

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

علوم المادة
فيزياء
فيزياء المادة المكثفة
رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

من إعداد الطالب:
نور الدين منصوري
يوم: 26/06/2022

تحضير ودراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك
(ZnO) بدلالة عدد الطبقات وقياس سمكها

لجنة المناقشة:

رئيس	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح أ	بوخميس بودايرة
مشرف	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح أ	العافل عبد الغاني
ممتحن	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. د.	بن رماش السعيد

السنة الجامعية: 2022/2021

شكر و تقدير

الحمد لله رب العالمين والشكر كبير لله الذي أنعم علينا ويسر لنا إتمام هذا العمل. لا يسعني إلا أن أتقدم بالشكر الخالص إلى الذي تفضل بإشرافه على هذا العمل، الأستاذ الفاضل العاقل عبد الغاني كما أشكر أعضاء اللجنة المناقشة على قبولهم المناقشة هذا العمل بداية برئيس اللجنة الأستاذ بو خميس بودايرة و الأستاذ المناقش بن رماش السعيد والأستاذ العاقل عبد الغاني و ثناء وشكر معتبر إلى كل من ساعدنا على إتمام هذه المذكرة وقدم لنا العون ومد لنا يد المساعدة من قريب أو من بعيد وعلي راسهم الزميلة لطرش يسري.

شكر خاص إلى جميع أفراد الأسرة والأصدقاء والزملاء.
إلى كل هؤلاء تحية شكر وتقدير وعرفان.

إهداء

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

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

إلى من تقاسمت الحياة معهم أخوتي كل باسمه، وإلى أختي
العزيزة التي لم تنجبها أُمي إلى كل الأصدقاء و الزملاء وكل
أساتذة قسم الفيزياء .

الفهرس

II.....	شكر و تقدير.....
III.....	إهداء.....
IV.....	الفهرس.....
VIII.....	قائمة الأشكال.....
IX.....	قائمة الجداول.....
X.....	المقدمة العامة
XII.....	مراجع المقدمة العام.....
❖ الفصل الأول: عموميات حول الطبقات الرقيقة .	
5.....	I. تمهيد.....
5.....	I.1. مفهوم الطبقات الرقيقة.....
5.....	I.2. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة.....
6.....	I.3. أنواع الأغشية الرقيقة و مجالات استخدامها.....
6.....	I.3.1. أغشية المعادن والسبائك.....
7.....	I.3.2. أغشية مزيج المعادن والعوازل.....
7.....	I.3.3. الأغشية غير المتبلورة.....
7.....	I.4.3. الأغشية الموصلة الكهربائية.....
8.....	I.4. أكاسيد الموصلة الشفافة:.....
8.....	I.4.1. تعرف الأكاسيد الموصلة الشفافة.....
9.....	I.4.2. خصائص الأكاسيد الموصلة الشفافة.....
9.....	I.4.2.1. الخصائص الكهربائية.....
11.....	I.4.2.2. الخصائص الضوئية.....
15.....	I.4.3. تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة.....
16.....	I.5. أكسيد الزنك.....
16.....	I.5.1. تعرف أو أكسيد الزنك.....
16.....	I.5.2. الخصائص البنيوية.....
18.....	I.5.3. الخصائص الضوئية.....
19.....	I.5.4. الخصائص الكهربائية.....
20.....	I.5.6. تطبيقات أكسيد الزنك.....
20.....	I.6.5.1. الخلايا الشمسية.....
21.....	I.6.5.2. حساسات الغاز.....
22.....	I.6.5.3. الصمامات الباعثة للضوء.....
23.....	مراجع الفصل الأول.....
❖ الفصل الثاني: طرق ترسيب الطبقات الرقيقة و تقنيات التحليل	
28.....	II. تمهيد.....
28.....	II.1. مفهوم الطبقات الرقيقة.....
29.....	II.2. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة.....

30.....	3.II. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة.....
31.....	1.3.II. الطرق الكيميائية.....
31.....	1.1.3.II. الترسيب الكيميائي للأبخرة (PVD).....
32.....	2.1.3.II. تقنية هلام - سائل (Sol-gel).....
35.....	3.1.3. II. الرش بالانحلال الحراري Spray pyrolyse.....
37.....	2.3. II. الطرق الفيزيائية.....
37.....	1.2.3. II. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD).....
39.....	4.II. تقنيات التحليل.....
39.....	1.4. II. انعراج الأشعة السينية (DRX).....
39.....	1.4. II. 1. مبدأ انعراج الأشعة السينية.....
40.....	2.1.4. II. جهاز انعراج الأشعة السينية.....
41.....	3.1.4. II. تحديد الخصائص البنيوية باستعمال الأشعة السينية.....
41.....	4.1.4. II. معادلة شيرر (Scherrer).....
41.....	1.4.1.4. II. تعريف معادلة شيرر.....
42.....	2.4.1.4. II. معادلة شيرر المعدلة.....
42.....	5.1.4. II. طرق حساب الأبعاد البلورية.....
42.....	1.5.1.4. II. حساب الأبعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر المعدلة.....
43.....	2.5.1.4. II. طريقة ويليام صون هول Williamson-Hall.....
44.....	2.4. II. الخصائص الضوئية.....
44.....	2.4. II. 1. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-VI).....
45.....	1.2.4. II. 1. طاقة اورياخ.....
46.....	2.2.4. II. التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء.....
46.....	1.2.2.4. II. مبدأ عمل مطياف الأشعة تحت الحمراء.....
47.....	مراجع الفصل الثاني.....
❖ الفصل الثالث: تحضير ودراسة البنية المجهرية والخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة	
52.....	III. المقدمة.....
53.....	1. III. انعراج الأشعة.....
53.....	1.1. III. 1. تحضير المحلول.....
53.....	III-1-2- حفظ معطيات الانعراج.....
53.....	III - 2- مخطط الكوارتز.....
54.....	III-1-2- خصائص مخطط الانعراج للكوارتز.....

55.....	III-2-2- مخطط الانعراج لأكسيد الزنك ZnO
55.....	III-2-3- تصحيح لورنتز لأهداب مخطط الانعراج
56.....	III-2-3-1- حساب الدالة الحقيقية لأهداب مخطط الانعراج
57.....	III-2-3-2- تمثيل مخطط ويليامسون هول لأكسيد الزنك ZnO
57.....	III-2-3-3- حساب الدالة الحقيقية profil vrai لأهداب مخطط الانعراج
58.....	III2.4.3. تحديد البنية البلورية
59.....	III-3- حساب البعد البلوري و الإجهاد لأكسيد الزنك ZnO
59.....	III-3-1- حساب الإجهاد
59.....	III-3-1-1- بطريقة وران أفرباخ
65.....	III-3-1-2- باستخدام مخطط ويليامسون هول
65.....	III-3-2- حساب البعد البلوري لـ ZnO
65.....	III-3-2-1- بطريقة وران أفرباخ
67.....	III-3-2-2- باستعمال مخطط ويليامسون هول
68.....	III-3-2-3- توزيع البعد الغالب ZnO
68.....	III-4- البعد الغالب
68.....	III.1.4. دراسة تحليلية لطيف الأشعة المرئية و الفوق البنفسجية
68.....	III.1.1.4. النفاذية
70.....	III.2.1.4. الفاصل الطاقوي
71.....	III.3.1.4. طاقة أورباخ
72.....	III.4. الخصائص الكهربائية
72.....	III.1.2.4. المقاومة و الناقلية الكهربائية
73.....	III.2.2.4. تحديد سمك الغشاء
83.....	مراجع الفصل الثالث
85.....	الخلاصة العامة

قائمة الأشكال:

8.....	الشكل(1.I):مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل.....
11.....	الشكل (I-2): النفاذ، الانعكاس، الامتصاص.....
16.....	الشكل (I-3) بعض تطبيقات أكاسيد الموصلية الشفافة
17.....	الشكل (I-4): مختلف أنواع البنية البلورية لأكسيد الزنك.....
18.....	الشكل (I-5): التركيب البلوري المتراص لأكسيد الزنك.....
21.....	الشكل(I-6):الهيكل الأساسي للخلية الشمسية
21.....	الشكل (I-7): مبدأ عمل حساسات الغاز.....
22.....	الشكل (I-8) : رسم تخطيطي LDE علي أساس طبقات من أنصاف النواقل.....
30.....	الشكل (II.1): تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.....
33.....	الشكل (II.2):رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي.....
33.....	الشكل (I.3): مخطط لتقنية هلام - سائل (طريقة الغمس و طريقة الدوران).....
34.....	الشكل(II.4):رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس.....
35.....	الشكل(II.5):رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي.....
36.....	الشكل(II.6):رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري.....
37.....	الشكل(II.7): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة.....
38.....	الشكل (II.8):يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير تحت الفراغ.....
39.....	الشكل (II.9):رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي.....
39.....	الشكل (II.10):مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية.....
40.....	الشكل (II.11):جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) المستخدم
51.....	الشكل (II.12):مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية.....
52.....	الشكل (II.14):رسم تخطيطي للطول الموجي لمعدن النحاس.....
53.....	الشكل (II.15): $\ln(\beta)$ بدلالة $\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$
54.....	الشكل (II.16):مخطط وليامسون هول.....
55.....	الشكل (II.17): رسم تخطيطي لمطياف UV-Vis
55.....	الشكل(II.18): منحني تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة (hv)
56.....	الشكل (II.19):مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR).....
56.....	الشكل (II.20):مخطط مطيافية الأشعة تحت الحمراء و التحكم في الطول الموجي.....
63.....	الشكل (III.1): صورة للمحاليل المحضرة (الوزن +الخلط).....
65.....	الشكل (III.2): مخطط الانعراج الأشعة السينية للكوارتز.....
66.....	الشكل (III-3): مخطط الانعراج لأكسيد الزنك ZnO.....

67.....	الشكل (4-III): تصحيح لورنتز لأهداب أكسيد الزنك.....
68.....	الشكل (5-III): مخطط ويليامسون هول للكاولن KT2.....
69.....	الشكل (6-III): الهدب (002) الحقيقي لأكسيد الزنك.....
69.....	الشكل (7-III): الهدب (101) الحقيقي لأكسيد الزنك.....
70.....	الشكل (8-III): الهدب (110) الحقيقي لأكسيد الزنك.....
78.....	الشكل (9-III): تغيرات العامل الحقيقي لفورية $\mathcal{F}(l)$ كدالة ل L.....
81.....	الشكل (10.III): طيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك مع عدد مختلف من الطبقات.....
82.....	الشكل (III.11): تغير قيم الفاصل الطاقي بتغير عدد الطبقات.....
83.....	الشكل (12.III): منحنى طاقة اورباخ بدلالة عدد الطبقات.....

قائمة الجداول :

16.....	الجدول (1-I): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك.....
19.....	الجدول (2.I) الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك.....
20.....	الجدول (3.I) : بعض الخصائص الكهربائية المميزة لأكسيد الزنك
65.....	الجدول (1-III): متغيرات مختلف الأهداب الانعراج للكوارتز.....
67.....	الجدول (2-III): متغيرات الدالة الحقيقية لأكسيد الزنك ZnO.....
70.....	الجدول (3.III): ثوابت الخلية المتحصل عليها ببرنامج Digvol.....
71.....	الجدول (4-III): قيم معاملات فوريه الحقيقية $A(l, s_n)$ والخيالية $B(l, s_n)$ لـ ZnO.....
73.....	الجدول (5-III): قيم معاملات فوريه الحقيقية $A(l, s_n)$ والخيالية $B(l, s_n)$ للكاولان KT2.....
75.....	الجدول (6-III): قيم الإجهاد الناجمة عن مستويات الانحراف (hkl).....
76.....	الجدول (7-III): قيم معامل البعد $\mathcal{F}(l)$
78.....	الجدول (8-III): توزيع البعد الالب.....
81.....	الجدول (III.9): القيمة العظمى للنفاذية لأغشية أكسيد الزنك متعددة الطبقات
83.....	الجدول (III.10): يوضح الجدول قيم الفاصل الطاقى لعدد مختلف من طبقات ZnO المحضرة.....
84.....	الجدول (11-III): نتائج الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك النقي والمطعم
84.....	الجدول (12-III): نتائج الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك النقي والمطعم.....

مقدمة عامة:

تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي، و يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ($1\mu\text{m}$) [1] .

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الأغشية الرقيقة ، حيث جذبت هذه الأخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية و بحثية نذكر منها مجال الالكترونيات ، الالكترونيات البصرية، مجال البطاريات ، الكاشف و المحفزات الضوئية[2]. ومن أهم الخصائص المميزة ل (TCO)الناقلية الكهربائية و الشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء ، و هي عبارة عن أشباه نواقل مركبة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه نواقل أكسيدية مثل ($\text{SnO}_2, \text{NiO}, \text{ZnO}$)، حيث كانت معظم استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة في شكل أغشية رقيقة محضرة بطرق مختلفة [3-4] .

من أهم هذه الطرق طريقة الرش بالانحلال الحراري و طريقة غطس الطلاء الذي سيتم عرضهما في هذا العمل ، حيث أن الأغشية المحضرة بهاتين الطريقتين تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة و تمتاز بمواصفات فيزيائية و كيميائية جيد [5-6] .

يعد أكسيد الزنك (ZnO) من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة ، لامتلاكه خصائص بصرية وكهربائية و مغناطيسية فريدة و متميزة مما أهله لان يكون عنصرا فعالا في الكثير من التطبيقات فيزيائية مثل: الخلايا الشمسية ، حساسات الغاز و الصمامات الباعثة [6].

من خلال هذا العمل سنقوم بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقية بتركيز وبعده طبقات على ركائز زجاجية، حيث سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير تركيز الزنك و عدد الطبقات على الخصائص البنيوية و البصرية لأغشية (ZnO) النقية. سيتم عرض هذا العمل في فصول ثلاثة كما يلي :

❖ الفصل الأول :

ندرس في هذا الفصل عموميات حول الطبقات الرقيقة كما يشمل هذا الفصل على تعريف الطبقات الرقيقة واهم خصائصها وبنيتها .

❖ الفصل الثاني :

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

❖ الفصل الثالث :

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

مراجع للمقدمة العامة:

• مراجع باللغة العربية :

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

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

• مراجع باللغة الفرنسية :

[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 .

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

الفصل الأول :

عموميات حول الطبقات
الرقيقة

I. تمهيد :

إن مجال الطبقات الرقيقة يعتبر مجال قديم لكنه يكتسي أهمية بالغة حيث شهد هذا المجال العديد من التطورات نتيجة وفرة الدراسات المتعلقة به، وتتجلى أهميته في توجه العديد من الجهود البحثية إلي هذا التخصص في السنوات الأخيرة، حيث أدت هذه البحوث إلي غزو الشرائح عديدة المجالات التكنولوجية لتلبية الحاجيات الصناعية، حيث اثبتت الشرائح جدارتها [1،2] حيث سنشرع في هذا الفصل إلي شرح مفهوم الطبقات الرقيقة ومبدأ ترسيبها وأنوعها، إلي تعريف الأكسيد الموصلة الشفافة وخصائصها، وسنخرج في الأخير علي أكسيد الزنك الذي سيكون محل دراستنا مع ذكر خصائصه وتطبيقاته العلمية .

I.1. مفهوم الطبقات الرقيقة :

يطلق لفظ الغشاء الرقيق أو طبقة رقيقة (Thin films) على وصف طبقة واحدة أو عدة طبقات لا يتعدى سمكها المايكرو متر واحد [3]، ترسيبها على قواعد صلبة تكون من الزجاج أو السليكون أو بعض الأملاح أو البوليميرات بحسب طبيعة الدراسة، ومن حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدي (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا. تتميز الأغشية الرقيقة بمساحة سطحية كبيرة و أن خواصها الفيزيائية و الكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها المصمتة (Bulk) فضلا عن ذلك إمكانية تغير خصائصها البصرية و الكهربائية اعتمادا على طرق تحضيرها وظروفها، كتغير نوع الشوائب المضافة أو نسبتها أو تغير درجة حرارة القاعدة. وللأغشية الرقيقة أهمية صناعية وتكنولوجية كبيرة فهي تدخل في التطبيقات التقنية الحديثة مثل صناعة الخلايا الشمسية وفي مجال الأقمار الصناعية و الإتصالات و كواشف الأشعة الكهرومغناطيسية [4] .

I.2. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة :

لغرض ترسيب أغشية رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للأغشية عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة. بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى

(Van der Waals) أو تتفاعل كيميائيا معها .ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات ، جزيئات أو أيونات وقد تكون وسيلة نقل المواد إلى الركيزة إما عن طريق المواد (الصلبة، السائلة، الغازية أو في الفراغ) .

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

III. حالة وسط النقل السائل : تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل : طريقة المحلول الهلامي .

IV. حالة وسط غازي أو فراغ : وتتمثل هذه الطريقة في أساليب الترسيب بالأبخرة الكيميائية و يكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين)تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة [5] .

3.I.أنواع الأغشية الرقيقة و مجالات استخدامها : [6]

1.3.I.أغشية المعادن والسبائك :

تستخدم هذه الأغشية كمقاومات كهربائية، ومن المعادن المفضلة في هذا المجال المعادن الـانتقالية وسبائكها، حيث تمتاز بمقاومتها العالية مقارنةً بالسبائك الأخرى وذلك بسبب تداخل حزم الطاقة المملوءة جزئيا مع حزم الطاقة الفارغة جزئياً، إضافة إلى ذلك فإن محدودية الغشاء الرقيق تساهم في تغيير المقاومة النوعية بسبب الاستطارة السطحية، وهي صفة مميزة للأغشية المصنعة من هذه المواد. يمكن التحكم بمقاومة الأغشية عندما يكون سمك الغشاء أقل من معدل المسار الحر للإلكترونات، فتستطير الإلكترونات عند السطح في حالة تسليط مجال كهربائي وكذلك عند اصطدام الإلكترونات مع النويات والتي يكون حجمها مساويا أو أقل من معدل المسار الحر للإلكترونات مما يزيد من مقاومة أغشية المعادن والسبائك. تستخدم مثل هذه الأنواع من الأغشية كموصلات في الدوائر الكهربائية وفي بناء المتسعات .

2.3.I. أغشية مزيج المعادن والعوازل :

درست هذه الأغشية منذ سنوات عدة و النظرية التي تفسر سلوك المزيج المصنع كغشاء رقيق تدعم المسامية، حيث تعتمد على مبدأ التركيز الحرج للمادة الموصلة فعندما يكون تركيز المادة أعلى من القيمة الحرجة عندها يمكن اعتبار الغشاء شبكة متصلة من الشعيرات المعدنية أما إذا كان تركيز المادة الموصلة أقل من القيمة الحرجة فلا تكن الفواصل متصلة مع بعضها بصورة جيدة لتمثل مسارات معدنية ولذلك، يحصل التوصيل الكهربائي بين جسيمات محددة حيث أن انتقال الإلكترونات يتطلب إثارة حرارية للتغلب على القوة الكهربائية المستقرة. ومثل هذه الحرارة تجعل معامل المقاومة سالبا وهي الصفة المكتسبة لمزيج المعادن والعوازل .

3.3.I. الأغشية غير المتبلورة :

يستخدم هذا النوع من الأغشية في صناعة الأفلام الجافة والمفاتيح الكهربائية وكاشف الأشعة تحت الحمراء والتصوير الضوئي. أما أكاسيد المواد الداخلة فتكون تلك الأغشية فتستخدم في الدوائر الكهربائية المتكاملة، وترجع أهمية الأغشية الرقيقة غير المتبلورة إلى إمكانية تحضيرها في مساحات كبيرة يمكن الاستفادة منها في التطبيقات الصناعية

4.3.I. الأغشية الموصلة الكهربائية :

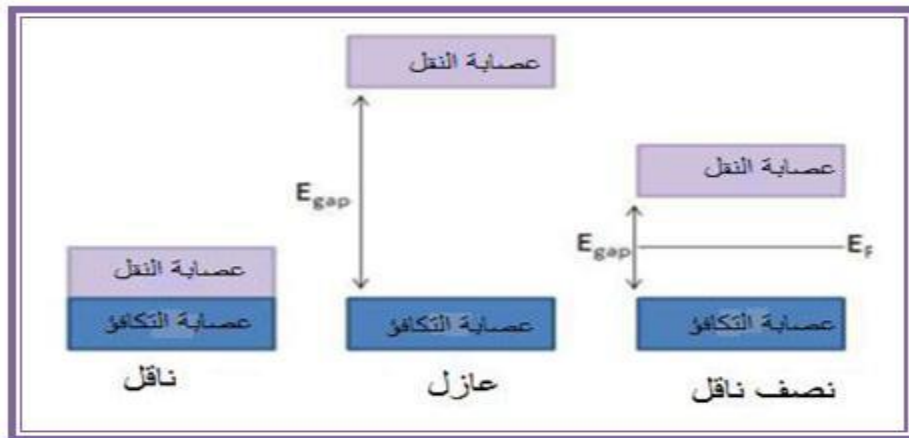
يستخدم هذا النوع من الأغشية في أجهزة قياس شدة الضوء وفي التصوير الفوتوغرافي الضوئي وكواشف حزم الضوء لأغراض التنبيه وفي الاستنساخ الضوئي. إن هذه التطبيقات تعتمد على فكرة التوصيل الكهربائي الضوئي حيث أن تفاعل الإشعاع مع المواد الموصلة ضوئيا يؤدي إلى تغيير تلك المواد، وإن أكثر الموصلات الضوئية تظهر امتصاصية عالية لجزء محدود من الطيف وخاصة عند الطبقات الرقيقة من سطوح المواد الموصلة. ولكون أن الصفات الأصلية للمادة لا تتأثر بالسبب لذلك تستخدم أغشية رقيقة لا يتعدى سمكها أحيانا مايكرونا واحداً .

4.I. الأكاسيد الموصلية الشفافة :

1.4.I. تعرف الأكاسيد الموصلية الشفافة :

تصنف المواد في الطبيعة بالاعتماد علي مقدار فجوة الطاقة إلي ثلاث أنواع (الموصلات ، العوازل، أشباه الموصلات) [8،7]

- **الموصلات :** تكون حزمة التكافؤ متداخلة مع حزمة التوصيل وبالتالي لاتوجد فجوة طاقة في المواد الموصلية يعني أن أي إلكترون تكافؤ سوف يكون حرا في التجوال .
- **العوازل :** تكون حزمة التكافؤ مفصولة عن حزمة التوصيل بفجوة طاقة كبيرة تصل قيمتها حوالي 5ev وبالتالي فإن الإلكترونات في حزمة تكافؤ سوف يكون حرا في التجوال .
- **أشباه الموصلات :** لا يختلف مخطط الطاقة لأشباه الموصلات (انظر الشكل 1) عن نظيره في العوازل في سعة فجوة الطاقة التي تكون اقل بكثير من قيمة فجوة الطاقة في المواد العازلة ، وتتميز هذه بكونها عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق بحيث تكون حزمة التوصيل فارغة أي إلكترون لكي ينتقل إلي حزمة التوصيل ، وتكون موصلية عند درجات الحرارة العالية ، من جهة أخرى عند درجة حرارة الغرفة ($T=27^\circ$) يكتسب عدد من الإلكترونات الطاقة الكافية لكي ينتقل إلى حزمة توصيل ، إلا أن التيار الناتج يكون صغيرا بحيث لا يمكن الإستفادة منه في معظم التطبيقات ، وعند هذه الدرجة لا تكون المادة شبه الموصلية عازلا جيدا كما لا تكون موصلًا جيدا ولهذا تدعى شبه موصل .



الشكل (1.I): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأصناف النواقل والعوازل

ومن بين المواد الشبه موصلة توجد مجموعة لها فجوة واسعة تساوي أو تفوق 3ev وهي شفافة بصريا في المجال المرئي ($400 < \lambda < 800$) بشفافية تقدر بـ 80% ولها ناقلية كبيرة قريبة لناقلية بالمعادن، تدعى بالأكسيد الموصلة الشفافة مثل (SnO, ZnO, NiO) [9]، وهي عبارة عن مركبات ثنائية أو ثلاثية مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين أي أنها أشباه موصلات أوكسيجينية، وعلى الرغم من كبر فجوة طاقتها تكون حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات الحرة بسبب فراغات الأوكسجين الناتجة عن عدم التكافؤ الكيميائي [10] وهي نوعان :

- ✓ الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع n: مثل أوكسيد الزنك ZnO .
- ✓ الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع p : مثل أوكسيد النيكل NiO .

2.4.I. خصائص الأكاسيد الموصلة الشفافة :

1.2.4.I. الخصائص الكهربائية :

منذ سنة 1970 بدأ الاهتمام بدراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة [11] بحيث تصنف أشباه النواقل حسب الخصائص الكهربائية على النحو التالي :

• الناقلية الكهربائية :

تصف فيزياء نصف الناقل ذات فاصل الطاقي الكبير لنا الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة وتعد الناقلية أهم مقدار دال على هذه الخصائص التي يعبر عنها بالرمز σ ووحدتها $^{-1} (\Omega \text{ cm})$ و نظرا لظهور هذه المواد كأنها أنصاف نواقل منحطة من نوع n فإن ناقليتها تعطى بالعلاقة (1.I) [12] :

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

بحيث :

σ : الناقلية الكهربائية

q: الشحنة الكهربائية .

n : تركيز حاملات الشحنة .

أما المقاومة الكهربائية معرفة علي إنها مقلوب الناقلية يرمز له (و وحدتها هي (Ω.cm)،
ويعبر عنها بالعلاقة التالية (2.I) [13]

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

• المقاومة السطحية :

تعتبر المقاومة السطحية أحد الخواص الكهربائية المهمة التي تميز الأكاسيد الموصلة الشفافة ولتي تعرف النسبة بين المقاومة الكهربائية و سمك الطبقة الرقيقة , يرمز لها برمز (Rs) و وحدتها هي (Ω) ويعبر عنها بالعلاقة (3.I)[14]

$$Rs= \rho /d \quad (3.I)$$

بحيث :

ρ : المقاومة الكهربائية (Ω. cm).

d : سمك الطبقة (cm).

• الحركة الكهربائية :

تعتبر حركة حاملات الشحنة من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية , وتكمن أهمية زيادة هذه الخاصية في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة, تعتمد الحركة بشكل أساسي على انتشار حاملات الشحنة في شبكة المادة ففي حالة زيادة تركيز حاملات الشحنة تنخفض قيمة الحركة نتيجة التصادمات وبالتالي تنقص قيمة الناقلية الكهربائية, حيث يعبر عن الحركة بالرمز μ ووحدتها (cm²v⁻¹s⁻¹) وتعطي بالعلاقة التالية [15] :

$$\mu =q.\tau/m^*=q.l/m^*.Vf \quad (4.I)$$

بحيث:

T : (زمن الاسترخاء) الزمن بين تصادمين متتالين لإلكترون

Q : شحنة الكهربائية العنصرية لإلكترون

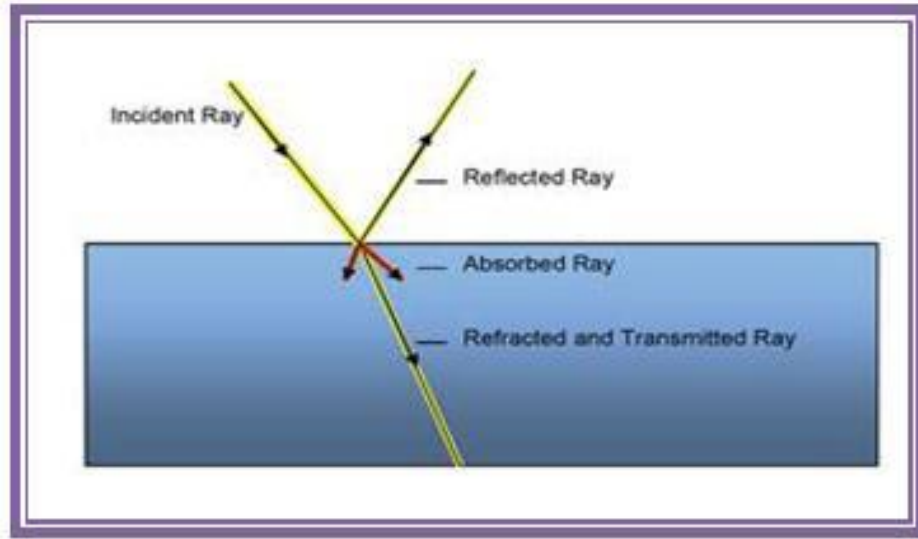
l : المسار المتوسط الحر بين تصادمين

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون

v_f : السرعة فرمي للإلكترون

2.2.4.I الخصائص الضوئية :

عند سقوط الضوء على مادة شبه ناقلة يمكن ملاحظة ثلاث ظواهر أساسية (النفوذ، الانعكاس، الإمتصاص) كما هو موضح في الشكل التالي (I- 2) :



الشكل (I- 2): النفوذ، الانعكاس، الامتصاص

هذه الظواهر ثلاث تعرف بالمتغيرات التالية :

• النفاذية T :

تعرف النفاذية على أنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر المادة إلى الشدة الابتدائية للإشعاع الساقط على المادة [16]، وتعطي النفاذية من خلال المعادلة (I-5) التالية [17]

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (I-5)$$

بحيث :

I_T : هي شدة الشعاع النافذ وحدتها بالأمبير (A)

I_0 : هي شدة الشعاع الساقط (A)

T : هي النفاذية

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار مستوي الطاقة الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيماوي والبلوري للمادة وكذلك يعتمد طيف النفاذية على عامل السمك إذ يلعب دورا

كبير وفعالاً، إذا بزيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء ويرجع السبب في ذلك أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الإمتصاص وبذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء، وكذلك هناك عامل مهم وهو وجود العيوب السطحية وخشونة السطح فإنهما يعملان على تشتت الإشعاع الساقط وبالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة [18]

• الانعكاسية R :

هي شدة الضوء الذي ينعكس على السطح نسبة إلى شدة الضوء الوارد عليها ويعطي معامل الانعكاس بالعلاقة التالية :

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (6-I)$$

بحيث :

R : الانعكاسية

I_R : شدة الشعاع المنعكس ب(A)

بالنسبة للشعاع عمودياً على السطح فإن تأثير الإنعكاس على شدة الشعاع المنعكس يعطى بالعلاقة : [17]

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (7-I)$$

حيث :

n : معامل الانكسار .

K : معامل الخمود .

وعند $k = 0$ فإن :

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (.8.-I)$$

• الامتصاصية A :

إن الامتصاصية لمدة معينة هي العبارة عن النسبة بين الشدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة وشدة الشعاع الضوئي الوارد عليها وتعطي بالعبارة:

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad (9-1)$$

بحيث :

I_A : شدة الإشعاع الممتص ب(A)

A : الامتصاصية

إن الامتصاصية تعتمد على عدة عوامل منها [19]

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

• معامل الامتصاص α :

يعرف معامل الإمتصاص α بأنه نسبة النقصان في فيض الطاقات الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ، ويعتمد معامل الإمتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه موصل (فجوة الطاقة) ونوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة [20] من الممكن حساب معامل الإمتصاص من خلال تطبيق قانون بيير -لامبرت بالعلاقة: [21]

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

α : معامل الإمتصاص (cm^{-1}) .

d : سمك الطبقة (cm) .

R و T : يمثلان نفاذية و الانعكاسية على الترتيب .

أضف إلى ذلك :

$$I_0 = I_T + I_A - I_R \quad (11-I)$$

$$I_0 = AI_0 + TI_0 + RI_0 \quad (12-I)$$

ومنه نجد :

$$A+T+R=1 \quad (13-I)$$

• معامل الخمود :

يعرف معامل الخمود k على انه مقدار التشوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرو مغناطيسية، نتيجة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية وجسيمات مادة الغشاء، أي يمثل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق [16] من الممكن حساب معامل الخمود من خلال المعادلة التالية :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (14-I)$$

بحيث :

λ : الطول الموجي (cm) .

α : معامل الإمتصاص cm^{-1} .

• فجوة الطاقة :

تعرف فجوة الطاقة بأنها الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، وقد سمية بالمحظورة أو الممنوعة لأنها مكان خالي تقريبا من المستويات وهذه الفجوة تحدد نوع المادة الصلبة حيث تعد واحدة من أهم الثوابت البصرية التي يعتمد عليها في أشباه الموصلات، حيث تعد ذات أهمية كبيرة في تحديد إمكانية استعمال الأغشية الرقيقة إذ أنها تعطي فكرة واضحة عن الإمتصاص البصري، إذ يكون الغشاء شفافا للإشعاع الذي تكون طاقته اقل من فجوة الطاقة ($E_g < hu$) وماصا للإشعاع الذي تكون طاقته اكبر منها ($E_g < hu$). هناك الكثير من العوامل تؤثر في فجوة الطاقة ومنها :

نوع مادة الغشاء المحضر وطريقة ترسيب الأغشية وكذلك تتأثر بشكل كبير بعمليتي الاشابة وتلدين، فضلا عن ذلك تتأثر فجوة الطاقة بظروف التحضير وطبيعة البنية التركيبية للأغشية ومدى الانتظام البلوري للغشاء [22] ويمكن حساب فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة من خلال العلاقة التالية : [17]

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^r \quad (15.1)$$

بحيث :

E_g : فجوة الطاقة البصرية (ev) .

hv : طاقة الفوتون الممتص (ev) .

r : معامل أسي .

3.4.I. تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة :

للأكاسيد الموصلة الشفافة العديد من التطبيقات من بينها :

الخلايا الشمسية، نافذة انعكاس للحرارة، شاشات للعرض، الديود العضوي، نوافذ الذكية كما هو موضح في الشكل (3-1)



الشكل (3-1) بعض تطبيقات أكاسيد الموصلة الشفافة [23]

5.I. أكسيد الزنك :

1.5.I. تعرف أكسيد الزنك :

هو مركب غير عضوي صلب نقي أبيض اللون يصفر عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية، كما أنه مادة غير سامة بعكس مركبات الكاديوم، يذوب في الكحول و حامض الخلي والحوامض المعدنية، وكربونات الألمونيوم و الهيدروكسيد لذا فهو أكسيد أمفوتيري ولا يذوب بسرعة في الماء، يتم تحضير أكسيد الزنك (ZnO) كيميائياً عن طريق حرق الزنك (Zn) في الهواء أو بواسطة التهشم الحراري لكربونات أو نترات. [24]

الجدول (1-I) : يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك [25] .

اللون	الشكل	نقطة الغليان C°	نقطة الانصهار C°	الكثافة g/cm ³	الكتلة المولية (g/mol)	البنية البلورية
اصفر	صلب	2360	110/1970	5,67	81,37	سداسي

2.5.I. الخصائص البنيوية :

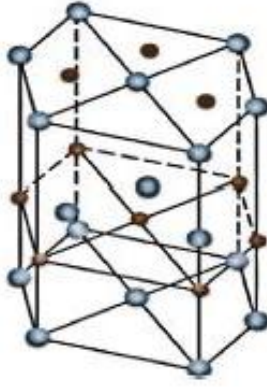
تتبلور أنصاف النواقل الثانية -السادسة (II-VI) في الجدول الدوري بصفة عامة أما في بنية (CFC) أو في بنية (HC) ، ويمكن إن يوجد أكسيد الزنك (ZnO) في الطبيعة علي مسحوق أو بلور صلب [26] وتبعاً لشروط التحضير يكون التركيب البلوري لأكسيد الزنك على شكل ثلاث تركيب مختلفة :

(a) سداسي متراص .

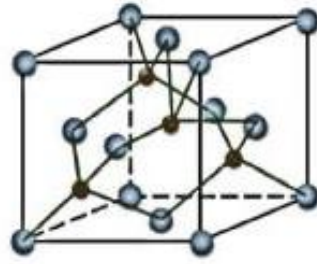
(b) مكعب .

(c) ملح صخري .

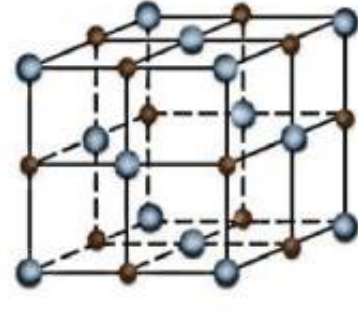
كما هو موضح في الشكل (4.I) :



(a)



(b)



(c)

الشكل (4-1): مختلف أنواع البنية البلورية لأكسيد الزنك [27]

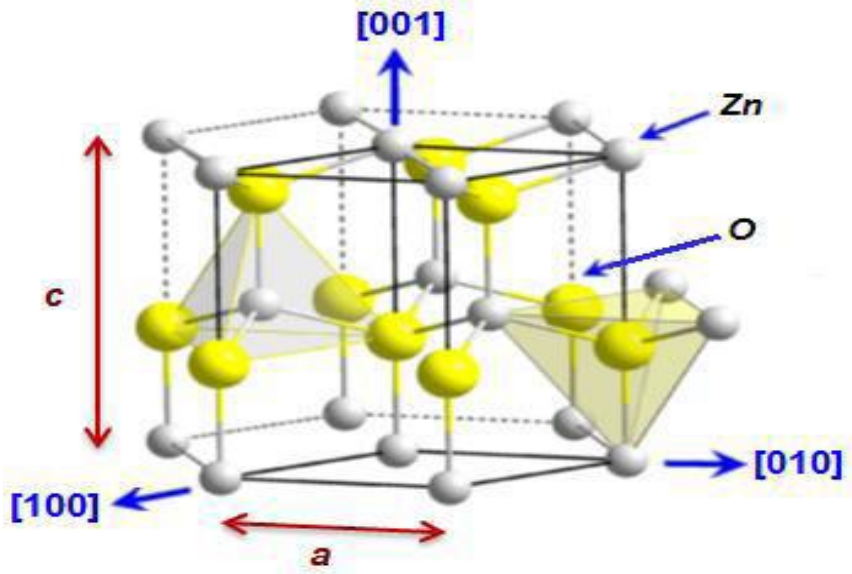
● ذرة الأكسجين. ● ذرة الزنك.

من بين هذه الأنواع تعد البنية السداسية البنية الأكثر استقرارا ووجودا في الطبيعة من غيرها, تمتلك هذه البنية ثوابت شبكية ذات القيم ($a=3.249A^0$) و ($c=5.207A^0$) والقيمة (c/a) قريبة جدا من القيمة المثالية للخلية السداسية والتي تساوي (1.633) [28] تتموضع ذرات الزنك و الأكسجين في البنية السداسية كالتالي : [29]

$$Zn^{2+}: (0;0;3/8) ; (2/3;1/3;7/8)$$

$$O^{2-} : (0;0;0);(2/3;1/3;1/2)$$

بحيث يحيط بكل ذرة زنك (Zn) 4 ذرات أكسجين (O) والعكس بالعكس ويعطي هذا التنسيق 4 توزيع الذرات (Zn) و (O) في البنية السداسية كما يظهر في الشكل (5-1)



الشكل (5-1): التركيب البلوري المتراس لأكسيد الزنك [30]

من جهة أخرى تحتل ذرات الزنك (Zn) وذرات الأوكسجين (O) نسبة 44% من حجم البلورة وتترك فراغ بنصف قطر (0,95 Å). [31]

3.5.1 الخصائص الضوئية :

أكسيد الزنك هو مادة شفافة ذات قرينة انكسار 2.0 في شكله الصلب, أما في حالة الطبقات الرقيقة فيتراوح معامل انكساره بين 1.9 و 2.2 بحيث يختلف معامل الانكسار والامتصاص تبعاً لظروف إنتاج هذه الطبقات [32-33], كما أنه يمثل نفاذية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء, إذ أن معامل امتصاصه في الطيف المرئي بحدود $(5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$ [34] بالإضافة إلى خاصية الشفافية لأكسيد الزنك تظهر هذه المادة أيضاً خاصية الإضاءة بتأثير طاقة الشعاع الضوئي الأعلى من الفاصل الطاقة لأكسيد الزنك ZnO حيث يتم انبعاث الفوتونات من أكسيد الزنك هذه الفوتونات عموماً تكون في الطول الموجي 550nm القريب من الضوء الأخضر [35-36] ويمكن تلخيص هذه الخصائص في الجدول التالي :

الجدول (2.1): الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك [37].

$\epsilon_{//}=8,7$ $\epsilon_{\perp}=7.8$	ثابت العزل	
10^4 cm^{-1}	معامل الامتصاص	
1,8-1,9	560 nm	معامل الانكسار
2,013-2.029	590nm	معامل الانكسار
90% <	(500< λ <2500)	النفذية

4.5.I الخصائص الكهربائية :

أكسيد الزنك هو شبه ناقل من المجموعة (II-VI) التي لديها فاصل طاقي واسع الذي يقدر ($E_g > 3.3 \text{ eV}$) وعليه فهو يصنف من أنصاف النواقل ذات الفاصل الواسعة, بحيث تختلف قيمة هذا الفاصل تبعا لطريقة التحضير و معدل التطعيم بين 3,1-3,4 eV, فمن الممكن أن تتغير هذه الخصائص بشكل واسع عن طريق تغيير نسبة التطعيم أو السمك أو طريقة تحضير العينات و العديد من المعايير الأخرى [38] يتم انتقال الالكترونات في أكسيد الزنك من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل بطريقة مباشرة (انتقال المباشر للالكترونات) [39], كما هو موضح في الشكل (6-I), بالإضافة لذلك فهو يمتلك طاقة ارتباط كبيرة (60mev) في درجة حرارة الغرفة و لاستقرارية كيميائية عالية [40], بالإضافة إلى ذلك فهو يحتوي على العديد من الخصائص موضحة في الجدول (6-I) :

الجدول (3.1): بعض الخصائص الكهربائية المميزة لأكسيد الزنك [41]

طبيعة الفاصل الطاقي	مباشرة
عرض الفاصل الطاقي	3,4eV
عرض الفاصل الطاقي عند 300K°	3,34 eV ± 0,02
نوع التوصيل	N
الكتلة الفعالة للإلكترونات	0,28m ₀
الكتلة الفعالة لثقوب	0,6m ₀
الكثافة عند BC	3,71.10 ¹⁸ cm ⁻³
الكثافة عند BV	cm ⁻³ 1,6.10 ¹⁹
السرعة الحرارية للإلكترونات	2,210 ⁷ cm . s ⁻¹
السرعة الحرارية لثقوب	cm.s ⁻¹ 1,5.10 ⁷
المقاومية القصوى	10 ⁶ Ω. cm

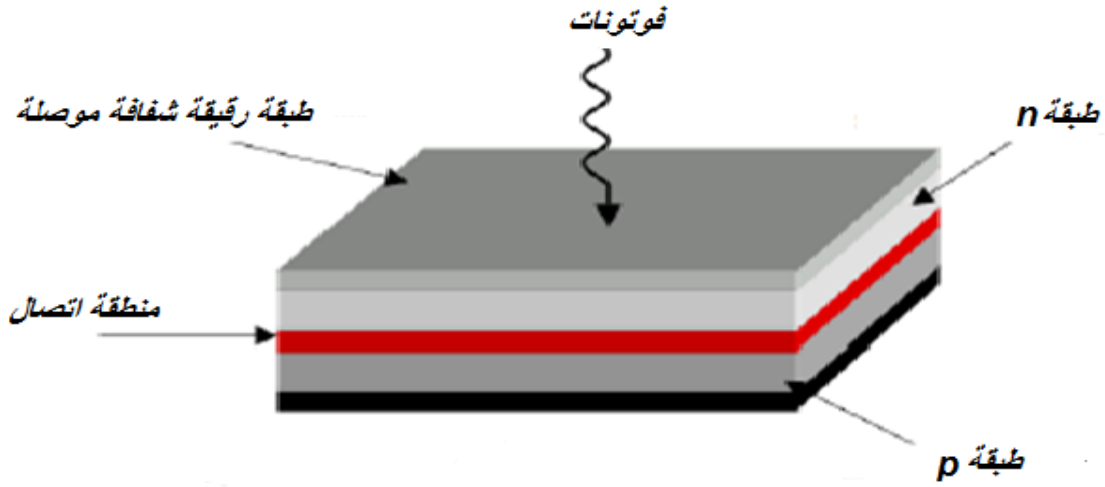
6.5.I. تطبيقات أكسيد الزنك :

بما أن أكسيد الزنك ZnO من الأكاسيد التي لديها خصائص متميزة وذو تكلفة منخفضة لوفرتة في الطبيعة فقد لقي هذا النوع من الأكاسيد قدرا كبيرا من الاهتمام, ومن بين التطبيقات الصناعية والتكنولوجية لأكسيد الزنك نذكر منها :

1.6.5.I. الخلايا الشمسية :

الخلايا الشمسية هي أنظمة تتكون من مواد شبه موصلة تمتلك القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية و يعود ذلك إلى تأثير الضوء على هذه المواد, حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتعمل هذه الطاقة على إثارة الإلكترونات الحرة في المادة فتنتقل الإلكترونات منعصبة التكافؤ الى عصابة التوصيل كما هو موضح في الشكل (6-1), بحيث تتحسن كفاءة أو مردود هذه الخلايا من خلال دمج الأفلام الرقيقة كشبه موصل من نوع n وذلك لتوسيع مساحة السطح الفعال وزيادة التفاعل مع الضوء, وعلاوة على ذلك يمكننا توسيع طيف الامتصاص للضوء من خلال

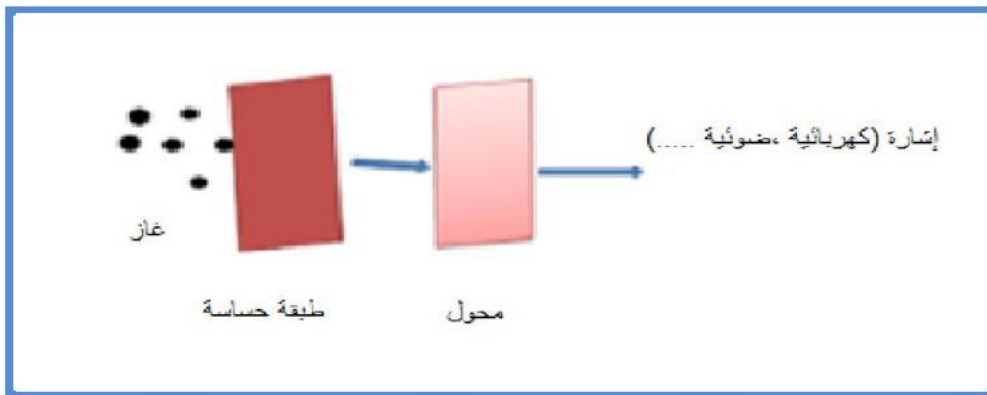
تطعيمه بالمواد, وبالتالي يمكننا التحسين في مردود هذه الخلايا [42] كما هو موضح في الشكل (6-1) :



الشكل (6-1) : الهيكل الأساسي للخلايا الشمسية [43]

2.6.5.I. حساسات الغاز :

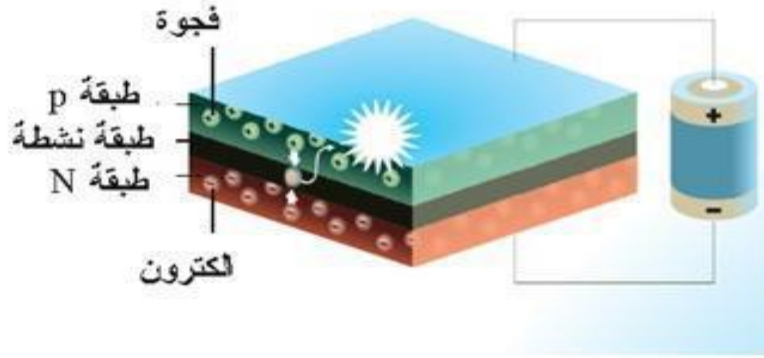
هي أجهزة تتكون من أنصاف نواقل تقوم بالكشف على الغازات وذلك استنادا على تأثير التفاعل (غاز-صلب), و بشكل خاص على امتصاص جزيئات الغاز المكثفة على السطح متنسبة في تغير المقاومة الكهربائية أو خصائص ضوئية للجهاز(قرينة الانكسار) [44-45]. في حالة وجود غازات معينة يمكن أن تتغير المقاومة الكهربائية بشكل كبير بطبيعة الغاز المحيطة و تستخدم أجهزة كشف الغازات المركبة المصنوعة من أكسيد الزنك على غاز ثنائي أكسيد النيترون و أول أكسيد الكربون [46]. كما هو موضح في الشكل (7-1) :



الشكل (7-1) : مبدأ عمل حساسات الغاز [47]

3.6.5.I الصمامات الباعثة للضوء :

يرمز لها بـ LED اختصار لـ Diodes electroluminescent يتكون من عدت طبقات من الأكاسيد الشفافة التي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى جزيئات الضوء (الفوتونات) حيث يدخل أكسيد الزنك في تطبيقات LED الباعثة للون الأزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة إثارة عالية 60mev, مبدأ انبعاث الضوء في هذا LED هو انتقال الإلكترونات من الطبقة n والفجوات من الطبقة p إلى الطبقة النشطة بفعل تطبيق جهد كهربائي فيتحدان وينبعث الضوء كما هو موضح في الشكل (8-1) . [48]



الشكل (8-1) : رسم تخطيطي لـ LDE علي أساس طبقات من أنصاف النواقل .

مراجع الفصل الأول :

• مراجع باللغة العربية :

- [3] ع.ع.ابراهيم، ر.ع. إسماعيل، ع.ص. إبراهيم، ع. م.إبراهيم، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخاسين الرقيقة، مجلة تكريت للعلوم الصرفة 22(1)، 2017 .
- [4] ع.ج. حيدر، ن. ب. حسن، دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز (Mn) على الخصائص البصرية لأغشية كبريتي الخاسين (ZnO) المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي، مجلة جامعة بابل /العلوم الصرفة والتطبيقية /العدد1/المجلد 22، 2012 .
- [7] (مقدمة في فيزياء الجسم الصلب)الجزء الثاني الدكتور عزيز داخل، ديوان المطبوعات الجامعية 1988.
- [19] أ.د.علاء الدين عبد الله النعيمي، أ.م.د.مسلم فاضل جواد الزبيدي "دراسة الخواص البصرية لأغشية ستانيت كاديوم Cd₂SnO₄ الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري2009.
- [20] صبحي سعيد الراوي، شاكر جبار شاكر، يوسف مولد حسن"فيزياء الحالة الصلبة"، 1988.
- [24] م. ناجم الزكوم ، "الكيمياء اللاعضوية " ، كتاب مترجم , الجزء الثاني ، [1988]
- [40]ع. عباس إبراهيم، ه. متى عبد الأحد ، " الكترولنيات أشباه الموصلات "، الجامعة المستنصرية ، (1990)

• المراجع باللغة الفرنسية:

- [1].A. THELEN, H. KÖNIG,» Elektrische Leitfähigkeit aufgestäubter Indiumoxydschichten", Naturwissenschaften, vol43, p297, (1956).
- [2] .D. LAMBE, Y. Y. PROSKURYAKOV, K. DUROSE, J. MAJOR, M. AL TURKESTANI, V. BARRIOZ," Near infrared transparent conducting cadmium oxide deposited by MOCVD", Thin solid films, vol518, p1222-1224,(2009)
- [5] A.Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Memoir de Magister, Université d'eloud, 2013
- [6] <http://www.hazemsakeek.org/vb/showthread.php?2219>
- [8] S.M.Sze,"Semiconductors derises and technology " , Translated to Arabic by F.G.Hayat and H.A.Ahmed, Baghdad, (1990).

- [9] A.Hafdallah, "Etude du Dopage des couches Minces de ZnO Elaborées par spray ultrasonique "Thèse de MAGISTER, Université de Constantine, 2007.
- [10] R.Schropp, and A.Madan," Properties of conductive ZnO films for transparent electrodes applications prepared by rf magnetron sputtering", J. Appl. phys, vol. 66, p-2027, (1989).
- [11]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).
- [12] S. Boulmelh, "Elaboration Et Caractérisation D'un Dépôt De Couches Minces D'oxyde De Zinc Par Spray Pyrolyse", Mémoire De Magister, Univ. Frères Mentouri Constantine (2015).
- [13] K.S. Ramaiah, V.S. Raja, "Structural And Electrical Properties Of Fluorine Doped Tin Oxide Films Prepared By Spray-Pyrolysis Technique", Applied Surface Science, Vol 253 (2006).
- [14] El.H.Charef," Détermination De Caractéristiques Optiques Des Couches Mines Du Zn Elaborées Par Spray Ultrasonique", Centre Universit Aire D'el-Oued (2012).
- [15] T. K. Subramanyam, B .Srinivasulu And S. Uthanna, " Physical Properties Of Zinc Oxide Films Prepared By Dc Reactive Magnetron Sputtering At Different Sputtering Pressures", Crystal Reserch Technology, Vol 35, Pp1193-1202, (2000)
- [16] M.C.Graw-Haill ," thin film phenomena," chopra,1969.
- [17]J.I.Pankove," optical processes in semiconductors" by prentice-Hall, Inc, 1971.
- [18] E, Chertora" physics of thin film" ,Ludmia Eckertora, 1983.
- [21]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 de Tiziouzou, (2011)
- [22]M.H.Brodsky" Amorphous Semiconductors" Cambridge Univ. Press, New York (1978).
- [23] I.Saadeddin," Preparation and characterization of now transparent conducting oxide based on SnO₂ and In₂O₃: ceramics and thin films", thèse de DOCTORAT, Université de Bordeaux I(2007).
- [25] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par deposition de ZnO sur des verres ordinaires. Université d'Eloued .2013.

- [26] N.A. Goryunova, "The Chemistry Of Diamand-Like Semiconductors", M.I.T Press (1965).
- [27] F.Ynineb, "Etude Et Realisation De Structures A Base D'oxyde De Zinc", These De Doctorat, Universite Des Freres Mentouri Constantine, (2015).
- [28] Fang-GuangKuang, Xiao-Yu Kuang, Shu-Ying Kang, Ming-Min Zhong, Xiao-Wei Sun, "Materials Science In Semiconductor Processing", Vol 31,(2015).
- [29] J. K. Behera, "Synthesis And Characterization Of Zno Nanoparticles", M.Sc. Thesis, National Institute Of Technology, India, (2005).
- [30] K. H. Hellwege And O. Madelung, Landolt-Bornstein New Serie, Group Iii , 17a (Springer, Berlin, 1982).
- [31] J. Jousot-Dubien, "Nouveau Traite De Chimie Minerale", Masson & Cie. Paris, Vol.7, (1962)
- [32] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, vol 348, (1999).
- [33] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol ,Vol 35, (2000).
- [34] D. R. Lide, "Chemical Rubber Company", Hand Book Of Chemistry And Physics, Crc Press, Bocaraton, Florida, Usa ,7th Edition, (1996).
- [35] A. Moustaghfir, "Elaboration Et Caracterisation De Couches Minces D'oxyde De Zinc Application A La Photoprotection Du Polycarbonate", These, Universite Blaise Pascal, (2004).
- [36] S. Larcheri, C. Armellini, F. Rocca, A. Kuzmin, R. Kalendarev, G. Dalba" Superlattices And Microstructures", Vol , P 267-274, (2006).
- [38] L. Youssef, "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces Conductrices Et Transparentes Pour Les Cellules Solaire De Type Tco/Zns/Cis", Memoire De Magister, Universite Des Sciences Et De La Technologie D'oran, (2011).
- [39] F. Kermiche, A. Taabouche, F. Hanini, S. Menakh, A. Bouabellou And Y. Bouachiba," Properties Of Al-Doped Zno Thin Films Grown By Pulsed Laser Deposition On Si(100) Substrates ", Int. J. Nanoparticles, Vol, Vol 6, P93, (2013)

- [41] A. Hafdallah, " Etude Du Dopage Des Couches Minces De Zno Elaborées Par Spray Ultrasonique", Thèse De Magister, Université De Constantine, (2007)
- [42] 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).
- [43] N. Bouhssira, "Elaboration Des Films Minces D'oxyde De Zinc Par Evaporation Et Par Pulverisation Magnetron Et Etude De Leurs Proprietes", Thèse De Doctorat, Université Constantine 1, (2013).
- [44] H. Sefardjella, " Propriétés Opto-Electriques Des Films Minces Du Dioxyde D'étain", These De Doctort, Université 20 Aout 1955- Skikda, (2015).
- [45] K. Ramamoorthy, M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, C. Sanjeeviraja, "Materials Chemistry And Physics", Vol 85 , P 257, (2004).
- [46] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, Y. C. Lee, O. K. Tan, L. Vayssieres, Nanotechnology, Vol 17, (2006).
- [47] C. Tropis, " Couches Minces D'oxydes Spinelles Et De Nanocomposites Spinnelle - CuO A Propriétés Semi-Conductrices Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gaz ", Thèse De Doctorat, Université Toulouse Iii - Paul Abatier, (2009)
- [48] A. Douayar, "Contribution A L'étude Des Proprietes Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dope (Fluor, Indium, Aluminium Et Neodyme) "These De Doctorat, Université Mohammed V – Agdal, (2013).

الفصل الثاني:

طرق ترسيب الطبقات الرقيقة
و تقنيات التحليل.

II. تمهيد :

تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص و مميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى، فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحتهما تركيباً فيزيائياً فريداً يضاهاه تركيب أحادية البلورة أحياناً [1] وتعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات و أعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية، هذه التقنيات تختلف عن بعضها اختلافاً جوهرياً، يرجع هذا الاختلاف إلى تنوع مجالات استخدام هذه الطبقات، ويمكن تقسيم الطرق إلى مجموعتين رئيسيتين فيزيائية و كيميائية [2] إن التطبيقات الواسعة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة، لتحضير هذه الأغشية، يرجع هذا الاختلاف إلى تنوع مجالات هذه الطبقات، و بشكل عام يتم تقسيم طرق التحضير إلى طريقتين: فيزيائية (PVD) و كيميائية (CVD) و سنركز في هذا الفصل على طريقتي الرش بالانحلال الحراري و غطس الطلاء و التي ستكونان محل دراستنا. إذا ما مفهوم الطبقات الرقيقة و ماهي طرق ترسيبها و تحليلها ؟

1.II. مفهوم الطبقات الرقيقة :

تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة أحد الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكروناً واحداً. من حيث المبدأ، الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث (السمك) صغيراً جداً، و يكون من رتبة النانومتر، كما يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها 1 ميكرومتر أو عدة نانومترات. بحيث الفرق الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة و حالة الطبقة الرقيقة، يتمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموماً نهمل دور السطوح في الخصائص، ولكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب [3]. يتم تكون من الزجاج أو السيلكون أو الألمينيوم بحسب طبيعة الدراسة. تتميز الأغشية (Substrates) ترسيبها على قواعد صلبة الرقيقة بمساحة سطحية كبيرة وان خواصها الفيزيائية والكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها الحجمية فضلاً عن ذلك إمكانية تغير خصائصها البصرية والكهربائية اعتماداً على طرق تحضيرها

وظروفها، كتغير نوع الشوائب، (Bulk) المضافة أو نسبتها أو تغير درجة حرارة القاعدة. [4] وتتمثل الميزة الأساسية الثانية للطبقة الرقيقة هي أنه مهما كانت الطريقة المستخدمة في تصنيعها، يتم تكاثف طبقة رقيقة على الركيزة. و بناء على ذلك يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيب الركيزة بحيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة حيث أثبتت الدراسات التي قام بها العالم (Yustra) وآخرون [5] على تأثير تشكل و تكوين الركيزة التي بينت أن أكسيد القصدير (Sn O_2) الغير مشوب المترسب على الركيزة بيركس لديه مقاومة ضعيفة جدا بالمقارنة مع ركيزة مكونة من السليسيوم وهكذا قد تكون شرائح رقيقة من نفس المواد و بنفس السمك ولكن تختلف إلى حد كبير في الخصائص الفيزيائية [3].

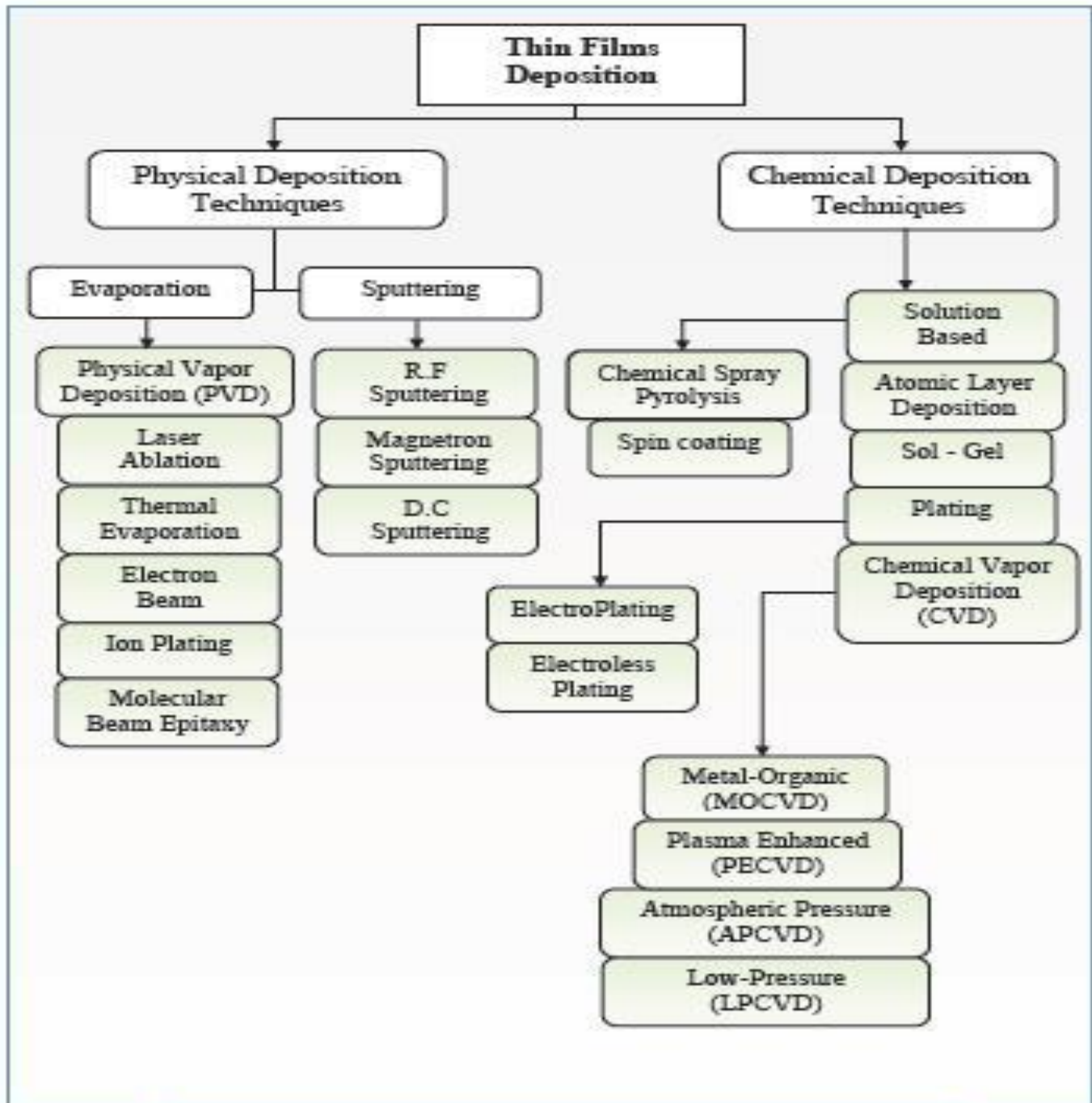
2.II. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة :

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

- **حالة وسط صلب :** في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية.
- **حالة وسط النقل سائل :** تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا. وكمثال على هذا نذكر الطريقة المعتمدة في دراستنا هلام سائل .
- **حالة وسط النقل غازي أو فراغ :** يعتبر هذا الوسط أكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر(المسار بين التصادمات) .

تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة، حيث يمكن استخدام طرق متنوعة، إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على

شرائح جيدة (ذات التصاق جيد بالركيزة) . وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض [5] .



الشكل (1.II) : تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة .

II.3. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة :

إن التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضيرها ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه مع زيادة التطور العلمي و التكنولوجيا تنوعت التقنيات المستخدمة في عملية التحضير، هذا راجع الى التوسع الكبير في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة، و انسجام هذه التقنيات مع خصائص و تطبيقات مختلف المواد و مواصفاتها، مما دفعت الباحثين الى ابتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، و نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق في تحضير الأغشية و أصبحت على درجة عالية من الدقة، كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها [6] :

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

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة و غير مناسبة لمواد أخرى و بعضها تكون سهلة الاستعمال و بعضها الآخر تكون معقدة أو أقل توفرا .
تصنف هذه الطرق الى صنفين أساسيين حسب طرق الترسيب : فيزيائية و كيميائية، الشكل (II. 1)، يوضح مخططا لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة .

II.1.3. الطرق الكيميائية :

تعتمد هذه الطرق على تحضير الأغشية للمواد من محاليلها أو محاليل مركباتها، و من هذه الطرق [7] .

II.1.1.3. الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) :

تستخدم هذه الطريقة في عدد كبير من المجالات نذكر منها الاستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل، ففي هذه الطريقة تتفاعل الغازات كيميائيا مع سطح الركيزة المسخنة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة، و من أجل تنشيط التفاعل الكيميائي يجب أن تكون درجة حرارة الركيزة من بين 500°C و 2000°C حسب طبيعة المادة المرسبة، كما 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 [8] .

• **الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD) :**

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

• **الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD) :**

في هذه الحالة تجري التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض، الضغط المستخدم في هذه الحالة يكون يتراوح بين Pa (10³-10) [9] .

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

في هذه الحالة ترسيب الطبقات يكون تحت ضغط أقل من 10Pa. [9]

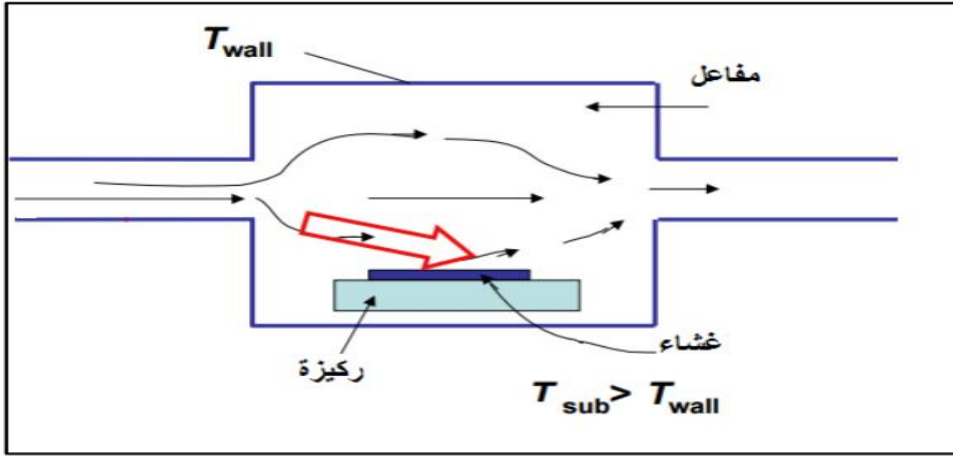
✓ **ايجابيات هذه التقنية :**

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

✓ **سلبيات هذه التقنية :**

- اعطاء شرائح غير نقية بصفة كبيرة و هذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للشرائح السابقة .

- درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية. [9]

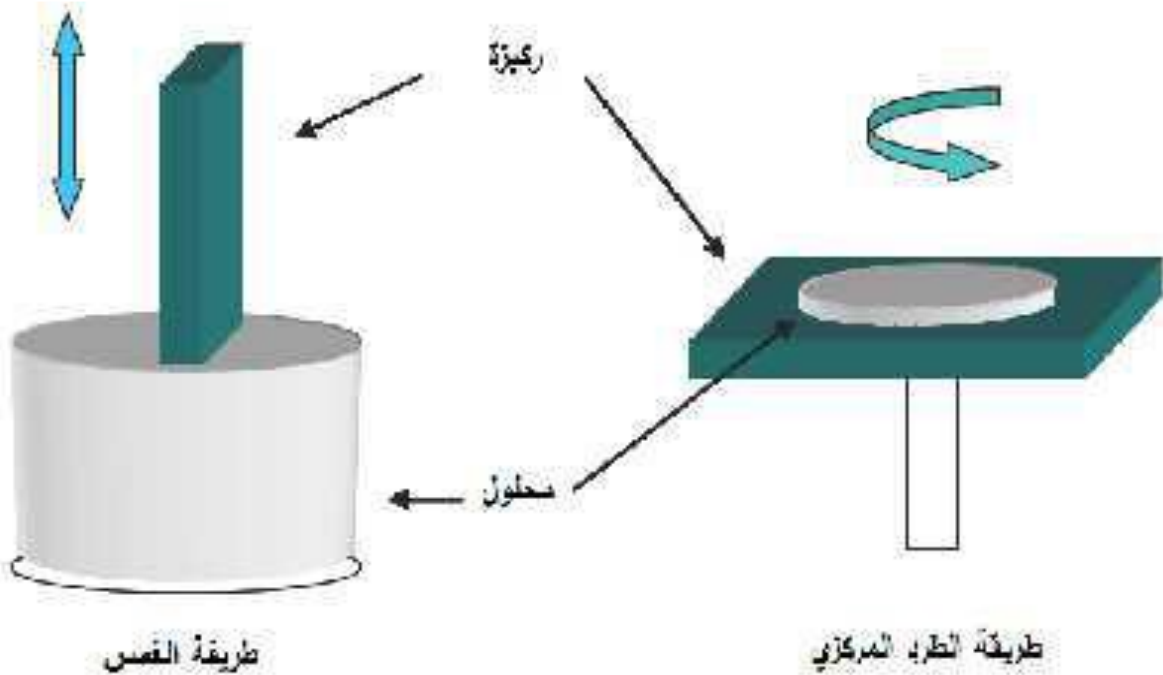


الشكل (II. 2): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة

بطريقة البخار الكيميائي [10]

2.1.3.II تقنية هلام - سائل (Sol-gel) :

تعتبر هذه الطريقة من أكثر الطرق شيوعا و اقتصادا في إنتاج الأغشية، بحيث يشكل محلول مكون من المتفاعلات مذابة في (كحول) في أغلب الأحيان قد يكون المذيب مادة محفزة حمض أو قاعدة مع الماء [11]، انطلاقا من هذا المحلول المحتوي على المتفاعلات يمكن تشكيل الأفلام الرقيقة بطريقتين كما هو موضح في شكل (II. 3) :

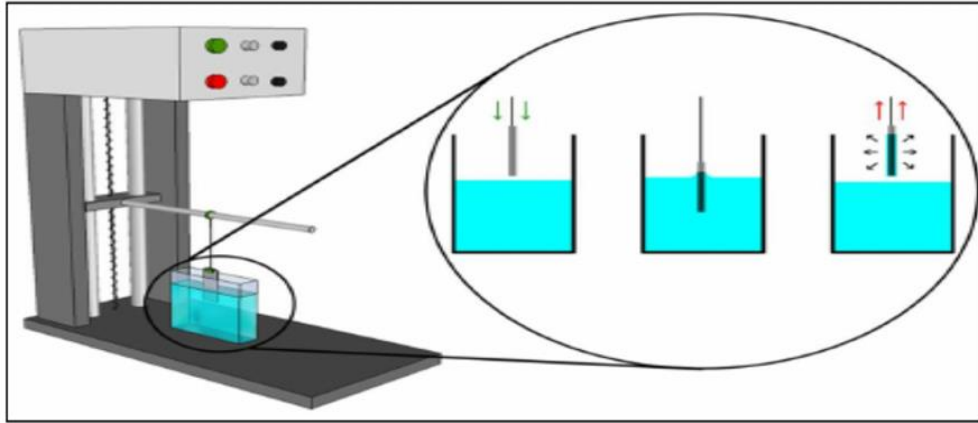


الشكل (3.I): مخطط لتقنية هلام - سائل (طريقة الغمس و طريقة الدوران) [12]

❖ الترسيب بالغمس (Dip-coating) :

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

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



الشكل(4.II):رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس.

❖ طريقة الطرد المركزي :

يوضع المحلول فوق الركيذة (في المركز) فتترسب شريحة على كامل سطح الركيذة. نتيجة للتحكم في سرعة الدوران، في كل من الطريقتين بعد تحضير الشريحة تترك ليتبخر المذيب ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب [13] بفضل هذه الطريقة تنتج الشرائح المستخدمة في مجال الإلكترونيك [14] و علم البصريات [15.16]، والمواد الطبية و التجميلية [17] .

❖ الترسيب بالطرد المركزي (Spin coating) :

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

في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريع جدا و الخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها، بحيث تتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان ازالة كاملة للمذيب، و يتمثل الدور الأساسي لهذه المعالجة في خفض العيوب البلورية و بالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية و التبلور [18] .

من ايجابياتها :

- درجة الحرارة المنخفضة .
- النقاوة العالية .



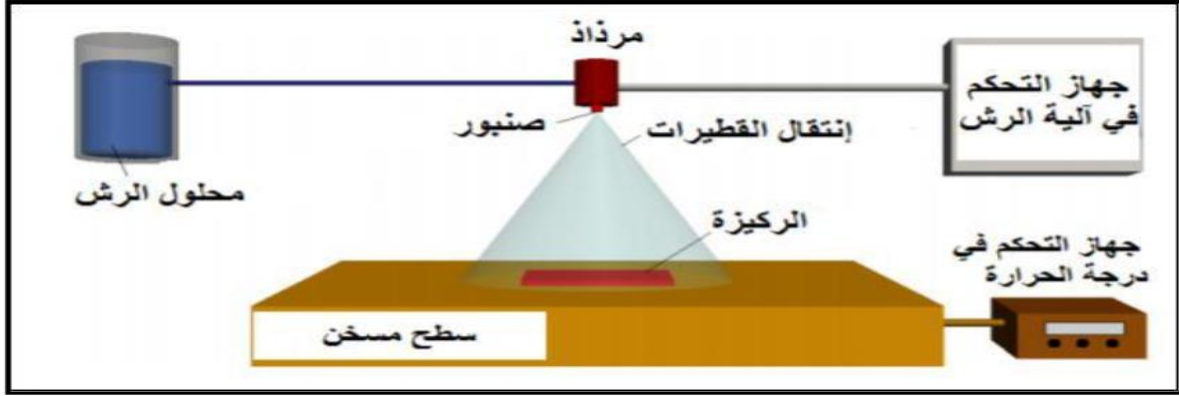
الشكل(5.II):رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي.

III. 3.1.3. الرش بالانحلال الحراري Spray pyrolyse :

تعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية، و قد تطورت في الستينيات من القرن الماضي و ذلك بسبب الحاجة الملحة الى تقنية أقل تكلفة لتحضير الطبقات الرقيقة ذات مساحات كبيرة من الصناعات الفوتوفولطية بحيث أول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Hotle و Auger سنة 1959)، إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا . [19]

هي تقنية تعتمد على رش المحلول الحاوي على العناصر المرغوبة للمركب في صفة أملاح مذابة تتحلل على قاعدة ساخنة الى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز

معين في شكل رذاذ (الرش) بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة (شريحة) مع الركيزة كما هو موضح في الشكل (6.I).

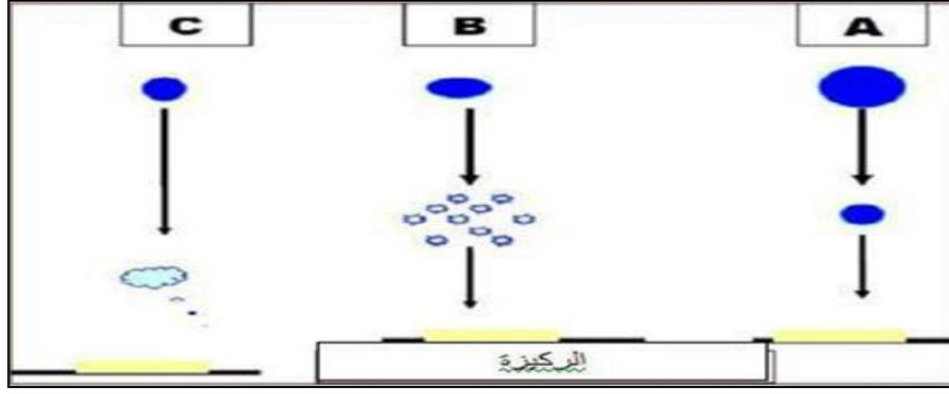


الشكل (6.II): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة

الرش بالانحلال الحراري [20].

❖ العناصر الرئيسية للتركيب هي :

- ✓ **ضاغط** : يسمح بضغط الغاز الحامل تحت ضغط يمكن التحكم فيه، هذا يدفع المحلول للفوهة.
- ✓ **الحامل** : على شكل علبة تتكون من فتحتين، واحد متصل بالضاغط يضمن وصول الهواء و الآخر عبارة عن جامع متصل بفوهة طرد قطرات الرذاذ. يتم وضع الكل على مصعد قابل للتعديل للتحكم في المسافة بين الفوهة و الركيزة .
- ✓ **البخاخة** : تسمح بتحويل محلول البداية الى نفاثة من القطرات الدقيقة جدا، و يتم من خلالها رش الركيزة بالمحلول .
- ✓ **مقياس حرارة** : يقيس درجة الحرارة .
- ✓ **منظم الحرارة** : يحدد درجة حرارة العمل .
- ✓ **حامل الركيزة** : يتكون من لوح تسخين (مقاومة كهربائية)، يمكن تنظيم درجة حرارتها باستخدام منظم حرارة و الحرارية .



الشكل(7.II): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة[21].

❖ ايجابيات هذه الطريقة :

- تقنية اقتصادية و ذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج الى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة و مكلفة .
- يمكن تغيير عوامل الترسيب للحصول على أغشية بمواصفات جيدة من ناحية الخواص التركيبية و الضوئية و الكهربائية و ذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر .
- يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرق أخرى .

❖ سلبيات هذه الطريقة :

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

III. 2.3. الطرق الفيزيائية :

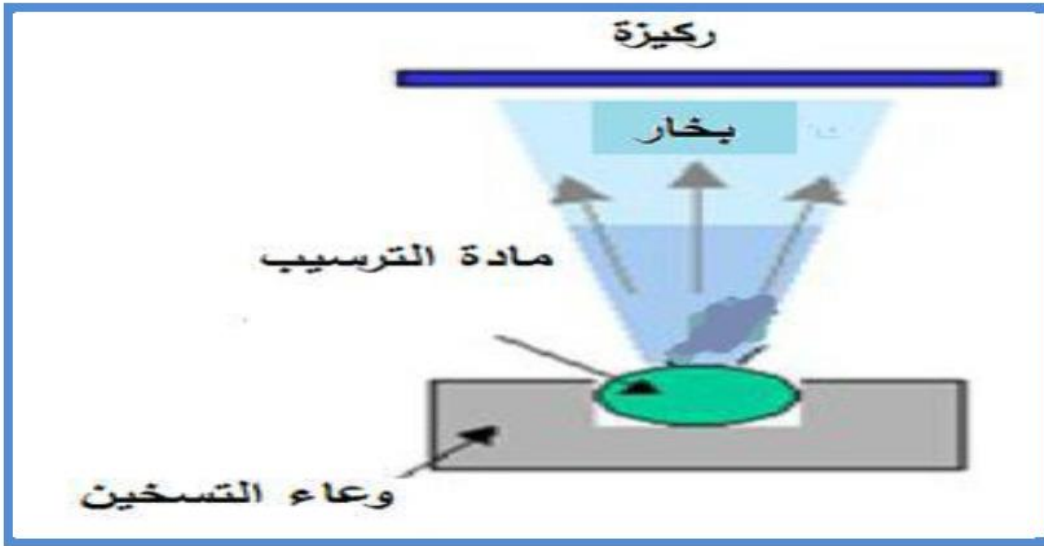
توجد عدة طرق نذكر منها :

III.1.2.3. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) :

تعمل هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) ، فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة ، كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة و سهلة المراقبة، من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداما: طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي [22]، الاقتلاع بالليزر .

❖ التبخير تحت الفراغ :

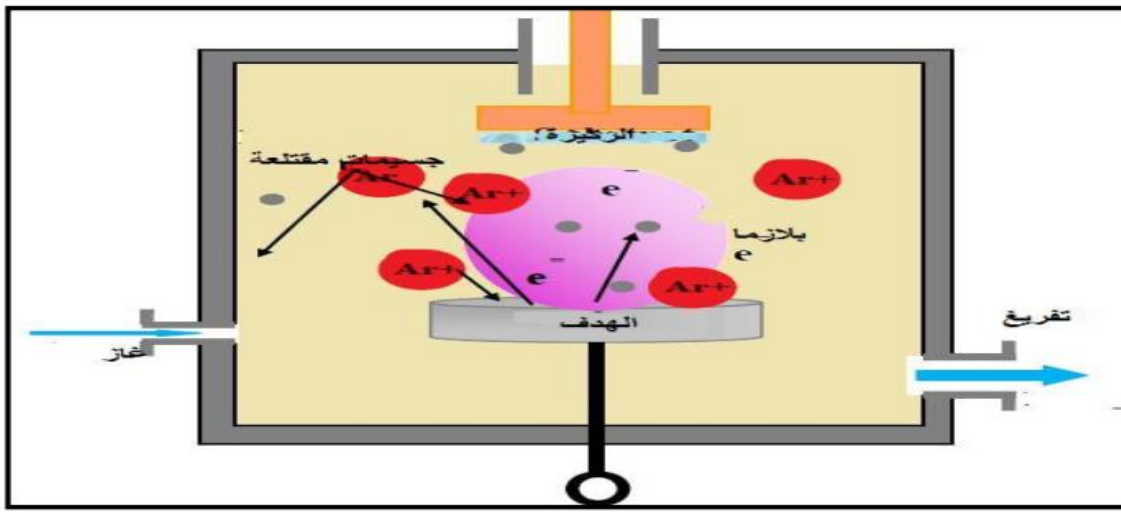
عند تبخر هذه المادة يحدث لها تكاثف و تترسب على سطح الركيزة على شكل طبقة رقيقة، سرعة ترسيب هذه المواد تعتمد على عاملين أساسيين و هما: درجة حرارة المصدر و المسافة بين المادة المبخرة و الركيزة .
يتم تسخين هذه المواد بعدة طرق منها : التسخين باستخدام فعل جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان أو التسخين باستخدام حزمة الالكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة، و من أجل الحصول على أفضل النتائج لابد أن يكون السطح عمودي على تدفق البخار [23] .



الشكل (II. 8): يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير تحت الفراغ [24].

❖ الرش المهبطي :

في هذه الطريقة توضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز (عموما يكون غاز الأرجون) في ضغط منخفض، هذا الأخير يسبب تفريغ شحني، هذا التفريغ يلعب دور في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالمهبط بطاقة كبيرة (المهبط يكون مكون من المادة المراد ترسيبها) بحيث يسمى المهبط بالهدف. تحت تأثير الأيونات الغاز المسرع المصطدم بالمهبط تقتلع منه ذرات و تتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرجون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة كما هو مبين في الشكل (II. 9) [25] .



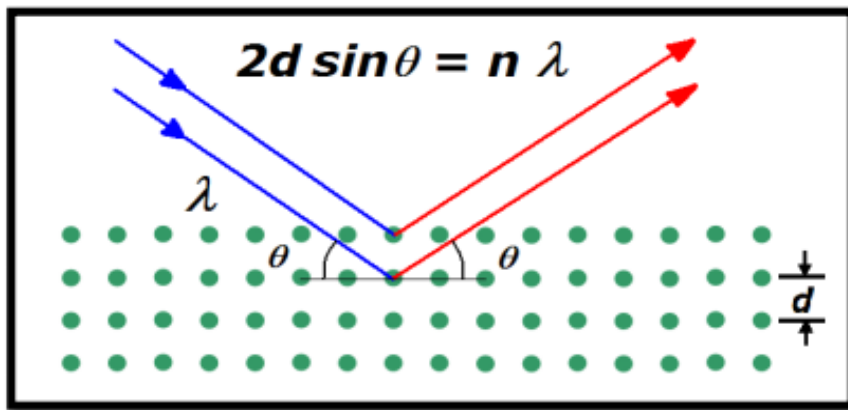
الشكل (II.9): رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي.

4.II. تقنيات التحليل :

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

III. 1.4. انعراج الأشعة السينية (DRX) :

تعتمد هذه التقنية على تعريض العينة الى أشعة سينية أحادية الطول الموجي، جزء من هذه الأشعة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة و بشدة مختلفة، وهذا تبعاً لتوجيه المستويات و عددها، فيتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف (2θ) للشعاع، كما هو موضح في الشكل :



الشكل (II.10): مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية.

III. 1.4. 1. مبدأ انعراج الأشعة السينية :

▪ قانون براغ :

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

حيث :

d_{hkl} : المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين .

θ : زاوية براغ .

n : عدد صحيح يسمى رتبة الحيود (1،،32.....) .

λ : الطول الموجي للأشعة السينية .

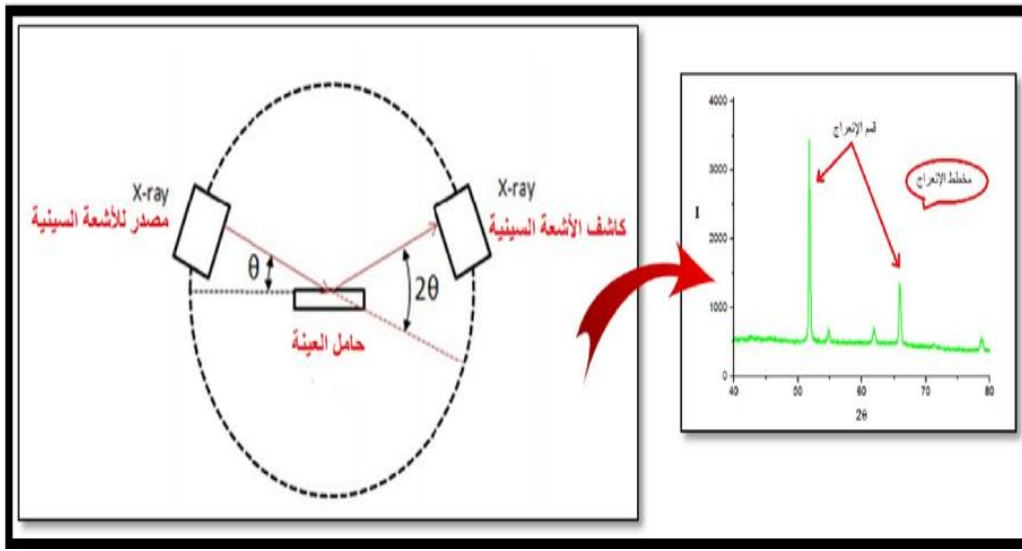
من خلال قانون براغ نستطيع استنتاج الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لكل المستويات التي تفصل بينها مسافة بينية d_{hkl} ، و بما أن قيمة $\sin\theta$ لا تزيد قيمتها على الواحد الصحيح فإن قانون براغ يوضح ان القيمة λn لابد أن تكون اقل من $2d_{hkl}$ ، و بالإضافة الى ان اقل قيمة للعدد n هي الواحد الصحيح على هذا يكون الشرط الواجب توافره لحدوث الحيود عند الزاوية 2θ (الزاوية بين شعاع الحيود و الشعاع النافذ) هو $\lambda \leq 2d_{hkl}$ [26].

III. 2.1.4. جهاز انعراج الأشعة السينية :

يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية أحادية اللون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، و مقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الاشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة من حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط الانعراج يدعى (Diffractogramme) [27].



الشكل (11.II):جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) المستخدم [28].



الشكل (12.II): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية.

III. 3.1.4 تحديد الخصائص البنيوية باستعمال الأشعة السينية :

يسمح لنا طيف حيود الأشعة السينية بمعرفة العوامل البنيوية للمادة بمختلف بنياتها البلورية (السداسية، مكعبة، رباعية...)، ففي حالة أكسيد الزنك الذي يكون في الظروف العادية على شكل بنية سداسية يمكننا من حساب الثوابت الشبكية (a . b . c) من خلال العلاقة التالية [29] :

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

نستنتج المعاملات:

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

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

بحيث :

معاملات ميلر في التركيب السداسي (a=b) .

III. 4.1.4. معادلة شيرر (Scherrer) :

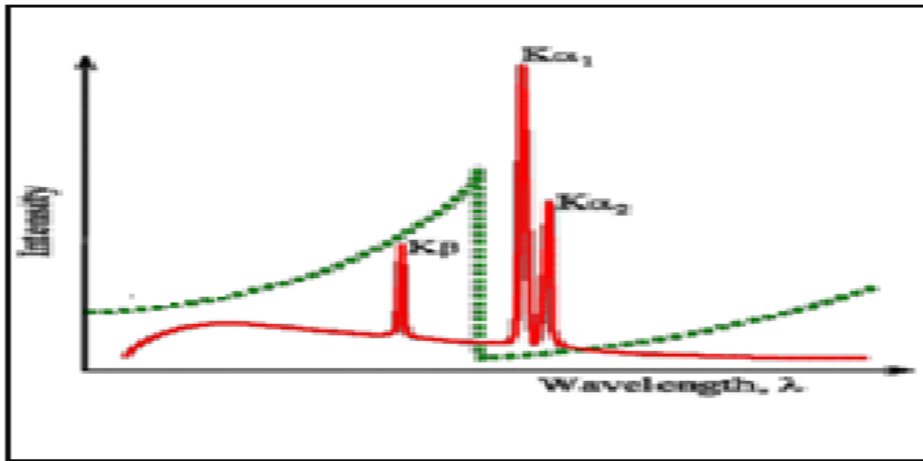
III. 1.4.1.4. تعريف معادلة شيرر :

قام العالم بول شيرر سنة 1918 بوضع معادلة لحساب أبعاد الحبيبات النانوية، حيث يتناسب فيها سمك البلورة عكسيا مع عرض الخط، فكلما زاد عرض الخط كلما قل سمك البلورة و العكس، و يعطى بالعلاقة التالية :

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

❖ الطول الموجي للأشعة السينية (λ) :

λ هو الطول الموجي للأشعة السينية المميزة . عادة نستعمل إشعاعا أحادي اللون، لكن نلاحظ وجود خطين كما في الشكل (14.II)، هما الخط الأعظم شدة (K_α)، و الخط الأقل شدة (K_β). هذا الأخير خلق بلبلة في العديد من أنماط الانعراج، لذا وجب استثنائه. يمكن القيام بذلك بكل بساطة، حيث يوضع مرشح (عادة يستعمل الزركنيوم) عند حافة الامتصاص بين الموجات K_α و K_β .



الشكل (14.II):رسم تخطيطي للطول الموجي لمعدن النحاس.[30]

III. 2.4.1.4. معادلة شيرر المعدلة :

إذا كان لدينا n ذرة في خط الانعراج لنفس التكتل من الحبيبات حسب معادلة شيرر نجد على نفس السمك، لكن لوحظ أن كل ذرة تعطي سمكا معيناً، و هو أمر مستغرب، لذا دخلت معادلة شيرر المعدلة لتقليل من الأخطاء و الحصول على قيمة متوسطة لسمك البلورة. بما أن K و λ ثابتين فالتصحيح سيكون فقط على $(B \cos \theta)$ [31] .

III. 5.1.4. طرق حساب الأبعاد البلورية :

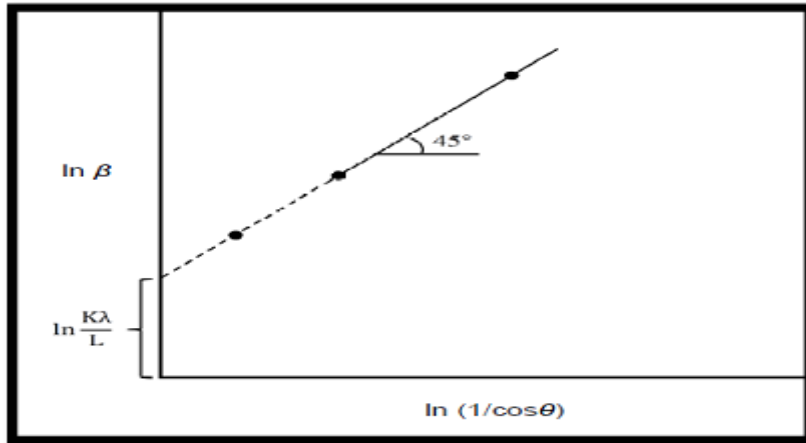
III. 1.5.1.4. حساب الأبعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر المعدلة [31]:

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

نقوم برسم الدالة $\ln(\beta)$ بدلالة $\ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$ من الناحية النظرية يجب أن يكون البيان عبارة عن خط مستقيم منحدر بزاوية ميل 45° الشكل (II. 15) عندما نأخذ $\ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$ الصفر

تكون $\ln(\beta)$ مساوية $\ln\left(\frac{K\lambda}{D}\right)$ عندها يكون:

$$\beta = e^{\ln\left(\frac{K\lambda}{D}\right)} = \left(\frac{K\lambda}{D}\right) \quad (7.II)$$



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

III. 2.5.1.4. طريقة ويليام صون هول Williamson-Hall :

في هذه الدراسة، فان تحليل ويليام صون هول يستخدم لتقدير ليس فقط حجم البلورات، و لكن أيضا لتقدير المزيد خاصة تشوه الشبكة، إن وجدت في جسيمات ZnO النانوية المحضرة [32].

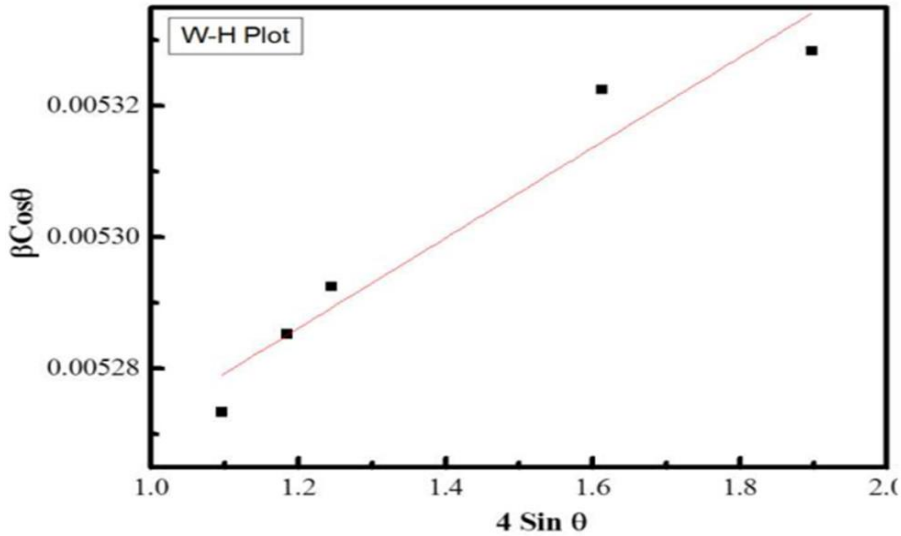
بالنسبة لمنحنى W-H فان توسيع خط DRX هو في الأساس متماثل الخواص هذا يعني أن مجالات الانعراج هي متماثل الخواص و مساهمة ثابتة للتشوه الدقيق عبر الخط، يتم

أخذ التوسيع في الاعتبار عبر ملف تعريف DRX، تشوه بلوري (ϵ) و اتساع (β_s) ناتج عن تشوه ناتج عن عيوب بلورية و يرتبط التشويه بشكل عام بما يلي :

$$\epsilon \approx \frac{\beta_s}{\tan \theta} \quad (8.II)$$

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

من المهم أن نذكر هنا أن المعادلة أعلاه (10.II) صالحة لنموذج التشوه المنتظم (UDM). بالنسبة للرسم البياني W-H، يتم رسم حدود $\cos \theta$ مقابل $4 \sin \theta$ ، من أجل ظهور قمم حيود الجسيمات من رتبة النانو (ZnO). يظهر مخطط W-H الذي تم الحصول عليه بهذه الطريقة في الشكل (16.II). [33]. نتيجة لذلك، يمكن تحديد تشوه و حجم البلورات بواسطة الميل و تقاطع y للخط المستقيم، على التوالي .



الشكل (16.II): مخطط وليامسون هول.

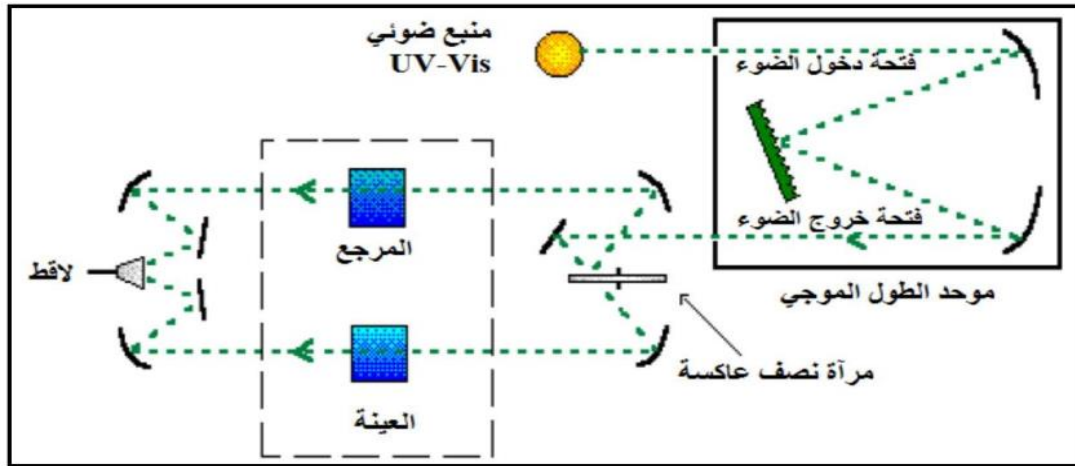
III. 2.4 الخصائص الضوئية :

III. 2.4.1 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-VI)

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة فعندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية

للطبقة الرقيقة ، مما ينتج عنها انتقال الالكترونات من مستوى طاقة الى مستوى طاقة أعلى، حيث تقع هذه التحولات الالكترونية في المجال المرئي (350-800)nm و الأشعة فوق البنفسجية بين (200-350)nm [34]. يعرض الشكل (II.17) مبدأ عمل المطياف المستخدم ضمن هاته المطيافية .

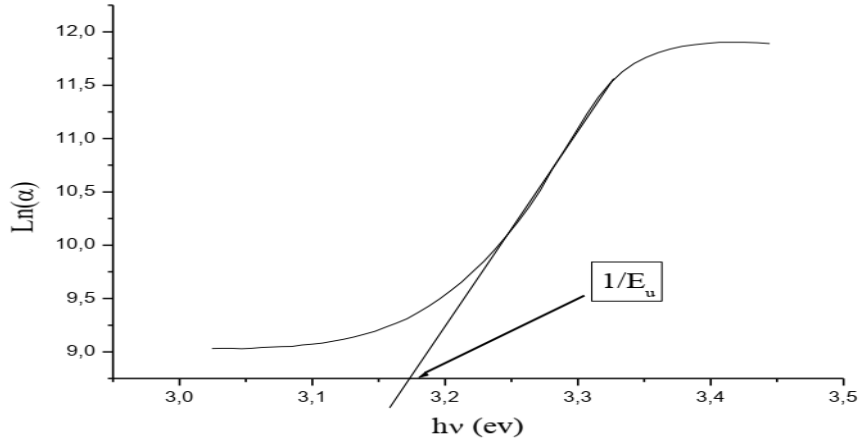
الشكل (17.II): رسم تخطيطي لمطياف UV-Vis [35].



III. 1.1.2.4. طاقة اورياخ :

تعد طاقة اورياخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة وبموجب قانون هفان العلاقة التي تربط بين طاقة اورياخ ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية [36] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (10.II)$$



الشكل(18.II): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة (hv) .

III. 2.2.4. التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء :

III.1.2.2.4. مبدأ عمل مطياف الأشعة تحت الحمراء :

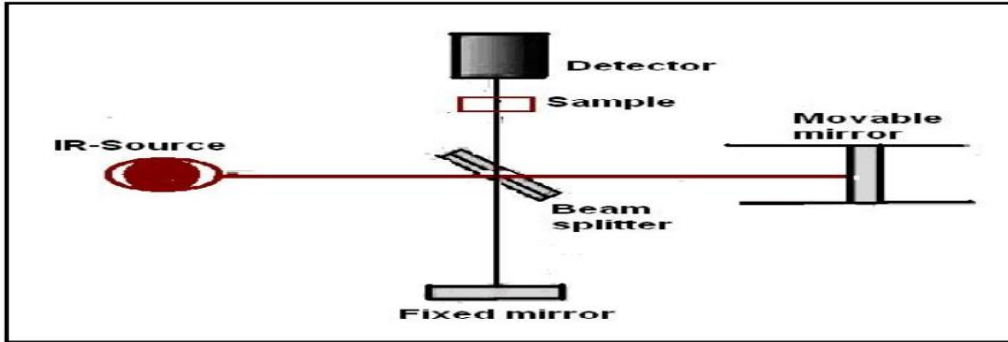
يفيد مطياف الأشعة تحت الحمراء في التعرف على المجاميع الفعالة في المركبات الكيميائية، كما يمكن بواسطته التعرف على المركبات المختلفة، وذلك لأن كل مركب له بصمة خاصة به كما يبين الشكل(19-II) .



الشكل (19.II):مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR). [37]

يعتمد مبدأ عمله على مصدر الضوء cm^{-1} (4000-400)، تنقسم الحزمة الضوئية الى نصفين، توجه كل حزمة باستخدام مرآيا الى العينة، يمكن لواحدة من بين المرآيا توجه الأشعة الى العينة المرجع و الأخرى توجه للعينة المدروسة يقوم الكاشف بقياس شدة الإشارة بدلالة الطول الموجي فنتحصل على إشارة مأخوذة من العينات، بحيث يستعمل

جهاز المطيافية تحت الحمراء من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة،
مخطط مبدأ عمله موضح بالشكل (20-II) :



الشكل (20.II):مخطط مطيافية الأشعة تحت الحمراء و التحكم في الطول الموجي .

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء ، فيحدث اثاره الروابط لجزيئات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة، و هذه الإثارة تكون في صورة اهتزاز لبلور هذه المادة أي يحدث انتقال اهتزازي للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء، مما يؤدي الى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية، أو تغير في الزوايا بين الروابط الكيميائية للجزيء، و قد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين أو مجموعة من الذرات، و يتوقف طول الموجة أو التردد الذي يحدث عنده هذا الامتصاص على العوامل التالية[37] :

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

مراجع الفصل الثاني

المراجع باللغة العربية :

- [20] ل.سقني ، " تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe)", مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة حمه لخضر ، الوادي (2016) .
- [26] $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}$ ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ، رسالة ماجستير ، جامعة بابل ، العراق ، (2011) .
- [28] ن. عبد القادر احمد، م. امين سليمان، " كتاب علم البلورات والأشعة السينية "، سلسلة الفكر العربي ، الطبعة الأولى (2005) .
- [34] م. حريز بلقاسم، "دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية "، مذكرة ماستر اكاديمي ، جامعة الوادي ، (2014) .
- [35] ف .خلفاوي ،"تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (CO) "، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة حمه لخضر ، الوادي (2018) .
- [37] مشري خولة، مذكرة ماستر:"دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO مطعمة باللائتوم La و مرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"،جامعة قاصدي مرباح ورقلة ،2016 .

المراجع باللغة الفرنسية :

- [1] J. I., Ponkove, (1971), "Optical Processes in Semiconductors"1sted, Prentice-Hall, Inc, New JERSEY, pp. (34-36) .
- [2] A.MOUSTAGHFIR, " *laboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc*", université BLAISE PASCAL, p19, (novembre 2004) .
- [3] F. J. YUSTA, M. L. HITCHMAN and S. H. SHAMLIAN, "CVD préparation and caractérisation of tin dioxide films for electro-chemical applications", J. Mater. Chem. Vol17, p1424, (1997) .
- [4] I. Giouroudi, J. Kosel, C. Scheffer, "Recent Developments and Patents on Thin Film Technology", Recent Patents on Materials Science, **1**,(2008) 200-208 .
- [5] A. Rahal. Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires. Université d'Eloued. 2013
- [6] R. Gheriani, Thèse de Doctorat D'Etat,(2445)
- [7] M. Krunk, "Tin Films for photovoltaic by ChemicalMethods", Tallin Univ of Technology, Estonia, (2004) .

- [8] O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de magister, Univ Mohamed Kheider, Biskra, (2010) .
- [9]]- L. B. Freund, S. Suresh. Thin Film Matériaux: Stress, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, 2003 .
- [10] E. Chen, Thin Film Deposition, Applied Physics 298r, Harvard University, (2004) .
- [11]] K. L. Chopra, S. Major and D.K.panday, "Transparent Conductors A status Review", Thin solid film, Vol, 201, pp. 1-46, (1983) .
- [12] I. Giouroudi, J. Kosel, C. Scheffer, "Recent Developments and Patents on Thin Film Technology", Recent Patents on Materials Science, 1,(2008) 200-208 .
- [13] K. DAOUDI, "élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie sol-gel Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux", Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon1, (2003) .
- [14] D. B. WOLFE, J. C. LOVE, K. E. PAUL, M. L. CHABINYC and G. M. WHITESIDES, "Fabrication of palladium-based microelectronic devices by microcontact printing", Appl. Phys. Lett, American Institute of Physics, NUMBER 12, vol 80, (2002) .
- [15] V. ALAIN, L. VENDELON, K. LAHLIL, J-P. BOILOT, Y. LEVY, "Novel photorefractive sol-gel materials", Optical Materials, vol. 9, p 265-270, (January, 1998) .
- [16] J.P. BOILOT, " Les photons dans tous leurs états Des hybrides organo-minéraux pour l'optique", Images de la Physique, Presse Universitaire de France, (1998) .
- [17] J. ZHANG, B. Li, Z. WANG, G. CHENG, S. DONG, "Functionalized inorganicorganic composite material derivated by sol-gel for construction of mediated amperometric hydrogen peroxide biosensor", Analytica Chimica Acta, vol388, N 1, pp71-78, (3 May 1999) .
- [18] S. Menakh, contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, thèse de magister, université de Constantine, (2010) .
- [19] T. T. John, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba and T. Abe, "Effect of variation of Indium on structural and optical properties of Indium Sulfide thin films", IEE Explore, vol. 32, no. 9, P. 155-157, (2009)
- [21] J. Jacques Bessot, S. Audisio, Techniques De L'ingénieur; Traitement De Surface M5, 1655-1660, (1989) .
- [22] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Académie Press, New York, (1966) .

- [23] A. Benzagouta, " Effet De La Stœchiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire" ,Thèse De Doctorat , Université De Constantine (2004) .
- [24] A. Rahal. Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires. Université d'El oued. 2013
- [25]] S. Benramache, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium ", Univ Mohamed Kheider, Biskra(2012)
- [27] K. F. Konan , B. Hartitil, B. Aka , A.Ridah, K. Dakhsi, Y. Arba Et P. Thevenin , "Propriétés structurales Et Optiques De Couches Minces D'oxyde De Zinc (ZnO)Texturées (002) Par Voie Sol-Gel Via Spin-Coating ", Afrique Science , Vol06(1), 29- 37,(2010) .
- [29] K. F. Konan , B. Hartitil, B. Aka, A. Ridah, K. Dakhsi, Y. Arba Et P. Thevenin, "Propriétés Structurales Et Optiques De Couches Minces D'oxyde De Zinc(ZnO)Texturées (002)Par Voie Sol-Gel Via Spin-Coating", Afrique Science ,Vol06(1), 29-37,(2010) .
- [30] G , M. A. Abdel-Rahim, A. Y. Abdel-Latif, Mahmoud. N. Abdel-Salam, Influence of Calcination Température on the Structure and Porosity of Nanocrystalline SnO₂ Synthesized by a Conventiennel Précipitions method, UnivAssiut, (2014) .
- [31] O.Daranfad,"Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces de Sulfure De Zinc Préparées Par Spray Ultrasonique", Mémoire De Magister ,Université Mentouri De Constantine ,(2009) .
- [32] V.D. Mote, Y Purushotham and B.N. Dole, J. of Theor. Appl. Phys. 6 (2012)
- [33] T. Pandiyarajan, B. Karthikeyan, J. Nanopart. Res. 14 (2012) 647 .
- [36] S. SAGADEVAN, J. PODDER, "Optical and Electric al properties of nanocrystalline SnO₂ thin films synthesized by chemical bath depositionmethod", soft nanoscience letters, vol. 5, p. 55-64, (2015) .

الفصل الثالث:

تحضير و دراسة البنية المجهرية
والخصائص الفيزيائية للطبقات
الرقيقة

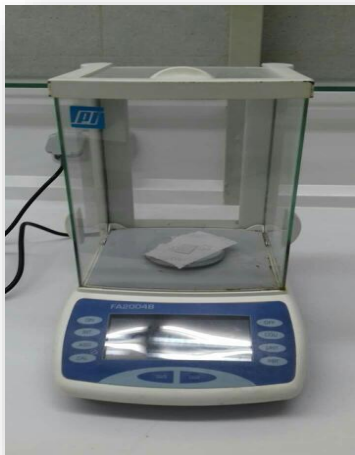
III.المقدمة :

سنعرض في هذا الفصل الجانب التجريبي لبحثنا حيث نقدم وصفا موجزا لتحضير أغشية أكسيد الزنك بطبقات مختلفة لنظام الرش بالانحلال الحراري لتركيز 0.1mol/l. كما يتضمن عرضا لنتائج المعاينة و تحليل الخصائص البنيوية، الضوئية (النظام البلوري، الثوابت الشبكية ،الحجم الحبيبي، الاجتهادات، الفاصل الطاقى ،طاقة اورياخ) لهذه الأغشية باستعمال عدة تقنيات و تجهيزات وبرامج محاكاة نذكرها فيما يلي :

- جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) .
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية -المرئية (UV-VIS) .
- طريقة ويليامسون هول وبرنامج Dicvol06 وطريقة ستوكس لتحديد الدالة الحقيقية.

❖ الخصائص الفيزيائية لنيترات الزنك :

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



الشكل (1.III): صورة للمحاليل المحضرة (الوزن +الخلط).

تم إذابة نيترات الزنك لتوفير ذرات الزنك وفقا للنسب المولية المرجوة كسلائف، كما تم اختيار الماء المقطر و الايثانول كمادة مفاعلة (كمذيب) لتوفير ذرات الأكسجين ، من أجل

الحصول على طبقات من أكسيد الزنك مع جزيئات مختلفة ، تحسب الكتلة بالعلاقة التالية:

$$m = M C V \quad (III.1)$$

m : كتلة نيترات الزنك (g) .

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

C : تركيز المحلول (mol/l) .

V : حجم المحلول (ml) .

1.III. انعراج الأشعة :

1.III.1. تحضير المحلول :

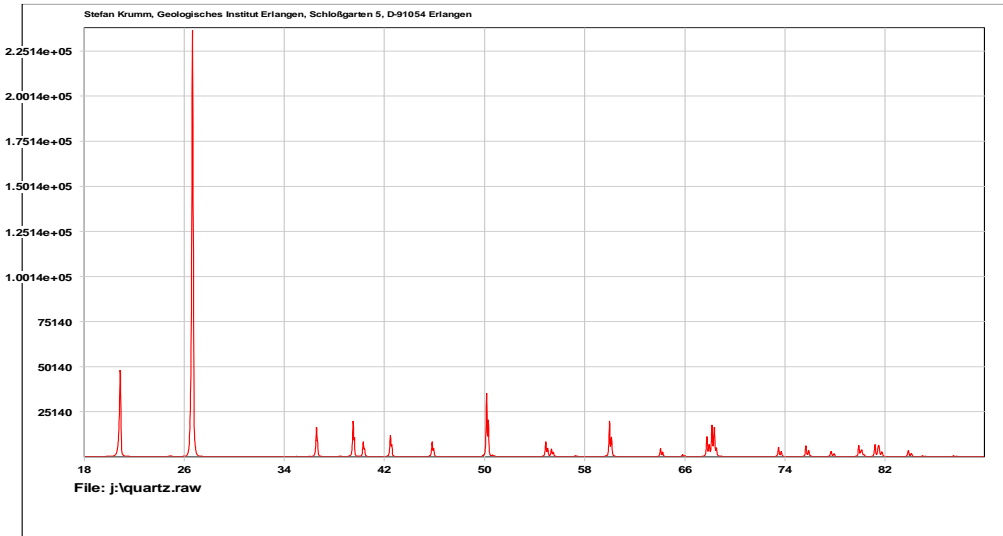
من أجل ترسيب الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك على ركائز الزجاج اعتمادا على طريقتي الرش الانحلالي الحراري، نحضر محلول أولي باستخدام نترات الزنك $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، بإضافة قطرات من حمض كلور الماء (HCl) كمحفز، و خلط المحلول لمدة ساعة على الأقل للحصول على محلول متجانس، في درجة حرارة $T = 60^\circ C$ من أجل تسريع الذوبان. قمنا بتمرير العينة على جهاز انعراج الأشعة السينية للحصول على خصائص أهداف مخطط الانعراج (الشدة الاعظمية، زاوية الانعراج).

III-1-2- حفظ معطيات الانعراج :

قمنا بحفظ المعطيات في جهاز الانعراج وذلك باختيار الخطوة (2θ) 0.02° والزمن S3 لكل خطوة .

III - 2- مخطط الكوارتز :

قمنا باستعمال مخطط الانعراج للكوارتز من جهاز انعراج الأشعة السينية التي قمنا بتمرير العينة عنه ولقد اخترنا الكوارتز كمخطط مرجعي الممثل في الشكل (2-III) .



الشكل (2.III): مخطط الانعراج الأشعة السينية للكوارتز.

1-2-III - خصائص مخطط الانعراج للكوارتز :

نتائج تحليل أهداف مخطط الانعراج لبلورة الكوارتز المدونة في الجدول التالي :

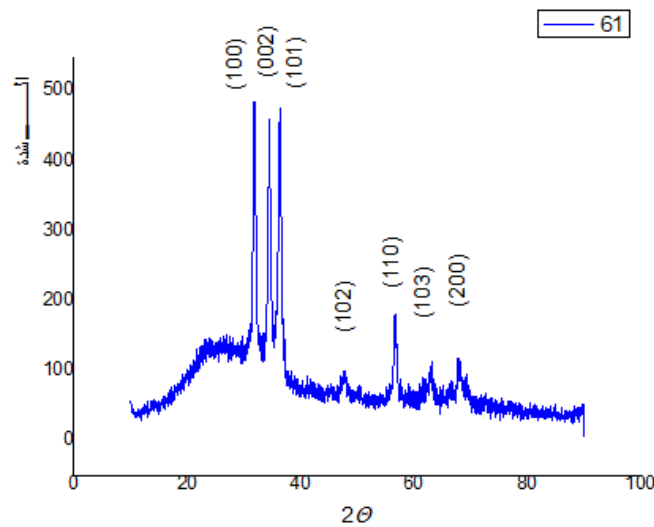
الجدول (1-III): متغيرات مختلف الأهداف الانعراج للكوارتز .

h	k	l	$2\theta_{g \text{ Bragg}}$	$2w_g$	β_g	Φ_g
1	0	0	20.843	0.051	0.069	0.739
1	0	1	26.631	0.055	0.066	0.833
1	1	0	36.529	0.050	0.059	0.847
1	1	1	40.276	0.059	0.070	0.843
2	0	0	42.440	0.065	0.077	0.844
1	1	2	50.126	0.070	0.085	0.823
0	0	3	54.854	0.071	0.083	0.855
2	1	1	59.947	0.072	0.088	0.818
1	1	3	64.019	0.080	0.096	0.833
2	0	3	68.133	0.079	0.095	0.831
1	0	4	73.461	0.089	0.012	0.795
2	1	3	79.884	0.097	0.119	0.815

3 1 0	81.471	0.121	0.141	0.858
3 1 1	83.803	0.123	0.149	0.825
3 1 2	90.793	0.131	0.160	0.819
1 0 5	94.633	0.121	0.146	0.829

III-2-2 - مخطط الانعراج لأكسيد الزنك ZnO :

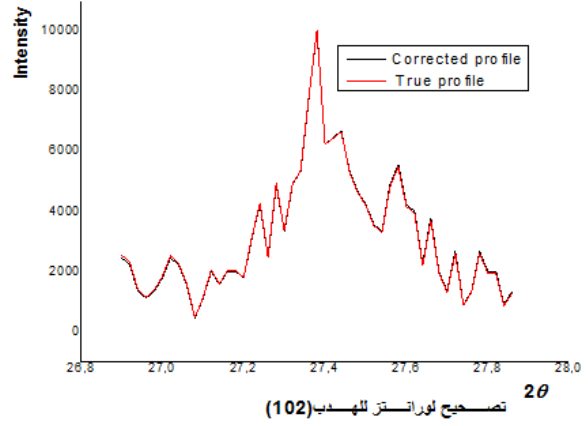
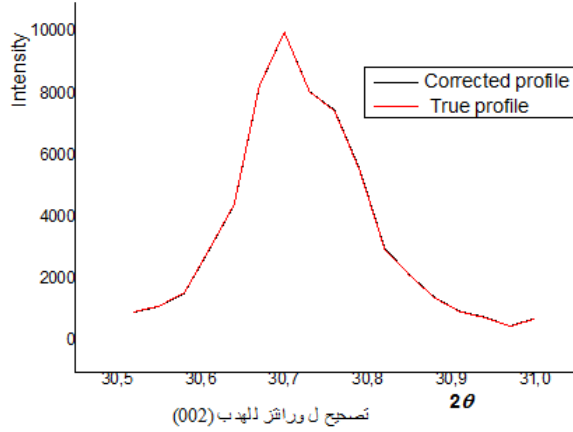
مخطط الانعراج لأكسيد الزنك ZnO ممثل في الشكل (III-3).



الشكل (III-3): مخطط الانعراج لأكسيد الزنك ZnO.

III-2-3 - تصحيح لورنتز لأهداب مخطط الانعراج :

لتصحيح أهداب مخطط الانعراج قمنا باختيار برنامج لورنتز حيث قمنا بإجراء هذا التصحيح على مجموعة من الأهداب. نلاحظ أن تصحيح لورنتز ليس له تأثير أهداب الانعراج غير متأثر إطلاقاً بتصحيح لورنتز .



(4-III): تصحيح لورنتز لأهداب أكسيد الزنك.

III-2-3-1 حساب الدالة الحقيقية لأهداب مخطط الانعراج :

للحصول على خصائص أهداب مخطط الانعراج استعملنا برنامج *WinFit* نتائج الحساب مدونة في الجدول التالي :

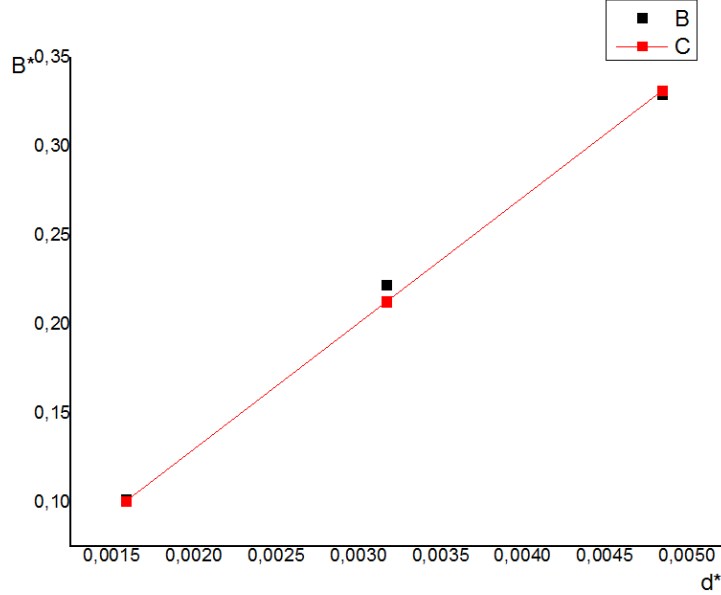
الجدول (2-III): متغيرات الدالة الحقيقية لأكسيد الزنك ZnO.

$2 \cdot M$	34.542	36.346	56.700	67.81
FWHM (2ω)	0.073	0330.	0.902	0.072
Largeur intégrale	0.081	0390.	1.058	0.582
β				
FWHM - gauche	0.055	0030.	0.362	0.035
FWHM- droite	0.018	0300.	0.340	0.037
- gauche β	0.061	0.003	0.327	0.292
-droite β	0.020	0,036	0.636	0.290

من خلال النتائج المدونة في الجدول نلاحظ أن قيم β gauche - و β droite - متقاربة وهذا دليل على أن عينات أكسيد الزنك ZnO متأثرة بالبعد والإجهاد و للتأكد من ذلك نستعمل مخطط ويليامسون هول

III-2-3-2 - تمثيل مخطط ويليامسون هول لأكسيد الزنك ZnO :

الشكل (III-5) يمثل مخطط ويليامسون هول لأكسيد ZnO نلاحظ أن المنحني عبارة عن خط مستقيم مائل لا يمر بالمبدأ ومنه نستنتج أن العينة متأثرة بالبعد والإجهاد [1] .



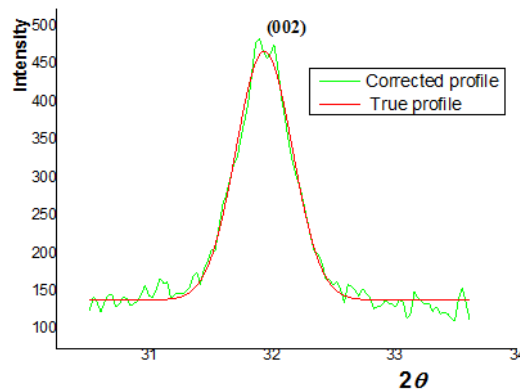
الشكل (III-5): مخطط ويليامسون لأكسيد الزنك ZnO

قيمة البعد $D_f = 60 \text{ \AA}$

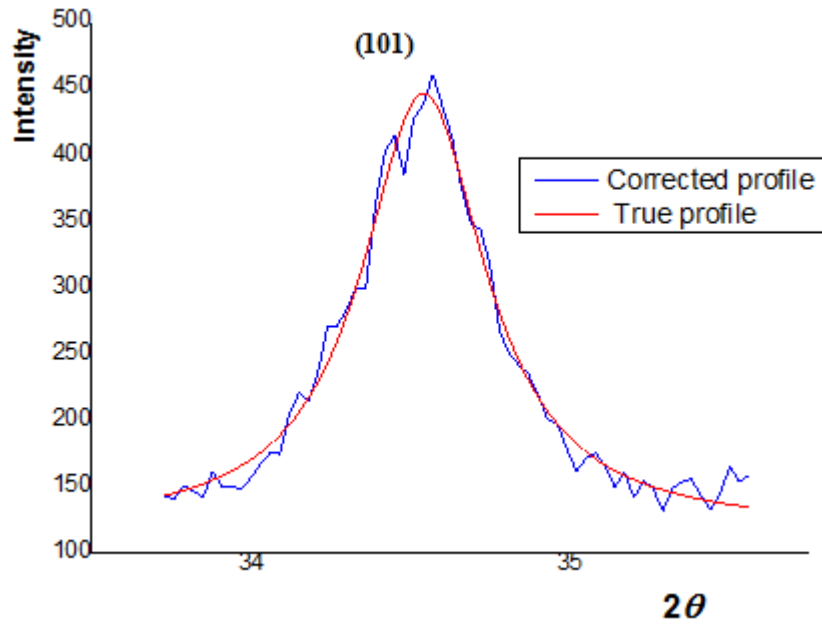
الإجهاد $\langle e \rangle = 70$

III-2-3-3 - حساب الدالة الحقيقية profil vrai لأهداب مخطط الانعراج:

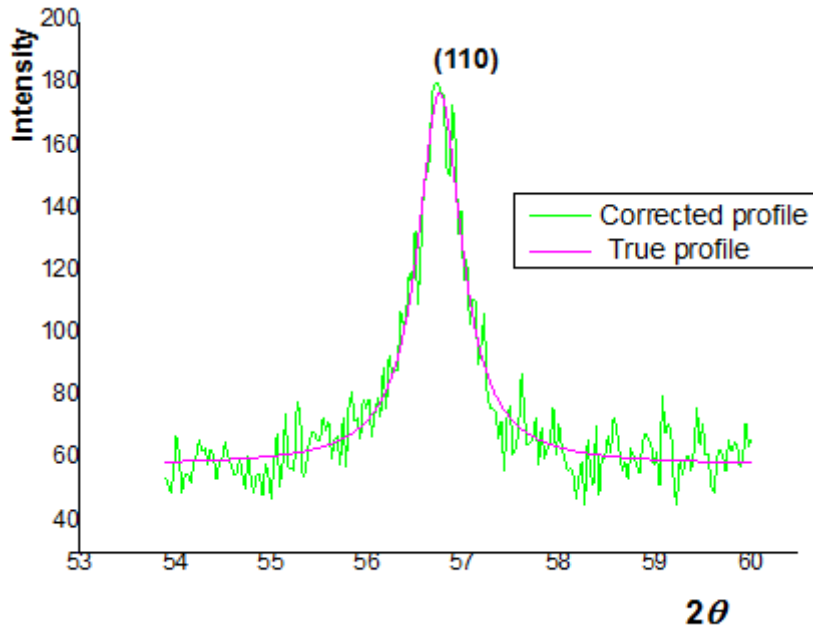
طريقة LWL تسمح لنا بالحصول على الهدب الحقيقي انطلاقاً من مخطط الانعراج لأكسيد الزنك ومخطط الانعراج للكوارتز. الأشكال (III-5), (III-6), (III-7), (III-8) , تمثل على الترتيب الهدب الحقيقي الموافق للزوايا $2\theta = 34.542^\circ$, $2\theta = 36.346^\circ$, $2\theta = 56.7^\circ$



الشكل (III-6): الهدب (002) الحقيقي لأكسيد الزنك.



الشكل (7-III): الهدب (101) الحقيقي لأكسيد الزنك.



الشكل (8-III): الهدب (110) الحقيقي لأكسيد الزنك .

4.3..III2. تحديد البنية البلورية :

لتحديد البنية البلورية لاكسيد الزنك نستخدم برنامج Digvol والذي يحتاج إلى زوايا الانعراج حيث نتحصل على ملف يحتوي على المعلومات التالية :

ثوابت الخلية :

$$a = 3.24701 \text{ \AA} \quad b = a \quad c = 5.19657 \text{ \AA}$$

النظام البلوري : سداسي (Hexagonal)

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

2θ	(hkl)	d_{hkl}
34.542	(100)	2.59564
36.346	(002)	2.47019
47.664	(101)	1.90480
56.700	(102)	1.62199
63.024	(110)	1.47386
68.090	(200)	1.37620

M(N) و F(N) تمثل مدى دقة القياس المعرفة بمعاملات الصحة وهي أساسية لاختيار الحل الأقرب لتحديد النظام البلوري . $M(N) = 156.3$ $F(N) = 44.6$

III - 3 - حساب البعد البلوري و الإجهاد لأكسيد الزنك ZnO :

III - 3 - 1 - حساب الإجهاد :

III - 3 - 1 - 1 - بطريقة وران أفرباخ :

قيم معامل فوريه (الحقيقية والخيالية) للدالة الحقيقية لأهداب الانعراج المتحصل عليها من طريقة LWL الممثلة في الجدول (4-III) , (5-III) .

الجدول (4-III) : قيم معاملات فوريه الحقيقية $A(l, s_n)$ والخيالية $B(l, s_n)$ لـ ZnO .

Pic (100)		Pic (002)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$	$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	.0000000E+00	.1000000E+01	.0000000E+00
.934940E+00	.6898249E-01	.9904332E+00	.31712889E-01

.509408E+00	.3579661E+00	.9808664E+00	.54660372E-02
.67768EE+01	.3776592E+00	.6574289E+00	.26498136E-01
.1027679E+01	.3997014E+00	.6567455E+00	.27449124E-01
.3419558E+00	-.1705568E-01	.4402471E+00	.55695322E-01
.2777997E+00	-.1650563E+00	.4693688E+00	.22430343E-01
.2160488E+00	-.1812489E+00	.3066130E+00	.17661060E-01
.1037671E+00	-.2318554E+00	.4426255E+00	.98451538E-02
.5559306E+01	-.2227216E+00	.1854831E+00	.53595288E-02
.2229756E+00	-.7487697E-01	.1827625E+00	.76452257E-02
.2849322E+01	-.1069995E+00	.3436303E+01	.28121338E-01
.1514565E+00	-.2140197E+00	.3557154E+01	.52427686E-01
.5113665E-01	-.2044303E+00	.1953108E+01	.72212219E-01
.1285602E-01	-.2266345E+00	.8950465E+02	.81854732E-01
.3917903E-01	-.1411061E+00	.1992086E+01	.52976202E-01
.1566858E+00	-.1342006E+00	.3346728E+01	.28386589E-01
.1553401E+00	-.1016425E+00	.9057643E+01	.34954725E-02
.1661709E+00	-.1287702E-01	.1248662E+01	-.54061885E-02
.1333206E+00	.5085219E-02	.6725188E+01	.60204735E-02
.1438632E+00	.6261581E-01	.3392851E+01	.38077410E-01
.1234627E+00	.8271287E-01	-.3055040E+01	.7907312E-01
1029753E+00	.5938829E-01	.2461970E+01	.1763081E+00
.9609693E+01	.4233279E-01	.1188280E+01	.1737177E+00
.9072274E+01	-.3379958E-01	.5951970E+01	.1628636E+00
.7976873E+01	-.4443190E-01	.1188022E+01	.8405174E-01
.4649786E+01	-.4681242E-02	.2461597E+01	.2834109E-01
.2525250E+01	-.4817184E-01	.3055331E+01	-.3531647E-01
.1695569E+01	-.4259422E-01	.3392490E+01	.5932082E-02

.2466099E+01	-.5249358E-03	.3819629E+01	-.7724136E-02
.3183764E+01	-.2987206E-02		
.3210577E+01	-.2211442E-02		
.1202059E+01	-.2160255E-01		
.1215521E+02	-.2107343E-01		
.1356611E+01	-.1319828E-01		
.2288560E+02	-.1650717E-02		
.9377314E+02	.2071404E-02		
.2718280E+01	.5041110E-02		
.8442455E+02	.3325824E-02		
.4975513E+02	.2186376E-02		

الجدول (5-III): قيم معاملات فورييه الحقيقية $A(l, s_n)$ والخيالية $B(l, s_n)$ لـ ZnO .

Pic (200)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	.0000000E+00
.7281020E+00	.32115680E-01
.4562040E+00	.48139229E-01
.2546356E+00	.34374167E-01
.2724083E+00	.88149765E-02
.2682565E+00	-.70748603E-02
.2190182E+00	-.13582560E-01
.2237329E+00	-.86598365E-02
.2448603E+00	.10343511E-02

.2796311E+00	.96552945E-02
.1632435E+00	.77684723E-02
.1353199E+00	.66703824E-03
.8505445E+01	-.63971601E-02
.8939602E+01	-.85181655E-02
.3248530E+01	-.45803609E-02
.5766156E+01	.28509819E-02
.5568615E+01	.73908758E-02
.1727259E+01	.73083734E-02
.1481120E+01	.18183410E-03
.6816864E+02	-.89380331E-02
.2137052E+01	-.12079684E-01
.1390205E+01	-.35132136E-02
.8325625E+02	.11138757E-01
.1159169E+02	.19656843E-01
.8615781E+02	.11703112E-01
.1219532E+01	-.72635164E-02
.7437492E+02	-.22469781E-01
.2471792E+02	-.14103968E-01
.2347595E+03	.19511342E-01
.1957723E+02	.46807666E-01
.3238026E+03	.36075908E-01
.3862388E+02	.2046234E-03
.2674479E+02	-.1163940E-03
.6806705E+02	-.6725985E-02

✓ تذكير للعلاقات المستخدمة لطريقة وران أفريخ :

$$\ln A^D(l, s) = -2\pi^2 s^2 l^2 \langle e_l^2 \rangle$$

$$\ln A(l, s) = \ln A^s(l) - 2\pi^2 l^2 s^2 \langle e_l^2 \rangle$$

هذه العلاقات الرياضية تستعمل من أجل الأهداب التي تنتمي إلى نفس العائلة [2]. نستخدم هذه العلاقات الرياضية من أجل الهدبين (001) و (002) انطلاقاً من الدالة الحقيقية لهذين الهدبين :

✓ من أجل الهدب ((100)) $l=1$:

$$(2-III) \quad \ln A(1, s_{(100)}) = \ln A^s(1) - 2\pi^2 s_{(100)}^2 \langle e_1^2 \rangle$$

✓ من أجل الهدب ((200)) $l=1$:

$$\ln A(1, s_{(200)}) = \ln A^s(1) - 2\pi^2 s_{(200)}^2 \langle e_1^2 \rangle \quad (3.III)$$

من خلال العلاقتين السابقتين تكتب عبارة القيمة المتوسطة للإجهاد على الشكل :

$$\langle e_l^2 \rangle = \frac{\ln A(1, s_{(200)}) - \ln A(1, s_{(100)})}{2\pi^2 (s_{(100)}^2 - s_{(200)}^2)} \quad (4.III)$$

نتائج الحساب المتحصل عليها بطريقة وران أفريخ للإجهاد مدونة في الجدول (6-III)

الجدول (6-III): قيم الإجهاد الناجمة عن مستويات الانحراف (hkl).

L	e_l
1	630,2
2	480,3
3	4500
4	130,00
5	6100,
6	0,198
7	0,108
8	0,391

9	0,370
10	0,319
11	0,343
12	0,406
13	0,317
14	0,320
15	0,264
16	0,226
17	0,213
18	0,233
19	0,146
$\langle e_i \rangle =$	21,0

III. 3. 1. 2. باستخدام مخطط ويليامسون هول :

من خلال مخطط ويليامسون هول نستنتج القيمة المقدرة للإجهاد :

$$\langle e_i \rangle = 70 .$$

III -3 -2- حساب البعد البلوري لـ ZnO :

III -3 -2- 1- بطريقة وران أفرباخ :

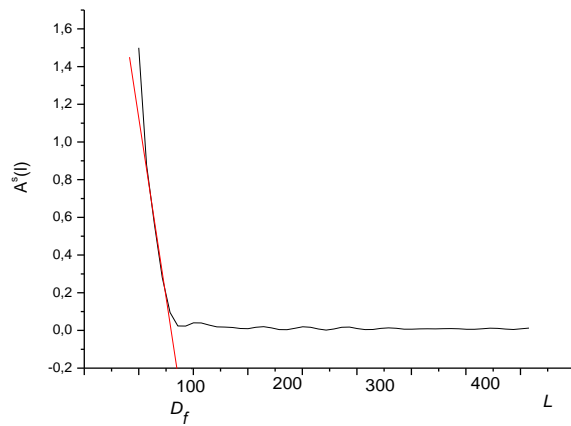
من العلاقة 1, يتم حساب قيم $A^s(l)$ من معامل فوري الحقيقي $A(l, S)$ وقد تم تدوينها في الجدول (7-III) .

الجدول (7-III): قيم معامل البعد $A^s(l)$.

L	$A^s(l)$
1	0062,272

2	13961,482
3	566,87221
4	02,674503
5	45809,624
6	521,14103
7	61602,043
8	77992,924
9	86551,21
10	980,58271
11	103,15978
12	1153,91856
13	12161,5665
14	1360,01514
15	141611,031
16	15181,5161
17	16302,7843
18	17747,7001
19	181,16485
20	19587,3618
21	20776,2231
22	21993,6631
23	225,81717
24	2391,41634
25	24681,9707
26	251246,054
27	26751,0913

28	27363,2889
29	28499,5897
30	29803,022
31	30133,6026
32	31302,5491
33	3259,80175
34	3322,37089
35	3486,73241
36	35361,4019
37	3683,51446
38	371,58646
39	3892,52242



الشكل (9-III): تغيرات العامل الحقيقي لفورية $A^s(l)$ كدالة ل L .

من خلال الرسم البياني قيمة متوسط البعد البلوري في ZnO هو :

$$\langle D_f \rangle = 72 \text{ \AA}.$$

III. 3. 2. 2. باستخدام مخطط ويليامسون هول :

يقدم مخطط ويليامسون هول، الذي يمثل الشكل (III-9) القيمة المتوسطة للبعد الحبيبي لأكسيد الزنك ZnO. القيمة التي تم العثور عليها هي :

$$\langle D_f \rangle = 60 \text{ \AA}.$$

III. 3. 2. 3. توزيع البعد الغالب ZnO :

تم حساب ودراسة توزيع البعد الغالب لـ ZnO بعلاقة المشتق الثاني للمعاملات فوري الحقيقية كدالة للعدد التوافقي L [3]. نتائج حساب البعد الغالب مدونة في الجدول (III-8) .

الجدول (III-8): توزيع البعد الغالب.

L	$P(L)$
1	11.90
2	16.62
3	20.20
4	22.91
5	25.50
6	28.20
7	41.82
8	36.49
9	40.17
10	43.70
11	47.45
12	51.02
13	50.75
14	58.30
15	57.04
16	52.60
17	49.25

18	47.98
19	46.60
20	40.22
21	43.90
22	33.51
23	30.20
24	25.79
25	19.50
26	14.09
27	11.76

III.4. البعد الغالب :

لتطبيق طريقة وراڤرأخ على أكسيد الزنك ZnO، كان لدينا هديبن من نفس العائلة (100) و(200)، تم استخدام المشتق الأول للحصول على معامل البعد والمشتق الثاني للحصول على قيمة البعد الغالب، أعطى هذا التوزيع البعد الغالب قيمة 43 Å [2].

III.4.1. دراسة تحليلية لطيف الأشعة المرئية و الفوق البنفسجية:

III.1.1.4. النفاذية :

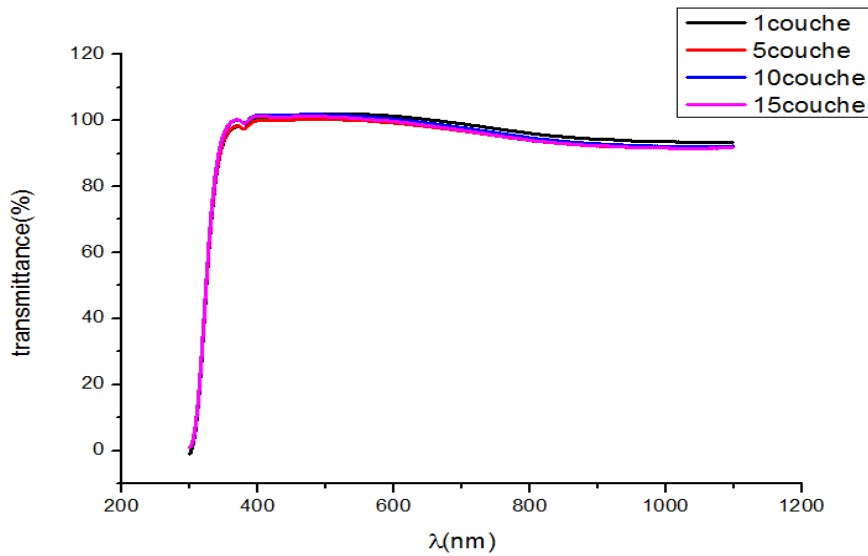
يوضح الشكلين (9.III) و (10.III) قياس النفاذية لطبقات أكسيد الزنك الرقيقة المحضرة بدلالة الطول الموجي nm (200-1200)، حيث ندون عدة نقاط مشتركة من أطيف النفاذية رغم اختلاف العوامل المؤثرة (عدد الطبقات) :

- تكون النفاذية قليلة ثم تزداد بشكل حاد في منطقة حافة الامتصاص الأساسية عند $\lambda=380\text{nm}$ و $E_g=3.28\text{eV}$ ، و هذا يدل على أن المادة نصف ناقل ذو فاصل طاقي واسع [4].

- عند الأطوال الموجية القصيرة يعود النقصان في النفاذية الى ان الامتصاص يكون عالي في هذا المجال ، ذلك لان طاقة الفوتونات المنبعثة تكون مقاربة لحافة الامتصاص (قيمة فجوة الطاقة الممنوعة) لهذه الأغشية .
- عند الأطوال الموجية الطويلة تكون هذه الأخيرة شفافة أي نقصان في عدد الانتقالات الالكترونية بين عصابة النقل و عصابة التكافؤ. إذ أن الطاقة الضوئية اقل من حافة الامتصاص و هذا ما يؤدي الى زيادة النفاذية [5] .
- وندون في الأخير أن طيف النفاذية للعينات المدروسة يتراوح بين 89% و95% يظهر سلوكا بصريا متشابها كما هو في مجموعة الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) مما يدل على أن الأغشية تصلح للتطبيقات الخلايا الشمسية لان المنطقة الطيفية الفعالة في الخلايا الشمسية تقع في المنطقة المرئية [6- 7] .

❖ تغير النفاذية بدلالة عدد الطبقات :

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



الشكل (10.III): طيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك مع عدد مختلف من الطبقات .

من خلال نلاحظ تداخل الأطراف للطبقات الكبيرة (10-15) و هذا ناتج عن انعكاسات متعددة للضوء بين السطح السفلي الملامس للركيزة و السطح الحر للطبقة مما يشير

الى أن الطبقات المحضرة ناعمة و موحدة. تلخيص قيم النفاذية للمنحنيات السابقة في الجدول(9.III).

الجدول (9.III): القيمة العظمى للنفاذية لأغشية أكسيد الزنك متعددة الطبقات .

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

الخصائص الضوئية حساسة لتغير عدد الطبقات حيث نلاحظ من خلال قيم الجدول انه بزيادة عدد الطبقات تتناقص قيمة النفاذية و هذا راجع الى زيادة سمك الطبقات مما يؤدي الى زيادة الامتصاص و هذا يتناسب مع قانون بيير لامبيرت (Bouguer-Lambert) [8].

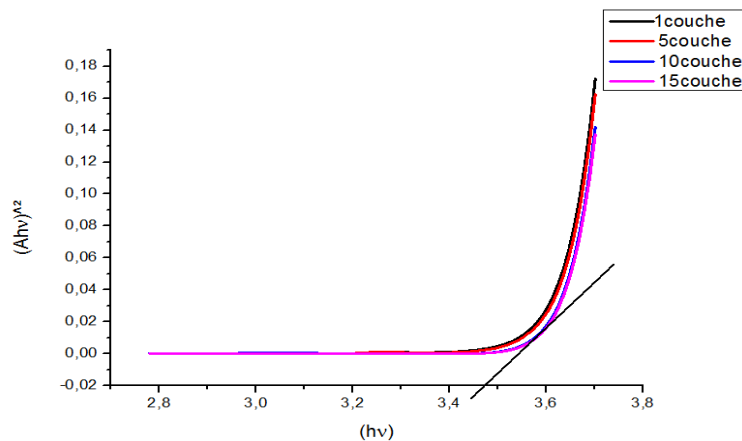
III.2.1.4. الفاصل الطاقى :

الفاصل الطاقى يعرف أنه الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل ، و يمكن تحديد هذه الطاقة للانتقالات المسموحة للأغشية من خلال علاقة (Tauc) ، حيث نقوم برسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hu) ، حيث α هي معامل الامتصاص يحسب من منحنى النفاذية ، نقوم برسم مماس للجزء المستقيم للمنحنى التغيرات حتى يقطع محور طاقة الفوتون أي $(\alpha h\nu)^2=0$ ، و تكون قيمة الفاصل الطاقى هي نقطة التقاطع [9]، كما موضح في الشكل (11.III) .

❖ تغير الفاصل الطاقى بدلالة عدد الطبقات :

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

الجدول(10.III): يوضح الجدول قيم الفاصل الطاقى لعدد مختلف من طبقات ZnO المحضرة



عدد الطبقات	1طبقة	5 طبقات	10طبقات	15طبقة
قيمة الفاصل الطاقي (eV)	3.40	3.36	3.33	3.30

من خلال الجدول (10.III) نلاحظ أن قيم الفاصل الطاقي جد حساس لتغير عدد طبقات ZnO (1-5-10-15)، قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة لـ ZnO تتوافق تماما مع القيم التي تم التحصل عليها في البحوث المنجزة حيث تتراوح بين (3.3-3.4)eV [10]، حيث يفسر انخفاض النطاق الممنوع مع زيادة عدد الطبقات بتكوين مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة بالقرب من حزمة التوصيل و بالتالي امتصاص الفوتونات ذات الطاقات القليلة [11].

3.1.4.III. طاقة أورباخ :

طاقة اورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، و تتعلق بطيف الامتصاص وفق العلاقة (5.III) [11].

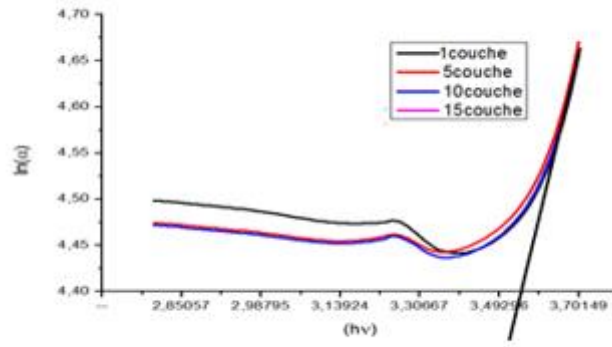
$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hu}{E_u}\right) \quad (5.III)$$

برسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون (hu)، الموضحة في الشكل (1.III.1)، حيث مقلوب الميل يمثل طاقة اورباخ (E_u).

❖ تغير طاقة اورباخ بدلالة عدد الطبقات :

لم نتحصل على منحنى $\ln(\alpha)$ بدلالة (hu) أي أن قيمة طاقة اورباخ ضعيفة أي أن البنية

الشكل (12.III): منحنى طاقة اورباخ بدلالة عدد الطبقات



على العموم طاقة اوريخ ضعيفة (لا تعطي معلومات عن البنية البلورية) اقل من 140mev وتعتبر البنية اقل عيوب بلورية .

الجدول(10.III): يوضح الجدول قيم طاقة اوريخ لمختلف طبقات ZnO المحضرة

عدد الطبقات	1 طبقة	5 طبقات	10 طبقات	15 طبقة
قيمة طاقة اوريخ (eV)	0.08	0.082	0.084	0.102

III.4.2. الخصائص الكهربائية :

إن دراسة الخصائص الكهربائية لطبقات أكسيد الزنك مكنتنا من الحصول على النتائج التالية :

III.4.2.1. المقاومة والناقلية الكهربائية :

من اجل قياس المقاومة و الناقلية الكهربائية للأغشية الرقيقة تم استخدام طريقة الأربع نقاط والتي تعرف أيضا بطرية فوندربرو و النتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول التالي :

الجدول (III-11) : نتائج الخصائص الكهربائية لأكسيد ZnO .

عدد الطبقات	المقاومية (ρ Cm* Ω)	الناقلية الكهربائية (σ Cm * Ω^{-1})
1	0,00041691	2.40859347
5	0,00153703	0.650605812

0.000410409	2,4365964	10
0.000202776	4,9315392	15

III.2.2.4. تحديد سمك الغشاء :

استعملنا برنامج (HebalOptic) بواسطة جهاز الكمبيوتر لحساب سمك الأغشية لأكسيد الزنك والنتائج مبينة في الجدول التالي :

عدد الطبقات	سمك الأغشية (nm)
1	133
5	257
10	384
15	504

مراجع الفصل الثالث

- [1] S. Rajeh, A .Barhoumi, A .Mhamdi, G .Leroy, B .Duponchel, M .Amlouk And S. Guermazi," Structural, Morphological, Optical And Opto-Thermal Properties Of Ni Doped ZnO Thin Films Using Spray Pyrolysis Chemical Technique ", Indian Academy Of Sciences, Vol. 39 , Pp. 177–186 ,(2016) .
- [2] F.Kermiche, "Elaboration De Couches Minces Zno Par Ablation Laser Et Caractérisation Physique " , Thèse Doctorat En Sciences En Physique , Université Frères Mentouri Constantine , (2015) .
- [3] I. Altina, I.Polatb, E Bacaksızb, M Sokmena, Applied Surface Science 258(2012)4861–4865 .
- [4] S. Hariech, "Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De Suleure De Cadmium(Cds) Préparées Par Bain Chimique (Cbd)",Mémoire De Magister, Universite Constantine ,(2009) .
- [5] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, Thin Solid Films 518 (2009) 1082–1084
- [6] H. L, Royg,"Atmospheric presure chemical vapor deposition transparent conducting film of fluorine doped zinc oxide and their application to amorphous siilicon solar cells" J.MaterSci, 42,6388-6399(2007) .
- [7] Hassan Abass "Van der Pauw Measurements Of The Hall Effect In . A.] S Nanoparticulate Silicon Layers " Diploma at AIMS ,University of Cape Town ;South Africa,(2008) .
- [8] Z .Issam, Mémoire de Mastere, "Elaboration et cacactérisation de couche minces d 'oxyde de Zinc par la technique Sol-gel Spin coating",2016 .
- [9] S.Rahman, Thèse Doctorat En Sciences En Physique, "Elaboration et caractérisation de couche minces par Spray pyrolyse et Pulvérisation Magnétron ",2008 .
- [10] M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilican , " The Determination Of The Thickness And Optical Constants Of The Zno Crystalline Thin Film By Using Envelope Method" , Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials, Vol.8 , P 1410 – 1413 ,(2006) .

[11] B.N. Dole a, V.D. Mote a, V.R. Huse a, Y. Purushotham b,* , M.K. Lande c, K.M. Jadhav a, S.S. Shah a, Structural studies of Mn doped ZnO nanoparticles journal homepage: www.elsevier.com/locate/cap.

الخلاصة العامة:

من خلال هذا العمل حاولنا معرفة الأسس النظرية لانعراج الأشعة السينية في البلورات، وبعض العوامل والمؤثرات على عرض مخطط الانعراج. كما قمنا بدراسة تأثير عدد الطبقات على بعض الخصائص الفيزيائية لطبقات رقيقة من أكسيد الزنك المرسبة بتقنية الرش الحراري .

لحساب الأبعاد المتوسطة للحبيبات البلورية و الإجهاد استعملنا طريقة وران أفرباخ مخطط ويليامسون هول ، قمنا باستعمال جهاز انعراج للحصول على مخطط الانعراج تم حساب الدالة الحقيقية لأهداب مخطط الانعراج وفق طريقة LWL وذلك لإعطاء معاملات فوري إذ بينت نتائج انعراج الأشعة السينية إن أكسيد الزنك يملك بنية سداسية متأثر بالبعد الحبيبي ولإجهاد وأكد ذلك بطريقة وليام صون - هول تم حساب متوسط البعد البلوري لأكسيد الزنك ZnO فوجدنا بطريقة وران أفرباخ $\langle D_f \rangle = 70 \text{ \AA}$ بطريقة ويليامسون هول . أما بالنسبة للإجهاد: بطريقة وران أفرباخ $\langle e_l \rangle = 0.21$ بطريقة ويليامسون هول $\langle e_l \rangle = 70$ يعد توزيع البعد مهم للغاية، لتفسير الخصائص الفيزيائية ومجال استخدام الأكاسيد الشفافة. أظهرت الدراسة أن البعد الغالب لأكسيد النيكل ZnO وهي قريبة من 43 Å (ب42%) .

الأشعة المرئية و الفوق بنفسجية (UV-VIS) لطيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (350-1000)nm بينت أن النفاذية تنقص بزيادة عدد الطبقات كما لاحظنا هناك انخفاض كذلك من حساب فجوة طاقة نستطيع أن نقول إن أفضل الأغشية هو عندما نأخذ عدد الطبقات 15 طبقة لأنها تمتلك أقل قيمة للفواصل الطاقية 3.30eV وقد وجد أن طاقة أورباخ تزيد بزيادة عدد الطبقات. كما بينت قياسات تقنية النقاط الأربعة أن المقاومة تتناسب عكسا مع الناقلية الكهربائية بحيث لهذه الأغشية ناقلية كهربائية مثالية قدرت ب $0.650605812(\text{cm} * \Omega)^{-1}$.

Summary :

Zinc oxide (ZnO) is a semiconductor of the n-type transparent oxide (TCO) family of materials with important physical properties, which makes it the most widely used material in various fields such as: photoelectrons, photovoltaics..... etc. In this work, we prepared thin layers (1-5-10-15) of ZnO with the same concentration mol/l 0.1 on glass substrates by dissolving zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2$) in ethanol by spraying pyrolysis technique. The aim of our work is to study the effect of the number of layers on different structural and optical properties .

X-ray measurements showed that the prepared films have a compact hexagonal structure and a preferential growth direction (002) for the samples. Also, the grain size of 60 nm and the deformation of 70% were calculated by Williamson-Hall method and by Warren-Ferbach method, we found the particle dimension 70 nm and distortion 70% .

Visible and ultraviolet measurements, by recording the transmittance spectrum of the wavelength range (200-1100 nm), showed that the transmittance decreases with the increase in the number of layers. On the other hand, an increase in the energy gap was found to range in the range of eV (3.18-3.45), while the weak Auerbach energy (does not give information about the crystal structure) is less than 140mev, and the structure is considered the least crystal defect .

FTIR measurements showed the presence of energy absorption bands due to Zn-O bonds at the range (400-700) cm^{-1} and that increasing the number of layers increases the absorption bands .

Key words: zinc oxide, thermochemical spray technique, number of layers, concentration, X-rays, ultraviolet rays, red rays .

الملخص :

أكسيد الزنك (ZnO) هو شبه موصل من عائلة مواد الأكاسيد الشفافة الموصلة (TCO) من نوع n ذو خصائص فيزيائية هامة وهو ما يجعلها أكثر المواد استعمالاً في مختلف المجالات مثل : الالكترونيات الضوئية و الخلايا الكهروضوئيةالخ. في هذا العمل قمنا بتحضير طبقات رقيقة (1-5-10-15) من أكسيد الزنك ZnO بنفس التركيز /0.1mol على ركائز زجاجية وذلك بإذابة نيترات الزنك $(Zn(NO_3)_2)$ في الايثانول عن طريق تقنية الرش بالانحلال الحراري. والهدف من عملنا هو دراسة تأثير عدد الطبقات على مختلف الخصائص البنيوية و الضوئية .

اظهرت قياسات الاشعة السينية إن الأغشية المحضرة ذات تركيب سداسي متراس وبتجاه نمو تفضيلي (002) للعينات ، وكذلك تم حساب كل من الحجم الحبيبي 60 nm و التشوه % 70 بطريقة ويليامسون هول وبطريقة وران فرباخ وجدنا البعد الحبيبي 70nm و التشوه % 70 .

بينت قياسات الاشعة المرئية و الفوق بنفسجية من خلال تسجيل طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (200-1100) nm ، إن النفاذية تتناقص بزيادة عدد الطبقات . في المقابل زيادة في فجوة الطاقة وقد وجد إنها تتراوح في حدود (3.18-3.45) eV، أما طاقة اورياخ ضعيفة (لا تعطي معلومات عن البنية البلورية) اقل من 140mev وتعتبر البنية اقل عيوب بلورية .

اظهرت قياسات FTIR وجود حزم امتصاص طاقة عائدة الى روابط Zn-O عند المدى cm^{-1} (400- 700) وان زيادة عدد الطبقات يزيد من حزم الامتصاص .

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