

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء

رقم الترتيب:.....

رقم التسلسل:.....



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

التخصص: فيزياء الإشعاعات، كاشف و بصريات إلكترونية

من إعداد الطالبتين: مناصري فطيمة، خلاوي مريم

بعنوان

دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) تحت تأثير حجم المذيب (ماء ثنائي التقطير)

نوقشت يوم: 2017/05/28

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد أ	تليلي صالح
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر ب	بن طويلة عمر
مقررا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد ب	غربي إبراهيم

الموسم الجامعي: 2017/2016

تشكرات

الحمد لله رب العالمين، الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله، والحمد لله والشكر لله، والسلام على سيد المرسلين وشفيع يوم الدين وحبيب رب العالمين (محمد) صلى الله عليه وسلم وعلى آله وصحبه أجمعين.

يسرنا أن نتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل إلى الأستاذ المشرف غربي إبراهيم، لاقتراحه موضوع البحث ولما قدمه لنا من نصح وإرشاد وتوجيه وحمده الكبير رغم الصعوبات التي واجهتنا و خاصة في الجانب التطبيقي .
و الشكر موصول إلى الأستاذ طعبوش عادل و الأستاذ بن حميدة سفيان والأستاذ عيادي كمال الدين لتوجيهاتهم و نصائحهم القيمة والثمينة طوال مراحل إنجازنا لهذا العمل .

كما نتقدم بجزيل الشكر لأعضاء لجنة المناقشة إلى رئيس اللجنة تليلي صالح و إلى المناقش بن طويبة عمر، والشكر موصول لأعضاء فريق البحث بمخبر الإشعاع والبلازما وفيزياء السطوح بجامعة قاصدي مرباح ورقلة.
ولا يفوتنا في هذا المقام أن نتقدم بالشكر الجزيل لطلبة دفعة فيزياء الإشعاعات كاشف وبصريات إلكترونية
2017،

وكل من ساعدنا من قريب أو بعيد.

.....فطيمة، مريم....

فهرس المحتويات

تشكرات

الفهرس

قائمة الأشكال والصور

العنوان	الصفحة
مقدمة عامة	1
الجزء النظري	
الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة.	
-I	
تمهيد.....	3
I. 1 مفهوم الأكاسيد الموصلة الشفافة.....	3
I.2 شرح بنية الأكاسيد الشفافة الناقلة.....	3
I.3 الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة.....	4
I.3.1 عرض الفاصل الطاقى للأكاسيد الشفافة الناقلة.....	5
I.3.2 الناقلية الكهربائية.....	5
I.4 الخصائص الضوئية للأكاسيد الشفافة الناقلة.....	7
I.5 معامل الجودة.....	9
I.6 أكسيد النيكل.....	9
I.6.1 الخصائص البلورية.....	10

11.....	2.6.I الخصائص الكهربائية.....
11.....	3.6.I الخصائص الضوئية.....
12.....	7.I تطبيقات أكسيد النيكل
13.....	8.I تطبيقات الأكاسيد الموصله الشفافة.....
14.....	الخلاصة.....
15.....	المراجع.....

الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة وطرق الترسيب

17.....	II.تمهيد.....
17.....	1.II مفهوم الطبقات الرقيقة.....
17.....	2.II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة.....
18.....	3.II آليات نمو الطبقات الرقيقة.....
18.....	1.3.II مراحل تشكل ونمو طبقة رقيقة.....
21.....	2.3.II تصنيف أنماط النمو.....
22.....	4.II تقنيات (طرق) ترسيب الطبقات الرقيقة.....
23.....	1.4.II الطرق الفيزيائية.....
23.....	1.1.4.II التوضع الفيزيائي لطور البخاري (PVD).....
26.....	2.4.II الطرق الكيميائية.....
26.....	1.2.4.II التوضع الكيميائي لطور البخاري (CVD).....
28.....	2.2.4.II تقنية هلام - سائل (sol-gel).....
29.....	3.2.4.II طريقة الرش الكيميائي الحراري.....
30.....	الخلاصة.....

31.....المراجع

الفصل الثالث: تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة

34.....III.تمهيد

34.....III.1 الخصائص البنيوية

34.....III.1.1 تعريف الأشعة السينية

35.....III.1.2 توليد الأشعة السينية

35.....III.1.3 حيود الأشعة السينية

37.....III.1.4 قانون براغ

38.....III.2 الخصائص الضوئية

39.....III.1.2 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية

42.....III.3 الخصائص الكهربائية

42.....III.1.3 جهاز قياس الناقلية

43.....الخلاصة

44.....المراجع

الجزء العملي

الفصل الرابع: تحضير الطبقات الرقيقة و تحديد خصائصها

45.....IV. تمهيد

45.....IV.1 منظومة الترسيب بالرش الكيميائي الحراري

45.....IV.1.1 التركيب التحريبي

45.....IV.1.1.1 عناصر التركيب التحريبي

47.....IV.2.1 تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل (NiO)

47.....	1.2.1.IV الشروط التجريبية لتحضير طبقة رقيقة من NiO
47.....	2.2.1.IV تحضير الركيزة.
48.....	3.2.1.IV تحضير المحلول.
50.....	4.2.1.IV الإجراءات المتبعة لترسيب طبقة NiO
50.....	3.1.IV حساب سمك الطبقات الرقيقة.
52.....	2.IV تحديد خصائص الطبقات المحضرة.
52.....	1.2.IV الخصائص الضوئية.
52.....	1.1.2.IV النفاذية.
53.....	2.1.2.IV فجوة الطاقة البصرية.
55.....	2.2.IV الخصائص الكهربائية.
55.....	1.2.2.IV المقاومة و الناقلية الكهربائية.
56.....	3.2.IV الخصائص البنيوية.
56.....	الخلاصة.
57.....	المراجع.
58.....	الخلاصة العامة.

قائمة الأشكال و الصور

الشكل

الصفحة

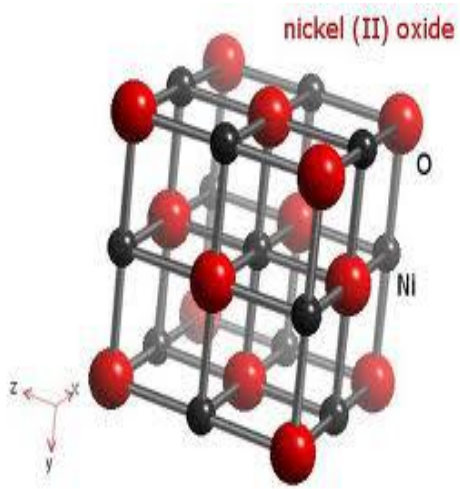
- الشكل (1.I) مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق 4
- الشكل (2. I) التركيب البلوري لأكسيد النيكل 10
- الشكل (3.I) طيف النفاذية لطبقة رقيقة من NiO عند درجات حرارة مختلفة بالنسبة 2.5h 12
- الشكل (4.I) بعض تطبيقات الأكاسيد الشفافة الناقلة..... 14
- الشكل (1. II) رسم تخطيطي يوضح عمليات ترسيب طبقة رقيقة..... 19
- الشكل (2.II) مخطط لمرحلة التنويه لتشكيل شريحة رقيقة..... 20
- الشكل (3.II) مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى..... 20
- الشكل (4.II) مخطط يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة 21
- الشكل (5.II) نمط النمو طبقة بعد طبقة 21
- الشكل (6.II) نمط نمو الجزر..... 22
- الشكل (7.II) نمط النمو المختلط..... 22

- الشكل (8.II) تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة.....23.....
- الشكل (9.II) مخطط لتقنية التبخير في الفراغ.....24.....
- الشكل (10.II) رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر25.....
- الشكل (11.II) رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل تقنية الرش المهبطي.....26.....
- الشكل (12.II) مبدأ تقنية التوضع الكيميائي للطور البخاري.....27.....
- الشكل (13.II) (a) طريقة الغمس، (b) طريقة الترسيب الدورانية.....28.....
- الشكل (14.II) رسم تخطيطي لمعدات الرش الكيميائي الحراري.....29.....
- الشكل (15.II) يمثل حالات الترسيب اعتمادا على حجم القطرة المتكونة.....30.....
- الشكل (1.III) صورة ومخطط توضيحي لأنبوبة توليد الأشعة السينية.....35.....
- الشكل (2.III) مخطط توضيحي لمطياف حيود الأشعة السينية.....36.....
- الشكل (3.III) صورة لجهاز الأشعة السينية من نوع (XRD3003TT).....37.....
- الشكل (4.III) حيود الأشعة السينية في المستويات البلورية.....38.....
- الشكل (5.III) يوضح التمثيل التخطيطي للتحليل الطبقي في مجال الفوق البنفسجي والمرئي.....39.....
- الشكل (6.III) طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي.....40.....
- الشكل (7.III) تحديد الفجوة البصرية من خلال طريقة Tauc.....41.....
- الشكل (8.III) جهاز قياس الناقلية (Hiresta-UX).....42.....
- الشكل (1.IV) (أ) التركيب التجريبي لتقنية الترسيب بالرش الكيميائي الحراري، (ب) رسم تخطيطي لمنظومة التحلل الكيميائي الحراري.....45.....
- الشكل (2.IV) صورة لمرداذ.....46.....
- الشكل (3.IV) صورة حامل الركيزة.....46.....
- الشكل (4.IV) صورة للركيزة الزجاجية المستعملة48.....
- الشكل (5.IV) صورة لمركب نترات النيكل.....49.....

- الشكل (6.IV) صورة لخطوات تحضير المحلول.....49
- الشكل (7.IV) طبقات NiO مرسبة عند أحجام مختلفة.....50
- الشكل (8.IV) التمثيل البياني لتغير السمك تبعاً لتغير حجم المذيب.....51
- الشكل (9.IV) طيف النفاذية الضوئية لطبقات أكسيد النيكل المحضرة في درجة حرارة 450°C.....52
- الشكل (10.IV) التمثيل البياني لتغير فجوة الطاقة البصرية تبعاً لتغير حجم المذيب.....54
- الشكل (11.IV) منحنيات قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية أكسيد النيكل.....54
- الشكل (12.IV) تغير المقاومة والناقلية الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل تبعاً لتغيرات حجم المذيب....55

قائمة الجداول

الصفحة	الجدول
5.....	الجدول (1.I) يبين قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الشفافة الناقلة.....
10.....	الجدول (2.I) بعض الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل NiO.....
11.....	الجدول (3.I) الخصائص البلورية لأكسيد النيكل.....
11.....	الجدول (4.I) بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل.....
12.....	الجدول (5.I) بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل.....
51.....	الجدول (1.IV) يوضح نتائج السمك المتحصل عليها.....
53.....	الجدول (2.IV) يوضح قيم فجوة الطاقة لمختلف العينات.....
55.....	الجدول (3.IV) الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل.....



مقدمة عامة

مقدمة عامة:

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة واحدة من الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة، حيث ترسب المادة الصلبة على شكل طبقات رقيقة متموضعة فوق شريحة صلبة بالطرق الفيزيائية أو التفاعلات الكيميائية. وهذا من أجل معرفة خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول عليها بشكلها الطبيعي، ويستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرومترا واحدا [1]. إن تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات [2]. حيث تعتمد الدراسات التي تقوم على أساس المواد شبه الموصلة بصفة كبيرة على الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) وهذا بفضل خصائصها المميزة بالإضافة إلى قلة تكلفتها، ويعد أكسيد النيكل (NiO) من ضمن الأكاسيد الشفافة الناقلة التي لقيت أهمية لدى الكثير من الباحثين وخاصة في السنوات الأخيرة وهذا بفضل خاصيته المزدوجة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي بالإضافة إلى امتيازه بناقلية كهربائية جيدة، حيث جذبت هذه الأخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية و بحثية نذكر منها: مجال الإلكترونيك، الإلكترونيات البصرية ومجال البطاريات [3].

مع زيادة التقدم العلمي والتكنولوجي تطورت طرق تحضير الطبقات الرقيقة، وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، ولهذا استحدثت العديد من الطرق التي لم تكن معهودة كطريقة الرش الكيميائي الحراري التي سيتم عرضها في هذا العمل وهذا من أجل تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل بأحجام مختلفة عن طريق إذابة كمية من مادة نترات النيكل في أحجام مختلفة من ماء ثنائي التقطير يلعب دور المذيب من أجل رشها على شريحة من الزجاج للحصول على طبقات رقيقة وذلك قصد دراسة بعض الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لهذه الطبقات. ينقسم هذا العمل إلى أربعة فصول:

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

الفصل الثاني كان بعنوان "الطبقات الرقيقة و طرق الترسيب" تطرقنا فيه إلى مفهوم الطبقة الرقيقة ومبدأ ترسيبها و آلية نموها وإلى تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة وبالخصوص إلى تقنية الرش الكيميائي الحراري التي سنتمدها في هذا العمل.

الفصل الثالث كان بعنوان " تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة" وفيه نوضح طرق المعاينة المستخدمة لتحديد الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للطبقات.

الفصل الرابع كان بعنوان "تحضير الطبقات الرقيقة و تحديد خصائصها" وفيه وصفنا التركيب التجريبي المستخدم على مستوى مخبر الإشعاع والبلازما وفيزياء السطوح(IRPPS)بجامعة ورقلة، وتناول المراحل التجريبية المتبعة في ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد النيكل و كذلك اشتمل على مناقشة و تحليل النتائج المتحصل عليها خلال عرض المنحنيات الطيفية ومقارنة النتائج بالنتائج الواردة في الجزء النظري.

ختمنا هذا العمل بملخص أوجزنا فيها أهم النتائج التي تحصلنا عليها مع تقديم بعض الآفاق المستقبلية لمواصلة البحث في هذا الموضوع.

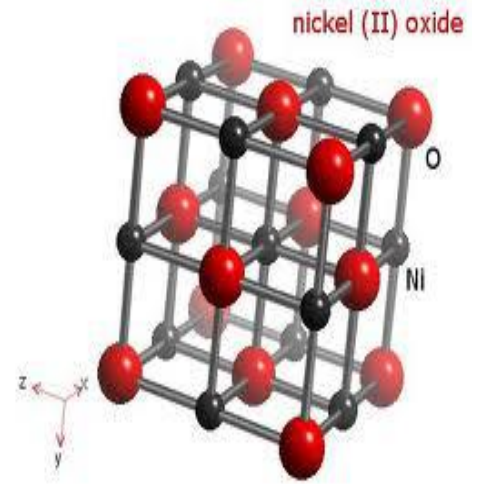
المراجع:

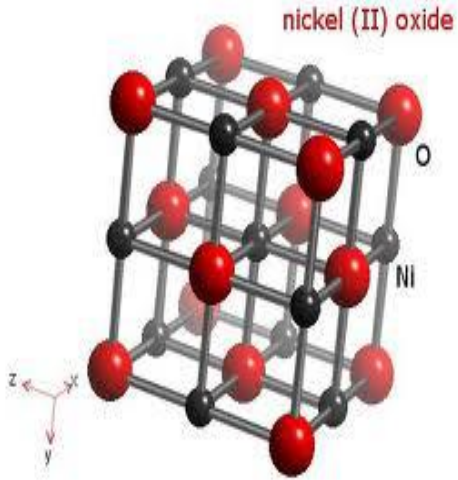
[1] ردينه صديق عبد الستار الدليمي"دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري", مذكرة ماجستير جامعة ديالي, 2013.

[2] K Seeger, " Semiconductor physics", Wien-New York,(1978).

[3] م بن خالدي، دراسة بعض الخصائص الضوئية لطبقات رقيقة لأكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندية والتكنولوجيا، الحجم 30، العدد 6، 2012 .

الجزء النظري





الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة

تمهيد :

لقيت الأكاسيد الموصلة الشفافة أهمية لدى الباحثين بفضل خاصيتها المزدوجة لكونها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي، بالإضافة إلى ناقلية كهربائية جيدة، مما يجعلها مثالية في التطبيقات الإلكترونية الحديثة التي تعتمد على تطوير المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها وعادة تكون الشرائح الرقيقة، وفي السنوات الأخيرة تركزت الأبحاث العلمية حول دراسة وتحضير الطبقات الرقيقة من الأكاسيد الشفافة الناقلة الشنائية والثلاثية منها: أكسيد القصدير والزنك (ZnO, SnO_2) [1] وغيرهم من الأكاسيد.

في هذا الفصل سنتطرق إلى بنية هذه الأكاسيد إضافة إلى مختلف خواصها ، وسنخرج في الأخير على أكسيد النيكل الذي سيكون محل الدراسة في الفصول القادمة.

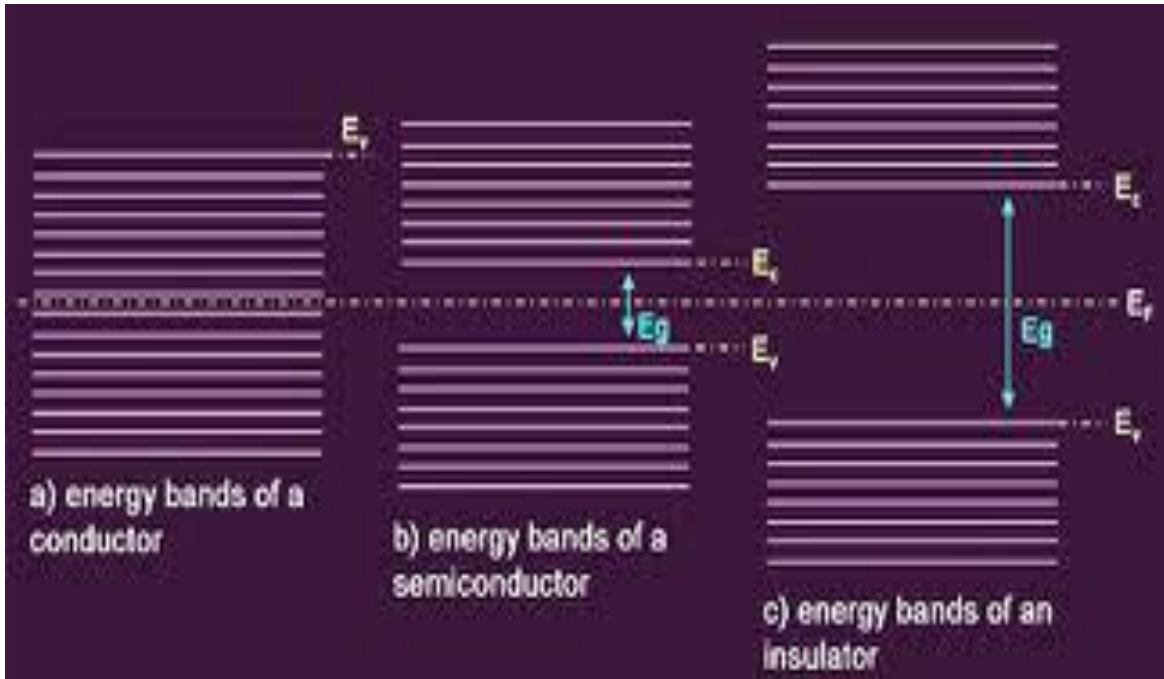
1.1. مفهوم الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) هي اختصار لـ (Transparent Conducting Oxides) وهي أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين [2] ، أي أنها أشباه موصلات أو كسيدية مثل (ZnO) ،... (NiO, SnO_2)، إذ تتميز بنفاذية عالية في المجال ($400 < \lambda < 800$) nm [3] و الناقلية الكهربائية تقارب ناقلية المعادن، وانعكاسية عالية في المجال الأشعة تحت الحمراء، وعلى الرغم من كبر فجوة طاقتها تكون حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات الحرة بسبب فراغات الأوكسجين الناتج عن عدم التكافؤ الجزئي [2]. ويمكن تصنيف جميع أنصاف النواقل إلى فئتين من نوع n ونوع p.

وهي عبارة أيضا عن أشباه نواقل بفجوة طاقة تساوي أو تفوق 3eV. حيث مستوي فيرمي لديها يقع في عصابة النقل أو عصابة التكافؤ ولها ناقلية جيدة في حدود $10^3 (\Omega.cm)^{-1}$ بالإضافة إلى شفافية عالية 80% في المجال المرئي أي بمعامل إخماد K يقارب 0.0001 [4].

2.1. شرح بنية الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO):

في ظل نظرية عصابات الطاقة نستطيع تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاث حالات إلكترونية ممكنة كما هو موضح في الشكل (1.I): ناقل، عازلة وشبه ناقل. في حالة الناقل (المعادن) تكون عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) متداخلتين وهذا يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات، بينما في أشباه النواقل توجد عصابة ممنوعة على الإلكترونات تفصل عصابة النقل على عصابة التكافؤ تسمى بفجوة الطاقة ويرمز لها بـ E_g أين لا يمكن للإلكترونات أن تأخذ قيمها. أما في حالة وجود فجوة أكبر من 5ev يكون عازل.



الشكل (1.I): مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق لكل من (a) ناقل (b) شبه ناقل (c) عازل [5].

إن الاختلاف بين أشباه النواقل و العوازل هو مقدار فجوة الطاقة (E_g) عند درجة حرارة الصفر المطلق (0 K)، إذ تحدث

بداية الامتصاص البصري في أشباه النواقل عند تردد منخفض عن مقدارها في العازل [1].

أهم صفة لشبه الناقل والتي تميزه عن الناقل و العازل هو امتلاكه فجوة طاقة معتدلة (تتوسط الناقل والعازل) [6].

3.I الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO):

منذ سنة 1970 بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة [7]. بحيث تصنف الأكاسيد على حسب خواصها الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفجوة طاقة كبيرة نسبياً.

1.3.I. عرض الفاصل الطاقى للأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) :

تميز الأكاسيد الشفافة الناقلة بشريط ممنوع عريض و يسمى أيضا بـ (فجوة الطاقة) تتغير من 3 ev إلى حوالي 5 ev [8]. يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها: نوع مركبات المحلول وكذلك طريقة الترسيب و الشروط التجريبية للترسيب.

الجدول الموالي يعرض بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة مرفقة بقيمة فجوة الطاقة:

الجدول (1.I): يبين قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الشفافة الناقلة [8].

الأكاسيد الناقلة الشفافة	(E_g) الفاصل الطاقى (ev)
SnO ₂	(4.2 - 3.6)
ZnO	(3.3 - 3.2)
In- Sn -O (ITO)	4.2
Zn-Sn-O (ZTO)	3 <
TiO ₂	(3.2 - 3)
Nio	(4 - 3.6)

2.3.I. الناقلية الكهربائية σ :

تصف فيزياء أنصاف النواقل ذات الفاصل الطاقي الكبير نوعا ما الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة . وتعد الناقلية σ أهم مقدار دال على هذه الخصائص كما تعطى وحدتها بـ $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [9]، ويعبر عنها بالعلاقة التالية :

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (1.I)$$

حيث: σ : الناقلية الكهربائية ووحدتها $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. q : الشحنة الكهربائية ووحدتها $(\frac{V \cdot S}{\Omega})$.

n : تركيز حاملات الشحنة ووحدته (cm^{-3}) . μ : حركية حاملات الشحنة ووحدتها $(\text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$.

بالإضافة إلى المقاومة ρ وهي عبارة عن مقلوب الناقلية، و تعطى وحدتها بـ $(\Omega \cdot \text{cm})$.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.I)$$

حيث:

σ : الناقلية الكهربائية ووحدتها $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. ρ : المقاومة الكهربائية ووحدتها $(\Omega \cdot \text{cm})$.

* المقاومة السطحية R_s :

إضافة إلى ذلك تمتاز الأكاسيد الموصلة الشفافة بخاصية كهربائية مهمة تدعى المقاومة السطحية، وهي عبارة عن النسبة بين المقاومة وسمك الطبقة الرقيقة حيث يعبر عنها بـ (Ω) . وتعطى هذه الخاصية وفقا للعلاقة التالية [10]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (3.I)$$

حيث: R_s : المقاومة السطحية ووحدتها (Ω) . d : سمك الطبقة ووحدته (cm) .

*الحركية الكهربائية μ :

تعتبر حركية حاملات الشحنة (الإلكترونات والثقوب) من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية بحيث الزيادة في هذه الخاصية تؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة. الحركية تعتمد أساسا على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، كما أن الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم بينها وبالتالي تنقص ناقليتها [11].

ويعبر عن الحركية بالوحدة $(\text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$.

وتعطي عبارة الحركية بهذه العلاقة [10] :

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

بحيث:

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (C). τ : (زمن الإسترخاء) الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون (S).

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون (Kg). v_f : سرعة فرمي للإلكترون $(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$.

l : المسار المتوسط الحر بين تصادمين (cm).

وللحصول على مادة ناقلة يستوجب الوصول إلى تركيز معين لحوامل الشحنة يعرف بالتركيز الحرج يرمز له بـ n_c تحت هذا التركيز يمكن اعتبار المادة عازلة أما فوقه تصنف المادة ناقلة و يعطى n_c حسب معيار (Mott) [12] الموضح في العلاقة (5.I):

$$n_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25 \quad (5.I)$$

حيث: a_0^* : نصف قطر بور الفعال للمادة (Å).

4.I الخصائص الضوئية للأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO):

تتمثل الخصائص الضوئية في ثلاث ظواهر تجاه الأمواج الضوئية و هي: الانعكاس، الانكسار و النفاذ بحيث تمثل هذه الظواهر في ثلاث متغيرات النفاذية (T) و الانعكاسية (R) و الامتصاصية (A).

* النفاذية (T): هي النسبة بين شدة الضوء النافذة (Φ_t) من خلال المادة و شدة الضوء الواردة على سطحها (Φ_0), ويعرف معامل النفاذية (T) بالشكل التالي:

$$T\% = T.100..... T = \frac{\phi_t}{\phi_0}.....(6.I)$$

و النفاذية تعتمد على عوامل عدة منها سمك الأغشية و درجة حرارة القاعدة و التشويب .

* الانعكاسية (R): تعرف الانعكاسية بأنها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس (Φ_R) أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما إلى شدة الشعاع الوارد (Φ_0) |13|, ويعرف معامل الانعكاسية (R) بالشكل التالي:

$$R\% = R.100..... R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0}.....(7.I)$$

* الامتصاصية (A): إن الامتصاصية لمادة معينة هي عبارة عن النسبة بين شدة الشعاع الضوئي الممتص (Φ_A) من طرف المادة و شدة الشعاع الضوئي الوارد (Φ_0), ويعرف معامل الامتصاصية (A) بالشكل التالي:

$$A\% = A.100..... A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0}.....(8.I)$$

حيث تعتمد الامتصاصية على عدة عوامل منها نوع وطبيعة التركيب الكيميائي والبلوري للغشاء، وسمك الغشاء المحضر، نوع وبنية الإشابة التي تتواجد في البنية التركيبية للغشاء.

$$\Phi_0 = \Phi_A + \Phi_T + \Phi_R \quad (9.I) \quad \text{بحيث:}$$

$$\Phi_0 = A\Phi_0 + T\Phi_0 + R\Phi_0 \dots\dots\dots(10.I)$$

وأيضاً

ومنه نجد وفقاً لقانون حفظ الزخم المعروف بالعلاقة الآتية [13]:

$$A+T+R=1 \quad (11.I)$$

ويعرف كذلك معامل الامتصاص بأنه نسبة النقصان الحاصل في فيض طاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط و يعتمد على طاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) وعلى خواص شبه الموصل [14].

من أجل تحديد هذا المعامل نستخدم علاقة بير لامبير (Beer – Lambert) التي تربط معامل الامتصاص α مع معامل النفاذية T و معامل الانعكاس للشرجة R وسمك الشرجة d [8].

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \dots\dots(12.I)$$

حيث α : (cm^{-1}) ، R : (%) ، d : (cm) ، T : (%) .

*معامل الخمود (K): يعرف معامل الخمود بأنه كمية ما تمتصه إلكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقط عليها ويرتبط معامل الخمود بمعامل الامتصاص بالعلاقة الآتية [14]:

$$K = \frac{a\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(13.I)$$

حيث: λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة و وحدته (cm) α : معامل الامتصاص و وحدته (cm^{-1}).

5.I. معامل الجودة Φ_{TC} :

تتأثر الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة بالخصائص الضوئية. حيث اقترح العالم ج هاكر (Haacker .G) في سنة 1976 مقدار يسمى معامل الجودة حيث يربط هذا الأخير بين الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفاف، ويعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة (T) في المجال المرئي (400 nm و 800nm) و المقاومة السطحية (R_s) لطبقة الأكاسيد الناقلة الشفاف و يعطى بوحدته $(\Omega)^{-1}$ [15] .

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \dots (14.I)$$

حيث: T: النفاذية الضوئية لشريحة بدون وحدة. R_s : المقاومة السطحية للشريحة ووحدتها (Ω).

6.I. أكسيد النيكل (NiO) :

أكسيد النيكل مادة من أشباه الموصلات يمكن الحصول عليه على شكل مسحوق بلوري إما أخضر أو أسود، وكذلك يمتلك فجوة طاقة عريضة، حيث استخدم كمادة ضديدة الفيرومغناطيسية مع إرتفاع إستقراريته الكيميائية وديناميكيته الحرارية ولديه مقاومة جيدة للأكسدة [16].

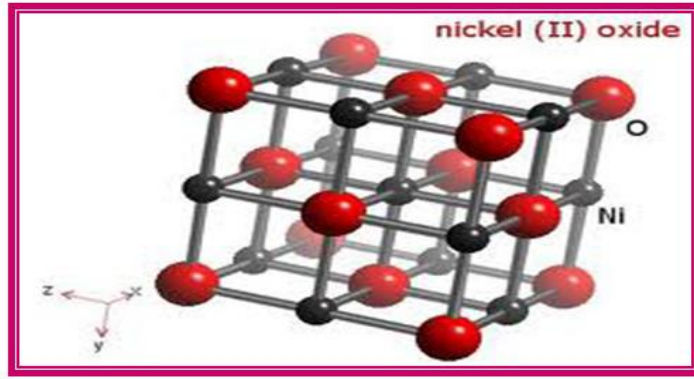
الجدول (2.I) يعرض بعض خصائصه الفيزيائية.

2..NiO): بعض الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل I الجدول (

الكتلة المولية (g/mol)	الكتلة الحجمية (g/cm ³)	ثابت العزل الكهربائي	عرض الفجوة (eV)	اللون	نقطة الانصهار (°C)	الذوبانية
74.69	6.72	11.9	4	مسحوق أخضر أسود	1960	قابل للذوبان في الماء وفي الحمض

1.6.I. الخصائص البلورية:

أكسيد النيكل (NiO) يتبلور في نوع هيكل مكعب (Cubic) متمركز الأوجه وهي تشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) البلوري، كما هو موضح في الشكل (2.I) [17].



الشكل (2.I): التركيب البلوري لأكسيد النيكل [17].

الجدول (3.I) يوضح بعض الخصائص البلورية لأكسيد النيكل.

الجدول (3. I): الخصائص البلورية لأكسيد النيكل [16].

a=4.177	ثابت الشبكة (A°)
Fm3m	حيز المجموعة
4	الإحداثيات (Z)

الخصائص الكهربائية: 2.6.I.

يملك أكسيد النيكل فجوة طاقة عريضة تقدر بـ $(3.6\text{eV}-4\text{eV})$ ، ويعد أحد المواد الإلكترونية المهمة بعد أكسيد

التنغستن، ويستعمل في صنع الأقطاب الكهربائية وله عدة استخدامات بسبب الكفاءة الإلكترونية العالية، ويمتلك غشاء أكسيد

النيكل كذلك استقرارية عالية وذو توصيلية من النوع الموجب (p-type) [17].

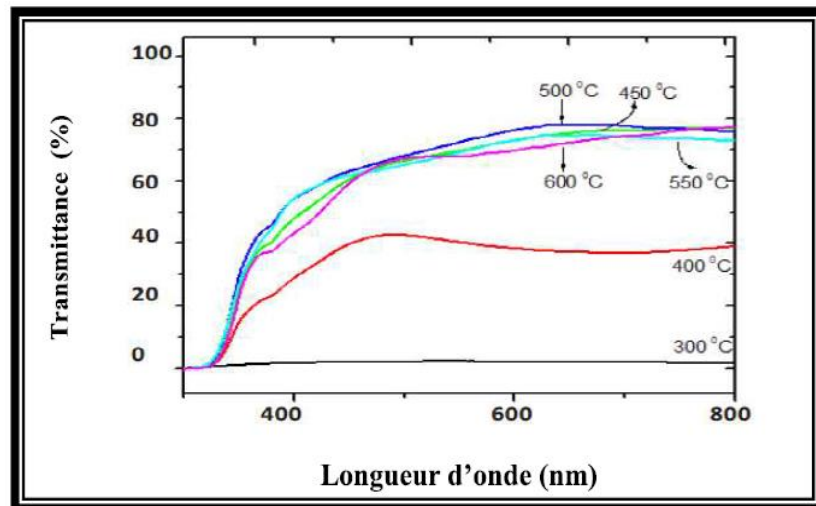
الجدول (4.I) يبين بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل.

بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل.(4.I):الجدول

$0.1-1, \leq 10, [33] 1.93 \cdot 10^{-5}$	الناقلية الكهربائية $\sigma (\Omega \text{ cm})^{-1}$
0.1-1	الحركية الكهربائية $\mu (\text{cm}^2/\text{V.s})$
$10^{18}-10^{19}$	$N(\text{cm})^{-3}$ كثافة الإلكترون
3.6 - 4	E_g (eV) طاقة العصابة الممنوعة
11.9	ثابت العزل الكهربائي

3.6.I الخصائص الضوئية [18] :

مركب أكسيد النيكل هو نصف ناقل شفاف للأشعة فوق البنفسجية (UV) والمرئية وتحت الحمراء القريبة، أشارا العالمان (R. Both و A.Venter) في الشكل (3.I) إلى أن نفاذية الضوء الفوق البنفسجي والمرئي عبر طبقة رقيقة من أكسيد النيكل تعتمد بشكل كبير على درجة الحرارة ومدة الأكسدة، وأن النفاذية عند 350°C ليست كبيرة أما بالنسبة لطبقات أكسيد النيكل خلال 2.5 h ودرجة حرارة 450°C فإن النفاذية تأخذ قيمة عظمى من 70% - 80% في مجال الأطوال الموجية (500nm-1000nm).



الشكل (3.I): طيف النفاذية لطبقة رقيقة من NiO عند درجات حرارة مختلفة بالنسبة 2.5h [18] .

ولدينا الجدول (5.I) يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل.

بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل.(5.I):الجدول

النفاذية (%) (40 - 80)[16]

معامل الانكسار [16]2.33

7.I. تطبيقات

النيكل [17]:

أكسيد

تعد أغشية أكسيد النيكل مهمة كونها دخلت في كثير من التطبيقات الفيزيائية بسبب خصائصها البصرية والكهربائية المتميزة ومنها:

- مفيدة في تكنولوجيا النوافذ الذكية والمتحسسات (الكواشف) والأجزاء المهمة التي تدخل في تصنيع الليزرات والمرشحات والطلاءات غير العاكسة.

تلوين النظارات و التزجيج.-

إنتاج السبائك وصناعة السيراميك.-

- تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية , في الأجهزة البصرية و الإلكترونية .

- يشوب الذهب بأكسيد النيكل لاستخدامه في عملية الطلاء الكهربائي كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهرو بصرية

تم في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن.

8.I. تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة:

للأكاسيد الشفافة الناقلة العديد من الخواص تميزها عن المعادن الأخرى مما تسمح باستعمالها في عدة مجالات من بينها المبينة في

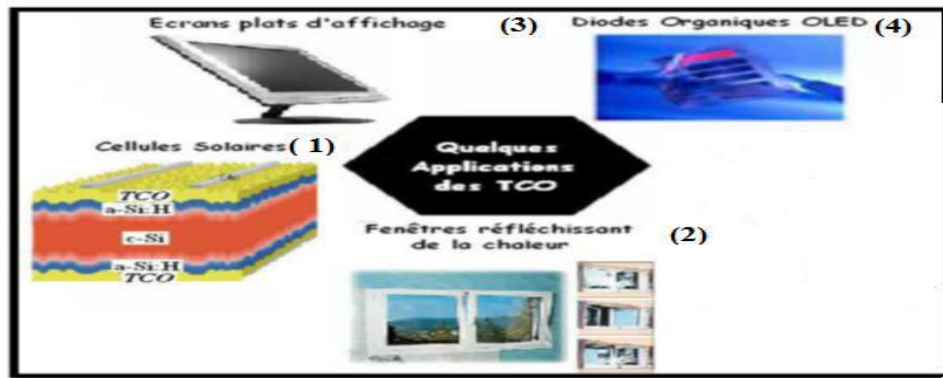
الشكل (4.I).

الخلية الشمسية.1-

نافذة الانعكاس للحرارة (البناء، الفرن،...). 2-

شاشات البلازما للعرض.3-

صمام ثنائي عضوي.4-



الشكل (4.I): بعض تطبيقات الأكاسيد الشفافة الناقلة [5].

الخلاصة:

من خلال هذا الفصل تعرفنا على الخصائص العامة للأكاسيد الموصلة الشفافة, من حيث البنية والخصائص الكهربائية إضافة إلى الخصائص الضوئية, عرفنا أيضا معامل الجودة الذي يعبر عن مقدار توافق هذه الخصائص , ثم خصصنا الدراسة على أكسيد النيكل و عرضنا خواصه البنيوية و الكهربائية و الضوئية, إضافة إلى ذلك ذكرنا بعض تطبيقات أكسيد النيكل .

المراجع

- [1]K.A.A.Adem , " Study of Some Physical Properties of $(\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te})$ Compound ", M.Sc.Thesis, College of Science ,University of Baghdad, (2002).
- [2]R.Schropp, and A.Madan, "Properties of conductive ZnO films for transparent electrodes application prepared by rf magnetron Sputtering ",J.Appl. Phys.,Vol.66,P 2027,(1989).
- [3]Clark I Bright ,Chapter 750 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters ,SVC (2007)42.
- [4]K.BADEKER, " Electrical conductivity and Thermo–Electromotive Force of Some Metallic Compounds " ,Ann.phys.Vol 22,p 749,(1907).
- [5]M.G Yousif,"Solid State Physics " , Vol.2, BaghdadUniversity,(1989).
- [6]A.G Milnes,and D.L.Feucht,"Hetrojunction and Metal Semiconductor Junctions",Academic Press ,New York & London,(1972).
- [7]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).
- [8] K . L . Menouer , Etude et réalisation d'une Cellule solaire multicouches du type Si – SiO₂ – SnO₂ – ZnO par APCVD, thèse de doctorat ,Université Mouloud Mammeri de TIZIOUZOU , 2011.PP.
- [9] K. S. Ramaih , V.S. Raja ,Structural and electrical properties of fluorine doped tin Oxide films prepared by Spray – pyrolysis technique ,Applied Surface Science ,Vol 253 2006.
- [10] El . H . CHAREF , " Détermination des Caractéristiques Optiques des couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique " , CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL – OUED (2012).
- [11]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).

[12] N.F.MOTT , "On the transition to metallic conduction in semiconductors " , can .J. Phys ,Vol 34 , p 1356 ,(1956).

[13] K.L. Chopra , " Thin Film Phenomena " , Mc. Grawhill ,New York ,(1985).

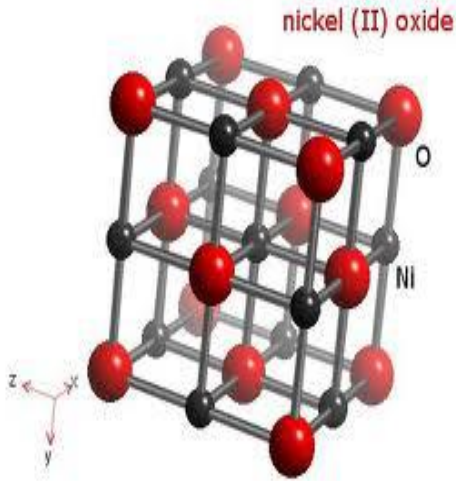
[14] H .U . Lgwe , O.E. Ekpe and E . I . Ugwu , " Eeffect of thermal Ann ealing on the optical properties of Titanium Oxide thin Films prepared by chemical Bath Deposition Techique " ,j.Applied Science ,Engineering and technology ,Vol .2 ,P 447 ,(2010).

[15] A . RAHAL, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires " ,Mémoire de Magister ,UNIVERSITE D'ELOUED ,(2013).

[16] BENZAROUK Hayet "Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation Chimique (ZnO,NiO), Mémoire de MAGISTER ,UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA ,2008.

[17] ردينه صديق عبد الستار الدليمي " دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري " , مذكرة ماجستير جامعة ديالي , 2013 .

[18] BAHY AZZOUOUM AHMED" Etude des Couches Minces du Monoxyde de Nickle NiO" mémoire de magister ,Universite D'ORAN,2014.



الفصل الثاني

الطبقات الرقيقة و طرق الترسيب

تمهيد:

تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى، وحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منححتها تركيباً فيزيائياً فريداً يضاهاى تركيب أحادية البلورة أحياناً [1] ويفوقها أحياناً أخرى، وتتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الطبيعية [2].

ونظراً للتطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الطبقات وبذلك تعددت طرائق تحضيرها وأصبح لكل طريقة مميزاتاً لتؤدي الغرض الذي وجدت من أجله، وإن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها مجال استخدام الأغشية المحضرة وكلفة التحضير، ونوع المادة المستخدمة في التحضير [3]، إذ تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى، وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر تكون معقدة [4].

سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق نموها ومبدأ ترسيبها إضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لصناعة الأكاسيد الشفافة.

1.II. مفهوم الطبقات الرقيقة :

من حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيراً جداً، ويعرف هذا البعد بالسمك ويعبر عنه من رتبة النانومتر، هذا السمك يتغير من مادة لأخرى ويرجع هذا غالباً للخواص الفيزيائية لهذه المواد، الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه: في الحالة الصلبة للمادة عموماً تحمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، ولكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب، حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [5].

أما الميزة الأساسية الثانية للطبقات الرقيقة أنه مهما كانت الطريقة المستخدمة في تصنيعها، يتم تكاثف طبقة رقيقة دائماً على الركيزة. وبناءاً على ذلك يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيب الركيزة بحيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة حيث أثبتت الدراسات التي قام بها العالم يوستا (Yusta) وآخرون على تأثير تركيب الركيزة على الطبقات المرسبة فوقها والتي بينت أن أكسيد غير مطعم رسب جزء منه على ركيزة من نوع بيرأكس وجزء آخر رسب على ركيزة من نوع السيلسيوم فلو حظ أهما يختلفان في المقاومة [6].

II.2. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة :

لترسيب طبقة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للطبقة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى فاندر فالز (Van der Waals)، أو تتفاعل كيميائياً معها. يمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون سائل أو غازي أو في الفراغ.

– حالة وسط النقل سائل : مثل طريقة هلام سائل (sol-gel) والتي تمتاز هذه بسهولة استخدامها.

– حالة وسط النقل غازي أو فراغ : وتمثل هذه الطريقة في أساليب مختلفة كالترسيب بالأبخرة الكيميائية أو باستخدام الرش المهبطي. ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين). ومن المثير للاهتمام نلاحظ أنه لا يوجد أسلوب قياس لترسيب طبقة رقيقة التي يمكن استخدامها في حالات مختلفة، وغالبا ما يكون إعداد الركيزة خطوة هامة جدا لترسيب طبقة رقيقة للحصول على التصاق جيد. وتستخدم عدة تقنيات و أساليب لتحقيق هذه الأغراض [6].

II.3. آليات نمو الطبقات الرقيقة :

II.3.1. مراحل تشكل و نمو طبقة رقيقة:

تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للغاية من ناحية الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة بحيث تخضع مجمل طرق تركيب الطبقات الرقيقة إلى ثلاث مراحل أساسية وهي:

- إنتاج الأنواع الأيونية، الجزيئية، الذرية المراد ترسيبها .
- نقل هذه الأيونات، الجزيئات، الذرات من المصدر إلى الركيزة.
- يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة.

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



الشكل (1.II): رسم تخطيطي يوضح عمليات ترسيب طبقة رقيقة [7].

هذه الخطوات يمكن فصلها تماما عن بعضها البعض أو يتم فرضها اعتمادا على العملية المتبعة [8].

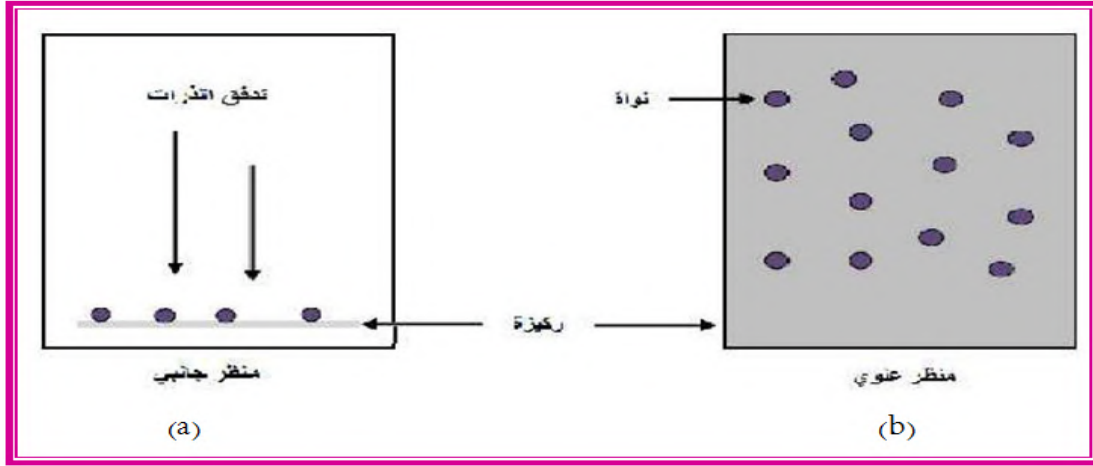
- في حالة الترسيب في طور البخار يتم تشكيل ونمو الطبقة المتوضعة بواسطة التكتيف الناتج من المواد الغازية أو السائلة، ويتم بشكل رئيسي في أربع خطوات وهي:

a. التكتيف [8]: يكون بالقرب من سطح الركيزة حتى تتموضع الذرات، بحيث الذرات المتموضعة على

السطح (Adatome) إما أن تعود إلى الحالة الغازية أو تتفاعل مع الذرات الأخرى لتشكيل جزيرة بطبيعة كيميائية مستقرة على سطح الركيزة. الذرات التي تضرب السطح لديها طاقة حركية واردة E_i (قبل التصادم) و E_{ac} (بعد التصادم)، قد يكون التصادم مرن ($E_i = E_{ac}$) أو غير مرن ($E_{ac} < E_i$).

b. مرحلة التتويه (توضع الذرات):

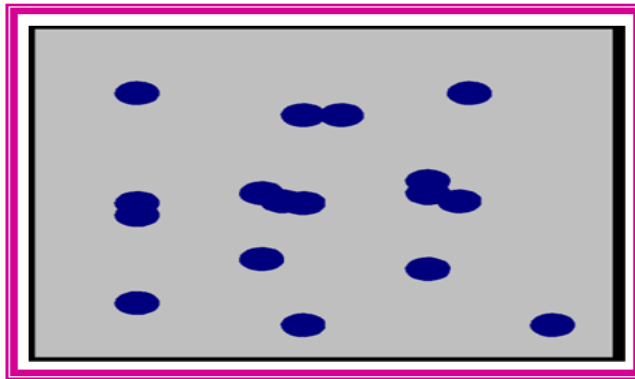
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة وتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة. تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكتيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضا بالأنوية المنشأة أو النوى تكون غير مستقرة [6]، كما هو موضح في الشكل (2.II).



الشكل (2.II): مخطط لمرحلة التنويه لتشكل شريحة رقيقة. (a) تدفق الذرات على الركيزة. (b) تشكل الذرات على الركيزة [9].

c. مرحلة التجمع (الالتحام):

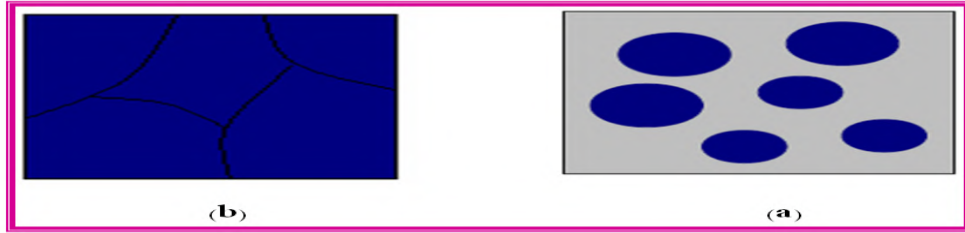
الخطوة الثالثة لتشكل الطبقة الرقيقة حيث توافق نمو الجزر المستقرة وذلك عند زيادة حجم النوى المشكلة في المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها وتقترب من بعضها تدريجياً مشكلة جزراً على سطح الركيزة، تعتمد هذه الجزر على عدد من المعلومات مثل: الامتصاص ومعدل الرذاذ، درجة حرارة الركيزة والطبيعة الكيميائية للركيزة، بحيث تتميز هذه المرحلة بالالتحام المجموعات فيما بينها لتشكل طبقة تغطي تدريجياً الركيزة ويوضح الشكل (3.II) هذه المرحلة [10].



الشكل (3.II): مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى [9].

d.مرحلة النمو :

تعد مرحلة النمو الخطوة الأخيرة في عملية تشكل الطبقة الرقيقة كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الالتحام (حيث يزيد حجم الجزر و يزداد اقترابها من بعضها لتلتحم الجزر) مشكلة طبقة مستمرة على سطح الركيزة وذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات) ويتم تحقيق هذا التحسن عن طريق زيادة درجة حرارة الركيزة حيث يوضح الشكل (4.II) مرحلة النمو [11].



الشكل (4.II): مخطط يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة. (a) الخطوة الأخيرة للالتحام. (b) مرحلة نمو الطبقات الرقيقة [9].

II.2.3. تصنيف أنماط النمو [12] :

يمكن القول أن عملية النمو لطبقة رقيقة هي نتيجة إحصائية لتنوي، ثم تنمو عن طريق الانتشار السطحي وتشكيل الجزر وأخيرا تشكيل طبقة مستمرة من خلال ملء الفراغات بين هذه الجزر اعتمادا على المعالجة الترموديناميكية الحرارية للركيزة.

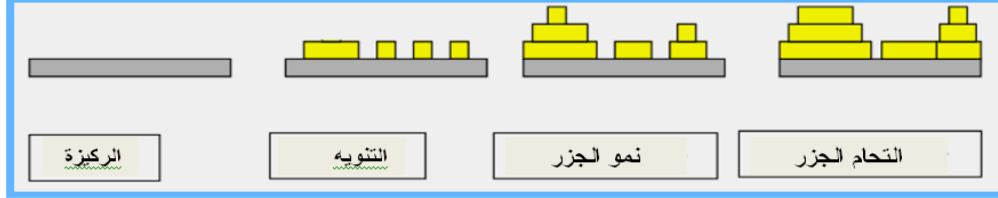
خطوات التنوي ونمو الجزر يمكن وصفها في ثلاثة أنماط كما يلي:

***نمو الطبقات:** نمو ثنائي الأبعاد (2D) وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط النمو فرانك فاندر ميرفي (Frank-Vander Merwe)، يحدث عند التفاعل القوي جدا للذرات مع الركيزة حيث الذرات الأولى التي تصل إلى سطح الركيزة تتكثف وتشكل طبقة أحادية التي تغطي كامل السطح، وبعد ذلك نمو طبقة بعد طبقة كما هو موضح في الشكل (5.II).



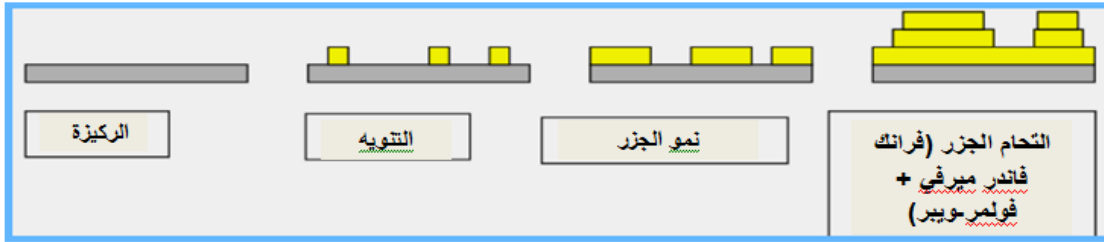
الشكل (5.II): نمط النمو طبقة بعد طبقة [13] .

*نمو الجزر: نمو ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة عموديا على شكل مجموعات على سطح الركيزة ويسمى نمط النمو فولمر-ويبر (Volmer – Weber)، في هذا النمط من النمو المجموعات الصغيرة تتشكل على سطح الركيزة ثم تنمو لتشكيل الجزر ثم تلتحم لتعطي طبقة مستمرة، كما هو موضح في الشكل (6.II).



الشكل (6.II): نمط نمو الجزر [13].

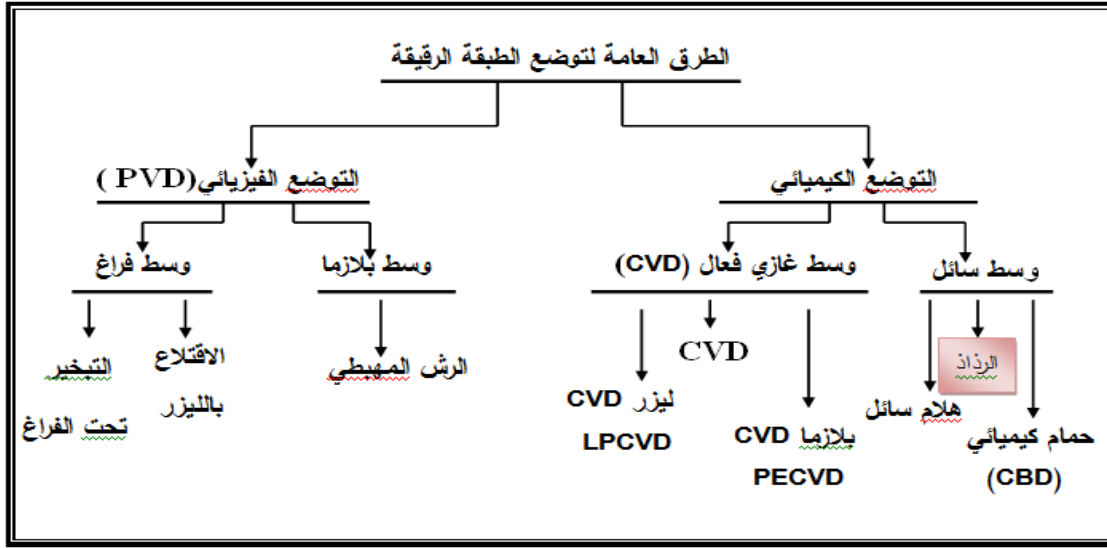
*نمو المختلط: ويسمى عادة بنمط النمو سترانسكي-كراستانوف (Stranski-Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين (الذي يبدأ مع نمو 2D ثم يصبح 3D بعد سماك حرج معين)، كما هو موضح في الشكل (7.II).



الشكل (7.II): نمط النمو المختلط [13].

4.II تقنيات (طرق) ترسيب الطبقات الرقيقة:

نتيجة للتطور العلمي والتطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة فقد تطورت طرائق تحضير الطبقات، وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة وتجانسها [14]، وعليه يمكن تقسيم طرق التحضير إلى نوعين أساسيين كيميائية وفيزيائية كما هو موضح في الشكل (8.II).



الشكل (8.II): تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة [13].

1.4.II. الطرق الفيزيائية:

الطرق الفيزيائية هي تقنية تسمح بتحويل الذرات من المصدر إلى سطح الركيزة وتمثل في:

1.1.4.II. التوضع الفيزيائي للطور البخاري (PVD):

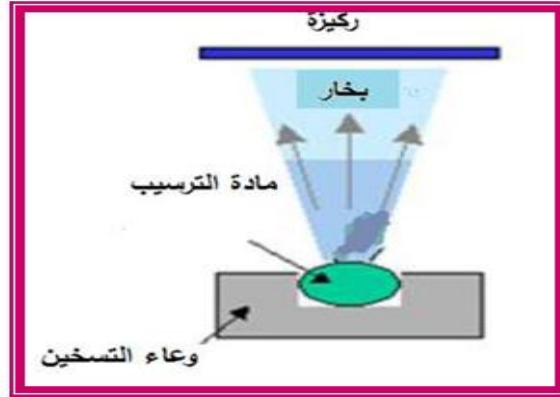
تعتمد تقنية التوضع الفيزيائي للطور البخاري على عملية التبخير الحراري للمواد تحت الضغوط المنخفضة، ولها عدة ميزات مقارنة بطريقة (CVD)، فهي غير ملوثة كما أن الطبقات المتوضعة تكون كثيفة وسهلة المراقبة ولكن يعاب عليها الاستهلاك الكبير للطاقة [15].

ومن بين طرق التوضع الفيزيائي للطور البخاري الأكثر استعمالاً نجد طريقة التبخير تحت الفراغ، الاقتلاع بالليزر، الرش المهبطي [11].

أ-التبخير تحت الفراغ:

تعتمد هذه التقنية على تبخير المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح من 10^{-3} Pa إلى 10^{-4} Pa [17] المواد المتبخرة تتكثف على الركيزة مشكلة على سطحها طبقة رقيقة، بحيث تختلف طرق التسخين باستخدام فعل جول أو باستخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة من (5 Kev إلى 10 kev)، بحيث أن الطريقة الأولى تستخدم للمواد سهلة الذوبان أما الطريقة الثانية فتستخدم لمواد

مقاومة للحرارة. سرعة الترسيب تعتمد على درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة [15] كما هو موضح في الشكل (9.II).



الشكل (9.II): مخطط لتقنية التبخير في الفراغ [11].

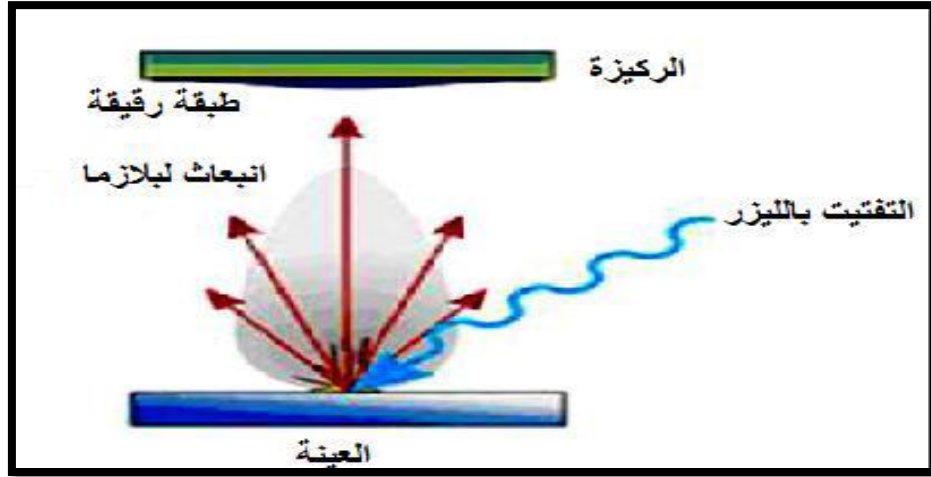
ومن بين أهم مشاكل هذه التقنية:

- التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها.
- تفكك الأكاسيد بسبب درجة الحرارة العالية للتبخير.
- الانفجارات الصغيرة المصاحبة للمواد المبخرة.

ولكن تبقى تقنية التبخير مفضلة وخاصة في تطوير مواد عالية النقاوة [18-19].

ب- الاقتلاع بالليزر:

تسمى أيضا الاحتثات بالليزر وهي تقنية تتمثل في تسليط حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة (بحيث أن الهدف مصنوع من المادة المراد ترسيبها) وتكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لاقتلاع ذرات من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تترسب على الركيزة الساخنة و التي تكون موضوعة على التوازي مع الهدف كما هو مبين في الشكل (10.II) [20].

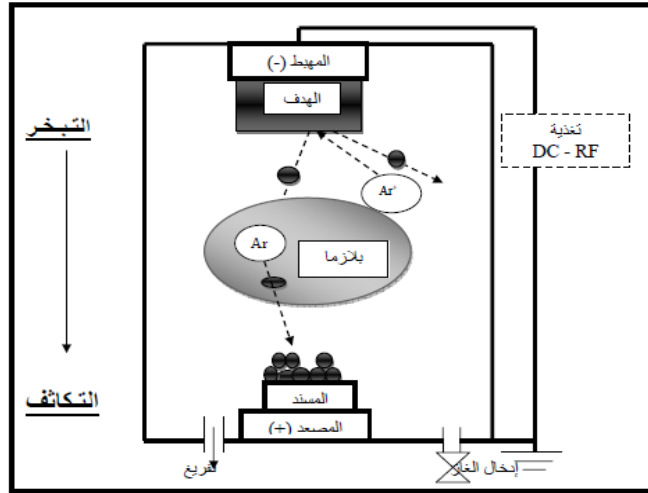


الشكل (10.II): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر [9].

تجريبياً، فقد لوحظ تحسن في نوعية الترسبات عن طريق هذه التقنية ويرجع ذلك إلى الحد من العيوب البلورية وزيادة حجم الحبيبات. ومع ذلك فمن عيوب هذه التقنية أنها تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر بالإضافة لتكلفته العالية [11].

ج- الرش المهبطي:

تعتمد هذه الطريقة على استخدام التفريغ الكهربائي بين ناقلين (المصعد و المهبط) بينهما فراغ يحتوي على غاز حامل في ضغط منخفض (كغاز الأرجون لأنه أكبر حجماً ومتعادلاً كهربائياً) [21]، حيث تثبت مادة الهدف على المهبط الذي يحمل جهداً سالباً (3kv إلى 5 kv) بالنسبة للمصعد ويكون موازياً له وتفصل بينهما مسافة بضعة سنتيمترات (بين 3 cm و 5cm). إذا كان الضغط المطبق بين اللبوسين يتراوح بين ($1 \sim 10^2$ pa) تتسارع الأيونات الطاقوية تحت تأثير الحقل الكهربائي الناتج، متجهة نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف ويتبادلان كمية الحركة فيما بينهما، ينتج عن ذلك اقتلاع ذرات محايدة كهربائياً، هذه الأخيرة تترسب على صفيحة مستوية متصلة بالمصعد تسمى المسند، مشكلة شريحة تمثل الطبقة الرقيقة [22]، كما هو موضح في الشكل (11.II).



الشكل (11.II): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل تقنية الرش المهبطي [22].

من إيجابيات هذه التقنية: -الترسيب تحت الفراغ، الالتصاق الجيد للطبقات.

من سلبيات هذه التقنية:

-التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي.

-بطء عملية الترسيب والتي تم تحسينها عن طريق تقنية الرش المهبطي المغناطيسي [23].

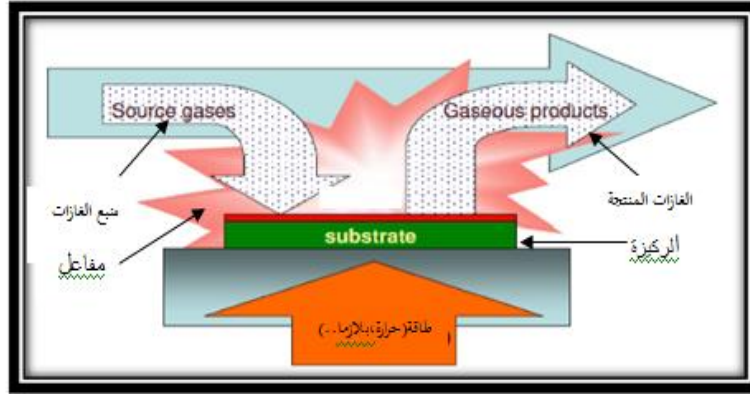
II.2.4. الطرق الكيميائية:

II.1.2.4. التوضع الكيميائي للطور البخاري (CVD) :

هذه الطريقة مستعملة بكثرة لإعداد الطبقات الرقيقة، وهي تعتمد على التفاعل الكيميائي بين مكونات الغاز لتتوضع على المسند مشكلة طبقة رقيقة [23]، حيث تتدخل في الطريقة عدة وسائط كالضغط، ودرجة الحرارة، والبلازما.....إلخ.

حيث تتضمن عموماً منظومة CVD الأجزاء التالية موضحة في الشكل (12.II) [24]:

- وحدة تغذية السلائف الغازية.
- مفاعل الترسيب (مفاعلات الجدار البارد ومفاعلات الجدار الساخن).
- جهاز جمع وإعادة تدوير الغاز.



الشكل (12.II): مبدأ تقنية التوضع الكيميائي للطور البخاري (CVD) [16].

نذكر بعض طرق تقنية CVD الأكثر استخداما هي:

a. تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD) [16]:

في هذه الحالة تجرى التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض وهناك نوعان من المفاعلات:

*مفاعل الجدار الساخن: في هذه الحالة الغرفة كلها ساخنة والذي يسمح بالتوضع عند ضغط منخفض حوالي 9.99Pa والتوضع على الركيزة يكون بشكل جيد .

*مفاعل الجدار البارد: تكون الركيزة فقط ساخنة بحيث يكون التفاعل غير فعال إلا في الركيزة الساخنة، ويحدث التوضع في الضغط الجوي.

b. تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PECVD):

تستخدم في هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي وهذا يسمح بترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبيا (أقل من 300 °C) وبالتالي تنقص العيوب البلورية بسبب التبريد. من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة وبالتالي الحصول على طبقة رقيقة غير متجانسة على طول الركيزة [25].

الإيجابيات الرئيسية لتقنية التوضع الكيميائي للطور البخاري هي:

- القدرة على التحكم في التركيبة المرسبة خلال عملية الترسيب.
- تكلفة منخفضة مقارنة بطريقة التوضع الفيزيائي للطور البخاري.
- إنتاج شريحة موحدة السمك وممتازة الالتصاق.

ومع ذلك لها سلبيات منها:

- إعطاء أفلام غير نقية بصفة كبيرة وهذا في حالة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للأفلام السابقة.
- درجة حرارة تنشيط التفاعل غالبا ما تكون عالية [11].

II.2.2.4. تقنية هلام - سائل (sol-gel):

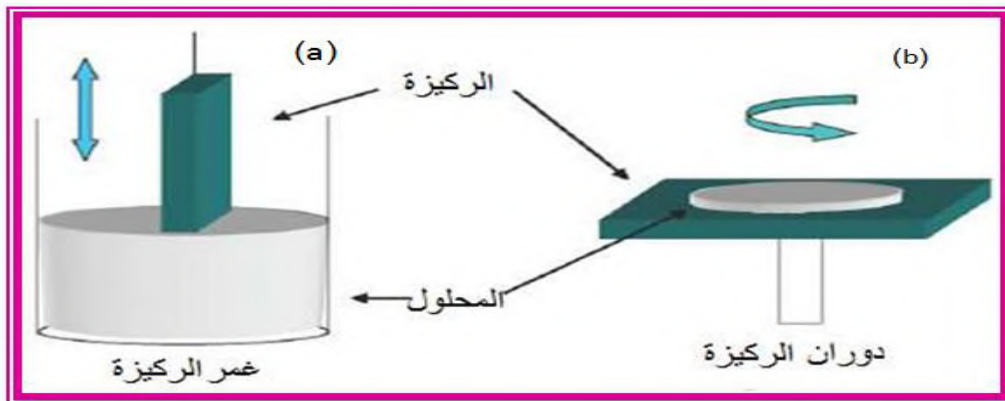
توسعت في السنوات الأخيرة مجالات استخدام طريقة (Sol-gel)، بحيث يشكل محلول مكون من المتفاعلات مذابة في كحول (في أغلب الأحيان)، قد يكون المذيب مادة محفزة (حمض أو قاعدة) مع الماء [26]، انطلاقا من هذا المحلول المحتوي على المتفاعلات يمكن تشكيل الأفلام الرقيقة بطريقتين كما هو موضح في الشكل (II.13).

*طريقة الغمس (dip-coating): بحيث نغمس الركيزة في المحلول لترك طبقة رقيقة على سطح الركيزة بحيث سرعة الغمس وإخراج الركيزة في المحلول تؤثر على سمك الشريحة الشكل (a).

*طريقة الترسيب الدورانية (Spin-coating): يوضع المحلول فوق الركيزة (في المركز) جراء دوران الركيزة عن طريق الطرد المركزي ترسب الشريحة على كامل سطح الركيزة، ويمكن التعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران، والتسارع وخصائص المحلول الشكل (b).

في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريع جدا، والخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها بحيث يتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان الإزالة الكاملة للمذيب.

بفضل هذه الطريقة تنتج الشرائح المستخدمة في مجال الإلكترونيك وعلم البصريات والمواد الطبية [27].



الشكل (II.13): (a): طريقة الغمس، (b): طريقة الترسيب الدورانية [28].

إيجابيات هذه التقنية: -درجة الحرارة المستعملة أثناء عملية تحضير طبقة الرقيقة تكون منخفضة.

-التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة .

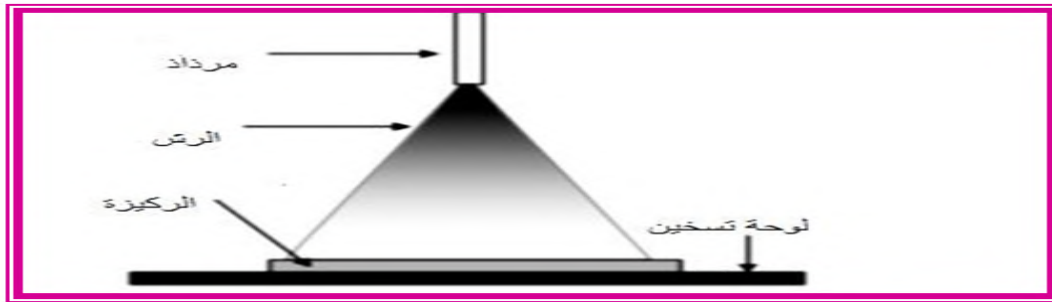
-نقاء الطبقة المتحصل عليها.

سليبات هذه الطريقة: - معقدة كيميائيا إلى حد ما[26].

II.3.2.4. طريقة الرش الكيميائي الحراري (Méthode Chemical Spray Pyrolysis):

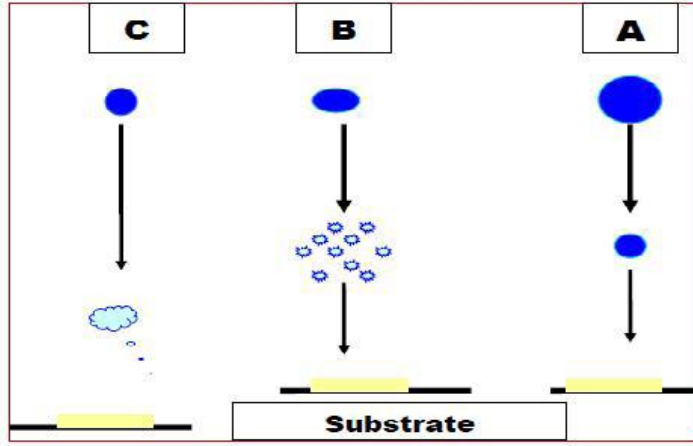
وهي التقنية المتبعة في بحثنا الحالي وتعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت في الستينات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة إلى تقنية أقل كلفة لتحضير طبقات ذات مساحات كبيرة، وأول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger & Hotle) عام 1959 إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً انتقائياً[25].

*مبدأ العمل: تعتمد هذه التقنية على الرش بالمحلول الذي يحوي على ذرات المادة المراد تحضير الطبقة الرقيقة منها بالإستعانة بضغط الهواء على شكل رذاذ على سطح الركيزة الساخنة بدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة، بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة رقيقة (فيلم رقيق السمك) كما هو موضح في الشكل (II.14)|11-27|.



الشكل (II.14):رسم تخطيطي لمعدات الرش الكيميائي الحراري [29].

ويعتمد مبدأ تكوين الأغشية الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري على حجم قطرة المحلول النازلة من جهاز الرش، لأن حجم القطرة إذا كان كبيرا فإن الحرارة تكون غير كافية لتحويله إلى بخار وهذا يؤدي إلى تكوين راسب صلب غير متجانس(A)، أما إذا كانت القطرة صغيرة جدا فإن القطرة تجف قبل وصولها إلى قاعدة الترسيب(C)، أما إذا كان حجم القطرة متوسطا وهي الحالة المثالية للترسيب إذ يتبخر المذيب قبل الوصول إلى القاعدة وبالتالي تصل إلى القاعدة الساخنة على هيئة بخار وبذلك يحصل التفاعل على القاعدة لتكوين الغشاء(B)|14| و الشكل(II.15) يبين حجم القطرات الموضحة سابقا.



الشكل (15.II): يمثل حالات الترسيب اعتمادا على حجم القطرة المتكونة [14].

وتستخدم هذه الطريقة لمعالجة السطوح وكذلك في البحوث لإنتاج طبقات رقيقة متفاوتة السمك و لترسيب الشرائح الكثيفة، الشرائح المسامية، نظرا لبساطة هذه التقنية استخدمت في معالجة الزجاج وإنتاج الألواح الشمسية [30].

إيجابيات تقنية الرش الكيميائي الحراري:

- تعد طريقة اقتصادية لقلّة تكلفة الأجهزة المصنعة والمستخدمه في تحضير الأغشية .
- يمكن تحضير أغشية ذات تجانس جيدة وبمساحات كبيرة .
- يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر، لها درجات انصهار مختلفة.
- يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتخبة من حيث الصفات التركيبية والبصرية والكهربائية .

أما سلبيات تقنية الرش الكيميائي الحراري هي:

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

الخلاصة:

لقد تعرفنا في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة و مبدأ ترسيبها و آليات نموها و طرق ترسيبها ،حيث أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها نوع المادة المستخدمة وبمجال استخدام الأغشية المحضرة بحيث لكل منها إيجابيات وسلبيات كذلك يرجع استخدام هذه الطرق إلى إمكانية توفيرها و توفير شروط مناسبة لعملها.

المراجع:

- [1] J. I ., Ponkove ,(1971),"Optical Processes in Semiconductors " lsted ,Prentice–Hall ,Inc ,New JERSEY ,pp.(34–36).
- [2] K.L., Chopra ,.S, Major and D. K. pandya (1983),"Transparent Conductors Astatus Review" "Thin Solid Films ", Vol (1),(102)p.
- [3] A. MOUSTAGHFIR , " laboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc" ,université BLAISEPASCAL ,p19,(novembre 2004).
- [4] M.MITSUYA and SIMAZEKI ,"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 application", J. Mater .Chem . ,Vol 17,p1421,(1997).
- [6] A. Rahal , Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaries .Université d'El oued,2013.
- [7] S.GUITOUNI , correlation entre les propriétés thermophysiques des gouttes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray ,mémoire de magister ,université de constantine ,(2010).
- [8] H, Hidalgo, "Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde " , thèse de doctorat ,université de limoges ,(2003).
- [9]O.DARANFAD,"élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique " , Mémoire de magister , Université de constantine,p14–24,(2010).
- [10] W.A. Bryant , J. Mater.sci ,12,1285,(1977).
- [11] حريز بلقاسم منال " دراسة الخصائص البنوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية " مذكرة ماستر، فرع فيزياء، جامعة الوادي 2014 .

[12] M.GAIDI, Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in – situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques ,thèse doctorat ,(1999).

[13] S.HARIECH ,Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de cadmium (Cds) préparées par bain chimique (CBD) ,mémoire de magister ,université de constantine ,(2009).

[14] ردينه صديق عبد الستار الدليمي "دراسة الخصائص التركيبية و البصرية المحضرة Ni (1-x) Zn_x O لأغشية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري", مذكرة ماجستير جامعة ديالي, 2013.

[15] 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.

[16] BAHI AZZOUOUM AHMED" Etude des Couches Minces du Monoxyde de Nickle NiO" mémoire de magister ,Universite D'ORAN, 2014.

[17] 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) .

[18] A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Effet de la stoechiométrie sur les propriétés structurelles, dynamiques et électroniques des systèmes Si-C, étude par la dynamique moléculaire . Université de Constantine (2004).

[19] J. Jacques Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; de Claude Bernard-Lyon 1, 2009.

[20] حمصي بن سالم "دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنوية لشرائح أكسيد القصدير المطعم SnO₂ بالأنتيموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية ،مذكرة ماستر فرع فيزياء ،جامعة الوادي .

[21] N. Attl, thèse d'état, Constantine (2003).

[22] عبيد سعيدة " دراسة في ثلاث أبعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطوني باستعمال طريقة الحجم المنتهية " مذكرة ماجستير جامعة ورقلة (2012) .

[23] Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud (1992).

[24] I. Gharbi" Mise au point et étalonnage d'un appareil de pulvérisati cathodique", mémoire de magister, Université Ouargla, 2007.

[25] S. MENAKH , "Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO ,thème de magister , université de constantine ,(2010).

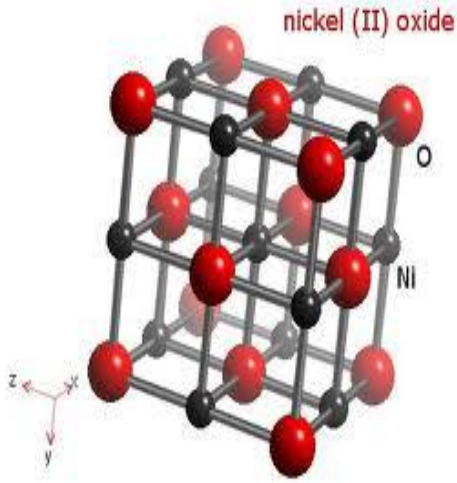
[26] H. BENELMADJAT , "Elaboration et Caractérisation de Matériaux Cristallins ou Amorphes Pures et Dopés", thèse de doctorat , université de Constantine , (2011).

[27] J. ZHANG, B. Li, Z. WANG, G. CHENG, S. DONG, "Functionalized inorganicorgan composite material derivated by sol-gel for construction of mediated amperometri hydrogen peroxide biosensor", Analytica Chemica Acta, vol388, N 1, pp71-78, (3 May 1999).

[28] S.Menakh, "Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO",thème de magister ,université de Constantine,(2010).

[29] [http:// spparks.sandia.gov /pictures](http://spparks.sandia.gov/pictures).

[30] F. Sylvie, "L'oxyde de Zinc Par Dépôt Chimique en Phase Vapeur Comme Contact électrique Transparent et Diffuseur de Lumière Pour Les Cellules Solaires", Thèse de doctorat, université Lausanne ,(2003).



الفصل الثالث

تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة

تمهيد:

في هذا الفصل سنتعرف على طرق المعاينة التي من خلالها سنتوصل لنتائج حول الخواص البنيوية والضوئية والكهربائية المميزة للطبقات الرقيقة، وسوف نتطرق لوصف مبدأ الأجهزة المستعملة في عملنا هذا.

1.III. الخصائص البنيوية:

تم دراسة الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة عن طريق انعراج الأشعة السينية على هذه المواد وذلك بهدف توضيح بنيتها وكذلك المستويات المفضلة. وأيضا معرفة ثوابت خلية الوحدة لهذه الطبقات الرقيقة وحجم البلورات، كما تساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة و الكثيرة للأغشية تبعا لتغير ظروف التحضير و غيرها من المؤثرات الأخرى [1].

1.1.III. تعريف الأشعة السينية RX:

اكتشفت الأشعة السينية في أواخر القرن التاسع عشر من قبل الفيزيائي الألماني وليام رونتجن (Wilhelm Roentgen) وذلك في سنة 1895، وتأكدت طبيعتها الموجية عام 1913 عندما أجريت أولى تجارب الحيود التي اقترحها "ماكس فون لاوي"، ثم بينت التجارب اللاحقة أن الأشعة السينية موجات مستعرضة وأنها موجات كهرومغناطيسية يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية بين 0.1 \AA (هو الحد الأدنى لأشعة غاما γ) و 100 \AA (هو الحد الأقصى للموجات فوق البنفسجية)، ويناظر هذا المدى طاقة تتراوح من 0.1 Kev إلى 100 Kev .

العلاقة (1.III) توضح طريقة حساب طاقة الفوتون من الأشعة السينية.

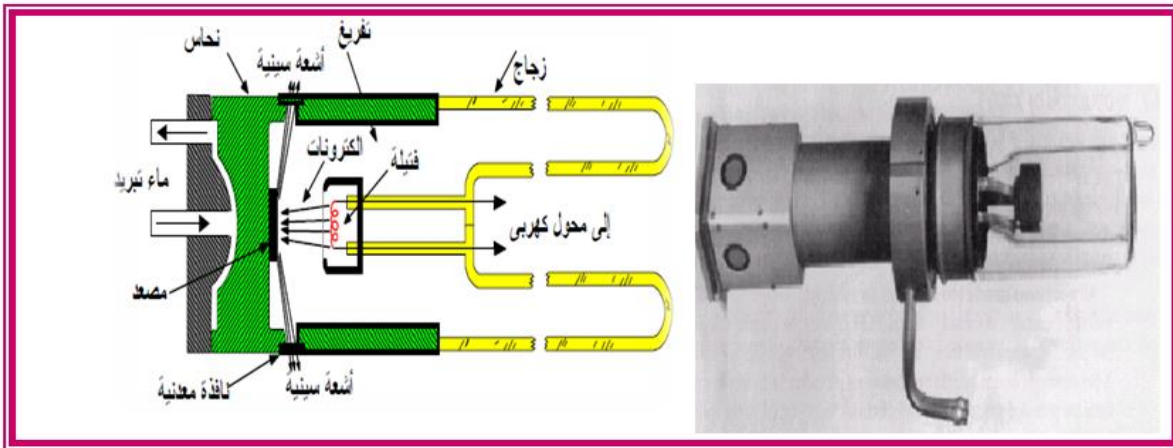
$$E(eV) = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \quad (1.III)$$

λ : الطول الموجي . E: طاقة الفوتون.

ويتراوح الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة التركيب البلوري من $(0.5 \text{ \AA}$ إلى $2.5 \text{ \AA})$ [2].

III.1.2. توليد الأشعة السينية [3]:

يمكن توليد الأشعة السينية بواسطة جهاز عبارة عن أنبوبة مفرغة تحتوي على مصعد (هدف) ومهبط، حيث عند تسخين المهبط بواسطة فتيلة تنبعث منه إلكترونات يتم تعجيلها نحو المصعد بواسطة فرق الجهد العالي المطبق بين المصعد والمهبط. تصطدم الإلكترونات المعجلة بالمصعد وتولد أشعة سينية تنبعث منه لتخرج من فتحة جانبية (نافذة) عبارة عن غشاء رقيق من معدن، يتم تبريد المصعد بواسطة دائرة تبريد (مائية) للتخلص من الحرارة المتولدة الزائدة. كما هو مبين في الشكل (III.1).

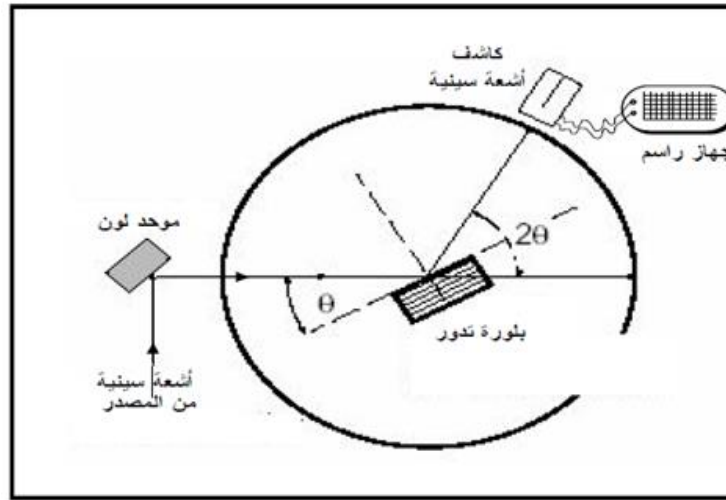


الشكل (III.1): صورة ومخطط توضيحي لأنبوبة توليد الأشعة السينية [3].

III.1.3. حيود الأشعة السينية [3]:

يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة إحدى التقنيات المختلفة لحيود الأشعة السينية، حيث تعتبر طريقة مطياف الحيود هي الطريقة الحديثة والمتطورة ويتم تسجيل طيف الحيود بواسطة عدادات إلكترونية وجهاز راسم بدلا من ألواح التصوير. تبنى فكرة عمل هذه الطريقة على مبدأ استخدام طول موجي λ ثابت وتغيير زاوية سقوط الأشعة θ وعلى ذلك يكون المتطلب الأساسي في هذه الطريقة هو إمكانية توفر أشعة سينية أحادية اللون ذات طول موجي معلوم. يمكن الحصول على أشعة سينية أحادية اللون بطريقة ملائمة باستخدام بلورة تعمل كمرشح.

يبين الشكل (2.III) طريقة عمل مطياف الحيود حيث توضع العينة (على شكل بلورة أو مسحوق معبأ) في مركز منضدة دوارة ويجب مراعاة أن تكون المسافة بين الموحد والعينة وبين الكاشف والعينة متساويتان، يتم تعريض العينة لشعاع أحادي اللون من الأشعة السينية المنعكسة من الموحد. ويتم تدوير العينة بسرعة ثابتة حول محورها بينما يدور الكاشف حول مركز العينة بسرعة مضاعفة وذلك للمحافظة على نفس شروط الضبط وتركيز الأشعة الساقطة على الكاشف. يقوم جهاز الراسم برسم طيف التشتت (شدة الأشعة-زاوية براغ) كما هو موضح في الشكل أسفله.



الشكل (2.III): مخطط توضيحي لمطياف حيود الأشعة السينية [3].

وفي إطار عملنا هذا استخدمنا جهاز من نوع XRD3003TT الشكل (3.III) وقد تم استخدام أشعة سينية لها طول

$$\text{موجة } \lambda = 1.5405 \text{ \AA} \text{ (منبع الأشعة } \text{CuK}\alpha_1 \text{).}$$



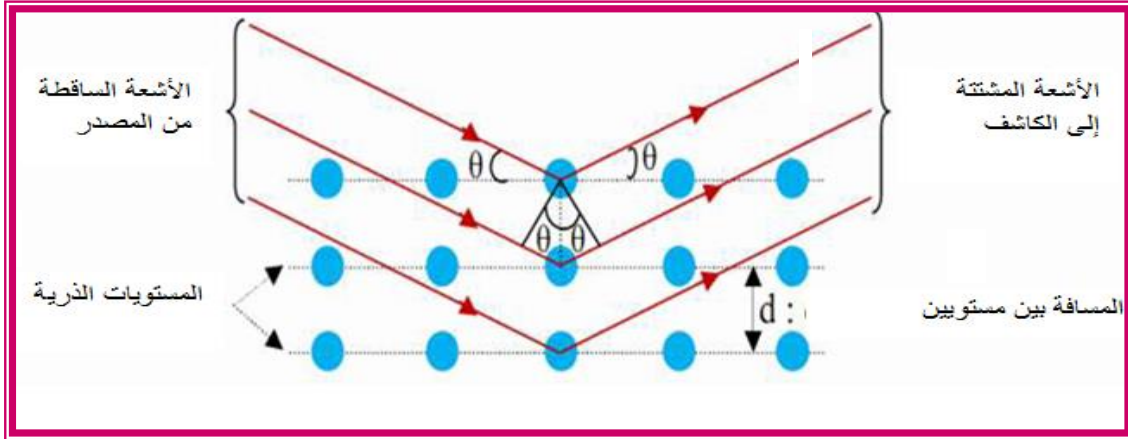
الشكل (3.III): صورة لجهاز الأشعة السينية من نوع (XRD3003TT).

تقارن النتائج التجريبية المتحصل عليها من هذا الجهاز مع نتائج قاعدة البيانات (F.ASTM) وهذا لإيجاد طبيعة مركبات كل أطوار العينة.

4.1.III. قانون براغ [1]:

يعتمد مبدأ تقنية انعراج الأشعة السينية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة، حيث تعمل هذه الأخيرة على انعكاس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها الذرية، بحيث يعتمد مبدأ قياس حيود هذه الأشعة على علاقة براغ.

انطلاقاً من هذا القانون وجد براغ أنه يمكن بيان موضع 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 تداخلاً بناءً كما هو مبين في الشكل (4.III).



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

والشرط اللازم لحدوث التداخل البناء يمثل في علاقة براغ والذي يعطى بالعلاقة التالية:

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

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.

2.III الخصائص الضوئية:

تسمح الطرق المستخدمة في دراسة الخصائص الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقات الرقيقة منها

قياسات النفاذية والانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار، سمك الطبقة الرقيقة،

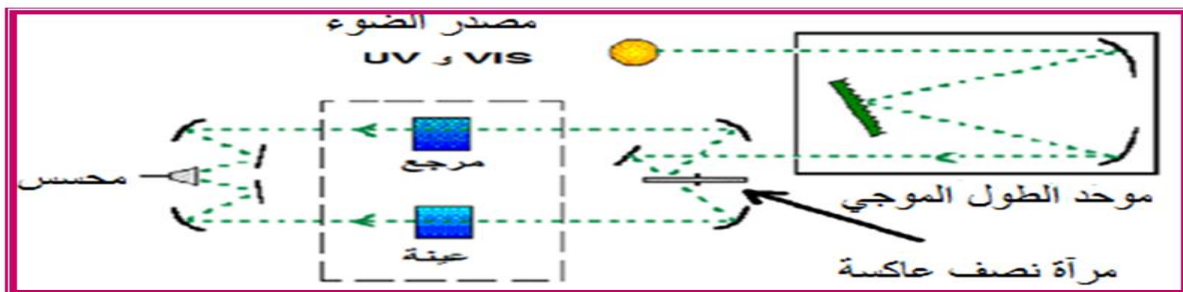
الفاصل الطاقى. وتتميز الطرق الضوئية عن الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة للعينات المدروسة وحساسة.

III.1.2. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV) :

فقد تحقّق دراسة الخصائص البصرية مثل الامتصاص و النفاذية الضوئية وتقدير فجوة الطاقة وسمك الشرائح للطبقة الرقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في المجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي، بحيث تعتبر تقنية لتحديد الخصائص الضوئية.

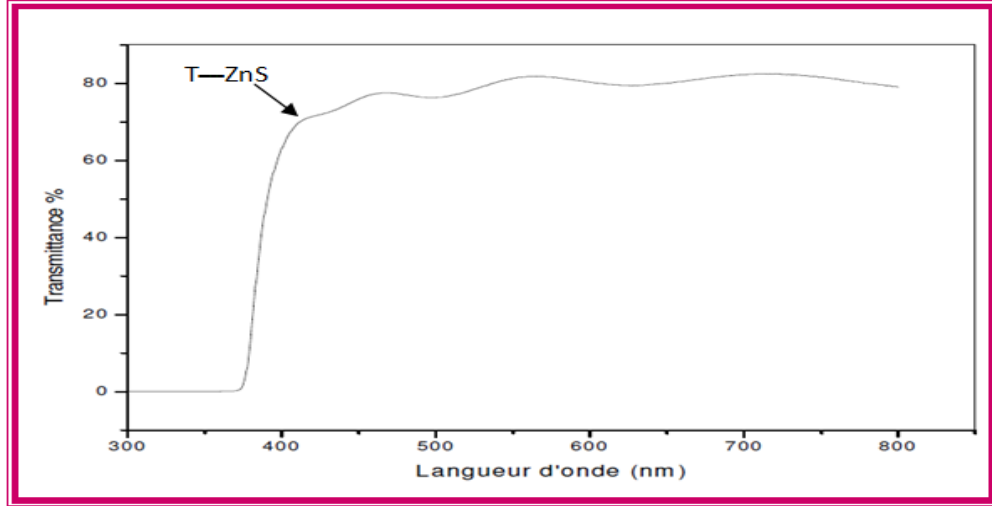
ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350-800) nm والأشعة فوق البنفسجية بين (200-350) nm [5].

لهذا الغرض استخدم جهاز مطياف ضوئي (Spectrophotometre) مزدوج الحزمة من نوع UV-310 PC- SHIMADZ ، مبدأ عمله يعتمد على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستين و الديريوم) وخطيتين شمسيين مفصولتين بغرفة تحوي موضعين للعينات، بحيث احدهما يحمل العينة المرجع والآخر توضع به العينة المدروسة، وموحد للطول الموجي لتحديد الأطوال الموجية بحيث ينتج من خلاله في كل مرة حزمة فتونات لها طول موجي معين فتوجه هذه الأخيرة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة و الأخرى تمر عبر المرجع وبعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ، كما به مادة السليكون لامتصاص الرطوبة. كما هو مبين في الشكل (III.5)[1].



الشكل (III.5): يوضح التمثيل التخطيطي للتحليل الطيفي في مجال الفوق البنفسجي والمرئي [6].

ويكون موصول بجهاز الكمبيوتر لتسجيل المنحنيات التي تبين الاختلاف النسبي للنفاذية (%) بدلالة الطول الموجي (nm) في مجال الأشعة فوق البنفسجية المرئية كما في الشكل (6.III)، استغلال هذه المنحنيات يسمح لنا بتحديد بعض الخصائص البصرية للطبقة المحللة: حافة الامتصاص البصرية، سمك الطبقة، معامل الامتصاص، قرينة الانكسار، الفاصل الطاقي (E_g) [4].



الشكل (6.III): طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي [7].

يمكننا طيف النفاذية لطبقة من حساب معامل الامتصاص (α) وكذلك معامل الإخماد K وذلك باستخدام علاقة

Bouguer-Lambert-Beer، أو ما يسمى بقانون Beer والذي يعطى كالآتي [4]:

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

حيث: α : معامل الامتصاص (cm^{-1}).

d : سمك الطبقة الرقيقة (cm).

في حالة أخذنا النفاذية (%)، فإن معامل الامتصاص و الإخماد يعطى بالعبارات التالية:

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

حيث: d: سمك الغشاء. T: النفاذية.

العلاقة (III-3) تقريبية ناجمة عن إهمال كل الانعكاسات التي تحدث عند السطوح و الامتصاص عند الركيزة.

كما يمكن تحديد الفجوة البصرية بتطبيق نموذج طوك (Tauc) في منطقة الامتصاص العالي كما يلي |4| :

$$ahv = D(hv - E_g)^n \dots\dots(4.III)$$

حيث: hv: طاقة الفوتون ب(eV) $(hv(eV) = \frac{12400}{\lambda(A^\circ)})$ ،

D : ثابت طوك ، E_g : الفجوة البصرية ب(eV) ، n:معامل أسّي يساوي 1/2

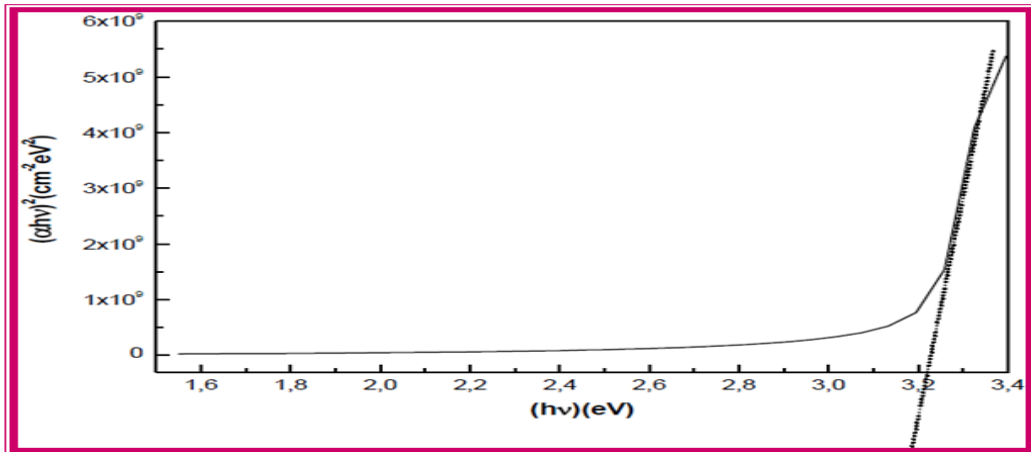
بالنسبة لمادة أكسيد النيكل.

إن معرفة سمك الطبقة الرقيقة d يمكننا من تحديد معامل الامتصاص α من أجل كل قيمة من النفاذية التي تتوافق مع طاقة

(hv) وعن طريق مسح كل مجال الطاقة يتم رسم $(ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون [7]. ومن خلال هذا التمثيل البياني يمكننا

تحديد الفاصل الطاقى للطبقة الرقيقة حيث يتم ذلك بأخذ الجزء الخطي من هذا البيان و رسم المماس في هذا المجال كما موضح

في الشكل (III-7) حيث تقاطع مماس هذا المنحنى مع محور الفواصل ($\alpha^2 = 0$) يعطي الفاصل الطاقى E_g .



الشكل (III.7): تحديد الفجوة البصرية من خلال طريقة Tauc [4].

3.III. الخصائص الكهربائية:

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

1.3.III. جهاز قياس الناقلية:

في عملنا هنا استعملنا جهاز من نوع Hiresta-UX، يسمح لنا هذا الجهاز بقياس المقاومة للطبقة الرقيقة بنوعيتها المقاومة السطحية و المقاومة الحجمية (المقاومية)، كما أن هذا الجهاز يستعمل في مجالات كثيرة منها مراقبة الجودة ونتائجه دقيقة وقابلة للتكرار، يستعمل هذا الجهاز جهد يتراوح من 1V إلى 1000V حيث يسمح بقياس إلا المواد التي لها مقاومة من $(10^3 - 10^{14} \Omega)$.

مبدأ عمل الجهاز:

يتكون هذا الجهاز من صندوق يعمل بواسطة اللمس يتميز بخوارزميات التي من خلالها نختار الجهد و مدة القياس تبعاً لنوع المادة المراد دراستها، كما يتكون من أسطوانة عازلة ذات لون أسود توجد على قاعدتها مسريين دائريين (من المواد الموصلية) متحدة المركز. كما هو موضح في الشكل (III-8).



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

تقوم بتشغيل الكهرباء ثم نشغل الجهاز تظهر لنا قائمة نختار الجهد و الزمن المناسب و ذلك على حسب الطبقة الرقيقة المراد دراستها بالنسبة لدراستنا (طبقة أكسيد النيكل) استعملنا جهد 10V و زمن 60sec، ثم نقوم بوضع المسرين على الطبقة بشكل عمودي فيمر التيار في الطبقة عند اكتمال الزمن يسجل الجهاز لنا كل من المقاومة و المقاومة السطحية حيث من خلالهما نستطيع حساب كل من المقاومة والناقلية و ذلك بتطبيق العلاقات التالية:

$$\rho_v = R.RCF.t.....(5.III)$$

حيث: R :المقاومة بـ $R(\Omega)$ ، RCF: معامل تصحيح خاص بالجهاز و يساوي 10.09، ρ_v : المقاومة الحجمية (المقاومية) $(\Omega.cm)$ ، t: السمك (cm).

$$R(\Omega) = \frac{U(V)}{I(A)} \dots \dots \dots (6.III) \quad \text{ولدينا أيضا:}$$

حيث تعطى قيمة المقاومة السطحية R_s للطبقة الرقيقة انطلاقا من قيمة المقاومة R حسب العلاقة التالية:

$$R_s = R.RCF = \frac{\rho_v}{t} = \frac{1}{\sigma.t}.....(7.III)$$

حيث: R_s : المقاومة السطحية (Ω/sq) .

σ : الناقلية الكهربائية $(\Omega.cm)^{-1}$.

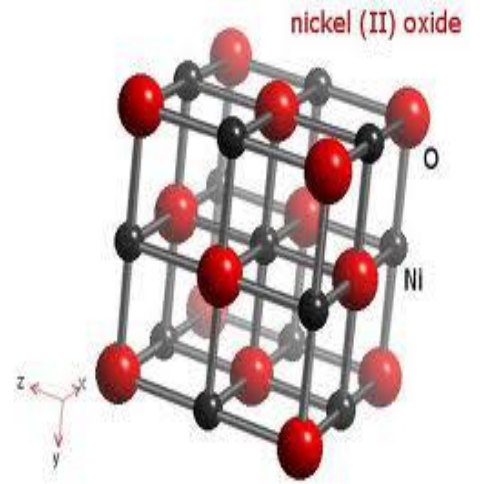
الخلاصة:

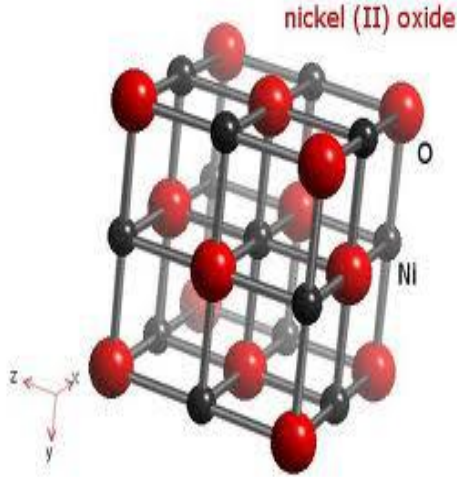
فحوى الدراسة في هذا الفصل كانت حول تقنيات وصف الطبقات الرقيقة، ومن بين هذه التقنيات التي اعتمدت على تحديد أغلب خصائص هذه الطبقات كانت جهاز انعراج الأشعة السينية من نوع XRD 3003 TT لتحديد الثوابت البنوية، مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية من نوع UV-310 PC-SHIMADZ لتحديد الثوابت المتعلقة بالخصائص الضوئية، و جهاز قياس الموصلية من نوع Hiresta-UX لتحديد الثوابت الكهربائية.

المراجع

- [1] حريز بلقاسم منال " دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية " مذكرة ماستر، فرع فيزياء، جامعة الوادي.
- [2] أ.د نعيمة عبد القادر أحمد، أ.د محمد أمين سليمان "علم البلورات والأشعة السينية"، الطبعة الأولى، دار الفكر العربي، القاهرة، 2005، ص91.
- [3]:<https://www.researchgate.net/publication/284167495>.
- [4] TAABOUCHE Adel "Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique", thèse de doctorat, Université constantine, 2015.
- [5] G. Huertas, Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium, Thèse de doctorat, université de Bordeaux, 2006.
- [6] F.HADJERSI , " Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des Films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet durecuit ", Université Ferhat Abbas de Sétif,(2011).
- [7]DARANFAD OUARDA, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique" , thèse de Magister, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE.

الجزء العملي





الفصل الرابع

تحضير الطبقات الرقيقة و تحديد خصائصها

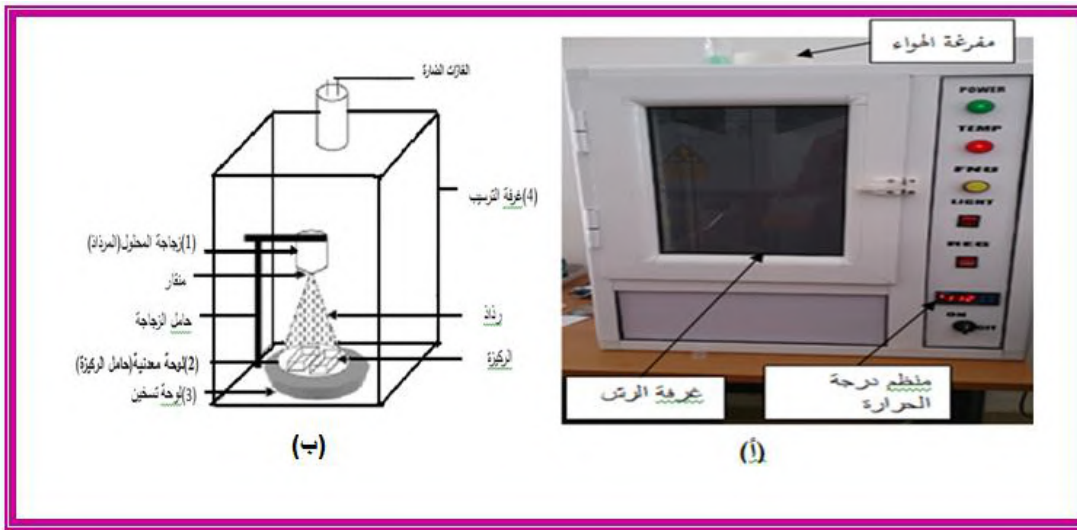
تمهيد:

تعتمد خصائص الطبقات الرقيقة على اختيار المواد التي تدخل في تحضيرها وعلى التقنية المستعملة في ترسيبها، بحيث تقوم في هذا الفصل بتحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) بأحجام مختلفة بتقنية الرش الكيميائي الحراري لمعاينة تأثير تغيير الحجم على بعض الخصائص الفيزيائية لهذه الطبقات.

1.IV منظومة الترسيب بالرش الكيميائي الحراري (Spray pyrolysis deposition system):

1.1.IV التركيب التجريبي:

قمنا بتجربة تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل ذات أحجام مختلفة بجامعة ورقلة في مخبر الإشعاع والبلازما وفيزياء السطوح (IRPPS)، وذلك باستعمال التركيب التجريبي الموضح في الشكل (1.IV).



الشكل (1.IV): (أ) التركيب التجريبي لتقنية الترسيب بالرش الكيميائي الحراري، (ب) رسم تخطيطي لمنظومة التحلل الكيميائي الحراري [1].

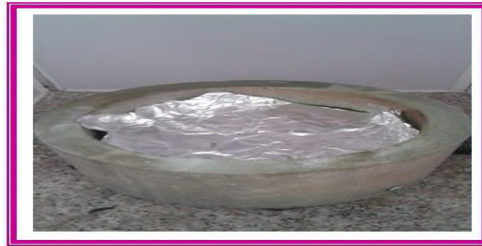
1.1.1.IV عناصر التركيب التجريبي: تتمثل أساسيات التركيب التجريبي في:

- زجاجة المحلول (المرداذ): في عملنا هذا المراد المستعمل لتوضع الطبقة الرقيقة عبارة عن قارورة زجاجية كما في الشكل (2.IV)، يوضع فيها محلول المادة المراد ترسيبها على الركيزة حيث يكمن دور هذه القارورة في تحويل المحلول المتدفق بشكل قطرات إلى رذاذ مخروطي الشكل قاعدته باتجاه سطح الركيزة [2].



الشكل (2.IV): صورة لمزاد.

- **السخان الكهربائي (حامل الركيزة):** هي عبارة عن صفيحة معدنية موضحة في الشكل (3.IV) تسخن هذه الصفيحة بواسطة فعل جول لغرض رفع درجة حرارة الركيزة الزجاجية (التي يرسب عليها الغشاء الرقيق)، و السخان المستخدم هو صنع محلي ويمكن التحكم بدرجة حرارته عن طريق منظومة إلكترونية، ومن الجدير بالذكر أن الركيزة الزجاجية يجب أن توضع على السخان الكهربائي قبل تشغيله، لأن وضعها على السخان الكهربائي وهو ساخن يؤدي إلى كسرها، ويعود السبب في ذلك إلى الفرق بين درجات الحرارة لكل من السخان الكهربائي والركيزة الزجاجية .



الشكل (3.IV): صورة حامل الركيزة.

- **غرفة الرش (الترسيب):** يوضع داخلها المسخن وجهاز الرش...، وتحافظ على حماية التفاعل أثناء الترسيب بالإضافة إلى حماية المخبري من خلال إخراج الأبخرة المتطايرة نحو الخارج.
- **المزدوجة الحرارية:** تكون موضوعة على سطح السخان الكهربائي ومتصلة من جهة بمنظومة إلكترونية ذات عداد رقمي (Digital)، يبين درجة حرارة السخان الكهربائي مقدرة بالدرجة المثوية وتتحكم المنظومة الإلكترونية بدرجة حرارة السخان الكهربائي من أجل الحصول على درجة الحرارة المطلوبة.

2.1.IV. تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل (NiO):

تتطلب عملية تحضير الطبقات الرقيقة المكونة من أكسيد النيكل إتباع الخطوات التالية:

1.2.1.IV. الشروط التجريبية لتحضير طبقة رقيقة من NiO:

خلال هذا العمل يوجد مجموعة من الشروط يجب ضبطها من أجل الحصول على طبقات أكسيد النيكل ذات نوعية جيدة هذه الشروط التجريبية هي:

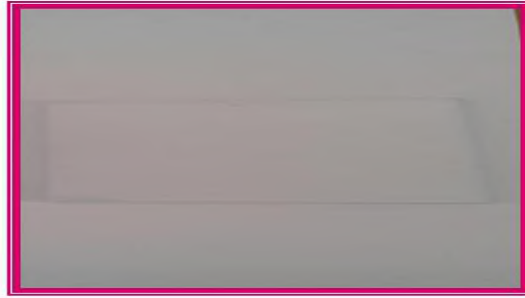
- تثبيت درجة حرارة الركيزة في حدود 450°C .
- في المحلول المستخدم، استعملنا تترات النيكل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) كمصدر لنيكل.
- تركيز المحلول يكون 0.1 mol/l .
- زمن الترسيب متغير ($t_1=5 \text{ min}, t_2=6 \text{ min}, t_3=9 \text{ min}, t_4=12 \text{ min}$) على حسب حجم المحلول المراد ترسيبه.
- حجم المحلول الابتدائي متغير في عملنا هذا ($V_1=10 \text{ ml}, V_2=15 \text{ ml}, V_3=20 \text{ ml}, V_4=25 \text{ ml}$) وذلك بهدف دراسة تأثيره على خصائص هذه الطبقات.

2.2.1.IV. تحضير الركيزة:

يعد اختيار نوعية الركيزة من بين العوامل التي تساهم في نجاح عملية ترسيب المحلول على شكل طبقات رقيقة، حيث اعتمدنا في دراستنا هذه على استخدام ركائز زجاجية ذات مساحة $(7.5 \times 2.5) \text{ cm}^2$ كما هي موضحة في الشكل (4.IV)، وتم اختيار هذا النوع من الركائز للتوضع بسبب وفرة و تكلفته المنخفضة كما أنه يحافظ على الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة [2] لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي.

كما أن خطوة التنظيف تعد من المراحل المهمة للقضاء على الشوائب والمواد العالقة لأن وجود الشوائب يؤثر سلباً على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه، ويتم عملية تنظيف الركيزة بإتباع الخطوات التالية:

- توضع الركيزة في دورق يحتوي على الماء المقطر لبضعة دقائق.
 - غسل الركيزة باستخدام مادة الأسيتون.
 - وأخيراً تجفف الركيزة بواسطة ورق خاص والهواء، مع تجنب اللمس المباشر للركيزة لعدم تلويثها.
- و يتم حفظ الركائز النظيفة بحافظات مناسبة بعد حساب وزن كل ركيزة وتسجيله على الحافظة الخاصة بها.



الشكل (4.IV): صورة للركيزة الزجاجية المستعملة في عملنا.

3.2.1.IV. تحضير المحلول:

حضرنا أغشية أكسيد النيكل (NiO) من محلول نترات النيكل، $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، وهي مادة صلبة ذات لون أخضر مبينة في الشكل (5.IV) وزنها الجزيئي $M=290.87\text{g/mol}$. يمكن معرفة وزن نترات النيكل الواجب خلطها في الحجوم المختلفة ($V_1=10\text{ml}, V_2=15\text{ml}, V_3=20\text{ml}, V_4=25\text{ml}$) من ماء ثنائي التقطير لتحضير محلول تركيزه المولي $C=0.1\text{mol/l}$ باستخدام العلاقة الآتية:

$$m=MCV \quad (1.IV)$$

حيث:

(mol/l): تركيز المحلول C

(l): حجم المذيب V

(g/mol): الكتلة المولية لنترات النيكل M

(g): كتلة نترات النيكل m



الشكل (5.IV): صورة لمركب نترات النيكل.

بعد الحساب نجد وزن نترات النيكل الواجب إذابته في الأحجام السابقة هو: $m_1=0.29087g$, $m_2=0.4363g$, $m_3=0.58174g$, $m_4=0.727175g$ ، ولضمان الذوبان التام يستخدم قرص مغناطيسي + خلاط مغناطيسي لخلط المحلول لمدة 10 دقائق وذلك لتأكد من عدم وجود رواسب، فنحصل على المحلول المطلوب.

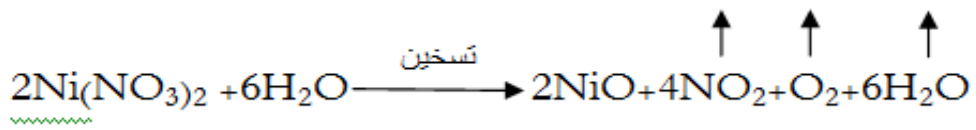
خطوات تحضير المحلول مبينة في الشكل (6-IV).



الشكل (6.IV): صورة لخطوات تحضير المحلول.

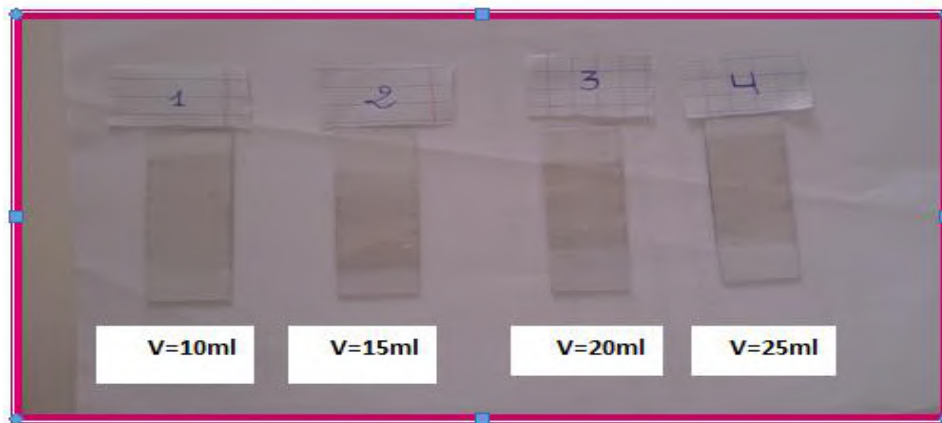
IV.4.2.1. الإجراءات المتبعة لترسيب طبقة NiO :

توضع الركيزة فوق حامل الركيزة (السخان الكهربائي) حيث تسخن تدريجياً انطلاقاً من درجة حرارة الغرفة وصولاً لدرجة الحرارة المطلوبة 450°C وهذا لتجنب تأثير الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة، عند الوصول لدرجة الحرارة المرغوبة باستعمال البخاخة يرش المحلول بشكل رذاذ على الركيزة الساخنة بحيث يتوسط بين كل عمليتين للرش زمن فاصل، لكي تحافظ الركيزة الزجاجية على درجة الحرارة الأصلية ثم يستأنف الرش لفترة أخرى حتى الحصول على غشاء متجانس، وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، يتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية وتتشكل طبقة أكسيد النيكل على سطح الركيزة وفق التفاعل الكيميائي الآتي:



بعد انتهاء حجم المحلول المراد ترسيبه نوقف عملية التسخين وتترك الركيزة في غرفة الترسيب حتى تصل لدرجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة والنمو البلوري وعدم تكسر الركيزة بسبب اختلاف درجات الحرارة، ثم يتم إخراجها ووزنها من جديد.

تكرر هذه العملية أربع مرات وذلك لترسيب طبقات من أحجام مختلفة، وفي الأخير نحصل على طبقات ذات لون أسود تزداد عتامته كلما زاد حجم المذيب. كما هو موضح في الشكل (7.IV).



الشكل (7.IV): طبقات NiO مرسبة عند أحجام مختلفة.

3.1.IV حساب سمك الطبقات الرقيقة:

يعد السمك إحدى أهم خصائص الغشاء الرقيق المهمة، حيث توجد طرق كثيرة لقياس سمك الأغشية الرقيقة، وفي دراستنا استخدمنا الطريقة الوزنية حيث يتم وزن الركيزة قبل الرش وبعد الرش بميزان كهربائي حساس، ويكون فرق الوزن بينهما عبارة عن وزن الطبقة الرقيقة المترسبة على الركيزة، ثم يتم حساب سمك الطبقة الرقيقة (e) بتطبيق العلاقة الآتية [3]:

$$e = \frac{m_2 - m_1}{\rho \cdot A} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \dots \dots \dots (2.IV)$$

حيث:

m_2 : كتلة الركيزة بعد الرش (g)، m_1 : كتلة الركيزة قبل الرش (g)،

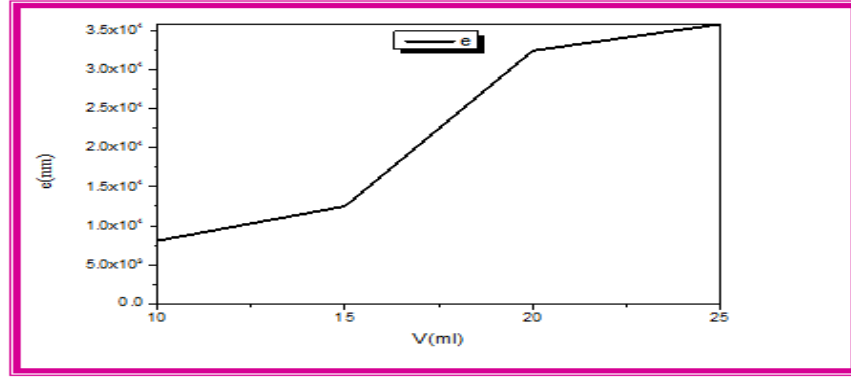
Δm : وزن الطبقة الرقيقة (g)، ρ : الكتلة الحجمية للمادة المترسبة (g/cm^3)،

A: مساحة الطبقة الرقيقة المترسبة (cm^2).

فمنا بحساب سمك الطبقات الرقيقة الأربعة المترسبة في عملنا، كما هي موضحة في الجدول (1.IV).

الجدول (1.IV): يوضح نتائج السمك المتحصل عليها.

V(ml)	10	15	20	25
$m_1(g)$	5.3268	5.2696	5.3188	5.3304
$m_2(g)$	5.3271	5.2700	5.3200	5.3317
$A(cm^2)$	12.75	11	12.75	12.5
e (nm)	8089.32	12502.1	32357.28	35754.80



الشكل (8.IV): التمثيل البياني لتغير السمك تبعاً لتغير حجم المذيب.

من خلال هذا المنحنى نلاحظ أن سمك الطبقات الرقيقة المرسبة يزداد بزيادة حجم المحلول المرسب.

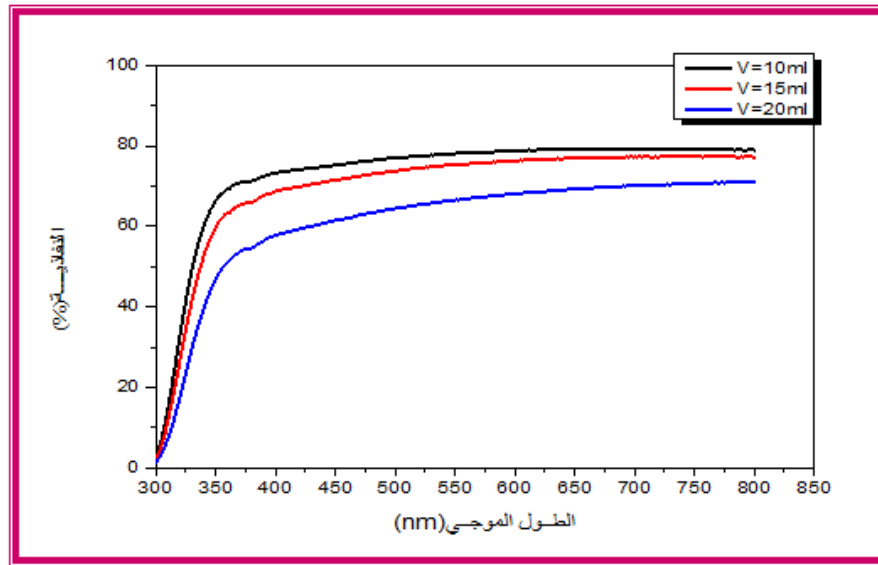
2.IV. تحديد خصائص الطبقات المحضرة:

قمنا بتحضير أربعة طبقات رقيقة من أكسيد النيكل، ثم درسنا خصائص هذه الطبقات المحضرة بأحجام مختلفة (V=10ml, V=15ml, V=20ml, V=25ml) باستعمال الأجهزة الموضحة في الفصل الثالث فتحصلنا على النتائج التالية.

- نتائج وتحليل:

1.2.IV. الخصائص الضوئية: تضمنت الخصائص البصرية دراسة طيف النفاذية للأغشية المحضرة وحساب فجوة الطاقة البصرية نتيجة تأثير تغير حجم المذيب.

1.1.2.IV. النفاذية: تم حساب طيف النفاذية من رسم تغير النفاذية تبعاً لتغيرات الطول الموجي لأغشية (NiO)، كما هو موضح في الشكل (9.IV).



الشكل (9.IV): طيف النفاذية الضوئية لطبقات أكسيد النيكل المحضرة في درجة حرارة 450°C .

تحليل النتائج:

قد أوضحت النتائج المتحصل عليها أن طبقات أكسيد النيكل المحضرة بأحجام مختلفة تمتلك نفاذية عالية في المجال المرئي (400nm-800nm) حيث كانت كالتالي:

$T=78.59\%$ للركيزة ذات الحجم $V=10\text{ml}$ و $T=75.84\%$ للركيزة ذات الحجم $V=15\text{ml}$ و $T=66.68\%$ للركيزة ذات الحجم $V=20\text{ml}$ ، مما لاحظنا أنه بزيادة حجم المذيب تنقص النفاذية الشكل (9.IV) وهذا التباين في النفاذية يمكن تفسيره بالتغير في سمك الطبقات مع العلم أن الطبقات أكبر سمك لها أقل نفاذية، لأن السمك الكبير يؤدي إلى زيادة الامتصاص البصري الذي يفسر بوجود إلكترونات حرة تعمل على امتصاص الفوتونات لتنتقل من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى.

أما في المنطقة (300nm-400nm) نلاحظ أن النفاذية تنقص بشكل حاد حيث تسمى هذه المنطقة بحافة الامتصاص الأساسية، وهذا يدل على أن المادة هي شبه ناقل ذات فجوة طاقة واسعة [4].

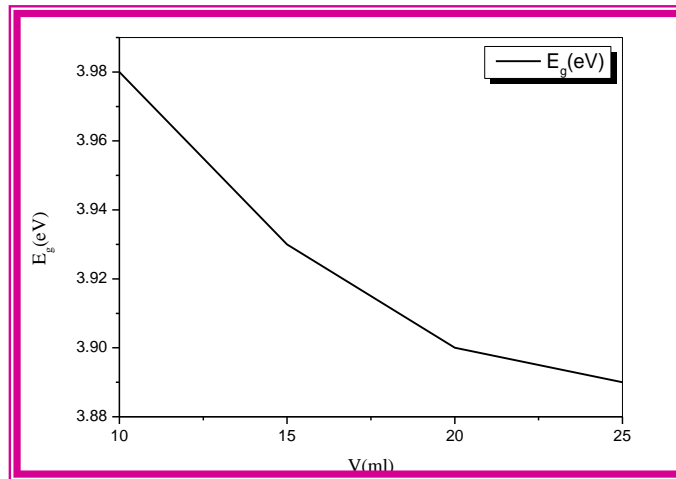
*الحجم الأفضل للحصول على أعلى نفاذية هو $V=10\text{ml}$.

2.1.2.IV فجوة الطاقة البصرية: Optical Band Gap

تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة لأغشية أكسيد النيكل باستخدام العلاقة (4.III) إذ تكون قيمة $(n=1/2)$ ، وذلك من خلال رسم العلاقة بين $(ah\nu)^2$ وطاقة الفوتون الساقطة $(h\nu)$ وبرسم مماس للجزء المستقيم للمنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(ah\nu)^2=0$ ، إذ تمثل نقطة التقاطع هذه قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) للانتقالات المباشرة المسموحة، قيم فجوة الطاقة المستخرجة للعينات الأربعة موضحة في الجدول الموالي.

الجدول (2.IV): يوضح قيم فجوة الطاقة لمختلف العينات.

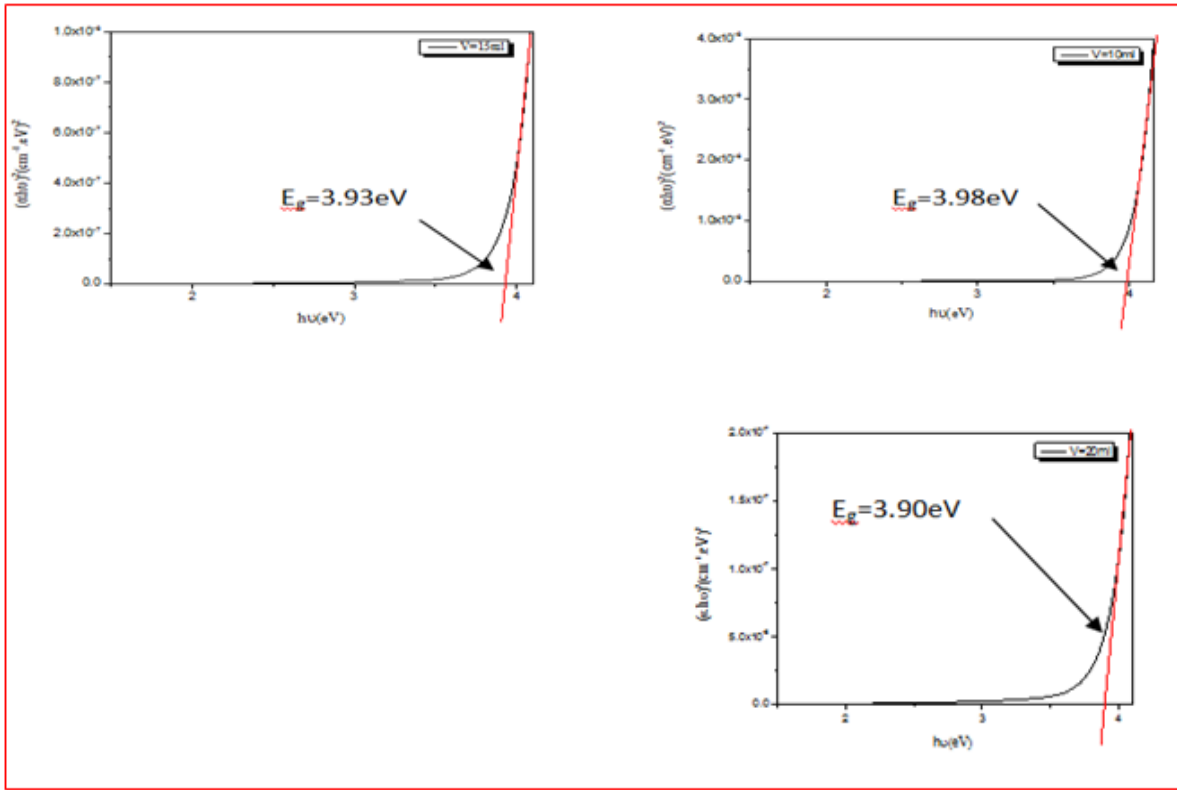
الحجم (ml)	10	15	20
$E_g(eV)$	3.98	3.93	3.90



الشكل (10.IV): التمثيل البياني لتغير فجوة الطاقة البصرية تبعاً لتغير حجم المذيب.

- تحليل النتائج:

نلاحظ أن قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية أكسيد النيكل والتي تتراوح ما بين $(3.89eV - 3.98eV)$ تقل مع زيادة حجم المذيب كما هو موضح بالشكل (11.IV)، هذا التناقص الحاصل يكون ناتج عن الزيادة في حجم الحبيبات لأن الزيادة في حجم الحبيبات يؤدي إلى تناقص قيمة فجوة الطاقة أو يمكن أن يكون أيضاً ناتج عن اتساع عرض ذيول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة الناتجة عن تزايد العيوب البلورية في الغشاء بزيادة حجم المذيب. ونلاحظ أن قيم فجوات الطاقة المتحصل عليها تتفق بشكل جيد مع قيمها في المصادر $(3.6eV - 4eV)$



الشكل (11.IV): منحنيات قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية أكسيد النيكل.

2.2.IV. الخصائص الكهربائية:

في الآونة الأخيرة تحظى الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) باهتمام كبير من طرف العلماء والباحثين وذلك لما تحمله هذه الطبقات من خصائص كهربائية جيدة، التي تستغل في العديد من التطبيقات الصناعية منها: الخلايا الشمسية وشاشات العرض المسطحة. ومن بين هذه الخصائص نذكر على وجه الخصوص المقاومة الكهربائية، الناقلية الكهربائية.

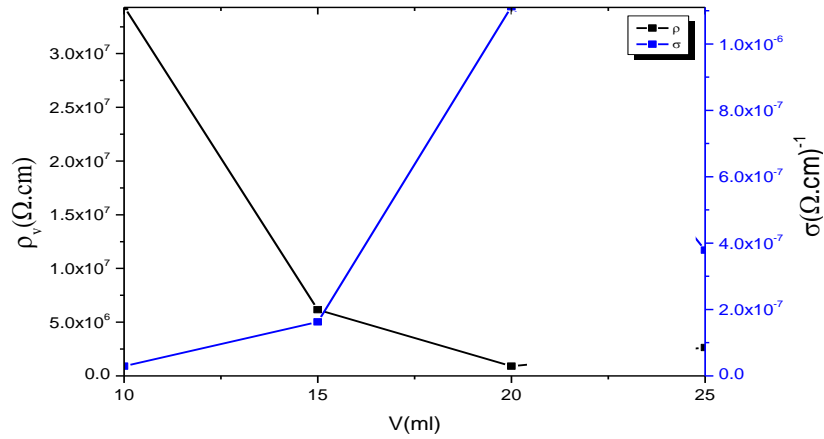
1.2.2.IV. المقاومة والناقلية الكهربائية:

يتجسد حساب الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل المحضرة بأحجام مختلفة في تحديد قيمة التيار المار بهذه الطبقات تبعاً للجهد المطبق عليها، والجدول (3.IV) يلخص أهم هذه المقادير.

الجدول (3.IV): الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل.

نتائج الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة لمختلف الحجم			V(ml)
$(\Omega.cm)^{-1} \sigma$	$(\Omega.cm) \rho_v$	$R_s (\Omega/sq)$	
$2.9087*10^{-8}$	$3.4379*10^7$	$4.25*10^{10}$	10
$1.6257*10^{-7}$	$6.1510*10^6$	$4.92*10^9$	15
$1.1116*10^{-6}$	$8.9953*10^5$	$2.78*10^8$	20

تمكننا النتائج الممثلة في قيم المقاومة السطحية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل المحضرة بحجوم مختلفة المدرجة في الجدول (3.IV) بصياغتها على شكل منحنى الموضح في الشكل (12.IV).



الشكل (12.IV): تغير المقاومة والناقلية الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل تبعاً لتغيرات حجم المذيب.

يمثل الشكل (12.IV) تأثير حجم المذيب المتمثل في ماء ثنائي التقطير على مقادير الخصائص الكهربائية المحسدة في المقاومة والناقلية الكهربائية لهذه الطبقات. حيث نلاحظ من خلال هذا المنحنى أن زيادة حجم المذيب تزداد الناقلية الكهربائية لهذه الطبقات في المقابل يتبعها انخفاض في المقاومة ويعود السبب في ذلك أن الزيادة المقبولة في حاملات الشحنة.

القيمة المناسبة للحصول على ناقلية جيدة بالنسبة للطبقات المحضرة كانت عند الحجم 20ml وهي تساوي $(\Omega.cm)^{-1} 1.1116*10^{-6}$.

3.2.IV. الخصائص البنيوية:

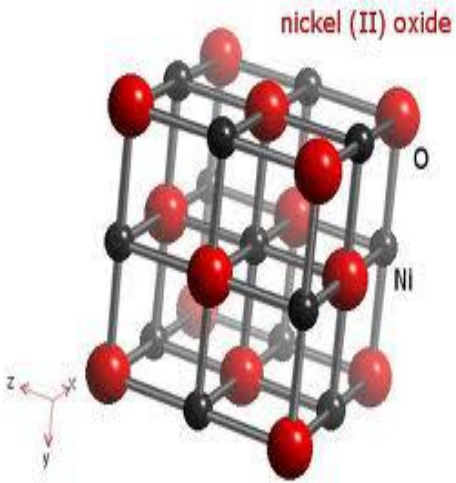
عند دراسة الخصائص البنيوية لهذه الطبقات لم يظهر لنا مطياف حيود الأشعة السينية أي نتائج، ويرجع سبب هذا إلى أن الطبقات المحضرة ليست متجانسة أي أن درجة حرارة الترسيب $450^\circ C$ غير كافية لتبلور الطبقات بشكل جيد.

الخلاصة:

تمحورت دراستنا في هذه الفصل حول الإجراءات التجريبية المستعملة في تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل بأحجام مختلفة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، وكذلك التقنيات المستخدمة في تحديد خصائص هذه الطبقات المتمثلة في التقنيات الضوئية والكهربائية والبنوية، فمن خلال دراستنا الضوئية توضح أنه من خلال أطيف النفاذية أن هذه الطبقات تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي خاصة عند الحجم $V=10\text{ml}$ قدرت بـ 78.59% في حين فجوة الطاقة ما بين $(-3.98\text{eV}$ و $3.89\text{eV})$ ، أما الدراسة الكهربائية بينت لنا أن لهذه الطبقات ناقلية كهربائية جيدة خاصة عند $V=20\text{ml}$ حيث قدرت بـ $(\Omega.\text{cm})^{-1} 1.1116*10^{-6}$ ، لكن الدراسة البنيوية لانعراج الأشعة السينية لم تتوصل بما لمعلومات حول أكسيد النيكل وقد يرجع سبب هذا إلى نقص درجة تبلور الطبقات المحضرة .

المراجع

- [1] BENZAROUK Hayet "Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation Chimique (ZnO,NiO), Mémoire de MAGISTER ,UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA ,2008.
- [2] ردينه صديق عبد الستار الدليمي " دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري " , مذكرة ماجستير جامعة ديالي, 2013 .
- [3] احمد أمين سليمان، احمد فؤاد باشا وشريف احمد خيري، " فيزياء الجوامد "، مطبعة الفكر العربي (2000).
- [4] S. Hariech "Elaboration et caractérisation des couches minces de séléure de cadmium (cds) préparées par bain chimique (CBD)", mémoire de magister, UNIVERSITE CONSTANTINE 1(2009).
- [5] T.K.SUBRAMANYAM, B.SRINIVASULU and S.UTHANNA , "Physical Properties Of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures", Crystal Reserch Technology, vol35,P1193-1202,(2000).



الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

في هذا البحث تمت دراسة تأثير حجم المذيب (ماء ثنائي التقطير) على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، حيث اشتملت الدراسة أولاً على دراسة نظرية حول الأكاسيد الشفافة الناقلة وخصائص أكسيد النيكل، ثم تطرقنا إلى كيفية تحضير الطبقات الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري وبعدها تمت دراسة خصائصها (البنوية والضوئية والكهربائية) بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية و جهاز مطيافية الأشعة فوق بنفسجية والمرئية (UV-Visible) و أيضاً جهاز قياس الموصلية الكهربائية.

تجسدت دراسة الخصائص الضوئية لهذه الطبقات في جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية والمرئية حيث سمحت لنا هذه المطيافية من تحديد طيف النفاذية لهذه الطبقات في مدى الأطوال الموجية (300-800)nm وتبين لنا من خلالها أن لهذه الطبقات شفافية عالية في المجال المرئي حيث تراوحت ما بين 78.59%، 66.68% وقد وجدنا أن النفاذية تتناقص بزيادة حجم المذيب، كما قمنا بتحديد الفاصل الطاقي لهذه الطبقات باستخدام قانون طوك وقد وجدنا أنها تتناقص بزيادة حجم المذيب حيث تتراوح بين 3.98 eV و 3.89 eV .

ثم قمنا بدراسة الخصائص الكهربائية لهذه الطبقات وذلك عن طريق جهاز قياس الموصلية الكهربائية حيث سمح لنا هذا الأخير من تحديد قيم المقاومة الكهربائية لهذه الطبقات ومنها استنتجنا قيم ناقليتها التي تتغير وفقاً لتغير حجم المذيب، وكانت الناقلية العظمى عند حجم المذيب V=20ml التي قدرت في عملنا بـ $1.1116 \times 10^{-6} (\Omega \text{cm})^{-1}$.

وأخيراً جهاز انعراج الأشعة السينية لم يعطي نتائج حول الخصائص البنوية للطبقات، لكن بعدما قمنا بالمعالجة الحرارية لهذه الطبقات ثم قمنا بدراستها من جديد فأعطى الجهاز مخططات انعراج الأشعة السينية هذه الأخيرة لم تمكننا من معرفة الخصائص البنوية لطبقات أكسيد النيكل ويرجع السبب في هذا إلى عدم تجانس الطبقات المحضرة.

وبحصولنا هذه النتائج نكون قد توصلنا إلى الهدف المرجو من هذا البحث وهو التوصل إلى الخصائص الفيزيائية للطبقات المحضرة.

الملخص

في هذا العمل تمكنا من تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) بأحجام مختلفة ($V(\text{ml})=10,15,20$) بتقنية الرش الكيميائي الحراري على مساند الزجاج المسخنة حتى 450°C . والهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير حجم المذيب على الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية.

أثبتت لنا الدراسة الضوئية من خلال أطيف النفاذية أن هذه الطبقات تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي خاصة عند الحجم $V=10\text{ml}$ قدرت بـ 78.59% وفجوة طاقة تتراوح بين ($3.98\text{eV}-3.89\text{eV}$)، أما الدراسة الكهربائية بينت لنا أن هذه الطبقات ناقلة كهربائية جيدة خاصة عند $V=20\text{ml}$ حيث قدرت بـ $1.1116 \times 10^{-6} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ ، لكن بالدراسة البنيوية لانعراج الأشعة السينية لم نتوصل لمعلومات حول أكسيد النيكل ويرجع سبب هذا إلى نقص درجة تبلور الطبقات المحضرة وأنها غير متجانسة .

الكلمات المفتاحية: الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، الطبقات الرقيقة، أكسيد النيكل (NiO)، الرش الكيميائي الحراري، حجم المذيب.

Resumé:

Dans cette étude on a préparé de films minces de NiO à différents valeurs de volumes ($V=10,15,20,25$ ml) par la technique de spray pyrolyse sur le verre sous 450°C . le but de notre étude est l'effet du volume de solution sur les caractéristiques structurales, optiques et électriques pour les films minces de NiO.

Les résultats obtenus indiquent la présence d'une transmittance élevée de ces couches minces dans l'intervalle de lumière visible (78.59%) à $v=10\text{ml}$, et le gap d'énergie entre ($3.98\text{eV}-3.89\text{eV}$) et avec celle bon conductivité électrique $1.1116 \times 10^{-6} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ avec valeur optimale de $V=20\text{ml}$, et pour les caractéristiques structurales il n'y a aucune résultat en raison de l'absence de bonne cristallisation.

Mot clé : TCO, oxyde de Nickel (NiO), les couches minces, techniques de spray pyrolyse, volume de solvant.