جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة و الطبيعة والحياة
علوم المادة

# مذكرة ماستر

علوم المادة
فيزياء
المادة المكثفة

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

---

إعداد الطالب:
صفاء سارق
أسماء بوبقيرة

يوم: 26/06/2021

## تحضير و دراسة تأثير السترونتيوم (sr)على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)

---

**لجنة المناقشة:**

| | | | |
|---|---|---|---|
| بومعراف رامي | MCB | جامعة محمد خيضر بسكرة | رئيس |
| العاقل عبد الغاني | MCA | جامعة محمد خيضر بسكرة | مقرر |
| سليماني محمد | MAA | جامعة محمد خيضر بسكرة | مناقش |

السنة الجامعية : 2020-2021

## شكر وعرفان

**ومن حق النعمة الذكر، وأقل جزاء للمعروف الشكر... أما بعد**

**الحمد لله رب العالمين حمداً يليق بجلال وجهه وعظيم سلطانه، والصلاة والسلام على سيدنا محمد النبي الكريم وعلى آلة وصحبه الطاهرين.**

**نتقدم بجزيل الشكر والعرفان وعظيم التقدير للأستاذ المشرف "العاقل عبد الغاني " على تفضله بالإشراف على هذه المذكرة ولما لمسناه منه من رحابة صدر وتوجيه سديد ونصائح قيمة كان له بالغ الأثر في إنجاز هذا العمل جزاه الله كل خير.**

**كما نتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى الأساتذة الأفاضل أعضاء لجنة المناقشة كل باسمه على قبولهم مناقشة هذا العمل المتواضع وعملهم على تصويب أخطائه في سبيل إثرائه جزاكم الله خيرا وزادكم علما نافعا.**

**كما لا يفوتنا ان نتقدم بفائق الشكر لكافة الأساتذة الذين رافقونا طوال هذه السنوات وشاركنا نجاحنا وتعثراتنا المتكررة ونخصص بالذكر الاستاذ "بن رماش السعيد" الذي رافقنا في العمل المخبري ولم يبخل علينا بمعلوماته .**

**كما نتقدم بعميق الشكر والتقدير إلى كل من قدم لنا يد العون والمساعدة من قريب او بعيد في مشوار إعداد هذا العمل ونخصص بالذكر "سارة برتيمة وحورية بوبقيرة" .**

**إلى كل من أسقطه قلمي فغفلنا عنه ولم نذكره في هذا المقام لكم منا جميعا جزيل الشكر والعرفان.**

**وفي الاخير نتمنى ان يكون جهدنا منفعة لمن أراد أن ينتفع ويسقى من كؤوس العلم حتى الثمالة.**

**اهداء**

**نهدي عملنا المتواضع**

**الى من تعب لأرتاح وضحى بالغالي والنفيس لأتعلم، إلى حصن طاقتي واروع مثل لي، الى رمز الكفاح الذي لم يبخل عليا بأي جهد في سبيل تحقيق طموحي، إلى من أرى فيه كل يوم قلبا يكبر وحنانا يتدفق... ابي حفظه الله.**

**إلى تلك الدمعة الملائكية التي تنساب حبا وحنانا، إلى نبع الحنان والعطاء، إلى من كان دعاؤها مصباحا أنار لي دروب الحياة، ورضاها عني قوة زادتني عزيمة وإرادة، الى من جنتي تحت قدميها... امي اطال الله عمرها.**

**إلى النجوم الساطعة في حياتي قبلة سعادتي، الي سندي في هذه الحياة، الى من تقاسمت معهم الحياة وارى فيهم املي ومستقبلي... اخوتي رعاهم الله.**

**الي براعم عائلتي ...ابناء اخوتي ساعد .سيف .عماد .علي .هاجر. ايوب والمولود المنتظر حفظهم الله.**

**الى جوهرة حياتي وشمس ايامي، الى حفيد العائلة... ابن اختي الغالي محمد اياد وجعلك الله من حفظت القران.**

**الى زهرات حياتي النظرة التي يمدني أريجيا بخيوط التفاؤل المشرقة، الى اخواتي التي لم تنجبهم امي، الى رفيقات الدرب... صديقاتي وفقكم الله، واخص بالذكر: مروى، صباح، صبرينة، نادية، رميسة، خديجة، سندس، ايمان، بريزة.**

**الى جميع زميلاتي وزملائي دفعة فيزياء المادة المكثفة 2020-2021.**

**الى جميع اسرة قسم علوم المادة.**

**إلى كل إنسان لم يذكره اللسان و يذكره القلب.**

***اسماء و صفاء***

**الفهرس**


| العنوان | الصفحة |
|---|---|
| فهرس الأشكال والصور. | I |
| فهرس الجداول. | III |
| المقدمة العامة. | 2 |
| مراجع المقدمة العامة. | |
| **الفصل الأول: عموميات حول الطبقات الرقيقة** | |
| تمهيد. | 6 |
| I .1. الطبقات الرقيقة. | 6 |
| I .1.1. مفهوم الطبقات الرقيقة. | 6 |
| I .2.1. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة. | 7 |
| I .3.1. تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة. | 7 |
| I .1.3.1. الطرق الفيزيائية. | 7 |
| I .1.1.3.1. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) . | 7 |
| I .2.3.1. الطرق الكيميائية. | 9 |
| I .1.2.3.1. تقنية المحلول الهلامي(sol-gel) . | 9 |
| I .2.2.3.1. طريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة(CVO) . | 11 |
| I .3.2.3.1. طريقة الرش الكيميائي الحراري. . | 11 |
| I .2. الاكاسيد الناقلة الشفافة(TCO). | 13 |
| I .1.2. تعريف الاكاسيد الناقلة الشفافة(TCO). | 13 |
| I .2.2. بنية الاكاسيد الناقلة الشفافة(TCO) . | 14 |
| I .3.2. معايير اختيار الاكاسيد الناقلة الشفافة(TCO) . | 14 |
| I .4.2. مميزات الاكاسيد الناقلة الشفافة(TCO) . | 15 |
| I .5.2. (TCO) في الحالة النقية وفي المطعمة. | 16 |
| I .1.5.2. الاكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية . | 16 |
| I .2.5.2. تطعيم الاكاسيد الناقلة الشفافة. | 16 |
| I .6.2. خصائص الاكاسيد الناقلة الشفافة(TCO) . | 17 |
| I .1.6.2. الخصائص الكهربائية. | 18 |
| I .2.6.2. الخصائص الضوئية. | 18 |
| I .7.2. تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة(TCO) . | 19 |
| I .3. اكسيد الزنك(ZnO) . | 19 |
| I .1.3. مفهوم اكسيد الزنك(ZnO) . | 19 |
| I .2.3. بنية اكسيد الزنك(ZnO) . | 20 |
| I .3.3. الخصائص الكهربائية. | 20 |
| I .4.3. الخصائص الضوئية. | 21 |
| I .5.3. تطبيقات اكسيد الزنك(ZnO) . | 21 |
| I .4. السترونتيوم (Sr). | 21 |
| **الفصل الثاني : طرق المعاينة للعمل التجريبي** | |
| تمهيد . | 28 |
| II .1. معاينة الطبقات الرقيقة. | 28 |
| II .1.1. الخصائص البنيوية. | 28 |
| II .1.1.1. حيود الاشعة السينية. | 28 |

II .1.1.2. مبدا عمل تقنية الاشعة السينية.....28
II .1.1.3. المستويات الشبكية.....29
II .1.1.4. قانون براغ.....29
II .1.1.5. جهاز انعراج الاشعة السينية.....30
II .1.1.6. المعلومات التركيبية.....31
II .1.1.6.1. ثوابت الشبكة.....31
II .1.1.6.2. الابعاد البلورية. .....31
II .1.2.1. الخصائص الضوئية.....34
II .1.2.1.1. مطيافية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية(UV-VIS) .....34
II .1.2.2.1. تحديد معامل الامتصاص.....36
II .1.2.3.1. تحديد الفاصل الطاقي.....36
II .1.2.4.1. تحديد طاقة اورباخ.....37
II .1.2.5.1. سمك الطبقة المرسبة.....38
II .1.3.1. الخصائص الكهربائية.....38
II .1.3.1.1. تقنية المسابر الأربعة. .....38

**الفصل الثالث: تحليل ومناقشة النتائج**

تمهيد.....43
III .1.1. الاجراء التجريبي.....43
III .1.1.1. الاعداد التجريبي .....43
III .1.1.2. اختيار ركيزة الترسيب.....44
III .1.1.3. تنظيف الركيزة.....45
III .1.1.4. اعداد المحلول.....45
III .1.1.4.1. تحضير محلول الزنك النقي.....46
III .1.1.4.2. تحضير محلول التشويب.....47
III .1.1.5. الظروف التجريبية.....49
III .1.1.6. ترسيب الشريحة.....49
III .1.2. الدراسة التحليلة.....49
III .1.2.1. الخصائص البنيوية.....49
III .1.2.1.1. حيود الاشعة السينية.....50
III .1.2.1.2. النتائج المتحصل عليها.....50
III .1.2.1.2.1. مخطط انعراج الاشعة السينية.....50
III .1.2.1.2.2. مخطط انعراج المسحوق الكوارتز.....51
III .1.2.1.2.3. معالجة مخطط الانعراج.....52
III .1.2.1.2.4. تحديد البنية البلورية وثوابت الشبكة.....52
III .1.2.1.2.5. ايجاد الدالة الحقيقية.....53
III .1.2.1.2.6. رسم مختلف الاهداب الحقيقية .....53
III .1.2.1.2.7. مناقشة النتائج المتحصل عليها.....55
III .1.2.1.2.7.1. تصحيح لورانتز.....55
III .1.2.1.2.7.2. تمثيل مخطط ويليام صون هول.....55
III .1.2.1.2.7.3. طريقة المربعات الصغرى (méthode des moindres carrés).....56
III .1.2.1.2.7.4. حساب البعد الحبيبي والاجهاد وبطريقة ويليام صون-هول و شيرر.....57
III .1.2.1.2.7.5. المقارنة بين النتائج المتحصل عليها.....58

III.2.2.الخصائص الضوئية.....58
III.2.2.1.دراسة تحليلية لطيف الاشعة المرئية والفوق البنفسجية.....58
III.2.2.2.1.النفاذية.....58
III.2.2.2.2.الفاصل الطاقي.....59
III.2.2.2.3.طاقة اورباخ.....60
III.2.2.2.4. تحديد سمك الغشاء.....61
III.2.3.الخصائص الكهربائية.....61
III.2.3.1. المقاومية والناقلية الكهربائية.....62

## فهرس الأشكال و الصور


| الشكل | العناوين | الصفحة |
|---|---|---|
| **الفصل الاول** | | |
| الشكل( I -1): | طرق ترسيب الأغشية الرقيقة | 7 |
| الشكل( I -2): | رسم تخطيطي لتقنية التبخير في الفراغ | 8 |
| الشكل( I -3): | رسم تخطيطي لتقنية الرش المهبطي | 8 |
| الشكل( I -4): | رسم تخطيطي لتقنية الاقتلاع بالليزر | 9 |
| الشكل( I -5): | رسم تخطيطي لطريقة الترسيب بالغمر | 10 |
| الشكل( I -6): | رسم تخطيطي لطريقة الترسيب الدورانية | 10 |
| الشكل( I -7): | رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي | 11 |
| الشكل( I -8): | رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري | 12 |
| الشكل( I -9): | حالات الترسيب المختلطة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة | 13 |
| الشكل( I -10): | مخطط الفاصل الطاقي في درجة حرارة الصفر المطلق لكل من A(الناقل)-b(نصف ناقل )-c(عازل) | 14 |
| الشكل( I -11): | رسم توضيحي لبنية العصابات على شكل قطع مكافئ لa (TCO) غير مطعمة و b (TCO) مطعمة لشبه ناقل ذو فجوة مباشرة حيث $\frac{0}{g}$ فجوة الطاقة الذاتية و $\frac{d}{g}$ قسمة فجوة الطاقة بعد التطعيم | 17 |
| الشكل( I -12): | الظواهر الثلاثة(الانعكاسية والنفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة | 18 |
| الشكل( I -13): | بعض تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة | 19 |
| الشكل( I -14): | التركيب البلوري المتراص لأغشية أكسيد الزنك | 20 |
| **الفصل الثاني** | | |
| الشكل( II -1): | رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية | 29 |
| الشكل( II -2): | يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة | 30 |
| الشكل( II -3): | مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية | 30 |
| الشكل( II -4): | مخطط يوضح كيفية تحديد العرض عند منتصف الارتفاع | 32 |
| الشكل( II -5): | $\ln(\beta)$ بدلالة $\ln(1/\cos\theta)$ | 32 |
| الشكل( II -6): | مخطط وليام صون هول | 34 |
| الشكل( II -7): | جهاز تحليل الطيفي (UV-VIS)المستخدم | 35 |
| الشكل( II -8): | رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال الفوق البنفسجي و المرئي | 35 |
| الشكل( II -9): | طيف النفاذية لأكسيد الزنك الغير مطعم بدلالة الطول الموجي | 36 |
| الشكل( II -10): | منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقي من خلال تغيرات2^(hαv) وفقا لتغيرات الطاقة (hv) | 37 |
| الشكل( II -11): | جهاز النقاط الأربعة (quatre pointes) | 38 |
| الشكل( II -12): | رسم تخطيطي يوضح تقنية المسابر الأربعة | 39 |
| **الفصل الثالث** | | |
| الشكل(III-1): | صورة من الاعداد التجريبي للرش بالانحلال الحراري | 43 |
| الشكل(III-2): | ركائز زجاجية مقطوعة بقلم حاد | 44 |
| الشكل(III-3): | محلول الزنك النقي فوق الخلاط المغناطيسي | 47 |
| الشكل(III-4): | الميزان الالكتروني المستخدم | 48 |

الشكل(III-5): الطبقات الرقيقة المتحصل عليها بتقنية الرش بالانحلال الحراري..... 49
الشكل(III-6): مخطط انعراج الاشعة السينية لأكسيد الزنك النقي(ZnO)..... 50
الشكل(III-7): مخطط الانعراج لمسحوق الكوارتز..... 52
الشكل(III-8): الدالة الحقيقية للهدب (100)..... 53
الشكل(III-9): الدالة الحقيقية للهدب (002)..... 54
الشكل(III-10): الدالة الحقيقة للهدب (101)..... 54
الشكل(III-11): الدالة الحقيقية للهدب (110)..... 54
الشكل(III-12): تصحيح لورنتز لأهداب اكسيد الزنك النقي..... 55
الشكل(III-13): مخطط ويليامصون_هول لأكسيد الزنك..... 56
الشكل(III-14): طيف النفاذية لأغشية اكسيد الزنك..... 59
الشكل(III-15): تغير قيم الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك..... 59
الشكل(III-16): تغيرات طاقة اورباخ لأكسيد الزنك المطعم بنسب مختلفة..... 60
الشكل(III-17): تغيرات ($E_u$) لأغشية (ZnO) بدلالة نسب التطعيم ب(Sr)..... 61
الشكل(III-18) : تغيرات المقاومية لأكسيد الزنك تبعا لتغيرات نسب التطعيم..... 62
الشكل(III-19) : تغيرات الناقلية لأكسيد الزنك تبعا لتغيرات نسب التطعيم..... 62

## فهرس الجداول


| الجدول | العناوين | الصفحة |
|---|---|---|
| | **الفصل الاول** | |
| الجدول( I -1): | معاملات الجودة لبعض الاكاسيد الناقلة الشفافة | 15 |
| الجدول( I -2): | خصائص الاكاسيد الناقلة الشفافة | 18 |
| الجدول( I -3): | بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك | 20 |
| الجدول( I -4): | الخصائص الفيزيائية والكيميائية (Sr) | 21 |
| | **الفصل الثالث** | |
| الجدول(III-1): | تسميات عناصر الشكل (III-1) | 44 |
| الجدول(III-2): | الكتل الموافقة لنسب التطعيم المستخدمة | 48 |
| الجدول(III-3): | خصائص مختلف الاهداب لمخطط الانعراج للكوارتز | 51 |
| الجدول(III-4): | خصائص مختلف الاهداب لأكسيد الزنك (ZnO) | 52 |
| الجدول(III-5): | خصائص البنية البلورية المتحصل عليها ببرنامج Digvol | 53 |
| الجدول(III-6): | قيم $\beta^*$ و $d^*$ | 55 |
| الجدول(III-7): | القيم المصححة بطريقة المربعات الصغرى | 56 |
| الجدول(III-8): | البعد البلوري لمختلف اهداب اكسيد الزنك المتحصل عليها بطريقة شيرر | 58 |
| الجدول(III-9): | جدول قيم الفاصل الطاقي لنسب مختلفة من التطعيم بال(Sr) | 60 |
| الجدول(III-10): | جدول قيم طاقة اورباخ لأكسيد الزنك النقي والمطعم بنسب مختلفة | 61 |
| الجدول(III-11): | نتائج قيم سمك الغشاء ونسب التطعيم | 61 |
| الجدول(III-12): | نتائج الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك النقي والمطعم | 62 |

# المقدمة

**مقدمة:**

في السنوات الاخيرة ظفرت دراسة المواد في شكل طبقات رقيقة باهتمام الباحثين في فيزياء المادة الصلبة، لمعرفة الخصائص الكيميائية والفيزيائية التي يصعب الحصول عليها في شكل المادة الطبيعي، ذلك بهدف استخدامها في مختلف التطبيقات التقنية الحديثة مثل صناعة الخلايا الشمسية، وفي مجالات الأقمار الصناعية، وكواشف الأشعة الكهرومغناطيسية وفي التطبيقات البصرية وغيرها..... [1].

من اهم انواع الاغشية الرقيقة أغشية الاكاسيد الموصلة الشفافة وهي عبارة عن أشباه موصلات مركبة من معدن متحد مع الأكسجين مثل(ZnO, NiO,SnO2.....)، التي تتميز بخاصيتها المزدوجة كونها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي وناقلية كهربائية جيدة [2].

غالبا ما يتم استخدام الاكاسيد الناقلة الشفافة في شكل طبقات رقيقة محضرة بطرق مختلفة تتصف جميعها بانها ذات سمك صغير جدا من رتبة المايكرون. ان تقنية الطبقات الرقيقة واحدة من اهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة اشباه الموصلات وخاصة الاكاسيد الناقلة الشفافة(TCO) [3].

لقي أكسيد الزنك توجه كبير من قبل الباحثين مؤخرا، لامتلاكه خصائص بصرية وكهربائية ومغناطيسية فريدة ومتميزة مما اهله لان يكون عنصرا فعالا في الكثير من التطبيقات المختلفة [4].

اختلفت وتطورت طرق ترسيب الطبقات الرقيقة مع زيادة التطور العلمي والتكنلوجي واصبحت على درجات عالية من الدقة في تحديد السمك وتجانس الغشاء، فكل طريقة لها خصوصياتها التي تميزها عن غيرها من الطرق[5]، ومن اهم الطرق المتبعة طريقة الرش بالانحلال الحراري الكيميائي والتي سيتم عرضها في هذه المذكرة بعنوان "تحضير ودراسة السترونتيوم (Sr) على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)".

من أجل تكملت الأبحاث السابقة نقوم بتحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك المطعم بنسب مختلفة من السترونتيوم وذلك قصد دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لهذه الطبقات ومن هذا المنطلق يطرح التساؤل التالي:

ما مدى تأثير التطعيم بالسترونتيوم على خصائص الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ؟

للإجابة على هذا التساؤل سنقوم بإنجاز هذا العمل المتكون من ثلاثة فصول:

- الفصل الاول: بعنوان " عموميات حول الطبقات الرقيقة "

تناولنا فيه تعريف الطبقات الرقيقة وطرق ترسيبها، ودراسة نظرية عامة حول الاكاسيد الموصلة الشفافة، ثم تطرقنا لأكسيد الزنك بشكل خاص فنتعرف على تركيبه وخواصه واستخداماته.

- الفصل الثاني: بعنوان " طرق المعاينة للعمل التجريبي "

تناولنا فيه طرق التحليل الطيفي المستعملة في هذه الدراسة والمتمثلة في انعراج الاشعة السينية(DRX)، وطيف نفاذية الاشعة الفوق البنفسجية والمرئية(UV_VIS)، واخيرا تقنية المسابر الاربعة( 4 pointes)

.

- الفصل الثالث: بعنوان " تحليل و مناقشة النتائج "

تناولنا فيه كيفية تحضير طبقات اكسيد الزنك المطعمة بنسب مختلفة من السترونتيوم (Sr%) (0%, 2%, 4%, 6%, 8%) بتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري تحت شروط تجريبية محددة، وعرض النتائج المحصل عليها مع توضيح مدى تأثير التطعيم على الطبقات المدروسة.

## مراجع المقدمة العامة

### مراجع باللغة العربية

[1] ص. حاسم لزمد، ر. قاسم عبد الأمير، "دراسة تأثير التشويب بالنيكل على بعض الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية الرقيقة (CUO)"، مجلة ديالى للعلوم، المجلد 12،ع 1، قسم الفيزياء، جامعة تكريت، 2016، ص 61.

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

[5] غ. س. ا الدليمي، تحضير اغشية رقيقة من صبغة ليزرية ومطعمة بالبوليمر وقياس سمكها، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية ،المجلد. 25، العدد.2012،2.

### مراجع باللغة الفرنسية

[2] B.A Abbas, the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (ZnO) the films, M.Sc.Thesis, University of Baghdad, (2009).

[4] 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:

# عموميات حول الطبقات الرقيقة

**تمهيد :**

في هذا الفصل سيتم التطرق إلى جزئين مهمين في البحث ألا وهما: الطبقات الرقيقة، سيشرح في الجزء الأول مفهوم الطبقات الرقيقة وبعض طرق ترسيبها. أما الثاني فسيتم تناول دراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO ) والخصائص المختلفة لأكسيد الزنك (ZnO).

## I .1. الطبقات الرقيقة:

### I .1.1. مفهوم الطبقات الرقيقة:

الطبقات الرقيقة أو الأغشية الرقيقة ( Thin films) يستعمل هذا المصطلح لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرومترا واحدا أو عدة نانومترات، ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة (الركيزة) تكون من الزجاج أو السيلكون أو بعض الأملاح بحسب طبيعة الدراسة، تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا نجدها في تركيب المواد الأخرى فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحتها تركيبا فيزيائيا فريدا يضاهي تركيب أحادي البلورة أحيانا ويفوقها أحيانا أخرى [1]، وتتمتع الطبقات بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الطبيعية [2]، فضلا عن ذلك إمكانية تغير خصائصها البصرية والكهربائية اعتمادا على طرق تحضيرها وظروفها، كتغير نوع الشوائب المضافة أو نسبتها أو تغير درجة حرارة القاعدة [3].

### I .2.1.مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:

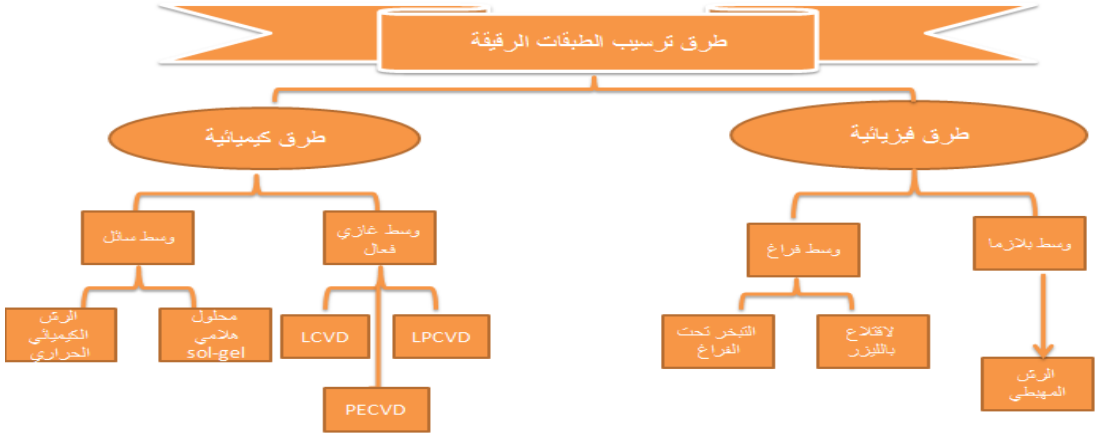
لترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، إذ بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (van der Waals) أو تتفاعل كيميائيا معها [4]. حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلب، سائل، غاز او في الفراغ.

- حالة وسط النقل صلب: في هذه الحالة قد تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل غشاء رقيق، غالبا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق الاتصال بين الجسيمات صعب جدا [5].
- حالة وسط النقل السائل: تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب فيها مثل: طريقة المحلول الهلامي(sol-gel) أو الحمام الكيميائي[6] (CBD).

- حالة وسط النقل غازي أو فراغ: يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثلا الترسيب الكيميائي للأبخرة(CVD)، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة متوسط المسار الحر (المسار بين تصادمين)[7].

### I .3.1.تقنيات ترسيب الاغشية الرقيقة:

إن لطريقة تحضير الأغشية الرقيقة أهمية كبيرة، وذلك لما تمتلكه من تأثير كبير على الصفات الفيزيائية للغشاء. وعلى مر السنين اكتشف وطور العلماء طرق عديدة ومختلفة لتحضير الأغشية الرقيقة، حيث لكل طريقة مميزات وخواص تنفرد بها لتؤدي الغرض الذي وجدت من أجله. إن اختيار الطريقة المناسبة لتحضير الغشاء تعتمد على خواص عدة منها طبيعة التطبيق، نوعه، كلفة التحضير، سهولته وسرعته بالإضافة إلى نوع المواد المستخدمة في التحضير [8]:




**الشكل( I 1.):** طرق ترسيب الأغشية الرقيقة.

### I .1.3.1. الطرق الفيزيائية:

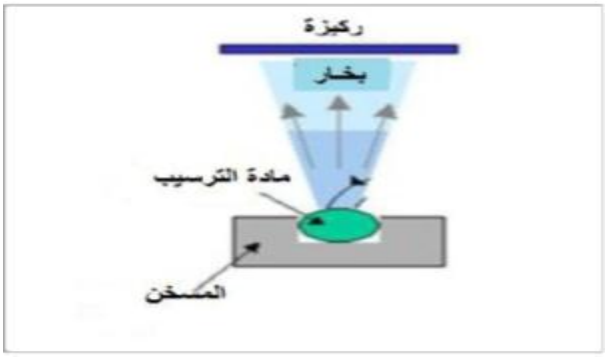
هي طرق تسمح بترسيب عدة مواد بما في ذلك الاكاسيد الناقلة الشفافة، وهي طرق عديدة نذكر منها:

#### I .1.1.3.1. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

إن تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة تعتمد على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض (الفراغ )، لها عدة مزايا على سبيل المثال الأفلام تكون أكثر كثافة، مراقبة العملية سهلة وغير ملوثة، هذا ما يميزها عن تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداما: طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الاقتلاع بالليزر [9]

❖ **التبخير تحت الفراغ:**

هذه التقنية تعتمد على التبخير أو تسامي المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها لدرجات حرارة عالية، هذه العملية تحدث داخل غرفة مفرغة من الهواء، المواد المبخرة تترسب على الركيزة عن طريق التكثيف والتي يتشكل على سطحها طبقة رقيقة من المادة المبخرة، بحيث تختلف طرق التسخين منها التسخين باستخدام فعل جول أو باستخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة من 5الى (Kev)10، بحيث إن الطريقة الأولى تستخدم للمواد سهلة الذوبان أما الطريقة الثانية تستخدم للمواد مقاومة للحرارة، سرعة الترسيب تعتمد على درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المخبرة والركيزة[10]، وهذه الطريقة ملائمة مع معظم المعادن وأشباه النواقل كما يوضحها الشكل ( I -2) [11].

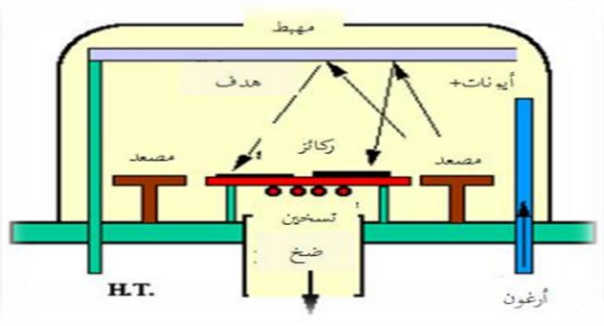



**الشكل ( I -2):** رسم تخطيطي لتقنية التبخير في الفراغ [12].

❖ **الرش المهبطي :**

هو يمثل اقتلاع ذرات مادة الهدف بواسطة قذفها بأيونات طاقوية ناتجة عن التفريغ الكهربائي للغاز المستخدم (غازا خاملا وثقيلا كغاز الأرغون)، تثبت مادة الهدف على المهبط الذي يحمل جهدا سالبا (3الى 5kv) بالنسبة للمصعد وموازيا له تفصل بينهما مسافة بضع سنتيمترات بين (3و5cm).

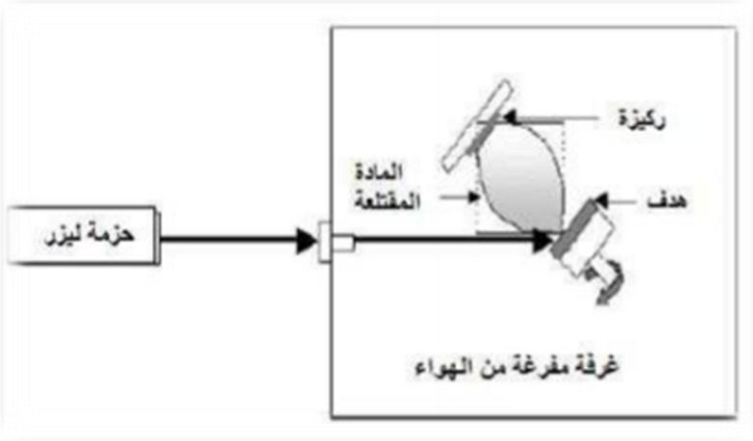
إذا كان الضغط المطبق بين اللبوسين يتراوح بين (1 إلى $10^2$ Pa) تتسارع الأيونات الطاقوية تحت تأثير الحقل الكهربائي الناتج متجهة نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف ويتبادلان كمية الحركة فيما بينهما، ينتج عن ذالك إقتلاع ذرات محايدة كهربائيا تتوضع على الركيزة مشكلة طبقة رقيقة كما يوضحها الشكل( I -3) [13].




**الشكل( I -3)**: رسم تخطيطي لتقنية الرش المهبطي [14].

❖ **الاقتلاع بالليزر:**

تتضمن هذه الطريقة بتبخير المادة المراد ترسيبها في الفراغ بإرسال حزمة ليزرية مكثفة عليها، هذه الحزمة ترسل عموديا وتكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تترسب على الركيزة الساخنة الموضوعة على التوازي مع الهدف الشكل ( I -4) يوضح هذه العملية [15].




**الشكل( I -4):** رسم تخطيطي لتقنية الاقتلاع بالليزر [15].

**I .2.3.1. الطرق الكيميائية:**

تعتمد هذه الطرق على تحضير الأغشية للمواد من محاليلها أو محاليل مركباتها، نذكر منها [16]:

**I .1.2.3.1. تقنية المحلول الهلامي ( Sol-gel):**

يعتمد المبدأ الأساسي لهذه التقنية في ترسيب طبقة رقيقة صلبة إنطلاقا من محلول سائل وذلك عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة[17].

حيث تتم عملية الترسيب في ثلاث خطوات هي [17]:

* تحضير محلول التوضع.

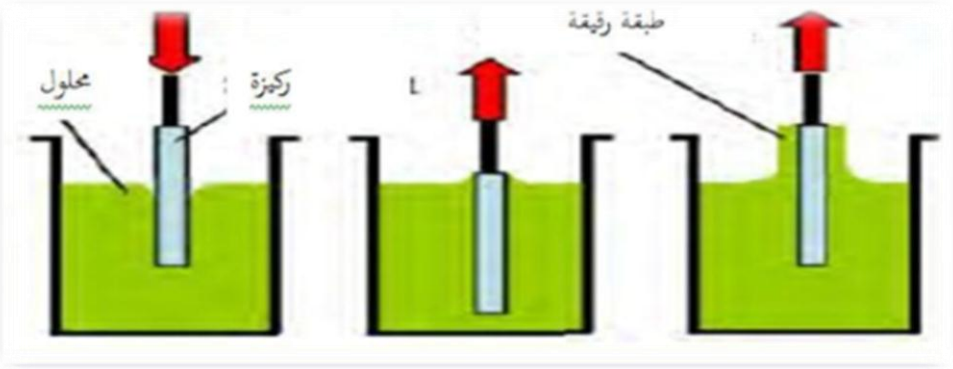
* تشكيل طبقات رقيقة.

* المعالجة الحرارية.

لترسيب الهلام يمكن استخدام طريقتين أساسيتين هما:

- **طريقة الترسيب بالغمر (dip-coating)[17] :**

مبدأ هذه الطريقة يتمثل في غمر الركيزة في محلول ثم سحبه بسرعة ثابتة بعدها تجفف الركيزة في الهواء فنحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، وأخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة، الشكل ( I -5) يشير إلى الخطوات الأساسية لهذه العملية .




**الشكل ( I -5):** رسم تخطيطي لطريقة الترسيب بالغمر [18].

- **طريقة الترسيب الدورانية (spin-coating)[19] :**

تستند هذه الطريقة على نفس المبدأ السابق إلى أن هذه الطريقة تعتمد على صب المحلول قطرة قطرة على ركيزة دائرية تدور بسرعة عالية (عدة ألاف دورة في الدقيقة) فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي الشكل ( I -6).

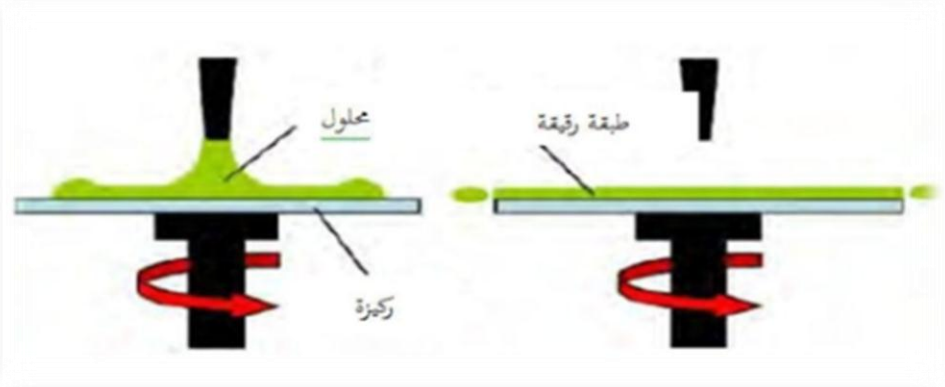
يتم وصف هذه الطريقة في أربع خطوات:

* يوضع محلول الترسيب على ركيزة ثابتة.

* يتم تدوير الركيزة إلى غاية السرعة القصوى المطلوبة حيث يتجانس توزيع المحلول بفعل القوة الطاردة المركزية كما يتم إخراج فائض السائل المتوضع بفعل هذه القوة أيضا.

* تثبت سرعة المسند لتحكم في سمك الطبقة.

* تتبخر المذيبات وتتشكل طبقة هلامية.

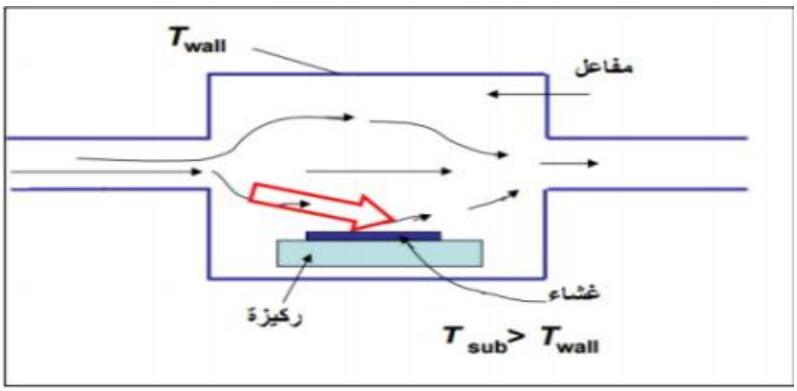



**الشكل( I -6):** رسم تخطيطي لطريقة الترسيب الدورانية [18].

بالرغم من ايجابيات تقنية (هلام-سائل) المتمثلة في درجة حرارة منخفضة النقاوة العالية إلا إن كيميائيا هذه الطريقة معقدة نوعا ما [18].

### I .2.2.3.1. طريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة(CVD) :

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه النواقل والعوازل بتبخير المادة من مركب متطاير(Compound Volatile)، يتفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، ينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاءا رقيقا [20] الشكل ( I -7) يوضح ذلك.

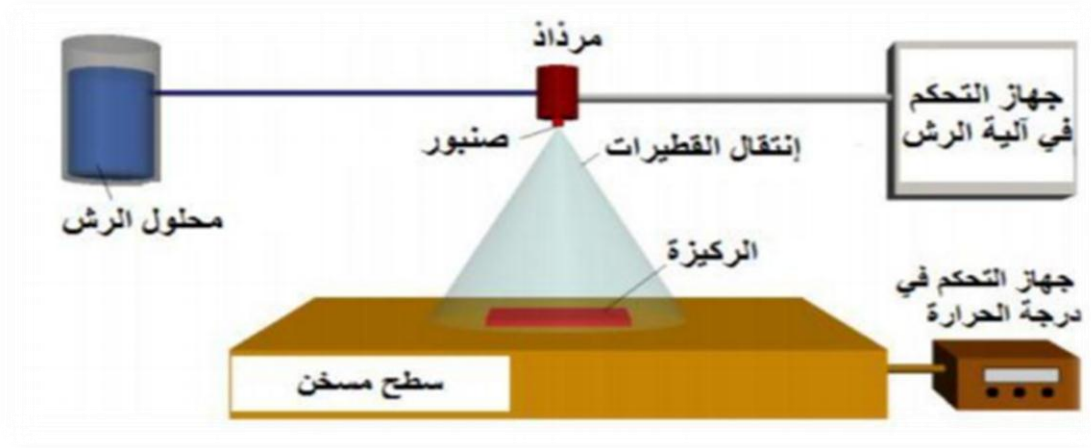



**الشكل( I -7):** رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD)[21].

### I .3.2.3.1. طريقة الرش الكيميائي الحراري:

هي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي أول من استخدمها هما الباحثان (Hotele&Auger) سنة 1959 م، تعد هذه التقنية الأكثر شيوعا من بين الطرق الكيميائية لتحضير لأغشية الرقيق، قد تطورت خلال الستينيات من القرن الماضي وذلك نظرا للحاجة المحلة إلى تقنية أقل تكلفة لتحضير الطبقات الرقيقة ذات مساحات كبيرة من الصناعات الفوتوفولطية[22].

تعتمد هذه التقنية على رش المحلول الحاوي على العناصر المرغوبة للمركب في صفة أملاح مذابة تتحلل على قاعدة ساخنة إلى 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( I -8) [2].




**الشكل ( I -8):** رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري[2].

العناصر الرئيسية للتركيب هي:

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

_ الحامل: على شكل علبة تتكون من فتحتين، واحدة متصل بالضاغط يضمن وصول الهواء والآخر عبارة عن جامع متصل بفوهة طرد قطرات الرذاذ.

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

_ البخاخة : التي تحت تأثير الضغط، تسمح بتحويل محلول البداية إلى نفاثة من القطرات الدقيقة جدا، ويتم من خلالها رش الركيزة بالمحلول.

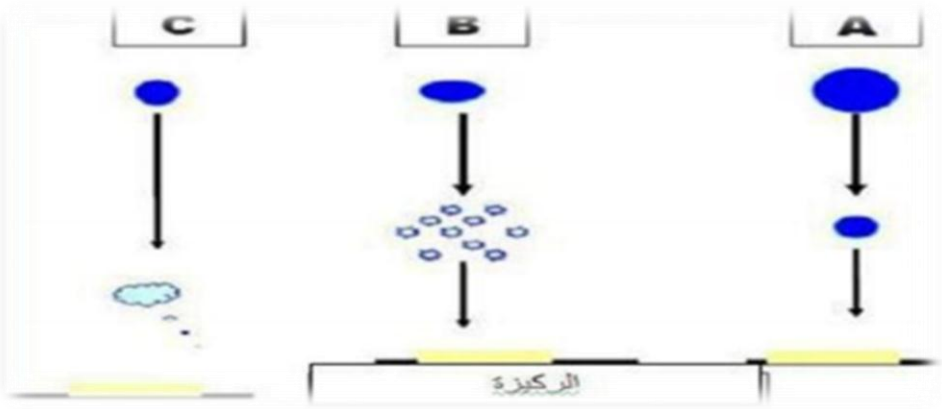
_ مقياس حرارة: يقيس درجة الحرارة.

_ منظم الحرارة: يحدد درجة حرارة العمل.

_ حامل الركيزة: يتكون من لوح تسخين (مقاومة كهربائية)، يمكن تنظيم درجة حرارتها باستخدام منظم الحرارة والحرارية.

إن مبدأ تكوين الأغشية الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري يعتمد على حجم قطرة المحلول النازلة من جهاز الرش لان حجم القطرة إذا كان كبيرا فان الحرارة تكون غير كافية لتحويله الى بخار وهذا يؤدي إلى تكوين راسب صلب غير متجانس، أما إذا كانت القطرة متوسطة وهي الحالة المثالية (الحالة

B) للترسيب إذ يتبخر المذيب قبل الوصول إلى القاعدة وبالتالي تصل إلى القاعدة الساخنة على هيئة بخار وبذلك يحصل التفاعل على القاعدة لتكوين الغشاء [2] والشكل ( I -9) يبين حجم القطرات الموضحة سابقا.




**الشكل ( I -9):** حالات الترسيب المختلطة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة [2].

من مميزات هذه الطريقة:

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

_ إمكانية تحضير أغشية رقيقة للمركبات ذات درجات انصهار عالية التي يصعب تحضيرها بالطرائق الأخرى وملائمة لتحضير اكاسيد وكبريتات هذه المواد.

_ يمكن تحضير أغشية رقيقة بمساحات أكبر مما توفرها الطرائق الأخرى.

_ يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة مثل (pb.ZnO).

_ الأغشية المحضرة بهذه الطريقة لها استقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن [23].

### I .2. الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

#### I .1.2. تعريف الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

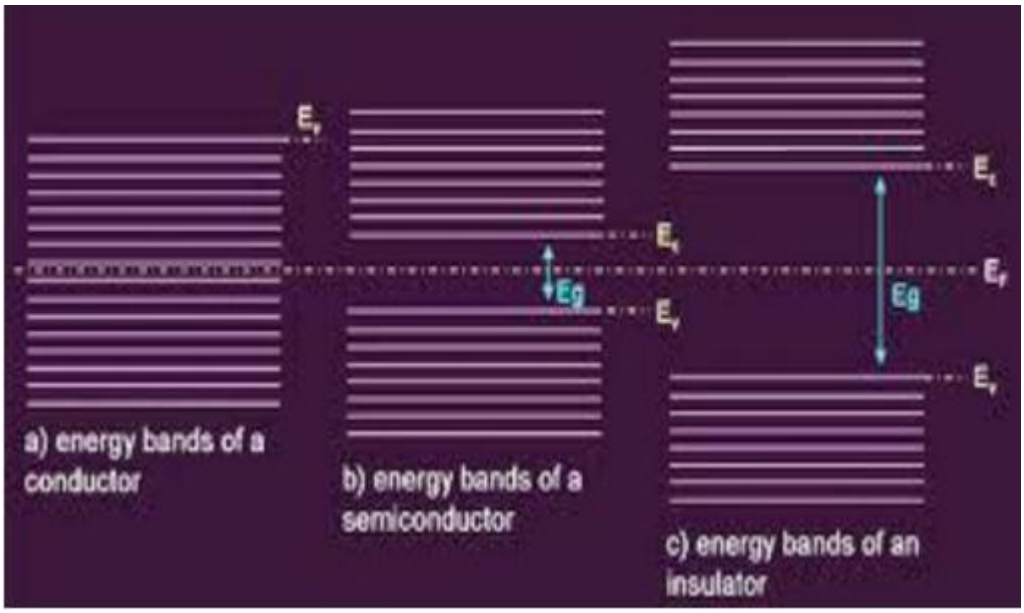
الاكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) هي عبارة عن اشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الاكسجين اي انها اشباه موصلات اكسيدية [24]، تم اكتشافها من طرف العالم baedeker سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من الكادميوم (CdO) والتي تمتاز بكونها موصلة وشفافة [25]، كانت هذه اول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد للبحث، بحيث ادت الاكتشافات الى ظهور العديد من مواد TCO نذكر منها: Cd2SnO ,ZnO , InO3:Sn , SnO2 :Cl ,SnO2:Sb, ZnO:F ..... وأصبح الحصول على مثل هذه المواد التي تملك أفضل شفافية للضوء المرئي وفي نفس الوقت ناقليه جيدة هو

التحدي الصناعي المهم [26]. ومن ذلك الاكاسيد الناقلة الشفافة الجيدة تعريف بناقلية كهربائية تقارب ناقلية المعادن مع شفافية عالية في أطوال الموجات المرئية nm (800>λ>400) [27].

### I .2.2. بنية الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

في ضل نظرية عصابات الطاقة نستطيع تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاث أصناف ممكنة:

عازل وناقل ونصف ناقل كما هو موضح في الشكل( I -10).




**الشكل( I -10):** مخطط الفاصل الطاقي في درجة حرارة الصفر المطلق لكل من A (ناقل ) _ b (نصف ناقل ) _ c (عازل) [28].

في الناقل يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ(BV) الذي يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات بينما في أشباه النواقل يوجد شريط ممنوع يفصل عصابة النقل (BC) عن عصابة التكافؤ (BV) يسمى بفجوة الطاقة أو الفاصل الطاقي (Eg)، في حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة 5ev تصبح المادة عازلة [29]، بالنسبة الاكاسيد الناقلة الشفافة TCO هي أنصاف نواقل منحطة (مستوى فارمي يقع في عصابة النقل او عصابة التكافؤ) بفاصل طاقي يساوي أو يفوق 3ev، تكون الناقلية فيه جيدة في حدود $10^{-3}$ $(\Omega\ cm)^{-1}$ بالإضافة إلى شفافية عالية 80% [30].

### I .3.2. معايير اختيار الاكاسيد الناقلة الشفافة TCO:

لمعرفة افضل الاكاسيد الناقلة الشفافة والاختيار بينها اقترح العالم (G.Haache) معامل سماه بمعامل الجودة وذلك في سنة 1976 [32.31]، يربط هذا المقدار بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف، يعرف هذا المعامل على انه النسبة بين النفاذية المتوسطة (T) في المجال المرئي nm (800-400) على المقاومة السطحية لطبقة الاكسيد الناقل الشفاف ووحدته($\Omega^{-1}$) [33].

يعطى بالعلاقة( I -1) [34]:

$$F_{TC}= T^{10}/ R_S \qquad (1- I )$$

حيث:

$F_{TC}$: معامل الجودة $(\Omega^{-1})$.

T : النفاذية.

$R_S$ : المقاومة السطحية $(\Omega)$.

تمكننا هذه العلاقة من مقارنة العديد من (TCO)، حيث تكون التوصيلية منخفضة جدا كلما كان امتصاص (TCO) مرتفع جدا. أفضل الاكاسيد الشفافة هو الذي يمتلك توصيلية عالية وامتصاص منخفض ومعامل جودة عالي بين (0-7)$(\Omega^{-1})$.

**الجدول ( I -1):** معاملات الجودة لبعض الاكاسيد الناقلة الشفافة [33] .

| المواد | معامل الجودة $(\Omega^{-1})$ |
|---|---|
| ZnOمطعم بF | 7 |
| $Cnd_2\ Sn O_4$ | 7 |
| ZnOمطعم ب Al | 5 |
| $ln_2\ O_3$ | 4 |
| $Sn O_2$ مطعم ب F | 3 |
| ZnOمطعم ب Ga | 3 |
| ZnOمطعم ب B | 2 |
| $Sn O_2$ مطعم ب Sb | 0.4 |
| ZnOمطعم ب ln | 0.2 |

كإضافة للخصائص كهربائية و ضوئية الجيدة، فهناك معايير مهمة أخرى مؤثرة منها المادة المختارة وطرق الترسيب المختلفة وتكلفة الإنتاج أو مدى سمية المادة والمقاومة الحرارية والكيميائية للأغشية [36].

### I .4.2. مميزات الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

الاكاسيد الناقلة الشفافة تظفر بأهمية بالغة في العديد من التطبيقات العلمية ذلك لما لها من مميزات عديدة نذكر منها :

_ الشفافية العالية في الأطوال الموجية المرئية (400-800)nm والناقلية الكهربائية[27].

_ عند تعرضها للضوء تظهر حساسية له، وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو بالتغير في مقاومتها [37].

_ بزيادة درجات الحرارة تزداد ناقليتها الكهربائية، وعند درجات الحرارة المنخفضة يصبح شبه عازل، ما يميزها عن باقي المواد الناقلة [37].

_ عند احتوائها على شوائب أو عيوب تكون لها حساسية شديدة قد تؤدي إلى زيادة توصيلتها، كما يمكن أن ينتج عنها نوع واحد من حاملات الشحنة ما يدل على تناقص او اختفاء النوع الآخر [37].

### I .5.2. في الحالة النقية و في المطعمة(TCO):

يمكن تصنيف TCO إلي نوعين TCO من نوع (n) وTCO من نوع (p).

#### I .1.5.2. الاكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية :

غالبا ما تكون الاكاسيد الموصلة الشفافة عبارة عن نصف ناقل من نوع n ذلك بفضل الخصائص الذاتية المميزة لها، بحيث تترسب هذه الاكاسيد على شكل طبقات رقيقة، تشكل الفجوات مستويات تقع أسفل عصابة النقل بتحصيلها على الكترونات تعمل على زيادة عملية التوصيل والتي تتأين في الطاقات الضعيفة 25 mev [38]، حيث يسمى شبه الناقل بالذاتي أو النقي عندما لا توجد فيه أي ذرة مطعمة. هنا يتحقق التوازن $n = p = ni$ حيث ni: يمثل التركيز الذاتي، ومن اجل تحسين ناقليته يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع، المانحات أو الآخذات ونحصل على ناقلية من نوع n أوp [39].

#### I .2.5.2. تطعيم الاكاسيد الناقلة الشفافة:

عملية التطعيم هي إضافة نسب قليلة ومحدودة من الشوائب الى بلورة نصف ناقلة، كمية الشوائب المضافة تعرف بمنسوب التطعيم حيث تعمل هذه الأخيرة على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقي بين عصابتي النقل والتكافؤ، ومن هذا يصنف شبه الناقل حسب نوعية الشوائب المضافة الى صنفين [40] :

- **الاكاسيد الشفافة المطعمة من نوع n:**

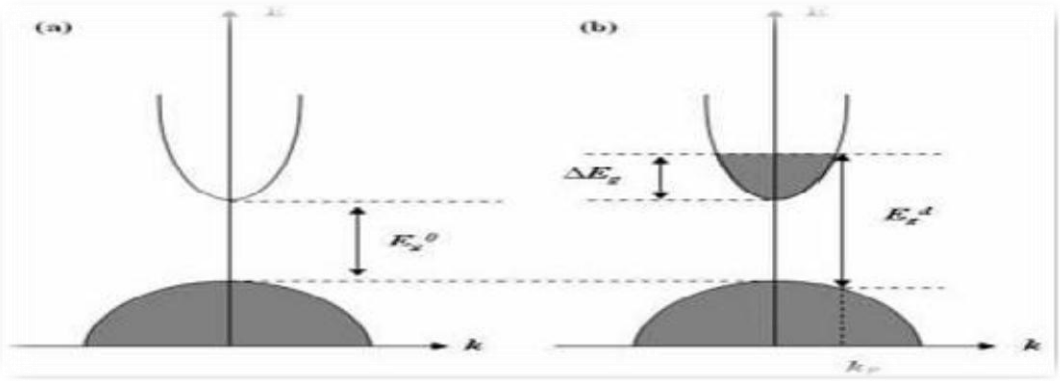
يتم هذا التطعيم باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين، و يتعلق بحجم ذرات التطعيم وبدرجة ذروتها في الشبكة البلورية للأكسيد الشفاف، اذ حيث يمكن مثلا تطعيم أكسيد القصدير بأحد العناصر التالية: الفلور (F) أو الانتموان (Sb) او النيوبيوم (Nb) بالإضافة الى بعض المعادن مثل: النحاس (Cu) الحديد (Fe) الكوبالت (Co) والنيكل (Ni) اما فيما يتعلق بأكسيد الزنك فهو يطعم في الغالب بالألمنيوم (Al) وكذلك بالغاليوم (Ga) أو الانديوم (In)[45].

جميع المطعمات المذكورة سابقا تعزز (TCO)من نوع n، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوي في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل، وزيادة هذا التطعيم يؤدي الى زيادة هذا المستوي وتداخله مع عصابة النقل، بالتالي فان عدد كبير من الالكترونات تشارك في التوصيل، ومنه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [41].

❖ **الاكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة من نوع p:**

التطعيم من نوع p لايزال موضوع بحث حيث في السنوات الأخيرة أجريت دراسات تطعيم من نوع p على بعض الاكاسيد الناقلة الشفافة، أكسيد الزنك هو أكثر الاكاسيد الناقلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم، ويكون التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالآزوت (N) ويمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج الالمنيوم–نيتروجين (Al-N) [41].

تتعلق الحالات المشغولة الأكثر تزودا بالطاقة بتركيز الحوامل. يمكن أن تكون بنية الاكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) مقربة لبنية القطع المكافئ كما هو موضح في الشكل ( I -11) أين تمثل الاجزاء الرمادية الحالات المشغولة. حينما يكون الحد الأقصى BV والحد الأدنى BC متموقعين في نفس القيمة (K=0) فشبه الناقل موصوف بشبه ناقل له فجوة مباشرة. ومن اجل قيم مختلفة فشبه الناقل له فجوة غير مباشرة [4].




**الشكل( I -11):** شكل توضيحي لبنية العصابات على شكل قطع مكافئ ل (a) TCOغير مطعمة و(b) TCOمطعمة لشبه ناقل ذو فجوة مباشرة حيث $E_g^0$ قيمة فجوة طاقة ذاتية و$E_g^d$ قيمة فجوة الطاقة بعد التطعيم [42].

### I .6.2. خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO:

الاكاسيد الموصلة الشفافة ظفرت باهتمام الباحثين لما لها من خصائص كهربائية وضوئية مهمة من اجل دراستها لتطويرها والاستفادة منها، والجدول التالي يوضح أفضل المقادير التقريبية لهذه الخصائص حيث معامل الامتصاص مقاس بالنسبة للطيف المرئي [34].

**الجدول( I -2):** خصائص الاكاسيد الناقلة الشفافة.

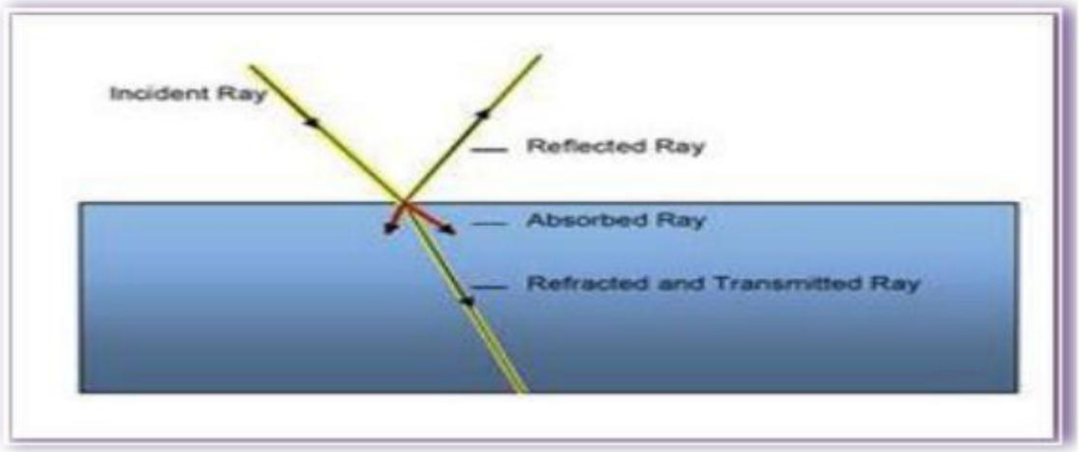
| الخصائص | TC0 |
|---|---|
| الفاصل الطاقيEg (eV) | (3-4.2) |
| المقاومية ρ (Ω.cm) | اقل من( $1.0*10^{-4}$) |
| المقاومة السطحية Rs (Ω) | من 10 إلى بعض الآلاف |
| الحركية μ ($cm^2$/v.s) | حوالي 50 |
| كثافة حاملات الشحنة ($cm^{-3}$) | اكبر من ($1.0*10^{20}$) |
| النفاذية T | اكبر من (90%) |
| معامل الامتصاص α ($cm^{-1}$) | اقل من ($11.0*10^{4}$) |

### I .1.6.2. الخصائص الكهربائية:

بدا الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة منذ عام 1970 [43]، هذه الاكاسيد تصنف على حسب الخواص الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفاصل طاقي كبير نسبيا، ومن هذه الخصائص نذكر: الفاصل الطاقي Eg، الناقلية الكهربائية σ، المقاومة السطحية Rs، الحركية الكهربائية μ.

### I .2.6.2. الخصائص الضوئية:

لدراسة الخواص البصرية للأكاسيد الشفافة أهمية بالغة تكمن في اتساع استغلالها في مختلف المجالات الصناعية والمخبرية، هذه الخصائص يمكن التعبير عنها بثلاث ظواهر أساسية وهي النفاذية T، الانعكاسية R والامتصاصية A [34] كما هو موضح في الشكل ( I -12)، من هذا المنطلق نتحصل على المزيد من الخصائص البصرية (معامل الامتصاص، معامل الانكسار ومعامل)[44].




**الشكل( I -12):** الظواهر الثلاثة (الانعكاسية والنفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة[34].

### I .7.2. تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة TCO:

العديد من التطبيقات تسعى إلى مزج الشفافية البصرية والناقلية الكهربائية الذي جعل للأكاسيد الموصلة الشفافة العديد من التطبيقات نذكر من بينها [45]:

- ✓ الخلايا الشمسية.
- ✓ نافذة الانعكاس للحرارة.
- ✓ شاشات للعرض.
- ✓ الديود العضوي.
- ✓ النوافذ الذكية كما هو موضح في الشكل( I -13).

**الشكل( I -13):** بعض تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة [45].

## I .3. أكسيد الزنك:

### I .1.3. مفهوم أكسيد الزنك(ZnO):

هو مركب صلب ابيض اللون يصفر عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية وهو مادة غير سامة لايذوب في الماء أو الكحول بل يذوب في حامض الخليك والحوامض المعدنية والامونيا وكربونات الامونيوم والهيدروكسيدات القلوية كما أن له نفاذية عالية للضوء المرئي وانعكاسية في المنطقة تحت الحمراء وإمتالكه توصيلية كهربائية جيدة من النوع السالب n.

حيث تعتمد المختبرات في تحضير اوكسيد الزنك كيميائيا على حرق عنصر الزنك في الهواء أو بواسطة التهشم الحراري لكاربوناته أو نتراته [46] فالجدول ( I -3) يعرض بعض خصائصه.

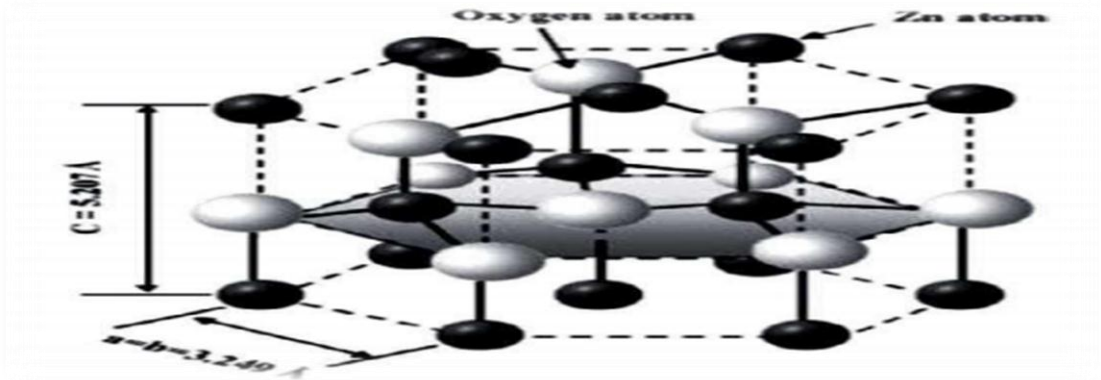
**الجدول( I -3):** بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك [47].

| البنية البلورية | الكتلة المولية (g/mol) | الكثافة (g/ $cm^3$) | نقطة لانصهار (c°) | نقطة الغليان (c°) | الشكل | اللون |
|---|---|---|---|---|---|---|
| سداسي | 81.38 | 5.67 | 110/1970 | 2360 | صلب | ابيض |

**I .2.3. بنية أكسيد الزنك(ZnO):**

هو أحد مركبات الزنك الكيميائية ذو تركيب بلوري سداسي من النوع المتراص hexagnal (wurtzite) ويعد أحد أشباه الموصلات واسعة الاستخدام لكونه يمتاز بفجوة طاقة مباشرة3.27eV ينتمي إلى المجموعة (II-IV ) في الجدول الدوري لديه توصيلية عالية نابذة من وجود فراغات الأكسجين، لديه نفاذية عالية في المنطقة المرئية وتحت الحمراء لذا صنف ضمن (TCO) ويمكن تعريف البنية المتراصة ب (c=5.20A°, a=3.24A°) حيث يحتل مواقع رباعية الأسطح بين ذرات الأكسجين والمراكز المشغولة لشوارد ذرات الأكسجين والزنك ( $Zn^{+2}$)هي على التوالي :

Z=0.38 و( 0; 2/3; 1/3) (z; 2/3; 1/3) $O^{-2}$ .




**الشكل( I -14):** التركيب البلوري المتراص لأغشية أكسيد الزنك[4].

**I .3.3. الخصائص الكهربائية:**

يمتلك أكسيد الزنك انتقالات إلكترونية مباشرة ويمتلك طاقة رابطة كبيرة تقدرب meV60 [48]. وله مقاوميه متغيرة يعود هذا التغير إلى نوع ونسب التطعيم، فلقد أجرى الباحثان

(Regina Mary, S .Aruugam Ajacquiline) دراسة حول مقاوميه (ZnO) فتحصلا على (45.07 Ω.cm ) حيث أنها تنخفض. 10 Ω.cm عند تطعيمه ب (1%) من الانديوم[49].

### I .4.3. الخصائص الضوئية:

أكسيد الزنك هو مادة شفافة ذات قرينة انكسار 2.0 في شكله الصلب، أما في حالة الطبقات الرقيقة فيتراوح معامل انكساره بين1.9و2.2، بحيث يختلف معامل الانكسار والامتصاص تبعا لظروف إنتاج هذه الطبقات[30-50]، كما أنه يمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء، إذ أن معامل امتصاصه في الطيف المرئي بحدود($55*10^3\ cm^{-1}$) [51].

بالاظافة إلى خاصية الشفافية لأكسيد الزنك تظهر هذه المادة أيضا خاصية الاضاءة بتأثير طاقة الشعاع الضوئي الاعلى من الفاصل الطاقي الأكسيد الزنك (ZnO) حيث يتم انبعاث للفوتونات من اكسيد الزنك هذه الفوتونات عموما تكون في الطول الموجي nm550 القريب من الضوء [52].

### I .5.3. تطبيقات أكسيد الزنك:

هناك تطبيقات عدة لأكسيد الزنك منه استخدامه في [30]:

1 -الأقطاب الشفافة للصمامات الثنائية الليزرية.

2-الترانزستورات.

3-الأقطاب الكهربائية الشفافة في لوحات العرض المستوية (البلورة السائلة شاشات البلازما).

4-مجاميع الخلايا الشمسية الحرارية.

5-الزجاج المخفض لقوة الإشعاع.

6-أشباه الموصلات المغناطيسية الخفيفة.

7-يستخدم كعامل مساعد بصري ذي فعالية كيميائية عالية.

8-خطوط المايكرويف.

## I .4. السترونتيوم (Sr):

السترونتيوم عنصر كيميائي رمزه (Sr) عدده الذري 32 وينتمي إلى الدور الرابع والعمود الثاني فهو يعتبر من عائلة المعادن القلوية الترابية ويتميز باحتواء مداره الأخير على إلكترونين، والجدول التالي يوضح أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للسترونتيو[53].

**الجدول( I -4):** الخصائص الفيزيائية والكيميائية ل(Sr) [45].

| الرمز الكيميائي | العدد الذري | الوزن الذري (g/mol) | الكثافة ($g/cm^3$) | درجة الانصهار (c°) | درجة الغليان (c°) |
|---|---|---|---|---|---|
| Sr | 38 | 87.62 | 2.64 | 769 | 1384 |

## مراجع الفصل لأول

## مراجع باللغة العربية


[8] ر. س. صبري وس. ن. تركي، تحضير ودراسة بعض الخواص الكهربائية لأغشية SnO2عند درجات حرارة ترسيب وتلدين مختلفة، مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة، العدد الأول، المجلد الثالث، (2009).

[11] ح. شهاب عبد، تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من نوع CdS ، $Cu_2S$، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد.16 ،العدد.3 ، (2011).

[13] ع. سعيدة، "الدراسة في ثلاث أبعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغطروني باستعمال طريقة الحجوم المنتهية"مذكرة ماجيستار، جامعة ورقلة، (2012).

[23] الأغشية الرقيقة، رسالة لنيل بكالوريوس في علوم الكيمياء، جامعة القادسية، (2017).

[24] ص. ردينة،" دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشيةZnxO (x-1)Ni المحضره بطريقة التحلل الكيميائي الحراري " ، شهادة ماجستير، جامعة ديالي العراق، ص22، (2011).

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

[34] ع. دقة، ا. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيدا لنيكل (NiO) المطعم بالحديد(Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2017).

[37] ا.زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (NiO)، رسالة ماجستير، جامعة ديالي العراق، (2012).

[40] ن .م .ع. الكرخي،" دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (اكسيد الزنك –قصدير) المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري"، شهادة ماجستير، جامعة ديالي العراق، ص 23، (2012).

[41] ب .حمصي "دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصدير $SnO_2$ المطعم بالانتموان Sb موضعة بطريقة الامواج فوق الصوتية. مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة الوادي.

[44] خ. بنساسي، ن. مبروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات اكسيد النيكل، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2017).

[53] و. ح. اسماعيل، دراسة الخواص الكهربائية لنصف ناقل(ZnO )المطعم بعناصر مختلفة، رسالة ماجستير، جامعة حلب، سوريا، (2009).

**مراجع باللغة الأجنبية :**

[1] J.I,Ponkove,("Optical Processes in semiconductors"1st )ed,Prentice –Hall , Inc , New JERSEY,PP.34-36,(1971).

[2] K. L. Chopra, S. Major and D.K.panday, "Transparent Conducators-AstatusReview", Thin solid film, Vol, 201, pp. 1-46, (1983).

[3] 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, N 1, March (2009).

[4] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", thèse de magister, Université d'El oued, Algeria, (2013).

[5] O. Daranfad, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", thèse de magister, université de Constantine, (2010).

[6] S. SAKKA, "Handbook of sol-gel science and technology", kluwer academic publishers, New York, USA, (1995).

[7] H. FREY and H. R. KHAN, "Handbook of thin-filmtechnology", Springer, Germany, P. 225-251, (2015).

[9] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", AcadémiePress, NewYork,(1966).

[10] 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).

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

[14] A. Chennoufi, «L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés descouches minces d'Oxyde d'Indium (In2O3) par spray ultrasonique», Mémoire de MAGISTER, Université Mohamed Khider Biskra, (2012).

[15] P.A.Savale, Physical vapor depsition (PVD) Methods for synthesis of thin films A comparative study, Scholars research library, )2016.)

[16] M. Krunks, "Tin Films for photovoltaic by Chemical Methods", Tallin Univ of Technology , Estonia, (2004).

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

[18] H.Benelmadjat" Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs", Mémoire de MAGISTER, Université Constantine, (2007).

[19] S.Hariech"Elaboration et caractérisation des couches minces de suleure de cadmium (cds) préparées par bain chimique (CBD)", Mémoire de MAGISTER, Universite Mentouri de Constantine 1(2009).

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

[21] E. Chen, "Thin Film Deposition", Applied Physics 298r, Harvard University, (2004).

[22] T. T. John, K. P. Vijayaknmar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba and T. Abe,"Effect of variation of Indium on structural and opticalproperties of IndiumSulfidethin films", IEE Explore, vol. 32, no. 9, P. 155-157, (2009) .

[25] k. Badeker , " Electrical Conductivity And Thermo-Electromotive Force Of Some Met Allice Compounds " , Ann. Phys. Vol 22, P749 , (1907).

[26] P. F. GERHARDINGER and R. J. MCURDY, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications , Mater. Res. Soc. Symp. Proc, Pittsburg, Vol 426, p 399, (1996).

[27] M. BOUHENNI, "Structural and opto-electrical study ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis (hom mad).for the Degree of Master."

[28] M. G. Youssef ,"Solid State physics" ,Baghdad University, Vol. 2 , (1989).

[29] 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 De La Technologie D 'ora ,(2011).

[30] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu And S. Uthanna, " Physical Properties Of Zinc Oxide Films Prepared By Dc Reactive Magnetron Sputtering At Different Sputtering Pressures",Crystal Reserch Technology, Vol 35,Pp1193-1202,(2000).

[31] M. I. B.Bernardri, N. E Soledade, I. A Santos, E. R Leite, E Longo, J. A Varela, Influence of the concentration of Sb2O3 and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO2thin films produced by the pechini method, Thin Solid Films, Vol.405, P.228-233, (2002).

[32] A. A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. Neumann-Spallart, K.Y. Rajpure,C.H. electrical structural and optical properties of SnO2<Sub>2/Sub>:F thin films effect of the substrate temperature,Journal of Alloys and Compounds, Vol.488, N°.1, p.350-355,( 2009).

[35] H. Benzarouk, Synthése d'un oxyde transparent conducteur(OTC) par pulvérisation chimique (ZnO,NiO),Mémoire de magister , Universite Badji mokhtar , Annaba ,(2008).

[36] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn1-xFexO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq,( 2014).

[38] E. Fortunato, " Solar Energy & Solar Cells" ,Vol. 92, N12, Pp1605-1610,(2008).

[39] 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).

[42] 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).

[43] S.M.H.Al-Jawad, A.S.Sabr, A.K.Elttayef, Doping Effect on Structure, Optical, & Sensing Properties of Nanocrystalline(SnO2) Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition (CBD) Technique,(2016).

[45] I.Saadeddin ,"Preparation and characterization of now transparent conducting oxide based on SnO2 and In2O3:ceramics and thin films",thése de DOCTORAT,Université de Bordeaux I(2007).

[46] -H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish,“ Semiconducting Transparent Thin Films” , Institute of Physics Publishing, Bristol , (1995).

[47] K. T.R. Reddy, T.B.S.Reddy, I.Forbes,R.W.Miles,Surf.And Coat .Techn. 151-152-110-113,(2002).

[48] P.B.Taunk, R.Das, D.P.Bisen, R.K.Tamrakar, NootanRathor, Synthesis and optical properties of chemical bath deposited ZnO thin films, karbala international Journal of Modern Science, (1),( 2015).

[49] A.Jacquilinereginamary, S.Arunugm, indium doped zinc oxide thin films : effect on structural, optical and electrical characteristics, international research of engineering and technology, (2017).

[50] E. M. Bachari, G. Baud,S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, Vol 348, (1999).

[51] D. R. Lide ,"Chemical Rubber Company", Hand Book Of Chemistry And Physics, Crc Press , Bocaraton, Florida, Usa, 7th Edition ,(1996).

[52] S. Larcheri , C. Armellini , F. Rocca, A. Kuzmin , R. Kalendarev, G . Dalba " Superlattices And Microstructures ", Vol ,P267-274,(2006).
[54]-www.onefd.edu.dz.

# الفصل الثاني:

# طرق المعاينة للعمل التجريبي

**تمهيد :**

يعد اختيار التقنية المستعملة في تحضير الطبقات الرقيقة عاملا أساسيا في تحضير شرائح دقيقة ومثالية، كما تعد تقنيات لوصف الطبقات الرقيقة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الطبقات.

ومن هذا المنطلق سيتم التعقيب على التقنيات المستعملة في تحديد الخصائص المميزة للطبقة الرقيقة نذكر منها، جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، كما سنتعرف على طرق المعاينة التي من خلالها سنتوصل لنتائج حول الخصائص الضوئية والبنيوية المميزة للطبقة الرقيقة بحيث تمكننا هذه الخواص من مراقبة نوعية الأفلام المرسبة.

**II .1. معاينة الطبقات الرقيقة:**

**II .1.1. الخصائص البنيوية:**

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من طبيعة ونظم رصفها ونوع المستويات البلورية، وتساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة تبعا لتغير ظروف التحضير ونوع ونسب مواد التطعيم وغيرها من المؤثرات الأخرى [1].

**II .1.1.1. حيود الأشعة السينية:**

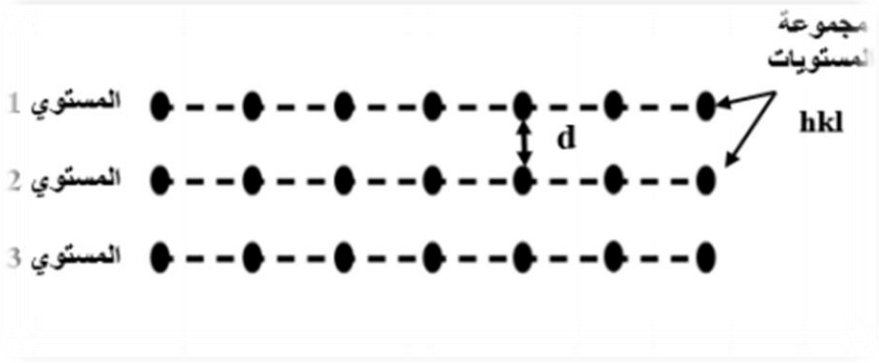
تم إكتشاف الأشعة السينية من قبل العالم رونتجن سنة 1895م، إن الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة قاما، إذ أن أطوالها الموجية تتراوح بين°A (0.1-10)، استخدمت هذه الأشعة في معرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية، والاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة التركيب الذري لها، تطور العمل وازدادت طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة، حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة 1912 طول موجة الإشعاعات (x) انطلاقا من شبكة بلورية، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة[1].

**II .1.1.2. مبدأ عمل تقنية الأشعة السينية:**

عموما إن المواد الصلبة عبارة عن جسيم متعدد البلورات مكون من عدد كبير من الحبيبات كل منها يسمى بالبلور الأحادي، وهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية، عندما تتفاعل المادة البلورية مع الأشعة السينية نحصل على نمط الانعراج والذي يمثل بصمة مميزة للمادة، تهدف هذه التقنية لتحديد الطور من أجل معرفة بنية الشبكة البلورية واتجاه نمو البلورات حيث تعين ثوابت الشبكة والأبعاد الشبكية ($d_{hkl}$) وقرائن الميل (hkl) وذلك باستخدام قانون براغ المفسر لحيود الأشعة السينية من البلورات[1].

### II.1.1.3. المستويات الشبكية:

تنتظم الذرات فضائيا في ثلاثة اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها توزيع منتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات وتكون على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية تسمى بالمستويات الشبكية[2]، الشكل ( II -1) يوضح ذلك.




**الشكل ( II -1):** رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية[2].

### II.1.1.4. قانون براغ:

تمكن العالم الإنجليزي براغ ( Bragg) من اقتراح نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة إتجاه حيود الأشعة السينية من البلور بعد سقوطها عليه، وينص هذا النموذج على أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية كمرآة عاكسة[3]، والشكل ( II -2) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على سطح البلورة وقانون براغ يوصف بالعالقة التالية [4]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \qquad (1\text{-}II)$$

حيث :

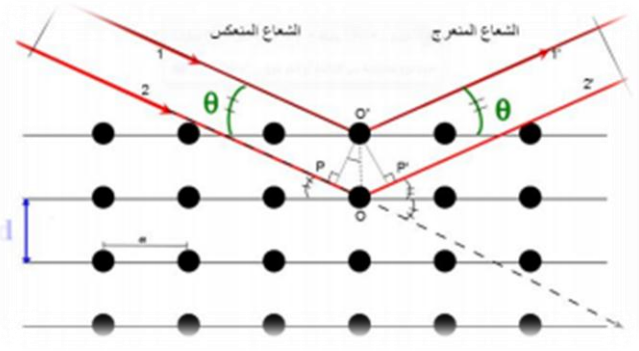
$n$ : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

$\lambda$ : الطول الموجي للأشعة الساقطة.

$\theta$ : زاوية سقوط الأشعة السينية أو زاوية براغ.

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

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

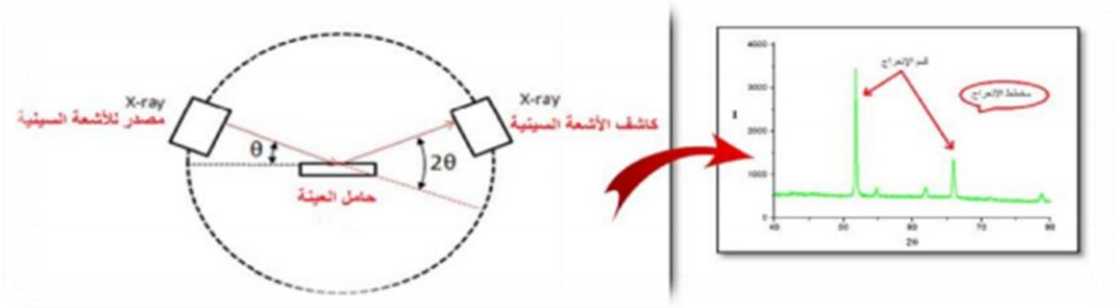



**الشكل ( II -2):** يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة [5].

إن إنعكاس براغ يمكن أن يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي( λ) في معادلة ( II -1) أصغر أو مساويا لضعف المسافة البينية $d_{hkl}$ بين مستويين متعاقبين في البلورة، أي أن شرط براغ اللازم للإنعكاس هو ($\lambda \leq d_{hkl}$) [6].

### II .5.1.1. جهاز انعراج الأشعة السينية:

يمثل التركيب في الشكل( II -3) مخطط توضيحي لجهاز إنعراج الأشعة السينية الأحادية اللون، ويتكون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية $(2\theta)$ المتشكلة مع حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط إنعراج يدعى (Diffractogramme) والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ)، وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M)، يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [1]، حيث توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الطول الموجي.




**الشكل ( II -3):** يمثل مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية[1].

### II.1.6.1. المعلومات التركيبية:

#### II.1.6.1.1. ثوابت الشبكة:

يعد معرفة ثوابت الشبكة لأي مادة أمًرا مهًما، وذلك لتفسير العديد من الخصائص الفيزيائية للمادة، حيث يملك المركب قيد الدراسة(ZnO) أكسيد الزنك بنية بلورية هي:

•البنية السداسية: يتم حساب ثوابت الشبكة a وcحيث (b=a) لهذه البنية من خلال العلاقة الآتي [7-8]:

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

نستنتج المعاملات:

$$a=\frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta(100)}=\frac{2*d_{100}}{\sqrt{3}} \qquad (3\text{-}II)$$

$$c=\frac{\lambda}{\sin\theta(002)}=2*d_{002} \qquad (4\text{-}II)$$

#### II.1.6.1.2. الأبعاد البلورية:

هناك العديد من الطرق لحساب الاقطار البلورية لبلورة من بينها:

❖ **حساب الأبعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر:**

قام العالم بول شيرر سنة 1918 بوضع معادلة لحساب ابعاد الحبيبات النانوية عند معرفة زاوية براغ وعرض 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[9]:

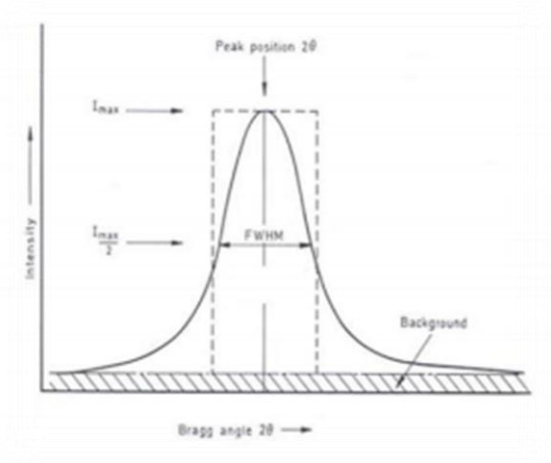
$$D=\frac{c\lambda}{\beta\cos\theta_B} \qquad (5\text{-}II)$$

$c$**:** يعرف بعامل الشكل، ويؤخذ عادة حسب شكل الخط، ويتغير مقداره ما بين 0.89 إلى2.18، بالنسبة للنظام التكعيبي1.94، والنظام غير التكعيبي1.89، في الحالة التي تكون فيها شكل حبيبات كروي C=1 [10].

θ:زاوية انعراج براغ.

λ :طول موجة الأشعة السينية الساقطة.

$\beta$:العرض عند منتصف الشدة العظمى( FWHM) وتحدد وفق الطريقة الممثلة في الشكل ( II -4).




**الشكل ( Ⅱ-4):** كيفية تحديد العرض عند منتصف الارتفاع[11].

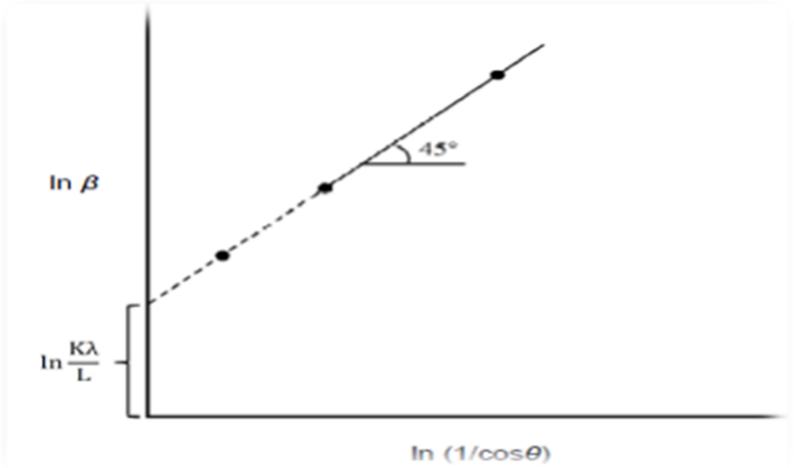
❖ **حساب الأبعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر المعدلة [12]:**

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

$$\mathbf{Ln(\beta)=Ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)+Ln\left(\frac{k\lambda}{D}\right)} \qquad \mathbf{(6-Ⅱ)}$$

نقوم برسم الدالة $Ln(\beta)$ بدلالة $Ln(\frac{1}{\cos\theta})$ من الناحية النظرية يجب إن يكون البيان عبارة عن خط مستقيم منحدر بزاوية ميل 45C° الشكل ( Ⅱ-6)عندما نأخذ $Ln(\frac{1}{\cos\theta})$ تساوي الصفر تكون $Ln(\beta)$ مساوية $Ln(\frac{k\lambda}{D})$ عندها يكون:

$$\mathbf{\beta=e^{Ln\left(\frac{k\lambda}{D}\right)}=\left(\frac{k\lambda}{D}\right)} \qquad \mathbf{(7-Ⅱ)}$$




**الشكل( Ⅱ-5):** *$Ln(\beta)$* بدلالة$Ln(\frac{1}{\cos\theta})$ *[12].*

❖ **طريقة ويليام صون هول:**

يعد تحليل ملف الأشعة السينية أداة بسيطة ولكنها قوية لقياس حجم البلورات وتشوه الشبكة[13] ووران افرباخ هو احدى الطرق العديدة المتاحة لتحديد حجم والتواء شبكة البلورات، تحليل ويليامصون_هول هو عرض متكامل مبسط، الطريقة التي يتم فيها أخذ التوسيع الناجم والتشوه بعين الاعتبار عن طريق فك عرض الذروة كدالة $2\theta$ [14-15]، في هذه الدراسة، فان تحليل ويليامصون_هول يستخدم لتقدير ليس فقط حجم البلورات، ولكن أيضا لتقدير المزيد خاصة تشوه الشبكة، إن وجدت في جسيمات ZnO النانوية المحضرة[16].

بالنسبة لمنحنىW-H فان توسيع خط DRX هو في الأساس متماثل الخواص هذا يعني أن مجالات الانعراج هي متماثل الخواص ومساهمة ثابتة للتشوه الدقيق عبرة الخط، يتم أخذ التوسيع في الاعتبار عبر ملف تعريف DRX ، تشوه بلوري (ε) واتساع ($\beta_s$)ناتج عن تشوه ناتج عن عيوب بلورية ويرتبط التشويه بشكل عام بما يلي:

$$\varepsilon \approx \frac{\beta_s}{\tan\theta} \qquad (8\text{-}\text{II})$$

السمة المميزة لعلاقة شرير هي يعتمد حجم البلورات على قيمة زاوية الانعراج، ومع ذلك فان W-Hلا يتبع تبعية$\frac{1}{\cos\theta}$، كما هو الحال في معادلة شيرر، يختلف بدلا من ذلك معtan θ، ينتج عن هذا الاختلاف الأساسي في تحليل W-H تقسيم تضخم الانعكاس(h k l)في سببين مجهري البنية. وهما تضخم الحجم البلوري ($\beta_D$) وتضخم ميكروسترانس($\beta_s$) ، لذلك فان التوسيعات بسبب الحجم والتشوه هي مكونات مضافة للعرض الكلي لقمة براغ، وتعطى على النحو التالي[15]:

$$\beta_{h\,k\,l}=\beta_D+\beta_s \qquad (9\text{-}\text{II})$$

$$\beta_{h\,k\,l}=\frac{k\lambda}{D\cos\theta}+(4\varepsilon\tan\theta) \qquad (10\text{-}\text{II})$$

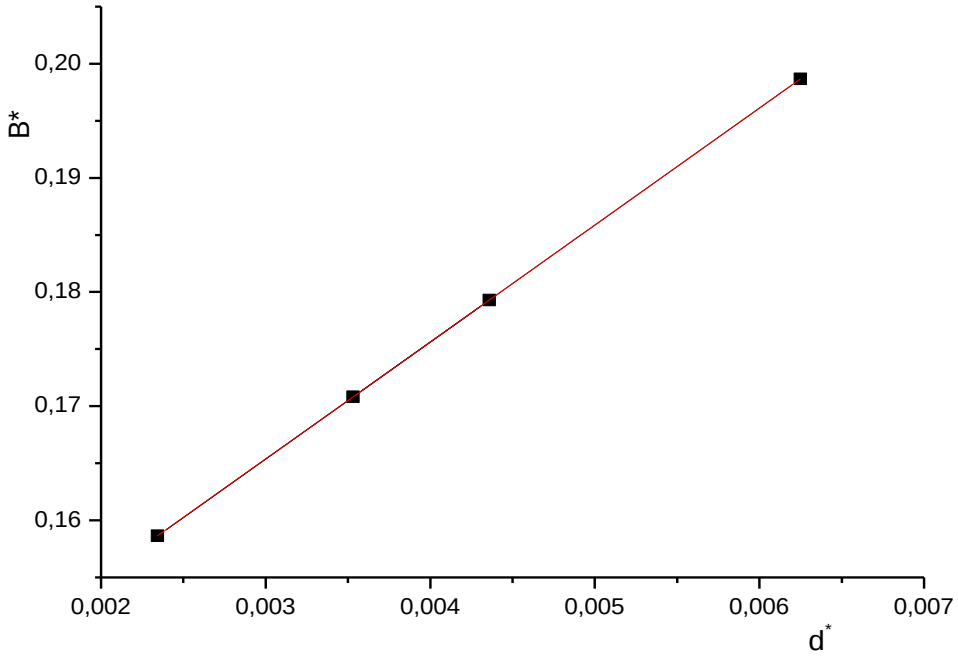
$$\beta_{h\,k\,l}\cos\theta=\frac{k\lambda}{D}+(4\varepsilon\sin\theta) \qquad (11\text{-}\text{II})$$

من المهم أن نذكر هنا أن المعادلة أعلاه ( II -11) صالحة لنموذج التشوه المنتظم (UDM).

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

بالنسبة للرسم البيانيW-H، يتم رسم حدود$\cos\theta$ مقابل$4\sin\theta$، من أجل ظهور قمم حيود الجسيمات من رتبة النانو(ZnO).يظهر مخطط W-Hالذي تم الحصول عليه بهذه الطريقة.

في الشكل ( II -6) نتيجة لذلك، يمكن تحديد تشوه وحجم البلورات بواسطة الميل وتقاطع y للخط المستقيم، على التوالي[17] .




**الشكل ( II -6):** مخطط وليام صون هول.

### II .2.1.الخصائص الضوئية:

تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة، وتمتاز الطرق الضوئية عن الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة منها، قياسات النفاذية والانعكاس، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار، سمك الطبقة الرقيقة، الفاصل الطاقي[18].

### II .1.2.1.مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية(UV-VIS):

تميز مجالات التحليل الطيفي عموما حسب نطاق طول الموجات التي تنجز فيها القياسات ومن بين هذه المجالات يمكننا أن نميز: الأشعة فوق البنفسجية المرئية، الأشعة تحت الحمراء والموجات الدقيقة...إلخ.

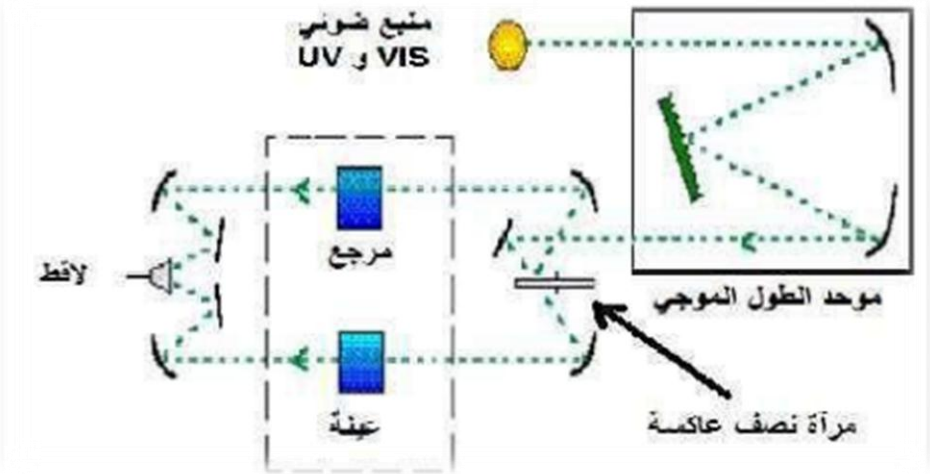
وقصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي، بحيث تعتبر تقنية لتحديد الخصائص الضوئية. ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها.

بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة. عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلي مستوي طاقي أعلى، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350nm – 800nm) والأشعة فوق البنفسجية بين(350nm)[18] .

ولتحقيق هذه الدراسة نستخدم جهاز(Shimadzu 1800 )مضاعف الحزمة الذي يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن - الديوتيريوم) .

**الشكل ( II -7) :**جهاز تحليل الطيفي (UV-VIS)المستخدم.

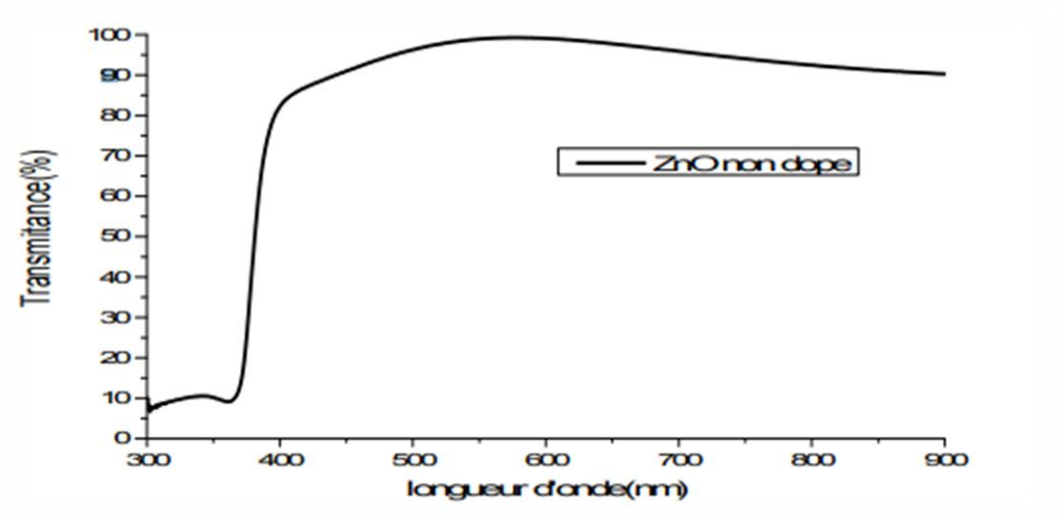
من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية لطبقة الرقيقة تمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئي حيث يكمن استثمار هذه المنحنيات لحساب سمك الطبقات الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية كالفاصل الطاقي ومعامل الانكسار كما هو موضح في الشكل ( II -8).




**الشكل( II -8):** رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال الفوق البنفسجي والمرئي[20].

بحيث تمر حزمة الضوء النافذة عبر موحد للطول الموجي وهذا من أجل تحديد هذا الأخير، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) والأخرى تمر عبر مرجع يكون عادة من الزجاج ( يستخدم الزجاج لأنه لا يمتص

الضوء في مجال الطيفي)، بعد ذلك توجه الحزمتان للضوء الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها كما هو موضح في الشكل التالي حيث يعطى المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية تبعا لطول الموجي[19] .




**الشكل ( II -9):** طيف النفاذية لأكسيد الزنك الغير مطعم بدلالة الطول الموجي[19].

### II .2.2.1. تحديد معامل الامتصاص:

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص α وكذلك معامل الإخماد K للطبقات الرقيقة وذلك باستخدام علاقة ( Bouguer-Lambert-Beer) والذي يعطى كالاتي[21]:

$$T = \exp(-\alpha.d) \qquad (12\text{-}II)$$

حيث α :معامل الامتصاص.

d :سمك الطبقة الرقيقة.

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة ( II -12) فإن معامل الامتصاص يكون بالعلاقة التالية:

$$\alpha=\frac{1}{d}\ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \qquad (13\text{-}II)$$

تجدر الإشارة هنا إلى أن العلاقة ( II -12) تكافؤ العملية الحسابية التالية ( 1-T) والتي تمثل معامل امتصاص الطبقة، بينما في الواقع الضوء الوارد لا يمتص كليا جزء منه ينعكس والأخر ينفذ. وبالتالي فإن العلاقة ( II -12) هي عبارة عن تقريب صالح فقط لطبقات الرقيقة جدا[22].

### II .3.2.1. تحديد الفاصل الطاقي:

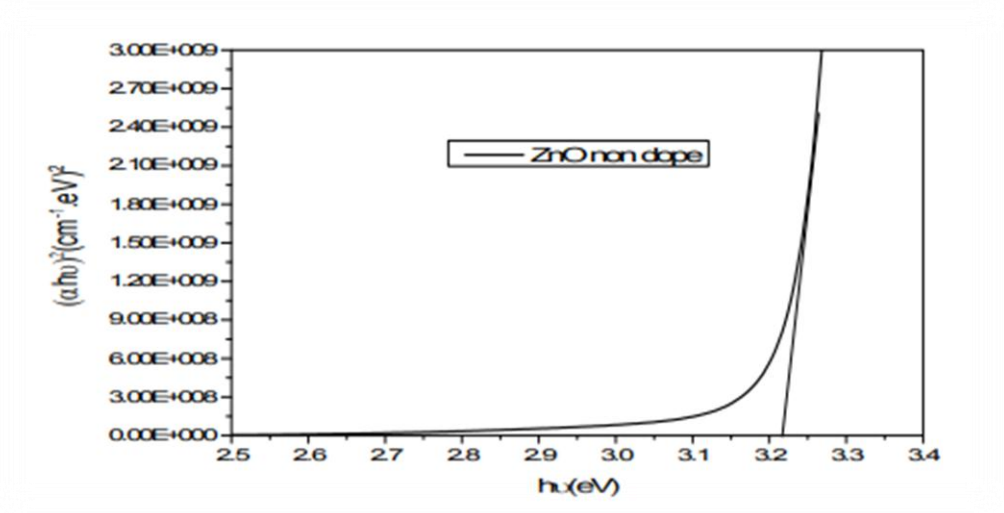
تعد فجوة الطاقة من الثوابت البصرية المهمة، إذ تزداد قيمة فجوة الطاقة في بعض أشباه الموصلات، في حين تقل في بعضها الآخر إن فجوة الطاقة لشبه الناقل النقي لا تكون خالية تماما،إذ توجد فيها مستويات موضوعية ناتجة عن العيوب التركيبية ويمكن حساب فجوة الطاقة من خلال نموذج توك (Tauc).

$$(\alpha hv)^2=\mathrm{B}\,(hv-E_g) \qquad (14\text{-}\mathrm{II})$$

B: ثابت الشبكة.

$E_g$: الفاصل الطاقي.

$hv$: طاقة الفوتو[23].




**الشكل (10-II):** منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقي من خلال تغيرات $(h\alpha v)^2$ وفقا لتغيرات الطاقة $(hv)$.

تكمن أهمية التمثيل البياني ل $(h\alpha v)^2$بدلالة طاقة الفوتون الموضح في الشكل (10-II) في تحديد الفاصل الطاقي للطبقة الرقيقة ويتم ذلك بأخذ الجزء الخطي من البيان ورسم مماس في هذا المنحنى مع محور الطاقي[23].

### II.4.2.1. تحديد طاقة أورباخ:

تعد طاقة Urbach من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية والبنيوية للطبقة الرقيقة وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة Urbach ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية[22]:

$$\alpha=\alpha_0 e^{(\frac{hv}{E_u})} \qquad \textbf{(15-II)}$$

$\alpha_0$: معامل الامتصاص للذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

$E_u$: طاقة أورباخ.

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة Urbach وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة(11-II)[24].

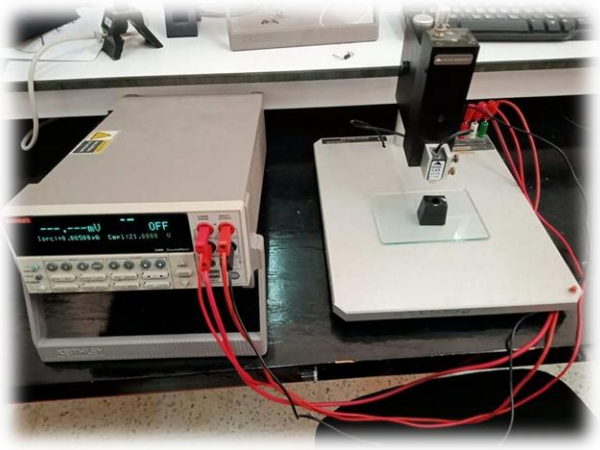
$$\ln \alpha=\ln \alpha_0+(\frac{hv}{E_u}) \qquad (16\text{-}\mathrm{II})$$

### II.5.2.1. سمك الطبقة المرسبة:

من خلال برنامج (Hebal optic) لجهاز الكومبيوتر يمكننا حساب سمك الطبقات الرقيقة، وذلك من خلال إعطائه المعطيات اللازمة من خلال مطيافية (UV- visible)يقوم بالحساب مباشرة[24].

### II.3.1. الخصائص الكهربائية:

تم دراسة الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعمة والنقية عن طريق تقنية المسابر الأربعة وذلك لتحديد المقاومية والناقلية النوعية للعينة، حيث أن الشكل (II-11) يوضح الجهاز المستعمل



**الشكل (II-11):** جهاز النقاط الأربعة (quatre pointes).

### II.1.3.1. تقنية المسابر الأربعة:

تهدف هذه التقنية لمعرفة المقاومية السطحية للأغشية الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية، حيث يعتمد جهاز هذه التقنية على أربع مسابر متوضعة على سطح الغشاء الرقيق ومتباعدة بشكل مستقيم وبمسافات متساوية، يوفر مصدر تيار( I) يمر بين المسبارين الخارجيين بشدات مختلفة، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق الجهد (U)، ومن خاصية هذه التقنية أن المسافة s التي تفصل بين هذه النقاط أكبر بكثير من سمك الشريحة(d) ، من خلال هذه الشروط يمكن تحديد المقاومة بالعلاقة:

$$\frac{U(v)}{I(A)} = K\frac{\rho}{d} \qquad (17\text{-II})$$

بحيث :

$\rho$ :مقاومية الغشاء الرقيق.

d : سمك الغشاء الرقيق.

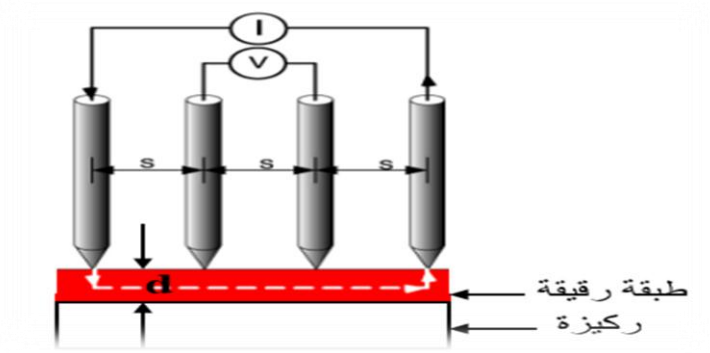
$R_s$: $\frac{\rho}{d}$ : تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطى وحدتها (Ω).

K: تمثل معامل التناسب من الشكل ($\frac{ln2}{\pi}$) .

وبتعويض قيمة Kفي العلاقة( Ⅱ -17) نتحصل على العلاقة ( Ⅱ -18)التي تسمح بحساب المقاومية :

$$\rho = (\frac{\pi}{ln2}(\frac{U}{I})).d = R_s .d \qquad (18\text{-}Ⅱ)$$

ولتحقيق هذي الدراسة نستخدم جهاز الشكل ( Ⅱ -12) يوضح تقنية المسابر الأربعة:




**الشكل ( Ⅱ -12):** رسم تخطيطي يوضح تقنية المسابر الأربعة [25].

## مراجع الفصل الثاني

### مراجع باللغة العربية


[1] ر. الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Ni)المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، (2011).

[2] عـ. دقة، ا. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل( NiO) المطعم بالحديد (Fe) ،مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،(2017).

[4] م. ع منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية ألغشية( ZnO:Cu) المحضر بطريقة APCVD،المجلد.5،العدد2،(2012).

[6] ن. حمروني، ع. بليلة، الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2017).

[7] ف. ح. خليل، و. أ. طه ، س. ج. قاسم، "تحضير ودراسة الخواص التركيبية للأغشية الرقيقة CdS و CdTe" ، مجلة البصرة للعلوم، العراق، المجلد 26 ،العدد 1 ،ص. 28-37،(2012).

[11] ع. ح. عبد الرزاق، "دراسة تحليلية بطرائق حيود الأشعة السينية وفحص الصلادة لسبيكة رصاص -قصدير"، المجلة العراقية للعلوم، العراق، مجلد 53 ،العدد 2 ،ص. 322-329، (2012).

[20] ل. الزهرة " دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالنيكل (Ni)،بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، شهادة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).

[25] م. م. زكي نعمه، تحضير محس من البولي بيرول بالترذيذ فوق الصوتي، درجة ماجستير، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، سوريا.


### مراجع باللغة لأجنبية


[3] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn1-xFexO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M. Sc, Diyala University, Iraq,( 2014).

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

[8] C. Barred, T.B. Massalski, "Structure of Metals", Pergamon Press, Oxford, P. 204 (1980).

[9]Leroy Alexander and Harold p.Klug ,Détermination of Cristallite Size With the X-Ray Spectromètre,Journal of App lied Physis 21,137(1950).
[10] 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).
[12] O.Daranfad,"Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces de Sulfure De Zinc Préparées Par Spray Ultrasonique", Mémoire De Magister ,Université Mentouri De Constantine ,(2009).
[13] B.D. Cullity, Eléments of X-ray Diffraction, Addition-Wesley Publishing Compagnie Inc., USA, (1978).
[14] A. KhorsandZak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, Ramin Yousef, Solid StateSci, 13 251-256,(2011).
[15] C. Suranarayana, M.G. Norton, X-ray Diffraction: A PracticalApproach, New York,( 1998).
[16] V.D. Mote, Y Purushotham and B.N. Dole, J. of Theor. Appl. Phys. 6 (2012).
[17] T. Pandiyarajan, B. Karthikeyan, J. Nanopart. Res. 14 647,(2012).
[18] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez, "CdS doped-MOR type zeolite characterization,Solid State Electronics", Vol. 43,N.6, p. 1171-1175, (1999).
[19] F. A. Settle, Prentice Hall, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry", U.S.A, (1997).
[21] R. JURGEN, MEYER-ARENDT, "Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition", Published by Prentice-Hall Inc, (1995).
[22] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Thèse de doctorat, Université Constantine, (2010).
[23] T. Gungor, H. Tolunay, " Effects of Substrate Temperature on Properties of aSiNx:H Films" , J Phys. Vol. 26,p.269 – 275, (2002).
[24] A. Taabouch, "Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", thèse magister Université, Mentouri Constantine, (2010).

# الفصل الثالث :

# تحليل ومناقشة النتائج

**تمهيد:**

تطرقنا في هذا الفصل لعرض الجانب التجريبي للبحث هذا حيث نقدم وصفا موجزا لتحضير طبقات أكسيد الزنك النقية والمطعمة بتراكيز مختلفة من السترونتيوم (8% , 6% , 04%, 2% , 0%) المحضرة بتقنية الرش بالانحلال الحراري باستخدام محاليل ذات التركيز C= 0,1mol/l، كما يتضمن عرضا لنتائج المعاينة وتحليل الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية (الابعاد البنيوية، الفاصل الطاقي، طاقة اورباخ، الناقلية الكهربائية...الخ) لهذه الأغشية باستعمال التقنيات والتجهيزات التالية:

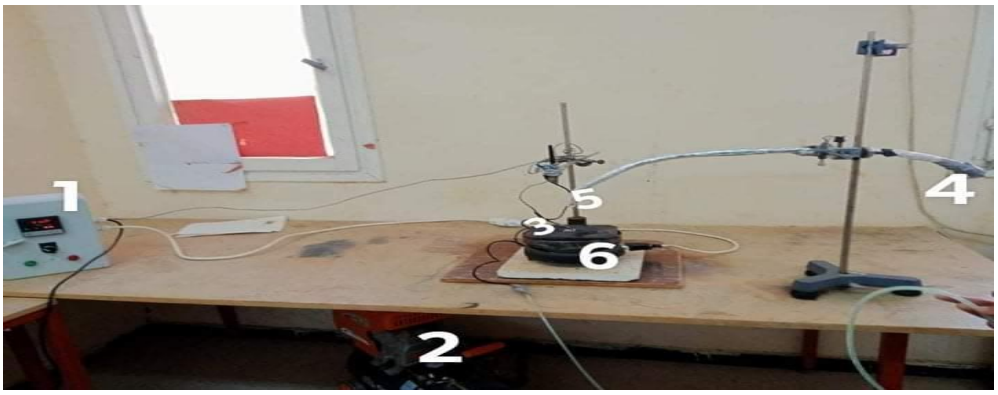
- جهاز انعراج الاشعة السينية (DRX).
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية –المرئية(UV-VIS).
- جهاز المسابر الاربعة (quatre Pointes).

## Ⅲ.1. الإجراء التجريبي:

### Ⅲ.1. 1. الإعداد التجريبي المستخدم:

تم ترسيب اغشية رقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) النقي والمطعمة بالسترونتيوم (Sr) بنسب مختلفة على ركائز زجاجية، التي انجزت بتقنية الرش بالانحلال الحراري بتركيب تجريبي بسيط كما يوضحه الشكل (1-III).

تمت هذه الدراسة على مستوى مخبر الطبقات الرقيقة بجامعة محمد خيضر- بسكرة. بتحضير عينات ذات نسب مختلفة من عنصر السترونتيوم (Sr) (0%,2%,4%,6%,8%).




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

مكونات منظومة الانحلال الكيميائي الحراري:

**جدول(Ⅲ-1)**: تسميات عناصر الشكل (Ⅲ-1).

| مكونات المنظومة | الرقم |
|---|---|
| منظم درجات الحرارة | 1 |
| ضاغط الهواء | 2 |
| حامل الركيزة | 3 |
| خزان المحلول | 4 |
| رذاذة الرش | 5 |
| سخان كهربائي | 6 |

**Ⅲ .1. 2 .اختيار ركيزة الترسيب:**

خصائص الطبقات الرقيقة تعتمد بشكل كبير على طبيعة الركيزة وإعداد السطح لذلك تم الاعتماد على ركائز زجاجية امورفية في هذه الدراسة، التي تتمثل في شرائح زجاجية مستطيلة الشكل مساحتها $cm^2$ (1.5*2.5) وسمكها حوالي 1mm مقطوعة بقلم القص الألماس كما هو موضح في الشكل (III-2).

**الشكل (Ⅲ-2):** ركائز زجاجية مقطوعة بقلم حاد.

أسباب اختيار الزجاج كركيزة:

- ✓ تكلفته منخفضة و متواجد بوفرة.
- ✓ يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي الذي يحافظ على الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة.

- ✓ تقارب معامل التمدد الحراري للزجاج وأكسيد الزنك ($\alpha_{ZnO} = 7{,}2\ 10^{-6}K^{-1}, \alpha_{verre} =$ $8{,}5\ 10^{-6}\ K^{-1}$) وذلك لتعزيز الالتصاق الجيد وتقليل الضغوط الحرارية في واجهة طبقة الركيزة.

### III.3.1. تنظيف الركيزة:

من بين اهم الخطوات التي تمكننا من الحصول على شرائح ذات جودة عالية هي تنظيف الركيزة من جميع الشوائب والمواد العالقة لان وجودها يؤثر على خصائص الطبقات الرقيقة. والتحقق بصريا من أن سطح الركيزة لا يحتوي على خدوش أو عيوب، ولتنظيف هذه الركائز نتبع الخطوات التالية:

1. تنظيف الزجاج بواسطة الورق الصحي .
2. وضع الزجاج في حمام ماء مقطر لمدة 5 دقائق ثم تسحب وتجفف بورق صحي.
3. وضع الزجاج في حمام الأسيتون ($CH_3COCH_3$) لمدة 5 دقائق وتسحب وتجفف بورق صحي.
4. وضع الزجاج في حمام ماء مقطر لمدة 5 دقائق وتسحب وتجفف بورق صحي.
5. وضع الزجاج في حمام الإيثانول($C_2H_6O$) لمدة 5 دقائق وتسحب وتجفف بورق صحي.
6. ثم توضع مرة اخرى في حمام ماء مقطر لمدة 5 دقائق وتسحب وتجفف بورق صحي.
7. واخيرا يتم تجفيف الزجاج في فرن(étuve) لمدة 10 دقائق في ($T=100C^{\circ}$).

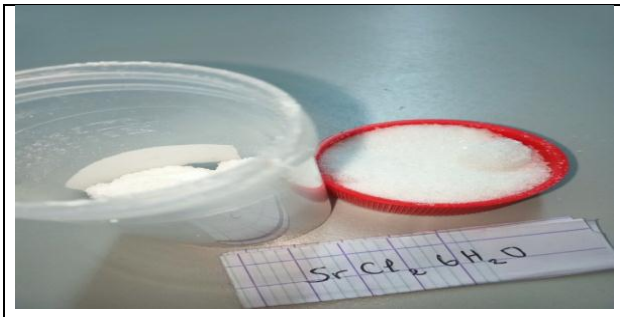
### III .4.1. إعداد المحلول:

من أجل ترسيب الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالسترونتيوم على مساند الزجاج المنظفة بطريقة الرش الانحلالي الحراري، لابد من تحضير محلول أولي تحت جملة من الشروط المتمثلة في:

- ✓ حجم المحلول النهائي 40ml.
- ✓ تركيز المحلول النهائي 0.1mol/l.
- ✓ درجة الحرارة اثناء التحضير 60 C°.

المواد المستخدمة في تحضير محلول الزنك النقي والمطعم بالسترونتيوم:

| | |
|---|---|
| zinc acetatedehydrate :<br>- صيغته الجزيئية:$Zn_(CHOO)_2.2H_2O$<br>- كتلته المولية:219.49 g/mol<br>- كثافته : $1.74\ g/cm^3$<br>- نقطة انصهاره :237 C°<br>- المظهر : بلورات صلبة بيضاء عديمة الرائحة | |

| | |
|---|---|
| Strontium Chloride :<br>- صيغته الجزيئية : $Sr\ Cl_2\ 6H_2O$<br>- كتلته المولية : 266.62 g/mol<br>- كثافته : 3.05 mg/ml<br>- نقطة انصهاره :°C 874<br>- المظهر : صلبة بلورية بيضاء |  |
| الماء المقطر :<br>- صيغته الجزيئية : $H_2O$<br>- نقطة انصهاره :°C 0<br>- كتلته المولية : 18.0153 g/mol<br>- كثافته : $1mg/cm^3$ | |
| Monoéthanolamin :<br>- صيغته الجزيئية : $NH_2CH_2CH_2OH$<br>- كتلته المولية :61.08 g/mol<br>- كثافته :$1.01\ g/cm^3$<br>- نقطة انصهاره :°C 170 | |
| حمض الهيدروكلوريك:<br>- صيغته الجزيئية :HCl<br>- نقطة الانصهار :°C -30<br>- كتلته المولية :36.46 g/mol<br>- كثافته :$1.19\ g/cm^3$<br>- المظهر : سائل شفاف عديم اللون الى اصفر | |

### III.1.4.1. تحضير محلول الزنك النقي:

يتم تحضير المحلول المستخدم في تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي بتركيز C= 0.1mol/l انطلاقا من اذابة كتلة m= 0.878g من مادة اسيتات الزنك $Zn(CH_3OO)_2.2H_2O$ كمصدر للزنك في حجم V= 40ml من المذيب الذي يتكون من ( 30mlمن الماء المقطر+ 10mlمن الايثانول ) مع اضافة قطرات من محلول الHCl لتحفيز ذوبان اسيتات الزنك.

تحسب الكتلة بالعلاقة التالية:

$$m= MCV \qquad (1\text{-}III)$$

m:كتلة اسيتات الزنك .

C:تركيز المحلول.

V:حجم المحلول.

لضمان الذوبان التام لاسيتات الزنك في المحلول نستخدم خلاط مغناطيسي لمدة 30د على الاقل كما هو موضح في الشكل (III-3).

**الشكل (Ⅲ-3):** محلول الزنك النقي فوق الخلاط المغناطيسي.

### Ⅲ.2.4.1. تحضير محلول التشويب:

يتم تحضير محلول التشويب انطلاقا من التطعيم الكتلي بإضافة اوزان مختلفة من مادة كلوريد السترونتيوم ($Sr\ Cl_2\ 6H_2O$) الى المحلول الاولي المستخدم في تحضير طبقات اكسيد الزنك النقي، لنتحصل على نسب مختلفة لـ (Sr ) في كل مرة وفق القيم التالية(8%, 6%,4% ,2%).

نحضر 4 محاليل حجم كل منها V= 40ml (10ml من الايثانول + 30ml من الماء المقطر)، وتركيزها C= 0.1mol/l .

نضيف في كل مرة كتلة اسيتات الزنك $m_{Ac}$= 0.878g المتحصل عليها وفق العلاقة m= M C V .

- لتحضير اول محلول بنسبة (2%Sr ) نقوم بما يلي:

نسعى للحصول على النسبة 2% Sr الذي يستلزم: $m_{Sr} / m_{Zn} = 0.02$

$$m_{Sr} = 0.02\ m_{Zn} \qquad (2\text{-Ⅲ})$$

لدينا اضا:

$$m_{Ac}(0.878g) \longrightarrow m_{Zn}$$

$$M_{Ac}(219.5) \longrightarrow M_{Zn}(65.38)$$

بتطبيق العلاقة المثلثية نحصل على كتلة الزنك $m_{Zn}$= 0.272 g .

بالتعويض في (2-III) نجد: $m_{Sr}$= 0.00524 g .

ومنه :

$m_{Sr}$ (0.00524g) ⟶ $m_{Cl2Sr}$

$M_{Sr}$ (87.62g/mol) ⟶ $M_{Cl2Sr}$(266.62g/mol)

بتطبيق العلاقة المثلثية نحصل على كتلة كلوريد السترونتيوم : $m_{Cl2Sr}$= 0.016 g.

نظيف كتلة اسيتات الزنك وكلوريد السترونتيوم المقاستين بواسطة الميزان الالكتروني الموضح في الشكل (4-III) الى الحجم المقاس من الماء المقطر والايثانول ونضيف قطرات من (HCl) لتسريع التفاعل، ثم نقوم بالخلط بواسطة الخلاط المغناطيسي لضمان التجانس لمدة 30 دقيقة على الاقل .

**الشكل (Ⅲ-4):** الميزان الالكتروني المستخدم.

❖ في كل مرة نتبع نفس الخطوات مع تغيير النسبة المرغوبة.

بعد الحسابات نحصل على النتائج المبينة في الجدول (Ⅲ-2).

**الجدول (Ⅲ-2):** يوضح الكتل الموافقة للنسب التي تم استخدامها.

| النسب (%) | كتلة كلوريد السترونتيوم (g) | كتلة اسيتات الزنك ( g ) | حجم المحلول ( ml ) | تركيز المحلول (mol/l ) |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 0.016 | 0.878 | 40 | 0.1 |
| 4 | 0.032 | | | |
| 6 | 0.048 | | | |
| 8 | 0.064 | | | |

### III.5.1. الظروف التجريبية:

الهدف من هذا العمل هو دراسة خصائص الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بتراكيز مختلفة، تم اختيار شروط الترسيب على أساس التالي.

- الضغط :1bar.
- درجة حرارة الترسيب : $400C^{\circ}$.
- زمن الترسيب :3min.
- المسافة بين المسند والصنبور 30 cm .
- معدل رش المحلول ( 1,5ml/min ) حيث يؤثر هذا الأخير في تجانس الطبقة.

### III.6.1. ترسيب الشريحة:

بهدف دراسة مختلف الخواص للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقية والمطعمة يتم ترسيبه على ركائز زجاجية باستخدام طريقة الرش الكيميائي التفاعلي من المرحلة السائلة "الرش" هو طريقة ترسيب كيميائية. حيث توضع الركيزة على مسخن كهربائي اسفل صنبور جهاز الرش مباشرة الذي يؤدي الى سقوط رذاذ المحلول بصورة عمودية على كل مساحة الركيزة. يتم رش المحلول بفعل الضغط الناتج عن تدفق الغاز، على الركيزة تحت درجة حرارة $400\ C^0$، حيث تتحلل في وجود الأكسجين لتشكيل طبقة أكسيد الزنك على السطح ونتحصل على طبقات (ZnO) المبينة في الشكل (III-5) .

**الشكل (III-5):** الطبقات الرقيقة المتحصل عليها بطريقة الرش الكيميائي الحراري.

## III.2. الدراسة التحليلية:

### III.2.1. الخصائص البنيوية:

تم استعمال جهاز انعراج الاشعة السينية (DRX) من نوع PanalyticalX'pert pro لدراسة الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة المحضرة، الأشعةX المستخدمة في هذا الجهاز تم توليدها انطلاقا من

مصدر الإشعاع CuKα ذات طول موجي ($\lambda$=1.5418A$^0$)، ولدراسة تأثير التطعيم بنسب مختلفة بالسترونتيوم (Sr) (0%, 2%, 4%, 6%, 8%) على الخصائص البنيوية قمنا بتحضير عدة عينات بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.

### Ⅲ.1.1.2. حيود الأشعة السينية:

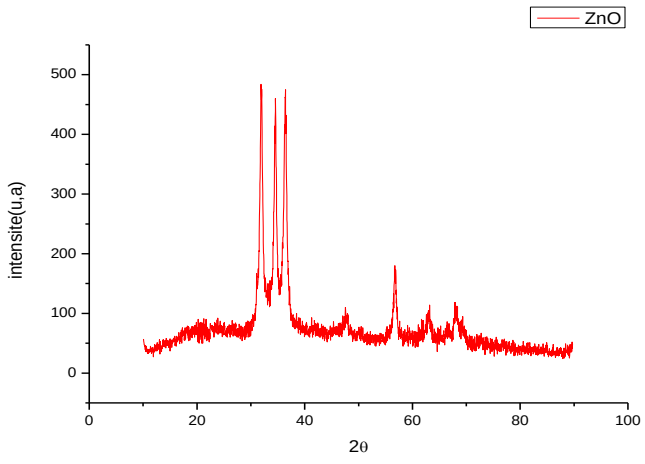
نتائج قياسات حيود الأشعة السينية (DRX) لغشاء أكسيد الزنك (ZnO) لتجربة الرش بالانحلال الحراري الكيميائي المحضرة بدرجة حرارة ( 400 C°) والموضحة في الشكل(Ⅲ-6) اظهرت ان الغشاء ينمو في اتجاه بلوري واحد الذي يتوافق مع اتجاه الهيكل السداسي (Hexagonal Wurtzite) ويتطابق مع نتائج الدراسات [5-6].

من تحليل مخطط الأشعة السينية (DRX) لأغشية (ZnO) تم التعرف على عدة أهداب (Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بان تتداخل تداخلا بناءا عند توفر شرط براغ. اذ نلاحظ ظهور عدة مستويات وإن الاتجاه المفضل للنمو هو (002) وهذا يتفق مع ملف ASTM.

### Ⅲ.2.1.2. النتائج المتحصل عليها:

### Ⅲ.1.2.1.2. مخطط انعراج الاشعة السينية:

تم الحصول على مخطط انعراج الأشعة السينية الموضح في الشكل(Ⅲ-6)، بواسطة جهاز انعراج الاشعة السينية RX الموجود على مستوى وحدة البحث لقسم الفيزياء بجامعة محمد بوضياف لمسيلة .



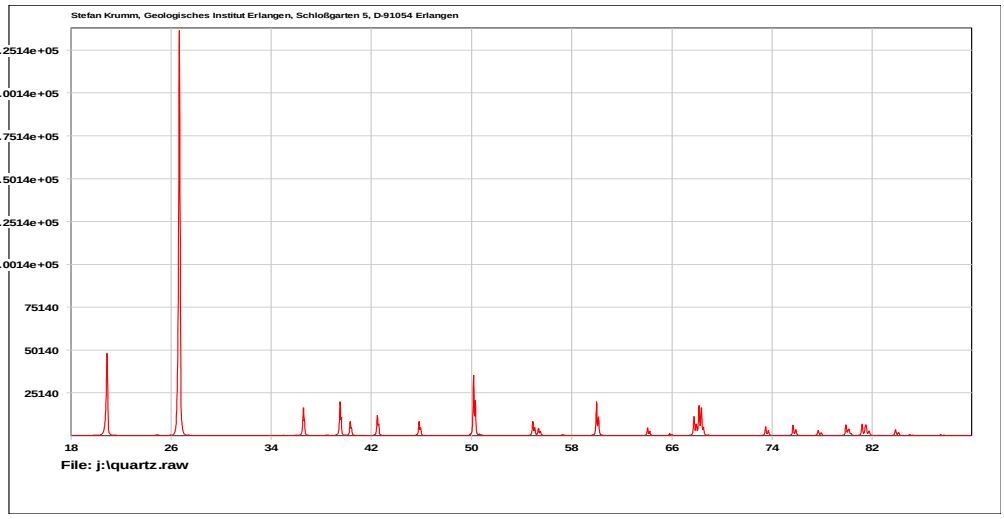

**الشكل(Ⅲ-6):** مخطط انعراج الاشعة السينية لأكسيد الزنك النقي(ZnO).

### III.2.2.1.2. مخطط الانعراج لمسحوق الكوارتز:

الجدول ناتج عن تدوين نتائج تحليل مخطط الكوارتز الموضح في الشكل (III-7).

**الجدول (III-3)**: خصائص مختلف الاهداب لمخطط الانعراج للكوارتز.

| h | k | l | $2\theta_g Bragg$ | $2w_g$ | $\beta_g$ | $\Phi_g$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 |




**الشكل (III-7)**: مخطط الانعراج لمسحوق لكوارتز.

### III.3.2.1.2. معالجة مخطط الانعراج:

اعتمدنا على برنامجي Winfit وWinPlotr لمعالجة مخطط الانعراج. ومن ذلك تمكننا من التوصل لخصائص اهداب مخطط الانعراج لأكسيد الزنك ( ZnO) المدونة في الجدول (III-4).

**الجدول(Ⅲ-4)**: خصائص مختلف الاهداب لأكسيد الزنك ZnO.

| $2\theta_M$ | 31.99 | 34.52 | 36.34 | 47.62 | 56.55 | 63.28 | 67.81 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I_{max}$ | 478.39 | 462.21 | 468.11 | 105.85 | 180.66 | 108.88 | 116.13 |
| FWHM ($2\omega$) | 0.428 | 0.408 | 0.249 | 0.409 | 0.471 | 0.83 | 0.072 |
| Largeur intégrale *B* | 0.407 | 0.349 | 0.407 | 0.931 | 0.349 | 0.698 | 0.582 |
| FWHM – gauche | 0.212 | 0.202 | 0.123 | 0.203 | 0.229 | 0.09 | 0.035 |
| FWHM – droite | 0.216 | 0.206 | 0.126 | 0.206 | 0.242 | 0.092 | 0.037 |
| *B* gauche | 0.300 | 0.340 | 0.227 | 0.247 | 0.211 | 0.358 | 0.292 |
| *B* droite | 0.302 | 0.358 | 0.221 | 0.220 | 0.212 | 0.340 | 0.290 |

**Ⅲ.4.2.1.2. تحديد البنية البلورية وثوابت الشبكة:**

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

النظام البلوري : سداسي(Hexagonal)

ثوابت الخلية :c=5.19657 a=b=3.24701

**الجدول (Ⅲ-5)**: خصائص البنية البلورية المتحصل عليها ببرنامج Digvol.

| $2\theta_{obs}$ | (hkl) | $D_{obs}$ | $D_{cal}$ | $D_{obs}$- $D_{cal}$ | $2\Theta_{cal}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 31.840 | (1 0 0) | 2.80829 | 2.80760 | 0.00068 | 31.848 |
| 34.527 | (0 0 2) | 2.59564 | 2.59456 | 0.00108 | 34.542 |
| 36.340 | (1 0 1) | 2.47019 | 2.46977 | 0.00043 | 36.346 |
| 47.707 | (1 0 2) | 1.90480 | 1.90462 | -0.00163 | 47.664 |
| 56.707 | (1 1 0) | 1.62199 | 1.62216 | -0.00018 | 56.700 |
| 63.019 | (1 0 3) | 1.47386 | 1.47376 | 0.00011 | 63.024 |
| 68.074 | (1 1 2) | 1.37620 | 1.37592 | 0.00028 | 68.090 |

M=156.3: معامل الجودة

### Ⅲ.2.1.2.5. إيجاد الدالة الحقيقية:

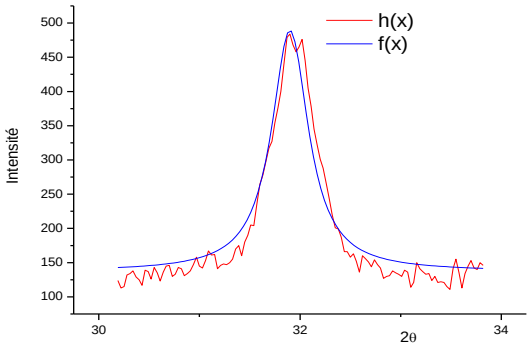
تم استعمال برنامج (LWL ) وبرنامج ستوكس لإيجاد الدالة الحقيقية profil vrai.

تستخدم طريقة ستكوس لتنقية مخطط الانعراج المتحصل عليه من جهاز DRX من الاخطاء الناتجة عن الجهاز المترتبة عن عامل درجة الحرارة، معامل التعددية، عامل الاستقطاب، عامل لورنتز ....الخ.

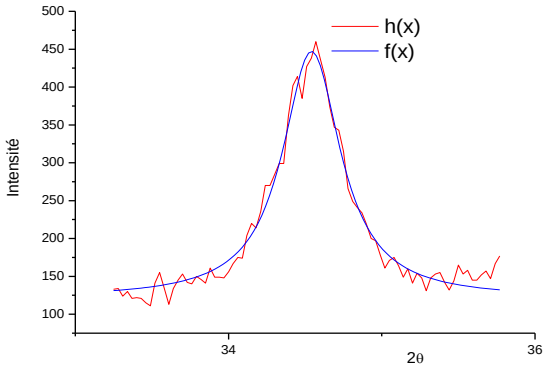
### Ⅲ.2.1.2.6. رسم مختلف الأهداب الحقيقية:

تم الحصول على الأهداب الحقيقية انطلاقا من تطبيق طريقةLWL، في الأشكال (III-8) (III-9) (III-10) (III-11) التي تمثل الأهداب الموافقة لمخطط الانعراج لأكسيد الزنك ZnO حسب ترتيب الزوايا:

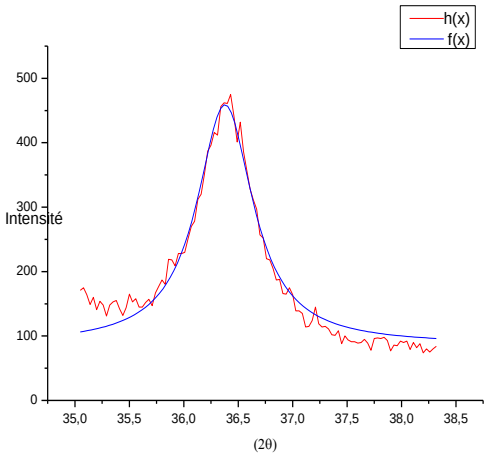
$2\theta$ = 31.840°, $2\theta$ = 34.527°, $2\theta$ = 36.340° et $2\theta$ = 56.707°.



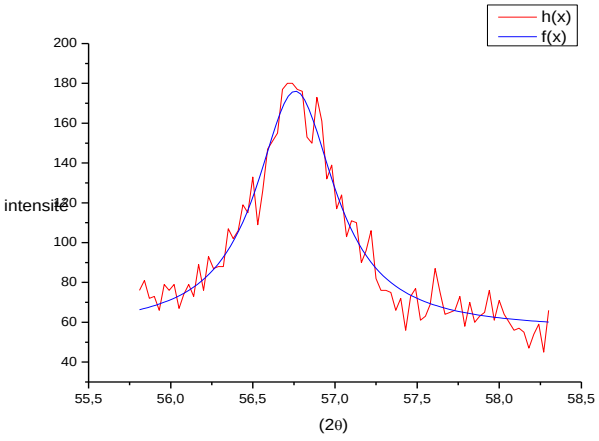

**الشكل (Ⅲ-8)**: الدالة الحقيقية للهدب (100).




**الشكل (Ⅲ-9)**: الدالة الحقيقية للهدب (002).




**الشكل(Ⅲ-10):** يمثل الدالة الحقيقية للهدب (101).

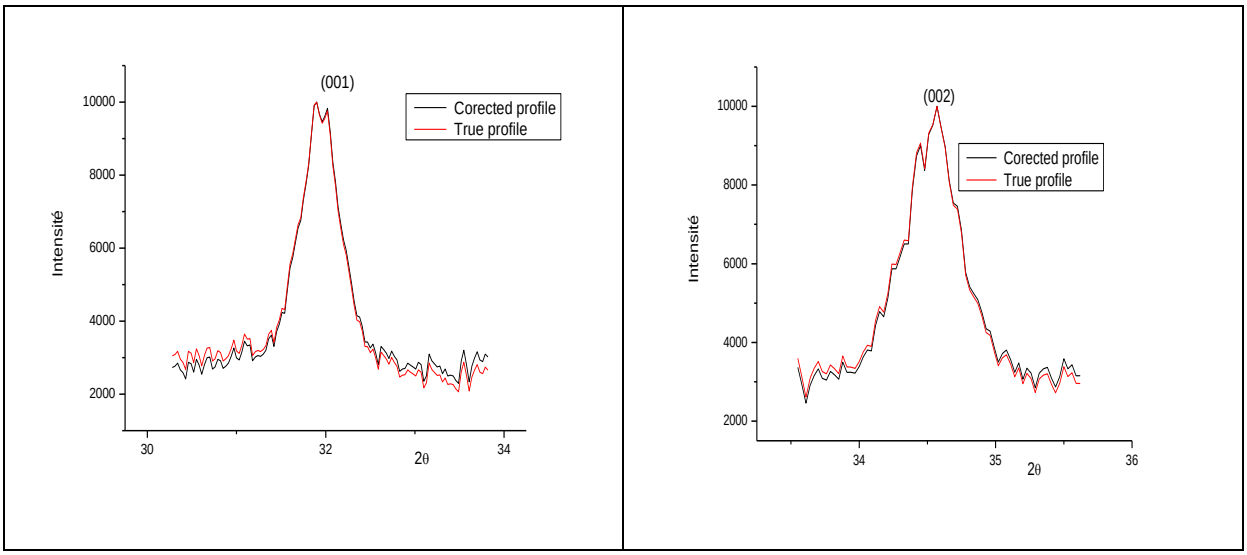



**الشكل (Ⅲ-11)**: يمثل الدالة الحقيقية للهدب(110).

### III.2.1.2.1.7. مناقشة النتائج المتحصل عليها:

#### III.2.1.2.1.1.7. تصحيح لورنتز:

قمنا باستعمال تصحيح لورنتز على مختلف الاهداب لأكسيد الزنك (ZnO) الموضحة في الاشكال التالية :




**الشكل (III-12):** تصحيح لورنتز لأهداب اكسيد الزنك النقي.

نلاحظ ان تصحيح لورنتز له تأثير إلا في بداية الهدب الاول (001 ) اما بقية الاهداب لم تتأثر بتصحيح لورنتز.

#### III.2.1.2.2.7. تمثيل مخطط ويليام صون هول:

**الجدول(III-6):** قيم $\beta^*$ و $d^*$ .

| 2θ | B | $\beta^*$ | $d^*$ |
|---|---|---|---|
| 31.840 | 0.407 | 0.2538 | 0.1779 |
| 34.527 | 0.349 | 0.2161 | 0.1924 |
| 36.340 | 0.407 | 0.2508 | 0.2022 |
| 47.707 | 0.931 | 0.5522 | 0.2622 |
| 56.707 | 0.349 | 0.2070 | 0.308 |
| 63.019 | 0.698 | 0.3859 | 0.338 |
| 68.074 | 0.582 | 0.3128 | 0.363 |

$\beta^* = \beta \cos\theta / \lambda$

$d^* = \sin\theta / \lambda$

#### III.2.1.2.3.7. طريقة المربعات الصغرى (Méthode des moindres carrés):

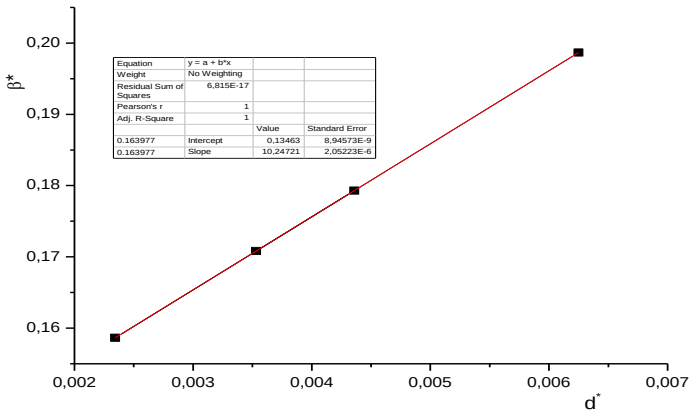
هي طريقة احصاء تهدف الى تقدير خط انحدار الذي يؤدي الى تقليل مجموع لانحرافات الرئسية او الاخطاء الواردة في النقاط التي تمت ملاحظتها في خط لانحدار اي يتم التقليل من مجموع مربعات

الفروق بين القيم الفعلية والقيم المحسوبة، تحاول طريقة المربعات الصغرى ايجاد خط مستقيم يقلل من مجموع المسافات الاقليدية.

**الجدول (Ⅲ-7):** القيم المصححة بطريقة المربعات الصغرى.

| | | |
|---|---|---|
| 2.863977E-01 | 1.148006E-01 | 1.639770E-01 |
| 2.445135E-01 | 1.245295E-01 | 1.596850E-01 |
| 2.830017E-01 | 1.310154E-01 | 1.636290E-01 |
| 6.248657E-01 | 1.699293E-01 | 1.986605E-01 |
| 2.343254E-01 | 1.997662E-01 | 1.586410E-01 |
| 4.358221E-01 | 2.192230E-01 | 1.792888E-01 |
| 3.531859E-01 | 2.354382E-01 | 1.708209E-01 |

مخطط ويليامصون-هول لأكسيد الزنك ZnO ممثل في الشكل التالي:




**الشكل(Ⅲ-13):** مخطط ويليامصون_هول لأكسيد الزنك ZnO.

نلاحظ أن المنحني عبارة عن خط مستقيم مائل لا يمر بالمبدأ ومنه نستنتج أن العينة متأثرة بالبعد والإجهاد.

### Ⅲ.4.7.2.1.2. حساب البعد الحبيبي و الاجهاد بطريقة ويليامصون_هول و شيرر:

#### ❖ طريقة وليامصون – هولWilliamson-Hall:

يمكننا كذلك حساب البعد الحبيبي باستعمال معادلة ويليامصون_هول ( Williamson-Hal$L_{W-H}$) التي تأخذ بالحسبان الانفعال المجهري (Micro strain) للشبكة البلورية:

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

حيث:

**$D_F$:** الانفعال المجهري (microstrain) للحبيبات.

**$L_{W-H}$:** البعد الحبيبي (nm).

**β:** اقصى عرض عند منتصف القمة (rad).

**θ**: زاوية سقوط الأشعة السينية (deg).

انطلاقا من مخطط ويليام صون-هول :

- تقاطع المنحنى مع محور التراتيب ($\beta^*$) يمثل البعد الحبيبي $L_{W_H}$=0. 13A° .
- ميل المنحنى يمثل قيمة الانفعال المجهري $D_f$= 10.24%.

❖ **طريقة شيررScherrer**:

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

علاقة شيرر تكتب على الشكل:

$$L_{S-H}=\frac{c\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (3\text{-}\mathrm{III})$$

**C:** يعرف بعامل الشكل، ويؤخذ عادة حسب شكل الخط، ويتغير مقداره ما بين 0.89 إلى2.18، بالنسبة للنظام التكعيبي1.94، والنظام غير التكعيبي1.89، في الحالة التي تكون فيها شكل حبيبات كروي C=1 [1].

قيم البعد البلوري لأكسيد الزنك النقي مدونة في الجدول التالي:

**الجدول(Ⅲ-8):** البعد البلوري لمختلف اهداب أكسيد الزنك.

| Les Pics | $D_f$(A°) $L_{SH}$(A°) |
|---|---|
| (100) | 3.9392 |
| (002) | 4.6261 |
| (101) | 3.9870 |
| (102) | 1.8107 |
| (110) | 5.0199 |
| (103) | 2.5909 |
| (112) | 3.1968 |
| Taille moyenne <$D_f$> =3.5958 A° | |

**Ⅲ.5.7.2.1.2. المقارنة بين النتائج المتحصل عليها:**

$L_{SH}$= 3.5958 A°. $L_{W-H}$= 0.13 A°.

نلاحظ أن معدل البعد الحبيبي باستخدام معادلة W-H هواصغر من معدل البعد الحبيبي باستخدام معادلة ديباي شيرر، حيث أخذت معادلة W-H بعين الاعتبار تأثير الانفعال المجهري للحبيبات، حيث يتمثل السبب في عرض القمم إلى بعد الحبيبات والانفعال الداخلي في آن واحد.

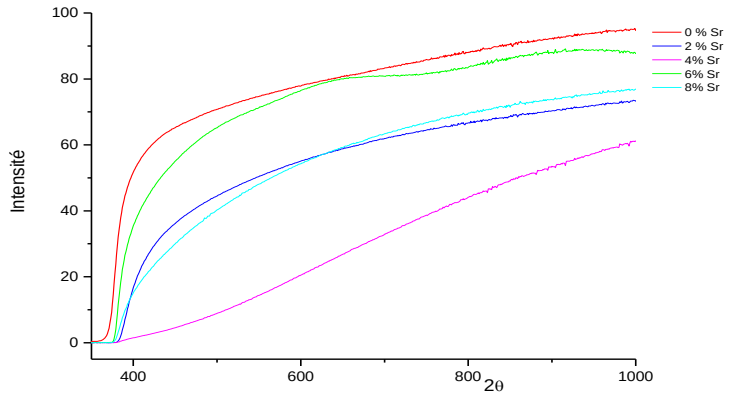
### III.2.2. الخصائص الضوئية:

لدراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة نعتمد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصائص بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات، وتحديد الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة ودارسة تأثير تركيز التطعيم ومن اهم هذه الخصائص النفاذية والفاصل الطاقي وطاقة ارباخ .

### III.2.2.1. دراسة تحليلية لطيف الاشعة المرئية و الفوق البنفسجية:

#### III.2.2.1.1. النفاذية:

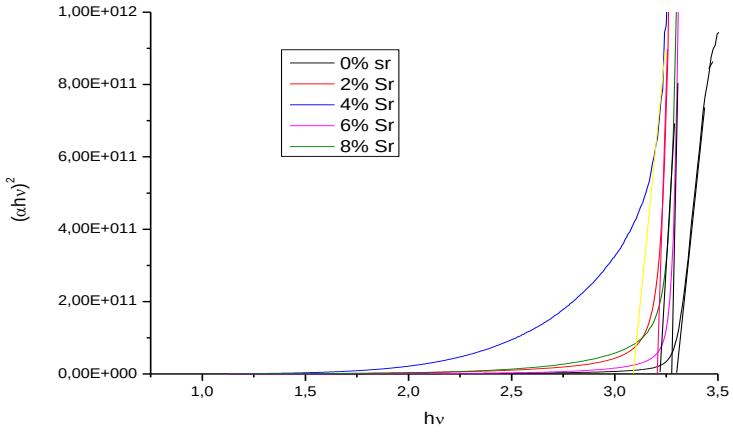
بالاعتماد على قيم النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (350-1000nm)، رسمت علاقة النفاذية كدالة للطول الموجي كما في الشكل(III-13)، و قد أوضحت هذه النتائج أن أغشية أكسيد الزنك النقي والمطعمة بالسترونتيوم تمتلك نفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية، إذ تبين أن قيم النفاذية تكون أقل ما يمكن في منطقة الأطوال الموجية الفوق بنفسجية من الطيف ضمن المجالnm(350-390)، وتسمى هذه المنطقة بحافة الامتصاص الأساسية، وتبدأ قيم النفاذية بالزيادة تدريجيا مع زيادة قيم الطول الموجي في المنطقة المرئي nm(400-900) حيث تراوحت ما بين 85.5% بالنسبة لطبقة نقية و% 69.5 بالنسبة لطبقة المطعمة، وهذا يدل على أن المادة هي شبه موصل لفجوة طاقة واسعة وأن طاقة الفوتونات في المنطقة عالية النفاذية لا تعاني من إمتصاص عالي، وكذلك لنعومة سطح الغشاء وحجم الحبيبات دور في تقليل التشتت. مع زيادة نسب التطعيم نلاحظ هناك الزيادة في النفاذية ماعدا نسبة التركيز(4% و8%) هناك إنخفاض، حيث يرجع إلى زيادة المستويات المانحات بالقرب من حزمة التوصيل، وبالتالي فإن إمكانية إمتصاص الفوتونات ذات الطاقة المنخفضة ممكن.




**الشكل(III-14):** طيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك.

### III.2.1.2.2. الفاصل الطاقي:

الفاصل الطاقي يعرف أنه الطاقة اللازمة لإلكترون للانتقال من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، ويمكن تحديد هذه الطاقة للانتقالات المسموحة للأغشية من خلال علاقة (Tauc)، حيث نقوم برسم منحنى تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hυ)، حيث α هي معامل الامتصاص يحسب من منحنى النفاذية، نقوم برسم مماس للجزء المستقيم لمنحنى التغيرات حتى يقطع محور طاقة الفوتون أي $(\alpha h\upsilon)^2=0$، وتكون قيمة الفاصل الطاقي هي نقطة التقاطع، كما موضح في الشكل (III.14).




**الشكل(III-15):** تغير قيم الفاصل الطاقي الاكسيد الزنك.

**الجدول(III-9):** جدول قيم الفاصل الطاقي لنسب مختلفة من تطعيم ب Sr.

| النسب | 0% Sr | 2% Sr | 4% Sr | 6% Sr | 8% Sr |
|---|---|---|---|---|---|
| قيمة الفاصل الطاقي(eV) | 3.30 | 3.20 | 3.10 | 3.27 | 3.22 |

يظهر الجدول (Ⅲ-9) قيم الفاصل الطاقوي للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالسترونتيوم بالنسب (8%.6%.4%.2%.0%)، أن قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها بزيادة نسب التطعيم تتناقص بنسب معتبرة من (3.30 ev) إلى غاية (3.10 ev) يفسر هذا النقصان بأن التطعيم يؤدي إلى مستويات موضعية جديدة أسفل حزمة النقل وهذه المستويات مهيأة لاستقبال الإلكترونات وتوليد ذيول في الفاصل الطاقي تعمل باتجاه التقليل من الفاصل الطاقي.

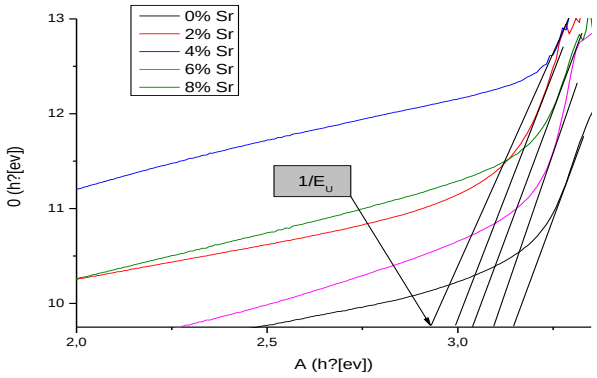
من خلال القيم للفاصل الطاقي في الجدول (Ⅲ-9) نستطيع أن نقول إن أفضل الأغشية هو عندما نأخذ بزيادة نسب تطعيم (4% ) الزنك بالسترونتيوم لأنها تمتلك اقل قيمة للفاصل الطاقيeV 3.10.

### Ⅲ.3.1.2.2. طاقة أورباخ:

يتم حساب طاقة اورباخ انطلاقا من العلاقة (Ⅲ-4) والتي تعتبر مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، وتتعلق بطيف الامتصاص [2].

$$\alpha = \alpha_0 \exp(\frac{h\upsilon}{E_u}) \qquad (4\text{-Ⅲ})$$

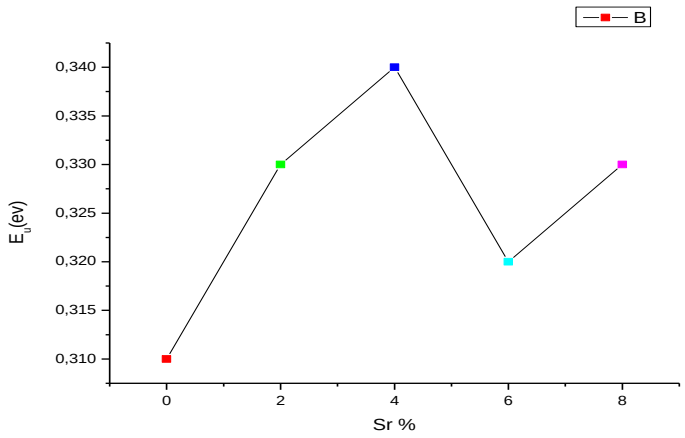
يمكن تحديد طاقة اورباخ برسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون$(h\upsilon)$ الموضح في الشكل (Ⅲ-16)، حيث طاقة اورباخ $(E_u)$تمثل مقلوب الميل.




**الشكل (Ⅲ-16):** تغيرات طاقة اورباخ لأكسيد الزنك النقي والمطعم بنسب مختلفة.

**الجدول(Ⅲ-10):** جدول قيم طاقة اورباخ لأكسيد الزنك النقي والمطعم بنسب مختلفة.

| النسب(%) | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|
| طاقة اورباخ $E_u$ (ev) | 0.31 | 0.33 | 0.34 | 0.32 | 0.33 |




**الشكل (III-17):** تغيرات ( $E_u$ ) لأغشية (ZnO) بدلالة نسب التطعيم ب (Sr).

نلاحظ من خلال النتائج المتحصل عليها في الجدول (III-10) والشكل(III-17) أن قيمة طاقة ارباخ تزداد مع زيادة نسبة التطعيم من %(0-4) ثم تتناقص عند نسبة 6% لتعود بعدها لزيادة.

يفسر هذا التزايد لقيمة طاقة اورباخ بزيادة عرض المستويات الموضعية للشوائب بزيادة التطعيم.

**III.2.2.1.4. تحديد سمك الغشاء:**

استعملنا برنامج ( Hebal Optic) بواسطة جهاز الكمبيوتر لحساب سمك الاغشية لأوكسيد الزنك النقي والمطعمة بالسترونتيوم (Sr) والنتائج مبينة في الجدول التالي:

**الجدول(III-11):** نتائج قيم سمك الغشاء ونسب التطعيم.

| سمك الأغشية (nm) | نسب التطعيم Sr% |
|---|---|
| 251 | 0% |
| 325 | 2% |
| 238 | 4% |
| 504 | 6% |
| 248 | 8% |

**III.3.2.الخصائص الكهربائية:**

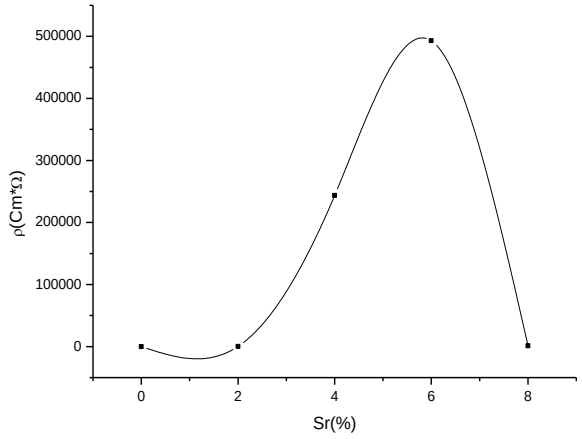
إن دراسة الخصائص الكهربائية لطبقات اوكسيد الزنك النقي والمطعم بالسترونتيوم (Sr) مكنتنا من الحصول على النتائج التالية:

**III.1.3.2.المقاومية والناقلية الكهربائية:**

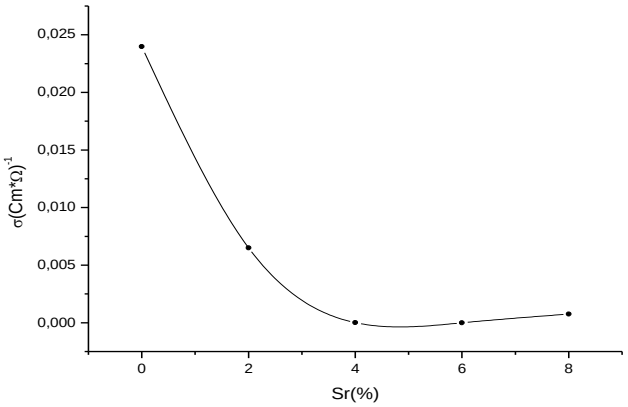
من اجل قياس المقاومية والناقلية الكهربائية للأغشية الرقيقة تم استخدام طريقة الأربع نقاط والتي تعرف أيضا بطرية فوندر بوو النتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول التالي:

**الجدول (Ⅲ-12):** نتائج الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك النقي والمطعم.

| نسب التطعيم ب(Sr%) | المقاومية ρ (Cm* Ω) | الناقلية الكهربائية $\sigma\ (Cm * \Omega)^{-1}$ |
|---|---|---|
| 0% | 0,00041691 | 2.398593465 |
| 2% | 0,00153703 | 0.650605812 |
| 4% | 2,4365964 | 0.000410409 |
| 6% | 4,9315392 | 0.000202776 |
| 8% | 0,01330153 | 0,075179324 |




**الشكل (Ⅲ-18):** تغيرات المقاومية لأكسيد الزنك تبعا لتغيرات نسب التطعيم.




**الشكل (Ⅲ-19):** تغيرات الناقلية الكهربائية لأكسيد الزنك تبعا لتغيرات نسب التطعيم.

يمثل الشكل (Ⅲ-18) والشكل (Ⅲ-19) تأثيري نسب التطعيم على الخصائص الكهربائية المجسدة في المقاومية والناقلية الكهربائية، حيث نلاحظ من خلال هذين المنحنين أن بزيادة نسبة التطعيم تزداد المقاومية لهذه الطبقات في المقابل يتبعها نقصان في الناقلية الكهربائية وذلك عند نسب التطعيم من 0%

إلى 6% وهذا ربما يرجع إلى أن الزيادة الكبيرة في حاملات الشحنة يخفض القيمة الحركية نتيجة التصادم بينها (زيادة المقاومية ) بالتالي تنقص الناقلية معها، أو يمكن يعود إلى عدم تجانس الطبقات [3]. أما عند النسب التطعيم من 6% إلى 8% نلاحظ زيادة طفيفة في الناقلية الكهربائية يتبعها تناقص تدريجي في المقاومية وهذا ربما يرجع إلى أن الزيادة في نسب التطعيم عملت على زيادة حاملات الشحن الحرة [4].

حيث احسن نتيجة تكون فيها الناقلية عالية عند نسبة 2%بقيمة $0.650605812(\mathrm{cm} * \Omega)^{-1}$ .

## مراجع الفصل الثالث

## مراجع اللغة الاجنبية

[1] 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).

[2] F.Urbach, Phys,Rev,921324, (1953).

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

[4] T .K.Subramanyam, B.Srinivasulu and S.uthanna,"Physical properties of zinc Oxide Films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures",Crystal Reserch Technology,vol35,P1193-1202,(2000).

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

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

**الخلاصة العامة:**

لقد سعينا في مذكرتنا هذه إلى دراسة مدى تأثير السترونتيوم على بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لطبقات رقيقة من أكسيد الزنك المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

في سبيل ذالك قمنا أولا بعرض دراسة نظرية لعموميات حول الأغشية الرقيقة وهذا من خلال تعريفها ومعرفة خصائصها، وذكر بعض تقنيات الترسيب وكذلك تطرقنا إلى إعطاء دراسة عامة حول أكسيد الزنك وإلى أهم الدراسات الحديثة وما توصل إليها الباحثون في هذا المجال.

أما في الفصل الثاني تطرقنا إلى إلى ذكر بعض التقنيات التي تدخل في تحديد خصائص الأغشية الرقيقة مثل انعراج الأشعة السينية (DRX) والتي نستطيع من خلالها تحديد نوع البنية وحساب ثوابت الشبكة والبعد الحبيبي وأيضا مطياف الأشعة (المرئية - الفوق البنفسجية)، والذي من خلاله نحدد الخصائص البصرية (كالنفاذية والفاصل الطاقي...الخ.) وأيضا جهاز المسابرالأربعة التي يتم تحديد من خلالها المقاومية والناقلية الكهربائية .

وأخيرا الفصل الثالث الذي قمنا بالإعداد التجريبي المستخدم حيث تم ترسيب الطبقات بدرجة حرارة 400C° لهذه الدراسة، وبعدها تمت دراسة خصائصها بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية وجهاز الأشعة المرئية والفوق بنفسجية (UV- Visible) وجهاز المسابر الأربعة .

إذ بينت نتائج انعراج الأشعة السينية ان اكسيد الزنك يملك بنية سداسية ذات ثوابت بنيوية (a=b=3.24701,c=5.19657) وكذلك من خلال دراسة البنية المجهرية تبين ان اكسيد الزنك متأثر بالبعد الحبيبي ولإجهاد وأكدت ذلك بطريقة ويليامصون_هول عند حساب قيمة البعد الحبيبي وجيدة ان قيمة البعد الحبيبي في طريقة ويليامصون_هول اقل من القيمة المحسوبة بطريقة شيرر وهذا راجع الى ان معادلة W-H اخذت بعين الاعتبار تأثير الانفعال المجهري للحبيبات، حيث يتمثل السبب في عرض القمم إلى بعد الحبيبات والانفعال الداخلي في آن واحد. بينت قياسات الأشعة المرئية والفوق بنفسجية (UV-VIS) من خلال تسجيل طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية nm(1000-350) إن النفاذية تزداد بزيادة التطعيم بمعدل 85.5% بالنسبة النقية و65.5% بالنسبة للمطعمة ماعدا النسب عند (4%.8%) لاحظنا هناك انخفاض. كذلك من حساب فجوة الطاقة نستطيع أن نقول إن أفضل الأغشية هو عندما نأخذ بزيادة نسب تطعيم (4%) الزنك بالسترونتيوم لأنها تمتلك اقل قيمة للفاصل الطاقي 3.10ev وقد وجد أن طاقة أورباخ تزيد بزيادة نسبة التطعيم من ماعدا عند نسبة (6%)تنقص.

كما بينت قياسات تقنية النقاط الأربعة أن المقاومية تتناسب عكسا مع الناقلية الكهربائية بحيث لهذه الأغشية ناقلية كهربائية مثالية قدرت ب $0.650605812(cm * \Omega)^{-1}$ عند نسبة التطعيم (2%).

**ملخص :**

**في هذه الدراسة تم تحضير أغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالسترونتيوم بنسب (0%.2%.4%.6%.8%) باستخدام تقنية الانحلال الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية تحت درجة حرارة (400C°). حيث نهدف من خلالها إلى تقديم دراسة واضحة حول تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية للطبقات الرقيقة لZnO.**

**أظهرت قياسات الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات تركيب سداسي وثوابت بنيوية(a=b=3.24701 c=5.19657), وكذلك عند دراسة البنية المجهرية بطريقة وليام صون-هول تبين أن أكسيد الزنك متأثر بالبعد الحبيبي ولإجهاد ووجد أن قيمة البعد الحبيبي المحسوبة بطريقة وليام صون –هول اقل من حسابها بطريقة شيرر.**

**بينت قياسات الأشعة المرئية و الفوق بنفسجية (UV-VIS) من خلال تسجيل طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (350-1000)nm ان النفاذية تزداد بزيادة التطعيم بمعدل 85.5% بالنسبة النقية و65.5% بالنسبة للمطعمة ماعدا النسب عند (4%.8%) لاحظنا هناك انخفاض . كذلك من حساب فجوة الطاقة نستطيع أن نقول إن أفضل الأغشية هو عندما نأخذ بزيادة نسب تطعيم (4%) الزنك بالسترونتيوم لأنها تمتلك اقل قيمة للفاصل الطاقي 3.10ev وقد وجد أن طاقة أورباخ تزيد بزيادة نسبة التطعيم من ماعدا عند نسبة (6%)تنقص.**

**كما بينت قياسات تقنية النقاط الأربعة أن لهذه الأغشية ناقلية كهرابئية مثالية قدرت ب $0.650605812(\mathrm{cm} * \Omega)^{-1}$ عند نسبة التطعيم (2%).**



**الكلمات المفتاحية : الطبقات الرقيقة، الرش الكيميائي الحراري، اوكسيد الزنك، السترونتيوم، نسب التطعيم.**

**Abstract:**

In this study, pure zinc oxide films (ZnO) song was prepared at (0%2%, 4%, 6%8%) using thermal chemical decay technology on glass bases under temperature (400C°). We aim to provide a clear study on the effect doping on the structural, photovoltaic and electrical properties of ZnO's thin layers.

X-ray measurements showed that prepared films have a hexagonal composition and structural constants (a=b=3.24701,c=5.19657) as well as when studying the microstructure in the William Sun-Hall way showed that zinc oxide was affected by granular dimension and stress and found that the value of the granular dimension calculated by manner of William Sun-Hall was lower than calculated in the Shearer way.

UV-VIS measurements by recording the permeability spectrum of wavelengths (350-1000) nm showed that permeability increases with vaccination by 85.5% for pure and 65.5% for the vaccinated except for ratios at (4%.8%) We've noticed a decrease in the calculation of an energy gap. Zinc is a sterontium because it has the lowest value of the energy separator3.10ev and Auerbach's energy has been found to increase the vaccination rate except at 6% decreases.

Measurements of the four-point technique also showed that these membranes had an ideal electrical transmission estimated at 0.650605812$(cm*\Omega)^{-1}$ at vaccination (2%).

**Key words:** thin layers, thermal chemical spraying, zinc oxide, strontium, vaccination ratios.