

جامعة قاصدي مرباح . ورقلة .

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال : علوم المادة

فرع : فيزياء

التخصص : فيزياء الإشعاعات، كاشف و بصريات إلكترونية

من إعداد : العقون مریم

بعنوان

دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض  
الخصائص الفيزيائية

نوقشت يوم : ...../...../2017

أمام لجنة المناقشة المكونة من :

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد ب	مامانو عبد اللطيف
مناقش	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر ب	طعبوش عادل
مقرر	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد ب	غربي إبراهيم

الموسم الجامعي : 2016/2017

## تشكرات

الحمد لله الذي علم بالقلم ، علم الإنسان ما لم يعلم ، والصلاة والسلام على معلم البشر ، وعلى آله وصحبه أجمعين  
أولاً وقبل كل شيء أتقدم بأسمى عبارات الشكر و الإمتنان والتقدير إلى من يعجز لساني عن إيجاد العبارات المناسبة  
لشكره ، إلى من سدّد خطاي وأنار طريقي ، إلى واهبي الحياة إلى ربي ، رب العزة جل جلاله .  
وأتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذين الكريمين : طعبوش عادل و عيادي كمال الدين الذين لم ييخلوا علي بتوجيهاتهم  
ونصائحهم القيمة والتمينة طوال مراحل إنجازي لهذا العمل .  
كما أتوجه بجزيل الشكر إلى الأساتذة : طعبوش عادل و مامانو عبد اللطيف على قبولهم المشاركة في لجنة المناقشة.  
ولا يفوتني في هذا المقام أن أتقدم بالشكر الجزيل إلى أستاذي المشرف غربي إبراهيم ، على كل ما قدمه لنا من  
توجيهات علمية ومنهجية وجهده الكبير رغم الصعوبات التي لقيناها و خاصة في الجانب التطبيقي .  
كما أتقدم بالشكر إلى صديقتي الغالية إيمان التي رافقتني بنصائحها طيلة فترة إنجاز هذا العمل ، دون أن أنسى الذين  
أعتبرهم بمثابة أخواطي الأعزاء أفراد دفعتي و أتمنى لهم جميعاً كل التوفيق والنجاح كما لا أنسى كل من ساعدني من قريب  
أو بعيد .

..... مريم.....



## الفهرس

I..... قائمة الأشكال.

III..... قائمة الجداول

1..... مقدمة عامة

### الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة

3 ..... I-تمهيد

3 ..... I-1 الأكاسيد الموصلة الشفافة

3 ..... I-1-1 تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة

5 ..... I-1-2 خصائص الأكاسيد الموصلة الشفافة

5 ..... I-1-2-1 الخصائص الكهربائية

7 ..... I-1-2-2 الخصائص الضوئية

12 ..... I-1-3 معامل الجودة

13 ..... I-1-4 تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة

14 ..... I-2 أكسيد النيكل

14 ..... I-2-1 تعريف معدن النيكل

14 ..... I-2-2 تطبيقاته

14 ..... I-2-3 تعريف أكسيد النيكل

15 ..... I-2-4 خصائص أكسيد النيكل

15 ..... I-2-4-1 الخصائص البلورية

17 ..... I-2-4-2 الخصائص الكهربائية

17.....	3-4-2-I الخصائص الضوئية
18.....	4-4-2-I تطبيقات أكسيد النيكل
19.....	الخلاصة

المراجع

## الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة وطرق الترسيب

20.....	تمهيد
20 .....	1-II مفهوم الطبقات الرقيقة
20 .....	2-II مبداء ترسيب الطبقات الرقيقة
21 .....	3-II مراحل تشكل ونمو طبقة الرقيقة
23 .....	4-II تصنيف أنماط النمو
24 .....	5-II تقنيات توضع الطبقات الرقيقة
25 .....	1-5-II الطرق الفيزيائية
25 .....	1-1-5-II التوضع الفيزيائي لطور البخاري ( PVD )
28 .....	2-5-II الطرق الكيميائية
28 .....	1-2-5-II التوضع الكيميائي لطور البخاري (CVD)
30 .....	2-2-5-II تقنية هلام - سائل (sol-gel)
32 .....	3-2-5-II طريقة الرش الكيميائي الحراري
34 .....	الخلاصة

المراجع

## الفصل الثالث: تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة

35	..... III-تمهيد
35	..... III-1 الخصائص البنيوية
35	..... III-1-1 الأشعة السينية
36	..... III-1-2 طريقة مطياف الحيود
38	..... III-1-3 قانون براغ
39	..... III-1-4 تحديد المعاملات البلورية
41	..... III-2 الخصائص الضوئية
41	..... III-2-1 مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية
44	..... III-3 الخصائص الكهربائية
44	..... III-3-1 جهاز قياس الموصلية
46	..... خلاصة

المراجع

## الفصل الرابع: تحضير الطبقات الرقيقة و تحديد خصائصها

47	..... IV تمهيد
47	..... IV-1 التجربة
47	..... IV-1-1 منضومة الرش الكيميائي الحراري
47	..... IV-1-1-1 دور عناصر التركيب التحريبي
49	..... IV-2-1 إعداد طبقات رقيقة من أوكسيد النيكل (NiO)
49	..... IV-2-1-1 تحديد الشروط التحريبية
49	..... IV-2-2-1 تحضير الركيزة

50	.....IV-1-2-3 تحضير المحلول
51	.....IV-1-2-4 إجراء الترسيب
52	.....IV-1-3 حساب سمك الطبقات الرقيقة
54	.....IV-2 تحديد خصائص الطبقات المحضرة
54	.....IV-2-1 الخصائص الضوئية
54	.....IV-2-1-1 النفاذية
56	.....IV-2-1-2 فجوة الطاقة البصرية
58	.....IV-2-2 الخصائص الكهربائية
58	.....IV-2-2-1 المقاومة و الناقلية الكهربائية
60	.....IV-2-3 الخصائص البنيوية
61	..... خلاصة
	المراجع
62	..... الخلاصة العامة

## قائمة الأشكال

- 4..... الشكل (I-1): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل
- 8..... الشكل (I-2): النفاذ, الإنعكاس و الإمتصاص
- 13..... الشكل (I-3) بعض تطبيقات الأكاسيد الشفافة الناقلة
- 16..... الشكل (I-4) التركيب البلوري لأكسيد النيكل
- 18..... الشكل (I-6) طيف النفاذية لطبقة رقيقة من NiO عند درجات حرارة مختلفة بالنسبة 2.5h
- 21..... الشكل (II-1) عمليات ترسيب الطبقة الرقيقة
- 23..... الشكل (II-2) مراحل تشكل و نمو طبقة رقيقة
- 23..... الشكل (II-3) أنماط نمو طبقة رقيقة
- 25..... الشكل (II-4) تقنيات توضع الطبقات الرقيقة
- 26..... الشكل (II-5) التوضع الفيزيائي لطور البخاري
- 27..... الشكل (II-6) مبدء الإقتلاع باليزر النبضي
- 28..... الشكل (II-7) الرسم التخطيطي لتقنية الرش المهبطي
- 29..... الشكل (II-8) مبدء تقنية CVD
- 31..... الشكل (II-9) طريقة الترسيب بالغمر
- 32..... الشكل (II-10) طريقة الترسيب الدورانية
- 33..... الشكل (II-11) مبدء تقنية الرش الكيميائي الحراري
- 36..... الشكل (III-1) مخطط توضيحي لأنبوبة توليد الأشعة السينية
- 37..... الشكل (III-2) مطياف حيود الأشعة السينية
- 37..... الشكل (III-3) صورة لجهاز الأشعة السينية من نوع (XRD3003TT)

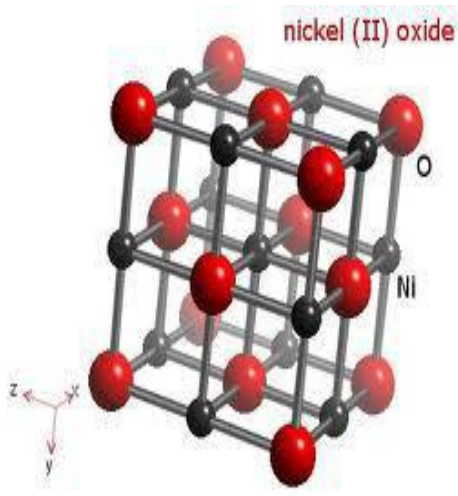
- 38..... الشكل (III-4) حيود الأشعة السينية في المستويات البلورية.
- 42..... الشكل (III-5) رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة.
- 42..... الشكل (III-6) طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي.
- 44..... الشكل (III-7) تحديد فجوة الطاقة.
- 45..... الشكل (III-8) جهاز قياس الموصلية (Hiresta-UX).
- 47..... الشكل (IV-1): (أ) منضومة الرش الكيميائي الحراري، (ب) الرسم التخطيطي له.
- 48..... الشكل (IV-2) مرذاذ.
- 48..... الشكل (IV-3) حامل الركيزة.
- 51..... الشكل (IV-4) خطوات تحضير المحلول.
- 52..... الشكل (IV-5) طبقات NiO عند فترات زمنية مختلفة ( $t=2,4,6,8$  min).
- 53..... الشكل (IV-6) تغيرات السمك بدلالة مدة الترسيب.
- 54..... الشكل (IV-7) طيف النفاذية لأغشية NiO.
- 55..... الشكل (IV-8) تغيرات النفاذية بدلالة زمن الترسيب.
- 57..... الشكل (IV-9) الفجوة البصرية لأغشية NiO.
- 57..... الشكل (IV-10) تغيرات فجوة الطاقة البصرية بدلالة زمن الترسيب.
- 59..... الشكل (IV-10) تغير المقاومة و الناقلية الكهربائية للطبقات الرقيقة لأوكسيد النيكل تبعا لتغيرات مدة الترسيب.
- 60..... الشكل (IV-11) نتائج القياسات عند موضعين مختلفين لكل طبقة.





## قائمة الجداول

- 13.....الجدول (I-1) معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة.
- 14.....الجدول (I-2) الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل.
- 15.....الجدول (I-3) الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النيكل.
- 16.....الجدول (I-4): الخصائص البلورية لأكسيد النيكل.
- 17.....الجدول (I-5) بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل.
- 18.....الجدول (I-6): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل NiO.
- 40.....الجدول (III-1) العلاقات التي تسمح بحساب توابت الشبكة.
- 53.....الجدول (IV-1): سمك طبقات أكسيد النيكل المرسبة.
- 55.....الجدول (IV-2) نفاذية الطبقات المرسبة.
- 58.....الجدول (IV-3) نتائج الخصائص الكهربائية لطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل المرسبة عند فترات زمنية مختلفة.



مقدمة عامة

## مقدمة عامة

تعد دراسة المادة بشكل غشاء رقيق من الموضوعات المهمة لفيزياء الحالة الصلبة ، وقد أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات، وتم تحديد العديد من الخواص الفيزيائية و الكيميائية لها بهدف تحديد إستخدامها في التطبيقات المختلفة [1]. حيث تعتمد الدراسات التي تقوم على أساس المواد شبه الموصلة بصفة كبيرة على الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) مثل أكسيد النيكل NiO، الذي لقي أهمية كبيرة لدى العديد من الباحثين وخاصة في السنوات الأخيرة لمساهمته في تطوير عدة مجالات صناعية و بحثية نذكر منها مجال الإلكترونيك ، الإلكترونيات البصرية ومجال البطاريات وهذا بفضل خاصيته المزروحة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي بالإضافة إلى إمتيازه بناقلية كهربية جيدة [2].

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة قد لا يتعدى سمكها ميكرو مترا واحدا، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء، وتعددت طرقها وأصبح لكل طريقة خصوصياتها وإمتميزاتها لتؤدي الغرض الذي أستعملت من أجله [3]، و من بين هذه الطرق طريقة الرش الكيميائي الحراري التي سيتم عرضها في هذا العمل وهذا من أجل تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل باعتماد فترات زمنية مختلفة للترسيب بغية دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لهذه الطبقات ومن هذا المنطلق نتساءل عن مدى تأثير مدة الترسيب على خصائص هذه الطبقات؟ وللإجابة عن هذا التساؤل قسم هذا العمل إلى أربع فصول:

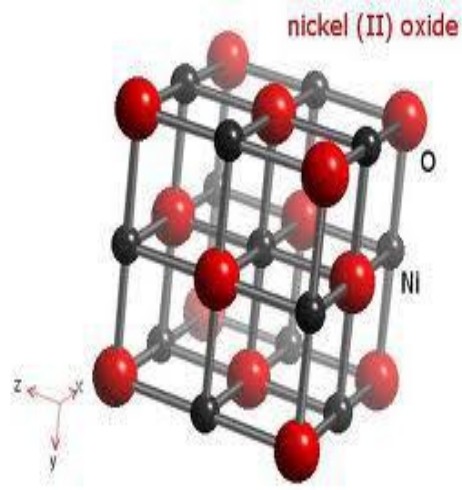
✓ الفصل الأول كان بعنوان "عموميات حول الأكاسيد الشفافة الناقلة" تناولنا فيه دراسة نظرية للأكاسيد الشفافة الناقلة و على وجه الخصوص أكسيد النيكل الذي هو محل دراستنا ومن خلاله نتعرف على خصائصه وتركيبه و مجالات إستخدامه.

✓ الفصل الثاني تحت عنوان "الطبقات الرقيقة و طرق الترسيب" تطرقنا فيه إلى مفهوم الطبقة الرقيقة ومبدأ ترسيبها و آلية نموها وتم التعرف من خلاله على أبرز الطرق لتحضير هذه الطبقات بما في ذلك طريقة الرش الكيميائي الحراري التي تم إستخدامها في تحضير طبقات فحوى هذه الدراسة.

- ✓ الفصل الثالث كان بعنوان "تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة" وفيه وضحنا طرق المعاينة المستخدمة لتحديد الخصائص البنيوية ، الضوئية و الكهربائية لهذه الطبقات.
- ✓ الفصل الرابع كان بعنوان "تحضير الطبقات الرقيقة و تحديد خصائصها" وفيه قمنا بوصف التركيب التجريبي المستخدم على مستوى مخبر الإشعاع والبلازما وفيزياء السطوح بجامعة ورقلة، كما تناول المراحل التجريبية المتبعة في ترسيب طبقات رقيقة من NiO و كذلك إشمتمل على مناقشة و تحليل النتائج المتحصل عليها.
- أهيننا هذا العمل بخلاصة أوجزنا فيها أهم النتائج التي تحصلنا عليها مع تقدم بعض الإقتراحات لمواصلة البحث في هذا الموضوع.

## مراجع المقدمة العامة:

- [1] صبري حاسم محمد، رعد قاسم عبد الأمير، "دراسة تأثير التشويب بالنيكل على بعض الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية CuO الرقيقة"، مجلة ديالى للعلوم، المجلد 12، ع1، قسم الفيزياء، جامعة تكريت، 2016، ص61.
- [2] عادل حبيب عمران، صالح حسون عبود، "بناء منظومة رش الكيميائي الحراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة و دراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة"، مجلة الكوفة للفيزياء، المجلد 2، ع2، جامعة الكوفة، 2010، ص12.
- [3] غزلان سرحان أحمد الدليمي، "تحضير أغشية رقيقة من صبغة ليزرية ومطعمة بالبوليمر وقياس سمكها"، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية، المجلد 25، ع2، قسم الفيزياء، جامعة بغداد، 2012.



# الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة

## تمهيد

إن الأغشية الرقيقة للأكاسيد الموصلة الشفافة (Transparent Conductive Oxide) تعد إحدى أهم أشباه الموصلات وذلك لتطبيقاتها الواسعة في مجال الخلايا الشمسية و المتحسسات (الكواشف) والإلكترونيات البصرية.....، حيث تمتاز هذه الأكاسيد بأنها تجمع خصلتين من أهم خصال الأجهزة الإلكترونية وهي إرتفاع ناقليتها الكهربائية و نفاذيتها البصرية (شفافيتها للضوء المرئي) مما أدى إلى زيادة إهتمام الباحثين بهذه المواد [1،2].

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

## 1-I الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO):

### I-1-1 تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة:

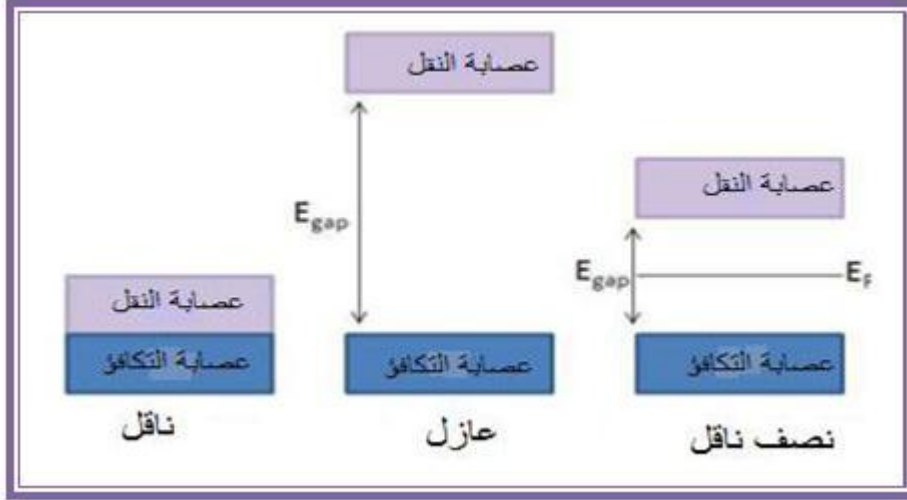
تصنف المواد في الطبيعة بالإعتماد على مقدار فجوة الطاقة إلى ثلاث أنواع (الموصلات , العوازل , أشباه الموصلات) [3،4]

\*الموصلات : تكون حزمة التكافؤ متداخلة مع حزمة التوصيل و بالتالي لا توجد فجوة طاقة في المواد الموصلة يعني أن أي إلكترون تكافؤ سوف يكون حرا في التجوال.

\*العوازل : تكون حزمة التكافؤ مفصولة عن حزمة التوصيل بفجوة طاقة كبيرة تصل قيمتها حوالي 5ev و بتالي فإن الإلكترونات في حزمة التكافؤ لا يمكنها الإنتقال إلى حزمة التوصيل إلا عند إستلامها الطاقة الكافية المساوية لفجوة الطاقة.

\*أشباه الموصلات : لا يختلف مخطط الطاقة لأشباه الموصلات (أنظر الشكل I-1) عن نظيره في العوازل إلا في سعة فجوة الطاقة التي تكون أقل بكثير من قيمة فجوة الطاقة في المواد العازلة , وتتميز هذه المواد بكونها عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق بحيث تكون حزمة التوصيل فارغة أي لا توجد طاقة كافية عند أي إلكترون لكي ينتقل إلى حزمة التوصيل, وتكون موصلة عند درجات الحرارة العالية, من جهة أخرى عند درجة حرارة الغرفة ( $T=27^{\circ}$ ) يكتسب عدد من الإلكترونات الطاقة الكافية لكي ينتقل إلى

حزمة التوصيل, إلا أن التيار الناتج يكون صغيرا بحيث لا يمكن الإستفادة منه في معظم التطبيقات, وعند هذه الدرجة لا تكون المادة شبه الموصلة عازلا جيدا كما لا تكون موصلا جيدا و لهذا تدعى شبه موصل.



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

ومن بين المواد الشبه موصلة توجد مجموعة مميزة لها فجوة واسعة تساوي أو تفوق 3ev وهي شفافة بصريا في المجال المرئي ( $400 < \lambda < 800$ ) بشفافية تقدر ب 80% ولها ناقلية كهربائية قريبة لناقلية المعادن، تدعى بالأكاسيد الموصلة الشفافة مثل ( $\text{SnO}_2, \text{ZnO}, \text{NiO}, \dots$ ) [5], وهي عبارة عن مركبات ثنائية أو ثلاثية مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين أي أنها أشباه موصلات أوكسجينية, وعلى الرغم من كبر فجوة طاقتها تكون حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات الحرة بسبب فراغات الأوكسجين الناتجة عن عدم التكافؤ الكيميائي [6] وهي نوعان:

الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع n: مثل أكسيد الزنك ZnO.

الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع p: مثل أكسيد النيكل NiO.



## I-1-2 خصائص الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

### I-1-2-1 الخصائص الكهربائية :

منذ سنة 1970 بدأ الإهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة [7] بحيث تصنف أشباه النواقل حسب الخصائص الكهربائية على النحو التالي:

\*الناقلية الكهربائية (σ) :

هي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله, وتتأثر الناقلية الكهربائية بعدة عوامل مثل التركيب الكيميائي للمواد وحالة إجهاد البنية البلورية [8], وتعد أهم مقدار دال على الخصائص الكهربائية و يرمز إليها بالرمز (σ) ووحدتها هي  $(\Omega\text{cm})^{-1}$  و يعبر عنها في حالة أشباه النواقل بالعلاقة  $(1-I)$  [9,10].

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

بجيث: σ: الناقلية الكهربائ

$n_r$ : تركيز حوامل الشحنة ووحدتها  $\text{cm}^{-3}$ .

q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون ووحدتها (الكولب C) .

μ: هي الحركة الكهربائية وحدتها  $(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$ .

ρ: المقاومة وهي مقلوب الناقلية وحدتها  $(\Omega\text{cm})$  وتعبّر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها, مسببة تحويلا للطاقة

الكهربائية إلى حرارة أو ضوء أو أي أشكال أخرى للطاقة, فالمواد التي لديها مقاومة منخفضة هي نواقل جيدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومة العالية عوازل جيدة [8].

\*المقاومة السطحية  $R_s$ :

بما أن الأكاسيد الشفافة الناقلة تستخدم على شكل طبقات رقيقة إذن يتم تعريف أحد خواصها الكهربائية المهمة وهي المقاومة السطحية وهي عبارة عن النسبة بين المقاومة وسمك الطبقة و يرمز لها بـ  $(R_s)$  ووحدتها هي  $(\Omega)$  ويعبر عنها بالعلاقة

: [9] (2-I)

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

حيث:  $\rho$  المقاومة ( $\Omega\text{cm}$ )  $d$  سمك الطبقة (cm)

\*الحركية الكهربائية  $\mu$ :

حركية حاملات الشحنة (الإلكترونات و الثغوب) هي عامل مهم ومؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي, بحيث الزيادة في هذا العامل يؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف. وتعتمد الحركية أساسا على إنتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة, وفي الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم بينها بتالي تنقص الناقلية معها [11].

كما ذكرنا الحركية عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة وتعرف الحركية بالعلاقة (3- I)

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} = \frac{ql}{m^* v_f} \dots \dots \dots (3-I)$$

بحيث:

$q$ : الشحنة العنصرية للإلكترون و وحدتها الكلومب (C).

$\tau$ : زمن الإسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون) وحدته الثانية (S) .

$m^*$ : الكتلة الفعالة للإلكترون بـ (kg) .

$V_f$ : سرعة فيرمي للإلكترون بـ (m/s).

1: المسار المتوسط الحر بين تصادمين ب (m).

للحصول على مادة ناقلة يستوجب الوصول إلى تركيز معين لحوامل الشحنة يعرف بالتركيز الحرج ويرمز له ب  $n_c$  تحت هذا التركيز يمكن إعتبار المادة عازلة, أما فوqe تصنف المادة ناقلة ويعطى  $n_c$  حسب معيار (Mott) [12] المعروف ب العبارة (I-4):

$$n_c^{1/3} a_0^* \approx 0.25 \dots \dots (4-I)$$

بحيث:  $a_0^*$  : نصف قطر بور الفعال للمادة عبارته تعطى بالعبارة (I-5) التالية [10]:

$$a_0^* = \frac{h^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{\pi q^2 m^2} \dots \dots (5-I)$$

بحيث:  $h$  : ثابت بلانك ب (J.s)

$\epsilon_0$  : السماحية للفراغ ب (F/m).

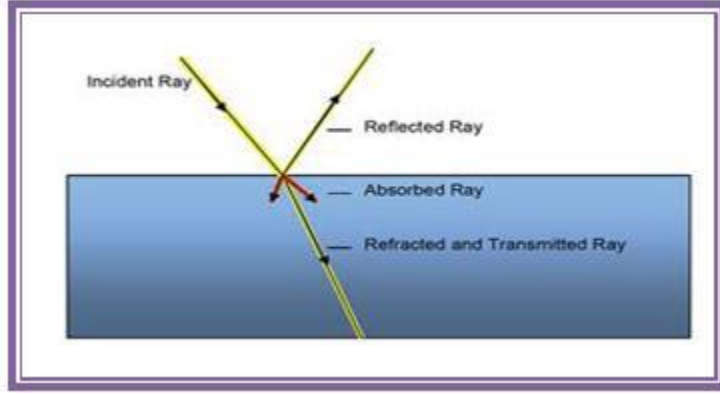
$\epsilon_r$  : السماحية النسبية للمادة .

q : الشحنة الكهربائية الأولية للإلكترون ب الكلومب (C)

## I-1-2-2 الخصائص الضوئية :

عند سقوط الضوء على مادة شبه ناقلة يمكن ملاحظة ثلاث ظواهر أساسية (النفوذ, الإنعكاس , الإمتصاص) كما هو موضح

في الشكل (I-2):



الشكل (I-2): النفاذ, الإنعكاس و الإمتصاص

هذه الظواهر الثلاث تعرف بالمتغيرات التالية:

\* النفاذية  $T$ :

تعرف النفاذية على أنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر المادة إلى الشدة الابتدائية للإشعاع الساقط على المادة [13]،

وتعطي النفاذية من خلال المعادلة (I-6) التالية [14]:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \dots\dots\dots (I-6)$$

بحيث  $I_T$ : هي شدة الشعاع النافذ وحدتها الأمبير (A).

$I_0$ : هي شدة الشعاع الساقط ب(A)

$T$ : هي النفاذية ويعبر عنها ب %.

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقة الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيميائي و البلوري للمادة وكذلك يعتمد طيف النفاذية على عامل السمك إذ يلعب دورا كبيرا و فعالا , إذا بزيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء و يرجع السبب في ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الإمتصاص البصري وبدلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع

الساقط على الغشاء , وكذلك هناك عامل مهم وهو وجود العيوب السطحية و خشونة السطح فإنهما يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط وبالتالي نقصان نفاذية الأغشية المخضرة [15].

\*الإنعكاسية R :

هو شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة نسبة إلى شدة الضوء الوارد عليها و يعطى معامل الإنعكاس بالعبارة (7-I) التالية :

$$R = \frac{I_R}{I_0} \dots\dots\dots(7-I)$$

بحيث  $I_R$  : شدة الشعاع المنعكس بـ(A).

R : الإنعكاسية ويعبر عنها بـ %.

بالنسبة للشعاع الساقط عموديا على السطح فإن تأثير الإنعكاس على شدة الشعاع المنعكس يعطى بالعلاقة (8-I) [14]

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \dots\dots\dots(8-I)$$

حيث:

n:معامل الإنكسار.

k:معامل الخمود.

وعند k=0 فإن:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \dots\dots\dots(9-I)$$

\*الإمتصاصية  $A$  : إن الإمتصاصية لمادة معينة هي عبارة عن النسبة بين شدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة وشدة الشعاع الضوئي الوارد عليها و تعطى بالعلاقة (I-10):

$$A = \frac{I_A}{I_0} \dots\dots\dots (10-I)$$

بحيث:

$I_A$ : شدة الإشعاع الممتص ب(A).

A: الإمتصاصية ويعبر عنها ب %.

إن الإمتصاصية تعتمد على عدة عوامل منها [16]:

\*نوع و طبيعة التركيب الكيميائي و البلوري للغشاء

\*سمك الغشاء المحضر

\*نوع ونسبة الإشابة التي تتواجد في البنية التركيبية للغشاء.

\* معامل الإمتصاص  $\alpha$  :

يعرف معامل الإمتصاص  $\alpha$  بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة بإتجاه إنتشار الموجة داخل الوسط, و يعتمد معامل الإمتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة و على خواص الشبه موصل (فجوة الطاقة) ونوع الإنتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة [17].

من الممكن حساب معامل الإمتصاص من خلال تطبيق قانون بيير-لامبرت بالعلاقة (I-11) [18] :

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha d) \dots\dots\dots (11-I)$$

$\alpha$ : معامل الإمتصاص ب: (cm<sup>-1</sup>).

d: سمك الطبقة بـ (cm).

R و T: يمثلان النفاذية والانعكاسية على الترتيب.

بالإضافة إلى أن:

$$I_0 = I_A + I_T + I_R \dots \dots \dots (12-I)$$

$$I_0 = AI_0 + TI_0 + RI_0 \dots \dots \dots (13-I)$$

ومنه نجد

$$A + T + R = 1 \dots \dots \dots (14-I)$$

\*معامل الخمود :

يعرف معامل الخمود K على أنه مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية , نتيجة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية و جسيمات مادة الغشاء , أي يمثل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق [13].

من الممكن حساب معامل الخمود من خلال المعادلة (15-I):

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (15-I)$$

بجيث: λ: الطول الموجي بـ cm.

α: معامل الإمتصاص بـ cm<sup>-1</sup>.

\*فجوة الطاقة :

تعرف فجوة الطاقة بأنها الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل ،وقد سمية بالمحضور أو الممنوعة لأنها مكان خالي تقريبا من المستويات وهذه الفجوة تحدد نوع المادة الصلبة حيث تعد واحدة من أهم الثوابت البصرية التي يعتمد

عليها في أشباه الموصلات، حيث تعد ذات أهمية كبيرة في تحديد إمكانية إستعمال الأغشية الرقيقة إذ أنها تعطي فكرة واضحة عن الإمتصاص البصري، إذ يكون الغشاء شفافا للإشعاع الذي تكون طاقته أقل من فجوة الطاقة ( $E_g > h\nu$ ) وماصا للإشعاع الذي تكون طاقته أكبر منها ( $E_g < h\nu$ ).

هناك الكثير من العوامل التي تؤثر في فجوة الطاقة منها :

نوع مادة الغشاء المحضر و طريقة ترسيب الأغشية وكذلك تتأثر بشكل كبير بعملية الإشابة و تلدين، فضلا عن ذلك تتأثر فجوة الطاقة بضروف التحضير و طبيعة البنية التركيبية للأغشية و مدى الإنتظام البلوري للغشاء [19].

و يمكن حساب فجوة الطاقة للإنتقالات المباشرة المسموحة من خلال العلاقة (16- I) [14]:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^r \dots\dots\dots(16 - I)$$

بحيث :

$E_g$ : فجوة الطاقة البصرية (eV).

$h\nu$ : طاقة الفوتون الممتص (eV).

$r$ : معامل أسي.

### I-1-3 معامل الجودة :

أعمال كثيرة تجرى حاليا على تنمية ودراسة خصائص الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) ذو فجوة ممنوعة عريضة، إختيار

(TCO) يعتمد على عدة معايير من بينها معامل الجودة [29] الذي يعرف على أنه النسبة بين الناقلية الكهربائية  $\sigma$

$\alpha$  (cm)<sup>-1</sup> ومعامل الإمتصاص  $\alpha$  (cm)<sup>-1</sup> في المجال المرئي ويعبر عنه بالعلاقة (17- I) [20]:

$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = -\left(\frac{1}{R_s \ln(T + R)}\right) \dots\dots\dots(17 - I)$$



مع أن Q معامل الجودة بـ  $(\Omega)^{-1}$ ,  $R_s$ : المقاومة السطحية بـ  $(\Omega)$ , T و R: النفاذية والانعكاسية في المجال المرئي على الترتيب .

الجدول (1- I) يوضح معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة المتحصل عليها بطريقة CVD [21]:

الجدول (1- I) معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة

معامل الجودة ( $\Omega^{-1}$ )	معامل الإمتصاص $\alpha(\text{cm}^{-1})$	المقاومة السطحية ( $\Omega$ )	أكسيد
7	0.03	5	ZnO:F
7	0.02	7.2	Cd <sub>2</sub> :SnO <sub>4</sub>
5	0.05	3.8	ZnO:Al
4	0.04	6	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn
3	0.04	8	SnO <sub>2</sub> :F
3	0.12	3	ZnO:Ga
2	0.2	20	ZnO:In

### 4-1-I-1 تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة:

للأكاسيد الموصلة الشفافة العديد من التطبيقات من بينها: (1) الخلايا الشمسية, (2) نافذة الإنعكاس للحرارة, (3) شاشات للعرض, (4) الديود العضوي, (5) النوافذ الذكية كما موضح في الشكل (I- 3)



الشكل (I- 3) بعض تطبيقات الأكاسيد الشفافة الناقلة [22]

## I-2 أوكسيد النيكل:

### I-2-1 تعريف معدن النيكل:

النيكل عنصر كيميائي له الرمز Ni و العدد الذري 28 في الجدول الدوري للعناصر وكتلته المولية 58.6934g/mol وهو فلز أبيض فضي بمظهر ذهبي خفيف ينتمي إلى الفلزات الإنتقالية، وهو أحد المواد الأربعة المغناطيسية في الشروط النضامية ( درجة حرارة الغرفة و الضغوط العادية)، فلز النيكل قاسي وقابل لطرق وغير قابل للذوبان في الماء.

يوضح الجدول (I-2): بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل :

الجدول (I-2) الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل

اللون	الشكل	نقطة الغليان C°	نقطة الإنصهار C°	الكثافة g/cm <sup>3</sup>	الكتلة المولية g/mol	البنية البلورية
أبيض فضي بمظهر ذهبي	صلب	2730	1455	8.908	58.6934	مكعب محوري الوجه

### I-2-2 تطبيقاته [23]: يتم استخدام النيكل في:

إنتاج أنواع خاصة من الفولاذ - تصنيع بعض العملات النقدية- تصنيع بعض أدوات المطبخ وبعض البطاريات - صناعة الأصباغ المعدنية للمعادن و السيراميك - ويستخدم النيكل كذلك كعامل محفز في الكيمياء العضوية.

### I-2-3 تعريف أوكسيد النيكل (NiO):

أوكسيد النيكل مادة شبه موصلة يمكن الحصول عليها على شكل مسحوق بلوري أخضر أو أسود ، وهو ذو فجوة طاقة عريضة و مباشرة و مهمة جدا بسبب إستقرارها الكيميائي الممتاز، بالإضافة إلى ما تمتاز به من خصائص بصرية و كهربائية و

مغناطيسية حيث أستخدم كمادة ضدادة الفيرومغناطيسية (هذه الميزة من خصائص البلورات المتناضرة) مع إرتفاع إستقراريته الكيميائية وديناميكيته الحرارية ولديه مقاومة جيدة للأكسدة، وهو من المواد التي يتغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها [24]-25 [26].

ويوضح الجدول (I-3) : بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النيكل [27]

الجدول (I-3) الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد النيكل

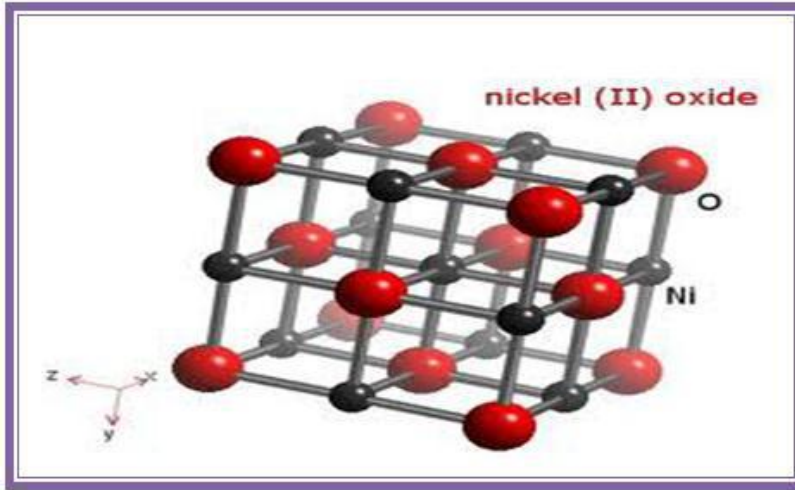
اللون	الشكل	نقطة الغليان C°	نقطة الإنصهار C°	الكثافة g/cm <sup>3</sup>	الكتلة المولية g/mol	البنية البلورية
أخضر أو أسود	صلب	>2000	1960	6.67	74.69	مكعب متمركز الأوجه

I-2-4 خصائص أكسيد النيكل :

I-2-4-1 الخصائص البلورية :

إن أغشية (NiO) ذات تركيب بلوري مكعب متمركز الأوجه وهي تشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) البلوري [28]

, كما موضح في الشكل (I-5) [29]



الشكل (I-4) التركيب البلوري لأكسيد النيكل [29]

الخصائص الرئيسية لبلورات هذا الأكسيد تتلخص في الجدول (I-4) [26]:

الجدول (I-4): الخصائص البلورية لأكسيد النيكل

a=4.177	ثابت الشبكة ( $A^\circ$ )
Fm3m	حيز المجموعة
4	الإحداثيات (Z)
6.67, 6.72	الكثافة الحجمية ( $g/cm^3$ )

أما البنية المكعبة لأكسيد النيكل فتتكون من شبكتين فرعيتين متطابقتين A و B حيث أن كل الذرات المتجاورة من الشبكتين تكون متبادلة فيما بينها، الشبكة الفرعية للأنيون ( $O^{2-}$ ) و الشبكة الفرعية للكاتيون ( $Ni^{+2}$ ) هما من الهيكل CFC. المستوي (100) هو مستوي مشترك مركب من 50% من النيكل Ni و 50% من الأكسجين O، المستوي (111) يكون متناوب [26].

الوجه (111) هو وجه قطبي غير مستقر أمام الوجه (100) غير القطبي و المستقر [30].

الأيونات  $Ni^{+2}$  و  $O^{-2}$  متبادلة بطول الإتجاه [111], مغنطة ذات صلة بالمستوي (111), وأوكسيد النيكل لديه تباين منخفض في الخواص البلورية المغناطيسية [29].

أنصاف أقطار الأيونات لديه هو  $R(Ni^{+2})=72pm$  و  $R(O^{-2})=140pm$  [26].

### I-2-4-2 الخصائص الكهربائية :

إن أوكسيد النيكل يكون غير عازل عند درجة حرارة الغرفة و مادة ضديدة الفيرومغناطيسية مع مقاومة جيدة تتجاوز  $106\Omega$  و كذلك يمتلك فجوة طاقة عريضة تقدر بـ (3.6eV-4eV) , ويعد أحد المواد الإلكترونية المهمة بعد أوكسيد التنغستن , و يمتلك غشاء أوكسيد النيكل كذلك إستقرارية عالية وهو ذو متانة عالية وذو توصيلية من النوع الموجب (p-type) [29].

الجدول (I-5) يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأوكسيد النيكل [26]:

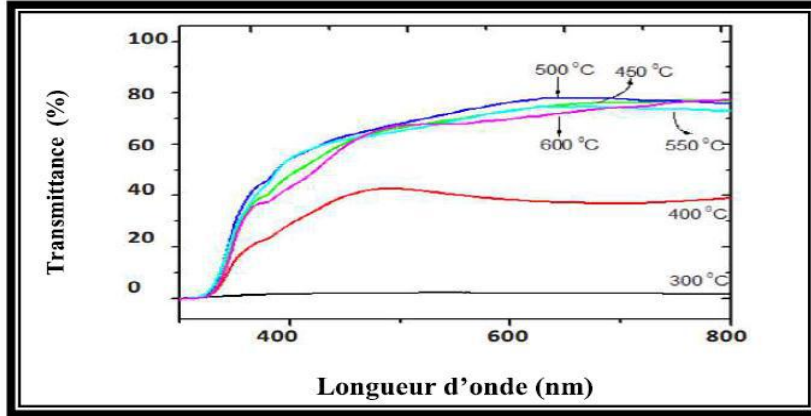
الجدول (I-5) بعض الخصائص الكهربائية لأوكسيد النيكل

الناقلية $\sigma(\Omega cm)^{-1}$	1-0.1، $10 \geq$ $1.93 \cdot 10^{-5}$ [33]
الحركية $\mu (cm^2/Vs)$	1-0.1
كثافة الإلكترونات $N(cm^{-3})$	$10^{18} - 10^{19}$
فجوة طاقة الممنوعة eV	4-3.6
ثابت العزل الكهربائي	11.9

### I-3-4-2 الخصائص الضوئية :

مركب أوكسيد النيكل هو نصف ناقل شفاف للأشعة فوق البنفسجية (UV) و المرئية وتحت الحمراء القريبة, (A.Venter و R.Both) الشكل (I-6) أشارو إلى أننا نفاذية الضوء الفوق البنفسجي والمرئي عبر طبقة رقيقة من أوكسيد النيكل متعلقة

جدا بالحرارة ودرجة التأكسد ووضحو أنا النفاذية عند  $350^{\circ}\text{C}$  ليست واضحة, إذن من أجل طبقات NiO خلال 2.5h ودرجة حرارة  $450^{\circ}\text{C}$  النفاذية تأخذ قيمة عظمى من 70%-80% في مجال الأطوال الموجية (500nm-1000nm)[31].



الشكل (6-I) طيف النفاذية لطبقة رقيقة من NiO عند درجات حرارة مختلفة بالنسبة 2.5h.

كما يوضح الجدول (6-I) بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل:

الجدول (6-I): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل NiO.

النفاذية	40%-80% [26]
قرينة الإنكسار	2.33 [26]

## I-2-5 تطبيقات أكسيد النيكل [26,32]:

إن الخصائص المختلفة لأكسيد النيكل (الكهربائية, المغناطيسية, الضوئية, البلورية) تجعل منه مادة مميزة يمكن إستخدامها في

العديد من التطبيقات من بينها:

ديود العضوي الباعث لضوء (OLED).

محفز في التسجيل المغناطيسي ذو الشدة العالية.

تلوين النظرات و التزجيج.

المقاومات المغناطيسية (GMR).

الإلكترونيات و السيراميك.

تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية و الإلكترونية.

مفيدة في تكنولوجيا النوافذ الذكية و المتحسسات و الأجهزة المهمة التي تدخل في صنع الليزر و المرشحات و الطلاءات غير العاكسة.

## الخلاصة:

من خلال هذا الفصل توصلنا إلى معرفة الخصائص العامة للأكاسيد الموصلة الشفافة وذلك من حيث البنية و الخصائص الكهربائية و الضوئية , وخصصنا الدراسة لأكسيد النيكل الذي هو محل دراستنا فوجدنا أنه مادة ذو أهمية بالغة وذلك لخصائصه المختلفة (الكهربائية -الضوئية -البنوية...) مما جعله يستخدم في العديد من التطبيقات كما وردى ذكرها أيضا في هذا الفصل .

## المراجع

- [1] chapra K-L ,Majors ,& pandya D-K,&panday D-K," thin solid films,102 ,1,(1983).
- [2]Gordon R,G;" Criteria for choosing Transparent Conductors Mrs Bulletin ;(2000).
- [3]مقدمة في فيزياء الجسم الصلب(الجزء الثاني،للككتور عزيز داخل،ديوان المطبوعات الجامعية 1988 .
- [4]S.M.Sze,"Semiconductors derises and technology ",Translated to Arabic by F.G.Hayaty and H.A.Ahmed, Baghdad,(1990).
- [5]A.Hafdallah,"Etude du Dopage des couches Minces de ZnO Elaborées par spray ultrasonique "Thèse de MAGISTER,Université de Constantine,2007 .
- [6]R.Schropp,and A.Madan ," Properties of conductive ZnO films for transparent electrodes applications prepared by rf magnetron sputtering" ,J.Appl.phys,vol.66,p-2027,(1989).
- [7]T.J.STANIMIROVA,"Investigation on the structural and optical properties of thin oxide films grown by pulsed laser deposition " ,journal of optoelectronics and Advanced Materials,vol7 ,p1335-1340,(2005).
- [8]راوية نوحه "إرتباط الناقلية الكهربائية بتددات الحقول الكهرومغناطيسية في النواقل"،مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة،(2011).
- [9]EL.H.CHAREF,"Détermination de caractéristiques optiques des Couches Mines du ZnO élaborées par spray ultrasonique" ,Centre Universit Aire D'el-oued (2012).
- [10]J-Garnier ,"Elaboration de Couches Minces d'oxydes Transparents et conducteurs par spray CVD Assiste par Radiation Infrarouge pour Applications photovoltaïques",Thèse de DOCTORAT,L'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers,2009 .



[11]T .K.Subranyam,B.Srinivasuluand S.Uthanna,"Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures",Crystal Reserch Technology,vol35,P1193-1202,(2000).

[12]N.F.Mott,"On the transition to metallic conduction in semiconductors" ,Can.J.Phys.; 34, 1356 (1956).

[13]M.C.Graw-Haill , " thin film phenomena," chopra,1969.

[14]J.I.Pankove," optical processes in semiconductors" by prentice-Hall,Inc,1971.

[15].E,Chertora" physics of thin film" ,Ludmia Eckertora,1983.

[16]أ.د.علاء الدين عبد الله النعيمي،أ.م.د.مسلم فاضل جواد الزبيدي "دراسة الخواص البصرية لأغشية ستانيت كادميوم Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري"2009.

[17]صبحي سعيد الراوي،شاكر جبار شاكر،يوسف مولد حسن"فيزياء الحالة الصلبة"،1988.

[18]K.L.Menour,"Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD", Mémoire de MAGISTER,Université Mouloud mammeri de Tiziouzou,(2011).

[19]M.H.Brodsky" Amorphous Semiconductors" Cambridge Univ.Press,New York(1978).

[20]Khenatcha Fatima,Mémoire de magistère,"Etude des couches minces du trioxide de bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborées par la technique de pulvérisation chimique",Ecole Normale Supérieure de L'Enseignement Technologique d'Oran,2011.

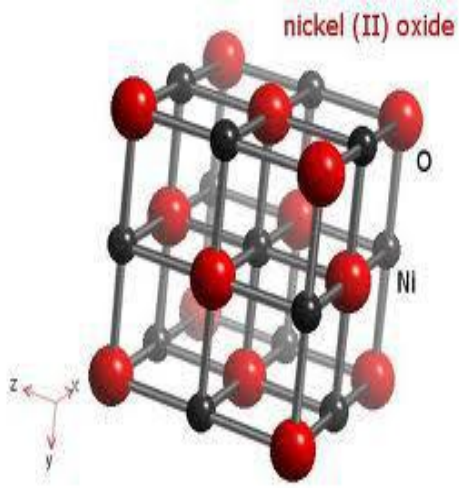
[21]Kaïs.Daoudi," Elaboration et caracterisation de films minces d'oxyde d'indium dope à l'étain obtenus par voie sol-gel potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux", Thèse de Doctorat ,Université Claude Bernard-Lyonl,2003.

- [22]I.Saadeddin , "Preparation and characterization of now transparent conducting oxide based on SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ceramics and thin films",thèse de DOCTORAT,Université de Bordeaux I(2007).
- [23]Esperanza Pedrix,Ecole des Mines de Douai,Département chinie et environnement speciation des particules atmosphériques,Décembre(2000).
- [24]Hao-Long chena,Yang-Ming lub,Weng-Sing Hwang,"characterization of sputtered NiO thin films",Surface & Coatings Technology,Vol.198,138-142(2005).
- [25]Sheng-Huilin,Fu-Rongchen,ji-Jung kai," Electrochromic properties of nano-structured nikle oxide thin film prepared by spray pyrolysis method" Applied surface science,vol.254,2017-2022,2008.
- [26]Benzarouk Hayet," Synthèse d'une oxide transparent conducteur (OTC)par pulvérisation chimique(ZnO,NiO)", Thèse de MAGISTER, Université Badji Mokhtar Annaba,(2008).
- [27]F.Saadaty,A.R.Grayeli,and H.Savaloni," Dependence of the optical properties of NiO thin films of film thiekness and nano-structure" journal of theoretical and Applied physics,vol.s.no.13,P22(2010).
- [28]Simon Perusin,thèse de Doctorat N°d'ordre: 2164,université TOULOUSE(2004).
- [29]P.S.Patil,and L.D.Kadan," Preparation and characterization of spray nickel oxide (NiO)thin films" , Applied surface science ,vol.199,P.211,(2002).
- [30]B.A.Reguig,A.Khelil,L.cattin,M.Morsli,J.C.Bernnéde,"Properties of NiO thin films deposited by intermittent spray pyrolysis process",Applied surface science 253 4330-4334(2007).
- [31]Andre Venter,Johannes R.Botha ,"optical and electrical properties of NiO for possible dielectric application" ,Research Article(2011).

---

[32]P.J.Durrant,"General and Inorganic chemistry" ,3<sup>rd</sup>ed,Bulter and Tanner Ltd,London,684(1964).

[33] Wajeha A. Zoba",Structural, optical and electrical Properties for NiO Thin Films Prepare by Pulsed Laser Deposition",International Journal of ChemTech Research,vol9,No12, University of Babylon,2016,p798.



## الفصل الثاني

الطبقات الرقيقة و طرق الترسيب

## تمهيد:

إن التوسعات الكبيرة في إستخدامات TCO كأغشية رقيقة على إختلاف أنواع المواد و مواصفاتها, أوجدت الحاجة الماسة إلى ظهور تقنيات تحضير تلائم خصائص تلك الأغشية و مجالات تطبيقاتها, لدى شهدت تقنيات التحضير تطورات كبيرة هي الأخرى فاستحدثت العديد من الطرائق التي لم تكن معهودة منذ زمن قريب [1، 2]. وبشكل عام يتم تقسيم طرق التحضير إلى طريقتين فيزيائية وكيميائية.

سوف نتطرق في هذا الفصل إلى مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق نموها ومبدأ ترسيبها بالإضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية و الكيميائية لتحضيرها .

## II - 1 مفهوم الطبقات الرقيقة:

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لايتعدى سمكها ميكرومترا واحدا أو عدة نانومترا, ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة (الركيزة) مثل الزجاج أو السيلكون أو بعض الأملاح بحسب طبيعة الدراسة. تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تركيب المواد الأخرى فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحنتها تركيبا فيزيائيا فريدا يضاهي تركيب أحادي البلورة أحيانا و يفوقها أحيانا أخرى [3], وتتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الطبيعية [4]. وعموما يتم توضع أغشية رقيقة من مواد مختلفة منها المعدنية و نصف ناقلة و الفائقة التوصيل و المغناطيسية لأغراض متعددة.

## II - 2 مبدء ترسيب الطبقات الرقيقة [5]:

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في إتصال مباشر مع الركيزة, بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى فاندر فالز (vander waals) أو تتفاعل كيميائيا معها, حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات أما بالنسبة للوسط النقل فيكون غالبا سائل, غاز أو فراغ.

ب)سائل: تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا وكمثال على هذا نذكر طريقة هلام-سائل.

ج)غاز أو فراغ: يعتبر هذا الوسط الأكثر إستخداما في مختلف طرق الترسيب مثال الترسيب الكيميائي للأبخرة, ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر(المسار بين تصادمين).

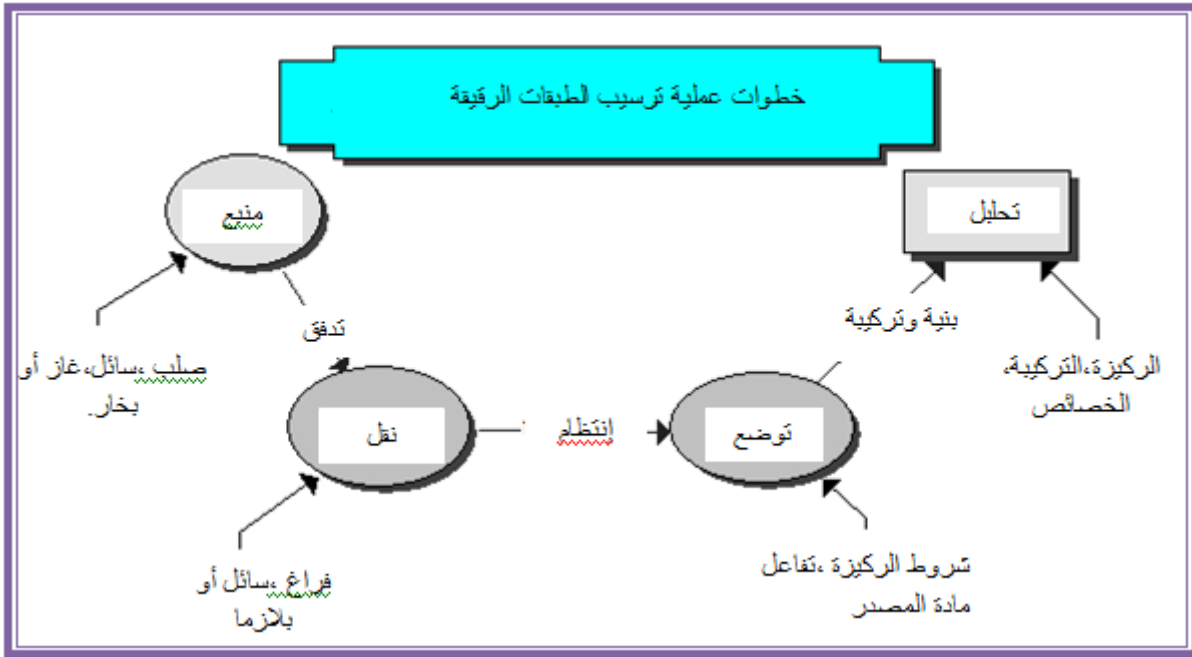
### II-3 مراحل تشكل ونمو طبقة رقيقة: هناك دائما ثلاث خطوات لتشكيل توضع الطبقة الرقيقة [6]

\*إنتاج المواد المراد ترسيبها.

\*نقل هذه المواد المرسبة من المصدر إلى الركيزة.

\*ترسب ونمو الطبقة على الركيزة.

عمليات ترسب الطبقة الرقيقة موضحة في الشكل (II - 1)



الشكل (II - 1) عمليات ترسيب الطبقة الرقيقة [7]

في حالة التوضع في الطور بخار يتم تشكل و نمو الطبقة المتوضعة بواسطة التكثيف الناتج عن المواد السائلة أو الغازية ، وتتركب

بشكل رئيسي في 4 خطوات:

\*التكثيف [8]: ويبدأ بالقرب من سطح الركيزة حتى تتموضع الذرات، بحيث الذرات المتموضعة على السطح (Adatome) إما

أن تعود إلى الحالة الغازية (وهي الذرات التي لا تدخل في تركيب الطبقة الرقيقة المطلوبة) أو تتفاعل فيما بينها لتشكيل جزر

مستقرة. على سطح الركيزة بحيث الذرات التي تضرب السطح لديها طاقة حركية واردة  $E_i$  (قبل التصادم) و  $E_{ac}$  (بعد التصادم)، التصادم يمكن أن يكون مرناً ( $E_i = E_{ac}$ ) أو غير مرناً ( $E_{ac} < E_i$ ).

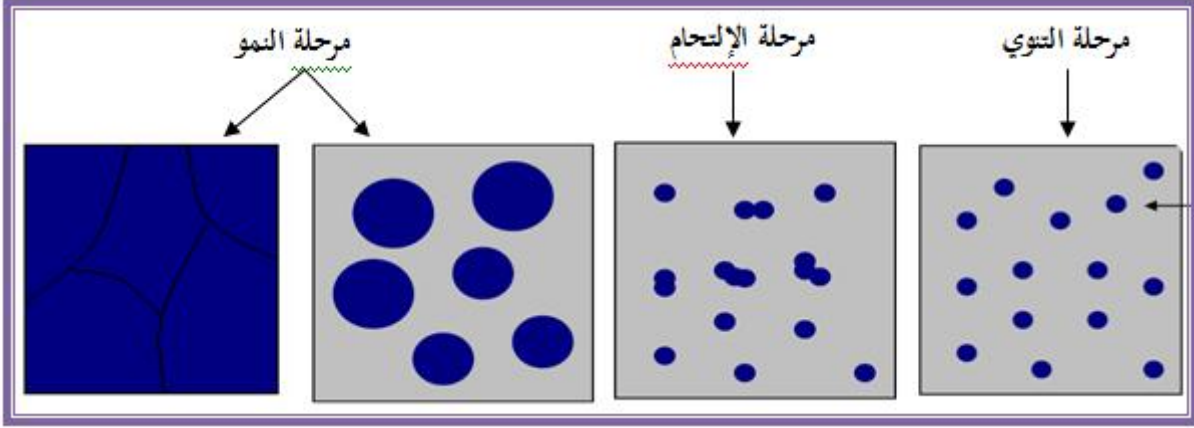
\*التنوي: هذه الظاهرة ترافق تغير حالة المادة وتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة، هذه المواد ترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائياً من قبل سطح الركيزة، هذه المواد ليست في توازن ترموديناميكي مع الركيزة، و تنتقل على كل السطح، في هذه الحالة تفاعل المواد مع الركيزة يشكل مايسمى بالمجموعات، هذه المجموعات تسمى أيضاً نوى تكون غير مستقرة و تميل إلى الإستقرار. تحت شروط معينة لتوضع. وبعد أن تصل إلى الحجم الحرج تصبح هذه المجموعات مستقرة ترموديناميكياً وإجتازت حاجز التنوي [5].

\*الإلتحام: هي الخطوة الثانية لعملية تشكل الطبقة الرقيقة حيث توافق نمو جزر مستقرة وذلك عن طريق زيادة حجم النوى المشكلة في المرحلة السابقة وإلتحامها ببعضها البعض. يمكن تسريع الإلتحام عن طريق زيادة حركة المواد المكثفة على السطح (مثال: زيادة درجة حرارة الركيزة). عند وصول هذه الجزر إلى كثافة معينة تتسطح لزيادة التغطية والإلتحام إلى بعضها البعض، إذا كان احتمال أن جميع الجزر على الركيزة منخفضة من نفس الإتجاه ينتج عن هذا الإلتحام توضع متعدد البلور، في الحالة المعاكسة طبقة رقيقة أحادية التبلور [9][10].

\*النمو: تعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية تشكل طبقة رقيقة، كما تعد هذه الظاهرة تكملة لعملية الإلتحام، حيث يزيد نمو الجزر و يزيد إقترابها من بعضها (الزيادة في هذا النمو نحصل عليه عن طريق زيادة درجة حرارة الركيزة) تاركة فجوات على الركيزة.

بنية الطبقة في هذه المرحلة من نوع جزر غير متواصلة إلى نوع شبكة مسامية بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة و ذلك عن طريق ملء الفجوات (الفرغات) [11].

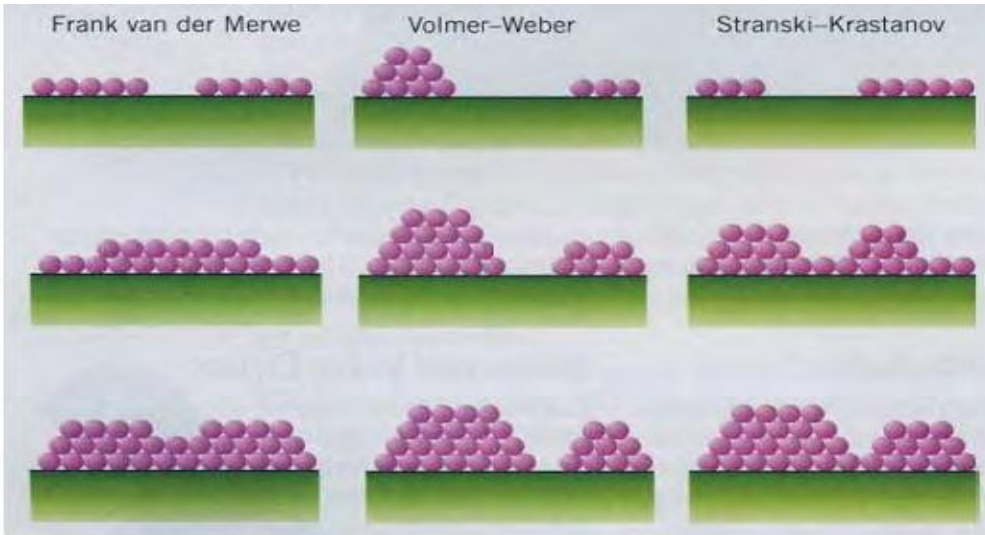
يمكن القول أن عملية تشكيل طبقة رقيقة هي نتيجة إحصائية لتنوية، ثم تنمو عن طريق الإنتشار السطحي و تشكيل الجزر وأخيرا تشكيل طبقة مستمرة من خلال ملئ الفراغ بين الجزر الناتج عن المعالجة الحرارية للركيزة [10]. كما هو موضح في الشكل (I-2)



الشكل (II-2) مراحل تشكيل و نمو طبقة رقيقة [5]

#### II-4 تصنيف أنماط النمو:

تم تصنيف أنماط النمو من قبل إرنيسست موير عام 1958 إلى ثلاث أقسام كما هو موضح في الشكل (I-3) [12]



الشكل (II-3) أنماط نمو طبقة رقيقة



\*نمو الطبقات :

نمو ثنائي الأبعاد (2D) طبقة طبقة أو نمو (Frank-Vander Merwe)، يحدث عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل من أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة و الركيزة. الذرات الأولى التي تصل إلى سطح الركيزة تتكثف وتشكل طبقة أحادية التي تغطي كامل السطح، وبعد ذلك نمو طبق طبقة.

\*نمو الجزر:

نمو ثلاثي الأبعاد (3D) أو نمو (Volmer-Weber) في هذا النمط من النمو أنوية صغيرة تتشكل على سطح الركيزة ثم تنمو لتشكيل الجزر ثم تلتحم لتعطي طبقة مستمرة. هذا النمط من النمو عادة مايفضل لأن الذرات التي تشكل الطبقة المتوضعة تكون شديدة الإلتصاق مع الركيزة مثل نمو طبقة من معدن على ركيزة عازلة.

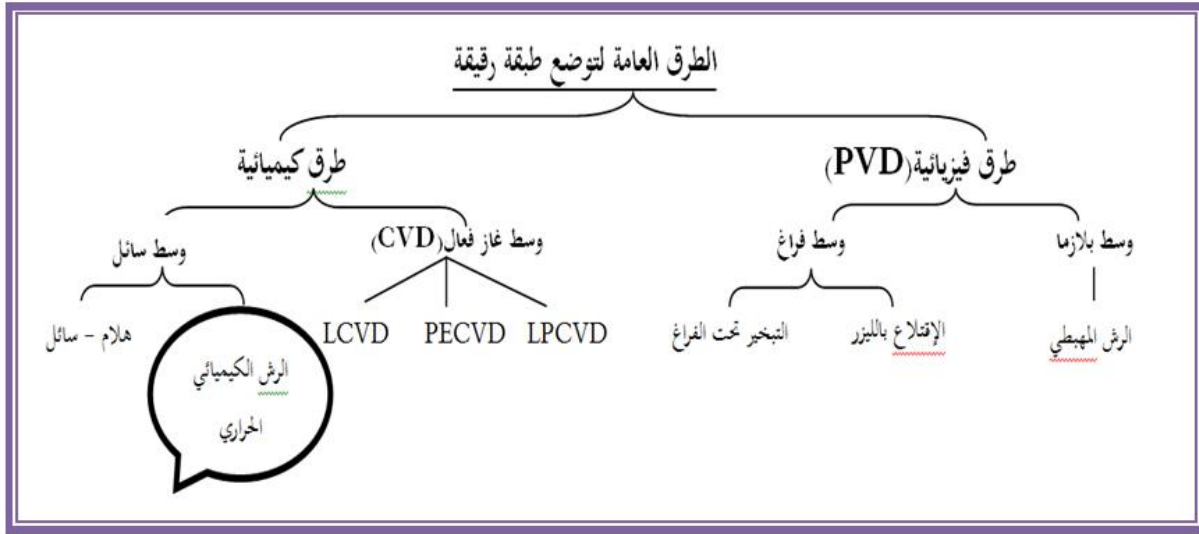
\*نمو المختلط:

النوع الثالث من النمو يسمى (Stranski-Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، النمو الأول ثنائي الأبعاد لتشكيل الطبقة الأولى أو الطبقات، ومع ذلك بما أن طاقة التفاعل بين الذرات المتوضعة على السطح والركيزة تنخفض تدريجيا النمو يميل إلى أن يصبح ثلاثي الأبعاد مع تشكيل الجزر.

الطبقة الرقيقة في الواقع في تقريب جميع الحالات العملية لنمو الطبقة يتم من قبل تشكل الجزر ثم السطح المستمر. إلا في حالة الشروط الخاصة للتوضع (درجة حرارة الركيزة، طبيعة ونوع الطاقة الواردة، الطبيعة الكيميائية لركيزة، خصائص الغاز المحيط...) التوجهات البلورية والمعلومات الطبوغرافية للجزر تتوزع بشكل عشوائي، وهذا يعني أن عندما تجتمع الجزر أثناء عملية النمو، حدود الحبيبات، العيوب و الإختلالات ستدرج في الطبقة نتيجة للإختلاف في التشكيلات الهندسية و التوجيهات البلورية.

## II - 5 تقنيات توضع الطبقات الرقيقة:

في الوقت الحاضر تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة كثيرة ومتنوعة ويرجع ذلك إلى تنوع التطبيقات، والشكل أدناه يوضح أهم الطرق الأكثر شيوعا المستخدمة في إعداد الطبقات الرقيقة [13] وهناك نوعين طرق فيزيائية وأخرى كيميائية.



الشكل (II-4) تقنيات توضع الطبقات الرقيقة [14].

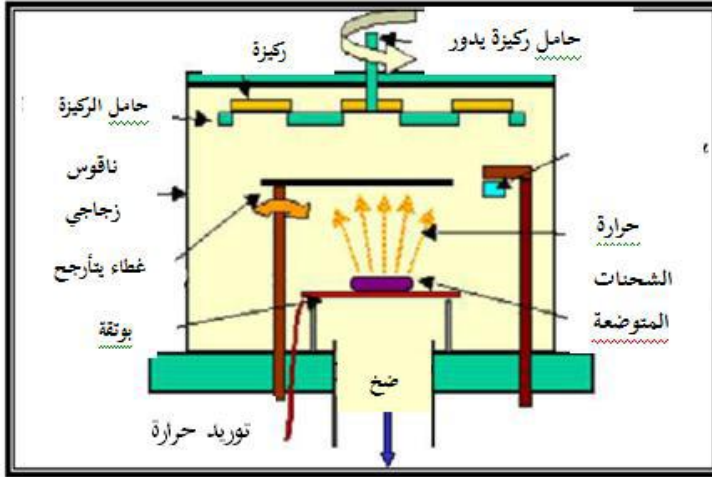
II-5-1 الطرق الفيزيائية: يمكن استخدام الطرق الفيزيائية على مجموعة من المواد بما في ذلك أشباه الموصلات

### II-5-1-1 التوضع الفيزيائي لطور البخاري (PVD):

التوضع الفيزيائي لطور البخاري لها العديد من المزايا مقارنة بالتوضع الكيميائي لطور البخاري (CVD)، على سبيل المثال الأفلام التي يتم الحصول عليها عن طريق الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) تكون أكثر كثافة ويتم التحكم في عملية التوضع بسهولة كما أنها لا تسبب التلوث الجوي مقارنة بتقنية CVD .

#### أ-التبخير تحت الفراغ:

هذه التقنية هي ببساطة تبخر أو تسامي المواد المراد توضع الطبقة الرقيقة منها، حيث توضع هذه المواد في بوتقة تحت ضغط منخفض جدا (ضغط من رتبة  $10^{-4}$  Pa إلى  $10^3$  Pa) ودرجة حرارة مرتفعة وذلك باستخدام فعل جول أو عن طريق حزمة إلكترونات ذات طاقة عالية أو بواسطة الإستحثاث حسب طبيعة ذوبان المادة، بمجرد تبخر هذه الأخيرة يتم تكثيفها على ركيزة لتشكيل الطبقة الرقيقة المطلوبة [15] كما هو موضح في الشكل (II-5).



الشكل (II-5) التوضع الفيزيائي لطور البخاري [16].

ومن مساوى هذه التقنية [6]:

طبقات المتوضعة تكون ضعيفة الإلتصاق بالركيزة.

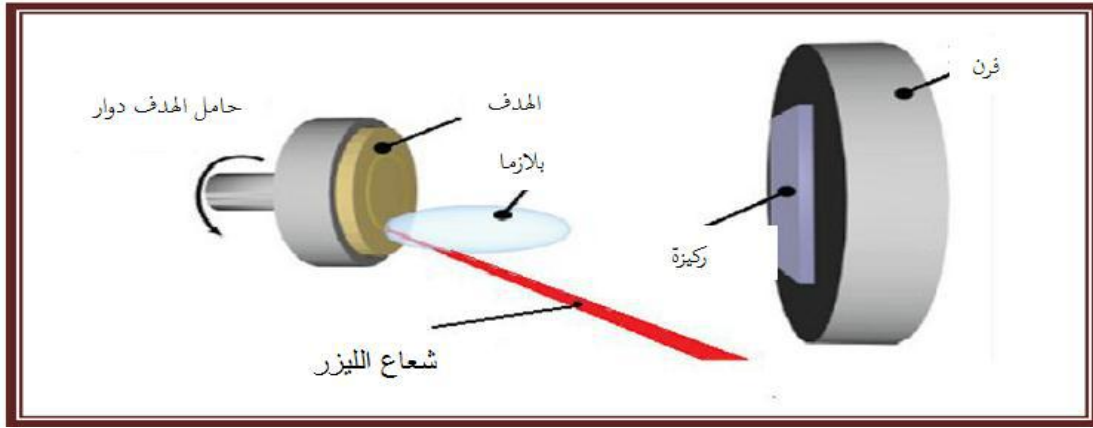
تحتاج إلى طاقات عالية.

المواد المستعملة يجب أن تكون لديها نقطة إنصهار عالية.

الطبقات قد تكون ملوثة من خلال التفاعل مع البوتقة.

ب-الإقتلاع بالليزر:

المبدء الأساسي لتقنية الإقتلاع بالليزر ممثلة في الشكل (II-6)



الشكل (II - 6) مبدء الإقتلاع بالليزر النبضي [6].

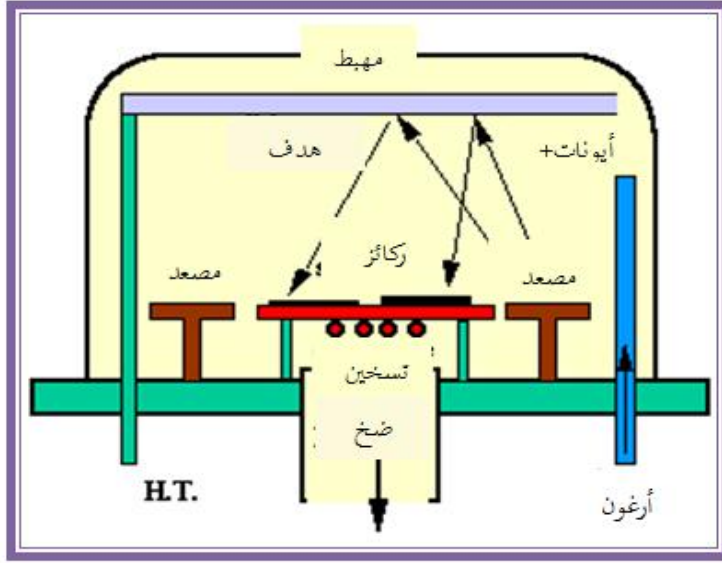
حيث تعتمد على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على سطح هدف كبير فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئياً. إنطلاقاً من كثافة الطاقة الموجهة إلى الهدف كمية كبيرة من المواد تخرج منه في شكل بخار كثيف و مضيق فيشكل سحابة (بلازما) بحيث تعتمد عتبة كثافة طاقة هذه الأخيرة على مادة الهدف وخصائص مادة الليزر مثل الطول الموجي و مدة النبض. والركيزة في هذه التقنية تقع على بعد بضع سنتيمترات من مادة الهدف وبوضعية موازية له، و المواد المنتزعة تتكثف على الركيزة حيث يتم الحصول على طبقة بعد نبضات متتالية. وخلال عملية النمو يمكن إدخال غاز محايد أو تفاعلي في الغرفة و الذي يمكن أن يؤثر على نمو الطبقة، كما يمكن تسخين الركيزة أيضاً أثناء النمو لجلب طاقة إضافية للمواد المكثفة وبالتالي تخفيز تبلور الطبقة الرقيقة [6].

تقنية الإقتلاع بالليزر لها العديد من المزايا بما في ذلك بساطة تنفيذها، الإلتصاق الجيد، مع إمكانية إستخدام أهداف صغيرة، وبالإضافة إلى ذلك فإن هذه التقنية لا تتطلب أي مصدر للحرارة المسببة لتلوث داخل الغرفة، ومع ذلك فمن عيوبها أنه تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر بالإضافة لتكلفته العالية [17].

### ج- الرش المهبطي:

يمثل الشكل (II - 7) الرسم التخطيطي لمبدء الرش المهبطي، و الذي يتمثل في إقتلاع ذرات مادة الهدف بواسطة قذفها بأيونات طاغوية ناتجة عن التفريغ الكهربائي للغاز المستخدم (غازاً خاملاً وثقيلاً كغاز الأرجون)، تثبت مادة الهدف على المهبط

الذي يحمل جهدا سالبا (3 إلى 5KV) بالنسبة للمصعد و موازيا له تفصل بينهما مسافة بضع سنتيمترات (بين 3 و 5cm). إذا كان الضغط المطبق بين اللبوسين يتراوح بين (1 إلى  $10^2$  Pa) تتسارع الأيونات الطاقوية تحت تأثير الحقل الكهربائي الناتج متجهة نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف و يتبادلان كمية الحركة فيما بينهما، ينتج عن ذلك إقتلاع ذرات محايدة كهربائيا تتوضع على الركيزة مشكلة طبقة رقيقة [18].



الشكل (II-7) الرسم التخطيطي لتقنية الرش المهبطي [19].

من إيجابيات هذه الطريقة الإلتصاق الجيد لطبقات، أما عيوبها فتتمثل في التكلفة العالية لتركيب بالإضافة إلى بطء عملية الترسيب.

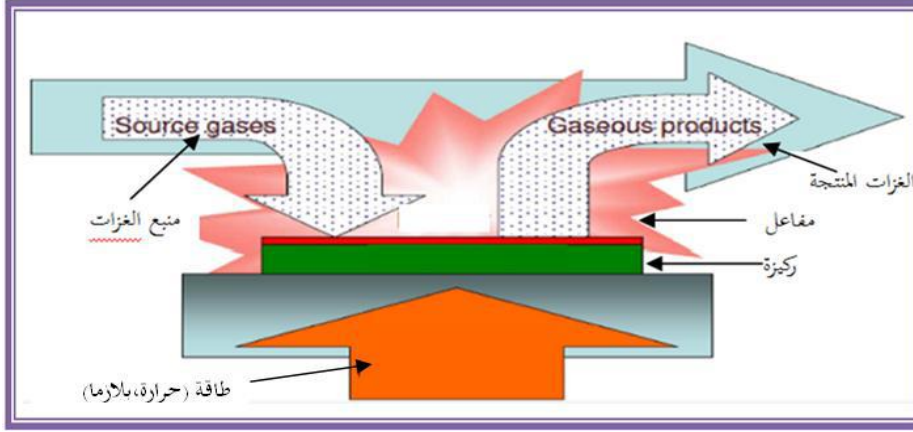
## II-5-2 الطرق الكيميائية:

### II-5-2-1 التوضع الكيميائي لطور البخاري (CVD):

أول استخدام لهذه التقنية كان سنة 1983 (لتوضع التنغستين من أجل المصابيح المتوهجة) [20]، فتقنية CVD تشير لنا من خلال إسمها على أنها تشكيل طبقة على ركيزة إنطلاقا من التفاعلات الكيميائية بين المكونات المستخدمة في أشكالها الغازية و

ذلك عن طريق طاقة التنشيط. هذا التفاعل الكيميائي يتطلب توريد حرارة من الركيزة سواء بفعل جول، الحث، الإشعاع الحراري أو

الليزر، الشكل (II- 8) يوضح مبدء تقنية CVD [16]



الشكل (II- 8) مبدء تقنية CVD.

عموما تتضمن منظومة CVD ثلاث أجزاء رئيسية هي [20]:

\*جهاز تغذية المكونات الغازية.

\*مفاعل الترسيب (وهو نوعان مفاعلات الجدار الساخن و مفاعلات الجدار البارد).

\*جهاز الإسترجاع/إعادة تدوير الغاز.

وهناك عدة طرق لتقنية (CVD) من بينها:

أ-تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD) [16]:

التوضع يتم تحت ضغط منخفض كمي أنه يوجد هناك نوعان من المفاعلات :

\*مفاعل الجدار الساخن: في هذه الحالة الحاوية كلها ساخنة مما يسمح لنا بإجراء التوضع عند ضغط منخفض يقدر حوالي

9.99Pa كمي أن التوضع على الركيزة يكون جيد.

\*مفاعل الجدار البارد: الركيزة فقط تكون ساخنة بحيث يكون التفاعل غير فعال على مستوى الركيزة كمي أن التوضع يجري في الضغط الجوي.

ب-تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PECVD):

تستخدم هذه الطريقة البلازما لتنشيط التفاعل الكيميائي ، كمي أن هذا التفاعل يتم في درجة الحرارة المنخفضة، لأن درجات الحرارة العالية تؤدي إلى ظهور شوائب على مستوى الطبقة المتوضعة ، غير أن لتحسين جودة الطبقات المتوضعة فمن الضروري تسخين ركائز قليلا (بعض المئات إن وجدت)[21].

ج-تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة بواسطة أشعة الليزر(LCVD)[21]:

يتم استخدام أشعة الليزر إما لتفعيل المواد الغازية وإما لتسخين الركيزة لزيادة التفاعل على سطحها.

من إيجابيات تقنية (CVD) أنها سهلة التنفيذ ،تسمح بالحصول على ترسبات في سرعة عالية، تكوين طبقة رقيقة ذات سمك وتركيب متجانس بالإضافة إلى الالتصاق الجيد.

إلا أن لهذه التقنية سلبيات تتمثل في درجة الحرارة التفاعل عالية جدا في كثير من الأحيان، تكوين طبقات رقيقة ملوثة بفعل بقايا المستحضرات الغازية.

## II -2-5-2 تقنية هلام-سائل(sol-gel):

المبدء الأساسي لهذه التقنية يتمثل في ترسيب طبقة رقيقة صلبة إنطلاقا من محلول سائل و ذلك عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة[21].

حيث تتم عملية الترسيب في ثلاث خطوات هي [21]:

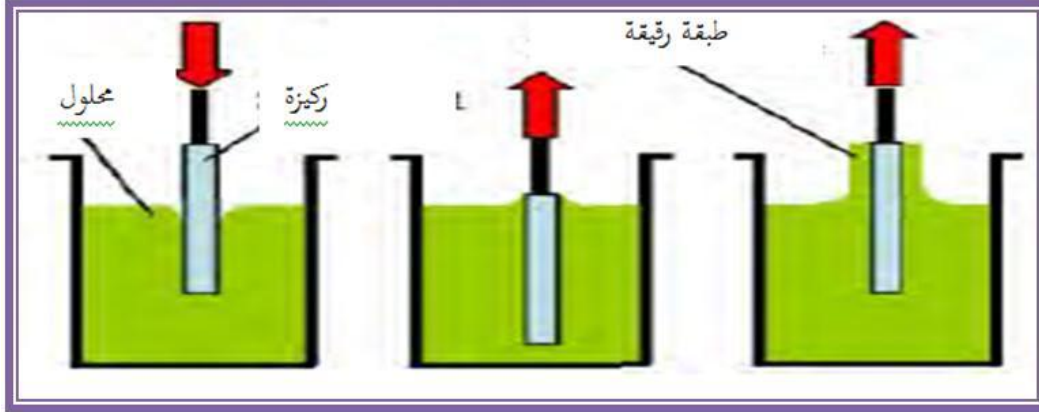
\*تحضير محلول التوضع.

\*تشكيل طبقات رقيقة.

\*المعالجة الحرارية.

وهناك عدة طرق يمكن إستعمالها لترسيب طبقات بتقنية هلام-سائل و من بينها طريقتين أساسيتين هما:

أ-الترسيب بالغمر (dip-coating) [21]: الشكل (II-9) يشير إلى الخطوات الأساسية لهذه العملية



الشكل (II-9) طريقة الترسيب بالغمر [17].

مبدء هذه الطريقة يتمثل في غمر الركيزة في محلول ثم سحبه بسرعة ثابتة ثم تخفف الركيزة في الهواء فنحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، و أخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة.

ب-طريقة الترسيب الدورانية (Spin-coating) [14]: تستند هذه الطريقة على نفس المبدأ السابق إلى أن هذه

الطريقة تعتمد على صب المحلول قطرة قطرة على ركيزة دائرية تدور بسرعة عالية (عدة آلاف دورة في الدقيقة) فتتوزع مادة

الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي الشكل (II-10).

عموما يتم وصف هذه الطريقة في أربع خطوات:

\*يوضع محلول الترسيب على الركيزة ثابتة.

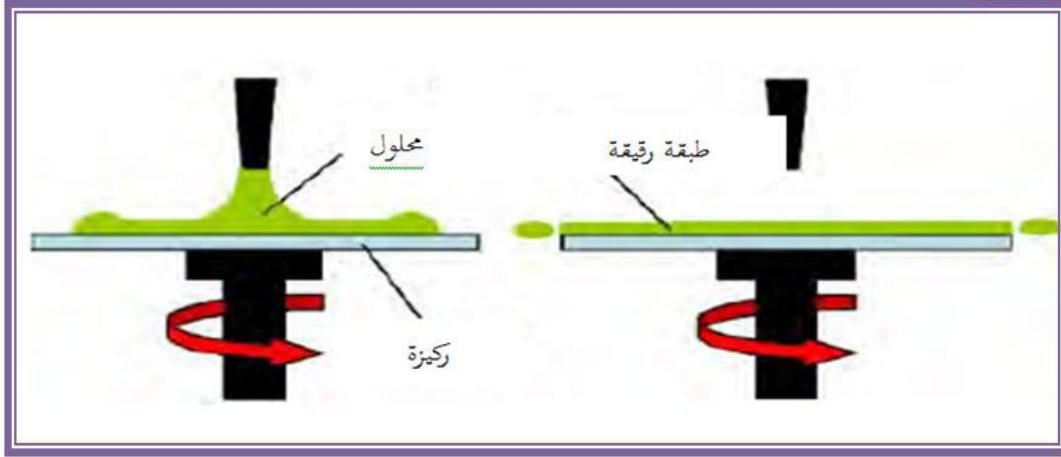
\*يتم تدوير الركيزة إلى غاية السرعة القصوى المطلوبة حيث يتجانس توزيع المحلول بفعل القوة الطاردة المركزية كمي يتم إخراج فائض

السائل المتوضع بفعل هذه القوة أيضا.



\*تثبت سرعة المسند لتحكم في سمك الطبقة.

\*تتبخر المذيبات وتشكل طبقة هلامية.



الشكل (II-10) طريقة الترسيب الدورانية.

بالرغم من إيجابيات تقنية هلام-سائل المتمثلة في درجة الحرارة المنخفضة، النقاوة العالية، إلا أن كيميائيا هذه الطريقة معقدة نوعا ما [17].

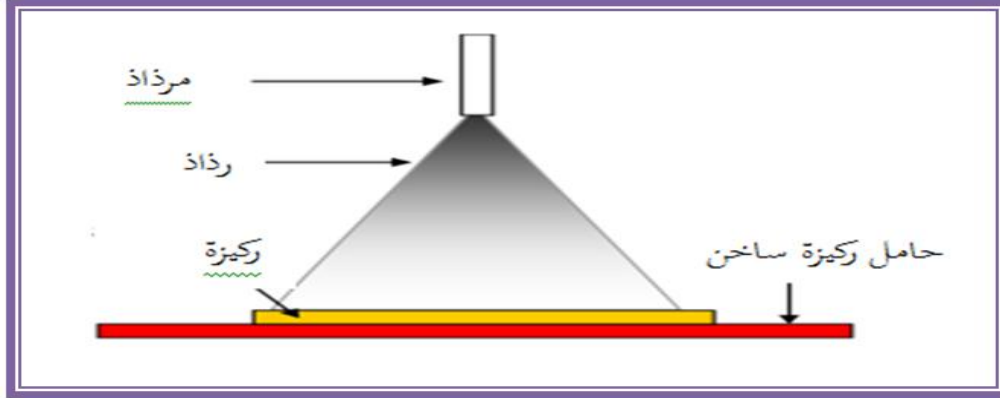
### II-5-2-3: طريقة الرش الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis Method)

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي و تعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت في الستينيات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة الى تقنية اقل كلفة لتحضير النبائط ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية. تحضر الاغشية الرقيقة للكبريتيدات والسيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة، وأول من إستخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger & Hotle) عام ( 1959 ) إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الاسود على قاعدة من الالمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا.

\*مبدأ هذه التقنية:

تعد طريقة الرش الكيميائي الحراري الأكثر شيوعا من بين الطرائق الكيميائية لتحضير الأغشية الرقيقة، و تتلخص هذه الطريقة برش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على شكل قطرات دقيقة جدا (بضع عشرات الميكرومتر للقطرة الواحدة) على قواعد

ساخنة وبدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة، يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة و القاعدة الساخنة ونتيجة هذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق كمي هو موضح في الشكل [22](II-11).



الشكل(II-11) مبدء تقنية الرش الكيميائي الحراري [22].

وتمتاز هذه التقنية بإيجابيات تتمثل في [23]:

\*تقنية اقتصادية ؛ كون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة ومكلفة.

\*يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات إتصاقية جيدة وإستقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن.

\*يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتخبة من حيث الصفات التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.

\* يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق الأخرى.

أما عيوب هذه التقنية فهي [23]:

\* أنها تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.

\* تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو بإستخدام السبائك.

### الخلاصة:

من خلال هذا الفصل توصلنا إلى معرفة الطبقات الرقيقة من حيث مفهومها و مبدأ ترسيبها و آلية نموها و طرق ترسيبها ، حيث أن إستخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها نوع المادة المستخدمة و مجال استخدام الأغشية المحضرة بحيث لكل منها ايجابيات وسلبيات كذلك يرجع إستخدام هذه الطرق إلى إمكانية توفيرها و توفير شروط مناسبة لعملها.

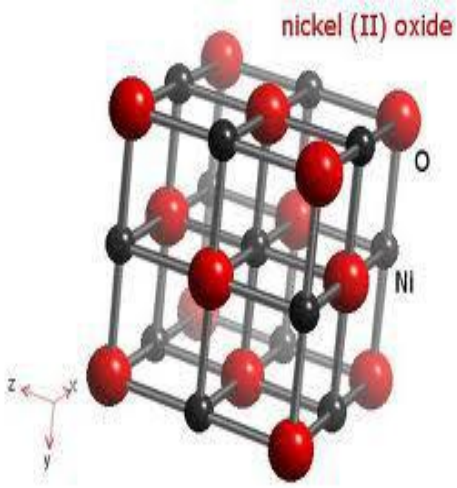
## المراجع

- [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] Juarez, D.R. Perez and G. Delgado, "Properties of ZnO:AL thin films obtained by the Sol-Gal method" Modern Physics Letters B, Vol. 15, Nos. 17, 18, 19, P. 730, 2001.
- [3] J.I. Ponkove, (1971), "Optical Processes in semiconductors" 1<sup>st</sup> ed, Prentice-Hall, Inc, New JERSEY, PP. (34-36).
- [4] K.L., Chopra, S. Major and D.K. Pandya (1983), "Thin Solid Films", Vol (1), (102) P.
- [5] Daranfâd Ouârdâ, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine .
- [6] Fayssal Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine 2009.
- [7] N. Attaf, "Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H", Thèse de DOCTORAT.
- [8] H, Hidalgo, "Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde", Thèse de DOCTORAT, Université de Limoges, (2003).
- [9] W.A. Bryant, J. Mater. Sci, 12, 1285, (1977).
- [10] A. Richard, A.A. Durant. Les interactions ions énergétiques-solides, édition INFINE.
- [11] [www.cefi.org./fra\\_DESS.old/dess-265.html](http://www.cefi.org./fra_DESS.old/dess-265.html).
- [12] Noua Bouhssira "Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés", Thèse de DOCTORAT, Université Mentouri de Constantine 1, 2013.

- [13] Bintou Ouedraogo " Dévelveloppement de couches absorbantes à base de composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO pour des applications en énergie solaire thermique" ,Thèse de DOCTORAT, Université Mentouri de Constantine 1,2013.
- [14]S.Hariech"Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium(cds)préparées par bain chimique (CBD)", Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine 1(2009).
- [15]M.Khechba "Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier", Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine (2008).
- [16]Bahi Azzououm ahmed " Etude des couches minces du monoxyde de nickle NiO" Mémoire de MAGISTER, Université D'oran,2014.
- [17]H.Benelmadjat" Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs", Mémoire de MAGISTER , Université Constantine,(2007).
- [18]عبيد سعيدة"الدراسة في ثلاث أبعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغطروني بإستعمال طريقة الهجوم المنتهية"مذكرة ماجيستار,جامعة ورقلة,(2012).
- [19] A. Chennoufi, «L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par spray ultrasonique», Mémoire de MAGISTER, Université Mohamed Khider Biskra ,(2012) .
- [20] I.Gharbi ," Mise au point et étalonnage d'un appareil de pulvérisation cathodique" ,Mémoire de MAGISTER, Université Ouargla,2007.
- [21] 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 Biskra,2013.

[22] H. Moualkia, « Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de cadmium (CdS) », Thèse de DOCTORAT, Université Constantine, 2010.

[23] ردينه صديق عبد الستار الدليمي "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية المحضرة  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  لأغشية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري", مذكرة ماجستير جامعة ديبالى, 2011.



## الفصل الثالث

تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة

### تمهيد:

وكما هو معروف، التقنيات المستعملة في تحديد مختلف خصائص الأغشية الرقيقة (البنوية،الكهربائية،الضوئية) كثيرة ،لهذا سوف نتطرق في هذا الفصل لوصف مبدأ و نوع الأجهزة المستعملة في عملنا هذا لوصف طبقات رقيقة من أوكسيد النيكل.

### III-1 الخصائص البنيوية:

تسهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من طبيعة و نظم رصفها و نوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء. كما تساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة و الكثيرة للأغشية تبعا لتغير ظروف التحضير و غيرها من المؤثرات الأخرى[1]. حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة إحدى التقنيات المختلفة لحيود الأشعة السينية.

### III-1-1 الأشعة السينية RX[2]:

أكتشفت الأشعة السينية عام 1895 على أيدي رونتنجن و تأكدت طبيعتها الموجية عام 1913 عندما أجريت أول تجارب الحيود التي إقترحها فون لاوا ثم بينت التجارب اللاحقة أن الأشعة السينية موجات مستعرضة و أنها موجات كهرومغناطيسية يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية بين  $0.1\text{A}^\circ$  (وهو الحد الأدنى للأشعة  $\gamma$ ) و  $100\text{A}^\circ$  (و هو الحد الأقصى للموجات الفوق البنفسجية) و يناظر هذا المدى تراوح طاقتها من  $0.1\text{KeV}$  إلى  $100\text{KeV}$ .

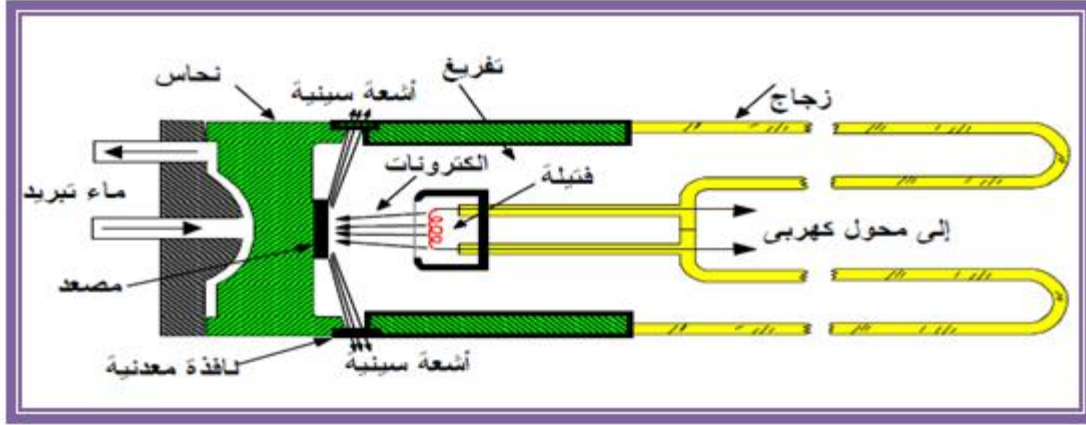
وتحسب طاقة الفوتون من الأشعة السينية بوحدة eV و الذي طول موجته  $\lambda$  ب  $\text{A}^\circ$  من العلاقة (III-1):

$$E = \frac{12400}{\lambda(\text{A}^\circ)} \dots\dots(III-1)$$

ويتراوح الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة التركيب البلوري ( $0.5\text{A}^\circ$  إلى  $2.5\text{A}^\circ$ ) .



حيث يمكن توليد هذه الأشعة بواسطة جهاز عبارة عن أنبوبة مفرغة تحتوي على مصعد (هدف) و مهبط، كما هو مبين في الشكل (III-1). عند تسخين المهبط بواسطة فتيلة تنبعث منه إلكترونات يتم تعجيلها نحو المصعد بواسطة فرق الجهد العالي المطبق بين المصعد و المهبط. تصطدم الإلكترونات المعجلة بالمصعد و تتولد أشعة سينية تنبعث منه لتخرج من فتحة جانبية (نافذة) عبارة عن غشاء رقيق من معدن.



الشكل (III-1) مخطط توضيحي لأنبوبة توليد الأشعة السينية.

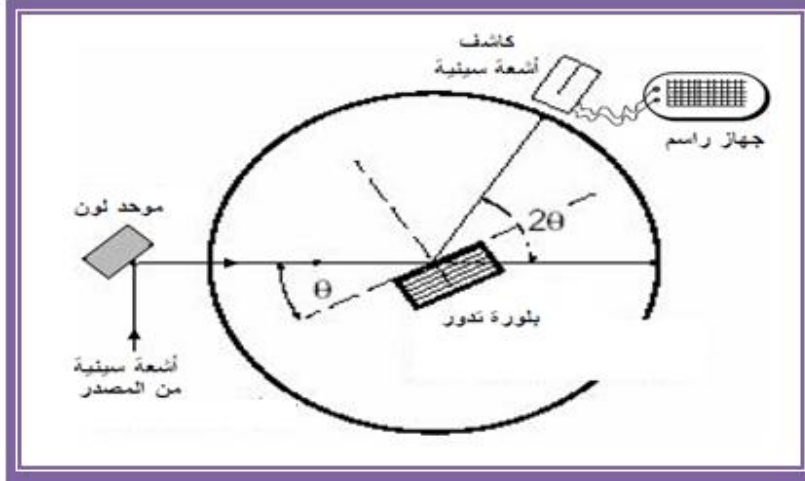
ولحيود هذه الأشعة أهمية كبيرة في إعطاء معلومات حول البنية البلورية، والتركيب الكيميائي، و الخواص الفيزيائية للمواد و الطبقات الرقيقة. ومن بين طرق حيود الأشعة السينية المستعملة بكثرة في دراسة الطبقات الرقيقة هي "طريقة مطياف الحيود".

### III-1-2 طريقة مطياف الحيود:

تعتبر طريقة مطياف الحيود طريقة حديثة و متطورة حيث يتم تسجيل طيف الحيود بواسطة عدادات إلكترونية و جهاز راسم بدلا من ألواح التصوير. تبنى فكرة عمل هذه الطريقة على مبدأ إستخدام طول موجي  $\lambda$  ثابت و تغيير زاوية سقوط الأشعة  $\theta$  وعلى ذلك يكون المتطلب الأساسي في هذه الطريقة هو إمكانية توفر أشعة سينية أحادية اللون ذات طول موجي معلوم. و يمكن الحصول على أشعة سينية أحادية اللون بطريقة ملائمة بإستخدام بلورة تعمل كمرشح.

يبين الشكل (III-2) مبدأ عمل مطياف الحيود، حيث توضع العينة في مركز منضدة دوارة و يجب مراعاة أن تكون المسافة بين الموحد و العينة و بين الكاشف و العينة متساويتان. يتم تعريض العينة لشعاع أحادي اللون من الأشعة السينية المنعكسة من

الموحد. يتم تدوير العينة بسرعة ثابتة حول محورها بينما يدور الكاشف حول مركز العينة بسرعة مضاعفة و ذلك للمحافظة على نفس شروط الضبط و تركيز الأشعة الساقطة على الكاشف. يقوم جهاز الراسم برسم طيف التشتت (شدة الأشعة-زاوية براغ).



الشكل (III-2) مطياف حيود الأشعة السينية.

وفي إطار عملنا هذا إستخدمنا جهاز من نوع XRD3003TT الشكل (III-3) وقد تم إستخدام أشعة سينية لها طول موجة  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  (منبع الأشعة  $\text{CuK}\alpha_1$ )



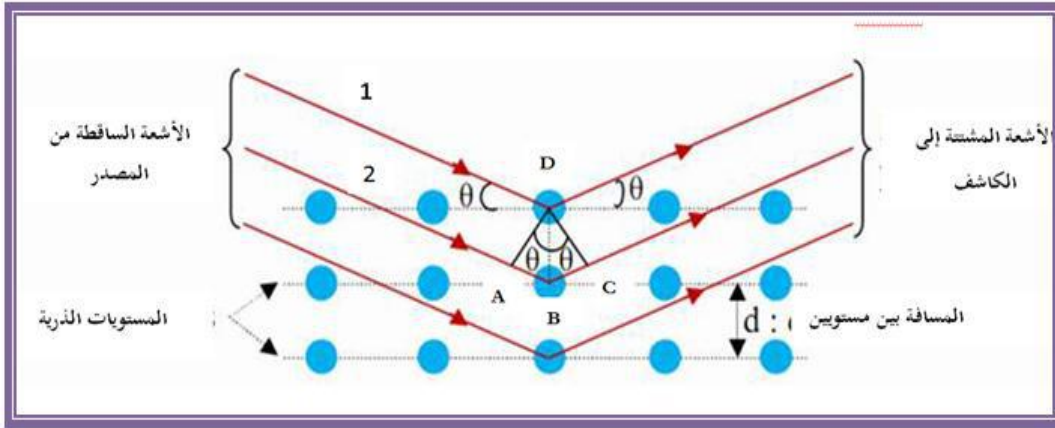
الشكل (III-3) صورة لجهاز الأشعة السينية من نوع (XRD3003TT)

### III-1-3 قانون براغ:

يمكن النظر إلى البلورة كما إقترح فون لاوا (von laue) على أنها محزوز حيود ثلاثي الأبعاد يعمل بالأشعة السينية نظرا لأن أطوالها الموجية يمكن مقارنتها بالمسافات الفاصلة بين الذرات، وأن مجموع الأشعة السينية المحادة تزودنا بمعلومات كافية عن إنتظام الذرات. ولعل أهم تطبيقات إقترح فون لاوا يرتبط بقانون براغ [3].

وجد براغ أنه يمكن بيان موضع الحزم المحادة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بإنضمام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة. ووجد أن الأشعة المحادة توجد فقط عند مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخل بنائيا [3].

ويمكن إستنتاج قانون براغ بسهولة بالإستعانة بالشكل (III-4) التالي:



الشكل (III-4) حيود الأشعة السينية في المستويات البلورية [4].

فرق المسير بين الشعاعين 1 و 2 بعد إنعكاسهما من المستويين المتوازيين المسافة الفاصلة بينهما هي  $d$  يتم تعيينه من العلاقة (III-2)

$$\Delta x = AB + BC \dots \dots (III-2)$$

وبتعويض عن  $AB$  و  $BC$  نجد:

$$d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta \dots\dots(3-III)$$

حيث  $\theta$  الزاوية المتممة لزاوية السقوط، و شرط التداخل البناء هو

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots\dots(4-III)$$

وهو قانون براغ، حيث  $n$  رتبة الأشعة المحادة ( $n=1,2,3,\dots$ )،  $\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية [3].

وتجدر الإشارة إلى أن معادلة براغ تم إستنتاجها على أساس الترتيب الدوري للتركيب البلوري دون إعتبار لنوع الذرات أو ترتيبها في المستويات العاكسة، وهما العاملان المؤثران فقط في شدة الإنعكاسات المناظرة لقيم  $n$  المختلفة. أما النتيجة المهمة المباشرة لمعادلة براغ فهي أن تكون المتباينة  $\lambda \leq 2d_{hkl}$  شرط أساسي لحدوث "إنعكسات براغ" وهذا يوضح السبب في عدم ملاءمة الضوء العادي لدراسة التركيب البلوري [5].

كما أنا قانون براغ، هو الأساس في تعيين التركيب البلوري. فبمعرفة  $\lambda$  و  $\theta$  و  $n$  يمكن حساب  $d$ . وبدوران البلورة يحدث الإنعكاس عند مجموعات المستويات المتوازية المختلفة، وعندئذ يمكن حساب أو معرفة شكل وحجم الخلية الواحدة...

### III-1-4 تحديد المعاملات البلورية:

ثوابت الشبكة:

كل المواد التي تمتلك بنية بلورية تتميز بثابت له علاقة بالمسافة  $d$  و معاملات ميلر  $(h,k,l)$  يسمى ثابت الشبكة، حيث أن العلاقة التي تسمح بحساب هذا الثابت لمختلف البنى البلورية موضحة في الجدول التالي [6]:

الجدول (III-1) العلاقات التي تسمح بحساب توابت الشبكة [6].

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	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + S_{13}hl)$ $V^2 = a^2b^2c^2(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$ $S_{11} = b^2c^2 \sin^2 \alpha$ $S_{22} = a^2c^2 \sin^2 \beta$ $S_{23} = a^2bc (\cos \beta \cos \alpha - \cos \gamma)$ $S_{33} = a^2b^2 \sin^2 \gamma$ $S_{11} = ab^2c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$

حجم الحبيبات:

يتم حساب الحجم المتوسط للحبيبات باستخدام علاقة ديبي-شيرر (III-5) [7]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \dots \dots \dots (5-III)$$

حيث:

D: حجم الحبيبات بـ nm،  $\lambda$ : طول موجة الأشعة السينية الواردة،  $\theta$  زاوية الحيود و  $\beta$  عرض القمة عند متوسط الارتفاع براديان.

كما أن كثافة الإضطرابات  $\delta$  ، عدد البلورات N في وحدة المساحة تحسب بالعلاقان التاليان [8]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots \dots \dots (6-III)$$

$$N = \frac{d}{D^3} \dots \dots \dots (7-III)$$

حيث d سمك الطبقة الرقيقة.

### III-2 الخصائص الضوئية:

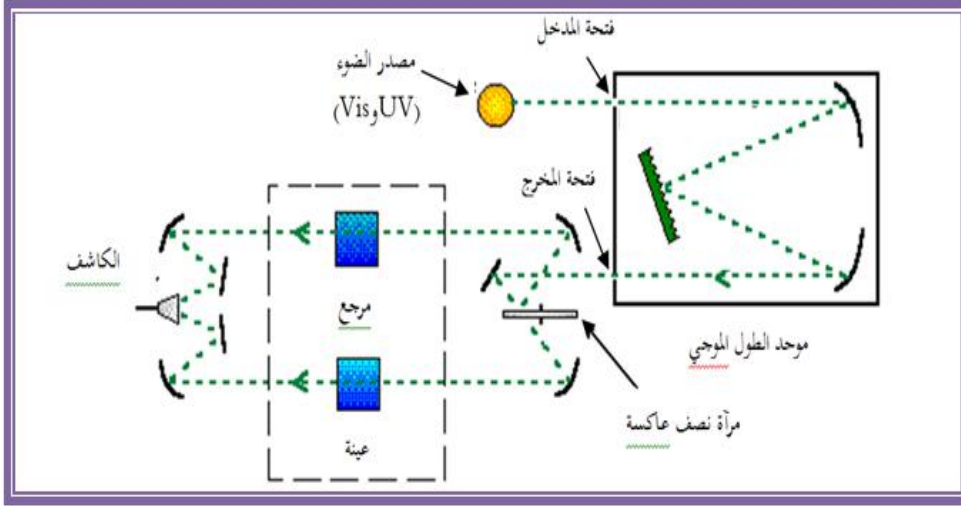
إن الطرق الضوئية تعتبر من الطرق الشائعة الاستخدام في كل القياسات الطيفية حيث تسمح بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة، وتمتاز الطرق الضوئية عن الكهربائية لكونها غير متلفة و حساسة و لا تتطلب جهد [9][10] ومن بين هذه الطرق:

#### III-2-1 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئي:

قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي يعتمد على تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة في المدى الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء القريبة (200-800nm)، هذه التقنية تسمح لقياس النفاذية البصرية للمواد وتحديد فجوة الطاقة Eg للطبقة الرقيقة [4].

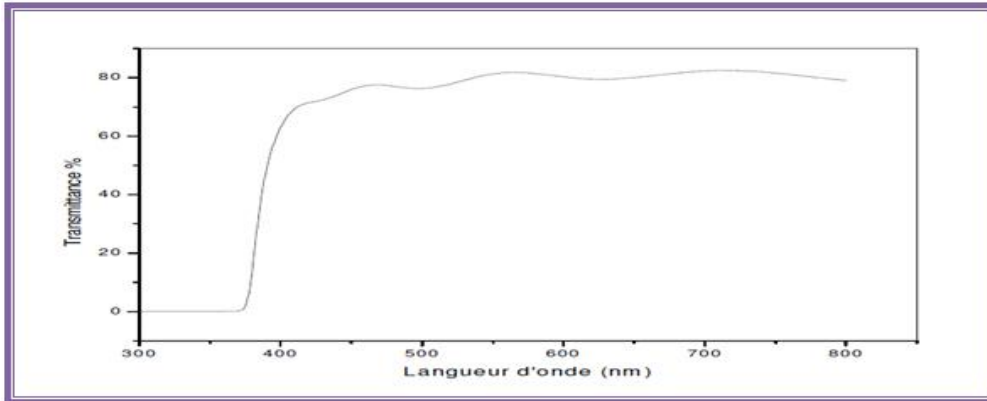
القياسات التجريبية سنقوم بها باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية من نوع UV-310 PC-SHIMADZ مضاعف الحزمة واحدة للمرجع (زجاج) و الأخرى للعينة (زجاج+طبقة) . حيث يتكون مطياف UV-Vis من مصدر ضوء مكون من مصباحين [4]:

- ✓ مصباح الديتريوم التي تنبعث منه أطوال موجية من 180 إلى 400 نانومتر (فوق البنفسجية).
- ✓ مصباح التنغستين الذي يسمح بتحديد موجات من 400 إلى 800 نانومتر (المرئي).
- ✓ موحد الطول الموجي لتحديد الأطوال الموجية بحيث ينتج من خلاله في كل مرة حزمة فتونات لها طول موجي معين فتوجه هذه الأخيرة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة و الأخرى تمر عبر المرجع وبعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج. كما هو موضح في الشكل (III-4).



الشكل (III-5) رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة [9].

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية ستمكن من تسجيل منحنيات تبين الإختلاف النسبي للنفاذية (%) بدلالة الطول الموجي (nm) في مجال الأشعة فوق البنفسجية - المرئية كما في الشكل (III-5). إن إستغلال هذه المنحنيات يسمح لنا بتحديد: سمك الطبقة ، حافة الإمتصاص البصرية ، معامل الإمتصاص ، قرينة الإنكسار، الفاصل الطاقي  $E_g$  [11].



الشكل (III-6) طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي [9].

إنطلاقاً من طيف النفاذية لطبقة يمكن حساب معامل الإمتصاص  $\alpha$  و معامل الإخماد  $K$  وذلك بإستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer [4]:

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots(8-III)$$

النفاذية يعبر عنها % ، ومعامل الإمتصاص و الإخماد يعطى بالعبارات التالية:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad \text{و} \quad \alpha = \frac{1}{d} = \ln\left(\frac{100}{T\%}\right)$$

حيث d :سمك الغشاء و T :النفاذية.

وتجدر الإشارة إلى أن العلاقة (8-III) تقريبية ناجمة عن إهمال كل الإنعكاسات التي تحدث عند السطوح و الإمتصاص عند المسند [10].

كما يمكن تحديد الفجوة البصرية بتطبيق نموذج طوك في منطقة الإمتصاص العالي على نحو التالي [4]:

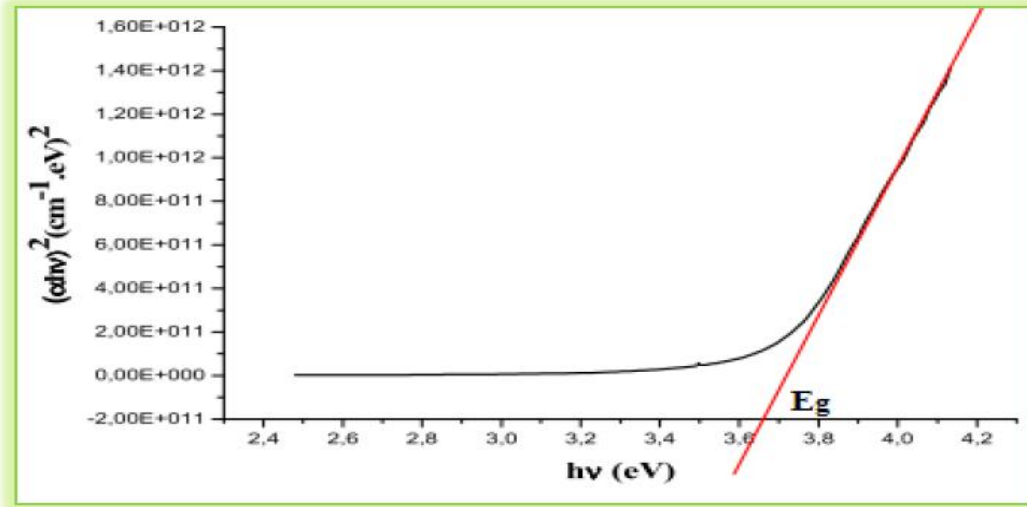
$$\alpha h\nu = D(h\nu - E_g)^n \dots\dots(9-III)$$

حيث  $h\nu$  :طاقة الفتون ب eV  $(h\nu(eV) = \frac{12400}{\lambda(A^\circ)})$  ،

D : ثابت طوك ،  $E_g$ : الفجوة البصرية ب eV ، n:معامل أسي يساوي 1/2 بالنسبة لمادة أوكسيد النيكل.

فبمعرفة سمك الطبقة الرقيقة d يمكننا من تحديد معامل الإمتصاص  $\alpha$  من أجل كل قيمة من النفاذية التي تتوافق مع طاقة  $h\nu$  وعن طريق مسح كل مجال الطاقة يتم رسم  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة طاقة الفتون [9]. ومن خلال هذا التمثيل البياني يمكننا تحديد الفاصل الطاقي للطبقة الرقيقة حيث يتم ذلك بأخذ الجزء الخطي من هذا البيان و رسم المماس في هذا المجال كما موضح في الشكل (6-III) حيث تقاطع مماس هذا المنحنى مع محور الفواصل ( $\alpha^2 = 0$ ) يعطي الفاصل الطاقي  $E_g$ .





الشكل (III-7) تحديد فجوة الطاقة [11].

### III-3 الخصائص الكهربائية:

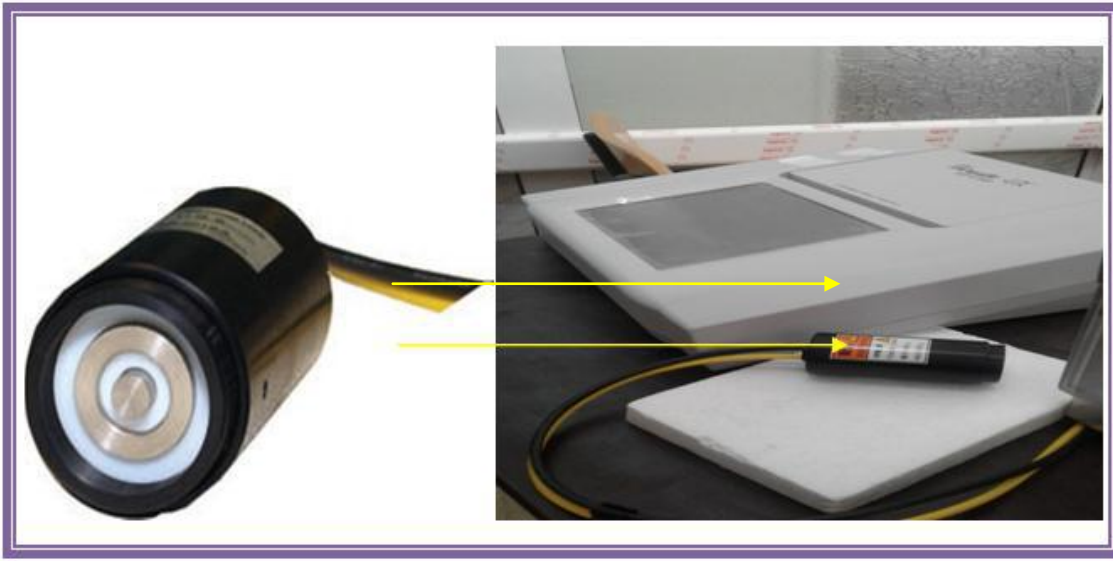
تسمح دراسة الخصائص الكهربائية بإعطاء الثوابت المميزة للطبقة ومن بين هذه الثوابت المقاومة الكهربائية، المقاومة السطحية، الناقلية.

### III-3-1 جهاز قياس الموصلية:

في دراستنا هذه إستخدمنا جهاز من نوع Hiresta-UX، وهو جهاز لقياس المقاومة بنوعها المقاومة السطحية و المقاومة الحجمية (المقاومية)، فهو مثالي لأنه يستعمل في العديد من المجالات من بينها مراقبة الجودة. كمي أنه دقيق و نتائجه قابلة للتكرار، سريع و سهل التشغيل. حيث يستعمل هذا الجهاز جهد (1-1000V)، ويسمح بقياس إلا المواد التي لها مقاومة من  $(10^3-10^{14} \Omega)$

#### \*مبدأ عمله:

يتكون هذا الجهاز من صندوق يعمل بواسطة اللمس يتميز بخوارزميات التي من خلالها نختار الجهد و مدة القياس، كما يتكون من أسطوانة عازلة توجد على قاعدتها قطبين دائريين (من المواد الموصلية) متحدة المركز. الشكل (III-8).



الشكل (III-8) جهاز قياس الموصلية (Hiresta-UX).

فبعد تشغيل الكهرباء نشغل الجهاز ونختار الجهد و الزمن المناسب و ذلك على حسب الطبقة الرقيقة المراد دراستها فنسبة لدراستنا (طبقة أكسيد النيكل) إستعملنا جهد 10V و زمن 1min، ثم نقوم بوضع القطبين على الطبقة بشكل عمودي فيمر التيار في الطبقة فيسجل الجهاز لنا كل من المقاومة و المقاومة السطحية حيث من خلالهما نستطيع حساب كل من المقاومة و الموصلية و ذلك بتطبيق العلاقات التالية:

$$\rho_v = R.RCF .d.....(10 - III)$$

بحيث :

R: المقاومة ب ( $\Omega$ )

$$R(\Omega) = \frac{U(V)}{I(A)} .....(11 - III)$$

$\rho_v$ : المقاومة الحجمية (المقاومية) ( $\Omega\text{cm}$ )

RCF: ثابت خاص بالجهاز و يساوي 10.09.

d: السمك (cm).

ولدينا أيضا

$$R_s = R.RCF = \frac{\rho_v}{d} = \frac{1}{\sigma.d} \dots\dots(11-III)$$

حيث:

$R_s$ : المقاومة السطحية ( $\Omega/sq$ ).

$\sigma$ : الناقلية الكهربائية ( $\Omega cm$ )<sup>-1</sup>.

### الخلاصة:

من خلال هذا الفصل تبين أنه يمكن دراسة خصائص الطبقات الرقيقة بمجموعة من التقنيات هي جهاز إنعراج الأشعة السينية

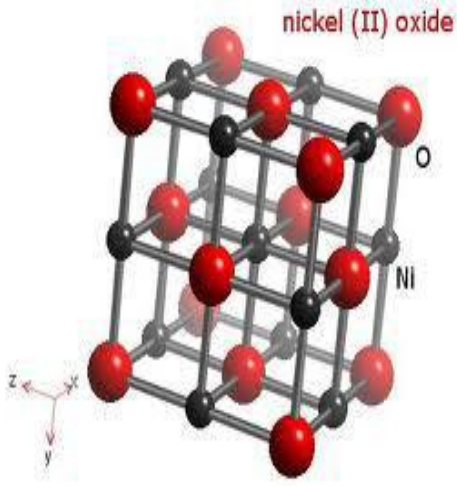
من نوع XRD 3003 TT لتحديد الثوابت البنوية، مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية من نوع UV-310 PC

SHIMADZ لتحديد الثوابت الضوئية، و جهاز قياس الموصلية من نوع Hiresta-UX لتحديد الثوابت الكهربائية.

## المراجع

- [1] ردينه صديق عبد الستار الدليمي "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية المحضرة  $\text{Ni(1-x) Zn}_x \text{O}$  لأغشية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري", مذكرة ماجستير جامعة ديالى, 2011.
- [2] أ.د.نعيمة عبد القادر أحمد، أ.د.محمد أمين سليمان "علم البلورات و الأشعة السينية"، الطبعة الأولى، دار الفكر العربي، القاهرة، 2005، ص91.
- [3] د.عبد الفتاح أحمد الشاذلي، "فيزياء الجوامد"، الجزء الأول، ([www.kotobarabia.com](http://www.kotobarabia.com)).
- [4] Taabouche Adel "Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique", Thèse de DOCTORAT, Université Constantine, 2015.
- [5] د.سعود بن حميد اللحياني، "فيزياء الجوامد"، جامعة أم القرى، كلية العلوم التطبيقية، شعبة الفيزياء الطبية.
- [6] Soumia Belhamri, "Elaboration et caractérisation structurale de couches minces su trioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ ", Mémoire de MAGISTER, Ecole Normale Supérieure de l'enseignement Technologique d'Oran, 2011.
- [7] Benzarouk Hayet, "synthèse d'une oxide transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique ( $\text{ZnO, NiO}$ )", Mémoire de MAGISTER, Université Badji Mokhtar Annaba, (2008).
- [8] S. Prabhar, M. Dhanam, Journal of Crystal growth 285, 41-48, (2005).
- [9] Daranfád Ourda, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri-Constantine.
- [10] عبد الله عطايف "ترسب و تشخيص شرائح نيتريد السيليسيوم اللامتبلور المحضرة بطريقة الرش المهبطي" أطروحة دكتوراه، جامعة بسكرة، 2005.

[11] 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 Biskra, 2013.



## الفصل الرابع

تحضير الطبقات الرقيقة و تحديد خصائصها

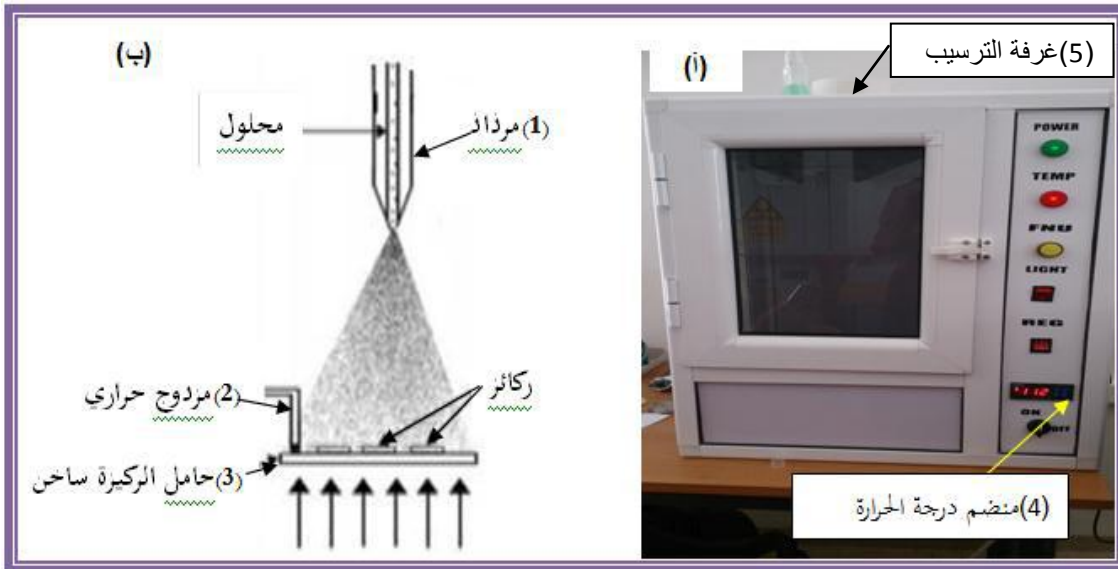
تمهيد:

إن خصائص الطبقات الرقيقة تعتمد بشكل كبير على المواد التي تدخل في تحضيرها و على التقنية المستخدمة في ترسيبها، و على هذا الأساس سوف نتناول في هذا الفصل الخطوات المتبعة في تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل NiO بتقنية الرش الكيميائي الحراري و ذلك عند فترات زمنية مختلفة ثم سنقوم بدراستها بواسطة التقنيات و العلقات المشروحة في الفصل الثالث مع مناقشة النتائج و تحليلها.

IV - 1 التجربة

IV - 1-1 منظومة الرش الكيميائي الحراري:

قمنا بالتجربة في مخبر الإشعاع و البلازما و فيزياء السطوح بجامعة ورقلة لتحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل عند فترات زمنية مختلفة و ذلك بإستعمال التركيب التجريبي الموضح في الشكل (IV-1)



الشكل (IV-1): (أ) منظومة الرش الكيميائي الحراري، (ب) الرسم التخطيطي له [1].

IV - 1-1-1 دور عناصر التركيب التجريبي: لقد تم تحقيق هذا التركيب من عناصر بسيطة

(1) المرذاذ: إستعملنا لتوضع الطبقة الرقيقة في عملنا هذا مرذاذ عبارة عن قارورة زجاجية كما في الشكل (2-IV) يوضع فيها المحلول المراد ترسيبه على الركيزة حيث يكمن دور هذه القارورة في نقل هذا المحلول على شكل قطرات (رذاذ) مخروطي الشكل قاعدته بإتجاه سطح الركيزة.



الشكل (2-IV) مرذاذ

(2) مزدوج حراري: لمعرفة درجة حرارة الركيزة يستخدم مزدوج حراري يتكون من مجس حراري حساس يوضع على سطح القاعدة و يتصل بعداد رقمي يؤشر مقدار درجة الحرارة بدرجات المتوية.

(3) حامل الركيزة: هي عبارة عن حاوية معدنية الشكل (3-IV) تسخن بواسطة فعل جول ،حيث يمكن السيطرة على درجة الحرارة بإستخدام وحدة التحكم الرقمية (منضم درجة الحرارة المشار إليه في الشكل (1-IV) (أ))



الشكل (3-IV) حامل الركيزة.



#### IV-1-2 إعداد طبقات رقيقة من أوكسيد النيكل NiO: لتحضير طبقات رقيقة من أوكسيد النيكل

يجب إتباع الخطوات التالية:

#### IV-1-2-1 تحديد الشروط التجريبية:

خلال هذا العمل توجد مجموعة من الشروط يجب ضبطها من أجل الحصول على طبقات أوكسيد النيكل ذات نوع جيدة هذه الشروط هي:

- ✓ تثبيت درجة حرارة الركيزة في حدود  $470^{\circ}\text{C}$ .
- ✓ نستعمل نترات النيكل ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) كمصدر لنيكل.
- ✓ حجم المحلول الابتدائي هو 40ml.
- ✓ تركيز المحلول هو 0.1 mol/l.
- ✓ زمن الترسيب متغير في عملنا هذا ( $t=2\text{min}, t=4\text{min}, t=6\text{min}, t=8\text{min}$ ) وذلك بهدف دراسة تأثيره على خصائص هذه الطبقات.

#### IV-2-2-1 تحضير الركيزة:

لإعداد طبقات رقيقة من أوكسيد النيكل إعتدنا في دراستنا هذه على إستخدام ركائز زجاجية ذات مساحة ( $7.5 \times 2.5 \text{cm}^2$ ). حيث تم إختيار الزجاج كركيزة لتوضع بسبب و فرته و تكلفته المنخفضة بالإضافة إلى أنه يحافظ على الخصائص الضوئية لطبقة الرقيقة [1] لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي.

تعد خطوة التنظيف من المراحل المهمة جدا لتخلص من الشوائب و المواد العالقة لأن وجود هذا الأخير يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه، حيث يتم تنظيف الركائز على النحو التالي:

- ✓ توضع الركيزة في الماء المقطر لبضع دقائق.
- ✓ غسل الركيزة جيدا بإستخدام مادة الأستون.

✓ وأخيرا تجفف الركيزة بواسطة قطعة قماش ناعمة.

وبعد ذلك يتم حفظ الركائز النضيفة بحافظات مناسبة بعد حساب وزن كل ركيزة و تسجيله على الحافظة الخاصة بها.

#### IV-1-2-3 تحضير المحلول:

حضرنا أغشية أكسيد النيكل (NiO) من محلول نترات النيكل  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  الذي هو عبارة عن مادة صلبة ذات لون أخضر وزنها الجزيئي  $M=290.87\text{g/mol}$ . بحيث وزن نترات النيكل الواجب خلطها في حجم  $V=40\text{ml}$  من ماء ثنائي التقطير لتحضير محلول تركيزه المولي  $c=0.1\text{mol/l}$  يتم حسابه بإستعمال الطريقة التالية:

لدينا من جهة تركيز المحلول C:

$$C = \frac{n}{V} \dots\dots\dots(1-IV)$$

حيث:

C: تركيز المحلول (mol/l)، V: حجم المذيب (l)، n: كمية المادة (mol).

و لدينا من جهة أخرى كمية المادة n :

$$n = \frac{m}{M} \dots\dots\dots(2-IV)$$

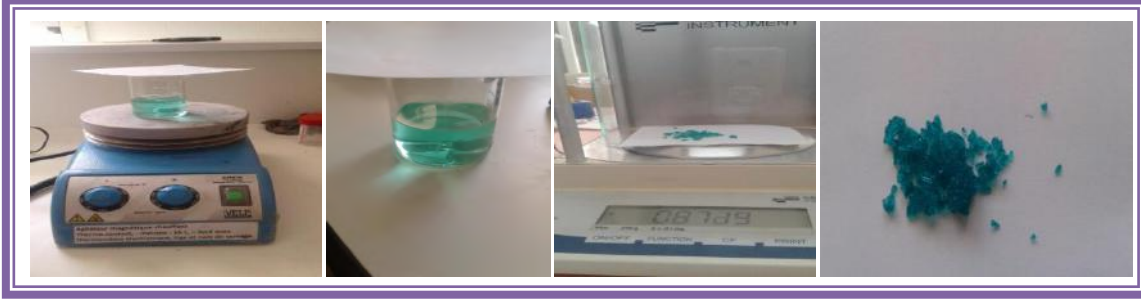
حيث:

m : كتلة نترات النيكل (g)، M: الكتلة المولية لنترات النيكل (g/mol).

بتعويض العلاقة (2-IV) في العلاقة (1-IV) نجد أن كتلة نترات النيكل تحسب كمايلي :

$$m=MCV \dots\dots\dots(3-IV)$$

وعليه وزن نترات النيكل الواجب إذابتها هي ( $m=1.16348g$ )، و لضمان الذوبان التام يستخدم قرص مغناطيسي +خلاط مغناطيسي لخلط المحلول لمدة 10 دقائق و ذلك لتأكد من عدم وجود رواسب، وهكذا نحصل عى المحلول المطلوب. خطوات تحضير المحلول موضحة في الشكل (4-IV)

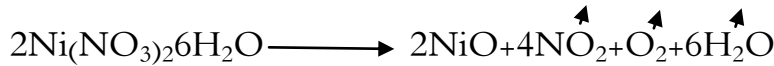


الشكل (4-IV) خطوات تحضير المحلول.

#### IV - 1-2-4 إجراء الترسيب:

بعد تحضير كل من الركيزة و المحلول نبدأ مباشرة في عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري حيث تمر هذه الأخيرة بمجموعة من الخطوات هي:

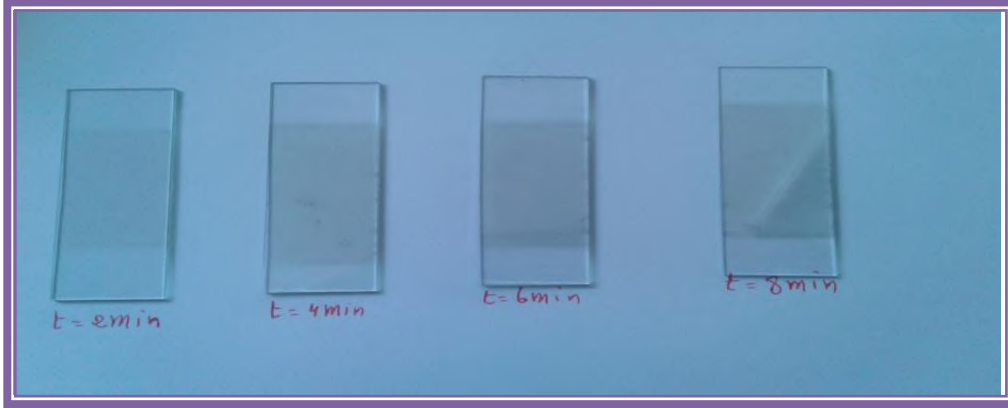
- ✓ توضع الركيزة فوق حامل الركيزة و تسخن تدريجيا إنطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا لدرجة الحرارة المطلوبة  $470c^{\circ}$  وهذا لتجنب تأثير الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة.
- ✓ بعدما يتم التسخين، بإستعمال البخاخة ترش قطرات دقيقة جدا من المحلول على الركيزة الساخنة وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، ويتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية و تتشكل طبقة أوكسيد النيكل على سطح الركيزة وذلك نتيجة التفاعل التالي:



- ✓ لا يكون الرش على الركيزة دفعة واحدة تجنبا لبرودتها بل نترك في كل مرة فترة زمنية حتى تستعيد الشريحة الزجاجية درجة حرارتها الأصلية، وذلك لتجنب كسرها والسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية التفاعل و النماء البلوري وأيضا الحصول على غشاء أكثر تجانساً.

✓ و أخيرا بعد إنهاء مدة الترسيب المطلوبة نوقف عملية التسخين و نترك الركيزة في غرفة الترسيب حتى تصل لدرجة حرارة الغرفة و ذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي إلى كسر الزجاج ثم يتم إخراجها ووزنها من جديد.

نقوم بهذه الخطوات أربع مرات وذلك لترسيب طبقات عند فترات زمنية مختلفة (t=2min, t=4min, t=6min, t=8min) فنحصل على طبقات ذات لون أسود تزداد قتامته (تقل شفافيته) كلما زادت مدة الترسيب كما هو موضح في الشكل (5-IV)



الشكل (5-IV) طبقات NiO عند فترات زمنية مختلفة (t=2,4,6,8 min)

### IV-1-3 حساب سمك الطبقات الرقيقة:

توجد طرق كثيرة لقياس سمك الأغشية الرقيقة، و في دراستنا هذه إستعملنا الطريقة الوزنية حيث يتم وزن الركيزة بميزان كهربائي حساس و ذلك قبل الرش و بعد الرش ويكون فرق الوزن بينهما عبارة عن وزن الطبقة الرقيقة المترسبة على الركيزة، وبعد ذلك يتم حساب سمك الطبقة الرقيقة (e) بتطبيق العلاقة التالية:

$$e = \frac{m' - m}{\rho \cdot A} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \dots\dots\dots(4-IV)$$

حيث:

m': كتلة الركيزة بعد الرش (g)،  
m: كتلة الركيزة قبل الرش (g)،

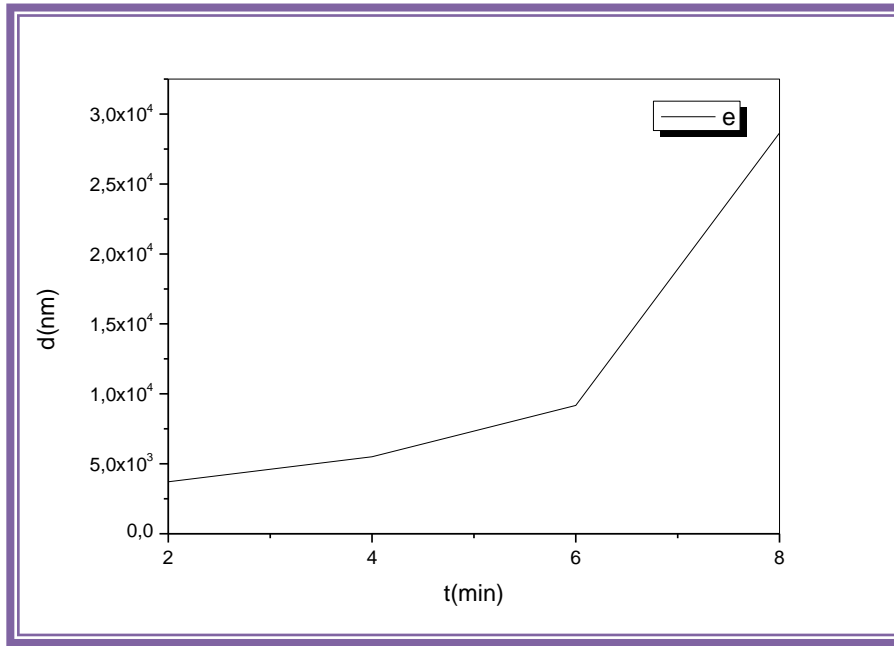
Δm: وزن الطبقة الرقيقة (g)،  
ρ: كثافة المادة المترسبة (g/cm<sup>3</sup>)

A: مساحة الطبقة الرقيقة ( $\text{cm}^2$ ).

يوضح الجدول (1-IV) سمك طبقات أوكسيد النيكل المرسبة في عملنا هذا.

الجدول (1-IV): سمك طبقات أوكسيد النيكل المرسبة.

t(min)	2	4	6	8
m(g)	5.3244	5.3321	5.2656	4.5428
m' (g)	5.3245	5.3323	5.2659	4.5438
d(nm)	3716.7	5500.73	9167.89	28649.68



الشكل (6-IV) تغيرات السمك بدلالة مدة الترسيب.

حيث نلاحظ أن سمك الطبقات الرقيقة المرسبة يزداد بزيادة مدة الترسيب وهذا راجع الى الزيادة في حجم المحلول المترسب فوق

الركيزة.

## 2-IV تحديد خصائص الطبقات المحضرة: قمنا بتحديد خصائص طبقات أكسيد النيكل المحضرة عند فترات

زمنية مختلفة (t=2min, t=4min, t=6min, t=8min) بتركيز 0.1mol/l ودرجة حرارة 470c°، بإستعمال الأجهزة

و العلقات الموضحة في الفصل الثالث وتحصلنا على بعض النتائج و قمنا بتحليلها.

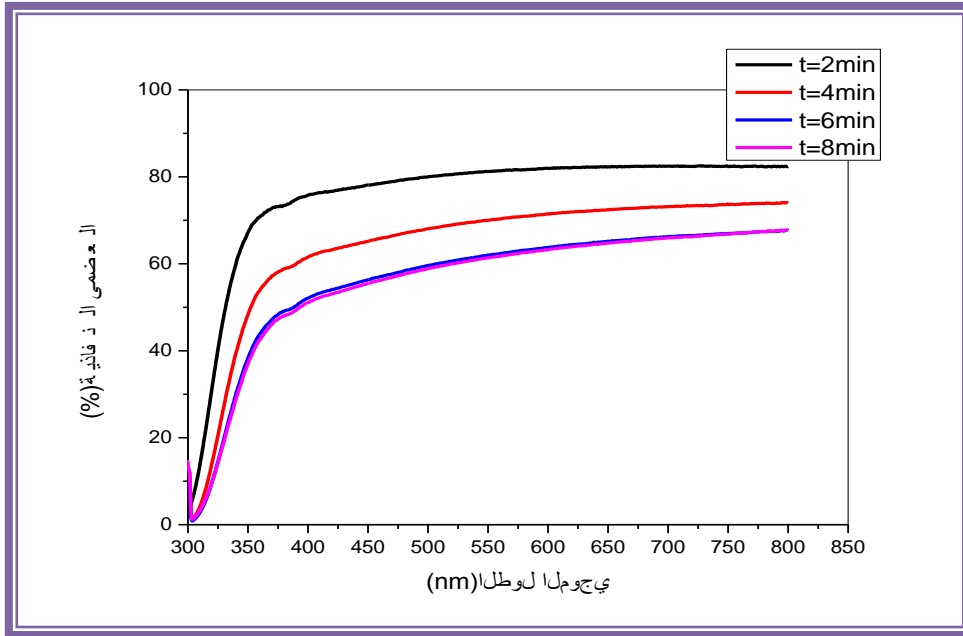
### نتائج وتحليل

#### 1-2-IV الخصائص الضوئية:

#### 1-1-2-IV النفاذية:

الشكل (7-IV) يمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي للأغشية المحضرة، وذلك ضمن مدى الأطوال الموجية (300nm-

800nm).

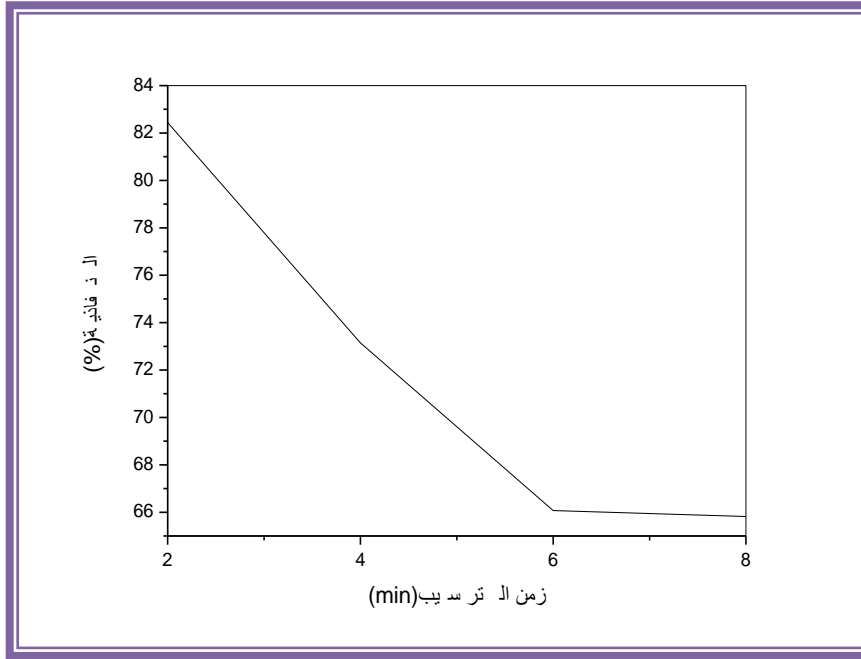


الشكل (7-IV) طيف النفاذية لأغشية NiO.

الجدول (2-IV) يوضح لنا تغيرات نفاذية الطبقات المرسبة بالنسبة بالنسبة لمدة الترسيب.

الجدول (2-IV) نفاذية الطبقات المرسبة في المجال المرئي.

النفاذية العظمى (%)	زمن الترسيب (min)
82.44	2
73.15	4
66.07	6
65.82	8



الشكل (8-IV) تغيرات النفاذية بدلالة زمن الترسيب.

تحليل النتائج:

أوضحت لنا هذه النتائج أن طبقات أكسيد النيكل المرسبة عند فترات زمنية مختلفة تمتلك نفاذية عالية في منطقة الطيف المرئي

(400nm-800nm)، تتراوح ما بين (65.82%-82.44%) كما هو موضح في الجدول (2-IV)

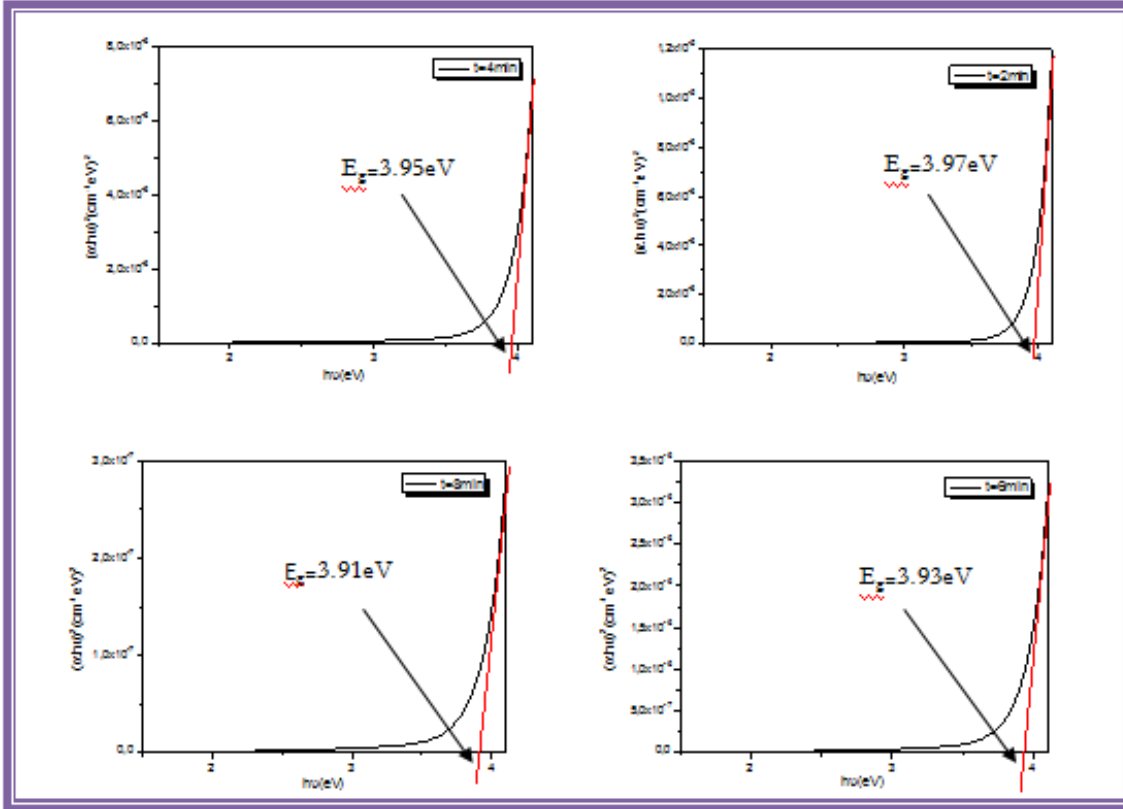
كما نلاحظ أيضا أنه بزيادة مدة الترسيب تتناقص النفاذية الشكل (IV-8) ، وهذا راجع إلى عامل السمك إذ يلعب دورا كبيرا وفعالا ، إذ بزيادة مدة الترسيب يزداد سمك الأغشية (موضح مسبقا) وبزيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء و يرجع السبب في ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى زيادة الإمتصاص البصري وبذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء، أي ناشئ عن الزيادة في عدد الذرات (الإلكترونات)، مما يزيد من عدد الفوتونات الممتصة لكي تنتقل هذه الإلكترونات من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى. وكذلك هناك عامل مهم وجود العيوب السطحية وخشونة السطح فإنهما يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط وبالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة [2]. وتحدث زيادة النفاذية تدريجيا نحو الأطوال الموجية الطويلة إلى أن تثبت تقريبا و ذلك لأن إمتصاصية NiO للفوتونات الساقطة تقل بزيادة الطول الموجي.

أما في المنطقة فوق البنفسجية (300nm-380nm) نلاحظ أن النفاذية تنقص بشكل حاد حيث تسمى هذه المنطقة حافة الإمتصاص الأساسية مما يدل على أن المادة هي شبه ناقل ذات فجوة طاقة واسعة و مباشرة [3،4]. كما نجد أيضا أن هذه الحافة تنزاح نحو الأطوال الموجية الطويلة، وهذا يبين لنا أن الزيادة في مدة الترسيب أدت إلى تغيير في الفاصل الطاقوي لهذه الطبقات.

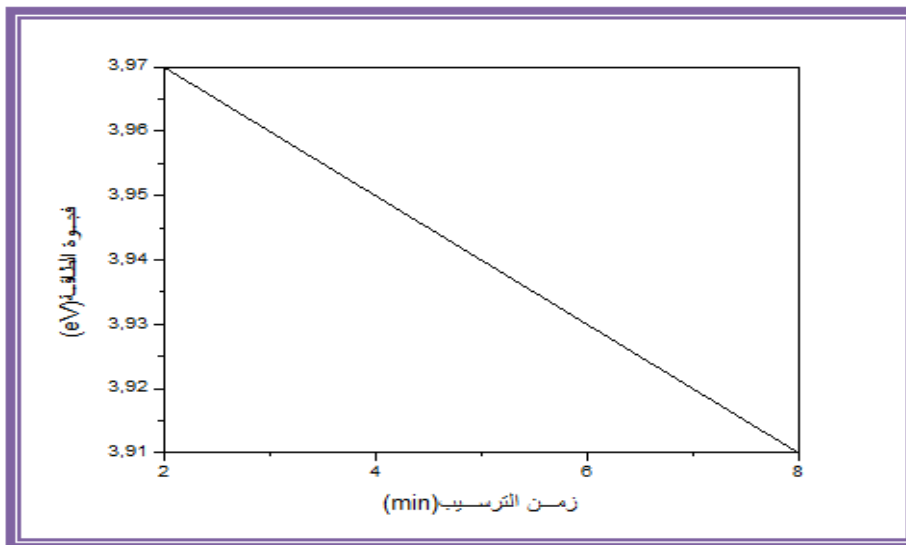
#### IV - 2-1-2 فجوة الطاقة البصرية:

إن دراسة الإمتصاص البصري للمواد وحافة الإمتصاص الأساسية لها يوفر لنا طريقة بسيطة للتعرف على بعض ميزات تركيب حزم الطاقة لهذه المواد [5]، في هذا البحث تمت دراسة الإمتصاص البصري لطبقات رقيقة من NiO في مدى الأطوال الموجية (300nm-800nm). حيث تم التعرف على قيمة فجوة الطاقة البصرية للإنتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة لهذه الطبقات بإستخدام العلاقة (III-9) إذ تكون قيمة  $n=1/2$ . وبرسم علاقة بيانية بين  $(\alpha h\nu)^2$  و طاقة الفوتون  $h\nu$  لأغشية NiO عند فترات زمنية مختلفة و بمد الجزء المستقيم من المنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $(\alpha h\nu)^2=0$  نحصل على قيمة فجوة الطاقة البصرية  $E_g$ ، كما هو موضح في الشكل (IV-9).





الشكل (9-IV) الفجوة البصرية لأغشية NiO .



الشكل (10-IV) تغيرات فجوة الطاقة البصرية بدلالة زمن الترسيب.

تحليل النتائج:

نلاحظ تناقص قيمة فجوة الطاقة مع زيادة زمن الترسيب، هذا التناقص الحاصل قد يكون ناتج عن زيادة في حجم الحبيبات لأن الزيادة في حجم الحبيبات يؤدي إلى تناقص في فجوة الطاقة أو يمكن أن يكون أيضا ناتج عن إتساع عرض ذبول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة الناتجة عن تزايد العيوب البلورية في الغشاء بزيادة زمن الترسيب [6]. ونلاحظ أن قيم فجوات الطاقة المتحصل عليها تتفق بشكل جيد مع قيمها في المصادر (3.6eV-4eV).

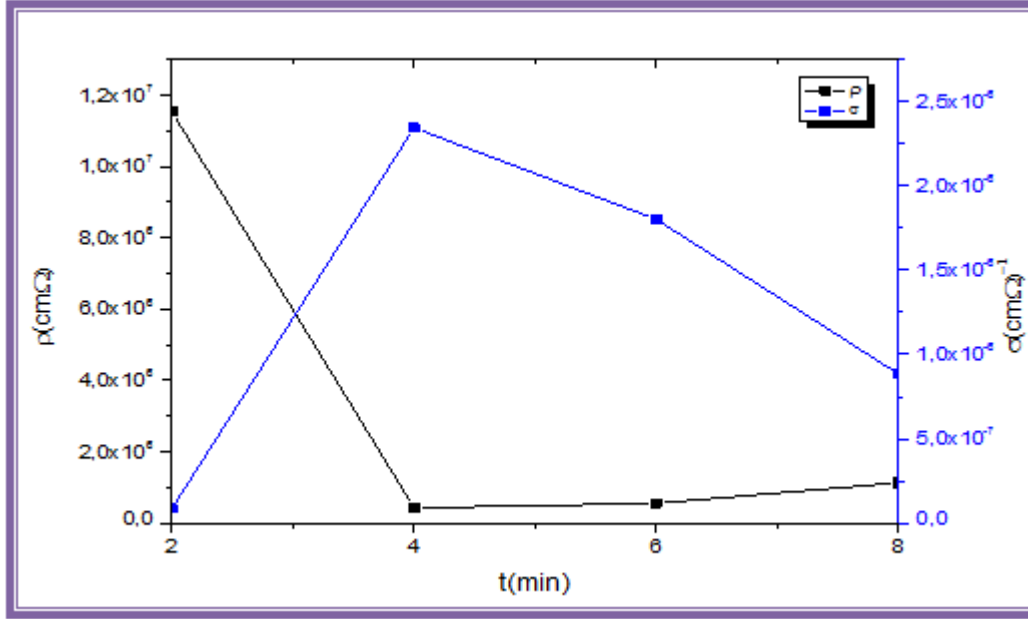
#### IV-2-2 الخصائص الكهربائية:

إن دراسة الخصائص الكهربائية لطبقات أكسيد النيكل مكنتنا من الحصول على النتائج التالية:

#### IV-2-2-1 المقاومة و الناقلية الكهربائية

الجدول (3-IV) نتائج الخصائص الكهربائية لطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل المرسبة عند فترات زمنية مختلفة

الناقلية الكهربائية $\sigma(\text{cm}\Omega)^{-1}$	المقاومية $\rho_v(\text{cm}\Omega)$	المقاومة السطحية $R_s(\Omega/\text{sq})$	سمك الطبقة المرسبة $d(\text{cm})$	زمن الترسيب $t(\text{min})$
$8.658*10^{-8}$	$1.155*10^7$	$3.11*10^{10}$	$3.7167*10^{-4}$	2
$2.346*10^{-6}$	$4.26*10^5$	$7.75*10^8$	$5.5007*10^{-4}$	4
$1.803*10^{-6}$	$5.54*10^5$	$6.05*10^8$	$9.1678*10^{-4}$	6
$8.849*10^{-7}$	$1.13*10^6$	$3.98*10^8$	$2.8649*10^{-3}$	8



الشكل (10-IV) تغير المقاومة و الناقلية الكهربائية للطبقات الرقيقة لأوكسيد النيكل تبعاً لتغيرات مدة الترسيب.

يمثل الشكل (10-IV) تأثير مدة الترسيب على الخصائص الكهربائية المحسدة في المقاومة والناقلية الكهربائية، حيث نلاحظ من خلال هذا المنحنى أن زيادة مدة الترسيب تزداد الناقلية الكهربائية لهذه الطبقات في المقابل يتبعها إنخفاض في المقاومة و ذلك عند مدة الترسيب من 2min إلى 4min. وهذا ربما يرجع إلى أن زيادة مدة الترسيب عملت على زيادة حاملات الشحن الحرة [7] أما عند مدة الترسيب من 4min إلى 8min نلاحظ زيادة طفيفة في المقاومة تتبعها تناقص تدريجي في الناقلية الكهربائية. ويعود السبب في ذلك أن الزيادة الكبيرة في حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركة نتيجة التصادم بينها (زيادة المقاومة) بالتالي تنقص الناقلية معها [8]. أو يمكن أن يعود لعدم تجانس الطبقات و الدليل على ذلك أنه عندما قمنا بإجراء القياس في موضعين مختلفين من نفس الطبقة تحصلنا على نتائج مختلفة نوعاً ما. الشكل (11-IV).

ID	$\Omega / \square$	VOLTAGE	PROBE	TIMER	AUTO SWEEP	COMP
t=2min { 0001	$3.11 \times E10$	10V	URS	60s	OFF	---
0002	$2.91 \times E10$	10V	URS	60s	OFF	---
t=4min { 0003	$5.42 \times E8$	10V	URS	60s	OFF	---
0004	$7.75 \times E8$	10V	URS	60s	OFF	---
t=6min { 0005	$6.05 \times E8$	10V	URS	60s	OFF	---
0006	$1.98 \times E8$	10V	URS	60s	OFF	---
t=8min { 0007	$2.58 \times E8$	10V	URS	60s	OFF	---
0008	$3.98 \times E8$	10V	URS	60s	OFF	---

الشكل (IV-11) نتائج القياسات عند موضعين مختلفين لكل طبقة.

### 3-2-IV الخصائص البنيوية:

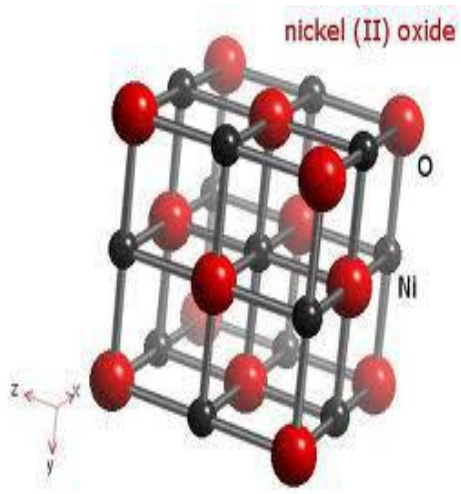
عندما قمنا بدراسة الخصائص البنيوية لهذه الطبقات لم يظهر لنا مطياف حيود الأشعة السينية أي نتيجة، وربما يعود السبب إلى عدم التبلور بشكل جيد لأكسيد النيكل. و للحصول على بنية بلورية منتظمة و متجانسة وذات إتصاق جيد...، يفرض علينا القيام بعملية المعالجة الحرارية وذلك بإدخال هذه الطبقات في فرن وتركها لمدة نصف ساعة (30 دقيقة)، وبعد إنهاء هذه المدة نوقف عملية التسخين و نترك الطبقات داخل الفرن حتى تأخذ العينات وضع الإستقرار. وبعد ما أنهينا عملية المعالجة قمنا بدراسة هذه الطبقات من جديد فأشار لنا الجهاز الى حدوث تغيرات بنيوية على مستوى طبقة أكسيد النيكل، ولهذا نقترح المعالجة الحرارية للطبقات المرسبة كعامل مساعد على حدوث تبلور جيد على المستوى البنيوي.

## الخلاصة:

في هذا الفصل قمنا بتحضير طبقات رقيقة من أكسيد نيكل عند زمن ترسيب مختلف بإستعمال تقنية الرش الكيميائي الحراري وتحديد خصائصها (الضوئية، الكهربائية، البنيوية). فوجدنا أن قيم النفاذية تتجاوز كلها (65.82%)، و قيم الفجوة البصرية تتراوح (3.91-3.97eV)، كما وجدنا أن لهذه الطبقات ناقلية كهربائية جيدة حيث قدرت بـ  $2.346 \cdot 10^{-6} (\Omega \text{cm})^{-1}$  وهذا كله عند الزمن  $t=4\text{min}$ . أما بالنسبة للخصائص البنيوية لم نتمكن من التوصل إلى أي معلومة على أكسيد النيكل. ومنه نستطيع القول بأن مدة الترسيب  $t=4\text{min}$  هي الأنسب للحصول على أفضل الطبقات المرسبة لأكسيد النيكل من حيث النفاذية والناقلية الكهربائية.

## المراجع

- [1] Bahi Azzououm Ahmed" Etude des couches minces du monoxyde de nickle NiO" Mémoire de Magister, Université D'ORAN, 2014.
- [2] أ.د. علاء الدين عبد الله النعيمي، أ.م.د. مسلم فاضل جواد الزبيدي، زهراء حسين حياة"دراسة الخواص البصرية لأغشية ستانيت كاديوم  $Cd_2SnO_4$  الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، مجلة الهندسة و التكنولوجيا، المجلد 27، ع 4 قسم العلوم التطبيقية، جامعة بغداد، 2009، ص 446.
- [3] ميخائيل عيسى منصور"دراسة الخواص التركيبية و البصرية لأغشية (ZnO-Cu) المحضرة بطريقة APCVD" المجلة الأردنية للفيزياء، المجلد 5، ع 2، قسم الفيزياء، جامعة الموصل العراق، 2012، ص 93.
- [4] S.Hariech"Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium(cds)préparées par bain chimique (CBD)", Mémoire de MAGISTER, Université Constantine 1(2009).
- [5] عادل حبيب عمران، صالح حسون عبود"بناء منظومة رش الكيميائي الحراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة و دراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة"مجلة الكوفة للفيزياء، المجلد 2، ع 2، جامعة الكوفة، 2010، ص 12.
- [6] أحمد خليل إبراهيم"دراسة تأثير التطعيم بالفضة على الخواص البصرية لغشاء  $ZnIn_2S_4$  الرقيقة"جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، المجلد 3، ع 2، كلية الطب، جامعة الأنبار 2009.
- [7] 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 Biskra, 2013.
- [8] T .K.Subramanyam, B.Srinivasulu and S.uthanna, "Physical properties of zinc Oxide Films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures", Crystal Reserch Technology, vol35, P1193-1202, (2000).



الخلاصة العامة

## الخلاصة العامة

لقد سعينا في مذكرتنا هذه إلى دراسة مدى تأثير زمن الترسيب على بعض الخصائص الفيزيائية لطبقات رقيقة من أكسيد النيكل NiO المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

في سبيل ذلك قمنا أولاً بعرض دراسة نظرية حول الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) وخصائص أكسيد النيكل (البنبوية، الضوئية، الكهربائية)، كما تطرقنا إلى كيفية تحضير هذه الطبقات بتقنية الرش الكيميائي الحراري وتحديد خصائصها بإستعمال كل من جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية و أيضاً جهاز قياس الموصلية الكهربائية وجهاز حيود الأشعة السينية.

حيث كانت بدايتنا مع مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية حيث بينت لنا هذه الأخيرة أن النفاذية في مجال الأطوال الموجية (300-800nm) لهذه الطبقات تكون عالية في المجال المرئي حيث تراوحت ما بين 82.44% و 65.82%، مع أنها تكون متناقصة بزيادة مدة الترسيب، كما قمنا بتحديد فجوة الطاقة بإستخدام قانون طوك فقد وجدنا أنها تتناقص بزيادة مدة الترسيب حيث تتراوح بين (3.97-3.91eV) وهذا نتيجة عوامل مختلفة.

ثم قمنا بدراسة الخصائص الكهربائية فتحصلنا على كل من قيم المقاومة والناقلية الكهربائية لهذه الطبقات التي تتغير بتغير زمن الترسيب وذلك بسبب تأثير حركية حاملات الشحن إلا أن الناقلية العظمى كانت عند زمن الترسيب  $t=4\text{min}$  و التي قدرت بـ  $2.346 \times 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ .

أما بخصوص الخصائص البنبوية لم يظهر لنا مطياف حيود الأشعة السينية أي نتيجة و بعد ما قمنا بمعالجة هذه الطبقات حرارياً ودراستها من جديد أعطى لنا إشارة على وجود تغيرات لطبقة أكسيد النيكل مما يدل على أن للمعالجة الحرارية دور كبير في إعطاء أغشية ذات تبلور و إتصاق جيد بركيزة. مما يجعلنا نقترحها كأفكار قد تكون منطلقات لأعمال أخرى.

من خلال هذه النتائج التي توصلنا إليها وجدنا أن أفضل طبقة تمتاز بخصائص ضوئية وكهربائية جيدة خلال هذه الدراسة هي تلك المرسبة عند  $t=4\text{min}$ . ولكن يجب الإشارة إلى أننا يمكن اعتبار هذه الخصائص لمختلف قيم زمن الترسيب مفيدة على حسب مجال إستخدام هذه الطبقات.



## الملخص

في هذه الدراسة تم تحضير أغشية رقيقة من NiO ، عند فترات زمنية مختلفة ( t=2,4,6,8min ) بتقنية الرش الكيميائي الحراري على مساند من الزجاج بدرجة حرارة 470C°. حيث نهدف من خلالها إلى تقديم دراسة واضحة حول تأثير زمن الترسيب على الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية للطبقات الرقيقة ل NiO.

أظهرت لنا النتائج المتحصل عليها أن هذه الأغشية تمتاز بنفاذية عالية في المجال المرئي تتجاوز 65.82%، و فجوة طاقة تتراوح بين (3.97-3.91eV)، كما أن لهذه الأغشية ناقلية كهربائية قدرت ب  $2.346 \cdot 10^{-6} (\Omega \text{cm})^{-1}$  والقيمة الزمنية الأمثل هي t=4min، أما بخصوص الخصائص البنيوية لم يتمكن من التوصل إليها و هذا راجع إلى أن هذه الطبقات لا تتمتع بتبلور كاف.

**الكلمات المفتاحية:** الطبقات الرقيقة، الرش الكيميائي الحراري، أكسيد النيكل NiO ، زمن الترسيب.

## résumé

Dans cette étude on a préparé de films minces de NiO à différents valeurs de temps (t=2,4,6,8 min) par la technique de spray pyrolyse sur le verre sous de degré 470 C °. le but de notre étude est l'effet du temps de dépôt sur les caractéristiques structurales, optiques et électriques pour les films minces de NiO.

Les résultats obtenus indiquent la présence d'une perméabilité élevée de ces couches minces dans l'intervalle de lumière visible supérieure a 65.82%, et le gap d'énergie entre (3.97-3.91eV) et avec celle conductivité électrique  $2.346 \cdot 10^{-6} (\Omega \text{cm})^{-1}$  avec valeur optimale de temp t=4min, et pour les caractéristiques structurales il n'y a aucune résultat en raison de l'absence de bonne cristallisation.

**Mot clé :** les couches minces, spray pyrolyse, NiO, temp de dépôt.