



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



رقم الترتيب :

رقم التسلسل :

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال : علوم المادة

تخصص : فيزياء و إشعاع

من إعداد : مرغني اسماعيل عبد الرحمان

الموضوع

دراسة و تطوير طبقة NiO/FTO على الزجاج باستخدام تقنية الرش الكيميائي

نوقشت يوم : 2021/06/27

أمام اللجنة المكونة من الأساتذة

رئيسا

أستاذ محاضر - أ -

بفاص عز الدين

مناقشا

أستاذ محاضر - أ -

بن حوى عثمان

مؤطر

أستاذ محاضر - أ -

حمزة سليمانني

الموسم الجامعي : 2021/2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الهدوء

أهدي عملي هذا:

إلى كل من علمني حرفا في هذه الدنيا الفانية.

أساتذتي الكرام.

إلى التي كرم الله وجودها وجعل الجنة تحت أقدامها والتي أنارت دربي إلى من رافقتني

دعواتها في كل خطوة من خطوات حياتي، أمي الغالية.

إلى من كان رمز الفخر والعطاء إلى من كان قدوة اقتدي به إلى من سعى جاهدا في

تعليمي وتربيته ،

أبي الغالي.

إلى من عشت معهم في جو عائلي مليئ بالحب والعطاء إلى جميع إخوتي وأخواتي و

أقربائي.

إلى جميع العائلة والأصدقاء و الأحباب.

إلى من كان لقائي بهم متعة وفراقي عنهم صدمة دفعة 2021/2020.

مرغني اسماعيل عبد الرحمان

تكرات

سبحان الله و الحمد لله له الثناء بالحسن والقول
الجميل ولا اله الا الله وحده لا شريك له نحمد
الله الذي وفقنا ومد لنا يد العون لإنجاز هذا
العمل.

وانه لمن دواعي الفخر والاعتزاز أن نتقدم
بالشكر الجزيل إلى كل من ساعدنا لإنجاز هذا
العمل المتواضع من قريب ومن بعيد ونخص
بالذكر الأستاذ المؤطر
" سليمان حمزة".

وجميع أساتذة قسم الفيزياء الذين قدموا لنا كل
العون والجهد طيلة السنوات السابقة وإلى كل
من درسنا من الطور الابتدائي إلى الجامعي.
والي كل زملائنا بالمركز الجامعي بالوادي
وخاصة طلبة الفيزياء .

الصفحة	العنوان
I	الإهداء.....
II	التشكرات.....
III	فهرس المحتويات.....
VIII	فهرس الأشكال.....
XI	فهرس الجداول.....
XII	فهرس الرموز.....
2	المقدمة العامة.....

الفصل الأول: دراسة نظرية للأكاسيد الموصلة الشفافة

5	1-1 مقدمة.....
5	2-1 تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO).....
7	3-1 بنية الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
8	4-1 الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة.....
8	1-4-1 عرض الفاصل الطاقى للأكاسيد الموصلة الشفافة.....
9	2-4-1 الناقلية الكهربائية.....
9	3-4-1 السطحية المقاومة R_s
10	4-4-1 الحركية الكهربائية μ
10	5-1 الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة.....
10	1-5-1 الحالة الذاتية لـ TCO.....
10	2-5-1 الحالة المطعمة لـ TCO.....
11	6-1 الخصائص الضوئية للأكاسيد الموصلة الشفافة.....
11	1-6-1 النفاذية T.....
11	2-6-1 الانعكاسية R.....
11	3-6-1 الامتصاصية A.....
12	4-6-1 معامل الامتصاص α
12	5-6-1 معامل الخمود k.....
14	7-1 معامل الجودة.....

15	8-1 تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة.....
16	9-1 أكسيد النيكل NiO
16	1-9-1 تعريف معدن النيكل.....
17	2-9-1 تعريف أكسيد النيكل (NiO).....
17	3-9-1 الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO).....
17	1-3-9-1 البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO).....
18	2-3-9-1 الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل (NiO)
19	4-9-1 الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل.....
19	5-9-1 الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل.....
19	6-9-1 تطبيقات أغشية أكسيد النيكل NiO
20	10-1 أكسيد القصدير (SnO ₂)
20	1-10-1 تعريف أكسيد القصدير.....
20	2-10-1 أكسيد القصدير المطعم بالفلور (FTO)
21	11-1 الخاتمة.....
22	مراجع الفصل الأول.....

الفصل الثاني: طرق الترسيب وتقنيات التحليل

26	1-2 مقدمة.....
26	2-2 مفهوم الأغشية الرقيقة.....
26	2-3 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة.....
27	4-2 طرق تحضير الأغشية الرقيقة.....
28	2-4-1 الطرق الفيزيائية.....
28	2-4-1-1 الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD).....
29	2-4-1-2 الترسيد (Sputtering)
29	2-4-1-3 تقنية الرش المهبطي.....
30	2-4-1-4 تقنية الاقتلاع بالليزر.....
31	2-4-1-5 تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية.....
32	2-4-2 الطرق الكيميائية.....

32 2 - 4 - 2 ترسيب البخار الكيميائي
33 2 - 4 - 2 المحلول الهلامي (Sol-gel)
34 2 - 4 - 2 طريقة الانحلال الكيميائي الحراري
37 2 - 5 آليات نمو الأغشية الرقيقة في طريقة الانحلال الكيميائي الحراري
37 2 - 5-1 مرحلة توضع الأيونات
38 2 - 5-2 مرحلة الإلتحام
38 2 - 5-3 مرحلة النمو
39 2-6 تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة
39 2-6-1 الخصائص البنوية
39 1-2-6-1 الأشعة السينية XR
40 1-2-6-2 حيود الأشعة السينية DXR
40 2-3-6-1 مبدأ حيود الأشعة السينية
40 2-4-6-1 المستويات الشبكية
41 2-5-6-1 قانون براغ
42 2-6-1-6 جهاز انعراج الأشعة السينية
43 2-7-1-6 المعلومات البنوية
44 2-2-6-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء
45 2-3-6-2 المجهر الماسح الإلكتروني (MEB)
47 2-7 الخاتمة
48 مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: الدراسة التجريبية وتحليل النتائج

52 3-1 مقدمة
52 3-2 ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري
52 3-3 التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري
54 3-4 تحضير الأغشية الرقيقة
54 3-4-1 الشروط التجريبية لتحضير طبقة (NiO/FTO)

54 2-4-3 اختيار الركيزة و تحضيرها
54 3-4-3 تحضير الركائز الزجاجية
55 3-4-3 طريقة تحضير الطبقات الرقيقة لـ (NiO)/(FTO)
56 3-5 دراسة خصائص الطبقة NiO/FTO
56 1-5-3 الخصائص البنيوية
58 2-5-3 الخصائص الكهربائية
58 1-2-5-3 المقاومة الكهربائية
59 3-5-3 الخصائص الضوئية
59 1-3-5-3 النفاذية
61 2-3-5-3 الامتصاصية
62 3-3-5-3 نتائج الفحص بالـ MEB
64 4-3-5-3 الفاصل الطاقى
64 أ- بالطريقة التقليدية (Tauc)
66 ب- حساب الفاصل الطاقى بالطريقة الجديدة
68 4-3-5-3 طاقة اورياخ
70 6-3 الخاتمة
72 الخاتمة العامة

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
الفصل الأول		
6	مدى الناقلية لبعض المواد العازلة والشبه ناقلية والعازلة.	(1-1)
7	مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق لكل من (a) ناقل (b) نصف ناقل (c) عازل.	(2-1)
11	حزمتي التكافؤ والتوصيل في أشباه الموصلات.	(3-1)
12	طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد موصل شفاف.	(4-1)
16	بعض تطبيقات الاكاسيد الموصلة الشفافة.	(5-1)
17	البنية البلورية لأكسيد النيكل.	(6-1)
18	بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل (NiO).	(7-1)
20	(a): التركيب البلوري للروتيل (b) : SnO ₂ (P42 / mm.) الجزء العلوي: صورة نموذجية لـ SEM تُظهر التشكل السطحي لفيلم (FTO) متعدد الكريستالات. الجزء السفلي: صورة مقطعية TEM لفيلم (FTO) تكشف عن وجود توائم رقائعية داخل الحبوب.	(8-1)
الفصل الثاني		
27	مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.	(1-2)
28	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ.	(2-2)
29	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترديذ Sputtering C.D.	(3-2)
30	رسم تخطيطي لتقنية الرش المهبطي.	(4-2)
31	مبدء الإقتلاع باليزر النبضي.	(5-2)
32	مخطط لتقنية الرش بالموجات فوق الصوتية.	(6-2)
33	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD).	(7-2)
34	مخطط لطريقة الترسيب بواسطة الغمس ودوران الركيزة.	(8-2)

- 36 (9-2) صورة توضح منظومة الرش المستعملة.
- 37 (10-2) رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة.
- 38 (11-2) رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام.
- 38 (12-2) رسم تخطيطي يوضح مرحلة النمو.
- 39 (13-2) مخطط يوضح أنماط نمو الطبقة الرقيقة.
- 41 (14-2) رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية.
- 42 (15-2) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة.
- 43 (16-2) مبدأ عمل جهاز حيود الأشعة السينية.
- 43 (17-2) جهاز حيود الأشعة السينية .
- 44 (18-2) طريقة تحديد عرض منتصف القمة.
- 45 (19-2) امتصاص الأشعة تحت الحمراء.
- 45 (20-2) تفاعل الإشعاع الإلكتروني و المادة.
- 46 (21-2) صورة للمجهر الإلكتروني الماسح .

الفصل الثالث

- 53 (1-3) مادة نترات النيكل.
- 53 (2-3) منظومة الترسيب بالرش الكيميائي.
- 55 (3-3) الركائز الزجاجية المستخدمة.
- 55 (4-3) خطوات تحضير المحلول.
- 57 (5-3) انعراج الأشعة السينية عند التركيز (0.1 M).
- 57 (6-3) انعراج الأشعة السينية عند التركيز (0.2M).
- 58 (7-3) انعراج الأشعة السينية عند التركيز (0.3M).
- 59 (8-3) تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة التركيز.

59	النفاذية عند التركيز (0.1M).	(9-3)
60	النفاذية عند التركيز (0.2M).	(10-3)
60	النفاذية عند التركيز (0.3M).	(11-3)
61	الامتصاصية عند تركيز (0.1M) .	(12-3)
61	الامتصاصية عند تركيز (0.2M) .	(13-3)
62	الامتصاصية عند تركيز (0.3M) .	(14-3)
62	صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز 0.1M لطبقة NiO/FTO	(15-3)
63	صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز 0.2M لطبقة NiO/FTO	(16-3)
63	صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز 0.3M لطبقة NiO/FTO	(17-3)
64	يمثل تغيرات $(Ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.1M).	(18-3)
64	يمثل تغيرات $(Ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.2M).	(19-3)
65	يمثل تغيرات $(Ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.3M).	(20-3)
66	النفاذية عند تركيز (0.1M).	(21-3)
66	النفاذية عند تركيز (0.2M).	(22-3)
67	النفاذية عند تركيز (0.3M).	(23-3)
68	يمثل تغيرات $Ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.1M).	(24-3)
69	يمثل تغيرات $Ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.2M).	(25-3)
69	يمثل تغيرات $Ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.3M).	(26-3)

فهرس الجدول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
الفصل الأول		
6	الأكاسيد البسيطة والمركبة.	(1-1)
8	خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.	(2-1)
8	الفاصل الطاقى للأكاسيد الموصلة الشفافة.	(3-1)
15	يوضح معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة.	(4-1)
16	يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل.	(5-1)
17	يوضح بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل كما يمتاز بمتانة جيدة.	(6-1)
18	بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل NiO.	(7-1)
19	يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل.	(8-1)
19	أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل (NiO).	(9-1)
الفصل الثاني		
36	يحتوي تسميات عناصر الشكل (9-2).	(1-2)
الفصل الثالث		
65	يمثل قيم الفاصل الطاقى المحسوبة بالطريقة التقليدية عند التراكيز 0.1 M و 0.2 M و 0.3 M	(1-3)
67	يمثل قيم الفاصل الطاقى المحسوبة بالطريقة الجديدة عند التراكيز 0.1 M و 0.2 M و 0.3 M	(2-3)
70	يمثل قيم طاقة أورباخ عند التراكيز 0.1 M و 0.2 M و 0.3 M.	(3-3)

قائمة الرموز والمصطلحات

English	العربية	الرمز
Band-gap of energy	(eV) الفاصل الطاقى	Eg
Quality factor	(Ω^{-1}) معامل الجودة	TCF
Transmittance	النفاذية	T
Sheet resistance	(Ω) المقاومة السطحية	Rs
Velocity of	(m/s) سرعة الإلكترون	V
Reflectance	الانعكاسية	R
Absorbance	الامتصاصية	A
Extinction Coefficient	معامل الخمود	K
Refractive index	معامل الانكسار	n
Velocity of light	(m/s 3.10^8) سرعة الضوء	C
Energy Fermi Level	طاقة مستوي فيرمي	FE
Energy Conduction Band	طاقة مستوي التوصيل	CE
Energy Valence Band	طاقة مستوي التكافؤ	VE
Plank's constant	(J.s) ثابت بلانك	h
Interplanner Spacing	(A°) المسافة بين المستويات البلورية	hkld
Lattice parameters	(Å) ثابت الشبكة	a0
Energy Orbach	(eV) طاقة أورباخ	Eu

قائمة الرموز اليونانية

.المقاومة	($\Omega.cm$)	ρ
. الحركية	($V.s/cm^2$)	μ
. معامل الامتصاص	(cm)	α
.الناقلية الكهربائية	($cm\Omega.$)	σ
. زمن السترخاء بين التصادمين	(s)	τ
. الطول الموجي.	(nm)	λ
.طول موجة امتصاص الفاصل الطاقى.	(nm)	λ_g
.طول موجة امتصاص بلازما الالكترونات.	(nm)	λ_p
.الطول الموجي للقيمة الدنيا للانعكاس.	(nm)	λ_0
.ثابت العزل الكهربائي.	بدون وحدة	ϵ
.ثابت العزل الكهربائي الحقيقي.	بدون وحدة	ϵ_1
.ثابت العزل الكهربائي الخيالى.	بدون وحدة	ϵ_2
.تواتر اهتزاز البلازما	($l/cm.$)	u_p
.الطاقة الضوئية.	eV	h ν
.الزاوية.	($^\circ$)	θ
.قيمة العرض عند أعلى قمة.	Radian	β



المقدمة

العامة

1- مقدمة عامة :

بدأت دراسة أغشية المواد الشبه الناقلة الشفافة منذ 1907 م من قبل العالم (Karl Badeker) الذي عمل على أول غشاء من أكسيد الكاديوم [1-2]، وبعد ذلك لقيت اهتمام الباحثين وذلك بفضل خاصيتين هامتين كونها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي وناقلية كهربائية جيدة [3-4].

إن دراسة الطبقات الرقيقة جذبت اهتمام الفيزيائيين منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر حيث أجريت العديد من البحوث المهمة في هذا المجال والتي أقرت بأسماء مثل (Boyle) و (Hook) و من الجانب النظري العالم (Drude) و يستخدم مصطلح الطبقات الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة وهي ذات سمك صغير جداً يقل عن $1 \mu\text{m}$ وقد قام العديد من الباحثين بدراسة الخواص الضوئية لأنصاف النواقل على هيئة طبقات رقيقة محضرة بطرائق مختلفة و من هذه الخواص (فجوة الطاقة، معامل الامتصاص، معامل الانكسار،...)، وقد تبين أن دراسة الخواص الضوئية لأنصاف النواقل تعطينا معلومات مهمة في العديد من التطبيقات كالخلايا الشمسية و الكواشف الضوئية.... إلخ [5].

لدى أغشية هذه الأكاسيد نفاذية بصرية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء [6-7]، كما يمكننا تغيير بعض خصائصها بإضافة كميات ضئيلة من ذرات التطعيم أو بالحرارة أو الضوء أو المجال المغناطيسي أو المجال الكهربائي، وهذا ما جعلها عنصراً مهماً في العديد من المجالات البحثية والصناعية نذكر منها: الصناعات الكهروضوئية [8] والإلكترونيك والإلكترونيات البصرية والبطاريات [4-9] وشاشات العرض والطلاءات غير العاكسة والمتحسسات الغازية [9] والكثير من التطبيقات الأخرى.

تعد دراسة المادة بشكل غشاء رقيق من الموضوعات المهمة لفيزياء الحالة الصلبة ، وقد أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات، وتم تحديد العديد من الخواص الفيزيائية و الكيميائية لذا بهدف تحديد استخدامها في التطبيقات المختلفة [10] . حيث تعتمد الدراسات التي تقوم على أساس المواد شبه الموصلة بصفة كبيرة على الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) مثل أكسيد النيكل (NiO) الذي لقي أهمية كبيرة لدى العديد من الباحثين وخاصة في السنوات الأخيرة لمساهمته في تطوير عدة مجالات صناعية و بحثية نذكر منها مجال الإلكترونيك ، الإلكترونيات البصرية و مجال البطاريات وهذا بفضل خاصيته المزوجة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي بالإضافة إلى امتيازه بناقلية كهربائية جيدة [11].

الهدف من هذا العمل هو الوقوف عند طرق تحضير الطبقات الرقيقة و كذلك استخدام طرق المعاينة لتحديد خصائص طبقات محضرة من أكسيد النيكل و أكسيد القصدير المشبع بالفلور هذا لدراسة تأثيرها على خصائص هذه الطبقات. حيث ينقسم هذا العمل إلى أربعة فصول:

الفصل الأول (I) : سيكون على شكل مدخل لموضوع الأكاسيد الناقلة الشفافة، بعد ذلك نتوجه لأكسيد النيكل و أكسيد القصدير المطعم بالفلور محل دراستنا.

الفصل الثاني (II) : سنتعرف على أبرز الطرق لتحضير طبقات رقيقة انطلاقا من أملاح المعادن إلى غاية الأكاسيد الناقلة الشفافة بما في ذلك طريقة الرش الكيميائي الحراري التي سنستخدمها في تحضير الطبقات.

الفصل الثالث (III) : يعتبر بداية للجزء العملي و فيه نوضح طرق المعاينة المستخدمة لتحديد الخصائص الضوئية و البنيوية للطبقات إضافة إلى وصف التركيب التجريبي المستخدم .

الفصل الأول

الأكاسيد الموصلة الشفافة

1-1 مقدمة:

بدأت دراسة المواد الشبه الناقلة في أوائل القرن التاسع عشر ومنها الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تعد من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الأغشية الرقيقة. تتالت عدة بحوث واكتشافات في الأكاسيد الناقلة الشفافة مع مرور الزمن نذكر منها : [1]

- سنة (1954) أول استعمال للأكاسيد الناقلة الشفافة بعد اكتشاف أكسيد الأندريوم المطعم بالقصدير (SnIn_2O_3) من طرف العالم (G. Rupprecht).

- سنة (1960) ظهرت المركبات الثنائية مثل ZnO ، SnO_2 ، In_2O_3 و اكتشف أنها أكاسيد ناقلة شفافة جيدة.

- بعد سنة (1980) ظهرت المركبات الثلاثية مثل (Cd_2SnO_4 ، CdIn_2O_4) وأيضا متعددة المركبات.

لقد كانت جل الأكاسيد الناقلة الشفافة أنصاف النواقل من النوع (n)، أما النوع (p) فقد لوحظ عام (1993) من طرف الباحث (H. Sato) مع معاونيه المتمثل في أكسيد النيكل، تعددت هذه الأكاسيد الناقلة الشفافة وتنوعت خصائصها جعلت منها مواد مثيرة للاهتمام وأساسا للبحث والتطبيقات على حد سواء، فقد سرعت في تطوير عدة مجالات خاصة الخصائص الكهربائية والضوئية والبنوية كذلك.

2-1 تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

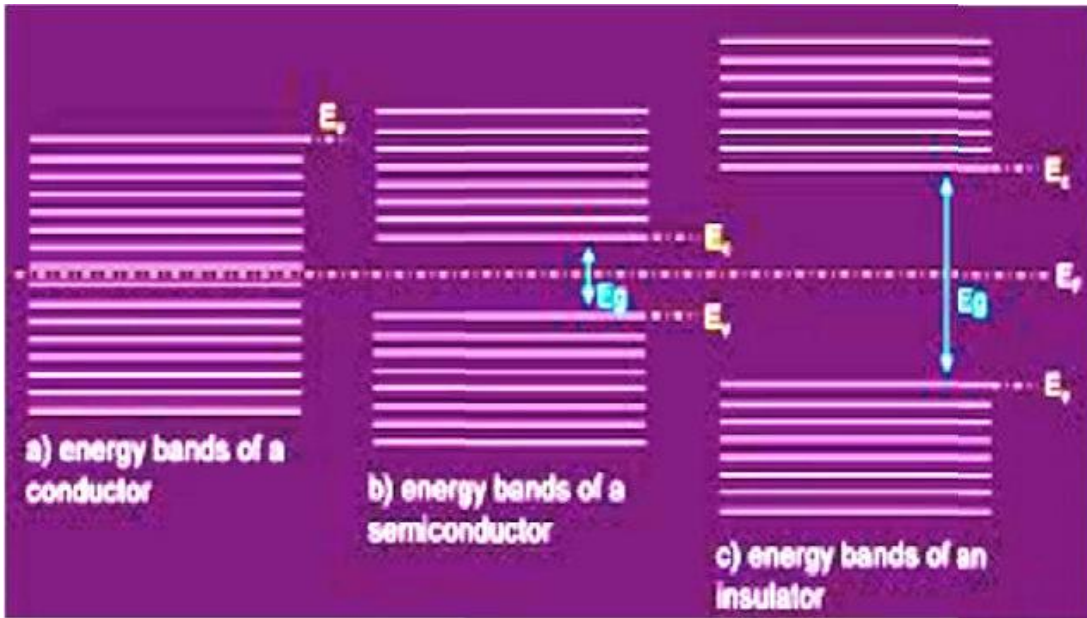
الأكاسيد الموصلة الشفافة هي مركبات ثنائية أو ثلاثية، تحتوي على واحد أو اثنان من العناصر المعدنية، وهي عبارة أيضا على أشباه نواقل منحطة (حيث سوي فرمي يقع في عصابة النقل أو عصابة التكافؤ) بفجوة طاقة تساوي أو تفوق 3 eV تكون جيدة الناقلة بحيث ناقليتها في حدود $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. [2]

تصنف المواد بالاعتماد على نظرية عصابات الطاقة إلى ثلاث أنواع ناقل وعازل وشبه ناقل، في الناقل يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) الذي يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات، في حين أن للعازل عصابة ممنوعة كبيرة تفوق قيمتها (5 eV) تسمى بالفواصل الطاقية يرمز له بـ (E_g) (لا يمكن للإلكترونات فيها الانتقال إلا عند استلامها طاقة كافية مساوية أو أكبر من فاصل طاقتها [3]).

أما في أشباه النواقل فتكون قيمة فاصل الطاقة أقل بكثير منها في العوازل، وتتميز بتأثرها الكبير بدرجة الحرارة تكون عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق بحيث تكون حزمة النقل (BC) فارغة أي لا توجد بها إلكترونات حرة وتكون ناقلة عند درجات الحرارة العالية، أما في درجة حرارة الغرفة العادية (27 C°) يكون التيار الناتج ضعيفا ولا يمكن الاستفادة منه وذلك لأن عدد الإلكترونات المكتسبة للطاقة الكافية والمنتقلة لحزمة النقل قليلة وبهذا تكون هذه المواد الشبه موصلة ليست ناقلا جيدا ولا عازلا كذلك [3]، يبين الشكل (1-1) تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاث حسب مدى الناقلية الكهربائية إلى عازل وشبه ناقل وناقل [4]:

أشباه النواقل : تمتاز بوجود فجوة طاقة صغيرة نسبيا بين قمة عصابة التكافؤ و قعر عصابة النقل، و لذلك إلكترونات التكافؤ تسلك فجوة الطاقة إلى عصابة النقل، تاركة خلفها فجوات في عصابة التكافؤ، و بفعل المجال الكهربائي المسلط تكتسب الإلكترونات في عصابة النقل و كذلك الفجوات في عصابة التكافؤ طاقة حركية تساهم في النقل الكهربائي و بذلك فان الناقلية الكهربائية في أشباه النواقل هي أصغر من المعادن و لكنها اكبر من العوازل [9].

تعد الأكاسيد الشفافة الناقلة أو التي تعرف ب TCO من ضمن المواد نصف ناقلة المنحلة أو قريبة من الانحلال من نوع n عموما، بمعنى مستوي فرمي لديها يقع قريب جدا من شريط النقل (BC) كما تمتلك هذه المواد فاصل طاقي ($Eg \geq 3eV$) وتمتاز هذه المواد بالخاصية المزدوجة لكوا نواقل جيدة للكهرباء وشفافة في المجال المرئي [9].



الشكل (2-1) : مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق لكل من (a) ناقل (b) نصف ناقل (c) عازل [10].

4-1 الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة:

تمت دراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة منذ عام 1970، حيث تم وصف هذه الخصائص الكهربائية بأنصاف النواقل ذات فاصل طاقي كبير [11].

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية وضوئية مهمة وهذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها والاستفادة منها، وذلك لشفافيتها العالية للضوء والناقلية الكهربائية الجيدة وتقنية الترسيب المتبعة، إن الخصائص الكهربائية والضوئية لـ (TCO) الأفضل في حدود المقادير الموضحة في الجدول (2-1) حيث معامل الامتصاص مقاس بالنسبة للطيف المرئي [7].

الجدول (2-1): يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.

TCO	الخصائص
(4.2 – 3)	الفاصل الطاقي E_g (eV)
أقل من (1.0×10^{-4})	المقاومية ρ ($\Omega.cm$)
من 10 إلى بعض الآلاف	المقاومة السطحية R_s (Ω)
حوالي 50	الحركية μ ($cm^2/V.s$)
أكبر من (1.0×10^{20})	كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})
أكبر من (90%)	النفذية T
أقل من (1.0×10^4)	معامل الإمتصاص α (cm^{-1})

1-4-1 عرض الفاصل الطاقي للأكاسيد الموصلة الشفافة: تتميز الأكاسيد الموصلة الشفافة بوجود فاصل طاقي E_g (يتراوح ما بين 3 eV و 4.6 eV) كما هو موضح في الجدول (3-1) و يتغير الفاصل الطاقي للأكاسيد الموصلة الشفافة حسب الطريقة المستعملة لترسيبهم [8].

الجدول (3-1): الفاصل الطاقي للأكاسيد الموصلة الشفافة [11].

الأكاسيد الموصلة الشفافة	الفاصل الطاقي E_g (eV)
SnO ₂	(4.2 - 3.6)
ZnO	(3.3-3.2)
ITO	4.2
ZTO	3<
TiO ₂	(3 - 3.2)

2-4-1 الناقلية الكهربائية :

تعد الناقلية σ أهم مقدار دال على الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة كما تعطى وحدتها ب $(\Omega. cm)^{-1}$ ونظرا لظهور هذه المواد كأصناف نواقل من نوع n فان ناقليتها تعطى ب [8] :

$$\sigma = q. n. \mu = 1/\rho \quad (1-1)$$

حيث σ :الناقلية الكهربائية

n :تركيز حوامل الشحن

q :الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون

μ :الحركية الكهربائية

ρ :المقاومية الكهربائية

3-4-1 المقاومة السطحية R_s :

تستخدم الأكاسيد الموصلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة، و يتم تعريف أحد خواصها الكهربائية المهمة وهي المقاومة السطحية، يتم التعبير عن ذلك من خلال النسبة بين المقاومة ρ وسمك طبقة الأكاسيد d [12].

$$R_s = \rho/d \quad (2-1)$$

حيث R_s : المقاومة السطحية للعينة

d : سمك الطبقة

4- 4 -1 الحركة الكهربائية μ :

تعتبر حركة حاملات الشحنة من المقادير التي تؤثر على ناقلية الكهربائية، وتكمن أهمية زيادة هذه الخاصية في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة. كما تعتمد الحركة بشكل أساسي على انتشار حاملات الشحنة في شبكة المادة وطبيعة الآليات بشكل عام وهذه الأخيرة تحد من الحركة كلما زاد تركيز حاملات الشحنة، ويعبر عن الحركة بالعلاقة (3-1) [13].

وتعطى عبارة الحركة بالعلاقة:

$$\mu = q. \tau/m^* = q. l = m^*. V_f \quad (3-1)$$

حيث

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

l : متوسط المسير الحر.

V_f : سرعة الإلكترون.

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون

q : الشحنة الكهربائية العنصرية.

1-5-1 الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة:

1-5-1-1 الحالة الذاتية لـ TCO:

الخصائص الذاتية للأكاسيد الموصلة الشفافة تجعل منها غالبا عبارة عن نصف ناقل منحل من نوع n ، حيث يكون شبه الناقل الذاتي أو النقي عندما لا توجد أي ذرة مطعمة. في هذه الحالة يتحقق هذا التوازن، $n_i = p = n$ ويمثل التركيز الذاتي، ومن أجل تحسين ناقلية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع، المانحات أو الأخذات ونحصل على ناقلية من نوع n أو p [14].

1-5-1-2 الحالة المطعمة لـ TCO:

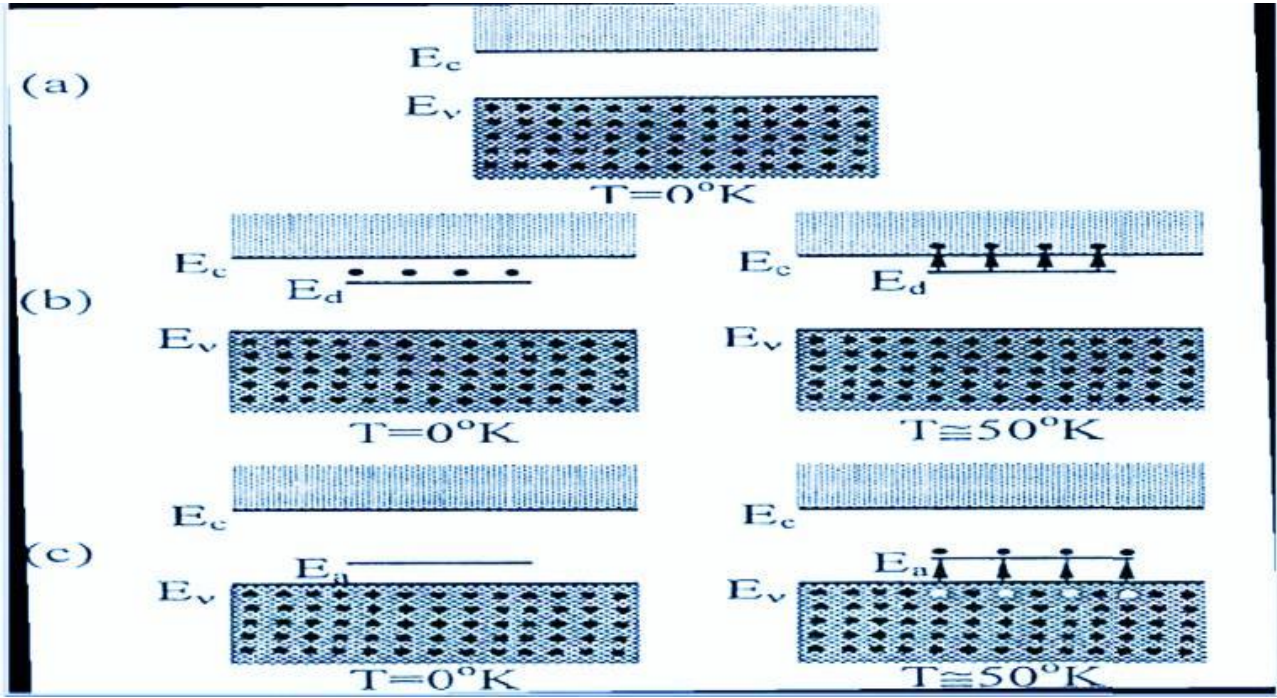
عادة يتم تطعيم الأكاسيد الموصلة الشفافة بذرات مانحة من نوع n ، نظرا لظهور هذه المواد كأشباه نواقل منحلة من نوع n . و في عام 1947 قام العالم M.J.Mochel بتطعيم أكسيد القصدير بالأنتموان (sb) و في الأونة الأخيرة اتجهت الدراسات إلى TCO المطعمة من نوع p [9].

- التطعيم من نوع n :

ويتم هذا النوع من التطعيم عن طريق استبدال بعض ذرات المعدن او بعض الاوكسجين بذرات مرغوب فيها. ويعتمد هذا النوع من التطعيم على حجم الذرات المطعمة و مدى ذوبانها في شبكة الاكاسيد الموصلة الشفافة. فعلى سبيل المثال من بين العناصر الملائمة لتطعيم أكسيد القصدير: الفلور (F) الأنتموان (Sb) النيوبيوم (Nb) التنتال (Ta) و كذلك عن طريق بعض المعادن مثل: النحاس (Cu) الحديد (Fe) الكوبالت (Co) النيكل (Ni) و من ضمن الأكاسيد الأخرى مثل أكسيد الزنك فيمكن تطعيمه عادة بالألمنيوم (Al) وكذلك الغاليوم (Ga) و الانديوم (Id) [15].

- التطعيم من نوع p :

هذا النوع من التطعيم يسمى بالنوع الموجب لكون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الفجوات في حين حاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مستقبلية الى شبه الناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقوي قريب جدا من عصابة التكافؤ [16] في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة لا يزال موضوع التطعيم من النوع p قيد البحث، ففي السنوات الأخيرة أجريت عدة دراسات على التطعيم من النوع p لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث حضي أكسيد الزنك بالحظ الأوفر في هذا النوع من التطعيم، يجرى التطعيم عن طريق استبدال الاوكسجين O بالأزوت N، يمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج الألمنيوم- نيتروجين (N-Al) [4].



الشكل (3-1) : حزمتي التكافؤ والتوصيل في أشباه الموصلات [17].

(a) النقية، (b) المطعمة (n type)، (c) المطعمة (p type).

6-1 الخصائص الضوئية للأكاسيد الموصلة الشفافة :

تتمثل الخصائص الضوئية في ثلاثة ظواهر أساسية تجاه الأمواج الضوئية وهي: الانعكاس و الانكسار و النفاذ بحيث تمثل هذه الظواهر في ثلاثة متغيرات النفاذية (T) و الانعكاسية (R) و الامتصاصية (A) كذلك معامل الامتصاص (α).

1-6-1 النفاذية T:

وهي النسبة بين شدة الضوء النافذة (Φ_T) من خلال المادة وشدة الضوء الواردة على سطحها (Φ_0)

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \quad \text{و} \quad T\% = 100 * T \quad (4-1)$$

2-6-1 الانعكاسية R:

معامل الانعكاس بالتعريف هو شدة الضوء (Φ_R) التي تنعكس على مستوى المادة بالنسبة لشدة الضوء الوارد (Φ_0):

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \quad \text{و} \quad R\% = 100 * R \quad (5-1)$$

3-6-1 الامتصاصية A:

إن الامتصاصية لمادة معينة هي عبارة عن شدة الضوء الممتصة من طرفها بالنسبة لشدة الضوء الوارد.

$$A\% = 100 * A \quad \text{و} \quad A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \quad (6-1)$$

و يعطى التدفق الكلي بالعلاقة (7-1) و (8-1) :

$$\Phi = \Phi_T + \Phi_R + \Phi_A \quad (7-1)$$

$$A + R + T = 1 \quad (8-1)$$

4-6-1 معامل الامتصاص α :

من أجل تحديد هذا المعامل نستخدم علاقة (Lambert Beer) التي تربط معامل الامتصاص مع R و T [2].

$$T = (1 - R) e^{-\alpha d} \quad (9-1)$$

حيث α : معامل الامتصاص

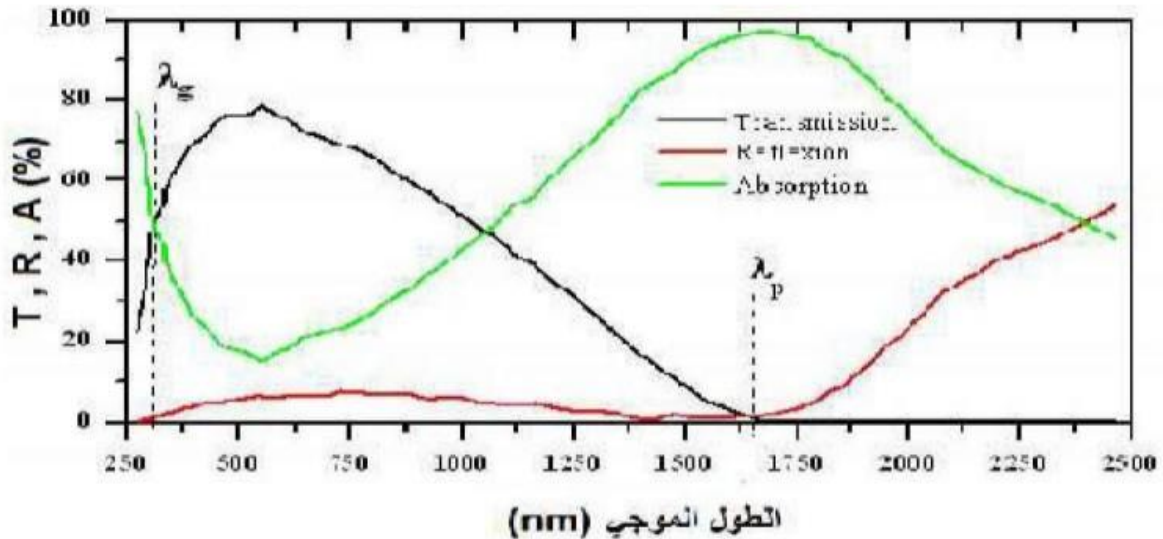
R: معامل الانعكاس

d: سمك الطبقة

5-6-1 معامل الخمود k:

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة في المادة أي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية، أي الفقدان من الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة والمادة وغيرها من العوامل التي تسبب الفقدان في طاقة الموجة، ويمكن حساب معامل الخمود بالعلاقة (10-1):

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (10-1)$$



الشكل (4-1) : طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد موصل شفاف [18].

يمثل الشكل (1-4) تطور معاملات النفاذ و الامتصاص والانعكاس بدلالة الطول الموجي لأكسيد موصل شفاف حيث هذا المنحنى من أعمال E.Elangovan و مساعديه [18]، يظهر أن طيفي الانعكاس و النفاذ لهذا الأكسيد محدودان بواسطة طولي موجة λ_g و λ_p بحيث هذا الأخير تكون عنده قيمة النفاذية للطبقة الرقيقة للأكسيد المدروس دنيا، يمكن تسمية هذا المجال $[\lambda_g, \lambda_p]$ بالنفاذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة.

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

يتغير الفاصل الطاقى للأكاسيد الموصلة الشفافة من 3.6 eV إلى 4.3 eV [19]، ويتوافق هذا الفاصل الطاقى مع أطوار موجات الفوتونات التي تتراوح ما بين 300 nm إلى 400 nm (نطاق UV) حيث تستغل الطاقة الناجمة عن هذه الفوتونات لانتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل كما يمكن في هذا النطاق الموجي تقدير الفاصل الطاقى E_g وذلك باستخدام العلاقة التالية:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (11-1)$$

حيث α : معاقل الامتصاص

h : ثابت بلانك

ν : تواتر موجة الضوء

E_g : الفاصل الطاقى

المجال $\lambda_p < \lambda < \lambda_g$:

يكون الأكسيد الموصل الشفاف في جميع انحاء هذه النطاق و الذي يشمل اطوال الموجات المرئية و القريبة من تحت الحمراء حيث يعمل الأكسيد الموصل الشفاف في هذه الحالة كطبقة موصلة مضادة للانعكاس [19].

المجال $\lambda \geq \lambda_p$:

في المجال هذا الأكسيد الموصل الشفاف لم يعد منفذ للضوء، إضافة إلى ذلك في هذا المجال الأكسيد يمتلك خاصية امتصاص قوية، الانخفاض في النفاذية يمكن تفسيره عن طريق نموذج Drodé الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترون الحر والتي تعتبر الإلكترونات الحرة كبلازما الكترونية مهتزة بالتواتر U_p و المرتبط بالطول الموجي λ_p و الذي يعبر عنه بالمعادلة [19]:

$$\lambda_p = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon - 1}\right)^{1/2} \lambda_0 \quad (12-1)$$

حيث ϵ : السماحية النسبية الكهربائية

λ_0 : الطول الموجي الذي من اجله يصل الانعكاس إلى اقل قيمة له

الزيادة في قيمة الامتصاص عند الطول الموجي λ_p من قبل طبقة الاكسيد الموصل الشفاف نتيجة للالكترونات الحرة.

تعطى عبارة تواتر البلازما الموضحة في المعادلة (13-1) و الذي يتعلق بتركيز الالكترونات الحرة n_e ، السماحية الكهربائية ϵ_1 للمادة و سماحية الفراغ ϵ_0 و كذلك الكتلة الفعالة للالكترونات كالتالي [19]:

$$U_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_1}} \quad (13-1)$$

وتعطى العلاقة بين الطول الموجي λ_p و تردد البلازما U_p كالآتي:

$$\lambda_p = \frac{c}{U_p} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_1}} \quad (14-1)$$

حيث c : سرعة الضوء في الفراغ

ترتبط السماحية الكهربائية ϵ بمعامل الانكسار n و الإخماد k بواسطة المعادلة التالية [19]:

$$\epsilon = (n - i.k)^2 \quad (15-1)$$

تتغير قيم n و k وفقا لمدى ضوء الطيف.

إذا كان $v_p > v$ أو $\lambda > \lambda_p$ فان الجزء التخيلي ل ϵ يصبح كبير و الجزء الحقيقي يكون سالب، هذا يعطي معامل انكسار عالي.

إذا كان $v_p < v$ أو $\lambda < \lambda_p$ في هذه الحالة الجزء التخيلي ل ϵ يؤول إلى الصفر بالإضافة إلى امتصاص من قبل TCO يكون ضعيفا.

ويعطي معامل الانكسار بالعلاقة:

$$n = \sqrt{\epsilon_\infty \left(1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2\right)} \quad (16-1)$$

7-1 معامل الجودة:

تتأثر الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة بالخصائص الضوئية، حيث اقترح العالم G. haacke في عام 1976 مقدار يسمى معامل الجودة حيث يربط هذا الأخير بين الخصائص الكهربائية و الضوئية ل TCO و يعرف هذا المعامل بأنه النسبة لطبقة الاكسيد الموصل الشفاف كما يعبر عن معامل الجودة ب Ω^{-1} و يعطى ب العلاقة [20]:

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (17-1)$$

وكذلك قام العالم G.Gordon.R بمقارنة الاكاسيد الموصلة الشفافة وفقا لمعامل الجودة لكل مادة كما هو موضح في الجدول (4-1):

الجدول (4-1) : يوضح معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة [11].

المواد	معامل الجودة (Ω^{-1})
ZnO مطعم ب F	7
Cnd ₂ Sno ₄	7
ZnO مطعم ب Al	5
In ₂ O ₃	4
SnO ₂ مطعم ب F	3
ZnO مطعم ب Ga	3
ZnO مطعم ب B	2
SnO ₂ مطعم ب Sb	0.4
ZnO مطعم ب In	0.2

كإضافة للخصائص الكهربائية والضوئية الجيدة، فهناك معايير مهمة أخرى مؤثرة منها المادة المختارة وطرق الترسيب المختلفة وتكلفة الإنتاج أو مدى سمية المادة والمقاومة الحرارية والكيميائية للأغشية [4].

8-1 تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة:

للأكاسيد الموصلة الشفافة العديد من الخواص تميزها عن المعادن الأخرى مما تسمح باستعمالها في عدة مجالات من بينها المبينة في الشكل التالي [21] :

*الخلية الشمسية.

*شاشات البلازما للعرض.

*نافذة الانعكاس للحرارة.

*ديود العضوي.



الشكل (5-1): بعض تطبيقات الاكاسيد الموصلة الشفافة [21].

9-1 أكسيد النيكل NiO:

1-9-1 تعريف معدن النيكل:

النيكل عنصر كيميائي له الرمز Ni والعدد الذري 28 في الجدول الدوري للعناصر كتلته المولية 58.6934 mol/g ، وهو فلز أبيض فضي بمظهر ذهبي خفيف، وهو أحد المواد الاربعة المغناطيسية في الشروط النظامية (درجة الحرارة الغرفة والضغط الخارجية)، فلز النيكل قاسي وقابل لطرق وغير قابل للذوبان في الماء [22].

الجدول (5-1) : يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل [22]

مكعب محوري الوجه	البنية البلورية
58.6934	المولية المولية g/mol
8.908	الكثافة g/cm^3
1455	نقطة الانصهار $^{\circ}\text{C}$
2730	نقطة الغليان $^{\circ}\text{C}$
صلب	الشكل
أبيض فضي بمظهر ذهبي	اللون

2-9-1 تعريف أكسيد النيكل (NiO):

أكسيد النيكل هو مادة صلبة شبه ناقلة معروفة باسم Bunsénite [23]، يصنف من أكاسيد المعادن الأساسية، يتواجد على شكل مسحوق بلوري ذو لون أخضر أو أسود ومن مصادره النيترات، الكلوريد والأسيتات، يذوب في الكحول والمحاليل الأخرى فيصبح المحلول أخضر غامق [6]، تكلفة تحضيره منخفضة [24].

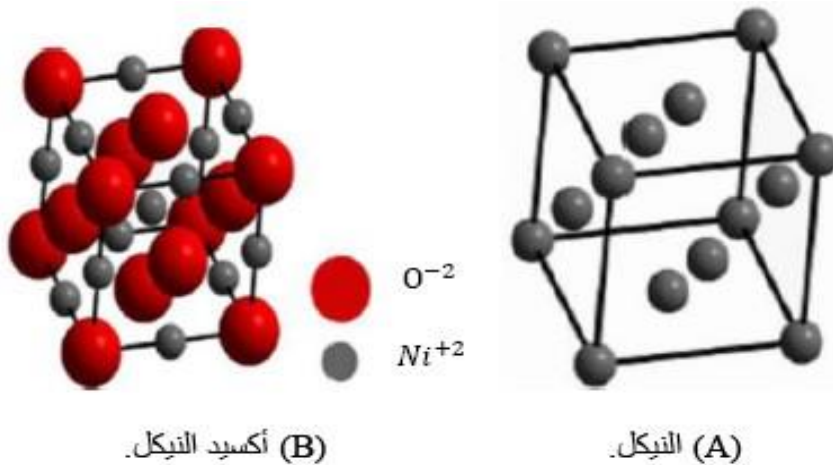
الجدول (6-1) يوضح بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل كما يمتاز بمتانة جيدة [24].

متوسط العدد الذري	18
متوسط الكتلة الذرية	28.35 g
الكتلة الحجمية	6.72 g/cm ³
درجة حرارة الانصهار	2363 K
أنتالبي التشكيل في 298 K	-240 Kj/mol a atome

3-9-1 الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO):

1-3-9-1 البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO):

أكسيد النيكل هو مركب كيميائي صيغته (NiO)، ذو تركيب بلوري مكعب (CFC) متمركز الأوجه وهو يشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) [25]، يكون تكافؤ النيكل (Ni⁺²) والأكسجين (O⁻²)، تحتل هذه الأيونات المواقع ثمانية الأوجه كما هو موضح في الشكل (6-1) :



الشكل (6-1): البنية البلورية لأكسيد النيكل [24]

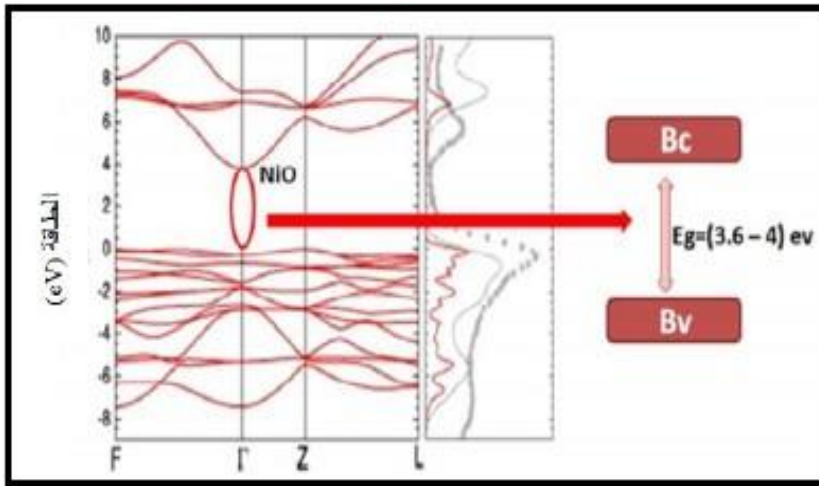
تحتل ذرة الأكسجين الموقع (0, 0, 0) أما ذرة النيكل فتحتل الموقع (0, 0, 0)، والمستوي (100) مستوي مشترك يتألف من Ni (50%) و O (50%)، أما المستوي (111) فهو بالتناوب، والوجه (111) قطبي وبالتالي فهو غير مستقر عكس الوجه (100) الذي يعتبر غير قطبي إذن فهو مستقر، تقدر قيمة نصف القطر الأيوني للنيكل والأكسجين [7] ب:

$$R(\text{Ni}^{2+}) = 0.72 \text{ \AA}$$

$$R(\text{O}^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$$

2-3-9-1 الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل (NiO) :

تمتلك أغشية أكسيد النيكل فاصل طاقى مباشر يتراوح ما بين (3.6 - 4 eV) [6-26]، يختلف هذا الفاصل باختلاف طرق الترسيب المستعملة، الشكل (7-1) يوضح رسم تخطيطي للفاصل الطاقى لأكسيد النيكل NiO:



الشكل (7-1) : بنية الفاصل الطاقى لأكسيد النيكل (NiO) [7] .

يعتبر أكسيد النيكل نصف ناقل من نوع P، كما أنه يعد مادة فيرومغناطسية مضادة وهو من المواد التي يتغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها [27]، مع مقاومة جيدة تتجاوز (10^6) ويعد أحد المواد الإلكترونية المهمة بعد أكسيد التنتستن، الجدول يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل:

الجدول (7-1) : بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل NiO [7]

الناقلية σ	أقل من $10 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
الحركية μ	$1 - 0.1 (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$
الفاصل الطاقى E_g	$(4-3.6) \text{ eV}$
تركيز حاملات الشحنة N	$10^{19} - 10^{18} (\text{cm}^{-3})$
ثابت العزل الكهربائي ϵ	11.9

4-9-1 الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل:

يعتبر أكسيد النيكل من أشباه الموصلات الشفافة في مجال الأشعة فوق بنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة [26]، يعد من أهم الأكاسيد الشفافة المستخدمة في مجال التطبيقات البصرية لما يمتلكه من خصائص.

الجدول (8-1): يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل.

معامل الانكسار	2.33
النفاذية (%)	40% - 80%

5-9-1 الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل:

يعد أكسيد النيكل من الأكاسيد المستقرة كيميائياً، والجدول (9-1) يوضح أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل:

الجدول (9-1) : أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل (NiO) [7]

الاسم المعدني	الصيغة الكيميائية	الكتلة المولية	البنية البلورية	ثوابت الشبكة البلورية	المظهر	اللون	الذوبان في الماء
أكسيد النيكل	NiO	842.87 g/mol	مكعبة	a = b = c = 4.1769 Å	مسحوق بلوري	أخضر أو أسود	قابل للذوبان في الماء

6-9-1 تطبيقات أغشية أكسيد النيكل (NiO) :

تمتلك أغشية أكسيد النيكل العديد من المزايا مقارنة بأغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة الأخرى في مجال الاستخدامات التجارية، تتمثل هذه المزايا في خصائصها الكهربائية والضوئية والفيزيائية والكيميائية ومن تطبيقاتها نذكر [7-28-29] :

- في صناعة الثرمستورات.

- في الأقطاب الكهربائية للأجهزة البصرية الإلكترونية.

- في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضاً ببطارية أديسون وقد تم في الآونة الأخيرة استخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن.

- يستعمل أكسيد النيكل في النوافذ الذكية وفي مرايا السيارات الخلفية وفي أجهزة العرض المتحركة ذات الدقة العالية كورقة إلكترونية.

- يستعمل أكسيد النيكل الثنائي في أجهزة التلوين الكهربائي ومتحسسات للغاز في المحفزات.

10-1 أكسيد القصدير (SnO₂) :

1-10-1 تعريف أكسيد القصدير (SnO₂) :

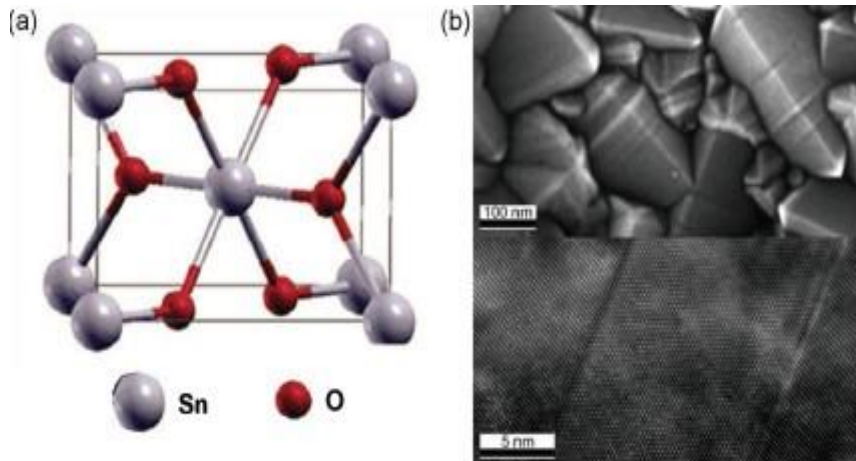
أكسيد القصدير عبارة على نصف ناقل من نوع n ويعد أيضا من ضمن الأكاسيد الناقلة الشفافة الثنائية (TCO) [26] الأولى التي تم تسويقها بالإضافة إلى ذلك يعد من المواد المستقرة كيميائيا والصلبة ميكانيكيا ويقاوم درجات الحرارة العالية [30].

2-10-1 أكسيد القصدير المطعم بالفلور (FTO) :

كان أكسيد القصدير SnO₂ المطعم بالفلور (FTO) هو أول أكسيد موصل شفاف (TCO) مستخدم على نطاق صناعي، خاصة للطلاءات منخفضة النفاذية على الزجاج. كما أن هيكل الوحدة الأساسي هو ثنائي السطوح مشوه قليلاً يتكون من ذرة القصدير (Sn) متناظرة مع الست ذرات الأكسجين (O) الأقرب. يظهر الشكل السطحي النموذجي للـ (FTO) متعدد البلورات في الشكل (b) حيث يمكن التعرف على كل من الحبيبات والثنائيات. بالمقارنة مع غيرها من الأكاسيد الناقلة الشفافة البلورية، فإن وجود هيكل مزدوج هو سمة مميزة إلى حد ما لـ (FTO) [31].

نظرًا لأن نصف القطر الأيوني لـ F مشابه لـ O، يتم تقليل التشوه الشبكي الناجم عن التطعيم بالفلور F مقارنة بالتطعيمات بالأيونات الموجبة الأخرى (مثل Ta و Sb وما إلى ذلك). لذلك، يشترك الـ (FTO) في نفس الهيكل البلوري لأكسيد القصدير SnO₂ النقي وهو في هيكل روتيل بلوري مع خلية وحدة رباعية الزوايا (الزمرة الفضائية P42 / mnm) كما هو موضح في الشكل (a) [32-33].

التطعيم بذرات الفلور يعمل كمانح للإلكترون عن طريق استبدال موقع ذرات الأكسجين (O)، تطلق ذرات الفلور (F) إلكترونًا حرًا واحدًا وبالتالي يزيد من تركيز الإلكترون الحر والتوصيل الكهربائي و تقل المقاومة لـ (FTO) إلى $3.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [31].



الشكل (8-1) : (a) التركيب البلوري للروتيل (SnO₂ P42 / mnm). (b) الجزء العلوي: صورة نموذجية لـ SEM تُظهر التشكل السطحي لفيلم (FTO) متعدد الكريستالات. الجزء السفلي: صورة مقطعية TEM لفيلم (FTO) تكشف عن وجود توائم رقائقية داخل الحبوب [31].

11-1 الخاتمة:

في هذا الفصل قمنا بدراسة نظرية شاملة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة و التي تندرج ضمن أحد أهم أنواع أشباه النواقل كما عرّجنا على أهم خصائصها الكهربائية والضوئية بالتفصيل وكذلك أهم تطبيقاتها، ضف إلى ذلك تم التعرف على أكسيد النيكل من حيث خصائصه الكيميائية والفيزيائية وتطبيقاته الواسعة، ومن ثم التعرف على أهم خصائص البنيوية و الفيزيائية بأكسيد القصدير المطعم بالفلور، هذين المركبين السابقين الذكر سيكونا محل دراستنا من حيث التحسينات الحاصلة لخصائصها .

المراجع :

- [1] ح. شهاب عبد، تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من النوع Cu₂s و CdS، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد، جامعة تكريت، العراق، (2011).
- [2] ب.ع.سارة "دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري" شهادة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).
- [3] م. بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية الأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، (2012).
- [4] A. Khawwam Mohammed, "Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn_{1-x}Fe_xO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method", Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, (2014).
- [5] ع. عبد المحسن شهاب، ط، حمد محمود، دراسة تأثير التشويب بالقصدير في بعض الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الكاديوم (CdO) النقية، مجلة ابن الهيثم للعلوم، المجلد 25، العدد 2، 2012.
- [6] غ. حردان ذياب، ن. عايد، "تأثير التطعيم بالحديد والقصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل بطريقة الطلاء الدوراني"، مجلة تكريت للعلوم، (2017).
- [7] ع. دقة و ا. مصباحي، "تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2017).
- [8] ح. منال "دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية" شهادة ماستر، جامعة الوادي، (2014).
- [9] ل. الزهرة "دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالنيكل (Ni) بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، شهادة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).
- [10] M. G. Yousif, Solid State Physics, Baghdad University, Arabic Version N⁰² (1989).
- [11] 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).
- [12] El .H .CHAREF, "Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED, (2012).

[13] K.S. Ramaiah, V.S. Raja, Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique, Applied Surface Science. N^o 253 (2006).

[14] C. G. FONSTAD , R. H. REDIKER, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals , Journal of Applied Physics, p 2911-2918 , N^o7 42 (1971).

[15] ب. حمصي "دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنوية لشرائح أكسيد القصدير SnO₂ المطعم بالانتيموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة الوادي (2014).

[16] ن. محمد علي الكرخي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Sn,ZnO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، (2012).

[17] عامر عباس، ابراهيم، هناء متي، عبد الاحد، "الكترونييات اشباه الموصلات"، الجامعة المستنصرية، (1990).

[18] E. Elangovan, Applied Surface Science, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, p 183- 196 ,N^o1-4, 249 (2005).

[19] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, Characterization of transparent conducting oxides, MRS Bulletin, p 58-65, N^o8, 25 (2000).

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

[21]R. Zhang, P. G. Yin, N. Wang, L. Guo, Photoluminescence and Ramanscattering of ZnO nanorods, Solid State Sciences, p. 865–869, N^o 4, 11 (2009).

[22] A. Yousef Saleh Abu-Yaqoub, Electrochromic Properties of Sol-gel NiO – based films, Thesis the Degree of M.S, An-Najah National University, Palestine, (2012).

[23] A. Al-Askari, Effect of Aqueous Solution Molarity on Structural and Optical Properties of Nickel- Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq (2014).

[24] M.L. Djeddou, "Influence de température de propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique", Mémoire de magister, Université Med Khider Biskra (2017).

[25] L. D.L.S. Valladares, A. Ionescu, S. Holmes, C.H.W.Barnes, A.B.Domínguez, O.A. Quispe, J.C. González, S. Milana, M. Barbone, A.C. Ferrari, H. Ramos Y.Majima, Characterization of Ni thin films following thermal oxidation in air (2014).

[26] A. Venter Johannes, R. Botha Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications, Department of Physics, Nelson Mandela Metropolitan University, South Africa, 2011.

[27] ع ح عمران، صد حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، مجلة الكوفة للفيزياء، مجلد 2 مقال رقم 2 (2010).

[28] م. سعد، ع. قسيس، استخدام تقنية الرشاشة في تحضير طبقات رقيقة من أكسيد التوتياء وتوصيفها، ف / ت د ع 809، قسم الفيزياء هيئة الطاقة الذرية السورية (2009).

[29] ر. الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni(1-x)Znx$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق (2011).

[30] B. THANGARAJOU, " Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor", Thin solid films, p71-78, N⁰ 402 (2002).

[31]V. Rey, G. TERNON, C. Modreanu, M. Mescot, X. Consonni, V. Bellet, D. Electron Scattering Mechanisms in Fluorine-Doped SnO₂ Thin Films, J. Appl Phys, N⁰ 114 (18), 183713 (2013)

[32] Consonni, V. Rey, G. Roussel, H. Bellet, D. Thickness Effects on the Texture Development of Fluorine-Doped SnO₂ Thin Films: The Role of Surface and Strain Energy. J. Appl. Phys, N⁰ 111 (3), 33523. (2012)

[33] F. Ferrer, F. J. Gil-Rostra, J. Terriza, A. Rey, G. Jiménez, C. García-López, J.Yubero, Quantification of Low Levels of Fluorine Content in Thin Films. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater., 65–69, N⁰ 274 (2012).

الفصل الثاني

طرق الترسيب و تقنيات التحليل

1-2 مقدمة:

إن التوسعات الكبيرة في استخدامات TCO كأغشية رقيقة على اختلاف أنواع المواد و مواصفاتها، كانت هي السبب الرئيسي لظهور تقنيات التحضير التي تلائم خصائص تلك الأغشية و مجالات تطبيقاتها، لذا شهدت تقنيات التحضير تطورات كبيرة فأستحدثت العديد من الطرائق التي لم تكن معهودة منذ زمن قريب [1-2] وبشكل عام يتم تقسيم طرق التحضير إلى طريقتين فيزيائية وكيميائية.

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، التي يصعب الحصول عليها بشكلها الطبيعي.

سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق نموها ومبدأ ترسيبها بالإضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لصناعة الأكاسيد الشفافة على شكل طبقات رقيقة من أهم الطرق المتبعة طريقة الإلحاح الكيميائي الحراري التي سيتم عرضها في هذا الفصل.

2-2 مفهوم الأغشية الرقيقة:

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرو متر واحد أو عدة نانومترات، ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات على ركيزة (قاعدة صلبة) تكون من زجاج، سليكون أو ألمنيوم بحسب طبيعة دراستها وذات مساحة سطحية كبيرة، تتميز هذه الأغشية بخواص فيزيائية وكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها [3]. (نتيجة تأثير السطوح على الخصائص الفيزيوكيميائية في الأغشية وإهمال تأثيرها في المادة)، لتكوين الركيزة تأثير على الخصائص البنوية و الفيزيائية للطبقة الرقيقة، تم إثباتها بدراسات قام بها العالم (Yusta) مع آخرين حول تأثير تشكل الركيزة على الخصائص الفيزيائية وجد أن أكسيد القصدير (SnO_2) النقي المرسب على ركيزة بيركس لديه مقاومة ضعيفة بالمقارنة مع ركيزة السليسيوم [4].

2-3 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة :

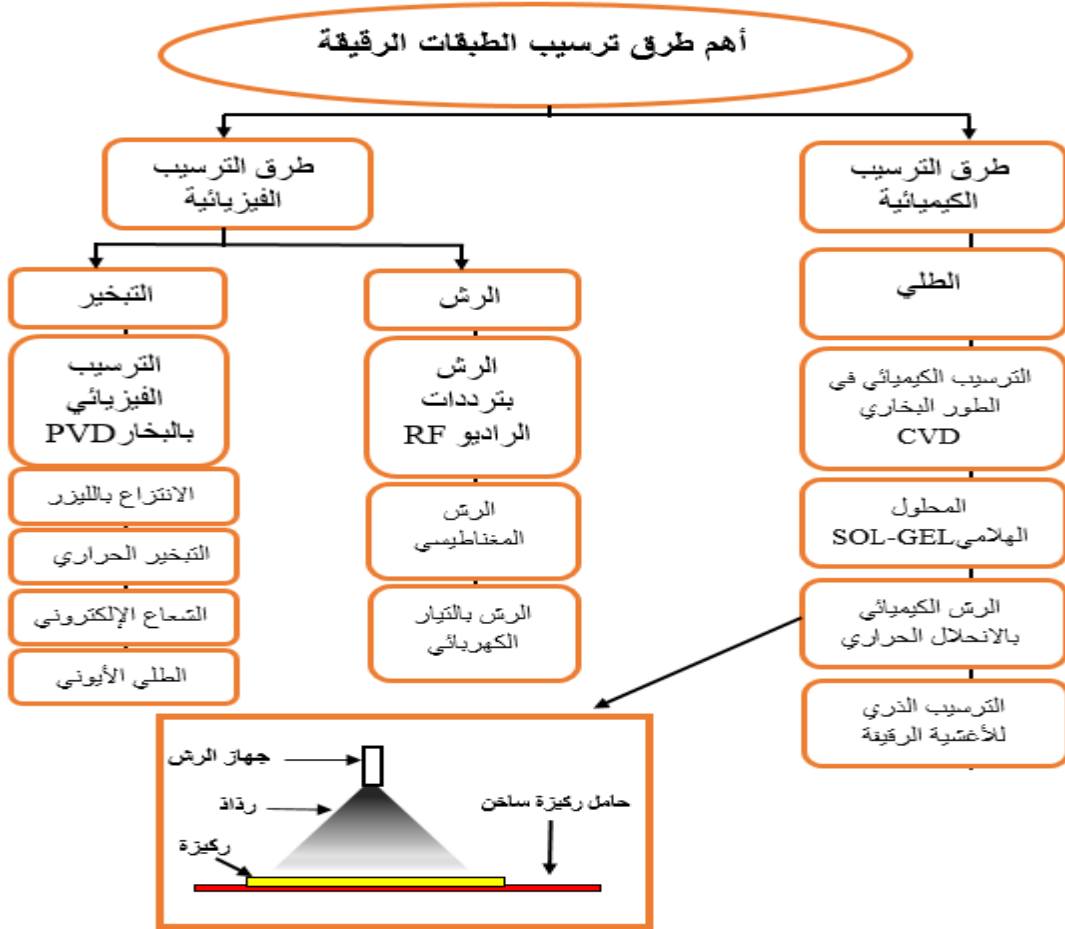
لغرض ترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للأغشية عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في إتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals)، أو تتفاعل معها كيميائياً، يمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات أو جزيئات أو أيونات، قد يكون وسط نقل المواد إلى الركيزة إما وسطاً سائلاً أو غازاً أو صلباً [5].

- **وسط سائل :** تتميز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب فيها مثل: طريقة المحلول الهلامي (Sol-gel) أو الحمام الكيميائي.

- **وسط غازي أو فراغ :** تتمثل هذه الطريقة في تقنيات الترسيب بالأبخرة الكيميائية ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين).
- **وسط صلب :** في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها ولكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالباً ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعباً للغاية، وتجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة.

4-2 طرق تحضير الأغشية الرقيقة:

مع زيادة التطور العلمي والتكنولوجي تنوعت التقنيات المستخدمة في عملية التحضير، هذا راجع إلى التوسع الكبير في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة، وانسجام هذه التقنيات مع خصائص وتطبيقات مختلف المواد ومواصفاتها، تصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طرق الترسيب: فيزيائية وكيميائية؛ الشكل (1-2) يوضح مخططاً لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.



الشكل (1-2) : مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [6].

1-4-2 الطرق الفيزيائية:

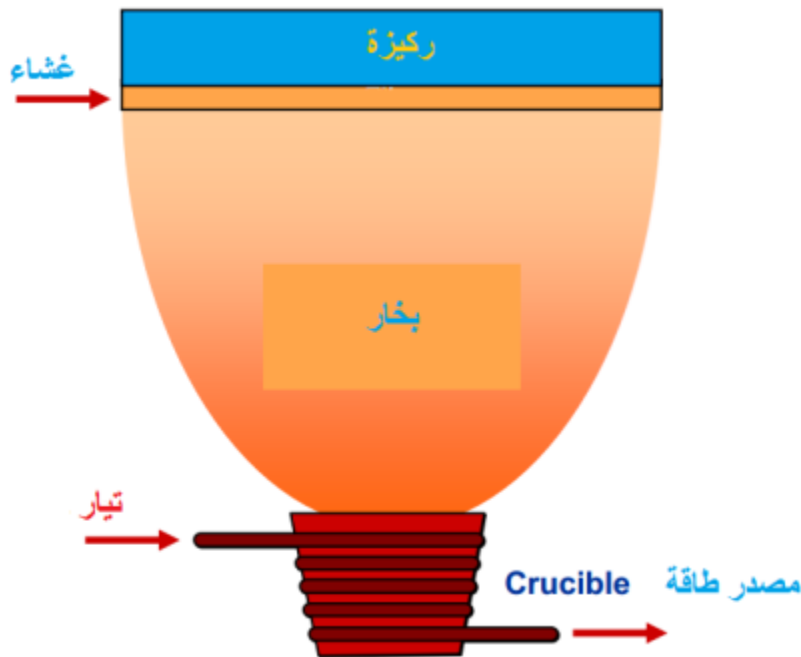
يمكن استخدام طرق فيزيائية لترسيب مجموعة من المواد بما في ذلك الأكاسيد الناقلة الشفافة، وتوجد عدة طرق نذكر منها :

1-1-4-2 الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) :

تعتمد هذه التقنية على عملية التبخير 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 وسهلة المراقبة، من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداما: طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الإقتلاع (التفتيت بالليزر).

• التبخير الحراري في الفراغ (Thermal Vacuum Evaporation):

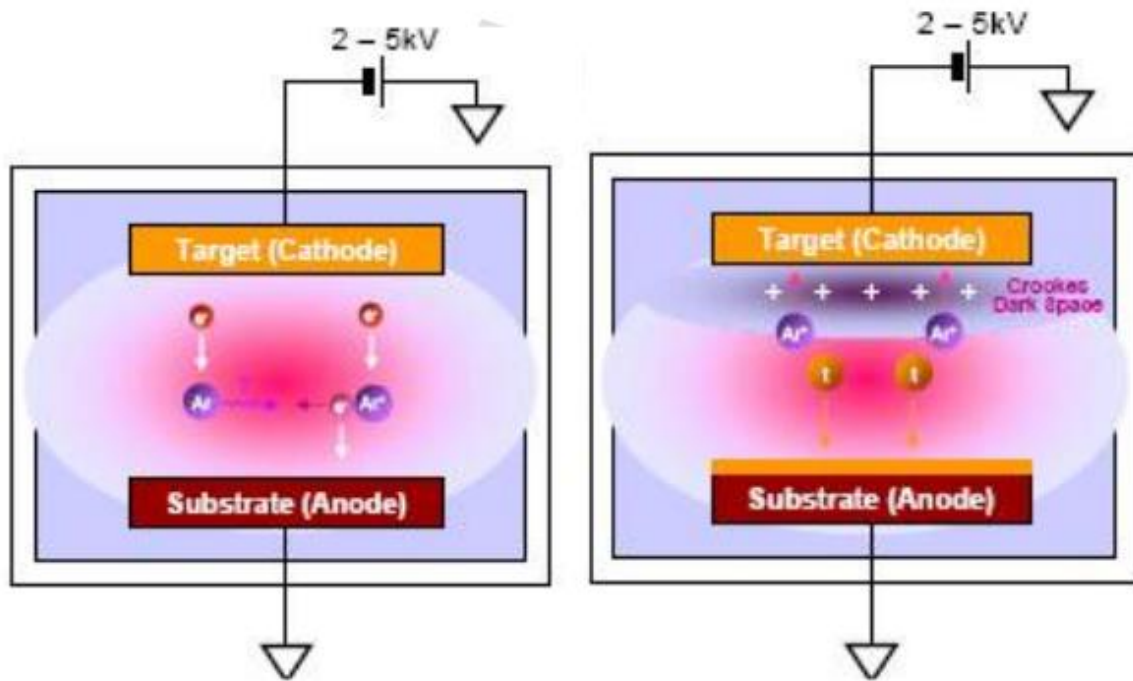
تحضر الأغشية في هذه الطريقة بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض (Boat) وتحت ضغط منخفض جدا أقل من (10^{-2} Torr) ويصل أحيانا إلى (10^{-9} Torr) وتختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، فنتبخر المادة على القاعدة ليتكون الغشاء الرقيق وهو ناتج عن تسخين المادة إلى درجة الإنصهار مع تمرير تيار كهربائي عالي الشدة، وهذه الطريقة ملائمة مع معظم المعادن وأشباه النواقل [7].



الشكل (2 - 2) : رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ [8].

2-1-4-2 الترذيد (Sputtering) :

تعتمد هذه التقنية على قصف جسيمات دقيقة ذات سرعة عالية على المادة المراد تحضير الغشاء منها، إذ أن السرعة العالية لهذه الجسيمات تؤدي إلى انتزاع الذرات من المادة المراد تحضير الغشاء منها لتستقر على القاعدة مكونة بذلك غشاء رقيق، وعندما تكون الجسيمات القاصفة أيونات موجبة فالطريقة عندئذ تعرف بطريقة الترذيد السالب (Sputtering . C . D). ومن مميزات هذه الطريقة أن الأغشية المحضرة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة وبالإمكان الحصول على أغشية رقيقة ذات مساحات كبيرة ومتجانسة.



الشكل (2-3) : رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيد (Sputtering . C . D) [8].

2-1-4-3 تقنية الرش المهبطي :

في هذه الطريقة الركيزة توضع داخل غرفة تحوي على غاز (عموماً يكون غاز الأرجون) في ضغط منخفض، هذا الضغط المنخفض يسبب تفريغ شحني، هذا التفريغ يلعب دوراً في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالكاثود بطاقة كبيرة حيث الكاثود يكون مكون من المادة المراد ترسيبها بحيث يسمى الكاثود الهدف [9].

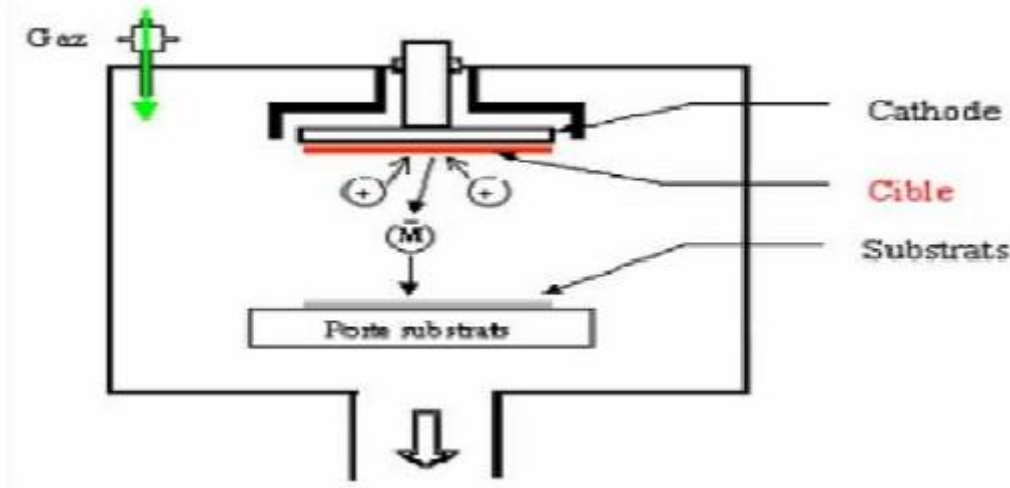
تحت تأثير أيونات الغاز المسرعة المصطدمة بالكاثود تقتلع منه ذرات و تتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرجون بحيث يتفاعل كيميائياً مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة، و من إيجابيات هذه الطريقة:

* الترسيب تحت أجواء مراقبة.

أما عيوبها فتتمثل في:

* التكلفة العالية في التركيب جهاز الرش المهبطي.

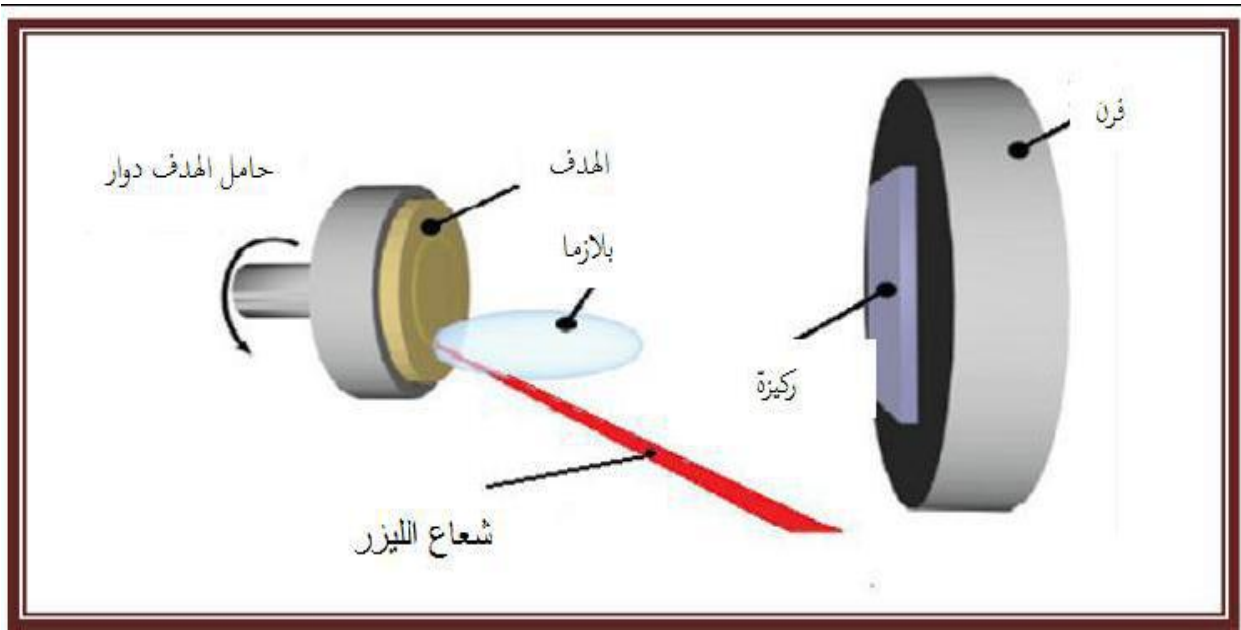
* بطئ عملية الترسيب [10].



الشكل (4-2) : رسم تخطيطي لتقنية الرش المهبطي.

4-1-4-2 تقنية الاقتلاع بالليزر :

حيث تعتمد على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على سطح هدف كبير فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئياً. انطلاقاً من كثافة الطاقة الموجهة إلى الهدف كمية كبيرة من المواد تخرج منه في شكل بخار كثيف و مضيئ فيشكل سحابة (بلازما) بحيث تعتمد كثافة طاقة هذه الأخيرة على مادة الهدف وخصائص مادة الليزر مثل الطول الموجي و مدة النبض. الركيزة في هذه التقنية تقع على بعد بضعة سنتيمترات من مادة الهدف وبوضعية موازية له، و المواد المنزعة تتكثف على الركيزة حيث يتم الحصول على طبقة بعد نبضات متتالية . وخلال عملية النمو يمكن إدخال غاز محايد أو تفاعلي في الغرفة والذي يمكن أن يؤثر على نمو الطبقة، كما يمكن تسخين الركيزة أيضاً أثناء النمو لجلب طاقة إضافية للمواد المكثفة وبالتالي تحفيز تبلور الطبقة الرقيق [11].

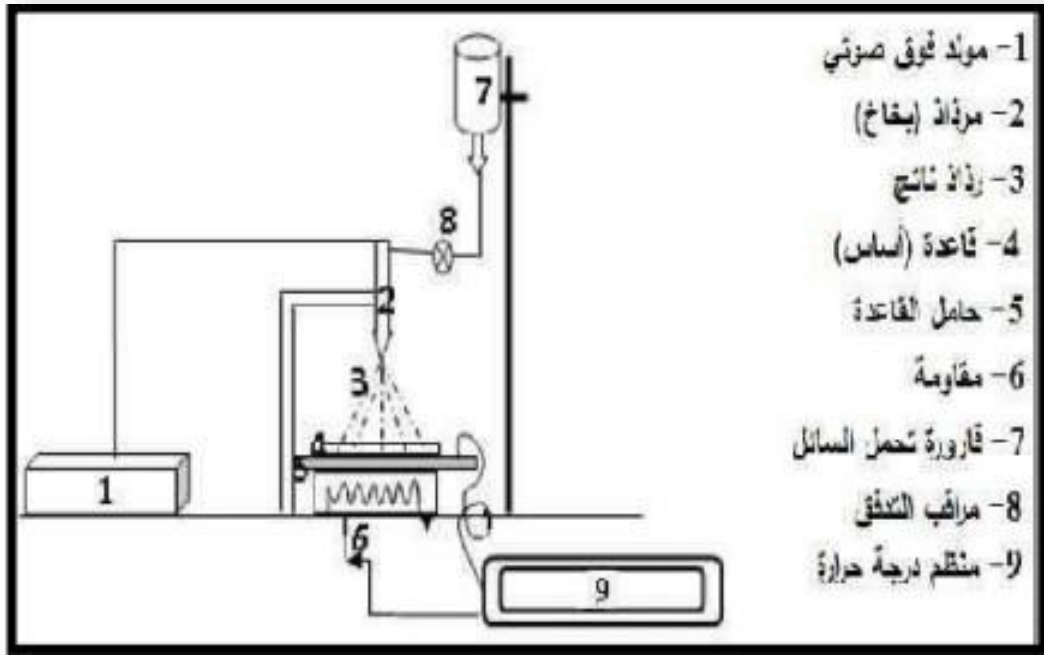


الشكل (5-2) : مبدء الإقتلاع بالليزر النبضي [11].

5-1-4-2 تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية :

ترتكز طريقة الرش بالأمواف فوق الصوتية على استغلال هذه الموجات عن طريق مولد يعمل بالموجات فوق الصوتية عالية التردد (40 KHZ) الذي يسمح بتحويل المحلول إلى حبيبات رقيقة جدا بقطر $40 \mu\text{m}$ بأحجام موحدة تخرج من صنوبر على شكل رذاذ يرش على ركيزة مسخنة في درجة حرارة تتراوح ما بين (250-500) درجة مئوية وذلك من أجل تنشيط التفاعل الكيميائي بين المكونات. في درجات الحرارة هذه، تتم إزالة بعض منتجات التفاعل على الفور الغير مرغوب فيها (العناصر المتطايرة) حيث يبقى فقط إلا شكل المركب المراد تكوينه الذي يترسب على الركيزة [12]. وتتميز هذه التقنية بعدة مزايا هي:

- * القدرة على التحكم في رش المحلول بتدفقات صغيرة جدا و بمعدل ثابت.
- * تعد طريقة بسيطة لتحضير المحلول على شكل رذاذ.
- * إمكانية ترسيب مجموعة واسعة من المواد.
- * توزيع ضيق جدا لحجم القطرات.
- * مراقبة محيط التفاعل ببساطة، سواء تحت غاز خامل او في الهواء تحت الضغط الجوي.
- * استهلاك منخفض جدا لطاقة.



الشكل (2-6) : مخطط لتقنية الرش بالموجات فوق الصوتية [13].

2-4-2 الطرق الكيميائية :

1-2-4-2 ترسيب البخار الكيميائي (Chemical Vapor Deposition) :

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه النواقل والعوازل بتبخير المادة من مركب متطاير (Volatile Compound)، يتفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، ينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجياً (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاء رقيقاً [14].

تتطلب طريقة (CVD) درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل (طاقة التنشيط) بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة. لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها:

- الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD) :

تستخدم في هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي وهذا يسمح بترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبياً (أقل من 300°C) وبالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد، من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة وبالتالي الحصول على فيلم غير متجانس على طول الركيزة.

- الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD) :

في هذه الحالة الحالة تجري التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض المستخدم في هذه الحالة يكون في المجال (10³ - 10) باسكال [15].

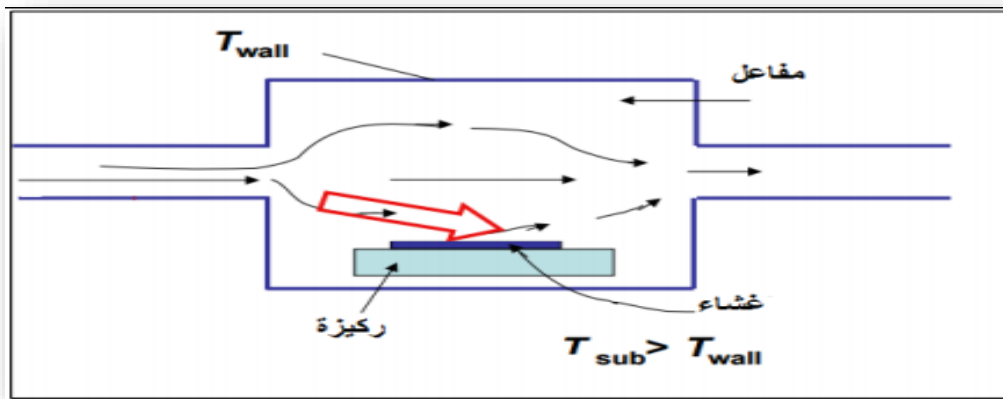
- الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD) :

في هذه الحالة الحالة ترسيب الأفلام يكون تحت ضغط أقل من 10 باسكال [15].

إيجابيات هذه التقنية هي:

* تمكين تبلور الأفلام (الطبقات الرقيقة) دون اللجوء إلى عملية التلدين.

* القدرة على التحكم في التركيبة المرسبة خلال عملية الترسيب



الشكل (7-2) : رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [8].

2-2-4-2 المحلول الهلامي (Sol-gel) :

بفضل أعمال العالم (Ebelmen) عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 1850 عام، وتطورت هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية، والمبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في تحويل المحلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالباً لترسيب الهلام يمكن استخدام أسلوبيين لتشكل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة) [16-17].

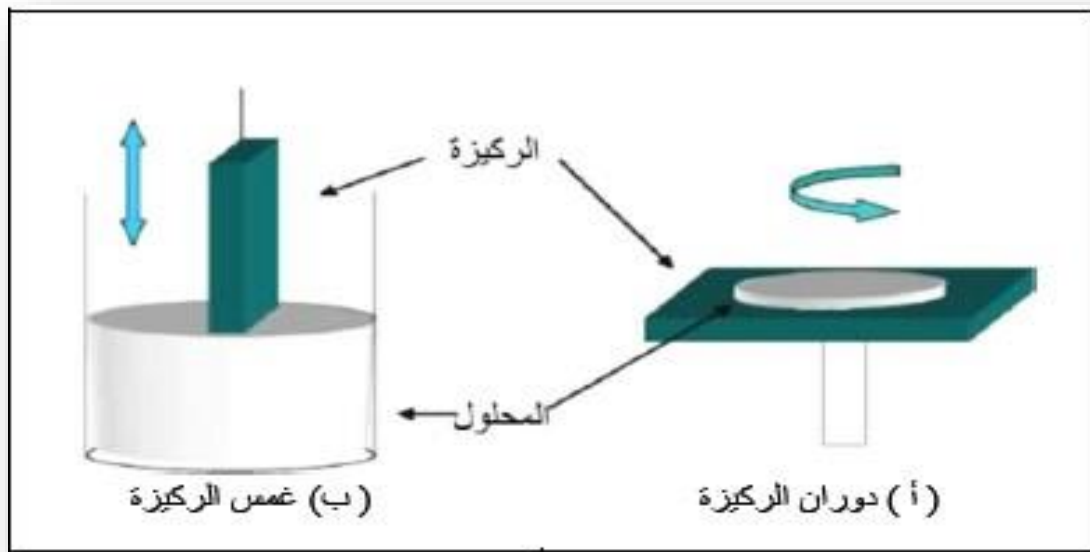
■ الترسيب بالغمس (dip-coating) :

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول الهلامي ثم سحبها بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة في الهواء فنتحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس، وأخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة. الشكل (2-8-ب) يوضح طريقة الترسيب بالغمس.

■ الترسيب بالطرد المركزي (Spin-coating) :

تعتمد هذه الطريقة على دوران الركيزة بسرعة عالية مع صب المحلول الهلامي قطرة بقطرة فنتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي، ويمكن التعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران والتسارع ولزوجة المحلول الهلامي، الشكل (2-8-أ) يوضح طريقة الترسيب بالطرد المركزي.

في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريع جدا والخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها، بحيث تتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان الإزالة الكاملة للمذيب، ويتمثل الدور الأساسي لهذه المعالجة في خفض العيوب البلورية وبالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية والتبلورية [18].



الشكل (2-8): مخطط لطريقة الترسيب بواسطة الغمس ودوران الركيزة [5].

3-2-4-2 طريقة الانحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis Method) :

هي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي وتعد هذه التقنية الأكثر شيوعا من بين الطرق الكيميائية لتحضير الأغشية الرقيقة، قد تطورت خلال الستينيات من القرن الماضي وذلك نظرا للحاجة الملحة إلى تقنية أقل تكلفة

وطبقات أغشية ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية، إن أول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger & Hotele) سنة 1959 م، إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً إنتقائياً [19].

تتلخص هذه الطريقة برش محلول من المادة المراد ترسيبها على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة أقل من درجة تطاير المادة، إن الآلية التي تستند عليها هذه التقنية هي حدوث التفاعل الكيميائي على سطح الركيزة، حيث يتطلب من هذه التقنية منع تفكك المادة المستعملة قبل أوانها واستكمال مكونات التفاعل، يتم هذا بإذابة المادة الأولية في المذيب ورشها بشكل قطرات دقيقة (رذاذ) محمولة بالغاز، من أجل الحصول على غشاء ذو تركيب كيميائي جيد، تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل أهمها [20] :

- طبيعة المادة الأولية.

- حجم قطرات الرذاذ.

- يبعد الركيزة عن جهاز الرش.

- معدل الترسيب.

- درجة حرارة الركيزة والمحيط المجاور لها.

- نوع الركيزة ومجالات التطبيق.

من مميزات هذه الطريقة [21] :

- اقتصادية، نظراً لقلّة تكلفة المواد والأجهزة المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة بها.

- أغشيتها ذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة.

- يمكن تحضير أغشية من مزيج مادتين أو أكثر لهما درجات إنصهار مختلفة.

من عيوب هذه التقنية:

- تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على الأغشية المطلوبة.

منظومة الانحلال الكيميائي الحراري المستخدمة في بحثنا:

تتألف منظومة الانحلال الكيميائي الحراري التي تم استخدامها من عدة أجهزة رتب بحيث يتم الإستفادة

منها في تحضير وترسيب الأغشية الرقيقة لركائز مختلفة؛ الشكل (2-9) يوضح المنظومة بكافة أجزائها.



الشكل (2-9) : رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة.

جدول (2-1): يحوي تسميات عناصر الشكل (2-9).

الرقم	مكونات المنظومة
1	خزان المحلول
2	ضاغط الهواء
3	رذاذ الرش
4	حامل الركيزة
5	منظم درجة الحرارة
6	تحريك رذاذ الرش
7	غرفة الترسيب

2-5 آليات نمو الأغشية الرقيقة في طريقة الانحلال الكيميائي الحراري:

تتأثر البنية المجهرية للأغشية الرقيقة بعدة عوامل يجب مراعاتها قبل تحضيرها، ذلك أن لها حساسية عالية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المدروسة خلال نموها، وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب، ومن هذه العوامل نذكر ضغط الهواء ودرجة حرارة الركيزة ومعدل الرش وزمنه، في كل مرحلة من مراحل تطور الغشاء الرقيق، تخضع مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي:

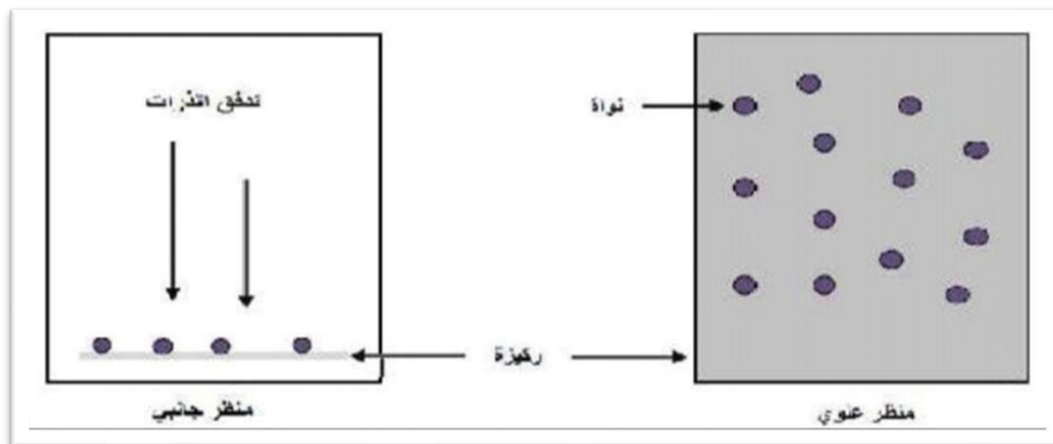
إنتاج المواد المترسبة (الأيونات، الجزيئات، الذرات...) المناسبة. نقل المواد المترسبة إلى الركيزة.

ترسيب ونمو الطبقة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكل ترسبات صلبة على هذه الركيزة، بحيث تتشكل الطبقة الرقيقة حسب المعايير الترموديناميكية للتوضع وحالة سطح الزجاج وغالبا ما يحدث في هذه المرحلة الأخيرة المراحل الثلاث الآتية [22]:

2-5-1 مرحلة توضع الأيونات:

هذه الظاهرة ترافق التغيرات التي تطرأ على حالة المادة، تتمثل في ظهور نقطة التحول لتطور 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 أيونات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف بإسم المجموعات وتسمى أيضا بالأنوية المنشأة.

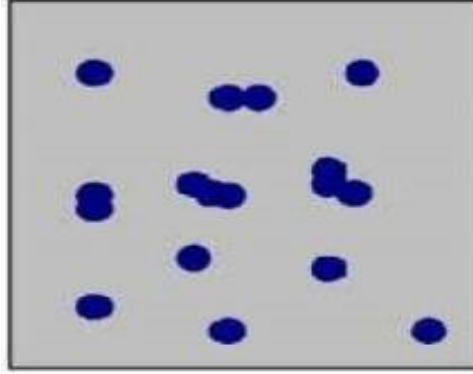
و في مايلي الشكل (2-10) الذي يوضح مرحلة توضع الأيونات:



الشكل (2-10): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة [22].

2-5-2 مرحلة الإلتحام:

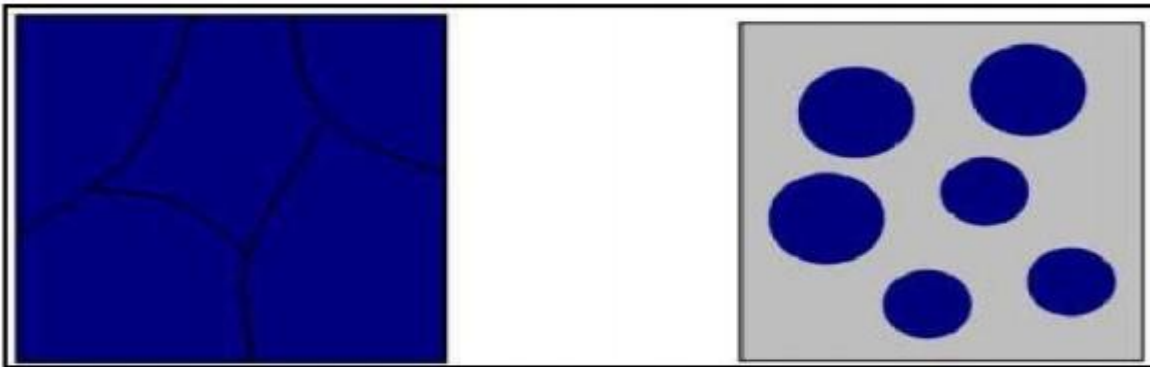
تتميز هذه المرحلة بالإلتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة؛ الشكل (2-11) يوضح هذه المرحلة.



الشكل (2-11) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام [22].

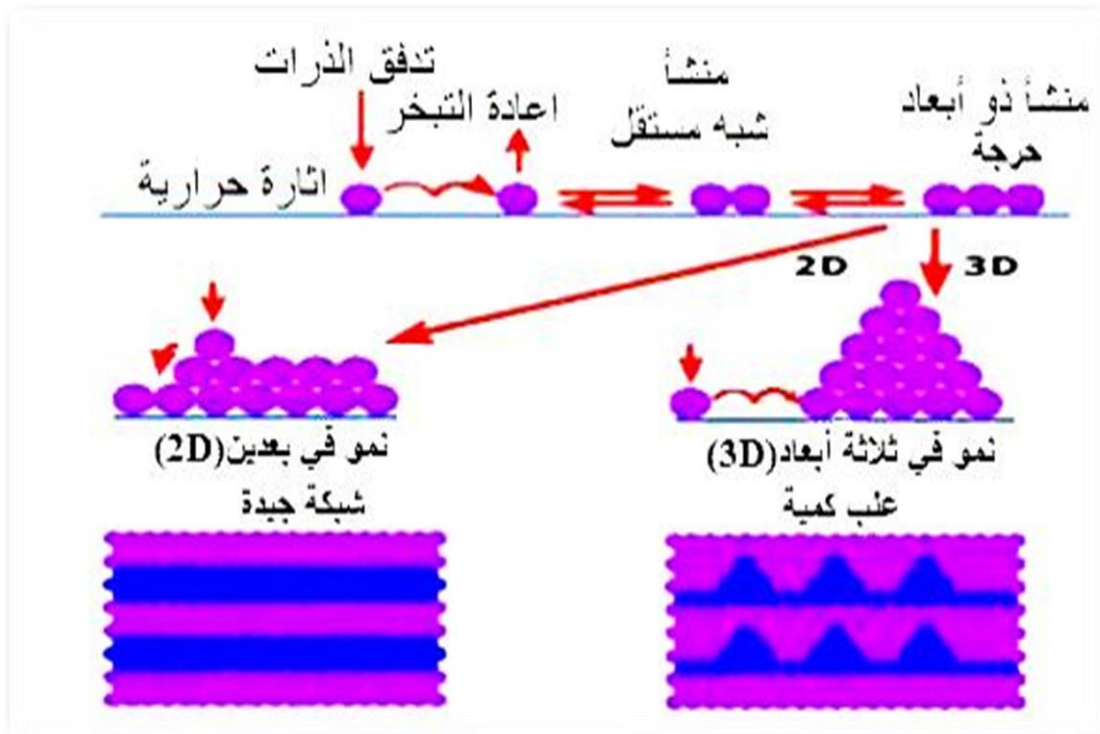
3-5-2 مرحلة النمو:

تعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية تركيب الطبقة الرقيقة كما تعد هذه الظاهرة تكملة لعملية الإلتحام بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة و ذلك عن طريق ملء الفجوات و ذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة و يوضح الشكل (2-13) مرحلة النمو.



الشكل (2-12) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة النمو [22].

فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث انماط لطبقات الرقيقة و هي: نمط ثنائي الابعاد (2d) و في هذا النمط يتم ترسيب طبقة بعد طبقة على الركيزة و يدعى عادة بنمط Merwe der Vav-Frank ثم يليه نمط نمو ثلاثي الابعاد (3d) و فيه تنمو الطبقة الرقيقة على شكل مجموعات و يسمى نمط - Volmer Weber و اخيرا النمط المختلط و يسمى عادة نمط Stranski-Krastanov وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين. و توضح كل هذه الانماط في الشكل .



الشكل (2-13) : مخطط يوضح أنماط نمو الطبقة الرقيقة [23].

6-2 تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة:

من أجل الحصول على أغشية مثالية ودقيقة يجب اختيار التقنية المناسبة لتحضيرها، كما أن تقنيات معاينة وصف الطبقات تعتبر عامل أساسي يمكن من معرفة خصائص البنية البلورية والكهربائية والضوئية للأغشية المحضرة، نذكر من هذه التقنيات :

- حيود الأشعة السينية (DRX)
- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT IR)
- المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)
- مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX).

1-6-2 الأشعة السينية XR :

أكتشفت الأشعة السينية عام 1895 على أيدي رونجن و تأكدت طبيعتها الموجية عام 1913 عندما أجريت أول تجارب الحيود التي إقترحها فوف لاو ثم بينت التجارب اللاحقة أن الأشعة السينية موجات مستعرضة و أنها موجات كهر ومغناطيسية يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية بين (0.1\AA) و هو الحد الأدنى للأشعة γ و (100\AA) و هو الحد الأقصى للموجات الفوق بنفسجية ويناظر هذا المدى تراوح طاقتها من 0.1Kev إلى 100Kev.

وبحساب طاقة الفوتون من الأشعة السينية بوحدة eV و الذي طول موجته λ ب A° من العلاقة (2-2):

$$E = \frac{12400}{\lambda(A^\circ)} \quad (1-2)$$

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

2-6-2 حيود الأشعة السينية DRX :

تم إكتشاف الأشعة السينية من قبل العالم رونتنجن سنة 1895 م، إن الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة قاما، إذ أن أطوالها الموجية تتراوح بين $A^\circ(10-0.1)$ استخدمت هذه الأشعة في معرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة التركيب الذري لها [24].

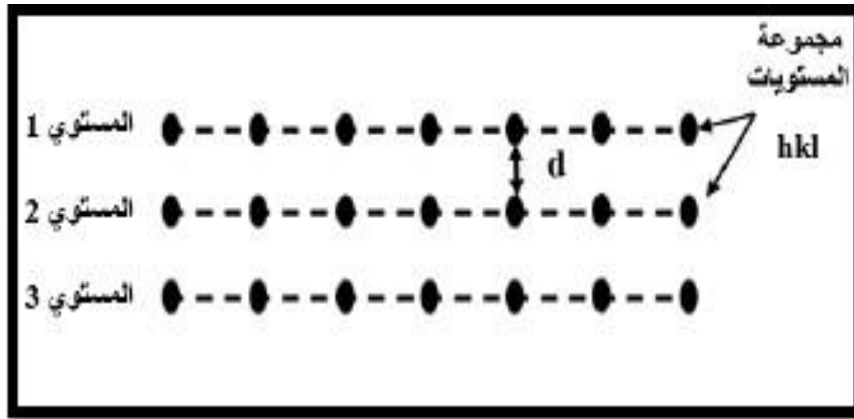
تطور العمل وازدادت طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة، حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة 1912 طول موجة الإشعاعات (X) إنطلاقاً من شبكة بلورية، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة.

2-6-2-1 مبدأ حيود الأشعة السينية:

عموماً إن المواد الصلبة عبارة عن جسيم متعدد البلورات مكون من عدد كبير من الحبيبات كل منهما يسمى بالبلور الأحادي، وهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية، عندما تتفاعل المادة البلورية مع الأشعة السينية نحصل على نمط الإنعراج والذي يمثل بصمة مميزة للمادة، تهدف هذه التقنية لتحديد الطور من أجل معرفة بنية الشبكة البلورية واتجاه نمو البلورات حيث تعين ثوابت الشبكة والأبعاد الشبكية (d_{hkl}) وقرائن ميلر (hkl) وذلك باستخدام قانون براغ المفسر لحيود الأشعة السينية من البلورات.

2-6-2-2 المستويات الشبكية:

تنتظم الذرات فضائياً في ثلاثة اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها توزيع منتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات وتكون على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية تسمى بالمستويات الشبكية [25].



الشكل(2-14): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية.

3-2-6-2 قانون براغ:

تمكن العالم الإنجليزي براغ (Bragg) من اقتراح نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه حيود الأشعة السينية من البلور بعد سقوطها عليه، وينص هذا النموذج على أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية كمرآة عاكسة [26] ؛ والشكل (2-16) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على سطح البلورة وقانون براغ يوصف بالعلاقة التالية [27] :

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

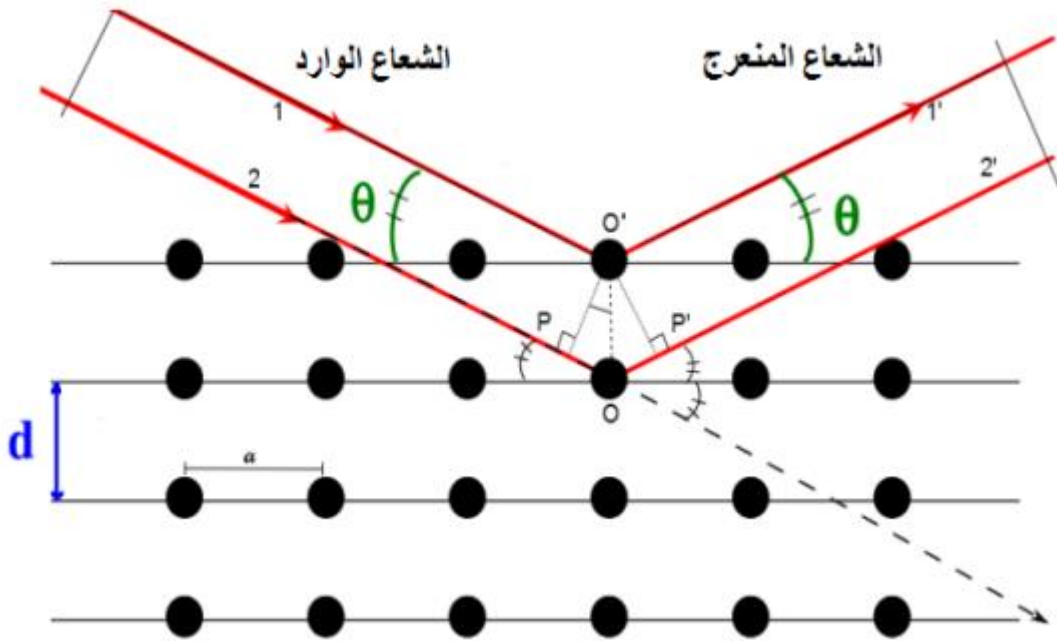
حيث: الشكل (2-15) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة:

n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة.

θ : زاوية سقوط الأشعة السينية أو زاوية براغ.

d_{hkl} : المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين من العائلة نفسها.

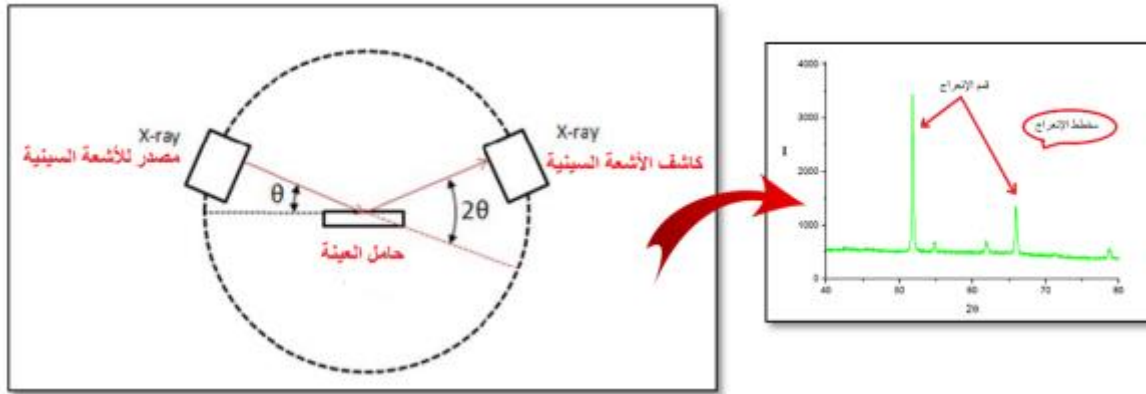


الشكل (2-15): يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة [28].

إن إنعكاس براغ يمكن أن يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي (λ) في معادلة (2-2) أصغر أو مساوياً لضعف المسافة البينية (d_{hkl}) بين مستويين متعاقبين في البلورة، أي أن شرط براغ اللازم للإنعكاس هو [29] $\lambda \leq 2d_{hkl}$.

4-2-6-2 جهاز انعراج الأشعة السينية:

يمثل التركيب في الشكل (2-17) مخطط توضيحي لجهاز إنعراج الأشعة السينية الأحادية اللون، ويتكون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة مع حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط إنعراج يدعى (Diffractogramm) والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ)، وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M)، يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [25]، حيث توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الطول الموجي.



الشكل (16-2) : مبدأ عمل جهاز حيود الأشعة السينية [25].



الشكل (17-2): جهاز حيود الأشعة السينية .

5-2-6-2 المعلومات البنيوية :

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأي مادة تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، ففي حالة التركيب المكعب الذي يمثل النمط السائد للتركيب البلوري (NiO)، حيث تكون الأبعاد الشبكية (a, b, c) متساوية، وبذلك يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (RDX) باستعمال العلاقة التالية [24] :

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (3-2)$$

إن الحجم الحبيبي للأغشية والذي يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة، ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر (Scherrer) التالية [28] :

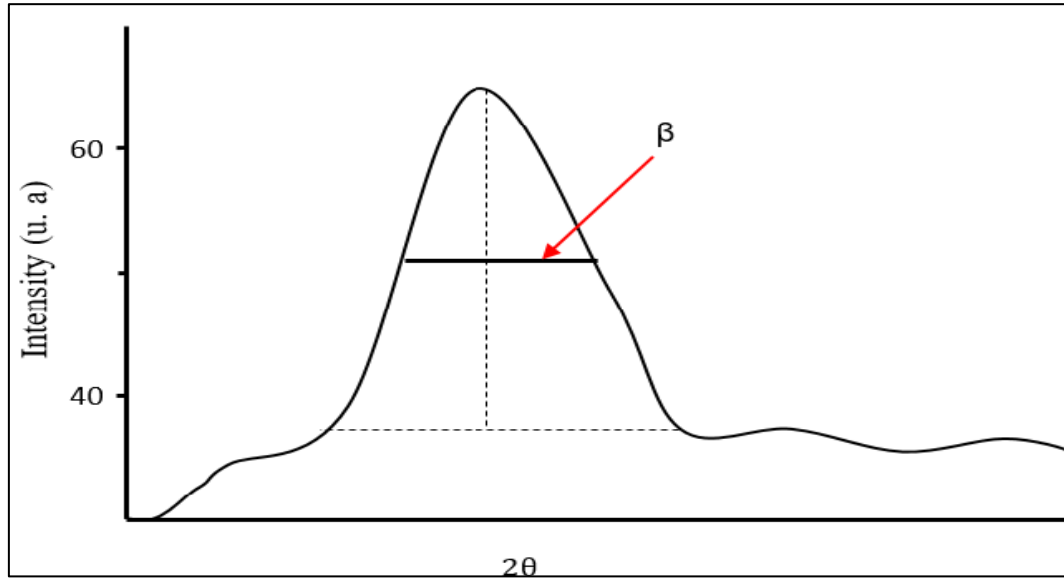
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4-2)$$

بحيث:

λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستعملة ($\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$).

β : قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة (قيمة FWHM).

K : ثابت قيمته 0.9 .



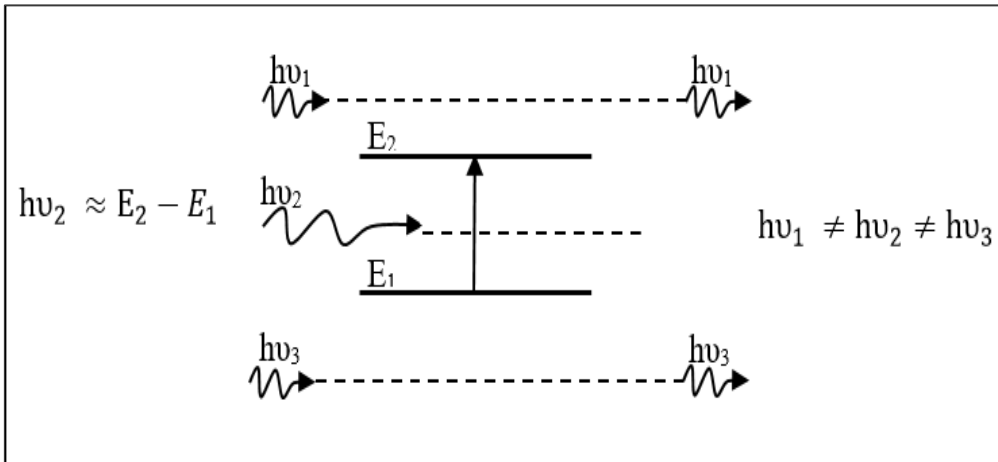
الشكل (18-2): طريقة تحديد عرض منتصف القمة.

3-6-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات (إمتطاط أو انثناء) في الروابط الجزيئية، جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحث فيها اهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغيير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكتمه وحدوثها يعني أن المركب يمتص الطاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف [25]، ويوضح الشكل (20-2) امتصاص الأشعة تحت الحمراء، ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العدد الموجي وهي:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة ($14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة ($400 - 650 \text{ cm}^{-1}$).
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة ($650 - 20 \text{ cm}^{-1}$).

حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الإهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [25].

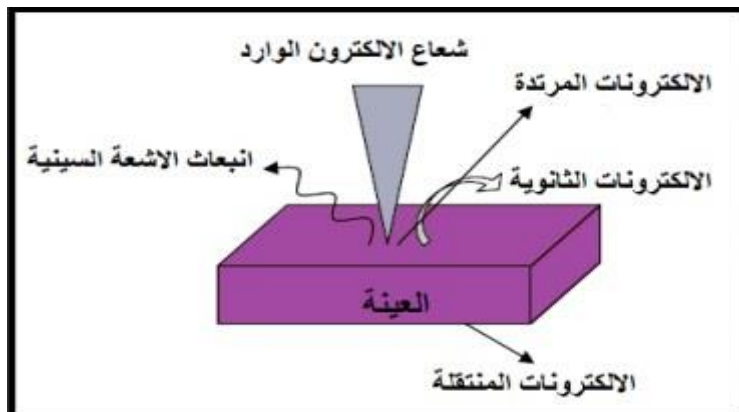


الشكل (19-2) : امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

الفوتون الذي طاقته ($h\nu$) المساوية لفارق الطاقة ($E_2 - E_1$) هو الذي يمتص فقط، وبالتالي يخفي الفوتون الممتص من الإشعاع الصادر، ويؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافقتها في منحني طيف الأشعة ما تحت الحمراء للجزيئات، يميز هذا الامتصاص الروابط الذرية أو الجزيئية. بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بينه وبين الإشعاع الممتص [25].

3-6-2 المجهر الماسح الالكتروني (MEB) :

للتعرف على البنية المورفولوجية للعينات تم استخدام المجهر الالكتروني الماسح، تعتمد نظرية عمل المجهر الالكتروني الماسح على استخدام حزمة الكترونية عالية الطاقة تصطم بسطح العينة المدروسة عموديا حيث تحدث عملية مسح نقطة بنقطة لسطح العينة، و من ثم تجمع الاشارات المنعكسة و الصادرة من العينة باستخدام الكواشف المختلفة، زمن بين أهم نتائج تفاعل الاشعاع الالكتروني مع المادة هو انتاج الالكترونات الثانوية بحيث الاشارة الملتقطة من طرف الكاشف تمكن من رسم صورة لسطح العينة على شاشة مرفقة كما يوضحه الشكل (20-2)، هذه الصورة من الممكن أن تصل دقتها الى بعض العشرات من النانومتر.



الشكل (20-2): تفاعل الاشعاع الالكتروني و المادة [30].

تستعمل هذه التقنية لأنها سريعة وليست لها اثار سلبية على العينة ، وهي فعالة عندما يكون سطح العينة ناقلا وفي الحالات الأخرى التي يكون فيها السطح غير ناقلا يتوجب تغطيته بغشاء رقيق من مادة ناقلة كالذهب مثلا سمكها في حدود 30 cm تقريبا[31].

من أجل الحصول على صورة طبوغرافية والمجهرية للعينات بعد مرحلة التليد تم استخدام المجهر الإلكتروني الذي يسمح بمسح كامل سطح العينات المدروسة. والميزة الرئيسية لهذا المجهر هي إمكانية التحليل النوعي والكمي باستخدام تشتت الطاقة X كما يظهر صورة لتوزيع العناصر الكيميائية المكونة لها. جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) الذي استعمل لتشخيص العينات المدروسة هو من نوع TESCAN (والمتواجد بجامعة بسكرة) والمزود أيضا بتقنية مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) و الموضح في الشكل (2-22) والذي يعمل بالشروط التالية:

- جهد التسارع يتراوح بين 25 KV و 30 KV
- تكبير الصورة 5000 مرة.



الشكل (2-21): صورة للمجهر الإلكتروني الماسح .

7-2 الخاتمة :

لقد تطرقنا في هذا الفصل إلى معرفة الطبقات الرقيقة من حيث مفهومها ومبدأ ترسيبها وآلية نموها وكذلك طرق ترسيبها، حيث أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة و تكاليفها بحيث لكل طريقة إيجابيات وسلبيات، وأضف إلى ذلك التعرف على بعض تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة وكيفية دراسة الخواص البنيوية والضوئية والكهربائية، وتم التطرق إلى الأجهزة المستعملة في المعاينة وكيفية عملها.

المراجع :

- [1] M. Kanagai, M. Yohino, " Electrical and optical properties for solar cells grown by metal organic chemical vapor deposition" ,J. Appl .Phys, Vol 70 ,N°11, 7119 (1991).
- [2] D. Juarez, R. Perez, G. Delgado, "Properties of ZnO:AL thin films obtained by the Sol-Gal method" Modern Phisics Letters B, Vol.15,N° 17,18,19, P 730 (2001).
- [3]- ح. عدوية جمعة، ح. ناهده بخيت، ح. علي صالح، دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي على الخصائص البصرية لأغشية الكبريتيد، مجلة جامعة بابل العلوم الصرفة والتطبيقية، مجلد 22، العدد 1 (2012).
- [4] K.L. Chopra, S, Major , D.K. pandya, Thin Solid Films, Vol 1,P 102 (1983).
- [5] ح. بن سالم، "دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير Sb مطعم بالأنتموان SnO₂ موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2014).
- [6] خ. قنجر اوي، أ. سليمان، دراسة الخصائص الضوئية لأفلام SnO₂ وحساب عرض المجال المحصور للانتقالات الإلكترونية لها، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، العدد 5 المجلد 36 (2014).
- [7] ح. شهاب عبد، تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من نوع Cu₂S CdS، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 16 العدد 3 (2011).
- [8] E. Chen, "Thin Film Deposition", Applied Physics 298r, Harvard University, (2004).
- [9] Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [10] P. ROCA," Science des materiaux et techniques du reacteur dans le depot par procede plasma rf de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogene ", Thèse de Doctorat, Paris 7 (1988).
- [11] Soumia Belhamri, Elaboration et caractérisation structurale de couches minces su trioxyde d'étain SnO₂",Mémoire de MAGISTER ,Ecole Normale Supérieure de l'enseignement Technologique d'Oran (2011).
- [12] L. Baghriche, " Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Pulvérisation Réactive et Spray Ultrasonique ", Mémoire de magister, Université de Constantine (2006).

[13] I. Guesmi, "Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère de Formes complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la Vapeur", thèse de doctorat, Université Paris Sud – XI (2003).

[14] P. Zhang, V. H. Crespi, E. Chang, S. G. Louie, M.L. Cohen, Physical Rev, N°64, 235201 (2001).

[15] L. B. Freund, S. Suresh. Thin Film Matériaux Stress, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University (2003).

[16] J. Garnier, "Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques", thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2009).

[17] ع. ج الدين، أ. حسان، س. س سعد، توصيف الخصائص التركيبية لأكاسيد موصلية شفافة محضرة بطريقة المحلول الهلامي، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد، الجزء (B)، العدد 6، العراق (2012).

[18] زيد عبد، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق (2012).

[19] T. T. John, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba, T. Abe, Effect of variation of Indium on structural and optical properties of Indium Sulfide thin films, IEE Explore, , N°9, 32, P.155- 157 (2009).

[20] م. بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية للأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6 (2012).

[21] ع. ح عمران، ص. حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، مقال 2، رقم 2، مجلة كلية العلوم، جامعة الكوفة، العراق (2010).

[22] م. حريز بلقاسم، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي (2012).

[23] 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).

[24] ر. الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni(1-x) Zn_x المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق (2011).

[25] ع. دقة وا. مصباحي، "تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) " ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي (2017) .

-[26] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn_{1-x}Fe_xO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq (2014).

[27] م. ع منصور، ي. ح محمد، تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي CVD ، مجلة التربية والعلم، المجلد 23، العدد 2 (2012).

[28]M.L. Djeddou, "Influence de température de propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique", Mémoire de magister, Université Med Khider Biskra (2017).

[29] K.S. Ramaiah, V.S. Raja, Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique, Applied Surface Science. N^o 253 (2006)

[30] N. Menguy, "Microscopie électronique", Univ Paris 7 Diderot (2013).

[31] V. J. Styve, J. Geny, J. K. Meen , D. Elthon, Preprint of HTcSU, published in MRS (1999).

الفصل الثالث

الدراسة التجريبية وتحليل النتائج

3-1 مقدمة:

في هذا الفصل سنتطرق لتحليل و معاينة الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل على الزجاج المطلي بالـ FTO مسبقا بتقنية الرش الكيميائي، ثم مناقشة النتائج و تفسيرها. الهدف من هذا العمل هو الوقوف عند طرق تحضير الطبقات الرقيقة و كذلك استخدام بعض طرق المعاينة لتحديد خصائص هذه الطبقات و تأثيرها. وقد تم تنفيذ هذه التجربة على مستوى مخبر تميمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) لقسم الفيزياء في جامعة الوادي.

3-2 ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري:

تعد طريقة الرش الكيميائي الحراري الأكثر شيوعا من بين الطرائق الكيميائية لتحضير الأغشية الرقيقة، و تتلخص هذه الطريقة برش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على شكل قطرات دقيقة جدا (بضع عشرات الميكرومتر للقطرة الواحدة) على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة، يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة و القاعدة الساخنة ونتيجة هذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق.

في هذه التجربة تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على ركائز زجاجية الموضوع عليها طبقة من الـ FTO و ذلك باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري , حيث نستعمل نترات النيكل $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. إن الآلية التي تستند عليها هذه التقنية لتشكيل الأغشية هي إرتباط شوارد النيكل مع شوارد الأكسجين وهذا في الحالة يتم إرتباط شوارد النيكل مع شوارد الأكسجين في الهواء، يليه التوضع على سطح الركيزة الزجاجية والذي يعتمد بدوره على درجة حرارة الركيزة الزجاجية وهنا يحدث الترسيب للأغشية، كما تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل نذكر منها :

- أنواع المواد الأولية.
- نوع الركيزة الزجاجية.
- معدل الترسيب.
- درجة حرارة الركيزة.
- بعد الركيزة عن جهاز الرش.

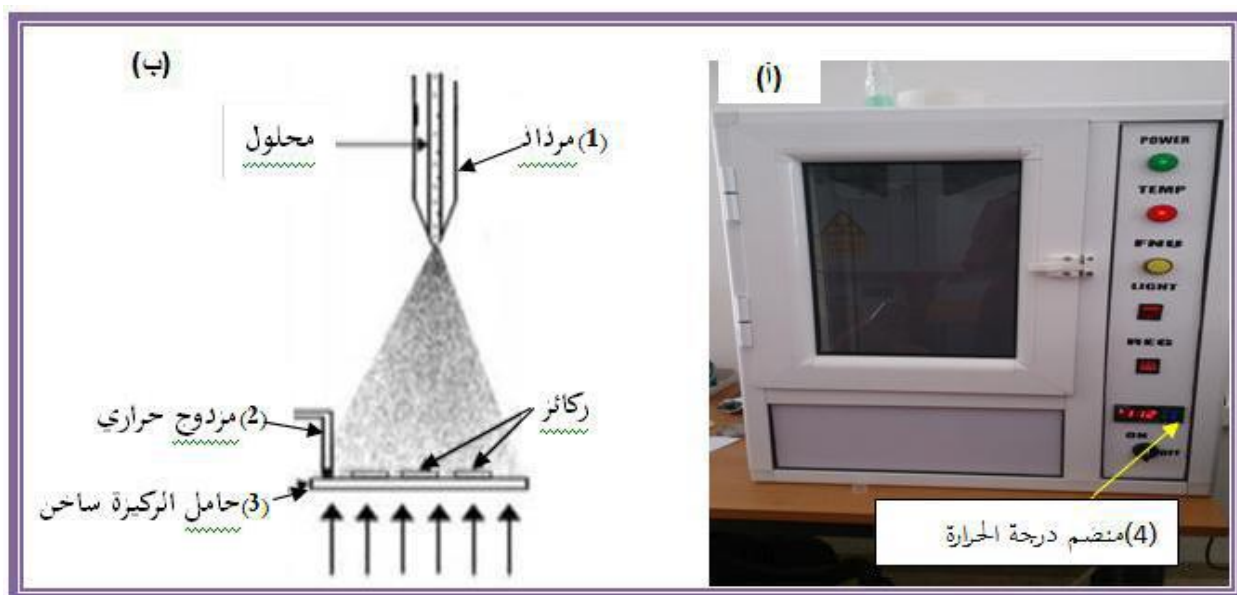
3-3 التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري:

إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد النيكل (NiO) على ركائز زجاجية الموضوع عليها طبقة من الـ FTO تم إنجازه على مستوى مخبر تميمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) في جامعة الوادي، حيث قمنا باستخدام مادة نترات النيكل $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ تكون على شكل مسحوق ذات لون أخضر كمصدر للنيكل.



الشكل (1-3): مادة نترات النيكل.

يوضح الشكل (2-3) المنظومة التي تم استعمالها لتحضير الأغشية :



الشكل (2-3): منظومة الترسيب بالررش الكيميائي.

و وظيفة العناصر الرئيسية للتركيب التجريبي:

حامل الركيزة: هو عبارة عن صفيحة مسخنة بمقاومة كهربائية.

خزان للمحلول: يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيزة.

الضاغط الهوائي: يعمل على تحويل المحلول إلى رذاذ (قطيرات ذات سمك صغير جدا).

جهاز الرش: وبه يتم رش المحلول على الركيزة.

4-3 تحضير الأغشية الرقيقة:

1-4-3 الشروط التجريبية لتحضير طبقة (NiO)/FTO :

- درجة حرارة الركيزة تثبت في حدود (480 C°) .
- تثبت مدة الترسيب بزمن قدره 8 دقائق في دراستنا هذه (12 مرة ذهابا و ايابا) .
- حجم المحلول الابتدائي هو 10 ml .
- معدل الرش (5ml/min) .
- المسافة العمودية الفاصلة بين جهاز الرش والعينة (24.5 cm)
- الضغط (2.5 bar) .

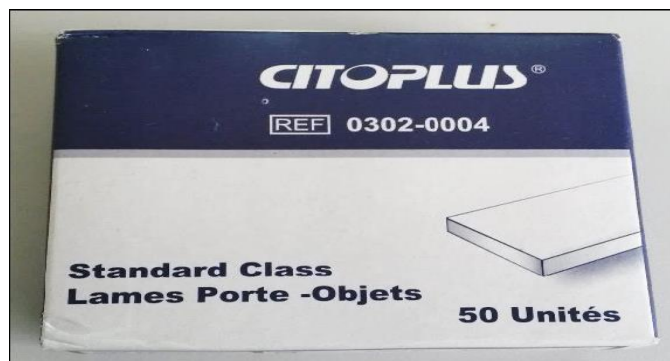
2-4-3 اختيار الركيزة و تحضيرها :

يعد اختيار جودة الركيزة من بين العوامل التي تساهم في نجاح عملية ترسيب المحلول على شكل طبقات رقيقة، بحيث اعتمدنا في دراستنا على استخدام الركائز الزجاجية في تحقيق هذه الطبقات و ذلك لوفرة الزجاج و تكلفته المنخفضة كما يحافظ على الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي.

3-4-3 تحضير الركائز الزجاجية:

استعملنا ركائز زجاجية من نوع (CITOPLUS- REF-0302-0004) لها أبعاد (25 × 75mm)، تم تنظيف هذه الركائز للتخلص من الرواسب بمراحل عدة، بغمر الركائز الزجاجية في حمض الكلور (HCl) ثم في محلول الإيثانول ثم تنظيفها بالماء المقطر لضمان جودة التنظيف، لأن وجود هذه الرواسب يؤثر في خواص الطبقات المحضرة.

تعد خطوة التنظيف من المراحل المهمة جدا لتخلص من الشوائب و المواد العالقة لأن وجود هذه الأخيرة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه.



الشكل (3-3): الركائز الزجاجية المستخدمة.

3-4-3 طريقة تحضير الطبقات الرقيقة لـ (NiO)/(FTO) :



الشكل (4-3) : خطوات تحضير المحلول.

هي طريقة الرش حيث نقوم بإضافة كتلة m من نترات النيكل $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ إلى حجم 10 ml من الماء النقي للحصول على محلول نترات النيكل (نحضر 3 أنابيب إختبار كل واحد يحتوي 10 ml من الماء النقي و نضيف لكل أنبوب كتلة m حسب الجدول أعلاه للحصول على محاليل مختلفة التراكيز). و بالمقابل قمنا بالتسخين إلى الدرجة الحرارة 480°C صفيحة الزجاج الموضوع عليها طبقة من ال-FTO، ثم نقوم برش المحلول المحضر ذهابا و إيابا على الصفيحة 10 مرات، بالمحاليل الثلاثة المحضرة سابقا، فنحصل على 3 عينات.

الكتلة المولية نترات النيكل $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ هي: 290.8 g/mol نأخذ 3 عينات متساوية من الماء النقي قدرها 10 ml ، و نضيف لها على الترتيب كتل m من أسنات الزنك للحصول على تراكيز مختلفة حيث:

$$m_i = M \cdot C_i \cdot V \quad \rightarrow \quad m_i = 290.8 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \cdot C_i \quad \rightarrow \quad m_i = 2.908 \cdot C_i$$

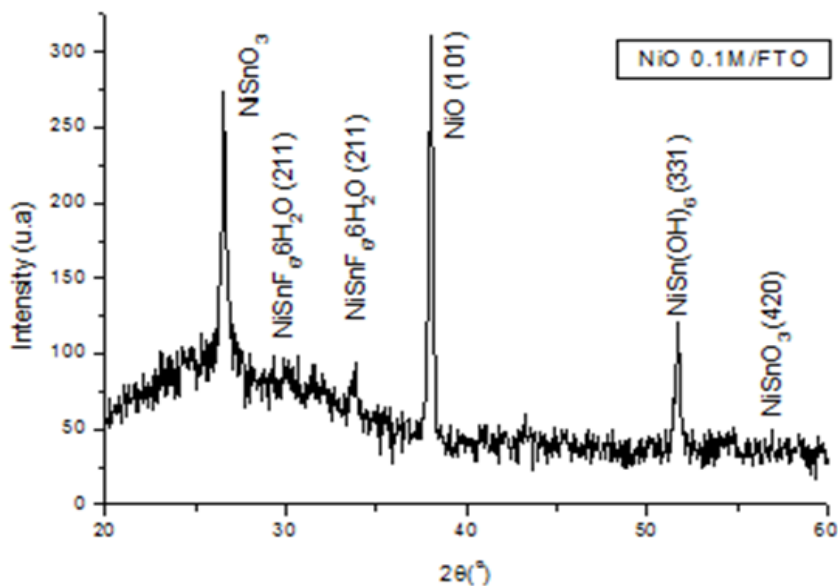
C(mol/l)	0.1M	0.2M	0.3M
m(g)	0,2908	0,5816	0,8724

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

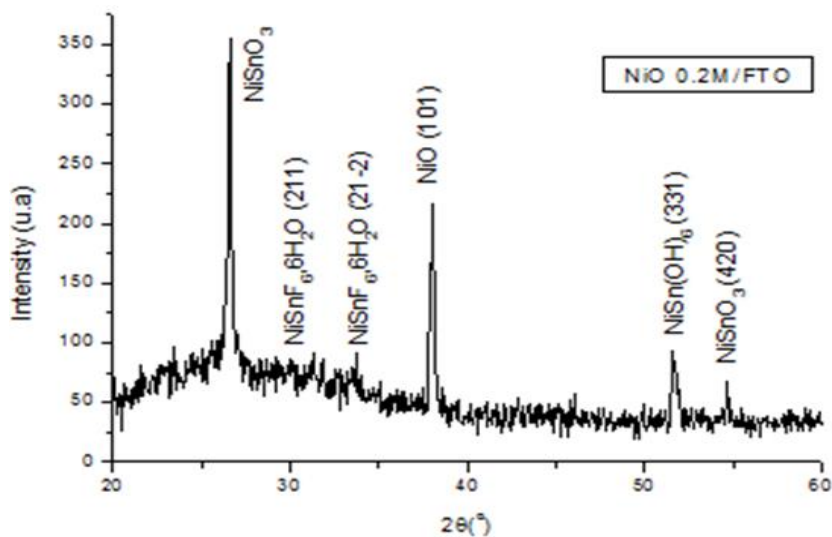
- ✓ توضع الركيزة فوق حامل الركيزة و تسخن تدريجيا انطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا لدرجة الحرارة المطلوبة 480 C° وهذا لتجنب تأثير الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة. بعدما يتم التسخين باستعمال البخاخة ترش قطرات دقيقة جدا من المحلول على الركيزة الساخنة وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، ويتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية و تتشكل الطبقة (NiO)/(FTO) على سطح الركيزة.
- ✓ و أخيرا بعد إنهاء مدة التسيب المطلوبة نوقف عملية التسخين و ننرك الركيزة في غرفة التسيب حتى تصل لدرجة حرارة الغرفة و ذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي إلى كسر الزجاج ثم يتم إخراجها ووزنها من جديد.

5-3 دراسة خصائص الطبقة NiO/FTO :

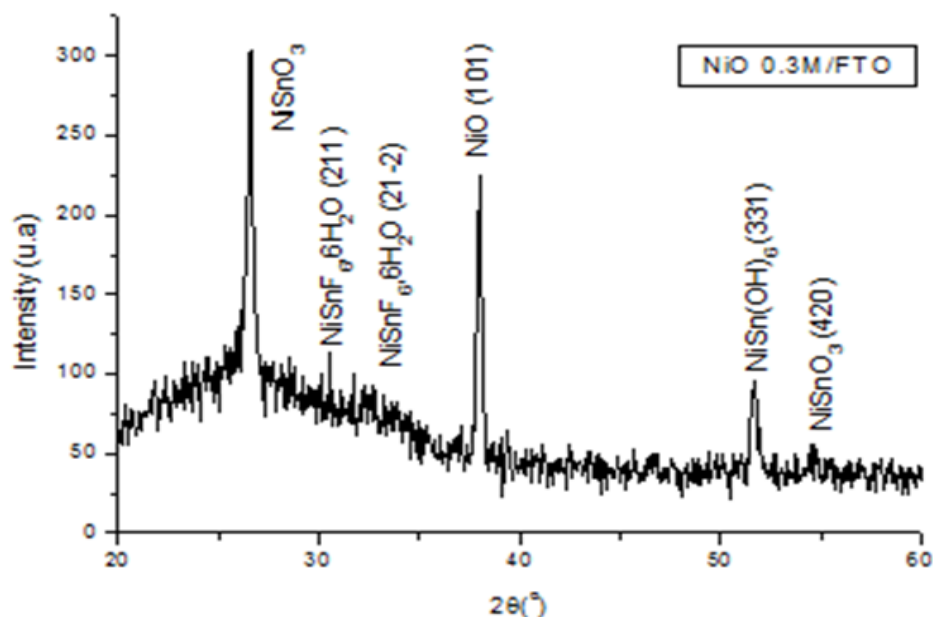
1-5-3 الخصائص البنيوية :



الشكل (5-3): انعراج الاشعة السينية عند التركيز (0,1M).



الشكل (6-3): انعراج الاشعة السينية عند التركيز (0.2M).



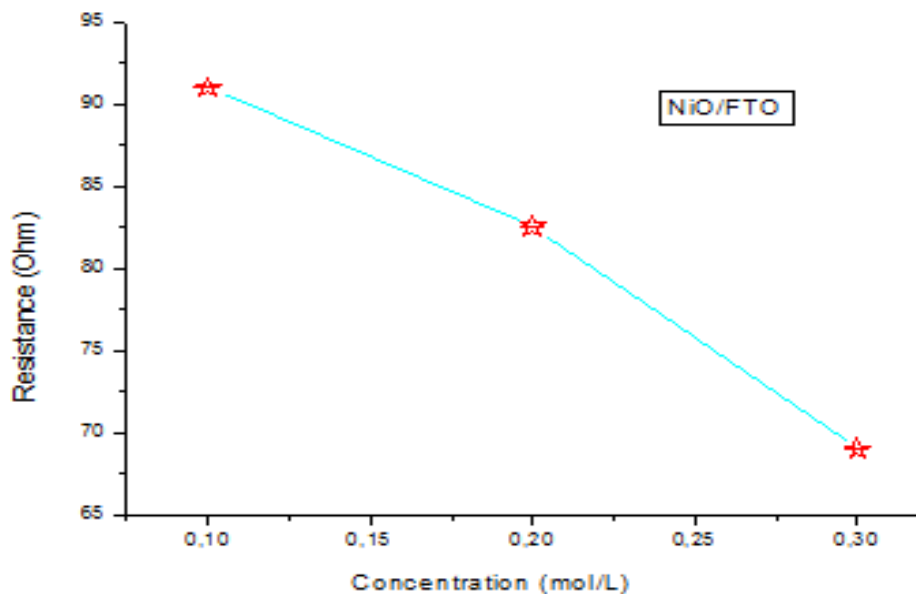
الشكل (7-3): انعراج الاشعة السينية عند التركيز (0.3M).

- تمثل الأشكال (5-3) و (6-3) و (7-3) منحنيات انعراج الأشعة السينية للطبقة NiO/FTO و التي تم الحصول عليها بعد تجربة حيود الأشعة السينية (DRX) و ذلك عند تراكيز مختلفة حيث نلاحظ ظهور أكسيد النيكل في التراكيز الثلاثة المستعملة في التجربة كما موضح في البيانات، حيث ظهرت قمم أكسيد النيكل في نفس مواضع الدراسات التجريبية السابقة و هو ما يؤكد نجاح التجربة و التي توافقت نتائجها مع نتائج أغلب الباحثين السابقين في اختبار طبقات رقيقة مكونة من أكسيد النيكل.

2-5-3 الخصائص الكهربائية:

1-2-5-3 المقاومة الكهربائية :

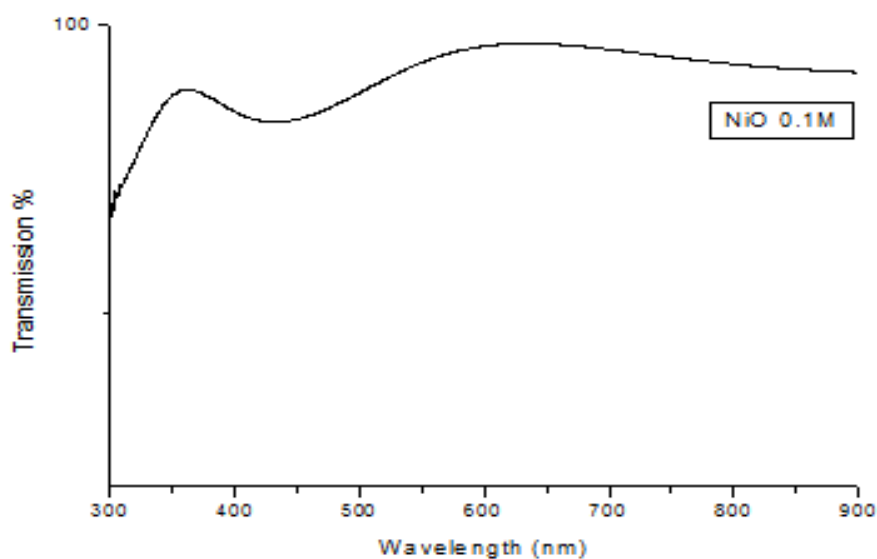
يمثل الشكل (8-3) منحنى تغيرات المقاومة الكهربائية R بدلالة التركيز C حيث نلاحظ أنه كلما زاد التركيز تنقص المقاومة الكهربائية و يفسر هذا بزيادة الشحنات الكهربائية و التي تقلل من قيمة المقاومة الكهربائية.



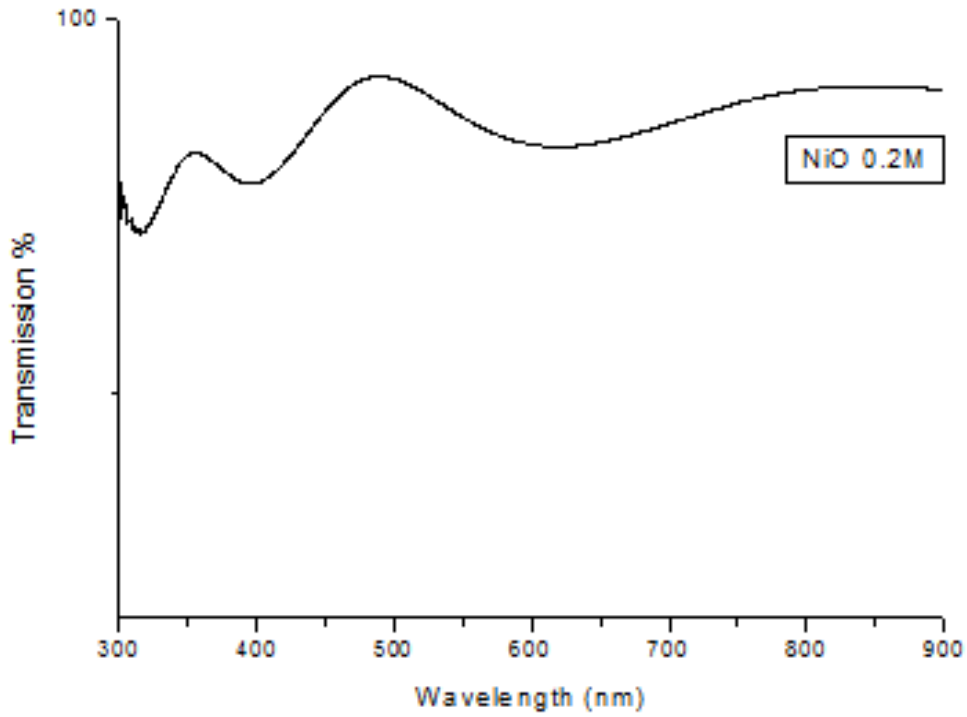
الشكل (8-3): تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة التركيز.

3-5-3 الخصائص الضوئية :

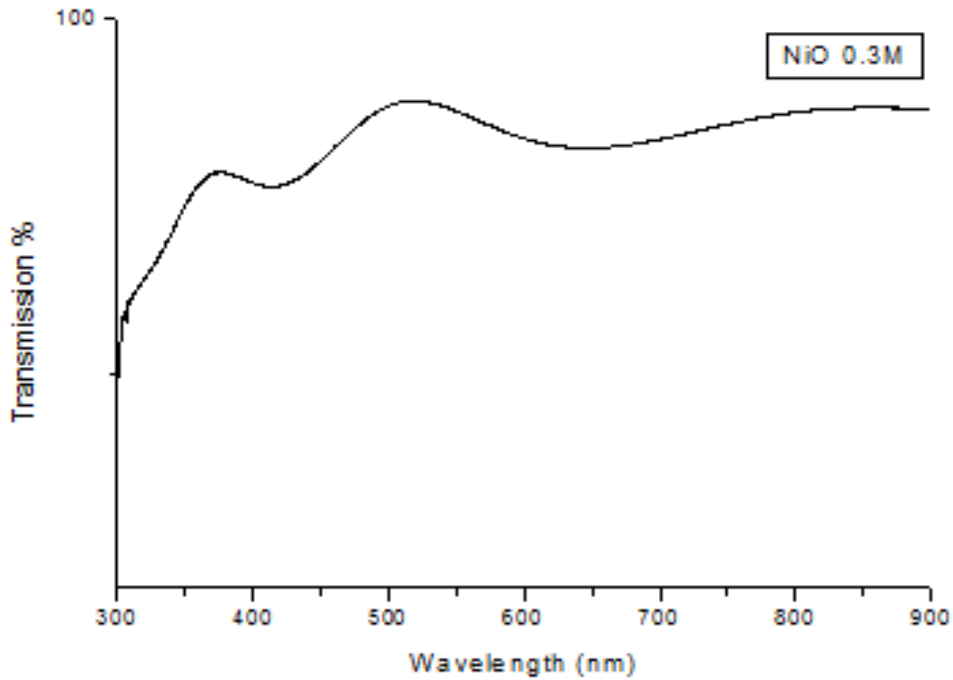
1-3-5-3 النفاذية :



الشكل (9-3) : النفاذية عند التركيز (0.1M).



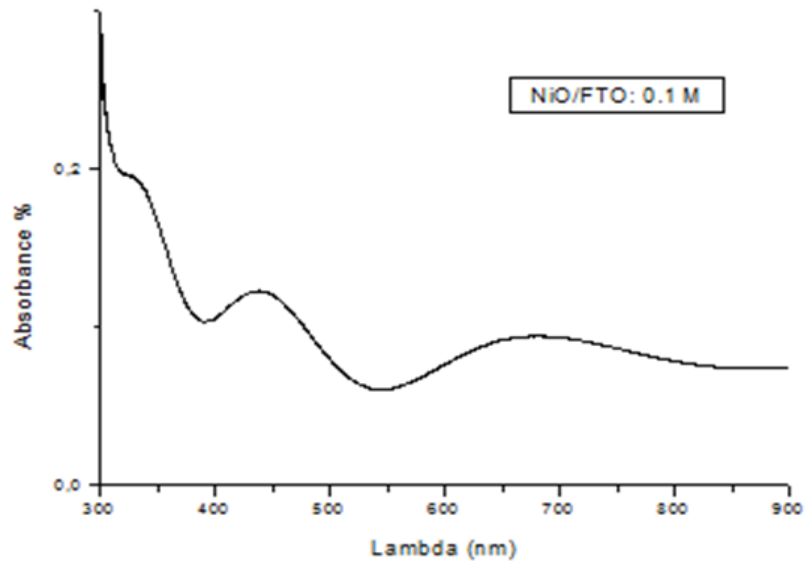
الشكل (10-3) : النفاذية عند التركيز (0.2M).



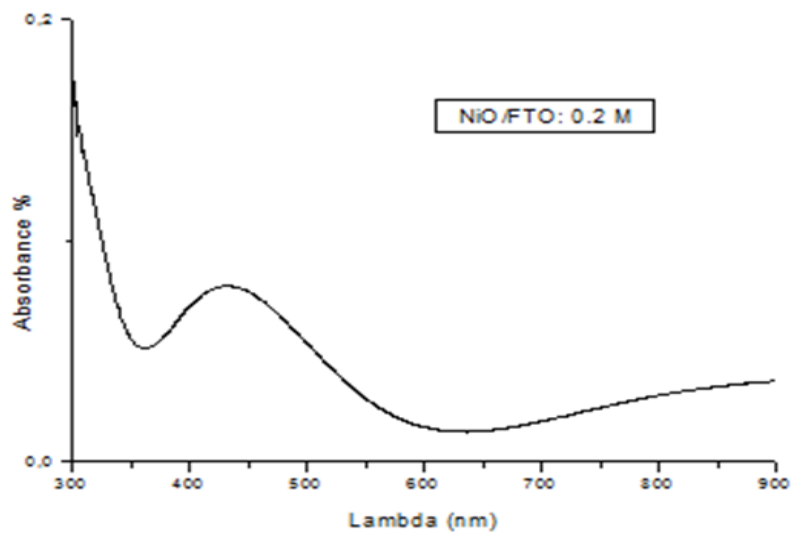
الشكل (11-3) : النفاذية عند التركيز (0.3M).

تمثل الأشكال (9-3) و (10-3) و (11-3) على التوالي منحنيات تغيرات النفاذية عند التراكيز 0.1M و 0.2M و 0.3M حيث نلاحظ أنه كلما زاد التركيز، تزداد الشوارد فتزداد الحركية، تتناقص النفاذية و هذا ما يتوافق و دراسات أخرى حيث تتراوح قيم النفاذية لدينا من 88% – 96.5% في المجال المرئي.

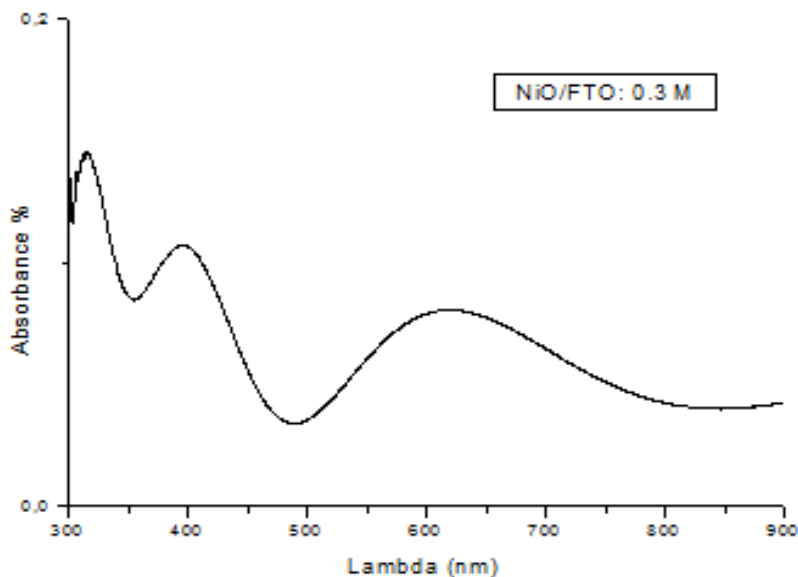
2-3-5-3 الامتصاصية :



الشكل (12-3): الامتصاصية عند تركيز (0.1M).



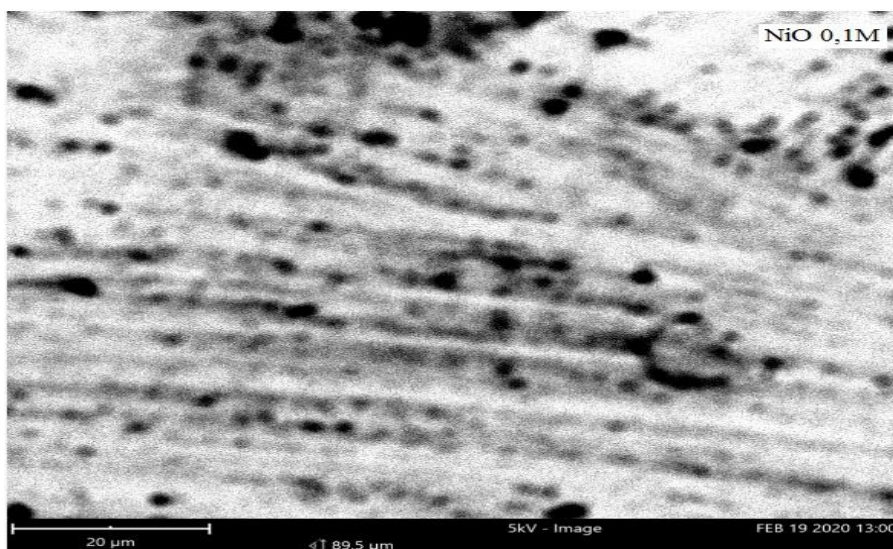
الشكل (13-3): الامتصاصية عند تركيز (0.2M).



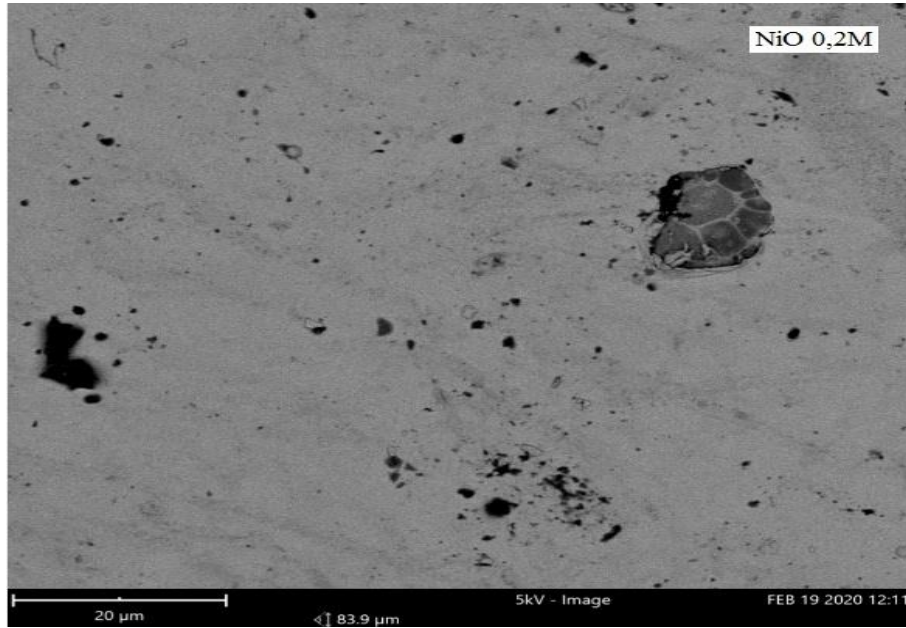
الشكل (14-3): الامتصاصية عند تركيز (0.3M).

تمثل الأشكال (12-3) و (13-3) و (14-3) أطيف الامتصاصية لأغشية NiO/FTO حيث توضح النتائج أن الامتصاصية تنقص مع زيادة الطول الموجي و في المجال المرئي نلاحظ تزايد واضح للإمتصاصية مع زيادة التركيز عكس النفاذية و هذا يتلائم مع نتائج النفاذية، تزايد الامتصاصية بزيادة التركيز معناه أن الفوتونات الواردة إستطاعة القفز من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل لأن طاقة الفاصل الطاقي أكيد تناقصة فسمحت للإلكترونات بالقفز لأن طاقتها أصبحت أكبر من الفاصل الطاقي تناقصت قيمته بفضل زيادة التركيز.

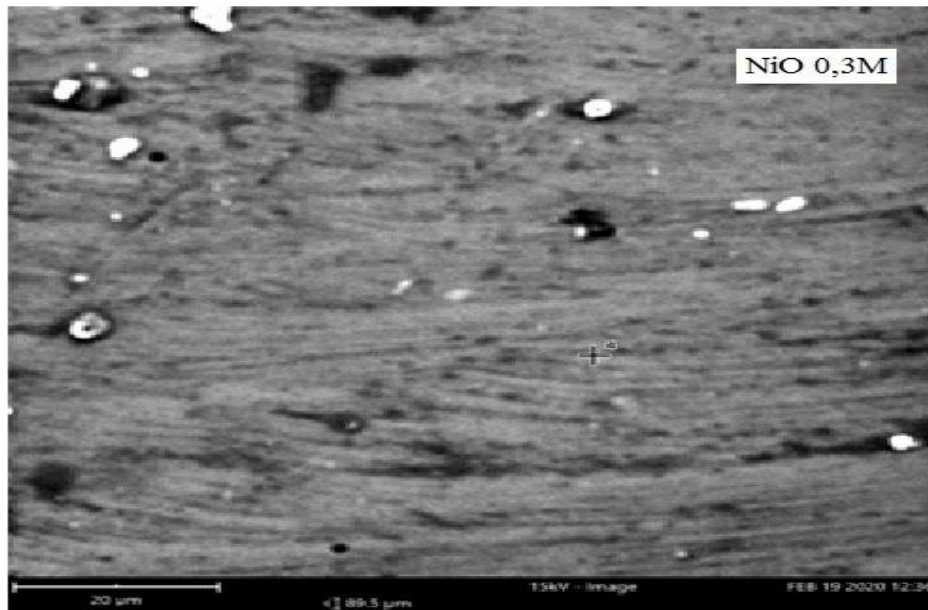
3-3-5-3 نتائج الفحص بالـ MEB :



الشكل (15-3): صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز 0.1M لطبقة NiO/FTO .



الشكل (16-3): صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز 0.2M لطبقة NiO/FTO .



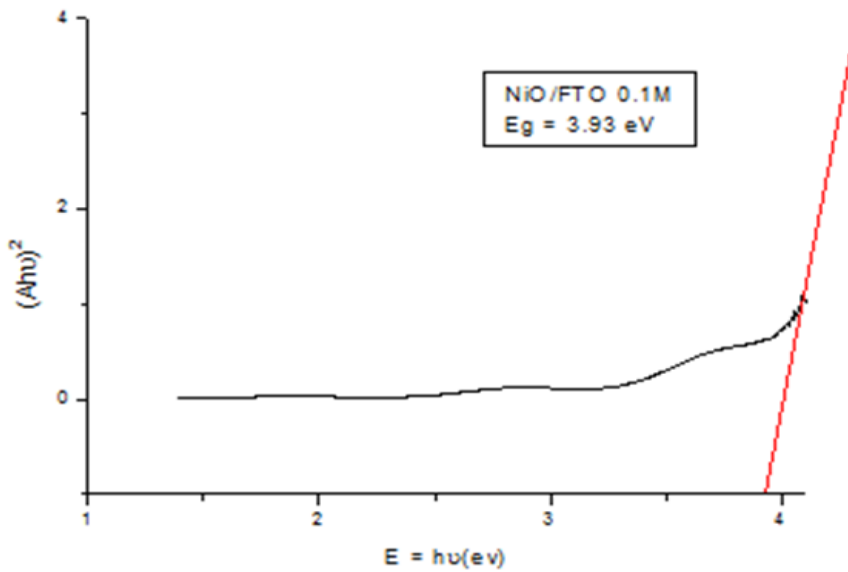
الشكل (17-3): صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز 0.3M لطبقة NiO/FTO .

تمثل الأشكال (15-3) و (16-3) و (17-3) صور بالمجهر الالكتروني الماسح لطبقة NiO/FTO حيث تظهر البقع السوداء و البيضاء و التي تعبر عن ظهور أكسيد النيكل، و هذا ما يتماشى و أبحاث أخرى، حيث أن ظهور هذا الأخير يؤكد نجاح التجربة، و عدم تجانس الصور يمكن أن يعود إلى عدم تجانس الرش على مستوى الاغشية المتشكلة، أما الضبابية الموجودة في الصور فهي بسبب عدم قدرة الماسح على اعطاء صورة عالية الجودة عند تكبير الصورة بصفة قصوى و هذا راجع للجهاز نفسه.

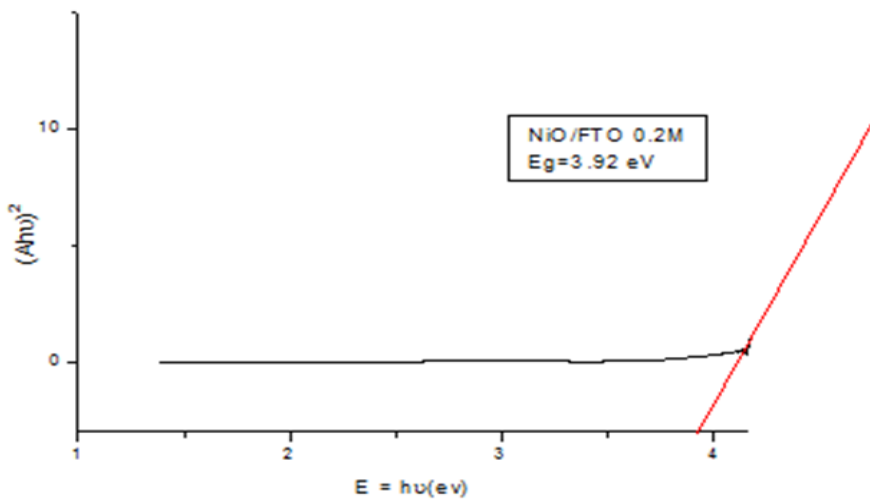
4-3-5-3 الفاصل الطاقي:

أ- حساب الفاصل الطاقي بالطريقة المعتادة (La méthode de Tauc)

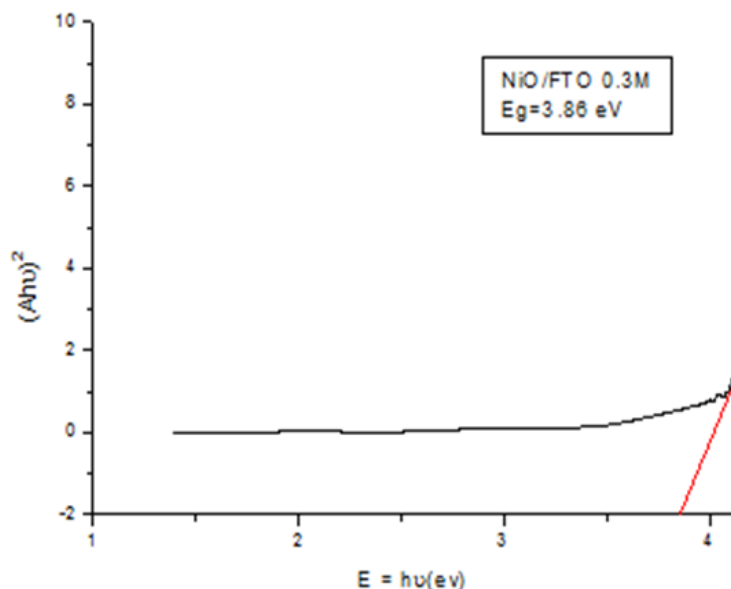
يمكن التعبير عن الامتصاص البصري للطبقات الرقيقة عن طريق الفاصل الطاقي حيث لا يكون امتصاص للإشعاع الذي تكون طاقته أقل من الفاصل الطاقي ($hv < E_g$) و يكون ماصا للإشعاع الذي تكون طاقته اكبر من الفاصل الطاقي للطبقة المدروسة ($hv \geq E_g$)، و يمكن حسابه عن طريق علاقة Tauc التي تعتمد على التمثيل البياني لـ $(Ah\nu)^2 = f(h\nu)$ ، حيث تقاطع مماس البيان مع محور الفواصل يعطي قيمة E_g .



الشكل(18-3): يمثل تغيرات $(Ah\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.1M)



الشكل(19-3): يمثل تغيرات $(Ah\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.2M).



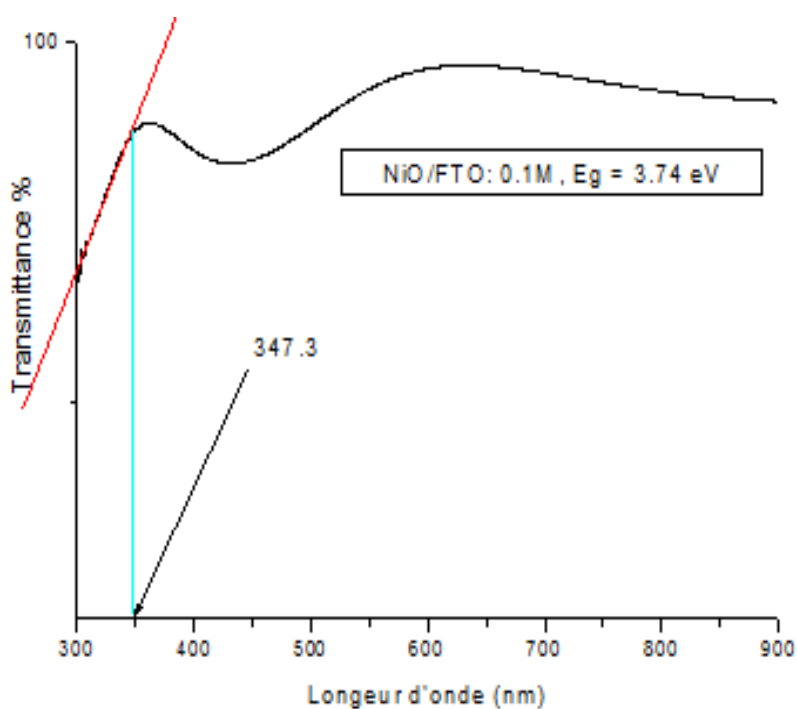
الشكل(20-3): يمثل تغيرات $(A\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$ عند تركيز (0.3M).

الجدول (1-3): يمثل قيم الفاصل الطاقي المحسوبة بالطريقة التقليدية عند التراكيز 0.3 M و 0.2 M و 0.1 M

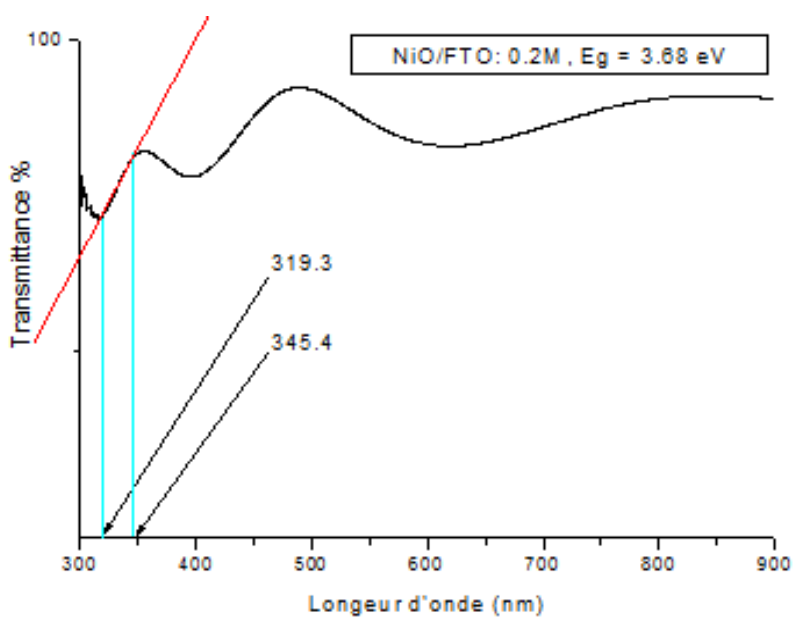
$C(M)$	0.1	0.2	0.3
$E_g(eV)$	3.93	3.92	3.86

تمثل الأشكال (18-3) و (19-3) و (20-3) منحنيات لقيم الفاصل الطاقي للطبقة NiO/FTO عند تراكيز مختلفة، حيث نلاحظ تناقص الفاصل الطاقي كلما زاد التركيز و يفسر هذا بأنه كلما زاد التركيز زادت الشوارد و بالتالي زيادة الحركية و منه نقصان الفاصل الطاقي، و هذا يتطابق مع ما تم التوصل اليه في دراسات سابقة.

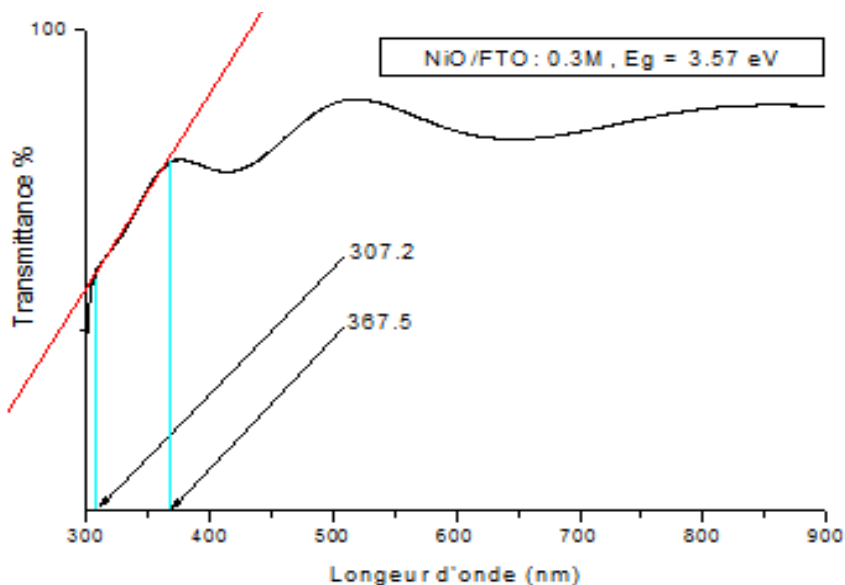
ب- حساب الفاصل الطاقى بالطريقة الجديدة :



الشكل (21-3) : النفاذية عند تركيز (0.1M) .



الشكل (22-3) : النفاذية عند تركيز (0.2M) .



الشكل (23-3) : النفاذية عند تركيز (0.3M) .

الجدول (2-3): يمثل قيم الفاصل الطاقي المحسوبة بالطريقة الجديدة عند التراكيز 0.3 M و 0.2 M و 0.1 M

$C(M)$	0.1	0.2	0.3
$E_g(eV)$	3.74	3.68	3.57

تمثل الأشكال (21-3) و (22-3) و (23-3) منحنيات تغيرات النفاذية عند تراكيز مختلفة حيث يتناقص الفاصل الطاقي بزيادة التركيز و يفسر هذا امتصاص الإلكترونات الحرة للفوتونات ذات الطاقة الأكبر أو تساوي طاقة الفاصل E_g لتنتقل من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، وفي ما يخص قيم الفاصل الطاقي المحسوبة بالطريقتين نلاحظ انها متقاربة، كما نلاحظ أن القيم المتحصل عليها بالطريقة الأخيرة كانت أقرب لنتائج بعض الباحثين منها من قيم طريقة Tauc.

5-3-5-3 طاقة اورباخ :

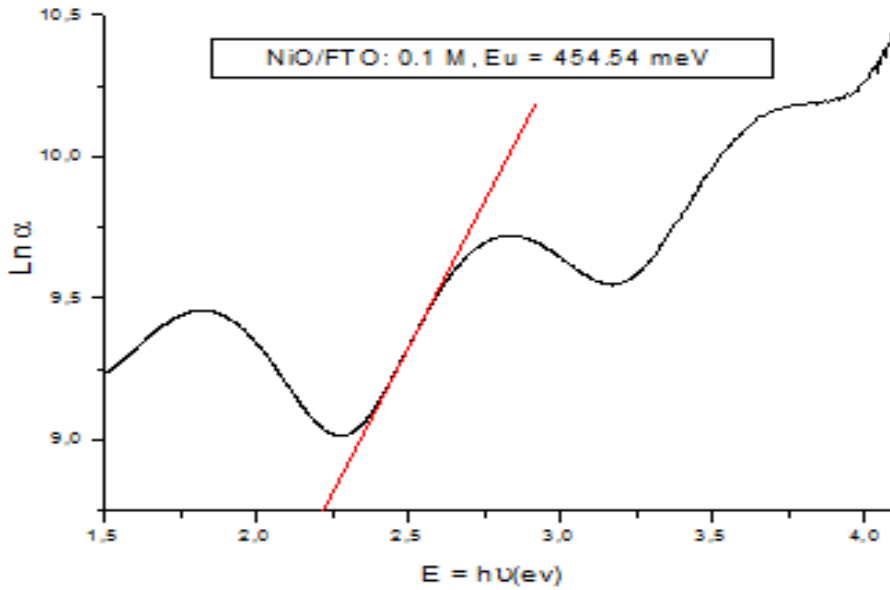
طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، تتعلق بطيف الإمتصاص وفق العلاقة :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot e^{\frac{hv}{Eu}} \quad (1-3)$$

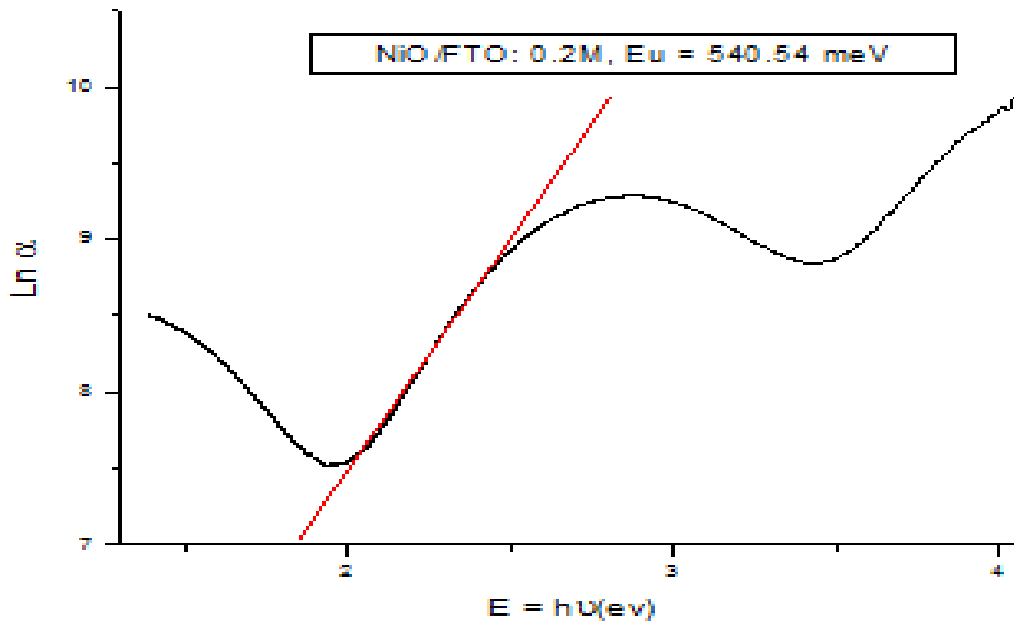
كما يمكن التعبير عن طاقة أورباخ Eu وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة :

$$Ln\alpha = Ln\alpha_0 + \frac{hv}{Eu} \quad (2-3)$$

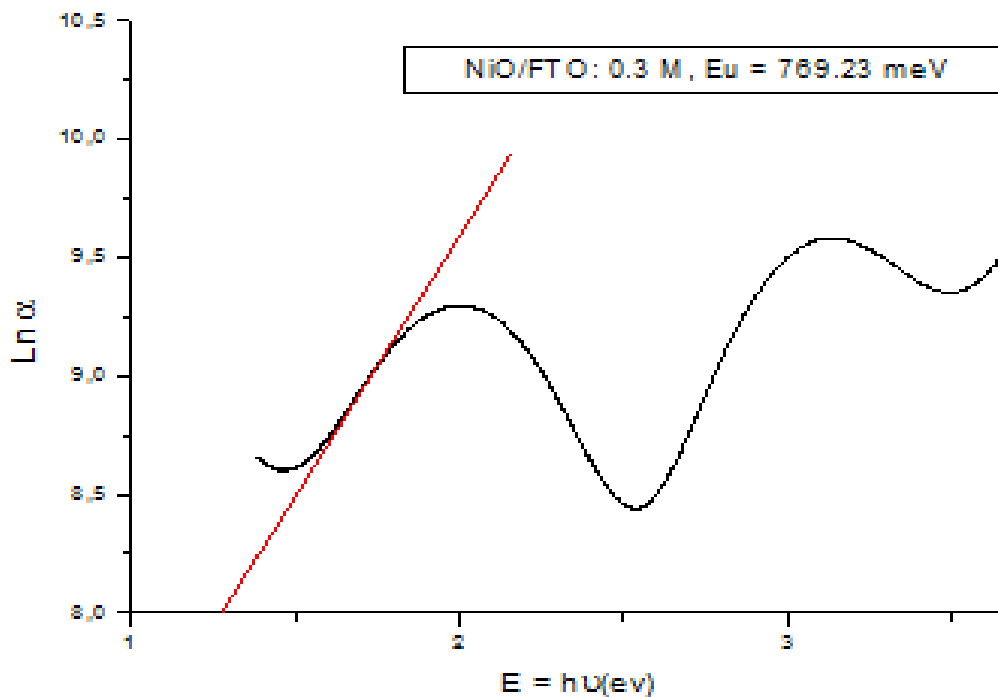
يمكن تحديد طاقة أورباخ Eu من رسم منحنى تغيرات $Ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون hv الموضحة في الاشكال (21-3)، (22-3) و (23-3) حيث مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ Eu .



الشكل (24-3) : يمثل تغيرات $Ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.1M)



الشكل (25-3) : يمثل تغيرات $Ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.2M)



الشكل (26-3) : يمثل تغيرات $Ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (0.3M).

الجدول (3-3): يمثل قيم طاقة أورباخ عند التراكيز $0.1 M$ ، $0.2 M$ و $0.3 M$

$C(M)$	0.1	0.2	0.3
$E_U(meV)$	454.54	540.54	769.23

تمثل الأشكال (24-3) ، (25-3) و (26-3) على التوالي منحنيات تغيرات طاقة أورباخ للتراكيز $0.1M$ ، $0.2M$ و $0.3M$ حيث نلاحظ أنه كلما زاد التركيز تزداد طاقة أورباخ و هذا ما يتماشى مع ما قمنا به أعلاه من تجارب حيث نلاحظ أن طاقة أورباخ تقريبا تساوي مقلوب طاقة الفاصل الطاقى كما تتوافق و أبحاث أخرى.

6-3 الخاتمة :

في هذا الفصل دراسة النتائج التجريبية المتحصل عليها لتحضير اغشية NiO/FTO حيث تم استخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري لتحضير هذه الطبقة، كما تم دراسة الخصائص الكهربائية و الضوئية للطبقة المحضرة و وجدنا أن قيم النفاذية تزداد في مجال الطيف المرئي بزيادة التركيز، كما شهد الفاصل الطاقى تغيرا واضحا بتغير التركيز و ذلك في الطريقتين كما وجدنا توافق واضح بين الطريقتين، وجدنا أيضا نقصان في قيمة المقاومة R_s كلما زادت قيمة التركيز.



الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

تعتبر تقنية الرش الكيميائي الحراري أحد أهم الطرق الفعالة لترسيب مختلف الأغشية و الطبقات الرقيقة، و لقد سعينا في مذكرتنا هذه لدراسة الخصائص البنيوية و الضوئية للطبقة NiO/FTO باستعمال ذات التقنية سألفة الذكر، في سبيل ذلك قمنا أولاً بعرض دراسة نظرية حول الأكاسيد الشفافة وخصائص أكسيد النيكل (البنيوية، الضوئية، الكهربائية)، كما تطرقنا إلى كيفية تحضير هذه الطبقات بتقنية الرش الكيميائي الحراري وتحديد خصائصها باستعمال كل من جهاز حيود الأشعة السينية DRX و أيضاً جهاز المجهر الإلكتروني الماسح MEB و كذلك جهاز النفاذية Transmittance، جهاز الامتصاص Absorbance.

تم تحضير أغشية هذه الطبقة بتركيز 0.1M, 0.2M, 0.3M على ركائز زجاجية حيث اعتمدنا على تقنية الرش الكيميائي الحراري، تحت درجة حرارة (480°C). حيث استعملنا محلول نترات النيكل Ni(NO₃)₂-6H₂O و ذلك بوضع كتلة m من نترات النيكل لحجم V= 10 ml من الماء النقي للحصول على محلول نترات النيكل ، ثم نقوم برش المحلول المحضر على الصفائح الزجاجية الموضوع عليها طبقة من FTO مسبقاً.

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية DRX ظهور قمم لأكسيد النيكل في التراكيز الثلاثة و في نفس المواضع المعتمدة لتجارب سابقة كما أظهرت نتائج تغيرات الفاصل الطاقى و كذلك تغيرات النفاذية للطبقة NiO/FTO تناقص هذين الأخيرين بزيادة التركيز في حين تزداد طاقة أوريباخ و الامتصاص كلما زاد التركيز، حيث لاحظنا تناقص الفاصل الطاقى من (3.96 eV) عند التركيز 0.1M الى (3.86eV) عند التركيز 0.3M و زيادة طاقة أوريباخ من (540.54) meV عند التركيز 0.1M الى (769.23) meV عند التركيز 0.3M.

كما تم معاينة اغشية NiO/FTO المتشكلة عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح MEB حيث أظهرت الصور ظهور عنصر أكسيد النيكل على شكل بقع سوداء كما أرجعنا عدم تجانس الرش في بعض الأماكن من الطبقة المشكلة إلى طريقة الرش.

في هذا العمل التجريبي و الذي تطرقنا فيه لتأثير تغير التراكيز المستعملة على مختلف خصائص أغشية لأكسيد النيكل و إستخلصنا أن العينة ذات التركيز 0.3 M كانت الأفضل في الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية و هذا ما يعطي آفاق مستقبلية لهذه العينة من نتائج جيدة أعطتها في جميع الخصائص و سيكون لها مستقبل واعد في مجالات الخلايا الشمسية و الكهروضوئية و ...

كما نأمل في المستقبل أن تكون لنا بصمة في أبحاث أخرى مع أغشية أخرى و خصائص أخرى كالتغير في درجة حرارة الركيزة، زمن الترسيب، إضافة عنصر للتطعيم، ...

الملخص:

في هذا العمل التجريبي، تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) النقي حيث تم ترسيبه على طبقة FTO المثبتة على ركائز زجاجية حيث اعتمدنا في الترسيب على تقنية الرش الكيميائي الحراري، تمت دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية للطبقة NiO/FTO حيث استعملنا تراكيز مختلفة 0.1-0.3M حيث بينت نتائج انعراج الأشعة السينية ظهور قمم أكسيد النيكل في التراكيز الثلاثة المستعملة و هذا ما تم تأكيده عن طريق المعاينة بالمجهر الإلكتروني الماسح MEB حيث ظهرت بقع سوداء على مستوى الاغشية تمثل عنصر أكسيد النيكل، كما سجلنا تناقصا في قيم النفاذية و الفاصل الطاقي و تزايدا في قيم طاقة اورباخ و الامتصاص و هذا مع تزايد التركيز و كانت قيم الفاصل الطاقي 3.96 eV عند التركيز 0.1M ثم تناقصت إلى 3.86 eV عند التركيز 0.3M ، أما المقاومة السطحية فقد شهدت تناقصا واضحا بزيادة التركيز.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، الانحلال الحراري بالرش، فجوة الطاقة، TCO ، FTO ، NiO.

Résumé:

Dans ce travail expérimental, des couches minces d'oxyde de nickel pur (NiO) ont été préparées, qui ont été déposées sur la couche de FTO et installée sur des substrats de verre, où nous avons dépendu de la technique Spray pyrolyse pour le dépôt, nous avons étudié les propriétés structurelles, optiques et électriques du (NiO/FTO) où nous avons utilisé différentes concentrations de 0,1-0,3M, où les résultats de diffraction des rayons X ont montré l'apparition de pics d'oxyde de nickel dans les trois concentrations utilisées, et cela a été confirmé par le microscope électronique à balayage MEB, où des taches noires sont apparues au niveau des membranes représentant l'élément oxyde de nickel, et nous avons également enregistré une diminution des valeurs de la transmittance, de l'énergie du gap, et une augmentation des valeurs d'énergie d'Urbach et d'absorption avec l'augmentation de la concentration. Les valeurs de l'énergie du gap étaient de $3,96 \text{ eV}$ à la concentration de $0,1 \text{ M}$ puis elle a diminué à $3,86 \text{ eV}$ à une concentration de $0,3 \text{ M}$. sachant que la résistance de surface a connu une nette diminution avec l'augmentation de la concentration.

Mots clés : couches minces, Spray pyrolyse, énergie du gap, TCO , FTO, NiO.