

جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم الدقيقة

قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

علوم المادة

شعبة الفيزياء

فيزياء المادة المكثفة

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

جنيحي حياة

يوم: 02/06/2025

دراسة تأثير الإشابة المزدوجة على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بتقنية الرش بالهواء المضغوط

لجنة المناقشة:

رئيسا

أ. د. جامعة بسكرة

وهاب عبد الوهاب

مشرفا

أ. مح ب جامعة بسكرة

لهراكي نادية

ممتحنا

أ. د. جامعة بسكرة

سعيد حنان

الإهداء

قال الله تعالى : « يرفع الله الذين آمنوا منكم و الذين أوتوا العلم درجات و الله بما تعملون خبير .

و قوله جل وعلا : « وأن آخر دعواهم أن الحمد لله رب العالمين .

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه أما بعد

أهدي هذا العمل إلى من أوصاني بهما ربي ، و قل ربي ارحمهما كما ربياني صغيرا ،
والديّ الكريمين اسأل الله أن يتغمدهما برحمته و يسكنهما فسيح جناته ، إلى رفيق
الدرب و داعمي زوجي حفظه الله ، إلى من أتشوق وأتمنى لهن مستقبلا مشرقا
بناتي "نور" ، "نجة" ، "حنين" ، إلى إبني و سندي و قلبي النابض "علي وسيم" ،
إلى إخوتي و أخواتي عضدي و سندي في السراء و الضراء .

و أخيرا إلى كل من ساعدني ووقف معي ولو بكلمة ، أخص بالذكر زميلاتي
أستاذات مادة الفيزياء بمتوسطة عباس محمد قوائد .

شكر و تقدير

الحمد لله الذي منّ عليّ فأفضل ، و الحمد لله الذي أعطاني فأجزل ، اشكر الله مولاي التقدير ذو الجود و الفضل الكبير على توفيقه لي لإتمام هذا العمل .

سبحان الله و بحمده ، الذي أثار دربي بعد طول انقطاع ، فكانت خطوات كتبت علينا فمشيناها ليكون ختامها مسك مع الأستاذة المشرفة الدكتورة **لهراكي نادية** ، لها جزيل الشكر على كل مجهوداتها و رحابة صدرها و كل ما قدمته لي من مساعدة و توجيهات ، و كذلك الشكر موصول لأساتذة لجنة المناقشة كل بإسمه الأستاذ الدكتور **وهاب عبد الوهاب** و الأستاذة الدكتورة **سعيدى حنان** لقبولهم مناقشة هذا العمل.

وبهذه المناسبة يسرني أن أتقدم بوافر الشكر إلى كل من علمني و لو حرفا بدءا بمعلمتي في الابتدائي مرورا بأساتذة المتوسط و الثانوي و الجامعة .

كما اخص بالشكر لجميع أساتذة قسم الفيزياء بجامعة محمد خيضر ، و إلى كل من ساعد و ساهم في انجاز هذا العمل و الحمد لله رب العالمين.

الفهرس

i	شكر و عرفان
ii	الإهداء
iii	قائمة الأشكال
iv	قائمة الجداول
iiiv	فهرس
1	مقدمة عامة

الفصل الأول: الأكاسيد الموصلة الشفافة الذاتية و المطعمة

4	تمهيد
4	I- الأكاسيد الموصلة الشفافة
4	I-1- تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة TCO
5	I-2- أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة
5	أ- تطعيم من نوع n
6	ب- تطعيم من النوع p
6	I-3- الأكاسيد الموصلة الشفافة المطعمة
7	أ- تطعيم من نوع n
7	ب- تطعيم من النوع p
8	I-4- الخصائص الفيزيائية للأكاسيد الموصلة الشفافة
8	I-4-1- الخصائص الكهربائية
10	I-4-2- الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة
12	I-5- أكسيد الزنك و خصائصه
12	I-5-1- أكسيد الزنك

13	2-5-I- خصائص أكسيد الزنك
13	أ- الخصائص البنيوية
14	ب- الخصائص الكهربائية
16	ج- الخصائص الضوئية
16	6-I- طرق تشويب (تطعيم) المواد شبه الموصلة
16	1-6-I- تطعيم أكسيد الزنك ببعض المعادن
18	2-6-I- دراسة بعض الأوراق البحثية حول الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك غير المطعم و المطعم
23	المراجع

الفصل الثاني : طرق ترسيب و معاينة الاغشية الرقيقة

28	تمهيد
28	1-II- الطبقة الرقيقة و مبدأ ترسيبها
29	2-II- آليات نمو الطبقة الرقيقة
30	1-2-II- مرحلة توزيع الذرات
30	2-2-II- مرحلة الالتحام
31	3-2-II- مرحلة النمو
31	3-II- طرق ترسيب الطبقات الرقيقة
32	1-3-II- تقنية الرش بالانحلال الحراري
32	1-1-3-II- مبدأ عمل تقنية الرش بالانحلال الحراري
33	2-1-3-II- التركيب التجريبي لتقنية الرش بالهواء المضغوط و مكوناته
33	3-1-3-II- أسس و مراحل تشكل الغشاء الرقيق بتقنية الرش بالهواء المضغوط
34	2-3-II- معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة:

35	II-3-2-1- معايير اختيار تقنية الرش بالانحلال الحراري
36	II-4- تقنيات التحليل
36	II-4-1- الخصائص البنيوية
37	II-4-1-1- مبدأ انعراج الأشعة السينية
38	II-4-1-2- تحديد الخصائص البنيوية
38	II-4-2- الخصائص الضوئية
38	II-4-2-1- التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية و المرئية
38	II-4-2-2- تحديد الخصائص الضوئية
43	II-4-3- الخصائص الكهربائية
43	II-4-3-1- تقنية المسابر الأربعة
45	المراجع

الفصل الثالث: تحضير الاغشية الرقيقة و دراسة خصائصها

(العمل التجريبي و نتائجه)

49	تمهيد
50	III-1- الجانب التجريبي
50	III-1-1- الشروط التجريبية لتحضير الاغشية الرقيقة
50	III-1-2- تحضير الاغشية الرقيقة
50	III-1-2-1- تهيئة الركيزة
51	III-1-2-2- تحضير المحاليل
52	III-1-2-3- الخصائص الفيزيائية للمركبات المستعملة
53	III-1-2-4- ترسيب الاغشية
53	III-2- الدراسة التحليلية

53	III-2-1- قياس سمك الأغشية
55	III-2-2- دراسة الخصائص البنيوية
59	III-2-3- دراسة الخصائص الضوئية
60	III-2-3-1- طيف النفاذية الضوئية
61	III-2-3-2- فجوة الطاقة الممنوعة
62	III-2-3-3- طاقة أورباخ
63	III-2-3-4- معامل الخمود
64	III-2-4- دراسة الخصائص الكهربائية
66	المراجع
68	الخاتمة العامة

قائمة الاشكال

❖ اشكال الفصل الاول	
5	- الشكل (1-I) مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة ، شبه الناقلة و العازلة
8	- الشكل (2-I) تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية و الحالة المطعمة
10	- الشكل (3-I) الظواهر الثلاث (الانعكاسية – الامتصاصية – النفاذية)
13	- الشكل (4-I) أنواع البنى البلورية لأكسيد الزنك
❖ اشكال الفصل الثاني	
28	- الشكل (1-II) مخطط يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة
30	- الشكل (2-II) رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات
30	- الشكل (3-II) رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام
31	- الشكل (4-II) رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات
33	- الشكل (5-II) نظام عملية الرش بالهواء المضغوط
34	- الشكل (6-II) حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المكونة
37	- الشكل (7-II) رسم تخطيطي يوضح آلية انعراج الاشعة السينية
37	- الشكل (8-II) رسم تخطيطي يوضح انعراج الاشعة السينية على المستويات البلورية
39	- الشكل (9-II) رسم توضيحي يبين تعريف الزاوية β انطلاقا من منحني حيود الاشعة السينية
40	- الشكل (10-II) رسم تخطيطي لمبدأ عمل جهاز المطياف الضوئي
42	- الشكل (11-II) كيفية استخراج قيمة الفاصل الطاقى
44	- الشكل (12-II) رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الاربعة
❖ اشكال الفصل الثالث	
49	- الشكل (1-III) جهاز الترسيب بالهواء المضغوط
51	- الشكل (2-III) جهاز حمام الموجات فوق صوتية
54	- الشكل (3-III) مخطط الاعمدة لتغير سمك الاغشية الرقيقة بدلالة عناصر التطعيم المزدوج
56	- الشكل (4-III) طيف انعراج الاشعة السينية لغشاء اكسيد الزنك النقي والمطعم بـ Mn;Mg و CO:Mn و Co:Mg

57	-الشكل(III-5) الانزياح الزاوي لموضع (002) في مخطط الحيود لشرائح اكسيد الزنك غير المطعم و مزدوج التطعيم
60	- الشكل (III-6) طيف النفاذية لاغشية اكسيد الزنك النقي و مزدوج التطعيم
61	- الشكل (III-7) تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) لاغشية اكسيد الزنك النقي و مزدوجة التطعيم ب Co:Mg و CO:Mn و Mn:Mg
63	- الشكل (III-8) تمثيل بالأعمدة لقيم الحاجز الطاقي و طاقة اورباخ لاغشية اكسيد الزنك النقي و مزدوجة التطعيم ب Co:Mg و CO:Mn و Mn:Mg

	قائمة الجداول
	❖ جداول الفصل الاول
6	- الجدول (1-I) بعض اكاسيد المعادن
7	- الجدول (2-I) المعادن المستعملة في تطعيم بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة
8	-الجدول (3-I) قيم بعض فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة
14	- الجدول (4-I) خصائص البنية البلورية لأكسيد الزنك
15	- الجدول (5-I) بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك
17	- الجدول(6-I) بعض خصائص عنصر الكوبالت
18	- الجدول (7-I) بعض خصائص عنصر المنغنيز
18	- الجدول (8-I) الخصائص العامة للمغنزيوم
	❖ جداول الفصل الثاني
35	- الجدول (1-II) مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة
	❖ جداول الفصل الثالث
51	- الجدول (1- III) الكتل الموافقة حسب نسبة التطعيم و حجم المحلول الابتدائي
58	-الجدول (2-III) يوضح قيم ثوابت الشبكة لشرائح اكسيد الزنك النقية و مزدوجة التطعيم

مقدمة عامة

تشكل الشرائح الرقيقة (Thin Films) محورًا مهمًا في ميدان علوم المواد، لما توفره من خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة تختلف كثيرًا عن خصائص المواد في حالتها الحجمية. وتُستخدم هذه الأغشية الرقيقة في العديد من التطبيقات المتقدمة مثل الخلايا الشمسية، الحساسات، شاشات العرض، والدوائر الإلكترونية الدقيقة. تعتمد خواص الشريحة الرقيقة على عدة عوامل، منها طبيعة المادة، سمك الغشاء، طريقة تحضيره، وظروف الترسيب. وتعدد أنواع هذه الشرائح تبعًا للمجال المستخدم فيه، فمنها العازلة، والموصلة، والشفافة، والمغناطيسية، وكل منها له خصائصه وتطبيقاته [2,1].

من بين الطرق المختلفة المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة، تبرز تقنية الرش بالهواء المضغوط (Spray Pyrolysis) كواحدة من أكثر التقنيات شيوعًا وسهولة في الاستخدام، خصوصًا في المختبرات الأكاديمية. وتتميز هذه التقنية بانخفاض تكلفتها وبإمكانية التحكم في تركيبة الغشاء وسمكه عبر ضبط معايير الرش مثل درجة الحرارة، معدل الرش، وتركيبه المحلول. وتُعد هذه الطريقة مناسبة جدًا لتحضير الأكاسيد المعدنية، خاصةً تلك المستخدمة في التطبيقات الكهروضوئية مثل ZnO و SnO₂ و ITO وغيرها [3].

وفي هذا السياق، جاءت هذه الدراسة لتسليط الضوء على تأثير التطعيم المزدوج على الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية لشرائح رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO). ويتمثل الإشكال الرئيسي في هذا العمل في دراسة تأثير التطعيم المزدوج بثلاث تركيبات مختلفة: كوبالت/منغنيز، كوبالت/مغنيسيوم، ومغنيسيوم/منغنيز، على خصائص هذه الأغشية المحضرة باستخدام تقنية الرش بالهواء المضغوط. إن اختيار هذه العناصر جاء بناءً على خصائصها الفيزيائية والكيميائية، وقدرتها على التأثير في البنية البلورية والحركية الإلكترونية لأكسيد الزنك.

من أجل الإجابة على هذه الإشكالية، تم تقسيم هذا العمل إلى ثلاثة فصول رئيسية:

- **الفصل الأول:** يتناول هذا الفصل عرضًا نظريًا مفصلاً حول الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCOs)، سواء الذاتية منها أو المطعمة، مع التركيز على ZnO كأحد أهم المواد في هذا المجال، مرورًا بخصائصه البنيوية والبصرية والكهربائية.

• **الفصل الثاني:** يختص بعرض مختلف تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة، مع التركيز على تقنية الرش بالهواء المضغوط. كما يتطرق إلى أهم وسائل التحليل والمعاينة المعتمدة في توصيف الأغشية الرقيقة، مثل حيود الأشعة السينية (XRD) ، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-مرئية (UV-Vis) ، وقياسات التوصيلية الكهربائية.

• **الفصل الثالث:** يمثل الجانب التجريبي من الدراسة، حيث يشمل نتائج التحضير والمعاينة لجميع العينات، وتحليل تأثير كل من أنواع التطعيمات المزدوجة على الخصائص المدروسة، مما يسمح باستخلاص استنتاجات واضحة حول العلاقة بين عناصر التطعيم وخواص الغشاء النهائي.

المراجع:

- [1] D. S. Ginley, H. Hosono, and D. C. Paine, Handbook of transparent conductors. , Eds. .2010 Springer, New York..
- [2] F. Z. Bedia, “Caractérisations et optimisations des dépôts des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) en vue d'applications dans les énergies renouvelables”,Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (.2015)
- [3] J. B. Mooney, S. B. Radding. Spray pyrolysis processing. Annu. Rev. Mater. Sci. 101-12:81 ;1982

الفصل الأول

الأكاسيد الموصلة الشفافة

الذاتية و المطعمة

تمهيد

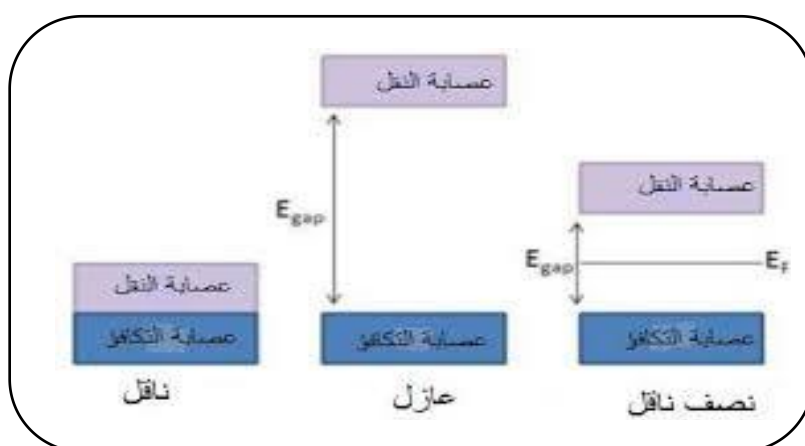
لقد استحوذت أشباه الموصلات القائمة على الأكاسيد على اهتمام كبير في البحث العلمي خلال العقدين الماضيين ، و يرجع ذلك بشكل أساسي إلى العمل الذي قام به العالم "Hosono" و زملاؤه حول استخدام الأكاسيد الموصلة الشفافة في تقنيات الترانزستورات ذات الأغشية الرقيقة و التي وجد أن لها الكثير من المزايا مقارنة بالترانزستورات التقليدية المصنوعة من السليكون غير المتبلور المهدرج[1].

I- الأكاسيد الموصلة الشفافة

I-1- تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة TCO.

تصنف المواد الصلبة من حيث قابليتها للتوصيل الكهربائي إلى مواد ناقلة و مواد عازلة وكذا مواد شبه ناقلة، كما أنه هناك موصلات فائقة و أشباه المعادن و ذلك راجع إلى تركيب الحزم الطاقية للمادة، وكذا على مقدار فجوة الطاقة الممنوعة التي تفصل بين حزمة التوصيل (Conductor Band) و حزمة التكافؤ (Valance Band) كما يظهر في الشكل (I-1) ، ففي النواقل تكون حزمة التكافؤ متداخلة مع حزمة التوصيل أي لا وجود لفجوة طاقة، و بالتالي أي إلكترون تكافؤ فهو حر في التجوال، أما في العوازل تكون حزمة الطاقة التكافؤ مفصولة عن حزمة التوصيل بفجوة طاقية كبيرة تصل إلى 5 إلكترون فولط بالتالي فان الالكترونات في حزمة التكافؤ لا يمكنها الانتقال إلى حزمة التوصيل إلا عند استلامها الطاقة الكافية المكافئة لفجوة الطاقة، أما فيما يخص أشباه النواقل لا يختلف مخطط الطاقة لها عن نظيره في العوازل إلا من حيث سعة فجوة الطاقة حيث تكون قيمتها اقل من 5 إلكترون فولط أي تكون أقل بكثير من قيمة فجوة الطاقة في المواد العازلة[2]، و تتميز هذه الأخيرة بكونها عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق بحيث تكون حزمة التوصيل فارغة أي لا توجد طاقة كافية عند أي إلكترون لكي ينتقل إلى حزمة التوصيل، ومن جهة أخرى تكون موصلة عند درجات الحرارة

العالية ، أما عند درجة حرارة الغرفة 27 درجة مئوية يكتسب عدد من الإلكترونات الطاقة الكافية لكي ينتقل إلى حزمة التوصيل، إلا أن التيار الناتج يكون ضعيفا بحيث لا يمكن الاستفادة منه في معظم التطبيقات، و عند هذه الدرجة لا تكون المادة ذات توصيل جيد كما لا تكون عازلة و لهذا سميت بشبه ناقل، من بين المواد الشبه ناقلية توجد مجموعة مميزة لها فجوة واسعة تساوي أو تفوق 3 إلكترون فولط و هي شفافة بصريا و لها ناقلية كهربائية تقارب الناقلية الكهربائية للمعادن تدعي بالأكاسيد الموصلة الشفافة [3].



الشكل (1-I) مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة، شبه الناقلة و العازلة [4]

2-I- أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة:

توجد أكاسيد معادن بسيطة تحتوي معدن واحد مثل SnO_2 ، و أخرى مركبة من معدنين مثل BaTiO_3 [5]، أما من ناحية الناقلية الكهربائية فالأكاسيد الموصلة الشفافة تصنف إلى نوعين أساسيين كما هو مبين في الجدول (1-I)

أ- النوع n : في هذا النوع من الأكاسيد الموصلة الشفافة تكون الإلكترونات هي حاملات الشحنة الأغلبية، حيث غالبية مواد الأكاسيد الموصلة المعروفة من نوع n و بالتالي فهي الأكثر شيوعا و استخداما في التطبيقات العملية .

ب-النوع p : تعد الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع p قليلة و محدودة، لذلك كثفت دراسات في الآونة الأخيرة من اجل الحصول على هذا النوع، و من أهم مميزاته أن تكون الفجوات هي حاملات الشحنة الأغلبية و التي تعطي الناقلية من نوع p .

الجدول (I- 1) بعض أكاسيد المعادن [5]

TCO (نوع n)	TCO (نوع p)
SnO ₂	NiO
Ta ₂ O ₅	PdO
In ₂ O ₃	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
ZnO	Ag ₂ O
WO ₃	BaTiO ₃

I-3- الأكاسيد الموصلة الشفافة المطعمة:

إن أفضل طريقة للتحكم في توصيلية المواد أشباه النواقل و أكفأها في تحسين خواصها هي طريقة التطعيم (التشويب) (Doping) ، و التي تعني إضافة ذرات عناصر أو جزيئات مركبات تعمل على زيادة توصيلية المادة نصف ناقلة بالاعتماد على نوع واحد من حاملات الشحنة ذات الوفرة الأغلبية، و هذا بسبب أن التحكم في ناقلية شبه ناقل عن طريق رفع درجة الحرارة أمر معقد جدا و غير متاح عمليا و لكثير من التطبيقات العلمية [6]، حيث يمكن التطعيم بالتبادل الذري أو بالفراغات أو بزرع الذرات بين المواقع البينية في الشبكة البلورية، اعتمادا على التكافؤ الكيميائي للذرات المطعمة أو مواقع زراعتها و يمكن أن يكون التطعيم من النوع القابل للتبرع بالالكترونات (النوع n) أو القابل لاستقبالها (النوع p) يمكن أن يتم التطعيم بالتبادل الذري على مستوى الشوارد الموجبة (الفلزات) أو الشوارد السالبة (الأكسجين) و تؤثر عدة عوامل مثل الذوبانية الصلبة للمطعم في بنية المادة المستقبلة و حجم المطعم على إمكانية نجاح عملية التطعيم [6] .

أ- تطعيم من النوع n

في هذا التطعيم حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات بينما الثقوب هي الحاملات الأقلية لذلك يسمى هذا التطعيم بالسالب، و للحصول على هذا النوع نقوم بإضافة ذرات من المجموعة الخامسة في الجدول الدوري يطلق عليها اسم المانحة (Donner) مثل الزرنيخ، الانتيوم، الفسفور.... إلخ، كما انه يتم استبدال ذرات المعدن و ذرات الأكسجين بذرات مرغوب فيها و يعتمد هذا النوع من الذرات المطعمة على مدى ذوبانها في الأكسيد الناقل الشفاف[7].

ب- تطعيم من النوع p

في هذا التطعيم حاملات الشحنة الأغلبية هي الثقوب بينما الإلكترونات هي الحاملات الأقلية لهذا يسمى هذا التطعيم بالموجب، و للحصول على هذا النوع نقوم بإضافة ذرات من المجموعة الثالثة في الجدول الدوري يطلق عليها بالعناصر الآخذة (Acceptor) مثل : الكالسيوم - الألمنيوم - الانديوم... إلخ [8] و لايزال هذا النوع من التطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة موضوع بحث، و قد أجريت دراسات مؤخرا في السنوات الأخيرة عن هذا النوع حيث أن أكسيد الزنك هو أكثر الأكاسيد دراسة [9]. الجدول التالي يبين بعض أنواع التطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة.

الجدول (2-I) المعادن المستعملة في عملية تطعيم بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة [10]

الأكاسيد الموصلة الشفافة المطعمة	
تطعيم من نوع p	تطعيم من نوع n
ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In ₂ O ₃ : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO ₂ : Sb, As, P, F, Cl CdSb ₂ O ₆ : Y	CuMO ₂ (M=Al, Ga, Sr M ₂ O ₃ : Cu In ₂ O ₃ : Ag ZnO: (Ga et N)

4-I- الخصائص الفيزيائية للأكاسيد الموصلة الشفافة:

تكمن أهمية الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) بما تزخر به من خصائص كهربائية و ضوئية مهمة وهذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها و الاستفادة منها خاصة لما تملكه من ناقلية كهربائية جيدة و شفافية عالية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي.

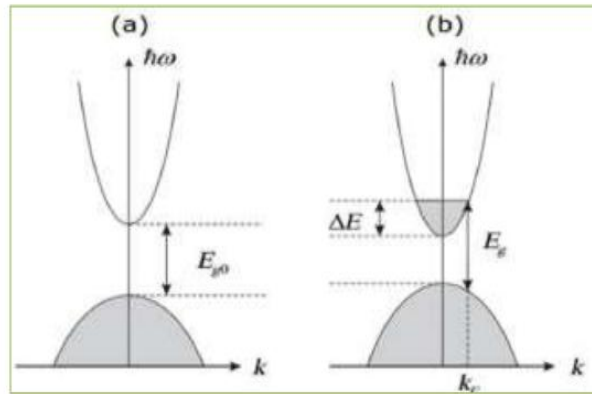
4-I-1- الخصائص الكهربائية :

✓ عرض الشريط الممنوع (فجوة الطاقة E_g):

هو عبارة عن عصابة ممنوعة تفصل بين عصابة النقل و عصابة التكافؤ، تتميز بها الأكاسيد الناقلة الشفافة أين تتغير طاقته من القيمة 3 إلى 5 إلكترون فولط حسب آليات ترسيبها [11] كما هو مبين في الجدول الآتي :

جدول (3-I) قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [11]

ITO	NiO	TiO ₂	ZnO	SnO ₂	ZTO	الأكاسيد الناقلة الشفافة
4.2~	(4 - 3.6)	(3.2 - 3)	(3.3 - 3)	(4.2 - 3.6)	>3	الفاصل الطاقي (الكترن فولط)



الشكل (2-I) تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و الحالة المطعمة (b) [12]

✓ الناقلية الكهربائية:

وحدتها $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ ويرمز لها بالرمز σ و يعبر عنها بالعلاقة التالية [13] :

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

حيث :

σ : الناقلية الكهربائية

n : تركيز حوامل الشحنة

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون

μ : الحركة الكهربائية

✓ المقاومة السطحية (R_s)

المقاومة السطحية R_s هي أحدهم الخواص الكهربائية التي تستخدمها الأكاسيد الناقلة الشفافة وهي عبارة عن النسبة بين المقاومة الكهربائية و سمك طبقة الأكاسيد الناقلة الشفافة [14]، وحدتها Ω وتعطى بالعلاقة :

$$R_s = \frac{1}{\sigma d} \quad (2-I) \dots\dots\dots$$

حيث :

R_s : المقاومة السطحية للعينة

d : سمك الغشاء

✓ الحركة الكهربائية μ :

تعتمد الحركة الكهربائية على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية، و هي عامل مهم و مؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي، يرمز لها بالرمز μ وحدتها $(\text{cm}^2/\text{V.S})$ ، حيث أن أي زيادة فيها تؤدي حتما الى تحسين الخصائص الكهربائية ل TCO [15] و تعطى بالعلاقة :

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} = \frac{qL}{m^*V_f} \quad (3-I) \dots\dots\dots$$

حيث :

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون

τ : زمن الاسترخاء

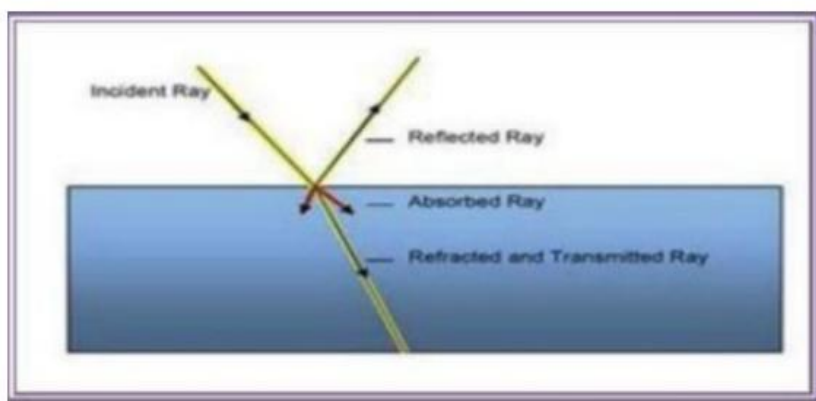
m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون

v_f : سرعة فارمي للإلكترون

L : المسار الحر المتوسط بين التصادمين

I-4-2- الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

تمثل الخصائص الضوئية في ثلاث ظواهر أساسية اتجاه الأمواج الضوئية وهي الإنعكاس و الإنكسار و النفاذية بحيث تمثل الظواهر في ثلاث متغيرات الانعكاسية (R)، الإمتصاصية (A)، النفاذية (T) و معامل الامتصاص (α).



الشكل (3-I) الظواهر الثلاث (الانعكاسية و الامتصاصية و النفاذية) للمادة [16]

✓ النفاذية T :

تعرف على أنها النسبة بين شدة الشعاع الضوئي النافذ عبر المادة المدروسة الى شدة شعاع الضوء الوارد و تعطى بالعلاقة التالية [17]

$$T(\%) = \frac{I_T}{I_0} * 100 \quad \text{.....(4-I)}$$

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية و الذي بدوره مرتبط بالتركيب الكيميائي و البلوري للمادة , و يعتمد طيف النفاذية كذلك على عامل السمك , ففي زيادة سمك الغشاء تقل النفاذية و العامل الآخر هو وجود العيوب السطحية و خشونة السطح فإنهما يعملان على زيادة تشتت الشعاع الساقط على الغشاء و بالتالي نقص نفاذية الأغشية المحضرة [18]

✓ الانعكاسية R:

هو شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة (العائد) نسبة الى شدة الضوء الوارد عليها و تعطى بالعلاقة [18]:

$$R(\%) = \frac{I_R}{I_0} * 100 \quad (5-I) \dots\dots\dots$$

✓ الامتصاصية A:

يعبر عن النسبة بين شدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة و شدة الشعاع الضوئي الوارد و يعطى بالعلاقة الآتية: [18] .:

$$A(\%) = \frac{I_A}{I_0} * 100 \quad (6-I) \dots\dots\dots$$

بالإضافة إلى أن :

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \quad (7-I) \dots\dots\dots$$

ومنه نجد العلاقة التي تربط بين الانعكاسية و النفاذية و الامتصاصية :

$$1 = T + R + A \quad (8-I) \dots\dots\dots$$

✓ معامل الامتصاص α :

من اجل تحديده نستخدم علاقة العالمين بير - لومبير التي تربط معامل الامتصاص مع معامل الانعكاسية و النفاذية [19]

$$T = (1 - R) e^{-\alpha d} \quad (9-I) \dots\dots\dots$$

حيث:

α: معامل الامتصاص

R: معامل الانعكاس

d: سمك الطبقة المرسبة

✓ معامل الخمود K :

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة من طرف المادة أي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية بمعنى فقدان الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة و المادة و غيرها من العوامل التي تسبب فقدان في طاقة الموجة [20]، يمكننا حساب معامل الخمود بالعلاقة التالية:

$$K = \alpha \lambda / 4 \pi \dots\dots\dots (10-I)$$

λ : طول موجة الشعاع الوارد ب (Cm)

✓ قرينة الانكسار n

تمثل قرينة الانكسار نسبة سرعة الضوء في الفراغ C إلى سرعة الضوء في وسط معين v ، ويعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة و التركيب البلوري، اذ يتغير تبعا لتغير الحجم الحبيبي [21]، حيث يكتب بالعلاقة التالية :

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (11-I)$$

حيث :

K : معامل الخمود

R : الانعكاسية

5-I- أكسيد الزنك و خصائصه:

1-5-I - أكسيد الزنك:

أكسيد الزنك هو مركب من المركبات غير العضوية وهو مادة شبه موصلة رمزه الكيميائي ZnO ذو لون ابيض عند تسخينه يميل إلى الصفرة بسبب التشوهات الشبكية ثم يعود إلى اللون الأبيض عندما يبرد، يعد أكسيد الزنك مادة غير سامة و هو غير قابل للذوبان في الماء و لكنه قابل للذوبان في معظم الأحماض [22]، هناك قدر كبير من الأبحاث حول الخصائص المتنوعة لأكسيد الزنك فيما يتعلق بأساليب النمو و الهياكل النانوية

النتيجة فهو يتميز عن غيره من الأكاسيد المعدنية و مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة بسبب التكوينات العديدة التي يمكن تشكيلها عبر عمليات بسيطة و غير مكلفة [23]

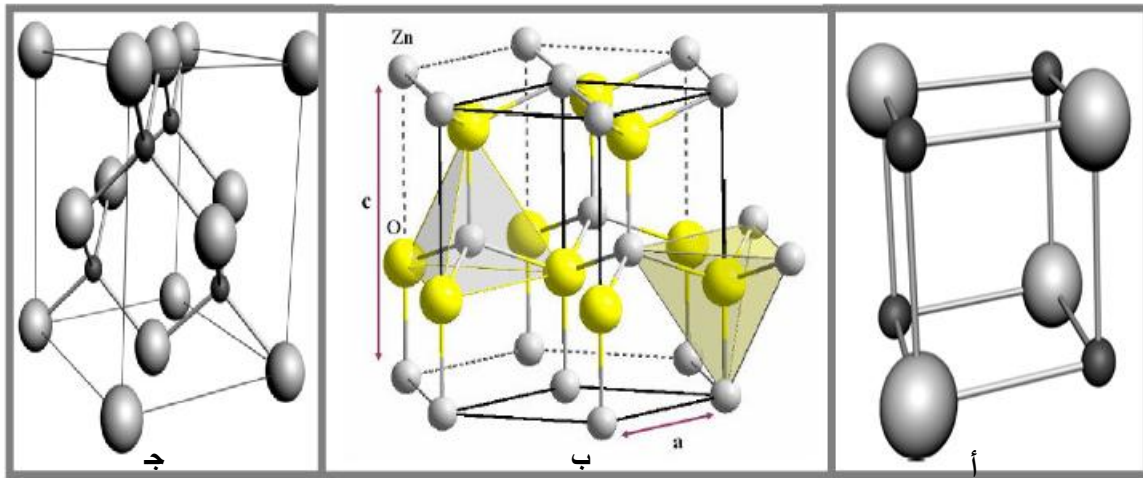
إن خصائص ZnO كشبه ناقل ذو فجوة طاقة واسعة تجعل منه مادة جذابة للاستخدام في العديد من المجالات و عند جمع هذه الخصائص و إمكانية التحكم في نمو البنى النانوية المحددة , فإنه يكتسب ميزات جديدة يمكن استخدامها في مجالات مثل الالكترونيات و الالكترونيات الضوئية، المستشعرات و تقنيات العرض.

I-5-2- خصائص أكسيد الزنك:

أ- الخصائص البنيوية :

وفقا لشروط التحضير فان التركيب البلوري لأكسيد الزنك يمكن أن يكون على شكل ثلاث تراكيب

مختلفة هي مكعب (Zinc Blend) (أ) و سداسي (Wurtzite _ Hexagonal) (ب) و ملح صخري (Rock Salt) (ج)، كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (4-I) انواع البنى البلورية لأكسيد الزنك [24]

في الظروف العادية تكون البنية السداسية هي الأكثر استقرارا تيرموديناميكيا و تنتمي الى الزمرة P6₃mc، في حين يتم الحصول على الشكل Zinc Blend في حالة نمو الاغشية فوق ركائز ذات تماثل مكعبي، أما في الحالة الأخيرة فنحصل على التركيب "Rock salt" تحت ضغوط عالية نسبيا [25].

من بين هذه الأنواع تعد البنية السداسية الأكثر استقرارا و وجودا في الطبيعة عن غيرها , تمتلك هذه البنية ثوابت شبكية ذات القيم ($a = b = 3.249 \text{ \AA}$) , و ($c = 5.206 \text{ \AA}$) و زوايا ($\alpha = \beta = 90^\circ$) و ($\gamma = 120^\circ$), حيث النسبة (c/a) تكون قريبة من القيمة المثالية للخلية السداسية و التي تساوي (1.602). تتميز هذه البنية بوجود شبكتين فرعيتين متصلتين من الايونات Zn^{2+} و O^{2-} , بحيث يكون كل ايون Zn^{2+} محاط برباعي وجوه من ايونات O^{2-} و العكس صحيح . يمنح هذا التنسيق رباعي الوجوه تماثلا قطبيا على طور المحور السداسي و تعد هذه القطبية مسؤولة عن عدد من خصائص ZnO [26].

الجدول (4-I) خصائص البنية البلورية لأكسيد الزنك [26]

Réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	$a=3,2499 (\text{\AA})$, $c=5.2060(\text{\AA})$ $c/a= 1.6019$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+}	Suivant l'axe c $d=1.96 (\text{\AA})$ Pour les autres Voisins $d=1.98 (\text{\AA})$
Rayon ionique	$Zn^{2+}=0,74 (\text{\AA})$ $O^{2-}=1.38(\text{\AA})$
Rayon atomique	$Zn=1.31 (\text{\AA})$ $O=0.66(\text{\AA})$

ب- الخصائص الكهربائية :

يعتبر أكسيد الزنك شبه موصل من النوع n ، أي أن الالكترونات هي الحاملات الأساسية للتيار الكهربائي فيه ، يتميز هذا النوع من المواد بناقلية كهربائية عالية و يرجع ذلك إلى التركيز الكبير في الالكترونات الحرة ، لكن تجدر الإشارة إلى أن قابلية حركة الالكترونات في الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك اقل بكثير بالمادة نفسها في شكلها البلوري الكبير، السبب الرئيسي في هذه الناقلية العالية هو وجود عيوب في البنية البلورية أو انحراف عن النسبة الكيميائية الصحيحة ، إضافة إلى وجود عناصر مطعمة مثل : الألمنيوم ، الغاليوم البورون او الفلور و التي تزيد من عدد الالكترونات .

طاقة الفجوة : توجد بعض التناقضات في المراجع حول قيمة طاقة الفجوة لأكسيد الزنك فبعض الباحثين مثل (Clarke و Srikant) [27] ذكروا أن طاقة الفجوة هي 3.3 إلكترون فولط ، بينما يفسر آخرون أن الانتقال من مستوى مانح إلى نطاق التكافؤ يحدث عند 3.15 إلكترون فولط وهو ما يجعل بعض المصادر تذكر طاقة الفجوة 3.2 إلكترون فولط و بالتالي طاقة فجوة أكسيد الزنك عند درجة حرارة الغرفة بين 3.2 و 3.3 إلكترون فولط (الجدول (I-5))

الناقلية الكهربائية و خصائص النقل: يمكن أن تصل الناقلية في أكسيد الزنك من النوع n إلى أكثر من 5×10^3 ، حيث تتراوح قابلية حركة الإلكترونات في الأغشية الرقيقة بين 20 و 30 فولط.ثانية/سم²، بينما تبلغ القيمة القصوى في البلورات المفردة حوالي 200 فولط.ثانية/سم²

أكسيد الزنك من النوع p رغم أن أكسيد الزنك معروف بأنه من النوع n ، فقد تم في عام 2001 تحقيق أكسيد الزنك من النوع p (أي أن الثقوب هي الحاملات الأساسية للشحنة) لأول مرة على يد "Aoki" و زملائه [28]

الجدول (I-5) يبين بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك [29]

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

ج- الخصائص الضوئية :

أكسيد الزنك هو مادة شفافة ذات قرينة انكسار 2 في شكله الصلب ، اما في حالة الطبقات الرقيقة فيتراوح معامل انكساره بين 1.9 و 2.2 بحيث يختلف معامل الانكسار و الامتصاص تبعا لظروف انتاج هذه الطبقات [30][31]، كما انه يمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية و انعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء , كما ان معامل امتصاصه في الطيف المرئي بحدود (5×10^3 سم⁻¹) [32] ،بالاضافة الى التحكم في استجابته الطيفية عن طريق التحكم بابعاد حبيباته و ذلك عن طريق تغيير شروط التحضير او ادخال شوائب مثل ايونات المعادن الانتقالية [33].

I-6- طرق تشويب (تطعيم) المواد شبه الموصلة:

- الإشابة بالليزر
- الإشابة بالإذابة في محلول
- الإشابة بالتبخير الثنائي
- الإشابة بالانتشار الحراري
- الإشابة بالزرع الأيوني ... إلخ [34]

I-6-1- تطعيم أكسيد الزنك ببعض المعادن :

يوجد الكثير من الدراسات و الأعمال الساعية لأجل تحسين الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأكاسيد الموصلة الشفافة و ذلك عن طريق التطعيم بأسهل الطرق و بأقل التكاليف، من بين هذه الأكاسيد هو أكسيد الزنك حيث لا يزال لحد الساعة، البحوث و الدراسات قائمة على تطوير خصائصه الكهربائية و البصرية خاصة و ذلك عن طريق التطعيم باستعمال طرق مختلفة و بنسب مختلفة لمواد مختلفة. ونأخذ على سبيل المثال التطعيم بالكوبالت و المنغنيز و المغنيزيوم، تعتبر العناصر التي سنعتمد عليها خلال دراستنا هذه، لهذا يستوجب معرفة بعض خصائص المواد المطعمة .

• الكوبالت (Cobalt)

الكوبالت عنصر كيميائي انتقالي رمزه Co، مشتق من كلمة الكوبالت الألمانية او كلمة كوبولد (kobold) [35] وهو العنصر الثاني للمجموعة الثانوية الثامنة "مجموعة الحديد " و عدده الذري 27، لونه رمادي فلزي الجدول (6-I)، و هو معدن صلب لامع في مختلف الخامات و يستخدم في إعداد السبائك المقاومة للتآكل المغناطيسي، يتميز كذلك بارتفاع درجة حرارة انصهاره و غليانه.

جدول (6-I) بعض خصائص عنصر الكوبالت

الخاصية	القيمة العددية
العدد الذري (Z)	27
العدد الكتلي (A)	59
الوزن الذري الغرامى (g)	58,933
نصف القطر الذري (A)	1,25
الكثلة الحجمية (g/cm ³)	8,9
درجة الانصهار (C)	1495
درجة الغليان (C)	2900
طاقة التأين الأولى (KJ/mol)	0,758
طاقة الألفة الإلكترونية (e.V)	-
الكهروسلبية	1,88
الناقلية الكهربائية (μ ohm ⁻¹)	0,172

• المنغنيز (Manganese)

المنغنيز معدن صلب لونه رمادي فضي لامع و له خواص فيرومغناطيسية ، عدده الذري 25 ، و يتميز بأن ايوناته لها ألوان مميزة و الجدول التالي يبين بعض خصائصه ،المنغنيز من العناصر الانتقالية و يوجد في الدورة الطويلة من الجدول الدوري ، حيث يقع بين الكروميوم و الحديد ،المنغنيز النقي له أهمية عظيمة في صناعة الصلب و السبائك الحديدية[36].

الجدول (7-I) بعض خصائص عنصر المنغنيز [36]

الخاصية	القيمة العددية
الرمز الكيميائي	Mn
الكتلة الذرية	54.938g/mol
الكتلة الحجمية	7.43g/cm ³
درجة حرارة الانصهار	1243C°
درجة حرارة الغليان	2094.9 C°
طاقة التأين الأولى	717.3Kj/mol
طاقة التأين الثانية	1509.93Kj/mol
البنية البلورية	مكعب مركزي الجسم
النظائر	26

• المغنيزيوم (Magnesium)

هو عنصر كيميائي معدني رمزه Mg يقع في المجموعة الثانية من الجدول الدوري و هو ابيض فضي , من اخف المعادن الشائعة و هو احد اكثر المعادن وفرة على وجه الارض , للمغنيزيوم 22 نظير معروف تتراوح اعدادها الكتلية بين 19 و 40 ثلاثة منها مستقرة Mg^{24} , Mg^{25} , Mg^{26} و تتواجد في الطبيعة بنسب تقريبية 80/10/10 , تبلغ كثافته 1.74 [37]

الجدول (9-I) الخصائص العامة للمغنيزيوم [37]

الخاصية	القيمة العددية
العدد الذري	12
الكتلة الذرية	24,305g.mol
الكتلة الحجمية	20°C a 1,74g.cm-3
درجة حرارة الانصهار	650 °C
درجة حرارة الغليان	1107°C
الروابط الايونية (فان دير فالس)	0,16 nm
نصف القطر الأيوني	0,065nm
النظائر	3
التكوين الإلكتروني	3 s ² [Ne]
طاقة التأين الأولى	737,5kJ.mol-1
طاقة التأين الثانية	1450kJ.mol-1
امكانية القياسية	-2,34 V

I-6-2 دراسة بعض الأوراق البحثية حول الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك غير المطعم و المطعم:

تظهر دراسات أن تطعيم أكسيد الزنك (ZnO) بالمنغنيز (Mn) او الكوبالت (Co) أو المغنيزيوم (Mg) يؤثر على الخصائص البصرية و الكهربائية و البنيوية بالإضافة إلى خصائص أخرى.

1- (Darenfad.W و آخرون [39]) ركزت الدراسة في هذه الورقة البحثية على تأثير التطعيم الأحادي، المزدوج والثلاثي ($ZnOMg3\%$, $ZnOMg3\%Mn1\%$, $ZnOMg3\%Mn1\%F6\%$) على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك الموضوعة بالرش بالتحلل الحراري وجاءت النتائج كالتالي:

- الأفلام الموضوعة ذات بنية سداسية وفق التوجه التفضيلي (002).

- التطعيم حسن من الخصائص الضوئية والمتمثلة في النفاذية وخفض في المقاومة الكهربائية مع التأثير الواضح للتطعيم على الحاجز الطاقوي حيث من أجل ZnO غير مطعم الحاجز الطاقوي مساو لـ 3.24 من أجل التطعيم بالمغنيز بلغ 3.31 إلكترون فولط.

2- (Dhanalakshmi A. و آخرون [40])، تم تحضير وتوصيف جسيمات نانوية من أكسيد الزنك والمطعمة بالمغنيز بنجاح. أكدت الخصائص البصرية على دمج المغنيز وتغيرات فجوة الطاقة حيث تغيرت هذه الأخيرة من 3.20 إلى 3.25 إلكترون فولط لأكسيد الزنك المطعم بالمغنيز. أظهرت جسيمات نانوية من أكسيد الزنك المشبعة بالمغنيز نشاطاً مضاداً للبكتيريا خاصة ضد الإشريكية يعود الأداء المحسن إلى دمج المغنيز في الفراغ بين التبلورات وتقليل حجم البلورات الدقيقة.

3- (Shatnawi M. و آخرون [41]) تناقش الورقة البحثية الخصائص الهيكلية والبصرية والمغناطيسية لجسيمات ZnO النانوية المطعمة بنسب مختلفة من المغنيز بـ ($Zn_{1-x}Mn_xO$) حيث اظهر التطعيم المتزايد بالمغنيز:

- تغير في ثوابت الشبكة البلورية و في حجم الخلية الأولية للبنية السداسية.

- يُلاحظ انزياح أحمر (red shift) في فجوة النطاق المباشر وزيادة في قيمة الحث والمغناطيسية مع ارتفاع تراكيز Mn .

- تم ربط سلوكيات مغناطيسية مختلفة، تتراوح من التمغنط paramagnetism إلى التمغنط ferromagnetism مع اختلاف درجات حرارة ، بعوامل مثل فجوات الأكسجين.
- 4- (Xi Li و آخرون [42]) تم استخدام طريقة المعلق-الجل لتخليق أفلام ZnO المطعمة بـ Mn ذات تراكيز وسمك مختلفين، التحليل بالأشعة السينية (XRD) أكدت أن جميع الشرائح الرقيقة كانت ذات طور واحد بهيكل wurtzite سداسي.
- أثر التطعيم بـ بالمنغنيز باتجاه البلورة وقلل حجم الحبيبات..
- زيادة سمك الشرائح الرقيقة حسنت البلورة..
- تغيرت ثوابت الشبكة بسبب الفرق في نصف الأقطار الأيونية بين المنغنيز والزنك.
- التحليل باستخدام جهاز المطيافية UV-Vis بين نقص في النفاذية
- انخفاض في فجوة الطاقة البصرية مع زيادة التطعيم بـ Mn وسمك الفيلم، انخفاض في فجوة النطاق مرتبط بالعيوب والفوضى في المادة،
- زادت طاقة Urbach مع التطعيم والسمك، مما يدل على مستويات أعلى من الفوضى.
- 5- (Amari R. و آخرون [43]) تم تحضير أفلام الرقيقة لـ ZnO المطعمة بـ Mn عن طريق طريقة التغطية بالدوران (spin coating). تم تحديد تركيزات التطعيم بـ Mn عند 7% و 10% و 12.5% مولية.
- أكد تحليل (XRD) و (AFM) بنية Wurtzite سداسي منتظم
- انخفاض حجم الحبيبي وارتفاع خشونة السطح مع زيادة تركيز المنغنيز.
- إنتقلت الخواص البصرية نحو أطوال موجية أكبر مع زيادة تركيز المنغنيز مما يؤدي إلى انخفاض في فجوة النطاق التجريبية مع التطعيم من 3.24 إلى 3.19 إلكترون فولط.

6- (Salah A. و اخرون [44]) تم توزيع الشرائح الرقيقة من اكسيد الزنك و المشوبة بعنصر الكوبالت Co

على ركيزة زجاجية بتقنية الرش بالتحلل الحراري عند درجة حرارة 450 درجة مئوية، سجل انخفاض في الحجم الحبيبي بزيادة تركيز Co

- أظهرت الأفلام المطعمة انخفاضًا في السماكة، حيث كانت جميع الأفلام المشوبة ذات قيم سماكة أقل مقارنة بالفيلم النقي. ، لوحظ أيضًا أن قيمة فجوة الطاقة انخفضت بزيادة نسبة الكوبالت حتى 5% وزناً، ثم بدأت في الزيادة عند قيم تركيز الكوبالت الأعلى، سجلت الشرائح النقية فجوة طاقة قدرها 3.28 إلكترون فولت، والتي انخفضت إلى 3.25 إلكترون فولت

7- (Yahmadi B. و اخرون [45]) تم تحضير الشرائح الرقيقة باستخدام التطعيم المزدوج من ZnO ،

Cobelt ، Manganase بواسطة الترسيب بالرش:

- أظهرت أطيف الأشعة السينية (XRD) القمم الرئيسية لـ ZnO دون وجود أطوار أخرى نتيجة التطعيم، كما ضعفت قمم الانعراج أو اختفت مع تغير نسبة التطعيم بـ Co و Mn.

- انخفاض متوسط حجم الحبيبات مع إدخال Co و Mn في بنية ZnO مما يشير إلى تشويه الشبكة البلورية.

- إنخفضت فجوة النطاق البصرية من 3.25 إلكترون فولت (ZnO) إلى 3.21 إلكترون فولت (2% Co - Mn) مع تحسن في النفاذية عند نفس نسبة التطعيم.

7- (Yan L. و اخرون [46]) تقدم الورقة نتائج هامة تتعلق بالخصائص المغناطيسية لأفلام ZnO المطعمة

بـ Co والمطعمة أيضًا بـ (Co/Mn) والتي تم تصنيعه باستخدام طريقة الترسيب بالليزر النبضي :

- أظهرت النتائج أن العزم المغناطيسي زاد مع زيادة تركيز الكوبالت. بالإضافة إلى ذلك، ساهم التطعيم المزدوج بين المنغنيز والكوبالت أيضًا في زيادة العزم المغناطيسي.

-أظهرت الشرائح الرقيقة لـ ZnO المطعمة بالكوبالت (Co) موصلية معدنية مع مقاومة منخفضة، بينما أظهرت العينة المطعمة بالمغنيز والكوبالت (Mn, Co) سلوكًا شبه موصل مع مقاومة أعلى. وقد تم تأكيد ذلك من خلال قياسات المقاومة مقابل درجة الحرارة **Asikuzun E**.

8- (**Asikuzun A.** و آخرون [47]) تم تحضير جزيئات ZnO المطعمة بـ (Co/Mg) بنجاح باستخدام طريقة الجل-الصلب. أكدت تحليلات حيود الأشعة السينية (XRD) أن العينات حافظت على هيكلها السداسي Wurtzite دون أي مراحل ثانوية، مما يدل على نجاح التطعيم وسلامة الهيكل .

-وُجد أن الخصائص الميكانيكية، وخاصة صلابة فيكرز، ومعامل المرونة، وإجهاد الخضوع، قد زادت مع التطعيم Co وزيادة الحمل المطبق على العينات مما يشير إلى أن السلوك الميكانيكي يتأثر بشكل كبير بمستويات التطعيم والحمل المطبق .

- لاحظت الدراسة أنه مع زيادة حجم الحبيبات، تم ملاحظة حدوث تشققات في العينات تحت الحمل الانغماسي. يشير هذا إلى أن الضغط الميكانيكي أثناء الاختبار يمكن أن يؤدي إلى فشل هيكلي، وهو اعتبار مهم في تطبيق هذه المواد .

المراجع:

- [1] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, «*Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor*» Science, 300(5623):1269-72 (2003). DOI: [10.1126/science.1083212](https://doi.org/10.1126/science.1083212)
- [3] A.Hafdallah, «Etude de Dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray Ultrasonique»,Mémoire de Magister,Université de Constantine, (2007)
- [4] F.J.Yusta ,M.L.Hitchman and S.H.Shamlan, «CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro- chemical application», J. Master.chem,vol7,p1421-1427(1997). Doi: [10.1039/A608525C](https://doi.org/10.1039/A608525C)
- [5] A,Douayar, «Contribution à l'étude des propriétés structurales,optiques et electriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor ,indium aluminum et néodyme) Thèse de doctorat ,Université mohamed V- AGDAL,(2013).
- [6] A.Tribble «Electrical Engineering Materials and Devices», Présentation, University of Iowa , (2002) .
- [7] A.I. Inamdar, «Electrodeposited zinc oxide thin films: Nucleation and growth mechanism», Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 91,N.10,(2007) 864-870. Doi:[10.1016/j.solmat.2007.01.018](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.01.018)
- [8]]R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, and A.W. Sleight, «p-Type conductivity in the delafossite structure», International Journal of Inorganic Materials, V3(3), p. 265-270, (2001).
- [9]]H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, «P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO2», Nature,, 389, p. 939–942, (1997). Doi:[10.1038/40087](https://doi.org/10.1038/40087)
- [10] Y.Zhou, «The production and proprieties of TCO coating prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets» , Degree of Doctor Philosophy , University of solford, UK,(2005).
- [11] J. Wang, «Influence of Substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering» , Thin Solid Films, Vol 515,p8785-8788,(2007). Doi:[10.1016/j.tsf.2007.03.061](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.061)
- [13] 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).

- [14] El .H. Charef , «Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique» ,Centre Universitaire EL-OUED,(2012).
- [15] M. Mesrouk, «Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique», Mémoire de Magister en Physique, Université Mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [17] A. Kinbara , S. Baba , and N. Matuta, «Mechanical Properties of Metal and Component Films» Journal of Thin Solid Films , Vol. 141 , P. 222-236 , (1986). [Doi:10.1016/0040-6090\(86\)90351-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90351-2)
- [19] K.L.Menour, « Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂SnO₂ ZnO-par APCVD , Mémoire de Magister,Université Mouloud Mammeri,Tizi ousou , 2011.
- [20] L.Svob, C.Thiandoume , A.Lusson , M.Bouanani , Y.Marfaing et O.Gorochoy, «*p*-type doping with N and Li acceptors of ZnS grown by metalorganic vapor phase epitaxy», ppl. Phys. Lett. 76, P.1695–1697, (2000). [Doi.org/10.1063/1.126139](https://doi.org/10.1063/1.126139)
- [21] K. L.Chopra, Kasturi Lal, «Thin Film Device Applications» - Couverture rigide, ” Plenum Press, New York,(1983).
- [22] J. C. C. Tsai" Diffusion " McGraw – Hill , New York , (1983) .
- [23] H. C. Casey and G. L. Pearson, «Diffusion in Semiconductors», Plenum, New York , (1975) .
- [24] Ü. Özgür,Ya.I.Alivov,C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho,and H. Morkoç, «A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices», Journal Applied Physics , 98, 041301 (2005). [Doi.org/10.1063/1.1992666](https://doi.org/10.1063/1.1992666)
- [25] Fang-Guang Kuang ,Xiao-Yu Kuang,Shu-Ying Kang,Ming-MinZhong and Ai-Jie Mao «A first principle study of pressure-induced effects on phase transitions, band structures and elasticity of zinc oxide», Materials Science in Semiconductor Processing, Volume 23, P. 63-71,(2014). [Doi.org/10.1016/j.mssp.2014.02.029](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.02.029)
- [26] J. Jousot. Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Ed. Masson and Cie, Paris 5 (1962).
- [27] V. Srikant, D.R. Clarke, «On the optical band gap of zinc oxide», J. Appl. Phys. 83, 5447–5451 (1998). [Doi.org/10.1063/1.367375](https://doi.org/10.1063/1.367375)
- [28] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, «p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping», physica status solidi (b) Volume 229, Issue 2 p. 911-914, (2002). [Doi.org/10.1002/1521-3951\(200201\)229:2<911::AID-PSSB911>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200201)229:2<911::AID-PSSB911>3.0.CO;2-R)

- [29] 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).
- [30] E. M. Bachari, G. Baud, S. B. Amor and M. Jacquet, «Structural and Optical Properties of Sputtered ZnO Films», Thin Solid Films, Vol. 348, No. 1-2, 1999, pp. 165-172. doi:10.1016/S0040-6090(99)00060-7.
- [31] T.K. Subramanyam,B. Srinivasulu Naidu, S.Uthanna, «Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures», Cryst.Res.Technol,Vol35,(2000).https://doi.org/10.1002/1521-4079(200010)35:10<1193::AID-CRAT1193>3.0.CO;2-6
- [32] D. R. Lide , «Chemical Rubber Company», Hand Book Of Chemistry And Physics, Crc Press , Boca Raton, Florida, Usa, 7th Edition ,(1996) .
- [34] Ki Min Nam, Jae Ha Shim, «Syntheses and Characterization of Wurtzite CoO, Rocksalt CoO, and Spinel Co₃O₄ Nanocrystals: Their Interconversion and Tuning of Phase and Morphology», Chem. Mater., 22, 4446–4454,(2010).
- [36] Yamamah Khaled Abdalaah, Effect of Doping and Annealing on the Structural and Optical Properties of Ni(1-x)Mn_xO Thin Films, Materials Science, Physics, Physica B-condensed Matter (2016).
- [37] A. Arab, «Etude des propriétés optoélectroniques du MgO:Mu préparé par la technique Dip-coating», Génie des matériaux, Mémoire de Master, Université Ibn Khaldoun -Tiarret, (2014)
- [38] W. Darenfad ,N. Guermat, K. Mirouh,«Thoughtful investigation of ZnO doped Mg and co-doped Mg/Mn, Mg/Mn/ F thin films: A first study», Journal of Molecular Structure,Doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135574,1286 (2023) .
- [39] A. Dhanalakshmi,B. Natarajan , V. Ramadas,«Structural, morphological, optical and antibacterial activity of rod-shaped zinc oxide and manganese-doped zinc oxide nanoparticles»,Indian Academy of Sciences,DOI 10.1007/s12043-016-1248-0,volume87,(2016).
- [40] M. Shatnawi,, A.M. Alsmadi,, I. Bsoul c , B. Salameh , M. Mathai, G. Alnawashi,Gassem M. Alzoubi,F. Al-Dweri, M.S. Bawa'aneh,«Influence of Mn doping on the magnetic and optical properties of ZnO nanocrystalline particles»,DOI: 10.1016/j.rinp.2016.11.041,
- [41] Xu Li, Xinghua, Zhu,Dingyu yang, KangxinJin »,Study on structural and optical properties of Mn-doped ZnO thin films by sol-gel method»,Optical Materials ,Volume 100. Doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109657,.
- [42] R. Amari, B. Deghfel, A. Mahroug, A.Azmin Mohamad, A. Boukhari, N.Selmi,«Effects of Mn doping on the structural, morphological, electronic and optical properties of ZnO thin films by

sol-gel spin coating method: An experimental and DFT+U study», Physica B: Condensed Matter, [Doi.org/10.1016/j.physb.2019.411766](https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411766), volume 577.

- [43] A. Salah, Ahmed M. Saad , Ahmed A. Aboud, «Effect of Co-doping level on physical properties of ZnO thin films», Optical Materials, doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110812, Volume 113.
- [44] Bechir Yahmadi, Olfa Kamoun, Badriyah Alhalaili, Safia Alleg, Ruxandra Vidu, Najoua Kamoun Turki, «Physical Investigations of (Co, Mn) Co-Doped ZnO Nanocrystalline films», Vo10, doi.org/10.3390/nano10081507,
- [45] L. Yan, C. K. Ong, X. S. Rao, «Magnetic order in Co-doped and (Mn, Co) codoped ZnO thin films by pulsed laser deposition», *journal of applied physics*, [Doi.org/10.1063/1.1757652](https://doi.org/10.1063/1.1757652).
- [46] E. Asikuzun, A. Donmez, L. Arda, O. Cakiroglu, O. Ozturk, D. Akcan, M. Tosun, S. Ataoglu, C. Terzioğlu, «Structural and mechanical properties of (Co/Mg) Co-doped nano ZnO», *Ceramics International*, [Doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.061](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.061),

المراجع باللغة العربية

- [2] صبحي . سعيد . الراوي " فيزياء الالكترونيات " ، جامعة الموصل ، ص 155 (1987) .
- [12] ن. محمد علي الكرخي ، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية (Sn:ZnO) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ، رسالة ماجستير ، جامعة ديالى ، 2012 .
- [16] حمدي عبد القادر – دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية – فيزياء تطبيقية – جامعة محمد بوضياف المسيلة .
- [18] دروج .ش- خذري .سمية _ تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة الكسيد الزنك بدلالة تركيز وعدد الطبقات _ فيزياء الطاقة و الطاقات المتجددة 2020 .
- [33] مزنر امينة – تحضير مسحوق اكسيد الزنك (M :Cu ; Mg) ZnO M بأبعاد نانومترية واختبار نشاط التحفيز الضوئي- فيزياء المواد-جامعة محمد الصديق بن يحي- جبجل- 2022 .
- [35] ع , بومعيزة , ” تحضير و دراسة الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقية و المطعمة بعنصر الرصاص دكتورا جامعة قسنطينة الاخوة منتور .

الفصل الثاني

طرق ترسيب و معاينة

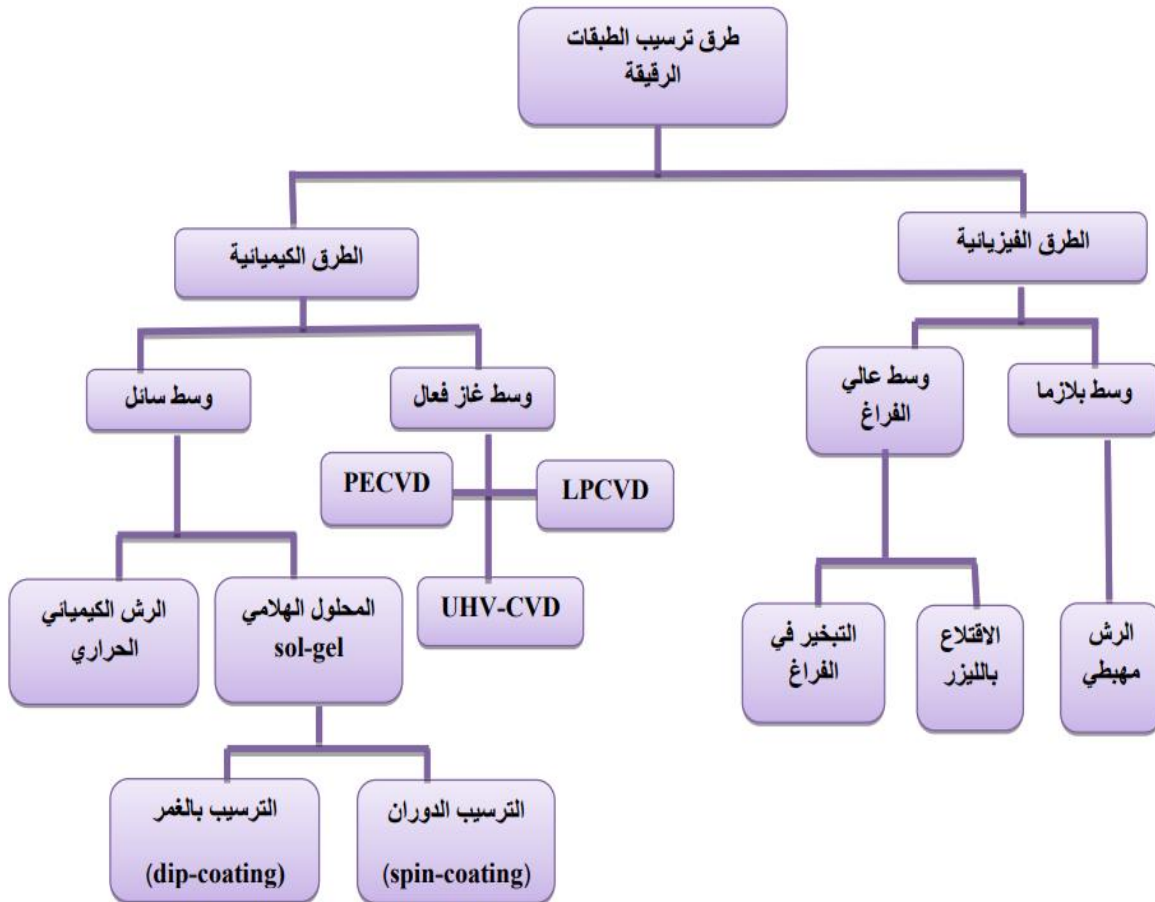
الأغشية الرقيقة

تمهيد:

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة و التي تبلورت عنها و أصبحت فرعاً قائماً بذاته، حيث أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة إسهاماً كبيراً في دراسة أشباه الموصلات التي بدأ الاهتمام بها منذ أوائل القرن التاسع عشر، و أعطت فكرة واضحة عن الكثير من خواصها الفيزيائية و الكيميائية التي تختلف عن خواص المواد المكونة لها و هي حالتها الحجمية (Bulk) [1].

يمكن تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO باستخدام عدة تقنيات ترسيب فيزيائية و كيميائية كما هو موضح على الشكل (1-II) .

في هذا الفصل سنصف بالتفصيل تقنية الرش بالضغط بالانحلال الحراري باعتبارها تقنية ترسيب كيميائية للأغشية الرقيقة للأكاسيد المعدنية و سنعرض التقنيات المختلفة المستخدمة في تحليل و وصف الأغشية الرقيقة المترسبة من حيث البنية و التركيب المورفولوجي ، مثل حيود الأشعة السينية (DRX) ، و قياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية - تحت الحمراء (UV - VIS - NIR).



الشكل (1-II): مخطط يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة [2]

II - 1- الطبقة الرقيقة و مبدأ ترسيبها

الطبقة الرقيقة هي عبارة عن جسم تكون أبعاده الهندسية صغيرة جدا (من بضع عشرات النانومتر إلى بضعة ميكرومتر) وهذا ما يفسر الدور الأساسي للتفاعلات السطحية في تحديد الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة مقارنة بالمواد الضخمة [3].

تكون المساحة الإجمالية للحبيبات البلورية اكبر من مساحة وجهي الطبقة الرقيقة و بالتالي فان تأثير حدود الحبيبات البلورية على خصائص الطبقة الرقيقة يكون في العادة أكثر بروزا من تأثير سطحها لذلك تعتمد الخصائص الفيزيائية للطبقة الرقيقة بشكل أساسي على بنيتها الداخلية [3] .

تحضر الأغشية أو الطبقات الرقيقة بصفة عامة و أغشية أكسيد الزنك بصفة خاصة بطرق فيزيائية و كيميائية عديدة و متنوعة، نذكر منها شيء من الإيجاز مع التركيز الطريقة الكيميائية المعروفة باسم طريقة الرش بالضغط بصفتها الطريقة المستخدمة في إنتاج الأغشية الرقيقة الخاصة بهذا البحث، لقد تم التأكد بالتجربة أن اختلاف الطرق المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة يتضمن ثلاث خطوات أساسية و هي: [4]

1 - توليد النوع المناسب من الذرات أو الجزيئات أو الأيونات .

2- نقل هذه الأنواع إلى الركيزة خلال الوسط .

3- تكثيف هذه الأنواع على الركيزة إما مباشرة و إما كيميائيا و إما بعملية كهروكيميائية لتشكيل المادة الصلبة على الركيزة .

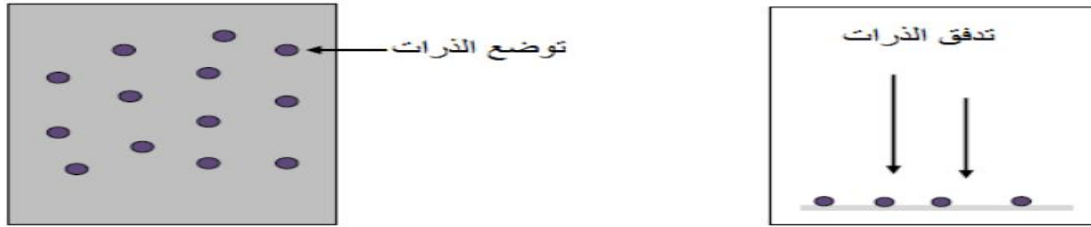
II - 2 - آليات نمو الطبقة الرقيقة:

تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمادة المعنية خلال نموها و كذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة و غالبا ما يحدث في

الخطوة الأخيرة خلال تحضير الأغشية الرقيقة (الخطوة 3) المراحل الثلاث الآتية وهي الأنوية المنشأة ، الالتحام ، النمو[5].

II-2-1- مرحلة توضع الذرات:

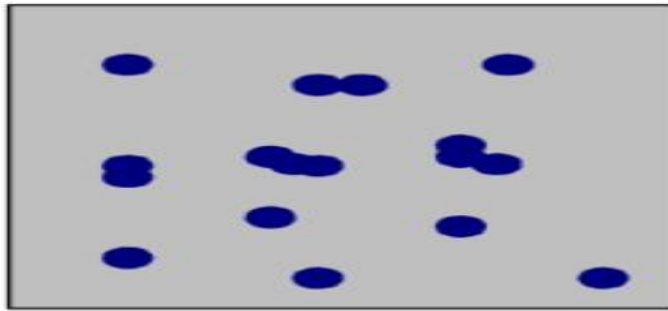
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية و كيميائية جديدة تحول هذه المواد إلى رذاذ و ترش على سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة و تشكل ما يعرف باسم المجموعات و تسمى أيضا بالأنوية المنشأة [6] كما هو موضح في الشكل (II-2)



الشكل (II-2) رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات [7]

II-2-2- مرحلة الالتحام:

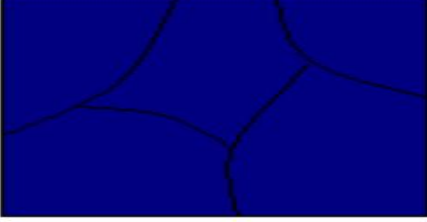
تمتاز هذه المرحلة بالالتحام بالمجموعات فيما بينها لتشكل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة كما توضح هذه المرحلة في الشكل (II-3) [6]



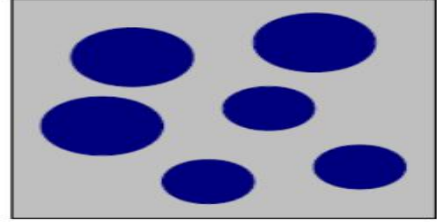
الشكل (II-3) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام [7]

II-2-3- مرحلة النمو:

تعد مرحلة النمو المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الطبقة الرقيقة ، كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة و ذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات) و ذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة حيث يوضح الشكل (II-4) مرحلة النمو[3]



(b)



(a)

الشكل (II-4) رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة. (a) الخطوة الأخيرة للالتحام. (b) مرحلة نمو الطبقات الرقيقة [7]

II-3- طرق ترسيب الطبقات الرقيقة :

لقد ساهمت التطبيقات المهمة و الرائدة في مجال الأغشية الرقيقة بتوسيع دائرة البحث و الدراسة و دفعت الباحثين إلى ابتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية و نتيجة التطور العلمي فقد تطورت الطرائق في تحضير الأغشية الرقيقة و أصبحت على درجة عالية من الدقة ، كما أن استخدام طرائق دون غيرها يعتمد على عدة عوامل من أهمها [8]:

- نوع المادة المستخدمة

- مجال استخدام الأغشية المحضرة

- كلفة التحضير

II-3-1- تقنية الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolyse) :

تُعد إحدى طرق الترسيب الكيميائي. وهي تقنية بسيطة جدًا في التنفيذ وفعالة نسبيًا من حيث جودة الطبقات مقارنةً بتكلفة المعدات. على عكس العديد من تقنيات الترسيب الأخرى، فإنها تتيح في عملية تركيب واحدة الحصول على عدد كبير من العينات، كما تسمح بإجراء طلاءات على السيراميك والأقراص المصنوعة من

المساحيق. وتعتبر هذه التقنية متعددة الاستخدامات، إذ يمكن استعمالها لتحضير أغشية الأكاسيد شبه الموصلة للتطبيقات الإلكترونية-البصرية(optoélectroniques)، وكذلك أغشية الأكاسيد المعدنية لمجالات متنوعة[9].

تعد تقنية الانحلال الحراري بالرش من أسهل الطرق و أقلها تكلفة ، و قد تطورت في ستينات القرن الماضي ، حيث تم اقتراح تقنية الرش (Spray) لأول مرة من قبل "Chamberlin" و " Skarman " سنة 1963، و قد استخدمت بنجاح في ترسيب أغشية من كبريتيد الكاديوم (CdS) ثم تم تكيفها لاحقا لتحضير العديد من المواد مثل : $(Cd, Zn) Sn, CuInS_2, FeS_2$ وكذلك للحصول على أغشية رقيقة من الأكاسيد الشفافة الموصلة مثل $(SnO_2, ZnO, NiO...)$ [10-11]، توجد طرق مختلفة تهدف إلى تحسين المردود وجودة الأغشية المرسبة بواسطة هذه التقنية مما أدى إلى تطوير أنماط مختلفة من الرش (spray) وهي :الرش الكهربائي (Electro-spray) ، الرش فوق صوتي (spray ultasonique)، و الرش الهوائي (spray pneumatique) [9] و هذه الأخيرة هي الطريقة المعتمدة في هذا البحث.

II-3-1-1- مبدأ عمل تقنية الرش بالانحلال الحراري:

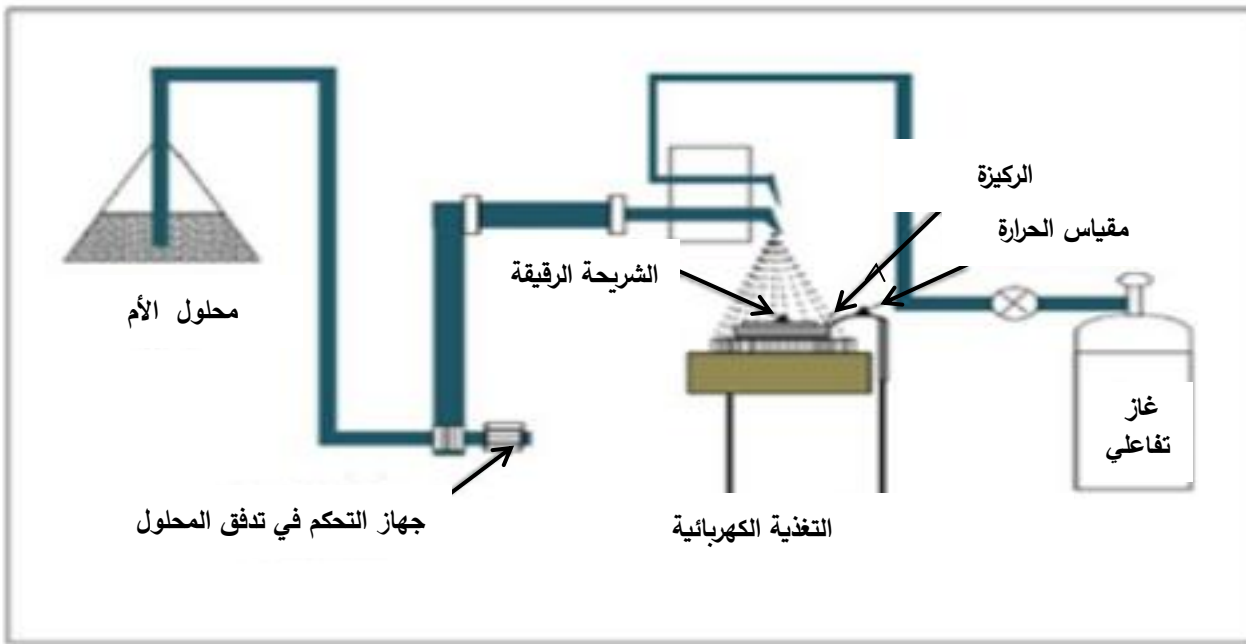
هو رش محلول مجزأ إلى قطرات صغيرة على ركيزة مسخنة، تحت تأثير هذه الحرارة، يحدث ظاهرة التحلل الحراري (تبخر المواد الطيارة في المحلول نتيجة الحرارة). يعتبر تسخين الركيزة ضرورياً لتنشيط التفاعل المسؤول عن تكوين المادة المراد ترسيبها [12] يمكن إجراء التجربة في الهواء [13]، كما يمكن تحضيرها داخل حجرة (أو غرفة تفاعل) مفرغة من الهواء [14]

II-3-1-2- التركيب التجريبي لتقنية الرش بالهواء المضغوط و مكوناته:

يبين الشكل الموالي (II-5) مكونات جهاز الرش الحراري بالهواء المضغوط

- المرذاذ :يكون داخل الجهاز فوق الركيزة حيث يخرج منه المادة الكيميائية
- المسند : عبارة عن شريحة من زجاج او مادة غير ذلك ويتم ترسيب الغشاء عليها
- حامل المسند : عادة من مادة الحديد المقاوم للحرارة و هو المسند الذي توضع فوقه الركيزة

- **مسخن الركيزة** : هو عبارة عن المقاومة الموصلة بالدارة الكهربائية التي تعمل بفعل جول .
- **صمام دخول الهواء** :و يستخدم الهواء من اجل الضغط على المحلول لتحويله الى رذاذ .
- **ضاغط الهواء** : و هو عبارة عن مضخة تدفع الهواء او غاز الأكسجين أحيانا من اجل ان يمتزج مع المحلول و تحويله على شكل رذاذ .
- **مزدوج الحرارة** :يستخدم في تثبيت درجة الحرارة المطلوبة لتسخين الوسط و الركيزة[15]



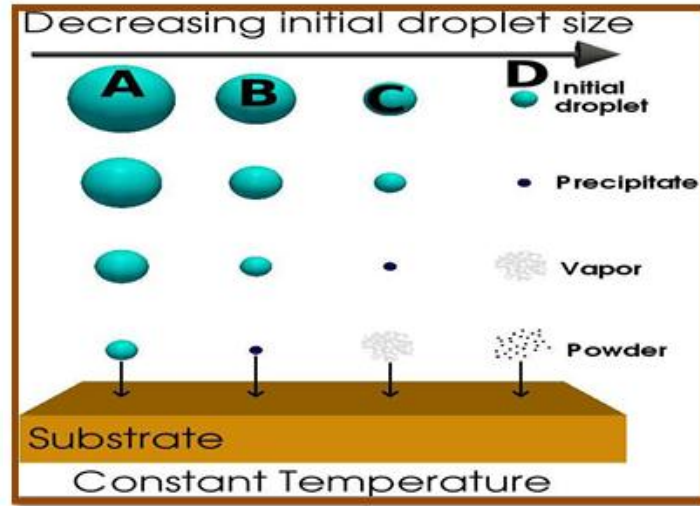
الشكل(II-5) نظام عملية الرش الحراري بالهواء المضغوط [9]

II-3-1-3-أسس و مراحل تشكل الغشاء الرقيق بتقنية الرش بالهواء المضغوط:

في هذه التقنية يتم تحضير الأغشية من خلال رش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على شكل قطرات صغيرة جدا على قواعد ساخنة و بدرجة حرارة معينة تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل منها : طبيعة المادة الأولية المستخدمة ، حجم قطرات الرذاذ ، المسافة بين الركيزة و جهاز الرش ، معدل الترسيب ، درجة حرارة الركيزة و المحيط المجاور له ، نوع الركيزة و مجالات التطبيق [16]

من اجل الحصول على غشاء رقيق ذو تركيب كيميائي جيد ، يتم إذابة المادة الأولية في المذيب ومن ثم ترديدها على شك قطرات محمولة بالغاز ، حيث يتم ترسيبها على ركيزة ساخنة و بدرجة حرارة معينة تتعلق بنوع المادة ، حيث يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة و الركيزة الساخنة ، كما أن هذه التقنية تحول دون تفكك المادة المستعملة قبل أوانها أو قبل استكمال مكونات التفاعل [17] .

إن حجم قطرة نازلة من جهاز الرش يؤثر على تشكيل الغشاء ، بحيث إذا كان حجم القطرة كبير جدا (الحالة A) فان درجة الحرارة لن تكفي من اجل تحويله إلى بخار مما ينتج راسب صلب غير متجانس ، إما في حالة ما إذا كان حجم القطرة صغير جدا (الحالة D) فإنها تجف قبل وصولها إلى الركيزة ، أما في الحالة المثالية (الحالة C) هي أن يكون حجم القطرة متوسطا حتى يتبخر المذيب قبل الوصول إلى الركيزة ، أي أن القطرة تصل إلى الركيزة الساخنة على شكل بخار يحصل التفاعل على الركيزة للحصول على غشاء [9] كما هو موضح في الشكل (II-6) :



الشكل (II_6) حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المكونة [18]

II-3-2-معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة:

اعتمدت الدراسة في الآونة الأخيرة بشكل واسع على استخدام عدة تقنيات لترسيب الأغشية الرقيقة و ذلك لان الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين يقدم نتائج مختلفة و عادة ما يكون الاختلاف في الخصائص الفيزيائية ، و يعود ذلك إلى أنها تعتمد و بشكل كبير على البنية البلورية و كذلك طبيعة الشوائب الموجودة ، وهو

ما يعني انه يجب إجراء دراسة شاملة و مفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية و تقنيات الترسيب المختلفة [19].

انطلاقا من معايير الترسيب المختلفة و الخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة للاكا سيد المعدنية تم تقديم مقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب كما هو موضح في الجدول الآتي :

الجدول (1-II) مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [20]

تقنيات الترسيب	CVD	الرش (spray)	الترسيب الكهربائي (plating)	التبخير (Evaporation)
درجة حرارة الركيزة	مرتفعة	مرتفعة	حرارة الغرفة	مرتفعة
معدل النمو	مرتفع	مرتفع	منخفض	مرتفع
الانتظام	مرتفع	ضعيف	ممتاز	معتدل
التكرار	مرتفع	معتدل	ممتاز	معتدل
التكلفة	معتدلة	منخفضة	مرتفعة	معتدلة
الناقلية الكهربائية	معتدلة - ممتازة	معتدلة - ممتازة	ممتازة	معتدلة - ممتازة
النفاذية	معتدلة - ممتازة	معتدلة - ممتازة	ممتازة	معتدلة

II-3-2-1-معايير اختيار تقنية الرش بالانحلال الحراري

تتميز هذه الطريقة بعدة مزايا :

- ✓ طريقة بسيطة لإدخال المادة الأولية عبر الرش .
- ✓ سهولة تصميم و إنشاء المتفاعلات من هذا النوع .
- ✓ إمكانية ترسيب مجموعة واسعة من المواد .
- ✓ يمكن التحكم في التركيب أثناء الترسيب , كما يمكن الحصول على طبقات ذات سمك و تركيبات متجانسة .

✓ يمكن استخدام عدة مواد في الوقت نفسه خاصة لأغراض التطعيم (doping)

✓ الطبقات الرقيقة و المحضرة بهذه التقنية تكون ذات جودة عالية و ممتازة

✓ تقنية غير مكلفة و اقتصادية للغاية

✓ يمكن استخدامها للترسيب على مساحات كبيرة كما في حالة الخلايا الشمسية او الشاشات المسطحة

❖ جميع هذه المزايا هي التي دفعتنا لاختيار هذه الطريقة لانجاز عملنا .

رغم ذلك فان جودة و خصائص الأغشية تعتمد بدرجة كبيرة على معاملات عملية مثل :

زمن الترسيب - نوع المادة المستخدمة في الترسيب - نوع المذيب - تركيز المحلول - نوع الركيزة - درجة

حرارة الترسيب - المسافة بين فوهة الرش و الركيزة - معدل الرشالخ [2]

II - 4 - تقنيات التحليل:

في هذا الجزء سنتعرف عن التقنيات المستعملة لاستخراج الخصائص البنيوية و البصرية و الكهربائية

للأغشية المحضرة، و كذا كيفية حساب هذه الثوابت.

II - 4-1- الخصائص البنيوية

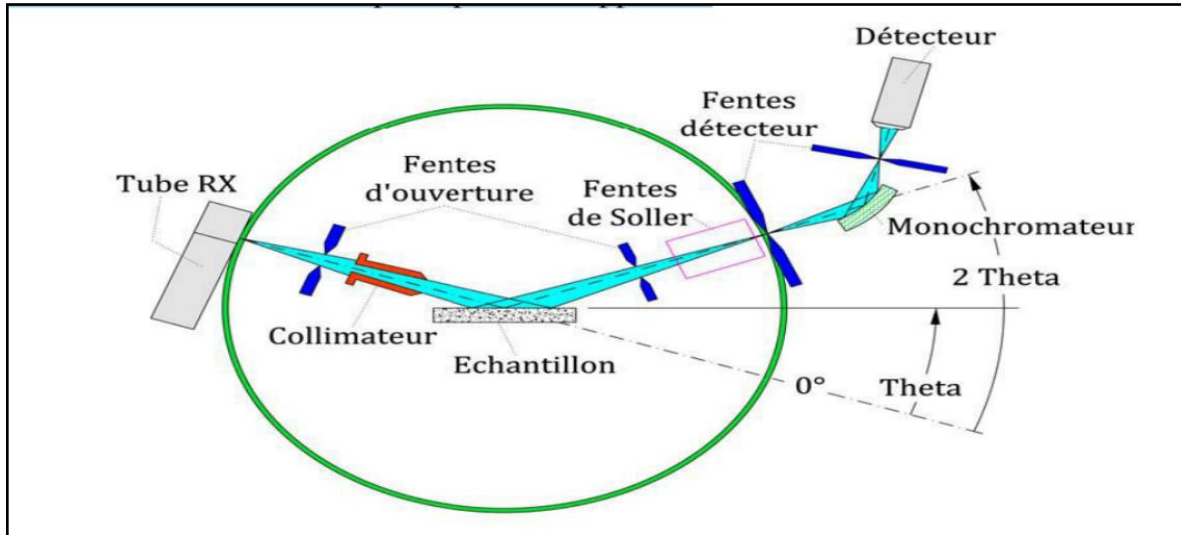
يعد حيود الأشعة السينية الأداة الأكثر استخداما في التحليل البنيوي للطبقات الرقيقة , يمكن استخدامه

لتوصيف درجة التنظيم و المراحل الموجودة في المادة سواء كانت على شكل طبقات , كتل أو مسحوق , كما يسمح

بتحديد المراحل البلورية الموجودة بسهولة , من خلال مقارنتها مع قواعد بيانات تضم اكثر من 96500 مركب

مدرج (J.C.P.D.S) كذلك يمكنه تحديد العديد من المعايير البنيوية مثل : ثوابت الشبكة , المواضع البلورية

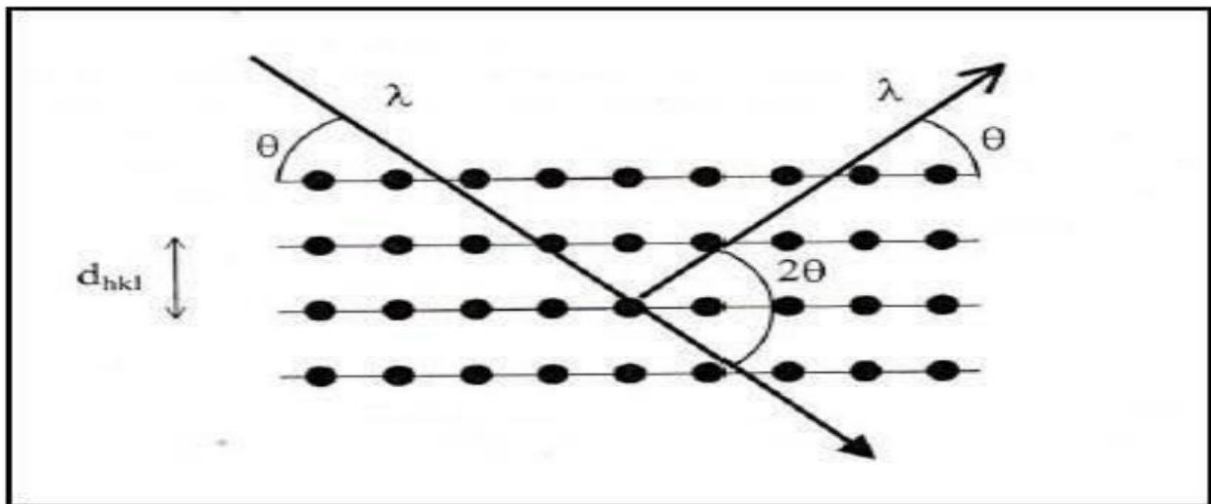
للذرات , حجم البلورات الصغيرة و اتجاهاتها في المادة [21]



الشكل (II-7) رسم تخطيطي يوضح آلية انعراج الأشعة السينية [2]

II-4-1-1-مبدأ انعراج الأشعة السينية

عند توجيه حزمة ليزر أحادي الطول الموجي نحو المادة المدروسة (العينة) ، متعدد البلورات ، جزء من هذه الحزمة ينعكس عن طريق المستويات الذرية في البلورات في اتجاهات معينة و بشدات مختلفة ، و هذا تبعا لتوجيه المستويات و عددها ، في الواقع الموجات المنعكسة من نفس عائلة المستويات تتداخل مع بعضها تداخل بناء ثم تقاس بالكاشف. [22]



الشكل (II-8) يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية [23]

قانون براغ

يسلط إشعاع كهرومغناطيسي ذو طول موجي λ على بلورة مكونة من مستويات ذرية تفصلها مسافة d ، إذا كان الطول الموجي من نفس رتبة (أو يقارب) المسافة بين الذرات فإن ظاهرة الحيود (الانعراج) تحدث ، تحدد شروط الحيود الاتجاهات التي يلاحظ فيها شدة ناتجة عن حيود الاشعة بواسطة البلورة و نظرا لاختلاف المسار البصري المقطوع ، فإن الموجات المنعكسة لاتصل كلها نفس الوقت و بالتالي لا تكون جميعها في نفس الطور . في بعض المناطق في الفضاء ، يمكن أن تتداخل هذه الموجات بشكل هدام فتتلاشى أو بناء فتتقوى ، المسار الإضافي الذي تقطعه الموجة في المستوي الأدنى هو $2d\sin\theta$ [24] و تكون الإشارة الناتجة عن الشعاع المنعكس قابلة للكشف إذا كان فرق المسار بين المستويين الذريين يؤدي إلى انزياح في الطور يعادل مضاعفات العدد π ، أي أن يكون هذا المسار الإضافي مضاعفا للطول الموجي و هو ما ينص عليه قانون براغ .

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

n : مرتبة الحيود (عدد صحيح)

II-4-1-2- تحديد الخصائص البنيوية

• تحديد حجم الحبيبات

يتم تحديد حجم الحبيبات في العينات المختلفة أولا انطلاقا من أطيايف الحيود و للتأكد من قيم أحجام الحبيبات في الأغشية نستخدم علاقة شيرر (Scherrer) [26-25]

$$(2-II) \dots\dots\dots D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

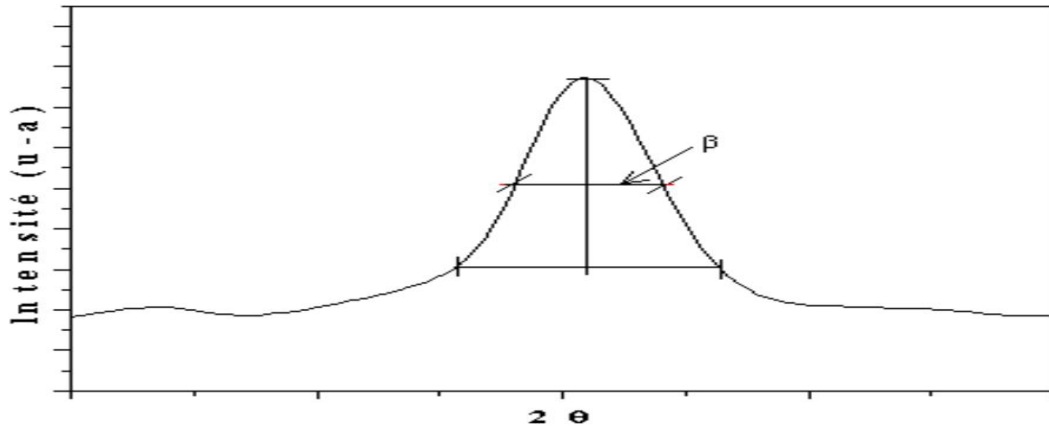
حيث :

D : هو الحجم المتوسط للحبيبات بوحدة النانومتر .

β : هو العرض عند نصف الارتفاع (FWHM) للذروة المحللة معبر بالراديان عند زاوية 2θ (الشكل (II-9))

θ : زاوية الحيود معبر عنها بالدرجات .

λ : الطول الموجي لشعاع الأشعة السينية قيمته $1.5405 \text{ \AA}$



الشكل (II - 9) رسم توضيحي يبين تعريف الزاوية β انطلاقاً من منحنى حيود الأشعة السينية [2]

بعد الحصول على طيف حيود الأشعة السينية يصبح من الممكن الحصول و معرفة العوامل البنيوية للمادة و الذي يعتبر أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية

للمادة , ففي

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

(ZnO) هو التركيب السداسي و بالتالي يمكن الحصول على ثوابت الشبكة $a ; b ; c$ [27] حيث:

(4-II)..... $a = \frac{\lambda}{\sqrt{3\sin\theta_{(100)}}} = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}}$

في التركيب السداسي المعامل a يساوي المعامل b ($a=b$)

(5-II)..... $c = \frac{\lambda}{\sin\theta_{(002)}} = 2d_{(002)}$

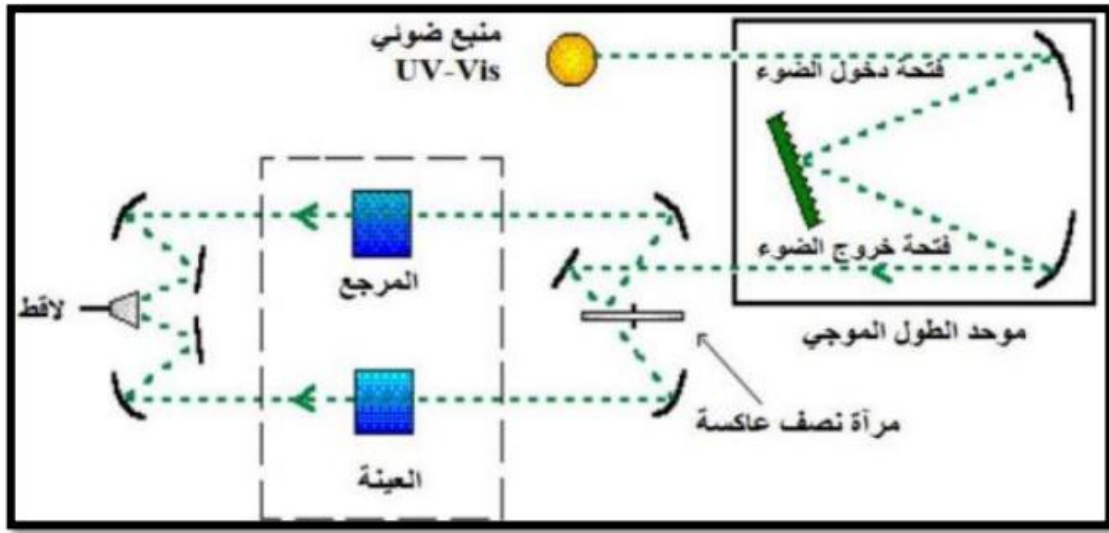
II-4-2- الخصائص الضوئية

تسمح دراسة الخصائص الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للأغشية الرقيقة ، و تمتاز التقنيات الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة و حساسة، و لهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة منها النفاذية بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الامتصاص، الفاصل الطاقوي، سمك الغشاء و غيرها [27].

II-4-2-1- التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية و المرئية (UV- VIS):

هي تقنية غير متلفة للعينة حيث توفر معلومات حول الخصائص البصرية للعينة المراد تحليلها مثل : نفاذية الضوء و امتصاص ، كما يمكن أن تعطي معلومات عن سمك الغشاء [28] .

يعتمد مبدأ عمل هذه التقنية الموضح في الشكل (II-10) على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها ، فجاء من الإشعاع يمتص و الجزء الآخر ينفذ عبر العينة ، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية (200-350nm) و المرئية (350-800nm) ، فان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للمادة، ما يفسر انتقال الالكترونات من مستوى طاقي اقل إلى مستوى طاقي أعلى نتيجة امتصاص هذه الأخيرة لهذه الطاقة .



الشكل (II-10) رسم تخطيطي لمبدأ عمل جهاز المطياف الضوئي [28]

تتوفر في الأسواق أجهزة مطياف ضوئي UV-VISIBLE – NIR بنوعين أحادية الشعاع أو مزدوجة الشعاع حيث يتكون الجهاز من مصدر ضوء مكون من مصباحين احدهما تتغستن لتغطية النطاق المرئي و تحت الحمراء ، و الآخر ديوتيريوم لتغطية نطاق فوق البنفسجية. يوجه طول موجة الإشعاع الصادر من منبع الضوء UV-VIS ثم ينقسم إلى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه إحداها للعينة أما الثانية تمر عبر المرجع الحامل للعين ليستقبل بعدها لاقط الحزمتين النافذتين كدالة لطول موجة الشعاع الابتدائي عبر برنامج حاسوب [28].

II-4-2-2-تحديد الخصائص الضوئية:

❖ تحديد معامل الامتصاص α

من خلال طيف النفاذية يمكننا تحديد معامل الامتصاص α باستخدام علاقة (Bouguer-Lambert -)

(Beer) أو ما يسمى بقانون (Beer) و الذي يعطى بالمعادلة :

$$(6-II) \dots\dots\dots T = \exp(-\alpha d)$$

T: النفاذية

d : سمك الطبقة

عند اخذ (T%) هذا يعني أن معامل الامتصاص يحسب من الشكل [29]:

$$(7-II) \dots\dots\dots \alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)}$$

❖ تحديد الفاصل الطاقي E_g

يعرف الفاصل الطاقي E_g بأنه الطاقة اللازمة لنقل الالكترونات من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة النقل، و قد سميت بالمحصورة أو الممنوعة لان المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ، و لا تستقر فيها الالكترونات في أشباه النواقل النقية و إنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في اشباه النواقل المطعمة المعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص α و الفاصل الطاقي E_g تعطي بعلاقة (Tauc) كالآتي: [30]

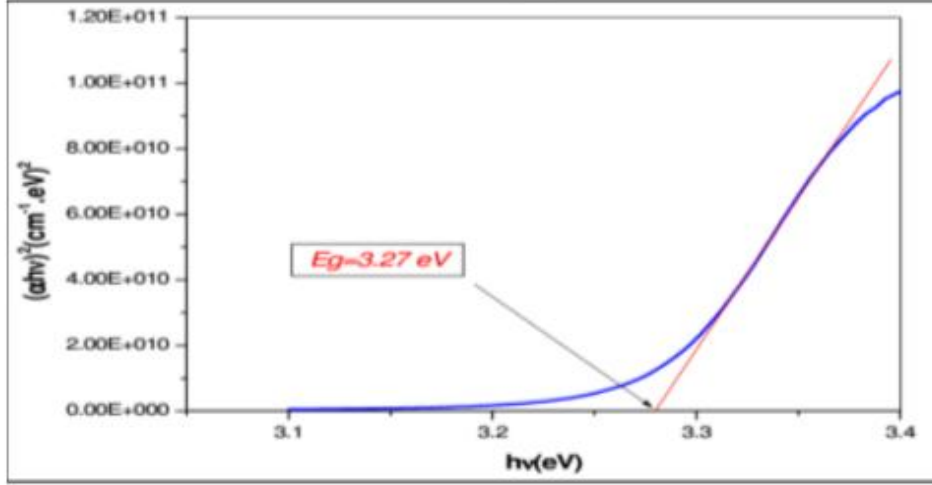
$$(8-II) \dots\dots\dots (\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

حيث:

h ν : طاقة الفوتون الساقط

A : ثابت

في كل قيمة للنفاذية و التي توفق طاقة h ν خلال كل مجال للطول الموجي نستطيع رسم التغيرات ($\alpha h\nu$) بدلالة طاقة الفوتون h ν لنحصل على بيان من الشكل (II-11) بتمديد الجزء المستقيم من المنحنى حيث يتقاطع مع محور الفاصل عند $0 = (\alpha h\nu)^2$ نقطة التقاطع هي قيمة الفاصل الطاقي E_g [31]



الشكل (11-II) : كيفية استخراج قيمة الفاصل الطاقي

❖ معامل الخمود:

يعرف معامل الخمود بأنه كمية ما تمتصه الكثرونات المادة من طاقة فوتونات الاشعاع الساقط عليها و يرتبط معامل الخمود بمعامل الامتصاص بالعلاقة التالية [32]:

$$(9-II) \dots\dots\dots K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

❖ طاقة اوريباخ :

تعرف طاقة الذبول أو أوريباخ على أنها عدد المستويات داخل الفجوة الطاقوية الضوئية و لها علاقة بمعامل الإمتصاص:

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

ايضا بالعلاقة التالية [33]:

ويمكن التعبير عن طاقة اوريباخ

$$(11-II) \dots\dots\dots \ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{hv}{E_u}$$

كما يمكن إيجاد طاقة أوريباخ باخذ مقلوب الميل ضمن مدى الطاقة الأقل من حلقة الامتصاص

$$(12-II) \dots\dots\dots E_u = \frac{hv}{\ln \alpha - \ln \alpha_0}$$

II-4-3- الخصائص الكهربائية:

تتم دراسة الخصائص الكهربائية عن طريق تقنية المسابر الأربعة و التي تسمح بإعطاء الثابت المميزة للأغشية الرقيقة المتمثلة في المقاومة و الناقلية الكهربائية.

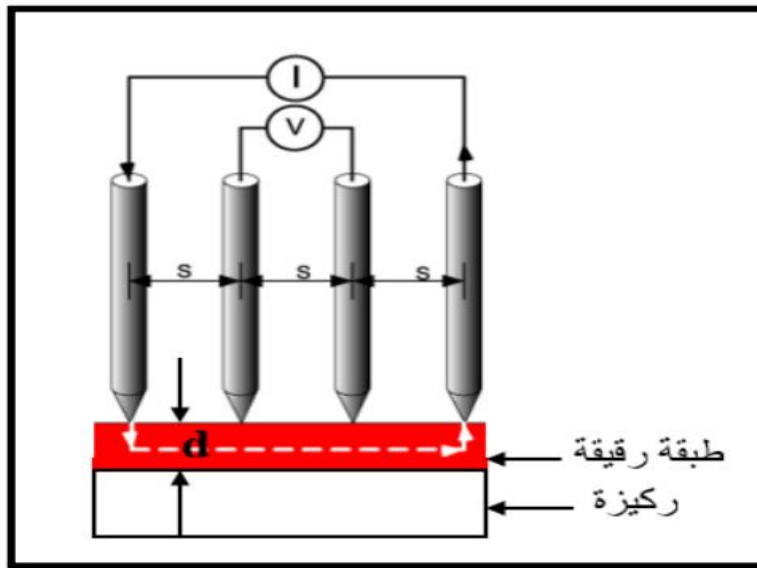
II-4-3-1- تقنية المسابر الأربعة:

تمكن تقنية المسابر الأربعة من تقديم نتائج أكثر دقة في قياس المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة [34] و من ثم ناقليتها حيث يتكون الجهاز المعتمد في هذه التقنية من أربعة مسابر متصلة بالعينة و متباعدة بشكل متساوي، يوفر مصدر التيار I يمر عبر مسابر الأطراف العينة و يقاس الجهد V في المسبارين الداخليين كما هو موضح في الشكل (II-12)، لما تكون المسافة الفاصلة بين المسابر a أكبر بكثير من سمك العينة d يمكن إعتبار أبعاد الأطراف لانهائية و نعتبر العينة نموذج ثنائي البعد و من ثم تحديد قيم المقاومة بالعلاقة (II-13) [21]

$$(II-13) \dots\dots\dots \frac{V}{I} = K \frac{\rho}{d}$$

حيث ρ : المقاومة العينة و النسبة ρ/d تسمى المقاومة السطحية R_s

K: معامل التناسب مساو $\ln 2 / \pi$



الشكل (II-12) رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة [35]

المراجع :

- [1] G. Hass,R. E. Thun, «Physics of thin Films» ,Academic PressDepartment of Physics Case Western Reserve University Cleveland, Ohio, New York,(1971).
- [2] T. Minami, S.Ida,Y. Minamino,«Transparent conducting ZnO thin films deposited by vacuum arc plasma evaporation»,Thin Solid Films, [Doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01159-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01159-3)
- [3] F.Khediri, «Etude expérimental des propriétés physiques de ZnO» ,thèse Doctorat université Larbi Tebessi, (2022).
- [4] A.Beiser, (2003). «Concepts of modern physics (6th ed.)». McGraw-Hill. ISBN 0-07-244848-2
- [5] I. Guesmi, « Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymères de forme complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur », thèse de doctorat, Université Paris Sud-Paris XI, (2012).
- [6] A. Rahal, « Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires», mémoire de magister, Université d'El oued, (2013).
- [7] S .BESRA , S . AFIF ,«Elaboration Et Caractérisation De Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse»,mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2017).
- [8] و.عوامر, « اختبار اداء التحفيز الضوئي للاغشية الرقيقة متعدد الطبقات من ZnO و SnO₂ المرسبة بتقنية الرش الحراري », فيزياء المواد,ماستر, جامعة قاصدي مرباح ورقلة , (2023).
- [9] F. Chouikh, « Optimisation Des Propriétés Des Couches Minces Zno Dopées Et Co-dopées Elaborées Par Voie Chimique Pour Des Applications Photovoltaïques», thèse Doctorat, Université Mohammed Seddike Ben Yahia , Jijel.(2018).
- [10] L. Baghriche, «Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Zinc Obtenues Par Pulvérisation Réactive Et Spray Ultrasonique » Thèse de doctorat, Université de Frères Mentouri , Constantine (2017).
- [11] N.Chahmat , «Traitement De L'oxyde De Zinc Et Étude De Ses Propriétés Physicochimiques Superficielles», Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2014).
- [12] Lenggoro, IW, Kang, YC, Komiya, T, Okuyama, K & Tohge, N 1998, 'Formation of submicron copper sulfide particles using spray pyrolysis method', Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters, vol. 37, no. 3 A, pp. L288-L290. [Doi.org/10.1143/jjap.37.l288](https://doi.org/10.1143/jjap.37.l288)
- [13] D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface: Optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques», Thèse de doctorat, Ecole Centrale De Lyon. France, UMR CNRS 5512, (2003).
- [14] C. Mazon,J. Muci,A. Sa-Neto,A. Ortiz-Conde,F.J. Garcia «Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration», IEEE *Xplore* , [Doi: 10.1109/PVSC.1991.169392](https://doi.org/10.1109/PVSC.1991.169392).
- [15] ن. قمو , إ. ميموني, «دراسة و تحضير اغشية رقيقة لأكسيد الزنك النقي بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري », مذكرة

- [16] S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, «Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties», Thin solid films, [Doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00376-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00376-6), (2003).
- [17] بان. خ. ، « دراسة بعض الخواص البصرية و الكهربائية لاغشية اكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحلل الحراري » ، مجلة الهندسة و التكنولوجيا ، المجلد 30 ، العدد 6 ، (2012).
- [18] ن. قمو ، ا. ميموني ، « دراسة و تحضير اغشية رقيقة لاكسيد الزنك النقي بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري » ، مذكرة ماستر جامعة قاصدي مرباح , ورقلة , (2020).
- [19] J. Garnier , «Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque» , thèse De Doctarat l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Spécialité “Energétique, génie des procédés, (2009).
- [20] T. Maruyama, T. Kanagawa, «Electrochromic Properties of Niobium Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition», Journal of The Electrochemical Society, Volume 141, Number 10, [Doi 10.1149/1.2059247](https://doi.org/10.1149/1.2059247)
- [21] A. Hafdallah, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique », Thèse de Magister, Université de Constantine , [Doi:10.13140/RG.2.2.31372.10883](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.31372.10883), 2007
- [22] بن سالم. « دراسة الخصائص الضوئية و الكهربائية و النيوية لشرائح اكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالانتيمون (Sp) موضع بطريقة الامواج الصوتية » , مذكرة ماستر اكاديمي , فرع فيزياء , جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي, (2018).
- [23] V .S Sangawar, R .J .Dhokne, A. U. Ubale, P .S. Chikhalikar , S. D .Meshram , «Structural characterization and thermally stimulated discharge conductivity (TSDC) study in polymer thin films», Bulletin of Materials Science, [Doi:10.1007/s12034-007-0029-2](https://doi.org/10.1007/s12034-007-0029-2).
- [24] L. Yang, « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu », Thèse de doctorat, Université Paris, France (2012).
- [25] S. Venkatachalam, Y. Kanno, «Preparation and characterization of nano and microcrystalline ZnO thin films by PLD» , Current Applied Physics, Volume 9, (2009). [Doi.org/10.1016/j.cap.2009.02.003](https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.02.003)
- [26] H. Nanto, T. Minami, S. Takata, «UV emission from sputtered zinc oxide thin films», Thin Solid Films, [Doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90191-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90191-8)
- [27] S.S. Babkair, « Charge Transport Mechanisms and Device Parameters of CdS/CdTe Solar Cells Fabricated by Thermal Evaporation » , King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia , Vol. 22 , [Doi: 10.4197 / Sci. 22-1.2,2010](https://doi.org/10.4197/Sci.22-1.2,2010)
- [28] N. Lameche, «Effet du Laser et du milieu environnant de dépôt sur les performances des films des oxydes transparents», Thèses de doctorat, Université Ferhat ABBAS - Sétif 1, (2018).

- [29] S. Sagadevan, J. Podder ,«Optical and Electrical Properties of Nanocrystalline SnO 2 Thin Films Synthesized by Chemical Bath Deposition Method», [Doi:10.4236/snl.2015.54007](https://doi.org/10.4236/snl.2015.54007)
- [30] S. Benhamida, «Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse», thèse de doctorat , Université Mohamed Khider -BISKRA., (2018)
- [31] A. Derbali,« L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d' oxyde de zinc (ZnO)», Thèse de Magister,Université Mohamed Khider-Biskra , (2011).
- [32] K.V.Ravi, «Imperfection And Impurity Phenomena», Mobil Solar Energy Corporation Waltham, Massachusetts 02254. R. A. Levy (ed.), Microelectronic Material~ and Processes, pp 679-773. by Kluwer Academic Publishers, (1989) .
- [33] A.K.Mohammed, «Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn1-xFexO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method», University of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc. in Physics,(2013).

[34] س . ليلي , « تحديد خصائص اكسيد القصدير المطعم بالحديد», فيزياء تطبيقية ,جامعة حماة محمد لخضر -الوادي , (2016).

[35] ج.بوصبيح ,ص. لبيهيات , «دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأكسيد النيكل المطعم بالنحاس », مذكرة ماستر اكايمي ,جامعة حماة محمد لخضر الوادي , (2018).

الفصل الثالث

تحضير الأغشية الرقيقة

و دراسة خصائصها

(العمل التجريبي و نتائجه)

تمهيد:

نهدف في هذا الفصل الى عرض الجانب التجريبي من بحثنا و المتمثل في تحضير شرائح رقيقة لأكسيد الزنك النقي و كذا المطعمة تطعيميا مزدوجة بالذرات الكوبالت و المنغنيز و المغنيزيوم بنسب معينة و محددة معتمدين على التقنية الرش بالهواء المضغوط ومدى تأثير هذه الاشابة على الخصائص البنيوية و الضوئية لهذه الشرائح من حيث دراسة البعد البلوري والإجهادات وكذا النفاذية و فجوة الطاقة و مدى التغير في الشبكة البلورية و غيرها من الخصائص , لذا سنعرض أهم الخطوات لتحضير هذه الأغشية ومن ثم دراسة و تحليل النتائج المتحصل عليها.

III-1- الجانب التجريبي:

تم هذا العمل التجريبي بمخبر الفيزياء_جامعة محمد خيضر ، حيث قمنا بتحضير أغشية مختلفة لأكسيد الزنك النقية و المطعمة بنسبة واحد بالمئة لكل عنصر مطعم ، حيث هذا التطعيم يكون مزدوجا بين العناصر الكوبالت، المنغنيز، المغنيزيوم، و التي تم ترسيبها على ركائز زجاجية باستعمال تقنية الرش بالهواء المضغوط..مستعملين الجهاز التجريبي الموضح في الشكل (III-1) الآتي:



الشكل (III-1): جهاز ترسيب الأغشية الرقيقة بالتحلل الحراري عن طريق الرش بالهواء المضغوط

III-1-1 الشروط التجريبية لتحضير الشرائح الرقيقة :

- تثبيت درجة الحرارة في حدود 400°C
- مدة الترسيب 3 min
- بعد المسند عن جهاز الرش 18 cm
- نوع المسند :زجاجية
- المحاليل المحضرة:
- المذيب هو الماء المقطر

المذاب عبارة عن مساحيق لمركبات مختلفة وهي :

- أسيتات الزنك ثنائي التميؤ كمصدر للزنك ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

كلوريد الكوبالت سداسي التميؤ كمصدر للكوبالت ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) بنسبة 1%

كلوريد المنغنيز رباعي التميؤ كمصدر للمنغنيز ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) بنسبة 1 %

- أسيتات المغنيزيوم رباعي التميؤ كمصدر للمغنيزيوم ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) بنسبة 1%

- تركيز المحلول الابتدائي 0.1 مول/ل و بحجم 40 مل

III-1-2 تحضير الشرائح الرقيقة:

III-1-2-1 تهيئة المسند:

للمسند المستعمل تأثير على خصائص الشرائح المحضرة حيث تم استخدام مساند زجاجية (شرائح الميكروسكوب 7102) تم قصها بأبعاد معينة باستعمال القلم الخاص بقص الزجاج . من اجل الحصول على أفضل النتائج ، قمنا بتنظيف المساند في باديء الأمر، و ذلك لتفادي أي شوائب فالتنظيف يضمن إزالة الشحوم و الغبار حيث قمنا بالآتي:

- 1 -تنظيف المساند بواسطة الصابون ثم غسلها بالماء المقطر جيدا .
- 2- وضع المساند في محلول الأسيتون ووضعها في حمام بالموجات فوق الصوتية لمدة 5 دقائق
- 3- وضع المساند في محلول الإيثانول ووضعها في حمام بالموجات فوق الصوتية لمدة 5 دقائق

4- تجفيف المساند جيدا بواسطة المجفف قبل بداية عملية الترسيب .



الشكل (III-2): جهاز حمام بالموجات فوق الصوتية

III-2-1-2- تحضير المحاليل:

من اجل ترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك النقي و المطعم تطعيم مزدوج حضرنا اربعة محاليل في درجة حرارة الغرفة حيث استعملنا الماء المقطر كمذيب ، و مساحيق صلبة لمركبات كيميائية بكتل محسوبة حسب نسبة التطعيم المطلوبة وهي واحد بالمئة لكل مطعم، استعملنا لذلك ميزان الكتروني حساس بقيمة جزء من عشرة آلاف حيث يتم خلط المحاليل جيدا باستعمال جهاز الخلط المغناطيسي.

الجدول الآتي يبين الكتل المطلوبة للعناصر المطعمة :

الجدول (III-1) الكتل الموافقة حسب نسبة التطعيم و حجم المحلول الابتدائي

الكتلة الموافقة من أجل 40ml (g)	نسبة التطعيم	المصدر	عنصر التطعيم	تركيز محلول الابتدائي من أجل 40 مل
0.01	1%	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	الكوبالت (Co)	0.8780g/0.1g/l
0.008	1%	$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	المنغنيز (Mn)	من أسيتات الزنك
0.009	1%	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	المغنزيوم (Mg)	

III-1-2-3- الخصائص الفيزيائية للمركبات المستعملة:

	الخصائص الفيزيائية لاسيتات الزنك ✓ الصيغة الكيميائية : $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ✓ المظهر الخارجي : صلب ، ابيض ✓ الكتلة المولية : 219.49g/mol ✓ الكتلة الحجمية : 1.735g/cm^3 ✓ نقطة الانصهار : 237°C ✓
	الخصائص الفيزيائية لكلوريد الكوبالت سداسي التميؤ ✓ الصيغة الكيميائية : $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ✓ المظهر الخارجي : احمر ، زهري ✓ الكتلة المولية : 237.93g/mol ✓ الكتلة الحجمية : 1.920g/cm^3 ✓ نقطة الانصهار : 56°C ✓
	الخصائص الفيزيائية لكلوريد المنغنيز رباعي التميؤ ✓ الصيغة الكيميائية : $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ✓ لمظهر الخارجي : وردي فاتح ✓ الكتلة المولية : 197.91g/mol ✓ الكتلة الحجمية : 2.01g/cm^3 ✓ نقطة الانصهار : 58°C ✓
	الخصائص الفيزيائية لاسيتات المغنيزيوم رباعي التميؤ ✓ الصيغة الكيميائية : $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ✓ المظهر الخارجي : بلورات بيضاء ✓ الكتلة المولية : 214.455g/mol ✓ الكتلة الحجمية : 1.45g/cm^3 ✓ نقطة الانصهار : يتحلل قبل ان ينصهر ✓

III-1-2-4- ترسيب الشرائح الرقيقة:

لترسيب الشرائح استعملنا تقنية الرش بالهواء المضغوط (spray pyrolyse pneumatique)، فبعد تحضير المحلول وضمان تجانس، نضع الركيزة الزجاجية على المسند الحديدي على بعد معين من المرذاذ شاقوليا ثم نضبط جهاز المسخن الحراري على درجة 400 درجة مئوية، فبواسطة حقنة طبية نأخذ كمية من المحلول المحضر لملء خزان الجهاز، عند وصول درجة الحرارة المطلوبة وبضبط جهاز الضغط الهوائي للتحكم في حجم قطرات المرذاذ تبدأ عملية الترسيب و التي دامت في تجربتنا مدة ثلاث دقائق ، نترك الركيزة لتبرد تدريجيا.

III-2- الدراسة التحليلية

III-2-1- قياس سمك الأغشية

من أهم المقادير الواجب الحصول عليها هو سمك الغشاء الرقيق الذي تم ترسيبه ، باستعمال ميزان كهربائي حساس قمنا بقياس كتلة الركيزة الزجاجية قبل عملية الترسيب (m_1)، ثم قياس كتلتها بعد الترسيب (m_2) ، و بالتالي كتلة الشريحة هي fark الكتلتين (Δm) ، بالإضافة الى قياس ابعاد الركيزة باستعمال القدم القنوية ومن ثم حساب مساحتها (A)، ومن هنا يمكن إيجاد سمك الشريحة باستعمال علاقة الطريقة الوزنية :

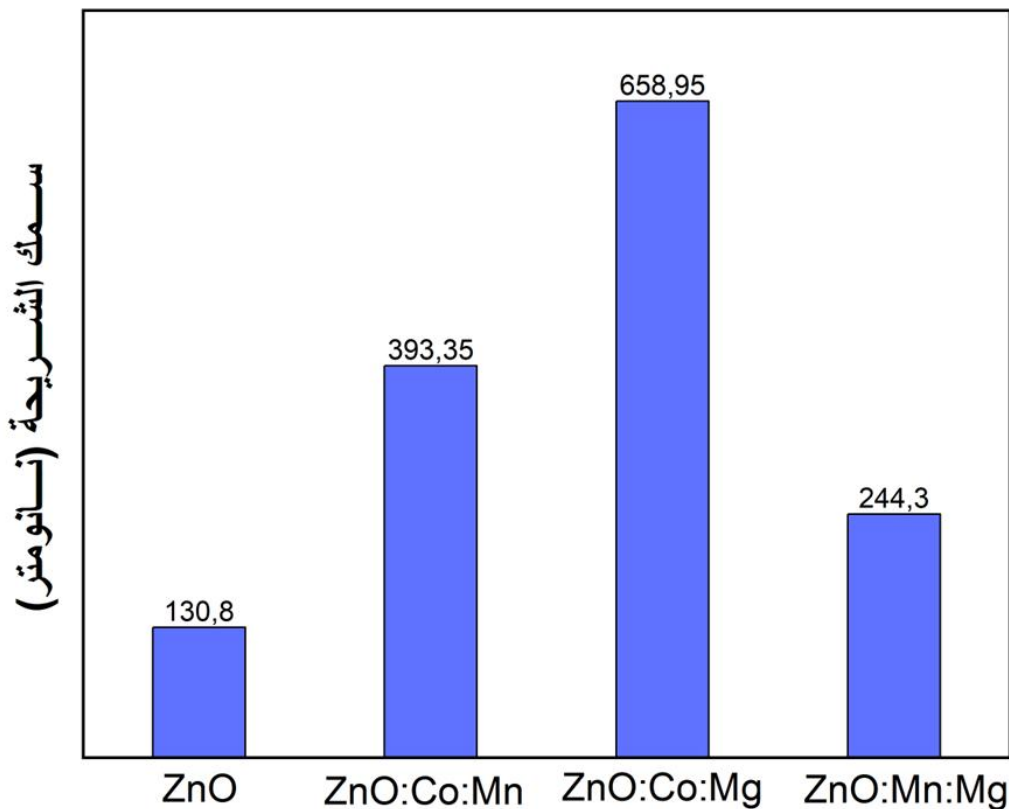
$$\Delta m = d / \rho \cdot A \text{.....(1-III)}$$

حيث :

p:الكتلة الحجمية لأكسيد الزنك 5.606g/cm^3

d: سمك الشريحة بوحدة السنتيمتر

فتحصلنا على القياسات الموضحة في الجدول الاتي :



الشكل (3-III): مخطط الأعمدة لتغير سمك الشرائح الرقيقة بدلالة عناصر التطعيم المزدوج

العينة الأولى: أقل سماكة بمقدار 130.8 نانومتر، وتُعد هذه العينة مرجعا لبقية العينات.

العينة الثانية: مطعمة بنسبة 1% من الكوبالت و 1% من المنغنيز (Co:Mn)، سُجلت زيادة في السماكة لتصل إلى 393.51 نانومتر. إن التطعيم بالكوبالت والمنغنيز يؤدي إلى زيادة في سماكة الغشاء، ويُحتمل أن يكون ذلك نتيجة لتغيرات في البنية البلورية أو نمو الحبيبات أو معدل الترسيب.

العينة الثالثة: مطعمة بنسبة 1% من الكوبالت و 1% من المغنيسيوم (Co:Mg) سُجلت أعلى سماكة في هذه العينة، حيث بلغت 658.95 نانومتر، مما يشير إلى أن التطعيم المزدوج بـ Co و Mg له التأثير الأكبر على نمو الغشاء أو شكله البلوري.

العينة الرابعة: مطعمة بنسبة 1% من المنغنيز و 1% من المغنيسيوم (Mn:Mg) بلغ السمك 244.25 نانومتر، وهي أعلى من ZnO النقي، ولكنها أقل من العينات المطعمة الأخرى. نستطيع أن نقول أن عنصر الكوبالت يلعب دور في زيادة سمك العينة

يعتمد نمو وسماكة الأغشية الرقيقة أثناء التحضير على عدة عوامل، من أهمها:

- تشابه الشحنة (+2)

- التوافق البلوري بين Zn^{2+} والمطعم (والذي يعتمد على نصف القطر الأيوني).

- تشكل العيوب والتشوهات البنيوية التي قد تعيق أو تسهل النمو نتيجة إختلاف في نصف القطر الأيوني [1].

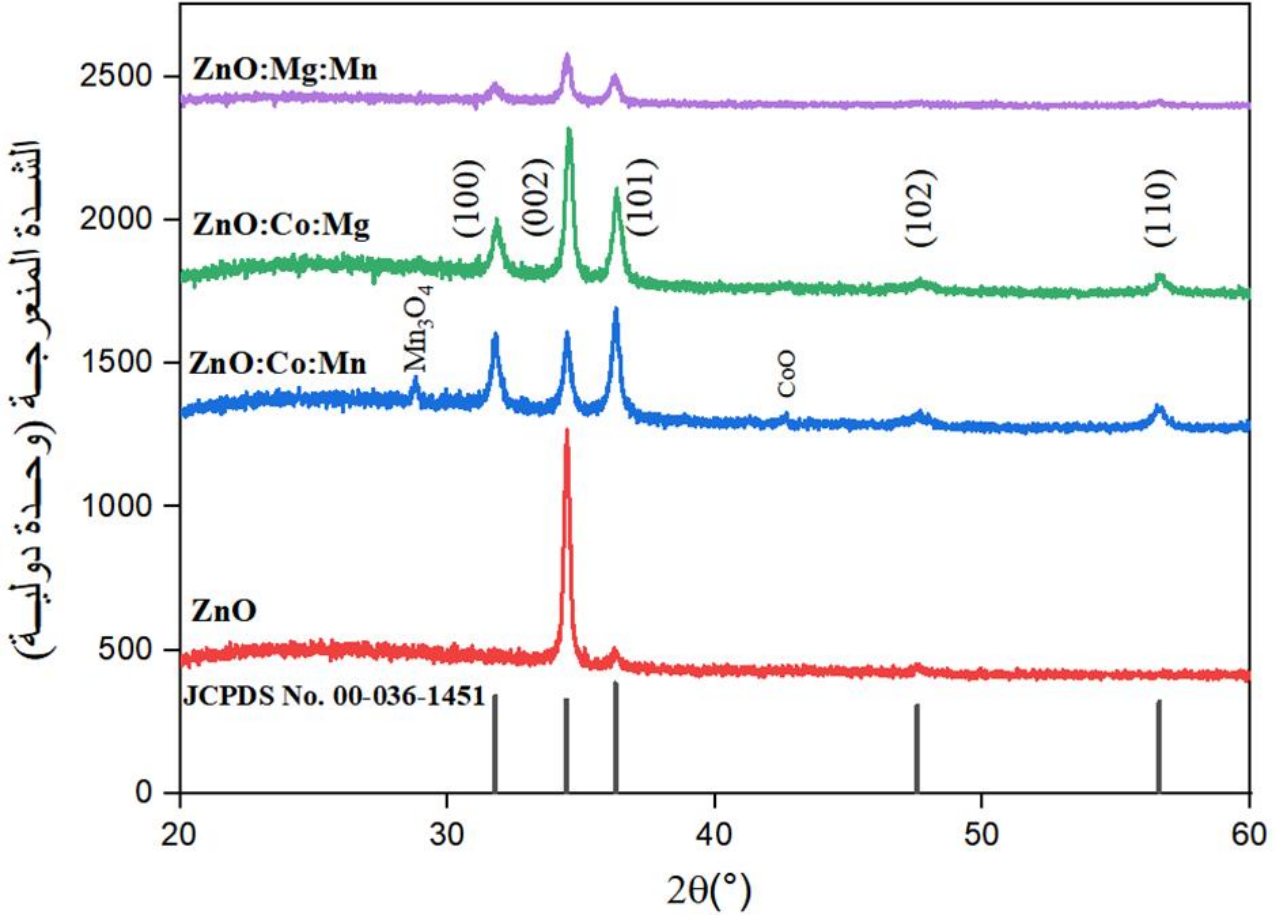
الأيون	نصف القطر الأيوني (nm)	الفرق مع Zn^{2+} (nm)
Co^{2+}	0,058	0.02-
Mn^{2+}	0.066	0.06+
Mg^{2+}	0.057	0.03-

III-1-2- الخصائص البنيوية

من اجل دراسة الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة المحضرة ، تم تعريض هذه الاغشية إلى أشعة X بطول موجي $\lambda = 1.4506$ انغستروم و ذلك باستعمال جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) من نوع (Rigaku)Miniflex600 ، حيث من خلال النتائج المتحصل عليها يمكن استخراج مدي تأثير التطعيم المزدوج بالعناصر: كوبالت/منغنيز، كوبالت/مغنزيوم و مغنزيوم / منغنيز على أغشية أكسيد الزنك.

III-1-2-1- حيود الاشعة السينية

أظهرت نتائج حيود الاشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك النقية (ZnO) و المطعمة تطعيم مزدوج بنسب متساوية (1%) بين الذرات الكوبالت و المنغنيز و المغنزيوم باستعمال تقنية الرش بالهواء المضغوط و بالإستعانة ببرنامج X'pert High Score plus الشكل (III-4)، أن جميع الشرائح الرقيقة غير المطعمة و المطعمة و بمقارنتها مع بطاقة JCPDS تحت الرقم 00-36-1451 أظهرت تطابق كبير مما يعني أن جميع الشرائح ذات تركيب متعدد البلورات (polycrystalline) و من النوع السداسي المتراص (بنية سداسية Wurtzite).



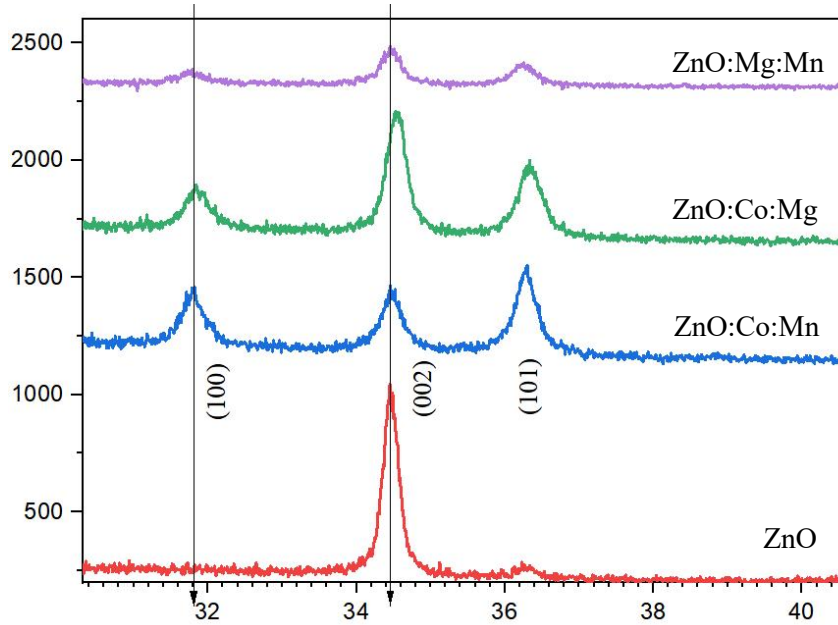
الشكل (4-III): طيف انعراج الأشعة السينية لغشاء أكسيد الزنك النقي والمطعم بـ Mg:Mn و Co:Mn, Co:Mg

من خلال الشكل نلاحظ انعكاسات محددة من أجل أكسيد الزنك النقي عند 2θ : 34.45 , 36.23 و 47.52 و الموافقة للمستويات البلورية (002), (101) و (102) على التوالي. تعتبر هذه الشريحة هي العينة المرجعية للمقارنة ببقية العينات.

من أجل الشريحة ZnO:Co:Mn نسجل ظهور مستويات بلورية أخرى الموافقة للبنية السداسية و التوجه التفضيلي هو (101) بالإضافة إلى ظهور قمم إضافية تعود إلى الطور الثانوي Mn_3O_4 و CoO يشير هذا إلى أن Co و Mn لم يُدمجا بالكامل في الشبكة (ذرات Co و Mn أخذت المواضع الإنغراسية بدلا من تستبدل مواضع Zn [2])، بل شكّلوا طوراً ثانوياً خارج البنية البلورية ZnO و قد يؤدي هذا إلى احتمالية زيادة العيوب في الشريحة الرقيقة. سجل A. Yan و آخرون [3] تشكل طور ثانوي لعينات من أكسيد الزنك مطعمة بكوبالت/ المنغنيز و المحضرة بتقنية الترسيب النبضي بالليزر.

من أجل الشريحة ZnO:Co:Mg تظهر قمم ZnO بشكل أكثر حدة وارتفاعاً، التوجه التفضيلي لـ ZnO يكون وفق (002)، يمكن أن يرجع التحسن في التبلور لهذه العينة لصغر نصف القطر الأيوني لكل من Co و Mg.

من أجل الشريحة ZnO:Mg:Mn نلاحظ تناقص في قمم شريحة أكسيد الزنك بالمقارنة مع مخطط الحيود للعينات السابقة، يبقى التوجه التفضيلي وفق المحور C العمودي على سطح العينة، يمكن أن يرجع هذا التناقص لوجود بعض التشوهات البلورية أو تقليل في حجم البلورات. الشكل (5-II) يوضح الإنزياح الحادث عند ذروة (002) وكما يمكن أن نرى يظهر انزياح الذروة نحو الزوايا الكبيرة 2θ مساوية لـ 34,45 - 34,46 - 34,53 و 34,64 درجة مئوية الموافقة بالترتيب لـ ZnO:Co:Mn - ZnO:Co:Mg - ZnO:Mg:Mn هذا دلالة على حدوث تشوهات في البنية البلورية.



الشكل (5-II): إنزياح الزاوي لموضع (002) في مخطط الحيود لشرائح أكسيد الزنك غير المطعم و مزدوج التطعيم

III-2-2-1 العوامل البنيوية:

تؤدي الفروقات البسيطة في أنصاف الأقطار إلى تأثيرات مختلفة على انتظام الشبكة البلورية، حجم الحبيبات البلورية، ثوابت الشبكة، الإجهادات و التشوهات... إلخ و هذا ما يوضحه الجدول الآتي :

جدول(2-III): يوضح قيم ثوابت الشبكة لشرائح أكسيد الزنك النقية و مزدوجة التطعيم

ZnO :Mg :Mn	ZnO :Co :Mg	ZnO :Co :Mn	ZnO	
30.723	25.838	31.880	32.013	D (nm)
3,252	3,242	3,251	3.248	a (Å)
5,203	5,186	5,202	5,209	c (Å)
1,600	1,600	1,600	1,604	c/a
0,05664	-0,25425	0,02430	-0,06311	A (%)
0,120*	-0,191*	0,087*	---	
-0,055	-0,386	-0,073	0,056	C (%)
-0,111*	-0,442*	-0,129*	---	
10.6	15.0	9.84	9.76	δ (10^{14} lignes/m ²)
47,645	47,192	47,605	47,583	V (nm ³)

(*) : محسوبة بالنسبة لثوابت الشبكة لشريحة أكسيد الزنك المحضرة و ليس من القيم المرجعية المعروفة.

نلاحظ من خلال الجدول إنخفاض في متوسط حجم الحبيبات، وجنا نفس التأثير في الدراستين [5,4] وقد يعود الانخفاض في حجم الحبيبات مع إدخال الكوبالت، المنغنيز و المغنسيوم إلى التشوه الناتج عن الشوائب الدخيلة في شبكة أكسيد الزنك ، بالإضافة إلى انخفاض معدل نمو البلورات (كل ذرة من الكوبالت أو المنغنيز أو المغنسيوم قد تجذب حولها ذرات Zn و O وتشكل بداية لنواة بلورية)، وبدلاً من أن تنمو بلورة واحدة كبيرة، تتشكل عدة بلورات صغيرة و نتيجة لذلك يحدث انخفاض في حجم البلورات وزيادة في عددها[6] و هذا ما توضحه قمم الحيود في جميع الحالات من جهة و كذلك إجهادات الشبكة البلورية على طول المحاور a و c (c- axis, a-axis) و الممثل بـ A% و C% [4].

$$(2-III)..... A\% = \frac{a - a_0}{a_0} \times 100$$

$$(3-III)..... C\% = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100$$

الإشارة (-) تدل على حوث إجهادات ضغط بينما الإشارة (+) تدل على حدوث إجهادات شد على طول المحاور بالنسبة لشريحة $\text{ZnO}:\text{Co}:\text{Mg}$ حدث لها إجهادات ضغط في كلا المحورين حيث تناقص حجم الخلية الأولية إلى 47.15 نانومتر مكعب مما يعني أن التشوه كان معتبرا و يمكن أن نرجع ذلك لصغر القطر الأيوني لـ Mg^{2+} . كثافة الإزاحات البلورية (الإنخلاعات) (δ) هي مقياس لعدد خطوط الإزاحة (Dislocation Lines) التي تعبر وحدة مساحة في مستوى عمودي على اتجاه تلك الخطوط، حيث خط الإنخلاع عيب خطي في " الشبكة البلورية، حيث تتزاح صفوف الذرات عن ترتيبها المثالي. نلاحظ جليا مدى تأثير التطعيم المزدوج على البنية البلورية و على إنتظام توزع الذرات في جميع حالات التطعيم مقارنة بالشريحة أكسيد الزنك النقي.

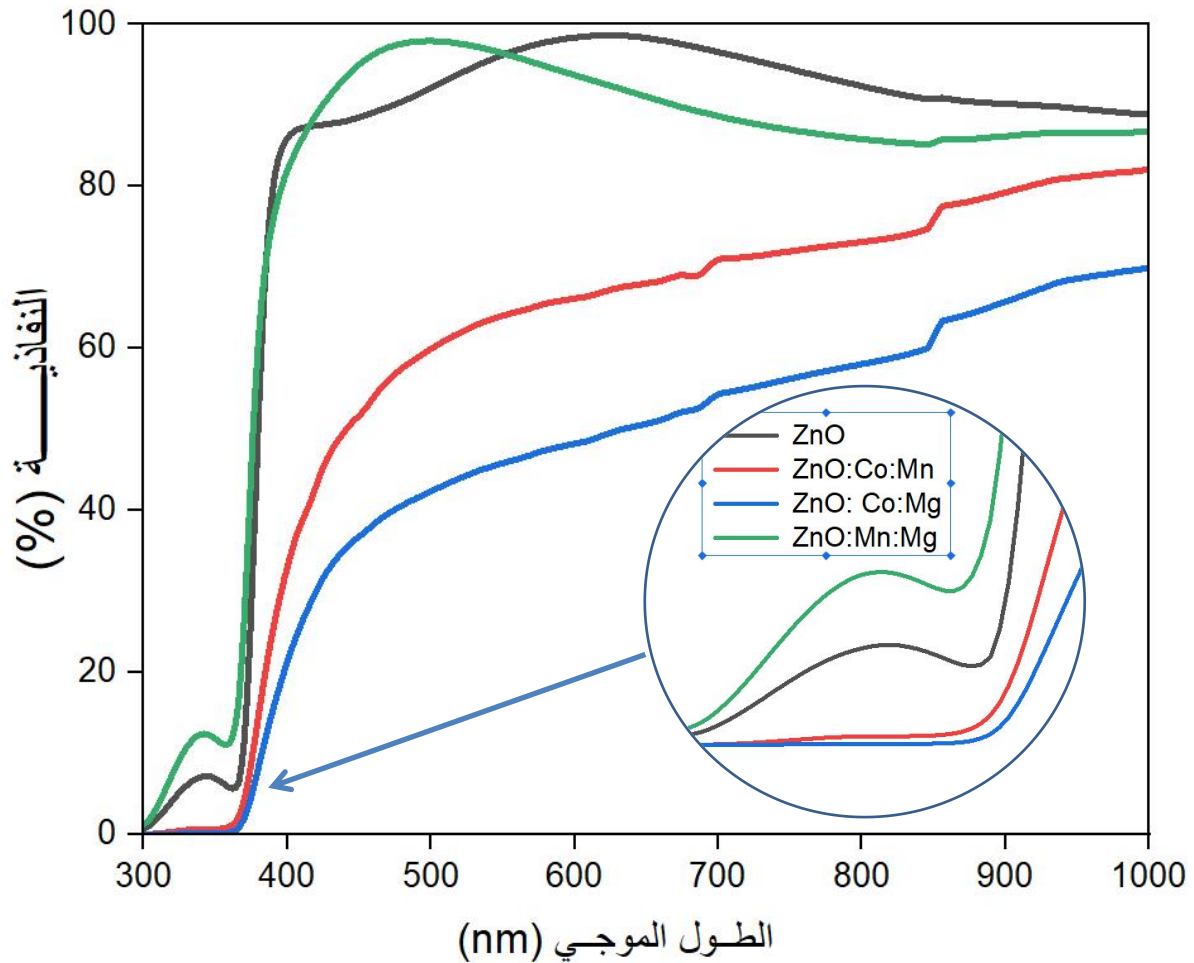
III-1-3- الخصائص الضوئية:

تعد دراسة الخصائص البصرية لأشباه النواقل ذات أهمية كبيرة لكونها تمنحنا معلومات كثيرة و المتعلقة بالانتقالات الإلكترونية التي تحدث داخل المادة فمنها نستطيع تحديد قيمة فجوة الطاقة الممنوعة و الثوابت البصرية كالنفذية ($T\%$)، معامل الإمتصاص (α)، طاقة أوريخ (E_u) و معامل الخمود. ترتبط الخواص الضوئية المذكورة أنفا أساسا بالظروف التجريبية لتحضير العينات و كذلك بطرق ترسيبها. الجهاز المستعمل من أجل دراسة الخصائص الضوئية (JASCO V-770 UV-Vis/NIR spectrophotometer).

III-1-3- طيف النفذية الضوئية:

يبين الشكل (III-6) طيف النفذية الضوئية بدلالة الطول الموجي ضمن المجال من 300-1000 نانومتر لأغشية أكسيد الزنك النقي و مزدوجة التطعيم و المحضرة بتقنية الرش بالهواء المضغوط عند درجة حرارة 400 درجة مئوية، حيث نلاحظ شريحة أكسيد الزنك النقي تتمتع بشفافية عالية تصل في المجال المرئي لـ 94,77% و تتناقص من أجل العينات $\text{ZnO}:\text{Co}:\text{Mn}$ و $\text{ZnO}:\text{Co}:\text{Mg}$ و $\text{ZnO}:\text{Mg}:\text{Mn}$ على الترتيب 63,80 - 47,20-91,91%. من خلال الجدول (III-2) نلاحظ أن سمك الشريحة كبير من أجل

الحالة الثانية و الثالثة مما سبب نقصان في النفاذية، من جهة أخرى حسب الدراسات السابقة يرجع سبب ضعف النفاذية لتكون مستويات طاقوية إضافية داخل الفجوة الطاقوية نتيجة للتطعيم [7].

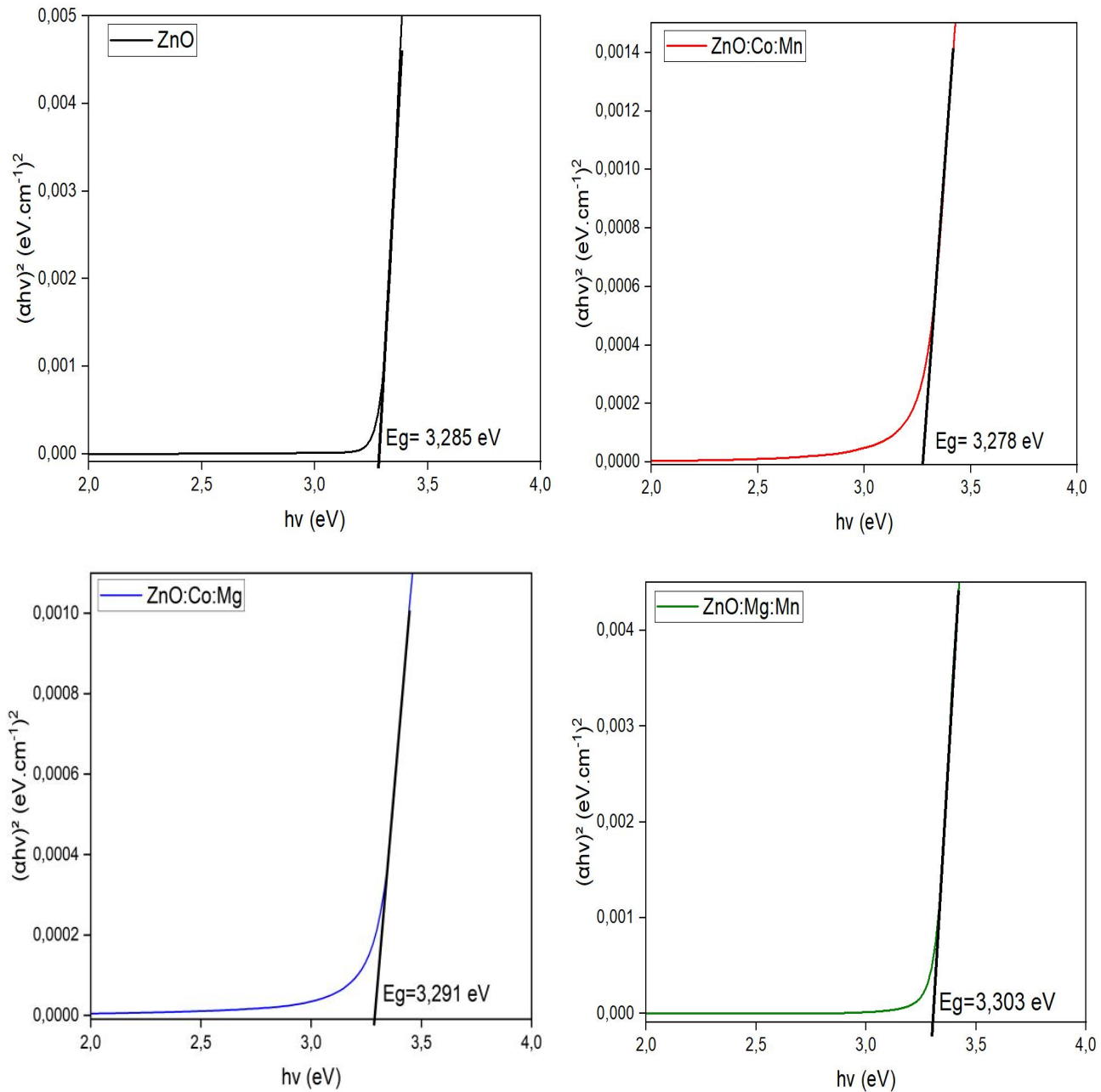


الشكل (III-6): طيف النفاذية لأغشية الزنك النقي و مزدوج التطعيم

يظهر طيف النفاذية عند الأطوال الموجية المحصورة بين (350-400 نانومتر) زيادة سريعة في النفاذية، تدعى هذه المنطقة بحافة الإمتصاص الأساسية و الموافقة للانتقال المباشر للإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، من جهة أخرى نلاحظ أن منحنى طيف النفاذية قد أزيح بالإتجاه الأطوال الموجية الطويلة (طاقة أصغر) عند التطعيم بعنصري كوبالت/ مغنسيوم و كوبالت / منغنيز، بينما في حالة التطعيم بالمنغنيز / مغنسيوم نلاحظ أن طيف النفاذية إنزاح بإتجاه الأطوال الموجية القصيرة (طاقة أكبر).

III-1-3-2- فجوة الطاقة الممنوعة:

تعد فجوة الطاقة من اهم الثوابت في فيزياء اشباه الموصلات ، وهي اقل طاقة لازمة لنقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل، تم تحديد فجوة الطاقة الممنوعة لكل الاغشية المحضرة انطلاقا من علاقة (Tauc)، وهذا ما يبينه الشكل (7-III).



الشكل (7-III): تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ لأغشية أكسيد الزنك النقي و مزدوجة التطعيم بـ - Co:Mg - Mg:Mn - Co:Mn

من خلال المنحنيات بلغ الحاجز الطاقي لـ ZnO النقي قيمة 3.285 إلكترون فولط و هي ضمن المجال المعروف (3.2-3.3 إلكترون فولط)، عندما يتم إضافة عناصر مثل الكوبالت (Co) أو المنغنيز (Mn) أو

المغنيسيوم (Mg) إلى أغشية رقيقة من أكسيد الزنك، فإن هذا يغير البنية الإلكترونية للمادة، ولا سيما نطاقات التكافؤ والتوصيل و ما بينهما. سنحاول فيما يلي شرح تأثير التطعيم المزدوج و ذلك بالإعتماد على دراسات سابقة:

في حالة ZnO :Co :Mn:

ينخفض الانتقال بشكل كبير (3.278 إلكترون فولط) مقارنةً بأكسيد الزنك النقي، خاصةً في المنطقة المرئية، يخلق إدخال Co و Mn مستويات طاقة إضافية في فجوة الطاقة الممنوعة لـ ZnO، يمكن لهذه المستويات أن تحفز امتصاصًا إضافيًا من خلال انتقالات داخل فجوة النطاق على سبيل المثال انتقالات d-d لأيونات Mn^{2+} أو Co^{2+} [9,8].

في حالة ZnO :Co :Mg:

من المعروف أن المغنيسيوم يوسع فجوة نطاق ZnO بشكل جيد [10] لكن الكوبالت أيضًا يقدم مستويات امتصاص و يخفض بدوره الفجوة الطاقوية [11]، في حالة التطعيم المزدوج فإنه يحدث تآزر بين تأثير العنصرين.

في حالة ZnO :Mg:Mn:

يعمل المغنيسيوم كمانح لأنه يميل إلى تحرير الإلكترونات من أجل الوصول إلى تكوين مستقر. سيؤدي ذلك إلى إدخال الإلكترونات الحرة في عصابة التوصيل بفعل Burstein-Moss، بينما أن المنغنيز يُدخل مستويات طاقة إضافية قريبة من نطاق التكافؤ، مما يوسع الفجوة. في بعض الدراسات، وُجد أن التطعيم المزدوج يُحدث تغيرات غير خطية في فجوة الطاقة مع التركيب الكيميائي، مما يشير إلى تداخل معقد بين تأثيري المغنيسيوم و المنغنيز.

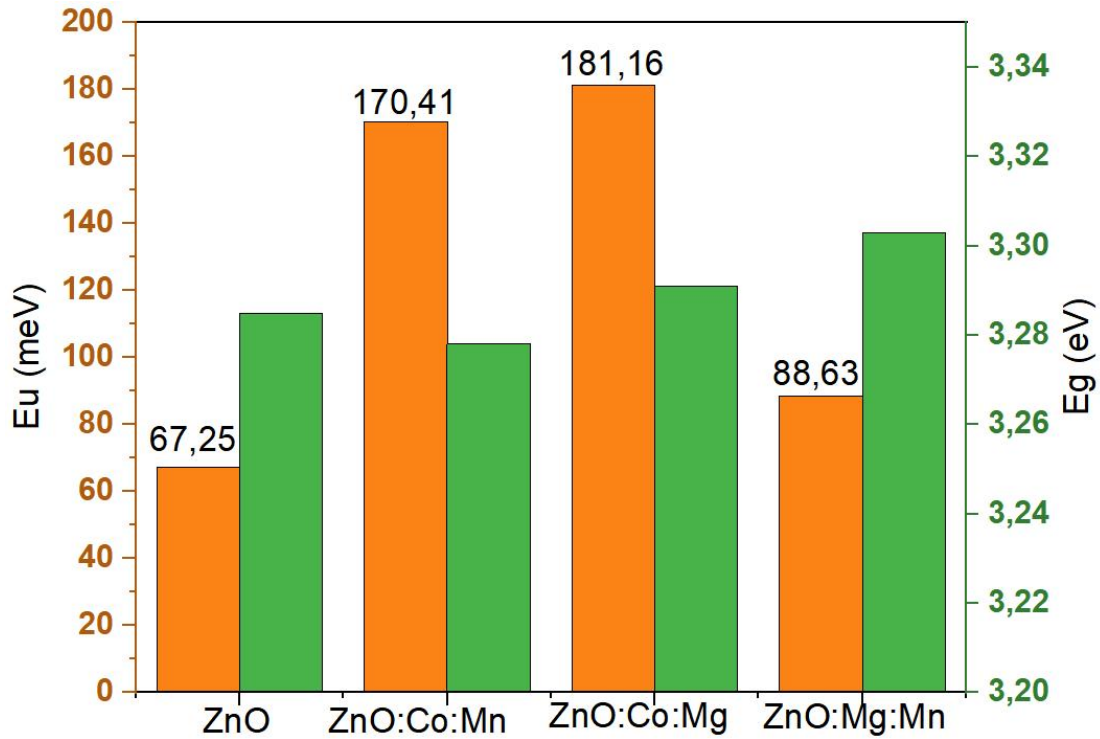
III-1-3-3- طاقة أورباخ :

الشكل (III-8) التمثيل بالأعمدة لطاقة أورباخ و الحاجز الطاقوي لعينات من أكسيد الزنك النقي و المطعمة تطعيمًا مزدوجًا بنسب متساوية و المحضرة بتقنية الرش بالهواء المضغوط عند درجة حرارة 400 درجة مئوية .

إن وجود شوائب، فراغات، اضطرابات شبكية، أو تطعيمات غير متجانسة. ظهور كثافة كبيرة من العيوب البنيوية تصاحبها طاقة أورباخ قوية في شبكة البلورية من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن قيم طاقة أورباخ إجمالاً قيم صغيرة بالمقارنة مع مختلف الدراسات السابقة [12,13]، من جهة أخرى نلاحظ هناك توافق كبير بين تغير في

طاقة أورباخ و سمك الأغشية الرقيقة فمن أجل التطعيم بـ Co/Mn و Co/Mg بلغت طاقة أورباخ قيم عالية نسبيا

و هذا راجع للعيوب و التشوهات نتيجة إدخال هاته العناصر في الشبكة البلورية.

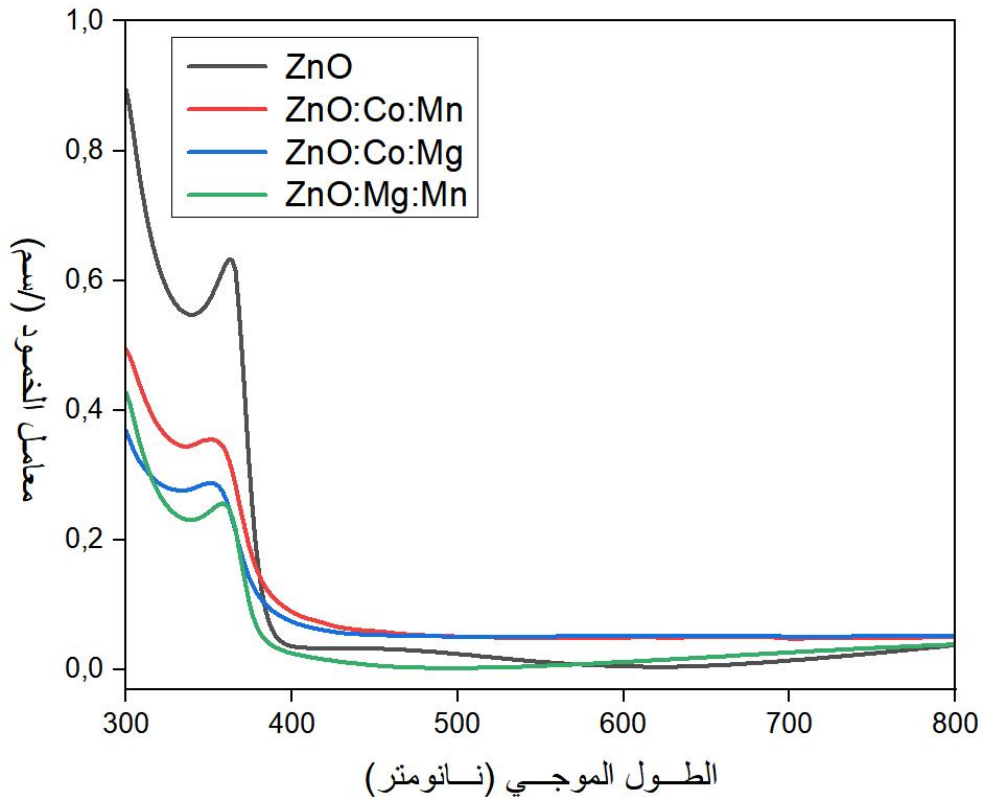


الشكل (III-8): تمثيل بالأعمدة لقيم الحاجز الطاقي و طاقتو أورباخ لأغشية أكسيد الزنك النقي و مزدوجة التطعيم بـ Co:Mn - Mg:Mn

III-1-3-4-معامل الخمود:

يمثل معامل الخمود (k) مقدار التوهين الحاصل في شدة الموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة و بمفهوم آخر يعبر عن مقدار الطاقة التي يمتصها الغشاء المرسل [14]. يُظهر الشكل (III-9) منحنى تغير معامل الخمود ($\text{extinction coefficient}$) كدالة للطول الموجي لأغشية ZnO النقية والمطعمة تطعيمًا مزدوجًا، سلوكًا تصاعديًا تدريجيًا مع زيادة طاقة الفوتون في نطاق الأشعة فوق البنفسجية. يشير هذا الارتفاع إلى زيادة في الامتصاصية البصرية، مما يعكس بدوره تزايدًا في قيمة معامل الخمود. يلي ذلك استقرار نسبي في قيم معامل الخمود ضمن نطاق الطيف المرئي، مما يدل على انخفاض التغيرات في الامتصاصية ضمن هذه المنطقة. في حالة التطعيم المزدوج نلاحظ أن الامتصاصية تناقصت مقارنة بشريحة أكسيد الزنك النقي و بالتالي نتاقل في معامل الخمود و يمكن أن نرجع سبب هذا التناقص إلى ضعف نسبة التطعيم، لأن التطعيم ينتج مستويات طاقة

ثانوية داخل فجوة الطاقة و التي بدورها تُسهّل الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة (بين المستويات المحلية)، مما يزيد من امتصاص الضوء عند أطوال موجية أطول.



الشكل (III-9): تغير معامل الخمود (k) لأغشية أكسيد الزنك النقي و مزدوجة التطعيم بـ Mg:Mn - Co:Mg - Co:Mn

III-1-4- الخصائص الكهربائية:

قيم الناقلية الكهربائية المتناهية في الصغر التي لاحظناها عند قياس أغشية ZnO (النقية و مزدوجة التطعيم) بتقنية أربعة مجسات (four point probe) حيث كانت قيمة الناقلية من أجل أكسيد الزنك النقي مساوية لـ $1,7 \times 10^{-4}$ (أوم. سنتمتر)، يمكن أن تعود إلى عدة أسباب علمية مترابطة تتعلق بالبنية البلورية، نوعية الشريحة، وطبيعة التطعيم:

1. نقص في تركيز الحوامل (Carrier Concentration) كانت نسبة التطعيم (1:1) ضعيفة ممكن لم تسمح بتحسين التوصيلية.

2. وجود العيوب البلورية مثل الفراغات (Vacancies) أو العيوب البينية (Interstitials) قد تؤدي إلى حجز ناقلات الشحنة، ضف إلى ذلك التطعيم قد يزيد العيوب بدلاً من تحسين التوصيل، إذا تم بطريقة غير متجانسة.
3. تشكل حدود الحبيبات عائق أمام حركة الإلكترونات.
4. الامتصاص السطحي للرطوبة أو الأكسجين، في الهواء، يمكن لجزيئات O_2 أو H_2O أن تمتص على سطح ZnO وتقوم بسحب إلكترونات من ZnO.
5. سوء التلامس الكهربائي، إن التوصيل غير المثالي بين الإبرة والعينة (خاصة في العينات غير متجانسة أو غير مستوية) قد يؤدي لقياسات ضعيفة جداً أو مشوشة.

المراجع:

- [1] R. D. Shannon, «Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides», Acta Cryst. A32, 751-767,(1976). [Doi.org/10.1107/S0567739476001551](https://doi.org/10.1107/S0567739476001551)
- [2] Manish Mittal, Manoj Sharma, O.P. Pandey , «Fast and quick degradation properties of doped and capped ZnO nanoparticles under UV–Visible light radiations», Solar Energy 125, 51–64, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.12.003>Get rights and content
- [3] L. Yana, C. K. Ong and X. S. Rao, «Magnetic order in Co-doped and „Mn, Co... codoped ZnO thin films by pulsed laser deposition», journal of applied physics V 96(1) , 508-511, (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1757652>
- [4] Bechir Yahmadi, Olfa Kamoun, Badriyah Alhalaili, Safia Alleg, Ruxandra Vidu, and Najoua Kamoun Turki, «Physical investigations of (Co, Mn) Co-Doped ZnO Nanocrystalline Films», Nanomaterials , 10, 1507, (2020). [Doi:10.3390/nano10081507](https://doi.org/10.3390/nano10081507)
- [5] E. Asikuzun , A. Donmez , L. Arda , O. Cakiroglu, O. Ozturk , D. Akcan , M. Tosun , S. Ataoglu, and C. Terzioglu, «Structural and mechanical properties of (Co/Mg) Co-doped nano ZnO), Ceramics International, V(41), Issue 5, Part A, 6326-6334 (2015), [Doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.061](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.061)
- [6] Noubel Guermat, Warda Darnfed, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, «Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films», Journal of Molecular Structure 51, (2021). [Doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129134](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129134)
- [7] A. Safeen, K. Safeen, M.Shafique, Y. Iqbal, N. Ahmed, M. Abdul Rauf Khan, G. Asghar, K. Althubeiti, S. Al Otaibi, G. Ali, W. r H. Shahf and R. Khan, «The effect of Mn and Co dual-doping on the structural, optical, dielectric and magnetic properties of ZnO nanostructures», RSC Adv.,12, 1923–11932, (2022). [Doi.org/10.1039/D2RA01798A](https://doi.org/10.1039/D2RA01798A)
- [8] L. Mustafa, S. Anjum, S. Waseem, S. a Bashir, K. Mahmood, M. Saleem, E. Ahma, «Structural and optical properties of ZnO co-doped with Co and Ni thin films deposited by pulse laser deposition technique», Optik 161 54–63, (2018). [Doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.02.025](https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.02.025)
- [9] A. Kocyigit , R. Topkaya, «Structural, optical and magnetic properties of Ni-Co co-doped ZnO thin films», Mater. Res. Express in press (2019). [Doi 10.1088/2053-1591/ab120a](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab120a)
- [10] T. Ivanova, A. Harizanova , T. Koutzarova, B. Vertruyen and R. Closse, «Deposition of Sol–Gel ZnO:Mg Films and Investigation of Their Structural and Optical Properties», Materials 2022, 15, 8883. [Doi.org/10.3390/ma15248883](https://doi.org/10.3390/ma15248883)
- [11] N. Abirami, A. M. S. Arulanantham and K. S. Joseph Wilson, «Structural and magnetic properties of cobalt doped ZnO thin films deposited by cost effective nebulizer spray pyrolysis technique», Mater. Res. Express 7 026405, (2020). [Doi.org/10.1088/2053-1591/ab6e27](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6e27)
- [12] Warda Darnfad , Noubel Guermat, Kamel Mirouh, «Thoughtful investigation of ZnO doped Mg and co-doped Mg/Mn, Mg/Mn/ F thin films: A first study», Journal of Molecular Structure 1286 135574, (2023). [Doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135574](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135574)

- [13] A. Jogil, A. Ayana1 and B. V. Rajendra, «Modulation of optical and photoluminescence properties of ZnO thin films by Mg dopant», J Mater Sci: Mater Electron 34:624, (2023). doi.org/10.1007/s10854-023-09999-z

[14] قمر نور الإيمان و ميموني إيمان، دراسة و تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقي (ZnO) بتقنية الرذاذ الإنحلالي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ، ص 88 (2020).

الخلاصة :

تم هذا العمل بمخابر الفيزياء التابعة لقسم علوم المادة و بهدف دراسة تأثير التطعيم المزدوج قمنا بتحضير مجموعة من العينات من أكسيد الزنك النقي و مزدوج التطعيم بنسب متساوية (1:1) بين الكوبالت/المغنيز، الكوبالت/المغنسيوم و المغنيز/المغنسيوم و ذلك بتقنية الرش بالإنحلال الحراري و بالضبط بتقنية الرش بالهواء المضغوط و ذلك عند درجة حرارة 400 درجة مئوية على مساند من زجاج الشرائح الميكروسكوبية.

من أجل أستخراج جملة من الخصائص البنيوية ، الضوئية و الكهربائية أستعنا بجهاز الإنعراج الأشعة السينية، جهاز الميطيافية الطيف فوق البنفسجي-المرئي - تحت الحمراء و تقنية أربع مسجات على التوالي. قد أستعنا في بحثنا هذا على العديد من الاوراق البحثية و المذكرات من أجل الفهم الجيد لتأثير التطعيم المزدوج فكانت النتائج كالآتي:

- جميع الأغشية الرقيقة المحضرة لها تركيب سداسي وارتزائيت، إتجاه النمو السائد وفق (002) ما عدا في حالة التطعيم ب الكوبالت/المغنيز، كان النمو البلوري وفق (101) مع ظهور أطوار ثانوية : CoO و Mn_3O_4
- سمك الأغشية الرقيقة المتحصل عليها بين 130,8 و 658,9 نانومتر
- متوسط حجم الحبيبات أقل في حالت التطعيم المزدوج عنه في أكسيد الزنك النقي.
- حدوث تشوهات (إجهادات ضغط) في جميع الأغشية على طول المحور C بالمقارنة دائما مع عينة أكسيد الزنك النقي التي أعتبرناها العينة المرجعية.
- بالنسبة للخصائص الضوئية كان واضحا جدا تأثير التطعيم المزدوج على خاصية النفاذية فكانت العينات الأكبر سمكا أقل نفاذية،
- أما عن الحاجز الطاقوي فإن التطعيم ب Co/Mn سبب تراجع في قيمته و ذلك بسبب تشكل مستويات طاقوية ثانوية داخل الحاجز الطاقوي نتيجة للانتقالات في الأيونات Co^{2+} و Mn^{2+} . أما في حالة التطعيم ب Co/Mg سجلنا زيادة في الفجوة الممنوعة نتيجة تأثير Burstein-Moss.
- أما الزيادة في الحاجز الممنوع من أجل التطعيم ب Mg/Mn فدراسته أكثر تعقيدا لأن لكل عنصر من عناصر التطعيم تأثير معاكس.

- طاقة اوريخ كانت بين 0,067 و 0.181 إلكترون فولط نتيجة للتشوهات الحادثة في البنية البلورية .
- معامل الخمود تناقص في حالات التطعيم عن حالة أكسيد الزنك النقي مما يعني تناقص في الإمتصاص و هي ميزة تستغل في الموصلات الناقلة الشفافة كالنوافذ الذكية و غيرها أين يتطلب الأمر نفاذية كبيرة للضوء يعني إمتصاص صغير .
- أما عن الخصائص الكهربائية فلم نستطع قياس الناقلية و قد وضعنا في الفصل الثالث الأسباب التي حالت دون قياسها .

Abstract

This work was carried out to investigate the effect of dual doping on the structural, optical, and electrical properties of zinc oxide (ZnO) thin films prepared by spray pyrolysis using compressed air at a deposition temperature of 400 °C. The films were doped with equimolar binary combinations of cobalt/manganese (Co/Mn), cobalt/magnesium (Co/Mg), and magnesium/manganese (Mg/Mn).

X-ray diffraction (XRD) results revealed that all the films crystallized in a hexagonal wurtzite structure, with a preferred orientation along the (002) plane, except for the Co/Mn-doped films, which exhibited a dominant (101) orientation. The film thickness ranged from 130.8 to 658.9 nm, while the average crystallite size varied between 26 and 32 nm, indicating an increase in structural defects within the crystal lattice.

In terms of optical properties, dual doping significantly influenced both transmittance and the extinction coefficient across all doping cases. Notably, Co/Mn dual doping led to a reduction in the optical band gap due to the formation of sub-bandgap energy levels. In contrast, the Co/Mg-doped films exhibited an increase in the band gap, attributed to the Burstein–Moss effect. The Urbach energy was estimated to be in the range of 0.67 to 1.81 eV.

Keywords: Zinc oxide thin films – Dual doping – Spray pyrolysis – Structural and optical properties

ملخص

تم إنجاز هذا العمل بهدف دراسة تأثير التطعيم المزدوج على الخصائص البنيوية، الضوئية، والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بتقنية الرش بالإنحلال الحراري، باستخدام الهواء المضغوط عند درجة حرارة 400 درجة مئوية. تم تطعيم باستخدام ثنائيات كوبالت / منغنيز، كوبالت / مغنسيوم و مغنسيوم / منغنيز بنسب وزنية متساوية (1:1).

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن جميع الأغشية تمتلك بنية سداسية من نوع وارتزيت مع اتجاه نمو وفق (002) بإستثناء التطعيم بالكوبالت / المنغنيز أظهر توجها بلوريا وفق (101). تراوح سمك الأغشية بين 130.8 و 658.9 نانومتر، مع متوسط حجم الحبيبات بين 26-32 نانومتر أدى إلى زيادة في العيوب البلورية داخل الشبكة.

فيما يخص الخصائص الضوئية، أظهر التطعيم المزدوج تأثيراً ملحوظاً على النفاذية و معامل الخود في جميع حالات التطعيم كما تبين أن التطعيم المزدوج كوبالت / منغنيز يسبب انخفاضاً في الحاجز الطاقوي نتيجة لتشكيل مستويات طاقة ضمن الحاجز الطاقوي، في حين زادت الفجوة الممنوعة عند التطعيم المزدوج كوبالت / مغنسيوم بسبب تأثير Burstein–Moss، قدرت طاقة أوراخ بين 0.67 و 1.81 إلكترون فولت.

Dyab