الجمهورية الجزائرية الديموقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة العربي التبسي-تبسة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم:علوم المادة

مذكرة ماستر
ميدان: علوم المادة
اختصاص: فيزياء
شعبة: فيزياء المواد

الموضوع:

تحضير أغشية رقيقة لأكسيد النيكل[NiO] بطريقة الرش مع الانحلال الكيميائي الحراري عند 370°م ودراسة تغير خصائصهاالضوئية بتغير بعد المرذاذ على العينة

مقدمة من طرف:
بوعكاز مفيدة بوعكاز رباب

امام لجنة المناقشة:

د.حفظ الله عبد القادر	استاذ محاضر أ	جامعة العربي التبسي-تبسة	رئيسا
د.بوخالفة راضية	استاذة محاضرة أ	جامعة العربي التبسي-تبسة	مقررا
د.فردي عبد الحميد	استاذ محاضر أ	جامعة العربي التبسي-تبسة	ممتحنا

تاريخ المناقشة:

2022/06/21

اهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون)

الاهي لا يطيب الليل إلا بشكرك و لا يطيب النهار إلا بطاعتك ...

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

"الله ﷻ "

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

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

قطافها بعد طول انتظار

والدي العزيز علي

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

بسمة الحياة و سر الوجود

الى من كان دعائها سر نجاحي و حنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب

امي حبيبتي خديجة

إلى من حبهم يجري في عروقي ويلهج بذكراهم فؤادي إلى إخوتي (هجيرة ،دلال ، كلتوم ، محمد لمين فؤاد، عاصم (رحمه الله)،عادل ومحمد الصالح وزوجة أخي منار والى بنات اخواتي روفيدة ،سلسبيل ،خديجة ،ميرال ،رحمه وكتكوت عصومة وفردوس)

إلى كل العائلة الكريمة من قريب و من بعيد.

إلى الذين أحببتهم و أحبوني إلى من عرفت كيف أحبهم و علموني ألّا أضيعهم صديقاتي العزيزات

وإلى كل زميلات الدراسة والعمل و الرفقة في السكن الجامعي

عذرا لمن نساه قلمي لكن لن ينساه قلبي.

بوعكاز مفيدة

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون) صدق الله العظيم

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة .. و نصح الأمة.. إلى نبي الرحمة ونور العالمين:

سيدنا محمد ﷺ

إلى من كلله الله بالهيبة والوقار، إلى من علمني العطاء بدون انتظار، إلى من أحمل أسمه بكل افتخار:

والدي العزيز

إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني، إلى بسمة الحياة وسر الوجود إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي: أمي الحبيبة

إلى الينبوع الذي لا يمل العطاء من الدعاء إلى من حاكت سعادتي بخيوط منسوجة من قلبها :

حماتي العزيزة

إلى من بهما أكبر وعليهما أعتمد، إلى الشمعتان اللتان تنيرا ظلمة حياتي إلى من عرفت معهما معنى الحياة:

شقيقتاي: بثينة و ليديا

إلى من حبهم يجري في عروقي ويلهج بذكراهم فؤادي إلى:

أخواي: عبد الرزاق و عبد الستار و الكتكوت الصغير عبد الرؤوف

إلى من شاءت الأقدار أن تجمعنا إلى من سميتك جنتي في حياتي إلى رفيقي و سندي في دربي:

زوجي العزيز:بدر الزمان

إلى من قاسمت معي عناء هذا العمل و كل سنوات جامعتي: صديقتي و عزيزتي مفيدة

إلى اللواتي اعتبرتهما روحي التي تتكلم معي وتوأم روحي اللتان أكمل حياتي بقربهما هبة الله إلي:

الكتكوت إياد و نبض قلبي جوري رعاهما الله

إلى من يعجز الكلام عن وصفهم لأنهم كانوا عائلتي الثانية إلى من عرفت كيف أجدهم وعلموني أن لا أضيعهم

أخوات زوجي: ربيعة ،نورة ، فتيحة ،نبيلة

إلى من كانت تغمرنا بالسعادة في أي وقت وأحبها الله ليترك مكانها فارغا و الحياة بعدها بلا طعم:

صديقتي الغالية والمرحومة إبتسام رحمها الله

إلى الأخوات اللواتي لم تلدهن أمي إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء إلى ينابيع الصدق الصافي إلى من معهم سعدت، وبرفقتهم في دروب الحياة الحلوة والحزينة سرت إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير:

زملائي في العمل بلا إستثناء

إلى كل من نسيه قلمي و لم ينسه قلبي

رباب

التشكر

❖ الشكر الأول لله عز وجل خالق الإنسان وواهب العق ل والبيان الذي يسر لنا سبل النجاح وأخرجنا من ظلمات الجهل إلى نور العلم ووفقنا لإنجاز هذا العمل المتواضع فله الحمد حتى يرضى وله الحمد بعد الرضا.

❖ نتقدم ببالغ الشكر والتقدير للأستاذة المشرفة بوخالفة راضية أستاذة محاضرة أ بقسم علوم المادة جامعة تبسة، لما قدمته لي من متابعة ونصح وتوجيه طيلة عملي هذا نسأل الله لها دوام الصحة والعافية وأن يحفظها في خدمة العلم.

❖ كما لا ننسى شكر الأستاذ خشبة مراد أستاذ محاضر أ بقسم علوم المادة جامعة تبسة، للمتابعة والتوجيه الدائمان لنا طيلة عملنا هذا نسأل الله له دوام الصحة والعافية و الشفاء العاجل.

❖ كما نتوجه بالشكر الجزيل إلى أساتذتنا الكرام لجنة المناقشة " حفظ الله عبد القادر و فردي عبد الحميد" أساتذة محاضرين أ بقسم علوم المادة بجامعة تبسة لقبولهم ترأس ومناقشة هذه المذكرة وإفادتنا بتصحيحاتهم وإثرائنا بتوجيهاتهم القيمة.

❖ كما نشكر كل من مد لنا يد العون والمساعدة من أساتذة وطلبة ومخبريين خاصة الأخ حمايدية حسان لما قدمه لنا من مساعدة في انجاز العمل ، وكل من ساهم من قريب أو بعيد في انجاز هذا العمل ولو بكلمة طيبة بعثت في انفسنا حسن العمل والمواصلة.

الفهرس

الفهرس

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

الفصل الاول مفاهيم عامة حول الاكاسيد الناقلة الشفافة

I-1-مقدمة..... 3
I-2 - لمحة تاريخية عن الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 3
I- 3-تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 3
I- 4-تصنيف المواد..... 4
I-5- خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 5
I-5-1- الخصائص الكهربائية..... 6
I-5-1-1-الناقلية الكهربائية..... 6
I-5-1-2-المقاومة السطحية..... 6
I-5-1-3-الحركية الكهربائية..... 7
I-5-1-4-ثابت العزل الكهربائي..... 8
I-5-2- الخصائص الضوئية..... 9
I-5-2-1-الإنعكاسية..... 10
I-5-2-2-النفاذية..... 10
I-5-2-3-الامتصاصية..... 10
I-5-2-4-معامل الامتصاص..... 11
I-5-2-5-معامل الخمود..... 11
I-5-2-6-فجوة الطاقة..... 12
I-5-3- معامل الجودة..... 12
I-6- الأكاسيد الناقلة الشفافة النقية..... 12
I-7- تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 13
I-8- أكسيد النيكل(NiO)..... 14
I-8- 1- تعريف معدن النيكل(Ni)..... 14
I-8-2- تعريف أكسيد النيكل(NiO)..... 15
I-8-3-الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO)..... 15
I-8-3-1-البنية البلورية لأكسيد النيكل(NiO) 15
I-8-3-2- الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل(NiO)..... 16
I-8-3-3- الخصائص الكهربائية..... 17
I-8-3-4-الخصائص الضوئية..... 17
I-8-3-5-الخصائص الكيميائية..... 17
I-9- تطبيقات أغشية أكسيد النيكل(NiO) 18
I-10- الخلاصة..... 18

الفصل الثاني طريقة تحضير العينات وتحليل خصائصها الضوئية

II-1-مقدمة..... 19
II-2-عموميات حول الأغشية الرقيقة و طرق الترسيب..... 19
II-2-1-مفهوم الأغشية الرقيقة..... 19
II-2-2-مبدأ ترسيب الاغشية الرقيقة..... 19
II-2-3- اليات نمو الأغشية الرقيقة..... 19
II-2-3-1-مرحلةالتنوية..... 20
II-2-3-2- مرحلة الالتحام..... 20
II-2-3-3- مرحلة النمو..... 21
II-2-4-طرق ترسيب الأغشية..... 22
II-2-4-1- طريقة الرش الكيميائي الحراري..... 22
II-2-4-1-1-مبدأ عمل طريق الرش الكيميائي الحراري..... 23
II-3- طريقة ترسيب الأغشية الرقيقة..... 23
II-3-1-ترسيب الأغشية بتقنية الرش الحراري الكيميائي..... 23
II-3-1-1-التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري..... 24
II-3-2- طريقة تحضير أغشية أكسيد النيكل(NiO) 25
II-3-2-1- تحديد الشروط التجريبية..... 25
II-3-2-2-إختيار ركيزة الترسيب..... 26
II-3-2-3-تنظيف الركيزة..... 26
II-3-2-4-تحضير المحلول..... 27
II-3-2-5-عملية الترسيب..... 28
II-3-3- الخصائص الضوئية..... 30
II-3-3-1- حساب سمك الطبقة الرقيقة..... 30
II-3-3-2-التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية..... 31
II-3-3-2-1- تحديد معامل الامتصاص..... 32
II-3-3-2-2- تحديد معامل الخمود..... 33
II-3-3-2-3- تحديد فجوة الطاقة..... 33
II-3-3-2-4- تحديد طاقة أورباخ..... 34
II-4- خلاصة..... 34

الفصل الثالث تحليل النتائج التجريبية

III-1- مقدمة..... 35
III-2-حساب سمك اغشية اكسيد النيكل في كل عينة..... 35
III-3-الخصائص الضوئية..... 36
III-3-1-النفاذية..... 36
III-3-2-فجوة الطاقة..... 38
III -3-3-طاقة أورباخ..... 40
III-3-4-معامل الخمود (K)..... 41
III-4- الخلاصة..... 42
الخاتمة العامة 43

الفهرس

المراجع **45**
Résumé..... **51**
Abstrac..... **52**
ملخص..... **53**

قائمة الجداول

قائمة الجداول

الجدول	العنوان	الصفحة
الفصل I		
1-I	الأكاسيد البسيطة والمركبة.	04
2-I	أهم أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة.	05
3-I	بعض من خصائص TCO.	05
4-I	الفاصل الطاقي لبعض الاكاسيد الناقلة الشفافة.	12
5-I	يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل.	14
6-I	يوضح بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل.	15
7-I	بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO)	17
8-I	بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO).	17
9-I	أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل (NiO).	18
الفصل III		
1-III	سمك طبقات أكسيد النيكل المترسبة.	35
2-III	جدول يلخص تغيرات قيمة النتائج التجريبية للنفاذية العظمى بدلالة البعد(d).	38
3-III	النتائج التجريبية لطاقة أورباخ بدلالة البعد(d) .	40

قائمة الأشكال

قائمة الأشكال

الشكل	العنوان	الصفحة
الفصل I		
1-I	يوضح موضع الحزم الثلاثة للطاقة في كل من الموصلات وأشباه الموصلات والعوازل.	04
2-I	بنية عصابة الطاقة (a) TCO غير مطعم (b) TCO مطعم.	08
3-I	تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكل من λ_{gab} و λ_p (التي تمثل امتصاص الفاصل الطافي و امتصاص بلازما الالكترونات الحرة).	09
4-I	تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة.	14
5-I	البنية البلورية لأكسيد النيكل.	16
6-I	بنية الفاصل الطافي لأكسيد النيكل (NiO).	16
الفصل II		
1-II	مخطط يوضح مرحلة توضع الذرات.	20
2-II	رسم يوضح مرحلة الالتحام.	21
3-II	يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة.	21
4-II	يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.	22
5-II	حالات الترسيب المختلفة إعتمادا على الحجم القطيرة المتكونة.	23
6-II	التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري.	24
7-II	جهاز الرش (المرذاذ).	25
8-II	الركيزة الزجاجية المستعملة.	26
9-II	مراحل تنظيف الركيزة.	27
10-II	خطوات تحضير محلول نترات النيكل.	28
11-II	مراحل ترسيب طبقات أكسيد النيكل.	29

12-II	طبقات أكسيد النيكل في نهاية الترسيب.	30
13-II	صورة لجهاز التحليل الطيفي UV-Visible المستخدم.	31
14-II	رسم تخطيطي لجهاز الطيفي ثنائي الحزمة.	32
15-II	منحنى تحديد فجوة الطاقة.	33
الفصل III		
1-III	تغيرات سمك غشاء NiO بدلالة البعد.	35
2-III	تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي.	36
3-III	توضيح كيفية ايجاد فجوة الطاقة لكل عينة (لكل بعد (d)).	39
4-III	تغيرات عرض فجوة الطاقة بدلالة بعد المرذاذ على الركيزة(d).	39
5-III	منحنى طاقة أورباخ و فجوة الطاقة بدلالة البعد.	41
6-III	منحنى تغير معامل الخمود لأغشية اكسيد النيكل بدلالة البعد (d).	42

قائمة الرموز

قائمة الرموز

E_g: الفاصل الطاقي

σ :الناقلية الكهربائية.

q : الشحنة الكهربائية.

μ :الحركية الكهربائية.

ρ : المقاومة الكهربائية.

R_s: المقاومة السطحية .

e: سمك غشاء NiO.

n:تركيز حاملات الشحنة.

R:الانعكاس.

A:الامتصاصية.

T: النفاذية.

α : معامل الامتصاص.

E_{00}: طاقة أورباخ.

E_F: طاقة مستوى فرمي.

E_C:طاقة حزمة النقل.

E_V: طاقة حزمة التكافؤ.

V_F: سرعة فرمي.

I_0:شدة الشعاع الساقط.

I_T:شدة الشعاع النافذ.

I_A:شدة الشعاع الممتص.

I_R: شدة الشعاع المنعكس.

$\lambda\nu$: طاقة الفتون

TCO:الاكاسيد الناقلة الشفافة .

قائمة الرموز

AFM:مجهر القوة الذرية.

BC: عصابة النقل.

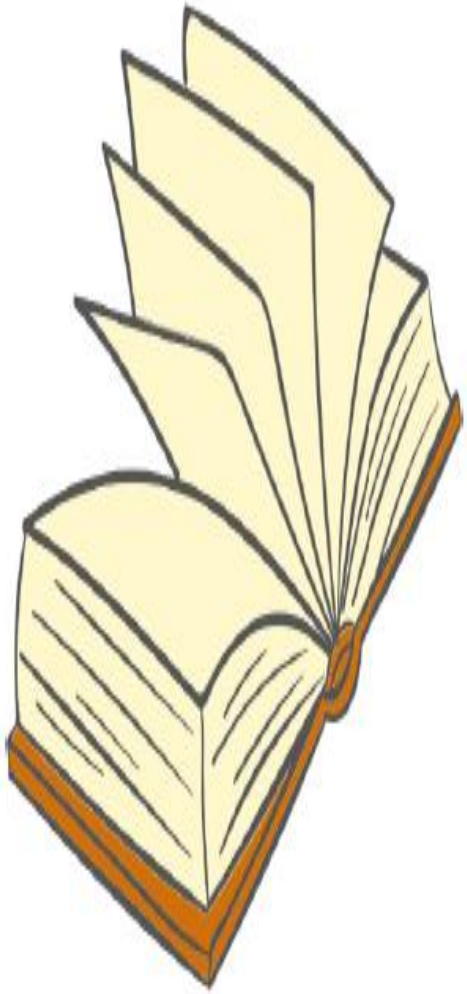
BV:عصابة التكافؤ.

PVD:الترسيب الفيزيائي للأبخرة.

CVD:الترسيب الكيميائي للأبخرة.

DRX: انعراج الأشعة السينية .

المقدمة العامة



المقدمة عامة

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

يعتبر أكسيد النيكل (NiO) من الاكاسيد الناقلة الشفافة وهو عبارة على شبه ناقل من النوع p بفجوة واسعة في النطاق من3.6v إلى4v، حيث يمتلك خصائص ضوئية وكهربائية ومغناطيسية فريدة من نوعها كما انه شفاف في المجال المرئي و ناقل كهربائي جيد، مما أهله أن يكون عنصرا فعالا في التكنولوجيا، و يتم استخدامه بشكل متكرر للنوافذ الذكية الموفرة للطاقة، والأفلام للأجهزة الكهروضوئية، والمحفز، وكاثود البطارية، ومسبارالغاز [3،2]. كما يمكن تحسين خصائصه الفيزيائية خاصة اذا ما تم خاصة اذا ماتم تحضيره على شكل غشاء رقيق او نانومتري. ويستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة التي لا يتعدى سمكها ميكرومترا واحدا، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء، وأصبح لكل طريقة خصوصياتها وامتيازاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله، ومن بين هذه الطرق طريقة الرش الكيميائي الحراري التي سيتم عرضها في هذا العمل و هذا من أجل تحضير طبقات رقيقة من أوكسيد النيكل [5،4]. وبما ان التكنولوجيا تستعمل المواد على شكل اغشية رقيقة التي تحتاج دوما الى ركيزة تستند عليها فإنها حساسة جدا لطريقة تحضيرها حيث تؤثر عدة عوامل على طبيعة وجودة الاغشية المحضرة مما ينوع مجال استعمالها فمن المستحيل ترسيب غشاء رقيق بنفس الخصائص الفيزيائية اذا ما تم تغيير ولو واحد من شروط تحضيره

ولقد اخترنا العمل في هذا المجال حيث اردنا معرفة مدى تأثر الخصائص الضوئية لنفس الاغشية الرقيقة والتي ستكون من اكسيد النيكل المحضرة بنفس الطريقة الكيميائية وهي طريقة الرش الكيميائي الحراري تحت نفس درجة حرارة وهي 470°م اذا ما غيرنا بعد فتحة المرذاذ على الركيزة المستعملة في عملية الترسيب.

و لتنظيم العمل للتوصل الى الهدف المرجو من هذه الدراسة سيتم تقسيم هذه المذكرة الى ثلاثة فصول:

ففي الفصل الاول سوف نتطرق إلى دراسة نظرية لأهم المعلومات التي ستساعدنا على فهم عملنا هذا مثل التطرق الى بعض المفاهيم العامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و أبرز ما تتميز به، مع

تسليط الضوء على أكسيد النيكل (NiO) لأنه هو محل دراستنا و من خلاله سنتعرف على خصائصه و تركيبه و مجالات استخدامه .

اما في الفصل الثاني سنتطرق إلى مفهوم الغشاء الرقيق ومبدأ ترسيبه و آلية نموه و سيتم التعرف من خلاله على أبرز الطرق لتحضيره بما في ذلك طريقة الرش الكيميائي الحراري التي سيتم إستخدامها في تحضير العينات التي سندرس خصائصها الضوئية، إضافة إلى عرض التركيب التجريبي لهذه التقنية والدراسة التجريبية لكيفية تحضير الغشية الرقيقة من أكسيد النيكل، ويليها سنتعرف على مبدأ عمل تقنية التحليل الطيفي للأشعة الفوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) التي سنستخدمها لتحديد بعض الخصائص الضوئية للعينات ومنها النفاذية، فجوة الطاقة، طاقة اورباخ و معامل الخمود دون ان ننسى التعرف على كيفية ايجاد سمك الاغشية المترسبة.

و سيكون الفصل الثالث كجزء لدراسة و تحليل النتائج التجريبية الخاصة بالخصائص الضوئية للعينات التي سنتحصل عليها ومعرفة ان كانت ستتغير تلك النتائج اذا ما غيرنا بعد فتحة المرذاذ على الركيزة المستعملة لكل عينة.

مفاهيم عامة حول الأحاديث الثقافية الشفاهية

I-1-مقدمة

إن الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة تعد احدى أهم أشباه الموصلات وذلك لتطبيقاتها الواسعة في مجال الخلايا الشمسية والمتحسسات (الكواشف) والالكترونات البصرية.....، حيث تمتاز هذه الأكاسيد بأنها تجمع خصلتين من أهم خصال الالكترونية وهي ارتفاع كل من ناقليتها الكهربائية ونفاذيتها البصرية (شفافيتها للضوء المرئي) مما أدى إلى زيادة اهتمام الباحثين بهذه المواد[6].

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

I-2- لمحة تاريخية عن الأكاسيد الناقلة الشفافة

بدأت دراسة المواد الشبه الناقلة في أوائل القرن التاسع عشر ومنها الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تعد من المواد الأساسية في صناعة الأغشية الرقيقة، حيث تتالت عدة بحوث واكتشافات في مجالها مع مرور الزمن و نذكر منها[7] :

- بدأت انطلاقتها سنة 1907 من قبل العالم (*bedler*) أين لاحظ أول ازدواج بين خاصيتي الناقلية الكهربائية والشفافية الضوئية على طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم CdO الذي تم تصنيعه [8].
- أول أكسيد موصل شفاف تم تسجيل براءة اختراع لاكتشافه في حالة غير مطعمة ومطعمة هو أكسيد القصدير SnO_2 ، هذا في عامي1931 و1942 على التوالي [9].
- معظم مواد TCO هي أشباه موصلات من النوع n ، تمت ملاحظة النوع p في NiO عام 1993بواسطة$H.Sato$ [10].
- في سنة 2011حضر الباحثان (*Bakry* and Mahmud) طبقات اكسيد النيكل المتبلورة وغير المتبلورة باستعمال طريقة التحلل الكيمائي الحراري، اذ رسبت هذه الأغشية على قواعد من الزجاج وعند درجات حرارة مختلفة تراوحت ما بين $(300-225)C°$ وقد تم فحص التركيب البلوري لهذه الطبقات باستعمال تقنية انعراج الأشعة السينية (DRX) ومجهر القوة الذرية (AFM)، فعند درجة حرارة $(225)C°$ كانت الطبقات عشوائية أما عند الدرجات الأعلى من $(275)C°$ فكانت الطبقة متجانسة وذات تركيب مكعب [11].

I -3- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة

يطلق على الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) اختصار (*Transparent* Conductrice Oxide) وهي عبارة عن أكاسيد معادن متكونة من ذرات معدن وذرات أكسجين ويرمز لها بالرمز M_XO_Y حيث M تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و O الرمز الكيميائي للأكسجين و Y ، X هما أعداد طبيعية [12]، الجدول(I-1) التالي يوضح بعض الأكاسيد.

أكاسيد بسيطة	NiO	CuO	ZnO
أكاسيد مركبة	Cnd_2SnO_4	$BaTiO_3$	$CdIn_2O_4$

الجدول (I -1): الأكاسيد البسيطة والمركبة [7].

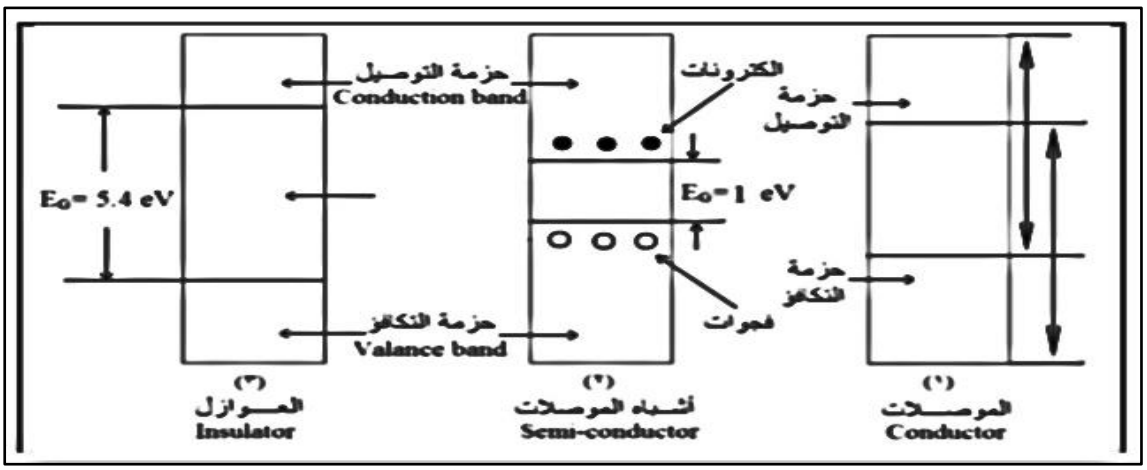
I-4- تصنيف المواد

تصنف المواد في الطبيعة بالاعتماد على مقدار فجوة الطاقة إلى ثلاث أنواع (الموصلات، العوازل، أشباه الموصلات).

❖ **الموصلات :** تكون حزمة التكافؤ متداخلة مع حزمة التوصيل وبالتالي لا توجد فجوة طاقة في المواد الموصلة يعني أن أي إلكترون التكافؤ سوف يكون حرا في الحركة(انظر الشكل I-1-1).

❖ **العوازل :** تكون حزمة التكافؤ مفصولة عن حزمة التوصيل بفجوة طاقية كبيرة تصل قيمتها حوالي 5ev وبالتالي فإن الإلكترونات في حزمة التكافؤ لا يمكنها الانتقال إلى حزمة التوصيل إلا عند اعطائها الطاقة الكافية المساوية لفجوة الطاقة (انظر الشكل I-1-3).

❖ **أشباه الموصلات:** لا يختلف مخطط الطاقة لأشباه الموصلات عن نظيره في العوازل إلا في سعة فجوة الطاقة التي تكون أقل بكثير من قيمة فجوة الطاقة في المواد العازلة، وتتميز هذه المواد بكونها عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق بحيث تكون حزمة التوصيل فارغة أي لا توجد طاقة كافية عند أي إلكترون لكي ينتقل إلى حزمة التوصيل، وتكون موصلة عند درجات الحرارة العالية من جهة أخرى عند درجة حرارة الغرفة (T=27C°) يكتسب عدد من الإلكترونات طاقة كافية لكي ينتقل إلى حزمة التوصيل، إلا أن التيار الناتج يكون صغيرا بحيث لا يمكن الاستفادة منه في معظم التطبيقات، و عند هذه الدرجة لا تكون المادة شبه الموصلة عازلا جيدا كما لا تكون موصلا جيدا و لهذا تدعى شبه موصل[13] (انظر الشكل I-1-2).



الشكل (I -1): يوضح موضع الحزم الثلاثة للطاقة في كل من الموصلات واشباه الموصلات والعوازل[14].

من بين المواد الشبه ناقلة توجد مجموعة مميزة لها فجوة واسعة تساوي أو تفوق $3ev$ وهي شفافة بصريا في المجال المرئي $(400nm\langle\lambda(nm)\langle800nm)$ بشفافية قد تفوق 80٪ ولها ناقلية كهربائية قريبة لناقلية المعدن ،تدعى بالأكاسيد الناقلة الشفافة مثل $(NiO\,،ZnO\,،SnO_2\,،.....)$ **[14]**، ولها نوعان كما يبينه الجدول (الجدول I-2).

- ❖ نوع n: يكون نصف ناقل من نوع n إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات.
- ❖ نوع p : يكون نصف ناقل من نوع p إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات.

TCO (نوع n)	TCO (نوع p)
SnO_2	NiO
Ta_2O_5	La_2O_3
In_2O_3	TeO_2
TiO_2	Ag_2O
ZnO	$BaTiO_3$
WO_3	PdO

الجدول (I -2):أهم أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة **[15]**.

I-5- خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة

تملك الأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخصائص (انظر الجدول (I-3))مما جعل لها تطبيقات واسعة في مجال أشباه النواقل و الأكاسيد، وجميع هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بنوع تقنية الترسيب المتبعة، فهي لا تتعلق بالتركيبة الكيميائية فقط **[16]**.

المتغيرات	المواد الناقلة الشفافة
الفاصل الطاقي	أكبر من $1.3ev\,(380nm)$.
الشفافية $(550nm)$	أكبرمن90٪نوع(n) وأكبر من 85٪نوع(p).
المقاومية	$10^{-4}\,\Omega\,cm$نوع(n)و $10^{-3}\,\Omega\,cm$نوع(p).
تركيز حاملات الشحنة	أكبر من$10^{20}cm^2$ (لكل من نوع n و p).
الحركية	أكبر من$40cm^2(vs)^{-1}$ (نوع n) وأكبر من$cm20^2(vs)^{-1}$ (نوع p).
المقاومة مربع	أقل من$10\,K\Omega/carre$(من أجل سمك20nm).

الجدول (I -3):بعض من خصائص TCO **[17]**.

I -1-5- الخصائص الكهربائية

منذ سنة 1970 بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة ، ومن هذه الخصائص نذكر: الناقلية الكهربائية، المقاومة السطحية ، الحركية الكهربائية، ثابت العزل الكهربائي وتصنف هذه الأكاسيد حسب خواصها الكهربائية على أنها أنصاف نواقل ذات فاصل طاقي كبير نسبيا[5].

I -1-1-5-الناقلية الكهربائية

في حالة أشباه النواقل يرمز للناقلية الكهربائية بالرمز $\boldsymbol{\sigma}$ وحدتها هي $(\Omega..Cm)^{-1}$ ويعبر عنها بالعلاقة (1-I)التالية [17]:

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

σ : الناقلية الكهربائية.

n: تركيز حاملات الشحنة وحدتها (Cm^{-3}).

q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون وحدتها (الكولوم C).

μ :الحركية الكهربائية وحدتها ($Cm^2.V^{-1}.S^{-1}$).

ρ :المقاومية هي مقلوب الناقلية ($\Omega..Cm$) وتعبر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها، مسببة تحويلات للطاقة الكهربائية إلى الحرارة أو ضوء أو أي أشكال أخرى للطاقة ، فالمواد التي لديها مقاومة منخفضة هي نواقل جيدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومية العالية عوازل جيدة[18].

I-1-5-2- المقاومة السطحية

تعتبر المقاومة السطحية R_S ميزة كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تستخدم على شكل طبقات رقيقة، وهي عبارة عن النسبة بين المقاومية و سمك الطبقة الرقيقة و تسمى أيضا بالمقاومة مربع حيث يعبر عنها بالوحدة(Ω).فالمقاومة تعبر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها ،وتكون المواد التي لديها مقاوميه منخفضة نواقل جيدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومية العالية عوازل جيدة، حيث يعبر عنها بالعلاقة (2-I)التالية [12،13].

$$R_S = \frac{\rho}{d} \quad \text{..... (2-I)}$$

ρ : المقاومية الكهربائية للمادة بـ (ΩCm).

d : سمك الطبقة بـ (nm).

كما تعرف ايضا بالعلاقة (3-I) [3]التالية:

$$R_S = c\left(\frac{v}{i}\right) \quad \text{.....(3-I)}$$

c :معامل التصحيح يساوي 4,532.

v :فرق الجهد.

i :شدة التيار.

I-5-1-3-الحركية الكهربائية

حركية حاملات الشحنة (إلكترونات- ثقوب) هي عامل مهم ومؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي حيث تعتمد أساسا على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، وفي الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم وبالتالي تنقص الناقلية معها وبالتالي تعتبر الزيادة في هذا العامل محسن للخصائص الكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف **[19]**.

و كما ذكرنا الحركية عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة و تعرف الحركية بالعلاقة (I-4)

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

q :الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

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

m^* :الكتلة الفعالة للإلكترون.

I :المسار المتوسط الحر بين تصادمين.

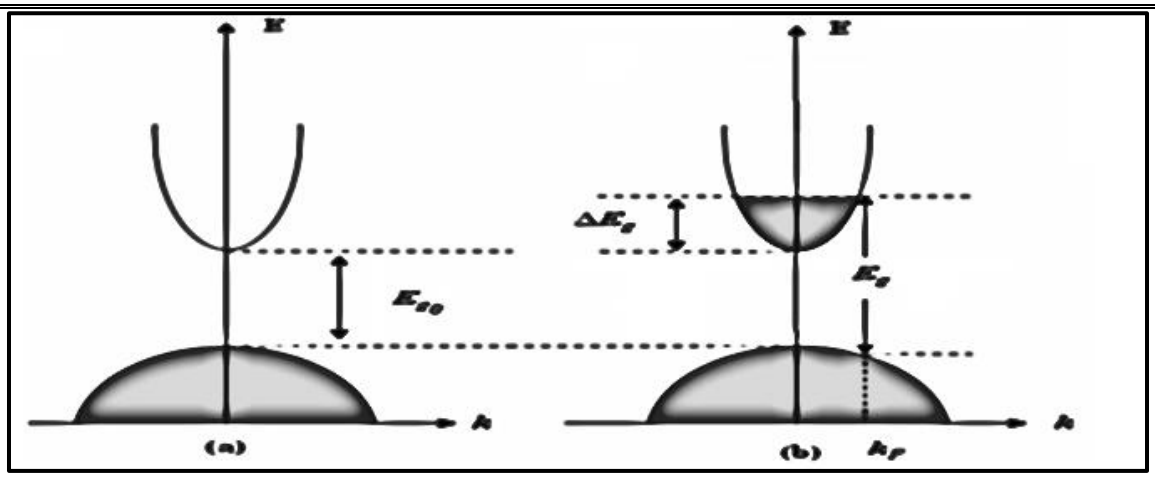
V_f : سرعة فرمي للإلكترون.

للحصول على مادة ناقلة يستوجب الوصول إلى تركيز معين لحوامل الشحنة يعرف بالتركيز الحرج يرمز له n_c تحت هذا التركيز يمكن اعتبار المادة عازلة أما فوقه تصنف كناقلة ويعطى n_c حسب معيار *Mott* الموضح في العلاقة التالية (I-5) **[20]**.

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

حيث: a_0^* :نصف قطر بور الفعال للمادة.

تتعلق الحاملات المشغولة الأكثر تزودا بالطاقة بتركيز الحوامل حيث يمكن أن تكون بنية عصابة أكاسيد التوصيل الشفافة *TCO* مقربة لبنية عصابة القطع المكافئ كما هو موضح في الشكل (I-2) أين تمثل الأجزاء الرمادية الحالات المشغولة، حينما يكون الحد الأقصى *BV* و الحد الأدنى *BC* متموقعين في نفس القيمة ($\Delta K = 0$) فشبه الناقل موصوف بشبه ناقل ذو فجوة مباشرة الشكل(II-2) **[11]**.



الشكل(I -2):بنية عصابة الطاقة (a) *TCO* غير مطعم (b) *TCO* مطعم[11].

I-5-1-4- ثابت العزل الكهربائي

يمثل ثابت العزل قابلية المادة على الاستقطاب، حيث تستجيب المادة لترددات مختلفة وبسلوك معقد (عدد تخيلي)، وعند الترددات البصرية الممثلة بالموجات الضوئية تكون الاستقطابية الإلكترونية هي السائدة فقط على بقية أنواع الاستقطاب الأخرى، وإن درجة الاستقطاب للمادة لا تعتمد على المجال الكهربائي فقط بل تعتمد أيضا على الخصائص الجزيئية للمادة التي تجعل منها مادة عازلة. وعادة يوصف التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط، و ما ينتج عنه من إستقطاب للشحنات بثابت العزل المعقد للوسط [7]، الذي يعبر عنه بالمعادلة (I-6):

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad \text{.....(6-I)}$$

ε **:**ثابت العزل المعقد.

ε_1 :الجزء الحقيقي ثابت العزل الكهربائي.

ε_2 :الجزء الخيالي ثابت العزل الكهربائي.

يمكن حساب ثابت العزل بواسطة حساب معامل الانكسار، ومن المعادلة (I-6) يمكن كتابة جزئي ثابت العزل بالعلاقتين (I-7) (I-8):

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{.....(7-I)}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad \text{.....(8-I)}$$

I-2-5- الخصائص الضوئية

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بسمة مميزة تتمثل في كونها تشكل نافذة تغطي كل المجال المرئي وتعرف الانتقالات الضوئية بالنسبة بين شدة الضوء الوارد و شدة الضوء التي تعبر المادة و تكون في المتوسط بين $(\lambda = 700nm - 400nm)$كما أن طيف الامتصاص يسمح باستخلاص كل من طيف النفاذية و الانعكاس [21]، و يوضح الشكل (I-3) طيف المواد الناقلة الشفافة.

الشكل (I -3): تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكل من λ_{gab} و λ_p (التي تمثل إمتصاص الفاصل الطاقي و إمتصاص بلازما الالكترونات الحرة) [20].

❖ المجال الطيفي $\lambda_{gab} \succ \lambda_p$: الذي يمثل نطاق الأشعة فوق البنفسجية تكون طاقة الفوتون أكبر من أو تساوي الفاصل الطاقي حيث تمتص الإلكترونات المتواجدة في عصابة التكافؤ هذه الطاقة لتنتقل إلى عصابة النقل.

❖ المجال الطيفي حيث $\lambda_{gab} \prec \lambda \prec \lambda_p$: يكون الأكسيد الناقل شفاف في جميع أنحاء هذا النطاق والذي يشمل أطوال الموجات المرئية و القريبة من تحت الحمراء حيث يعمل الأكسيد الناقل الشفاف في هذه الحالة كطبقة موصلة مضادة للإنعكاس.

❖ المجال الطيفي $\lambda \succ \lambda_p$: في هذا المجال الأكسيد الناقل الشفاف لم يعد منفذا للضوء، إضافة إلى ذلك في هذا المجال الاكاسيد تمتلك خاصية امتصاص قوية [22].

تتمثل الخصائص الضوئية في ثلاث ظواهر أساسية نتيجة تفاعلها مع الضوء، وهي الانعكاس R ، الإمتصاصية A ،وكذا النفاذية T.من خلال هذه الظواهر يمكن استنتاج معاملات أخرى مثل معامل الامتصاص a ،معامل الخمود k ،ومعامل الجودة...الخ[23].

I-5-2-1-الانعكاسية

تعرف الانعكاسية على أنها النسبة بين شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى سطح المادة وشدة الضوء الوارد عليها ، و يعبر عنها بالعلاقة(I-9) التالية **[24]**:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad \text{.....(9-I)}$$

R :الانعكاسية و يعبر عنها بالنسبة المئوية(٪).

I_R :شدة الشعاع المنعكس وحدتها(A).

أما بالنسبة للشعاع الذي يسقط عموديا على مستوى سطح المادة فان الانعكاسية تعطى بالعلاقة (10-I):

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{.....(10-I)}$$

n :معامل الانكسار.

k :معامل الخمود.

أما في حالة معامل الخمود يساوي الصفر $(\Delta k = 0)$ تصبح العلاقة (I-11)كما يلي:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad \text{.....(11-I)}$$

I-5-2-2-النفاذية

النفاذية هي النسبة بين شدة الضوء النافذ و شدة الضوء الساقط و يرمز للنفاذية بالرمز T .وتعطي بالعلاقة(I-12) التالية **[13]** :

$$T = \frac{I_T}{I_0}.100\% \quad \text{.....(12-I)}$$

I_T :شدة الشعاع النافذ وحدتها (A).

T : النافذية ب(٪).

النفاذية تعتمد على عوامل عدة منها سمك الشريحة و درجة الحرارة والتطعيم.

I-5-2-3-الامتصاصية

تعرف بأنها عبارة عن النسبة بين شدة الشعاع الضوئي I_A الممتص من طرف المادة وشدة الشعاع الضوئي الوارد I_0 عليها وتعطي بالعلاقة(I-13) التالية**[25]**:

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad \text{.....(13-I)}$$

$$A = A.100\%$$

I_A :شدة الاشعاع الممتص وحدتها(A).

A :الامتصاص ويعبر عنه (٪).

وبما ان التدفق الكلي محفوظ يمكن ان نكتب العلاقة:

$$I_T + I_R + I_A = I_0 \quad \text{.....(14-I)}$$

$$A + T + R = 1 \quad \text{.....(15-I)}$$

إن الامتصاصية تعتمد على عدة عوامل منها[5]:

- ❖ نوع وطبيعة التركيب الكيميائي والبلوري للغشاء.
- ❖ سمك الغشاء المحضر.
- ❖ نوع ونسبة الاشابة التي تتواجد في البنية التركيبية للغشاء.

I-5-2-4- معامل الامتصاص

يعرف معامل الامتصاص a بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الاشعاع بالنسبة لوحدة المسافة بإتجاه إنتشار الموجة داخل الوسط ، يعتمد معامل الامتصاص على الطاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص الشبه موصل (فجوة الطاقة) ونوع الإنتقلات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة [26].

إن قانون$(Beer-Lambert)$يسمح بالربط بين التدفق النافذ وسمك الغشاء(d) في شكل معامل الامتصاصية والذي توضحه المعادلة(16-I) [21]:

$$T = (1-R)e^{-\alpha d} \quad \text{.....(16-I)}$$

T :نفاذية أغشية (TCO).

R :إنعكاسية أغشية (TCO).

α :معامل إمتصاص الأغشية.

I-5-2-5- معامل الخمود

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة من طرف المادة أي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية، بمعنى فقدان الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة والمادة وغيرها من العوامل التي تسبب فقدان في طاقة الموجة، يمكننا حساب معامل الخمود بالعلاقة (17-I)[23]التالية:

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad \text{.....(17-I)}$$

K:معامل الخمود.

λ :الطول الموجي للأشعة الساقطة.

I-5-2-6-فجوة الطاقة

تعرف فجوة الطاقة بانها الطاقة اللازمة لإثارة الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل، وتسمى ايضا بعصابة الطاقة الممنوعة لأنها خالية من المستويات الطاقوية وتعتمد نوع المادة على عرضها حيث تكون عريضة جدا للعوازل وضيقة للنواقل و متوسطة القيمة لأشباه النواقل وتعد من اهم الثوابت الضوئية لهذه الاخيرة حيث تعطي معلومات حول قيمة شفافيتها وامتصاصيتها. وتتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفجوة طاقة عريضة تتغير من (4.6ev-3.01ev) ، يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها: نوع مركبات المحلول، طريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب [13] ، يمثل الجدول (I -4) قيم الفاصل الطاقي لبعض الاكاسيد الناقلة الشفافة.

الاكاسيد الناقلة الشفافة	فجوة الطاقة (Eg)
NiO	(4-3.6)ev
TiO_2	(3.2-3)ev
ZnO	(3.3-3.2)ev
SnO_2	(4.3-3.6)ev

الجدول(I -4):الفاصل الطاقي لبعض الاكاسيد الناقلة الشفافة[7].

I-5-3- معامل الجودة

إقترح العالم (*G.Haacke*)عام1976 هذا المعامل الذي يربط بين الخصائص الضوئية والكهربائيـــة، ويعرف هذا المعامل أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة في المجال المرئي $(800nm-400nm)$ على المقاومة السطحية [24]، ذلك حسب العلاقة(I-18) التالية:

$$I_{TC}=\frac{T_m}{R_S} \quad \text{.....(18-I)}$$

T_m: النفاذية الضوئية.

R_S: المقاومة السطحية.

I-6-الاكاسيد الناقلة الشفافة النقية

إن أشباه النواقل النقية و الخالية من الشوائب تدعى أشباه النواقل الذاتية ، و فيها تكون عصابة التكافؤ مملؤة كليا بالإلكترونات، في حين تكون عصابة النقل فارغة كليا من الإلكترونات ، عند درجة حرارة الصفر المطلق، ولهذا تعد المواد الشبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة [15] ، أما عند إرتفاع درجة حرارة شبه الناقل تكتسب بعض إلكترونات التكافؤ طاقة حركية كافية تسمح لها بكسر رابطتها فتتحرر و تترك في مكانها ما يسمى بالثقب، في هذه الحالة يصبح لدى شبه الناقل ناقلية كهربائية صغيرة

جدا، لذلك أجريت العديد من التجارب لتحسين ناقلية شبه الناقل وذلك برفع درجة حرارته أو تطعيمه، حيث يزداد عدد حاملات الشحنة ففي حالة التطعيم مثلا بذرات مانحة أو آخذة نحصل على ناقلية من نوع n أوp على الترتيب [27].

يقع مستوى فرمي لهذا النوع من أنصاف النواقل في منتصف فجوة الطاقة الممنوعة عند درجة حرارة الصفر المطلق كما هو موضح في المعادلة (I-19)التالية :

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} \quad \text{.....(19-I)}$$

E_F :طاقة مستوى فرمي.

E_C :طاقة حزمة النقل.

E_V :طاقة حزمة التكافؤ.

I-7- تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة

تستعمل على نطاق واسع العديد من التطبيقات كما هو موضح في الشكل (I-4) والتي تسعى الى مزج بين الشفافية البصرية مع التوصيل الكهربائي للأكاسيد الناقلة الشفافة نذكر منها[28]:

- ❖ الشاشات المسطحة.
- ❖ تجويف الليزر.
- ❖ المرايا و الكهروضوئية الكهربائية.
- ❖ الحماية الكهرومغناطيسية.
- ❖ جهاز استشعار الغاز.
- ❖ النوافذ العاكسة للحرارة (المباني والأفران).
- ❖ شاشة التحكم باللمس.
- ❖ ديود عضوي.
- ❖ الخلايا الشمسية كالاتصال الأمامي الذي يجب من خلاله أن يمر الضوء للدخول في الخلية الشمسية.

الشكل (I -4):تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة[27].

I-8-أكسيد النيكل (NiO)

I-8-1- تعريف معدن النيكل (Ni)

النيكل عنصر كيميائي له الرمز (Ni) والعدد الذري 28 في الجدول الدوري للعناصر كتلته المولية 58.6934 g/mol، وهو فلز أبيض فضي بمظهر ذهبي خفيف، وهو أحد المواد الأربعة المغناطيسية في الشروط النظامية(درجة الحرارة الغرفة والضغوط الخارجية)، فلز النيكل قاسي و غير قابل للذوبان في الماء [28]، ولقد وضعنا في الجدول (I-5) بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لهذا المعدن.

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

الجدول (I-5) : يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل [28].

I-8-2- تعريف أكسيد النيكل (NiO)

أكسيد النيكل هو مادة صلبة شبه ناقلة معروفة بإسم Bunsénite [29]، 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 [30] ، يتميز بتكلفة تحضير منخفضة و بمتانة جيدة [31] ، ويوضح الجدول (I-6) بعض الخصائص العامة لهذا الاخير[32].

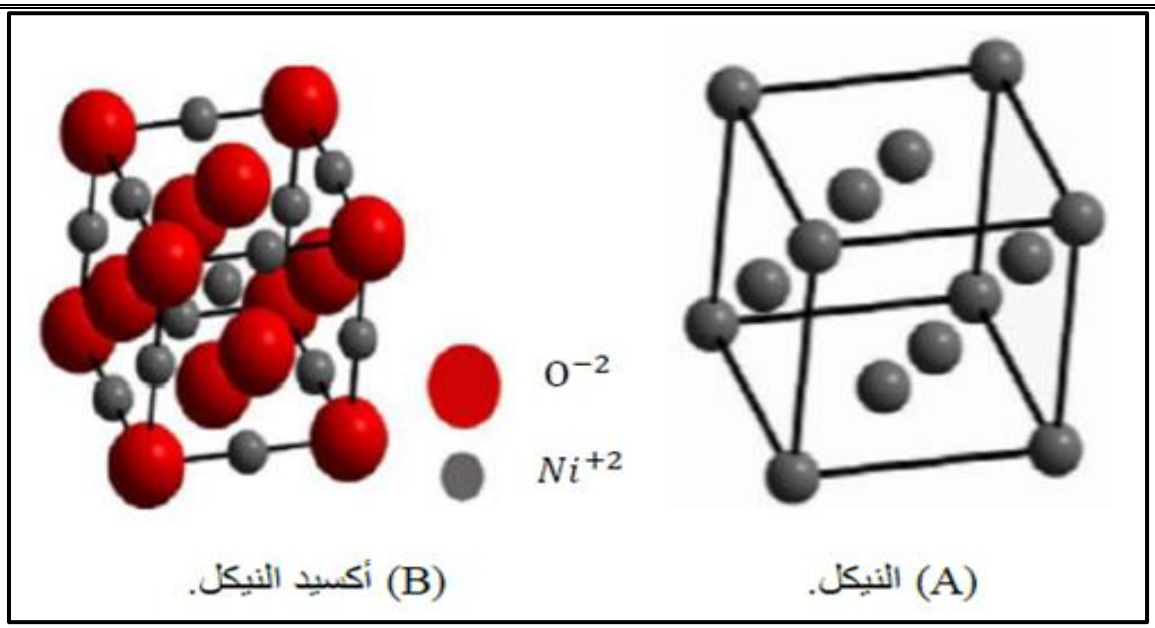
متوسط العدد الذري	18
متوسط الكتلة الذرية	28.35 g
الكتلة الحجمية	6.72 g/cm^3
درجة حرارة الانصهار	2363 K
أنتالبي التشكيل في 298 K	-240 Kj/mol a atome

الجدول(I-6) : يوضح بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل[32].

I-8-3-الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO)

I-8-3-1- البنية البلورية لأكسيد النيكل (NiO)

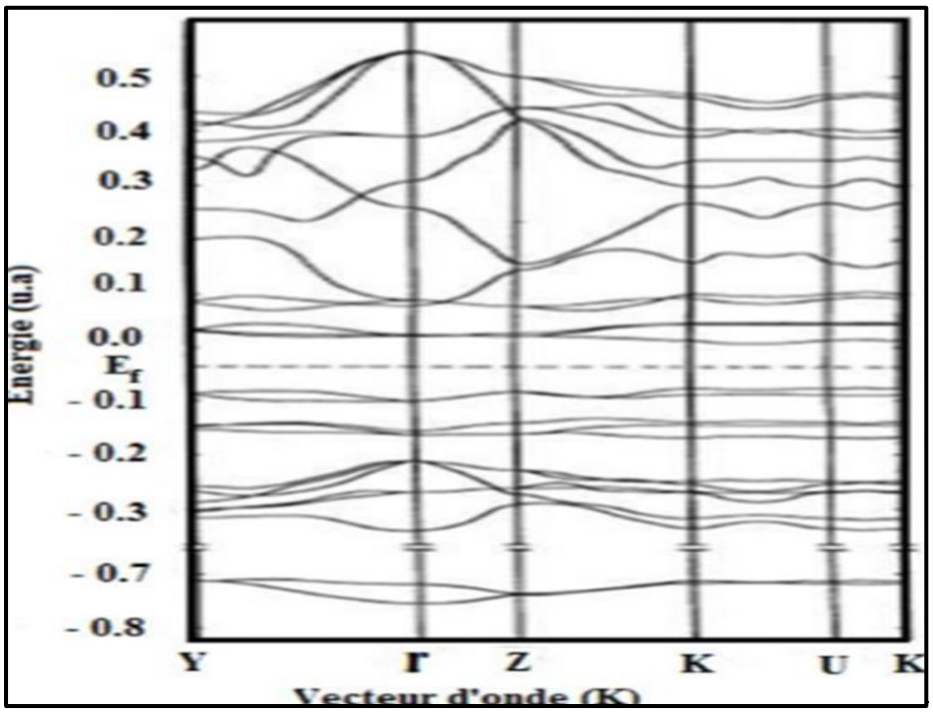
أكسيد النيكل هو مركب كيميائي صيغته (NiO)، ذو تركيب بلوري مكعب (CFC) متمركز الأوجه وهو يشابه تركيب كلوريد الصوديوم $(NaCl)$ [33]، يكون تكافؤ النيكل (N^{+2}) والأكسجين (O^{-2})، تحتل هذه الأيونات المواقع ثمانية الأوجه كما هو موضح في الشكل(I-5). حيث تحتل ذرة الأكسجين الموقع (0 0 0) أما ذرة النيكل فتحتل الموقع(0.5 0 0) والمستوي (100) هو مستوي مشترك يتألف من (50%) Ni و(50%) من O ، أما المستوي (111) فهو بالتناوب، والوجه (111) قطبي وبالتالي فهو غير مستقر عكس الوجه(100) الذي يعتبر غير قطبي إذن فهو مستقر، قيمة نصف القطر الأيوني للنيكل والأكسجين[31] هي:$R(Ni^{2+}) = 0.72A°$،$R(O^{2-}) = 1.40A°$.



الشكل(I-5): البنية البلورية لأكسيد النيكل[32].

I-8-3-2- الفاصل الطاقي لاكسيد النيكل (NiO)

تمتلك أغشية أكسيد النيكل فاصل طاقي مباشر يتراوح ما بين $(3.6-4.0\ eV)$ [34،30] ، يختلف هذا الفاصل بإختلاف طرق الترسيب المستعملة، ويوضح الشكل (I-6) رسم تخطيطي للفاصل الطاقي:



الشكل (I -6) :بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل(NiO)[35].

I-8-3-3-الخصائص الكهربائية

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[36]، مع مقاومة جيدة تتجاوز (10^6) ويعد أحد المواد الإلكترونية المهمة بعد أكسيد التنغستن، ووضع الجدول(I-7) ليوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل[31]:

الناقلية σ	**اقل من** $10(\Omega cm)^{-1}$
الحركية μ	**1–0.1 ($cm^2/V.S$)**
الفاصل الطاقي E_g	**4–3.6 (eV)**
تركيز حاملات الشحنة N	$10^{18}-10^{19}(cm^{-3})$
ثابت العزل الكهربائي ε	**11.9**

الجدول (I -7): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل (NiO) [36].

I-8-4-3-الخصائص الضوئية

يعتبر أكسيد النيكل من أشباه الموصلات الشفافة في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة [34]، يعد من أهم الأكاسيد الشفافة المستخدمة في مجال التطبيقات البصرية لما يمتلكه من خصائص ضوئية؛ مثل ما يبينه الجدول $(I-8)$.

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

الجدول (I-8) : بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل (NiO) [34] .

I-8-5-3- الخصائص الكيميائية

يعد أكسيد النيكل من الأكاسيد المستقرة كيميائيا، والجدول $(I-9)$ يوضح أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل[30،31].

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

الجدول (I-9) : أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل (NiO) **[31،30]**.

I-9-تطبيقات أغشية أكسيد النيكل(NiO)

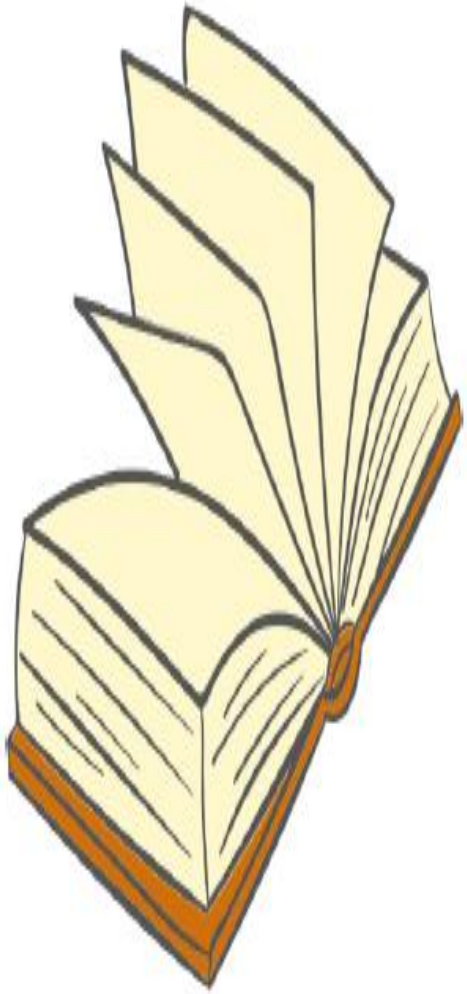
تمتلك أغشية أكسيد النيكل العديد من المزايا مقارنة بأغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة الأخرى في مجال الاستخدامات التجارية .تتمثل هذه المزايا في خصائصها الكهربائية والضوئية والفيزيائية والكيميائية ومن تطبيقاتها نذكر : **[37-36- 30]**.

- ❖ تستخدم في صناعة الثرمستورات.
- ❖ تدخل في صناعة الأقطاب الكهربائية للأجهزة البصرية الالكترونية.
- ❖ يستخدم ايضا في بطارية نيكل الحديد والمعروفة ببطارية أديسون وقد تم في الآونة الأخيرة إستخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن.
- ❖ كما يستعمل أكسيد النيكل في النوافذ الذكية و في مرايا السيارات الخلفية وفي أجهزة العرض المتحركة ذات الدقة العالية كورقة إلكترونية.
- ❖ يستعمل أكسيد النيكل الثنائي في أجهزة التلوين الكهربائي ومتحسسات للغاز في المحفزات.

I-10- الخلاصة

في هذا الفصل قمنا بدراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وأهم خصائصها الكهربائية والضوئية وكذلك أهم تطبيقاتها، ضف إلى ذلك التعرف على أكسيد النيكل من حيث خصائصه الكيميائية والفيزيائية وتطبيقاته الواسعة .

طريقة تحضير العينات وتحليل خصائصها الضوئية



II-1-مقدمة

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات والتي أعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية[38]، هذا الذي جعلها محط اهتمام كبير من طرف الباحثين مما دفع إلى استحداث طرق مختلفة لتحضير هذه الطبقات، تختلف هذه التقنيات اختلافا جوهريا يرجع إلى تنوع مجالات استخدامها [40،39]. وبما ان عينات NiO التي درسناها تدخل ضمن مجال الاغشية الرقيقة، وجب علينا اولا ان نتعرف في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة، و مبدأ ترسيبها وكذلك آلية تشكيلها ، ومن ثم التركيز على كيفية تحضير هذه العينات وكيفية دراسة خصائصها الضوئية، و يتحقق كل هذا بدراسة التقنيات المستعملة في ذلك.

II-2-عموميات حول الأغشية الرقيقة وطرق الترسيب

II-2-1- مفهوم الأغشية الرقيقة

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها المايكرومتر الواحد أو عدة النانومترات, ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة تعرف باسم الركيزة مثل الزجاج أو السيلكون أو بعض الأملاح بحسب طبيعة الدراسة[41]، وتتميز الاغشية الرقيقة بمساحة سطحية كبيرة وان خواصها الفيزيائية والكيمائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها الحجمية، فضلا عن ذلك إمكانية تغير خصائصها البصرية والكهربائية اعتمادا على طرق تحضيرها وظروفها [42].

II-2-2-مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة

لأجل ترسيب طبقة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر المادة المكونة للطبقة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة .و بمجرد أن تصل الجسيمات لسطح الركيزة فان جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى فاندرفالس، أو تتفاعل معها كيمائيا. و يمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات جزيئات أو أيونات و قد تكون وسيلة نقل المواد إلى الركيزة إما سائلة ،غازية أو عبر الفراغ، وتجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة, حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة[43].

II-2-3-اليات نمو الأغشية الرقيقة

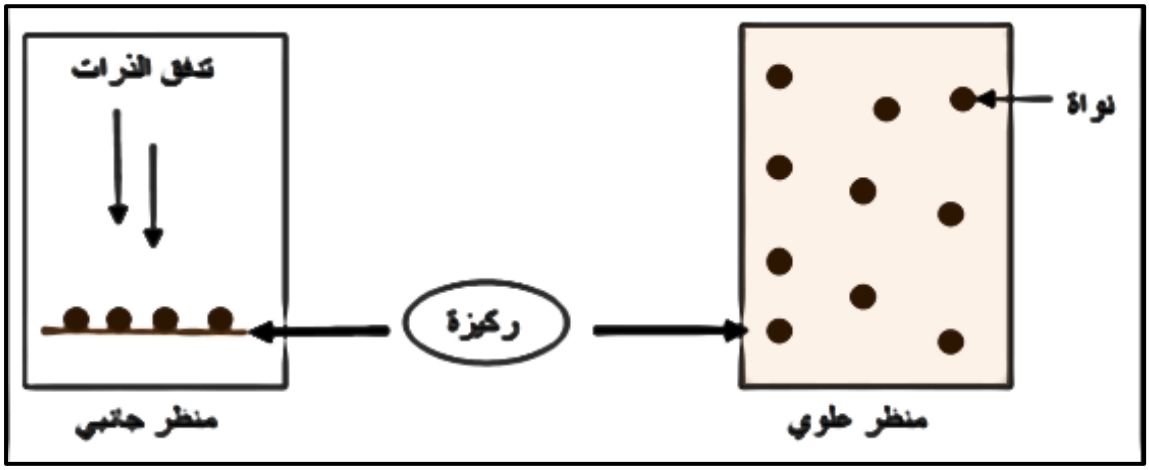
تعد البنية المجهرية للأغشية الرقيقة حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الغشاء الرقيق بحيث تخضع مجمل اليات نمو الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي:

1. إنتاج الأيونات، الجزيئيات و الذرات المناسبة.
2. نقل هذه الأيونات، الجزيئات و الذرات إلى الركيزة.

3. يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة. و هذا غالبا ما يحدث في المرحلة الأخيرة من المراحل الثلاث الآتية:[44].

II-2-3-1-مرحلة التنوية

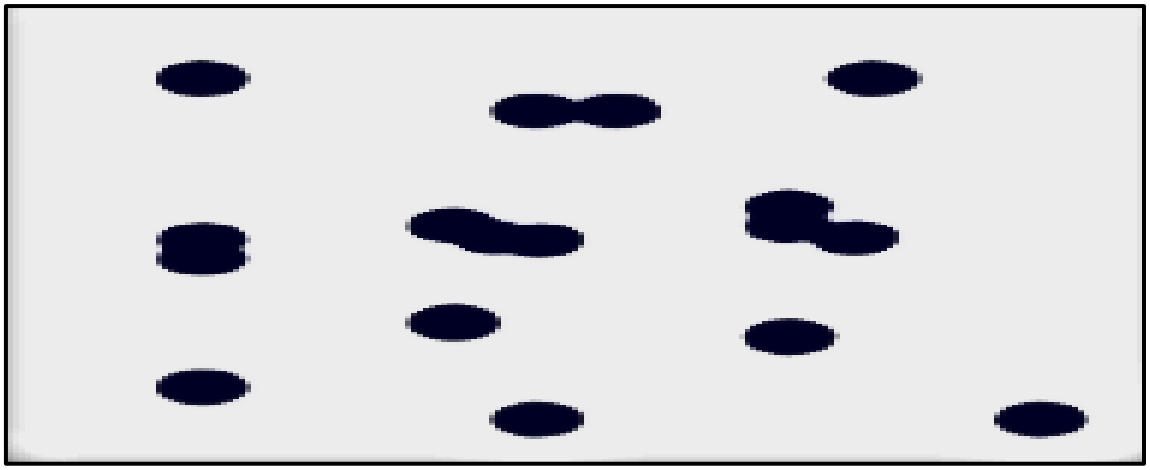
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة و تتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة. تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضا بالأنوية المنشأة[45].كما هو موضح في الشكل(II-1):



الشكل (II-1):مخطط يوضح مرحلة توضع الذرات [45].

II-2-3-2- مرحلة الالتحام

هي الخطوة الثانية لعملية تشكل الطبقة الرقيقة حيث توافق نمو جزر مستقرة وذلك عن طريق زيادة حجم النوى المشكلة في المرحلة السابقة وإلتحامها ببعضها البعض. يمكن تسريع الإلتحام عن طريق زيادة حركة المواد المكثفة على السطح (مثال: زيادة درجة حرارة الركيزة).عند وصول هذه الجزر إلى كثافة معينة تلتصق بعضها ببعض لزيادة تغطية الركيزة [46] ،كما هو موضح في الشكل (II-2).



الشكل (II-2):رسم يوضح مرحلة الالتحام[46].

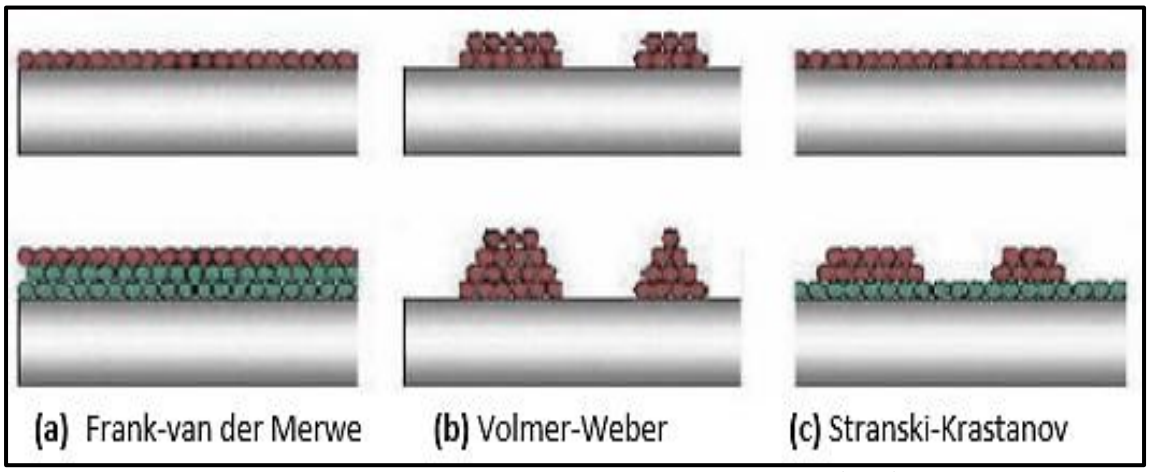
II-2-3-3- مرحلة النمو

تعد مرحلة النمو المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الطبقة الرقيقة كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات)[47]، و لقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث انماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي:

❖ **نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) :**يتم فيه ترسيب الذرات طبقة على طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط (Frank- van der Merwe) [48]مثل ما هو موضح في الشكل (II-3-a).

❖ **نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D):** وفيه تنمو الطبقات الرقيقة عموديا على سطح الركيزة على شكل مجموعات ويسمي نمط (Volmer-Webr) [48] مثل ما هو موضح في الشكل (II-3-b).

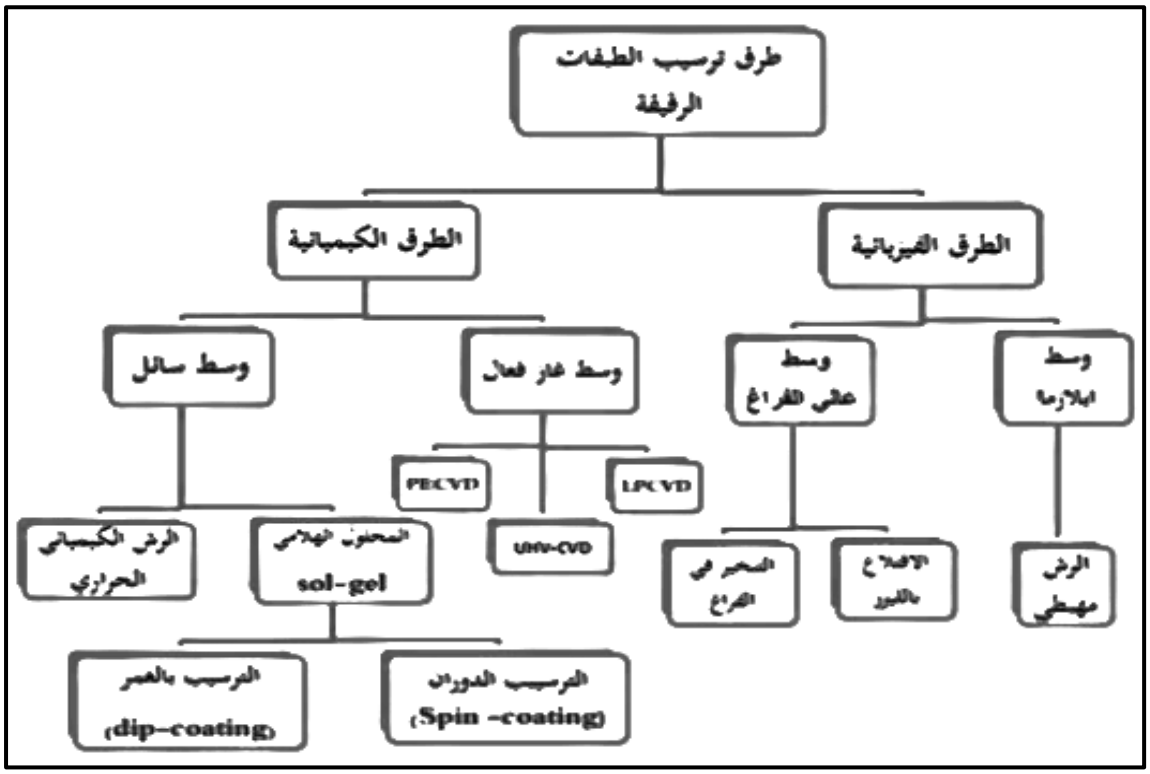
❖ **نمط المختلط ويسمي عادة نمط (Stanski-krastanov) :** وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين كما هو موضح في الشكل (II-3) [48] مثل ما هو موضح في الشكل(II-3-C) .



الشكل (II-3):يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة [48].

II-4-2-طرق ترسيب الاغشية

يتم ترسيب الاكاسيد الناقلة الشفافة على شكل اغشية رقيقة بعدة طرق ،بحيث يصنف هذه الطرق الى صنفين : طرق فيزيائية وطرق كيميائية ،حيث تشمل الطرق الفيزيائية الترسيب البخار الفيزيائي (PVD)،والاقتلاع بالليزر، التبخر الحراري ،والرش المهبطي. اما الطرق الكيميائية تتمثل في ترسب البخار الكيميائي (CVD) والرش الحراري ،المحلول الهلامي، كما يوضحه الشكل (II-4) التالي :



الشكل (II-4):يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة [49].

II-4-2-1- طريقة الرش الكيميائي الحراري

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي و تعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية وقد تطورت في الستينيات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة إلى تقنية اقل كلفة لتحضير العينات ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية ، ولقد كان أول من إستخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger_ Hotle) عام (1959) إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألدنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا[48]. تملك هذه الطريقة ايجابيات نذكر منها:

- اقتصادية نظرا لقلة تكاليف الأجهزة المستخدمة في تحضير الأغشية حيث لا تحتاج إلى أجهزة معقدة مثل أنظمة التفريغ التي تستخدم في طريقتي الترذيذ و التبخير.

❖ إمكانية تحضير أغشية رقيقة للمركبات ذات درجات انصهار عالية التي يصعب تحضيرها بالطرائق الأخرى و ملائمة لتحضير أكاسيد وكبريتات هذه المواد.

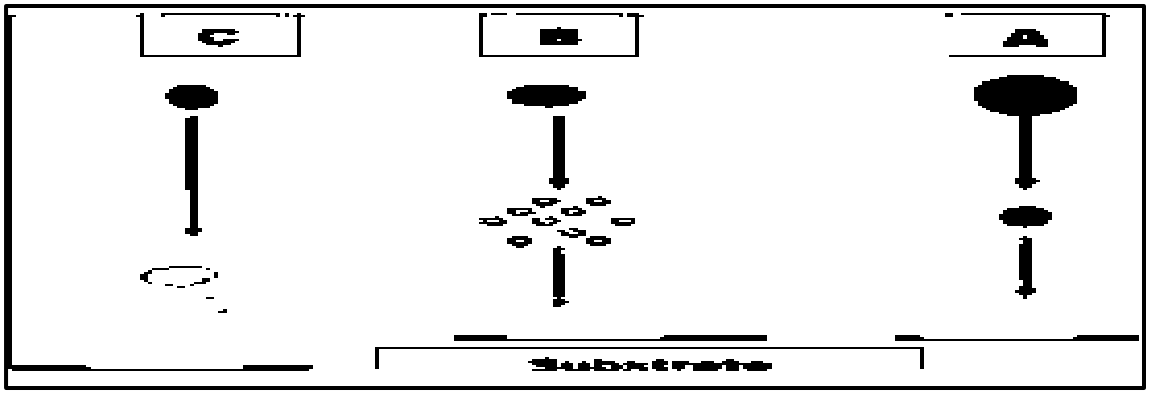
❖ يمكن تحضير أغشية رقيقة بمساحات أكبر مما توفرها الطرق الأخرى.

❖ يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة مثل (ZnS PbS).

❖ الأغشية المحضرة بهذه الطريقة لها استقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن[50] .

II-2-4-1-1- مبدأ عمل طريقة الرش الكيميائي الحراري

إن مبدأ تكوين الأغشية الرقيقة بطريقة الرش الحراري يعتمد على حجم قطرة المحلول النازلة من جهاز الرش لأن حجم القطرة إذا كان كبير جدا (حالة A) فإن درجة الحرارة لن تكتفي من أجل تحويله إلى بخار مما ينتج راسب صلب غير متجانس، أما في حالة ما إذا كان حجم القطرة صغير جدا(حالة C) فإنها تجف قبل وصولها إلى الركيزة ،أما الحالة المثالية (حالة B) هي أن يكون حجم القطرة متوسطا حتي لايتبخر المذيب قبل وصول إلى الركيزة أي أن القطرة تصل إلى الركيزة الساخنة على شكل بخار فيحصل التفاعل على الركيزة للحصول على الغشاء كما هو موضح في الشكل (II -5) [49].



الشكل (II-5): حالات الترسيب المختلفة إعتمادا على الحجم القطيرة المتكونة[49].

II-3- طريقة ترسيب الاغشية الرقيقة

II-3-1-ترسيب الأغشية بتقنية الرش الكيميائي الحراري

بهدف دراسة الخواص الضوئية لأغشية أكسيد النيكل يتم ترسيب هذه الأخيرة على قواعد زجاجية باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري وباستخدام نترات النيكل ($Ni(NO_3)_2 6H_2O$) كمصدر للنيكل. تعتمد منظومة الرش الكيميائي الحراري على عدة عوامل أهمها :

❖ نوع المواد الأولية.

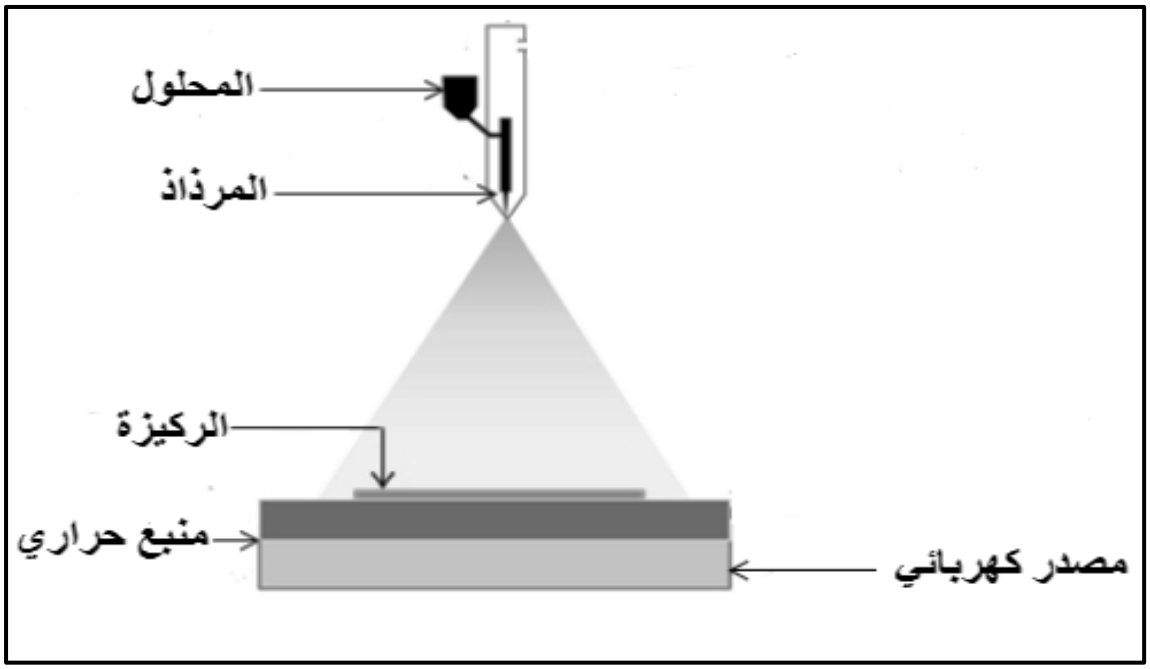
❖ نوعية الركيزة الزجاجية .

- ❖ معدل الترسيب.
- ❖ درجة حرارة الأرضية (أي درجة حرارة الركيزة).
- ❖ الضغط.
- ❖ بعد الركيزة عن جهاز الرش.

إن مبدأ ترسيب الأغشية يعتمد على تفاعل شوارد النيكل المتواجدة في المحلول مع الأكسجين الذي مصدره الهواء مشكلة طبقة رقيقة من أكسيد النيكل.

II-3-1-1- التركيب التجريبي لمنظومة الرش الكيميائي الحراري

الشكل (II-6) يوضح التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري المستعمل، حيث استخدمنا وسائل وأدوات بسيطة وغير مكلفة أغلبها مصنوعة محليا .إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد النيكل النقية (NiO) تم إنجازه على مستوى مخبر الجيولوجيا بجامعة الشيخ العربي التبسي بتبسة .



الشكل (II-6) :التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري[5].

حيث يحتوي التركيب على العناصر الأساسية التالية:

❖ **منبع حراري :** يتم استخدام المنبع الحراري بغرض رفع درجة حرارة الركيزة إلى درجة حرارية معينة، حيث يعمل في مدى حراري يتراوح بين (0-370 °C) به عداد رقمي يشير لمقدار درجة الحرارة . ومن الجدير بالذكر أن الركيزة الزجاجية يجب أن توضع على السخان الكهربائي قبل تشغيله، إذ أن وضع الركيزة الزجاجية على السخان الكهربائي وهو

ساخن يؤدي إلى انكسارها، ويعود السبب في ذلك إلى الصدمة الحراري إذ الفرق بين درجات الحرارة لكل من السخان الكهربائي والقاعدة الزجاجية كبير.

❖ **جهاز الرش:** إستعملنا في عملنا هذا لترسيب اغشية النيكل مرذاذ عبارة عن قارورة زجاجية كما في الشكل (II-7) يوضع فيها المحلول المراد ترسيبه على الركيزة حيث يكمن دور هذه القارورة في نقل هذا لمحلول على شكل قطرات (رذاذ) مخروطي الشكل قاعدته باتجاه سطح الركيزة.كما يجب والتحكم في وضعية جهاز الرش بحيث تكون نهايته السفلى التي يخرج منها رذاذ المحلول بوضع عمودي على الركيزة المراد الترسيب عليها الموضوعة على السخان الكهربائي.

الشكل (II-7) :أداة الرش (المرذاذ).

II-3-2- طريقة تحضير اغشية أكسيد النيكل (NiO)

لتحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل يجب إتباع الخطوات التالية:

II-3-2-1- تحديد الشروط التجريبية

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

- ❖ تثبيت درجة حرارة الركيزة في حدود 370°c.
- ❖ كمصدر لنيكل نستعمل نترات النيكل ($Ni(NO_3)_2 6H_2O$) .
- ❖ حجم المحلول الإبتدائي هو 5 ml.
- ❖ تركيز المحلول هو 0.1mol/l.

❖ بعد فتحة المرذاذ (جهاز الرش)على ركيزة الترسيب متغير في عملنا هذا (d=15cm ,d=20cm,d=25cm) وذلك بهدف دراسة تأثيره على الخصائص الضوئية لهذه الاغشية.

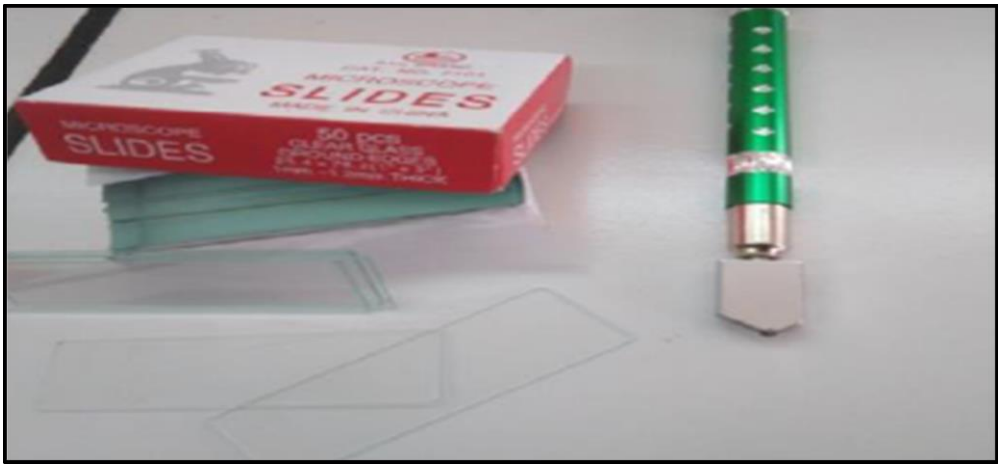
II-3-2-2- اختيار الركيزة

الركائز المستخدمة الشكل (II-8) عبارة عن شرائح زجاجية ذات سطح مربع، مقطوع بقلم ذو طرف ماسي. بصرف النظر عن الأسباب اقتصاديًا، يرجع اختيار الزجاج كركيزة إلى سببين آخرين:

❖ يسمح بإجراء خصائص ضوئية جيدة للأغشية المترسبة عليها و التي تتكيف بشكل جيد لشفافيتها.

❖ بعد الترسيب، ستخضع العينة (الركيزة + غشاء NiO) لتبريد الى درجة حرارة الترسيب تصل إلى درجة حرارة الغرفة (20°c) مما يسبب انضغاطية المادتين المكونتين للعينة. في هذه الحالة لديهم معاملات التمدد قريبة جدًا ($\alpha_{verre} = 8.5.10^{-6}\ K^{-1}$، $\alpha_{NiO} = 7.93x10^{-6}\ K^{-1}$)وبالتالي تقليل الضغوط إلى أدنى حد.

❖ أقل تكلفة و متوفرة[51].



الشكل (II-8) : الركيزة الزجاجية المستعملة.

II-3-2-3- تنظيف الركيزة

يعتبر تنظيف الركيزة خطوة مهمة جدا (من أجل جودة الشرائح)، و لذلك من الضروري إزالة جميع آثار الشحوم و الغبار و التحقق بصريا من أن سطح الركيزة لا يحتوي على خدوش أو عيوب.

لهذا قمنا بتنظيف الركيزة وفق الخطوات التالية الموضحة في الشكل(II-9):

1. يغسل في درجة حرارة الغرفة في حمام الأسيتون لمدة 05 دقائق ثم في حمام ميثانول لمدة 05 دقيقة للتخلص من آثار الشحوم والشوائب العالقة على سطح الركيزة .
2. التنظيف في حمام الماء المقطرلمدة 05 دقائق.

الشكل (II-9):مراحل تنظيف الركيزة.

II-3-2-4- تحضير المحلول

حضرنا أغشية أكسيد النيكل (NiO) من محلول نترات النيكل ($Ni(NO_3)_26H_2O$) الذي هو عبارة عن مادة صلبة ذات لون أخضر وزنها الجزيئي M=290.87g/mol . بحيث وزن نترات النيكل الواجب خلطها في حجم V=40ml من ماء ثنائي التقطير لتحضير محلول تركيزه المولي c=0.1mol/l تم حسابه باستعمال الطريقة التالية :

لدينا من جهة تركيز المحلول C:

$$\mathbf{c} = \frac{\mathbf{n}}{\mathbf{v}} \quad \text{.....(1-II)}$$

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

و لدينا من جهة أخرى كمية المادة:

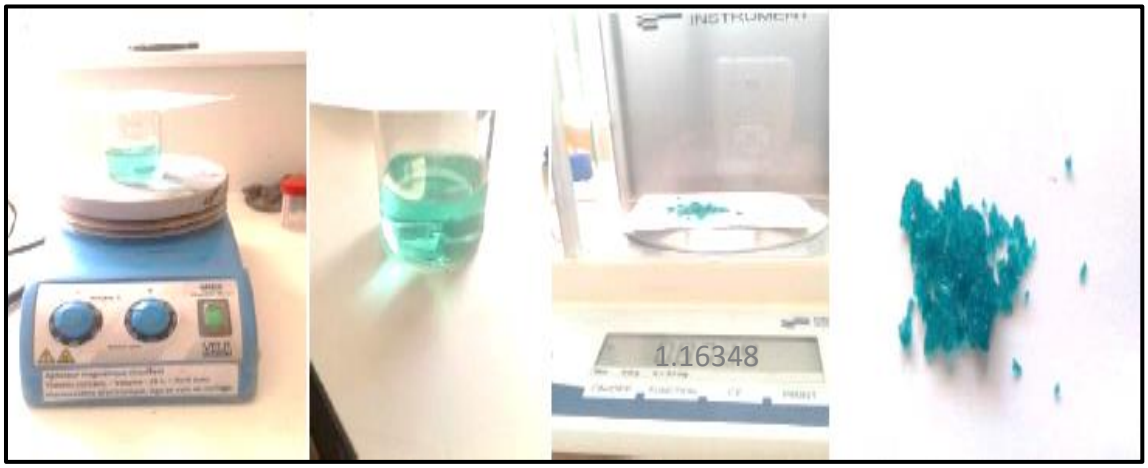
$$n = \frac{m}{M} \quad \text{.....(2-II)}$$

m كتلة نترات النيكل (g) ،M الكتلة المولية لنترات النيكل (g /mol)، n كمية المادة (mol)

بتعويض العلاقة (II –2) في (II –1) نجد:

$$m = MCV \quad \text{.....(3-II)}$$

وعليه فكتلة نترات النيكل الواجب إذابتها هي (m=1.16348g) ، و لضمان الذوبان التام يستخدم قضيب مغناطيسي+ خلاط مغناطيسي لخلط المحلول لمدة 90 دقائق و ذلك لتأكد من عدم وجود رواسب، وهكذا نحصل على المحلول المطلوب.خطوات تحضير المحلول في الشكل(II-10) :



الشكل (II-10):خطوات تحضير محلول نترات النيكل .

II-3-2-5-عملية الترسيب

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

❖ توضع الركيزة فوق حامل الركيزة و تسخن تدريجيا انطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا لدرجة الحرارة المطلوبة 370°c و هذا لتجنب تأثير الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة .

❖ بعدما يتم التسخين، بإستعمال البخاخة ترش قطرات دقيقة جدا من المحلول على الركيزة الساخنة وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول ،ويتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية و تتشكل طبقة أكسيد النيكل على سطح الركيزة.

❖ لا يكون الرش على الركيزة دفعة واحدة بل نترك في كل مرة فترة زمنية (10s) حتى تستعيد الشريحة الزجاجية درجة حرارتها الأصلية، وذلك لتجنب كسرها والسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية التفاعل و النمو البلوري وأيضا الحصول على غشاء أكثر تجانسا.

❖ و أخيرا بعد إنهاء مدة الترسيب المطلوبة نوقف عملية التسخين و نترك الركيزة في غرفة الترسيب حتى تصل لدرجة حرارة الغرفة و ذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي إلى كسر الزجاج. يمكن تلخيص هذه المراحل في الشكل التالي (II-11) :

الشكل(II-11): مراحل ترسيب طبقات أكسيد النيكل.

نقوم بهذه الخطوات ثلاث مرات وذلك لترسيب طبقات عند أبعاد مختلفة بين المرذاذ والركيزة (d=15cm, d=20cm, d=25cm) فنحصل على طبقات ذات لون رمادي كما هو موضح في الشكل (II-12) :

.

الشكل(12-II) : طبقات أكسيد النيكل في نهاية الترسيب

II-3-3- الخصائص الضوئية

لدراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف في مجال الأشعة البنفسجية والمجال الضوئي، حيث يتم تحديد الثوابت التالية :قياس النفاذية وبتحليل طيفها بدلالة طول موجة الاشعة المسلطة على العينات نستطيع استنتاج فجوة الطاقة و استنتاج طاقة اورباخ ثم معامل الخمود وقبل ذلك كله يتم قياس سمك اغشية NiO المحضرة.

II-3-3-1- حساب سمك الطبقات الرقيقة

توجد طرق كثيرة لقياس سمك الأغشية الرقيقة، و في دراستنا هذه استعملنا الطريقة الوزنية حيث يتم وزن الركيزة بميزان كهربائي حساس و ذلك قبل الرش و بعد الرش ويكون فرق الوزن بينهما عبارة عن وزن غشاء اكسيد النيكل المترسب على الركيزة، وبعد ذلك يتم حساب السمك (e) بتطبيق العلاقة التالية[5] (4-II):

$$e = \frac{m' - m}{\rho.A} = \frac{\Delta m}{\rho.A} \quad \text{...(4-II)}$$

m': كتلة الركيزة بعد الرش (g).

M: كتلة الركيزة قبل الرش (g).

Δm : وزن الطبقة الرقيقة (g) .

ρ:كثافة المادة المترسبة (g/cm^3).

A: مساحة الطبقة الرقيقة (cm^2).

II-3-3-2- التحليل الطيفي للأشعة الفوق البنفسجية

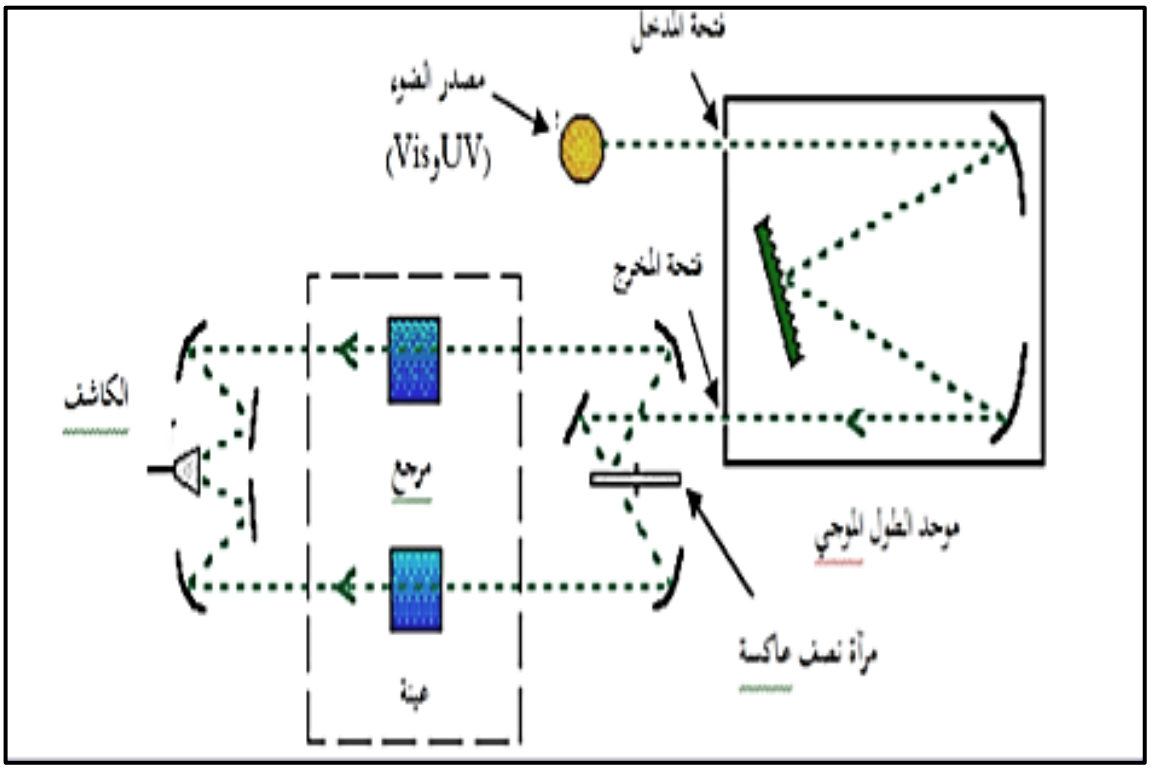
استخدمنا تقنية التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية لا يجاد الخصائص الضوئية لاغشية اكسيد النيكل المترسبة بثلاثة ابعاد مختلفة لفتحة المرذاذ على الركيزة، حيث يمثل الشكل (II-13) صورة للجهاز المستخدم.

الشكل (II-13) :صورة لجهاز التحليل الطيفي UV-Visible المستخدم.

يعتمد مبدأ التقنية على التفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمص المادة الضوء في نطاق الأشعة البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقالات الإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحويلات الإلكترونية في المجال المرئي (800nm-300nm) والأشعة فوق بنفسجية (350nm-200nm)[50].

حيث يتكون مطياف UV-VIS من مصدر ضوء مكون من مصباحين:

- ❖ مصباح الديتيوم التي تنبعث منه أطوال موجية من 180 إلى 400 نانومتر(فوق بنفسجية).
- ❖ مصباح التنغستين الذي يسمح بتحديد موجات من 400 إلى800 نانومتر(مرئي).
- ❖ موحد الطول الموجي لتحديد الأطوال الموجية بحيث ينتج من خلاله في كل مرة حزمة فوتونات لها طول موجي معين فتوجه هذه الأخيرة نحو مرأة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمين واحدة تمر عبر العينة والأخرى تمر عبر المرجع وبعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج .كما هو موضح في الشكل(II-13)[5].



الشكل (14-II): رسم تخطيطي لجهاز الطيفي ثنائي الحزمة [5].

والذي تمكنا من خلاله من رسم منحنيات تمثل تختلف النفاذية حسب الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية المرئية (900nm – 300nm). استخدام هذه المنحنيات يجعل من الممكن تحديد: النفاذية (T٪) ، سماكة الطبقة ، الفجوة الضوئية على سبيل المثال ، معامل الامتصاص α وطاقة أورباخ (اضطراب).

II-3-3-2-1- تحديد معامل الامتصاص

يمكن طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص α وكذلك معامل الإخماد k للطبقات الرقيقة وذلك باستخدام علاقة (Bouguer- Larimdert –Beer) والمعرفة كالآتي [52]:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad \text{.....(5-II)}$$

d: معامل الامتصاص

α: سمك الطبقة الرقيقة

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (5-II) فإن معامل الامتصاص يكون بالعلاقة التالية :

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{100}{T\%}\right) \quad \text{.....(6-II)}$$

II-3-3-2-2- تحديد معامل الخمود

يعرف معامل الخمود(K)على أنه مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية، نتيجة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية وجسيمات مادة الغشاء، أي تمثيل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق، من الممكن حساب معامل الخمود من خلال المعادلة الآتية[53]:

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad \text{.....(7-II)}$$

II-3-3-2-3- تحديد فجوة الطاقة

تعد فجوة الطاقة من الثوابت البصرية المهمة، إذ تزداد قيمة فجوة الطاقة في بعض أشباه الموصلات، في حين تقل في بعضها الأخر إن فجوة الطاقة لشبه الناقل النقي لا تكون خالية تماما، إذ توجد فيها مستويات موضوعية ناتجة عن العيوب البنيوية ويمكن حساب فجوة الطاقة من خلال نموذج توك (Tauc) بالعلاقة التالية[54]:

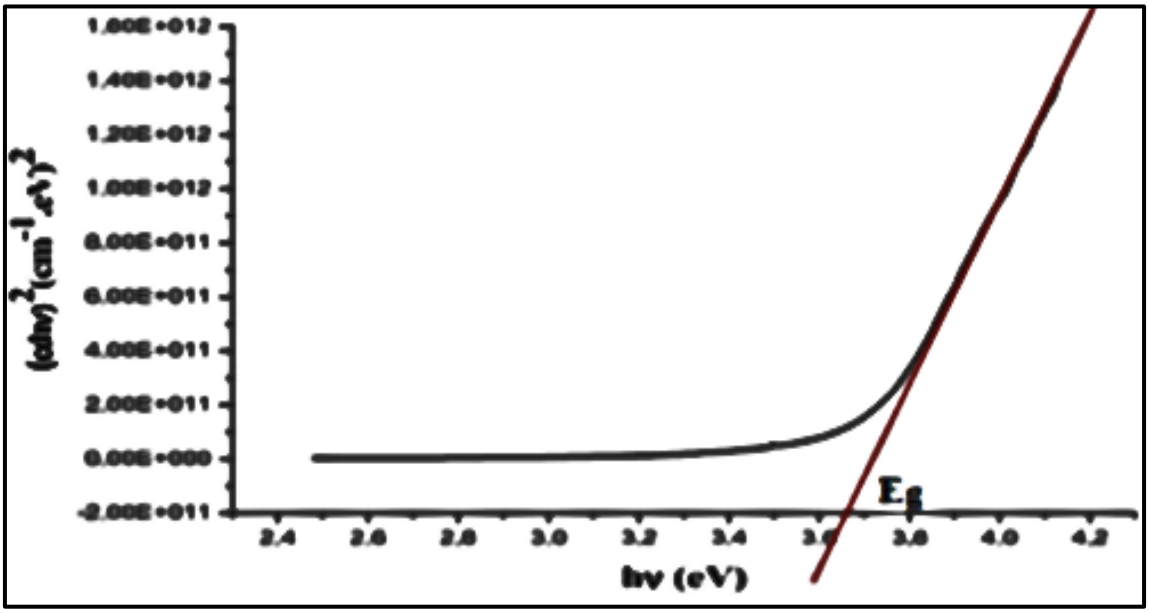
$$\left((\alpha hv)^2\right) = B(h - E_g) \quad \text{.....(8-II)}$$

B: ثابت توك.

E_g: الفاصل الطاقي.

$h\nu$: طاقة الفتون.

تكمن أهمية التمثيل البياني $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون الموضح في الشكل (14-II) في تحديد قيمة فجوة الطاقة للغشاء المدروس و يتم ذلك بأخذ الجزء الخطي من هذا البيان و رسم المماس في هذا المجال حيث تقاطع الماس هذا المنحنى مع محور الطاقة يعطي الفاصل الطاقي E_g [54] .



الشكل (II-15): منحنى تحديد فجوة الطاقة [54].

II-3-3-2-4- تحديد طاقة أورباخ

تعد طاقة **Urbach** من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص الضوئية لطبقة الرقيقة، وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة **Urbach** ومعامل الامتصاص يعبر بالعلاقة التالية **[55]** :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad \text{.....(9-II)}$$

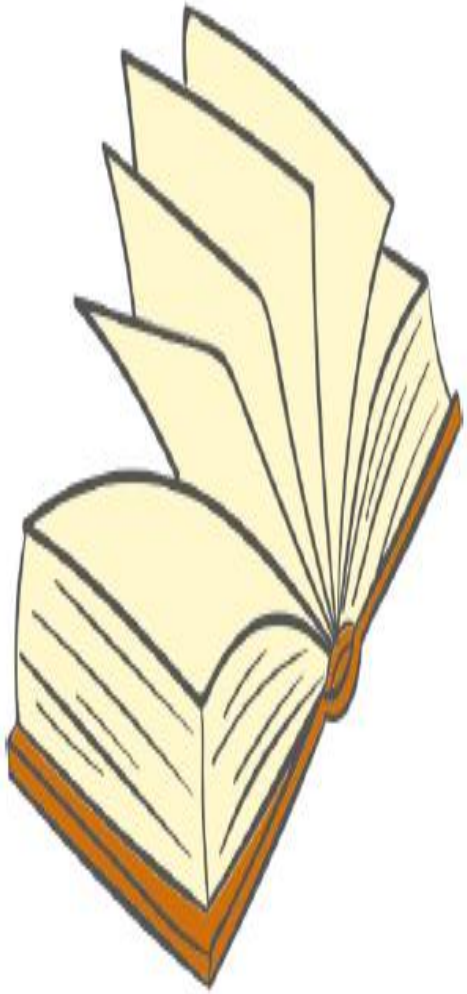
كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة **Urbach** وفقا لمعامل الامتصاصية بالعلاقة:

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad \text{.....(10-II)}$$

II-4- الخلاصة

من خلال هذا الفصل تعرفنا بصفة عامة على مفهوم الاغشية الرقيقة وكيفية ترسيبها ثم توصلنا الى طريقة تحضير اغشية أكسيد النيكل و كيفية تحديد خصائصها الضوئية بتحليل طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية و الإجراءات المتبعة في هذا العمل .

تحليل النتائج التجريبية



III-1- مقدمة

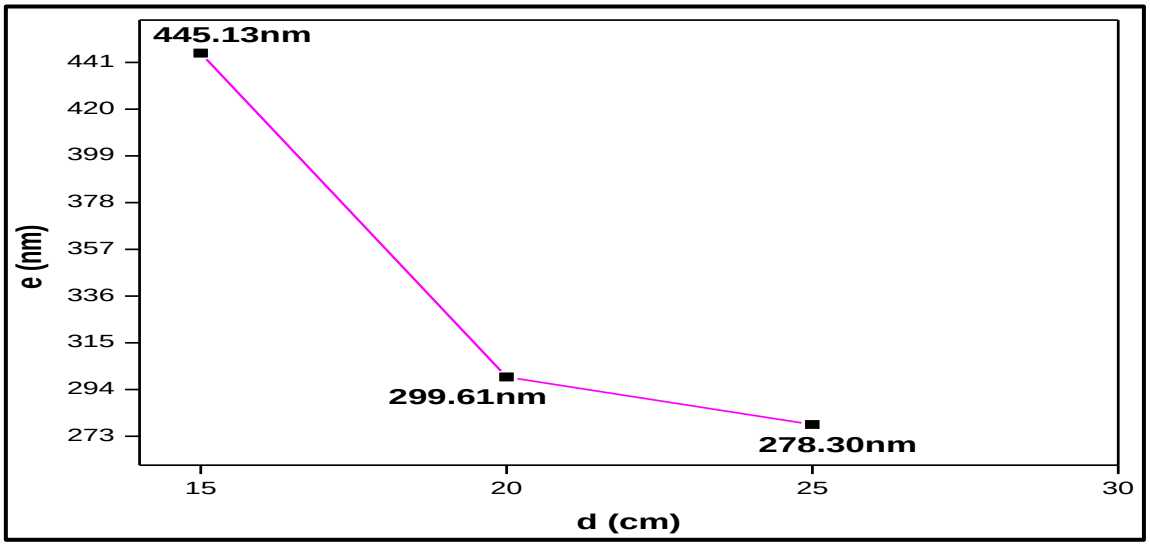
هذا الفصل مخصص لدراسة النتائج التجريبية المعاينة بتقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي(UV-visible)، لثلاثة عينات (E_A، E_B، E_C)والتي هي عبارة على أغشية رقيقة لأكسيد النيكل NiO مترسبة على ركيزة زجاجية بطريقة الرش بالانحلال الحراري، الفرق الوحيد بين هذه العينات هو تغيير في البعد (d) للمرذاذ على الركيزة اثناء عملية تحضيرها، والهدف من هذا الاختلاف هو دراسة مدى تأثير هذا البعد على الخصائص الضوئية لهذه الاخيرة ، حيث اخترنا ثلاثة قيم للبعد (d) هي (d=15cm،d=20cm،d=25cm) نتج عن هذا التغيير على التوالي ثلاثة عينات (E_A، E_B، E_C).

III-2-حساب سمك اغشية اكسيد النيكل في كل عينة

لقد استخدمنا العلاقة (II-4) لحساب سمك أغشية أكسيد النيكل، ووضعنا النتائج في الجدول (III-1)، و قمنا برسم تغيرات هذا السمك بدلالة البعد (d) فنتج المنحى (III-1) اسفله:

d (cm)	15	20	25
m(g)	1,62	1,42	1 ,78
m'(g)	1,61	1,41	1,77
e (nm)	445.13	299.61	278.30

الجدول(III-1):سمك طبقات أكسيد النيكل المترسبة.



الشكل (III-1): تغيرات سمك غشاء NiO بدلالة البعد.

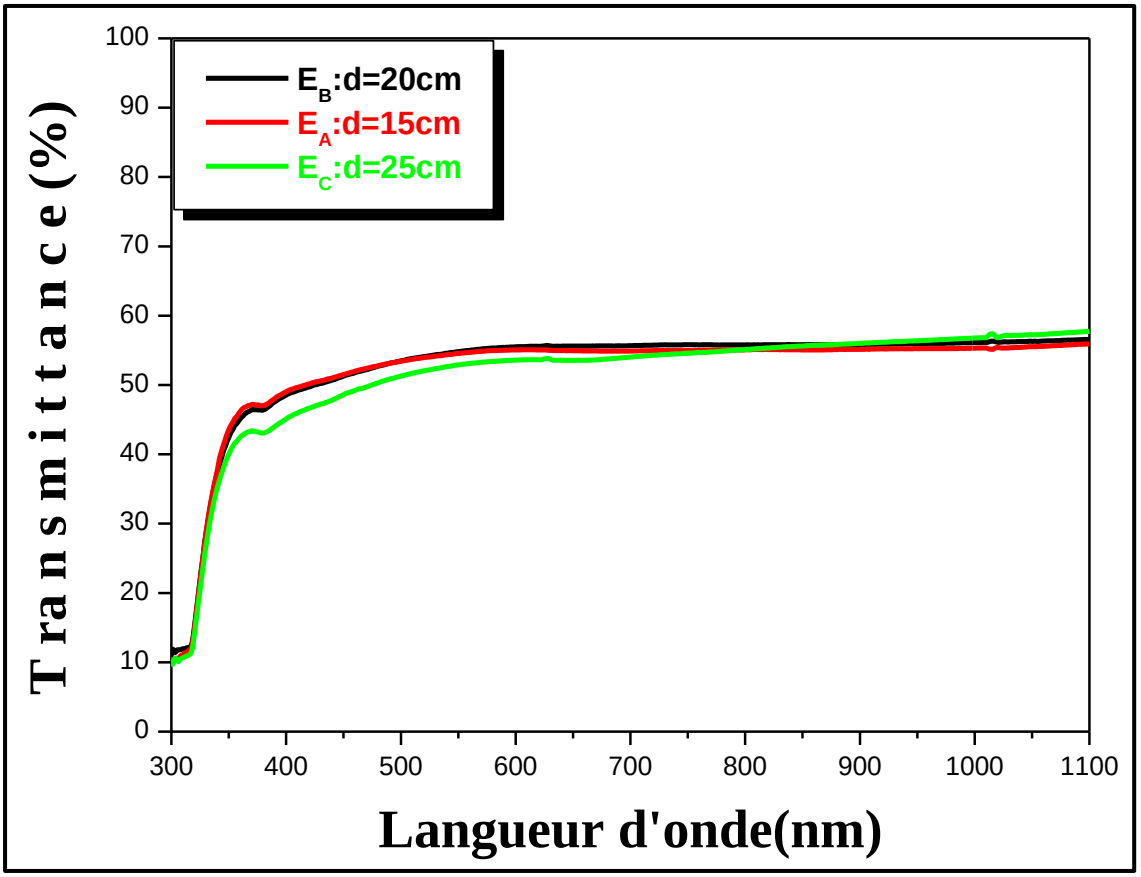
من خلال المنحنى نلاحظ أن سمك اغشية اكسيد النيكل المترسبة يتناقص بتزايد بعد فتحة المرذاذ عن الركيزة. حيث يكون له اكبر قيمة (e =445.13nm) في العينة E_A اي في حالة البعد (d=15cm)، وعندما يزداد البعد الى (d=25cm) تبدأ جزيئات المحلول بالتناثر والتبعثر قبل الوصول الى سطح هذه الاخيرة مما سمح الى ترسب جزء طفيف فقط من الذرات فوقها و تكون غشاء رقيق بسمك صغير يقدر بالقيمة (e =299.41nm) في العينة E_B، وعند مواصلة زيادة البعد بين فتحة المرذاذ والركيزة الى (d=25cm) نلاحظ تراجع سمك الاغشية في العينة E_C الى (e =278.30nm) و هذا من الممكن ان يكون سببه هو زيادة مساحة تبعثر الجزيئات او جفاف المحلول قبل وصوله الى سطح الركيزة.

III-3-الخصائص الضوئية

سنعتمد لدراسة الخصائص الضوئية للعينات (E_A، E_B، E_C)على تحليل اطيافها للأشعة فوق البنفسجية و المرئية، بدراسة تأثير بعد فتحة المرذاذ على الركيزة لكل عينة، ومن أهم هذه الخصائص النفاذية والفاصل الطاقي وطاقة أورباخ.

III-3-1-النفاذية

يمثل الشكل (III-2) تغيرات النفاذية بدلالة للطول الموجي ضمن المجال (900nm-300nm) للعينات الثلاثة (E_A، E_B، E_C) موافق لثلاثة ابعاد (d) مختلفة.



الشكل (III-2) : تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي .

يبدو جليا أن منحنى النفاذية لجميع هذه العينات لها نفس الشكل العام للتغير بدلالة الطول الموجي حيث نميز فيه ثلاث مناطق اساسية:

منطقة الامواج فوق البنفسجية: وهي منطقة الاطوال الموجية $(400nm - 300nm)$ و تنقسم هذه المنطقة حسب طول موجة الفوتونات المسلطة الى قسمين:

❖ **$(\lambda < 320nm)$:** نلاحظ فيها أن منحنى النفاذية بالتقريب خط افقي ثابت عند القيمة 10%وهي اقل قيمة ممكنة للنفاذية في جميع العينات اي مهما كان البعد (d)، وهذا ما يؤكد الامتصاص الشديد للفوتونات المسلطة على اغشية العينات حيث تكون طاقة فوتونات هذه الأطوال الموجية أكبر أو تساوي مقدار فاصل الطاقة للأكسيد (في مجال امتصاصه) فتمتصها إلكترونات عصابة التكافؤ للانتقال إلى عصابة النقل [51].

❖ **$(320nm < \lambda < 400nm)$:** في هذا المجال من الاطوال الموجية تبدأ فيه قيم النفاذية بالتزايد التدريجي بزيادة الطول الموجي في طيف جميع العينات ثم تزداد بشكل حاد في منطقة حافة الامتصاص الاساسية أي في حدود طول الموجة **$380nm$** وهذا ان دل على شيء فانه يدل على ان المادة عبارة على نصف ناقل ذو فاصل طاقي واسع[56]، كما نلاحظ الانزياح الطفيف لحافة الامتصاص في حالة البعد (d=15cm) في العينة E_A، والتي تمتلك اكبر قيمة للسمك يمكن ان يفسر بان لهذا الاخير دور كبير في زيادة تشتت الضوء بين العدد الكبير من الجزيئات المتواجدة في الطبقات الكثيرة . حيث ان عدد الطبقات في الغشاء يزيد من معدل امتصاص الفوتونات لمساعدة الالكترونات على الانتقال من مستوى الى مستوى طاقي اعلى ويمكن ان يكون ناتج من ان البعد (d=15cm) ادى الى تغير في فجوة الطاقة لأغشية هذه الاخيرة. عدم ملاحظة أهداب التداخل في طيف جميع العينات، يمكن ان يفسر بخشونة سطح الأغشية الرقيقة لاكسيد النيكل فيهاً [57].

منطقة الامواج المرئية: وهي منطقة الاطوال الموجية للأشعة المرئية التالية:

$(400nm < \lambda < 800nm)$ وفيها يستمر تزايد قيمة النفاذية للأشعة بتزايد طولها الموجي، حيث يمتلك غشاء اكسيد النيكل المتواجد في العينات قيم شفافية تختلف باختلاف البعد(d) وبالتالي باختلاف سمك الاغشية الناتجة وكذلك بسبب اختلاف قيمة الانتقالات الالكترونية في هذه المنطقة .

منطقة الامواج تحت الحمراء :($\lambda > 800nm$) نلاحظ ان منحنى النفاذية العينات (E_A ،E_B ،E_C) يميل الى حالة التشبع حتى تصبح لها قيمة ثابتة تقدر على التوالي ٪55.96 و٪56.60 و ٪57.74 ،مقابل هذه الزيادة نلاحظ استمرار ارتفاع قيم النفاذية مع زيادة البعد(d) (انظر الجدول (II-2)) و قد يكون سببه راجع للدور الكبير الذي يلعبه سمك الطبقة حيث كلما كان سمك الغشاء رقيق كانت الشفافية اكبر[58]. وهذا ما تحقق في العينة E_C(e=278.30nm) والتي ترسبت عند ابعد مسافة لفتحة المرذاذ على الركيزة المستعملة(d=25cm) . بالرغم من اختلاف قيم النفاذية باختلاف البعد(d) الا اننا لاحظنا انه في المجال المدروس في عدة اعمال اخرى[59].

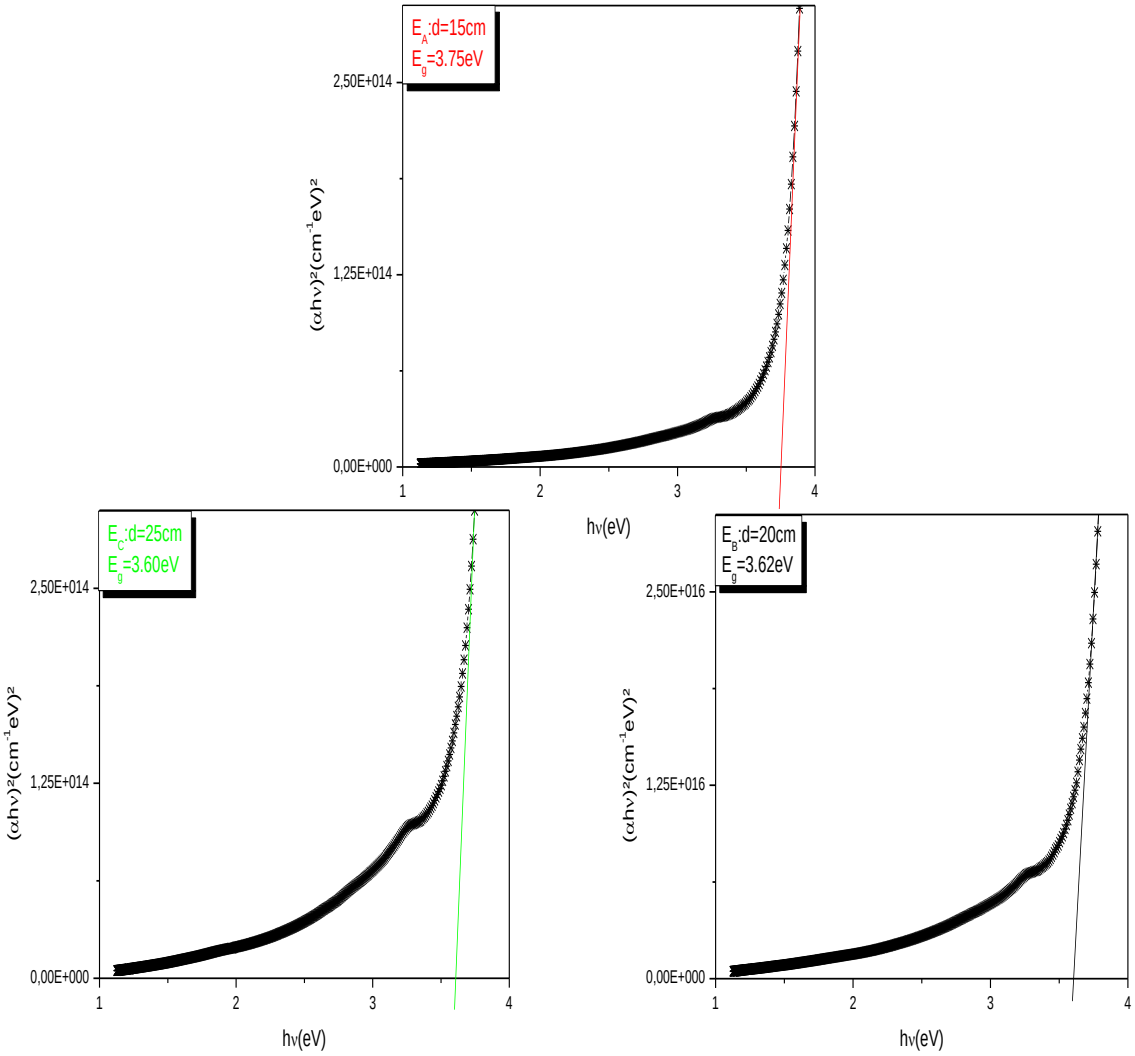
العينة	d(cm)	النفاذية العظمى(%)
E_A	15	55.96
E_B	20	56.60
E_C	25	57.74

الجدول (III-2) : جدول يلخص تغيرات قيمة النتائج التجريبية للنفاذية العظمى بدلالة البعد(d) .

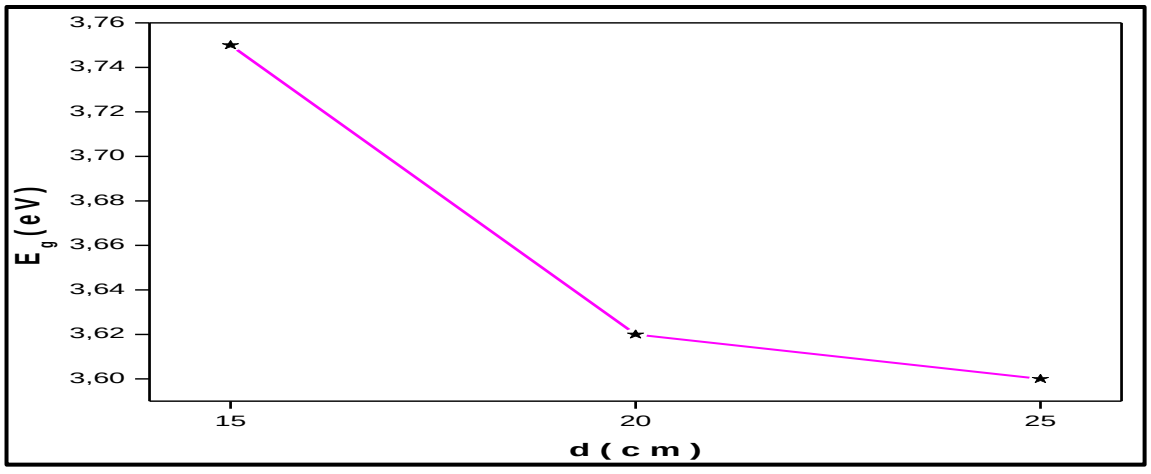
III-2-3-فجوة الطاقة

لايجاد قيمة فجوة الطاقة استخدمنا نموذج طووك **[60]** في منطقة الامتصاص العالي لكل عينة، حيث مثلنا تغير $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) للأغشية الرقيقة المكونة لأكسيد NiO الخاصة بكل بعد(d)، وبعدها اخذنا الجزء الخطي منه ورسمنا المماس في هذا المجال وكانت فاصلة نقطة تقاطعه مع محور التراتيب هو قيمة فجوة الطاقة كما هو موضح جليا في الشكل (III-3) فلاحظنا أن قيم فجوات الطاقة تتغير كلما تغير البعد (d) مثلما هو موضح في الشكل(III-4) ولكنها تتفق بشكل جيد مع قيمها النظرية (3,6ev-4ev) **[61-5]**، حيث نلاحظ ان قيمة طاقة العصابة الممنوعة تكون اعظمية في حالة البعد(d=15cm) أو العينة E_A (E_g=3.75eV) بالمقارنة مع العينتين E_B و E_C المحضرتان عند البعدان (d=20cm و d=25cm) وذواتا فجوة الطاقة (3.62eV،3.60eV) على الترتيب مما يمكن تفسيره بسماح هذه القيمة المرتفعة لفجوة الطاقة في العينة E_A للفوتونات الضوئية للوصول الى الطبقة النشطة**[62]**.أما التناقص الحاد لقيمة طاقة العصابة الممنوعة مع زيادة البعد (d) خاصة عند العينة E_C(d=25cm) هو تكوين مستويات طاقة جديدة في فجوة الحزمة الرئيسية**[63]** بالقرب من عصابة التوصيل ادى الى ظهور ذيول المستويات الموضعية داخل هذه الفجوة عملت على ازاحة مستوى فرمي بالقرب من عصابة التوصيل ومن ثم امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الصغيرة **[64]** ومن الممكن انه ناتج عن تزايد العيوب البلورية في الغشاء نتيجة زيادة البعد او سببه هو اختلاف البنية البلورية للحبيبات نتيجة اختلاف بعد الترسيب ،لان الزيادة في حجم الحبيبات يؤدي إلى تناقص في فجوة الطاقة **[5]**.

نستطيع ان نقول ان افضل عينة هي العينة E_C المترسبة عند البعد(d=25cm)، لأنها تمتلك اقل قيمة لطاقة العصابة الممنوعة مثل ما هو موضح في الشكل (III-4). ان تقارب قيمة فجوة الطاقة للعينة E_B و العينة E_C هو تقارب سمك العينتين .نلاحظ ايضا وجود نتوء في منحنى جميع العينات يحتمل ان يكون سببه راجع الى حدوث تراص لبعض الذرات في الشبكة البلورية لأكسيد النيكل احدث ظهور طور جديد بسبب وصول عدة مستويات بلورية مختلفة معا ادى الى تكدس الذرات في اتجاه معين**[66-65]**.



الشكل (3-III) : توضيح كيفية ايجاد فجوة الطاقة لكل عينة (لكل بعد (d)).



الشكل (4-III) : تغيرات عرض فجوة الطاقة بدلالة بعد المرذاذ على الركيزة(d).

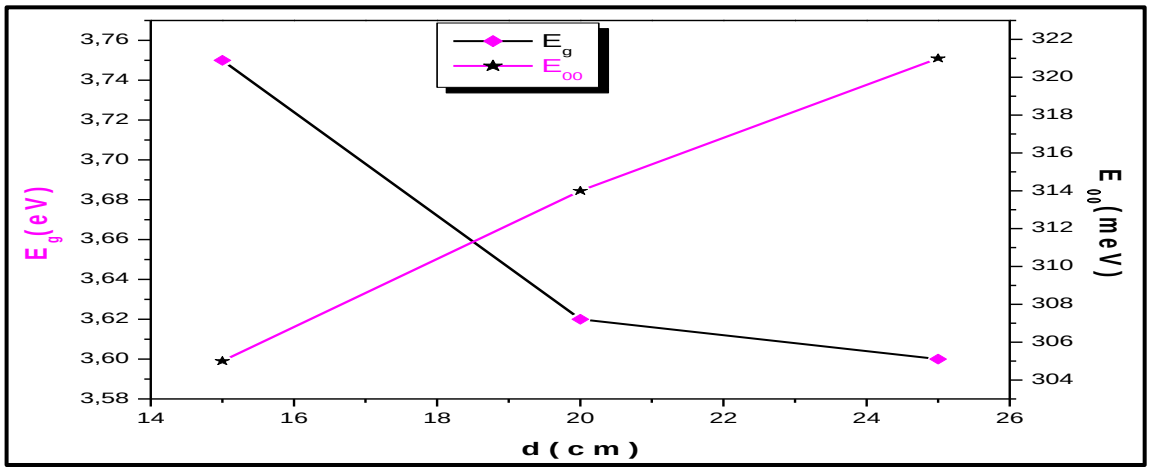
II-3-3- طاقة أورباخ

لاحظنا في هذا العمل، أن طريقة الترسيب عن طريق الانحلال الحراري بالرش تستحث نمو الغشاء حيث يتم إجراء هذا الأخير عن طريق التحلل الحراري على مستوى المادة المتفاعلة. تحتوي المادة التي ستتشكل على أنواع مختلفة من العيوب التي تؤدي إلى اضطراب في الهيكل (المادة) يعرف هذا الاضطراب بطاقة أورباخ (E_{00}) و التي يمكن استنتاجها من منحنى العلاقة ($\ln\alpha$) بدلالة التغير في طاقة الفوتون ($h\upsilon$) للأغشية و التي أوضحناها في الفصل الثاني و لقد وضعنا النتائج التجريبية المتحصل في الجدول (III-3).

العينة	d(cm)	E_{00} (meV)
E_A	15	305
E_B	20	314
E_C	25	321

الجدول (III-3) : النتائج التجريبية لطاقة أورباخ بدلالة البعد(d) .

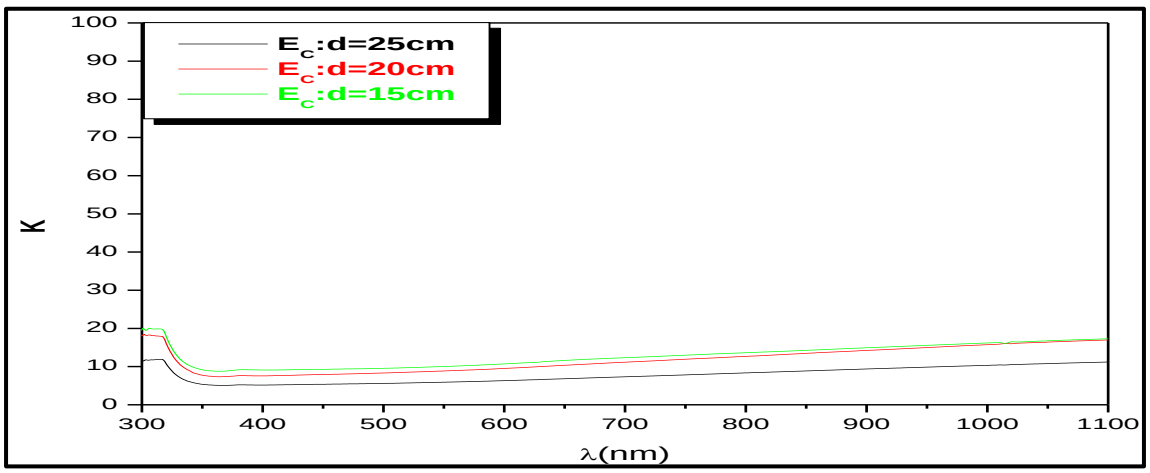
يبدو جليا من خلال هذا الجدول ان قيمة طاقة أورباخ تتغير بتغير البعد(d)،حيث كانت اقل قيمة لهذه الطاقة هي (305meV) في العينة E_A الناتجة عن اقرب بعد لفتحة المرذاذ على سطح الركيزة(d=15cm) و يرجع سببه لانخفاض عدد مستويات الطاقة الموضعية في الفاصل الطاقي، كما نلاحظ زيادة لقيمة طاقة أورباخ في المجال [15cm-20cm] يمكن تفسيرها في البداية بسبب زيادة عدد حاملات الشحنة و زيادة الامتصاص، أو بسبب احتواء أغشية NiO المترسبة على الكثير من الشوائب و العيوب و الاضطرابات الناتجة عن التحلل غير كامل لقطرات محلول NiO في الهواء **[67]**. و لتفسير ارتباط طاقة أورباخ بقيمة فجوة الطاقة ارتأينا ان نمثل تغيرات كل منهما بدلالة تغير البعد(d) في نفس البيان كما يوضحه الشكل (III-5) اين يتبين لنا أنهما يسلكان سلوك معاكس، فكلما كانت قيمة طاقة اورباخ صغيرة بسبب ظهور ذيول لكثافة الطاقة في داخل مجال الطاقة الممنوع مما يؤدي الى نقصان قيمة فجوة الطاقة E_g كما حدث عند البعد(d=25cm) في العينة E_C ونتج عنهما نفاذية كبيرة والعكس صحيح في العينة E_A(d=15cm) حيث ان الزيادة في قيمة فجوة يسبب زيادة امتصاص الفوتونات ذات الطاقة العالية وقلة نفوذ الاشعة وبالتالي نقصان في الطاقة اورباخ، ان هذا التباين بين طاقة اورباخ وفجوة الطاقة سببه ان الطاقة الاولى تتميز بذيل عرض التكافؤ ونطاق التوصيل اما فجوة الطاقة فهي فرق الطاقة بين ذيول العصابات.



الشكل (III-5) : منحنى طاقة أورباخ و فجوة الطاقة بدلالة البعد.

III-4-3-معامل الخمود (K)

تبين النتائج الممثلة في الشكل (III-6) ان معامل الخمود يتغير بدلالة طول موجة الاشعة المسلطة و يكون ذو قيم كبيرة في مجال الاطوال فوق البنفسجية القصيرة ($\lambda < 320nm$) وهوما يفسر الامتصاص الكبير للأشعة في هذا المجال ثم يبدأ بالتناقص التدريجي في المجال ($320nm < \lambda < 400nm$) حتى يصل الى ادنى قيمه له في منطقة حافة الامتصاص وذلك في جميع العينات مما ادى الى بداية ظهور عملية نفوذ الاشعة عبر اغشية اكسيد النيكل في هذه الاخيرة. ونلاحظ انه كلما نقص البعد (d) زادت قيمة عامل الاخماد، حيث يملك اكبر قيمة في هذه المنطقة عندما يكون البعد(d=15cm) اي في اغشية العينة E_A التي تمتلك اكبر قيمة للسمك وهوما ساعد على تعزيز توهين الاشعة فوق البنفسجية داخل السمك الكبير لهذه الاخيرة. اما في مجال الاطوال الموجية للضوء المرئي و تحت الحمراء يتبين لنا استمرار التزايد الطفيف و بوتيرة ضعيفة كلما زاد الطول الموجي وكلما قل البعد و يمكن ان يكون سبب هذا التزايد هو خشونة في سطح الاغشية المترسبة في جميع العينات كما نلاحظ جليا ان اقل قيمة لعامل الخمود هي عند البعد (d=15cm)ما يفسر الشفافية العالية العينة E_C [68].

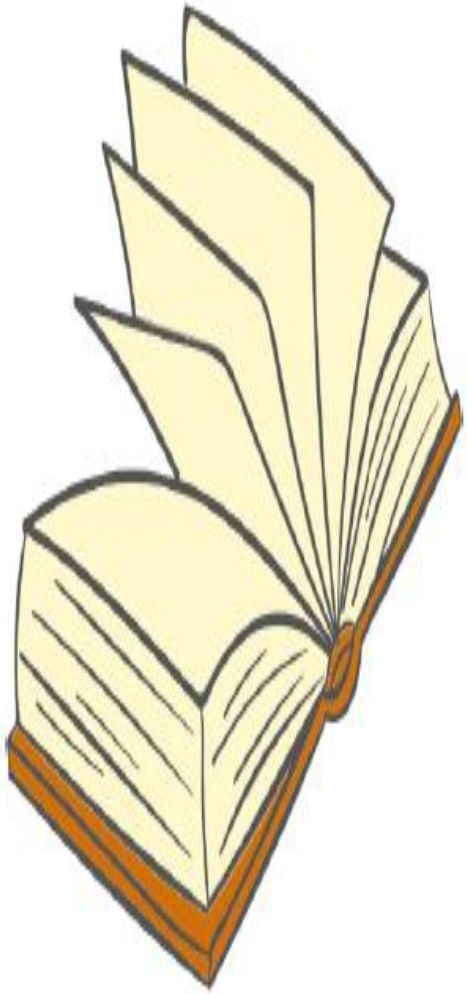


الشكل (6-III) : منحنى تغير معامل الخمود لأغشية اكسيد النيكل بدلالة البعد (d).

III-4-الخلاصة

قدمنا في هذا الفصل تحليل لجميع النتائج التجريبية التي تحصلنا عليها مثل النفاذية و فجوة الطاقة و طاقة أورباخ دون ان ننسى معامل الخمود

الخاتمة العامة



الخاتمة العامة

تم في موضوع مذكرتنا هذه دراسة الخصائص الضوئية لطبقات رقيقة من أكسيد النيكل NiO المترسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري على ركيزة من الزجاج تحت درجة حرارة 470°م و بتغيير بعد فتحة المرذاذ المستعمل لرش المحلول وذلك لمعرفة مدى تأثير هذا البعد على الخصائص الضوئية للأغشية المحضرة ومن اجل ذلك استعنا بجهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية ولقد قسمنا العمل الى ثلاثة اقسام حيث قمنا أولا بتقديم عرض شامل حول الأكاسيد الناقلة الشفافة و خصصنا فيها أهم خصائص أكسيد النيكل وأهم تطبيقاته، ثم لخصنا الطرق الفيزيائية والكيميائية لترسيب الاغشية الرقيقة على شكل مخطط بسيط و لكن فصلنا في طريقتنا لتحضير العينات التي درسناها وهي طريقة كيميائية بحتة تعرف بالرش الكيميائي الحراري كما شرحنا كيفية عمل تقنية التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية لاستنتاج الخصائص الضوئية .

لتحقيق هدف هذه الدراسة حضرنا ثلاث عينات رمزنا لها E_A و E_B و E_C بنفس الطريقة المذكورة سابقا غيرنا فقط شرط بعد فتحة المرذاذ على الركيزة والذي رمزنا له في هذه المذكرة بالرمز(d) حيث استخدمنا ثلاثة قيم لهذا الاخير الا وهي 15cm و 20cm و 25cm على الترتيب. وبعد تحضير العينات قمنا بقياس سمك كل واحدة بالطريقة الوزنية، ولإكمال الدراسة حللنا الاطياف المستخرجة من هذه الاخيرة بطريقة UV-Vis بدلالة طول الموجة في المجال 300nm- 1100nm ولقد سمحت دراسة الخصائص الضوئية من بتوضيح تغيرات كل من النفاذية و فجوة الطاقة و طاقة اورباخ وكذلك معامل الخمود بدلالة الطول الموجي المستخدم وتغير البعد(d) ، ولقد تحصلنا على النتائج التالي:

✓ تتزايد قيمة النفاذية بين القيمة % 55.96 في العينة E_A الناتجة من استخدام اخفض قيمة للبعد (d=15cm) إلى 57.74 % في العينة E_C المحضرة في البعد (d=25cm) و فسرنا سبب هذه الزيادة الى الدور الفعال لسمك الاغشية الناتجة في كل عينة و الذي كلما زاد ارتفع معه عدد الذرات و بالتالي تتزايد الطاقة التي يحتاجها الإلكترون للانتقال من مستوى إلى اخر بالضافة الى نقص في امتصاص الفوتونات.

✓ تغيرت ايضا قيمة طاقة العصابة الممنوعة E_g (فجوة الطاقة) ، فوجدنا أنها تمتلك قيم تتوافق مع قيمها النظرية المذكورة في عدة مصادر قيمة E_g لكنها ليست ثابتة في جميع العينات بل تتغير بتغير قيمة البعد(d)حيث تتناقص من القيمة E_g=3.75eV عند البعد (d=15cm) الى 3.60 eV عند زيادة البعد الى (d=25cm) و سبب هذا التناقص هو تكوين مستويات طاقة جديدة في فجوة الحزمة الرئيسية و هي كما لاحظنا ان هذه القيم تتناقص مع زيادة البعد وهو نفس السلوك الذي حدث مع النفاذية الناتجة.

✓ نفس السلوك الذي حدث مع طاقة اورباخ حيث تغيرت قيمها بتغير البعد لكن بطريقة عكسية لتغير النفاذية فهي تزايدت من اقل قيمة لها وهي 305meV عند اقصر بعد (d=15cm)حتى وصلت الى 321meV عندما رفعنا البعد الى (d=25cm)حيث فسرنا هذا الارتفاع بزيادة عدد مستويات الطاقة الناشئة في مجال العصابة الممنوعة مما ادى الى انخفاض فجوة الطاقة وزيادة النفاذية ويكمن هذا التباين ايضا باختلاف في البنية البلورية للمادة عند تغيير البعد(d) برفعه فتحة المرذاذ على الركيزة يعمل على ترسيب اغشية يمكن أن تتشكل داخلها العيوب أو الاضطرابات الناتجة عن التحلل غير كامل لقطرات محلول NiO في الهواء.

✓ تغيرت ايضا قيمة معامل الخمود او الاخماد من عينة الى اخرى اي بتغير البعد لكنه حافظ على نفس السلوك عندما تغير طول موجة الإشعاعات المسلطة فكانت اقل القيم في المجالات الثلاث سواء فوق البنفسجية او المرئية او تحت الحمراء موافقة للعينة E_A اي عند البعد (d=15cm)، بسبب سمكها الكبير الذي ادى الى زيادة عملية توهين الاشعاعات وامتصاصها.

✓ في الاخير نستطيع ان نستنتج ان تغيير بعد فتحة المرذاذ ادى الى تغيير الخصائص الضوئية لأغشية اكسيد النيكل.

قائمة المراجع

قائمة المراجع

[1]م. براءة الله، ن. دبة ،"تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) ، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة (2017).

[2] M Aber ,F Kennaz," Contribution à L'étude Des Films Minces De NiO Déposés Par Voie Chimique," Master academique, Université Tébessa, (2021).

[3] إ. حمة ،" دراسة تأثير التطعيم على الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالنحاس"، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة (2021).

[4] س. خذري ، ش. دروج ،" تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنكZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات "،مذكرة ماستر،جامعة بسكرة (2020).

[5] م. العقون ،" دارسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل NiO على بعض الخصائص الفيزيائية "، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة (2017).

[6] K.L. chopra, S.Majors , D.K pandya, Transparent conductor-A status review, Journal of" thin solid films ",Vol.102,(1),1-46(1983).

[7] ح. شهاب عبد، "تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من النوع Cu_2S،CdS"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد، جامعة تكريت، العراق(2011).

[8]ن. نقودي، "دراسة الخصائص النبوية و الكهربائية و الضوئية لأغشية أكسيد القصديرSnO_2 المطعمة بالنيكل Ni و المرسبة بتقنية الرش الحراري الكيميائي الحراري "، مذكرة ماستر،جامعة الوادي (2018).

[9] A.R.Benmezdad, "Etude des propriétés Structurales et optique de couches minces d'oxyde d'étain", Mémoire de Master, Université Constantine(2012).

[10] C.Nassiri, "Contraction à l'étude des propriétés structurales, optique et éléctrique des couche minces de d'oxyde d'étain SnO_2 dopé (Fer ,Antimoine ,flor)" , Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal,Rebat (2017).

[11] م. حلبي،"Studing the physical properties of Nickel oxide(NiO) "، مجلة تشرين للدراسات والبحوث العلمية، سلسلة العلوم الاساسية مجلد(29) العدد (1) ، سورية(2007).

[12] س. قنفوذ ، ع." سعيدان ،دراسة الخصائص البصرية لأغشية النيكل NiO المشوب بالمغنيزيوم Mg "،مذكرة ماستر، جامعة بسكرة(2020).

[13] س. ربيعي، أ.طيار،" تحضير و دراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشرائح الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري "،مذكرة ماستر، جامعة الوادي(2020).

[14] خ. بن ساسي ،ن. مبروكي ،" دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية و الكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل"،مذكرة ماستر، جامعة ورقلة (2017).

[15] م. حشفا ،ا. عيشوش ، "دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي(2018).

[16] T. Takiedine, " L'effet du débit la solution sur les propriétés des couches minces d'oxydes de zinc (ZnO) déposées spray pyrolyse ", Université biskra (2014).

[17] أ.هاني ، " تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير SnO_2 المطعم بالليثيوم Li "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي (2016).

[18] ر.نوحة، "ارتباط الناقلية الكهربائية بترددات الحقول الكهرومغناطيسية في النواقل "، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة(2011).

[19]F. Oudrhiri Hassani, "couches minces d'oxydes Spinelles et de Nanocomposites Spinelle-CuO A Proprietes Semi-Conductrices Destinees a la Realisation de capteurs de Gaz", Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2009).

[20] N. Boubrik, "Comparaison des effets antireflets du SnO_2 et ZnO utilisés comme couche antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo jonction" Mémoire de master,université Tiziouzou(2013).

[21] ل.سقني ، " تحديد خصائص أكسيد القصدير SnO_2 المطعم بالحديد "، مذكرة ماستر،جامعة الوادي(2016).

[22] محمدي عبد القادر، "دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية " ،مذكرة ماستر، جامعة المسيلة(2017).

[23] ي.قادي ، ز. عبد القادر، "دراسة تأثير السترونيوم Sr على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي (2018).

[24] ط. أرفيس، " الخصائص البنيوية و الضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل و المحضرة بطريقة الطرد المركزي "، مذكرة ماستر، جامعة المسيلة (2018).

[25] ب. بن زواد ، "دراسة الخواص البنيوية الإلكترونية والضوئية لمركب البيروفسكايت في الحالة المكعبة "، مذكرة ماستر، جامعة المسيلة (2020).

[26] و. بن علي، ص. بوشول، " تحضير و دراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم (cds) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)" ، مذكرة ماستر، جامعة الوادي(2018).

[27] ش. دروج ، س. خذري ، "تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات"، مذكرة ماستر، جامعة بسكرة (2020).

[28] A. Y. S. Abu-Yaqoub, "Electrochromic Properties of Sol-gel NiO – based films, Thesis the Degree of M.Sc "، An-Najah National University ،Palestine (2012).

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

[30] غ. حردان ذياب، نـ، عايد، "تأثير التطعيم بالحديد والقصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل بطريقة الطلاء"، مجلة تكريت للعلوم ،العراق(2017).

[31] ط. مصباحي ، ع- الله. دقة ،"تحديد بعض خصائص أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي(2017).

[32] 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) .

[33] L. D.L.S. Valladares ،A. lonescu, 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", J.A. Vac. Sci. Technol. B32(5), (051808)1-8(2014).

[34] A. Venter, R. Botha .Johannes, "Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications, S. Afr J Sci, Vol 107,(1/2), 1-6 (2011).

[35] E. Avendanosoto, Thèse de doctorat, Acta Universitatis Upsaliensis, 2004.

[36] ع، ح عمران، صـ، حسون عبود، "بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة"، جامعة الكوفة، العراق(2017) .

[37] م. ع منصور، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية المحضر (ZnO: Cu) بطريقة APCVD"،المجلد 5، العدد2، جامعة اليرموك الأردن(2012).

[38] ك. زناتي ،"دراسة خصائص الاغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير المطعم والمطعم بالألمنيوم والمغنزيوم المحضرة بتقنية الصول – جال "، مذكرة ماستر، جامعة أم بواقي (2016).

[39] F. Kermiche, "Elaboration de couches minces Zno Par Ablation Laser Et Caractérisation Physique ", Thèse de Doctorat En Sciences En Physique , Université Frères Mentouri Constantine (2015).

[40] A. Moustaghfir ," laboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc", université Blaise pascal(2004).

[41] I. Djouada," Etude des propriétés structurales et magnétiques des couches minces ferromagnétiques à base de métaux de transition", thèse de doctorat, université Ferhat Abbas sétif1 (2012).

[42] خ. شدالة " دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات لأكسيد الزنك(ZnO) مطعمة (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة (2016).

[43] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires ". Mémoire de magister, Université d'El oued. 2013

[44] S.belhamri, "Elaboration et caractérisation structurale de couches minces su tioxyde d'étain SnO2", Mémoire de magister, Ecole Normale Supérieure de l'enseignement Technologique d'Oran(2011).

[45] ن-إ.قمو، إ. ميموني، "دراسة وتحضير اغشية رقيقة لاكسيد الزنك النقي (ZnO) بتقنية رذاذة الانحلال الحراري"، مذكرة ماستر ،جامعة ورقلة (2020).

[46] س.بن عمر "دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك(ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذة الانحلال الحراري"، مذكرة ماستر ،جامعة ورقلة (2016).

[47] ع- ق. محمدي " دراسةالطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية "، مذكرة ماستر، جامعة المسيلة (2017).

[48] A. Douayar , " Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dopé(Fluor, Indium, Aluminium Et Néodyme) " , Thèse De Doctorat, Université Mohammed V – Agdal, Rebat (2013).

[49] ي. قادي ، ز. حريزي عبد القادر " دراسة تأثير السترونيتوم (Sr) على الخصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)" ، مذكرة ماستر، جامعة الوادي(2018).

[50]D. Franta, and B. N. Scu, "Optical properties of NiO thin films prepared by pulsed Laser deposition technique", Journal of applied surface science, vol. 244, (1) , 426 (2005).

[51] ص. بوصبيع ،ص. ليبهيات ، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي (2018).

[52] A. Tabouche, "Etude Structurale Et Optique De Filems Minces ZnO Elabores Par Voie Physique et au Chimique", Thèse Doctoral. Université Constantine (2015).

[53] F. ynineb,"Contribution à L'élaboration De Couche Mince D'orydes Transparents Comducteurs (TCO)" .Thése Doctoral. University Constantine (2015).

[54] K. Kamli,"Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain", Mémoire de magister, Université Biskra(2013).

[55] C. Mrabet, M. Ben Amor, A. Boukhachem, M. Amlouk, T. Manoubi, "Physical properties of La-doped NiO sprayed thin films for optoelectronic and sensor applications", Ceramics international journal, vol.42, (5), 5263-5978(2016).

[56] ح بن سالم،" دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير SnO2 مطعم بالنتموان Sbموضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر ، .جامعة الوادي (2014).

[57] A. Hamedani," Investigation of deposition parameters in ultrasonic spray pyrolysis for fabrication of solid oxide fuel cell cathodes", Mémoire de master, George W.Woodruff school of Mechanical Engineering, Georgia(2008).

[58] C.M. Mahajan, M.G. Takwale, "Intermittent spray pyrolytic growth of nanocrystalline and highly oriented transparent conducting ZnO thin films: Effect of solution spray rate", Journal of Alloys and Compounds vol 584, 128–135 (2014).

[59] H. Benzarouk, "Synthése d'une oxide transparent conducteur (OTC)par pulvérisation chimique(ZnO,NiO)", Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar Annaba (2008).

[60] A. Taabouche, " Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique", Thèse de doctorat, Université Constantine(2015).

[61] B. Sasi،K-G. Gopchandran, P-K. Manoj, P.Koshy, ," preparation of transparent and semiconducturing NiO fils ",Vaccum Journal, Vol.68,(2), 149-154(2003).

[62]س .رحماني ، ج .واسع، "تحضير و دراسة طبقات أحادية و ثنائية للأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري" ، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي ورقلة(2017).

[63] S. Haffas, M. Berak, "Caractérisation des couches minces Co_3O_4 :Cu élaborée la technique spray pneumatique", Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Beskra(2020).

[64] Y. Benkhetta," L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique", Mémoire de fin d'étude en Master, Université Med Khider Biskra (2013).

[65] A. M. Soleimanpour, Synthesis, "fabrication and surface modification of nanocrystalline nickel oxide for electronic gas sensors", thèse de doctorat, Université Toledo, U.S.A (2013).

[66] L. Smaoun, C. Bellagh, "Électrodéposition des Couches Minces de l'oxyde de Nickel et étude de leur activité électro catalytique vis-à-vis de l'oxydation du Méthanol et du Propanol", Mémoire de Master, Université A. MIRA, Bejaïa (2015).

[67] B. Maatoub, S. Fissah،"Study of the optical and electrecal properties of tin oxide thin films deposited by spray pyrolysis "،Université Tebessa(2021) .

[68] W.D. Callister, "Fundamentals of materials science and engineering- An intergrated approach". Second ed., USA: John Wiley & Sons,(2005).

Résumé

Résumé

Pour étudier l'effet de la distance bec - substrat sur les propriétés optiques de couches minces de NiO, qui ont été déposées sur des substrats de verre à différentes dimensions (15cm, 20cm et 25cm) par la technique de spray pyrolyse à une température de 370°C. L'étude optique a été réalisée dans la gamme des longueurs d'onde (300nm-1100nm) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Les résultats ont montré l'effet de la modification de cette dimension sur les propriétés optiques, car plus la dimension est élevée, plus l'épaisseur de la bande interdite et le coefficient d'amortissement des films déposés sont faibles et plus la valeur de l'énergie d'Auerbach et de sa transmittance est élevée

les mots clés

Couches minces, oxyde conducteur transparent, oxyde de nickel,

bec- substrat, spray pyrolyse, transmittance, épaisseur, énergie d'Urbach, bande interdite, coefficient d'amortissement.

Abstract

Abstract

To study the effect of the beak - substrate distance on the optical properties of thin films of NiO, which were deposited on glass substrates of different dimensions (15cm, 20cm and 25cm) by the technique of spray pyrolysis at a temperature of 370°C.The optical study was carried out in the wavelength range (300nm-1100nm) using a UV-visible spectrophotometer.The results showed the effect of modifying this dimension on the optical properties, since the higher the dimension, the lower the thickness of the band gap and the amortization coefficient of the deposited films and the lower the value of l Auerbach energy and its transmittance is high

Mots clés

Thin films , transparent conductive oxide, nickel oxide, beak, substrate, pyrolysis spray, transmittance, thickness, Urbach energy, band gap, amortization coefficient.

ملخص

الملخص

لدراسة تأثير البعد بين فتحة المرذاذ- الركيزة على الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل NiO، تم ترسيبها على ركائز زجاجية عند أبعاد مختلفة (15cmو 20cm و25cm) بواسطة تقنية الرش الكيميائي الحراري عند درجة حرارة 370°م. تمت الدراسة الضوئية في مدى الأطوال الموجية (300nm-1100nm)وذلك باستخدام جهازا لتحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية، ولقد أظهرت لنتائج تأثير تغير هذا البعد على لخصائص الضوئية حيث كلما كان البعد مرتفع انخفض كل من سمك فجوة الطاقة و معامل الخمود للأغشية المترسبة وزادت قيمة كل من طاقة أورباخ و نفاذيتها.

كلمات مفتاحية

أغشية رقيقة، أكاسيد ناقلة شفافة، أكسيد النيكل، بعد المرذاذ، تقنية الرش الكيميائي الحراري، نفاذية، سمك، طاقة أورباخ، فجوة الطاقة، معامل الخمود.

تحضير أغشية رقيقة لأكسيد النيكل (NiO) بطريقة الانحلال الكيميائي الحراري عند 370°م ودراسة تغير خصائصها الضوئية بتغير بعد المرذاذ على العينة

لدراسة تأثير البعد بين فتحة المرذاذ- الركيزة على الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل NiO، تم ترسيبها على ركائز زجاجية عند أبعاد مختلفة (15cmو 20cm و25cm) بواسطة تقنية الرش الكيميائي الحراري عند درجة حرارة 370°م. تمت الدراسة الضوئية في مدى الأطوال الموجية (300nm-1100nm)وذلك باستخدام جهازا لتحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية، ولقد أظهرت لنتائج تأثير تغير هذا البعد على لخصائص الضوئية حيث كلما كان البعد مرتفع انخفض كل من سمك فجوة الطاقة و معامل الخمود للأغشية المترسبة وزادت قيمة كل من طاقة أورباخ و نفاذيتها.

كلمات مفتاحية

أغشية رقيقة، أكاسيد ناقلة شفافة، أكسيد النيكل، بعد المرذاذ، تقنية الرش الكيميائي الحراري، نفاذية، سمك، طاقة أورباخ، فجوة الطاقة، معامل الخمود.