

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة و الحياة
قسم علوم المادة

مذكرة ماستر



علوم المادة
فيزياء الطاقة و الطاقات المتجددة

إعداد الطالبتين :

دروج شيماء

خزري سمية

يوم: 26/04/2020

تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز
وعدد الطبقات

لجنة المناقشة

بلحسن عقبة Prof جامعة محمد خيضر بسكرة رئيس

العاقل عبد الغاني MCB جامعة محمد خيضر بسكرة مشرف

بن شارف زهية MCB جامعة محمد خيضر بسكرة ممتحن

السنة الجامعية: 2021/2020

شكر وتقدير

بسم الله وكفى ،الصلات والسلام على النبي الذي إصطفى ،على أهله وصحبه ومن سار سيره واتبع هديه وإقتفى .

هي خطوات كتبت علينا فمشيناها ومن كتبت عليه خطوات مشاها .

ها نحن نصل إلى ضوء آخر النفق ،إلى خاتمة المشوار ونهاية المطاف ،وعندما نكون عند عتبات مسك الختام يعجز اللسان عن الكلام ،لكن الواجب يقتضي أن ننزل الناس منازلهم ،و نقول للمحسن أحسنت وللمسيء غفر الله لك ،ونحن لن يضع الله في طريقنا إلا المحسنين الذين يجودون بالنفس والنفيس من أجل غاية نبيلة وهدف عظيم كريم .

و بمناسبة تخرجنا هذا لا يسعنا إلا نتقدم بالشكر الجزيل لكل من علمنا و أثار طريقنا ووقف إلى جانبنا معلما وناصحا ومرشدا نهدي باسمي تشكراتنا و أعلى عبارات الاعتراف والامتنان لما قدموه لنا من مجهودات ، ونخص بالذكر الأستاذ المؤطر العاقل عبد الغاني و الأستاذ ساعد رحمان ودون أن ننسا الأستاذة لويزة أعراب وألف شكر للجنة المناقشة.

إهداء

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى من لو جاز السجود لغير الله لسجدت لها ، إلى أول من رأت
عيني ونطق لساني ونبع حناني التي أسع لرضاها وأطمع في دعائها إلى من جنتي تحت
قدميها ، أمي الحنونة الغالية حفظها الله .

إلى من فطرني المولى على حبه والإحسان إليه ، إلى من ساهم في تربيته وسعى جاهدا من
أجل إن أكون في أعلي وأفضل المراتب إلى الذي كان وراء كل خطوة خطوتها في طريق
العلم ، أبي الحبيب الغالي رعاه الله .

إلى من تقاسمت الحياة معهم أخوتي كل باسمه ، وإلى أختي العزيزة التي لم تنجها أمي هدى
قطياني .

إلى كل الأصدقاء و الزملاء وكل أساتذة قسم الفيزياء .

الفهرس

II	شكرو تقدير
III	اهداء
IV	الفهرس
VIII	قائمة الأشكال
IX	قائمة الجداول
X	المقدمة العامة
XII	مراجع المقدمة العام
❖ الفصل الأول : دراسة مكتبية على الأكاسيد الشفافة الناقلة	
1	I. تمهيد
1	1.1. الأكاسيد الشفافة الناقلة
1	1.1.1. مفهوم الأكاسيد الشفافة الناقلة
1	2.1.1. شرح بنية الأكاسيد الشفافة الناقلة
2	3.1.1. تطعيم الأكاسيد الشفافة الناقلة
5	4.1.1. الخواص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة
5	1.4.1.1. عرض الشريط الممنوع
5	2.4.1.1. الناقلية الكهربائية
6	3.4.1.1. المقاومة السطحية
6	4.4.1.1. الحركية الكهربائية
7	5.1.1. الخواص الضوئية للأكاسيد الشفافة الناقلة
7	1.5.1.1. النفاذية
8	2.5.1.1. الانعكاسية
8	3.5.1.1. الامتصاصية
8	4.5.1.1. معامل الامتصاص
8	6.1.1. تطبيقات الأكاسيد الشفافة الناقلة
10	7.1.1. أهم مميزات الأكاسيد الشفافة الناقلة
10	8.1.1. معايير اختيار الأكاسيد الشفافة الناقلة
11	2. أكسيد الزنك
11	1.2.1. مفهوم أكسيد الزنك
12	2.2.1. الخصائص البنيوية لأكسيد الزنك
14	3.2.1. الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك
16	4.2.1. الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك
16	5.2.1. تطبيقات أكسيد الزنك
16	1.5.2.1. الخلايا الشمسية

17.....	I. 2. 2.5. حساسات الغاز
18.....	I. 2. 3.5. الصمامات الباعثة للضوء
19.....	مراجع الفصل الأول
❖ الفصل الثاني: طرق ترسيب الطبقات الرقيقة و تقنيات التحليل	
25.....	II. تمهيد
25.....	II. 1. مفهوم الطبقات الرقيقة
25.....	II. 2. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة
26.....	II. 3. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة
27.....	II. 1.3. الطرق الفيزيائية
27.....	II. 1.1.3. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)
31.....	II. 2.3. الطرق الكيميائية
31.....	II. 1.2.3. الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)
32.....	II. 2.2.3. تقنية المحلول الهلامي (gel-Sol)
34.....	II. 3.2.3. الرش بالانحلال الحراري Spray pyrolyse
36.....	II. 4. آليات نمو الأغشية الرقيقة
37.....	II. 1.4. التنويه (Nucleation)
37.....	II. 2.4. الالتحام (Aggregation)
37.....	II. 3.4. النمو (Croissance)
38.....	II. 5. تقنيات التحليل
38.....	II. 1.5. الخصائص البنيوية
38.....	II. 1.1.5. انعراج الأشعة السينية (DRX)
39.....	II. 1.1.1.5. مبدأ انعراج الأشعة السينية
40.....	II. 2.1.1.5. جهاز انعراج الأشعة السينية
41.....	II. 3.1.1.5. تحديد الخصائص البنيوية باستعمال الأشعة السينية
42.....	II. 2.1.5. معادلة شيرر (Scherrer)
42.....	II. 1.2.1.5. تعريف معادلة شيرر
43.....	II. 3.1.5. معادلة شيرر المعدلة
44.....	II. 4.1.5. طرق حساب الأبعاد البلورية
44.....	II. 1.4.1.5. حساب الأبعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر
44.....	II. 2.4.1.5. حساب الأبعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر المعدلة
45.....	II. 3.4.1.5. طريقة ويليام صون هول Williamson-Hall
46.....	II. 2.5. الخصائص الضوئية
46.....	II. 1.2.5. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-VI)
48.....	II. 1.1.2.5. تحديد النطاق الممنوع Eg
49.....	II. 2.1.2.5. طاقة أورباخ
50.....	II. 2.2.5. التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء

50.....	1.2.2.5.II. مبدأ عمل مطياف الأشعة تحت الحمراء
53.....	مراجع الفصل الثاني.
❖ الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة و دراسة خصائصها	
60	III.المقدمة.
60	III.1.الإجراء التجريبي.
60	III.1.1.الإعداد التجريبي المستخدم.
61	III.2.1.إختيار ركيزة الترسيب.
62.....	III.3.1.تنظيف الركيزة.
63.....	III.4.1.اعداد المحلول.
64.....	III.5.1.الظروف التجريبية.
65.....	III.6.1.ترسيب الشريحة.
66.....	III.2.الدراسة التحليلية.
66.....	III.1.2.الخصائص البنيوية.
66.....	III.1.1.2.حيود الأشعة السينية.
69.....	III.2.1.2.تحديد البنية البلورية.
70.....	III.3.1.2.المسافة بين المستويات البلورية و الثوابت الشبكية.
71.....	III.4.1.2.حساب الدالة الحقيقية profil vrai لأهداب مخطط الانعراج.
73.....	III.5.1.2.حساب حجم الحبوب و الاجهاد بطريقة ويليام صون هول و شيرر.
73.....	III.1.5.1.2.طريقة وليام صون – هول Williamson-Hall.
73.....	III.2.5.1.2.طريقة شيرر Scherrer.
74.....	III.3.5.1.2.المقارنة بين النتائج المتحصل.
74.....	III.2.2.الخصائص الضوئية.
75.....	III.1.2.2.دراسة تحليلية لطيف الاشعة المرئية و الفوق البنفسجية.
75.....	III.1.1.2.2.النفاذية.
78.....	III.2.1.2.2.الفاصل الطاقى.
80.....	III.3.1.2.2.طاقة أورباخ.
83.....	III.2.2.2.مطياف الاشعة تحت الحمراء المزودة بتحويلات فورييه (FT-IR).
86.....	مراجع الفصل الثالث.
89.....	الخاتمة العامة.

قائمة الأشكال:

1.I	مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق لكل من : الناقل، العازل ،شبه ناقل.....2
2.I	شكل توضيحي لبنية العصابات على شكل قطع مكافئ لـ (a)TCO غير مطعمة و (b)TCO مطعمة لشبه ناقل ذي فجوة مباشرة حيث E_g^0 فجوة الطاقة الذاتية و E_g^d قيمة فجوة الطاقة بعد التطعيم.....4
3.I	الظواهر الثلاثة (الانعكاسية و النفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة.....7
4.I	تطبيقات الأكاسيد الشفافة الناقلة.....9
5.I	الهياكل الثلاثة الممكنة لأكسيد الزنك (a)الملح الصخري (b)المكعب (c) سداسي المتراص.....12
6.I	التركيب البلوري المتراص لأكسيد الزنك.....13
7.I	يوضح فجوة الطاقة المباشرة لـ ZnO.....14
8.I	الانتقالات الالكترونية: (a)الانتقال المباشر (b) الانتقال غير مباشر.....15
9.I	الهيكل الأساسي للخلية الشمسية.....17
10.I	مبدأ عمل حساسات الغاز.....17
11.I	رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من أنصاف النواقل.....18
1.I.II	يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.....27
2.II	يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير تحت الفراغ.....28
3.II	رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي.....29
4.II	رسم توضيحي لطريقة الاقتلاع بالليزر.....30
5.II	رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي.....32
6.II	رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس.....33
7.II	رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي.....34
8.II	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري.....35
9.II	حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة.....36
10.II	أنماط نمو الطبقات الرقيقة.....38
11.II	مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية.....39
12.II	جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) المستخدم.....40
13.II	مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية.....41
14.II	رسم تخطيطي للطول الموجي لمعدن النحاس.....43
15.II	$\ln(\beta)$ بدلالة $\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$44
16.II	مخطط ويليامسون هول.....46
17.II	رسم تخطيطي لمطياف UV-Vis.....47
18.II	منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv)48
19.II	منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة (hv)49
20.II	مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR).....50

51	21.II طيف الأشعة تحت الحمراء للأغشية الزنك
52	22.II مخطط مطيافية الأشعة تحت الحمراء و التحكم في الطول الموجي
60	1.III صورة من الاعداد التجريبي للرش بالانحلال الحراري
61	2.III صورة من الاعداد التجريبي لغطس الطلاء
62	3.III ركائز زجاجية مقطوعة بقلم حاد
63	4.III صورة للمحاليل المحضرة (الوزن +الخلط)
67	5.III مخطط الانعراج لغشاء أكسيد الزنك (ZnO)
68	6.III مخطط الانعراج لمسحوق لكوارتز
72	7.III يمثل الهدب الحقيقي للقمم (0 0 2) : a ، (1 0 1) : b ، (1 0 2) : c ، (1 0 3) : d
73	8.III مخطط ويليامسون هول
76	9.III طيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك مع عدد مختلف من الطبقات
77	10.III طيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك مع تغيير المولارية لطريقة الرش بالانحلال الحراري (a) و غطس الطلاء (b)
78	11.III تغيير قيم الفاصل الطاقى بتغير عدد الطبقات
79	12.III قيم الفاصل الطاقى مع مولارية مختلفة من المحلول لطريقة غطس الطلاء
80	13.III قيم الفاصل الطاقى مع مولارية مختلفة من المحلول لطريقة الرش بالانحلال الحراري
82	14.III قيم طاقة اورباخ لطريقة غطس الطلاء
82	15.III قيم طاقة اورباخ لطريقة الرش بالانحلال الحراري
84	16.III طيف FT-IR للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك 10 طبقات
85	17.III طيف FT-IR لمجال اهتزاز Zn-O للطبقات 10 و15

قائمة الجداول :

4.....	1.I. يبين تطعيم الأكاسيد الشفافة الناقلة.....
5.....	2.I. جدول يبين قيم الطاقة لبعض الأكاسيد.....
11.....	3.I. معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة.....
12.....	4.I. يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك.....
13.....	5.I. بعض الخصائص الرئيسية لأكسيد الزنك.....
15.....	6.I. يبين بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك.....
16.....	7.I. الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك.....
42.....	1.II. قيم الأطوال الموجية للأشعة السينية للنحاس.....
64.....	1.III. المقادير الفيزيائية المستعملة في تحضير المحاليل.....
69.....	2.III. خصائص مختلف الأهداب لمخطط الانعراج للكوارتز.....
70.....	3.III. ثوابت الخلية المتحصل عليها ببرنامج Digvol.....
70.....	4.III. قيم المسافة بين المستويات البلورية و الثوابت الشبكية لأكسيد الزنك.....
71.....	5.III. متغيرات الدالة الحقيقية لغشاء أكسيد الزنك (ZnO).....
74.....	6.III. البعد البلوري لمختلف أهداب أكسيد الزنك.....
76.....	7.III. القيمة العظمى للنفاذية لأغشية أكسيد الزنك متعددة الطبقات.....
78.....	8.III. القيمة العظمى للنفاذية لأغشية أكسيد الزنك مع مولارية مختلفة من المحلول.....
79.....	9.III. يوضح الجدول قيم الفاصل الطاقى لعدد مختلف من طبقات ZnO المحضرة.....
80.....	10.III. يوضح الجدول قيم طاقة اورباخ مع مولارية مختلفة من المحلول.....
83.....	11.III. يوضح الجدول قيم طاقة اورباخ مع مولارية مختلفة من المحلول.....
84.....	12.III. الجدول يوضح نوع الرابطة و مجال الموافق لكل تردد.....

مقدمة عامة:

لقد انصب اهتمام الباحثين في بداية القرن التاسع عشر على دراسة اشباه الموصلات وذلك لما تمتلكه من مميزات جيدة مثل ناقليتها بالحرارة و الضوء و المجال المغناطيسي . بسبب هذه الخواص كان للمواد الشبه الموصلة اهمية بالغة في التطبيقات التكنولوجية [1] .تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل اغشية رقيقة احدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي ، و يستخدم مصطلح الاغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة او طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها (1 μ m) [1] .

ان فيزياء الاغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها واصبح فرعاً قائماً بحد ذاته ، اذ يتعامل هذا الفرع مع نبائط دقيقة (Micro Devices) تتصف جميعها بانها ذات سمك صغير جدا من رتبة المايكرون .ان تقنية الاغشية الرقيقة واحدة من اهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة اشباه الموصلات و خاصة الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [2] .

تعد الاكاسيد الناقلة الشفافة من المواد الاساسية التي تدخل في صناعة الاغشية الرقيقة ،حيث جذبت هذه الاخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية و بحثية نذكر منها مجال الالكترونيات ،الالكترونيات البصرية، مجال البطاريات ،الكواشف و المحفزات الضوئية[3].ومن اهم الخصائص المميزة ل (TCO)الناقلية الكهربائية و الشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء ،و هي عبارة عن اشباه نواقل مركبة من معدن متحد مع الاكسجين اي انها اشباه نواقل اكسيدية مثل (SnO₂،NiO،ZnO)، حيث كانت معظم استخدامات الاكاسيد الناقلة الشفافة في شكل اغشية رقيقة محضرة بطرق مختلفة [4-5] .

نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق ترسيب الاغشية الرقيقة و اصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك و تجانس الغشاء.حيث تعددت طرق ترسيبها واصبح لكل طريقة خصائصها ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من اجله [6].ومن اهم هذه الطرق طريقة الرش بالانحلال الحراري و طريقة غطس الطلاء الذي سيتم عرضهما في هذا العمل ،حيث ان الاغشية المحضرة بهاتين الطريقتين تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة و تمتاز بمواصفات فيزيائية و كيميائية جيد[7-8].

يعد اكسيد الزنك (ZnO) من الاكاسيد الناقلة الشفافة المهمة ،لامتلاكه خصائص بصرية وكهربائية و مغناطيسية فريدة و متميزة مما امله لان يكون عنصراً فعالاً في الكثير من التطبيقات فيزيائية مثل:الخلايا الشمسية ،حساسات الغاز و الصمامات الباعثة [8].

من خلال هذا العمل سنقوم بترسيب اغشية رقيقة من اكسيد الزنك النقية بنسب مختلفة من التراكيز وبعده طبقات على ركائز زجاجية ،حيث سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير تركيز الزنك و عدد الطبقات على الخصائص البنيوية و البصرية لأغشية (ZnO)النقية والمحضرة بتقنيتي الرش بالانحلال الحراري و غطس الطلاء .

سيتم بسط هذا العمل في فصول ثلاث نعرضها في مايلي :

❖ الفصل الاول :

سنعرض فيه دراسة نظرية لاهم المعلومات و المفاهيم حول الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و ابرز ما تتميز به ،كذلك سنخصص دراسة لأكسيد الزنك(ZnO)و خواصه البنيوية ،الكهربائية و الضوئية .

❖ الفصل الثاني :

سنقدم فيه تعريفا عاما للأغشية الرقيقة و اهم طرق الترسيب الفيزيائية و الكيميائية للأغشية ،كما سيتم التطرق فيه الى شرح موجز لبعض طرق و اجهزة المعاينة و التوصيف المستعملة في تعيين خصائص الاغشية المحضرة كطيف انعراج الاشعة السينية (DRX)، و طيف نفاذية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) و طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) .

❖ الفصل الثالث :

و فيه سنعرض اهم النتائج التجريبية المحصل عليها و التي تخص الخصائص البنيوية ,البصرية لأغشية اكسيد الزنك النقية بغية التعرف على مدى تأثير التركيز و عدد الطبقات على هذه الأغشية .

مراجع المقدمة العامة:

مراجع باللغة العربية :

[1] س.عزازة حسين، غ.جليل عبد السادة ،تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص التركيبية لاغشية فرايت الخارصين ،مجلة جامعة كربلاء العلمية ،المجلد.16، العدد،1،2018،ص.131-126.

[2] ع.نجم صالح ،ا.ابراهيم حسن ،دراسة تأثير نوع و طبيعة الارضية على الخواص البصرية لاغشية (NiO) المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني ،مجلة تكريت للعلوم الصرفة،العدد.20،الرقم 1،2015،ص.131-126.

[3] س.بن عمر،دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري ،مذكرة ماستر اكاديمي ،جامعة قاصدي مرباح، ورقلة ،2016.

[6] غ.سرحان احمد الدليمي،تحضير اغشية رقيقة من صبغة ليزيرية و مطعمة بالبوليمر و قياس سمكها ،مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية ،المجلد.25، العدد.2،2012.

[7] ع. دقة،ط.مصباحي،تحديد بعض خصائص اغشية اكسيد النيكل (NiO)المطعم بالحديد (Fe)،مذكرة ماستر اكاديمي،جامعة الوادي،2017 .

مراجع باللغة الاجنبية :

[4]O.Caporaletti ,Electrical and optical properties of sputtering ZnO thin films solar energy material,vol.7,1982,p.65.

[5] R. Barnum, Biotechnology, An introduction, 2nd Edition, Thomson Brooks, 10,Davis drive, Belmont CA 94002, USA, 2005.

[8] F.Cesbron, P. Lebrun, Le Cléach J.-M .,Deville J.Quartz Et Autres Minéraux De La Silice ,Minéraux Et Fossiles ,Hors Série N°11 ,P100 ,(2000) .

الفصل الأول:
دراسة مكتبية على الأكاسيد
الشفافة الناقلة.

I. تمهيد:

اكتشفت الأكاسيد الشفافة الناقلة (les oxydes transparents conducteurs TCO) في بداية القرن العشرين من طرف العالم Badeker سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أوكسيد الكاديوم (CdO) [1]. وتمتاز هذه الطبقة بكونها موصلة و شفافة ، كانت هذه أول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد للبحث، بحيث أدت الاكتشافات إلى ظهور العديد من مواد TCO نذكر منها : ZnO , Cd_2 , SnO_4 , $CdSnO_2$, In_2O_3 : Sn Cd InO_x , $SnO_2:F$, $SnO_2:Cd$, $ZnO:Al$, $SnO_2:Sb$, In_2O_3 , SnO_2 الخ ، و أصبح الحصول على مثل هذه المواد التي تملك أفضل شفافية للضوء المرئي و في نفس الوقت ناقليه جيدة هو التحدي الصناعي المهم [2] .

تم تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك أول مرة في اليابان في عام 1968، بعدها تم التحسين في الخواص المجهرية و الكهربائية و الفيزيائية [1] .

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

I.1. الأكاسيد الشفافة الناقلة :

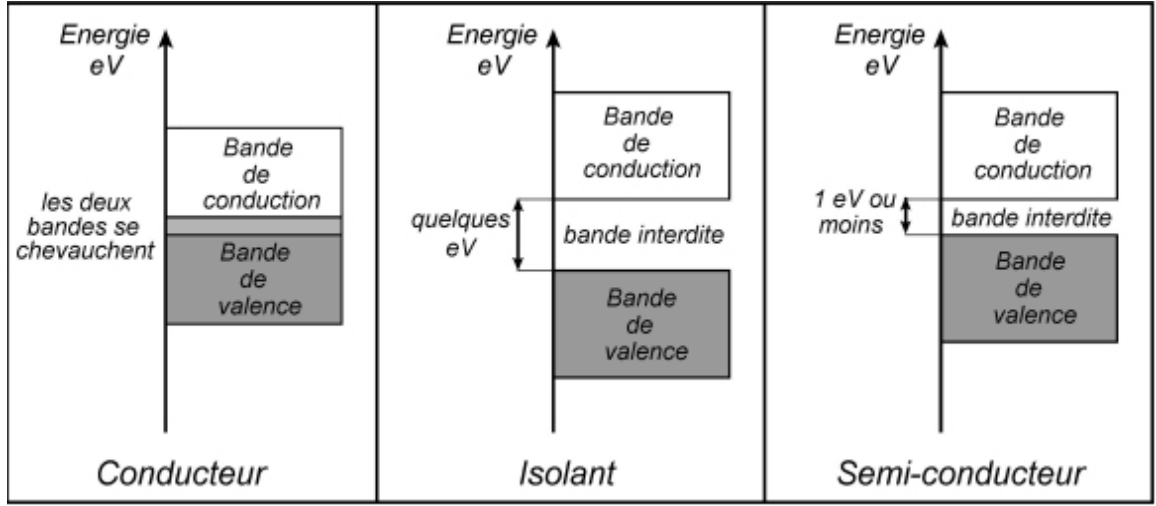
I.1.1. مفهوم الأكاسيد الشفافة الناقلة :

الأكاسيد الشفافة الناقلة الجيدة يتم تعريفها بواسطة الناقلية الكهربائية تقارب ناقلية المعادن مع شفافية عالية في أطوال الموجات المرئية $(400 < \lambda < 800)$ nm [3] . ترتبط هاتان الخاصيتان بسمك الطبقة المرسبة ، تعتمد على حجم الحبيبات ، الذي يزداد عادة مع سمك الشريحة . أشهر الأكاسيد الموصلة الشفافة هي أكاسيد الانديوم و الزنك و الغاليوم [4] .

I.2.1. شرح بنية الأكاسيد الشفافة الناقلة:

حسب نظرية عصابات الطاقة يمكن تصنيف المواد إلى ثلاث أنواع [5]:

- ✓ النواقل: يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC) و عصابة التكافؤ (BV) الذي يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات .
- ✓ أنصاف النواقل : يوجد الشريط ممنوع يفصل بين عصابتي التكافؤ و النقل يسمى بفجوة الطاقة او الفاصل الطاقى رمزه (E_g) .
- ✓ العوازل: له نطاق طاقي أكبر من 5eV.



الشكل (1.I): مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق لكل من :

الناقل، العازل، شبه ناقل [6].

أما بالنسبة للأكاسيد الموصلة الشفافة مكونة من معدن و أكسجين فهي عبارة أيضا عن أنصاف نواقل منحلة (مستوي فارمي يقع في عصابة النقل أو عصابة التكافؤ) بفجوة طاقة تفوق 3eV ، تكون الناقلية فيه جيدة في حدود $10^{-3}(\Omega.\text{cm})^{-1}$ بالإضافة الى شفافية عالية 80% [7]، ولا يمكن للالكترونات الانتقال في الأكاسيد الشفافة الناقلة إلا بإعطائها طاقة حيث تعتبر في درجة حرارة الغرفة عازلة، لان عصابة التوصيل فارغة [8].

I 3.1.1. تطعيم الأكاسيد الشفافة الناقلة :

و يمكن تصنيف TCO إلى فئتين رئيسيتين، TCO من نوع (n) و TCO من نوع (p).

✓ الاكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية :

الخصائص الذاتية للأكاسيد الموصلة الشفافة تجعل منها غالبا عبارة عن نصف ناقل منحل من نوع n ، بحيث تترسب هذه الاكاسيد على شكل طبقات رقيقة، تعمل الفراغات على زيادة في عملية التوصيل بفعل تكوينها لمستويات تقع أدنى عصابة النقل متحصلة على الكترونات و التي تتأين في الطاقات الضعيفة (25 meV) [9]، يكون شبه الناقل الذاتي أو النقي عندما لا توجد أي ذرة مطعمة . في هذه الحالة يتحقق التوازن ($n_i^2 = n = p$) حيث يمثل n_i^2 هو التركيز الذاتي ، ومن أجل تحسين ناقلية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع المانحات أو الأخذات ونحصل على ناقلية من نوع n أو p [10] .

✓ تطعيم :

عندما تضاف نسب قليلة و محدودة من الشوائب الى بلورة نصف ناقلة تدعى هذه العملية بالتطعيم ، و تعرف كمية الشوائب المضافة بمنسوب التطعيم تعمل هذه الشوائب على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقى بين حزمتي التوصيل و التكافئ ، ولذلك تم تصنيف شبه الناقل المطعم الى نوعين رئيسيين حسب نوع الشوائب المضافة اليه [11]:

- تطعيم الأكاسيد الشفافة الناقلة من نوع n :

يتم هذا النوع من التطعيم و ذلك باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين، هذا التطعيم يتعلق بحجم ذرات التطعيم و كذلك بدرجة ذروتها في الشبكة البلورية للأكسيد الناقل الشفاف، يمكن على سبيل المثال تطعيم أكسيد القصدير بأحد العناصر التالية: الفلور (F) أو الأنتيمون (Sb) أو النيوبيوم (Nb) بالإضافة إلى بعض المعادن مثل : النحاس (Cu) الحديد (Fe) والكوبالت (Co) والنيكل (Ni) أما في ما يتعلق بأكسيد الزنك من النوع n فهو يطعم في الغالب بالألمنيوم (Al) و كذلك بالجاليوم (Ga) أو الانديوم (In) [12] .

جميع المطاعم المذكورة سابقا تعزز (TCO)شبه ناقل) من النوع n حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوى في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل، و زيادة التطعيم يؤدي إلى تطویر هذا المستوى وتداخله مع عصابة النقل، بالتالي فان عدد كبير من الالكترونات تشارك في التوصيل، و منه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [12].

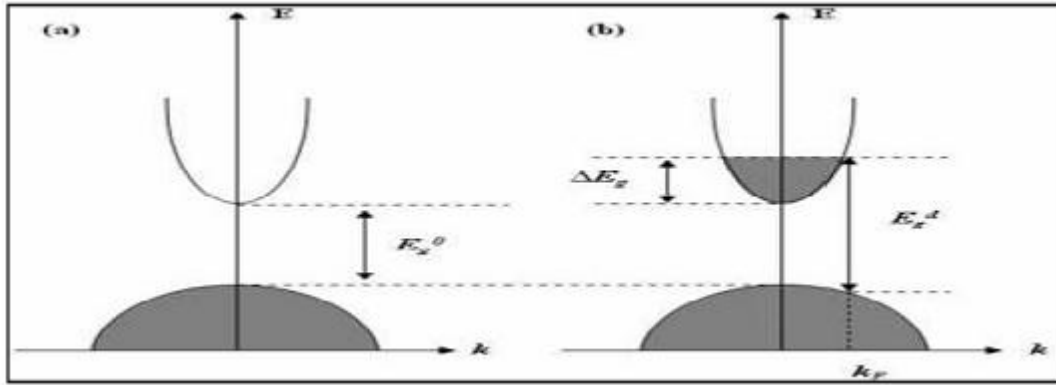
- تطعيم الأكاسيد الشفافة الناقلة من نوع p :

التطعيم من النوع p لا يزال موضوع بحث في السنوات الأخيرة أجريت دراسات تطعيم من نوع p على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، أكسيد الزنك هو أكثر أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم ، ويجري التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالأزوت (N) و يمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج ألمنيوم – نيتروجين (Al-N) [12].

جدول (1.I) : يبين تطعيم الأكاسيد الشفافة الناقلة [14-15].

Types of TCO		
intrinsic TCO	doping TCO	
	n-type	p-type
CdO, SnO ₂ , ZrO ₂ , NO, In ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ Y ₂ O ₃ , MgIn ₂ O ₄ , CdGa ₂ O ₄ , Cd ₂ SnO ₄ , CdSnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃ , Zn ₂ In ₂ O ₅ , ZnGa ₂ O ₄ , In ₄ Sn ₃ O ₁₂ , GaInO ₃	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In ₂ O ₃ : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO ₂ : Sb, As, P, F, Cl CdSb ₂ O ₆ :y	CuMO ₂ (M = Al, Ga, Sr, and Ln = lanthanides); in which Cu acts as dopant Or M ₂ O ₃ : Cu In ₂ O ₃ A: g -ZnO: (Ga and N) (codoped).

تتعلق الحالات المشغولة الأكثر تزودا بالطاقة بتركيز الحوامل n_v . يمكن أن تكون بنية عصابة الأكاسيد الشفافة الناقلة TCO مقربة لبنية عصابة القطع المكافئ كما هو موضح في الشكل (2.I) أين تمثل الأجزاء الرمادية الحالات المشغولة، حينما يكون الحد الأقصى BV و الحد الأدنى BC متموقعين في نفس القيمة ($K=0$) فشبه الناقل موصوف بشبه ناقل بفجوة مباشرة. ومن أجل قيم مختلفة فشبه الناقل له فجوة غير مباشرة [13].



الشكل (2.I): شكل توضيحي لبنية العصابات على شكل قطع مكافئ لـ (a) TCO غير مطعممة و (b) TCO مطعممة لشبه ناقل ذي فجوة مباشرة حيث E_g^0 فجوة الطاقة الذاتية و E_g^d قيمة فجوة الطاقة بعد التطعيم [16].

4.1.1. الخواص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة: propriétés électriques des TCO

منذ سنة 1970 بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة [17]، بحيث تصنف الأكاسيد على حسب الخواص الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفجوة طاقة كبيرة نسبيا .

1.4.1. I. عرض الشريط الممنوع : La bande interdite

تتميز الأكاسيد الشفافة بشريط ممنوع عريض (فجوة طاقة) تتغير من 3eV إلى 5 eV يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها: نوع مركبات المحلول و كذلك طريقة الترسيب و الشروط التجريبية للترسيب [18]. بحيث الجدول (2-I) يعرض بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة مرفقة بقيمة الفجوة:

الجدول (2.I) : جدول يبين قيم الطاقة لبعض الأكاسيد [19] .

TCO	Gap(eV)
ZTO	>3
ZnO	(3.2 – 3.3)
TiO2	(3 – 3.2)
SnO2	(3.6 – 4.2)
ITO	4.2

2.4.1.1. الناقلية الكهربائية : La Conductivité électrique σ (Ω cm)⁻¹

تصف فيزياء نصف الناقل ذات فاصل الطاقى الكبير لنا الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة و تعد الناقلية أهم مقدار دال على هذه الخصائص التي يعبر عنها بالرمز σ و وحدتها (Ω .cm)⁻¹ و نظرا لظهور هذه المواد كأنها أنصاف نواقل منحطة من النوع n فان ناقليتها تعطى بالعلاقة (1.I) [20] :

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

حيث :

σ : الناقلية الكهربائية.

n : تركيز حوامل الشحنة.

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

μ : الحركة الكهربائية.

تعرف أيضا المقاومة ρ على أنها مقلوب الناقلية [21] بالعلاقة (2.I):

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

حيث:

ρ : المقاومة الكهربائية ($\Omega \cdot \text{cm}$).

σ : الناقلية الكهربائية ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹.

I 3.4.1. المقاومة السطحية R_s (Ω):

تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة، يتم تعريف أحد خواصها الكهربائية المهمة و هي المقاومة السطحية R_s يعبر عنها عن طريق النسبة بين المقاومة على سمك طبقة الأكسيد، ووحدتها Ω [21].

$$R_s = 1/\sigma d \quad (3.I)$$

حيث :

R_s : المقاومة السطحية للعينة (Ω).

d : سمك الشريحة (cm).

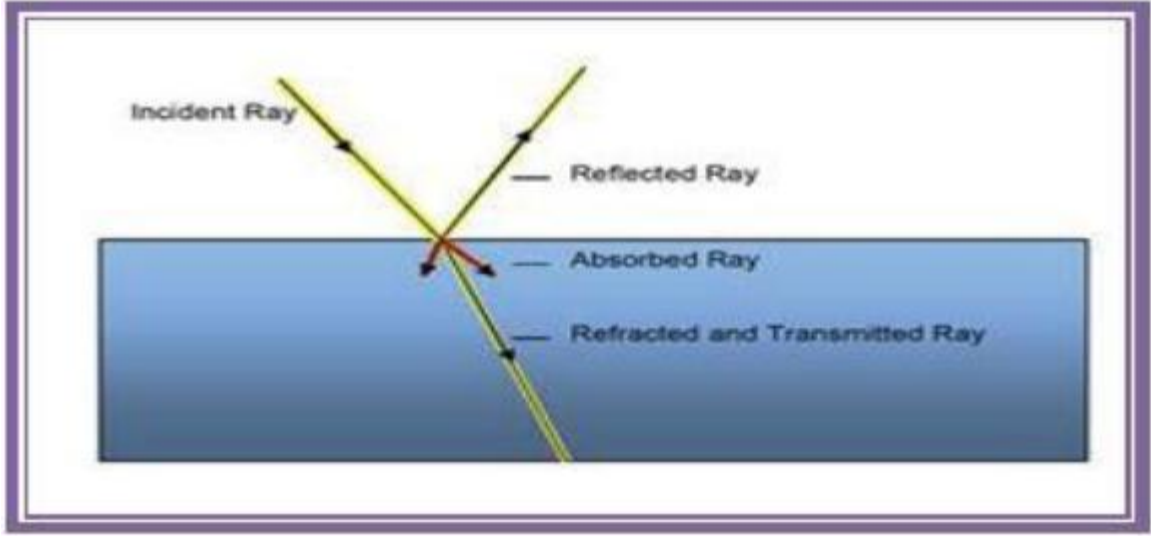
I 4.4.1. الحركة الكهربائية (μ) (La mobilité):

حركية حاملات الشحنة (الإلكترونات و الثقوب) هي عامل مهم و مؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي ، بحيث الزيادة في هذا العامل يؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف.

و تعتمد الحركة أساسا على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة ، في الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركة نتيجة التصادم بالتالي تنقص الناقلية معها [22].

5.1. I. الخواص الضوئية للأكاسيد الشفافة الناقلة:

تعتمد دراسة الخصائص البصرية للشرائح على مجموعة من الوسائط المهمة التي من خلالها ندرس تغيرات أطيايف هذه الوسائط بدلالة الطول الموجي [23]. حيث تعد هذه الخصائص ذات أهمية في عديد المجالات الصناعية و المختبرية ، و تتجسد الخصائص البصرية للمواد في ثلاث ظواهر أساسية هي :النفاذية ،الانعكاسية والامتصاصية [24] كما هو موضح في الشكل (3.I). و باستغلال هذه الأخيرة نتحصل على المزيد من الخواص البصرية (معامل الامتصاص،معامل الانكسار و معامل الخمود) [23] .



الشكل (3.I):الظواهر الثلاثة (الانعكاسية و النفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة [24].

1.5.1.I. النفاذية (T): تعرف على أنها النسبة بين شدة الشعاع الضوئي النافذ عبر المادة المدروسة إلى شدة شعاع الضوء الوارد وتعطى بالعلاقة (4.I) [25]:

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقة الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيماوي و البلوري للمادة ، و يعتمد طيف النفاذية كذلك على عامل السمك اذ يلعب دورا كبيرا و فعالا في زيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء ، و يرجع سبب ذلك الى أن السمك الكبير يؤدي الى حصول ظاهرة الامتصاص البصري و بذلك زيادة توهين جزء كبير من الاشعاع الساقط على الغشاء ، هناك عامل اخر مهم وهو وجود العيوب السطحية و خشونة السطح فانهما يعملان على زيادة تشتت الاشعاع الساقط و بالتالي نقصان و بالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة [25].

2.5.1.I. الانعكاسية (R): هو شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة (العائد) نسبة إلى شدة الضوء الوارد عليها و تعطى بالعلاقة (5.1)[25]:

3.5.1.I. الامتصاصية (A): يعبر عن النسبة بين شدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة و شدة الشعاع الضوئي الوارد و يعطى بالعلاقة (6.1) [26]:

$$\Phi_0 = \Phi_A + \Phi_T + \Phi_R \quad (7.I) \quad \text{بالإضافة إلى أن :}$$

$$\Phi_0 = A\Phi_0 + T\Phi_0 + R\Phi_0 \quad (8.I) \quad \text{أيضا :}$$

$$T + A + R = 1 \quad (9.I) \quad \text{ومنه نجد :}$$

4.5.1.I. معامل الامتصاص (α):

يعرف معامل الامتصاص α بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ، و يعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة و على خواص شبه الموصل (فجوة الطاقة) ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة [25]. و من أجل تحديد هذا المعامل نستخدم علاقة بير- لامبير Lambert-Beer التي تربط معامل الامتصاص مع R و T و التي تعطى بالعلاقة (10.1) [27]:

R و T النفاذية و الانعكاسية على الترتيب .

α :معامل الامتصاص (cm^{-1}).

d:سمك الشريحة.(cm).

6.1.I. تطبيقات الأكاسيد الشفافة الناقلة:

تستعمل على نطاق واسع لأن العديد من التطبيقات تسعى الى هذا المزيج بين الشفافية البصرية مع التوصيل الكهربائي [28]، نذكر منها:

1. الشاشات المسطحة .
2. تجويف الليزر .
3. المرايا و الكهروضوئية الكهربائية.
4. الحماية الكهرومغناطيسية .
5. جهاز استشعار الغاز.
6. النوافذ العاكسة للحرارة (المباني والأفران).
7. شاشة التحكم باللمس .
8. ديود عضوي .
9. الخلايا الشمسية كالاتصال الأمامي الذي يجب من خلاله أن يمر الضوء للدخول في الخلية الشمسية .



الشكل (4.1): تطبيقات الأكاسيد الشفافة الناقلة [28].

7.1.1. أهم مميزات الأكاسيد الشفافة الناقلة:

للأكاسيد الشفافة الناقلة مميزات عديدة جعلت لها أهمية بالغة في التطبيقات العلمية، نذكر منها :

✓ حساسيتها الشديدة عند احتوائها على شوائب أو أحداث بعض العيوب فيها ، ان مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي الى زيادة الناقلية و الى ظهور نوع واحد من الحاملات الشحنة مما يؤدي الى تناقص أو اختفاء النوع الآخر [29].

✓ الشفافية العالية في الأطوال الموجية nm (400-800) [3].

✓ مقاومتها ذات معامل حراري سالب (Negative Thermal Coefficient) مما يؤدي الى زيادة توصيلته الكهربائية بزيادة درجة الحرارة ، و تعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن المواد الموصلة [29].

✓ يظهر حساسية للضوء عند تعرضها له ، و ذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال

التغير في مقاومتها [29].

8.1.1. معايير اختيار الأكاسيد الشفافة الناقلة:

بالنسبة لكل تطبيق يكون الأكسيد الناقل الأكثر ملائمة هو الذي لديه شفافية بصرية جيدة في المجال المرئي و التوصيلية الكهربائية مرتفعة. يعتبر السمك ، درجة حرارة الترسيب ، و التكلفة من العوامل التي قد تؤثر أيضا على اختيار المادة الموصلة الشفافة لتطبيقات معينة على سبيل المثال ، يرجع الاستخدام المحدود لITO في الكهروضوئية المرنة الى هشاشة الطبقات الرفيعة من ITO [30].

وفي هذا السياق تم اقتراح مقدار يربط بين الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد (TCO) من طرف العالم (G. ekcaah) سنة (1976) [26]. و يعرف بالنسبة بين النفاذية (T) و المقاومة السطحية R_S و يسمى بمعامل الجودة ووحدته (Ω^{-1}) و يرمز له بالرمز F_{TC} و يعطى بالعلاقة (11.1) [30] :

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_S} \quad (11.1)$$

حيث :

F_{TC} : عامل الجودة (Ω^{-1}) .

T: النفاذية .

R_S : المقاومة السطحية (Ω) .

باستخدام المعادلة (11.I) يمكن مقارنة العديد من (TCO)، إذا كان امتصاص (TCO) مرتفعاً جداً تكون التوصيلية منخفضة جداً. أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة يكون لديه توصيلية عالية و امتصاص منخفض للعيان و عامل جودة عالي بين Ω^{-1} (0 و 7) [31].

كذلك قام العالم (G.R Gordon) بمقارنة الأكاسيد الناقلة الشفافة وفقاً لمعامل الجودة لكل مادة كما هو موضح في الجدول (3.1) [32]:

الجدول (3.1): معامل الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة [25].

معامل الجودة (Ω^{-1})	أكسيد
7	ZnO :F
7	Cd ₂ :SnO ₄
5	ZnO:Al
4	In ₂ O ₃ :Sn
3	SnO ₂ :F
3	ZnO:Ga
2	ZnO:In

2.1. أكسيد الزنك :

1.2. I مفهوم أكسيد الزنك ZnO:

هو عبارة عن أشباه الموصلات ذات فجوة كبيرة و له شفافية عالية في أطوال الموجات المرئية و تحت الحمراء، و يتكون من المجموعة (VI - II) و عادة ما يكون من النوع n و هو مركب غير عضوي من الصيغة ZnO غير ملوثة و غير سامة و متوفرة.

وعموماً يبدو كمسحوق أبيض و يذوب في الماء أو الكحول و تعتمد المختبرات في تحضير أكسيد الزنك كيميائياً على حرق عنصر الزنك في الهواء أو بواسطة التهشم الحراري لكاربوناته أو نتراتيه و الجدول (4.I) يعرض بعض خصائصه [33].

الجدول (4.1): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد الزنك [34].

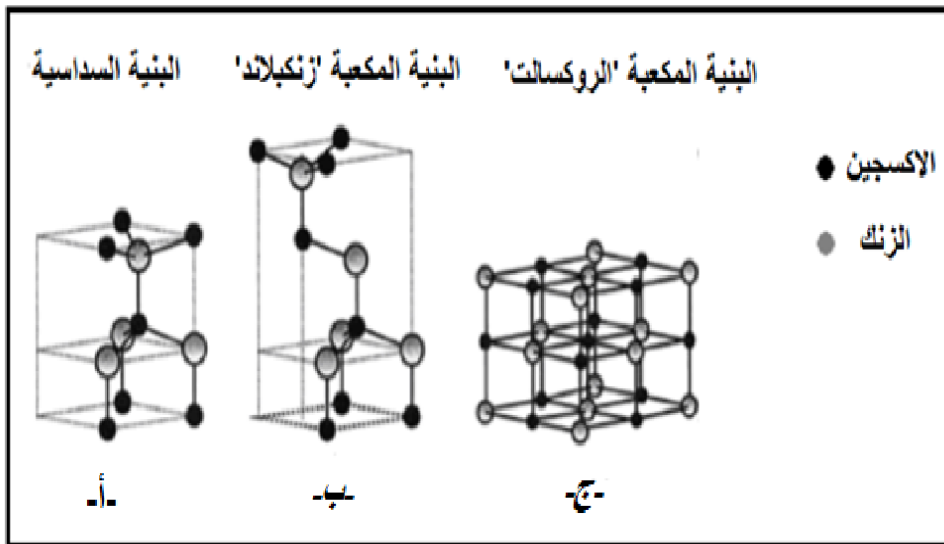
اللون	الشكل	نقطة الغليان (C°)	نقطة الانصهار (C°)	الكثافة (g/cm ³)	الكتلة المولية (g/mol)	البنية البلورية
أبيض	صلب	2360	110/1970	5.67	81.37	سداسي

I 2.2. الخصائص البنيوية لأوكسيد الزنك :

تتبلور أنصاف النواقل المجموعة الثانية – السادسة (II-VI) في الجدول الدوري بصفة عامة اما في بنية (CFC) أو في Wurtzite (HC) ،ويمكن أن يتواجد أكسيد الزنك (ZnO) في الطبيعة على شكل مسحوق (Poudre) أو بلو صلب (cristal massif) [35].

وتبعاً لشروط التحضير يكون التركيب البلوري لأوكسيد الزنك على شكل ثلاثة تراكيب مختلفة :

- (1) هيكل سداسي متراس (Wurtzite Hexagonal) : المستقر في الظروف العادية.
 - (2) هيكل الملح الصخري (Rock Salt): الغير مستقر و يظهر تحت الضغوط العالية.
 - (3) هيكل المكعب (Cubic Zinc-Blend): الغير مستقر و يظهر في الضغوط العالية جدا [36].
- كما هو موضح في الشكل (5.1):



الشكل (5.1): الهياكل الثلاثة الممكنة لأوكسيد الزنك (a) الملح الصخري (b) المكعب (c) سداسي المتراس

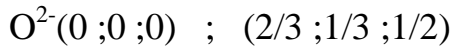
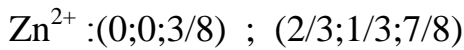
[37].

من بين هذه الأنواع تعد البنية السداسية هي الأكثر استقرارا ووجودا في الطبيعة من غيرها، تمتلك هذه البنية ثوابت شبكية ذات القيم ($a=3.249A^0$) و($c=5.207A^0$) و القيمة (c/a) قريبة جدا من القيمة المثالية للخلية السداسية و التي تساوي ($1.633A^0$) [38].

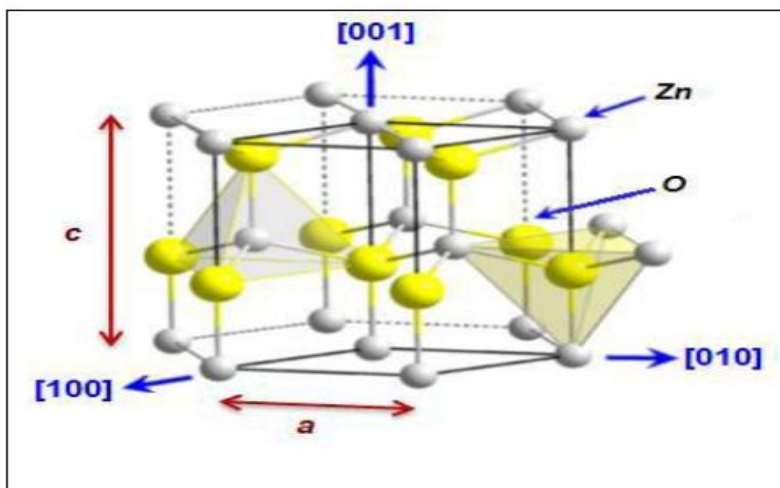
الجدول (5.1): بعض الخصائص الرئيسية لأكسيد الزنك [39].

البنية السداسية	الخصائص
81.37	الكتلة المولية (g/mol)
5.67	الكثافة (g/cm^3)
1970	نقطة الانصهار (C^0)
2360	نقطة الغليان (C^0)

تتموضع ذرات الزنك و الأكسجين في البنية السداسية كالتالي [40]:



بحيث يحيط بكل ذرة زنك (Zn) 4 ذرات اكسجين (O) والعكس بالعكس و يعطي هذا تنسيق 4:4 توزيع الذرات (Zn) و (O) في البنية السداسية (Wurtzite).



الشكل (6.1): التركيب البلوري المتراص لأكسيد الزنك [36]

3.2.1 الخصائص الكهربائية:

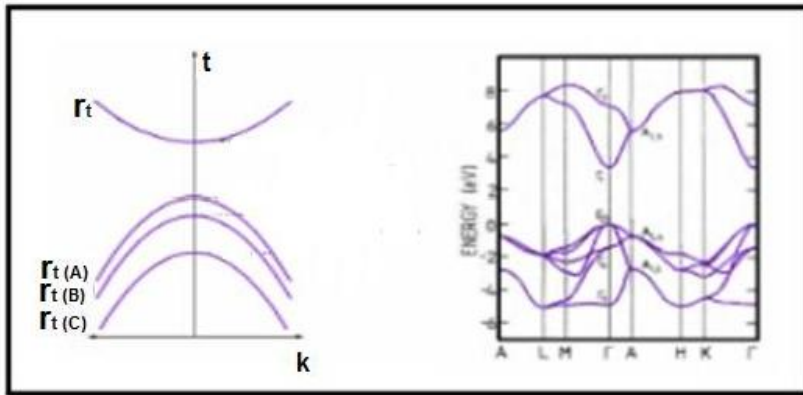
حافة الامتصاص فجوة الطاقة لأكسيد الزنك:

إن الزيادة السريعة الحاصلة في الامتصاص عندما تكون طاقة الإشعاع الممتص مساويا تقريبا لفجوة الطاقة تسمى بحافة الامتصاص الأساسية وهي تسميه مشتركة لجميع المواد شبه موصلة، حيث تتراوح فجوة الطاقة لأكسيد الزنك بين 2.3 eV و 3.3eV وفي بعض المواد قد لا تظهر حافة امتصاص عند قيمة فجوة الطاقة، وبهذا سيكون نوعان من الانتقالات بين حزمة الطاقة في أشباه الموصلات [41].

❖ الانتقالات المباشرة: transferts directs

عندما ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها في الفضاء (K-space) هذا النوع من الانتقال يسمى الانتقال المباشر المسموح (Allwoed Direct Transition) وعندما يكون الإلكترون من المناطق المجاورة إلى مناطق الانتقال المباشر المسموح مع بقاء شرط عدم تغير قيمة المتجه (K) عندها يسمى هذا الانتقال بالانتقال المباشر الممنوع، في هذا النوع من أشباه الموصلات تعطى معادلة الامتصاص بالعلاقة (12.I) [41].

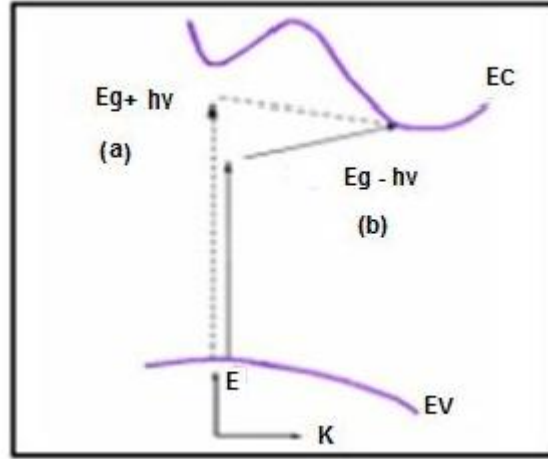
ومن هذه المعادلة يمكن تحديد نوعية الانتقال في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة فعندما تكون Γ مساوية (1/2) يكون الانتقال انتقالا مباشرا مسموحا، و عندما تكون Γ مساوية (3/2) يكون الانتقال مباشرا ممنوعا، وكذلك يبين الشكل (7.1) امتلاك ZnO فجوة الطاقة المباشرة وأن حزمة التكافؤ تنفصل فيه الى ثلاث حزم فرعية أخرى.



الشكل (7.1): يوضح فجوة الطاقة المباشرة لـ ZnO [41].

❖ الانتقالات الغير المباشرة: transfert indirects

يحصل الانتقال الغير المباشر للالكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجه (k) بحيث يكون الانتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ وأية نقطة في حزمة التوصيل وبصورة غير عمودية وبذلك ستكون قيمة متجه ($\Delta K \neq 0$).



شكل(8.1):الانتقالات الالكترونية:(a)الانتقال المباشر (b) الانتقال غير مباشر [42].

الجدول(6. I): يبين بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك [43].

مباشر	طبيعة الفاصل الطاقي
3.4eV	عرض الفاصل الطاقي
3.34eV±0.02	عرض الفاصل الطاقي عند 300K ⁰
N	نوع التوصيل
0.28m ₀	الكتلة الفعالة للالكترونات
0.6m ₀	الكتلة الفعالة لثقوب
3.71*10 ¹⁸ cm ⁻³	الكثافة عند BC
1.16*10 ¹⁹ cm ⁻³	الكثافة عند BV
2.2*10 ⁷ cm.s ⁻¹	السرعة الحرارية للالكترونات
1.5*10 ⁷ cm.s ⁻¹	السرعة الحرارية للثقوب
10 ⁶ Ω.cm	المقاومية القصوى

4.2.I الخصائص الضوئية:

أكسيد الزنك هو مادة شفافة ذات قرينة انكسار 2.0 في شكله الصلب، أما في حالة الطبقات الرقيقة فيتراوح معامل انكساره بين 1.9 و 2.2، بحيث يختلف معامل الانكسار و الامتصاص تبعاً لظروف إنتاج هذه الطبقات [44-45]، كما أنه يمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية و انعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء، إذ أن معامل امتصاصه في الطيف المرئي بحدود $(5 \times 10^3) \text{ cm}^{-1}$ [46].

بالإضافة إلى خاصية الشفافية لأكسيد الزنك تظهر هذه المادة أيضاً خاصية الاضاءة بتأثير طاقة الشعاع الضوئي الأعلى من الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك ZnO حيث يتم انبعاث للفوتونات من أكسيد الزنك هذه الفوتونات عموماً تكون في الطول الموجي 550nm القريب من الضوء الأخضر [47-48].

ويمكن تلخيص هذه الخصائص في الجدول التالي :

الجدول (7.1): الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك [5].

$\epsilon_{//}=8.7$	ثابت العزل
$\epsilon_{\perp}=7.8$	
10^4 cm^{-1}	معامل الامتصاص
1.8-1.9	معامل الانكسار 560 nm
2.013-2.029	معامل الانكسار 590 nm
90% <	النفاذية ($500 < \lambda < 2500$)

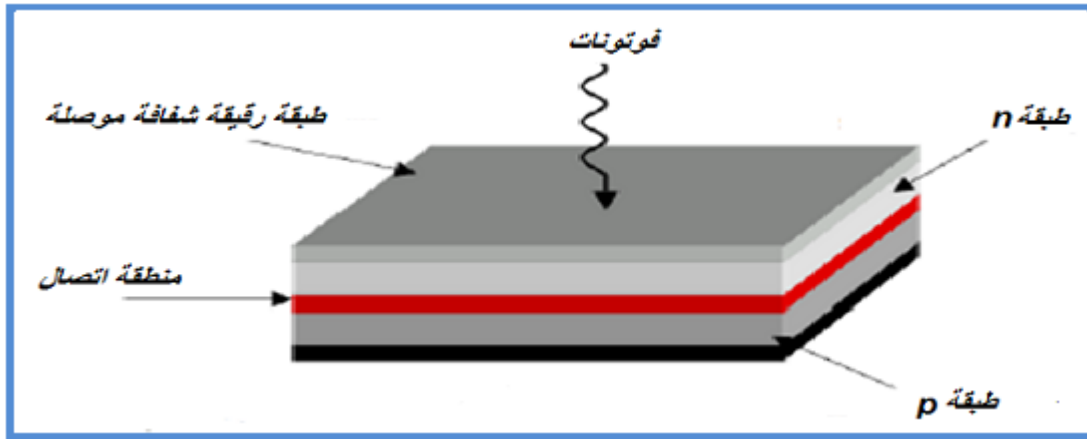
5.2.I تطبيقات أكسيد الزنك :

بما أن أكسيد الزنك من الأكاسيد التي لديها خصائص متميزة و ذو تكلفة منخفضة لوفرتة في الطبيعة فقد لقي هذا النوع من الأكاسيد قدراً كبيراً من الاهتمام، ومن بين التطبيقات الصناعية و التكنولوجيا لأكسيد الزنك نذكر منها :

1.5.2.I الخلايا الشمسية :

الخلايا الشمسية هي أنظمة تتكون من مواد شبه موصلة تمتلك القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية و يعود ذلك إلى تأثير الضوء على هذه المواد، حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتعمل هذه الطاقة على إثارة الإلكترونات الحرة في المادة فتنتقل الإلكترونات من عصابة

التكافؤ الى عصابة التوصيل كما هو موضح في الشكل (9.1)، بحيث تتحسن كفاءة أو مردود هذه الخلايا من خلال دمج الأفلام الرقيقة كشبه موصل من النوع n و ذلك لتوسيع مساحة السطح الفعال و زيادة التفاعل مع الضوء ، و علاوة على ذلك يمكننا توسيع طيف الامتصاص للضوء من خلال تطعيمه بالمواد ، و بالتالي يمكننا التحسين في مردود هذه الخلايا [49].

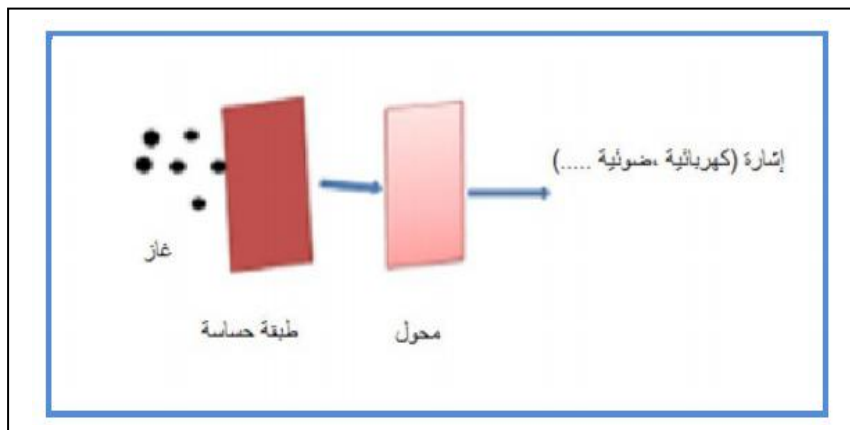


الشكل (9.1): الهيكل الأساسي للخلايا الشمسية [50].

2.5.2.1 حساسات الغاز :

هي أجهزة تتكون من أنصاف نواقل تقوم بالكشف على الغازات و ذلك استنادا على تأثير التفاعل (غاز- صلب) ، و بشكل خاص على امتصاص جزيئات الغاز المكثفة على السطح متسببة في تغير المقاومة الكهربائية أو خصائص ضوئية للجهاز (قرينة الانكسار) [49-51].

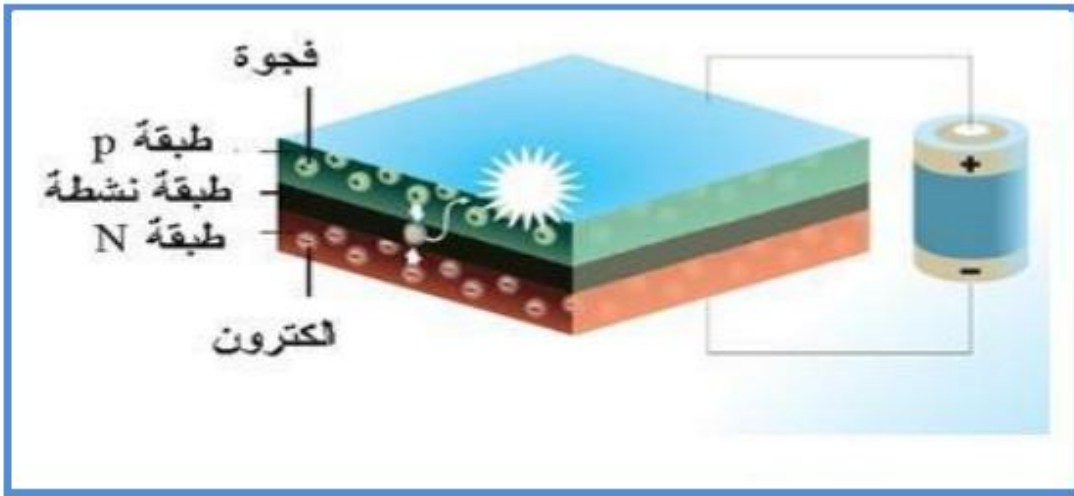
في حالة وجود غازات معينة يمكن أن تتغير المقاومة الكهربائية بشكل كبير بطبيعة الغاز المحيطة و تستخدم أجهزة كشف الغازات المركبة المصنوعة من أكسيد الزنك على غاز ثنائي أكسيد النيترواين و أول أكسيد الكربون [52]. كما هو موضح في الشكل (10.1):



الشكل (10.1): مبدأ عمل حساسات الغاز [53].

3.5.2.I الصمامات الباعثة للضوء :

و يرمز له ب LED اختصار ل "Diodes electroluminesortie"، يتكون من عدت طبقات من الأكاسيد الشفافة التي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة الى جزيئات الضوء (الفوتونات) حيث يدخل أكسيد الزنك في تطبيقات LED الباعثة للون الأزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة اثاره عالية 60meV ، مبدأ انبعاث الضوء في هذا LED هو انتقال الالكترونات من الطبقة n و الفجوات من الطبقة p الى الطبقة النشطة بفعل تطبيق جهد كهربائي فيتحدان و ينبعث الضوء كما هو موضح في الشكل (11.1)[54].



الشكل (11.1):رسم تحيطي LED على أساس طبقات من أنصاف النواقل .

مراجع الفصل الاول :

مراجع باللغة العربية :

- [11] نور محمد علي الكرخي ، " دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لاغشية(اكسيد الزنك -قصدير) المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري"، شهادة ماجستير، جامعة ديالى العراق، ص19،(2012).
- [12] ب.حمصي "دراسة الخصائص الضوئية و الكهربائية والبنوية لشرائح اكسيد القصدير(رمز) المطعم الانتمون(رمز) موضع بطريقة الامواج فوق صوتية .مذكرة ماستر فرع فيزياء ،جامعة الوادي.
- [23] خ.بن ساسي ،ن.مبروكي دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية و الكهربائية لطبقات اكسيد النيكل ،مذكرة ماستر اكاديمي ،جامعة قاصدي مباح ،ورقلة ،2017.
- [24] ع. دقة،ط.مصباحي ،تحديد بعض خصائص اغشية اكسيد النيكل (NiO)المطعم بالحديد (Fe)،مذكرة ماستر اكاديمي ،جامعة الوادي ،2017.
- [25] ع. مريم ، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لاكسيد النيكل (NiO)على بعض الخصائص الفيزيائية ،مذكرة ماستر اكاديمي ،جامعة قاصدي مباح ،ورقلة ،2017.
- [26] م. حزيز بلقاسم ،دراسة الخصائص البنوية و الضوئية و الكهربائية لاكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الامواج فوق الصوتية ،مذكرة ماستر اكاديمي ،جامعة الوادي ،2014.
- [29] ا.زيد عبد ،دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لاغشية (NiO)،رسالة ماجستير ،جامعة ديالى ،العراق،2012.
- [32] ج. بوصبيح صالح ،ص.لبيهاث ،دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لاغشية اكسيد النيكل (NiO)المطعمة بالنحاس (Cu)،مذكرة ماستر اكاديمي ،جامعة الوادي ،2018.
- [42] زياد طارق خضير المجمع "تصميم و تصنيع التراكيب النانوية المنماة بتقنية APCVD و دراسة بعض الخواص الفيزيائية و ظروف الترسيب للمركب (ZnO :Fe) "كلية التربية ابن الهيثم -جامعة بغداد.

مراجع باللغة الاجنبية :

- [1] G .M. Nam ,M. S. Kwon, Al-doped ZnO via Sol-Gel Spin-coating as a Transparent Conducting Thin Film ,Journal of Information Display ,Vol.10,N1, March 2009.
- [2] P. F .GERHARDINGER and R . J. MCURDY, Thin Films for photovoltaic and Related Device Application , Mater . Res. Soc. Symp . Proc, Pittsburg , Vol 426 ,P 339,(1996).
- [3] Meriem BOUHENNI "Structural and opto-electrical study ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis(hom mad).for the Degree of Master".

- [4] Mestoura Sabah , Mémoire de master : " Comparaison des films d'oxyde de zinc (ZnO) élaboré par spray a partir de différentes sources de zinc ".Universté Med Khider Biskra ,2014.
- [5] L. Youssef , "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces Conductrices Et Transparentes Pour Les Cellules Solaire De Type Tco/Zns/Cis" ,Mémoire De Magister ,Universite Des Sciences Et Technologie D'oran, (2011).
- [6] M. G. Youssef , "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces Conductrices " .
- [7] K. BADEKER, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Met allic Compounds , Ann. Phys. Vol22, p749, (1907).
- [8] Guettaf Iman Sara , Mémoire de master : "Etude des proprietes des couches minces de ZnO déposées par Spray ultrasonique: L'effet de la molarité ".Universté Med Khider Biskra ,2015.
- [9] E. Fortunato, " Solar Energy & Solar Cells" ,Vol. 92, N12, Pp1605-1610,(2008).
- [10] C. G. FONSTAD , R. H. REDIKER, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals , Journal of Applied physics , vol 42 No7, p 2911-2918, (1971).
- [13] A.RAHAL , "Elaboration des verres condcteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires " , Mémoire de Magister , UNIVERSITE D 'ELOUED , (2013).
- [14] A .N. Banerjee a, K.K. Chattopadhyay, Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films, progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 50(2005) 52e105.
- [15] Yanwen Zhou, " THE PR OD UCTION A ND PROPER TIES OF TCO COATINGS PREPARED BY PULSED MAGNETRON SPUTTERING FROM POWDER TARGETS", The University of Salford , Satford, UK, Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements of the Degree of Doctor of Philosophy, January 2005.
- [16] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D . Schleich "Thin film crystalline SnO₂-Lithium electrodes" Journal of the Electrochemical Society ,Vol. 145N°1,p.1,1998.

- [17] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karthikeyan " Li-SnO₂ anodes for lithium rechargeable batteries " Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000.
- [18] E. ELANGO VAN, K .RAMAMURTHI, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films , Applied Surface Science, vol 249, p183-196,(2005).
- [19] J. WANG, V . SALLET, F. JOMARD, A.M.BOTELHO, E. ELAMURUGU, R. MARTINS, E. FORTUNATO, "Influence of substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering " , Thin Solid Films, vol515, p8785-8788, (2007).
- [20] S. Boulmelh, " Elaboration Et Caractérisation D'un Dépôt De Couches Minces D'oxyde De Zinc Par Spray Pyrolyse", Mémoire De Magister, Univ .Frères Mentouri Constantine(2015).
- [21] El .H. CHAREF , "Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique" ,CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED,(2012).
- [22] T. K. SUBRAMANYAM , B. SRINIVASULU and S. UTHANNA, Physical .
- [27] K.L .Menour ,Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD , Mémoire de Magister ,Université Mouloud Mammeri , Tizouzou, 2011.
- [28] A. Tabet , Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat distance bac-substrat) des films minces de ZnO par spray .Mémoire de Magistère Université Mohamed Khider, Biskra , 2013.
- [30] A . Douayar,Contribution à l'étude des propriétés structurales ,optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de Zinc (ZnO)dopé (fluor ,indium ,aluminium, et néodyme),Thèse de doctorat ,Université Mohamed V-AGDAL,2013.
- [31] H. Benzarouk, Synthèse d'un oxyde transparent conducteur(OTC) par pulvérisation chimique (ZnO,NiO),Mémoire de magister , Université Badji mokhtar , Annaba ,2008.

- [33] S.Rahman,Thèse Doctorat En Sciences En Physique, "Elaboration et caractérisation de couche minces par Spray pyrolyse et Pulvérisation Magnétron ",2008.
- [34] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par deposition de ZnO sur des verres ordinaires . Université d'El oued .2013.
- [35] N. A .Goryunova , "The Chemistry Of Diamand –Like Semiconductors", M. I .T. Press(1965).
- [36] F. Ynineb, "Etude Et Réalisation De Structures A Base D'oxyde De Zinc ", These De Doctorat , Universite Des Freres Mentouri Constantine,(2015).
- [37] K. T.R. Reddy, T.B.S.Reddy, I.Forbes,R.W.Miles,Surf.And Coat .Techn. 151-152(2002)110-113.
- [38] J.K.Behera, "Synthesis And Characterization Of Zno Nanoparticles", M.Sc.Thesis, National Institute Of Technology ,India,(2005).
- [39] R. C. Weast And M. J. Astle , "Hand Book Of Chemistry And Physics "; Crc Press,(1979).
- [40] K. H. Hellwege And O.Madelung,Landelot -Bornstein New Serie ,Group Iii,17a (Springer,Berlin,1982).
- [41] T. K. Subramanyam , B. Srinivasulu, and S . Uthanna, "Physical Propertie of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures ",Crystal Research and Technology, vol . 35,no.10,p.1193, (2000).
- [43] P. Sagar, M. Kumar , And R .M. Mehra , "Electrical And Optical Properties Of Sol-Gel Derived Zno :Al Thin Films", Material Science-Poland , Vol. 23,No.3,p.685, (2005).
- [44] E. M. Bachari, G. Baud,S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, Vol 348, (1999).
- [45] T.K. Subramanyam,B. Srinivasulu Naidu, S.Uthanna .Cryst . Res .Technol, Vol 35, (2000).
- [46] D. R. Lide , "Chemical Rubber Company", Hand Book Of Chemistry And Physics, Crc Press , Bocaraton, Florida, Usa, 7th Edition ,(1996).

- [47] A. Moustaghfir, "Elaboration Et Caracterisation De Couches Minces D'oxyde De Zinc .Application A La Photoprotection Du Polycarbonate" ,These , Universite Blaise Pascal , (2004).
- [48] S. Larcheri , C. Armellini , F. Rocca, A. Kuzmin , R. Kalendarev, G . Dalba " Superlattices And Microstructures " , Vol ,P267-274,(2006).
- [49] N. Bouhssira, "Elaboration Des Films Minces D'oxyde De Zinc Par Evaporation Et Par Pulverisation Magnetron Et Etude De Leurs Proprietes" , Thèse De Doctorat , Universite Constantine 1,(2013).
- [50] H. Sefardjella, "Propriétés Opto-Electriques Des Films Minces Du Dioxyde D'étain " ,These De Doctort, Université 20 Aout 1955-Skikda ,(2015).
- [51] K . Ramamoorthy, M. Arivanandhan , K. Sankaranaraynan , C. Sanjeeviraja, "Materials Chemistry And Physics " , Vol85,p257, (2004).
- [52] J. X. Wang , X. W. Sun, Y. Yang, Y. C. Lee,O. K. Tan,L. Vayssieres , Nanotechnology , Vol17, (2006).
- [53] C. Tropis, "Couches Minces D'oxydes Spinelles Et De Nanocomposites Spinelle-Cuo A Propriétés Semi-Conductrices Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gaz" , Thèse De Doctorat , Université Toulouse Iii-Paul Abatier, (2009).
- [54] A. Douayar, "Contribution A L'etude Des Proprietes Structurales , Optiques Et Electriques Des Couches Minces L'oxyde De Zinc (Zno)Dope(Fluor, Indium,Aluminium Et Neodyme)"These De Doctorat, Universite Mohammed V-Agdal,(2013).

الفصل الثاني :

طرق ترسيب الطبقات
الرقيقة و تقنيات التحليل.

II. تمهيد:

ان التطبيقات الواسعة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين الى استحداث طرائق مختلفة، لتحضير هذه الاغشية ، يرجع هذا الاختلاف الى تنوع مجالات هذه الطبقات ، و بشكل عام يتم تقسيم طرق التحضير الى طريقتين : فيزيائية (PVD) و كيميائية (CVD) و سنركز في هذا الفصل على طريقتي الرش بالانحلال الحراري و غطس الطلاء و التي ستكونان محل دراستنا . اذا ما مفهوم الطبقات الرقيقة و ماهي طرق ترسيبها و تحليلها ؟

II . 1. مفهوم الطبقات الرقيقة :

من حيث المبدأ، الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث (السك) صغير جدا ، و يكون من رتبة النانومتر، كما يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها 1ميكرو متر أو عدة نانومترات . بحيث الفرق الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة و حالة الطبقة الرقيقة، يتمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور السطوح في الخصائص ، ولكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب [1]، وتتمثل الميزة الأساسية الثانية للطبقة الرقيقة هي أنه مهما كانت الطريقة المستخدمة في تصنيعها ، يتم تكاثف طبقة رقيقة على الركيزة . و بناء على ذلك يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيب الركيزة بحيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنوية للطبقة الرقيقة حيث أثبتت الدراسات التي قام بها العالم (Yustra) و آخرون [2] على تأثير تشكل و تكوين الركيزة التي بينت أن أكسيد القصدير ($Sn O_2$) الغير مشوب المترسب على الركيزة بيركس لديه مقاومة ضعيفة جدا بالمقارنة مع ركيزة مكونة من السليسيوم وهكذا قد تكون شرائح رقيقة من نفس المواد و بنفس السمك ولكن تختلف إلى حد كبير في الخصائص الفيزيائية [1].

إذ تمكن الشرائح الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة وبالتالي تمكن من الاقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم .

II . 2. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة ، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى Van der Waals أو التفاعل كيميائيا معها بحيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات أما بالنسبة لوسط النقل قد يكون سائل أو صلب أو غاز أو فراغ:

● **حالة وسط صلب:** في هذه الحالة تكون الركييزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركييزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية.

● **حالة وسط النقل سائل:** تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا. وكمثال على هذا نذكر الطريقة المعتمدة في دراستنا هلام سائل .

● **حالة وسط النقل غازي أو فراغ:** يعتبر هذا الوسط أكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة ، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر(المسار بين التصادمات).

تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة ،حيث يمكن استخدام طرق متنوعة ، إضافة إلى ذلك فان تحضير الركييزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة (ذات التصاق جيد بالركييزة) . وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض [2].

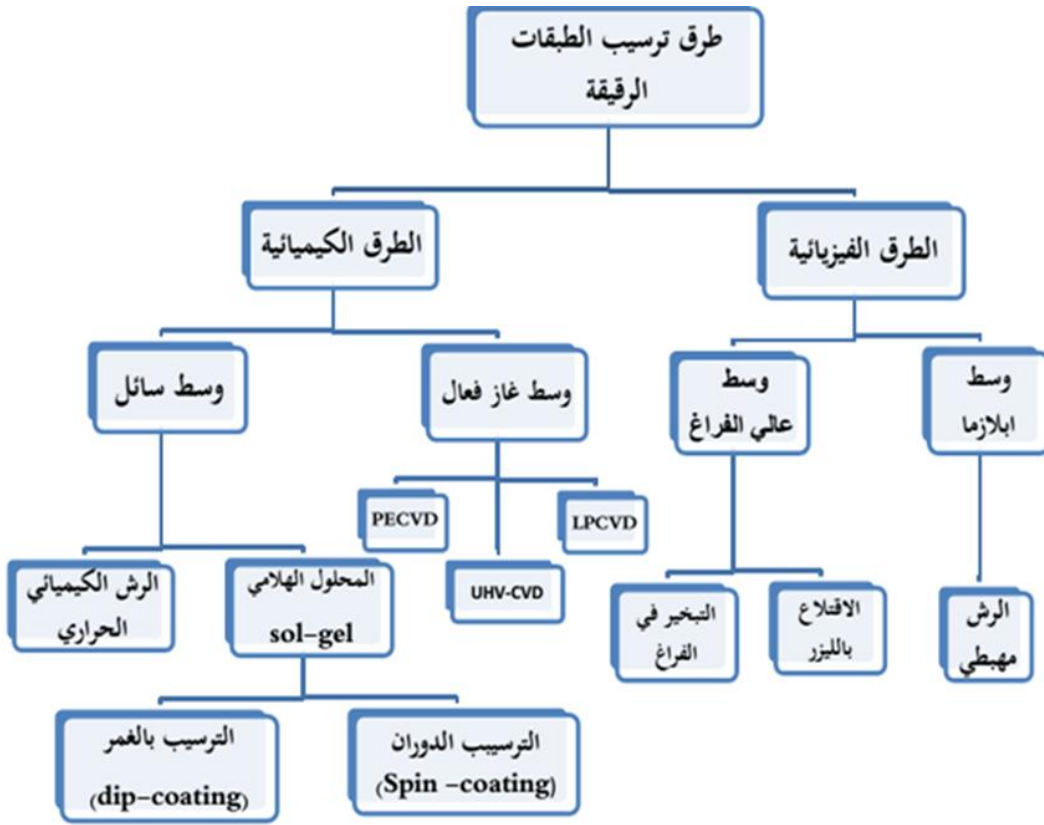
II. 3. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة:

مع زيادة التطور العلمي و التكنولوجي تنوعت التقنيات المستخدمة في عملية التحضير، هذا راجع الى التوسع الكبير في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة ، و انسجام هذه التقنيات مع خصائص و تطبيقات مختلف المواد و مواصفاتها ، مما دفعت الباحثين الى ابتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية ، و نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق في تحضير الأغشية و أصبحت على درجة عالية من الدقة، كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها [3]:

- نوع المادة المستخدمة .
- مجال استخدام الطبقات المحضرة.
- كلفة التحضير.
- طبيعة الركييزة التي سيتم ايداع الشريحة عليها .

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة و غير مناسبة لمواد أخرى و بعضها تكون سهلة الاستعمال و بعضها الآخر تكون معقدة أو أقل توفرا .

تصنف هذه الطرق الى صنفين اساسيين حسب طرق الترسيب : فيزيائية و كيميائية ، الشكل (1.II) ، يوضح مخططا لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.



الشكل (1.11) : يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة .

1.3.11. الطرق الفيزيائية:

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

1.1.3.11. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

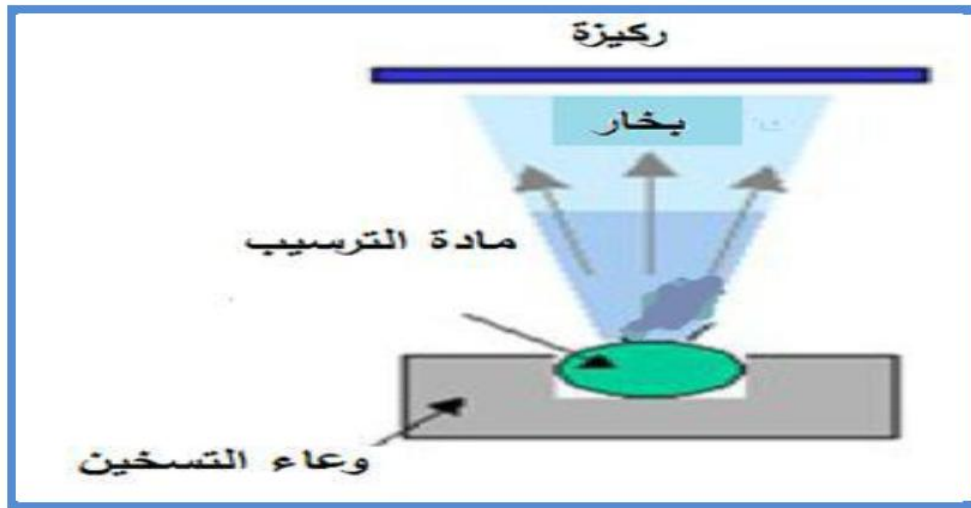
تعتمد هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) ، فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة ، كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة و سهلة المراقبة ، من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداما : طريقة التبخير تحت الفراغ ، الرش المهبطي [4] ، الاقتراع بالليزر.

❖ التبخير تحت الفراغ :

تعتمد هذه التقنية على تبخر المادة المراد ترسيبها ، وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية و تتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح بين $(10^{-4}$ و $10^{-3})$ Pa [5].

عند تبخر هذه المادة يحدث لها تكاثف و تترسب على سطح الركيزة على شكل طبقة رقيقة ، سرعة ترسيب هذه المواد تعتمد على عاملين أساسيين و هما :درجة حرارة المصدر و المسافة بين المادة المبخرة و الركيزة .

يتم تسخين هذه المواد بعدة طرق منها : التسخين باستخدام فعل جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان أو التسخين باستخدام حزمة الالكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة ، و من أجل الحصول على أفضل النتائج لابد أن يكون السطح عمودي على تدفق البخار [6] .



الشكل (II.2): يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير تحت الفراغ [2].

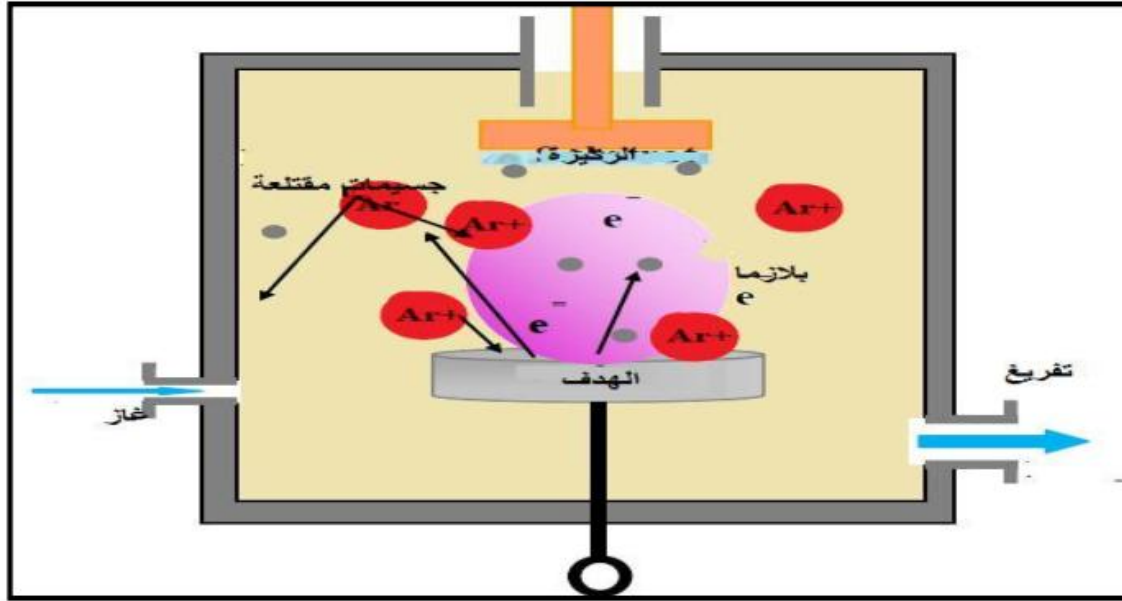
من سلبيات هذه التقنية :

- تحتاج الى طاقات عالية .
- نتيجة درجة الحرارة العالية يتم تفكك الأكاسيد.
- عندما يكون الضغط ليس منخفضا بما فيه الكفاية فان الترسيب يكون قليل التماسك [7].

❖ الرش المهبطي:

في هذه الطريقة توضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز (عموما يكون غاز الأرجون) في ضغط منخفض ، هذا الأخير يسبب تفريغ شحني ، هذا التفريغ يلعب دور في تأين ذرات الغاز ، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالمهبط بطاقة كبيرة (المهبط يكون مكون من

المادة المراد ترسيبها (بحيث يسمى المهبط بالهدف). تحت تأثير الأيونات الغاز المسرع المصطدم بالمهبط تقتلع منه ذرات و تتوضع على سطح الركيزة ، في بعض الحالات يتم ادخال غاز ثاني بالإضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة كما هو مبين في الشكل (3. II) [9] ، و من بين أهم مميزات هذه الآلية سهولة تنفيذها ، السماح بترسيب كل أنواع المواد الصلبة ، و بالمقابل تظهر سرعة بطيئة لتكوين الطبقات مع عدم تجانس في السمك على كامل مساحة السطح [8].



الشكل (3. II): رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي [8].

من ايجابيات هذه الطريقة :

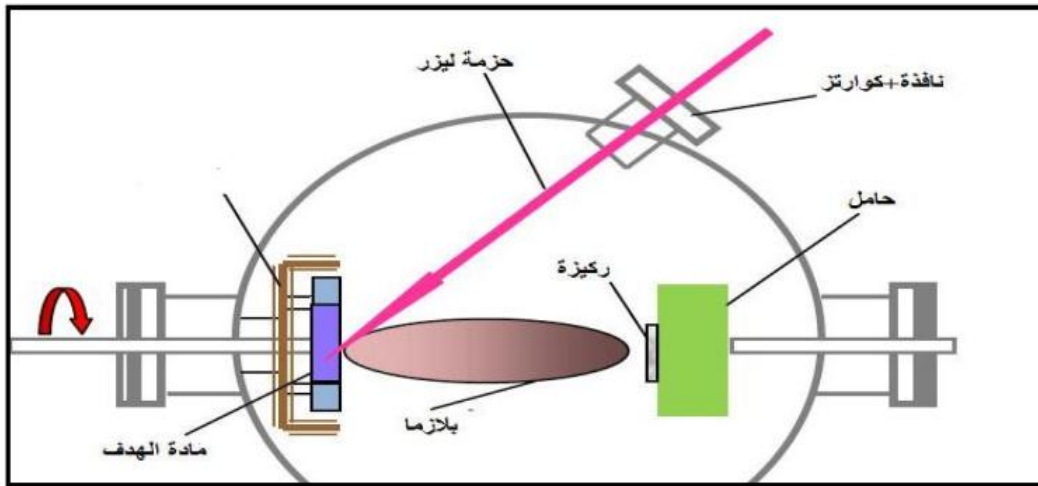
- الترسيب تحت أجواء مراقبة .

أما سلبياتها فتتمثل في:

- التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي .
- بطئ عملية الترسيب [10].

❖ الاقتلاع بالليزر:

تعتمد على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على الهدف (المادة المراد ترسيبها) فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئيا ، انطلاقا من كثافة الطاقة الموجهة على الركيزة يحدث 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 اضافية للمواد المكثفة و بالتالي يتم تحفيز لتبلور الطبقة الرقيقة [11].



الشكل (II. 4): رسم توضيحي لطريقة الاقتلاع بالليزر [8].

من ايجابيات هذه الطريقة :

- بساطة تنفيذها.
- الالتصاق الجيد.
- امكانية استخدام أهداف صغيرة.
- لا تتطلب أي مصدر للحرارة المسببة للتلوث داخل الغرفة.

أما سلبياتها:

- تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر.
- التكلفة العالية [12].

II. 2.3. الطرق الكيميائية :

تعتمد هذه الطرق على تحضير الأغشية للمواد من محاليلها أو محاليل مركباتها ، و من هذه الطرق [13]

II. 1.2.3. الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) :

تستخدم هذه الطريقة في عدد كبير من المجالات نذكر منها الاستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل ، ففي هذه الطريقة تتفاعل الغازات كيميائيا مع سطح الركيزة المسخنة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة ، و من أجل تنشيط التفاعل الكيميائي يجب أن تكون درجة حرارة الركيزة من بين 500°C و 2000°C حسب طبيعة المادة المرسبة ، كما هو مبين في الشكل (5.II) ، كما أن هذه الطريقة تتطلب درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل (طاقة التنشيط) بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة ، لهذا تحتاج هذه الطريقة بعض التحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها [14].

• الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD):

تستخدم هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي و هذا يسمح بالترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبيا (أقل من 300°C) و بالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد ، من عيوب هذه الطريقة هو امكانية تفاعل البلازما مع الركيزة و بالتالي الحصول على شريحة غير متجانسة مع طول الركيزة.

• الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD):

في هذه الحالة تجري التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض ، الضغط المستخدم في هذه الحالة يكون يتراوح بين $(10^3 - 10^0)\text{Pa}$ [15].

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

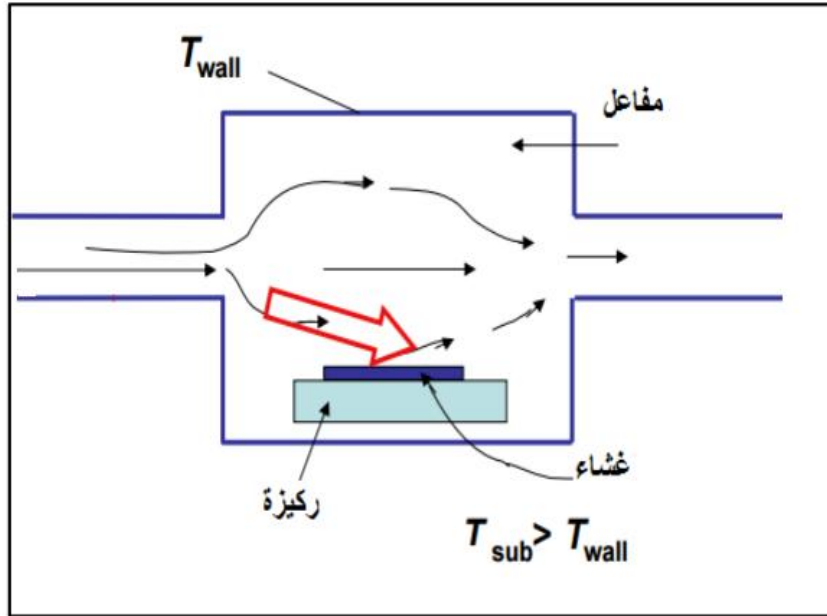
في هذه الحالة ترسيب الطبقات يكون تحت ضغط أقل من 10Pa [15].

من إيجابيات هذه التقنية:

- تمكين تبلور الطبقات الرقيقة دون اللجوء الى عملية التلدين.
- القدرة على التحكم في الطبقة المرسبة خلال عملية الترسيب.
- انتاج شرائح موحدة السمك و ممتازة الالتصاق.

أما سلبياتها :

- اعطاء شرائح غير نقية بصفة كبيرة و هذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للشرائح السابقة.
- درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية [15].



الشكل (II. 5): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي [16]

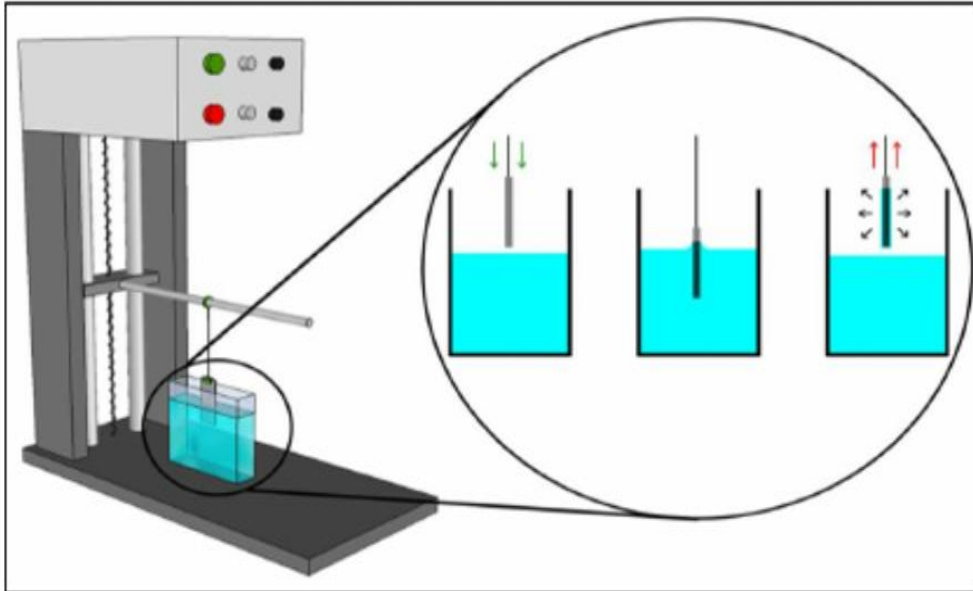
II. 2.2.3. تقنية المحلول الهلامي (gel-Sol):

عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عام ، بفضل أعمال العالم (Ebelmen) و تطورت هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية [17] ، و المبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في تحويل المحلول الى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالبا لترسيب الهلام يمكن استخدام اسلوبين لتشكل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة) [18].

❖ الترسيب بالغمس (Dip-coating):

و هي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي تعتمد على غمس الركيزة في المحلول الهلامي و سحبها بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة فنتحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية ، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس ، و أخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة ، يوضح طريقة الترسيب بالغمس الشكل (6.II) ، و يمكن شرح هذه الطريقة في ثلاث خطوات أساسية هي :

- غمر الركيزة.
- سحب الركيزة بسرعة.
- تبخر المركبات المتطايرة.



الشكل (6.II): رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس.

❖ الترسيب بالطرد المركزي (Spin coating):

تعتمد هذه الطريقة على دوران الركيزة بسرعة عالية مع صب المحلول الهلامي قطرة قطرة فتنوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي، و يمكن التعديل في سمك الطبقة و ذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران و التسارع و لزوجة المحلول الهلامي ، حيث الشكل (7.II) يوضح طريقة الترسيب بالطرد المركزي.

في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريع جدا و الخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها ، بحيث تتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان ازالة كاملة للمذيب ، و يتمثل الدور الأساسي لهذه المعالجة في خفض العيوب البلورية و بالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية و التبلور [19] .

من ايجابياتها :

- درجة الحرارة المنخفضة.
- النقاوة العالية.

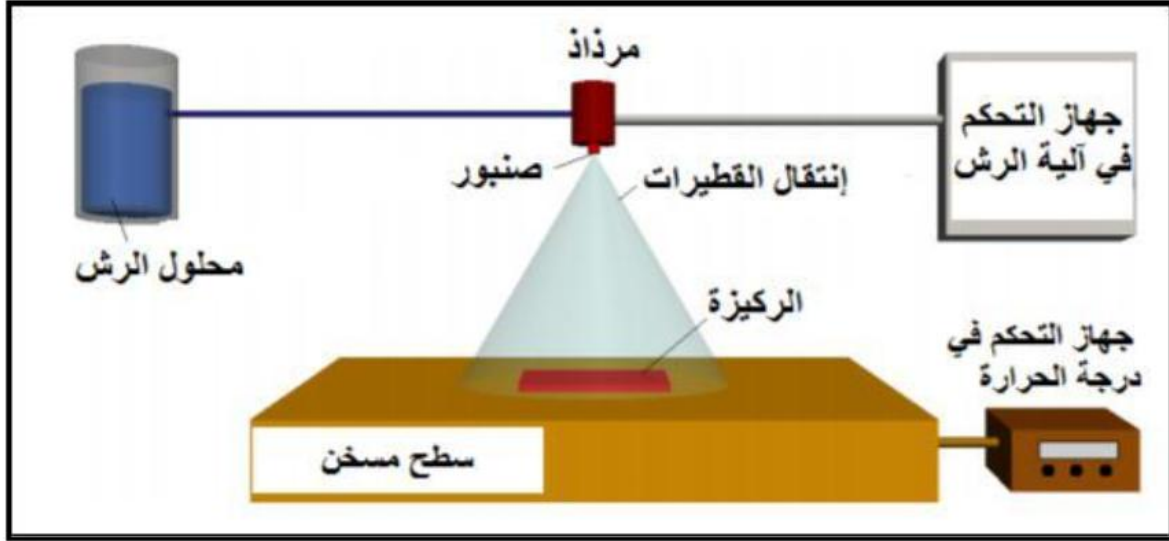


الشكل(7.II):رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي.

II .3.2.3 الرش بالانحلال الحراري Spray pyrolyse:

و هي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي و تعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية ، و قد تطورت في السيتينات من القرن الماضي و ذلك بسبب الحاجة الملحة الى تقنية أقل تكلفة لتحضير الطبقات الرقيقة ذات مساحات كبيرة من الصناعات الفوتوفولطية بحيث أول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger و Hotle) سنة 1959 ، اذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً انتقائياً [21].

و هي تقنية تعتمد على رش المحلول الحاوي على العناصر المرغوبة للمركب في صفة أملاح مذابة تتحلل على قاعدة ساخنة الى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين (فقد يكون غاز خامل ، أما في حالة الحاجة لتفاعل المحلول مع غاز معين مثل الأكسجين نستخدم غاز الأكسجين لضغط) في شكل رذاذ (الرش) بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة (شريحة) مع الركيزة كما هو موضح في الشكل(8.II).



الشكل (II. 8): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري [20].

العناصر الرئيسية للتركيب هي:

ضاغط: يسمح بضغط الغاز الحامل (في حالتنا الهواء)، تحت ضغط يمكن التحكم فيه ، هذا يدفع المحلول للفوهة .

الحامل: على شكل علبة تتكون من فتحتين ، واحد متصل بالضاغط يضمن وصول الهواء و الآخر عبارة عن جامع متصل بفوهة طرد قطرات الرذاذ.

يتم وضع الكل على مصعد قابل للتعديل للتحكم في المسافة بين الفوهة و الركيزة .

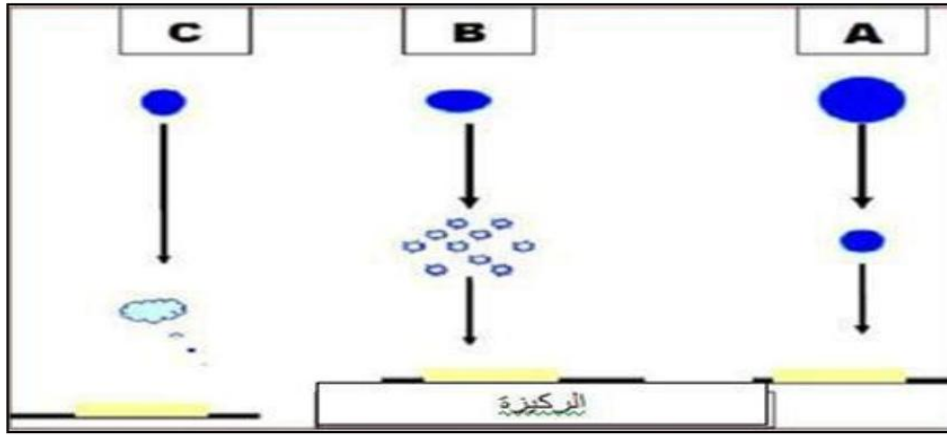
البخاخة : التي تحت تأثير الضغط ، تسمح بتحويل محلول البداية الى نفثة من القطرات الدقيقة جدا ، و يتم من خلالها رش الركيزة بالمحلول .

مقياس حرارة : يقيس درجة الحرارة.

منظم الحرارة: يحدد درجة حرارة العمل .

حامل الركيزة : يتكون من لوح تسخين (مقاومة كهربائية) ، يمكن تنظيم درجة حرارتها باستخدام منظم حرارة و الحرارية .

حيث يعتبر حجم القطرة له دورا كبيرا في تشكيل الطبقة الرقيقة ، ففي حالة ما اذا كان حجم القطرة كبيرا نسبيا فان الحرارة الممتصة تكون غير كافية لتبخير المحلول ، فعند اصطدام القطرة بالركيزة تتكون طبقة غير متجانسة و بذلك يؤثر هذا في خواص الغشاء الفيزيائية (الحالة A) ، أما اذا كان حجم القطرة صغير جدا فإنها تجف قبل وصولها الى الركيزة (الحالة C)، أما اذا كان حجمها متوسط و هي الحالة المثالية (الحالة B) للترسيب اذ يتبخر المذيب قبل وصوله الى القاعدة و بالتالي يصل الى الركيزة الساخنة على هيئة بخار فيحصل التفاعل لتكوين غشاء، الشكل (II. 9) يبين حجم القطرات المذكورة سابقا [11-22] .



الشكل (9.II): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة [7].

من ايجابيات هذه الطريقة [20]:

- تقنية اقتصادية و ذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج الى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة و مكلفة.
- يمكن ترسيب الأغشية على مساحات واسعة اذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة و استقراريه عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقاة من حيث الخواص التركيبية و الضوئية و الكهربائية و ذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر .
- يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرق أخرى.

من سلبيات هذه الطريقة [20]:

- تتطلب الكثير من الجهد و الوقت للحصول على طبقات متجانسة.
- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر.

II. 4. آليات نمو الأغشية الرقيقة :

تخضع جميع طرق الترسيب الى ثلاث مراحل و هي :

- انتاج المواد المراد ترسيبها (الأيونات الجزيئات ، الذرات) .
- نقل المواد التي تم ترسيبها (الأيونات ، الجزيئات ، الذرات) الى الركيزة .
- بعد نقل المواد الى سطح الركيزة يتم تكثيفها اما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة [24]، عن طريق ثلاث خطوات أساسية هي :

II. 1.4.التنويه(Nucleation):

في هذه المرحلة نلاحظ ظهور تجمعات ذرية على سطح الركيزة تسمى بالمجموعات ، هذه المجموعات تكون غير مستقرة و تسعى الى الاستقرار (تحت شروط معينة للتوضع)[25].

II. 2.4.الالتحام (Aggregation):

في هذه المرحلة تبدأ المجموعات في الالتحام فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة[6].

II. 3.4. النمو (Croissance):

تعد هذه المرحلة تكملة لعملية الالتحام بحيث يزيد نمو الجزر مما يجعلها متقاربة من بعضها البعض إلى غاية أن يغطي سطح الركيزة كليا مشكلا بذلك غشاء رقيق[23].

و قد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة:

• نمو للطبقة (Frank-Vander Merwe):

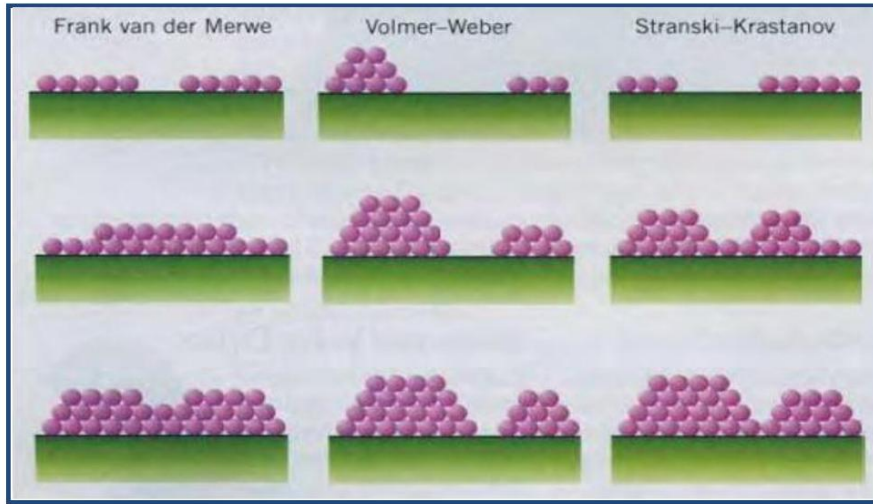
نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب للذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ، يحدث هذا النمو عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل من أوتساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة و الركيزة [23].

• نمو للجزر (Weber-Volmer):

نمو ثلاثي الأبعاد (3D) في هذا النمط تنمو الأغشية الرقيقة على شكل مجموعات[23] .

• نمو مختلط (Stranski-Krastanov):

هذا النمط من النمو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين ، تتشكل طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الأبعاد و لكن بعد انخفاض طاقة التفاعل بين الذرات المتوضعة على سطح الركيزة يميل الى أن يصبح ثلاثي الأبعاد لتشكيل الجزر[23].



الشكل (II.10): أنماط نمو الطبقات الرقيقة [23].

II.5. تقنيات التحليل :

تكمُن أهمية تقنيات التحليل في تحديد خصائص المواد و معرفة العديد من الثوابت المميزة لها ، لذلك سنتطرق الى ذكر التقنيات المستخدمة في عملنا لتحديد الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة .

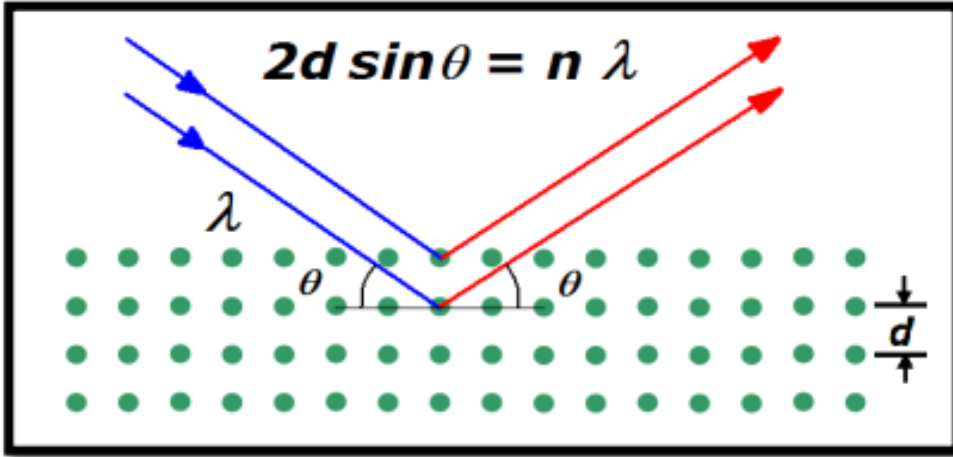
II. 1.5. الخصائص البنيوية :

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الاغشية المتحصل عليها ، من طبيعة و نظم وصفها ونوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء . كما تساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة و الكثيرة للأغشية تبعا لتغير ظروف التحضير و غيرها من المؤثرات الاخرى. حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة احدى التقنيات المختلفة لحيود الاشعة السينية [24].

II. 1.1.5. انعراج الاشعة السينية (DRX) :

تعتمد هذه التقنية على تعريض العينة الى اشعة سينية احادية الطول الموجي ، جزء من هذه الاشعة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة و بشدة مختلفة ، وهذا تبعا لتوجيه المستويات و

عدها، فيتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف (2θ) للشعاع، كما هو موضح في الشكل



الشكل (11.11): مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية .

11.1.1.5. II. مبدأ انعراج الأشعة السينية:

يستند مبدأ هذه الطريقة إلى قانون براغ [25]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1.11)$$

بحيث :

d_{hkl} : هي المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين .

θ : هي زاوية براغ .

n : عدد صحيح يسمى رتبة الحيود (1، 2، 3،).

λ : هو الطول الموجي للأشعة السينية.

من خلال قانون براغ نستطيع استنتاج الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لكل المستويات التي تفصل بينها مسافة بينية d_{hkl} ، و بما ان قيمة $\sin \theta$ لا تزيد قيمتها على الواحد الصحيح فان قانون براغ يوضح ان القيمة $n\lambda$ لابد ان تكون اقل من $2d_{hkl}$ ، و بالإضافة الى ان اقل قيمة للعدد n هي الواحد الصحيح على هذا يكون الشرط الواجب توافره لحدوث الحيود عند الزاوية 2θ (الزاوية بين شعاع الحيود و الشعاع النافذ) هو

$$\lambda \leq 2d_{hkl} \quad [26].$$

II. 1.5. 2.1. جهاز انعراج الاشعة السينية:

يتكون جهاز انعراج الاشعة السينية الاحادية اللون من حامل العينة وكاشف الاشعة السينية ، و مقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف ، تنعرج الاشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة ، فيقوم الكاشف بقياس شدة الاشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2θ) (المتشكلة من حزمة الاشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط الانعراج يدعى (Diffractogramme) ، و التي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ) ، و بمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M) ، يمكننا الوصول الى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [27].

في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز الموضح في الشكل (12.II) و هو من نوع

(PROTO MANUFACTURING)

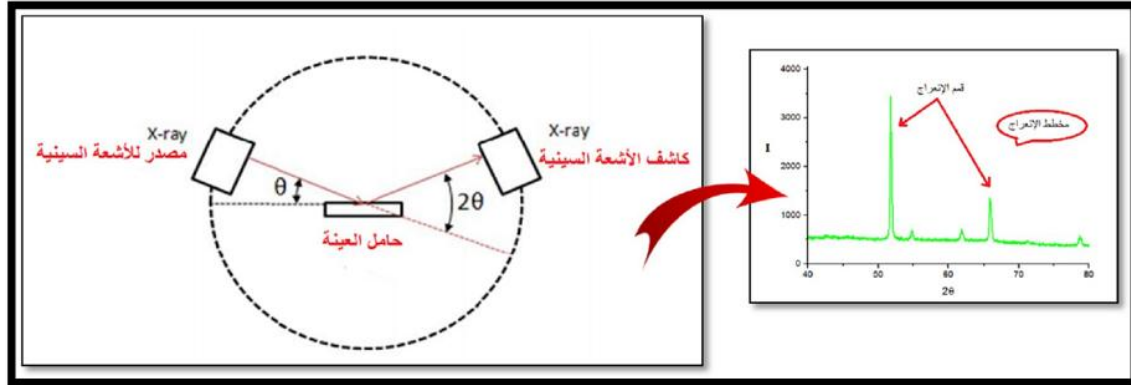
باشعاع / ($\lambda = 1.054056 \text{ \AA} / \text{Cu K}\alpha$) ووفق الزاوية (2θ) محصورة في المجال (20° و 80°) يعمل عند (30kv و $20\text{-}0\text{mA}$).



الشكل (12.II): جهاز انعراج الاشعة السينية (DRX) المستخدم [28].

توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة ان كانت بلورة احادية او مادة على شكل مسحوق و كذلك على نوع الاشعة المستخدمة ان كانت اشعة ذات طيف مستمر او اشعة وحيدة الموجة [29].

يمثل التركيب في الشكل (13-II) مخطط توضيحي لجهاز انعراج الاشعة السينية الاحادية اللون .



الشكل (13.II): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الاشعة السينية [30].

II. 1.5. 3.1 تحديد الخصائص البنيوية باستعمال الاشعة السينية :

يسمح لنا طيف حيود الاشعة السينية بمعرفة العوامل البنيوية للمادة بمختلف بنياتها البلورية (السداسية، مكعبة، رباعية...)، ففي حالة اكسيد الزنك الذي يكون في الظروف العادية على شكل بنية سداسية يمكننا من حساب الثوابت الشبكية (a . b . c) من خلال العلاقة التالية [31]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.II)$$

نستنتج المعاملات :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3 \sin^2 \theta (100)}} = \frac{2 * d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (3.II)$$

$$(4.II)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta (002)} = 2 * d_{002}$$

بحيث :

معاملات ميلر في التركيب السداسي المعامل a يساوي المعامل b ($a=b$).

II . 2.1.5 معادلة شيرر (Scherrer):

II . 1.2.1.5 تعريف معادلة شيرر [32]:

قام العالم بول شيرر سنة 1918 بوضع معادلة لحساب ابعاد الحبيبات النانوية عند معرفة زاوية براغ و عرض اشد خط انعراج له، حيث يتناسب فيها سمك البلورة عكسيا مع عرض الخط ، فكلما زاد عرض الخط كلما قل سمك البلورة . والعكس ، و يعطى بالعلاقة التالية :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (5.II)$$

1. الطول الموجي للأشعة السينية (λ) [33]:

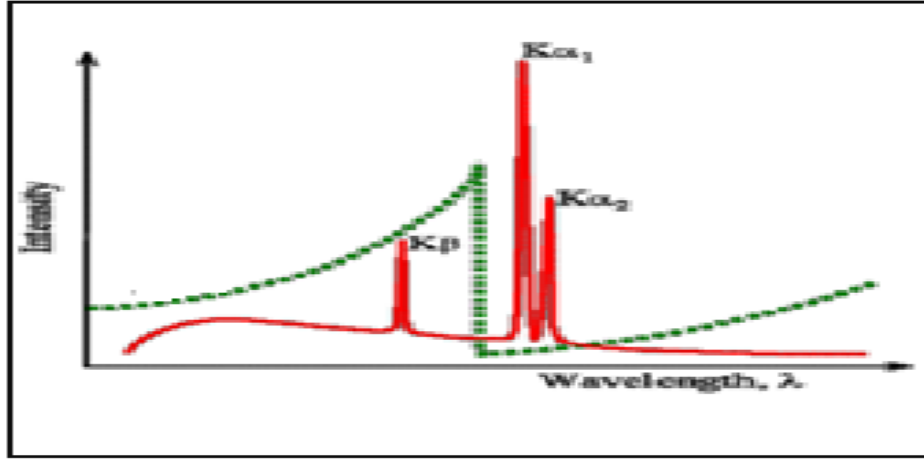
λ هو الطول الموجي للأشعة السينية المميزة ، وتاخذ عادة قيمة محدودة و ثابتة حسب مادة صنع الهدف .و هناك العديد من الاطوال الموجية الاكثر استخداما في علم البلورات مثل النحاس كما هو موضح في الجدول :

الجدول : (1.II): قيم الاطوال الموجية للأشعة السينية للنحاس [34].

العنصر	العدد الذري	$\lambda (K_{\alpha 1})(A^\circ)$	$\lambda (K_{\alpha 2})(A^\circ)$	$\lambda (K_{\beta})(A^\circ)$
Cu	29	1.54123	1.53739	1.3893

نلاحظ عند استعمال النحاس كهدف ان الاشعاع الاكثر شدة هو الاشعاع ($K_{\alpha 1}$).

عادة نستعمل اشعاعا احادي اللون ، لكن نلاحظ وجود خطين كما في الشكل (14.II) ، هما الخط الاعظم شدة (K_{α})، و الخط الاقل شدة (K_{β}). هذا الاخير خلق بلبلة في العديد من انماط الانعراج ، لذا وجب استثنائه . يمكن القيام بذلك بكل بساطة ، حيث يوضع مرشح (عادة يستعمل الزركنيوم) عند حافة الامتصاص بين الموجات K_{α} و K_{β} [35].



الشكل (14.II): رسم تخطيطي للطول الموجي لمعدن النحاس [35].

2. ثابت شيرر (K):

يعرف بمعامل الشكل ، ويؤخذ عادة حسب شكل الخط ، و يتغير مقداره ما بين 0.62 و 2.08، فهو للنظام المكعبي 0.94، و للنظام غير المكعبي 0.89، و غالبا ما يؤخذ بالقيمة 1 [36].

3. عرض خط الطيف عند منتصف الارتفاع :

هو العرض الكامل عند نصف الحد الأقصى من ذروته او ما يعرف ب (full-width at half-maximum) و يرمز له بالرمز FWHM، و هو الفرق $\Delta(2\theta) = 2\theta_2 - 2\theta_1$ ، حيث θ_1 و θ_2 هي الزوايا التي تكون فيها الشدة العظمى نصف قيمتها، فهو العرض المشاهد لخط الانعراج [37].

II. 3.1.5. معادلة شيرر المعدلة :

اذا كان لدينا n ذروة في خط الانعراج لنفس التكتل من الحبيبات حسب معادلة شيرر نتحصل على نفس السمك ، لكن لوحظ ان كل ذروة تعطي سمكا معينا ، و هو امر مستغرب ، لذا ادخلت معادلة شيرر المعدلة لتقليل من الاخطاء و الحصول على قيمة متوسطة لسمك البلورة . بما ان K و λ ثابتين فالتصحيح سيكون فقط على $(B \cos \theta)$ [38].

II. 4.1.5 طرق حساب الابعاد البلورية :

هناك العديد من الطرق لحساب الاقطار البلورية لبلورة من بينها :

II. 1.4.1.5 حساب الابعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر:

لحساب الابعاد للحبيبات النانوية نقوم بتطبيق المعادلة (5-II) .

II. 2.4.1.5 حساب الابعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر المعدلة [38]:

نقوم بحساب الابعاد المتوسطة للحبيبات و ذلك بإدخال الدالة اللوغارتمية على المعادلة (5-II) فنحصل

على :

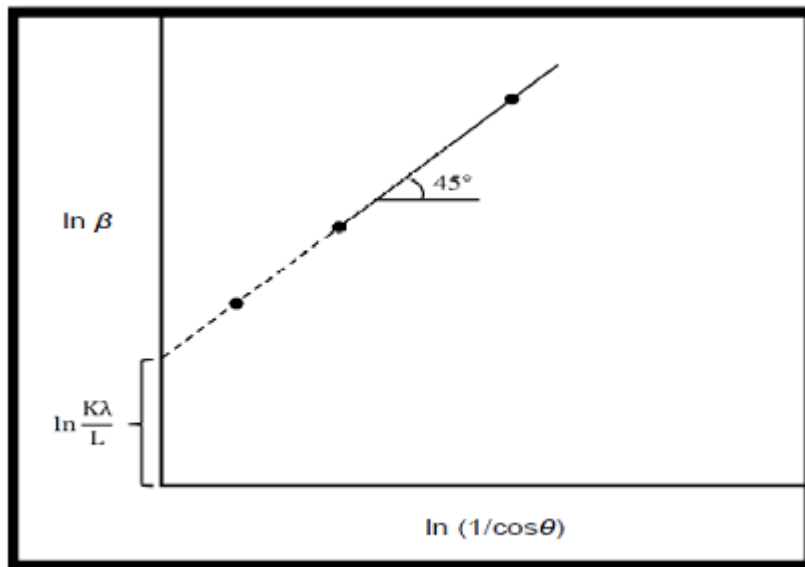
$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right) + \ln\left(\frac{K\lambda}{D}\right) \quad (6.II)$$

نقوم برسم الدالة $\ln(\beta)$ بدلالة $\ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$ من الناحية النظرية يجب ان يكون البيان عبارة عن خط مستقيم

منحدر بزاوية ميل 45° الشكل (II. 15) عندما نأخذ $\ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$ الصفر تكون $\ln(\beta)$ مساوية

$\ln\left(\frac{K\lambda}{D}\right)$ عندها يكون

$$\beta = e^{\ln\left(\frac{K\lambda}{D}\right)} = \left(\frac{K\lambda}{D}\right)$$



الشكل: (II. 15): $\ln(\beta)$ بدلالة $\ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$ [38].

II. 3.4.1.5. طريقة ويليام صون هول Williamson-Hall:

يعد تحليل ملف الأشعة السينية اداة بسيطة و لكنها قوية لقياس حجم البلورات و تشوه الشبكة [39] و واران افرباخ هو احدى الطرق العديدة المتاحة لتحديد حجم والتواء شبكة البلورات، تحليل ويليام صون هول هو عرض متكامل مبسط، الطريقة التي يتم فيها أخذ التوسيع الناجم و التشوه بعين الاعتبار عن طريق فك عرض الذروة كدالة 2θ [40-41]، في هذه الدراسة، فان تحليل ويليام صون هول يستخدم لتقدير ليس فقط حجم البلورات ، و لكن أيضا لتقدير المزيد خاصة تشوه الشبكة ، ان وجدت في جسيمات ZnO النانوية المحضرة [42] .

بالنسبة لمنحنى W-H فان توسيع خط DRX هو في الأساس متماثل الخواص هذا يعني أن مجالات الانعراج هي متماثل الخواص و مساهمة ثابتة للتشوه الدقيق عبر الخط ، يتم أخذ التوسيع في الاعتبار عبر ملف تعريف DRX ، تشوه بلوري (ϵ) و اتساع (β_s) ناتج عن تشوه ناتج عن عيوب بلورية و يرتبط التشويه بشكل عام بما يلي:

$$\epsilon \approx \frac{\beta_s}{\tan \theta} \quad (7.II)$$

السمة المميزة لعلاقة شرير هي يعتمد حجم البلورات على قيمة زاوية الانعراج ، و مع ذلك فان W-H لا يتبع تبعية $\frac{1}{\cos \theta}$ ، كما هو الحال في معادلة شرير، يختلف بدلا من ذلك مع $\tan \theta$ ، ينتج عن هذا الاختلاف الأساسي في تحليل W-H تقسيم تضخم الانعكاس ($h k l$) في سببين مجهري البنية . و هما تضخم الحجم البلوري (β_D) و تضخم ميكروسترناس (β_s)، لذلك فان التوسيعات بسبب الحجم و التشوه هي مكونات مضافة للعرض الكلي لقمة براغ ، و تعطى على النحو التالي [41]:

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_s \quad (8.II)$$

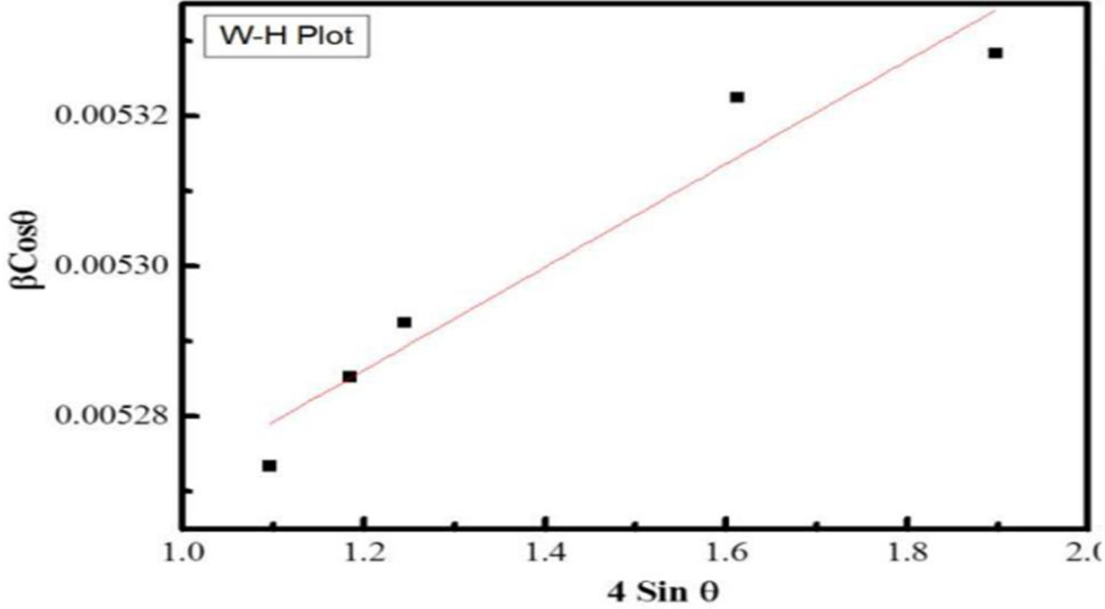
$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + (4\epsilon \tan \theta) \quad (9.II)$$

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + (4\epsilon \sin \theta) \quad (10.II)$$

من المهم أن نذكر هنا أن المعادلة أعلاه (10.II) صالحة لنموذج التشوه المنتظم (UDM).

حيث يفترض أن يكون التشوه موحد في كل الاتجاهات البلورية ، مع الأخذ في الاعتبار طبيعة تماثل الخواص للبلورة ، حيث تكون خصائص المواد مستقلة عن اتجاه الخواص.

بالنسبة للرسم البياني W-H ، يتم رسم حدود $\cos \theta$ مقابل $4 \sin \theta$ ، من أجل ظهور قمم حيود الجسيمات من رتبة النانو (ZnO). يظهر مخطط W-H الذي تم الحصول عليه بهذه الطريقة في الشكل [43] (16.II). نتيجة لذلك ، يمكن تحديد تشوه و حجم البلورات بواسطة الميل و تقاطع y للخط المستقيم ، على التوالي.



الشكل : (16.II): مخطط وليامسون هول.

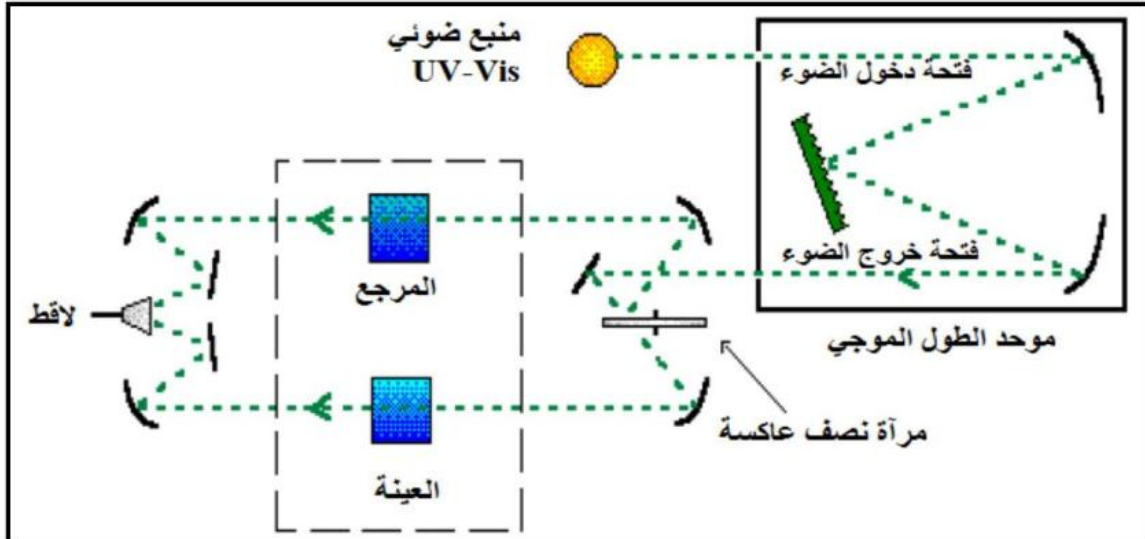
II. 2.5 الخصائص الضوئية:

تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة لطبقة الرقيقة، و تمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة و حساسة ، و لهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة و اعطاء قياسات النفاذية ، بحيث تسمح هذه القياسات بتحديد سمك الغشاء، الفاصل الطاقى و طاقة اوريباخ .

II. 2.5.1 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-VI)

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها ، بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة فعندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة ، مما ينتج عنها انتقال الإلكترونات من مستوى طاقة الى مستوى طاقة أعلى ، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي nm (350-800) و الأشعة فوق البنفسجية بين nm (200-350)[47].

يعرض الشكل (17.11) مبدأ عمل المطياف المستخدم ضمن هاته المطيافية ، أين يتم توجيه طول موجة الاشعاع الصادر من منبع الضوء UV-Vis ، ثم ينقسم الى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه احدهما للعينه ، بينما الثانية تمر عبر المرجع الحامل للعينه ليستقبل بعدها لاقط الحزمتين النافذتين كدالة لطول موجة الشعاع الابتدائي عبر برنامج حاسوبي.

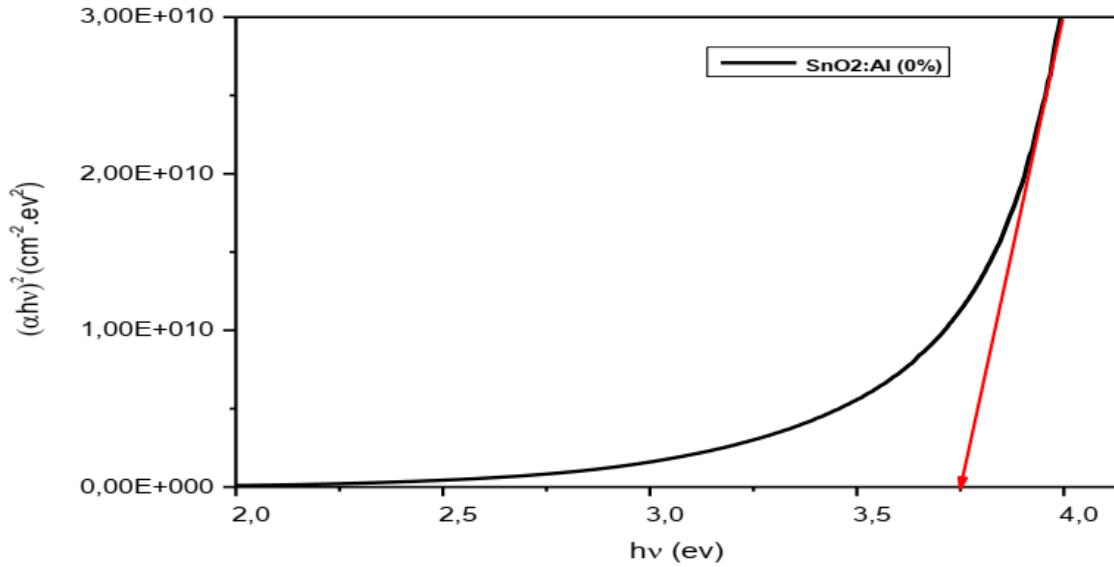


الشكل(17.11): رسم تخطيطي لمطياف UV-Vis [8] .

تسمح المطيافية فوق البنفسجية – المرئية باستنتاج و حساب العديد من العوامل من بينها:

II. 5. 1.1. تحديد النطاق الممنوع E_g :

في كل قيمة للنفاذية و التي توافق طاقة $(h\nu)$ عبر كل مجال الطول الموجي للجهاز نستطيع رسم تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ لتتوصل على بيان في الشكل (18.II).



الشكل (18.II): منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$.

من منحنى مجال الامتصاص الأعلى يدل على وجود فجوة طاقة مباشرة يتم التعبير عن α كدالة للنطاق الممنوع E_g وفقا للمعادلة التالية:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (11.II)$$

A : ثابت.

E_g [eV]: النطاق البصري.

$h\nu$: طاقة الفوتون.

من خلال مسح مجال الطاقة بالكامل، نقوم برسم $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لطاقة الفوتون $E=h\nu$ (مع العلم أن

$$(h\nu [eV]) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A^\circ)}$$

و نمدد الجزء الخطي $(ahv)^2$ الى غاية محور الاحداثيات (أي من أجل $(ahv)^2=0$) نحصل على قيمة E_g .

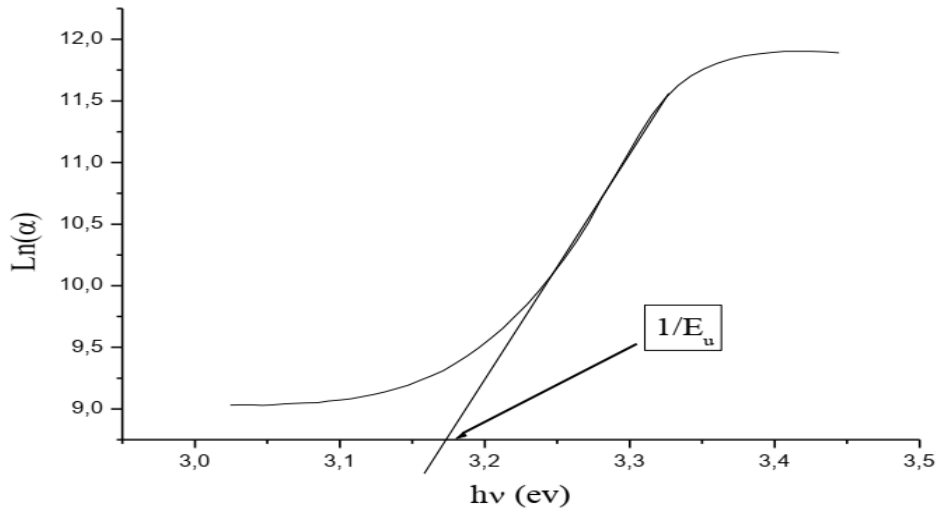
II. 1.2.5. 2. طاقة اورباخ:

تعد طاقة اورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة وبموجب قانون هفان العلاقة التي تربط بين طاقة اورباخ ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية [49]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (12.II)$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة اورباخ وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة [50]:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (13.II)$$



الشكل (19.II): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة (hv) .

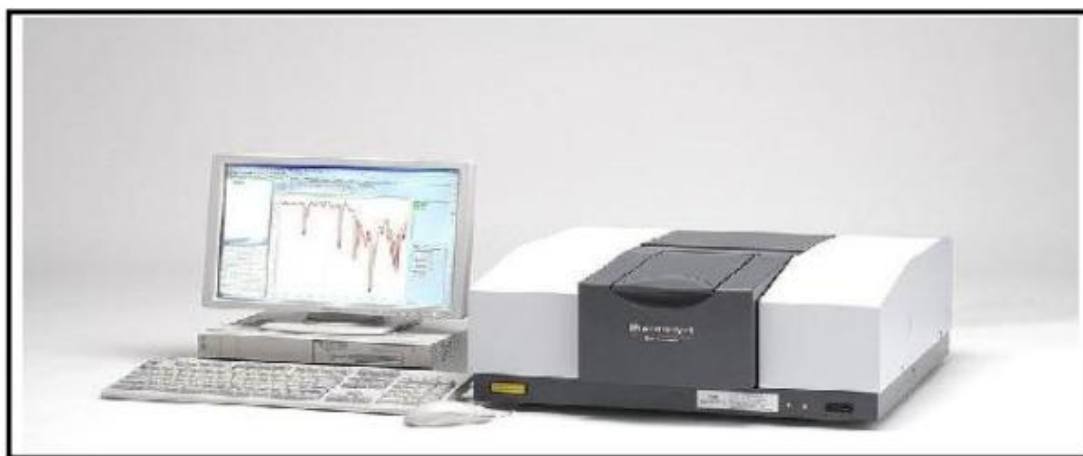
II. 2.2.5. التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء:

تكفي طاقة الإشعاع تحت الحمراء $cm^{-1}(14000-20)$ لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد ، إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات و امتطاط و انثناء في الروابط بحيث جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها اهتزازات من هذا القبيل ، لذلك تمتص في المنطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص الى التغير في العزم القطبي ، هذه الاهتزازات مكتمة و حدوثها يعني أن المركب يمتص الأشعة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف ، حيث ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء الى ثلاث مناطق [51] .

- الحمراء القريبة للأشعة $cm^{-1}(14000-4000)$.
- الحمراء المتوسطة للأشعة $cm^{-1}(4000-650)$.
- الحمراء البعيدة للأشعة $cm^{-1}(650-20)$.

II. 1.2.2.5. مبدأ عمل مطياف الأشعة تحت الحمراء :

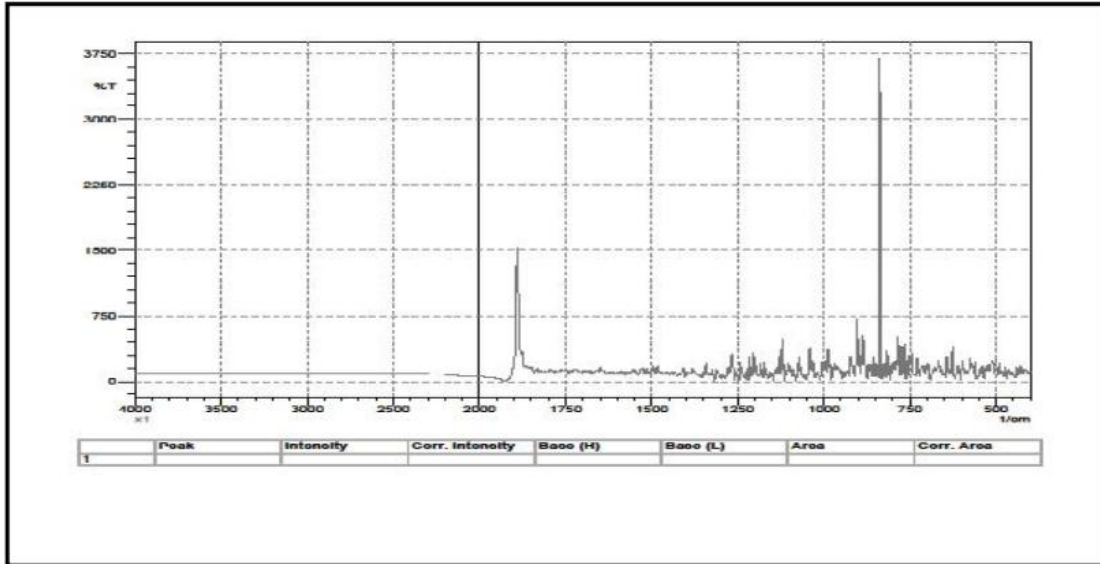
يفيد مطياف الأشعة تحت الحمراء في التعرف على المجاميع الفعالة في المركبات الكيميائية ، كما يمكن بواسطته التعرف على المركبات المختلفة ، و ذلك لأن كل مركب له بصمة خاصة به كما يبين الشكل (II-20) صورة للمطياف .



الشكل (20.II):مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)[52]

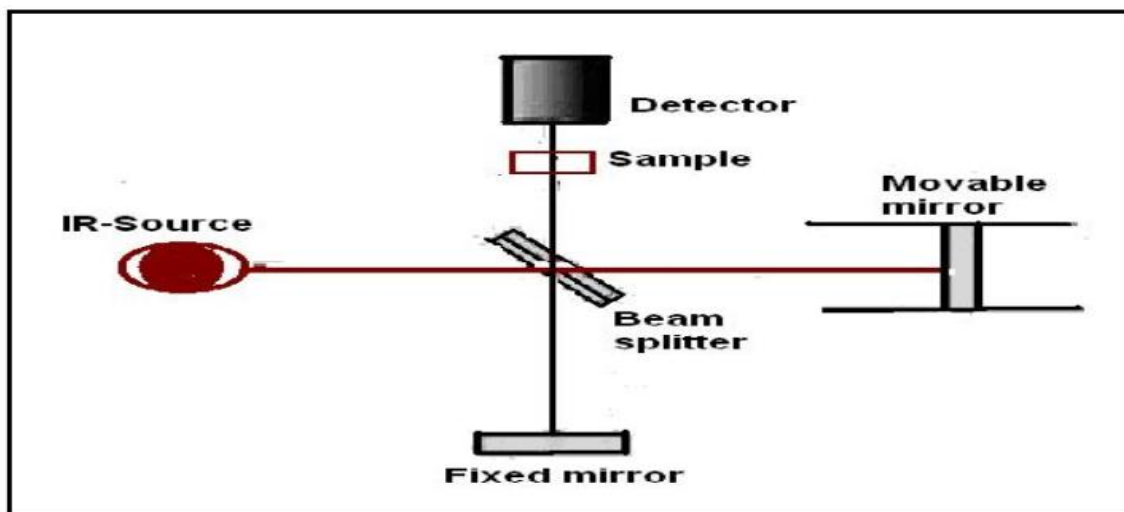
لكي يكون الجزيء فعال في مطيافية الأشعة تحت الحمراء ، بمعنى أن يكون له طيفا في هذه المنطقة من أطوال الموجة ، يجب أن يمتلك الجزيء عزم ثنائي قطب ، عند تسليط الأشعة تحت الحمراء على الجزيء يحدث تداخل بين المجال الكهربائي للأشعة تحت الحمراء مع المجال الكهربائي المتولد عن عزم ثنائي قطب ، و عند توافق تردد المجال الكهربائي لشعاع من الأشعة تحت الحمراء مع تردد المجال في الجزيء ، فان الجزيء يمتص هذا الشعاع ، عندئذ امتصاص الجزيء للطاقة ينقله من مستوى اهتزازي واطئ الى مستوى

اهتزازي أعلى، يمكن للكاشف الحساس تسجيل شدة النفاذ فتتوصل على اشارة مأخوذة بعد مرورها عبر العينة و يجعل هذه العينة الاشارة رقمية ، ثم يتم حساب تحويل فورييه (FITR) للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء و تسجل تلك البيانات على جهاز يرسمها على ورق بياني تمثل صورة طيف الأشعة تحت الحمراء [51]. كما هو مبين في الشكل (21-II):



الشكل: (21.II): طيف الأشعة تحت الحمراء للأغشية الزنك.

يعتمد مبدأ عمله على مصدر الضوء cm^{-1} (4000-400)، تنقسم الحزمة الضوئية الى نصفين، توجه كل حزمة باستخدام مرآة الى العينة ، يمكن لواحدة من بين المرآة توجه الأشعة الى العينة المرجع و الاخرى توجه للعينة المدروسة يقوم الكاشف بقياس شدة الاشارة بدلالة الطول الموجي فتتوصل على اشارة مأخوذة من العينات ، بحيث يستعمل جهاز المطيافية تحت الحمراء من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة ، مخطط مبدأ عمله موضح بالشكل (22-II):



الشكل (22.II): مخطط مطيافية الأشعة تحت الحمراء و التحكم في الطول الموجي .

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء ، فيحدث اثارة الروابط لجزيئات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة ، و هذه الاثارة تكون في صورة اهتزاز لبلور هذه المادة أي يحدث انتقال اهتزازي للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء، مما يؤدي الى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية ، أو تغير في الزوايا بين الروابط الكيميائية للجزيء ، و قد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين أو مجموعة من الذرات ، و يتوقف طول الموجة أو التردد الذي يحدث عنده هذا الامتصاص على العوامل التالية[52] :

1. كتلة الذرة .
2. قوة الروابط المكونة للجزيء .
3. الشكل الهندسي للذرات للجزيء .

و ينتقل الجزيء من مستوى الطاقة الاهتزازي الأدنى الى مستويات الطاقة الاهتزازية الأعلى ، و بذلك نقول : لقد تم حدوث حركة اهتزازية للجزيء نتيجة لامتصاص طاقة الأشعة تحت الحمراء ، و عادة تقاس هذه المنطقة من الطيف بوحدات العدد الموجي و هو مقلوب الطول الموجي و يعبر عن أماكن امتصاص IR بوحدات (cm^{-1}) و هذه الوحدات تتناسب طرديا مع طاقة التذبذب ، و نتيجة لحركات الذرات ، و تذبذبها في الجزيء ، و اختلاف كتلة الذرات المعينة و قوة الروابط بينهما فان درجة ترددات التذبذب تختلف من جزيء الى آخر معطية بما يعرف بالبصمة للجزيء ، و التي تميز كل جزيء عن الآخر بمعنى أن كل جزيء له بصمة خاصة به ، كما أن هناك تذبذبات أخرى تتوقف على نوع المجاميع الفعالة في الجزيء ، ان أغلب التحليلات الطيفية تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسطى ($4000-200$) cm^{-1} ، حيث أن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية ، و الباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة.

مراجع الفصل الثاني:

مراجع باللغة العربية :

[8] ف. خلفاوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (CO) "، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة حمه لخضر ، الوادي (2018).

[20] ل.سقتي ، " تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe) "، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة حمه لخضر ، الوادي (2016).

[26] ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ، رسالة ماجستير ، جامعة بابل ، العراق ، (2011).

[28] ن. عبد القادر احمد ، م. امين سليمان ، " كتاب علم البلورات والاشعة السينية "، سلسلة الفكر العربي ، الطبعة الاولى (2005).

[29] ج. بوصبيح صالح ص. لبيهاث ، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية اكسيد النيكل (NiO) المطعمه بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر اكاديمي ، جامعة الوادي ، 2018.

[47] م. حريز بلقاسم، "دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية "، مذكرة ماستر اكاديمي ، جامعة الوادي ، (2014).

[48] ر. الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية و الضوئية و البصرية لأغشية $\text{Zn}_x\text{ONi}_{(1-x)}$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير ، جامعة ديالى ، العراق، (2011).

[51] سميحة بضياف -دراسة التركيب الجزيئي لرملة كثنان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية -جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية العلوم و التكنولوجيا و علوم المادة قسم علوم المادة 2011-2012

[52] مشري خولة ، مذكرة ماستر: "دراسة الخصائص الفيزيائية للاغشية الرقيقة لأكسيد الزنك

ZnO مطعمه باللائتوم La و مرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.

- [1] F. J. YUSTA , M. L. HITCHMAN and S. H. SHAMLIAN, "CVD préparation and caractérisation of tin dioxyde films for electro-chemical applications" , J. Mater. Chem. Vol17, p1424,(1997).
- [2] A. Rahal. Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires . Université d'El oued . 2013.
- [3] R. Gheriani, Thèse de Doctorat D'Etat,(2445)
- [4] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", AcadémiePress, NewYork,(1966).
- [5] D. Tainoff, " Influence Des Défauts Sur Les Propriétés Optiques Et Electroniques DeNanoparticules De Zno", Thèse De Doctorat, Université De Claude Bernard-Lyon 1, (2009).
- [6] A. Benzagouta, " Effet De La Stœchiométrie Sur Les Propriétés Structurelles,Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire" ,Thèse De Doctorat , Université De Constantine (2004).
- [7] J. JacqueBessot, S. Audisio, Techniques De L'ingénieur; Traitement De Surface M5,1655-1660, (1989) .
- [9] S. Benramache, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium ", Univ Mohamed Kheider, Biskra(2012)
- [10] Y-M. Jiang ,"Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur", Thèse De Doctorat, Université De Paris-Sud , (1992).
- [11] F.Ynineb," Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes TransparentsConducteurs (Tco)" ,Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, (2009).

- [12] H .Benelmadjat , " Elaboration Et Caractérisation Des Composites Dopés Par Des Agrégats Nanométriques De Semi Conducteurs", Mémoire De Magister , Université Constantine,(2007)
- [13] M. Krunk, "Tin Films for photovoltaic by ChemicalMethods", Tallin Univ of Technology, Estonia, (2004).
- [14] O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de magister, Univ Mohamed Kheider, Biskra, (2010).
- [15]- L. B. Freund, S. Suresh. Thin Film Matériaux: Stress, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, 2003.
- [16] E. Chen, Thin Film Deposition, AppliedPhysics 298r, HarvardUniversity, (2004).
- [17] W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.
- [18] J. Garnier, Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [19] S. Menakh, contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, thèse de magister, université de Constantine, (2010).
- [21] T. T. John, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba and T. Abe,"Effect of variation of Indium on structural and optical properties of IndiumSulfidethin films", IEE Explore, vol. 32, no. 9, P. 155-157, (2009)
- [22] K. L. Chopra, S. Major and D.K.panday, "Transparent Conductors A statusReview", Thin solid film, Vol, 201, pp. 1-46, (1983).
- [23] A. Douayar , " Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dopé(Fluor,

Indium, Aluminium Et Néodyme) " , These De Doctorat, Université Mohammed V – Agdal , (2013)

[24] I. Guesmi, "Dépôt De Couches Minces De Cuivre Sur Substrats Polymère De Formes Complexes Par Pulvérisation Cathodique Magnétron Avec Ionisation De La Vapeur", Thèse de Doctorat, Université Paris Sud – Xi, (2011)

[25] O. Daranfad, "Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces de Sulfure De Zinc Préparées Par Spray Ultrasonique", Mémoire De Magister , Université Mentouri De Constantine , (2009)

[27] K. F. Konan , B. Hartitil, B. Aka , A. Ridah, K. Dakhsi, Y. Arba Et P. Thevenin , "Propriétés structurales Et Optiques De Couches Minces D'oxyde De Zinc (ZnO) Texturées (002) Par Voie Sol-Gel Via Spin-Coating " , Afrique Science , Vol06(1), 29- 37, (2010).

[30] B. D. Cullity , Element of X-ray Diffraction , Second Edition , Addison Wisely , London, 1978.

[31] K. F. Konan , B. Hartitil, B. Aka, A. Ridah, K. Dakhsi, Y. Arba Et P. Thevenin, "Propriétés Structurales Et Optiques De Couches Minces D'oxyde De Zinc (ZnO) Texturées (002) Par Voie Sol-Gel Via Spin-Coating", Afrique Science , Vol06(1), 29-37, (2010).

[32] Leroy Alexander and Harold p. Klug , Détermination of Crystallite Size With the X-Ray Spectromètre*, Journal of Applied Physics 21, 137 (1950).

[33] N. Dragoë , CHIM 401RX instrumentation et application , université paris-sud UFR. d' orsay , (2013).

[34] V. drits. J. Srodon and D. Ebert, xrd measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite : reappraisal of the kubler index and the scherrer equation, Clays and Clay Minerals . Vol.45.No3.461-475, (1997).

- [35] G , M. A. Abdel-Rahim, A. Y. Abdel-Latif, Mahmoud. N. Abdel-Salam, Influence of Calcination Température on the Structure and Porosity of Nanocrystalline SnO₂ Synthesized by a Conventiennel Précipitations method, UnivAssiut, (2014).
- [36] A. Monshi , M. RezaForoughi , M. RezaMonshi, Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Cristallite Size Using XRD , Département of Martiaux Engineering , Najafabadbanch, IslamicAzadUniversity, Isfahan, Iran,(2012).
- [37] A. Douayar , " Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dopé(Fluor, Indium,Aluminium Et Néodyme) " , These De Doctorat, Université Mohammed V – Agdal , (2013) .
- [38] O.Daranfad,"Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces de Sulfure De Zinc Préparées Par Spray Ultrasonique", Mémoire De Magister ,Université Mentouri De Constantine ,(2009).
- [39]. B.D. Cullity, Eléments of X-ray Diffraction, Addition-Wesley Publishing Compagnie Inc., USA, 1978.
- [40] A. KhorsandZak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, Ramin Yousef, Solid StateSci. 13 (2011) 251-256.
- [41] C. Suranarayana, M.G. Norton, X-ray Diffraction: A PracticalApproach, New York, 1998.
- [42] V.D. Mote, Y Purushotham and B.N. Dole, J. of Theor. Appl. Phys. 6 (2012)
- [43] T. Pandiyarajan, B. Karthikeyan, J. Nanopart. Res. 14 (2012) 647.
- [44] B.E. Warren and B.L. Averbach. *J. App. Phys.*, 21 :595, 1950.
- [45] F. Bertaut. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 228 :492, 1949.
- [46] C.N.J Wagner. *Arrangements Studied by X-ray Diffraction*. Addison Wesley Reading, Mass, 1966.

[49] S. SAGADEVAN, J. PODDER, "Optical and Electric al properties of nanocrystalline SnO₂ thin films synthesized by chemical bath depositionmethod", soft nanoscience letters, vol. 5, p.55-64, (2015).

[50] S .Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Thèse de magister, Univ Constantine, (2009).

الفصل الثالث :

تحضير الطبقات الرقيقة

ودراسة خصائصها.

III. المقدمة:

سنعرض في هذا الفصل الجانب التجريبي لبحثنا حيث نقدم وصفا موجزا لتحضير أغشية أكسيد الزنك بتراكيز مختلفة لنظام الرش بالانحلال الحراري (0.8-0.2-0.1-0.15) mol/l و غطس الطلاء (3.2-1.6-0.8)mol/l و عدد الطبقات (15-10-5-1) لتركيز 0.1mol/l كما يتضمن عرضا لنتائج المعاينة و تحليل الخصائص البنيوية، الضوئية (الثوابت الشبكية ،الحجم الحبيبي، التشوه،الفاصل الطافي ،طاقة اورباخ) لهذه الأغشية باستعمال عدة تقنيات و تجهيزات نذكرها فيما يلي :

- جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX).
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية –المرئية (UV-VIS) .
- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) .

III.1. الإجراء التجريبي:

III.1.1. الإعداد التجريبي المستخدم:

تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد الزنك على ركائز زجاجية ، حيث نستعمل نترات الزنك و الايثانول أو الماء للتحضير شرائح ZnO بطريقتين:

✓ طريقة الرش بالانحلال الحراري :

تمت هذه الدراسة على مستوى مخبر الشرائح الرقيقة بجامعة محمد خيضر- بسكرة . بتحضير عينات ذات تراكيز مختلفة (0.8- 0.2- 0.1 - 0.15) mol/l كما هو موضح في الشكل (III.1) ، الجهاز التجريبي المستخدم لتطوير الطبقات الرقيقة من ZnO.



الشكل (III.1): صورة من الاعداد التجريبي للرش بالانحلال الحراري.

✓ طريقة غطس الطلاء:

تمت هذه الدراسة على مستوى المخبر البيداغوجي بجامعة محمد خيضر- بسكرة . بتحضير عينات ذات طبقات مختلفة (1-10-5-15) بتركيز 0.1mol/l كما هو موضح في الشكل(2.III)الجهاز التجريبي المستخدم لتطوير الطبقات الرقيقة من ZnO .



الشكل (2.III):صورة من الاعداد التجريبي لغطس الطلاء.

2.1.III.إختيار ركيزة الترسيب:

خصائص الشرائح تعتمد بشكل كبير على طبيعة الركيزة و إعداد السطح.الركائز المستخدمة عبارة عن شرائح زجاجية مستطيلة الشكل مساحتها 2.5×1.5 cm² و سمكها حوالي 1mm، مقطوعة بقلم القص الألماسي .



الشكل (3.III): ركائز زجاجية مقطوعة بقلم حاد.

أسباب اختيار الزجاج كركيزة:

- شفافية عالية من أجل الخصائص البصرية للشرائح في المجال المرئي .
- تقارب معامل التمدد الحراري للزجاج K^{-1} ($\alpha_{\text{verre}}=8.5*10^{-6}$) و أكسيد الزنك K^{-1} ($\alpha_{\text{ZnO}}=7.2*10^{-6}$) ذلك لتعزيز الالتصاق الجيد و تقليل الضغوط الحرارية في واجهة طبقة الركيزة.
- أقل تكلفة و متوفرة.

3.1.III. تنظيف الركيزة:

يعتبر تنظيف الركيزة خطوة مهمة جدا (من أجل جودة الشرائح)، و لذلك من الضروري إزالة جميع آثار الشحوم و الغبار و التحقق بصريا من أن سطح الركيزة لا يحتوي على خدوش أو عيوب. قمنا بصقل الزجاج بورق كاشط و الماء المقطر للحصول على شكل منتظم، حيث يتم تنظيف الركيزة وفق الخطوات التالية :

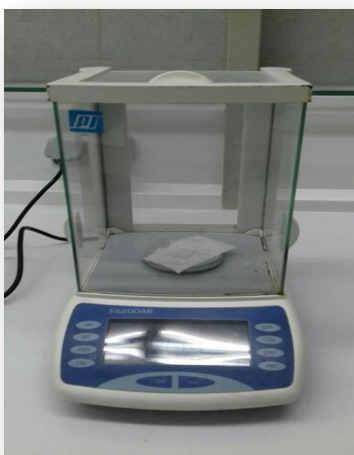
1. تنظيف الزجاج بواسطة الورق البصري .
2. وضع الزجاج في حمام ماء مقطر لمدة 5 دقائق.
3. وضع الزجاج في حمام الأسيتون (CH_3COCH_3) لمدة 5 دقائق.
4. وضع الزجاج في حمام ماء مقطر لمدة 5 دقائق.
5. وضع الزجاج في حمام الإيثانول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) لمدة 5 دقائق.
6. وضع الزجاج في حمام ماء مقطر لمدة 5 دقائق.
7. تجفيف الزجاج في فرن (étuve) لمدة 10 دقائق في ($T=100C^\circ$).

4.1.III اعداد المحلول :

من أجل ترسيب الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك على ركائز الزجاج اعتمادا على طريقتي الرش الانحلالي الحراري و غطس الطلاء، نحضر محلول أولي باستخدام نترات الزنك $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، بإضافة قطرات من حمض كلور الماء (HCl) كمحفز ، و خلط المحلول لمدة ساعة على الأقل للحصول على محلول متجانس، في درجة حرارة $T= 60C^\circ$ من أجل تسريع الذوبان.

الخصائص الفيزيائية لنيترات الزنك:

- ✓ المظهر: بلورات صلبة بيضاء عديمة الرائحة .
- ✓ الصيغة الجزيئية: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.
- ✓ الكتلة المولية: 189.36g /mol .
- ✓ الكثافة: 2 . 06g/mol عند $T=20C^\circ$.
- ✓ نقطة الانصهار: $110C^\circ$.



الشكل (4.III): صورة للمحاليل المحضرة (الوزن +الخط).

تم إذابة نترات الزنك لتوفير ذرات الزنك وفقا للنسب المولية المرجوة كسلائف، كما تم اختيار الماء المقطر و الايثانول كمادة مفاعلة (كمذيب) لتوفير ذرات الأكسجين ، من أجل الحصول على طبقات من أكسيد الزنك مع جزيئات مختلفة ،تحسب الكتلة بالعلاقة التالية:

$$m = M C V$$

(1.III)

m: كتلة نترات الزنك (g) .

M: الكتلة المولية لنيترات الزنك (g/mol).

C: تركيز المحلول (mol/l) .

V: حجم المحلول (ml).

الجدول (1.III): المقادير الفيزيائية المستعملة في تحضير المحاليل.

المتغيرات الطريقة	اسم العينة	التركيز المولي (mol/l)	الحجم (ml)	الكتلة (g)
الرش الانحلالي الحراري	A	0.2	35	1.326
	C	0.15	35	0.995
	F	0.8	35	5.302
غطس الطلاء	1	0.1	20	0.378
	2	0.8	35	5.302
	3	1.6	15	4.544
	4	3.2	15	9.088

5.1.III. الظروف التجريبية:

الهدف من هذا العمل هو دراسة خصائص الشرائح الرقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) بدلالة التراكيز المختلفة و عدد الطبقات ، تم اختيار شروط الترسيب على أساس الأعمال السابقة .

✓ طريقة الرش الانحلال الحراري:

- الضغط: 1bar.
- درجة حرارة الترسيب : $450^{\circ}C$.
- زمن الترسيب : 3min.
- المسافة بين المسند والصنبور: 30cm.
- معدل رش المحلول (1.5)ml/min) حيث يؤثر هذا الأخير في تجانس الطبقة.

✓ طريقة غطس الطلاء:

ضبط الجهاز UNiT DipCoating (NO :HO-TH-0₂) على:

- سرعة (الغطس+الخراج): $800\mu m/s$.
- مدة الغطس: 90s.
- درجة التجفيف: $300^{\circ}C$.
- مدة البقاء في الفرن: 10 min.

- المدة بين غطسة و غطسة: 5min .

6.1.III. ترسيب الشريحة :

بهدف دراسة الخواص البنيوية و البصرية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك يتم ترسيبه على ركائز زجاجية باستخدام طريقتين :

• ترسيب الطبقة الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري:

الرش بالانحلال الحراري هو طريقة ترسيب كيميائية انطلاقا من المرحلة السائلة (الرش). يعتمد مبدأها على تكوين قطرات دقيقة من محلول أيوني لنترات الزنك يحتوي على واحدة أو أكثر من العناصر القادرة على التفاعل لإعطاء المادة المطلوبة. يتم رش هذه القطرات بفضل تدفق الغاز، على الركيزة التي يتم تسخينها الى درجة حرارة 450 C^0 ، حيث تتحلل في وجود الأوكسجين لتشكيل طبقة أكسيد الزنك على السطح.

• ترسيب الطبقة الرقيقة بتقنية غطس الطلاء:

بعد انتهاء مدة 24 ساعة التي يتم فيها تجانس المحلول و التأكد من عدم وجود رواسب او عوالق فيه تبدأ عملية الترسيب عبر عدة خطوات هي:

✓ تثبيت الركيزة الزجاجية على جهاز الغطس.

✓ تشغيل الجهاز (HO-TH-02 :No) .unit.model. DipCoating الموضح في الشكل (III.2)، مع ضبط الشروط التجريبية عليه و عدد الغطسات في كل عينة.

✓ ترك الجهاز يعمل آليا مع مراقبة كل من المحلول و الركيزة اثناء الغطس في حالة وجود شوائب او غبار.

✓ وضع الركيزة الزجاجية فوق لوح التسخين 300 C^0 لمدة 10 دقائق ليحدث التبخر و التجفيف الطبقة الرقيقة.

تعاد نفس الخطوات لكل عينة حسب عدد الطبقات للحصول على طبقات رقيقة مثبتة على ركائز زجاجية.

• بعد الانتهاء من عملية الترسيب توضع العينات في فرن المعالجة الحرارية لمدة 90 دقيقة في درجة

حرارة 500 C^0 ليتم تشكل الطور البلوري ثم تبرد في الهواء.

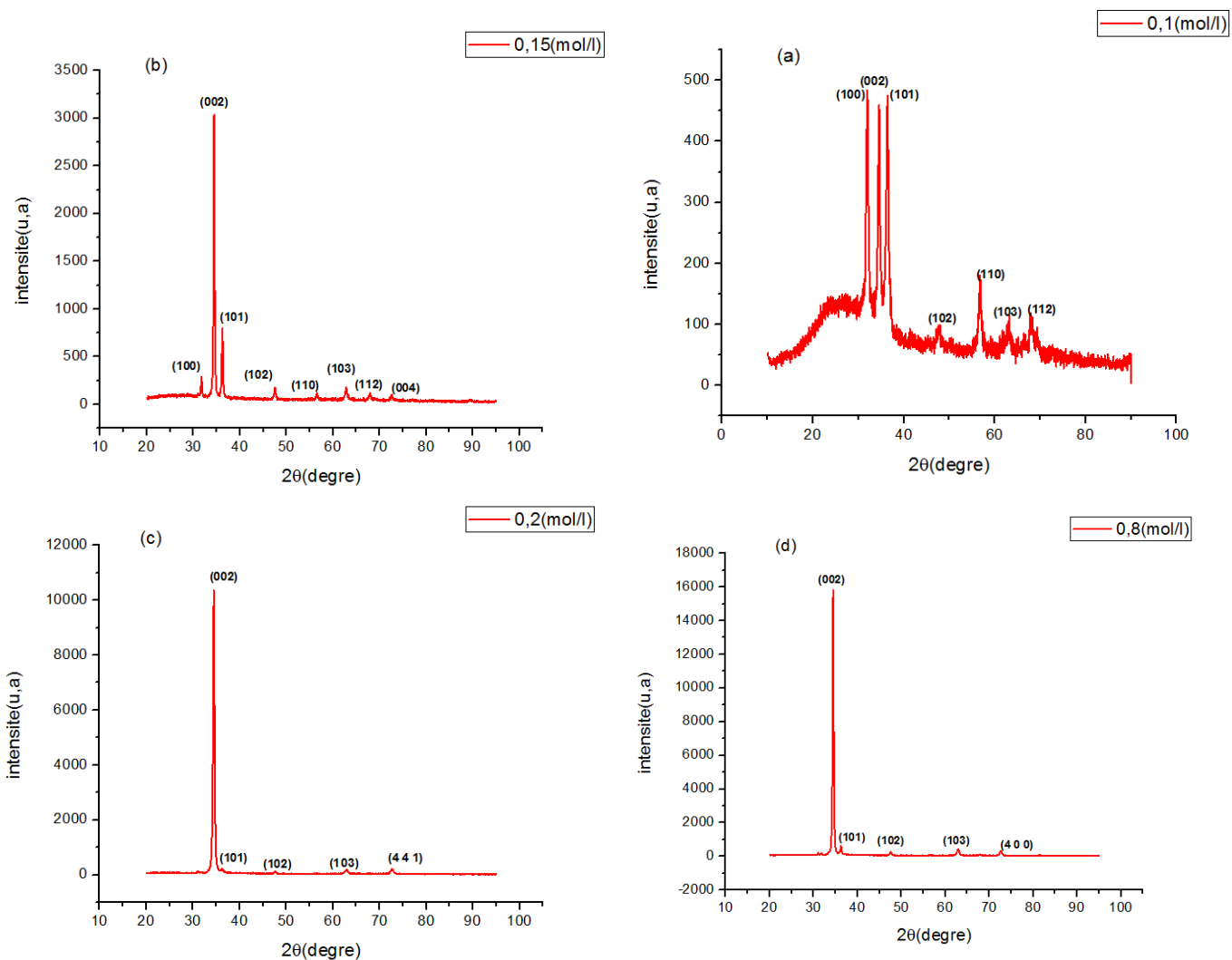
III.2. الدراسة التحليلية :

III.1.2. الخصائص البنيوية :

لدراسة الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة استعملنا جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) من نوع Panalytical X'pert pro، الأشعة X المستخدمة في هذا الجهاز تم توليدها انطلاقاً من مصدر الإشعاع $CuK\alpha$ ذات طول موجي $A^0(\lambda=1.5406)$ ولدراسة تأثير تغير التركيز و عدد الطبقات على الخصائص البنيوية قمنا بتحضير عدة عينات بطريقتين غطس الطلاء و الرش بالانحلال الحراري .

III.1.1.2. حيود الأشعة السينية :

اظهرت نتائج قياسات حيود الأشعة السينية (DRX) لغشاء أكسيد الزنك (ZnO) بتراكيز مختلفة $mol/l(0.8-0.2-0.1-0.15)$ لتجربة الرش بالانحلال الحراري المحضرة بدرجة حرارة $(450C^\circ)$ و الموضحة في الشكل (III.6) ان الغشاء ينمو في اتجاه بلوري واحد الذي يتوافق مع اتجاه الهيكل السداسي (Hexagonal Wurtzite) ويتطابق مع نتائج الدراسات [1-2].



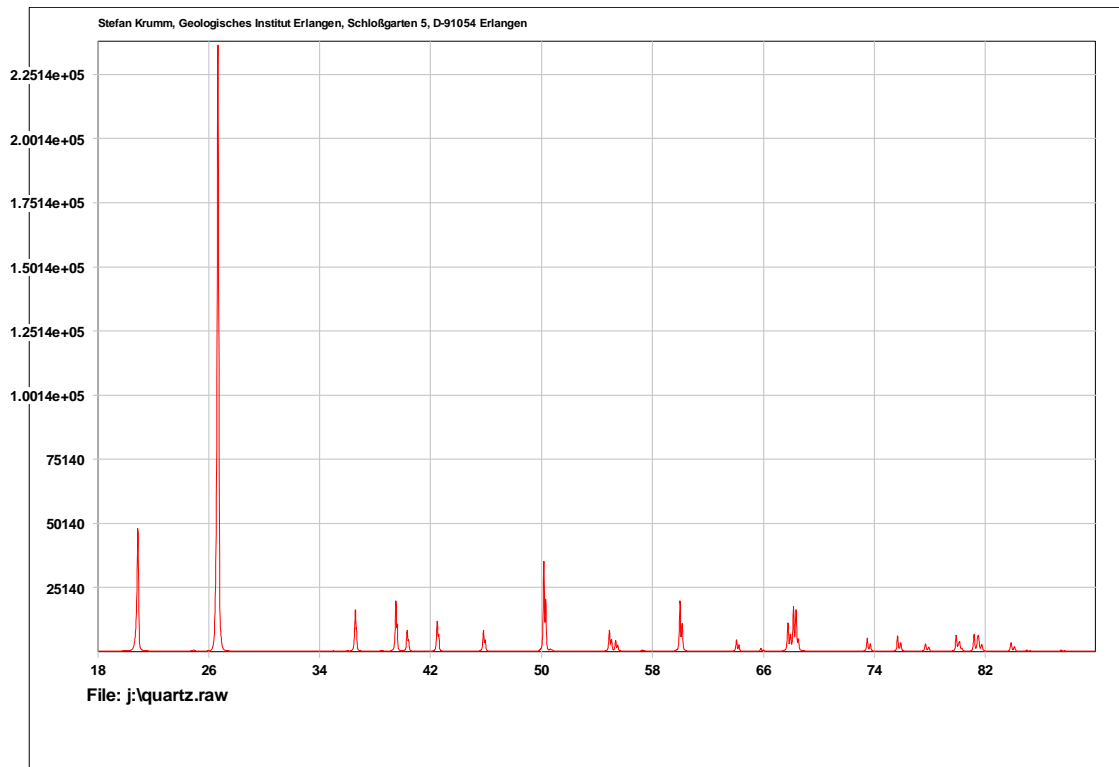
الشكل (5.III): مخطط الانعراج لغشاء أكسيد الزنك (ZnO).

إذ بين مخطط الأشعة السينية (DRX) لأغشية (ZnO) ظهور عدة أهداب (Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بان تتداخل تداخلا بناء عند توفر شرط براغ . اذ نلاحظ ظهور عدة مستويات و إن الاتجاه المفضل للنمو هو (002) و هذا يتفق مع ملف . ASTM

مخطط الانعراج لمسحوق الكوارتز:

قمنا باستعمال مخطط الانعراج للكوارتز من جهاز انعراج الاشعة السينية التي قمنا بتمرير العينة عنه و لقد اخترنا الكوارتز كمخطط مرجعي الممثل في الشكل (6.III).

نتائج التحليل مخطط الكوارتز مدونة في الجدول.



الشكل (6.III): مخطط الانعراج لمسحوق لكوارتز .

الجدول(2.III):خصائص مختلف الاهداب لمخطط الانعراج للكوارتز.

h	k	l	$2\theta_{g} Bragg$	$2w_g$	β_g	Φ_g
1	0	0	20.843	0.051	0.069	0.739
1	0	1	26.631	0.055	0.066	0.833
1	1	0	36.529	0.050	0.059	0.847
1	1	1	40.276	0.059	0.070	0.843
2	0	0	42.440	0.065	0.077	0.844
1	1	2	50.126	0.070	0.085	0.823
0	0	3	54.854	0.071	0.083	0.855
2	1	1	59.947	0.072	0.088	0.818
1	1	3	64.019	0.080	0.096	0.833
2	0	3	68.133	0.079	0.095	0.831
1	0	4	73.461	0.089	0.012	0.795
2	1	3	79.884	0.097	0.119	0.815
3	1	0	81.471	0.121	0.141	0.858
3	1	1	83.803	0.123	0.149	0.825
3	1	2	90.793	0.131	0.160	0.819
1	0	5	94.633	0.121	0.146	0.829

2.1.2.III. تحديد البنية البلورية:

لتحديد البنية البلورية نستخدم برنامج Digvol وهو عبارة عن برنامج يحتاج الى ملف in الذي نقوم بإدخال جميع زوايا الانعراج. بعد تشغيل البرنامج نتحصل على ملف out الذي يحتوي على المعلومات التالية :

ثوابت الخلية:

$$a = 3.23 \text{ \AA}$$

$$b = a$$

$$c = 20.86 \text{ \AA}$$

النظام البلوري:

سداسي (Hexagonal)

الجدول (3.III): ثوابت الخلية المتحصل عليها ببرنامج Digvol

2θ	(hkl)	D_{obs}	D_{cal}	$D_{obs} - D_{cal}$	$2\theta_{cal}$
34.453	(002)	7.15543	7.15517	0.00026	12.360
36.305	(101)	4.45804	4.45714	0.00090	19.904
47.536	(102)	2.56022	2.56013	0.00009	35.021
62.921	(103)	2.48873	2.49059	-0.00186	36.032

M(N) و F(N) تمثل مدى دقة القياس المعرفة بمعاملات الصحة وهي اساسية لاختيار الحل الاقرب للحقيقة.

$$M(N) = 53$$

$$F(N) = 12$$

3.1.2.III. المسافة بين المستويات البلورية و الثوابت الشبكية :

قمنا بحساب المسافة d_{hkl} التي تفصل بين المستويات البلورية من علاقة براغ (1.II) و الثوابت الشبكية a و c من خلال العلاقتين (3.II) و (4.II) على التوالي ، و النتائج موضحة في الجدول (4.III).

الجدول (4.III): قيم المسافة بين المستويات البلورية و الثوابت الشبكية لأكسيد الزنك .

$c(\text{A}^0)$	$a(\text{A}^0)$	d_{hkl}	(hkl)	$2\theta(\text{deg})$
5.20208	3.00342	2.60104	002	34.453
4.94499	2.85499	2.47249	101	36.305
5.20208	3.82250	1.91125	102	47.536
5.19500	3.24463	1.47659	103	62.921

من خلال قيم الجدول نلاحظ اختلاف طفيف في قيمة الثابتين c و a مع القيم النظرية ($a=2.49A^0$) و ($c=5.206A^0$) الموجودة في البطاقة (JCPDS No.36-1451)، كما تتفق أيضا هذه النتائج مع دراسات العلمية [3-4].

نستنتج من هذا الاختلاف أن الشرائح تخضع للنشوه الناتج من مكون حراري يتعلق بالاختلافات بين معاملات التمدد الحراري، و مكون جوهري يعتمد على متغيرات مختلفة (المادة التي تنمو عليها الطبقة و متغيرات الترسيب).

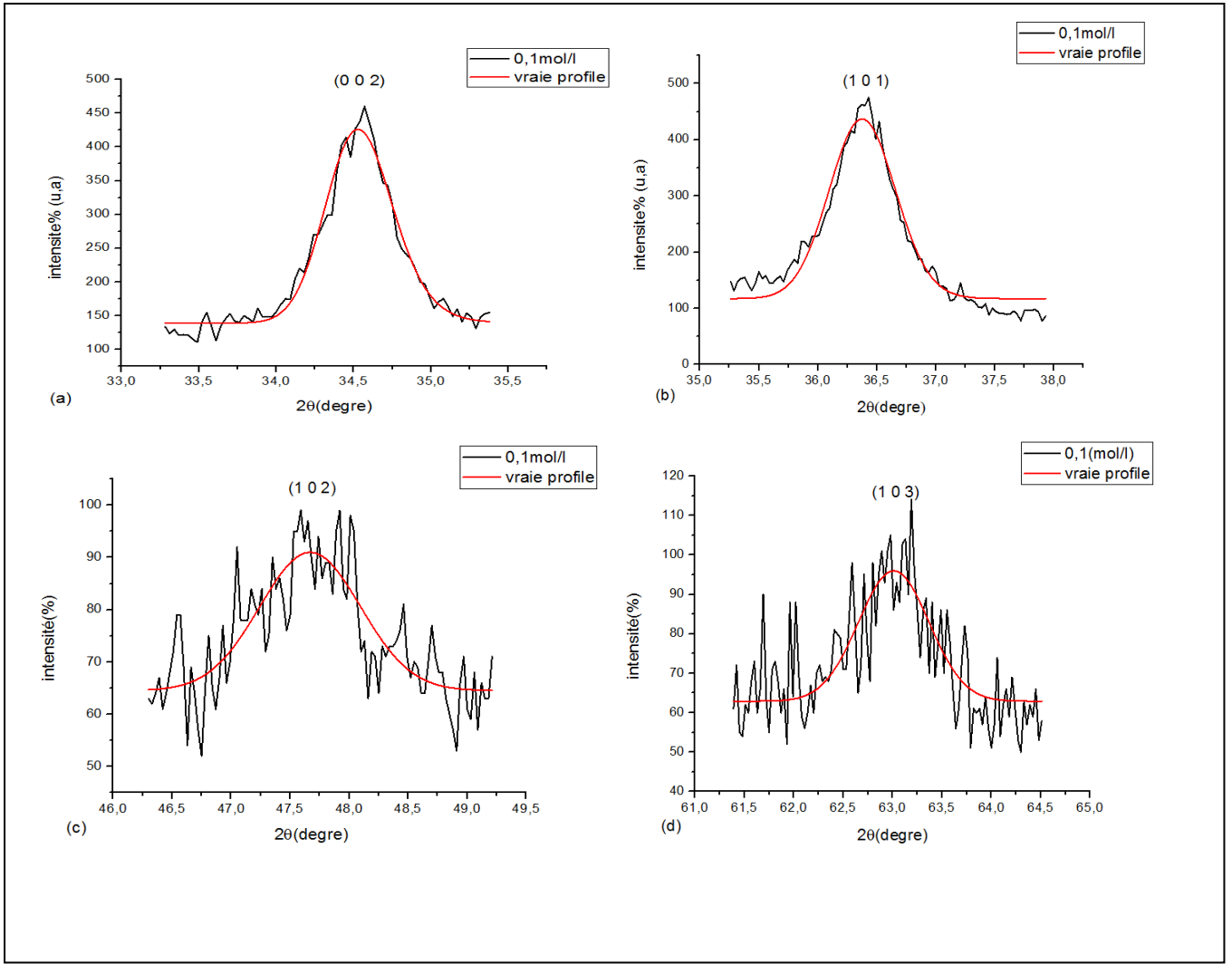
III.4.1.2 حساب الدالة الحقيقية *profil vrai* لأهداب مخطط الانعراج:

الشدة الأعظمية والعرض التكاملية للعينة تم الحصول عليها انطلاقا من برنامج *WinFit*، *WinPlotr*. نتائج الحساب مدونة في الجدول التالي:

الجدول (III.5): متغيرات الدالة الحقيقية لغشاء أكسيد الزنك (ZnO).

$2\theta_M$	34.453	36.305	47.536	62.921
I_{max}	480.97	435.16	456.64	175.22
FWHM (2ω)	0.346	0.326	0.398	0.384
Largeur intégrale β	0.475	0.437	0.567	0.590
FWHM - gauche	0.206	0.211	0.203	0.092
FWHM- droite	0.217	0.184	0.289	0.360
β - gauche	0.220	0.225	0.217	0.098
β -droite	0.342	0.289	0.454	0.566

استعمال طريقة *LWL* تسمح لنا بالحصول على الهدب الحقيقي. الشكل (III.7) يمثل على الترتيب الهدب الحقيقي للقمم (002)، (101)، (102)، (103) الموافق للزوايا على الترتيب: ($2\theta=34.453\text{deg}$)، ($2\theta=36.305\text{ deg}$)، ($2\theta=47.536\text{ deg}$)، ($2\theta=62.921\text{ deg}$).



الشكل (7.III): يمثل الهدب الحقيقي للقمم $a : (0 0 2)$ ، $b : (1 0 1)$ ، $c : (1 0 2)$ ، $d : (1 0 3)$

ويعود سبب استخدام القمم المصححة لأخذ قيم β وعدم استخدام النتائج المتحصل عليها مباشرة من انعراج الاشعة السينية الى عدة اسباب نذكر بعضها :

- مسار الاشعة السينية : يجب ان يكون مسار الاشعة السينية واضح ، انطلاقا من انبوب توليدها وصولا الى الكاشف .
- حجم الاشعة السينية : يجب ان تكون حزمة الاشعة السينية ضيقة بالنسبة لإنحاء العينة ، أي ان الشعاع يرى منطقة السطح .
- حركة الزوايا : يجب وضع سطح العينة المراد قياسها في الاتجاه الصحيح مع محور دائرة براغ ، حيث ان أي امالة للاتجاه ستحدث تحولا في مواقع الذروة .

III.1.2.5. حساب حجم الحبوب و الاجهاد بطريقة وليام صون هول و شيرر:

III.1.2.5.1. طريقة وليام صون – هول Williamson-Hall:

يمكننا كذلك حساب البعد الحبيبي باستعمال معادلة وليام صون – هول (Williamson-Hall) التي تأخذ بالحسبان الانفعال المجهرى (Micro strain) للشبكة البلورية:

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = 1/L_{W-H} + [D_F \frac{\sin\theta}{\lambda}] \quad (2.III)$$

إذ أن D_F : الانفعال المجهرى (microstrain) للحبيبات.

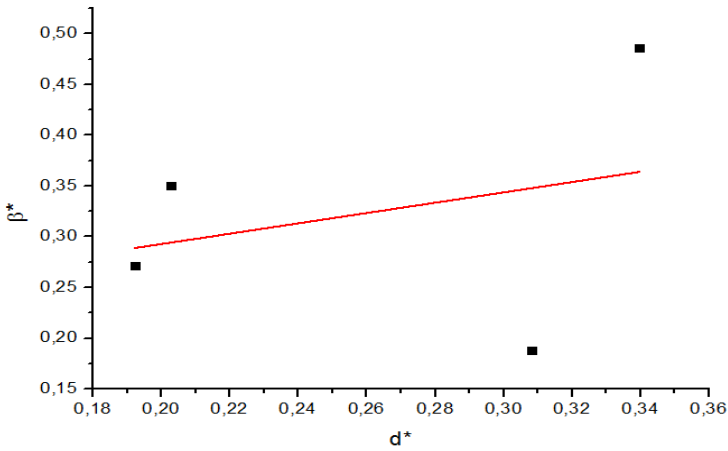
L_{W-H} : البعد الحبيبي (nm).

β : أقصى عرض عند منتصف القمة (rad).

θ : زاوية سقوط الأشعة السينية (deg).

C : هو ثابت شيرر يتعلق بالشكل الحبيبي وهو محصور بين 0.89 و 1.39، أما في الحالة التي تكون فيها شكل حبيبات كروي $C=1$.

وقد يتم إيجاد معدل بعد الحبيبات بالرسم البياني ($\frac{\sin\theta}{\lambda}$) على محور الفواصل (X) و ($\frac{\beta \cos\theta}{\lambda}$) على محور الترتيب (Y) بحيث يمكن استخراج قيمة L بعد الحبيبات من خلال التقاطع مع محور الفواصل.



الشكل (III. 8): مخطط وليامصون هول.

III.1.2.5.2. طريقة شيرر Scherrer:

علاقة شيرر صالحة فقط في الحالة التي تكون فيها العينة متأثرة بالبعد الحبيبي (غياب الإجهاد) .

علاقة شيرر تكتب على الشكل :

$$L_{SH} = \frac{C\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.III)$$

C : هو ثابت شيرر يتعلق بالشكل الحبيبي وهو محصور بين 0.89 و 1.39 في الحالة التي تكون فيها شكل حبيبات كروي $C=1$ وشكل البلور. قيم البعد البلوري للمادة المدروسة مدونة في الجدول التالي :

الجدول (6.III): البعد البلوري لمختلف اهداب أكسيد الزنك

(h k l)	$L_{SH} (\text{Å})$
(1 0 0)	3.3674
(0 0 2)	3.5222
(1 0 1)	2.8564
(1 0 2)	5.1198
(1 0 3)	2.0586
البعد المتوسط « L_{SH} »: 3.3848Å	

3.5.1.2.III. المقارنة بين النتائج المتحصل عليها :

$$L_{SH}=0.3384\text{nm.}$$

$$L_{W-H}=16.66\text{nm.}$$

نلاحظ أن معدل بعد الحبيبات باستخدام معادلة W-H هو اكبر من معدل بعد الحبيبات باستخدام معادلة ديبيي شيرر، حيث أخذت معادلة W-H بعين الاعتبار تأثير الانفعال المجهرى للحبيبات، حيث يعزى السبب في عرض القمم إلى بعد الحبيبات والانفعال الداخلي في آن واحد.

2.2.III. الخصائص الضوئية:

تضمنت هذه الدراسة تأثير تغير التركيز و عدد الطبقات على الخصائص الضوئية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقتين من خلال :

✓ دراسة طيفي النفاذية و الامتصاصية المسجلين للعينات ضمن مدى الاطوال الموجية (200nm-1200)، تم من خلالها حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة و طاقة اورياخ .

✓ دراسة طيف الامتصاص لحزمة (FTIR) و تحديد البنى التركيبية لكل نمط اهتزاز .

III.1.2.2. دراسة تحليلية لطيف الاشعة المرئية و الفوق البنفسجية :

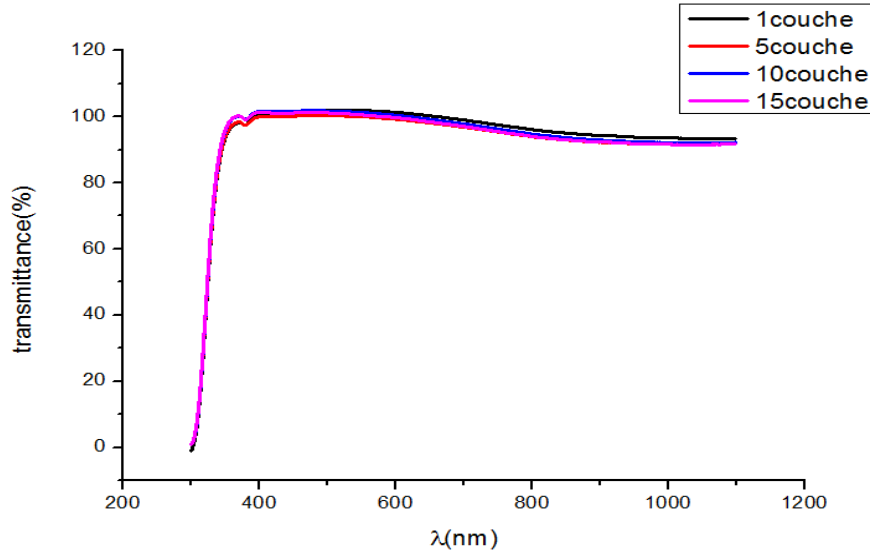
III.1.1.2.2. النفاذية:

يوضح الشكلين (9.III) و (10.III) قياس النفاذية لطبقات اكسيد الزنك الرقيقة المحضرة بدلالة الطول الموجي (200-1200) nm، حيث ندون عدة نقاط مشتركة من اطياف النفاذية رغم اختلاف العوامل المؤثرة (عدد الطبقات و التغير في التركيز) :

- تكون النفاذية قليلة ثم تزداد بشكل حاد في منطقة حافة الامتصاص الاساسية عند $\lambda=380\text{nm}$ و $E_g=3.28\text{eV}$ ، و هذا يدل على ان المادة نصف ناقل ذو فاصل طاقي واسع [5].
- عند الاطوال الموجية القصيرة يعود النقصان في النفاذية الى ان الامتصاص يكون عالي في هذا المجال ، ذلك لان طاقة الفوتونات المنبعثة تكون مقاربة لحافة الامتصاص (قيمة فجوة الطاقة الممنوعة) لهذه الاغشية .
- عند الاطوال الموجية الطويلة تكون هذه الاخيرة شفافة أي نقصان في عدد الانتقالات الالكترونية بين عصابة النقل و عصابة التكافؤ. اذ ان الطاقة الضوئية اقل من حافة الامتصاص و هذا ما يؤدي الى زيادة النفاذية [6].
- وندون في الاخير ان طيف النفاذية للعينات المدروسة يتراوح بين 89% و 95% يظهر سلوكا بصريا متشابها كما هو في مجموعة الاكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) مما يدل على ان الاغشية تصلح للتطبيقات الخلايا الشمسية لان المنطقة الطيفية الفعالة في الخلايا الشمسية تقع في المنطقة المرئية [7- 8].

❖ تغير النفاذية بدلالة عدد الطبقات:

يوضح الشكل (9.III) قياس النفاذية للعينات أكسيد الزنك الرقيقة متعددة الطبقات (1-5-10-15) بالتركيز 0.1mol/l المحضرة بدلالة الطول الموجي (200-1200) nm.



الشكل (9.III): طيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك مع عدد مختلف من الطبقات.

من خلال المنحنيات نلاحظ انه كلما زادت عدد الطبقات تتأخر حافة الامتصاص كما لاحظنا تداخل الاطراف للطبقات الكبيرة (10-15) و هذا ناتج عن انعكاسات متعددة للضوء بين السطح السفلي الملامس للركيزة و السطح الحر للطبقة مما يشير الى ان الطبقات المحضرة ناعمة و موحدة [9].

يمكن تلخيص المنحنيات السابقة في الجدول (7.III).

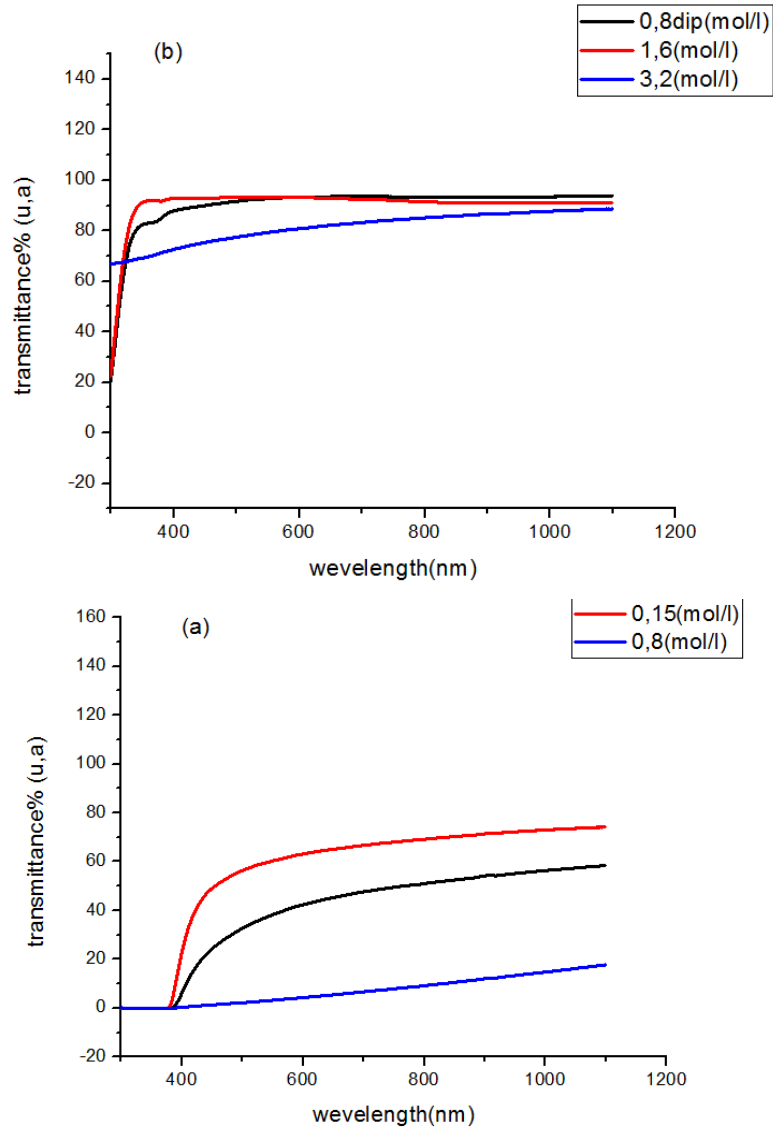
الجدول (7.III): القيمة العظمى للنفاذية لأغشية اكسيد الزنك متعددة الطبقات .

القيمة العظمى للنفاذية T%			
1 طبقة	5 طبقات	10 طبقات	15 طبقة
93.26	92.18	91.78	91.69

من خلال قيم الجدول نجد ان الخصائص الضوئية حساسة لتغير عدد الطبقات حيث نلاحظ انه بزيادة عدد الطبقات تتناقص قيمة النفاذية و هذا راجع الى زيادة سمك الطبقات مما يؤدي الى زيادة الامتصاص و هذا يتناسب مع قانون بيير لامبيرت (Bouguer-Lambert) الذي يعبر عنه بالعلاقة (10.I) [10].

❖ تغير النفاذية بدلالة المولارية :

يوضح الشكل (10.III) قياس النفاذية للعينات اكسيد الزنك الرقيقة المحضرة بالتراكيز (0.8-1.6)mol/l (3.2) لتجربة غطس الطلاء. و التراكيز (0.15-0.2-0.8)mol/l لتجربة الرش الانحلال الحراري.



الشكل (10.III): طيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك مع تغيير المولارية لطريقة الرش بالانحلال

الحراري (a) و غطس الطلاء (b).

من خلال المنحنيات نلاحظ انه بزيادة المولارية تتناقص النفاذية حيث العينات التي تم الحصول عليها في تراكيز مرتفعة تصل نفاذيتها الى (80%) اما العينات ذات التراكيز المنخفضة تصل الى (17%).

و تفسر هذه الخسارة في النفاذية بزيادة سماكة الاغشية مما ينتج عنه تشتت الضوء في الطبقة نتيجة زيادة عدد الجزيئات [11].

يمكن تلخيص المنحنيات السابقة في جدول(8.III) .

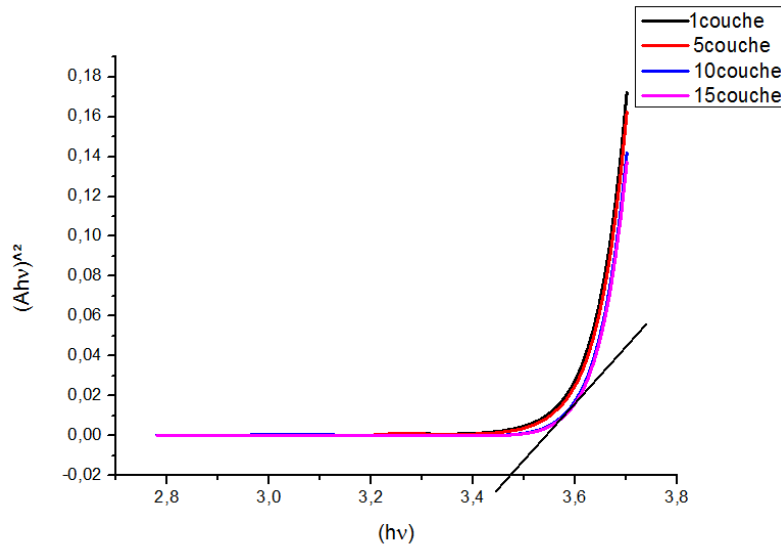
الجدول (8.III):القيمة العظمى للنفاذية لأغشية اكسيدالزنك مع مولارية مختلفة من المحلول.

القيمة العظمى للنفاذية T%					
تجربة الغطس بالطلاء			تجربة الرش بالانحلال الحراري		
(mol/l)3.2	(mol/l)1.6	(mol/l)0.8	(mol/l)0.8	(mol/l)0.2	(mol/l)0.15
103.21	103.28	105.8	74.26	58.46	17.18

III.2.1.2.2. الفاصل الطاقي :

الفاصل الطاقي يعرف أنه الطاقة اللازمة لانتقال الالكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل ، و يمكن تحديد هذه الطاقة للانتقالات المسموحة للأغشية من خلال علاقة (Tauc) ، حيث نقوم برسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) ، حيث α هي معامل الامتصاص يحسب من منحنى النفاذية ، نقوم برسم مماس للجزء المستقيم للمنحنى التغيرات حتى يقطع محور طاقة الفوتون أي $(\alpha h\nu)^2=0$ ، و تكون قيمة الفاصل الطاقي هي نقطة التقاطع [12]، كما موضح في الشكل (11.III).

❖ تغير الفاصل الطاقي بدلالة عدد الطبقات :



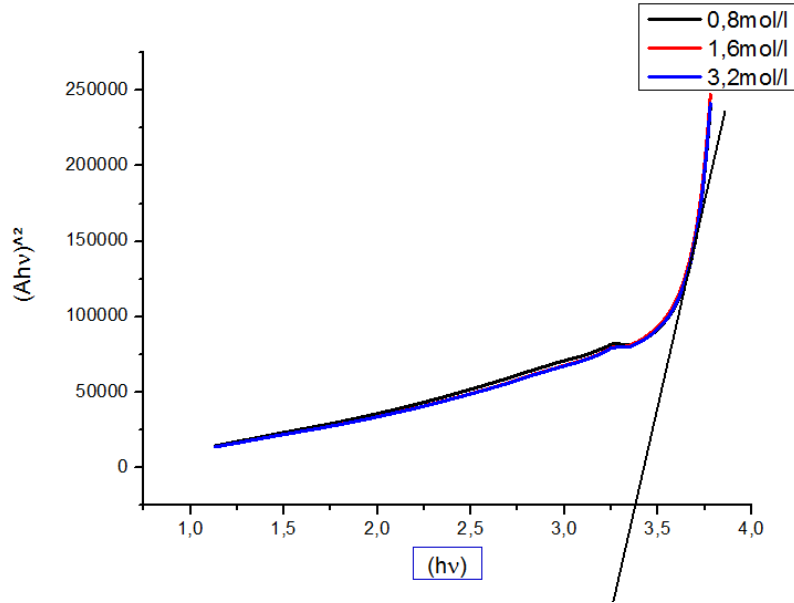
الشكل(11.III):تغير قيم الفاصل الطاقي بتغير عدد الطبقات.

الجدول(9.III): يوضح الجدول قيم الفاصل الطاقي لعدد مختلف من طبقات ZnO المحضرة .

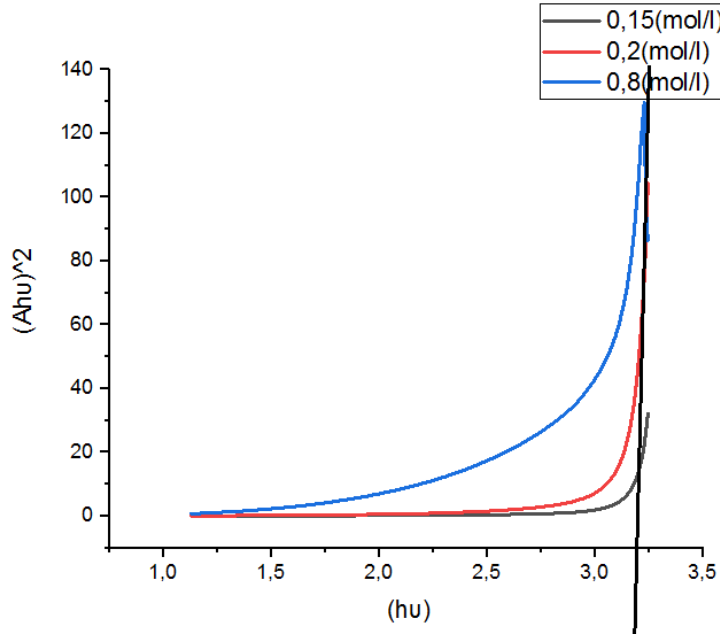
عدد الطبقات	1 طبقة	5 طبقات	10 طبقات	15 طبقة
قيمة الفاصل الطاقي (eV)	3.43	3.43	3.41	3.35

من خلال الجدول (9.III) نلاحظ أن قيم الفاصل الطاقي جد حساس لتغير عدد طبقات ZnO (1-5-10-15)، قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة لـ ZnO تتوافق تماما مع القيم التي تم التحصل عليها في البحوث المنجزة حيث تتراوح بين (3.2-3.3) eV [13]، حيث يفسر انخفاض النطاق الممنوع مع زيادة عدد الطبقات بتكوين مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة بالقرب من حزمة التوصيل و بالتالي امتصاص الفوتونات ذات الطاقات القليلة [14] .

تغير الفاصل الطاقي بدلالة المولارية :



الشكل(12.III): قيم الفاصل الطاقي مع مولارية مختلفة من المحلول لطريقة غطس الطلاء.



الشكل (13.III): قيم الفاصل الطاقى مع مولارية مختلفة من المحلول لطريقة الرش بالانحلال الحراري.

الجدول (10.III): يوضح الجدول قيم طاقة أورباخ مع مولارية مختلفة من المحلول.

قيم الفاصل الطاقى (eV)					
تجربة الغطس بالطلاء			تجربة الرش بالانحلال الحراري		
(mol/l)3.2	(mol/l)1.6	(mol/l)0.8	(mol/l)0,8	(mol/l)0.2	(mol/l) 0.15
3.38	3.36	3.34	3.30	3.22	3.20

من قيم الجدول (10.III) نلاحظ أن النطاق الممنوع E_g يزداد مع الزيادة في التركيز ، و ذلك عائد الى الزيادة في الحاملات الحرة ، أي المزيد من ذرات الزنك في الموضع الانحلالي، حيث ناقلات الشحنة تملأ نطاقات الطاقة الموجودة فوق نطاق التوصيل ، مما يتسبب في اتساع الفجوة الضوئية التي توصف بفرق الطاقة بين نطاق التوصيل و نطاق التكافؤ، هذا هو تأثير (Bureistein-Moss) [15].

3.1.2.2.III. طاقة أورباخ:

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، و تتعلق بطيف الامتصاص وفق العلاقة (4.III) [16].

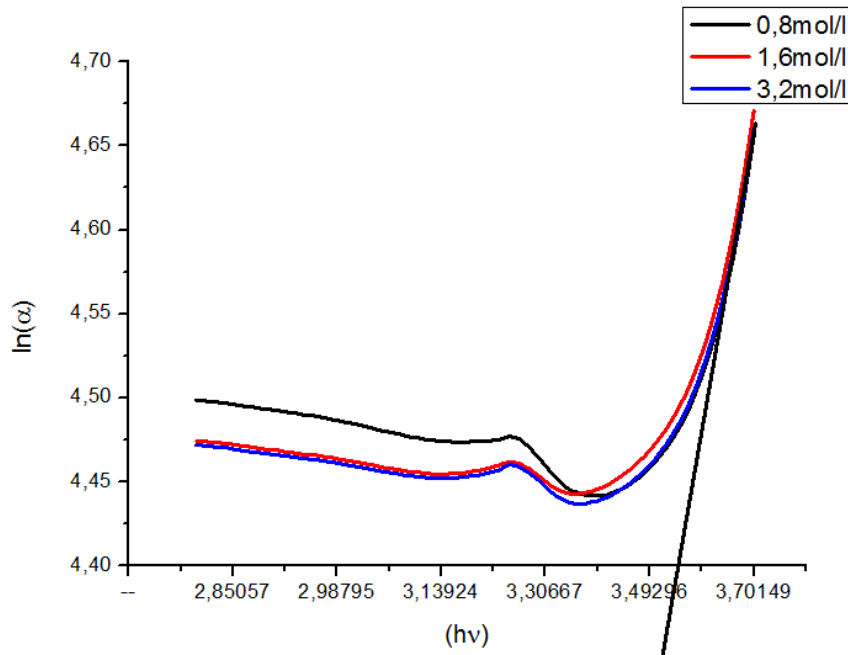
$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (4.III)$$

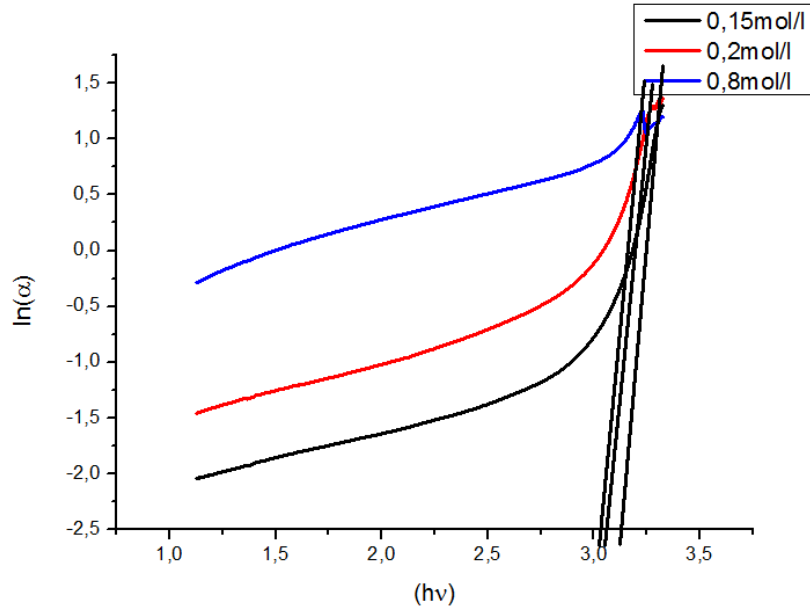
برسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$)، الموضحة في الشكلين (14.III) و (15.III)، حيث مقلوب الميل يمثل طاقة اورباخ (E_u).

❖ تغير طاقة اورباخ بدلالة عدد الطبقات :

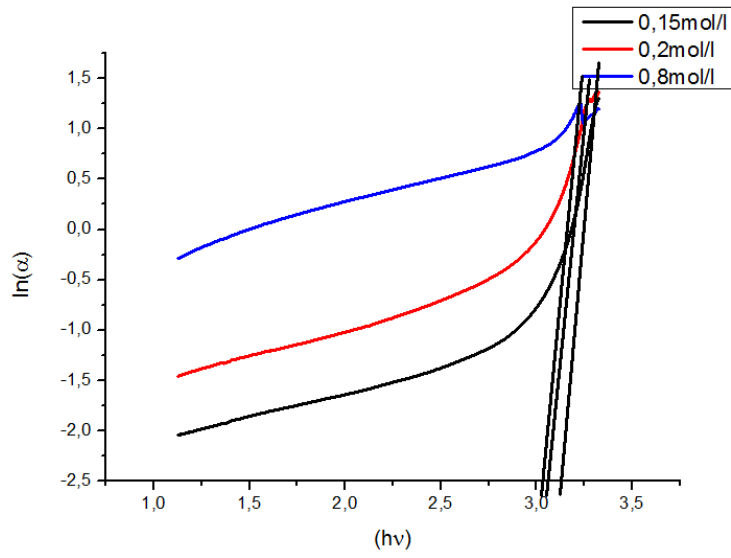
لم نتحصل على منحنى $\ln(\alpha)$ بدلالة ($h\nu$) أي أن قيمة طاقة اورباخ ضعيفة أي أن البنية أقل عيوب بلورية. لان الزيادة في السمك تعطي للبلورة تنظيم للشبكة بشكل افضل ومنه تقل العيوب (الذيول) حيث E_u تتميز بعرض ذيل التكافؤ والتوصيل [17].

تغير طاقة اورباخ بدلالة المولارية :





الشكل (14.III): قيم طاقة اورياخ لطريقة غطس الطلاء.



الشكل (15.III): قيم طاقة اورياخ لطريقة الرش بالانحلال الحراري.

الجدول(11.III): يوضح الجدول قيم طاقة اورباخ مع مولارية مختلفة من المحلول.

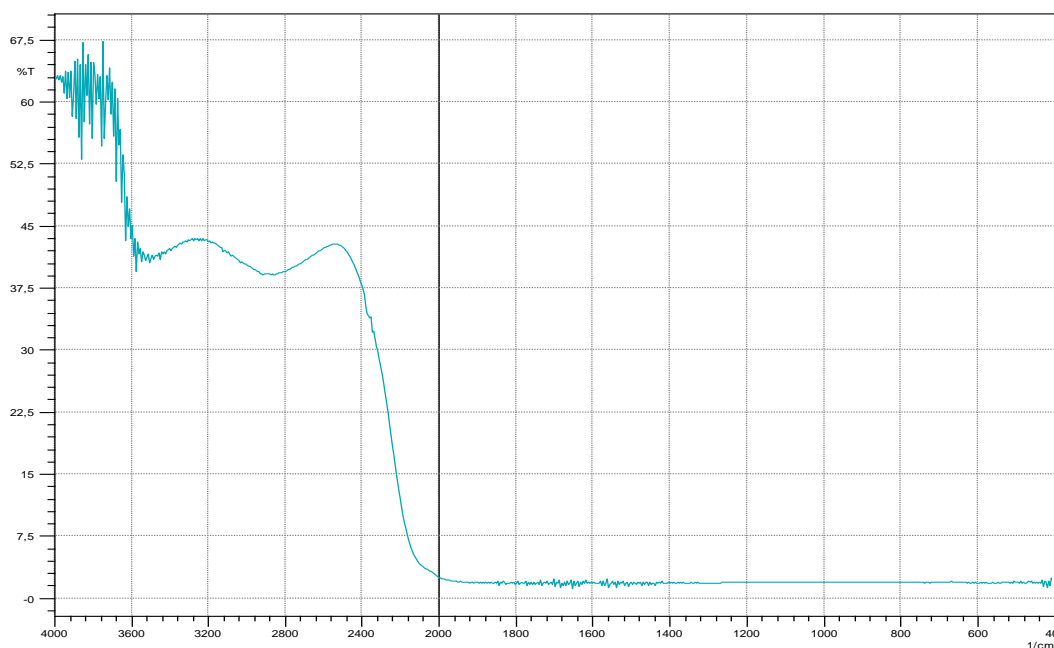
قيم طاقة اورباخ (eV)					
تجربة الغطس بالطلاء			تجربة الرش بالانحلال الحراري		
(mol/l)3.2	(mol/l)1.6	(mol/l)0.8	(mol/l)0,8	(mol/l)0.2	(mol/l) 0.15
0.26	0.27	0.28	0.34	0.35	3.36

تبين من خلال النتائج المتحصل عليها والموضحة في الجدول (11.III) أن قيم طاقة اورباخ تتناقص مع زيادة تركيز المحلول، حيث نلاحظ تباين عكسي بين الفاصل الطاقوي و طاقة اورباخ، لان E_u تتميز بذيل عرض التكافؤ و نطاق التوصيل اما E_g فهي فرق الطاقة بين ذبول العصابات [17].

2.2.2.III. مطياف الاشعة تحت الحمراء المزودة بتحويلات فورييه (FT-IR):

تم مسح الترددات $(4000-400) \text{ cm}^{-1}$ بفضل جهاز (SHIMADZU Model IR Affinity 1) و هذا في مختبر البيداغوجي للفيزياء بجامعة محمد خيضر بسكرة ، بحيث اي تردد ممتص يميز نوع اهتزاز رابطة معينة و عليه سوف نستخدم هذه الخاصية للنتبع دراسات خصائص الروابط الكيميائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك محضرة بطريقة غطس الطلاء بالتركيز 0.1 mol/l لعدد طبقات (10-15) ، الترددات المنخفضة و الموجودة في المجال $(700-400) \text{ cm}^{-1}$ هو مجال تواجد روابط Zn-O ، بحيث تمت الدراسة باستعمال تقنية (FT-IR).

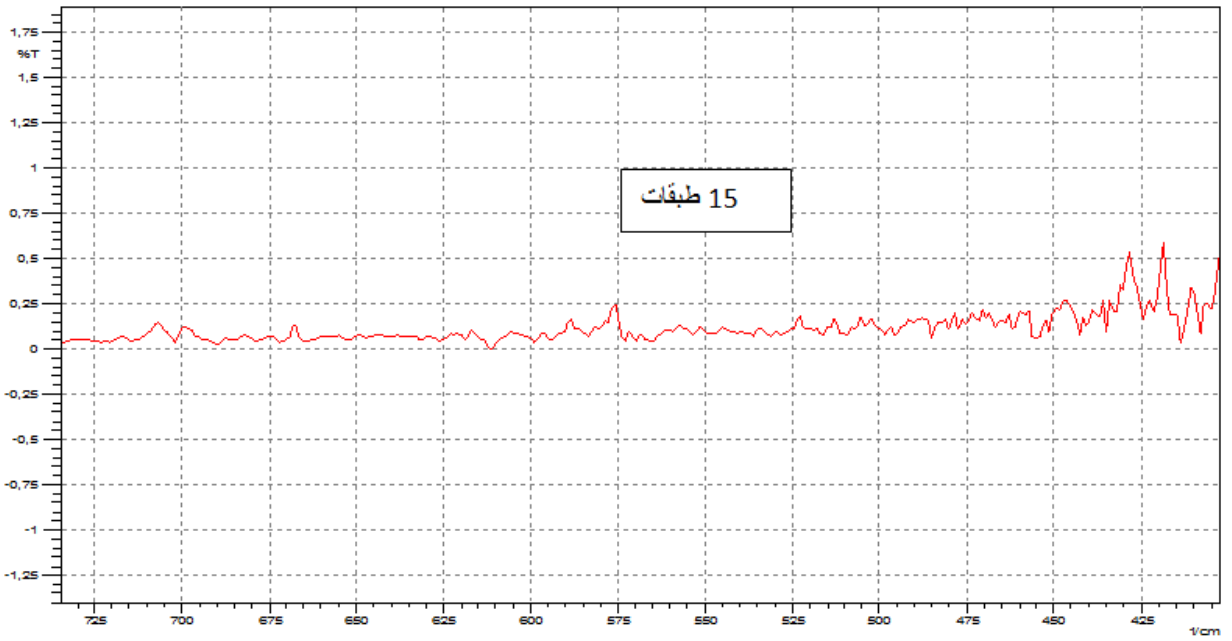
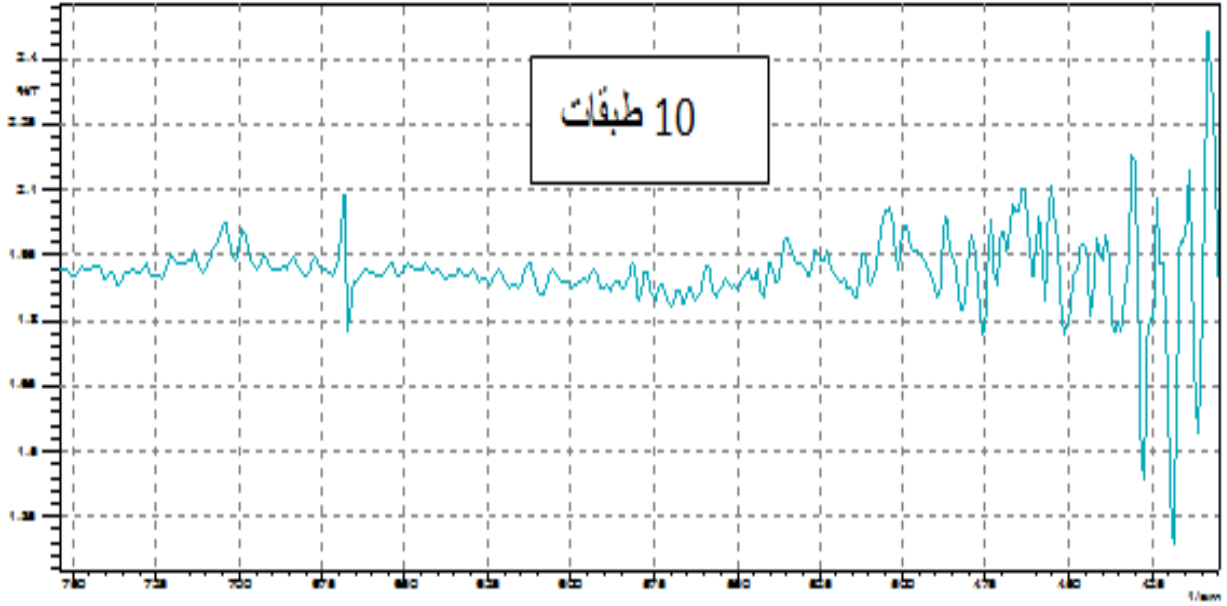
يتم تحديد الروابط الكيميائية (C-H),(O-H),(C-O), (H-Cl) , (Zn-O) , (O_2) انطلاقا من الشكل (16.III) ، وذلك من خلال مواقع اهتزازها في طيف الاشعة تحت الحمراء و بالتالي استنتاج الروابط الكيميائية و الجدول (12.III) يوضح نوع الرابطة و التردد الموافق لها .



الشكل (16.III): طيف FT-IR للاغشية الرقيقة لأكسيد الزنك 10 طبقات.

الجدول (12.III): الجدول يوضح نوع الرابطة و مجال الموافق لكل تردد.

FT-IR		
نوع الرابطة	مجال الاهتزاز (Cm^{-1})	التردد التجريبي (Cm^{-1})
Zn-O	700-400[18]	408.75
C-H	1842 1392[19] -	1338
C-O	1420-1560 [19]	1556
H-Cl	3100- 2600[19]	2886
O-H	40000-3500	3527.25



الشكل (17.III): طيف FT-IR لمجال اهتزاز Zn-O للطبقات 10 و 15 .

من المنحنيات الموضحة في الشكل (17.III) ، نلاحظ أنه بزيادة عدد الطبقات تنقص نفاذية الأشعة تحت الحمراء ($T_{15c}= 62.57\%$ ، $T_{10c}=68.78\%$) ، كما نسجل انزياح لهتزاز الروابط (Zn-O) في 15 طبقة مقارنة ب 10 طبقات في المجال $(700-400)cm^{-1}$ ، هذا راجع الى زيادة كتلة الذرة المرتبطة ومنه الاهتزاز يقل .

مراجع الفصل الثالث :

مراجع باللغة العربية :

[6] م. عيسى منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية الأغشية (Cu :ZnO) المحضرة بطريقة APCVD، المجلة الاردنية للفيزياء، المجلد. 2، العدد. 0، 0210، ص. 98-123.

[11] خ. مشري، مذكرة ماستر أكاديمي، "دراسة الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعمة باللانثانوم (La) والمرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.

[14] خ.ع.مشجل، ه.ن.عبد، الخصائص التركيبية والانتقالات الالكترونية للاغشية Cd :ZnO Journal of Couege of Educatjon N°5, 2015.

[17] م. خولة " دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم باللانثانوم (La) والمرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، شهادة ماستر، جامعة ورقلة، 2016.

مراجع باللغة الاجنبية :

[1] I. Altina, I.Polatb, E Bacaksızb, M Sokmena, Applied Surface Science 258(2012)4861– 4865.

[2] W. Daranfede, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, Thin Solid Films 518 (2009) 1082– 1084.

[3] D. Hu, Y. J. Liu, H. S. Li, X. Y. Cai , X. L. Yan And Y. D. Wang, " Effect Of Nickel Doping On Structural, Morphological And Optical Properties Of Sol– Gel Spin Coated Zno Films", Materials Technology , Vol 27 ,P 243 ,(2012) .

[4] S. Rajeh, A .Barhoumi, A .Mhamdi, G .Leroy, B .Duponchel, M .Amlouk And S. Guermazi, " Structural, Morphological, Optical And Opto-Thermal Properties Of NiDopedZno Thin Films Using Spray Pyrolysis Chemical Technique ", Indian Academy Of Sciences, Vol. 39 , Pp. 177–186 ,(2016) .

[5] S. Hariech , "Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De Suleure De Cadmium(Cds)Préparées Par Bain Chimique (Cbd)",Mémoire De Magister, Universite Constantine ,(2009).

- [7] H. L. Royg, "Atmospheric pressure chemical vapor deposition transparent conducting film of fluorine doped zinc oxide and their application to amorphous silicon solar cells" *J. Mater. Sci.*, 42, 6388-6399 (2007).
- [8] S. A. Hassan Abass "Van der Pauw Measurements Of The Hall Effect In Nanoparticulate Silicon Layers " Diploma at AIMS ,University of Cape Town ;South Africa,(2008).
- [9] Z. Issam, Mémoire de Mastere , "Elaboration et caractérisation de couche minces d 'oxyde de Zinc par la technique Sol-gel Spin coating", 2016.
- [10] F. Kermiche, "Elaboration De Couches Minces ZnO Par Ablation Laser Et Caractérisation Physique " , Thèse Doctorat En Sciences En Physique , Université Frères Mentouri Constantine , (2015) .
- [12] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol.*, 8-10 (1972) 569.
- [13] K. L. Menouer, "Etude Et Réalisation D'une Cellule Solaire Multicouches Du Type SiSiO₂-SnO₂-ZnO Par Apcvd", Thèse De Doctorat, Université Mouloud Mammeri De TiziOuzou,(2011).
- [15] S. Rahman, Thèse Doctorat En Sciences En Physique, "Elaboration et caractérisation de couche minces par Spray pyrolyse et Pulvérisation Magnétron ", 2008.
- [16] M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilican , " The Determination Of The Thickness And Optical Constants Of The ZnO Crystalline Thin Film By Using Envelope Method" , *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials*, Vol.8 , P 1410 – 1413 ,(2006) .
- [18] B.N. Dole a, V.D. Mote a, V.R. Huse a, Y. Purushotham b,* , M.K. Lande c, K.M. Jadhav a, S.S. Shah a, Structural studies of Mn doped ZnO nanoparticles journal homepage: www.elsevier.com/locate/cap.

[19] F.Zouchoune, Mémoire de master : "Spectroscopie Vibrationnelle ",
Université: L. B. M'hidioum el baouaghi, 2020.

الخاتمة العامة:

تناول هذا البحث تطوير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) ، على مساند زجاجية ، حيث درسنا تأثير تركيز المحلول (0.1-0.15-0.2-0.8) mol / l المحضر بتقنية الرش الانحلال الحراري ، و تقنية غطس الطلاء ل (0.8-1.6-3.2) mol / l ، و عدد الطبقات (1-5-10-15) للتركيز 0,1 mol / l ، على الخصائص البنيوية و الضوئية بغية معاينة الأغشية المرسبة ، و من أجل ذلك تم الاستعانة بأجهزة مختلفة و هي : جهاز انعراج الأشعة السينية ، جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية ، و مطيافية الأشعة تحت الحمراء .

أظهرت النتائج من خلال انعراج الأشعة السينية (DRX) أن هذه الأغشية المحضرة انطلاقاً من أكسيد الزنك لها بنية متعددة التبلور سداسية من نوع (Wurtzite) و بالاتجاه التفضيلي (2 0 0) للنمو البلوري كما اتضح أن الاختلاف الطفيف بين الثابتين a و c مع القيم النظرية ($a=3,249\text{Å}$ و $c=5,206\text{Å}$) راجع الى الاختلافات بين معاملات التمدد الحراري بين الطبقة و المسند و متغيرات الترسيب ، كما اظهرت أيضا أن معدل بعد الحبيبات باستخدام علاقة W-H أقل من معدل بعد الحبيبات باستخدام طريقة ديبيي شيرر .

سمحت الدراسة الضوئية بتسجيل طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (200-1200) nm ، بينت هذه النتائج أن أكسيد الزنك (ZnO) يملك نفاذية عالية تصل قيمتها في المجال المرئي الى 95% ، و نلاحظ انخفاضها مع زيادة عدد الطبقات و تركيز المحلول ، و هذا يعود الى الزيادة في سمك الطبقات و منه زيادة الامتصاص . كما مكنت من معرفة التغيرات التي عرفها الفاصل الطاقي (E_g) ، و تكون بالنقصان تبعاً لزيادة عدد الطبقات نتيجة تكوين مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة بالقرب من حزمة التوصيل أو بالزيادة لزيادة تركيز المحلول و هذا عائد الى الزيادة في الحاملات الحرة نتيجة زيادة عدد ذرات الزنك في الموضع الانحلالي مشكلة نطاقات فوق نطاق التوصيل ، أما طاقة اوريباخ تتناقص بزيادة الفاصل الطاقي لأن Eu تتميز بذيل عرض التكافؤ و نطاق التوصيل بالمقابل E_g فهي فرق الطاقة بين ذبول العصابات.

كذلك درسنا الروابط الكيميائية للعناصر المكونة للطبقات حيث بينت نتائج التحليل (FT-IR) أن (ZnO) يهتز في المجال cm^{-1} (400-700) ، كما سجلنا انزياح لهزاز الروابط (Zn-O) في 15 طبقة مقارنة ب 10 طبقات .

في نهاية هذا العمل يبقى الأمل قائماً في استمرار عملية البحث العلمي الفعال في ميدان الأغشية الرقيقة، و يمكن تقديم نتائج افضل و ذلك باستعمال تقنيات جديدة لتعرف على التأثير الذي يبديه زيادة تركيز المحلول و عدد الطبقات لأكسيد الزنك (ZnO) و احداث تغيرات مختلفة كالعمل على التغير في درجة الحرارة عند تراكيز و عدد طبقات أخرى ، قصد الحصول على أغشية رقيقة بموصفات جيدة

الملخص :

أكسيد الزنك (ZnO) هو شبه موصل من عائلة مواد الأكاسيد الشفافة الموصلة (TCO) من نوع n ذو خصائص فيزيائية هامة وهو ما يجعلها أكثر المواد استعمالاً في مختلف المجالات مثل : الالكترونيات الضوئية و الخلايا الكهروضوئيةالخ. في هذا العمل قمنا بسلسلتين من التجارب ، في الأولى قمنا بتحضير طبقات رقيقة (1-5-10-15) من أكسيد الزنك ZnO بنفس التركيز 0.1mol/l و تحضير عينات أخرى بتركيز مختلفة (0.8-1.6-3.2)mol/l لكن بنفس الطبقة على ركائز زجاجية وذلك بإذابة نيترات الزنك () في الايثانول عن طريق تقنية غطس الطلاء في مختبر البيداغوجي . اما في الثانية تعتبر كشاهدة فقد قمنا بتحضير اغشية رقيقة من اكسيد الزنك بتغيير في تركيز المحلول (0.15-0.2-0.8)mol/l على ركائز زجاجية مسخنة (450C⁰) وذلك بإذابة نيترات الزنك في الماء عن طريق تقنية الرش بالانحلال الحراري في مختبر الشرائح الرقيقة . والهدف من عملنا هو دراسة تأثير تركيز المحاليل الابتدائية و عدد الطبقات على مختلف الخصائص البنيوية و الضوئية .

اظهرت قياسات الاشعة السينية ان الاغشية المحضرة ذات تركيب سداسي متراس وباتجاه نمو تفضيلي (002) للعينات ، وكذلك تم حساب كل من الحجم الحبيبي 16.66 nm و التشوه % 50 بطريقة ويليامسون هول وبواسطة علاقة شرر وجدنا البعد الحبيبي 0.3384nm.

بينت قياسات الاشعة المرئية و الفوق بنفسجية من خلال تسجيل طيف النفاذية لمدى الاطوال الموجية nm (200-1100) ، ان النفاذية تتناقص بزيادة كل من التركيز و عدد الطبقات . في المقابل زيادة في فجوة الطاقة وقد وجد انها تتراوح في حدود eV (3.18-3.45)، اما طاقة اوريباخ فقد شهدت تناقصاً رتيباً .

اظهرت قياسات FTIR وجود حزم امتصاص طاقة عائدة الى روابط Zn-O عند المدى (400-700) cm⁻¹ وان زيادة في كل من التركيز و عدد الطبقات يزيد من حزم الامتصاص .

الكلمات المفتاحية : اكسيد الزنك ، تقنية الرش الكيميائي الحراري ، تقنية غطس الطلاء ، عدد الطبقات ، التركيز ، الاشعة السينية ، الاشعة البنفسجية ، الاشعة الحمراء .

Summary :

Zinc oxide (ZnO) is a semiconductor from the family of transparent conductive oxides (TCO) of the n-type with important physical properties, which makes it the most widely used material in various fields such as: photoelectrons, photoelectric cells ... etc. In this work we carried out two series of experiments. In the first one we prepared thin layers (1-5-10-15) of ZnO with the same concentration 0.1mol/l and other samples were prepared with different concentrations(0.8-1.6-3.2)mol/l, But in the same layer on glass substrates, by dissolving zinc nitrate $Zn(NO_3)_2$ in ethanol, by means of a paint immersion technique in the pedagogical laboratory. The second one is considered as a control, we prepared thin films of zinc oxide by changing the concentration of the solution (0.15-0.1-0.2-0.8) mol / l on heated glass substrates ($450C^0$) by dissolving zinc nitrate in water by means of a pyrolysis spray technique in Thin Slide Lab. Our work aims to study the effect of the concentration of elementary solutions and the number of layers on various structural and optical properties. The X-ray measurements showed that the prepared films had a compact hexagonal structure and a preferential growth direction (002) of the samples, Also, the grain size of 16.66 nm and the distortion 50% were calculated by the Williamson Hall method and by means of a spark relationship, we found the grain dimension of 0.3384nm.

Visible and ultraviolet measurements by recording the transmittance spectrum for the range of wavelengths (200-1100) nm, showed that transmittance decreases with increasing concentration and number of layers. In contrast, an increase in the energy gap was found to range in the range of (3.18-3.45) eV, while Auerbach's energy experienced a monotonic decrease.

The FTIR measurements showed the presence of energy absorption beams returning to the Zn-O bonds at the range (400- 700) cm^{-1} and that an increase in both the concentration and the number of layers increase the absorption beams.