

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة و الحياة
علوم المادة



مذكرة ماستر

علوم المادة
فرع الفيزياء
فيزياء الطاقة و الطاقات المتجددة

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

قلاعي ايمان

يوم: 10/07/2021

تحضير وتوصيف أغشية أكسيد الزنك الرقيقة النقية والمطعمة
بالحديد بتقنية الرش الانحلال الحراري و أغشية أكسيد الزنك
النانوية بالطريقة الكيميائية

لجنة المناقشة:

رئيس	جامعة محمد خيضر-بسكرة	MCA	ختار عائشة
مشرف	جامعة محمد خيضر-بسكرة	MAA	لطرش فريد
ممتحن	جامعة محمد خيضر-بسكرة	MCB	العاقل عبد الغاني

الشكر و التقدير

الحمد لله رب العالمين ، الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا ان هدانا الله .والحمد لله و الشكر لله .و السلام على سيد المرسلين وشفيعنا يوم الدين وحبیب رب العالمین "محمد" صلى الله عليه وسلم

وعلى آله وصحبه الميامين

هي خطوات كتبت علينا فمشيناها ومن كتبت عليه خطوات مشاها

ها انا وأعوذ من كلمة أنا أصل الى ضوء اخر النفق ، الى ختام المشوار ونهاية المطاف ، وعندما نكون عند عتبات مسك الختام يعجز اللسان عن الكلام ،لكن الواجب يقتضي ان تنزل الناس منازلهم ، و نقول للمحسن احسنت و للمسيء غفر الله لك ، وحمد لله لم يضع الله في طريقي الا المحسنين الذين يجدون بالنفس والنفيس من اجل غاية نبيلة وهدف عظيم كريم .

و بمناسبة تخرجي هذا لا يسعني الا اتقدم بالشكر الجزيل لكل من علمني و اثار طريقي ووقف الى جانبي معلما و ناصحا و مرشدا أهدي باسمي الشكر واغلى عبارات الاعتراف و الامتنان لما قدموه لي من مجهودات .ونخص بالذكر رئيس مخبر الفيزياء شالة عبد الواحد و الاستاذة بن شارف زهية على المساعدة الاستاذ الذي أشرف على تأطيري لطرش فريد وألف شكر للجنة المناقشة .

الأهداء

أهدي ثمرة جهدي الى من لو جاز السجود لغير الله لسجدت لها ، الى أول من رأت
عيني ونطق لساني و نبع حناني التي أسع لرضاها و أطمع في دعائها الى من جنني تحت
قدميها ، أمي الحنونة الغالية حفظها الله

أهدي ثمرة جهدي الى من فطرني المولى على حبه والاحسان اليه ، الى من ساهم في تربيتي
و سعى جاهدا من اجل ان أكون في أعلى و أفضل المراتب الى الذي كان وراء كل خطوة
خطوتها في طريق العلم ، أبي الحبيب الغالي حفظه الله

الى من تقاسمت الحياة معهم اخواتي سلمى ، ريمه ، روميصة و اخر العنقود نهلة ، و الى
الى عائلتي كل باسمه ، و الى من اضافة للحياة حلاوة وبراءة البراعم: الدراجي سيف ، عبد
الحق ، عمر ، طه الامين ، قيس ، يونس ، اسحاق ، حسام ، رحيم ، سيف الدين راجح ، امير
، آسيا ، اسينات ، اريج ، جوري نغم ، هديل ، شهد ، والكتايت وسيم و بلسم ، و الى
صديقاتي الغاليات كل باسمها وزميلات الدراسة و العمل كل باسمها وكل

اساتذة قسم علوم المادة

ايهان



الفهرس

I.....	الشكر والتقدير
II.....	الاهداء
III.....	الفهرس
VII.....	قائمة الأشكال
X.....	قائمة الجداول
XI.....	المقدمة العامة
XIII.....	مراجع المقدمة العامة

❖ الفصل الأول : الأكاسيد الشفافة الموصلة و أكسيد الزنك

1.....	1.I الأكاسيد الشفافة الناقلة
1.....	1.1.I.I تعريف الاكاسيد الشفافة الناقلة
2.....	2.1.I شرح بنية الاكاسيد الشفافة الموصلة
2.....	1.I.3 تطعيم الاكاسيد الشفافة الموصلة
5.....	4.1.I الخصائص الكهربائية للاكاسيد الشفافة الموصلة
5.....	1.4.1.I عرض الشريط الممنوع
5.....	2.4.1.I الناقلة الكهربائية
6.....	3.4.1.I المقاومة السطحية
6.....	4.4.1.I الحركة الكهربائية
7.....	5.1.I الخصائص الضوئية للأكاسيد الشفافة الموصلة
7.....	1.5.1.I النفاذية
7.....	2.5.1.I الانعكاسية
8.....	3.5.1.I الامتصاصية
8.....	4.5.1.I معامل الامتصاص
9.....	5.5.1.I معامل الخمود

9.....	6.5.1.I معامل الجودة
11.....	2. I أكسيد الزنك
11.....	1.2 I مفهوم أكسيد الزنك ZnO
12.....	2.2. I الخصائص البلورية لأكسيد الزنك
14.....	3.2.I الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك
15.....	4.2.I الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك
17.....	6.2.I تطبيقات أكسيد الزنك
19.....	مراجع الفصل الأول

❖ الفصل الثاني : تقنيات الترسيب و طرق التحليل

26.....	II . المقدمة
26.....	1.II الطبقات الرقيقة
26.....	2.II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة
27.....	3.II تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة
27.....	1.3.II الطرق الفيزيائية
27.....	1.1.3.II التوضع الفيزيائي لطور البخاري (PVD)
28.....	▪ التبخير تحت الفراغ
29.....	▪ الاقتلاع بالليزر
30.....	▪ الرش المهبطي
30.....	2.3.II الطرق الكيميائية
31.....	1.2.3.II التوضع الكيميائي للأبخرة (CVD)
32.....	▪ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LP-CVD)
32.....	▪ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD)
32.....	▪ الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD)
32.....	2.2.3.II تقنية المحلول الهلامي (Get-Sol)
34.....	▪ الترسيب بالغمس (Dip-coating)
34.....	▪ الترسيب بالطرد المركزي (spin coating)
35.....	3.2.3.II الرش بالانحلال الحراري (spray pyrolyse)

36.....	العناصر الرئيسية للتركيب
37.....	ايجابيات هذه الطريقة
37.....	سلبيات هذه الطريقة
38.....	II.4. مراحل تشكل ونمو طبقة رقيقة
38.....	الخطوات الأساسية لتشكيل طبقة رقيقة
39.....	مراحل تشكل طبقة رقيقة
40.....	انماط نمو الطبقة الرقيقة
41.....	II.5. تقنيات التحليل المستعملة
41.....	II.5.1. الخصائص البنيوية
41.....	II.5.1.1. انعراج الأشعة السينية (DRX)
42.....	مبدأ انعراج الأشعة السينية
43.....	جهاز انعراج الأشعة السينية
44.....	تحديد الخصائص البنيوية بالاستعمال الأشعة السينية
44.....	II.5.2. الخصائص الضوئية
46.....	II.1.2. التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية
46.....	تحديد النطاق الممنوع Eg
47.....	طاقة اورياخ E_U
47.....	تحديد معامل الامتصاص α
48.....	II.2.2. التحليل الطيفي الأشعة تحت الحمراء
49.....	مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء
50.....	مطياف الأشعة تحت الحمراء
53.....	مراجع الفصل الثاني
❖ الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها	
58.....	III. المقدمة
58.....	III.1. الإجراءات التجريبي
58.....	III.1.1. الإعداد التجريبي المستخدم
59.....	III.2.1. الشروط التجريبية لتحضير طبقة رقيقة من ZnO-Fe
60.....	III.3.1. اختيار ركيزة الترسيب
61.....	III.4.1. اعداد المحلول

64.....	5.1.III . ترسيب الطبقات الرقيقة
65.....	6.1.III . قياس سمك الأغشية الرقيقة
67.....	2.III . الدراسة التحليلية
67.....	1.2.III الخصائص البنيوية
67.....	1.1.2.III حيود الأشعة السينية
68.....	1.1.1.2.III المعلومات البنيوية
69.....	2.2.III . الخصائص الضوئية
70.....	▪ النفاذية (T).....
72.....	▪ فجوة الطاقة البصرية E_g
74.....	▪ طاقة ذبول اورباخ (E_U).....
75.....	▪ طاقة اورباخ و فجوة الطاقة.....
76.....	3.2.III . الخصائص الكهربائية
77.....	3.III توصيف أغشية ZnO النانوية المحضرة بالطريقة الحرارية المائية
77.....	▪ المواد المستعملة.....
78.....	▪ الخطوات التجريبية.....
79.....	1.3.III . دور ال HMTA في تنمية الأغشية ZnO-Fe النانوية.....
79.....	2.3.III الخصائص البصرية لأغشية ZnO-Fe النانوية.....
81.....	3.3.III بنية أغشية أكسيد الزنك المجهرية.....
83.....	مراجع الفصل الثالث.....
85.....	الخاتمة العامة.....
87.....	الملخص :.....

قائمة الأشكال

❖ أشكال الفصل الأول :

- الشكل (1.I) رسم توضيحي لحزمة طاقة المواد (a) ناقل (b) شبه ناقل (c) عازل 3
- الشكل (2.I) بنية عصابات الطاقة ل TCO 5
- الشكل (3.I) الظواهر الثلاثة للمادة الصلبة 8
- الشكل (4.I) طيف النفاذية و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف 10
- الشكل (5-II) تطبيقات الأكاسيد الشفافة 12
- الشكل (6.I) رسم توضيحي للبنية البلورية لأكسيد الزنك 13
- الشكل (7.I) التركيب السداسي المتراص لأكسيد الزنك 14
- الشكل (8.I) يوضح فجوة الطاقة المباشرة لـ ZnO 15
- الشكل (9.II) الانتقالات الالكترونية: (a) الانتقال المباشر (b) الانتقال غير مباشر 16
- الشكل (10.I) الهيكل الاساسي للخلية الشمسية 18
- الشكل (11.I) رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من أنصاف نواقل 18

❖ أشكال الفصل الثاني :

- الشكل (1.II) مخطط طرق ترسيب الطبقات الرقيقة 28
- الشكل (2.II) التوضع الفيزيائي للطور البخاري 29
- الشكل (3.II) مبدأ الاقتلاع باليزر 30
- الشكل (4.II) طريقة الرش المهبطي 31
- الشكل (5.II) مبدأ عمل تقنية CVD 32
- الشكل (6.II) ترسب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي 34
- الشكل (7.II) تشكيل الشريحة الرقيقة بطريقة الطلاء بالغمس 35
- الشكل (8.II) يوضح طريقة الطرد المركزي 36

- الشكل (9.II) عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري 36
- الشكل (10.II) حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة 38
- الشكل (11.II) عمليات ترسيب الطبقة الرقيقة 39
- الشكل (12.II) مراحل تشكل ونمو طبقة رقيقة 40
- الشكل (13.II) أنماط نمو الطبقات الرقيقة 41
- الشكل (14.II) مخطط انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية 42
- الشكل (15.II) آلية انعراج الأشعة السينية 43
- الشكل (16.II) جهاز انعراج الأشعة السينية 44
- الشكل (17.II) رسم تخطيطي لمطياف UV-Vis 46
- الشكل (18.II) طيف النفاذية لأكسيد الزنك غير مطعم 46
- الشكل (19.II) منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ 47
- الشكل (20.II) منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة $(h\nu)$ 48
- الشكل (21-II) مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) 50
- الشكل (22-II) امتصاص الأشعة تحت الحمراء 51
- الشكل (23-II) ازاحة التوازن بين كتلتين مربوطتين بناض 51
- الشكل (24-II) رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء 51
- الشكل (25-II) طيف الأشعة تحت الحمراء لأغشية الزنك 52

❖ أشكال الفصل الثالث

- الشكل (1.III) رسم تخطيطي لمنظومة الرش بالانحلال الحراري 59
- الشكل (2.III) صورة للمواد أسيتات الزنك و كلوريد الحديد 59
- الشكل (3.III) صورة للركائز الزجاجية المستخدمة مقطوعة بقلم حاد 60
- الشكل (4.III): صورة لأسيتات الزنك المستخدم 61
- الشكل (5.II) صورة للمحاليل المحضرة (الوزن - الرج) 62
- الشكل (6.III) صورة لكلوريد الحديد المستخدم 63

- الشكل (7.III) صورة للمحالييل المحضرة لتحضير أغشية (ZnO-Fe).....64
- الشكل (8.III) يوضح خطوات الحصول على أغشية أكسيد الزنك66
- الشكل (9.III) حيود الاشعة السينية (DRX) لأغشية (ZnO) المطعمة والغير المطعمة68
- الشكل (10.III) طيف النفاذية لأغشية (ZnO) المطعمة ب (Fe).....71
- الشكل (11.III) يوضح تغير النفاذية بدلالة نسب التطعيم72
- الشكل (12.III) تحديد قيمة فجوة الطاقة انطلاقا من بيان $2(\alpha hv)$ بدلالة (hv) 73
- الشكل (13.III) منحنى تغيرات فجوة الطاقة (Eg) بدلالة نسبة التطعيم.....74
- الشكل (14 .III) يوضح قيم طاقة أورباخ بدلالة نسب تركيز التطعيم.....75
- الشكل (15.III) منحنىي طاقة أورباخ وفجوة الطاقة.....75
- الشكل (16.III) صورة لجهاز مطيافية النقطة الرابعة " جامعة محمد خيضر-بسكرة "76
- الشكل (17.III) منحنى تغيرات قيم الناقلية لأغشية ZnO بدلالة نسب التطعيم.....77
- الشكل (18.III) صورة لمادة هكساتامين(HMTA)78
- الشكل (19.III) طيف نفاذية أغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النانوية بدلالة أطوال الموجات.....80
- الشكل (20.III) قيم طاقة الفجوة البصرية Eg للأغشية المنمأة80
- الشكل (21.III) قيم طاقة أورباخ لأغشية ZnO المنمأة81
- الشكل (22.III) منحنى قيم الفجوة الضوئية وطاقة أورباخ لطبقات ZnO.Fe بدلالة نسب التطعيم.....81
- الشكل (23.III) صور الـ MEB لأغشية الزنك النقية و المطعمة82

قائمة الجداول

❖ جداول الفصل الأول :

- الجدول (1-I) يبين تطعيم الاكاسيد الشفافة الناقلة 5
- الجدول (2.I) يبين قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة 6
- الجدول (3.I) معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة 11
- الجدول (4.I) يوضح الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد الزنك 13
- الجدول (5.I) الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك 15
- الجدول (6.I) يبين بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك 17

❖ جداول الفصل الثالث :

- الجدول (1.III) يوضح نسب التطعيم ل $(FeCl_2)$ و الكتل الوافق لها 63
- الجدول (2.II) الظروف التجريبية المعتمدة 64
- الجدول (3.III) يمثل قيم سمك الأغشية الرقيقة المرسبة 65
- الجدول (4.III) يوضح قيم الثوابت الشبكية للعينات النقية و المطعمة 69
- جدول (5.III) قيم النفاذية لأغشية (ZnO) المطعمة ب Fe 72
- الجدول (6-III) يوضح قيم فجوة الطاقة لأغشية ZnO المطعمة ب Fe 73
- الجدول (7.III) يوضح قيم طاقة قيم لأغشية ZnO المطعمة ب Fe 74
- الجدول (8.III) يمثل قيم المعلمات الكهربائية للأغشية الرقيقة ل (ZnO) 76

المقدمة العامة

ان دراسة المواد المرسبة بشكل طبقات رقيقة تعد احدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي ، حيث لقبت الأكاسيد الشفافة الناقلة (موصلة) أهمية لدى الباحثين بفضل خاصيتها المزدوجة لكونها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي بالاضافة الى امتيازها بناقلية كهربائية جيدة وفي السنوات الاخيرة تركزت الأبحاث العلمية حول دراسة و تحضير الطبقات الرقيقة من الاكاسيد الشفافة الثنائية و الثلاثية منها (Zn-Sn-O) و أكسيد الأنديوم و الكاديوم (Cd-In-O) [1].

تعد الاكاسيد الشفافة من المواد الاساسية التي تدخل في صناعة الاغشية الرقيقة ،حيث جذبت هذه الاخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية و بحثية نذكر منها مجال الالكترونيات ، الالكترونيات البصرية ، مجال البطاريات ، الكواشف و المحفزات الضوئية [2] ومن اهم الخصائص المميزة لـ(TCO) الناقلة الكهربائية و الشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء ، وهي عبارة عن اشباه نواقل مركبة من معدن متحد مع الاكسجين اي انها اشباه نواقل مثل (SnO₂, NiO , ZnO) ، حيث كانت معظم استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة في شكل اغشية رقيقة محضرة بطرق مختلفة [3-4].

ومع زيادة التطور العلمي فقد تطورت طرق ترسيب الاغشية الرقيقة و اصبحت وعلى درجة عالية من الدقة في تحديد سمك و تجانس الغشاء . حيث تعددت طرق ترسيبها وأصبح لكل طريقة خصوصياتها ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من اجله [5]. ومن اهم الطرق طريقة الرش بالانحلال الحراري التي سيتم عرضها في هذا العمل، حيث ان الأغشية المحضرة بهذه الطريقة تكون شديدة الالتصاق بالفاصلة و تمتاز بمواصفات فيزيائية وكيميائية جيدة [6-7].

يعد اكسيد الزنك (ZnO) من الاكاسيد الشفافة المهمة ، لامتلاكه خصائص بصرية وكهربائية و مغناطيسية فريدة وممتازة مما أهله لان يكون عنصرا فعلا في الكثير من التطبيقات الفيزيائية مثل الخلايا الشمسية ، حساسات الغاز و الصمامات الباعثة [7].

في هذا العمل سنقوم بترسيب اغشية رقيقة من اكسيد الزنك المطعمة بالحديد بتراكيز مختلفة للتطعيم على ركائز زجاجية ، حيث سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير تركيز الحديد المطعم على الخصائص البنيوية والبصرية لأغشية (ZnO) النقية و المحضرة بتقنية الرش الانحلال الحراري . تم تجزئة هذا العمل الى ثلاث فصول وهي كالآتي :

الفصل الاول : الاكاسيد الناقلة الشفافة و اكسيد الزنك

سأتطرق فيه الى دراسة نظرية حول مفهوم للأكاسيد الناقلة الشفافة وعلى وجه الخصوص اكسيد الزنك الذي هو محل دراستنا ومن خلاله نتعرف على خصائصه وتركيبته و استخداماته .

الفصل الثاني : تقنيات الترسيب و طرق التحليل

أما في هذا الفصل فسأعرض فيه مفهوم موجز للطبقات الرقيقة بالإضافة الى تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة و بالخصوص تقنية الرش بالانحلال الحراري من حيث مبدأ العمل ومميزاتها كذا الى طرق التحليل الطيفي المستعملة ألا وهي مطيافية حيود الأشعة السينية و الأشعة المرئية و فوق البنفسجية و الأشعة تحت الحمراء ، اذ أن هذه الطرق تسمح بتشخيص المادة المدروسة كما و كيفا .

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة و دراسة خصائصها

هذا الفصل تناول المراحل التجريبية المتبعة في دراسة ترسيب الطبقات الرقيقة ، و الأجهزة المستعملة في التحليل الطيفي ، و اشتمل ايضا على مناقشة و تحليل النتائج المتحصل عليها خلال عرض المنحنيات الطيفية ومقارنة النتائج بالنتائج الواردة في الدراسة النظرية . وكذلك سيتم ختم هذا الفصل بخلاصة تحتوي على أهم النتائج التي تحصلنا عليها مع طرح بعض الأفاق المستقبلية لمواصلة البحث .

مراجع المقدمة العامة

مراجع باللغة العربية :

- [1] خ. شدالة ، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة ب(La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري ، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة قاصدي مرباح ، ورقة 2016
- [2] س . بن عمر ، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري ، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة قاصدي مرباح ، ورقة 2016
- [5] غ . سرحان أحمد الدليمي ، تحضير أغشية رقيقة من صبغة ليزرية ومطعمة بالبوليمر و قياس سمكها ،مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية ، المجلد 25 ، العدد 2 ، 2012
- [6] ع .دقة ، ط.مصباحي ،تحديد بعض خصائص أغشية النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) ،مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي ، 2017

مراجع باللغة الأجنبية :

- [3] O.Caporaletti ,Electrical and optical properties of sputtering ZnO thin films solar energy material,vol.7,1982,p.65.
- [4] R. Barnum, Biotevhnology, An introduction, 2nd Edition, Thomson Brooks, 10,Davis drive, Belmont CA 94002, USA, 2005.
- [7] F.Cesbron, P . Lebrun, Le Cléach J.-M .,Deville J.Quartz Et Autres Minéreau De La Silice ,Minéraux Et Fossiles ,Hors Série N°11 ,P100 ,(2000) .

الفصل الأول :

الأكاسيد الشفافة الموصلة و أكسيد الزنك

I-المقدمة :

يركز هذا الفصل على دراسة الأكاسيد الشفافة الناقلة من حيث التعريف و الخصائص بالإضافة الى دراسة اكسيد الزنك بشيء من التفصيل وكذا ذكر لاستخدامات اكسيد الزنك .

I-1 الأكاسيد الشفافة الموصلة :

Transparent Conductive Oxides (TCO)

I-1-1 تعريف الأكاسيد الشفافة الموصلة :

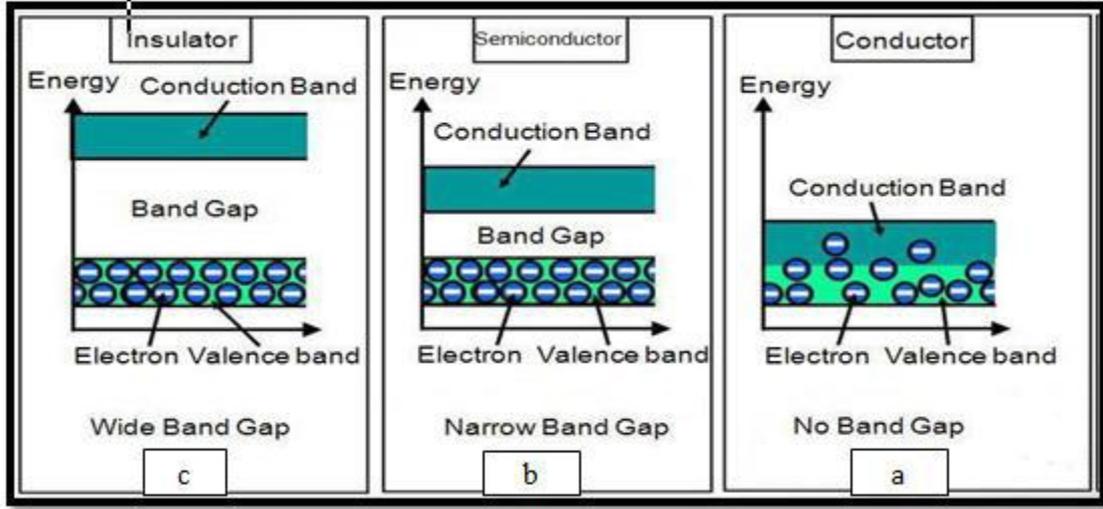
الأكاسيد الشفافة الناقلة الجيدة تكون ناقليتها الكهربائية مقاربة للناقلية الكهربائية للمعادن مع شفافية عالية في المجال المرئي $400\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$ [1]، كما ان للأكاسيد الشفافة فجوة طاقة كبيرة مقارنة بتلك بالنسبة لأشباه النواقل ، ومن اشهر الأكاسيد هي اكسيد الأنديوم و الزنك و الغاليوم [2] .

اكتشفت الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) بداية القرن العشرين من طرف العالم Bader سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من اكسيد الكاديوم (CdO) [3]، وامتازت هذه الطبقة بكونها شفافة وموصلة ،حيث كانت هذه اول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد للبحث ،بحيث أدت الاكتشافات الى ظهور عدة مواد من (TCO) نذكر من $\text{ZnO}, \text{Cd}_2\text{SnO}_4, \text{CdSnO}_2, \text{In}_2\text{O}_3\text{Sn}, \text{SnO}_2:\text{Sb}$ ، $\text{In}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2, \text{ZnO}, \text{Al}, \text{SnO}_2, \text{Cd}, \text{SnO}_2, \text{F}, \text{Cd}, \text{InOx}$ الخ ، واصبح الحصول على مثل هذه المواد التي تملك احسن شفافية للضوء و في نفس الوقت ناقلية جيدة هو التحدي الصناعي المهم [4].

اول طبقة من اكسيد الزنك حضرت في اليابان سنة 1968، وبعدها تم التحسين في الخواص المجهرية و الكهربائية و الفيزيائية [3] .

I-1-2 شرح بنية الأكاسيد الشفافة :

تصنف المواد حسب نظرية عصابات الطاقة الى ثلاثة أصناف كبرى النواقل و العوازل و أشباه النواقل [5] . في حالة المعادن تكون عصابة النقل (BC) و عصابة التكافؤ (BV) متداخلين ، مما يسمح بحركة الالكترونات بحرية ، أما بالنسبة لأشباه النواقل فتكون هناك منطقة ممنوعة على الالكترونات واقعة بين عصابة النقل و عصابة التكافؤ تسمى ب الفاصل الطاقى أو فجوة الطاقة بحيث تفصل بين العصابتين النقل والتكافؤ يرمز لها بالرمز E_g وفي حالة ما اذا تجاوزت قيمتها (5ev) عندها تكون تتكلم عن العوازل .



الشكل (1-I) : رسم توضيحي لحزمة طاقة المواد (a) ناقل (b) شبه ناقل (c) عازل [6]

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي مركبات ثنائية وثلاثية . تحتوي على واحد أو اثنين من العاصر المعدنية . وهي عبارة اشباه نواقل منحطة (حيث مستوي فارمي يتواجد في عصابة التكافؤ او عصابة النقل) بفجوة طاقة تفوق 3ev، تكون ناقيتها جيدة في حدود $10^3(\Omega.cm)^{-1}$ ، بالإضافة الى شفافية عالية 80 % [7]، يمكن للالكترونات الانتقال في الأكاسيد الشفافة الا باعطائها طاقة حيث تعتبر عازلة في درجة حرارة الغرفة ، لأن عصابة التوصيل فارغة [8] .

3-1-I تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة :

الأكاسيد الشفافة الناقلة الذاتية :

يمكن تصنيف الأكاسيد الشفافة الناقلة الى صنفين TCO من نوع (N) و TCO من نوع (P).

TCO في الحالة الذاتية :

الخصائص الذاتية للأكاسيد الناقلة الشفافة تجعل منها غالباً عبارة عن نصف ناقل منحل من نوع n حيث تترسب هذه الأكاسيد على شكل طبقات رقيقة ، تعمل الفراغات على زيادة في عملية التوصيل بفعل تكوينها لمستويات تقع أدنى عصابة النقل متصلة على الالكترونات والتي تتأين في طاقات ضعيفة $25(meV)$ [9]. يكون شبه الناقل الذاتي او النقي عندما لا توجد اي ذرة مطعمة في هذه الحالة يتحقق التوازن $(n_i^2 = n = p)$ حيث يمثل n_i^2 التركيز الذاتي ، ومن أجل تحسين ناقليته يرفع عدد حاملات

الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع المانحات أو الأخذات ونحصل على ناقلة من نوع n أو p [10] .

تطعيم :

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

تطعيم الاكاسيد الشفافة الناقلة من نوع n :

يتم هذا النوع من التطعيم وذلك باستبدال ذرة المعدن أو الاكسجين ، هذا التطعيم يتعلق بحجم ذرات التطعيم وكذلك بدرجة ذروتها في الشبكة البلورية للأكسيد الناقل الشفاف ، يمكن على سبيل المثال تطعيم أكسيد القصدير بأحد العناصر التالية : الفلور (F) أو الأنتيموان (Sb) أو الانديوم (Nb) بالاضافة الى بعض المعادن مثل : النحاس (Cu) ، الحديد (fe) ، الكوبالت (Co) و النيكل (Ni) أما فيما يتعلق بأكسيد الزنك من النوع n فهو يطعم غالبا بالألمنيوم (Al) وكذلك بالجاليوم (Ga) أو الأندنيوم (In) [12] .

جميع المطعمات المذكورة سابقا تعزز (TCO شبه ناقل) من نوع n حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوى في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل ، وزيادة التطعيم يؤدي الى تطوير هذا المستوى وتداخله مع عصابة النقل ، بالتالي فان عدد كبير من الالكترونات تشارك في التوصيل ، ومنه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [12] .

تطعيم الاكاسيد الشفافة الناقلة من نوع P :

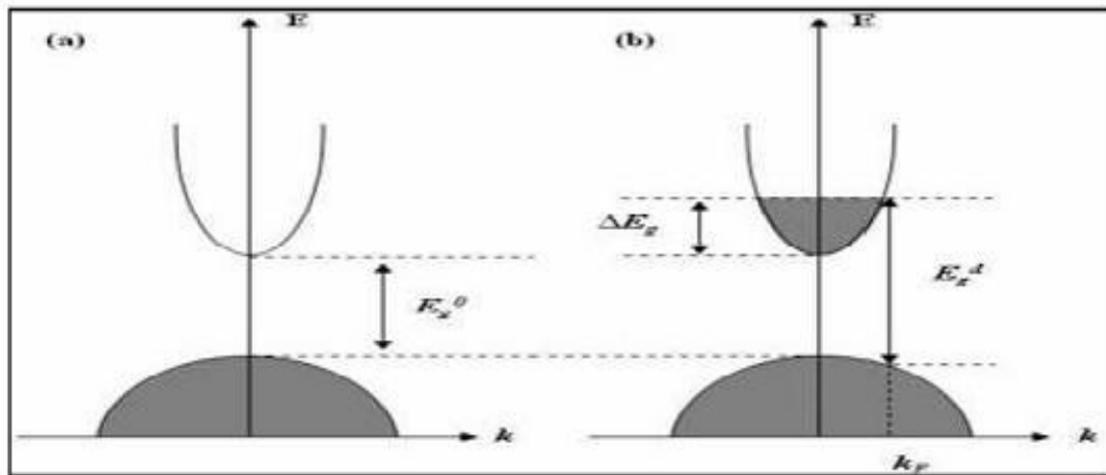
التطعيم من النوع p لايزال موضوع بحث في السنوات الاخيرة اجريت دراسات تطعيم من نوع p على بعض الاكاسيد الناقلة الشفافة ، اكسيد الزنك هو اكثر أنواع الاكاسيد الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم ، ويجري التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالأزوت (N) ويمكن كذلك عن طريق

التطعيم المزوج ألمنيوم – نيتروجين (Al-N) [12] .

Types of TCO		
intrinsic TCO	doping TCO	
	n-type	p-type
CdO, SnO ₂ , ZrO ₂ , In ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ Y ₂ O ₃ , MgIn ₂ O ₄ , CdGa ₂ O ₄ , Cd ₂ SnO ₄ , CdSnO ₂ Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃ , Zn ₂ In ₂ O ₅ , ZnGa ₂ O ₄ , In ₄ Sn ₃ O ₁₂ , GaInO ₃	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In ₂ O ₃ : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO ₂ : Sb, As, P, F, Cl CdSb ₂ O ₆ .y	CuMO ₂ (M = Al, Ga, Sr, and Ln = lanthanides); in which Cu acts as dopant Or M ₂ O ₃ : Cu In ₂ O ₃ A: g -ZnO: (Ga and N) (codoped).

الجدول (1-II): يبين تطعيم الأكاسيد الشفافة الناقلة [15-14]

تتعلق الحالات المشغولة الأكثر تزودا بالطاقة بتركيز n_v . ويمكن ان تكون بنية عصابة الاكاسيد الشفافة الناقلة TCO مقربة لبنية القطع المكافئ كما هو موضح (I. 2). اين تمثل الأجزاء الرمامدية الحالات المشغولة ، حينما تكون في الحد الاقصى BV والحد الأدنى BC متموقعين في نفس القيمة ($k=0$) فشبه الناقل موصوف بشبه ناقل بفجوة مباشرة. ومن اجل قيم مختلفة فشبه الناقل له فجوة غير مباشرة [13]



الشكل (2-I): شكل توضيحي لبنية العصابات على شكل قطع قطع مكافئ ل TCO غير مطعمة

TCO غير مطعمة ذي فجوة مباشرة حيث E_g^0 فجوة الطاقة الذاتية E_g^d قيمة فجوة بعد التطعيم [16]

4.1. I الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة : Propriétés électrique de TCO

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

1.4.1. I عرض الشريط الممنوع : La bande interdite

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

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

TCO	Gap(ev)
ZTO	>3
ZnO	(3.2-3.3)
TiO ₂	(3-3.2)
Sn O ₂	(3.6-4.2)
ITO	4.2

2.4.1. الناقلية الكهربائية : La Conductivité électrique ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹

يرمز للناقلية الكهربائية بالرمز σ ووحدتها ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ ويعبر عنها في حالة اشباه النواقل بالعلاقة

$$(1.I) [20].$$

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

حيث σ : الناقلية الكهربائية

n: تركيز حوامل الشحنة

q: الشحنة الكهربائية العنصرية

μ : الحركة الكهربائية

تعرف أيضا المقاومة ρ على أنها مقلوب الناقلية [20] :

$$\rho=1/\sigma \quad (2.I)$$

حيث σ : الناقلية الكهربائية

ρ : المقاومة الكهربائية

3.4.I المقاومة السطحية R_s : Superficial resistance

تستخدم الأكاسيد الشفافة الناقلة على شكل طبقات رقيقة ، يتم تعريف أحد خواصها الكهربائية المهمة و هي المقاومة السطحية ، يعبر عنها عن طريق النسبة بين المقاومة على سمك الغشاء يرمز لها بالرمز R_s ووحدتها Ω [20] .

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

حيث R_s : المقاومة السطحية للعينة

d : سمك الغشاء

4.4.I الحركية الكهربائية μ (cm /V.S) : Electrical mobility

حركية حاملات الشحنة (الإلكترونات و الثقوب) مهم ومؤثر على ظاهرة التوصيل الكهربائي ، بحيث الزيادة في هذا العامل يؤدي الى تحسين الخصائص الكهربائية لأكسيد الناقل الشفاف . الحركية تعتمد اساسا على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة ، في الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز الحاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم بالتالي تنقص الناقلية الكهربائية معها [21] . كما كرنا، الحركية عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة و تعرف الحركية بالعلاقة (4.I)

$$\mu =q.\tau /m^* = q.l/ m^* V_f \quad [20] (4-I)$$

حيث q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون

τ : زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون)

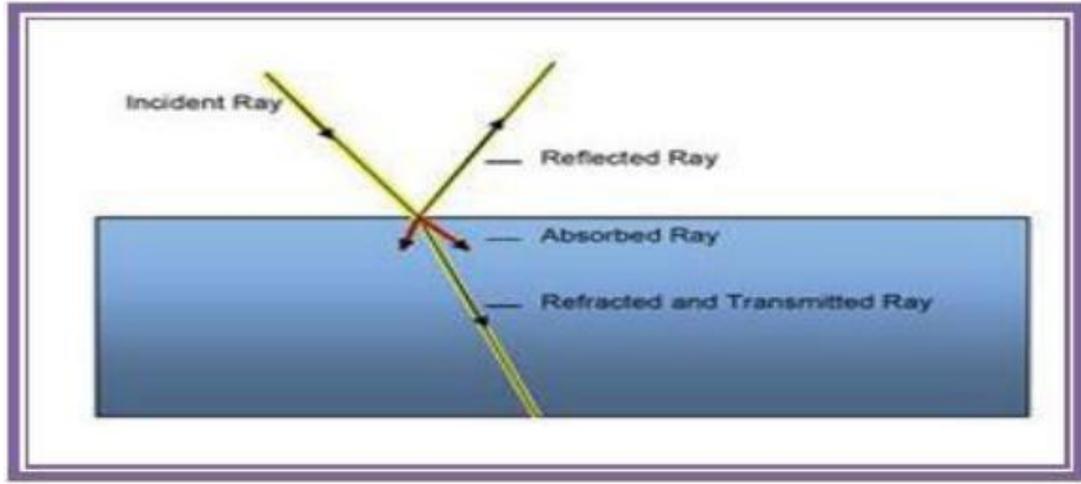
m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون

V_f : سرعة فرمي للإلكترون

l : المسار المتوسط الحر بين تصادمين

5.1.I الخصائص الضوئية لل-TCO : TCO Optical Properties

تتمثل الخصائص الضوئية في ثلاثة ظواهر أساسية تجاه الامواج الضوئية وهي : الانعكاس ، الانكسار والنفوذ بحيث تتمثل هذه الظواهر في ثلاث متغيرات T (النفاذية) و R (الانعكاسية) و A (الامتصاصية) كذلك معامل الامتصاص α . [22]



الشكل (3-I): الظواهر الثلاثة (الانعكاسية و النفاذية و الامتصاصية) للمادة الصلبة [23]

1.5.I.1 النفاذية T : Transmission

يعرف على انه النسبة بين شدة الشعاع الضوئي المار للمادة المدروسة الى شدة شعاع الضوء الوارد.

[24]

$$T = \phi_T / \phi_0 \text{ و } T \% = 100 \cdot T \quad (5.I)$$

2.5.1.I الانعكاسية R : Reflectance

هو شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة (العائد) نسبة الى شدة الضوء الوارد عليها وتعطى

بالعلاقة [24]

$$R = \phi_R / \phi_0 \text{ . } R \% = 100 \cdot R \quad (6. I)$$

3.2.5.II الامتصاصية A : Absorption

يعبر عن النسبة بين شدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة وشدة الشعاع الضوئي الوارد

ويعطى بالعلاقة [25]

$$A\% = 100 \cdot A \text{ و } A = \phi_A / \phi_0 \quad (7.I)$$

بالإضافة الى أن :

$$\phi_0 = \phi_A + \phi_T + \phi_R \quad (8.I)$$

و ايضا

$$\phi_0 = A\phi_0 + T\phi_0 + R\phi_0 \quad (9.I)$$

ومنه نجد :

$$T + A + R = 1 \quad (10.I)$$

4.5.I معامل الامتصاص α : Absorption coefficient

يعرف معامل الامتصاص α بأنه نسبة نقصان في فيض طاقات الاشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ، و يعتمد معاما الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة و على خواص شبه الموصل (فجوة الطاقة) ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدد بين حزم الطاقة [24] . و من أجل تحديد هذا المعامل نستخدم علاقة بير-لامبير Lambert- Beer التي تربط معامل الامتصاص و R و T والتي تعطى بالعلاقة (11.I) [26] .

$$T = (1 - R) e^{-\alpha d} \quad (11.I)$$

حيث R و T: النفاذية و الانعكاسية على الترتيب

α : معامل الامتصاص (cm^{-1})

d: سمك الشريحة (cm)

5.5.I معامل الخمود K : Extinction coefficient

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة في المادة أي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية ،

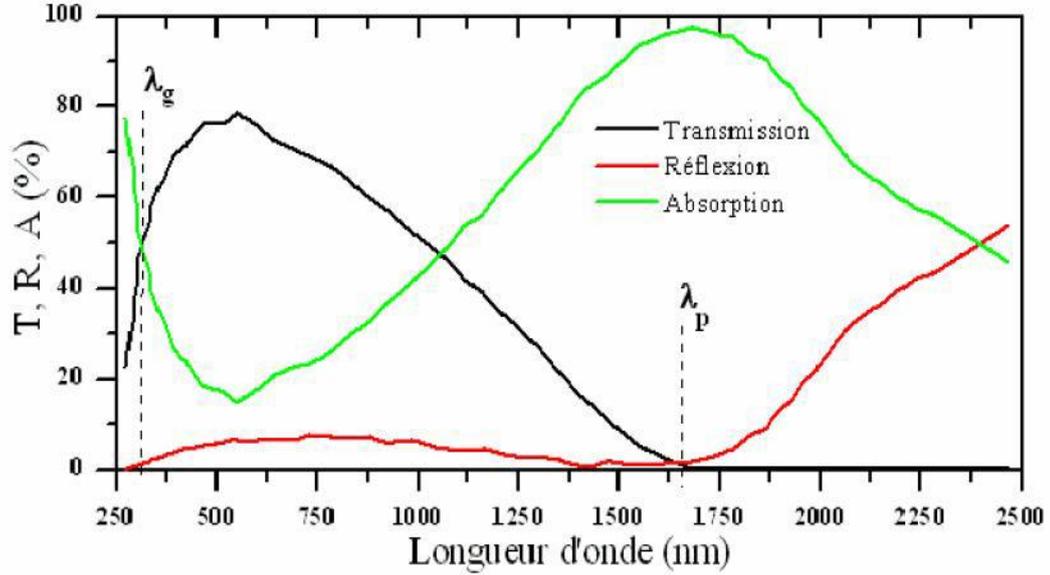
اي الفقدان من الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة و المادة وغيرها من العوامل التي تسبب الفقدان في

طاقة الموجة ، و يمكن حساب معامل الخمود بالعلاقة التالية [27].

$$K = \alpha \cdot \lambda / 4 \pi \quad (12.I)$$

و يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار

$$N = n + ik \quad (13. I)$$



الشكل (4-II) : طيف النفاذية و الانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف [28]

المنحنى من اعمال E. Elangovan ومساعديه [28] ، يظهر ان طيف الانعكاس و النفاذية لهذا الاكسيد محدودان بواسطة طولي موجة λ_p ، λ_g بحيث أن هذا الاخير تكون عند قيمة النفاذية للطبقة الرقيقة للاكسيد المدروس دنيا، يمكن تسمية هذا المجال $[\lambda_p, \lambda_g]$ بالنفاذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الامواج الضوئية عبر الشريحة .

6.5.1.I معامل الجودة : Q^{-1} Quality coefficient

بالنسبة للاكاسيد الناقلة الشفافة ، يوجد معامل يمثل النسبة بين الخصائص الضوئية والخصائص

الكهربائية اقترحه العالم G . Haackt في سنة 1976 [29-30].

يعرف هذا المعامل انه النسبة بين النفاذية المتوسطة في المجال المرئي (400nm و 800nm) على

المقاومة السطحية (وتسمى المقاومة المربعة) لطبقة الاكسيد الناقل الشفاف و يعطى بوحدة Ω^{-1}

$$\phi_{TC} = T^{10} / R_s \quad (14.I)$$

تم استخدام معامل الجودة للمقارنة بين مختلف الاكاسيد الشفافة الناقلة من قبل (G . R Gordon)

[24] ونتائج هذه المقارنة موضحة في الجدول التالي :

الجودة معامل (Ω^{-1})	المواد
7	ZnO : F
7	Cd ₂ SnO ₄
5	ZnO : Al
4	In ₂ O ₃ : Sn
3	Sn O ₂ : F
3	ZnO : Ga
2	ZnO : B
0,4	Sn O ₂ : Sb
0,2	ZnO : In

الجدول (3-I) : معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة [24]

6.1.I . تطبيقات الأكاسيد الشفافة :

تستعمل على نطاق واسع لأن العديد من التطبيقات تسعى الى هذا المزيج بين الشفافية البصرية مع التوصيل الكهربائي [31] . نذكر منها :

- ✓ الشاشات المسطحة
- ✓ المرايا و الكهروضوئية الكهربائية
- ✓ تجويف الليزر
- ✓ شاشة التحكم بالمس
- ✓ ديود عضوي
- ✓ النوافذ العاكسة للحرارة
- ✓ جهاز استشعار الغاز



الشكل (5-II) : تطبيقات الأكاسيد الشفافة [31]

I. 2. أكسيد الزنك :

I. 2.1 مفهوم أكسيد الزنك ZnO :

هو عبارة عن أشباه الموصلات ذات فجوة كبيرة وله شفافية عالية في أطوال الموجات المرئية و تحت الحمراء، ويتكون من المجموعة (II-VI) وعادة ما يكون من النوع n وهو مركب غير عضوي من الصيغة ZnO غير ملوثة وغير سامة ومتوفرة .

I. 2.2. الخصائص البلورية لأكسيد الزنك :

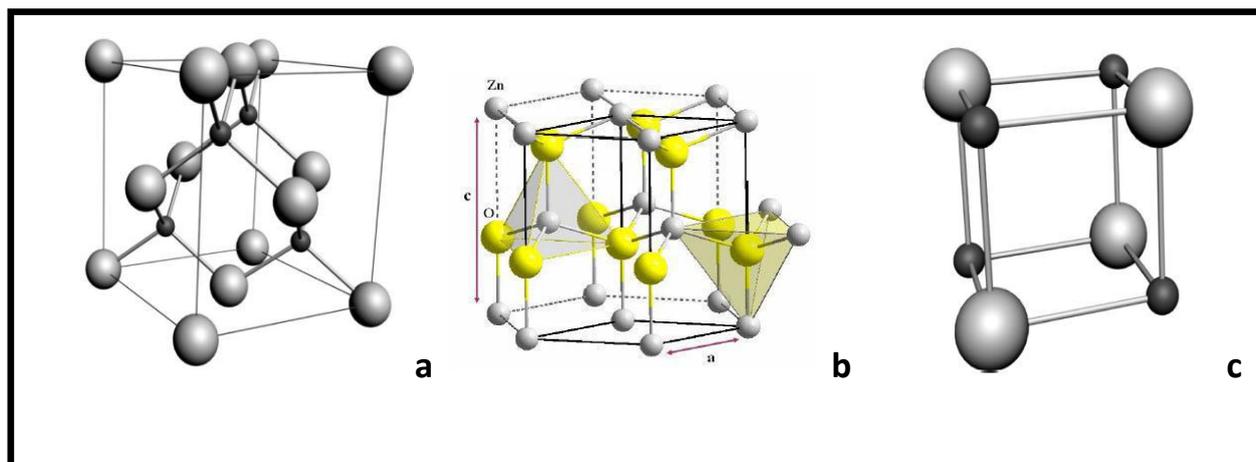
قد يتواجد أكسيد الزنك في الطبيعة على شكل مسحوق أو الكريستال الصلب ، ويمكن ان يكون التركيب البلوري لأكسيد الزنك على ثلاثة انواع من الهياكل بالاعتماد على شروط التوضع وهي :

a- الهيكل المكعب ، وهو غير مستقر ويظهر تحت الضغط العالي .

b- بنية سداسية ، مستقرة في ظل الظروف العادية .

c- هيكل الملح الصخري ، الذي يظهر تحت ضغوط عالية جدا [32].

الشكل (6-I) : رسم توضيحي للبنية البلورية لأكسيد الزنك ZnO [33]



أكسيد الزنك يمتلك التركيب البلوري السداسي المتراص ووحدة خلية ذات الثوابت $a = 3.24$ و $c = 5.20$ في الظروف العادية ، تكون البنية السداسية هي الأكثر استقراراً تيرموديناميكياً التي تنتمي إلى الغضاء $P6_{3mc}$ [33] .

من بين هذه الأنواع تعد البنية السداسية استقراراً ووجوداً في الطبيعة من غيرها ، تمتلك هذه البنية ثوابت شبكية ذات القيم ($a = 3.249 \text{ \AA}$) و ($c = 5.207 \text{ \AA}$) والقيمة (c/a) قريبة جداً من القيمة المثالية للخلية السداسية والتي تساوي (1.633 \AA) [34] .

Réseau	Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille	$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c	$d = 1,96 \text{ \AA}$
	Pour les trois autres	$d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$ $O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0,06 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$	

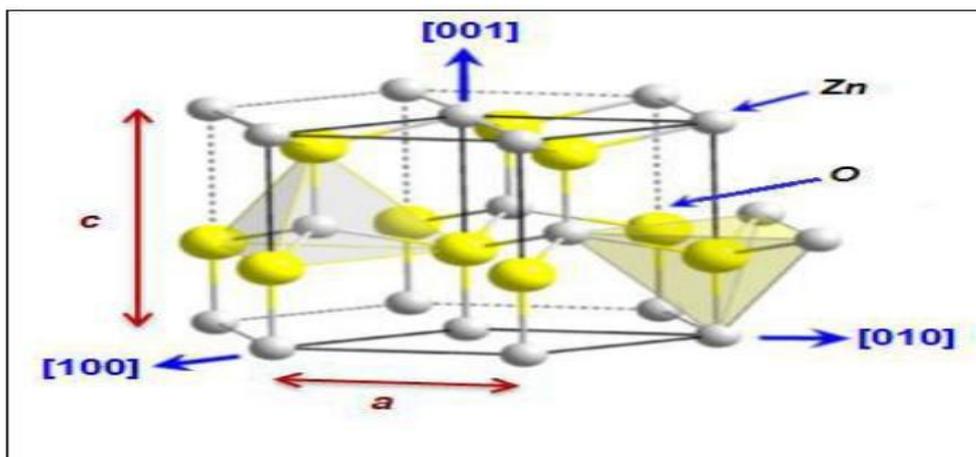
الجدول (4-I): يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك [35].

تتموضع ذرات الزنك و الالكسجين في البنية السداسية كالتالي [36] :

$$\text{Zn}^{+2} : (0; 0; 3/8) ; (2/3; 1/3; 7/8) \quad \text{O}^{-2} (0; 0; 0) ; (2/3; 1/3; 1/2)$$

بحيث يحيط بكل ذرة زنك (Zn) 4 ذرات أكسجين (O) و العكس بالعكس و يعطي هذا تنسيق 4:4

توزيع الذر (Zn) و (O) في البنية السداسية (Wurtzite) .



الشكل (7-I) : التركيب البلوري المتراس لأكسيد الزنك [37]

4.2.I . الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك

أكسيد الزنك هو مادة شفافة ذات قرينة انكسار في شكله الصلب ، أما حالة الطبقات الرقيقة فيتراوح معامل انكساره بين 1.9 و 2.2 ، بحث يختلف معامل الانكسار و الامتصاص تبعاً لظروف إنتاج هذه الطبقات [38] [39] ، كما انه يمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية و انعكاسية جيدة في المنطقة تحت اذ أن معامل امتصاصه في الطيف المرئي بحدود $(5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ الحمراء [40] .

بالإضافة الى أن خاصية الشفافية لأكسيد الزنك تظهر هذه المادة أيضاً حاصية الاضاءة بتأثير طاقة الشعاع الضوئي الاعلى من الفاصل الطاقى لأكسيد الزنك حيث يتم ابعاث للفوتونات من أكسيد الزنك هذه الفوتونات عموماً في الطول الموجي 550nm القريب من الضوء الأخضر [40-41] و يمكن تلخيص الخصائص في الجدول التالي :

الجدول (5-I): الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك [5]

$\epsilon // = 8.7$ $\epsilon \perp = 7.8$	العزل ثابت
104 cm^{-1}	معامل الامتصاص
1.8–1.9	معامل الانكسار 560 nm
2.013–2.029	معامل الانكسار 590 nm
90% <	النفذية $500 < \lambda < 2500$

4.2.I. الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك :

• حافة الامتصاص فجوة الطاقة لأكسيد الزنك

ان الزيادة السريعة الحاصلة عندما تكون طاقة الاشعاع الممتص مساويا تقريبا لفجوة الطاقة تسمى بحافة الامتصاص الأساسية وهي تسمية مشتركة لجميع المواد شبه الموصلة ،حيث تتراوح فجوة الطاقة لأكسيد الزنك بين 2.3 eV و 3.3 eV وبعض المواد قد لا تظهر حافة امتصاص عند قيمة فجوة طاقة ،وبهذا سيكون نوعان من الانتقالات بين حزمة الطاقة في اشباه الموصلات [41].

Transferts directs

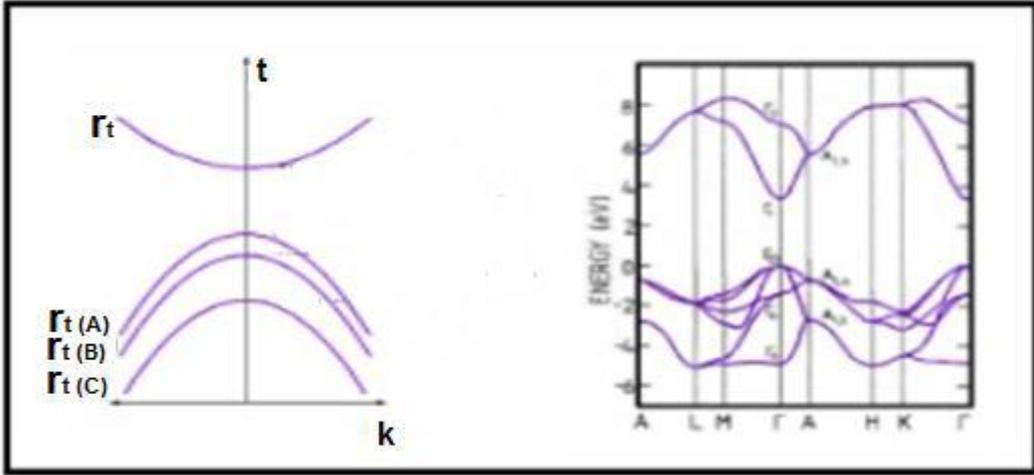
الانتقالات المباشرة :

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

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^r$$

ومن هذه المعادلة يمكن تحديد نوعية الانتقال في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة فعندما تكون r مساوية الى (1/2) يكون الانتقال انتقالا مباشرا مسموحا ، وعندما يكون r مساوية (3/2) يكون الانتقال مباشرا ممنوعا ، وكذلك بين الشكل (8.II) امتلاك (ZnO) فجوة الطاقة المباشرة وان حزمة التكافؤ

تتفصل فيه الى ثلاث حزم فرعية أخرى

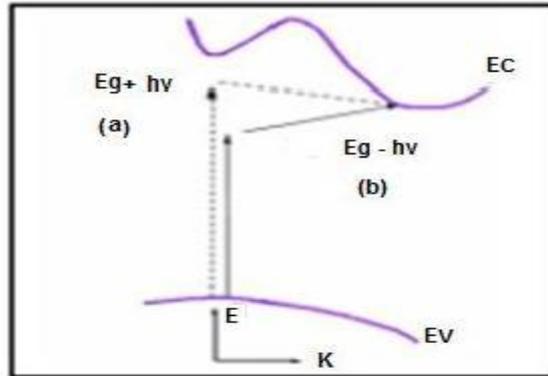


الشكل (8.II): يوضح فجوة الطاقة المباشرة ل ZnO [41]

Transfert indirects

الانتقالات الغير المباشرة :

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



الشكل (9.II): الانتقالات الالكترونية: (a) الانتقال المباشر (b) الانتقال غير مباشر [42]

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

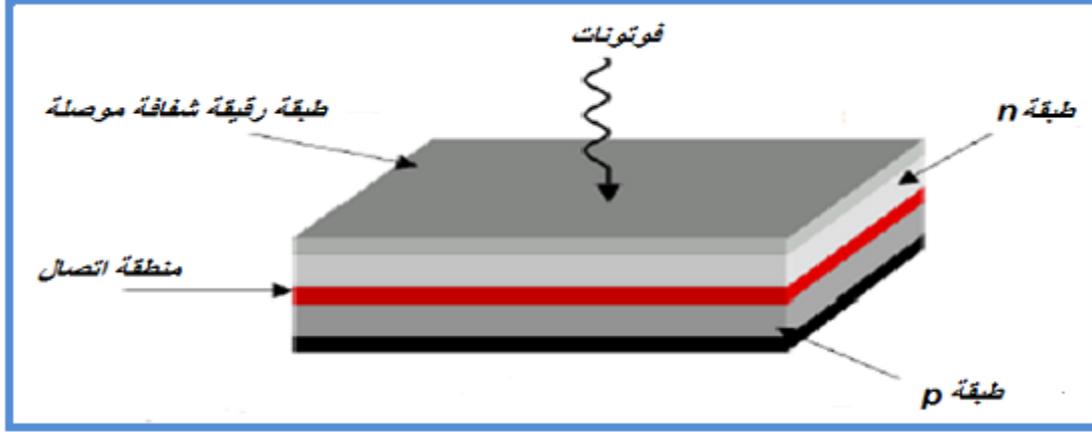
مباشرة	طبيعة الفاصل الطافي
3.4eV	عرض الفاص الطافي
3,34 eV ± 0,02	عرض الفاصل لطافي عند 300 K ⁰
N	نوع التوصيل
0,28 m0	الكتلة الفعالة للإلكترونات
0,6 m0	الكتلة الفعالة للثقوب
3,71.10 ¹⁸ cm ⁻³	الكثافة عند BC
1,16.10 ¹⁹ cm ⁻³	الكثافة عند BV
2,2. 10 ⁷ cm.s ⁻¹	السرعة الحرارية للإلكترونات
1,5. 10 ⁷ cm.s ⁻¹	السرعة الحرارية للثقوب
106 Ω.cm	المقاومية القصوى

6.2.I تطبيقات أكسيد الزنك :

بما أكسيد الزنك من الأكاسيد التي لديها خصائص جيدة وتميزة وذو تكلفة منخفضة لوفرتة في الطبيعة فقد لقي هذا النوع من الأكاسيد قدرا كبيرا من الاهتمام ، ومن بين التطبيقات الصناعية و التكنولوجيا لأكسيد الزنك نذكر منها :

☀ الخاليا الشمسية :

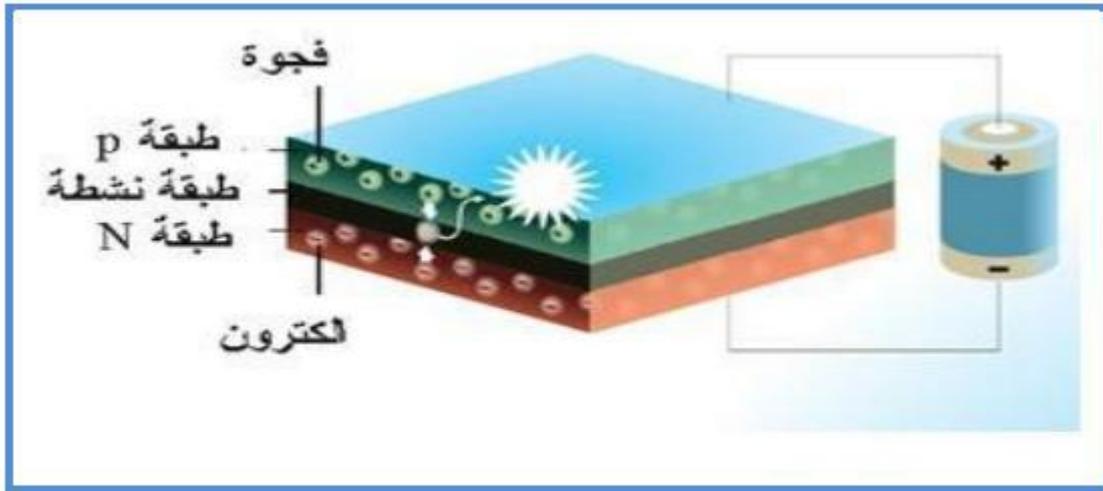
الخاليا الشمسية هي أنظمة تتكون من مواد شبه موصلة تمتلك القدرة على تحويل الطاقة الشمسية الى طاقة كهربائية ويعود ذلك الى تأثير الضوء على هذه المواد ، حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخاليا من قبل ذراتها فتعمل هذه الطاقة على اثاره الإلكترونات الحرة في المادة فتنتقل هذه الاخيرة من عصابة النقل الى عصابة التكافؤ كما هو موضح في الشكل الموالي ، بحيث تتحسس كفاءة أو مردود هذه الخاليا من خلال دمج الافلام الرقيقة كشبه موصل من η وذلك لتوسيع مساحة السطح الفعال والنوع وزيادة التفاعل مع الضوء ، علاوة على ذلك يمكننا توسيع طيف الامتصاص للضوء من خلال تطعيمه بالمواد ، و بالتالي يمكننا التحسين في مردود هذه الخاليا [44] .



الشكل (10-I) : الهيكل الاساسي للخلية الشمسية [45]

الصمامات الباعثة للضوء :

ويرمز له بالرمز LED اختصار لـ "Diodes electroluminesotie" ، يتكون من عدة طبقات من الأكاسيد الشفافة التي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة الى جزيئات الضوء (فوتونات). حيث يدخل اكسيد الزنك في تطبيقات LED الباعثة للون الزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة اثاره 60mev، مبدأ انبعاث الضوء في LED هو انتقال الالكترونات من الطبقة n و الفجوات من الطبقة p الى الطبقة النشطة بفعل تطبيق جهد كهربائي فيتحدان و ينبعث ضوء كما هو موضح في الشكل [46].



الشكل (11-I) : رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من انصاف نواقل

بالإضافة الى هذا فان للاكسيد الزنك العديد من الاستخدامات [47] الأخرى لا بأس ان نذكر منها :

- ✓ الترانزستورات
- ✓ الاقطاب الكهربائية الشفافة في لوحات العرض المستوية
- ✓ الزجاج المخفض لقوة الشعاع
- ✓ خطوط المايكرويف
- ✓ اشباه الموصلات المغناطيسية الخفيفة
- ✓ يستخدم كعامل مساعد بصري ذي فعالية كيميائية عالية

مراجع الفصل الأول

مراجع باللغة العربية

- [11] نور محمد علي الكرخي ،"دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية (أكسيد الزنك-قصدير) المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي "، شهادة ماجستير، جامعة ديالي العراق ،ص 19 ، 2012
- [12] ب.حمصي ،"دراسة الخصائص الضوئية و البنيوية لشرائح أكسيد القصدير (رمز) المطعم الانتمون (رمز) موضع بطريقة الأمواج فوق صوتية" ،مذكرة ماستر فرع فيزياء ،جامعة الوادي
- [23] ع.دقة ،ط مصباحي ، تحديد بعض خصائص أغشية النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) ،مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي ، 2017
- [24] ع.مريم ، دراسة خصائص تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية ، مذكرة ماستر أكاديمي ،جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة ،2017
- [25] م. حزبزلقاسم ،دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور التوضع بتقنية الامواج فوق صوتية ،مذكرة ماستر اكاديمي ،جامعة الوادي ، 2014
- [42] زياد طارق خضير الجمعي ، "تصميم وتصنيع التراكيب النانوية المنماة بتقنية APCVD ودراسة بعض الخواص الفيزيائية وظروف الترسيب للمركب (ZnO-Fe) كلية التربية ابن الهيثم ،جامعة بغداد

المراجع باللغة الأجنبية :

- [1] G .M. Nam ,M. S. Kwon, Al-doped ZnO via Sol-Gel Spin-coating as a Transparent Conducting Thin Film ,Journal of Information Display
- [2] Mestoura Sabah , Mémoire de master : " Comparaison des films d'oxyde de zinc (ZnO) élaboré par spray a partir de différentes sources de zinc ".Universté Med Khider Biskra ,2014.
- [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] 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).

- [5] L. Youssef , "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces Conductrices Et Transparentes Pour Les Cellules Solaire De Type Tco/Zns/Cis" ,Mémoire De Magister ,Universite Des Sciences Et Technologie D'oran, (2011).
- [6] M.Awskhawwam , studying the effect of Annealing on the structural and optical properties of $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}^3 \text{ Zn Fe O}$ thin films prepared by chemical spray pyrolysis method ,A thesis submitted to the council of college of science University of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc.in physics, 2014
- [7] K. BADEKER, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Met allic Compounds , Ann. Phys. Vol22, p749, (1907).
- [8] Guettaf Iman Sara , Mémoire de master : "Etude des proprietes des couches minces de ZnO déposées par Spray ultrasonique: L'effet de la molarité ".Universté Med Khider Biskra ,2015.
- [9] E. Fortunato, " Solar Energy & Solar Cells" ,Vol. 92, N12, Pp1605-1610,(2008)
- [10] C. G. FONSTAD , R. H. REDIKER, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals , Journal of Applied physics , vol 42 No7, p 2911-2918, (1971).
- [11] A.RAHAL , "Elaboration des verres condcteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires " , Mémoire de Magister , UNIVERSITE D ' ELOUED , (2013).
- [14] A .N. Banerjee a, K.K. Chattopadhyay, Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films, progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 50(2005) 52e105
- [15] Yanwen Zhou, " THE PR OD UCTION A ND PROPER TIES OF TCO COATINGS PREPARED BYPULSED MAGNETRON SPUTTERING FROM POWDER TARGETS", The University of Salford , Satford, UK, Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements of the Degree of Doctor of Philosophy, January 2005.
- [16] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D . Schleich "Thin film crystalline SnO₂-Lithium electrodes" Journal of the Electrochemical Society ,Vol. 145N°1,p.1,1998

[17] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karthikeyan " Li-SnO₂ anodes for lithium rechargeable batteries " Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000.

[18] E. ELANGO VAN, K .RAMAMURTHI, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films , Applied Surface Science, vol 249, p183-196,(2005).

[19] J. WANG, V . SALLET, F. JOMARD, A.M.BOTELHO, E. ELAMURUGU, R. MARTINS, E. FORTUNATO, "Influence of substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering " , Thin Solid Films, vol515, p8785-8788, (2007).

[20] El .H .CHAREF," Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", CENTRE UNIVERSITAIRE D'ELOUED (2012).

[21] 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,p 1193-1202, (2000).

[26] K .L .Menour ,Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD , Mémoire de Magister ,Université Mouloud Mammeri , Tizouzou, 2011.

[27] X. HUAT, Synthesis of highly conductive and transparent ZnO nanowhisker fil using aqueous solution , Journal of the Ceramic Society of Japan, vol 116, p384-388 (2008)

[28] E . ELANGO VAN, K . RAMAMURTHI, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films , Applied Surface Science, vol 249, p183– 196, (2005).

[29] A.A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. Neumann, K. Y. Rajpure, C. H. Bhosale, Electrical, structural and optical properties of SnO₂:F thin films: Effect of the substrate temperature , Journal of Alloys and Compounds, vol 488, p 350- 355, (2009).

[30] G. GORDON, “ Criteria for Choosing Transparent Conductors “ , MRS Bulletin, vol25, p52-57, (2000).

[31] H. Moualkia, « Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de cadmium (CdS) », Thèse de DOCTORAT, Université Constantine, 2010.

[32] H.Lekiket,Elabortion et caractérisation des hétérojonction à bases de couches minces de ZnO et ZnS, Diplôme de Majister, Universitéconstantine, 2008

[33] R.K.I.AL-ageedie, Study the effect of thickness and Annealing on the structural and optical properties of Zn Fe₂O₄ films prepared by chemical spray pyrolysis method, the degree of Magister, University of Diyala, 2012.

[34] J.K.Behera, "Synthesis And Characterization Of Zno Nanoparticles", M.Sc.Thesis, National Institute Of Technology ,India,(2005).

[35] DIOUF, Alioune Aidara. Études des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de ZnO épitaxies sous jets moléculaires et détermination a l'aide du modèle d'ising des propriétés ferromagnétiques des nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques. 2017. Thèse de doctorat. Cheikh Anta Diop University

[36] K. H. Hellwege And O.Madelung,Landelot -Bornstein New Serie ,Group Iii,17a (Springer,Berlin,1982).

[37] F. Ynineb, "Etude Et Réalisation De Structures A Base D'oxyde De Zinc ", These De Doctorat , Université Des Freres Mentouri Constantine,(2015).

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

[39] T.K. Subramanyam,B. Srinivasulu Naidu, S.Uthanna .Cryst . Res .Technol, Vol 35, (2000).

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

[41] T. K. Subramanyam , B. Srinivasulu, and S . Uthanna, "Physical Propertie of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures ",Crystal Research and Technology, vol . 35,no.10,p.1193, (2000).

- [43] P. Sagar, M. Kumar , And R .M. Mehra , "Electrical And Optical Properties Of Sol-Gel Derived ZnO :Al Thin Films", Material Science-Poland , Vol. 23,No.3,p.685, (2005).
- [44] N. Bouhssira, "Elaboration Des Films Minces D'oxyde De Zinc Par Evaporation Et Par Pulverisation Magnetron Et Etude De Leurs Proprietes", Thèse De Doctorat , Universite Constantine 1,(2013).
- [45] H. Sefardjella, "Propriétés Opto-Electriques Des Films Minces Du Dioxyde D'étain ",These De Doctort, Université 20 Aout 1955-Skikda ,(2015).
- [46] A. Douayar, "Contribution A L'etude Des Proprietes Structurales , Optiques Et Electriques Des Couches Minces L'oxyde De Zinc (Zno)Dope(Fluor, Indium,Aluminium Et Neodyme)"These De Doctorat, Universite Mohammed V-Agdal,(2013).
- [47] T. K. Subramanyam , B. Srinivasulu, and S. Uthanna , "Physical Propertie of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures", Crystal Research and Technology, vol. 35, no. 10, p. 1193, (2000)

الفصل الثاني :

تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة وطرق تحليلها

II. المقدمة :

ان التطبيقات الواسعة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين الى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية ويرجع هذا الاختلاف الى تنوع مجالات استخدام هذه الطبقات ، وبشكل عام يتم تقسيم طرق التحضير الى طريقتين : فيزيائية (PVD) وكيميائية (CVD) وسنركز في هذا الفصل على طريقة الرش الرش الانحلال الحراري والتي ستكون محل دراستنا ، اذا ما مفهوم الطبقات الرقيقة و ما هي طرق ترسيبها و تحليلها ؟

Thin Films

1.II. الطبقات الرقيقة :

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات لا يتعدى سمكها ميكرومترا واحدا أو عدة نانومترات , ولأنها رقيقة وهشة اي سهلة الكسر يجب ترسيبها على مادة صلبة (الركييزة) مثل الزجاج أو السيليكون أو بعض الأملاح بحسب طبيعة الدراسة .تمتلك الاغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تركيب المواد الأخرى فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبرنسبة السطح الى الحجم منحتها تركيبا فيزيائيا فريدا يضاهاي تركيب أحادي البلورة أحيانا و يفوقها أحيانا أخرى [1] و تتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المكونة لها وهي في حالتها الطبيعية [2]. وعموما يتم توضع أغشية رقيقة على مواد مختلفة منها العنيدية و نصف الناقلة و الفانقة التوصيل و لأغراض متعددة .

2.II. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة :

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركييزة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط الناقل بحيث يكون هذا الوسط على اتصال مباشر مع الركييزة ، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركييزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى Van derWaal أو التفاعل كيميائيا معها بحيث تكون هذه الجسيمات اما ايونات او جزيئات وقد تكون ذرات اما بالنسبة لوسط النقل قد يكون سائل أو صلب أو غاز أو فرا **حالة وسط صلب** : في هذه الحالة تكون الركييزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركييزة لتشكل طبقة رقيقة ، غالبا ما يتم الحصول على اغشية رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات الصلبة .

حالة وسط سائل : تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا وكمثال عن هذا نذكر طريقة هلام-سائل حالة وسط غازي أو فراغ : يعتبر هذا الوسط الاكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثال الترسيب الكيميائي بالأبخرة ، ويختلف الوسط الغازي عن الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر (المسار بين التصادمين). [3]

3.II. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة :

مع زيادة التطور العلمي و التكنولوجي تنوعت التقنيات في عملية التحضير , هذا راجع الى التوسع الكبير في استخدامات الأوكاسيد الشفافة كطبقات رقيقة ، وانسجام هذه التقنيات مع خصائص و تطبيقات مختلف المواد و مواصفاتها، مما دفعت الباحثين الى ابتكار طرائق لتحضير هذه الأغشية و أصبحت على درجة عالية من الدقة ، كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة اهمها [4] :

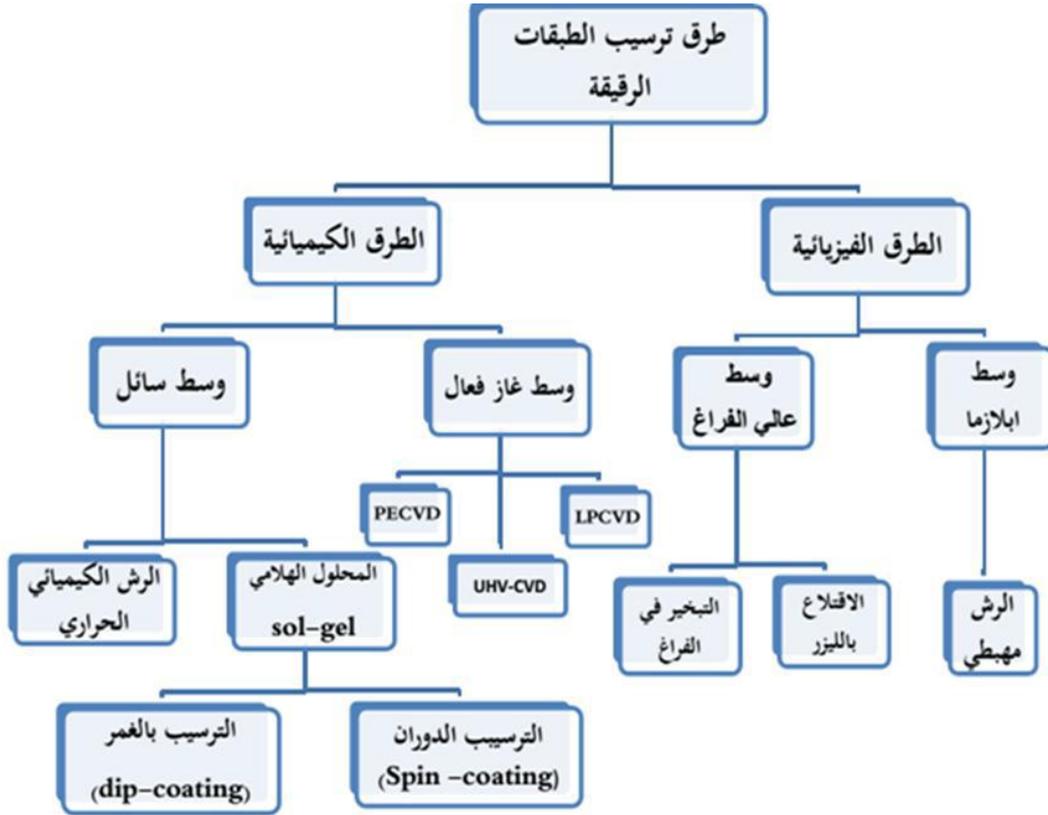
- نوع المادة المستخدمة .
- مجال استخدام الطبقات المحضرة .
- كلفة التحضير .
- طبيعة الركيزة التي سيتم ايداع الشريحة عليها .

اضافة الى ذلك فان لتشكل ونمو طبقة رقيقة ثلاث دائما خطوات لتوضع الطبقة الرقيقة [5]

- انتاج المواد المراد ترسيبها .
- نقل هذه المواد المرسبة من المصير الى الركيزة .
- ترسب ونمو الطبقة على الركيزة .

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

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



الشكل(1.II): مخطط يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة

1.3.II. الطرق الفيزيائية :

يمكن استخدام الطرق الفيزيائية على مجموعة من المواد بما في ذلك أشباه الموصلات . وتوجد عدة طرق منها :

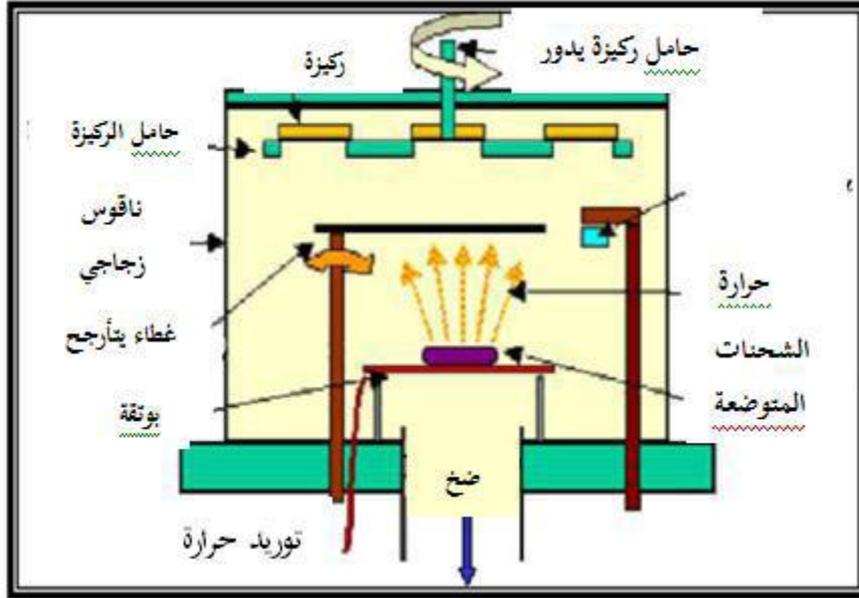
1.1.3.II التوضع الفيزيائي لطور البخاري : (PVD)

التوضع الفيزيائي لطور البخاري لها العديد من المزايا مقارنة بالتوضع الكيميائي (CVD) ، على سبيل المثال الأفلام التي يتم الحصول عليها عن طريق الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) تكون أكثر كثافة ويتم التحكم في عملية التوضع بسهولة كما أنها لا تسبب التلوث الجوي مقارنة بتقنية (CVD). [6]

➤ التبخير تحت الفراغ :

هذه التقنية هي ببساطة تبخر أو تسامي المواد المراد توضع الطبقة الرقيقة منها ، حيث توضع هذه المواد تحت ضغط جد منخفض (ضغط من رتبة 10^{-4} Pa الى 10^{-3} Pa) ودرجة حرارة مرتفعة وذلك لاستخدام فعل جول أو عن طريق حزمة الكترونات ذات طاقة عالية أو بواسطة الاستحثاث حسب طبيعة ذوبان

المادة ، بمجرد تبخر هذه الاخيرة يتم تكثيفها على ركيزة لتشكل الطبقة الرقيقة المطلوبة [7] كما هو هو موضح في الشكل (II-2).



الشكل (II-2): يوضح التوضع الفيزيائي لطور البخاري [8]

ومن مساوى هذه التقنية [5] :

- طبقات المتوضعة تكون ضعيفة الالتصاق
- تحتاج الى طاقات عالية
- المواد المستعملة يجب ان تكون لديها نقطة انصهار عالية
- الطبقات قد تكون ملوثة من خلال التفاعل مع البوتقة

➤ الاقتلاع بالليزر :

المبدأ الأساسي لتقنية الاقتلاع بالليزر في الشكل (II.3). حيث تعتمد على تركيز شعاع الليزر نوحدة عالية من خلال نافذة الغرفة على سطح هدف كبير فيمتص هذا الاخير الشعاع جزئيا . انطلاقا من كثافة الموجهة الى الهدف كمية كبيرة من المواد تخرج منه شكل بخار كثيف ومضيئ فيشكل سحابة (بلازما) بحيث تعتمد عتبة كثافة طاقة هذه الاخيرة من مادة الهدف و خصائص مادة الليزر مثل الطول الموجي ومدة النبض . و الركيزة في هذه التقنية تقع على بعد بضع سنتيمترات من مادة الهدف وبوضعية موازنة له ، و المواد المنتزعة تتكثف على الركيزة حيث يتم الحصول على طبقة بعد نبضات متتالية . وخلال

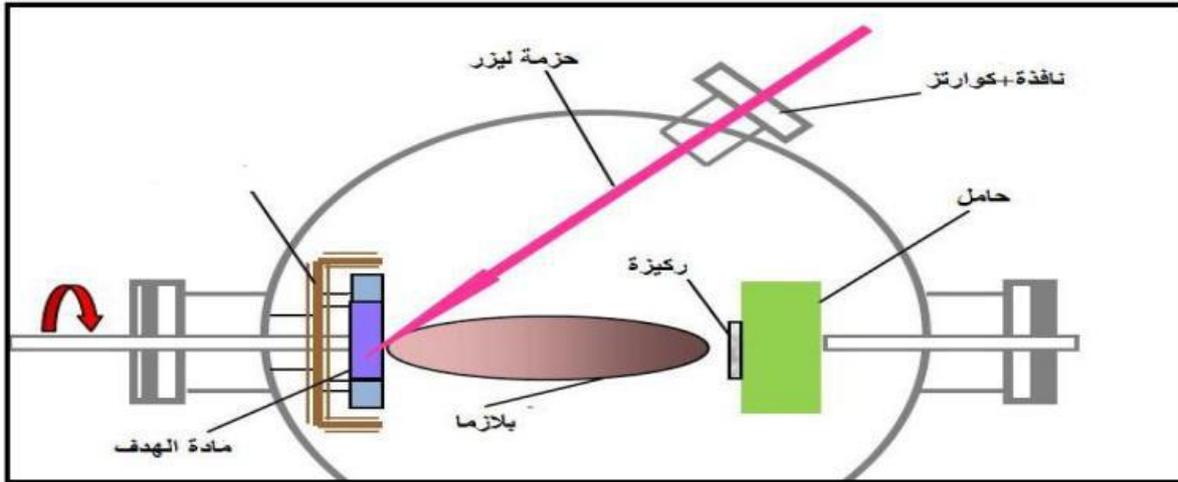
عملية النمو يمكن ادخال غاز محايد أو تفاعلي في الغرفة و الذي يمكن ان يؤثر على نمو الطبقة ، كما يمكن تسخين الركيزة ايضا اثناء النمو لجلب طاقة اضافية للمواد المكثفة و بتالي تحفيز تبلور الطبقة الرقيقة [5] .

تقنية الاقتلاع بالليزر لها العديد من المزايا المتمثلة في :

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

اما عيوبها فتتمثل في :

- تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر .
- التكلفة عالية [9] .



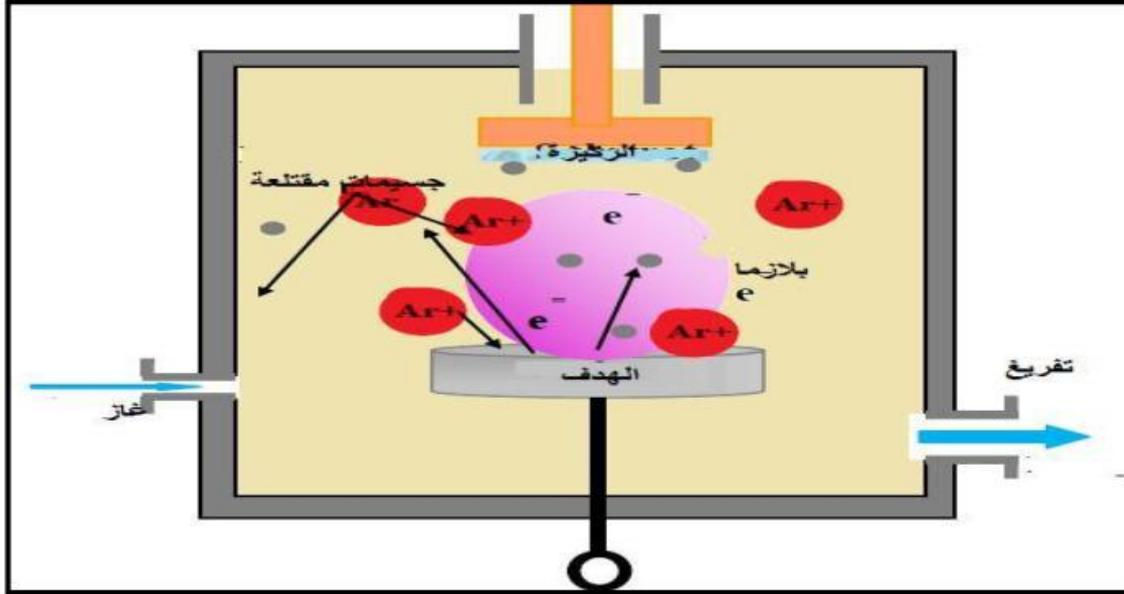
الشكل (3.II) : رسم يوضح مبدأ الاقتلاع بالليزر [10]

➤ الرش المهبطي :

يمثل الشكل (4-II) الرسم التخطيطي لمبدأ عمل تقنية الرش المهبطي ، و الذي يتمل في اقتلاع ذرات مادة الهدف عن طريق قذفها بأيونات ناتجة عن التفريغ الكهربائي للغاز المستخدم (غازا خاملا وثقيلًا كغاز الارغون ، تثبت مادة الهدف على المهبط الذي يحمل جهدا سالبا (3 الى 5KV) بالنسبة للمصعد و موازيا له تفصل بينهما مسافة بضع سنتمترات (بين 3 و 5cm) .

اذا كان الضغط المطبق بين اللبوسين يتراوح بين (1 الى 10^2 Pa) تتسارع الايونات الطاقوية تحت تأثير

الحقل الكهربائي الناتج متجهة نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف ويتبادلان كمية الحركة فيما بينهما ، ينتج عن ذلك اقتلاع ذرات محايدة كهربائياً تتوضع على الركيزة مشكلة طبقة رقيقة [11] .



الشكل (4-II) : رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي [10]

من ايجابيات هذه الطريقة :

- الترسيب تحت اجواء المراقبة

اما سلبياتها فتتمثل في :

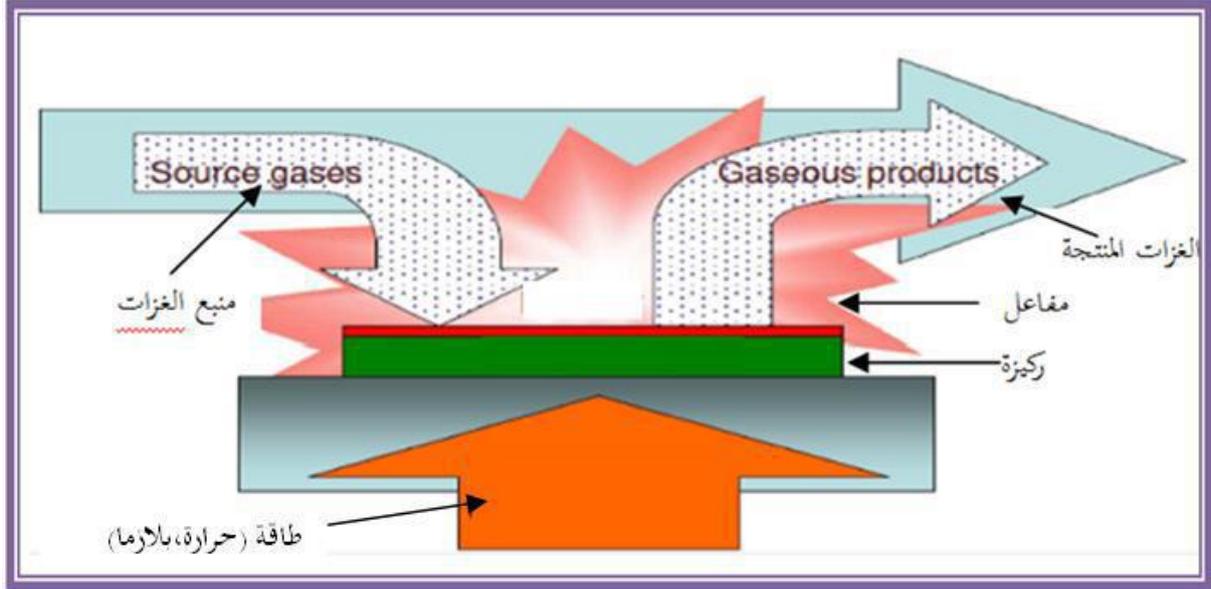
- التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي
- بطيء عملية الترسيب [12] .

2.3.II) الطرق الكيميائية :

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

3.II.1.2 التوضع الكيميائي للأبخرة (CVD) :

أول من استخدم في هذه التقنية كان سنة 1983 (لتوضع التنغستين من اجل المصابيح المتوهجة) [14] فتقنية CVD تشير لنا من خلال اسمها على انها تشكل طبقة على ركيزة انطلاقاً من التفاعلات الكيميائية بين المكونات المستخدمة في اشكالها الغازية وذلك عن طريق طاقة التنشيط . هذا التفاعل يتطلب توريد الحرارة من الركيزة سواء بفعل جول ، الحث ، الاشعاع الحراري أو الليزر [8]



الشكل (II- 5) : رسم يوضح مبدأ تقنية CVD

تستخدم هذه الطريقة في عدد كبير من المجالات نذكر منها الاستعمال الكبير في مجال انصاف النواقل ، ففي هذه الطريقة تتفاعل الغازات كيميائيا مع سطح الركيزة المسخنة من اجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة ، ومن أجل تنشيط التفاعل الكيميائي يجب ان تكون درجة حرارة الركيزة من بين 500 C° و 2000 C° حسب طبيعة المادة المرسبة ، كما يوضحه الشكل (II. 7) . [15]

عموما تتضمن منظومة CVD ثلاث اجزاء رئيسية هي [14] :

- جهاز تغذية المكونات الغازية .
- مفاعل الترسيب (وهو نوعان مفاعلات الجدار الساخن و مفاعلات الجدار البارد) .
- جهاز الاسترجاع / اعادة تدوير الغاز

كما أن هذه الطريقة تتطلب درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل (طاقة التنشيط) ، بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة ، لهذا تحتاج هذه الطريقة بعض التحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها [15] .

➤ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LP-CVD) [8]

التوضع يتم تحت ضغط منخفض كما انه يوجد هناك نوعان من المفاعلات :

*مفاعل الجدار الساخن : في هذه الحالة الحاوية كلها ساخنة مما يسمح لنا باجراء الترسيب عند ضغط

يقدر بحوالي 9.99 Pa كما ان التوضع على الركيزة يكن جيد

*مفاعل الجدار البارد : الركيزة فقط تكون ساخنة بحيث يكون التفاعل غير فعال على مستوى الركيزة

كما انا التوضع يجرى في الضغط الجوي

➤ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD):

تستخدم هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي و هذا يسمح بالترسيب في درجات حرارة

منخفضة نسبيا 300 C° و بالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد ، من عيوب عدة الطريقة

هو امكانية تفاعل البلازما مع الركيزة بالتالي الحصول على شريحة غير متجانسة مع طول الركيزة .

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

في هذه الحالة ترسيب الطبقات يكون تحت ضغط اقل من 10Pa [16] .

من ايجابيات هذه التقنية :

- تمكين تبلور الطبقات الرقيقة دون اللجوء الى عملية التلدين .

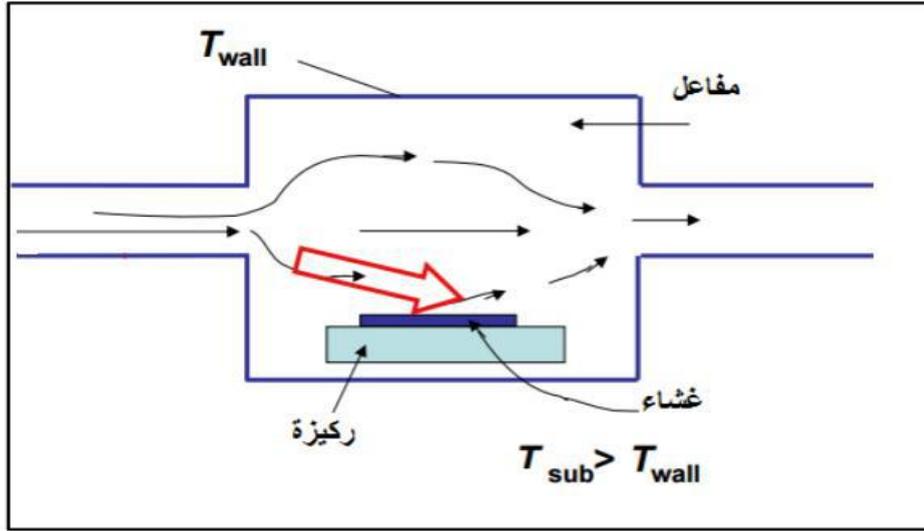
- القدرة على التحكم في الطبقة المرسبة خلال عملية الترسيب .

- انتاج شرائح موحدة السنك وممتازة الالتصاق

اما من سلبيات هذه التقنية : [16]

- درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية.

- اعطاء الشرائح غير نقية بصفة كبيرة وهذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للشرائح السابقة



الشكل (II-6): رسم توضيحي يوضح ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي [17]

II.2.3.2. تقنية المحلول الهلامي (get-Sol) :

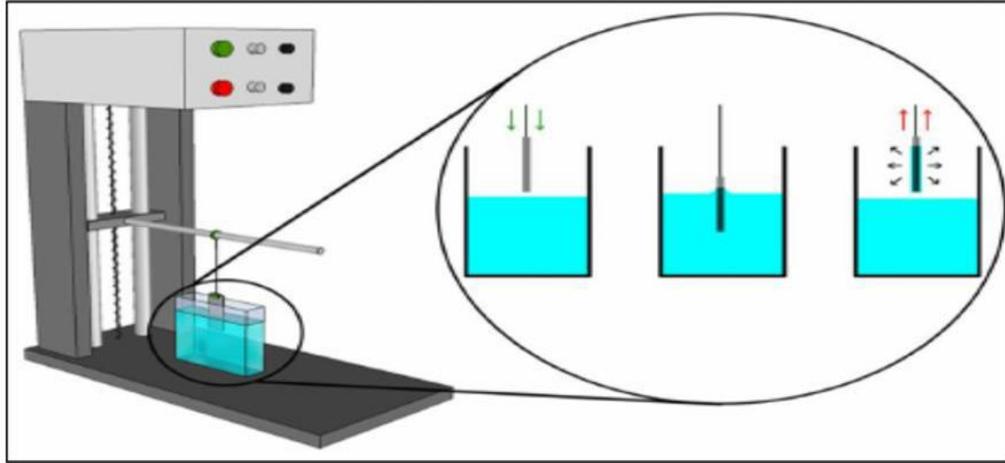
المبدأ الاساسي لهذه التقنية يتمثل في ترسيب طبقة رقيقة صلبة انطلاقا من محلول سائل وذلك عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة [18]. حيث تتم عملية الترسيب في ثلاث خطوات هي [18] :

- تحليل محلول التوضع .
- تشكيل طبقات رقيقة .
- معالجة حرارية .

وهناك عدة طرق يمكن استعمالها لترسيب طبقات بتقنية هلام – سائل ومن بينها طريقتين اساسيتين هما :

▪ الترسيب بالغمس (Dip-coating) :

مبدأ عمل هذه الطريقة يتمثل في غمس الركيزة في محلول تسحبه بسرعة ثابتة تم تجفيف الركيزة في الهواء فنتحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية ، وأخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لاعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة . كما هو موضح في الشكل (II.7)



الشكل (7.II): رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة اثناء عملية الطلاء بالغمس

➤ الترسيب بالطرد المركزي (spin coating) :

تعتمد هذه الطريقة على دوران الركيزة بسرعة عالية مع صب المحلول الهلامي قطرة بقطرة فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي ، و يمكن تعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران و التسارع ولزوجة المحلول الهلامي ، حيث الشكل (8 .II) يوضح طريقة الترسيب بالطرد المركزي .

في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريعا و الخطوة الاخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها ، بحيث تتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان ازالة كاملة للمذيب ، و يتمثل الدور الاساسي لهذه المعالجة في خفض العيوب البلورية و بالتالي تحسين الاغشية من ناحيتي النفاذية و التبلور [19] .

من ايجابياتها :

- درجة الحرارة منخفضة .
- النقاوة عالية .

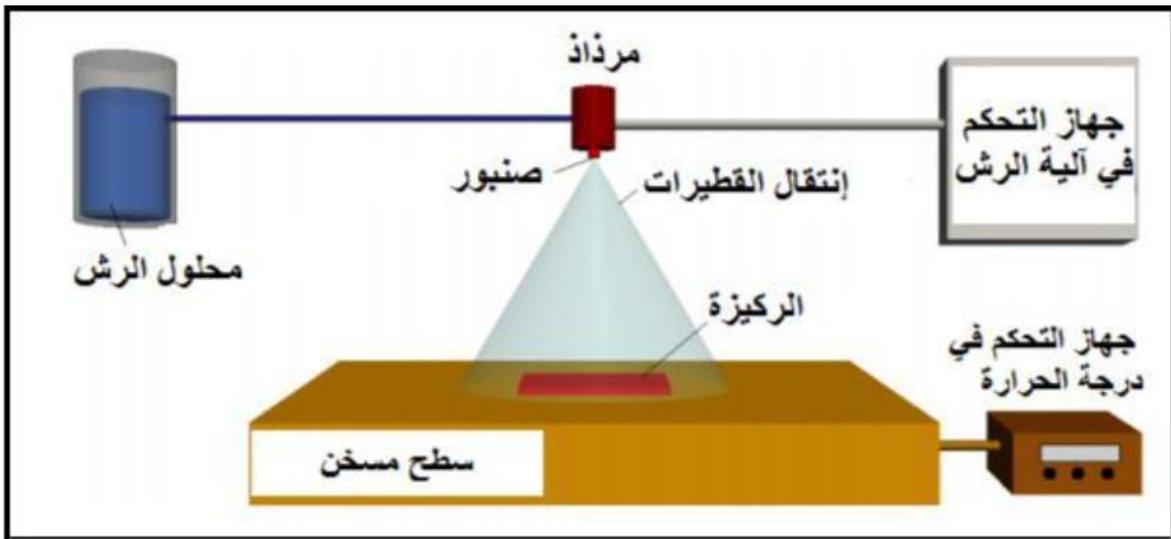


الشكل(II-8): رسم توضيحي يوضح طريقة الطرد المركزي

3.2.3.II الرش بالانحلال الحراري Spray pyrolyse :

وهي الطريقة التبعة في بحثنا الحالي و تعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية ، و قد تطورت في الستينيات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة الى تقنية اقل تكلفة لتحضير الالواح ذات المساحات الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية ، حيث حضرت الاغشية الرقيقة للكبريتيدات و السيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة [20] .

و هي تقنية تعتمد على رش المحلول الحاوي على العناصر الرغوبة للمركب في صفة املاح مذابة على قاعدة ساخنة الى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين (فقد يكون غاز حامل، اما في حالة الحاجة لتفاعل مع غاز معين مثل الاكسجين نستخدم غاز الاكسجين للضغط) في شكل رذاذ (الرش) بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبى (شريحة) مع الركيزة كما هو في الشكل(II-9)



الشكل(II-9): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري [21]

❖ العناصر الرئيسية للتركيب هي :

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

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

يتموضع الكل على مصعد قابل للتعديل للتحكم في المسافة بين الفوهة و الركييزة

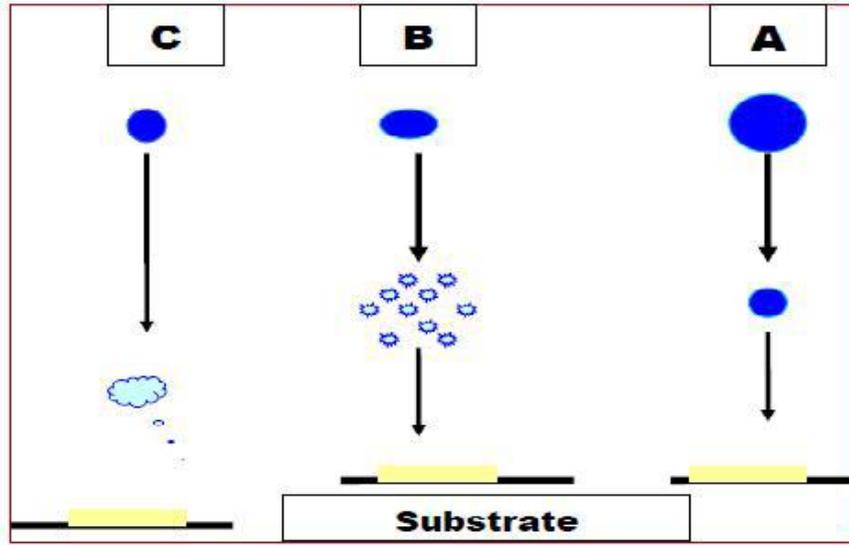
البخاخة : التي تحت تأثير الضغط ، تسمح بتحويل محلول البداية الى نفاثة من القطرات الدقيقة جدا ، ويتم من خلالها رش الركييزة بالمحلول

مقياس الحرارة : يقيس درجة الحرارة

منظم الحرارة : يحدد درجة حرارة العمل

حامل الركييزة : يتكون من لوح تسخين (مقاومة كهربائية)، يمكن تنظيم درجة حرارتها باستخدام منظم الحرارة و الحرارية

ان مبدأ تكوين الاغشية الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري يعتمد على حجم قطرة المحلول النازلة من جهاز الرش لان القطرة اذا كان كبيرا فان الحرارة تكون غير طافية لتحويله الى بخار و هذا يؤدي الى تكوين راسب صلب غير متجانس، اما اذا كان صغيرا جدا فان القطرى تجف قبل وصولها الى قاعدة الترسيب ، اما اذا كان حجم القطرة متوسطا وهي الحالة المثالية (الحالة B) للترسيب اذ يتبخر المذيب قبل الوصل الى القاعدة ، بالتالي تصل الى القاعدة الساخنة على هيئة بخار و بذلك يحصل التفاعل على القاعدة لتكوين الغشاء [22] و الشكل (II-10) يبين حجم القطرات الموضحة سابقا



الشكل(II-10): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة [22]

❖ من ايجابيات هذه الطريقة : [23]

- ✓ تقنية اقتصادية ، كون الاجهزة المستخدمة لا تحتاج الى اجهزة تفريغ او منظومات معقدة ومكلفة
- ✓ يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة اذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاق جيد و استقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن
- ✓ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتخبة من حيث الصفات التركيبية و البصرية و الكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو اكثر او تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء او تغيير درجة حرارة القاعدة .
- ✓ يمكن تحضير اغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بتقنيات اخرى

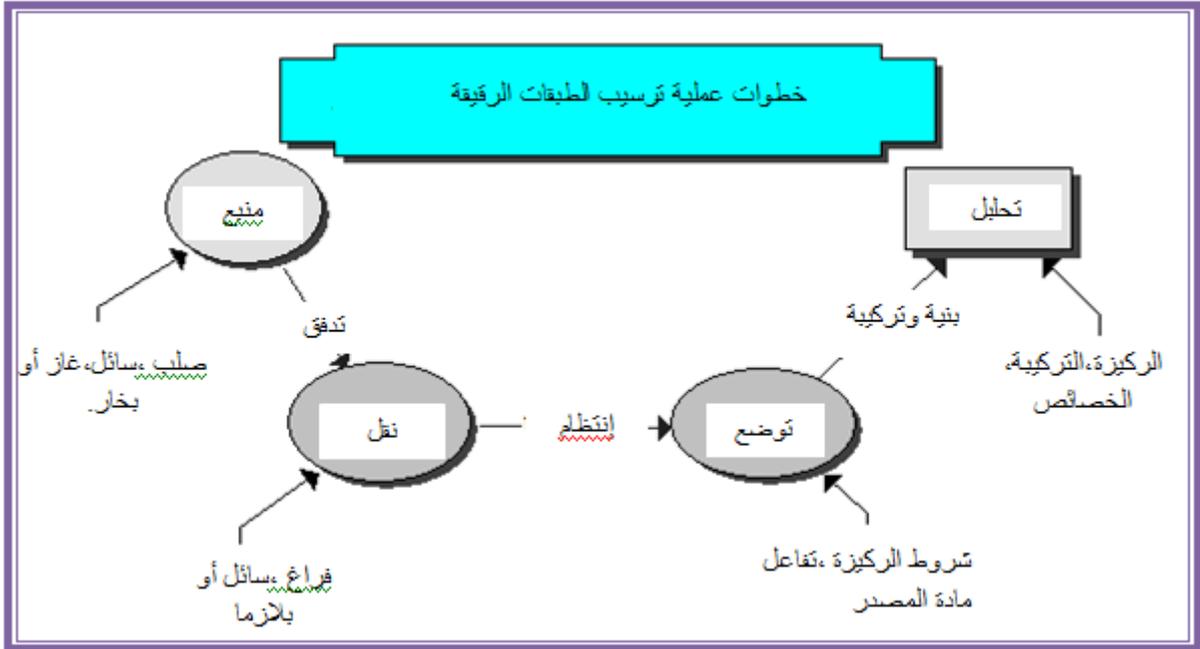
❖ سلبيات هذه الطريقة متمثلة في : [23]

- انها تتطلب الكثير من الجهد و الوقت للحصول على أغشية متجانسة
- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط ، اي لايمكن ترسيب مسحوق بشكل مباشر او باستخدام سبائك

3.II مراحل تشكل ونمو طبقة رقيقة :

هناك دائما ثلاث مراحل لتشكيل توضع طبقة رقيقة و المتمثلة في [5] :

- ✓ انتاج المواد المراد ترسيبها .
 - ✓ نقل هذه المواد المرسبة من المصدر الى الركيزة .
 - ✓ ترسب ونمو الطبقة على الركيزة .
- عمليات ترسب الطبقة الرقيقة موضحة في الشكل (11.II)



الشكل (11.II): عمليات ترسيب الطبقة الرقيقة [24]

في حالة التوضع في الطور بخار يتم تشكل ونمو الطبقة الموضوعة بواسطة التكتيف الناتج عن المواد

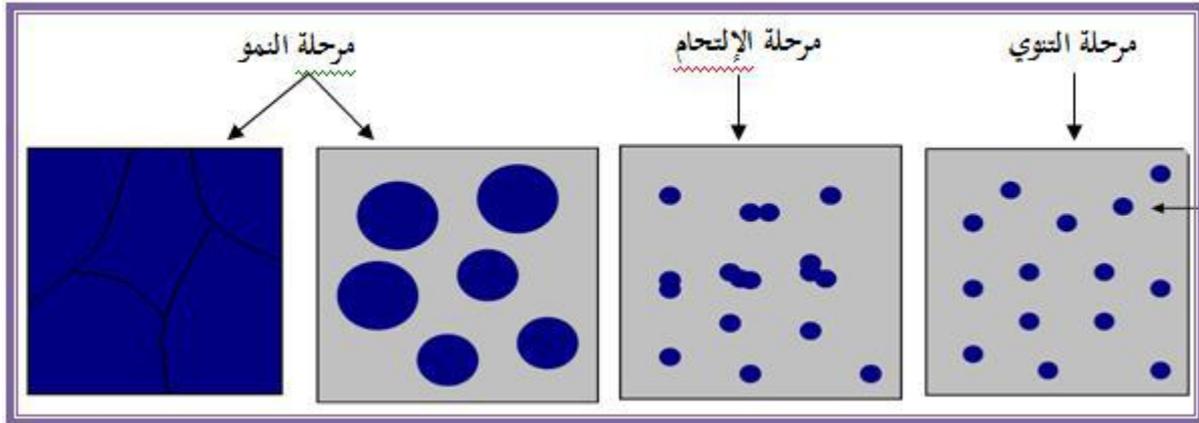
السائلة أو الغازية ، وتترك بشكل رئيسي في اربع خطوات :

- **التكتيف [25]:** و يبدأ بالقرب من سطح الركيزة حتى تتموضع الذرات ، بحيث الذرات المتوضعة على سطح (Adatome) اما أن تعود الى الحالة الغازية (وهي الذرات التي لا تدخل في تركيب الطبقة الرقيقة المطلوبة) أو تتفاعل فيما بينها لتشكيل جزر مستقرة على سطح الركيزة بحيث الذرات التي تضرب السطح لديها طاقة حركية واردة E_i (قبل التصادم) و E_{ac} (بعد التصادم) ، التصادم يمكن أن يكون مرن ($E_{ac} < E$) أو غير مرن ($E_i = E_{ac}$) .

• **التنويه (Nucleation) :** هذه المرحلة ترافق تغير حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور المادة الى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة ، هذه المواد ترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة ، هذه المواد ليست في توازن ترموديناميكي مع الركيزة ، و تنتقل على كل السطح ، في حالة تفاعل المواد مع الركيزة يشكل ما يسمى بالمجموعات ، هذه المجموعات تسمى ايضا نوى تكون غير مستقرة وتميل الى الاستقرار ، تحت شروط معينة لتوضع وبعد أن تصل الى الحجم الحرج تصبح هذه المجموعات مستقرة ترموديناميكيا واجتازت حاجز التنويه [26] .

• **الالتحام :** هي الخطوة الثانية لعملية تشكل الطبقة حيث توافق نمو جزر مستقرة وذلك عن طريق زيادة حجم النوى المشكلة في الرحلة السابقة والتحامها ببعضها البعض. يمكن تسريع الالتحام عن طريق زيادة حركة المواد المكثفة على السطح (مثل زيادة درجة حرارة الركيزة) . عند وصول هذه الجزر الى كثافة معينة تتسطح لزيادة التغطية والانضمام الى بعضها البعض ، اذا كان احتمال أن جميع الجزر على الركيزة منخفضة من نفس الاتجاه ينتج عن هذا الالتحام توضع متعدد البلور ، غي الحالة المعاكسة طبقة رقيقة احادية البلور [27] [28] .

• **النمو (Croissance) :** تعد هذه الخطوة تكملة لعملية الالتحام بحيث يزيد نمو الحزر مما يجعلها متقاربة من بعضها البعض الى غاية أن يغطي سطح الركيزة كليا مشكلا بذلك غشاء رقيق [29] .



الشكل (II-12) : مراحل تشكل ونمو طبقة رقيقة [26]

وقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاثة انماط لنمو الطبقات الرقيقة :

✓ **نمو للطبقة (Frank-Vander Merwe) :**

نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب للذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ، يحدث هذا النمو عندما

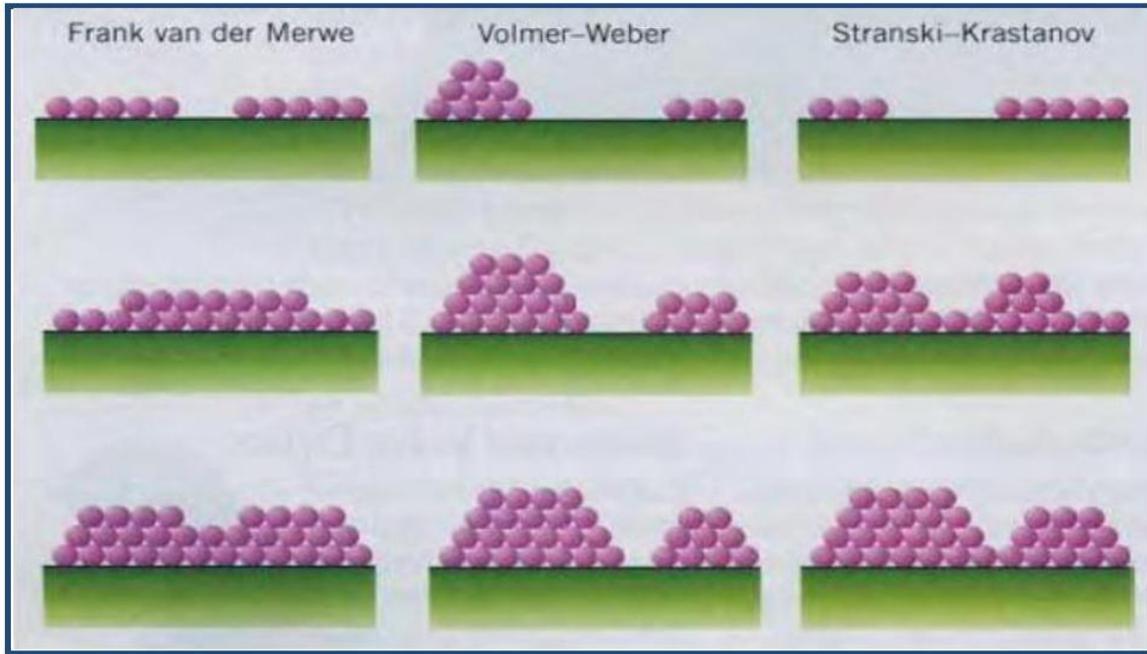
تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة و الركيزة [29]

✓ نمو للجزر (Weber-Volmer) :

نمو ثلاثي الابعاد (3D) في هذا النمط تنمو الاغشية الرقيقة على شكل مجموعات [29] .

✓ نمو مختلط (Stranski-Krastanov) :

هذا النمط من النمو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين ، تتشكل طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الابعاد و لكن بعد انخفاض طاقة التفاعل بين الذرات المتوضعة على سطح الركيزة يميل الى أن يصبح ثلاثي الابعاد لتشكيل الجزر [29] .



الشكل (II-13) : انماط نمو الطبقات الرقيقة [29]

5-II تقنيات التحليل المستعملة :

تحديد خصائص المواد ومعرفة العديد من الثوابت المميزة هذا ما تمكننا منه تقنيات التحليل ، لذلك سنذكر

التقنيات المسحدة في عملي هذا لتحديد الخصائص البنيوية و الضوئية للطبقات الرقيقة

1.5.II الخصائص البنيوية :

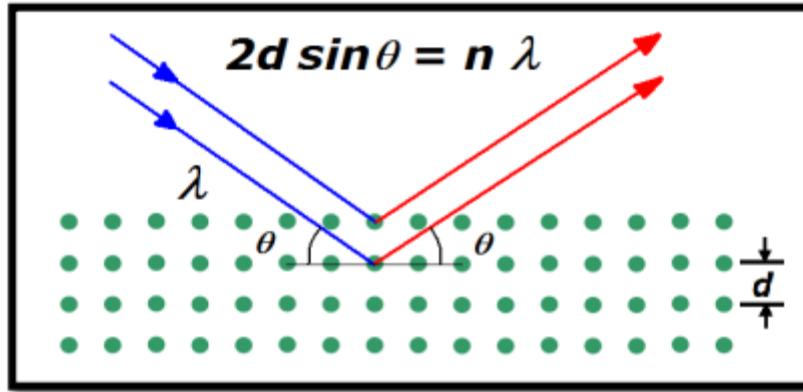
تساهم دراسة خواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها ، من طبيعة ونظم وصفها ونوع المستويات البلورية ، وتساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة و الكثيرة تبعا لتغير ظروف التحضير ونوع ونسب مواد التطعيم وغيرها من المؤثرات الأخرى.

حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة احدى التقنيات المختلفة لحيود الاشعة السينية [30]

1.1.5.II انعراج الاشعة السينية (DRX)

تستخدم تقنية الأشعة السينية لمعرفة طبيعة التركيب البلوري و الاطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة و دراسة الترتيب الذري لها [31] ، اكتشف العالم رونتنجن الاشعة السينية سنة 1895 ولقد تطور العمل بهذا المجال بشكل واسع وكبير لمعرفة التركيب الذري،حيث ازدادت طرق استخدام الاشعة السينية في أكثر من مجال ،حدد العالم الفيزيائي لوي (laue) خلال سنة 1962 انطلاقا من شبكية بلورية طول موجة الاشعاعات X ، بالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة الاشعة السينية .

حيث تعتمد هذه الطريقة على تعريض العينة الى أشعة سينية احادية الطول الموجي ،حزء من هذه الاشعة ينعكس عن طريق المستويات الذرية لبلورات في اتجاهات معينة و بشددة مختلفة ، وهذا تبعا لتوجيه المستويات و عددها فيتم تسجيل شدة الاشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف (2θ) للشعاع ، كما هو موضح في الشكل .

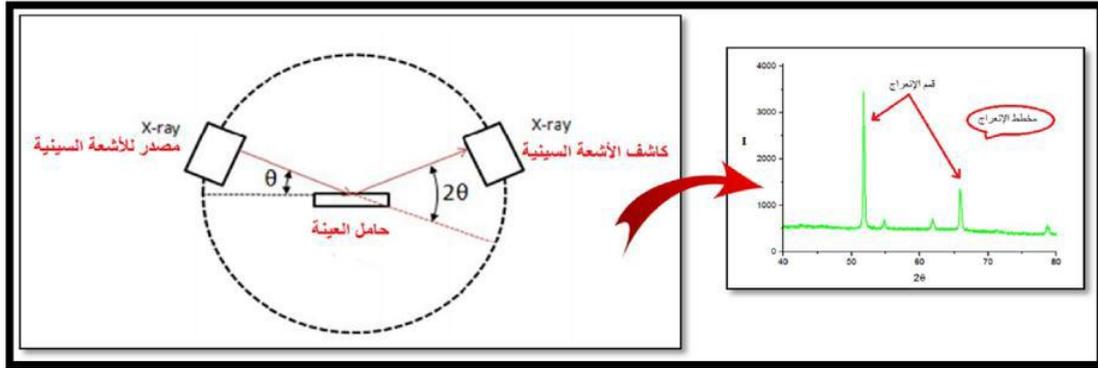


الشكل(II-14): مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية

1.1.1.5.II مبدأ انعراج الاشعة السينية :

عند توجيه حزمة الليزر أحادية الطول الموجي نحو المادة المدروسة (العينة) متعددة البلورات ، جزء من هذه الحزمة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة وبشددة مختلفة ، و هذا تبعا لتوجيه المستويات و عددها ، في الواقع الموجات المنعكسة من نفس عائلة المستويات تتداخل مع بعضها

تداخل بناء ثم تقاس بالكاشف [32]



الشكل (II-15) : رسم تخطيطي يوضح الية انعراج الأشعة السينية

❖ قانون براغ :

لقد استطاع العالم الانجليزي براغ (W.L. Bragg) في سنة 1913 من ايجاد علاقة رياضية مهمة لتعيين المسافة البينية للمستويات البلورية باستخدام الأشعة السينية و الصيغة الرياضية لقانون براغ للحيود هي :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B \quad (1. II)$$

n : مرتبة الحيود (عدد صحيح)

θ : زاوية الحيود

d : المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين d (hkl)

λ : الطول الموجي (λ = 1.54056 Å).

من خلال قانون براغ نستطيع استنتاج الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لكل المستويات التي تفصل بينهما مسافة بينية d_{hkl} ، و بما أن قيمة $\sin \theta$ لا تزيد قيمتها على الواحد الصحيح فان قانون براغ يوضح ان القيمة λn لا بد ان تكون اقل من $2d_{hkl}$ ، بالاضافة الى أن قيمة العدد n هي الواحد الصحيح على هذا يكون الشرط الواجب توفره لحدوث الحيود عند الزاوية 2θ (الزاوية بين شعاع الحيود والشعاع)

هو $\lambda \leq 2d_{hkl}$ [33]

2.1.1.5.II جهاز انعراج الأشعة السينية :

يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية الاحادية اللون من حامل العينة وكاشف الاشعة السينية ، ومقياس الزاوية الجي يتحرك عليه الكاشف ، تتعرج الاشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة ، فيقوم الكاشف بقياس الاشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة من حزمة الاشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط الانعراج يدعى (Diffractogramme) ، والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ) ، وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M) ، يمكننا الوصول الى تحديد الطور و وسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [34]

وفي هذه الدراسة الجهاز الموضح في الشكل (16.II) وهو من النوع

(PROTO MANUFACTURING)

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



الشكل (16-II): جهاز انعراج الاشعة السينية (DRX) المستخدم [35]

3.1.1.5.II تحديد الخصائص البنيوية بالاستعمال الاشعة السينية :

ان معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأية مادة و التي تعتمد على طيف الحيود الأشعة السينية يعد امرا مهما

في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة ، ففي حالة التركيب السداسي (Hexagonal) و الذي يمثل النمط السائد لتراكيب (ZnO) ، فان (a,b,c) تمثل الابعاد الشبكية ، بحيث يمكننا شكل البنية السداسية من حساب ثوابت الشبكة (c) و (a) باستعمال الطيف (DRX) باستعمال الصيغة التالية :

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

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

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta(002)} = 2 * d_{002} \quad (4.II)$$

لحساب ابعاد الحبيبة النانوية عند معرفة زاوية براغ و عرض اشد خط انعراج له قام العالم بول شيرز سنة 1918 بوضع علاقة لذلك، حيث يتناسب فيها سمك البلورة عكسيا مع عرض الخط فكلما زاد عرض الخط كلما نقص سمك البلورة والعكس ، و يعطى بالعلاقة التالية :

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

Optical characteristics

2.5.II الخصائص الضوئية :

تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة ، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة ، ولهذا اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة منها: قياس النفاذية والانعكاسية ، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار ، سمك الطبقة الرقيقة ، الفاصل الطاقى .

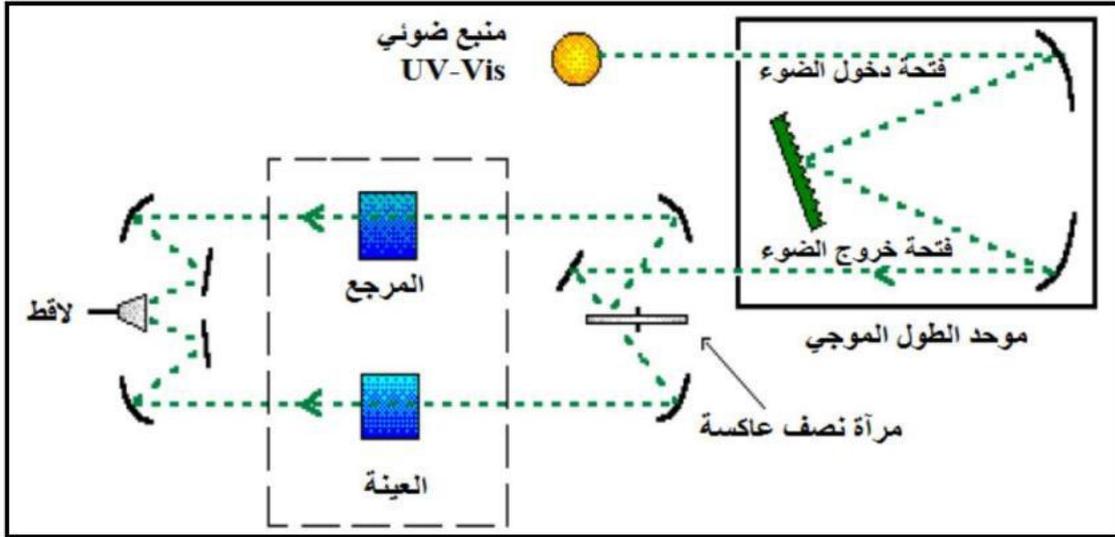
1.2.5.II التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية :

Spectroscopy visible rays and ultraviolet

قصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية لطبقة رقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي ، حيث تعتبر تقنية لتحديد الخصائص الضوئية ، ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها ، جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة ، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال الإلكترونات من مستوى طاقي أقل الى مستوى طاقي أعلى ، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350 nm-800nm) و الأشعة فوق

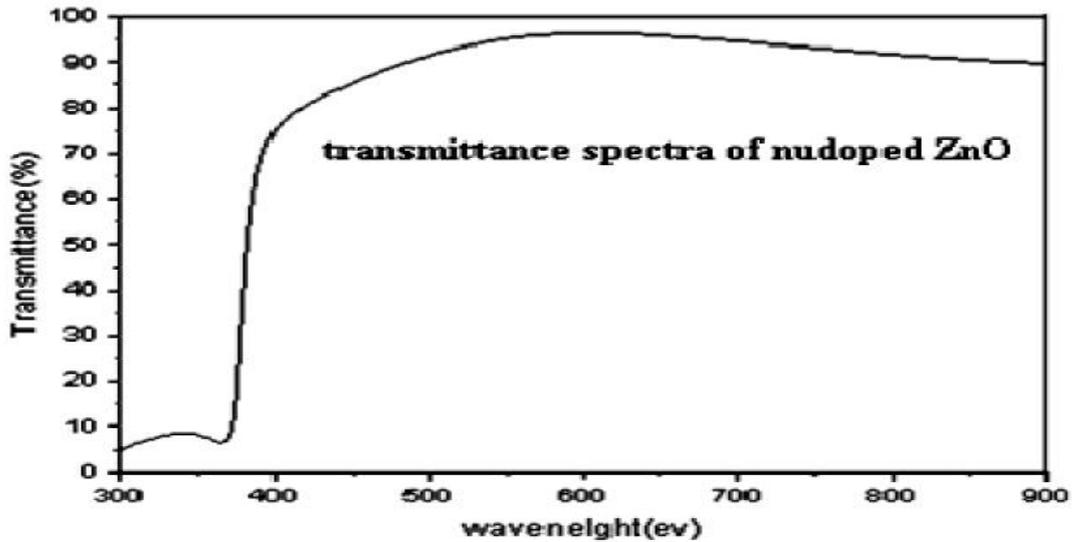
البنفسجية بين (200-350nm) [36] .

يعرض الشكل (17-II) مبدأ عمل المطياف المستخدم ضمن هاتاه المطيافية ، اين يتم توجيه طول موجة الاشعاع الصادر من منبع الضوء UV-Vis ، ثم ينقسم الى حزمتين عبرة المرآة العاكسة فتوجه احدهما للعينة ، بينما الثانية تمر عبر المرجع الحامل للعينة ليستقبل بعد لاقط الحزمتين النافذتين كدالة لطول موجة الشعاع الابتدائي عبر برنامج حاسوبي .



الشكل (17-II) : رسم تخطيطي لمطياف UV-Vis [10] .

حيث يعطى المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي

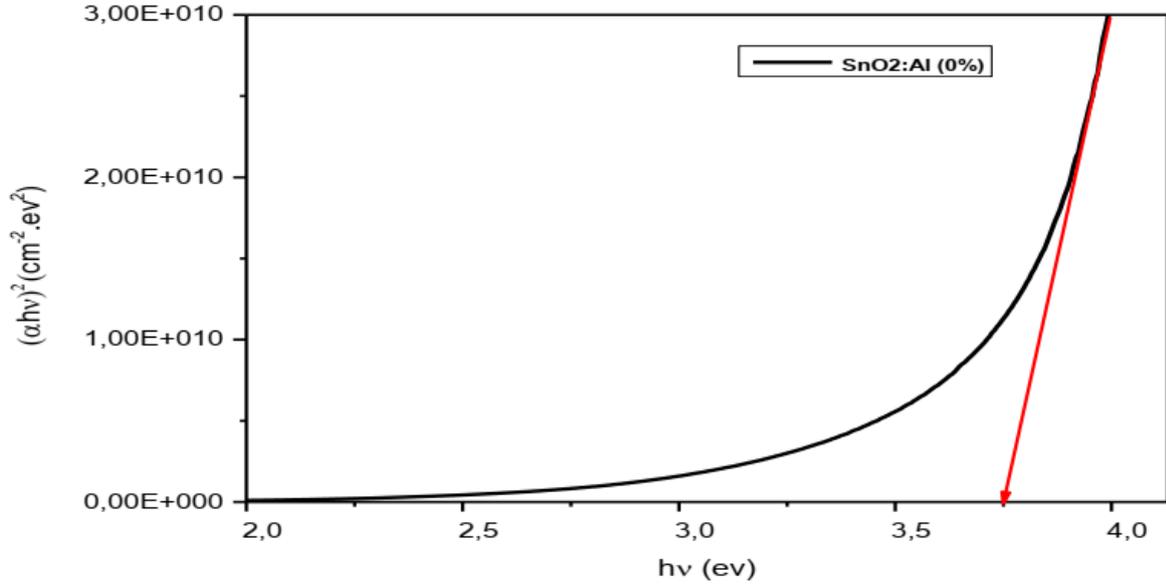


الشكل (18-II) : طيف النفاذية لأكسيد الزنك غير مطعم [37]

تسمح المطيافية فوق البنفسجية - المرئية باستنتاج وحساب العديد من العوامل من بينها :

1.1.2.5.II تحديد النطاق الممنوع Eg :

في كل قيمة للنفاذية والتي توافق طاقة $(h\nu)$ عبر كل مجال الموجي للجهاز نستطيع رسم تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ لنحصل على البيان المبين في الشكل (19-II)



الشكل (19-II) : منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$

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

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (6.II)$$

A: ثابت

E_g (eV): النطاق البصري

$h\nu$: طاقة الفوتون

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

$$h\nu [eV] = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A^0)}$$

ونمدد الجزء الخطي $(\alpha h\nu)^2$ الى غاية محور الاحداثيات (اي من أجل $(\alpha h\nu)^2 = 0$) نحصل على

قيمة E_g

Determine Urbach Energy

2.1.2.5.II طاقة اورباخ :

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة وبموجب قانونه فان العلاقة التي تربط بين Urbach ومعامل الامتصاص و يعبر عليها بالعلاقة التالية :

$$\alpha = \alpha_0 \text{Exp} \left(\frac{h\nu}{E_u} \right) \quad (7.II)$$

كما يمكن ايضا التعبير عن طاقة اورباخ وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة [38]

$$\text{Ln}\alpha = \text{Ln}\alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u} \right) \quad (8.II)$$

ويمكن ايجاد طاقة بأخذ مقلوب الميل ضمن مدى الطاقة الأقل من حلقة الامتصاص

$$E_u = \left[\frac{\text{Ln}\alpha}{h\nu} \right]^{-1} \quad (9.II)$$

الشكل (20-II) : منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة $(h\nu)$

Determine the absorption coefficient

3.1.2.5.II تحديد معامل الامتصاص α :

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص α وكذلك معامل الاخمداد K للطبقات الرقيقة وذلك باستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer او ما يسمى بقانون Beer والذي يعطى كالتالي [36][39].

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha \cdot d) \quad (10.II)$$

α : معامل الامتصاص

d: سمك الطبقة

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (10.II) فان معامل الامتصاص يحسب بالعلاقة التالية

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

تجدر الاشارة هنا الى انا العلاقة تكافؤ العملية الحسابية التالية (1-T) و التي تمثل معامل امتصاص الطبقة ،بينما في الواقع الضوء الوارد لا يمتص كليا جزء منه ينفذ و بالتالي فان العلاقة هي عبارة عن تقريب صالح فقط لطبقات الرقيقة جدا [36] .

Infrared Radiation

2.2.5.II التحليل الطيفي الأشعة تحت الحمراء

تعد الموجات تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية حرارية تتولد من الاجسام و الجزيئات الساخنة وان طاقة الموجات تحت الحمراء عند امتصاصها من قبل الاجسام تظهر على شكل حرارة لان هذه الطاقة تهيج ذرات المادة حيث تعمل على زيادة الحركة الاهتزازية ومن ثم ارتفاع درجة الحرارة ،و تأتي الأشعة تحت الحمراء بعد الأشعة المرئية و قبل منطقة الموجات الدقيقة (Microwave) والتي يمكنها التأثير على مستويات الطاقة الاهتزازية و الدورانية للجزيئات معا، و تنقسم الى ثلاث مناطق رئيسية هي :

- 1- الأشعة تحت الحمراء القريبة (Near-IR) وتتراوح بين ($1200-4000 \text{ cm}^{-1}$) .
- 2- الأشعة تحت الحمراء الوسطى (Mid-IR) وتتراوح بين ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$) .
- 3- الأشعة تحت الحمراء البعيدة (Far-IR) وتتراوح بين ($200-10 \text{ cm}^{-1}$) .

ان هذه التقنية تعد وسيلة جيدة لدراسة تغيرات الطاقة الدورانية والطاقة الاهتزازية و الطاقة الدورانية -الاهتزازية ، فمن المعروف أن الامتصاص والانبعث الناتج عن الحركات الدورانية و الاهتزازية للجزيئات يكون في منطقة الأشعة تحت الحمراء الصغيرة التي تمتلك عزمًا كهربائيا حيث يمكنها أن بسبب حركاتها الدورانية الا أن (250 cm^{-1}) تبعث أو تمتص الضوء ذا التردد يقل عن الجزيئات التي تمتص كما واحدا من الطاقة الاهتزازية تظهر حزما في المنطقة (3500_200 cm^{-1}) أن استعمال تحليلات فورية للأشعة تحت الحمراء (ETIR) Fourier Transforme Infrared لم يقتصر على دراسة أطيف الجزيئات العضوية بل شملت ايضا على دراسة حزم امتصاص أشباه النواقل [40] .

ان احدى المعادلات الاساسية التي توصف اهتزاز الجزيئات بدلالة العدد الموجي تعطى بعلاقة هوك [40]

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (12.II)$$

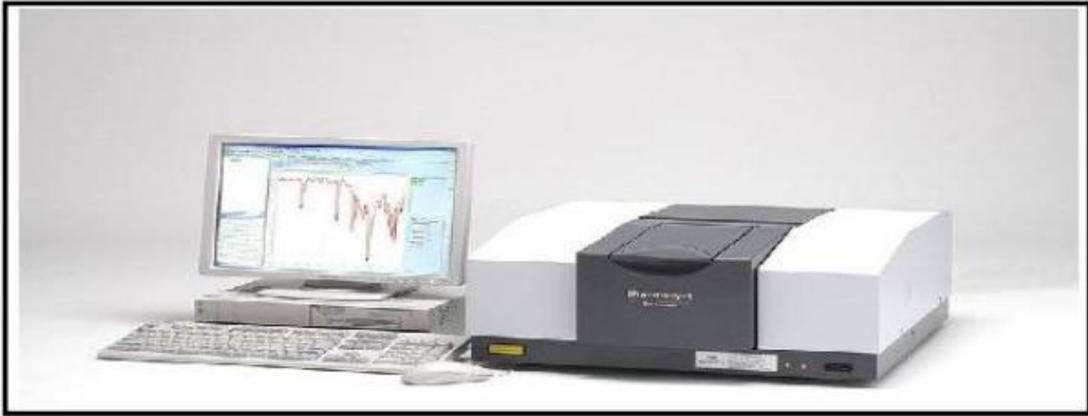
ν : تردد الاهتزازات

K : ثابت قوة الربط

μ : الكتلة المختزلة

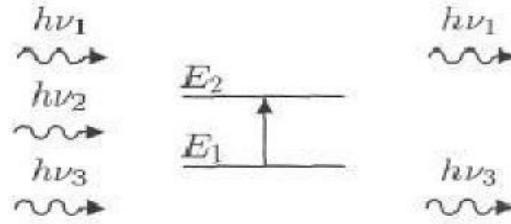
1.2.2.5.II مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

يفيد مطياف الأشعة تحت الحمراء في التعرف على المجاميع الفعالة في المركبات الكيميائية ، كما يمكن بواسطته التعرف على المركبات المختلفة ، وذلك لأن كل مركب له بصمة خاصة به كما يبين الشكل (21-II) صورة للمطياف .



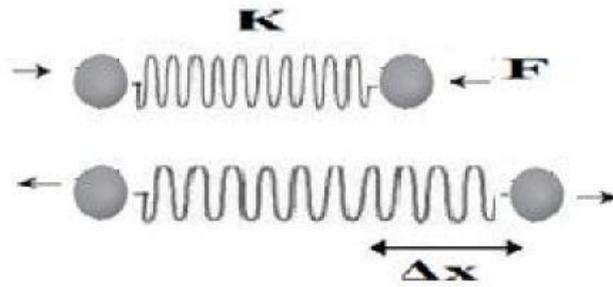
الشكل (21-II) : مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) [41]

يعتمد مطياف الأشعة تحت الحمراء على طاقة اهتزاز الجزيئات و التي تتمثل في طاقة الجهد و طاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها الاهتزازية حيث أن هذه الطاقة تكون مكتمة ، عندما يحدث تغير في ثنائية الاستقطاب للمركب يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء بحيث يجب أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزيء التي تمكنه من الانتقال من طاقة منخفضة الى حالة طاقة مثارة وتحول هذه الطاقة الى طاقة اهتزاز .



الشكل (22-II) : امتصاص الأشعة تحت الحمراء [42]

ان اهتزاز الجزيئية يكون تحت تأثير الروابط من ناحية التمدد و التقلص و الذي يشبه الى حد سلوك النابض كما هو مبين في الشكل (23-II) [43].

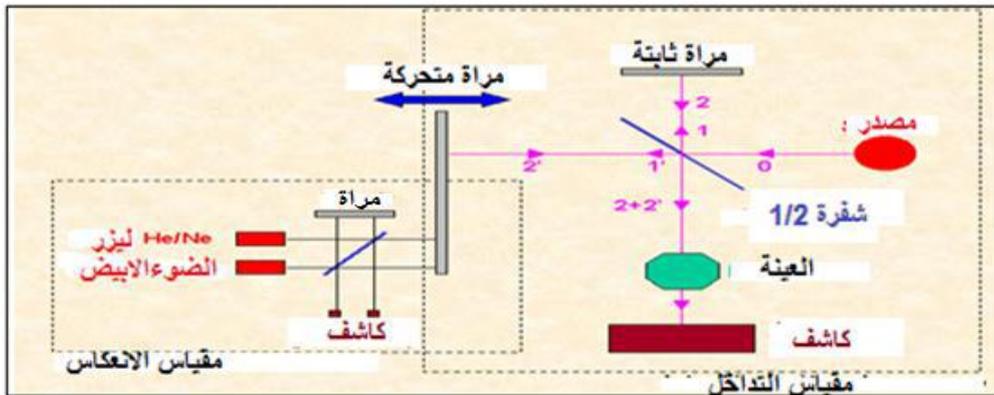


الشكل (23-II) : ازاحة التوازن بين كتلتين مربوطتين بنابض [43]

Infrared spectroscopy

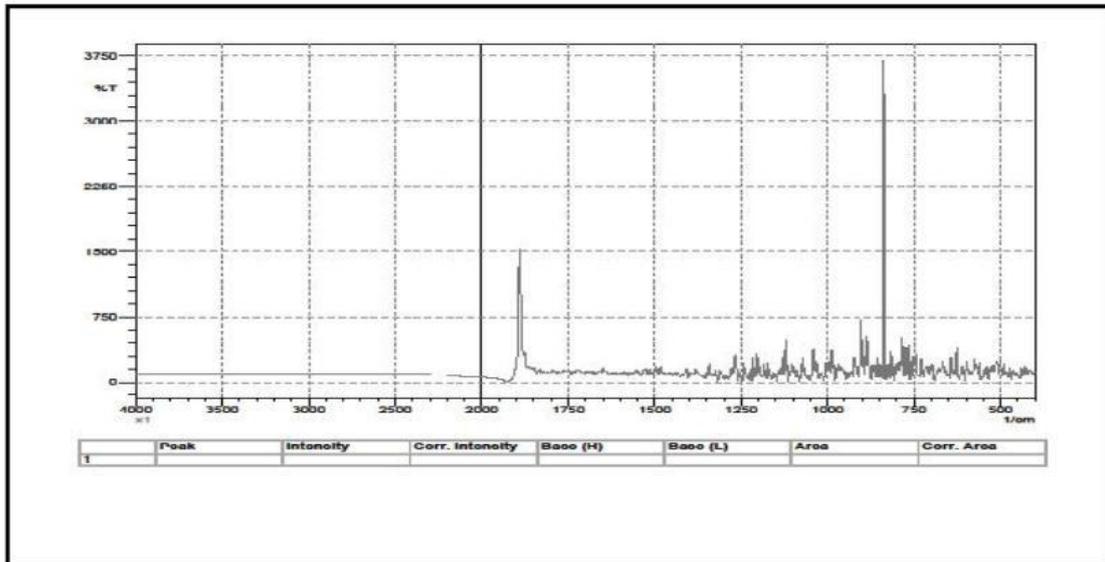
2.2.2.5.II مطياف الأشعة تحت الحمراء :

نستخدم مطياف بتحويل فوري للحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة ،حيث يعمل ارسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة لتسقط فيما بعد هذه الأشعة على الكاشف،ليحوله بدوره الى اشارة كهربائية ،وبواسطة عملية التحويل رياضية تسمى تحويل فوريه ، بالاشارة الملتقطة نتحصل على طيف الانعراج يمثل العدد الموجي بدلالة الامتصاص .



الشكل (24-II) : رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [44].

لكي يكون الجزيء الفعال في مطيافية الأشعة تحت الحمراء ،بمعنى أن يكون له طيفا في هذه المنطقة من أطوال الموجة ، يجب أن يمتلك الجزيء ثنائي القطب ، عند تسليط الأشعة تحت الحمراء على الجزي يحدث تداخل بين المجال الكهربائي للأشعة تحت الحمراء مع مجال الكهربائي المتولد عن عزم ثنائي القطب ،وعند توافق تردد المجال الكهربائي لشعاع من الأشعة تحت الحمراء مع تردد المجال في الجزيء ،فان الجزيء يمتص هذا الشعاع ، عندئذ امتصاص الجزيء للطاقة من مستوى اهتزاز واطى الى مستوى اهتزازي أعلى،يمكن للكاشف الحساس تسجيل شدة النفاذ فتتحصل على اشارة مأخوذة بعد مرورها عبر العينة ويجعل هذه العينة الاشارة رقمية،ثم يتم حساب تحويل فورييه (FITR) للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء وتسجل تلك البيانات على جهاز يرسمها على ورق بياني تمثل صورة طيف الأشعة تحت الحمراء [45] . كما هو مبين في الشكل (24-II) :



الشكل (25-II) : طيف الاشعة تحت الحمراء لأغشية الزنك

مراجع الفصل الثاني

■ مراجع باللغة العربية :

- [3] ش.دروج،س.خذري، "تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات " مذكرة ماستر أكاديمي ،فرع الفيزياء ،جامعة محمد خيضر - ،بسكرة 2020
- [6] م . العقون ، "دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية " مذكرة ماستر أكاديمي ؛ فرع الفيزياء ، جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة 2017
- [10] ف.خلفاوي ،" تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالكوبالت(CO)" مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة حمه لخضر ، الوادي (2018)
- [11] س.عبيد ،"الدراسة في ثلاث أبعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغطروني باستعمال طريقة الحجم المنتهية"،مذكرة ماجستير ، جامعة ورقلة 2012
- [20] العقون ، "دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية " مذكرة ماستر أكاديمي ؛ فرع الفيزياء ، جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة 2017
- [21] ل .سقني ،" تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالحديد(Fe)" مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة حمه لخضر ، الوادي (2016)
- [23] ر.صديق عبد الستار ،" دراسة الخصائص التركيبية و البصرية المحضرة Ni(1-x) Zn_x O لأغشية بطريقة التحلل الحراري " مذكرة ماجستير ، جامعة ديالي 2011
- [31] ر.صديق عبد الستار ،" دراسة الخصائص التركيبية و البصرية المحضرة (Ni: ZnO) لأغشية بطريقة التحلل الحراري " مذكرة ماجستير ، جامعة ديالي
- [32] ح.بن سالم ،" دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية و البنيوية لشرائح أكسيد القصدير SnO₂ المطعم بالانتيموان Sb موضع بطريقة الامواج فوق الصوتية "، مذكرة ماستر ،فرع فيزياء ، جامعة الوادي
- [33] ع.دقة ،ط.مصباحي ن"تحديد بعض الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية Ni(1-x)Zn_xO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ،رسالة ماستر ، جامعة بابل ، العراق 2011
- [35] ن.عبد القادر أحمد ، م.امين سليمان ،" كتاب علم البلورات و الأشعة السينية "،سلسلة الفكر العربي، الطبعة الأولى(2005)
- [36] م.حريز بلقاسم ،" دراسة الخصائص البنيوية والضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية " مذكرة ماستر ، فرع فيزياء ، جامعة الوادي
- [40] ر. أحمد علي ،" تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (Cd-CrO) الرقيقة ، رسالة ماجستير ،كلية العلوم ،جامعة ديالي

- [41] مشري خولة ،"دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO مطعمة باللائتوم La ومرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"،مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ،ورقة 2016
- [42] س.بوضياف "دراسة التركيب الجريئي لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الاحمر و حيود الأشعة السينية" ، مذكرة ماستر ، فرع الفيزياء ،جامعة قاصدي مرباح ،ورقة
- [43] ك. خشانة ،" مقارنة بين عينة رمل تنمو فيها وردة من الرمال ولا تنمو فيها وردة الرمال " ، مذكرة ماستر ، فرع الفيزياء ،جامعة قاصدي مرباح
- [45] س.بوضياف "دراسة التركيب الجريئي لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ماتحت الاحمر و حيود الأشعة السينية" ، مذكرة ماستر ،فرع الفيزياء ،جامعة قاصدي مرباح ، 2011-2012

▪ المراجع باللغة الأجنبية :

- [1] J.I.,Ponkove,(1971)," Optical Processes in semiconductors"1sted,Prentice-Hall,Inc,New JERSEY,PP.(34-36).
- [2]K.L.,Chopra,,S,MajorandD.K.pandya(1983),"ThinSolidFilms",Vol(1),(102)P.
- [4] R. Gheriani, Thèse de Doctorat D'Etat,(2445)
- [5] Fayssal Ynineb," Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents
- [7] M.Khechba "Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier", Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine
- [8] Bahi Azzououm ahmed " Etude des couches minces du monoxyde de nickle NiO" Mémoire de MAGISTER,Université D'oran,2014.
- [9] H.Benelmadjat" Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs", Mémoire de MAGISTER , Université Constantine,(2007).
- [12] Y-M. Jiang ,"Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur", Thèse De Doctorat, Université De Paris-Sud , (1992).
- [13] M. Krunks, "Tin Films for photovoltaic by ChemicalMethods", Tallin Univ of Technology, Estonia, (2004).

- [14] I.Gharbi , " Mise au point et étalonnage d'un appareil de pulvérisation cathodique" ,Mémoire de MAGISTER, Université Ouargla,2007.
- [15] O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de magister, Univ Mohamed Kheider, Biskra, (2010).
- [16] L. B. Freund, S. Suresh. Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, 2003.
- [17] E. Chen, Thin Film Deposition, Applied Physics 298r, Harvard University, (2004).
- [18] 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.
- [19] S. Menakh, contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, thèse de magister, université de Constantine, (2010).
- [22] K. L. Chopra. S. Major and D. K. pandya "Transparent Conductors-Astatus Review ", Thin solid film. Vol. (102), pp. (1-46), (1983).
- [24] T.J.STANIMIROVA,"Investigation on the structural and optical properties of thin oxide films grown by pulsed laser deposition " ,journal of optoelectronics and Advanced Materials,vol7 ,p1335-1340,(2005).
- [25] H, Hidalgo, " Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une postdéchargemicro-onde ", Thèse de DOCTORAT, Université de Limoges, (2003).
- [26] A.Hafdallah,"Etude du Dopage des couches Minces de ZnO Elaborés par spray ultrasonique "Thèse de MAGISTER,Université de Constantine,2007 .
- [27] EL.H.CHAREF,"Détermination de caractéristiques optiques des Couches Mines du ZnO élaborées par spray ultrasonique" ,Centre Universit Aire D'el-oued (2012).
- [28] J-Garnier , "Elaboration de Couches Minces d'oxydes Transparents et conducteurs par spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications photovoltaïques",Thèse de DOCTORAT,L'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers,2009 .

- [29] A. Douayar , " Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dopé(Fluor, Indium,Aluminium Et Néodyme) " , These De Doctorat, Université Mohammed V – Agdal , (2013)
- [30] I. Guesmi, "Dépôt De Couches Minces De Cuivre Sur Substrats Polymère De FormesComplexes Par Pulvérisation Cathodique Magnétron Avec Ionisation De La Vapeur", Thèse de Doctorat, Université Paris Sud – Xi,(2011)
- [34] K. F. Konan , B. Hartitil, B. Aka , A.Ridah, K. Dakhsi, Y. Arba Et P. Thevenin , "Propriétés structurales Et Optiques De Couches Minces D'oxyde De Zinc (ZnO)Texturées (002) Par Voie Sol-Gel Via Spin-Coating " , Afrique Science , Vol06(1), 29- 37,(2010).
- [37] Meriem BOUHENNI "Structural and opto-electrical study of ZnO thin films elaboratedby spray pyrolysis(hom mad).for the Degree of Master.
- [38] B.D. Cullity, Eléments of X-ray Diffraction, Addition-Wesley Publishing Compagnie Inc., USA, 1978.
- [39] S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, "Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of theirstructural, electrical and optical properties", Thin solid films, 435,(2003) 78-82.
- [44] J. B. Chevrier, Thèse de doctorat, Univ.Paris (1993)

الفصل الثالث :

تحضير اغشية أكسيد الزنك ودراسة خصائصها

III. المقدمة :

سنتهم في الشطر الاول من هذا الفصل بدراسة أغشية أكسيد الزنك المطعمة بالحديد(Fe). حيث سنعرض الجانب التجريبي لهذا العمل و سنقدم وصفا موجزا لتحضير أغشية أكسيد الزنك المطعمة بنسب مختلفة لتركيز الحديد (0%,1%,2%,3%) بتقنية الرش الانحلال الحراري. وكذا تحضير أغشية الزنك النانوية بالطريقة الكيميائية ،اما في شطره الثاني فيتضمن عرض لنتائج المعاينة و تحليل الخصائص البنيوية والضوئية و الكهربائية للأغشية المحضرة باستعمال عدة تقنيات وتجهيزات نذكر منها :

➤ جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX)

➤ جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS)

➤ جهاز مطيافية تحت الحمراء (FTIR)

➤ جهاز مطيافية النقطة الرابعة (4P)

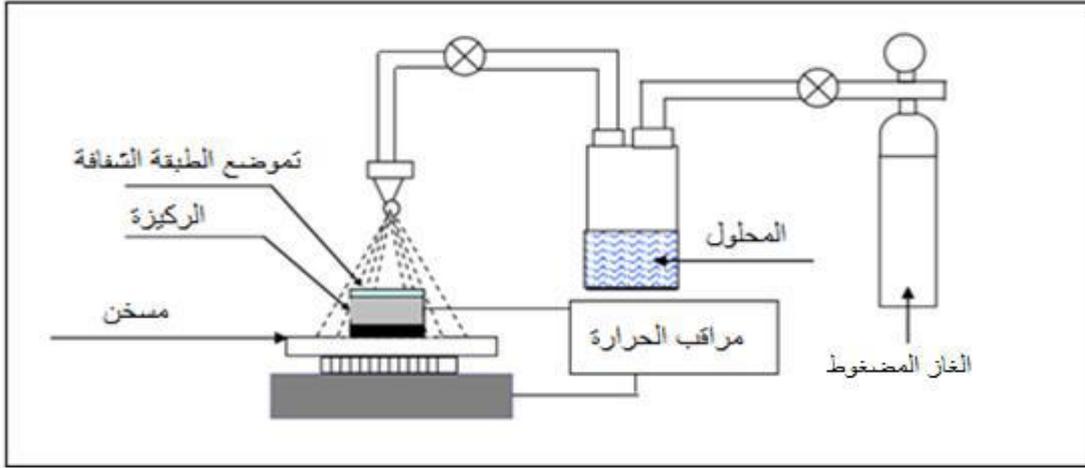
III.1. الإجراء التجريبي :

III.1.1. الإعداد التجريبي المستخدم :

تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد الزنك على ركائز زجاجية ، حيث نستعمل اسيتات الزنك الماء لتحضير شرائح ZnO بطريقة الرش بالانحلال الحراري

➤ طريقة الرش بالانحلال الحراري :

في مخبر الشرائح الرقيقة بجامعة محمد خيضر – بسكرة تمت هذه الدراسة . بتحضير عينات مختلفة نسبة التطعيم (0%,1%,2%,3%) كما هو موضح في الشكل(III.1) ، الجهاز التجريبي المستخدم



الشكل (1.III) : رسم تخطيطي لمنظومة الرش الانحلال الحراري [1]

2.1.III. الشروط التجريبية لتحضير طبقة رقيقة من ZnO-Fe

تعتمد نوعية وجودة الطبقات الرقيقة المشكلة من أكسيد الزنك على الظروف التجريبية الملائمة بالإضافة الى مجموعة من الشروط لتحضير مثل هذه الطبقات ، وتتمثل هذه الشروط في :

- تثبيت درجة حرارة الركيزة في حدود 400°C .
- في المحلول المستخدم يكون مصدره $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O})$.
- تثبت مدة الترسيب بزمن 6 دقائق في دراستنا هذه .
- حجم المحلول الابتدائي 50ml .
- تركيز المحلول يكون 0,1 mMol/L .
- مادة التطعيم هي الحديد التي مصدرها كلوريد الحديد (FeCl_3)



الشكل (2.III) : صورة للمواد أسيئات الزنك و كلوريد الحديد .

3.1.III. اختيار ركيزة الترسيب :

تعتمد خصائص الشرائح على طبيعة الركيزة بشكل كبير إعداد السطح. حيث تم استخدام ركائز من شرائح زجاجية مستطيلة الشكل مساحتها $1.5 \times 1.9 \text{ cm}^2$ وسمكها حوالي 1mm، تم تقسيمها بواسطة قلم القص الألماسي



الشكل (3.III): صورة للركائز الزجاجية المستخدمة مقطوعة بقلم حاد

✓ اختيار الزجاج كركيزة: كان لعدة أسباب نذكر منها [2]

- تقارب معامل التمدد الحراري للزجاج $(\alpha_{\text{verre}}=8,5 \cdot 10^{-6})\text{K}^{-1}$ وأكسيد الزنك $(\alpha_{\text{verre}}=7,2 \cdot 10^{-6})\text{K}^{-1}$ وذلك لتعزيز الالتصاق الجيد وتقليل الضغوط الحرارية في واجهة طبقة الركيزة .
- شفافية عالية من أجل الخصائص البصرية للشرائح في المجال المرئي .
- أقل تكلفة ومتوفرة .

✓ تهيئة الركيزة :

لتفادي تشكل العيوب ولضمان جودة الشرائح المرسبة يجب تنظيف الركائز أولاً ، ولذلك من الضروري إزالة الشحوم والغبار و التحقق بصريا من أن سطح الركيزة على خدوش أو عيوب. وتنظيف الركائز المعتمدة في هذا العمل كان بعد القص وفق الخطوات التالية :

1. تنظيف الزجاج بواسطة الصابون كطريقة تقليدية
2. وضع الزجاج في الماء المقطر لمدة 5 دقائق .
3. وضع الزجاج في حمام الميثانول (CH_3OH) لمدة 10 دقائق .

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

4. يوضع الزجاج مجددا في الماء المقطر لمدة 5 دقائق .
5. وضع الزجاج في حمام الأسيتون (CH_3COOH_3) لمدة 10 دقائق .
6. وضع الزجاج في الماء المقطر لمدة 5 دقائق
7. تجفيف الزجاج .

4.1.III. اعداد المحلول :

من أجل ترسيب الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك على ركائز الزجاج اعتمادا على تقنية الرش الاحلال الحراري ، نحضر محلول أولى باستخدام أسيتات الزنك ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$) التي تعتبر مصدر للزنك . حيث يتم تحضير المحلول باذابة كتلة من أسيتات الزنك في حجم محدد من الماء المقطر ثم الرج لمدة زمنية للحصول على محلول متجانس ، في درجة حرارة الغرفة .

الخصائص الفيزيائية لأسيتات الزنك :

✓ الصيغة الجزيئية: ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$)

✓ المظهر الخارجي : صلب ، ابيض

✓ الكتلة المولية : (219,49 g/mol) .

✓ الكثافة : 1.735 g/cm^3

✓ نقطة الانصهار : $510 \text{ K}, 459 \text{ }^\circ\text{F}, 237 \text{ }^\circ\text{C}$



الشكل (4.III): لأسيتات الزنك المستخدم

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

حضر المحلول في درجة حرارة الغرفة و بتركيز (0.1 mol/l) بإذابة (m=1.0975g) من مادة أسيتات الزنك في ماء مقطر قدره V=50ml , وللحصول على الوزن المطلوب اذابته نستعمل العلاقة

$$m = MCV \quad (1. III) \quad \text{التالية :}$$

M: الكتلة المولية لأكسيد الزنك ZnO .

C: التركيز المولي ويقدر ب 0.1 mol/l .

V: حجم المحلول ويقدر ب 50ml .

وللحصول على خليط متجانس وللتأكد من انحلال المادة في الماء المقطر بشكل تام نستخدم الخلاط المغناطيسي لمدة زمنية مناسبة ، وبعد الانتهاء يتم الحصول على محلول (ZnO) العديم اللون .



الشكل(5.II) : صورة للمحاليل المحضرة(الوزن - الرج)

يرش المحلول على القواعد الزجاجية الساخنة بفعل عملية الرش الانحلال الحراري نحصل على غشاء(ZnO) وفق المعادلة الكيميائية التالية :



ولتحضير أغشية (ZnO-Fe) تم إذابة كميات من (FeCl₃) بنسب مختلفة (0, 1, 2, 3 wt%) في

المحلول المحضر سابقا حيث تعتبر هذه الكميات تراكيز ال(FeCl₃) المطعم وتم قياس الكتل الواقفة

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

لنسب التركيز المطلوب باستخدام الصيغة :

$$\frac{m_{Fe}}{m_{Zn}} = W\% \quad (2.III)$$

الخصائص الفيزيائية لكلوريد الحديد :

- ✓ الصيغة الجزيئية: (FeCl₃)
- ✓ المظهر الخارجي : بلورات صفراء (سداسي هيدرات)
- ✓ الكتلة المولية : (162.2g/mol) .
- ✓ الكثافة : 2.898 g/cm³
- ✓ نقطة الانصهار: 305 °C (لامائي)



الشكل (6.III) : صورة لكلوريد الحديد المستخدم

وعند اضافة كلوريد الحديد في المحلول المحضر مسبقا (محلول أكسيد الزنك العديم اللون) يتغير لون المحلول الى البني حيث تزداد درجة اللون البني كلما زادت الكمية المضافة .

الكتل (FeCl ₃) الموافقة لها	نسب التطعيم
0g	0%
0.1069g	1%
0.2139g	2%
0.3209g	3%

الجدول (1.III) : يوضح نسب التطعيم ل (FeCl₂) و الكتل الموافق لها



الشكل (7.III): صورة للمحاليل المحضرة لتحضير أغشية (ZnO-Fe)

5.1.III . ترسيب الطبقات الرقيقة :

توضع القواعد الزجاجية المعتمدة كركائز على المسخن الكهربائي حتى تصل الى درجة الحرارة المطلوبة (400°C) لمدة 6 دقائق ، تنظم كمية المحلول المتدفق للحصول على أفضل تجانس للغشاء ، وبعد انتهاء عملية الرش يغلق سخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية حتى تصل الى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة اكمال عملية الأكسدة و النمو البلوري و عدم تكسر القواعد بسبب اختلاف درجات الحرارة ، والظروف التجريبية لتحضير الأغشية موضحة في الجدول (2.II). ولتأكد من التصاق الطبقة الرقيقة على الركيزة نضعها في حمام مائي عالي درجة الحرارة ثم نخرجها بسرعة ان لم تنفصل هذا يدل على أنها جيدة الالتصاق .

المسافة بين المصدر والقاعدة (cm)	درجة الحرارة ($^{\circ}\text{C}$)	الضغط (bar)	الحجم (ml)	مدة الترسيب (min)	تركيز (Fe. %)	العينة
18	400	1	50	6	0%	A
					1%	B
					2%	C
					3%	D

الجدول (2.II) : الظروف التجريبية المعتمدة

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

6.1.III . قياس سمك الأغشية الرقيقة :

يعد سمك أحد أهم معلمات الغشاء الرقيقة ، لهذا توجد عدة طرق لقياسه ، وفي دراستنا هذه اعتمدنا على الطريقة الوزنية إذ يتم وزن القاعدة الزجاجية النظيفة (قبل الترسيب) بميزان كهربائي حساس ، إذ أن وزن القاعدة قبل الرش يرمز له بالرمز (m_1) وبعد الرش (m_2) ويكون فرق الوزن (Δm) عبارة عن وزن مادة الغشاء المرسبة على القاعدة ، ويمكن حساب سمك الغشاء (d) الرقيق بتطبيق العلاقة الآتية :

$$d = \Delta m / \rho \cdot s \quad (3.III)$$

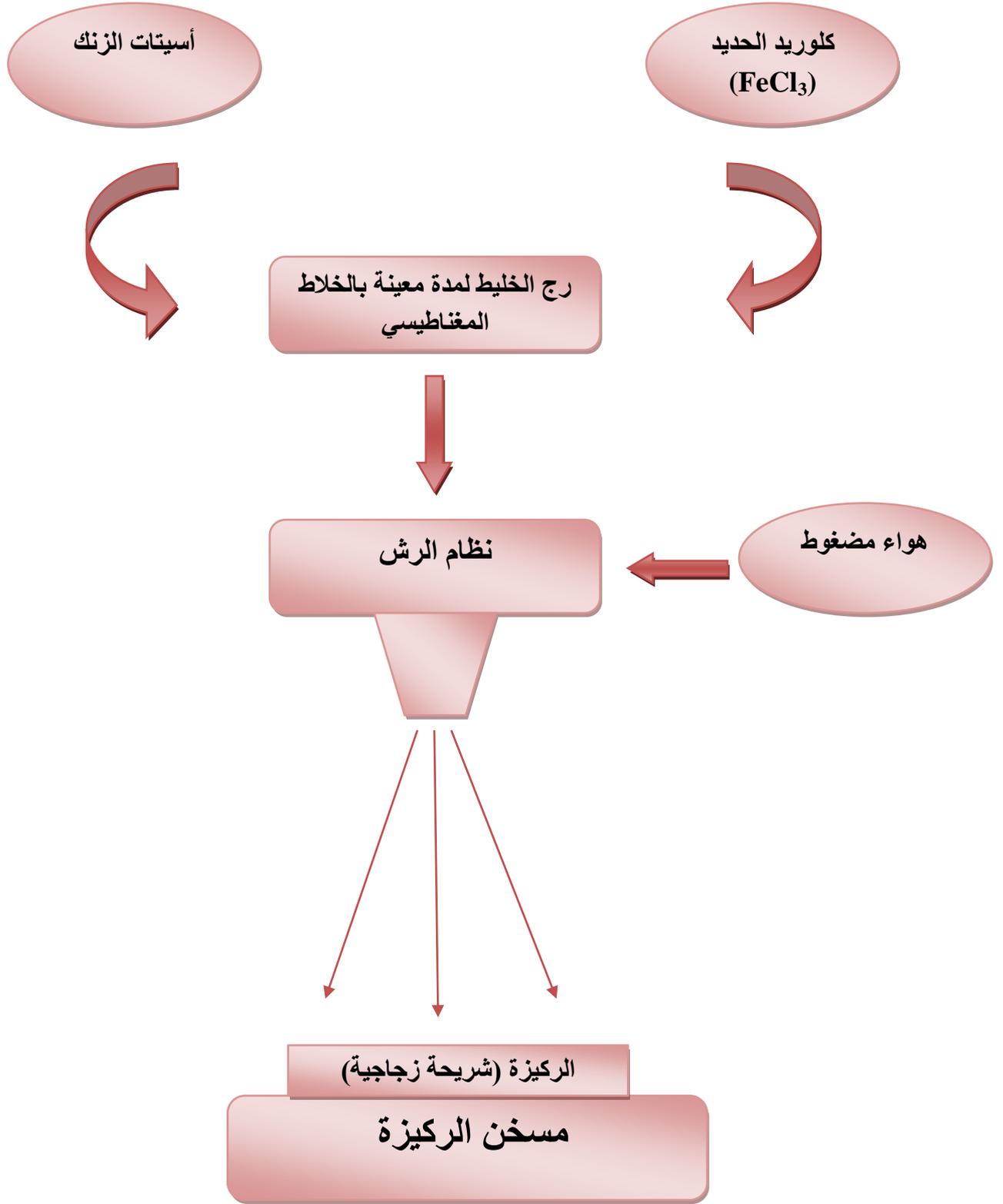
d : سمك الغشاء الرقيق (cm) .

ρ : كثافة المادة المكونة للغشاء الرقيق (g/cm^3) .

s : مساحة القاعدة المستخدمة (cm^2) .

العينة	سمك الغشاء (cm)
A	$1.2 \cdot 10^{-3}$
B	$4.56 \cdot 10^{-2}$
C	$4.45 \cdot 10^{-2}$
D	$3.08 \cdot 10^{-2}$

الجدول (3.III): يمثل قيم سمك الأغشية الرقيقة المرسبة



الشكل (8.III) : يوضح خطوات الحصول على أغشية أكسيد الزنك

2.III. الدراسة التحليلية :

1.2.III الخصائص البنيوية :

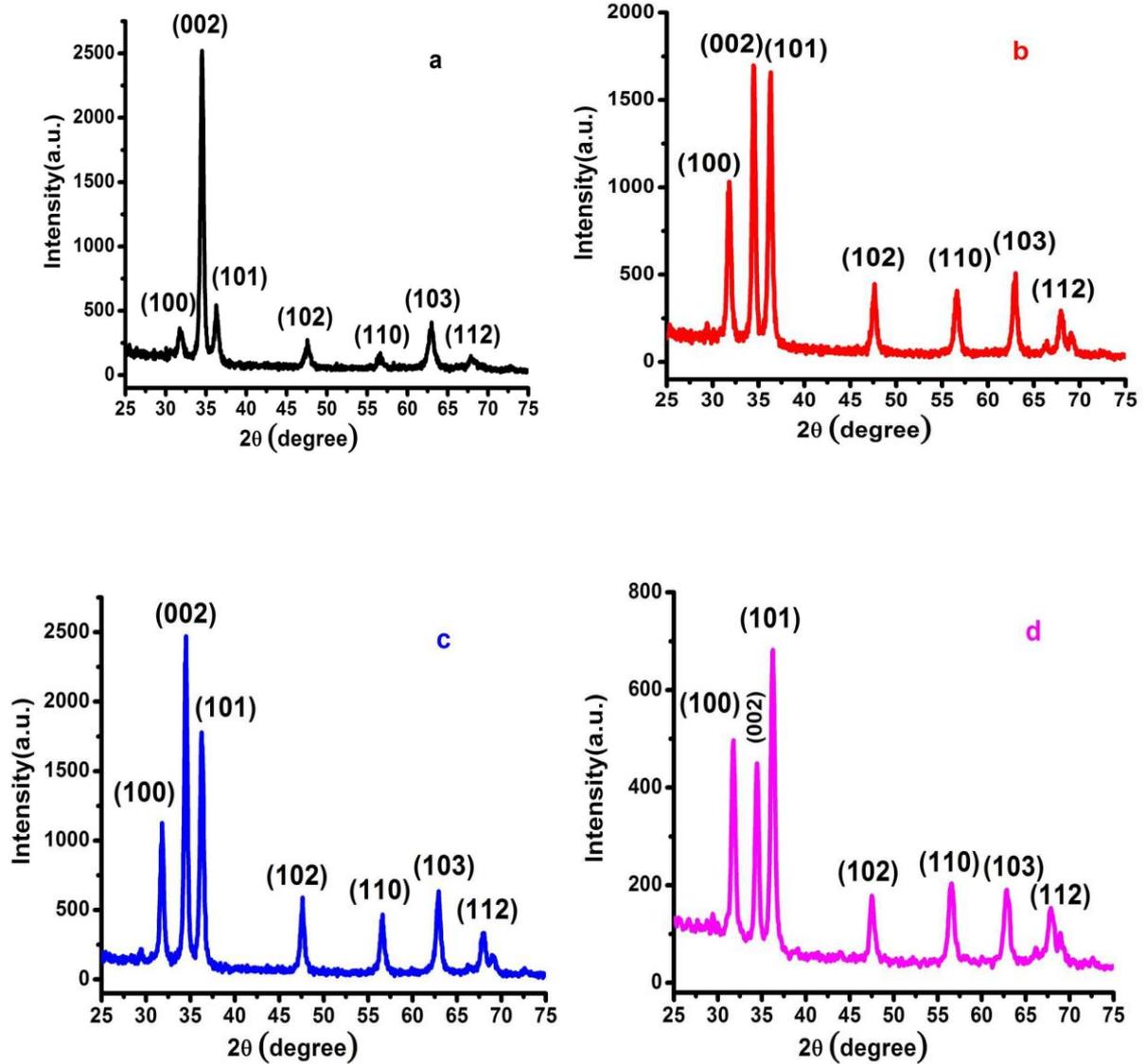
لدراسة الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة استخدمنا جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) من النوع Panalytical X'pert pro ، الأشعة X المستخدمة في هذا الجهاز تم توليدها انطلاقاً من مصدر الاشعاع $CuK\alpha$ ذات الطول الموجي $\lambda=1.5406$ Å ولدراسة تأثير تغير نسب التطعيم على الخصائص البنيوية قمنا بتحضير عدة عينات بنفس التقنية ونفس الظروف التجريبية لكن بتغير نسبة التطعيم في كل مرة .

1.1.2.III حيود الأشعة السينية :

تعذر تحليل العينات الخاصة بها العمل بحيود الأشعة السينية للاكتظاظ وضيق الوقت و عدة أسباب أخرى لهذا و للتوضيح تم أخذ قياسات حيود الأشعة السينية لعينات حضرت بنفس الظروف التجريبية لهذا العمل بغية شرح وتوضيح الخصائص البنيوية لأغشية (ZnO-Fe) .

أظهرت نتائج قياسات حيود الأشعة السينية (DRX) لغشاء أكسيد الزنك (ZnO) المطعم و الغير المطعم بالحديد (Fe) المحضر في درجة حرارة $400^{\circ}C$ و الموضحة في الشكل (9.III) أن الغشاء ينمو في اتجاه بلوري واحد ، بحيث يمتلك تركيب من النوع السداسي المتراص (Hexagonal wurtzite) وهذا يتفق مع نتائج الدراسات السابقة، إذ يبين مخطط الأشعة السينية (DRX) لأغشية (ZnO-Fe) ظهور عدة اهداب (Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلاً بناءاً عند توفر شرط براغ ، إذ نلاحظ ظهور المستويات

وان الاتجاه المفضل للنمو هو (002) وهذا يتفق مع بطاقة (JCPDS) ، ويتفق ايضا مع نتائج البحوث المذكورة سابقا



الشكل (9.III) : حيود الاشعة السينية (DRX) لأغشية (ZnO) المطعمة بالحديد (Fe) والغير المطعمة (a), (b), (c) و (d) الموافقة لـ ZnO-Fe.0%, ZnO-Fe.1%, ZnO-Fe.2% و ZnO-Fe.3% على

التوالي [3]

1.1.1.2.III المعلومات البنيوية :

المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}) : تم حساب المسافة البينية بين المستويات البلورية

باستخدام قانون براغ ووجد قيم (d) تتفق مع (JCPDS) لأكسيد الزنك

الثوابت الشبكية (a) و (c) : وجد أن قيم ثابتي الشبكية مقارنة لقيم (a) و (c) النظرية الموجودة

في البطاقة ، و وجد أنه يتغير بشكل قليل بعد الاشابة وهذا يؤكد أن التطعيم أثر في التركيب

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

البلوري. وهذا ما يتفق مع النتائج المذكورة سابقا ، حيث أن الزيادة في قيمة c تدل على استبدال شوارد الزنك Zn^{+2} بشوارد الحديد Fe^{+3} اي يؤدي لك الى استطالة البلورة وبالتالي تؤثر على التركيب البلوري لأن نصف قطر ذرة الحديد ($r_{Fe^{+3}}=1.26 \text{ \AA}$) أكبر من نصف قطر ذرة الزنك ($r_{Zn^{+2}}= 0.74 \text{ \AA}$) .

✚ **معدل الحجم الجيبي (G) :** تم حسابه باستخدام علاقة شيرز (Scherrer formula) للاتجاه التقضيي (002) كما هو مبين في الجدول (4.III)؛ حيث نلاحظ أن قيمة الحجم الجيبي لأوكسيد الزنك النقي هي 18.6460 nm ثم انخفضت عند النسبة 1% للقيمة 17.2291 ، ثم ارتفعت عند النسبة 3% للقيمة 37.412 ، حيث يلعب الحجم الجيبي للمواد المتبلورة دورا مهما في تحديد خصائص المادة

Fe/Zn(poids.%)	hkl	$d_{hkl} (\text{Å})$	$2\theta(\text{deg})$	G(nm)	c (nm)	a=b(nm)
0%	(002)	2.5933	33.5734	18.6460	0.5186	0.3233
1%	(002)	2.5988	34.5002	17.2291	0.5197	0.3233
3%	(002)	2.59203	34.5940	37.412	0.518 3	0.3241

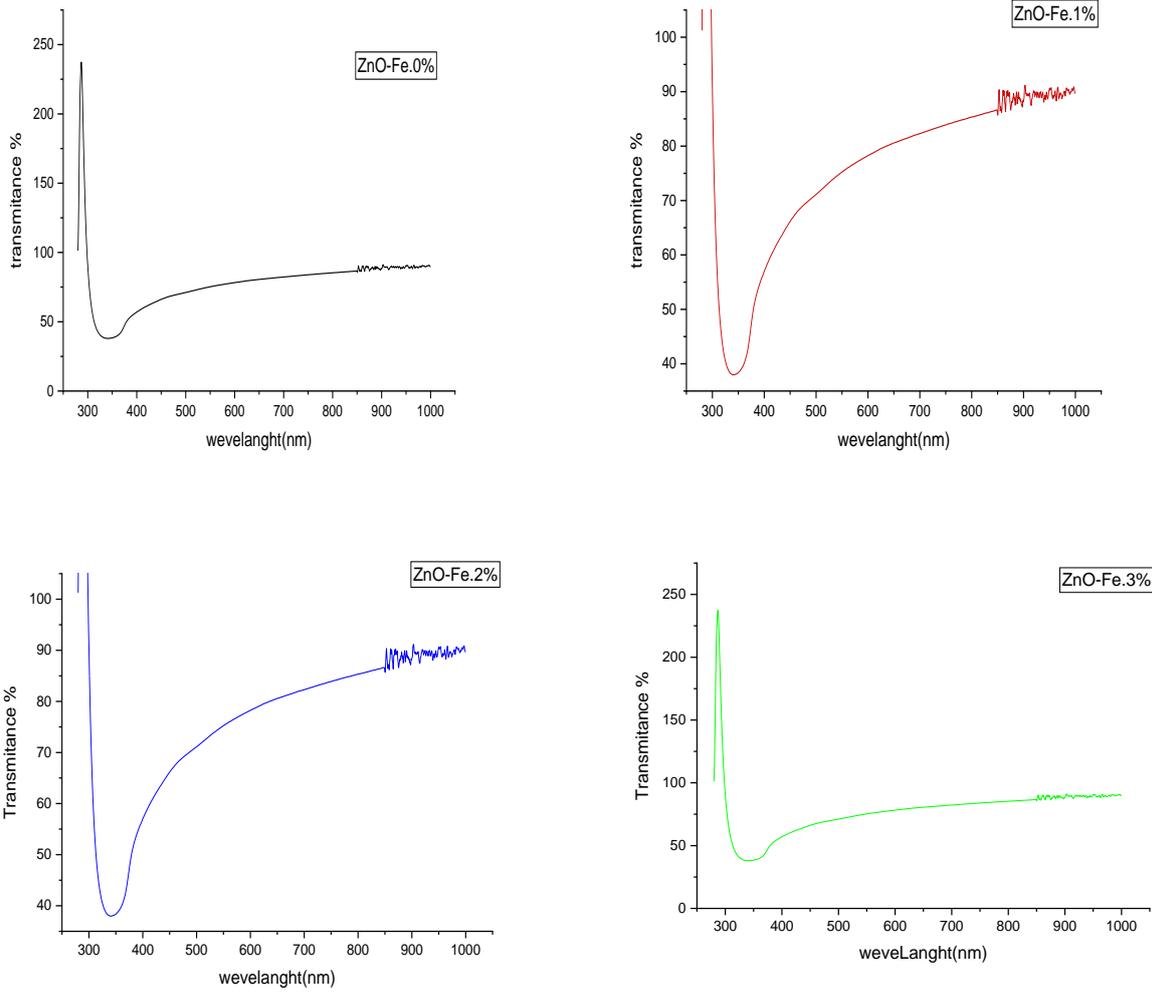
الجدول (4.III) : يوضح قيم الثوابت الشبكية للعينات النقية و المطعمة

2.2.III. الخصائص الضوئية :

تضمنت الخصائص البصرية دراسة تأثير نسبة تركيز الحديد في (ZnO-Fe) بالنسب المئوية ($\mathcal{W}\%$) 0, 1, 2, 3 على الخصائص البصرية لأغشية (ZnO) ، اذ تضمنت الخصائص البصرية دراسة طيف النفاذية للأغشية المحضرة وحساب فجوة الطاقة البصرية بالإضافة الى دراسة طيف الامتصاص لحزمة (FTIR) نتيجة تأثير التطعيم .

النفاذية (T) :

تم حساب طيف النفاذية من رسم تغير طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) المطعمة و الغير المطعمة بالحديد ضمن مدى الأطوال الموجية (300-1000nm) لجميع الطبقات المحضرة وبسمك (500×10^{-7} nm) كما هو موضح في الشكل (10.III) ، وقد اوضحت أن النفاذية تكون أقل ما يمكن في المنطقة فوق البنفسجية (المنطقة الزرقاء) عند القيمة (380-300 nm) و التي تدل على المسامية (الفجوات) بحيث نلاحظ أنه كلما زاد التطعيم زادت المسامية حيث تزداد النفاذية بشكل حاد عند القيمة (380-400nm) و تسمى هذه المنطقة بحافة الامتصاص الأساسية ، كما نلاحظ أن منحنى طيف النفاذية قد ازيح بالاتجاه الاطوال الموجات القصيرة (طاقة اكبر) مع زيادة نسبة التطعيم بسبب الامتصاص الكبير لفوتونات الأشعة الساقطة من قبل الكترولونات عصابة التكافؤ بسبب انتقال الالكترولونات الى أسفل عصابة النقل وهذا بدوره يدل أن المادة هي شبه ناقل ذات فجوة طاقة واسعة ان الطاقات في المنطقة العالية النفاذ لا تعاني امتصاصا كبيرا ، وكما نلاحظ أيضا وجود انحراف قليل في حافة الامتصاص نحو الأطوال الموجية الطويلة (طاقة اقل) وزيادة في قيمة النفاذية بشكل كبير في المنطقة المرئية والمنطقة تحت الحمراء القريبة اي أن تثبت تقريبا عند (900) ، اذ بينت هذه النتائج أن أغشية أكسيد الزنك المطعمة بالحديد تمتلك معدل نفاذية يقدر بحوالي 85% ، ونلاحظ ايضا أن طيف النفاذية للعينات المدروسة يظهر سلوكا بصريا متشابها كما هو في مجموعة الأكسيد الموصل الشفافة (TCO) مما يدل على أن الأغشية تصلح لتطبيقات الخلايا الشمسية لأن المنطقة الفعالة الطيفية في الخلايا تقع في المنطقة المرئية [4-5]



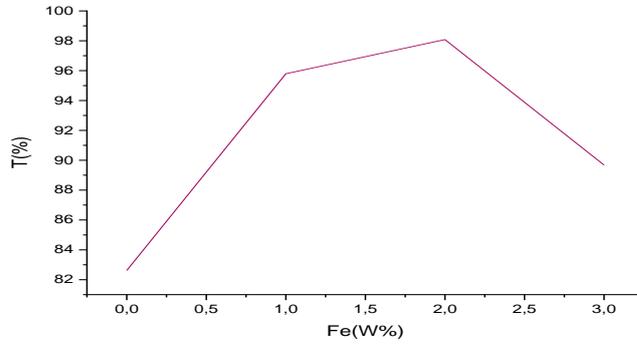
الشكل (III.10) : طيف النفاذية لأغشية (ZnO) المطعمة ب (Fe)

وبزيادة التطعيم عند النسبة 3% نلاحظ انخفاض في النفاذية و بسبب زيادة في السمك وهذا ما يتناسب مع قانون بير لامبيرت أن النفاذية تتناسب عكسيا مع السمك كما هو مبين في العلاقة $T=(1-R)e^{-\alpha d}$ وكذلك يرجع الانخفاض في النفاذية وانزياح في منطقة الامتصاص الأساسي في حالة التطعيم العالي نتيجة لتغير تركيز الإلكترونات المهم مقارنة بالتركيز الأقل .

جدول (5.III): قيم النفاذية لأغشية (ZnO) المطعم ب Fe

النفاذية (T%)	نسبة التطعيم (W%)
82.6208	0
95.793	1
98.0807	2
89.6817	3

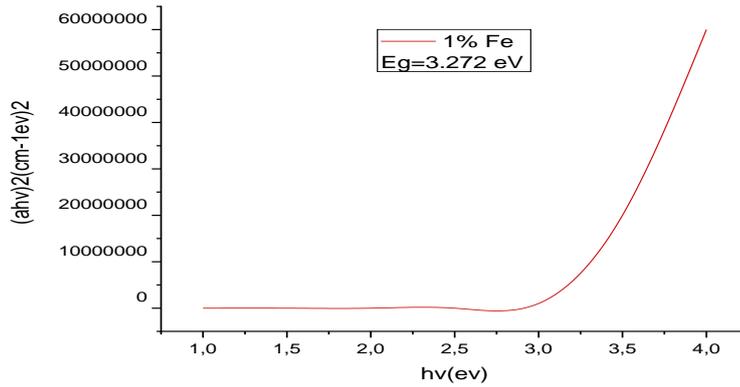
المنحى التالي يوضح تغير النفاذية بدلالة تركيز التطعيم



الشكل (11.III) : يوضح تغير النفاذية بدلالة نسب التطعيم

فجوة الطاقة البصرية (Eg) :

ان اقل طاقة لازمة لنقل الالكترتون من قمة عصابة التكافؤ الى أسفل عصابة النقل يعرف بفجوة الطاقة البصرية ، وتم حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة لأغشية (ZnO-Fe) بالنسب المئوية (Wt%=0,1,2,3) باستخدام العلاقة (II. 19) ، وذلك من خلال رسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون الساقطة ($h\nu$) و برسم مماس للجزء المستقيم للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ، اذ تمثل نقطة التقاطع هذه قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات المباشرة المسموحة كما هو موضح في الشكل (12.III) .

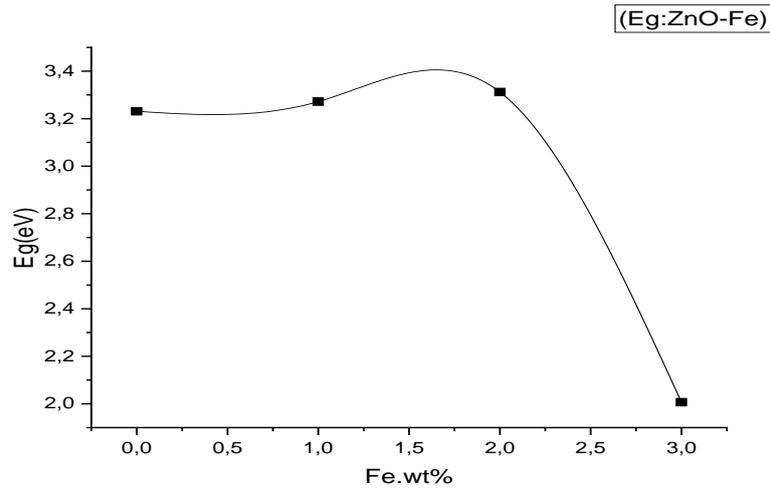


الشكل (12.III) : تحديد قيمة فجوة الطاقة انطلاقاً من بيان $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) لأغشية ZnO الرقيقة
 إذ نلاحظ قيمة فجوة الطاقة تزداد بزيادة نسبة التطعيم بالحديد و تتراوح قيمتها (2,007ev و 3,231ev) و
 هذا يعني أن التطعيم أدى الى ازاحة حافة الامتصاص الأساسية نحو الطاقة العالية وهذه الزيادة يمكن أن
 تفسر بوصفها نتيجة ما يسمى بإزاحة بروشتاين-موس (Burstien-Moss) [6-7] ،حيث ينشأ مستوى
 مانحات نتيجة التطعيم ويكون قريب من عصابة النقل فتكفي درجة الحرارة العادية لرفع الإلكترونات
 لعصابة النقل فيمتلئ أسفل عصابة النقل فيبدو و كأن فجوة الطاقة تزداد .

ومع زيادة نسبة التطعيم (3 = Wt%) نلاحظ أن قيمة فجوة الطاقة تقل و هذا يعني أن التطعيم أدى الى
 إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الأقل وهذا النقصان يمكن تفسيره بفعل Roth الذي يظهر عند
 التراكيز العالية حيث يدخل مستوى فارمي داخل عصابة النقل و يلتحم سوي المانحات مع عصابة النقل
 فتضيق فجوة الطاقة [8] . يبين الجدول (6-III) قيم فجوة الطاقة (E_g) للأغشية المحضرة

الجدول (6-III) : يوضح قيم فجوة الطاقة لأغشية ZnO المطعمة ب Fe

Dopant(wt%)	E_g (ev)
0	3,231
1	3,272
2	3,312
3	2,007



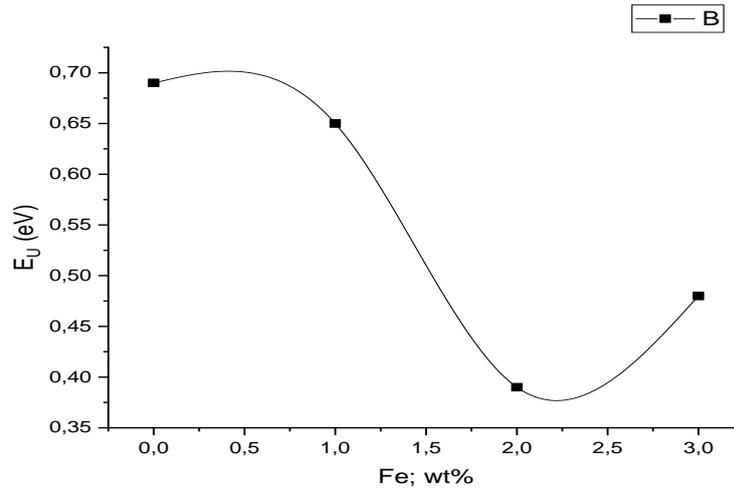
الشكل (13.III) : منحنى تغيرات فجوة الطاقة (Eg) بدالة نسبة التطعيم

طاقة ذبول أورباخ (E_U) :

تم حساب عرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة البصرية أو ما يسمى بطاقة ذبول أورباخ من المعادلة (II) ، اذ تم حساب طاقة أورباخ لأغشية (ZnO-Fe) بالنسب المئوية (wt % = 0, 1, 2, 3) بأخذ مقلوب ميل الخط المستقيم للعلاقة البيانية بين (hv) و (lnα) كما هو موضح في الشكل (14.III) اذ نجد أن قيمة طاقة أورباخ تقل بزيادة (Fe) في الغشاء لأن عدد مستويات الطاقة في فجوة الطاقة البصرية تقل و لذلك تقل طاقة أورباخ ، وهذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكسا للسلوك البصري [9] ، و بين الجدول (7.III) قيم طاقة أورباخ لأغشية (ZnO-Fe) .

الجدول (7.III) : يوضح قيم طاقة قيم لأغشية ZnO المطعمة ب Fe

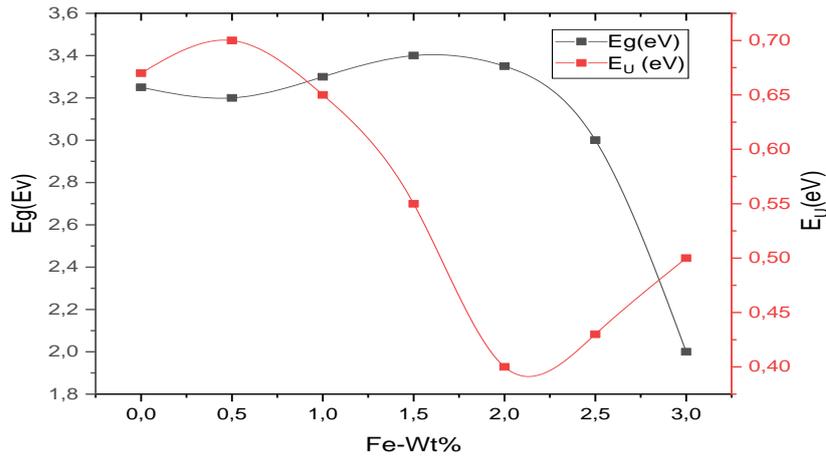
نسبة التطعيم (wt%)	طاقة أورباخ (E _U) (eV)
0	0.69
1	0.65
2	0.39
3	0.48



الشكل (14.III) : يوضح قيم طاقة أورباخ بدلالة نسب تركيز التطعيم

طاقة أورباخ و فجوة الطاقة :

يبين الشكل (III) أن زيادة التطعيم بالحديد (Fe) أدى إلى تزايد فجوة الطاقة . وهذه النتائج تتفق مع نتائج البحوث المنشورة [11،10]، حيث أن الشكل (III) يوضح أن العلاقة بين طاقة أورباخ E_U وفجوة الطاقة E_g هي علاقة عكسية إذ أن فجوة الطاقة تنشأ بسبب تأثير Burstein-Moss الذي يصف الازاحة الزرقاء لحافة الامتصاص للأغشية [13،12] ونقصان طاقة أورباخ يؤدي إلى نقصان العيوب البلورية [14]



الشكل (15.III) : منحنىي طاقة أورباخ وفجوة الطاقة

3.2.III. الخصائص الكهربائية

تم تحديد الخصائص الكهربائية لأغشية (ZnO-Fe) باستعمال تقنية النقطة الرابعة ، تم حساب الناقلية الكهربائية لأغشية (ZnO-Fe) .

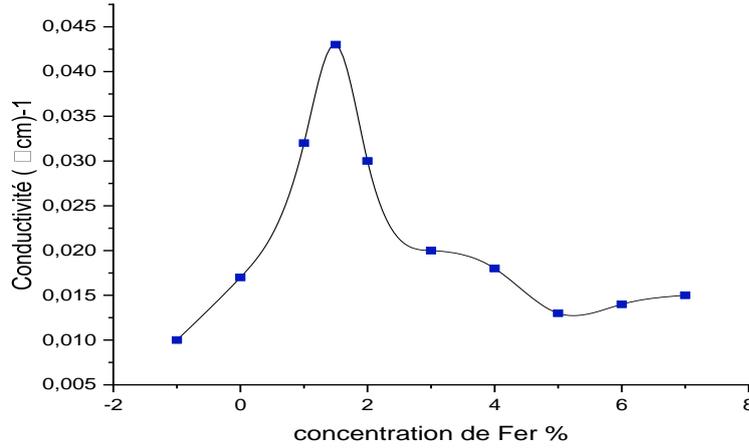


الشكل (16.III) : صورة لجهاز مطيافية النقطة الرابعة " جامعة محمد خيضر-بسكرة "

الجدول (8.III) : يمثل قيم المعلمات الكهربائية للأغشية الرقيقة ل (ZnO) .

العينة	نسبة التركيز Wt(%)	سمك الغشاء d(cm)	مقاومة السطحية $R_s(\Omega)$	المقومية (Ωcm)	الناقلية الكهربائية $\nu(\Omega\text{cm})^{-1}$
A	0	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$4.92 \cdot 10^5$	59.11	$1.692 \cdot 10^{-2}$
B	1	$4.56 \cdot 10^{-4}$	$5.39 \cdot 10^5$	24.575	$4.069 \cdot 10^{-2}$
C	2	$4.45 \cdot 10^{-4}$	$1.17 \cdot 10^5$	52.12	$1.91 \cdot 10^{-2}$
D	3	$3.08 \cdot 10^{-4}$	$2.24 \cdot 10^5$	70.20	$1.42 \cdot 10^{-2}$

يمثل الشكل (17.III) منحنى تغيرات الناقلية الكهربائية لأغشية (ZnO) بدلالة نسب تركيز التطعيم بالحديد (Fe) .



الشكل (17.III) : منحنى تغيرات قيم الناقلية لأغشية ZnO بدلالة نسب التطعيم

حيث نلاحظ أن الناقلية الكهربائية تزداد من القيمة 1.692×10^{-2} الى القيمة 4.069×10^{-2} وذلك عند التغيير في نسبة التطعيم من 0% الى 1%، ثم نلاحظ انخفاض في قيمة الناقلية الكهربائية الى 1.42×10^{-2} الموافقة لنسبة التطعيم 3%. في البداية من المحتمل أن تكون زيادة الناقلية الكهربائية ناتج عن زيادة الحاملات الحرة وبالتالي زيادة ذرات التطعيم في الأغشية نشطة، كما يمكن ربط هذه الزيادة في الناقلية الى زيادة حاملات الشحن . ان زيادة ذرات التطعيم يؤدي الى تشكل عيوباً متعادلة وهذا من المحتمل أن يكون عاملاً في الزيادة للناقلية الكهربائية [16.15]

3.III توصيف أغشية ZnO النانوية المحضرة بالطريقة الحرارية المائية :

المواد المستعملة :

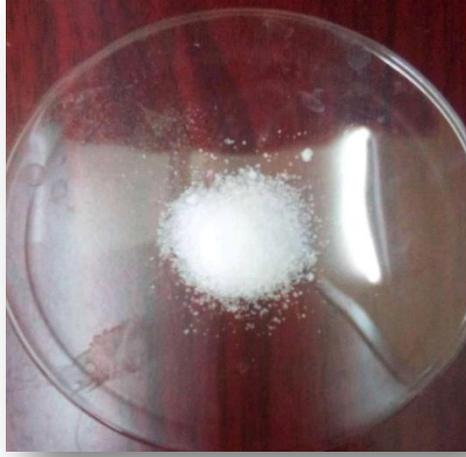
1. مادة اسيتات الزنك $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ المستخدمة كمصدر لأكسيد الزنك ZnO
2. مادة مثيل هكساتامين (HMTA) اختصار (hexaméthylènetétraamine) المستخدمة للتنمية
3. الماء المقطر كمذيب للمواد و نستعمله ايضاً في الحمام المائي .
4. الميزان الكهربائي لوزن الكتل المطلوبة
5. أدوات مخبرية (ماصة 25 ml ، بيشر 50ml)

الخصائص الفيزيائية ل HMTA

- ✓ الصيغة الجزيئية : $C_6H_{12}N_4$
- ✓ الكتلة المولية : 140.186 g/mol
- ✓ المظهر : بلوري ابيض صلب

✓ الكثافة : 1.33 g/cm^3 (at $20 \text{ }^\circ\text{C}$)

✓ نقطة الانصهار : 536°F , 553°K , 280°C



الشكل (18.III) : صورة لمادة هكساتامين (HMTA)

✚ الخطوات التجريبية :

1. نقوم بوزن الكتل المطلوبة لتحضير المحاليل بالاستعمال الميزان الكهربائي بعد حساب قيمها باستخدام العلاقة (1.III) المتوافقة مع الحجم و التركيز المحددان .
2. نذيب كمية اسيتات الزنك في 50ml من الماء المقطر في بيشر ثم نقوم بعملية الرج بواسطة الخلاط المغناطيسي لتجانس المحلول فنتحصل على محلول مائي عديم اللون بتركيز (0.05M)
3. نذيب كمية من HMTA في 50ml من الماء المقطر في بيشر ثم نقوم بعملية الرج بواسطة الخلاط المغناطيسي لتجانس المحلول فنتحصل على محلول مائي عديم اللون بتركيز (0.05M)
4. بواسطة ماصة نسحب حجم (25ml) من كل محلول ثم في بيشر ثالث يحمل نفس السعة (50ml) نمزج المحلولين لنتحصل في الأخير للمحلول المطلوب للتنمية
5. تم تقسيم المحلول حسب العينات الموجودة حيث لكل عينة المعطيات $(v=25\text{ml}(\text{ZnO}))$ $(+25\text{ml}(\text{HMTA}), C=0.05\text{M})$

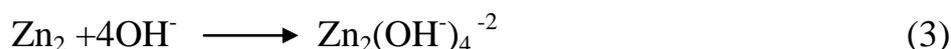
الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتبيد خصائصها

6. توضع العينات في البيشر الذي يحتوي على المحلول حيث تكون الأغشية في الجهة السفلى لضمان التفاعل و التنمية .

7. في الأخير نضع العينات في حمام مائي درجة حرارته حوالي 87°C لمدة ثلاث ساعات

1.3.III. دور ال HMTA في تنمية الأغشية ZnO-Fe النانوية :

تتلخص مجموعة التفاعلات الحادثة أثناء تنمية أغشية أكسيد الزنك النانوية فيما يلي :



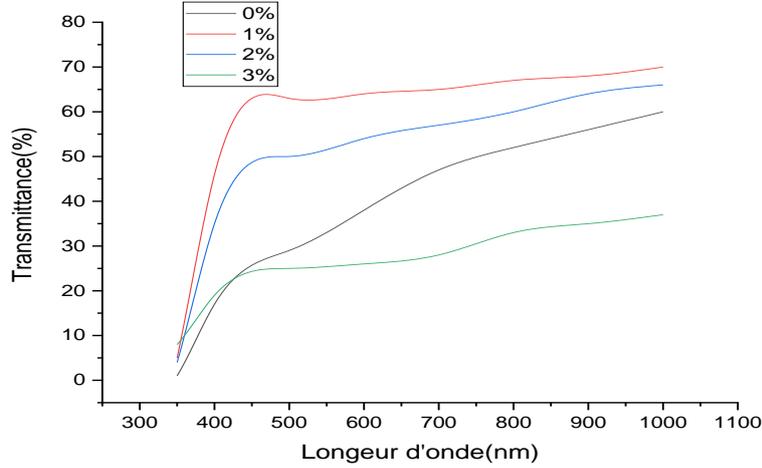
عندما تصل درجة حرارة المحلول 87°C تتحلل ال HMTA الى الأمونياك (ammoniac) الفورمالديهايد (formaldéhyde) كما في المعادلة (1) . يتفاعل الأمونياك مع الماء حيث تنتج شوارد الهيدروكسيد OH^- السالبة وهذا ما تظهره المعادلة (2) ثم تتفاعل هذه الأخيرة مع شوارد الزنك Zn^{+2} الموجبة ليشكل المركب $\text{Zn}(\text{OH})_2$ كما هو موضح في المعادلة (3) ، حيث ال HMTA تلعب دور المخزن الموقت (الدور الأساسي لها) الذي يحرر شوارد OH^- . وفي الأخير و بواسطة التحلل الحراري للمركب المعقد $\text{Zn}_2(\text{OH})_4^{-2}$ نتج نمو بلورات أكسيد الزنك ZnO البيضاء (معادلة 4) . تم اقتراح الية مماثلة من قبل Govender و الاخرون [17] .

2.3.III. الخصائص البصرية لأغشية ZnO-Fe النانوية :

من أجل دراسة تأثير الأغشية النانوية أجريت قياسات مرئية للأشعة فوق البنفسجية على جهاز الطيف الضوئي (PerkinElmer-Lambda) جامعة محمد خيضر –بسكرة حيث تتراوح قيم الأشعة فوق

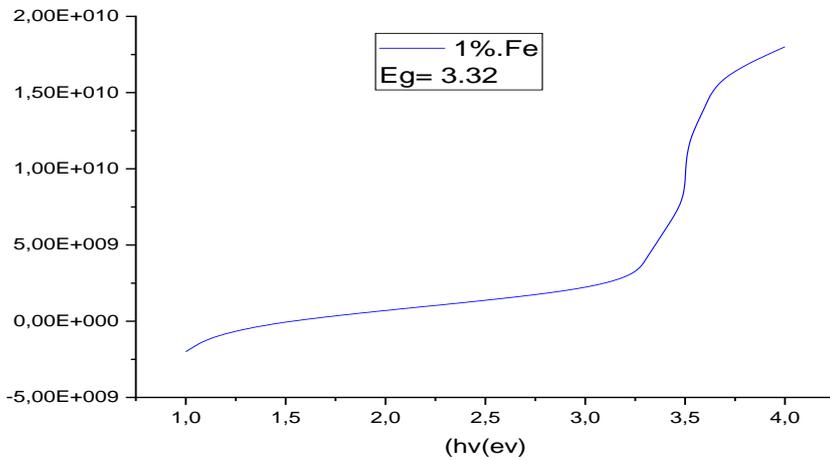
الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

البنفسجية وتحت الحمراء بين 900 nm و 400nm . يتم عرض قيم نفاذية الأغشية الرقيقة ل ZnO في الشكل (III. 19) :



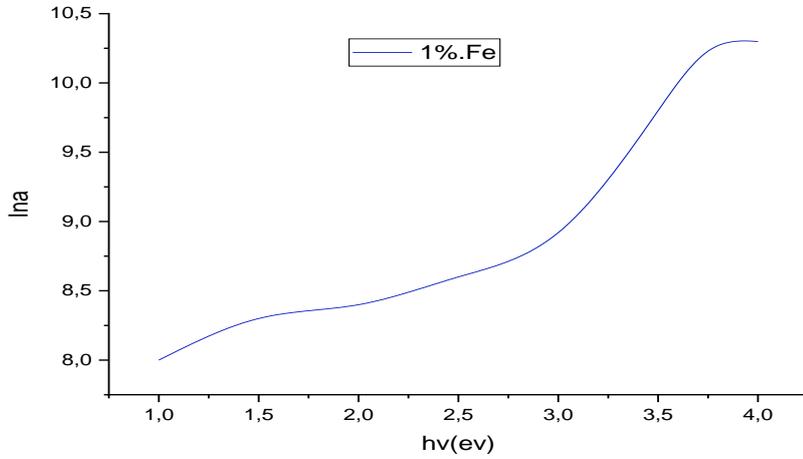
الشكل (III.19) : طيف نفاذية الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النانوية بدلالة أطوال الموجات

يمثل الشكل (III. 19) طيف نفاذية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية لأسلاك أكسيد الزنك المحضرة حيث تظهر أطيف النفاذية الضوئية عند درجة حرارة الغرفة لأفلام ZnO المطلية تعرضها لنفاذية عالية تتراوح بين 30% و 75% على طول النطاق المرئي وصولا الى طول الموجي 1000nm و يبدأ الامتصاص القوي عند طول الموجي 350nm تقريبا ، في حين أن اسلاك ZnO المطعمة و غير المطعمة لها نفاذية أقل من الزجاج .يمكن تحديد قيمة الفجوة البصرية (E_g) بسرعة ومباشرة من طيف الارسال في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية .



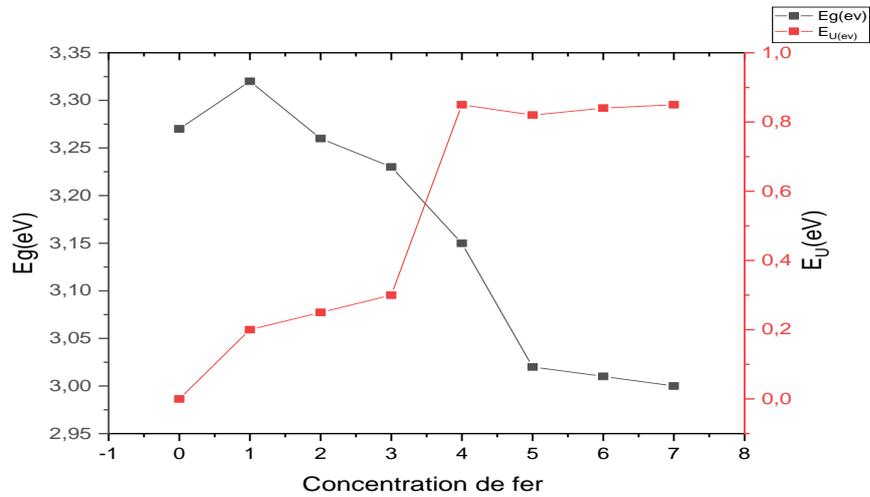
الشكل (III.20) : قيم طاقة الفجوة البصرية E_g للأغشية المنمأة

و الشكل (21.III) يمثل قيم طاقة أورباخ لأغشية ZnO المحضرة



الشكل (21.III) : قيم طاقة أورباخ لأغشية ZnO المنماة

و يمثل الشكل (22.III) تباين قيم الفجوة الضوئية و طاقة اورباخ لطبقات ZnO.Fe بدلالة نسب التطعيم



الشكل (22.III) : منحني قيم الفجوة الضوئية وطاقة أورباخ لطبقات ZnO.Fe بدلالة نسب التطعيم

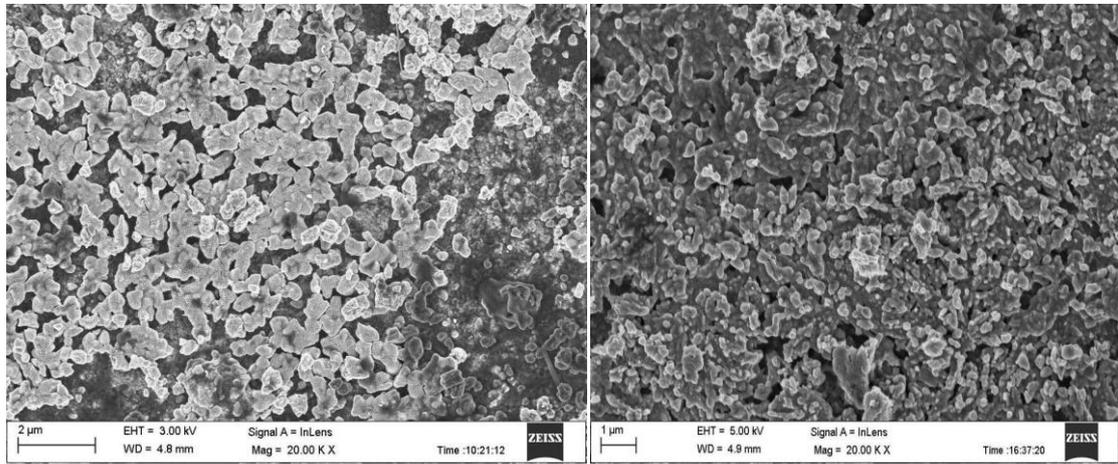
حيث نلاحظ وجود تباين عكسي بين الفجوة الضوئية و طاقة أورباخ و هذا التباين منطقي لأن الاضطراب أو التكافؤ يتميز بعرض ذيل شريط التوصيل ، والفجوة البصرية هي فجوة طاقة ذبول العصابات اذا الزيادة في الاضطراب راجع لزيادة ذرات التطعيم و هذا يؤدي الى التقليل في قيم الفجوة البصري.

3.3.II بنية أغشية أكسيد الزنك المجهرية :

بغرض معرفة البنية المجهرية لأغشية أكسيد الزنك ZnO و مدى تأثير التطعيم على الأغشية يجب تحليل العينات عبر المسح المجهر الإلكتروني (MEB) لتحديد الصورة المجهرية للأغشية ، حيث تكون الصورة المجهرية من المساحة السطحية للغشاء .

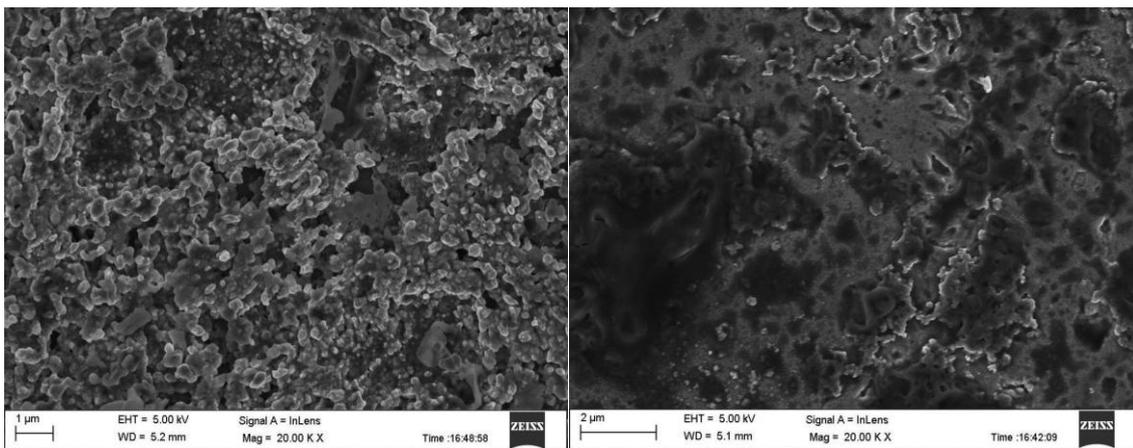
➤ ملاحظة :

تعذر تحليل العينات المحضرة بهذا العمل بالمجهر الإلكتروني (MEB) لأسباب عديدة منها الاكتظاظ و ضيق الوقت حيث الصور الموضحة في الشكل (23.III) هي لعينات تم تحضيرها بنفس الظروف التجريبية الخاصة بهذا العمل بغية توضيح مظهر لبنية أغشية أكسيد الزنك النانوية



(a)

(b)



(c)

(d)

الشكل (23.III) : MEB لأغشية الزنك غير المطعمة (a) و المطعمة (b-Fe .1%)، (c-Fe.2%)

[3](d-Fe.3%)

مراجع الفصل الثالث

مراجع باللغة العربية :

- [2] ش.دروج،س. جذري " تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز و عدد الطبقات " ،مذكرة ماستر ، جامعة محمد خيضر- بسكرة ، 2020

المراجع باللغة الأجنبية

- [1] J. Melsheimer, D. Ziegler, "Thin Tin Oxide films of low Conductivity Prepared By Chemical Vapour Deposition", Thin solid films, **109**, (1983) 71-83.
- [3] R.K.Shukla , « Optical and sensing proprieties of doped ZnO nanocrystalline thin films ,Materials Science-Poland , 34,2016 .
- [4] Haifan L,RoyG,"Atmospheric presure chemical vapor deposition transparent conducting film of fluorine doped zinc oxide and their application to amorphous silicon solar cells"J.Mater Sci, 42,6388-6399(2007).
- [5] Sara Abdelazeem Hassan Abass "Van der Pauw Measurements Of The Hall Effect InNanoparticulate Silicon Layers " Diploma at AIMS ,University of Cape Town ;South Africa,(2008).
- [6] R. Ferro and J. A. Rodriguez, "Study of Some Optical Properties of CdO:F Thin Films",J. Phys. State. Sol. (b), vol. 220, P. 299, (2000).
- [7] M. K. Hudait, P. Modak, and S. B. Krupanidhi, "Si incorporation and Burstein–Moss shift in n-type GaAs", Materials Science andEngineering, vol. 56, pp. 1-11, (1999).
- [8] Gao,Ren Li,Xi-Hong Lu,Wen-Xia Zhao,Cheng-Yong Su ,and Ye-Xiang Tong "Controllable Electrochemical Synthesis of Ce Doped ZnO Nanostrucyures from Nanotubes to Nanorods and Nanocages "Cryst.Growth Des ,8,4,1276,1281,(2008).
- [9] F. Dagdelen, Z. Serbetci, R. K. Gupta, F. Yakuphanoglu. "Preparation of nanostructured Bi-doped CdO thin films by sol–gel spin coating method" Materials Letters. Vol.80, pp.127–130, (2012).

- [10] C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan, J.G. Lunney, L.S. Dorneles, and J.M.D. Coey, "Cobaltdoped ZnO– a room temperature dilute magnetic semiconductor", Applied Surface Science, Vol. 247,493 (2005).
- [11] L. Wei, Z. Li, and W.F. Zhang, "Influence of Codoping content on its valence state in Zn_{1-x}CoxO (0 ≤ x ≤ 0.15) thin films", Applied Surface Science, Vol. 255, 4992 (2009).
- [12] Shou-Yi Kuo, Wei-Chun Chen, Fang-I Lai,Chin-Pao Cheng, Hao-Chung Kuo, Shing-ChungWang, Wen-Feng Hsieh," Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films", Journal of CrystalGrowth Vol. 287,78 (2006).
- [13] A. Boukhachem, B. Ouni, A. Bouzidi, A. Amlouk, K. Boubaker, M. Bouhafis, andM.Amlouk."Quantum Effects of Indium /Ytterbium Doping on ZnO-Like Nano-Condensed Matter in terms of Urbach-Martienssen and Wemple-DiDomenico Single-Oscillator Models Parameters" Condensed Matter Physics. Vol.1 (2012),
- [14] Boubaker Benhaoua a, Achour Rahal a, Said Benramache b, The Structural, opticaland electrical properties of nanocrystalline ZnO:Al thin films, journal homepage: www.elsevier.com/locate/superlattices.
- [15] **S.RAHMANE**, "Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron», Thèse de doctorat, université de Mohamed Khider, Biskra, Algeria, (2008).
- [16] HAFDALLAH Abdelkader, YNINEB Fayssal, DARANFED Warda, ATTAF Nadhiret AIDA Mohamed Salah, Laboratoire de couches minces et interfaces, Département de physique, Université de Constantine 25000, Algérie,2011.
- [17] Patricia María Perillo, Mariel Nahir Atia, Daniel FabianRodriguez, ISSN 1517-7076 artículo e-12133, 2018.

الخلاصة العامة :

هذا البحث تناول تطوير لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) ، على مساند زجاجية ، وتضمن ايضا هذا البحث دراسة ترسيب طبقات رقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالحديد باستخدام تقنية الرش الانحلال الحراري ، حيث اشتملت الدراسة أولا على دراسة نظرية حول الأكاسيد الشفافة وخصائص أكسيد الزنك وكيفية تحضير الطبقات الرقيقة وقد أكدت الدراسة على بساطة تقنية الرش الانحلال الحراري وقلة تكاليفها وأنها تقنية ناجحة في تحضير أغشية رقيقة لأكاسيد المعادن تتصف بمواصفات تركيبية جيدة لمختلف التطبيقات .

حيث تم ترسيب الطبقات بدرجة حرارة 400°C وبعدها درسنا تأثير التطعيم بنسب مختلفة (0% , 1% , 2% , 3%) على الخصائص البنيوية و الخصائص الضوئية و الكهربائية من أجل معاينة الأغشية المرسبة ، ومن أجل ذلك تم الاستعانة بأجهزة مختلفة وهي : جهاز انعراج الأشعة السينية ، جهاز التحليل الطيفي لل أشعة المرئية وفوق البنفسجية و مطيافية النقطة الرابعة .

إذ بينت نتائج قياسات الأشعة السينية أن طبقات أكسيد الزنك المطعمة والنقية (غير المطعمة) بالحديد هي ذات تركيب سداسي متراس واتجاه التفضيلي لنمو هو (002) لنسب التطعيم ، يؤثر التطعيم على الثوابت الشبكية للخلية الأساسية لبلورة أكسيد الزنك حيث يقع استبدال لذرة الزنك بذرة الحديد الثلاثي ، و إن زيادة الحجم الحبيبي يزيد في التنظيم البلوري داخل الطبقة .

سمحت الدراسة الضوئية بتسجيل طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (1000nm-300nm) بتحديد الخواص الفيزيائية المتمثلة بالخواص البصرية ، حيث وجد أن النفاذية تزداد بزيادة نسبة التطعيم بالحديد الثلاثي بمعدل 85% وأعلى قيمة لها كانت عند نسبة التطعيم 2% حيث يصل الى 98% كذلك تم حساب فجوة الطاقة باستخدام قانون توك و قد وجدنا أنها تزداد بزيادة نسبة التطعيم حيث تتراوح بين 3.31ev و 3.23ev ثم تنخفض عند نسبة التطعيم (3 %) لتصل قيمتها الى 2.007ev وهذا نتيجة تأثيرات مختلفة (B-M) و Roth ، وبينت الدراسة البصرية أن تركيز التطعيم المفضل هو (3 %) من أجل الحصول على فجوة طاقة اقل لاستخدام الشرائح في مجال الخلايا الشمسية بصورة أكثر كفاءة لكن بالموازات مع هذا أثر على شفافية الشريحة ، و كما وجد أن طاقة أورباخ تقل بزيادة نسب التطعيم وهذا ما يدل على نقص العيوب البلورية و هذا يؤكد على زيادة تبلور المادة .

و التوصيف الكهربائي كان باستعمال جهاز مطيافية النقطة الرابعة حيث سمح لنا بتحديد الخصائص الكهربائية لأغشية أكسيد الزنك ZnO ، حيث اظهرت النتائج قيم الناقلية الكهربائية لأغشية ZnO النقية و المطعمة بالحديد الثلاثي وكانت القيم تتراوح بين $1.62 * 10^{-2} (\Omega\text{m})^{-1}$ – $1.42 * 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

في هذا البحث ايضا تطرقنا الى تحضير اغشية أكسيد الزنك ZnO النانوية بطريقة كيميائية ،التي تمت بإضافة مادة HMTA لأسيتات الزنك و باستعمال الانحلال الحراري المائي عند درجة الحرارة 87°C ، حيث كانت الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الزنك النانوية المطعمة وغير المطعمة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة تمتلك معدل متوسط للنفاذية المقدر بـ 75% لكل الاغشية المحضرة ، و قيمة فجوة الطاقة بلغت حوالى 3.32ev ، وتتراوح قيم طاقة اورباخ بين (0.84ev-0.009ev) و هذا الاختلاف راجع للاختلاف في نسب التطعيم .

لا نستطيع التعميم على أن زيادة تركيز التطعيم تغير الخواص في اتجاه واحد لأنه هناك بعض الخواص ينقلب اتجاه تغيرها عند تراكيز معينة ، و بحوصلة هذه النتائج نكون قد توصلنا الى الهدف المراد تحقيقه من هذا البحث وهو التوصل الى الخصائص البنيوية و اذونية والكهربائية للطبقات المحضرة من خلال التحلل الطيفي لهذه الطبقات .

في نهاية هذا العمل يبقى الأمل قائما في استمرار البحث العلمى الفعال في ميدان الأغشية الرقيقة ،ويمكن تقديم نتائج أفضل وذلك من خلال استعمال تقنيات جديدة لتترب على التأثير الذي يبديه التطعم بنسب مختلفة ويمكن احداث تغيرات مختلفة كالععمل على التغير في تركيز المحلول و عدد الطبقات لأكسيد الزنك أو التغير في درجة الحرارة عند نسب أخرى من التطعيم ، قصد التحسين أو الحصول أغشية رقيقة أخرى بمواصفات جيدة .

الملخص :

أكسيد الزنك (ZnO) من عائلة مواد الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) ذو خصائص فيزيائية هامة وهو ما يجعلها أكثر المواد استعمالاً في مختلف المجالات مثل: الإلكترونيات والخلايا الكهروضوئية ... الخ ، قمنا في هذا العمل بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك الذي مصدره مادة أسيتات الزنك النقي و المطعم بالحديد الثلاثي الذي مصدره كلوريد الحديد ($FeCl_3$) بنسب تراكيز مختلفة والهدف من هذا العمل هو إمكانية الحصول على شرائح رقيقة ذات خصائص ضوئية بنيوية وكهربائية جيدة

في الجزء الأول من هذا العمل قمنا بترسيب شرائح بتقنية الرش الانحلال الحراري (Spray Pyrolyse) ، اخترنا هذه التقنية لبساطتها و سهولة تحضيرها وكما أنها قليلة التكلفة ، حيث قمنا بتغيير نسب التطعيم من 1% الى 3% مع تثبيت باقي الوسائط مثل درجة الحرارة (400 درجة مئوية) تركيز المحلول المرسب (0.1M/L) وزمن التوضع (6 دقائق)

في الجزء الثاني من العمل تم تصنيع البنى النانوية لأكسيد الزنك (ZnO) بطريقة كيميائية باستخدام شرائح أسيتات الزنك و hexamethylenetetramine (HMTA) عند درجة حرارة 87 درجة مئوية. وتمت دراسة تأثير الكواشف على تطور الأسلاك متناهية الصغر (de nanofil) لأكسيد الزنك أظهرت قياسات الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات تركيب سداسي متراس و باتجاه نمو تفضيلي (002) للطبقات ، وقد لوحظ أن التطعيم أدى الى زيادة في شدة (002) ، وازداد الحجم الحبيبي بزيادة التطعيم

بينت قياسات الأشعة المرئية و فوق البنفسجية من خلال طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (300-1000nm) ، أن النفاذية تزداد بزيادة التطعيم بمعدل 85% أما بالنسبة للأغشية النانوية كان المعدل 75% ، وكذلك تم حساب فجوة الطاقة وقد وجد أنها في حدود (3.23-3.31 eV) أما للأغشية النانوية فكانت (3.32 eV) لجميع العينات ، اما طاقة أورباخ فكانت تقل بزيادة التطعيم و قيمتها محصورة بين (0.48-0.62 eV) وفي الأغشية النانوية كذلك كانت تتراوح بين (0.84-0.009 eV). كما أظهرت لنا قياسات النقطة الرابعة قيم الناقلية الكهربائية لأغشية ZnO وكانت محصورة بين 10^{-2} $1.62 * (\Omega m)^{-1} - 1.42 * 10^{-2} (\Omega cm)^{-1}$

الكلمات المفتاحية : الأكاسيد الشفافة الناقلة ، تقنية الرش الانحلال الحراري ، أكسيد الزنك ZnO ، الأشعة السينية ، الأشعة المرئية والبنفسجية ، نسب التطعيم

Summary :

Zinc oxide (ZnO) is from the family of transparent carrier oxides (TCO) with important physical properties, which makes it the most widely used material in various fields such as: electronics, photovoltaics ... etc. In this work, we prepared thin films of zinc oxide, which is sourced from Pure zinc acetate doped with iron ternary from iron chloride (FeCl₃) in concentrations. The aim of this work is the possibility of obtaining thin films with good optical and electrical structural properties

In the first part of this work, we deposited slides by spray pyrolyse technique. We chose this technique for its simplicity and ease of preparation, and it is also of low cost, as we changed the inoculation rates from 1% to 3% while fixing the rest of the media such as temperature (400 °C) precipitate concentration (0.1M/L) and settling time (6 minutes)

In the second part of the work, zinc oxide (ZnO) nanostructures were chemically fabricated using zinc acetate and hexamethylenetetramine (HMTA) strips at a temperature of 87 ° C. The effect of the reagents on the development of zinc oxide de nanofil was studied.

X-ray measurements showed that the prepared films have a hexagonal compact structure and preferential growth direction (002) for the layers, and it was observed that grafting led to an increase in the intensity of (002), and the grain size increased with increasing grafting

The measurements of visible and ultraviolet rays through the transmittance spectrum of the wavelengths range (1000-300nm), showed that the transmittance increases with an increase in grafting at a rate of 85%, while for nano-membranes the rate was 75%, and the energy gap was also calculated and it was found that it is in the range of (3.31-3.31) 3.23ev for nanomembranes, it was 32ev) (3. For all samples, the Auerbach energy decreased with increasing grafting and its value was confined between (0.62-0.48ev) and in nano-membranes as well it ranged between) (0.009ev-0.84ev. As shown to us The fourth point measurements are the electrical conductivity values of the ZnO films and they are confined between 10-2 (Ωm)-1 * 1.42 * 10-2 (Ωcm)-1 - 1.62

Key words: transparent carrier oxides, pyrolysis spray technology, ZnO zinc oxide, X-rays, visible and violet rays, grafting ratios