

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء

رقم الترتيب:.....

رقم التسلسل:.....



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء الإشعاعات، كاشف وبصريات إلكترونية

من إعداد الطالبة: قجة مرية

الموضوع:

تأثير التركيز المولي لنترات النيكل على بعض الخصائص الفيزيائية  
للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)

نوقشت يوم: 2017/05/28

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا

أستاذ مساعد أ ب بجمعة ورقلة

تليلي صالح

مناقشا

أستاذ محاضر ب بجمعة ورقلة

بن طويلة عمر

مقرا

أستاذ مساعد ب بجمعة ورقلة

غربي إبراهيم

الموسم الجامعي: 201/2016



## شكر وتقدير

الحمد لله الذي رب العالمين، والصلاة والسلام على أشرف الخلق والمرسلين نبينا مُحَمَّدَ صَلَّى اللهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ وعلى أله الطيبين الطاهرين.

أول شكر وأخره أتقدم به إلى المنعم الباري عز وجل الذي يسر لي كل عسير، وأهمني الصبر في شق طريقي نحو البحث العلمي.

أتقدم بأسمى عبارات الشكر والعرفان إلى الأستاذ غري إبراهيم الذي تفضل بالإشراف على هذه المذكرة، كما أتقدم بجزيل الشكر لأعضاء لجنة المناقشة الدكتور بن طويلة عمر والأستاذ تليي صالح لتفضلهم بقبول مناقشة هذه المذكرة.

وأخيرا لابد من كلمة شكر ومحبة وإمتنان إلى الوالدين الكريمين وإلى كل من ساندني في عملي ومنحني الإصرار في تحقيق هدي.



الفهرس

الصفحة	العنوان
	شكر وتقدير
I	قائمة الأشكال
II	قائمة الجداول
1	مقدمة عامة
الجزء النظري	
الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الشفافة الناقلة	
3	I. الأكاسيد الشفافة الناقلة
3	1.I الجانب التاريخي
3	2.I تعريف أشباه الموصلات
3	3.I مفهوم الأكاسيد الشفافة الناقلة
4	4.I أنواع الأكاسيد الشفافة الناقلة
5	5.I الخصائص الفيزيائية للأكاسيد الشفافة الناقلة
5	1.5.I الخصائص الكهربائية
6	2.5.I الخصائص الضوئية
7	6.I بعض التطبيقات للأكاسيد الشفافة الناقلة
8	1.6.I الإستخدامات الأساسية للأكاسيد الشفافة الناقلة
8	7.I مركبات نظام أكسيد النيكل
8	8.I أكسيد النيكل
8	1.8.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل
10	2.8.I الخصائص الضوئية
10	خاتمة
11	المراجع
الفصل الثاني: تقنيات ترسيب الأكاسيد الشفافة الناقلة	
13	II. تقنيات ترسيب الأكاسيد الشفافة الناقلة
13	1. II مفهوم الطبقات الرقيقة
13	2. II مبدأ ترسيب الأكاسيد الشفافة الناقلة
13	3. II تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة
14	1.3. II الطرق الفيزيائية
14	1.1.3. II الترسيب الفيزيائي للأبخرة

16	II 2.3. الطرق الكيميائية
16	II 1.2.3. الترسيب الكيميائي للأبخرة
17	II 2.2.3. تقنية هلام-سائل
17	II 3.2.3. الرش الكيميائي الحراري
19	II 4. مراحل تشكل الطبقات الرقيقة
20	خاتمة
21	المراجع
الفصل الثالث: تقنيات وصف الطبقات الرقيقة	
23	III. تقنيات وصف الطبقات الرقيقة
23	III 1. اليات تحديد الطبقات الرقيقة
23	III 1.1. الخصائص البنيوية
24	III 1.1.1 الأشعة السينية
24	III 2.1.1 مبدأ إنعراج الأشعة السينية
26	III 2.1. الخصائص الضوئية
26	III 1.2.1 التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية
27	III 2.2.1 تحديد معامل الإمتصاص
28	III 3.2.1 تحديد فجوة الطاقة
29	III 3.1. الخصائص الكهربائية
29	III 1.3.1 جهاز قياس الناقلية
29	خاتمة
30	المراجع
الجزء العملي	
الفصل الرابع: تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها	
32	IV. تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها
32	IV 1. نظام الترسيب بالرش الكيميائي الحراري
33	IV 2. تحضير الأغشية الرقيقة
33	IV 1.2. تنظيف القواعد الزجاجية
33	IV 3. تحضير المحلول
33	IV 1.3. تحضير محلول نترات النيكل
34	IV 4. العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة
34	IV 1.4. درجة حرارة القاعدة
34	IV 2.4. المدة الزمنية للرش

35	3.4. IV المسافة
35	5. IV ترسيب الأغشية الرقيقة
36	6. IV النتائج التجريبية وتفسيرها
36	1.6. IV تحديد خصائص الطبقات الرقيقة
36	1.1.6. IV الخصائص البنيوية
36	1.1.1.6. IV أطراف الأشعة السينية
36	2.1.6. IV الخصائص الضوئية
37	1.2.1.6. IV تحديد فجوة الطاقة
40	3.1.6. IV الخصائص الكهربائية
42	خاتمة
43	المراجع
44	خلاصة عامة
	الملخص

قائمة الأشكال:

الصفحة	الشكل
9	(I.3) التركيب البلوري لأكسيد النيكل
13	(II.1) مخطط يوضح تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة
14	مخطط لتقنية التبخير في الفراغ
14	(2.II) مخطط تقنية الرش المهبطي
15	(4.II) مخطط تقنية الإقتلاع باليزر
16	(5.II) مخطط تقنية هلام-سائل
17	(6.II) رسم تخطيطي لمعدات الرش الكيميائي الحراري
18	(7.II) رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة
19	(8.II) رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام
20	(9.II) رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة
23	(1.III) صورة لجهاز الأشعة السينية
24	(2.III) حيود الأشعة السينية لأغشية رقيقة
25	(3.III) مخطط للتشخيص بالأشعة السينية
25	(4.III) المستويات البلورية وقانون براغ
26	(5.III) رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال الفوق بنفسجي والمرئي
27	(6.III) طيف النفاذية لأكسيد النيكل بدلالة الطول الموجي
28	(7.III) منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقى من خلال تغيرات $(\alpha hv)$ وفقا لتعبيرات الطاقة $(hv)$
29	(8.III) جهاز قياس الناقلية

### قائمة الجداول:

الصفحة	الجدول
5	(1.I) عرض فجوة الحزمة لمختلف الأكاسيد الشفافة الناقلة
8	(2.I) مختلف درجات التأكسد التي يقدمها أكسيد النيكل والأكسيد المقابل
9	(4.I) ملخص لمختلف خصائص أكسيد النيكل
34	(3.IV) كمية المادة المقابلة لكل تركيز
39	(8.IV) قيم السمك لأغشية أكسيد النيكل المقابلة لكل تركيز
41	(10.IV) أهم المقادير التي تجسد حساب الخصائص الكهربائية

مقدمة عامة



### مقدمة عامة:

لتكنولوجيا أشباه النواقل دور هام في حياتنا اليومية نظرا لخواصها المميزة، ومن أهم أشباه النواقل الأكاسيد الشفافة الناقلة التي تدخل في صناعة الطبقات الرقيقة، حيث لقيت هذه الأخيرة إهتمام العديد من الباحثين وذلك لمساهمتها في تطوير العديد من المجالات.

ترتكز الدراسات التي تقوم على أساس المواد الشبه ناقلة بصفة كبيرة على الأكاسيد الشفافة الناقلة نظرا لقلّة تكلفتها وبفضل خصائصها المميزة. ويعد أكسيد النيكل من ضمن الأكاسيد التي لقيت أهمية لدى الكثير من الباحثين لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي بالإضافة إلى إمتيازه بالناقلية الكهربائية الجيدة.

وفي السنوات الأخيرة تركزت الأبحاث العلمية حول دراسة وتحضير الطبقات الرقيقة من الأكاسيد الشفافة الناقلة الثنائية والثلاثية.

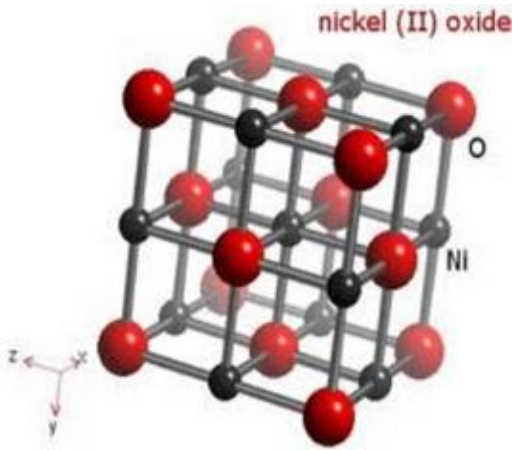
لقد أدت الإستخدامات الموسعة للأكاسيد الشفافة الناقلة كالتبقات الرقيقة على إختلاف أنواع المواد ومواصفاتها إلى ظهور تقنيات تحضير تلائم خصائص هذه الطبقات ومجالات تطبيقاتها، لذلك شهدت تقنيات الترسيب تطورا كبيرا وشملت العديد من الطرق كطريقة الرش الكيميائي الحراري من أجل تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل وذلك قصد دراسة الخصائص البنوية والضوئية والكهربائية لهذه الطبقات ومن هذا المنطلق يطرح التساؤل التالي ما مدى تأثير التركيز المولي لنترات النيكل على بعض الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل.

ولتحقيق هدف هذه الدراسة سيتم عرض هذا العمل في أربعة فصول حيث تطرقنا في الفصل الأول إلى عموميات حول الأكاسيد الشفافة الناقلة حيث تستهل الدراسة بمفهوم هذه المواد ثم دراسة الخصائص الضوئية المميزة له، مع التعرف على خصائصها الكهربائية المتمثلة في الناقلية وعرض الفاصل الطاقوي، ثم نخصص الدراسة على أحد الأكاسيد الشفافة الناقلة المتمثلة في أكسيد النيكل ووصف خصائصه الفيزيائية المتمثلة في البنوية والضوئية والكهربائية وفي الأخير ذكر بعض مجالات إستخداماته.

أما الفصل الثاني فيدرس تقنيات ترسيب الأكاسيد الشفافة الناقلة وذلك من خلال مفهوم الطبقات الرقيقة يليها مبدأ ترسيبها ثم التطرق إلى مبدأ ترسيبها وأليات تشكيلها بالإضافة إلى الطرق المستعملة في ترسيب الطبقات الرقيقة بداية من الطرق الفيزيائية التي نعقب فيها على تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة التي بدورها تتضمن تقنية التبخر في الفراغ وطريقة الرش المهبطي والترديد بالإضافة إلى تقنية الإقتلاع باليزر، وصولا إلى الطرق الكيميائية التي سنتعرف فيها على تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة وتقنية هلام-سائل وكذلك تقنية الرش الكيميائي الحراري التي سنعتمدها في هذا العمل.

ويضم الفصل الثالث التقنيات المستعملة في تحديد خصائص الطبقات الرقيقة. بدايتنا ستكون مع الطرق المستعملة لمعرفة مميزات الطبقات الرقيقة التي نستعملها بتقنية إنعراج الأشعة السينية لمعرفة الخصائص البنوية يليها تقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية لوصف خصائصها الضوئية وأخيرا جهاز قياس الموصلية ليعطينا فكرة على خصائصها الكهربائية.

أما الفصل الرابع فيتضمن دراسة نظام الترسيب بالرش الكيميائي الحراري ثم تقديم دراسة تجريبية لتحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل لتتطرق بعدها الى تحضير محلول نترات النيكل ودراسة العوامل المؤثرة على تحضير الطبقات الرقيقة كدرجة حرارة القاعدة والمدة الزمنية للرش، ثم نتطرق الى ترسيب الأغشية الرقيقة وبعدها سنتطرق الى تحديد خصائص الطبقات الرقيقة وذلك بتحديد الفاصل الطاقى لهذه الطبقات ويندرج ذلك ضمن الخصائص الضوئية، وفي الأخير تحديد الخصائص الكهربائية التي تتجسد في المقاومة الكهربائية والمقاومة السطحية والناقلية لهذه الطبقات.



# الجزء النظري

الفصل الأول:  
عموميات حول الأكاسيد الشفافة الناقلة

## I. الأكاسيد الشفافة الناقلة:

### مقدمة:

تعتبر المواد المؤكسدة الموصلة الشفافة محل دراسة العديد من الأبحاث والدراسات لأنها ذات شفافية جيدة وموصلية كهربائية عالية. ويخصص هذا الفصل لتقديم لمحة عامة عن خصائصها المختلفة وتطبيقاتها وأثرها على الجانب الإقتصادي وسوف نبرز التفاصيل البصرية والخواص الكيميائية المحفزة لهذه المواد وإستخداماتها.

### 1.I الجانب التاريخي:

تم إكتشاف الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) في بداية القرن العشرين من طرف العالم بادكر (Badeker) سنة 1907م. حيث قام هذا الأخير بتشكيل طبقة رقيقة موصلة وشفافة من أكسيد الكاديوم (cdo) [1] وكانت هذه الخطوة أول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد للبحر، حيث أدت تلك الإكتشافات إلى ظهور العديد من مواد ال (TCO) مثل ZnO و NiO... إلخ، وأصبح الحصول على مثل هذه المواد التي تملك أفضل شفافية للضوء المرئي والناقلية الجيدة هو التحدي الصناعي المهم [2].

### 2.I أشباه الموصلات:

هي المواد التي تكون خصائصها الكهربائية متوسطة بين المعادن والعوازل، وذلك بسبب ترتيبها الخاص من الإلكترونات في مستويات الطاقة [3]. هذه الخواص المتوسطة تحدد كل من تركيب البلورة وميزة التأصر وحزم طاقة الإلكترون [4].

تمتاز أشباه الموصلات بوجود فجوة طاقة صغيرة نسبيا بين قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل، ولذلك يمكن لبعض إلكترونات التكافؤ تسلق فجوة الطاقة إلى حزمة التوصيل، تاركة خلفها فجوات في حزمة التكافؤ، وبفعل المجال الكهربائي المسلط تكتسب الإلكترونات في حزمة التوصيل وكذلك الفجوات في حزمة التكافؤ طاقة حركية تساهم في التوصيل الكهربائي وبذلك فإن التوصيلية الكهربائية في أشباه الموصلات هي أصغر من المعادن ولكنها أكبر من العوازل وتكون ضمن المدى  $(10^{-8} \text{ _ } 10^3) \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ .

### 3.I مفهوم الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO):

وفقا لنظرية عصابات الطاقة، توجد ثلاث حالات إلكترونية ممكنة: ناقل، عازل، شبه ناقل.

- في الناقل: يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) مما يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات.

- شبه الناقل: لديه عصابة ممنوعة تفصل عصابة النقل (BC) عن عصابة التكافؤ (BV) تسمى الفجوة (gap) يرمز لها ب  $E_g$ ، حيث لا يمكن للإلكترونات أن تأخذ الطاقات الموجودة في هذه العصابات.

- العازل: في حالة وجود فجوة أكبر من 5ev يكون هناك العازل، وعند نفس درجة حرارة الغرفة يكون (BC) فارغ.

تعد الأكاسيد الشفافة الناقلة من أشباه الموصلات تمتاز بوجود فجوة واسعة النطاق (على الأقل أكبر من 3.1 ev المقابلة لطول الموجة 400nm) تتسم بالشفافية من الناحية النظرية في المجال المرئي، إيداع طبقة رقيقة من هذه المادة يضمن إمتصاصات منخفضة بفضل المواد المنشطة أو بمساهمة الشوائب، مما يزيد عدد الإلكترونات الحرة، نمرز للأكاسيد الناقلة بالرمز  $M_xO_y$  حيث  $M$  ذرة المعدن و  $O$  ذرة الأكسجين [6].

#### 4.I أنواع الأكاسيد الشفافة الناقلة:

على أساس غالبية حاملات الشحنة يمكن تصنيف  $TCO$  الى مجموعتين; النوع n والنوع p.

**\*TCO من النوع n:** الأكاسيد الشفافة من النوع n هي الأكاسيد التي تكون فيها غالبية حاملات الشحنة من الإلكترونات السالبة، وتعتبر الأكثر شهرة وبالتالي الأكثر شيوعا في التطبيقات العلمية. وجود الجهات المانحة الخارجية يولد إلكترونات حرة ناتجة عن النوع n الموصلية.

لقد أجريت معظم الأبحاث بإستخدام النوع n من أشباه الموصلات التي تظم طبقة رقيقة من الأكاسيد الشفافة الناقلة كما الأقطاب الكهربائية الشفافة، ويعتبر أكسيد الإنديوم أو  $ITO$  (خليط مكون من الإنديوم وأكسيد  $In_2O_3$  وأكسيد القصدير  $SnO_2$  هذا المركب عديم اللون وشفافا في الطبقات الرقيقة) النوع الأكثر فعالية لأن خصائصه الكهربائية والبصرية مثيرة للإهتمام.

هناك زيادة مستمرة في الطلب على هذا النوع من الأكاسيد الشفافة الناقلة بغرض الإستخدام التجاري مما يؤدي الى الزيادة في السعر وبالتالي ندرة توافره في المستقبل القريب وعليه فإن هناك مبادرة لتطوير مواد  $TCO$  أخرى لحل هذه المشكلة.

تاريخيا، لقد وضعت مواد  $TCO$  بإستخدام مركبات ثنائية مثل:  $SnO_2$  و  $In_2O_3$ ، ثم مركبات ثلاثية مثل:  $CdSnO_3$  و  $CdInO_2$  و  $CdSnO_4$ . وفي الآونة الأخيرة جذبت الأكاسيد متعددة المكونات إهتماما كبيرا كمادة  $TCO$  جديدة.

$TCO$  من النوع n يمتلك العديد من التطبيقات، لكن هذه الأخيرة تقتصر على الأقطاب الكهربائية الشفافة في شاشات العرض المسطحة و الخلايا الشمسية.

ولتطبيق مختلف الأجهزة فإنه من الأهمية القصوى وضع نوع جديد مختلف من  $TCO$  وهو النوع p ذو خصائص بصرية وكهربائية متفوقة.

\*TCO من النوع p: أغلبية حاملات الشحنة ثقب موجبة الشحنة، وإعداد أكاسيد شفافة من هذا النوع يحتاج الى مستويات منخفضة أعلى قليلا من عصابة التكافؤ، وقد تم العمل المكثف في الماضي لتصنيع نوع جديد من هذا النوع بواسطة تقنيات مختلفة من الترسيب، كما تم إجراء العديد من الدراسات لفهم الهياكل والخصائص البصرية والكهربائية لهذا النوع من TCO، المواد الموصلية من النوع p يمكن تحديدها من خلال قياس معامل (سيباك) Seebeck وHall (هال)، وقد ذكر أول تصميم TCO من طرف العالم (بادكر) Badker في سنة 1907 م، وقد تم الإبلاغ عن هذا النوع من الأكاسيد الشفافة الناقلة سنة 1993م [7].

## 5.I الخصائص الفيزيائية للأكاسيد الشفافة الشفافة:

### 1.5.I الخصائص الكهربائية:

لقد تمت دراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة منذ 1970م [8] ووصفت هذه الخصائص على أنها أشباه موصلات ذات فجوة الطاقة الواسعة.

### (a) عرض فجوة طاقة TCO :

الأكاسيد الشفافة الناقلة لديها شريط فجوة الطاقة يتراوح ما بين 3.01 و 4.6 eV. الجدول (1.I) يعرض أكاسيد شفافة ناقلة متنوعة بقيمة فجوة الطاقة:

### جدول (1-I) : عرض فجوة الطاقة لمختلف الأكاسيد الشفافة الناقلة

الأكاسيد الشفافة الناقلة	قيمة فجوة الطاقف (ev)
$SnO_2$	3.6 – 4.2
ZnO	3.2 – 3.3
ITO	4.2
ZTO	>3
$TiO_2$	3 – 3.2

### (b) الناقلية الكهربائية :

من بين الخصائص الفيزيائية ل TCO الناقلية الكهربائية  $\sigma$  ووحدتها  $(\Omega.cm)^{-1}$  وهي ناتج جداء كثافة الشحنة  $N_V$  ب:  $cm^{-1}$  والحركية  $\mu$  لهذه الشحنة ب  $(cm^2 v^{-1} s^{-1})$ ، والشحنة الكهربائية للإلكترون q.

المقاومية  $\rho$  تعرف بأنها مقلوب الناقلية، وحدتها ( $\Omega.cm$ ).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = N_v q \mu \dots \dots \dots (1-I)$$

(c) المقاومة السطحية :

يتم كذلك إستخدام الأكاسيد الشفافة الناقلة على شكل طبقة رقيقة، حيث يتم تحديد الخصائص الكهربائية من خلال قوتها الكبيرة التي تعرف بمقاومة السطح  $Rs$ ، يتم التعبير عن ذلك من خلال النسبة بين المقاومة  $\rho$  و السمك  $d$  من طبقة الأكسيد.

$$Rs = \frac{\rho}{d} \dots \dots \dots (2-I)$$

(d) الحركة الكهربائية :

حركية حاملات الشحنة هي عامل مهم ومؤثر على ظاهرة التوصيل الكهربائي، والزيادة من هذه الكمية من شأنها تحسين الخواص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة.

تعتمد الحركية أساسا على إنتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية، والزيادة في هذه الأخيرة يؤدي الى إنخفاض قيمة الحركية [9].

### 2.5.I الخصائص الضوئية :

تخضع الخصائص البصرية للمواد إلى ثلاثة إنتقالات أساسية للظواهر الآتية : الإنعكاس، الإمتصاص، والنفوذ، حيث تمثل هذه الظواهر بثلاثة معاملات وهي كالآتي:  $T$  النفاذ،  $R$  الإنعكاسية،  $A$  الإمتصاصية.

(1) معامل النفاذية  $T$  :

تعرف هذه الكمية البصرية بالنسبة بين شدة الضوء النافذ ( $\Phi_T$ ) وشدة الضوء الوارد ( $\Phi_0$ ).

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \text{ et } T\% = 100.T \dots \dots \dots (3-I)$$

(2) معامل الإنعكاسية  $R$  :

الإنعكاس من مادة هو شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة ( $\Phi_R$ ) نسبة الى شدة الضوء الساقط ( $\Phi_0$ ).

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \text{ et } R\% = 100.R \dots \dots \dots (4-I)$$



(3) معامل الإمتصاصية  $A$  :

$$A = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \text{ et } A\% = 100.R \dots\dots\dots(5-I)$$

يعطي التدفق  $\Phi_0$  العلاقات (6-I) و (7-I) :

$$\Phi_0 = \Phi_R + \Phi_A + \Phi_T = \Phi_0(R + A + T) \dots\dots\dots(6-I)$$

نحصل على العلاقة :

$$R + A + T = 1 \dots\dots\dots(7-I)$$

(4) معامل الإمتصاصية  $\alpha$  :

يتم تحديد هذا المعامل باستخدام علاقة بير لامبير (Beer-lambert) التي تربط معامل الإمتصاص مع  $R$  و  $T$  .

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

حيث :

$\alpha$  : معامل الإمتصاص  $\text{cm}^{-1}$

$R$  : معامل الإنعكاس  $\text{nm}$

$d$  : سمك الشريحة  $\text{nm}$

معامل الإمتصاص  $\alpha$  يرتبط بمعامل الإخماد  $K$  عن طريق العلاقة التالية :

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(9-I)$$

ومنه يسمح بقياس النفاذية، والانعكاسية وسمك الأكسيد الناقل الشفاف بإستنتاج معامل الإنكسار، ومعامل الإخماد، وفجوة الطاقة  $E_g$  لأكسيد معين [10].

### 6.I بعض التطبيقات للأكاسيد الشفافة الناقلة:

خصائص الأكاسيد الشفافة الناقلة المذكورة أعلا يمكن تصور إستخدامها في العديد من التطبيقات ت، حيث أن كل تطبيق TCO يتم تحديده وفقا لمتطلبات وخصائص التصنيع (الإستقرار ضد بعض العناصر،... إلخ) اللازمة للتطبيق [6].

1.6.I الإستخدامات الأساسية للأكاسيد الشفافة الناقلة:

- الخلايا الشمسية

- الحساسات الغازية (لواقط الغاز)

- الشاشات المسطحة

- تلوين النظارات والتزجيج

- بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضا ببطارية أديسون، وقد تم في الآونة الأخيرة إستخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن

7.I مركبات نظام أكسيد النيكل:

للنيكل أربعة درجات تأكسد مختلفة موضحة في الجدول (I-2). وبالتالي هناك هياكل مختلفة من أنظمة أكسيد Ni-O.

الجدول (2.I): مختلف درجات التأكسد التي يقدمها النيكل و الأكاسيد المقابلة [11].

عدد درجات الأكسدة	مركب Ni-O
+4	NiO <sub>2</sub>
+2	NiO
+3	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
+3 و +4	Ni <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

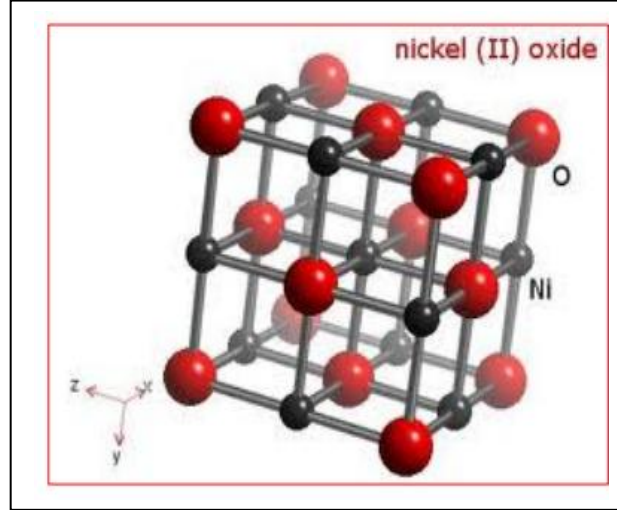
نلاحظ أن درجة التأكسد الأكثر إستقرارا للنيكل هي الدرجة (+2).

8.I أكسيد النيكل: يعتبر أكسيد النيكل من الأكاسيد الشفافة من النوع p ويعد من ضمن الأكاسيد الشفافة الناقلة الكثيرة الأستعمال. بالإضافة الى أهميتها في العديد من التطبيقات.

1.8.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكل:

يمكن الحصول على أكسيد النيكل (NiO) على شكل مسحوق بلوري أخضر أو أسود ذو كثافة (6,67 g/cm<sup>3</sup>) ووزن جزيئي (842,87 g/mol) ودرجة إنصهار (1984C<sup>0</sup>) [12].

أغشية (NiO) ذات تركيب بلوري مكعب (Cubic) متمركز الأوجه وهي تشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) البلوري ويسمى (أكسيد النيكل الأسود) الذي يكون صلبا بلوريا نقطة إنصهاره (  $600\text{ C}^0$  ) ويستخدم في تصنيع أملاح النيكل ومحفزات النيكل [13-14] كما هو موضح في الشكل (3-I).



الشكل (3.I): التركيب البلوري لأكسيد النيكل [15].

يكون أكسيد النيكل غير عازل عند درجة حرارة الغرفة، لديه مقاومة جيدة تتجاوز ( $106\Omega$ ) وفجوة طاقة عريضة تقدر ب ( $3,6-4\text{ev}$ ). كما يعد أحد المواد الإلكترونية المهمّة، ويستعمل في صنع القطب السالب الكهربائي وله عدة إستخدامات بسبب الكفاءة الإلكترونية العالية كما يمتلك غشاؤه إستقرارية عالية وهو ذو متانة عالية وقابل للطلي وذو توصيلية من النوع الموجب (p-type) [15]. الجدول (4-I) ملخص لمختلف خصائص NiO.

الجدول (4.I): ملخص لمختلف خصائص NiO [16-17].

الرمز	NiO
الكتلة المولية (g/mol)	74,69
الكتلة الحجمية ( $\text{g/cm}^3$ )	6,72
ثابت العزل الكهربائي	11,9
عرض الشريط الممنوع (ev)	4
المظهر	مسحوق أخضر أو أسود
الذوبانية	غير قابلة للذوبان في الماء، قابل للذوبان في حمض

## 2.8.I الخصائص الضوئية :

يعتبر أكسيد النيكل مركب شبه موصل وشفاف للإشعاع الفوق بنفسجي والأشعة تحت الحمراء المرئية والقريبة [18]. وقدرت فجوة الطاقة الى نحو 4ev، وقرينة الإنكسار 2,33 لفتونات الطاقة 2ev [19].

حسب العالمان ( فونتي) A.Ventr و (بوض) R.Both [18]، وجدت النفاذية للأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي من خلال طبقة أكسيد النيكل الرقيقة تعتمد بشكل كبير على الوقت ودرجة الحرارة والأكسدة، وأشارا الى أن النفاذية ليست كبيرة  $350C^0$ ، أما بالنسبة لطبقات Ni فتتأكسد لمدة 2,5 ساعة في درجة حرارة  $450 C^0$ ، يصل كحد أقصى بين 70% و 80% في نطاق الطول الموجي (100 nm – 500 nm).

## الخاتمة:

تم التطرق في هذا الفصل الى تقديم لمحة عن الأكاسيد الشفافة الناقلة. حيث إختصت الدراسة على أكسيد النيكل وخصائصه الفيزيائية المتمثلة في البنيوية والضوئية والكهربائية، مع ذكر بعض التطبيقات التي تعتمد على تقنيات ترسيبه على شكل طبقات رقيقة والتي ستكون محل الدراسة في الفصل القادم .

## المراجع

- [1] G.M.NAM,M.S.KWON,AL-doped ZnO via Sol-Gel Spin-coating as a Transparevt conducting THINN Film,Journal of Information Display,Vol.10,N1,March 2009
- [2] P.F.GERHARDINGER and R.J.MCURDY, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications,MATER.res.Soc.Symp.Proc,Pittsburg, Vol 426,p 399,(1996).
- [3] J.C.Philips, "BONDS and BANDS in Semiconductors",Academic Press, New York & London,(1973)
- [4] B.G.Streetman, "Solid State Electronic Devices",University of Texas,Dep. Of Electrical & Computer Enigneering, Printed Hall Of India, New Delhi,(1969).
- [5] V.A.BRUK,V.V.Garshcnin and A.I.K.Wroov, "Semiconductor Technology",Translated from Russia by A.Ultaynove,Mir Pullishers,Moscow,(1969).
- [6] Melle Boussoumouiza,Thèse de magistère, «Etude de l'effet d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellule solaire au Silisium»,Université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,2011.
- [7] Afzal.KHAN,Thèse de Doctorat, «Synthèse de Cuprates de Strontium (SrCu<sub>2</sub> O) par MOCVD comme couche mince d'oxyde.
- [8] Kahina LAGHA-MENOUER , thèse de doctorat, «Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD » Université de mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,2011.
- [9] Khenatcha Fatima,Thèse de magistère, «Etude des couche minces du trioxyde de bismuth BiO élaborées par la technique d'Oran,2011.
- [10] J.Garnier,Thèse de Doctorat, «Elaboration de couche minces d'oxydes traansparents Et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques»,Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers,Paris,2009.
- [11] J.D.Desai et al, «Spray pyrolytic synthesis of large area NiOx thin films from aqueous nickel acetate solution »,Applied Surface Science 235(2006) 1781-1786.
- [12] F.Saadaty, A.R.Grayeli,and H,Savaloni, "Dependence of the optical Properties of NiO thin films of film thickness and nono - nstructure" Journal of Theoretical and Applied physics,vol.5,no .13,p.22(2010).

- [13] A.M.Bakry and S.A.Mahmud, "Effect of substrate Temperature on the optical dispersion of sprayed Nickel oxide thin films", Saudi International Electronics, Communications and Photonics Conference (SIECPC), Riyadh, pp. 1.7, (2011).
- [14] A.Y.S. Abu-Yaqoup, "Electrochromic Properties of Sol-gel NiO-based films", M.Sc Thesis, Al-Najah National University, Nablus, (2012).
- [15] P.S.Patil, and L.D.Kadam, "Preparation and characterization of spray nickel oxide (NiO) thin films", Applied surface science, vol. 199, p.211, (2002).
- [16] Pradyot.Patnik, Handbok of Inorganic Chemicals, 2002.
- [17] Samer.AWAMAT, Thèse de doctorat, «Adaptation d'un réacteur plasma basse pression de dépôt pour la synthèse d'oxydes soumis a de hautes températures. Application aux piles a combustibles type SOFC et aux barrières thermiques », Université de Pierre et Marie Curie PARIS VI, 2008.
- [18] André Venter, Johannes R.Botha, «Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications », Research Article (2011) 1-6.
- [19] P.Kofstad, «defect and transport properties of nickel oxides », oxidation of metals, springer, 1995.

## الفصل الثاني:

تقنيات ترسيب الأكاسيد الشفافة الناقلة

## II. تقنيات ترسيب الأكاسيد الشفافة الناقلة

### مقدمة:

إن التطور الحاصل في مجال تحضير الأغشية أدى الى تنوع البحوث الخاصة بدراسة خواصه ، و تحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات عالية من النقاوة والدقة والسيطرة على سمك الغشاء وتجانسه يتطلب منظومات وأجهزة دقيقة ومعقدة تحتاج الى تكاليف باهظة، مما أدى الى البحث عن طرق أقل تكلفة وتعقيد منها طريقة التحلل الكيميائي الحراري للحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة للدراسة [1].

### 1.II مفهوم الطبقات الرقيقة:

الطبقات الرقيقة لمادة هي ترتيب لعناصرها في بعدين و البعد الثالث يعرف بالسمك ويكون صغيرا ويعبر عنه عادة بالنانومتر ، ويطلق مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرونا واحد [2]. إن فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها و أصبح فرعاً قائماً بحد ذاته [3] ، وتتميز الأغشية الرقيقة بمساحة سطحية كبيرة وتختلف خواصها الفيزيائية والكيميائية عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها الحجمية، كما يمكن تغيير خصائصها الكهربائية و البصرية اعتماداً على طرق تحضيرها و ظروفها، كتغيير نوع الشوائب المضافة أو نسبتها أو تغيير درجة حرارة القاعدة [4] ، وتتمثل الميزة الأساسية الثانية لطبقة رقيقة هي أنه مهما كانت الطريقة المستخدمة في تصنيعها فإنه يتم تكاثفها دائماً على الركيزة التي تؤثر على الخصائص البنوية لهذه الأخيرة [5].

### 2.II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:

تمر عملية ترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة بعدد من المراحل بحيث يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل هذا الأخير يكون في اتصال مباشر مع الركيزة، وبمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح تحت تأثير قوى ( فاندروالز ) Van der waals أو بالفاعل معها كيميائياً. حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات و قد تكون ذرات أما وسط النقل فقد يكون سائل أو غازي أو في الفراغ أما الجزء الآخر فيتبخر.

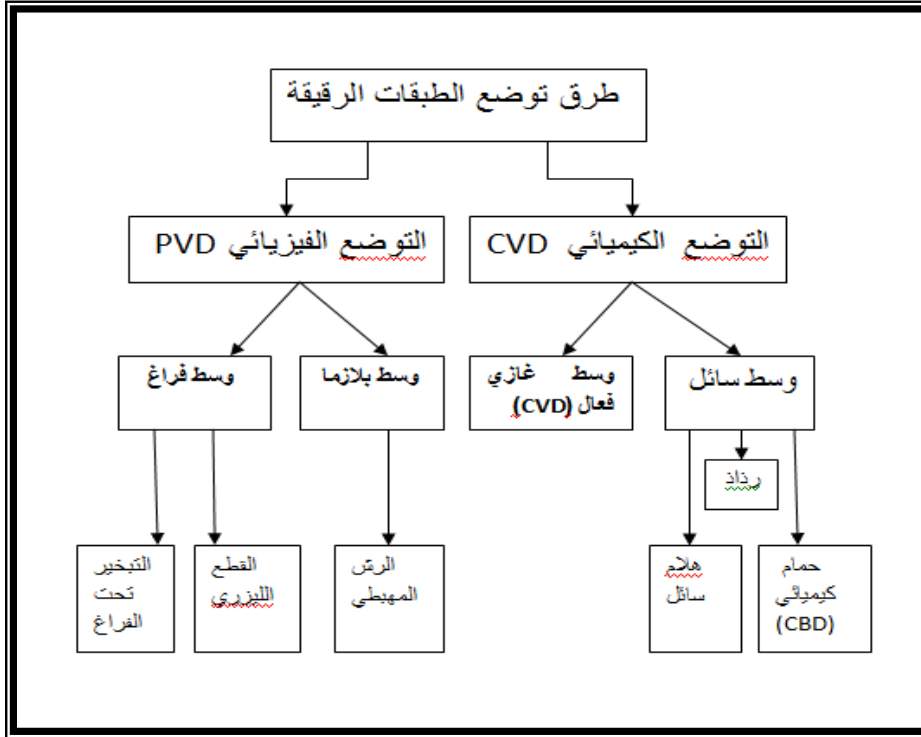
### 3.II تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة:

تعد تقنية الأغشية الرقيقة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات [6-7] وقد شهد هذا المجال تقدماً كبيراً على يد عديد العلماء مثل: (بونسن و غروف) Bunsen and Grove اللذين قاما بتحضير أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي عام 1852م، في حين تحصل العالم ( فاراداي ) Faraday عام 1857م على غشاء رقيق باستخدام



تقنية التبخير الحراري. وفي عام 1876م قام العالم (أدامس) Adams بتحضير أغشية رقيقة من السيليسيوم المرسب على البلاطين، وتم التوصل إلى تبخير المعادن في عام 1887م بإستخدام تقنية التبخير في الفراغ و التي إستخدمها العالم (كانط) Kentt [8-9].

ونتيجة لتقدم الدراسات و التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة إستحدثت طرائق مختلفة لتحضيرها من طرف الباحثين ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضيرها وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه وبشكل عام يمكن تقسيم طرائق التحضير إلى نوعين أساسيين فيزيائية وكيميائية والرسم التخطيطي (1.II) يوضح تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة :



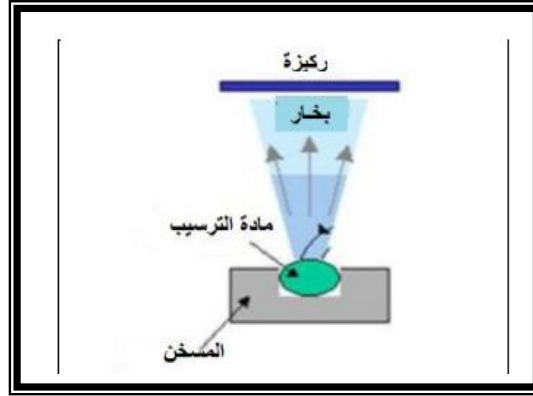
الشكل (1.II) : يوضح تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة [10]

## 1.3.II أولاً : الطرق الفيزيائية

### 1.1.3.II الترسيب الفيزيائي للأبخرة (physical Vapor Deposition(PVD)

\*التبخير الحراري في الفراغ: تعد هذه التقنية من الطرق الملائمة لتبخير أكثر المعادن وأشباه الموصلات حيث تمكننا من الحصول على خواص جيدة للغشاء المتكون، إذ تحضر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض صغير (*Boat*) وتحت ضغط منخفض جداً أقل من ( $10^{-2} Torr$ ) ويصل أحياناً إلى ( $10^{-9} Torr$ ) وتختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، ثم تسخن المادة إلى درجة الانصهار بتمرير تيار كهربائي عالي الشدة ونتيجة لهذا تتبخر المادة وترسب على القاعدة مكونة الغشاء الرقيق [11-12].

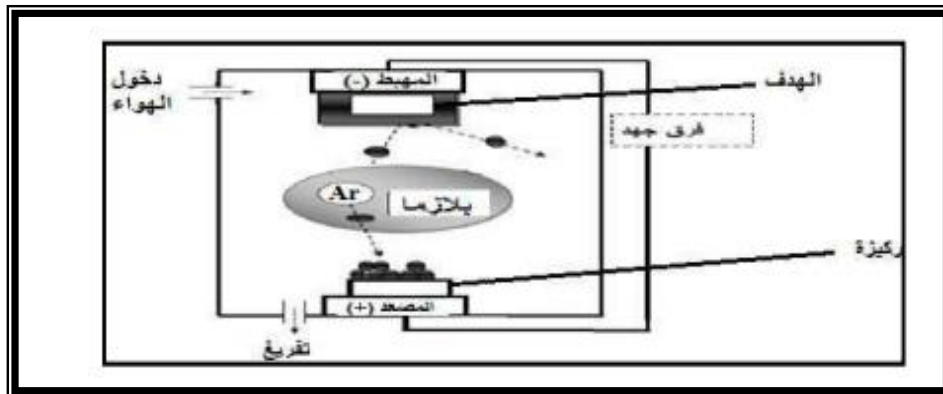
الشكل (2.II) يوضح رسم تخطيطي لتقنية التبخير في الفراغ.



الشكل (2.II): مخطط لتقنية التبخير في الفراغ [13].

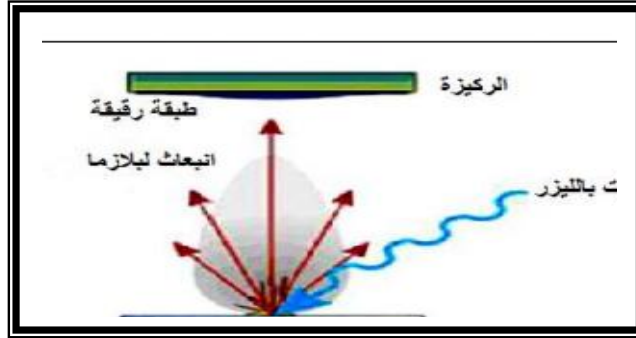
\***الترديد:** في هذه الطريقة تقصف المادة المراد تحضير الغشاء منها بجسيمات دقيقة ذات سرع عالية، حيث تؤدي هذه الأخيرة إلى إقتلاع ذرات هذه المادة بسرعة عالية وإستقرارها على القاعدة مكونة بذلك الغشاء الرقي ق، وعندما تكون الجسيمات القاصفة أيونات موجبة تعرف بطريقة الترديد السالبة. ومن مميزات هذه الطريقة: إمكانية الحصول على أغشية رقيقة ذات مساحات كبيرة ومتجانسة إلى جانب أن الأغشية المحضرة تكون شديدة الإلتصاق بالقاعدة [12].

\***الرش المهبطي:** وفيها توضع الركيزة داخل غرفة تحوي على غاز (غالبا غاز الأرغون) في ضغط منخفض، هذا الأخير يسبب تفرغ شحني، هذا التفرغ يلعب دور في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالكاثود بطاقة كبيرة (الكاثود مكون من المادة المراد ترسيبها) [14-15]، فتقتلع منه بعض الذرات و تتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة وتتوضع على الركيزة [16]. من إيجابيات هذه الطريقة أن الترسيب يتم تحت أجواء مراقبة، أما عيوبها فتتمثل في التكلفة العالية للتركيب بالإضافة إلى بطء عملية الترسيب الشكل (3.II). يوضح مخطط لتقنية الرش المهبطي.



الشكل (3.II): مخطط لتقنية الرش المهبطي [17].

\* الإقتلاع بالليزر: تسمى أيضا الاجتثاث بالليزر وهي تقنية تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة ( يكون الهدف مصنوع من المادة المراد ترسيبها) بحيث تكون إستطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي ستترسب على الركيزة الساخنة الموضوعه على التوازي مع الهدف [18]. الشكل (4.II) يوضح تقنية الإقتلاع بالليزر.



الشكل (4.II): مخطط تقنية الإقتلاع بالليزر [19].

## 2.3.II ثانيا : الطرق الكيميائية

### 1.2.3.II الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) :

تستخدم طريقة (CVD) في كثير من المجالات منها الإستعمال الكبير في مجال انصاف النواقل، حيث يتم بواسطتها الترسيب على الركيزة (الحامل) ناتج عن الغازات المتفاعلة والتي تتفاعل كيميائيا مع سطح الركيزة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة المسخنة ، بحيث توفر درجة حرارة (أكبر من  $300C^0$ ) [20] وطاقة التنشيط اللازمة لبدء التفاعل الكيميائي [21-22].

وتتطلب هذه الطريقة درجة حرارة عالية لتلبية إحتياجات التفاعل (طاقة التنشيط) بينما الإحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة. لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها:

#### • الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PAVD (Plasma Assisted CVD)

في هذه الطريقة تستخدم البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي وهذا يسمح با لترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبيا (أقل من  $300 C^0$ ). من عيوب هذه الطريقة إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة [23].

#### • الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD (Low Pressure CVD)

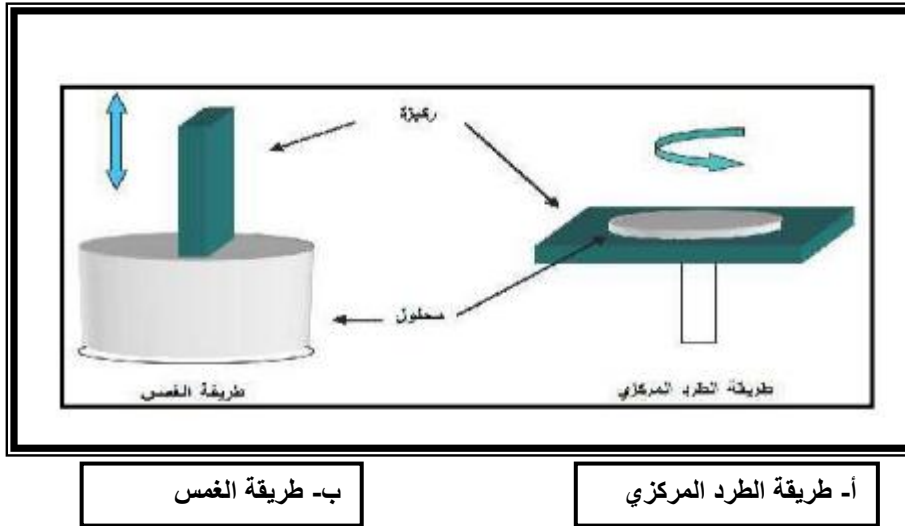
التفاعلات الكيميائية في هذه الحالة تجرى تحت ضغط منخفض (الضغط المستخدم في هذه الحالة يكون  $10^{-3} - 10$ ) باسكال [24].

### II.2.3.2 تقنية هلام - سائل (sol-gel) :

تعد من أكثر الطرق شيوعاً و إقتصاداً في إنتاج الأغشية، بحيث يشكل المحلول من المتفاعلات المذابة في كحول (في أغلب الأحيان)، قد يكون المذيب مادة محفزة (حمض أو قاعدة) مع الماء [25]، انطلاقاً من هذا المحلول يمكن تشكيل الأفلام الرقيقة بطريقتين كما هو موضح في الشكل (5.II) يوضح مخطط لهذه التقنية.

\* **طريقة الغمس:** بحيث نغمس الركيزة في المحلول لترك طبقة رقيقة على سطح الركيزة بحيث سرعة غمس و إخراج الركيزة في المحلول تؤثر على سمك الشريحة المتكونة.

\* **طريقة الطرد المركزي:** يوضع المحلول فوق الركيزة (في المركز) فتترسب شريحة على كامل سطح الركيزة نتيجة لدوران الركيزة والتحكم في سرعة الدوران.



الشكل (5.II) :مخطط لتقنية هلام- سائل(أ)طريقة الطرد المركزي (ب)طريقة الغمس[23].

في كل من الطريقتين بعد تحضير الشريحة تترك ليتبخر المذيب ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب [26]. بفضل هذه الطريقة تنتج الشرائح المستخدمة في مجال الإلكترونيك [27] وعلم البصريات [28-29] والمواد الطبية والتجميلية [30].

### II.3.2.3 الرش الكيميائي الحراري (spray pyrolyses)

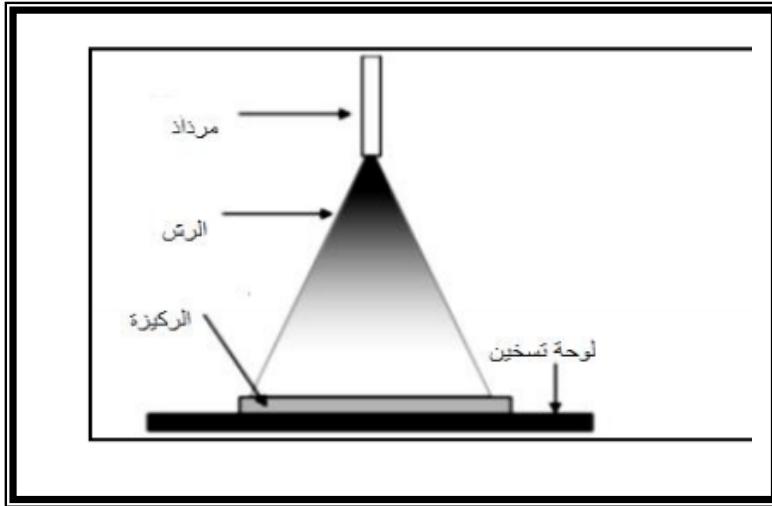
وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي و تعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت في الستينيات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة الى تقنية أقل كلفة لتحضير الطبقات الرقيقة ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية، وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان هوت و أوجي (Hotle & Auger) عام 1959م إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم بإستخدامه سطحا إنتقائيا.

تتلخص تقنية الرش الكيميائي الحراري في تحلل قطرات من المحلول الحاوي على العناصر المرغوبة للمركب في صفة أملاح مذابة على قاعدة مسخنة الى درجة التحلل الكيميائي للمادة وذلك بإستخدام غاز معين ليبدأ بعدها التحلل الكيميائي الحراري على القاعدة. الشكل (6.II) يوضح رسم تخطيطي لمعدات الرش الكيميائي الحراري.

وتمتاز هذه التقنية بأمر ايجابية تتلخص فيما يلي [31-32-33-34] :

- 1- تقنية إقتصادي كون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفرغ أو منظومات معقدة ومكلفة
  - 2- يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات إتصاقية جيدة وإستقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن.
  - 3- يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتخبة من حيث الصفات التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.
  - 4- يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الإنصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرق أخرى.
- أما عيوب هذه التقنية فهي :

- تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لايمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو بإستخدام السبائك.



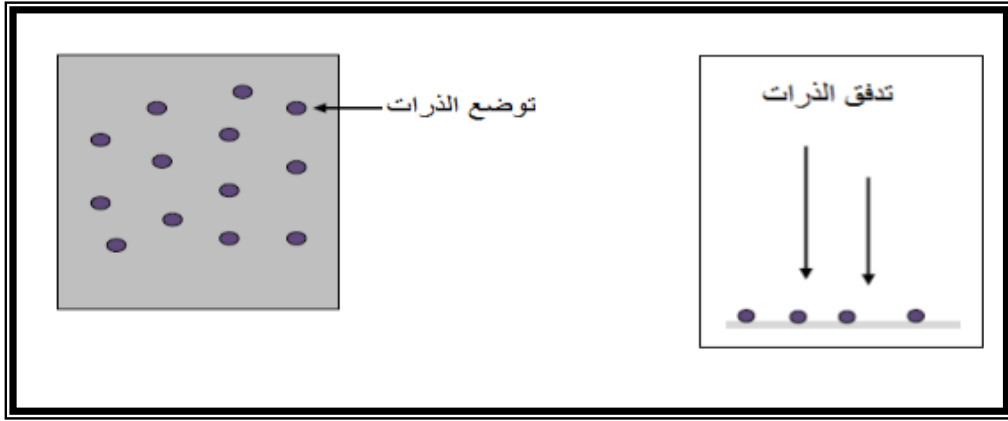
الشكل (6.II): رسم تخطيطي لمعدات الرش الكيميائي الحراري [35].

## 4.II مراحل تشكل الطبقات الرقيقة :

البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب خلال كل مرحلة من مراحل التطور للطبقات الرقيقة [36].

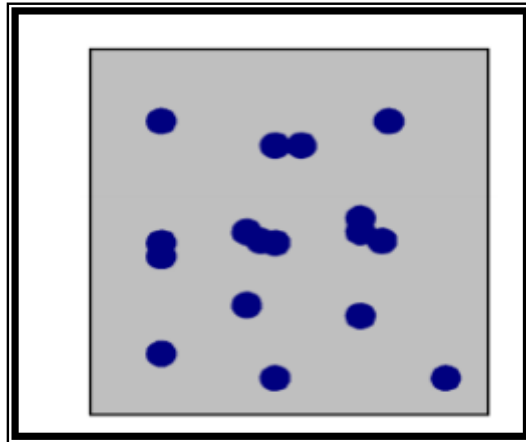
تخضع طرق الترسيب الى ثلاث مراحل:

- **مرحلة توضع الذرات:** وتتمثل في التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة الى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة. بحيث تحول هذه المواد الى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة مشكلتا مجموعات أو ما يعرف بالأنوية المنشأة [37]. كما هو موضح بالشكل (7.II).



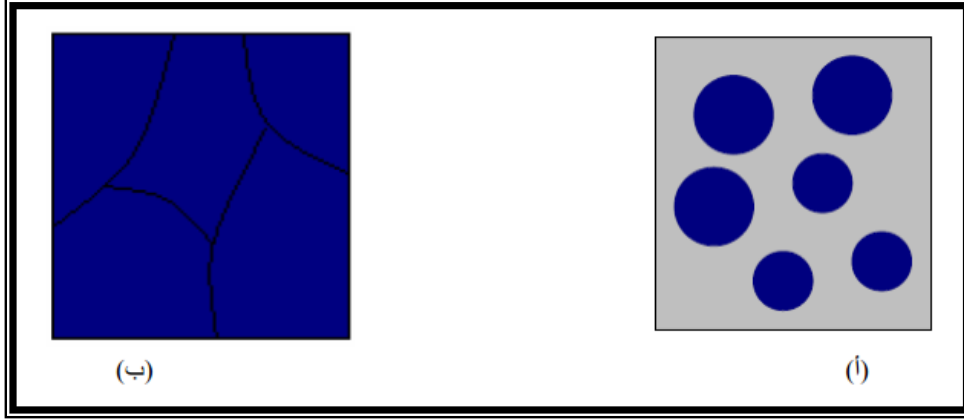
الشكل (7.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة (أ) تدفق الذرات على الركيزة (ب) تشكل الذرات على الركيزة [37].

- **مرحلة الإلتحام:** تتميز هذه المرحلة بالالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تعطي تدريجيا الركيزة كما هو موضح بالشكل (8.II).



الشكل (8.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام [37].

- مرحلة النمو: تعد هذه الظاهرة تكملة لعملية الإلتحام بحيث يتم فيها تشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات) وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة. الشكل (9.II) يوضح هذه الالية.



الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة. (أ) الخطوة الأخيرة للإلتحام. (ب) مرحلة نمو الطبقات الرقيقة [37].

خاتمة:

تطرقنا في هذا الفصل الى دراسة نظرية حول تقنيات الترسيب الأكثر إستخداما المعتمدة في تحضير طبقات رقيقة من الأكاسيد الشفافة الناقلة، حيث تبين لنا أن هناك طرق متعددة ومختلفة لعملية الترسيب، كما تصنف تقنيات الترسيب الى طرق فيزيائية وأخرى كيميائية بحيث تمتاز هذه الأخيرة بعدة طرق من بينها الرش الكيميائي الحراري الذي سيكون محل دراستنا في الفصل القادم.

## المراجع

- [1] K.L.Chopra, "Thin Film Phenomena", Mc. Graw-Hill, New York, (1985).
- [2] F.J.YUSTA, N.L.HITCHMAN and S.H.SHAMLIAN, "CVD preparation and characteristics of ZnO thin films", BLAISE PASCAL, p19, (novembre 2004).
- [3] G.Hass and R.E. Thun, "Physics of thin Films", Academic Press, New York, (1966)
- [4] K.L., Chopra, S. Major and D.K. Pandya (1983), "Transparent Conductors: A Status Review" "Thin Solid Films", Vol(1), (102)p.
- [5] A.Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Université d'El Oued, 2013.
- [6] K.Seeger, "Semiconductor physics", Wien-New York, (1970).
- [7] O.S.Heavens, "The Film physics", Methuen Young Co. Ltd., (1970).
- [8] جي.أي.د. "الكيمياء اللاعضوية العامة" ترجمة د. حبيب عبد الأحد، مطبعة جامعة الموصل (1986).
- [9] عبد الله محمد فارغ، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الزنك المشوب بمجموعة الهالوجينات والمخضرة" رسالة ماجستير، كلية التربية، الجامعة المستنصرية (2002). طريقة الترسيب الكيميائي الحراري
- [10] I.Giouroudi, J.Kosel, C.Scheffer, "Recent Developments and Patents on Thin Film Technology", Recent Patents on Materials Science, 1, (2008) 200-208
- [11] A.Tribble, "Electrical Engineering Materials and Devices", University of London, (1977).
- [12] E.Salonen, "Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon". Physical Review, Vol.63, no.19, P.195, (2001).
- [13] J.Garnier, "Elaboration de Couche Minces d'oxyde Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques", Thèse de doctorat, l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [14] B.J.Lokhande, P.S PATIL, M.D UPLANE, "Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization", Materials letters, vol57, p573-579, (2002).



- [15] P.ROCA, "Science des matériaux et techniques du reacteur dans le depot par procede plasma rf de photopiles et d'autres dispositifs en silisium amorphe hydrogene", Thèse de Doctorat, Paris 7, (1988).
- [16] Y-M.JIANG, "Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur", Université de Paris-Sud, Thèse de doctorat, (1992).
- [17] عبيد سعدية، دراسة ثلاثية الأبعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطوني بإستعمال طريقة الحجم المنتهية. جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2012
- [18] F.KHENATCHA, "Etude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborées par la technologique d'Oran, (2011).
- [19] F.KHENATCHA, "Etude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborées par la technologique d'Oran, (2011).
- [20] H.J.MATHIEU, E.BERGMANM, " Traité des matériaux 4 Analyse et Technologie des surfaces", Presses à l'Elaboration des Couches Minces", thème de magister, université de Constantine, (2010).
- [21] A.HAFDALLAH, " Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultr-asonique", thème de magister, université de Constantine, (2007).
- [22] J.GAMIER, "Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assiste par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques", thèse de doctorat, l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).

## الفصل الثالث

البيات تحديد خصائص الطبقات الرقيقة

**III. آليات تحديد خصائص الطبقات الرقيقة****مقدمة:**

تعتبر تقنيات وصف الطبقات الرقيقة أنجح الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المهمة لهذه الطبقات. ومنه في هذا الفصل سيتم التعرف على التقنيات المستعملة في تحديد الخصائص المميزة للطبقة الرقيقة نذكر منها، جهاز الأشعة السينية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، جهاز قياس الناقلية وكذلك على التقنية المستخدمة في تحضير الطبقات الرقيقة.

**1.II آليات تحديد خصائص الطبقات الرقيقة:**

تكمن أهمية وصف الطبقات الرقيقة في تحديد خصائص المواد ومعرفة الثوابت المميزة لها، ولهذا سوف نبرز التقنيات المستخدمة في عملنا لوصف طبقات رقيقة مكونة من أكسيد النيكل المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

**1.1.III الخصائص البنيوية:**

تسهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، إنطلاقاً من طبيعتها ونوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء. وتساعد دراسة هذه الأخيرة على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة التي ترافق تغير الخواص الكهربائية للأغشية تبعاً لتغير ظروف التحضير [1].

\*صورة لجهاز الأشعة السينية :



الشكل (1.III) : يمثل صورة لجهاز الأشعة السينية من نوع (XRD 3003 TT).

1.1.1.III الأشعة السينية :

الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية محددة تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة غاما، تتراوح أطوالها الموجية بين  $\lambda=(0.1-10 \text{ \AA})$  لذلك يفضل إستخدامها في معظم تجارب الحيود البلوري وبشكل عام فإن الحيود يعتمد على التركيب البلوري والطول الموجي للأشعة المستخدمة بحيث يجب أن يكون الطول الموجي مساويا أو مقاربا لثابت الشبكة [1].

2.1.1.III مبدأ إنعراج الأشعة السينية :

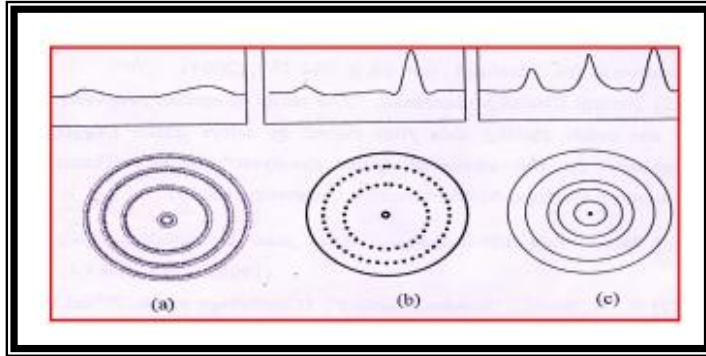
إن تقنية حيود الأشعة السينية تحدد صفة التبلور أو العشوائية للمواد فإذا كانت:

\* متكونة من حلقات عريضة وضعيفة الإضاءة ومنتحة المركز فإنها مواد عشوائية.

\* متكونة من سلسلة من النقاط المضيفة لا تتغير عند الدوران  $(\frac{2\pi}{4})$  بسبب التماثل فإنها بلورة أحادية.

\* على شكل سلسلة من الحلقات متمركزة ذات إضاءة حادة وغير متداخلة فإنها متعددة التبلور.

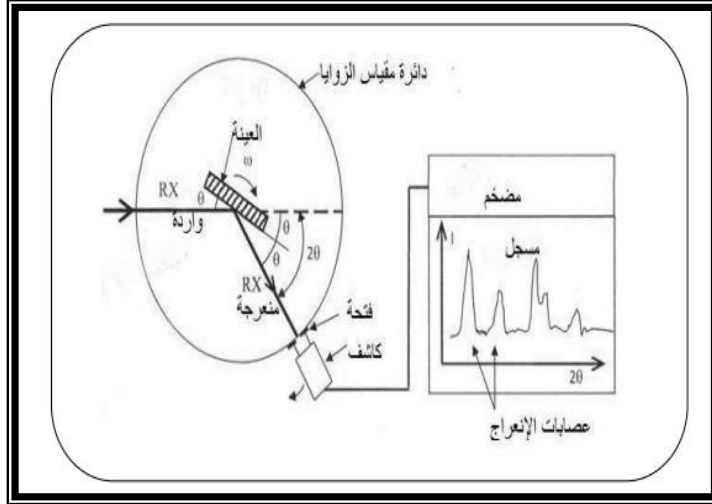
الشكل (2.III) يوضح حيود الأشعة السينية لأغشية رقيقة.



الشكل(2.III): حيود الاشعة السينية (DRX) لاغشية رقيقة

(a) عشوائي (b) أحادية التبلور (c) متعدد التبلور [2].

عند تسليط أشعة سينية ذات طول موجي أحادي المدى من الزوايا على سطح الغشاء سوف تظهر قمم نتيجة لإنعكاسات براغ عن السطوح البلورية المتوازية والشكل (3.III) يوضح آلية التشخيص بالأشعة السينية.



شكل (3.III) : مخطط للتشخيص بالأشعة السينية [3].

**\*قانون براغ :**

تتأثر الشبيكة البلورية التي تكون فيها الذرات أو الجزيئات متباعدة بانتظام بسقوط الأشعة عليها، وتعاني الأشعة الساقطة حيوداً أو إنحرافاً عن مسارها نتيجة لتفاعلها مع المادة فإذا فقد الجسم أو الفوتون المشتت قسماً من طاقته الحركية يدعى بالتشتت غير المرن وإن لم يحدث تغيير في الطاقة فالتشتت يدعى بالتشتت المرن .

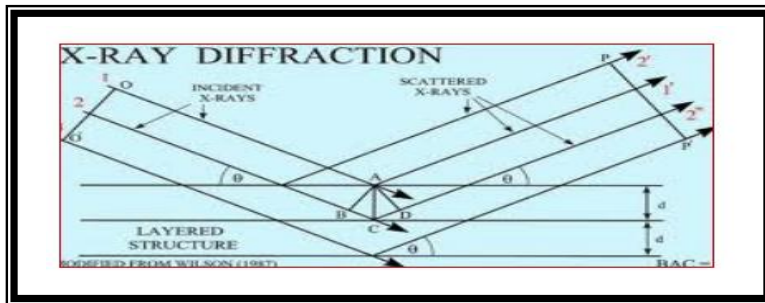
وقد تمكن العالم براغ من إستنتاج قانونه المبني على أساس أن فرق المسار للأشعة الساقطة والمنعكسة مساو لطول موجة واحدة أو عدد كامل من الأطوال الموجية . وقانون براغ يصف هذا الحيود بالمعادلة الآتية:

$$m\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B \dots\dots\dots(1.III)$$

حيث:  $\theta_B$  : زاوية براغ (degree)  $\lambda$  : الطول الموجي (nm)  $m$  : عدد صحيح موجب ويمثل مرتبة الحيود.

$d_{hkl}$  : المسافة بين مستويين ذريين متعاقبين في التركيب البلوري ( $A^0$ )

الشكل (4.III) يمثل المستويات البلورية وقانون براغ.



الشكل (4.III) : المستويات البلورية وقانون براغ [4].

الشرط الأساسي لحدوث إنعكاس براغ هو تحديق المتباينة  $d_{hkl} \leq 2\lambda$  من خلال المعادلة نلاحظ وجود متغيرين هما  $(\theta, \lambda)$  يمكن التحكم بقيمتيهما للتوصل إلى تحديد قيمة  $(d_{hkl})$  وبذلك نتعرف على البنية فضلاً عن تحديد العيوب الموجودة في البنية البلورية والطريقة الوحيدة في تشخيص المادة من حيث تركيبها إذ أن العينة ثابتة ويتم تغيير الزاوية  $(\theta)$  للمصدر والكاشف على شرط أن تكون الأشعة السينية أحادية الطول الموجي [1].

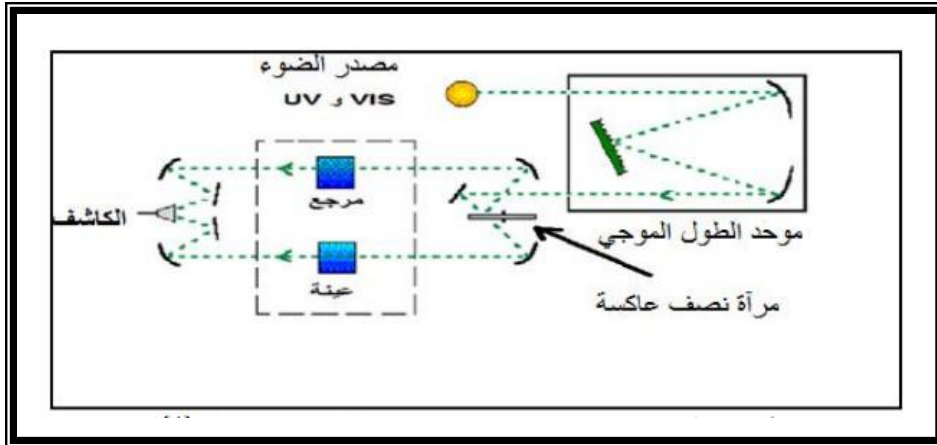
### 2.1.III الخصائص الضوئية :

للأساليب الضوئية دور كبير في وصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقات الرقيقة، وتتفوق الطرق الضوئية على الطرق الكهربائية بكونها غير متلفة وحساسة، وبالتالي فإن التوظيف الضوئي هو تحديد حيوية الخصائص الضوئية التي تسمح بتحليل الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة منها قياسات النفاذية والانعكاسية، التي تسمح بتحديد قرينة الإنكسار، سمك الطبقة الرقيقة، فجوة الطاقة.

#### 1.2.1.III التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV):

تستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي لدراسة الخصائص البصرية مثل الإمتصاص والنفاذية الضوئية وتقدير فجوة الطاقة وسمك الشرائح للطبقة الرقيقة ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة.

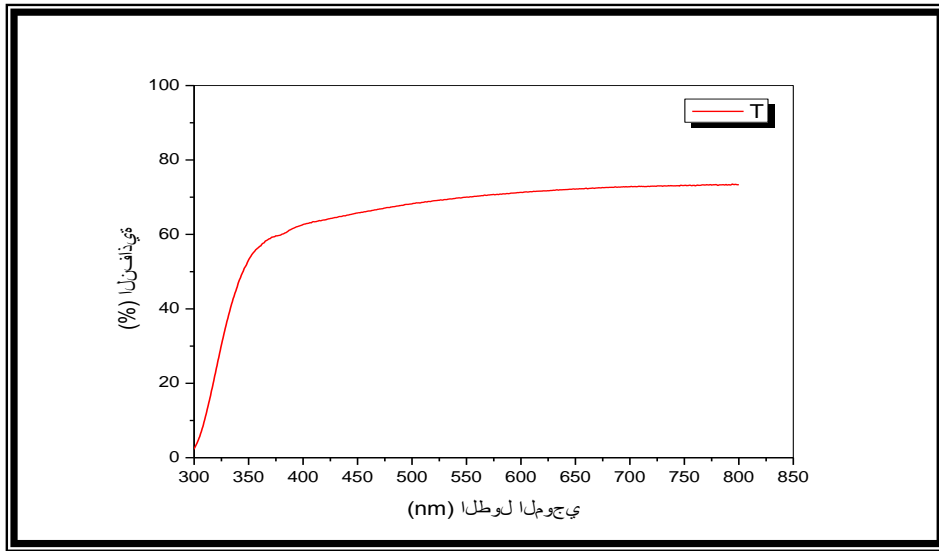
تسبب الطاقة الممتصة للضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقات الرقيقة مما يسمح بانتقال الإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى، تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350-800) nm والأشعة فوق البنفسجية في المجال بين (200-350) nm [5-6]. ولتحقيق هذه الدراسة تم استخدام جهاز (Shimadzu 1800) مضاعف الحزمة الذي يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن-الديتريوم) كما هو موضح في الشكل (5.III).



الشكل (5.III) : يوضح رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال الفوق بنفسجي و المرئي [7].

حيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي من أجل تحديده، وبعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طولاً موجياً معيناً، توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) والأخرى تمر عبر عينة مرجعية تكون عادة من الزجاج لأنه يمتص الضوء في المجال الطيفي، ثم بعدها توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها كما هو مبين في الشكل التالي (6.III) [8-9].

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية سنتمكن من تسجيل منحنيات تبين الاختلاف النسبي للنفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية - المرئية كما في الشكل (6.III). إن إستغلال هذه المنحنيات يسمح لنا بتحديد سمك الطبقة، حافة الإمتصاص البصرية، معامل الإمتصاص، قرينة الإنكسار، فجوة الطاقة .



الشكل (6.III) : طيف النفاذية لأوكسيد النيكل بدلالة الطول الموجي بالنسبة للتركيز  $(c = 0.05 \text{ mol/l})$ .

### 2.2.1.III تحديد معامل الإمتصاص $(\alpha)$ :

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الإمتصاص  $\alpha$  ومعامل الإخماد  $k$  للطبقات الرقيقة وذلك بإستخدام علاقة (بوجي- لامبارت-بير) Bouguer-Lambert-Beer أو ما يسمى بقانون (بير) Beer والذي يعطى بالعلاقة التالية [8]:

$$2.III \quad \dots\dots\dots T = \exp(-\alpha \cdot d)$$

حيث :

$\alpha$  : معامل الإمتصاص  $\text{cm}^{-1}$

$d$  : سمك الطبقة الرقيقة  $\text{nm}$

في حالة أخذنا النفاذية (T%) فإن معامل الإمتصاص ينتج كالتالي:

$$3.III..... \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T\%}\right) = \alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

أما معامل الإخماد يعطى بالعلاقة التالية :

$$4.III..... k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots$$

هذه العلاقة تقريبية ناتجة بإهمال تفاعلات الضوء (الانعكاس) عن الوجوه: الهواء والطبقة، الهواء والركيزة وأخيرا الطبقة والركيزة  
[10].

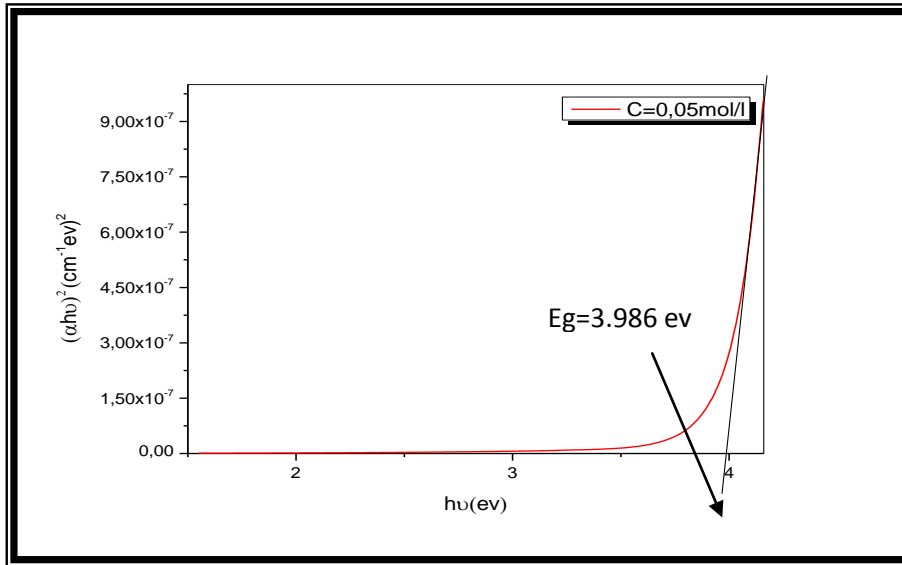
### III.2.1.3 تحديد فجوة الطاقة (E<sub>g</sub>) :

في مجال الإمتصاص العالي ( $\alpha > 100^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) فإنه توجد فجوة طاقة مباشرة كما في الأكاسيد الشفافة الناقلة، والعلاقة التي تربط معامل الإمتصاص وفجوة الطاقة تسمى بعلاقة Tauc [11-12] والتي تعطى كالتالي:

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

حيث B: ثابت و E<sub>g</sub>: تحدد عتبة الإمتصاص.

إن معرفة سمك طبقة رقيقة d يمكننا من تحديد معامل الإمتصاص  $\alpha$  من أجل كل قيمة من النفاذية التي تتوافق مع طاقة (hν) وعن طريق مسح كل مجال طاقة يتم رسم  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة طاقة الفوتون (hν) كما هو موضح في الشكل (III.7).



الشكل(III.7): منحني يمثل تحديد فجوة الطاقة من خلال تغيرات (αhν) وفقا لتغيرات الطاقة (hν)



تكمُن أهمية التمثيل البياني ل  $(\alpha hv)^2$  بدلالة طاقة الفوتون الموضح في الشكل (7.III) في تحديد فجوة الطاقة للطبقة الرقيقة ويتم ذلك بأخذ الجزء الخطي من هذا البيان ورسم المماس في هذا المجال، حيث تقاطع مماس هذا المنحنى مع محور الطاقة يعطي فجوة الطاقة.

### 3.1.III الخصائص الكهربائية:

تسمح دراسة الخصائص الكهربائية بإعطاء الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة ومن بين هذه الثوابت المقاومة الكهربائية.

#### 1.3.1.III جهاز قياس الناقلية:

يسمح جهاز قياس الموصلية بقياس المواد التي تتراوح مقاومتها بين  $(10^{14} - 10^3 \Omega)$  وله معامل تصحيح قيمته 10.09.

يعتمد مبدأ عمله على تشغيله أولاً ثم نقوم بضبط الزمن عند 60 s والجهد عند 10 v وبعدها يتم وضع الأسطوانة التي تحتوي على قطبين يكون شكلها دائري على الشريحة بشكل عمودي مع الضغط قليلاً بهدف مرور التيار ليتم بعدها قياس المقاومة والمقاومة السطحية. الشكل (8.III) يوضح جهاز قياس الموصلية.



الشكل (8.III): يوضح جهاز قياس الناقلية (Hiresta-UX).

### خاتمة:

مجمِل الدراسة في هذا الفصل كانت حول تقنيات وصف الطبقات الرقيقة، ومن بين هذه التقنيات التي إعتمدت على تحديد أغلب الخصائص المتعلقة بالطبقات الرقيقة تحليل الأشعة فوق البنفسجية لتبرز الثوابت المتعلقة بالخصائص الضوئية، جهاز الأشعة السينية لتعيين الثوابت البنوية، وجهاز قياس الناقلية لمعرفة المقادير الكهربائية، وسوف نتطرق في الفصل الأخير إلى التقنية المستعملة في عملنا والمتمثلة في الرش الكيميائي الحراري.

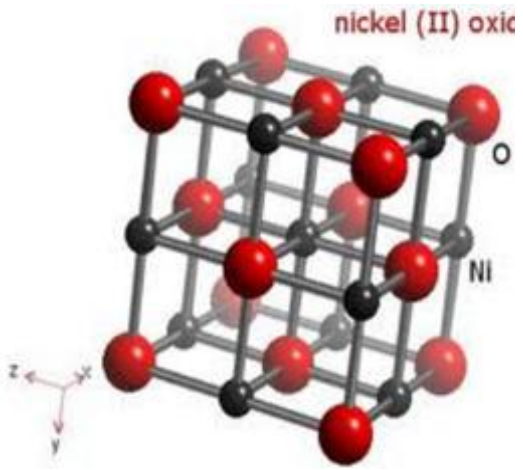
## المراجع

- [1] ردينة صديق عبد الستار الدليمي "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Ni<sub>(1-x)</sub> Zn<sub>x</sub> O) المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري رسالة بكالوريوس علوم الفيزياء بكلية العلوم-جامعة ديالى.
- [2] D.C. Altamirano, G. Torres, R. Castanedo, O. Jimeuz, J. Marquez and S.Jimenez,"Influence of the Al content on the optical properties of ZnO thin films obtained by the sol-gel technique",Superficies, vol. 13, P. 66,(2001).
- [3] k. Alexander,"X-Ray Diffraction Procedures for polycrystalline and Amorphous Material"John Wiley and sons,(1974).
- [2] أحمد أمين سليمان، أحمد فؤاد باشا وشريف أحمد خيرى، "فيزياء الجوامد"، مطبعة الفكر العربي (2000).
- [5] H. Villavicencio Garica, M.Hernandez Vélez,O.Sanchez Garrido, J.M.Martinez Duart,J. Jiménez, "CdS doped-MOR type zeolite characterization ",Solid State Electronics,Vol.43,N.6,P. 1171-1175,1999.
- [6] G. Huertas, Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium,Thèse de doctorat, université de Bordeaux,2006.
- [7] F.HADJERSI ,"Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF ; Effet du recuit ", Université ferhat Abbas de Sétif,2011.
- [8] Frank A.Settle, Prentice Hall, Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, U.S.A,1997.
- [9] R. JURGEN,MEYER-ARENDT,Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition,Published by Prentice-Hall Inc, 1995.
- [10] D. MENCARAGLIA, "Influence de l'hydrogène sur les propriétés de transport électronique, la densité et la cinétique des états profonds dans le silicium amorphe élaboré par pulvérisation cathodique", Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque, Thèse de doctorat d'état,paris VI , (1987).

---

[11] T.Gungor, H.Tolunary. Drift mobility measurements in a-SiN<sub>x</sub>:H .Journal of Non-Crystalline Solids.vol 282, 197–202,2001.

[12] T.Gungor, H.Tolunary,Effects of Substrate Temperature on Properties of a-SiN<sub>x</sub>:H Films ,J Phys.Vol. 26,p. 269–275, 2002.



الجزء العملي

## الفصل الرابع:

### تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

## مقدمة:

تعتمد خصائص الطبقات الرقيقة على إختيار المواد التي تدخل في تحضيرها وعلى التقنية المستعملة في ترسيب هذه المواد. وعلى هذا الأساس سوف نبرز في هذا الفصل تقنية الرش الكيميائي الحراري المستخدمة في تحضير الطبقات الرقيقة وكذلك كيفية تحضير طبقات رقيقة لأكسيد النيكل بإستعمال هذه التقنية ثم نتطرق الى دراستها بواسطة تقنيات تسمح بتحديد خصائصها البنيويّة، الضوئية والكهربائية.

## 1.IV نظام الترسيب بالرش الكيميائي الحراري:

تم تحقيق التركيب التجريبي لتقنية الرش الكيميائي الحراري في مخبر الإشعاع والبلازما وفيزياء السطوح وذلك بإستعمال الجهاز المخصص لهذه التقنية بهدف الحصول على طبقات رقيقة متجانسة من أكسيد النيكل. الشكل (1.IV) يوضح جهاز الترسيب بالرش الكيميائي الحراري المستخدم في عملنا.

تتمثل أساسيات عناصر هذا الجهاز في:

-الركيزة-

-السخان الكهربائي-

-المرذاذ-

-المزدوج الحراري-



الشكل (1.IV): يوضح منظومة التحلل الكيميائي الحراري.

## 2.IV تحضير الأغشية الرقيقة :

1.2.IV تنظيف القواعد الزجاجية :

القواعد المستخدمة مصنوعة من الزجاج مساحتها  $(7.2 \times 5.2 \text{ cm}^2)$  ، تمر عملية تنظيفها بعدة مراحل لضمان دقة التنظيف.

حيث تغسل الشرائح الزجاجية بماء ثنائي التقطير للتخلص من العوالق ثم توضع بعدها في دورق يحوي كحول الأستون لإزالة أي آثار دهنية وبعدها يتم تجفيفها تمهيدا لحفظها بحافظات مناسبة بعد حساب وزن كل قاعدة وتسجيله على الحافظة الخاصة بها.

3.IV تحضير المحلول:

1.3.IV تحضير محلول نترات النيكل:

حضرت أغشية (NiO) من محلول نترات النيكل  $\text{Ni}(\text{NiO}_3)6\text{H}_2\text{O}$  ، وهي عبارة عن مادة صلبة ذات لون أخضر كئناها المولية ( $M=290,87\text{g/mol}$ ) ، ويمكن التعرف على وزن نترات النيكل الواجب خلطها في حجم  $v=30\text{ml}$  من الماء ثنائي التقطير لتحضير محاليل تراكيزها المولية  $C_1, C_2, C_3, C_4$  تساوي على التوالي (0.05، 0.1، 0.15، 0.2) بإستخدام العلاقة التالية :

$$m = M.C.V \dots\dots\dots 1.IV$$

حيث : m : كتلة نترات النيكل وحدتها (g).

M : الكتلة المولية وحدتها (g/mol).

V : حجم المحلول وحدتها (ml) .



الشكل (2.IV) : صورة لخطوات تحضير المحلول.

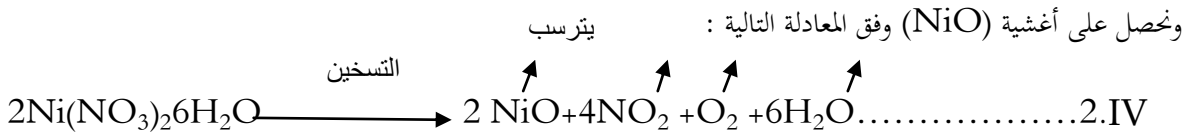
وزن نترات النيكل الواجب إذابتها في 30ml من الماء المقطر هو ( $m=0,436\text{g}$ ) للحصول على محلول تركيزه المولي ( $0.05\text{mol/l}$ )، ويسخدم مغلاط مغناطيسي تضبط درجة حرارته ما بين ( $60-80 \text{ C}^0$ ) خلط المحلول لمدة 10 دقائق

للتأكد من عدم وجود الرواسب ولضمان الذوبان التام وللحصول على المحلول المطلوب . الجدول (3.IV) يوضح كمية المادة المقابلة لكل تركيز.

الجدول (3.IV) يوضح كمية المادة المقابلة لكل تركيز .

0.2	0.0.15	0.1	0.05	التركيز (ml/l)
1.745	1.300	0.872	0.436	الكتلة (g)

يوضع بعدها المحلول في (حاوية زجاجية أو المرذاذ) ثم نقوم بعملية الرش بسرعة معينة وبفعل ضغط الهواء سيتحول الى رذاذ يسقط على القاعدة الزجاجية وبتأثير حرارة هذه الأخيرة تتبخر جميع المركبات غير المرغوب فيها وترسب مادة أكسيد النيكل على هذه القاعدة وتكون ذات لون أسود.



#### 4.IV العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة :

##### 1.4.IV درجة حرارة القاعدة:

بحيث يجب أن تبقى ثابتة طوال مدة الترسيب من دون محاولة تقليلها أو زيادتها لأن ذلك يؤدي الى تشوه الغشاء ومن خلال التجربة وجد أن درجة الحرارة (450 C<sup>0</sup>) هي الدرجة المناسبة لهذه التجربة.

##### 2.4.IV المدة الزمنية للرش :

في تحضير الأغشية المطلوبة قمنا بضخ حجم 30ml من المحلول في زمن قدره 10 min ثم نأخذ فاصل زمني لمدة 2s بين كل نبضتين ثم نستمر في عملية الرش مرة أخرى، حيث لا بد أن لا تكون عملية الرش على القواعد الزجاجية دفعة واحدة تجنبا لبرودتها. ويعاد بعدها الرش بعد فاصل زمني بسيط حتى تلتفظ الشريحة على درجة حرارتها.

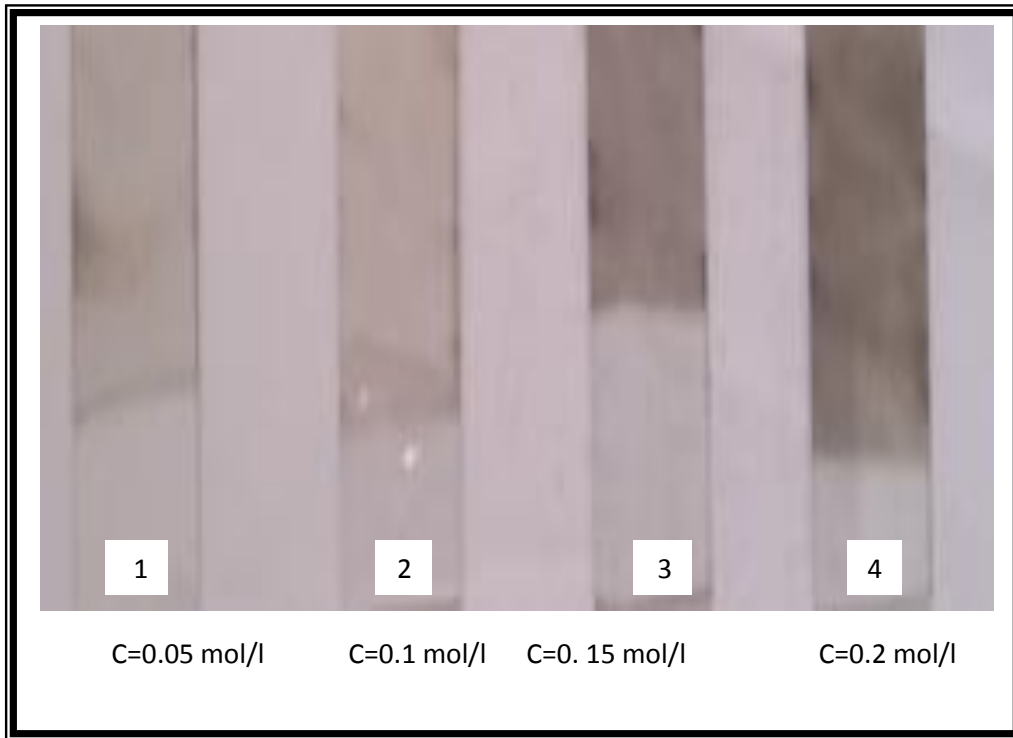
##### 3.4.IV المسافة :



للحصول على أفضل النتائج يجب أن يكون الارتفاع بين القاعدة الزجاجية الموضوعة على المسخن الكهربائي والمرذاذ ثابت حتى نتفادى تأثير تغيير المسافة على النتائج التجريبية [1].

#### 5.IV ترسيب الأغشية الرقيقة:

توضع القواعد الزجاجية على السخان الكهربائي حتى تصل درجة الحرارة (  $450\text{ C}^0$  ) ثم نقوم برش المحلول بحجم 30ml وبتراكيز مختلفة. وبعدها نقوم بغلق السخان الكهربائي ونترك القواعد الزجاجية فوفه حتى تصل الى درجة حرارة الغرفة. النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل (4.IV).



الشكل (4.IV): صورة الأغشية الرقيقة المتحصل عليها بعد عملية الترسيب.

\*ملاحظة:

نلاحظ طبقات رقيقة ذات لون أسود حيث تتزايد قوامتها كلما زاد التركيز.

## 6.IV النتائج التجريبية وتفسيرها:

### 1.6.IV تحديد خصائص الطبقات الرقيقة:

#### 1.1.6.VI الخصائص البنيوية :

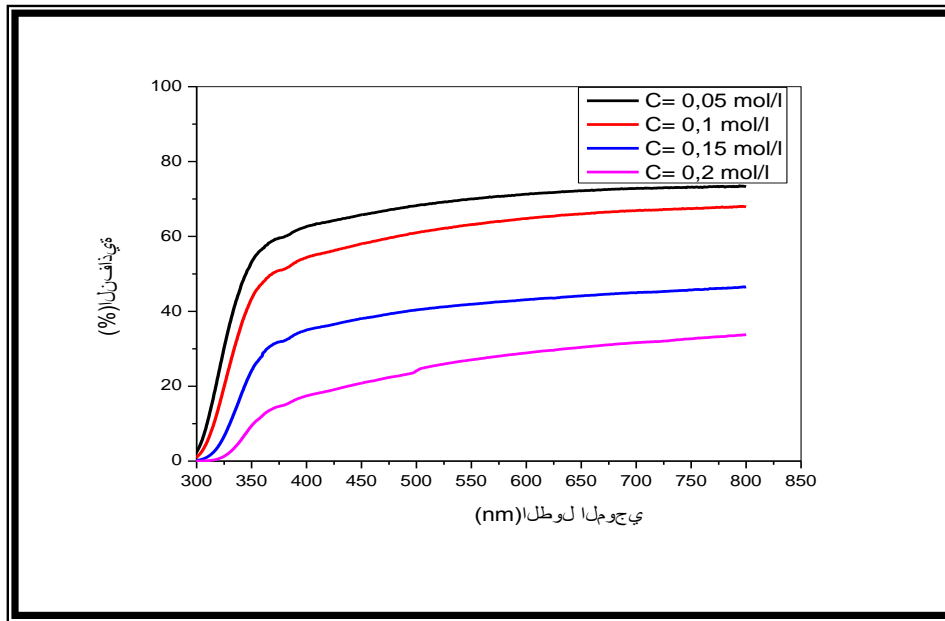
تتم دراسة الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة المكونة من أكسيد النيكل عن طريق جهاز إنعراج الأشعة السينية الذي يسمح لنا بمعرفة العديد من المقادير البنيوية.

#### 1.1.1.6.VI أطيف الأشعة السينية :

لم تظهر لنا النتائج لأن الطبقات الرقيقة غير متبلورة بشكل جيد . وبغرض الحصول على الخصائص البنيوية لهذه الطبقات قمنا بعملية المعالجة الحرارية لها وذلك بإدخالها للفرن وتعريضها لدرجة حرارة  $650\text{ C}^0$  ثم تركناها لمدة 30 دقيقة، ثم نوقف عملية التسخين، ونترك الطبقات الرقيقة لتبرد وبعدها نقوم بإدخالها لجهاز الأشعة السينية ولكن لم نتحصل على النتائج المطلوبة.

#### 2.1.6.VI الخصائص الضوئية :

تعتمد دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث تسمح لنا بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات. وتحدد الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة بقياس تغيرات النفاذية تبعاً لتغيرات الطول الموجي كما هو موضح في الشكل (5.IV).



الشكل (5.IV): أطيف النفاذية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل بالتركيز المختلفة المعطاة

\*تفسير المنحنى:

يمثل الشكل (5.IV) طيف النفاذية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل بقيم التراكيز المعطاة ( $c = 0.2, 0.15, 0.1, 0.05$ ) حيث نلاحظ من خلال هذه الأطياف أن الطبقات الرقيقة ذات التراكيز العالية تتميز بالنفاذية القليلة بحيث كلما زاد التركيز تقل النفاذية .

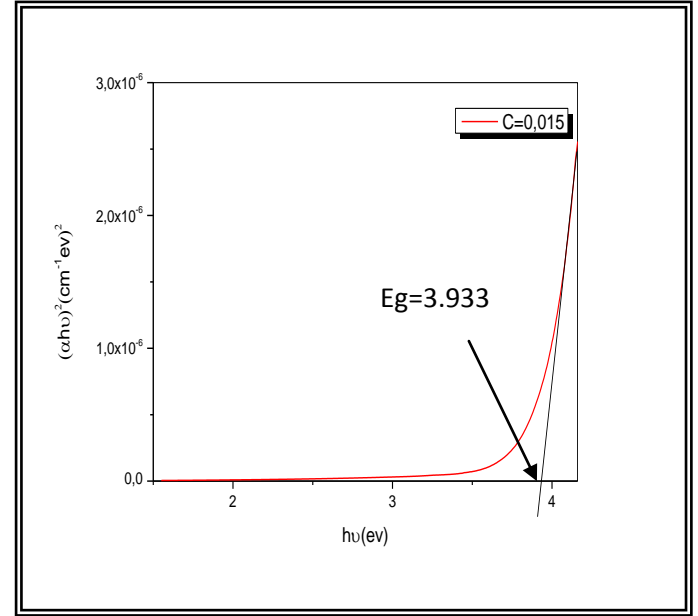
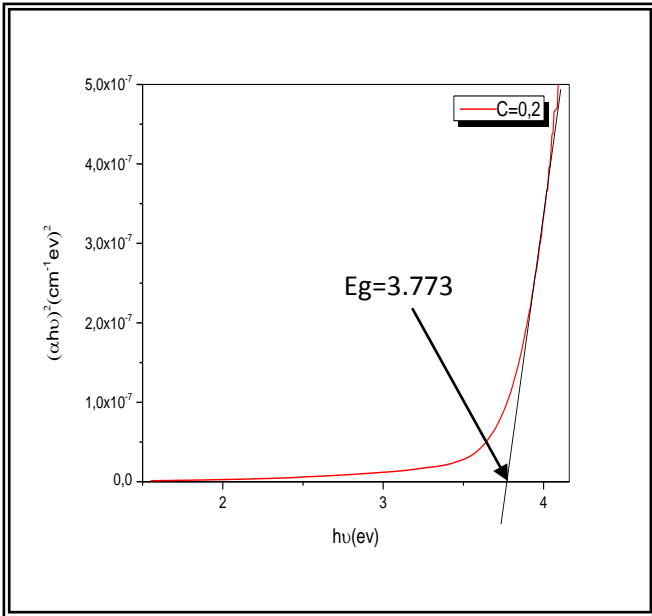
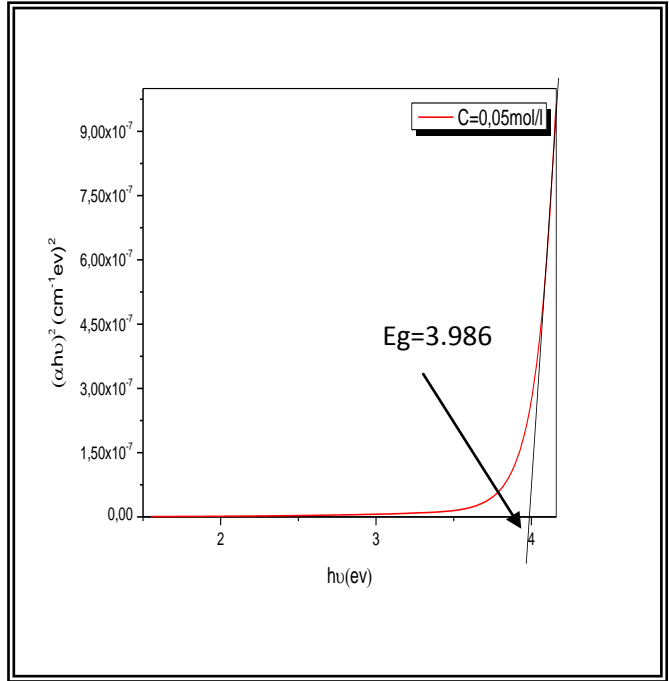
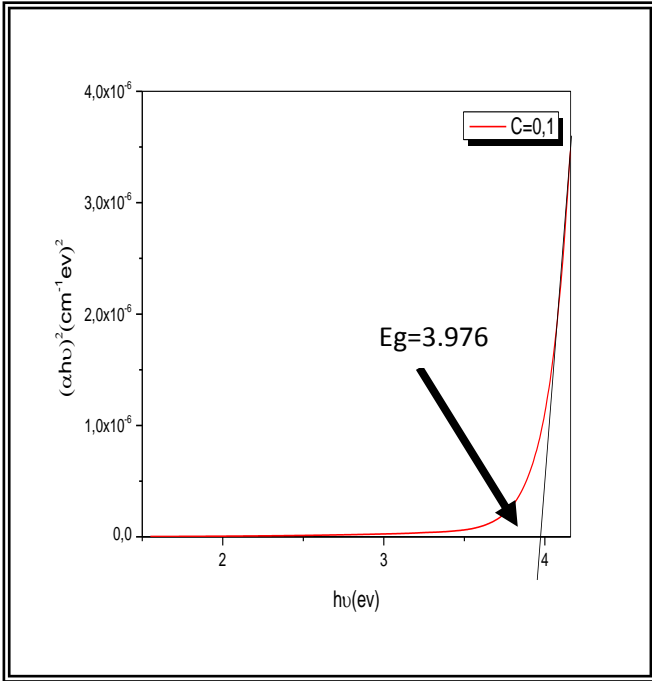
كما نلاحظ أن نسبة النفاذية تبلغ 47% عند التركيز  $0.15 \text{ mol/l}$  ، وعند التركيز  $0.2 \text{ mol/l}$  تساوي 26% ، في حين تم الحصول على أحسن نفاذية لطبقات أكسيد النيكل التي تساوي 67% عند التركيز  $0.05 \text{ mol/l}$  ويمكن تفسير هذا بأنه كلما زاد التركيز يزيد تكاثف الذرات.

كما نلاحظ أنه كلما زاد التركيز تقل النفاذية، وهذا راجع الى عامل السمك إذ يلعب دورا كبيرا وفعالاً، بحيث كلما زاد التركيز يزداد السمك ويزيادة سمك الأغشية تقل النفاذية ويرجع السبب إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى زيادة الإمتصاص البصري وبذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء ، أي ناشئ عن الزيادة في عدد الذرات (الإلكترونات)، مما يزيد من عدد الفوتونات الممتصة لكي تنتقل هذه الإلكترونات من مستوى طاقة أقل إلى مستوى مستوى أعلى. وكذلك هناك عامل مهم والمتمثل في العيوب السطحية وخشونة السطح فإنهما يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط وبالتالي نقصان نفاذيو الأغشية المحضرة. وتحدث زيادة النفاذية تدريجياً نحو الأطوال الموجية الطويلة إلى أن تثبت تقريباً وذلك لأن إمتصاصية NiO للفوتونات الساقطة تقل بزيادة الطول الموجي [2].

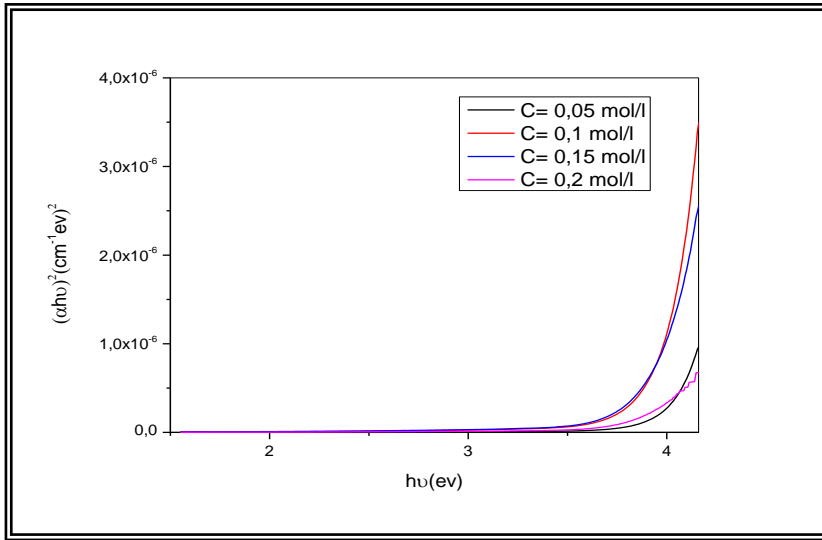
\*أحسن قيمة للنفاذية (67%) هي تلك التي تقابلها أقل قيمة للتركيز أي عند  $c=0.05 \text{ mol/l}$

#### VI.1.2.1.6 تحديد فجوة الطاقة :

يتم تحديد فجوة الطاقة إنطلاقاً من رسم العلاقة بين  $(\alpha h\nu)^2$  وطاقة الفوتون الساقطة  $(h\nu)$  وبرسم مماس للجزء المستقيم للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ، إذ تمثل نقطة التقاطع هذه قيمة فجوة الطاقة للإنتقالات المباشرة المسموحة، كما هو موضح في الأشكال (6.IV) التالية.



الأشكال (6.IV): يوضح قيم فجوة الطاقة لطبقات أكسيد النيكل بالنسبة لكل تركيز.



الشكل (7.IV): توضيح عرض فجوة الطاقة للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل بنسب مختلفة من التراكيز.

يعرض الشكل (7.VI) تحديد فجوة الطاقة للطبقات الرقيقة المكونة من أكسيد النيكل بالنسب المعطاة، حيث نلاحظ من خلال هذا البيان تناقص قيمة فجوة الطاقة مع زيادة التركيز، هذا التناقص الحاصل يكون ناتج عن زيادة في حجم الحبيبات لأن زيادة حجم هذه الأخيرة تؤدي إلى تناقص فجوة الطاقة.

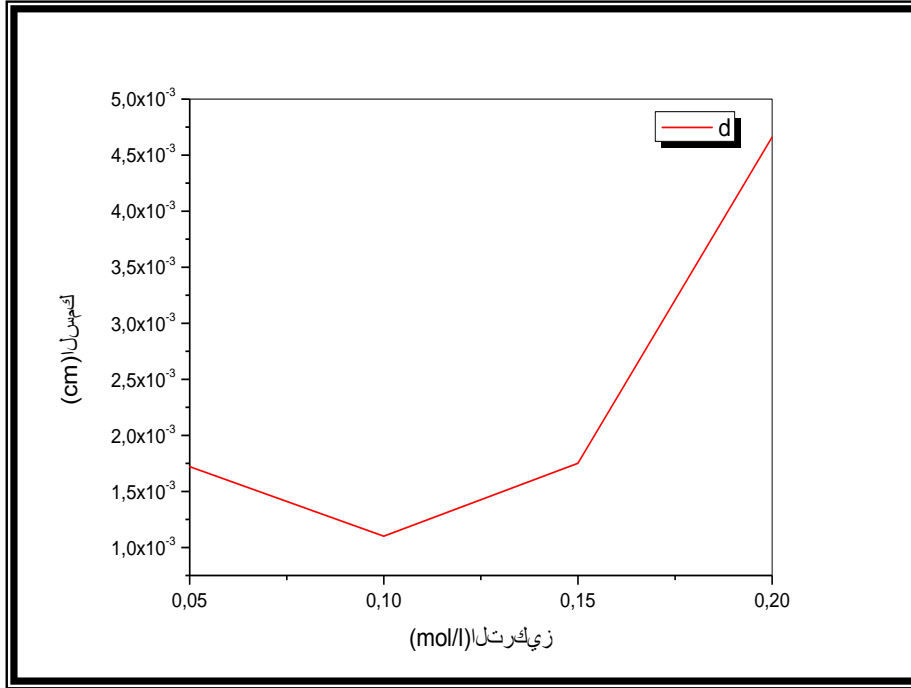
العلاقة المعتمدة في حساب السمك في حالة وجود التركيز هي كالآتي:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho A} \implies d = \frac{m_{Ap} - m_{AV}}{\frac{m}{V} A} \dots \dots \dots (3.VI)$$

الجدول (8.IV) يوضح قيم السمك لأغشية أكسيد النيكل المحضرة المقابلة لكل تركيز:

السمك (d) cm	التركيز (c) mol/l
$1,72 \cdot 10^{-3}$	0.05
$1,10 \cdot 10^{-3}$	0.1
$1,75 \cdot 10^{-3}$	0.15
$4,66 \cdot 10^{-3}$	0.2

المنحنى (9.IV) يوضح تغيرات السمك بدلالة التركيز.



المنحنى (8.IV): يوضح تغيرات السمك بدلالة التركيز المولي.

\*تفسير المنحنى:

نلاحظ من خلال المنحنى أنه كلما زاد التركيز يزيد السمك ما عدا عند التركيز 0.05 mol/l يكون السمك تقريبا 1.72 cm ثم ينخفض عند التركيز 0.10 mol/l حيث نفس ذلك الانخفاض بعدم تجانس الطبقات المحضرة في حين زيادة السمك بزيادة التركيز تعود الى زيادة عدد ذرات أكسيد النيكل.

#### 3.1.6.IV الخصائص الكهربائية:

تغطي الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل بإهتمام كبير من طرف الباحثين وذلك لما تحمله من خصائص كهربائية جيدة، التي تستغل في العديد من التطبيقات الصناعية. ومن بين هذه الخصائص نذكر على وجه الخصوص الناقلية الكهربائية، المقاومة الكهربائية.

تحدد مقاومة الطبقة الرقيقة إنطلاقا من قيمة المقاومة السطحية ( $R_{SH}$ ) وفق المعادلة الآتية [3]:

$$\rho = R_{SH} \cdot d \dots \dots \dots (4.IV)$$

حيث:

$R_{SH}$ : تمثل المقاومة السطحية للطبقة الرقيقة.

d : سمك الطبقة الرقيقة .

أما الناقلية الكهربائية فتعطى بالعلاقة الآتية::

$$\sigma = qn\mu = \frac{1}{\rho} \dots\dots\dots(5.IV)$$

حيث:

q : تمثل الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

n : كثافة حاملات الشحنة.

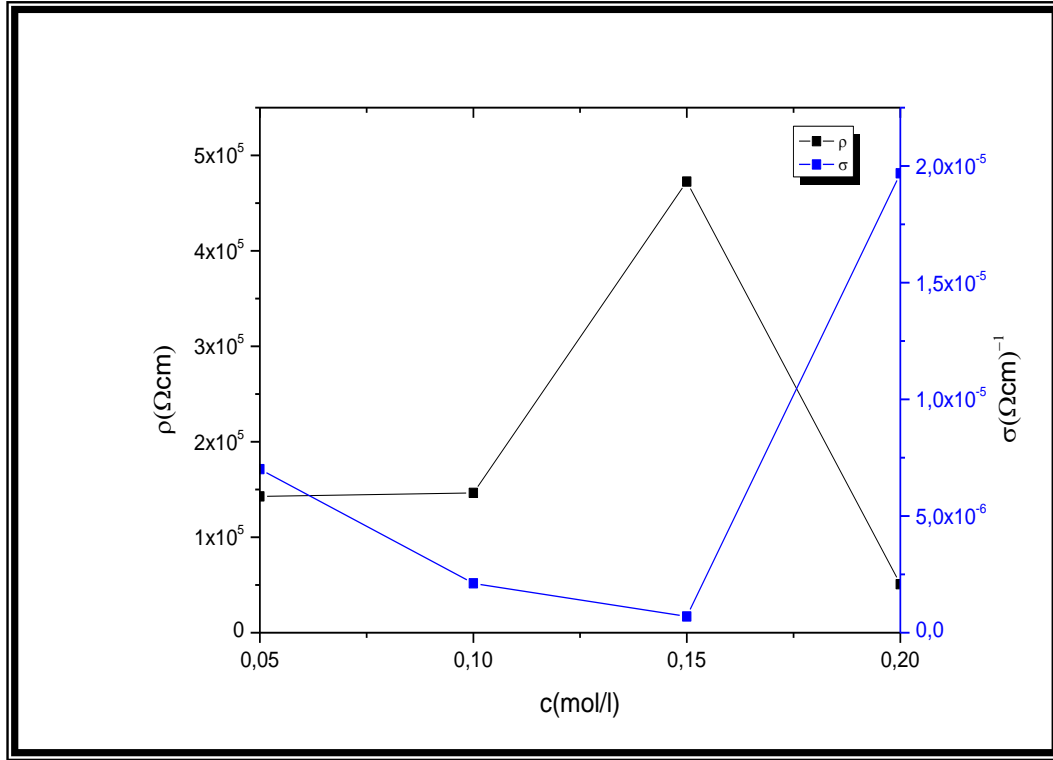
$\mu$  : حركية حاملات الشحنة.

وتعطى وحدة الناقلية الكهربائية ب  $(\Omega. cm)^{-1}$ .

الجدول (10.IV) يلخص أهم المقادير التي تجسد حساب الخصائص الكهربائية.

الناقلية $(\Omega. cm)^{-1}$	المقاومية $\rho(\Omega. cm)$	المقاومة السطحية $R_{SH} (\Omega/\square)$	التراكيز c(mol/l)
$7,0047.10^{-6}$	142760	$8,30.10^7$	0.05
$69135.10^{-7}$	146433	$1,33.10^8$	0.1
$21164.10^{-6}$	472500	$2,70.10^8$	0.15
$19687.10^{-5}$	50794	$1,09.10^7$	0.2

تمكننا النتائج المتمثلة في قيم المقاومة السطحية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل بالتراكيز المعطاة المدرجة في الجدول (8.IV) بصياغتها على شكل منحني والموضح في الشكل (9.IV).



الشكل (9.IV): تغير المقاومة الكهربائية والناقلية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل تبعاً لتغير التركيز المولي

يمثل الشكل (9.IV) تأثير التركيز المولي على المقادير الفيزيائية المحسدة في المقاومة والناقلية الكهربائي، حيث نلاحظ من خلال هذا المنحنى أن الناقلية الكهربائية تأخذ أكبر قيمة لها في أكبر قيمة للتركيز وذلك ربما يرجع إلى عدد مناسب من الشحنات الحرة التي تعمل على زيادة الناقلية وبالتالي الحصول على أدنى قيمة للمقاومية والتي تتزايد عكس مسار الناقلية إلى غاية التركيز 0.05 mol/l ثم تشهد الناقلية تزايداً على مرحلتين إلى غاية التركيز 0.05 mol/l يرافقه تناقصاً منطقياً في المقاومة وربما يعود هذا إلى نقصان السمك والذي يسهل من حركة الشحنات الحرة أو لعدم تجانس الطبقات.

من المنحنى نستخلص أن قيمة التركيز المثلى هي 0.20 mol/l وهي القيمة الموافقة لأعلى قيمة للناقلية الكهربائية وأدنى قيمة للمقاومية.

خاتمة :

تجسدت دراستنا في هذا الفصل حول الإجراءات التجريبية المستعملة في تحضير طبقة رقيقة من أكسيد النيكل بتركييزات مختلفة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري وكذلك التقنيات المستخدمة في تحديد خصائص هذه الطبقات والمتمثلة في البنيوية والضوئية والكهربائية. فمن خلال دراستنا الضوئية تبين لنا من خلال أطيف النفاذية للطبقات الرقيقة أن هذه الأخيرة تمتلك شفافية عالية



في المجال المرئي. في حين أن الدراسة الكهربائية بينت لنا أن هذه الطبقات لها أحسن قيمة للنفاذية (67 %) وهي تلك التي تقابلها أقل قيمة للتركيز أي عند  $c=0.05\text{mol/l}$  وتمتلك ناقلية كهربائية جيدة عند التركيز  $0.20\text{ mol/l}$ .

## المراجع

- [1] ردينة صديق عبد الستار الدليمي "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Ni<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>O) والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري" رسالة بكالوريوس علوم الفيزياء بكلية العلوم- جامعة ديالى .
- [2] أحمد أمين سليمان، أحمد فؤاد باشا وشريف أحمد خيرى، "فيزياء الجوامد" ، مطبعة الفكر العربي (2000).
- [3] حريز منال "دراسة الخصائص البنوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية" مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة الوادي .

خلاصة عامة

### خلاصة عامة:

شهد مجال تطبيق الطبقات الرقيقة تقدماً ملحوظاً، وذلك لتنوع الأساليب المستخدمة في عملية تحضيرها، ويرجع ذلك إلى تعدد تقنيات الترسيب المستعملة والتي من بينها الترسيب بالرش الكيميائي الحراري.

تم في هذا العمل عرض عموميات حول الأكاسيد الشفافة الناقلة التي تمتلك فاصل طاقي يتغير ما بين 3.1 إلى 4ev بالإضافة إلى تميزها بشفافية عالية، وقد خصصنا الدراسة على أكسيد النيكل الذي يندرج ضمن عائلة الأكاسيد الشفافة الناقلة من النوع p، كان هذا في الفصل الأول. أما في الفصل الثاني قمنا بتوضيح تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة للأكاسيد الشفافة الناقلة بنوعها الفيزيائية والكيميائية التي إندرجت من خلالها تقنية الرش الكيميائي الحراري التي إعتدناها في دراستنا من أجل تحضير طبقات رقيقة إنطلاقاً من محلول نترات النيكل، ثم تطرقنا إلى التقنيات التي تصف مميزات هذه الطبقات والتي تضم جهاز الأشعة السينية، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية وأخيراً جهاز قياس الموصلية، ثم إنتقلنا بعدها إلى التركيب التجريبي الذي إعتدنا عليه في بحثنا، ثم تطرقنا إلى تحضير الطبقات الرقيقة يليها تحضير محلول نترات النيكل ثم تعرفنا على العوامل المؤثرة على تحضير الطبقات الرقيقة، إنتقلنا بعدها إلى تحديد خصائص الطبقات الرقيقة، حيث جسدت دراسة الخصائص الضوئية لهذه الطبقات في جهاز التحلل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية لها حيث سمحت لنا هذه المطيافية من تحديد طيف النفاذية لهذه الطبقات حيث تم الحصول على أفضل نفاذية % 67 التي يقابلها التركيز 0.05 mol/l. كما قمنا بتحديد الفاصل الطاقي لهذه الطبقات وذلك من خلال بيان تغيرات  $(ahv)^2$  وفقاً لمغيرات  $(hv)$  فلاحظنا أن هذه القيم تتناقص كلما زاد التركيز، وبعده قمنا بدراسة تأثير زيادة التركيز على سمك الطبقات الرقيقة بحيث كلما زاد التركيز يزيد السمك.

وأخيراً درسنا الخصائص الكهربائية لهذه الطبقات وتم ذلك عن طريق جهاز قياس الموصلية الذي يسمح لنا من تحديد المقاوم  $\rho$  والمقاومة السطحية لهذه الأخيرة والتي من خلالها يتم حساب قيم الناقلة.

### المخلص:

تمكنا في هذا العمل من تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل بتركيز مختلفة (  $C=0.05,0.1,0.15,0.2 \text{ mol/l}$  ) بواسطة تقنية الرش الكيميائي عند درجة حرارة  $450\text{C}^\circ$ ، فمن خلال دراستنا الضوئية تبين لنا من خلال أطياف النفاذية للطبقات الرقيقة أن هذه الأخيرة تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي. في حين أن الدراسة الكهربائية بينت لنا أن هذه الطبقات لها أحسن قيمة للنفاذية (67%) وهي تلك التي تقابلها أقل قيمة للتركيز أي عند  $c=0.05\text{mol/l}$  وتمتلك ناقلية كهربائية جيدة عند التركيز  $0.20 \text{ mol/l}$ . أما بخصوص الخصائص البنيوية فلم نتتمكن من الحصول على النتائج المطلوبة لأن الطبقات الرقيقة غير متبلورة.

الكلمات المفتاحية: الأكاسيد الشفافة الناقلية أكسيد النيكل، تقنية الرش الكيميائي الحراري.

Dans cette étude on a préparé de films minces de NiO à différents valeurs de concentrations ( $C=0.05,0.1,0.15,0.2 \text{ mol/l}$ ) par la technique de spray pyrolyse sur le verre sous de  $450\text{C}^\circ$ , à partir de notre étude optique et de spectres de la transmittance des couches minces. nous concluons que les couches minces possèdent une grande transmittance à la lumière visible, et l'étude électrique nous a montré que ces couches aient la meilleure valeur pour la transmittance (% 67) ce qui a compensé la moins valeurs de la concentration ( $c=0.05 \text{ mol/l}$ ) et avec une bonne valeur de conductivité électrique à la concentration  $0.20 \text{ mol/l}$ . et pour les caractéristiques structurales iln'y a aucune résultat en raison de l'absence de bonne cristallisation.

Mots clé : TCO, oxyde de Nickel, techniques de spray pyrolyse.