

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية علوم الدفيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة
فرع الفيزياء
تخصص فيزياء المواد
رقم:

إعداد الطالبة:
شرون سمية
يوم: 26/06/2022

تأثير التشويب بالبوتاسيوم (K) واللوتثانوم (La) على الخواص
الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بتقنية الطرد المركزي

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. د.	عقبة بلحسن
مقررا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. د.	العاقل السعيد
ممتحنا	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح أ	أعراب لويزة

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

" رَبِّ اجْعَلْ لِي قَدْرًا * وَيَسِّرْ لِي أَمْرًا *"

وَإِخْلَعْ عُقُدَةً مِّن لِّسَانِي * يَفْتَقِحُوا قَوْلِي "

إهداء

اهدي ثمرة جهدي هذا الى نبع حناني التي أسع لرضاها وأطمع في دعائها الى من جنتي تحت قدميها ،
أمي الغالية حفظها الله.

الى من ساهم في تربيتي وسعى جاهدا من أجل ان أكون في أعلى و أفضل المراتب، أبي الحبيب
الغالي رعاه الله.

إلى إخوتي الداعمين لي دائما في مشواري، وفرحة البيت رنى البرائة

إلى صديقتي وزملاء الدراسة

واخص بالذكر صديقتي من الصحراء الغربية كل واحدة باسمها

وكل من كان له دور في مسانديتي.



شكر

الحمد لله الذي بفضلته تتم الصالحات والصلاة والسلام على سيدنا محمد وعلى آله وصحبه ومن اهتدى بهديه إلى يوم الدين نتوجه بالشكر الجزيل إلى ذي المنة والامتنان أولاً وأخيراً وهو القائل:

لئن شكرتم لأزيدنكم " والحمد لله الذي وفقنا لهذا البحث وسدد خطانا

أولاً نتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى أستاذنا الفاضل " **العاقل السعيد** " على تفضله بقبول الإشراف على هذه الرسالة وعلى ما أبداه من رأي سديد وملاحظات وتوجيهات مفيدة بآرك الله في عمله وأنار طريقه.

كما نتوجه بالشكر الجزيل إلى أساتذتنا الكرام لجنة المناقشة الأستاذة **عقبة بلحسن** رئيساً والأستاذة **اعراب لويضة** ممتحننا لقبولهم مناقشة هذه المذكرة وإفادتنا بتصحيحاتهم وإثرائنا بتوجيهاتهم القيمة.

كما لا ننسى أساتذة الفيزياء فلهم جزيل الشكر على كل ما بذلوه من جهود في مشوارنا الدراسي وشكر كل من قدم لنا يد العون والمساعدة، وكل من دعمنا ودعانا.

جزاهم الله عنا كل خير.



فهرس المحتويات

I	قائمة الاشكال والصور:	1
VI	قائمة الجداول:	2
V	قائمة الرموز والمصطلحات:	3
2	المقدمة العامة:	4
4	مراجع المقدمة العامة:	5

I. الفصل الأول : عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

7	I-1- تمهيد :	7
7	I-2- الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :	7
8	I-2-1- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة :	8
8	I-2-2- أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة :	8
9	I-2-3- الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):	9
9	I-2-3-1- الخصائص الكهربائية :	9
12	I-2-3-2- الخصائص الضوئية :	12
18	I-3- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة :	18
18	I-3-1- الحالة الذاتية :	18
19	I-3-2- الحالة المطعمة :	19
21	I-4- معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO :	21
23	I-5- الإنتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل :	23
23	I-5-1- الإنتقالات المباشرة :	23
23	I-5-2- الإنتقالات الغير المباشرة :	23

24	6-I - أبرز تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة :
25	7-I - أكسيد النيكل NiO :
25	1-7-I - معدن النيكل (Ni):
26	2-7-I - إستخدامات معدن النيكل :
27	3-7-I - أكسيد النيكل NiO :
27	4-7-I - البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO) :
29	5-7-I - الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل NiO :
29	6-7-I - الخصائص الكهربائية ل NiO :
30	7-7-I - الخصائص الضوئية ل NiO :
30	8-7-I - الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل NiO :
31	8-I - التطعيم :
32	9-I - تطبيقات أكسيد النيكل NiO :
33	10-I - البوتاسيوم (K) واللوتانيوم (La) :
33	1-10-I - البوتاسيوم (K):
34	1-1-10-I - خصائص البوتاسيوم (K) :
35	2-10-I - اللوتانيوم (La) :
36	1-2-10-I - خصائص اللوتانيوم (La) :
36	11-I - الخلاصة :
37	- مراجع الفصل الاول

II. الفصل الثاني : طرق الترسيب وتقنيات المعاينة

44	1- II - مقدمة :
44	2- II - مفهوم الأغشية الرقيقة :
45	3-II - مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة :
46	4- II - طرق تحضير الأغشية الرقيقة :
47	1- 4 - II - الطرق الفيزيائية :
47	1-1- 4 - II - الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):
50	2- 4 - II - الطرق الكيميائية :
56	5 - II - آليات نمو الأغشية الرقيقة :
56	1-5- II - التتويه (Nucleation):

57	II -5- 2- الإلتحام (Aggeration) :
57	II -5- 3- النمو (Croissance) :
58	II -6- طرق وصف ومعاينة الطبقات الرقيقة :
58	II-6-1- مطيافية الأشعة تحت حمراء IR :
59	II-6-1-1- مبدأ مطيافية الأشعة تحت حمراء IR :
59	II-6-1-2- جهاز الأشعة تحت حمراء IR :
60	II-6-2- طرق تحديد الخصائص الضوئية :
60	II-6-2-1- مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV –VIS :
63	II-6-3- طرق تحديد الخصائص الكهربائية :
63	II-6-3-1- تقنية المسابر الأربعة (quatre-points) :
64	II -7- الخلاصة :
65	- مراجع الفصل الثاني :

III.الفصل الثالث : تحضير العينات وتحليل النتائج ومناقشتها

71	III-1- تمهيد :
71	III-2- تحضير العينات وترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة المحلول الهلامي (Sol - gel) :
71	III-2-1- اختيار وتحضير الشرائح الزجاجية :
72	III-2-2- الشروط التجريبية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل :
73	III-2-3- تحضير المحاليل :
77	III-2-4- ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الطلاء الدوراني (Spin-coating) :
78	III-2-5- المعالجة الحرارية للأغشية :
80	III -3- الخصائص الضوئية :
80	III-3-1- النفاذية (T) :
81	III-3-2- الامتصاصية (A) :
82	III-3-3- الانعكاسية (R) :
83	III-3-4- معامل الامتصاص (α) :
84	III-3-5- الفاصل الطاقي (Eg) :
86	III-3-6- طاقة اورباخ (E_u) :
88	III-3-7- معامل الخمود (K) :
88	III-4- الخصائص الكهربائية :

89III-4-1- المقاومة السطحية (R_{sh}) والناقلية (σ):
91III-5- الخلاصة:
92- مراجع الفصل الثالث:
94: الخاتمة العامة:

قائمة الأشكال والصور

- 8 لشكل (1-I): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل .
- 16 لشكل (2-I): طيف المواد (TCO) (النفاز ، الإنعكاس و الإمتصاص) .
- 20 لشكل (3-I): رسم تخطيطي يوضح بنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و لحالة المطعمة (b) .
- 24 لشكل (4-I): أنواع الإنتقالات في أشباه النواقل .
- 25 لشكل (5-I): تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO .
- 26 لشكل (6-I): مظهر معدن النيكل Ni .
- 28 الشكل (7-I): البنية البلورية للنيكل وأكسيد النيكل NiO .
- 29 لشكل (8-I): بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل .
- 30 الشكل (9-I): طيف النفاذية لطبقة رقيقة من NiO عند درجات حرارية مختلفة بالنسبة . 2.5h
- 33 الشكل (10-I): تطبيقات أكسيد النيكل .
- 34 الشكل (11-I): صورة توضح معدن البوتاسيوم .
- 35 لشكل (12-I): صورة توضح معدن اللونثانوم .
- 45 لشكل (1-II): مخطط يبين بنية الطبقة الرقيقة .
- 47 الشكل (2-II): مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب .
- 48 الشكل (3-II): يوضح الترسيب بتقنية التبخير في الفراغ .
- 49 لشكل (4-II): رسم تخطيطي يوضح طريقة الرش المهبطي .
- 50 لشكل (5-II): رسم توضيحي لطريقة الإقتلاع بالليزر .
- 52 لشكل (6-II): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي .
- 53 الشكل (7-II): رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس .
- 53 لشكل (8-II): رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي .
- 54 لشكل (9-II): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري .

- 55 لشكل (10-II): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة.
- 57 لشكل (11-II): رسم تخطيطي يوضح توزيع الأيونية للطبقات الرقيقة
- 57 الشكل (12-II): رسم تخطيطي يوضح الإلتحام .
- 57 لشكل (13-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة (a) الخطوة الأخيرة لمرحلة الإلتحام، (b) مرحلة نمو الأغشية الرقيقة .
- 58 الشكل (14-II): أنماط نمو الطبقات الرقيقة .
- 59 الشكل (15-II): امتصاص الأشعة تحت الحمراء .
- 60 لشكل (16-II): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء .
- 61 لشكل (17-II): يوضح رسم تخطيطي يوضح التحليل الطيفي لجهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية .
- 62 لشكل (18 - II): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) .
- 64 لشكل (19-II): رسم تخطيطي يوضح تقنية المسابر الأربعة .
- 72 لشكل (1-III): نوع الركائز المستخدمة في العمل .
- 73 الشكل (2-III): مادة نترات النيكل المستخدمة .
- 74 لشكل (3-III): مادة نترات البوتاسيوم .
- 76 الشكل (4-III): مادة نترات اللوثانوم .
- 77 لشكل (5-III): توضح الأجهزة المستعملة في هذا العمل التجريبي .
- 79 الشكل (6-III): مخطط يلخص مراحل تحضير الشرائح.
- 80 لشكل (7-III): منحنى تغيرات أطيايف النفاذية بدلالة الطول الموجي (λ) .
- 82 الشكل (8-III): أطيايف الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي .
- 83 لشكل (9-III): منحنى تغيرات أطيايف الانعكاسية بدلالة الطول الموجي .
- 84 لشكل (10-III): منحنى معامل الإمتصاص بدلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل .
- 85 لشكل (11-III): يمثل منحنيات تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) .
- 86 لشكل (12-III): يمثل منحنيات تغيرات $(Ln\alpha)$ بدلالة (hv) .
- 87 لشكل (13-III): منحنى تغيرات الفاصل الطاقى وطاقة اوريباخ بدلالة نسب التطعيم.
- 88 لشكل (14-III): يمثل منحنى معامل الخمود بدلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل المطعم .

شكل (III-15): يوضح تغيرات الناقلية الكهربائية (σ) والمقاومة السطحية بدلالة نسب لتطعيم.

قائمة الجداول

- 8 الجدول(1-I): بعض أنواع الأكاسيد المعادن .
- 9 الجدول(2-I): يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة .
- 12 الجدول(3-I): عرض الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة .
- 20 الجدول (4-I): جدول يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).
- 22 الجدول (5-I): معامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة .
- 25 الجدول (6-I): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل.
- 27 الجدول (7-I): الخصائص الرئيسية لأكسيد النيكل .
- 28 الجدول (8-I): خصائص الشبكة لأكسيد النيكل .
- 29 الجدول (9-I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO) .
- 31 الجدول (10-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل .
- 34 الجدول (11-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لليوتاسيوم .
- 36 الجدول (12-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للونثانوم .
- 75 الجدول (1-III): يبين الكتل الموافقة لمادة اليوتاسيوم عند نسب التطعيم .
- 76 الجدول (2-III): يبين الكتل الموافقة للتطعيم المضاعف .
- 85 الجدول (3-III): يعرض قيم الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل النقي والمطعم.
- 87 الجدول (4-III): يبين قيم طاقة اروباخ لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم .
- 89 الجدول (5-III): النتائج المتحصل عليها من قياسات (Rs) و(σ) بتقنية المسابر الأربعة .

قائمة الرموز والمصطلحات

✓ English

العربية ✓

Latin characters:

الرموز اللاتينية:

Band-gap of energy	E _g الفاصل الطاقى (eV)
Electrostatic Charge of Electron	q الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (C)
Thickness	d السمك (m)
Correction Coefficient	c معامل التصحيح
Current intensity	i شدة التيار (A)
Mass	m الكتلة
Pure band gap Energy	E _{g0} الفاصل الطاقى للمادة الأساسية (eV)
Effective Mass	m* الكتلة الفعالة (Kg)
Sheet Resistance	R _s المقاومة السطحية (Ω)
Velocity of Light	c سرعة الضوء في الفراغ (3.10 ⁸ m/s)
Absorbance	A الإمتصاصية
Transmittance	T النفاذية
Reflectance	R الانعكاسية
Extinction Coefficient	K معامل الإخماد
Plank 's Constant	h ثابت بلانك (j.s)
Quality Factor	Q _{TC} معامل الجودة (Ω ⁻¹)
Velocity	V السرعة (m/s)
Intensity of the Transmitted Light	I _T شدة الضوء النافذ
Intensity of the transmitted	I ₀ شدة الشعاع الساقط

incident	
Reflected light Intensity	I_R شدة الشعاع المنعكس
Absorbad light Intensity	I_A شدة الضوء الممتصة
Refractive index	n معامل الانكسار
Free electrons Concentration	N_e تركيز الإلكترونات الحرة
Molar mess	C التركيز المولي (mol /g)
Orbakh Energy	E_u طاقة أورباخ (ev)
Lonic Radius	R نصف القطر الأيوني
Volume	V الحجم

✓ Greek symbole:

✓ الرموز اليونانية:

Conductivity	σ الناقلية $(\Omega.cm)^{-1}$
Mobility	μ الحركية $(cm^2/V.s)$
Resistity	ρ المقاومة $(\Omega.cm)$
Carrier Life Time	τ زمن الاسترخاء بين تصادمين (s)
Density of charge carriers	n_p كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})
Absorption coefficient	α معامل الامتصاص (cm^{-1})
Wave length	λ الطول الموجي (cm)
Wave length Absorption of E_g	λ_g طول موجة امتصاصية E_g
Angel	θ الزاوية ($^\circ$)
Frequency	ν التواتر (l/cm)
Erequency of Plasma Vibration	ν_p تواتر اهتزاز البلازما الإلكترونات (l/cm)
Fixed Electrical Insulation	ϵ ثابت العزل الكهربائي

Light Energy	$h\nu$ الطاقة الضوئية (ev)
Frequency	ω تردد البلازما من اجل طول موجي
High Frequencies permetivity	ϵ_{∞} السماحية عند الترددات العالية جدا
Wave length Absorption of Plasma	λ_p طول موجة امتصاص البلازما (nm)

✓ **Abbreviations :**

✓ **الإختصارات :**

Transparent Conductive Oxides	TCO الأكاسيد الناقلة الشفافة
Conduction band	BC عصابة النقل
Valence band	BV عصابة التكافؤ
Ultraviolet –Visible	UV-VIS الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
Physical Vapor Deposition	PVD الترسيب الفيزيائي للأبخرة
Chemical Vapor Deposition	CVD الترسيب الكيميائي للأبخرة
Infra-red	IR الأشعة تحت الحمراء
NiO : K - La	أكسيد النيكل المطعم بالبوتاسيوم واللوتانيوم
Sol – gal	المحلول الهلامي
Spin-Coating	(الطلاء الدوراني)الطرد المركزي
Quatre-points	المسابر الأربعة

المقدمة العامة

المقدمة العامة

تعد دراسة المعادن الأوكسيدية من المواضيع المهمة في علوم المواد (أنصاف النواقل، المواد الطاقوية....)، وذلك لامتلاكها العديد من الخواص الفيزيائية و الكيميائية، فقد أسهمت بدرجة كبيرة في عدة تطبيقات كأنصاف نواقل، وبسبب هذه الخواص كان لها أهمية بالغة في التطبيقات التكنولوجية والصناعية، وهذا عند تحضيرها على شكل أغشية رقيقة نانوية التركيب [2.1]. حيث يطلق مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها واحد ميكرومتر [2].

إن فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعاً قائماً بحد ذاته، إذ يتعامل هذا الفرع مع بنائات دقيقة (Micro Devices) تتصف جميعها بأنها ذات سمك صغير جداً من رتبة المايكرون. وكذلك تعتبر من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وخاصة الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [3].

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) هي عبارة عن أنصاف نواقل مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أنصاف نواقل أكسيدية مثل ($\text{SnO}_2, \text{NiO}, \text{ZnO}, \text{In}_2\text{O}_3$)، ومن أهم خصائصها الناقلة الكهربائية والشفافية العالية في المجال المرئي، تستخدم في العديد من المجالات الإلكترونية كمتحسسات الغاز، الخلايا الشمسية، الصمامات الباعثة للضوء، الكواشف والمحفزات الضوئية حيث تكون معظم استخداماتها على شكل أغشية رقيقة محضرة بطرق مختلفة [5.4].

و باختلاف أنواع المواد وتوسع استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة وجدت الحاجة الماسة إلى ظهور طرق تحضير ملائمة لخصائص الأغشية و مجالات تطبيقاتها [2]، حيث شهدت تقنيات الترسيب تطوراً كبيراً وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء. ومن أهم هذه الطرق طريقة (spin-coating) التي تم استخدامها في هذا العمل، حيث أن الأغشية المحضرة بهذه الطريقة تعطي طبقات متجانسة وبالتصاق جيد وتمتاز بمواصفات فيزيائية وكيميائية جيدة، كما تمتلك العديد من الفوائد مقارنة بالطرق الأخرى كبساطة تطبيقها و كلفتها المنخفضة [6].

يعد أكسيد النيكل (NiO) من الأكاسيد المعدنية المهمة، لامتلاكه خصائص بصرية و كهربائية ومغناطيسية فريدة و متميزة مما أهله لأن يكون عنصراً فعالاً في الكثير من التطبيقات الفيزيائية كمادة ضد الفيرومغناطيسية مثل شاشات العرض المسطحة (LCD) والمتحسسات الغازية وفي صناعة

الليزر والمرشحات والطلاءات غير العاكسة، وكذلك يمكن استخدامها كأقطاب كهربائية في الأجهزة البصرية الإلكترونية [7].

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 النحاس (Cu) الذي أدى إلى تناقص الفاصل الطاقى بزيادة التطعيم [8]. وأيضاً تم التطعيم بـ الزنك (Zn) الذي أدى إلى زيادة التبلور، زيادة النفاذية وزيادة الفاصل الطاقى [9]، وتم كذلك التطعيم بالكوبالت (Co) الذي أدى بدوره إلى تناقص الفاصل الطاقى بزيادة التطعيم عكس طاقة أورباخ التي تزداد قيمتها تبعاً لزيادة نسبة التطعيم، أما المقاومة السطحية فقد انخفضت قيمتها مما يعني تحسن الناقلية [10]. أما التطعيم بالحديد فأدى إلى زيادة النفاذية الضوئية عند التطعيم ومن جهة أخرى شهدت المقاومة السطحية ارتفاعاً [11].

من خلال هذا العمل تم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير التطعيم بالبوتاسيوم واللوثانوم على الخصائص الكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالبوتاسيوم واللوثانوم بنسب مختلفة، والمحضرة بطريقة المحلول الهلامي (Sol-gel) وتقنية الطرد المركزي (spin-coating).

ينقسم هذا العمل إلى ثلاث فصول أساسية رئيسية:

الفصل الأول: يضمن تعاريف ومفاهيم عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وأهم خواصها الكهربائية والضوئية، ويضم كذلك دراسة حول أكسيد النيكل الذي هو موضوع بحثنا حيث تم التعريف بخواصه الكهربائية والضوئية، وذكر أبرز استخداماته. وأخيراً ذكر خواص ومميزات كل من البوتاسيوم (K) واللوثانوم (La).

الفصل الثاني: يتناول مفهوم الأغشية الرقيقة ومبدأ ترسيبها واليات نموها، وذكر مختلف التقنيات المستعملة لترسيب الفيزيائية والكيميائية، كما تم التطرق فيه إلى شرح موجز لبعض طرق وأجهزة المعاينة والتوصيف المستعملة في تعيين خصائص الأغشية المحضرة والمتمثلة في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)، وطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) وكذلك قياسات المقاومة الكهربائية بطريقة المسابر الأربعة (quatere-points).

الفصل الثالث: هو بمثابة حوصلة لعملنا التجريبي، يتضمن مختلف محطات العمل وأهم ما تم إنجازه، ويضم كذلك نتائج العمل ومناقشتها. وبالتالي تم التحصل على مجموعة من الاستنتاجات حول ما يقدمه أثر التطعيم بالبوتاسيوم واللوثانوم على أكسيد النيكل.

وفي الأخير انهينا هذا العمل بخاتمة تلخص أهم النتائج المتحصلة عليها.



المراجع بالعربية

- [1] غ. جليل عبد السادة، س. عزارة حسين، تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص البصرية لأغشية فرايت الزنك $ZnFeO_4$ ، مجلة جامعة بابل ،العلوم الصرفة والتطبيقية و العلوم الهندسية، المجلد 28، العدد 2 ، (2018).
- [2] ك. عبد الواحد عادم، أ. هاني هادي، تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكاديوم، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 10، العدد 2، (2010).
- [3] س. بن عم، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري ،مذكرة ماستر اكاديمي ،جامعة قاصدي مرباح، ورقلة ،2016.
- [6] م. الحامض، م. علي، غ. معراتي، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأفلام أكسيد الإيريديوم المستعملة في النوافذ الذكية، دراسات العلوم الأساسية، المجلد 39، العدد 1، (2013).
- [8] 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، صفحة 1572، 2016.
- [9] ع. ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية لأغشية $Ni(1-x) Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ،رسالة ماجستير ،جامعة بابل ،العراق ،2011.
- [10] م. عدايكة، 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) المطعمة بالحديد (Fe) ،مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة الوادي،2017.

المراجع بالفرنسية

- [4] R. Barnum, Biotevhnology, An Introduction, nd² Edition, Thomson Brooks, 10, Davis Drive, Belmont CA 94002, USA, (2005).

[5] O. Caporaletti, Electrical and Optical properties of sputtering ZnO thin films Solar Energy Material, Vol 7, p. 65, (1982).

[7] S. S. Chiad, A. A. Kamel, O. Z. Abed, effect of thickness on the electronic transitions of (NiO) thin films prepared by the chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 8, No. 3, p. 57-67, 2012.

الفصل الاول

معلومات حول الاحاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

I-1- تمهيد :

إن الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conductive Oxide) تعد إحدى أهم أشباه الموصلات وذلك لتطبيقاتها الواسعة في مجال الخلايا الشمسية والمتحسسات (الكواشف) والإلكترونيات البصرية.....، حيث تمتاز هذه الأكاسيد بأنها تجمع خصلتين من أهم خصال الأجهزة الإلكترونية وهي ارتفاع ناقليتها الكهربائية ونفاذيتها البصرية (شفافيتها للضوء المرئي) مما أدى إلى زيادة اهتمام الباحثين بهذه المواد [2.1].

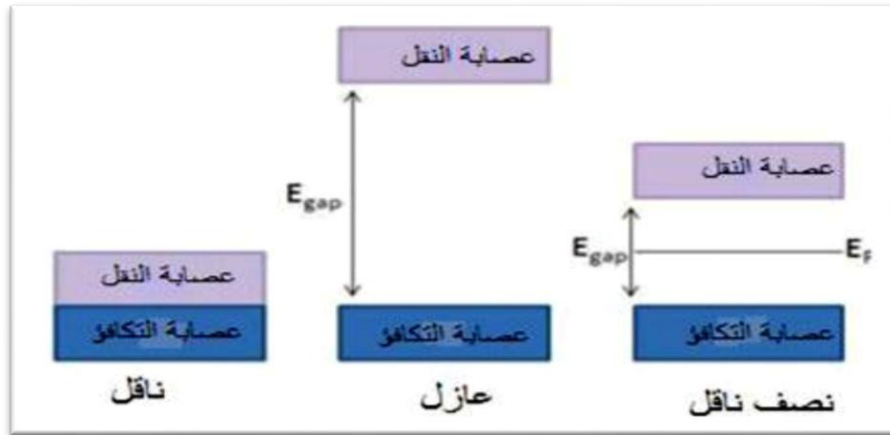
في هذا الفصل سوف نتطرق إلى بنية هذه الأكاسيد بالإضافة إلى خصائصها وسنهتم بأكسيد النيكل (NiO) الذي سيكون محل دراستنا في الفصول القادمة.

I-2- الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO):

I-2-1- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة :

تصنف المواد بالاعتماد على نظرية عصابات الطاقة إلى ثلاث أنواع ناقل وعازل وشبه ناقل، في الناقل يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) الذي يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات، في حين أن للعازل عصابة ممنوعة كبيرة تصل قيمتها حوالي (5eV) تسمى بالفاصل الطاقى يرمز له بـ (Eg) لا يمكن للإلكترونات فيها الانتقال إلا عند استلامها طاقة كافية مساوية أو أكبر من فاصل طاقتها [3]. أما في أشباه النواقل فتكون قيمة فاصل الطاقة أقل بكثير منها في العوازل، وتتميز بتأثرها الكبير بدرجة الحرارة تكون عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق بحيث تكون حزمة النقل (BC) فارغة أي لا توجد بها إلكترونات حرة وتكون ناقلة عند درجات الحرارة العالية، أما في درجة حرارة الغرفة العادية (27 C°) يكون التيار الناتج ضعيفا ولا يمكن الاستفادة منه وذلك لأن عدد الإلكترونات المكتسبة للطاقة الكافية والمنتقلة لحزمة النقل قليلة وبهذا تكون هذه المواد الشبه موصلة ليست ناقلا جيدا ولا عازلا كذلك [4].

يبين الشكل (I – 1): تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاث حسب مدى الناقلية الكهربائية إلى عازل وشبه ناقل وناقل [3].



الشكل (1-I): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل.

تعرف الأكاسيد الناقلة الشفافة بأنها عبارة عن أكاسيد معادن أي أنها متكونة من ذرات معادن وذرات أكسجين يرمز لها (M_xO_y) حيث (M) تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و (O) الرمز الكيميائي للأكسجين ، X و Y أعداد ستوكيومترية. تصنف المواد الصلبة بشكل عام من حيث توصيليتها الكهربائية، قد تكون نصف ناقل من نوع (p) إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات (الثقوب) أو تكون نصف ناقل من نوع (n) حيث حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات والجدول (1 -I) يوضح بعض أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الجدول (1-I) : بعض أنواع الأكاسيد المعادن [5].

TCO (نوع p)	TCO (نوع n)
NiO	ZnO
TeO ₂	WO ₃
Ag ₂ O	TiO ₂

2-2-I- 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 [5]:

- تزداد الناقلية الكهربائية بزيادة درجة الحرارة وتعتبر هذه الميزة من بين المميزات التي تجعلها تختلف عن باقي المواد الناقلة.
- تمتاز بحساسيتها الشديدة عند إحتوائها على شوائب أو أحداث بعض العيوب فيها، إن مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية وإلى ظهور نوع واحد من الحاملات مما يؤدي إلى تناقص أو إختفاء النوع الآخر.
- الشفافية العالية في الأطوال الموجية المرئية (400 nm - 800 nm) والناقلية الكهربائية.

I-2-3- الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بثلاث خصائص مهمة شفافية للضوء عالية جداً، ناقلية كهربائية جيدة. إن جميع هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بتقنية الترسيب المتبعة فهي لا تتعلق بالتركيب الكيميائي فقط [6].

I-2-3-1- الخصائص الكهربائية :

منذ 1970 بدأ الإهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة بحيث تصنف هذه الخواص على النحو التالي [6]:

- ✓ الناقلية الكهربائية.
- ✓ المقاومة السطحية.
- ✓ الحركية الكهربائية.
- ✓ الفاصل الطاقى.
- ✓ تركيز حاملات الشحنة.

الجدول (I-2): يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة [7].

TCO	الخصائص
أقل من $1.0 \times 10^{-4} (\Omega.cm)$	المقاومية ρ
10 Ω	المقاومة السطحية R_s
50 ($cm^2/V.s$)	الحركية μ
3.1 – 4 (eV)	الفاصل الطاقى E_g

أكثر من $1.0 \times 10^{20} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	كثافة حاملات الشحنة n_v
أقل من $11.0 \times 10^4 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	معامل الامتصاص α
أكثر من 90%	النفذية T

➤ الناقلية الكهربائية (σ) والمقاومية (ρ):

تعرف الناقلية الكهربائية ($\sigma \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$) والمقاومية ($\rho \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)}$) بالعلاقة (1-I) [6].

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

بحيث

n : كثافة حاملات الشحنة.

q : شحنة حاملات الشحنة.

μ : حركية الشحنات.

➤ المقاومة السطحية R_s :

بما أن الأكاسيد الشفافة الناقلة تستخدم على شكل طبقات رقيقة إذن يتم تعريف أحد خواصها الكهربائية المهمة وهي المقاومة السطحية [8]. وهي عبارة عن النسبة بين المقاومة الكهربائية للمادة وسمك الطبقة. فالمواد التي لديها مقاومة منخفضة هي نواقل جيدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومة العالية عوازل جيدة [8]. ويرمز للمقاومية ب (R_s) ووحدتها هي (Ω) ويعبر عنها بالعلاقة (2-I) [9].

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (2-I)$$

حيث:

d : سمك الطبقة (nm).

كما تعرف بالعلاقة (3-I) [9]:

$$R_s = c \left(\frac{V}{i} \right) \quad (3-I)$$

حيث:

c: معامل التصحيح ويساوي 4.532.

v: فرق الجهد.

i: شدة التيار.

➤ **الحركية الكهربائية μ :**

الحركية تعتمد أساسا على إنتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، في الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم وبالتالي تنقص الناقلية [10]. وكما ذكرنا الحركية عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة وتعرف الحركية بالعلاقة (4-I) حيث وحدتها $(cm^2/s.v)$ [11].

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

حيث:

q: الشحنة العنصرية للإلكترون وحدتها (C).

τ : زمن الإسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون) وحدته (s).

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون ب (Kg).

V_f : سرعة فارمي للإلكترون ب (s/m).

l: المسار الحر بين تصادمين ب (m).

➤ **الفاصل الطاقي E_g :**

الفاصل الطاقي هو تلك المسافة أو هو ذلك الفراغ الموجود بين عصابة التكافؤ (BV) وعصابة النقل (BC)، ويمكن تقدير قيمته بالعلاقة (5-I) [12].

$$E_g = E_c - E_v \quad (5-I)$$

E_g : قيمة الفاصل الطاقي

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 4.6 eV والجدول (3-I) يبين عرض العصابة الممنوعة (فجوة الطاقة) للأكاسيد الناقلة الشفافة بحيث تتغير حسب الطريقة المتبعة للترسيب.

الجدول(3-I): عرض الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [13].

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

2-3-2-I- الخصائص الضوئية :

تعد دراسة الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ذات أهمية كبيرة لتطبيقاتها في النبائط الإلكترونية، لكونها تزودنا بالكثير من المعلومات عن نوعية الإنتقالات الإلكترونية التي تحدث في المادة بالإضافة إلى تركيب حزم الطاقة وكذلك تصف الخواص المميزة التي تحدث تفاعل الضوء مع المادة [14]. وتتجسد في ثلاث ظواهر أساسية هي النفاذية، الإنعكاسية والإمتصاصية.

➤ النفاذية T:

عندما يسقط ضوء على المادة فإن جزءا من الأشعة الساقطة سوف ينعكس والآخر يمتص داخل المادة والجزء المتبقي سوف ينفذ، لذلك يمكن تعريف النفاذية على أنها النسبة بين شدة الأشعة النافذة وشدة الأشعة الساقطة (الواردة) ويرمز لها بالرمز T، وتحسب وفق العلاقة (6-I) [14].

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad \text{و} \quad T\% = 100.T \quad (6-I)$$

I_0 و I_T : شدة الضوء الوارد و النافذ على التوالي .

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره على تركيب المادة البلوري والكيميائي، وكذلك يعتمد على سمك الأغشية حيث بزيادة هذا الأخير تقل نفاذية الغشاء، وهناك عاملان آخران يؤثران على النفاذية هما وجود العيوب السطحية وخشونة السطح اللذان يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط وبالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة [8].

➤ الإنعكاسية R:

تعرف الإنعكاسية بأنها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس أثناء سقوط حزمة ضوئية ذو طول موجي معين على سطح ما إلى شدة الشعاع الساقط، وتحسب من العلاقة (7-I) [15]:

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

ترتبط الإنعكاسية مع النفاذية بالعلاقة (8-I) [14]:

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (8-I)$$

حيث :

α : معامل الإمتصاص.

d : السمك (cm^{-1}).

➤ الإمتصاصية A:

تعرف الإمتصاصية A بأنها النسبة بين شدة الإشعاع الممتص الذي يمتصه الغشاء I_A إلى شدة الإشعاع الساقط عليه I_0 ، و تكون الإمتصاصية كمية خالية من الوحدات، و تعطى بالعلاقة (9 - I):

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad \text{و} \quad A\% = 100 \cdot A \quad (9 - I)$$

ترتبط الإمتصاصية مع النفاذية بالعلاقة (10-I) [16]:

$$A = \log \left(\frac{1}{T} \right) \quad (10-I)$$

يمكن حساب قيمة الإمتصاصية من خلال توفر قيمة كل من النفاذية والإنعكاسية، وبموجب قانون

حفظ الطاقة ومن العلاقة (11- I) [15]:

$$A + T + R = 1 \quad (11-I)$$

➤ معامل الامتصاص α :

يعرف معامل الامتصاص بأنه نسبة التوهين في شدة الإشعاع الساقط في كل وحدة مسافة باتجاه الانتشار الموجي داخل الوسط. ويعتمد على طاقة الفوتون الساقط وخواص أنصاف النواقل المتضمنة لفجوة الطاقة ونوع الإنتقالات الإلكترونية، إن طبيعة سطح الغشاء الرقيق فضلا عن مادة الغشاء وطول الموجة الضوئية الساقطة كلها عوامل تؤثر على كمية الطاقة الممتصة والنافذة والمنعكسة، كذلك فإن ما تمتصه مادة الغشاء الرقيق من طاقة الأشعة الساقطة تعتمد على قيمة معامل الامتصاص الذي يعطى وفق معادلة Lambert – Beer (12-I) [18. 17]:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (12-I)$$

α : الامتصاص (cm^{-1}).

d : السمك (cm).

من المعادلة نحصل على المعادلة (13-I):

$$\alpha d = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (13-I)$$

وبتحويل اللوغاريتم الطبيعي إلى اللوغاريتم العشري ينتج:

$$\alpha d = 2.303 \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (14-I)$$

يمثل المقدار $\log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ الامتصاصية A. وبترتيب المعادلة أعلاه نحصل على المعادلة (15-I) [16]. [19].

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (15-I)$$

➤ معامل التخميد K :

يرمز له بالرمز K وهو مقدار توهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية فهو كمية ما تمتصه إلكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقط عليها، و يرتبط بمعامل الإمتصاص α بالعلاقة (16-I) [20]:

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (16-I)$$

λ : طول موجة الشعاع الوارد (cm).

يمثل معامل التخامد أيضا الجزء الخيالي من معامل الإنكسار المعقد الذي يعطى بالعلاقة (17- I) [21]:

$$n = n - ik \quad (17- I)$$

n : معامل الانكسار المعقد .

k, n : الجزء الحقيقي و التخيلي على التوالي .

➤ معامل الانكسار n :

يعرف معامل الإنكسار على أنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) و سرعته في الوسط (v) ، و يتعلق بنوع المادة وتركيبها البلوري إذ يتغير بتغير الحجم الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري نفسه للمادة، ويمثل الجزء الحقيقي لمعامل الإنكسار المعقد (n^*)، ويعطى بالعلاقة (18-I) [22]:

$$n^* = \frac{c}{v} \quad (18-I)$$

c : سرعة الضوء في الفراغ.

v : سرعة معامل الإنكسار في الوسط .

و يمكن التعبير عن معامل الإنكسار كدالة للطول الموجي بالعلاقة (19 – I) [22]:

$$n = \sqrt{\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (K^2 + 1)} + \left(\frac{1+R}{1-R}\right) \quad (19 - I)$$

➤ ثابت العزل الكهربائي ϵ :

يمثل ثابت العزل قابلية المادة على الإستقطاب، بحيث يؤدي سقوط الأشعة الكهرومغناطيسية على المادة إلى تفاعل هذه الأشعة مع شحناتها التي تستقطب ممتصة قدرا من الطاقة وعادة ما يوصف بثابت العزل المعقد للوسط و يعطى بالعلاقة (20-I) [23]:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (20-I)$$

ϵ : ثابت العزل المعقد.

ϵ_1, ϵ_2 : الجزء الحقيقي و التخيلي لثابت العزل على التوالي.

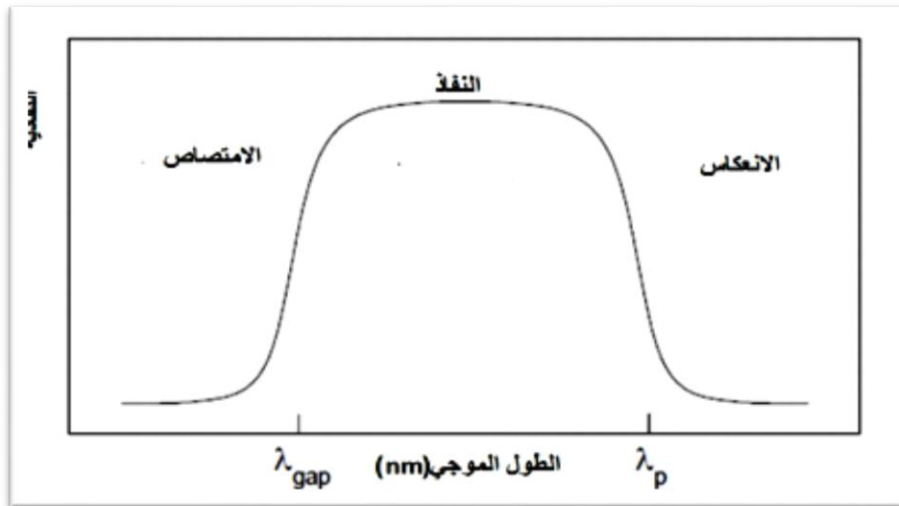
يرتبط الجزء الحقيقي لثابت العزل الذي يعبر عن إستقطاب الوسط بقيمة معامل الإنكسار (n) و معامل الخمود (k) بالعلاقة (21-I)[23].

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (21-I)$$

كما يمثل الجزء التخيلي لثابت العزل مقياسا لإمتصاص طاقة الإشعاع من ذرات المادة، و يرتبط أيضا بمعامل الإنكسار (n) و معامل الخمود (k) بالعلاقة (22-I) [23]:

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (22-I)$$

الشكل (2-I) يمثل منحنى من أعمال العالم E.Elongovan.E و مساعديه، و الذي يعبر عن تطور معاملات النفاذ، الإنعكاس و الإمتصاص بدلالة الطول الموجي لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالفلور، ذات السمك (4.1nm)، و يأخذ هذا الطيف كمرجع [21].



الشكل (2-I): طيف المواد (TCO) (النفاذ، الإنعكاس و الامتصاص) [9].

- إذا كانت $\lambda < \lambda_g$: يمثل هذا المجال منطقة الطيف فوق بنفسجي تكون عندها طاقة الفوتونات أكبر أو تساوي مقدار فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) للمادة (الأكاسيد الناقلة الشفافة) مما يجعل الكترونات عصابة التكافؤ تمتص هذه الطاقة وتستغلها للانتقال الى عصابة النقل. وكما هو معلوم قيم فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) لل TCO محصورة بين هذا المجال يكون موافقا للأطوال الموجية المحصورة بين

[3-4 eV]. حيث في هذا المجال يمكن تحديد قيمة فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) وذلك بالاعتماد على علاقة Touc المعرفة بالعلاقة (23-I) كما يلي :

$$(\alpha hv)^2 \approx C (hv - E_g) \quad (23-I)$$

حيث : α يمثل معامل الامتصاص .

h : ثابت بلانك .

ν : تواتر موجة الفوتونات الساقطة.

E_g : فجوة الطاقة الممنوعة.

• إذا كانت $\lambda_p < \lambda < \lambda_g$: يكون الأكسيد الناقل الشفاف على طول المجال الذي يشتمل الأطوال الموجية المرئية وتحت الحمراء القريبة. يلعب الأكسيد الناقل الشفاف دور الغشاء الناقل مضاد للانعكاس.

• إذا كانت $\lambda \leq \lambda_p$: يمثل مجال تحت الحمراء القريبة فوق (1200 nm)، في هذا المجال تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) إمتصاصا كبيرا [24].

يمكن الإعتماد في تفسير نقصان النفاذية على نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة. في هذا النموذج تكون الإلكترونات الحرة مشابهة لتذبذب البلازما بالتردد ν_p ، وتتعلق كذلك بالطول الموجي λ_p ، ويمكن التعبير عنها بالمعادلة (24-I) [23]:

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{1-\epsilon}} \quad (24-I)$$

ϵ : السماحية الكهربائية بالنسبة للقياس في المجال المرئي .

λ_0 : الطول الموجي الذي يصل عنده الإنعكاس إلى أقل قيمة.

إن الزيادة في الإمتصاص للأطوال الموجية ، في غشاء الأكسيد الناقل الشفاف ، يسمح بإنتاج الإلكترونات الحرة لتردد البلازما ν_p ، يعبر عن تأثير تركيز الإلكترونات الحرة Ne ، سماحية الوسط ϵ_1 و سماحية الفراغ ϵ_0 ، وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترونات m^* [24].

$$v_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{m^* \epsilon_1 \epsilon_0}} \quad (25 - I)$$

العلاقة بين الطول الموجي λ_p وتردد البلازما v_p هي :

$$\lambda_p = \frac{c}{v_p} \quad (26 - I)$$

c : سرعة الضوء في الفراغ.

ϵ : السماحية الكهربائية التي تتعلق برتبة الإنكسار n ومعامل الإخماد k كما نتضح في المعادلة (27-I):

$$\epsilon = (n - jk)^2 \quad (27-I)$$

تتغير قيم n و k وفقا لمدى ضوء الطيف.

- إذا كانت: $\lambda > \lambda_p$ أو $v < v_p$ فإن الجزء التخيلي للسماحية ϵ يصبح مرتفعا و الجزء الحقيقي يصبح سالبا، و هذا يعطي فكرة عن ارتفاع نسبة الانكسار.

- إذا كانت: $\lambda < \lambda_p$ أو $v > v_p$ فإن الجزء التخيلي يؤول إلى الصفر، و كذلك الامتصاص يكون منخفض. و يمكن كتابة قرينة الانكسار بالعلاقة (28-I) [24].

$$v_p = \sqrt{\epsilon_\infty \left(1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2\right)} \quad (28 - I)$$

ϵ_∞ : السماحية عند الترددات العالية جدا.

ω_p, ω : هما تردد البلازما والقطع من أجل طول موجي معين .

3-I- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة:

3-I-1- الحالة الذاتية :

وهي عبارة عن أشباه نواقل خالية من الشوائب والعيوب والتي تمتلك أعداد متساوية من حاملات الشحنة السالبة والموجبة (الإلكترونات والفجوات)، وفيها تكون عصابة التكافؤ مملوءة كليا بالإلكترونات وعصابة النقل فارغة كليا من الإلكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق، ولهذا تعد

المواد الشبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة [25]. كما أنه يكون الأكسيد الناقل الشفاف ذاتي أو نقي عندما يتحقق هذا التوازن $p=n=ni$ ، الذي يمثل التركيز الذاتي، ومن أجل تحسين ناقلية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع (المانحات أو الأخذات)، ونحصل على الناقلية من نوع n أو p [26].

I-3-2- الحالة المطعمة :

تعرف عملية التطعيم أو التشويب بأنها إضافة متعمدة لشوائب معينة إلى أشباه الموصلات النقية، تعمل هذه الشوائب على زيادة التوصيل الكهربائي للمادة وعلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة وتضاؤل واختفاء النوع الآخر ويوجد نوعان من التطعيم [26].

❖ من نوع n:

يسمى هذا النوع من التطعيم بالنوع السالب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الإلكترونات بينما حاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة ذرات من المجموعة الخامسة في الجدول الدوري يطلق عليها بالعناصر المانحة (*Doner*) مثل الفوسفور، الزرنيخ والانتيمون [26]. كما أنه يتم عن طريق استبدال ذرات المعدن أو الأكسجين بذرات مرغوب فيها، ويعتمد هذا النوع من التطعيم على حجم الذرات المطعمة ومدى ذوبانها في الأكسيد الناقل الشفاف [27].

❖ من نوع p:

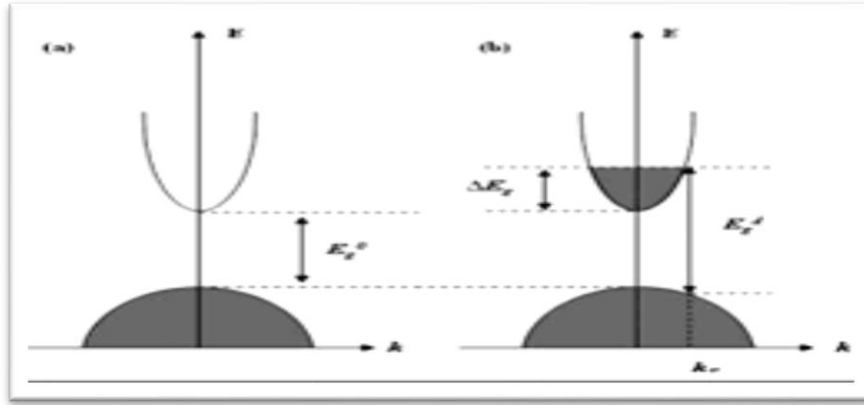
يسمى هذا النوع من التطعيم بالنوع الموجب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الفجوات بينما حاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات عكس ما هو عليه في النوع n ، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة ذرات من المجموعة الثالثة في الجدول الدوري يطلق عليها بالعناصر الأخذة (*Acceptor*) مثل الأنديموم، الألمنيوم والكالسيوم [26]. لا يزال التطعيم من نوع p للأكاسيد الناقلة الشفافة موضوع بحث، وقد أجريت في السنوات الأخيرة دراسات عن هذا النوع حيث أن أكسيد الزنك هو أكثر الأكاسيد دراسة في هذا النوع من التطعيم، وجرى التطعيم باستبدال ذرات الأكسجين (O) بذرات الأزوت (N) و كذلك عن طريق التطعيم المزدوج الألمنيوم – نيتروجين (N-Al) [27].

و الجدول (4-I) يبين بعض أنواع تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة [28].

الجدول (4-I): جدول يبين تطعيم الأوكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).

نوع TCO		
الشفافة TCO	المطعمة TCO	
	نوع n	نوع p
Cdo , SnO ₂ , ZNO , In ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ ,Y ₂ O ₃ ,MgIn ₂ O ₄ ,CdGa ₂ O ₄	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl. In ₂ O ₃ : Sn, Ti, Zn, F, Cl. SnO ₂ : Sb,As ,P ,F ,Cl .	CuMO ₂ (M- Al ,Ga,Sr, and Ln=lanthanides);in which Cu acts as dopant Or M ₂ O ₃ : Cu

❖ الشكل (3-I) يوضح البنية الموافقة لعصابة الطاقة للأوكاسيد الناقلة الشفافة النقية والمطعمة فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة، حيث E_{g0} يمثل الفاصل الطاقي الأساسي للمادة، و E_g الفاصل الطاقي بعد التطعيم [24].



الشكل (3-I): رسم تخطيطي يوضح بنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) [24].

ويرجع التغير في الفاصل الطاقي إلى التطعيم. وتؤدي الزيادة في قيمة الفاصل الطاقي الناتج عن تركيز حاملات الشحنة إلى المعادلة (29-I) [24].

$$\Delta E_g = E_g - E_{g0} \quad (29 - I)$$

حيث:

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

ويمثل ΔE_g مقدرا الإزاحة في الفاصل الطاقي و هو مقدار موجب، الناتج عن فعل Burstein-Moss و يعطى بالمعادلة (30 - I) [24].

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{(2m_{vc}^*)(3n_e\pi^2)^{-2/3}} \quad (30 - I)$$

حيث:

n_e : تركيز حاملات الشحنة (cm^{-3}).

4-I - معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO:

لمعرفة أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) والاختيار بينها اقترح العالم (G. Haacke) سنة 1976 معامل سماه بمعامل الجودة [25]، يمثل هذا العامل النسبة بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، و يعرف بالنسبة بين النفاذية (T) و المقاومة السطحية (R_S) و يرمز له بالرمز \emptyset_{TC} وحدته (Ω^{-1}) و يعطى بالعلاقة (31-I) [7].

$$\emptyset_{TC} = \frac{T^{10}}{R_S} \quad (31-I)$$

حيث \emptyset_{TC} : معامل الجودة (Ω^{-1}).

T: النفاذية.

R_S : المقاومة السطحية (Ω).

كما وأنه يجب على الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) أن تمتلك ناقلية كهربائية مرتفعة وامتصاصية منخفضة في المجال المرئي، وهذا ما يستدعي تقديم اختبار التقييم الكمي لجودة (TCO)، الذي تم وصفه بواسطة معادلة (Gordon) [28].

$$\frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{R_s \ln(T+R)} \quad (32- I)$$

حيث:

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

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}).

R : الإنعكاسية.

وبالتالي إذا كان معامل الإمتصاص (α) للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مرتفعا جدا، أو إذا كانت الناقلية (σ) منخفضة جدا، فإن الكفاءة ستأخذ قيم منخفضة، وهذا يجعل من الممكن المقارنة بين العديد من الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وإمكانية الاختيار المناسب. ولقد لاحظ (Gordon) أن قيم معامل الجودة التي حصل عليها تتراوح بين 0 و 7 [29]. لكل مادة كما هو موضح في الجدول (5-I).

الجدول (5-I): معامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [28].

معامل الجودة (Ω^{-1})	المواد
7	ZnO المطعم ب F
5	ZnO المطعم ب Al
4	In ₂ O ₃ المطعم ب Sn
3	SnO ₂ المطعم ب F
3	ZnO المطعم ب Ga
2	ZnO المطعم ب B
0.4	SnO ₂ المطعم ب Sb
0.2	ZnO المطعم ب In ₂

كما لخصت الدراسات أن أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) هي التي تمتلك حركية إلكترونية عالية وكتلة فعالة منخفضة [29].

I-5 - الإنتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل.

I-5-1 - الإنتقالات المباشرة :

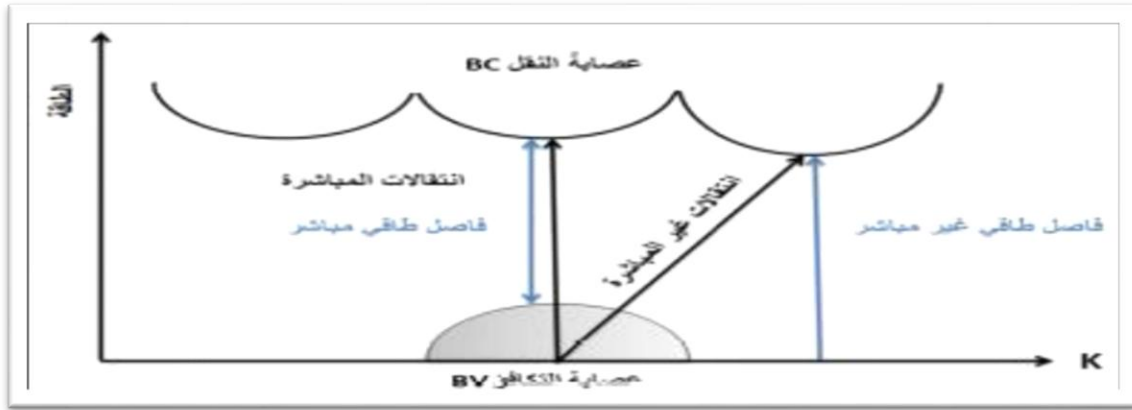
ويكون فيها قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ عند نفس النقطة في فضاء (k) ($\Delta k = 0$) وفي هذه الحالة سوف يظهر الإمتصاص عن ($h\nu = E_g$) وهذا النوع يحدث دون تغير ملحوظ في الزخم، وهناك نوعان من الإنتقالات المباشرة، فعند حدوث الإنتقال بين أعلى وأوطى نقطة لحزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي فإنه يسمى الانتقال المباشر المسموح، أما عند حدوث الإنتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطى نقطة فإنه يسمى الانتقال المباشر الممنوع. ومعامل الإمتصاص لهذا النوع من الإنتقالات يمكن حسابه من المعادلة (I - 33) [5].

$$\alpha \cdot h \cdot \nu = (h\nu - E_g)^r \quad (I - 33)$$

الأس (r) هي قيمة تعتمد على طبيعة الإنتقال فإذا كان ($r = 1/2$) يكون الإنتقال مسموحاً، أما إذا كان (r = 3/2) فإن الإنتقال يكون مباشراً ممنوعاً [5].

I-5-2 - الإنتقالات الغير المباشرة :

يحصل الإنتقال غير مباشر للإلكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة \vec{K} ، بحيث يكون الإنتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ وأية نقطة في حزمة التوصيل وبصورة غير عمودية وبذلك ستكون قيمة متجه الموجة ($\Delta \vec{K} = 0$)، وعندها يكون الفاصل الطاقى غير مباشر.



الشكل (4-I): أنواع الإنتقالات في أشباه النواقل [30].

6-I - أبرز تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

الخصائص المهمة ل (TCOs) تسمح باستخدامها في العديد من التطبيقات. الشكل (5-I) يوضح بعض تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة، نذكر بعض الاستخدامات الرئيسية لهذه المواد [31]:

- ✓ تجويف الليزر.
- ✓ نوافذ مضادة للتجمد.
- ✓ النوافذ التي تعكس الحرارة (المباني، الأفران،).
- ✓ المرايا والكهروضوئية الكهربائية.
- ✓ شاشات التحكم التي تعمل باللمس.
- ✓ الحماية الكهرومغناطيسية.
- ✓ جهاز إستشعار الغاز.
- ✓ تبديد الرسوم الإلكترونية.
- ✓ خلايا التربة: نفس الإتصال الأمامي الذي يمر الضوء من خلاله من أجل دخول الخلية الشمسية.



الشكل (5-I): تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO .

7-I- أكسيد النيكل NiO:

1-7-I- معدن النيكل (Ni) :

النيكل عنصر كيميائي له الرمز Ni والعدد الذري 28 في الجدول الدوري للعناصر، وهو فلز أبيض بمظهر ذهبي خفيف، وهو أحد المواد الأربعة المغناطيسية في الشروط النظامية (درجة حرارة الغرفة والضغط الخارجية)، فلز النيكل قاسي وقابل للطرق وغير قابل للذوبان في الماء [32]. والجدول (6-I) يبين بعض الخصائص لمعدن النيكل.

الجدول (6-I): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل [33.32].

النيكل (NiO)	العنصر
مكعب محوري الوجه	البنية البلورية
58.6934	الكتلة المولية (g/mol)
8.908	الكثافة (g/cm ³)

1455	نقطة الانصهار (C°)
2730	نقطة الغليان (C°)
صلب	الشكل
ابيض فضي بمظهر ذهبي	اللون
28	العدد الذري Z
80	وفرتة في الأرض (ppm)
6.9	المقاومية الكهربائية عند 25C° (μΩ.m)

الصورة التالية توضح معدن النيكل.



الشكل (I-6): مظهر معدن النيكل Ni.

I-7-2- إستخدامات معدن النيكل :

- إنتاج أنواع خاصة من الفولاذ.
- تصنيع بعض العملات النقدية.
- تصنيع بعض أدوات المطبخ وبعض البطاريات.
- صناعة الأصباغ المعدنية للمعادن والسيراميك.

- يستخدم كعامل محفز في الكيمياء العضوية.

I-7-3- أكسيد النيكل NiO :

أكسيد النيكل (NiO) هو مركب كيميائي شبه موصل من عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة، يعرف باسم "bunsenite"، ذو توصيلية طبيعية من نوع p [34]. يملك فجوة طاقة واسعة تتراوح ما بين (3.6 - 4eV) [35]. يتواجد أكسيد النيكل (NiO) في شكل مسحوق بلوري إما أخضر أو أسودا ذا تركيبا بلوريا، ويعتبر مادة مستقرة كيميائيا ويتميز بخصائص كهربائية وبصرية هامة وهو عبارة عن مادة ضد فيرومغناطيسية [9]. يصنف من أكاسيد المعادن الأساسية ومن مصادره النيترات، الكلوريد والأسيتات. يستخدم في العديد من المجالات التكنولوجية الكثيرة مثل البطاريات، النوافذ الذكية وحساسات الغاز وغيرها من التطبيقات والجدول (7-I) يوضح بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل [34].

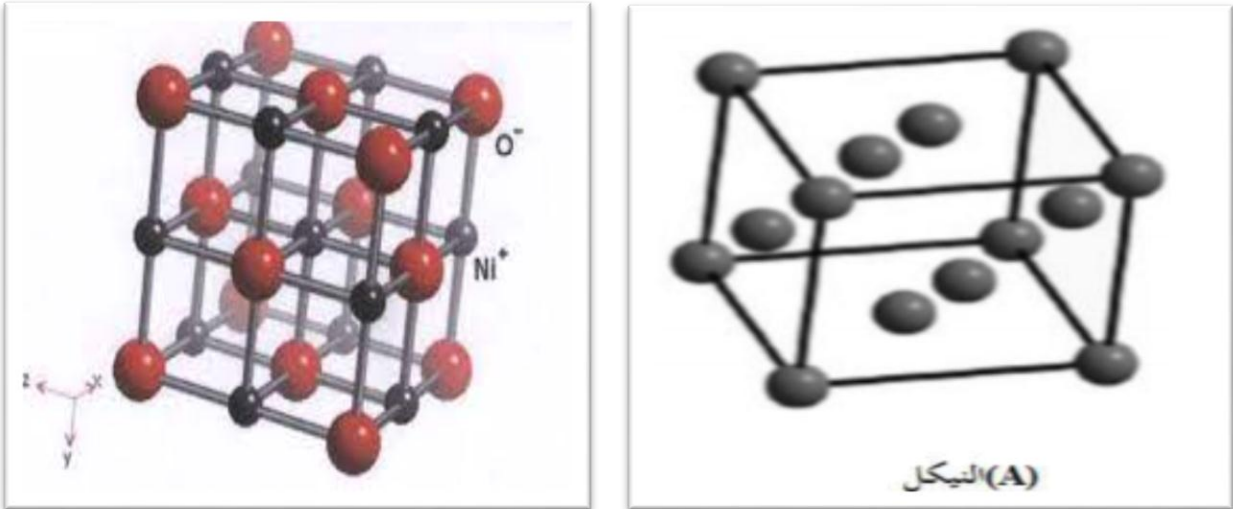
الجدول (7-I): الخصائص الرئيسية لأكسيد النيكل [34].

18	متوسط العدد الذري
27.35 g	متوسط الكتلة الذرية
6.72 g/cm ²	الكتلة الحجمية
2363 K	درجة حرارة الانصهار
-240 KJ/mol	أنتالبي التشكيل في 298 K

I-7-4- البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO):

أكسيد النيكل مركب كيميائي صيغته NiO ويعرف باسم أكسيد النيكل الثنائي، ذو تركيب مكعب "CFC" متمركز الأوجه وهو يشابه تركيب كلوريد الصوديوم [34] ، حيث أن كل من النيكل والأكسجين يكونان بتكافؤ ثنائي أي (Ni²⁺ ، O²⁻) كما هو موضح في الشكل (7-I) ، حيث تحتوي

الخلية الواحدة على (8) ذرات (4 ذرات نيكل و 4 ذرات أكسجين) حيث تكون مواقع أيونات الأكسجين (O^{2-}) في رؤوس المكعب بالإضافة إلى مراكز الأوجه، وأيونات النيكل (Ni^{2+}) في مركز ومنتصف أضلع المكعب، حيث تشكل (O^{2-}) خلية مكعبة متمركزة الأوجه (CFC) وأيونات (Ni^{2+}) تمثل الجوار الأقرب [9].



الشكل (7-I): البنية البلورية للنيكل وأكسيد النيكل NiO [36].

تقدر قيمة نصف القطر الأيوني للنيكل والأكسجين ب [36].

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

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

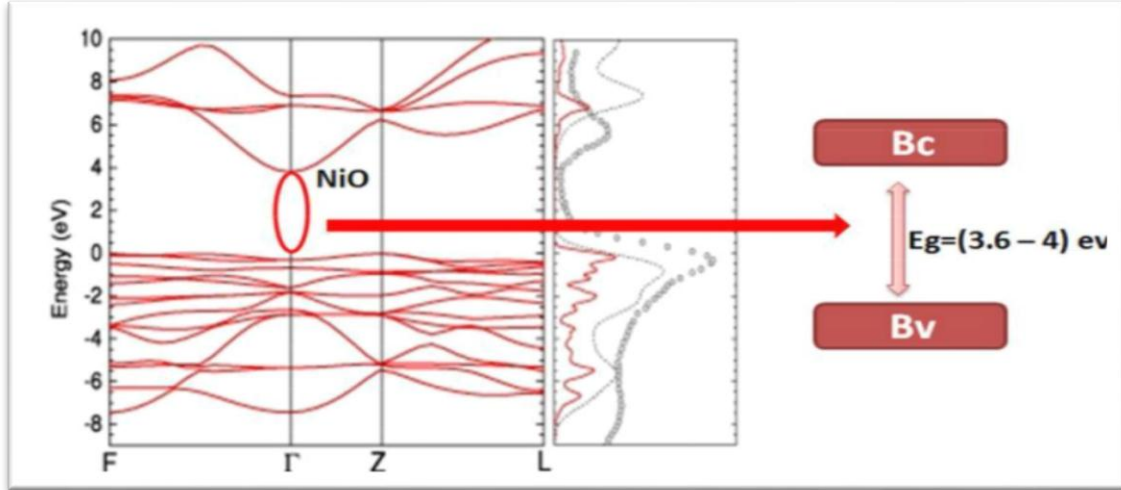
وتحتل ذرة الأكسجين الموقع (1/2 0 0) O بالنسبة لذرة النيكل المرجع Ni(0 0 0) [34]. والمستوى (1 0 0) هو مستوى مشترك يتألف من 50% نيكل و 50% أكسجين، أما المستوي (111) فهو بالتناوب. والوجه (111) قطبي وبالتالي فهو غير مستقر عكس الوجه (100) غير قطبي إذا فهو مستقر والجدول (8-I) يوضح خصائص الشبكة لأكسيد النيكل [36].

الجدول (8-I): خصائص الشبكة لأكسيد النيكل [36].

$\gamma(\text{\AA})$	$\beta(\text{\AA})$	$\alpha(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	المجموعة	الشبكة	
90	90	90	4.17	4.17	4.17	Fm -3m	CFC	NiO

5-7-I- الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل NiO:

إن لأغشية أكسيد النيكل فاصل طاقى مباشر يتراوح ما بين (3.6-4 eV) ويختلف باختلاف الطرق المستعملة في الترسيب. والشكل (8-I) يوضح بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل [9].



الشكل (8-I): بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل [9].

6-7-I- الخصائص الكهربائية ل NiO :

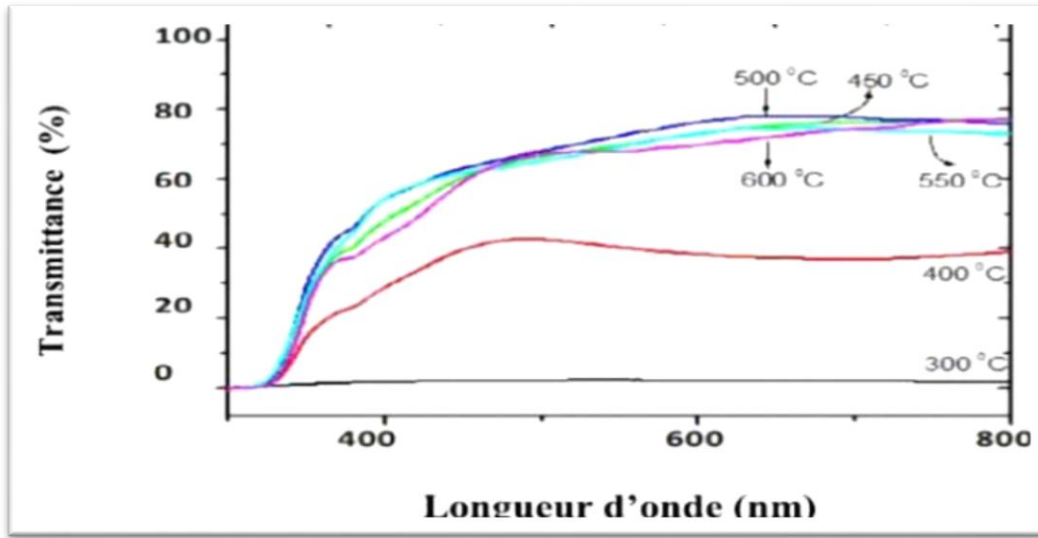
إن أكسيد النيكل يكون غير عازل عند درجة حرارة الغرفة مادة ضد الفيرومغناطيسية مع مقاومة جيدة تتجاوز (106Ω) وكذلك يمتلك فجوة طاقة عريضة تقدر ب (3.6-4 eV)، ويعد أحد المواد الإلكترونية المهمة بعد أكسيد التنغستن، ويمتلك غشاء أكسيد النيكل كذلك إستقرارية عالية وهو ذو متانة عالية وذو توصيلية من نوع الموجب (p-type).

الجدول (9-I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO) [9].

أقل من $10(\Omega.cm)^{-1}$	الناقلية σ
0.1-1 ($cm^2/V.s$)	الحركية μ
$10^{18} - 10^{19} (cm^{-3})$	تركيز حاملات الشحنة N
3.6-4 (eV)	الفاصل الطاقى E_g
11.9	ثابت العزل الكهربائي ϵ

7-7-I- الخصائص الضوئية ل NiO :

مركب أكسيد النيكل هو نصف ناقل شفاف للأشعة فوق البنفسجية (UV) وتحت الحمراء القريبة، (A. Venter et R. Both) الشكل (8-I) أشاروا إلى أن نفاذية الضوء فوق البنفسجي والمرئي عبر طبقة رقيقة من أكسيد النيكل متعلقة جدا بالحرارة ودرجة التأكسد ووضحوا أن النفاذية (C°) 350 ليست واضحة، إذن من أجل طبقات (NiO) خلال 2.5 h ودرجة حرارة (450C°) ، اما النفاذية تأخذ قيمة عظمى من (80% - 70%) في مجال الأطوال الموجية (500 - 1000 nm) [8].



الشكل (9-I): طيف النفاذية لطبقة رقيقة من NiO عند درجات حرارية مختلفة بالنسبة 2.5h [8].

8-7-I- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل NiO :

يعتبر أكسيد النيكل من نوع (p) ذو فاصل طاقى يتراوح بين (3.6 - 4 eV) ويملك شفافية ضوئية في المجال المرئي ويعد أكسيديا مستقرا كيميائيا وذو ناقلية كهربائية عالية [37]. والجدول (I-10) يلخص أهم خصائص أكسيد النيكل الفيزيائية والكيميائية .

الجدول (10-I) : الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل.

المرجع	خصائص أكسيد النيكل (NiO)	
[38]	أكسيد النيكل	الإسم المعدني
	NiO	الصيغة الكيميائية
	842.87 g/mol	الكتلة المولية
	مسحوق بلوري	المظهر
	اسود او اخضر	اللون
	6.67 g/cm ³	الكثافة
	1984 °C	نقطة الانصهار
	قابل للذوبان في الماء	الذوبان في الماء
[39]	مكعبة	البنية البلورية
	Fm – 3m	الزمرة الفضائية
	a = b = c = 4.1769 Å	ثوابت الشبكة البلورية
[40]	3.6 – 4 eV	الفاصل الطاقي
	P	نوع نصف الناقل

I-8 – التطعيم:

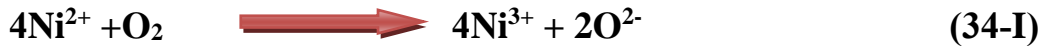
يمكن التحكم بأشباه الموصلات إما عن طريق الحرارة التي تعد أمرا غير مرغوبا فيه أو عن طريق التطعيم ويكون ذلك بإضافة نسبة قليلة ومحدودة (9%–79%) من الشوائب إلى بلورة شبه الموصل وتدعى هذه العملية بالتطعيم. إن إضافة ذرات شائبة إلى أشباه الموصلات النقية بنسب قليلة تعمل على زيادة التوصيلية لهذه المواد وكذلك تعطينا إمكانية التحكم في كثافة الإلكترونات الحرة الموجودة في شبه الموصل، أو كثافة الفجوات فيه وشبه الموصل المشوب يصنف إلى نوعين رئيسيين هما شبه الموصل من النوع السالب (نوع n) وشبه الموصل من النوع الموجب (نوع p) [41، 42].

ولتطعيم أكسيد الزنك من نوع p يكون ذلك باستبدال ذرة المعدن (Zn) أو الأكسجين (O) بذرات مرغوب فيها مثل عناصر العمود الثالث III : البورون B الألومنيوم Al ، الغاليوم Ga أو عناصر العمود الرابع IV مثل السيليسيوم Se والكربون C [44. 43].

يمثل أكسيد الزنك من نوع p تحدياً لتطوير التطبيقات التي يدخل فيها ZnO وكي نحصل على هذا النوع يتم استبدال بعض أيونات Zn^{2+} بعناصر الأعمدة التالية IA و IB مثل الهيدروجين، النحاس والفضة، أو استبدال أيونات O^{2+} بعناصر العمود الخامس VA و VB مثل النتروجين، الفوسفور والتنتالوم، وتعتبر الإشابة بالنيترواين (N) هي أكثر السبل الواعدة [46.45].

أما تطعيم أكسيد النيكل من نوع n هو عبارة عن خلق ثغرات للنيكل واستبدالها بذرات أخرى مثل Li وقد بين العالم Leonardo et al أن دمج Li^+ في الشبكة البلورية لأكسيد النيكل لتشكيل $(Li_xNi_{1-x}O)$ (أكسيد النيكل مطعم بالليثيوم) يزيد في الموصلية [47].

أما التطعيم من نوع p يكون بإضافة الأكسجين وفقاً للمعادلة (34-I) [48].



حيث أن إدراج جزئ الأكسجين في شبكة أكسيد النيكل يسبب ظهور أيونات النيكل مع وجود فائض في الشحنة الموجبة وفي الواقع هي المسؤولة عن الموصلية.

I- 9- تطبيقات أكسيد النيكل NiO:

تعد هذه الأغشية مهمة كونها دخلت في كثير من التطبيقات الفيزيائية بسبب خصائصها البصرية والكهربائية المتميزة ومنها [49]:

- مفيدة في تكنولوجيا النوافذ الذكية والمتحسسات والأجزاء المهمة التي تدخل في تصنيع الليزرات والمرشحات والطلاءات غير العاكسة.
- في صناعة الخزف الكهربائية.
- في تلوين النظارات والتزجيج.
- تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية والإلكترونية.
- في 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) لطلي الأقطاب الكهربائية.
- يشوب الذهب بأكسيد النيكل لاستخدامه في عملية الطلاء الكهربائي كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهرو بصرية.



الشكل (10-I): تطبيقات أكسيد النيكل [49].

I- 10- البوتاسيوم (K) واللوتانيوم (La):

I- 10-1- البوتاسيوم (K):

هو عنصر كيميائي رمزه K (من اللاتينية Kalium غير العربية القلية) وعدده الذري 19. ينتمي العنصر في الجدول الدوري إلى مجموعة الفلزات القلوية، إذ هو ثالث عناصر المجموعة الأولى، كما يقع ضمن عناصر الدورة الرابعة. البوتاسيوم فلز قوي لونه ابيض فضي، وهو طري بالشكل الكافي بحيث يمكن قطعه بسكين.

يتفاعل البوتاسيوم بسرعة مع الأوكسجين الموجود في الهواء الجوي لتتشكل عليه طبقة رقيقة من بيروكسيد البوتاسيوم الأبيض بعد ثواني من التعرض. عزل هذا العنصر الكيميائي لأول مرة من البوتاس، وهو رماذ يستخرج من بعض النباتات مثل أشنان القلي، وكان يسمى بالعربية القلية [50].



الشكل (11-I): صورة توضح معدن البوتاسيوم [50].

I-1-10-1- خصائص البوتاسيوم (K) :

الجدول (11-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبوتاسيوم [50].

K	الرمز الذري
19	العدد الذري Z
فلز قلوي	تصنيف العنصر
ابيض فضي	اللون
صلب	الطور عند درجة حرارة الغرفة
مكعب مركزي الجسم	البنية البلورية
[K]:4s ¹	التوزيع الإلكتروني
39.0983 (g.mol ⁻¹)	الكتلة الذرية
0.862 (g/cm ⁻³)	الكثافة
759 (C°)	نقطة الغليان

63.38 (C°)	نقطة الانصهار
29.6 (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	السعة الحرارية عند (25C°)
72	المقاومة الكهربائية عند 25C° (nΩ.m)

I-10-2- اللونثانوم (La):

هو عنصر كيميائي رمزه **La** والعدد الذري 57 في الجدول الدوري [51]، له لون رمادي فلزي كما هو موضح في الشكل (I-11). أصل اسمه مشتق من الكلمة اليونانية *Lanthane in* ومعناها الأكلوبة المخفية ، اكتشف عنصر اللونثانوم من طرف العالم الكيميائي السويدي كارل جوستاف موساندر عام 1839. وهو عنصر أرضي نادر وله ثلاث نظائر ¹³⁷La (مصطنع) و ¹³⁸La (يتواجد في الطبيعة بنسبة 0.09 %) و ¹³⁹La (يتواجد في الطبيعة بنسبة 99.91 %).



الشكل (I-12): توضع معدن اللونثانوم [51].

1-2-10-I- خصائص اللونثانوم (La) :


الجدول (12-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للونثانوم [51].

اللونثانوم	الإسم الكيميائي
La	الرمز الذري
57	العدد الذري Z
صلب ذو لون رمادي فلزي	المظهر
لانثانيدات	تصنيف العنصر
187	نصف القطر الذري (pm)
13.4	الناقلية الحرارية (W/m.k)
نظام بلوري سداسي	البنية البلورية
$5d^16s^2$	التوزيع الالكتروني
138.90547	الكتلة الذرية (g/mol)
6.162	الكثافة (g/cm^3) في درجة الغرفة
920	درجة الانصهار (C°)
3464	درجة الغليان (C°)
27.11	السعة الحرارية المولية (J/mol.k)
615	المقاومية الكهربائية ($n\Omega.m$)

12-I- الخلاصة :


تطرقنا في هذا الفصل إلى دراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة لأهميتها الكبيرة وإسهامها في تطور التكنولوجيا والتعرف على أبرز خصائصها الكهربائية والفيزيائية ، كما تعرفنا وبصفة خاصة على أكسيد النيكل (NiO) و الذي هو محل الدراسة ، حيث تم عرض أهم خصائصه الفيزيائية ، بالإضافة إلى تطبيقاته الواسعة ، وأخيرا قمنا بالتعرف على معدن البوتاسيوم (K) والونثانوم (La)



المراجع بالعربية: 

- [4] م. بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية الأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد.30، العدد.6، (2012).
- [5] أ. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO ، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012 .
- [6] خ، بن ساسي، ن.مبروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل ،مذكرة ماستر اكاديمي ،جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة ،الجزائر،(2017).
- [9] ع. مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، (2017).
- [20] ح. أحمد عبد الله عثمان، دراسة بعض الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد الخارصين المشوب بنسب مختلفة من الألومنيوم، المجلة العربية للعلوم ونشر الأبحاث السودان، المجلد 2، (2017).
- [25] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالحديد Fe ، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، (2016) .
- [26] ه. أ. هاني، ن. ع. ع. كاظم، تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكاديوم، مجلة تكريت للعلوم ، المجلد. 15، العدد 2، (2010) .
- [31] س. رحمانى، ج. واسع، تحضير ودراسة طبقات احادية وثنائية لأكسيد الزنك واكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2017.
- [35] ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2017.
- [36] ع. ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (X- 1)Ni ZnXO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011 .

- [37] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية اغشية (Sn:ZnO) المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012 .
- [40] ن. حمروني، ع. بليلة، الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح اكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2017.
- [48] س. رحمانى، ج. واسع، تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك واكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة الوادي، 2017

المراجع بالفرنسية: 

- [12] E. Deleporte ,Y.Dumeig, Effect hall dans les semi-conducteurs , travaux pratique, licence phytem, Ecole normale supérieure de Cachan,(2002).
- [14] R. Z. Hadi, A. S. Salih, A Studing Of the Optical Properties Of ZnO thin film doped (ZnO)_{1-X} (SeO₂)_X By (Sol-Gel spin coating), Kirkuk Université Journal, vol12, No 1, (2017).
- [15] K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, Mc. Graw-Hill, New York, (1985) .
- [16] J. Workman Jr, The Handbook of Organic Compounds, Three-Volume Set: NIR, IR, R, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants, Academic Press, p1493, (2000).
- [17] M. Fukuda, Optical Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, Now York, (1998).
- [18] H. Zimmermann, Integrated silicon optoelectronics, vol. 148. SpringerVerlag Berlin Heidelberg, (2010).
- [19] M. S. Shinde, P. B. Ahirrao, I. J. Patil, and R. S. Patil, Thickness dependent electrical and optical properties of nanocrystalline copper sulphide

thin films grown by simple chemical route, Indian Journal of Pure & Applied Physics, Vol.50, p.657-660, (2012).

[21] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts & Métiers, (2009).

[22] S. O. Kasap, Principles of Electronic Materials and Devices, 2 nd ed, McGrawHill, New York, (2002).

[23] S. A. Tawfiq, "A Study of optical and electrical properties of the cadmium stannate material using the Co-Evaporation method" PH.D. Thesis, Al Mustansiriya University, (1996).

[24] 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).

[27] T. Abdelaziz, Optimization des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Thèse de Magister, Université Mohamed Khider, Biskra, (2013).

[28] M. Mesrouk, Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).

[29] S. Fay, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).

[3] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ Thin Films Prepared by

Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, (2014).

[30] C. FONSTAD, R. H. REDIKER, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals, Journal of Applied Physics, vol 42, No7, p: 2911-2918, (1971).

[32] A.Yousef Saleh Abu-Yaqoub ,Electrochromic Properties of Sol-gel NiO _based films,Thesis the Degree of M.Sc,An-Najah National Universite ,Palestine ,2012 .

[33] Bernard H.Kear, U llmann 's Encylopedia of Indus trial Chemistry (Wiley Inter Science),2005 .

[34] A. Alkahlout, Electrochromic properties and coloration mechanisms sol-gel NiO -TiO₂ layers and devices built with them, Thèse de doctorate, 2006.

[38] P, DaeHoon, Optimization of nickel oxide-based electrochromic thin films, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 , 2010.

[39] 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.

[41] C. Kittel "Introduction to Solid State Physics" ,John Wiley and Sons , Inc. ,7th edition ,(1997).

[42] A. Omer "Elementary of Solid Stat " ,Addison Wesley Publishing Co , (1972).

[43] T. Minami. « Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes ». Thin Solid Films 516 (2008) 5822–5828.

[44] K. Matsumoto, K. Kuriyama et K. Kushida. « Electrical and photoluminescence properties of carbon implanted ZnO bulk single crystals ». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 267 (2009) 1568.

[45] L. Svob, C. Thiandoume, A. Lusson, M. Bouanani, Y. Marfaing et O. Gorochov. « ptype doping with N and Li acceptors of ZnS grown by metalorganic vapor phase epitaxy». Applied Physics Letters 76 (2000) 1695.

[46] R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. de Puydt et M. A. Haase. « p-type ZnSe by nitrogen atom beam doping during molecular beam epitaxial growth ». Applied Physics Letters 57 (1990) 2127.

[47] Leonardo Mendoza Blanco, Thèse de doctorat, Université PARIS 6 ,2003.

[49] P, DaeHoon, Optimization of nickel oxide-based electrochromic thin films, thèse Docteur, L'Université Bordeaux 1, 2010.

[50] <https://ar.m.wikipedia.org/wiki>

[51] Magnetic susceptibility of the. Elements and inorganic compounds, in Handbook of Chemistry and Physics (PDF). CRC press.2000. 0849304814 ISBN.

[7] 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 Mohammed VAGDAL,(2013).

[8] F. O. Hassani, couches minces d'oxydes Spinelles et de Nanocomposites Spinnelle-CuOA Proprietes Semi-Conductrices Destinees a la Realisation de capteurs de Gazé, These de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, (2009)

[13] K. L.Menouer,"Etude et realization d' une cellule solaire multicouche du type Si-SiO₂- SnO₂-ZnO par APCVD ", thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou 2011.

[1] chapra K-L, Majors, &pandya D-K, &panday D-K," thin solid films,102 ,1,(1983).

[10] E. Chen," Thin Deposition " Applied Physics 2985, Harvard University ,(2004).

[2] Gordon R, G;" Criteria for choosing Transparent Conductors Mrs Bulletin, (2000).

[11] J. I. Pankove, Optical processes in semiconductors, by prentice-Hall, Inc,1971.

الفصل الثاني

طرق الترسيد وتقنيات المعاينة

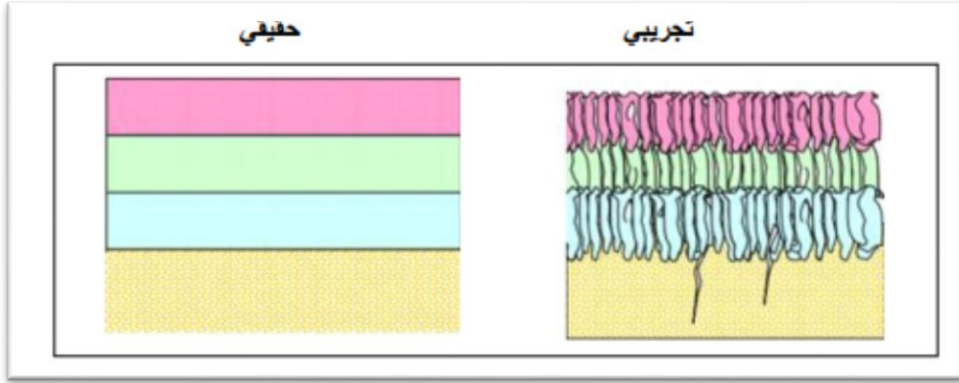
II -1- مقدمة :

تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أنصاف النواقل فقد بدأ الاهتمام بها منذ أوائل القرن التاسع عشر، ولخصائصها المميزة فإنها تدخل في كثير من التطبيقات المهمة والحديثة في مجال الطبقات الرقيقة بحيث يمكن الوصول إلى فكرة واضحة عن الكثير من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة وذلك بترسيبها على شكل أغشية رقيقة، ولقد تعددت طرق الترسيب واختلفت حسب عوامل عديدة كنوع المادة وكلفة تحضيرها. في هذا الفصل سوف نتطرق إلى مفهوم الطبقات الرقيقة، مبدأ وطرق ترسيبها ومعاينتها للحصول على أكاسيد ناقلة شفافة بصورة طبقات رقيقة.

II -2- مفهوم الأغشية الرقيقة :

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرو متراً واحداً أو عدة نانومتراً، ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة (الركيزة) مثل الزجاج أو السيلكون أو بعض الأملاح بحسب طبيعة الدراسة. تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوافرة في تركيب المواد الأخرى فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحتهما تركيباً فيزيائياً فريدة يضاهي تركيب أحادي البلورة أحياناً ويفوقها أحياناً أخرى، وتتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الطبيعية [1]. حيث الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموماً نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، ولكن في حالة الأغشية الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب [2]. لتركيب الركيزة تأثير على الخصائص البنوية والفيزيائية للطبقة الرقيقة تم إثباتها بدراسات قام بها العالم (Yusta) مع آخرين حول تأثير تشكل الركيزة على الخصائص الفيزيائية وجد أن أكسيد القصدير (SnO₂) النقي المرسب على الركيزة بيركس لديه مقاومة ضعيفة بالمقارنة مع ركيزة السليسيوم [3]، بناءً على ذلك يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيبها [4].

يوضح الشكل (II-1) مخططاً لبنية الطبقة الرقيقة.



الشكل (II-1): مخطط يبين بنية الطبقة الرقيقة [5].

II-3- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة :

لغرض ترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل بحيث هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى Van der waals ، أو تتفاعل كيميائياً معها، ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات أو أيونات وقد يكون وسط نقل المواد إلى الركيزة صلباً، سائلاً، غازياً أو فراغاً [6].

1. **وسط صلب:** في هذه الحالة تكون المادة المراد ترسيبها في تماس مع الركيزة، حيث تنتشر جسيمات المادة على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، عادة ما يكون الحصول على شريحة رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعباً للغاية [7].

2. **وسط سائل:** تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة

مثل : - طريقة المحلول الهلامي .

- طريقة الحمام الكيميائي CBD [8].

3. وسط غازي أو فراغ: وتتمثل هذه الطريقة في أساليب ترسيب بالأبخرة الكيميائية ويكمن الإختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين) [6] تجيد الإشارة إلى أنها لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة [6].

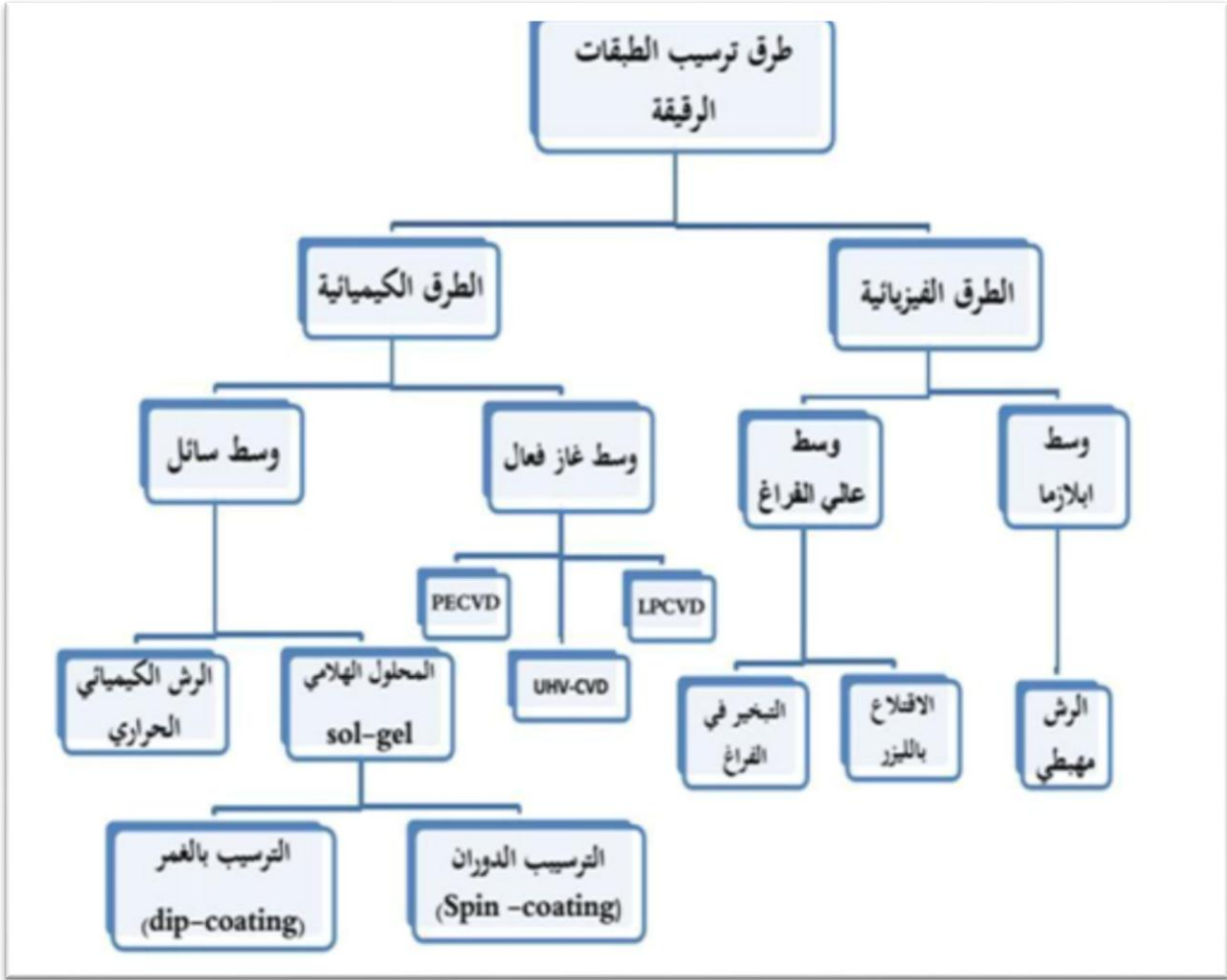
II- 4 - طرق تحضير الأغشية الرقيقة :

مع زيادة التطور العلمي والتكنولوجي تنوعت التقنيات المستخدمة في عملية التحضير، هذا راجع إلى التوسع الكبير في إستخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة، وانسجام هذه التقنيات مع خصائص وتطبيقات مختلف المواد ومواصفاتها، مما دفعت الباحثين إلى ابتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق في تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة، كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها [9].

- ✓ نوع المادة المستخدمة.
- ✓ مجال استخدام الطبقات المحضرة.
- ✓ كلفة التحضير.
- ✓ طبيعة الركيزة التي سيتم إيداع الشريحة عليها.

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الإستعمال وبعضها الآخر تكون معقدة أو أقل توفرا.

تصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طرق الترسيب: فيزيائية وكيميائية، الشكل (II- 2) يوضح مخططا لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.



الشكل (2-II): مخطط يوضح الطرق المختلفة للترسيب [10].

II - 4 - 1- الطرق الفيزيائية :

الطرق الفيزيائية للترسيب هي طرق تسمح بتحويل الذرات من مصدر معين إلى سطح الركيزة، وتتمثل في [11].

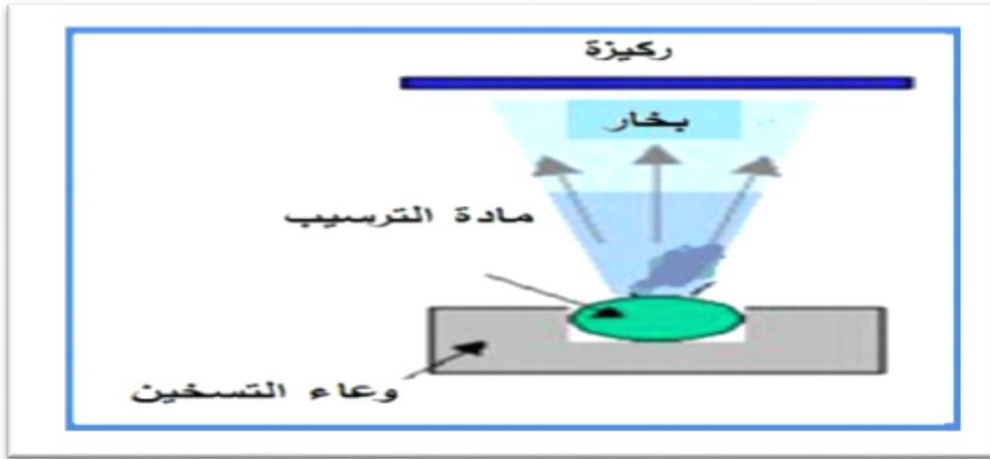
II - 4 - 1-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

تعتمد هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة، كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة، من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداماً: طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي [12]، الاقتراع بالليزر.

❖ التبخير تحت الفراغ (Thermal Vacuum Evaporation):

تعتمد هذه التقنية على تبخر المادة المراد ترسيبها، و ذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية و تتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح بين 10^{-3} و 10^{-4} Pa [13]. عند تبخر هذه المادة يحدث لها تكاثف و تترسب على سطح الركيزة على شكل طبقة رقيقة، سرعة ترسيب هذه المواد تعتمد على عاملين أساسيين وهما: درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة.

يتم تسخين هذه المواد بعدة طرق منها: التسخين باستخدام فعل جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان أو التسخين باستخدام حزمة الإلكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة، ومن أجل الحصول على أفضل النتائج لابد أن يكون السطح عمودي على تدفق البخار [14].



الشكل (II-3): يوضح الترسيب بتقنية التبخر في الفراغ [8].

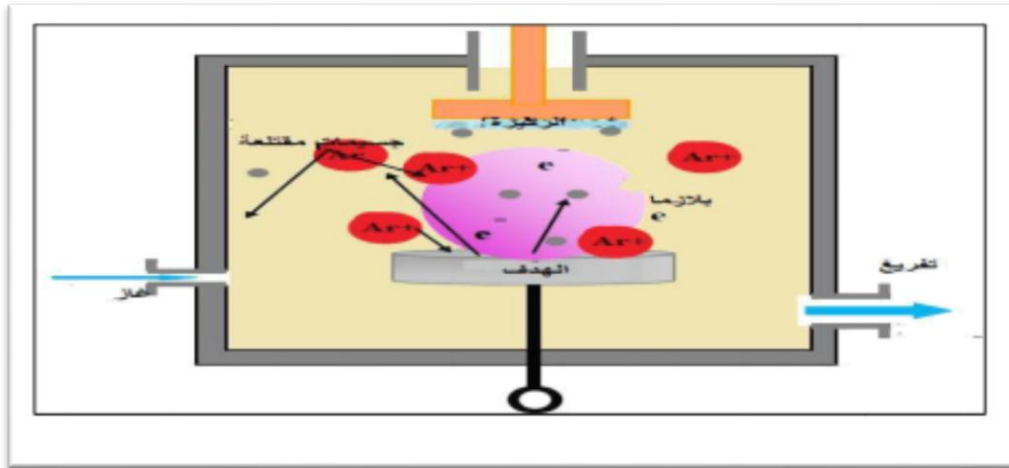
❖ من سلبيات هذه التقنية:

- تحتاج إلى طاقات عالية.
- نتيجة درجة الحرارة العالية يتم تفكك الأكاسيد.
- عندما يكون الضغط ليس منخفضاً بما فيه الكفاية فإن الترسيب يكون قليل التماسك [15].

❖ الرش المهبطي (Pulvirita cathodic):

تعتمد هذه الطريقة على وضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز خامل عادة يكون غاز الأرجون في ضغط منخفض الذي يلعب دور في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالمهبط الذي يكون مكون من المادة المراد ترسيبها. الغاز المسرع المصطدم بالمهبط تقتلع منه

ذرات وتتوضع على سطح الركيزة [16]، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني إضافة إلى الأرجون ليتفاعل كيميائياً مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة تتوضع على الركيزة [17].



الشكل (II-4): رسم تخطيطي يوضح طريقة الرش المهبطي [16].

من إيجابيات هذه الطريقة:

- الترسيب تحت أجواء مراقبة.

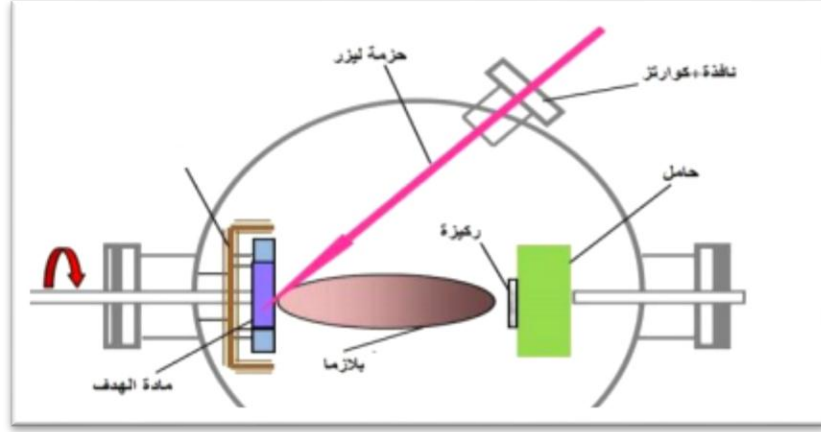
أما سلبياتها فتتمثل في:

- التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي.
- بطء عملية الترسيب [18].

❖ الإقتلاع بالليزر (Ablation Laser):

تعتمد على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على الهدف (المادة المراد ترسيبها) فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئياً ، إنطلاقاً من كثافة الطاقة الموجهة على الركيزة يحدث تبخر كثيف و مضيء لكمية كبيرة من المواد فتتشكل سحابة (بلازما) ، بحيث تعتمد عتبة كثافة طاقة هذه الأخيرة على مادة الركيزة و خصائص مادة الليزر مثل الطول الموجي و مدة النبض ، تبعد الركيزة بضع سنتيمترات من مادة الهدف و بوضعية موازية له ، عندما تتكاثف المواد المنتزعة على

الركيزة نتحصل على طبقة بعد عدة نبضات متتالية ، كما يمكن تسخين الركيزة أيضا أثناء النمو لجلب طاقة إضافية للمواد المكثفة وبالتالي يتم تحفيز لتبلور الطبقة الرقيقة [19].



الشكل (II - 5): رسم توضيحي لطريقة الإقتلاع بالليزر.

من إيجابيات هذه الطريقة:

- بساطة تنفيذها.
- الإلتصاق الجيد.
- إمكانية إستخدام أهداف صغيرة.
- لا تتطلب أي مصدر للحرارة المسببة للتلوث داخل الغرفة.

أما سلبياتها:

- تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر.
- التكلفة العالية [20].

II - 4 - 2 - الطرق الكيميائية :

تعتمد هذه الطرق على تحضير الأغشية للمواد من محاليلها أو محاليل مركباتها، ومن هذه الطرق [21].

❖ التبخير الكيميائي للأبخرة (CVD):

تستخدم هذه الطريقة في عدد كبير من المجالات نذكر منها الإستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل، ففي هذه الطريقة تتفاعل الغازات كيميائيا مع سطح الركيزة المسخنة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة، ومن أجل تنشيط التفاعل الكيميائي يجب أن تكون درجة حرارة الركيزة من

بين 500°C و 200°C حسب طبيعة المادة المرسبة، كما هو مبين في الشكل (II-5)، كما أن هذه الطريقة تتطلب درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل (طاقة التنشيط) بينما الإحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة، لهذا تحتاج هذه الطريقة بعض التحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها [22]:

✓ **الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD (Plasma Assisted CVD):**

تستخدم هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي وهذا يسمح بالترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبياً (أقل من 300°C) وبالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد، من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة وبالتالي الحصول على شريحة غير متجانسة مع طول الركيزة.

✓ **الترسيب الكيميائي للأبخرة عند ضغط منخفض (LPCVD (Low Pressure CVD):**

في هذه الحالة تجري التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض، الضغط المستخدم في هذه الحالة يتراوح بين Pa (10-103) [23].

✓ **الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV- CVD (ultra-hig vacuum):**

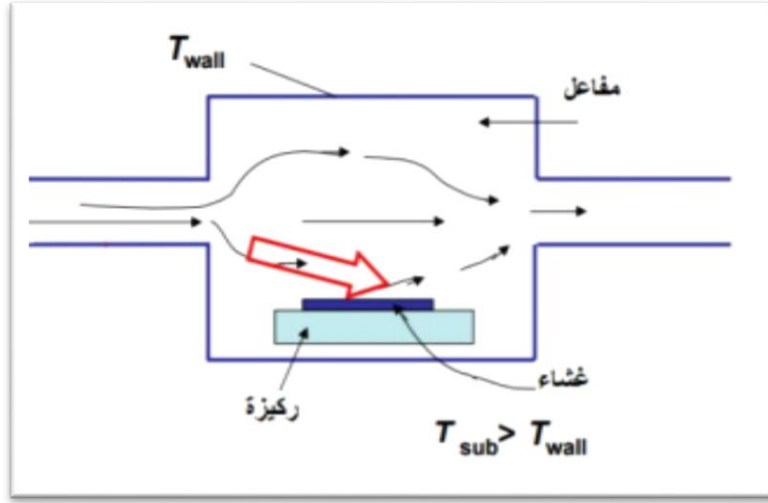
في هذه الحالة ترسيب الطبقات يكون تحت ضغط أقل من Pa (10) [23].

من إيجابيات هذه التقنية:

- تمكين تبلور الطبقات الرقيقة دون اللجوء إلى عملية التلدين.
- القدرة على التحكم في الطبقة المرسبة خلال عملية الترسيب.
- إنتاج شرائح موحدة السمك وممتازة الإلتصاق.

أما سلبياتها:

- إعطاء شرائح غير نقية بصفة كبيرة وهذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للشرائح السابقة.
- درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية [24].



الشكل (6-II): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي [25].

❖ المحلول الهلامي (Sol-gel):

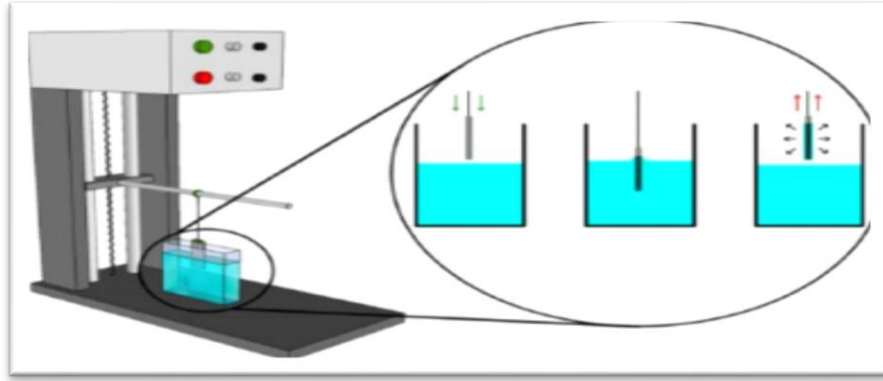
عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عام، بفضل أعمال العالم (Ebelmen) وتطورت هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية [26]، والمبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في تحويل المحلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالباً لترسيب الهلام يمكن استخدام أسلوبين لتشكل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة) [27].

❖ الترسيب بالغمس (Dip -coating):

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول الهلامي وسحبها بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة فتنحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس، وأخيراً تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة، الشكل (7-II) يوضح طريقة الترسيب بالغمس.

ويمكن شرح هذه الطريقة في ثلاث خطوات أساسية هي:

- غمس الركيزة.
- سحب الركيزة بسرعة.
- تبخر المركبات المتطايرة.



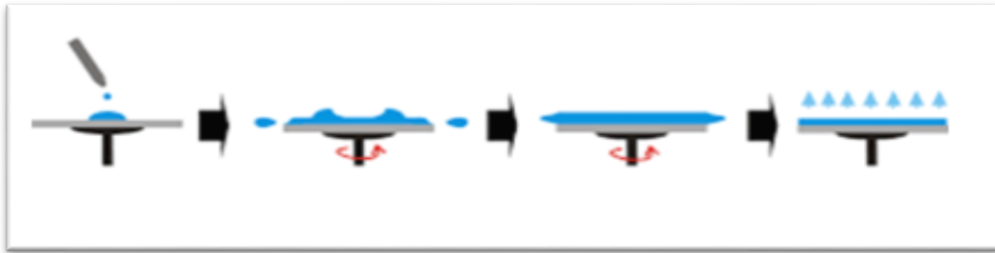
الشكل (II-7): رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس.

❖ الترسيب بالطرد المركزي (Spin -coating):

وهي المعتمد بها في بحثنا الحالي حيث تعتمد هذه الطريقة على دوران الركيزة بسرعة عالية مع صب المحلول الهلامي قطرة قطرة فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي، ويمكن التعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران والتسارع ولزوجة المحلول الهلامي، حيث الشكل (II-9) يوضح طريقة الترسيب بالطرد المركزي [28]. في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريع جدا والخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها، بحيث تتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان إزالة كاملة للمذيب، ويتمثل الدور الأساسي لهذه المعالجة في خفض العيوب البلورية وبالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية والتبلور [29].

من إيجابياتها:

- درجة الحرارة المنخفضة.
- النقاوة العالية.

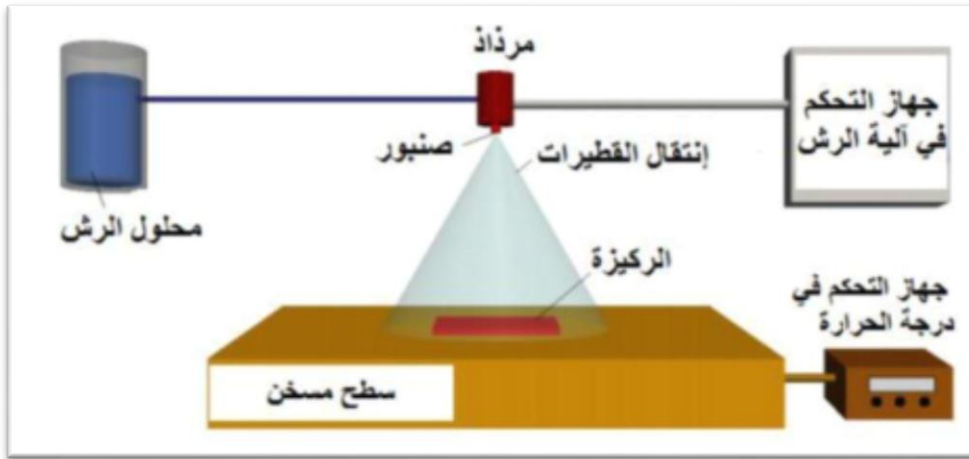


الشكل (II-8): رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي.

❖ الرش بالإنحلال الحراري (Spray pyrolyse):

تعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية، وقد تطورت في الستينيات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة إلى تقنية أقل تكلفة لتحضير الطبقات الرقيقة ذات مساحات كبيرة من الصناعات الفوتوفولطية بحيث أول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger و Hotle سنة 1959)، إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً إنتقائياً [30].

وهي تقنية تعتمد على رش المحلول الحاوي على العناصر المرغوبة للمركب في صفة أملاح مذابة تتحلل على قاعدة ساخنة إلى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين (فقد يكون غاز حامل، أما في حالة الحاجة لتفاعل المحلول مع غاز معين مثل الأكسجين نستخدم غاز الأكسجين لضغط) في شكل رذاذ (الرش) بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة (شريحة) مع الركيزة كما هو موضح في الشكل (9-I).



الشكل (9-II): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري [3].

العناصر الرئيسية للتركيب هي:

➤ **ضاغط:** يسمح بضغط الغاز الحامل (في حالتنا الهواء)، تحت ضغط يمكن التحكم فيه، هذا يدفع المحلول للفوهة.

➤ **الحامل:** على شكل علبة تتكون من فتحتين، واحد متصل بالضاغط يضمن وصول الهواء والآخر عبارة عن جامع متصل بفوهة طرد قطرات الرذاذ.

يتم وضع الكل على مصعد قابل للتعديل للتحكم في المسافة بين الفوهة والركيزة.

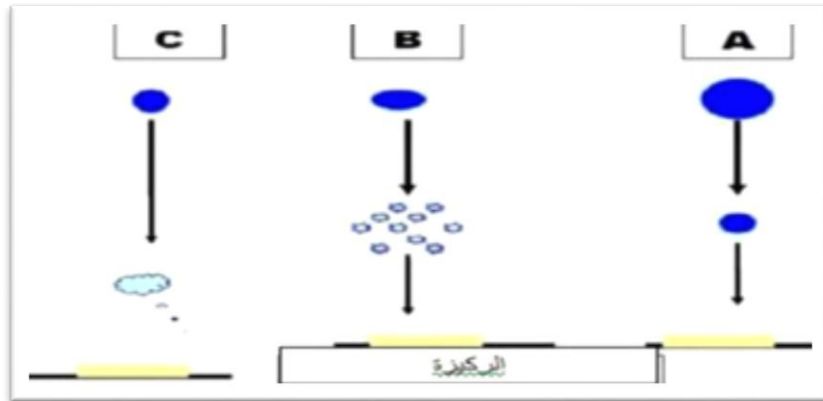
✚ **البخاخة:** التي تحت تأثير الضغط، تسمح بتحويل محلول البداية إلى نفاثة من القطرات الدقيقة جدا، ويتم من خلالها رش الركيزة بالمحلول.

✚ **مقياس حرارة:** يقيس درجة الحرارة.

✚ **منظم الحرارة:** يحدد درجة حرارة العمل.

✚ **حامل الركيزة:** يتكون من لوح تسخين (مقاومة كهربائية)، يمكن تنظيم درجة حرارتها باستخدام منظم حرارة والحرارية.

حيث يعتبر حجم القطرة له دورا كبيرا في تشكيل الطبقة الرقيقة، ففي حالة ما إذا كان حجم القطرة كبيرا نسبيا فإن الحرارة الممتصة تكون غير كافية لتبخير المحلول، فعند اصطدام القطرة بالركيزة تتكون طبقة غير متجانسة و بذلك يؤثر هذا في خواص الغشاء الفيزيائية (الحالة A)، أما إذا كان حجم القطرة صغير جدا فإنها تجف قبل وصولها إلى الركيزة (الحالة C)، أما إذا كان حجمها متوسط و هي الحالة المثالية (الحالة B) للترسيب إذ يتبخر المذيب قبل وصوله إلى القاعدة و بالتالي يصل إلى الركيزة الساخنة على هيئة بخار فيحصل التفاعل لتكوين غشاء، الشكل (II-10) يبين حجم القطرات المذكورة سابقا [31-32].



الشكل (II-10): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة [15].

من إيجابيات هذه الطريقة [3]:

- تقنية اقتصادية وذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة ومكلفة.
- يمكن ترسيب الأغشية على مساحات واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة واستقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقاة من حيث الخواص التركيبية والضوئية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر.
- يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الإنصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرق أخرى.

من سلبيات هذه الطريقة [3]:

- تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على طبقات متجانسة.
- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر.

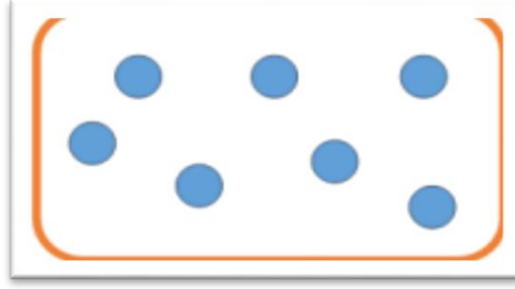
II - 5 - أليات نمو الأغشية الرقيقة :

تخضع جميع طرق الترسيب إلى ثلاث مراحل وهي:

- ✓ إنتاج المواد المراد ترسيبها (الأيونات، الجزيئات، الذرات).
- ✓ نقل المواد التي تم ترسيبها (الأيونات، الجزيئات، الذرات) إلى الركيزة.
- ✓ بعد نقل المواد إلى سطح الركيزة يتم تكثيفها إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة [33]، عن طريق ثلاث خطوات أساسية هي:

II - 5- 1- التنويه (Nucleation):

في هذه المرحلة نلاحظ ظهور تجمعات ذرية على سطح الركيزة تسمى بالمجموعات، هذه المجموعات تكون غير مستقرة وتسعى إلى الإستقرار (تحت شروط معينة للتوضع) [27].

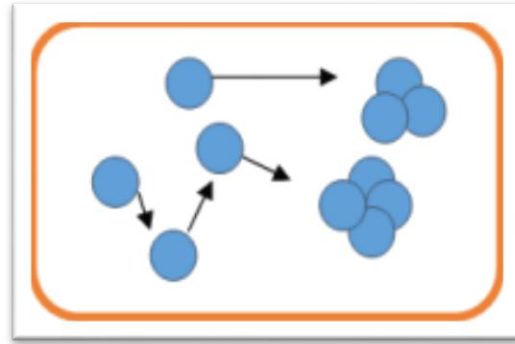


الشكل (II-11): رسم تخطيطي يوضح توزيع الأنوية للطبقات الرقيقة [34].

II-5-2- الإلتحام (Aggeration) :

في هذه المرحلة تبدأ المجموعات في الإلتحام فيما بينها لتشكل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة

[14].



الشكل (II-12): رسم تخطيطي يوضح الإلتحام [34].

II-5-3- النمو (Croissance) :

تعد هذه المرحلة تكملة لعملية الإلتحام بحيث يزيد نمو الجزر مما يجعلها متقاربة من بعضها

البعض إلى غاية أن يغطي سطح الركيزة كليا مشكلا بذلك غشاء رقيق [35].



الشكل (II-13): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة (a) الخطوة الأخيرة لمرحلة

الإلتحام، (b) مرحلة نمو الأغشية الرقيقة [33].

وقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة:

• نمو الطبقة (Frank-Vander Merwe):

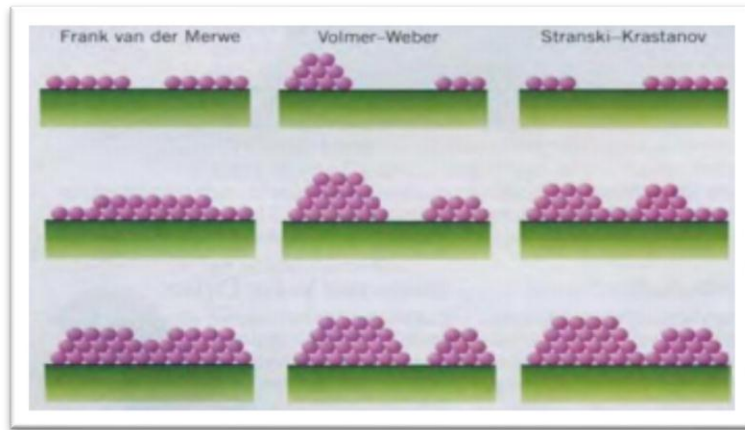
نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب للذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة، يحدث هذا النمو عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل من أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة والركيزة [35].

• نمو الجزر (Weber-Volmer):

نمو ثلاثي الأبعاد (3D) في هذا النمط تنمو الأغشية الرقيقة على شكل مجموعات [35].

• نمو المختلط (Stranski-Krastanov):

هذا النمط من النمو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، تتشكل طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الأبعاد ولكن بعد إنخفاض طاقة التفاعل بين الذرات المتوضعة على سطح الركيزة يميل إلى أن يصبح ثلاثي الأبعاد لتشكيل الجزر [35].



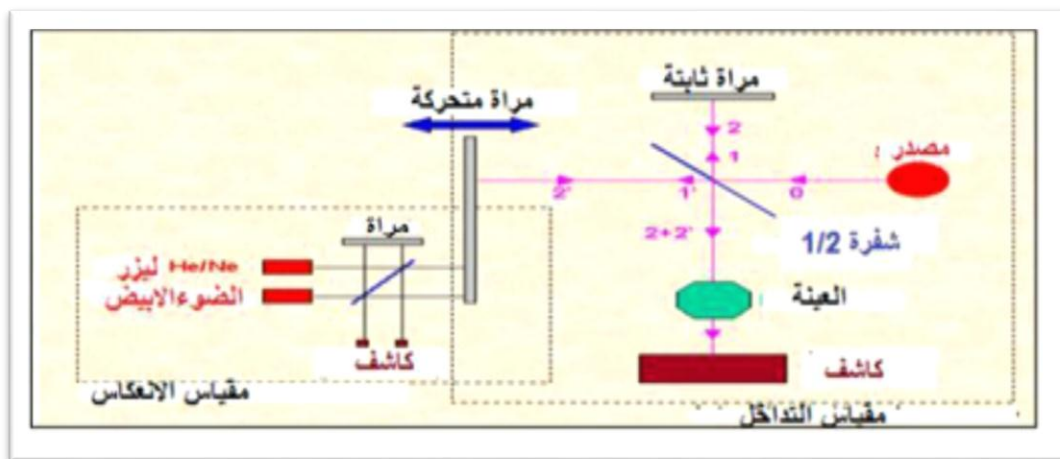
الشكل (II-14): أنماط نمو الطبقات الرقيقة [35].

II-6- طرق وصف ومعاينة الطبقات الرقيقة :

II-6-1- مطيافية الأشعة تحت حمراء IR :

الأشعة تحت الحمراء هي عبارة عن أشعة حرارية تنبعث من كافة الأشياء الموجودة من حولنا، من الاحتكاك، الأجسام الساخنة، وكذلك أشعة الشمس [36]، تركز تقنية مطيافية الأشعة تحت

أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية، بالإضافة إلى احتوائه كاشف (عادة يكون حرارياً) يقوم بقياس شدة انتقال المرآة فنتحصل على إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [38]، والشكل (II-16) رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [32].



الشكل (II-16): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [39].

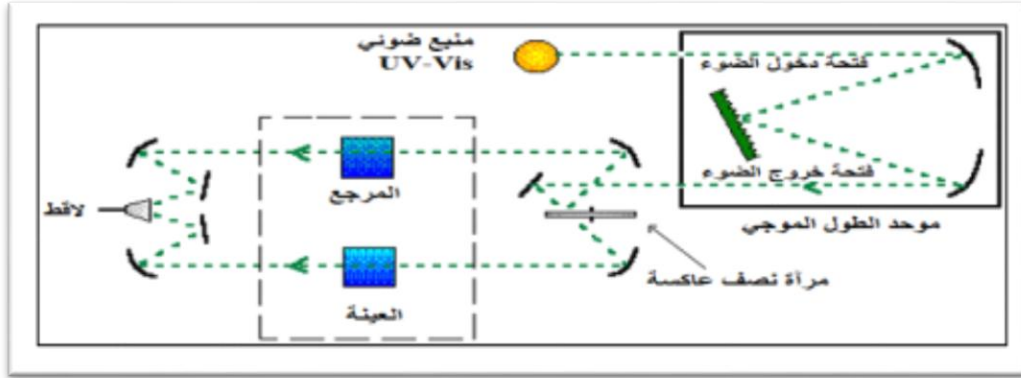
II-6-2- طرق تحديد الخصائص الضوئية :

لتحقيق دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمجال المرئي، حيث تسمح بتحديد عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة من بينها الفاصل الطاقى، سمك الطبقة والنفاذية [36].

II-6-2-1- مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-VIS :

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة حيث عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة فتحدث انتقالات من مستوى طاقي أدنى إلى مستوى طاقي أعلى وهذه التحولات الإلكترونية تقع في المجال المرئي (800 nm - 350 nm) و مجال الأشعة فوق البنفسجية (350 nm - 200 nm)، في هذه التقنية يتم توجيه طول موجة من الضوء الصادر من منبع الضوء (UV-VIS) ثم ينقسم إلى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه إحدهما إلى العينة والأخرى تمر عبر المرجع الحامل للعينة ليستقبل بعدها لاقط الحزمتين

النافذتين ويتم بعدها مقارنة النتائج المتحصل عليها و رسمها عبر برنامج حاسوبي و الشكل (17-II) يوضح رسم تخطيطي للجهاز [40].



الشكل (17-II): يوضح رسم تخطيطي يوضح التحليل الطيفي لجهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرقيق تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يكمن استغلال هذه المنحنيات لتحديد الكثير من الخصائص الضوئية ومن بينها [41].

✓ تحديد معامل الامتصاص α :

من خلال طيف النفاذية يمكننا تحديد معامل الامتصاص (α) باستخدام علاقة- Bouguer (Lambert -Beer) أو ما يسمى بقانون (Beer) والذي يعطى بالمعادلة (1.II) [42]:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (1.II)$$

T: النفاذية .

d: سمك الطبقة .

عند أخذ (%T) هذا يعني أن معامل الإمتصاص ينتج بالشكل (2.II):

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T\%} \quad (2.II)$$

✓ تحديد الفاصل الطاقي E_g :

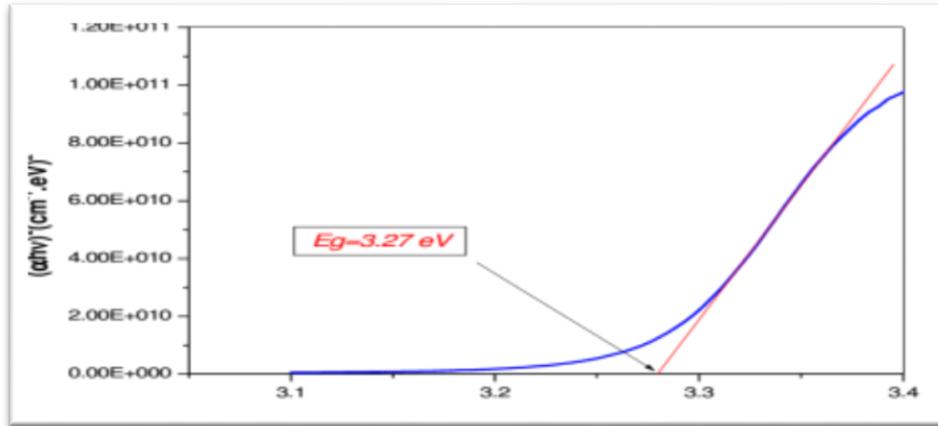
يعرف الفاصل الطاقي E_g بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، وقد سميت بالمحضور أو الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه النواقل النقية وإنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة والمعادلة التي تربط بين معامل الإمتصاص α والفاصل الطاقي E_g تعطى بعلاقة (Tauc) (3.II) [43]:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (3.II)$$

$h\nu$: طاقة الفوتون الساقط.

C: ثابت.

في كل قيمة للنفاذية والتي توافق طاقة $h\nu$ خلال كل مجال الطول الموجي نستطيع رسم التغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) لنحصل على بيان من الشكل (II - 18) [40].



الشكل (II - 18): منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$.

بتمديد الجزء المستقيم من المنحنى حيث يتقاطع مع محور الفواصل عند $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ، نقطة التقاطع هي قيمة الفاصل الطاقي E_g .

✓ تحديد طاقة أورباخ E_u :

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص الضوئية وتمثل عدد المستويات داخل فجوة الطاقة، وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الإمتصاص يعبر عليها بالعلاقة (4.II) [43].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (4.II)$$

كما يمكن كتابتها بالصيغة (5.II):

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u} \quad (5.II)$$

α_0 : معامل الإمتصاص الذي من أجله تكون قيمة الإمتصاص دنيا .

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

II-6-3- طرق تحديد الخصائص الكهربائية :

تتم دراسة الخصائص الكهربائية للعينة عن طريق تقنية المسابر الأربعة من خلال تعيين المقاومة والناقلية النوعية للعينة أما نوع نصف الناقل فيتم تعيينه بفعل هول [40].

II-6-3-1- تقنية المسابر الأربعة (Quatre-Points) :

تهدف هذه التقنية إلى معرفة المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية، حيث يتكون جهازها من أربع مسابر متصلة بالعينة متباعدة بشكل مستقيم ومسافات متساوية، يوفر مصدر للتيار I يمر عبر المسبارين الخارجين ويقاس فرق الجهد V بين المسبارين الداخليين [11] ، و من خاصية هذه التقنية أن المسافة a بين المسابر تكون أكبر بكثير من سمك الطبقة الرقيقة d لذا نعتبر أبعاد الأطراف لا نهائية والعينة تعتبر نموذج ثنائية بعد التوصيل، من هذا يمكن حساب مقاومة العينة إنطلاقاً من العلاقة (6.II) [36].

$$\frac{V}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (6.II)$$

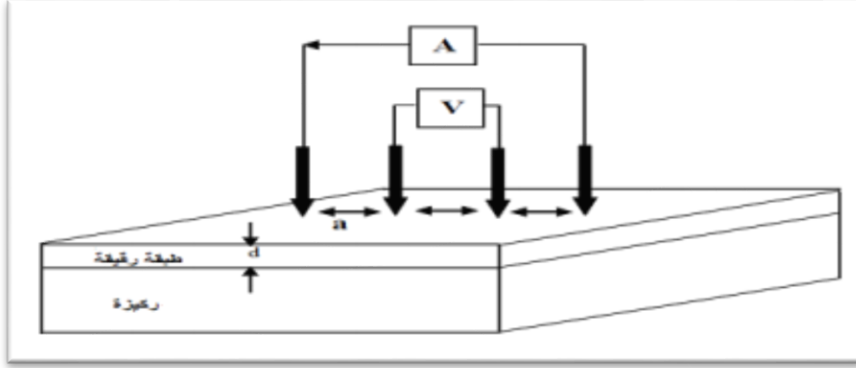
p : مقاومة العينة.

K : معامل التناسب قيمته $\frac{\ln 2}{\pi}$.

$\frac{\rho}{d}$: خاصية الطبقة الرقيقة وتمثل المقاومة السطحية Rs.

بتعويض K بقيمتها في العبارة السابقة نحصل على العبارة (7.II) التي تسمح بحساب المقاومة:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) d \quad (7.II)$$




الشكل (II-19): رسم تخطيطي يوضح تقنية المسامير الأربعة [11].

II-7- الخلاصة :


لقد تم في هذا الفصل دراسة الطبقات الرقيقة من حيث مفهومها، مبدأ ترسيبها، آليات ومراحل نموها وكذلك تقنيات ترسيبها التي تعددت واختلفت من طرق فيزيائية وأخرى كيميائية، كما تم عرض مختلف طرق معاينة الطبقات الرقيقة المحضرة التي تمكننا من دراسة خصائصها الضوئية والكهربائية.



المراجع بالعربية: 

- [1] ع. مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2017.
- [10] ط. ارفيس، الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأغشية أكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف، المسيلة، 2018.
- [16] ن. مصباحي، الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالألمنيوم (Al) بطريقة الرش الحراري، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، (2019).
- [17] ح. مهى، ع. إيمان، دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف (Coating Spin)، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، 2019.
- [2] خ. مشري، دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم باللانثانوم (La) والمسربة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، 2016.
- [3] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2011.
- [34] ج. بوصبيح صالح، ص. لبيهاث، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزائر، 2018.
- [36] س. سلمان جواد، أ. احمد كامل، أ. زيد عبد، تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري، كلية التربية الجامعة المستنصرية وكلية العلوم جامعة ديالى، الحجم 10، العدد 3، 2014.
- [38] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالحديد، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2016.

- [39] س. بوضياف، دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة مطيافية اللامتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية، ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2014.
- [4] م. حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، الجزيء، 2014.
- [6] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2016.
- [7] ص. جاسم محمد، أ. اسعد حمدي، دراسة تأثير التشويب بالنحاس على الخصائص البصرية لأغشية CdO الرقيقة، كلية التربية جامعة تكريت، العراق، 2013.
- [9] ع. ردينة، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011.

المراجع بالفرنسية: 

- [11] A. Hafdallah, Etude du Dopage des Couche Mince de ZnO Elaborées par Spray Ultr-asonique, Mémoire de magister, université de Constantine, 2007.
- [12] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Académie Press, NewYork, 1966.
- [13] D. Tainoff, " Influence Des Défauts Sur Les Propriétés Optiques Et Electroniques De Nanoparticules De Zno", Thèse De Doctorat, Université De Claude Bernard-Lyon 1, 2009.
- [14] A. Benzagouta, Effet De La Stœchiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire, Thèse De Doctorat, Université De Constantine 2004.
- [15] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques De L'ingénieur ; Traitement De Surface M5,1655-1660, 1989.

[18] Y-M. Jiang, "Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur", Thèse De Doctorat, Université De Paris-Sud, 1992.

[19] F.Ynineb," Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (TCO)" ,Mémoire De Magister, University Mentouri De Constantine, 2009.

[20] H. Ben elmadjat," Elaboration Et Caractérisation Des Composites Dopés Par Des Agrégats Nanométriques De Semi Conducteurs", Mémoire De Magister, University Constantine, 2007.

[21] M. Krunk, "Tin Films for photovoltaic by Chemical Methods", Tallin University of Technology, Estonia, 2004.

[22] O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de magister, University Mohamed Kheider, Biskra, 2010.

[23] L. B. Freund, S. Suresh. Thin Film Matériaux: Stress, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, 2003.

[24] E. Chen, Thin Film Deposition, Applied Physics 298r, Harvard University, 2004.

[25] J. Garnier, Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.

[26] W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.

- [27] O.Daranfad , "Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces de Sulfure De Zinc Préparées Par Spray Ultrasonique", Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine , 2009 .
- [28] V. drits. J. Srodon and D. Ebert, xrdmesurèment of meancristallite thickness of illite and illite/ smectite: reappraisal of the kubler index and the scherreréquation, Clays and Clay Mineals . Vol.45.No3, p.461 - 475, 1997.
- [29] S. Menakh, contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, thèse de magister, université de Constantine, 2010.
- [30] T. T. John, K. P. Vijayaknmar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba and T. Abe, "Effect of variation of Indium on structural and optical properties of Indium Sulfide thin films", IEE Explore, vol. 32, no. 9, P. 155-157, 2009.
- [31] K. L. Chopra, S. Major and D. K. panday, "Transparent Conducators Astatus Review ", Thin solid film, Vol, 201, p. 1 - 46, 1983.
- [32] F.Ynineb," Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (TCO)" ,Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, 2009.
- [33] I. Guesmi, "Dépôt De Couches Minces De Cuivre Sur Substrats Polymère De Formes Complexes Par Pulvérisation Cathodique Magnétron Avec Ionisation De La Vapeur", Thèse de Doctorat, Université Paris Sud – Xi, 2011
- [35] A. Douayar, " Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dopé (Fluor, 56 Indium, Aluminium Et Néodyme) " , These De Doctorat, Université Mohammed V – Ag dal , 2013 .
- [37] Cullity B.D, Elements of X-raf Diffraction, Second Edition, Addition Wesely, London, 1978.

[40] A. Derbali, L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO), Thèse de Magister, Université Mohamed Khider, Biskra, 2011.

[41] L. Bornstein. Semiconductor quantum structures. Subvolume C; optical properties, part3, Vol 34. Springer, 2004.

[42] S. Sagadevan, J. Podder, optical and electrical properties of nanocrystalline SnO₂ thin films synthesized by chemical bath deposition method, soft nanoscience letters, vol. 5, p.55-64, 2015.

[43] S. benhamida, J. Podder, caractérisation des couches minces d'oxyde de Nickle (NiO) Elaboré par spray pyrolyse, these de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2018.

[5] T. Abdelaziz, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray. Mémoire de Magistère, Université Mohamed Kheider, Biskra, 2013.

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

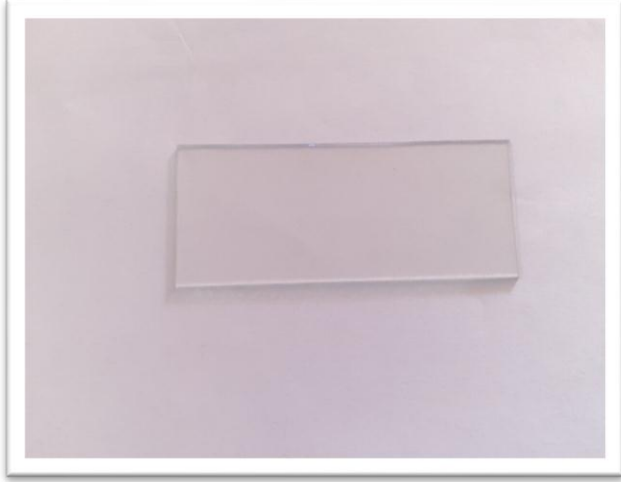
تمضير العينات وتحليل النتائج ومناقشتها

III-1-1-تمهيد:

في هذا الفصل سيتم التعرف على كيفية تحضير طبقات رقيقة من أغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالبوتاسيوم (K) بنسب (3% 6%) والمطعم بالبوتاسيوم (K) واللونثانوم معا بالنسب التالية K : (6%) و La : (3%) ، والتي تم ترسيبها على شرائح زجاجية بطريقة المحلول الهلامي (Sol - gel) وتحديدًا باستخدام تقنية الطرد المركزي (Spin - coating)، حيث سنتطرق أولاً إلى وصف أهم المراحل وتفاصيل عملية تحضير أغشية رقيقة ذات خواص مقبولة تساعدنا في الدراسة والحصول على نتائج جيدة ، وسنتعرف ثانياً على أهم الخصائص التي تتميز بها أغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم بالبوتاسيوم (K) واللونثانوم (La) بنسب مختلفة ولهذا فالهدف الأساسي هو معرفة مدى تأثير التطعيم بالبوتاسيوم واللونثانوم على الخصائص الضوئية والكهربائية لأغشية أكسيد النيكل. وهذا بالاعتماد على عدة تقنيات مناسبة لدراستنا وهما تقنية التحليل في المجال المرئي وال فوق بنفسجي (UV-VIS) وتقنية المسابر الأربعة (quatre - points)، ونقوم في كل مرحلة بعرض النتائج ومناقشتها.

III-2- تحضير العينات وترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة المحلول الهلامي (Sol-gel) :**III-2-1- اختيار وتحضير الشرائح الزجاجية :**

استعملنا في عملنا هذا مسند من الزجاج وهذا لتطبيقاته الكهروضوئية للشرائح الرقيقة ولأنه يمتلك شفافية تناسب التوصيف الضوئي للشرائح الرقيقة في المجال المرئي ويحافظ على الخصائص الضوئية للطبقة وأيضاً لوفرتة وثمنه المنخفض، ومنه استخدمنا قواعد زجاجية من نوع (ISO LAB Laborgerate GmbH) وأبعادها (5 x 2.25 mm) موضحة في الشكل (III-1). تمر بمراحل تنظيف عديدة للتأكد من نظافتها لأن وجود الملوثات على سطح القاعدة الزجاجية يؤثر سلباً على جودة الشرائح المحضرة ولذلك يجب التأكد من إزالة جميع الشوائب والزيوت وأثار الغبار والخدوش.



الشكل (III-1): نوع الركائز المستخدمة في العمل.

• مراحل تنظيف الركائز:

- غسل الركائز الزجاجية بالماء والصابون جيدا لإزالة الدهون والعوائق المترسبة.
- وضع الركائز في وعاء يحتوي على Acetone (CH_3COCH_3) لبعض الدقائق.
- شطفها بالماء المقطر.
- باستعمال ملقط خاص توضع في وعاء آخر يحتوي على الإيثانول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) مدة 5 دقائق.
- إعادة شطفها جيدا بالماء المقطر.
- وأخيرا تجفيف الركائز باستخدام المجفف الكهربائي ووضعها في حاوية خاصة.
- تجنب اللمس المباشر للركائز الزجاجية للحفاظ على نظافتها.

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

- استعمال محلول نترات النيكل ($\text{N}_2(\text{NiO}_3).6\text{H}_2\text{O}$) كمصدر لذرات النيكل (Ni).
- حجم المحلول الابتدائي ($V=30 \text{ ml}$) ذو تركيز مولي (0.2 mol/l).
- زمن توقف الجهاز عن الدوران 30 ثانية.
- عدد طبقات لتكوين غشاء رقيق في كل ركيزة زجاجية هو 9 طبقات.
- وضع العينة في الفرن لتجفيف الغشاء بشكل تام بعد كل طبقة عند درجة حرارة (220C°) مدة 15 دقيقة.

- المعالجة الحرارية لكل العينات في فرن كهربائي لمدة ساعتين مع درجة حرارة (500 C°).

III-2-3- تحضير المحاليل :

✓ تحضير محلول عينات أكسيد النيكل النقية (الغير مطعمة):

قمنا بترسيب طبقات رقيقة لأكسيد النيكل (NiO) انطلاقاً من محلول نترات النيكل $(N_2(NiO_3).6H_2O)$ كتلته المولية ($M= 290.8 \text{ g/mol}$) وكثافته (2.05 g/cm^3)، حيث نقوم بوزن الكتلة اللازمة m من نترات النيكل ثم وضعها في بيشر مع إضافة المذيب والمتمثل في كمية من محلول الإيثانول (C_2H_6O) كتلته المولية ($M= 46.07 \text{ g/mol}$) ، لينتجون لنا محلول ذو حجم ($V= 30 \text{ ml}$) بتركيز مولي ($C=0.2 \text{ mol /L}$).

ولمعرفة وزن نترات النيكل الواجب إذابتها في المحلول استعملنا العلاقة (1-III) للحصول على الكتلة m

$$m = C \cdot M \cdot V$$

(1-III)

C : التركيز المولي (mol/L).

M : الكتلة المولية (g/mol).

V : حجم المحلول (L).

m : الكتلة (g) .



الشكل (2-III): مادة نترات النيكل المستخدمة.

✓ تحضير محلول العينات المطعمة:

سنقوم بنوعين من التطعيم البوتاسيوم (K) واللوثانوم (La):

1. **التطعيم بالبوتاسيوم:** استخدمنا نترات البوتاسيوم (KNO_3) كمصدر للبوتاسيوم (K) وهي مادة بشكل مسحوق أبيض اللون والمبينة في الشكل (III-3)، بحيث نقوم في كل مرة بإذابة الكتلة الموافقة لنسبة التطعيم المراد دراستها مع إذابة نفس الكتلة السابقة لنترات النيكل ($m=1.7448g$)، وذلك في حجم 30ml من الايثانول وبتركيز مولي ($C=0.2 \text{ mol/l}$)، ومن اجل تعيين الكتلة اللازمة للتطعيم عند كل نسبة نستخدم العلاقة (III - 2):

$$m_d = Pr\% \times m_{(Ni(NO_3)_2)} \times \frac{M_{(Ni)} \times M_{KNO}}{M_{(N_2(NiO_3)_2)} \times M_K} \quad (2 - III)$$

حيث:

$m_{(N_2(NiO_3)_2)}$: كتلة نترات النيكل.

$Pr\%$: نسبة التطعيم بالبوتاسيوم.

$M_{(Ni)}$: الكتلة المولية الجزيئية للنيكل .

$M_{(N_2(NiO_3)_2)}$: الكتلة المولية الجزيئية لنترات النيكل.

$M_{(K)}$: الكتلة المولية الجزيئية للبوتاسيوم.

$M_{(KNO_3)}$: الكتلة المولية الجزيئية لنترات البوتاسيوم.



الشكل (III-3): مادة نترات البوتاسيوم (Nitrat de Potassium).

الجدول (III-1): يبين الكتل الموافقة لمادة البوتاسيوم عند نسب التطعيم.

%6	%3	نسبة التطعيم بالبوتاسيوم
0.0546	0.0273	الكتلة الموافقة m(g)

2. **التطعيم بالبوتاسيوم (K) واللونثانوم (La):** تم استخدام نترات اللونثانوم ($LaN_3O_8 \cdot 6H_2O$) كمصدر للونثانوم (La) والمبينة في الشكل (III-4) ، نقوم بإذابة الكتلة m الموافقة لنسبة التطعيم La : (3%) مع الكتلة m من البوتاسيوم K الموافقة لنسبة التطعيم K: (6%) وكذلك إذابة نفس الكتلة من نترات النيكل ($m=1.7448\text{ g}$) ، في حجم 30 ml من الإيثانول و بتركيز مولي ($C= 0.2\text{ mol/l}$)، ومن أجل تعيين الكتلة اللازمة لتطعيم باللونثانوم عند النسبة (3 %) نستخدم نفس العلاقة السابقة (III – 3) :

$$m_d = Pr\% \times m_{(Ni(NO_3)_2)} \times \frac{M_{(Ni)} \times M_{(LaN_3O_8)}}{M_{(N_2(NiO_3)_2)} \times M_{(La)}} \quad (3 - III)$$

حيث:

$m(N_2(NiO_3)_2)$: كتلة نترات النيكل .

$Pr\%$: نسبة التطعيم باللونثانوم.

$M(Ni)$: الكتلة المولية الجزيئية للنيكل.

$M(N_2(NiO_3)_2)$: الكتلة المولية الجزيئية لنترات النيكل.

$M(La)$: الكتلة المولية الجزيئية للونثانوم.

$M(LaN_3O_8 \cdot 6H_2O)$: الكتلة المولية الجزيئية لنترات اللونثانوم.



الشكل (4-III): مادة نترات اللونثانوم (Nitrat de Lanthane).

الجدول (2-III): يبين الكتل الموافقة للتطعيم المضاعف.

	نسبة التطعيم ب K و La
% 6K	
% 3La	
0.0546	الكتلة الموافقة ل (%6) K ب (g)
0.0391	الكتلة الموافقة ل (%3) La ب (g)

❖ بعدها توضع المحاليل المحضرة فوق خلاط مغناطيسي مدة ساعتين لضمان ذوبان المحلول كليا، تم تحضير المحلول بدرجة حرارة المختبر وتم حفظه في بيشر مغلق ويترك لمدة 24 ساعة للتأكد من عدم وجود رواسب وضمان تجانس المحلول. والصورة (5-III) توضح الأجهزة المستعملة في هذا العمل التجريبي.



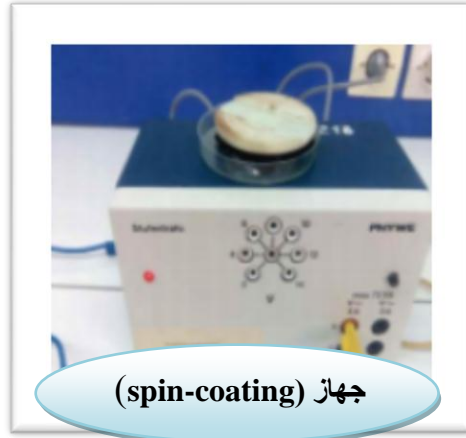
الخلاط المغناطيسي



الميزان الكتروني



الفرن الكهربائي



جهاز (spin-coating)

الشكل (III-5): الأجهزة المستعملة خلال العمل التجريبي.

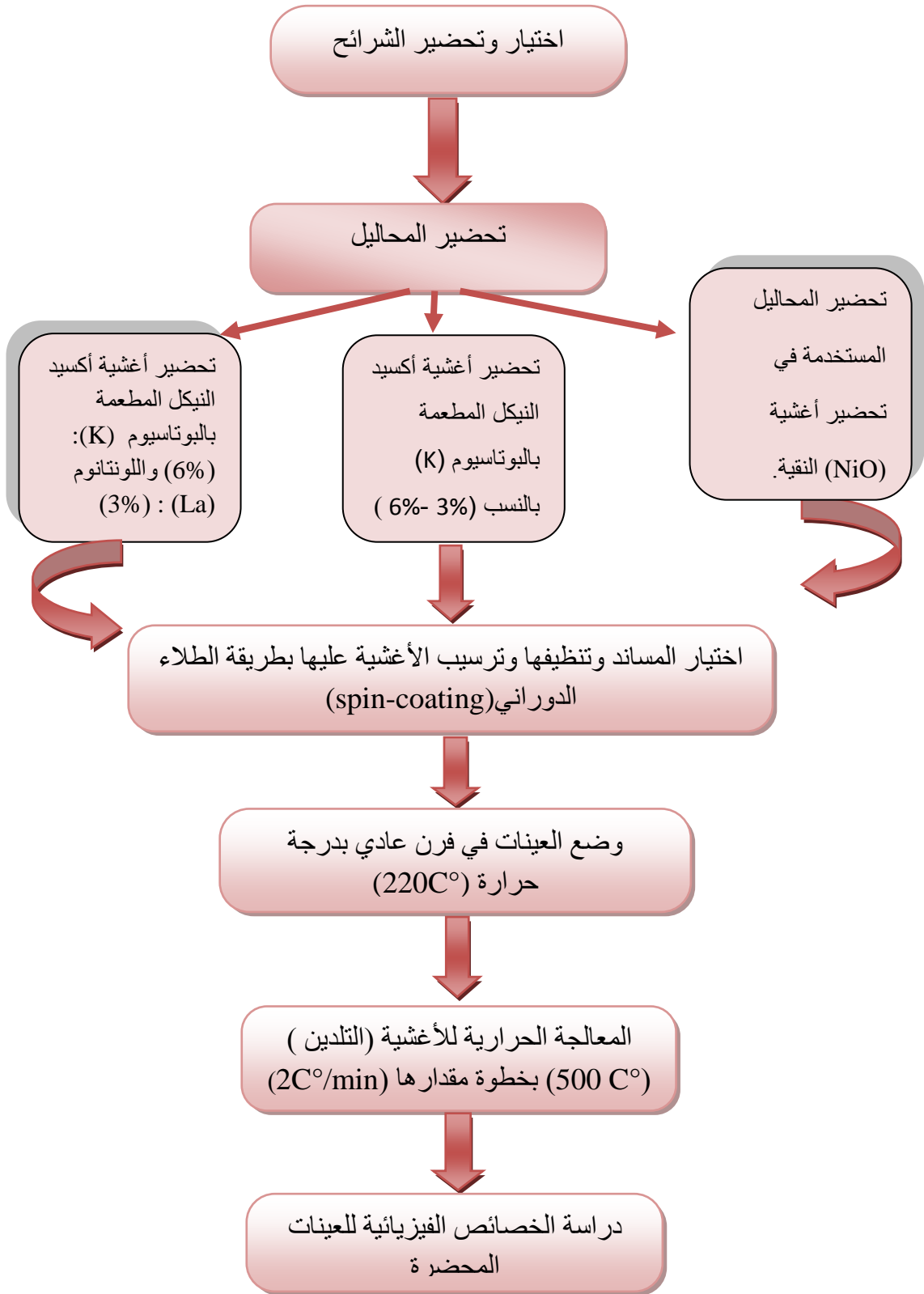
III-4-2 - ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الطرد المركزي (Spin-coating):

تتمثل عملية تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل النقي والمطعم بتراكيز مختلفة من البوتاسيوم واللونثانوم بتقنية الطرد المركزي، وهذا بعد الانتهاء من تحضير المحلول نضع الشريحة الزجاجية على جهاز الطرد المركزي ونبدأ باسقاط قطرات من المحلول المحضر على سطح الشريحة كاملاً، ثم نقوم بتدوير الجهاز بسرعة (300rpm) لمدة (30 sec) حتى تنتشر على كافة سطح الشريحة، بعد ذلك نوقف المحرك ونأخذ العينات لوضعها داخل الفرن لتجفيف سطح الغشاء جيداً تحت درجة حرارة (220 C°) لمدة (15 دقيقة)، ثم نعيد ونكرر العملية 9 مرات للحصول على الغشاء الرقيق المطلوب وهو أكسيد النيكل المطعم بالبوتاسيوم (K) واللونثانوم (La).

III-2-5 - المعالجة الحرارية للأغشية :

إن عملية تعريض الغشاء لدرجات حرارية معينة مدة من الزمن تدعى بالمعالجة الحرارية (Annealing) أو التلدين و قد تجرى بالفراغ أو بوجود غاز معين، حيث تفيد المعالجة الحرارية في إعادة تنظيم التركيب البلوري للمادة وتقلل من العيوب البلورية الموجودة فيها ، إذ تعطي طاقة حركية لذرات المادة ومن ثم فإنها قد تسبب حالتين الأولى تكوين أو إزالة مستويات موضعية داخل فجوة الطاقة والحالة الثانية تعيد ترتيب ذراتها ضمن التركيب البلوري ، إن عملية التلدين تختلف تأثيراتها على المادة وفقا لنوع المادة الملدنة وظروف التلدين من درجة حرارة ونوع الغاز المحيط و زمن التلدين، وتستعمل أحيانا لتحويل غشاء رقيق مكون من مادة أو عدة مواد من الحالة العشوائية إلى الحالة المتبلورة [1]. تم إجراء المعالجة الحرارية في دراستنا الحالية باستخدام فرن كهربائي بوجود الهواء الإعتيادي، تحت درجة الحرارة (500 C°) ولمدة ساعتين.

ويمكن أن نلخص المراحل السابقة في مخطط (III-6) على النحو التالي.



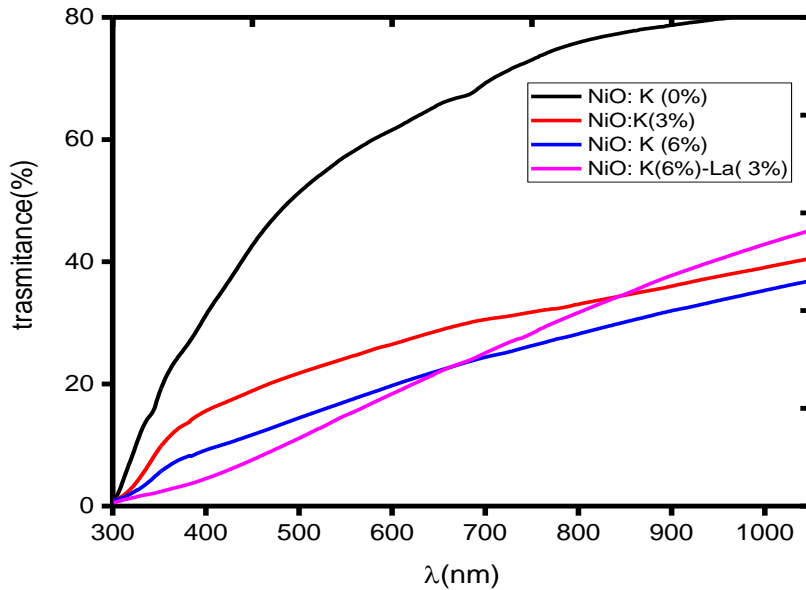
الشكل (III-6): مخطط يلخص مراحل تحضير الشرائح.

III-3- الخصائص الضوئية :

إن دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية، ولدراسة تأثير التطعيم على الخصائص الضوئية قمنا بتحضير عدة عينات لأكسيد النيكل (NiO) الغير مطعمة والمطعمة بالبوتاسيوم (K) واللونثانوم (La) بنسب مختلفة في التطعيم (3% 6%) ومن خلال طيفي النفاذية والامتصاصية المسجلين للعينات ضمن مدى الأطوال الموجية (300-1100 nm)، تم حساب كل من النفاذية، الامتصاصية، الانعكاسية، معامل الامتصاص، الفاصل الطاقى، طاقة اورباخ ومعامل التخميد.

III-3-1- النفاذية (T) :

تم دراسة النفاذية ضمن مجال الأطوال الموجية (300 -1100 nm) لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالبوتاسيوم (K) بنسب مختلفة (3% 6%) والمطعم بالبوتاسيوم (K) واللونثانوم (La) معا بالنسب التالية K: (6%) و La: (3%) ، يوضح الشكل (III-7) العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي.



الشكل (III-7): منحنى تغيرات أطياف النفاذية بدلالة الطول الموجي (λ).

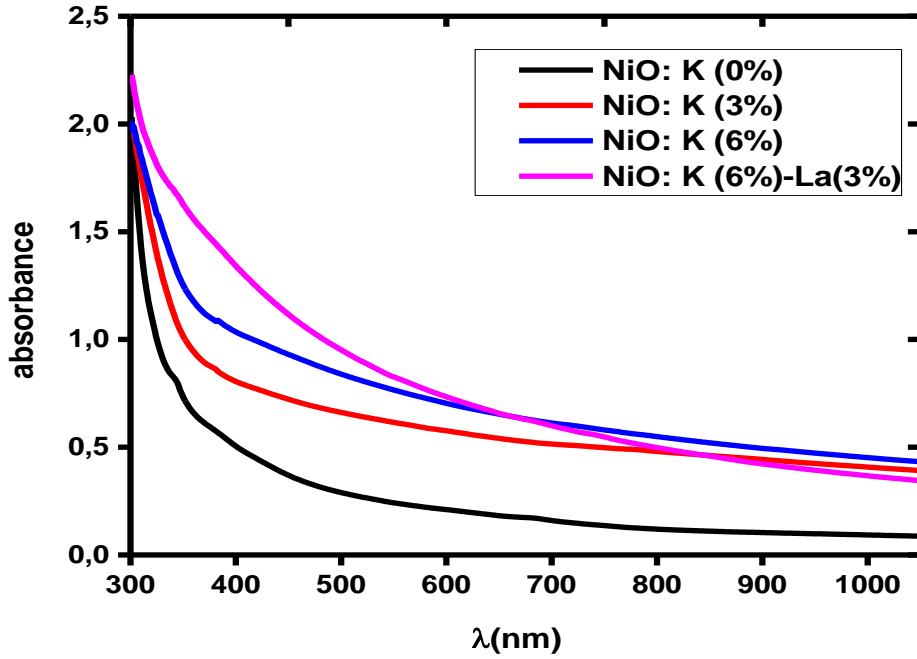
يوضح الشكل (III-7) العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي، التي تمت دراستها ضمن مجال الطول الموجي (300-1100 nm) لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالبوتاسيوم (K) بنسب (3% 6%)، والمطعم بالبوتاسيوم (K) و اللونثانوم (La) معا عند النسب K: (6%) و La: (3%). وقد أوضحت النتائج أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية، حيث تكون قيم النفاذية اقل ما يمكن في منطقة الأطوال الموجية فوق البنفسجية من الطيف ضمن المدى (300-370 nm)، ثم تزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية (370-400 nm)، تسمى هذه المنطقة بحافة الإمتصاص الأساسية وتختلف باختلاف نسبة التطعيم، تستمر قيم النفاذية بالزيادة تدريجيا تبعا لزيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (-400 700 nm). يفسر النقصان في قيم النفاذية عند الأطوال الموجية القصيرة بان الإمتصاص يكون عالي ضمن هذا المجال حيث أن طاقة الفوتونات الواردة تكون مقاربة لحافة الإمتصاص.

III-3-2- الامتصاصية (A):

تعرف الامتصاصية بالعلاقة التالية:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4-III)$$

يوضح الشكل (III-8) منحنى تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي ضمن الأطوال الموجية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالبوتاسيوم بنسب (3% 6%)، والمطعم بالبوتاسيوم (K) و اللونثانوم (La) معا عند النسب K: (6%) و La: (3%)، حيث تمت دراسة قياسات الامتصاصية بنفس ظروف النفاذية. وقد بينت النتائج أن الامتصاصية تكون أعظم ما يمكن عند الاطوال الموجية فوق البنفسجية القصيرة ثم تقل مع زيادة الطول الموجي لتصل اقل قيمة لها في المجال المرئي (-400 800 nm) من الطيف، ويعود هذا التناقص إلى عدم قدرة طاقة الفوتون الساقط على إثارة الإلكترون ورفع من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل لان طاقة الفوتون الساقط اقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل ولهذا فان الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي [2].



الشكل (8-III): أطياف الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي.

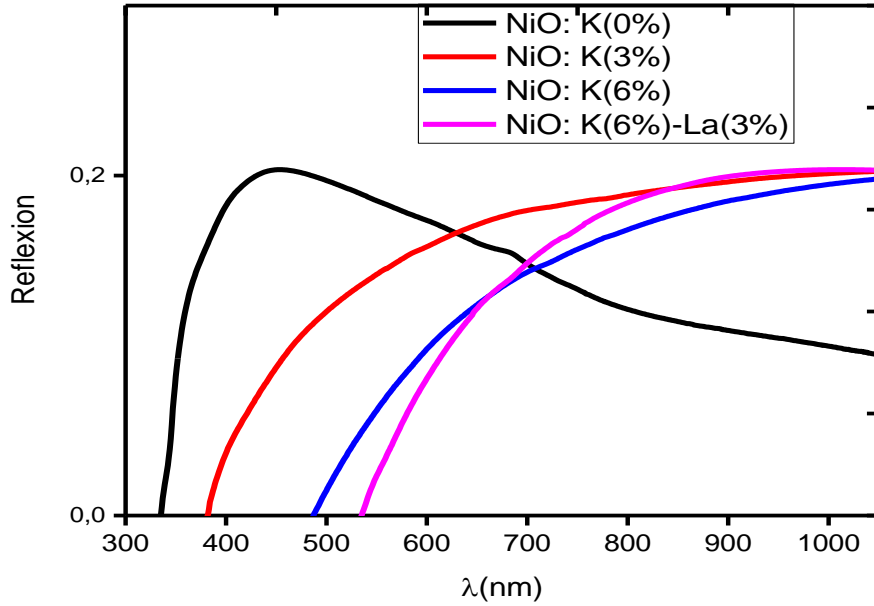
III-3-3- الانعكاسية (R):

باستعمال قانون حفظ الطاقة تم حساب الإنعكاسية انطلاقاً من النفاذية والإمتصاصية والمعرف

ب (5-III):

$$A + T + R = 1 \rightarrow R = 1 - A - T \quad (5-III)$$

يوضح الشكل (9-III) منحنى تغيرات الانعكاسية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم باليوتاسيوم بنسب (3% 6%)، والمطعم باليوتاسيوم (K) و اللونثانوم (La) معا عند النسب K: (6%) و La: (3%)، إذ أن أطياف الانعكاسية تزداد زيادة سريعة في المنطقة فوق البنفسجية حتى تصل (20%) ثم تسجل هذه الأطياف ثبوت مستمر في النطاق المرئي والأشعة تحت الحمراء، ونلاحظ أن الطبقة النقية أظهرت أكبر قدر من الانعكاس مقارنة بالطبقات المطعمة.



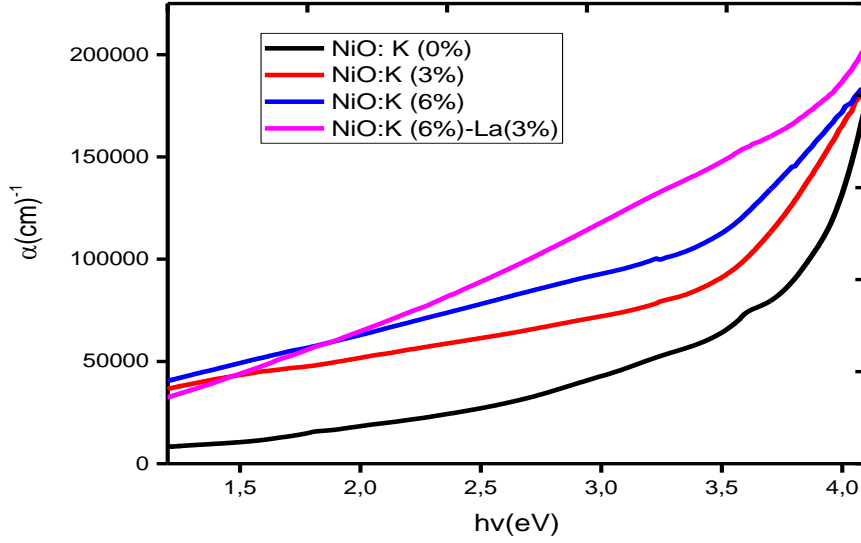
الشكل (III-9): منحنى تغيرات أطيف الانعكاسية بدلالة الطول الموجي.

III-3-4- معامل الامتصاص (α):

انطلاقاً من أطيف النفاذية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم تم حساب معامل الإمتصاص وذلك باستخدام العلاقة (III-6):

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (III-6)$$

يوضح الشكل (III-10) العلاقة البيانية لمعامل الإمتصاص كدالة لطاقة الفوتون. نلاحظ من الشكل أن معامل الامتصاص يزداد تدريجياً مع زيادة الطول الموجي لجميع الأغشية النقية والمطعمة باتجاه الطاقات الفوتونية العالية، حيث يكون قليل عند الطاقات الفوتونية الواطئة وتزداد قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص الأساسية باتجاه الطاقات الفوتونية العالية كما أن معامل الامتصاص عند هذه الطاقات يمتلك أكبر قيمة، ويرجع هذا التزايد إلى أن التطعيم أدى بدوره إلى زيادة حاملات الشحنة وحصول انتقالات مباشرة مسموحة [3].



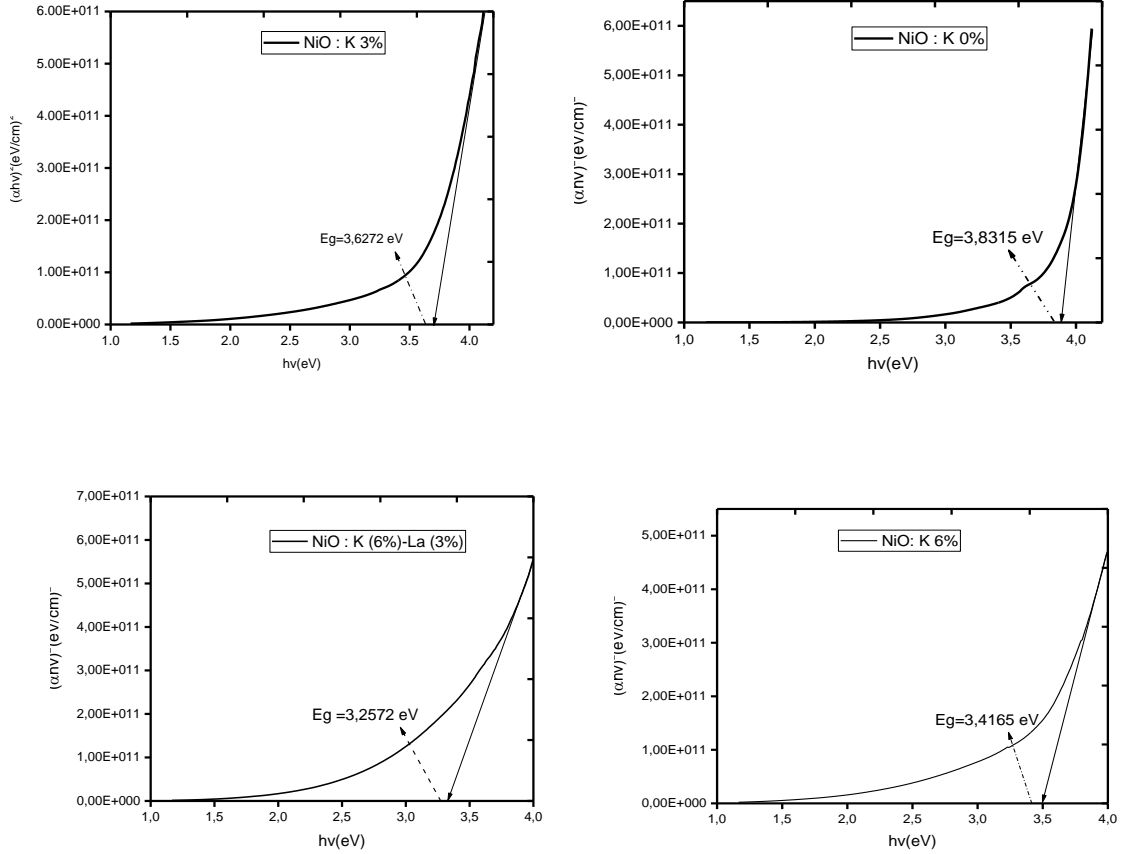
الشكل (10-III): منحنى معامل الإمتصاص بدلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل.

III-3-5- الفاصل الطاقي E_g :

يتم تحديد الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة من خلال علاقة (Tauc)[4]. والمعطاة (7-III) :

$$(\alpha hv)^2 = C(hv - E_g) \quad (7-III)$$

نقوم أولاً برسم منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ وفقاً لتغيرات (hv) وبعد ذلك نقوم برسم المماس للمنحنى في الجزء المستقيم، نقطة تقاطع المماس مع محور طاقة الفوتون (hv) عند $(\alpha hv)^2=0$ تمثل قيمة الفاصل الطاقي E_g كما هو مبين في الشكل (11-III).



الشكل (III-11): يمثل منحنيات تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) .

الجدول (III-3): يعرض قيم الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل النقي والمطعم.

(%6) K :NiO (%3) La	NiO: K (%6)	NiO: K (%3)	NiO: K (%0)	نسبة التطعيم (%)X
3.2572	3.4165	3.6272	3.8315	الفاصل الطاقى (eV)

يظهر الجدول (III-3) قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم. أن هناك تناقص في قيم الفاصل الطاقى المتحصل عليها وذلك بزيادة نسبة التطعيم حيث تناقص من (3.8315- 3.2572 eV). ويفسر هذا بان التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الواطئة وهذا

يعود إلى زيادة توليد مستويات موضعية أعلى حزمة التكافؤ أدت إلى توسيع ذيول حزمة الطاقة. مما يؤدي إلى امتصاص الفوتونات الأقل طاقة والتالي زيادة في الانتقالات الالكترونية ومن ثم نقصان في قيم فجوة الطاقة البصرية [5].

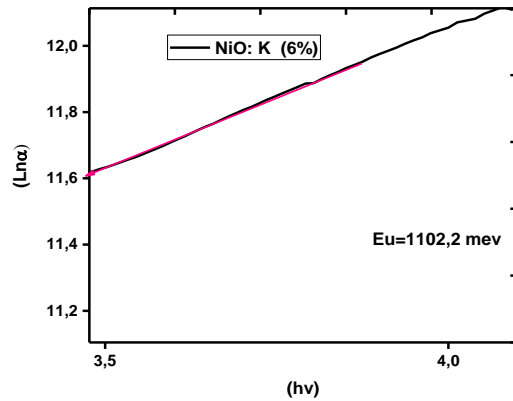
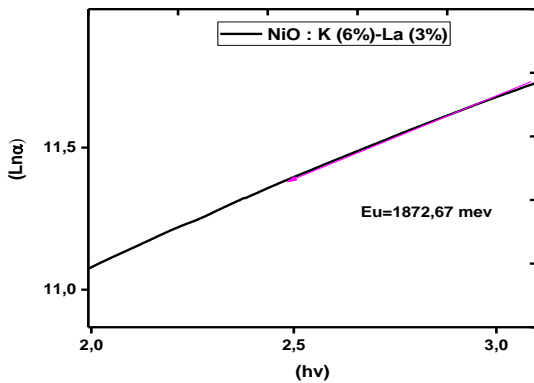
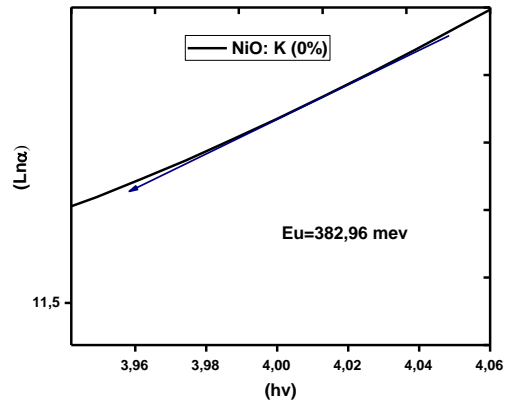
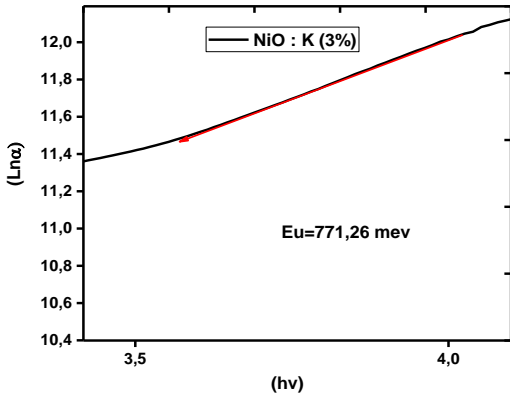
III-3-6- طاقة اوريباخ E_u :

هي مقدار فيزيائي يمثل اضطراب المادة حيث تتعلق بالامتصاصية وفق العلاقة (III-8):

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (III-8)$$

حيث α_0 ثابت.

يتم تحديد قيمة طاقة اوريباخ انطلاقا من رسم منحنى تغيرات $(\ln\alpha)$ بدلالة التغير في طاقة الفوتون (hv) للأغشية المحضرة كما هو مبين في الشكل (III-12)، حيث تمثل طاقة اوريباخ مقلوب ميل الجزء الخطي من المحني بجوار حافة الإمتصاص.

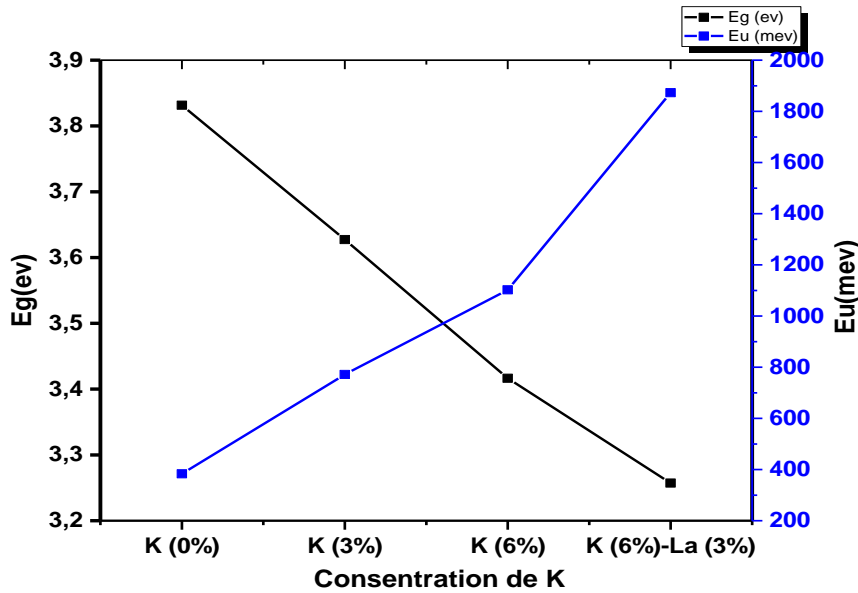


الشكل (III-12): يمثل منحنيات تغيرات $(\ln\alpha)$ بدلالة (hv) .

الجدول (4-III): يبين قيم طاقة ارباخ لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم.

K (%3) -La(%6)	%6	%3	%0	نسبة التطعيم (%)X
1872.67	1102.2	771.26	382.96	طاقة ارباخ (m eV)

يبين الجدول (4-III) قيم طاقة ارباخ لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بنسب مختلفة من البوتاسيوم واللونثانوم. فمن خلال الجدول نلاحظ أن طاقة ارباخ تزداد كلما زادت نسبة التطعيم وتفسر الزيادة في قيمة طاقة ارباخ إلى زيادة عرض عصابة المستويات الموضعية للشوائب بزيادة التطعيم والذي أدى إلى تناقص قيمة الفاصل الطاقى. حيث تتناسب قيمة طاقة ارباخ عكسا مع قيمة الفاصل الطاقى وهذا الأخير يقل كلما زادت نسبة التطعيم وذلك بسبب زيادة عدد حاملات الشحنة وزيادة الامتصاص وهو ما يتوافق مع الدراسات [6].



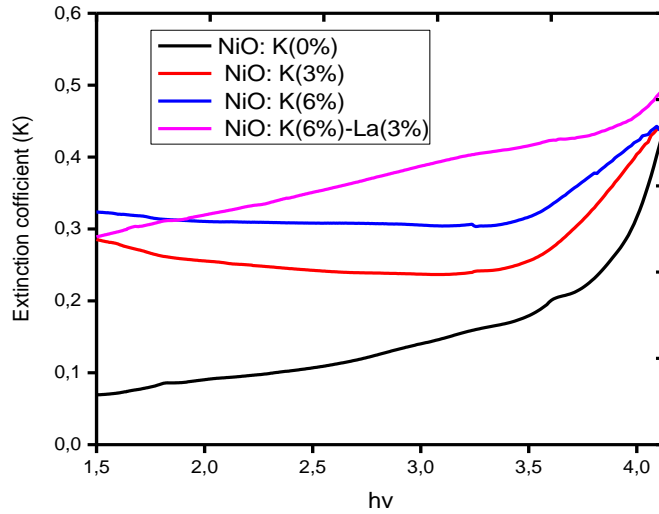
الشكل (13-III): منحنى تغيرات الفاصل الطاقى وطاقة ارباخ بدلالة نسب التطعيم.

III-3-7- معامل الخمود K :

والذي يعرف بالعلاقة (III-9) :

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (III-9)$$

الشكل (III-14) يبين تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم باليوتاسيوم واللونثانوم. نلاحظ من الشكل أن الخمود للأغشية النقية يزداد تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون ويكون أعظم ما يمكن عند الطاقات الفوتونية العالية، وهذه الزيادة ناتجة عن الزيادة السريعة لمعامل الامتصاص عند هذه الطاقات والتي تدل على حدوث انتقالات الكترونية مباشرة، أما بالنسبة لسلوك منحنى الأغشية المطعمة يكون أعلى منه ويتزايد تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون، ويكون أقصى ما يمكن عند الطاقات المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية. ونلاحظ كذلك من الأشكال أن هناك تشابه في منحنى الخمود مع منحنى معامل الامتصاص وهذا لأن قيم معامل الخمود تعتمد على قيم معامل الامتصاص.



الشكل (III-14): يمثل منحنى معامل الخمود بدلالة (hv) لأغشية أكسيد النيكل المطعم.

III-4- الخصائص الكهربائية :

تحظى الأغشية الرقيقة باهتمام كبير من طرف الباحثين وذلك لمدى أهمية خصائصها الجيدة وكثرة استعمالها في العديد من التطبيقات الصناعية منها المتحسسات الغازية، الخلايا الشمسية وشاشات العرض... إلخ ومن هذه الخصائص نذكر أهمها الناقلية والمقاومية الكهربائية.

III-4-1- المقاومة السطحية (R_{Sh}) والناقلية (σ):

تمكنا باستخدام تقنية المسابر الأربعة من الحصول على قيم المقاومة السطحية (R_{Sh}) والناقلية الكهربائية (σ) لأغشية أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالبوتاسيوم K بنسبة (3%) والبوتاسيوم K واللونثانوم La بنسب K: (6%) وLa: (3%) ، وذلك انطلاقاً من قياسات فرق الجهد والتيار الكهربائي، حيث تعتبر الناقلية (σ) احد أهم الخصائص الكهربائية ويمكن التعبير عنها انطلاقاً من قيم كل من المقاومة السطحية (R_{Sh}) والسمك (d) وفق العلاقة (III-13) وقد تم حساب المقاومة السطحية وفق العلاقة (III-12):

$$R_{Sh} = \frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (12-III)$$

3

I : التيار الكهربائي (A) .

V : فرق الجهد (v) .

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_{Sh} \cdot d} \quad (13-III)$$

ρ : مقاومة (Ω.cm).

d : سمك الغشاء (cm).

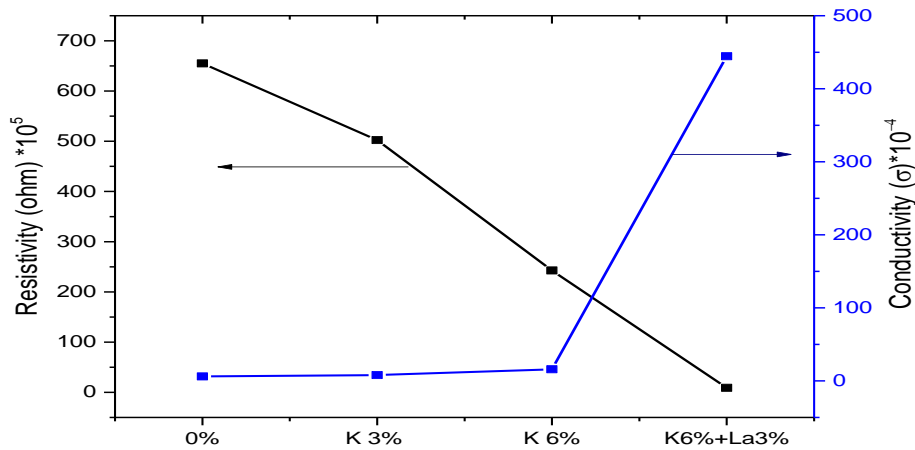
يلخص الجدول (III-5) قيم المقاومة السطحية لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بنسب مختلفة من البوتاسيوم (K) واللونثانوم (La).

الجدول (III-5): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (R_{Sh}) و(σ) بتقنية المسابر الأربعة.

الفصل الطاقى Eg(eV)	الناقلية $\sigma(\text{cm} \cdot \Omega)^{-1} * 10^{-4}$	المقاومة السطحية $R_{Sh}(\Omega) * 10^5$	نسبة التطعيم (%)X
------------------------	---	---	----------------------

3.83	6.11	654.92	NiO : (0%)
3.62	7.96	502.37	K : NiO (3%)
3.41	16	242.68	K : NiO (6%)
3.25	444.44	9.14	- K : NiO (6%) (3%)La

من خلال النتائج المعروضة في الجدول (III-5) نلاحظ تناقصا ملحوظا في قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) عند تزايد نسبة التطعيم بالبوتاسيوم وتبلغ المقاومة السطحية أدنى قيمة لها عند التطعيم بالبوتاسيوم واللونثانوم معا. ويمكن تفسير هذا بأن البوتاسيوم K يؤدي إلى زيادة في عدد حاملات الشحنة. حيث أن البوتاسيوم عند استبداله مكان ذرات النيكل يساهم بالثغرات وزيادة نسبة التطعيم تؤدي إلى تموضع المزيد من ذرات البوتاسيوم داخل الشبكة البلورية حيث تتموضع هذه الأخيرة في الفراغات البينية إضافة إلى احتلاله مواضع استبدالية وبالتالي المساهمة بالمزيد من الثغرات. ما يفسر تناقص قيمة المقاومة السطحية عند التطعيم بالبوتاسيوم بنسبة 6% ويزداد هذا التناقص في قيم المقاومة السطحية عند التطعيم بالبوتاسيوم واللونثانوم معا. كما نلاحظ تناسبا عكسيا بين المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية.



الشكل (III-15): يوضح تغيرات الناقلية الكهربائية (σ) والمقاومة السطحية بدلالة نسب التطعيم.

III-5- الخلاصة :

تم في هذا الفصل ذكر الخطوات التجريبية المستعملة في تحضير طبقة رقيقة لأكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم باليوتاسيوم K بنسب (3% 6%) والمطعم باليوتاسيوم واللونثانوم La معاً بنسب بنسب K: (6%) وLa: (3%) ، وذلك باستخدام تقنية الطرد المركزي (Spin-coating). وكذلك التقنيات المستخدمة لدراسة الخصائص الضوئية والكهربائية للطبقات المحضرة. فمن خلال دراستنا الضوئية تبين لنا ان أطيف النفاذية للطبقات الرقيقة تمتلك شفافية عالية بالنسبة لأكسيد النيكل النقي تصل الى (80%) بينما النفاذية للأغشية المطعمة تتراوح بين (50 – 35%)، كما شهد الفاصل الطاقي (E_g) تناقص تدريجي في قيمه تبعاً لتغير نسب التطعيم بحيث تتراوح قيمه بين (3.2572 eV - 3.8315 eV)، بالإضافة إلى أن طاقة اورياخ (E_u) متناسبة عكسياً مع الفاصل الطاقي. أما بالنسبة للدراسة الكهربائية بينت لنا تناقص في قيم المقاومة السطحية عند تزايد نسبة التطعيم باليوتاسيوم وتبلغ المقاومة السطحية أدنى قيمة لها عند التطعيم باليوتاسيوم واللونثانوم معاً.



المراجع بالعربية:

[1] ف. هاشم أحمد، دراسة تأثير المعاملة الحرارية على بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية تيتانيت الباريوم الرقيقة، رسالة ماجستير، جامعة المستنصرية، (2003).

[3] ع. نجم صالح، أ. إبراهيم حسن، دراسة تأثير نوع وطبيعة الأرضية على الخواص البصرية لأغشية (NiO) المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العدد 20، الرقم 1، ص. 126-13، 2015.

المراجع بالفرنسية:

[2] S. J. Mohammed, R.Q. Abid Al-ameer, study the doping effect of Nickel on some the structural and optical properties of (CuO) thin, J. Diyala for pure sciences, Vol.12, No. I, p.60-76, 2016.

[4] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol, 8-10 (1972) 569. E. Burstein, Phys. Rev. 93-632, 1954.

[5] H. S. Aljumaily, J. A. Najem, D. S. Abdalkhader, Studying the structural and optical properties of ZnO thin films doping by Al and Cu prepared by chemical spray pyrolysis, J. Diyala for pure sciences, Vol. 12, No. 3, p. 61 - 74, 2016.

[6] I. Singh. S. D. S. Santa. S. Dey. R. Munoz [6] I. Singh. S. D. S. Santa. S. Dey. R. Munoz Espi, Cerium Doped _CopperII_ Oxide_ Hellow_ Nanostructures. 3. 50295037. Acs Omega .2018.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

في هذا العمل البحثي تم تحضير أغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم بالبوتاسيوم K بنسب (6%) و (3%) والمطعم بالبوتاسيوم واللونثانوم La معا بنسب K: (6%) و La: (3%) ، وذلك بطريقة المحلول الهلامي (Sol-gel) وتحديدًا باستخدام تقنية الطرد المركزي (Spin-coating). حيث اعتمدنا على نترات النيكل $(\text{Ni}(\text{NiO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ كمصدر للنيكل (Ni) بتركيز مولاري (C = 0.2 mol /l)، واستعملنا نترات البوتاسيوم (KNO_3) كمصدر للبوتاسيوم (K)، وكذلك نترات اللونثانوم $(\text{LaN}_3\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ كمصدر للونثانوم (La) بنفس التركيز السابق.

تمت دراسة اثر التطعيم بالبوتاسيوم و التطعيم المضاعف (البوتاسيوم و اللونثانوم معا) على الخصائص الضوئية والكهربائية للأغشية المحضرة، حيث تمت دراسة الخصائص الضوئية وذلك بواسطة التحليل الضوئي للأشعة فوق البنفسجية المرئية فمن خلال تسجيل طيف النفاذية في مدى الأطوال الموجية (300-1100nm) تبين أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية في المجال المرئي، حيث بينت أن نفاذية أكسيد النيكل النقي تصل قيمتها في المجال المرئي إلى 80% ولكن سرعان ما تتناقص بزيادة نسب التطعيم حتى تصل (50 – 35%)، وقد بينت أيضا أن الامتصاصية تكون أعظم ما يمكن عند الأطوال الموجية فوق البنفسجية القصيرة ثم تقل مع زيادة الطول الموجي، أما أطيايف الانعكاسية فإنها تزداد بزيادة سريعة في المنطقة فوق البنفسجية حتى تصل (20%) ثم تسجل هذه الأطيايف ثبوت مستمر في النطاق المرئي والأشعة تحت الحمراء، كذلك تم تحديد الفاصل الطاقى للأغشية المحضرة ووجد أن قيمته تتناقص بزيادة التطعيم على عكس طاقة اورباخ التي سجلت تزايد معتبر في قيمتها وهذا بزيادة التطعيم، حيث سجلت أكبر قيمة عند التطعيم بالبوتاسيوم واللونثانوم معا. ووجدنا أيضا أن كل من معامل الامتصاص والخمود يتزايد تدريجيا نحو الطاقات الفوتونية العالية وذلك بزيادة التطعيم عند كل الأغشية المحضرة.

ومكنت دراسة الخواص الكهربائية باستعمال تقنية المسابر الأربعة من الحصول على مقاومة سطحية (R_{sh}) والناقلية (σ) حيث اظهرت كل من الأغشية النقية والمطعمة تناقصا ملحوظا في قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) عند تزايد نسبة التطعيم بالبوتاسيوم، حيث بلغت المقاومة السطحية أدنى قيمة لها عند التطعيم بالبوتاسيوم و اللونثانوم معا وذلك بسبب البوتاسيوم K الذي يؤدي إلى زيادة في عدد حاملات الشحنة.

اهتم هذا العمل بدراسة مدى تأثير التشويب بالبوتاسيوم K واللونثانوم La على الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بطريقة الطرد المركزي (Spin-coating)، في حين أنه يوجد عدة عوامل أخرى قد تؤثر على خواص هذه الأغشية كالتغيير في عنصر التطعيم، التغيير في درجة الحرارة، التغيير في زمن الترسيب أو تأثير في عدد الطبقات، ولهذا يمكن لكل واحد من هذه العوامل أن يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال.

المخلص:

تمكنا في هذا العمل من تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) النقي والمطعم بالبوتاسيوم K بنسب (3% ، 6%) والمطعم بالبوتاسيوم واللونثانوم La بنسب مختلفة حيث K: (6%) و La: (3%) ، تم تحضير الشرائح على مساند زجاجية وذلك بتقنية الطرد المركزي (Sol-gel) ، الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم (التشويب) على الخصائص الفيزيائية (الضوئية والكهربائية) لأغشية أكسيد النيكل وذلك لتحسينها .

وبعرض دراسة الخصائص الضوئية للشرائح المحضرة استخدمنا تقنية المطيافية فوق البنفسجية_ المرئية، أظهرت النتائج المتحصل عليها أن هذه الأغشية تمتاز بنفاذية عالية تصل قيمتها إلى (80%)، وفجوة طاقة تتراوح قيمتها بين (3.25 - 3.83 eV) ، أما طاقة اوريخ فقد شهدت تزايدا رتيبيا. أما المقاومة السطحية فقد تناقصت بزيادة نسبة التطعيم.

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة، أكسيد النيكل NiO، التطعيم، البوتاسيوم K، اللونثانوم La، تقنية الطرد المركزي (Sol-gel)، خصائص ضوئية، الكهربائية، المقاومة.

Abstract:

Pure, K(3%, 6%) doped NiO and K: (6%) , La: (3%) co-doped NiO thin films were prepared by Sol-gel spin coating method and deposited on glass substrates.

The objective of our study is to investigate the effect of (K, La) doping and co-doping on the optical and electrical properties of Nickel oxide thin films.

Ultraviolet-Visible spectroscopy technic was used to study the optical properties of the prepared films. The obtained results showed that the optical transmittance decreases when increasing doping ratio, the same thing for the optical band gap which decreases from 3.83eV for pure NiO to 3.25 eV for 6%K,3%La co-doped NiO. Urbach energy increases with increasing doping ratio. The electrical resistivity was measured by the four-point method. It is found that the electrical resistivity decreased with increasing doping ratio.

Keywords: Thin films, Nickel oxide, doping, Potassium K, Lanthanum La, Centrifugal method (Sol-gel), Optical properties, Electrical, Resistant.

Résumé:

Dans ce travail nous avons préparé des couches minces d'oxyde de Nickel NiO pure, dopés en Potassium K (3%, 6%) et co-dopés en (K: (6%) , La: (3%)) ; ont été préparés par la méthode : Sol gel spin coating. et déposés sur des substrats de verre. L'objectif de notre étude est d'étudier l'effet du dopage et du co-dopage (K, La) sur les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxyde de Nickel. La technique de spectroscopie Ultraviolet-Visible a été utilisée pour étudier les propriétés optiques des films préparés. Les résultats obtenus ont montré que la transmission optique diminue lorsque le rapport de dopage augmente, de même pour la bande interdite optique qui passe de 3,83eV pour le NiO pur à 3,25eV pour le NiO co-dopé 6%K,3% La. L'énergie d'Urbach augmente avec l'augmentation du rapport de dopage. La résistivité électrique a été mesurée par la méthode des quatre points. On constate que la résistivité électrique diminue avec l'augmentation du rapport de dopage.

Mots clés : couches minces, oxyde de Nickel, dopage, Potassium K, Lanthanum La, sol-gel Spin-coating, Optiques propriétés, Electrique, Résistance