

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء المواد

من إعداد:

بن عطاء الله نسبية

بساسي دليلة

بعنوان :

دراسة تأثير نوعية المذيب على الخصائص الفيزيائية لاغشية اكسيد النيكل
(NiO) المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

نوقشت يوم: 2017/05/24

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد - ب -	غريبي إبراهيم
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر	بن طويلة عمر
مشرفا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد - أ -	بن حميدة سفيان
مساعد المشرف	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم العالي	غرياني رشيد

الموسم الجامعي: 2017/2016

الفهرس

شكر و عرفان

I.....	قائمة الأشكال
IV.	قائمة الجداول
V.....	قائمة الرموز
1.....	المقدمة العامة

الفصل الاول: الاكاسيد الموصلة الشفافة

4.....	تمهيد
4.....	1.I نبذة تاريخية عن الاكاسيد الموصلة الشفافة
5.....	2.I مفهوم الاكاسيد الموصلة الشفافة
5.....	3.I معايير اختيار الاكاسيد الموصلة الشفافة
7.....	5.I أنواع الاكاسيد الموصلة الشفافة
7.....	6.I الاكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة
7.....	1.6.I الاكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية
8.....	2.6.I الاكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة المطعمة
10.....	7.I خصائص الاكاسيد الموصلة الشفافة
10.....	1.7.I الخصائص الكهربائية للاكاسيد الموصلة الشفافة
11.....	2.7.I الخصائص الضوئية للأكاسيد الموصلة الشفافة
15.....	3.7.I معامل الجودة
16.....	8.I تطبيقات الاكاسيد الموصلة الشفافة
17.....	9.I اكسيد النيكل
17.....	1.9. I خصائص اكسيد النيكل

17	1.1.9. I الخصائص البنيوية لأكسيد النيكل
19	2.1.9.I الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل
19	3.1.9.I الخصائص البصرية لأكسيد النيكل
20	2.9.I التطبيقات لأغشية أكسيد النيكل
21	الخلاصة
22	المراجع

الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة و طرق الترسيب

26	تمهيد
26	1.II مفهوم الأغشية الرقيقة
26	2. II معايير اختيار تقنيات الترسيب
27	3. II مبدا ترسيب الطبقات الرقيقة
27	4. II آليات نمو الطبقة الرقيقة
30	5.II تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة
30	1.5.II الطرق الكيميائية
30	1.1.5.II الرش الكيميائي الحراري
32	2.1.5.II الترسيب الكيميائي للطور البخاري
33	3.1.5.II تقنية المحلول الهلامي
35	2.5.II الطرائق الفيزيائية
35	1.2.5.II التبخير في الفراغ
35	2.2.5.II الاقتلاع بالليزر
36	2.2.5.II الرش المهبطي
37	الخلاصة

المراجع.....38

الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة وطرق التحليل

تمهيد 41

1.III التركيب التجريبي..... 41

1.1.III منظومة الرش الكيميائي الحراري 41

2.1.III دور اهم عناصر المنظومة 42

2.III العمل التجريبي..... 42

1.2.III تحضير قواعد الترسيب..... 42

1.2.III تحضير قواعد الترسيب 42

1.1.2.III اختيار القاعدة..... 42

2.1.2.III التنظيف 43

2.2.III تحضير المحاليل 43

3.2.III الشروط التجريبية لتحضير طبقات NiO بتقنية الرش الكيميائي الحراري..... 45

5.2.III ترسيب طبقات NiO الرقيقة..... 46

6.2.III قياس سمك الأغشية الرقيقة..... 46

3.III تقنيات تحديد خصائص الأغشية الرقيقة..... 48

1.3.III تحديد الخصائص البنيوية..... 48

1.1.3.III انعراج الأشعة السينية X 48

1.1.3.III الملعلمات البنيوية..... 50

2.3.III تحديد الخصائص البصرية..... 52

2.2.3.III التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS) 52

الخلاصة..... 57

58.....المراجع

الفصل الرابع: تحليل النتائج ومناقشتها

61.....تمهيد

61.....1.IV نتائج القياسات البصرية

61.....1.1.IV النفاذية

62.....1.2.IV الامتصاصية

63.....3.1.IV معامل الامتصاص

64.....4.1.IV فجوة الطاقة البصرية

66.....5.1.IV طاقة اورياخ

67.....6.1.IV الانعكاسية

68.....7.1.IV معامل الخمود

69.....8..1IV معامل الانكسار

70.....2.IV الخصائص الكهربائية

70.....1.2.IV الناقلية الكهربائية

72.....الخلاصة

73.....المراجع

75.....الخلاصة العامة

قائمة الاشكال

- الشكل (1.I): حزم الطاقة للمواد شبه الموصلة الذاتية.....8
- الشكل (2.I): يوضح حزمتي التكافؤ والتوصيل في أشباه الموصلات.....9
- الشكل (3.I): طيف النفاذية و الانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف.....13
- الشكل (4.I): يوضح أهم تطبيقات الاكاسيد الموصلة الشفافة.....16
- الشكل (5.I): البنية البلورية لأكسيد النيكل.....18
- الشكل (6.I): المسافة بين مستويين (111) من نفس الطبيعة.....18
- الشكل (7.I): خلية أكسيد النيكل حسب الاتجاه (111).....18
- الشكل (8.I): يمثل ناقلية أكسيد النيكل.....19
- الشكل (9.I): أطياف النفاذية على طبقة أكسيد النيكل في درجات حرارة مختلفة خلال 2.5 ساعة.....20
- الشكل (1.II): خطوات ترسيب الطبقات الرقيقة.....28
- الشكل (2.II): رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الطبقات الرقيقة.....29
- الشكل (3.II): رسم تخطيطي يبين الأنماط الثلاثة لنمو الطبقات الرقيقة.....29
- الشكل (4.II): يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.....30
- الشكل (5.II): مبدأ عمل جهاز التحليل الحراري الكيميائي.....31
- الشكل (6.II): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة.....31
- الشكل (7.II): مخطط يوضح تقنية الترسيب الكيميائي للطور البخاري (في حالة جدار ساخن).....33
- الشكل (8.II): المراحل الأساسية لآلية (Sol-gel).....34
- الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة غمس و دوران الركيزة.....34
- الشكل (10.II): رسم تخطيطي لتقنية التبخير في الفراغ.....35
- الشكل (11.II): يوضح كيفية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر.....36

- الشكل (12.II): يوضح رسم تخطيطي لمبدأ الرش المهبطي..... 36.....
- الشكل (1.III): التركيب التجريبي المستخدم لتحضير الاغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري..... 41.....
- الشكل (2.III): يوضح الركائز المستعملة..... 43.....
- الشكل (3.III): نترات النيكل..... 44.....
- الشكل (4.III): ايثانول..... 44.....
- الشكل (5.III): ميثانول..... 45.....
- الشكل (6.III): يوضح خطوات الحصول على أغشية أكسيد النيكل..... 47.....
- الشكل (7.III): عائلة من المستويات البلورية تحقق شرط براغ..... 48.....
- الشكل (8.III): مخطط وظيفي لجهاز انعراج الأشعة السينية..... 48.....
- الشكل (9.III): جهاز انعراج الأشعة السينية X (diffractomètre) المستعمل..... 50.....
- الشكل (10.III): جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المستعمل..... 52.....
- الشكل (11.III): مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المستعمل..... 53.....
- الشكل (12.III): طيف النفاذية لأكسيد النيكل بدلالة الطول الموجي..... 53.....
- الشكل (13.III): منحني يوضح تحديد الفاصل الطاقى بطريقة توك (*Tauc*)..... 55.....
- الشكل (14.III): منحني يوضح تحديد طاقة أورياخ..... 56.....
- الشكل (15.III): جهاز المصبار الثنائي المستعمل..... 56.....
- الشكل (16.III): مبدأ تقنية الصبار الثنائي..... 56.....
- الشكل (1.IV): طيف النفاذية لأغشية NiO المحضرة..... 62.....
- الشكل (2.IV): طيف الامتصاصية لأغشية أكسيد النيكل..... 63.....
- الشكل (3.IV): تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) لأغشية NiO..... 64.....
- الشكل (4.IV): منحنيات فجوة الطاقة لأغشية أكسيد النيكل..... 64.....
- الشكل (5.IV): منحني تغير قيم فجوة الطاقة بدلالة تغير نوع المذيب..... 65.....

- 66..... الشكل (6.IV) : يوضح منحني طاقة أورباخ.....
- 67..... الشكل (7.IV) : قيم طاقة أورباخ بدلالة المذيب.....
- 67..... الشكل (8.IV) : منحني طاقة أورباخ و فجوة الطاقة.....
- 68..... الشكل (9.IV) : يوضح الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل.....
- 69..... الشكل (10.IV) : يوضح تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لمختلف أغشية أكسيد النيكل.....
- 70..... الشكل (11.IV) : يوضح تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل.....
- 71..... الشكل (12.IV) : يوضح تغير الناقلية بدلالة المذيب.....

قائمة الجداول

- الجدول (1.I): يبين عوامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلية الشفافة المتحصل عليها بطريقة CVD.....6
- الجدول (2.I): يبين التطعيم لبعض الأكاسيد الموصلية الشفافة.....9
- الجدول (3.I): يبين قيمة فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الموصلية الشفافة.....11
- الجدول (4.I): يوضح بعض خصائص أكسيد النيكل.....17
- الجدول (1.II): يبين مراحل نمو الطبقة الرقيقة.....28
- الجدول (1.III): يوضح تسميات عناصر المنظومة.....42
- الجدول (2.III): يوضح قيم سمك أغشية أكسيد النيكل.....46
- الجدول (3.III): يوضح مختلف العلاقات لتحديد ثوابت الشبكة.....50
- الجدول (1.IV): قيم النفاذية لأغشية NiO.....62
- الجدول (2.IV): يوضح قيم فجوة الطاقة لأغشية NiO.....65
- الجدول (3.IV): يوضح قيم طاقة اورياخ لأغشية NiO.....66
- الجدول (5.IV): يوضح قيم المقاومة المربعة و النوعية و المقاومة لأغشية أكسيد النيكل لأجل سمك مختلف.....72

الرمز	المعنى	الوحدة
E_c	طاقة مستوى التوصيل	eV
E_v	طاقة مستوى التكافؤ	eV
d	سمك الغشاء	nm
A	الامتصاصية	--
R	الانعكاسية	--
T	النفاذية	--
α	معامل الامتصاص	cm^{-1}
h	ثابت بلانك	J.s
ν	التردد	Hz
$h\nu$	طاقة الفوتون	eV
E_g	فجوة الطاقة	eV
R	معامل أُسِّي يعتمد على طبيعة الانتقال الإلكتروني	--
N	عدد صحيح يسمى رتبة الحيود	--
θ	زاوية براغ	degree
λ	الطول الموجي	Å
d_{hkl}	المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين	Å
a_o	ثابت الشبكة	Å
c_o	ثابت الشبكة	Å
hkl	معاملات ميلر	--
G	معدل الحجم الحبيبي	nm

Radian	عرض المنحنى لمنتصف الشدة العظمى (FWHM)	B
Ω	المقاومة السطحية للطبقة الرقيقة	R_s
Å	طول موجة البلازما	λ_p
Å	طول الموجي الأدنى للانعكاس	λ_0
m/s	سرعة الإلكترون	V_F
(C m ² /V.S)	الحركية الكهربائية	μ
eV/m ² .s	شدة الضوء النافذة	Φ_T
eV/m ² .s	شدة الضوء الوارد	Φ_0
eV/m ² .s	شدة الضوء المنعكسة	Φ_R
--	الأكاسيد الشفافة الناقلة	TCO
--	عصابة النقل	BC
--	عصابة التكافؤ	BV
--	الترسيب الكيميائي للأبخرة	CVD
--	الترسيب الفيزيائي للأبخرة	PVD

المقدمة العامة

إن جميع الأجهزة الالكترونية الحديثة تعتمد اعتمادا كليا في عملها على المواد ذات خصائص فيزيائية و كيميائية جيدة عادة ما تكون على شكل أغشية رقيقة، و من بين هذه المواد الاكاسيد الموصلة الشفافة كاكسيد الزنك، أكسيد القصدير، أكسيد النيكل.... الخ، فلقد حظيت باهتمام كبير من طرف الباحثين لتمييزها بخاصية مزدوجة على حد سواء، شفافية في المجال المرئي و ناقلية جيدة تقارب ناقلية المعادن.

أكسيد النيكل هو شبه موصل شفاف من نوع P، ذو التركيب البلوري المكعب ممرکز الأوجه، يمتلك فجوة طاقة تتراوح بين $(3.5\text{eV}-4\text{eV})$ [1]، تعد أغشية NiO مهمة كونها دخلت في العديد من التطبيقات كالحلایا الشمسية، النوافذ الذكية... الخ بسبب خصائصها الفيزيائية و الكيميائية [2].

إن التطبيقات الواسعة و المهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق تكون فيها الأجهزة اقل تعقيدا و كلفة التحضير منخفضة، و من الطرائق التي أثبتت نجاحها في هذا المجال هي طريقة الرش الكيميائي الحراري، التي باستعمالها يمكن الحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة للدراسة و يمكن الاستفادة منها في تطبيقات عملية مهمة في مجالات متعددة [3]، لذلك اخترنا في دراستنا طريقة الرش الكيميائي الحراري من اجل ترسيب أغشية أكسيد النيكل.

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير أغشية أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري لكن باستعمال مذيبات مختلفة، كما تهدف إلى دراسة تأثير نوعية المذيب على الخصائص البصرية و الكهربائية للأغشية المرسبة.

ينقسم هذا العمل إلى أربعة فصول:

الفصل الأول سيتم التطرق فيه إلى عموميات الاكاسيد الموصلة الشفافة ثم نخصص الدراسة على احد هذه الاكاسيد المتمثل في اكسيد النيكل لذكر خصائصه وتطبيقاته.

أما في الفصل الثاني سوف نعرف بأهم طرق الترسيب بما فيها طريقة الرش الكيميائي الحراري من حيث مبدأ العمل وميزاتها.

أما الفصل الثالث سيتم التطرق فيه إلى المراحل التجريبية المتبعة من اجل ترسيب الأغشية الرقيقة، لنعرج بعدها إلى طرق التحليل المستعملة لتحديد الخصائص البصرية والكهربائية و المتمثلة في مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية، تقنية المصبار الثنائي.

أما الفصل الرابع يتم فيه عرض النتائج المتحصل عليها بطرق التحليل ومناقشتها.

المراجع

[1] P. S. Patil, L. D. Kadam "Preparation and characterization of, spray nickel oxyde (NiO) thin films", Applied surface science, vol. 199.p.211, 2002.

P. J. Durrant, "General and Inorganic Chemistry", 3rd ed., Bulter and Ltd., London, 684 ,1964.[2]Tanner

[3] K. L. Chopra " Thin Film Phenomena ", Mc. Graw-Hill, New York ,1985.

الفصل الأول

الأكاسيد الموصلة الشفافة

تمهيد

تتميز أشباه الموصلات النانوية بصفات وخصائص فريدة خاصة في مجال الأجهزة النانوية، و نظرا لتطور التكنولوجيا الحديثة فقد أصبحت تقنية النانو في طليعة المجالات هي الأكثر أهمية. يعتمد مفهوم تقنية النانو على اعتبار أن الجسيمات التي يقل حجمها عن مائة نانومتر تعطي للمادة التي تدخل في تركيبها خصائص جديدة [1]. إذ كلما اقترب حجم المادة من الأبعاد الذرية خضعت المادة لقوانين ميكانيكا الكم بدلا من قوانين الفيزياء الكلاسيكية. يمكن تحضير التراكيب النانوية بأشكال مختلفة مثل الأسلاك النانوية [2]، الأنابيب النانوية [3]، القضبان النانوية [4] وكذلك على شكل طبقات رقيقة نانومترية.

إن احد أهم أشباه الموصلات هي ما يسمى بأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) وهي مختصر لمصطلح (Transparent Conductive Oxides) والتي هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه موصلات اوكسدية على سبيل المثال NiO ، ZnO ، SO_2 . و نظرا لتمييزها بالخاصية المزدوجة الناقلية الكهربائية و الشفافية العالية في المجال المرئي، جعلتها تستعمل في الكثير من التطبيقات خاصة في مجال الالكترونات والبصريات، و أصبح الحصول على مثل هذه الأكاسيد تحدي صناعي مهم .

و في هذا الفصل سنتطرق إلى نبذة تاريخية حول الأكاسيد الموصلة الشفافة، مفهومها و بنيتها بالإضافة إلى مختلف خصائصها البنيوية، الكهربائية و الضوئية. و سنعرج في الأخير على أكسيد النيكل (NiO) الذي سيكون محل دراستنا.

1.1 نبذة تاريخية عن الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

اكتشفت ازدواجية الناقلية الكهربائية و الشفافية البصرية في المجال المرئي لأول مرة على اغشية أكسيد الكاديوم عام 1907 من طرف *BADEAKER.K*، حيث لاحظ بعد تعرض غشاء أكسيد الكاديوم للضوء يصبح مظهرها شفاف مع الحفاظ على ناقليتها الكهربائية [5]. و ظهر التقدم في مجال الأكاسيد الموصلة الشفافة حقا في السنوات (1930 – 1940) بما في ذلك اثنين من براءات الاختراع على أكسيد القصدير غير مطعم و المطعم التي أودعت في السنوات على التوالي 1931 [6] و 1942 [7]. و في عام 1951 قام *J.M.MOCHEL* بتحليل أكسيد الانديوم المطعم بالقصدير بتقنية *pulvérisation* [8]، و في عام 1971 أعدت اغشية أكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم (ZnO:Al) من طرف

M.Matsuoka [9]، و خلال السنوات العشرين الماضية ظهرت اكاسيد موصلة شفافة معقدة بما في ذلك اكاسيد مختلطة في اثنين أو ثلاثة من الكاتيونات (Zn_2SnO_4 , $MgIn_2O_4$, $In_4Sn_3O_{12}$, Cd_2SnO_4) , المحلول الصلب ($In_4Sn_3O_2$, $Zn_2In_2O_5$)، و في عام 1997 درس *kAWAZONE* و آخرون اغشية $CuAlO_2$ ، تميزت عن اكاسيد موصلة شفافة بنوع التوصيل (توصيلية من نوع p) [10].

2.1 مفهوم الاكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة من معدن متحد مع الأوكسجين أي أنها أشباه موصلات اوكسدية مثل أكسيد النيكل (NiO)، أكسيد القصدير (SnO_2) و أكسيد الزنك (ZnO) [11]، تتميز هذه الأكاسيد الموصلة الشفافة بخاصية مزدوجة على حد سواء شفافية عالية في المجال المرئي ($400nm < \lambda < 800nm$) و ناقلية كهربائية عالية تقارب ناقلية المعادن [12] و لديها فجوة واسعة تساوي أو تفوق $3eV$ [13]. و تكون حزمة التوصيل فيها مليئة بالالكترونات بالرغم من كبر فجوة الطاقة الممنوعة و ذلك بسبب الشواغر الأوكسجين الناتجة من عدم التوافق الجزئي (*Oxygen Vacancies*) [14].

3.1 معايير اختيار الاكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

إن اختيار الاكاسيد الموصلة الشفافة يعتمد على عدة معايير نذكر منها الاستقرارية الحرارية، الكيميائية، الميكانيكية و الإجهاد، بالإضافة إلى انخفاض التكلفة و عامل الجودة Q [15]، حيث يعتبر هذا الأخير معيار مهم لاختيار الاكاسيد الموصلة الشفافة، و الذي يعرف على انه النسبة بين الناقلية كهربائية σ [$\Omega^{-1}.cm^{-1}$] و معامل الامتصاص في المجال المرئي α [cm^{-1}] [16]، حيث يعطى وفقا للمعادلة التالية:

$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = \frac{1}{-Rs \ln(T+R)} \quad (1.1)$$

R_s : المقاومة السطحية، T : الانعكاسية، R : النفاذية.

و من اجل أكسيد موصل شفاف جيد ينبغي أن تتراوح قيمة عامل الجودة ما بين (0 و 7) [15].

الجدول (1) يبين عوامل الجودة لبعض الاكاسيد الموصلة الشفافة المتحصل عليها بطريقة CVD، حيث نلاحظ إن كل من

أكسيد الزنك المطعم بالفلور (*Snuff*) و Cd_2SnO_4 يمتاز بعامل الجودة جيد [16].

الأكاسيد الموصلة الشفافة	المقاومة السطحية R_s [Ωs]	معامل لامتصاص α [cm^{-1}]	عامل الجودة Q [Ω^{-1}]
ZnO : F	5	0.03	7
Cd ₂ SnO ₄	7.2	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ : Sn	6	0.04	4
SnO ₂ : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
SnO ₂ :Sb	20	0.12	0.4
ZnO:In	20	0.20	0.2

4.1 بنية الاكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

في ظل نظرية عصابات الطاقة نستطيع تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاثة أصناف كبرى النواقل و العوازل و أشباه النواقل، في حالة المعادن تكون عصابة النقل (BC) و عصابة التكافؤ (BV) متداخلتين، و هذا يسمح بحرية حركة الالكترونات، بينما في أشباه النواقل يوجد شريط ممنوع على الالكترونات يفصل عصابة النقل على عصابة التكافؤ يسمى بفجوة الطاقة و يرمز له بـ E_g ، في حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة $5eV$ عندها نكون نتكلم عن العوازل.

الأكاسيد الموصلة الشفافة هي مركبات ثنائية أو ثلاثية، تحتوي على واحد أو اثنين من العناصر المعدنية، و هي عبارة أيضا على أشباه نواقل منحطة أي سوي فيرمي يقع في عصابة النقل [17]، مع تركيز حاملات شحنة ($\approx 10^{20} cm^{-3}$) بفجوة طاقة تساوي أو تفوق $3eV$ ، تكون جيدة الناقلية بحيث ناقليتها في حدود $10^3 (\Omega.cm)^{-1}$ ، بالإضافة إلى شفافية عالية 80% في المجال المرئي [13] .

5.1 أنواع الاكاسيد الموصلة الشفافة :

تصنف TCO إلى نوعين :

❖ **النوع n :** في هذا النوع من الاكاسيد الموصلة الشفافة تكون الالكترونات هي حاملات الشحنة ذات الأغلبية ،

حيث معظم TCO المعروفة هي من نوع n و بالتالي هي الأكثر شيوعا في التطبيقات العملية .

❖ **النوع p :** تتطلب العديد من التطبيقات أكسيد موصل شفاف من نوع p لذلك كثفت الدراسات في الآونة الأخيرة

من اجل صنع هذا النوع من TCO. و من خصائص هذا النوع انه تكون فيه الثقوب هي حاملات الشحنة ذات الأغلبية التي

تعطي الناقلية من نوع p [18] .

6.1 الاكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة :

1.6.1 الاكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية:

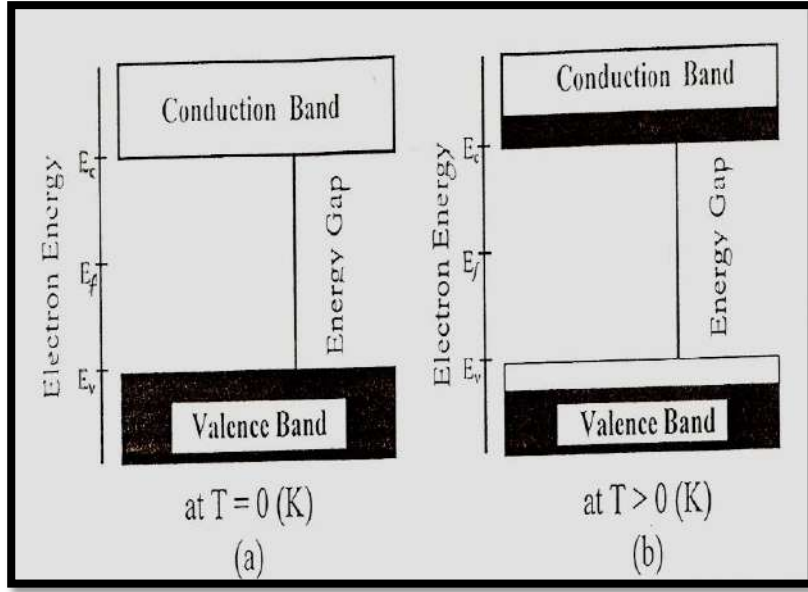
يكون النصف الناقل ذاتي أو نقي عندما لا توجد أي ذرة مطعمة و عليه يتحقق هذا التوازن $n=p=n_i$ و يمثل التركيز الذاتي،

و هي المواد التي تكون عازلة عند درجة الحرارة صفر المطلق أي لا توجد حاملات شحنة في النصف ناقل، لكنها تمتلك قدرا من

التوصيلية الكهربائية عند ارتفاع درجة الحرارة [19]. تتسبب هذه الأكاسيد على شكل طبقات رقيقة فتظهر فراغات في

الأكسجين أثناء عملية الترسيب، حيث تخلق هذه الفراغات سويات تقع مباشرة تحت عصابة التوصيل، تأين هذا السوي يساهم

في تحرير الكترونات إلى عصابة التوصيل بالتالي زيادة الناقلية [20].



الشكل (1.I) : عصابات الطاقة للمواد شبه الموصلة الذاتية [21] .

(a) : في درجة الصفر المطلق (b) : عند ارتفاع درجة الحرارة .

2.6.1 الاكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة المطعمة:

لغرض الحصول على خواص كهربائية تختلف كثيرا عما هي عليه في نصف الناقل النقي، يطعم بكمية قليلة و متحكم بها من الشوائب المناسبة للإخلال بعلاقة تركيز حاملات الشحنة الموجبة و السالبة (يتساوى التركيزان في شبه الناقل الذاتي) [22]. حيث يصنف هذا التطعيم إلى نوعين :

❖ تطعيم من نوع n لـ TCO:

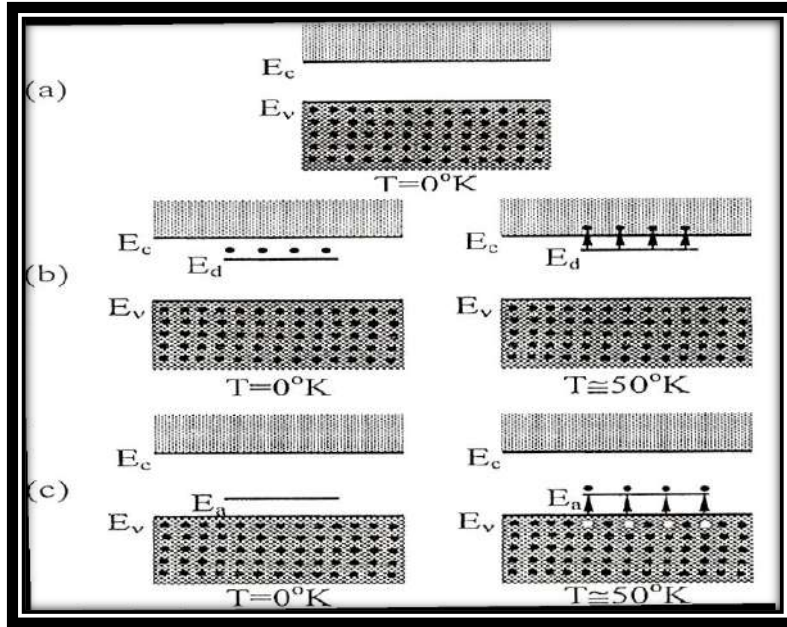
يتم هذا النوع من التطعيم و ذلك باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين بالذرات المرغوب فيها، يعتمد هذا التطعيم على حجم الذرات المطعمة، و مدى ذوبانيتها في شبكة الأكسيد الموصل الشفاف . على سبيل المثال يتم تطعيم أكسيد القصدير بأحد العناصر التالية: الفلور (F)، الانتيمون (Sb) أو النيوبيوم (Nb) بالإضافة إلى بعض المعادن مثل: النحاس (Cu)، الحديد، الكوبالت (Co) أو النيكل (Ni)، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوى في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل، و زيادة التطعيم يؤدي إلى تطوير هذا السوي و تداخله مع عصابة النقل، بالتالي فان عدد كبير من الالكترونات تشارك في التوصيل، و منه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [23].

❖ تطعيم من نوع P للـ TCO:

التطعيم من نوع P لا يزال موضوع بحث، ففي السنوات الأخيرة أجريت دراسات تطعيم من النوع P على بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة، بحيث يعتبر ZnO هو أكثر الأنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم، و يتم التطعيم باستبدال الأكسجين بالأزوت [24].

الجدول (2.1): يبين التطعيم لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة [25].

Types de TCO		
Les TCO intrinsèques	Le dopage des TCO	
	Dopage de type n	Dopage de type p
CdO, SnO ₂ , ZnO, In ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , MgIn ₂ O ₄ , CdGa ₂ O ₄ , Cd ₂ SnO ₄ , CdSnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃ , Zn ₂ In ₂ O ₅ , ZnGa ₂ O ₄ , In ₄ Sn ₃ O ₁₂ , GaInO ₃	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In ₂ O ₃ : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO ₂ : Sb, As, P, F, Cl CdSb ₂ O ₆ : y	CuMO ₂ (M = Al, Ga, Sr, M ₂ O ₃ : Cu In ₂ O ₃ A: g ZnO: (Ga et N)



الشكل (2.1): يوضح عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل في اشباه الموصلات [26].

(a) : الذاتية . (b) : المطعمة (نوع n) . (c) : المطعمة (نوع P) .

7.1 خصائص الأكاسيد الموصلة الشفافة :

تتميز الأكاسيد الموصلة الشفافة بمجموعة من الخصائص التي تسمح لها باستخدامها في الكثير من التطبيقات .

1.7.1 الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة:

منذ 1970 بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة ، بحيث تصنف الأكاسيد على حسب الخواص

الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفجوة طاقة كبيرة نسبيا [27].

❖ الناقلية الكهربائية σ :

تعد الناقلية أهم مقدار دال على الخصائص الكهربائية تعبر بـ $(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ ، و هي جداء تركيز حاملات الشحنة n بـ

(cm^{-3}) و الشحنة الكهربائية q بـ $(\text{cm}^{-3} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ و حركية حاملات الشحنة μ بـ $(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$. كما يمكن التعبير عنها

بمقلوب المقاومة ρ و تعطى وحدتها بـ $(\Omega \cdot \text{cm})$ [28].

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = 1/\rho \quad (2.I)$$

❖ المقاومة السطحية R_s :

المقاومة السطحية هي عبارة عن النسبة بين المقاومة و سمك الطبقة الرقيقة، و تسمى أيضا بالمقاومة المربع حيث يعبر عنها

بـ (Ω) ، و تعطى هذه الخاصية وفقا للعلاقة التالية [29] :

$$R_s = \rho/d \quad (3.I)$$

حيث R_s : المقاومة السطحية للعينة. d : سمك الشريحة.

❖ الحركية الكهربائية μ :

تعتبر حركية حاملات الشحنة التي يعبر عنها بـ $(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$ من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية، و تكمن

أهمية زيادة هذه الخاصية في تحسين الخصائص الكهربائية ، بحيث تعتمد الحركية بالشكل الأساسي على انتشار حاملات الشحنة

في شبكة المادة، في الواقع الزيادة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم بالتالي تنقص الناقلية ، تعطى عبارة

الحركية بالعلاقة التالية [30]:

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

حيث q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

τ : زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون).

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

V_f : سرعة فيرمي الإلكترون.

l: المسار المتوسط الحر بين تصادمين.

❖ عرض الفاصل الطاقى:

تتميز الأكاسيد الشفافة الناقلة بشريط ممنوع عريض يتغير من 3eV إلى 4.6eV , يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها نوع مركبات المحلول , طريقة الترسيب الشروط التجريبية للترسيب، الجدول (3.I) يعرض بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة مرفقة بقيمة الفجوة. جدول (3.I): جدول يبين قيمة فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد [31].

TCO	Gap(eV)
ZTO	>3
ZnO	(3.2 – 3.3)
TiO ₂	(3 – 3.2)
SnO ₂	(3.6 – 4.2)
ITO	4.2
NiO	(3.5 – 4)

2.7.1 الخصائص الضوئية للأكاسيد الموصلة الشفافة:

تتمثل الخصائص الضوئية في ثلاثة ظواهر أساسية تجاه الأمواج الضوئية وهي: الانعكاس، الانكسار و النفاذ بحيث تتمثل هذه

الظواهر في ثلاثة متغيرات T (النفاذية) و R (الانعكاس)، A (الامتصاصية) كذلك عامل الامتصاص α .

Transmission

❖ النفاذية T:

يعرف على انه النسبة بين شدة الشعاع الضوئي العابر للمادة المدروسة إلى شدة شعاع الضوء الوارد

$$T_{\%} = 100.T \quad \text{و} \quad T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \quad (5.I)$$

Reflectance

❖ الانعكاسية R:

هو شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة (العائد) الوارد عليها نسبة إلى شدة الضوء

$$R_{\%} = 100.R \text{ و } R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \quad (6.I)$$

Absorption

❖ الامتصاصية A :

يعبر عن النسبة بين شدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة و شدة الشعاع الضوئي الوارد .

$$A_{\%} = 100.A \text{ و } A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \quad (7.I)$$

بالإضافة إلى أن:

$$\Phi_0 = \Phi_A + \Phi_T + \Phi_R \quad (8.I)$$

و أيضا

$$\Phi_0 = A\Phi_0 + T\Phi_0 + R\Phi_0 \quad (9.I)$$

ومنه نجد:

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

Coefficient d'absorption

• معامل الامتصاص α :

من أجل تحديد هذا المعامل نستخدم علاقة بير لامبير Beer-Lambert التي تربط معامل الامتصاص مع النفاذية و

الانعكاسية [32].

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (11.I)$$

حيث :

α :معامل الامتصاص، R : معامل الانعكاس، d :سمك الشريحة

Coefficient d'extinction

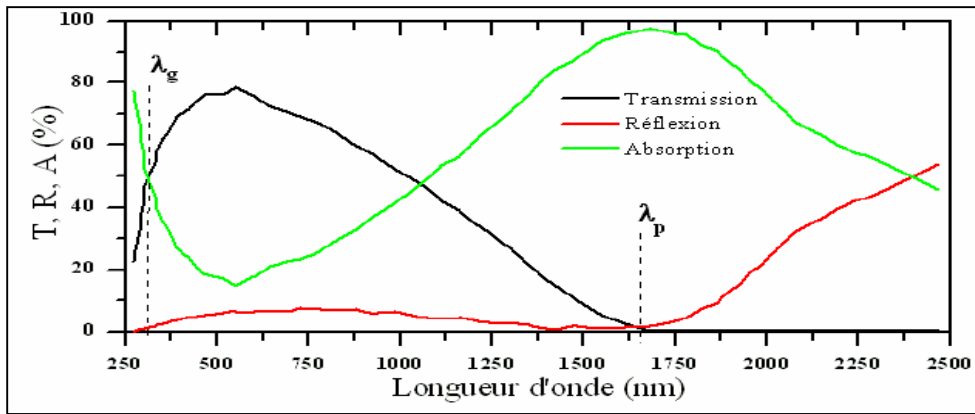
❖ معامل الخمود K :

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة في المادة أي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية، أي الفقدان من الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة والمادة وغيرها من العوامل التي تسبب الفقدان في طاقة الموجة، ويمكن حساب معامل الخمود بالعلاقة التالية [33] :

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \tag{12.I}$$

و يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار

$$n = n + ik \tag{13.I}$$



الشكل (3.I): طيف النفاذية والانعكاس والامتصاص لأوكسيد ناقل شفاف [34].

هذا المنحنى من أعمال E.Elangovan و مساعديه [34]، يظهر أن طيف الانعكاس و النفاذية لهذا الأوكسيد محدودان بواسطة طولي موجة λ_p , λ_g بحيث أن هذا الأخير تكون عند قيمة النفاذية للطبقة الرقيقة للأوكسيد المدروس دنيا، يمكن تسمية هذا المجال $[\lambda_g, \lambda_p]$ بالنفاذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة .

المجال $\lambda < \lambda_g$: يمثل هذا المجال مجال أطوال الأمواج فوق البنفسجية، تكون طاقة فوتونات هذه الأطوال الموجية أكبر أو مساوية لمقدار فجوة الطاقة للأوكسيد (مجال امتصاصه) فتمتصها الكترولونات عصابة التكافؤ و تستغلها للانتقال إلى عصابة النقل .

بما أن الأكاسيد الموصلة الشفافة تمتلك فاصل طاقي (شريط ممنوع) يتراوح بين 3eV و 4eV، نجد أن هذا المجال من الفاصل الطاقوي يتعلق بالفوتونات ذات أطوال الأمواج في المجال [300nm و 400nm]. عندما تمتص هذه الفوتونات تقوم طاقتها بتحفيز انتقال الإلكترونات لعصابة النقل، في هذا المجال لأطوال الأمواج يمكن تحديد قيمة فجوة الطاقة E_g وذلك عن طريق استخدام منحنى العلاقة (13.I) وذلك في مجال أطوال الأمواج المعتبر سابقا .

$$\alpha^2 \propto (hU - E_g) \quad (14. I)$$

المجال $\lambda_p < \lambda < \lambda_g$: في كامل هذا المجال و الذي يتضمن أطوال الأمواج المرئية بالإضافة إلى أطوال الأمواج تحت الحمراء القريبة من المرئية، الأكسيد الناقل الشفاف يلعب دور طبقة مضادة للانعكاس و تكون موصلة كهربائيا كذلك [35] .

المجال $\lambda \geq \lambda_p$: في هذا المجال الأكسيد الناقل الشفاف لم يعد منفذ للضوء، إضافة إلى ذلك في هذا المجال الأكسيد يمتلك خاصية امتصاص قوية، الانخفاض في النفاذية يمكن تفسيره عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترون الحر [33] والتي تعتبر الإلكترونات الحرة كبلازما الكترونية مهتزة بالتواتر (التردد) U_p والمرتبط بالطول الموجي λ_p والذي يعبر عنه بالمعادلة [25]:

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

حيث:

λ : الطول الموجي الذي تكون من اجله قيمة الانعكاس دنيا، ϵ : السماحية الكهربائية.

الزيادة في قيمة الامتصاص عند الطول الموجي λ_p من طرف طبقة الأكسيد المرسبة يكون نتيجة لالالكترونات الحرة.

كما تعطى عبارة تردد البلازما U_p بدلالة تركيز الالكترونات الحرة N_e ، السماحية الخاصة بالمادة (الأكسيد الناقل

الشفاف) ϵ_1 ، بالإضافة الى سماحية الفراغ ϵ_0 و الكتلة الفعالة للإلكترون m^* يعطي من الشكل في المعادلة (16. I) [25].

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

العلاقة بين الطول الموجي λ_p وتواتر البلازما U_p تكون كالتالي [25]:

$$\lambda_p = \frac{c}{v_p} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{m \cdot \epsilon_0 \epsilon_1}} \quad (17. I)$$

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

$$\epsilon = (n - i \cdot k)^2 \quad (18.I)$$

تتغير قيم n و k وفقا للمدى ضوء الطيف.

إذا كان $v_p > v$ أو $\lambda_p > \lambda$ فإن الجزء التخيلي لـ ϵ يصبح كبير والجزء الحقيقي يكون سالب، هذا يعطي معامل انكسار

عالي.

إذا كان $v_p < v$ أو $\lambda_p < \lambda$ في هذه الحالة الجزء التخيلي لـ ϵ يؤول إلى صفر بالإضافة إلى الامتصاص من قبل TCO

يكون ضعيفا ويعطى هنا معامل الانكسار بالعلاقة (5I.1):

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

حيث:

ϵ_{∞} : سماحية في التردد عالي، w_p و w : هما نبضات البلازما وذلك لطول موجي معين [23].

coefficient de qualité

3.7.1 معامل الجودة :

بالنسبة للأكاسيد الناقلة الشفافة، يوجد معامل يمثل النسبة بين الخصائص الضوئية و الخصائص الكهربائية اقترحه العالم

G. Haacke و ذلك في سنة 1976 [36].

يمثل هذا المعامل العلاقة بين الخصائص الضوئية و الكهربائية للأكاسيد الناقل الشفاف، و يعرف هذا المعامل على أنه النسبة

بين النفاذية المتوسطة في المجال المرئي على المقاومة السطحية (وتسمى المقاومة المربعة) لطبقة الأكاسيد الناقل الشفاف ويعطي

بوحدّة Ω^{-1} .

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_S} \quad (20.I)$$

8.1 تطبيقات الاكاسيد الموصلة الشفافة :



الشكل (4.I): يوضح أهم تطبيقات الاكاسيد الموصلة الشفافة [10].

تستخدم الاكاسيد الموصلة الشفافة بشكل واسع في العديد من التطبيقات أهمها :

- شاشات العرض المسطحة.
- النوافذ المضادة للتجميد و العاكسة للحرارة (المباني، الافران....).
- شاشات التحكم التي تعمل باللمس.
- أجهزة استشعار الغاز.
- أقطاب شفافة للخلايا الشمسية التي من خلالها يمر الضوء.

بالنسب لكل تطبيق يتم اختيار الاكاسيد الموصلة الشفافة وفقا لمتطلبات التصنيع والخواص اللازمة للتطبيق [37].

9.1 اكسيد النيكل (NiO):

أكسيد النيكل هو مركب كيميائي غير سام [38] له الصيغة NiO، يمكن الحصول عليه على شكل مسحوق بلوري اخضر، و يكون في بعض الأحيان غير متكافئ و يرجع ذلك إلى التغير في اللون من الأخضر إلى الأسود لوجود الشاردة Ni^{+3} الناتجة عن

المواقع الشاغرة لـ Ni و هذا يؤدي إلى توصيلية من نوع p، و هو مادة شبه موصلة من النوع P ينتمي إلى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة، حيث يمتلك فجوة طاقة عريضة تتراوح بين 3.5eV-4eV و يعتبر من أهم الأكاسيد بسبب استقراره الكيميائي الممتاز [39]، و مقاومته الجيدة للأكسدة [40]، و هو من المواد التي يتغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها [41].

الجدول (4.I) : يوضح بعض خصائص أكسيد النيكل .

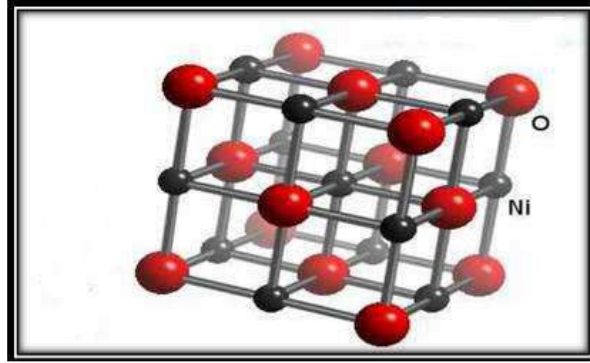
[40]18	الكتلة الذرية المتوسطة
[40] 27.35	الكتلة الذرية المتوسطة (g)
[15]74.69	الكتلة المولية (g/mol)
[15]>2000	نقطة الغليان (°C)
[15]20 °C في 1.1	الذوبان في الماء (mg/L)
[37]1960	نقطة الانصهار (°C)
[15]-240KJ/mole d'atomes	انتالبي التشكيل في 298K
[15]38.00	الانتروبي (S ⁰ (KJ-1.mol ⁻¹))
[37]6.72	الكتلة الحجمية (g/cm ³)
[37]11.9	ثابت العزل
[15]523K	درجة نيل
[15]2000K	درجة كيري

1.9.1 خصائص أكسيد النيكل

1.1.9.1 الخصائص البنيوية لأكسيد النيكل (NiO) :

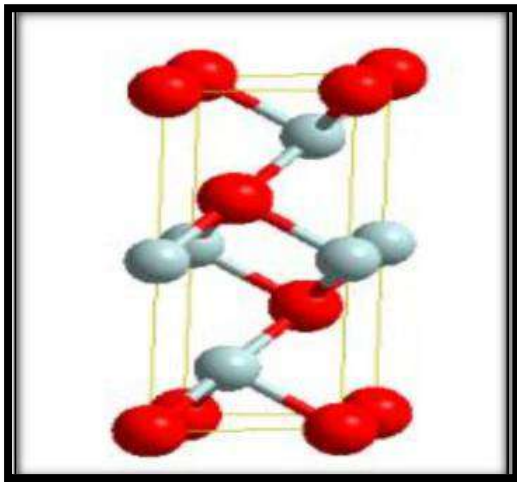
يملك أكسيد النيكل التركيب البلوري المشابه لتركيب كلوريد الصوديوم (NaCl)، أي من النوع المكعب المتمركز الأوجه، كما موضح في الشكل (5.I). و ينتمي إلى الزمرة الفضائية Fm3m، و له ثابت خلية $a = 4.1769 \text{ \AA}$ ، يكون أكسيد النيكل في اغلب الأحيان غير متكافئ (non stœchiométrique)، و يرافق غياب التكافؤ التغير في اللون من الأخضر إلى الأسود بسبب وجود شوارد Ni⁺³ الناتجة عن المواقع الشاغرة لـ Ni. هذا ما يؤدي إلى وجود ناقلية من نوع P.

الشبكة الفرعية للأكسجين و الشبكة الفرعية للنكل لكل منهما بنية بلورية من نوع (fcc) كما هو موضح في الشكل (5.I). المستوي (100) مستوي مختلط يتركب من 50% (Ni) و 50% (O)، و له سطح غير قطبي إذن فهو مستقر، بينما المستويات (111) هي مستويات متتالية تتركب من 100% (Ni) أو 100% (O) لها سطح قطبي إذن فهي غير مستقرة .

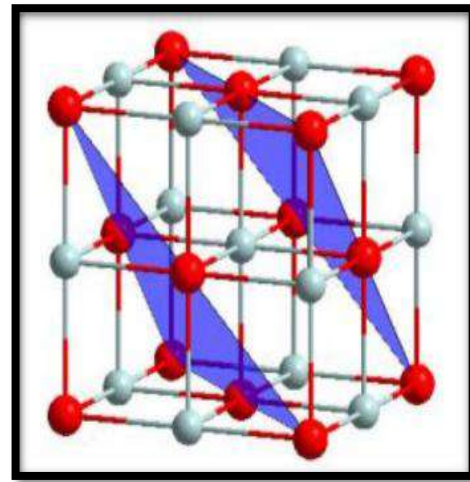


الشكل (5.I): البنية البلورية لأكسيد النكل.

بلورة NiO الموجهة حسب المستوي (111) المتوافق مع مجموعة من المستويات المتعاقبة جزء منها يتكون كاتيونات و الجزء الآخر من انيونات . حيث المسافة بين عناصر الشبكة هي 0.120 nm بين مستويين من طبيعة مختلفة و 0.241 nm (الضعف) بين مستويين من نفس الطبيعة . كما موضح في الشكل (6.I) . الخلية المقابلة للسطح (111) تمتلك تناظر بنية سداسية حيث: $a=b=0.29475$ nm و $c=0.72119$ nm [18].



الشكل (7.I) : خلية NiO حسب الاتجاه (111) .

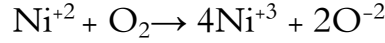


الشكل (6.I): المسافة بين مستويين (111)

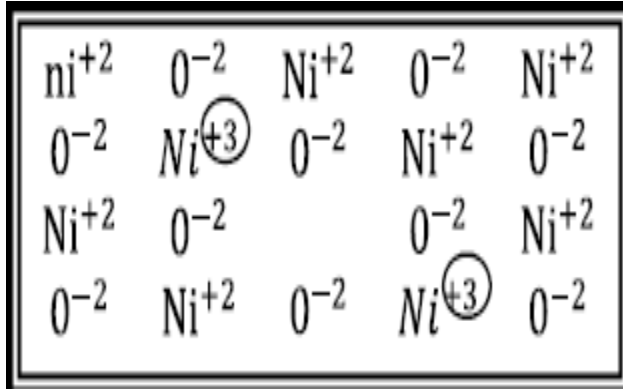
من نفس الطبيعة.

2.1.9.1 الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل :

أول طبقة رقيقة لأكسيد ناقل شفاف من نوع p هي أكسيد النيكل (NiO)، بإضافة الأكسجين ينتقل المركب NiO من حالة التكافؤ حسب التفاعل التالي :



دمج جزيء الأكسجين في شبكة NiO على شكل ايون O^{-2} يؤدي إلى ظهور 4 ايونات Ni^{+3} مع وجود فائض في الشحنة الموجبة، ما يشكل ثقب تهاجر في الشبكة فتكون المسؤولة على الناقلية الكهربائية، حيث تكون هجرة الثقب عكس هجرة الالكترونات، هذا ما يبرر الناقلية من نوع p .



الشكل (8.I): يمثل ناقلية أكسيد النيكل [42] .

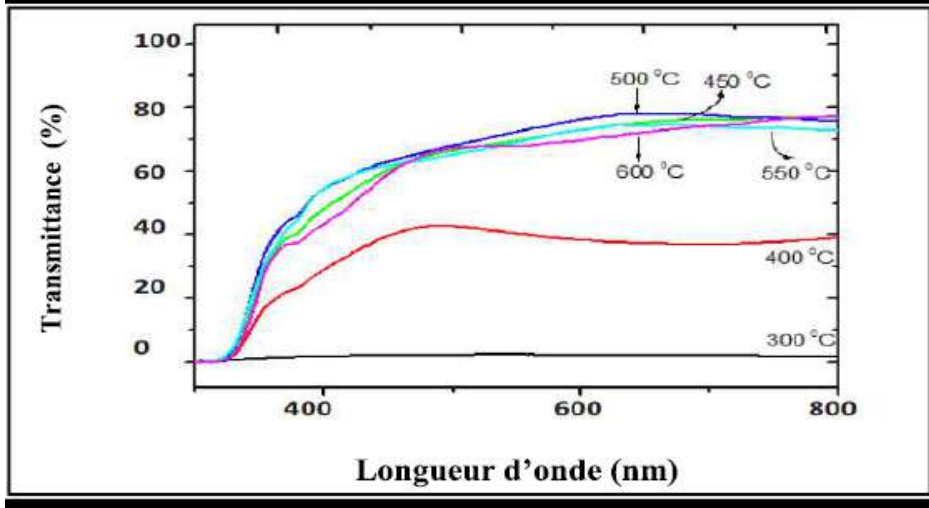
يعتبر أكسيد النيكل مادة شبه موصلة من نوع P تمتلك فجوة طاقة عريضة تتراوح ما بين (3.5 eV إلى 4eV)، و ينتمي إلى اكاسيد المعادن الانتقالية 3d و بالإضافة إلى ذلك هو مادة عازلة و ضديدة الفيرومغناطيسية بالرغم من وجود المدار 3d المملوء جزئياً. لا يمكن أن تكون بلورة NiO متكافئة (stoechiométrique) فهي دائما يكون لها نقص في المعدن (الزيادة في الأكسجين) إذن فهي غير متكافئة (non stoechiométrique) [18] .

3.1.9.1 الخصائص البصرية لأكسيد النيكل :

مركب NiO هو نصف ناقل شفاف للأشعة فوق البنفسجية، المرئية و الأشعة تحت الحمراء القريبة بنسب مختلفة. و قدرت فجوة طاقته إلى حوالي 4ev ، و معامل انكسار 2.33 و طاقة الفوتونات قدرت بـ 2 eV [44].

وجد العالمان A. venter و R.Both إن نفاذية الضوء البنفسجي و المرئي عبر طبقة رقيقة لأكسيد النيكل عالية تتعلق بدرجة الحرارة و مدة الأكسدة الشكل (9.I) .

لاحظ العالمان أن نفاذية طبقة NiO خلال 2.5 ساعة تكون ضعيفة عند درجة الحرارة $350^{\circ}C$ بينما عند درجة الحرارة $450^{\circ}C$ تكون أعظمية تصل إلى 70%، 80% في الأطوال الموجية (500 nm - 1000 nm) .



الشكل (9.I): أطيايف النفاذية على طبقة NiO في درجات حرارة مختلفة خلال 2.5 ساعة [43].

2.9.1 تطبيقات لأغشية أكسيد النيكل (NiO):

أكسيد النيكل هو أكثر أكاسيد المعادن اهتماما لتعدد تطبيقاته أهمها [18،41] :

- مفيدة في تكنولوجيا النواذ الذكية و المتحسسات و الأجهزة المهمة التي تدخل في تصنيع الليزر و المرشحات و الطلاءات غير العاكسة .
- في صناعة الخزف الكهربائية مثل الترمستورات .
- في تلوين النظارات والتزجيج .
- تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية والالكترونية .
- تستخدم في أجهزة الاستشعار الغاز وخلايا الوقود .
- يستخدم كورقة الكترونية في أجهزة العرض المتحركة ذات الدقة العالية .
- المقاومات التي تعتمد على درجة الحرارة (NTC) .

الخلاصة:

من خلال هذا الفصل تعرفنا على مفهوم الاكاسيد الموصلة الشفافة، و تطرقنا إلى أهم خصائصه البنيوية و الكهربائية بالإضافة إلى الخصائص البصرية ، و تعرفنا أيضا على معامل الجودة الذي يعبر عن مقدار توافق هذه الخصائص. ثم خصصنا الدراسة على أكسيد النيكل و تعرفنا على أهم خواصه و تطبيقاته الواسعة.

المراجع

- [1] م. الصالحي، ع. الضويان، "مقدمة في تقنية النانو"، جامعة الملك سعود، 2007.
- [2] Xu, C, Xue, L., Yin, C. and Wang, G. "Formation and photoluminescence properties of AlN nanowires", Phys. Stat. Sol. A, Vol. 198, p.329 . 2003.
- [3] Wang, J. and Li, Y. "Rational synthesis of metal nanotubes and nanowires from lamellar structures", Adv. Mater., Vol. 15, p.445.2003.
- [4] Li, L.S. and Alivisatos, A.P. "Semiconductor nanorod liquid crystals and their assembly on a substrate", Adv. Mater., Vol. 15, p.408 . 2003.
- [5] D. Lambe et al., Thin solid films, 518(2009)1222-1224.
- [6] J.T. Littleton, US Patent, 2118795 ,1938.
- [7] H.A. McMaster, US Patent, 2429420 ,1947.
- [8] G. Gordon, MRS Bulletin, 25(2000)52-57.
- [9] M. Matsuoka, Japanese Journal of Applied Physics, 10(1971)736-746.
- [10] M.Lalane "Etude de phase de la fessite $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$: vers de nouveaux TCO de type p", Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [11] رافع عبدالله منيف ، رائد عبد الوهاب اسماعيل ، صبري جاسم محمد "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء اوكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي"، 2012.
- [12] M. Bouhenni "Structural and opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis".mémoire of Master.
- [13] K. Badeker "Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of some metallic Compounds" , Ann.Phys.vol 22,p749, 1907.
- [14] R. Schropp, A. Madan, J. Appl. Phys., Vol.66, No.5, P.2027,1989.
- [15] H.Benarouk "Synthèse d'un oxyde transparent conducteur par pulvérisation chimique (ZnO, NiO)" , mémoire de magistère, Université D'Annaba ,2008.
- [16] K. Daoudi, thèse de Doctorat, Université de Lyon ,2003.
- [17] M.Maâche "dépôt et caractérisation des couches minces par Spray pyrolyse", mémoire de magister, Université de Biskra, 2005.
- [18] A.Bahi Azzoum "etude des couche minces du monoxyde nickel NiO", mémoire de magister, Université d'Oran, 2014.
- [19] T. L. Floyd, "Electronic Devices, Conventional Current Version", 7th edition perason prentice hall, 2005.

- [20] S. Sasson, C.G.Fonstad "Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals ",Journal of Applied Physics ,vol 44 No10, p. 4618-4621, (1973).
- [21] J. Tauc, "Amorphous and liquid Semiconductors", Plenum press, London, N.Y. 1(1974)
- [22] د. عقيل عزيز داخل "مقدمة في فيزياء الجسم الصلب " .
- [23] ب. حمصي "دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنوية لشرائح أكسيد القصدير SnO₂ المطعم الانتمون Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية" مذكرة ماستر، جامعة الوادي.
- [24] S. Shet, Tang, H. Wang, H. Deutsch, T. Yan, Y. Turner, J. Al-Jassim, "Synthesis and Characterization of Band Gap-Reduced ZnO:N and ZnO:(Al,N) Films".
- [25] A.N. Banerjee a, K.K. Chattopadhyay "Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials"50 (2005) 52-105.
- [26] عامر عباس ابراهيم وهناء متي عبد الاحد , " الكترونيات اشباه الموصلات ", الجامعة المستنصرية، 1990.
- [27] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karthikeyan " Li-SnO₂ anodes for lithium rechargeable batteries "Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto ,2000.
- [28] R. Azouani "Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible" ,Thèse de Doctorat, Université Paris, 2009.
- [29] J. Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques», Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, 2009.
- [30] T.K. Subramanyam et al/ Crystal Reserch Technology, 35 (2000) 1193-1202.
- [31] K. L. Menouer," Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD", thèse de doctorat, Université de Tizi-ouzou, 2011.
- [32] J. Wang, V. Sallet, F. Jomard, A.M. Botelho, E.Elamurugu, R.Martins,E.Fortunato, "Influence of substrate temperature on N- doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering", Thin Solid Films, vol515, p 8785- 8788, 2007.
- [33] X. Huat " Synthesis of highly conductive and transparent ZnO nanowhisker film using aqueous solution" , Journal of the Cerami Society of Japan,vol 116, p384-388 , 2008.
- [34] E .Elangovan, K .Ramamurthi, A stud cost-high low conducting fluorineand Antimony - doped tin oxide thin films , Applied Surface des Science, vol 249, p183– 196, 2005.

- [35] A.Rahal "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur verres ordinaires" Memoire de Magiter ,Université d'Eloued ,2013.
- [36] G.Gordan "Criteria for Choosing Transparent Conductors", MRS00 Bulletin vol25,p52-57, 2000
- [37] A.Tabet "Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray". mémoire de magistère , Université de Biskra, 2005.
- [38] M. Jlassi, I. Sta, M. Hajji, H. Ezzaouia "Synthesis and characterization of nickel oxide thin films deposited on glass substrates using spray pyrolysis", Appl Surf Sci 2014,308:199-205.
- [39] Guo Wen, Hui KN, Hui KS. High conductivity nickel oxide thin films by a facile sol-gel method. Mater Lett 2013;92:291-5.
- [40] Séverine Le PEVEDIC, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI, 2007.
- [41] ر.صديق عبد الستار الدليمي " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية المحضرة $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ لأغشية بطريقتة التحلل الكيميائي الحراري " رسالة بكالوريوس ، جامعة الديالي، 2011.
- [42] S.Belhamri "élaboration et caractérisation structurale de couche mince du trioxide d'étain" école normal supérieure de l'enseignement technologique d'Oran ,2011.
- [43] André Venter, Johannes R.Botha " Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric application ", Research Articale (2011) 1-6.
- [44] P.Kofstad ,"defect and transport properties of nickel oxides", of oxidation metal, springer ,1995.

الفصل الثاني

الطبقات الرقيقة و طرق الترسيب

تمهيد

إن التوسعات الكبيرة في استخدامات الأكاسيد الموصلية الشفافة كأغشية رقيقة على اختلاف أنواع المواد و مواصفاتها أوجدت الحاجة الماسة إلى ظهور تقنيات تحضير تلاؤم خصائص تلك الأغشية و مجالات تطبيقاتها، لذا شهدت تقنيات التحضير تطورات كبيرة هي الأخرى فاستحدثت العديد من الطرائق التي لم تكن معهودة منذ زمن قريب [1]. فما هو مفهوم الأغشية الرقيقة و ماهي طرق ترسيبها؟

1.1 مفهوم الأغشية الرقيقة :

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرو متر، و لأنها رقيقة و هشة يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل الزجاج أو السليكون، تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص و مميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى، فهي تتمتع بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها [2]. تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها.

2. معايير اختيار تقنيات الترسيب :

يتم اختيار طريقة الترسيب على أساس نوعية واستخدام الأغشية الرقيقة. كخطوة أولى، من الضروري التحقق من التقنية التي تتمكن بتجميع المادة التي يتم ترسيبها. و العوامل التي تحدد اختيار تقنيات الترسيب هي [3] :

- طبيعة المواد التي سيتم ترسيبها .
- معدل الترسيب و سمك الطبقة المرغوبة .
- النسبة الجزئية المطلوبة .
- مدى التصاق الطبقة بالركيزة (substrat).
- إمكانية إعادة الإنتاج وتكلفة التنفيذ.
- المعوقات التي تفرضها الركيزة (العيوب التي تحدثها الركيزة).

II 3. مبدأ ترسيب الاغشية الرقيقة :

لتشكيل اغشية رقيقة على الركيزة (substrat) يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل حيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Vander Waals) أو تتفاعل مع الركيزة. هذه الجسيمات تكون إما ذرات ، جزيئات أو ايونات، إما بالنسبة لوسط النقل يكون إما صلب، سائل، غازي أو في الفراغ.

1. حالة وسط النقل صلب : في هذه الحالة تكون الركيزة في اتصال مع الوسط الصلب، و تكون سوى الجزيئات التي تنتشر على الركيزة الصلبة لتشكيل اغشية رقيقة. و غالبا ما يكون من الصعب جدا الحصول على أغشية رقيقة عن طريق الاتصال مع الوسط الصلب فعلى سبيل المثال : انتشار الأكسجين على السيليكات لتشكيل طبقة SiO_2 رقيقة على ركيزة السيلكون[4].

2. حالة وسط النقل سائل : هذه الحالة سهلة الاستخدام و كمثال لهذه الحالة طريقة المحلول الهلامي.

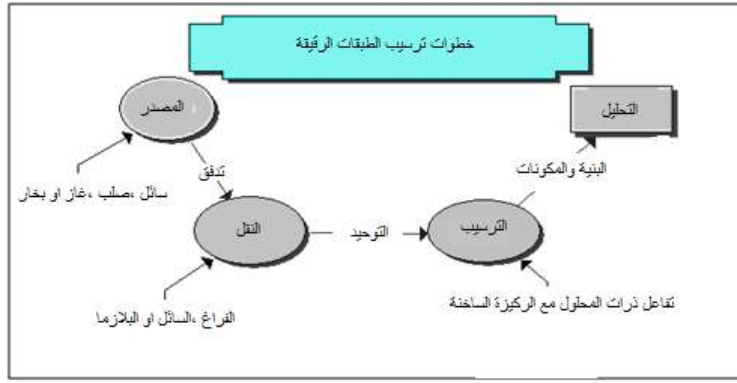
3. حالة وسط نقل غازي أو فراغ : و تتمثل هذه الطريقة في أساليب ترسيب بالأبخرة الكيميائية و يكمن الاختلاف

الأساسي بين الوسط الغازي و الفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين).

II 4. آليات نمو الاغشية الرقيقة:

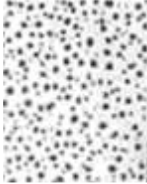
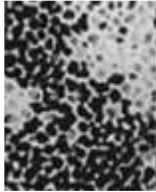
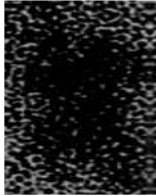
من اجل ترسيب غشاء رقيق تمر العملية بثلاث خطوات :

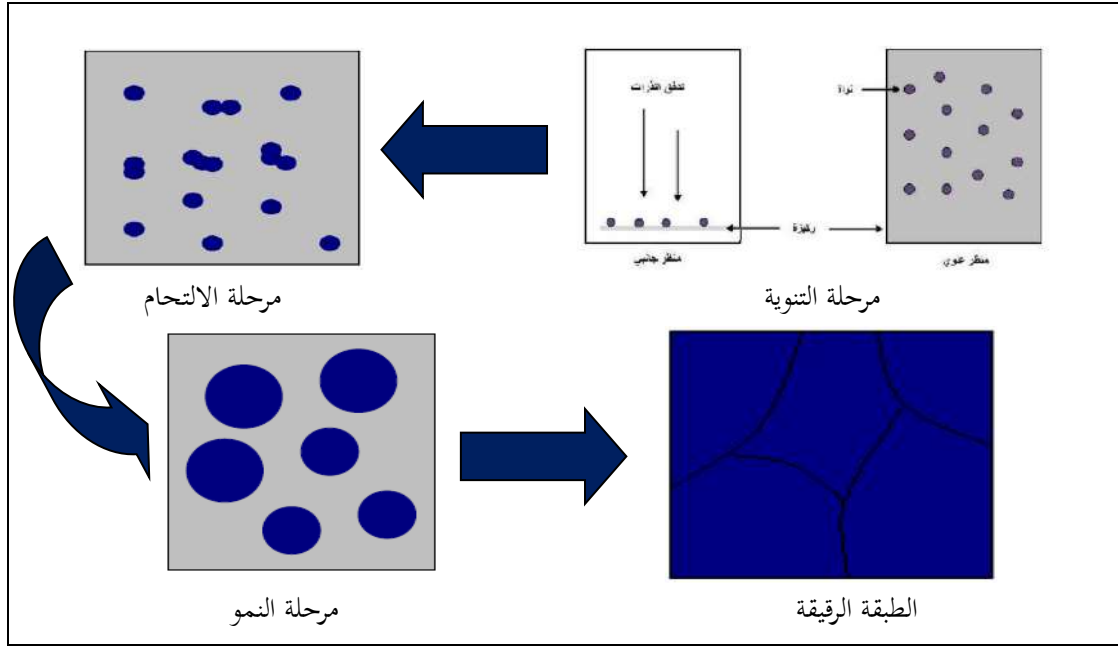
- إنتاج الأنواع الأيونية، الجزيئية، الذرية المناسبة.
- نقل هذه الأيونات، الجزيئات، الذرات إلى الركيزة.
- يتم تكتيف هذه العناصر الناتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة[5].



الشكل (1.II): خطوات ترسيب الاغشية الرقيقة [6].

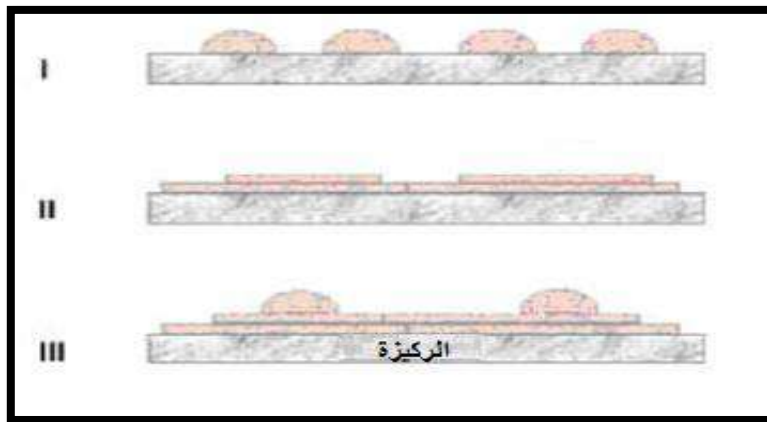
و بعد وصول الذرات إلى سطح الركيزة تمر بثلاث مراحل كما يوضحه الجدول (1.II) [7] و الشكل (2.II).

المرحلة	العملية	البنية	السمك
التنويه "Nucleation"	ظهور على سطح الركيزة تجمعات ذرية صغيرة تسمى بالمجموعات [8]. "clusters"		>5 nm
الالتحام "Aggregation"	التحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي سطح الركيزة تدريجياً.		10-14 nm
النمو "Croissance"	يستمر التهام هذه المجموعات إلى أن يغطي سطح الركيزة كلياً مشكلاً بذلك غشاء رقيق.		>20 nm



شكل (2.II): رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الاغشية الرقيقة [8].

فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاثة أنماط لنمو الاغشية الرقيقة و هي :نمو ثنائي الأبعاد (2D) و في هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة و يدعى عادة بنمط Frank-Vander Merwe، ثم يليه نمط ثلاثي الأبعاد (3D) و فيه تنمو الاغشية الرقيقة على شكل مجموعات و يسمى بنمط Weber-Volmer، و أخيرا النمط المختلط و يسمى عادة بنمط Stranski-Krastanov و هو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، و توضح كل هذه الأنماط في الشكل (3.II)[6].

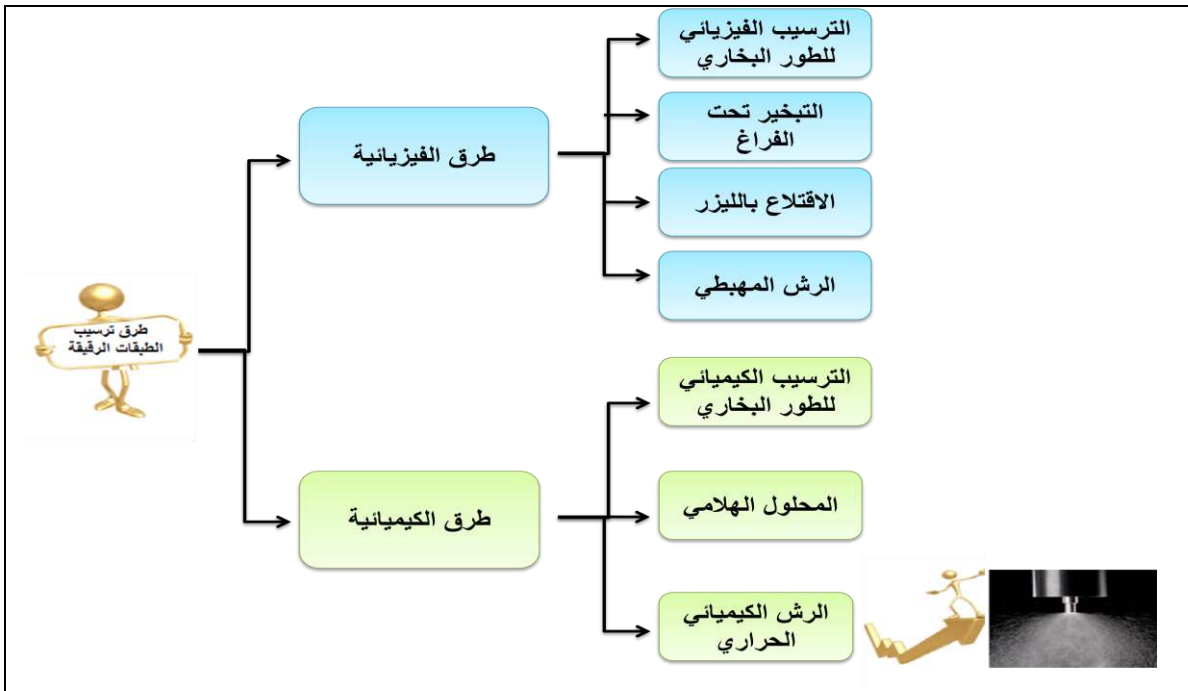


الشكل (3.II) : رسم تخطيطي يبين الأنماط الثلاثة لنمو الطبقات الرقيقة.

Volmer-Weber (I) Frank-van der Merwe (II) Stranski-Krastanov (III)

5.11. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة :

تعد تقنية ترسيب الطبقات الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي عرف استخدامها تطورا سريعا في مجال الميكروالكترونيك إذ تدخل في تركيب الأجهزة الكهروبصرية، تصنيع الخلايا الشمسية، صناعة الكواشف و الوقاية من التآكل و التأكسد [9]. بسبب نمو الطلب الصناعي للأغشية الرقيقة تنوعت عدة طرق وأساليب لترسيبها، هذه الأساليب تصنف عموما إلى عائلتين رئيسيتين : الطرق الكيميائية و الطرق الفيزيائية حيث تتلخص هذه الطرق في المخطط أدناه.



الشكل (4.II) : يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.

1.5 II الطرق الكيميائية :

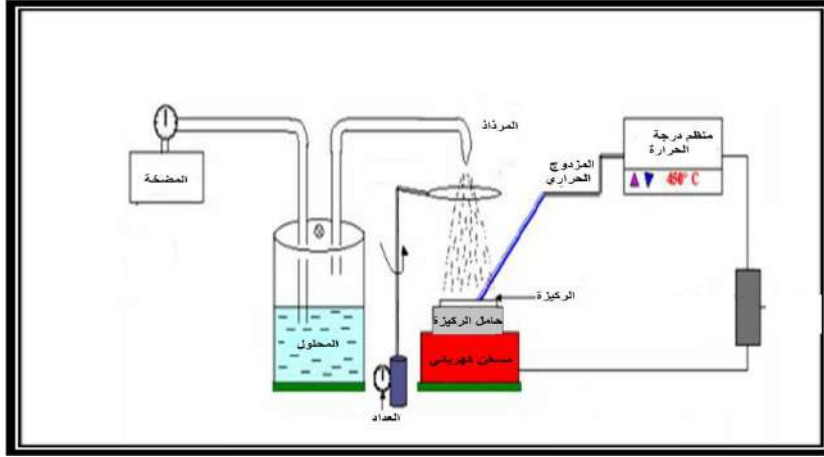
Spray Pyrolyse

1.5 II 1 الرش الكيميائي الحراري :

هي التقنية المتبعة في بحثنا الحالي، و تعد هذه التقنية كوسيط بين الرش الهوائي والترسيب الكيميائي في الطور البخاري، و هي من الطرائق المهمة في تحضير الأغشية الرقيقة لما تمتاز به هذه الطريقة من سهولة و بساطة الاستخدام و التحضير و لكثرة تطبيقات الأغشية الرقيقة المحضرة بهذه الطريقة فهي تستخدم في صناعة الخلايا الشمسية و الكواشف الضوئية و غيرها من التطبيقات و الاستخدامات. و يعد الباحثان Hottel و Unger أول من استخدم طريقة الرش الحراري بتحضير غشاء اوكسيد النحاس الأسود بترسيبه على قاعدة من الألمنيوم و كان ذلك عام 1959 [10].

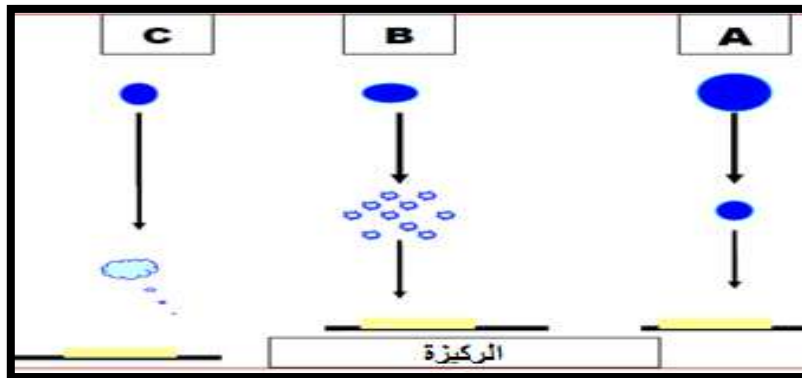
❖ مبدأ العمل :

تعتمد تقنية الرش الكيميائي الحراري على رش المحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد ترسيبها بالاستعانة بضغط الهواء على شكل رذاذ على سطح الركيزة الساخنة (200°C – 500°C) [11], درجة الحرارة المرتفعة تسمح بإثارة التفاعل الكيميائي بين العناصر الكيميائية مكونة بذلك طبقة رقيقة.



الشكل (II. 5): مبدأ عمل جهاز التحليل الحراري الكيميائي [12].

كما تعتمد هذه التقنية على حجم قطرة المحلول النازلة من جهاز الرش (Nozzle) لأن حجم القطرة إذا كان كبيراً فإن الحرارة تكون غير كافية لتحويله إلى بخار و هذا يؤدي إلى تكوين راسب صلب غير متجانس، أما إذا كانت القطرة صغيرة جداً فإن القطرة تجف قبل وصولها إلى قاعدة الترسيب، أما إذا كان حجم القطرة متوسطاً و هي الحالة المثالية (الحالة B) للترسيب إذ يتبخر المذيب قبل الوصول إلى القاعدة و بالتالي تصل إلى القاعدة الساخنة على هيئة بخار و بذلك يحصل التفاعل على القاعدة لتكوين الغشاء [13] و الشكل (II.6) يبين حجم القطرات الموضحة سابقاً.



شكل (II.6): حالات الترسيب المختلفة اعتماداً على حجم القطرة المتكونة [13].

❖ إيجابيات تقنية الرش الكيميائي الحراري :

- 1- طريقة اقتصادية و غير مكلفة.
- 2- سريعة و سهلة التنفيذ.
- 3- تظهر فاعلية هذه التقنية في الترسيب على مساحات واسعة في حالة الخلايا الشمسية أو لوحة مسطحة [14].
- 4- الطبقات المحضرة بهذه الطريقة ذات نوعية جيدة و تكون متجانسة .
- 5- يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر، لها درجات انصهار مختلفة.

❖ عيوب تقنية الرش الكيميائي الحراري :

- 1- تتطلب الكثير من الجهد و الوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- 2- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.

2.1.5.11 الترسيب الكيميائي للطور البخاري *Dépôt chimique en phase vapeur*

هي الطريقة التي تكون فيها المركبات الغازية متفاعلة من اجل تشكيل غشاء صلب مرسب على ركيزة ساخنة [15]. المركبات المتطايرة للمادة المترسبة تكون مخففة داخل غاز حامل موضوعة في غرفة حيث توضع الركيزة. التفاعل الكيميائي للمركبات على السطح الركيزة يشكل لنا مادة صلبة. هذا التفاعل يتطلب تسخين الركيزة عن طريق تأثير جول، الإشعاع الحراري، التحريض أو الليزر.

المتغيرات العملية :

- الضغط المنخفض يعطي رواسب متجانسة على ركائز مختلفة الأشكال (LPCVD Low Pressure Chemical Vapor Deposition)، في حالة مفاعل جدار ساخن يتم تسخينه مباشرة.
- بواسطة البلازما يتم الحصول على رواسب في درجات حرارة منخفضة، ما يؤدي إلى رفع نوعية وسرعة الترسيب (PECVD) او (PACVD).
- بواسطة الليزر يمكن أن يكون موجودا على أجزاء مختلفة المجالات مركبات فلزية عضوية تخفض بشكل كبير درجات الحرارة للحصول على رواسب.

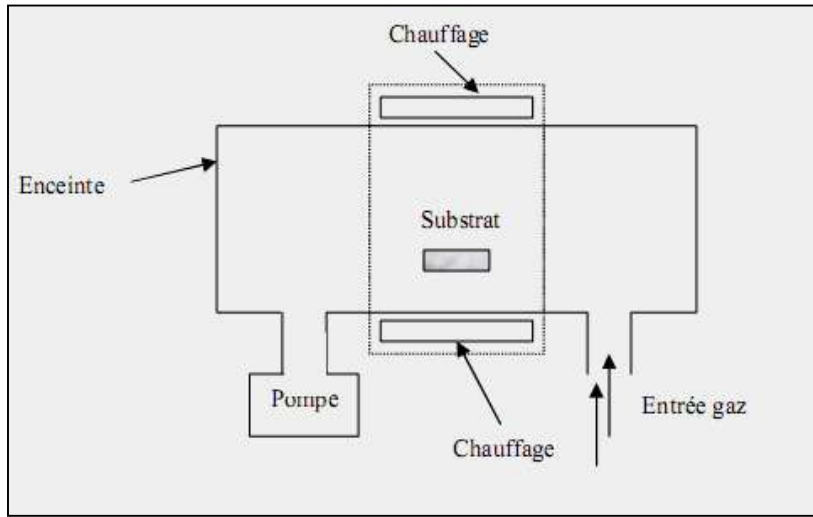
- أيضا استخدام المركبات الغير العضوية.

هناك نوعان من التفاعل CVD حسب المنطقة الساخنة :

- جدار ساخن (hot wall) في هذه الحالة الحاوية (العلبة) كلها ساخنة .
- جدار بارد (cold wall) احد الركائز ساخنة .

مبدأ التقنية CVD في حالة جدار ساخن ممثل في الشكل (7.II). على سبيل المثال للحصول على طبقة تنغستان حرارية

جدا يتمكن هذا وفق التفاعل التالي :



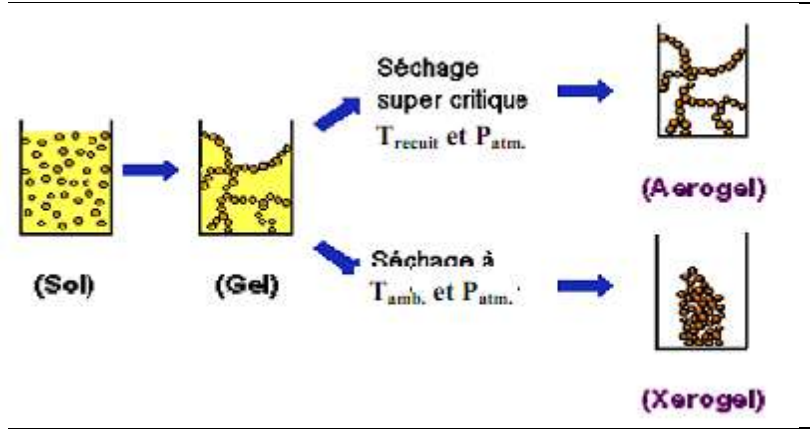
الشكل (7.II): مخطط يوضح تقنية الترسيب الكيميائي للطور البخاري (في حالة جدار ساخن) [16].

3.1.5 II تقنية المحلول الهلامي:

Method de Sol-gel

عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عاما وذلك بفضل أعمال العالم Ebelmen [17]. و هي عبارة عن تقنية كيميائية تسمح بتحضير المواد من طبيعة أكسيد معدن مثل السيراميك و الزجاج ، و تعتمد أولا على وضع محلول مستقر (Sol) انطلاقا من مركبات كيميائية في المحلول، هذا المحلول (Sol) سيتطور إلى مرحلة هلامية نتيجة حدوث تفاعلات بين أنواع المحلول والمذيب، من اجل توليد شبكة صلبة ثلاثية الأبعاد توسعت خلال وسط سائل .

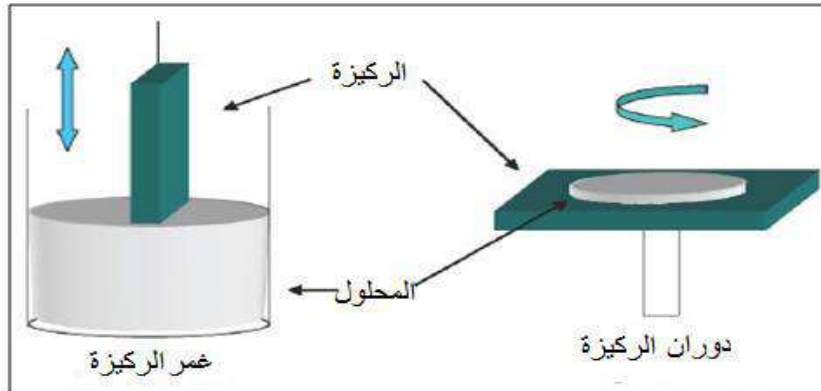
النظام في هذه الحالة يدعى جل (gel) هذه المادة الهلامية الرطبة يتم تحويلها إلى مواد جافة غير متبلورة عن طريق إزالة المذيبات (نتحصل على هلام هوائي) أو عن طريق التبخير البسيط تحت الضغط الجوي (هلام جاف).



الشكل (8.II): المراحل الأساسية لآلية (Sol-gel) [18].

هذه العملية يمكن أن تتم في طريقتين مختلفتين :

- **طريقة الغمس (غمس الركيزة) :** هذه الطريقة تركز على نقع أو غمس الركيزة في المحلول حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها. بحيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية لغمس الركيزة.
- **طريقة الطرد المركزي (دوران الركيزة):** تتمثل في صب (Sol) أو (gel) على الركيزة الدوارة، حيث يتم إخراج السوائل الزائدة بفعل قوة الطرد المركزي، و يعتمد سمك الترسيب على سرعة الدوران في الركيزة و زمن الترسيب .
بفضل هذه الطريقة تنتج الشرائح المستخدمة في مجال الإلكترونيك، علم البصريات، المواد الطبية و التجميلية .



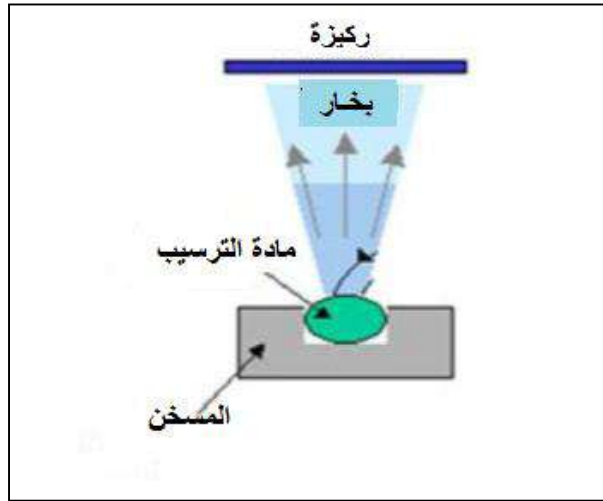
الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة غمس و دوران الركيزة [19].

2.5.11 الطرائق الفيزيائية

Evaporation sous vide

1.2.5.11 التبخير في الفراغ:

تعتمد هذه التقنية على تبخير المادة المراد ترسيبها داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح بين 10^{-3} إلى 10^{-4} [20]، و ذلك بتسخينها تحت درجة حرارة تفوق درجة انصهارها، لتمتلك الذرات طاقة حرارية أي الطاقة الاهتزازية أكبر من طاقة الربط فينتج عن ذلك تبخر الجزيئات لتترسب على الركيزة عن طريق عملية التكاثف [21]. تختلف طرق التسخين منها التسخين باستخدام فعل الجول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان، أو التسخين باستخدام حزمة الكترونية مكثفة عالية الطاقة من 5ev إلى 10ev بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة [22].

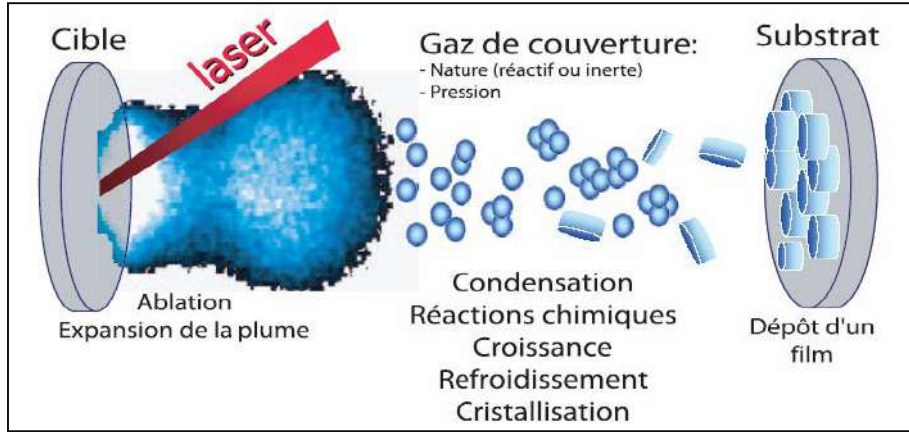


الشكل (10.II): رسم تخطيطي لتقنية التبخير في الفراغ [23].

Ablation laser

2.2.5.11 الاقتلاع بالليزر:

هي تقنية تجرى في الوسط تحت الفراغ، فيتم إرسال حزمة من أشعة الليزر ذات شدة عالية بما فيه الكفاية لاقتلاع كمية من مادة الهدف، بحيث تتبخر الجزيئات المتأينة التي تملك طاقة حركية عالية ($>1\text{ev}$) [22] ثم تتكاثف على الركيزة الساخنة الموضوع على التوازي مع الهدف التي بدورها تعمل على تحفيز تبلور الطبقة الرقيقة، علماً أن البعد بين الركيزة والهدف بضع سنتيمترات [24].

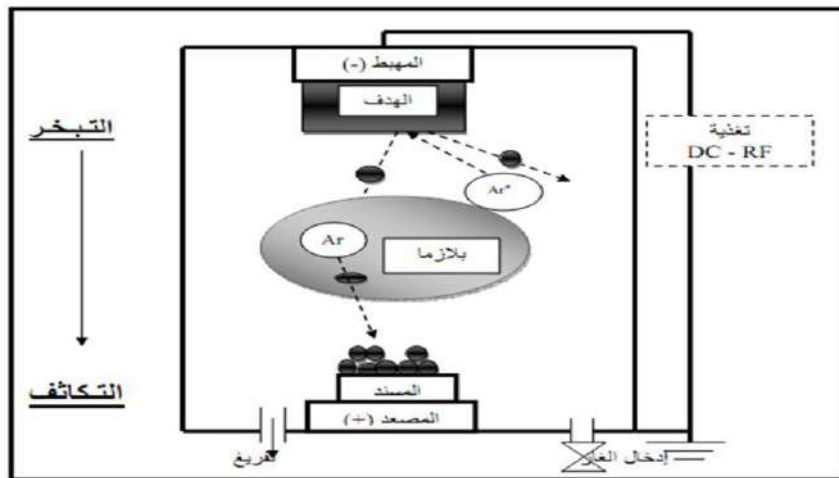


الشكل (11.II): يوضح كيفية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر [25].

La pulvérisation cathodique

2.2.5.II الرش المهبطي:

تعتمد هذه الطريقة على استخدام التفريغ الكهربائي بين الكترودين ناقلين (المصعد و المهبط) بينهما فراغ يحتوي على غاز حامل في ضغط منخفض (كغاز الأرجون لأنه أكبر حجما و متعادل [26]), حيث تثبت مادة الهدف الذي يحمل جهدا سالبا (3KV إلى 5KV) بالنسبة للمصعد و يكون موازيا له , تفضل بينهما مسافة بضع سنتيمترات (3cm و 5cm). إذا كان الضغط المطبق بين اللبوسين يتراوح بين ($1 \sim 10^2$ Pa) تتسارع الايونات الطاقوية تحت تأثير الحقل الكهربائي الناتج , متجهة نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف و يتبادلان كمية الحركة في ما بينهما , ينتج عن ذلك اقتلاع ذرات محايدة كهربائيا , هذه الأخيرة ترسب على صفيحة مستوية متصلة بالمصعد تسمى المسند , مشكلة شريحة تمثل الطبقة الرقيقة [27].



الشكل (12.II): يوضح رسم تخطيطي لمبدأ الرش المهبطي .

المخلص:

Abstract

في هذا الفصل درسنا الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها و آليات نموها ، كذلك مختلف طرق ترسيبها بحيث توضح لنا من خلال هذا العمل أن طرق التوضع عديدة و مختلفة و لكن لا يمكن تفضيل طريقة عن الأخرى بحيث كل منها تملك ايجابيات و سلبيات و كل منها مناسبة دون غيرها لترسيب أغشية بخصائص معينة، كذلك يرجع استخدام هذه الطرق إلى إمكانية توفيرها و توفير شروط مناسبة لعملها و عليه سوف نتطرق إلى توضيح المزيد من التفاصيل في حصول على أغشية رقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري في الفصل التالي.

المراجع

- [1] Kanagai, M. M. Yohino, "Electrical and Optical properties for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition", J. Appl. Phys., Vol. 70, No. 11, P. 7119, 1991.
- [2] J. I., Ponkove, (1971), "Optical Processes in Semiconductors" 1st ed, Prentice-Hall, Inc, New JERSEY, pp. (34-36).
- [3] K. Ellmer. J. App. Phys, 33 (2000) 17-32.
- [4] O. Daranféd "Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4 ", thèse de doctorat, Université de Constantine, 2013.
- [5] I. Guesmi "Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère des formes complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur", thèse de doctorat, Université Paris Sud – XI.
- [6] K. Kamli "Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain", mémoire de magister, Université de Biskra, 2013.
- [7] S. Ismat Shah, D. Glocker "Handbook of Thin Film Process Technology", Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, 1995.
- [8] A. Rahal "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Mémoire de Magister, Université d'Oued, 2013.
- [9] R. Gheriani, (2445), Thèse de Doctorat D'Etat
- [10] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev, A. Shopov, "Structure and morphology of thin SnO_2 Thin Solid Films", Elsevier. Vol 186, p259 – 262, 1990
- [11] D. Vaufray, thèse de doctorat, Université de Lyon, 2003.
- [12] k. Benchiha "Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray", mémoire de Magister, University de Biskra, 2013.
- [13] K. L. Chopra. S. Major and D. K. pandya "Transparent Conductors-Astatus Review", Thin solid film. Vol. (102), pp. (1-46), 1983.
- [14] M.-T. Ho, Y. Wang, R. T. Brewer, L. S. Wielunski, Y. J. Chabal, N. Moumen, M. Boleslawski, Appl. Phys.Lett. 87, 133103, 2005.
- [15] O. Daranféd "Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique", mémoire de magister, Université de Constantine, 2010.
- [16] S. Abed, Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse, mémoire de magister, Université de Constantine, (2008).

- [17] W.Hamd "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂", thèse de doctorat, Université de Limoges , 2009.
- [18] C.J.Brinker, K.D.Keefer, D.W.Schaefer, and C.S.Ashley, J. Non crystalline Solids, 48 (1982) 47.
- [19] S. Menakh "Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO", mémoire de magister, Université de Constantine , 2010 .
- [20] W. Jan and S.C. Lee, J. Electrochem. Soc . , 134 2056 ,1987.
- [21] A.Bahi azzoum "etude des couche minces du monoxyde nickel NiO" ,mémoire de magister, Université d'Oran ,2014 .
- [22] A. Benzagouta , "Effet de la stoechiométrie sur les propriétés structurales , dynamiques et électroniques des systèmes Si-C , étude par la dynamique moléculaire", Thèse de doctorat Université de Constantine , (2004).
- [23] J. Garnier "Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques", thèse de doctorat l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers,2009 .
- [24] D. Bchisey, G.K. Hubler, Pulsed laser Deposition of Thin films, Wiley,1994.
- [25] I. Ozerov, Thèse de doctorat ,Université de Limoges ,2004 .
- [26] C. pedonssat, doctorat es science, uni. Panl sabaties tonlonse ,1999 .
- [27] F. O. Hassani, "couches minces d'oxydes spinelles et nano composites spineless-CuO A propriétés semi-conductrice destinées A la réalisation de capteurs de gaz", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse,2009.

الفصل الثالث

تحضير الطبقات الرقيقة و طرق تحليلها

تمهيد :

تضمن هذا الفصل وصفاً موجزاً لطريقة الرش الكيميائي الحراري المستعملة في تحضير اغشية NiO ابتداء من وصف المنظومة الى ذكر اهم المراحل التي مرت بها عملية الحصول على غشاء ذي مواصفات جيدة. و كذلك تم التطرق الى الاجهزة المستعملة في عملية تحليل هذه الاغشية .

1.1.1. التركيب التجريبي :

1.1.1.1. منظومة الرش الكيميائي الحراري :

تم تحضير التركيب التجريبي الموضح في الشكل (1. III) بمخبر الاشعاع و البلازما و فيزياء السطوح (LRPPS) بجامعة ورقلة، يتكون هذا التركيب من عناصر بسيطة و غير مكلفة، رتبت بحيث يتم الاستفادة منها في تحضير اغشية رقيقة ذات مواصفات جيدة.



الشكل (1.III): التركيب التجريبي المستخدم لتحضير الاغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

الجدول (1.III): يوضح تسميات عناصر المنظومة .

الرقم	1	2	3	4	5
عناصر المنظومة	الرداذ (قارورة زجاجية)	حامل الركيزة	السخان الكهربائي	منظم درجة الحرارة	زر التشغيل

2.1.III دور اهم عناصر المنظومة :

- حامل الركيزة: هو لوحة قطرها (8 cm) يسخن بواسطة مفعول جول، و درجة الحرارة يمكن التحكم فيها بواسطة وحدة تحكم في درجة الحرارة التي يتصل بها المزدوج الحراري.
- الرذاذ (قارورة زجاجية): هو مكان تحول المحلول إلى رذاذ.
- منظم درجة الحرارة: يعمل على حفاظ درجة الحرارة المختارة على سطح الركيزة.
- السخان الكهربائي: يعمل على رفع درجة حرارة الركيزة إلى الدرجة المطلوبة.

2.III العمل التجريبي :

1.2.III تحضير قواعد الترسيب :

1.1.2.III اختيار القاعدة :

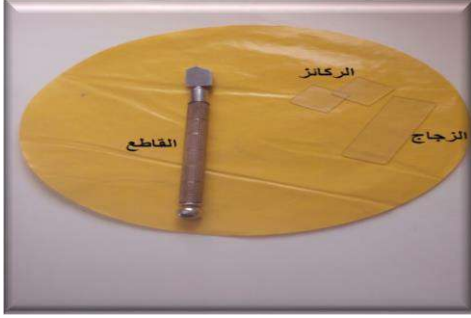
في دراستنا هذه قمنا بترسيب طبقات أكسيد النيكل (NiO) على قواعد من الزجاج من النوع

(CITOPLUS- REF 0302004)، تم اختيار هذا النوع من القواعد بسبب :

- تلاؤم معامل التمدد الحراري، الذي تكمن أهميته في تقليل قيمة الاجهادات بين سطح الركيزة و الطبقة الرقيقة [1].
- الزجاج يحافظ على الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي.
- وفرة الزجاج وتكلفته.

1.1.2.III : التنظيف

➤ تنظيف القواعد :



الشكل (2.III): يوضح الركائز المستعملة

اولا يتم تقطيع الزجاج على شكل مربع للحصول على ركائز ذات الابعاد (3سم × 2.5سم) بواسطة قاطع ثم يتم تنظيفها للقضاء على الدهون و الغبار و التخلص من الشوائب لان وجودها يؤثر على خواص الاغشية الرقيقة. يتم تنظيف القواعد على النحو التالي :

- غسل الركيزة بماء مقطر .
- غسل الركيزة بمادة الاسيتون لمدة خمس دقائق .
- و أخيرا تجفف الركيزة بواسطة مجفف خاص مع التجنب للمس المباشر للركيزة لعدم تلويثها.

➤ تنظيف حامل القاعدة :

يجب على الركائز أن توضع في حامل يكون سطحه نظيف و أملس لتجنب وجود الغازات أو الشوائب غير المرغوب فيها أثناء التسخين .

2.2.III : تحضير المحاليل :

لتحضير أغشية NiO حضرت ثلاث محاليل مختلفة حسب نوع المذيب بتركيز 0.1 مولاري في درجة حرارة الغرفة، حيث تمت إذابة 0.8726 g من مادة نترات النيكل المائية ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ذات الوزن الجزيئي (290.81 g/mol) في 30 ml من المذيبات الآتية (ماء ثنائي التقطير، ميثانول، ايثانول) ، ثم يرج المحلول بواسطة خلاط مغناطيسي لمدة 10 دقائق لضمان التجانس، و بعدها يترك المحلول لفترة زمنية للتأكد من عدم وجود أي رواسب أو عوالق في المحلول .



الشكل (3.III): نترات النيكل.

* نترات النيكل [2]:

الصيغة الجزيئية : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

الكتلة المولية : 290.81g/mol

الكثافة : 2.05g/cm^3

درجة الغليان : 136.7 c°

* ايثانول :

الصيغة الجزيئية : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

الكتلة المولية : 46.07 g/mol

الكثافة : $0,789\text{ g/cm}^3$

درجة الغليان : 78.4°C

نقطة الانصهار : 114.3°C

اللزوجة : 1.1 في 25°C [3]

ثابت العزل : 24.3 [4]



الشكل (4.III): ايثانول.

* ميثانول :

الصيغة الجزيئية : CH_3OH

الكتلة المولية : 32.041905 g/mol

الكثافة : 0,16 Kg/ m³

درجة الغليان : 647°C

نقطة الانصهار : -97. 8°C

اللزوجة : 0.59 في 25°C [3]

ثابت العزل : 33.6 [4]



الشكل (5.III): ميثانول.

3.2.III الشروط التجريبية لتحضير طبقات NiO بتقنية الرش الكيميائي الحراري :

لترسيب طبقات NiO رقيقة ذات مواصفات جيدة بطريقة الرش الكيميائي الحراري يتطلب مجموعة من الشروط تتمثل في :

- ✓ تركيز المحلول يكون 0.1M .
- ✓ حجم المحلول 30 ml .
- ✓ زمن الترسيب دقيقتين .
- ✓ درجة حرارة الركيزة تثبت في 500 c° .
- ✓ استعمال ثلاث انواع مختلفة من المذيبات (ماء ثنائي التقطير - ايثانول - ميثانول).

5.2.III ترسيب طبقات NiO الرقيقة :

توضع القواعد الزجاجية على السخان الكهربائي حتى تصل إلى درجة الحرارة 500 c° ، يرش المحلول لمدة دقيقتين بحيث تنظم كمية المحلول المتدفق للحصول على أفضل تجانس للغشاء، و بعد انتهاء عملية الرش يغلق السخان الكهربائي و تترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة و النماء البلوري و عدم تكسر القواعد الزجاجية بسبب اختلاف درجات الحرارة.

6.2.III قياس سمك الأغشية الرقيقة:

يعد السمك احد أهم معلمات الغشاء الرقيق لهذا توجد عدة طرق لقياسه، و في دراستنا الحالية اعتمدنا على الطريقة الوزنية إذ يتم وزن القاعدة الزجاجية النظيفة بميزان كهربائي حساس من نوع (DENVER INSTRUMENT)، إذ أن وزن القاعدة قبل الرش يرمز له (m_1) و بعد الرش (m_2) و يكون فرق الوزن (Δm) عبارة عن وزن مادة الغشاء المترسبة على القاعدة، و يمكن حساب سمك الغشاء (d) الرقيق بتطبيق العلاقة الآتية [5]:

$$d = \Delta m / \rho \cdot s \quad (1. III)$$

d : سمك الغشاء الرقيق (cm)، ρ : كثافة المادة المكونة للغشاء الرقيق (g/cm^3)، s : مساحة الركيزة (cm^2).

الجدول (2.III): يوضح قيم سمك اغشية اكسيد النيكل .

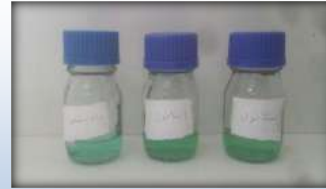
المذيب	سمك الغشاء (nm)
ماء ثنائي التقطير (Eau bidistilé)	496
ميثانول (Methanol)	456
ايثانول (Ethanol)	416



وزن 0.8726 غ من نترات النيكل بميزان الكتروني رقمي +
30 مل من المذيبات (ماء ثنائي التقطير، اثنانول، ميثانول)



رج المحلول بواسطة خلاط ميغناطيسي



الحصول على ثلاث محاليل متجانسة



الترسيب على الركيزة بتقنية الرش الكيميائي الحراري



الحصول على اغشية رقيقة لأكسيد النيكل

الشكل (6.III): يوضح خطوات الحصول على أغشية أكسيد النيكل .

3.III تقنيات تحديد خصائص الأغشية الرقيقة:

الغرض من هذا القسم هو معرفة مختلف تقنيات تشخيص الطبقات الرقيقة من اجل تحديد خصائص الطبقات الرقيقة

المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

1.3.III تحديد الخصائص البنيوية:

1.1.3.III انعراج الأشعة السينية X :

حيود الأشعة السينية هي تقنية أساسية و شديدة الفعالية في دراسة النوعية البنيوية للأغشية الرقيقة [6]. و تعتبر هذه التقنية

الأكثر استخداما في علوم المواد، حيث تطبق فقط على المواد البلورية (أحادية أو متعددة البلورات)، فهي تقنية تسمح بمعرفة

التركيب البلوري و الأطوار البلورية الرئيسية و الاتجاه السائد للأغشية المرسبة و دراسة الترتيب الذري لها [7].

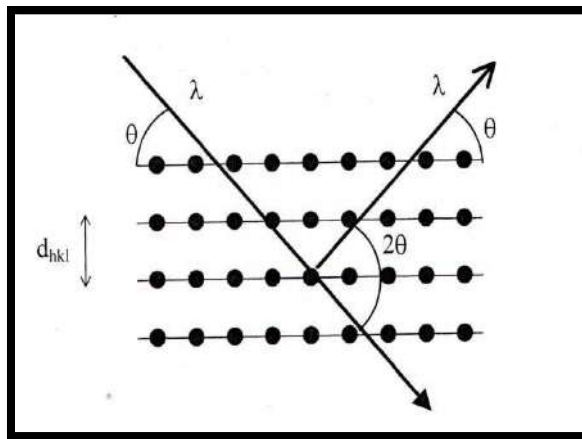
❖ المبدأ :

عندما يتم توجيه الأشعة السينية X أحادية الطول الموجي على مادة متعددة البلورات، جزء من هذه الأشعة ينعكس عن

طريق المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة و بشدات مختلفة، و لكي يتم قياس حيود الأشعة X يجب سقوط الشعاع

على المستويات الذرية أن يتم بزواوية معينة. فمن الضروري أن الموجات المنعكسة من نفس عائلة المستويات تتداخل مع بعضها

تداخل بناء ثم تقاس بالكاشف، كما هو مبين في الشكل (7.III) [8].



الشكل (7.III) : عائلة من المستويات البلورية تحقق شرط براغ .

والشرط اللازم لهذا التداخل البناء يعطيه قانون براغ :

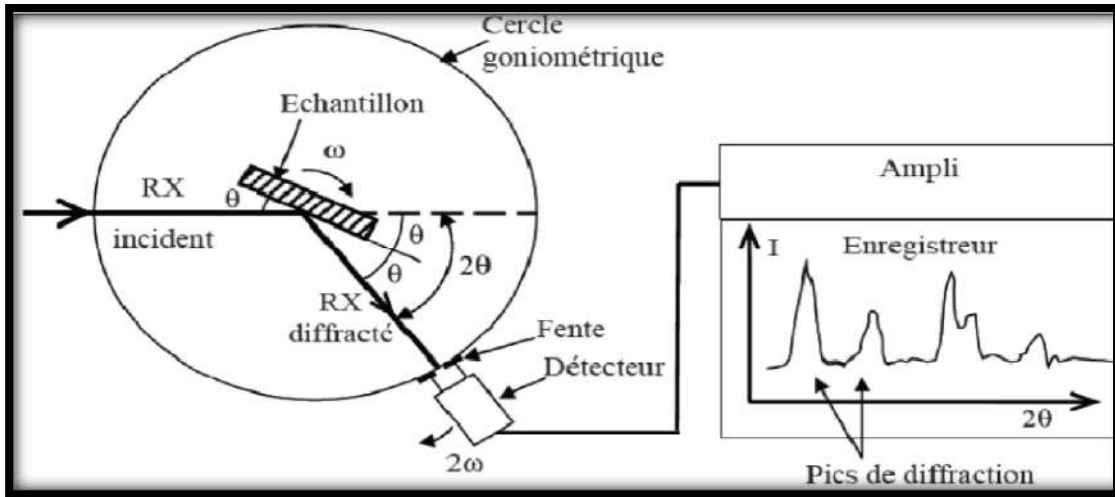
$$2. \sin\theta. d_{hkl} = n.\lambda$$

(2. III)

حيث :

n : مرتبة الحيود، d : المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين، $\theta(hkl)$: زاوية الحيود، λ : الطول الموجي ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

وجد عدة تركيبات مع تكوينات هندسية مختلفة. الأكثر استعمالا هي طريقة براغ برانتانو (Bragg-Brentano)، و قد تمت دراستنا للعينات وفق هذه الطريقة.



الشكل (8.III): مخطط وظيفي لجهاز انعراج الأشعة السينية.

يشمل هذا التركيب أنبوب أشعة X أحادي اللون، حامل العينة، كاشف أشعة و مقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف. تنعرج أشعة X الواردة من المهبط عن طريق العينة. يقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع X بدلالة الزاوية 2θ المتشكلة مع حزمة هذه الأشعة بدلالة مخططات انعراج تدعى (diffractogrammes)، و التي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة 2θ . و بمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (بطاقات ASTM الجمعية الأمريكية لاختيار المواد)، يمكننا الوصول إلى تحديد الطور و وسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [9].



الشكل (9.III): جهاز انعراج الأشعة السينية X (diffractomètre) المستعمل .

paramètres de structur

2.1.3.III المعلامات النبوية :

❖ ثوابت الشبكة :

كل المواد تمتلك بنى بلورية (مكعبة، سداسية، رباعية.....) و لتحديد ثوابت الشبكة لهذه البنى تستعمل عدة علاقات

مختلفة كما هو مبين في جدول (2.III) [10] .

Structure	Valeur de d_{hkl}
Cubique	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonale	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Orthogonale	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonale	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Trigonale	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(1 + \cos \alpha)(h^2 + k^2 + l^2) - (1 - \tan^2 \frac{1}{2} \alpha)(hk + hl + kl)}{a^2(1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \alpha)}$
Monoclinique	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
Triclinique	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + S_{13}hl)$ $V^2 = a^2b^2c^2(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$ $S_{11} = b^2c^2 \sin^2 \alpha \quad S_{11} = abc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \quad S_{22} = a^2c^2 \sin^2 \beta$ $S_{23} = a^2bc(\cos \beta \cos \alpha - \cos \gamma) \quad S_{33} = a^2b^2 \sin^2 \gamma \quad S_{11} = ab^2c(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$

يحسب ثابت الشبكة بالنسبة لأكسيد النيكل (NiO) بموجب العلاقة الآتية :

$$\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} \quad (3. III)$$

حيث :

(hkl): تمثل قرائن ميلر، a: ثابت الشبكة، d_{hkl} : المسافة بين مستويين.

❖ **معامل الحجم الحبيبي :**

يمكن حساب معامل الحجم الحبيبي باستخدام علاقة شيرر (Scherrer) [11] :

$$D = K \frac{\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4. III)$$

D: الحجم الحبيبي ، λ : الطول الموجي للأشعة X ، β : عرض منتصف الشدة ، θ : زاوية الانعراج. K: ثابت

يساوي 0.9

❖ **عامل التشكيل (Tc) :**

يمكن وصف الاتجاه السائد لمستوى البلورة (hkl) في الأغشية متعددة التبلور بمعادلة [12] :

$$T_{C(hkl)} = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{1/M \sum I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (5. III)$$

I(hkl): الشدة المقاسة، $I_0(hkl)$: الشدة في البطاقة القياسية (JCPDS 40- 0835) .

M: تمثل عدد القمم في نمط حيود الأشعة السينية.

❖ **كثافة الانخلاعات و عدد الحبيبات:**

تمثل كثافة الانخلاعات عدد خطوط الانخلاعات التي تقطع وحدة مساحة في تلك البلورة، وهي تمثل النسبة بين الطول الكلي

لجميع خطوط الانخلاعات وحجم البلورة، وتحسب كثافة الانخلاعات باستخدام علاقة (Williamson and smallmans)

: [13]

$$\delta = 1/D^2 \quad (6. III)$$

يمكن حساب عدد الحبيبات لوحدة المساحة من العلاقة الآتية [14] :

$$N_o = t / D^3 \quad (7. III)$$

N_o : عدد البلورات لوحدة المساحة ، t : السمك .

2.3.III تحديد الخواص البصرية:

1.2.3.III التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS) :

تعد دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة ذات فائدة صناعية لأنها تستخدم في العديد من التطبيقات خاصة في الالكترونات الضوئية و التي بدورها تتطلب معرفة دقيقة لهذه الخصائص. و لدراسة هذه الخصائص تم استخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية من النوع *UV-310 PC-SHIMADZU* مزدوج الحزمة المتواجد بجامعة قسنطينة كما هو موضح في الشكل (7.III).



الشكل (10.III): جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المستعمل .

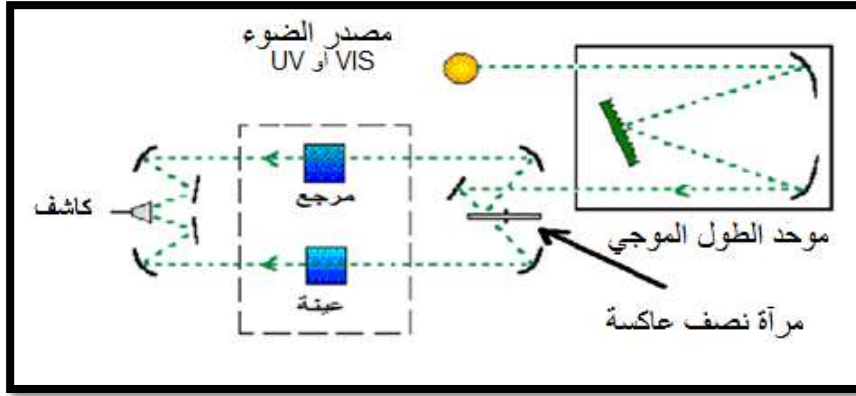
❖ المبدأ

يعتمد مبدأ عمله كما هو موضح في الشكل (11.III) على مصدر ضوء مكون من مصباحين :

- مصباح الديتريوم الذي يبعث أطوال موجية من 180 nm إلى 400 nm أي مجال فوق البنفسجي

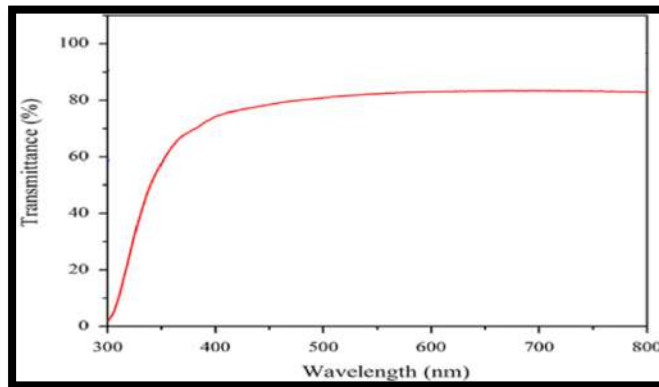
(ULTRAVIOLET).

- مصباح التنجستن الذي يبعث أطوال موجية من 400 nm إلى 800 nm أي مجال المرئي (VISIBLE) [15].



الشكل (11.III): مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المستعمل [16].

تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي و هذا من أجل تحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج + طبقة) و الأخرى تمر عبر المرجع يكون عادة من الزجاج لأنه لا يمتص الضوء في المجال الطيفي، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج و رسمها كما هو موضح في الشكل (12.III) [17]، يوضح المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية - المرئية، حيث يمكننا من تحديد معامل الامتصاص، الفاصل الطاقوي و طاقة اورياخ.



الشكل (12.III): طيف النفاذية لأكسيد النيكل بدلالة الطول الموجي [18].

❖ تحديد معامل الامتصاص:

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص α للطبقات الرقيقة و ذلك باستخدام علاقة *Bouguer*-

Lambert-Beer أو ما يسمى بقانون *Beer* و الذي يعطى كآلائي [17].

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha \cdot d) \quad (8.III)$$

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (8.III) فإن معامل الامتصاص يكون بالعلاقة التالية:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (9.III)$$

α : معامل الامتصاص، d : سمك الطبقة الرقيقة، T : النفاذية.

❖ تحديد معامل الخمود:

يرتبط معامل الخمود بمعامل الامتصاص وفقا للعلاقة التالية [19]:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (10.III)$$

❖ تحديد معامل الانكسار:

يتم حساب معامل الانكسار لاغشية أكسيد النيكل باستخدام العلاقة التالية:

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} \quad (11.III)$$

❖ تحديد الفاصل الطاقي :

في مجال امتصاص عالي ($\alpha > 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) أين وجود فاصل طاقي مباشر كما في الأكاسيد شفافة الناقلة، فإن

العلاقة التي تربط بين معامل الامتصاص α و الفاصل الطاقي E_g تعطى بعلاقة توك (Tauc) كالتالي [20]:

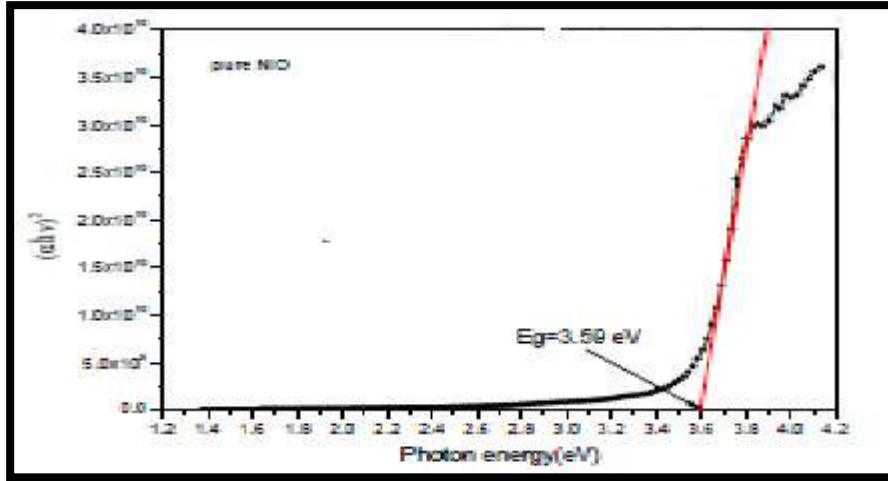
$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) \quad (12.III)$$

B : ثابت [eV]، E_g : الفاصل الطاقي، $h\nu$ [eV]: طاقة الفوتون. $\left(h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \right)$.

حيث يتم رسم العلاقة البيانية بين $(\alpha h\nu)^2$ و طاقة الفوتون ($h\nu$) ثم نرسم مماس للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند

النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ، إذ تمثل نقطة التقاطع قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات المباشرة المسموحة كما هو موضح في الشكل

(13.III).



الشكل (13.III): منحنى يوضح تحديد الفاصل الطاقي بطريقة توك ($Tau\alpha$) [7].

❖ طاقة أورباخ:

تعد طاقة أورباخ (Urbach) من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية و البنيوية للطبقة الرقيقة، و بموجب قانونه فإن

العلاقة التي تربط بين طاقة Urbach و معامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية [21] :

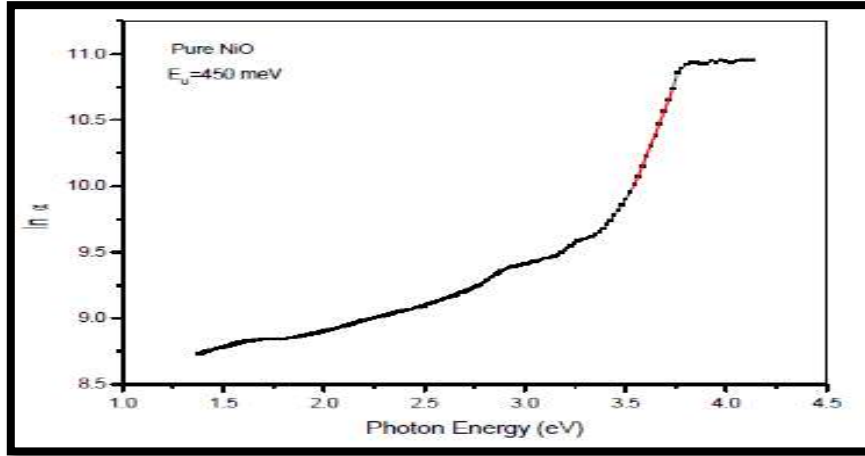
$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{Eu}\right) \quad (13. III)$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة Urbach وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة (7. III) :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{Eu}\right) \quad (14. III)$$

و يمكن إيجاد طاقة أورباخ بأخذ مقلوب الميل ضمن مدى الطاقة الأقل من حافة الامتصاص

$$\frac{1}{Eu} = \frac{d(\ln \alpha)}{d(h\nu)} \quad (15. III)$$



الشكل (14.III): منحنى يوضح تحديد طاقة اوريباخ [7].

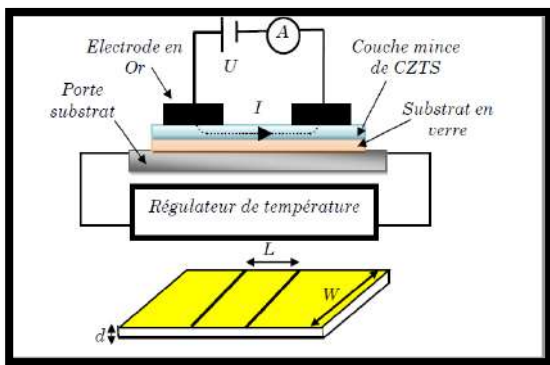
3.3.III تحديد الخصائص الكهربائية:

1.3.3.III تقنية المصبار الثنائي:

لاستخراج الخواص الكهربائية للشرائح المتحصل عليها نقوم باستخدام تقنية المصبار الثنائي المتواجد في مخبر فيزياء البلازما و الإشعاع و فيزياء السطوح (LRPPS) بجامعة ورقلة، و هذا باستعمال مصبار يتكون من قطبين. كما هو مبين في الشكل (15.III). عند تغذية الشريحة المراد دراستها بتيار كهربائي مستمر، يمر حقل كهربائي خارجي بين قطبي المصبار و هذا ما يجعل حاملات الشحنة تتبع اتجاه الحقل الكهربائي و هذا ما يؤدي إلى مرور تيار التوصيل الذي يتغير بدلالة فرق الكمون المستقطب المطبق بين قطبي المصبار وفق المعادلة التالية :

$$V = RI \quad (15.III)$$

حيث : I : تيار التوصيل، R : مقاومة الطبقة .



الشكل (16.III): مبدأ تقنية المصبار الثنائي [22].



الشكل (15.III): جهاز المصبار الثنائي المستعمل.

الخلاصة

في هذا الفصل تم التطرق إلى الإجراءات التجريبية المستعملة في تحضير أغشية NiO الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، و كذلك تعرفنا على التقنيات المستخدمة في تحليل هذه الطبقات المتمثلة في انعراج الأشعة السينية DRX لتحديد خصائص البنيوية، الأشعة فوق البنفسجية- المرئية UV-VIS لتحديد الخصائص البصرية و تقنية المصبار الثنائي لتحديد الخصائص الكهربائية.

المراجع

- [1] A. Bouhalouane "Elaboration et caractérisation de couches mince piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW", mémoire de magister, université d'Oran ,2003.
- [2] H.Benzarouk "Synthèse d'un oxyde transparent conducteur par pulvérisation chimique (ZnO, NiO)", mémoire de magistère, Université d'Annaba, 2008.
- [3] D.R. Lide (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 81st ed, CRC Press,Boca Raton, FL, 2000.
- [4] N.Talebian, M.Kheiri "Solegel derived nanostructured nickel oxide films:Effect of solvent on crystallographic orientations"
- [5] احمد امين سليمان، احمد فؤاد باشا وشريف احمد خيرى "فيزياء الجوامد"، مطبعة الفكر العربي، 2000.
- [6] Haifan L,RoyG,"Atmospheric pressure chemical vapor deposition transparent conducting film of fluorine doped zinc oxide and their application to amorphous silicon solar cells" J.Mater Sci, 42,6388 - 6399(2007).
- [7] ردينة صديق عبد الستار الدليمي "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Ni: ZnO) والمخضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة بكالوريوس علوم الفيزياء - جامعة ديالى.
- [8] Corinne Nouveau "Etude de revêtements durs (CRxNy) Obtenus par méthodes PVD. : Réalisation et caractérisations.Applications à l'usinage du bois". Thèse de doctorat, école nationale supérieure d'arts et métiers centre de Cluny, France, 2001.
- [9] T. Brouri "élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO", Thèse de doctorat d'Université Paris- Est,2011.
- [10] S.Belhamri "élaboration et caractérisation structurale de couche mince su trioxyde d'étain " école normal supérieure de l'enseignement technologique d'Oran, (2011).
- [11] M. Caglar, S. Ilcan, Y. Caglar, "Influence of Substrate Temperature on Structural and Electrical Properties of ZnO Films " Trakya Univ. J. Sci, vol. 7, no. 2, p. 153, (2006).
- [12] M. Caglar, Y. Caglar, and S. Ilcan, "The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol. 8, no. 4, p. 1410, (2006).
- [13] M. Dhanam, R. R. Prabhu and P.K.Manoj, "Investigations on chemical bath deposited cadmium selenide thin films", Materials Chemistry and Physics, vol. 107, P.289, (2008).
- [14] رياض كمال الحكيم، عادل خضير حسين، "اسس الهندسة الالكترونية"، مطبعة وزارة التعليم

- [15] A.Taabouche "Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique", Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2015.
- [16] F. Hadjersi "Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit", Université de Sétif, 2011.
- [17] R. Jurgen, Meyer-Arendt "Introduction to Classical and Modern Optics", Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, 1995.
- [18] Yidong Zhang, Zhiwei Li "Low-temperature fabrication of sol-gel NiO film for optoelectronic devices based on the 'fuel' of urea" .
- [19] H .U.Lgwe, O.E.Ekpe and E.I.Ugwu "Effect of thermal Annealing on the optical properties of Titanium oxide thin films prepared by chemical Bath Deposition Technique", J. Applied science , Engineering and technology, vol. 2, P. 447, 2010.
- [20] T. Gungor, H.Tolunay. Drift mobility measurements in a-SiNx:H. Journal of Non-Crystalline Solids.vol 282, 197-202, 2001.
- [21] A. Rahal " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires" , Université d'Eloued ,2013.
- [22] O. Daranféd "Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique", mémoire de magister, Université de Constantine .

الفصل الرابع

تحليل النتائج ومناقشتها

تمهيد

يتضمن هذا الفصل نتائج تأثير المذيب على الخصائص البصرية و الكهربائية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، و تحليلها ومناقشتها و كذلك الأشكال البيانية التي تم التوصل إليها من خلال العلاقات الرياضية.

1.1.4 نتائج القياسات البصرية

تمت دراسة تأثير تغير المذيب (ماء ثنائي التقطير، ايثانول، ميثانول) على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل، و من خلال طيفي النفاذية و الامتصاصية المسجلين للعينات ضمن مدى الأطوال الموجية (300-800)nm تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة و تم حساب طاقة اورياخ، معامل الامتصاص، الانعكاسية و الثوابت البصرية (معامل الخمود و معامل الانكسار) .

1.1.4.1 النفاذية : Transmittance

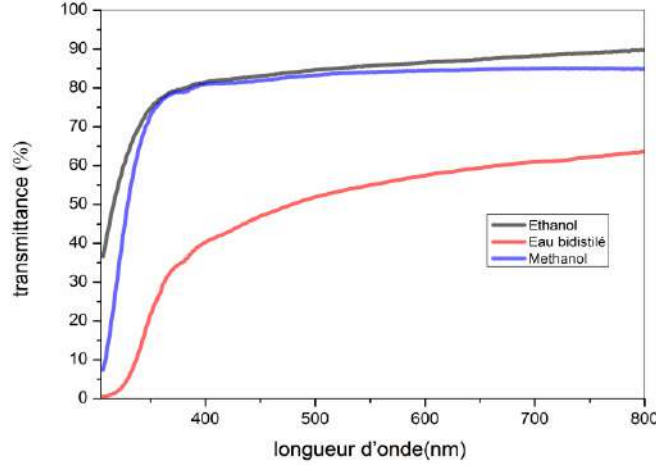
تم حساب طيف النفاذية من رسم طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لاغشية أكسيد النيكل (NiO) المحضرة باستخدام مذيبات مختلفة (ماء ثنائي التقطير، ايثانول، ميثانول) ضمن مدى الأطوال الموجية (300-800) nm، كما هو موضح في الشكل (1.1.4)، و قد أوضحت هذه النتائج أن طيف النفاذية يمكن أن نميز فيه منطقتين :

المنطقة المرئية nm (400-800) : في هذه المنطقة تكون نفاذية جميع الأغشية عالية في حدود (60% - 80 %) و راجع ذلك إلى أن طاقة الفوتون الساقط غير كافية للانتقالات الالكترونية المباشرة، و حسب أبحاث سابقة فان لنعومة سطح الغشاء و حجم الحبيبات دورا في تقليل تشتت الضوء الساقط [1].

المنطقة فوق البنفسجية nm (300-400) : تكون فيها النفاذية قليلة ثم تزداد بشكل حاد في منطقة حافة الامتصاص الأساسية عند الطول الموجي 380 nm و تعود قلة النفاذية إلى الامتصاص الكبير لفوتونات /الأشعة الساقطة من قبل الكترولونات عصابة التكافؤ مما يسبب انتقال الكترولونات إلى أسفل عصابة التوصيل .

وبينت هذه النتائج أيضا أن قيم النفاذية المتوسطة لأغشية أكسيد النيكل في حالة الايثانول و الميثانول تكون عالية تصل إلى 84.85% و 82.98% على التوالي ، بينما في حالة الماء ثنائي التقطير تكون اقل تصل إلى 50.57% و هذا راجع إلى الزيادة في السمك الغشاء في حالة الماء ثنائي التقطير و ذلك ما يتناسب مع قانون بيرلامبير أن النفاذية تتناسب عكسيا مع

السّمك كما هو موضح في العلاقة (8.III). كما نلاحظ أيضا أن طيف النفاذية للعينات المدروسة يظهر سلوكا بصريا متشابها كما هو في مجموعة الاكاسيد الموصلة (TCO) مما يدل على أن الأغشية تصلح لتطبيقات الخلايا الشمسية لان المنطقة الطيفية الفعالة في الخلايا الشمسية تقع في المنطقة المرئية (400-800)nm [2].



الشكل (1.IV): طيف النفاذية لأغشية NiO المحضرة.

الجدول (1.IV): يوضح قيم النفاذية المتوسطة لأغشية أكسيد النيكل.

المذيب (solvent)	Transmittance (%)
ايتانول (Ethanol)	84.85
ماء ثنائي التقطير (Eau bidistilé)	50.575
ميثانول (Methanol)	82.98

Absorbance

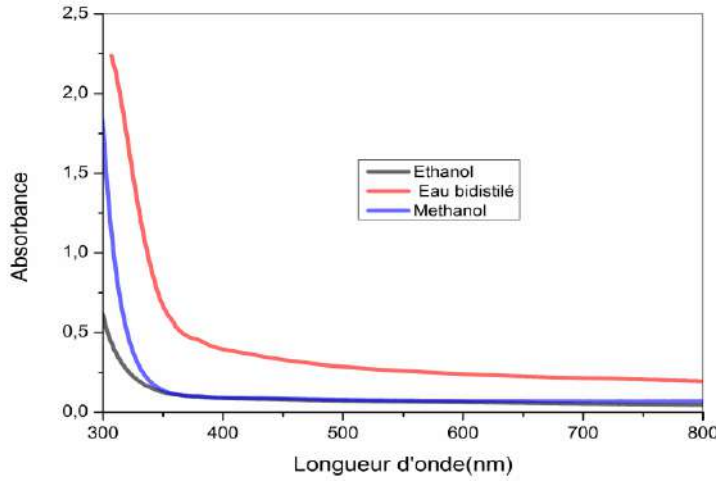
2.1.IV الامتصاصية :

لقد أجريت قياسات الامتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-800)nm لجميع أغشية أكسيد النيكل (NiO- NiO-Ethanol, NiO-Methanol, Eau bidistilé)، و الشكل (2.IV) يبين تغير طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي، إذ أن الامتصاصية للأغشية كافة تكون عالية نسبيا عند الأطوال الموجية القصيرة ثم تقل مع زيادة الطول الموجي لتصل اقل قيم لها في المنطقة المرئية من الطيف و بذلك يمكن استخدام هذه الأغشية كنوافذ في تطبيقات الخلايا الشمسية، و يعزى ذلك إلى أن الفوتون الساقط لا يستطيع أن يهيج الإلكترون و ينقله من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لان

طاقة الفوتون الساقط اقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل و لهذا فان الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي [3]، و من الملاحظ أيضا أن قيم الامتصاصية المتوسطة تكون متناقصة حسب الترتيب التالي :

$$\text{NiO- Eau bidistilé}(30.4\%) > \text{NiO-Methanol}(8.11\%) > \text{NiO-Ethanol}(7.16\%)$$

و السبب في ذلك يعزى الى الزيادة في درجة بلورية الغشاء الرقيق نتيجة لزيادة حجم الحبيبات [4] .

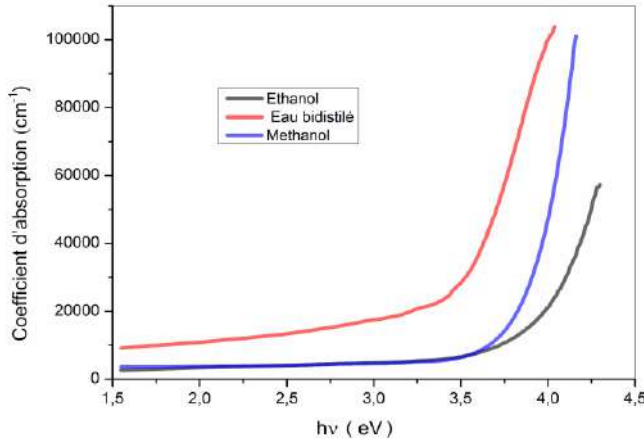


الشكل (2.IV): طيف الامتصاصية لأغشية NiO المحضرة .

Coefficient d'absorption

3.1.IV معامل الامتصاص :

تم حساب معامل الامتصاص من العلاقة (9.III) وبين الشكل (3.IV) تغير معامل الامتصاص (α) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل المحضرة، نلاحظ من خلال الشكل تشابه سلوك منحنى معامل الامتصاص لجميع الأغشية المحضرة إذ يكون قليلا عند الطاقات الفوتونية الواطئة و فيها تكون احتمالية الانتقالات الالكترونية قليلة. و تزداد قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص الأساسية باتجاه الطاقات الفوتونية العالية و ذلك لزيادة تركيز الحاملات الحرة [5] ، و أن معامل الامتصاص عند هذه الطاقات يمتلك قيمة أكبر من (10^4cm^{-1}) مما يرجح حدوث انتقالات الكترونية مباشرة مسموحة [6] . و مع التغير المختلف في المذيبات (ماء ثنائي التقطير، ايثانول، ميثانول) نلاحظ ان معامل الامتصاص يختلف من مذيب إلى آخر حيث يكون عالي في حالة الماء ثنائي التقطير بينما في حالة الايثانول يكون اقل. و يعود ذلك إلى الاختلاف في لزوجة المذيبات و سمك الأغشية .

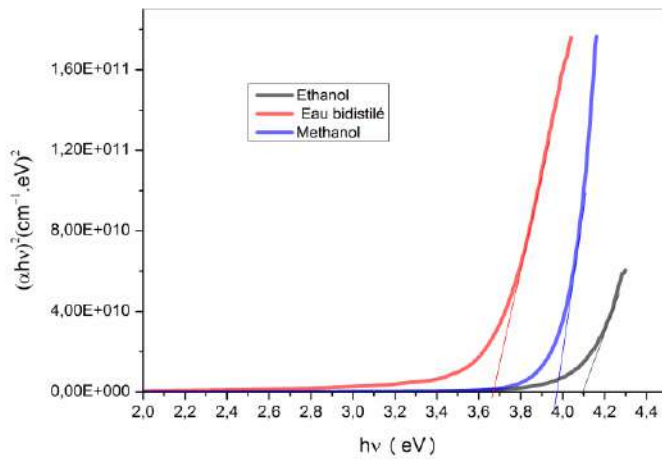


الشكل (3.IV) : تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) لأغشية NiO .

Gap optique

4.1.IV فجوة الطاقة البصرية (E_g) :

إن اقل طاقة لازمة لنقل الإلكترون من قيمة حزمة التكافؤ الى أسفل حزمة التوصيل يعرف بفجوة الطاقة البصرية، و تم حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة لأغشية (NiO) باستخدام العلاقة (11.III)، وذلك من خلال رسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون الساقطة ($h\nu$) و يرسم مماس للجزء المستقيم للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ، إذ تمثل نقطة التقاطع هذه قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات المباشرة المسموحة، كما هو موضح في الشكل (4.IV).



الشكل (4.IV) : منحنيات فجوة الطاقة لأغشية أكسيد النيكل .

اذ نلاحظ ان قيمة فجوة الطاقة تزداد حسب الترتيب التالي :

$$\text{NiO- Eau bidistilé}(3.67) < \text{NiO-Methanol} (3.96\text{ev}) < \text{NiO-Ethanol} (4.10\text{ev})$$

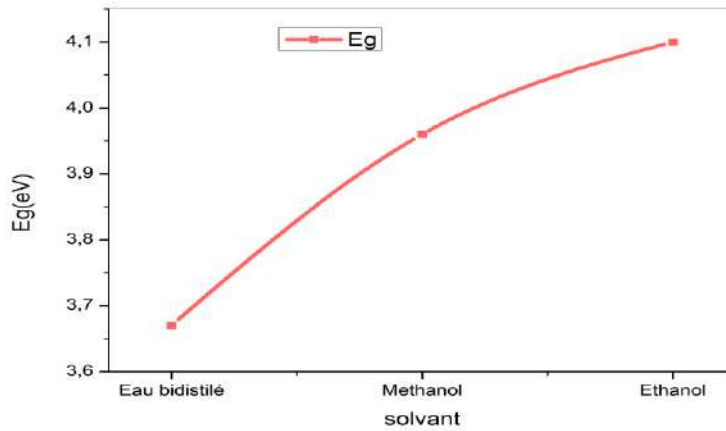
حيث وجدت أن فجوة الطاقة لأغشية NiO تتوافق مع القيم المثبتة في المراجع العلمية حيث تكون في حدود (4 eV -

3.5 eV) [7]، و يعود سبب الزيادة إلى تقليل المستويات الموضعية الموجودة داخل فجوة الطاقة أي بين حزمتي التكافؤ و

التوصيل و كذلك زيادة تبلور المادة و تقليل العيوب البلورية بسبب النماء البلوري الحاصل لذرات مادة الغشاء .

الجدول (2.IV): يوضح قيم فجوة الطاقة لأغشية NiO .

المذيب (solvant)	فجوة الطاقة البصرية E_g (eV)
ماء ثنائي التقطير (Eau bidistilé)	3.67
ميثانول (Methanol)	3.96
ايتانول (Ethanol)	4.10



الشكل (5.IV) : منحنى تغير قيم فجوة الطاقة بدلالة تغير نوع المذيب .

5.1.IV طاقة أورباخ :

Energie d'urbach

تم حساب عرض الحالات الموضوعية المسموحة داخل فجوة الطاقة البصرية أو ما يسمى بطاقة ذبول أورباخ من المعادلة (12.III) إذ تم حساب طاقة أورباخ لأغشية أكسيد النيكل بأخذ مقلوب ميل الخط المستقيم للعلاقة البيانية الخطية المرسومة

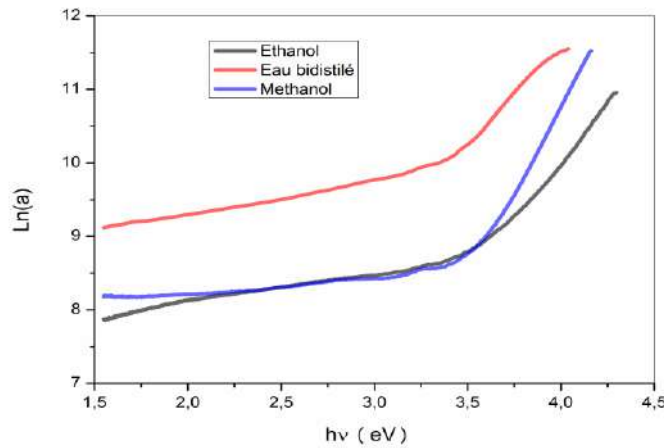
بين $(h\nu)$ و $(\ln\alpha)$ كما هو مبين في الشكل (6.IV) إذ نجد أن قيمة طاقة أورباخ تتناقص حسب الترتيب التالي :

$$\text{NiO-Ethanol (0.311 eV)} < \text{NiO-Methanol (0.316 eV)} < \text{NiO-Eau bidistilé (0.393 eV)}$$

لأن عدد مستويات الطاقة الموضوعية في فجوة الطاقة البصرية تقل و لذلك تقل طاقة أورباخ، و هذا يعني أن السلوك البصري

لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكسا للسلوك البصري لقيمة طاقة الفجوة البصرية، و بالتالي تصح المادة متبلورة بصورة جيدة أي أن

نقصان طاقة أورباخ يؤدي إلى نقصان العيوب البلورية [8] .

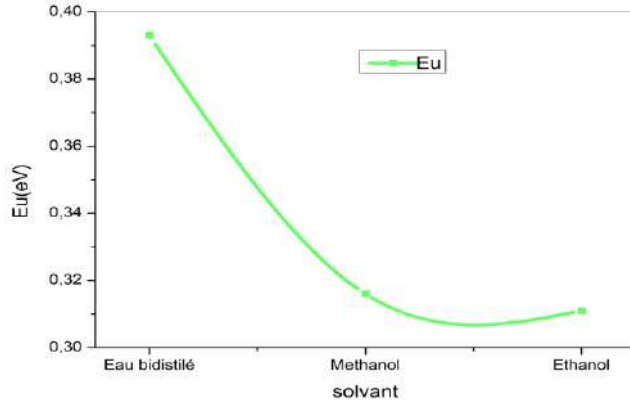


الشكل (6.IV) : يوضح منحني طاقة أورباخ.

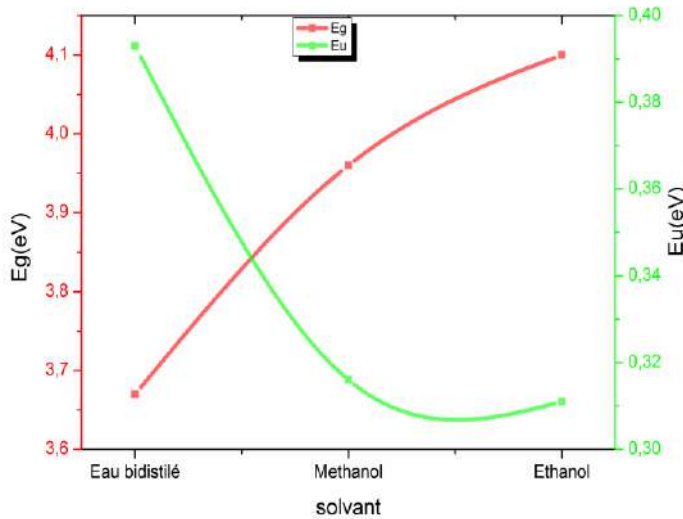
الجدول (3.IV): يوضح قيم طاقة أورباخ لأغشية NiO

المذيب	طاقة اورباخ (MeV)
ماء ثنائي التقطير (Eau bidistilé)	393
ميثانول (Methanol)	316
ايتانول (Ethanol)	311

و المنحنى التالي يوضح قيم طاقة أورباخ بدلالة تغير نوع المذيب :



الشكل (7.IV) : قيم طاقة أورباخ بدلالة المذيب .



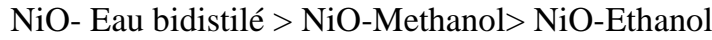
الشكل (8.IV) : منحنى طاقة أورباخ و فجوة الطاقة بدلالة المذيب.

Reflectance

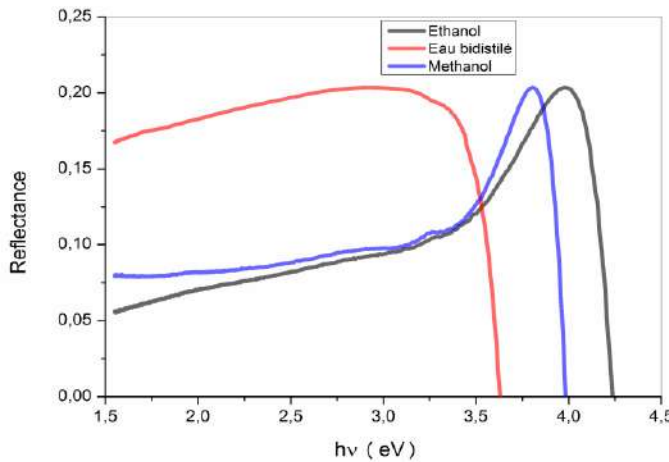
6.1.IV الانعكاسية :

تم حساب الانعكاسية من طيف الامتصاصية و النفاذية بموجب قانون حفظ الطاقة الذي جاء في العلاقة (10.I)، يبين الشكل (6.IV) الانعكاسية و لجميع الأغشية المحضرة، إذ أن سلوك منحنى الانعكاسية للأغشية المحضرة يزداد تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون ثم يبدأ بالانخفاض في مدى الطاقات الفوتونية العالية، و تفسر ذلك أن الامتصاص يكون قليلاً جداً عند الطاقات الفوتونية الأقل من قيمة فجوة الطاقة ($h\nu < E_g$) و عند الطاقات المساوية لقيمة فجوة الطاقة تقريباً يزداد الامتصاص نتيجة

الانتقالات الالكترونية بين حزمتي التكافؤ والتوصيل مما يسبب هبوطا في قيم الانعكاسية ، كما نلاحظ أيضا انه عند الطاقات الضعيفة يكون ترتيب الانعكاسية للأغشية المحضرة حسب اختلاف المذيب على النحو التالي :



في حين عند الطاقات العالية يكون هذا الترتيب عكسي و هذا راجع إلى الاختلاف في فجوة الطاقة حيث في حالة الماء ثنائي التقطير (Eau bidistilé) تكون فجوة الطاقة هي الأقل .

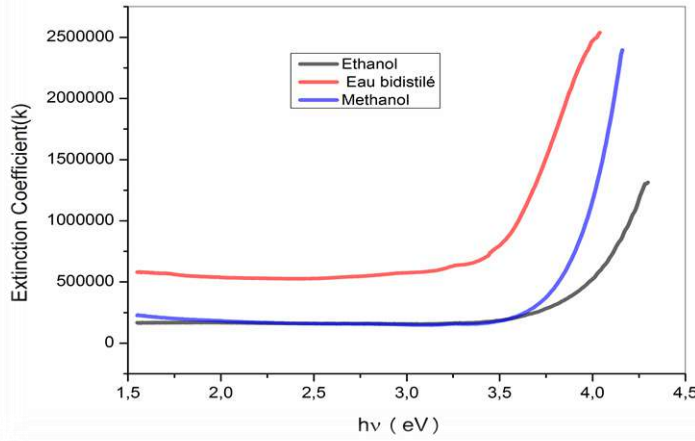


الشكل (9.IV) : يوضح الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل .

Coefficient d'extinction

7.1.IV. معامل الخمود

تم حساب معامل الخمود الذي يمثل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق انطلاقا من العلاقة (10.III)، إن الشكل (10.IV) يبين تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل، إذ نلاحظ أن معامل الخمود لجميع الأغشية يكون بقيم في المنطقة المرئية (عند الطاقات الفوتونية الضعيفة) ثم يتزايد تدريجيا بتزايد طاقة الفوتون ثم تعقب ذلك زيادة سريعة عند الطاقات الفوتونية العالية في المنطقة فوق البنفسجية ، و هذا يدل على أن هناك زيادة في الامتصاصية أدت بدورها إلى زيادة معامل الامتصاص حسب العلاقة (9.III) و من ثم إلى زيادة معامل الخمود، و هذا ما يرجح حدوث انتقالات الكترونية مباشرة مسموحة. و مع اختلاف المذيب نلاحظ تغير في قيم معامل الخمود من مذيب إلى آخر و هذا بسبب الاختلاف في السمك و الاختلاف في لزوجة المذيبات .

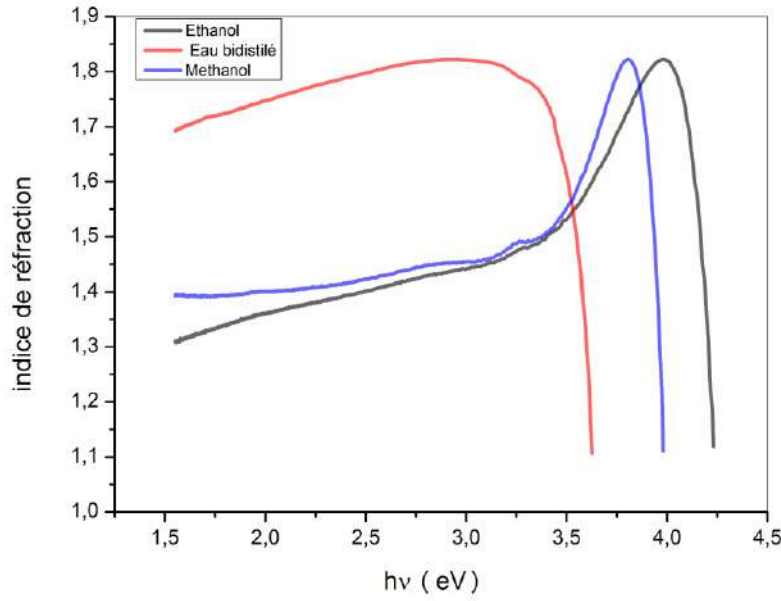


الشكل (10.IV) : يوضح تغير معامل الحمود كدالة لطاقة الفوتون لمختلف أغشية أكسيد النيكل .

Indice de Réfraction

8.1.IV معامل الانكسار (n) :

تم حساب معامل الانكسار وفق العلاقة (11.III)، و الشكل (11.IV) يمثل تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل المحضرة باستخدام مذيبات مختلفة (ماء ثنائي التقطير، ايثانول ، ميثانول)، إذ نلاحظ من الشكل أن طبيعة منحنى معامل الانكسار مشابهة تقريبا لطبيعة منحنى الانعكاسية و ذلك لارتباط معامل الانكسار مع الانعكاسية، كما نلاحظ من الشكل ان قيم معامل الانكسار لجميع الأغشية في المنطقة المرئية تزداد تدريجيا مع زيادة طاقة الفوتون إلى أن يصل إلى أعلى قيمة تكون مقابلة لقيمة فجوة الطاقة تقريبا و هذا يدل على السلوك التفريقي لمادة أكسيد النيكل [9]، و بعدها تنخفض عند الطاقات الفوتونية العالية . و تبين لنا أيضا من الشكل أن معامل الانكسار متغير حسب تغير المذيب و هذا راجع إلى الاختلاف في فجوة الطاقة .



الشكل (11.IV) : يوضح تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد النيكل .

2.IV الخصائص الكهربائية :

قمنا بدراسة تأثير نوعية المذيب على الخصائص الكهربائية لأغشية أكسيد النيكل . فمن خلال تقنية المصباح الثنائي تحصلنا على اهم المعايير الكهربائية : الناقلية و المقاومة .

1.2.IV الناقلية الكهربائية:

تم حساب الناقلية الكهربائية وفق العلاقة (2.I)، و يبين الشكل (12.IV) تغير الناقلية بدلالة تغير المذيب لجميع الأغشية

المحضرة ، إذ نلاحظ أن الناقلية تزداد حسب تغير المذيب حسب الترتيب التالي:

$$\text{NiO-Ethanol } (0.059 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}) < \text{NiO-Methanol } (0.09 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}) \\ < \text{NiO- Eau bidistillé } (26.014 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1})$$

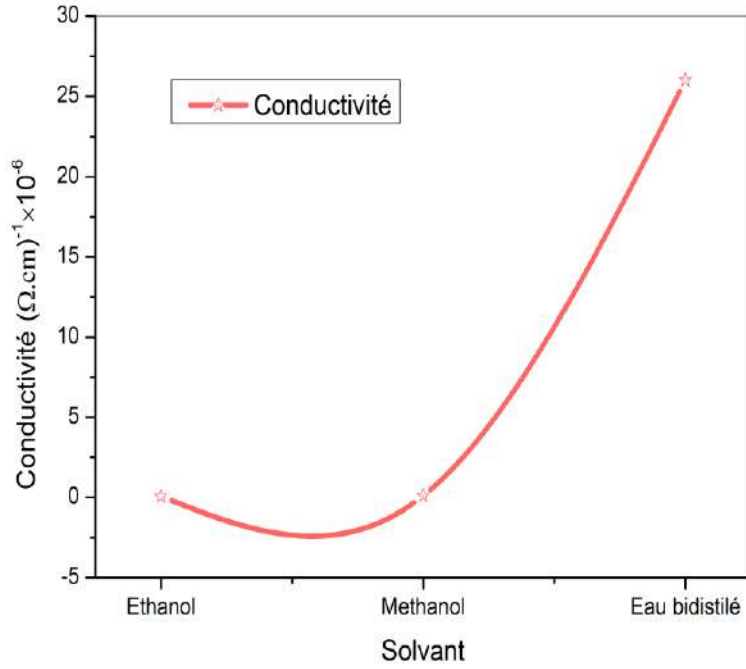
وهذا ما يتوافق مع دراسات سابقة حيث وجدت أن الناقلية الكهربائية تكون في حدود $(10^{-6} - 10^{-1}) (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [10]

كما تعود هذه الزيادة في الناقلية إلى النقصان في قيمة فجوة الطاقة أي زيادة في قيمة طاقة اوريخ وبالتالي زيادة العيوب البلورية.

ويمكن تفسير ذلك بعدم تكافؤ بلورة NiO (non stœchiométrique) و ذلك لوجود شواغر النيكل Ni أو ذرات

بينية للأكسجين O التي تؤدي إلى تشكل شوارد Ni^{+3} المسؤولة على الناقلية الكهربائية من النوع P لأغشية أكسيد النيكل

[11].



الشكل (12.IV) : يوضح تغير الناقلية بدلالة المذيب .

كما لوحظ من خلال الجدول أن سمك الأغشية له اثر كبير في التوصيل الكهربائي حيث وجدنا أن كلما قل السمك من

الايثانول إلى الماء ثنائي التقطير تزداد المقاومة من الايثانول الى الماء . و ذلك راجع إلى الاختلاف في حجم الحبيبات .

الشكل (5.IV) : يوضح قيم المقاومة السطحية و النوعية و المقاومة لأغشية أكسيد النيكل لأجل سمك مختلف .

المقاومة (Ω.cm)	المقاومة النوعية (Ω)	المقاومة السطحية	السمك (nm)	المذيب
16.93×10 ⁶	4.03×10 ¹⁰	4.07×10 ¹¹	416	Ethanol
11.10×10 ⁶	2.415×10 ¹⁰	2.435×10 ¹¹	456	Methanol
0.038×10 ⁶	0.0076×10 ¹⁰	0.007×10 ¹¹	496	Eau bidistilé

الخلاصة :

قمنا في هذا الفصل بتحليل نتائج القياسات البصرية والكهربائية ومناقشتها، فمن خلال هذه النتائج تبين لنا أن جميع أغشية أكسيد النيكل المحضرة تمتلك شفافية عالية نسبيا في المجال المرئي تصل إلى (60%-80%) ، في حين فجوة الطاقة تتراوح ما بين (3.6-4.01)eV ، كما بينت القياسات الكهربائية أن الناقلية الكهربائية تختلف من مديب إلى آخر حيث تكون الأفضل في حالة الماء ثنائي التقطير تصل إلى $(26.01 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

المراجع

- [1] Caglar, M., Caglar, Y. and Ilican, S., Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 8(4) (2006) 1410.
- [2] R. Ferro and J. A. Rodriguez, "Study of Some Optical Properties of CdO:F Thin Films", J. Phys. State. Sol. (b), vol. 220, P. 299, (2000).
- [3] H. S. Bahidh, "Optical and Structural Properties of (ZnO - SnO₂) and their Mixture Prepared by Chemical Spray Pyrolysis" M.Sc. Thesis, College of Science for Women , University of Baghdad, 2009.
- [4] عبد الحسين خضير الطيف، أشواق عبد الحسين جبر. حيدر محمد عجيل "تحسين كفاءة كاشف الأشعة فوق البنفسجية بزيادة الحساسية البصرية" 1991 - 8690
- [5] Jayaraj M. K., Aldrin Antony & Manoj Ramachandran., Bull.Mater. Sci, Vol 25, No. 3, P 227-230, (2002).
- [6] كامران ياسين قادر، هبه سعد رشيد، لقاء غالب صبحي، نادر فاضل جبوي، خضير عباس مشجل "تأثير السمك على الخواص البصرية لأغشية (SnO₂:3%Cu) الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي"، مجلة ديالى للعلوم الصرفة، المجلد 8، العدد 3، الصفحة 2222، (2012).
- [7] G.A. Sawatzky, J.W. Allen, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 2339 -2342.
- [8] S. S. Chiad, N. F. Habubi, and M. H. Abdul-Allah, "Determination the dispersion parameters and urbach tail of iron chromate doped PMMA films", Iraqi Journal of Physics, vol. 10, no. 17, PP. 12-17,(2012).
- [9] ر. صديق عبد الستار الدليمي " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية المحضرة Ni_(1-x) Zn_x O لأغشية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، جامعة الديالى (2011).
- [10] C. Mrabetn, M. Ben Amor, A. Boukhachem, M. Amlouk, T. Manoubi "Physical properties of La-doped NiO sprayed thin films for optoelectronic and sensor applications", 2015.
- [11] W.L. Jang, Y.M. Lu, W.S. Hwang, W.C. Chen, Electrical properties of Li-doped NiO films, J. Eur. Ceram. Soc. 30(2010)503–508.

الخلاصة العامة

تم في هذا العمل دراسة تأثير نوع المذيب على الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل الرقيقة المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، وذلك بعد إذابة نترات النيكل في كل من ماء ثنائي التقطير، الايثانول و الميثانول بتركيز 0.1M على قواعد زجاجية من نوع (CITOPLUS- REF 0302004) تحت درجة حرارة 500°C.

تضمن هذا العمل أولاً على دراسة نظرية حول الاكاسيد الموصلة الشفافة بصفة عامة و أكسيد النيكل بصفة خاصة، و كيفية تحضير الأغشية الرقيقة و قد أكدت هذه الدراسة بان تقنية الرش الكيميائي الحراري على بساطتها و قلة تكاليفها هي تقنية ناجحة في تحضير أغشية رقيقة لأكاسيد معادن تتصف بمواصفات بصرية و كهربائية جيدة.

قصد معرفة تأثير نوع المذيب على الخصائص الفيزيائية ارتأينا إلى استعمال تقنيات تحليل مختلفة تتمثل في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS) من اجل تحديد الخصائص البصرية، و تقنية المصبار الثنائي لتحديد الخصائص الكهربائية.

إذ أظهرت القياسات البصرية أن نفاذية أغشية NiO تختلف باختلاف المذيب، حيث تكون النفاذية عالية عند إذابة نترات النيكل في الايثانول و الميثانول فتصل إلى 89.65% و 85.03% على التوالي، بينما في حالة ماء ثنائي التقطير تكون في حدود 63%. كما بينت النتائج أن الامتصاصية تسلك سلوكاً معاكساً للنفاذية أي أنها تكون عالية في حالة ماء ثنائي التقطير عند الأطوال الموجية القصيرة، إضافة إلى ذلك تم حساب فجوة الطاقة باستخدام قانون توك (TAUC) فوجدنا أنها تزداد حسب الترتيب

التالي: NiO- Eau bidistil (3.67eV) < NiO-Methanol (3.96eV) < NiO-Ethanol (4.10eV)

و هذا نتيجة تقليل المستويات الموضعية الموجودة داخل فجوة الطاقة أي بين حزمة التكافؤ و حزمة التوصيل. و كذلك زيادة تبلور المادة و تقليل العيوب.

انطلاقاً من هذه النتائج وجدنا أن المذيب الأفضل هو ماء ثنائي التقطير لان فجوة الطاقة اقل و بذلك يمكن استخدام هذه الأغشية في مجال الخلايا الشمسية بصورة أكثر كفاءة لكن بالموازاة مع هذا أثر على شفافية الشريحة.

كما وجد أن طاقة اوريانخ تقل حسب الترتيب التالي و هذا يدل على نقص العيوب البلورية

NiO-Ethanol (0.311eV) < NiO-Methanol (0.316eV) < NiO- Eau bidistilé (0.393 eV)

أما بالنسبة لنتائج التحليل تقنية المصبار الثنائي وجدنا أن الناقلية تكون أفضل في حالة ماء ثنائي التقطير حيث تصل إلى

$26.014 \times 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$

هذا العمل اقتصر فقط على معرفة تأثير نوعية المذيب على الخصائص الكهربائية و البصرية لأغشية NiO الرقيقة، في حين أنه تجدر الإشارة إلى أنه توجد عدة عوامل أخرى تستطيع التأثير على خصائص هذه الأغشية كالتغيير في درجة حرارة الركيزة، أو التغيير في زمن الترسيب أو تطعيم الأغشية حيث يمكن لكل واحد من هذه الشروط أن يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال. كما إن هذا العمل اقتصر على تحليل الأغشية بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية و تقنية المصبار الثنائي في حين توجد طرق تحليل أخرى تكون مواضيع بحث مستقبلية.

المخلص:

أكسيد النيكل (NiO) من عائلة الأكاسيد الموصلية الشفافة (TCO) من نوع P يتميز بخصائص فيزيائية هامة تجعله أكثر المواد استعمالا في مختلف المجالات خاصة في مجال الالكترونيات البصرية. قمنا في هذا العمل باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري (pyrolyses spray) لترسيب طبقات رقيقة من أكسيد النيكل على مساند من زجاج تحت درجة حرارة 500°C في مخبر (LRPPS)، و ذلك بإذابة نترات النيكل في مذيبات مختلفة (ماء ثنائي التقطير، ايثانول، ميثانول)، بهدف دراسة تأثير نوع المذيب على الخصائص البصرية و الكهربائية للشرائح المتحصل عليها، و لمعرفة هذه الخصائص سنتطرق إلى استخدام تقنيات تحليل مختلفة: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS) لتحديد الخصائص البصرية، تقنية المصباح الثنائي لمعرفة الخصائص الكهربائية .

أظهرت لنا القياسات البصرية للأغشية المحضرة من خلال تسجيل طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (300-800 nm) إن نفاذية جميع الأغشية تكون عالية نسبيا في المجال المرئي تصل إلى (60%-80%) ، وكذلك تم حساب فجوة الطاقة من علاقة توك وجد أنها تتراوح ما بين (3.6-4.01)eV ، ووجد ان طاقة اورباخ تتراوح ما بين (311-393)MeV .

أظهرت القياسات الكهربائية أن الناقلية الكهربائية تختلف من مذيب إلى آخر حيث تكون الأفضل في حالة الماء ثنائي التقطير تصل الى $26.01 \times 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$.

الكلمات المفتاحية : أكسيد النيكل، الأكاسيد الموصلية الشفافة، تقنية الرش الكيميائي الحراري، الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، تقنية المصباح

الثنائي .

L'oxyde de nickel (NiO) est matériaux semi-conducteur de type P il appartient de la famille des oxydes transparent conducteurs (TCO), il a des propriétés physiques important ce matériaux plus largement utilisés dans divers domaines, en particulier dans le domaine de l'optoélectronique. Dans ce travail nous avons utilisé la méthode spray pyrolytique pour déposer des couches minces en verre en fixant la température a 500°C, pour cela nous avons utilisé le nitrate de nickel est dissolvés dans des divers solvants (Ethanol, Méthanol, Léau bi-distille), dans le but d'étudier l'effet de solvants sur les propriétés optiques et électriques des couches minces obtenues, pour cela nous avons utilisé la spectrophotométrie UV-Visible pour et la technique de deux point pour connaître les propriétés optiques et électriques respectivement.

Les résultats obtenues montrer que les mesures optiques dans la gamme de longueur d'onde entre 300-800nm, montré que les couches minces de NiO obtenue présente une haute transmittance entre (80%-60%) dans le domaine visible. aussi les gaps de l'énergies a été calculer a partir de la relation de Tauc et les résultats obtenue entre (4.01-3.6)eV. L'énergie d'Urbach montrer un désordre entre 393-311 MeV. Les mesures électriques montrer une conductivité électrique diffère suivant le solvant utilisée. Les résultats obtenue apparaitre que Léau bi-distiller présente une bonne conductivité égale a $26.01 \times 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$.

Mots clés : L'oxyde de nickel , des oxydes transparent conducteurs, spray pyrolytique ,UV-Visible, deux point.