

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء المواد

من إعداد: براء لله مروة * دبة نبيلة

بعنوان:

تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)

نوقشت يوم: 2017/ 05/24.

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا
مناقشا
مشرف
مشرف مساعد

جامعة ورقلة
جامعة ورقلة
جامعة ورقلة
جامعة ورقلة

أستاذ محاضر ب.
أستاذ مساعد ب.
أستاذ مساعد أ.
أستاذ محاضر أ.

بن طويلة عمر
غربي إبراهيم
بن حميدة سفيان
غرياني رشيد

الموسم الجامعي: 2017/2016

الإهداء

(قل اعملوا فسيرى الله أعمالكم و المؤمنين)

صدق الله العظيم

الهي لا يطيب الليل إلا بشرك و لا يطيب النهار إلا بطاعتك ...

و لا تطيب اللحظات إلا بذكرك ... و لا تطيب الآخرة إلا بعفوك... و لا تطيب الجنة إلا برويتك

"الله جل جلاله "

الى من بلغ الرسالة و ادى الامانة ... و نصح الامة ... الى نبي الرحمة و نور العالمين

"سيدنا محمد صلى الله عليه و سلم "

الى من كله الله بالهيبة و الوقار ... الى من علمني العطاء بدون انتظار ... الى

من احمل اسمه بكل افتخار ... ارجو من الله ان يمد في عمرك لترى ثمار قد حان

قطافها بعد طول انتظار

والدي العزيز

الى ملاكي في الحياة ... الى معنى الحب و الى معنى الحنان و التفاني ... الى

بسمة الحياة و سر الوجود

الى من كان دعائها سر نجاحي و حنانها بلسم جراحي الى أعلى الحبايب

امي حبيبتي

الى من رافقتني و كان شعاع املي دوما الى شمعة متقدة تنير ظلمة حياتي ...

أخت حياتي: سامية

الى كل اخوتي حفظهم الله و رعاهم الى ...

عماد سماح يحي عصام عبد الجليل

الى الأخوة و الأخوات, الى من تحلو بالإخاء و تميزوا بالوفاء و العطاء الى ينابيع

الصدق الصافي الى من معهم سعدت, و برفقتهم في دروب الحياة الحلوة و الحزينة

أصدقاء قلبي.

نبيلة

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

و قل اعملوا فسيري الله عملكم و رسوله و المؤمنون

صدق الله العظيم

إلى من كلفه الله بالهبة و الوقار ... إلى من رباني على فطرة الإسلام و شجعتني على مواصلة الدرب ... إلى من

علمني العطاء بدون انتظار ... إلى من حلل اسمه بكل افتخار...أرجوا من الله أن يمد عمرك لتري ثمارا قد حان

قطافها بعد طول انتظار و ستبقى كلماتك نجوم اهتدي بها اليوم و في الغد و إلى الأبد:والذي العزيز

إلى ملاكي في الحياة ... إلى معني الحب و إلى معني الحنان و التفاني ... إلى بسمة الحياة و سر الوجود ... إلى

من كان دعائها سر نجاحي و حنانها بلسم جراحي ... إلى أعلى الجبابب :أبي الحبيبة

ألى من رافقاني منذ حملنا حقائب صغيرة و معها سرت الدرب خطوة بخطوة

و ما تزال تراقباتني حتى الان .إلى شموع متقدة تنير ظلمة حياتي أختاي :جمينة و إيناس

إلى من حبهم يجري في عروقي ... و يلهج بذكرهم لإخوتي الصغار

إلى الأخوات اللواتي لم تلهن أي ... إلى من تحلو بالإخاء و تميزوا بالوفاء و العطاء إلى ينابيع

الصدق الصافي. إلى من معهم سعدت. برفقتهم في دروب الحياة الحلوة

و الحزينة سرت إلى من كانوا معي على طريق النجاح و الخير

إلى من عرفت كيف أجدهم و علموني أن لا أضيعهم **صديقتي**

مروة

شكر و عرفان

"كن عالما .. فإن لم تستطع فكن متعلما, فإن لم تستطع فأحب العلماء, فإن لم تستطع فلا تبغضهم"

بعد رحلة بحث و جهد و اجتهاد تكلمت بإنجاز هذا البحث "نحمد الله و نشكره الذي بفضله و عونته تم إنجاز هذا العمل المتواضع الذي يعد من فيض ذره راجين من المولى عز و جل التوفيق و السداد و النجاح لمن طرق يوما بابا يطلب فيه علما لينير به أمة. و ما نقدمه اليوم لعله يكون إجابة على علامة استفهام صغيرة مما يثقل العقل الثاقب البصيرة, و نمضي به في أفياء الإحساس ببذل جهد متواضع لخير الإنسانية و يكون لنا به بطاقة في أوردة الزمن, و نسكب به في أذن المستقبل علما نافعا نتجاوز به درجة الزهو إلى ثواب المنعم المتفضل علينا جل جلاله بنفحة من الفتح و التيسير... أما بعد.

عملا بقوله صلى الله عليه و سلم "من لا يشكر الناس لا يشكر الله" نتقدم بأسمى عبارات الشكر و العرفان لأهل الفضل الذين قدموا لنا يد المساعدة لإنجاز هذا العمل المتواضع, و نخص بالذكر الأستاذ بن حميدة سفيان الذي تفضل بالإشراف على هذه المذكرة فمنحنا من وقته الثمين و توجيهاته و نصائحه القيمة فجزاه الله عنا كل خير.

و نتوجه بخالص شكرنا إلى الأستاذ غرياني رشيد الذي كان لنا عوناً في إنجاز مذكرتنا. كما نتقدم بجزيل الشكر للأستاذ رئيس المخبر LRPPS وأعضاء لجنة المناقشة على تفضلهم بقبول مناقشة هذا العمل و خالص الشكر لكل أساتذة قسم علوم المادة الذين دعمونا في المسيرة العلمية و يصدق فيهم القول "من علمني حرفاً صرت له عبداً".

كما لا ننسى التوجه بالشكر الجزيل إلى زميلاتنا اللاتي شجعنا لإنجاز هذا العمل البحثي بحثنا فلولاً وجودهم لما أحسنا بمتعة العمل و حلاوة البحث, و لما وصلنا إلى ما وصلنا إليه فلهم منا كل الشكر...

الفهرس

الإهداء

التشكرات

I..... قائمة الأشكال

IV..... قائمة الجداول

V قائمة الرموز

العنوان الصفحة

1 مقدمة عامة

الجزء النظري

الفصل الاول :عموميات حول الاكاسيد الناقلة الشفافة

I. الاكاسيد الناقلة الشفافة 5

I. المقدمة..... 5

I.1 تعريف أكاسيد الناقلة الشفافة..... 6

I.2 أنواع الاكاسيد الناقلة الشفافة 7

I.1.2 أكاسيد الناقلة الشفافة من نوع n 7

I.2.1 أكاسيد الناقلة الشفافة من النوع P 7

I.3 بنية أكاسيد التوصيل الشفافة TCO 8

I.4 الخصائص الفيزيائية لأكاسيد التوصيل الشفافة..... 8

I.1.4.1 الخصائص الكهربائية لاكاسيد الموصلية TCO..... 8

I.1.1.4.1 عرض الشريط الممنوع لاكاسيد الموصلية TCO..... 8

I.2.1.4.1 الناقلية الكهربائية: $(\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$ La conductivité électrique σ 9

I.3.1.4.1 المقاومة السطحية: R_s La résistance surfacique..... 9

I.1.4.1.4 الحركة الكهربائية μ La mobilité électrique $(\text{cm}^2/\text{V.S})$ 9

I.2.4.1 الخصائص الضوئية ل TCO Les propriétés optique 11

I.2.4.1.1 النفاذية Transmission T 11

11RRéflexion الانعكاسية 2. 2.4.I
11AAbsorption الامتصاصية 3. 2.4.I
12Le coefficient d'absorption α معامل الإمتصاص 4. 2.4.I
12K معامل الخمود 5. 2.4.I
156.2.4.I. عامل الجودة
155.I. تطبيقات الاكاسيد الموصله الشفافة TCO
161.5.I الخلايا الشمسية
162.5.I الزجاج العازل حراريا
176.I أكسيد النيكل NiO
171.6.I عنصر النيكل Ni
182.6.I أكسيد النيكل NiO:
193.6.I الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل NiO
191.3.6.I الخصائص البنيوية
202.3.6.I الخصائص الكهربائية
213.3.6.I الخصائص الضوئية
224.6.I تطبيقات الطبقات الرقيقة لل NiO
236.5.I الخلاصة
24المراجع

الفصل الثاني: تقنيات و طرق ترسيب الطبقات الرقيقة

29II مقدمة
291.II تعريف الطبقات الرقيقة
302.II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة
301.2.II وسط سائل
30II.2.2 وسط غازي أو فراغ
303.II آليات نمو الطبقات الرقيقة
313.1.II مرحلة توضع الذرات
313.2.II مرحلة الالتحام
313.3.II مرحلة النمو

33	4.II ترسيب الطبقات الرقيقة.....
33	1.4.II الطرق الفيزيائية.....
33	1.1.4.II الترسيب الفيزيائي للطور البخاري (PVD).....
34	1.1.1.4.II التبخير تحت الفراغ.....
34	2.1.1.4.II الرش المهبطي.....
35	3.1.14.II الاقتلاع و الترسيب بأشعة الليزر.....
36	2.4.II الرش بالموجات فوق الصوتية.....
36	3.4.II الطرق الكيميائية.....
36	1.3.4.II تقنية المحلول الهلامي (SOL-GEL).....
37	1.3.4.II طريقة الغمس Dipcoating.....
37	1.3.4.II طريقة الطرد المركزي (Spin coating).....
38	2.3.4.II الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD).....
38	2.3.4.II لترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما PACVD.....
38	2.3.4.II الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض.....
39	2.3.4.II لترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي.....
40	3.3.4.II الرش الكيميائي الحراري Spray Pyrolysis.....
41	431.3.II مبدأ تقنية الرش الكيميائي الحراري (CSP).....
41	2.3.3.4.II إيجابيات طريقة الرش الكيميائي الحراري.....
41	3.3.3.4.II سلبيات طريقة الرش الكيميائي الحراري.....
38	9.II الخاتمة.....
42	المراجع.....

الفصل الثالث : طرق المعاينة و التركيب التجريبي

47III طرق المعاينة و التركيب التجريبي
47III مقدمة
47III 1 طرق المعاينة لتحديد الخصائص
47III 1.1 طرق تحديد الخصائص البنيوية
47III 1.1.1 انعراج الأشعة السينية DRX
48III 1.1.1.1 مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية
49III 1.1.1.2 جهاز الانعراج
50III 2.1 المعلومات البنيوية
50III 1.1.2 . 1 المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl})
50III 1.1.2 . 2 - عامل التشكيل Texture coefficient (Tc)
51III 1.1.2 . 3 - معدل الحجم الحبيبي Average grain size (D_{av})
51III 1.1.2 . 4 - عدد البلورات (N) Number of crystals
52III 1.1.3 تحديد الخصائص الضوئية
52III 1.3.1 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية
53III 1.1.3.2 تحديد معامل الامتصاص α
54III 1.3.3 تحديد الفاصل الطاقى (E_g)
III 1.3.4 تحديد طاقة أورباخ
	55
56III 3.1 الخصائص الكهربائية
56III 1.3.1 تقنية المسبار الثنائي (2Points)
57III 2.3.1 الناقلية الكهربائية
57 الخاتمة
58 قائمة المراجع

الفصل الرابع: تحضير الطبقات الرقيقة و تحديد خصائصها

62.....	IV مقدمة.....
62.....	IV1. منظومة الرش الكيميائي الحراري Spray Pyrolysis.....
62.....	IV2. التجربة.....
63.....	IV 1.2 الشروط التجريبية لتحضير طبقة رقيقة من NiO.....
63.....	2.2 تحضير الأغشية الرقيقة.....
63.....	IV 1. 2.2. طريقة تنظيف القواعد الزجاجية.....
64.....	IV 2.2.2. تحضير المحاليل.....
65.....	IV 3.2. ترسيب الطبقات الرقيقة.....
65.....	IV3. العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة.....
67.....	IV 4. قياس سمك الأغشية الرقيقة.....
67.....	IV5. تحديد خصائص الطبقات الرقيقة.....
67.....	IV1.5. القياسات البصرية.....
68.....	IV 1.1.5. النفاذية.....
70.....	IV 2.1.5. الإمتصاصية A.....
73.....	IV 4.1.5. ذبول طاقة أورباخ Eu.....
74.....	IV 5.1.5. طاقة أورباخ و فجوة الطاقة.....
75.....	IV 6.1.5. معامل الإنكسار (n).....
76.....	IV 7.1.5. معامل الخمود k.....
78.....	IV 2.5. القياسات الكهربائية.....
78.....	IV 1.2.5. المقاومة الكهربائية.....
78.....	IV 2.2.5. الناقلية الكهربائية.....
80.....	الخلاصة.....
81.....	قائمة المراجع.....
83.....	الخلاصة العامة.....
.....	الخاتمة.....

قائمة الأشكال

الصفحة	تسمية الشكل	الشكل
6	مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة (0°K) لكل من ناقل (a) شبه ناقل (b) عازل (c)	الشكل (1.I)
10	بنية عصابات الطاقة (a) TCO غير مطعم (b) TCO المطعم	الشكل (2.I)
12	طيف النفاذية والانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف	الشكل (3.I)
17	بعض تطبيقات أكاسيد التوصيل الشفافة	الشكل (4.I)
19	البنية البلورية لأكسيد النيكل	الشكل (5.I)
20	المسافة الشبكية بين المستويين	الشكل (6.I)
20	خلية NiO وفق الاتجاه (111)	الشكل (7.I)
21	الناقلية في أكسيد النيكل NiO	الشكل (8.I)
22	طيف النفاذية لطبقة من النيكل المؤكسد باختلاف درجة الحرارة منذ 2.5h	الشكل (9.I)
32	رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الطبقات	الشكل (1.II)
32	مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة	الشكل (2.II)
33	تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة	الشكل (3.II)
34	رسم تخطيطي لتقنية لتقنية التبخير في الفراغ	الشكل (4.II)
35	رسم تخطيطي لتقنية الرش المهبطي	الشكل (5.II)
35	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر	الشكل (6.II)
36	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الرش بالموجات فوق صوتية	الشكل (7.II)
37	مخطط لتقنية Sol-Gel بطريقة الغمس	الشكل (8.II)

38	مخطط لتقنية Sol-Gel بطريقة الطرد المركزي	الشكل (9.II)
39	مخطط يوضح طريقة CVD	الشكل (10.II)
40	مخطط يوضح منظومة الرش الكيميائي الحراري	الشكل (11.II)
40	حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المكونة	الشكل (12.II)
48	مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ	الشكل (1.III)
49	مخطط وظيفي لجهاز الانعراج	الشكل (2.III)
51	حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل	الشكل (4.III)
53	يوضح التمثيل التخطيبي لتحليل الطيفي في المجال الفوق البنفسجي و المرئي	الشكل (4.III)
53	طيف النفاذية لأكسيد النيكل بدلالة الطول الموجي	الشكل (5.III)
55	منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقى من خلال تغيرات $(\alpha \text{ } hv)$ وفقا لتغيرات (hv)	الشكل (6.III)
56	المخطط الكهربائي لنظام المسبار الثنائي	الشكل (7.III)
62	منظومة الرش الكيميائي الحراري التي تم استخدامها في الدراسة.	الشكل (1.IV)
65	صورة لمادة نيترات المائبة المستخدمة	الشكل (2.IV)
68	أطياف النفاذية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل كدالة للطول الموجي عند درجات حرارة مختلفة.	الشكل (3.IV)
69	طيف تغير النفاذية بتغير درجات الحرارة.	الشكل (4.IV)
70	طيف الإمتصاصية كدالة للطول الموجي عند درجات حرارة مختلفة.	الشكل (5.IV)
71	منحنيات توضح فجوة الطاقة لطبقات NiO عند درجات حرارة مختلفة.	الشكل (6.IV)
72	منحنى تغير قيم فجوة الطاقة بدلالة درجة الحرارة.	الشكل (7.IV)
73	منحنى يوضح طاقة أورباخ.	الشكل (8.IV)
74	يوضح قيم طاقة أورباخ بدلالة درجة الحرارة	الشكل (9.IV)

74	منحنى طاقة أورباخ و فجوة الطاقة.	الشكل (10.IV)
75	طيف معامل الإنكسار كدالة للطول الموجي	الشكل (11.IV)
76	القيم المتوسطة لمعامل الانكسار بدلالة درجة الحرارة	الشكل (12.IV)
76	منحنى يوضح تغير القيمة المتوسطة لمعامل الانكسار و سمك الطبقة بدلالة درجة الحرارة.	الشكل (13.IV)
77	منحنى معامل الخمود لطبقات (NiO) كدالة للطول الموجي.	الشكل (14.IV)
79	منحنى تغير المقاومة الكهربائية و الناقلية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل تبعا لتغيرات درجات الحرارة.	الشكل (15.IV)

قائمة الجداول

الصفحة	تسمية الجدول	الجدول
8	جدول يبين قيمة فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد	الجدول (1.I)
17	بعض الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل	الجدول (2.I)
69	قيم النفاذية لطبقات NiO عند درجات حرارة مختلفة	الجدول (1.IV)
72	يوضح قيم فجوة الطاقة لطبقات NiO بدلالة درجة الحرارة	الجدول (2.IV)
73	قيم طاقة أورباخ لطبقات NiO بدلالة درجة الحرارة	الجدول (3.IV)
75	القيم المتوسطة لمعامل الانكسار	الجدول (4.IV)
77	يوضح الخصائص البصرية المدروسة بدلالة درجة الحرارة	الجدول (5.IV)
79	نتائج الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل عند درجات حرارة مختلفة للمسند	الجدول (6.IV)

قائمة الرموز و الوحدات

الوحدة	المعنى	الرمز
eV	طاقة مستوى التوصيل	E_c
eV	طاقة مستوى التكافؤ	E_v
nm	سمك الغشاء	d
--	الامتصاصية	A
--	الانعكاسية	R
--	النفذية	T
cm^{-1}	معامل الامتصاص	α
J.s	ثابت بلانك	h
Hz	التردد	ν
eV	طاقة الفوتون	$h\nu$
eV	فجوة الطاقة	E_g
--	معامل أسي يعتمد على طبيعة الانتقال	r
m eV	طاقة ذبول أورباخ	E_U
--	عدد صحيح يسمى رتبة الحيود	n
degree	زاوية براغ	θ
A°	الطول الموجي	λ
A°	المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين	d_{hkl}
A°	ثابت الشبكة	a_0
A°	ثابت الشبكة	c_0
--	معاملات ميلر	hkl
nm	معدل الحجم الحبيبي	G
Radian	عرض المنحنى لمتصف الشدة العظمى (FWHM)	B
Ω	المقاومة السطحية للطبقة الرقيقة	R_{sh}
A°	طول موجة البلازما	R_{sh}/λ_p

A°	طول الموجي الأدنى للانعكاس	λ_p/λ_0
$C\ m^2/V.S$	الحركية الكهربائية	μ
$eV/m^2.s$	شدة الضوء النافذة	$T\Phi$
$eV/m^2.s$	شدة الضوء الواردة	0Φ
$eV/m^2.s$	شدة الضوء المنعكسة	$R\Phi$
--	الأكاسيد الناقلة الشفافة	TCO
--	عصابة النقل	BC
--	عصابة التكافؤ	BV
--	الترسيب الكيميائي للأبخرة	CVD
--	الترسيب الفيزيائي للأبخرة	PVD

المقدمة العامة

المقدمة العامة:

تلعب تكنولوجيا أشباه النواقل دورا بالغ الأهمية في حياتنا اليومية و يرجع ذلك إلى خواصها المميزة التي جعلتها واحدة من أهم المواد. و من أهم أشباه النواقل نذكر على وجه الخصوص الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تعد من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الطبقات الرقيقة ,حيث جذبت هذه الأخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية و بحثية نذكر منها: مجال الإلكترونيك,الإلكترونيات البصرية,و مجال البطاريات [1,2].

تعتمد الدراسات التي تقوم على أساس مواد الشبه الناقلة بصفة كبيرة على الأكاسيد الناقلة الشفافة و هذا بفضل خصائصها المميزة بالإضافة إلى قلة تكلفتها . و يعد أكسيد النيكل من ضمن الأكاسيد الشفافة الناقلة التي لقيت أهمية لدى الكثير من الباحثين و خاصة في السنوات الأخيرة و هذا بفضل خاصيته المزوجة لكونه يملك شفافية عالية في المجال المرئي بالإضافة إلى امتيازه بناقلية كهربائية جيدة [3], في سنة 2005 حضر كل من (Chen et al) طبقات (NiO) الرقيقة بطريقة التزديد المغناطيسي . إذ درست الخواص الكهربائية و البصرية للطبقات المحضرة و قد بينت النتائج أن المقاومة تزداد بزيادة قوة التزديد من (200W) بثبوت درجة حرارة القاعدة . و قد بينت تحليلات الأشعة السينية (DRX) أن الاتجاه المفضل للطبقات تغير من (111) إلى (200) [4]. في سنة 2011 حضر الباحث (Bakry and Mahmud) طبقات أكسيد النيكل المتبلورة و غير المتبلورة باستعمال طريقة التحلل الكيميائي الحراري ,إذ رسبت هذه الأغشية على قواعد من الزجاج و عند درجات حرارة مختلفة تراوحت ما بين $225-350^{\circ}\text{C}$, و قد تم فحص التركيب البوري لهذه الطبقات باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية (DRX) و مجهر القوة الذرية (AFM) , فعند درجة حرارة (225°C) كانت الطبقات عشوائية أما عند الدرجات الأعلى من (275°C) فكانت الطبقة متجانسة و ذات تركيب مكعب [5]. و في السنوات الأخيرة تركزت الأبحاث العلمية حول دراسة و تحضير الطبقات الرقيقة من الأكاسيد الناقلة الشفافة الثنائية و منها: (ZnO:Ni), ($\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$).

كما أن التوسعات الكبيرة في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كالتبقيات الرقيقة على اختلاف أنواع المواد و مواصفاتها أوجدت الحاجة الماسة إلى ظهور تقنيات تحضير تلائم خصائص تلك الطبقات و مجالات تطبيقاتها, لذا شهدت تقنية الترسيب تطورا كبيرا هي الأخرى فاستحدثت العديد من الطرق التي لم تكن معهودة كطريقة الرش الكيميائي الحراري التي

سيتم عرضها في هذا العمل كتكملة للأبحاث السابقة و هذا من أجل تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل و ذلك قصد دراسة الخصائص الكهربائية و الضوئية لهذه الطبقات و من هذا المنطلق يطرح التساؤل التالي ما مدى تأثير درجة الحرارة على خصائص هذه الطبقات؟ و لتحقيق هدف الدراسة سيتم عرض هذا العمل في أربعة فصول .

الفصل الأول سيتم التطرق فيه إلى عموميات حول الأكاسيد الشفافة الناقلة حيث تستهل الدراسة بمفهوم هذه المواد تليها دراسة الخصائص الكهربائية لها المتمثلة في الناقلية و عرض فاصلها الطاقى ,بالإضافة إلى معرفة طبيعة هذه المواد ,تتبعها دراسة الخصائص الضوئية المميزة لها .ثم نخصص الدراسة على أحد الأكاسيد الناقلة الشفافة المتمثلة في أكسيد النيكل ووصف خصائصه الفيزيائية المتمثلة في البنيوية ,الضوئية و الكهربائية ,و في الأخير ذكر بعض مجالات استخدامه.

أما بالنسبة للفصل الثاني فيدرس تقنيات ترسيب الأكاسيد الناقلة الشفافة و ذلك من خلال مفهوم الطبقة الرقيقة يليها مبدأ ترسيبها و آليات تشكيلها بالإضافة إلى الطرق التجريبية المستعملة في ترسيب الطبقات الرقيقة بداية من الطرق الفيزيائية التي سندرس فيها الترسيب الفيزيائي للأبخرة التي بدورها تتضمن تقنية التبخير في الفراغ و طريقة الرش المهبطي بالإضافة إلى تقنية الاقتلاع بالليزر ,وصولاً إلى الطرق الكيميائية التي نعقب فيها على تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة و طريقة المحلول الهلامي .و أخيراً المبدأ العام لتقنية الرش الكيميائي الحراري التي سنتعمدها في هذا العمل.

و يضم الفصل الثالث معرفة تقنيات المستعملة في تحديد خصائص الطبقات الرقيقة و طريقة الترسيب المستخدمة في عملنا.بداية ستكون عن الطرق المستعملة لمعرفة مميزات الطبقات الرقيقة التي نستعملها بانعراج الأشعة السينية على هذه الطبقات لمعرفة خصائصها البنيوية يليها التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية لوصف خصائصها الضوئية و أخيراً جهاز المسبار الثنائي ليعطينا فكرة عن خصائصها الكهربائية .

أما الفصل الرابع فيتضمن التركيب التجريبي لهذه التقنية بالإضافة إلى الدراسة التجريبية لتحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل و تحديد الفاصل الطاقى لهذه الطبقات ,النفاذية ,الامتصاصية ,طاقة أورياخ و يندرج ذلك ضمن الخصائص الضوئية و في الأخير تحديد الخصائص الكهربائية التي تتجسد في المقاومة الكهربائية و المقاومة السطحية و الناقلية لهذه الطبقات.هذه الدراسة تتم عند درجات حرارة مختلفة للمسند.

المراجع:

[1] م.بن خالدي ,دراسة بعض الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة من أكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ,مجلة الهندسة و التكنولوجيا ,الحجم 30,العدد.6, 2012.

[2] P. **Siciliano**, Preparation characterization and applications of thin films for gas sensorsprepared by cheap chemical method Sensors and Actuators B:chemical, Vol. 70,N°.1, p153-164.2000 .

[3] J. M. **Burst**, Permittivity-Engineered Transparent Conducting Tin Oxide Thin Films: FromDeposition To Photovoltaic Applications, thèse de doctorate, 2010.

[4] H. L. **Chen**, Y. M. **Lu**, and W. S. **Hwang**, “Characterization of sputtered NiO thin films”, Surface & Coatings Technology, vol. 198, pp. 138-142, (2005).

[5] A. M. **Bakry** and S. A. **Mahmud**, "Effect of substrate Temperature on the optical dispersion of sprayed Nickel oxide thin films", Saudi International Electronics, Communications and Photonics Conference (SIECPC), Riyadh, pp. 1-7, (2011).

الفصل الأول:

عموميات حول الأكاسيد الناقلة

الشفافة

I. الأكاسيد الناقلة الشفافة:

مقدمة:

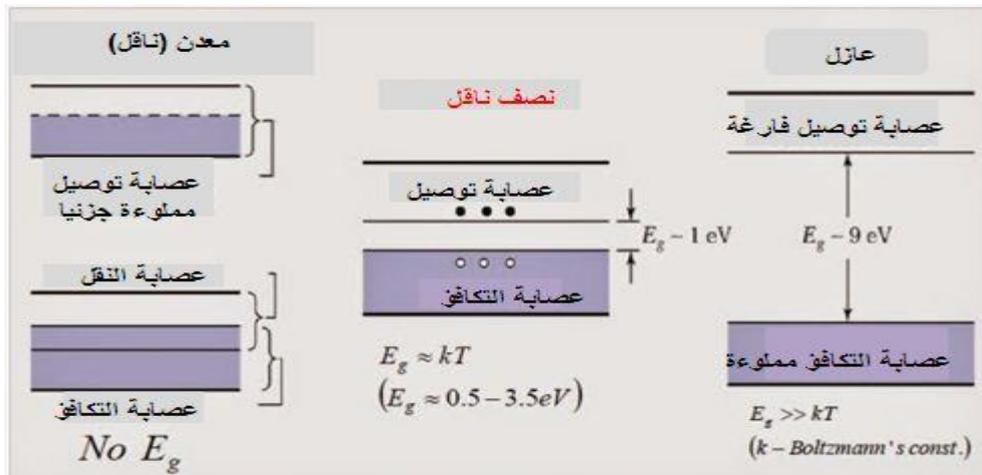
يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة ، أو طبقات عديدة (Layers) من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرومتر واحد ، أو عدة نانومترات ، ولأنها رقيقة ، وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل الزجاج ، أو السليكون ، أو بعض الأملاح ، أو البوليمرات ، تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوافرة في تراكيب المواد الأخرى، فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحنتها تركيباً فيزيائياً فريداً يضاهي تركيب أحادية البلورة أحياناً ، ويفوقها أحياناً أخرى ، وتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (Bulk) ، وتعد إمكانية تحضير أكثر المواد الصلبة على هيئة أغشية رقيقة إحدى التقنيات المهمة للحصول على صفات جديدة للمواد التي يصعب مشاهدتها وتحسسها عندما تكون بشكلها الكتلي الطبيعي ، بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منتصف القرن التاسع عشر ، ففي العام 1852 توصل كلاً من بنزنوگروف Bunsen and Grove إلى تحضير أغشية رقيقة باستخدام تقنية التفاعل الكيميائي Chemicalreaction وكذلك بتقنية التريذ بالتفريغ التوهجي Glow-dischargesputtering ، ولقد مرت تقنية الأغشية الرقيقة بمراحل تطور سريعة نتيجة لتمييزها بخصائص أساسية مثل الدقة والتقلص في الحجم ، فعلى مر السنين طور العلماء تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة وصولاً إلى تقنية التبخير الثنائي (المشترك) في الفراغ والتي تم اكتشافها من قبل العالم هوگارت Hogarth العام 1968 [1] .

ساهمت تقنية الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية ، وللأغشية الرقيقة أهمية صناعية وتكنولوجية كبيرة فهي تدخل في تطبيقات التقنية الحديثة مثل صناعة الخلايا الشمسية وفي مجالات الأقمار الصناعية والاتصالات وكواشف الأشعة الكهرومغناطيسية وفي ليزرات أشباه الموصلات كما تستخدم كمتسعات وثنائيات ومقاومات في الدوائر الكهربائية هذا فضلاً عن استخدامها في دوائر الفتح والغلق والذاكرة وكمرشحات ومرايا عالية الكفاءة إلى غير ذلك من الاستخدامات الواسعة .

وفي التطبيقات البصرية تم استخدام الأغشية الرقيقة عام 1912 في عمل بعض المرايا من تبخير المعادن مثل الفضة والألومنيوم كما استخدمت أغشية الذهب في عملية انعكاس الإشعاع فضلاً عن استخدامها في صناعة المرشحات (Interference-Filters) والطلاءات العاكسة المضادة للانعكاس anti reflective coatings و Reflective and () والمرشحات القطعية (Edgefilter) [3,2,1].

1.I. تعريف أكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO هي اختصار ل Oxyde Transparent Conducteurs حيث اكتشفت في بداية القرن العشرين من طرف العالم BADEKER سنة 1907. حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم CdO. حيث كانت هذه أول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد للبحث. أدت هذه الاكتشافات إلى ظهور العديد من مواد TCO [4]. هذه الأخيرة عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين أي أنها أشباه موصلات أو أكسيدية مثل ZnO, SnO_2, In_2O_3, NiO في TCO. تكون حزمة التوصيل مليئة بالالكترونات الحرة بسبب فراغات الأوكسجين Oxygène vacanciers الناتجة عن عدم التكافؤ الجزئي non-stoichiomet [5]. كما تتميز بارتفاع توصيلتها و نفاذيتها البصرية الشفافة, و لها فجوة واسعة و مباشرة, كما نجد أن مستوى فيرمي قريب من عصابة النقل BC. كما تملك شفافية عالية في الأطوال الموجية المرئية nm $400 < \lambda < 800$ و ناقلة كهربائية عالية تقارب ناقلة المعادن [6].



الشكل (1.I): مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة (0°K) لكل من ناقل (a) شبه ناقل (b) عازل (c) [7]

2.1. أنواع أكاسيد الناقلة الشفافة :

يوجد نوعان من الأكاسيد الناقلة الشفافة أكاسيد من نوع n و أكاسيد من نوع p

1.2.1. أكاسيد ناقلة شفافة من النوع n:

الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO من نوع n هي أكاسيد التي تملك أغلبية حوامل الشحنة هي الالكترونات سالبة , اغلب الأكاسيد المعروفة من نوع n بالتالي هي الأكثر شيوعا في التطبيقات العملية .وجود المانحات الخارجية يولد الالكترونات الحرة الناتجة عن التوصيل من نوع n , تاريخيا أجريت معظم الأبحاث بمساعدة أنصاف النواقل من نوع n التي تشمل تطوير الطبقات الرقيقة للأكاسيد مثل أقطاب الشفافة .TCO الأكثر تأثيرا من نوع n هو L'TO, بفضل الخصائص الكهربائية و الاهتمام البصري. هنالك زيادة مستمرة في الطلب للاستخدام التجاري مما يؤدي لزيادة سعره , هناك جهود مبذولة لتطوير مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة أخرى لحل هذه المشكلة . حاليا بمقاومة 2-3 eV . امتصاصية تحت 85% في مجال مرئي و يتم الحصول على اوكسيد الزنك ألمنيوم و أكسيد الزنك غالسيوم [8].

2.2.1. أكاسيد الناقلة الشفافة من النوع P:

أكاسيد الناقلة الشفافة TCO من نوع P لديه العديد من التطبيقات لكن هذا الأخير لا يقتصر على الأقطاب كهربائية شفافة في شاشات العرض المسطحة و الخلايا الشمسية . حاليا من اجل تطبيقات لمختلف الأجهزة فانه من الأهمية وضع اختلاف جديد TCO من نوع P مع الخصائص البصرية و الكهربائية الأعلى , في TCO من نوع P أغلبية حوامل الشحنات هي ثقوب موجبة .

تحضير TCO من نوع P تحتاج لمستويات اقل قليلا من عصابة التكافؤ , موضوع TCO من نوع P هو مجال جديد في تكنولوجيا TCO. و قد تم العمل المكثف في أواخر العشر سنوات لتصنيع TCO جديد من نوع p بواسطة تقنيات الترسيب المختلفة .العديد من الدراسات أدت لفهم الجيد لبنية الخصائص الضوئية و الكهربائية ل TCO من نوع p.

الناقلة من نوع p للمواد TCO يمكن أن تحدد بواسطة قياس معامل هول [9] HALL Seebeck.

3.I. بنية أكاسيد الناقلة الشفافة TCO:

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي مركبات ثنائية أو ثلاثية، تحتوي على واحد أو اثنين من العناصر المعدنية، و هي عبارة أيضا على أشباه نواقل منحطة حيث يقع مستوى فيرمي في عصابة التكافؤ بفجوة طاقة تساوي أو تفوق 3 eV تكون جيدة الناقلة في حدود $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ بالإضافة إلى شفافية عالية % 80، المجال المرئي أي معامل الإخماد يقارب 0.0001 [10].

4.I. الخصائص الفيزيائية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

1.4.I. الخصائص الكهربائية ل TCO:

بدأ الاهتمام بدراسة الخصائص الكهربائية لأكاسيد الناقلة الشفافة منذ سنة 1970 [11]، حيث تصنف الأكاسيد على حسب الخواص الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفجوة طاقة كبيرة نسبيا.

1.1.4.I. عرض الشريط الممنوع لأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO la bande interdite):

تميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بشريط عرض ممنوع (فجوة طاقة) تتغير من 3eV إلى حوالي 5 eV يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها: نوع مركبات المحلول و كذلك طريقة الترسيب و الشروط التجريبية للترسيب , الجدول (1.I) يوضح بعض أكاسيد الناقلة الشفافة مرفقة بقيمة الفجوة.

جدول (1.I): جدول يبين قيمة فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد. [12].

الأكاسيد الناقلة الشفافة	عرض الشريط الممنوع (eV)
Sn ₂ O ₂	3.6–4.2
ZnO	3.2–3.3
ITO	4.2
ZTO	>3
TiO ₂	3–3.2

2.1.4.I. الناقلية الكهربائية: σ ($\Omega \cdot \text{Cm}^{-1}$) La conductivité électrique

يرمز للناقلية الكهربائية بالرمز σ وحدتها ($\Omega \cdot \text{Cm}^{-1}$) حيث يعبر عن الناقلية في حالة أشباه النواقل بالعلاقة (1.I) [12]:

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

حيث σ : الناقلية الكهربائية. n : تركيز حوامل الشحنة. q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

❖ المقاومة السطحية: R_s La résistance surfacique

تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة, ويتم تعريف أحد خواصها الكهربائية المهمة و هي المقاومة السطحية, يعبر عنها عن طريق النسبة بين المقاومة على سمك الغشاء يرمز لها ب R_s وحدتها هي Ω [13].

$$R_s = 1/\sigma d \quad (2.I)$$

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

❖ الحركة الكهربائية La mobilité électrique ($\text{Cm}^2/\text{V.S}$) μ :

حركية حاملات الشحنة (إلكترونات - ثقوب) هي عامل مهم و مؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي, بحيث الزيادة في هذا العامل تؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفاف. الحركة تعتمد أساسا على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة, في الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركة نتيجة التصادم بالتالي تنقص الناقلية معها [13].

كما ذكرنا, الحركة عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة و تعرف الحركة بالعلاقة (3.I) [12].

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_f} \quad (3.I)$$

بحيث: q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون, τ : (زمن الاسترخاء) الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون.

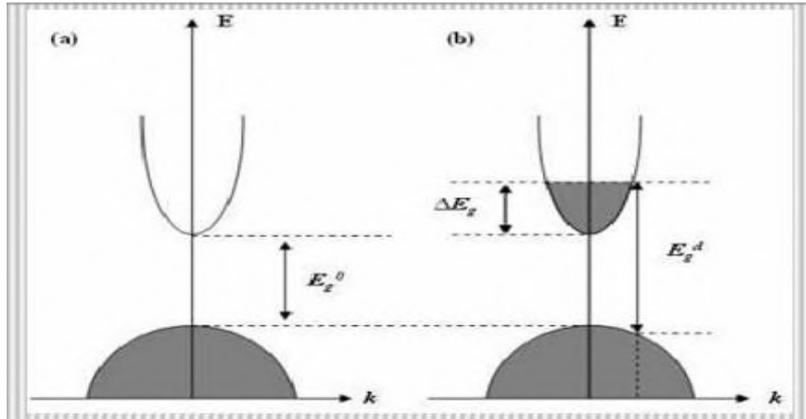
m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون, V_f : سرعة فرمي للإلكترون, l : المسار المتوسط الحر بين تصادمين.

للحصول على مادة ناقلة يستوجب الوصول إلى تركيز معين لحوامل الشحنة يعرف بالتركيز الحرج يرمز له ب n_c تحت هذا التركيز يمكن اعتبار المادة عازلة أما فوقه تصنف ناقلة و يعطى n_c حسب معيار Mott الموضح في العلاقة (4.I)[14]:

$$n_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25 \quad (4.I)$$

حيث a_0^* : نصف قطر بور الفعال للمادة .

تتعلق الحاملات المشغولة الأكثر تزودا بالطاقة بتركيز الحوامل يمكن أن تكون بنية عصابة أكاسيد التوصيل الشفافة TCO مفرقة لبنية عصابة القطع المكافئ كما هو موضح في الشكل (2.I) أين تمثل الأجزاء الرمادية الحالات المشغولة . حينما يكون الحد الأقصى BV و الحد الأدنى BC متموقعين في نفس القيمة ($k=0$) فشبه الناقل موصوف بشبه ناقل ذو فجوة مباشرة .



الشكل (2.I): بنية عصابات الطاقة (a) TCO غير مطعم (b) TCO المطعم [15].

حيث E_g^0 فجوة الطاقة الذاتية, E_g^d قيمة فجوة الطاقة بعد التطعيم.

2.4.I. الخصائص الضوئية ل TCOs : TCOs propriétés optique

تتمثل الخصائص الضوئية في ثلاثة ظواهر أساسية تجاه الأمواج الضوئية و هي الانعكاس، الانكسار و النفاذ بحيث تتمثل

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

❖ النفاذية T Transmission :

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

$$T_{\%} = 100 \cdot T \quad \text{و} \quad T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \quad (6.I)$$

❖ الانعكاسية R Réflexion :

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

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

❖ الامتصاصية A Absorption :

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

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

بالإضافة إلى أن :

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

و أيضا

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

و منه نجد:

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

❖ معامل الامتصاص α Le coefficient d'absorption :

من أجل تحديد هذا المعامل نستخدم علاقة بيير لامبيرت Beer-Lambert التي تربط معامل الامتصاص مع R و

[16]T

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

α :معامل الامتصاص, R :معامل الانعكاس, d :سمك الغشاء

❖ معامل الخمود K :

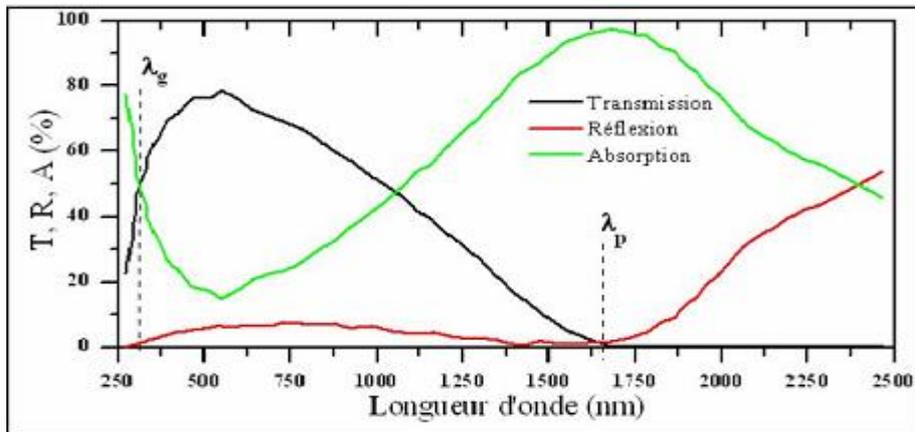
يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة في المادة في المادة أي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية ,أي الفقدان من الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة و المادة و غيرها من العوامل التي تسبب الفقدان في طاقة الموجة ,و يمكن حساب معامل

الخمود بالعلاقة التالية [17] :

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (12.I)$$

و يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار

$$N = n + iK \quad (13.I)$$



الشكل (3-I): طيف النفاذية والانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف [18]

هذا المنحنى من أعمال E.Elangovan و مساعديه [19], يظهر أن طيف الانعكاس و النفاذية لهذا الاوكسيد محدودان بواسطة طولي موجة λ_g , λ_p بحيث أن الأخير تكون عند قيمة النفاذية للطبقة الرقيقة للأوكسيد المدروس دنيا , يمكن تسمية هذا المجال $[\lambda_g , \lambda_p]$ بالنافذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة.

المجال $\lambda < \lambda_g$: يمثل هذا المجال مجال أطوال الأمواج الفوق بنفسجية , تكون طاقة فوتونات هذه الأطوال الموجية أكبر أو مساوية لمقدار الطاقة للأكاسيد (مجال امتصاصه) فتمتصها الالكترونات عصابة التكافؤ و تستغلها للانتقال إلى عصابة النقل.

بما أن الاكاسيد الناقلة الشفافة تمثل فاصل طاقي (شريط ممنوع) بين 3 و 4 eV نجد أن هذا المجال من الفاصل الطاقوي معلق بالفوتونات ذات أطوال الأمواج في المجال [400nm-300nm]. عندما تمتص هذه الفوتونات تقوم طاقتها بتحفيز انتقال الالكترونات لعصابة النقل, في هذا المجال الأطوال الأمواج يمكن تحديد قيمة فجوة الطاقة E_g و ذلك عن طريق استخدام التمثيل البياني للعلاقة (14.I) و ذلك في مجال أطوال الأمواج المعتبر سابقا.

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

حيث:

α : معامل الامتصاص, h : ثابت بلانك, ν : تواتر موجة الضوء, E_g : الفاصل الطاقي

في 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 [19] .

هذا المجال الأكسيد الناقل الشفاف بعد 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 للاكترون الحر [20] و التي تعتبر الالكترونات الحرة كبلازما الالكترونية مهترة بالتواتر (التردد) ν_p و المرتبط بالطول الموجي λ_p الذي يعبر عنه بالمعادلة (15 .I) [19].

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

λ : الطول الموجي الذي تكون من أجله قيمة الانعكاس دنيا, ϵ : السماحية الكهربائية.

الزيادة في الامتصاص عند الطول الموجي λ_p من طرف طبقة الأكسيد المرسبة نتيجة الإلكترونات الحرة تردد البلازما ν بدلالة تركيز الإلكترونات الحرة N_e كذلك السماحية الخاصة بالمادة (الأكسيد الناقل الشفاف) ϵ_1 , بالإضافة إلى سماحية الفراغ ϵ_0 وأخيرا الكتلة الفعالة للإلكترون m^* يعطي من الشكل في المعادلة [19].

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

N_e : تركيز الإلكترونات الحرة , ϵ_0 : السماحية الكهربائية الخاصة بالمادة , $\epsilon_0 \epsilon_1$: السماحية الكهربائية في الفراغ , m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

العلاقة بين الطول الموجي λ_p وتواتر البلازما ν كالتالي [19].

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

حيث أن:

c : سرعة الضوء في الفراغ.

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

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

تتغير قيم k و n وفقا للمدى ضوء الطيف.

إذا كان $\nu > \nu_p$ أو $\lambda > \lambda_p$ فإن الجزء التخيلي ل ϵ يصبح كبير و الجزء الحقيقي يكون سالب, هذا يعطي معامل انكسار عالي.

إذا كان $v < p$ أو $\lambda < \lambda_p$ في هذه الحالة الجزء التخيلي ل ϵ يؤول إلى الصفر بالإضافة إلى امتصاص من قبل TCO يكون ضعيفا و يعطي هنا معامل الانكسار بالعلاقة (19.I):

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

حيث:

ϵ_{∞} : سماحية في التردد عالي. w_p و w : هما نبضات البلازما و ذلك لطول موجي معين [20].

❖ 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 [22,21].

يمثل هذا المعامل العلاقة بين الخصائص الضوئية و الكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف,و يعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة في المجال المرئي (400 nm و 800nm) على المقاومة السطحية (و تسمى المقاومة المربعة) لطبقة الأكسيد الناقل الشفاف و يعطي بوحدة⁻¹ [19].

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

5.I تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة TCO :

نظرا للخصائص الكهربائية و البصرية الجيدة التي تمتاز بها الاكاسيد الناقلة الشفافة (نفاذية بصرية عالية في المدى المرئي, نصف ناقل من نوع n أو p , بالإضافة إلى ناقلية عالية)حيث منحتها هذه المميزات العديد من التطبيقات فتتنوع مجالات استخدامها حيث تستخدم في الخلايا الشمسية, كزجاج للعزل الحراري ,محسسات الغاز... إلخ

• الخلايا الشمسية:

يعتمد مبدأ الخلية الشمسية على تحويل الطاقة الضوئية الصادرة من الفوتونات إلى طاقة كهربائية بحيث إذا كانت طاقة الفوتونات التي اجتازت مادة النصف الناقل أقل من قيمة الفاصل الطاقي في هذه الحالة لا تمتص. وبالتالي يكون الوسط شفاف و في حالة طاقة الفوتون أكبر أو مساوية للفاصل الطاقي فإن الفوتونات تمتص من قبل المادة و تساهم في نقل الطاقة إلى الإلكترون لينتقل من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل. و بمجرد تشكيل الإلكترونات يعمل الحقل الكهربائي الدائم على فصل الإلكترونات عن الثقوب لجذب الإلكترونات إلى أقطاب التجميع و غالبا يتولد هذا الحقل قبل وصلة مكونة من نصف ناقلين ذو طبيعة مختلفة، أو عن طريق الحاجز الكموني بين معدن و نصف ناقل أو بين نصف ناقلين مختلفين في كثافة حاملات الشحنة.

تتكون الخلايا الشمسية من طبقة رقيقة من السليسيوم مترسبة عليها طبقة أخرى من أكسيد شفاف ناقل من نوع n أو p بحيث يسمح السليسيوم بتحويل الإلكترونات إلى فوتونات بالإضافة إلى ذلك تلعب الأكاسيد الناقلة الشفافة دور مهم في نقل الإلكترونات نحو القطب من أجل السماح بتجميع و نقل الإشارة الكهربائية الناتجة من قبل السليسيوم و لاستخدام هذا النوع من التطبيق, يجب أن تملك الطبقات الرقيقة نفاذية بصرية عالية متوافقة مع ناقلة كهربائية أقوى ما يمكن [23].

• الزجاج العازل حراريا :

استخدمت الأكاسيد الناقلة الشفافة في صناعة و تحسين زجاج يعمل على عزل الحرارة, و في الواقع تملك هذه المواد نفاذية بصرية عالية في المجال المرئي 90% و انعكاس للأشعة تحت الحمراء تسمح بتحقيق نوافذ عالية النفاذية بالإضافة إلى تميزها بحاجز حراري يعمل على عكس أشعة تحت الحمراء للحد من التبادل الحراري مع الخارج, و تتجلى أهمية استخدام طبقات رقيقة من الأكاسيد الناقلة الشفافة عادة من أجل انعكاس الحرارة. [24]



الشكل (4.I): بعض تطبيقات أكاسيد التوصيل الشفافة [25].

6.I. أكسيد النيكل NiO:

1.6.I. عنصر النيكل Ni:

النيكل هو عنصر انتقالي ينتمي للمجموعة VIII-B من الجدول الدوري للعناصر الكيميائية، ذو العدد الذري 28 و رمزه Ni و هو بلور صلب له كتلة مولية 58.69 g/cm^3 . نقطة انصهاره 2730°C كثافته 8.9 g/cm^3 , غير قابل للذوبان في الماء. [26]. له لون أبيض فضي و هو مادة ذات مغنطة حديدية تصل إلى 355°C لا تتجاوز درجة حرارة كيري. كما لديه ناقلية جيدة للحرارة و الكهرباء.

الجدول (2.I): بعض الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل [27,26]

العنصر	Ni
البنية الإلكترونية في الحالة العادية	$[\text{Ar}]3d^84s^2$
العدد الذري Z	28
وفرتة في الأرض (ppm)	80
المقاومة الكهربائية عند 20°C ($\mu\Omega/\text{cm}$)	6,9
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	8,90

90,9	الموصلية الحرارية من $100-0^{\circ}\text{C}$ ($\text{W}/(\text{m.k})$)
1455	درجة الإنصهار ($^{\circ}\text{C}$)
2730	درجة الغليان ($^{\circ}\text{C}$)
0.124	شعاع المعدني (nm)

2.6.I أكسيد النيكل NiO:

مادة شبه ناقلة (عازلة عند درجة حرارة الغرفة) مركبة من المجموعة (II-VI) من الجدول الدوري [28]. يتألف من أربعة أعداد للأكسدة مختلفة: (0), (+2), (+3), و (+4) والتي هي بالترتيب: Ni, Ni^{+2} , Ni^{+3} , و Ni^{+4} [29]. يمكن الحصول على أكسيد النيكل NiO على شكل مسحوق أخضر أو أسود ذو كثافة $6.67\text{g}/\text{cm}^3$ ووزن جزيئي $8.4287\text{g}/\text{mol}$ و درجة انصهار 1984°C . و له مغنطة حديدية مضادة, له مقاومة ($106\ \Omega$) يملك فجوة طاقة عريضة و مباشرة تقدر ب ($3,4-4\text{eV}$) [30] و المهمة جدا بسبب استقرارها الكيميائي الممتاز بالإضافة إلى ما تمتاز به من خصائص بصرية و كهربائية و مغناطيسية, و هو من المواد التي تغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها. يعد من أحد المواد الالكترونية المهمة بعد أكسيد التنغستين, وله توصيل من النوع (p-type) [32,31]. و من أكاسيده (Ni_2O_3) و يسمى أكسيد النيكل الأسود و يكون صلبا بلوريا و نقطة انصهاره (60°C) و يستخدم في تصنيع أملاح النيكل و محفزات النيكل.

3.6.I. الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل NiO :

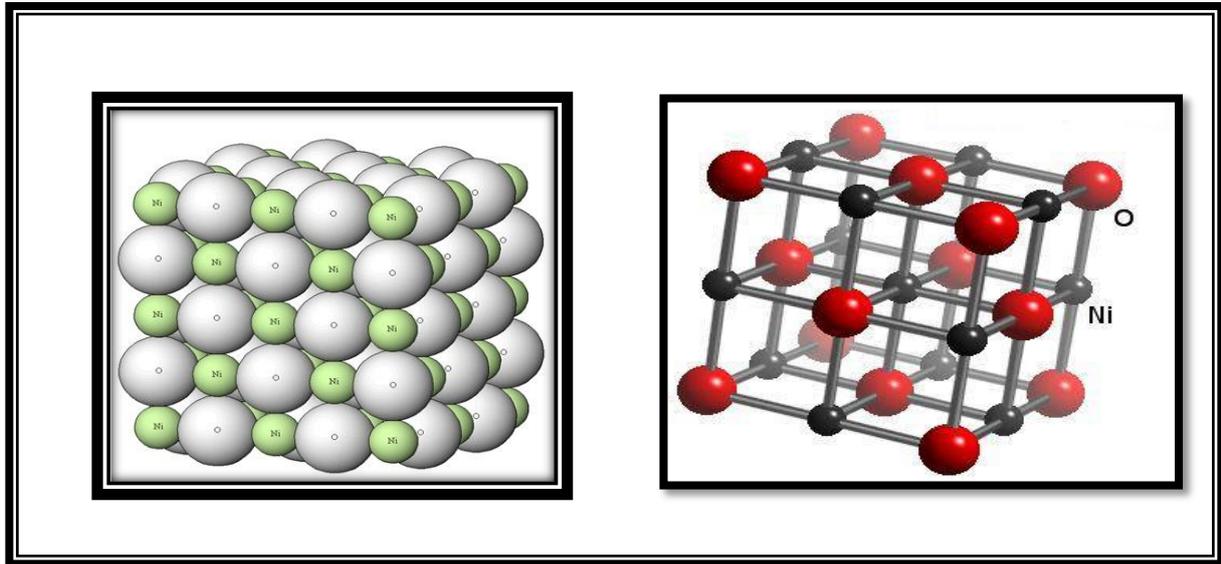
1.3.6.I. الخصائص البنيوية :

أكسيد النيكل هو نصف ناقل له بنية مكعبة ممرزة الوجوه من نوع الحجر الصخري (NaCl), الشكل (5.I) , مجموعته في الفضاء Fm3m . و معامل الشبكة $a=4,1769$, 18 % أكبر من ذلك النيكل المعدني NiO [33].

أكسيد النيكل غالبا يكون غير متكافئ , عدم التكافؤ يرافقه التغير في اللون من اخضر إلى الأسود بسبب وجود

Ni^{+3} الناتجة عن الوظائف الشاغرة ل Ni , هذا يؤدي إلى ناقلية من نوع P [34].

الشبكة الفرعية للأوكسجين و الشبكة الفرعية للنيكل هما مكعبان ممرزا الأوجه كما نراه في الشكل (5.I). المستوي (100) هو مستوي المختلط مشكل من 50% من النيكل و 50% من الأوكسجين. الوجه (100) غير قطبي إذن هو مستقر , المستويات (111) هي بالتناوب Ni, Ni, O نقي, الوجه (111) هو وجه قطبي إذن هو غير مستقر .

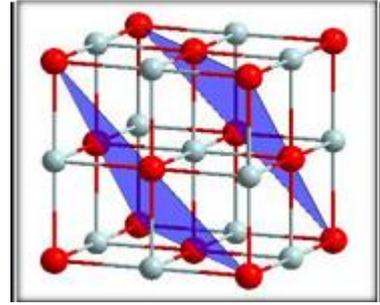
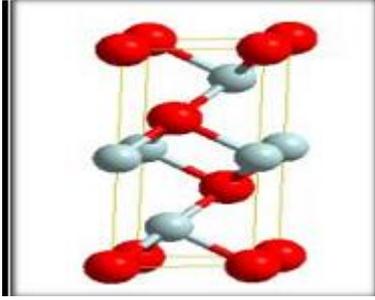


الشكل (5.I): البنية البلورية لأكسيد النيكل [36]

البلور NiO الموجه وفق المستوي (111) تراكم مستويات مكونة فقط من الايونات من جهة و كاتيونات من

جهة أخرى . المسافة بين عناصر الشبكة هي 0.12 nm بين مستويين من طبيعة مختلفة 0.241 nm أي الضعف بين

مستويين نفس الطبيعة, شكل (6.I). الخلية المرتبطة بالوجه (111) لديها تناظر سداسي من أجل ثوابت الشبكة
 (7.I) الشكل $c=0.72119 \text{ nm}$ و $a=b=0.2947 \text{ nm}$



الشكل(7.I): خلية NiO وفق الاتجاه(111) [36].

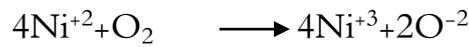
الشكل(6.I): المسافة الشبكية بين المستويين

(111) من نفس الطبيعة [36].

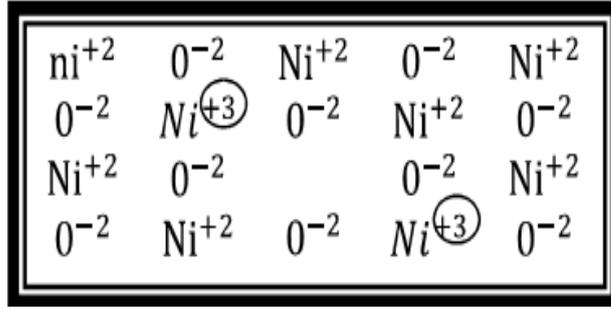
تحتل ذرات الأكسجين القمة, ذرتين آخريين من الأكسجين تتموضع داخل الخلية. وسط منتصف الحواف حسب الاتجاه C تحتلها ذرات النيكل, ذرتين آخريتين من النيكل تتموضع داخل الخلية هذه الخلية تحوي ثلاث ذرات من الأكسجين و ثلاث من النيكل [35].

2.3.6.I الخصائص الكهربائية:

الطبقة الرقيقة الأولى للاكاسيد الناقلة الشفافة الموصلية (TCO), من النوع P هي ل NiO, التخصيب بالأكسجين ينتج عنه بالقياس المتكافئ التفاعل الآتي:



إدخال جزيء من الأكسيد في شبكة NiO على شكل أيون O^{-2} يؤدي إلى ظهور 4 أيونات Ni^{+3} تحتوي على فائض من الشحنات الموجبة. مما يشكل في الواقع ثقب موجب هجرته في الشبكة هي المسؤولة عن الناقلية الظاهرة. هذا يثبت مصطلح الناقلية P (الموجبة) أو هجرة الثقوب أين هجرة الثقوب تتم باتجاه معاكس لهجرة الالكترونات.



الشكل (8.I):الناقلية في أكسيد النيكل [36]NiO

أحادي أكسيد النيكل هو مادة نصف ناقلة من نوع P مع فجوة ممنوعة عريضة بتمدد 3.6 eV إلى 4 eV

[37]. ينتمي إلى أكاسيد المعادن ذات الانتقال 3d و هو أيضا عازل مضاد للمغناطيسية الحديدية أوريبتالات 3d المملوءة

جزئيا .من غير الممكن جعل بلورات NiO متكافئة ,فهي تتواجد بصورة ناقصة في المعادن (فائض الأكسجين) بالمقارنة

مع التركيبة المتكافئة [38].

I.3.3.6 الخصائص الضوئية:

المركب NiO هو شبه ناقل شفاف للأشعة فوق بنفسجية UV و المرئية و تحت الحمراء القريبة [38].العصابة

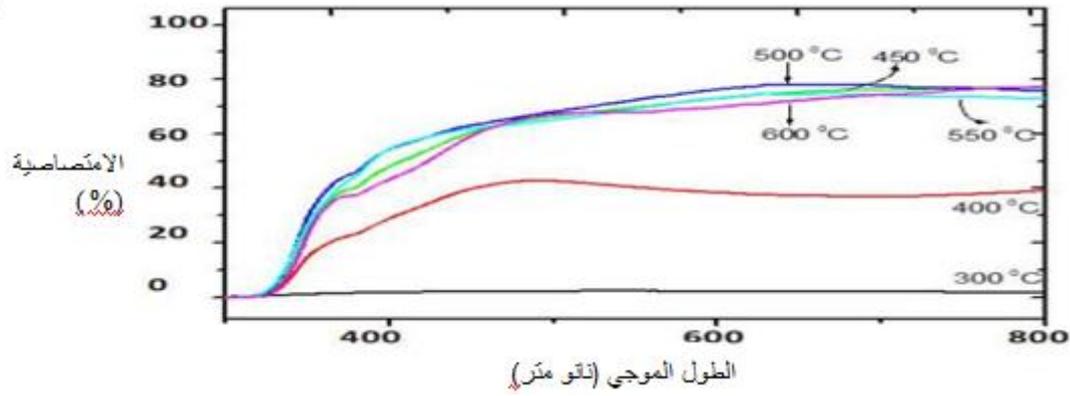
البصرية الممنوعة قدرت بحوالي 4eV و معامل الانكسار 2.33 فوتونات الطاقة 2eV.

R. Roth و A.Venter, الشكل (9.I) وجدوا أن النفاذية للضوء فوق البنفسجي UV و المرئي من خلال الطبقة

الرقيقة من Ni المؤكسد يتعلق بشكل كبير على درجة الحرارة و مدة الأكسدة.

كما لاحظوا أن النفاذية ليست لها دلالة عند 350 °C. غير أن بالنسبة لطبقات Ni تتأكسد لمدة 2.5 h على

حرارة 450 °C و تبلغ كحد أقصى من 70% إلى 80% في مجال الطول الموجي من 500-1000 nm.



الشكل (9.I): طيف النفاذية لطبقة من النيكل المؤكسد باختلاف درجة الحرارة منذ 2.5h [38].

4.6.I تطبيقات الطبقات الرقيقة للNiO: يستخدم أكسيد النيكل في كثير من التطبيقات أهمها:

- 1- مفيدة في تكنولوجيا النوافذ الذكية و المتحسسات و الأجزاء المهمة التي تدخل في تصنيع الليزر و المرشحات و الطلاءات غير العاكسة.
- 2- في صناعة الخزف الكهربائية مثل الترمستورات.
- 3- في اصبع النظارات و الخزف و التزجيج.
- 4- تدخل في صناعة الأقطاب كهربائية في الأجهزة البصرية و الالكترونية.
- 5- في إنتاج السبائك و صناعة السيراميك , و قد فاز العالم الفيزيائي (شارل أدورا غيوم) في جائزة نوبل لعام 1920 لدوره في إنتاج سبائك النيكل الصلب.
- 6- في بطارية نيكل الحديد و المعروفة أيضا ببطارية أديسون و هي مكونة من خلايا الوقود و الكثير من أملاح النيكل و المواد المحفزة , و قد تم في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن.
- 7- يتفاعل مع الأحماض ليكون الأملاح و المركبات الأخرى مثل (سولفات النيكل) لطلي الاقطاب الكهربائية.
- 8- يشوب الذهب ب (NiO) لاستخدامه في عملية الطلاء الكهربائي كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهرو بصرية.

الخلاصة:

تم التطرق في هذا الفصل و لو بشكل مختصر على الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تعتبر من أنصاف النواقل المنحلة من نوع n عموما و التي تملك فاصل طاقي يتراوح ما بين 3.6 و 4.3 eV بالإضافة إلى تميز هذه المواد بشفافية عالية بمعدل 85% حيث اقتصت الدراسة على أكسيد النيكل و خصائصه الفيزيائية الممثلة في البنيوية,الضوئية و الكهربائية مع ذكر بعض تطبيقاته التي تعتمد على تقنيات ترسيبه على شكل طبقات رقيقة التي ستكون محل الدراسة في الفصل القادم.

قائمة المراجع :

- [1] **K.L.Chopra**, "Thin Films Phenomena", McGraw – Hill Book Company, New York, (1969).
- [2] **S.M.Sze**, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley and Sons Inc. (1969).
- [3] **M. Shur**, "Physics of Semiconductor Devices", Prentice – Hall of India Private Ltd., New Delhi, (1995) .
- [4] **H.M. Smith** and **A.F.Turner**, "Pulse Laser Deposition -Versatile Thin Film Technique" Appl.Optic. ,Vol. 4 , p. 147, (1965) .
- [5] **F. J. YUSTA, M. L. HITCHMAN** and **S. H. SHAMLIAN**, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications" , J. Mater. Chem., vol7, p1421, (1997
- [6] **Meriem BOUHENNI** "Structural and opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis (hom mad). for the Degree of Master.
- [7] <http://www.slideshare.net/mobile/munthear/ss-448909>
- [8] **Afzal.Khan**, Thèse de Doctora ,Synthèse de Cuprate de Strontium ($Sr\ Cu_2O$) par MoCVD comme couche mince d'oxyde transparent conducteur de type P , Université du Grenoble ,2011
- [9] **K. BADEKER**, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds , Ann. Phys.vol 22, p749 , (1907).
- [10] **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.
- [11] **T.J. STANIMIROVA**, " Investigation on the structural and optical properties of tin oxide films grown by pulsed laser deposition" , Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol 7, p1335- 1340, (2005).
- [12] **El .H .CHAREF**, " Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED (2012)

- [13] **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, vol 35,p 1193-1202, (2000).
- [14] **N. F . MOTT,**” On the transition to metallic conduction in semiconductors” , Can. J.Phys, vol 34, p1356, (1956)
- [15] **J. GAMIER,**” élaboration de couches minces d’oxydes trans-parents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques ” , école doctorale n° 432 , (2009)
- [16].**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, vol 35,p 1193-1202, (2000).
- [17]**K. L.MENOUER ,**” Etude et réalisation d’une cellule solaire multicouches du type SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD ” , THESE , université mouloud mammeri de TIZIOUZOU, (2011).
- [18] **X. HUAT,** Synthesis of highly conductive and transparent ZnOnanowhisker films using aqueous solution , Journal of the Ceramic Society of Japan, vol 116, p384-388 , (2008)
- [19] **E . ELANGO VAN, K . RAMAMURTHI,** A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films , Applied Surface Science,vol 249, p183– 196, (2005).
- [20] **A. RAHAL,** "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Memoire de Magiter ,UNIVERSITE D’ELOUED , (2013).
- [21] **X. HUAT,**” Synthesis of highly conductive and transparent ZnOnanowhisker films using aqueous solution” ,Journal of the Ceramic Society of Japan, vol 116, p384-388 , (2008).
- [22] **A.A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. Neumann, K. Y. Rajpure, C. H.Bhosale,** Electrical, structural and optical properties of SnO₂:F thin films: Effect of the substrate temperature , Journal of Alloys and Compounds, vol 488, p 350- 355, (2009).

- [23]S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura "Preparation of SnO₂/CuInSe₂ Heterojunction" Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 32,p. 32-3, p.77, (1993)
- [24]D. Ginley, C. Bright "Transparent Conducting Oxides" Materials Research Society Bulletin, vol. 25, N°.9, p. 15, (2000).
- [25] Y.Berredjem, thèse de doctorat, université d'Annaba (2008)
- [26]www.unctad.info/fr/Infocomm/.
- [27]Bernard H.Kear,Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley InterScience),2005.
- [28] E. Fujii, A. Tomozawa, H. Torii, and R. Takayama, "Preferred orientations of NiO films prepared by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 35, pp. L328–L330, (1996).
- [29]Praddyot.Patnaik,Hand book of Inorganic Chemicals,2002.
- [30]P. S. Patil, and L. D. Kadam, "Preparation and characterization of spray nickel oxide (NiO) thin films", Applied surface science, vol. 199, p. 211, (2002).
- [31]F.Saadaty ,A.R.Grayeli,andH.savaloni,"Dependence of the optical Properties of NiO thin films of film thickness and nano – structure " Journal of Theoretical and Applied physics,Vol. 5 (2010) 22.
- [32] A.M.Bakry and S.A.Mahmoud , "Effect of substrate Temperature on the optical Dispersion of sprayed Nickel oxide thin films", University of Hail, (2010).
- [33] Asma.BOUZOUBAA.Thèse de doctorat,"Modélisation atomique des interaction entre les ions chlorures et la surface du nickel passive".Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.2008.
- [34] PARK,DaeHoon.Thèse de doctorat."Optimization of nickel oxide-based electrochromic thin films", Université de BORDEUX 1,2010.
- [35]Séverine lePEVEDIC ,Thèse de doctorat,"Etude de la formation et de L'oxydation de couches mince d'alliage Al-Ni après depot d'Al sur un monocristal de Ni (111)", Université Pierre et Marie curie.2008.

[36]Soumia.BELHAMRI, Thèse de magister, "élaboration et caractérisation structurale de couches minces su trioxyde SnO₂", Ecole Normale Supérieure de l'enseignement Technologique d'Oran, 2011.

[37]André Venter, Johannes R. Botha, "Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications", Research Article (2011) 1-6.

[38]P. Kofstad, "defect and transport properties of nickel oxide", oxydation of metals, springer, 1995.

الفصل الثاني :

تقنيات و طرق ترسيب الطبقات

الرقيقة

II. تقنيات ترسيب الأكاسيد الناقلة الشفافة**مقدمة:**

تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص و مميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى ,فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر و كبر نسبة السطح إلى الحجم منححتها تركيبا فيزيائيا فريدا يضاهي تركيب أحادية البلورة أحيانا [1]. و يفوقها أحيانا أخرى , و تتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها و هي في حالتها الحجمية (Bulk) [2]. إن التطبيقات الواسعة و المهمة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الطبقات و نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الطبقات أو أصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة و تجانسها , و إن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل من أهمها المادة المستخدمة و مجال استخدام الأغشية المحضرة و كلفة التحضير , إذ تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة و غير مناسبة لمواد أخرى و بعضها تكون سهلة الاستعمال و بعضها الآخر تكون معقدة [3,4].

سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة و طرق نموها و مبدأ ترسيبها إضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية و الكيميائية لصناعة الأكاسيد الشفافة . و قد تم اختيار طريقة الرش الكيميائي الحراري في بحثنا الحالي .

II.1 تعريف الطبقات الرقيقة :

من حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا , و يعرف هذا البعد بالسمك , و يكون السمك صغيرا و يعبر عنه من رتبة النانومتر , هذا السمك يتغير من مادة لأخرى و هذا في الغالب يكون تبعا للخواص الفيزيائية للمواد , الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة و حالة الطبقات الرقيقة , يمثل في أنه : في الحالة الصلبة للمادة عموما تحمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص , و لكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب [5].

بينما الميزة الأساسية الثانية لطبقة رقيقة هي أنه مهما كانت الطريقة المستخدمة في تصنيعها , يتم ترسيب طبقة رقيقة دائما على الركيزة . و بناء على ذلك يجب الأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيب الركيزة بحيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص

البنوية للطبقات الرقيقة حيث أثبتت الدراسات التي قام بها العالم (Yusta) و آخرون [6] على تأثير تشكل و تكوين الرقيقة التي بينت أن أكسيد القصدير (SnO_2) الغير مشوب المترسب على رقيقة بيركس لديه مقاومة ضعيفة جدا بالمقارنة مع رقيقة مكونة من السليسيوم و هكذا قد تكون شرائح رقيقة من نفس المواد و بنفس السمك و لكن تختلف إلى حد كبير في الخصائص الفيزيائية [5]. إذ تمكن الشرائح الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة بالتالي تمكن الاقتصاد من استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم .

II.2 مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة :

لأجل ترسيب طبقة رقيقة على سطح رقيقة صلبة يجب أن تمر المادة المكونة للطبقة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الرقيقة . بمجرد أن تصل الجسيمات لسطح الرقيقة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals) , أو تتفاعل كيميائيا معها . و يمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات , جزيئات أو أيونات و قد تكون وسيلة نقل المواد إلى الرقيقة إما عن طريق نقل المواد (السائلة , الغازية أو في الفراغ).

1-وسط سائل : تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها, و يرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل : طريقة المحلول الهلامي .

2-وسط 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).

كما يجب الإشارة إلى انه توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فان تحضير الرقيقة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة [6].

II.3 آليات نمو الطبقات الرقيقة:

تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمادة المعنية خلال نموها و كذلك الشروط الفيزيائية لترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة بحيث تخضع مجمل الطرق إلى :

تركيب الطبقات الرقيقة إلى ثلاث مراحل و هي :

- ✓ إنتاج الأنواع الأيونية والجزئية, الذرية المناسبة.
- ✓ نقل هذه الأيونات, الجزيئات و الذرات إلى الركيزة .
- ✓ يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة .و غالبا ما يحدث في هذه الخطوة الأخيرة المراحل الثلاث الآتية و هي :الانوية المنشأة, الالتحام و النمو[7].

❖ مرحلة توضع الذرات :

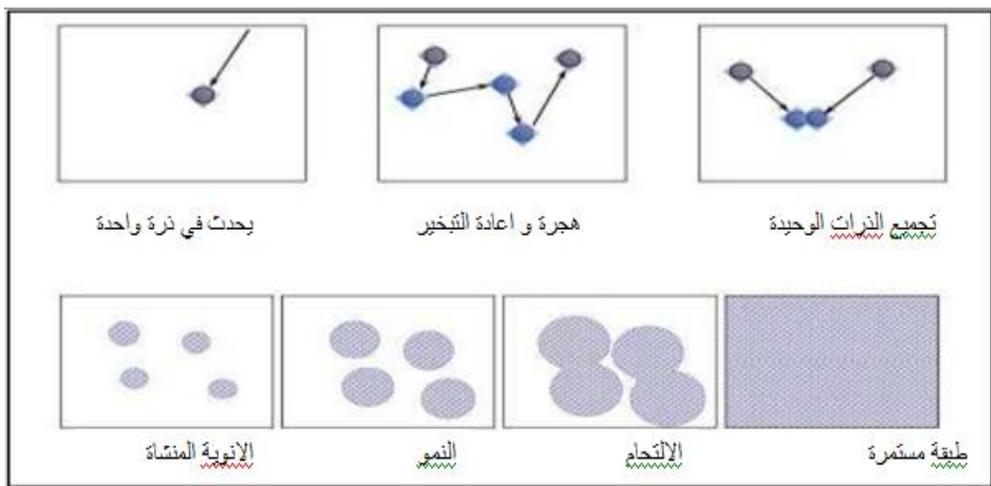
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة و تتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة, تحول هذه المواد إلى رذاذ و ترش على سطح الركيزة و يتم تكثيفها فيزيائي من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات المادة مع الركيزة و تشكل ما يعرف باسم المجموعات و تسمى أيضا بالأنوية المنشأة [6], كما هو موضح في الشكل (1.II).

❖ مرحلة الالتحام:

تمتاز هذه المرحلة باللتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة و توضح هذه المرحلة في الشكل الموالي الشكل (1.II)[6].

❖ مرحلة النمو:

تعد مرحلة النمو المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الطبقة الرقيقة كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة و ذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات) و ذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة حيث يوضح الشكل(1.II) مرحلة النمو[8]



الشكل (1.II): رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الطبقات [7].

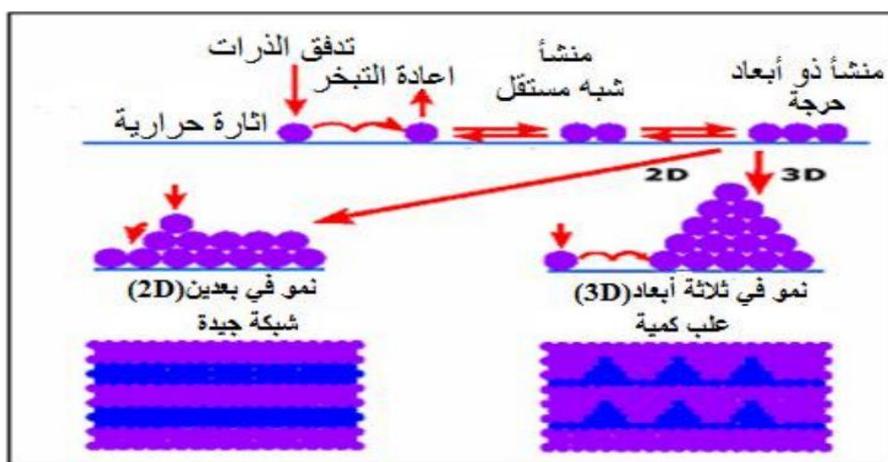
لوحظ تجريبياً ظهور ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة و هي :

✓ نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) و في هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة و يدعى عادة بنمط (Frank-Van der Merwe) .

✓ نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) و فيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات و يسمى نمط (Weber - Volmer) .

✓ النمط المختلط و يسمى عادة نمط (Stranski-Krastanov) و هو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين .

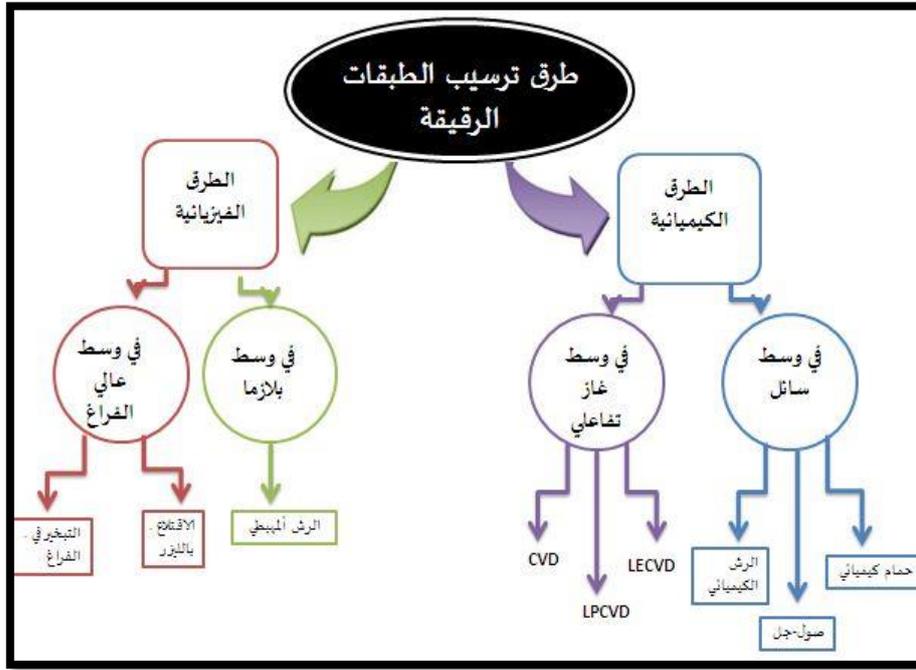
توضح كل هذه الأنماط في الشكل (2.II) [9].



الشكل (2.II): مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة [10].

4.II ترسيب الطبقات الرقيقة:

إن التطبيقات الواسعة و المهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضيرها و نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الأغشية و أصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء و تجانس و عليه يمكن تقسيم طرق التحضير إلى نوعين أساسيين كيميائية و فيزيائية :



الشكل (3.II): تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.

1.4.II الطرق الفيزيائية:

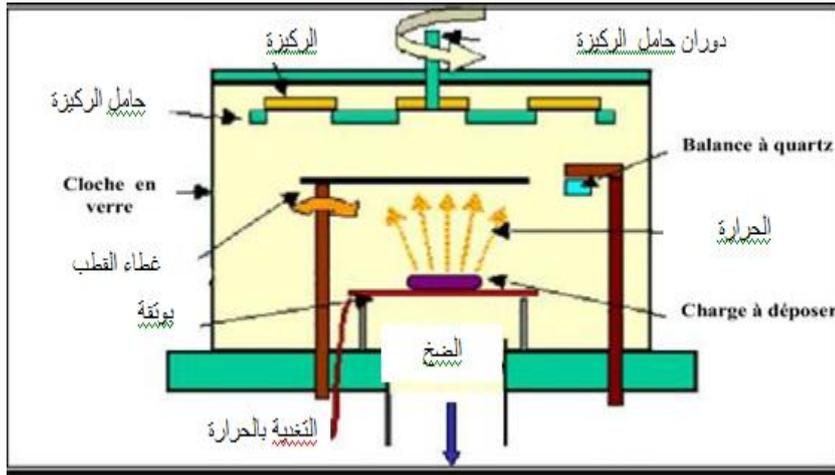
يمكن استخدام الطرق الفيزيائية على مجموعة واسعة من المواد بما في ذلك أنصاف النواقل.

1.1.4.II الترسيب الفيزيائي للطور البخاري (PVD):

تعتمد تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة و سهلة المراقبة، و من بين طرق الترسيب الفيزيائي الأكثر استعمالاً نجد طريقة التبخر تحت الفراغ، الرش المهبطي، الاقتلاع بالليزر [11].

1.1.1.4.II التبخير تحت الفراغ:

تعتمد هذه التقنية على تبخير المادة المراد ترييها و ذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية و تتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح من 10^{-3} Pa إلى 10^{-4} Pa [12] المواد التي تبخرت تترسب على سطح الركيزة عن طريق عملية التكتيف و التي تتشكل على سطحها طبقة رقيقة من هذه المادة , بحيث تختلف طرق التسخين منها التسخين باستخدام فعل جول أو باستخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة , حيث تستخدم الطريقة الأولى للمواد سهلة الذوبان أما الطريقة الثانية فهي تستخدم المواد المقاومة للحرارة. عندما يكون الضغط ليس منخفضا بما فيه الكفاية فإن الترسيب يكون قليل التماسك و غالبا غير متبلور. يتم الحصول على أفضل النتائج عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخار و عموما تعتمد سرعة الترسيب على درجة حرارة المصدر , و المسافة بين المادة المتبخرة و الركيزة [13].



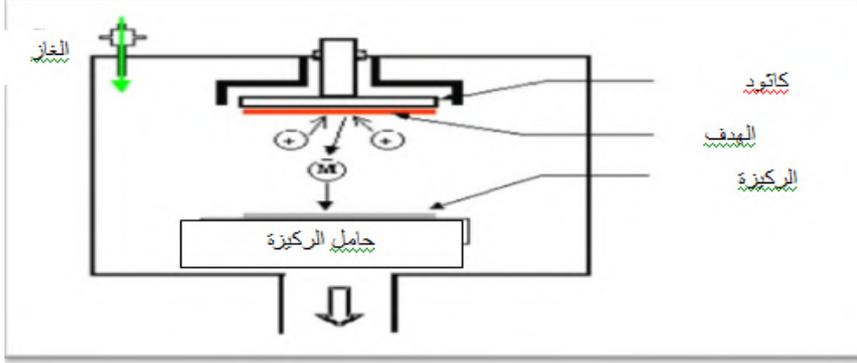
الشكل (II-4): رسم تخطيطي لتقنية لتقنية التبخير في الفراغ [14]

2.1.1.4.II الرش المهبطي:

تمثل هذه التقنية في توضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز (غاز الأرجون غالبا) تحت ضغط منخفض, هذا الأخير يلعب دور في تأين ذرات الغاز, الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد يتراوح بين (3 إلى 5KV) [11]. لتسقط على الكاثود بطاقة كبيرة (الكاثود مكون من المادة المراد ترسيبها).

تحت تأثير أيونات الغاز المسرعة الساقطة على الكاثود تقتلع منه ذرات و تتوضع على سطح الركيزة, و في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على

الركيزة [16,15]

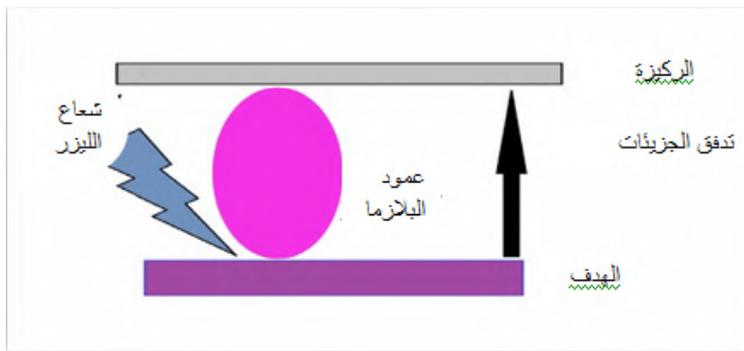


الشكل (5.II):رسم تخطيطي لتقنية الرش المهبطي [17].

3.1.1.4.II الاقتلاع و الترسيب بأشعة

و هي تقنية تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة (بحيث الهدف مصنوع من المادة المراد ترسيبها) بحيث تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تترسب على الركيزة الساخنة و هذا من أجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة بحيث هذه الأخيرة تكون موضوعة على التوازي مع الهدف كما هو مبين في الشكل (6.II).

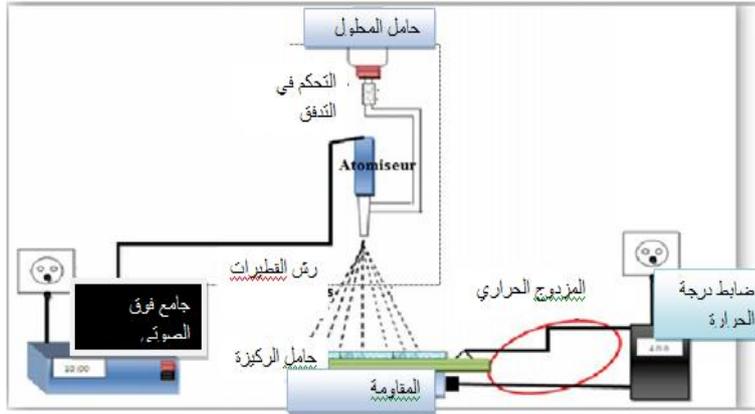
تجريبيا ,فقد لوحظ تحسين في نوعية الترسبات عن طريق هذه التقنية و يرجع ذلك إلى الحد من العيوب و زيادة حجم الحبيبات. ومع ذلك فمن عيوب هذه التقنية محدوديتها بسبب التكلفة الباهضة لليزر [19,18]



الشكل (6.II):رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر [20].

II.4.2 الرش بالموجات فوق الصوتية:

هذه الطريقة تعتمد على رش المحلول المكون من العناصر المتفاعلة على شكل رذاذ باستغلال طاقة الأمواج فوق الصوتية عن طريق مولد الموجات فوق الصوتية عالية التردد (40KHz) وهذا بهدف تقسيم المحلول الابتدائي السائل إلى حبيبات رذاذ صغيرة (قطرات متناهية الصغر) قطر كل منها في حدود $40 \mu\text{m}$ على ركيبة ساخنة بحيث توفر درجة الحرارة طاقة التنشيط لتفاعل الكيمياء بين المركبات [21]. بحيث يمكن تحقيق هذه التقنية في الهواء (الضغط الجوي) [22], كما يمكن تحقيقها في غرفة تحت الفراغ [23].



الشكل (II.7): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الرش بالموجات فوق صوتية [24].

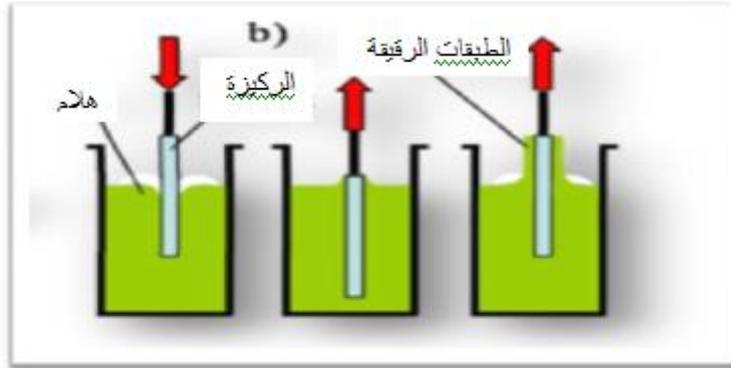
II.4.3 الطرق الكيميائية:

II.4.3.1 تقنية المحلول الهلامي (SOL-GEL):

عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عاما وذلك بفضل أعمال العالم Ebelmen [25]. تم تطوير هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية، انطلاقا من محلول مكون من المتفاعلات مذابة في كحول في أغلب الأحيان، وقد يكون المذيب مادة محفزة (حمض أو قاعدة) مع الماء. وتعتبر هذه الطريقة من أكثر الطرق شيوعا واقتصادا في إنتاج الأغشية، يمكن تشكيل الأفلام الرقيقة بطريقتين كما هو موضح في الشكل (II.8) و (II.9).

❖ طريقة الغمس Dipcoating

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها. بحيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية لغمس الركيزة.

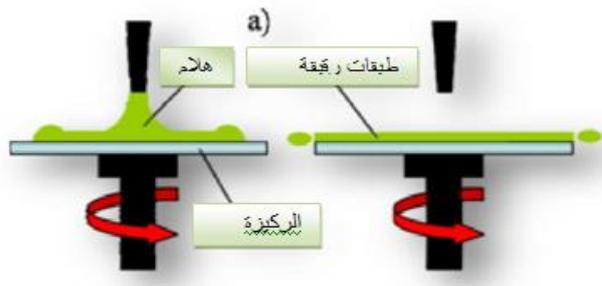


الشكل (8.II): مخطط لتقنية Sol-Gel بطريقة الغمس [26]

❖ طريقة الطرد المركزي (Spin coating)

يوضع المحلول فوق الركيزة فتترسب المادة على كامل سطح الركيزة نتيجة للتحكم في سرعة الدوران، وفي كلا الطريقتين بعد تحضير الشريحة تترك ليتبخر المذيب و يكون سريع جدا ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب [27,28].

بفضل هذه الطريقة تنتج الشرائح المستخدمة في مجال الإلكترونيك [25] و علم البصريات [29,30] و المواد الطبية و التجميلية [31].



الشكل (9.II): مخطط لتقنية Sol-Gel بطريقة الطرد المركزي [32].

II.2.3.4. الترسيب الكيميائي للأبجزة (CVD):

تمكن هذه الطريقة من تشكيل ترسب على الركيزة ناتج عن تفاعلات الكيميائية للغازات مع سطح الركيزة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة المسخنة تحت درجة حرارة أكبر من 300°C حيث توفر هذه الأخيرة طاقة التنشيط اللازمة لبدأ التفاعل الكيميائي كذلك إن هذا الترسيب يتوقف على: طبيعة و درجة حرارة الركيزة، التركيب الكيميائي لمواد الانطلاق، تدفق الغاز و الضغط الكلي. و تستعمل هذه الطريقة في عدة مجالات أغلبها صناعة أشباه النواقل [33,3].

تتطلب هذه الطريقة درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل، بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة. لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها:

❖ الترسيب الكيميائي للأبجزة بواسطة البلازما PACVD: تستخدم في هذه الطريقة البلازما لضمان

تنشيط التفاعل الكيميائي و هذا يسمح بترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبيا (أقل من 300°C) و بالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد، من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة و بالتالي الحصول على فيلم غير متجانس على طول الركيزة [34].

❖ الترسيب الكيميائي للأبجزة تحت ضغط منخفض (Low Pressure CVD)

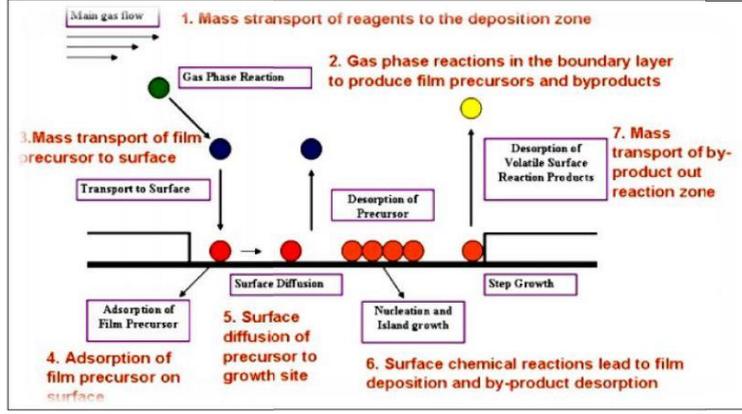
(LPCVD):

في هذه الحالة تجري التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض (الضغط المستخدم في هذه الحالة يكون في المجال $10^{-3} - 10^{-10}$ باسكال [36,35]).

❖ الترسيب الكيميائي للأبجزة في الفراغ العالي (ultra-)

(UHV-CVD) (HighvacuumCVD):

في هذه الحالة ترسيب الأفلام يكون تحت ضغط أقل من 10 باسكال [36].



الشكل (10-II): مخطط يوضح طريقة CVD [37].

II.3.3.4 الرش الكيميائي الحراري Spray Pyrolysis

تعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية، و قد تطورت في الستينيات من القرن الماضي و ذلك بسبب الحاجة الملحة

إلى تقنية أقل كلفة لتحضير الألواح ذات المساحات الكبيرة في الصناعات الفوتوفلتائية. حيث حضرت الأغشية الرقيقة

للكبريتيدات و السيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة، و أول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger

&Hotle) عام 1959 إذ قام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة الألمنيوم باستخدامه سطحاً انتقائياً [38].

و هي تقنية تعتمد على رش المحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد تحضير منها الطبقة الرقيقة بالاستعانة بضغط الهواء

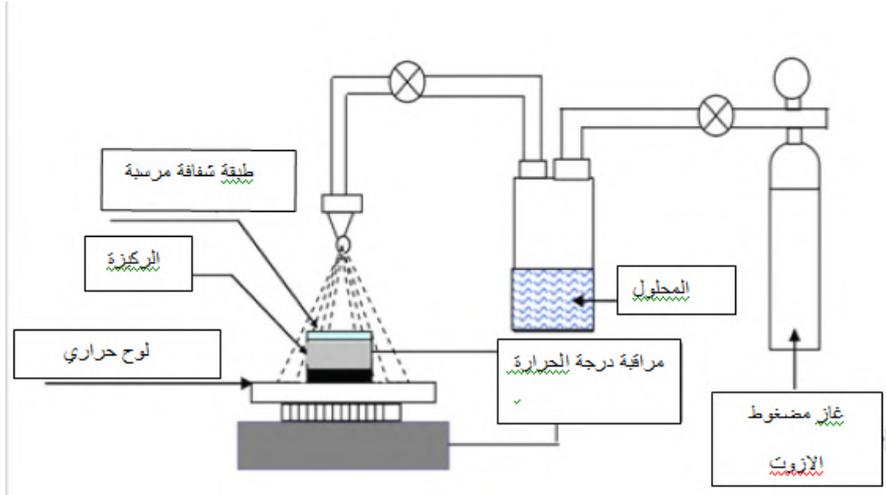
على شكل رذاذ على سطح الركيزة الساخنة بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة لطبقة صلبة و تستخدم هذه التقنية لمعالجة

السطوح، كما تستخدم في البحوث العلمية من أجل تحضير طبقات رقيقة متفاوتة السمك. و هي تمثل أيضاً طريقة إنتاجها

بسيطة و غير مكلفة. و تستخدم هذه الطريقة لترسيب طبقات رقيقة كثيفة، طبقات مسامية و كذلك لإنتاج مسحوق أو

طبقات متعددة فوق بعضها حيث استخدمت هذه التقنية المرنة لعدة عقود في صناعة الزجاج و إنتاج البطاريات

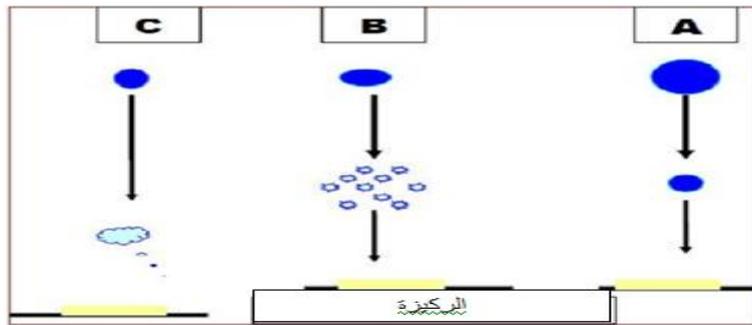
الشمسية [28].



الشكل (11.II): مخطط يوضح منظومة الرش الكيميائي الحراري [39].

1.3.3.4.II مبدأ تقنية CSP:

تتلخص هذه الطريقة برش المحلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على قواعد ساخنة و بدرجة حرارة معينة من نوع المادة المستخدمة, إذ يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة و القاعدة الساخنة و نتيجة هذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق [40]. إن مبدأ تكوين الأغشية الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري يعتمد على حجم قطرة المحلول النازلة من جهاز الرش (Nozzle) لأن حجم القطرة إذا كبيرا فإن الحرارة تكون غير كافية لتحويله إلى بخار و هذا يؤدي إلى تكوين راسب صلب غير متجانس, أما إذا كانت القطرة صغيرة جدا فإن القطرة تجف قبل وصولها إلى قاعدة الترسيب, أما إذا كان حجم القطرة متوسطا و هي الحالة المثالية (الحالة B) للترسيب إذ يتبخر المذيب قبل الوصول إلى القاعدة و بالتالي تصل إلى قاعدة الساخنة على هيئة بخار يحصل التفاعل على القاعدة لتكوين الغشاء [42]. و الشكل (12.II) يبين حجم القطرات الموضحة سابقا.



الشكل (12.II): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المكونة [41].

II.3.3.4.2.3.4. إيجابيات طريقة الرش الكيميائي الحراري:

- ✓ تعد طريقة اقتصادية لقلّة تكلفة الأجهزة المصنعة و المستخدمة في تحضير الأغشية.
- ✓ يمكن تحضير أغشية ذات تجانس جيد و بمساحات كبيرة
- ✓ يمكن تحضير أغشية على مدى واسع, لها درجات انصهار مختلفة التي يصعب تحضيرها بطرق أخرى.
- ✓ يمكن تغيير عوامل الترسيب للحصول على أغشية منتخبة من حيث الصفات التركيبية و البصرية و الكهربائية و ذلك عن طريق مزج مادة أو مادتين أو أكثر أو تغيير تركيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة

II.3.3.4.3.3. سلبيات طريقة الرش الكيميائي الحراري:

- ✓ تتطلب الكثير من الجهد و الوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- ✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر لاستخدام السبائك [42].

الخلاصة:

تضمن هذا الفصل دراسة نظرية حول تقنيات الترسيب الأكثر استخداما المعتمدة في تحضير طبقات رقيقة من الأكاسيد الناقلة الشفافة, حيث اتضح لنا أن طرق الترسيب هذه متعددة و تختلف اختلافا جوهريا على بعض البعض, كما تصنف تقنيات الترسيب إلى طرق فيزيائية و أخرى كيميائية و تمتاز هذه الأخيرة بعدة طرق من بينها تقنية الرش الكيميائي الحراري الذي سيكون محل دراستنا .

قائمة المراجع:

- [1] **J. I., Ponkove**, (1971), "Optical Processes in Semiconductors" 1sted, Prentice-Hall, Inc, New JERSEY , pp. (34-36).
- [2] **K.L., Chopra, S. Major and D.K. pandya** (1983), "Transparent Conductors A status Review" "Thin Solid Films" , Vol (1), (102)p.
- [3] **A. MOUSTAGHFIR** , " laboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc", université BLAISE PASCAL, p19, (novembre 2004).
- [4] **M. MITSUYA and S. IMAZEKI**, "Metal coating of organic thin films for thickness measurements by a stylus method", Rev. Sci. Instrum, American Institute of Physics , Vol 61, (1990).
- [5] **F. J. YUSTA, M. L. HITCHMAN and S. H. SHAMLIAN**, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications" , J. Mater. Chem., vol7, p1421, (1997).
- [6] **A. Rahal**, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires. Université d'El oued. 2013.
- [7] **SOUMIA BELHAMRI**, Thèse de magister , "Elaboration et caractérisation structurale de couches minces su tioxide d'étain SnO₂" , Ecole Normale Supérieure de l'enseignement Technologique d'Oran, 2011.
- [8] **F. Ynineb**, Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Thèse de doctorat, Université Constantine, 2010.
- [9] **T. Gungor, H. Tolunay**. Drift mobility measurements in a-SiN_x:H . Journal of Non-Crystalline Solids. vol 282, 197-202, 2001.
- [10] **A. RAHAL**, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires" , Memoire de Magiter , UNIVERSITE D'ELOUED, (2013).
- [11] **عبيد, سعدية**, "دراسة ثلاثية الأبعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطروني باستعمال طريقة الحجم المنتهية" . مذكرة ماجستير, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, 2012.
- [12] **D. Tainoff**, Influence des Défauts sur les Propriétés Optiques et Electroniques de Nanoparticules de ZnO, thèse de doctorat, université de Claude Bernard-Lyon 1, 2009.

- [13] **A. Benzagouta**, Thèse de doctorat, Effet de la stœchiométrie sur les propriétés structurales, dynamiques et électroniques des systèmes Si-C, étude par la dynamique moléculaire . Université de Constantine (2004).
- [14] http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/index_chap.htm, Consulté le 13/03/2013.
- [15] **B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane**, Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization , Materials Letters, hydrogen .Thèse de Doctorat, Paris 7 (1988). vol.57, p573-579.(2002)
- [16] **Yan-mei Jiang**, Thèse de Doctorat, Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [17] **Mr. Said BENRAMACHE**, Thèse de Doctorat, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium" Université Mohamed Khider – Biskra.2012.
- [18] **F. khenatcha** , étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi_2O_3 élaborées par la technique de pulvérisation chimique . école normale supérieure de l'enseignement technologique d'oran, 2011
- [19] **S. Tricot** « Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces », Thèse de Doctorat, université d'orléans, (2008).
- [20] **M. Othmane** , Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra, 2010 .
- [21] **I. W. LENGGORO, Y. C. KANG, T. KOMIYA, K. OKUYAMA** and **N. TOHGE**, "Formation of Submicron Copper Sulfide Particles Using Spray Pyrolysis Method" , J. Appl. Phys, vol37, p L288-L290 , (1998).
- [22] **D. VAUFREY** , "Réalisation d'OLED à émission par la surface: Optimisation de structures ITO /semiconducteurs organiques ,Thèse de doctorat", UMR CNRS 5512 , (2003).

- [23] **C. MAZON, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde**, “Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications : effect of gas flow rate and solute concentration”, Photovoltaic Specialists Conference, vol2, p1156 – 1161, (1991).
- [24] **Aicha CHENNOUFI** ,Thèse de magister,"L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'Oxyde d'Indium déposées par spray Ultrasonique.Université Mohamed Kheider –Biskra.2012
- [25] **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.
- [26] **.BOUKROUH**.Synthèse et caractérisation de films minces de dioxyde de titane TiO₂ préparés par pulvérisation réaction DC magnétron ,distines a la photocatalyse ,Thèse de doctorat ,Université Mentouri Constantine 2005.
- [27] **M. Guth**, Propriétés de transport de jonction tunnels magnétique utilisant un composé II- VI de ZnS comme barrière tunnel ,thèse de doctorat ,université louis pasteur de srarsbourg.2003
- [28] **E. Charef**, Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique. Centre Universitaire d'EL- Oued,2012.
- [29] **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'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [30] **H. Benelmadjat**, Elaboration et Caractérisation de Matériaux Cristallins ou Amorphes Pures et Dopés, thèse de doctorat, université de Constantine, 2011.
- [31] **D. Paul joseph, P. Renugambal, M. Saravanan, Philip Raja, C. Venkateswaran**, Effect of Li doping on the structural, optical and electrical properties of spray deposited SnO₂ thin films , Thin Solid Films , vol517 p6130 ,2009.
- [32]**S.BOUKROUH**.Synthèse et caractérisation de films minces de dioxyde de titane TiO₂ préparés par pulvérisation réaction DC magnétron ,distines a la photocatalyse ,Thèse de doctorat ,Université Mentouri Constantine 2005.
- [33] **A. Hafdallah**, Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, thème de magister, université de Constantine, 2007.

[34] **S. Menakh**, Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, thème de magister, université de Constantine, 2010.

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

[36] **L. Bornstein**. Semiconductor quantum structures. Subvolume C; optical properties part3 Vol 34. springer

[37] **A.M. Van Mol** "Chemical Vapor Deposition of Tin Oxide Ph.D. Dissertation of Technische Universiteit Eindhoven, (2003).

[38] **L.I. Popova, M.G. MICHAÏLOV, V.K. GUEORGUIEV, A. SHOPOV**, "Structure and Morphology of thin SnO₂ Thin Solid Films", Elsevier . Vol 186, p259-262(1990).

[39] **BELKHALFA HAKIM**, thèse de magister, "Etude de l'effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pour application photovoltaïque", Université M'Hamed Bougara- BOUMERDES. 2010.

[40] **S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, J. H. Boo**, "Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties", Thin solid films, 435, (2003) 78-82.

[41] **K. L. Chopra. S. Major and D. K. pandya** "Transparent Conductors-A status Review ", Thin solid film. Vol. (102), pp. (1-46), (1983).

[42] **حمصي بن سالم**, دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالانتيموان المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية ماستر فيزياء , جامعة الوادي 2014.

الفصل الثالث:

طرق المعاينة و التركيب التجريبي

III. طرق المعاينة و التركيب التجريبي:

مقدمة:

بعد اختيار التقنية المستعملة في تحضير طبقات رقيقة عاملا أساسيا في صناعة شرائح دقيقة و مثالية . كما تعتبر تقنيات وصف الطبقات الرقيقة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الطبقات. و من هذا المنطلق سيتم التعقيب في هذا الفصل على تقنيات المستعملة في تحديد الخصائص المميزة للطبقة الرقيقة نذكر منها: جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية, جهاز المسبار الثنائي لقياس الناقلية الكهربائية , و كذلك على التقنية المستخدمة في تحضير الطبقات الرقيقة مع ذكر وظائف مكوناتها.

III.1 طرق المعاينة لتحديد الخصائص:

تكمن أهمية تقنيات وصف الطبقات الرقيقة في تحديد خصائص المواد و معرفة العديد من الثوابت المميزة لها , و لهذا سوف نذكر لمحة عن التقنيات المستخدمة في عملنا لوصف طبقات رقيقة مكونة من أكسيد النيكل المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

III.1.1 طرق تحديد الخصائص البنيوية:

تم دراسة الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة عن طريق انعراج للأشعة السينية على هذه المواد و ذلك بهدف توضيح بنيتها و كذلك المستويات المفضلة . و أيضا معرفة ثوابت خلية الوحدة لهذه الطبقات الرقيقة و حجم البلورات . كما تسمح بالحصول على معلومات حول بنية المادة مثل دراسة حالة الإجهاد المطبقة على الطبقات الرقيقة [1].

III.1.1.1 انعراج الأشعة السينية DRX:

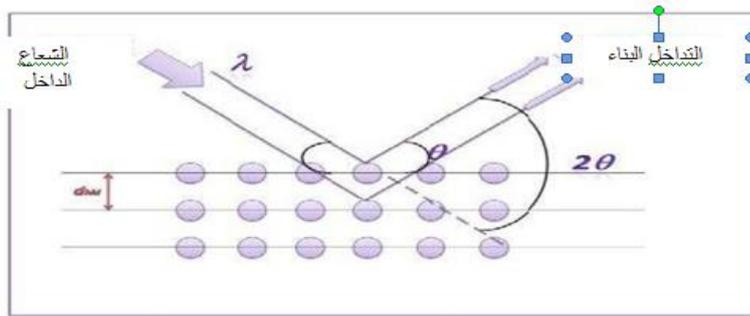
يعتبر انعراج الأشعة السينية إحدى الطرق التجريبية للكشف عن البنى البلورية , و يتم ذلك بتحديد كل الأبعاد التي تتعلق بالبلور و زوايا و زمر الفضائية... الخ.

و قبل اكتشاف هذه الطريقة ظل العلماء لسنوات طويلة يعكفون على دراسة البلورات من حيث شكلها الخارجي و كانت المعلومات التي يستقيها العلماء آنذاك من دراستهم معلومات بسيطة ليست كافية لوصف البلورات و تفسير الظواهر , إلا أن هناك بعض الافتراضات في ذلك الوقت تنبأت بالشكل الداخلي للبلورات على أنها ترتيب دوري منتظم لوحدة معينة من جزيئات أو ذرات , و لم تكن هذه الطريقة معروفة إلا بعد اكتشاف الأشعة السينية من قبل ويليام كونراد رونتجن سنة 1895.

فقد نبعت فكرة انعراج الأشعة السينية في عام 1912م من طرف ماكس فون لاوي [2]. و التي تعتبر إحدى التقنيات الأساسية المستخدمة في دراسة المواد الصلبة , كما تستخدم هذه التقنية على نطاق واسع لوصف الطبقات الرقيقة من ناحية البنيوية و كذلك المجهرية .

III 1.1.1.1 مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية:

يعتمد مبدأ تحليل هذه التقنية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة , حيث تعمل هذه الأخيرة على انعكاس جزء من الأشعة من قبل مستوياتها الذرية , بحيث يعتمد مبدأ قياس حيود هذه الأشعة على قانون براغ. فمن خلال هذا القانون وجد براغ أنه يمكن تبين موضوع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط , حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة. ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء كما هو موضح في الشكل (III .1).



الشكل (III.1): مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ [3].

و الشرط اللازم لحدوث هذا التداخل البناء يمثل في علاقة براغ و الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1.III)$$

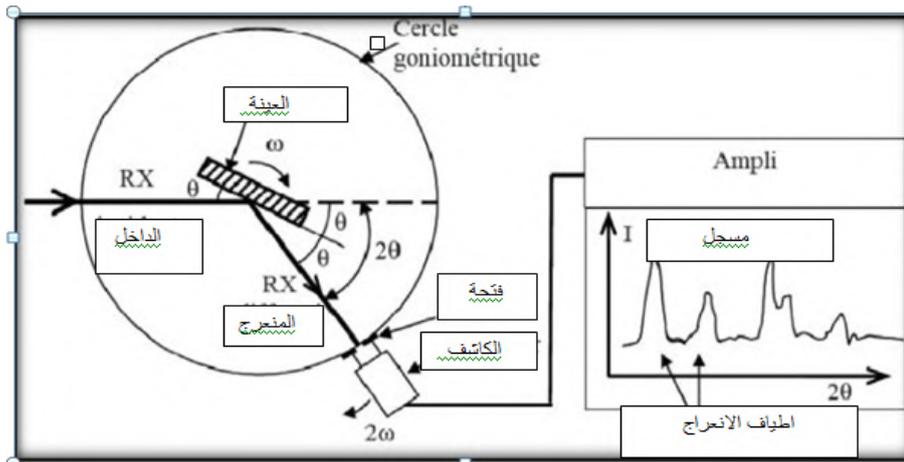
حيث:

d_{hkl} : تمثل المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة من قبل قرائن ميلر (h,k,l).

θ : زاوية سقوط الأشعة, n: عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس, λ : الطول الموجي للأشعة السينية [5,4]

2.1.1.III جهاز الانعراج:

يمكن جهاز الانعراج الموضح في الشكل (2.III) من تسجيل شدة انعراج الأشعة السينية بدلالة الزاوية 2θ التي تمثل سقوط حزمة هذه الأشعة. حيث تسمح مخططات الانعراج هذه بدراسة عدد كبير من المعلومات حول الخصائص البنيوية و المجهرية للعينة منها, بنية البلورات, حجم البلورات... الخ. كما تتيح لنا المواضع الزاوية لخطوط الانعراج بتحديد ثوابت الشبكة البلورية, بالتالي دراسة مواضع هذه الخطوط تسمح بتعقب تغيرات ثوابت الشبكة للعينة كما يمكن حساب المسافة الشبكية من المواضع الزاوية لخطوط الانعراج.



الشكل (2.III): مخطط وظيفي لجهاز الانعراج [6].

شدة الخطوط و مواضعها للمواد الشائعة المعروفة درست و أدرجت في قاعدة بيانات لتسهيل استخدامها, تقارن النتائج التجريبية المتحصل عليها مع نتائج قاعدة البيانات (F.ASTM) و هذا لإيجاد طبيعة مركبات كل أطوار العينة [7].

1.1.III . 2 . 1.المعلومات البنيوية:

1- المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}):

تُحسب المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}) باستخدام قانون براغ و بموجب العلاقة (1.III) .

2- ثابت الشبكة (a):

يُحسب ثابت الشبكة بالنسبة للتركيب المكعب بالعلاقة الآتية [8]:

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

إذ أن (hkl) تمثل معاملات ميلر .

III 1.1 . 2 . 2. عامل التشكيل Texture coefficient (Tc):

يمكن وصف التوجيه التفضيلي لمستوى البلورة hkl في الطبقات متعددة التبلور من علاقة (Joseph and Manoj) [9]:

$$Tc = \frac{I/I_0}{\frac{1}{M} \sum I/I_0} \quad (3.III)$$

حيث أن:

I: الشدة المقاسة, I_0 : الشدة القياسية الموجودة في بطاقة (JCPDS), M: تمثل عدد الانعكاسات في نمط حيود الأشعة السينية.

III.1.1.2.3 معدل الحجم الحبيبي Average grain size (D_{av}):

يُحسب معدل الحجم الحبيبي من علاقة شيرر [10]:

$$D_{ev} = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4.III)$$

حيث أن B هي عرض المنحنى لمنتصف القمة، λ : يمثل الطول الموجي للحزمة الساقطة.

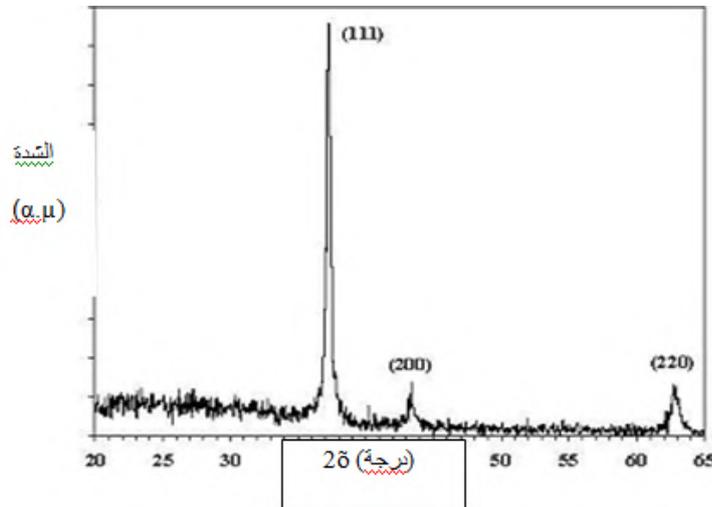
III.1.1.2.4 عدد البلورات Number of crystals (N):

يمكن حساب عدد البلورات لوحدة المساحة من العلاقة الآتية [11]:

$$N = t/D_{av}^3 \quad (5.III)$$

حيث أن:

N: عدد البلورات لوحدة المساحة، t: السمك.



الشكل (3.III): حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل [12].

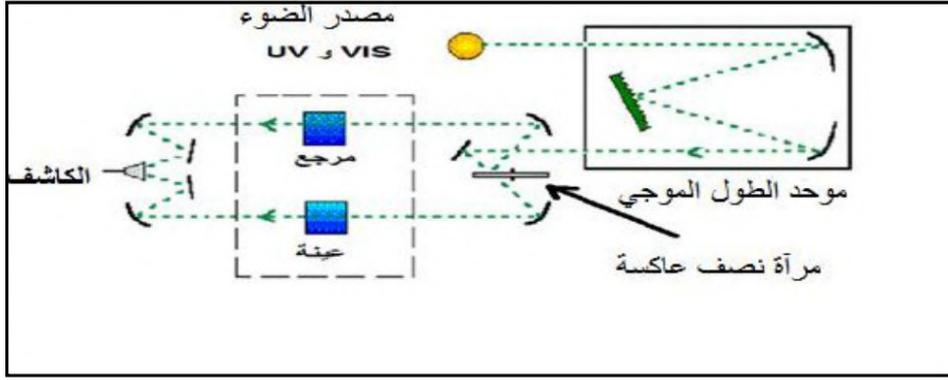
III.1.1.3 تحديد الخصائص الضوئية :

تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة. و تمتاز الطرق الضوئية على كل الأساليب الكهربائية لكونها غير مكلفة و حساسة , و لهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة منها: قياسات النفاذية و الانعكاسية , بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار, سمك الطبقة الرقيقة, الفاصل الطاقي E_g .

III.1.2.1 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية:

تميز مجالات التحليل الطيفي عموما حسب نطاق طول الموجات التي تنجز فيها القياسات و من بين هذه المجالات يمكننا أن نميز: الأشعة فوق البنفسجية المرئية, الأشعة تحت الحمراء و الموجات الدقيقة... إلخ. و قصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطراب في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى , حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350-800nm) و الأشعة فوق البنفسجية بين (200-350nm) [13,1].

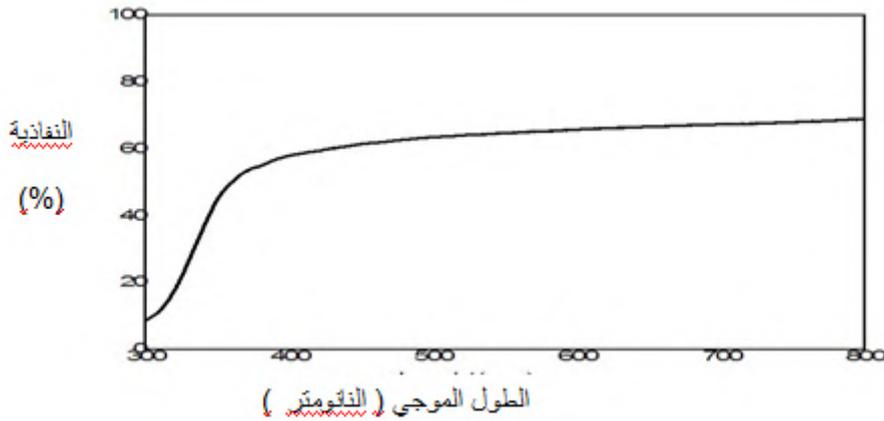
و لتحقيق هذه الدراسة استخدمنا جهاز UV-310 PC-SHIMADZU مضاعف الحزمة الذي يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن-الديوتيريوم) كما هو موضح في الشكل (III.4). و من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية للطبقة الرقيقة تمكننا من رسم منحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المرئي حيث يمكن استغلال هذه المنحنيات لحساب سمك الطبقات الرقيقة و كذلك الخصائص الضوئية منها: الفاصل الطاقي (E_g), معامل الانكسار .



الشكل (4.III): يوضح التمثيل التخطيطي لتحليل الطيفي في المجال الفوق البنفسجي و المرئي [13].

بحيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد الطول الموجي و هذا من أجل تحديد هذا الأخير ,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 مرسب عليه شريحة المادة) و الأخرى تمر عبر مرجع يكون عادة من الزجاج (يستخدم الزجاج لأنه لا يمتص الضوء في المجال الطيفي). بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج و

رسمها التالي [14,7] .



الشكل (5.III): طيف النفاذية لأكسيد النيكل بدلالة الطول الموجي (عملنا)

1.III . 2.3.1 تحديد معامل الامتصاص α :

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص α و كذلك معامل الإخماد k للطبقات الرقيقة و ذلك باستخدام

علاقة Bouguer-Lambert-Beer أو ما يسمى بقانون Beer و الذي يعطي كالأتي [14].

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \quad (6.III)$$

حيث α : معامل الامتصاص, d : سمك الطبقة الرقيقة.

في حالة أخذنا النفاذية ($T\%$) هذا يعني أن عامل الامتصاص ينتج بالشكل:

$$\alpha(Cm^{-1}) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (7.III)$$

أما معامل الإخماد يعطي بالعلاقة:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (8.III)$$

تجدد الإشارة هنا إلى أن العلاقة (6.III) تكافؤ العملية الحسابية التالية ($1-T$) و التي تمثل معامل امتصاص الطبقة, بينما في الواقع الضوء الوارد لا يمتص كلياً جزء منه ينعكس و الاخر ينفذ. و بالتالي فإن العلاقة (6.III) هي عبارة عن تقريب صالح فقط لطبقات رقيقة جداً [15].

1.III 3.3 تحديد الفاصل الطاقى (E_g):

في مجال امتصاص عالي أين ($\alpha > 10 cm^{-1}$) إلى وجود فاصل طاقي مباشر كما في الأكاسيد شفافة الناقلة, فإن العلاقة التي تربط بين معامل الامتصاص α و الفاصل الطاقى E_g يعطى بالعلاقة (Tauc) [15] كالآتي:

$$(\alpha hv)^2 = B(hv - E_g) \quad (9.III)$$

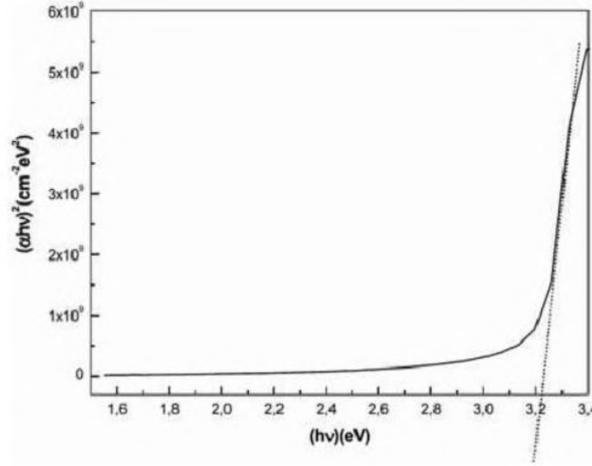
حيث: B ثابت

E_g (eV) الفاصل الطاقى. h (eV) طاقة الفوتون [16,15].

إن معرفة سمك طبقة الرقيقة d يمكننا من تحديد معامل الامتصاص α من أجل كل قيمة من النفاذية التي

تتوافق مع طاقة (hv) و عن طريق مسح كل مجال طاقة يتم رسم (αhv)² بدلالة طاقة الفوتون (hv) [17] كما هو

موضح في الشكل (4.III).



الشكل (6.III): منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقى من خلال تغيرات $(\alpha \text{ } hv)$ وفقا لتغيرات (hv) [19].

تكمن أهمية التمثيل البياني $(\alpha \text{ } hv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون الموضح في الشكل (6.III) في تحديد الفاصل الطاقى للطبقة الرقيقة يتم ذلك بأخذ الجزء الخطي من هذا البيان و رسم المماس في هذا المجال حيث تقاطع مماس هذا المنحنى مع محور الطاقة يعطي الفاصل الطاقى E_g .

و قيمة فجوة الطاقة التي تم الحصول عليها لأكسيد النيكل النقي من هذا العمل في حدود $E_g = 3,2 \text{ eV}$.

قياس سمك و قرينة الإنكسار للطبقة الرقيقة لأكسيد الزنك:

1.III. 4.3 تحديد طاقة أورباخ:

تعد طاقة Urbach من الثوابت المهمة التي تتميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة و بموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط

بين طاقة Urbach و معامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية [17]

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \quad (10.III)$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة Urbach وفقا لمعامل الإمتصاص بالعلاقة (8.III) [20].

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_{00}} \quad (11.III)$$

III.1.3 الخصائص الكهربائية:

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

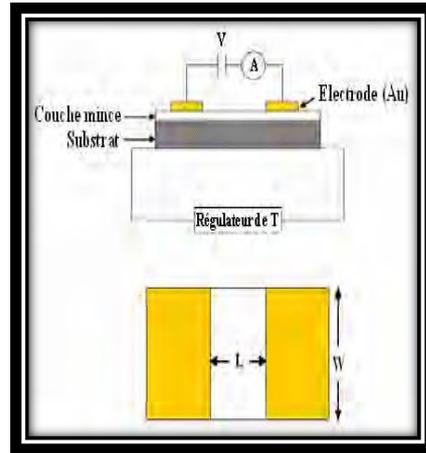
III.1.3.1 تقنية المسبار الثنائي (2Points):

تحديد الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة يكمن في قياس كل من الناقلية الكهربائية, الحركية, تركيز حاملات الشحنة و أيضا تحديد نوع الناقلية .

لهذا قمنا باستعمال جهاز المسبار الثنائي لتحديد الناقلية الكهربائية, و يتكون الجهاز من قطبين معدنيين بينهما حقل كهربائي خارجي يوجه حاملات الشحنة باتجاه محدد, النتيجة هي تيار ذو ناقلية تتغير بدلالة شدة الاستقطاب المطبق بين القطبين. إذا كان هاذين القطبين على مستوى واحد فإنهما يعطيان بنية متحدة المستوى (Coplnair) بينما إذا كانا القطبين يتدرجان بطبقة أو العديد من الطبقات البنية المتحصل عليها تسمى شطيرة (SONDWICH).

في هذا التوصيف قمنا باستعمال بنية محددة المستوى على مسند زجاجي . حيث قمنا بوضع عن طريق الرش

الكيميائي قطبين معدنيين من الذهب منفصلين بمسافة 2mm بين القطبين الشكل (7.III)



الشكل (7.III): المخطط الكهربائي لنظام المسبار الثنائي [17]

الفرق في الكمون V يبين النقطتين يعطى بقانون أوم:

$$V=R.I \quad (12.III)$$

هذه المسافة تظهر انخفاض في الشدة بين النقطتين .

I : التيار المار بين النقطتين. R : مقاومة الطبقة.

III.1.3.1 الناقلية الكهربائية:

القياسات الكهربائية التي قمنا بها هي الأساس وصف لتيار-شدة ($I(V)$). بتغيير شدة الإستقطاب من 0 إلى 4 eV

, التيار المار في العينة يقاس بواسطة ميكروأمبيرومتر (Kheitly-617) و الذي يستطيع قياس التيار حتى 10^{-17}

. المنحنيات تمكننا من حساب مقاومة الطبقة انطلاقا من إنحدار المنحنى الخطي $I(V)$. حساب الناقلية الكهربائية من خلال

العلاقة [18]:

$$\sigma = \left(\frac{W}{S}\right) \left(\frac{1}{R}\right) \quad (13.III)$$

حيث: $S=L.d$

σ : ناقلية الطبقة, R : المقاومة, L : ارتفاع القطبين, d : سمك الطبقة الموصوفة, W : المسافة بين القطبين (2mm).

الخاتمة:

الدراسة في هذا الفصل كانت حول تقنيات وصف الطبقات الرقيقة, و من بين هذه التقنيات التي اعتمدت على

تحديد أغلب خصائص هذه الطبقات كانت تحليل الأشعة فوق البنفسجية لتبيين الثوابت المتعلقة بالخصائص الضوئية, و

كذا انعراج الأشعة السينية, تقنية المسبار الثنائي لمعرفة المقادير المتعلقة بالخصائص الكهربائية, كما تطرقنا إلى التقنية

المستعملة في عملنا و ذكرنا وظائف مكوناتها.

قائمة المراجع:

- [1] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez, "CdSdoped-MOR type zeolite characterization, Solid State Electronics", Vol. 43, N.6, p. 1171-1175, (1999).
- [2] M. Maâche, "Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse", thèse de doctorat, Université de Biskra, (2005).
- [3] LilieBAGHRICHE, Thèse de magister, "Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zink obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique", Université Mentouri-Constantine, 2006.
- [4] F. HADJERSI, "Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit", Université Ferhat Abbas de Sétif, (2011).
- [5] Frank A. Settle, Prentice Hall, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry", U.S.A, (1997).
- [6] SANA HARIECH, Thèse de doctorat, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CVD)", Université MENTOURI-CONSTANTINE, 2009.
- [7] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Thèse de doctorat, Université Constantine, (2010).
- [8] P. Mitra, Khan, "Materials chemistry and physics", (2008) 986.
- [9] Rajehkumar, Neerajkhare, Vijaykumar, and Bhalla, Applied Surface Science, Vol 7. (2008) 254.

[10] **R.M.Jr,D.L.Morel,C.S.Ferekides**, "Thin Solid Films" (2005) 484.

[11] مؤيد جبرائيل يوسف, "فيزياء الحالة الصلبة", مطبعة جامعة بغداد, الجزء الثاني (1989).

[12] **G. Huertas**, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium", Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).

[13] **R. JURGEN, MEYER-ARENDT**, "Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition", Published by Prentice-Hall Inc, (1995) .

[14] **T. Gungor, H. Tolunay**. "Drift mobility measurements in a-SiNx:H". Journal of Non- Crystalline Solids.vol. 282, p.197-202, (2001) .

[15] **G.D. Cody**, "Urbach edge of crystalline and amorphous silicon: a personal review", Journal of Non-Crystalline Solids, vol.141, p. 3-15, (1992).

[16] **A. Taabouch**, "Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", thèse magister Université, Mentouri Constantine, (2010).

[17] <http://www.slideshare.net/mobile/muntheat/ss-448909>

[18] **O. Daranfad**, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire de magister, université mentouriconstantine, 2010.

[19] **Mr TAABOUCHE Adel**, Thèse de goctorat, " Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique", Université Frères Mentouri Constantine, 2015.

الجزء العملي

الفصل الرابع:

تحضير الطبقات الرقيقة و تحديد

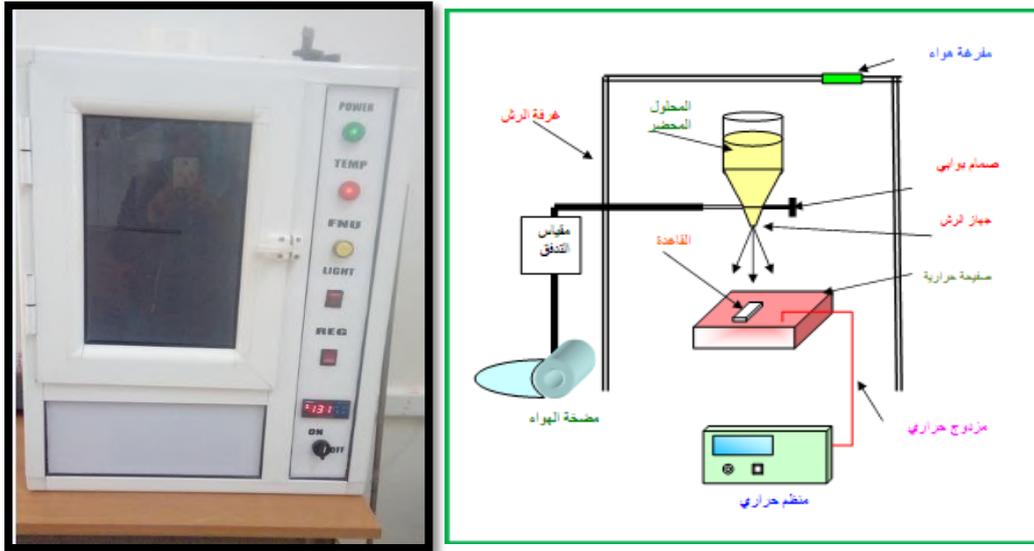
خصائصها

مقدمة:

سنتهم في هذا الفصل إلى كيفية تحضير أغشية أكسيد النيكل (NiO) حيث سنتطرق لمختلف طرق العمل المتبعة إعطاء وصفا موجزا للأجهزة المستخدمة في تحضيرها , كما يتضمن أيضا مجموعة من القياسات التي تم إجرائها على الأغشية المدروسة و ذلك بمعرفة الخصائص الضوئية و الكهربائية للأغشية المحضرة.

1.IV منظومة الرش الكيميائي الحراري Spray Pyrolysis:

تتألف منظومة الرش الكيميائي الحراري من عدة أجهزة بسيطة , بعضها مصنوع محليا و الشكل (1.IV) يوضح منظومة الرش الكيميائي الحراري التي تم استعمالها لتحضير أغشية أكسيد النيكل النقية.



الشكل (1.IV): منظومة الرش الكيميائي الحراري التي تم استخدامها في الدراسة.

2.IV التجربة:

قمنا بالتجربة في مخبر (LRPPS) بجامعة ورقلة لتحضير أغشية رقيقة من NiO النقي.

1.2.IV الشروط التجريبية لتحضير طبقة رقيقة من NiO:

تعتمد نوعية و جودة الطبقات الرقيقة المشكّلة من أكسيد النيكل على الظروف التجريبية الملائمة بالإضافة إلى مجموعة من

الشروط لتحضير مثل هذه الطبقات و تتمثل هذه الشروط التجريبية في:

✓ تثبت درجة حرارة الركيزة عند الدرجة المطلوبة لكل ركيزة بالنسبة لتجربتنا أجريت عند درجات حرارة

مختلفة: 500°C, 450, 400, 350.

✓ في المحلول المستخدم يكون المصدر نترات النيكل المائية (Ni(NO)₃6H₂O).

✓ تثبت مدة الترسيب بزمن دقيقة و نصف في دراستنا هذه.

✓ حجم المحلول الابتدائي 30 ml.

✓ تركيز المحلول يكون 0.1 M.

✓ المذيب ماء ثنائي التقطير.

2.2.IV تحضير الأغشية الرقيقة:

1.2.2.IV طريقة تنظيف القواعد الزجاجية:

القواعد الزجاجية المستخدمة مصنوعة من الزجاج ذات سمك (0.1cm) و مساحتها بالتقريب $3 \times 2.55 \text{ cm}^2$ تمر

عملية التنظيف بمراحل عدة لضمان دقة التنظيف و ما ذلك من أثر بالغ الأهمية في تركيب مادة الغشاء المحضر , لان وجود

الشوائب على سطح القاعدة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه , و هذه المراحل هي:

✓ غسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر جيدا.

✓ تغمر المساند الزجاجية في بيشر يحتوي على الأستون لإزالة أي أثار على القاعدة.

✓ تجفف المساند الزجاجية باستخدام مجفف كهربائي.

2.2.2.IV تحضير المحاليل:

❖ تحضير محلول نترات النيكل:

لتحضير المحلول المستخدم في تحضير أغشية (NiO) النقية تم استخدام مادة نترات النيكل صيغته الكيميائية $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ وهي مادة صلبة ذات لون أخضر وزنها الجزيئي 290.81 g/mol وكثافتها (6.67 g/cm^3)

حضر المحلول في درجة حرارة الغرفة و بتركيز (0.1M) مع إذابة $(m=0.872 \text{ g})$ من مادة نترات النيكل المائية في ماء ثنائي التقطير قدره (30ml) و للحصول على الوزن المطلوب إذابته نستعمل العلاقة التالية

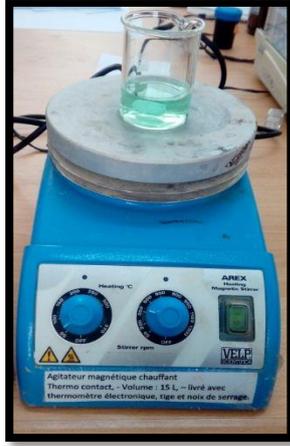
$$m = M \cdot C \cdot V \quad (1.IV)$$

حيث أن: M: تمثل الكتلة المولية لنترات النيكل المائية.

C: التركيز المولي و يقدر ب (0.1mol/l) , V: حجم المذيب و يقدر ب 30 ml .

و لضمان الذوبان يستخدم خلاط مغناطيسي لمدة 10 دقائق ثم يترك لفترة زمنية مناسبة من عدم وجود أي رواسب و التأكد من ذوبان المادة بالماء المقطر بشكل تام و بعد إكمال عملية الإذابة يتم الحصول على محلول (NiO), ثم يرش المحلول على القواعد الزجاجية الساخنة و بفعل عملية التحلل الكيميائي الحراري نحصل على غشاء (NiO)

وفق المعادلة الكيميائية التالية:



الشكل (2.IV): صورة لمادة نترات المائية المستخدمة

3.2.2.IV ترسيب الطبقات الرقيقة:

توضع القواعد الزجاجية على المسخن الكهربائي حتى تصل إلى درجة الحرارة المطلوبة و يرش المحلول لمدة (1.5 دقائق), تنظم كمية المحلول المتدفق للحصول على أفضل تجانس للغشاء, و بعد انتهاء عملية الرش يغلق سخان الكهربائي و تترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة و النمو البلوري و عدم تكسر القواعد الزجاجية بسبب اختلاف درجات الحرارة.

3.IV العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة:

هنالك عوامل يجب مراعاتها إثناء و تحضير الأغشية هي :

❖ درجة حرارة القاعدة : Substrate Temperature

تعد درجة الحرارة من العوامل المهمة التي لها الأثر الكبير في تحديد آلية التفاعل الكيميائي و من تم تحديد نوع نواتج التفاعل و كمياتها كما تؤثر في تجانس الأغشية المحضرة و التصاقيتها بالقواعد الزجاجية, لذلك يراعى في درجة الحرارة

أن تبقى ثابتة تقريبا طوال مدة الترسيب من دون محاولة تقليلها أو زيادتها لان ذلك يؤدي إلى تشوه الغشاء فضلا عن عدم اكتمال التفاعل الكيميائي بين المواد الأولية المكونة لمادة الغشاء.

❖ زمن الرش : Spraying Period

لتحضير الأغشية المطلوبة حددنا زمن وقدره 1.5 min لرش المحلول بعدها نتوقف عن الرش ثم تعاد العملية مرة أخرى إذ لا يكون الرش دفعة واحدة لتجنب برودتها وتعاد هذه العملية مرات عديدة و على وتيرة نفسها للحصول على الغشاء المطلوب. إن رش المحلول دفعة واحدة يؤدي إلى تبريد القاعدة مما يؤدي إلى عدم اكتمال التفاعل و يكون الغشاء غير متجانس و إن التبريد المفاجئ للقاعدة الزجاجية يؤدي إلى تكسرها و أن التوقف عن الرش يعطي الوقت الكافي للقاعدة الزجاجية بان تستعيد درجة حرارتها الأصلية و السماح للأغشية المحضرة أكمل عملية الأكسدة و الإنماء البلوري

❖ المسافة العمودية : Vertical Distance

للحصول على أفضل النتائج المطلوبة للأغشية يكون ارتفاع عمودي بين القاعدة و القاعدة الزجاجية الموضوعة على سطح المسخن الكهربائي و نهاية الأنبوبة في جهاز الرش مسافة (30ml) في هذا الارتفاع يكون رذاذ المحلول غير متجمع في بقعة واحدة و غير متطاير بعيدا عن القاعدة الزجاجية. إذا ا زيادة المسافة تسبب تطاير رذاذ المحلول بعيدا عن القاعدة الزجاجية يؤدي في إلى تبخر السائل و من ثم ترسب الأغشية على سطح القاعدة بشكل كتل و هذا يؤثر في التصاقية الأغشية و تجانسها, أما نقصان المسافة فيسبب الحصول على كثافة رش عالية ضمن منطقة صغيرة مما يؤدي إلى تبريد القواعد بشكل كبير و الابتعاد عن درجة حرارة الترسيب المناسبة و توزيع الرش بشكل غير متجانس و من ثم التباين في سمك الغشاء المحضر من منطقة إلى أخرى .

❖ معدل التريذ: Spray Rate

يؤثر معدل التريذ في تجانس الغشاء لذلك يجب أن يكون ثابتا طوال مدة الترسيب لأن الزيادة أو النقصان في المعدل يؤدي إلى تشوه الغشاء المتكون. و يتم التحكم بهذا المعدل عن طريق الصمام الموجود في جهاز الرش إذ يحسب معدل

الترديد بانسياب حجم معين من المحلول خلال دقيقة واحدة و قد وجد أن أفضل معدل ترسيب نحصل منه على أغشية متجانسة هو (5ml/min), لذا فإن هذا العامل يؤثر تأثيراً كبيراً في طبيعة بناء الأغشية و سرعة تكوينها [1].

4.IV قياس سمك الأغشية الرقيقة :

الطريقة الوزنية:

يعد السمك أحد أهم معلمات الغشاء الرقيق لهذا توجد طرائق كثيرة لقياس سمك الأغشية الرقيقة, و في دراستنا الحالية تم استخدام الطريقة الوزنية إذ توزن القاعدة الزجاجية النظيفة بميزان كهربائي حساس, 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:

$$t = \Delta m / \rho \cdot S \quad (2.IV)$$

حيث أن:

ρ : كثافة مادة غشاء أكسيد النيكل غير المشوب (g/cm^3), S : مساحة الغشاء (cm^2).

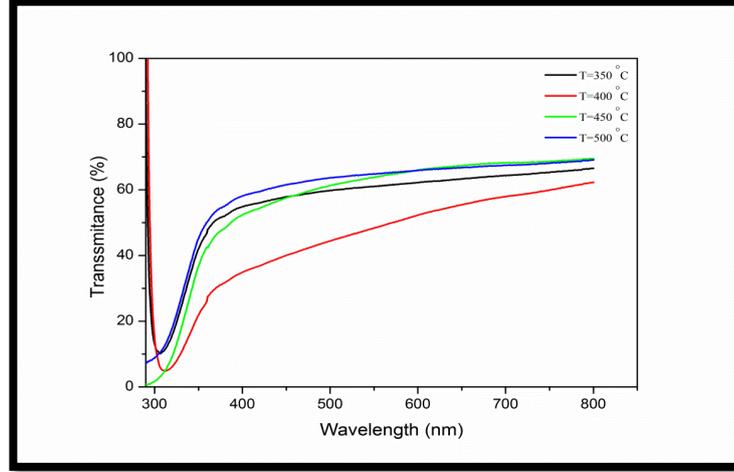
5.IV تحديد خصائص الطبقات الرقيقة:

قمنا بتحضير أربعة شرائح من أكسيد النيكل عند درجات حرارة مختلفة, الأولى عند 350°C , الثانية عند 400°C , الثالثة عند 450°C والرابعة عند 500°C و هذا لدراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية و ذلك لتحديد (النفاذية, الفاصل الطاقى, طاقة أوباخ, الامتصاصية و الانعكاسية)

1.5.IV القياسات البصرية:

إن دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية, حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصائص بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات.

1.1.5.IV النفاذية:



الشكل (3.IV): أطياف النفاذية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل كدالة للطول الموجي عند درجات حرارة مختلفة.

يمثل الشكل (3.IV) طيف النفاذية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل كدالة للطول الموجي عند درجات حرارة مختلفة $(350, 400, 450, 500)^\circ\text{C}$ في هذه الدراسة حاولنا التحكم بظروف الترسيب طبقات NiO وذلك بتغيير درجة حرارة المساند داخل غرفة الترسيب و ثبتنا نوع المذيب و مصدر أكسيد النيكل. لوحظ أن النفاذية زادت بصورة معتبرة عند زيادة درجة حرارة الترسيب من 350°C إلى 500°C إذ أن معدل قيمة النفاذية بحدود 62% عند 400°C و يزداد إلى حوالي 69% عند 500°C و ذلك في منطقة الطيف المرئي.

إن طيف النفاذية يسلك سلوكا معاكسا للامتصاصية إذ أن نفاذية طبقات أكسيد النيكل تكون أقل ما يمكن عند حافة الامتصاص الأساسية و تزداد بزيادة الطول الموجي ثم تبدي زيادة مفاجأة و قوية إلى أن تثبت بعد الطول الموجي 450 nm في المنطقة المرئية [2]. عند الأطوال الموجية القصيرة (طاقة أكبر) يحدث امتصاص كبير للفوتونات الأشعة الساقطة من قبل إلكترونات عصابة التكافؤ مما يسبب انتقال الإلكترونات إلى أسفل عصابة النقل, في الأطوال الموجية الكبيرة (منطقة عالية النفاذ) لا تعاني امتصاصا كبيرا لان الطاقة غير كافية لإثارة الإلكترونات في منطقة التكافؤ و انتقالها إلى عصابة النقل و هذا بدوره يدل على أن المادة هي شبه ناقل ذات فجوة طاقة واسعة [3,4].

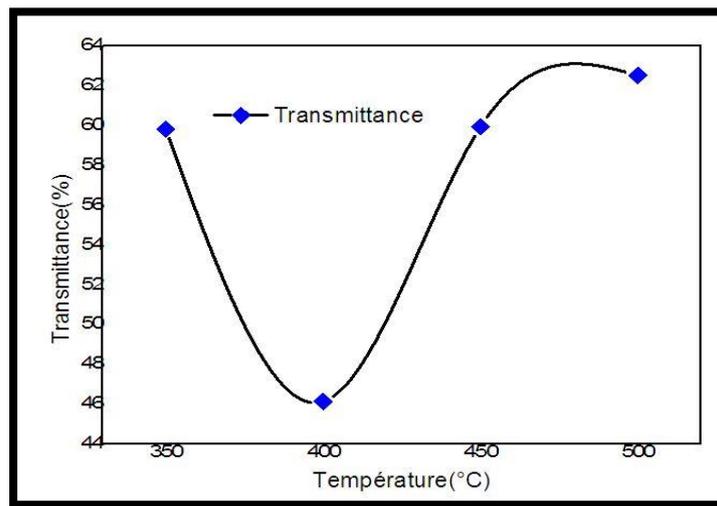
زيادة في النفاذية عند درجات الحرارة $350, 450, 500^{\circ}\text{C}$ يمكن أن يفسر إلى نعومة و تجانس النسبي لسطح الطبقات المحضرة ,حيث نعومة السطح يقلل من تشتت الضوء الساقط عليه .سبب النقصان في قيمة النفاذية عند زيادة درجة الحرارة إلى 400°C يمكن أن يفسر إلى تغير في تركيز الحالات المانحة عند حافات الحزم داخل فجوة الطاقة أو ربما لحدوث تغير في حجم الحبيبات البلورية مما يؤدي إلى تقليل النفاذية [5] .

انخفاض في النفاذية يعود إلى زيادة في السمك و هذا يتناسب مع قانون بيير لامبرت كما هو مبين في العلاقة :

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (3.IV)$$

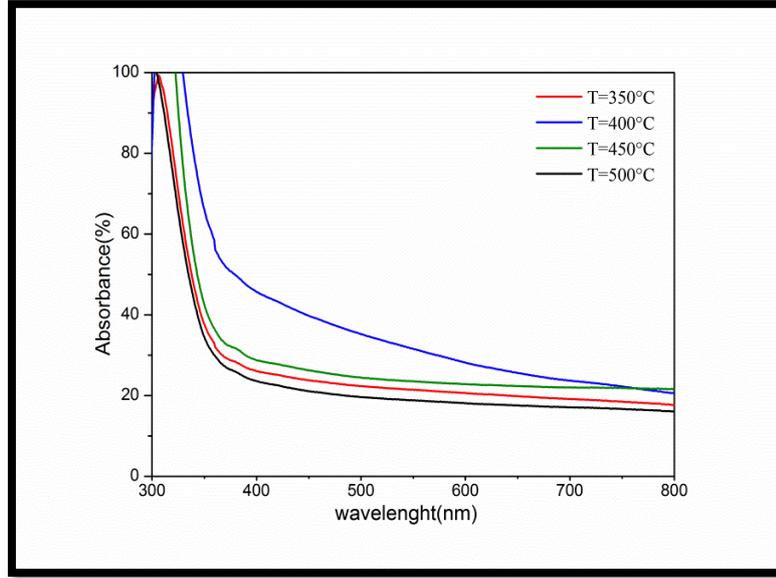
الجدول (1.IV):قيم النفاذية لطبقات NiO عند درجات حرارة مختلفة.

درجة الحرارة ($^{\circ}\text{C}$)	النفاذية (%)
350	59.83
400	46.15
450	59.95
500	62.52



الشكل (4.IV): طيف تغير النفاذية بتغير درجات الحرارة.

2.1.5.IV الامتصاصية A:

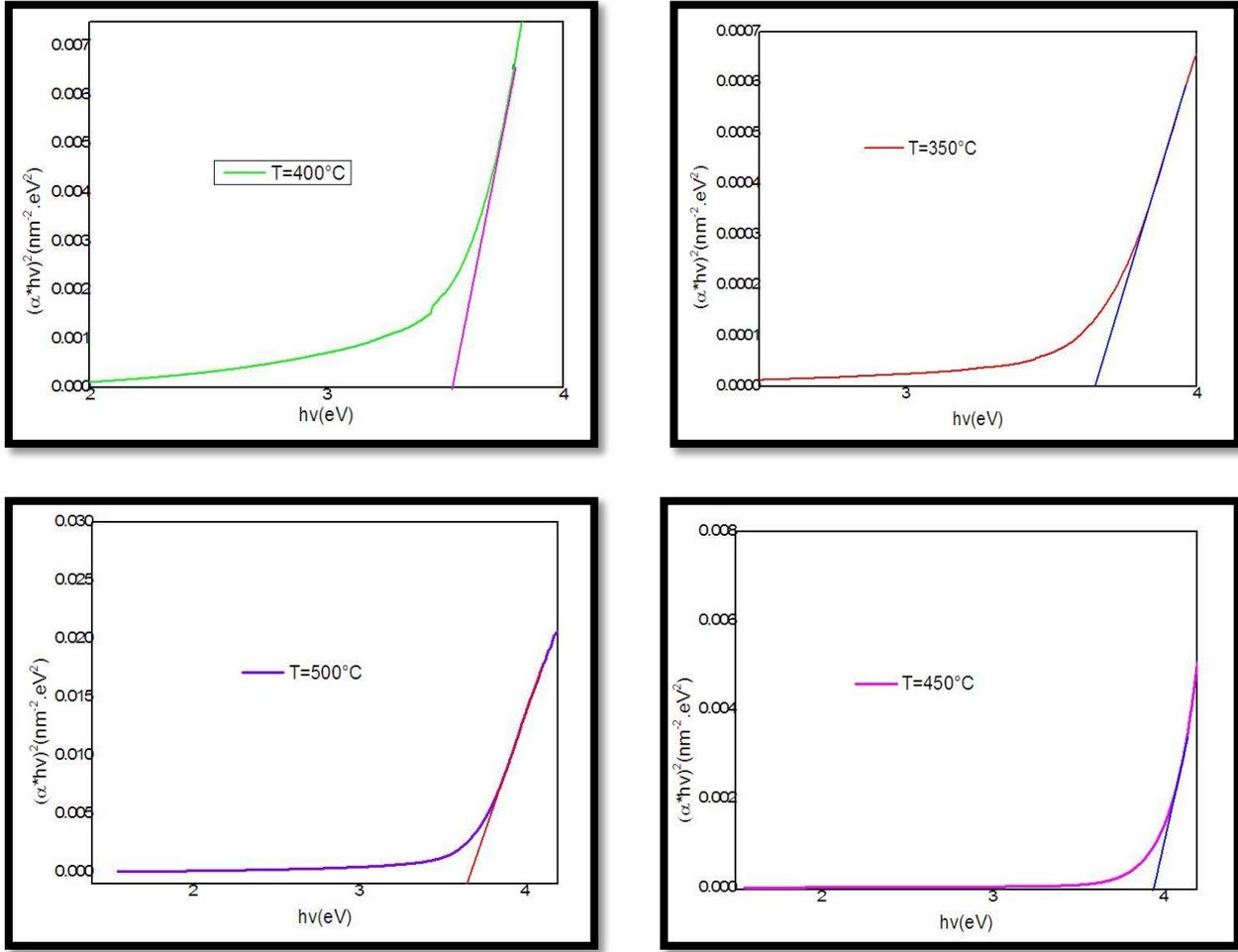


الشكل (5.IV): طيف الإمتصاصية كدالة للطول الموجي عند درجات حرارة مختلفة.

تم إجراء قياسات الامتصاصية ضمن الأطوال الموجية (300–800)nm لطبقات أكسيد النيكل عند درجات حرارة مختلفة ,حيث يبين الشكل (5.IV) تغير طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي .حيث أن امتصاصية الطبقات تكون أعظم ما يمكن عند الأطوال الموجية القصيرة ثم تقل مع زيادة الطول الموجي .لتصل إلى أقل قيم لها في المنطقة المرئية .يفسر ذلك إلى أن الفوتونات الساقطة لا يمكنها إثارة الالكترونات و بالتالي لا يمكنها أن تنتقل من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل . و لهذا فإن الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي [5] . كما أن الامتصاصية تزداد بزيادة السمك.

3.1.5.IV فجوة الطاقة البصرية E_g :

تم حساب قيمة فجوة الطاقة للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة لطبقات NiO عند درجات حرارة مختلفة للمسدود و ذلك باستخدام العلاقة (9.III) حيث تم رسم العلاقة بين $(\alpha hu)^2$ و طاقة الفوتون الساقطة (hu) و يرسم المماس للجزء المستقيم للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون حيث $(\alpha hu)^2=0$. نقطة التقاطع تمثل قيمة فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة كما هو موضح في الشكل (6.IV).



الشكل (6.IV): منحنيات توضح فجوة الطاقة لطبقات NiO عند درجات حرارة مختلفة.

نلاحظ أن هناك تغير في قيمة فجوة الطاقة و تتراوح قيمتها بين (3.95-3.62). يمكن تفسير زيادة فجوة الطاقة عند 500, 450, 350 بحدوث إزاحة لحافة الامتصاص نحو الطاقة العالية, و يرجع هذا التزايد في قيمة فجوة الطاقة (الفاصل الطاقى) إلى فعل Burstien-Moss. إذ أن المستويات القريبة من حزمة التوصيل تكون ممتلئة بالالكترونات لذلك فإن الالكترونات تحتاج لطاقة أكبر للانتقال فيبدو و كأن فجوة الطاقة تزداد [7,6]. تعطى فجوة الطاقة

حسب Burstien-Moss بالعلاقة:

$$E_g = E_g^0 + \Delta E_g^{BM} \quad (4.IV)$$

حيث:

E_g^0 : الفاصل الطاقي الذاتي.

ΔE_g^{BM} : انزياح Burstien-Moss و يصف هذا الانزياح تبعا لتغيرات تركيز حاملات الشحنة وفقا

لنظرية Burstien-Moss كالتالي [8]:

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{h^2 \pi^2}{2m^*} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{2/3} \quad (5.IV)$$

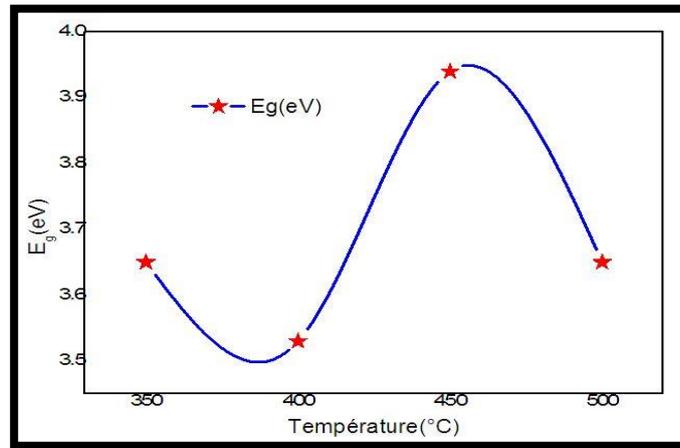
حيث: h ثابت بلانك, m^* : الكتلة الفعالة, N: تركيز الالكترونات.

في حين يعود النقصان في قيمة فجوة الطاقة عند $400^\circ C$ إلى فعل Roth [8].

الجدول (2.IV): يوضح قيم فجوة الطاقة لطبقات NiO بدلالة درجة الحرارة.

درجة الحرارة ($^\circ C$)	الفاصل الطاقي (eV)
350	3.65
400	3.53
450	3.94
500	3.65

و المنحنى التالي يوضح قيم فجوة الطاقة بدلالة درجة الحرارة

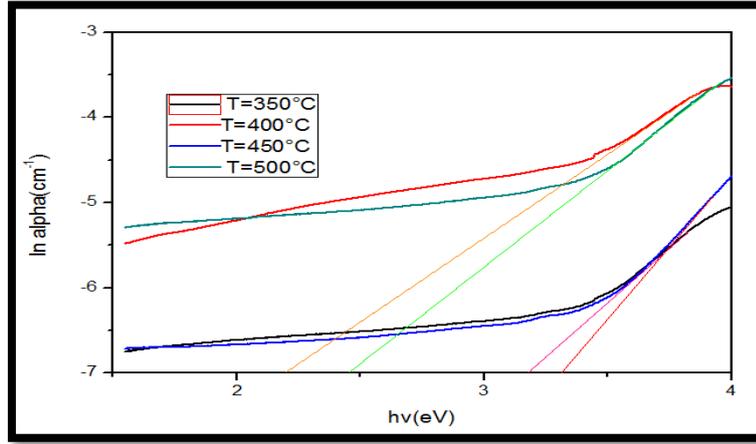


الشكل (7.IV): منحنى تغير قيم فجوة الطاقة بدلالة درجة الحرارة.

4.1.5.IV طاقة أورباخ Eu:

تم حساب طاقة أورباخ لطبقات أكسيد النيكل باستخدام العلاقة (10.III).

Eu: تمثل عرض المستويات الموضعية ضمن فجوة الطاقة (طاقة أورباخ) و تساوي مقلوب الميل المستقيم الناتج عن رسم العلاقة البيانية $(\alpha h\nu)^2$ و طاقة الفوتون $(h\nu)$. إن هذه المنطقة ناتجة عن حدوث الانتقالات من المستويات الموضعية عند قمة عصابة التكافؤ إلى المستويات الممتدة عند أسفل عصابة النقل [9].

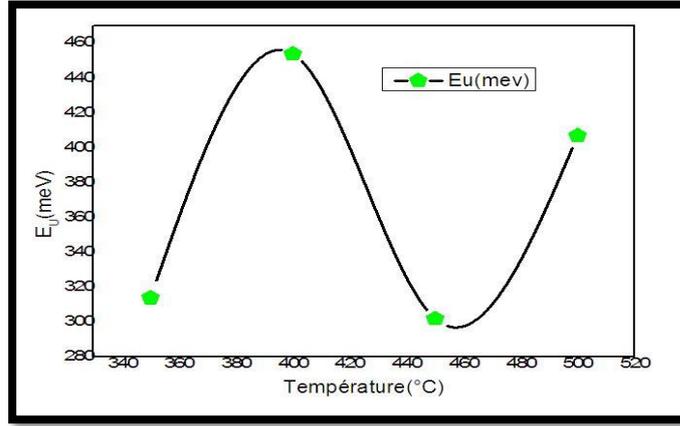


الشكل (8.IV): منحنى يوضح طاقة أورباخ.

الجدول (3.IV): قيم طاقة أورباخ لطبقات NiO بدلالة درجة الحرارة.

درجة الحرارة (°C)	طاقة أورباخ (meV)
350	314
400	454
450	302
500	407

و المنحنى التالي يوضح قيم طاقة أورباخ بدلالة درجة الحرارة

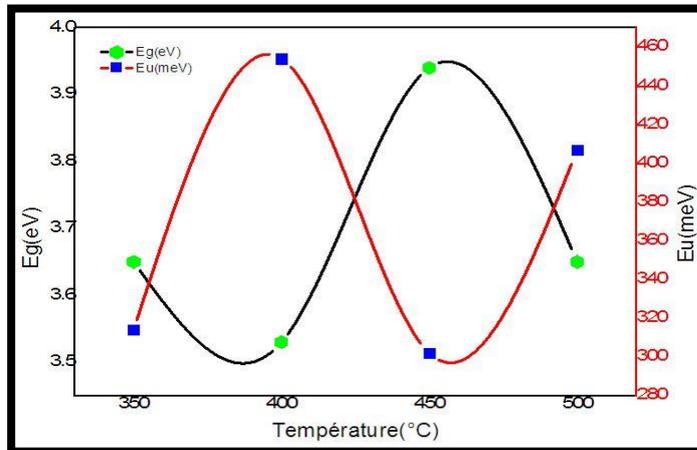


الشكل (9.IV): يوضح قيم طاقة أورباخ بدلالة درجة الحرارة.

يتبين من الشكل أن هناك تغير في قيمة طاقة أورباخ حيث نجد أن أعلى قيمة لها عند 400°C و يعود ذلك لكثرة وجود العيوب البلورية بالطبقة بينما أقل قيمة لها عند 450°C وذلك لقلة العيوب البلورية بالعينة و تبلور و انتظام الشبكة البلورية . حيث تعتبر طاقة أورباخ بأنها طاقة ضائعة نتيجة العيوب البلورية. كما أن طاقة أورباخ تزداد بزيادة سمك الطبقة أي أنها تؤدي إلى نقصان تبلور المادة [10].

5.1.5.IV طاقة أورباخ و فجوة الطاقة:

الشكل (10.IV) يوضح العلاقة بين طاقة أورباخ Eu و فجوة الطاقة Eg و هي علاقة عكسية. زيادة في فجوة الطاقة يقابله نقصان في طاقة أورباخ حيث حسن قيمة لفجوة الطاقة و أدنى قيمة لطاقة أورباخ عند 450°C كما أن أعلى قيمة لطاقة أورباخ و أدنى قيمة لفجوة الطاقة عند 400°C و يعود هذا الاختلاف لمدى تجانس الطبقة و مدى وجود العيوب البلورية إذ أن زيادة فجوة الطاقة تنشأ بسبب Burstien-Moss و زيادة العيوب البلورية تؤدي إلى زيادة طاقة أورباخ



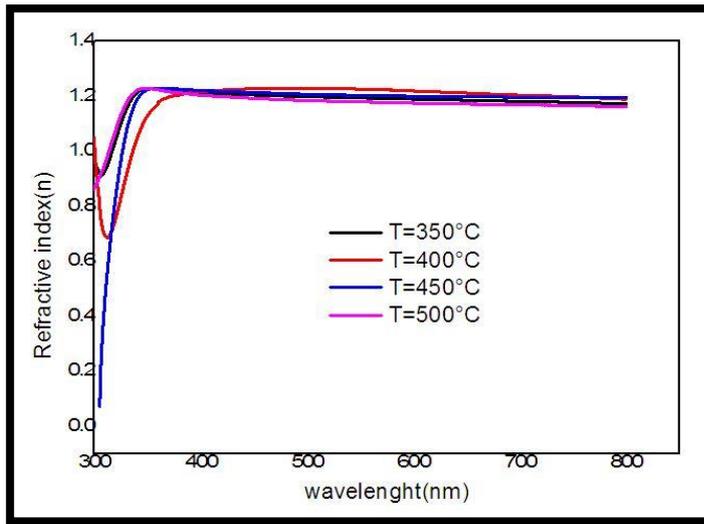
الشكل (10.IV): منحنى طاقة أورباخ و فجوة الطاقة.

6.1.5.IV معامل الانكسار (n):

تم حساب معامل الانكسار لكل طبقات أكسيد النيكل المختلفة السمك باستخدام العلاقة:

$$n = \frac{1+R}{1-R} - \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2} \quad (6.IV)$$

حيث تم رسم علاقة بيانية لمعامل الانكسار كدالة للطول الموجي كما هو مبين في الشكل (11.IV)



الشكل (11.IV): طيف معامل الانكسار كدالة للطول الموجي

و قد أظهرت النتائج أن معامل الانكسار يكون متزايد عند الأطوال الموجية القصيرة و يعود ذلك لامتصاص الضوء في

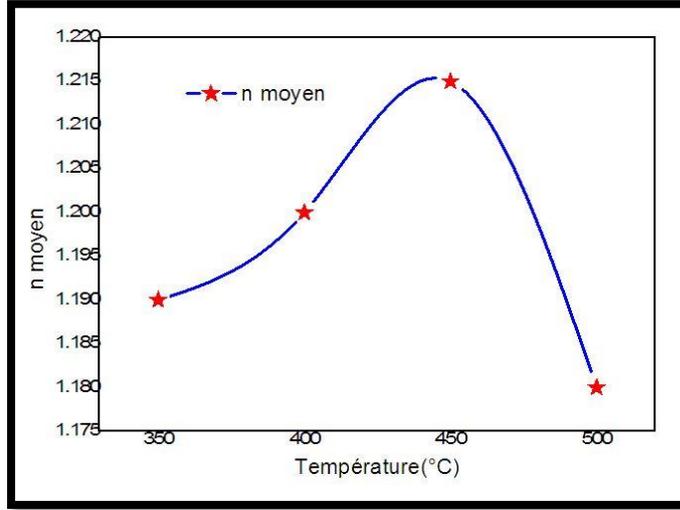
حدود الحبيبات إلى أن يثبت عند الأطوال الموجية الطويلة و يحدث ذلك نتيجة الانعكاسات الداخلية المتتالية [11].

تم أخذ القيمة المتوسطة لمعامل الانكسار في المجال المرئي عند درجات الحرارة المدروسة و تم تسجيل القيم في الجدول الآتي:

الجدول (4.IV): القيم المتوسطة لمعامل الانكسار .

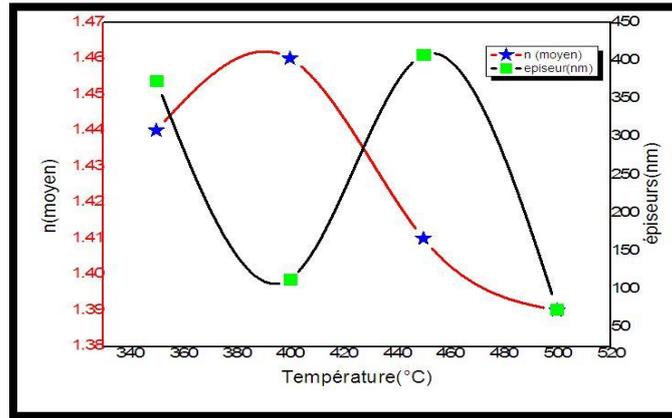
معامل الانكسار	درجة الحرارة (°C)
1.19	350
1.20	400
1.21	450
1.18	500

تم رسم القيم المتوسطة لمعامل الانكسار في المجال المرئي بدلالة درجة الحرارة المبينة في الشكل (12.IV)



الشكل(12.IV): القيم المتوسطة لمعامل الانكسار بدلالة درجة الحرارة

تم رسم منحنى تغير القيمة المتوسطة لمعامل الانكسار و سمك الطبقة بدلالة درجة الحرارة



الشكل(13.IV): منحنى يوضح تغير القيمة المتوسطة لمعامل الانكسار و سمك الطبقة بدلالة درجة الحرارة.

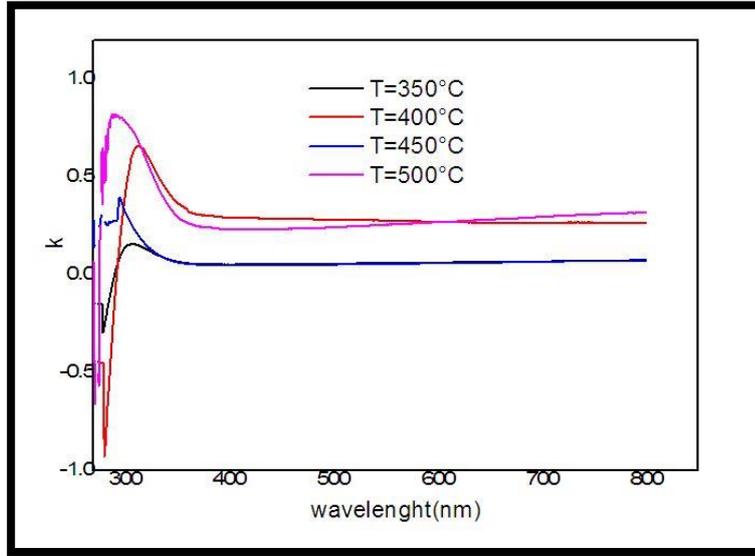
من خلال الشكل يلاحظ أن هناك تناسب عكسي بين القيمة المتوسطة لمعامل الانكسار و سمك الطبقة و يفسر ذلك بأنه

كلما زاد السمك تزيد الكثافة الذرية للطبقة و بالتالي يقل انكسار الضوء في المادة [12].

7.1.5.IV معامل الخمود k:

تم حساب معامل الخمود لجميع الطبقات المحضرة وفق المعادلة (12.I) حيث يبين الشكل (14.IV) تغير معامل الخمود

كدالة لطاقة الفوتون لطبقات أكسيد النيكل (NiO).



الشكل(14.IV):منحنى معامل الخمود لطبقات (NiO) كدالة للطول الموجي.

من خلال المنحنى يلاحظ أن معامل الخمود يتناقص عموماً مع زيادة الطول الموجي . حيث تكون أعظم قيمة له عند الأطوال الموجية القصيرة ثم يبدي تناقص و تظل قيمته ثابتة بجوار الصفر ابتداءً من 400 nm هذه القيمة المنخفضة هي مؤشر نوعي لتجانس الطبقة [10]. قيمه العالية عند الأطوال الموجية القصيرة نتيجة الخسارة في طاقة الموجة الساقطة بسبب عملية الامتصاص الأساسية . بينما القيم القليلة له عند الأطوال الموجية الطويلة يمكن تفسيره بزيادة مقدار النفاذية الطبقة في تلك المنطقة. إن الاختلاف في معامل الخمود بين 350,450 °C و 450,500 °C يعود لاختلاف السمك حيث كلما زاد السمك يقل معامل الخمود إضافة إلى وجود العيوب البلورية في الطبقة المحضرة حيث كلما ارتفعت درجة الحرارة تقل العيوب البلورية في الطبقة [11].

الجدول (5.IV): يوضح الخصائص البصرية المدروسة بدلالة درجة الحرارة

T(°C)	d(nm)	Tmoy(%)	Eg(eV)	Eu(meV)	n moy
350	347	59.83	3.65	314	1.19
400	113	46.15	3.53	454	1.20
450	407	59.95	3.94	302	1.21
500	73.5	62.52	3.65	407	1.18

2.5.IV القياسات الكهربائية:

حظيت الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل في الآونة الأخيرة اهتماما كبيرا من طرف العلماء لما تحمله من خصائص كهربائية جيدة و التي يمكن استغلالها في العديد من التطبيقات منها :شاشات العرض المسطحة و الخلايا الشمسية. و من بين هذه الخصائص نجد: المقاومة و الناقلية الكهربائية.

1.2.5.IV المقاومة الكهربائية :

تم دراسة الخصائص الكهربائية لطبقات أكسيد النيكل من خلال جهاز المسبار الثنائي الذي يسمح بقياس تغيرات الجهد وفقا لتغيرات التيار المار في العينة و هذا حسب قانون أوم و ذلك من أجل حساب مقاومة الطبقات من العلاقة الآتية:

$$V = R.I \quad (7.IV)$$

حيث: R : تمثل مقاومة الطبقة الرقيقة

تعطى المقاومة السطحية R_{\square} للطبقة الرقيقة انطلاقا من قيمة المقاومة R حسب العلاقة التالية:

$$R = 4.53 * R_{\square} \quad (8.IV)$$

تحدد مقاومة الطبقة الرقيقة انطلاقا من قيمة المقاومة السطحية R_{\square} وفق العلاقة الآتية:

$$\rho = R_{\square} \cdot d \quad (9.IV)$$

حيث: R_{\square} : تمثل المقاومة السطحية للطبقة الرقيقة، d : سمك الطبقة الرقيقة [12].

2.2.5.IV الناقلية الكهربائية:

تعتبر الناقلية من المقادير الفيزيائية الهامة و التي تميز المواد النصف ناقلة و تعطى بالعلاقة الآتية:

$$\sigma = qn\mu = \frac{1}{\rho} \quad (10.IV)$$

حيث:

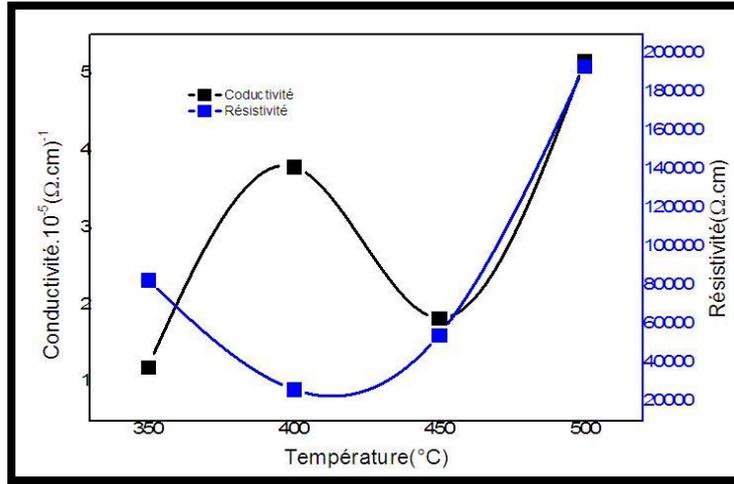
q : تمثل الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون، n : كثافة حاملات الشحنة، μ : حركية حاملات الشحنة. و تعطى وحدة الناقلية الكهربائية ب $(\Omega \cdot cm^{-1})$.

الجدول (6.IV): نتائج الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل عند درجات حرارة مختلفة للمسند.

نتائج الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة عند درجات حرارة مختلفة للمسند			
σ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$	ρ $(\Omega \cdot cm)$	R_{\square} (Ω/\square)	
$1,20 \cdot 10^{-5}$	82933	$2,39 \cdot 10^9$	350
$3,79 \cdot 10^{-5}$	26329	$2,33 \cdot 10^9$	400
$1,38 \cdot 10^{-5}$	54538	$1,34 \cdot 10^9$	450
$5,16 \cdot 10^{-5}$	193776	$2,64 \cdot 10^9$	500

تمكننا النتائج المتمثلة في قيم المقاومة السطحية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل عند درجات حرارة مختلفة المعطاة في الجدول

(6.IV) بصياغتها على شكل منحنى الموضح في الشكل (15.IV).



الشكل (15.IV): منحنى تغير المقاومة الكهربائية و الناقلية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل تبعا لتغيرات درجات الحرارة.

يمثل الشكل (15.IV) تأثير درجة الحرارة على المقادير الفيزيائية المتمثلة في المقاومة و الناقلية الكهربائية لهذه الطبقات .

عند $T < 450^\circ C$ يلاحظ أن هناك تعاكس بين المقاومة و الناقلية الكهربائية.

عند $T > 450^\circ\text{C}$ يلاحظ أن هناك تناسب بين المقاومة و الناقلية الكهربائية.

التغير في الناقلية متصل بوجود اضطرابات في الطبقة (عيوب بلورية) أي عدم تجانس الطبقة و كذا حركية الالكترونات [12]. حيث كلما ارتفعت درجة الحرارة تقل العيوب البلورية و بالتالي حركية الالكترونات.

عند زيادة الناقلية تزداد درجة الحرارة يفسر ذلك بزيادة حاملات الشحنة في الطبقة كما يمكن تفسيره بانخفاض الاجتهادات و هذا يعني أن هناك توسيع في حجم الحبيبات. و التي تعطينا تبلور جيد للطبقات NiO هذا الأخير يمكن أن يؤدي المواقع العادية في الشبكة المتاحة لذرات Ni و [13,14].

تناقص الناقلية الكهربائية عند 450°C بسبب زيادة سمك الطبقة بالنسبة للطبقات المرسبة عند درجات الحرارة الأخرى حيث كلما زادت الطبقة تقل حركية الالكترونات فتتناقص الناقلية الكهربائية .

أما بالنسبة للمقاومية :

عند $T < 400^\circ\text{C}$ يلاحظ أن هناك نقصان في المقاومة عند درجات الحرارة المنخفضة بسبب حدوث خلل في تكافؤ الطبقات أو حجم الحبيبات يتناقص.

$T > 400^\circ\text{C}$ زيادة المقاومة من أجل درجات الحرارة المرتفعة حيث يمكن تفسير ذلك باحتمالية تغير الروابط البلورية في الطبقة [15].

الخلاصة:

تلخصت دراستنا في هذا الفصل حول الإجراءات التجريبية المستعملة في تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل المحضر في درجات حرارة مختلفة بتقنية الرش الكيميائي الحراري و كذلك التقنيات المستخدمة في تحديد خصائص هذه الطبقات و المتمثلة في الخصائص البصرية و الكهربائية , حيث من خلال دراستنا الضوئية التي توضح لنا طيف النفاذية للطبقات الرقيقة , حيث وجدنا أنها تملك شفافية عالية في المجال المرئي بالإضافة لفجوة الطاقة , طاقة أوراخ , الامتصاصية , معامل الانكسار , معامل الخمود. في حين الدراسة الكهربائية بينت أن الطبقات الرقيقة تملك ناقلية كهربائية جيدة و خاصة عند الطبقة الرقيقة المرسبة عند درجة حرارة 400°C .

قائمة المراجع:

- [1] أسامة زيد عبد, مذكرة لنيل شهادة الماجستير, "دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية NiO", جامعة ديالى, 2012.
- [2] S. Ilican, and Y. Caglar, "Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method", J. of optoelectronics and advanced materials, vol. 10, no. 10, pp. 2578 - 2583, (2008).
- ميخائيل عيسى منصور, ياسر حسين أحمد, "تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة [3] بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD), جامعة الموصل, مجلة التربية و العلم, المجلد 23, العدد 2, 2010.
- [4] Haifan L, Roy G, "Atmospheric pressure chemical vapor deposition transparent conducting film of fluorine doped zinc oxide and their application to amorphous silicon (solar cells J. Mater Sci, 42, 6388-6399 (2007).
- [5] Sara Abdelazeem Hassan Abass "Van der Pauw Measurements Of The Hall Effect In Nanoparticulate Silicon Layers " Diploma at AIMS ,University of Cape Town ;South Africa, (2008).
- [6] 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 of University of Baghdad, (2009).
- [7] 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).
- [8] M. K. Hudait, P. Modak, and S. B. Krupanidhi, "Si incorporation and Burstein-Moss shift in n-type GaAs", Materials Science and Engineering vol. 56, pp. 1-11, (1999).

[9]A. Benhaoua, A. Rahal , B. Benhaoua, M. Jlassi, "Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO thin films prepared by spray ultrasonic", Vol. 70, p. 61–69, (2014).

[10]وداد هنو عباس , "دراسة تأثير المعاملة الحرارية و السمك على الخواص التركيبية و البصرية لآغشية اكسيد الحديد الرقيقة

المرسبة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري " ,رسالة ماجستير , كلية التربية , الجامعة المستنصرية,(2005).

[11]R. Sridhar. Manoharan , S. Ramalingam , S. Dhanapandian , M. Bououdina Spectroscopic study and optical and electrical properties of Ti-doped ZnO thin films by spray pyrolysisSpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 120 (2014) 297–303.

[12] L. Wei, Z. Li, and W.F. Zhang, “Influence of Codoping content on its valence state inZn1-xCoxO (0 ≤x ≤ 0.15) thin films”, Applied Surface Science, Vol. 255, 4992 (2009).

[13]SouhirSEMMARI, Thèse de magister, L’effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d’Oxyde d’Etain (SnO₂) déposées par spray Ul trasonique Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.

[14]S.MAHMANE, élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron ,thèse de doctorat ,Université Mohamed Kheider-Biskra,2008.

[15]M.Othmane, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider-Biskra, 2010.

الخلاصة العامة :

شهدت تطبيقات الطبقات الرقيقة ذات الاكاسيد الناقلة الشفافة تقدما ملحوظا في ميدان الصناعة و خاصة في مجال الإلكترونيكو الإلكتروني, و ذلك من خلال تنامي الابحاث و الدراسات على هذه المواد. و يرجع الفضل في كل ذلك إلى تعدد تقنيات الترسيب المستعملة و التي من بينها تقنية الترسيب الرشالكيميائي الحراري بالإضافة إلى الخصائص الجيدة التي تتمتع بها هذه الطبقات.

في هذا العمل تمت دراسة ترسيب طبقات اوكسيد النيكل باستعمال تقنية الرش الكيميائي الحراري, بدرجات حرارة

مختلفة

حيث اشتملت الدراسة في الفصل الأول على إعطاء عموميات حول الاكاسيد الناقلة الشفافة التي تملك فاصل طاقي ما بين 3.1 و 5 eV بالإضافة إلى تميزها بشفافية عالية بمعدل 80% في المجال المرئي حيث خصصت الدراسة على اوكسيد النيكل الذي يندرج ضمن عائلة الاكاسيد من نوع p.

أما الفصل الثاني فمنا بتوضيح الطرق المستعملة لترسيب الطبقات الرقيقة للاكاسيد الموصلة الشفافة بنوعيتها الكيميائية و الفيزيائية و التي تندرج من هذه التقنيات تقنية الرش الكيميائي الحراري التي اعتمدها في دراستنا من اجل تحضير الطبقات الرقيقة انطلاقا من محلول نترات النيكل, و تطرقنا إلى مبدأ عمل هذه التقنية و تعرف على ايجابياتها و سلبياتها.

ثم تطرقنا في الفصل الثالث إلى طرق المعاينة باستعمال جهاز المطيافية الضوئية-PC UV-310

(SHIMADZU)

من اجل التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية وكذا تقنية المسبار الثنائي point (2) لحساب الناقلية.

في الفصل الرابع انتقلنا إلى تحضير الطبقات الرقيقة لاوكسيد النيكل عند درجات الحرارة مختلفة بتقنية الرش الكيميائي الحراري و كذلك تحديد خصائصها الضوئية حيث سمحت لنا هذه المطيافية من تحديد طيف النفاذية لهذه الطبقات و تبين

لنا من خلالها إن لهذه الطبقات شفافية عالية في المجال المرئي و أنها تتأثر بدرجة الحرارة و سمك الطبقة , و قدرت نسبة الشفافية لاوكسيد النيكل ب 69% في المجال المرئي و كما قمنا بتحديد الفاصل الطاقي ب(3.94 eV) لهذه الطبقات و ذلك من خلال بيان تغيرات $(\alpha hv)^2$ ووفقا لتغيرات (hv).

و اخيرا درسنا الخصائص الكهربائية لهذه الطبقات و تم ذلك عن طريق جهاز المسبار الثنائي و ذلك من خلال بيانات تغيرات الجهد المطبق على هذه الطبقات تبعا لتيار المار فيها حيث سمحت لنا هذه الاخيرة من تحديد مقاومة هذه الطبقات و منه استنتجنا قيم ناقلية التي تتغير وفقا لتغير درجة الحرارة .

و نأمل في المستقبل العمل على العديد من الطبقات الرقيقة ذات الاكاسيد الناقلة الشفافة و ذلك عند درجات حرارة مختلفة لتكوين فكرة أكثر دقة على التوصيلية و الشفافية في المواد و التي لازالت تسبب الكثير من الغموض و الاعمال البحثية التي يقوم بها العلماء مجرد افتراضات و نماذج يضعونها لمساعدة على تفسير و دراسة هذه لظواهر , و لكن تبقى التجربة خير برهان .

الملخص:

يعد اوكسيد النيكل NiO نصف ناقل ينتمي إلى الأوكاسيد الناقلة الشفافة. ذو فجوة طاقة تتراوح بين (3.6 - 4ev) و نظرا لأهميته البالغة في عدة تطبيقات نذكر منها: الخلايا الشمسية , كاشف للغازات , موصل للامواج ... الخ كان هذا الموضوع هو محور مذكرتنا. حيث قمنا بتحضير طبقات رقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري باستعمال نترات النيكل المائية المذابة في ماء ثنائي التقطير على مساند زجاجية مسخنة عند درجات الحرارة المختلفة 500 C° و $T=350,400,450$ ، وذلك بهدف دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة على الخصائص الفيزيائية لهذه الطبقات . و تم تحليل النتائج باستعمال كل من مطيافية الأشعة فوق البنفسجية في المجال المرئي و هذا بغرض دراسة الخصائص البصرية و المتمثلة في الامتصاصية, النفاذية, فجوة الطاقة البصرية, طاقة أوراخ, معامل الخمود, معامل الانكسار و قد أظهرت النتائج أن أعلى قيمة فجوة الطاقة عند $T=450\text{ C}^\circ$, و اقل قيمة عند $T = 400\text{ C}^\circ$. حيث حددت أعلى قيمة للنفاذية %68.

اما القياسات الكهربائية تمت بتقنية المسبار الثنائي و المتمثلة في قياس الناقلية الكهربائية , أظهرت ان هناك زيادة في الناقلية بزيادة درجة الحرارة و ذلك نتيجة لزيادة حركية الالكترونات اما الاختلاف يعود الى وجود العيوب في بنية البلور.

Abstract:

Nickel oxide (NiO) is a transparent- semiconductor that is belongs to transparent conductive oxides and has a GAP energy ranging between (3.6 - 4 eV). His importance in various applications such as: photovoltaic cells. Gas detector Wave connectoretc. For these reasons we chose it as a theme for our memory. In the laboratory We have prepared a thin layer by applying the SPRAY PYROLYSIS method with the use of nitrate of Nickel double distilled on substrate substrates heated at different temperatures $T = 350^\circ$, $T = 400^\circ$, $T = 450^\circ$, $T = 500^\circ\text{ C}$ in order to study the effect of The temperature on the physical properties of these layers.

The analysis of resultants is done by UV spectroscopy in the visible field for reasons of studying the physical properties presented by the absorbance, the transmittance, the energy of optical GAP, the Eurbach energy, the extinction index And the refractive index. The results have shown the energy value of GAP. The highest is at $T = 450^\circ\text{ C}$ and the lowest is at $T = 400^\circ\text{ C}$ and the highest transmittance value is 68%.

Electrical measurements are made By the two-point method. The measurement of electrical conductivity has shown its increase in temperature increase due to increased electron nobilities and that difference is due to defects in the crystalline structure.

Key word: Nickel oxide, SPRAY PYROLYSIS, UV spectroscopy, the two-point method