

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل -



كلية العلوم الدقيقة والإعلام الألي

قسم الفيزياء

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر في الفيزياء

تخصص: فيزياء المواد

إعداد

فقعاص هاجر - شعباني نكري

الموضوع

تحضير و دراسة طبقات رقيقة من أكسيد النيكل (NiO)

مطعم بالنحاس (Cu)

نوقشت يوم: 2022-07-06

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	أستاذ	فوزية زهاني
مشرفا	أستاذ محاضر - ب-	عز الدين برباج
ممتحنا	أستاذ	الزاهي طكوك

الشكر والتقدير

نشكر الله عزوجل الذي بتوفيق منه وفضل منه تمكنا من إنجاز هذه المذكرة، و نشكره
راكعين، الذي وهبنا الصبر و المطاولة و التحدي لنجعل هذا البحث علما ينتفع به.

نتقدم بالعرفان والشكر الجزيل إلى الأستاذ المشرف "برياج عز الدين" على كل ما قدمه
من توجيهات و معلومات قيمة ساهمت في إثراء موضوع دراستنا في جوانبها الكثيرة له
أسمى عبارات الثناء و التقدير، كما نتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة الموقرة
لقبولها مناقشة هذه المذكرة.

و نتقدم بخالص الشكر أيضا لجميع الأساتذة و الزملاء الذين قدموا لنا المساعدة
مما كانت طبيعتها. والى كل من قدم لنا تشجيعا مهما بلغت درجته.

كما نتوجه بخالص الشكر للأستاذ "البرش فيصل" على ما أسداه لنا من توجيهات قيمة.

شكرا جميعا...

إهداء

إذا كان الإهداء جزءاً من الوفاء أهدي هذا البحث

الى من مهد لي طريق العلم وأعطى فأجزل العطاء الى من أحمل اسمه بكل

فخر.....أبي العزیز

الى من كان دعماً لها سر نجاحي وبوجودها عرفت معنى الحياة الى رمز الحب

وبحر الحنانأمي الحبيبة

الى من كان لي سنداً و عوناً الى الذي لم يبخل علي يوماً بشيء

أخي الغالي إلياس

الى اخوتي وأخواتي الى كل أصدقائي ومن عشت معهم أجمل

الذكريات

الى كل من أحبني بصدق ودعماً لي بالتوفيق والسداد

هاجر



إهداء

إلى كل من أضاء بعلمه عقل تيمره

أو هدى بالجواب الصحيح حيرة سائله

اهدي هذا العمل المتواضع إلى أمي التي شجعتني كثيرا و أبي الذي لم يبخل علي يوما بشيء

لمن كانا لطيفان معي و أصدقائي بحبهما جدي و جديتي

"حفظهم الله"

لمن شاركني طفولتي و كل ذكرياتي المرحلة أخوتي الصغار

جمال و سلمى و محمد الرحمان

إلى خالتي الوحيدة

وإلى كل الأصدقاء، ومن كانو برفقتي و مصاحبتي أثناء دراستي في الجامعة

وإلى كل من لم يذخر جهدا في مساعدتي.

ذكري



فهرس المحتويات:

قائمة الأشكال

قائمة الرموز

قائمة الجداول

1.....المقدمة العامة

الفصل I : عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة

2.....1-I-1- مقدمة

2.....2-I-2- تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة

2.....3-I-3- الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة

3.....1-3-I-1- الخصائص الكهربائية

3.....1-1-3-I- الفاصل الطاقى

4.....1-3-I-2- الناقلية الكهربائية و المقاومة

4.....3-1-3-I- المقاومة السطحية

4.....4-1-3-I- الحركية الكهربائية

5.....2-3-I- الخصائص الضوئية

6.....4-I-4- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية والمطعمة

7.....5-I-5- تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة

8.....6-I-6- عموميات حول أكسيد النيكل و معدن النحاس

10.....1-6-I-1- خصائص أكسيد النيكل

10.....1-1-6-I- الخصائص البلورية

11.....2-1-6-I- الخصائص الكهربائية

12.....3-1-6-I- الخصائص الضوئية

12.....4-1-6-I- الخصائص المغناطيسية

13.....2-6-I-2- تطبيقات أكسيد النيكل

13.....3-6-I-3- أليات التطعيم

13.....1-3-6-I- التطعيم الخارجى

13.....2-3-6-I- التطعيم الداخلى

- 14-6-I-4-الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النحاس واكسيد النحاس.....14
- 14-7-I-7-الخلاصة.....14
- الفصل II : طرق ترسيب الأغشية الرقيقة و تقنيات التحليل
- 15-1-II-1- مقدمة.....15
- 15-2-II-2- مفهوم الأغشية الرقيقة.....15
- 15-3-II-3- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة.....15
- 15-1-3-II-1- حالة وسط النقل الصلب.....15
- 15-2-3-II-2- حالة وسط النقل السائل.....15
- 16-3-3-II-3- حالة وسط النقل الغازي أو الفراغ.....16
- 16-4-II-4- طرق تحضير الأغشية الرقيقة.....16
- 17-1-4-II-1- الطرق الفيزيائية.....17
- 17-1-1-4-II-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة.....17
- 18-2-4-II-2- الطرق الكيميائية.....18
- 18-1-2-4-II-1- الترسيب الكيميائي للأبخرة.....18
- 19-2-2-4-II-2- تقنية المحلول الهلامي.....19
- 21-3-2-4-II-3- طريقة الرش بالانحلال الحراري.....21
- 21-5-II-5- آليات نمو الأغشية الرقيقة.....21
- 22-6-II-6- تقنيات معاينة و تحليل الأغشية الرقيقة.....22
- 23-7-6-II-7- الخصائص البنيوية.....23
- 23-1-7-6-II-1- انعراج الأشعة السينية.....23
- 26-8-6-II-8- الخصائص الضوئية.....26
- 26-1-8-6-II-1- التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية.....26
- 30-9-6-II-9- الخصائص الكهربائية.....30
- 30-1-9-6-II-1- تقنية النقاط الأربعة.....30
- 31-7-II-7-الخلاصة.....31

الفصل III : النتائج و المناقشة

- 32-1-III-1- المقدمة.....32
- 32-2-III-2- العمل التجريبي.....32

- III-2-1-1- تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنيحاس.....32
- III-2-1-1- اختيار المواد الكيميائية.....32
- III-2-2- تحضير المحاليل.....32
- III-2-2-1- تحضير المحلول النقي.....32
- III-2-2-2- تحضير المحلول المطعم.....33
- III-2-2-3- اختيار الركيزة.....34
- III-2-2-4- تنظيف الركيزة.....34
- III-2-3- ترسيب الطبقات الرقيقة عن طريق الطلاء بالدوران "Spin-coating".....35
- III-2-3- المعالجة الحرارية للطبقات الرقيقة.....36
- III-2-3- تحليل الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل النقي و المطعم بالنيحاس.....37
- III-2-3-1- التحليل الهيكلي لأغشية أكسيد النيكل بتقنية حيود الأشعة السينية.....37
- III-2-3-2- الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.....40
- III-2-3-3- الدراسة الكهربائية بتقنية النقاط الأربعة.....48
- الخاتمة العامة.....49
- المراجع.....55

قائمة الأشكال:

الفصل I : عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

- الشكل (1-I): الاعتماد الطيفي للمواد الشفافة شبه الموصلية.....5
- الشكل (2-I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة (b).....7
- الشكل (3-I): بودة أكسيد النيكل.....9
- الشكل (4-I): بنية CFC لأكسيد النيكل والسطح الموجه وفق الاتجاه (111).....10
- الشكل (5-I) : يوضح التركيب الهندسي لمركب أكسيد النيكل NiO.....11
- الشكل (6-I): الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل.....12

الفصل II : طرق ترسيب الأغشية الرقيقة و تقنيات التحليل

- الشكل (1-II): مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة.....16
- الشكل (2-II): مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.....17
- الشكل (3-II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD).....19
- الشكل (4-II): ترسيب الطبقات الرقيقة عن طريق الطرد المركزي، المراحل الأربعة للترسيب.....20
- الشكل (5-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة.....21
- الشكل (6-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام.....22
- الشكل (7-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلتا النمو (a) والالتحام (b) من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة.....22
- الشكل (8-II): رسم تخطيطي يوضح نمط حيود براغ.....24
- الشكل (9-II): رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية.....24
- الشكل (10-II): طريقة تحديد عرض منتصف القمة β25
- الشكل (11-II): رسم تخطيطي لتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية.....26
- الشكل (12-II): طريقة هامش التداخل لتحديد السماكة.....27
- الشكل (13-II): منحنى يمثل تحديد فاصل الطاقة لطبقة رقيقة من NiO.....29
- الشكل (14-II): مثال على تحديد طاقة أورباخ من تباين $\ln \alpha$ كدالة لـ $h\nu$ لطبقة رقيقة من NiO.....30
- الشكل (15-II) : رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة.....31

الفصل III : النتائج والمناقشة

- الشكل (1-III): خطوات تحضير المحلول النقي.....33

- الشكل(III-2): مخطط لتحضير المحاليل المطعمة.....34
- الشكل(III-3) : عملية تنظيف ركائز الزجاج.....35
- الشكل(III-4):جهاز تجريبي يستخدم للترسيب عن طريق "Spin-coating".....35
- الشكل(III-5): الفرن المستعمل في التجربة.....36
- الشكل(III-6) : مخطط إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة.....37
- الشكل(III-7) : منحني يوضح كيفية تحديد عرض منتصف القمة لأغشية أكسيد النيكل النقية.....38
- الشكل (III-8) : تغيرات التشوه المتوسط بدلالة نسبة التطعيم..... 40
- الشكل (III-9) : تغيرات القد الحبيبي بدلالة نسبة التطعيم..... 40
- الشكل (III-10):اطياف النفاذية لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس.....41
- الشكل(III-11): الفاصل الطافي لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة.....42
- الشكل(III-12): تغيرات قيم الفصل الطافي لأغشية أكسيد النيكل بدلالة نسب التطعيم.....43
- الشكل(III-13): تغيرات قيم معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم.....45
- الشكل(III-14) : تغيرات $(\ln\alpha)$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعمة.....46
- الشكل(III-15) : تغيرات قيم طاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم.....47
- الشكل (III-16): تغيرات قيم كل من المقاومة السطحية (R_c) و الناقلية الكهربائية (σ) بدلالة نسب التطعيم
- 48.....لأغشية أكسيد النيكل

الفصل I : عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة

- الجدول (1-I): خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.....3
- الجدول (2-I): الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة.....3
- الجدول (3-I): جدول يبين بعض الخواص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل.....8
- الجدول (4-I): بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل.....9
- الجدول (5-I) : بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل.....11

الفصل III : النتائج والمناقشة

- الجدول (1-III): خصائص المساحيق و المحاليل الكيميائية المستخدمة.....32
- الجدول (2-III) : الكتل المختلفة من كلوريد النحاس لتحضير المحلول المطعم.....33
- الجدول (3 -III) : ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف إنعراج الأشعة السينية.....39
- جدول (4 -III) : السمك بدلالة نسب التطعيم.....42
- الجدول (5 -III): الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم.....43
- الجدول (6 -III):معامل الإنكسار لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم.....45
- الجدول (7 -III) : ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (Rc) و (ρ) بتقنية النقاط الأربعة.....48

English	العربية	الرمز
Band-gap of energy	الفاصل الطاقى	E_g
Transmittance	النفاذية	T
Sheet resistance	المقاومة السطحية	R_c
Absorbance	الإمتصاصية	A
Refractive index	معامل الإنكسار	N
Velocity of light	سرعة الضوء	C
Plank's constant	ثابت بلانك	H
Interplaner Spacing	المسافة بين المستويات البلورية	d_{hkl}
Lattice parameters	ثابت الشبكة	a_0
Crystallite size	القذ الحبيبي	D
Energy Orbach	طاقة أورباخ	E_u

العربية

العربية	الرمز
سمك الطبقة الرقيقة	D
الكتلة الفعالة للإلكترون	m^*
شدة التيار	I
فرق الجهد	U
الكتلة المولية	M
نصف القطر الأيونى	R

الحروف اليونانية:

المقاومية	ρ
الحركية	μ
الناقلية الكهربائية	σ
زمن الإسترخاء بين التصادمين	T
طول موجة امتصاص الفاصل الطاقى	λ_g
طول موجة امتصاص بالزما للإلكترونات	λ_p
الطول الموجى الذى يوافق القيمة الدنيا للإنعكاس	λ_0
الطاقة الضوئية	$h\nu$
الزاوية	θ
العرض عند منتصف أعلى قمة قيمة	β

الإختصارات

English	العربية	الإختصارات
Transparent Conducting Oxides	الأكاسيد الناقلة الشفافة	TCO
Conduction Band	عصابة النقل	BC
Valence Band	عصابة التكافؤ	BV
Physical Vapor Deposition	الترسيب الفيزيائي للأبخرة	PVD
Chemical Vapor Deposition	الترسيب الكيميائي للأخرة	CVD
Joint Committee of Powder Diffraction Standards	البطاقة الدولية للقياسات	JCPDS
X-Ray Diffraction	إنعراج الأشعة السينية	XRD
Full width at Half Maximum	قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة	FWHM

المقدمة العامة

المقدمة العامة :

تعد الأغشية الرقيقة واحدة من أهم أشكال المادة الصلبة التي ساهمت مساهمة كبيرة في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية لها لأجل تحديد استخدامها في التطبيقات المختلفة [1]. ويطلق مصطلح الغشاء الرقيق على وصف طبقة واحدة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها 1 ميكرومتر [2].

إن فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة حيث أصبح فرعاً قائماً بحد ذاته، إذ يتعامل هذا الفرع مع أجهزة دقيقة (Micro-Devices) تتصف جميعها بأنها ذات سمك صغير جداً من رتبة المايكرون [3]. تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة من الأغشية الرقيقة، حيث جذبت هذه الأخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية وبحثية نذكر منها مجال الإلكترونيات البصرية، مجال البطاريات، الكواشف والمحولات الضوئية [4]. ومن أهم الخصائص المميزة للأكاسيد الناقلة الشفافة الناقلة الكهربائية والشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء، وهي عبارة عن أشباه نصف ناقلة مركبة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه نواقل أكسيدية مثل (ZnO، NiO...). حيث كانت معظم استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة في شكل أغشية رقيقة محضرة بطرق مختلفة [5-6].

نتيجة التطور العلمي فقد تطورت طرق ترسيب الأغشية الرقيقة وأصبحت بدرجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء، حيث تعددت طرق ترسيبها فكل طريقة مميزاتا [7]. ومن أهم هذه الطرق طريقة الدوران المركزي التي سيتم عرضها في هذا البحث.

يعد أكسيد النيكل من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة، لإمتلاكه خصائص بصرية وكهربائية فريدة ومتميزة مما أهله لأن يكون عنصراً فعالاً في الكثير من التطبيقات الفيزيائية.

من خلال هذا العمل سنقوم بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل المطعم بنسب مختلفة من النحاس، حيث سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير تركيز النحاس على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية NiO والمحضرة بتقنية "Spin-coating".

سيتم عرض هذا العمل في ثلاثة فصول :

الفصل الأول: سنتطرق في هذا الفصل إلى التعرف على مفهوم الأكاسيد الموصلة الشفافة، وكذلك أكسيد النيكل وأهم خصائصه الفيزيائية مع ذكر بعض تطبيقاته وكذلك التعرف على معدن النحاس الذي يعتبر عنصر التطعيم في بحثنا هذا.

الفصل الثاني: في هذا الفصل سوف نتعرف على مفهوم الأغشية الرقيقة ومبدأ ترسيبها وطرق نموها بالإضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية المعتمدة في تحضيرها وبعض تقنيات التحليل والتوصيف وسنركز في دراستنا على الطريقة التي قمنا باتباعها في ترسيب الأغشية الرقيقة وهي طريقة "الطرد المركزي".

الفصل الثالث: سنتطرق في هذا الفصل إلى العمل التجريبي الخاص بموضوع الدراسة، والمتضمن طريقة الترسيب المتبعة لترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس، ثم مناقشة نتائج تحليل وتوصيف العينات المحضرة.

الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة

I-1- مقدمة:

بدأت دراسة المواد الشبه الناقلة في أوائل القرن العشرين ومنها الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تعد من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة مركبات الأغشية الرقيقة، مثل أكسيد الزنك و أكسيد النيكل و أكسيد القصدير... الخ لقد حظيت الأكاسيد الناقلة الشفافة باهتمام من طرف الباحثين نظرا لأهميتها من حيث التنوع، الوفرة، و التركيبية البنيوية، و نظرا لصفاتها الفريدة التي ميزتها عن غيرها من المواد لما تحويه من خصائص فيزيائية مختلفة و خاصة الكهربائية، البصرية و البنيوية، و ذلك بعد تطعيمها بعناصر ملائمة لها من ضمنها المغنيسيوم، الحديد، النحاس.... الخ. و يعد أكسيد النيكل من أبرز هذه الأكاسيد، لامتلاكه خصائص ضوئية و كهربائية فريدة و مميزة مما أهله لأن يكون عنصرا فعال في العديد من التطبيقات الفيزيائية و الكهروضوئية.

سوف نتطرق في هذا الفصل الى مفهوم خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة و أبرز تطبيقاتها، و سنتعرف على أكسيد النيكل الذي هو موضوع دراستنا.

I-2- تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO):

يعود اكتشاف الأكاسيد الموصلة الشفافة إلى بداية القرن العشرين في عام 1907 ، عندما وجد العالم باديكير (karl baedeker) أن الطبقات الرقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) المترسبة داخل غرفة تفريغ الوهج كانت موصلة وشفافة. منذ هذا الاكتشاف أصبح الاهتمام التكنولوجي لهذا النوع من المواد مهماً جداً [1] .

وفقاً لنظرية نطاقات الطاقة، هناك ثلاث حالات كهربائية ممكنة: ناقل و عازل وأشباه موصلات. في حالة الناقل، يتداخل نطاق التوصيل (BC) ونطاق التكافؤ (BV) ، مما يسمح بالتدفق الحر للإلكترونات. من ناحية أخرى ، تمتلك أشباه الموصلات نطاق ممنوع يفصل بين (BV) و (BC) يُطلق عليه عادةً الفجوة أو العصابة الممنوعة ويشار إليه على سبيل المثال (Eg). و في حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة 4 eV عندها نكون نتكلم عن العوازل [2].

إن أشباه الموصلات ذات الفجوة الواسعة (أكبر من 3.1eV على الأقل) تكون شفافة نظرياً في النطاق المرئي [3]. حيث تجمع هذه المواد بين اثنين من أهم خصائص الأجهزة الإلكترونية ، الموصلية الكهربائية العالية و نفاذية الضوء ، و بالرغم من كبر فجوة طاقتها تكون حزمة التوصيل مليئة بالالكترونات الحرة بسبب الفراغات الأكسوجينية الناتجة عن عدم التكافؤ الكيميائي [4].

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conductive Oxide) من أهم أشباه الموصلات المركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين (O) أي أنها مركبات أكسيد [5].

I-3- الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية و ضوئية مهمة مما جعلها محل اهتمام للكثير من الباحثين حيث تمتلك شفافية للضوء عالية جدا و ناقلية كهربائية جيدة، إن جميع هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بتقنية الترسيب المتبعة فهي لا تتعلق بالتركيبية الكيميائية فقط [6] .

عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

يوضح الجدول (I- 1) الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة الافضل في حدود المقادير، حيث معامل الامتصاص مقاس بالنسبة للطيف المرئي [7] .

المقادير	الخصائص
أقل من $(1.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm})$	المقاومية ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
10 Ω	المقاومة السطحية R_c (Ω)
أكبر من $(1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3})$	كثافة حاملات الشحنة cm^{-3}
أقل من $(11.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1})$	معامل الامتصاص α (cm^{-1})
(3.1-4) eV	الفصل الطاقي E_g
أكبر من (90%)	النفذية T
حوالي $50 (\text{cm}^2 / \text{V.s})$	الحركية μ ($\text{cm}^2 / \text{V.s}$)

الجدول (I-1): خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة [7] .

1-3-I- الخصائص الكهربائية :

تمت دراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة منذ عام 1970 ، حيث تم وصف هذه الخصائص الكهربائية بأنصاف النواقل ذات فاصل طاقي كبيراً نسبياً [8]، نذكر منها : الفاصل الطاقي E_g ، الناقلية الكهربائية، المقاومة السطحية، الحركية الكهربائية.

1-1-3-I- الفاصل الطاقي E_g :

تتميز الأكاسيد الشفافة الموصلة بنطاق ممنوع عريض ، يسمى أيضاً فجوة الطاقة أو الفاصل الطاقي ، يتراوح من 3 إلى 4.6 eV كما هو موضح في الجدول (I-2). ويتغير الفاصل الطاقي للأكاسيد الناقلة على عدة عوامل ، على وجه الخصوص: نوع المركبات في المحلول، والطريقة المستعملة لترسيبهم [9] .

الفاصل الطاقي E_g (eV)	الأكاسيد الموصلة الشفافة
(4.2 - 3.6)	SnO_2
(3.3-3.2)	ZnO
4.2	ITO
أكبر 3	ZTO
(3.2 - 3)	TiO_2

جدول (I-2): الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة [7] .

2-1-3-I-الناقلية الكهربائية والمقاومية:

تعد الناقلية σ أهم مقدار دال على الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة كما تعطى وحدتها $(\Omega.cm)^{-1}$ و يعبر عنها بالعلاقة التالية [10] :

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

حيث:

q : شحنة الإلكترون الأولية (C).

n : كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3}).

μ : حركية الشحنات ($cm^2/V.s$).

بالإضافة إلى المقاومة ρ والتي هي عبارة عن مقلوب الناقلية وحدتها $(\Omega.cm)$.

3-1-3-I-المقاومة السطحية R_c :

عادة ما يتم استخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة، و من أهم خواصها الكهربائية هي المقاومة السطحية R_c و المعرفة أيضا بالمقاومة المربعة، حيث يتم التعبير عنها من خلال النسبة بين المقاومة ρ و سمك طبقة الأكسيد d وحدتها (Ω) و يعبر عنها بالعلاقة التالية [11] .

$$R_c = \frac{\rho}{d} \quad (2-I)$$

4-1-3-I- الحركية الكهربائية μ :

تعتبر حركية حاملات الشحنة (الإلكترونات) عامل مهم و مؤثر على الناقلية أو الموصلية الكهربائية، حيث تؤدي الزيادة في هذا العامل الى تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة. كما تعتمد هذه الحركية بشكل جوهري على آليات انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، بشكل عام تحد هذه الآليات من الحركية حيث كلما زاد تركيز حاملات الشحنة تنخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم بالتالي تتناقص الناقلية معها، و يمكن تعريف الحركية الكهربائية وفق العلاقة التالية [12] :

$$\mu = \frac{q.\tau}{m^*} = \frac{q.L}{m^*.v_f} \quad (3-I)$$

حيث:

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

τ : زمن الاسترخاء (زمن تصادمين متتاليين للإلكترون).

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

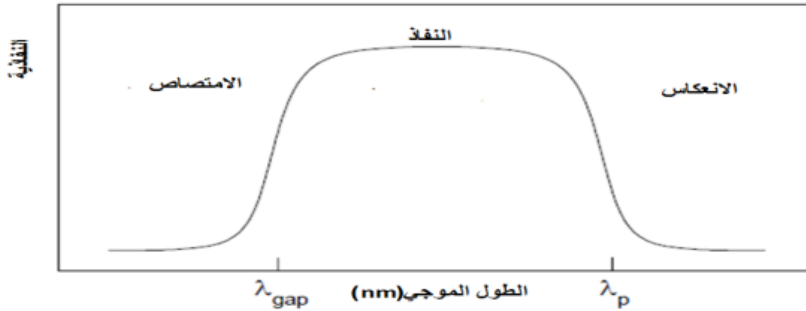
V : سرعة فرمي.

L : المسار المتوسط الحر بين التصادمين.

وتكون وحدة الحركة الكهربائية ب $(Cm^2/V.S)$.

I-3-2- الخصائص الضوئية:

من سمات الأكاسيد الناقلة الشفافة وجود نافذة بصرية تغطي المجال المرئي بأكمله. تتمركز النافذة البصرية بين طولين موجيين مميزين حيث لم يعد الضوء ينتقل خارج هذه المنطقة كما هو موضح في الشكل (I-1). حيث في الطول الموجي المنخفض في النطاق القريب من الأشعة فوق البنفسجية ($\lambda < \lambda_g$) ، تتسبب التحولات من نطاق إلى نطاق امتصاص عال. سيتم امتصاص الفوتونات الساقطة التي لها طاقة مساوية لطاقة الفجوة أو أكبر بواسطة إلكترونات نطاق التكافؤ BV مما سيسمح لها بالدخول إلى نطاق النقل BC . أما عند الطول الموجي العالي في نطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة ($\lambda > \lambda_p$) ، ينعكس الضوء الساقط بواسطة المادة. حيث λ_p يسمى الطول الموجي للبلازما. ويمكن وصف هذه الظاهرة بنظرية الإلكترون الحر الكلاسيكية لدرود [12]. أما في المجال ($\lambda_g < \lambda < \lambda_p$) يكون الأكسيد الناقل شفافا في جميع أنحاء هذا النطاق، حيث يلعب دور طبقة موصلة مضادة للانعكاس [9].



الشكل (I-1): الاعتماد الطيفي للمواد الشفافة شبه الموصلة :

λ_g و λ_p هما الأطوال الموجية التي يحدث عندها امتصاص فجوة الأساس و امتصاص بلازما للإلكترون الحر [13].

✓ النفاذية (T):

وهي النسبة بين شدة الضوء النافذ عبر المادة (I_T) وشدة الضوء الوارد (I_0) و تعطى بالعلاقة التالية [14]:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (4-I)$$

✓ الإنعكاسية (R):

هي النسبة بين شدة الضوء المنعكس على سطح المادة (I_R) وشدة الضوء الوارد (I_0) والتي يعبر عنها بالعلاقة التالية [14]:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (5-I)$$

✓ الإمتصاصية (A):

هي النسبة بين شدة الضوء الممتص (I_A) وشدة الضوء الوارد (I_0) وتعطى بالعلاقة التالية [14]:

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad (6-I)$$

4-I- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية والمطعمة:

الحالة النقية هي عبارة عن أشباه نواقل خالية من الشوائب والعيوب وهي التي تمتلك أعداد متساوية من حاملات الشحنة السالبة والموجبة (الإلكترونات والفجوات) ، أي أن في هذه المواد تكون عصابة التكافؤ مملوءة كلياً بالإلكترونات في حين ستكون عصابة التوصيل فارغة كلياً من الإلكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق، ولهذا تعد المواد شبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة، ومن جهة أخرى يكون الأكسيد الناقل الشفاف ذاتي أو ناقل عندما يتحقق هذا التوازن الذي يمثل التركيز الذاتي [15].

تحتوي أشباه الموصلات في الغالب، على عدد قليل من حاملات الشحنة، ولكن من الممكن زيادة كمية الحاملات بشكل كبير من خلال عملية بسيطة، التطعيم. هذه يمكن أن تكون العملية طبيعية (غير متكافئة / وجود شوائب في المركبات) أو طوعية (إضافة شوائب بالطرق الفيزيائية أو الكيميائية)، وتعمل هذه الشوائب على خلق مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقوي بين حزمتي التوصيل و التكافؤ، ويصنف التطعيم حسب طبيعة ذرات الشوائب المضافة لأكسيد الناقل الشفاف الى نوعين [16]:

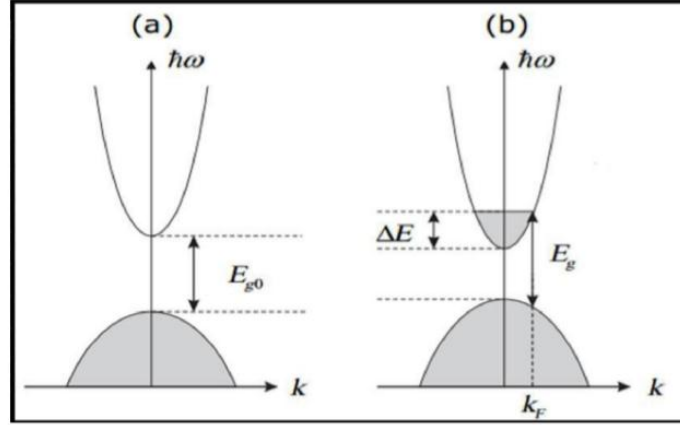
✓ تطعيم من نوع n :

هذا النوع من التطعيم يسمى بالنوع السالب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الاكترونات بينما ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة إلى شبه الناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقوي تحت عصابة النقل BC [17].

✓ تطعيم من نوع p :

هذه الحالة عكس التطعيم من نوع n هذا النوع من التطعيم يسمى بالنوع الموجب لكون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الفجوات، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مستقبلة الى شبه الناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقوي قريب جدا من عصابة التكافؤ BV [18].

يوضح الشكل (2-I) حزمتي التكافؤ و النقل في الحالة النقية (a) و المطعمة (b).



الشكل(2-I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة(b)[18].

$$\Delta E = E_g - E_g^0 \quad (7-I)$$

حيث:

E_g^0 : فاصل الطاقة الذاتية.

E_g : قيمة فاصل الطاقة بعد التطعيم.

ΔE : مقدار الازاحة للفاصل الطاق.

5-I- تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) هي مواد ذات موصلية كهربائية عالية ونفاذية بصرية جيدة في الطيف المرئي. بفضل هذه الخصائص الفريدة ، تمتلك هذه المواد إمكانات قوية لتصنيع الأجهزة الإلكترونية الضوئية ويمكن استخدامها في العديد من التطبيقات نذكر منها [4-19-20] :

- تستعمل في منظومات الخلايا الشمسية كنوافذ طلاء و كطلاء مانع للانعكاس.
- زجاج عازل للحرارة حيث تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة في صناعة و تحسين زجاج يعمل على عزل الحرارة.
- متحسسات للغاز.
- الصمامات الباعثة للضوء.
- سماعات الترددات فوق السمعية.
- تستعمل في صناعة شاشات العرض المسطحة (LCD) الخاصة بالتلفزيون وغيره.

- نافذة التجمد

- نافذة عاكسة للحرارة (مبنى ، أفران).

- مرايا وشبابيك كهربائية .

- شاشة تحكم باللمس.

- الحماية الكهرومغناطيسية.

- الخلية الشمسية: تستعمل كجهة اتصال أمامية يجب أن يمر الضوء من خلالها للدخول في الخلية الشمسية (نافذة بصرية).

I-6- عموميات حول أكسيد النيكل و معدن النحاس:

✓ معدن النيكل (Ni):

النيكل معدن ذو لون أبيض فضي يميل قليلا إلى اللون الذهبي و هو عنصر كيميائي له الرمز Ni و عدده الذري 28 في الجدول الدوري للعناصر أما كتلته المولية الجزيئية فقيمتها 58.693 g/mol و يعد من بين المواد المغناطيسية المعروفة [21]. النيكل معدن صلب و قابل للطرق و غير قابل للذوبان في الماء. الجدول المقابل يبين بعض الخواص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل.

المراجع	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل	
[21]	Ni	الصيغة الكيميائية
	28	(Z) الرقم الذري
	ابيض فضي يميل الى اللون الذهبي	اللون
	58,693g/mol	الكتلة المولية
[21]	صلب	الشكل
	[Ar]3d ⁸ 4s ²	التوزيع الالكتروني
[21]	مكعب مركز الوجه	البنية البلورية
	8,908g/cm ³	الكثافة
	1455°C	درجة الانصهار
	2730°C	درجة الغليان

الجدول (I-3): جدول يبين بعض الخواص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل [21].

✓ أكسيد النيكل (NiO) :

أكسيد النيكل هو مادة صلبة شبيهة ناقلة معروفة باسم [22]Bunsenite، يصنف من أكاسد المعادن الأساسية يتواجد على شكل مسحوق بلوري ذو لون أخضر أو أسود ومن مصادره النيترات، الكلوريد والأسيتات[23]، يذوب في الكحول والمحاليل الأخرى فيصبح المحلول أخضر غامق ، تكلفة تحضيره منخفضة كما يمتاز بمتانة جيدة[24] .



الشكل (I-3): مسحوق أكسيد النيكل[25] .

الجدول (4-I) يوضح بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل :

18	متوسط العدد الذري
28,35 g	متوسط الكتلة الذرية
6,72 g/cm ³	الكتلة الحجمية
2363 k	درجة حرارة الانصهار
-240 kJ/mol a atome	أنتالبي التشكيل في 298 k

الجدول(4-I): بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل [26].

✓ اختيار أكسيد النيكل :

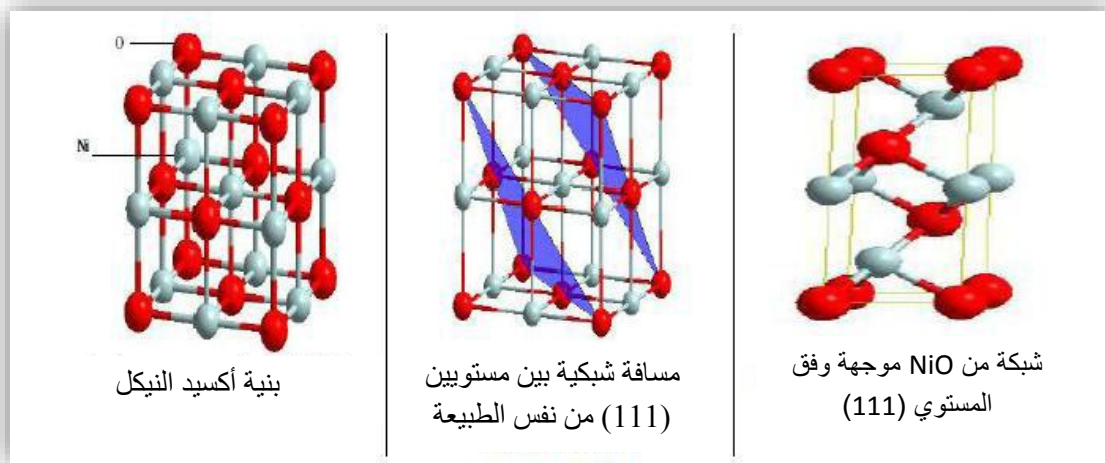
اخترنا في دراستنا أكسيد النيكل لإملاكه لمجموعة من الخصائص (المغناطيسية و الكهربائية والبصرية والكيميائية) التي تسمح باستخدامه في تطبيقات مختلفة، حيث ان أكسيد النيكل هو واحد من أكثر المواد الكهربائية أهمية ، كمادة كهروميكانيكية انودية، فأكسيد النيكل له مزايا خاصة بسبب كفاءته الكهربائية العالية ، فيمكن أن يستخدم كقطب كهربائي مكمل مع WO₃ ، إن الأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل جذبت اهتماما خاصا نظرا لمداها الديناميكي الجيد ، الانعكاس الدوري (مستقر للغاية) ، المتانة والتلويين مفيد لتقنية النوافذ الذكية. كذلك انخفاض تكلفة المواد[17].

I-6-1- خصائص أكسيد النيكل (NiO) :

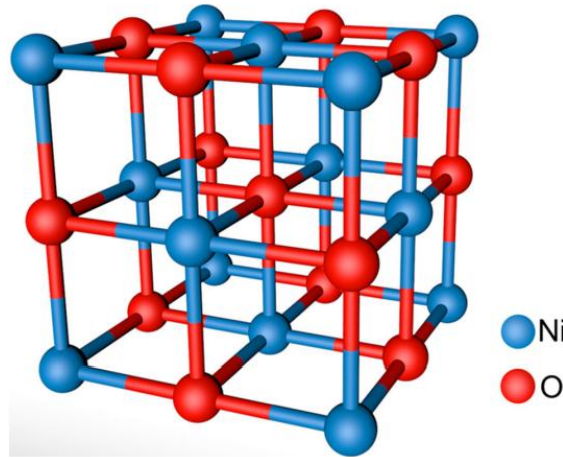
I-6-1-1- الخصائص البلورية :

يتبلور NiO في هيكل مكعب من نوع NaCl (ملح الصخور)، حيث يتكون الهيكل المكعب من شبكتين فرعيتين متطابقتين A و B ، ذرة الشبكة الفرعية A لها جيران فقط ينتمون الى الشبكة الفرعية B والعكس صحيح. الشبكة الفرعية للأكسجين والشبكة الفرعية للنيكل (CFC) . المستوي (100) عبارة عن مستوي مختلط مكون من 50% نيكل و 50% اكسجين والوجه (100) غير قطبي ، لذلك فهو مستقر اما المستوي (111) فهو بالتناوب، والوجه (111) هو وجه قطبي وبالتالي غير مستقر [28]. البنية البلورية لأكسيد النيكل لديها خلية أولية مع ثابت الشبكة $a=4.117 \text{ \AA}$ ، مفصولة بزاوية 90° ، حيث تكون ذرات النيكل في تنسيق ثماني السطوح مع ستة ذرات الأكسجين [29]. تحتل ذرة الأكسجين القاعدة $(0,0,1/2)$ اما ذرة النيكل تحتل الموقع $(0,0,0)$.

تقدر قيمة نصف القطر الايوني للنيكل والأكسجين ب: $R(\text{Ni}^{+2}) = 72.0 \text{ Pm}$ ، $R(\text{O}^{-2}) = 140 \text{ Pm}$



الشكل (I-4): بنية CFC لأكسيد النيكل والسطح الموجه وفق الاتجاه (111).



الشكل (5-I) : التركيب الهندسي لمركب أكسيد النيكل [27].

6-I-2-1- الخصائص الكهربائية:

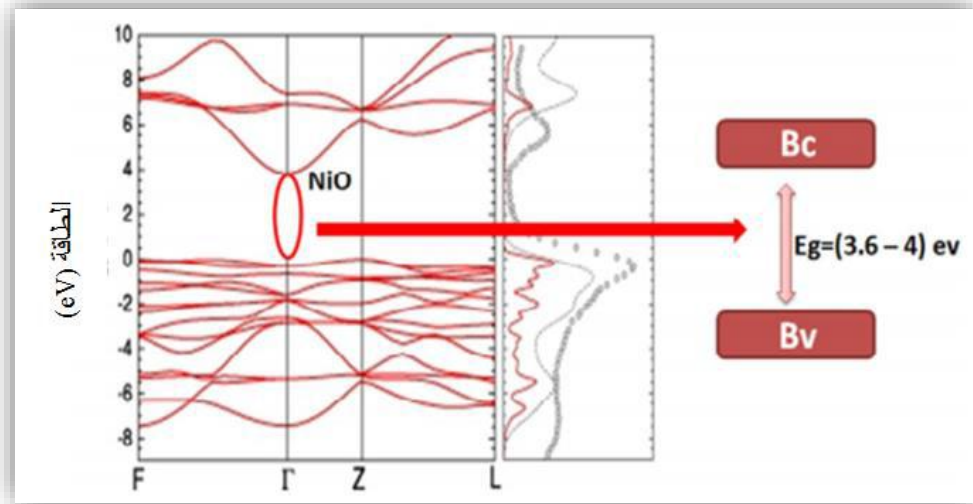
أكسيد النيكل هو مادة شبه موصلة من النوع P ، و هو من أكثر المواد الكهربائية أهمية بعد أكسيد التنغستن، حيث أظهرت الدراسات ان الموصلية تختلف بين $10^{-2} (\Omega cm)^{-1}$ عند 500k و $10^{-1} (\Omega cm)^{-1}$ عند 300K [30]. يتميز بفاصل طاقي عريض يتراوح بين (3,5 -4eV) وتركيز حاملات الشحنة بين $(10^{18} - 10^{19} cm^{-3})^3$ ، لذلك يمكن تطعيمه من أجل تحسين خصائصه الكهربائية (تحسين الناقلية الكهربائية).

نوع الناقلية	P
الناقلية الكهربائية $(\Omega cm)^{-1}$	$10^{-1}-10^{-6}$
ثابت العزل الكهربائي (cm^3/C)	120-5
كثافة ناقلات الشحن (cm^{-3})	$10^{18}-10^{19}$
الحركية $(cm^2 / V.s)$	7.6-0.1

الجدول (5-I) : بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل [31,32,33].

✓ الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل :

الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل له فجوة نطاق ممنوعة من (3.5-4) eV [34]، يختلف هذا الفاصل باختلاف طرق الترسيب المستعملة [35]. كما أن الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل ذو اتجاه مباشر و هذا يعود إلى أن قمة نطاق التوصيل (BC) العلوية و قمة نطاق التكافؤ (BV) السفلية متقابلتان كما هو موضح في الشكل (6-I).



الشكل (6-I): الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل [36].

3-1-6-I- الخصائص الضوئية:

يعتبر أكسيد النيكل من أشباه الموصلات الشفافة في مجال الأشعة فوق بنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة [37]، يعد من أهم الأكاسيد الشفافة المستخدمة في مجال التطبيقات البصرية لما يمتلكه من خصائص. في الحالة العامة يكون لهذا المركب فجوة مباشرة من 3.6 إلى 4 فولت. وتتراوح النفاذية بين 40% - 80% ومعامل الانكسار حوالي 2.33 [21].

4-1-6-I- الخصائص المغناطيسية:

في أشباه الموصلات المغناطيسية، يكون الكترولون التوصيل عبارة عن حامل شحنة وحامل لعزم دوران مغناطيسي. لذلك فمن المتصور ان الحالة المغناطيسية للنظام يمكن أن تؤثر وفق على التوصيل الكترولوني وبقال "Goodenough"، نظرا لأنه يتم حفظ دوران الكترولون التوصيل اثناء النقل ويفرض مبدأ استبعاد "pauli" ان الكترولونين ينتميان الى نفس المدار الذري يكونان متعارضين، فان نقل الكترولون التوصيل في مدار الموجة المستقبلية سوف تحدث بسهولة فقط اذا كانت تدور الالكترولون ثلاثي الابعاد للكاتيونات المانحة والمستقبلة.

في بعض أشباه الموصلات المغناطيسية، يمكن ان يؤثر الترتيب المغناطيسي على موقع حاملات الشحنة اعتمادا على نوع تفاعل التبادل بين الكترولونات التوصيل والالكترولونات ثلاثية الابعاد (تفاعل التبادل s-d) لأكسيد النيكل. التفاعلات السالبة s-d، تدور الالكترولونات ثلاثية الابعاد في موقعي التوصيل المجاورين عكسيا ، هذه هي حالة اشباه الموصلات المغناطيسية المضادة ، يؤدي هذا النوع من التفاعل الى توطين اقوى لحاملات الشحن وبالتالي الى المقاومة الأعلى [36].

I-6-2- تطبيقات أكسيد النيكل (NiO):

تم استخدام طبقات رقيقة من أكسيد النيكل على النحو التالي:

- استخدمت كمادة فيرو مغناطيسية وهي من المواد التي يتغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها ويستخدم بشكل واسع في النوافذ الذكية وفي مرايا السيارات الخلفية بالإضافة الى استخدامه كورقة إلكترونية في أجهزة العرض المتحركة ذات الدقة العالية [39].
- إنتاج المتسعات والمقاومات وكذلك تستعمل كمواد كهروحرارية، اذ تدخل في صناعة الاجهزة الحرارية والكهربائية وصناعة المقاومات الحرارية الحساسة.
- استغلال أكسيد النيكل في البروتين القابل لإعادة التدوير و الفصل وكمستشعرات حيوية [36].
- فحص المواد القائمة على الأكسيد وإثباتها في مجال النشاط المضاد للمكروبات [36].
- السيطرة على العدوى والمقاومة المفرطة للمضادات الحيوية [36].
- هياكل الصمام المغناطيسي العملاقة المقاومة للمغناطيسية [40].
- أفلام موصلة شفافة من النوع P.
- المكونات الإلكترونية، القطب الموجب في خلايا الوقود في الأكسجين، أفلام موصلة وشفافة، كاشف الغاز أجهزة استشعار المقاومة المغناطيسية [41].
- ماص للطاقة الشمسية الحرارية.

I-6-3- آليات التطعيم:

يتم تفسير الزيادة في الموصلية بدلالة الحرارة، أو الضوء أو الشوائب من خلال زيادة عدد الكثرونات التوصيل التي تقوم بتمرير التيار الكهربائي. لتحسين الخواص البصرية والكهربائية للطبقات الرقيقة ل NiO فمن الممكن ان تطعم هذه الأغشية باليتين من التطعيم (داخلي وخارجي).

I-6-3-1- التطعيم الخارجي:

عن طريق انشاء فجوات Ni او عن طريق إستبدال ذرات النيكل في الشبكة بذرات أجنبية على سبيل المثال [45] Leonardo et Al، Li اظهروا [46] أن دمج Li^+ في الشبكة البلورية ل NiO لتشكيل $Ni_{1-x}O$ مما يزيد من الموصلية وبالتالي يحد من الخسارة الأومية [47].

I-6-3-2- التطعيم الداخلي:

عن طريق إدخال ذرات الأكسجين الزائدة في الموضع الخلافي أو عن طريق خلق فجوات في النيكل. العيوب الرئيسية في أكسيد النيكل هي الشواغر الموجبة Ni^{+2} يمكن ان يكون NiO مكتوب $Ni_{1-y}O$ أو أن هناك اختلافا

عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

في قياسات تكافؤ ذرات الأكسجين في المواضع الخالية. تزداد موصليّة أكسيد النيكل مع زيادة درجة الحرارة، أي القول أن سلوكهم شبه الموصل يفسر من خلال وجود عيوب في الشبكة البلورية.

عندما تكون هناك مواقع بلورية شاغرة في هذه الحالة فمن الممكن تصور التوصيل الكهربائي عن طريق القفز، الكاتيون (Ni^{+2}) مروراً من موقع محتل إلى موقع شاغر يؤدي إلى إزاحة الشحنات أكثر كفاءة في درجات الحرارة العالية [48].

I-6-4- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النحاس وأكسيد النحاس:

✓ معدن النحاس Cu:

النحاس عنصر كيميائي رمزه Cu و هو معدن انتقالي ضمن المجموعة الأولى من الجدول الدوري، عدده الذري 29 ووزنه الذري 63,54، كثافته 8,95 ودرجة انصهاره 1083 درجة مئوية ونقطة غليانه 2310 درجة وتكافؤه 1 و2، يوجد في الطبيعة بصورة منفردة و متحدة على شكل أكاسيد [49].

✓ اختيار النحاس كمطعم:

اخترنا النحاس لتطعيم أكسيد النيكل نسبة لتوصليته الكهربائية والحرارية العاليتين وكذلك لاعتباره احد العناصر التي يمكن ان تكون شائبة متقبلة، وذلك يعتمد على الموقع الذي تشغله إما أن تكون مواقع بينية أو أن تكون مواقع تعويضية داخل التركيب البلوري للمادة التي أضيف إليها اعتماداً على تباين الأقطار بين النحاس و المادة المضيفة.

I-6-الخلاصة:

في هذا الفصل تعرفنا على الأكاسيد الموصلة الشفافة بصفة عامة وخصصنا دراستنا على أكسيد النيكل بصفة خاصة الذي يعتبر من عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة، حيث أن له أهمية كبيرة وخصائص مثيرة جداً للاهتمام وتطبيقات جمة، وتطرقنا كذلك في هذا الفصل إلى التعرف على أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النحاس وأكسيد النحاس.

الفصل الثاني

طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

وتقنيات التحليل

II -1- مقدمة:

الأغشية الرقيقة هي تقنية من اهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة اشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية، وللأغشية الرقيقة استعمالات صناعية متعددة اذ تدخل في تركيب الأجهزة الالكترونية، وتعد أساسا لتصنيع الخلايا الشمسية والضوئية، كما تدخل في صناعة الكواشف الكهروإلكترونية، ولتحضير هذه الأغشية يوجد طرق عديدة فيزيائية وأخرى كيميائية.

وبالتالي في هذا الفصل سوف نتطرق الى مفهوم الأغشية الرقيقة ومبدأ ترسيبها وطرق نموها بالإضافة الى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية المعتمدة في تحضيرها وبعض تقنيات التحليل وسنركز في دراستنا على الطريقة التي قمنا بإتباعها في ترسيب الأغشية الرقيقة وهي طريقة "الطرد المركزي".

II -2- مفهوم الأغشية الرقيقة:

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة ، او طبقات عديدة (Layers) من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرو متر واحد ، أو عدة نانومترات [1]، ولأنها رقيقة ، وهشة يجب ترسيبها على مادة صلبة (مساند) من الزجاج او السليكون او بعض الأملاح ، او البوليميرات.

تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ، ومميزات تكون متوافرة في تراكيب المواد الأخرى فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحنتها تركيبا فيزيائيا فريدا يضاهي تركيب احادية البلورة أحيانا ويفوقها احيانا أخرى وتتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الطبيعية [2]. وتعد امكانية تحضير اكثر المواد الصلبة على هيئة اغشية رقيقة احدى التقنيات المهمة للحصول على صفات جديدة للمواد التي يصعب مشاهدتها وتحسسها عندما تكون بشكلها الكتلي الطبيعي.

II-3- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في إتصال مباشر مع الركيزة، إذ بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals) أو تتفاعل كيميائياً معها [3]. حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلب، سائل، غاز أو في الفراغ.

II-3-1- حالة وسط النقل الصلب :

في هذه الحالة قد تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل غشاء رقيق، غالباً ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق الاتصال بين الجسيمات صعب جداً [4].

II -2-3- حالة وسط النقل السائل :

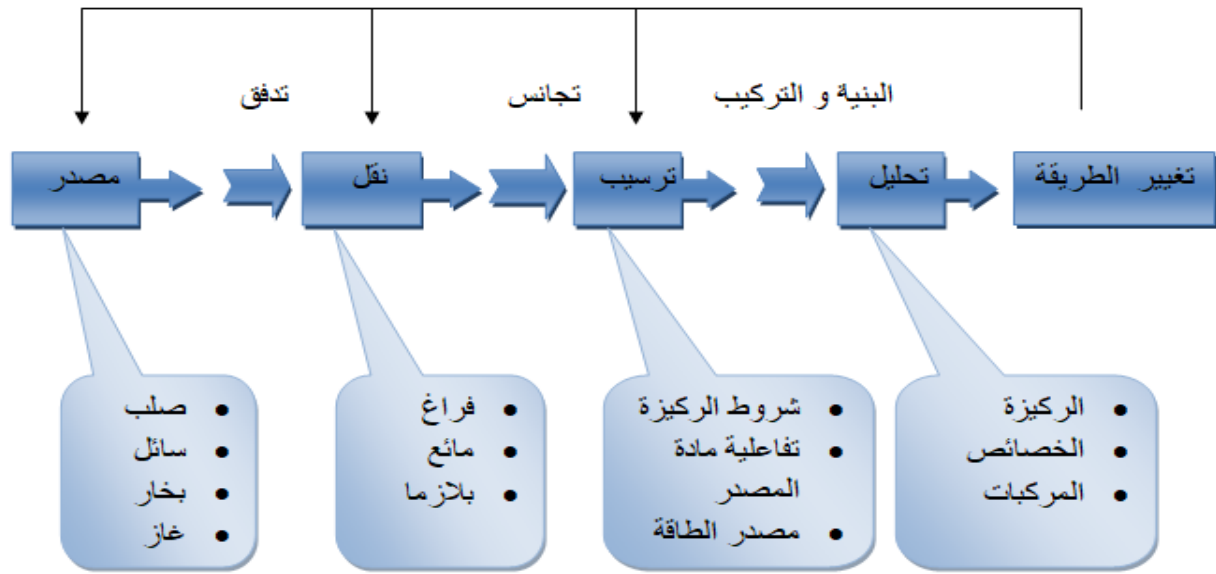
تمتاز هذه الطريقة بسهولة إستخدامها، و يرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة، كمثل على هذا نذكر طريقة هلام- سائل [5] وطريقة الترسيب بالحمام المائي [6].

II-3-3- حالة وسط النقل الغازي أو الفراغ:

يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة متوسط المسار الحر (المسار بين تصادمين) [7].

تجدر 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 حيث تستخدم العديد من التقنيات والأساليب لهذه الأغراض.

الشكل الموالي يوضح مختلف خطوات تحضير الأغشية الرقيقة:



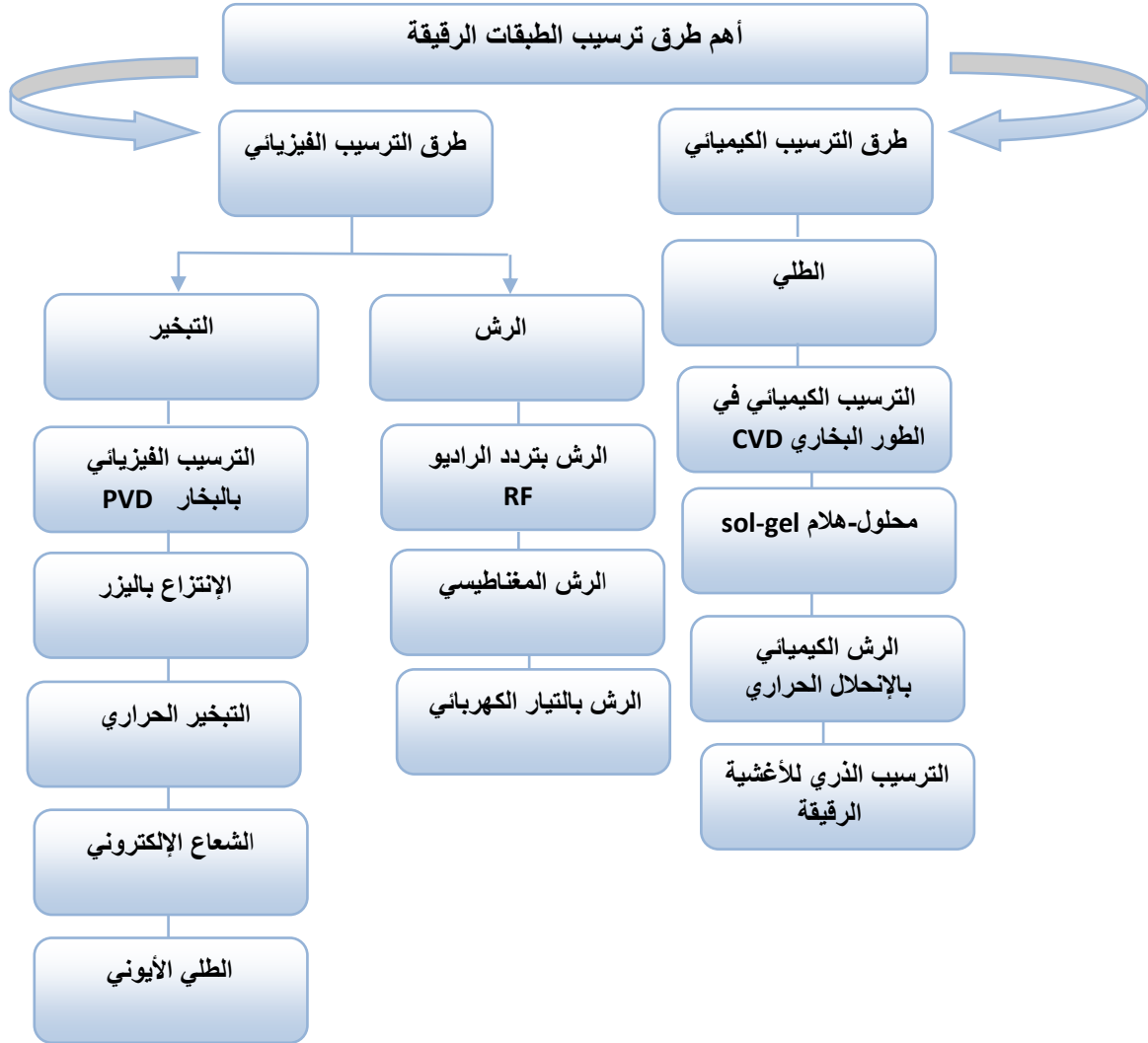
الشكل (II-1): مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة [8].

II-4- طرق تحضير الأغشية الرقيقة:

ان لطريقة تحضير الأغشية الرقيقة أهمية كبيرة، وذلك لما تمتلكه من تأثير كبير على الصفات الفيزيائية للغشاء [9]. وعلى مر السنين إكتشف وطور العلماء طرق عديدة ومختلفة لتحضير الأغشية الرقيقة، حيث لكل طريقة مميزات وخواص لتؤدي الغرض الذي وجدت من أجله. إن إختيار الطريقة المناسبة تعتمد على خواص عدة منها طبيعة التطبيق، نوعه، كلفة التحضير، سهولته وسرعته بالإضافة إلى نوع المواد المستخدمة في التحضير [9].

هناك طرق كثيرة للترسيب، تندرج معظمها تحت عنوانين بارزين هما: الطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية. حيث تتجه الأنظار دوما إلى الطرق البسيطة وغير المكلفة، والتي يمكن أن تجرى في الظروف العادية من الضغط والحرارة، وتعطي بنفس الوقت نتائج ذات دقة عالية مقارنة مع طرق أخرى معقدة تستخدم فيها أجهزة ذات تقنيات حديثة وباهضة الثمن [10].

يوضح الشكل (II-2) مخططا لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.



الشكل (II-2): مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.

II-4-1- الطرق الفيزيائية:

توجد عدة طرق نذكر منها:

II-4-1-1- 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 استخداماً: طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الاقتلاع (التفتيت بالليزر)[11].

✓ 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، فتبخّر 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 [12].

✓ الرش المهبطي:

تعتمد هذه الطريقة على استخدام التفريغ الكهربائي بين الكترودين ناقلين (المصعد والمهبط) بينهما فراغ يحتوي على غاز خامل في ضغط منخفض (كغاز الأرجون لأنه أكبر حجما و متعادلا كهربائيا) ، يتم تثبيت مادة الركيزة على المهبط الذي يحمل جهدا سالبا (من 3kv الى 5kv) أما بالنسبة للمصعد يكون موازيا للمهبط حيث تفصل بينهما مسافة تقدر بالسنتيمتر (بين 3cm و 5cm) ، اذا كان الضغط المطبق بين اللبوسين منخفض يتسبب في تفريغ للشحن مما يؤدي إلى تأين لذرات الغاز، تتسارع الأيونات الناتجة تحت تأثير الحقل الكهربائي متجهة نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف [13] في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقترعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة [14]. ومن بين أهم مميزات هذه الآلية سهولة تنفيذها، السماح بترسيب كل أنواع المواد الصلبة وبالمقابل تظهر سرعة بطيئة لتكوين الطبقات مع عدم تجانس في السمك على كامل مساحة السطح [15].

✓ الاقتلاع بالليزر:

تعتمد على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على الهدف (المادة المراد الترسيب عليها) فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئيا، انطلاقا من كثافة الطاقة الموجهة على الركيزة فيحدث تبخر كثيف و مضيء لكمية كبيرة من المواد فتتشكل سحابة (بلازما) بحيث تعتمد عتبة كثافة طاقة هذه الأخيرة على مادة الركيزة و خصائص مادة الليزر مثل الطول الموجي و مدة النبض، تبعد الركيزة بضع سنتيمترات من مادة الهدف و بوضعية موازية له، عندما تتكاثف المواد المنتزعة على الركيزة نتحصل على طبقة بعد عدة نبضات متتالية، كما يمكن تسخين الركيزة أيضا أثناء النمو لجلب طاقة إضافية للمواد المكثفة وبالتالي يتم تحفيز لتبلور الطبقة الرقيقة [16].

II-4-2- الطرق الكيميائية:

II-4-2-1- الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):

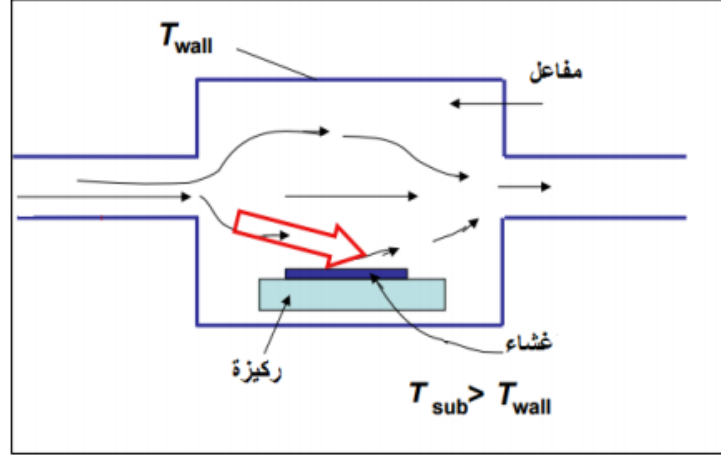
تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه النواقل والعوازل بتبخير المادة من مركب متطاير، يتفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، ينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاء رقيقا [17].

✓ عمليات CVD المختلفة:

- هناك عدة أنواع من ترسبات CVD:

• الترسيب بواسطة LPCVD (ترسيب بخار كيميائي منخفض الضغط).

- ترسيب LCVD "ترسيب البخار الكيميائي المحسن بالليزر" CVD بمساعدة الليزر.
- ترسيب PECVD "ترسيب البخار الكيميائي المحسن بالبلازما" CVD بمساعدة البلازما.
- ترسيب APCVD (ترسيب البخار الكيميائي للضغط الجوي).



الشكل(II-3): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي(CVD) [18].

II-2-2-4-2- تقنية المحلول الهلامي (Méthode de Sol-gel):

المبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في تحويل المحلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالباً لترسيب الهلام، يمكن استخدام أسلوبين لتشكيل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة) [19].

✓ الترسيب بالغمس (Dip-Coating) :

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول الهلامي ثم سحبها بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة في الهواء فتنصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس، وأخيراً تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة.

✓ الترسيب بالطرد المركزي (Spin-coating):

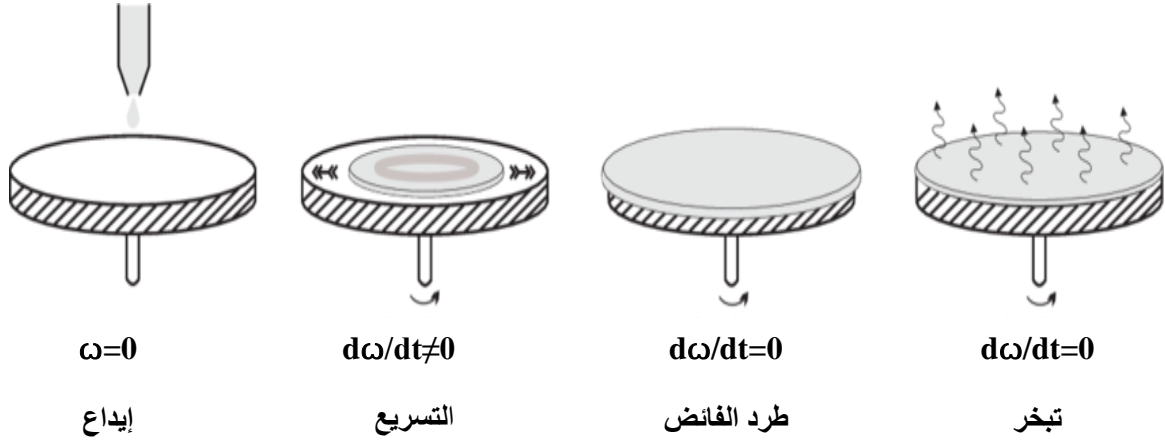
هي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي ، مبدأ هذه الطريقة يعتمد على صب المحلول قطرة قطرة على ركيزة تدور بسرعة عالية (عدة آلاف دورة في الدقيقة)، فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي بعدها تترك ليتبخر المذيب ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب [20].

➤ الخطوات الرئيسية لطريقة الطرد المركزي (Spin-coating) :

يتم تنفيذ هذه التقنية في أربع خطوات رئيسية:

- صب محلول الترسيب على الركيزة قطرة قطرة، و يتم توزيع المحلول على كامل سطح الركيزة.

- تدوير الركيزة إلى غاية السرعة القصوى المطلوبة حيث يتجانس توزيع المحلول بفعل قوة الطارد المركزي.
- في هذه الخطوة يتم إخراج فائض السائل الموضع و تثبيت سرعة الركيزة للتحكم في سمك الطبقة.
- في الخطوة الأخيرة يتم تبخير المذيبات و تتشكل الطبقة الرقيقة [21].



الشكل (II-4): ترسيب الطبقات الرقيقة عن طريق الطرد المركزي، المراحل الأربعة للترسيب.

➤ إيجابيات وسلبيات تقنية الطرد المركزي (Spin-coating) :

(1) الإيجابيات:

- تكلفة منخفضة للمواد المستخدمة.
- إمكانية الترسيب على سطح كبير وشكل معقد.
- سهل التنفيذ.
- المحلول الأولي الناتج نقي ومتجانس.
- درجة حرارة منخفضة.
- الأفلام التي تم الحصول عليها متجانسة.
- التحكم في سمك الطبقة الرقيقة.

(2) السلبيات:

- يجب أن تكون المادة في محلول.
- من الصعب تحقيق هياكل متعددة الطبقات.

II-4-2-3- طريقة الرش بالإنحلال الحراري (Spray pyrolyse) :

تعتمد تقنية الرش بالإنحلال الحراري على تبخير المحلول والإسقاط على ركيزة ساخنة باستخدام رذاذ بحيث تكون درجة حرارة الركيزة مهمة لتنشيط التفاعلات الكيميائية بين المركبات [22]، يمكن إجراء التجربة في الهواء ويمكن تحضيرها في حاوية (أو في غرفة تفاعل) تحت فراغ يبلغ حوالي 50 torr.

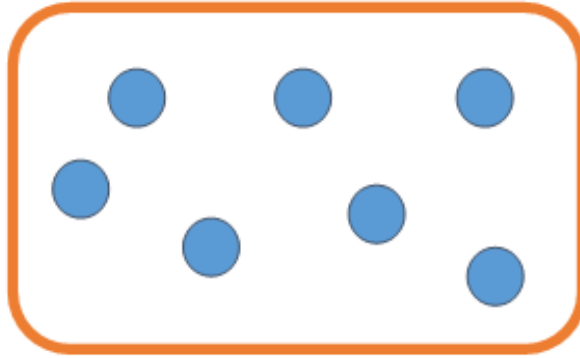
II-5- آليات نمو الأغشية الرقيقة:

مختلف طرق الترسيب المستخدمة تتضمن عموماً ثلاث مراحل أساسية [23]:

- إنتاج الأنواع الأيونية، الجزيئية والذرية.
- نقل هذه الأيونات، الجزيئات والذرات إلى الركيزة.
- يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكل أغشية صلبة على هذه الركيزة وهذه المرحلة بدورها تنقسم إلى ثلاث مراحل: التثوي، الإلتحام والنمو.

✓ التثوي:

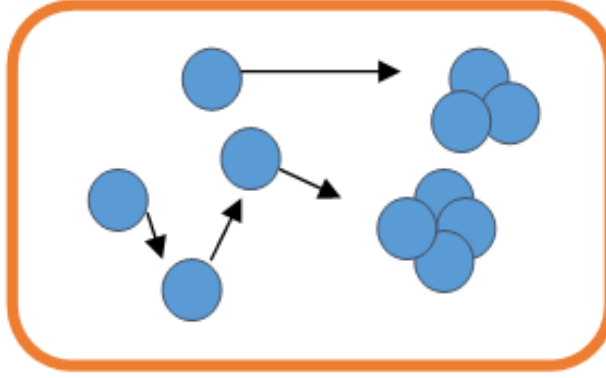
في هذه المرحلة يظهر على الواجهة العلوية للزجاج تجمعات عناصر صغيرة من المادة المترسبة، ترافق هذه الظاهرة أو هذه المرحلة تغيرات تطراً على حالة المادة، وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية كيميائية أو فيزيائية. في هذه النقاط الأنواع (الأيونات، الذرات...) القادمة إلى الركيزة، تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل على سطحها تجمعات "Clusters"، هذه التجمعات غير مستقرة وتكون نقاط لتجمع الذرات الأخرى لبدائية نمو الأغشية [24،25].



الشكل (II-5): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة [26].

✓ الإلتحام:

عند زيادة حجم التجمعات المشكلة في المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها وتقرب من بعضها تدريجياً مشكلة جزر على سطح الركيزة [24].



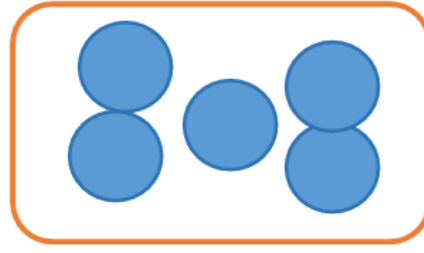
الشكل (II-6): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام [26].

✓ النمو:

تعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية تشكيل الأغشية الرقيقة، كما تعتبر هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الإلتحام، بحيث يزداد حجم الجزر ويزداد إقترابها من بعضها لتلتحم الجزر، مشكلة غشاء رقيق على سطح الركيزة ويفصل بين هذه الجزر ما يسمى حدود الحبيبات [25].



(b)



(a)

الشكل (II-7): رسم تخطيطي يوضح مرحلتا النمو (a) والإلتحام (b) من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة [26].

II-6- تقنيات معاينة و تحليل الأغشية الرقيقة:

هناك عدد كبير من التقنيات لمعاينة الطبقات الرقيقة، و التي تعد من أفضل الأساليب لتحديد الخصائص البنيوية و الكهربائية و البصرية للأغشية الرقيقة المحضرة سنذكر منها:

- إنعراج الأشعة السينية DRX.
- مطيافية UV-VIS.
- تقنية المسابر الأربعة.

II-6-7- الخصائص البنيوية:

II-6-7-1- إنعراج الأشعة السينية DRX :

تشير "بنية" المادة بشكل عام إلى تكوينها على مستويات مختلفة من التعقيد، بدءًا من الصيغة الجزيئية (التي تكشف عن العناصر الموجودة وبأي نسبة) إلى المواضع الدقيقة لجميع الذرات في الجزيء ، أي إلى توزيع الكثافة الإلكترونية ثلاثي الأبعاد. تؤثر السمات الهيكلية بشدة على السلوك أو الخصائص العيانية للمادة. وبالتالي ، يلعب التوصيف الهيكلي دورًا رئيسيًا في اكتشاف "بنية" مادة (نانوية / حيوية). ان حيود الأشعة السينية هو تقنية مستخدمة على نطاق واسع لإنجاز هذه المهمة. حيث الأشعة السينية هي فوتونات تتراوح طاقاتها من 100 فولت إلى 100 كيلو فولت (الطول الموجي من 0.01 إلى 10 نانومتر)[27].

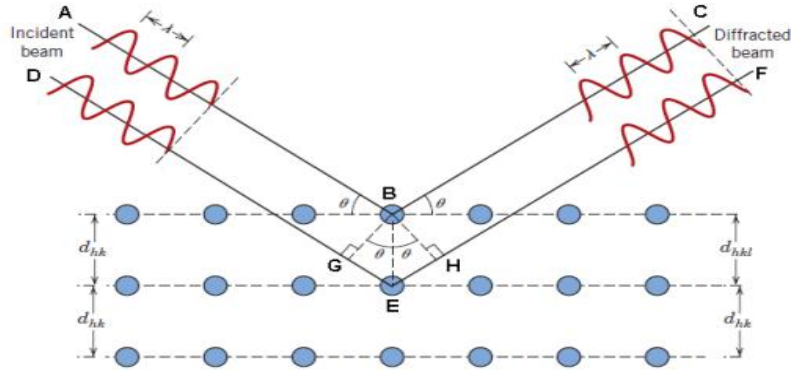
✓ مبدأ عمل جهاز إنعراج الأشعة السينية:

تعتمد هذه التقنية على تفاعلات التركيب البلوري لعينة مع إشعاع قصير الطول الموجي. عند تسليط حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على مادة جزء من هذه الحزمة تنعكس بواسطة المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة. حيث من أجل قياس حيود فتونات الأشعة السينية، يجب أن يحدث انعكاس الحزمة بالنسبة للمستويات الذرية بزوايا معينة. حيث يعتمد مبدأ قياس حيود هذه الأشعة على قانون براغ[28].
ستكون تداخلات الأشعة بناءة أو مدمرة بالتناوب. اعتمادًا على اتجاه الفضاء حيث يحدث تداخل الموجة البناء (الإنعراج القوي) عندما يكون الفرق في طول مسار الأشعة مساويًا لطول الموجة المستخدم ، يمكن تحديد الإتجاهات التي تكون فيها التداخلات بناءة ، وتسمى قمم الحيود ، بموجب قانون براغ:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

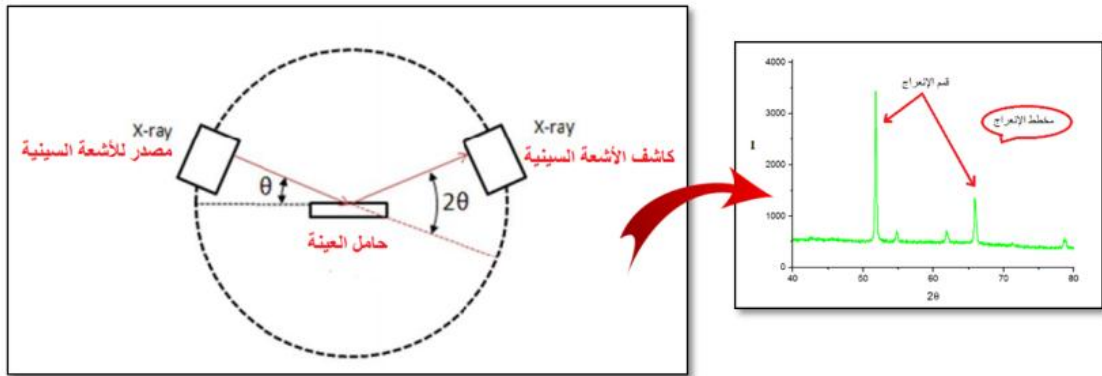
حيث d_{hkl} تمثل المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة بقرائن ميلر (hkl) ، θ هي زاوية سقوط الأشعة السينية ، هي عدد صحيح و λ الطول الموجي للأشعة السينية[29].

يبين الشكل (II-8) الأشعة الساقطة بزوايا θ على عدد من المستويات المتوازية ذات الاحداثيات (h k l) والتي تنفصل عن بعضها بمسافة d_{hkl} وكذلك يبين الأشعة المنعكسة عن تلك المستويات وبنفس زاوية السقوط θ ، أي أن الأشعة الساقطة والأشعة المنعكسة لها نفس الطور (inphase)[30].



الشكل(II-8): رسم تخطيطي يوضح نمط حيود براغ [30].

يمثل التركيب في الشكل (II-9) 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 (Diffractogramme) [31].



الشكل(II-9): رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية [31].

✓ ثابت الشبكة :

نعلم أنه بالنسبة للخلية ، هناك علاقة تربط بين مستويات ميلر (hkl) والمسافة البينية d_{hkl} وثابت الشبكة للعينة. ففي حالة الشبكة المكعبة و التي تمثل النمط السائد لتركيب (NiO)، يتم الحصول على المسافات بين الشبكات d_{hkl} بفضل العلاقة [32]:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1-II)$$

حيث: $I_{\square kl}$: هو الشدة المقاسة .

$I_0(\square kl)$: الشدة القياسية الموجودة في بطاقة (JCPDS).

M : تمثل عدد الانعكاسات في نمط حيود الأشعة السينية.

✓ معامل الحجم الحبيبي :

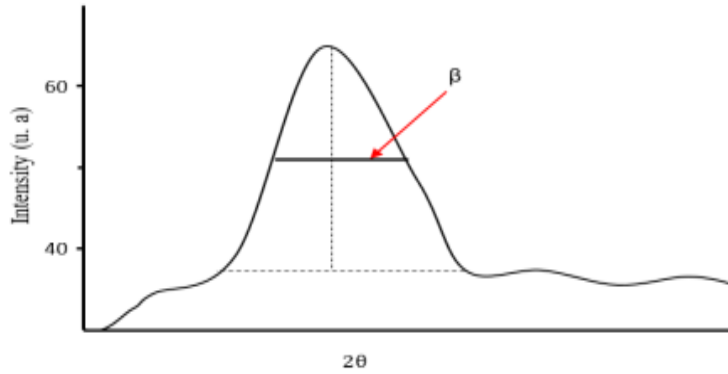
كذلك يتم حساب الحجم الحبيبي للأغشية والذي يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة. باستخدام علاقة شيرر

التالية [34]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3-II)$$

حيث:

D هو متوسط حجم البلورات، k هو ثابت يساوي 0.9، β هو العرض عند منتصف أعلى قمة، λ هو الطول الموجي لشعاع الأشعة السينية ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) و θ هي زاوية الانعراج.



الشكل(10-II): طريقة تحديد عرض منتصف القمة β [26].

✓ التشوه المتوسط (ε) :

يعبر عن التشوه المتوسط في الشبكة البلورية نتيجة للإجهادات الداخلية الناتجة عن سطح الركيزة و الطبقة المترسب

عليها. و يتم تقدير قيم التشوه المتوسط (ε) للأغشية أكسيد النيكل وفق العلاقة التالية [34]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (4-II)$$

✓ كثافة الانخلاع (δ):

تمثل عدد خطوط الإنخلاع التي تقطع وحدة مساحة في تلك البلورة، وهي تمثل النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط

الإنخلاع و مربع حجم البلورة D_{av} ، وقد تم حساب كثافة الإنخلاعات باستخدام علاقة Williamson و Smallmans و

الآتية [33]:

$$\delta = \frac{1}{D_{av}^2} \quad (5-II)$$

حيث :

N: عدد البلورات لوحدة المساحة.

d: سمك الطبقة المحضرة .

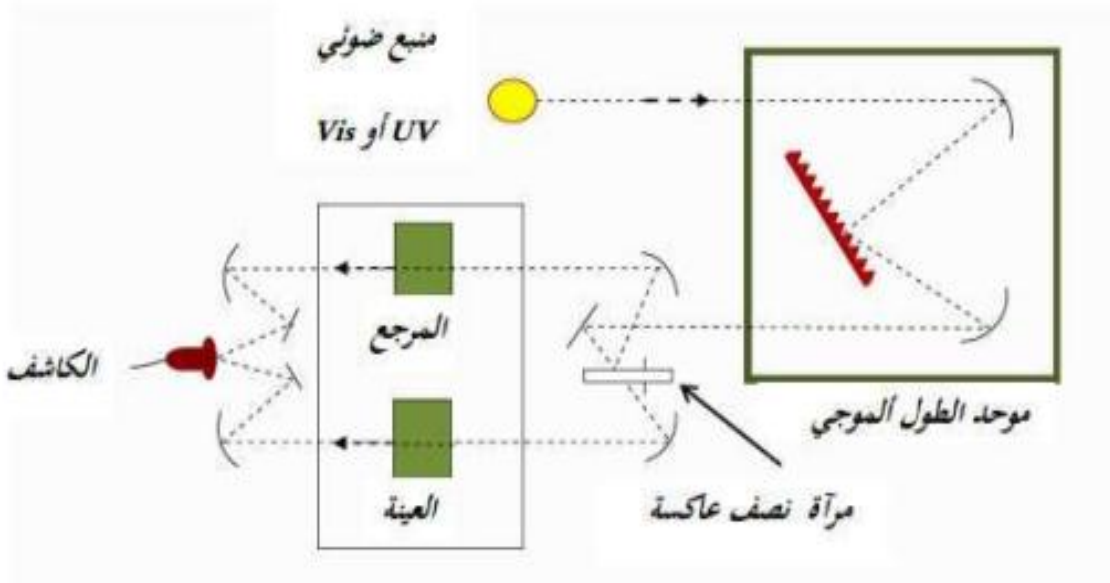
II-8-6-8-الخصائص الضوئية:

II-8-6-1-التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-VIS :

يعد التحليل الطيفي للامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية طريقة كمية ونوعية للتحليل. يقوم على ظاهرة إمتصاص الطاقة الكهرومغناطيسية بواسطة مادة ما. عندما يمتص الجزيء بعض الطاقة من الإشعاع الكهرومغناطيسي ، فإن امتصاص هذه الطاقة يكون مصحوبًا تلقائيًا بانتقال إلكتروني من مستوى أدنى إلى مستوى طاقة أعلى [35]. في النطاق الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية والقريبة من الأشعة تحت الحمراء (200-800 نانومتر). يظهر مبدأ تشغيل مقياس الطيف الضوئي في الشكل (II- 11) [36]:

يتكون مقياس الطيف الضوئي من مصباحين [36]:

- مصباح الديوتيريوم الذي يصدر أطوال موجية من 180 إلى 400 نانومتر (فوق بنفسجي).
- مصباح التنجستن الذي يسمح بتحديد الموجات من 400 إلى 800 نانومتر (مرئية). ويتكون أيضًا من خطين ، خط إدخال وخط إخراج ، مما يسمح لك بتحديد الأطوال الموجية ومسح النطاق.



الشكل(II-11): رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية [37].

تسمح هذه تقنية بدراسة العديد من المعلمات المهمة على هذه الأغشية الرقيقة، مثل قياس سمك الطبقات الرقيقة التي لها انعكاس قابل للاكتشاف. كما أنه غير مدمر، وهو أحد المزايا الرئيسية لهذه التقنية، ولا يتطلب تحضير عينة دقيقة [36].

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية للطبقة الرقيقة تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المرئية، حيث يمكن استغلال هذه المنحنيات لحساب سمك الأغشية الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها، الفاصل الطاقى، معامل الانكسار... إلخ [38].

✓ **سمك الطبقة:**

يمكن تحديد سمك العينة بالطريقة باستخدام هامش التداخل. تعتمد هذه الطريقة على نمو التداخلات التي لوحظت على طيف الإرسال في مجال الإمتصاص المنخفض. يتم تحديد سمك الطبقات بالعلاقة التالية [45]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (7- II)$$

ويتم تحديد معامل الانكسار n_1 و n_2 :

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (8- II)$$

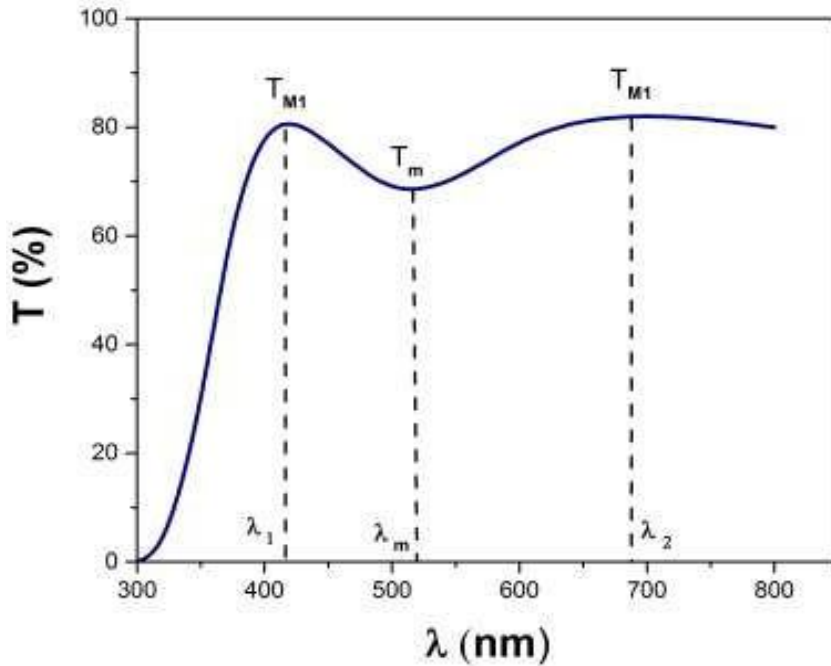
$$N_{1,2} = 2S \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (9- II)$$

حيث :

S : هو معامل الإنكسار للركيزة ($S = 1.45$)

T_M : هو أقصى نفاذية.

T_m : هو الحد الأدنى من النفاذية.



الشكل (II-12): طريقة هامش التداخل لتحديد السماكة.

✓ معامل الامتصاص:

من خلال طيف النفاذية يمكن تحديد معامل الامتصاص وكذلك معامل الإخماد للطبقات الرقيقة وذلك باستخدام قانون (Beer) الذي يعطى بالعلاقة الآتية [26]:

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \quad (10- II)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص.

d : سمك الطبقة الرقيقة.

و من خلال عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة فإن معامل الامتصاص يكون بالعلاقة التالية [26]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T\%}\right) \quad (11- II)$$

أما معامل الإخماد K يعطى بالعلاقة:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (12- II)$$

✓ الفاصل الطاقى E_g :

يعد الفاصل الطاقى من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، و تقل في بعضها الآخر. و المعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص α و الفاصل الطاقى E_g تعطى بعلاقة التالية [39]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (13- II)$$

حيث:

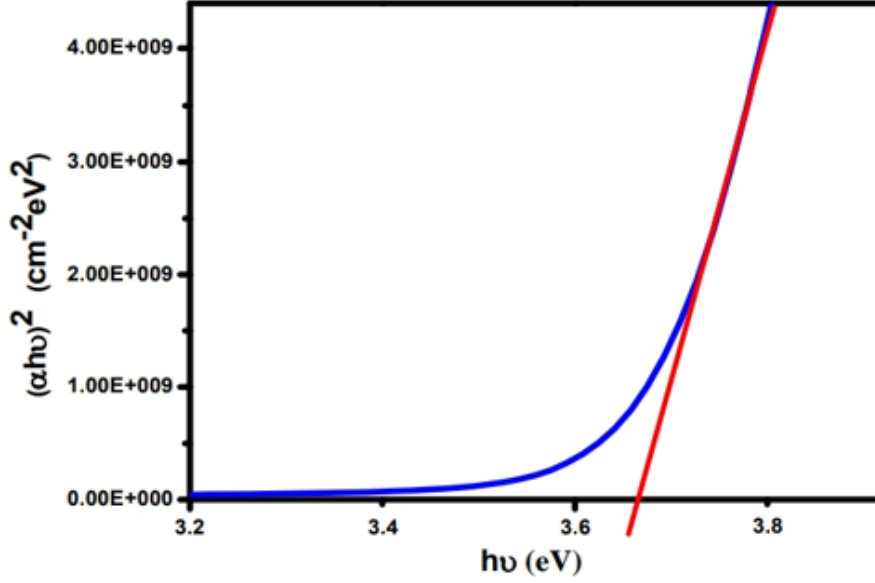
A : ثابت.

E_g : الفاصل الطاقى ووحدته (eV).

$h\nu$: طاقة الفوتون ووحدتها (eV).

لأجل تحديد الفجوة البصرية. يتم رسم $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $E = h\nu$ مع العلم أن: $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$

وبمد الجزء المستقيم أو رسم المماس للجزء الخطي من هذا البيان ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha^2 = 0)$ ، فنحصل على قيمة الفاصل الطاقى E_g [40].



الشكل (II-13): منحنى يمثل تحديد فاصل الطاقة لطبقة رقيقة من NiO [41].

✓ طاقة أورباخ (E_u):

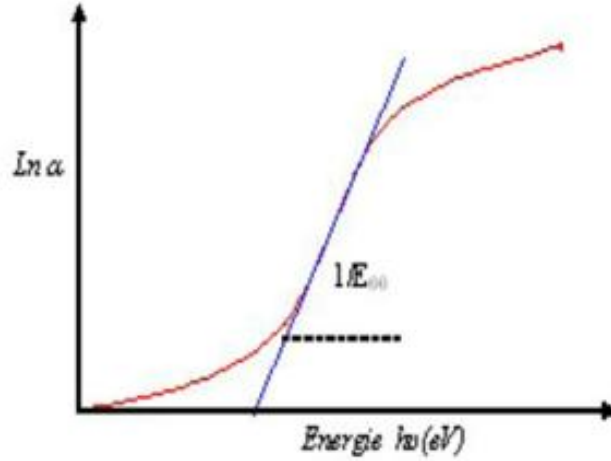
في مجال دراسة الخصائص البصرية تحسب طاقة أورباخ (E_u) لتحديد حالة اضطراب المادة. يتم إعطاء معامل الامتصاص وفقاً لقانون أورباخ بواسطة المعادلة [42]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (14- II)$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة التالية:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_u} \quad (15- II)$$

لذلك يتم تحديد قيمة (E_u) من خلال رسم $\ln \alpha$ بدلالة hv كما في الشكل (II-14):



الشكل (II- 14): مثال على تحديد طاقة أورباخ من تباين $\ln \alpha$ كدالة لـ $h\nu$ لطبقة رقيقة من NiO [42].

II-6-9- الخصائص الكهربائية:

II-6-9-1- تقنية النقاط الأربعة :

تهدف تقنية النقاط الأربعة لمعرفة قيمة المقاومة السطحية وتحديد قيمة الناقلية للأغشية الرقيقة، حيث يتكون هذا الجهاز من أربعة مسابر متباعدة بشكل مستقيم و مسافات متساوية، يعتمد مبدؤها على توفير مصدر تيار I يمر من أربعة مسابر ، بحيث يمر التيار بين المسبارين الخارجين، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق الجهد U [43]، ومن خاصية هذه التقنية أن المسافة a التي تفصل بين هذه النقاط أكبر بكثير من سمك الشريحة ، d من خلال هذه الاعتبارات يمكن تحدد قيمة المقاومة Rc بالعلاقة: [44]

$$Rc = \frac{\rho}{d} = \frac{V}{KI} \quad (16- II)$$

حيث:

ρ : مقاومة الغشاء الرقيق.

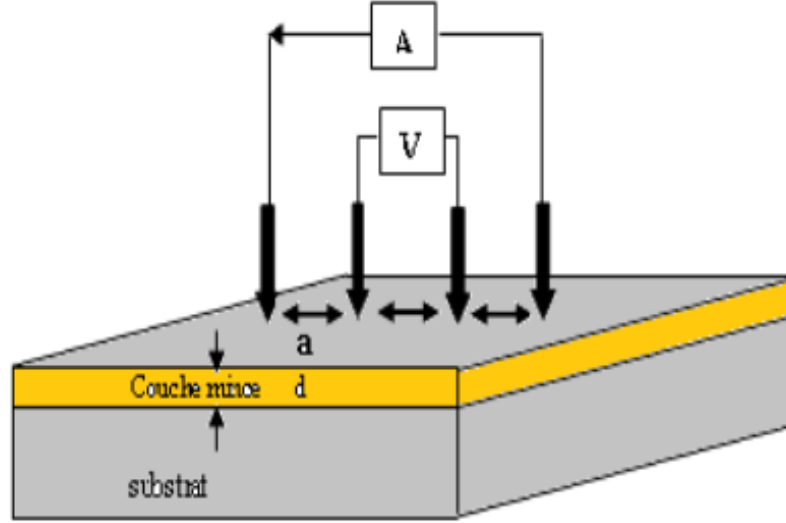
d : سمك الغشاء الرقيق.

$\frac{\rho}{d}$: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطى وحدتها (Ω) .

K : تمثل معامل التناسب من الشكل $(\ln 2 / \pi)$.

كذلك يتم تحديد الموصلية أو الناقلية بالعلاقة التالية [40] :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (17- II)$$



الشكل (II- 15) : رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة [42].

II-7-الخلاصة:

لقد تطرقنا في هذا الفصل إلى نظرة عامة حول 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، وكذلك تعرفنا على بعض تقنيات تحليل ومعاينة الطبقات الرقيقة وكيفية دراسة الخواص البنيوية والضوئية والكهربائية.

الفصل الثالث
النتائج والمناقشة

III-1-1- المقدمة:

سنتطرق في هذا الفصل إلى العمل التجريبي الخاص بموضوع الدراسة، والمتضمن طريقة الترسيب المتبعة لترسيب أغشية رقيقة من أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس، وكذا التعرف على الخواص البنيوية ، الضوئية و الكهربائية للأغشية المدروسة اعتمادا على طرق التوصيف و التحليل التي سبق الإشارة إليها في الفصل الثاني.

III-2- العمل التجريبي:

III-1-2-1- تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس:

III-1-1-2-1- اختيار المواد الكيميائية:

لتحضير أكسيد النيكل النقي والمطعم نقوم أولا باختيار المساحيق الكيميائية المستخدمة لتحضير محلول الترسيب، حيث اخترنا نترات النيكل، كلوريد النحاس، ثانيا قمنا باختيار المذيب هو الميثانول والمحفز المستعمل هو حمض النتريك.

المساحيق الكيميائية	الصيغة الكيميائية	الكتلة المولية (g/mol)	الاستعمالات
نترات النيكل	N ₂ NiO ₆ .6H ₂ O	290.79	المادة الأولية (الأساسية)
كلوريد النحاس	CuCl ₂	150.48	مطعم
ميثانول	CH ₃ OH	32.04	مذيب
حمض النتريك	HNO ₃	63.01	محفز

الجدول (III-1): خصائص المساحيق و المحاليل الكيميائية المستخدمة.

III-2-2- تحضير المحاليل:

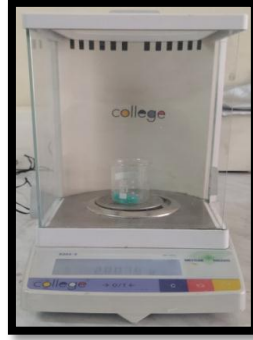
III-1-2-2-1- تحضير المحلول النقي:

للحصول على المحلول المطلوب، نقوم بإضافة 1g من نترات النيكل الى 7 ml من الميثانول و نقوم بالخلط المغناطيسي لمدة 10 دقائق، ثم نقوم بإضافة حمض النتريك قطرة قطرة بعد خلط المحلول لمدة ساعتين في درجة حرارة الغرفة، نتحصل على محلول أخضر متجانس و أخيرا نقوم بوضع المحلول الناتج في أنبوب بلاستيكي ثم نتركه لبضع ساعات قبل ترسيب الطبقات الرقيقة.

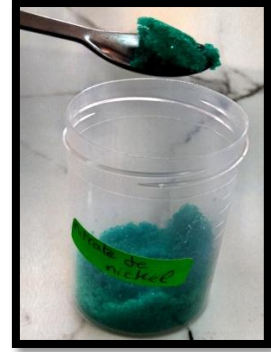
النتائج و المناقشة



مرحلة الخلط



مرحلة الوزن



الشكل(III-1): خطوات تحضير المحلول النقي.

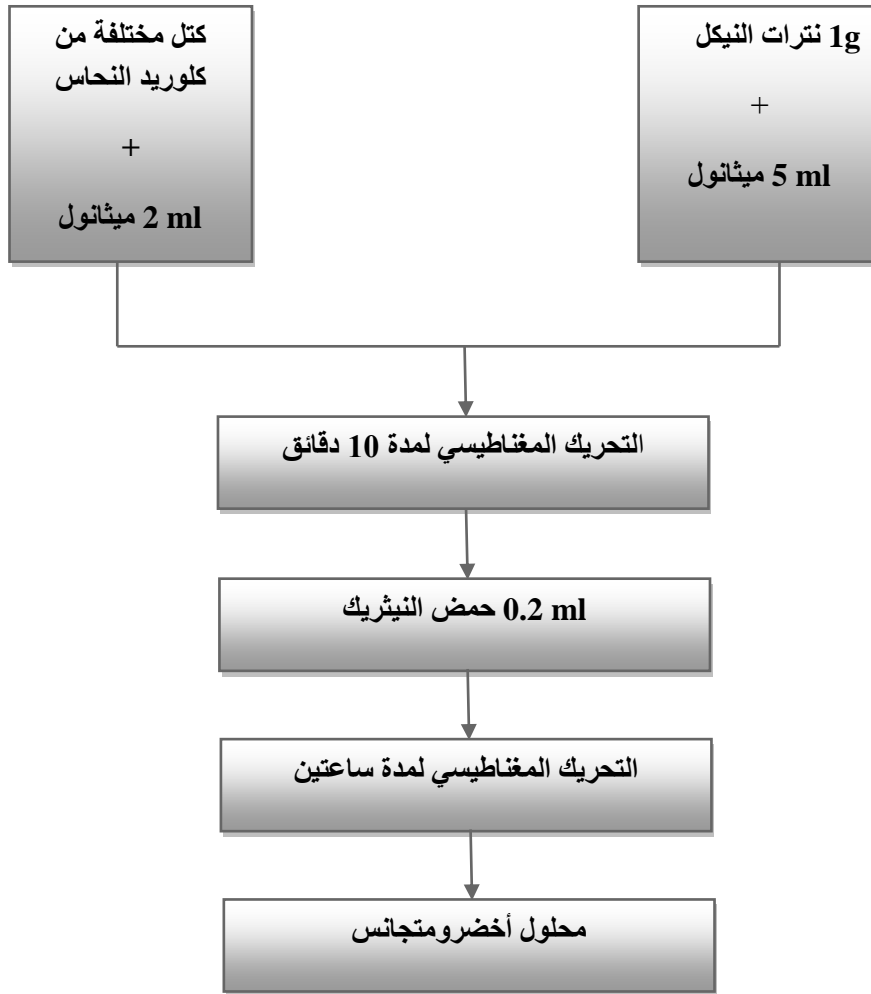
III-2-2-2- تحضير المحلول المطعم:

للحصول على المحلول المطعم بنسب مختلفة من النحاس، يكفي خلط اثنين من المحاليل الرئيسية و الثانوية التي تم خلطها لمدة 10 دقائق، حيث المحلول الأول يحتوي على نترات النيكل و الميثانول أما المحلول الثاني يحتوي على كتل مختلفة من كلوريد النحاس و الميثانول ثم يضاف حمض النيثريك، و لضمان الذوبان التام لكلا المحلولين يستخدم الخلاط المغناطيسي للخلط لمدة ساعتين على الأقل.

7	5	3	1	(NiO/Cu) %
0.03893	0.02722	0.01599	0.00522	الكتل المختلفة من كلوريد النحاس (g)

الجدول (III-2) : الكتل المختلفة من كلوريد النحاس لتحضير المحلول المطعم.

وفيما يلي يتم تلخيص خطوات تحضير المحاليل في الشكل(III-2):



الشكل (III-2): مخطط لتحضير المحاليل المطعمة.

III-2-2-3- اختيار الركائز:

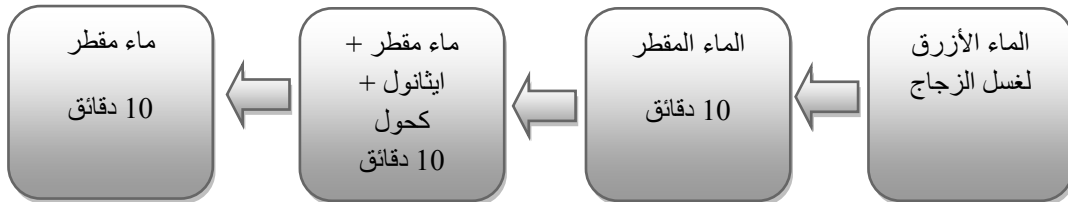
في هذه التجربة، يتم التركيز في اختيار الركائز على شرائح الزجاج. حيث الركائز الزجاجية لها أبعاد " 25 × 75mm". نقوم أولاً بقطع هذه الشرائح باستخدام قلم ماسي للحصول على ركائز مربعة، ثم ثانياً نقوم بتنظيف هذه الركائز.

III-2-2-4- تنظيف الركائز:

يتم تنظيف هذه الركائز للتخلص من الرواسب بمراحل عدة لأن وجود هذه الرواسب يؤثر في خواص الطبقات المحضرة. يتم تنفيذ الإجراء على النحو التالي:

- نقوم بوضع الركائز في الماء الأزرق المستخدم في غسل الزجاج لفترة.

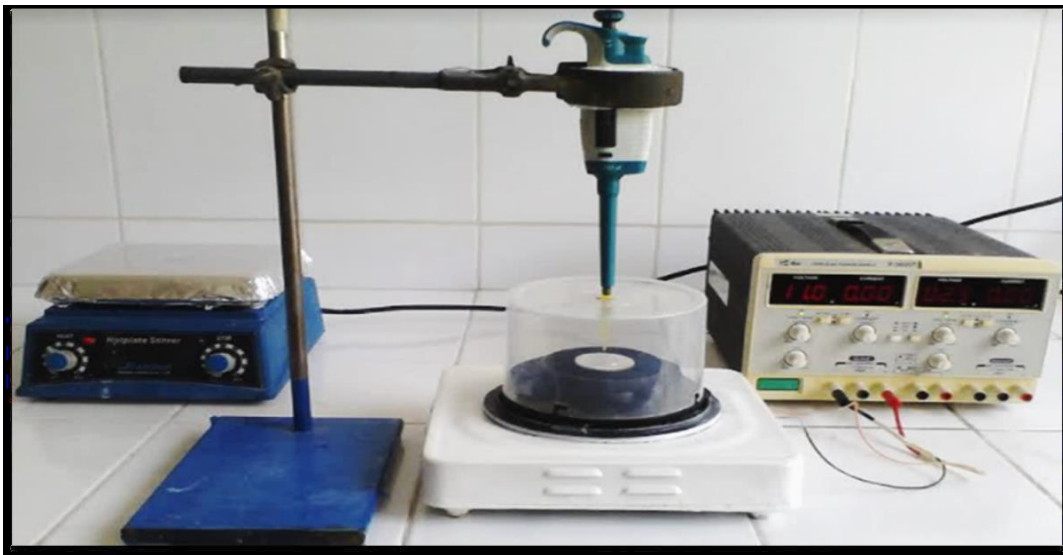
- ثم النقع في الماء المقطر لمدة 10 دقائق.
- ثم ننقع مرة أخرى في خليط من الماء المقطر والايثانول و الكحول لمدة 10 دقائق.
- ثم مرة أخرى نقوم ببتظيف الركائز بالماء المقطر لمدة 10 دقائق.
- و أخيرا التجفيف بورق ماص.



الشكل(III-3) : عملية تنظيف ركائز الزجاج.

III-2-3- ترسيب الطبقات الرقيقة عن طريق الطلاء بالدوران "Spin-coating":

لترسيب الطبقات الرقيقة، استخدمنا "Spin-coater" محلي التركيب، تتكون هذه العملية على عدة خطوات. أولاً نغمس الماصة الدقيقة في الأنبوب ونعين الحجم المطلوب (0.15ml). ثم يتم سكب هذا الحجم على الركيزة وعلى الفور تخضع العينة للدوران ليضع ثوان. ثم يتم إيقاف الحركة الدورانية وننتقل إلى الخطوة التالية، من أجل ترسيب ناجح يجب أن تكون حالة سطح الركيزة ودرجة حرارة ورطوبة غرفة الترسيب وتركيز المحلول وسرعة دوران الركيزة و وقت الترسيب هي الأمثل وهذا بعد القيام بعدة تجارب أولية لضبط هذه العوامل.



الشكل(III-4):جهاز تجريبي يستخدم للترسيب عن طريق "Spin-coating".

III-2-3- المعالجة الحرارية للطبقات الرقيقة:

تتكون المعالجة الحرارية من مرحلتين:

✓ التجفيف:

بعد ترسيب الطبقة على الركيزة ، توضع العينة في لوحة التسخين عند درجة حرارة 400°C لمدة 10min لتبخير المذيبات المحتجزة في هيكل الفلم ، ثم يترك ليبرد في الهواء الطلق قبل استئناف ترسيب طبقة اخرى. في نهاية هذه الخطوة، تتكون طبقة رقيقة.

✓ التلدين:

التلدين الحراري ضروري لتصلب الطبقة وتقليل العيوب المتبقية وجعل الطبقة أكثر تجانساً. يتم اجراء هذه المعالجة في فرن (NABERTHERM GMBH (B410 عند درجة حرارة 525°C لمدة 1h30min لركائز الزجاج الذي يتم ضبطه بحيث يزداد تدرج درجة الحرارة تدريجياً بخطوة $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، بمجرد الإنتهاء من التلدين تبرد العينات عملياً بنفس تدرج درجة الحرارة المتناقص تدريجياً حتى تصل الى 25°C ، في هذه المرحلة تتشكل المادة البلورية و تكتسب خصائصها النهائية.

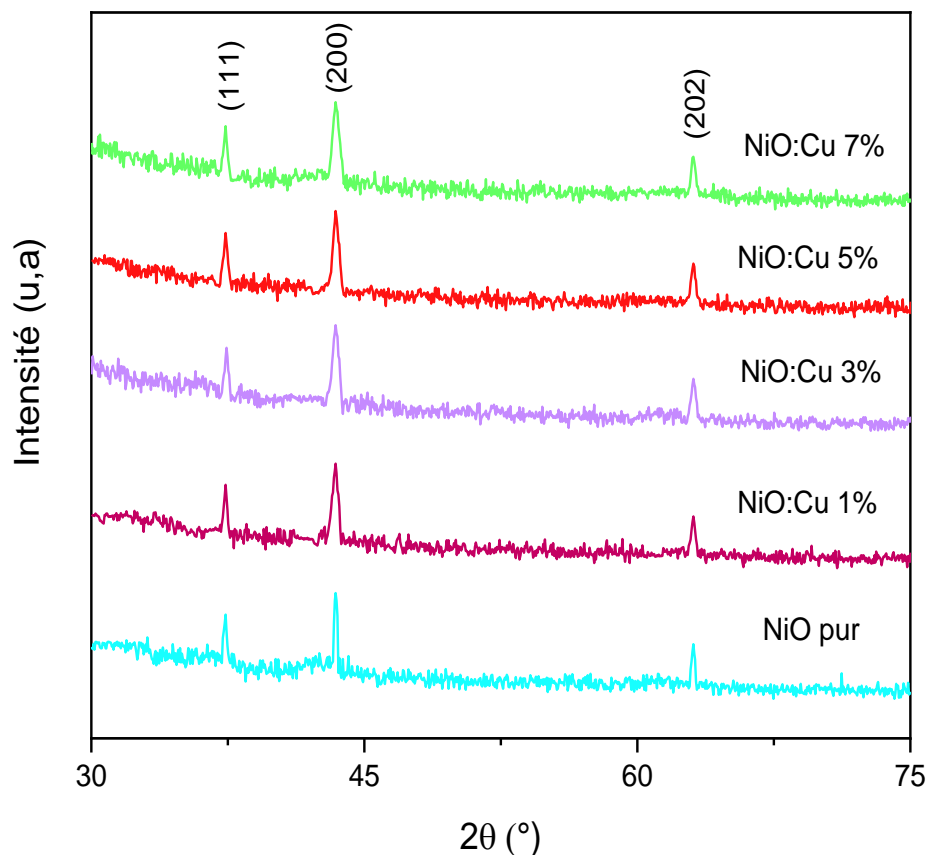


الشكل (III-5): الفرن المستعمل في التجربة.

III-2-3- تحليل الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل النقي و المطعم بالنحاس:

III-2-3-1- التحليل الهيكلي لأغشية أكسيد النيكل NiO بتقنية حيود الأشعة السينية :

لتوصيف الشرائح المحضرة ، تم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية ، خط الإشعاع المستعمل هو $\text{Cu-K}\alpha$ ، بطول موجة 1.54060 \AA .



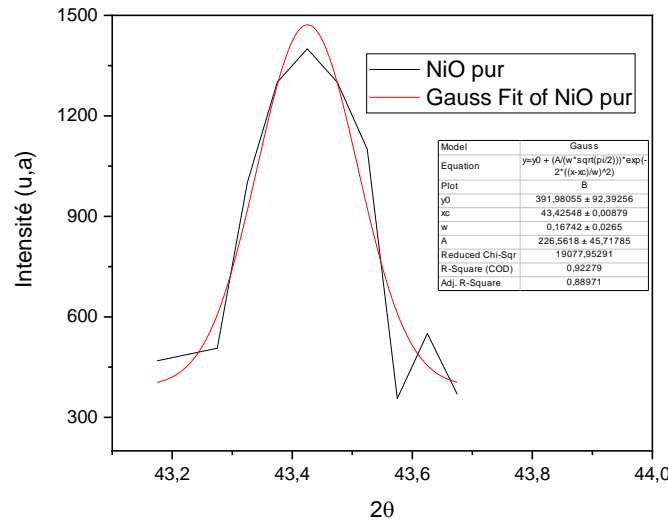
الشكل(III-6) : مخطط إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعم.

يظهر الشكل (III-6) طيف حيود الأشعة السينية لأغشية NiO النقية و المطعم بنسب مختلفة من النحاس . حيث لوحظت إنعكاسات براغ بالقمم (111) و (200) و (202) عند الزوايا 2θ (37.39°) و (43.42°) و (63.05°) على التوالي، وأن قيم المسافات البينية بين السطوح العاكسة d_{hkl} والمقابلة لقيم الزوايا المذكورة هي (2.406 \AA) و (2.082 \AA) و (1.473 \AA) . كما لاحظنا أن نمو أغشية أكسيد النيكل (NiO) ظهر بشكل متعدد البلورات وأن قيم الانعكاسية تظهر درجة عالية من التبلور مع قمة حادة سائدة باتجاه (200). و من مقارنة قيم d_{hkl} مع جدول بطاقات JCPDS (-96-900 card 8694) القياسية تؤكد أن الغشاء ذو تركيب مكعبي كذلك حسب ثابت الشبكة $a=4.1644 \text{ \AA}$ وهذا ما يتفق الى حد ما مع بطاقة (JCPDS) ($a_{th}=4.1769 \text{ \AA}$) بارتياب نسبي يقدر ب 0.003. كذلك يظهر الشكل (III-6) أطيف حيود الأشعة

النتائج والمناقشة

السينية لأغشية NiO المطعمة بالنحاس Cu بنسب (1%، 3%، 5%، 7%). حيث لوحظت انعكاسات براغ بالقمم (111) و(200) و (202) عند الزوايا 2θ (37.42°) و (43.46°) و (63.03°) للنسبة 1% من النحاس و(37.29°) و (43.46°) و (62.03°) للنسب 3% و5% و(37.29°) و(43.46°) و(63.90°) للنسبة 7%. وهنا يمكن أن نستدل بأن الأغشية هي متعددة البلورات، و ذات تركيب مكعبي، و أن إنعكاسات براغ تظهر درجة عالية من التبلور مع قمة حادة سائدة باتجاه (200). كذلك لم تظهر أطراف حيود خاصة بأطوار جديدة تنسب لها قمم حيود حيث تظهر الأطراف أن جميع أفلام NiO غير المطعمة والمطعمة بالنحاس تعطي قمم NiO فقط.

ولحساب عرض منتصف القمة السائدة قمنا بإجراء ملائمة Gaussian للقمة السائدة حيث يوضح الشكل (7-III) الملائمة (le fit) التي تم الحصول عليها للعيبة النقية.



الشكل (7-III) : منحني يوضح كيفية تحديد عرض منتصف القمة لأغشية أكسيد النيكل النقية.

من خلال أطراف حيود الأشعة السينية قمنا بحساب:

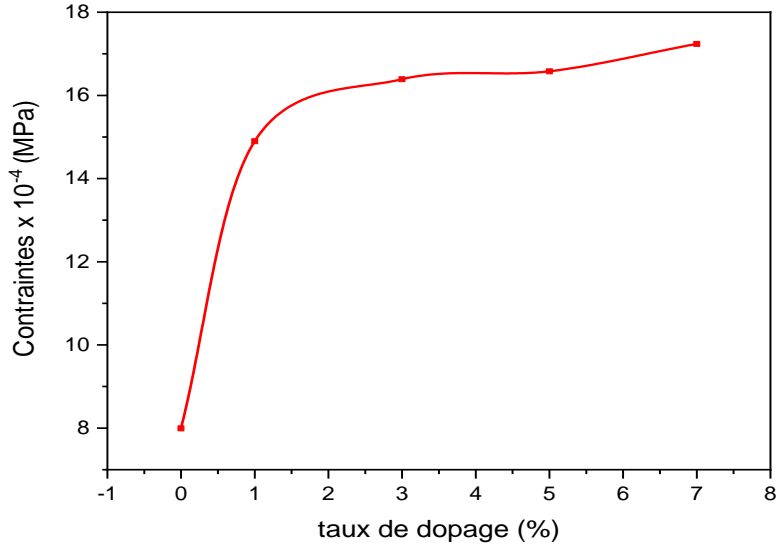
- معاملات الشبكة a وفقا للعلاقة (1-II) .
- الحجم البلوري بإستخدام علاقة شيرير (Scherrer) (3-II).
- التشوه المتوسط و كثافة الإنخلاع وفق العلاقات (4-II) و (5-II).
- النتائج التي تم الحصول عليها مدرجة في الجدول:

$\delta \times 10^{-4}$ (nm) ⁻²	$\epsilon \times 10^{-4}$ (MPa)	D (nm)	FWHM(°)	d _{hkl} (Å)	2θ(°)	العينة
5.314	7.992	43.379	0.19712	2.08221	43.4242	NiO pur
18.472	14.897	23.267	0.36750	2.08218	43.4248	NiO :Cu 1%
22.315	16.388	21.169	0.40429	2.08215	43.4255	NiO :Cu 3%
22.825	16.576	20.931	0.40892	2.08218	43.4248	NiO :Cu 5%
24.719	17.236	20.113	0.42519	2.08218	43.4248	NiO :Cu 7%

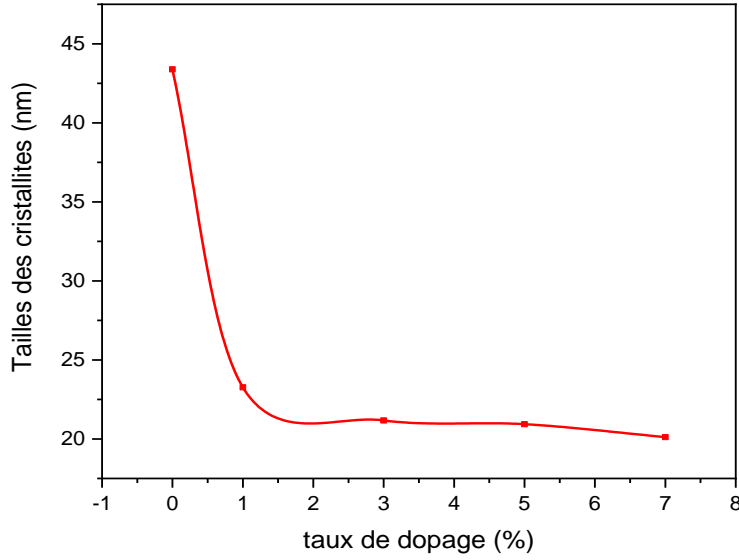
الجدول(III- 3) : ملخص النتائج المتحصل عليها من أطيف إنعراج الأشعة السينية .

يوضح كل من الشكل (III-8) والشكل (III-9) تغيرات حجم البلورات و متوسط التشوه بدلالة نسب التطعيم. حيث لوحظ في الشكل (III-8) تزايد متوسط التشوه مع زيادة نسب التطعيم و ذلك بسبب الفرق بين نصف القطر الأيوني لـ N^{2+} و Cu^{2+} ، استبدال Ni^{2+} (rayons = 0,78 Å) بواسطة Cu^{2+} (rayons = 0,96 Å) أدى الى تشوهات في الطبقات وذلك عن طريق ازاحة الذرات عن مواقعها في الشبكة. علاوة على ذلك ، فإن الضغط في الطبقات الذي ينتج عنه انخفاض في ثابت الشبكة يكون له تأثير على صغر الحجم الحبيبي بدلالة التطعيم كما هو موضح في الشكل (III-9) وهذا يفسر بوضوح الزيادة في كثافة الخلع.

النتائج والمناقشة



الشكل (8-III) : تغيرات التشوه المتوسط بدلالة نسبة التطعيم .



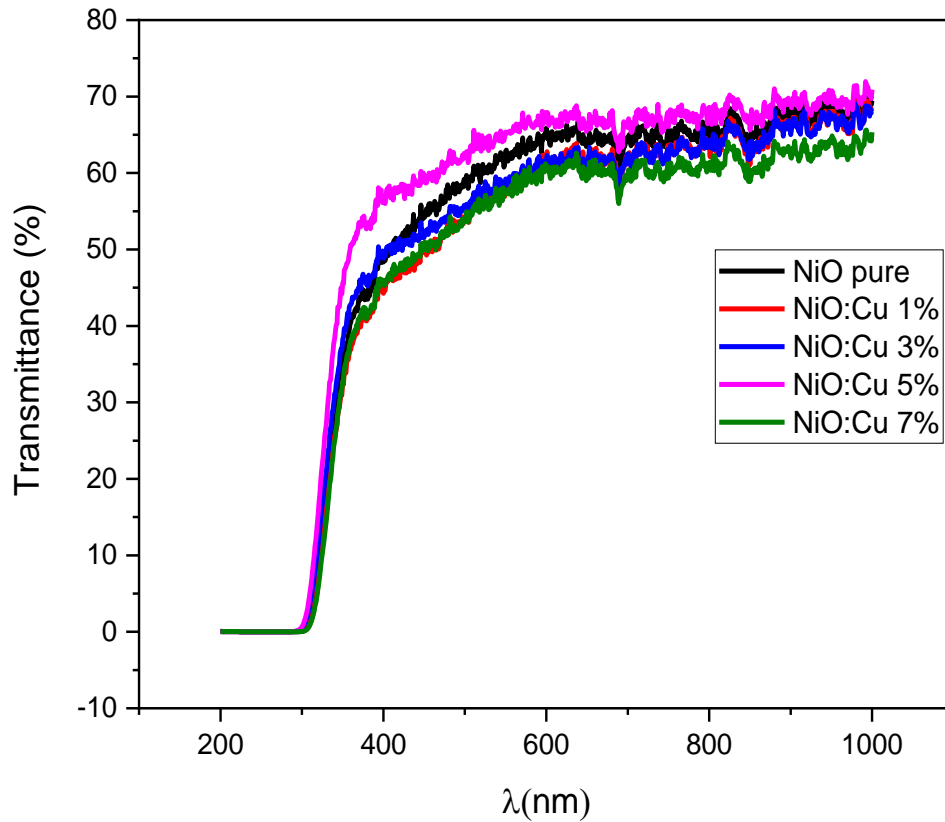
الشكل (9-III) : تغيرات القد الحبيبي بدلالة نسبة التطعيم .

III-2-3-2- الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Visible):

تم اجراء التوصيف البصري للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل باستخدام مقياس طيف ضوئي JENWAY7315 يتم التحكم فيه عن طريق الكمبيوتر ويعمل في نطاق UV-Visible من 200nm الى 1000nm .

✓ طيف النفاذية (Spectre de Transmittance):

تم الحصول على اطياف النفاذية للطبقات المحضرة بنسب مختلفة (0%، 1%، 3%، 5%، 7%) موضحة في الشكل (10-III):



الشكل (10-III): اطياف النفاذية لأكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس.

الشكل (10-III) يوضح طيف النفاذية لغشاء NiO والأغشية المطعمة بالنحاس بنسب (0%، 1%، 3%، 5%، 7%) ضمن مدى الأطوال الموجية (200nm-1000nm) ورسمت العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي لجميع الأغشية إذ تبين أن قيم النفاذية تكون منخفضة في منطقة الأطوال الموجية فوق بنفسجية من الطيف ضمن (300nm - 400nm) والمعروفة بحافة الامتصاص الأساسية ، ثم لاحظنا زيادة تدريجية لقيم النفاذية مع زيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئية (400nm - 600nm) .

بينت النتائج ان أغشية أكسيد النيكل النقية تبدي نفاذية وصلت الى 70% ثم ترتفع الى 72% عند الأغشية المحضرة عند نسبة 5% بالتطعيم بالنحاس ويعود ذلك الى الاختلاف في سمك العينات إذ تقل نسبة النفاذية بزيادة سمك الأغشية المحضرة حسب قانون (Beer-Lambert) بينما نلاحظ تناقص في قيم النفاذية بالنسبة للنسب (1%، 3%، 7%) وذلك راجع الى تكون مستويات موضعية لشوائب النحاس داخل فجوة الطاقة التي تؤدي الى نقصان النفاذية.

✓ حساب السمك d :

يمكن تحديد سمك العينة بطريقة هامش التداخل. حيث نستخدم العلاقات (7- II) و (8- II) و (9- II).

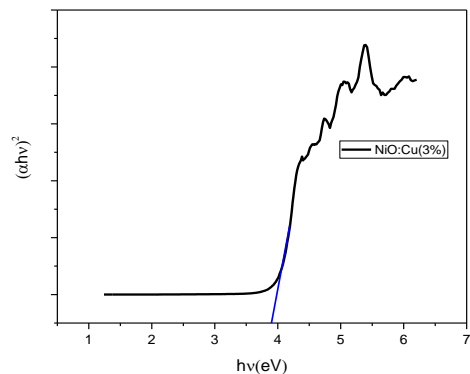
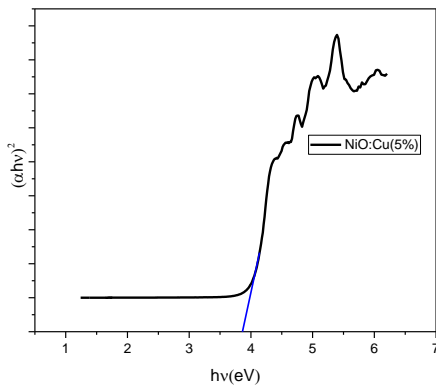
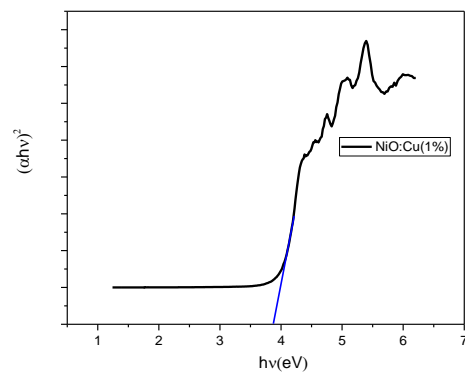
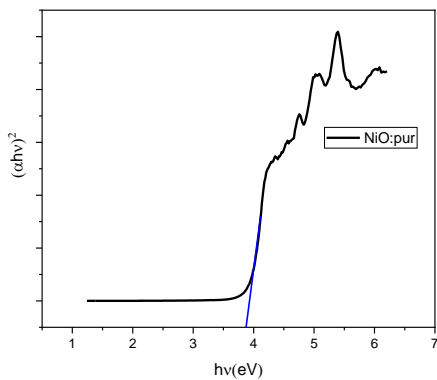
Cu%	0	1%	3%	5%	7%
d (nm)	655.23	663.84	666.85	668.50	670.99

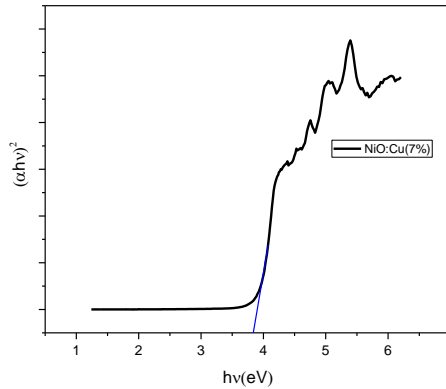
جدول (4 -III) : السمك بدلالة نسب التطعيم.

✓ الفاصل الطاقى E_g :

تم الحصول على قيمة الفاصل الطاقى من مد الجزء المستقيم (المماس) من منحنى النتائج ليقطع محور طاقة الفوتون

$$hv \text{ عند } (\alpha hv)^2 = 0.$$





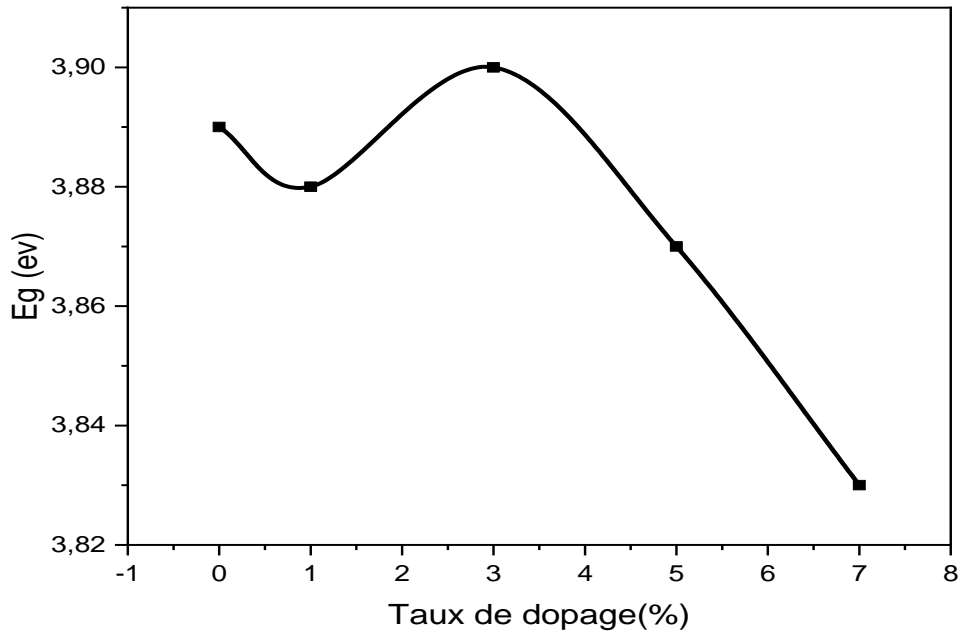
الشكل(III-11): الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد النيكل النقية و المطعمة.

قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعم التي تم حسابها ممثلة في الجدول (III-5):

نسبة التطعيم (%)	0	1	3	5	7
الفاصل الطاقى	3.89	3.88	3.90	3.87	3.83

الجدول(III-5): الفاصل الطاقى لأغشية اكسيد النيكل النقي و المطعم.

أثبتت النتائج المتحصل عليها تقارب كبير جدا بين قيم الفاصل الطاقى مع تسجيل تناقص طفيف بزيادة نسب التطعيم بواسطة ذرات النحاس (3.89 ev - 3.83ev) كما هو موضح في الشكل (III-12). ويفسر هذا التناقص بأن زيادة نسبة التطعيم تؤدي الى تكون مستويات موضعية جديدة (المستويات المانحة) أسفل حزمة النقل، وهذه المستويات مهيأة لاستقبال الالكترونات وتوليد ذبول في فجوة الطاقة البصرية وهذه الذبول تعمل باتجاه التقليل من فجوة الطاقة وهي أحد العيوب البلورية. من خلال تلك القيم لفجوة الطاقة نستطيع القول ان افضل الاغشية هو عندما نأخذ بزيادة نسب التطعيم لانها تمتلك اقل قيمة للفاصل الطاقى.



الشكل (III-12): تغيرات قيم الفصل الطاقى لأغشية أكسيد النيكل بدلالة نسب التطعيم.

✓ معامل الانكسار (L'indice de réfraction):

يتم حساب معامل الانكسار من خلال العلاقات التالية:

$$n=4.084-0.62 E_g$$

$$n=\sqrt{\frac{12.417}{E_g-0.365}}$$

$$n=\sqrt{1 + \left(\frac{13.6}{E_g+3.4}\right)^2}$$

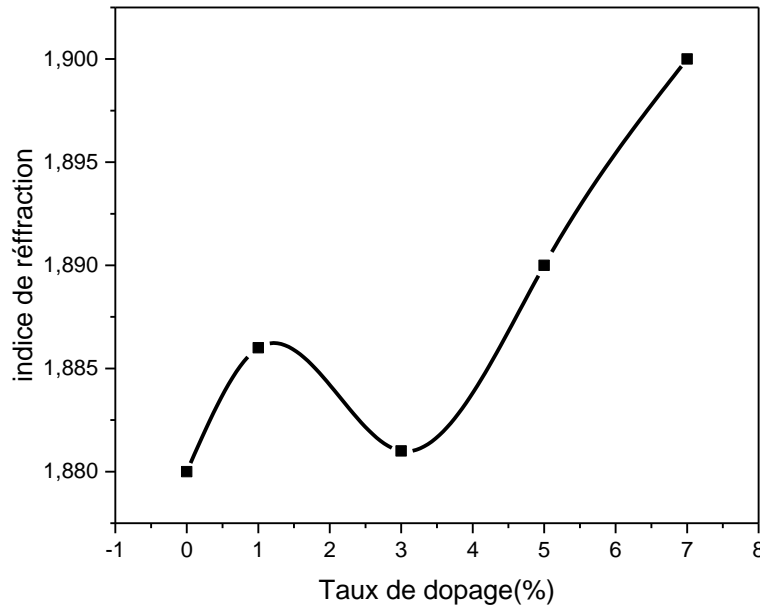
النتائج والمناقشة

يتضمن الجدول ادناه القيم المحسوبة بالإضافة الى متوسط القيمة للعينات المختلفة.

7	5	3	1	0	نسبة التطعيم (%)
1.70	1.68	1.66	1.67	1.67	n(1)
1.89	1.88	1.87	1.87	1.87	n(2)
2.130	2.120	2.114	2.118	2.110	n(3)
1.90	1.89	1.881	1.886	1.88	n(moy)

الجدول (III-6): معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم.

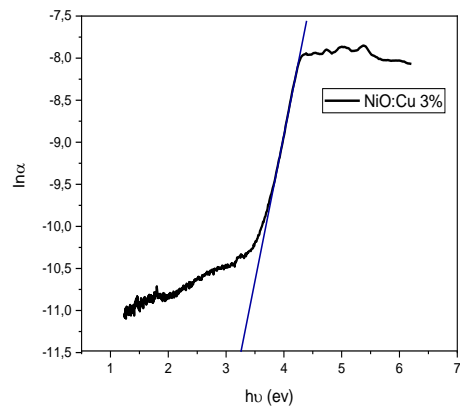
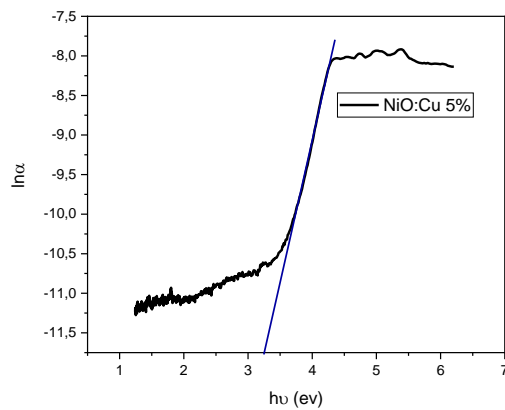
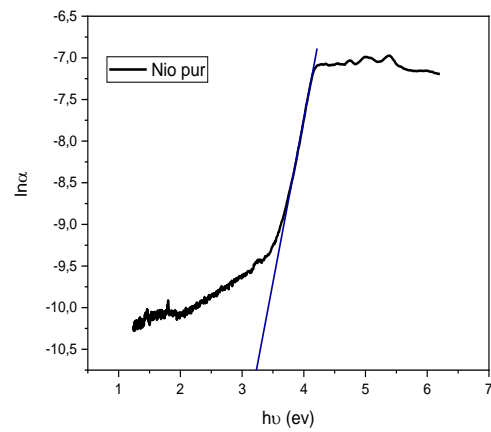
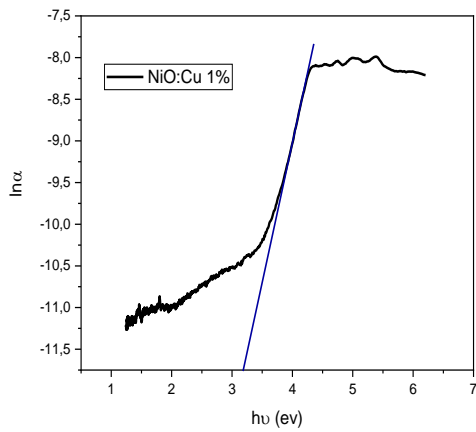
من خلال الجدول (III-5) نلاحظ تزايد معامل الانكسار بزيادة التطعيم وهذا يدل على ان الغشاء المطعم بنسبة 7% هو الغشاء الاكثر كثافة حيث تعود هذه الزيادة الى تشوه الشبكة بسبب الضغوط الصغيرة الناتجة عن ادخال Cu في الهيكل.



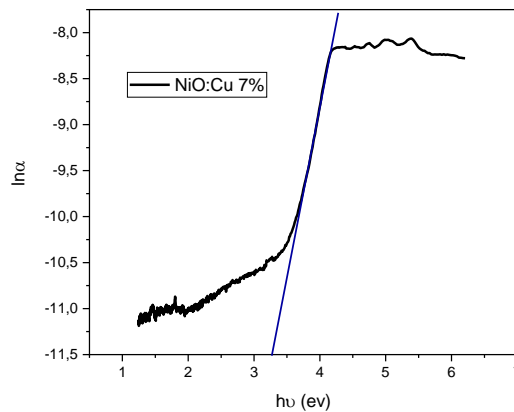
الشكل (III-13): تغيرات قيم معامل الانكسار لأغشية أكسيد النيكل النقي والمطعم.

✓ طاقة أورباخ E_u :

تم حساب طاقة أورباخ (E_u) أو ما يسمى بذيول أورباخ (tails Urbach) بتطبيق معادلة معامل الامتصاص (α) العلاقة (8-II)، فلما رسمنا العلاقة بين ($\ln\alpha$) مقابل طاقة الفتون للأغشية كافة كما هو موضح في الشكل (III-14)، فان طاقة أورباخ تمثل مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحنى.

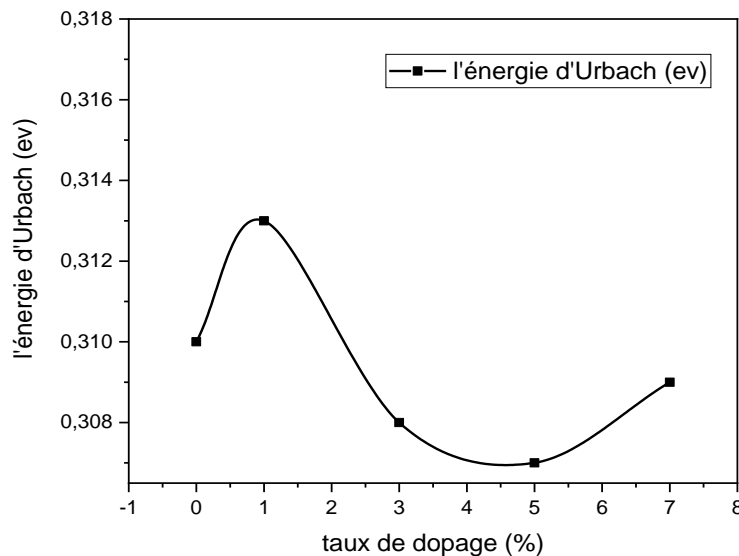


النتائج و المناقشة



الشكل (III-14) : تغيرات $(\ln\alpha)$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية أكسيد النيكل النقي و المطعمة.

نلاحظ من الشكل (III-15) أن طاقة أورباخ تزداد كلما زادت نسبة التطعيم الى إنها تنقص عند النسب 3% و 5% ثم تبدأ بالازدياد مرة أخرى مع زيادة نسبة التطعيم، و تعود هذه الزيادة الى التشوه الناتج عن ادخال Cu في هيكل NiO. كما نلاحظ أن طاقة أورباخ تتناسب بشكل عكسي مع فاصل الطاقة، حيث أن فاصل الطاقة يقل كلما زادت نسبة التطعيم و ذلك بسبب زيادة عدد حاملات الشحنة و زيادة الامتصاص و قلة النفاذية للأغشية المتكونة.



الشكل (III-15) : تغيرات قيم طاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم.

III-3-2-3- الدراسة الكهربائية بتقنية النقاط الأربعة:

تم إجراء دراسة كهربائية على سطح الطبقات الرقيقة من أكسيد النيكل النقية و المطعمة بالنحاس المترسبة على ركائز زجاجية باستخدام جهاز النقاط الأربعة من النوع N-0272086 في معمل دراسة المواد (LEM) بجامعة جيجل.

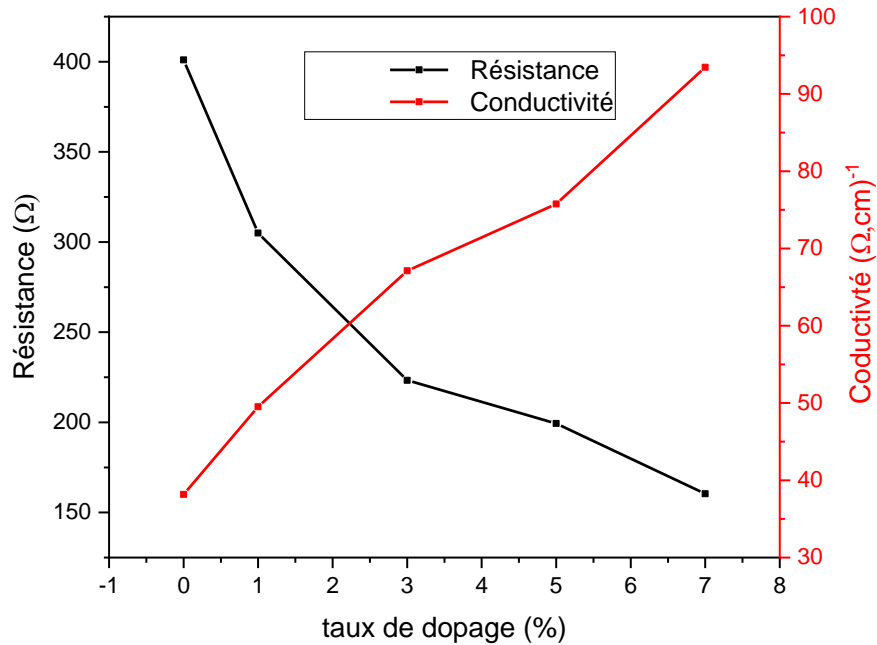
النتائج والمناقشة

تم تلخيص القيم المتحصل عليها وفق العلاقات (13-II) و (14-II) في الجدول التالي:

7	5	3	1	0	Cu (%)
160.409	199.377	223.309	304.987	400.994	Rc (Ω)
0.0107	0.0132	0.0149	0.0202	0.0262	ρ (Ω.cm)
93.457	75.757	67.114	49.504	38.167	σ (Ω.cm) ⁻¹

الجدول (III-7) : ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (Rc) و (ρ) بتقنية النقاط الأربعة.

يوضح الشكل (III-16) تأثير التطعيم بالنحاس على الخواص الكهربائية (المقاومة والموصيلية) للأغشية الرقيقة لأكاسيد النيكل، نلاحظ أن التطعيم قد غير مقاومة الأغشية الرقيقة حيث يمكن الملاحظة أن مقاومة العينات المحضرة تتناقص مع زيادة نسبة التطعيم الى أن تصل إلى أدنى قيمة 160.409 Ω عند النسبة 7% من Cu، في حين أن الناقلية تزداد بزيادة نسب التطعيم، ويرجع هذا التزايد في الناقلية إلى زيادة حاملات الشحنة و انخفاض الحركية.



الشكل (III-16): تغيرات قيم كل من المقاومة السطحية (Rc) و الناقلية الكهربائية (σ) بدلالة نسب التطعيم لأغشية

أكسيد النيكل

الخاتمة العامة:

في هذه الدراسة، قمنا بتحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل النقي والمطعم بالنحاس بتقنية سائل-هلام (sol-gel) بالطرد المركزي المرسبة على ركائز الزجاج، بعد ذلك درسنا تأثير التطعيم بالنحاس على الخصائص البنيوية، البصرية والكهربائية للطبقات الرقيقة التي تم الحصول عليها باستخدام التقنيات التالية:

- ✓ إنعراج الأشعة السينية (DRX) لدراسة الخصائص البنيوية.
- ✓ التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية لدراسة الخصائص البصرية.
- ✓ تقنية النقاط الأربعة للقياسات الكهربائية.

أظهرت نتائج إنعراج الأشعة السينية (DRX) أن الأغشية المحضرة تتمتع ببنية متعددة التبلور ذات تركيب مكعب، كذلك أظهرت انخفاض في ثابت الشبكة نتيجة عن الضغط في الطبقات التي يكون له دخل في صغر حجم الحبوب بدلالة تزايد التطعيم، كما أظهر زيادة في قيمة الضغوط σ بدلالة زيادة التطعيم أيضا.

أما نتائج التحليل بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية فأظهر بوضوح بأن العينات المحضرة شفافة في المجال المرئي وقاتمة في المجال فوق بنفسجي كما بينت نتائج المطيافية تأثير المطعمات على أطيف النفاذية، وبالتالي التحسن في شفافية الطبقات، كذلك أظهرت النتائج أن طاقة أورباخ تزداد بزيادة نسبة التطعيم تم تنخفض عند النسبة 3% ثم تبدأ بالزيادة مرة أخرى وهذا دلالة على زيادة العيوب البلورية، كما أظهرت أن الفاصل الطاقوي يتباين بين (ev - 3.83ev - 3.90).

تبين القياسات الكهربائية أن المقاومة الكهربائية للعينات عالية للأغشية النقية ثم تتناقص قيمتها بزيادة نسبة التطعيم مما أدى إلى تزايد في قيمة الناقلية وهذا راجع إلى زيادة حاملات الشحن.

وفي الختام يمكن أن نستخلص بأن تطعيم شرائح أكسيد النيكل بذرات النحاس له تأثير إيجابي على الخواص البصرية والكهربائية للعينات المحضرة حيث لاحظنا بوضوح تحسن في هذه الخواص مما يؤهله أن يكون أكسيد ناقل شفاف وتجدر الإشارة أنه توجد عوامل أخرى تؤثر في هذه الخواص مثل درجة الحرارة وسرعة الدوران أثناء الترسيب.

مراجع المقدمة العامة

- [1] K.L.Chopra,"*Thin films phenomena*", Mc Graw-Hill(1966)
- [2] K.D.Lever,"*Thin Fillms*", London Wykeham(1972).
- [3] ع.نجم صالح، ا.ابراهيم حسن، "دراسة تأثير نوع و طبيعة الارضية على الخواص البصرية لأغشية (NiO) المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العدد. 20، الرقم 2015، 1، ص. 126-131.
- [4] س.بن عمر، "دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة الكسيد الزنك ZnO المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقة 2016.
- [5] O.Caporaletti ,Electrical and optical properties of sputtering ZnO thin films solar energy material, vol.7,1982,p.65.
- [6] R. Barnum, Biotevhnology, An introduction, 2nd Edition, Thomson Brooks, 10,Davis drive, Belmont CA 94002, USA, 2005.
- [7] غ.سرحان أحمد الدليمي، "تحضير الأغشية الرقيقة من صبغة ليزرية و مطعمة لبوليمر و قياس سمكها"، مجل ابن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية، المجلد 25، العدد 2012، 2.

مراجع الفصل الاول:

- [1] M. Bourahla, "*Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel* ", Mémore de Master, Université M'hamed Bougara-Boumerdes. (2017).
- [2] J. Garnier, "*Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*", thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [3] A. A. Bensekhria, "*Elaboration de couches minces de ZNO:V transparentes conductrices à basse pression et à pression atmosphérique pour applications photovoltaïques*", mémoire de master, Université du Québec, 2020.
- [4] ب.خ.محمد، "دراسة بعض الخواص البصرية و الكهربائية لأغشية اوكسيد النحاس المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا (2012)، المجلد 30، العدد 06.
- [5] ح. أ. عبدالله عثمان، "دراسة بعض الخصائص الضوئية الرقيقة لأكسيد الخصرين المشوب بنسب مختلفة من الالمنيوم"، المجلة العربية للعلوم ونشر الابحاث (2017)، المجلد 01، العدد 02.
- [6] S. Haffas – M. Berak, "*Caractérisation des couches minces Co3O4 :Cu élaborée par la technique spray pneumatique*", mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.

- [7] م. عبد العالي، "ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (Cu_xO_y) المحضرة بطريقة الترنيد البلازمي المغناطيسي المستمر"، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، 2019.
- [8] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO)", Mémoire du magister, Université Mentouri .Constantine, (2010)
- [9] N. Boubrik, "Comparaison des effets antireflets du SnO_2 et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction", Mémoire du magister, Université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [10] A. Ababou, "Etude des différentes propriétés électronique et optiques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO) de type délafossite", thèse de doctorat, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbés, (2021)
- [11] A. Abdlekrim, "Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 par spray", thèse de doctorat, Université Khider – Biskra, (2018).
- [12] R. Dixit, S. Gupta, P. Kumar, S. Sikarwar, B.C. Yadav, "Preparation and Properties of Transparent Conducting Oxide (TCOs) Thin Films: A Review", International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology (2017), Vol. 6, Issue 2, p 1944-1959.
- [13] J. M. Dekkers, "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", thesis University of Twente", (2007).
- [14] ش. لعشاش، " تحضير و دراسة الخصائص الفيزيائية لأكسيد الزنك المطعم بالكوبالت بتقنية الطرد المركزي"، ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضيلف- المسيلة، (2020).
- [15] ن . محمد علي الكرخي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية ($ZnO : Sn$) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري" رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [16] B. Chavillon, "Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type -p pour application en cellules solaires à colorant", Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2011.
- [17] R. Barir, "Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray", Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2018.
- [18] ر. حوامدي، "دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية لأغشية أكسيد النحاس CuO "، مذكرة تخرج، جامعة حمه لخضر الوادي 2019.
- [19] O. CH. Mourad, "Etude et Réalisation des couches minces de Zno pour application photovoltaïque", Mémoire du magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou,

- 2011.
- [20] م. براء الله، ن. دبة، "تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل"، مذكرة تخرج، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2017.
- [21] A. Yousef , S. Abu-Yaqoub, "Electrochromic Properties of Sol-gel NiO – based films", Thesis the Degree of M.Sc, AnNajah National University, Palestine, 2012
- [22] 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.
- [23] ح. ذياب غانم، ع. نجم صالح، تأثير التطعيم بالحديد والقصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني. مجلة تكريت للعلوم الصرفة (2018)، المجلد 22، العدد (12)، الصفحة 91-97.
- [24] مصباحي، الطاهر. (2017). "تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)", (2017).
- [25] عباسي، الأخضراري، الرميضاء، دح، نجود. "تصميم المستشعرات على أساس الجسيمات النانوية من نوع أكسيد المعدن وتطبيقاتها: دراسة ببلوغرافية"، (2021).
- [26] 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.
- [27] م. حليبي، "دراسة الخواص الفيزيائية لأكسيد النيكل (NiO)", مجلة جامعة تشرين- سلسلة العلوم الأساسية، 29(1). (2007).
- [28] Belkhir, M. Akli. "Structure de bandes à spin polarisé par la méthode des fonctions localisées: application à MnO et NiO". Diss. Université Paul Verlaine-Metz, 1988.
- [29] 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
- [30] I.Refice. "Effet du paramètre de Hubbard sur les propriétés électroniques de l'oxyde de nickel". Doctoral dissertation, Université Mohamed Boudiaf-MSILA. (2021).
- [31] H. Sato, T.Minami, S.Takata, and, T.Yamada, Thin Solid Films. 1993 vol. 236, pp. 27–31. H.L.Chen, Y.M.Lu, W.S.Hwang, 2006, Vol.498, No.1-2, pp.266-270.
- [32] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada. "Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering". Thin solid films(1993), 236(1-2), 27-31.
- [33] R. Hoffman. L., Benjamin J. Norris, and J. F. Wager. "ZnO-based transparent thin-

- film transistors.*" Applied Physics Letters 82.5 (2003): 733-735.
- [34] P. S. Patil and L. D. Kadam, "Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films", Appl. Surf. Sci., vol. 199, pp. 211-221, 2002.
- [35] R, Barir, et al, "Caractérisation spectroscopique des couches minces d'oxyde de nikel (NiO) élaborées par spray pyrolyse", LabLRPPS", Ouargla , Algérie, 2016.
- [36] S. Capdeville, "Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de microbolomètres ", Thèse de doctorat, Université Toulouse III (2005).
- [37] 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.
- [38] H, Benzarouk. "Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) pur pulvérisation chimique (ZnO, NiO)". Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba. (2008).
- [39] ع، عمران ، ص، حسون. " بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبه على شكل شيه رقيقه ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة"، مجلة فيزياء الكوفة (2010)، المجلد 2 العدد (2).
- [40] H.Kamal, E. K. Elmaghraby, S. A, Ali, "The electrochromic behavior of nickel oxide films sprayed at different preparative conditions ". Thin solid films, 2005, vol. 483, no 1- 2, p. 330-339.
- [41] A. Surca, B. Orel, B. Pihlar, "Characterization of redox states of Ni(La)-hydroxide films prepared via the sol-gel route by ex-situ IR spectroscopy, J. Solid State Electrochem". 2 (1998) 38–49.
- [42] C.M. Lampert, C.G. Granqvist, "Large-area chromogenics: materials and devices for transmittance control", SPIE Ins. Adv. Technol. IS 4 (1990).
- [43] E. Lindahl, J. Lu, M. Ottosson, J.-O. Carlsson, "Epitaxial NiO (10 0) and NiO (111) films grown by atomic layer deposition", J. Cryst. Growth 311 (2009), 4082–4088.
- [44] I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, "Sensing characteristics of NiO thin films as NO₂ gas sensor", Thin Solid Films 418 (2002) 9–15.
- [45] Y. Berredjem, et al. "Optimisation of the interface "organic material/aluminium" of CuPc/C60 based photovoltaic cells." The European Physical Journal-Applied Physics 40.2 (2007):p 163-167.

- [46] Blanco, L. Mendoza. *"Revêtements protecteurs à base d'oxyde de cobalt, de titane ou de cérium pour la cathode de nickel des piles à combustible à carbonates fondus"*. Thèse de doctorat. Chimie ParisTech. 2003.
- [47] U.S. Joshi, R. Takahashi, Y. Matsumoto and H. Koinuma, *"Structure of NiO and Li-doped NiO single crystalline thin layers with atomically flat surface"*, Thin Solid Films, Volume 486, Issues 1-2, 22 August (2005).
- [48] Mr. Mebrouk Ghougali , *"Elaboration and Characterization of nanostructuring NiO thin films for Gas Sensing Applications"*. Doctorate of Science in: Physics ,University of Mohamed khider, Biskra, 2019 .
- [49] حمروني ، نور الدين. *"الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح اكسيد القصدير المطعم بالنحاس"*. مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر- بالوادي -(2017).
- [50] Braim J.Thompson, *"Optical Science And Engineering"*, These doctorat, Univ of Rochester, New yoerk, America, 1964.

مراجع الفصل الثاني:

- [1] ح. عدوية ، ح. ناهد ، ح. علي صالح، *"دراسة تأثير التطعيم بالمغنيز Mn على الخصائص البصرية لاغشية كبريتيد الزرنيخ Zns المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي"* ،مجلة جامعة بابل للعلوم الصرفة والتطبيقية، مجلد. 22 ، العدد.2012، 1.
- [2] ع.مريم، *"دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية"* مذكرة ماستر اكايمي ، جامعة قاصدي مرياح ،ورقلة، الجزائر ، 2017.
- [3] م.حريز بلقاسم، *"دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الامواج فوق الصوتية"* ، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة الوادي ، 2014.
- [4] O. Daranfad, *"Elaboration et Caractérisation des Couches Mincees de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique"*, thèse de magister, université de Constantine, 2010.
- [5] S. SAKKA, *"Handbook of sol-gel science and technology"*, kluwer academic publishers, New York, USA, (1995).
- [6] A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf and M. S. Aida, *"Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath, Elsevier Optik"*, 127, P. 8423-8430,(2016).
- [7] H. FREY and H. R. KHAN, *"Handbook of thin-film technology"*, Springer, Germany, P. 225-251, (2015).
- [8] N. Attaf, *"Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de"*

- Couches Minces de a-Si :H*", Thèse de Doctorat, Université de Constantine1, Algeria, (2003) .
- [9] ر. س. صبري وس. ن. تركي، "تحضير ودراسة بعض الخواص الكهربائية لأغشية S_2 عند درجات حرارة ترسيب وتلدين مختلفة"، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، العدد الأول، المجلد الثالث، (2009).
- [10] خ. قنجر اوي، "تحضير أفلام رقيقة نقية من بولي فينيل كلورايد PVC ودراسة تأثير سرعة الدوران على الثوابت الضوئية مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، المجلد 37، العدد 4، (2015).
- [11] خ. قنجر اوي، أ. سليمان، "دراسة الخصائص الضوئية لأفلام Sn_2 وحساب عرض المجال المحضور للإنتقالات الإلكترونية لها"، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، المجلد 36، العدد 5.
- [12] ح. شهاب عبد، "تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من نوع Cu_2S ، CdS "، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 16، العدد 3، 2011.
- [13] F. O. Hassani, "*Couches Minces D'oxydes Spinelles Et Nano Composites Spinelles Cou A Propriétés Semi-Conductrice Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gaz*", Thèse De Doctorat, Université De Toulouse, (2009).
- [14] Y-M. Jiang, "*Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur*", Thèse De Doctorat, Université De Paris-Sud, (1992)..
- [15] ف. خلفاوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (Co)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حميه لخضر، الوادي (2018).
- [16] F. Ynineb, "*Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco)*", Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, (2009).
- [17] P. Zhang, V. H. Crespi, E. Chang, S. G. Louie, M.L. Cohen, "*Physical Rev*", 64 (2001) 235201.
- [18] E. Chen, "*Thin Film Deposition*", Applied Physics 298r, Harvard University, (2004).
- [19] J. Garnier, "*Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assistée par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques*", thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [20] M. Guth, "*Propriétés De Transport De Jonction Tunnels Magnétique Utilisant Un Composé Ii- Vi De Zns Comme Barrière Tunnel*", Thèse De Doctorat, Université Louis Pasteur De Srsasbourg, (2003) .
- [21] M. C. Benachour, "*Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De Tio2 Dopées A L'erbium, A Différentes Températures Et Epaisseurs*", Memoir Magistere, Université Mentouri-Constantine, (2011)
- [22] خ. شدالة، "دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة ب (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2017).

- [23] k. L. Eckortova, "Physics of Thin Films", Plenum press, New York, (1977).
- [24] A Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", thèse de magister, Université d'El oued, Algeria, (2013).
- [25] O. Daranfad, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", thèse de magister, université de Constantine, (2010).
- [26] ج . بوصبيح صالح ، ص لبيهيات ، "دراسة الخصائص التركيبية و البصرية للأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)" مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي، (2018).
- [27] G. Cinzia, L. Massimo, A. Davide, et al. "X-ray diffraction: a powerful technique for the multiple-length-scale structural analysis of nanomaterials". Crystals, (2016), vol. 6, no 8, p. 87.
- [28] A. Hafdallah, " Etude Du Dopage Des Couches Minces De Zno Elaborées Par Spray Ultrasonique ", Thème De Magister, Université De Constantine, 2007
- [29] S. Frédéric, L. Jean, et C. Jean-Marc. "La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques". Chim. Nouv, (2014), p. 1-12.
- [30] A.M.D. Najat Ahmed Dahamek, "diffraction des rayons X et structure cristalline", Université de Tikrit, cours magistraux du troisième cycle, troisième semestr.
- [31] ر. الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni(1-x)ZnxO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، (2011).
- [32] N. Bouchaala, Nader." Etude des propriétés structurale et physico-chimique des systèmes Nd-Fe-Co". Thèse de doctorat. Université Paris-Est. (2017).
- [33] S.S.Chiad, A. A Kamel, et O. Z. Abed, "Effect of Thickness on the Structural Parameters of (NiO) films Prepared by the Chemical Spray Pyrolysis". Diyala Journal For Pure Science, 2014, vol. 10, no 3-part 2.
- [34] M. Mekhnache, A.Drici, Hamideche, L. Saad, et al. "Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO: Al) substrates". Superlattices and Microstructures, 2011, vol. 49, no 5, p. 510-518.
- [35] Y. Ghalmi." Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO): application en photovoltaïques". Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas - Setif1.(2019).
- [36] S. Feltane, M.A.Roumili, "Élaboration et caractérisations des couches minces d'oxyde de zinc déposées par voies chimique et physique", thèse de Mémoire, Université

- Abderrahmane Mira – Béjaia.(2016).
- [37] أ. طيب. " الخصائص البنيوية و الضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل و المحضرة بطريقة الطرد المركزي " ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف-المسيلة.(2018).
- [39] ل. سقني، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe) " مذكرة ماستر، أكاديمي، الوادي، (2016).
- [40] F.Yakuphanoglu, S. Ilcan, M. Caglar, Y. Caglar, "The determination of the optical band and optical constant of non -crystalline and crystalline ZnO thin films deposited by spray pyrolysis", J. Optoelectronics and Advanced material, Vol. 9, No. 7,(2007), p. 2180-2185.
- [41] M. Kihel." *Etude des oxydes transparents conducteurs: exemple l'oxyde de zinc (ZnO)*". Thèse de doctorat. University of Jijel. (2018).
- [42] Y.Goutel, "Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel (NiO)",thèse de master,University de Larbi Tébéssi-Tébesse,(2016).
- [43] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Mémoire de Magister, Université Achahid Hamma Lakhdar-El-Oued, (2013).
- [44] S. Laghrib, "Synthèse des films minces de : SnO_2 , SnO : In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation", thèse de magister, Université Ferhat Abbas- Setif, (2018).
- [45] H.Adel, calcul de la résistivité des semi-conducteurs irradiés mémoire de magister université de Biskra, 2005.

ملخص:

قمنا في هذا العمل بتحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل النقي المطعم بالنحاس بتركيز مختلفة بطريقة محلول-هلام على ركائز زجاجية بتقنية الطرد المركزي. و قمنا كذلك بدراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية على التوالي عن طريق إنعراج الأشعة السينية، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية وطريقة النقاط الأربعة .

اظهرت دراسة إنعراج الأشعة السينية أن الطبقات المحضرة متعددة البلورات ذات بنية مكعبة بحيث أن أبعاد الحبيبات هي من رتبة النانومتر . كما أظهرت دراسة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية أن الطبقات المحضرة شفافة في المجال المرئي وأن تطعيم الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل بالنحاس أدى الى تحسين شفافيتها و كذلك أظهرت تناقص قيم الفاصل الطاقوي بزيادة نسبة التطعيم.

و تظهر أيضا الدراسة بطريقة النقاط الأربع أن الناقلية الكهربائية تزداد بشكل ملحوظ مع زيادة نسبة التطعيم بالنحاس.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة ، أكسيد النيكل ، طريقة سائل-هلام.

Abstract:

In this work we deposited thin films of pure nickel oxide and doped with copper at different concentrations on glass substrates by the sol-gel method: spin-coating. The structural, optical and electrical properties were studied respectively by X-ray diffraction, UV-visible spectroscopy and the four-point method.

The X-ray diffraction study showed that the layers are polycrystalline with a cubic structure and the grains have nanometric sizes with a slight decrease when the doping rate increases. The study by UV-Visible spectroscopy has shown that the doped and undoped nickel oxide layers are transparent in the visible range, and the doping improves the transparency of the layers. The gap values calculated from the transmittance spectra show a slight decrease when the doping rate increases.

Electrical measurements by the four-point method show copper doping influences conductivity, when the rate of copper doping increases, conductivity increases.

Keywords: thin films, Nickel oxide, sol-gel method.