

جامعة ملحد خضر بسكرة  
كلية العلوم الدقية وعلوم الطبيعة والحياة  
قسم علوم المادة



# مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة  
فرع الفيزياء  
تخصص فيزياء المادة المكثفة  
رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:  
شرون حليلة- جغوبي فطيمة زهرة  
يوم: 28/09/2020

## دراسة الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل المطعم بالغالسيوم (Ga)

### لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. د.	بن رماش السعيد
مقرا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. د.	العافل السعيد
ممتحنا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مس أ	لطرش فريد

السنة الجامعية: 2019-2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# إهداء

إلى من علمني العطاء بدون انتظار إلى من أحمل اسمه بكل افتخار إلى

**والدي العزيز**

رحمه الله وادخله فسيح جناته

ستبقى كلماتك نجوما اهتدي بها اليوم وفي الغد والى الأبد

إلى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي

إلى نبع الحنان

**أمي الحبيبة**

حفظها الله لي

إلى من أرى التفاؤل بأعينهم إلى سندي في الحياة **إخوتي**

إلى الأخوات اللواتي لم تلدهن أمي إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء

والعطاء إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير **صديقاتي**

**(شهرزاد-أسيا-زكية-وداد-وفاء-حليمة-خلود)**

جغوي فطيمة زهرة

# اهداء

إلى من كان سندي إلى من أفنى عمره في الكد والجهد إلى من رباني  
فأحسن تربيتي إلى معلمي الأول فالحياة، إلى من ابتهج سرورا لفرحي

إليك **أبي** الغالي

هذا العمل أهدي.

إلى نبع الحنان إلى من وصفت تحت قدميها الجنان إلى من وهبني كل  
العطاء التي سهرت وصبرت في شدائدي، إلى مثلي الأعلى فالصبر والإيمان  
بالقدر كيفما كان، حفظها الله وجزاها عني خير الجزاء فالدارين

إليك **أمي** الحبيبة

هذا العمل أهدي.

إلى الذين تقاسموا معي حلو الحياة ومرها، إلى الشموع التي أضاءت البيت،  
إخوتي، (عايدة وزوجها، إبراهيم، موسى، أمينة، يوسف)

إلى كل **أقاربي**، إلى كل **رفقائي** فالدراسة.

شرون حليلة

# شكر وعرفان

قال الله تعالى: ﴿لئن شكرتم لأزيدنكم﴾

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة وأعاننا على أداء هذا  
الواجب ووقفنا إلى انجاز هذا العمل

أتوجز بجزيل الشكر والامتنان إلى كل من ساعدنا من قريب أو بعيد  
على انجاز هذا العمل وفي تدليل ما واجهنا من صعوبات، ونتقدم  
ببالغ الشكر والتقدير للأستاذ الفاضل العاقل السعيد على اقتراحه  
موضوع البحث، وما بذله من جهد ومتابعة مدة الإشراف.

كما نشكر أعضاء اللجنة المتكونة من الأستاذ بن رماش السعيد  
ولطرش فريد على قبولهم مناقشة وتقييم هذا العمل.

كما لا يسعنا أن ننسى من وقف بجانبنا ولم ييخلوا علينا بمد يد العون  
وكل أفراد عائلتي وإلى مسئولي مخبر الفيزياء والكيمياء بجامعة محمد  
خضير

وفي الأخير لا ننسى أساتذة الفيزياء فلهم جزيل الشكر على كل ما  
بذلوه من جهود خلال مشوارنا الجامعي.

## فهرس المحتويات

I	قائمة الأشكال والصور	•
III	قائمة الجداول	•
VI	قائمة الرموز	•
1	المقدمة	•
3	مراجع المقدمة العامة	•
<b>I. الفصل الأول: لمحة عامة عن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).</b>		
5	1- تمهيد	I
6	2- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	I
8	3- أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة	I
8	4- معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة	I
9	5- الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة	I
10	5-1- الخصائص الكهربائية	I
12	5-2- الخصائص الضوئية	I
17	6- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و الحالة المطعمة	I
17	6-1- الحالة الذاتية	I
18	6-2- الحالة المطعمة	I
19	7- تطبيقات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة	I
20	8- أكسيد النيكل (NiO)	I
21	8-1- البنية البلورية لأكسيد النيكل	I
22	8-2- الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل	I
22	8-3- الخصائص الكهربائية	I
23	8-4- الخصائص الضوئية	I
24	8-5- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل	I
25	8-6- تطبيقات أغشية أكسيد النيكل	I
26	9- الغاليوم Ga	I
26	9-1- خصائص الغاليوم Ga	I
27	10- خلاصة	I
28	مراجع الفصل الاول	I

## II. الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

32	1- مقدمة	.II
33	مفهوم الأغشية الرقيقة	.II
33	3 - مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة	.II
34	4- طرق تحضير الأغشية الرقيقة	.II
35	4-1- الطرق الفيزيائية	.II
38	4-2- الطرق الكيميائية	.II
41	5- آليات النمو الأغشية الرقيقة	.II
41	5-1- مرحلة توضع الايونات(التنوي)	.II
42	5-2- مرحلة الالتحام	.II
43	5-3- مرحلة النمو	.II
43	6- تقنيات معاينة الأغشية الرقيقة	.II
44	6-1- قياس سمك الأغشية الرقيقة	.II
45	7- تحديد الخصائص الضوئية	.II
45	7-1- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية(UV-Vis)	.II
51	8- خلاصة	.II
52	مراجع الفصل الثاني	

## III. الفصل الثالث: العمل التجريبي و النتائج

56	1-تمهيد	.III
57	2- تحضير العينات وترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة المحلول الهلامي(sol-gel)	.III
57	2-1- منظومة الطلاء الدوراني ( Spin-coating )	.III
59	2-2- التركيب التجريبي للجهاز	.III
60	2-3- اختيار وتنظيف القواعد الزجاجية	.III
61	2-4- الشروط التجريبية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل	.III
61	2-5- تحضير المحاليل	.III
63	2-6- ترسيب الأغشية الرقيقة	.III
64	3- الخصائص الضوئية	.III
64	3-1 الامتصاصية	.III
65	3-2 النفاذية	.III

66	.....3-3 معامل الامتصاص.....	.III
67	.....4-3 الفاصل الطاقوي Eg.....	.III
69	.....5-3 طاقة اورباخ Eu.....	.III
71	.....6-3 الانعكاسية R.....	.III
72	.....7-3 معامل الخمود K.....	.III
73	.....8-3 معامل الانكسار $n$ .....	.III
74	.....9-3 ثابت العزل.....	.III
77	.....الاستنتاجات.....	
78	.....مراجع الفصل الثالث.....	
80	.....الخاتمة.....	

## قائمة الأشكال و الصور

- 6..... الشكل (1-I): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل.....
- 14..... الشكل (2-I): طيف النفاذية والانعكاسية و الامتصاصية بدلالة الطول الموجي للأكسيد الناقل الشفاف.....
- 17 ..... الشكل (3-I): رسم تخطيطي يوضح مستويات الطاقة  $E_V$ ،  $E_F$ .....
- ..... الشكل (4-I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة فالحالة النقية (a) و المطعمة (b).....
- 18
- 20 ..... الشكل (5-I): تطبيقات (TCO).....
- 21 ..... الشكل (6-I): البنية البلورية لأكسيد النيكل.....
- 22 ..... الشكل (7-I): بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل.....
- 25 ..... الشكل (8-I): تطبيقات أكسيد النيكل (NiO).....
- 34 ..... الشكل (1.II): رسم تخطيطي يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.....
- 36 ..... الشكل (2-II): رسم تخطيطي لتقنية التبخير في الفراغ.....
- 36 ..... الشكل (3-II): رسم تخطيطي المبدأ لاستئصال بالليزر.....
- 36 ..... الشكل (4-II): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر.....
- 37 ..... الشكل (5-II): رسم تخطيط يوضح عمل الرش المهبطي.....
- 39 ..... الشكل (6-II): يوضح التجهير المستعمل في طريقة الترسيب بتقنية رذاذ الانحلال الحراري...
- 40 ..... الشكل (7-II): مخطط لتقنية sol-Gel بطريقة الطلاء الدوراني.....
- 40 ..... الشكل (8-II): مخطط لتقنية sol-Gel بطريقة الغمس.....
- 41 ..... الشكل (9-II): مخطط لمرحلة التنوي لتشكيل شريحة رقيقة.....
- 42 ..... الشكل (10-II): مخطط يوضح مرحلة التجمع (الالتحام) بين النوى.....
- 42 ..... الشكل (11-II): مخطط يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة.....
- 43 ..... الشكل (12-II): مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة.....
- 44 ..... الشكل (13-II): نظام طبقة على ركيزة شفافة.....
- 46 ..... شكل (14-II): رسم توضيحي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة.....
- 48 ..... الشكل (15-II): منحني يمثل تحديد الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل النقي.....
- 58 ..... الشكل (1.III): الخطوات المتبعة في العمل التجريبي.....

- 59 ..... الشكل(2.III): الأجهزة المستعملة في التجربة.
- 60 ..... الشكل(3.III) : القواعد الزجاجية المستعملة في هذا العمل.
- 62 ..... الشكل(4.III) :مادة نترات النيكل.
- 63 ..... الشكل(5.III) :مادة نترات الغاليوم.
- 65 ..... الشكل(6.III):الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل المطعمة.
- 65 ..... الشكل(7.III): طيف النفاذية الضوئية لطبقات أكسيد النيكل المطعمة.
- 66 ..... الشكل(8.III): رسم تخطيطي يوضح مفعول Burstein-Moss.
- المطعمة بالغاليوم. الشكل(9.III):تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية أكسيد النيكل الغير مطعمة
- 67.....
- المطعمة بالغاليوم بنسب مختلفة. الشكل(10.III): فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية أكسيد النيكل الغير مطعمة
- 68 ..... الشكل(11.III): توضيح عرض طاقة اورباخ لطبقات أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالغاليوم بنسب
- 69 ..... مختلفة.
- المطعمة بالغاليوم. الشكل(12.III) : منحنى تغيرات فجوة الطاقة البصرية وطاقة اورباخ بدلالة نسب التطعيم
- 70 .....
- بنسب مختلفة. الشكل(13.III): الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل الغير مطعم والمطعم بالغاليوم
- 71 ..... بنسب مختلفة.
- 72 ..... الشكل(14.III): معامل الخمود لأغشية أكسيد النيكل الغير مطعمة والمطعمة بالغاليوم.
- 73..... الشكل(15.III): معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالغاليوم.
- المطعمة بالغاليوم. الشكل(16.III): الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة
- 74 ..... بالغاليوم.
- المطعمة بالغاليوم. الشكل(17.III): الجزء التخيلي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة
- 75 ..... بالغاليوم.
- المطعمة بالغاليوم بنسب مختلفة. الشكل(18.III): التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالغاليوم
- 76 ..... بالغاليوم بنسب مختلفة.

## قائمة الجداول

- 7.....الجدول(1-I): يوضح بعض أنواع الأكاسيد.....
- 9 .....الجدول (2-I): يوضح معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
- 10 .....الجدول (3-I): يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
- 11 .....الجدول (4-I): عرض الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
- 20 .....الجدول(5-I): الخصائص الرئيسية لأكسيد النيكل.....
- 22 .....جدول (6-I): خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل.....
- 23 .....الجدول(7-I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل.....
- 23 .....الجدول(8-I): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل(NiO).....
- 24 .....الجدول(9-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل.....
- 26 .....الجدول(10-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للغاليوم.....
- 63 .....الجدول(1.III) : نتائج حسابات الكتل اللازمة لتطعيم.....
- 70 .....الجدول(2.III): قيم طاقة اورياخ لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالغاليوم.....

## قائمة الرموز والمصطلحات

English	العربية	
Latin characters	الحروف اللاتينية	✚
Quality factor	معامل الجودة ( $\Omega^{-1}$ )	$F_{TC}$
Transmittance	النفاذية (%)	T
Sheet resistance	المقاومة السطحية ( $\Omega$ )	RS
Thickness	السماك (nm)	d
Band-gap of energy	الفاصل الطاقي (eV)	$E_g$
Electrostatic charge of electron	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (C)	q
Correction coefficient	معامل التصحيح	c
Effective mass	الكتلة الفعالة (Kg)	$m^*$
Velocity	سرعة (m/s)	V
Reflectance	الانعكاسية (%)	R
Absorbance	الامتصاصية (%)	A
Intensity of the transmitted light	شدة الضوء النافذ (%)	$I_T$
Intensity of light incident	شدة الضوء الساقط (%)	$I_0$
Intensity reflected Light	شدة الضوء المنعكس (%)	$I_R$
Intensity Absorbed light	شدة الضوء الممتص (%)	$I_A$
Extinction Coefficient	معامل الإخماد	K
Plank's constant (j.s)	ثابت بلانك	$h$
Concentration of free electrons	تركيز الإلكترونات الحرة ( $cm^{-1}$ )	Ne
Velocity of light	سرعة الضوء ( $3.10^8.m/s$ )	C
Refractive index	معامل الانكسار	n
Plasma frequency	نبضات البلازما (rad/s)	W
Band-gap of the undoped	الفاصل الطاقي للمادة الأساسية (eV)	$E_{g0}$
Interplaner Spacing	المسافة بين المستويات البلورية ( $A^\circ$ )	Dhkl
Energy level (eV)	سوي طاقي	$E_n$
Energy	طاقة أورباخ (eV)	$E_u$
	الكتلة m	Orbach
Mass		(g)
Crystallite size	القد الحبيبي (nm)	D
Molar mass	التركيز المولي (mol/l)	C
Volume	الحجم (l)	V

Ion radius	نصف قطر الأيوني (nm)	r
<b><i>Greek symbols</i></b>	<b>الرموز اليونانية</b>	
Resistivity	المقاومية ( $\Omega.cm$ )	$\rho$
Mobility	الحركية ( $cm/V.s$ )	$\mu$
Conductivity	الناقلية ( $cm^{-1}.\Omega^{-1}$ )	$\sigma$
Carrier life time between two absorption coefficient	زمن الاسترخاء بين تصادمين (s)	$\tau$
wavelength	معامل الامتصاص ( $cm^{-1}$ )	$\alpha$
wavelength Absorption of plasma	الطول الموجي (nm)	$\lambda$
frequency	طول موجة إمتصاص بلازما (nm)	$\lambda_p$
Frequency of plasma vibration	تواتر (1/cm)	$\nu$
angle	تواتر اهتزاز البلازما الالكترونات (1/cm)	$\nu_p$
Width at half maximum intensity	الزاوية ( $^\circ$ )	$\theta$
Light energy	قيمة منتصف عرض أعلى قمة (rad)	$\beta$
<b><i>Abbreviations</i></b>	الطاقة الضوئية (eV)	$h\nu$
Transparent Conductive Oxides	<b>الاختصارات</b>	
Conduction band	الأكاسيد الناقلة الشفافة	<b>TCO</b>
Valence band	عصابة النقل	<b>BC</b>
gallium doped- nickel oxide	عصابة التكافؤ	<b>BV</b>
Ultraviolet	أكسيد النيكل المطعم بالغالسيوم	<b>NiO :Ga</b>
Visible	الفوق بنفسجية	<b>UV</b>
Burstein Moss Effect	المرئية	<b>VIS</b>
Joint Committee on Powder Diffraction Standards	تأثير Burstein Moss	<b>BM</b>
Width at half maximum intensity	البطاقة الدولية القياسية	<b>JCPDS</b>
	عرض منتصف أعلى الشدة	<b>FWHM</b>

مقدمة

أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة إسهاما كبيرا في دراسة أشباه الموصلات والتي بدأ الاهتمام فيها منذ أوائل القرن التاسع عشر، وذلك لما تملكه من مميزات جيدة مثل ناقليتها بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي، وبسبب هذه الخواص كان للمواد الشبه الموصلة أهمية بالغة في التطبيقات التكنولوجية، أعطت هذه التقنية فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية، التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي، من جهة أخرى يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها  $1 \mu\text{m}$  [1].

بدأت دراسة أغشية المواد الشبه شفافة الناقلة منذ 1907 م من قبل العالم (Karl Badeker) الذي عمل على أول غشاء أكسيد الكاديوم [2]، وبعد ذلك لقيت اهتمام الباحثين وذلك بفضل خاصيتين هامتين كونها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي وناقلية كهربائية جيدة [3]، لدى أغشية هذه الأكاسيد نفاذية بصرية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء [4]، كما يمكننا تغيير بعض خصائصها بإضافة كميات ضئيلة من ذرات التطعيم أو الحرارة أو الضوء أو المجال المغناطيسي أو المجال الكهربائي، وهذا ما جعلها عنصرا مهما في العديد من المجالات البحثية والصناعية نذكر منها: الصناعات الكهروضوئية [5] والإلكترونيك والالكترونيات البصرية والبطاريات وشاشات العرض والطلاءات غير العاكسة والمتحسسات الغازية [6] والكثير من التطبيقات الأخرى، بعد هذا توالت الأبحاث في هذا المجال وكانت تتضمن مواد أخرى مثل أكسيد النيكل .

التوسع الكبير في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كالتبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرق تحضير تكون فيها الأجهزة اقل تعقيدا وكلفة تحضير منخفضة [7]، ومن بين طرق التحضير التي أثبتت نجاحها في هذا المجال هي طريقة السائل الهلامي (Sol-gel) بواسطة الطرد المركزي، وقد اخترنا هذه التقنية لإنتاج طبقة رقيقة من أكسيد النيكل الغير مطعم والمطعم بنسب مختلفة بعنصر الجاليوم (Ga) نظرا لسهولة خطواتها، إذ تعد الطريقة الأقل تكلفة والأسرع في عمليات تحضير الطبقات الرقيقة.

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كشوائب تساهم بشكل كبير ومهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة وإحداث تغييرات في البنية البلورية وأخرى على مستوى الناقلية الكهربائية، حيث قامت مجموعة من الدراسات على تطعيم (NiO) وذلك بعدة مواد من بينها (Zn) الذي أدى إلى زيادة التبلور، زيادة النفاذية وزيادة الفاصل الطاقى [8]، كذلك تم التطعيم بالنحاس (Cu) ووجد من خلال حيود الأشعة السينية إن المنتج (111) هو اتجاه النمو المفضل، أيضا تناقص قيمة الفاصل الطاقى بزيادة نسبة التطعيم بالنحاس (Cu) [9]، كذلك التطعيم بالكوبالت الذي أدى إلى نقصان الفاصل الطاقى بزيادة نسبة التطعيم عكس طاقة بلوخ التي تزداد قيمتها تبعاً لزيادة نسبة التطعيم، أما المقاومة السطحية فقد انخفضت قيمتها مما يعني تحسن الناقلية الكهربائية [10]، أما التطعيم بالحديد فقد أدى إلى زيادة النفاذية الضوئية عند التطعيم ومن جهة أخرى شهدت المقاومة السطحية ارتفاعا [11].

الهدف من هذا العمل هو تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل غير مطعم والمطعم بالنسب (1%, 3%, 6%, 9%, 12%) وهذا لدراسة تأثير مختلف نسب التطعيم على الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لهذه الطبقات.

وبذلك نستطيع الإجابة على التساؤل التالي :

- مامدى تأثير عملية التطعيم بالجاليوم على خصائص أغشية أكسيد النيكل؟

- وللإجابة عن التساؤل أعلاه قسمنا هذا العمل في المذكرة إلى ثلاثة فصول:

### الفصل الأول

✓ نتطرق فيه عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة، وشرح الخصائص الفيزيائية (البنوية والبصرية والكهربائية) لهذه المواد، ثم تطرقنا بصفة خاصة لأكسيد النيكل مع ذكر خصائصه وتطبيقاته، وفي الأخير سنعطي نظرة عامة على الغاليوم.

### الفصل الثاني

✓ تطرقنا فيه إلى مفهوم الطبقة الرقيقة وبرز الطرق لتحضير هذه الطبقات بما في ذلك طريقة (Sol-Gel) التي تم استخدامها في تجربتنا، بالإضافة إلى ذكر آلية نمو الطبقة الرقيقة وطرق المعاينة المستخدمة لتحديد الخصائص البنوية، الضوئية والكهربائية لهذه الطبقات.

### الفصل الثالث

✓ يتضمن دراسة تجريبية لتحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل المطعم بنسب مختلفة من عنصر الغاليوم وتحديد خصائص هذه الطبقات حيث سيتم شرح طريقة تحضير المحلول وكذلك مادة التطعيم وفيه أيضا يتم عرض النتائج المتوصل إليها.

## مراجع المقدمة

- [1] S.R Nalage ea, M.A.Chougule a, Shashwati Senb, P.B.Joshia, V.B.Patil”Sol-gel synthesis of oxide thin films and their characterization». Thin solid films 520, 4835-4840, (2012).
- [2] H, Sato, T, Minami, S, Takata and T, Yamada ,Thin Solid Films, 236,27, (1993).
- [3] ب.ك.محمد، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6.
- [4] T. Erslev•Q. Chiang•H. David•F. Wager•J. Cohen•Electronic properties of amorphous zinc tin oxide films by junction capacitance methods. Journal of Non-Crystalline Solids•Vol. 354•N° 19-25•p. 2801•2008.
- [5] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn<sub>1-x</sub>FexO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.
- [6] م.بن خالدي، دراسة بعض الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندية والتكنولوجيا، الحجم 30، العدد6، 2012.
- [7]M . C. Benachour, " Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De Tio2 Dopées A L'erbium, A Différentes Températures Et Epaisseurs ", Mémoire Magistère, Université M'entouré-Constantine, (2011).
- [8] ع، ردينه صديق دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni(1-x) Zn<sub>x</sub>O المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011.
- [9] ف، شاكر هيثم، تأثير التطعيم بالنحاس على الخصائص التركيبية وفجوة الطاقة البصرية لأغشية أكسيد النيكل النانوية المحضرة بطريقة المحلول الغروري، مجلة بابل للعلوم الصرفة والتطبيقية، العدد 6، المجلد 24، صفحة1572، 2016.
- [10] م.عدانكه، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل(NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019.
- [11] ط.مصباحي، ع.دقة، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل(NiO) المطعم بالحديد(Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

# الفصل الأول

لمحة عامة عن الأكاسيد الناقلة

**الشفافية (TCO)**

**1.1. تمهيد:**

اكتشفت ازدواجية الناقلية الكهربائية والشفافية الضوئية في المجال المرئي لأول مرة على أغشية الكاديوم عام 1907 من طرف Karl. BADEAKER، حيث لاحظ بعد تعرض غشاء أكسيد الكاديوم (CdO) للضوء يصبح مظهرها شفاف مع الحفاظ على ناقليتها الكهربائية [1]، تتالت عدة بحوث واكتشافات في الأكاسيد الناقلة الشفافة مع مرور الزمن نذكر منها:

سنة (1954) أول استعمال للأكاسيد الناقلة الشفافة بعد اكتشاف أكسيد الانديوم المطعم بالقصدير ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) من طرف العالم (G. Rupprecht).

سنة (1960) ظهرت المركبات الثنائية مثل ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) واكتشفت بأنها أكسيد ناقلة شفافة جيدة.

بعد سنة (1980) ظهرت المركبات الثلاثية مثل ( $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ) وآخرون.

لقد كانت جل الأكاسيد الناقلة الشفافة أنصاف النواقل من النوع (n)، أما النوع (p) فقد لوحظ عام (1993) من طرف الباحث (H. Sato) مع معاونيه المتمثل في أكسيد النيكل [2]، تعدد الأكاسيد الناقلة الشفافة وتنوع خصائصها جعل منها مادة مثيرة للاهتمام وأساسا للبحث والتطبيقات على جد السواء، فقد سرعت في تطوير عدة مجالات خاصة الخصائص الكهربائية والضوئية والبنوية كذلك.

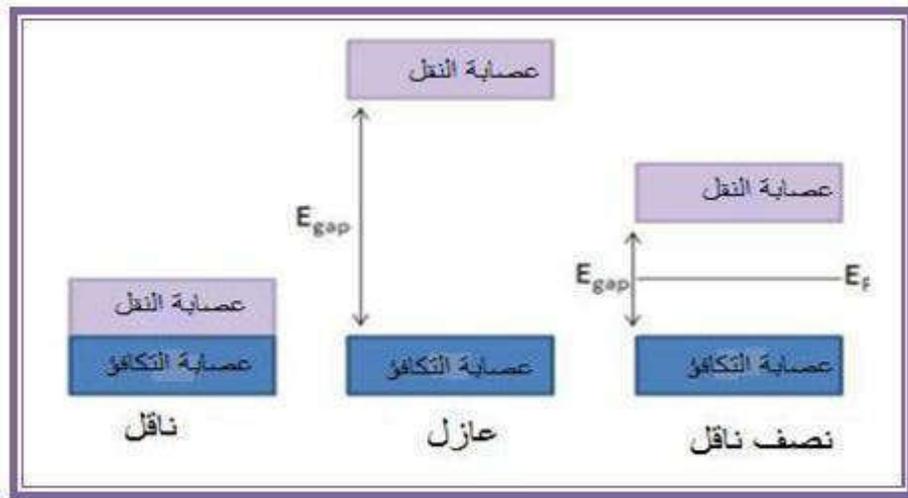
على هذا الأساس سوف نتطرق إلى مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة وبرز تطبيقاتها وأهم خصائصها الكهربائية والضوئية، وسنخرج في الأخير إلى أكسيد النيكل الذي سيكون محل دراستنا في الفصول القادمة.

## I. 2. تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة :

تصنف المواد بالطبيعة بالاعتماد على نظرية عصابات الطاقة إلى ثلاث أنواع، ناقل وعازل وشبه ناقل بحيث:

في النواقل يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC) و عصابة التكافؤ (BV) الذي يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات ، في حين إن للعازل عصابة ممنوعة كبيرة تصل قيمتها حوالي (5eV) تسمى بالفصل الطاقى يرمز له بـ ( $E_g$ ) لا يمكن للإلكترونات فيها الانتقال إلا عند استلامها طاقة كافية مساوية أو أكبر من فصل طاقتها<sup>[3]</sup>.

أما في أشباه النواقل فتكون قيمة فصل الطاقة أقل بكثير منها فالعوازل وتتميز بتأثيرها الكبير بدرجة الحرارة ، بحيث تكون عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق إذ تكون حزمة النقل (BC) فارغة أي لا توجد بها الإلكترونات حرة ، وتكون ناقلة عند الدرجات الحرارة العالية ، أما في حالة درجة حرارة الغرفة ( $27^\circ\text{C}$ ) يكون التيار الناتج ضعيفا ولا يمكن الاستفادة منه وذلك لأن عدد الإلكترونات المكتسبة للطاقة الكافية و المنتقلة لحزمة النقل قليلة وبهذا تكون هذه المواد الشبه موصلة ليست ناقلا جيدا ولا عازلا كذلك<sup>[3]</sup>، الشكل (I-1) مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل<sup>[4]</sup>.



الشكل (I-1): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل<sup>[4]</sup>.

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة والتي يطلق عليها بـ TCO اختصارا لـ (Transparent Conduction Oxide) وهي عبارة عن أكاسيد معادن متكونة من ذرات معدن و ذرات أكسجين ويرمز لها بـ ( $M_xO_y$ ) حيث  $M$  تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و  $O$  الرمز الكيميائي للأكسجين و  $x$  و  $y$  أعداد طبيعية تكون أكاسيد معادن بسيطة إذا كانت تحتوي على معدن واحد مثل ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ )، وتكون مركبة

إذا كانت تحتوي على أكثر من معدن مثل (BaTiO<sub>3</sub>, Cdsb2O<sub>6</sub>, CdIn2O<sub>4</sub>) [5]. تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة فائضا من الالكترونات وهذا راجع إلى عيوب بنيوية سببها فراغات الأكسجين Oxygène (Vacances) الناتجة عن عدم التكافؤ الجزئي (Non-stoichiomet) خلل ستوكيومتري للأكسيد أو التطعيم بالمواد المناسبة [6]. تعتبر TCO من أشباه النواقل المنحطة لأنها تمتلك فائض طاقي عريض ، وهذا يعني إن مستوي فيرمي يكون قريبا جدا من عصابة النقل (BC) ، وقد يكون داخلها في حال ما كان التطعيم عاليا للاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، وهذا يشير إلى أن عصابة النقل تكون مملوءة بالالكترونات في درجة حرارة الغرفة ، مما يجعل إل TCO ناقلة ، بالإضافة إلى امتلاكها فاصل طاقي عريض (Eg>3,1ev) مما يمنعها ن امتصاص فوتونات ذات طاقة اقل من الفاصل الطاقي ويجعلها شفافة للضوء المرئي [7].

تصنف المواد الصلبة بشكل عام من حيث توصيلتها الكهربائية، قد تكون نصف ناقل من نوع (p) إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات (الثقوب) أو تكون نصف نوع (n) حيث حاملات الشحنة الأغلبية هي الالكترونات، والجدول (1-1) يوضح بعض أنواع الأكاسيد [8].

الجدول (1-1): يوضح بعض أنواع الأكاسيد [8].

نوع TCO n	نوع TCO p
WO <sub>3</sub>	NiO
ZnO	PdO
TiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TeO <sub>2</sub>
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ag <sub>2</sub> O
SnO <sub>2</sub>	BaTiO <sub>3</sub>

### I. 3- أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة :

تصنف الأكاسيد الناقلة الشفافة ضمن أنصاف النواقل لما لها من أهمية كبيرة في التطبيقات العلمية وهذا ما يجعلها تتميز بعدة مميزات منها [9]:

- تزداد الناقلية الكهربائية بزيادة درجة الحرارة وتعتبر هذه الميزة من بين الميزات التي تجعلها تختلف عن باقي المواد الناقلة.
- تمتاز بحساسيتها الشديدة عند احتوائها على شوائب أو إحداث بعض العيوب فيها ، إن مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية والى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الآخر .
- الشفافية العالية في الأطوال الموجية المرئية (400nm- 800nm) و الناقلية الكهربائية.

#### I. 4 - معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

لمعرفة أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة و الاختيار بينها اقترح العالم "G,Hanche" معاملا سماه بمعامل الجودة وذلك عام 1976 ، وهذا المقدار يربط بين الخصائص الضوئية و الكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف كما يعرف هذا المعامل على انه النسبة بين النفاذية المتوسطة T في المجال المرئي (400-800)nm على المقاومة السطحية (وتسمى بالمقاومة المربعة) لطبقة أكسيد الناقل الشفاف ووحدته ( $\Omega^{-1}$ ).  
يعطى بالعلاقة :

$$\frac{T^{10}}{R_s} = F_{TC} \quad (1-I)$$

حيث:

$F_{TC}$  : معامل الجودة ( $\Omega^{-1}$ ).

T : النفاذية.

$R_s$  : المقاومة السطحية  $\Omega$ .

كما قام العالم (G.R Gordon) بمقارنة الأكاسيد الناقلة الشفافة وفقا لمعامل الجودة لكل مادة كما هو موضح في الجدول (2-I) [10].

الجدول (2-I): يوضح معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [11].

المواد	معامل الجودة ( $\Omega^{-1}$ )
ZnO مطعم بـF	7
SnO <sub>2</sub> مطعم بـF	3
ZnO مطعم بـGa	3
SnO <sub>2</sub> مطعم بـSb	0.4
ZnO مطعم بـAl	5
ZnO مطعم بـIn	0.2

كما لا ننسى أن هناك معايير مهمة أخرى من بينها المادة المختارة و طرق الترسيب المختلفة وتكلفة لإنتاج أو مدى سمية الإنتاج و المقاومة الحرارية و الكيميائية للإنتاج [12].

### I. 5- الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

للأكاسيد الناقلة الشفافة خصائص كهربائية و ضوئية مهمة وهذا ما جعلها محل للباحثين لتطويرها و الاستفادة منها، وذلك لشفافيتها العالية للضوء و الناقلية الكهربائية الجيدة وجميع هذه المميزات تتعلق بنسبة كبيرة بنوع تقنية الترسيب المتبعة، إذا هي لا تتعلق بالتركيبية الكيميائية فقط [13].

الجدول (3-I): يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة [11].

الخصائص	TCO
الفاصل الطاقى $E_g$ (ev)	(4 -3.1)
المقاومية $\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	أقل من ( $1.0 \times 10^{-4}$ )
المقاومة السطحية $R_s$ ( $\Omega$ )	10
الحركية $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	50
كثافة حاملات الشحنة $n_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	اكبر من ( $1.0 \times 10^{20}$ )
النفذية $T$	اكبر من 90%
معامل الامتصاص $\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	أقل من ( $11.0 \times 10^4$ )

### I. 1-5- الخصائص الكهربائية:

بدأ الاهتمام بالخصائص الناقلة الشفافة عام 1970، ومن ابرز هذه الخصائص نذكر منها [12]:

- ✓ الفاصل الطاقى  $E_g$
- ✓ الناقلية الكهربائية
- ✓ المقاومة السطحية
- ✓ الحركية  $\mu$
- ✓ تركيز حاملات الشحنة

### ❖ الفاصل الطاقى $E_g$ :

الفاصل الطاقى هو تلك المسافة أو هو ذلك الفراغ الموجود بين عصابة التكافؤ (BV) وعصابة النقل (BC)، ويمكن تقدير قيمته بالعلاقة التالية [14]:

$$E_g = E_c - E_v \quad (2-I)$$

$E_g$ : قمة الفاصل الطاقى،  $E_c$ : أدنى طاقة لحزمة النقل،  $E_v$ : أعلى طاقة لحزمة التكافؤ. كما يعرف أيضا الفاصل الطاقى بفجوة الطاقة تتراوح قيمته بين 3.01eV و 4.6eV و الجدول (4-I) يبين عرض العصابة الممنوعة (فجوة الطاقة) للأكاسيد الناقلة الشفافة بحيث تتغير حسب الطريقة المتبعة للترسيب.

الجدول (4-I): عرض الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [15].

TCO	قيمة فجوة الطاقة (eV)
SnO <sub>2</sub>	(3.6-4.2)
ZnO	(3.2-3.3)
TiO <sub>2</sub>	(3-3.2)

### ❖ الناقلية الكهربائية:

في حالة أشباه الموصلات يرمز للناقلية الكهربائية بالرمز  $\sigma$  وحدتها ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )، كما تعرف على أنها مقلوب المقاومة  $\rho$ ، تعطى بالعلاقة [16]:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (3-I)$$

حيث:

$q$ : شحنة حاملات الشحنة.

$n$ : كثافة حاملات الشحنة.

$\mu$ : حركية الشحنات.

### ❖ المقاومة السطحية:

تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة عادة على شكل طبقات رقيقة، بحيث يمكن تعريف احد خواصها الكهربائية المهمة والتي تسمى بالمقاومة السطحية  $R_s$ ، وهي النسبة بين المقاومة على سمك الطبقة الرقيقة (الغشاء) حيث يعبر عنها بالعلاقة [17]:

$$R_s = \frac{\rho}{e} \quad (4-I)$$

حيث:

$e$ : سمك الشريحة

وتسمى المقاومة السطحية أيضا بالمقاومة المربعة وحدتها ( $\Omega$ ) [11].

❖ الحركية  $\mu$ :

تعتبر حركية حاملات الشحنة (الالكترونات و الثقوب) عاملا مهما ومؤثر على ظاهرة التوصيل الكهربائي ، فالزيادة في هذا العامل يؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة. إن هذه الخاصية تعتمد أساسا على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة ، في الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض من قيمة الحركية نتيجة التصادم بالتالي نقصان الناقلية، إذن الحركية عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة وتعرف بالعلاقة [18]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot v} \quad (5-I)$$

بحيث:

$q$ : شحنة الإلكترون.

$\tau$ : زمن الاسترخاء بين تصادمين.

$m^*$ : الكتلة الفعالة للإلكترون.

$l$ : متوسط المسير الحر.

$v$ : سرعة الإلكترون.

I. 5 – 2- الخصائص الضوئية:

تتمثل الخواص الضوئية في ثلاث ظواهر أساسية نتيجة تفاعلها مع الضوء ، وهي الانعكاس  $R$  ، والامتصاصية  $A$ ، وكذا النفاذية  $T$ ، ومن خلال هذه الظواهر يمكن استنتاج معاملات أخرى مثل معامل الامتصاص معامل الخمود ومعامل الجودة... الخ [19].

• النفاذية الضوئية  $T$ :

تعرف النفاذية الضوئية على أنها النسبة بين الشدة الضوئية النافذة ( $I_T$ ) عبر المادة والشدة الضوئية الواردة ( $I_0$ ) على المادة، ويعبر عنها رياضيا بالعلاقة (6-I) [20].

$$T(\%) = \left( \frac{I_T}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (6-I)$$

النفاذية  $T$  تعتمد على عوامل عدة منها سمك الشريحة ودرجة الحرارة والتطعيم [11].

• الانعكاسية الضوئية(R):

تعرف الانعكاسية R بأنها النسبة بين شدة الضوء المنعكس  $I_R$  أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما و شدة الضوء الساقط  $I_0$ ، وتعطى بالعلاقة التالية [11]:

$$R(\%) = \left( \frac{I_R}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (7-I)$$

• الامتصاصية الضوئية A:

تعرف الامتصاصية الضوئية (A) على أنها النسبة بين الشدة الضوئية الممتصة  $I_A$  من طرف المادة و الشدة الضوئية الواردة (الساقط)  $I_0$  على المادة، ويعبر عنها بالعلاقة (8-I) [20].

$$A(\%) = \left( \frac{I_A}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (8-I)$$

وبما أن التدفق الكلي يحقق دائما شرط الانحفاظ فانه يكتب بواسطة العلاقة التالية :

$$I_0 = I_T + I_R + I_A \quad (9-I)$$

ويمكننا كتابة العلاقة:

$$T + R + A = 1 \quad (10-I)$$

• معامل الامتصاص( $\alpha$ ):

يعرف معامل الامتصاص على انه نسبة النقصان في فيض طاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة حيث يرتبط بطبيعة سطح المادة كما تتغير قيمته وفقا لقانون (Beer-Lambert) كما هو موضح بالعلاقة [20]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \quad (11-I)$$

حيث:

$\alpha(\text{cm}^{-1})$  : معامل الامتصاص، T(%): النفاذية الضوئية و d(cm) سمك المادة.

ونكتب أيضا [21]:

$$T=(1 - R)e^{-\alpha.d} \quad (12-I)$$

حيث: R الانعكاسية.

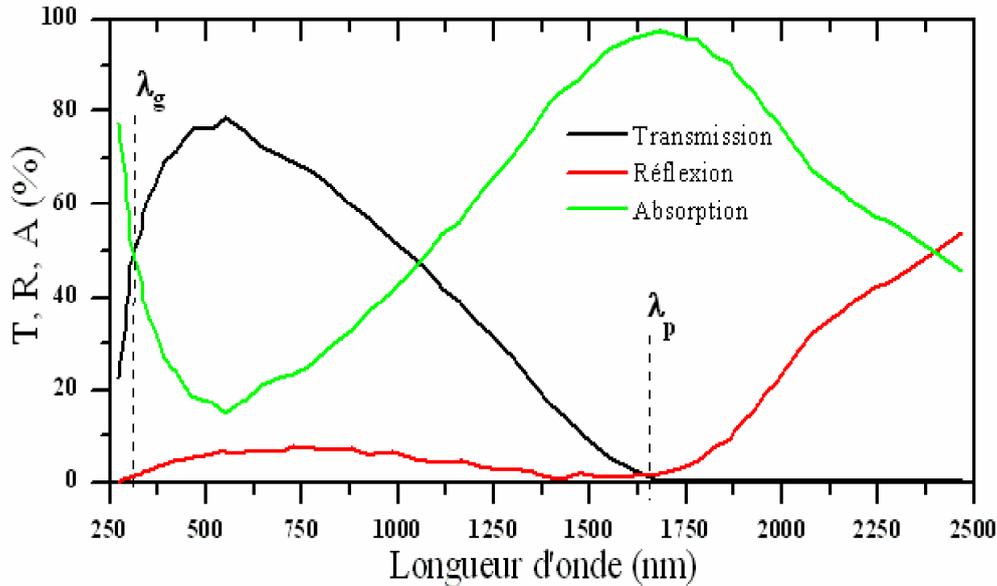
يرتبط معامل الامتصاص كذلك بمعامل الإخماد الذي يعبر عن الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة وهو كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة ، وعلى هذا الأساس فان قيمته تحدد من خلال تفاعلات الموجة الكهرومغناطيسية مع الوسط ، ويتم حساب معامل الإخماد (الخمود) من خلال قيم معامل الامتصاص المحسوبة من طيف الامتصاصية وذلك حسب العلاقة [20]:

$$K = \frac{\alpha.\lambda}{4.\pi} \quad (13-I)$$

حيث:  $\lambda$  الطول الموجة الواردة على المادة، K معامل الخمود.

إن قياس النفاذية وكذلك معامل الانعكاس وسمك أكسيد الناقل الشفاف يسمح باستنتاج معامل الانكسار، معامل الإخماد و الفاصل الطاقى [11].

قام الباحث E.Elangovan و آخرون ، بدراسة طيف النفاذية الانعكاسية و الامتصاصية كدالة للطول الموجي  $\lambda$  لشرائح من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعمة بواسطة الفلور (F) والمرسبة بتقنية الانحلال الكيميائي الحراري عند درجة حرارة تقدر بـ  $400^\circ\text{C}$  على ركائز زجاجية حيث تحصل على شرائح ذات سمك لا يتجاوز  $1.4\mu\text{m}$  [20] كما هو مبين في الشكل:



الشكل (2-1): طيف النفاذية والانعكاسية و الامتصاصية بدلالة الطول الموجي للأكسيد الناقل الشفاف [16].

يمثل الشكل (I-2) تطور معاملات النفاذ، الانعكاس و الامتصاص بدلالة الطول الموجي لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالفلور. حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها وجود طولين موجيين حديين  $(\lambda_g, \lambda_p)$  طوليين موجيين ، يمثلان كل من الطول الموجي الموافق لفجوة الطاقة الممنوعة  $(E_g)$  و الطول الموجي الموافق لتواتر البلازما  $(\omega_p)$  على الترتيب أما الأطوال الموجية المحصورة عند هذا المجال فيطلق عليها النافذة البصرية الموافق لنفاذ الأمواج الضوئية عبر الشريحة . كما هو مبين فالشكل يميز ثلاث مناطق رئيسية مرتبة حسب تغير الطول الموجي  $\lambda$  كما يلي:

- **المنطقة الأولى عند المجال  $\lambda < \lambda_g$** : يمثل هذا المجال منطقة الطيف فوق بنفسجي تكون عندها طاقة الفوتونات اكبر أو يساوي مقدار فجوة الطاقة الممنوعة  $(E_g)$  للمادة (الأكاسيد الناقلة الشفافة) مما يجعل الكترونات عصابة التكافؤ بامتصاص هذه الطاقة وتستغلها للانتقال إلى عصابة النقل. وكما هو معلوم قيم فجوة الطاقة الممنوعة  $(E_g)$  لل TCO محصورة بين [3-4eV] هذا المجال يكون موافقا للأطوال الموجية المحصورة بين [300-400nm] . في هذا المجال يمكننا تحديد قيمة فجوة الطاقة الممنوعة  $(E_g)$  وذلك بالاعتماد على طاقة Touc المعرفة كالاتي :

$$\alpha \approx (hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (14-I)$$

حيث  $\alpha$  : يمثل معامل الامتصاص ،  $h$  : ثابت بلانك ،  $v$  : تواتر موجة فوتونات الساقطة ،  $E_g$  هي فجوة الطاقة الممنوعة .

- **المنطقة الثانية عند المجال  $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$** : يمثل هذا المجال منطقة الطيف المرئي و منطقة الطيف تحت الحمراء القريبة حيث تتميز TCO عند هذا المجال بشفافيتها العالية كما تلعب دور طبقة مضادة للانعكاس من جهة وتكون موصلة جيدة للكهرباء من جهة أخرى .
- **المنطقة الثالثة عند المجال  $\lambda \geq \lambda_p$** : يمثل هذا المجال هذا المجال منطقة الطيف تحت الحمراء حيث تتميز الاكاسيد الناقلة الشفافة بامتصاصية عالية ونفاذية منخفضة ، ويعود انخفاض النفاذية عند هذا المجال حسب نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترون الحر والتي تعتبر الاكترونات مهتزة بالتواتر  $\omega_p$  والمرتبطة بالطول الموجي  $\lambda_p$  والذي يعبر عنه بالمعادلة (14-I)[20].

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{1-\epsilon}} \quad (15-I)$$

حيث:  $\epsilon$  تمثل السماحية الكهربائية،  $\lambda_0$  تمثل الطول الموجي الذي من أجله يصل الانعكاس إلى أقل قيمة له. إن الالكترونات الحرة من قبل طبقة الأكسيد الناقل الشفاف تزيد من قيمة الامتصاص عند طول الموجي  $\lambda_p$  حيث تعطى عبارة تواتر البلازما الموضحة في المعادلة (15-I) أدناه، والذي يتعلق بتركيز الالكترونات الحرة  $N_e$  السماحية الكهربائية للمادة  $\epsilon_1$ ، والسماحية في الفراغ  $\epsilon_0$ ، وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترون كالتالي<sup>[11]</sup>:

$$\omega_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*}} \quad (16-I)$$

يرتبط الطول الموجي  $\lambda_p$  وتواتر البلازما  $\omega_p$  بالعلاقة التالية<sup>[20]</sup>:

$$\lambda_p = \frac{2\pi \cdot c}{\omega_p} \quad (17-I)$$

حيث أن  $c$  تمثل سرعة الضوء بالفراغ .

ترتبط السماحية الكهربائية  $\epsilon$  بقرينة الانكسار  $n$  ومعامل الإخماد  $k$  بواسطة المعادلة التالية<sup>[11]</sup>:

$$\epsilon = (n - ik)^2 \quad (18-I)$$

وتتغير قيم  $n$  و  $k$  وفقا لمدى ضوء الطيف .

- إذا كان  $\lambda > \lambda_p$  أو  $\omega < \omega_p$ : فإن الجزء التخيلي للسماحية  $\epsilon$  يصبح كبيرا والجزء الحقيقي يكون سالبا، هذا يعطي قرينة لانكسار  $n$  أكبر.
- إذا كان  $\lambda < \lambda_p$  أو  $\omega > \omega_p$ : في هذه الحالة الجزء التخيلي للسماحية  $\epsilon$  يؤول إلى صفر، بالإضافة إلى أن الامتصاص من قبل (TCO) يكون ضعيفا. و تعطى قرينة الانكسار  $n$  بالعلاقة التالية<sup>[12]</sup>:

$$n = \sqrt{\epsilon_{\infty} \left( 1 - \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \right)} \quad (19-I)$$

حيث:  $\epsilon_{\infty}$ : السماحية الكهربائية عند الترددات العالية.

$\omega_p$  و  $\omega$ : هما تردد البلازما و القطع من أجل طول موجي معين.

## I. 6- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة :

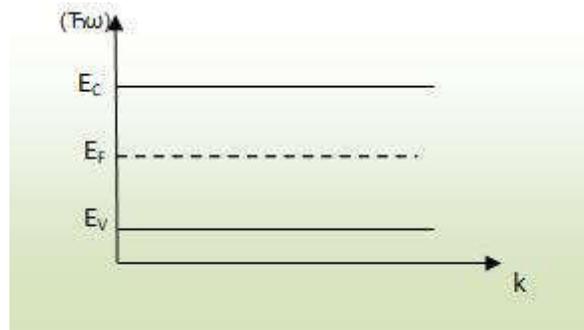
### I. 6-1- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية:

نقول أن الأكاسيد الشفافة الناقلة ذاتية أو بمعنى آخر نقية عندما لا توجد أي ذرة مطعمة و عليه يتحقق

التوازن  $n = p = ni$  حيث  $ni$  يمثل التركيز الذاتي وفي هذه الحالة يقع مستوي فيرمي (Fermi-level) في منتصف فجوة الطاقة الممنوعة (Forbidden Gap) وذلك عند الصفر المطلق كما في العلاقة [22]:

$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} \quad (20-I)$$

فعند نفس درجة الحرارة (الصفر المطلق) تكون هذه المواد عازلة أي ل تحتوي على حاملات للشحنة ، لكنها فالحقيقة تمتلك قدرا من الناقلية الكهربائية وهذا عند ارتفاع درجة الحرارة . وعند ترسيب هذه الأكاسيد على شكل أغشية رقيقة ، تظهر فراغات ناتجة عن ذرة الأكسجين أثناء عملية الترسيب ، ويترتب على ذلك مستويات طاقة تقع مباشرة تحت عصابة النقل ، وهذا ما يساهم في تحرير الكترولونات إلى عصابة النقل وبالتالي زيادة الناقلية وتحسينها [20].



الشكل (3-I): رسم تخطيطي يوضح مستويات الطاقة  $E_c, E_v, E_f$  [22].

### I. 6-2- الأوكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة المطعمة:

تدعى عملية الإضافة المعتمدة للشوائب إلى بلورة شبه الناقل (TCO) بعملية التطعيم، وهي عملية مستحسنة فيها لمعظم التطبيقات، وتعرف كمية الشوائب المضافة بمستوى التطعيم، حيث تعمل هذه الشوائب على خلق مستويات طاقة جديدة تقع فالفاصل الطاقوي بين حزمتي التوصيل والتكافؤ، ويصف التطعيم حسب طبيعة الذرات الشوائب المضافة إلى الأكسيد الناقل الشفاف إلى نوعين [22]:

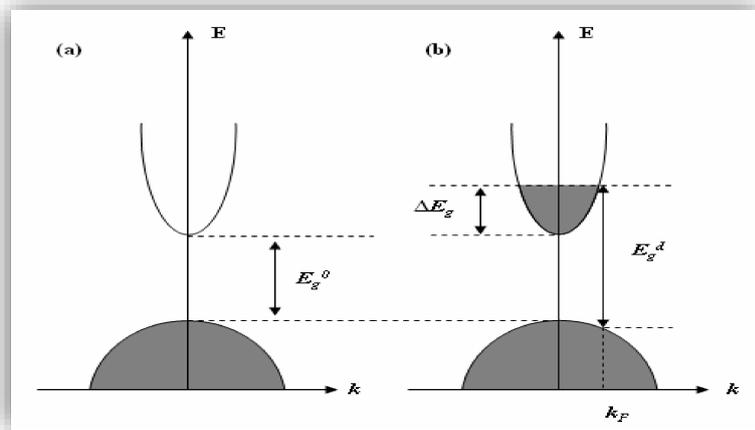
#### I. 6-2-1- التطعيم نوع n:

في أشباه النواقل يسمى هذا النوع بالنوع n الذي يكون فيه حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات. ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة (Donner) إلى شبه ناقل نقي، وتكون الشوائب المانحة مستويات طاقة جديدة تقع تحت عصابة النقل مباشرة [11]. ويتم هذا النوع من التطعيم عن طريق استبدال ذرات المعدن أو الأكسجين بذرات مرغوب فيها، ويعتمد هذا النوع من التطعيم على حجم الذرات المطعمة ومدى ذوبانيتها في شبكة الأكسيد الناقل الشفاف فعلى سبيل المثال من البين العناصر الملائمة لتطعيم أكسيد النحاس نجد النيكل و الألمنيوم [22].

#### I. 6-2-2- التطعيم نوع P:

في هذا النوع من أشباه النواقل تكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات عكس ما هو عليه في النوع n من أشباه النواقل وبسمي هذا النوع بالنوع p وتكون الشوائب القابلة مستويات طاقة جديدة ضمن الحزمة وعلى مسافة قريبة جدا من عصابة التكافؤ.

في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة التطعيم من نوع p على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث أن أكسيد الزنك هو أكثر الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم، حيث يتم التطعيم باستبدال الأكسجين بالازوت N ويمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج ألمنيوم-نيتروجين (N-Al) [22].



الشكل (4-1): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة فالحالة النقية (a) والمطعمة (b) [16].

يمثل الشكل (4-I) رسم تخطيطي لبنية العصابة للأكاسيد الناقلة الشفافة فالحالة النقية والمطعمة فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة. حيث  $E_{g0}$  يمثل الفاصل الطاقى الأساسي للمادة و  $E_g$  يمثل قيمة الفاصل الطاقى بعد التطعيم. ويعطى مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقى بالعلاقة (20-I) ، وتكون قيمته موجبة ناتجة عن فعل (Burstein-Moss) [11].

$$\Delta E_{g0} = E_g - E_{g0} \quad (21-I)$$

حيث:

$E_{g0}$ : الفاصل الطاقى الأصلي (يوافق المادة الغير مطعمة).

$\Delta E_{g0}$  : مقدار الإزاحة فالفاصل الطاقوى.

وتعطى قيمة  $\Delta E_{g0}$  وفقا لنظرية (Burstein-Moss) كالتالى:

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{h^2}{(2m_{vc}^*)(3n_e\pi^2)^{-\frac{2}{3}}} \quad (22-I)$$

حيث

$n_e$ : تركيز حاملات الشحنة ( $cm^{-3}$ ).

## I. 7- تطبيقات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة [14]، [11]، [22]:

تستعمل (TCO) في عدة مجالات وتطبيقات أهمها:

- الشاشات المسطحة.
- الخلايا الشمسية.
- المرايا والنوافذ الكهروكيميائية.
- الحساسات الغازية.
- شاشات التحكم باللمس.
- النوافذ العاكسة للحرارة.



الشكل (5-I): تطبيقات (TCO).

## I. 8- أكسيد النيكل (NiO) :

أكسيد النيكل هو مركب كيميائي شبه موصل من عائلة الأكاسيد الشفافة، ذو توصيلية طبيعية من نوع P، يتواجد في شكل مسحوق بلوري إما اخضر أو اسود تذوب في الكحول والمحاليل الأخرى<sup>[23]</sup>، يملك فجوة طاقة واسعة تتراوح بين (3,6\_4ev) وله قابلية عالية على التوصيل الكهربائي<sup>[24]</sup>، وكذلك يملك صفات فيرو مغناطيسية عند درجات الحرارة الواطئة بينما يتصرف كمادة بارا مغناطيسية عند درجة الحرارة العالية<sup>[25]</sup>، الجدول (5-I): بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل<sup>[23]</sup>.

الجدول (5-I): الخصائص الرئيسية لأكسيد النيكل<sup>[23]</sup>.

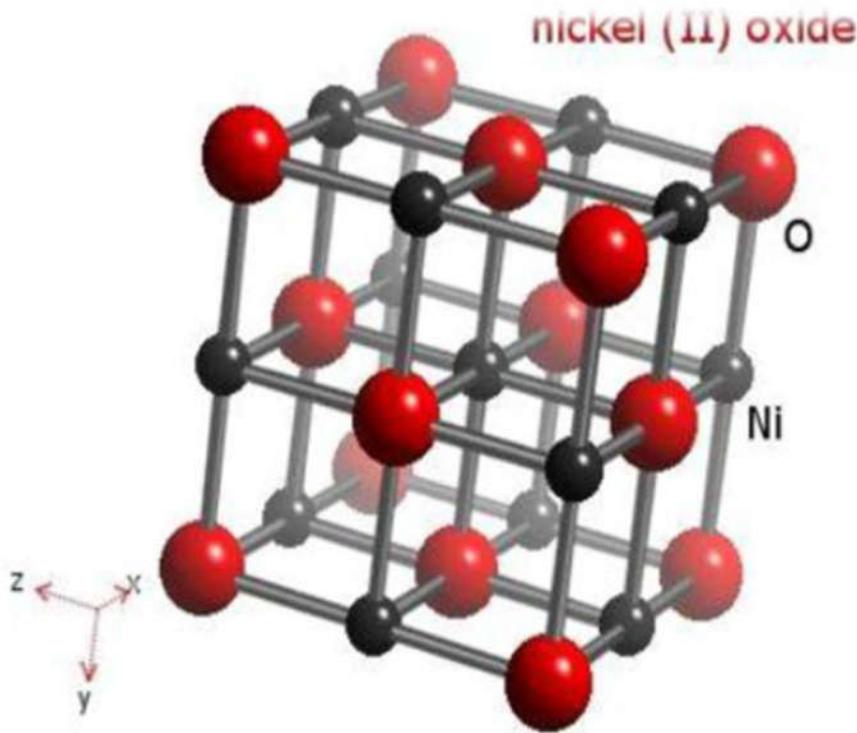
18	متوسط العدد الذري
27.35g	متوسط الكتلة الذرية
6.72g/cm <sup>3</sup>	الكتلة الحجمية
2363K	درجة حرارة الانصهار
-240KJ/mol a atome	أنتالبي التشكيل في 298 k

## I. 8-1- البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO) :

أكسيد النيكل مركب كيميائي صيغته NiO ويعرف باسم أكسيد النيكل الثنائي، يملك بنية بلورية مكعبة متمركزة الأوجه "CFC" وهو يشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl)<sup>[26]</sup>، وله زمرة فراغية (Fm-3m) وثابت شبكة (a=4.1769Å : JCPDS, 47-1049)<sup>[27]</sup>.

يكون تكافؤ كل من النيكل والأكسجين ثنائي أي (Ni<sup>2+</sup>, O<sup>2-</sup>) ، والشكل (6-I) يوضح بنية البلورية أكسيد النيكل، حيث تحتوي الخلية الواحدة على ثمانية ذرات (4 ذرات نيكل و أربع ذرات أكسجين) حيث تكون مواقع ايونات الأكسجين (O<sup>2-</sup>) في رؤوس المكعب بالإضافة إلى مراكز الأوجه مشكلة خلية مكعبة ممركرة الأوجه (CFC)، وايونات النيكل (Ni<sup>2+</sup>) في مركز ومنتصفات أضلع المكعب حيث تمثل الجوار الأقرب<sup>[28]</sup>.

تحتل ذرة الأكسجين الموقع O(1/2,0,0) بالنسبة لذرة النيكل المرجع Ni(0,0,0)<sup>[23]</sup>.



الشكل (6-I): البنية البلورية لأكسيد النيكل<sup>[26]</sup>.

تقدر قيمة نصف القطر الايوني للنيكل والأكسجين ب<sup>[29]</sup>:

$$R (N^{+2}) = 0.72 \text{ \AA}^\circ$$

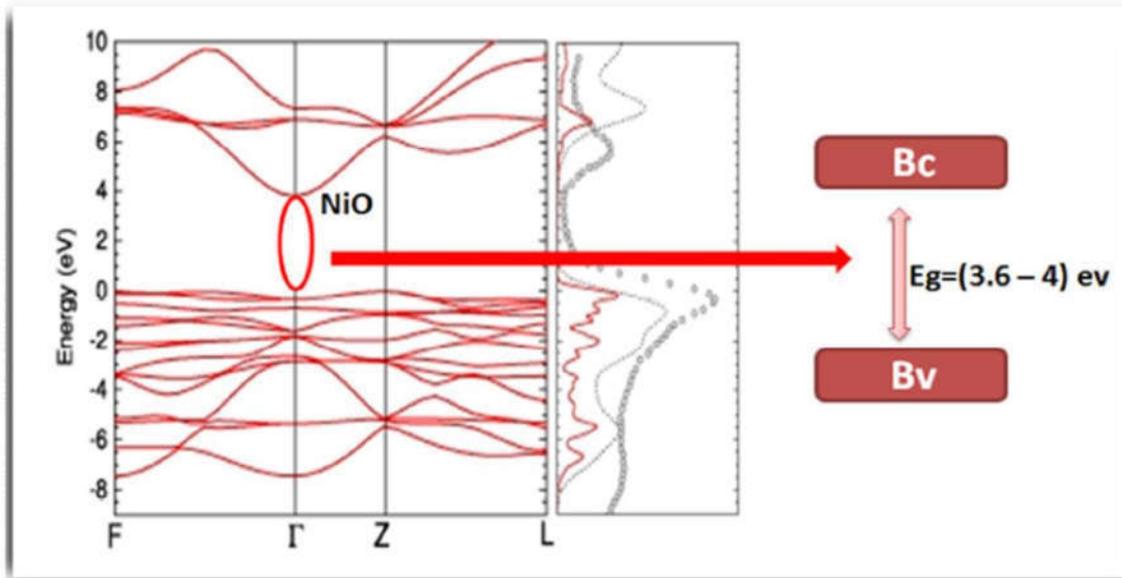
$$R (O^{-2}) = 1.40 \text{ \AA}^\circ$$

جدول (6-I): خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل<sup>[30]</sup>.

	الشبكة	المجموعة	a(A°)	b (A°)	c (A°)	$\alpha$ (A°)	$\beta$ (A°)	$\gamma$ (A°)
NiO	CFC	Fm-3m	4.17	4.17	4.17	90	90	90

### I. 8-2- الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل:

يتغير الفاصل الطاقي لطبقة رقيقة من أكسيد النيكل ما بين 3.6 إلى 4.0 eV، هذا الاختلاف ناتج عن الطريقة المستخدمة لتحضيرها والشروط التجريبية، يوضح الشكل (7-I) قمة عصابة التكافؤ وعصابة النقل متموضعة على نفس المحور مع الشعاع k الذي يمثل شعاع الموجة في منطقة بريلوان وبالتالي تكون الانتقالات الالكترونية عموديا من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل ومنه يمكن القول إن أكسيد النيكل يملك فاصل طاقي مباشر<sup>[31]</sup>.



الشكل (7-I): بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل<sup>[32]</sup>.

### I. 8-3- الخصائص الكهربائية:

يكون أكسيد النيكل غير عازل عند درجة حرارة الغرفة ومادة صلبة الفيرومغناطيسية مع مقاومة جيدة تتجاوز (106Ω) وكذلك يمتلك فجوة طاقة عريضة تقدر ب(3.6 eV-4 eV)، ويعد احد المواد الالكترونية المهمة بعد أكسيد التنغستن، ويملك غشاء أكسيد النيكل كذلك استقرارية عالية وهو ذو توصيلية من النوع الموجب (p-type). الجدول (7-I) يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل<sup>[29]</sup>.

الجدول (7-I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل.

الناقلية $\sigma$	اقل من $10 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
الحركية $\mu$	$1-0.1 (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$
الفاصل الطاقي $E_g$	$4-3.6 (\text{eV})$
تركيز حاملات الشحنة N	$10^{19}-10^{18} (\text{cm}^{-3})$
ثابت العزل الكهربائي $\epsilon$	11.9

### I. 8-3- الخصائص الضوئية:

يعتبر أكسيد النيكل مركب شبه موصل شفاف للأشعة فوق البنفسجية (UV) والمرئية وتحت الحمراء القريبة، أشار (A.Venter) و (R.Both) إلى أن نفاذية الضوء فوق البنفسجي والمرئي عبر طبقة رقيقة من أكسيد النيكل متعلقة بشكل كبير على الزمن ودرجة الحرارة و الأكسدة، ووضحوا أن النفاذية عند  $350^\circ\text{C}$  ليست كبيرة، من اجل طبقات (NiO) خلال 2.5h ودرجة حرارة ( $450^\circ\text{C}$ ) النفاذية تأخذ قيمة عظمى من (70%-80%) في مجال الأطوال الموجية (500-1000nm)<sup>[33]</sup>، الجدول (8-I) يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO)<sup>[34]</sup>.

الجدول (8-I): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO).

معامل الانكسار	2.33
النفاذية (%)	40%-80%

I. 4-8- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل:

يعد أكسيد النيكل من المستقرة كيميائياً<sup>[25]</sup>، الجدول (9-I) يلخص أهم خصائص أكسيد النيكل الكيميائية والفيزيائية.

الجدول (9-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل.

المرجع	خصائص أكسيد النيكل (NiO)	
[26]	أكسيد النيكل	الاسم المعدني
	NiO	الصيغة الكيميائية
	842.87 g/mol	الكتلة المولية
	مسحوق بلوري	المظهر
	اسود أو اخضر	اللون
	6.67 g/cm <sup>3</sup>	الكثافة
	1984 C°	نقطة الانصهار
	قابل لذوبان في الماء	الذوبان في الماء
[27]	مكعبة	البنية البلورية
	Fm-3m	الزمرة الفضائية
	a=b=c=4.1769 Å	ثوابت الشبكة البلورية
[31]	4-3.6 eV	الفاصل الطافي
	P	نوع نصف الناقل

I. 8-5- تطبيقات أغشية أكسيد النيكل:

تعد هذه الأغشية مهمة كونها دخلت في الكثير من التطبيقات الفيزيائية نتيجة خصائصها البصرية والكهربائية المتميزة نذكر منها [26]:

- مفيدة في تكنولوجيا النوافذ الذكية والمتحسسات والأجزاء المهمة التي تدخل في تصنيع الليزرات والمرشحات والطلاءات غير العاكسة.
- صناعة الخزف الكهربائية.
- تلوين النظارات والتزجيج.
- تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية والالكترونية.
- إنتاج السبائك وصناعة السيراميك.
- في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضا ببطارية أديسون وقد تم في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن، وكذلك أقطاب كهربائية في خلايا الوقود.
- يتفاعل مع الأحماض ليكون الأملاح والمركبات الأخرى مثل سولفات النيكل لطلاء الأقطاب الكهربائية.
- يشوب الذهب بأكسيد النيكل لاستخدامه في عملية الطلاء الكهربائي كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهرو بصرية.



الشكل (8-1): تطبيقات أكسيد النيكل (NiO) [26].

**9.I-الغاليوم Ga:**

اكتشف عنصر الغاليوم لأول مرة عام 1875، إذ اكتشفه الكيميائي الفرنسي بول-إيميل ليكوك دو بوابودران (Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran)، يعد الغاليوم احد العناصر الكيميائية و البعد انتقالية، حيث لا يمكن إيجاده حرا في الطبيعة، ولا يمكن العثور عليه بكميات معتبرة في أي معدن، بل يوجد وبكميات قليلة في مركبات متنوعة بما فيها خامات الزنك واليوكسيت، يمكن الحصول على هذا العنصر بسهولة عن طريق الصهر، ويكون على شكل صلب هش في درجات الحرارة المنخفضة.

**II. 9-1- خصائص الغاليوم Ga:**

الجدول(10-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للغاليوم [35].

Ga	الرمز الذري
31	العدد الذري
69.723 g/mol	الوزن الذري الوسيطي
5.91 g/cm <sup>3</sup>	الكثافة
29.76 C°	درجة الانصهار
2.204 C°	درجة الغليان
صلب	الطور عند درجة حرارة الغرفة

## ➤ خلاصة:

في هذا الفصل قمنا بدراسة عامة حول الأكاسيد الشفافة والتي تعد من المواد التي تحظى بأهمية كبيرة في التكنولوجيا الحديثة حيث تم التعرف على أبرز خصائصها الكهربائية والضوئية، ثم تطرقنا لدراسة بصفة خاصة على أكسيد النيكل من حيث خصائصه وتطبيقاته الواسعة، ومن ثم التعرف على الغاليوم Ga وأهم خصائصه.

## مراجع الفصل الأول

- [1] k .Baedeker, Ann.Phys, vol 22, P749, (1907) .
- [2] ح .شهاب عبد، تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من النوع CdS، Cu<sub>2</sub>S، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد، جامعة تكريت، العراق، 2011.
- [3] م .بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية للأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد.30، العدد.2012،6.
- [4] A. Hafdallah, Etude du Dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université de Constantine1 ,Constantine ,2007.
- [5] N. Boufa, "Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain(SnO<sub>2</sub>)" , Mémoire de Magistère, Univ Mentouri Constantine (2012).
- [6] S. Major, A. Banerjee and K. Chopra, "Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray Pyrolysis", Thin Solid Films, vol. 108, no. 3, p 333-340, (1983).
- [7] S. H. Jeong, J.W.Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, "Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties", Mémoire de Magistère, Univ de Constantine, vol. 435, pp. 78-82, (2003).
- [8] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales ,optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de Zinc (ZnO) dopé (fluor , indium, aluminium,et néodyme), Thèse de doctorat, Université Mohamed V-AGDAL, 2013.
- [9] أ .زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [10] م .حريز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2012.
- [11] ع .دقة، ط .مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [12] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.

- [13] Dr. David, S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors", Springer Science, (2010).
- [14] E. Deleporte, Y. Dumeige, Effect hall dans les semi-conducteurs, travaux pratique, licence phytem, Ecole normale supérieure de Cachan, (2002).
- [15] K. L. Menouer, "Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>- SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD", thèse de doctorat, Univ Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2011).
- [16] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque, Engineering sciences, doctorat Thesis, Arts et M\_etiers Paris Tech, french, 2009.
- [17] O. Boussoum, "Etude de l'effet d'une couche mince deTiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium", Thèse de Magister, Univ Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou (2011).
- [18] ش.خديجة،دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة بـ (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي،مذكرة ماستر أكاديمي،جامعة قاصدي مرباح ورقلة،(2016).
- [19] ع.محمدي،دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية، مذكرة ماستر أكاديمي،جامعة محمد بوضياف المسيلة،2017.
- [20] إ.بن طيب،دراسة الخواص البنيوية، المرفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري،مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة،2019.
- [21] J. M. Dekkers , "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph.D. thesis Univ of Twente, Enschede, The Netherlands, Vol. 24, N° 4, (2007).
- [22] ر.حوامدي،دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية لأغشية أكسيد النحاس،جامعة الوادي،2019.
- [23] س.رحماني، ج.واسع، تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [24] خ.بن ساسي، ن.مروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [25] غ.جردان زياب، ن.عايد، تأثير التطعيم بالحديد والقصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 22، العدد 12، 2017.

- [26] ع، ردينه صديق دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011.
- [27] P, Dae Hoon, Optimization of nickel oxide-based electrochromic thin films, THÈSE DOCTEUR, L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1, 2010.
- [28] H, Sato, T, Minami, S, Takata and T, Yamada ,Thin Solid Films, 236,27, (1993) .
- [29] H, BENZAROUK, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), MEMOIRE MAGISTER, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA , 2008.
- [30] A. Alkahlout, Electrochromic properties and coloration mechanisms sol-gel NiO-TiO<sub>2</sub> layers and devices built with them, Thèse de doctorate, 2006.
- [31] R, Barir, B, BEN HAOUA, and R, GHERIANI, Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray Pyrolyse, Lab-LRPPS, Ouargla , Algérie, 2016.
- [32] R. Gillen, and J, Robertson. Accurate screened exchange band structures for the transition metal monoxides MnO, FeO, CoO and NiO. Journal of physics, Condensed Matter, Vol.25, n016, 2013.
- [33] Andre Venter, Johannes R. Botha , "optical and electrical properties of NiO for possible dielectric application" , Research Article (2011).
- [34] A. Yousef Saleh Abu-Yaqoub, Electrochromic Properties of Sol-gel NiO – based films, Thesis the Degree of M.Sc, An-Najah National University, Palestine, 2012.
- [35] <https://www.ibelieveinsci.com/?p=58488>

# الفصل الثاني

طرق المعاينة والترسيب

## تمهيد:

في السنوات الأخيرة ، جذب تركيب الأغشية الرقيقة ذات التكوين النانوي لأشباه الموصلات و أكاسيد المعادن اهتماما متزايدا نظرا لخصائصها الالكترونية والبصرية الممتازة مقارنة بخصائص المواد الأخرى<sup>[1]</sup>.

وقد بدأ العمل في هذا مجال في منتصف القرن التاسع عشر، ففي عام 1852 توصل كل من توصل كلا من (Bunsen and Grove) إلى تحضير أغشية رقيقة باستخدام تقنية التفاعل الكيميائي (chemical reaction) وكذلك بتقنية التريذ بالتفريغ التوهجي (clow-discharge sputtering)

ولقد مرت تقنية الأغشية الرقيقة بمراحل تطور سريعة نتيجة لتميزها بخصائص أساسية مثل الدقة و التقلص فالحجم، فعلى مر السنين طور العلماء تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة وصولا إلى تقنية التبخير الثنائي (المشترك) في الفراغ والتي تم اكتشافها من قبل العالم (Hogarth) عام 1968.

ساهمت هذه التقنية مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية ، وللأغشية الرقيقة أهمية صناعية وتكنولوجية كبيرة فهي تدخل في تطبيقات التقنية الحديثة مثل صناعة الخلايا الشمسية وفي مجالات الأقمار الصناعية و الاتصالات والكواشف الأشعة الكهرومغناطيسية وفي ليزرات أشباه الموصلات ...إلخ.

وفي التطبيقات البصرية تم استخدام الأغشية الرقيقة عام 1912 في عمل بعض المرايا من تبخير المعادن مثل الفضة و الألمنيوم كما استعملت أغشية الذهب في عملية انعكاس الإشعاع فضلا عن استخدامها في صناعة لمرشحات والطلاءات العاكسة المضادة للانعكاس..الخ<sup>[2]</sup>.

و في هذا الفصل سنتعرف على مفهوم الأغشية الرقيقة و طرق نموها و مبدأ ترسيبها إضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لتحضير الأكاسيد الشفافة في شكل أغشية رقيقة، حيث من المهم اختيار الطريقة البسيطة و الأقل تكلفة، وتعد تقنية (sol-Gel) تقنية بسيطة وأقل تكلفة في تحضير الأغشية الرقيقة مقارنة بتقنيات الأخرى.

## 2.II- مفهوم الأغشية الرقيقة:

الأغشية الرقيقة هي عبارة عن ترتيب لعناصر مادة في بعدين (مستوي) والبعد الثالث صغير جدا، وهو السمك الذي لا يتعدى واحد ميكرون<sup>[3]</sup>، كما يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها واحد ميكرومتر أو عدة نانومترات بحيث الفرق الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة و حالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، و لكن في حالة الأغشية الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح

على الخصائص يكون هو الغالب [4] ، بينما الميزة الأساسية الثانية لطبقة رقيقة هي أنه مهما كانت الطريقة المستخدمة في تصنيعها يتم ترسيبها دائما على ركيزة ، وبناءا على ذلك يجب الأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيب الركيزة بحيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة [5]، بحيث أثبتت الدراسات التي قام بها (Yusta) و آخرون على سبيل المثال في تأثير تكوين الركيزة على الخصائص الأغشية الرقيقة المرسبة ، بحيث نجد أن شريحة من  $\text{SnO}_2$  غير المطعم والمرسب على ركيزة من بيركس (Pyrex) لديها مقاومة ضعيفة جدا مقارنة مع شريحة من نفس المادة  $\text{SnO}_2$  غير المطعم ولكن مرسب على ركيزة من السيليسيوم ، وهكذا قد تكون أغشية رقيقة بنفس السمك ومن نفس المواد ولكن تختلف إلى حد كبير في الخصائص الفيزيائية إذا تمكنت الأغشية الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة، وبالتالي تمكن من الاقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم [3].

### II. 3- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

تتمثل عملية تشكل الطبقات الرقيقة من مادة معينة بتوضع جسيمات هذه الأخيرة على الركيزة وبفضل قوى Vander Waals تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة أو تتفاعل كيميائيا معها [6]. ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات أو أيونات وقد يكون وسط نقل المواد إلى الركيزة سائلا، غازيا، أو فراغا.

1. **وسط سائل :** تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، و يرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل :طريقة المحلول الهلامي (Sol-gel).

2. **وسط غازي أو فراغ:** وتتمثل هذه الطريقة في أساليب ترسيب بالأبخرة الكيميائية ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين). تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة [4].

### II.4- طرق تحضير الأغشية الرقيقة:

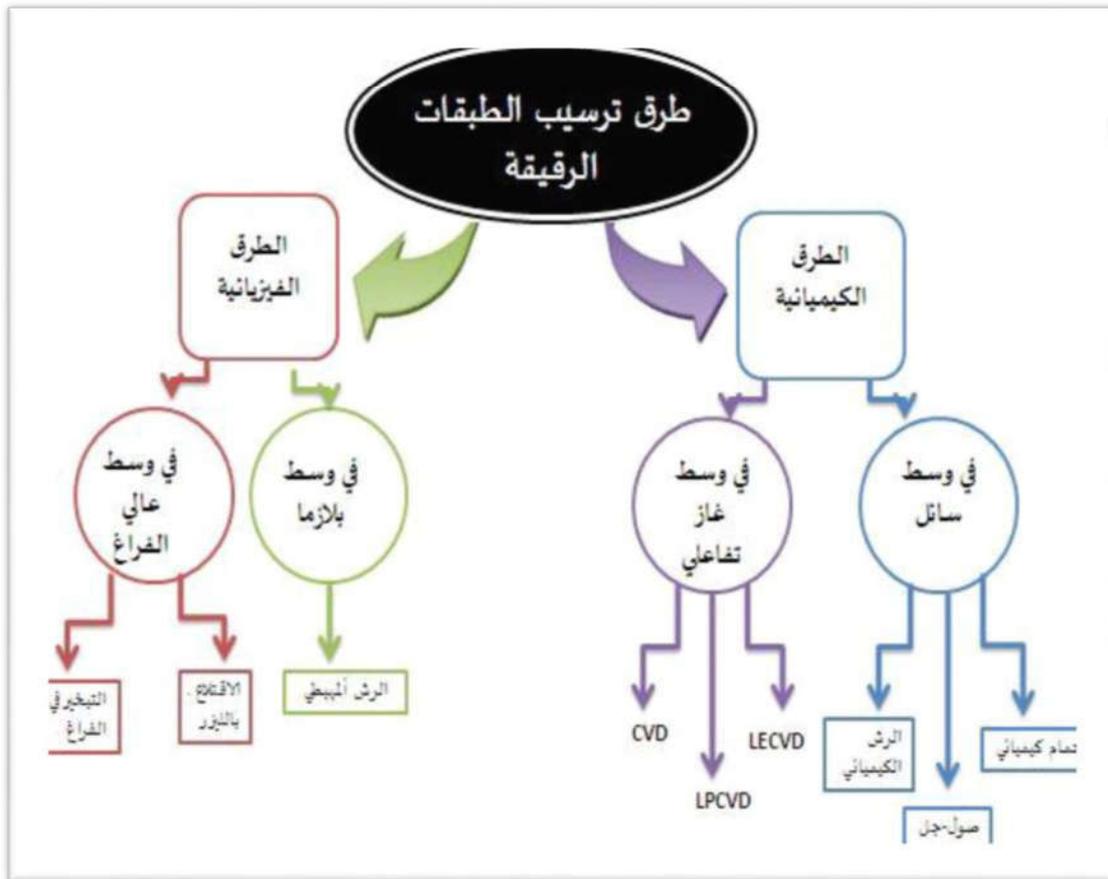
تم تطوير الطبقات الرقيقة الأولى من خلال عدة تفاعلات كيميائية تؤدي إلى ترسيب أغشية رقيقة على الركيزة. في الوقت الحالي ، تطورت تقنيات الترسيب كثيرا وفقاً لنمو الطلب الصناعي في مختلف التخصصات: الإلكترونيات الدقيقة والبصريات والميكانيكا والكيمياء الطبية الحيوية ... ، التي تتطلب باستمرار استخدام مواد جديدة من جميع الأنواع: العوازل وأشباه الموصلات والموصلات، والموصلات الفائقة، وما إلى ذلك، بالإضافة إلى الهياكل الجديدة التي تتراوح من أحادية إلى متعددة الطبقات. من بين عدد كبير من التقنيات لإعداد المواد الدقيقة أو النانوية ، يمكن الإشارة إلى ( PVD ترسيب الأبخرة

الفيزيائية) و (CVD ترسيب الأبخرة الكيميائية). وهذه الأساليب الأكثر استخدامًا ، لكنها تتطلب تنفيذ البنية التحتية الثقيلة. هناك طرق إنتاج أخرى أرخص وأكثر سهولة، بما في ذلك تقنية (الترسيب الذري l'électrodéposition ) والمحلول-هلام (sol-gel)[7].

كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها :

- نوع المادة المستخدمة.
- مجال استخدام الأغشية المُحضَّرة.
- كلفة التحضير.

عموماً يمكن تصنيف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طرق الترسيب: فيزيائية وكيميائية، والشكل (1.II): يوضح مختلف الطرق لترسيب الأغشية الرقيقة [8].



الشكل (1.II): رسم تخطيطي يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [5].

## II. 4-1- الطرق الفيزيائية:

الطرق الفيزيائية للترسيب هي تقنية تسمح بتحويل الذرات من مصدر ما إلى سطح الركيزة وتمثل في الترسيب الفيزيائي للأبخرة، التريذ و غيرها من الطرق [4].

### ➤ الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

هي طريقة ترسيب تحت ضغط منخفض (فراغ عالي) قد يصل إلى (  $10^{-4} \sim 10^{-2}$  mbar ) [7]، و تشمل PVD بشكل أساسي التبخر ، الاستئصال بالليزر والرش بجميع أشكاله. وفي صنع طبقة رقيقة ، يمكن تمييز الخطوات الثلاث التالية:

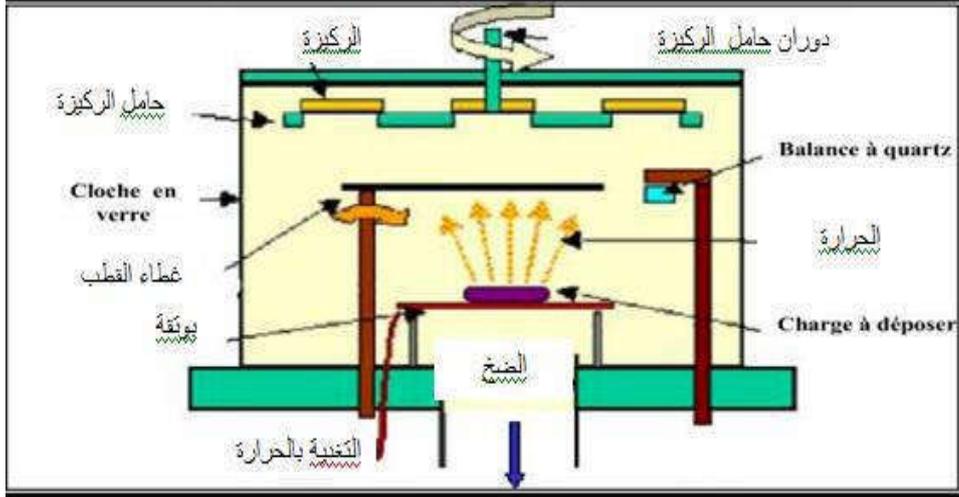
- تكوين الأنواع أو الأنواع المراد ترسيخها على شكل ذرات أو جزيئات أو عناقيد (مجموعات الذرات أو الجزيئات).
- انتقال هذه الأنواع في مرحلة البخار من المصدر إلى الركيزة.
- ترسب على الركيزة ونمو الطبقة. [9]

### ➤ التبخير في الفراغ:

تعتبر هذه الطريقة من الطرائق المناسبة التي يمكن من خلالها الحصول على خصائص مميزة للغشاء المتكون، إذ تحضر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض (Boat) [3] وتحت ضغط منخفض جداً أقل من (  $10^{-2}$  Pa ) وعندما لا يكون الضغط منخفضاً بما يكفي ، فإن الرواسب ليست ملتصقة جداً وغالباً ما تكون غير متبلورة [9]. إذ تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية [4]، ثم تسخن المادة إلى درجة الانصهار بإحدى الوسائل المختلفة من بينها : تأثير جول وشعاع ليزر... الخ، وذلك من أجل زيادة سرعة تشكل الغشاء الرقيق ، وبما أن تدفق البخار موضعي واتجاهي ، فمن الضروري في كثير من الأحيان إعطاء الركيزة حركة دورانية أو متعدية بالنسبة لمصدر التبخر ، وذلك لتحقيق ترسب متجانس وسمك موحد، و المشاكل الرئيسية التي يمكن مواجهتها أثناء هذه العملية هي:

- تفاعل المواد المراد تبخيرها مع المواد التي تتلامس معها.
- تفكك الأكاسيد.
- التفريغ والتحلل والانفجارات الدقيقة للمواد المراد تبخيرها.
- صعوبة الحصول على طبقات من السبائك لها نفس تركيب سبيكة.

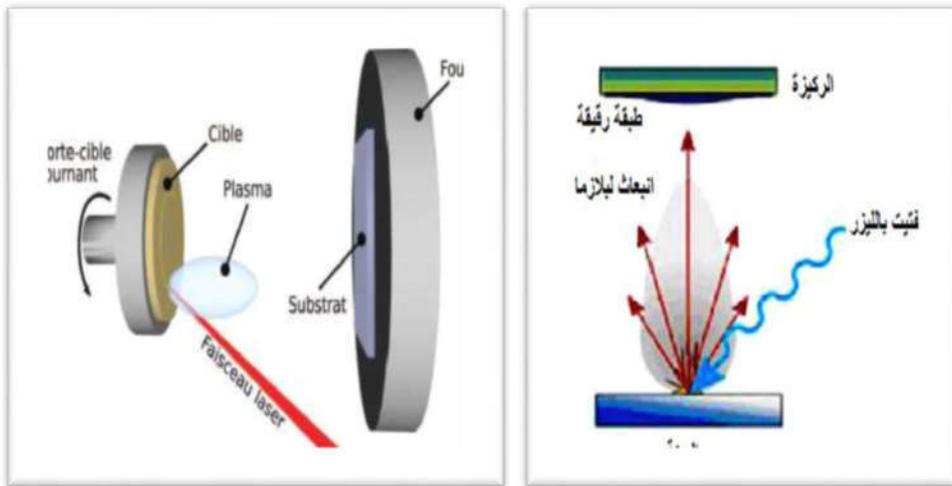
ومع ذلك ، يظل التبخر طريقة شائعة بشكل خاص لأنه ينتج مواد نقية جداً ويصبح أكثر نقاءً عندما يكون الضغط منخفضاً [9]، كما تعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير معظم المعادن وأشباه النواقل [4]. والشكل (2-II) رسم تخطيطي لتقنية التبخير في الفراغ [5].



الشكل (2-II): رسم تخطيطي لتقنية التبخير في الفراغ [5].

### ➤ تقنية الاقتلاع بالليزر:

وهي تقنية تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة (بحيث الهدف مصنوع من المادة المراد ترسيبها) بحيث تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية، لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح ركيذة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تترسب على الركيذة الساخنة وهذا من أجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة بحيث هذه الأخيرة تكون موضوعة على التوازي مع الهدف [6] كما هو مبين فالشكل (3-II) [7]، والشكل (4-II) [8].



الشكل (4-II): رسم تخطيطي يوضح عملية

الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر [8].

الشكل (3-II): رسم تخطيطي لمبدأ

الاستئصال بالليزر [7].

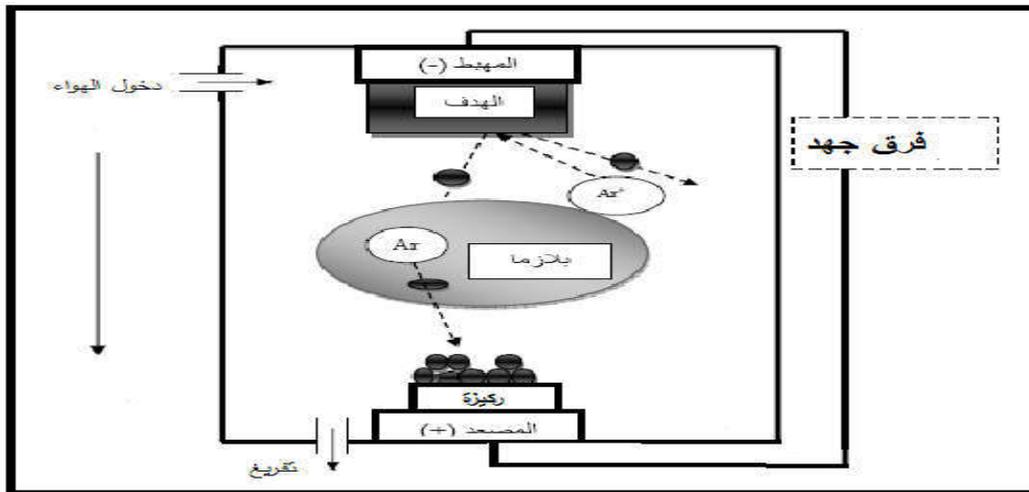
تجريبيا فقد لوحظ تحسن في نوعية الترسبات عن طريق هذه التقنية ويرجع ذلك إلى الحد من العيوب وزيادة حجم الحبيبات. ومع ذلك فمن عيوب هذه التقنية محدوديتها بسبب التكلفة الباهضة لليزر [10].

### ➤ الرش المهبطي:

تتمثل هذه التقنية في توضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز (عموما يكون غاز الأرجون) تحت ضغط مخفض، وهذا الأخير يلعب دور من خلال تأين ذرات الغاز، الايونات الناتجة تسرع بفرق جهد يتراوح ما بين (3-5 KV)، لتسقط على الكاثود بطاقة كبيرة (الكاثود يكون مكون من المادة المراد ترسيبها [10].

وتحت تأثير ايونات الغاز المسرعة الساقطة على الكاثود تقتلع منه الذرات و تتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة إلى الأرجون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة [6].  
ولهذه الطريقة ايجابيات من بينها الترسيب تحت أجواء المراقبة .  
أما عيوبها فتتمثل في:

- التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي .
- بطئ عملية الترسيب [10].



الشكل (5-II): رسم تخطيطي يوضح عمل الرش المهبطي [10].

## II. 4-2- الطرق الكيميائية:

## ➤ ترسيب البخار الكيميائي (C.V.D) :

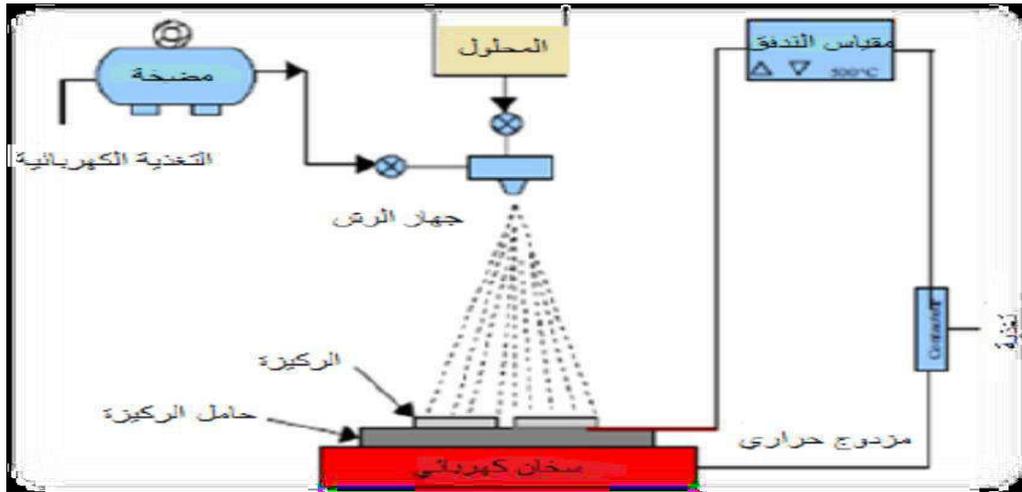
تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه النواقل والعوازل [11]، ففي هذه الطريقة تتفاعل الغازات كيميائياً مع سطح الركيزة المسخنة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة ومن أجل تنشيط التفاعل الكيميائي يجب أن تكون درجة حرارة الركيزة ما بين  $500^{\circ}\text{C}$  إلى  $2000^{\circ}\text{C}$  وحسب طبيعة المادة المرسبة تتطلب الطريقة درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل (طاقة التنشيط) بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة، لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها:

- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD (Plasma Assisted CVD).
- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة عند ضغط منخفض (LPCVD (Low Pressure CVD).
- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD (ultra-high vacuum CVD [3].

## ➤ تقنية الانحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis):

تعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت خلال الستينيات من القرن الماضي وذلك نظر للحاجة الملحة إلى تقنية أقل كلفة لتحضير النبائط ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية، ولقد تم تحضير الأغشية الرقيقة للكبريتيدات والسيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة [11]، وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Hottel and Anger) هما أول من استخدم هذه التقنية سنة (1959) إذ قاما بترسيب غشاء من النحاس الأسود على أرضيات من الألمنيوم، تعد هذه الطريقة من الطرائق الأكثر شيوعاً والمهمة في تحضير الأغشية الرقيقة ومنها أغشية أكاسيد المعادن، ولهذه التقنية مجموعة من المميزات نذكر منها :

- قلة التكاليف الأجهزة المستخدمة
- يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر، لها درجات انصهار مختلفة
- أما من عيوب هذه التقنية:
- صعوبة الحصول على السمك المطلوب بسبب مسار التفاعل الكيميائي والتحلل الذي يحدث بين المواد أثناء عملية الترسيب [1].
- يبين الشكل المقابل التركيب التجريبي لجهاز رذاذ الانحلال الحراري [3].



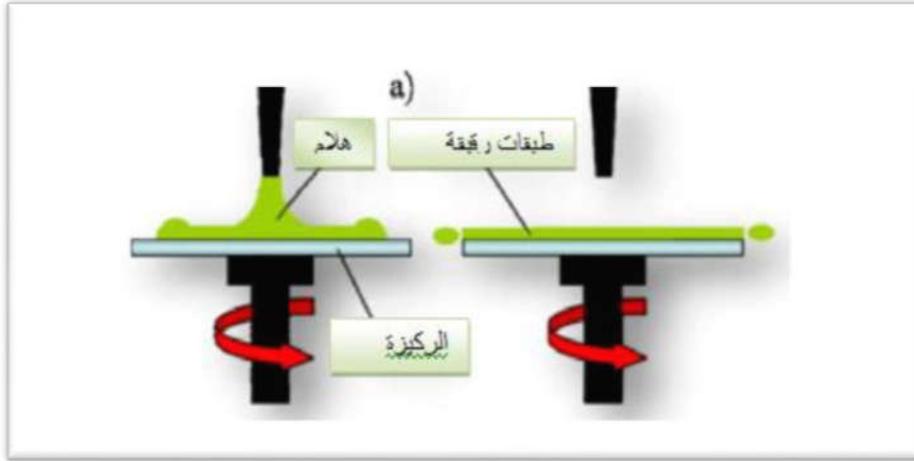
الشكل (II-6): يوضح التجهيز المستعمل في طريقة الترسيب بتقنية رذاذ الانحلال الحراري<sup>[3]</sup>.

### ➤ المحلول الهلامي (Sol-gel) :

عُرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عام، بفضل أعمال العالم (Ebelmen) وتطورت هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية والمبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في تحويل المحلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالباً لترسيب الهلام يمكن استخدام أسلوبين لتشكيل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة)<sup>[11]</sup>.

### • الترسيب بالطلاء الدوراني (Spin-coating):

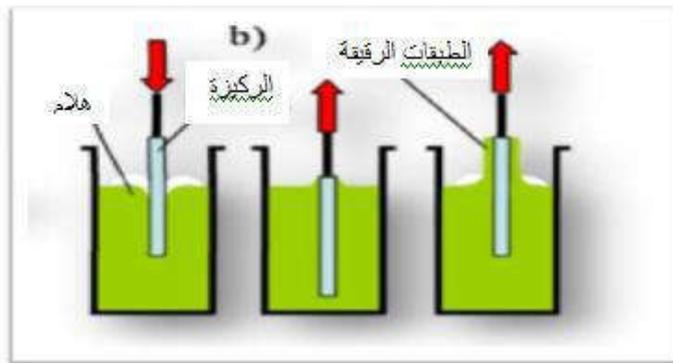
تعتمد هذه الطريقة على صب المحلول فوق الركيزة التي تدور بسرعة عالية فنتوزع المادة المراد ترسيبها توزيعاً متجانساً وكذلك التخلص من السائل الزائد بفعل قوة الطرد المركزي<sup>[7]</sup>، ويمكن التعديل فالسّمك وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران والتسارع ولزوجة المحلول الهلامي، ويتم بعد ذلك المعالجة الحرارية للطبقة لضمان الإزالة الكاملة للمذيب ويتميز الدور الأساسي لهذه المعالجة في خفض العيوب البلورية و بالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية والتبلور<sup>[11]</sup>، كما تتميز هذه التقنية بميزة الحصول على طبقات متجانسة للغاية مع سمك ثابت، ومع ذلك فإن سمك الطبقات التي تم الحصول عليها صغيرة<sup>[7]</sup>.



الشكل (7-II): مخطط لتقنية sol-Gel بطريقة الطلاء الدوراني [5].

#### • الترسيب بالغمس (dip-coating):

هذه الطريقة تعتمد على غمس أو غمر (نقع) الركيزة وسحبها حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها بحيث تتأثر هذه الأخيرة بالسرعة العمودية لغمس الركيزة كما هو موضح فالشكل أدناه، تسمح هذه الطريقة بالحصول على طبقة سميكة من خلال التحكم في تركيز المحلول وعدد مرات الغمس، وعند توفير معالجة حرارية كافية يتم التخلص من المذيب [3].



الشكل (8-II): مخطط لتقنية sol-Gel بطريقة الغمس [5].

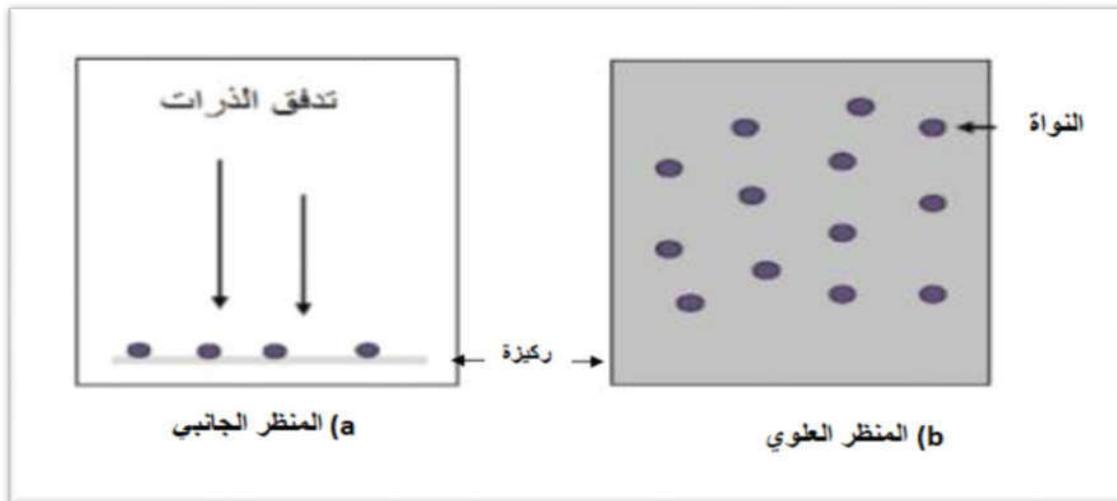
## 5.II- آليات النمو الأغشية الرقيقة :

تتأثر البنية المجهرية للأغشية الرقيقة بعدة عوامل يجب مراعاتها قبل تحضيرها، ذلك إن لها حساسية عالية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المدروسة خلال نموها، وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب، ومن هذه العوامل نذكر ضغط الهواء ودرجة حرارة الركيزة ومعدل الرش وزمنه، في كل مرحلة من مراحل تطور الغشاء الرقيق، تخضع مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل هي:

- إنتاج المواد المرسبة (الايونات، الجزيئات، الذرات...) المناسبة.
- نقل المواد المرسبة إلى الركيزة.
- ترسيب ونمو الطبقة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكل ترسبات صلبة على هذه الركيزة، بحيث تتشكل الطبقة الرقيقة حسب المعايير الترموديناميكية لتوضع وحالة سطح الزجاج وغالبا ما يحدث في هذه المرحلة المراحل الثلاث الآتية<sup>[12]</sup>:

### 5.II-1- مرحلة توضع الايونات(التنوي):

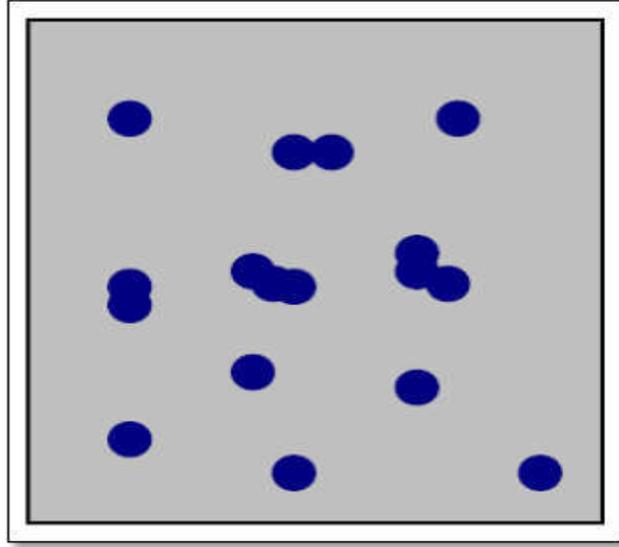
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة. تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضا بالأنوية المنشأة أو النوى تكون غير مستقرة<sup>[13]</sup>، كما هو موضح في الشكل (9-II)



الشكل(9-II):مخطط لمرحلة التنوي لتشكل شريحة رقيقة<sup>[14]</sup>.

### II-5-2- مرحلة الالتحام:

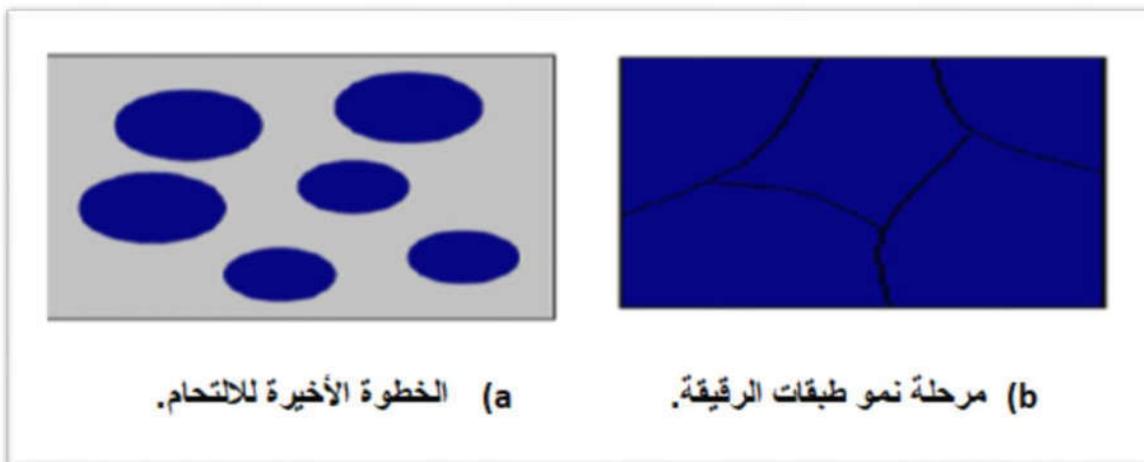
عند زيادة حجم النوى المشكلة في المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها وتقترب من بعضها تدريجياً مشكلة جزراً على سطح الركيزة، بحيث تتميز هذه المرحلة بالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجياً الركيزة ويوضح الشكل (II-10) هذه المرحلة<sup>[13]</sup>.



الشكل (II-10): مخطط يوضح مرحلة التجمع (الالتحام) بين النوى<sup>[13]</sup>.

### II-5-3- مرحلة النمو:

هي الخطوة الأخيرة في تشكل الطبقة حيث يزيد حجم الجزر ويزداد اقترابها من بعضها لتلتحم الجزر مشكلة طبقة رقيقة على سطح ويفصل بين الجزر ما يسمى بحدود الحبيبات<sup>[13]</sup> كما هو موضح في الشكل (II-11):

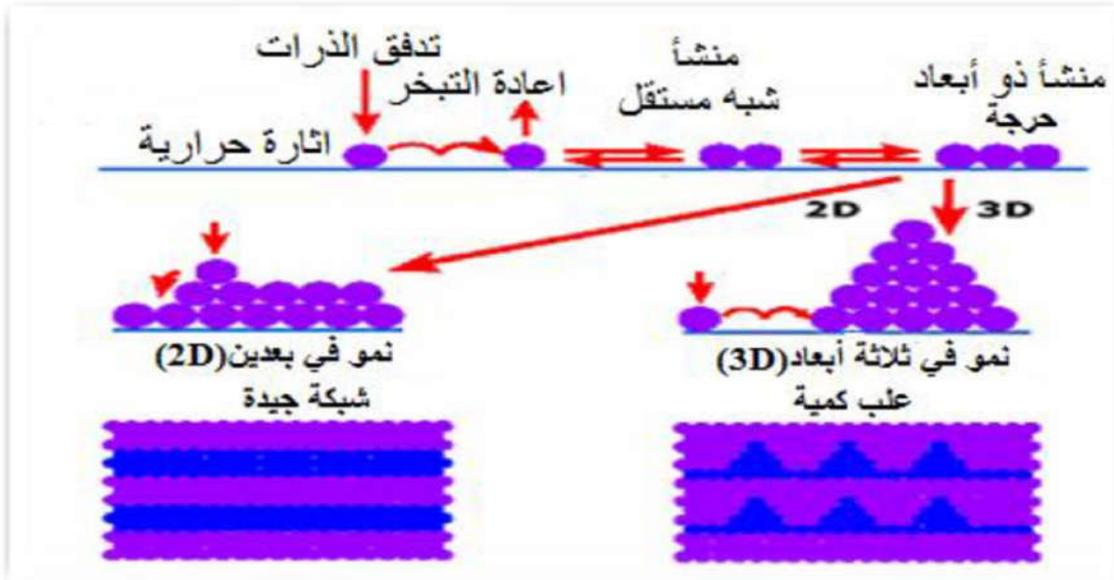


(a) الخطوة الأخيرة للالتحام.

(b) مرحلة نمو طبقات الرقيقة.

الشكل (II-11): مخطط يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة<sup>[14]</sup>.

فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي: نمط ثنائي الأبعاد (2D) وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط (Frank-Van der Merwe) ثم يليه نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة عموديا على سطح ركيزة على شكل مجموعات ويسمى نمط (Weber-Volmer) وأخيرا نمط المختلط ويسمى عادة نمط (Stranski-Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين وتوضح كل هذه الأنماط في الشكل (12-II) [15].



الشكل (12-II): مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة [13].

## 6.II- تقنيات معاينة الأغشية الرقيقة:

يجب اختيار التقنية المناسبة لتحضير أغشية مثالية ودقيقة، حيث تعتبر تقنيات معاينة ووصف الطبقات عامل أساسي يمكن من التعرف على مجمل الخصائص الفيزيائية من بينها الخصائص الضوئية، نذكر من هذه التقنيات جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية [3].

### 6.II-1- قياس سمك الأغشية الرقيقة:

يعد قياس سمك الأغشية من بين أهم الثوابت الضرورية، حيث يستغل في تعيين عدة ثوابت أخرى مثل معامل الامتصاص، المقاومة... الخ، ومن أبسط الطرق لتقدير سمك الأغشية هو استخدام الطريقة الوزنية وهذا حسب العلاقة التالية:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho s} \quad (1-II)$$

حيث:

d: سمك الأغشية.

$\Delta m$ : هو فرق الكتلة قبل وبعد الترسيب.

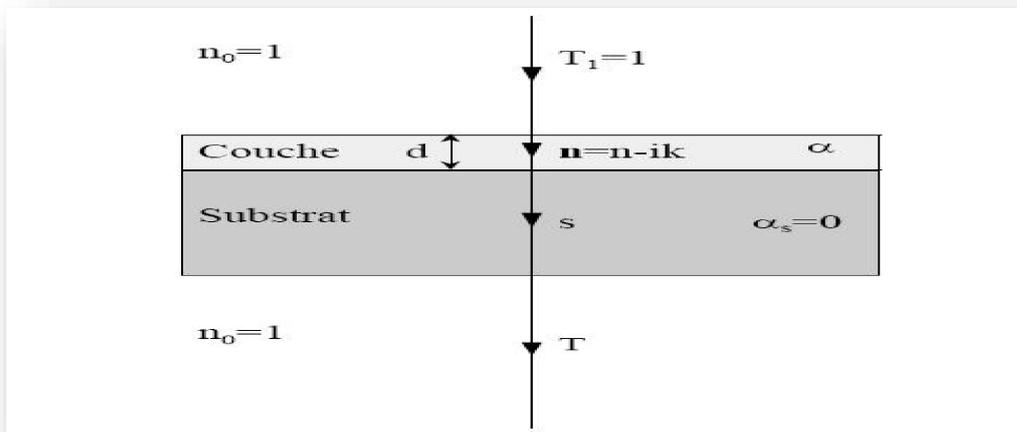
$\rho$ : كثافة الغشاء.

S: مساحة سطح الغشاء.

كما يمكن حساب سمك العينات مباشرة عن طريق معاينة بجهاز المجهر الإلكتروني الماسح MEB ويمكن أيضا عن طريق حسابه من طيف النفاذية باستعمال طريقتين.

▪ طريقة الأقل مربع (des moindres carrés): وهذه الطريقة تستعمل برمجية (Fit) من خلال بعض القيم في الطيف النفاذية.

▪ طريقة هامش التدخل (Méthodes des franges d'interférences) و باستعمال العلاقات التالية وتبنى على المعلومات من طيف النفاذية في المجال المرئي والقريب من تحت الحمراء.



الشكل (13-II): نظام طبقة على ركيزة شفافة.

الركيزة الشفافة سمكها من سمك الطبقة (d) لها معامل انكسار (s) ومعامل نفاذية  $\alpha_s = 0$  وقرينة انكسار للهواء ( $n_0 = 1$ ) ولدينا (T) و (a) معامل الامتصاص ومعامل النفاذية للطبقة الرقيقة و (n) معامل الانكسار للطبقة الرقيقة<sup>[3]</sup>.

**I.7- تحديد الخصائص الضوئية:**

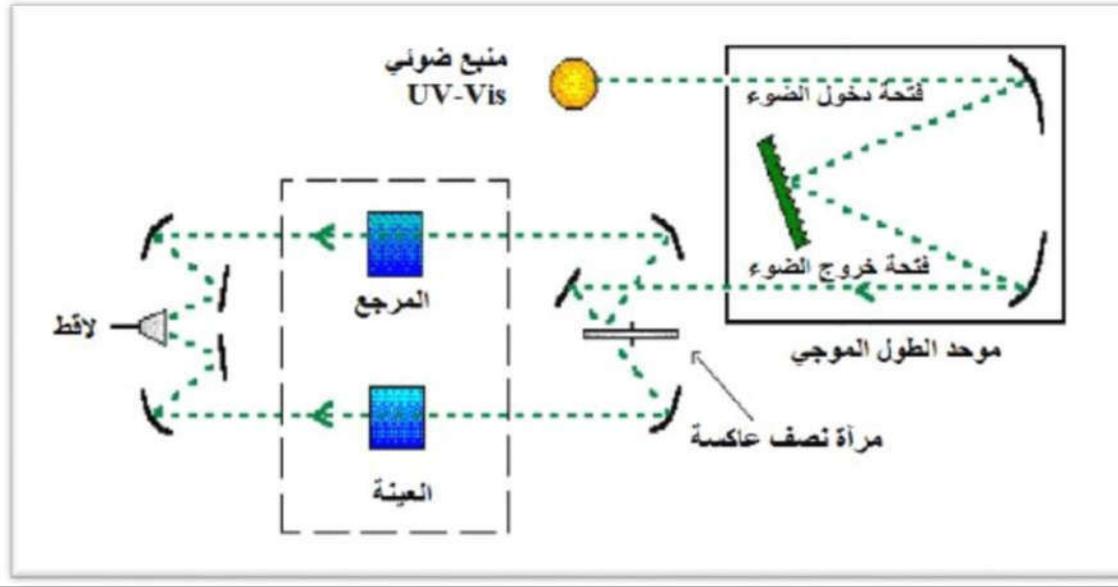
هذه الدراسة تتم عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية لشرائح أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالغالسيوم (Ga)، بحيث تعتبر هذه التقنية أداة لتحديد الخصائص الضوئية مثل الامتصاص، النفاذية الضوئية، تقدير عرض الفاصل الطاقى وسمك الشرائح... الخ.

لهذه التقنية عدة إيجابيات حيث تعتبر غير مدمرة للمادة (العينة) ويمكن أن تعمل على كميات صغيرة [16].

**II. 7-1- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis):**

قصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة يستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي، حيث يعتمد كبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في نطاق الأشعة فوق البنفسجية (200-350 nm) والمرئية (300-800 nm).

ولتحقيق هذه الدراسة استخدمنا جهاز يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن-الديتيريوم)، حيث تمر حزمة الضوء الناتج عبر موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي بعد عملية معالجة الموجة، تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو المرآة نصف عاكسة لتتقسم حزمة الفوتونات غالى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) والأخرى تمر عبر مرجع يكون من الزجاج كما هو موضح في الشكل (II-17)، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو لاقط موصول بجهاز كمبيوتر ليترجم النتائج المتحصل عليها على شكل منحنيات بواسطة برنامج [17].



شكل (II-14): رسم توضيحي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة [18].

➤ تحديد معامل الامتصاص:

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص  $\alpha$  وكذلك معامل الإخماد  $K$  للطبقة الرقيقة وذلك باستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer أو ما يطلق عليه بقانون Beer والذي يكتب كالتالي [19]:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (2-II)$$

$d$ : سمك الطبقة الرقيقة.

أما معامل الإخماد يعطى بالعلاقة التالية:

$$K = (\alpha \lambda) / 4\pi \quad (3-II)$$

وبموجب عبارة النفاذية فان معامل الامتصاص يكون بالعلاقتين التاليتين:

$$\alpha (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{(T(\%))} \quad (4-II)$$

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (5-II)$$

حيث  $A$ : الامتصاصية

➤ الانعكاسية (R): Reflectance

تعرف الانعكاسية بأنها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس أثناء سقوط حزمة ضوئية ذو طول موجي معين على سطح ما إلى شدة الشعاع الساقط.

بالنسبة للشعاع الساقط عموديا على السطح فان تأثير الانعكاس على شدة الشعاع المنعكس يعطى بالعلاقة الآتية<sup>[20]</sup>:

$$R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (6-II)$$

إذ أن:

n: معامل الانكسار.

K: معامل الخمود.

❖ عند  $K \cong 0$  فان:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (7-II)$$

و في حالة (n=0) فان (R=1) عندها يكون شبه الموصل عاكسا كليا.

ترتبط النفاذية بالانعكاسية والامتصاصية وفقا لقانون حفظ الزخم بالعلاقة الآتية:

$$R + T + A = 1 \quad (8-II)$$

➤ تحديد الفاصل الطاقى Eg:

يعرف الفاصل الطاقى Eg بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، وقد سميت بالمحظورة أو الممنوعة لان المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه النواقل النقية وإنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة، يعد الفاصل الطاقى من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، وتقل في بعضها الآخر<sup>[21]</sup>، والمعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص  $\alpha$  والفاصل الطاقى Eg تعطى بعلاقة (Tauc) كالآتي<sup>[22]</sup>:

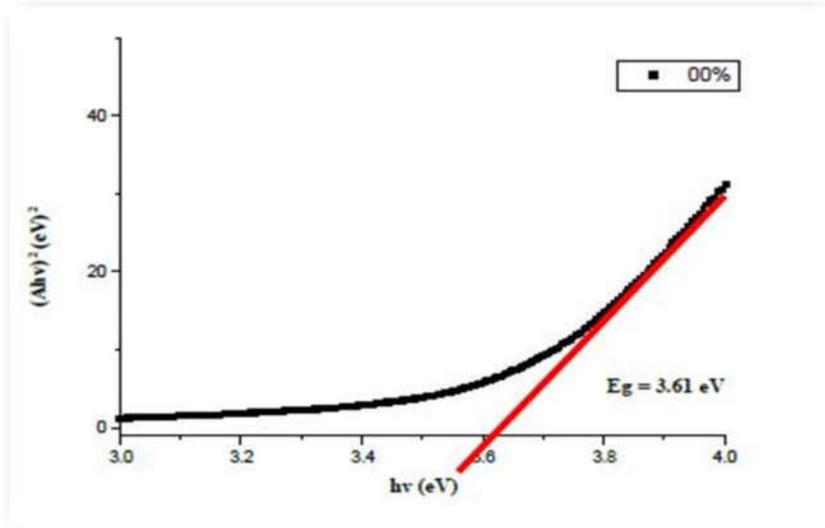
$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (9-II)$$

حيث:  $B$ : ثابت.

$E_g$ : الفاصل الطاقي ووحدته  $(eV)$ .

$h\nu$ : طاقة الفوتون ووحدتها  $(eV)$ .

برسم منحنى البياني  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(h\nu)$  وبمد الجزء المستقيم أو رسم المماس للجزء الخطي من هذا البيان ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $((\alpha h\nu)^2 = 0)$  فنحصل على قيمة الفاصل الطاقي وهذا يحقق المعادلة  $(h\nu = E_g)$  ويمثل الفاصل الطاقي البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقي الممنوع للانتقال المباشر المسموح.



الشكل(II-15): منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقي لأوكسيد النيكل النقي<sup>[23]</sup>.

### ➤ تحديد طاقة أورباخ ( $E_u$ ):

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة، وبموجب قانونه فان العلاقة التي تربط بين علاقة أورباخ ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية<sup>[24]</sup>:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)} \quad (10-II)$$

يمكن كتابتها بالعلاقة :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left( \frac{hv}{E_u} \right) \quad (11-II)$$

$\alpha_0$ : معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

$E_u$ : طاقة أورباخ.

يمكن تحديد قيمة أورباخ ( $E_u$ ) من رسم تغيرات الدالة الخطية  $\ln \alpha$  بدلالة طاقة الفوتون  $hv$  وهذا عن طريق حساب ميل المنحنى  $\left( \frac{1}{E_u} \right)$  الناتج.

➤ معامل الانكسار ( $n$ ):

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفضاء الحر (الفراغ) الى سرعته في الوسط ( $n$ ) وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد  $(N)^{[25]}$ .

يمكن حساب معامل الانكسار من العلاقة الآتية<sup>[26]</sup>:

$$n = \left[ \left( \frac{1+R^2}{1-R} \right) - (R^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (20-II)$$

ويمثل معامل الخمود التخيلي من معامل الانكسار المعقد على وفق العلاقة الآتية:

$$N = n - ik \quad (21-II)$$

➤ ثابت العزل:

يمثل ثابت العزل قابلية المادة على الاستقطاب، إذ يمثل استجابة المادة لترددا مختلفة وبسلوك معقد، وعند ترددات البصرية الممثلة بالموجات الضوئية تكون الاستقطابية الالكترونية هي السائدة فقط على بقية أنواع الاستقطاب الأخرى، وان درجة الاستقطاب للمادة لا تعتمد على المجال الكهربائي فقط بل تعتمد أيضا على الخصائص الجزيئية للمادة التي تجعل منها مادة عازلة، وعادة يوصف التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط وما ينتج عنه من استقطاب لشحنات ذلك الوسط بثابت العزل المعقد للوسط الذي يعبر بالمعادلة الآتية<sup>[27]</sup>:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (22-II)$$

إذ أن:  $\varepsilon$ : ثابت العزل المعقد.

$\varepsilon_1$ : الجزء الحقيقي لثابت العزل.

$\varepsilon_2$ : الجزء التخيلي لثابت العزل.

ويمكن حساب ثابت العزل بواسطة حساب معامل الانكسار، إذ يرتبط ثابت العزل المعقد بمعامل الانكسار المعقد ( $N$ ) بالعلاقة الآتية:

$$\varepsilon = N^2 \quad (23-II)$$

ومن المعادلات (21-II)، (22-II) و (23-II) يمكن ان نستنتج:

$$\varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = (n - ik)^2 \quad (24-II)$$

يمكن كتابة الجزء الحقيقي والتخيلي لثابت العزل بالشكل الآتي:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (25-II)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (26-II)$$

### ➤ التوصيلية الضوئية $\sigma$ :

تعرف التوصيلية البصرية بأنها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الالكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الموصل، وقد تم حساب التوصيلية البصرية باستخدام العلاقة الآتية<sup>[28]</sup>:

$$\sigma = \frac{\alpha nc}{4\pi} \quad (27-II)$$

## ➤ خلاصة:

تطرقنا في هذا الفصل إلى معرفة الشرائح الرقيقة من حيث مفهومها وطرق ترسيبها الكيميائية والفيزيائية كذلك آليات نموها، حيث اتضح لنا أن طرق الترسيب عديدة ومختلفة ولا يمكن تفضيل طريقة عن الأخرى لان استخدامها يعتمد على عدة عوامل من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة بحيث لكل طريقة ايجابيات وسلبيات، إضافة إلى ذلك التعرف على بعض تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة وكيفية دراسة الخواص الضوئية.

## مراجع الفصل الثاني

- [1]AWAD, Samir H. et JADAAN, Riyam I. Study the optical properties of copper oxide thin film deposited by cold spray. *Al-Qadisiyah Journal for Engineering Sciences*, 2013, vol. 6, no 4, p. 439-454.
- [2]HASAN, A. S., HASAN, N. B., et HAYDER, A. J. Study the Doping Effect with Mn on the Morphology and Optical Properties of ZnS Thin Films Prepared with Pulsed Laser Deposition. In : *the first scientific conference for college of science, University of Karbala*. 2013. p. 18-25.
- [3] إ.بن طيب، دراسة الخواص البنيوية، المرفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2019.
- [4] ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [5] م. براء لله، ن. دبة، تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2017.
- [6] ل. الزهرة، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالنيكل (Ni) المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري (صنع محلي)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.
- [7] M. Amara Saâd, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2015).
- [8] خ. شدالة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة بـ (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.
- [9] A.Hafdallah, Etude du Dopage des couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultra- asonique, Mémoire de Magister, université de Constantine, (2007).
- [10] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد، المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.
- [11] م. ع. العالي، ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) المحضرة بطريقة الترذيد البلازمي المغناطيسي المستمر، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019.

- [12] م. حريز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2012.
- [13] A.Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires. MEMOIRE MAGISTER .Université d El oued.2013.
- [14] O.Daranfad, "élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de magister, Université de constantine, p14-24, 2010.
- [15] M. Guth, Propriétés de transport de jonction tunnels magnétique utilisant un composé II-VI de ZnS Comme barrière tunnel, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2003.
- [16] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration des couches minces d'oxydes transparents conducteurs(TCO)", Mémoire de Magistère, UNIVERSITE DE CONSTANTINE ,2010 .
- [17] T. Adel, «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser», Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine(2010) .
- [18] F. HADJERSI , " Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit" , Université Ferhat Abbas de Sétif , (2011) .
- [19] R. Jurgen, Meyer-Arendt, "Introduction To Classical And Modern Optics, Fourth edition", Published By Prentice-Hall Inc, (1995).
- [20] أ. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO ، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [21] م. ع. منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :Cu) المحضرة بطريقة APCVD، المجلد 5، العدد 2، 2012.
- [22] B.K. Mohammed, Study of some optical Properties of PbS thin films deposited by Chemical Spray Pyrolysis Method, J. Technology, Vol. 30, No. 6, 2012, p. 140.
- [23] ج. بوصبيح صالح، ص. لبيها، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.
- [24] B.Nacer, comparaison des effets antireflets du SnO 2 et ZnO utilises com couche antireflet sur les proprietes de la cellule solaire a homo-jonction, Mémoire de Magister, Université Mouloud mammeri Tizi-ouzou, 2013.

- 
- [25]S.O.Kasap,"principles of electronic materials and devices".Mc Graw- Hill, Higher Education,(2002).
  - [26]C.Kittle,"Introduction to solid state physics», John Wiley and son,Inc,7thEd(1970).
  - [27]C. Hamaguchi "Basic Semiconductor physics" Book, 2nd Edition, Springer,(2001).
  - [28]J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Prentice-Hall, N.J,(1971).

## الفصل الثالث

### العمل التجريبي والنتائج

**تمهيد**

تعتمد خصائص الطبقات الرقيقة على اختيار المواد التي تدخل في تحضيرها وعلى التقنية المستعملة في الترسيب هذه المواد بالإضافة إلى التقنيات الملائمة لتحديد خصائصها وذلك من أجل إعطاء فكرة على المجالات الصناعية المتاحة لهذه التطبيقات، وعلى هذا الأساس نعرض في هذا الفصل الجانب التجريبي لبحثنا حيث نقدم وصفا موجزا لطريقة المحلول الهلامي (Sol-Gel) المستعملة لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالجاليوم بنسب مختلفة (1%,3%,6%,9%,12%) ودراستها بواسطة تقنيات تسمح بتحديد خصائصها البصرية.

## .III 2- تحضير العينات وترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة المحلول الهلامي (sol-gel):

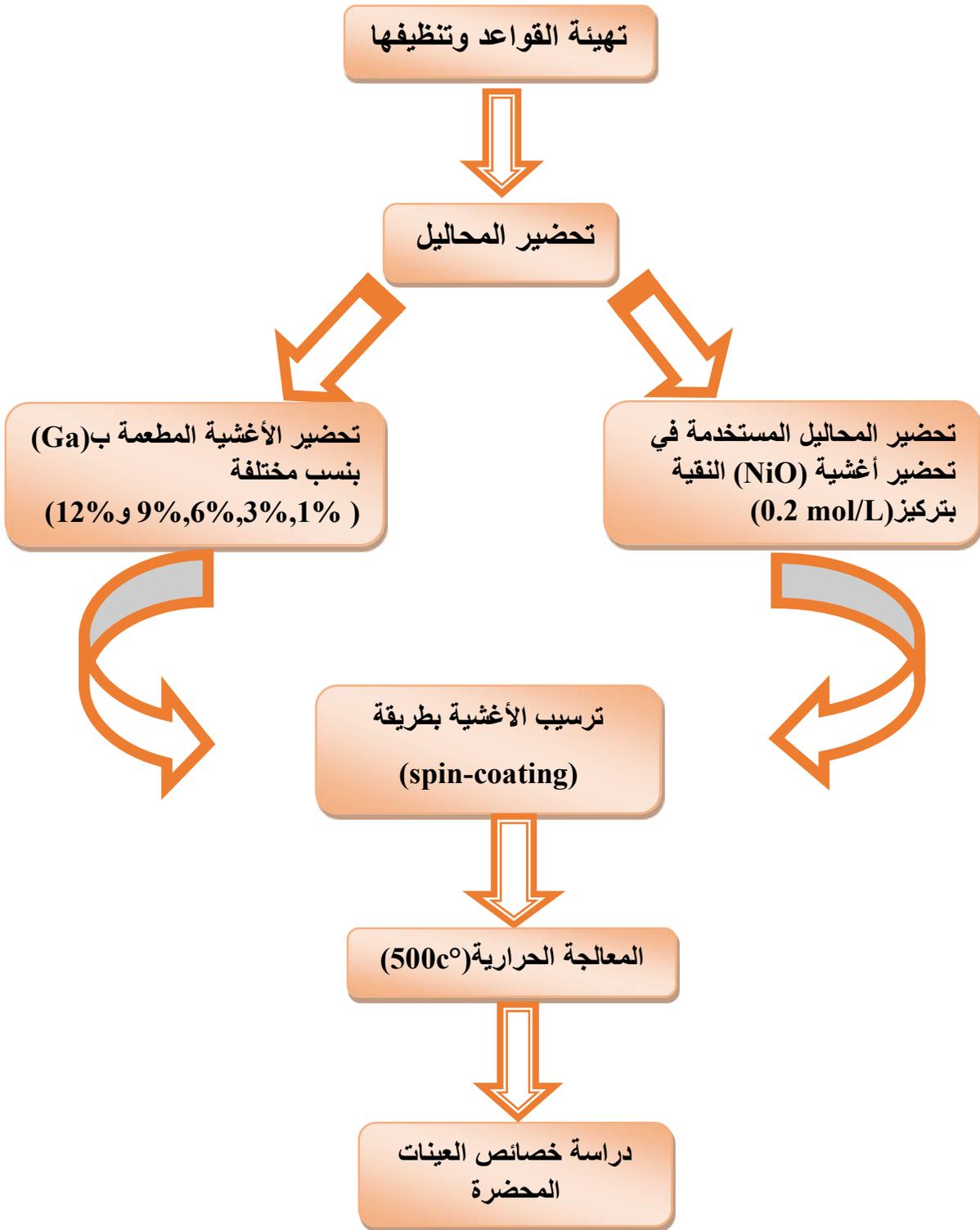
## .III 2-1- منظومة الطلاء الدوراني ( Spin-coating ):

طلاء السبين هو أسلوب شائع لترسيب الأغشية الرقيقة على الركائز، عندما يتم لف محلول المادة الموضوع على الركيزة بسرعات عالية فإن السرعة العالية والتوتر السطحي للسائل يخلقان تغطية متساوية، بعد تبخر أي مذيب متبقي ينتج طلاء السبين طبقة رقيقة تتراوح بين بضعة نانومتر إلى بضعة ميكرون في السمك، بمعنى آخر إن دوران الركيزة بسرعة كبيرة (عادة ما يكون 10 دورات في الثانية ما يعادل 600 دورة في الدقيقة) يعني أن قوة الجاذبية مع الشد السطحي للمحلول تسحب الطلاء السائل إلى غطاء متساو، خلال هذا الوقت يتبخر المذيب ليترك المادة المرغوبة على الركيزة في غطاء متساوي<sup>[1]</sup>.

إن هذه التقنية تمر هذه التقنية بمجموعة من المراحل المهمة<sup>[2]</sup> :

- ✓ **إيداع المحلول:** وضع المحلول على الركيزة
- ✓ **بداية الدوران:** تتسبب مرحلة التسارع في تدفق السائل الزائد إلى خارج الحامل.
- ✓ **الدوران بسرعة ثابتة:** يسمح بإخراج السائل الزائد في شكل قطرات وتقليل سمك الغشاء بطريقة موحدة.
- ✓ **تبخر المذيبات:** مما يبرز انخفاض سمك الطبقة الرقيقة المرسبة على الركيزة.

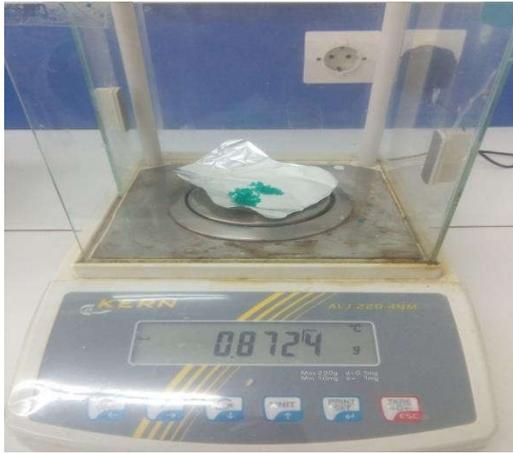
ويوضح الشكل (1.III) الخطوات المتبعة في العمل التجريبي للحصول على الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي و أكسيد النيكل المطعم بالجاليوم.



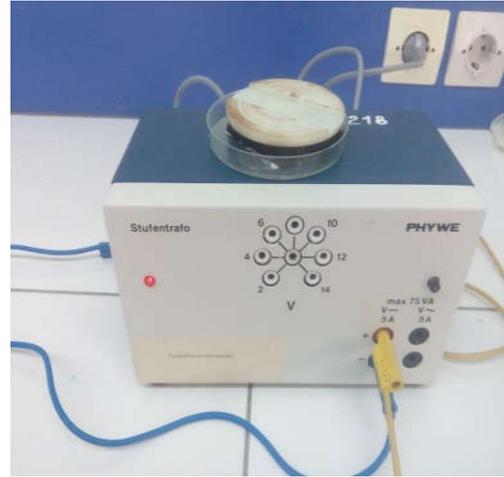
الشكل (1.III): الخطوات المتبعة في العمل التجريبي.

III. 2-2- التركيب التجريبي للجهاز:

تم القيام بالعمل التجريبي في مخابر الفيزياء والكيمياء بجامعة محمد خيضر بسكرة ، والأجهزة المستعملة موضحة في الشكل(2.III):



- الميزان الالكتروني للوزن.



- الجهاز المستعمل (Spin-coating).



-الفرن الكهربائي المستعمل في التلدين.



-عملية رج المزيج فوق الخلاط المغناطيسي.

الشكل(2.III): الأجهزة المستعملة في التجربة.

➤ تنظيف الأدوات المستعملة:

نقوم بتنظيف كل الأدوات المخبرية التي سنستعملها في تحضير العينات مثل البيشر، المخبار، الجفنة والملقعة ، وهذا لتخلص من الشوائب والعوالق الناتجة عن العوامل الجوية حيث نقوم بغسلها بالغسول ثم بالماء المقطر.

## III. 2-3- اختيار وتنظيف القواعد الزجاجية:

تم استخدام قواعد زجاجية من نوع (CITOPLUS-REF-0302-0004) وأبعادها (75×25mm) كما هي موضحة في الشكل (3.III)، وهذا بسبب وفرته وتكلفته المنخفضة كما انه يحافظ على الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي.



الشكل (3.III) : القواعد الزجاجية المستعملة في هذا العمل.

إن اختيار نوعية الركائز المستعملة في عملية الترسيب تعد من العوامل المهمة التي تساعد في الحصول على أغشية رقيقة جيدة، كما لا ننسى أنه من المهم جدا مراعات نظافة القواعد الزجاجية وحالة سطحها لضمان جودة الأغشية المرسبة ، لذلك يعد تنظيف هذه القواعد خطوة مهمة حيث يجب التأكد من إزالة جميع الشوائب المترسبة و آثار الغبار وخلوها من الخدوش .

تمر عملية تنظيف القواعد بمجموعة من المراحل التالية :

1. غسل القواعد الزجاجية بالماء والغسل ثم توضع تحت الماء المقطر لمدة 10 دقائق.

2. تغمر القواعد الزجاجية في مادة الأسيتون لمدة 15 دقيقة .

3. وضع القواعد الزجاجية بالماء المقطر لمدة 10 دقائق .

4. تجفيف الركائز الزجاجية باستخدام مجفف كهربائي.

5. تجنب لمس القواعد الزجاجية في جميع مراحل التحضير.

ويتم حفظ الركائز النظيفة في حافظات مناسبة مع تسجيل النسب على الحافظة.

## III-2-4- الشروط التجريبية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل:

- استعمال محلول نترات النيكل  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O})$  كمصدر لذرات النيكل (Ni).
- استعمال محلول نترات الغاليوم  $(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O})$  كمصدر لذرات الغاليوم (Ga).
- حجم المحلول الابتدائي (15 ml) ذا تركيز مولي 0,2 mol/L.
- زمن توقف الجهاز عن الدوران 30 ثانية.
- عدد الطبقات لتكوين غشاء رقيق في كل ركيزة زجاجية هو 9 طبقات.
- وضع العينة في الفرن لتجفيف الغشاء بشكل تام بعد ترسيب كل طبقة عند درجة الحرارة  $(200^\circ\text{C})$ .
- المعالجة الحرارية لكل العينات في فرن كهربائي لمدة ساعتين ونصف مع درجة حرارة  $(500^\circ\text{C})$ .

## III. 2-5- تحضير المحاليل:

## ✓ تحضير محلول عينات أكسيد النيكل النقية:

حضرت أغشية أكسيد النيكل النقية (NiO) من محلول نترات النيكل  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، وهي مادة صلبة ذات لون اخضر كما هو مبين في الشكل (الشكل III.4) وزنها الجزيئي 290.8 g/mol وكثافتها  $2.05 \text{ g/cm}^3$ ، إن وزن نترات النيكل الواجب خلطها في 15ml من الماء المقطر بواسطة الخلاط المغناطيسي لتحضير محلول تركيزه المولاري 0.2mol/L يمكن معرفته باستخدام العلاقة التالية:

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

حيث:

$M$  : الكتلة المولية الجزيئية لنترات النيكل والمقدرة ب (290.8 g/mol).

$V$  : حجم المذيب (L).

$C$  : التركيز المولاري (mol/L).

$m$  : كتلة نترات النيكل (g).



الشكل (4.III): مادة نترات النيكل.

## ✓ تحضير المحلول للعينات المطعمة:

تم تحضير المحلول المستخدم لتطعيم باستخدام نترات الغاليوم  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  وهي مادة بشكل مسحوق ابيض اللون والمبينة في الشكل (5.III) وزنها الجزيئي (255.7377 g/mol)، بحيث نقوم بإذابة الكتلة الموافقة لنسب التطعيم المراد دراستها مع إذابة نفس الكتلة السابقة لنترات النيكل (الحالة النقية) (0.8724 g) في حجم 15 ml من الماء المقطر وتركيز مولاري 0.2 mol/L، من اجل تعيين الكتلة اللازمة عند تطعيم لكل نسبة من النسب (1%, 3%, 6%, 9%, 12%) نستعمل العلاقة التالية:

$$m_d = Pr\% \times m_{(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2)} \times \frac{M_{\text{Ni}} \times M_{\text{Ga}}}{M_{(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2)} \times M_{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3}} \quad (2.III)$$

حيث:

$M_{(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2)}$ : هي الكتلة المولية الجزيئية لنترات النيكل.

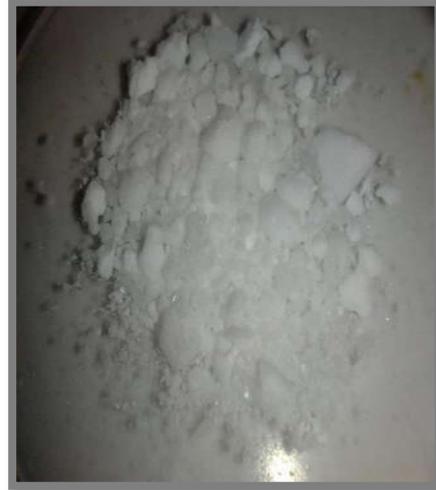
$M_{\text{Ga}(\text{NO}_3)_3}$ : هي الكتلة المولية الجزيئية لنترات الغاليوم.

$M_{\text{Ni}}$ : هي الكتلة المولية الجزيئية للنيكل.

$M_{\text{Ga}}$ : هي الكتلة المولية الجزيئية للغاليوم.

$m_{(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2)}$ : هي كتلة نترات النيكل.

$Pr\%$ : نسبة التطعيم بالغاليوم.



الشكل (5.III): مادة نترات الغاليوم.

والجدول التالي يوضح الكتلة الموافقة لكل نسبة من نسب التطعيم بالغاليوم:

الجدول (1.III) : نتائج حسابات الكتل اللازمة لتطعيم.

نسب التطعيم بالغاليوم (Pr%)	12%	9%	6%	3%	1%
كتلة التطعيم بالغاليوم (m <sub>d</sub> )	0.0775	0.0581	0.0387	0.0193	0.0064

- بعد الانتهاء من تحضير المحاليل نقوم بوضعها على الخلاط المغناطيسي لمدة ساعتان لتأكد من الإذابة التامة للمحلول، حضر المحلول بدرجة حرارة المختبر وتم حفظه في بيشر مغلق ويترك لمدة 24 ساعة للتأكد من عدم وجود رواسب وضمان تجانس المحلول.

### III. 2-6- ترسيب الأغشية الرقيقة:

بعد تحضير المحلول توضع الشريحة الزجاجية على جهاز الطلاء الدوراني نسقط عليها عددا من قطرات المحلول المحضر ثم تدور بسرعة (3000 rpm) لزم من تدوير (30 sec)، تؤخذ العينات وتوضع في الفرن لتجفيف الغشاء بشكل تام عند درجة حرارة (200C°) لمدة 10 دقائق، وهكذا تكرر العملية لتسع مرات للحصول على الغشاء المطلوب، ولدنت العينات بدرجة حرارة 500C° لمدة 2 ساعة ونصف.

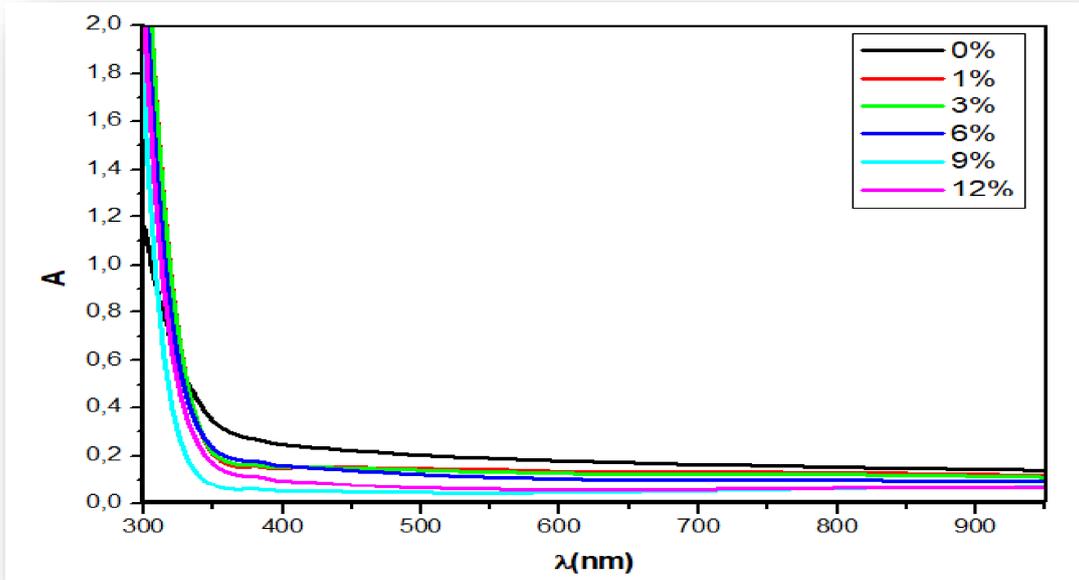
## III. 3- الخصائص الضوئية:

تمت دراسة الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) الغير مطعمة والمطعمة بالغالسيوم (Ga) بنسب تطعيم مختلفة (1%, 3%, 6%, 9%, 12%)، ومن خلال النفاذية والامتصاصية المسجلين للعينات ضمن مدى الأطوال الموجية (300-950 nm) تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة باستخدام معادلة (Tauc) وكذلك استخدمت مشتقة الامتصاصية كدالة لطاقة الفوتون لحساب فجوة الطاقة ومقارنتها مع القيم المستخرجة مع نموذج (Tauc).

تم حساب طاقة اوريباخ ( $E_{\text{U}}$ )، معامل الامتصاص، الانعكاسية والثابت البصرية (معامل الانكسار، معامل الخمود) وتم استخدام معادلتى (cauchy, Sellmeier) لمعرفة علاقة معامل الانكسار (n) بالطول الموجي، إضافة الى حساب التوصيلة البصرية ( $\sigma$ ) وثابت العزل الكهربائي الحقيقي والتخيلي.

## III. 1-3 الامتصاصية:

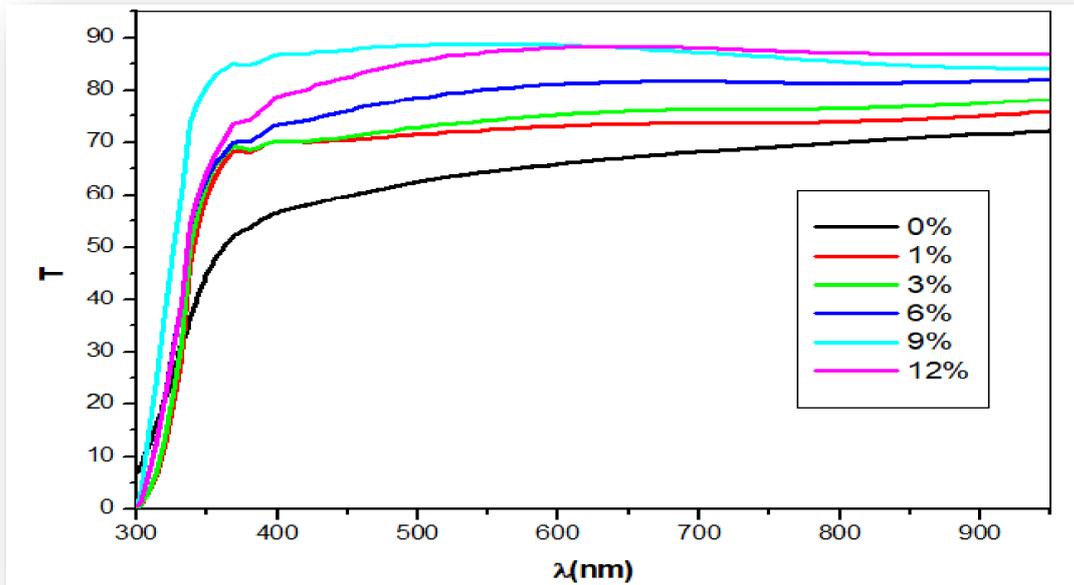
لقد أجريت قياسات الامتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-950 nm) لجميع أغشية أكسيد النيكل المطعمة بنسبة (1%, 3%, 6%, 9%, 12%)، والشكل (6.III) يبين تغير طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي حيث أن الامتصاصية للأغشية كافة تكون أعظم ما يمكن عند الأطوال الموجية القصيرة ثم تقل مع زيادة الطول الموجي لتصل اقل قيم لها في المنطقة المرئية (400-800 nm) من الطيف وبذلك يمكن استخدام هذه الأغشية كنوافذ في تطبيقات الخلايا الشمسية، وذلك يعود إلى أن الفوتون الساقط لا يستطيع إثارة الإلكترون وينقله من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لأن طاقة الفوتون الساقط اقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل ولهذا فان الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي<sup>[1]</sup>، ومن الملاحظ أيضا أن الامتصاصية تقل كلما ازدادت نسبة التطعيم.



الشكل(6.III): الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل المطعمة.

### III. 2-3 النفاذية:

تم إجراء قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-1200 nm) لأغشية أكسيد النيكل المطعمة، ورسمت علاقة بيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي كما في الشكل(7.III).



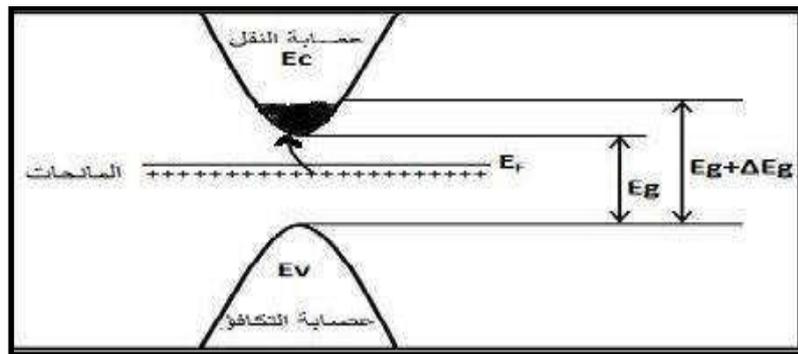
الشكل(7.III): طيف النفاذية الضوئية لطبقات أكسيد النيكل المطعمة.

➤ تحليل النتائج:

قد بينت النتائج إن النفاذية تزداد تدريجياً تبعاً لزيادة الطول الموجي لجميع أغشية أكسيد النيكل الغير مطعمة والمطعمة إلى أن تثبت بعد الطول الموجي (400 nm) في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة، من الشكل(7.III) نستنتج أن:

✓ في المجال المرئي (400-800 nm) أطيف شرائح أكسيد النيكل المطعمة تمتاز بشفافية عالية حيث كلها تتعدى 70% بحيث بزيادة تركيز التطعيم بالجاليوم (0%-1%-3%-6%-9%-12%) تزداد الشفافية الضوئية للشرائح.

✓ في المجال المرئي (300-400 nm) نلاحظ أن النفاذية تكون اقل ما يمكن عند منطقة الامتصاص الأساسي (الأطوال الموجية القصيرة) نتيجة لتغير الفاصل الطاقي ويفسر هذا تبعاً لفعل العالم Burstien-Moss<sup>[2]</sup> وذلك بتأين الإلكترونات بالمقدار  $K_B T$  عند درجة حرارة الغرفة وانتقالها من مستوي المانحات إلى عصابة النقل كما هو موضح في الشكل(8.III).



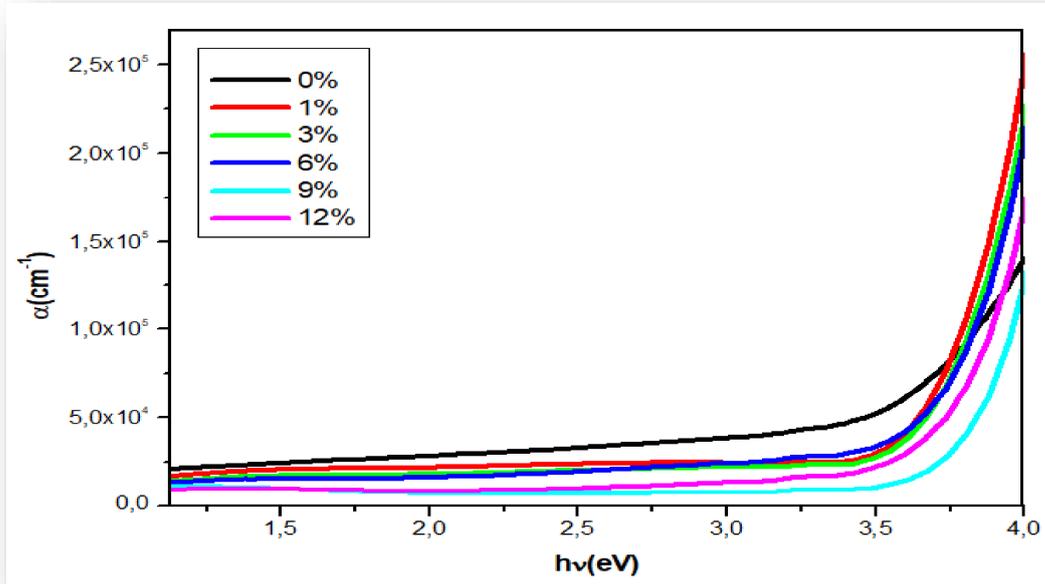
الشكل(8.III): رسم تخطيطي يوضح مفعول Burstein-Moss .

III . 3-3- معامل الامتصاص:

لحساب معامل الامتصاص نستعمل العلاقة(II-13)،

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (13-II)$$

ويبين الشكل (9.III) تغير معامل الامتصاص  $\alpha$  كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالجاليوم.



الشكل (9.III):تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية أكسيد النيكل الغير مطعمة والمطعمة بالجاليوم.

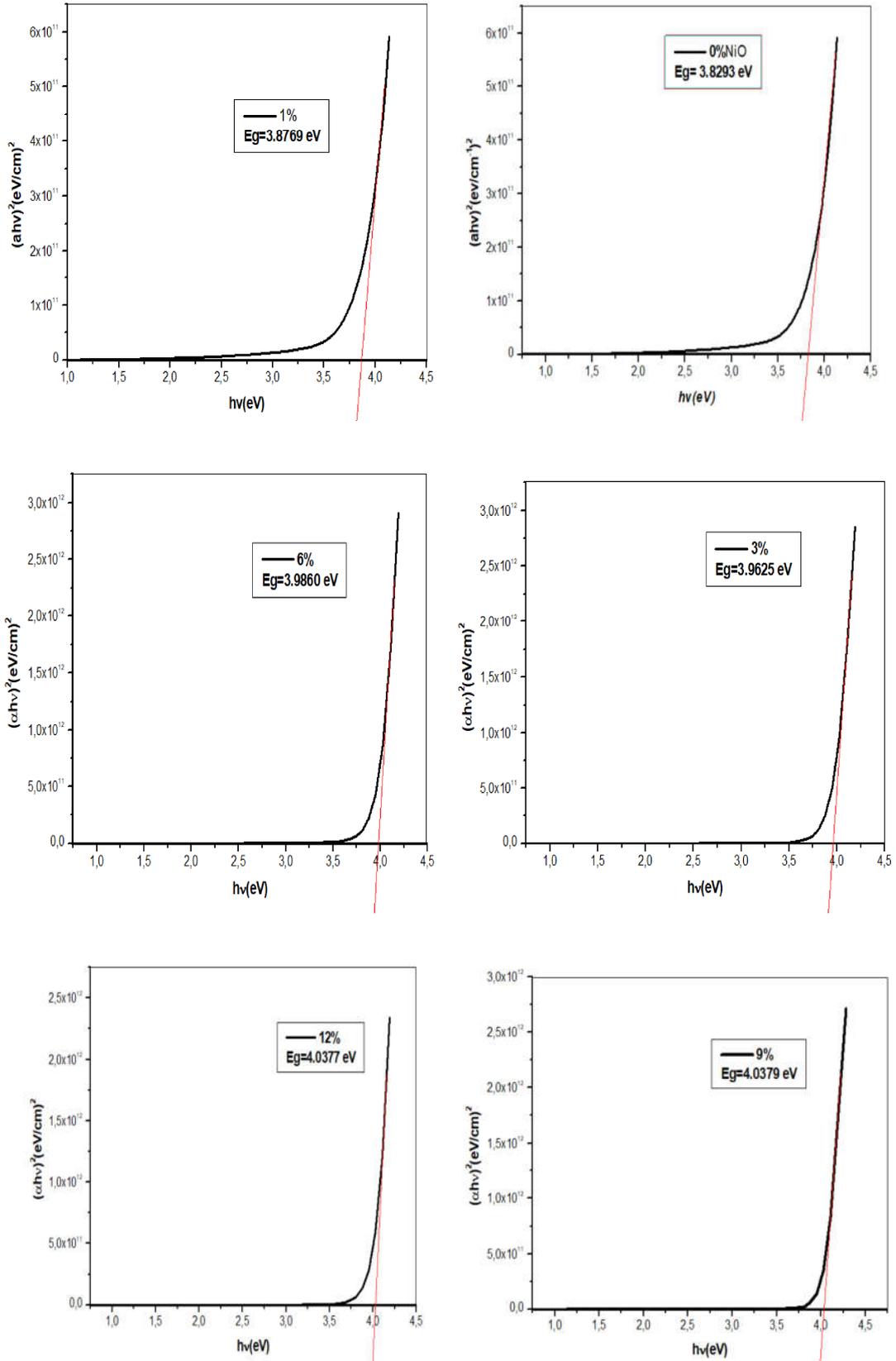
لاحظنا من الشكل تشابه سلوك منحنى معامل الامتصاص لجميع الأغشية المحضرة إذ يكون قليلا عند الطاقات الفوتونية الواطئة وفيها تكون احتمالية الانتقالات الالكترونية قليلة وتزداد قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص الأساسية باتجاه الطاقات الفوتونية العالية كما أن معامل الامتصاص عند هذه الطاقات يمتلك قيمة اكبر من  $(10^4 \text{ cm}^{-1})$  مما يرجح حدوث انتقالات الكترونية مباشرة مسموحة<sup>[3]</sup>، أما بالنسبة للتطعيم فان معامل الامتصاص يقل بزيادة نسب التطعيم بالجاليوم وذلك لأنه يعتمد على الامتصاصية كما في العلاقة (17-II).

### III. 3-4- الفاصل الطاقوي $E_g$ :

يتم تحديد فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالجاليوم باستخدام علاقة  $Tauc(17-II)$ ،

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (17-II)$$

وذلك برسم العلاقة الخطية بين  $(\alpha h\nu)^2$  وبين طاقة الفوتون الساقط  $(h\nu)$  وبمد الجزء المستقيم من المنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  نحصل على قيمة فجوة الطاقة البصرية  $E_g$  للانتقال المباشر المسموح، وكما هو موضح في الشكل (10.III).



الشكل (10.III): فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية أكسيد النيكل الغير مطعمة والمطعمة بالغاليوم بنسب مختلفة.

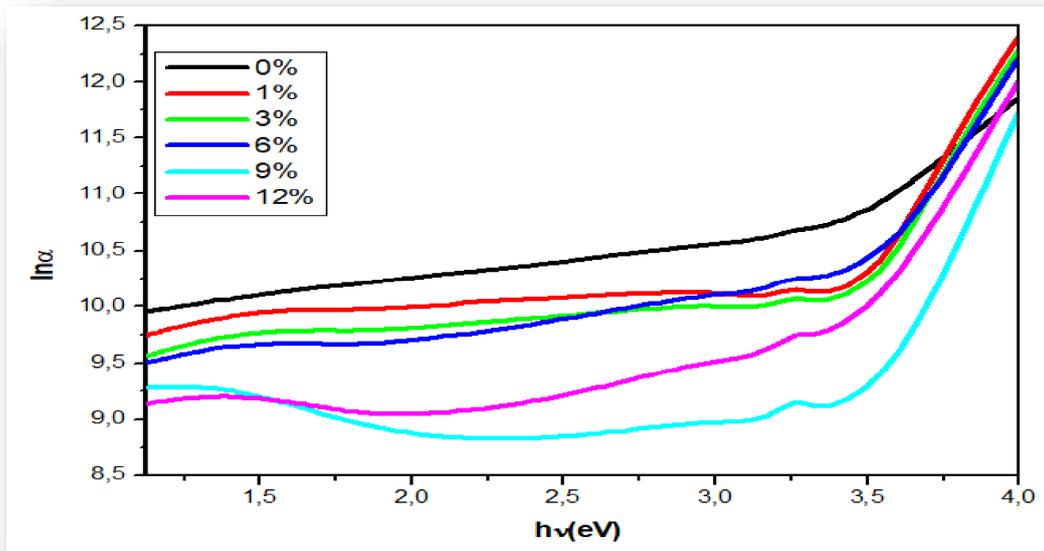
نلاحظ من خلال هذا البيان أن تطعيم أغشية أكسيد النيكل بالجاليوم أدى إلى الزيادة في قيم فجوة الطاقة البصرية ولجميع نسب التطعيم (1%,3%,6%,9%) تراوحت قيمتها ضمن المجال (3.8769-40379 eV) ويفسر هذا التزايد في قيمة الفاصل الطاقى نتيجة لما يسمى بإزاحة بورنشتاين-موس (Burstein-Moss shift)<sup>[3]</sup> إذ أن المستويات القريبة من حزمة التوصيل تكون ممتلئة بالالكترونات لذلك فإن الالكترونات تحتاج إلى طاقة أكبر للانتقال مما يؤدي لزيادة في فجوة الطاقة، في حين يعود نقصان قيمة الفاصل الطاقى عند نسبة 12% إلى فعل Roth<sup>[4]</sup>.

### III. 3-5- طاقة اوريخ Eu:

تم حساب طاقة ذبول اوريخ لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالجاليوم باستخدام العلاقة (II-18):

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)} \quad (II-18)$$

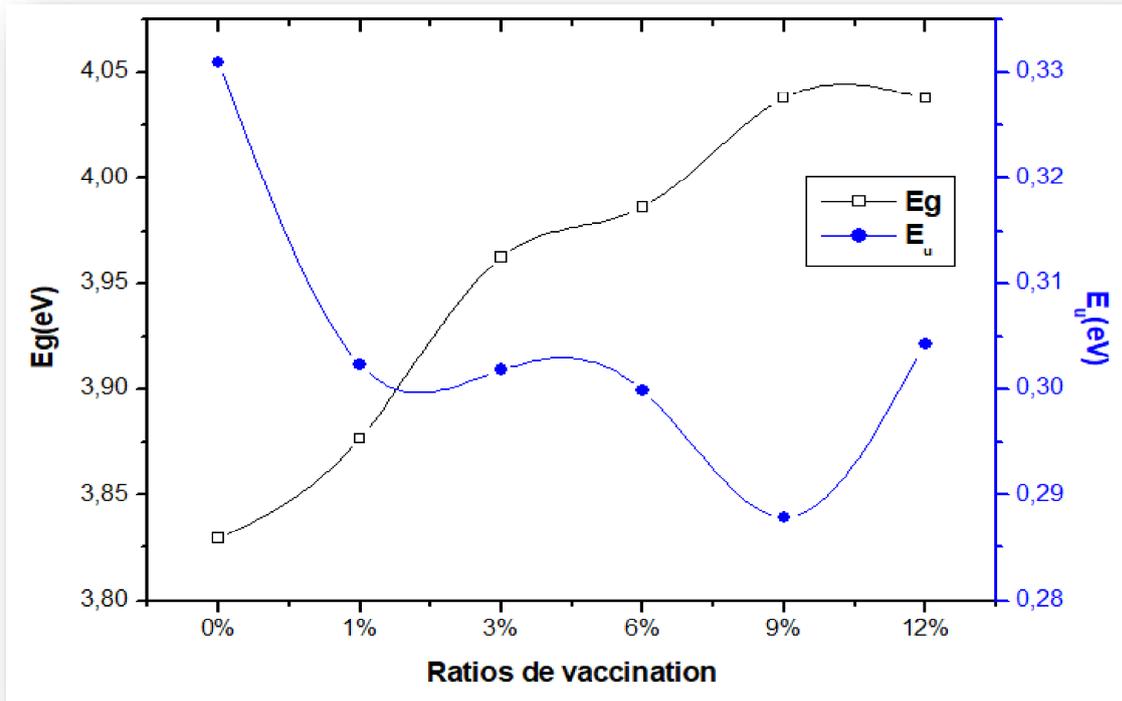
ونلاحظ من الشكل (III.11) أن قيمتها تقل بزيادة نسبة التطعيم (1%,3%,6%,9%) وذلك لان عدد مستويات الطاقة الموضعية في فجوة الطاقة البصرية تقل وبذلك تقل ذبول اوريخ وهذا يؤدي إلى زيادة فجوة الطاقة البصرية، في المقابل تزداد قيمة طاقة ذبول اوريخ عند (12%) حيث تدل هذه الزيادة على أن عرض المستويات الموضعية قد ازداد، وهذا يعني أن السلوك البصري لقيمة ذبول اوريخ يكون معاكسا للسلوك البصري لقيمة فجوة الطاقة البصرية ، والجدول (III.2) يبين قيم طاقة اوريخ لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالجاليوم.



الشكل (III.11): توضيح عرض طاقة اوريخ لطبقات أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالجاليوم بنسب مختلفة.

جدول(2.III): قيم طاقة اورياخ لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالغالسيوم.

التطعيم(Wt%)	قيم طاقة اورياخ $E_u$ (MeV)
0%	331
1%	302.3
3%	301.8
6%	299.9
9%	287.9
12%	304.3



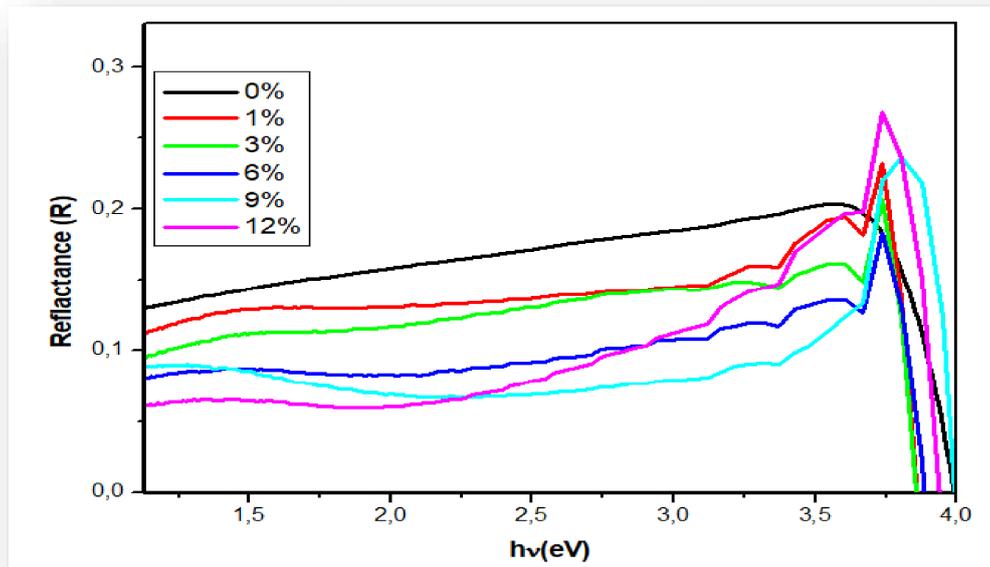
الشكل (12.III): منحنى تغيرات فجوة الطاقة البصرية وطاقة اورياخ بدلالة نسب التطعيم بالغالسيوم.

III. 6-3- الانعكاسية R:

تم حساب الانعكاسية من طيف الامتصاصية والنفاذية بموجب قانون حفظ الطاقة الوارد في العلاقة:

$$R + T + A = 1 \quad (16-II)$$

ويمثل الشكل (13.III) الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون ولجميع الأغشية المحضرة، إذ أن سلوك منحنى الانعكاسية للأغشية النقية والمطعمة بالجالسيوم يزداد تدريجيا مع زيادة طاقة الفوتون ثم يبدأ بالانخفاض في مدى الطاقات الفوتونية العالية، وتفسير ذلك يعود إلى أن الامتصاص يكون قليلا جدا عند الطاقات الفوتونية الأقل من قيمة فجوة الطاقة وعند الطاقة المساوية لقيمة فجوة الطاقة تقريبا يزداد الامتصاص نتيجة الانتقالات الالكترونية بين حزمتي التكافؤ والتوصيل مما يسبب انخفاضا في قيم الانعكاسية، أما عند التطعيم بالجالسيوم فان الانعكاسية تقل للأغشية مع زيادة نسب التطعيم.



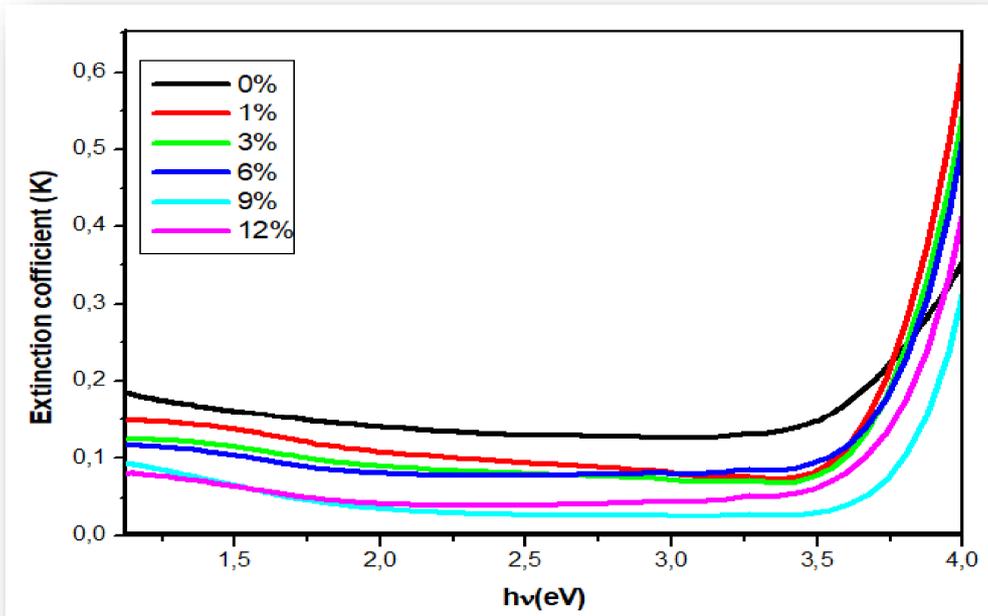
الشكل (13.III): الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل الغير مطعم والمطعم بالجالسيوم بنسب مختلفة.

## III. 7-3 - معامل الخمود K:

تم حساب معامل الخمود لجميع أغشية أكسيد النيكل المحضرة باستعمال العلاقة (II-11):

$$K = (\alpha \lambda) / 4\pi \quad (11-II)$$

ورسمت علاقة بيانية لمعامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون كما في الشكل (III.13)، نلاحظ من الشكل أن الخمود للأغشية النقية والمطعمة يزداد تدريجيا مع زيادة طاقة الفوتون ويكون أعظم ما يمكن عند الطاقات الفوتونية العالية، ونلاحظ من الأشكال أن هناك تشابها في منحنى معامل الخمود مع منحنى معامل الامتصاص وذلك لان قيم معامل الخمود تعتمد على قيم معامل الامتصاص وفق العلاقة (II-11)، أما بالنسبة للتطعيم فان قيم معامل الخمود تقل مع زيادة التطعيم بالغاليوم.



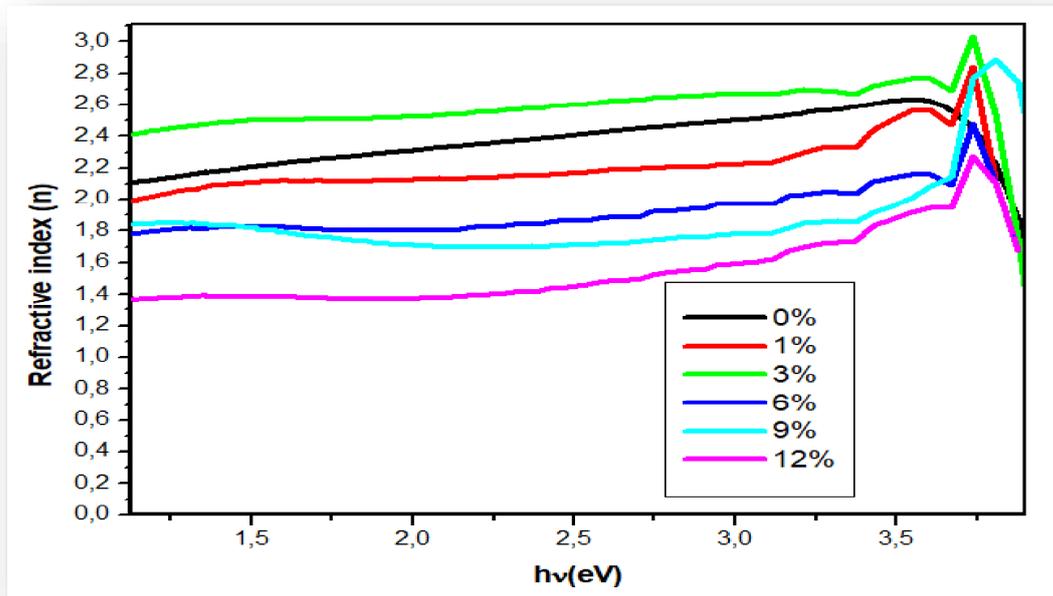
الشكل (III.14): معامل الخمود لأغشية أكسيد النيكل الغير مطعمة والمطعمة بالغاليوم.

III. 3-8- معامل الانكسار  $n$  :

تم حساب معامل الانكسار وفق العلاقة (II-20) :

$$n = \left[ \left( \frac{1+R^2}{1-R} \right) - (R^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad \text{(II-20)}$$

والشكل (III.15) يمثل تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالجاليوم، نلاحظ من الشكل أن معامل الانكسار الأغشية المطعمة يزداد تدريجيا مع زيادة طاقة الفوتون وبعدها ينخفض، إن قيم معامل الانكسار تأخذ بالنقصان عند زيادة نسب التطعيم وهذا يعود إلى نقصان قيم الانعكاسية وذلك لارتباط معامل الانكسار مع الانعكاسية.



الشكل (III.15): معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالجاليوم.

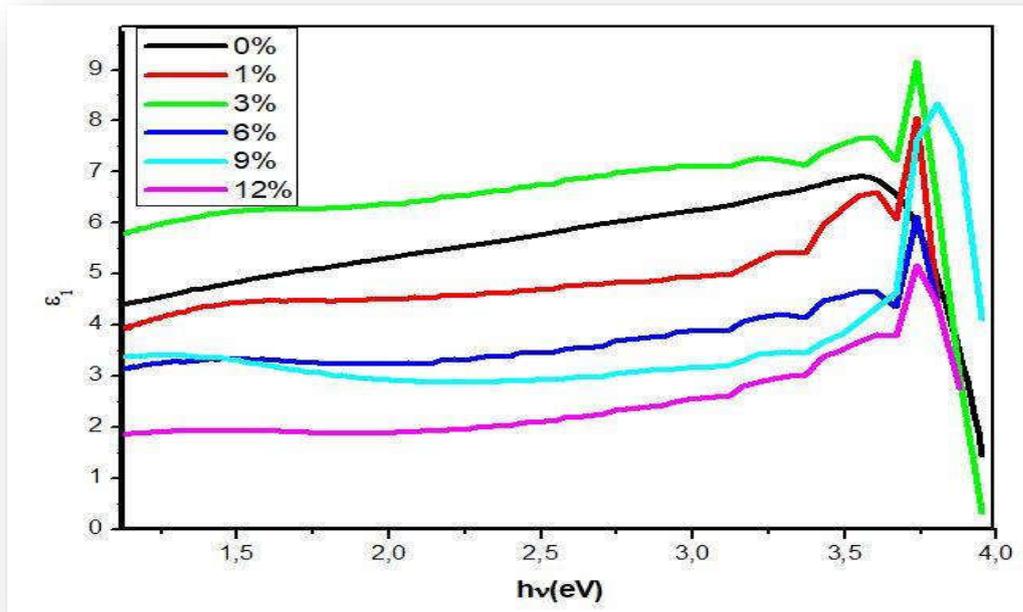
III. 9-3- ثابت العزل :

✓ ثابت العزل الحقيقي  $\epsilon_1$  :

تم حساب الجزء الحقيقي لثابت العزل لجميع الأغشية المحضرة من العلاقة (II-25):

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (II-25)$$

ويوضح الشكل (III.16): الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالغالسيوم، نلاحظ أن سلوك المنحنى يشبه إلى حد ما سلوك منحنى معامل الانكسار ويكون تأثير معامل الخمود مهملا في هذه الحالة، إذ نلاحظ من الشكل أن ثابت العزل الحقيقي للأغشية النقية والمطعمة يزداد تدريجيا مع زيادة طاقة الفوتون ثم يتناقص بشكل حاد في مدى الطاقات العالية المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية (الطاقات الفوتونية العالية)، وعند التطعيم نلاحظ أن قيمته تقل مع زيادة نسب التطعيم.



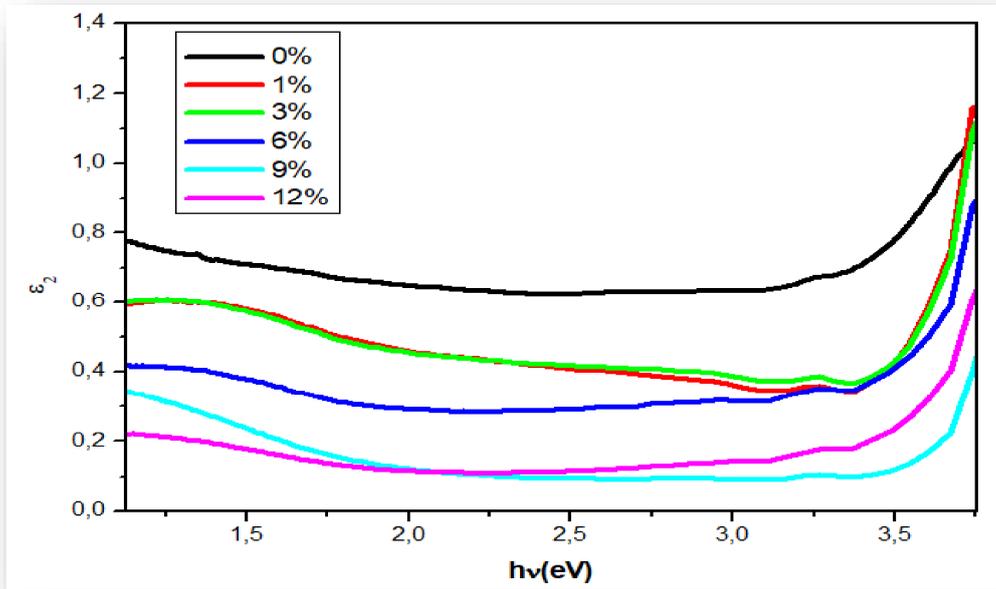
الشكل (III.16): الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالغالسيوم.

✓ ثابت العزل التخيلي  $\varepsilon_2$  :

تم حساب قيم ثابت العزل التخيلي لأغشية أكسيد النيكل من العلاقة (II-26):

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (II-26)$$

ونلاحظ في الشكل (III.17): الجزء التخيلي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالغالسيوم، إذ نلاحظ أن ثابت العزل التخيلي للأغشية النقية والمطعمة يزداد مع زيادة طاقة الفوتون وان طبيعة المنحنى مشابه الى سلوك منحنى معامل الخمود وهنا يكون تأثير معامل الانكسار قليلا جدا فيهمل، أما عند التطعيم فان الجزء التخيلي لثابت العزل يقل بزيادة نسب التطعيم.



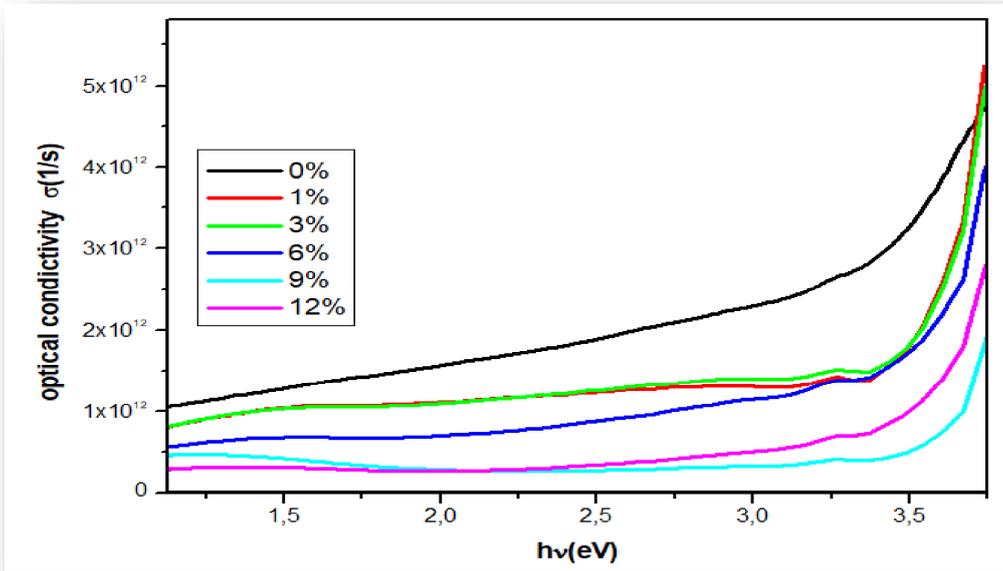
الشكل (III.17): الجزء التخيلي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالغالسيوم.

IV. 10-3- التوصيلية البصرية  $\sigma$ :

تم حساب قيم التوصيلية البصرية لأغشية أكسيد النيكل وفق العلاقة (27-II):

$$\sigma = \frac{anc}{4\pi} \quad (27-II)$$

ويبين الشكل (18.III): تغير التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لجميع الأغشية المحضرة، إذ نلاحظ أن التوصيلية للأغشية النقية والمطعمة تزداد مع زيادة طاقة الفوتون، بينما تقل مع زيادة نسبة التطعيم لارتباطها بمعامل الامتصاص وفقا للعلاقة (27-II).



الشكل (18.III): التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقية والمطعمة بالغايليوم بنسب مختلفة.

## الاستنتاجات:

1. بينت الدراسة بان تقنية (Sol-Gel) رغم بساطتها وقلة تكاليفها الى انها تقنية ناجحة في تحضير أغشية رقيقة لأكاسيد المعادن تتصف بمواصفات بصرية جيدة لمختلف التطبيقات.
2. إن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي وكذلك مع زيادة نسبة التطعيم، بينت النتائج أن الأغشية المطعمة بالغالسيوم ذات نفاذية ثابتة في المنطقة المرئية وأعلى قيمة لها كانت عند نسبة التطعيم (12%) حيث تصل (87%) ولذلك يمكن استخدام هذه الأغشية كمواد في الخلايا الشمسية.
3. إن التطعيم بالغالسيوم أدى إلى نقصان الامتصاصية وكذلك نقصان في معامل الامتصاص.
4. دلت نتائج القياسات البصرية على ان طبيعة الانتقالات الالكترونية كانت انتقالات الكترونية مباشرة مسموحة وهذا يدل على أن الأغشية المحضرة ذات فجوة طاقة مباشرة.
5. دلت نتائج القياسات البصرية أن فجوة الطاقة البصرية للانتقالات المباشرة المسموحة تزيد بزيادة التطعيم.
6. وجد أن ذبول اورباخ تقل بزيادة نسب التطعيم وهذا يؤكد زيادة تبلور المادة.

## المشاريع المستقبلية:

1. دراسة الخصائص الكهربائية والبنية لأكسيد النيكل المطعم بالغالسيوم والمحضرة بطريقة الطلاء الدوراني (Spin-coating).
2. دراسة تأثير السمك ودرجة حرارة قواعد الترسيب والتلدين على الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية لأغشية أكسيد النيكل المطعم بالغالسيوم المحضرة بتقنية (Sol-Gel).

## مراجع الفصل الثالث

- <sup>[1]</sup><https://www.ossila.com/pages/spin-coating>
- <sup>[2]</sup>Desfours, Caroline. *Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel\_ Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage*. Diss. 2009.
- <sup>[3]</sup> T. S. MOSS, " *The interpretation of the properties of Indium Antimonide*", *Proc. Of the Physical Society*, B76 775-782, (1954). E. Burstein, "Anomalous optical absorption limit in InSb", *Phys. Rev.*, 93 632-633, (1954).
- <sup>[4]</sup> A. P. ROTH and D. F. WILLIAMS, *Journal of Applied Physics* 52/11 , p.6685-6692,(1981). Et A. P. Roth, J. B. Webb, and D. F. Williams, *Solid State Communications* 39 , p.1269-1271, (1981).

الخاتمة

شهد مجال تطبيق الطبقات الرقيقة تقدماً ملحوظاً، وذلك لنتوع الأساليب المستخدمة في عملية تحضيرها، ويرجع ذلك إلى تعدد تقنيات الترسيب المستعملة والتي من بينها تقنية هلام-سائل (Sol-Gel).

تم في هذا العمل عرض عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة، وشرح الخصائص الفيزيائية لهذه المواد، وقد خصصنا دراسة على أكسيد النيكل الذي يندرج ضمن عائلة الأكاسيد الشفافة الناقلة من نوع p مع ذكر خصائصه وتطبيقاته بالإضافة إلى إعطاء فكرة عامة على الغاليوم، أما في الفصل الثاني قمنا بتوضيح تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة للأكاسيد الشفافة الناقلة بنوعيتها الفيزيائية والكيميائية بما في ذلك تقنية (Sol-Gel) التي اعتمدها في دراستنا من أجل تحضير طبقات رقيقة انطلاقاً من محلول نترات النيكل المطعم بنسب مختلفة من الغاليوم، بالإضافة إلى ذكر آلية نمو الطبقة الرقيقة وطرق المعاينة المستخدمة لتحديد الخصائص البصرية لهذه الطبقات.

وأخيراً الفصل الثالث الذي تم فيه تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بنسب مختلفة من الغاليوم بتقنية الهلام-سائل (Sol-Gel) وكذلك تحديد الخصائص البصرية لهذه الطبقات في جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية لها حيث سمحت لنا هذه المطيافية من تحديد طيف النفاذية لهذه الطبقات وتبين لنا من خلالها أن لهذه الطبقات شفافية عالية في المجال المرئي وأنها تتأثر بنسبة التطعيم المضافة حيث قدرت نسبة الشفافية في الطبقة الرقيقة لأكسيد النيكل الذاتي بـ 73% أما في حالة التطعيم لاحظنا زيادة في قيمة النفاذية حتى تصل 87% عند النسبة 12%، كما قمنا بتحديد الفاصل الطاقي لهذه الطبقات وذلك من خلال بيان التغيرات  $(ahv)^2$  وفقاً لمتغيرات  $hv$  فلاحظنا أن القيم تتزايد عند نسب معينة وهذا يفسر بفعل (Burstein-Moss shift) في المقابل تتناقص عند نسبة 12% وهذا بفعل Roth، حيث قدرت قيمة الفاصل الطاقي في حالة الطبقة الرقيقة لأكسيد النيكل النقي بـ 3.8293 eV أما في حالة التطعيم فكانت أكبر قيمة لها 4.0379 eV وذلك عند النسبة 9%، وكذلك حساب كل من قرينة الانكسار وثابت العزل والتوصيلية البصرية.

## ملخص

في هذا العمل تمكنا من تحضير الأغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) النقية والمطعمة بالغالسيوم بنسب مختلفة (12% ; 1%, 3%, 6%, 9%)، حضرت الشرائح بطريقة المحلول الهلامي (Sol-Gel) لمحلول نترات النيكل  $(N(NiO_3))_2 \cdot 6H_2O$ ، الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم على الخصائص البصرية لأكسيد النيكل وذلك لتحسينها.

ولدراسة خصائص الشرائح المتحصل عليها استخدمنا تقنية المطيافية فوق البنفسجية-المرئية، أظهرت لنا النتائج المتحصل عليها أن هذه الأغشية تمتاز بنفاذية عالية في المجال المرئي تصل إلى 87%، وفجوة طاقة تتراوح بين (3.82-4.03 eV).

**الكلمات المفتاحية:**

الأغشية الرقيقة، المحلول الهلامي (Sol-Gel)، الخصائص البصرية، أكسيد النيكل، التطعيم، الغالسيوم.

## Abstract :

In this work we have developed thin layers of un doped nickel oxide and gallium in different doping proportions (1%, 3%, 6%, 9%; 12%), from solutions of nickel nitrate  $(N(NiO_3))_2 \cdot 6H_2O$ , using the Sol-Gel technique, The objective of our work is the study of the doping effect on the optical properties of thin films of nickel oxide to improve them.

In order to study the properties of the films produced, UV-VIS techniques were used, The results obtained indicate the presence of a high permeability of these thin layers in the visible light interval greater than 87%, and the energy gap between (3.82-4.03 eV).

**Keywords:** Thin films, Sol-Gel, optical properties, Nickel oxide (NiO), doping, Gallium.

## Résume :

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces de l'oxyde nickel non dopées et par Gallium dans des proportions différentes de dopage (1%, 3%, 6%, 9%; 12%), à partir des solutions de Nitrate de nickel  $(N(NiO_3))_2 \cdot 6H_2O$ , en utilisant le technique Sol-Gel, L'objectif de notre travail est l'étude de l'effet de dopage sur les propriétés optiques des couches minces de l'oxyde de nickel pour de les améliorer.

Afin d'étudier les propriétés des films élaborés on a utilisé techniques de UV-VIS, Les résultats obtenus indiquent la présence d'une perméabilité élevée de ces couches minces dans l'intervalle de lumière visible supérieure a 87%, et le gap d'énergie entre (3.82-4.03 eV).

**Mots-Clés :** Couches minces, Sol-Gel, propriétés optiques, oxyde de Nickel (NiO), le dopage, Gallium