

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء اشعاعية

من إعداد: رحمانى سليمة * واسع جهاد

بعنوان:

تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري

نوقشت يوم : 2017/ 05/ 29

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عالي	غرياني رشيد
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد (أ)	بن حميدة سفيان
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد (ب)	غربي ابراهيم
مشرف	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر (ب)	طعبوش عادل

الموسم الجامعي: 2017/2016



شكر و امتنان

الحمد لله الذي بفضلته تتم الصالحات والصلاة والسلام على سيدنا محمد وعلى آله وصحبه ومن اهتدى بهديه الى يوم الدين نتوجه بالشكر الجزيل الى ذي المنة والامتنان اولا وأخيرا : وهو القائل : " لئن شكرتم لأزيدنكم "

والحمد لله الذي وفقنا لهذا البحث وسدد خطانا

ونتقدم بخالص الشكر والتقدير الى استاذنا الفاضل " **طعبوش عادل** " على تفضله بقبول الاشراف على هذه الرسالة وعلى ما أبداه من رأي سديد وملاحظات وتوجيهات مفيدة ببارك الله في عمله وأثار طريقه الى ما فيه خير

وجعله الله هذا في ميزان حسناته

كما نتوجه بشكر الى اساتذتنا لجنة المناقشة " **عرياني رشيد** "، " **عربي ابراهيم** "، " **بن حميدة سفيان** " على تفضلهم بقبول

مناقشة هذه الرسالة وإعطائنا الملاحظات والتوجيهات السديدة

جزاهم الله عنا كل خير

نتوجه بجزيل الشكر للمشرفين على مخبر فيزياء الاشعاع والبلازما و فيزياء السطوح LRPPS

- المنصة التكنولوجية (PFT-ST) ST "مخبر الميكانيك" جامعة الإخوة منتوري قسنطينة -1

- مخبر الطبقات الرقيقة و السطوح البينية (LCMI) جامعة الإخوة منتوري قسنطينة-1

كما نتقدم بالشكر والتقدير الى كل من غرسوا فينا بذرة العلم وعلمونا مكارم الاخلاق والى اساتذة قسم "ماستر فيزياء إشعاعية"



الفهرس

I	قائمة الأشكال.....
II	قائمة الجداول.....
III	قائمة الرموز.....
1	المقدمة العامة.....

الفصل الأول :عموميات على أكسيد الزنك وأكسيد النيكل

3	مقدمة	I.
6	تطبيقات الشرائح الرقيقة (NiO و ZnO)	1.I
6	الخلايا الشمسية	1.1.I
7	التنائيات الباعثة للضوء	2.1.I
8	حساسات الغاز	3.1.I
9	المحفزات الضوئية	4.1.I
11	الدليل الموجي البصري	5.1.I
12	خواص الاكسيدين المدروسين	2.I
12	الخواص البنيوية	1.2.I
12	الخصائص البنيوية لأكسيد الزنك (ZnO)	1.1.2.I
13	الخصائص البنيوية لأكسيد النيكل (NiO)	2.1.2.I
14	الخصائص البصرية	2.2.I
14	الخصائص البصرية لأكسيد الزنك (ZnO)	1.2.2.I
14	الخصائص البصرية لأكسيد النيكل (NiO)	2.2.2.I
15	الخصائص الكهربائية	3.2.I

15	الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك (ZnO)	1.3.2.I
15	الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل NiO	2.3.2.I
16	التطعيم	3.I
18	المراجع	

الفصل الثاني : طرق الترسيب وتقنيات التحليل

22	المقدمة	II
22	الاعشيشة الرقيقة	1.II
23	طرق الترسيب وتقنيات التحليل	2.II
24	تقنية الرش الكيميائي الحراري (Spray pyrolyse)	1.2.II
26	اجزاء منظومة الرش الكيميائي الحراري	1.1.2.II
27	مبدأ طريقة الرش الكيميائي الحراري	2.1.2.II
27	مراحل تشكل غشاء رقيق	3.1.2.II
29	تحضير المحلول	4.1.2.II
30	تنظيف الركيزة	5.1.2.II
30	شروط التوضع	6.1.2.II
30	تقنيات التحليل	3.II
30	حيود الأشعة السينية (DRX)	1.3.II
32	مبدأ انعراج الأشعة السينية X	1.1.3.II
35	حساب الإجهاد	2.1.3.II
36	حجم الحبيبات	3.1.3.II
36	مطيافية الخطوط السوداء	2.3.II

39	التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية	3.3.II
39	مبدأ التقنية	1.3.3.II
41	تحديد معامل الامتصاص	2.3.3.II
42	تحديد فجوة الطاقة البصرية	3.3.3.II
43	تأثير هول	4 .II
45	المراجع	

الفصل الثالث : تحليل النتائج ومناقشتها

48	المقدمة	III
48	دراسة الخواص البلورية	1.III
48	حيود الأشعة السينية	1.1.III
50	المعاملات البنوية	1.1.1.III
54	مطيافية الخطوط السوداء	2.1.III
55	الدراسة البصرية	2.III
55	النفاذية	1.2.III
56	فجوة الطاقة الممنوعة	2.III
60	الدراسة الكهربائية	3.III
62	المراجع	

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
5	أكسيد الزنك على شكله الطبيعي و الشمولية الحرارية	(1.I)
5	البيانات المتعلقة بالمنشورات التي تم الحصول عليها من محرك البحث "SCOPUS" و براءات الاختراع من قاعدة البيانات "orbite"	(2.I)
7	الهيكل الأساسي للخلية الشمسية	(3.I)
7	يمثل مخطط لـ "LED"	(4.I)
8	رسم تخطيطي لخلية LED على أساس طبقات من أشباه النواقل.	(5.I)
9	مبدأ عمل حساسات الغاز	(6.I)
10	مبدأ تحفيز ضوئي لأشباه الموصلات	(7.I)
11	مخطط يوضح الاختلاف في قرينة الانكسار	(8.I)
12	التركيب البلوري لأكسيد الزنك	(9.I)
13	هيكل أكسيد النيكل	(10.I)
23	الطرق الفيزيائية و الكيميائية لترسيب الأغشية الرقيقة	(1.II)
25	رسم تخطيطي يوضح خطوات تصنيع الأفلام الرقيقة	(2.II)
25	رسم تخطيطي لجهاز الرش الكيميائي الحراري	(3.II)
28	مراحل تشكل الغشاء الرقيق	(4.II)
28	حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطيرة المتكونة	(5.II)
31	الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية	(6.II)
31	جهاز الأشعة السينية X	(7.II)
32	رسم توضيحي لانحراف الأشعة X على المستويات البلورية	(8.II)
33	طيف حيود (DRX) من مسحوق أكسيد الزنك المتكافئ (JCPDS 00-36-1451)	(9.II)
34	طيف حيود (DRX) من مسحوق أكسيد النيكل المتكافئ (JCPDS 01-075-0197)	(10.II)
37	تركيب تجريبي لمطيافية الخطوط السوداء	(11.II)
39	طيف m-line لأكسيد الزنك/الزجاج للوسائط TE و TM	(12.II)
40	التمثيل التخطيطي لتحليل الطيفي في المجال الفوق بنفسجي و المرئي	(13.II)
40	طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي	(14.II)
42	تحديد الفاصل الطاقوي لأكسيد الزنك	(15.II)
44	رسم يصف تأثير هول	(16.II)

44	الجهاز المستعمل لقياس تأثير هول	(17.II)
48	الطبقات الاحادية والثنائية مودعة على مساند زجاجية	(1.III)
49	مخطط حيود الاشعة السينية للأغشية: ZnO, NiO, ZNO و NZO	(2.III)
49	مخطط حيود الاشعة السينية للطبقة ZnO بالمقارنة مع بنك المعلومات الخاص بالأطوار 00-036-1451	(3.III)
50	مخطط حيود الاشعة السينية للطبقة NiO بالمقارنة مع بنك المعلومات الخاص بالأطوار 01-075-0197	(4 .III)
52	منحنى حجم البلورات للعينات المحضرة	(5.III)
53	منحنى قيم الإجهادات للعينات المحضرة	(6.III)
54	منحنى مطيافية الخطوط السوداء لطبقة أكسيد الزنك	(7.III)
55	طيف النفاذية لأغشية المحضرة بدلالة الطول الموجي	(8.III)
56	فجوة الطاقة البصرية لأكسيد الزنك	(9.III)
57	فجوة الطاقة البصرية لأكسيد النيكل	(10.III)
57	فجوة الطاقة للعينات ZNO	(11.III)
58	فجوة الطاقة للعينات NZO	(12.III)
60	رسم مختصر على الطبقتين و الانتقال الالكتروني	(13.III)
61	منحنيات التواتر بدلالة التيارات بين النقاط ab ,bc ,cd ,da	(14.III)

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
4	اعداد بعض الاكاسيد الشفافة من نوع n	(1.I)
6	الخصائص الرئيسية لأكسيد النيكل	(2.I)
14	خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل	(3.I)
15	بعض الخصائص الكهربائية لـ (ZnO)	(4.I)
16	الخصائص الكهربائية لـ NiO	(5.I)
33	قائمة قيم أكسيد الزنك	(1.II)
34	قائمة قيم أكسيد النيكل	(2.II)
51	وضعية و قيم كل من حجم البلورات و الاجهادات للشرائح الرقيقة لـ : ZnO, NiO, ZNO و NZO	(1.III)
53	قيم ثوابت الخلية للعينات ZnO, NiO, ZNO و NZO	(2.III)
58	قيم فجوة الطاقة الممنوعة	(3.III)
59	قيم فجوة الطاقة لبعض المراجع	(4.III)
61	الخصائص الكهربائية المقاسة بتأثير هول لشريحة الزنك	(5.III)

قائمة الرموز و الوحدات

الوحدة	المعنى	الرمز
eV	طاقة مستوى التوصيل	E_c
eV	طاقة مستوى التكافؤ	E_v
nm	سمك الغشاء	d
--	الامتصاصية	A
--	الانعكاسية	R
--	النفذية	T
cm^{-1}	معامل الامتصاص	α
J.s	ثابت بلانك	h
Hz	التردد	ν
eV	طاقة الفوتون	$h\nu$
eV	فجوة الطاقة	E_g
--	معامل أسي يعتمد على طبيعة الانتقال	r
--	عدد صحيح يسمى رتبة الحيود	n
dégree	زاوية براغ	θ
A°	الطول الموجي	λ
A°	المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين	d_{hkl}
A°	ثابت الشبكة	a_0
A°	ثابت الشبكة	c_0
--	معاملات ميلر	hkl
nm	معدل الحجم الحبيبي	G
Radian	عرض المنحني لمنتصف الشدة العظمى (FWHM)	B
Ω	المقاومة السطحية للطبقة الرقيقة	R_{sh}
A°	طول الموجي الأدنى للانعكاس	λ_p / λ_0
(C m ² /V.S)	الحركية الكهربائية	μ
--	الأكاسيد الناقلة الشفافة	TCO
--	عصابة النقل	BC
--	عصابة التكافؤ	BV
--	الترسيب الكيميائي للأبخرة	CVD
--	الترسيب الفيزيائي للأبخرة	PVD

المقدمة العامة

المقدمة العامة

تلعب تكنولوجيا اشباه النواقل دورا بالغ الاهمية في حياتنا اليومية ويرجع ذلك الى خواصها المميزة التي جعلتها واحدة من اهم المواد، ومن اهم اشباه النواقل نذكر على وجه الخصوص الاكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) التي تعد من المواد الاساسية التي تدخل في صناعة الطبقات الرقيقة، حيث جذبت هذه الاخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية وبحثية نذكر منها: مجال الالكترونيات، الالكترونيات البصرية، ومجال البطاريات، الكواشف و المحفزات الضوئية. [1]

بدأ العمل في مجال تحضير الاغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر اذ قام الكثير من العلماء بتحضير الاغشية الرقيقة لما لها من مكانة بارزة في البحوث النظرية والتطبيقية لفيزياء الحالة الصلبة و بفضل خاصيتها المزوجة لكونها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي بالإضافة الى ناقلية كهربائية جيدة. [2]

أكسيد الزنك (ZnO) هو مركب كيميائي شبه موصل من عائلة الاكاسيد الموصلة الشفافة من نوع II-VI ذو موصلية طبيعية من نوع n، أما بخصوص أكسيد النيكل (NiO) هو مركب كيميائي يعرف باسم "bunsénite" و هو شبه ناقل ويصنف من اهم اكاسيد المعادن الاساسية، ذو توصيلية طبيعية من نوع p، و يعتبر كل من الاكاسيد من المواد الغير سامة و متوفرة بنسبة كبيرة في الطبيعة، في الفترة الزمنية الأخيرة قام الباحثون باستعمال كل من الأكاسيد على شكل شرائح رقيقة لنقص الكمية المستعملة و تغير الخصائص الفيزيائية لاستخدامها في ميادين تكنولوجية عديدة.

أكسيد الزنك و أكسيد النيكل هما مادتين معروفتين بخصائصها، وهي واعدة في مجال التطبيقات الضوئية وتعتمد خصائصها بشكل كبير على حالة السطح و تكافؤ اكسجين البلورات، وتختلف الخصائص باختلاف في طرق الإعداد للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك و اكسيد النيكل منها الكيميائية والفيزيائية، وقد خصصنا جزء مهم من العمل لدراسة طبقات رقيقة احادية وثنائية (ZnO و NiO) من خلال تقنية الرش الكيميائي الحراري وذلك لمعرفة الخصائص البنوية، الكهربائية والضوئية لهذه الاغشية. ويقسم هذا العمل الى ثلاث فصول:

يرتبط الفصل الاول بالخصائص الفيزيائية (البنوية والكهربائية والضوئية ...) للاكاسيد الموصلة الشفافة المدروسة

(NiO و ZnO) ومجالات تطبيقه.

وخصص الفصل الثاني لوصف تقنيات الانتاج (الرش الكيميائي الحراري) وطرق التحليل المختلفة لهذه الدراسة، حيث استعملنا انعراج الأشعة السينية لمعرفة البنية البلورية، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية لقياس النفاذية، وتقنية

مطيافية الخطوط السوداء لتحديد قرينة الانكسار و السمك ،وأخيرا مفعول هول لتقييم المقاومة الكهربائية والتنقل وتركيز حاملات الشحنة.

أما الفصل الثالث والأخير نقوم بمناقشة النتائج التجريبية المتعلقة بالعينات وفقا لأسلوب الترسيب المعمول به. وفي الاخير ننهي المذكرة باستنتاجات عامة بشأن نتائج التحليل التجريبي المحصل عليها.

[1] بن عمر سارة ،دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال

الحراري ،مذكرة ماستر ،جامعة قاصدي مرياح ،2016.

[2] أسامة زيد ،دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية NiO ،مذكرة ماجستير ،جامعة ديالى ،2012.

الفصل الأول

عموميات حول أكسيد الزنك وأكسيد النيكل

I. مقدمة :

بدأ تاريخ TCO مع العالم الألماني "Karl Baedeker" في عام 1907 عندما لاحظ طبقة رقيقة شفافة وموصلة من أكسيد الكاديوم (CdO)، لكن ظهرت تقدم حقيقي في هذا النوع من الأكاسيد مع اكتشاف أكسيد القصدير (SnO_2) في عام 1931 وتطعيم هذا الأكسيد بالأنثيمون ($SnO_2:Sb$)، الكلور (Cl)، والفلور (F) في عام 1946، 1947 و 1951 على التوالي، أما في عام 1940-1950 ركزت دراسات أخرى على تطوير أكسيد الإنديوم " In_2O_3 " وأدت هذه الدراسات إلى اكتشاف أكسيد الإنديوم المطعم بأكسيد القصدير والمعروفة باسم "ITO" (إنديوم أكسيد القصدير) عن طريق "John M. Mochel" في عام 1951، وفي عام 1953 درس الخصائص البصرية والكهربائية لأكسيد الزنك من طرف العالم "E. Scharowsky"، و شهدت السنوات الأخيرة دراسة وتطوير لـ "TCO" على أساس الإنديوم و الزنك، الى ان قاموا بإعداد أكسيد الزنك مطعم بالألمنيوم لأول مرة في عام 1971 والذي أظهر خصائص مشابهة لـ "ITO". و ظهرت الأكاسيد الموصلة الشفافة المركبة مكونة من مزيج من عدة مواد (Ga, In, Zn, Cd, Sn) في سنة 1990. [1-5]

و من الطرق التي استعملت لتطوير هذه الأكاسيد "TCO" هي طريقة الرش الكيميائي الحراري ثم اتسعت اليوم هذه الطرق و تعددت لتشمل كل من الليزر النبضي و الرش المهبطي، المحلول الهلامي، بدأت دراسة TCO بشكل ملحوظ منذ اوائل 1950 م قبل ان تحمل نسبيا سنة 1970 م، ثم عرفت انتعاشا و اهتماما كبيرين سنة 1990 م، و الجدول (1.I) يلخص اعداد بعض الأكاسيد الشفافة من نوع n (1931-2003).

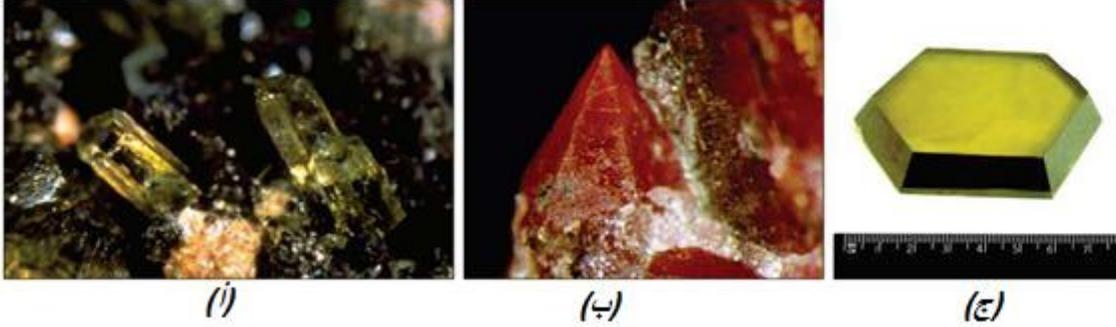
أكسيد النيكل (NiO) من أوائل الأكاسيد الشفافة من نوع p المكتشفة و كان ذلك عام 1993 من قبل "H. Sato" وآخرون وبعدها أكسيد الألمنيوم والنحاس " $CuAlO_2$ " في عام 1997 من طرف "H. Kawazoe" و زملائه، مع هذه الاكتشافات بقيت خصائص أكسيد النيكل NiO الأكثر جاذبية، حاليا الأبحاث منصبة حول الأكاسيد من نوع p، و تبقى الأكاسيد الشفافة من نوع n أكثر استعمالا في المجالات التكنولوجية و العلمية و تبقى الخيار الأحسن في مجال الكهرو بصرية بفصل خصائصها البصرية و الكهربائية . [7]

الجدول (1.I) : اعداد بعض الاكاسيد الشفافة من نوع n [1]

المادة	تقنية الترسيب	السنة
SnO ₂	الرش الكيميائي	1931
SnO ₂ : Sb	الرش الكيميائي	1946
SnO ₂ :Cl	الرش الكيميائي	1947
In ₂ O ₃	الرش الكيميائي	1950
SnO ₂ :F	الرش الكيميائي	1951
ITO	الرش الكيميائي	1951
ZnO	CVD	1953
ZnO:Al	الرداذ	1971
ITO	IBS	1976
ITO	IBS	1979
In ₂ O ₃	التبخير الحراري	1981
ITO	e-beam	1985
In ₂ O ₃ :F	CVD	1990
ZnO	التبخير الحراري بوجود غاز	1990
ITO	CVD	1991
ZnO:Al	CVD	1992
GaInSnO ₃	الإستئصال الليزري	1994
ZITO	الإستئصال الليزري	1995
ZnO:Al	Sol-gel	1998
ZnO:Al	الإستئصال الليزري	2000
ITO	IBAD	2000
ITO	الإستئصال الليزري	2002
ITO	Sol-gel	2003

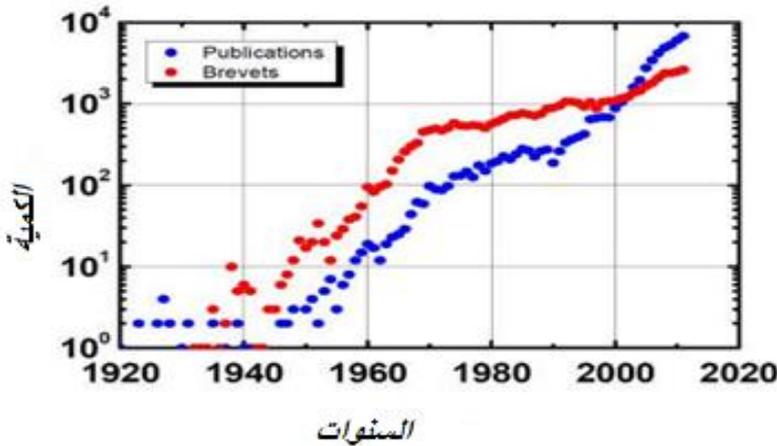
أكسيد الزنك هو مادة موجودة في شكلها الطبيعي تحت اسم "Ziniste" كما يكون على شكل مسحوق عديم الرائحة ذو

لون أبيض يميل إلى الاصفرار كما انه يملك بعض المزايا ككونه غير قابل للاحتراق او الانفجار في الحرائق (شكل 1.I). [6]



الشكل (1.I): أكسيد الزنك على شكله الطبيعي (أ.ب) و شمولية الحرارة المائية (ج) [6]

بفضل خصائص أكسيد الزنك الفيزيائية جعلته من بين أكثر اشباه النواقل استخداما، فيستخدم مثلا في توجيه الموجات الضوئية، المحولات الكهروضغطية أيضا، أجهزة استشعار الغازات، المحفزات، الأقطاب الموصلية الشفافة، الخلايا الشمسية و المكثفات... الخ [8-13]. إذ يوضح الشكل (2.I) البيانات المتعلقة بالمنشورات التي تم الحصول عليها من محرك البحث "SCOPUS" و براءات الاختراع من قاعدة البيانات "orbite". خواصه المميزة سمحت له بان يكون من المواد القليلة التي تمتاز بتعدد الوظائف و مكنت من استعماله في كثير من الوظائف [14]



الشكل (2.I): البيانات المتعلقة بالمنشورات التي تم الحصول عليها من محرك البحث "SCOPUS" و براءات الاختراع من

قاعدة البيانات "orbite"

أكسيد النيكل هو شبه ناقل معروف باسم "bunsénite"، ويصنف من أكاسيد المعادن الأساسية، يكون ذو لون أخضر ومن مصادره نيترات، الكلوريد و الآسيتات. يستخدم في العديد من المجالات التكنولوجية الكثيرة مثل البطاريات، النوافذ الذكية وحساسات الغاز وغيرها من التطبيقات والجدول التالي يوضح بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل :

جدول (2.I) : الخصائص الرئيسية لأكسيد النيكل. [27]

متوسط العدد الذري	18
متوسط الكتلة الذرية	27.35 g
الكتلة الحجمية	6.72g/c m ³
درجة حرارة الانصهار	2363K
انتالبي التشكيل في K 298	-240KJ/mol a atome

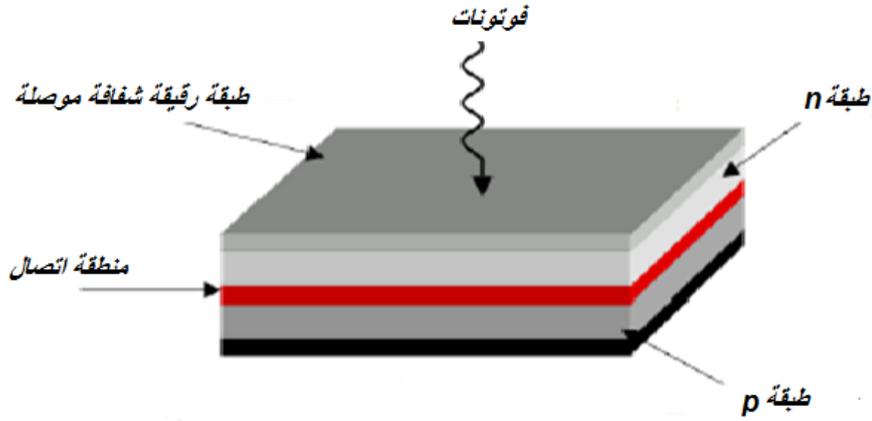
1.I. تطبيقات الشرائح الرقيقة (NiO و ZnO) :

1.1.I. الخلايا الشمسية :

نظراً للتلوث الكبير الذي يحصل في العقود الأخيرة للبيئة في معظم أنحاء الأرض، وللآثار الخطيرة لهذا التلوث على حياة الإنسان على سطح الأرض، بدأت الدول المتقدمة بالبحث منذ زمنٍ عن مصادر بديلة للطاقة تكون نظيفة وصديقة للبيئة، وهذا ما دعى العلماء إلى استخدام المصادر الطبيعية لإنتاج الطاقة جِفاظاً على البيئة، ومن هذه المصادر والتي تتوفر على مدار الساعة الطاقة الشمسية، فقد قام العلماء باختراع ما يُسمى بالخلايا الشمسية لإنتاج الطاقة الكهربائية بالاعتماد على أشعة الشمس وحدها.

فالخلايا الشمسية هي أنظمة تتكون من مواد شبه موصلة تملك القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية و يعود ذلك إلى تأثير الضوء على هذه المواد، يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتعمل هذه الطاقة على إثارة الإلكترونات الحرة في المادة فتنتقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل كما هو موضح في الشكل (3.I) لتحسن كفاءة او مردود الخلايا الشمسية من خلال دمج الافلام الرقيقة من أكسيد الزنك كشبه موصل من النوع n وذلك

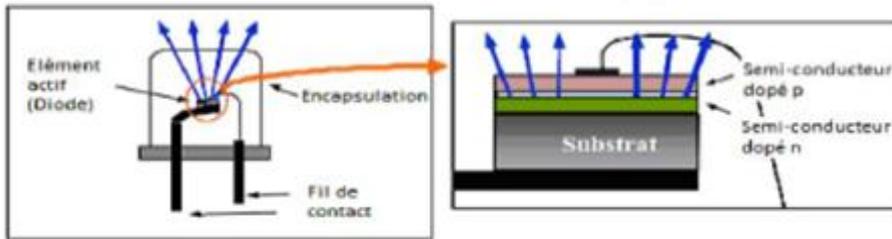
لتوسيع مساحة السطح الفعال وزيادة التفاعل مع الضوء، وعلاوة على ذلك يمكننا توسيع طيف الامتصاص للضوء من خلال تطعيم الشبه موصل بمواد نانوية وبالتالي يمكن الزيادة في كسب هذه الخلايا [16]. ويمكن أيضا تحسين المردودية من خلال تحسين الطبقة التحتية للأكسيد ذو النوع p الذي في حالتنا هو أكسيد النيكل و المنطقة البينية التي يقع فيها الانتشار.



الشكل (3.I): الهيكل الأساسي للخلايا الشمسية. [15]

1.2.1.I. الثنائيات الباعثة للضوء :

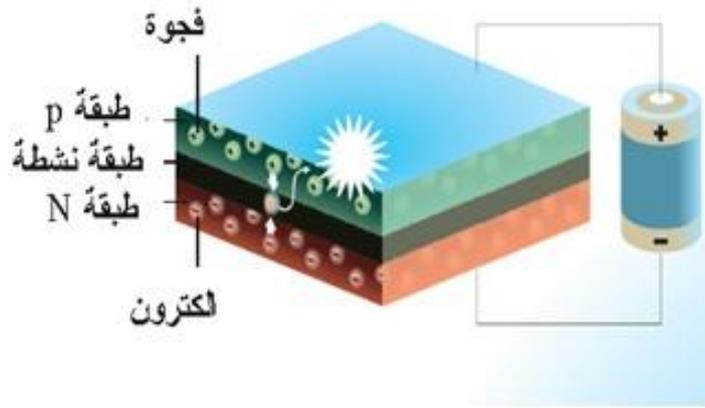
يختصر اسم الثنائي الباعث للضوء بـ "LED" وهي اول حرف من كلمات "Light Emitting Diodes"، الصمام الثنائي هو اصغر أداة مصنعة من مواد اشباه الموصلات وهذا ما يوضحه الشكل (4.I).



الشكل (4.I) : يمثل مخطط لـ "LED"

يتكون الصمام الثنائي الباعث للضوء من مواد أشباه موصلة متعددة الطبقات الشكل (5.I). في هذه الثنائيات يتم تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى جزيئات الضوء (الفوتونات) مما يؤدي إلى مكاسب في الكفاءة مقارنة مع مصادر الضوء الأخرى التي يتم تحويل معظم الطاقة الكهربائية إلى حرارة و كمية صغيرة منها فقط إلى ضوء يعني

هذا انما تعمل عكس عمل الخلايا الشمسية تماما اي يقوم بتحويل الطاقة الكهربائية الى طاقة ضوئية ، و إذ يدخل أكسيد الزنك ZnO في تطبيقات ال LED بشكل خاص تلك التي ينبعث منها الضوء الأزرق. يتميز ZnO بمزايا اهمها كونه يملك طاقة إثارة عالية 60 meV تمنحه هذه المزايا قدرة انبعاث ضوئية جيدة في درجات الحرارة العادية، الشكل (5.I) يبين أن الجهد الكهربائي يدفع الإلكترونات من طبقة N و الفجوات من طبقة P إلى الطبقة النشطة ، و هناك تتحدان فينبعث الضوء. الطول الموجي للضوء يعتمد كلياً على المادة شبه الموصلة المستخدمة. إذ أن حجم هذا الصمام صغير جداً من رتبة الميكرو او اقل.

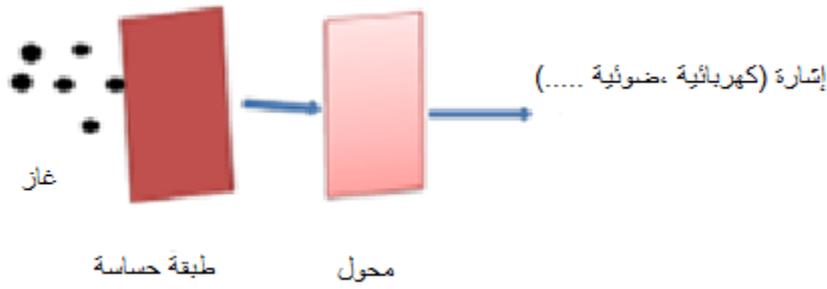


الشكل(5.I):رسم تخطيطي لخلية LED على أساس طبقات من أشباه النواقل.

3.1.I. حساسات الغاز :

التطور الصناعي الذي يشهده العصر كان السبب الرئيسي في تلوث الهواء و احتوائه على عدد كبير من المواد التي تسبب ضرراً للإنسان و البيئة ،لهذا ركزت الابحاث على كواشف الغاز لحماية البيئة. عموماً تتكون هذه الاجهزة من اشباه نواقل ،يستند الكشف على الغازات فيها الى تأثير التفاعل (غاز-صلب) و أكثر من ذلك و بشكل خاص على امتصاص جزيئات الغاز المكثفة على سطح الحساس يؤدي تكاثف هذه الجزيئات الى حدوث تفاعلات أكسدة و اختزال على السطح متسببة في تغير المقاومة الكهربائية أو خصائص ضوئية للجهاز (قرينة الإنكسار) كما هو مبين في الشكل(6.I) ، و تجدر الإشارة ان هذا التغير يعتمد على تكوين المحيط البيئي المحيط للكاشف [16,17]

هذه التغيرات يمكن ان تتصل مباشرة بتغير الجو ومنه يمكننا تحديد تراكيز الغازات بدقة أكثر [19].



الشكل (6.I): مبدأ عمل حساسات الغاز . [19]

إذا ففي وجود غازات معينة يمكن ان تتغير الخواص الكهربائية للاكاسيد الموصلة الشفافة، على سبيل المثال ZnO أو NiO يرتبط تغير مقاومتها بشكل كبير بطبيعة الغاز المحيطة مثلا وجود غاز (الهيدروكربونات ...) تؤدي الى زيادة موصليته، بينما سيؤدي وجود الغازات المؤكسدة الى سلوك معاكس. فمثلا تستخدم اجهزة كشف الغازات المركبة المصنوعة من أكسيد الزنك أو النيكل للكشف على غاز ثنائي أكسيد النتروجين و اول أكسيد الكربون . [20]

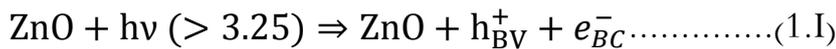
4.1.1.I. المحفزات الضوئية:

التلوث الحادث في البيئة يعتبر من المشاكل الاساسية التي تواجه العالم بأسره ولاسيما وان هذا التلوث الذي يؤثر سلبا على حياتنا اليومية في تزايد مستمر، في الواقع وجد ان استخدام الطاقة للتخلص من التلوث سبب مشكلة أخرى وهي زيادة نسبة انبعاث ثاني أكسيد الكربون في الجو، ومن هنا لجأ العلماء الى استخدام مصادر الطاقة الطبيعية مثل اشعة الضوء، من هنا جاءت اهمية عملية التحفيز الضوئي.

وتستند عملية التحفيز الضوئي الى اثاره اشباه الموصلات المكونة للجهاز وذلك بواسطة أشعة ضوئية طاقتها أكبر او تساوي

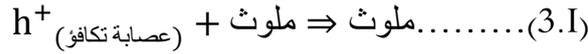
طاقة الفجوة الممنوعة . [22]

فمثلا على سبيل المثال أكسيد الزنك ولا للحصر

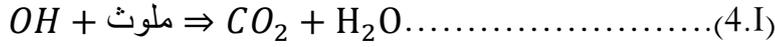


يتم صعود الالكترونات من عصابة التكافؤ (B_C) الى عصابة التوصيل (B_V) و يتشكل ثقب ذو شحنة موجبة تتفاعل الثقوب مع الماء او الملوثات العضوية المكثفة على سطح الشبه موصل وفقا لتفاعلات التالية:

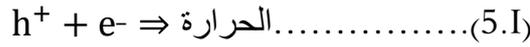




كما تشارك جزيئات الهيدروكسيل المشكلة في التفاعلات (1.2) في تحلل الملوثات



ينبغي كذلك النظر الى تفاعلات اعادة التركيب (الكترولون-ثقب) على السطح :

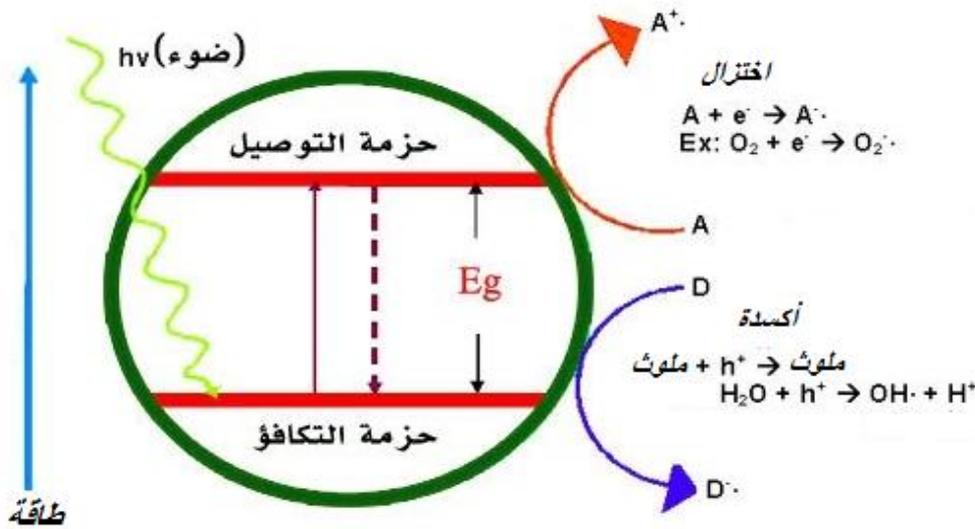


معدل تشكيل زوج (الكترولون-ثقب) يعتمد تأثير الفوتونات المعادلة (I.1) . يعتمد على شدة الضوء الساقط و الخصائص البصرية و الفيزيائية للمحفز الضوئي.

كذلك تعتمد سرعة انتشار الأزواج و معدل اعادة تركيبها على عدة عوامل :

عوامل هيكلية في المقام الأول : التكوين التاصيلي (altropique) [18]، بمعنى أنها هي أشكال بلورية مختلفة من الجسم واحد المقابلة لعنصر الكربون الكيميائية (التبلور ،حجم البلورة ،معدل التطعيم الأيوني و التعقيد الكيميائي لجزيئاته ،كل هذه العوامل لها تأثير على النشاط الضوئي للملوث الشكل (7.I). [24-21]

اذا نستطيع القول ان المحفزات عامة تعتمد على عملية التحفيز الضوئي التي تجرى على سطح الجهاز بفضل الشبه الموصل ومن بين اشباه لموصلات الكثيرة التي تستخدم في عملية التحفيز هي **ZnO، TiO₂، NiO و SnO₂** **Erreur ! Signet non défini.**



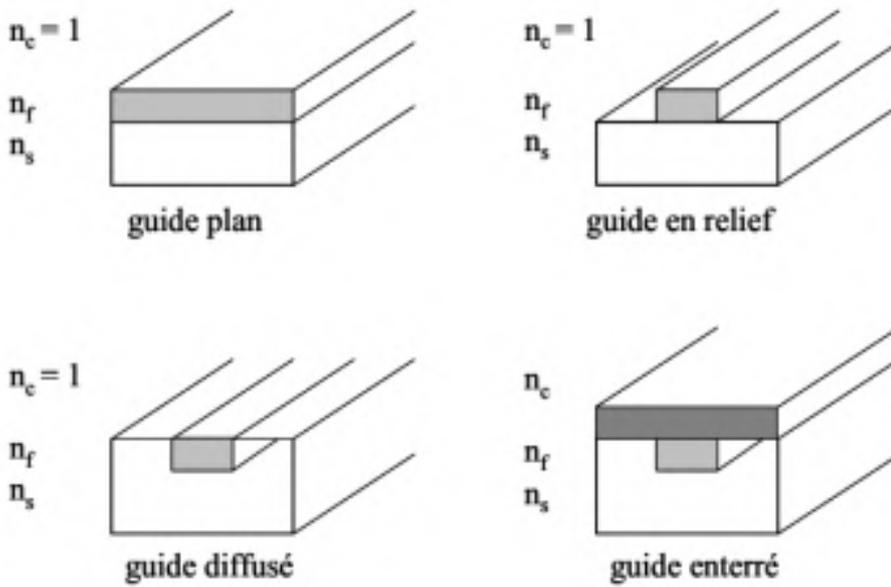
الشكل (7.I): مبدأ تحفيز ضوئي لأشبه الموصلات [25].

5.1.I. الدليل الموجي البصري:

الدليل الموجي هو نظام فيزيائي يستخدم لتوجيه الموجات الكهرومغناطيسية أو الموجات الصوتية، للحفاظ عليها محصورة في وسط

معين، يوجد اثنين من التقريبات لدراسة انتشار الضوء في الدليل الموجي.

- الوصف الهندسي على اساس نظرية الاشعة الضوئية .
- طريقة حل معادلات ماكسويل.
- كلا النهجين او التقريبن مستوف لبعض الشروط المعينة، يمكن ان ينتشر في الدليل الموجي من خلال ظاهرة الانعكاس والانكسار، كما يوجد انواع مختلفة في الهندسة دليل الموجي ذو بعد واحد، دليل الموجي ثنائي الابعاد، يوضح الشكل (8.I) الاختلاف في معامل الانكسار بدلالة على العمق المفاجئ، ويسمى ادلة مؤشر الخطوة، و اما اذا كان يختلف تدريجيا مع العمق تصنف ادلة مؤشر الانحدار .



الشكل (8.I) : مخطط يوضح الاختلاف في قرينة الانكسار

عادة يتم تمثيل الدليل الموجي المستوي بواسطة عازل متوسط السماكة و مؤشر قرينة انكساره n_f ، يتوضع بين جانبي طريق

الركيزة (الهواء عادة)، كلا من المؤشرين n_s اقل من قرينة انكسار الشريحة n_c ، وهذه الاخيرة أقل من n_f . و هذا هو شرط حصول

الدليل الموجي. [26]

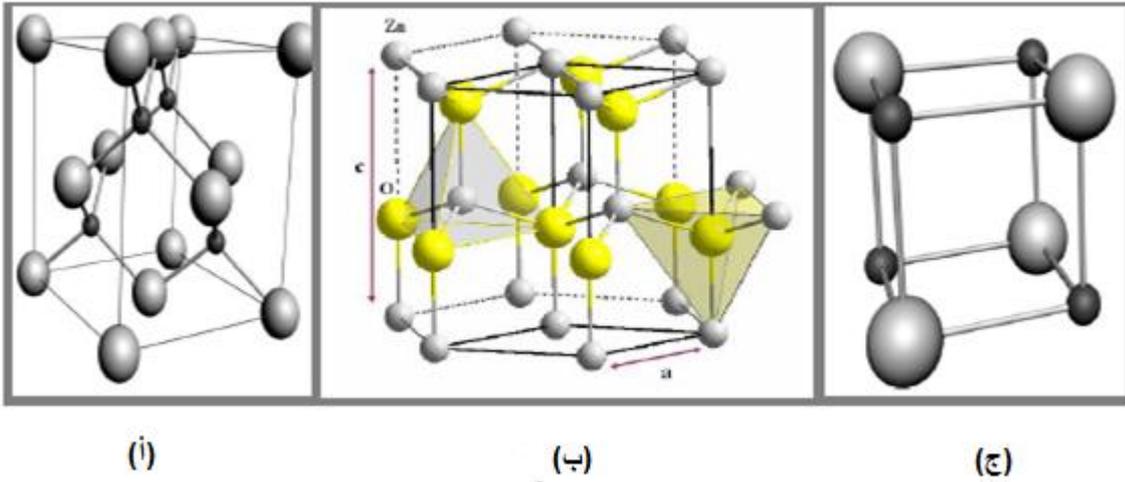
2.I. خواص أكسيد الزنك (ZnO) و أكسيد النيكل (NiO):

1.2.I. الخواص البنيوية :

1.1.2.I. الخصائص البنيوية لأكسيد الزنك (ZnO):

أكسيد الزنك شبه ناقل ثنائي فوج II-VI من نوع n، يتبلور ZnO على 3 اشكال: "Zinc blende"، "wurtzite" و

"Rocksalt" كما هو موضح في الشكل (9.I) التالي:



الشكل (9.I): التركيب البلوري لأكسيد الزنك (a) Zinc blende، (b) wurtzite، (c) Rocksalt

في الظروف العادية، تكون البنية السداسية هي الأكثر استقراراً تيرموديناميكياً وتنتمي إلى مجموعة الفضاء P63mc في حين يتم الحصول على شكل "Zinc blende" في حالة نمو الركائز فوق مساند ذات تماثل مكعب، أما في الحالة الأخيرة فحصل على "Rocksalt" تحت ضغوط عالية نسبياً [28].

الخلية السداسية wurtzite توضح بثلاثة ثوابت a، c و u تكون عبارة هذه الأخيرة كتابي:

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \dots\dots\dots (6.I).$$

و تعرف على أنها طول الرابطة (Zn-O) موازية للمحور (c) والنسبة بين c/a=1.6019 [29]

تموضع ذرات الزنك و الأكسجين في الخلية كالتالي :

$$\text{Zn}^{2+}: (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8). \text{ و } \text{O}^{2-}: (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2)$$

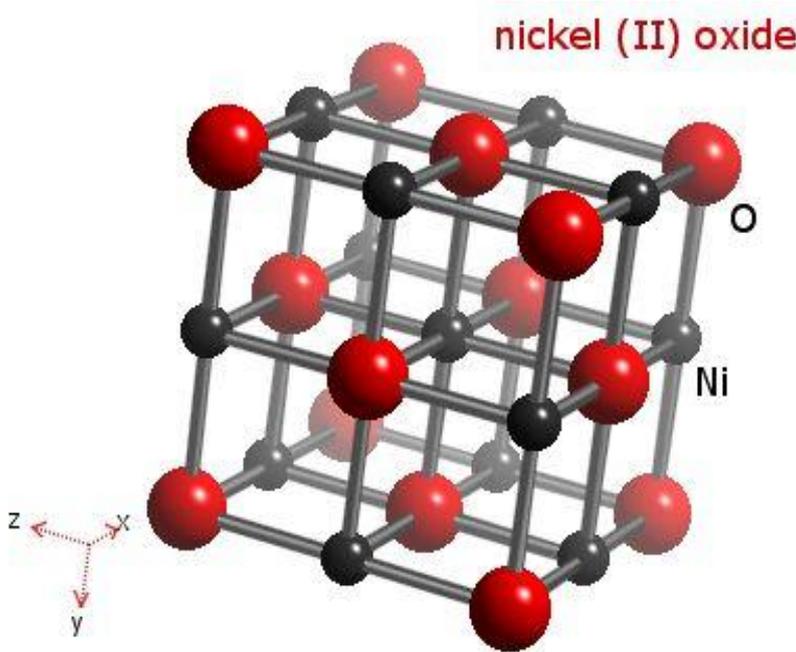
يحيط بكل ذرة زنك 4 ذرات اوكسجين و العكس بالعكس و يعطي هذا تنسيق 4.4 يظهر الشكل (9.I) توزيع الذرات Zn و O في هيكل السداسي Wurtzite.

نلاحظ ان ايونات O^{-2} مرتبة في شبكة سداسية مدججة، تحتل ايونات Zn^{+2} نصف المواقع الخاليا لرباعي السطوح بنفس ترتيب ايونات الاوكسجين الشكل (9.I) هذه الشبكة لديها 12 ذرة (2 في القمم، 7 في الداخل، 1 على الاسس، 2 على المواقع)، حيث تتشكل من النوع (ABAB)، وفقا للمحور(001) [29].

تمثل ذرات Zn و O 40% من حجم البلورة و تترك مسافات فارغة بنصف قطر 0.95\AA [8]، في ظروف معينة يمكن استيعاب ذرات الزنك في هذه الاماكن يعني في مواقع في الخاليا و تساعد هذه الميزة على شرح بعض الخصائص للاكاسيد، فيما تتعلق بظواهر الشبه موصلية، الضوئية، البلورية... [30]

2.1.2.I. الخصائص البنيوية لأكسيد النيكل (NiO) :

اكسيد النيكل مركب كيميائي صيغته NiO ويعرف باسم اكسيد النيكل الثنائي، ذو تركيب بلوري مكعب "CFC" متمركز الواجهه وهو يشابه تركيب كلوريد الصوديوم، يكون تكافؤ النيكل (Ni^{+2}) والاكسجين (O^{-2}) وتحتل هذه الايونات مواقع ثنائي السطوح كما هو موضح في الشكل (10.I) [31]



الشكل (10.I) : هيكل اكسيد النيكل [32]

وتحتل ذرة الاكسجين الموقع $O(1/2, 1/2, 1/2)$ بالنسبة لذرة النيكل المرجع $Ni(0, 0, 0)$ [33].

والمستوي (100) هو مستوي مشترك يتألف من 50% نيكل و 50% اوكسجين ، اما المستوي (111) فهو بالتناوب .

والوجه (111) قطبي وبالتالي فهو غير مستقر عكس الوجه (100) غير قطبي اذا فهو مستقر [34]

و الجدول التالي يوضح خصائص الشبكة لأكسيد النيكل :

جدول (3.I) : خصائص الشبكة البلورية لأكسيد النيكل [34]

خصائص الشبكة								
	شبكة	المجموعة	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (Å)	β (Å)	γ (Å)
NiO	مكعب	Fm-3m	4.17	4.17	4.17	90	90	90

2.2.2.I الخصائص البصرية :

1.2.2.I الخصائص البصرية لأكسيد الزنك ZnO :

أكسيد الزنك شبه ناقل من المجموعة (II-VI) التي لديها فجوة طاقة واسعة ($E_g > 3.3 \text{ eV}$) وعليه يصنف من اشباه النواقل

ذات الفجوة الواسعة ، تختلف قيمة هذه الفجوة تبعاً لطريقة التحضير و معدل التطعيم، بين 3,1 - 3,4 eV ، فمن الممكن ان

تتغير خصائص أكسيد الزنك بشكل واسع وذلك عن طريق التطعيم ،السلك و طريقة تحضير العينات و العديد من المعايير [35]

أكسيد الزنك مادة شفافة ، ذات قرينة انكسار 2.0 في شكله الصلب ، اما في الطبقة الرقيقة يختلف معامل الانكسار والامتصاص

تبعاً لظروف انتاج هذه الطبقات فيتراوح معامل الانكسار بين 1.9 و 2.2 . [37,36]

2.2.2.I الخصائص البصرية لأكسيد النيكل NiO :

يصنف أكسيد النيكل من الاكاسيد الاساسية تقدر قيمة فجوة الطاقة له بين 3.8 - 4eV ، اما بالنسبة لفجوة العصابة

المنوعة تكون مرتفعة بما فيه الكفاية للسماح للفوتونات المرئية للوصول للطبقة النشطة. [38]

اما الشفافية لأكسيد النيكل في المدى المرئي فهي مرتبطة بالتكافؤ ، وأكسيد النيكل الغير متكافئ يظهر اقل نفاذية من اكسيد

النيكل المتكافئ وهذا يرجع الى وجود Ni^{+3} ، اما قيمة قرينة الانكسار فهي حوالي 1.6-2.33 . [39]

3.2.I. الخصائص الكهربائية :

1.3.2.I. الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك (ZnO) :

أولا تم الحصول على أشباه موصلات من النوع p بواسطة Wyckoff [40] ، قبل ما كان ذلك مستحيل الجدول (4.I) يوضح

الخصائص الكهربائية المميزة فهي من جعلته يدخل في الكثير من التطبيقات الحديثة

الجدول (4.I): بعض الخصائص الكهربائية لـ (ZnO) [54]

طبيعة فجوة الطاقة الممنوعة	مباشرة
عرض فجوة الطاقة الممنوعة	3.4eV
عرض فجوة الطاقة الممنوعة عند 300 كلفن	3.4 ± 0.02 (eV)
نوع التوصيل	p و n
الكتلة الفعالة للإلكترونات	$0,28 m_0$
الكتلة الفعالة لثقوب	$0,6 m_0$
الكثافة عند Bc	$3,71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
الكثافة عند Bv	$1,16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
السرعة الحرارية للإلكترونات	$2,2 \cdot 10^7 \text{ c m.s}^{-1}$
السرعة الحرارية لثقوب	$1,5 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
المقاومية القصوى	$10^6 \Omega \cdot \text{c m}$

أكسيد النيكل هو شبه موصل من نوع p، تتراوح موصليته بين $10^{-2} \text{ cm}\Omega$ في 500k و $10^{-1} \text{ cm}\Omega$ في 30 k، مكون

من أيونات Ni^{+2} و O^{-2} ، فعند تحضيره وفي حالة وجود فائض من الأكسجين فإنه يكتسب الصيغة $\text{O}_{1.0}\text{Ni}_{0.97}$ ، و الموصلية

الكهربائية تتغير بتغير لون الشريحة (أسود، بني) [39].

يحدث عجز لايونات النيكل Ni^{+2} بسبب وجود ايونات النيكل Ni^{+3} للحفاظ على الحيود الكهربائي ، بالإضافة الى ذلك فان خلق ثغرات النيكل في الشبكة التي تسبب ذرتين نيكل مجاورتين فتتغير حالة الاكسدة من Ni^{+2} الى Ni^{+3} من اجل تعويض الشحنة السالبة وهذا يخلق الثقوب ويؤدي الى نوع من السلوك اشباه الموصلات نوع p لكن هذه الخصائص تتفاوت حسب درجة الحرارة [38] ،ويمكن ان نلخص هذه الخصائص في الجدول التالي :

جدول (5.I): الخصائص الكهربائية لـ [27] NiO

$10 \geq 1 - 0.1$	الموصلية $\sigma(\Omega\text{cm})^{-1}$
1-0.1	الناقلية $\mu(\text{cm}^2 / \text{V.s})$
$10^{19} - 10^{18}$	كثافة الالكترن (N cm^3)
4-3.5	E_g (eV)
11.9	ثابت العزل الكهربائي

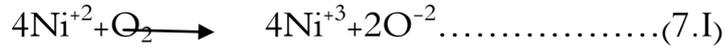
3.I. التطعيم:

يمكن التحكم بأشباه الموصلات اما طريق الحرارة التي تعد امرا غير مرغوبا فيه او عن طريق التطعيم ويكون ذلك بإضافة نسبة قليلة ومحدودة (0% - 10) 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 الالكترونات 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 n يكون ذلك باستبدال ذرة المعدن (Zn) او الاكسجين (O) بذرات مرغوب فيها مثل عناصر العمود الثالث III :البورون B الألومنيوم Al، الغاليوم Ga أو عناصر العمود الرابع IV مثل السيلينيوم Se والكاربون C [43- 48]

يمثل أكسيد الزنك من نوع p تحديا لتطوير التطبيقات التي يدخل فيها ZnO وكي نحصل على هذا النوع يتم استبدال بعض ايونات Zn^{+2} بعناصر الاعمدة التالية IA و IB مثل الهيدروجين ،النحاس والفضة ،أو استبدال ايونات O^{+2} بعناصر العمود الخامس VA و VB مثل النتروجين ، الفوسفور و التنتالوم ،وتعتبر الاشابة بالنتروجين (N) هي أكثر السبل الواعدة [49-51].

أما تطعيم أكسيد النيكل من نوع n هو عبارة عن خلق ثغرات للنيكل واستبدالها بذرات أخرى مثل Li وقد بين العام Leonardo et al ان دمج Li⁺ في الشبكة البلورية لأكسيد النيكل لتشكيل Li_x Ni_{1-x} O (أكسيد النيكل مطعم بالليثيوم) يزيد في الموصلية [52]

أما التطعيم من نوع p يكون باضافة الاكسجين وفقا للمعادلة: [53]



حيث ان ادراج جزئى الاكسجين في شبكة اكسيد النيكل يسبب ظهور ايونات النيكل مع وجود فائض في الشحنة الموجبة وفي الواقع هي المسؤولة عن الموصلية

-
- [1] Ahmad EL HAJJ , " Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques",Thèse DOCTORT, UNIVERSITE DE LIMOGE, 2013.
- [2] R. J. Cava, J. M. Phillips, J. Kwo, G. A. Thomas, R. B. van Dover, S. A. Carter, J. J. Krajewski, W. F. Peck, J. H. Marshall, and D. H. Rapkine, Applied Physics Letters 64, 2071 (1994).
- [3] J. M. Phillips, R. J. Cava, G. A. Thomas, S. A. Carter, J. Kwo, T. Siegrist, J. J. Krajewski, J. H. Marshall, W. F. Peck, and D. H. Rapkine,"Zinc-indium-oxide: A high conductivity transparent conducting oxide "Applied Physics Letters, 67 (1995) 2246.
- [4] D. D. Edwards, T. O. Mason, F. Goutenoire, and K. R. Poeppelmeier, Applied Physics Letters, 70 (1997) 1706.
- [5] A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, and T. J. Marks, MRS Bulletin, 25 (2000)45.
- [6] TAABOUCHE Adel," Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique" , Université Frères Mentouri Constantine ,These de Doctorat (2015).
- [7] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, Nature 389, (1997) 939.
- [8]] Sumati Pati, P. Banerji, S.B. Majumder, International Journal of Hydrogen Energy 39(2014) 15134.
- [9] G. Poongodi, P. Anandan, R. Mohan Kumar, R. Jayavel, Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 148(2015) 237.
- [10] Jun-ichi Nomoto, Tomoyasu Hirano, Toshihiro Miyata, Tadatsugu Minami,Thin Solid Films, 520 (2011) 1400.
- [11] Jianlin Chen, Jian Chen, Ding Chen, Yi Zhou, Wei Li, Yanjie Ren, Linlin Hu, Materials Letters, 117 (2014) 162.
- [12] Wen-Ching Shih, Tzyy-Long Wang, Yan-Kai Pen, Applied Surface Science, 258 (2012) 5424.
- [13]Hui Lu, Yuele Wang, Xian Lin, Materials Letters, 63 (2009) 2321.
- [14] Stéphane Brochen, " Propriétés électriques du ZnO monocristallin ", These de DOCTORAT, UNIVERSITÉ DE GRENOBLE (2012).
- [15] SEFARDJELLA Hocine ,"Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain",These de Doctort, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.

- [16] Noua Bouhssira, "Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par evaporation et par pulverisation magnetron et etude de leurs proprietes", Thèse de doctorat, universite constantine 1 (2013).
- [17] K. Ramamoorthy, M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, C. Sanjeeviraja, *Materials Chemistry and Physics*, 85 (2004) 257.
- [18] Liu Yang, "Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu", Thèse de Doctorat, Université du littoral côte d'opale (2012).
- [19] C. TROPIS, " Couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle - CuO a propriétés semi-conductrices destinées a la réalisation de capteurs de gaz ", thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul abatier, (2009).
- [20] J. X. WANG, X. W. SUN, Y. YANG, Y. C. LEE, O. K. TAN, L. Vayssieres , *Nanotechnology*, 17 (2006) 4995.
- [21] HEIDER DEHDOUH, "Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration," Thèse mémoire de magister, universite mentouri-constantine, 2009.
- [22] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, *J. Appl . Phys.* 75 (1994) 2042.
- [23] M. Maeda, T. Watanabe, *Surface and Coatings Technology*. 201 (2007) 9309.
- [24] C. B. Almquist, P. Biswas, *Journal of Catalysis*. 212 (2002) 145.
- [25] A. Danion , thèse de Doctorat, L'ecole centrale de Lyon (2004).
- [26] Boudelal Riad, «Etude de couplage d'un guide d'ondes avec une fibre optique application en optique integree pour les telecoms optiques», Mémoire de Magister, universite constantine (2010).
- [27] Séverine Le Pévédic, Etude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni(111), l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Thèse de Doctorat, 2007.
- [28] Fang-Guang Kuang, Xiao-Yu Kuang, Shu-Ying Kang, Ming-Min Zhong, Xiao-Wei Sun, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31 (2015) 700.
- [29] BENELMADJAT HANNANE «Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs». Mémoire de Magister. universite mentouri-constantine, .2007.
- [30] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [31] Hakim MOULKI , mémoire de DOCTEUR , " Matériaux et dispositifs electrochromes à base de NiO modifié en couches minces ", universite de bordeaux ,(2013)

- [32] 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 CuriePARIS VI ,2008.
- [33] MOHAMED BOUNIF, Modélisation et affinement des structures locales de matériaux desordonnés a base d'oxyde –hydroxyde de nickel par spectroscopie d'absorption des rayons x, universite paris-est, Thèse de Doctorat,2009.
- [34] A. Alkahlout, Electrochromic properties and coloration mechanisms of sol-gel NiO-TiO₂ layers and devices built with them . Thèse, 2006.
- [35] Fouad Kermiche, Adel Taabouche, Faouzi Hanini, Sarah Menakh, Abderrahmane Bouabellou and Yacine Bouachiba , Properties of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on Si(100) substrates, Int. J. Nanoparticles, . 6 (2013) 93.
- [36] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999)165.
- [37] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 1193.
- [38] ARKADIUSZ KARPINSK, Couches interfaciales TiO₂ et NiO déposées par CSD et PVD, pour cellules solaires organiques,2011.
- [39] BENZAROUK Hayet, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO), Université badji mokhtar annaba, mémoire magister,2008.
- [40] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Inter Science Publishers, INC.New York (1960) 19.
- [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] W. W. Wenas, A. Yamada, K. Takahashi, M. Yoshino et M. Konagai. « Electrical and optical properties of boron-doped ZnO thin films for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition ». Journal of Applied Physics 70 (1991) 7119.
- [45] B. J. Lokhande, P. S. Patil et M. D. Uplane. « Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique ». Physica B : Condensed Matter 302-303 (2001) 59.

- [46] A. Janotti et C. G. Van de Walle. « Hydrogen multicentre bonds ». *Nature Materials* 6.1 (2007) 44.
- [47] C. Van de Walle. « Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide ». *Physical Review Letters* 85 (2000) 1012.
- [48] 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.
- [49] L. Svob, C. Thiandoume, A. Lusson, M. Bouanani, Y. Marfaing et O. Gorochev. « p-type doping with N and Li acceptors of ZnS grown by metalorganic vapor phase epitaxy ». *Applied Physics Letters* 76 (2000) 1695.
- [50] H. D. Jung, C. D. Song, S. Q. Wang, K. Arai, Y. H. Wu, Z. Zhu, T. Yao et H. Katayama-Yoshida. « Carrier concentration enhancement of p-type ZnSe and ZnS by codoping with active nitrogen and tellurium by using a delta-doping technique ». *Applied Physics Letters* 70 (1997) 1143.
- [51] R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. DePuydt et M. A. Haase. « p-type ZnSe by nitrogen atom beam doping during molecular beam epitaxial growth ». *Applied Physics Letters* 57 (1990) 2127.
- [52] Leonardo MENDOZA BLANCO , Thèse de doctorat , Université PARIS 6 ,2003.
- [53] Catalyse de contact conception ; préparation et mise œuvre des catalyseurs industriels.
- [54] Hafdallah Abdelkader ,Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique, le diplôme de Magister, Université mentouri-constantine, 2007.

الفصل الثاني

طرق الترسيب وتقنيات التحليل

II. مقدمة :

لخصائصها المميزة تدخل الأكاسيد الموصلية الشفافة في كثير من التطبيقات المهمة و الحديثة في مجال الطبقات الرقيقة مما دفع الباحثين الى استحداث طرائق مختلفة لتحضير الطبقات الرقيقة ، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق تحضير الطبقات الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة وتجانسها ، ويتم تقسيم طرق التحضير الى طريقتين فيزيائية وكيميائية سلطنا الضوء في هذا الفصل على طريقة الرش الكيميائي الحراري (CSP) وكذلك الى بعض تقنيات لدراسة خصائص هذه الطبقات المحضرة .

II.1. الطبقات الرقيقة:

تعد تقنية الاغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة اشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية ، وهي تحويل المادة في حالتها الصلبة او السائلة او الغازية إلى طبقات رقيقة جدا لا يتعدى سمكها الميكرون.

يطلق عادة مصطلح الطبقات الرقيقة على طبقة أو عدة طبقات من ذرات معينة ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات على مسند حيث تمتلك خواص و مميزات هامه تختلف عما إذا كانت جسيم سميك كالخصائص البلورية و الكهربائية و الضوئية ، كما ساهمت هذه الخصائص في استعمالها في العديد من التطبيقات الصناعية والعلمية المختلفة مثل الخلايا الشمسية الكواشف ، ليزر أشباه الموصلات، الثنائيات الباعثة للضوء والنوافذ الذكية..... الخ.

قد تم استخدام الاغشية الرقيقة منتصف القرن التاسع عشر ، ففي عام 1852 توصل كلا من العلمين "Bunsen" و "Grove" إلى تحضير أغشية رقيقة باستخدام تقنية التفاعل الكيميائي وكذلك بتقنية التبريد بالتفريغ التوهجي (Glow- discharge sputtering)، و على مر السنين قام العلماء بتطوير تقنيات التحضير [1].

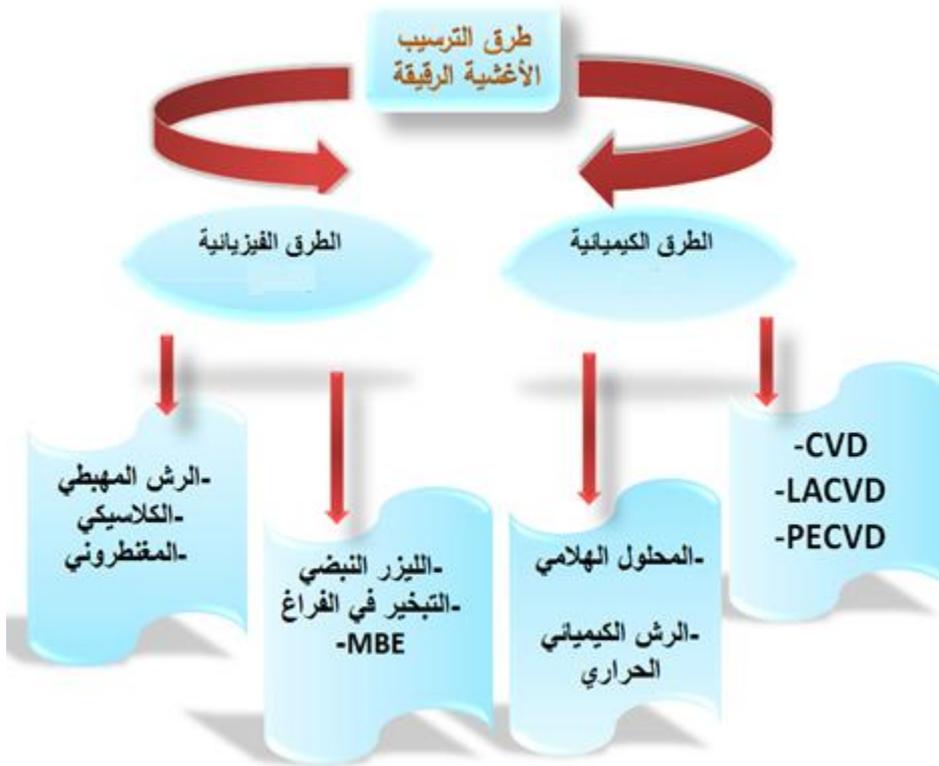
2.II. طرق الترسيب وتقنيات التحليل :

يتم تحضير الطبقات الرقيقة عامة بواسطة تقنيتين:

1. الطريقة الكيميائية: وهي ما تعرف بـ (chemical vapor deposition)

2. الطريقة الفيزيائية: وهي (physical vapor deposition)

كما هو موضح في الشكل (1.II):



الشكل (1.II): الطرق الفيزيائية و الكيميائية لترسيب الأغشية الرقيقة .

نلاحظ أن هناك عدة طرق للتحضير و لكن سنهتم بطريقة الرش الكيميائي الحراري نظرا لامتلاكها ايجابيات كثيرة منها [2] :

- نقص تكلفتها.
- سرعتها وبساطة عملها .
- تسمح بسيطرة على التركيب الكيميائي للمواد التي نريد السيطرة عليها .
- تمكن من استخدام العديد من المنتجات في وقت واحد و لاسيما بالنسبة للتطعيم .
- الافلام الرقيقة بهذه التقنية تكون ذات جودة عالية.

II.1.2. تقنية الرش الكيميائي الحراري (Spray pyrolyse) :

تعتبر تقنية الرش الكيميائي الحراري من الطرق المهمة والمعتمدة في تحضير الاغشية الرقيقة وخاصة في التطبيقات التكنولوجية و تمتاز هذه الطريقة عن الطرق الاخرى بأنها اقتصادية لقلّة تكاليف و بساطة الاجهزة المستخدمة و يمكن تحضير أغشية بمساحات أكبر مما توفره الطرق الاخرى وان الطبقات المحضرة لها استقرارية عالية في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن وتحضر بهذه التقنية اغشية لمركبات ذات درجات انصهار عالية قد يصعب تحضيرها بالطرق الاخرى كما يمكن تحضيرها من مزج مادتين او أكثر لها درجات انصهار مختلفة [4,5].

اقترحت عملية "spray" لأول مرة من طرف العالمين "Skarman و Chamberlin" في عام 1963 لتصنيع العديد من الاغشية الرقيقة و استخدمت بنجاح لإنتاج أفلام مدججة "CdS" ومن ثم تم تكييفها للحصول على العديد من المواد مثل: كبريتيد الألمنيوم والنحاس $CuInS_2$ ، كبريتيد الحديد FeS_2 ، القصدير Sn، الزنك Zn، الكاديوم Cd ... الخ، و ايضا للحصول على الافلام رقيقة من الاكاسيد الموصلية الشفافة (أكسيد الزنك، أكسيد النيكل، أكسيد القصدير SnO_2 ، أكسيد النيكل NiO، أكسيد الزنك ZnO [6] .

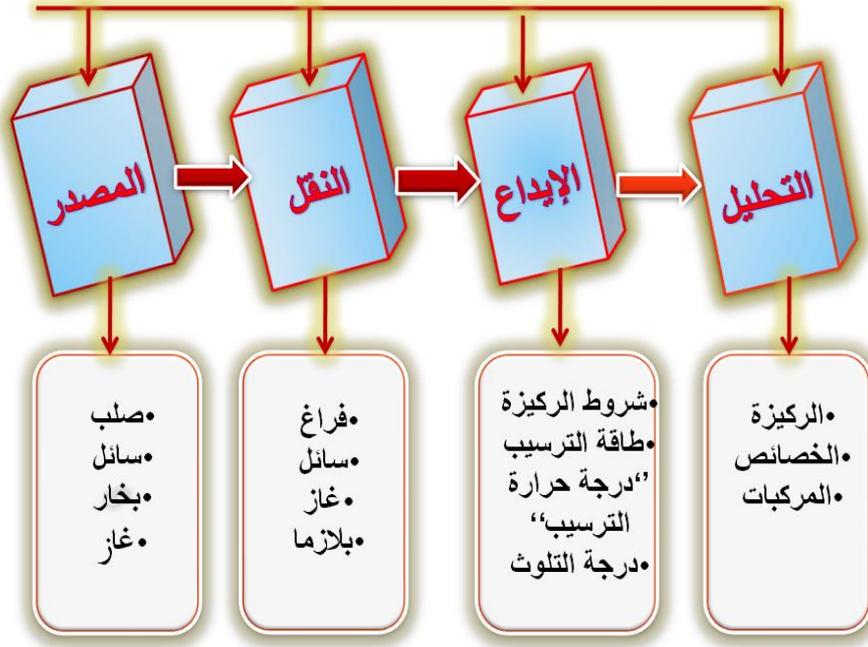
« Spray pyrolyse » : وهي الاسم الأكثر شيوعا لهذه التقنية و تمثل الرش الكيميائي الحراري.

- **Spray**: (الترديد) هي عبارة على كلمة انجليزية تشير الى الرش السائل في شكل قطرات دقيقة تطلق من البخاخ .
- **Pyrolyse**: (الانحلال الحراري) ويشير الى تسخين الركيزة توفر درجة حرارة الركيزة الطاقة اللازمة وتدعى طاقة التنشيط و منه تؤدي الى تفاعل كيميائي بين المركبات تتم هذه التجربة في وسط هوائي او في الفراغ .

تعد طريقة الرش الكيميائي الحراري من الطرق المناسبة تماما لإعداد الطبقات الرقيقة ذات سمك من عشرات النانومترا.

كل عمليات الترسيب في هذه المنظومة تمر عبر مراحل تكون متعاقبة:

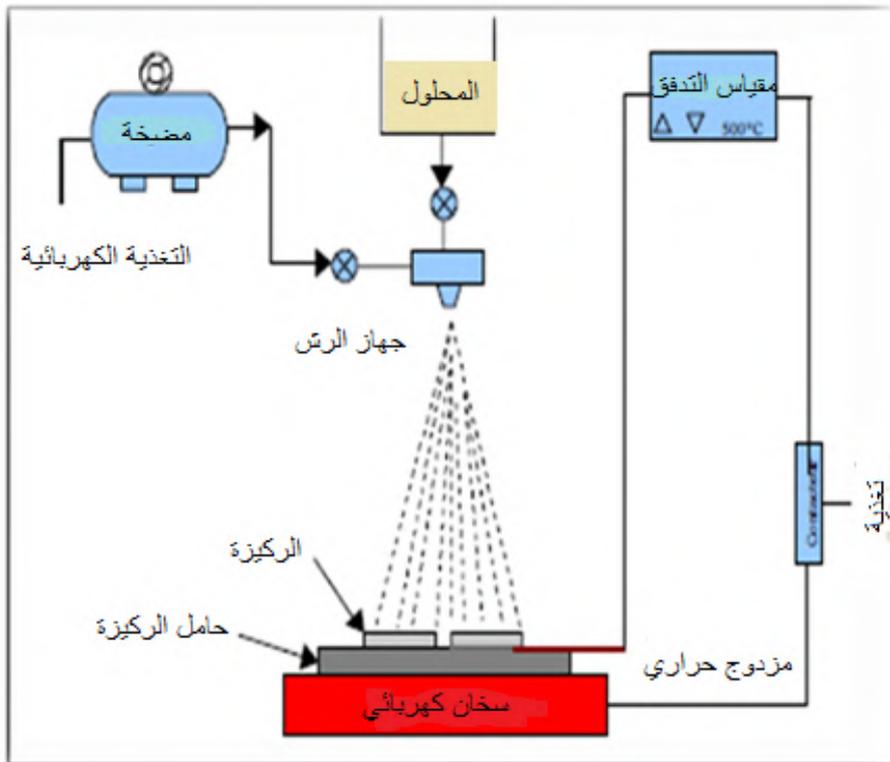
- ✓ **المصدر**: المادة الاساسية لتطوير الافلام الرقيقة .
- ✓ **النقل**: يتم ذلك بعدة طرق منها الفراغ او سائل او غاز (اساسا يكون الغاز) .
- ✓ **الايداع**: و يتم ذلك على سطح المساند و يمر بخطوات التنوي و الالتحام، تتحدد عملية الايداع بعوامل المصدر و النقل و ايضا بالشروط الاساسية لسطح الركيزة تمثلت في خشونة السطح، درجة تلوث و طاقة الترسيب على سطح المسند
- ✓ **التحليل**: اجراء قياسات مباشرة على خصائص الافلام الرقيقة. [7]



31

الشكل (2.II): رسم تخطيطي يوضح خطوات تصنيع الافلام الرقيقة [8].

❖ منظومة الرش الكيميائي الحراري :



الشكل (3.II): رسم تخطيطي لجهاز الرش الكيميائي الحراري

II.2.1.2. مبدأ طريقة الرش الكيميائي الحراري :

يتم رش محلول يحتوي على مواد مختلفة وذلك باستخدام الرذاذ على مسند ساخن، تسمح درجة الحرارة المرتفعة لهذه الرقيقة بتفاعلها و تنشيط تفاعل الرذاذ الكيميائي بين المركبات و يتم ايداع المحلول بالرش على شكل قطرات دقيقة اما عن طريق نظام هوائي او تحت فراغ بقدر 50 torr [11-13] .

تشكل الافلام الرقيقة بهذه التقنية عبر عدة مراحل تكون اختصارا كالتالي :

✓ تشكل قطرات عند مخرج الصنبور

✓ تحلل المحلول على سطح الرقيقة ومن ثم تنشيط و تفعيل التفاعلات الكيميائية بين المركبات

II.3.1.2. مراحل تشكل غشاء رقيق :

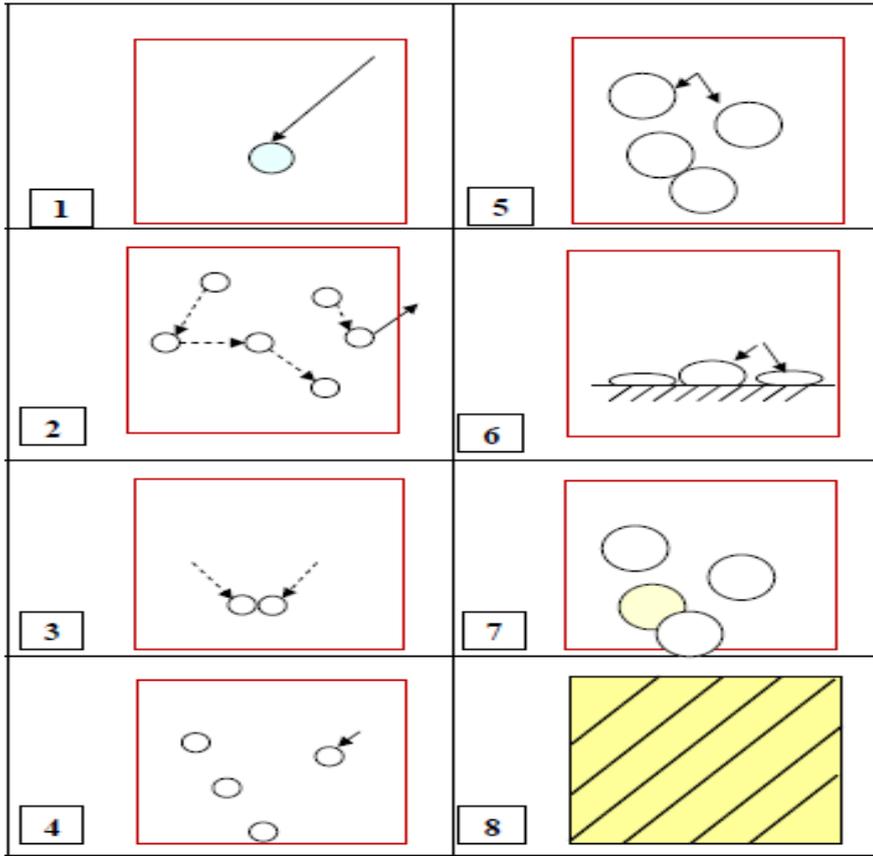
تمر مراحل تشكل اغشية رقيقة في هذه المنظومة عبر مراحل كالتالي [14]:

➤ المرحلة 1:

يلاحظ ان حجم القطيرة كبير نسبيا وبذلك فان الحرارة الممتصة تكون غير كافية لتبخير المحلول فعند اصطدام القطيرة بالقاعدة يتكون راسب ابيض بعد تبخير المذيب مسببا انخفاضاً كبيراً و مفاجئاً في درجة الحرارة مما يؤدي الى حصول اجهادات داخلية والحصول على غشاء غير متجانس و بذلك يؤثر هذا في خواص الغشاء الفيزيائي.

➤ المرحلة 2:

تمثل عملية التحلل الكيميائي الحراري المثالية اذ يتم فيها الحصول على خصائص الغشاء المطلوب، اذ يتبخر المذيب قبل الوصول الى اقرب نقطة للقاعدة فعندما تصل دقائق الرذاذ الى القاعدة الساخنة فإنها تتبخر بسرعة اذ بإمكانها ان تكتسب الحرارة الكافية لترفع درجة حرارتها الى درجة حرارة الوسط الشكل (II.4) .

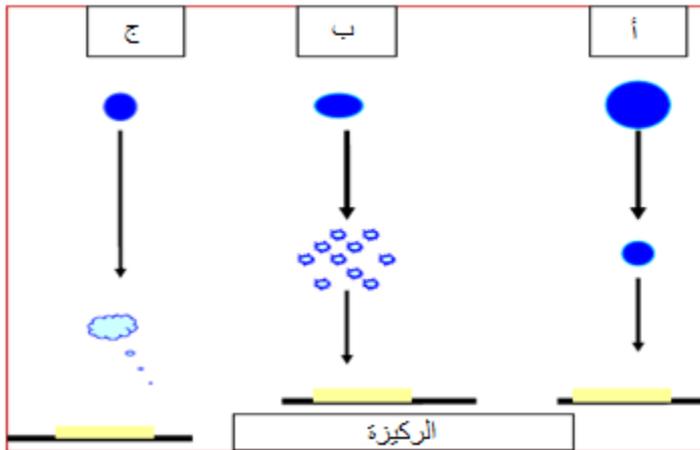


الشكل (4.II): مراحل تشكل الغشاء الرقيق

➤ المرحلة 3:

نلاحظ ان القطيرة تكون جافة قبل وصولها الى القاعدة و تكون بشكل مسحوق على القاعدة و تنتشر و تتكثف بشكل

حبيبات ناعمة على سطح المسند



الشكل (5.II): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطيرة المتكونة [36]

II.4.1.2. تحضير المحلول:

نستخدم مادة اسيتات الزنك $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$ لتحضير محلول أغشية ZnO الذي يملك كتلة مولية قدرها .
 219.49 g/mol ونقوم باستعمال نترات النيكل $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ كمصدر لتحضير NiO و الذي تقدر كتلته
 المولية ب 290,87 g/mol .

و قد تم تحضير المحاليل تحت تركيز مولي 0.1 مول و في درجة حرارة الغرفة 485 درجة مئوية ،تمت اذابة كتلة من المصدر
 المستعمل في 40 ml من الميثانول و الماء المقدر لتحضير أكسيد الزنك وأكسيد النيكل على التوالي و للحصول على الوزن
 المطلوب نستعمل العلاقة (II.1) التالية :

$$m = MCV \dots \dots \dots (1.II)$$

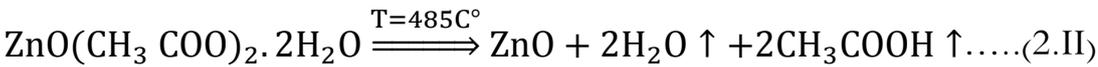
حيث :

M: تمثل الكتلة المولية (mol)

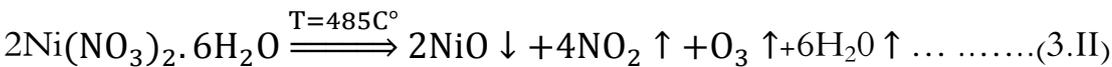
C: التركيز المولي (mol/l)

V: حجم المحلول (l)

و لضمان الذوبان يستخدم خلاط مغناطيسي ولفترة الزمنية مناسبة للتأكد من عدم وجود اي راسب و التأكد من ذوبان المادة في
 المذيب بشكل تام و بعد اكمال عملية الاذابة يتم الحصول على المحلول ثم يرش على المساند الزجاجية الساخنة و بفعل عملية
 التحلل الكيميائي الحراري نحصل على غشاء الأكسيد المطلوب.
 في حالة ZnO نحصل على لون شفاف و معادلته كالتالي:



في حالة NiO لوغها أحضر فاتح



II.1.2.5. تنظيف الركيزة :

تعتمد نوعية الركائز على نظافة وحالة الركيزة، لذا فعملية تنظيف الركيزة تعتبر من الخطوات المهمة في الحصول على عينات جيدة تستوجب هذه الخطوة او عملية تنظيف الركيزة من الغبار و الشوائب و التحقق من ان سطح الركيزة يخلو من خدوش و تكون هذه الركيزة مستوية و ذلك لضمان الالتصاق الجيد للطبقة .

يتم تنظيف الركيزة كالتالي :

- التنظيف في الماء المقطر في حمام بالموجات فوق الصوتية لمدة 15 دقيقة .
- نظيف مع الميثانول لمدة 5 دقائق تحت الموجات فوق الصوتية .
- تنظيف مع الأسيتون لمدة 5 دقائق مع الموجات فوق الصوتية .
- تجفيف العينة .

II.1.2.6. شروط التوضع :

- تثبيت درجة حرارة الركيزة في حدود 485 درجة مئوية .
- مولارية المحلول 0,1 مول .
- زمن الترسيب هي 5 دقائق.

II.3. تقنيات التحليل:

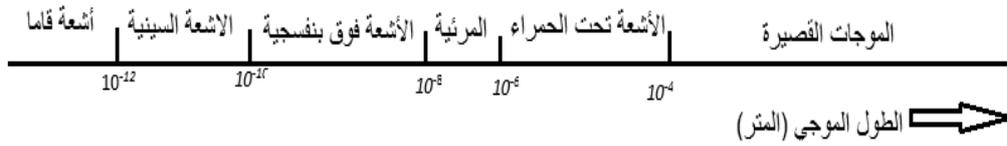
عند تحضير الشرائح الرقيقة يجب الاستعانة بتقنيات عديدة لمعرفة خصائص العينات المحضرة ،ومن هنا سندرس في هذا الفصل التقنيات المستعملة في تحديد الخصائص المميزة لهذه الطبقات الرقيقة .

II.1.3.1. حيود الأشعة السينية (DRX) :

من التقنيات التحليلية التي تعطي معلومات حول البنية البلورية و التركيب الكيميائي و الخواص الفيزيائية للشرائح الرقيقة هي تقنية حيود الأشعة السينية وتسمح هذه التقنية بتحديد الخصائص البلورية (التركيب البلوري ، الاتجاهات البلورية ، ثوابت الخلية و حجم البلورات) للعينات المدروسة .

كما تسمح هذه التقنية بالحصول على نوعية المعلومات البلورية (غير متبلورة، أحادية أو متعددة التبلور) للمادة في شكلها الصلب، واتجاهات النمو البلورات، وقياس ثوابت الشبكية ومؤشرات ميلر. أيضا تمكننا من الحصول على معلومات حول بنية المادة مثل دراسة الإجهادات المطبقة على هذه الطبقات و حجم الحبيبات [15،16].

نسمي الأشعة X تلك الإشعاعات المحصورة بين 0.01-10 nm تقريباً. هذه الحدود ليست دقيقة لان طريقة إنتاجها هي التي تحدد هذه الأشعة. كون تتحدد هذه الأشعة من خلال طريقة الإنتاج. تتولد هذه الأخيرة من قذف سطح صلب بإشعاعات مهبطيه او حزمة إلكترونات مسرعة بواسطة فرق كمون متغير بين 10^3 - 10^6 Volt شكل (6. II) [17]. و الجهاز المستعمل موضح في الشكل (7. II).



الشكل (6. II): الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية .



شكل (7. II): جهاز الأشعة السينية X.

1.1.3.II. مبدأ انعراج الأشعة السينية X:

تعتبر هذه الطريقة حديثة تعتمد أساسا على تعريض العينة إلى أشعة سينية أحادية الطول الموجي، قمع الحيود للأشعة السينية تنتج من التداخلات البناءة لحزمة الأشعة السينية أحادية الطول الموجي المنعكسة عند زوايا محددة من مجموعة من المستويات البلورية، للمادة معينة .

يتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف 2θ لشعاع يستند مبدأ هذه الطريقة إلى قانون براغ [18].

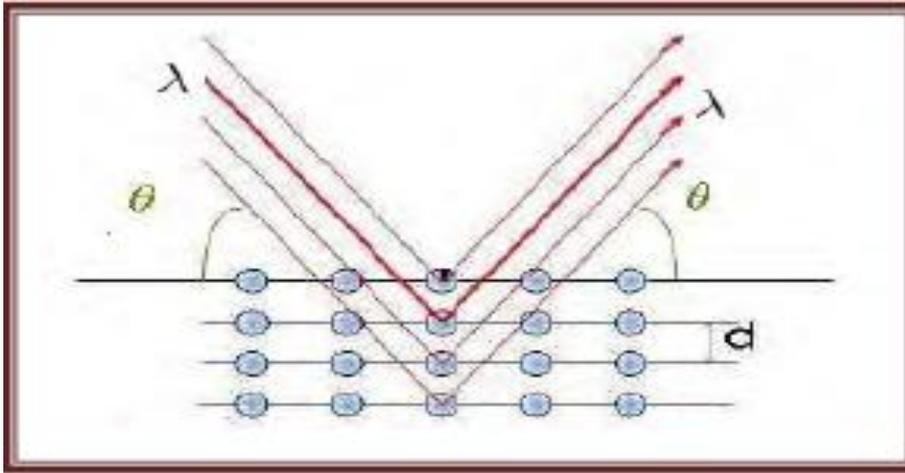
$$2.d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \dots \dots \dots (4.II)$$

تتكون معادلة براغ من 3 معلومات d_{hkl} ، λ و θ ، تتعلق المعلومة d_{hkl} بطبيعة المادة، لتحقيق شرط الحيود على عائلة من المستويات الذرية (hkl)، يجب أن يكون واحد من المعلومات الأخرين ثابت والأخر متغير.

اختيار المعلومة المتغيرة يحدد بطريقتين من حيود الأشعة السينية [19]:

✓ ثابت λ و θ متغير : طريقة لآو.

✓ ثابت θ و λ متغير : طريقة المسحوق و طريقة البلورة الدوارة .



الشكل (8.II): رسم توضيحي لانحراف الأشعة X على المستويات البلورية. [34]

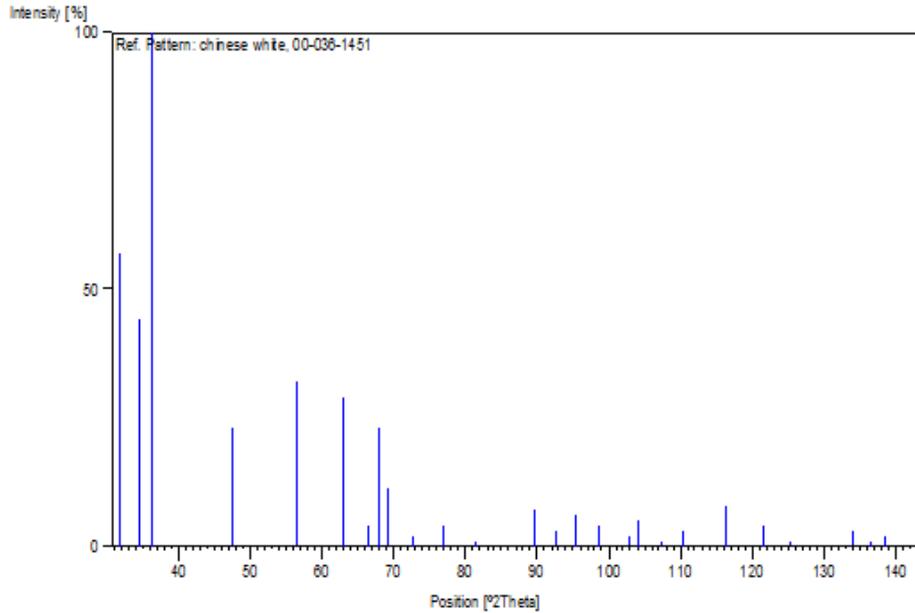
يتم تحديد هوية المركبات و مراحل تشكيلها بمقارنة القيم المتباعدة للمسافات البينية و الشددة الموافقة ل d_{hkl} و I_{hkl} بتلك التي

تقدمها مراجع حيود الأشعة السينية JCPDS . [20]

طيف حيود مسحوق أكسيد الزنك "ZnO" وفقا لقاعدة البيانات JCPDS 36-1451 كما هو مبين في شكل (9.II)

الجدول (1.II) : قائمة قيم أكسيد الزنك

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2.81430	31.770	57.0
2	0	0	2	2.60332	34.422	44.0
3	1	0	1	2.47592	36.253	100.0
4	1	0	2	1.91114	47.539	23.0
5	1	1	0	1.62472	56.603	32.0
6	1	0	3	1.47712	62.864	29.0
7	2	0	0	1.40715	66.380	4.0
8	1	1	2	1.37818	67.963	23.0
9	2	0	1	1.35825	69.100	11.0
10	0	0	4	1.30174	72.562	2.0
11	2	0	2	1.23801	76.955	4.0
12	1	0	4	1.18162	81.370	1.0
13	2	0	3	1.09312	89.607	7.0
14	2	1	0	1.06384	92.784	3.0
15	2	1	1	1.04226	95.304	6.0
16	1	1	4	1.01595	98.613	4.0
17	2	1	2	0.98464	102.946	2.0
18	1	0	5	0.97663	104.134	5.0
19	2	0	4	0.95561	107.430	1.0
20	3	0	0	0.93812	110.392	3.0
21	2	1	3	0.90694	116.279	8.0
22	3	0	2	0.88256	121.572	4.0
23	0	0	6	0.86768	125.188	1.0
24	2	0	5	0.83703	133.932	3.0
25	1	0	6	0.82928	136.521	1.0
26	2	1	4	0.82370	138.513	2.0
27	2	2	0	0.81247	142.918	3.0



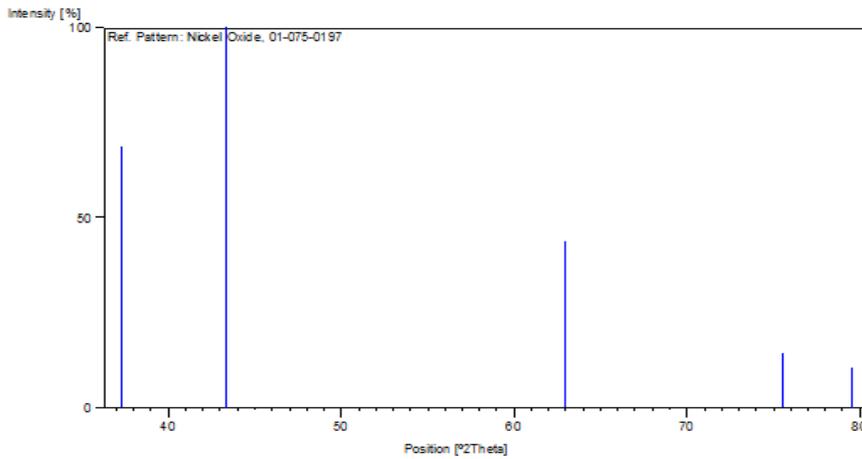
الشكل(9.II): طيف حيود (DRX) من مسحوق أكسيد الزنك المتكافئ (JCPDS 36-1451)

أما فيما يخص طيف حيود مسحوق أكسيد النيكل وفقا لقاعدة البيانات JCPDS 01-075-0197 كما هو مبين في

الجدول (2.II)

الجدول (2.II) : قائمة قيم أكسيد النيكل

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.40755	37.320	68.8
2	2	0	0	2.08500	43.363	100.0
3	2	2	0	1.47432	62.997	43.7
4	3	1	1	1.25730	75.564	14.3
5	2	2	2	1.20378	79.569	10.4



الشكل (10.II): طيف حيود (DRX) من مسحوق أكسيد النيكل المتكافئ (JCPDS 01-075-0197)

ويتم حساب المعلومات شعيرية (a و c) من أكسيد الزنك سداسية باستخدام العلاقات التالية :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}}\dots\dots\dots(5.II)$$

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \dots\dots\dots(6.II) \quad \text{و}$$

من هذه الصيغة يمكن تحديد الثوابت الشبكية (c,a) وفقا لقانون براغ لدينا :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta(100)} \dots\dots\dots(7.II)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta(002)} \dots\dots\dots(8.II)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \dots\dots\dots (9.II) \quad \text{اما في حالة أكسيد النيكل} :$$

و الصيغة التي يمكن من خلالها تحديد الثابت a :

$$a = \frac{\lambda}{\sin\theta}$$

II.2.1.3. حساب الإجهاد:

أبسط طريقة لتحديد الإجهادات هو تقنية تحليل منحني انحراف الأشعة السينية وتمثل الإجهادات القوى داخل المواد تكون هذه

القوى محفزة لتشوهات للبلورة. [21]

يتم حساب التشوه e_{zz} بالعلاقة التالية :

$$e_{zz} = \frac{c_0 - c_{fum}}{c_0} \dots\dots\dots (10.II)$$

c_{fum} : يمثل ثابت الخلية لطبقة المودعة .

C_0 : ثابت الخلية لطبقة الخالية من الإجهادات حيث ($c_0 = 0.5206 \text{ nm}$)

كما يوجد إجهادات موازية لسطح الطبقة تكون على النحو التالي :

$$\sigma = 2C_{12} - \left(\frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}^{couche}}{c_{13}} \right) e_{zz} \dots\dots\dots (11.II)$$

$$c_{33}^{couche} = \frac{0.99 c_{33}^{couche}}{(1 - e_{zz})^4} \dots\dots\dots (12.II)$$

حيث قيم هذه الثوابت بالنسبة لأكسيد الزنك هي كالتالي :

$$C_{11} = 209.7 \text{ GPa}$$

$$C_{12} = 121.1 \text{ GPa}$$

$$C_{13} = 105.1 \text{ GPa}$$

$$C_{33} = 210.9 \text{ GPa} [22]$$

في ما يخص أكسيد النيكل

$$e_{xx} = \frac{a - a_0}{a_0} \dots\dots\dots (13 .II)$$

II.3.1.3. حجم الحبيبات :

تم تحديد حجم الحبيبات من عينات مختلفة ، انطلاقا من طيف حيود الأشعة السينية . لإيجاد قيمة حجم الحبوب نستخدم

علاقة شيرر : [22.21]

$$D = \frac{(0,9\lambda)}{B.\cos\theta_{hkl}} \dots\dots\dots (14.II)$$

حيث :

D : حجم الحبوب ب (nm) .

λ : الطول الموجي لشعاع الوارد من الاشعة السينية (A°).

θ : زاوية الحيود.

B : عرض نصف طول بالراديان .

و يمكن استخدام برامج لحساب كل المعلومات كما سنستخدمه في الفصل القادم.

II.2.3. مطيافية الخطوط السوداء :

مطيافية الخطوط السوداء او m-line هو جهاز يسمح بوصف كل الافلام الشفافة التي لها مؤشر (دليل موجي) أعلى من

الركيزة و لها سمك و جودة بصرية كافية من اجل تعزيز الدليل البصري , طيف الخطوط السوداء هو اسلوب تحليل بصري التي

تسمح بتسليط الضوء على مختلف الوسائط الموجهة لذلك نحدد مختلف الثوابت opto-géométriques وهما معامل الانكسار

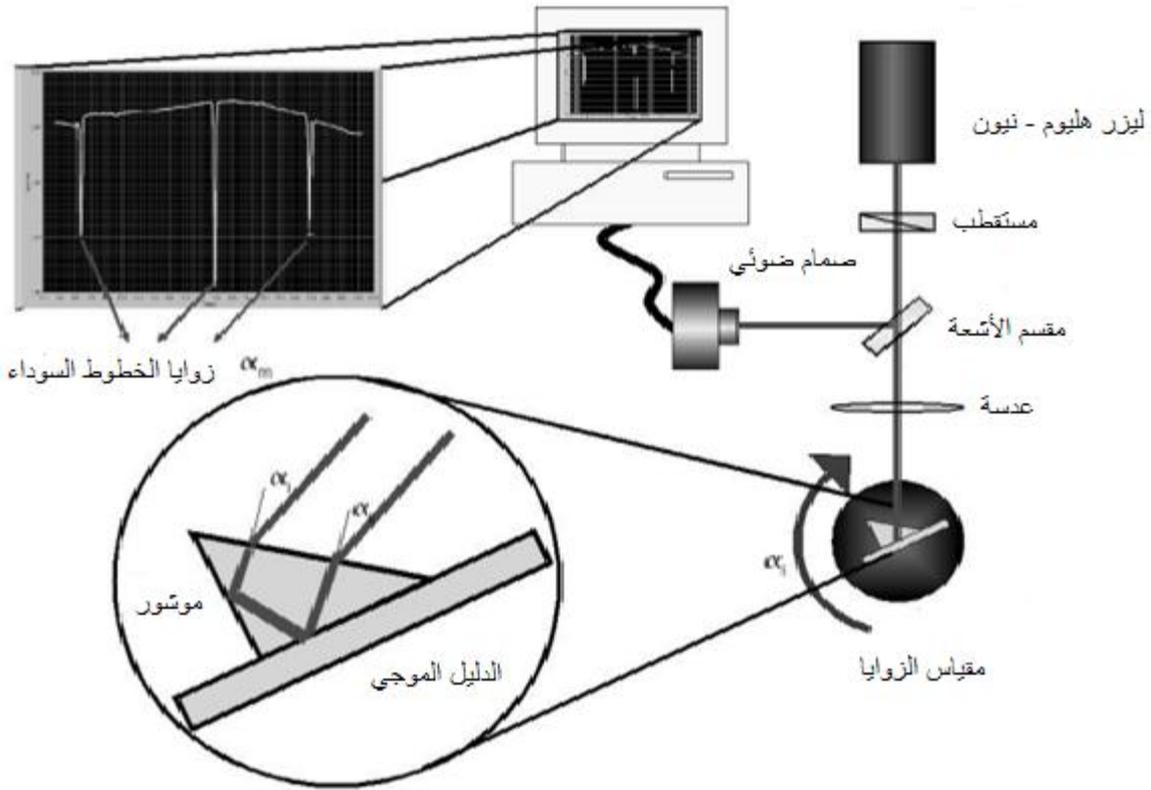
وسمك الدليل ، يمكن تحديد هذه المعايير من خلال تقنيات اخرى مثل القياس الاهليليجي للمؤشر لتحديد قرينة الانكسار، و

التحليل الطيفي لارتداد ايونات رودرفورد (RBS) او المجهر لتحديد السمك ، تتميز هذه التقنية على بقية التقنيات بكونها بسيطة

وفعالة ودقيقة وليست مدمرة [32]

المبدأ العام لهذا الجهاز هو القياس مباشرة اعتمادا على زاوية الورود α_i وشدة انعكاس لحزمة الضوء كما هو موضح في

الرسم التخطيطي للشكل (11.II)



الشكل (11.II): تركيب تجريبي لمطيافية الخطوط السوداء [33]

مصدر الضوء هو ليزر Helium-Néon الذي ينبعث في 632.8 nm وينعكس شعاع الليزر من خلال مرآة يمر الشعاع بالحاجز D ثم لوح نصف الموجة $\lambda/2$ والمستقطب p الذي يتيح ضبط الاستقطاب لموجة الضوء الساقط ثم يمر شعاع الليزر من خلال مقسم الأشعة ثم يتركز في الموشور من قبل عدسة L ثم ينعكس هذا الشعاع مرتين في الموشور (في الزاوية اليمنى) قبل ان يخرج منها موازي اتجاه التأثير.

يعكس لوح التقسيم جزء من الشعاع الخارج بزاوية تقدر ب 90 نحو الكاشف حيث يتم قياس الكثافة , لتحليل الاغشية

الرقيقة يتم الضغط على قاعدة الموشور ،يشكل الموشور مع الفيلم مايسمى قرينة [34].

ولتحديد معامل الانكسار للدليل يجب حل معادلات التشتت (14.II) المعرفة بالوسائط الكهربائية العرضية TE و

المغناطسية العرضية TM [34]

$$TE \ m\pi = dk_0 \sqrt{n_c^2 - N_m^2} - \arctan \sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n_c^2 - N_m^2}} - \arctan \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_c^2 - N_m^2}} \dots \dots \dots (15.II)$$

$$TM \ m\pi = dk_0 \sqrt{n_c^2 - N_m^2} - \arctan \frac{n_c^2}{n_a^2} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n_c^2 - N_m^2}} - \arctan \frac{n_c^2}{n_s^2} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_c^2 - N_m^2}} \dots \dots (16.II)$$

حيث :

n_c : مؤشر الانكسار

n_s : قرينة الانكسار للمسند

λ : طول موجة شعاع الليزر المستخدم

والمؤشرات الفعالة الواردة في معادلات التشتت ترتبط مباشرة بقيم الزاوية المحسوبة بواسطة العلاقة (17.II) : [35]

$$N_m = n_p \sin \left[A_p + \arcsin \left(\frac{\sin \phi_m}{n_p} \right) \right] \dots\dots (17.II)$$

حيث :

ϕ_m : زاوية متزامنه مع القياس لوضع النظام m

n_p : مؤشر الموشور

A_p : الزاوية بالدرجة للموشور

الجهاز يستخدم موشور يتم تسويقه تحت نموذج TM2010 وهو يستخدم الليزر (هيليوم - نيون) He-Ne ذو طول موجي

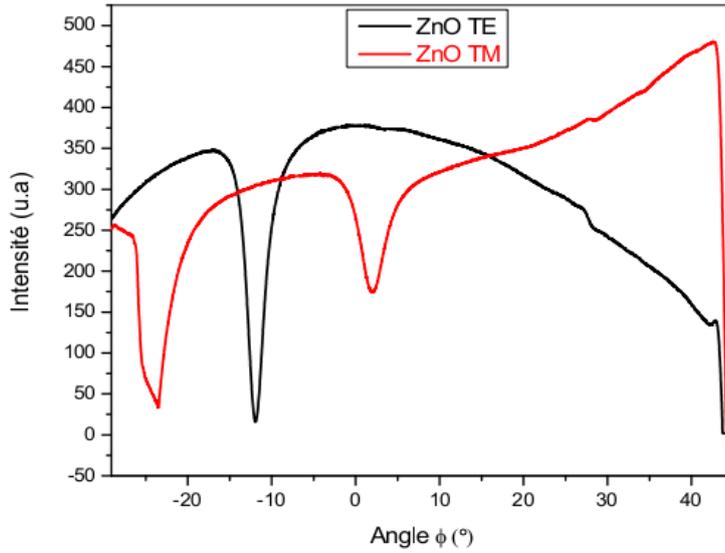
632.8 nm ويحتوي على مستقطب لكي يسمح له بالعمل في النمطين الضوئيين TE و TM وموشور اقتران ذو الخصائص

التالية [32] :

قرينة الانكسار في حالة TE : 2.8639

قرينة الانكسار في حالة TM : 2.5822

A_p : 44.60°



الشكل (12.II): طيف m-line لأكسيد الزنك /الزجاج للوسائط TE و TM [35]

II.3.3. التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية :

لدراسة الخصائص البصرية للطبقة الرقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و في المجال المرئي.

II.3.3.1 مبدأ التقنية :

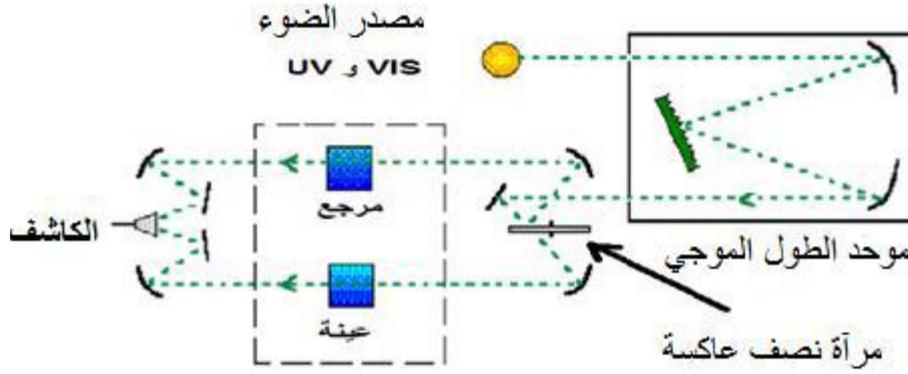
يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها ، بحيث جزء من الشعاع الساقط يتمص او ينفذ عبر العينة ، عندما تتمص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طاقي اقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350-800 nm) ، لأشعة فوق بنفسجية مجالها بين (200-350 nm) [26-24].(350)

و لتحقيق هذه الدراسة استخدمنا جهاز يعتمد مبدأ عمل الجهاز على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن-

الديتيريوم) كما هو موضح في الشكل (13.II)، ومن خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية المرئية للطبقة الرقيقة

تمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق بنفسجية و المرئية حيث يكمن

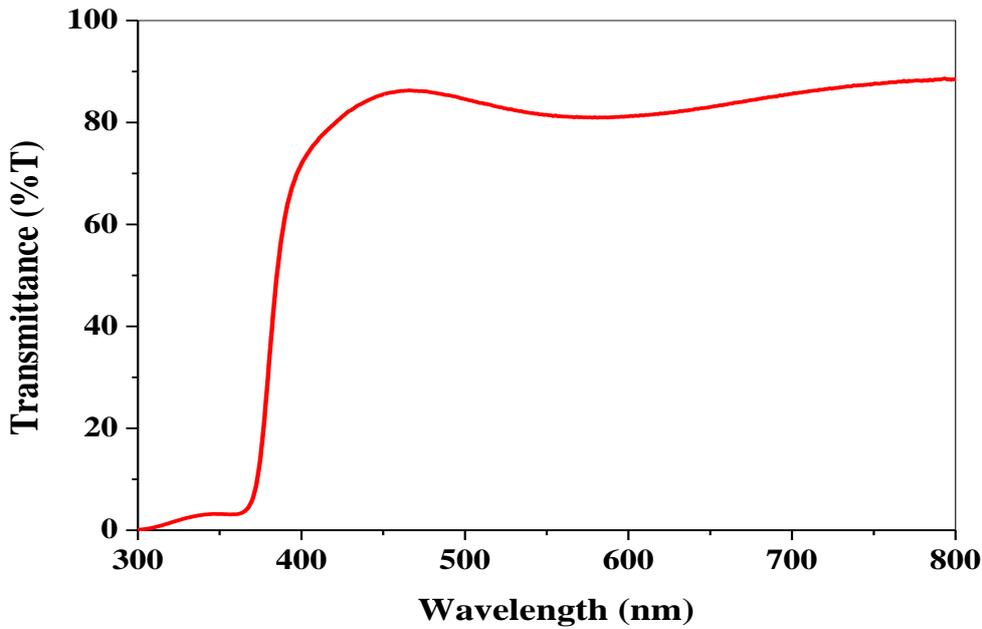
استثمار هذه المنحنيات لحساب سمك طبقة رقيقة و كذلك الخصائص الضوئية منها : الفاصل الطاقي (Eg) ومعامل الانكسار.



الشكل (13.II): التمثيل التخطيطي لتحليل الطيفي في المجال فوق بنفسجي والمرئي. [33]

بمجرد تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحّد للطول الموجي وهذا من أجل تحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحّد لطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتتقسّم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) والأخرى تمر عبر عينة مرجعية يكون عادة من الزجاج (كونه يمتص الضوء المرئي)، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها.

تحدد الخصائص الضوئية من خلال تحليل المنحى الموضح في الشكل (14.II) :



الشكل (14.II): طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي

II.3.3.2. تحديد معامل الامتصاص:

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص α و كذلك معامل الإخماد K للطبقات الرقيقة وذلك باستخدام علاقة

Bouguer-Lambert-Beer او ما يسمى بقانون Beer والذي يعطى كالآتي: [5]

فيمكن حساب معامل الامتصاص لكل قيمة من قيم النفاذية (%).

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \dots \dots \dots (18.II)$$

$$T = (e^{-\alpha d}) \dots \dots \dots (19.II)$$

حيث :

I_0 : هي شدة الضوء الساقطة

I : شدة الضوء النافذ

α : معامل الامتصاص

d : سمك الطبقة

تكتب هذه العلاقة كالتالي :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \dots \dots \dots (20.II)$$

لكن في هذه العبارة يتم التعبير على T ب % فتكون العبارة كالتالي :

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T\%} \right) \dots \dots \dots (21.II)$$

حيث:

T : النفاذية محسوبة ب (%).

d : سمك الطبقة الرقيقة

3.3.3.II تحديد فجوة الطاقة البصرية :

من خلال علاقة $Tauc$ التي تربط بين معامل الامتصاص α والفاصل الطاقي E_g :

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \dots \dots \dots (22.II)$$

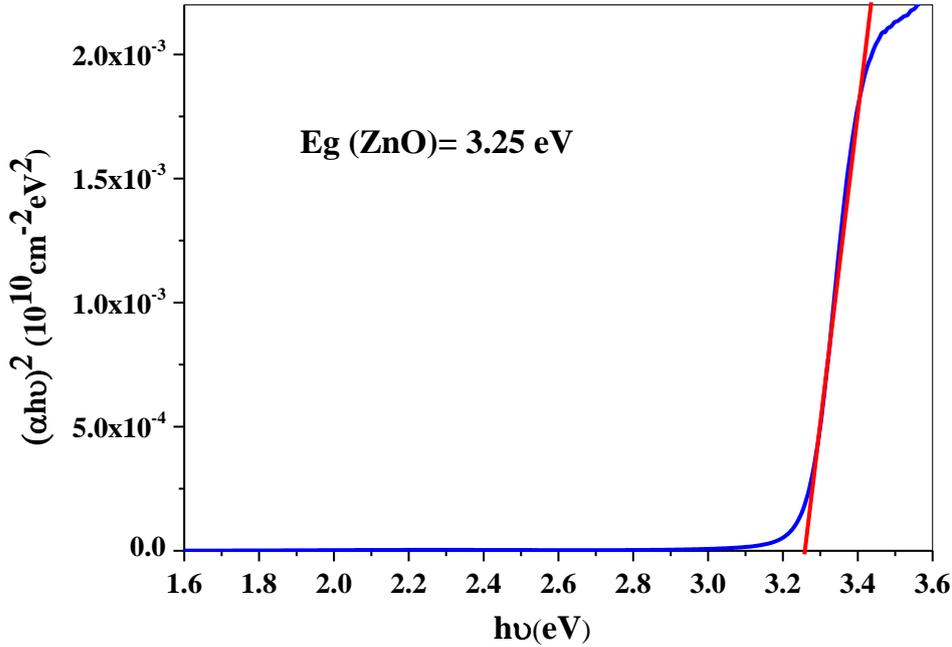
حيث :

B: ثابت

E_g : تحدد عتبة الامتصاص

نرسم منحنى تغير ل $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) كما هو موضح في الشكل (15.II) ادناه يتحدد الفاصل الطاقي

برسم مماس للمنحنى ويقطع محور الفواصل $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ، تمثل هذه النقطة تمثل قيمة الفاصل الطاقي [28,27].



الشكل (15.II): تحديد فجوة الطاقة البصرية لأكسيد الزنك

II.4.3. تأثير هول (effet Hall):

يمكن تحديد نوع شبه الموصل وذلك باستخدام أثر هول، ويتلخص هذا الأثر في أنه عند مرور تيار شدته I في قطعة من شبه الموصل موضوعة في مجال مغناطيسي عرضي كثافته B يتولد مجال كهربائي في اتجاه عمودي على كل من I و B . فإذا كان التيار في الاتجاه الموجب للمحور X ، وكان B في الاتجاه الموجب للمحور Z ، فإنه تتولد قوة مؤثرة على حاملات الشحنة في الاتجاه السالب للمحور Y . [29]

إذا كان نوع الموصل من النوع n ، تقع الإلكترونات (يرمز لكثافة الإلكترونات بـ N_H) تحت تأثير قوة إلى أسفل (في اتجاه الوجه السفلي) وبذلك يصبح الوجه السفلي مشحون بشحنة سالبة بالنسبة للوجه العلوي، ويتكون بالتالي فرق جهد يعرف على باسم جهد هول بين الوجهين 1 و 2. [29]

يعطى جهد هول بالعلاقة التالية:

$$V_H = \frac{IB}{(eN_H d)} \dots \dots \dots (23.II)$$

حيث :

e : شحنة الإلكترون (C)

d : سمك العينة (nm)

من خلال قياس V_H ومعرفة القيم ل I و B ، يمكن تحديد N_H وبالتالي معرفة ρ و منه يمكن استنتاج μ_H و ذلك باستخدام المعادلة التالية :

$$\rho = \frac{1}{e\mu_H N_H} \dots \dots \dots (24.II)$$

ويقوم هذا النظام على طريقة (Van der Pauw) التي تحدد ρ و V_H على عينة وذلك بوصلها بـ 4 توصيلات، يتم

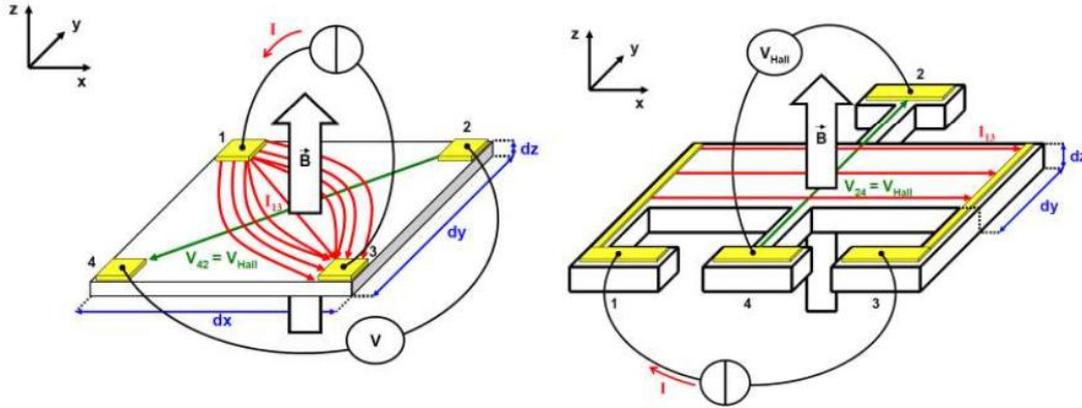
قياس الجهد بين توصيلين اما التوصيلين الاخرين يمرر من خلالهما التيار كما يوضح الشكل (16.II)

لتحديد عدد الناقلات الحرة سواءا من n نوع او p بـ cm^{-3} وذلك من خلال العلاقة :

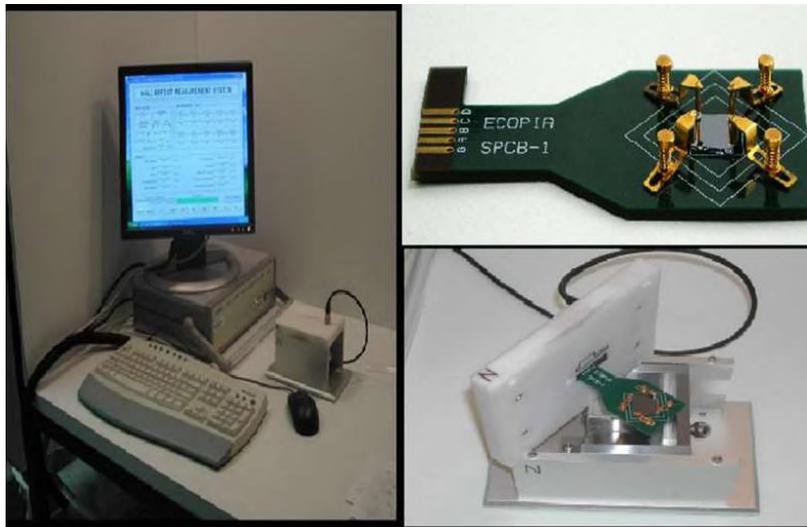
$$n(ou p) = \frac{I_h \times B}{\pm q \times U_{hm} \times e} \dots \dots \dots (25.II)$$

ومن ثم بعد معرفة الغشاء المحضر من نوع او يمكننا استنتاج الناقلية و ذلك ب ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$) فقط بالعلاقة التالية :

$$\mu = \frac{1}{|\pm q| \times n \times p} \dots \dots \dots (26.II)$$



الشكل (16.II): رسم يصف تأثير هول



الشكل (17.II): الجهاز المستعمل لقياس تأثير هول

المراجع

- [1] K.L.Chopra ، "Thin Films Phenomena"، McGraw – Hill Book Company،New York ، (1969).
- [2] G.Jérôme." Elaboration de couche mince d' oxyde transparent conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour application photovoltaïque".these de Doctorat .Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris.(2009)
- [3] عادل حبيب عمران. صاح حسون عبود "بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبه على شكل اغشية رقيقه ودراسة الخواص الفيزياويه للمواد المحضره" كلية العلوم جامعة الكوفة ، 2010.
- [4] K. wasa, M.Kitabatake, H.Adachi, " Thin Film Material Technology", Inc., Japan , 2004 .
- [5] M.Y. Nadeem, W. Ahmed , " Optical Properties of ZnS Thin Films " , Turk J Phy,24 (200) 651.
- [6] M.KHAMMAR, Etude d'un jet en spray d'une solution chimique sur un substratchaud destiné à l'élaboration des couches minces, mémoire de magister, Université Constantine, 2010.
- [7] N. BOUHSSIRA, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc, thèse doctorat, Université de Constantine, 2009.
- [8] S.GUITOUNI, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, mémoire de magister, Université de Constantine, 2010.
- [9] LARBAH YOUSSEF." Elaboration et caractérisation des couches minces conductriceset transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS". mémoire de Magisterk , Université Mohamed BOUDIAF, 2011.
- [10] RAHAL ACHOUR. « Elaboration des verres conducteurs pardéposition de ZnO sur des verres ordinaire », Mémoire de Magister, Universite d'eloued. 2013.
- [11]] Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys. (1998) L 288.
- [12] D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques, These de doctorat, L'ecole centrale de lyon, 2003.
- [13] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, in: Proc 22th IEEE Photovoltaic Special Conf., 1991.
- [14] جنان حميد سعيد الطائي،"تحضير غشاء شبه الموصل بطريقة التحلل الكيميائي ودراسة خواصه (الفيزيائية المختلفة"، رسالة ماجستير ، الجامعة التكنولوجية (2002)

- [15] CHELOUCHE Salim " Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS" mémoire de MAGISTER, Université Ferhat Abbas - Sétif, 2012.
- [16] G. HUERTAS, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium", Thèse de doctorat, Université Bordeaux, (2006)
- [17] Lounis CHEKOUR , Elément de diffraction de rayons X, Univ Mentouri de Constantine.
- [18] A. MOSBAH, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc, thèse doctorat, Université de Constantine, 2009.
- [19] S. Hariéch « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine, 2009.
- [20] TAABOUCHE Adel "Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique" thèse doctorat, Université de Constantine, 2015.
- [21] Taabouche Adel, «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser», Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine, 2010.
- [22] A .CHENNOUFI, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium déposées par spray Ultrasonique, mémoire de magister, Université de Biskra, 2012.
- [23] A .DJADAI, L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO, Mémoire de magister, Université de Biskra, 2012.
- [24] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez, "CdS doped-MOR type zeolite characterization, Solid State Electronics", 43 (1999) 1171.
- [25] M. Maâche , "Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse", Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2005.
- [26] G. Huertas, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium", Thèse de doctorat, université de Bordeaux, 2006.
- [27] G.D. Cody, Urbach edge of crystalline and amorphous silicon: a personal review, J. of Non-cryst. Solids 141 (1992) 3-15.

-
- [28] A. Boulle, O. Masson, R. Guine bretière, A. Dager, Two-dimensionnal XRD profile modelling in imperfect epitaxial layers, in "Diffraction analysis of the microstructure of materials", E. J. Mittemeijer, P. Scardi (Eds), Springer Verlag 68 (2004)
- [29] Sylvie Faÿ, "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 N° 2899, école polytechnique fédérale de Lausanne, 2003.
- [30] BENYAHIA El-Hachmi," Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO ", Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2017.
- [31] h. M. Manasevit, W. I. Simpson : J. Electrochem. Soc. 118(4): 644-651 (1971).
- [32] Mahroug Abdelhafid," Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant", Thèse de DOCTORAT, 2015.
- [33] Yannick LAMBERT ; Étude de Films Nanocomposites LiIO₃/ Laponite pour l'Optique Guidée et l'Optique Non Linéaire , UNIVERSITÉ DESA VOIE ; thèse de doctorat, 2008.
- [34] Julien CARDIN . ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES FERROELECTRIQUES POUR DES APPLICATIONS OPTIQUES . UNIVERSITÉ DE NANTES . Thèse de doctorat, 2004 .
- [35] KERMICHE Fouad , Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique, Université Frères Mentouri Constantine , Doctorat ,2015 .
- [36] Stéphane Brochen, « Propriétés électriques du ZnO monocristallin», THÈSE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE,2012

الفصل الثالث

تحليل النتائج ومناقشتها

III. مقدمة :

في هذا الفصل نتطرق الى دراسة الخواص البلورية، الضوئية و الكهربائية للعينات المحضرة.

III.1. دراسة الخواص البلورية:

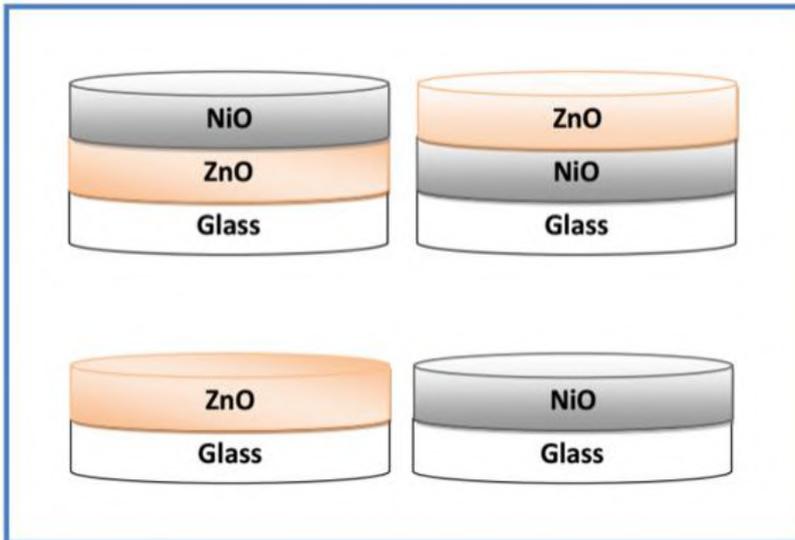
III.1.2. حيود الأشعة السينية (DRX):

يسمح لنا طيف الأشعة السينية معرفة البنية، التركيب والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاهات المفضلة السائدة للطبقات الرقيقة المحضرة عند ظروف معينة و كذلك حساب مختلف المعاملات البنيوية مثل حجم البلورات (الحبيبات)، الاجهادات و ثوابت

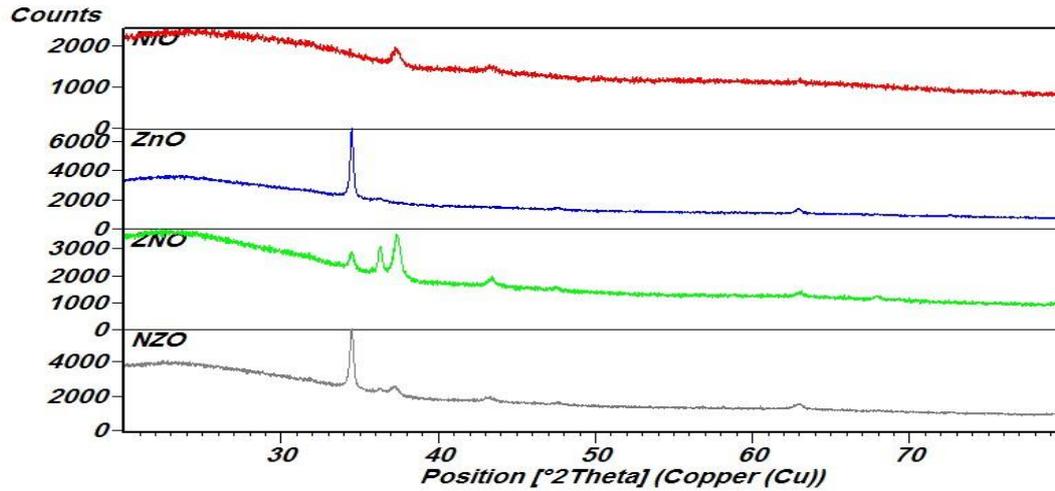
الشبكة و هذا من خلال برنامج **HighScore Plus**.

ترتكز دراستنا على الطبقات الاحادية و الثنائية مودعة على مساند زجاجية:

- اكسيد الزنك (ZnO) .
- اكسيد النيكل (NiO) .
- اكسيد الزنك ومن فوقها اكسيد النيكل (ZNO) .
- اكسيد النيكل فوقه اكسيد الزنك (NZO) .

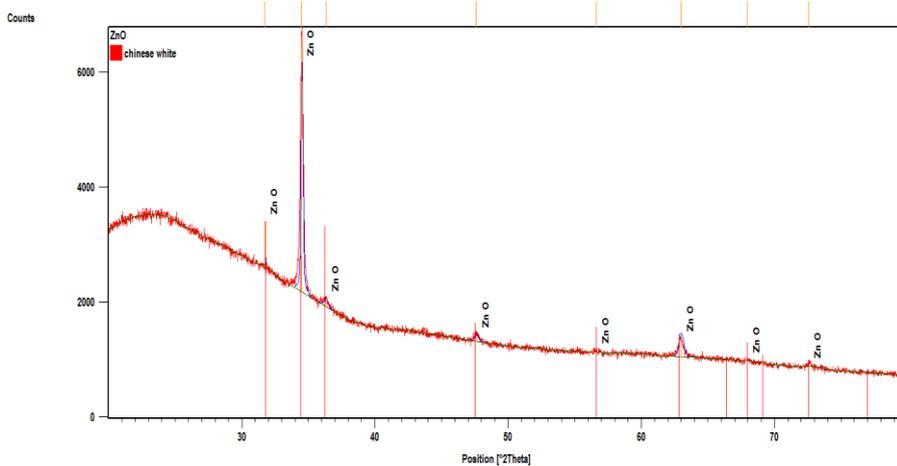


الشكل (III.1): الطبقات الأحادية والثنائية مودعة على مساند زجاجية



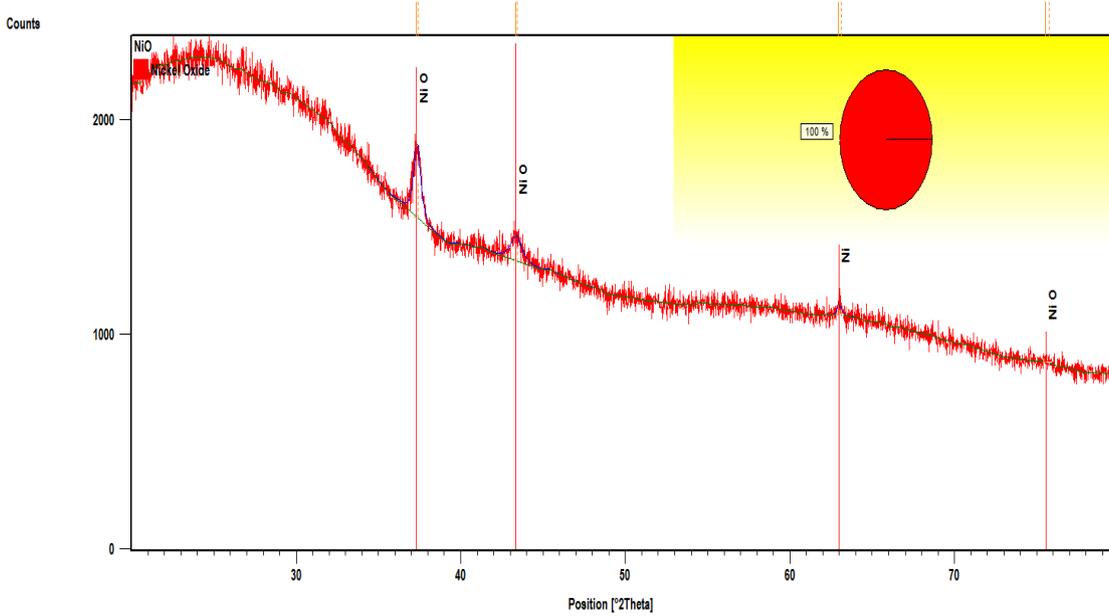
الشكل (2.III): مخطط حيود الأشعة السينية للطبقات: $NiO \cdot ZnO$ و ZnO و NZO

توضح الصورة (2.III) أطياف حيود الأشعة السينية للعينات المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري تحت درجة حرارة $485^{\circ}C$ من خلال معالجة عينة ZnO والتي تمتلك قمم مميزة تعود جميعها إلى أغشية ZnO سداسية التركيب تحت رقم 00-036-1451 ذلك استناداً لبنك المعلومات الخاص بالأطوار (JCPDS) وتنتمي إلى المجموعة البلورية $P63mc$ عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا 36.283° ، 34.483° و 62.904° تظهر ثلاث قمم أكثر شدة بالمقارنة مع القمم الأخرى المميزة للبنية وهي على التوالي: (101)، (002) و (103) حيث تنمو هذه العينات في الاتجاه المفضل (002)، وهذا يتفق مع البحوث المنشورة سابقاً و يظهر بوضوح في الصورة (3.III) [5-1].



الشكل (3.III): مخطط حيود الأشعة السينية للطبقة ZnO بالمقارنة مع بنك المعلومات الخاص بالأطوار 00-036-1451

فيما يخص العينات المحضرة لأكسيد النيكل، نلاحظ انها لا تملك عناصر أخرى فهي بنسبة 100% من NiO و ذات بنية من نوع مكعب "Cubic" تحت رقم 01-075-0197 ذلك استنادا لبنك المعلومات الخاص بالأطوار (JCPDS) و تنتمي الى المجموعة البلورية Fm-3m، إذ تظهر قمتان مميزتان للبنية و هي على التوالي: (111) ، (200) حيث تنمو هذه الطبقة في الاتجاه السائد (111)[6]. و هذا ما يرى بصورة واضحة في الشكل (4.III).



الشكل (4.III): مخطط حيود الاشعة السينية للطبقة NiO بالمقارنة مع بنك المعلومات الخاص بالأطوار 01-075-0197

في حالة الطبقة ZNO يظهر لنا قمم لطبقتين و لكن نلاحظ زيادة في قمة 37.371° الخاصة بأكسيد النيكل و التي تمثل الاتجاه (111) و هذا راجع لوجود طبقة أكسيد النيكل في الأعلى، و تظهر قمة جديدة لأكسيد الزنك في الوضعية 47.503° الممثلة بالاتجاه (102).

أما إذا تعلق الأمر بالعينة NZO فتظهر القمة الكبرى في 34.478° أي أن الاتجاه المفضل في الاتجاه (002) لأن الطبقة العليا تمثل أكسيد الزنك، و يلاحظ كذلك ظهور القمة (220) لطبقة أكسيد النيكل.

1.2.1.III المعاملات البنوية :

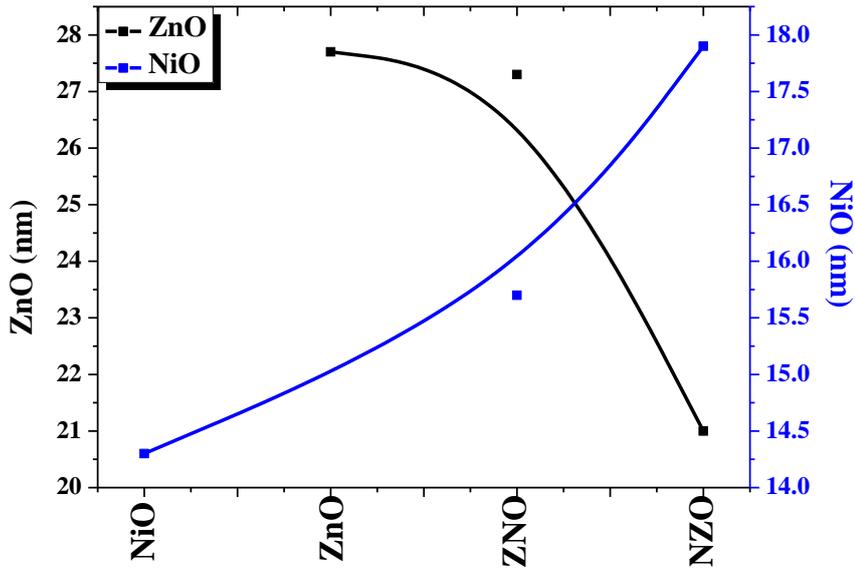
الجدول (1.III) يوضح مختلف المعاملات البنوية مثل حجم البلورات (الحبيبات)، الاجهادات و ثوابت الشبكة.

جدول (1.III): وضعية و قيم كل من حجم البلورات و الاجهادات للشرائح الرقيقة ل: ZnO, NiO, ZNO و NZO

العينات	الاطوار	FWHM (rad)	2θ _{P.P.I.} (deg)	Hkl	d _{hkl}	D(nm)	D _{moy} (nm)	σ(%)	σ _{moy} (%)	
ZnO	ZnO	0.2186	34.483	002	2.5988	43.3	27.7	0.306	0.427	
		0.4915	36.283	101	2.4739	18.0		0.653		
		0.4532	62.904	103	1.4762	21.9		0.323		
NiO	NiO	0.5021	37.324	111	2.4073	17.7	14.3	0.648	0.766	
		0.8049	43.332	200	2.0864	11.0		0.884		
ZNO	ZnO	0.2847	34.474	002	2.5995	32.2	27.3	0.399	0.386	
		0.2801	36.294	101	2.4732	33.0		0.371		
		0.5061	47.503	102	1.9125	18.1		0.501		
		0.3870	62.968	103	1.4749	25.9		0.275		
	NiO	NiO	0.4667	37.371	111	2.4044	19.1	15.7	0.601	0.606
			0.5250	43.371	200	2.0846	17.2		0.575	
0.8998			62.984	220	1.4746	10.7	0.641			
NZO	ZnO	0.2613	34.478	002	2.5992	35.5	21.0	0.365	0.507	
		0.6726	47.590	102	1.9092	13.4		0.665		
		0.6895	62.977	103	1.4784	14.1		0.490		
	NiO	NiO	0.5149	37.208	111	2.4145	17.2	17.9	0.667	0.559
			0.6315	43.202	200	2.0924	14.1		0.696	
			0.4443	63.134	220	1.4751	22.4		0.315	

1. حجم البلورات (الحبيبات) :

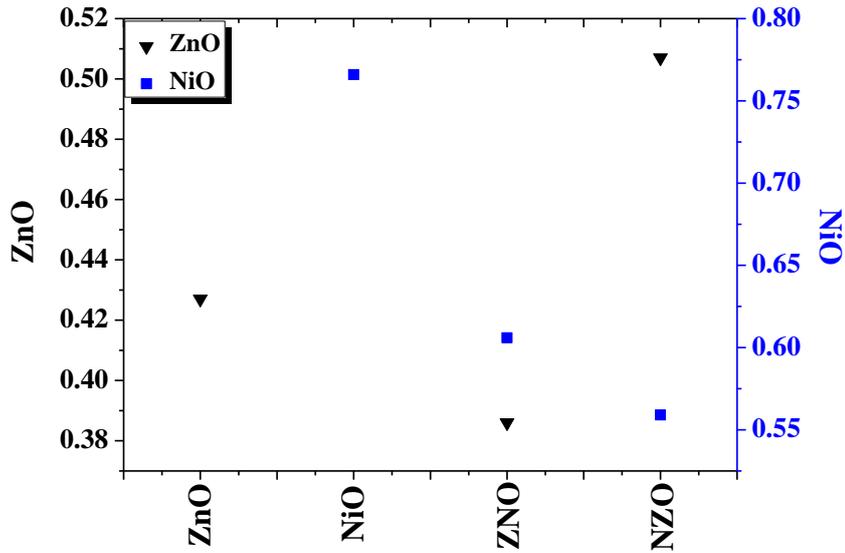
نلاحظ من خلال المنحنى (5.III) أن حجم الحبيبات في حالة أكسيد الزنك لا يوجد تغير كبير بالمقارنة مع عينة ZNO، أما في حالة NZO فيوجد تغير يقدر ب 6 nm. فيما يخص عينات أكسيد النيكل فيوجد زيادة في حجم الحبيبات من 14 إلى 18 nm.



الشكل (5.III): منحنى حجم البلورات للعينات المحضرة.

2. الاجهادات:

الاجهادات من خلال طيف حيود الاشعة السينية هو انزياح القمة عن موضعها و يظهر هذا جليا في الجدول (1.III).



الشكل (6.III): منحني قيم الإجهادات للعينات المحضرة

نلاحظ من خلال المنحني تغير قيم الإجهادات بتغير العينات من أحادية الى ثنائية ،فقيم الطبقات الأحادية تحمل أكبر القيم للإجهادات الا في حالة NZO .

3. ثوابت الشبكة :

الجدول (2.III) يمثل قيم ثوابت الخلية للعينات المحضرة و ذلك من خلال العلاقات الرياضية المذكورة في الجانب النظري.

جدول (2.III): قيم ثوابت الخلية للعينات ZnO، NiO، ZNO و NZO

العينات	الاطوار	البنية	a (Å)	c (Å)
ZnO	ZnO	سداسي	a=b=3.2533	5.2033
NiO	NiO	مكعب	4.1718	a=b=c
ZNO	ZnO	سداسي	a=b=3.2491	5.2053
	NiO	مكعب	4.1698	a=b=c
NZO	ZnO	سداسي	a=b=3.2495	5.2110
	NiO	مكعب	4.1814	a=b=c

يظهر لنا من خلال ثوابت الخلية المحصل عليها من طرف عينة ZnO و NiO أنها موافقة لقيم بنك المعلومات :

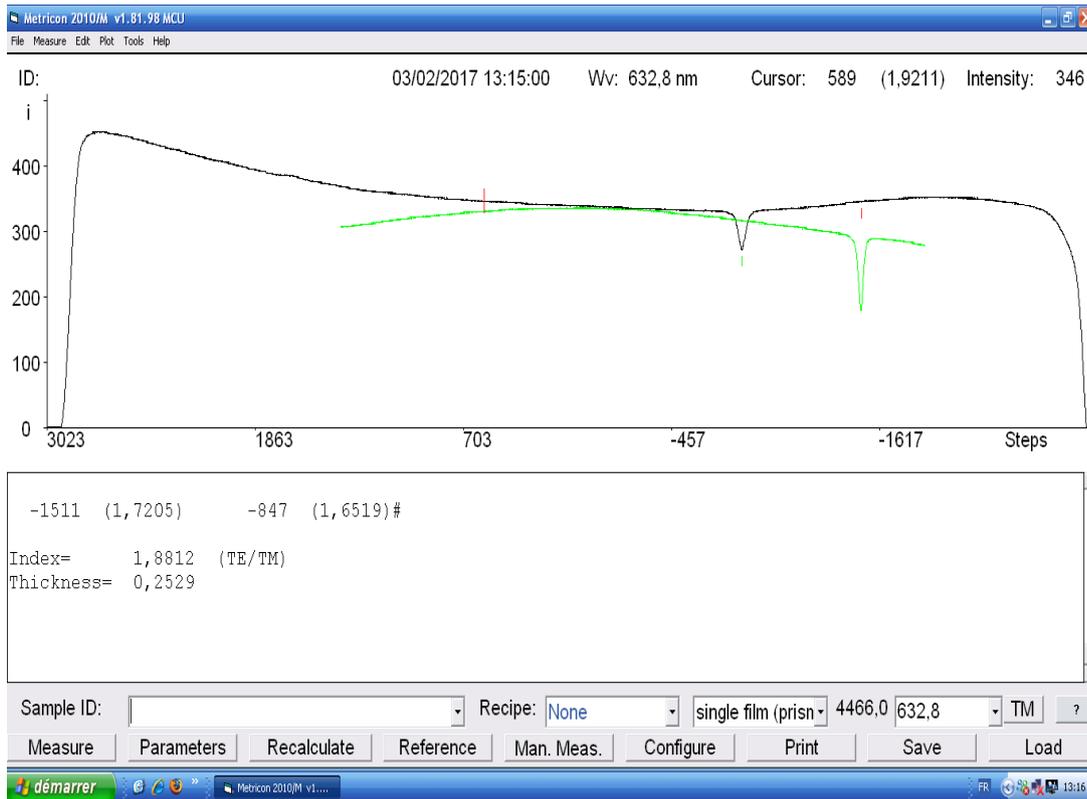
ثوابت خلية ZnO :

a (Å):	3.2498
b (Å):	3.2498
c (Å):	5.2066

ثوابت خلية NiO :

a (Å):	4.1700
b (Å):	4.1700
c (Å):	4.1700

2.1.III. مطيافية الخطوط السوداء:



الشكل (7.III): منحنى مطيافية الخطوط السوداء لطبقة أكسيد الزنك

مطيافية الخطوط السوداء تشير الى أن هذه العينة لأكسيد الزنك تتصرف كدليل موجة وحيدة النمط في

الاستقطابين TE و TM، و يتضح من خلال النتيجة المعطاة أن سمك العينة 252.9nm و قرينة انكساره 1.8812.

3.III الدراسة البصرية :

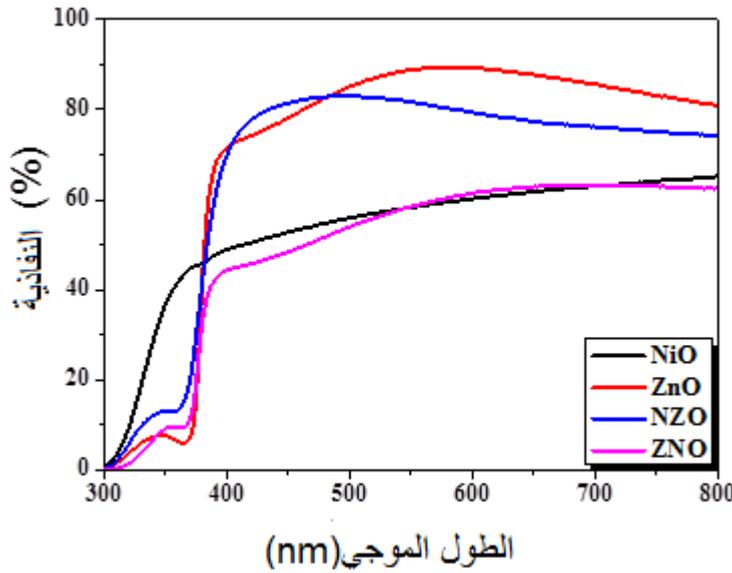
1.3.III النفاذية :

تعد الخصائص البصرية من الخصائص المميزة للأغشية الرقيقة لكونها تدخل في الكثير من التطبيقات التكنولوجية من هذه الخصائص هي (معامل الامتصاص ، الفجوة البصرية ومعامل الانكسار) .

يستعمل طيف الأشعة فوق بنفسجية و المرئية لدراسة الخصائص البصرية للعينات المدروسة.

تحصلنا على منحنيات النفاذية للعينات المدروسة ضمن مجال الأطوال الموجية 800-300 nm كما هو ملاحظ في

الشكل(8.III)



الشكل (8.III): طيف النفاذية لأغشية المحضرة بدلالة الطول الموجي

نلاحظ من خلال المنحنيات أن هذه الاطياف تتألف من منطقتين:

• المنطقة المرئية [800-400nm] :

أظهر كلا من الشريحتين (NZO ، ZnO) شفافية عالية ما بين 70 - 80% ، أما في حالة العينين (ZNO،NiO) ، و تقدر

قيمة الشفافية ما بين 54-60% ، يلاحظ ايضا بأن الشرائح التي يكون فيها اكسيد النيكل هو الطبقة العليا ، تكون اقل شفافية

و هذا ما يدل أن ترتيب الطبقات له دور في تغيير نسبة النفاذية.

• المنطقة فوق بنفسجية ($\lambda < 400 \text{ nm}$) :

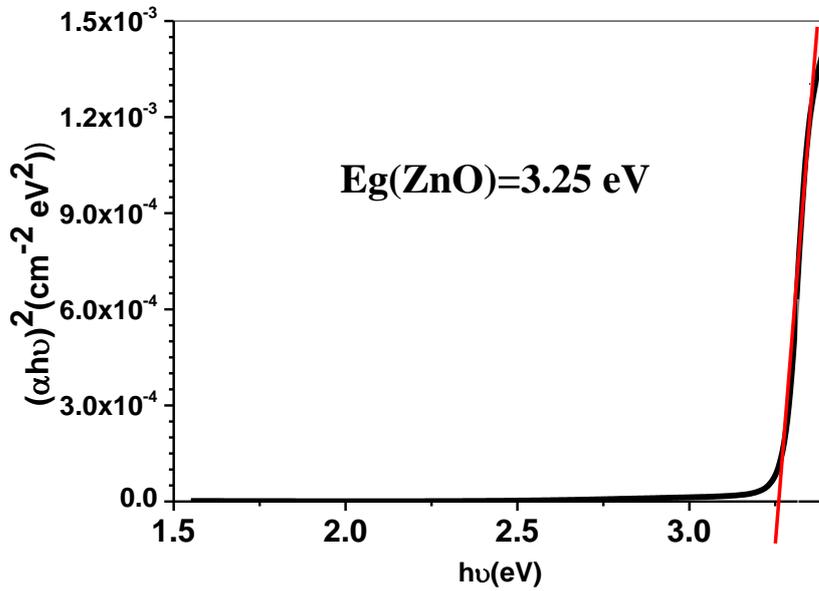
اوضحت هذه العينات امتصاصية كبيرة في المنطقة، و كان الامتصاص في هذه المنطقة قوي ، مما يدل عل الامتصاص الكبير للفوتونات الساقطة أي انتقال الالكترونات من عصابة التكافؤ الى عصابة التوصيل ،و يستغل التغير في الانتقالات في هذه المنطقة لتحديد الفجوة الممنوعة.

III.2.3. فجوة الطاقة البصرية :

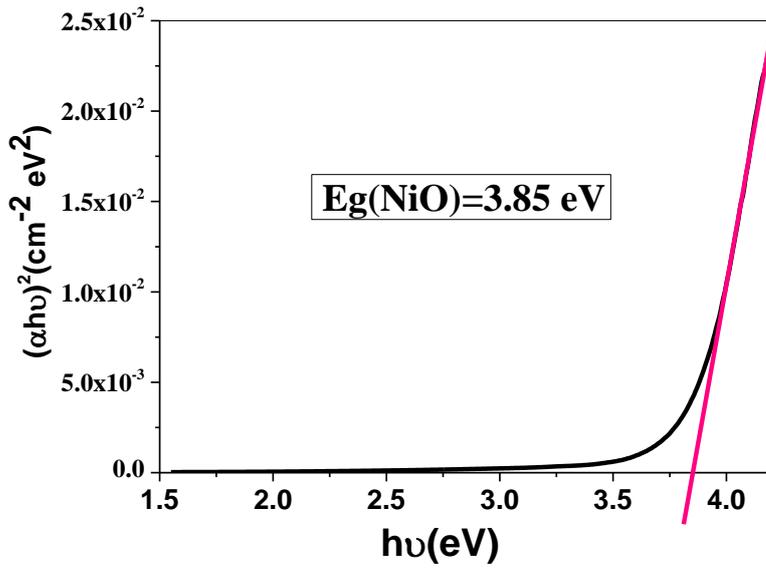
• حساب الفجوة الممنوعة:

تعرف الفجوة الممنوعة البصرية على انها اقل طاقة لازمة لنقل الالكترون من قمة عصابة التكافؤ الى اسفل عصابة التوصيل .

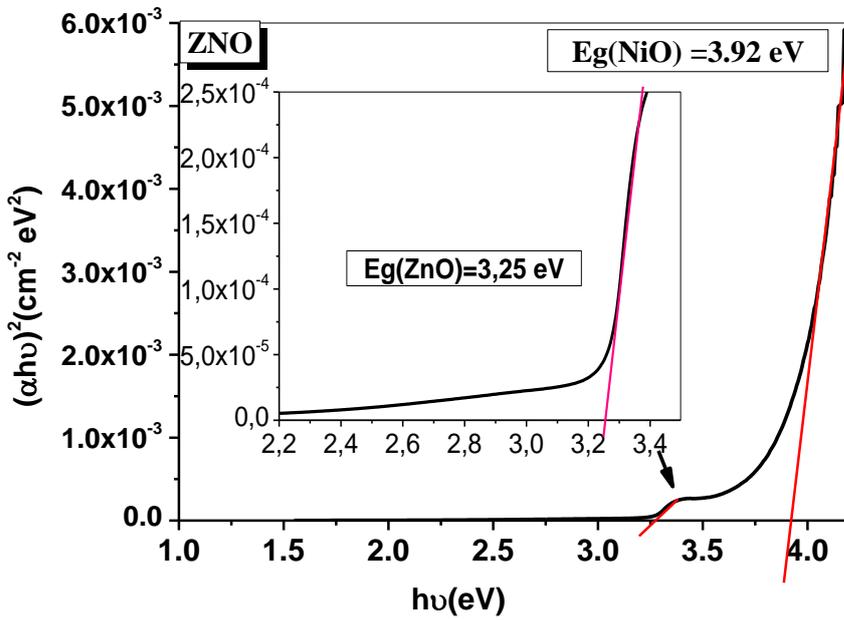
يتم تحديد الفاصل الطاقى للانتقالات الالكترونية كما ذكر في الفصل الثاني:



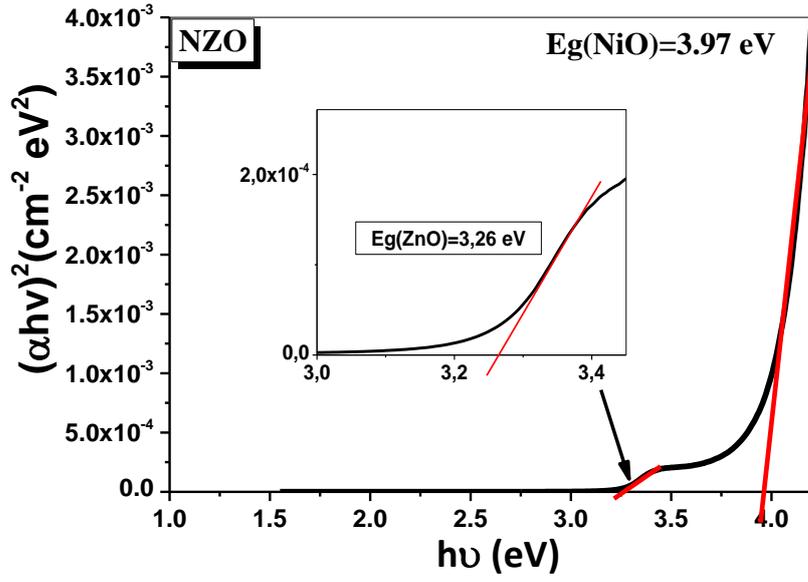
الشكل (III.9): فجوة الطاقة البصرية لأكسيد الزنك



الشكل (10.III): فجوة الطاقة البصرية لأكسيد النيكل



الشكل (11.III): فجوة الطاقة للعينة ZnO



الشكل (12.III): فجوة الطاقة للعينتين NZO

من هذه المنحنيات نستطيع إيجاد قيمة فجوة الطاقة الممنوعة و الموضحة في الجدول التالي:

الجدول (3.III): قيم فجوة الطاقة الممنوعة

Eg(ZnO)	3.25eV
Eg(NiO)	3.85eV
Eg(ZnO/ NiO)	3.25/3.92 eV
Eg(NiO/ZnO)	3.97/3.26eV

الجدول (4.III): قيم فجوة الطاقة لبعض المراجع [7]

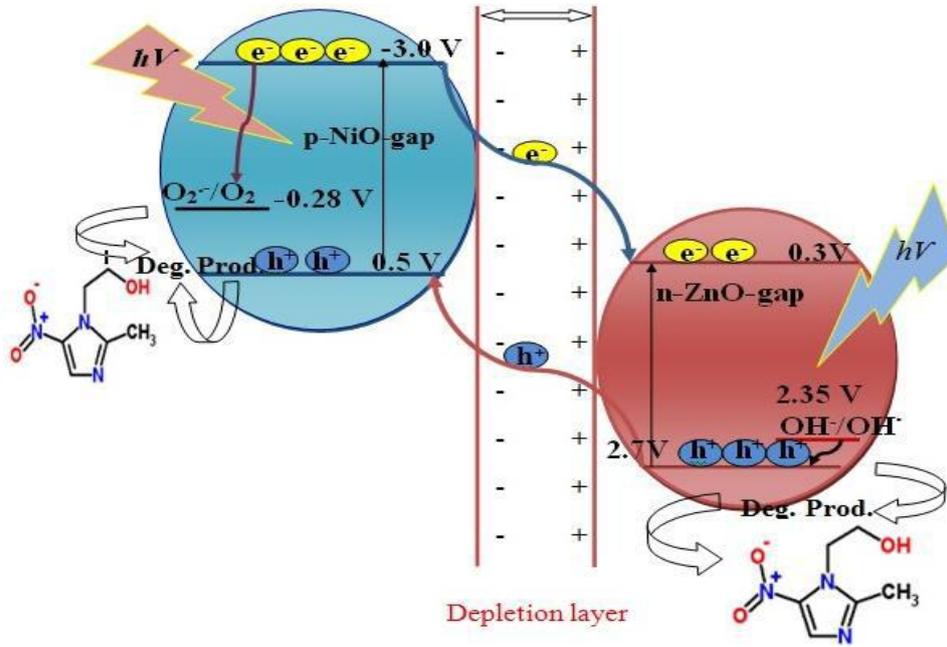
المركب	Eg(e V)	البحوث المنشورة
ZnO	3.25	3.31 eV [Sh. AMansour et al.] 3.27 eV [R. Vettunperumal et al.] 3.19 eV [A. MerihAkyuzlu et al]
NiO	3.85	3.85 eV [M. Jlassi et al] 3.88 eV [I. Sta et al.] 3.85 eV [Y. Akaltun et al.] 3.827 eV [A. MerihAkyuzlu et al]

اتفقت هذه النتائج مع نتائج البحوث المنشورة المتمثلة في الجدول (4.III)

من خلال الجدول (3.III) ظهرت فجوتين في كلا المنحنين (ZNO) و (NZO)، يشير ذلك لفجوات الطبقتين ZnO و NiO كانت قيمتهما على التوالي 3.25 و 3.85 eV في كلا المنحنين.

كما نلاحظ انخفاض في فجوة (NiO) وزيادة في الفجوة البصرية الممنوعة ل (ZnO) في الطبقات الثنائية ويعود هذا الى الانتقالات الإلكترونية بين عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل لشبه ناقلين.

أن هذه الطبقات الثنائية شكلت وصلة np، و منه يمكن استغلال هذه الشرائح في تطبيقات الثنائيات الباعثة للضوء وذلك لتوافق القيم المحصل عليها مع قيم البحوث المنشورة للأغشية الرقيقة المطبقة في مجال الثنائيات الباعثة للضوء.



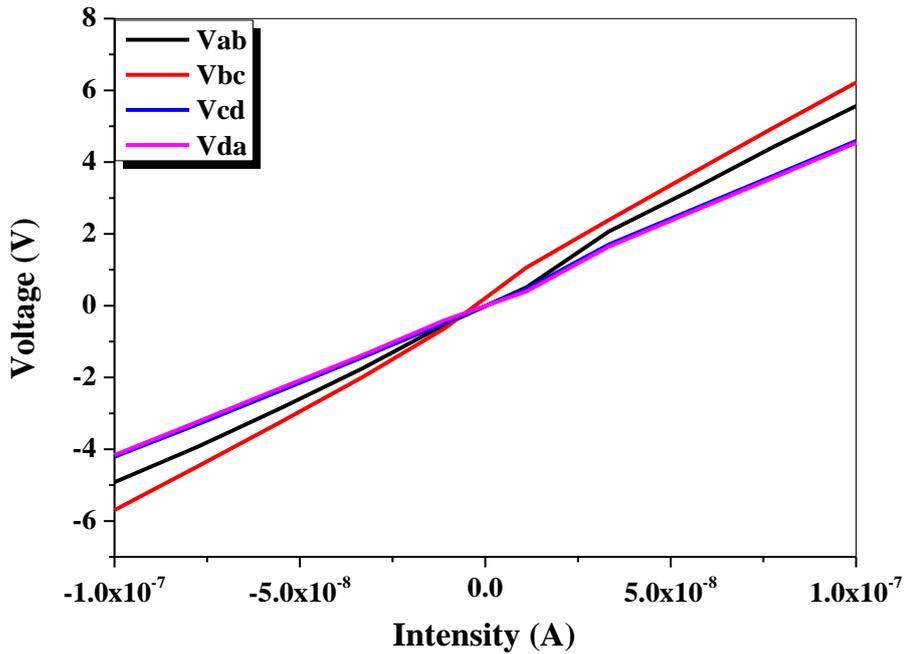
الشكل (13.III): رسم مختصر على الطبقتين و الانتقال الالكتروني

وهذا متفق مع البحوث المنشورة [9,8]

3.III. الدراسة الكهربائية

تتلخص الخصائص الكهربائية في المقاومة ρ ، الناقلية μ و تركيز حاملات الشحنة N_v ، حددنا هذه الخصائص في عملنا المنجز من خلال تأثير هول الذي يعتمد هذا الاخير اساسا على طريقة فاندر باو (Van der Paw)، وذلك باستعمال جهاز من نوع (Ecopia HMS 3000).

نحصل على القياسات المرادة وذلك بتوصيل العينة بأربعة نقاط او وصلات، الشكل (14.III) يوضح القياسات الجرات على عينة اكسيد الزنك (ZnO) بين النقاط (ab ,bc ,cd ,da) وذلك في درجة الحرارة العادية وفي غياب المجال المغناطيسي.



الشكل (14.III): منحنيات التوتر بدلالة التيارات بين النقاط ab ,bc ,cd ,da

يعبر على القياسات بين النقاط الاربعة بمنحنى يكون ذو شكل الخطي مما يدل على أن الاتصالات أومية، وعليه يمكن قياس الناقلية لهذه العينة، الجدول أدناه يمثل الخصائص الكهربائية المحصل عليها لعينة (ZnO).

الجدول (5.III): الخصائص الكهربائية المقاسة بتأثير هول لشريحة الزنك

العينة	تركيز الإلكترونات الحرة (cm^{-3})	الحركية الكهربائية $\mu(\text{cm}^2/\text{V.s})$	المقاومية ($\Omega.\text{cm}$) ρ
الزجاج/ZnO	-3.451E+13	3.028E+02	5.973E+02

من خلال هذه التجربة نستطيع ان نعرف نوع الشريحة، نسبة حاملات الشحن، قيمة المقاومة و الحركية الكهربائية نلاحظ

أكسيد الزنك من نوع n و يملك حاملات الشحن من رتبة 10^{+13} و مقاومة متوسطة أي يمكن استعمال هذه العينة في عدة تطبيقات خاصة في مجال الكواشف، توافقت هذه النتائج مع نتائج K.J. Chen و زملائه [10]. أما فيما يخص بقية العينات لم تتمكن من حساب الخصائص الكهربائية لهم، وذلك لكون هذه العينات تقع خارج نطاق الجهاز.

المراجع

- [1] Gao, RenLi, Xi-Hong Lu, Wen-Xia Zhao, Cheng-Yong Su, and Ye-Xiang Tong "Controllable Electrochemical Synthesis of Ce Doped ZnO Nanostructures from Nanotubes to Nanorods and Nanocages" *Cryst. Growth Des.*, 8 (2008) 1276.
- [2] Haifan L, Roy G, "Atmospheric pressure chemical vapor deposition transparent conducting film of fluorine doped zinc oxide and their application to amorphous silicon solar cells" *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 6388.
- [3] J.T. Chena, J. Wang The effect of La doping concentration on the properties of zinc oxide films prepared by the sol-gel method, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 2627.
- [4] L. Wei, Z. Li, and W.F. Zhang, "Influence of Codoping content on its valence state in $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.15$) thin films", *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4992.
- [5] Shou-Yi Kuo, Wei-Chun Chen, Fang-I Lai, Chin-Pao Cheng, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wang, Wen-Feng Hsieh, "Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films", *Journal of Crystal Growth* 287 (2006) 78.
- [6] C. Mrabet, O. Kamoun, A. Boukhachem, M. Amlouk, T. Manoubi, "Some physical investigations on hexagonal-shaped nanorods of lanthanum-doped ZnO" *Journal of Alloys and Compounds* 648 (2015) 826.
- [7] A. Merih Akyuzlu, Fethi Dagdelen, Ahmet Gultek, A.A. Hendi and Fahrettin Yakuphanoglu "Electrical characterization of ZnO/NiO p-n junction prepared by the sol-gel method" *Eur. Phys. J. Plus*, 132 (2017) 178.
- [8] Yoshinobu Nakamura, Yui Ishikura, Yusuke Morita, Hidenori Takagi, Satoru Fujitsu, "Photo-assisted aromatic VOC sensing by a p-NiO:Li/n-ZnO transparent heterojunction sensor element", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 187 (2013) 578.
- [9] H. Tian, H. Fan, G. Dong, L. Ma and J. Ma "NiO/ZnO p-n heterostructures and gas sensing properties for reduced operating temperature", *RSC Advances*, 6 (2016) 109091.
- [10] K.J. Chen, F.Y. Hung, S.J. Chang, Z.S. Hu, "Microstructures, optical and electrical properties of In-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method" *ELSEVIER*, 255 (2009).

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

في عملنا هذا تم ترسيب طبقات رقيقة احادي لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل و ثنائية الطبقات (NZO) و (NZO) المرسبة باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري، على ركائز زجاجية 485°C وسنقوم بتحليل هذه الشرائح بواسطة تقنيات مختلفة: انحراف الأشعة السينية (DRX)، مقياس الاطيف في المجال المرئي و الفوق البنفسجي، مطيافية الخطوط السوداء و فعل هول.

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية ان أغشية ZnO ذات تركيب سداسية حيث تنمو هذه العينات في الاتجاه المفضل (002) موازية للمحور C، فيما يخص العينات المحضرة لأكسيد النيكل، نلاحظ انها لا تملك عناصر أخرى فهي بنسبة 100 بالمئة من NiO و ذات بنية من نوع مكعب و تنمو هذه الطبقة في الاتجاه السائد (200).

في حالة الطبقة ZNO يظهر لنا قمم لطبقتين يكون الإتجاه السائد (111) و هذا راجع لوجود طبقة أكسيد النيكل في الأعلى، و تظهر قمة جديدة لأكسيد الزنك في الوضعية 47.503 الممثلة بالإتجاه (102). اما NZO يكون الإتجاه المفضل هو (002) لأن الطبقة العليا تمثل أكسيد الزنك، و يلاحظ كذلك ظهور القمة (220) لطبقة أكسيد النيكل.

كما تم حساب حجم البلورات لشرائح الرقيقة المحضرة إذ في حالة أكسيد الزنك لا يوجد تغير كبير بالمقارنة مع عينة ZNO أما في حالة NZO فيوجد تغير يقدر ب 6 nm، فيما يخص عينات أكسيد النيكل فيوجد زيادة في حجم الحبيبات من 14 إلى 18 nm.

وبعد دراسة قيم الإجهادات لوحظ من خلال المنحنى تغير قيم الإجهادات بتغير العينات من أحادية الى ثنائية فقيم الطبقات الأحادية تحمل أكبر القيم للإجهادات الا في حالة NZO اتضحت قيمة الثوابت الشبكية المحصل عليها من طرف العينات ZnO و NiO مع ثوابت الخلية المقدمة من بنك المعلومات.

من خلال مطيافية الخطوط السوداء تم إيجاد قيمة قرينة الإنكسار 1.8812 و سمك عينة لطبقة أكسيد الزنك هي 252.9 nm.

و كشفت القياسات الطيفية للأشعة المرئية و فوق البنفسجية أن العينات المدروسة لديها نفاذية عالية في المجال المرئي قدرت ب البصري من 75-80% لكل من الطبقتين (NiO,ZNO). أما في حالة العينين (NiO,ZNO)، و تقدر قيمة الشفافية ما بين 55-60%. و قدرت طاقة الفجوة البصرية ل NiO، ZnO ب 3.25 و 3.85 eV على التوالي.

من خلال تأثير هول تم حساب الخواص الكهربائية لشريحة أكسيد الزنك أنما من نوع n و ذات تركيز الإلكترونات الحرة $(\text{cm}^{-3}) -3.451\text{E}+13$ ، الحركة الكهربائية $3.028\text{E}+02 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ، المقاومة $\rho(\Omega.\text{cm}) 5.973\text{E}+02$.
وفي النهاية نستطيع ان نقول ان العمل المنجز في هذا البحث أظهر أن الطبقات المحضرة تملك خصائص فيزيائية مميزة للغاية مع
البحوث المنشورة وعليه نستطيع من خلالها ان نستعمل هذه الشرائح في التطبيقات البصرية كحساسات الغاز و الثنائيات الباعثة
لضوء, و يمكن ان تستعمل هذه الشرائح في تطبيقات التحفيز الضوئي.

الملخص

هذا العمل يشمل تحضير ودراسة طبقات احادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري على ركائز زجاجية تحت 485°C استخدمنا في بحثنا عدة طرق لتحليل العينات منها انحراف الأشعة السينية (DRX)، مطيافية الأشعة المرئية وال فوق بنفسجية، مطيافية الخطوط السوداء وتأثير هول، وأوضحت الدراسة البلورية أن طبقات أكسيد الزنك لها بنية بلورية سداسية وتنمو هذه العينات في الاتجاه المفضل (002) يصادف المحور c، و أن حجم الحبيبات يتغير بين 21 و 28nm أما طبقات NiO ذو تركيب مكعبي و حجم حبيباتها من 14 و 18nm، أشارت مطيافية الخطوط السوداء أن طبقة أكسيد الزنك لها سمك يقدر ب 252.9 nm و قرينة انكسار 1.8812 و تتصرف كدليل موجة وحيدة النمط في الاستقطابين TE و TM. كما أظهرت الخواص البصرية نفاذية عالية ما بين 70%-80% للطبقتين (ZnO، NZO)، في حالة العينتين (ZnO، NiO) تقدر ب 55-60%، و عرض العصابة الممنوعة لأكسيد الزنك و النيكل على التوالي 3.25 و 3.85eV و تم حساب الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك من خلال تأثير هول فهي من نوع n و قيمة تركيز إلكتروناتها $3.451\text{E}+13\text{cm}^{-3}$ ، الحركية الكهربائية $3.028\text{E}+02\text{ cm}^2/\text{V.s}$ و المقاومة $5.973\text{E}+02\text{ }\Omega.\text{cm}$.

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة، أكسيد الزنك، أكسيد النيكل، حيود الأشعة السينية، قرينة الانكسار، النفاذية و فجوة الطاقة

Résumé

Dans ce travail de master, nous avons préparé des mono et bicouche ZnO /NiO par la méthode chimiques Spray pyrolyse sur des substrats en verre à une température 485°C , et dans notre recherche, Les couche fabriquées ont été analysées par plusieurs techniques: la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-visible, M-lines et l'effet d'Hall. La structure des couches minces de ZnO déposés est hexagonale de type wurtzite avec une orientation préférentielle suivant l'axe (002). La taille des cristallites déduite des mesures DRX varie entre 21 et 28 nm. L'étude des films NiO montre que la structure cubique et la tailles des cristallites entre 14 et 18 nm. Les mesures de couplage optique par prisme (M-lines) montrent que les films ZnO sont monomodes dans les polarisations TE et TM. Avec une épaisseur 252,9 nm et indice de réfraction $n = 1.8812$. Les films (ZnO, NZO) obtenues ont une transmission optique variant de 75 à 80% dans la région visible par contre les couches minces (NiO, ZnO) une transmission entre 55-60%. Les énergies de bande interdites déduites de l'extrapolation sont 3.25 et 3.85 eV pour les films ZnO et NiO respectivement. Les mesure électriques indiquent que la conduction est de type n de films ZnO avec une concentration d'électrons $3,451 \cdot 10^{+13}\text{ cm}^{-3}$, la mobilité électrique $3,028 \cdot 10^{+2}\text{ cm}^2/\text{V.s}$ et de la résistivité $5,973 \cdot 10^{+02}\text{ }\Omega.\text{cm}$.

Mots-clés: Couches minces, ZnO, NiO, DRX, l'indice de réfraction, M-Lines, la transmission, les énergies de bande interdite, la résistivité.