductors A status Review", Thin solid film, Vol. 201, pp. 1-46, (1983).
- [21] A. Douayar, " Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dopé (Fluor, Aluminium Et Néodyme) ", These De Doctorat, Université Mohammed V – Agdal , (2013) .

- [22] O.Daranfad."Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces de Sulfure De Zinc Préparées Par Spray Ultrasonique", Mémoire De Magister ,Université Mentouri De Constantine ,(2009).
- [23] B.D. Cullity, Eléments of X-ray Diffraction, Addition-Wesley Publishing Compagnie Inc., USA, 1978.
- [24] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, Ramin Yousef, Solid StateSci. 13 (2011) 251-256.
- [25] C. Suranarayana, M.G. Norton, X-ray Diffraction: A Practical Approach, New York, 1998.
- [26] V.D. Mote, Y Purushotham and B.N. Dole, J. of Theor. Appl. Phys. 6 (2012).
- [27] T. Pandiyarajan, B. Karthikeyan, J. Nanopart. Res. 14 (2012) 647.
- [28] B.E. Warren and B.L. Averbach. *J. App. Phys.*, 21: 595, 1950.



$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 1/LW-H + \left[D_F \frac{\sin \theta}{\lambda} \right]$$



الفصل الثالث:

تحضير ودراسة البنية المجهرية
والخصائص الفيزيائية للطبقات
الرقيقة

III. التمهيد:

سنعرض في هذا الفصل الجانب التجريبي لبحثنا حيث نقدم وصفا موجزا لتحضير أغشية أكسيد النيكل بتركيز 0.8 mol/l . بنظام الترسيب الدوراني كما يتضمن عرضا لنتائج المعاينة و تحليل الخصائص البنيوية، الضوئية (الثوابت الشبكية، الحجم الحبيبي، التشوه، الفاصل الطاقوي، طاقة اورياخ) لهذه الأغشية باستعمال عدة تقنيات و تجهيزات نذكرها فيما يلي:

- جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX).
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS).

III.1. الإجراء التجريبي:

III.1.1. الإعداد التجريبي المستخدم:

تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد النيكل على ركائز زجاجية، حيث نستعمل نترات النيكل و الايثانول أو الماء للتحضير شرائح NiO بطريقة:

✓ طريقة الترسيب الدوراني:

تمت هذه الدراسة على مستوى مخبر الشرائح الرقيقة بجامعة محمد خيضر-بسكرة. بتحضير عينات ذات تركيز 0.8 mol/l كما هو موضح في الشكل (III.1)، الجهاز التجريبي المستخدم لتطوير الطبقات الرقيقة من NiO.



الشكل (III.1): صورة من الإعداد التجريبي للترسيب الدوراني.

III. 2.1. اختيار ركيزة الترسيب:

خصائص الشرائح تعتمد بشكل كبير على طبيعة الركيزة و إعداد السطح. الركائز المستخدمة عبارة عن شرائح زجاجية مستطيلة الشكل مساحتها $1.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ و سمكها حوالي 1mm، مقطوعة بقلم القص الألماسي.



الشكل (2.III): ركائز زجاجية مقطوعة بقلم حاد.

أسباب اختيار الزجاج كركيزة:

- شفافية عالية من أجل الخصائص البصرية للشرائح في المجال المرئي .
- تقارب معامل التمدد الحراري للزجاج $K^{-1} (\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6})$ و أكسيد الزنك $K^{-1} (\alpha_{\text{NiO}} = 13.5 \times 10^{-6})$ ذلك لتعزيز الالتصاق الجيد و تقليل الضغوط الحرارية في واجهة طبقة الركيزة.
- أقل تكلفة و متوفرة.

III. 3.1. تنظيف الركيزة:

يعتبر تنظيف الركيزة خطوة مهمة جدا (من أجل جودة الشرائح)، و لذلك من الضروري إزالة جميع آثار الشحوم و الغبار و التحقق بصريا من أن سطح الركيزة لا يحتوي على خدوش أو عيوب.

قمنا بصقل الزجاج بورق كاشط و الماء المقطر للحصول على شكل منتظم ، حيث يتم تنظيف الركيزة وفق الخطوات التالية:

1. تنظيف الزجاج بواسطة الورق البصري .
2. وضع الزجاج في حمام ماء مقطر لمدة 5 دقائق.
3. وضع الزجاج في حمام الأسيتون (CH_3COCH_3) لمدة 5 دقائق.
4. وضع الزجاج في حمام ماء مقطر لمدة 5 دقائق.
5. وضع الزجاج في حمام الإيثانول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) لمدة 5 دقائق.
6. وضع الزجاج في حمام ماء مقطر لمدة 5 دقائق.
7. تجفيف الزجاج في فرن (*étuve*) لمدة 10 دقائق في ($T=100^\circ\text{C}$).

4.1.III. إعداد المحلول:

من أجل ترسيب الطبقات الرقيقة من أكسيد النيكل على ركائز الزجاج اعتمادا على طريقة الترسيب الدوراني، نحضر محلول أولي باستخدام نترات النيكل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، بإضافة قطرات من حمض كلور الماء (HCl) كمحفز، و خلط المحلول لمدة ساعة على الأقل للحصول على محلول متجانس، في درجة حرارة $T = 60^\circ\text{C}$ من أجل تسريع الذوبان.

الخصائص الفيزيائية لنيترات النيكل:

- ✓ المظهر: بلورات صلبة بيضاء عديمة الرائحة .
- ✓ الصيغة الجزيئية: ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
- ✓ الكتلة المولية: 290.7949 g/mol .
- ✓ الكثافة: 2.05 g/m^3 .
- ✓ نقطة الانصهار: $T=56.7^\circ\text{C}$.



الشكل (3.III): صورة للمحاليل المحضرة (الوزن+الخلط).

تم إذابة نيترات النيكل وفقا للنسب المولية محددة، كما تم اختيار الماء المقطر و الإيثانول كمادة مفاعلة (كمذيب) لتوفير ذرات الأكسجين، و لضمان الذوبان يستخدم خلط مغناطيسي لمدة 10 دقائق يترك لفترة زمنية مناسبة من عدم وجود أي رواسب والتأكد من ذوبان المادة بالماء المقطر بشكل تام و بعد إكمال عملية الإذابة يتم الحصول على محلول اكسيد النيكل، للحصول على الوزن المطلوب إذابته نستعمل العلاقة التالية:

$$m = M C V \quad (III.1)$$

m: كتلة نيترات النيكل(g).

M: الكتلة المولية لنيترات النيكل (g/mol).

C: تركيز المحلول (mol/l).

V: حجم المحلول (ml).

الجدول (III.1): المقادير الفيزيائية المستعملة في تحضير المحاليل.

عدد مرات الطلاء	الكتلة (g)	الحجم (ml)	التركيز المولي (mol/l)	اسم العينة	المتغيرات الطريقة
12	4.652	20	0.8	A	الترسيب الدوراني
14	4.652	20	0.8	B	
16	4.652	20	0.8	C	
18	4.652	20	0.8	D	
20	4.652	20	0.8	E	

III.1.5. الظروف التجريبية:

الهدف من هذا العمل هو دراسة خصائص الشرائح الرقيقة أكسيد النيكل (NiO) بدلالة عدد الطبقات، تم اختيار شروط الترسيب على أساس الأعمال السابقة.

✓ طريقة الترسيب الدورانية (Spin-coating):

في هذه الطريقة تم صب قطرات من محلول أكسيد النيكل على ركيزة زجاجية تدور بسرعة فيتوزع المحلول على الصفيحة بفعل قوة الطرد المركزي وبعد مدة معينة يتم وضع الشريحة في فرن ثم يتم إخراج الشريحة و إعادة العملية وفق عدد طبقات المراد الحصول عليها.

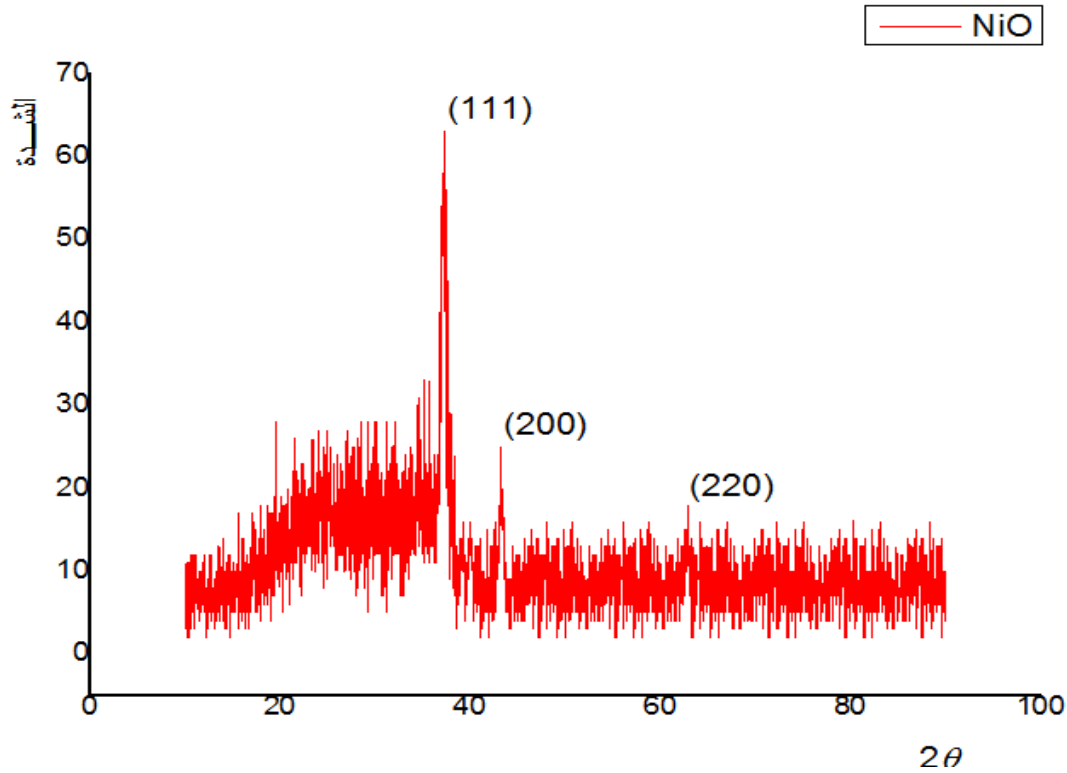
III.2. الدراسة التحليلية:

III.2.1. الخصائص البنيوية:

لدراسة الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة استعملنا جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) لجامعة الجلفة، الأشعة X المستخدمة في هذا الجهاز تم توليدها انطلاقاً من مصدر الإشعاع CuKα ذات طول موجي ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ولدراسة تأثير عدد الطبقات على الخصائص البنيوية قمنا بتحضير عدة عينات بطريقة ترسيب الدوراني.

2.III.1.1. حيود الأشعة السينية :

انطلاقاً من جهاز الانعراج تم الحصول على مخطط حيود الأشعة السينية (DRX) لغشاء أكسيد النيكل (NiO) لتجربة الترسيب الدوراني و الموضح في الشكل (5.III).

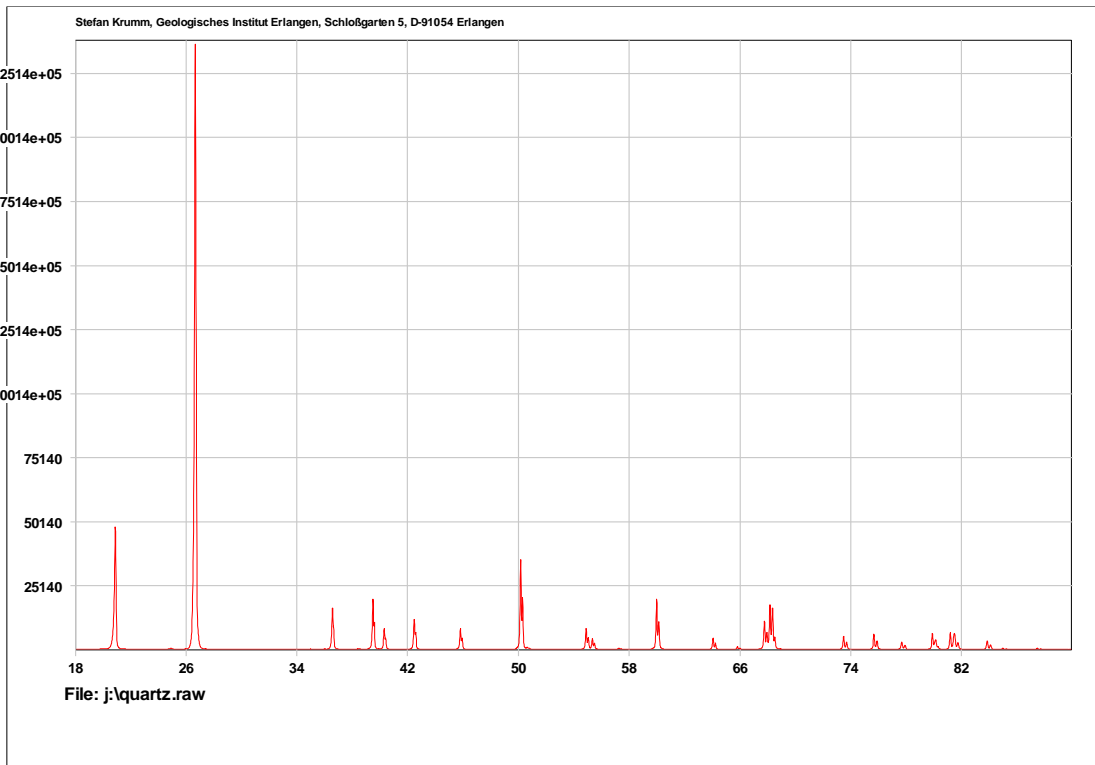


الشكل (4.III): مخطط الانعراج لغشاء أكسيد النيكل (NiO).

إذ بين مخطط الأشعة السينية (DRX) لأغشية (NiO) ظهور عدة أهداب (Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بان تتداخل تداخلا بناءاً عند توفر شرط براغ.

❖ مخطط الانعراج لمسحوق الكوارتز:

قمنا باستعمال مخطط الانعراج للكوارتز من جهاز انعراج الأشعة السينية التي قمنا بتمرير العينة عنه و لقد اخترنا الكوارتز كمخطط مرجعي الممثل في الشكل (5.III). نتائج التحليل مخطط الكوارتز مدونة في الجدول.



الشكل (5.III): مخطط الانعراج لمسحوق لكوارتز.

الجدول (2.III): خصائص مختلف الأهداب لمخطط الانعراج للكوارتز.

h	k	l	$2\theta_g$ Bragg	$2w_g$	β_g	Φ_g
1	0	0	20.843	0.051	0.069	0.739
1	0	1	26.631	0.055	0.066	0.833
1	1	0	36.529	0.050	0.059	0.847
1	1	1	40.276	0.059	0.070	0.843
2	0	0	42.440	0.065	0.077	0.844
1	1	2	50.126	0.070	0.085	0.823
0	0	3	54.854	0.071	0.083	0.855
2	1	1	59.947	0.072	0.088	0.818
1	1	3	64.019	0.080	0.096	0.833
2	0	3	68.133	0.079	0.095	0.831
1	0	4	73.461	0.089	0.012	0.795

2	1	3	79.884	0.097	0.119	0.815
3	1	0	81.471	0.121	0.141	0.858
3	1	1	83.803	0.123	0.149	0.825
3	1	2	90.793	0.131	0.160	0.819
1	0	5	94.633	0.121	0.146	0.829

III.2.1.2. تحديد البنية البلورية:

لتحديد البنية البلورية نستخدم برنامج Digvol وهو عبارة عن برنامج يحتاج الى عدد معين من زوايا انعراج التي توافق الشدة الاعظمية

ثوابت الخلية:

$$a=b=c=4.17362 \quad \text{VOLUME} = 72.70$$

النظام البلوري:

المكعب (C U B I C S Y S T E M)

الجدول (3.III): ثوابت الخلية المتحصل عليها ببرنامج Digvol.

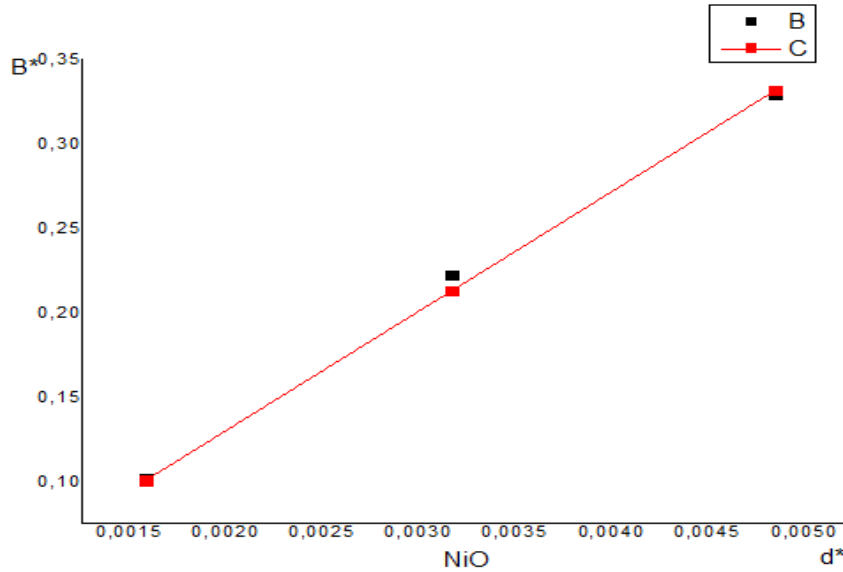
H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH
1	1	1	2.41004	2.41015	-0.00011	37.280	37.278	0.002
2	0	0	2.08744	2.08719	0.00025	43.310	43.315	-0.005
2	2	0	1.47573	1.47577	-0.00004	62.930	62.928	0.002

M(N) و F(N) تمثل مدى دقة القياس المعرفة بمعاملات الصحة وهي أساسية لاختيار الحل الأقرب للحقيقة.

```
* NUMBER OF LINES
.- LINES INPUT      = 8
.- LINES INDEXED    = 8
.- LINES CALCULATED = 21
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES
                                <Q> =0.3173E-04
                                <DELTA(2-THETA)> =0.2532E-02
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01
* FIGURES OF MERIT
  1.- M( 8) = 861.5
  2.- F( 8) = 150.5(0.0025, 21)
```

❖ تمثيل مخطط ويليامسون هول:

الشكل (6.III) يمثل مخطط ويليامسون هول لأكسيد النيكل حيث نلاحظ أن المنحنى عبارة عن خط مستقيم مائل لا يمر بالمبدأ ومنه نستنتج أن العينة متأثرة بالبعد والإجهاد.



الشكل (6.III): مخطط ويليامسون هول.

قيم معامل فورييه الحقيقية والخيالية للدالة الحقيقية لأهداب الانعراج المتحصل عليها بطريقة LWL مدونة في الجدول (4.III).

الجدول (4.III): قيم معامل فوريي الحقيقية والخيالية للدالة الحقيقية لأهداب الانعراج.

Pic (111)		Pic (200)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$	$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	.0000000E+00	.1000000E+01	.0000000E+00
.7705113E+00	.6898249E-01	.9904332E+00	.31712889E-01
.5410225E+00	.3579661E+00	.9808664E+00	.54660372E-02
.3280264E+01	.3776592E+00	.6574289E+00	.26498136E-01
.1027679E+01	.3997014E+00	.6567455E+00	.27449124E-01
.3419558E+00	-.1705568E-01	.4402471E+00	.55695322E-01
.2777997E+00	-.1650563E+00	.4693688E+00	.22430343E-01
.2160488E+00	-.1812489E+00	.3066130E+00	.17661060E-01
.1037671E+00	-.2318554E+00	.4426255E+00	.98451538E-02
.5559306E-01	-.2227216E+00	.1854831E+00	.53595288E-02
-.2229756E+00	-.7487697E-01	.1827625E+00	.76452257E-02
-.2096238E+01	-.1069995E+00	.3436303E-01	.28121338E-01
-.1514565E+00	-.2140197E+00	.3557154E-01	.52427686E-01
-.5113665E-01	-.2044303E+00	-.1953108E-01	.72212219E-01
-.1285602E-01	-.2266345E+00	.8950465E-02	.81854732E-01
.3917903E-01	-.1411061E+00	-.1992086E-01	.52976202E-01
.1566858E+00	-.1342006E+00	.3346728E-01	.28386589E-01
.1553401E+00	-.1016425E+00	.9057643E-01	.34954725E-02
.1661709E+00	-.1287702E-01	.1248662E-01	-.54061885E-02
.1333206E+00	.5085219E-02	.6725188E-01	.60204735E-02
.1438632E+00	.6261581E-01	-.3392851E-01	.38077410E-01
.1234627E+00	.8271287E-01	-.3055040E-01	.7907312E-01
1029753E+00	.5938829E-01	-.2461970E-01	.1763081E+00
.9609693E-01	.4233279E-01	.1188280E-01	.1737177E+00
.9072274E-01	-.3379958E-01	-.5951970E-01	.1628636E+00
.7976873E-01	-.4443190E-01	.1188022E-01	.8405174E-01
.4649786E-01	.4681242E-02	-.2461597E-01	.2834109E-01
.2525250E-01	-.4817184E-01	-.3055331E-01	-.3531647E-01
.1695569E-01	-.4259422E-01	-.3392490E-01	.5932082E-02
-.2466099E-01	-.5249358E-03	-.3819629E-01	-.7724136E-02
-.3183764E-01	-.2987206E-02		
-.3210577E-01	-.2211442E-02		
-.1202059E-01	-.2160255E-01		
.1215521E-02	-.2107343E-01		
.1356611E-01	-.1319828E-01		
-.2288560E-02	-.1650717E-02		
.9377314E-02	.2071404E-02		
.2718280E-01	.5041110E-02		
.8442455E-02	.3325824E-02		
.4975513E-02	.2186376E-02		

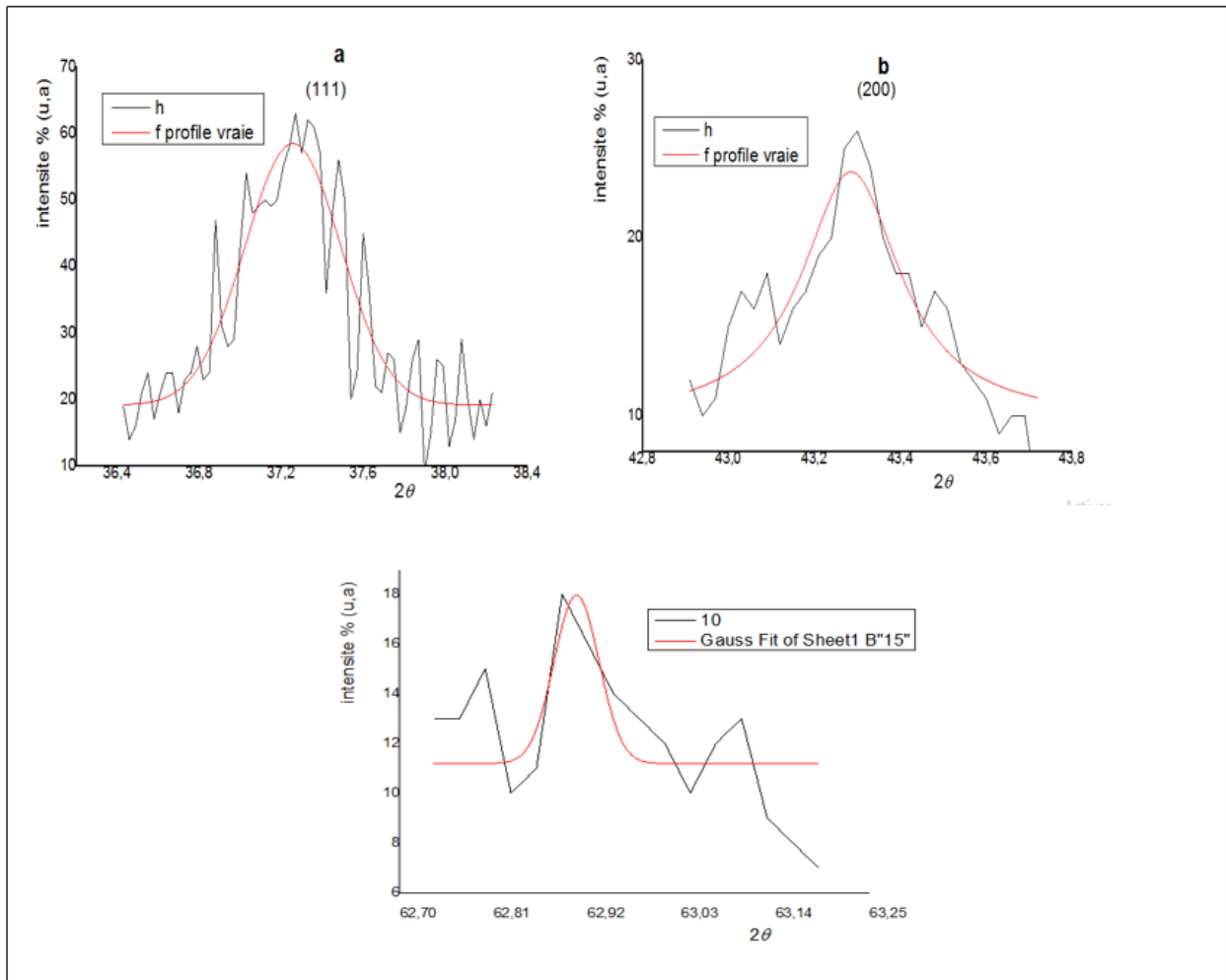
III.1.2.3. حساب الدالة الحقيقية *profil vrai* لأهداف مخطط الانعراج:

الشدة الأعظمية والعرض التكاملي للعينة تم الحصول عليها انطلاقاً من برنامج WinFit، WinPlotr. نتائج الحساب مدونة في الجدول التالي:

الجدول (III.5): متغيرات الدالة الحقيقية لغشاء أكسيد النيكل (NiO).

$2\theta_M$	37.28	43.31	62.93
I_{\max}	480.97	435.16	456.64
FWHM (2ω)	0.346	0.326	0.398
Largeur intégrale β	0.475	0.437	0.471
β - gauche	0.220	0.225	0.217
β - droite	0.342	0.289	0.254

استعمال طريقة Stoks تسمح لنا بالحصول على الهدف الحقيقي. الشكل (III.7) يمثل على الترتيب الهدف الحقيقي للقيم (111)، (200)، (220) الموافق للزوايا على الترتيب: $(2\theta = 37.28^\circ)$ ، $(2\theta = 43.31^\circ)$ ، $(2\theta = 62.93^\circ)$.



الشكل (III.7): يمثل الهدب الحقيقي للقمم a:(111) b:(200) c:(220)

ويعود سبب استخدام القمم المصححة لأخذ قيم β وعدم استخدام النتائج المتحصل عليها مباشرة من انعراج الاشعة السينية الى عدة أسباب منها (عامل درجة الحرارة، عامل التعددية، عامل لورانز.....).

III.4.1.2. حساب حجم الحبيبي و الإجهاد بطريقة ويليام صون هول و

شيرر:

III.4.1.2.1. طريقة وليام صون - هول Williamson-Hall:

يمكننا حساب البعد الحبيبي باستعمال معادلة وليام صون - هول (Williamson-Hall L_{W-H}) التي تأخذ بالحسبان الانفعال المجهري (Micro strain) للشبكة البلورية:

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = 1/LW - H + [DF \frac{\sin\theta}{\lambda}] \quad (2.III)$$

حيث:

D_F : الانفعال المجهرى (microstrain) للحبيبات.

L_{W-H} : البعد الحبيبي (nm).

β : أقصى عرض عند منتصف القمة (rad).

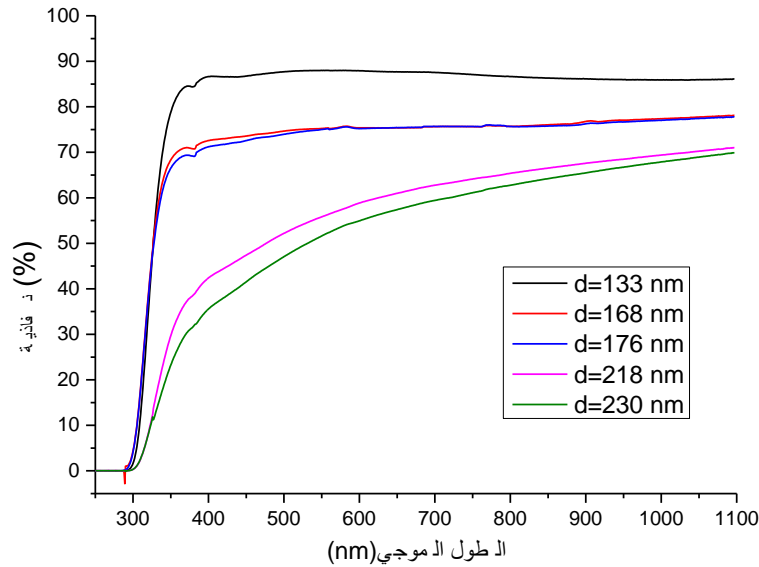
θ : زاوية سقوط الأشعة السينية (deg).

ويتم إيجاد معدل بعد الحبيبات بالرسم البياني ($\frac{\sin\theta}{\lambda}$) على محور الفواصل (X) و ($\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}$) على محور الترتيب (Y) بحيث يمكن استخراج قيمة L_{W-H} بعد الحبيبات من خلال التقاطع مع محور الفواصل و قيمة الإجهاد تمثل الميل.

		Value	Standard Error
B	Intercept	-0,00598	0,01224
	Slope	69,77213	3,53116
C	Intercept	-0,01154	1,83067E-9
	Slope	70,71942	5,28233E-7

❖ النفاذية:

يمثل الشكل التالي تغير النفاذية بدلالة الطول الموجي للطبقات أكسيد النيكل ضمن مدى الأطوال الموجية (200nm _ 1100nm).



الشكل (8.III): النفاذية لأفلام NiO الرقيقة

من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن طبقات أوكسيد النيكل ذات سمكات مختلفة تمتلك نفاذية عالية في منطقة الطيف المرئي (400nm - 800nm) تتراوح ما بين (63.93% - 88.44%).

نلاحظ بزيادة السمك تتناقص النفاذية الشكل (8.III) ويرجع السبب في ذلك إلى إن السمك الكبير يؤدي إلى زيادة الامتصاص البصري وذلك زيادة توهين جزء كبير من الاشعاع الساقط على الغشاء وذلك نتيجة زيادة عدد الذرات، التي تؤدي إلى تزايد عدد الفوتونات الممتصة لكي تنتقل هذه الالكترونات من مستوى طاقي اقل إلى مستوى طاقي أعلى، وكذلك يعود سبب نقصان النفاذية إلى العيوب السطحية و خشونة السطح حيث هذين الأخيرين يعملان على تشتت الاشعاع الساقط . [1]

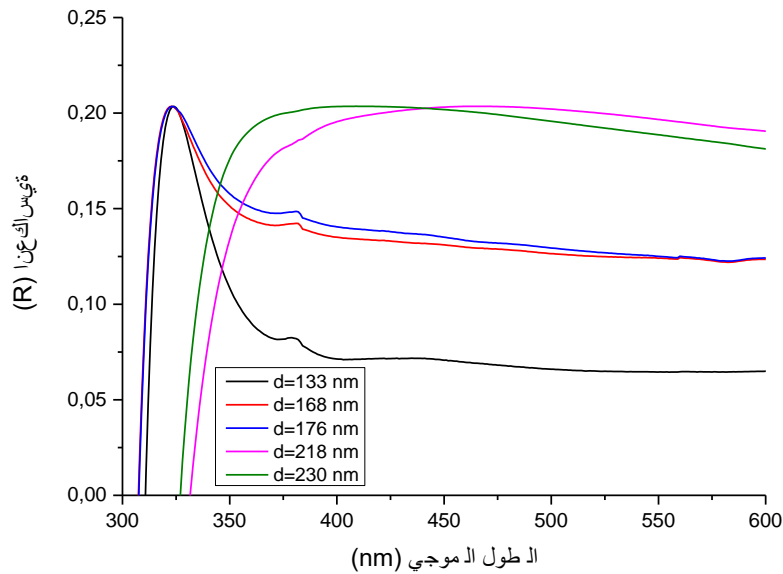
وتحدث زيادة النفاذية تدريجيا عند الأطوال الموجية الطويلة ثم تثبت لان الامتصاص طبقات NiO تقل بزيادة الطول الموجي.

❖ معامل الانكسار:

مؤشر الانعكاس n هو معلومة مهمة لتوصيف المواد البصرية ويوفر معلومات قيمة لمواد بصرية أكثر كفاءة، يمكن حساب مؤشر الانكسار (n) باستخدام الصيغة التالية:

$$n = \frac{(1+R)}{(1-R)} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2} \quad (3.III)$$

حيث n هو مؤشر الانكسار، R هو الانعكاس، و K هو معامل الخمود للأفلام الرقيقة NiO. يمثل الشكل (9.III) معامل الانكسار بدالة طول الموجة للنطاق الطيفي 600-300 نانومتر لأفلام الرقيقة NiO.



الشكل (9.III): الانعكاسية لأفلام NiO الرقيقة بدلالة الطول الموجي.

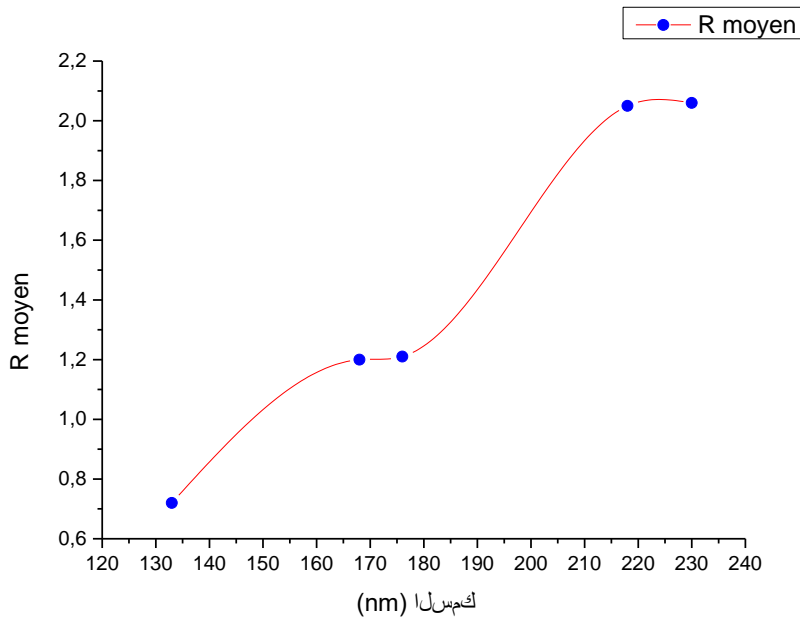
و قد أظهرت النتائج أن معامل الانكسار يكون متزايد عند الأطوال الموجية القصيرة و يعود ذلك لامتصاص الضوء في حدود الحبيبات الى أن يثبت عند الأطوال الموجية الطويلة و يحدث ذلك نتيجة الانعكاسات الداخلية المتتالية [2].

تم أخذ القيمة المتوسطة لمعامل الانكسار في المجال المرئي عند درجات الحرارة المدروسة و تم تسجيل القيم في الجدول الآتي:

الجدول (6.III): قيم الانعكاسية بدلالة السمك

السمك (nm)	الانعكاسية (R)
133 nm	0.72
168 nm	1.20
176 nm	1.21
218 nm	2.05
230 nm	2.06

من خلال الشكل (10.III) نلاحظ بأنه كلما زاد السمك تزيد الكثافة الذرية للطبقة و بالتالي يقل انكسار الضوء في المادة. [3]



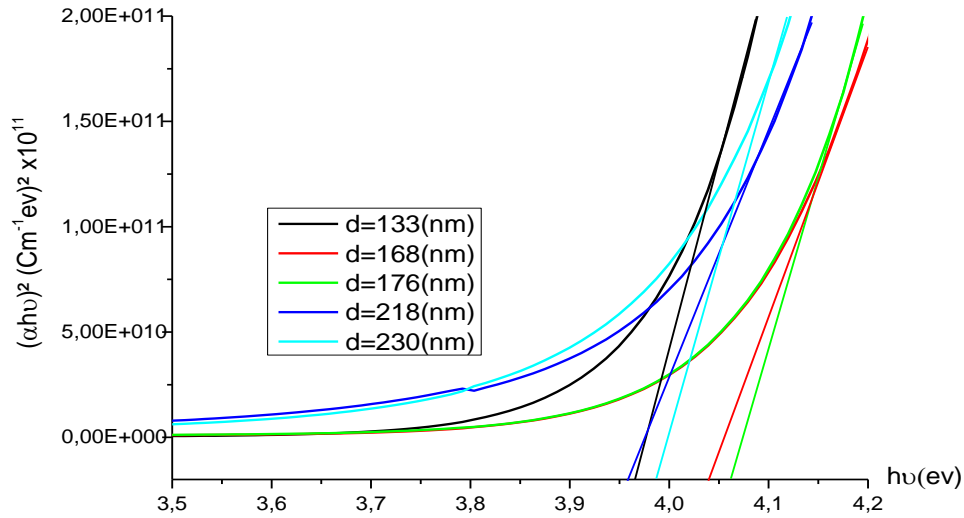
الشكل (10.III): معامل الانعكاسية لأفلام NiO الرقيقة بدلالة السمك.

5.1.2.III فجوة الطاقة البصرية E_g :

تم حساب قيمة فجوة الطاقة للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة لطبقات NiO عند درجات حرارة مختلفة للمسند وذلك باستخدام العلاقة (3.III):

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (3. III)$$

حيث تم رسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون الساقط $(h\nu)$ ويرسم المماس للجزء المستقيم للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون حيث $(\alpha h\nu)^2 = 0$. نقطة التقاطع تمثل قيمة فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة كما هو موضح في الشكل (11.III):



الشكل (11.III): منحنيات توضح فجوة الطاقة لطبقات NiO عند سمك مختلف.

نلاحظ أن هناك تغير في قيمة فجوة الطاقة وتتراوح قيمتها بين (3.95 - 4.06). يمكن تفسير زيادة فجوة الطاقة عند 133، 168، 176، يحدث إزاحة لحافة الامتصاص نحو الطاقة العالية، ويرجع هذا التزايد في قيمة فجوة الطاقة (الفاصل الطاقي) الى فعل Burstien-Moss. إذ أن المستويات القريبة من حزمة التوصيل تكون ممتلئة بالالكترونات لذلك فإن الالكترونات تحتاج لطاقة اكبر للانتقال فيبدو وكان فجوة الطاقة تزداد [4] [5].

الجدول (7.III): قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل NiO

D (nm)	133	168	176	218	230
E _g (ev)	3.90	4.04	4.01	3.90	3.93

من خلال الجدول (7.III) نلاحظ أن قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة لNiO تتوافق تماما مع القيم التي تم الحصول عليها في البحوث المنجزة حيث تتراوح بين

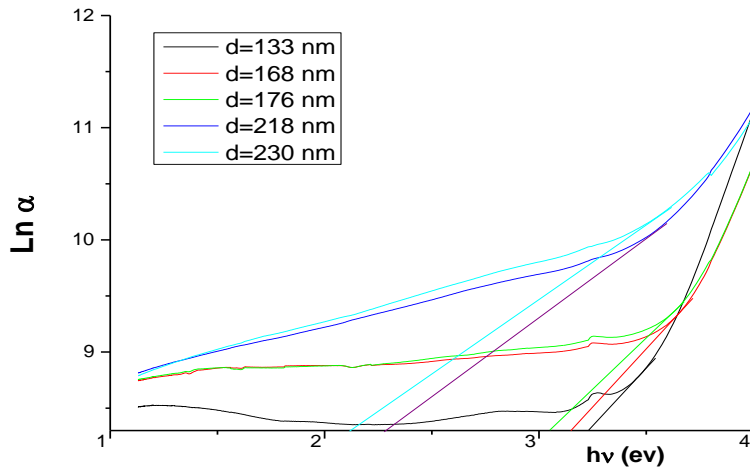
eV (3.2 - 4.06)، [6] حيث يفسر انخفاض النطاق الممنوع مع زيادة عدد الطبقات بتكوين مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة بالقرب من حزمة التوصيل و بالتالي امتصاص الفوتونات ذات الطاقات القليلة. [7]

6.1.2.III. ذبول طاقة أورباخ Eu:

تم حساب طاقة أورباخ لطبقات أكسيد النيكل باستخدام العلاقة (10.III):

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right)} \quad (10. III)$$

Eu: تمثل عرض المستويات الموضعية ضمن فجوة الطاقة (طاقة أورباخ) وتساوي مقلوب الميل المستقيم الناتج عن رسم العلاقة البياني $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون $(h\nu)$. إن هذه المنطقة ناتجة عن حدوث الانتقالات من المستويات الموضعية عند قمة عصابة التكافؤ الى المستويات الممتدة عند أسفل عصابة النقل. [8]



الشكل (12.III): طاقة أورباخ لسلك الطبقات الرقيقة.

الجدول (4.III): قيم أورباخ لطبقات NiO بدلالة السلك.

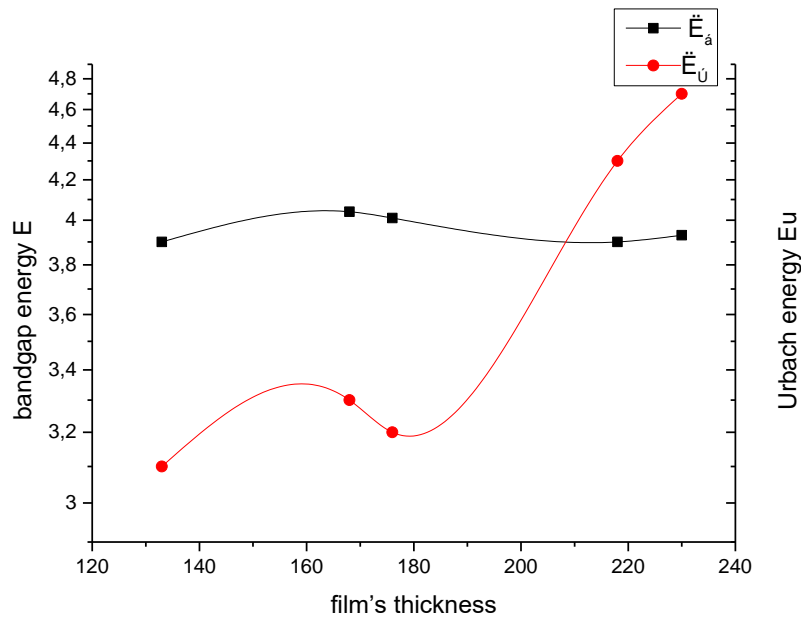
D (nm)	133	168	176	218	230
Eu (ev)	0.30	0.33	0.321	0.43	0.47

يتبين من الشكل ان هناك تغير في قيمة طاقة أورباخ حيث نجد ان اعلى قيمة لها عند سلك 230 ويعود ذلك لكثرة وجود العيوب البلورية بالطبقة بينما اقل قيمة لها عند سلك 133 وذلك لقلة العيوب البلورية بالعينة وتبلور وانتظام الشبكة البلورية. حيث تعتبر طاقة أورباخ

بانها طاقة ضائعة نتيجة العيوب البلورية. كلما كانت طاقة اورياخ تزداد بزيادة سمك الطبقة أي انها تؤدي الي نقصان تبلور المادة. [9]

7.1.2.III. طاقة اورياخ وفجوة الطاقة:

الشكل (13.III) يوضح العلاقة بين طاقة اورياخ E_u وفجوة الطاقة E_g وهي علاقة عكسية. زيادة في فجوة الطاقة يقابلها نقصان في طاقة اورياخ حيث أحسن قيمة لفجوة الطاقة وادنى قيمة لطاقة اورياخ عند سمك 133 كما ان اعلى قيمة لطاقة اورياخ وادنى قيمة لفجوة الطاقة عند سمك 230 ويعود هذا الاختلاف لمدى تجانس الطبقة ومدى وجود العيوب البلورية اذ ان زيادة فجوة الطاقة تنشأ بسبب Burstien-Moss وزيادة العيوب البلورية تؤدي الي زيادة طاقة اورياخ.



الشكل (13.III): العلاقة بين طاقة اورياخ E_u وفجوة الطاقة E_g .

مراجع الفصل الثالث

مراجع باللغة العربية:

[1] أ.د.علاء الدين عبد الله النعيمي، أ.م.د.مسلم فاضل جواد الزبيدي، زهراء حسين حياة"دراسة الخواص البصرية لأغشية ستانيت كادميوم Cd_2SnO_4 الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري"،مجلة الهندسة و التكنولوجيا، المجلد 27 ، ع 4 قسم العلوم التطبيقية، جامعة بغداد، 2009 ،ص446.

مراجع باللغة الفرنسية:

[2] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, Thin Solid Films 518 (2009) 1082– 1084.

[3] D. Hu, Y. J. Liu, H. S. Li, X. Y. Cai, X. L. Yan And Y. D. Wang," Effect Of Nickel Doping On Structural, Morphological And Optical Properties Of Sol– Gel Spin Coated Zno Films", Materials Technology, Vol 27 , P 243 ,(2012) .

[4] Bahi Azzououm Ahmed" Etude des couches minces du monoxyde de nickle NiO" Mémoire 2014., Université D'ORAN.de Magister

[5] D. Hu, Y. J. Liu, H. S. Li, X. Y. Cai, X. L. Yan And Y. D. Wang," Effect Of Nickel Doping On Structural, Morphological And Optical Properties Of Sol– Gel Spin Coated Zno Films", Materials Technology, Vol 27, P 243 ,(2012) .

[6] H. S. Bahidh, "Optical and Structural Properties of (ZnO - SnO₂) and their Mixture Prepared by Chemical Spray Pyrolysis" M.Sc. Thesis. College of Science for Women of University of Baghdad, (2009).

[7] R. Ferro and J. A. Rodriguez, "Study of Some Optical Properties of CdO:F Thin.) Films", J. Phys. State. Sol. (b), vol. 220, P. 299, (2000).

[8] Abdelghani, L., Said, L., Said, B., & Okba, B. (2022). Spin coating method deposited nickel oxide thin films with various film thicknesses. *Journal of Chemical Research*, 46(1), 1747519.

[9] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jlassi, "Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO thin films prepared by spray ultrasonic", (2014)., p. 61-69,Vol. 70

الخاتمة العامة

تناول هذا البحث تطوير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO)، على مساند زجاجية، حيث درسنا تأثير عدد الطبقات لمحلول ذو تركيز (0.8 mol /l) المحضر بتقنية الترسيب الدوراني، على الخصائص البنيوية و الضوئية بغية معاينة الأغشية المرسبة، و من أجل ذلك تم الاستعانة بأجهزة مختلفة وبرامج محاكاة و هي: جهاز انعراج الأشعة السينية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية، و طريقة LWL وبرنامج Digvol.

أظهرت النتائج من خلال مخطط انعراج الأشعة السينية (DRX) أن هذه الأغشية المحضرة انطلاقاً من أكسيد النيكل لها بنية بلورية مكعبة، كما أظهر مخطط ويليامسون هول W-H إن العينات متأثرة بالبعد الحبيبي و الإجهاد وأكد ذلك من خلال معاملات فورييه.

لإيجاد قيمة البعد الحبيبي استعملنا طريقة ويليامسون هول لان هذه الأخيرة تفصل تأثير الإجهاد في العرض التكاملي للهدب B على عكس علاقة شيرر حيث تم إيجاد قيمة البعد 469.77 و الإجهاد 70.71% .

سمحت الدراسة الضوئية بتسجيل طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (100-1200) nm، بينت هذه النتائج أن أكسيد النيكل (NiO) يملك نفاذية عالية تصل قيمتها في المجال المرئي الى 88.44% ، و نلاحظ انخفاضها مع زيادة عدد الطبقات، و هذا يعود الى الزيادة في سمك الطبقات و منه زيادة الامتصاص. كما مكنت من معرفة التغيرات التي عرفها الفاصل الطاقي (E_g)، و تكون بالنقصان تبعاً لزيادة عدد الطبقات نتيجة تكوين مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة بالقرب من حزمة التوصيل أو بالزيادة يحدث إزاحة لحافة الامتصاص نحو الطاقة العالية، ويرجع هذا التزايد في قيمة فجوة الطاقة (الفاصل الطاقي) الى فعل Burstien-Moss. إذ أن المستويات القريبة من حزمة التوصيل تكون ممتلئة بالالكترونات لذلك فإن الالكترونات تحتاج لطاقة اكبر للانتقال فيبدو وكان فجوة الطاقة تزداد، أما طاقة اوريباخ Eu نجد ان اعلى قيمة لها عند سمك 230 ويعود ذلك لكثرة وجود العيوب البلورية بالطبقة بينما اقل قيمة لها عند سمك 133 وذلك لقلة العيوب البلورية بالعينة وتبلور وانتظام الشبكة البلورية. حيث تعتبر طاقة اوريباخ بانها طاقة ضائعة نتيجة العيوب البلورية. كلما كانت طاقة اوريباخ تزداد بزيادة سمك الطبقة أي انها تؤدي الي نقصان تبلور المادة.

في نهاية هذا العمل يبقى الأمل قائماً في استمرار عملية البحث العلمي الفعال في ميدان الأغشية الرقيقة، و يمكن تقديم نتائج أفضل و ذلك باستعمال تقنيات جديدة لتعرف على

التأثير الذي يبيده زيادة عدد الطبقات لأكسيد النيكل (NiO) و أحداث تغيرات مختلفة كالعامل على التغير في درجة الحرارة عند تراكيز و عدد طبقات أخرى، قصد الحصول على أغشية رقيقة بموصفات جيدة.

الملخص

أكسيد النيكل (NiO) هو شبه موصل من عائلة مواد الأكاسيد الشفافة الموصلة (TCO) من نوع P ذو خصائص فيزيائية هامة وهو ما يجعلها أكثر المواد استعمالاً في مختلف المجالات مثل: الالكترونات الضوئية و الخلايا الكهروضوئية.....الخ. في هذا العمل قمنا بتحضير طبقات رقيقة بتركيز 0.8mol/l على ركائز زجاجية وذلك بإذابة نيترات النيكل ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) في الايثانول عن طريق تقنية الترسيب الدوراني في المختبر البيداغوجي. والهدف من عملنا هو دراسة البنية المجهرية بطريقة ويليامسون هول ودراسة تأثير عدد الطبقات على مختلف الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة.

أظهرت قياسات الأشعة السينية من خلال مخطط الانعراج أن الأغشية المحضرة ذات تركيب بلوري مكعب، وكذلك تم حساب كل من الحجم الحبيبي 69.77 \AA و التشوه 69.77% بطريقة ويليامسون هول وبواسطة طريقة وراڻ افرباخ.

بينت قياسات الأشعة المرئية و الفوق بنفسجية من خلال تسجيل طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (200-1100) nm، إن النفاذية تتناقص بزيادة عدد الطبقات. في المقابل زيادة في فجوة الطاقة وقد وجد أنها تتراوح في حدود $(3.9 - 4.04) \text{ eV}$.

الكلمات المفتاحية: أكسيد النيكل، تقنية الترسيب الدوراني، عدد الطبقات، طريقة ويليامسون هول، النفاذية، وطريقة وراڻ افرباخ.

Summary

Nickel oxide (NiO) is a semiconductor of the P-type transparent oxide family (TCO) with important physical properties, which makes it the most widely used material in various fields such as: photoelectrons and photovoltaic cells..... etc. In this work, we prepared thin layers with a concentration of 0.8 mol/l on glass substrates by dissolving nickel nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.) in ethanol by means of rotational deposition technique in the pedagogical laboratory. The aim of our work is to study the microstructure by Williamson-Hall method and to study the effect of the number of layers on the various physical properties of the thin layers.

The X-ray measurements using the diffraction scheme showed that the prepared films have a cubic crystal structure, as well as the grain size 69.77 Å and the distortion of 69.77% by Williamson-Hall method and Wran Averbach method.

Visible and ultraviolet measurements, by recording the transmittance spectrum of the wavelength range (200-1100 nm), showed that the transmittance decreases with increasing number of layers. In contrast, an increase in the energy gap was found to range in the range of eV (4.04-3.9).

Key words: nickel oxide, rotational deposition technique, number of layers, Williamson-Hall method, permeability, and Wran-Ferbach method.