جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة
قسم علوم المادة

مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة
فرع الفيزياء
تخصص فيزياء المواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:
عصمان اخلاص

يوم:02/06/2025

دراسة تأثير درجة حرارة التلدين على الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بتقنية (SILAR) لتطبيقات التحفيز الضوئي

لجنة المناقشة:

بن ناصر خيرة	أ. مح ب	جامعة محمد خيضر- بسكرة	رئيس
زرناجي راوية	أ. مح ب	جامعة محمد خيضر- بسكرة	مناقش
رحمان ساعد	أ. د.	جامعة محمد خيضر- بسكرة	مقرر

السنة الجامعية:2025/2024

بِسْمِ ٱللَّهِ ٱلرَّحْمَٰنِ ٱلرَّحِيمِ

اهداء

الحمد لله كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه، فلولا عونه وفضله، ما كان لهذا العمل أن يكتمل أو يرى النور. أُهدي ثمرة هذا العمل المتواضع إلى من كان لهم الفضل بعد الله:

إلى من تعِب كي أرتاح، وضحّى بالغالي والنفيس لأتعلّم، إلى من كان حصنًا لقوتي، وسندًا في ضعفي

أبي حفظه الله.

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفيها حقها، إلى من لا يمكن للأرقام أن تحصي فضائلها مدرستي الأولى

أمي أطال الله في عمرها.

إلى من تقاسمت معهم لحظات الفرح والضعف، النجاح والتعب، إلى من كانت كلماتهم بلسمًا يشدّ أزري

العمري، إيمان، سندس، محمد عبد الجليل، إياد.

إلى اللواتي التقيت بهنّ في مشوار الحياة، وكنّ سندًا حقيقيًا وضوءًا صادقًا في كل منعطف

حفصة، أشواق، مريم، ملاك.

إلى من جمعتني بهم مقاعد العلم، وأوقات الجدّ والتحدّي

سندس، نور اليقين، فوزية، الأستاذ فضيل، لينا.

شكر وعرفان

اقتداءً بقول النبي صلى الله عليه وسلم" **من لا يشكر الناس لا يشكر الله**"، أتقدّم بأسمى عبارات الشكر والعرفان إلى أصحاب الفضل الذين لم يبخلوا عليّ بعونهم ودعمهم، وكانوا سندًا حقيقيًا في سبيل إنجاز هذا العمل المتواضع.

أتقدّم بخالص عبارات الشكر والعرفان إلى من أكرمه الله بسعة العلم ورجاحة العقل، **الأستاذ ساعد رحمان** على إشرافه ومتابعته الدقيقة لهذا العمل فقد كان لتوجيهاته السديدة، وملاحظاته العلمية الأثر البالغ في إنجاز هذه المذكرة على النحو المطلوب. مُقدّرةً كل لحظة أفناها في سبيل تأطيري وتوجيهي. فله كل الاحترام، وأسأل الله أن يبارك في علمه وجهوده.

وأتقدّم بجزيل الشكر والتقدير إلى **الأستاذ قطاف تمام الهاشمي** على ما بذله من جهد في مساعدتي، حيث كان لتوجيهاته العلمية والتقنية أثر واضح في دعم الجانب التجريبي من هذا العمل.

كما أتوجّه بخالص الامتنان إلى **الأستاذة بن ناصر خيرة، وَالأستاذة زرناجي راوية** على قبولهم مناقشة هذا العمل، وتقديمهم ملاحظات قيّمة، ساهمت في الارتقاء بالمذكرة من حيث الشكل والمضمون.

أتقدّم بأسمى عبارات الشكر والتقدير إلى أساتذتي الأفاضل :**الأستاذ أوحباب نور الدين، والأستاذة ختار عائشة، والأستاذ عبد السلام نورة أمال،** على ما قدّموه لي من دعم وتشجيع متواصل طيلة مشواري الدراسي. لقد كان لوقوفهم إلى جانبي، خاصة في الأوقات الصعبة، بالغ الأثر في منحي الثقة وتحفيزي على الاستمرار وبذل المزيد من الجهد.

كما لا يفوتني أن أعبّر عن بالغ امتناني لـ**د. هاجر بركات، ود. نور الهدى رجوح، ود. مقراني نور الهدى، ود. وردة بن مسعود، ود. عقبة بن ختة، والأستاذ قاسمي إبراهيم،** وكذلك **جنيدي فطيمة** وكافة أعضاء **مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها** بجامعة **محمد خيضر – بسكرة،** لما وفرّوه من بيئة علمية مثمرة ومناخ أكاديمي محفّز، فكل الاحترام والتقدير على مساهماتكم القيّمة وتوجيهاتكم السديدة.

ودون أن أنسى جميع الأساتذة الذين أشرفوا على تكويني منذ سنوات الأولى، فقد كانوا منارة علمية نهتدي بها في دروب المعرفة، فجزاهم الله عنا خير الجزاء.

الفهرس

اهداء I

شكر وعرفان II

الفهرس..... III

قائمة الجداول..... VII

قائمة الأشكال VIII

مقدمة عامة 2

الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

I . 1 الشرائح الرقيقة 6

I . 1.1 مفهوم الشرائح الرقيقة : 6

I . 2.1 آلية نمو الطبقات الرقيقة : 6

I.1.2.1 مرحلة التنويه : 6

I . 2.2.1 مرحلة الالتحام : 7

I . 3.2.1 مرحلة النمو :..... 8

I . 2 الأكاسيد الناقلة الشفافة:..... 9

I . 1.2 الأكاسيد الناقلة الشفافة : TCO 9

I . 2.2 معيار اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة : 10

I . 3.2 خصائص الأكاسيد النقالة الشفافة :..... 11

I . 1.3.2 خصائص الضوئية : 11

I . 1.3.2. 1 النفاذية T: 11

I . 2.1.3.2 الانعكاسية R: 11

I . 3.1.3.2 الامتصاصية A: 12

I . 4.1.3.2 معامل الامتصاص α:..... 12

I .2.3.2 الخصائص الكهربائية :..... 14
I .1.2.3.2 الناقلية الكهربائية : 14
I .2.2.3.2 المقاومة السطحية :..... 15
I .4.2 تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة :..... 15
I .3 أكسيد الزنك 16
I .1.3 أكسيد الزنك ZnO:..... 16
I .2.3 خصائص أكسيد الزنك :..... 16
I .1.2.3 الخصائص البنيوية :..... 16
I .2.2.3 الخصائص الضوئية :..... 18
I .3.2.3 الخصائص الكهربائية :..... 19
I .3.3 تطبيقات أكسيد الزنك :..... 20
I .4 التحفيز الضوئي $photocatalyse$:..... 20
I .1.4 آلية ومبدأ عمل التحفيز الضوئي :..... 21
I .2.4 تطبيقات التحفيز الضوئي : 23
مراجع الفصل الأول: 24

الفصل الثاني: تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

II .1 طرق وتقنيات ترسيب الشرائح الرقيقة : 28
II .2.1 معايير اختيار تقنيات الترسيب :..... 29
II .2 تقنية الإدمصاص والتفاعل المتعاقب للطبقات الأيونية :..... 29
II .1.2 مزايا تقنية الادمصاص والتفاعل المتعاقب للطبقات الأيونية :..... 31
II .3 تقنيات التوصيف..... 32
II .1.3 قياس السمك :..... 33
II .2.3 الخصائص البنيوية :..... 33

II .1.2.3. انعراج الأشعة السينية : 33
II .1.1.2.3. تحديد ثوابت الشبكة : 35
II .2.1.2.3. تحديد أبعاد الحبيبة : 35
II .3.1.2.3. تحديد كثافة الإنخلاعات : 35
II .4.1.2.3. تحديد التشوه : 36
II .5.1.2.3. تحديد عدد البلورات :..... 36
II .3.3. الخصائص الضوئية : 36
II .1.3.3. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية : 36
II .1.1.3.3. تحديد النفاذية : 37
II .2.1.3.3. تحديد معامل الامتصاص :..... 37
II .3.1.3.3. تحديد معامل التخامد: 37
II .4.1.3.3. تحديد عرض النطاق الممنوع : 38
II .5.1.3.3. تحديد طاقة اورباخ : 38
II .4.3. الخصائص كهربائية : 40
II .1.4.3. تقنية المسابر الأربعة :..... 40
مراجع الفصل الثاني:..... 42

الفصل الثالث: مناقشة النتائج

III .1 الطريقة التجريبية : 46
III .1.1. اختيار المساند : 46
III .2.1. طريقة تنظيف المساند: 47
III .3.1. تحضير المحلول: 47
III .4.1. مراحل الترسيب :..... 48
III .5.1. الشروط التجريبية المعتمدة : 48

III .2 مناقشة النتائج :..... 50
III .1.2 اختبار الالتصاق: 50
III .2.2 قياس سمك : 50
III .3.2 دراسة الخصائص البنيوية: 52
III .1.3.2 انعراج الأشعة السينية:..... 52
III .2.3.2 تحديد ثوابت الشبكة :..... 53
III .3.3.2 حجم البلورات : 54
III .4.2 الخصائص الضوئية:..... 56
III .1.4.2 النفاذية : 56
II .2.4.2 عرض نطاق الممنوع وطاقة اورباخ:..... 58
III .5.2 الخصائص الكهربائية 60
III .1.5.2 *المقاومية والناقلية الكهربائية*:..... 60
III .6.2 التحفيز الضوئي..... 64
III .1.6.2 اختيار الملوثات (أزرق الميثيلين) : 64
III .2.6.2 تحضير المحلول : 64
III .3.6.2 تطبيق التحفيز الضوئي 65
مراجع الفصل الثالث:..... 68
خلاصة عامة: 72
ملخص.....

قائمة الجداول

الجدول I-1 بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك..... 16

الجدول I-2 المتغيرات الخاصة بكل بنية بلورية لأكسيد الزنك..... 17

الجدول I-3 الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك..... 19

الجدول I-4 الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك..... 20

الجدول III-1 قيم السمك بدلالة تغير درجة حرارة التلدين..... 50

الجدول III-2 تغيرات ثوابت الشبكة البلورية لشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين..... 54

الجدول III-3 تغيرات متوسط حجم الحبيبات ،التشوه وَكثافة الإنخلاعات للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين..... 55

الجدول III-4 قيم النفاذية لشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين..... 57

الجدول III-5 عرض النطاق الممنوع وطاقة اورباخ لشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين..... 58

الجدول III-6 قيم المقاومة السطحية، المقاومية، وَالناقلية الكهربائية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين..... 60

الجدول III-7 معدل التفكك صبغة أزرق الميثيلين بوجود الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بدلالة درجة حرارة التلدين..... 65

قائمة الأشكال

الشكل I .1 رسم توضيحي لمرحلة التنويه..... 7

الشكل I.2 رسم توضيحي لمرحلة الالتحام..... 8

الشكل I.3 رسم تخطيطي لمرحلة النمو..... 8

الشكل I.4 طيف الانعكاسية، النفاذية والامتصاصية للأكاسيد الناقلة الشفافة..... 14

الشكل I.5 البنى البلورية لأكسيد الزنك: أ: بنية zinc blende؛ ب: بنية wurtzite ؛
ج: بنية Rock Salt..... 17

الشكل I.6 التركيب البلوري المتراص لأكسيد زنك..... 18

الشكل I.7 رسم توضيحي لآلية التحفيز الضوئي..... 23

الشكل II.1 مخطط لطرق ترسيب الشرائح الرقيقة..... 29

الشكل II.2 الخطوات المتبعة لتشكيل شريحة رقيقة بتقنية ادمصاص والتفاعل المتعاقب للطبقات
الايونية..... 31

الشكل II.3 مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية..... 34

الشكل II.4 منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$..... 38

الشكل II.5 منحنى تغيرات $ln\alpha$ بدلالة $h\nu$..... 39

الشكل II.6 رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة..... 41

الشكل III.1 دورة واحدة لتقنية SILAR المعدلة حيث: A :محلول يحتوي على Zn^{+2}،
B: محلول يحتوى على OH^{-1}..... 49

الشكل III.2 تغيرات سمك الشرائح الرقية لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين..... 51

الشكل III.3 مخطط انعراج الأشعة السينية لشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين..... 53

الشكل III.4 تغيرات حجم البلورات و التشوه لشرائح الزنك المحضرة عند مختلف درجات حرارة
التلدين..... 56

الشكل III.5 أطياف النفاذية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين..... 58

الشكل III.6 تغيرات طاقة اورباخ وعرض النطاق الممنوع للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة
التلدين..... 60

الشكل III.7 تغيرات المقاومة السطحية، الناقلية الكهربائية، وَالمقاومية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة
حرارة التلدين..... 63

الشكل III.8 رسم تخطيطي لعملية التحفيز الضوئي..... 64

الشكل III.9 نتائج تطبيق التحفيز الضوئي في وجود شرائح أكسيد الزنك المحضرة عند مختلف درجات حرارة
التلدين..... 67

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تُعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة من المواد الأساسية التي تلعب دورًا محوريًا في صناعة الشرائح الرقيقة. وقد حظيت هذه المواد باهتمام كثير من الباحثين في الآونة الأخيرة نظرًا لمساهمتها في تطوير العديد من المجالات الصناعية والبحثية، مثل الإلكترونيات، الإلكترونيات الضوئية، الخلايا الشمسية، وَالمحفزات الضوئية [1]. ومن أهم الخصائص المميزة لهذه الأكاسيد هي قدرتها العالية على التوصيل الكهربائي وشفافيتها في نطاق الضوء المرئي.

يعد أكسيد الزنك ZnO من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة نظرا لخصائصه المهمة بما في ذلك الشفافية العالية ، والمقاومة الكهربائية المنخفضة ، والاستقرار الحراري الجيد في بيئة بلازما الهيدروجين. يعد أكسيد الزنك مادة واعدة لمجموعة واسعة من التطبيقات في مجموعة متنوعة من الأجهزة الإلكترونية الضوئية مثل الخلايا الشمسية، والصمامات الثنائية الباعثة للضوء (LEDs) ، والأقطاب الكهربائية الشفافة لشاشات العرض المسطحة [2].

ظهرت في السنوات الأخيرة، العديد من التقنيات لترسيب الشرائح الرقيقة. واختيار التقنية يعتمد على الهدف من التطبيق (كهرو إلكتروني، ضوئي، استشعار، الخ) وكذلك على الدقة المطلوبة، حيث تتطلب أغلب الطرق ظروفًا خاصة من حيث الفراغ والضغط وَدرجة الحرارة، بالإضافة إلى التكلفة المرتفعة. بالمقابل، توجد تقنية أخرى غير مكلفة وبسيطة التطبيق، تمكننا من الحصول على شرائح ذات طبقات متعددة وسمك يمكن التحكم به وشرائح متغيرة التركيب على مساحات كبيرة، وهي تقنية الادمصاص والتفاعل المتعاقب للطبقات الأيونية(SILAR)، والتي سنركز عليها في بحثنا هذا.

من خلال هذا العمل سنقوم بترسيب شرائح رقيقة من أكسيد الزنك النقي على مساند زجاجية، حيث سنقوم بدراسة تجريبية توضح تأثير درجة حرارة التلدين على الخصائص البنيوية و الضوئية

والكهربائية لشرائح أكسيد الزنك (ZnO) النقية, المحضرة بتقنية الادمصاص والتفاعل المتعاقب للطبقات الأيونية.

سيتم عرض هذا العمل في فصول ثلاثة كما يلي:

- تطرقنا في الفصل الأول إلى تعريفا عاما للشرائح الرقيقة وأيضا عموميات حول الاكاسيد الناقلة الشفافة وتطبيقاتها وفصلنا في خصائص أكسيد الزنك المختلفة كالخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية بالإضافة إلى نظرة عامة لتطبيق التحفيز الضوئي للشرائح الرقيقة.

- الفصل الثاني سنقدم فيه طرق الترسيب الفيزيائية والكيميائية، كما سنتطرق فيه إلى شرح موجز لتقنية الترسيب المستخدمة في هذا العمل وكذا طرق التوصيف المستعملة في دراسة خصائص الشرائح المحضرة.

- تناولنا في الفصل الثالث المراحل التجريبية المتبعة في دراسة ترسيب الشرائح الرقيقة، والأجهزة المستعملة في توصيف الخصائص، واشتمل أيضا على مناقشة وتحليل النتائج المتحصل عليها من خلال عرض المنحنيات ومقارنة النتائج بالنتائج الواردة في الدراسة النظرية.
- ننهي هذا العمل بخلاصة تحتوي على أهم النتائج التي تحصلنا عليها.

مراجع مقدمة:

[1] T. Karasawa and Y. Miyata, “Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films deposited on unheated substrates by d.c. reactive sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 223, no. 1, pp. 135–139, Jan.1993. doi :10.1016/0040-6090(93)90737-a

[2] S. Rahmane and M. A. Djouadi, “Optoelectronic properties of ZnO thin films grown by radio frequency magnetron sputtering,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 20, pp. 17872–17878, Sep.2020. doi : 10.1007/s10854-020-04340-4

الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

I . 1 الشرائح الرقيقة

I . 1.1 مفهوم الشرائح الرقيقة :

الشرائح الرقيقة مصطلح يصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات، ذات سُمك صغير بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جداً مقارنةً بالبعدين الاخرين [1]؛ صِغر سُمك الشرائح الرقيقة يعطى اختلافاً كبيراً في الخصائص الفيزيائية مقارنة بالمواد الصلبة حيث كلما زاد سُمك الشريحة الرقيقة تكتسب هذه الشريحة خصائص الجسم الصلب ،وبفضل الخصائص الفيزيائية و الكيميائية الفريدة التي تكتسبها الشرائح الرقيقة نجدها تلعب دوراً مهما في تكنولوجيا النانو وبالإضافة إلى ذلك البساطة النسبية في تقنيات الترسيب [2]. حيث تتأثر خصائص الشرائح الرقيقة بعوامل محددة نذكر منها طريقة الترسيب، نوع وَدرجة حرارة المسند كذلك تركيز المحلول ووقت الترسيب بالإضافة إلى درجة حرارة التلدين [3].

I . 2.1 آلية نمو الطبقات الرقيقة :

لترسيب الشرائح الرقيقة نمر دائما بثلاثة خطوات أساسية [4]:

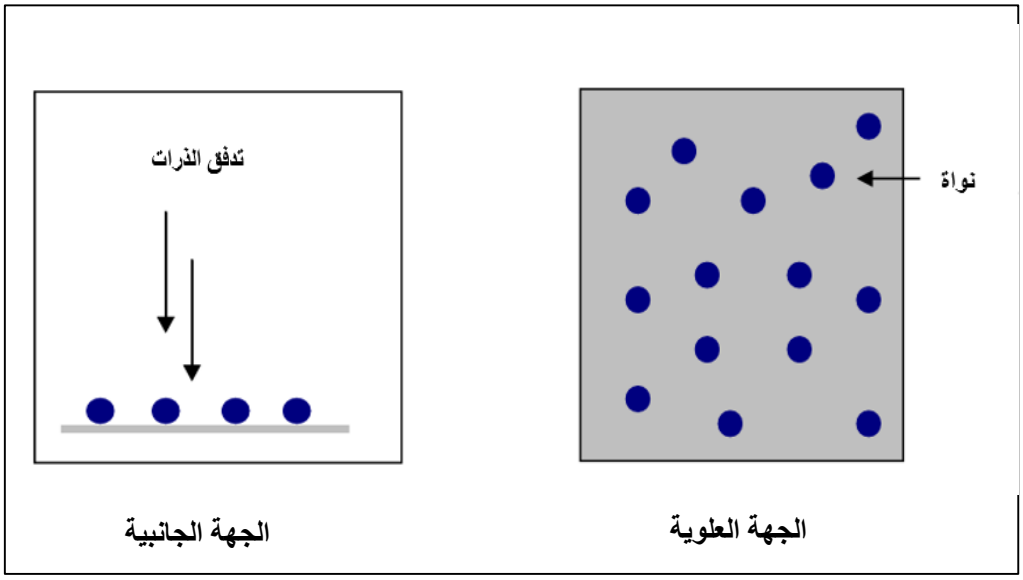
- إنتاج الأنواع الأيونية أو الجزيئية أو الذرية المراد ترسيبها.
- نقل هذه الأنواع من المصدر إلى المسند.
- ترسيب ونمو الطبقة على المسند.

وغالبا ما تمر هذه الخطوات بثلاثة مراحل: التنويه والالتحام والنمو

I.1.2.1 مرحلة التنويه :

هي مرحلة توضع الذرات حيث تتغير حالة المادة، يتمثل هذا التغير في ظهور نقاط تحول للمادة فتتطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية وَكيميائية جديدة، تفقد

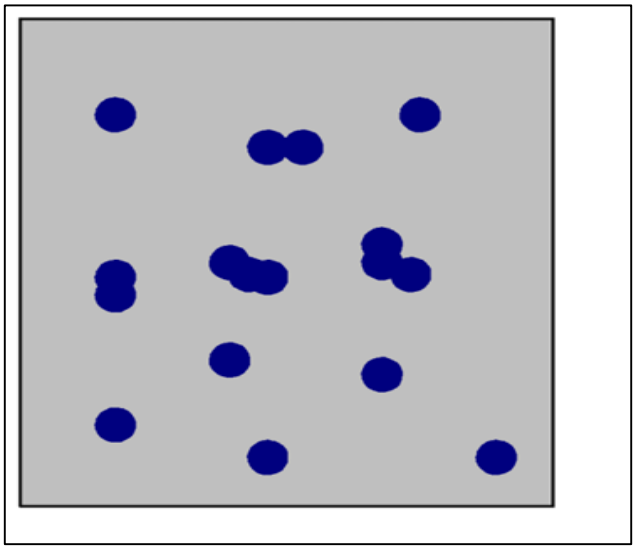
الجزيئات التي تصل إلى المسند سرعتها وتشكل على سطح المسند تجمعات تسمى نوى، غير مستقرة وتُكَون نقاط لتجمع الذرات الأخرى لبداية نمو الطبقة [5].



الشكل I.1: رسم توضيحي لمرحلة التنويه [6].

I .2.1.2 مرحلة الالتحام :

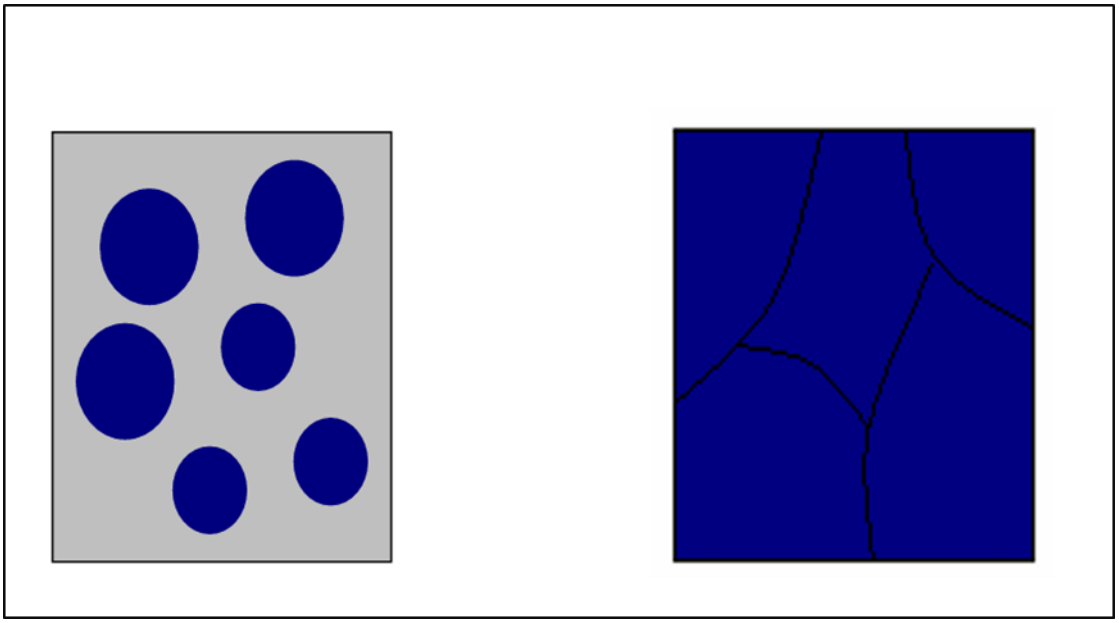
هي الخطوة الثانية لمراحل نمو الطبقات الرقيقة حيث يزيد حجم النوى وكذلك عددها نتيجة لتجمع الذرات التي تصل إليها وصولا إلى الكثافة القصوى وتعرف أيضا باسم الجزر يمكن تسريع الالتحام عن طريق زيادة حركة المواد المكثفة على السطح فهي تتعلق على عدة متغيرات مثل معدل الرش، طاقة التنشيط، درجة حرارة المسند، الانتشار الحراري والطبيعة الكيميائية للمسند [5] .



الشكل I.2: رسم توضيحي لمرحلة الالتحام [6].

I .3.2.1 مرحلة النمو :

المرحلة الأخيرة وهي تكملة لعملية الالتحام بحيث يزيد نمو الجزر أي تتقارب من بعضها البعض إلى إن تغطي سطح المسند كليا مشكلةً بذلك شريحة رقيقة [5].



الشكل I.3: رسم تخطيطي لمرحلة النمو [6].

I .2 الأكاسيد الناقلة الشفافة:

I .2.1 الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :

إن المواد التي تسمح بمرور الضوء عادةً ما تكون عوازل بسبب شفافيتها الكبيرة، على عكس المواد الناقلة التي تعكس الضوء وتتمتع بموصلية شديدة نتيجة لوجود العديد من حاملات الشحنة الحرة. لذلك، فمن الصعب الجمع بين الشفافية التي تتطلب فجوة طاقة كبيرة وتركيز منخفض لحاملات الشحنة، والناقلية التي تتطلب فجوة طاقة صغيرة وتركيز عال لحاملات الشحنة أن تتواجد هاتان الخاصيتان في مادة واحدة [7]. الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) هي مواد تجمع بين الشفافية والناقلية فهي فئة من الأكاسيد التي تتمتع بالشفافية حيث يمكن جعلها ناقلة عن طريق التحكم في كثافة حاملات الشحنة ضمن الشبكة الذرية الخارجية وذلك عن طريق تغيير في التركيب الذري للمادة يؤدي هذا تغيير إلى زيادة أو نقص في بعض الذرات مما يخل بالتوازن الكهربائي و يولد الكترونات إضافية وهو ما يعرف بالعيوب البنيوية أو عن طريق التطعيم و ذلك بإضافة ذرات أخرى ذات تكافؤ أكبر أو أقل إلى المادة بكميات محددة بحيث تساهم في إضافة أو نقص في الالكترونات مما يؤثر على الناقلية الكهربائية [8]. إذ نجد الأكاسيد الناقلة الشفافة تتميز بموصلية عالية والتي تقدر ب $10^3[\Omega.cm]^{-1}$ وفجوة طاقة عالية تتراوح بين $3eV$ إلى $4eV$ أما شفافيتها تصل الى غاية 80% [9].

لدينا نوعان من أكاسيد الناقلة الشفافة

أكاسيد الناقلة الشفافة من نوع N: وهي التي تكون فيها حاملات الشحنة الغالبة هي الإلكترونات سالبة الشحنة، وهذا النوع هو الأكثر شيوعا في التطبيقات العملية [10].

أكاسيد الناقلة الشفافة من نوع P: وهي التي تكون فيها حاملات الشحنة عبارة عن ثقوب موجبة الشحنة [10].

I .2.2 معيار اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة :

تُعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة موادا متعددة الاستخدامات نظرًا لقدرتها على الجمع بين الموصلية الكهربائية والشفافية الضوئية، فهما خاصيتان ضروريتان في العديد من التطبيقات الحديثة [11]؛ نُعرِف معامل الجودة على انه النسبة بين الموصلية الكهربائية σ والامتصاصية ضمن نطاق الطيف المرئي وفق العلاقة التالية [12]:

$$Q = \frac{\sigma}{A} = -\{R \quad ln(T+R)\}^{-1} \qquad 1.I$$

حيث:

σ: الموصلية كهربائية $[\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}]$؛ A:معامل الامتصاص $[cm^{-1}]$؛ R:المقاومة لكل المربع $[\Omega]$؛ T:النفاذية الكلية ضمن المجال المرئي؛ R: الانعكاسية الكلية ضمن المجال المرئي.

في الحقيقة إن معيار اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة لا يعتمد على معامل الجودة فقط يجب ان تؤخذ بعين الاعتبار معايير أخرى تتعلق بالمادة مثل الاستقرار الحراري والكيميائي والميكانيكي وتكلفة الانتاج أيضا.

I .3.2 خصائص الأكاسيد النقالة الشفافة :

I .1.3.2 خصائص الضوئية :

تمتاز الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة بثلاث مقادير رئيسية وهي النفاذية، الامتصاصية والانعكاسية.

I .1.1.3.2 النفاذية T:

إن النسبة بين شدة الضوء النافذ عبر المادة($\emptyset_T$) وشدة الضوء الساقط على سطحها ($\emptyset_0$) تُعرف بالنفاذية والتي تعطى بالعلاقة [13]:

$$T = \frac{\emptyset_T}{\emptyset_0} \qquad 2.I$$

$$T_{\%} = 100.T \qquad 3.I$$

I .2.1.3.2 الانعكاسية R:

الانعكاسية هي شدة الضوء المنعكس ($\emptyset_R$)بالنسبة لشدة الضوء الساقط على سطح المادة(θ_0) حيث نجد علاقة الانعكاسية تعطى بالعبارة التالية [13]:

$$R = \frac{\emptyset_R}{\emptyset_0} \qquad 4.I$$

$$R_{\%} = 100.R \qquad 5.I$$

I .3.1.3.2 الامتصاصية A:

تُعرف بأنها النسبة بين شدة الضوء الممتص($\emptyset_A$)وشدة الضوء الساقط($\emptyset_0$) تعطى بالعلاقة [13]:

$$A = \frac{\emptyset_A}{\emptyset_0} \quad \text{I.6}$$

$$A_{\%} = 100.A \quad \text{I.7}$$

بالإضافة ان:

$$\emptyset_0 = \emptyset_T + \emptyset_R + \emptyset_A \quad \text{I.8}$$

ومنه نجد:

$$T + R + A = 1 \quad \text{I.9}$$

I .4.1.3.2 معامل الامتصاصα:

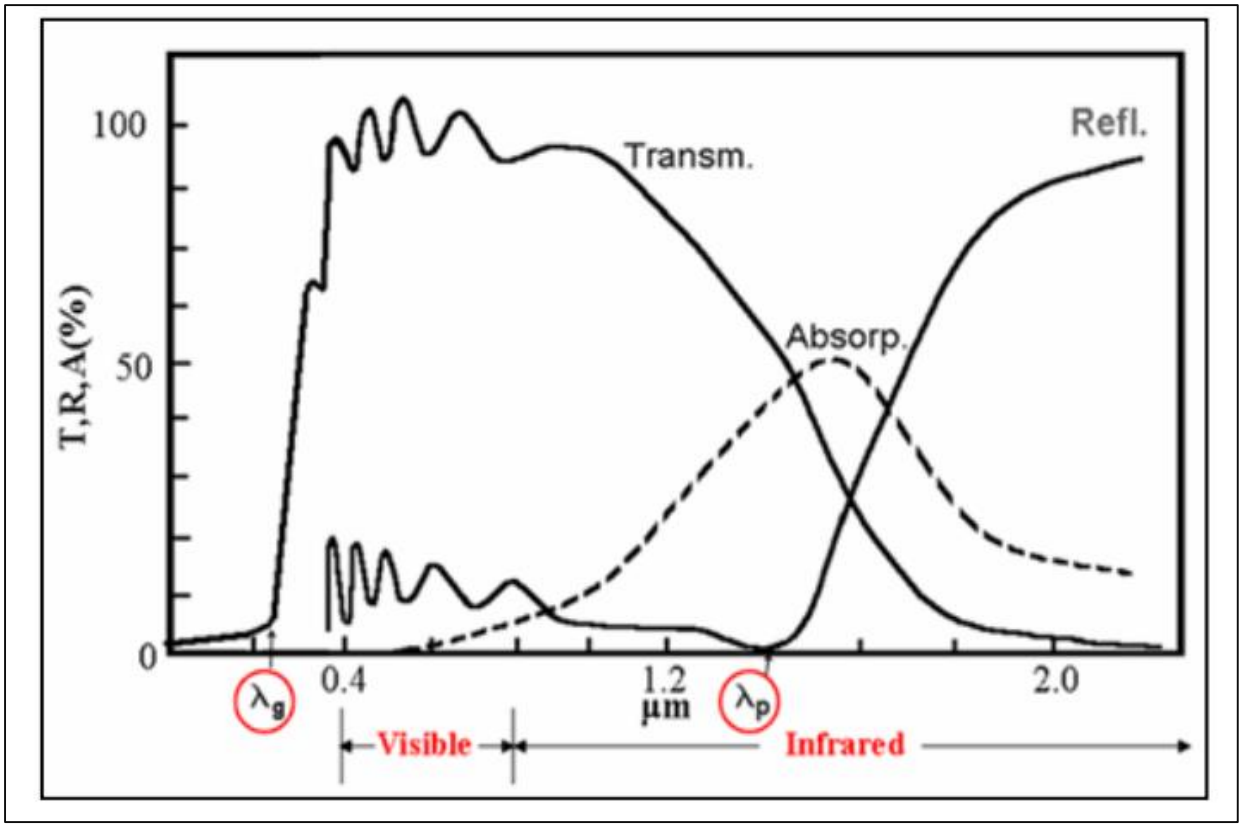
من أجل تحديد معامل الامتصاص نستخدم علاقة بير لامبر $(Beer - Lambert)$ التي تربط بين معامل الامتصاص، الانعكاسية T و النفاذية R [13]:

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad \text{I.10}$$

حيث:

α:معامل الامتصاص$[cm^{-1}]$؛ d:سمك المادة$[cm]$.

يُبين .**الشكل I.4**: طيف الانعكاسية، النفاذية والامتصاصية للأكاسيد الناقلة *الشفافة* [14].



الشكل I.4: طيف الانعكاسية، النفاذية والامتصاصية للأكاسيد الناقلة الشفافة [14].

يمكن تقسيم طيف الانعكاسية، الامتصاصية والنفاذية للأكاسيد الناقلة الشفافة إلى ثلاثة حالات مرتبطة بين الطول الموجي للنطاق الممنوع λ_g و الطول الموجي للبلازما λ_p [15]:

- $\lambda < \lambda_g$ مجال أطوال الأمواج الفوق بنفسجية، حيث طاقة الفوتونات التي تساوي او أكبر من طاقة النطاق الممنوع يتم امتصاصها وتنقل الالكترونات من عصابة التكافؤ نحو عصابة النقل؛ يمكن تحديد قيمة فجوة الطاقة E_g وذلك عن طريق استخدام العلاقة التالية:

$$\alpha \propto \sqrt{\hbar\omega - E_g} \qquad 11.I$$

حيث:

α :معامل الامتصاص؛ $\hbar$: ثابت بلانك المخفض $\frac{h}{2\pi}$ $[kg.m^2.s^{-1}]$.

- $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$ في هذا المجال والذي يتضمن أطوال الأمواج المرئية بالإضافة إلى أطوال الأمواج تحت الحمراء القريبة تلعب الاكاسيد الناقلة الشفافة دور طبقة مضادة للانعكاس.
- $\lambda \geq \lambda_p$ نجد أطوال الأمواج تحت الحمراء ضمن هذا المجال يُظهر أكسيد الناقل الشفاف امتصاصًا جيداً وانعكاسًا مرتفعًا على عكس النفاذية تكون شبه معدومة أي لا ينفذ الأكسيد الناقل الشفاف الضوء بعد الآن؛ نجد نموذج درود والذي يفسر انخفاض في النفاذية حيث يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة، التي تعتبر الالكترونات الحرة كبلازما الكترونية مهتزة بالتردد (التواتر) w_p اين نجد علاقة بين هذا الأخير وطول الموجي للبلازما:

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{w_p} \qquad 12.I$$

حيث:

c:سرعة الضوء $[nm.s^{-1}]$؛ w_p: تردد البلازما $[s^{-1}]$؛ λ_p: طول الموجي للبلازما $[nm]$.

I .2.3.2 الخصائص الكهربائية :

I .1.2.3.2 الناقلية الكهربائية :

من أهم الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة الناقلية الكهربائية أين نجدها تزداد بزيادة كثافة حاملات الشحنة الحرة يعبر عنها بالعلاقة التالية [16]:

$$\sigma = qn\mu = \frac{1}{\rho} \qquad 13.I$$

حيث:

σ : الناقلية الكهربائية$[\Omega^{-1}.cm^{-1}]$؛ q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون [C]؛ n:كثافة حاملات الشحنة الحرة$[cm^{-3}]$؛ μ:حركية حاملات الشحنة $[cm^2.V^{-1}.s^{-1}]$؛ ρ: المقاومة الكهربائية$[\Omega.cm]$.

I .2.2.3.2 المقاومة السطحية :

تعرف على انها النسبة بين المقاومة الكهربائية والسمك تعطي بالعلاقة التالية [16]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \qquad 14.I$$

حيث:

R_s: المقاومة السطحية $[\Omega]$؛ d: سمك $[cm]$؛ρ:المقاومة الكهربائية$[\Omega.cm]$.

I .4.2 تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة :

للأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخصائص التي تجعلها فريدة من نوعها، مما يسمح باستخدامها في العديد من المجالات والتطبيقات المختلفة نذكر منها[18,17]:

- الخلايا الشمسية.
- أجهزة استشعار الغاز.
- صمامات باعثة للضوء.
- الشاشات المسطحة.
- النوافذ العاكسة للحرارة.
- أجهزة التحكم باللمس.

I. 3 أكسيد الزنك

I. 3. 1 أكسيد الزنك (ZnO) :

أكسيد الزنك مركب من المركبات غير العضوية رمزه الكيميائي ZnO فهو مكون من اتحاد الزنك Zn مع الأكسجين O إذ ينتمي الى المجموعة $A^{II}B^{IV}$؛ قابل للذوبان في الاحماض والكحول وغير قابل للذوبان في الماء [3]. المميزات الجوهرية لأكسيد الزنك هي وفرته في الطبيعة حيث يقلل من تكاليف إنتاجه وغير سام بالإضافة الى ذلك عند تعرضه لبلازما الهيدروجين يكون أكثر استقراراً من SnO_2 وَ ITO اللذان تتدهور خصائصهما الضوئية بواسطة بلازما الهيدروجين [19].

الجدول I-1: بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك [20].

طاقة ربط الإكسيتون $[meV]$	درجة الانصهار $[°C]$	الكثافة $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$	الكتلة المولية $\left[\frac{g}{mol}\right]$	البنية البلورية	اللون	الصيغة الكيميائية	الاسم الكيميائي
60	1975	5.642	81.389	wurtzite	أبيض	ZnO	أكسيد الزنك

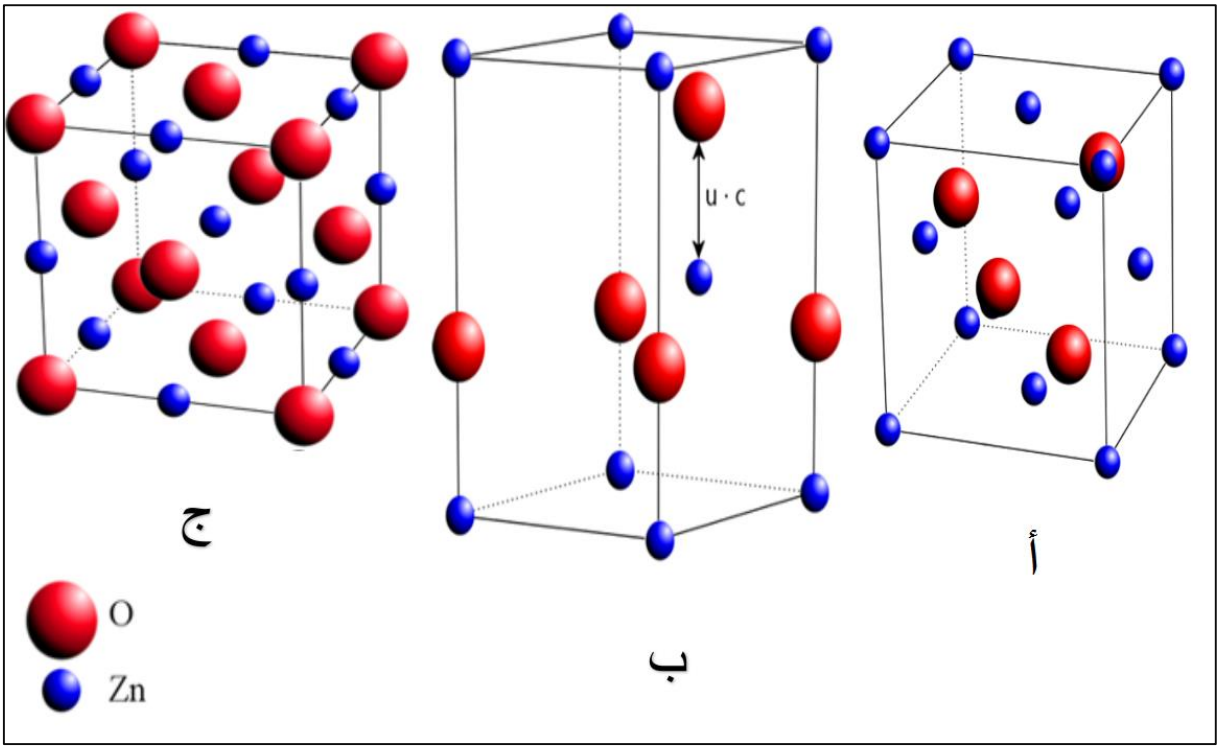
I. 3. 2 خصائص أكسيد الزنك :

I. 3. 2. 1 الخصائص البنيوية :

يتواجد أكسيد الزنك في الطبيعة على شكل مسحوق أو كريستال صلب، نجد التركيب البلوري لأكسيد الزنك على ثلاثة أنواع من البنى البلورية وهي:

- بنية ورتزايت (wurtzite) وهي بنية مستقرة تتواجد في الظروف العادية [21].
- بنية الملح الصخري (Rock Salt) تظهر هذه البنية فقط عند الضغوط الأعلى من 10 GPa [22].

- بنية زنك بلاند (zinc blende) تظهر بواسطة ترسيب أكسيد الزنك على مسند ذو بنية بلورية مكعبة فقد تمكن Ashrafi وآخرون في الحصول على هذه البنية بعد ترسيب أكسيد الزنك على مسند من نوع زرنيخ الغاليوم GaAs ذو اتجاه بلوري (100) مع طبقة عازلة من ZnS بين المسند والشريحة الرقيقة لأكسيد الزنك الناتج [23].



الشكل I.5: البنى البلورية لأكسيد الزنك أ: بنية (zinc blende)؛ ب: بنية (wurtzite)؛ ج: بنية (Rock salt) [24].

الجدول I-2 بعض الخصائص الخاصة بكل بنية بلورية لأكسيد الزنك.

الجدول I-2: المتغيرات الخاصة بكل بنية بلورية لأكسيد الزنك [25].

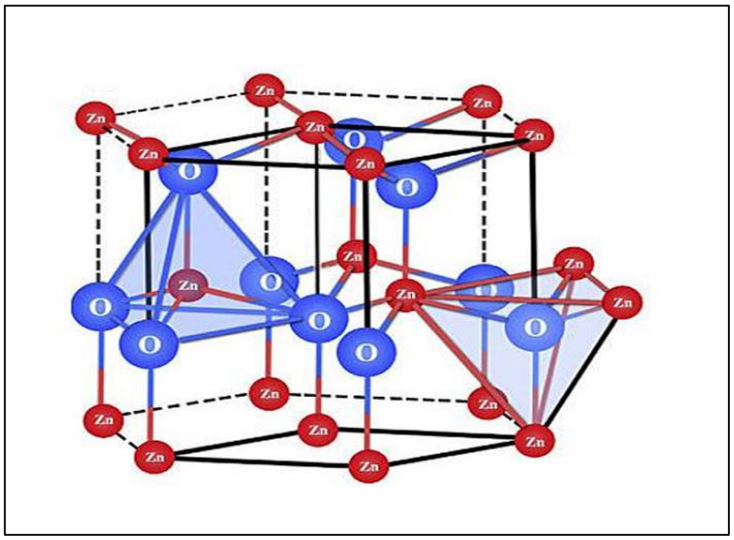
البنية البلورية	الشبكة البلورية	مجموعة الفضاء	ثوابت الشبكة
Wurtzite	سداسية	$P6_3mc(C_{6v}^4)$	$a = 3.249$ Å $c = 5.207$ Å
Zinc Blende	مكعبة	F_{m3m}	$a \approx 4,28$ Å
Rock Salt	مكعبة	$F_{\bar{4}3m}$	$a \approx 4,60$ Å

تُنتج البنية البلورية wurtzite ذات الشبكة السداسية لأكسيد الزنك في الظروف الطبيعية من ضغط ودرجة حرارة حيث نجد تموضع ذرات الزنك Zn و ذرات الأكسجين O كالتالي [20]:

$$Zn: (0,0,0); (\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}) \quad 15.I$$

$$O: (0,0,u); (\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}+u) \quad 16.I$$

حيث u تشير الى المسافة بين ذرة الزنك وذرة الأكسجين في اتجاه المحور c فإذا كانت بلورة مثالية فإن $u = \frac{3}{8} = 0.375$ ؛ يحيط بكل ذرة زنك أربع ذرات أكسجين والعكس بالعكس أي كل ذرة أكسجين يحيط بها اربع ذرات من الزنك فيتشكل رباعي السطوح كما هو موضح في الشكل I.6:



الشكل I.6: التركيب البلوري المتراص لأكسيد زنك [26].

I .2.2.3 الخصائص الضوئية :

أكسيد الزنك هو مادة شفافة ذات معامل انكسار تتراوح قيمته بين 1.9 وَ2.2 في الشرائح الرقيقة حيث تختلف قيمة معامل الانكسار ومعامل الامتصاص وفق للظروف التي تصنع فيها الطبقات [27]؛ لأكسيد الزنك نطاق ممنوع مباشر بطاقة تساوي $E_g = 3.44eV$ عند درجة حرارة تقدر بـ $T = 4K$ وَ

$E_g = 3.37eV$ عند درجة حرارة الغرفة [28]. طريقة ترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك تلعب دوراً مهما حيث يمكن تحسين شفافيتها حتى تصل قيمة 90% [26]. يمكن تلخيص بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك في **الجدول I-3.**

الجدول I-3: الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك [29].

ثابت العزل	$\varepsilon_{\parallel} = 8.7$ $\varepsilon_{\perp} = 7.8$
معامل الامتصاص $[cm^{-1}]$	10^4
قرينة الانكسار عند 560 nm	$1.8 - 1.9$
قرينة الانكسار عند 590 nm	$2.013 - 2.029$
النفاذية [%]	> 90

I .3.2.3 الخصائص الكهربائية :

أكسيد الزنك من اشباه الموصلات من نوع n [4]. الموصلية العالية لأكسيد الزنك سببها التركيز المرتفع لحاملات الشحنة الحرة (الإلكترونات) إذ نجد قيمتها أكبر من $(5 \times 10^3 [\Omega^{-1}.cm^{-1}])$ وذلك في حالة إذا كان أكسيد الزنك من نوع n وَ وجود العيوب الجوهرية أو التطعيم بالعناصر (Al, In, Ga, B, F) [30]. يمكن ان نجد أكسيد الزنك كشبه موصل ذو ناقلية رئيسية وهي الثقوب (النوع p) حيث تم الحصول على الموصلية من نوع p بواسطة Aoki وآخرون [31].

الجدول I-4: الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك [19].

نوع التوصيل	p و n
الكتلة الفعالة للإلكترونات	$0.28m_0$
الكتلة الفعالة للثقوب	$0.60m_0$
الكثافة عند عصابة التوصيل$[cm^{-3}]$	3.71×10^{18}
الكثافة عند عصابة التكافؤ$[cm^{-3}]$	1.16×10^{19}
السرعة الحرارية للإلكترونات$[cm.s^{-1}]$	2.2×10^{7}
السرعة الحرارية للفجوات$[cm.s^{-1}]$	1.5×10^{7}
المقاومية القصوى$[\Omega.cm]$	10^{6}

I .3.3 تطبيقات أكسيد الزنك :

أكسيد الزنك من الأكاسيد التي لديها خصائص جيدة ومتميزة وذو تكلفة منخفضة لوفرته في الطبيعة؛ نجد لديه العديد من التطبيقات نذكر منها:

- الخلايا الشمسية [32].
- حساسات الغاز [33].
- التحفيز الضوئي [34].

I .4 التحفيز الضوئي $(photocatalyse)$:

التعريف الصحيح لهذا المصطلح لا يعني ببساطة أن التفاعل يتم تحفيزه بواسطة الضوء بل يعنى أن التفاعل الكيميائي الضوئي $(photoréaction)$ يتم تسريعه أو تحفيزه بوجود مادة تسمى المحفز الضوئي $(photocatalyseur)$ [35] .

عموما التحفيز الضوئي هو عملية يتم فيها تنشيط المحفز (أشباه موصلات) عن طريق إشعاع ضوئي (امتصاص الفوتونات) الذي يولد عوامل مؤكسدة قادرة على تحلل وتفكك الجزيئات العضوية [36].

I .1.4 آلية ومبدأ عمل التحفيز الضوئي :

من بين المحفزات الأكثر استخدامًا ثاني أكسيد التيتانيوم(TiO^2) وأكسيد الزنك (ZnO) يُظهر أكسيد الزنك نشاطًا تحفيزيًا ضوئيًا مشابهًا أو متفوقًا على ثاني أكسيد التيتانيوم [37]، حيث تمت دراسة التحفيز الضوئي لثلاثة أكاسيد مختلفة أكسيد الحديد الثلاثي($\alpha - Fe_2O_3$) وَأكسيد التيتانيوم (TiO_2) وَأكسيد الزنك (ZnO) وجد ان أكسيد الزنك و أكسيد التيتانيوم محفزان ضوئيان افضل من أكسيد الحديد الثلاثي في تكوين بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) [38].

يتم اعتبار أكسيد الزنك كمحفز ضوئي يستخدم في تحليل صبغة أزرق الميثيلين (MB) [39].

عند تعريض أكسيد الزنك للأشعة فوق البنفسجية وَالمرئية ($UV - Vis$) والتي لديها طاقة أكبر أوتساوي من طاقة النطاق الممنوع (E_g) لأكسيد الزنك فإنه ينشئ إلكترونات حرة وثقوبًا موجبة داخله وفق المعادلة التالية [40]:

$$ZnO \xrightarrow{h\nu} ZnO(e^-_{BC} + h^+_{BV}) \qquad \text{I.17}$$

حيث (e^-_{BC}) وَ(h^+_{BV}) تمثل الإلكترونات في نطاق التوصيل والثقوب في نطاق التكافؤ على التوالي.

تنتقل الإلكترونات (e^-) من نطاق التكافؤ (BV) الى نطاق التوصيل (BC) فتتولد أزواج إلكترون–ثقب (e^-/h^+) فتنتشر أزواج إلكترون–ثقب (e^-/h^+) إلى سطح أكسيد الزنك وتشارك في تفاعل الاكسدة الإرجاعية كما هو موضح في المعادلات التالية [41,40]:

تعمل الثقوب (h^+_{BV}) على تفكيك جزيئات الماء إلى ايون الهيدروجين (H^+) وجذر الهيدروكسيل الحر ($OH^\bullet$).

$$ZnO(h_{BV}^{+})+H_2O \rightarrow ZnO + H^{+}+OH^{\bullet} \quad 18.I$$

تتفاعل الإلكترونات (e_{BC}^{-}) مع جزيء الأكسجين (O_2)،مما يؤدي الى تكوين أيون الأكسيد الفائق$(O_2^{-\bullet})$.

$$ZnO(e_{BC}^{-}) + O_2 \rightarrow ZnO + O_2^{-\bullet} \quad 19.I$$

أيون الأكسيد الفائق $(O_2^{-\bullet})$يتفاعل مع أيون الهيدروجين (H^{+})لتكوين جذر الهيدروبروكسيل$(HO_2^{\bullet})$.

$$O_2^{-\bullet} + H^{+} \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad 20.I$$

تتفاعل جزيئتان من هذا الجذر معًا، وينتجان بيروكسيد الهيدروجين(H_2O_2)وجزيء أكسجين(O_2).

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad 21.I$$

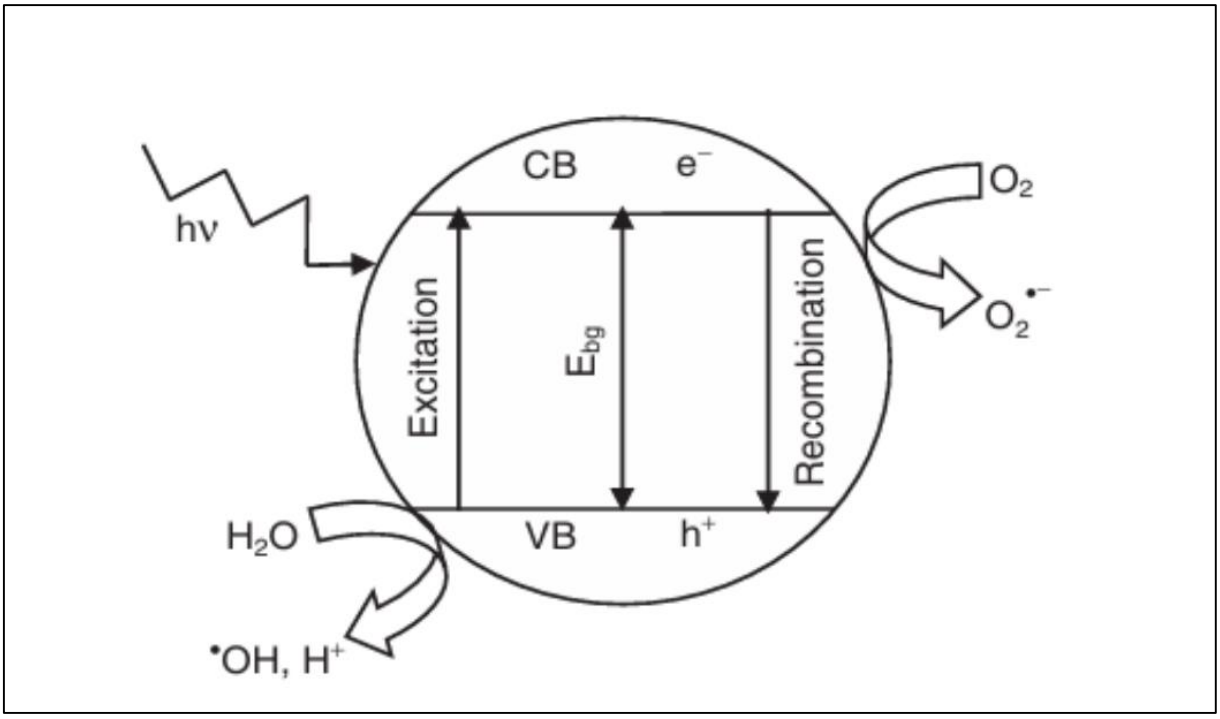
عندما يمتص بيروكسيد الهيدروجين(H_2O_2) طاقة ضوئية كافية ، فإنه يتفكك وينتج جزيئين من جذر الهيدروكسيل الحر $(OH^{\bullet})$.

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^{\bullet} \quad 22.I$$

تتفاعل الجذور الحرة بشكل مباشر مع الصبغة (Dye) وتؤدي الى تحللها مما ينتج عنه اختفاء اللون الأزرق للصبغة.

$$Dye + (OH^{\bullet}) \rightarrow produits\ de\ dégradation \quad 23.I$$

يمكن حدوث عملية إعادة الالتحام للإلكترونات والثقوب مما تساهم في التقليل من كفاءة التحفيز الضوئي.



الشكل I.7: رسم توضيحي لآلية التحفيز الضوئي [42].

I .2.4 تطبيقات التحفيز الضوئي :

يعتبر التحفيز الضوئي عملية متعددة الاستخدامات حيث يمكن استخدامها في العديد من تطبيقات التطهير نذكر منها [43]:

- تنقية الهواء.
- تنقية النفايات السائلة للمصانع.
- معالجة المياه.
- أيضا في المجال الطبي تستخدم في المخابر والمستشفيات من أجل التطهير المتكرر والشامل للأسطح لتقليل من تركيز البكتيريا ومنع انتقالها.

ومن خلال هذه التطبيقات نجد أن عملية التحفيز الضوئي تعتبر حلا بديلا لطرق التطهير التقليدية.

مراجع الفصل الأول:

[1] Nadia LEHRAKI, "Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par spray ultrasonique," PhD Thesis, Université Mohamed Khider–Biskra, 2021.
[2] Abdelhek Amri, "Elaboration des couches minces à base de ZnO pour transistors couches minces TFTs," PhD Thesis, Université Mohamad Khider-Biskra, 2024.
[3] Hamza Trir, "Conception des dispositifs optoélectroniques à base d'oxyde de cuivre," PhD Thesis, Université Mohamed Khider–Biskra, 2021.
[4] Fayssal Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO)," Mémoire de magister, Université Mentouri-Costantine, 2010.
[5] Achour Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires," Mémoire de magister, Université D'Eloued, 2013.
[6] Ouarda Daranfed, "Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique," Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, 2010.
[7] Maroua BRELLA, "Elaboration et Caractérisations de Semi-conducteurs Transparents en Couches Minces Pour Applications Technologiques," PhD Thesis, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2022.
[8] Sara Mehadjebi, "La synthèse des nano poudres de CuO avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur$CuSO_4$ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques," Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, 2015.
[9] Nabila Kouidri, "Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique," PhD Thesis, Université Mohamad Khider-Biskra, 2019.
[10] Soufiane Benhamid, "Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse," PhD Thesis, Université Mohamad Khider-Biskra, 2018.
[11] M. M. Idris, I. O. Olarinoye, M. T. Kolo, and S. O. Ibrahim, "Transparent Conducting Oxides Thin Film Dosimetry: Present and the future," *J. Radiat. Nucl. Appl.*, vol. 7, no. 1, pp. 49–58, Jan. 2022. doi:10.18576/jrna/070106.
[12] Kais Daoudi, "ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCESD'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN OBTENUS PAR VOIE SOL-GELPotentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux," PhD Thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2003.
[13] Nacer Boubrik, "Comparaison des effets antireflets du SnO_2 et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la céllule solaire à homo-jonction.," Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2013.
[14] Iyad Saadeddin, "Préparation et caractérisation des nouvelles électrodes transparentes à base de SnO_2 et In_2O_3 : sous forme de céramiques et couches minces," PhD Thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2007.
[15] Abdlekrim Allag, "Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 par spray," PhD Thesis, Université Mohamed Khider–Biskra, 2018.

[16] Abdoul-Razak Moussa Tankari, "Etude et optimisation d'oxydes transparents conducteurs (OTC) à base de NPs de ZnO dopé en couches minces nanostructurés destinés à la réalisation de cellules solaires photovoltaïques," PhD Thesis, Université de Perpignan, 2024.
[17] R. K. Gupta, K. Ghosh, R. Patel, S. R. Mishra, and P. K. Kahol, "Highly conducting and transparent tin-doped CdO thin films for optoelectronic applications," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 25, pp. 4103–4105, Sep.2008. doi: 10.1016/j.matlet.2008.06.008.
[18] R. G. Gordon, "Criteria for choosing transparent conductors," *MRS Bull.*, vol. 25, no. 8, pp. 52–57, Aug.2000. doi: 10.1557/mrs2000.151.
[19] Abdelkader Hafdallah, "Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique," Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, 2007.
[20] Saâd Rahmane, "EABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON," PhD Thesis, Université Mohamed Khider–Biskra, 2008.
[21] Nor El Houda Lameche, "Effet du Laser et du milieu environnant de dépôt sur les performances des films des oxydes transparents," PhD Thesis, Université Ferhat Abbas –Sétif 1, 2018.
[22] J. M. Recio, M. A. Blanco, V. Luaña, R. Pandey, L. Gerward, and J. Staun Olsen, "Compressibility of the high-pressure rocksalt phase of ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 14, pp. 8949–8954, Oct. 1998. doi: 10.1103/physrevb.58.8949.
[23] A. A. Ashrafi *et al.*, "Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs (001) substrates with ZnS buffer layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 5, pp. 550–552, Jan. 2000. doi: 10.1063/1.125851
[24] Christian Davesnne, "Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques," PhD Thesis, Université de Caen Basse–Normandie, 2014.
[25] Lobna Manoubi, "Elaboration par voie hydrothermale d'une hétérojonction à base de ZnO/PbS déposée sur un substrat conducteur, transparent et flexible pour application photo-électrochimique," PhD Thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2023.
[26] Abderrahmane Boughelout, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc dopées aux métaux pour des applications photovoltaïques et en détection de gaz," PhD Thesis, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène (USTHB), 2019.
[27] Alexandre Ma, "Etude et optimisation d'un procédé plasma basse puissance pour le dépôt de ZnO dopé et non dopé à propriétés photovoltaïques à partir d'une solution aqueuse," PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
[28] Hafida Attouche, "Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et de titan par spray pneumatique pour applications catalytiques et photovoltaïques," PhD Thesis, Université Mohamad Khider-Biskra, 2023.
[29] HERZI Abdelkarim, "Elaboration et caractérisation des couches minces du semi-conducteur ZnO non dopé et dopé par l'Argent.," Université Freres Mentouri-Costantine, 2020.
[30] Benchiha kheira, "Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray," Mémoire de magister, Université Mohamad Khider-Biskra, 2013.

[31] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka, "p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping," *Phys. Status Solidi B*, vol. 229, no. 2, pp. 911–914, Jan. 2002. doi: 10.1002/1521-3951(200201)229:2<911::aid-pssb911>3.0.co;2-r.
[32] W. J. Jeong, S. K. Kim, and G. C. Park, "Preparation and characteristic of ZnO thin film with high and low resistivity for an application of solar cell," *Thin Solid Films*, vol. 506, pp. 180–183, May. 2006. doi:10.1016/j.tsf.2005.08.213
[33] B. B. Rao, "Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 64, no. 1, pp. 62–65, Mar. 2000. doi: 10.1016/s0254-0584(99)00267-9.
[34] A. Kulis-Kapuscinska *et al.*, "Photocatalytic degradation of methylene blue at nanostructured ZnO thin films," *Nanotechnology*, vol. 34, no. 15, Jan.2023. doi:10.1088/1361-6528/aca910
[35] Mohamed Nawfal Ghazzal, "Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO2," PhD Thesis, Université Paul Verlaine-Metz, 2008.
[36] Karima Madoui, "Etude des propriétés photophysiques de TiO_2-SiO_2 en présence d'un colorant et son application," PhD Thesis, Université Ferhat Abbas – Sétif, 2019.
[37] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, pp. 536–551, Jan.2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020.
[38] C. Kormann, D. W. Bahnemann, and M. R. Hoffmann, "Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study: α-Fe2O3, ZnO, TiO2," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 48, no. 1, pp. 161–169, Dec. 1989. doi: 10.1016/1010-6030(89)87099-6
[39] M. V. Karavasilis and C. D. Tsakiroglou, "Use of immobilized zinc oxide photocatalysts for wastewater treatment: Application to methylene blue degradation," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 100, no. 5, pp. 893–910, May.2022. doi: 10.1002/cjce.24199.
[40] M. J. Haque, M. M. Bellah, M. R. Hassan, and S. Rahman, "Synthesis of ZnO nanoparticles by two different methods & comparison of their structural, antibacterial, photocatalytic and optical properties," *Nano Express*, vol. 1, no. 1, Mar.2020. doi: 10.1088/2632-959X/ab7a43
[41] X. Zhang, Y. Chen, S. Zhang, and C. Qiu, "High photocatalytic performance of high concentration Al-doped ZnO nanoparticles," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 172, pp. 236–241, Jan.2017. doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.016.
[42] D. Rajamanickam and Mjaj. Shanthi, "Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide–solar process," *Arab. J. Chem.*, vol. 9, pp. S1858–S1868, Nov. 2016. doi: 10.1016/j.arabjc.2012.05.006.
[43] J. Gamage and Z. Zhang, "Applications of Photocatalytic Disinfection," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2010, pp. 1–11, Oct. 2010. doi: 10.1155/2010/764870.

الفصل الثانـي

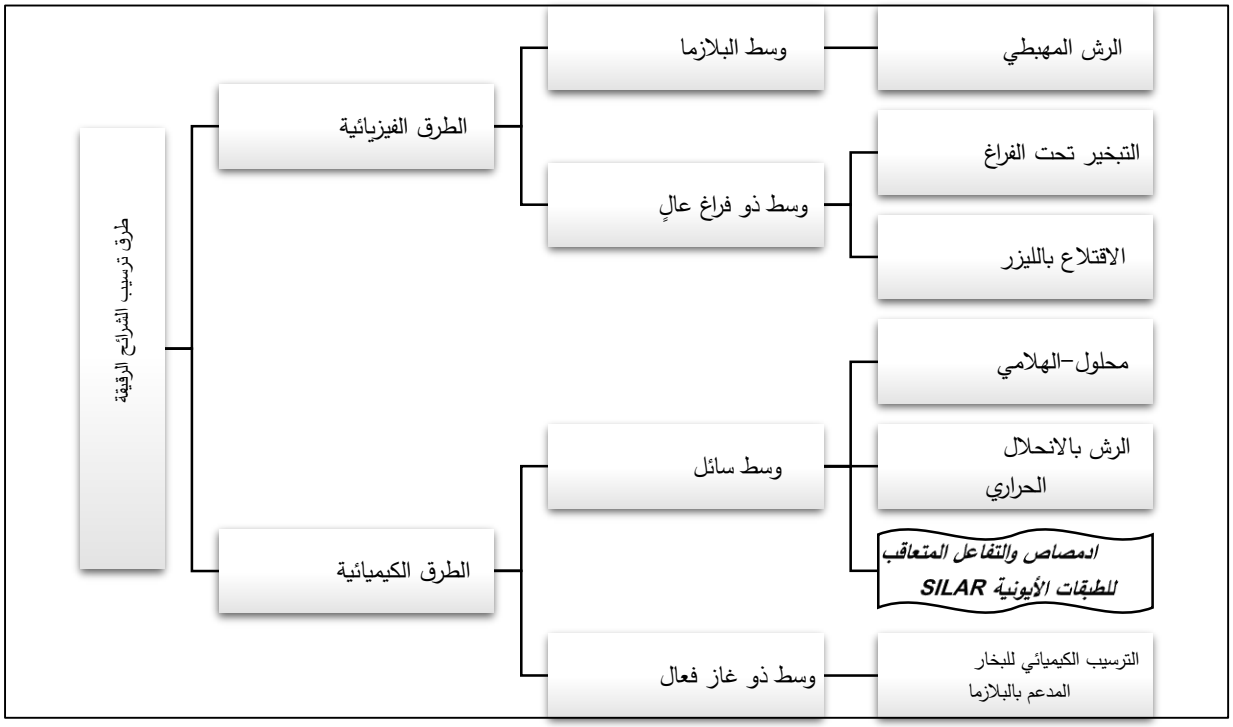
تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

II .1 طرق وتقنيات ترسيب الشرائح الرقيقة :

عموما لترسيب الشرائح الرقيقة نجد هناك طريقتين أساسيتين ترسيب بواسطة طرق فيزيائية أو بواسطة طرق كيميائية حيث نجد هناك عدد كبير من تقنيات الترسيب نذكر منها التبخير تحت الفراغ ($l'évaporation\ sous\ vide$) [1]، الرش المهبطي [2] ($la\ pulvérisation$)،الاقتلاع بالليزر ($l'ablation\ laser\ (PLD)$) [3]، حيث تتدرج جميع هذه التقنيات تحت الترسيب بواسطة الطرق الفيزيائية أما تقنيات الترسيب بواسطة الطرق الكيميائية فهي عديدة نذكر بعضها، الترسيب الكيميائي للبخار المدعم بالبلازما ($Déposition\ Chimique\ en\ Phase\ Vapeur\ Assistée\ par\ Plasma(PECVD)$) [4]، محلول–هلام ($sol-gel$) [5]، الرش بالانحلال الحراري ($spray\ pyrolyss$)

[6, 7]، وتقنية الإدمصاص والتفاعل المتعاقب للطبقات الأيونية ($d'adsorption\ et\ de\ réaction\ de\ couches\ ioniques\ successives\ (SILAR)$) [8].

حيث يمكننا ترتيب هذه التقنيات من خلال المخطط التالي:



الشكل II.1: مخطط لطرق ترسيب الشرائح الرقيقة.

II .2.1 معايير اختيار تقنيات الترسيب :

من أجل الحصول على شرائح رقيقة ذات خصائص جيدة يجب الفهم الجيد للمزايا والقيود المطبقة على كل تقنية؛ اختيار تقنية الترسيب محددة ببعض العوامل [9]:

- معدل الترسيب.
- التصاق الرواسب بالمسند.
- القيود التي يفرضها المسند كدرجة حرارة الترسيب القصوى.
- وفرة المواد.
- توفير المعدات المطلوبة.

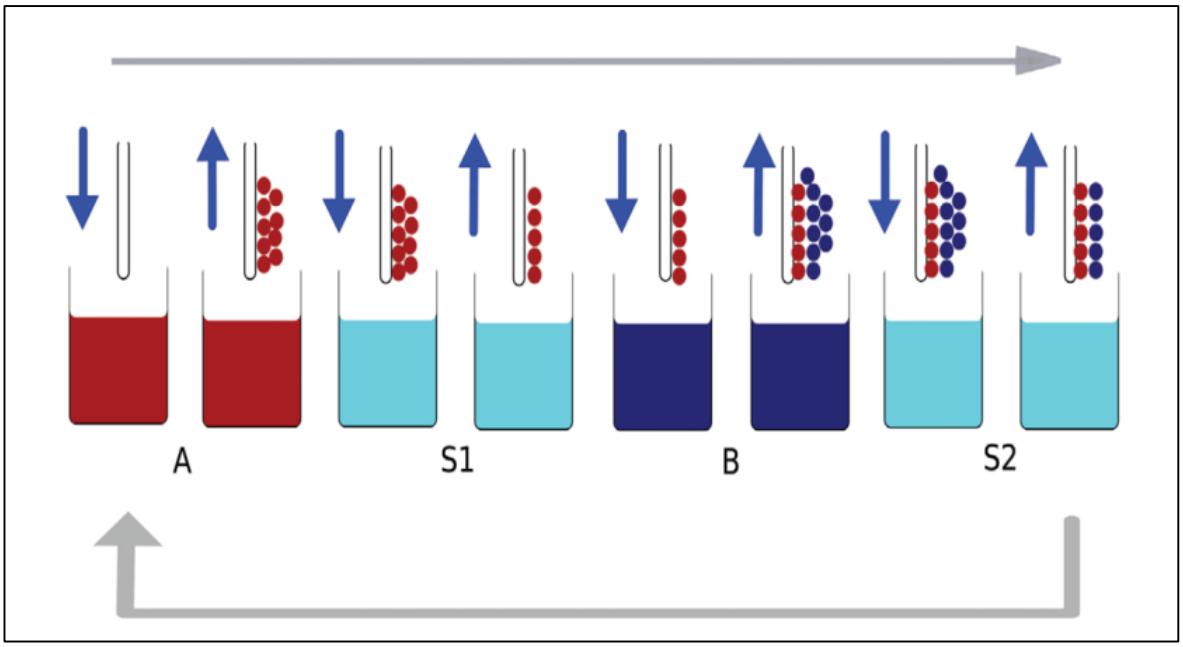
II .2 تقنية الإدمصاص والتفاعل المتعاقب للطبقات الأيونية :

هي إحدى تقنيات الترسيب الكيميائي الحديثة إذ نجد العديد من الأكاسيد التي تم ترسيبها باستخدام تقنية الإدمصاص والتفاعل المتعاقب للطبقات الأيونية حيث تم استخدام هذه التقنية لأول مرة في عام 1985

لترسيب ZnS وَ CdS [10]. في الأصل كانت تعرف هذه التقنية باسم تقنية الغمس المتعدد وذلك إلى غاية عام 1988 [11]. بشكل عام المبدأ الأساسي لهذه التقنية يعتمد على الامتزاز (adsorption) أي التصاق أو تراكم جزيئات على السطح الخارجي للمسند والتفاعل الأيوني حيث يتم غمر المسند بشكل متكرر في محاليل كاتيونية (وهي محاليل تحتوي على ايونات موجبة الشحنة) و أخرى أنيوية (محاليل تحتوي على ايونات سالب الشحنة) موضوعة بشكل منفصل بالتناوب ولإزالة الأنواع غير المرتبطة بالمسند يتم شطفها بالماء المقطر [12] . إذ تتألف دورة واحدة من هذه التقنية من أربعة خطوات مميزة [13]:

- الامتزاز: يغمر المسند في المحلول وذلك من أجل تشكيل طبقة رقيقة من كاتيونات المادة المراد ترسيبها $(Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+})$.
- الشطف الأول: بسبب تراكم هذه الجزيئات على سطح المسند يتم شطف المسند بالماء المقطر لإزالة الأيونات الغير مرتبطة.
- التفاعل: يغمر المسند في محلول يحتوي على الأنيونات $(S^{-2}$ أو $OH^-)$ فيحدث تفاعل بين الكاتيونات المتراكمة والأنيونات لتشكيل المركب المطلوب على سبيل المثال ZnO أو CdS.
- الشطف الثاني: وهي الخطوة الأخيرة لدورة واحدة من التقنية حيث يتم فيها إزالة الأنواع الغير متفاعلة عن طريق الانتشار تاركة طبقة من الشريحة الرقيقة عالية الجودة.

تُعطي هذه الدورة طبقة أحادية، وتكرار هذه الدورة عدة مرات يجعل من الممكن الوصول إلى السمك المطلوب للشريحة الرقيقة.



الشكل II.2: الخطوات المتبعة لتشكيل شريحة رقيقة بتقنية ادمصاص والتفاعل المتعاقب للطبقات الايونية [14].

تكمن آلية تحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بطريقة الادمصاص والتفاعل المتعاقب للطبقات الايونية بالتفاعل الكيميائي الموضح بالمعادلات أدناه [15]:

$$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O \rightarrow Zn^{2+} + 2CH_3COO^- + 2H_2O \quad \text{1.II}$$

$$NH_4OH \rightarrow NH_4^+ + OH^- \quad \text{2.II}$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \quad \text{3.II}$$

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \quad \text{4.II}$$

II .1.2 مزايا تقنية الادمصاص والتفاعل المتعاقب للطبقات الأيونية :

المميزات التي تجعل هذه التقنية فريدة من نوعها هي [16]:

- عدم تكون راسب في المحلول: الحصول على شرائح رقيقة أكثر تجانسًا، ونقاءً وخالية من العيوب
- عدم الحاجة إلى مضخات تفريغ وأنظمة الإغلاق المحكمة: تتم عملية ترسيب عند الضغط الجوي العادي، مما يلغي الحاجة إلى أنظمة فراغ مكلفة ومعقدة.

- درجة حرارة ترسيب منخفضة: بمعنى توفير الطاقة أي تقلل بشكل كبير من استهلاك الطاقة المطلوب لتسخين المساند والمحاليل.
- معدل نمو جيد للشرائح: يمكن تحقيق معدلات نمو مقبولة للشرائح الرقيقة عن طريق التحكم في تركيز المحاليل وعدد دورات الغمر ووقت الغمر.
- يمكن ترسيب طبقات رقيقة على أي نوع من المساند: نظرًا لظروف الترسيب المعتدلة (درجة حرارة منخفضة وضغط جوي)، يمكن استخدام مجموعة واسعة من مواد المساند المختلفة، بما في ذلك الزجاج، والمعادن، والبلاستيك، والمواد العضوية.
- الترسيب على مساحة كبيرة: يمكن ترسيب الطبقات الرقيقة على مساند ذات مساحات كبيرة عن طريق استخدام أحواض غمر أكبر أو أنظمة غمر آلية مما يجعل هذه التقنية مناسبة للإنتاج بكميات كبيرة لتلبية احتياجات التطبيقات التجارية.
- طريقة بسيطة وغير مكلفة: تقنية مباشرة وسهلة التنفيذ نسبيًا مقارنة بتقنيات الترسيب الأخرى.
- التكلفة المنخفضة: هذه التقنية هي في متناول المؤسسات البحثية الصغيرة والشركات الناشئة ذات الميزانيات المحدودة وتستخدم هذه التقنية في التطبيقات التي تتطلب حلولًا اقتصادية.

باختصار، تمثل هذه الميزات نقاط قوة كبيرة لتقنية SILAR، مما يجعلها خيارًا جذابًا وفعالًا لتصنيع شرائح رقيقة عالية الجودة.

II .3 تقنيات التوصيف

من أجل تحليل ودراسة الخصائص المختلفة للشرائح الرقيقة التي سنقوم بتحضيرها، نستخدم تقنيات التوصيف البنيوية والضوئية والكهربائية التي سنلخص مبادئها الأساسية فيما يلي:

II .1.3 قياس السمك :

الميزة الأساسية للشرائح الرقيقة تتجلى في صغر سُمكِها فمن الضروري تحديد قيمته بدقة أولا نظرًا لتأثيره الكبير على العديد من الخصائص الفيزيائية؛ لذلك نجد هناك العديد من طرق قياس السمك كطريقة المجهر الالكتروني الماسح ومقياس السمك وطريقة التداخل [17]. نختص بالذكر طريقة الوزن لقياس السمك بحيث تعتمد هذه الطريقة على قياس الفرق في الكتلة Δm وذلك بقياس كتلة المسند قبل الترسيب m_1 و بعد ترسيب الشريحة الرقيقة m_2 أي:

$$\Delta m = m_2 - m_1 \qquad 5.II$$

يمكننا حساب السُمك وفق العلاقة التالية [18]:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \times A} \qquad 6.II$$

حيث:

d:سمك الشريحة الرقيقة $[cm]$؛ Δm:كتلة الشريحة الرقيقة $[g]$؛ ρ :الكتلة الحجمية $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$؛

A:المساحة التي تشغلها الشريحة الرقيقة $[cm^2]$.

II .2.3 الخصائص البنيوية :

II .1.2.3 انعراج الأشعة السينية :

تُعد تقنية انعراج الأشعة السينية إحدى طرق التوصيف غير المتلفة للمواد البلورية سواءً كانت شريحة رقيقة أو مسحوقا [19] ، حيث تستخدم لدراسة التركيب الذري والجزيئي للمواد البلورية.

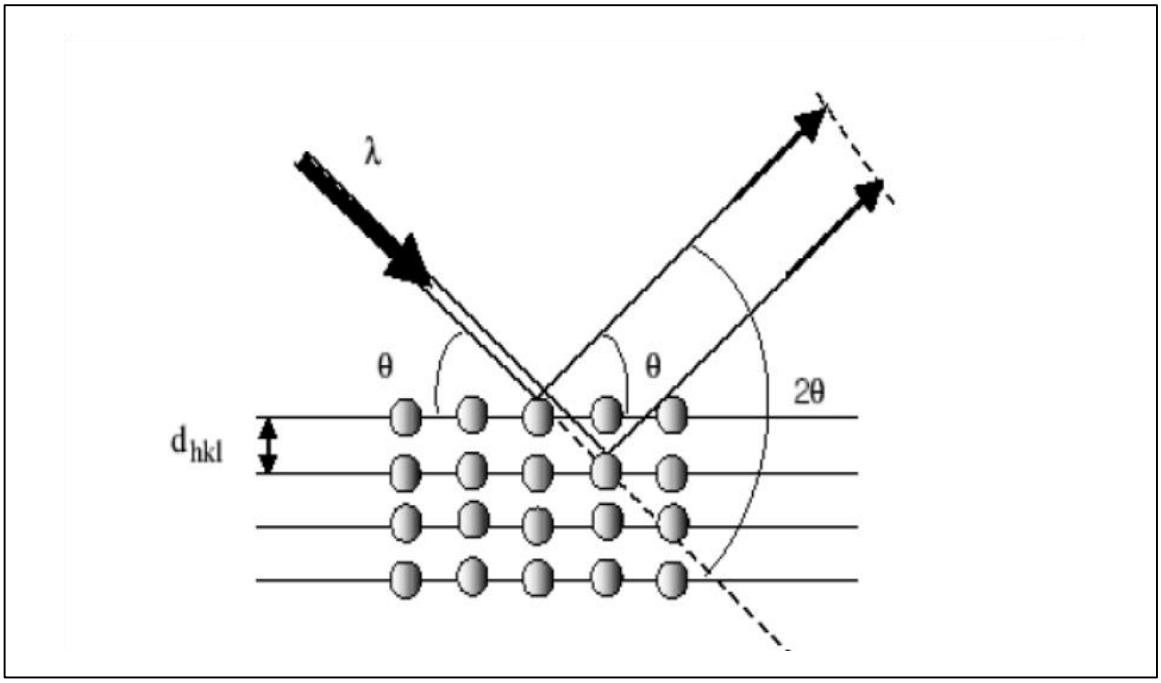
تعتمد تقنية انعراج الأشعة السينية على تسليط حزمة من الأشعة السينية أحادية الطول الموجي على العينة، تتفاعل هذه الأشعة مع الذرات الموجودة في العينة فتتشتت الأشعة السينية في اتجاهات مختلفة. نظراً لأن الذرات في البلورة مرتبة في نمط دوري، فإن الأشعة السينية المتشتتة تتداخل مع بعضها البعض.

يمكن أن يكون هذا التداخل بَناءً مما يؤدي إلى زيادة شدة الأشعة السينية في اتجاهات معينة، أو هدامًا مما يؤدي إلى انخفاض شدة الأشعة السينية في اتجاهات أخرى؛ يمكن تحديد الاتجاه الذي يكون فيه التداخل بَناءً بكل بساطة من خلال المعادلة التالية والمعروفة بقانون براغ [20]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\, sin\, \theta \qquad 7.II$$

حيث:

n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس ؛λ: الطول الموجي للأشعة السينية؛ d_{hkl}: المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة من قبل قرائن ميلر (hkl)؛ θ: زاوية انعراج الاشعة السينية



الشكل 3.II: مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية [21].

إن مقارنة مخطط انعراج الأشعة السينية مع قاعدة البيانات المعروفة باسم $(JCPDS: Joint\ Comity\ Powder\ Diffraction\ System)$، تُمكِنُنا من تحديد العديد من الخصائص البنيوية للعينة.

II .1.1.2.3 تحديد ثوابت الشبكة :

في حالة بنية أكسيد الزنك (البنية السداسية) نجد العلاقة بين المسافات الذرية للسطوح (hkl) والثوابت البلورية كالتالي [22]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \qquad 8.II$$

حيث:

d_{hkl}: المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية ؛ (hkl): قرائن ميلر ؛ a, c : ثوابت الشبكة.

II .2.1.2.3 تحديد أبعاد الحبيبة :

يتم حسابها انطلاقا من علاقة شيرر حيث يتناسب فيها حجم البلورة عكسيا مع العرض عند منتصف الارتفاع للقمة؛ فكلما زاد العرض عند منتصف الارتفاع كلما نقص حجم البلورة و تعطى بالعلاقة التالية [23]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad 9.II$$

حيث:

D: حجم البلورة $[nm]$؛ k: ثابت يقدر ب0.9 ؛ λ: الطول الموجي للأشعة السينية$[nm]$؛

β: قيمة العرض عند منتصف الارتفاع للقمة $(FWHM)$؛ θ: زاوية الانعراج.

II .3.1.2.3 تحديد كثافة الإنخلاعات :

تمثل كثافة الإنخلاعات عدد خطوط الإنخلاعات التي تقطع وحدة مسافة في البلورة، وهي النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الإنخلاعات وحجم البلورة، وتحسب كثافة الإنخلاعات بالاعتماد على العلاقة التالية [23]:

$$\delta[nm^{-2}] = \frac{1}{D^2} \quad \text{II.10}$$

II .3.2.4. تحديد التشوه :

يتم تحديد التشوه وفق العلاقة التالية [23]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad \text{II.11}$$

II .3.2.5. تحديد عدد البلورات :

لحساب عدد البلورات لوحدة المساحة نعتمد على العلاقة التالية [23]:

$$N = \frac{d}{D^3} \quad \text{II.12}$$

II .3.3. الخصائص الضوئية :

II .3.3.1. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية :

تقنية تحليلية تستخدم لدراسة تفاعل المواد مع الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. تعتمد تقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، جزء من هذا الشعاع يمتص أو ينفذ من هذه العينة أو ينكسر جزء منه، عندما يمتص الضوء من قبل العينة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فالطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للذرات أو الأيونات أو الجزيئات، عند امتصاص الطاقة تنتقل الإلكترونات من الحالة الأساسية إلى الحالة المثارة حيث تحدث هذه الانتقالات في مجال الأشعة الفوق البنفسجية والمرئية [24]. ومن خلال التحليل الطيفي يمكننا تحديد العديد من الخصائص كالنفاذية، معامل الامتصاص، معامل التخامد، عرض النطاق الممنوع وطاقة اورباخ.

II .1.1.3.3 تحديد النفاذية :

تتعلق شدة الضوء بعد مروره عبر العينة I؛ بسمك الشريحة الرقيقة d[cm] ؛ ومعامل الامتصاص $\alpha[\ cm^{-1}]$ وفق العلاقة التالية [25]:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \qquad \text{II.13}$$

حيث:

I_0: شدة الضوء أحادي اللون الواقع على العينة.

أما النفاذية T فتعطى بالعلاقة [25]:

$$T[\%] = \frac{I}{I_0} \times 100 \qquad \text{II.14}$$

II .2.1.3.3 تحديد معامل الامتصاص :

من خلال العلاقة II.13 وَالعلاقة II.14 نستطيع معرفة معامل الامتصاص $\alpha[cm^{-1}]$ حسب العلاقة [25]:

$$\alpha = \frac{1}{d} ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \qquad \text{II.15}$$

II .3.1.3.3 تحديد معامل التخامد:

يُعرف معامل تخامد k بأنه كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة فوتونات الاشعاع الساقط عليها ويرتبط معامل التخامد مع معامل الامتصاص وفق العلاقة التالية [25]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad \text{II.16}$$

II .4.1.3.3 تحديد عرض النطاق الممنوع :

يعرف بأنه الطاقة اللازمة لنقل الالكترونات من قمة عصابة التكافؤ إلى قعر عصابة النقل؛

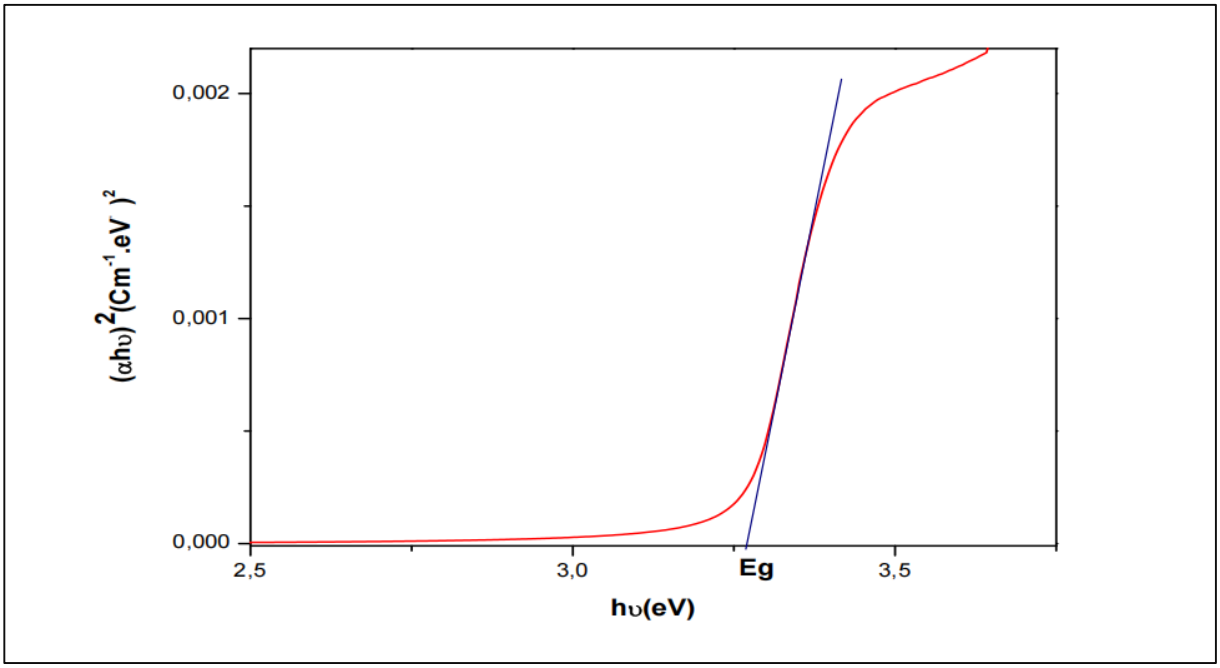
لتحديد عرض النطاق الممنوع نستعين بطريقة Tauc حسب العلاقة [26]:

$$\alpha h\nu = A\left(h\nu - E_g\right)^n \qquad 17.II$$

حيث:

A: ثابت؛ hν: طاقة الفوتون (eV)؛ E_g: عرض النطاق الممنوع (eV)؛ $n = \frac{1}{2}$.

يتم رسم $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون hν تكمن أهمية رسم المنحنى في تحديد النطاق الممنوع للشريحة الرقيقة و يتم بأخذ الجزء الخطي من هذا البيان ورسم المماس له و نقطة تقاطعه مع محور الفواصل أي $(\alpha h\nu)^2=0$ تُعرف بعرض النطاق الممنوع



الشكل II.4: منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ [27].

II .5.1.3.3 تحديد طاقة اورباخ :

يوجد على حافة النطاق الممنوع جزء يسمى ذيل اورباخ. يظهر هذا الذيل في المواد منخفضة التبلور، والمواد المضطربة وغير المتبلورة لأن هذه المواد لها حالات متمركزة عند حدود النطاق الممنوع

وهذه الحالات لديها ارتباط أسي بمعامل الامتصاص، يعبر عن العبارة التي تربط بين طاقة اورباخ ومعامل الامتصاص بالعلاقة التالية [28]:

$$E_U = \alpha_0 \, e^{\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)} \qquad 18.II$$

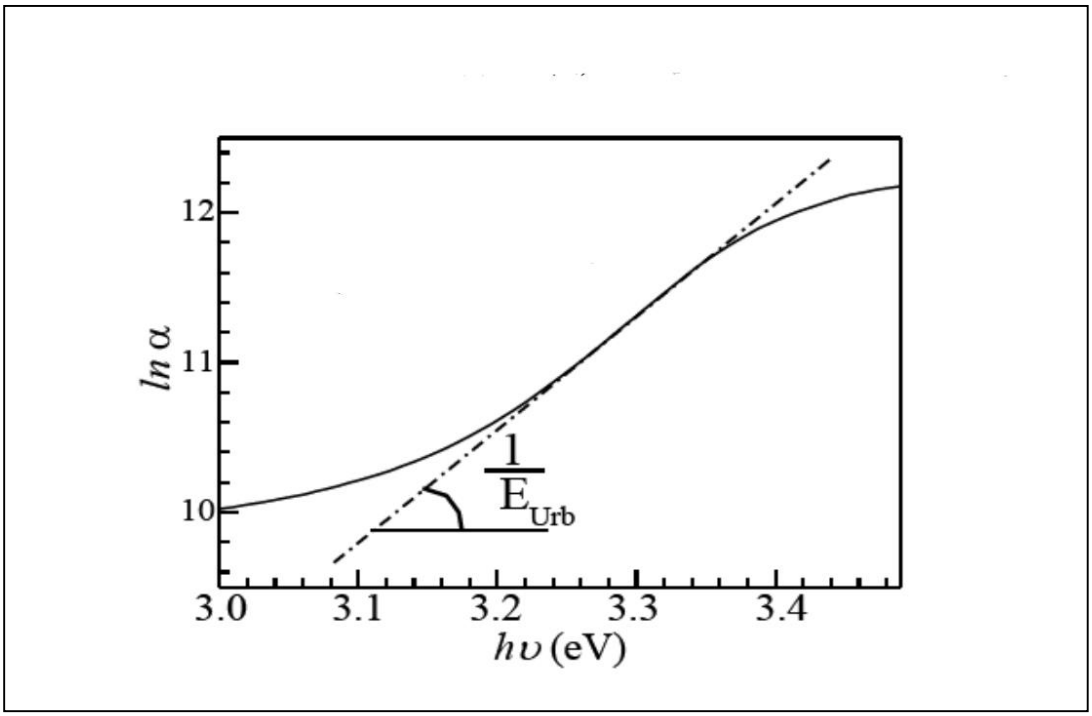
حيث:

α_0 : ثابت ؛ E_u: طاقة اورباخ $[eV]$.

بإدخال الدالة اللوغاريتمية على طرفي المعادلة نتحصل على العلاقة التالية [28]:

$$ln\,\alpha = ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u} \qquad 19.II$$

من خلال رسم $\ln \alpha$ بدلالة hν، يمكننا تحديد قيمة طاقة اورباخ على أنها مقلوب ميل الجزء الخطي.



الشكل II.5: منحنى تغيرات $ln\,\alpha$ بدلالة $h\nu$ [29].

II .4.3 الخصائص كهربائية :

II .1.4.3 تقنية المسابر الأربعة :

تُستخدم هذه التقنية لتحديد المقاومة السطحية للشرائح الرقيقة قصد معرفة قيمة الناقلية الكهربائية، بحيث يتكون الجهاز من أربعة مسابر متصلة بالعينة وتكون هذه المسابر على استقامة واحدة ومسافات متساوية، يقاس الجهد في المسبارين الداخليين أما التيار فيتدفق عبر المسابر الجانبية. عندما تكون المسافة S بين المسابر أكبر بكثير من سُمك الشريحة الرقيقة d يمكن اعتبار الابعاد الجانبية غير محدودة و في هذه الحالة نعتبر ان النموذج ثنائي الابعاد [30]. تعطي علاقة المقاومة السطحية R_S كالتالي [31]:

$$R_S = \frac{\pi}{ln(2)}\frac{\Delta V}{I} \qquad 20.II$$

حيث:

ΔV: التغير في الجهد $[V]$؛ I: التيار $[A]$.

$$\rho_S = \frac{\pi}{ln(2)}\frac{\Delta V}{I}d \qquad 21.II$$

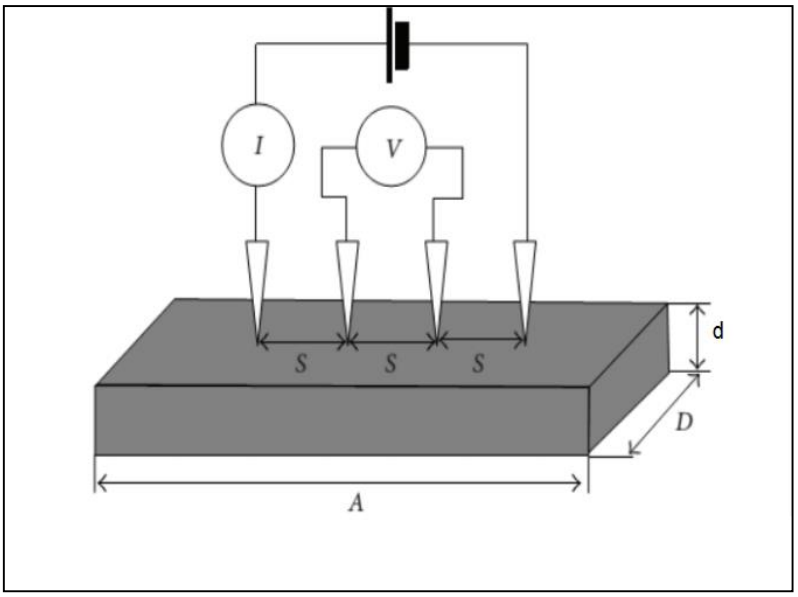
حيث:

d:سمك الطبقة الرقيقة $[nm]$ ؛ ρ_S:المقاومية $[\Omega.cm]$.

$$\sigma = \frac{1}{\rho_S} \qquad 22.II$$

حيث:

σ: الناقلية الكهربائية$[\Omega^{-1}.cm^{-1}]$.



الشكل II.6 : رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة [32] .

مراجع الفصل الثاني:

[1] A. Hannachi, A. Segura, and H. Maghraoui-Meherzi, "Growth of manganese sulfide (α-MnS) thin films by thermal vacuum evaporation: Structural, morphological and optical properties," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 181, pp. 326–332, Sep.2016. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.06.066.

[2] Yan Mei Jiang, "Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur," PhD Thesis, Université Paris Sud - Paris XI, 1992.

[3] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, and I. W. Boyd, "Characteristics of high quality ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 23, pp. 2963–2965, Dec.1994. doi: 10.1063/1.112478.

[4] C.-H. Chao and D.-H. Wei, "Synthesis and characterization of high c-axis ZnO thin film by plasma enhanced chemical vapor deposition system and its UV photodetector application," *J. Vis. Exp. Jove*, no. 104, Oct.2015. doi: 10.3791/53097.

[5] D. T. Speaks, "Effect of concentration, aging, and annealing on sol gel ZnO and Al-doped ZnO thin films," *Int. J. Mech. Mater. Eng.*, vol. 15, no. 1, Jan.2020. doi: 10.1186/s40712-019-0113-6.

[6] M. Girish, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, and Y. Kuroki, "A facile approach called nebulized spray pyrolysis to deposit MnS thin films: effect of solution concentration with EDTA on the physical properties," *Opt.-Int. J.For Light Electron Opt.*, vol. 126, no. 19, pp. 2074–2079, Oct.2015. doi: 10.1016/j.ijleo.2015.05.072.

[7] S. Rahmane, M. S. Aïda, A. Chala, H. B. Temam, and A. Djouadi, "Elaboration of Transparent Undoped ZnO and Al-Doped ZnO Thin Films by Spray Pyrolysis and their Properties," *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, no. S1, pp. S356–S358, May.2007. doi: 10.1002/ppap.200730908.

[8] H. Barkat, E. G. Temam, H. Ben Temam, N. Mokrani, S. Rahmane, and M. Althamthami, "Enhancing Sunlight-Driven Photocatalysis: High Transparency and Hydrophilic Advancements in Ba-Doped ZnO Thin Films," *J. Mater. Eng. Perform.*, Sep. 2024. doi: 10.1007/s11665-024-10126-0.

[9] Soufiane Benhamid, "Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse," PhD Thesis, Université Mohamad Khider-Biskra, 2018.

[10] Y. F. Nicolau, "Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 22, pp. 1061–1074, May.1985. doi: 10.1016/0378-5963(85)90241-7

[11] R. Chandramohan, J. Thirumalai, and T. Anandhamoorthy, "Nanocrystalline Mn and Fe Doped ZnO Thin Films Prepared Using SILAR Method for Dilute Magnetic Semiconductor Application," *Materials Science - Advanced Topics*, InTech, Jun.2013. doi: 10.5772/54327

[12] A. V. Mitkari and A. U. Ubale, "Thickness dependent physical properties of SILAR deposited nanostructured CoS thin films," *ES Mater. Manuf.*, vol. 5, no. 2, pp. 49–56, Jun.2019. doi: 10.30919/esmm5f231

[13] M. Abdul Majed Patwary, "Thin Films Processed by SILAR Method," *Thin Films - Deposition Methods and Applications*, IntechOpen, Mar. 2023. doi: 10.5772/intechopen.106476.

[14] S. P. Ratnayake, J. Ren, E. Colusso, M. Guglielmi, A. Martucci, and E. Della Gaspera, "SILAR Deposition of Metal Oxide Nanostructured Films," *Small*, vol. 17, no. 49, July.2021. doi: 10.1002/smll.202101666

[15] N. Mokrani, E. G. Temam, H. Barkat, H. B. Temam, S. Rahmane, and M. Althamthami, "Boosting photocatalytic stability: hydrophilic Sr-doped ZnO thin films prepared via the SILAR method for enhanced performance over multiple cycles," *Phys. Scr.*, vol. 99, no. 9, Sep.2024. doi: 10.1088/1402-4896/ad6ffb.

[16] H. Soonmin, M. B. Tahir, S. N. Das, and M. R. Das, "Preparation of thin films by SILAR and spin coating method," *Eurasian J Anal Chem ISSN*, pp. 1306–305, Mar.2019. ISSN: 1306-3057.

[17] Saâd Rahmane, "EABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON," PhD Thesis, Université Mohamed Khider – Biskra, 2008.

[18] A. O. Kingsley, O. J. Nkechi, and O. N. Livinus, "Profiling the Properties of SILAR Synthesized MnSe Films as Potential Material for Absorber Layer of Thin Film Solar Cells," *Phys. Access*, vol. 5, no. 1, pp. 15–28, Mar.2025.doi: 10.47514/phyaccess.2025.5.1.002

[19] Abdoul-Razak Moussa Tankari, "Etude et optimisation d'oxydes transparents conducteurs (OTC) à base de NPs de ZnO dopé en couches minces nanostructurés destinés à la réalisation de cellules solaires photovoltaïques," PhD Thesis, Université de Perpignan, 2024.

[20] BEKKARI Rabab, "Etude de l'effet des paramètres de synthèse et de la nature du dopant sur l'orientation de la croissance et les propriétés physiques des films minces et des nanoparticules de ZnO," PhD Thesis, Université Mohammed V-Rabat, 2019.

[21] Nadjette Hamani, "Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopées à l'étain et au brome obtenue par spray pyrolyse ultrasonique," PhD Thesis, Université

Mohamed Khider – Biskra, 2021.

[22] Abdellah Moustaghfir, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate," PhD Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2004.

[23] S. Prabahar and M. Dhanam, "CdS thin films from two different chemical baths—structural and optical analysis," *J. Cryst. Growth*, vol. 285, no. 1–2, pp. 41–48, Nov.2005. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.08.008.

[24] Sarah Menakh, "Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO," Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, 2010.

[25] Anouar Yahia, "Optimization of indium oxide thin films properties prepared by sol gel spin coating process for optoelectronic applications," PhD Thesis, Université Mohamad Khider-Biskra, 2020.

[26] S. Rahmane, M. A. Djouadi, and M. S. Aida, "The effect of annealing on the properties of ZnO: Al films grown by Rf magnetron sputtering," *Courr. SAVOIR*, no. 18, pp. 41–44, Mar. 2014. ISSN: 1112-3338

[27] Hafida Attouche, "Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et de titan par spray pneumatique pour applications catalytiques et photovoltaïques," PhD Thesis, Université Mohamad Khider-Biskra, 2023.

[28] Fayssal Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO)," Mémoire de magister, Université Mentouri-Costantine, 2010.

[29] Nabila Kouidri, "Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique," PhD Thesis, Université Mohamad Khider-Biskra, 2019.

[30] Nadia LEHRAKI, "Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par spray ultrasonique," PhD Thesis, Université Mohamed Khider–Biskra, 2021

[31] Boutheina Saadi, "Synthèse et caractérisations d'oxyde semiconducteurs de type p en couches minces par chimie douce pour des applications photovoltaiques," PhD Thesis, Université Mohamed Khider–Biskra, 2024.

[32] S. Ummartyotin, J. Juntaro, C. Wu, M. Sain, and H. Manuspiya, "Deposition of PEDOT: PSS Nanoparticles as a Conductive Microlayer Anode in OLEDs Device by Desktop Inkjet Printer," *J. Nanomater.*, vol. 2011, pp. 1–7, May.2011. doi: 10.1155/2011/606714.

الفصل الثالث

مناقشة النتائج

في هذا الفصل، سنتطرق للخطوات المتبعة لتقنية ترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بطريقة الإدمصاص والتفاعل المتعاقب للطبقات الأيونية. وسنناقش النتائج المتحصل عليها من خلال دراسة تأثير درجة حرارة التلدين $(484°C, 400°C, 316°C)$ على الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك. وقد تم اختيار درجات حرارة التلدين بناءً على تصميم سطح الاستجابة في برنامج $Minitab$. كما سيتم توصيف الخصائص البنيوية، الضوئية، وَالكهربائية. بالإضافة إلى ذلك، سيتم تقييم أداء هذه الشرائح في تطبيقات التحفيز الضوئي بهدف تحديد الكفاءة المثلى لمعدل التحفيز الضوئي.

III . 1 الطريقة التجريبية :

III . 1.1 اختيار المساند :

المساند المستعملة هي مساند زجاجية ذات سمك يتراوح بين $1\ mm - 1{,}2\ mm$ و مساحة $25{,}4 \times 76{,}2\ mm^2$.

تم اختيار المساند الزجاجية بسبب عدة عوامل تساعد في تحضير الشرائح الرقيقة بجودة جيدة [1] :

- تقارب معامل التمدد الحراري للزجاج $\left(\propto_{\text{الزجاج}} = 8.5 \times 10^{-6}\ K^{-1}\right)$ وَأكسيد الزنكَ$(\propto_{ZnO} = 7.2 \times 10^{-6}\ K^{-1})$ وذلك لتعزيز الالتصاق الجيد وتقليل الضغوط الحرارية في واجهة طبقة المسند.
- شفافية عالية قصد دراسة الخصائص الضوئية للشرائح الرقيقة في المجال المرئي.
- عازلة كهربائيا وذلك من اجل دراسة الخصائص الكهربائية للشرائح الرقيقة.
- إقتصادية (تكلفة أقل وَوفرتها).

III .2.1 طريقة تنظيف المساند:

عملية تنظيف المساند ذات أهمية بالغة في تحضير الشرائح الرقيقة وذلك لإزالة الشوائب لأن وجودها على سطح المسند يؤثر سلبا على جودة النتائج المتحصل عليها فمن المهم التأكد من نظافة المساند وذلك وفق الخطوات التالية:

- غسل المساند بالماء المقطر جيدا.
- غمر المساند في بيشر يحتوي على الاسيتون (l'acétone).
- تجفيف المساند الزجاجية باستخدام مجفف كهربائي بإضافة إلى الورق الماص.

III .3.1 تحضير المحلول:

لتحضير المحلول المستخدم في ترسيب شرائح أكسيد الزنك تم استخدام أسيتات الزنك كمصدر للزنك والماء المقطر كمذيب.

أولاً لتحضير المحلول بتركيز $0{,}125 mol.l^{-1}$ في حجم من الماء المقطر يبلغ $50ml$ يجب إذابة كتلة تقدر بـ$2{,}7522g$ من أسيتات الزنك التي تم وزنها بواسطة ميزان الكتروني من نوع $Mettler\ Toledo\ ME204$ المتواجد في مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها بجامعة بسكرة تقدر دقة قياسه ب $10^{-4}g$ تحصلنا على هذه النتائج استنادا على القانون:

$$m = C.M.V \qquad 1.III$$

حيث:

C: تركيز المحلول $[mol.l^{-1}]$؛ M: الكتلة المولية $[g.mol^{-1}]$؛ V: حجم المذيب $[l]$؛

m: كتلة المذاب $[g]$.

للحصول على محلول يحتوي على كاتيونات (Zn^{+2}) نضيف للمحلول السابق تركيز من الأمونيا $(NH_4OH, \sim 28\% \, solution)$ إلى غاية وصول المحلول إلى $PH = 11$ مع مراعاة درجة حرارة المحلول والتي تقدر ب 60°C.

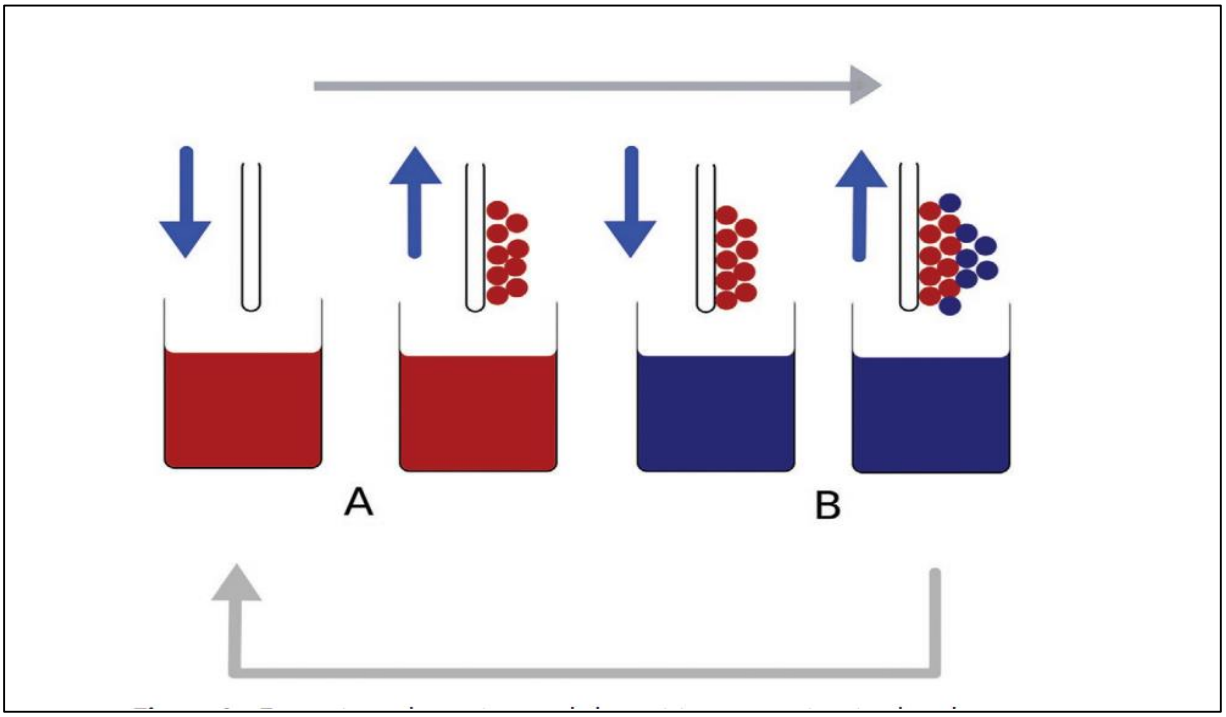
أما للحصول على المحلول الثاني الذي يحتوي على الأنيونات(OH^{-1}) وهو عبارة عن الماء المقطر يتم تسخينه على غاية 80°C.

يجب المحافظة على درجة الحرارة خاصة بكل محلول الى غاية إتمام عملية الترسيب كاملة.

III .4.1 مراحل الترسيب :

في هذا العمل قمنا بترسيب الشرائح الرقيقة اعتمادا على تقنية الإدمصاص والتفاعل المتعاقب لطبقات الايونية المعدلة حيث تم الإستغناء على عملية الشطف الأول والثاني حيث اعتمدنا على تشكيل طبقات عن طريق الغمر المتعاقب للمسند في محلول يحتوي على كاتيونات (Zn^{+2})ثم الانتقال الى

المحلول الثاني الذي يحتوي على الأنيونات (OH^{-1}) تكرار هذه الدورة ينتج عنها تفاعل بين الكاتيونات والأنيونات التي تشكل أكسيد الزنك (ZnO).



الشكل III.1: دورة واحدة لتقنية SILAR المعدلة حيث A: محلول يحتوي على (Zn^{+2})، B: محلول يحتوى على (OH^{-1}) [2].

III .5.1 الشروط التجريبية المعتمدة :

- التركيز المولي:$[mol.l^{-1}]$ 0,125.
- حجم المحاليل: $[ml]$ 50.
- عدد الدورات: 30 دورة.
- مدة الغمر:[s] 30.
- سرعة الغمر : $[mm/s]$ 9.
- ميل المسند: °0.
- PH المحلول: 11.
- مدة التلدين: $[min]$ 90.

III .2 مناقشة النتائج :

III .1.2 اختبار الالتصاق :

قبل إجراء أي توصيف للشرائح الرقيقة المحضرة، تم تقييم قوة التصاقها بالمسند حيث قمنا باستخدام اختبار الشريط اللاصق على العينات المحضرة. يعتبر الالتصاق جيدًا إذا حافظت الشريحة على تماسكها بالمسند دون تقشير أو انفصال. هذه العملية بينت أن العينات المحضرة ذات التصاق جيد.

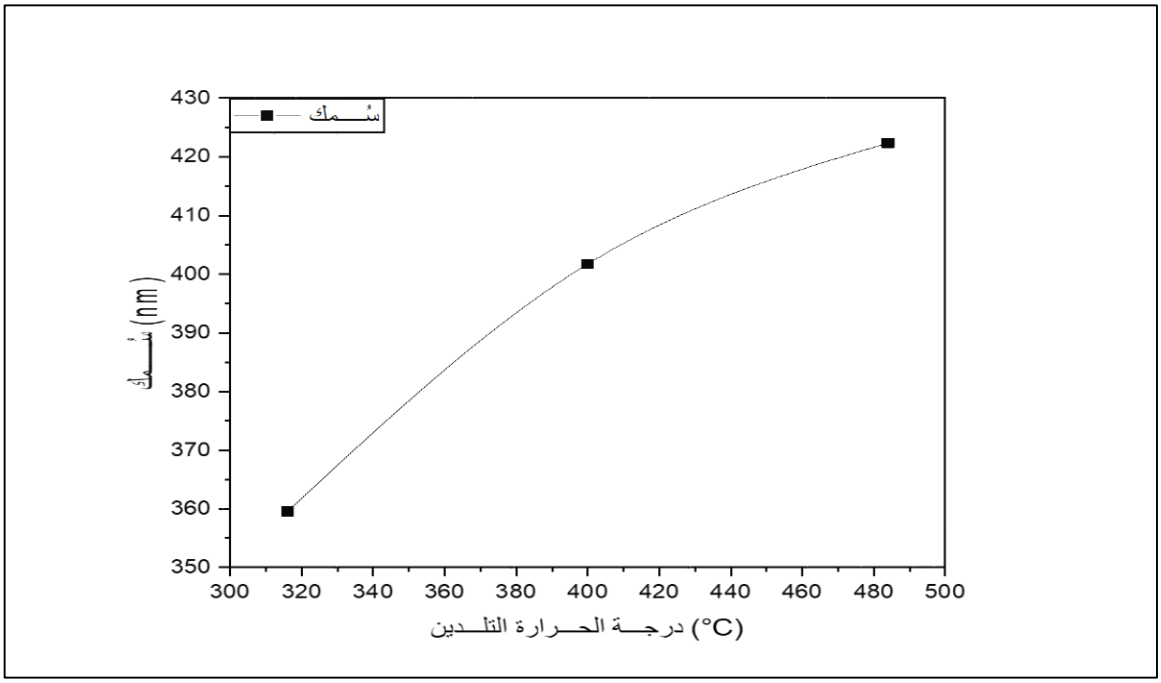
III .2.2 قياس سمك :

في هذا العمل تم استخدام طريقة الوزن لقياس السمك وذلك وفق العلاقة II.6 حيث تحصلنا على النتائج التالية:

الجدول III -1: قيم السمك بدلالة تغير درجة حرارة التلدين.

درجة الحرارة التلدين[°C]	316	400	484
سُمك $[nm]$	**359,55**	**401,74**	**422,36**

الجدول III -1 وَ**الشكل III.1** نجد أننا تحصلنا على قيم تتراوح بين 359 وَ422 نانومتر حيث نلاحظ أن قيمة السمك تزداد بزيادة درجة حرارة التلدين وهذا ما أشارت اليه الدراسات السابقة [3]. يمكننا تفسير هذه الزيادة بنمو البلورات حيث تؤدي الطاقة الحرارية المرتفعة لتكوين حبيبات أكبر مما يساهم في زيادة السمك [4].



الشكل III.2: تغيرات سمك الشرائح الرقية لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين.

III .3.2 دراسة الخصائص البنيوية

III .1.3.2 انعراج الأشعة السينية:

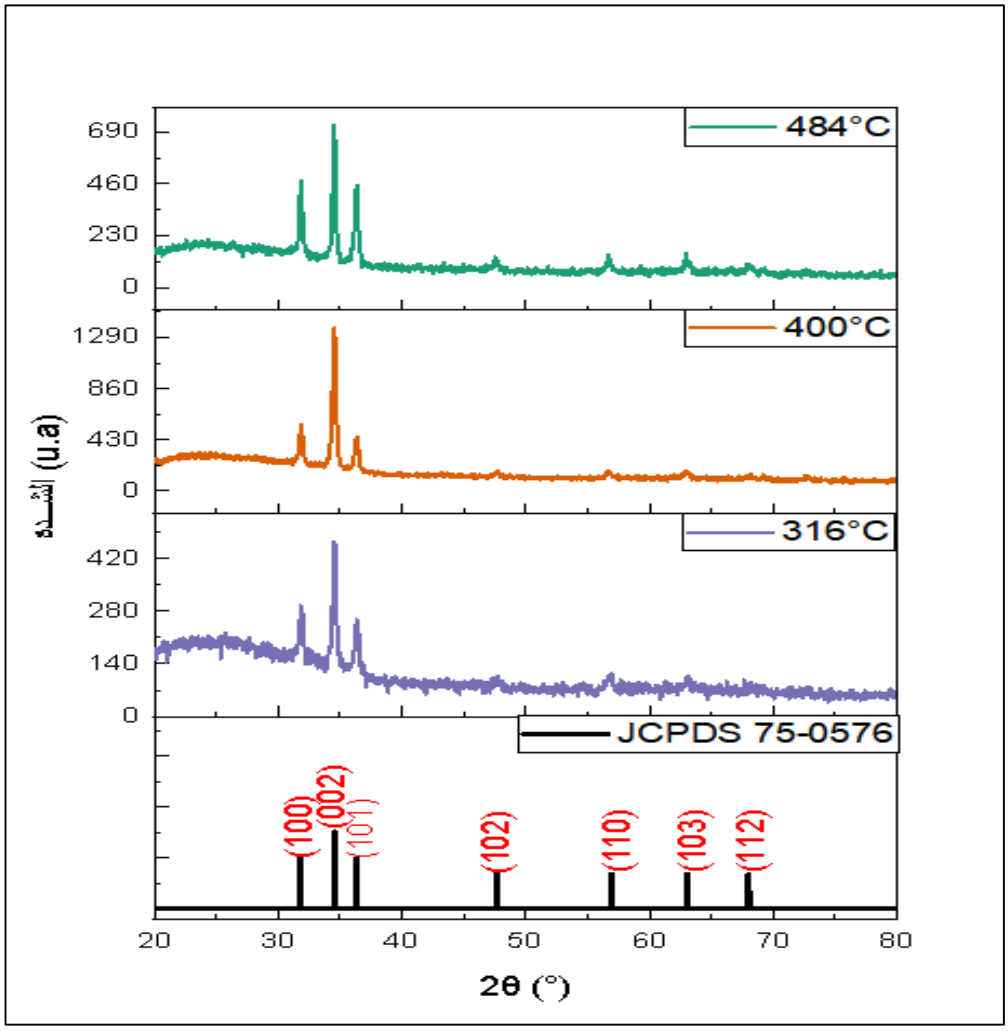
تم إجراء قياسات الأشعة السينية للعينات باستخدام جهاز الأشعة السينية $Rigaku - MiniFlex - 600$ المتواجد على مستوى مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها بجامعة بسكرة، الأشعة السينية المستخدمة هي من نوع CuK_α بطول موجي قدره $\lambda_{CuK_\alpha} = 1{,}541838$ Å؛ تم جمع بيانات انعراج الأشعة السينية في المجال $2\theta = [20° - 80°]$ عند درجة حرارة الغرفة. وذلك من أجل تحديد التركيب البلوري، حجم البلورات، التشوه وَالإنخلاعات للشرائح الرقيقة المحضرة.

يوضح الشكل 3.III نمط انعراج الأشعة السينية بدلالة درجات حرارة التلدين المختلفة. تتطابق القمم الملاحظة عند الزاوية $2\theta°$ التي تساوي $31{,}80°$،$34{,}51°$،$36{,}30°$،$47{,}65°$،$56{,}69°$،$62{,}99°$ وَ$68{,}00°$ بشكل جيد مع بيانات البطاقة $(JCPDS: 75 - 0576)$ والتي تقابل المستويات البلورية (100)،(002)،(101)،(102)،(110)،(103) وَ(112) على التوالي.

أظهرت نتائج الأشعة السينية قمة رئيسية عند الزاوية $34{,}51°$ بالإضافة الى وجود قمم ثانوية مما يدل على أن أكسيد الزنك المتحصل عليه متعدد البلورات.

تشير النتائج أن بنية أكسيد الزنك المحضرة تتبلور وفق الشبكة السداسية للبنية $wurtzite$ ذات اتجاه نمو مفضل $[002]$ المتواجد على طول المحور c.

نلاحظ عند درجة حرارة $400°C$ زيادة في شدة القمة ذات الاتجاه $[002]$ تشير هذه الزيادة الى زيادة في درجة التبلور وذلك نتيجة تغير في درجة حرارة التلدين [4].



الشكل III.3: مخطط انعراج الأشعة السينية لشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين.

III .2.3.2. تحديد ثوابت الشبكة :

انطلاقا من قانون براغ واعتماداً على المستويات البلورية (100)،(200) نجد قيمة الثوابت البلورية a وَ c على التوالي بالعلاقة التالية [6]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\,sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \qquad 2.III$$

$$c = \frac{\lambda}{sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \qquad 3.III$$

الجدول III-2: تغيرات ثوابت الشبكة البلورية لشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين.

درجة الحرارة التلدين[°C]	ثوابت الشبكة[nm]	
316	**a=0,3240**	**c=0,5189**
400	**a=0,3248**	**c=0,5196**
484	**a=0,3247**	**c=0,5196**

القيم النظرية لثوابت الشـبكة لأكسـيد الزنك $a_0 = 0{,}3249nm$ وَ $c_0 = 0{,}5206nm$ [7]. نلاحظ أن ثوابت الشبكة ظلت ضمن نطاق ضيق جدا مما يؤكد الطبيعة المستقرة نسبيا للتركيب البلوري ولا تتأثر بشكل كبير بتغير درجة حرارة التلدين [8].

III .3.3.2. حجم البلورات :

تم اعتماد علاقة شيرر لحساب متوسط حجم البلورات لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بمختلف درجة حرارة التلدين.

من خلال الشكل **4.III** وَالجدول **3-III** نلاحظ علاقة عكسية بين متوسط حجم البلورات والعيوب البنيوية. أظهرت النتائج السابقة أن انخفاض التشوه يصاحبه باستمرار تحسن في التبلور والذي يتجلى في زيادة في متوسط حجم البلورات [9].

الجدول III-3: تغيرات متوسط حجم الحبيبات، التشوه وَكثافة الإنخلاعات للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين.

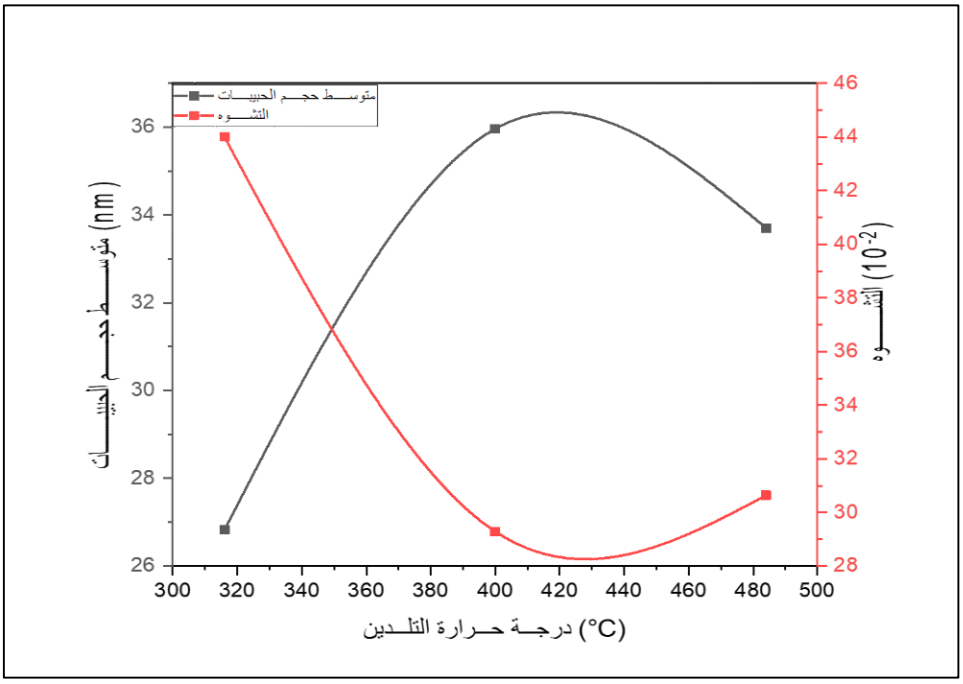
درجة حرارة التلدين [°C]	متوسط حجم البلورات $D_{av}[nm]$	التشوه ε	كثافة الإنخلاعات $\delta\left[\frac{1}{nm^2}\right]$
316	26,82	$44,00 \times 10^{-2}$	$1,39 \times 10^{-3}$
400	35,96	$29,28 \times 10^{-2}$	$0,77 \times 10^{-3}$
484	33,70	$30,64 \times 10^{-2}$	$0,88 \times 10^{-3}$

نلاحظ بشكل عام زيادة في متوسط حجم البلورات حيث يمكن تفسير هذه الزيادة بالعاملين رئيسيين يعملان بتكامل [11,10]:

- إعادة التبلور وترتيب الذرات: توفر الطاقة الحرارية الناتجة عن التلدين تسمح للذرات بالحركة والانتشار وإعادة ترتيب نفسها في المستوي (002) ذو ادنى طاقة سطحية حرة مما يؤدي الى تكوين بلورات ذات عيوب اقل وأكثر انتظاماً.
- نمو البلورات: تعمل الطاقة الحرارية أيضا على تسهيل عملية الالتحام والتي تساهم في حركية الذرات مما يسمح للبورات الصغيرة بالالتحام والنمو لتكوين شبكات بلورية أكبر وأكثر استقراراً.

انخفاض متوسط حجم البلورات رغم الزيادة في درجة حرارة التلدين قد يكون سببه انقسام رابطة $Zn-O$ [11]، فعند درجات حرارة مرتفعة قد تصبح الطاقة الحرارية كافية لكسر الروابط الكيميائية يؤدي كسر روابط الى تجزئة البلورات الأكبر الى بلورات أصغر مما يقلل متوسط حجم البلورات.

تعتبر كثافة الإنخلاعات من العيوب الخطية في البنية البلورية حيث نلاحظ انها تتناقص مع زيادة درجة حرارة التلدين [12].



الشكل III.4: تغيرات حجم البلورات و التشوه لشرائح الزنك المحضرة عند مختلف درجات حرارة التلدين.

III .4.2. الخصائص الضوئية

تم إجراء قياسات الخصائص الضوئية باستعمال جهاز قياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية ($JASCO\ V-770\ UV-Vis$) المتواجد في مخبر الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها بجامعة بسكرة.

III .1.4.2. *النفاذية* :

يمثل **الشكل III.5** أطياف النفاذية التي تم الحصول عليها في نطاق الطول الموجي $[280nm-1200\ nm]$.

الجدول ***III*-4** يمثل النتائج المتحصل عليها والتي تتراوح بين 27% وَ51% حيث نلاحظ زيادة قيمة النفاذية مع الزيادة في درجة حرارة التلدين.

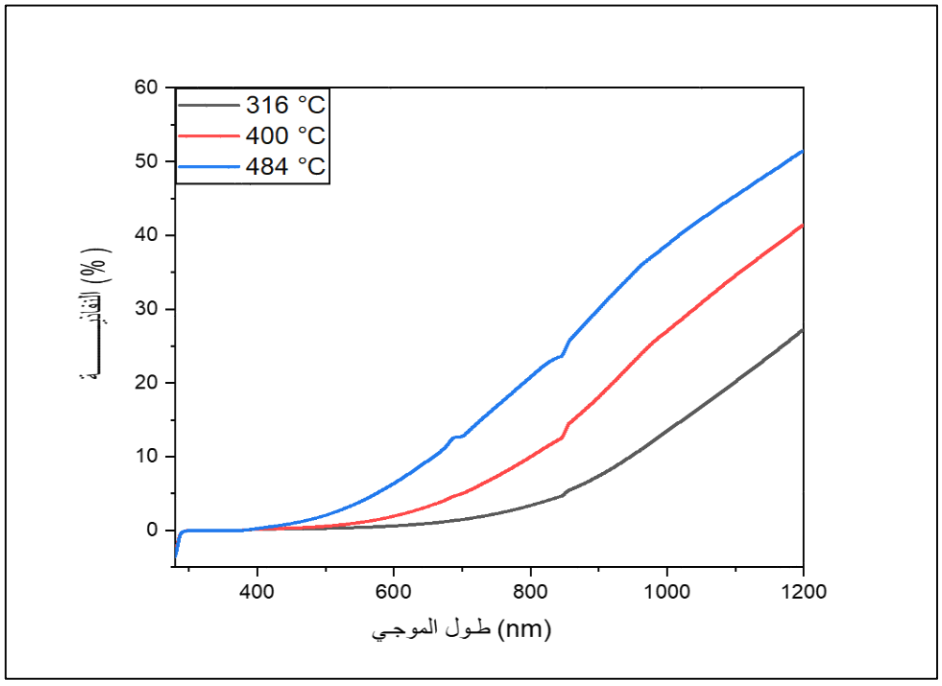
نجد نقص في قيمة النفاذية مقارنة بقيمتها النظرية (80%) حيث يمكن تفسير هذا النقص بسبب زيادة في معدل الامتصاص الذي يزيد بدوره مع زيادة في سُمك الشريحة الرقيقة [13].

الجدول III-4: قيم النفاذية لشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين.

النفاذية [%]	درجة حرارة التلدين[°C]
27,21	**316**
41,42	**400**
51,44	**484**

نلاحظ زيادة في النفاذية مع الزيادة في درجة حرارة التلدين رغم أن السمك يزداد مما يبدو تعارضا مع قانون بير لامبر $(e^{-\alpha d})$، إلا انه يمكن إرجاع هذه الزيادة إلى إعادة تنظيم البنية الداخلية [14]. فالتلدين يوفر الطاقة الحرارية اللازمة للذرات أو الجزيئات من أجل إعادة الترتيب الذي ينتج عنه بنية أكثر انتظاماً وترتيباً حيث تقلل من امتصاص أو انعكاس الضوء وبالتالي تسمح بمرور كمية أكبر من الضوء مما يؤدي إلى الزيادة في النفاذية.

أشارت دراسة سابقة لشرائح رقيقة لأكسيد الزنك محضرة بطريقة SILAR أن عملية التلدين تؤثر على النفاذية، وُجد أن التلدين عند 350°C أدى إلى زيادة في النفاذية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية القريبة (400nm – 350 nm) مقارنة بالعينة غير الملدنة [15].



الشكل III.5: أطياف النفاذية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين.

III .2.4.2. *عرض نطاق الممنوع وطاقة اورباخ :*

تم حساب عرض النطاق الممنوع للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك باستخدام نموذج $Tauc$.

إن قيمة عرض نطاق الممنوع لأكسيد الزنك الجوهري هي $3,3\ [eV]$ لكن نجد أن قيم عرض النطاق الممنوع لأكسيد الزنك التي تتراوح بين $3,1[eV]$ وَ $3,2[eV]$ هي قيم تم الحصول عليها في دراسات سابقة والتي تتقارب من قيم التي تحصلنا عليها [16]. يبين **الجدول III-5** وَ**الشكل III.6** القيم المتحصل عليها حيث نلاحظ أن طاقة اورباخ تتناسب عكسيا مع عرض النطاق الممنوع .

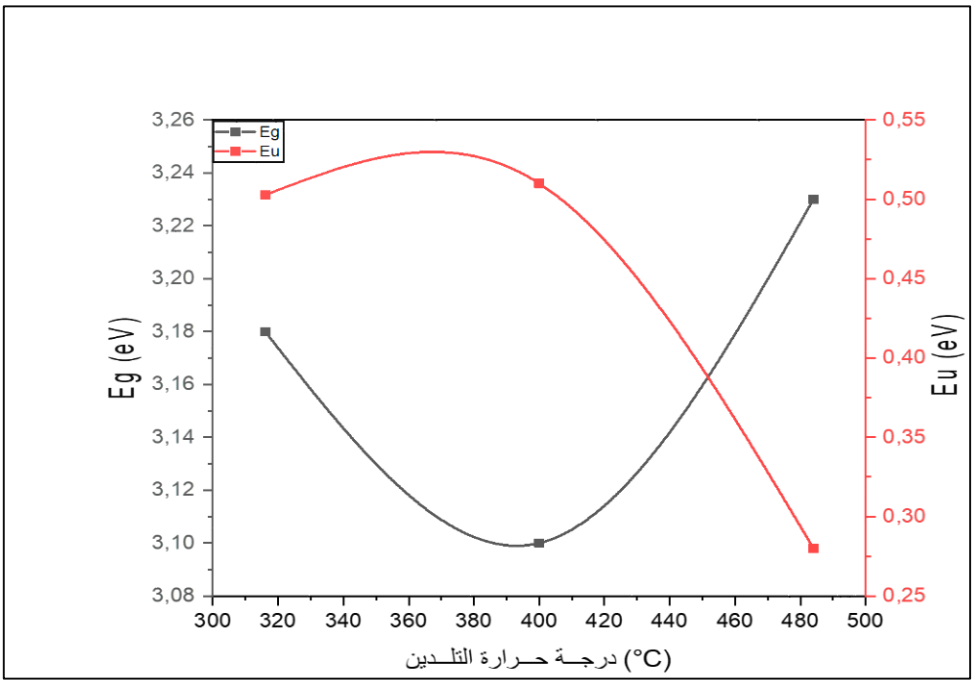
الجدول III-5: عرض النطاق الممنوع وطاقة اورباخ لشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين.

درجة حرارة التلدين [°C]	عرض النطاق الممنوع $[eV]E_g$	طاقة اورباخ $[eV]E_u$
316	**3,18**	**0,50**
400	**3,10**	**0,51**
484	**3,23**	**0,28**

- نسجل نقص في عرض النطاق الممنوع وزيادة طفيفة في طاقة اورباخ وذلك بين درجتي حرارة التلدين 316 وَ400°C.

أظهرت دراسات أخرى أن التلدين عند 300 وَ400°C يُحدث انخفاض في قيمة عرض النطاق الممنوع مع زيادة درجة حرارة التلدين وذلك بسبب الزيادة في حجم البلورات الذي ينتج عنه انخفاض في قيمة عرض النطاق الممنوع [2,17]. وبالنسبة لطاقة اورباخ E_u نجدها تزداد بشكل طفيفة حيث يمكن تفسير هذه الزيادة بالزيادة في الاضطراب الذي يمكن أن يكون سببه تكوين فجوات الأكسجين (V_O) [18].

- أما الزيادة الملحوظة في عرض نطاق الممنوع وَالنقصان في طاقة اورباخ بين درجتي حرارة التلدين 400 وَ484°C .فتُشير إلى التحسن في جودة التبلور التي تقلل من تركيز مواقع العيوب والتشوه [19]. إن الانخفاض في طاقة اورباخ يدل على تقليل الاضطراب البنيوي وتحسين التكافؤ [1]. أي تقليل العيوب المتعلقة بنقص أو زيادة الذرات المكونة لأكسيد الزنك $(O$ أو $Zn)$.



الشكل III.6: تغيرات طاقة اورباخ وعرض النطاق الممنوع للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين.

III .5.2. الخصائص الكهربائية

تم اجراء قياسات الخصائص الكهربائية بالاعتماد على تقنية المسابر الأربعة باستخدام الجهاز $KEYSIGHTB\ 1500A$ المتواجد في مخبر المواد النصف ناقلة والمعدنية بجامعة بسكرة.

III .1.5.2. المقاومية والناقلية الكهربائية:

يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها للمقاومة السطحية، المقاومية وَالناقلية الكهربائية في **الجدول III-6** وَ**الشكل III.7**.

الجدول III-6: قيم المقاومة السطحية، الناقلية الكهربائية، وَالمقاومية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين.

درجة حرارة التلدين [°C]	المقاومة السطحية [Ω]	المقاومية $[\Omega.cm]$	الناقلية الكهربائية $[\Omega^{-1}.cm^{-1}]$
316	$207,18 \times 10^{6}$	7449,41	$1,34 \times 10^{-4}$
400	$27,51 \times 10^{6}$	1105,33	$9,05 \times 10^{-4}$
484	$12,09 \times 10^{6}$	510,90	$1,96 \times 10^{-3}$

تشير هذه النتائج إلى أن زيادة درجة حرارة التلدين تُؤدي إلى انخفاض ملحوظ في المقاومة السطحية والمقاومية لشرائح أكسيد الزنك الرقيقة، مما يعكس تحسنًا في قدرتها على توصيل التيار الكهربائي ويتجلى في زيادة في الناقلية الكهربائية.

وُجِد في الدارسة السابقة ان المقاومية تزيد بسبب انخفاض في حجم البلورات وكذلك لتشتت حدود الحبيبات (تقليل من حركة حاملات الشحنة في المواد المتعددة البلورات بسبب الاضطرابات البنيوية المتواجدة عند حدود الحبيبات) [20]. لكن عند التلدين نجد زيادة في حجم البلورات مما يؤدي الى تناقص في المقاومية وهذا ما نجده مماثل لدراستنا [22,21].

تساهم ثلاثة عوامل رئيسية في انخفاض المقاومية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بعد التلدين: أولاً، يؤدي التلدين إلى إزالة الأكسجين عند حدود الحبيبات، والذي يعمل كمصائد لحاملات الشحنة، مما يزيد من عدد الحاملات الحرة. ثانيًا، يتسبب فقدان الأكسجين من الشبكة البلورية في تكوين فراغات أكسجين متأينة تساهم في زيادة تركيز حاملات الشحنة. ثالثًا، يؤدي التلدين إلى نمو الحبيبات وتقليل حدودها، مما يقلل من تشتت حاملات الشحنة ويزيد من حركيتها. عند التلدين في الهواء، قد يعاكس امتصاص الأكسجين جزئيًا هذه التأثيرات، لكن الانخفاض العام في المقاومة يشير إلى غلبة العوامل الثلاثة. ويكون هذا الانخفاض أكثر وضوحًا عند إجراء التلدين في الفراغ لعدم وجود مصدر لامتصاص الأكسجين [23].

نجد زيادة في قيم الناقلية الكهربائية مع الزيادة في درجة حرارة التلدين اذ نفسر هذه الزيادة من خلال زيادة تركيز حاملات الشحنة الحرة والزيادة في حركيتها [24]:

- زيادة تركيز الإلكترونات: إن الناقلية الكهربائية لأكسيد الزنك متعدد البلورات ترتبط بوجود فجوات الاكسجين (V_O)وذرات الزنك البينية (Zn_i) [25].

❖ إن وجود ذرة زنك بينية في موقع لا تشغله عادةً ذرات الزنك في البنية البلورية المنتظمة فإنها تميل إلى فقد إلكتروني تكافؤ فتصبح حرة داخل الشبكة البلورية.

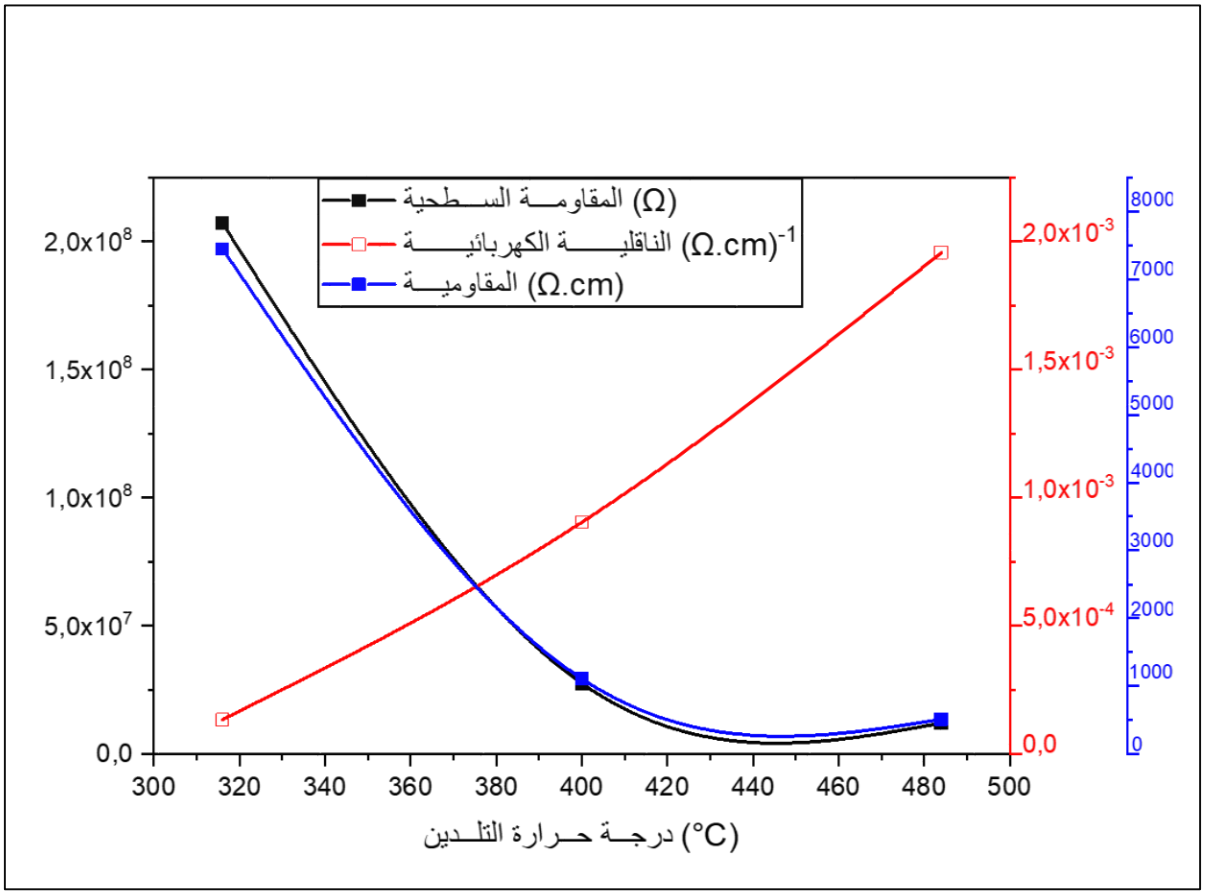
❖ إن غياب ذرة أكسجين من موقعها الطبيعي في التركيب البلوري لأكسيد الزنك ينتج عنه ما يسمى فجوات الاكسجين كل فجوة أكسجين تُخلف إلكترونيين في الشبكة البلورية هذه الالكترونات تصبح حرة داخل البلورة.

تُعتبر ذرات الزنك البينية (Zn_i) وفجوات الأكسجين(V_O) من العيوب الذاتية المانحة للإلكترونات، إذ تؤدي زيادتها إلى زيادة تركيز حاملات الشحنة الحرة.

- تحسين حركية الالكترونات: أي تحسين سهولة حركة هذه الإلكترونات الحرة داخل المادة تحت تأثير مجال كهربائي ويكون ذلك وفق:

❖ تقليل العيوب البلورية حيث يمكن أن تعمل كمراكز لتشتيت الإلكترونات وبتقليلها تصبح حركة الإلكترونات أسهل.

❖ تحسن في التبلور: إن المواد ذات البنية البلورية الأكثر انتظاماً تسمح للإلكترونات أن تتحرك بحرية أكبر عبر البنية البلورية المنتظمة وهذا ما ينتج عنه زيادة في الناقلية الكهربائية.



الشكل III.7: تغيرات المقاومة السطحية، الناقلية الكهربائية، وَالمقاومية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة درجة حرارة التلدين.

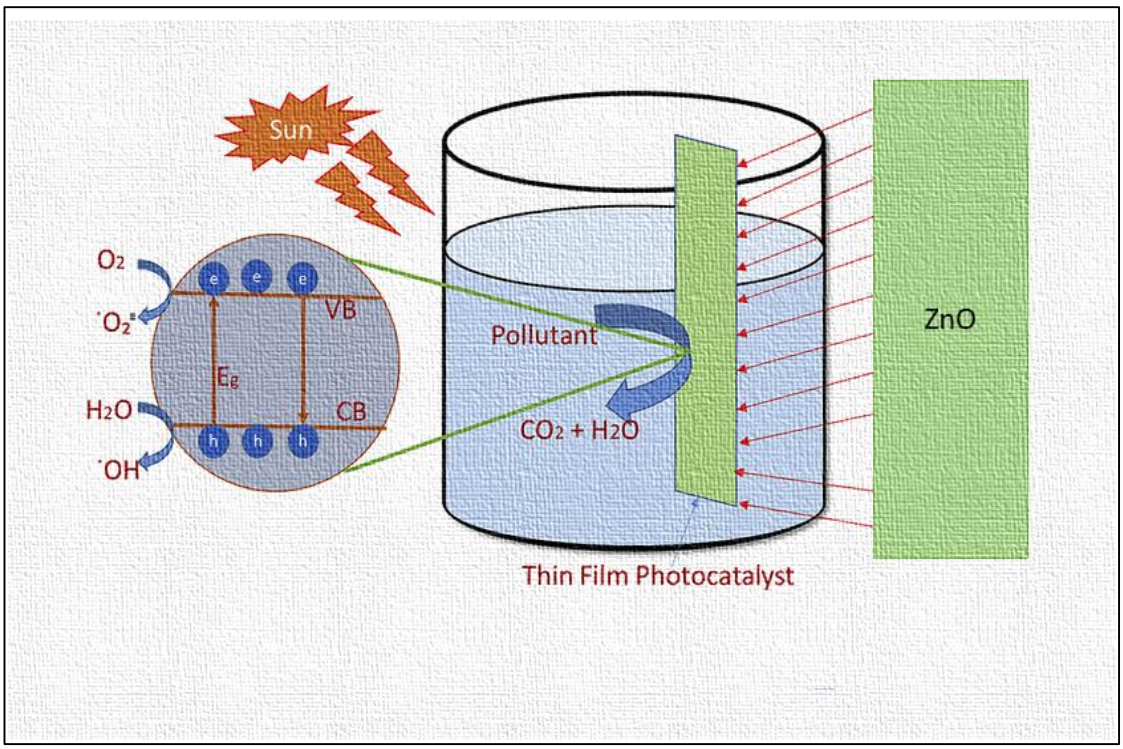
III .6.2 التحفيز الضوئي

III .1.6.2 اختيار الملوثات (أزرق الميثيلين) :

يعتمد اختبار التحفيز الضوئي على تحلل أزرق الميثيلين تحت الإشعاع الشمسي فأزرق الميثيلين عبارة عن صبغة كاتيونية [26]. يستخدم بشكل شائع كنموذج للملوثات العضوية نظراً لتركيبته الجزيئية المستقرة [27].

III .2.6.2 تحضير المحلول :

يتم تحضير محلول أزرق الميثيلين انطلاقا من إذابة $(4ppm)$ في لتر واحد من الماء تحت التحريك المغناطيسي لمدة تقدر بساعة واحدة. بعد ذلك نأخذ 100ml من هذا المحلول ونضع معها عينة من الشريحة الرقيقة المحضرة. يتم وضع البيشر في غرفة مظلمة لمدة 30 دقيقة. ثم نضعه أمام الشمس مع مواصلة عملية التحريك المغناطيسي؛ ثم نأخذ 3ml كل ساعة خلال خمسة ساعات متواصلة.



الشكل III.8: رسم تخطيطي لعملية التحفيز الضوئي [28].

يتم تحديد الكفاءة التحفيزية الضوئية وذلك من خلال حساب معدل تفكك الصبغة باستخدام المعادلة التالية [29]:

$$Degradation(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \qquad 4.III$$

حيث:

A_0:امتصاص أزرق الميثيلين عند$t = 0$؛ A_t:امتصاص أزرق الميثيلين بعد مدة معينة من الزمن.

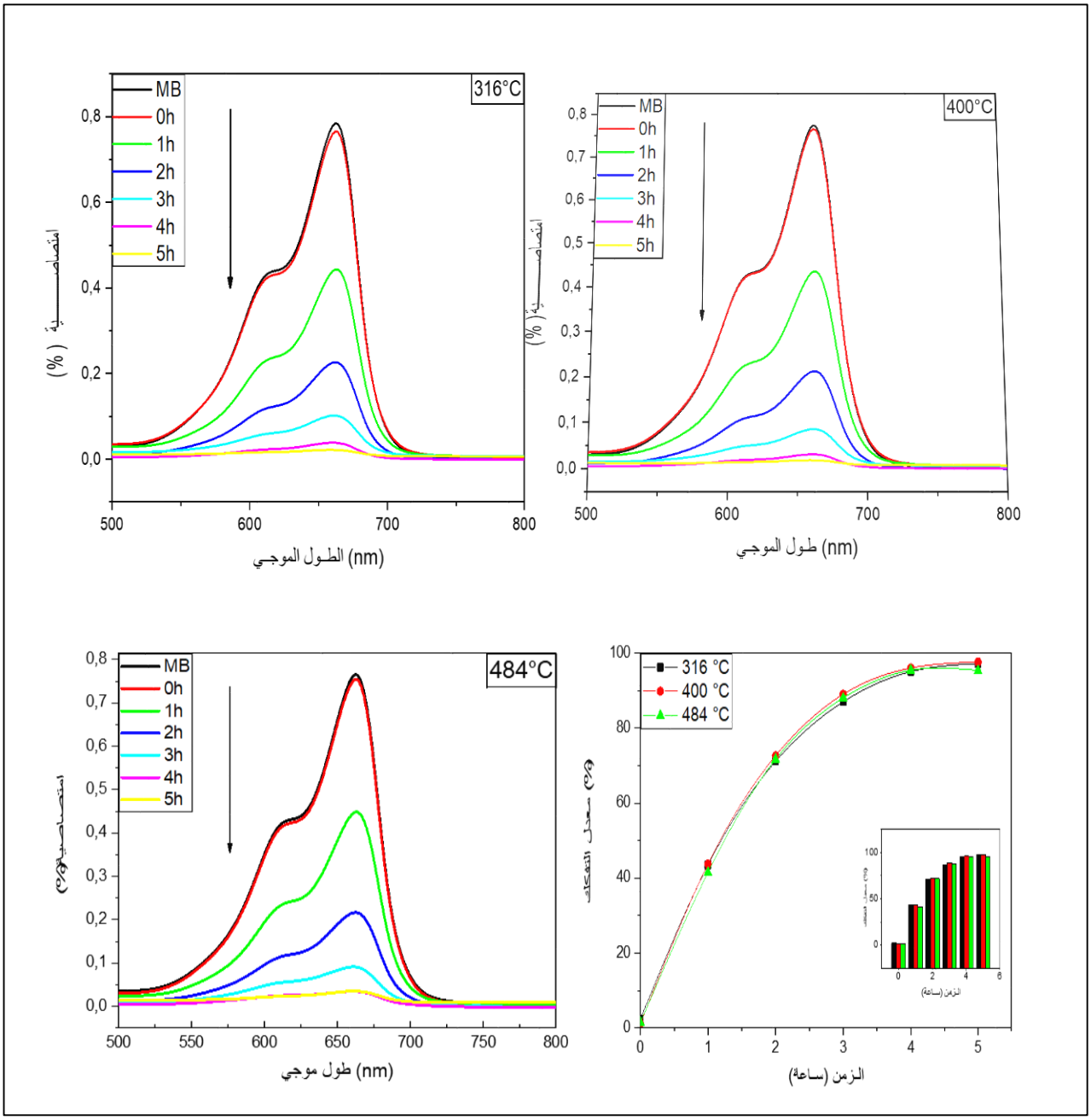
III .3.6.2. تطبيق التحفيز الضوئي

تم تطبيق التحفيز الضوئي بتاريخ 11 فيفري 2025 حيث قدرت سرعة الرياح ب $(5\ [Km/h])$ نلخص النتائج في **الجدول III-7** وَ **الشـــكلIII.9**. نلاحظ ان نطاق الامتصـــاص كان عند الطول الموجي $\lambda = 662nm$ ،نسـجل معدل مرتفع لتفكك صـبغة أزرق الميثيلين حيث كانت أعلى قيمة له والتي تقدر ب97,69% عند درجة حرارة التلدين 400°C تليها 97,20% وكانت عند 316°C وأخيرا كان معدل التفكك عند درجة حرارة التلدين 484°C والذي بلغ 95,39% ومن هنا نسـتنتج ان معدل التفكك لصـبغة أزرق الميثيلين يتأثر بالخصـائص البنيوية والضـوئية المُشـكِلة للشـريحة الرقيقة لأكسـيد الزنك التي تتأثر مباشرة بدرجة حرارة التلدين.

الجدول III-7: معدل التفكك صبغة أزرق الميثيلين بوجود الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بدلالة درجة حرارة التلدين.

معدل التفكك صبغة أزرق الميثيلين[%]	درجة حرارة التلدين [°C]
97,20	**316**
97,69	**400**
95,39	**484**

إن الزيادة في معدل التفكك تفسر بالزيادة متوسط حجم البلورات وتحسن في درجة التبلور [30]. وكذلك تواجد فجوات الأكسجين (V_O) الناتجة عن النقصان في عرض النطاق الممنوع مما يقلل من معدل إعادة إلتحام الإلكترونات والثقوب، جميع هذه الأسباب قد تكون مسؤولة عن الزيادة في النشاط التحفيز الضوئي [31,30]. نُرجِح التناقص في معدل التفكك عند درجة حرارة التلدين 484°C إلى التناقص في حجم الحبيبات وأيضا إلى التباين في عرض النطاق الممنوع [32].



الشكل III.9: *نتائج تطبيق التحفيز الضوئي في وجود شرائح أكسيد الزنك المحضرة عند مختلف درجات حرارة التلدين.*

مراجع الفصل الثالث:

[1] Saâd Rahmane, "EABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON," PhD Thesis, Université Mohamed Khider – Biskra, 2008.

[2] S. P. Ratnayake, J. Ren, E. Colusso, M. Guglielmi, A. Martucci, and E. Della Gaspera, "SILAR Deposition of Metal Oxide Nanostructured Films," *Small*, vol. 17, no. 49, Dec. 2021. doi: 10.1002/smll.202101666.

[3] H. Güney and M. E. Ertarğın, "Effective annealing of ZnO thin films grown by three different SILAR processes," *East. Anatol. J. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 20–24, 2015.FEF:12.002

[4] A. H. Haritha *et al.*, "Influence of annealing temperature on the photocatalytic efficiency of sol-gel dip-coated ZnO thin films in methyl orange degradation," *Open Ceram.*, vol. 21, Mar. 2025. doi: 10.1016/j.oceram.2024.100727.

[5] R. Sakthivel, A. Shankar Ganesh, A. Geetha, Ba. Anandh, R. Kannusamy, and K. Tamilselvan, "Effect of Post Annealing on Antibacterial Activity of Zno thin films Prepared by Modified Silar Technique," *Orient. J. Chem.*, vol. 33, no. 1, pp. 355–362, Feb. 2017. doi: 10.13005/ojc/330142.

[6] S. M.H. Al-Jawad, "Annealing Effect on Structure and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis," *Eng. Technol. J.*, vol. 33, no. 1, pp. 160–171, Jan. 2015. doi: 10.30684/etj.33.1B.14.

[7] T. D. Malevu and R. O. Ocaya, "Effect of Annealing Temperature on Structural, Morphology and Optical Properties of ZnO Nano-Needles Prepared by Zinc-Air Cell System Method," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 1752–1761, Feb. 2015. doi: 10.1016/S1452-3981(23)05109-X.

[8] A. Sedky, A. M. Ali, and M. Mohamed, "Structural and optical investigation of pure and Al doped ZnO annealed at different temperatures," *Opt. Quantum Electron.*, vol. 52, no. 1, Jan. 2020. doi: 10.1007/s11082-019-2158-4.

[9] M. K. Puchert, P. Y. Timbrell, and R. N. Lamb, "Postdeposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 14, no. 4, pp. 2220–2230, Jul. 1996. doi: 10.1116/1.580050.

[10] S. A. Bidier, M. R. Hashim, and A. M. Aldiabat, "Effect of Postannealing Treatment on Structural and Optical Properties of ZnO Nanorods Prepared Using Chemical Bath Deposition,"*J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 7, pp. 4455–4462, Jul. 2017. doi: 10.1007/s11664-017-5428-6.

[11] M. M. Kareem, Department of Physics, College of Science - University of Diyala, Iraq, and F. Y. Mohammed, "EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE ON STRUCTURAL, MORPHOLOGICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO NANOROD THIN FILMS PREPARED BY HYDROTHERMAL METHOD," *J. Ovonic Res.*, vol. 16, no. 1, pp. 53–61, Jan. 2020. doi: 10.15251/JOR.2020.161.53.

[12] A. U. Sonawane, T. Mir, and B. K. Sonawane, "Impact of different post-annealing temperatures on photoluminescent and structural properties of ZnO films prepared by sol-gel technique," *Int. J. Creat. Res*, vol. 10, no. 2, Feb. 2022. ISSN: 2320-2882

[13] M. Sudha, R. Vamadevan, and B. Shankar, "The structural, optical and surface morphological properties of zinc oxide layers grown by SILAR method," *AIP Conf. Proc*, vol. 2287, no. 1 Nov. 2020. doi: 10.1063/5.0029909.
[14] Nadia LEHRAKI, "Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par spray ultrasonique," PhD Thesis, Université Mohamed Khider–Biskra, 2021.
[15] D. Krishnan, P. Sreedev, V. Rakhesh, N. S. Roshima, B. Shankar, and S. M. Sunil, "Comparative optical study of ZnO thin films prepared by SILAR method," *AIP Conf. Proc* , vol. 2162, no. 1, Oct. 2019. doi: 10.1063/1.5130342.
[16] V. Srikant and D. R. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 10, pp. 5447–5451, May. 1998.doi: 10.1063/1.367375.
[17] S. Sanjeev and D. Kekuda, "Effect of Annealing Temperature on the Structural and Optical Properties of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films Prepared by Spin Coating Process," *IOP Conf. Ser.Mater. Sci. Eng.*, vol. 73, Feb. 2015.doi: 10.1088/1757-899X/73/1/012149.
[18] M. Alrefaee, U. P. Singh, and S. K. Das, "Growth Of ZnO Nanostructured Thin Films By Non Conventional Sol-Gel Method And The Effect Of Annealing Temperature On Its Properties," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1973, no. 1, Aug. 2021. doi: 10.1088/1742-6596/1973/1/012069.
[19] B. Ferial, E. Guettaf Temam, S. Rahmane, B. Nadjette, M. Althamthami, and F. Maroua, "Effect of post annealing temperature upon the electrical properties and kinetics of photocatalytic degradation by dip coated ZnO thin film," *Stud. Eng. EXACT Sci.*, vol. 5, no. 3, Dec. 2024. doi: 10.54021/seesv5n3-123.
[20] P. M. R. Kumar *et al.*, "Modifications of ZnO thin films under dense electronic excitation," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 1, Jan 2005. doi: 10.1063/1.1823574.
[21] Kiran, Poonam, A. Ghosh, Sanjay, and V. Singh, "Effect of annealing on the structural and opto-electrical properties of as-grown ZnO thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique," *AIP Conf. Proc* vol. 2142, no. 1, Aug.2019. doi: 10.1063/1.5122337.
[22] G. N. Narayanan, R. Sankar Ganesh, and A. Karthigeyan, "Effect of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of hydrothermal assisted zinc oxide nanorods," *Thin Solid Films*, vol. 598, pp. 39–45, Jan. 2016. doi: 10.1016/j.tsf.2015.11.071.
[23] K. Ravichandran, P. V. Rajkumar, B. Sakthivel, K. Swaminathan, and L. Chinnappa, "Role of precursor material and annealing ambience on the physical properties of SILAR deposited ZnO films," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 8, pp. 12375–12382, Sep. 2014. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.04.086.
[24] Mohd. Hannas, A. Manut, N. H. A. Rahman, A. B. Rosli, and M. Rusop, "Effect of annealing temperature on electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by sol gel method," *RSM 2013 IEEE Reg. Symp. Micro Nanoelectron.*, pp. 227–230, Sep. 2013. doi: 10.1109/RSM.2013.6706515.

[25] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, and J. R. Ramos-Barrado, "Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon," *J. Cryst. Growth*, vol. 247, no. 3–4, pp. 497–504, Jan. 2003. doi: 10.1016/S0022-0248(02)01917-6.
[26] J. Cenens and R. A. Schoonheydt, "Visible Spectroscopy of Methylene Blue on Hectorite, Laponite B, and Barasym in Aqueous Suspension," *Clays Clay Miner.*, vol. 36, no. 3, pp. 214–224, Jun. 1988.doi: 10.1346/CCMN.1988.0360302.
[27] F. Huang, L. Chen, H. Wang, and Z. Yan, "Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma," *Chem. Eng. J.*, vol. 162, no. 1, pp. 250–256, Aug. 2010.doi: 10.1016/j.cej.2010.05.041.
[28] R. S. Pedanekar, S. K. Shaikh, and K. Y. Rajpure, "Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 20, no. 8, pp. 931–952, Aug. 2020.doi: 10.1016/j.cap.2020.04.006.
[29] T. Saidani, M. Zaabat, M. S. Aida, R. Barille, M. Rasheed, and Y. Almohamed, "Influence of precursor source on sol–gel deposited ZnO thin films properties," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 13, pp. 9252–9257, Jul. 2017. doi: 10.1007/s10854-017-6660-9.
[30] J. Lv *et al.*, "Effect of annealing temperature on photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol–gel method," *Superlattices Microstruct.*, vol. 50, no. 2, pp. 98–106, Aug. 2011. doi: 10.1016/j.spmi.2011.05.003.
[31] N. Mokrani, E. Guettaf Temam, H. Barkat, H. Ben Temam, S. Rahmane, and M. Althamthami, "Boosting photocatalytic stability: hydrophilic Sr-doped ZnO thin films prepared via the SILAR method for enhanced performance over multiple cycles," *Phys. Scr.*, vol. 99, no. 9, Sep. 2024.doi: 10.1088/1402-4896/ad6ffb.
[32] H. Barkat, E. Guettaf Temam, H. Ben Temam, N. Mokrani, S. Rahmane, and M.Althamthami,"Enhancing Sunlight-Driven Photocatalysis: High Transparency and Hydrophilic Advancements in Ba-Doped ZnO Thin Films," *J. Mater. Eng. Perform.*, June. 2024. doi: 10.1007/s11665-024-10126-0.

خلاصة عامة

خلاصة عامة:

شهدت تطبيقات الشرائح الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة تطوراً ملحوظاً في المجال الصناعي، ويعود هذا التقدم إلى استمرار الأبحاث والدراسات التي كشفت عن الخصائص المميزة لهذه الأكاسيد.

في هذا العمل قمنا بتحضير شرائح رقيقة من أكسيد زنك بتقنية (SILAR) عند درجات حرارة التلدين المختلفة $(484°C, 400°C, 316°C)$ باستخدام أسيتات الزنك كمصدر للزنك المترسب على مساند زجاجية وذلك من أجل دراسة تأثير التلدين على الخصائص البنيوية، الضوئية وَالكهربائية لهذه الشرائح بالإضافة إلى دراسة كفاءة التحفيز الضوئي.

- الخصائص البنيوية (انعراج الأشعة السينية):

- أكدت النتائج أن الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ذات تركيب بنيوي سداسي من نوع$(wurtzite)$ واتجاه نمو تفضلي هو $[002]$.
- تقارب قيم ثوابت الشبكة مع القيم النظرية لأكسيد الزنك.
- متوسط حجم البلورات يتراوح بين 26,82 وَ35,96 nm.
- علاقة عكسية بين حجم البلورات والعيوب البنيوية.

- الخصائص الضوئية (التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية):

- زيادة النفاذية في المجال المرئي مع الزيادة في درجة حرارة التلدين.
- العلاقة العكسية بين عرض النطاق الممنوع و طاقة اورباخ حيث كانت قيم النطاق الممنوع تتراوح ضمن نطاق$[3,10 - 3,23\ eV]$ أما قيم طاقة اورباخ تتراوح في المجال $[0,28 - 0,51\ eV]$.
- الزيادة في سُمك الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك مع الزيادة في درجة حرارة التلدين إذ تصل قيم السُمك إلى غاية $422,36\ nm$.

- الخصائص الكهربائية (تقنية أربع مسابر):

❖ سجلنا أن الناقلية الكهربائية تزداد من $1{,}34.10^{-4}$ إلى $1{,}96.10^{-3}\Omega^{-1}.cm^{-1}$ بزيادة درجة حرارة التلدين من 316 إلى 484°C .

- دراسة كفاءة التحفيز الضوئي:

❖ لاحظنا أن قيم كفاءة التحفيز الضوئي كانت متقاربة حيث كان المعدل الأمثل لتفكك أزرق الميثيلين هو % 97,69 وذلك عند درجة حرارة التلدين 400°C.

في الختام يمكننا القول إن التلدين يستخدم كخيار لتحسين خصائص الشرائح الرقيقة بعد ترسيبها والحاجة إليه تعتمد على الظروف المحددة لكل عملية ترسيب وتطبيق.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير درجة حرارة التلدين على الخصائص البنيوية، الضوئية، والكهربائية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك(ZnO) . رُسِّبت الشرائح باستخدام تقنية الإدمصاص والتفاعل المتعاقب للطبقات الأيونية (SILAR). تم تلدين ثلاثة عينات بدرجات حرارة مختلفة (316°C, 400°C, 484°C) بهدف تحديد درجة الحرارة المثلى التي تمنح خصائص محسّنة.

أظهرت النتائج أن التلدين عند درجة حرارة 400°C أدى إلى تحسين التبلور والزيادة في متوسط حجم البلورات، بالإضافة إلى الحصول على أعلى معدل لتفكك صبغة أزرق الميثيلين. مما يشير إلى أنها درجة حرارة التلدين المثلى لتحقيق الأداء الأفضل. أما النفاذية الضوئية وَ الناقلية الكهربائية سجلنا أعلى قيمها عند درجة حرارة التلدين 484°C.

الكلمات المفتاحية: شرائح الرقيقة، أكسيد الزنك، *SILAR*، درجة حرارة التلدين، التحفيز الضوئي.

Résumé

L'objectif de ce travail était d'étudier l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurelles, optiques et électriques des couches minces de ZnO préparés en utilisant la technique d'adsorption et de réaction ionique successive (SILAR).Trois échantillons ont été recuits à différentes températures (316 °C, 400°C, 484°C) dans le but de déterminer la température optimale qui permet d'améliorer les propriétés.

Les résultats ont montré qu'un recuit à 400°C améliorait la cristallinité et augmentait la taille moyenne des cristaux, et que le taux de dégradation du bleu de méthylène était le plus élevé. Cela indique qu'il s'agit de la température de recuit optimale pour obtenir les meilleures performances. La transmittance optique et la conductivité électrique ont enregistré les valeurs les plus élevées à la température de recuit de 484°C.

Mots clés: couches minces, Oxyde de zinc, SILAR, température de recuit, photocatalyse.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED KHIDER - BISKRA
Faculté des SE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة

Département des Sciences de la matière

Filière: Physique

قسم :علوم المادة

شعبة :الفيزياء

جامعة محمد خيضر بسكرة
قسم علوم المادة
كلية العلوم الدقيقة

تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيد(ة): عصمان إدريس .....

تخصص: فيزياء المواد الصفة: طالب سنة ثانية ماستر فيزياء

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 209729321 الصادرة بتاريخ: 2023/10/30

المسجل بكلية: العلوم الدقيقة قسم: علوم المادة .....

والمكلف بانجاز أعمال بحث : مذكرة

عنوانها: دراسة تأثير درجة حرارة التلدين على الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بتقنية (SILAR) لتطبيقات التحفيز الضوئي

أصرح بشرفي أني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في انجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2025 05 22

إمضاء المعني بالأمر

OSMANE