

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



# مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة  
فرع الفيزياء  
تخصص فيزياء طاقوية وطاقات متجددة

رقم:

إعداد الطالب:

زوبيري بلال

يوم: 01/07/2021

## دراسة خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش بالهواء المضغوط انطلاقا من مصادر مختلفة للزنك

### لجنة المناقشة:

|       |                         |         |             |
|-------|-------------------------|---------|-------------|
| رئيس  | جامعة محمد خيضر - بسكرة | أ. مح ب | مرمي سعيدة  |
| مقرر  | جامعة محمد خيضر - بسكرة | أ. د.   | رحمان ساعد  |
| مناقش | جامعة محمد خيضر - بسكرة | أ. مح أ | نواجي مليكة |

"رَبِّ اشْرَحْ لِي صَدْرِي \* وَيَسِّرْ لِي أَمْرِي \*

وَاحْلُلْ عُقْدَةً مِّن لِّسَانِي \* يَفْقَهُوا قَوْلِي "

## اهداء

إلى الذين يزودون عن كرامتنا ومقدساتنا نيابة عنا، إلى فلسطين

إلى من قال تعالى في حقهما: "وَقُلْ رَبِّي أَرْحَمُهُمَا كَمَا رَبَّيَانِي صَغِيرًا"، إلى والدي الكريمن

إلى من جعل مني انساناً أفضل، إلى أساتذتي المحترمين .

إلى جميع زملائي وزميلاتي الذين جعلوا المشوار أجمل .

# شكر وعرفان

جزيل الشكر والامتنان لجميع أساتذتي المحترمين.

أتقدم بالشكر الجزيل والعرفان بالجميل إلى الأستاذ صاحب الفضل في إتمام هذا

العمل بإذن الله الأستاذ المحترم: مرحمان ساعد .

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى لجنة المناقشة المكونة من الأستاذتين الفاضلتين:

الأستاذة: مرمي سعيدة والأستاذة: نواجي مليكة

كل الشكر والامتنان لكل أعضاء مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها

لجامعة محمد خيضر بسكرة، وعلى رأسهم الأستاذ المحترم: شالة عبد الواحد .

جزيل الشكر والامتنان للأستاذين المحترمين: سنقوقة نور الدين وعبد الله عطف .

دون أن أنسى شكر زميلائي: بن ختة عقبة ولعابد مداني .

# الفهرس

إهداء

شكر و عرفان

الفهرس

1 ..... مقدمة عامة:

## الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة

5 ..... 1.1. الأكاسيد الناقلة الشفافة:

6 ..... 2.1. الخصائص الكهربائية:

6 ..... 1.2.1. العيوب الذاتية:

7 ..... 1.1.2.1. فجوات الأكسجين:

7 ..... 2.1.2.1. الكاتيونات البينية:

8 ..... 3.1.2.1. فجوات الكاتيونات:

8 ..... 4.1.2.1. العيوب المركبة:

8 ..... 5.1.2.1. الناقلية الضوئية المستمرة:

9 ..... 2.2.1. التطعيم:

10 ..... 3.2.1. الحركية:

11 ..... 3.1. الخصائص الضوئية:

12 ..... 4.1. الاستقرار الحراري والكيميائي:

12 ..... 5.1. أكسيد الزنك:

13 ..... 1.5.1. البنية البلورية لأكسيد الزنك:

14 ..... 2.5.1. التوزيع الإلكتروني والروابط الكيميائية:

|    |  |
|----|--|
| 15 | 3.5.1. العيوب في أكسيد الزنك:                    |
| 16 | 4.5.1. الخصائص الضوئية:                          |
| 17 | 5.5.1. الخصائص الكهربائية:                       |
| 18 | 6.5.1. تطبيقات أكسيد الزنك:                      |
| 18 | 1.6.5.1. تطبيقات أكسيد الزنك ذو البنية النانوية: |
| 19 | 2.6.5.1. تطبيقات الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك:   |

## الفصل الثاني: تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

|    |   |
|----|---|
| 21 | 1.2. الشرائح الرقيقة:                                       |
| 21 | 1.1.2. مقدمة:   |
| 22 | 2.1.2. آليات نمو الشرائح الرقيقة:                           |
| 24 | 2.2. تقنيات ترسيب الشرائح الرقيقة:                          |
| 24 | 1.2.2. اختيار تقنية الترسيب المناسبة:                       |
| 24 | 2.2.2. الترسيب الفيزيائي للبخر (PVD):                       |
| 25 | 1.2.2.2. التبخير الحراري:                                   |
| 26 | 2.2.2.2. الرش المهبطي:                                      |
| 27 | 3.2.2.2. طريقة الفذف الأيوني:                               |
| 28 | 3.2.2. الترسيب الكيميائي للبخر (CVD):                       |
| 29 | 1.3.2.2. الترسيب الكيميائي للبخر بمصدر حراري:               |
| 30 | 2.3.2.2. الترسيب الكيميائي للبخر بالليزر (LCVD):            |
| 30 | 3.3.2.2. الترسيب الكيميائي للبخر المدعم بالبلازما (PECVD):  |
| 30 | 4.3.2.2. الترسيب الكيميائي للبخر المدعم بالفوتونات (PECVD): |
| 31 | 4.2.2. طريقة محلول-هلام (Sol-gel):                          |
| 31 | 1.4.2.2. طريقة الغمر (Dip coating):                         |

|    |  |
|----|--|
| 32 | ..... طريقة الدوران ( <i>spin coating</i> ):             |
| 33 | ..... الانحلال الحراري بالرش ( <i>spray pyrolysis</i> ): |
| 33 | ..... ترديد محلول الترسيب:                               |
| 35 | ..... نقل الرذاذ الناتج:                                 |
| 36 | ..... تحلل المحلول على المسند وترسب الشرائح:             |
| 38 | ..... تقنيات التوصيف:                                    |
| 38 | ..... 1.3.2 قياس سمك:                                    |
| 38 | ..... 1.1.3.2 مقياس السمك ( <i>profilomètre</i> ):       |
| 38 | ..... 2.1.3.2 التداخل:                                   |
| 40 | ..... 3.1.3.2 طريقة الوزن:                               |
| 40 | ..... 2.3.2 الخصائص البنيوية والمورفولوجية:              |
| 40 | ..... 1.2.3.2 انعراج الأشعة السينية:                     |
| 43 | ..... 2.2.3.2 المجهر الإلكتروني الماسح ( <i>SEM</i> ):   |
| 44 | ..... 3.3.2 الخصائص الكهربائية:                          |
| 44 | ..... 1.3.3.2 المقاومة:                                  |
| 45 | ..... 4.3.2 الخصائص الضوئية:                             |
| 45 | ..... 1.4.3.2 النفاذية:                                  |
| 46 | ..... 2.4.3.2 عرض النطاق الممنوع:                        |
| 47 | ..... 3.4.3.2 طاقة اورياخ:                               |
| 49 | ..... 4.2 تأثير طريقة الترسيب على خصائص اكسيد الزنك:     |

### الفصل الثالث: تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

|    |                              |
|----|------------------------------|
| 51 | ..... 1.3 مقدمة:             |
| 51 | ..... 2.3 الطريقة التجريبية: |

|    |  |
|----|--|
| 51 | 1.2.3. جهاز الترسيب .....  |
| 52 | 2.2.3. اختيار المساند: .....   |
| 53 | 3.2.3. تنظيف المسند: .....   |
| 53 | 4.2.3. تحضير محاليل الترسيب: .....   |
| 54 | 5.2.3. الشروط التجريبية المعتمدة: .....  |
| 55 | 3.3. النتائج والمناقشة: .....  |
| 55 | 1.3.3. معدل نمو الطبقات الرقيقة: .....   |
| 57 | 2.3.3. الالتصاق: .....   |
| 58 | 3.3.3. مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS) و المجهر الالكتروني الماسح (SEM): ..... |
| 61 | 4.3.3. انعراج الأشعة السينية: .....  |
| 64 | 5.3.3. تغير الابعاد الحبيبية والاجهادات: .....   |
| 65 | 6.3.3. طيف النفاذية: .....   |
| 67 | 7.3.3. عرض النطاق الممنوع وطاقة أورباخ: .....  |
| 69 | 8.3.3. المقاومة: .....   |
| 72 | <b>الخلاصة العامة: .....</b>   |
| 75 | <b>المراجع .....</b>   |



مقدمة عامة:

## مقدمة عامة:

خلال الخمسين إلى الستين عامًا الماضية كانت الأكاسيد الناقلة الشفافة المستعملة هي أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )، أكسيد الإنديوم ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )، أكسيد قصدير الإنديوم (ITO) وأكسيد الزنك (ZnO)؛ تم إنتاج كل هذه المواد بكميات كبيرة جدًا على مدار فترة زمنية طويلة ولم يتم تطوير أي مواد جديدة حتى دخول الألفية الثانية، ولتحقيق أداء أحسن للأكاسيد الناقلة الشفافة يجب إما اكتشاف مواد جديدة ومحسنة أو أن نجد طرقًا أفضل لتصنيع تلك الأكاسيد التقليدية، ويبدو أن الخيار الثاني معتمد من قبل الكثيرين وذلك واضح من خلال العدد الهائل من المنشورات المخصصة لتحسين ترسيب الأكاسيد الناقلة الشفافة التقليدية [2,1].

يجب الاعتراف بوجود فرق كبير في أداء الأكاسيد الناقلة الشفافة المنتجة على مستوى المخابر وتلك التي تنتجها الشركات المصنعة، فهذه الشركات بحاجة لخصائص معينة أو طريقة وشروط تصنيع محددة، مثلاً قد يتطلب الأمر البحث عن طريقة لتحضير أكاسيد ناقلة شفافة في درجة حرارة منخفضة بسبب طبيعة المسند الحساس للحرارة مثل البلاستيك؛ فبالنسبة لهذا الأخير من المحتمل أن يكون الحد الأعلى لدرجة حرارة الترسيب هي 200 درجة مئوية، أو بسبب وجود طبقات من مواد أخرى مترسبة على المسند فإذا زادت درجة حرارة ترسيب الأكاسيد الناقلة عن درجة حرارة محددة قد يحدث تداخل للطبقات مما يؤدي إلى تدمير المركب؛ هذا يقودنا في معظم الأحيان خاصة أثناء استخدام الطرق الكيميائية الأقل تكلفة إلى تغيير التفاعل المشكل لمكونات طبقة الأكاسيد، وفي أحيان أخرى تقودنا سمية المواد الناتجة عن التفاعلات أو سمية المواد الداخلة في تركيب الأكاسيد الناقلة الشفافة ومعدل الترسيب المعتمد في التصنيع والذي يكون بكميات كبيرة وبصفة سريعة جداً مقارنة بالمعدل المستخدم عادة في التطوير المختبري إلى البحث عن مصادر أخرى لذرات الأكاسيد الناقلة الشفافة أي اعتماد معادلات كيميائية مختلفة؛ من هنا تكمن الأهمية الكبيرة لدراسة تأثير تغيير مصادر ذرات الأكاسيد الناقلة الشفافة بدون تغيير طريقة الترسيب، لجعل الأمر مقبول لدى الشركات المصنعة التي لن تضطر إلى تغيير الأجهزة [3].

أكسيد الزنك هو مادة ملهمة للبحوث لأن مصادر الزنك وأملاح الزنك التي تستعمل في ترسيب الشرائح الرقيقة متوفرة بكثرة، بتنوع كبير وبسعر معقول، ويمكن تحضير بعضها بطرق بسيطة، بالإضافة الى أنه غير سام مما يجعله آمن للمشاريع التعليمية؛ وعلى المستوى الصناعي يعتبر أكسيد الزنك مادة جذابة للغاية لتطبيقات مختلفة مثل أكسيد شفاف ناقل، طبقة مضادة للكهرباء الساكنة، أجهزة استشعار، أجهزة إلكترونية ضوئية ذات فجوة عريضة، واعتمادًا على طرق الترسيب المختلفة يمكن تصنيع شرائح رقيقة لأكسيد الزنك وبخصائص مختلفة؛ من هنا تبلورت فكرة دراسة خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضر انطلاقًا من مصادر مختلفة للزنك باستخدام تقنية الانحلال الحراري بالرش بالهواء المضغوط قصد الحصول على شرائح رقيقة ذات جودة وبمعدل نمو مرتفع فهذه الطريقة تعتبر بديل بسيط يمكن صنعه محليًا باستخدام وسائل تقليدية غير مكلفة.

ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول رئيسية:

❖ الفصل الأول: يضمن تعاريف ومفاهيم عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وأهم خواصها الكهربائية والضوئية واستقرارها الحراري والكيميائي، بالإضافة الى التطرق الى أسباب الناقلية الكهربائية في الأكاسيد الناقلة الشفافة. ويتضمن كذلك دراسة حول أكسيد الزنك موضوع بحثنا حيث تم التعريف بخواصه البنيوية، الكهربائية والضوئية، وتم ذكر توزيعه الإلكتروني ومختلف العيوب التي يمكنها التأثير على خواصه؛ وأخيرا بعض التطبيقات الممكنة لأكسيد الزنك.

❖ الفصل الثاني: يتناول مفهوم الشرائح الرقيقة ومختلف التقنيات المستعملة للترسيب، والعوامل المؤثرة على اختيار تقنية الترسيب المناسبة، مع التركيز على تقنية الانحلال الحراري بالرش بالإضافة الى آليات نمو الشرائح الرقيقة، وتقنيات توصيفها؛ وأخيرا بعض خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بتقنيات ترسيب مختلفة خلال دراسات سابقة.

- ❖ الفصل الثالث: هذا الفصل يتعلق بالعمل التجريبي الذي أنجز على مستوى مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها لجامعة بسكرة؛ وتضمن خصائص الجهاز المستعمل في الترسيب وكيفية اختيار المسند وطريقة تنظيفه بالإضافة الى الشروط التجريبية المعتمد، كما تم توضيح كيفية تحضير محاليل الترسيب الأربع التي تم اختيارها كمصادر للزنك وهي: أسيتات الزنك، نترات الزنك، كلوريد الزنك وكبريتات الزنك، وأخيرا يستعرض الفصل مختلف النتائج المتحصل عليها ومقارنتها بالأعمال السابقة ومحاولة إيجاد تفسير لتلك النتائج.
- ❖ خلاصة عامة: ينتهي هذا العمل باستعراض أهم النتائج المتحصل عليها وبعض الآفاق المستقبلية التي يمكن العمل عليها.

## الفصل الأول:

الأكاسيد الناقلة الشفافة

## 1.1. الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تعرف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بالمواد التي لديها خاصيتين الشفافية والناقلية؛ نعني بالشفافية أن هذه الأكاسيد لديها نفاذية للأشعة الكهرومغناطيسية في المجال المرئي مما يتطلب عرض نطاق ممنوع أكبر من 3.3 eV [4]. أما ناقلية هذه الأكاسيد فإنها تتراوح بين 1 إلى  $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ؛ وبالرغم من انتشار هذه المواد حالياً إلا أنه يمكننا القول أن الشفافية والتوصيل الكهربائي غير متوافقين بشكل أساسي، عادة ما تكون المواد الشفافة عوازل مثل الزجاج، من ناحية أخرى تكون المواد عالية التوصيل ذات لون معدني أو عاتمة؛ على سبيل المثال تكون المعادن مثل الفضة والألمنيوم ذات لون معدني مع انعكاسية عالية حيث يمكن الاستفادة من هذه الخاصية باستعمال هذه المواد كإلكترود خلفي لزيادة المسار الضوئي المقطوع في الخلايا الشمسية، لكن لا يمكن استعمالها كإلكترود أمامي للخلايا الشمسية أو استعمالها في تطبيقات تحتاج شفافية عالية؛ مع أن الشرائح الرقيقة جداً من بعض المعادن التي يكون سمكها من رتبة عشرات النانومترات يمكن أن تكون شفافة [5]، فإننا في المقابل نخسر الميزة الأخرى فهي ذات ناقلية صغيرة، بالإضافة إلى ذلك لديها بعض المشاكل التكنولوجية مثل مشكلة الالتصاق وهشاشة الشريحة بسبب السمك الصغير؛ يمكن التخلص من مشكل الهشاشة والناقلية بزيادة السمك لكن هذا يؤدي إلى فقدان الشفافية بشكل شبه كامل؛ لذا ليس علينا البحث عن كيفية جعل المواد الناقلة شفافة، بل البحث عن طريقة لزيادة ناقلية بعض العوازل الشفافة والأسهل من ذلك تحسين ناقلية أنصاف النواقل الشفافة عن طريق زيادة تركيز وحركية الحاملات الحرة بالتطعيم، بطريقة أو بشروط التحضير التي يصاحبها تكون عيوب في المادة وتكون مستويات للشوائب بالقرب من حافة النطاق المسموح؛ يؤدي ذلك إلى زيادة تركيز الإلكترونات (في المواد التي يُفترض أنها من النوع n) لكن يؤدي كذلك لامتصاص جزء مهم من الإشعاع الكهرومغناطيسي في المجال المرئي؛ لذا يجب إيجاد حلاً وسطاً بين الناقلية الكهربائية والنفاذية الضوئية فالتوازن الدقيق بين الخصائص مطلوب، يمكن تقليل المقاومة إما بزيادة تركيز الحاملات أو بزيادة الحركة بحيث تؤدي الزيادة الأولى إلى زيادة الامتصاص المرئي، أما زيادة الحركة فليس

لها تأثير سلبي على النفاذية مما يجعلها الخيار الأمثل لتحسين أداء الأكاسيد الناقلة الشفافة.

## 2.1. الخصائص الكهربائية:

تعد الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة وخاصة الناقلة عاملاً جدياً مهماً لتحديد مدى جودتها، فعلى الرغم من الجهود البحثية المكثفة لأكثر من 60 عاماً إلا أن فهم أصل الناقلة في الأكاسيد الناقلة الشفافة لم يفصل فيه بعد وأفضل ناقلية تم التوصل إليها من رتبة  $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  هذه القيمة أقل بثلاث مرات من قيمة المعادن وهي ناتجة من العيوب والشوائب؛ وفي حالة عدم وجود هذه الأخيرة تصبح الأكاسيد الجوهريّة عوازل لأنها عبارة عن انصاف نواقل ذات نطاق ممنوع كبير بالتالي لا يمكن الحصول على حاملات حرة عند درجة حرارة الغرفة [1].

وبالرغم من أن هذه الأكاسيد قد استخدمت على نطاق واسع في تطبيقات الأجهزة التي تتطلب اتصالاً شفافاً إلا أن النتائج المتوصل إليها غير كافية، فهناك حالياً جهود هائلة من أجل زيادة ناقلية المواد الموجودة وإيجاد بدائل أخرى، هذه الجهود تعتمد على الدراسة المجهرية للعيوب والشوائب التي تؤدي إلى ارتفاع الناقلة؛ في حين يُفترض عموماً أن فجوات الأكسجين هي مصدر التوصيل، إلا أنه هناك أدلة متزايدة على أن هذه الآلية ليست كافية لشرح التراكيز المقاسة للحاملات [6].

### 1.2.1. العيوب الذاتية:

لطالما كان يُعتقد أن العيوب الذاتية على وجه الخصوص هي العامل المهيمن الذي يتحكم في ناقلية الأكاسيد الناقلة الشفافة؛ فمن المتوقع أن يؤدي عدم تطابق الحجم الكبير بين الكاتيونات المعدنية الكبيرة وأنيونات الأكسجين الصغيرة في هذه المواد إلى جعل العيوب الذاتية وخاصة فجوات الأكسجين مهمة بشكل كبير، فقد كانت تعتبر منذ فترة طويلة أنها السبب الرئيسي للتوصيل في الأكاسيد الناقلة الشفافة [7,8].

**1.1.2.1. فجوات الأكسجين:**

غالبا ما يُنظر إلى أن الناقلية في الأكاسيد الناقلة الشفافة تعتمد اعتمادًا واضحًا على الضغط الجزئي للأكسجين أثناء النمو، لذلك فمن المنطقي أن هذه الناقلية مرتبطة بوجود فجوات الأكسجين كما كان يُفترض لسنوات عديدة [9,7].

تترك ذرة الأكسجين التي تغادر موقعها في الشبكة وتتحد مع ذرة أكسجين أخرى مغادرة لتتبعث على شكل غاز فجوة مشحونة  $+2$ ، تلك الفجوة تصبح ذات شحنة محايدة بالاتحاد مع الكترولونات ذرات أخرى، ويؤدي ذلك إلى ارتفاع مستوى فيرمي، مع العلم أنه وجد تجريبيًا أن المستوى ( $+ 2/0$ ) مستوى الانتقال) يقع تحت مستوى نطاق التوصيل وأي طاقة صغيرة كدرجة حرارة الغرفة تؤدي إلى انتقال الإلكترون من مستوى العيب إلى نطاق التوصيل؛ بصفة عامة يمكن القول أن مساهمة فجوات الأكسجين في النقل لا يتم بصفة بسيطة [6,9].

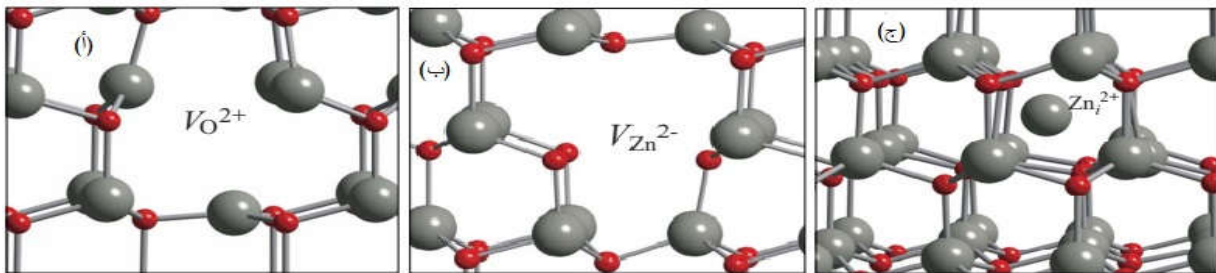
**2.1.2.1. الكاتيونات البينية:**

لعبت الحسابات النظرية أيضًا دورًا مهمًا في دراسة العيوب الذاتية الأخرى في الأكاسيد الناقلة الشفافة، وجد مثلًا أن ذرات القصدير البينية في أكسيد القصدير تلعب دور ذرات مانحة مما قاد للاعتقاد أن هذه العيوب هي مصدر محتمل للتوصيل. ووجد أيضًا أن طاقة التكوين للذرات البينية المعزولة هي في الواقع عالية جدًا في المواد من النوع  $n$  مما يدل إلى أنه من غير المحتمل أن تكون مراكز العيوب هذه موجودة بكميات كبيرة. وبالتالي من غير المحتمل أن تكون الذرات البينية الكاتيونية مصدرًا مهمًا للناقلية في الأكاسيد الناقلة الشفافة عند درجة حرارة الغرفة [10,6,7].



### 3.1.2.1. فجوات الكاتيونات:

من الحسابات النظرية يوجد عيب ذاتي آخر ذو طاقة تكوين قريبة من طاقة تكوين فجوات الأكسجين أو العناصر البينية الكاتيونية وهو فجوات الكاتيونات، حيث وجد تناقص طاقة تكوينها مع ارتفاع مستوى فيرمي، مما يجعلها مهمة بشكل خاص بسبب موقع مستوى فيرمي في الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع  $n$  لكن هذه العيوب هي عيوب آخذة وبالتالي لا يمكن أن تساهم في هذا النوع من الناقلية [6].



الشكل 1-1: العيوب الذاتية في الأكاسيد الناقلة الشفافة (أكسيد الزنك كمثال) (أ) فجوة أكسجين (ب) فجوة كاتيونية (ج) ذرة بينية كاتيونية

### 4.1.2.1. العيوب المركبة:

تم إيلاء الكثير من الاهتمام للعيوب المركبة والتي يمكن أن تغير بشكل كبير من طاقة تكوين العيوب المعزولة كالذرات البينية والفجوات؛ على سبيل المثال هناك من أفترض بأن تفاعلات الجذب بين فراغ الأكسجين والزنك البيني في أكسيد الزنك تخفض طاقة تكوين تلك العيوب وتجعلها أكثر احتمالاً للمساهمة في الناقلية، وتوصل إلى أن العيوب المعزولة غالباً ما تسترخي لإعطاء بنية عيوب مختلفة تماماً وهو ما يتم تجاهله في غالبية حسابات طاقات تكوين العيوب؛ أخيراً يمكن القول إنه لا يزال هناك الكثير من العمل من أجل الحصول على صورة مفصلة للعيوب الذاتية في الأكاسيد الناقلة الشفافة ودورها المحتمل في الناقلية [11,6].

### 5.1.2.1. الناقلية الضوئية المستمرة:

كما تمت الإشارة إليه سابقاً من المرجح أن المستويات الناتجة عن فجوات الأكسجين موجودة في النطاق الممنوع تحت عصابة التوصيل وتكون ذات شحنة معدومة، ومن الممكن أن تتفاعل مع بعضها لتشكل

عصابة أسفل نطاق التوصيل، وعند الإثارة الضوئية يتم انتقال إلكترونين في عصابة العيوب من المستوي السفلي غير الناقل الى مستوى ناقل متداخل أو قريب جدا من عصابة النقل، ويمنع حاجز الطاقة الالكترون من الانتقال مرة أخرى إلى الحالة الأرضية غير الناقلة مما يسمح لمثل هذه الناقلية الضوئية بالاستمرار، ووجد أن هذا الحاجز سيكون كافيًا في حالة ناقلية ضوئية عند درجة حرارة منخفضة ولكن ليس في درجة حرارة الغرفة [12,6].

### 2.2.1. التطعيم:

عند اضافة شوائب إلى المواد نسمي العملية تطعيم ونقول إن المادة مطعمة وتكون نسبة المادة المُطعمَة بالنسبة للمادة المطعمَة هو 100-1000 جزء في المليون، بالرغم من الكمية الضئيلة جدا الا أنها تعتبر ضرورية لمنح المواد الخصائص التي تجعلها مفيدة للأجهزة الإلكترونية والإلكترونيات الضوئية.

واختيار ذرات التطعيم متعلق بعدة عوامل:

- ❖ قابلية الذوبان: تختلف قابلية الذوبان من مادة لأخرى وليست جميع مواد التطعيم قابلة للذوبان بالتركيز المرجو فالكمية تعتمد على درجة حرارة النمو وعلى وفرة ذرات التطعيم بالإضافة إلى مكونات وخصائص المادة المطعمَة.
- ❖ طاقة التأين: تحدد طاقة التأين لذرات التطعيم النسبة التي تساهم في انتاج حاملات حرة عند درجة حرارة معينة، فطاقة التأين العالية تحد من كفاءة التطعيم، فعندما تكون طاقة التأين 200 meV فإنه في درجة حرارة الغرفة يتم تأين حوالي 1 % فقط من الشوائب؛ يتم تحديد طاقات التأين بشكل أساسي من خلال الخصائص الجوهرية مثل الكتل الفعالة، وثابت العزل الكهربائي.
- ❖ تصرف ذرات التطعيم حسب موضعها في بنية الشبكة: توجد معظم ذرات التطعيم المانحة أو الآخذة في مواقع بديلة أي أنها تحل محل إحدى ذرات المضيف؛ فمثلا لكي تعمل ذرات المغنيزيوم كآخذة في

GaN يجب أن تحتل موقع الغاليوم أما إذا كانت موجودة في مواضع أخرى في الشبكة مثل موضع

بيني أو موقع ذرة نيتروجين فإنها تتصرف كمانحة.

❖ تقارب الأبعاد الذرية والكتلة: هذا التقارب يساعد على تجنب تشوه الشبكة البلورية بشكل كبير، إذا من

الضروري أن يكون نصف القطر وكتلة أيون ذرة التطعيم أقرب ما يمكن من الذرة المستبدلة.

في حالة التطعيم من نوع N، تكون طاقة مستوى المانح قريبة من أدنى مستوى طاقة في نطاق

التوصيل لذا فمن السهل انتقال الإلكترون من مستوى المانح إلى نطاق التوصيل؛ تصبح هذه الإلكترونات حرة

وتساهم في الناقلية، وبارتفاع درجة الحرارة ينتقل المزيد من هذه الإلكترونات إلى نطاق النقل وعند درجة حرارة

معينة تنتقل جميع إلكترونات التطعيم إلى نطاق التوصيل.

أما في حالة التطعيم من نوع P تكون طاقة مستوى الآخذ أعلى بقليل من نطاق التكافؤ لذا فمن السهل

انتقال إلكترون من نطاق التكافؤ إليه، وكل الكترولون ينتقل يترك وراءه ثقب، هذه الثقوب هي التي تصبح

حاملات الشحنة وتساهم في الناقلية، وبارتفاع درجة الحرارة ينتقل المزيد من الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى

مستوي طاقة الآخذ؛ عند زيادة تركيز ذرات التطعيم إلى حد معين يؤدي إلى اندماج مستويات الشوائب مع

نطاق التوصيل ويصبح نصف ناقل منحط وهذا ما يؤثر بشكل كبير على الخصائص الكهربائية والضوئية.

### 3.2.1. الحركة:

قيمة الحركة للأكاسيد الناقلة الشفافة محدودة فهي تعتمد على التطعيم الذي يؤدي إلى التشتت بسبب

الشوائب كما ترتبط الحركة بالتشتت عند العيوب البنوية مثل حدود الحبيبات؛ إن أكبر تركيز للحاملات لكي

لا يحدث امتصاص في الطيف المرئي بسبب انتقالات الإلكترونات في عصابة التوصيل كما سنشرح ذلك

لاحقا في عنصر الخصائص الضوئية يكون في حدود:  $3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  وأقصى قيمة للحركة في وجود هذا

التركيز العالي للشوائب:  $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  وبالتالي نلاحظ تقييد ناقلية أي أكسيد ناقل شفاف بقيمة ناقلية تقدر بـ:

$$. [13] 4 \times 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

## 3.1. الخصائص الضوئية:

الناقالية تمثل فقط نصف ما هو مطلوب من الخصائص للأكاسيد الناقلة الشفافة، فالشفافية في مجال الأشعة المرئية لها نفس أهمية الناقالية؛ لكن الشفافية ليست مستقلة عن الناقالية بل مرتبطة بها بشكل معقد، التأثير الأكثر وضوحًا الذي يحد من الشفافية هو الامتصاص المباشر بسبب الفاصل الطاقى بين نطاق التكافؤ ونطاق التوصيل.

مع زيادة تركيز الحاملات في الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع  $n$  ينتقل مستوى فيرمي الى الأعلى وبالتالي فإن بداية الامتصاص الضوئي ينزاح إلى طاقات أعلى بالإضافة إلى تأثير *Moss-Burstein* الذي يوسع عرض النطاق الممنوع؛ لما يكون هناك تركيز كبير للحاملات حيث تصبح عصابة النقل ممتلئة (أي نصف ناقل منحنى) تصبح انتقالات الحاملات بين الحالات السفلية المشغولة في عصابة النقل والحالات الأعلى غير المشغولة ممكنة، فباننتقال موضع مستوى فيرمي الى عصابة النقل المسموحة تقل الطاقة اللازمة للانتقالات المباشرة في نفس العصابة من الأسفل للأعلى؛ غالبًا ما يكون رتبة الطاقة المرتبط بهذا الانتقال في مجال الأشعة تحت الحمراء من الطيف اذن يحدث امتصاص ضوئي في هذا المجال، ويمكن أن ينزاح باتجاه المجال المرئي مع زيادة تركيز الحاملات الحرة.

ولفهم أكبر للخصائص الضوئية يجب دراسة بعض المعاملات مثل معامل الانكسار " $n$ " ومعامل التخماد " $k$ ". يمثل معامل (قرينة) الانكسار " $n$ " السرعة النسبية للضوء الذي يمر عبر الوسط مقارنة بالفراغ، بينما معامل التخماد " $k$ " هو قياس مدى قوة امتصاص الوسط للضوء عند طول موجي معين؛ عند سقوط شعاع ضوئي على سطح ما فإنه إما يمتص، ينعكس أو ينفذ أو يخضع جزئيًا لعمليتين أو كل العمليات الثلاث؛ لا توجد مادة شفافة تمامًا في جميع الترددات الضوئية، وبالتالي سيكون هناك دائمًا بعض الامتصاص في بعض مناطق الطيف ويتم التعبير عن تلك العمليات الثلاث ب: الامتصاص والانعكاسية والنفاذية على التوالي؛ إن

الانعكاسية "R" للوسط هو مقدار الأشعة المنعكسة على هذا الوسط، تحدد النفاذية "T" مقدار الأشعة النافذة عبر الوسط، بينما الامتصاص "A" يدل على أن الأشعة لم تنفذ ولم تنعكس.

من قانون حفظ الطاقة فان مجموع هذه المعاملات الثلاثة يساوي وحدة  $R + T + A = 1$  هذه المعاملات عبارة عن نسب، فهي تعبر عن نسبة شدة الأشعة في كل حالة بالنسبة لشدة الشعاع الابتدائي؛ الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة ليست ثابتة فهي تتأثر بعوامل مختلفة مثل درجة الحرارة، سمك الشريحة، التبلور، طبيعة وكمية الشوائب والحاملات الحرة والمسند [14].

#### 4.1. الاستقرار الحراري والكيميائي:

الاستقرار الحراري المقصود به هو درجة الحرارة التي ابتداء منها تبدأ خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة بالتدهور بسبب تحللها، وتسمى درجة حرارة الثبات الحراري وهي حوالي 250 درجة مئوية لأكسيد الزنك؛ أما الاستقرار الكيميائي للأكاسيد الناقلة الشفافة فهو قدرتها على مقاومة البيئة والمواد المسببة للتآكل، تكون أكاسيد الانديوم أكثر استقراراً في الأوساط المؤكسدة بينما يكون أكسيد الزنك المطعم أكثر ثباتاً في أوساط الإرجاع [15].

#### 5.1. أكسيد الزنك:

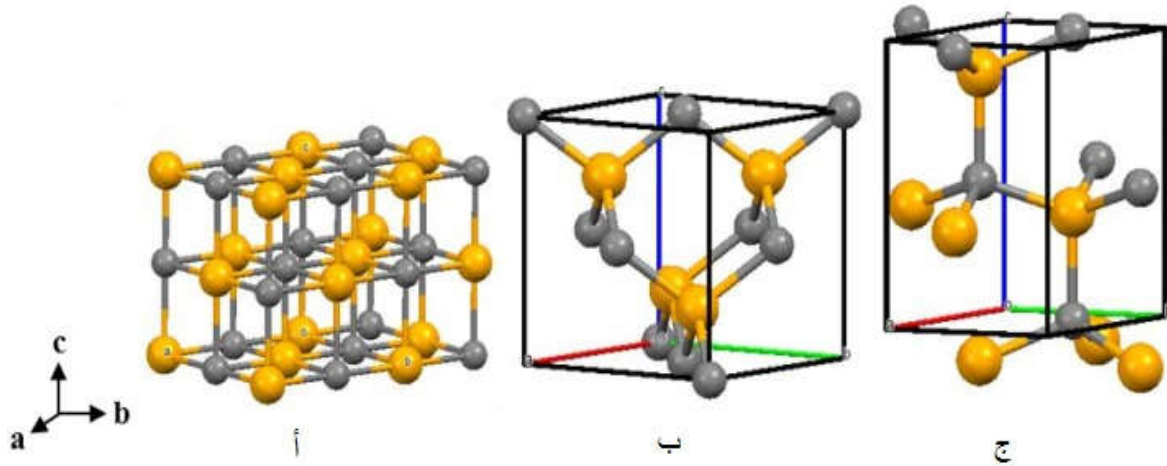
يعتبر أكسيد الزنك من المواد الناقلة الشفافة المهمة نظراً لخصائصه الضوئية والكهربائية الجيدة إلى جانب التكلفة المنخفضة، عدم السمية، غير ملوث والوفرة في الطبيعة؛ فأكسيد الزنك هو عبارة عن مادة شبه ناقلة من النوع n مع عصابة ممنوعة مباشرة واسعة 3.37 eV عند 300 K ومن مميزاته مقارنة بالأكاسيد الأخرى: الاستقرار الكهروكيميائي والحراري العالي، الاستقرار الجيد في بلازما الهيدروجين، استقرار كهربائي، لديه نمو بلوري بسيط مما يؤدي إلى انخفاض التكلفة المحتملة لأجهزة الترسيب، ويحتاج درجة حرارة ترسيب منخفضة [16]، بالإضافة إلى سهولة تطعيمه بمواد منخفضة التكلفة حيث يمكن تحسين خواصه الكهربائية

بشكل كبير عن طريق تطعيمه بعناصر العمود الثالث مثل الألمنيوم الذي له نصف قطر قريب جدا من قطر ذرة الزنك، لذي فهو مستخدم على نطاق واسع في التطعيم [17].

يُمكن تصنيع مجموعة متنوعة من البنى لأكسيد الزنك مثل الشرائح الرقيقة والجسيمات النانوية المختلفة بالإضافة الى سهولة ترسيبه بنجاح باستخدام مجموعة متنوعة من تقنيات الترسيب.

### 1.5.1. البنية البلورية لأكسيد الزنك:

في الشبكة البلورية يتم تبلور أكسيد الزنك في هندسة رباعية الوجوه حيث كل ذرة زنك محاطة بأربع ذرات أكسجين والعكس صحيح، هذا التنسيق رباعي السطوح نموذجي للرابطة التساهمية  $sp^3$  ، ويمكن أن يتواجد أكسيد الزنك في ثلاثة بنى بلورية وهي: بنية ورتزيت (*Wurtzite*)، بنية زنك بلاند (*zinc blende*) وبنية الملح الصخري (NaCl) [18].



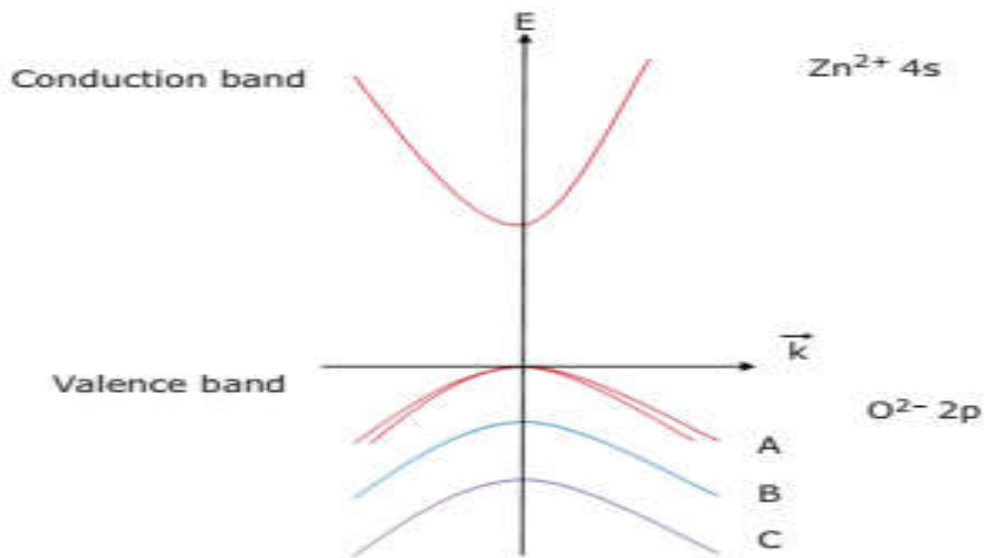
الشكل 1-2: البنى الممكنة لأكسيد الزنك (أ) بنية الملح الصخري (ب) بنية زنك بلاند (ج) بنية ورتزيت

في الظروف العادية المحيطة يوجد أكسيد الزنك في بنية *wurtzite* ويمكن تحقيق بنية *zinc blende* مستقرة لأكسيد الزنك عن طريق ترسيه على مسند ذو بنية بلورية مكعب، ويمكن الحصول على بنية الملح الصخري باستعمال ضغط عالي جداً على بنية *wurtzite*.

بالنسبة لبنية *wurtzite* تكون ثابت الشبكة  $a$  و  $b$  متساوية قيمتها بين:  $3.2475\text{ \AA}$ – $3.5201\text{ \AA}$  أما  $c$  قيمتها بين:  $5.2042\text{ \AA}$ – $5.2075\text{ \AA}$  [19,17].

### 2.5.1. التوزيع الإلكتروني والروابط الكيميائية:

أكسيد الزنك هو مادة ذات نطاق ممنوع مباشر، ويوضح الشكل 1-3 عصابات الطاقة حيث يمكن ملاحظة أنه في منطقة بريليوان عند شعاع الموجة  $k = 0$  يقع أدنى نطاق التوصيل وأعلى نطاق التكافؤ في نفس المحور؛ يحتوي الزنك على خمسة نظائر مستقرة حيث أن النظائر السائدة في الطبيعة هي:  $Zn^{64}$  (48.89%)،  $Zn^{66}$  (27.81%)،  $Zn^{68}$  (18.57%) بينما يتكون الأكسجين بشكل كامل من نظير واحد  $O^{16}$  (99.76%)، من الممكن أن يكون لنسبة النظائر دور مهم في تكون العيوب، علماً أن ذرات المعادن المشكلة لكل الأكاسيد الناقلة الشفافة تحتوي في الحالة الطبيعية على أكثر من نظير مستقر وبنسب كبيرة؛ كما بينت الدراسات النظرية والتجريبية الكثيرة إلى أن التركيب النسبي للنظائر لشبكة البلورية يمارس بعض التأثير على الخصائص الحرارية، المرونية، الاهتزازية و البنيوية للبلورات على سبيل المثال التأثير على ثابت الشبكة [20].



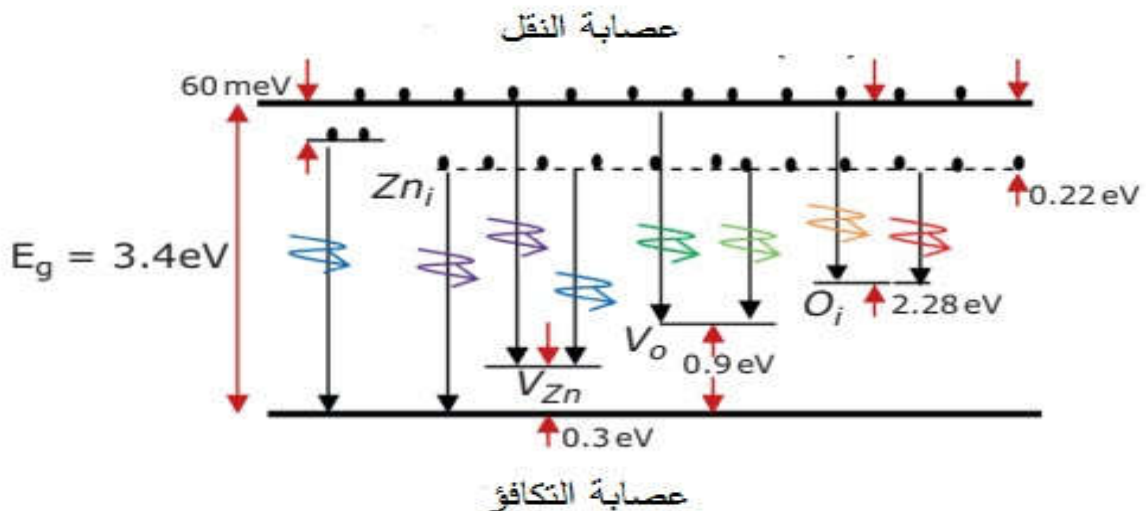
الشكل 1-3: بنية عصابات الطاقة لأكسيد الزنك

تمتلك الرابطة بين الزنك والأكسجين للشبكة البلورية طابعاً أيونياً قوياً جد لذلك يتم تصنيف أكسيد الزنك كمركب أيوني وتساهمي، التشكيل الإلكتروني للزنك هو:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  أما التشكيل الإلكتروني للأكسجين هو:  $1s^2 2s^2 2p^4$ ، في بلورة أكسيد الزنك يرجع الجزء السفلي من نطاق التوصيل إلى حالات  $4s$  الفارغة لأيونات  $Zn^{+2}$  و يرجع الجزء العلوي من نطاق التكافؤ للحالات  $2p$  المشغولة من  $O^{2-}$  [21]، وينقسم نطاق التكافؤ إلى ثلاثة نطاقات فرعية تحت تأثير الدوران الذي كما هو في الشكل 1-3.

### 3.5.1. العيوب في أكسيد الزنك:

على الرغم من التركيبة الكيميائية البسيطة لأكسيد الزنك إلا أنه يحتوي على عيوب كثيرة، والتي تنشأ بسبب الانحراف عن النسب المثالية للذرات في البلورة "stoichiometry"؛ ويؤدي ذلك إلى اكتساب أكسيد الزنك ميزة نصف ناقل من نوع  $n$ ، والعيوب الرئيسية الموجودة فيه هي فجوات الأكسجين ( $V_O$ ) وذرات الزنك البينية ( $Zn_i$ ) [22,23].

الشكل 1-4 يوضح نوع العيوب ومستويات الطاقة ونوع الإشعاع المتعلق بالانتقالات، يرمز  $Zn$  و  $O$  إلى ذرات الزنك والأكسجين على التوالي و  $V$  يدل على الفجوات و  $i$  يدل على الذرة البينية، حيث أنه ينتج عن  $Zn_i$  و  $V_O$  مستوى مانح في النطاق الممنوع بينما تنتج الفجوة  $V_{Zn}$  مستوى آخذ؛ تكون مستويات الفجوات



الشكل 1-4: مستويات العيوب و الإشعاعات المتعلقة بها [18]



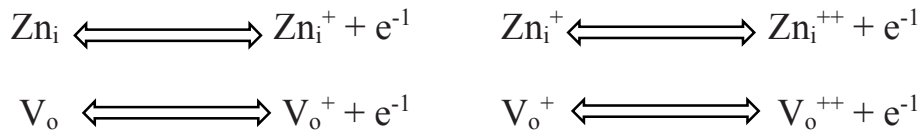
عميقة وقريبة من نطاق التكافؤ بينما المستويات السطحية القريبة من نطاق التوصيل ترجع إلى  $Zn_i$  [18].

مع العلم أنه في شبكة *wurtzite* تتوضع الذرات البينية للزنك أو للأكسجين في الفراغات رباعية السطوح

أو ثمانية السطوح [25,24].

يمكن أن تكون شحنة فجوات الأكسجين 0، -1، -2 أما الذرات البينية للزنك تكون الشحنة الخاصة

بها هي: 0، +1، +2، و تفاعلات التأين الممكنة هي [26]:



#### 4.5.1. الخصائص الضوئية:

أكسيد الزنك مادة شفافة ذات قرينة انكسار كبيرة في حدود 2 في الحالة الحجمية، وكشريحة رقيقة

قرينة انكساره تتراوح بين 1.90 و 2.20؛ هناك علاقة بين كثافة العيوب وعرض النطاق الممنوع من جهة

وبين كثافة العيوب ومعامل الامتصاص من جهة أخرى، حيث أن انخفاض تركيز العيوب يؤدي الى زيادة

عرض النطاق الممنوع ونقصان معامل الامتصاص [5,27].

تحت تأثير شعاع ضوئي عالي الطاقة ( $E > 3.4 \text{ eV}$ ) أو قذف بحزمة الكترونية يصدر أكسيد الزنك

فوتونات، حيث لوحظ انبعاث أشعة في مجال الأشعة فوق البنفسجية وهو راجع لالتحام الكترون من نطاق

التوصيل مع ثقب من نطاق التكافؤ، وقد لوحظ أيضاً انبعاثات في المجال المرئي مثل الضوء البنفسجي،

الأزرق والأخضر بسبب العيوب الجوهرية؛ فالضوء الأخضر راجع للانتقالات الخاصة بمستويات الطاقة

لفجوات الأكسجين أما الأزرق و البنفسجي فهو راجع للانتقالات الخاصة بمستويات الطاقة لفجوات الزنك

ومستويات ذرات الزنك البينية كما هو موضح في الشكل 1-4 وهذا ما يتيح لنا استخدام أكسيد الزنك في

الصناعة الإلكترونية الضوئية: ديود الضوء فوق البنفسجي والليزر فوق البنفسجي [18].

### 5.5.1. الخصائص الكهربائية:

❖ **الناقلية:** ناقلية الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك تعتمد بشكل أساسي على تركيز الحاملات والحركية اللتين تعتمدان بدورهما بشكل كبير على مستوى العيوب، و هذه العيوب يتحكم فيها طريقة الترسيب وظروف النمو، قيم تركيز وحركية الإلكترونات كانت في حدود  $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  و  $20 \sim 400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  على التوالي [13].

❖ **طبيعة الوصلة:** بالنسبة للأجهزة الإلكترونية والإلكترونية الضوئية يعد الاتصال المعدني عالي الجودة للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك أمراً مهماً للغاية لأن الخصائص الكهربائية للمركبات تتأثر بشكل كبير بالتماس المستخدم، يمكن أن يكون التماس المعدني على أكسيد الزنك عبارة عن تماس شوتكي أو تماس أومي اعتماداً على الاختلاف بين دالة شغل المعدن والألفة الإلكترونية لأكسيد الزنك، للحصول على تماس شوتكي يلزم وجود معادن لديها دالة شغل عالية مثل البلاتين، البلاديوم والذهب، ومن أجل تماس أومي يجب أن تكون دالة الشغل للمعدن قريبة من الألفة الإلكترونية لأكسيد الزنك مثل الألمنيوم، التيتانيوم و الانديوم [18].

جدول 1-1: الخصائص الكيميائية والفيزيائية لأكسيد الزنك [18,28]

| الخاصية                    | الرمز (الوحدة)  | القيمة                             |
|----------------------------|---|------------------------------------|
| الكثافة                    | $\rho \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}$                | 5.606                              |
| المظهر                     | -   | مسحوق أبيض غير متبلور أو أبيض مصفر |
| درجة الانصهار              | $T_f \text{ (}^\circ\text{K)}$                              | >2250                              |
| الرائحة                    | -   | بلا رائحة                          |
| الكتلة المولية             | $M \text{ (g/mol)}$   | 81.389                             |
| الذوبان في الماء           | $\text{(mg } 100 \text{ ml}^{-1}\text{)}$                   | 0.16                               |
| حركية الثقوب               | $\mu_n \text{ (cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ | 5-50                               |
| حركية الإلكترونات          | $\mu_p \text{ (cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ | 200                                |
| طاقة الأكسيتون             | $E_b \text{ (meV)}$   | 60                                 |
| الكتلة الفعالة للإلكترونات | $m_n$   | $0.28 \cdot m_0$                   |
| الكتلة الفعالة للثقوب      | $m_p$   | $0.58 \cdot m_0$                   |

## 6.5.1. تطبيقات أكسيد الزنك:

الخصائص الضوئية والكهربائية بالإضافة إلى وفرة أكسيد الزنك وتكلفته المنخفضة تجعله منه أحد أكثر المواد الواعدة بالنسبة للأكاسيد الناقلة الشفافة وفيما يلي بعض التطبيقات الرئيسية للأكاسيد الزنك:

## 1.6.5.1. تطبيقات أكسيد الزنك ذو البنية النانوية:

- ❖ **البصريات والالكترونيات:** أظهرت البنية النانوية لأكسيد الزنك بعض الخصائص الكهروضوئية المثيرة للاهتمام، فقد تم إثبات إمكانية استعمالها كمصادر ضوئية مكثفة، أحادية اللون ومتماسكة لإنتاج الليزر، فالبنية النانوية لها فائدة إضافية لزيادة كفاءة الانبعاث المحفز، وقد تم أيضا تطوير مواد نانوية لأكسيد الزنك من أجل إنتاج جيل جديد من الديود الضوئي عالية الكفاءة خالية من الفوسفور مع طول طيف مهم من اللون الأزرق إلى الأشعة فوق البنفسجية، كما يمكن تميميتها بسهولة على أنواع مختلفة من المساند مثل الزجاج، بوليمرات، البلاستيك ومساند أكاسيد المعادن العازلة للكهرباء [15,29].
- ❖ **المستشعرات:** تم استخدام المواد النانوية لأكسيد الزنك على نطاق واسع كطبقات نشطة لمستشعرات الغاز؛ يمكن أن تتأثر الناقلية والاستجابة الضوئية وخصائص اهتزاز السطح لأكسيد الزنك بشدة بالظروف البيئية أو بوجود جزيئات كثيفة حيث توفر المواد النانوية ذات مساحة السطح الأكبر المزيد من الحساسية العالية وبالتالي يمكن امتصاص الكثير من الجزيئات [30].
- ❖ **الخلايا الكهروضوئية:** يمكن استخدام أكسيد الزنك كمحفز ضوئي فعال في الخلايا الشمسية الصبغية حيث استعملت الهياكل النانوية لأكسيد الزنك على مسند زجاجي مع الأصباغ الممتصة كمصعد (أنود) ضوئي، ويعمل الزجاج المطلي بالبلاطين كقطب كهربائي مضاد ويتم استخدام الإلكتروليت السائل لتوصيل القطبين الكهربائيين، تعد الهياكل النانوية لأكسيد الزنك واحدة من المواد الواعدة لإنتاج خلية شمسية صبغية فعالة نظراً لأنها تمتلك مساحة سطح كبيرة وحركية عالية وتبلور جيد وأيضاً هندسة جيدة لامتصاص الضوء ونقل الإلكتروليت [31].

## 2.6.5.1. تطبيقات الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك:

❖ **الخلايا الشمسية:** الخلايا الشمسية القائمة على أكسيد الشرائح الرقيقة حظيت بقدر كبير من الاهتمام في السنوات الأخيرة بسبب كفاءة التحويل، المقاومة المنخفضة، وسهولة التصنيع. حيث يتم استخدام أكسيد الزنك فيها بشكل عام كطبقة اتصال أي نافذة أمامية ويمكن أن تعمل أيضاً كطلاء مضاد للانعكاس [15].

❖ **ترانزستورات (الصمامات الرباعية) الشرائح الرقيقة:** ترانزستور تأثير الحقل يتم إنشاؤه عن طريق ترسيب شرائح رقيقة من مادة شبه ناقلة بالإضافة إلى الطبقة العازلة وتماس معدني على طبقة زجاجية حيث يستخدم على نطاق واسع في شاشات الكريستال السائل (LCD) بفضل ارتفاع مستوى الناقلية والشفافية، ويتم استخدام أكسيد الزنك كمادة شبه ناقلة في تلك الترانزستورات [18].

❖ **المرآيا الحرارية:** نظراً لأن الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك لديها انعكاساً عالياً في مجال الأشعة تحت الحمراء فإنه يمكننا استخدامها كمرآيا حرارية بشكل فعال ، والشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المتاحة تجارياً لها طول موجي للبلازما يتراوح بين 1000 و 1500 نانومتر.

❖ **ممتص للأشعة فوق البنفسجية:** تقع حافة الامتصاص الأساسية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك في منطقة الأشعة فوق البنفسجية حيث يكون الامتصاص أعلى في هذه المنطقة، لذلك يمكن استخدامه كممتص للأشعة فوق البنفسجية [15].

## الفصل الثاني:

تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

## 1.2. الشرائح الرقيقة:

## 1.1.2. مقدمة:

هي المواد التي يتراوح سمكها من نانومتر إلى ميكرومتر ونسبة السطح إلى الحجم عالية فتبدو كأنها ثنائية الأبعاد ويكون لها خواص مختلفة بشكل كبير عن المادة في حالتها الحجمية بالرغم من أنها من نفس التركيب الكيميائي، ففي الحالة الحجمية يتم إهمال تأثير الأبعاد في الخصائص بشكل عام، بالمقابل فإن الشرائح الرقيقة عكس ذلك، فالتأثيرات المرتبطة بالأسطح تكون هي الغالبة لكن عندما يتجاوز سمك الشريحة الرقيقة حدا معيناً يصبح تأثير السمك ضئيلاً وتستعيد المادة خصائصها الحجمية المعروفة، وأيضاً إن الشرائح الرقيقة تكون دائماً جزءاً لا يتجزأ من المسند الذي تم ترسيبها عليه وبالتالي فإن للمسند تأثير قوي جداً على الخصائص البنوية للشريحة الرقيقة.

تعتبر خصائص الشرائح الرقيقة شديدة الحساسية كذلك للتقنيات المستخدمة في تحضيرها ولظروف المعالجة وشروط التحضير، قد تتعرض الشرائح الرقيقة لقوى ضغط أو شد كبيرة جداً، على الرغم من أن مستوى معيناً من الضغط على الشريحة الرقيقة أمر مرغوب فيه لبعض التطبيقات على سبيل المثال تعتبر الضغوط في حدود 0.01-0.05 جيجا باسكال مفيدة في صناعة الدوائر المتكاملة [32].

يتم إنتاج الشرائح الرقيقة عن طريق العديد من الطرق وجميعها تتكون من أربع خطوات أساسية:

- توليد الذرات أو الجزيئات من المصدر: يتم اختيار مصدر بحيث يكون مادة صلبة أو سائلة أو غازية وسيكون بمثابة هدف أثناء عملية الترسيب.
- نقل ذرات أو جزيئات المصدر إلى المسند: يتم نقل ذرات المصدر عبر وسط إلى المسند ويمكن أن يكون هذا الوسط سائل، غاز أو فراغ وذلك اعتماداً على المواد وتقنية الترسيب المستخدمة والخصائص المطلوبة.
- ترسيب الذرات أو الجزيئات على المسند: يتم ترسيب ذرات المصدر على المسند وتتشكل شريحة رقيقة.
- علاج ما بعد النمو والتوصيف: قد تخضع الشرائح الرقيقة لعمليات المعالجة الحرارية اعتماداً على ما إذا

## تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

كان ذلك ضروريا لتحقيق خصائص الشرائح المطلوبة، ويتم توصيف خصائص الشريحة إذا لزم الأمر، كما يمكن دمج التوصيف مع الترسيب لمراقبة عملية الترسيب وإجراء التعديلات المطلوبة.

## 2.1.2. آليات نمو الشرائح الرقيقة:

يعد فهم آلية نمو الشرائح الرقيقة على المستوى الذري أمرا أساسيا لكل من علم وتكنولوجيا الشرائح الرقيقة، خاصة مع رغبتنا المتزايدة في الحصول على شرائح رقيقة ذات خصائص ممتازة؛ وقد أصبح من المعروف أن العوامل المتحكمة في: التنوي، النمو، التطور البنيوي، التبلور، وكذلك الخصائص الفيزيائية للشرائح هي: مادة الشريحة الرقيقة، التدفق، الطاقة الحركية للذرات و الجزيئات الواقعة على سطح المسند، درجة حرارة النمو، تدفق الملوثات وعوامل متعلقة بالمسند مثل: المواد المكونة له، نظافة السطح، التبلور، اتجاه التبلور[33].

وبغض النظر عن المادة أو طريقة الترسيب، فإن آلية نمو الشرائح الرقيقة تتم عبر المراحل الرئيسية الآتية:

❖ تكثيف وتنوي الذرات على السطح: الذرات التي تصل إلى المسند إما تنعكس على الفور، أو تتبخر مرة أخرى بعد بعض الوقت أو تتكثف على السطح، والجزء الذي لا يتفاعل على الفور يكون لديه بعض الحركة، فأتداء التنوي تتكثف الذرات على سطح المسند وتلتصق به إما عن طريق تفاعل كيميائي أو عن طريق روابط فان دير فالس.

❖ الالتحام (نمو الأنوية): تنمو النواة عن طريق التجمع مع الذرات التي تصل إليها مباشرة أو تهاجر على السطح نحوها، بعد الوصول إلى الحجم الحرج تصبح هذه التجمعات مستقرة من الناحية الترموديناميكية؛ ثم تنمو هذه العناقيد في الحجم والعدد حتى تصل إلى أقصى كثافة، تعتمد هذه الخطوة على عدد من معاملات الترسيب مثل: التدفق، طاقة التنشيط، طاقة الترسيب السطحي، طاقة الامتصاص والانتشار الحراري، تستمر التجمعات في النمو لتشكل تكتلات تنمو فيما بينها لتعطي شريحة رقيقة مستمرة.

تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

وقد تم تحديد ثلاثة أنماط أساسية لنمو الشريحة الرقيقة على المسند وهي:

1. نمط الجزيرة (ثلاثي الأبعاد أو متعدد الطبقات) يسمى نمط فولمر ويبر (*Volmer – Weber*): يحدث

هذا النوع من النمو عندما تكون الذرات مرتبطة ببعضها البعض بقوة أكثر من ارتباطها بالمسند كما هو الحال في كثير من الأحيان في ترسيب الشرائح الرقيقة المعدنية على العوازل أو المساند الملوثة، أي هناك تفاعل ضعيف بين المسند و الشريحة الرقيقة.

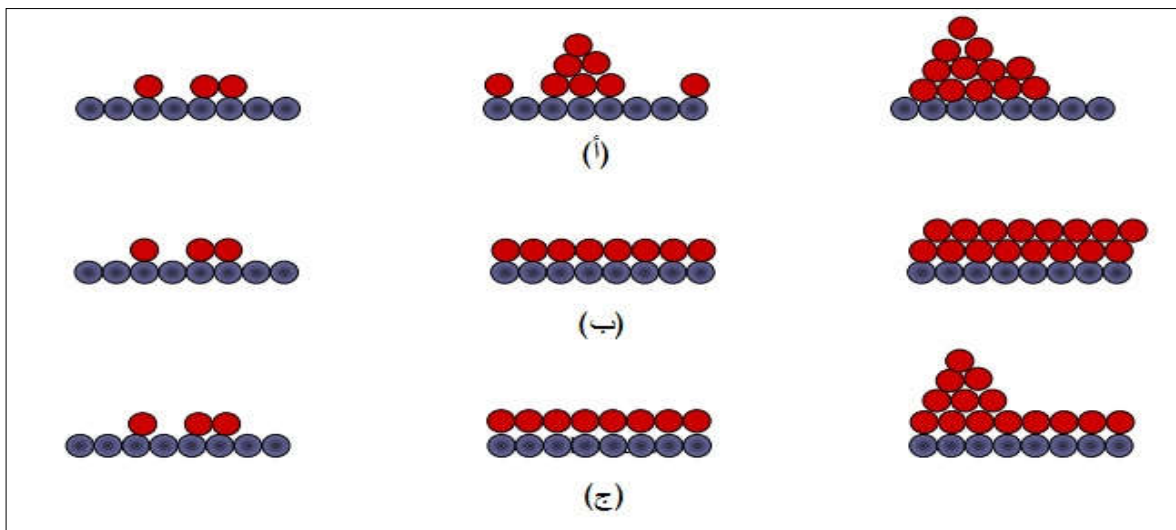
2. نمط طبقة بطبقة (ثنائي الأبعاد) يسمى نمط فرانك فان دير ميروي (*Frank – van der Merwe*):

يحدث هذا النوع لما تكون طاقة الربط بين الذرات المتموضعة على المسند تساوي أو أقل من تلك الموجودة بين المسند والذرات، ومن العوامل المساعدة على ذلك تجانس ونظافة المسند، وتمتاز الشرائح النامية وفق هذا النمط بجودة بلورية وانتشار سريع للذرات، من الأمثلة على هذا النمط هو ترسيب الحديد على أرسونيك الغاليوم.

3. النمط المختلط يسمى سترانسكي - كراستانوف (*Stranski-Krastanov*): هو مزيج من الأولين في هذه

الحالة بعد تشكل طبقة واحدة أو أكثر من الطبقات ثنائية الأبعاد من بنية غير متجانسة، يصبح نمو

الطبقة الإضافية غير ممكن وتتشكل جزر ثلاثية الأبعاد [33].



الشكل 1-2: أنماط التنوي (أ) نمط الجزيرة (ب) نمط طبقة بطبقة (ج) النمط المختلط



## 2.2. تقنيات ترسيب الشرائح الرقيقة:

هناك العشرات من تقنيات الترسيب لتشكيل شرائح رقيقة، في الأساس تكون تقنيات ترسيب الشرائح الرقيقة إما فيزيائية بحتة مثل طرق التبخير أو كيميائية بحتة مثل الطرق الكيميائية الغازية والسائلة لكن هناك عدد كبير من الطرق التي تجمع بين التفاعلات الفيزيائية والكيميائية بحيث يمكن تصنيف هذه الطرق على أنها طرق فيزيائية - كيميائية [34].

### 1.2.2. اختيار تقنية الترسيب المناسبة:

يعتمد اختيار تقنية الترسيب المناسبة على عدة عوامل مختلفة [35]:

- ❖ نوعية المواد المراد ترسيبها، نقاء المصدر ووفرة المواد.
- ❖ الشروط التي يفرضها المسند مثل الحجم، أقصى درجة الحرارة، وقابلية التصاق الشريحة الرقيقة بالمسند.
- ❖ توفر الجهاز المطلوب والكلفة الاجمالية لعملية الترسيب.
- ❖ اعتبارات التصنيع على سبيل المثال حجم الدفعة، الإنتاجية وشروط العملية.
- ❖ استقرار العملية ومعدل الترسيب.
- ❖ الاعتبارات البيئية مثل إمكانية التسبب في التلوث.
- ❖ اعتبارات السلامة على سبيل المثال سمية المواد الأولية والنواتج الثانوية.
- ❖ الهدف من عملية ترسيب الشريحة الرقيقة والتطبيق الموجهة له.

### 2.2.2. الترسيب الفيزيائي للبخر (PVD):

الترسيب الفيزيائي للبخر هو مصطلح عام يستخدم للتعبير عن عمليات ترسيب الشرائح الرقيقة بطريقة فيزيائية، فهي عملية ترسيب ذرية يتم فيها ترسيب، تكثيف وتتنوي الذرات أو الجزيئات على مسند في الفراغ أو في بيئة غازية أو بلازما منخفضة الضغط، وفي بعض الأحيان يمكن إدخال غاز تفاعلي أثناء عملية الترسيب.

## تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

بشكل عام تستخدم هذه الطريقة لترسيب الشرائح الرقيقة بسمك يتراوح من بضع نانومترات إلى ألف نانومتر ويمكن أيضا تطبيقها لإنتاج شريحة رقيقة متعددة الطبقات، شرائح ذات التركيز المتدرج، الشرائح السمكية جدًا [36]؛ تتم عملية الترسيب الفيزيائي للبخر في ثلاث خطوات أساسية:

- ❖ تحويل المواد المراد ترسيبها من الحالة الصلبة إلى طور غازي.
- ❖ انتقال الذرات من المصدر إلى المسند، إذا كان الضغط الجزئي للبخر المعدني أو أنواع الغاز مرتفعًا فسيكون هناك عدد كبير من الاصطدامات أثناء حركتها نحو المسند وذلك له تأثير سلبي على الترسيب.

- ❖ نمو الشريحة على السطح حيث تبدأ الذرة أو الجزيء المنقول بالتنوي حول المسند وتنمو، والنمو الأولي للشريحة يحدده السطح البيئي الذي بين المسند والذرة أو الجزيء المنتقل إليه.

الأنواع الأساسية الثلاثة للترسيب الفيزيائي للبخر هي التبخير والقذف الأيوني والرش المهبطي، ففي التبخير يتسبب التأثير الحراري في إطلاق الذرات من المصدر، بينما في القذف الأيوني تتعرض الشريحة النامية لقذف أيوني متزامن، أما في الرش يتم اقتلاع الذرات من سطح المصدر الصلب بواسطة تأثير الأيونات الغازية.

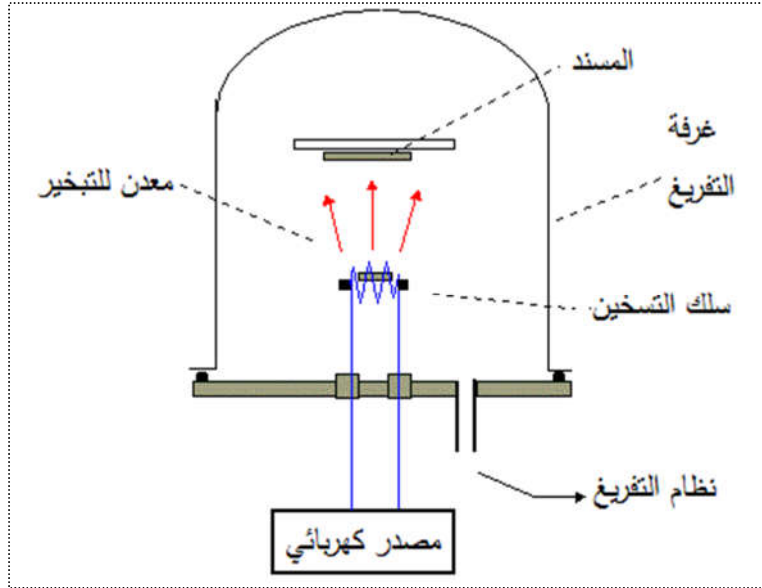
## 1.2.2.2. التبخير الحراري:

هو عملية ترسيب قديمة نسبيًا تستخدم لترسيب الشرائح الرقيقة على سطح المواد الصلبة، لا تزال هذه الطريقة مفيدة وقابلة للتطبيق على نطاق واسع في المختبرات والصناعات.

أولاً يتكون البخار بسبب تعريض المادة لدرجة حرارة عالية جدًا عن طريق التسامي أو الغليان ثم يحدث انتقال البخار إلى المسند خلال فراغ، وأخيراً يحدث تكثيف البخار لتتكون شريحة رقيقة صلبة على سطح المسند، يساعد الفراغ على التقليل من الملوثات الغازية أثناء عملية الترسيب ويسمح للذرات المتبخرة بالخضوع لعملية نقل غير تصادمية بشكل أساسي من المصدر إلى المسند.

## تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

معدل الترسيب في التبخير الحراري مرتفع مقارنة بطرق الترسيب الفيزيائي للبخر الأخرى، ويندرج تحت هذه الطريقة التنضيد 'épitaxie' بحزمة جزيئية (MBE) حيث يحدث تبخر ذرات المعدن في غرفة مع وجود غاز تفاعلي عند ضغط جزئي.



الشكل 2-2: طريقة التبخير الحراري في الفراغ

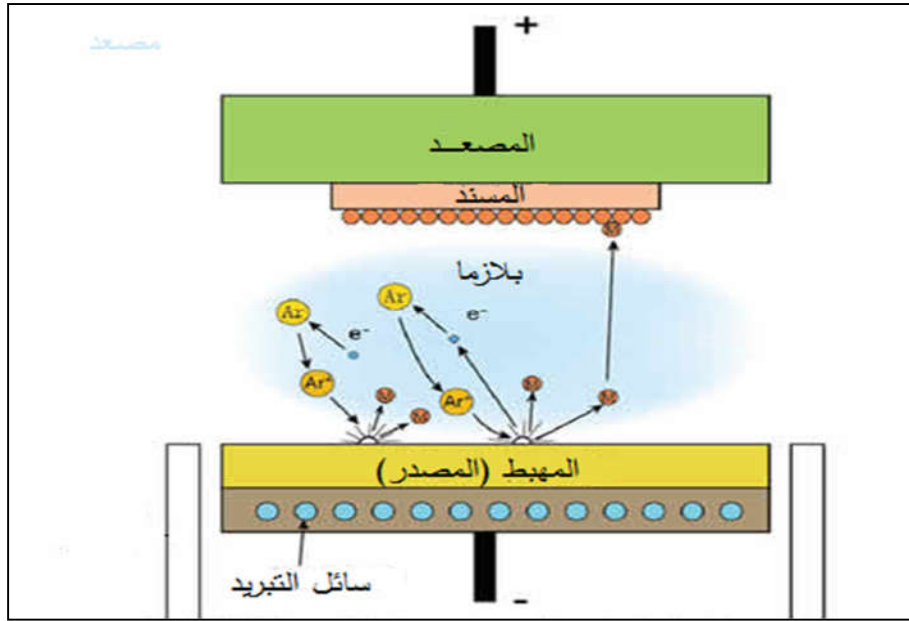
## 2.2.2.2. الرش المهبطي:

في طريقة الرش المهبطي يتم التبخير بطريقة غير حرارية حيث تنتزع الذرات من سطح المصدر بسبب الاصطدامات مع أيونات البلازما المسرعة بفعل الحقل الكهربائي، ثم تنتقل ذرات المصدر الى سطح المسند مع العلم أن المسافة بين المصدر والمسند أقصر في هذه الطريقة، كما يمكن أن يستخدم الرش المهبطي أيضاً كوسيلة لتنظيف سطح المواد الصلبة قبل عملية الترسيب، ويندرج تحت هذه التقنية الرش المهبطي بمفعول مغناطيسي.

تستخدم طريقة الرش المهبطي أنواع مختلفة للطاقة، والضغط اللازم استعماله يتعلق بنوع الطاقة، حيث يمكن استعمال التيار المستمر فيتم وضع المصدر عند المهبط ووضع المسند عند المصعد، وعادة ما يكون الغاز المستعمل داخل غرفة الترسيب هو غاز الأرجون، نظرا لكتلة وحجمه الأكبر مقارنة بالنيون والهيليوم لأن الكتلة الأعلى تؤدي الى طاقة تصادم أكبر مع المصدر و بالتالي مردود أحسن ولديه تكلفة أقل عند

## تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

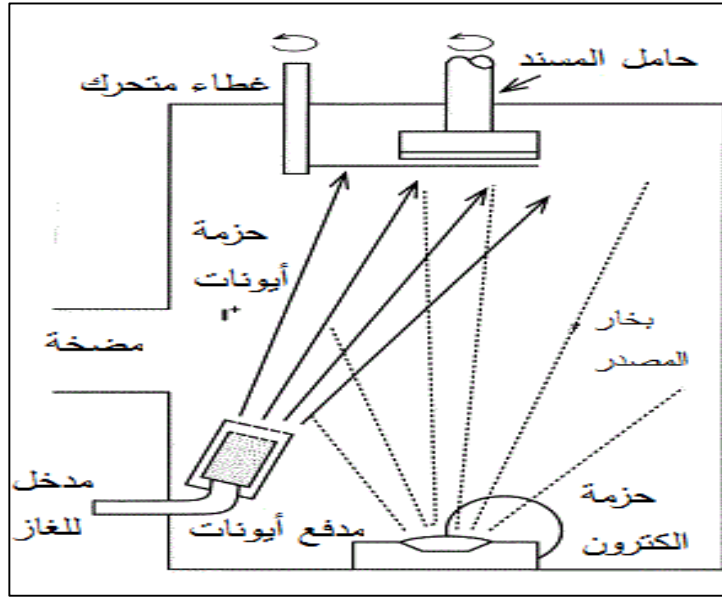
مقارنته بالزئبق والكربون، عند انتقال الذرات الغازية الناتجة نحو المصدر يحدث الرش مما يؤدي إلى ترسب شريحة رقيقة على سطح المسند، في هذا النظام من الرش بالتيار المستمر يكون المصدر عبارة عن مادة ناقلة عادة ما تكون معدنية؛ أما استعمال التيار المتناوب فهو من أجل تجنب تراكم الشحنات في حالات معينة (مثلاً لما يكون المصدر عبارة عن مادة عازلة).



الشكل 2-3: طريقة الرش المهبطي

### 3.2.2.2. طريقة القذف الأيوني:

يتم في هذه الطريقة القذف المستمر أو المتقطع لأيونات مسرعة للمساعدة على ترسيب الشريحة الرقيقة، فأولاً يتم تبخير مادة الترسيب من المصدر من خلال التقنيات المختلفة، ثم تنتقل الذرات بدورها نحو المسند، ويساعد قذف الأيونات نحو المصدر أثناء نمو الشريحة الرقيقة على رص الذرات المترسبة وبالتالي إنشاء شرائح أكثر كثافة، وهذا ما يجعلها طريقة مناسبة لترسيب شريحة رقيقة شديدة الصلابة.



الشكل 2-4: طريقة القذف الأيوني

### 3.2.2. الترسيب الكيميائي للبخار (CVD):

عملية الترسيب الكيميائي للبخار هو مصطلح عام لعملية ترسيب شريحة رقيقة عبر تفاعل كيميائي متسلسل، تحدث عملية تكون الشريحة عندما تتفاعل مكوناتها في الحالة البخارية بالقرب من السطح أو على سطح المسند مما يؤدي إلى نموها، ويمكن تصنيف مجموعة واسعة من التفاعلات الكيميائية الممكنة مثل الانحلال الحراري، الأكسدة والارجاع [36].

تختلف الآليات الكامنة وراء الترسيب الكيميائي للبخار على الفيزيائي اختلافًا جوهريًا، ففي الترسيب الفيزيائي للبخار تنتج الشرائح الرقيقة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات على سطح المسند بسبب التبخر أو قصف الأيونات أو الرش، أما الترسيب الكيميائي للبخار يحتاج عمليات معقدة من الناحية الترموديناميكية، حيث تتضمن تفاعلات كيميائية تحت ظروف معينة مثل درجة الحرارة، الضغط، تركيز الأنواع الكيميائية و الكتلة، هذه التفاعلات و العوامل هي المسؤولة عن جودة الشرائح الرقيقة التي يتم إنتاجها، والتحكم بها يمكننا من التحكم في جودة الشرائح.

## تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

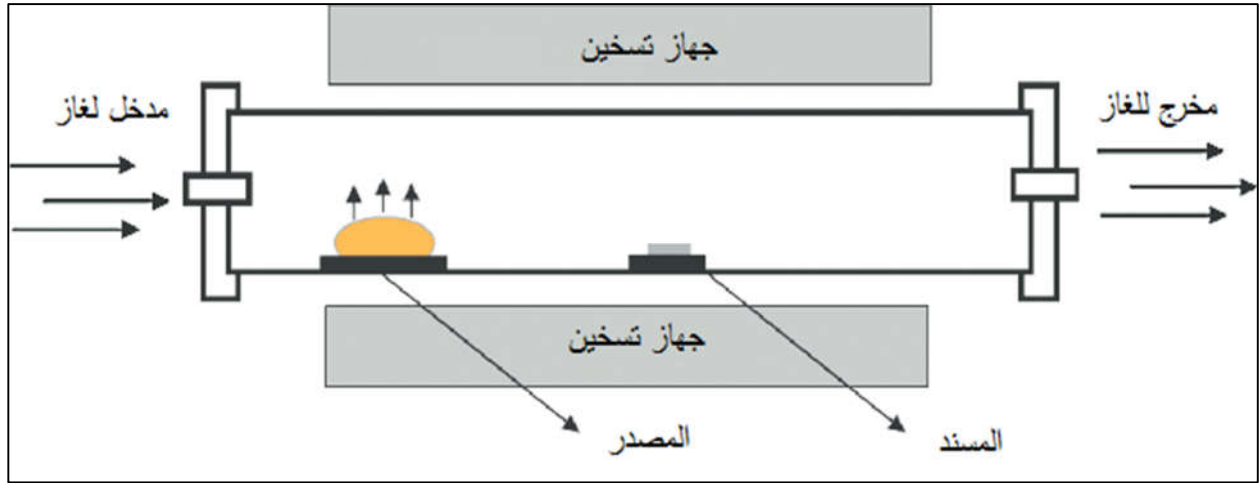
المميزات الرئيسية لعملية الترسيب الكيميائي للبخر هي القدرة على إنتاج شرائح لمركبات بسيطة أو معقدة بسهولة نسبياً وفي درجات حرارة منخفضة بشكل عام، إنتاج شريحة بسمك موحد، معدل نمو مرتفع، مع سهولة استنساخ الشريحة الرقيقة بنفس الخواص الميكانيكية، الضوئية والكهربائية، بالإضافة إلى ذلك لديها القدرة على ترسيب المواد التي يصعب تبخرها ويمكن أن تتم عملية الترسيب في عدة خطوات أساسية هي:

- ❖ انتقال المادة المتفاعلة التي تكون في الطور الغازي إلى غرفة التفاعل بواسطة الحمل أو الانتشار.
- ❖ التفاعلات الكيميائية التي تؤدي إلى تكوين المواد المتفاعلة الأساسية والنواتج الثانوية.
- ❖ انتقال ذرات المواد المتفاعلة عبر الطبقة الحدودية إلى سطح المسند.
- ❖ تجمع ذرات المواد المتفاعلة على سطح المسند.
- ❖ تفاعلات سطحية غير متجانسة تؤدي إلى تكوين طبقة صلبة،
- ❖ انبعاث النواتج الثانوية الغازية عبر الطبقة الحدودية.
- ❖ إزالة النواتج الثانوية الغازية من غرفة التفاعل.

تتميز عملية الترسيب الكيميائي للبخر عادة بنواتج تفاعل ثانوية غازية والعديد منها شديد الخطورة مثل غاز الكلور، غاز كلور الهيدروجين أو غاز فلوريد الهيدروجين، لذا هناك الحاجة إلى أخذ احتياطات السلامة المناسبة، ويمكن تقسيم طريقة الترسيب الكيميائي للبخر على أساس الطاقة المستخدمة لتحفيز التفاعل الكيميائي، بحيث يكون مصدر الطاقة إما فوتوناً أو ليزراً أو مفعول جول.

### 1.3.2.2. الترسيب الكيميائي للبخر بمصدر حراري:

تستخدم هذه العملية مصابيح تسخين، فبفعل جول يتم تسخين المسند بسرعة وتوفير الطاقة اللازمة لحدوث التفاعل، حيث يتعرض سطح الشريحة الرقيقة النامية لطاقة حرارية مصدرها تكديس الذرات أو المسند المسخن، هذه الطاقة الحرارية السطحية مسؤولة عن حركة الذرات التي تؤدي إلى تكوين شريحة رقيقة ذات سمك موحد وتغطية جيدة للسطح.



الشكل 2-5: الترسيب الكيميائي للبخار بمصدر حراري

### 2.3.2.2. الترسيب الكيميائي للبخار بالليزر (LCVD):

في هذه التقنية يتم تعريض مسند لشعاع ليزر مركز لتسخينه في مناطق محددة فيحدث تفاعل للغازات في تلك المناطق اذن فهي عملية ترسيب موضعي للشرائح الرقيقة، نتيجة لذلك يمكن تحقيق الزخرفة والكتابة المباشرة عن طريق تحريك شعاع الليزر المركّز بالنسبة إلى للمسند.

### 3.3.2.2. الترسيب الكيميائي للبخار المدعم بالبلازما (PECVD):

يحدث التفاعل الكيميائي بعد تكوين البلازما في غرفة الترسيب حيث يستخدم مصدرًا كهربائيًا للطاقة لتوليد البلازما والحفاظ على عملية التفاعل بدلا من الطاقة الحرارية لغالبية الأنواع الأخرى، حيث تؤدي هذه الطاقة الكهربائية الى تفاعلات متجانسة تنشأ أيونات نشطة كيميائيًا وجذورًا يمكن أن تشارك في تفاعلات غير متجانسة تتسبب في تكوين شريحة رقيقة على المسند، تتمثل الفائدة الرئيسية لهذه الطريقة في إمكانية الترسيب في درجة حرارة منخفضة قريبة من درجة حرارة الغرفة وبالتالي تسمح بترسيب مواد حساسة لتغير درجة الحرارة.

### 4.3.2.2. الترسيب الكيميائي للبخار المدعم بالفوتونات (PECVD):

في هذا النوع يتم إجراء التفاعل الكيميائي بمساعدة طاقة الفوتونات، عادة بالأشعة فوق البنفسجية التي لديها الطاقة اللازمة لكسر الروابط الكيميائية بين ذرات المواد المتفاعلة لترسيب الشرائح الرقيقة.

**4.2.2. طريقة محلول-هلام (Sol-gel):**

هي طريقة لتحضير المواد في ظروف معتدلة، درجات حرارة أقل بكثير من تلك الخاصة بالطرق الأخرى، وبالتالي توفر إمكانية الجمع بين المواد العضوية والمعدنية لتشكيل مركبات جديدة هجينة وإمكانية ترسيب أكاسيد على مساند حساسة لارتفاع درجة الحرارة، ومن مميزات هذه الطريقة أيضا هو ترسيب شرائح رقيقة على جانبي المسند في عملية واحدة، وقد تم استخدام هذه الطريقة في مجالات مختلفة غير ترسيب الشرائح الرقيقة مثل التغليف وتطوير مواد شديدة المسامية [37].

في هذه الطريقة يحدث تجفيف وتصلب لمركب كيميائي بعد تفاعلات كيميائية لمنحل في محلول أو هلام عند درجة حرارة الغرفة، ثم المعالجة الحرارية، تتمثل العملية الكيميائية أولاً في اذابة المواد الخام في مذيب ثم الخضوع لتفاعل تحلل مائي لتكوين مونومر نشط، بعدها يتم بلمرة المونومر النشط ويتشكل هلام و بعد ذلك يخضع للتجفيف والمعالجة الحرارية، هناك العديد من الطرق في تحضير الشرائح الرقيقة بتقنية محلول-هلام نذكر منها:

**1.4.2.2. طريقة الغمر (Dip coating):**

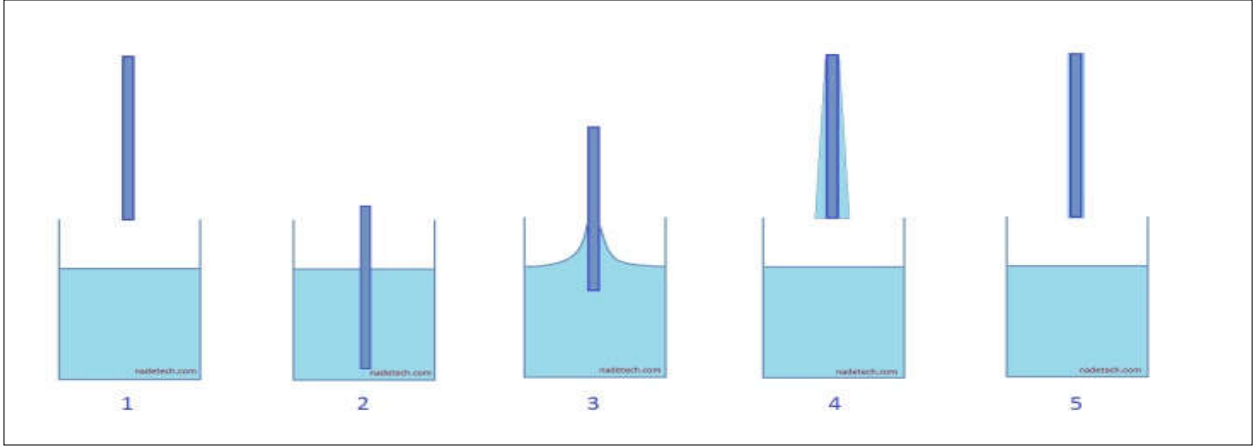
في هذه الطريقة يتم غمر المسند في المحلول وسحبه بسرعة ثابتة عند درجة حرارة وضغط محددين، ويتعلق سمك الشريحة الرقيقة المتشكلة بعدة عوامل منها: معامل لزوجة المحلول، التوتر السطحي، زاوية الغمس، سرعة السحب [38]، يمكن تقسيم عملية ترسيب في هذه الطريقة الى خمس خطوات متتالية:

- ❖ الغمر: يتم غمر المسند في محلول من المادة المراد ترسيبها.
- ❖ السحب: القيام بسحب المسند الذي تم غمسه في المحلول بعد فترة زمنية.
- ❖ ترسيب: يتم تكون شريحة رقيقة على المسند أثناء سحبه لأعلى، يتم السحب بمعدل ثابت لتجنب أي اهتزازات وتحدد سرعة السحب سمك الشريحة المترسبة.
- ❖ إزالة الفائض من المحلول السائل من السطح.



## تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

❖ التبخير: تبخر بقايا المذيب من على الشريحة المترسبة، أما بالنسبة للمذيبات الطيارة مثل الكحول فإن عملية التبخر تحدث أثناء السحب.



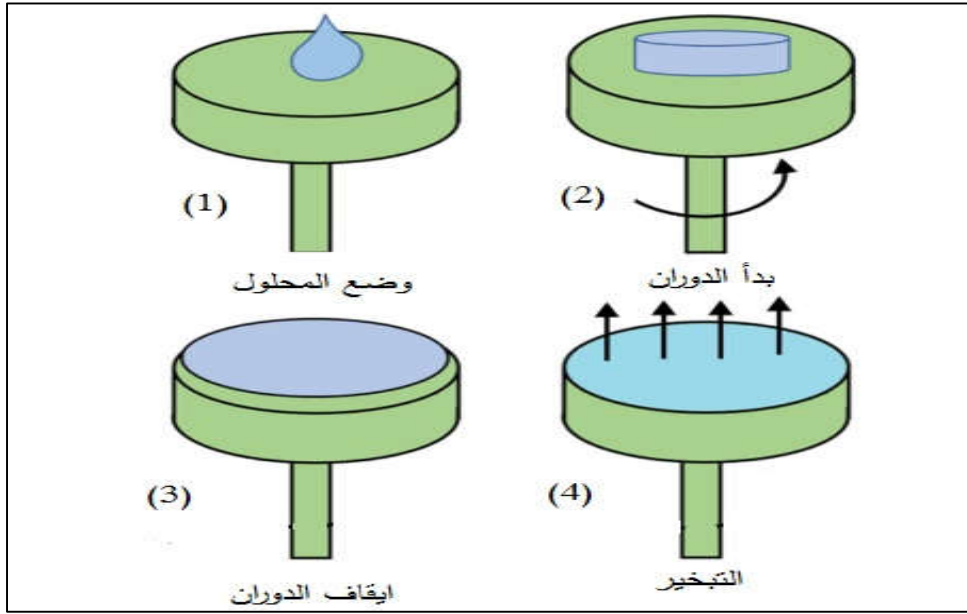
الشكل 2-6: خطوات الترسيب بطريقة الغمر

### 2.4.2.2. طريقة الدوران (spin coating):

تستخدم طريقة الدوران لترسيب شرائح رقيقة على الأسطح المستوية وتتم عبر أربع خطوات، أولاً وضع المحلول، بدأ الدوران، إيقاف الدوران، والتبخير كما هو موضح في الشكل 2-7.

في المرحلة الأولى يتم وضع المادة على القرص الدوار ثم يتم تدوير القرص فيتوزع المحلول على سطحه بسبب قوة الطرد المركزي، تؤدي سرعة الدوران العالية إلى جعل المحلول طبقة رقيقة، بعد ذلك مرحلة إيقاف الدوران وأخيراً التبخير، يمكن أن يحدث التبخر للمذيب بسبب الدوران السريع، حيث تتبخر المكونات الطيارة من المسند بسرعة وتبقى المكونات منخفضة التطاير، ويتم التحكم في سمك الشريحة المترسبة بواسطة لزوجة المحلول وسرعة الدوران.

أحد العيوب الرئيسية لهذه الطريقة هو حجم المسند مع زيادة الحجم يصبح الدوران عالي السرعة صعباً وبالتالي يصعب جعل الشريحة الرقيقة أقل سمكاً، ومردود الطريقة منخفض حيث يتم التخلص من 95% إلى 98% من المواد ونسبة الكمية المترسبة هي من 2% إلى 5% فقط [39].



الشكل 2—7: طريقة الترسيب بالدوران

### 5.2.2. الانحلال الحراري بالررش (spray pyrolysis):

الانحلال الحراري بالررش هو تقنية بسيطة ومنخفضة التكلفة وتجري في الهواء المحيط أي أن ظروف الفراغ غير مطلوبة، تستعمل لتصنيع شرائح رقيقة شفافة عالية الجودة مثل الأكاسيد الناقلة الشفافة لتطبيقات إلكترونية ضوئية مختلفة، ويتم فيها ترسيب الشريحة رقيقة عن طريق رش محلول يكون على شكل رذاذ على سطح المسند الساخن، فيحدث انحلال حراري للمكونات لتشكيل مركب كيميائي، ويتم اختيار المواد الكيميائية المتفاعلة بحيث تكون نواتج التفاعل الثانوية مواد طيارة عند درجة حرارة الترسيب.

هناك العديد من الخطوات التي تحدث إما بشكل متتابع أو متزامن أثناء تكوين الشريحة الرقيقة ويمكن

تقسيمها إلى ثلاث خطوات رئيسية:

#### 1.5.2.2. تزييد محلول الترسيب:

هي عملية جعل المحلول على شكل رذاذ وهي الخطوة الأولى في تقنية الانحلال الحراري بالررش، الفكرة هي توليد قطرات صغيرة جدا من محلول الررش وإرسالها بسرعة ابتدائية نحو سطح المسند، يمكن أن يستخدم الانحلال الحراري بالررش عادة تقنيات مختلفة لتزييد المحلول مثل: الهواء المضغوط حيث يتعرض

تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

السائل لتيار من الهواء، الموجات فوق الصوتية حيث تنتج الترددات فوق الصوتية أطوال موجات قصيرة تؤدي لترذيذ المحلول أو الكهرياء الساكنة حيث يتعرض السائل لمجال كهربي عالي [40]، فمن المهم معرفة نوع المرذاذ الأنسب لأي تطبيق ومعرفة كيف يتأثر أداء المرذاذ بتغيرات خصائص السائل وظروف التشغيل، وباختلاف نوع المرذاذ يختلف حجم القطرات الناتجة وبالتالي السرعة الأولية للقطرات.

فيما يلي خصائص كل مرذاذ:

❖ مرذاذ الموجات فوق الصوتية يستخدم كمية طاقة صغيرة نسبياً ويمكنها إنتاج قطرات ذات نصف

قطر يصل إلى  $2 \mu\text{m}$  لكن بمردود منخفض أقل من  $2 \text{ cm}^3/\text{min}$  [41].

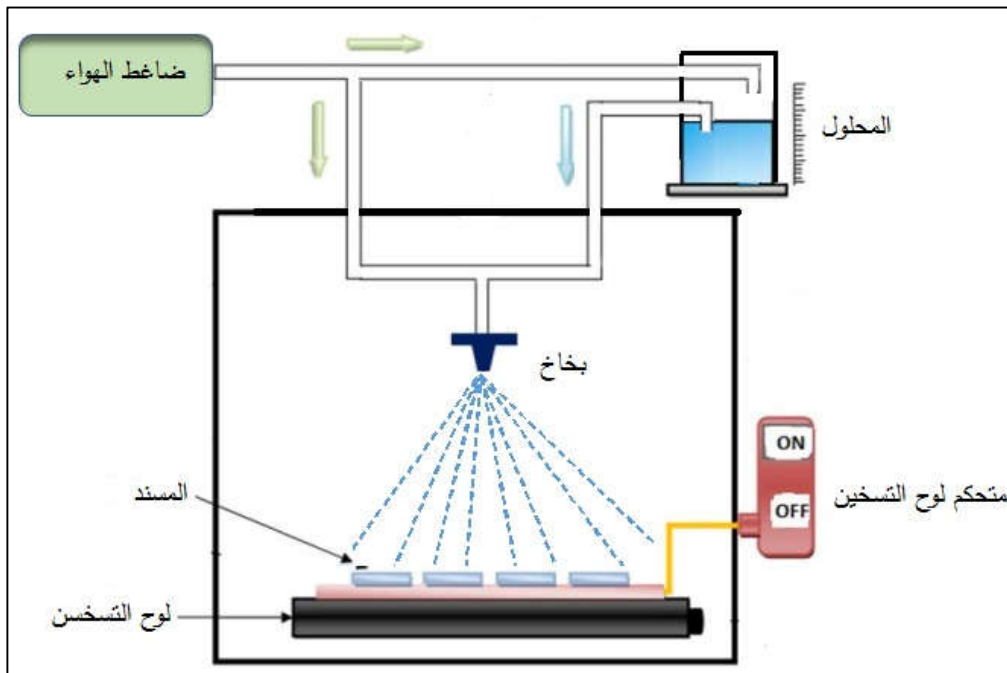
❖ مرذاذ الهواء المضغوط يستخدم سرعة عالية من الهواء لتوليد رذاذ من المحلول، تؤدي زيادة ضغط

الهواء إلى انخفاض مباشر في متوسط قطر القطرة المتولد وبشكل عكسي تؤدي زيادة ضغط

السائل إلى زيادة مباشرة في متوسط قطر القطرة [42]، كما هو موضح في الشكل 2-6.

❖ المرذاذ الكهروستاتيكي يكون فيه وضع النفط المخروطي مناسباً لترسيب الشرائح الرقيقة، هناك

نوعان من فوهات المرذاذ الكهروستاتيكي: فوهة النفط المخروطي الوحيد وفوهة النفط المتعدد.



الشكل 2-8: جهاز التحلل الحراري بالرش بالهواء المضغوط

## 2.5.2.2. نقل الرذاذ الناتج:

من المهم أن يتم نقل أكبر عدد ممكن من القطرات إلى المسند دون أن تتحول إلى مسحوق أو جزيئات ملح، ويمكن تحقيق ذلك عن طريق إذابة المادة الأولية في مذيب وتحويلها إلى قطرات دقيقة بحجم مناسب وحمل هذه القطرات إلى المسند الساخن بغاز ناقل، هناك عوامل عدة تؤثر على نقل القطرات وهي:

❖ **القوة الحرارية:** تدفع القوة الحرارية القطرات بعيداً عن السطح الساخن فالحمل الحراري في حالة

وجود المرذاذ أعلى المسند يعمل على إبعاد القطرات عن سطح المسند الساخن، وأيضاً لأن جزيئات الغاز من الجانب الأكثر سخونة من القطرة ترتد بطاقة حركية أعلى من تلك الموجودة في الجانب الأكثر برودة، يمكن القول إن القوى الحرارية تعمل على إبقاء معظم القطرات بعيداً عن السطح وتأثيرها يكون أكبر إذا كان البعد بين المسند والمرذاذ كبير، بدون أن ننسى تغير حجم القطرات بسبب تأثير درجة الحرارة [43].

❖ **قوة الجاذبية:** هي القوة التي تسحب القطرة للأسفل بفعل الثقل، والثقل يعتمد على كتلة القطرة

وبالتالي لديه علاقة مع حجم القطرة وكثافتها.

❖ **القوة الكهربائية:** لها تأثير فقط على الطرق التي تعتمد على مصدر كهربائي لترذيذ المحلول أو

للتحكم في المسار، فزيادة التردد يؤدي إلى أحجام قطرات أصغر، أما التريزيذ بالهواء المضغوط فلا يتأثر بالقوى الكهربائية، وتأثير القوة الكهربائية على القطرات أكبر بكثير من قوة الجاذبية [44].

❖ **قوة ستوكس:** هي قوة مقاومة المائع لحركة القطرات، وتتناسب طردياً مع معامل لزوجة هذا المائع،

وقطر القطرة وسرعتها الحدية، بالتالي تخضع القطرات ذات الحجم الكبير أو السرعة العالية إلى

قوة أكبر.

## 3.5.2.2. تحلل المحلول على المسند وترسب الشرائح:

التفاعل الكيميائي الذي يعتبر الأساس لتقنية الانحلال الحراري هو التحلل الحراري للمادة الأولية، وللتأكد من أن الانحلال الحراري لن يحدث إلا في أقرب مكان ممكن مباشرة أمام سطح المسند، يجب الحفاظ على درجة حرارة المادة الأولية أقل من درجة حرارة التحلل، وتكون الحالة مثالية عندما يتبخر المذيب مع اقتراب القطرة من المسند بشدة، وفي جميع الحالات سواء مثالية أو غير مثالية تحدث نفس التغيرات للمحلول والفرق هو مكان حدوث هذه التغيرات وهي: تبخر المذيب المتبقي، انتشار القطرة، تحلل الملح.

إن السلوك الحراري للقطرات يعتمد على كتلتها وبالتالي على حجمها ونظراً لأنه لا يمكننا الحصول على حجم قطيرات موحد في مرحلة توليد القطرات، فستكون هناك طرق ترسب مختلفة اعتماداً على حجم القطرة، لكن بطرق متعددة [43,42] كما هو موضح في الشكل 2—9.

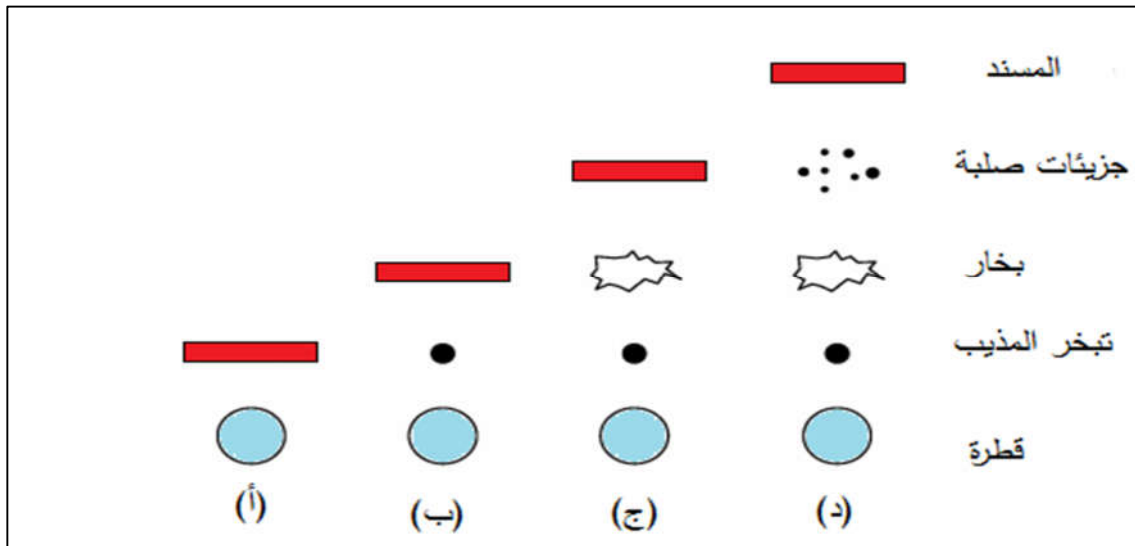
أ- درجة حرارة منخفضة - قطرات كبيرة: لما تكون القطرة كبيرة جداً أو درجة حرارة المسند منخفضة بشكل ملحوظ لدرجة أن الحرارة الممتصة من المناطق المحيطة لن تكون كافية لتبخير المذيب بالكامل، تسقط القطرة على المسند حيث يتبخر المذيب بالكامل ويحدث التحلل ونظراً لأن تبخير المذيب يزيل محلياً الكثير من الحرارة بسبب حجم القطيرات الكبير، تتخفض درجة حرارة المسند وهذا ما يؤثر سلباً على التفاعل خاصة إذا كانت درجة حرارة المسند الابتدائية قريبة من درجة الحرارة اللازمة للتفاعل ويصبح السطح خشن وتتنخفض النفاذية بشكل ملحوظ [44].

ب- درجات حرارة أعلى - حجم القطرات أصغر من الحالة (أ): القطرة تجف تماماً قبل الوصول إلى المسند ثم تصطدم بالسطح، تتبخر بعض الجزيئات ويبدأ تفاعل التحلل على السطح وفي هذه الحالة أيضاً يؤدي تبخير الجزيئات محلياً إلى إزالة الكثير من الحرارة، ولكن ليس بنفس القدر كما في الحالة (أ).

تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

ج- درجات حرارة أعلى- القطرات أصغر من الحالة (ب): تشبه هذه الحالة عملية ترسيب الكيميائي للبخار وتؤدي إلى خصائص مثلى للشريحة، ففي هذه الحالة يتبخر المذيب في القطرة بالكامل بعيداً عن المسند، وقبل أن تصل الجزيئات إلى المسند يكون هناك وقت كاف لها لترتفع درجة حرارتها حيث تتبخر أو تتسامى وتخضع لتفاعلات غير متجانس بالتلامس مع المسند لتتشكل شريحة.

د- درجات الحرارة عالية - قطرات صغيرة جداً: يتبخر المذيب تماماً بعيداً عن المسند، تتبخر الجزيئات ويحدث تفاعل كيميائي متجانس بمعنى أن الجزيئات المتفاعلة والجزيئات المنتجة تكون من نفس الطور الذي هو البخار. تتكثف جزيئات نواتج التفاعل على شكل بلورات دقيقة وتشكل رواسب على شكل مسحوق على سطح المسند، بالتالي ينقص الالتصاق وتقص كفاءة الترسيب بسبب التفاعلات المتجانسة.



الشكل 2-9: الحالات المختلفة لكيفية التحلل الحراري

## 3.2. تقنيات التوصيف:

## 1.3.2. قياس سمك:

يلعب سمك الشرائح الرقيقة دوراً مهماً في تحديد بعض الخصائص الأخرى مثل عرض النطاق الممنوع بطريقة *TAUC* وقياس المقاومة بطريقة الأربع مجسات، وله دور مهم في تفسير بعض النتائج المتحصل عليها، هناك تقنيات تسمح بقياس والتحكم في السمك أثناء الترسيب وهي الطرق الأحسن، لكن في معظم الحالات نحتاج لإجراء القياسات بعد اكتمال عملية الترسيب، وتلك هي التقنيات التي تهتمنا:

## 1.1.3.2. مقياس السمك "profilomètre":

هذه الطريقة الميكانيكية تتطلب وجود أخدود أو خطوة بين سطح المسند وسطح الشريحة الرقيقة، بحيث يتم إزاحة القلم على طول العينة وتسجيل القيم المتحصل عليها؛ يمكن إنتاج مثل هذه الأخاديد أو الخطوات عن طريق إخفاء أجزاء من المسند أثناء الترسيب باستعمال قناع أو عن طريق إزالة أجزاء من الشريحة الرقيقة بعد الترسيب، يتطلب أن يكون القناع على اتصال وثيق مع المسند وأن يكون رقيقاً جداً لتجنب التظليل وتجنب التسبب في تراكم المواد بالقرب من حافة الخطوة.

من مساوئ هذه الطريقة أن الحافة غير المحددة بشكل جيد تقلل من دقة القياس، يجب أيضاً مراعاة العوامل الأخرى على سبيل المثال وجود خشونة على السطح يمكن أن يكون مصدراً للتشويش بحيث تكون القراءة الدقيقة للمستويات المختلفة مستحيلة في بعض الأحيان [45].

## 2.1.3.2. التداخل:

يمكن أيضاً قياس سمك العينة والثوابت الضوئية بطريقة هامش التداخل، تعتمد هذه التقنية على معرفة التداخلات في أطيايف النفاذية للمجال المرئي والأشعة تحت الحمراء باستخدام بما يسمى طريقة سوانبويل *Swanepoel* أو طريقة الغلاف، في هذه الطريقة يجب أن يكون المسند شفاف والشريحة الرقيقة شفافة أو نصف شفافة [46].

يتم تحديد السمك باستعمال العلاقة:

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(\lambda_1 \cdot n_2 - \lambda_2 \cdot n_1)} \quad (1.0)$$

حيث  $n_1$  و  $n_2$  هما قرينتي انكسار لقمطين متجاورين في طيف الانبعاث يقابلان أطوال الموجات

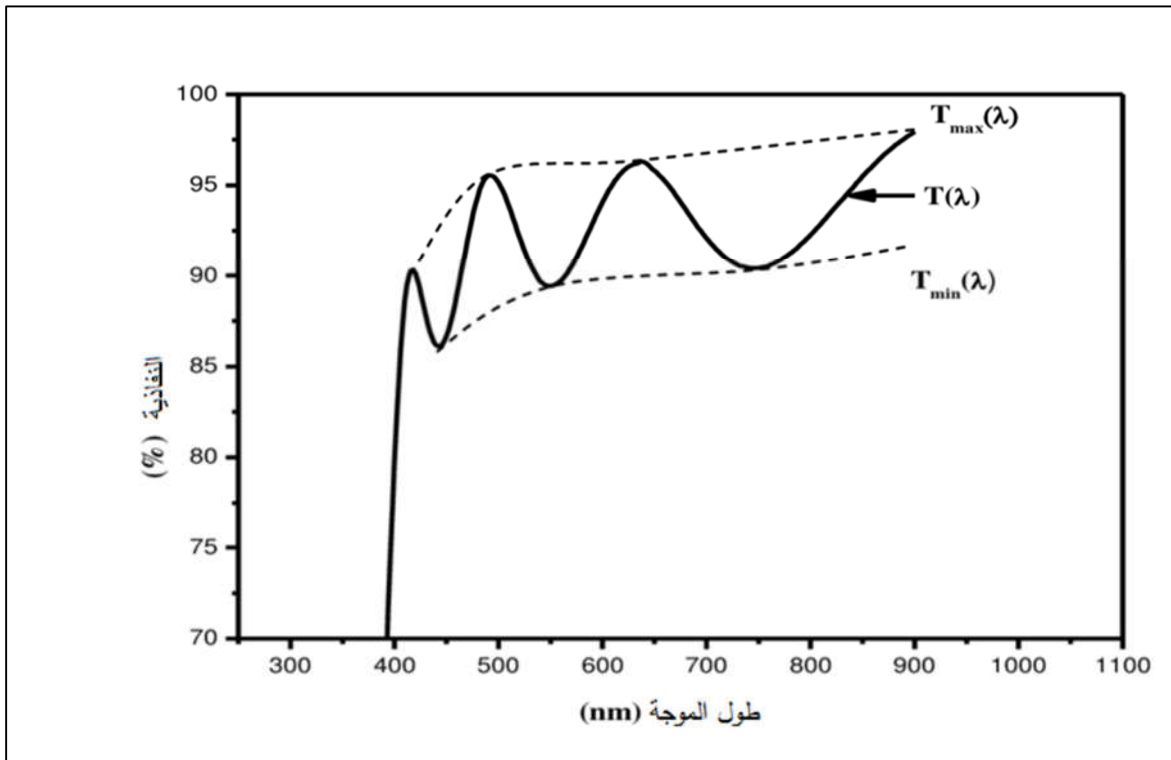
$\lambda_1$  و  $\lambda_2$  ويمكن حسابهما من العلاقة:

$$n = [N + (N^2 - S^2)^{0.5}]^{0.5} \quad (2.0)$$

S هو معامل انكسار الزجاج يساوي 1.5 ويمكن حساب N من العلاقة :

$$N = \frac{2 \cdot S \cdot (T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (3.0)$$

TM و Tm النفاذية القصوى و الدنيا



الشكل 2—10: طريقة التداخل لقياس السمك



### 3.1.3.2. طريقة الوزن:

تعتمد هذه الطريقة على الفرق بين كتلة المسند قبل ترسيب الشريحة الرقيقة وكتلته بعد الترسيب، هذه الطريقة صالحة في حالة عدم حدوث تفاعل كيميائي للمسند مع المذيب أو للمسند مع العناصر الثانوية لعملية الترسيب، وعدم تغلغل المواد داخل المسند؛ بتحقيق هذه الشروط فإن فرق الكتلة الذي نتحصل عليه يمثل وزن الشريحة الرقيقة وبما أننا نعرف أبعاد هذه الشريحة وكتلتها الحجمية يمكن استنتاج البعد الثالث  $d$  الذي يمثل السمك وفق المعادلة:

$$d = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho} \quad (4.0)$$

S : مساحة الشريحة ،  $\rho$  : الكثافة ،  $\Delta m$  : الفرق في الكتلة

من مساوى هذه الطريقة هو الارتياح الكبير فهي تعتمد بشكل واضح على دقة قياس الميزان بالإضافة الى اننا اعتبرنا الشريحة متجانسة في السمك وهو ما يتنافى مع النتائج التجريبية.

### 2.3.2. الخصائص البنيوية والمورفولوجية:

#### 1.2.3.2. انعراج الأشعة السينية:

هي تقنية توصيف تعتمد على ظاهرة انعراج الأشعة السينية على مادة بلورية وهي أسلوب لمعرفة ترتيب الذرات داخل البلورات، الابعاد البلورية ودرجة التبلور، حيث يتم إرسال حزمة أحادية اللون من الأشعة السينية إلى العينة لتحليلها، فتعرج هذه الحزمة في اتجاهات معينة من الفضاء أي في زوايا محددة تسمى زوايا براغ.

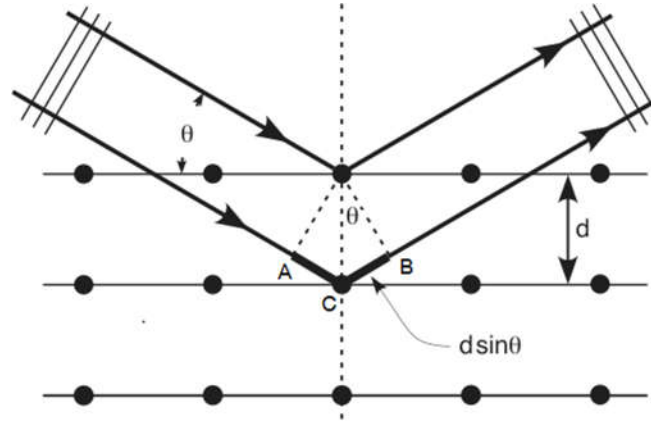
يمكن رؤية البلورة على أنها تكرر دوري ثلاثي الأبعاد للذرات أو الجزيئات ويطلق عليها اسم العقد، والشكل 11-2 يمثل جزءاً من مستويات الشبكة متباعدة مسافة  $d$ ، تمثل الزاوية  $\theta$  زاوية وقوع الأشعة السينية على هذه المستويات، نلاحظ أن فرق المسار بين الشعاعين الوارد والمنعكس هو:  $AC + CB = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$

تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

من أجل تداخل بناء يجب أن يكون فرق المسار يساوي  $n\lambda$  حيث  $n$  عدد صحيح، فنحصل على قانون

براغ:

$$2.d_{hkl}.\sin(\theta)=n\lambda \quad (5.0)$$



الشكل 2—11: المستويات البلورية

التوصيف باستعمال انعراج الاشعة السينية يسمح لنا بالحصول على العديد من المعلومات البنيوية

للعيينة:

❖ ثوابت الشبكة: في حالة بنية wurtzite لأكسيد الزنك، يمكن حساب الأبعاد البلورية انطلاقاً من

العلاقة [47]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (6.0)$$

وبتطبيق قانون براغ نجد:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \quad (7.0)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \quad (8.0)$$

$\lambda$ : الطول الموجي للإشعاع المستخدم  $\theta$ : زاوية الانعراج للمستويات (100) و (002)

تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

❖ **أبعاد الحبيبة:** تسمح دراسة انعراج الأشعة السينية بقياس الأبعاد الحبيبية في البنى البلورية، يتم ذلك باستخدام علاقة شيرير *Scherrer* التي تستعمل العرض عند منتصف ارتفاع القمة حسب العلاقة [47]:

$$D_c = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (9.0)$$

حيث  $D_c$  ( $nm$ ) هو بعد الحبيبة،  $\lambda$ : الطول الموجي للشعاع،  $\beta$ : العرض عند منتصف الارتفاع بالراديان،  $\theta$ : زاوية الانعراج

❖ **الإجهادات:** تؤدي الإجهادات بشكل مباشر في إزاحة قمم الانعراج وفقاً لنموذج الإجهاد ثنائي المحور، التشوه على طول المحور  $C$  يعطى بالعلاقة:

$$\varepsilon = \frac{C_{شريحة} - C_0}{C_0} \quad (10.0)$$

شريحة  $C$ : هي البعد البلوري للشريحة و  $C_0$  القيمة القياسية للبعد البلوري.

يتم كتابة الإجهاد المطبق الموازي لسطح الشريحة بالعلاقة:

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \frac{C_{شريحة} + C_0}{2C_0} \quad (11.0)$$

$C_{ij}$  هي ثوابت المرونة لبنية أكسيد الزنك:

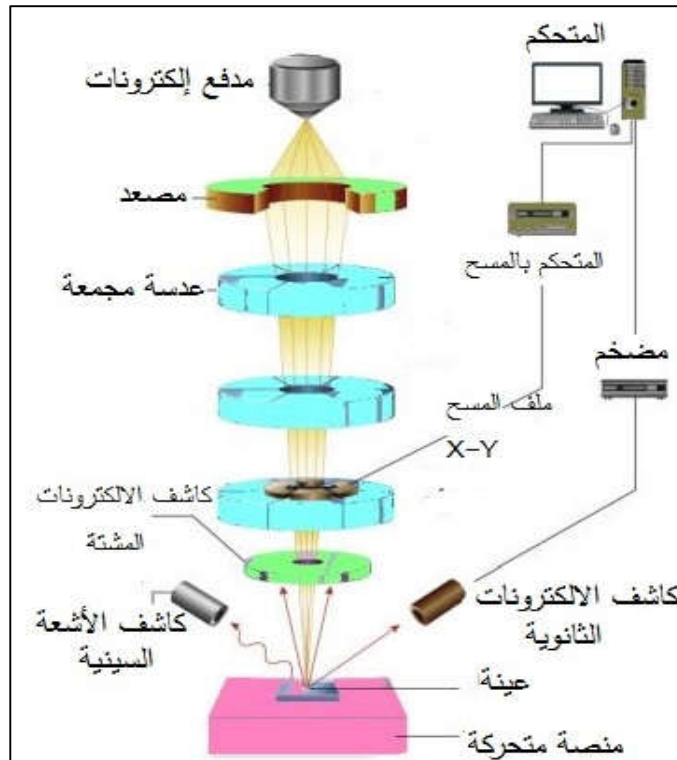
$$(c_{11} = 208.8 \text{ GPa}, c_{12} = 119.7 \text{ GPa}, c_{13} = 104.2 \text{ GPa}, c_{33} = 208.8 \text{ GPa})$$

- إذا كانت  $\varepsilon < 0$  تتعرض البنية لإجهادات شد على طول المحور.

- إذا كانت  $\varepsilon > 0$  تتعرض البنية لإجهادات انضغاط على طول المحور.

### 2.2.3.2. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

المجهر الإلكتروني الماسح (scanning electron microscope) هو جهاز لدراسة تضاريس أسطح المواد، حيث أن هذه التقنية قادرة على إنتاج صور عالية الدقة لسطح العينة، ويعتمد بشكل أساسي على اكتشاف الإلكترونات الثانوية الخارجة والأشعة السينية التي تم إنتاجها من السطح تحت تأثير إلكترونات أولية. تنتج الحزمة الإلكترونية في الجزء العلوي من الجهاز باستخدام مدفع إلكتروني في عمود مفرغ من الهواء ويتم الحصول على الإلكترونات عن طريق تسخين خيوط معدنية، فتنشك حزمة إلكترونية أولية وتتبع مساراً رأسياً في عمود المجهر إلى أن تصطدم بالعينة حيث يؤدي التفاعل بين الإلكترونات والعينة إلى تكوين إلكترونات ثانوية ذات طاقة أقل يتم تضخيمها وتحويلها إلى إشارة كهربائية وتتم هذه العملية في كل نقطة من العينة ونحصل على صورة عن طريق مسح كامل للسطح؛ يمكنه تصوير المناطق التي يتراوح عرضها من حوالي 1 سم إلى 5 ميكرون، ويمكن استخدام تكبير يتراوح من 20 X إلى حوالي 30000X، ودقة مكانية من 50 إلى 100 نانومتر [48].



الشكل 2-12: المجهر الإلكتروني الماسح

## تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

هناك أيضا تولد للأشعة السينية بسبب الاصطدامات غير المرنة للإلكترونات الساقطة مع إلكترونات ذرات العينة، هذه الأخيرة تثار وعندما تعود الإلكترونات المثارة إلى حالات الطاقة الأساسية فإنها تنتج أشعة سينية ذات طول موجي ثابت لعنصر معين، أي يتم إنتاج أشعة سينية مميزة لكل عنصر في المادة وهو مبدأ عمل مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية *EDS* وبواسطتها نستطيع إجراء تحليلات على نقاط معينة وهذا ما يفيد بشكل خاص في تحديد التركيبات الكيميائية نوعيا وكميا.

### 3.3.2. الخصائص الكهربائية:

#### 1.3.3.2. المقاومة:

1. **طريقة المجسين:** هي الطريقة الأكثر شهرة لقياس المقاومة والمقاومية وسميت بطريقة المجسين لأننا نحتاج

فقط لنقطتي تلامس مع العينة، في هذه الطريقة نحتاج الى قياس التيار المار خلال العينة بعد تطبيق فرق

جهد والمقاومة تحسب بقسمة قيمة الجهد المطبق على قيمة التيار المار، هي طريقة بسيطة جدا لكن لها

عيوب كثيرة خاصة إذا تم استعمالها في قياس مقاومة الشرائح الرقيقة:

❖ الخطأ في قياس المقاومة بسبب مقاومة التلامس ومقاومة الأسلاك خاصة للعينات ذات المقاومة

الضعيفة.

❖ لا يمكن استخدامها في قياس مقاومة العينات ذات الأشكال العشوائية.

❖ صعوبة تلحيم الأقطاب في العينة.

❖ تتسبب في تسخين العينات خاصة في أنصاف النواقل بسبب الالتحامات فتعطي نتائج خاطئة.

2. **طريقة الأربع مجسات:** هذه الطريقة تعتمد على ربط أربع مجسات بالعينة ثم تطبيق التيار المستمر في

مجسين وقياس فرق الجهد في المجسين الباقيين، وهي الطريقة الأمثل لقياس مقاومة الشرائح الرقيقة فهي

تمكنا من استبعاد مقاومة الأسلاك ومقاومة التلامس.

القانون المعتمد لقياس المقاومة في هذه الطريقة يتعلق بالنسبة بين سمك العينة والمسافة بين المجسات

تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

بالإضافة الى وضعية المجسات، في حالة وضعية المجسات على استقامة واحدة وعينة ثنائية البعد أين

يكون سمك العينة أقل من خمس البعد بين المجسات مثل حالة الشرائح الرقيقة نستعمل القانون [49]:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \times d \times \frac{\Delta V}{i} \quad (12.0)$$

d : يمثل سمك العينة.

4.3.2. الخصائص الضوئية:

القياسات بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، المرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة تتيح

معرفة العديد من الخصائص مثل النفاذية، قرينة الانكسار، معامل الامتصاص، معامل التخماد، عرض النطاق

الممنوع وطاقة اورياخ.

1.4.3.2. النفاذية:

يقوم جهاز قياس الطيف الضوئي بقياس شدة الضوء بعد مروره عبر العينة المراد دراستها، حيث

يتعرض الضوء الواقع على العينة ذات السمك d الى امتصاص وانعكاس وجزءا منه ينفذ، الجزء النافذ يعطى

بالعلاقة [5]:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (13.0)$$

بما أن شدة الضوء أحادي اللون الواقع على العينة معروف  $I_0$ ، ومن قياس شدة الضوء النافذ I،

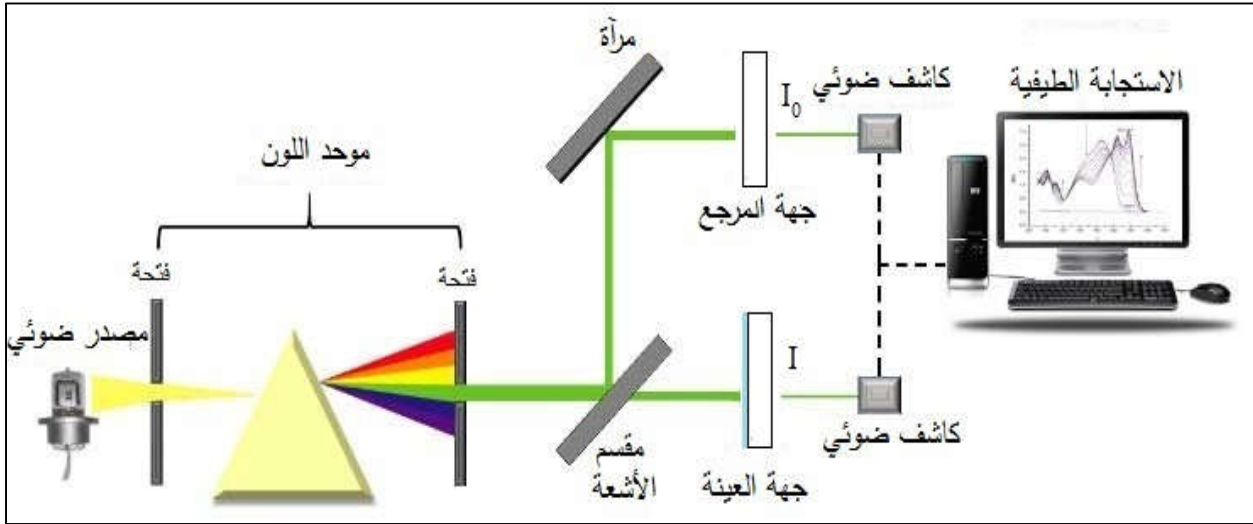
نتحصل على النفاذية T:

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (14.0)$$

انطلاقا من العلاقة: (13.2) و (14.2) بمعرفة سمك العينة والنفاذية المقاسة بواسطة الجهاز يمكننا حساب

معامل الامتصاص:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1}{T} \right) \quad (15.0)$$



الشكل 2-13: جهاز قياس الطيف الضوئي

### 2.4.3.2. عرض النطاق الممنوع:

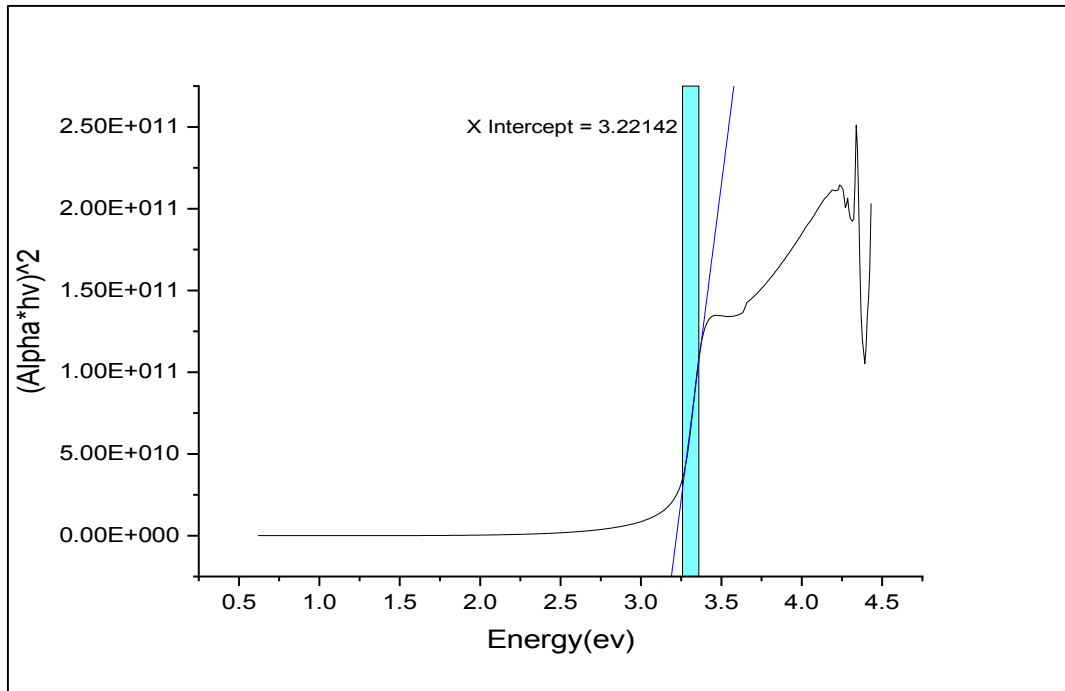
يعد تحديد عرض النطاق الممنوع في المواد أمراً مهماً لمعرفة مدى جودة العينات، فهناك عدة خصائص ترتبط به أهمها الناقلية، وأكثر طريقة تستعمل لتحديد عرض النطاق الممنوع هي طريقة  $Tauc$ ، أولاً يجب تحديد العلاقة بين معامل الامتصاص  $\alpha$  وطاقة الفوتون الساقط  $h\nu$  وذلك باستخدام علاقة  $Tauc$  التي تنص على التالي:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = \alpha_0 (h\nu - E_g) \quad (16.0)$$

$h$ : ثابت بلانك،  $\nu$ : التردد،  $\alpha$ : معامل الامتصاص،  $E_g$ : عرض النطاق،  $\alpha_0$ : ثابت ويطلق عليه أحياناً معامل ذيل النطاق وهو ثابت مستقل عن الطاقة، فهو يعتمد على طبيعة المادة سواء كانت بلورية أو غير متبلورة و يتعلق بنوع الانتقالات: المسموح بها المباشرة وغير المباشرة والممنوعة المباشرة وغير المباشرة [50]، في الانتقال المباشر المسموح به  $n = 0.5$  كما هي الحالة بالنسبة لأكسيد الزنك.

لتحديد عرض النطاق الممنوع تجريبياً يجب رسم تغير  $(h\nu\alpha)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $h\nu$  وذلك باستخدام البيانات التي تم الحصول عليها من أطياف النفاذية كما هو موضح في الشكل 2-14، نلاحظ أن الرسم الذي تم الحصول عليه به خط مستقيم ممتد في منطقة معينة، ومن أجل الحصول على قيمة عرض النطاق الممنوع يجب تمديد الخط المستقيم الظاهر في المنحنى البياني حتى يتقاطع مع محور الفواصل ونقطة

التقاطع تمثل عرض النطاق الممنوع [51].



الشكل 2—14: طريقة TAUC

### 3.4.3.2. طاقة أورباخ:

يمكن تقسيم أطراف النفاذية إلى ثلاث مناطق رئيسية، هي منطقة امتصاص ضعيفة تنشأ عن عيوب وشوائب، منطقة حافة الامتصاص والتي تنشأ بسبب اضطراب بنية الشبكة، ومنطقة الامتصاص القوي الذي يحدد عرض النطاق الممنوع، يوجد على حافة النطاق الممنوع جزء يسمى ذيل أورباخ. يظهر هذا الذيل في المواد منخفضة التبلور، والمواد المضطربة وغير المتبلورة لأن هذه المواد لها حالات متمركزة عند حدود النطاق الممنوع وهذه الحالات لديها ارتباط أسي بمعامل الامتصاص [50]، ارتباط معامل الامتصاص وطاقة الفوتون يعطى بقاعدة أورباخ التجريبية:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{hv}{Eu}} \quad (17.0)$$

$\alpha_0$ : ثابت،  $Eu$ : طاقة أورباخ

من المعادلة (17.2) نتحصل على العلاقة:

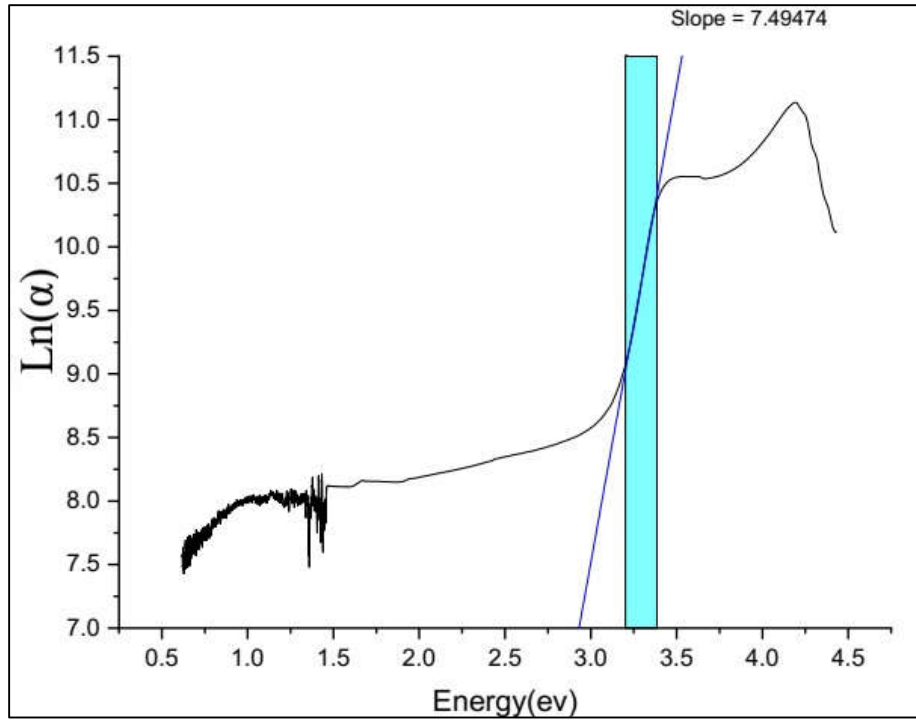
$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{hv}{Eu} \quad (18.0)$$



تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة

يمكن حساب طاقة أورباخ من مقلوب ميل الجزء المستقيم للمنحنى الذي يمثل تغير  $\ln(\alpha)$  بدلالة طاقة

الفوتون  $h\nu$ .



الشكل 2—15: حساب طاقة أورباخ

#### 4.2. تأثير طريقة الترسيب على خصائص اكسيد الزنك:

في الجدول 21 لخصنا بعض الخصائص لشرائح اكسيد الزنك المحضرة بتقنيات مختلفة.

جدول 2-21: بعض خصائص اكسيد الزنك المتحصل عليها باستخدام الطرق المتعددة للترسيب

| السنة | المقاومية<br>( $\Omega.cm$ ) | النفذية<br>(%)          | الأبعاد البلورية<br>( $\text{\AA}$ )<br>أو $FWHM^+$ ( $^\circ$ ) | مصدر الزنك   | طريقة الترسيب  |
|-------|------------------------------|-------------------------|--|--|--|
| 2015  | 0.123                        | 70                      | 290 - 540 $\text{\AA}$   | ZnCl <sub>2</sub>  | الرش البيروليزي بالهواء<br>المضغوط [52]                    |
| 2008  | 8.2<br>10.4                  | 80-70<br>70-60          | 376 $\text{\AA}$<br>362 $\text{\AA}$                             | ZnCl <sub>2</sub><br>Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O                       | الرش البيروليزي بالهواء<br>المضغوط [5]                     |
| 2012  | -                            | 81-60<br>75-60<br>95-80 | 410 $\text{\AA}$<br>420 $\text{\AA}$<br>450 $\text{\AA}$         | ZnCl <sub>2</sub><br>Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Zn (OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | الرش البيروليزي بالأموح فوق<br>الصوتية [53]                |
| 2017  | -                            | 80-87                   | 300.3-334.3 $\text{\AA}$   | Zn (OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | محلول-هلام [54]  |
| 2010  | 1.7 x<br>10 <sup>3</sup>     | -                       | 1208-1385 $\text{\AA}$   | Zn (OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | محلول-هلام [55]  |
| 2016  | -                            | $\geq 91\%$             | 249 $\text{\AA}$   | Zn (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                                  | ترسيب كيميائي للبخار مدعم<br>بالرذاذ (AACVD) [56]          |
| 2002  | 3 x 10 <sup>-4</sup>         | > 80%                   | 250 $\text{\AA}$   | Zn (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                                  | ترسيب كيميائي للبخار بمصدر<br>وحيد (SSCVD) [57]            |
| 2020  | -                            | 90%                     | 133.3 $\text{\AA}$   | Zn بودرة   | الترسيب الفيزيائي للبخار<br>(PVD) [58]                     |
| 2006  | 2 x 10 <sup>-2</sup>         | -                       | 105-170 $\text{\AA}$   | Zn بودرة   | الترسيب الفيزيائي للبخار بحزمة<br>الالكترونية (EBPVD) [59] |

+ العرض عند منتصف الارتفاع

## الفصل الثالث:

تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

### 1.3. مقدمة:

نقدم في هذا الفصل الخطوات المتبعة لتقنية ترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بطريقة الرش بالهواء المضغوط والتي تعتبر تقنية بسيطة وغير مكلفة مقارنة بالطرق الأخرى ويمكن انتاج الجهاز محليا حيث نستطيع من خلاله الحصول على شرائح رقيقة ذات خصائص مقبولة نسبيا.

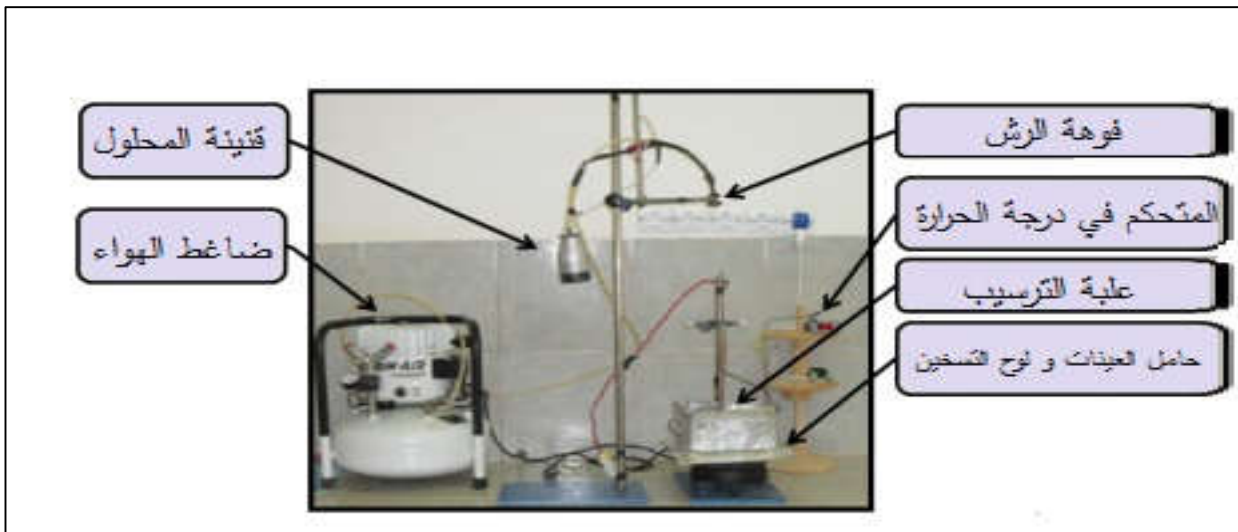
كما يتطرق هذا الفصل الى توصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بواسطة تقنية الرش بالهواء المضغوط انطلاقا من مصادر الزنك المختلفة باستخدام تقنيات التوصيف المختلفة مثل جهاز انعراج الأشعة السينية ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وقياس المقاومة بواسطة طريقة الأربع مجسات والتي تمكننا من دراسة الخصائص العامة لأكسيد الزنك مثل الخصائص البلورية، البنيوية، الكهربائية والضوئية بهدف تحديد الشرائح ذات الخصائص المثلى.

### 2.3. الطريقة التجريبية:

#### 1.2.3. جهاز الترسيب

تم تحقيق ذلك على مستوى مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها لجامعة بسكرة، وقد استخدم جهاز

الرش بالهواء المضغوط المنتج محليا، الصورة الحقيقية للجهاز موضحة في الشكل 1—3



الشكل 1—3: صورة الجهاز المستعمل في الترسيب

## تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

باستخدام ضاغط الهواء (*JUN-AIR type 6-S*) يزداد الضغط داخل القارورة المغلقة المحتوية على المحلول، فينقل محلول أملاح الزنك إلى الفوهة ليتم حقن جزء آخر من الهواء نظيف وغير ملوث كغاز حامل هذا الأخير يفكك السائل ميكانيكياً على مستوى الفوهة إلى قطرات دقيقة و يتم رش القطرات على مسند زجاجي ساخن فيتبخر عليها المحلول وبعد حدوث تفاعل يبقى فقط المركب المكون للشرائح الرقيقة؛ يتم قياس درجة حرارة المسند بواسطة مزدوجة حرارية (*thermocouple*) من نوع *Iron-Constantan* ، من النوع ل (الدرجة حرارة من 0 إلى 400 درجة مئوية تبلغ الدقة  $\pm 3$  درجة مئوية وفي النطاق من 400 إلى 800 درجة مئوية تبلغ  $\pm 0.75\%$ ). يتم التسخين بواسطة لوح تسخين (مقاومة 2000 واط)، وللحفاظ على استقرار درجة الحرارة نستعمل صفيحة سميكة من الفولاذ الصلب سمكها 7 سم كحامل للمسند الزجاجي.

## 2.2.3. اختيار المساند:

لأن جل اهتماماتنا هي التطبيقات الكهروضوئية للشرائح الرقيقة من الطبيعي تماماً أن نستعمل مسند زجاجي ( $\text{SiO}_2$ ) شفافيته تناسب التوصيف الضوئي للشرائح الرقيقة في المجال المرئي، وتقارب معامل التمدد الحراري بين المسند والمادة المشكلة للشريحة الرقيقة يساعد على الحد من تأثيرات التمدد (مسند / شريحة الرقيقة) أثناء التبريد من 400 درجة إلى غاية درجة حرارة الغرفة ( $\sim 25$  درجة) وبالتالي تقليل من الاجتهادات الحرارية حيث أن معاملي التمدد للمادتين [5]:  $8,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1} = \alpha_{\text{زجاج}}$  و  $7,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1} = \alpha_{\text{ZnO}}$

بالإضافة إلى ميزة أخرى وهي الالتصاق الجيد للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك مع هذا النوع من المساند حسب الدراسات الكثير من السابقة بالإضافة إلى توفر هذا النوع من المساند وبسعر معقول [5, 52-59]، كما أن هذا النوع من المساند عازل كهربائياً وهو شرط مطلوب في القياسات الكهربائية بطريقة المسامير الأربعة. اخترنا مساند زجاجية من نوع TLC، هلام السيليكا *GF25460* بأبعاد 15 مم × 20 مم × 1 مم.

حيث تم استخدامها كمساند لجميع عمليات الترسيب، فهي مناسبة لأن درجة حرارتها انتقالية  $T_g = 650 \text{ }^\circ\text{C}$

**3.2.3. تنظيف المسند:**

تعتبر نظافة سطح المسند أمر مهم للغاية حيث يمكن لبعض الشوائب الموجودة على المسند منع أو إبطاء نمو البلورات أثناء مرحلة الترسيب وايضا يمكن احتجاز هذه الشوائب بين الشريحة والمسند، وقد تأثر على عملية الالتصاق [60]، عملية التنظيف المعتمدة تمت وفق الخطوات الآتية:

- ❖ التنظيف الأولي لسطح المساند عن طريق غسلها بالماء والصابون أو منظف ثم يتم شطفها بالماء المقطر لإزالة الشوائب الكبيرة.
- ❖ تنظيفه باستعمال الأسيتون لإزالة الملوثات العضوية الباقية من الخطوة الأولى.
- ❖ تنظيفه باستعمال الايثانول متبوعة بشطف بالماء المقطر ثم التجفيف بواسطة تدفق الهواء.

**4.2.3. تحضير محاليل الترسيب:**

يتم إذابة أملاح الزنك (النترات، الأسيتات، كلوريات أو كبريتات) مع العلم أنها تختلف في درجة التمييه في ماء مقطر (مذيب) للحصول على محلول مركز (المحلول الأم) ثم تخفيف المحلول الأم للحصول على التراكيز المولية المطلوبة، حيث تعتبر هذه الطريقة دقيقة جدا خاصة في حالة الرغبة في الحصول على محاليل ذات تراكيز صغيرة أو تحضير محاليل ذات تراكيز مختلفة لأن الخطأ في قياس الحجم أقل بكثير من الخطأ في قياس الوزن ويمكن التحكم به بسهولة بواسطة الأدوات المتوفرة على مستوى المخبر.

تم وزن كمية الاملاح الواجب اذابتها بواسطة ميزان من نوع *FA 2004 B* بدقة قياس تقدر ب:  $10^{-4}g$

وخلال عملية تحضير المحاليل استخدمت زجاجيات المخبر المختلفة بالإضافة الى قنينة الغسل البلاستيكية المحتوية على الماء المقطر.

خلال عملنا التجريبي استخدمنا 4 أنواع من أملاح الزنك ذات الخصائص المبينة في الجدول:

جدول 3-1: خصائص الاملاح المستخدمة في تحضير المحاليل

| الأملح                     | نترات الزنك         | أسيتات الزنك             | كلوريات الزنك | كبريتات الزنك   |
|----------------------------|---------------------|--------------------------|---------------|-----------------|
| الصيغة الكيميائية          | $Zn(NO_3)_2, 6H_2O$ | $Zn(C_2H_3O_2)_2, 2H_2O$ | $ZnCl_2$      | $ZnSO_4, 7H_2O$ |
| الحالة الفيزيائية          | صلب                 | صلب                      | صلب           | صلب             |
| النقاوة (%)                | 98.5                | 99.0                     | > 98          | 99.5            |
| الكتلة المولية (g/mol)     | 297.46              | 219.5                    | 136.29        | 287.55          |
| الكمية المقاسة (g)         | 14.8842             | 10.9894                  | 13.6243       | 5.7549          |
| تركيز المحلول الأم (mol/l) | 0.500               | 0.500                    | 1.000         | 0.200           |

### 5.2.3. الشروط التجريبية المعتمدة:

الشروط الثابتة المستخدمة هي:

- الضغط الديناميكي للغاز الحامل (الهواء المضغوط الجاف): 1 بار

- مدة الترسيب: 180 ثانية.

- ميل المسند: 0 درجة.

- معدل تدفق محلول الأملاح: 9 مل / دقيقة.

- بعد المسند عن فوهة الرش: 300 مم.

- حجم المحلول المستخدم: 100 مل.

- حجم القنينة المحتوية على محلول الاملاح: 300 مل.

- درجة حرارة المسند: 400 درجة مئوية.

- درجة حرارة محلول الأملاح: ~ 30 درجة مئوية.

- التركيز المولي المعتمد لمختلف محاليل الأملاح: 0.1 مول/لتر.

Ph - المحاليل المحضرة: 6

### 3.3. النتائج والمناقشة:

تم ترسيب شرائح رقيقة لأكسيد الزنك متجانسة نسبيا وملتصقة بواسطة جهاز الانحلال الحراري بالرش بالهواء المضغوط المصنوع يدويا بهدف الحصول على عينات ذات جودة عالية: شفافية كافية في المجال المرئي وناقلية معتبرة باستعمال مصادر مختلفة للزنك.

وهذا الجزء يهتم بتوصيف العينات المحضرة وخاصة الخصائص الضوئية، الكهربائية والبنوية المتحصل عليها بعد ترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك وتم هذا التوصيف باستعمال الطرق التجريبية المختلفة المخصصة لذلك.

#### 1.3.3. معدل نمو الطبقات الرقيقة:

تم حساب معدل النمو بقسمة سمك الشريحة على وقت التسريب، مع العلم أن السمك تم حسابه بطريقة الوزن حيث تحصلنا على ما يلي:

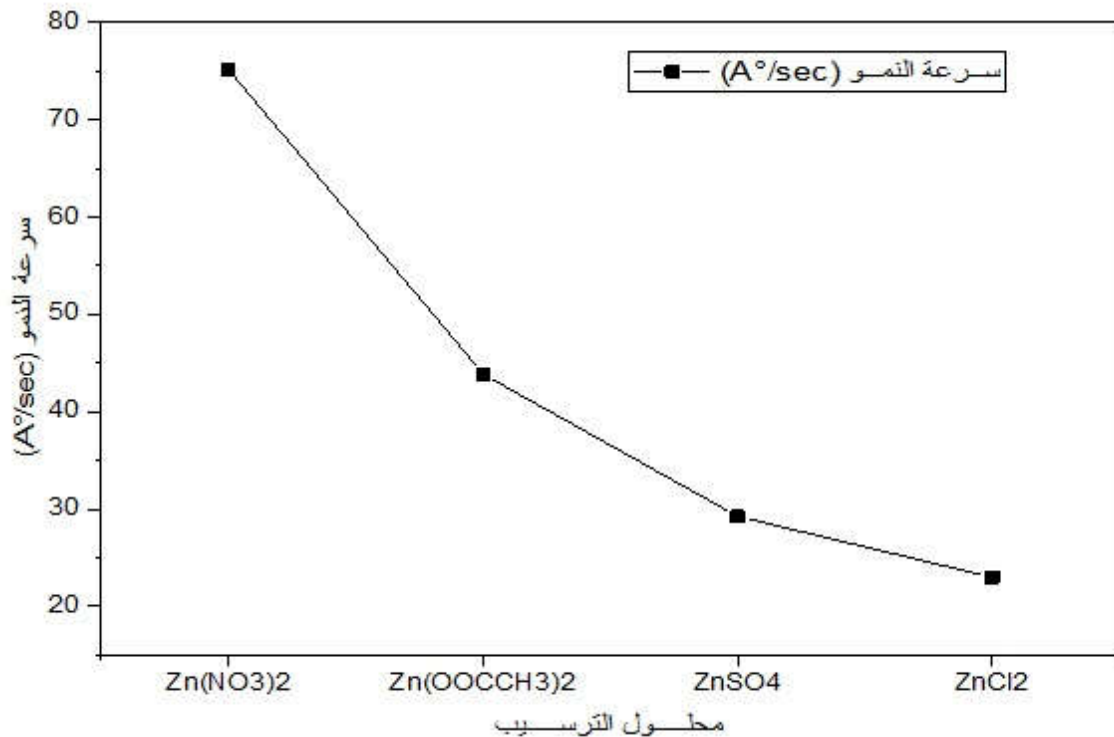
بالنسبة للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة انطلاقا من نترات الزنك فسمك الشريحة الذي تم حسابه هو 1353.38 نانومتر، وسمك الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بأسيتات الزنك المتحصل عليه 789.47 نانومتر أما سمك الشرائح الرقيقة المحضرة من كبريتات الزنك وكلوريدات الزنك فقد كان 526.31 نانومتر و413.53 نانومتر على التوالي.

عموما يدل معدل النمو على كمية المادة المترسبة على المسند و الشكل 3—2 يظهر تطور معدل نمو الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة باستعمال أملاح الزنك المختلفة ذات التركيز المولي المتماثل، والملاحظ أن الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة انطلاقا من نترات الزنك كان لديها أكبر سرعة نمو متبوعة بالشرائح المحضرة من اسيتات الزنك ثم كبريتات الزنك وأخيرا كلوريد الزنك. وقد ترجع هذه الاختلافات الى



## تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

الخصائص الترموديناميكية للأملاح مثل طاقة تفكك المحاليل المستعملة حيث لوحظ خلال دراسات سابقة أن المصدر الذي لديه أقل طاقة تفكك يكون معدل نموه أسرع [61,5] الشيء الذي يدل على حدوث التفاعل بشكل أسرع.



الشكل 3-2: تغير سرعة نمو الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة باستعمال أملاح الزنك المختلفة

لكن من خلال جدول 2-33 فإنه ينبغي أن تكون سرعة نمو الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة انطلاقاً من نترات الزنك أقل من سرعة نمو الشرائح الرقيقة المحضرة انطلاقاً من أسيتات الزنك وقد يرجع هذا التناقض بشكل أساسي إلى الارتياح في قياس السمك بواسطة الطريقة المعتمدة وهناك عامل آخر وهو درجة حرارة تفكك أملاح الزنك فكلما كانت درجة حرارة التفكك أصغر كانت سرعة النمو أكبر وكما هو موضح فإن كبريتات الزنك تبقى مستقرة لدرجة حرارة تصل إلى 680 °C [62]، وهذا ما يقودنا إلى تسائل جد مهم حول وجود شريحة رقيقة لأكسيد الزنك محضرة انطلاقاً من كبريتات الزنك!

## تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

بالنسبة للشرائح المحضرة بواسطة أملاح كلوريد الزنك تكون ذات سمك صغير جدا قد يرجع ذلك الى تحول جزء من كلوريد الزنك الى الحالة الغازية بسبب درجة حرارة المسند المقدرة ب 400 درجة مئوية بدون أن يحدث له تأكسد.

جدول 33-2: طاقة تفكك أملاح الزنك وأقصى درجة استقرار

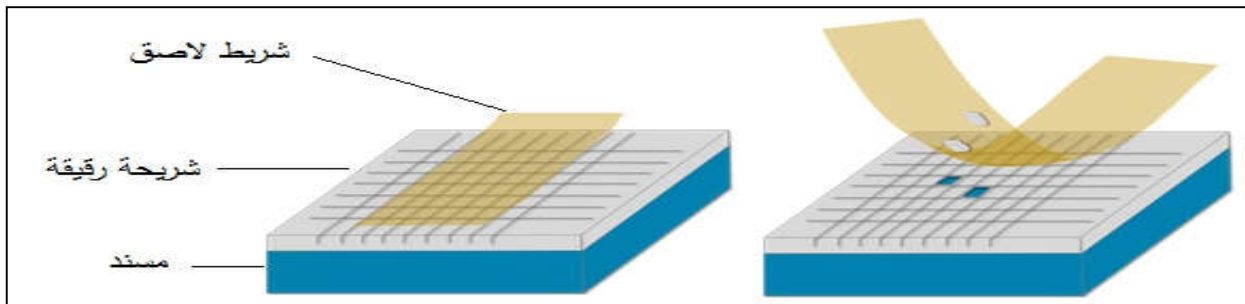
| Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Zn(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Zn(SO <sub>4</sub> ) | Zn(Cl <sub>2</sub> ) | أملاح الزنك                                 |
|-----------------------------------|--------------------------------------|----------------------|----------------------|---|
| 10                                | 0.1                                  | 79-78                | 30                   | $\Delta H$ (انطالبي التفكك) (Kcal/mol) [61] |
| 250                               | 237                                  | 680                  | 320                  | أقصى درجة حرارة استقرار (°C) [62]           |

## 2.3.3. الالتصاق:

من أهم الخصائص الأساسية للمسند المحتوي على شرائح الرقيقة هو التصاق الشريحة بالمسند وهناك عدة طرق للتأكد من كفاءة الالتصاق منها: طريقة الخدش، طريقة اختبار الشريط اللاصق وطريقة الصدمة الحرارية [5].

مبدئياً قمنا بالتأكد من الالتصاق وذلك بواسطة الشفط بالماء المقطر قبل القيام بالتوصيف ثم اعتمدنا طريقة الشريط اللاصق كما هو موضح في الشكل 3-3 بعد توصيف الشرائح لكيلا تأثر بقايا الشريط اللاصق على خصائص العينات.

بعد القيام باختبار الشريط اللاصق لوحظ التصاق ممتاز لجميع العينات ماعدا تلك المحضرة انطلاقاً من أملاح كبريتات الزنك حيث أظهر الاختبار عدم التصاق الطبقة وزالت بشكل شبه كلي، ويمكن أن يكون ذلك راجع الى عدم حدوث التفاعل على سطح المسند حيث أن الوقت و/أو درجة الحرارة لم تكن كافية بالشكل الذي يسمح بتكون شريحة رقيقة من أكسيد الزنك على سطح المسند.



الشكل 3-3: التأكد من الالتصاق بواسطة اختبار الشريط اللاصق

### 3.3.3. مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية EDS و المجهر الإلكتروني الماسح SEM :

نستخدم مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS) لفحص التركيب الكيميائي للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك وكما هو موضح في الشكل 3-4 و الجدول 3-3 حيث يمكننا التحقق من أن الشرائح الرقيقة هي لأكسيد الزنك وذلك من خلال ظهور العناصر الأساسية (الزنك والأكسجين)، كما نلاحظ وجود العناصر المكونة للأملاح مثل الكلور في حالة كلوريدات الزنك، الأزوت في حالة نترات الزنك، الكربون في حالة اسيتات الزنك والكبريت في حالة كبريتات الزنك وهذا شيء متوقع فهي تمثل بقايا الأملاح التي لم تتفاعل.

وجود العناصر الأخرى راجع الى الشوائب المتواجدة على مستوى أملاح التحضير والمكونات الداخلة في تكوين المساند وقد يرجع كذلك الى تلوث الماء المقطر المستعمل أو بسبب المستخدم.

جدول 3-3 النسبة المئوية للزنك و الاكسجين وفق EDS

| مصدر الزنك                           | [at.%] النسبة الذرية للزنك | [at.%] النسبة الذرية للأكسجين |
|--------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>    | 67.06                      | 29.00                         |
| Zn(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 16.06                      | 57.87                         |
| Zn(SO <sub>4</sub> )                 | 4.27                       | 90.64                         |
| ZnCl <sub>2</sub>                    | 49.28                      | 49.69                         |

حسب الشكل 3-4 نلاحظ أنه في حالة الشرائح الرقيقة المحضرة انطلاقاً من كبريتات الزنك فإن النسبة المئوية للكبريت مساوية تقريباً للنسبة المئوية للزنك مع ارتفاع كبير لنسبة الأكسجين مما يدل على تشكل أملاح كبريتات الزنك على سطح المسند دون أن يحدث لها أي تفاعل، وهذا ما تؤكد الصيغة الكيميائية Zn(SO<sub>4</sub>) حيث يكون نسبة الأكسجين الذرية 4 اضعاف نسبة الزنك و النسبة الذرية لزنك تكون مساوية

## تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

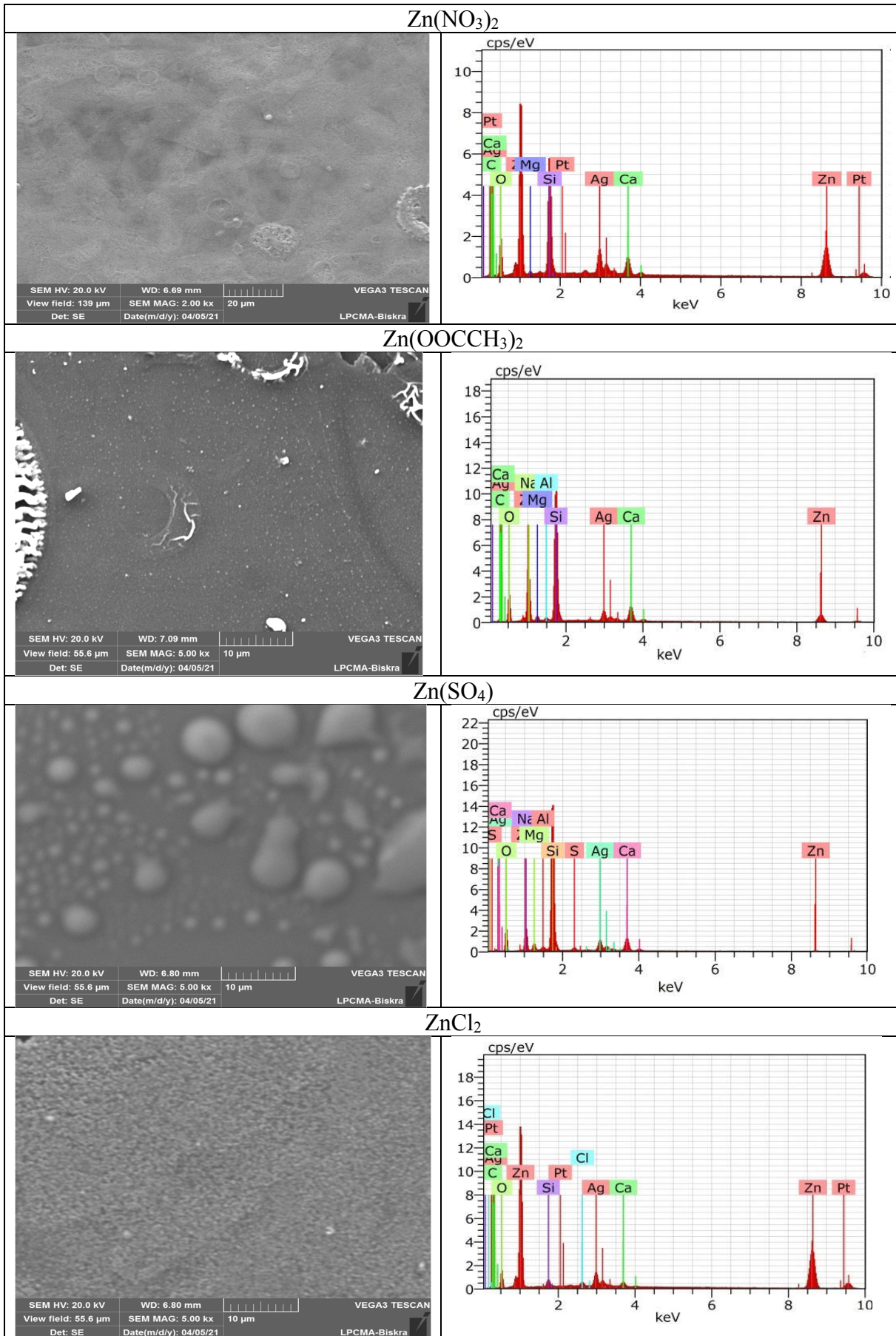
لنسبة الذرية للكبريت و هذا ما يتوافق مع المعطيات المتحصل عليها، وتجدر الإشارة الى انه لا يمكن الاعتماد على مطيافية التشتت لتحديد نسبة الأكسجين المشكلة للشريحة الرقيقة لأن المسند المستعمل هو  $\text{SiO}_2$  بالتالي يؤثر بشكل كبير على نسبة الأكسجين.

يتيح التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح لطبقات أكسيد الزنك التعرف على الجانب البنيوي لهذه الطبقات: توزيع الحبيبات، خشونة السطح، أحجام وأنواع الحبيبات، كما هو موضح في الشكل نلاحظ أن سطح الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك يعتمد بشكل كبير على طبيعة الأملاح المستخدمة في التحضير والشيء المشترك الملاحظ في جميع العينات هو وجود بعض العيوب السطحية.

الاستمرارية في الشرائح الرقيقة تدل على تفاعلات أقوى بين الجزيئات فيما بينها والترسيب يدل على تفاعل أقوى بين المسند والجزيئات، سينتج عن الامر الأول شريحة مضغوطة حبيبية، وعن الأخير ينتج بنية أقل التصاقا وتوجهًا، ونلاحظ ذلك بشكل واضح في الشرائح الرقيقة المحضرة انطلاقا من كلوريد الزنك.

الشرائح الرقيقة التي أستعمل فيها نترات الزنك كمصدر للزنك كانت ذات سطح خشن، أما الشرائح الرقيقة المحضرة انطلاقا من أسيتات الزنك ذات بنية مستمرة وكثيفة مع سطح أملس غير منتظم وحدود الحبيبات غير المحددة بوضوح في حين سطح الشرائح الرقيقة المحضرة انطلاقا من كلورداات الزنك ذو مظهر حبيبي خشن، متجانس ومستمر، أخيرا سطح الشرائح المحضرة انطلاقا من أملاح كبريتات الزنك غير متجانس ويظهر بوضوح تكتلات للمادة في مناطق محددة.

تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

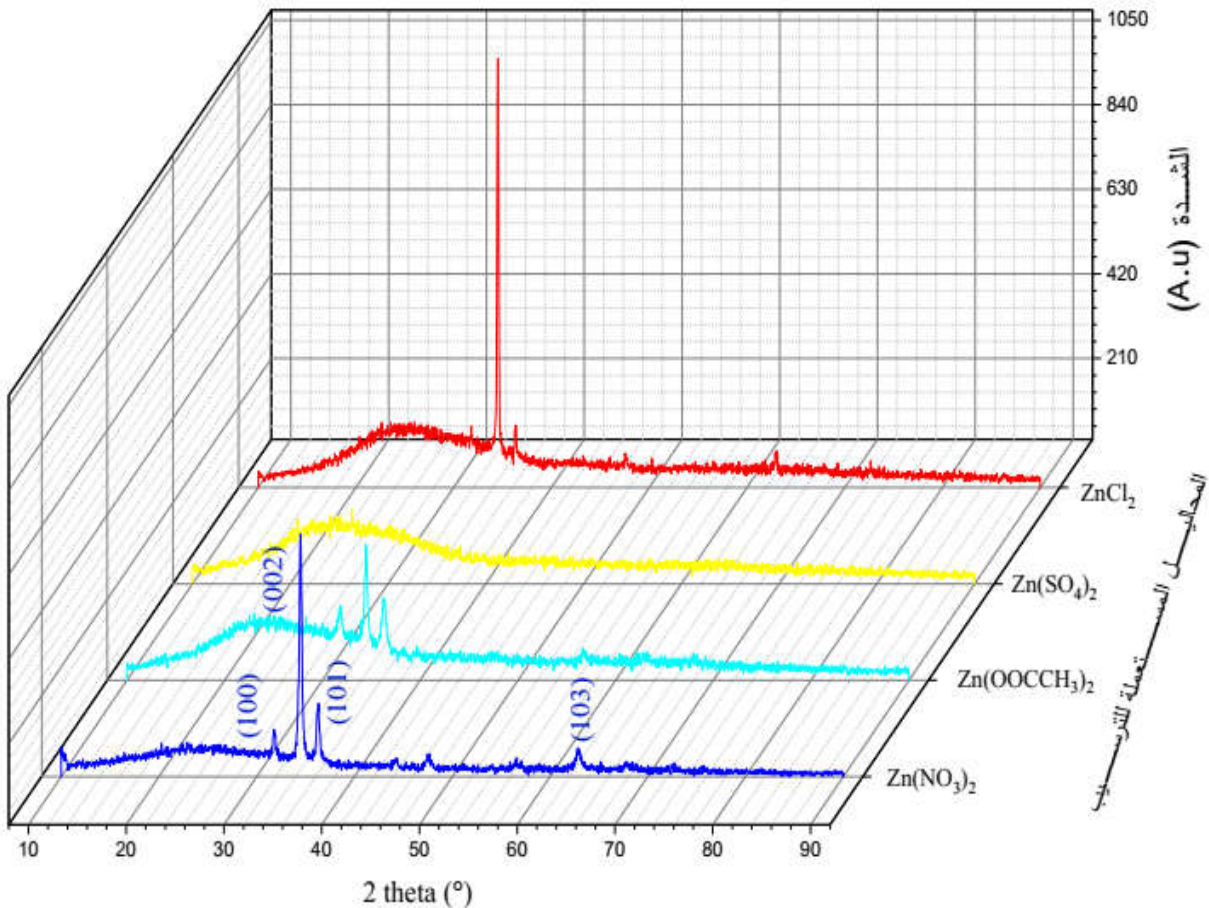


الشكل 3-4: مطيافية EDS و صور المجهر الالكتروني SEM الموافق لها للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة باستخدام أملاح الزنك المختلفة



## 4.3.3. انعراج الأشعة السينية:

تم أخذ بيانات انعراج الأشعة السينية في المجال  $2\theta = 10^\circ - 89.98^\circ$  باستخدام جهاز من نوع (*Rigaku-MiniFlex-600*) مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة و تطبيقاتها) الإشعاع منتج بواسطة منبع  $\text{CuK}\alpha$  ذو طول موجة  $\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$  وجهد تسريع قدره 40 KV مع تيار 15 mA عند درجة حرارة الغرفة. نلاحظ غياب أي تبلور في حالة استعمال كبريتات الزنك، أما في الحالات الأخرى تتبلور الطبقات بشكل جيد في الاتجاه (002) عند  $\sim 34,5$  درجة أي هناك تبلور في هذا الاتجاه الذي يكون فيه المحور البلوري "c" عمودي على المسند مما يعني أن هناك نمو بشكل متعامد وهو ما تم ملاحظته خلال دراسات أخرى [5, 52-59]، يُعتقد أن السبب يعود إلى تأثيرين على الأقل هما الإجهاد الداخلي وطاقة السطح، ويمكن ملاحظة أن شدة هذه الذروة تكون كبيرة جدا في الشرائح الرقيقة المحضرة انطلاقا من أملاح كلوريدات الزنك



الشكل 3-5: انعراج الأشعة السينية لشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة باستعمال أملاح الزنك المختلفة

## تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

تليها تلك المحضرة بنترات الزنك وأخيرا المحضرة بأسيتات الزنك فزيادة شدة القمة يشير الى تحسن التبلور مع ملاحظة أن هذه القمة تصبح أرق كلما كانت أكبر.

بمقارنة مخططات انعراج الاشعة السينية ببطاقة البيانات ( JCPDS NO. 36-1451 ) الموضحة في الشكل 3—6 لتحديد بنية الشرائح الرقيقة نجد هناك تطابق وبالتالي يمكننا القول إن تلك القمم ترجع إلى بنية *Wurtzite* السداسية لأكسيد الزنك مع اتجاه مفضل للنمو (002).

ينتقل العرض عند منتصف ارتفاع القمة للمستوي (002) من 0.1476 درجة في حالة الشرائح المحضرة من كلوريدات الزنك الى 0.2066 درجة لتلك المحضرة بنترات الزنك ثم 0.2362 درجة لحالة الشرائح الرقيقة المحضرة انطلاقا من أسيتات الزنك، وبالتالي فإن الأبعاد البلورية تتناقص لأنها تتناسب عكسا مع العرض عند منتصف الارتفاع.

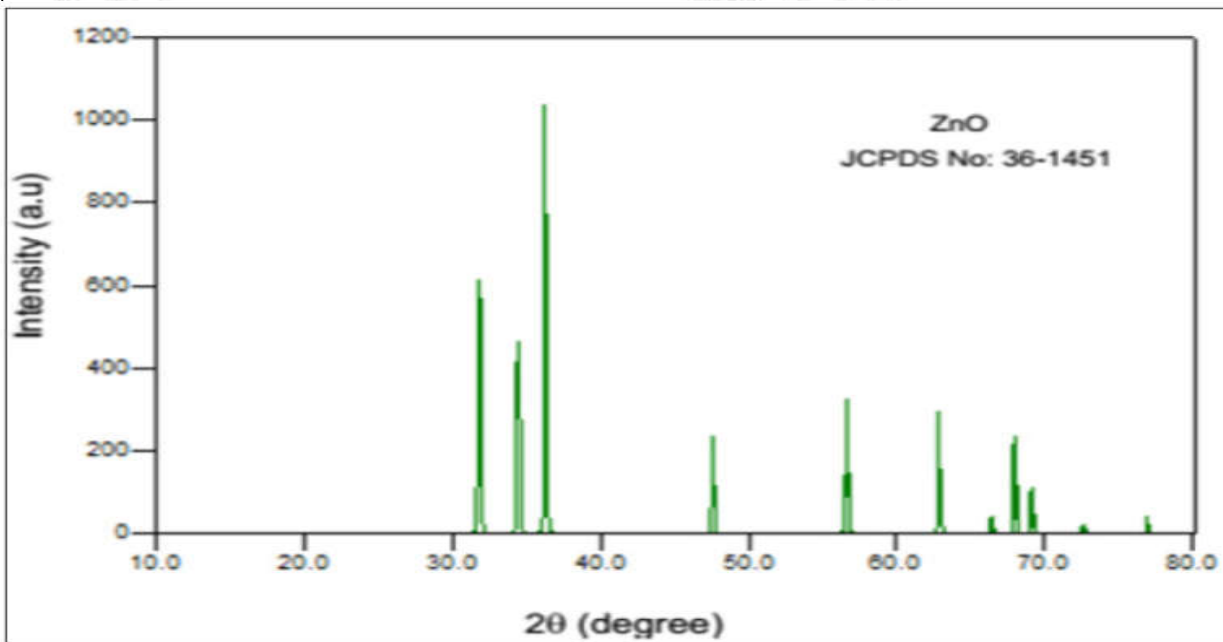
تظهر قمة ثانوية (100) عند  $\sim 31,7$  درجة وتظهر القمم الثانوية الأخرى أيضا: (101) عند  $\sim 36,25$  درجة (103) عند 62.9 درجة وهذا بسبب وجود بلورات أكسيد الزنك على السطح ذات اتجاهات مختلفة. القمم الثانوية (100) و (110) تظهر بشكل ملحوظ في الشرائح الرقيقة المحضرة انطلاقا من أسيتات الزنك مع انخفاض الكثافة النسبية للذروة (002) و هذا ما يتوافق مع دراسات أخرى في الميدان [61].

القمم الثانوية تدل على نمو بلورات في اتجاهات أخرى، ينشأ الاختلاف في بنية الشرائح الرقيقة من الاختلاف في خصائص الاملاح التي قد تغير آلية نمو الشرائح، عند استخدام محلول أسيتات الزنك بسبب انطالبي التفكك الحراري المنخفض و التوتر السطحي المرتفع، حيث يتم تفكك قطرات المحلول بسرعة قبل انتشارها الكامل على سطح المسند بسبب التوتر السطحي الكبير له وهذا ما يفسر بنية الفيلم الكثيفة التي تم الحصول عليها، عند استخدام كلوريد الزنك كمحلول ابتدائي نظراً لارتفاع انطالبي التفكك الحراري لهذا الأخير فإن التفكك أصعب من الحالة الأولى وهذا يؤدي إلى التبلور الكبير على طول المستوى (002) لأنه يتطلب

تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

طاقة تكوين أكبر [63] ويكون هناك وقت لنمو الشريحة في ذلك الاتجاه. أما محلول نترات الزنك الذي له قيمة وسطية لانطالبي التفكك نجد كذلك للقمم المرتبطة به قيم وسطية، ويمكن القول إنه لم يتم العثور على قمم لشوائب أخرى في هذه العينات، ونلاحظ أنه مع انخفاض سمك الشرائح الرقيقة زادت الخلفية بسبب تفاعلات الأشعة السينية مع مادة المسند الأساسية غير المتبلورة.

| 36-1451   |         | Wavelength= 1.5405981 * |   |   |   |
|---|---------|-------------------------|---|---|---|
| ZnO   | 2θ      | Int                     | h | k | l |
| Zinc Oxide  | 31.770  | 57                      | 1 | 0 | 0 |
|   | 34.422  | 44                      | 0 | 0 | 2 |
|   | 36.253  | 100                     | 1 | 0 | 1 |
| Zincite, syn  | 47.539  | 23                      | 1 | 0 | 2 |
|   | 56.603  | 32                      | 1 | 1 | 0 |
| Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.        | 62.864  | 29                      | 1 | 0 | 3 |
| Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/Corr.:                        | 66.380  | 4                       | 2 | 0 | 0 |
| Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1. 76 (1986)     | 67.963  | 23                      | 1 | 1 | 2 |
|   | 69.100  | 11                      | 2 | 0 | 1 |
|   | 72.562  | 2                       | 0 | 0 | 4 |
|   | 76.955  | 4                       | 2 | 0 | 2 |
| Sys.: Hexagonal S.G.: P6 <sub>3</sub> mc (186)                | 81.370  | 1                       | 1 | 0 | 4 |
| a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021                  | 89.607  | 7                       | 2 | 0 | 3 |
| α: β: γ: Z: 2 mp:   | 92.784  | 3                       | 2 | 1 | 0 |
| Ref: Ibid.  | 95.304  | 6                       | 2 | 1 | 1 |
|   | 98.613  | 4                       | 1 | 1 | 4 |
|   | 102.946 | 2                       | 2 | 1 | 2 |
|   | 104.134 | 5                       | 1 | 0 | 5 |
| Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F <sub>27</sub> = 131(.0071, 29)        | 107.430 | 1                       | 2 | 0 | 4 |
|   | 110.392 | 3                       | 3 | 0 | 0 |
| ω: η <sub>ω0</sub> : 2.013 ε <sub>γ</sub> : 2.029 Sign: + 2V: | 116.279 | 8                       | 2 | 1 | 3 |
| Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 504             | 121.572 | 4                       | 3 | 0 | 2 |
|   | 125.188 | 1                       | 0 | 0 | 6 |
|   | 133.932 | 3                       | 2 | 0 | 5 |
|   | 136.520 | 1                       | 1 | 0 | 6 |



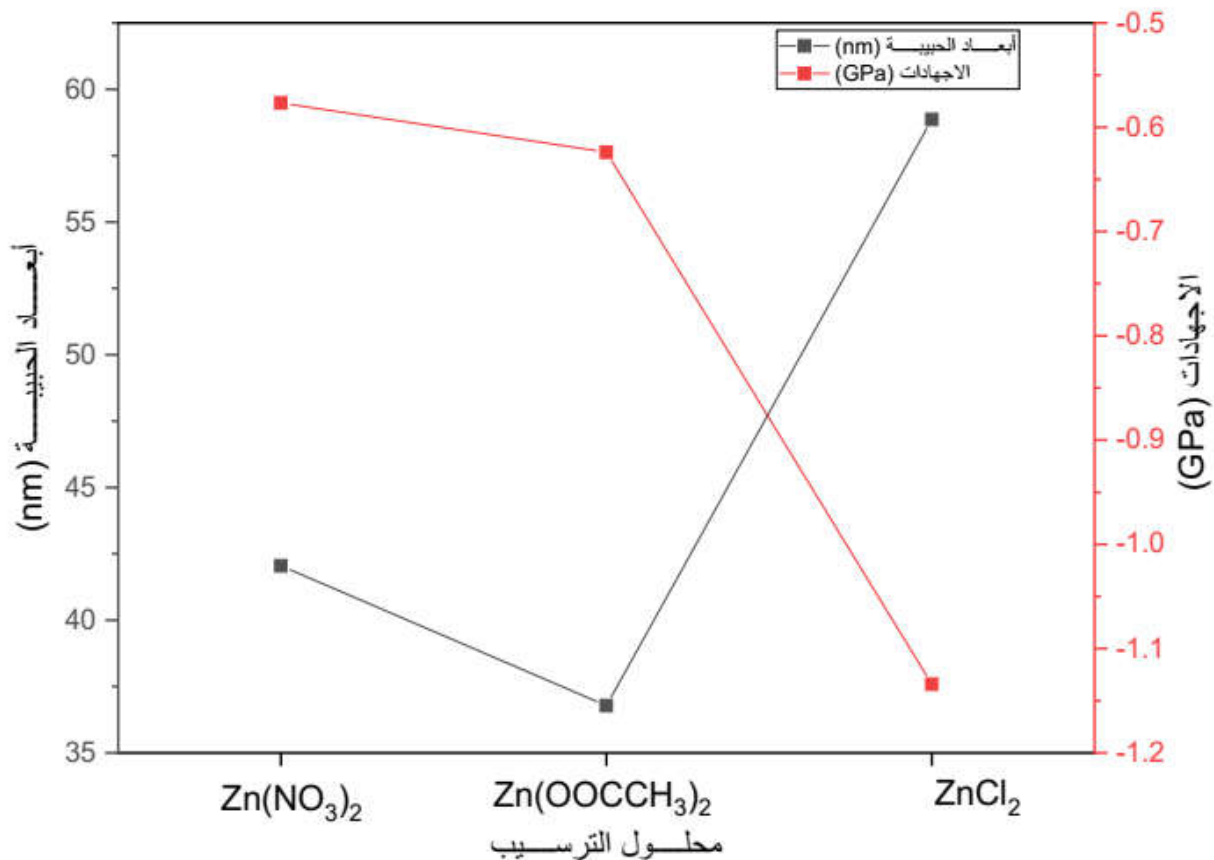
الشكل 3-7 : JCPDS NO. 36-1451



## 5.3.3. تغير الأبعاد الحبيبية و الاجهادات:

تم حساب الأبعاد الحبيبية بالاعتماد على العرض عند منتصف ارتفاع القمة للمستوي (002)؛ تتغير قيم الأبعاد الحبيبية التي تم الحصول عليها من 35 إلى 60 نانومتر.

تتبلور المادة في حجم ضيق للغاية لأن التفاعل يحدث بسرعة وبالتالي فإن الجسيمات لا تحتاج إلى وقت كبير للنمو، ونتيجة لذلك يتم تكوين حبيبات أصغر، يمكن إرجاع ذلك إلى طاقة التفكك كلما كانت الطاقة أصغر كانت سرعة التفاعل أكبر مما يؤدي إلى زيادة مراكز التنوي بسبب التفكك السريع للأملاح وبالتالي الأبعاد البلورية أقل وهو حال الأبعاد الحبيبية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة انطلاقاً من أسيتات الزنك متبوعة بتلك المحضرة من نترات الزنك و أخيراً الأبعاد الحبيبية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة باستعمال كلوريات الزنك، والمحمّل أن يرجع الانخفاض في حجم الحبيبات في حالة الشرائح الرقيقة المحضرة من الأسيتات إلى ظهور اتجاهات نمو أخرى على حساب الاتجاه (002) المستخدم لحساب الحجم.



الشكل 3-8: : تغير الأبعاد الحبيبية و الاجهادات لمختلف شرائح أكسيد الزنك

تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

بمقارنة الأبعاد الحبيبية المتحصل عليها مع الاعمال المنجزة الأخرى فإننا نلاحظ تقارب بشكل كبير مع تقنيات الترسيب بالرش المختلفة [53,52,5] واختلاف طفيف مع النتائج المتحصل عليها من تقنيات الترسيب الفيزيائي والكيميائي البخار [56-56] ، لكن نستطيع ملاحظة اختلاف كبير في بعض النتائج المتحصل عليها باستخدام طريقة سائل-هلام [55,54].

جدول 3-3: العوامل البنوية التي تم الحصول عليها من تحليل معلومات انعراج الاشعة السينية لشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بمختلف الأملاح.

| الأملح          | نترات الزنك | أسيتات الزنك | كلوربات الزنك | كبريتات الزنك |
|-----------------|-------------|--------------|---------------|---------------|
| 20(°)           | 34.4701     | 34.4737      | 34.5126       | -             |
| C (nm)          | 5.19956     | 5.19903      | 5.19335       | -             |
| ΔC (nm)         | 0.00644     | 0.00717      | 0.01285       | -             |
| D (nm)          | 42.04938    | 36.78022     | 58.86452      | -             |
| الاجهادات (GPa) | -0.59461    | -0.64182     | -1.15196      | -             |

البعد البلوري C للشرائح الرقيقة المحضرة بمختلف الأملاح أقل من القيمة القياسية للبعد البلوري لأكسيد الزنك  $C_0 = 5.2062 \text{ nm}$  وهذا ما يدل على أن هناك ضغط على طول المحور C. بسبب وجود تشوهات على مستوى الشبكة البلورية، مما يشير إلى أن الشرائح الرقيقة تتعرض لانضغاط.

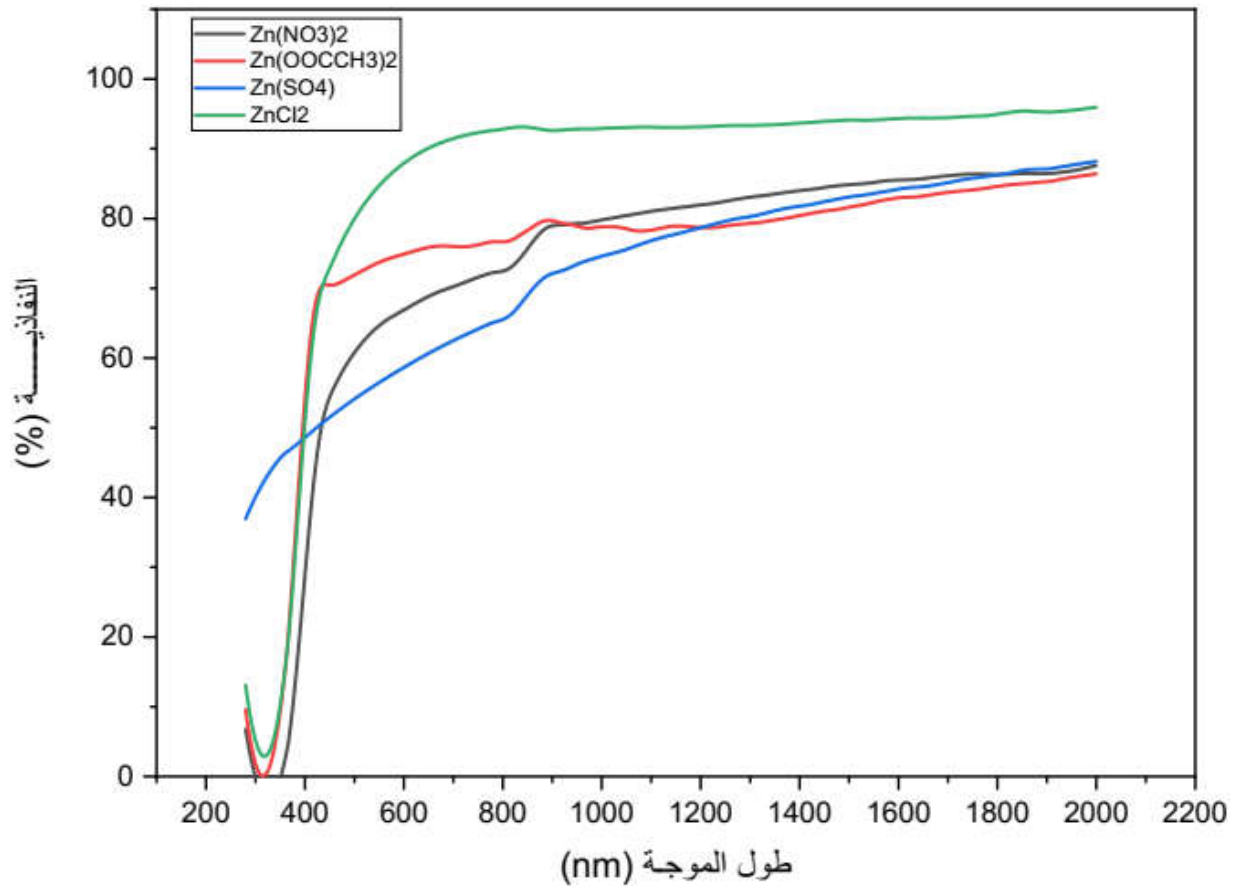
### 6.3.3. طيف النفاذية:

تم قياس أطيف النفاذية للشرائح الرقيقة بواسطة مقياس الطيف الضوئي نوع (JASCO V-770)- مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها) في المجال من 280-2000 نانومتر عند درجة حرارة الغرفة. يمكن أن نقسم طيف النفاذية الى مجالين:

المجال من [500-2000] نانومتر يلاحظ أنه في حالة الشرائح الرقيقة المحضرة من كلوريد الزنك تكون النفاذية بين 90 و 95% من ناحية أخرى تكون باقي الشرائح الرقيقة المتحصل عليها أقل شفافية حيث أن نفاذية الشرائح الرقيقة المحضرة من أسيتات الزنك بين 70 و 80% أما الشرائح الرقيقة المحضرة انطلاقاً من نترات الزنك و كبريتات الزنك فإن بين 60-73% و 55-65% على التوالي قد يكون انخفاض النفاذية

## تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

الضوئية للعينات ناتجًا عن التشتت عند حدود الحبيبات، كلما كان شكل السطح أكثر سلاسة وأقل حدود الحبيبات نتج عنه تجانسًا بنيويًا وبلوريًا يسبب تشتتًا أقل للضوء مما يؤدي إلى زيادة النفاذية.



الشكل 3—9: طيف النفاذية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة باستعمال أملاح الزنك المختلفة

زيادة حجم الحبيبات يؤدي إلى تناقص حدود الحبيبات وبالتالي نفاذية أكبر و هذا يتوافق مع النتائج المتحصل عليها فأكبر حجم للحبيبات ملاحظ بالنسبة للشرائح الرقيقة المحضرة انطلاقًا من كلوريد الزنك، كما أنه هناك من أشار إلى أن النفاذية تزداد مع هيمنة قمة المستوي (002) حيث إن اتجاه النمو المفضل على طول المحور c للشريحة الرقيقة لأكسيد الزنك يؤدي إلى تعزيز قيمة النفاذية.

بدون أن ننسى تأثير سمك الشرائح الرقيقة على النفاذية و من أجل دراسة أكثر موضوعية يمكن أن يتم مقارنة معامل الامتصاص لمختلف أطوال الموجات و ذلك لتحديد تأثير السمك، من هنا لا يمكننا الجزم

## تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

ان سبب ارتفاع النفاذية راجع لحجم الحبيبات خاصة في حالة الشرائح الرقيقة المحضرة من كلوريد الزنك قد يرجع بشكل أساسي الى السمك حيث لاحظنا أن هذه الشرائح ذات سمك رقيق مقارنة بالشرائح الأخرى.

نلاحظ عدم وجود أهداف واضحة في طيف النفاذية لجميع الشرائح الرقيقة المحضرة، مما يؤدي الى عدم امكانية حساب السمك باستعمال طيف النفاذية.

نتائج النفاذية المتحصل عليها في المجال المرئي كانت جد مرضية مقارنة بتقنيات الترسيب الأخرى [52-55]، وبعضها أحسن حتى من نتائج النفاذية المتحصل عليها من تقنيات الترسيب التي تستخدم الفراغ مثل تقنيات الترسيب الكيميائي والفيزيائي للبخر [56-59] المكلفة كما هو الحال في نتائج نفاذية الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة باستخدام كلوريد الزنك، وبمقارنة نتائج العينات الأخرى المتحصل عليها فقد كانت تنافسية ويمكن تحسينها بتقليل السمك مثل حالة نفاذية الشرائح الرقيقة المحضرة باستخدام نترات الزنك.

في المجال [280-500] نلاحظ تناقص بشكل سريع للنفاذية ليؤول الى الصفر في جميع الشرائح ماعدا تلك المحضرة انطلاقا من كبريتات الزنك وهذا ما يستخدمه نموذج  $Tauc$  لحساب عرض النطاق الممنوع.

### 7.3.3. عرض النطاق الممنوع وطاقة أورباخ:

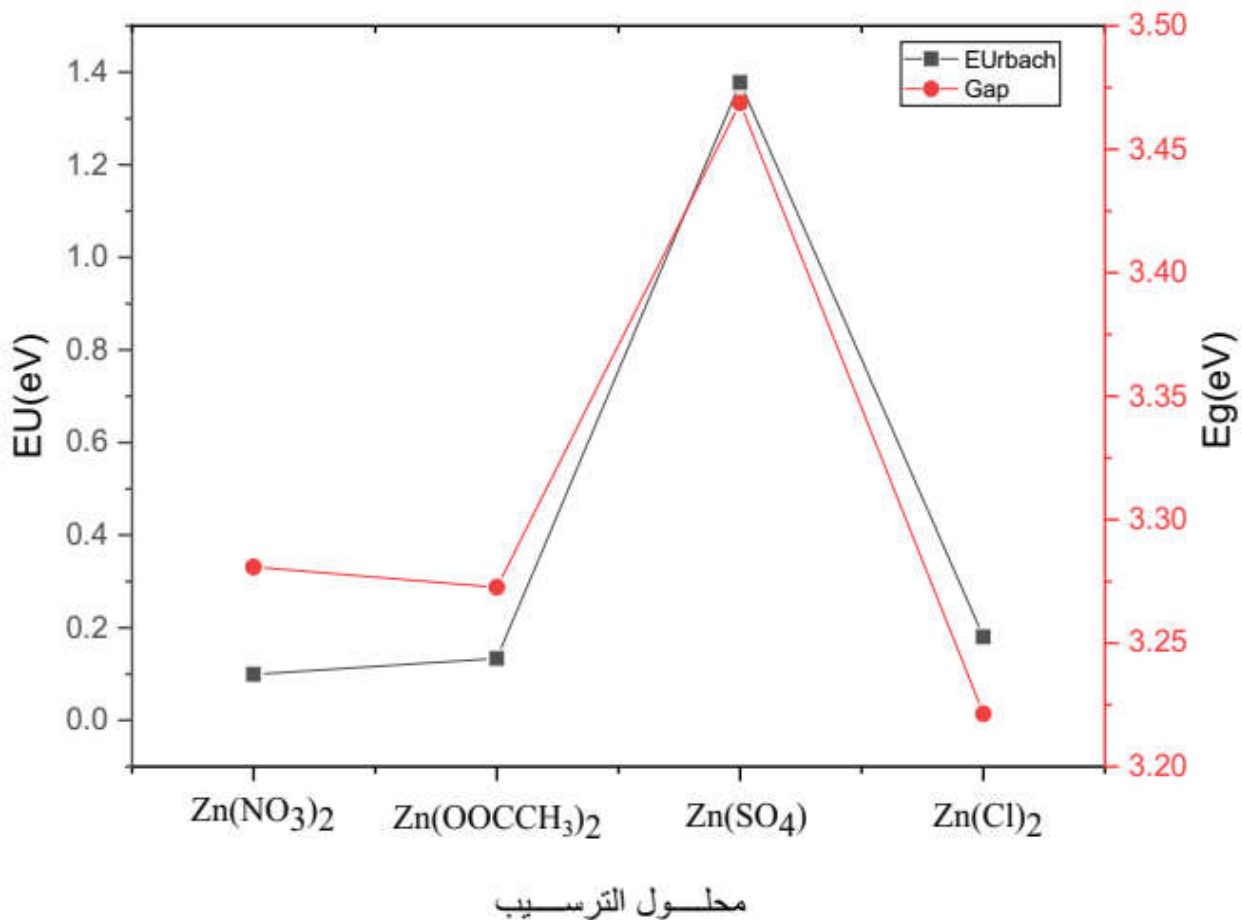
تم حساب عرض النطاق الممنوع للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك باستخدام نموذج  $Tauc$ ، قيم عرض النطاق الممنوع المتحصل عليها قريبة جدا إلى تلك الخاصة بأكسيد الزنك الجوهري، حيث وجد أن عرض النطاق الممنوع للشرائح الرقيقة المحضرة انطلاقا من كلوريد الزنك هو (eV) 3.22142 اما الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة من أسيتات الزنك ونترات الزنك فقد كان عرض نطاقها الممنوع (eV) 3.27266 و (eV) 3.28078 على التوالي.

من المحتمل أن يرجع انخفاض عرض النطاق الممنوع إلى زيادة حجم البلورات وتعديل تكوين حدود

## تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

الحبيبات أثناء النمو، يصاحب الطور غير المتبلور بشكل عام اضطراب في شبكة الشريحة الرقيقة وهذا الأخير يتسبب في تضيق عرض النطاق الممنوع كما في حالة الشريحة الرقيقة المحضرة من كلوريد الزنك ذات التبلور الجيد وبالتالي النطاق الممنوع ضيق، أو بسبب انخفاض تركيز المصائد بالقرب من نطاق التوصيل.

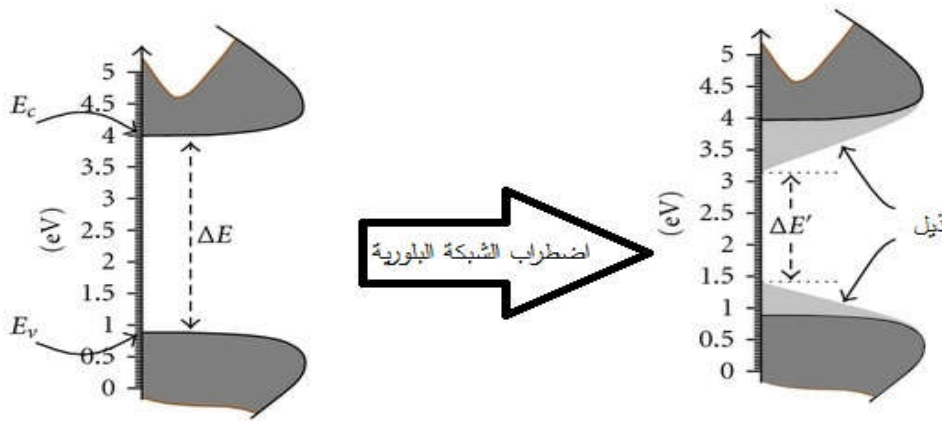
كذلك يلاحظ زيادة عرض النطاق الممنوع مع زيادة السمك وهذا ما يفسر بتأثير "Burstein-Moss" وترتبط هذه الظاهرة بالزيادة في عدد ناقلات الأغلبية (الإلكترونات الحرة) التي تميز النوع  $n$  من أنصاف النواقل [5]، الذي يرافقه رفع مستوى فارمي باتجاه نطاق التوصيل أما بالنسبة للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة من كبريتات الزنك فقد كان عرض نطاقها الطاقى هو  $3.46873 \text{ (eV)}$  لن نأخذ هذه القيمة بعين الاعتبار خاصة مع الشوك التي راودتنا حول ترسب شريحة رقيقة لأكسيد الزنك في تلك العينة كما تطرقنا إليه سابقاً، بالإضافة الى الخطأ في الحساب بهاذ النموذج كما هو موضح في شكل طيف النفاذية.



الشكل 3—10: التغير في Eg و EU للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة باستعمال أملاح الزنك المختلفة

تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

أما طاقات أورباخ Eu فإن قيمها تتراوح بين 99.22 meV و 180.0 meV و نلاحظ أنها تتناسب عكسا مع عرض النطاق الممنوع وهذا التناسب العكسي منطقي لأنها تعبر عن اضطراب الشبكة البلورية فزيادة الاضطراب يؤدي الى زيادة عرض ذيل عصابة التكافؤ و التوصيل الذي يصاحبه انخفاض النطاق الممنوع.



الشكل 3-11 تأثير اضطراب الشبكة البلورية على عصابات الطاقة.

### 8.3.3. المقاومة:

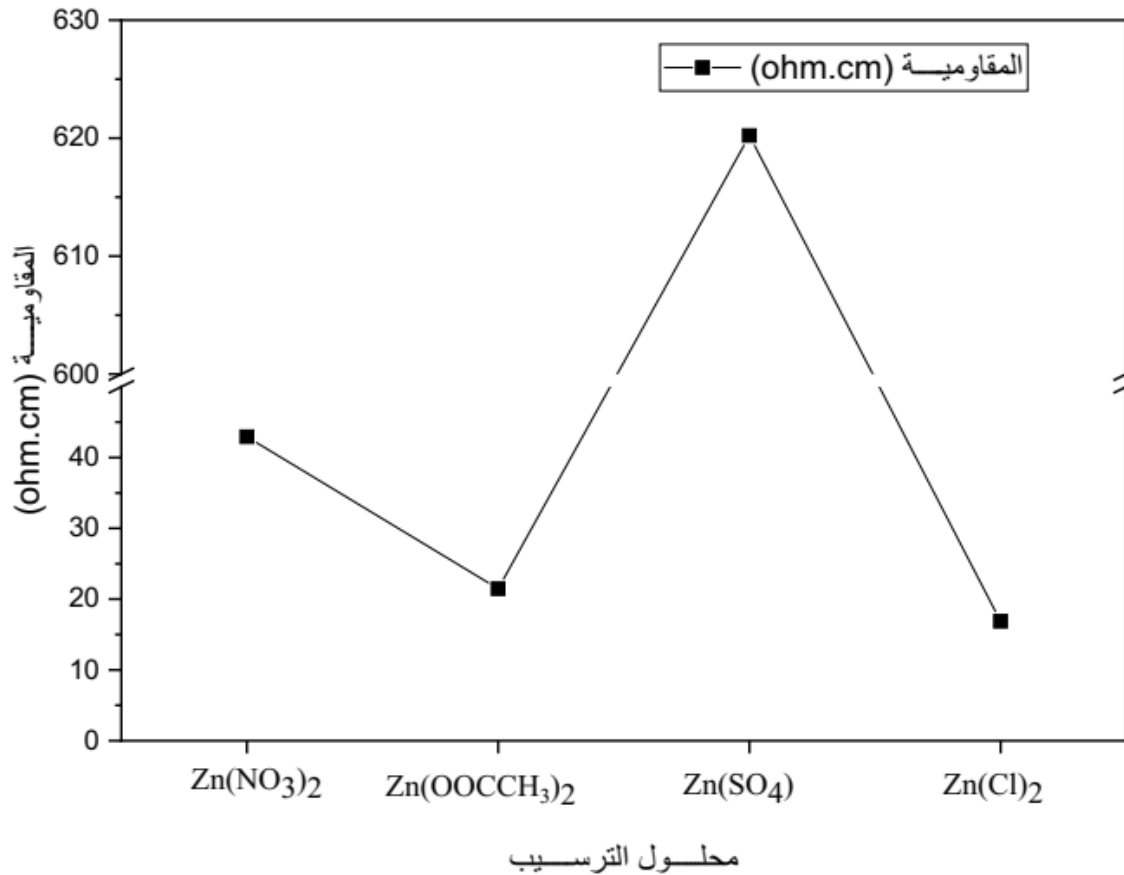
تم قياس المقاومة بالنسبة للشرائح الرقيقة التي لدينا باستعمال طريقة الأربع مجسات جزء الجهاز المتعلق بالمجسات المستعملة من نوع Cascade Microtech C4S 47/1S المسافة بين الأقطاب: 1.25 ملم والوزن المطبق على الشريحة: 40-70 غرام، نصف قطر المجسات: 250 ميكرومتر، المادة المصنوع منها المجسات أوزميوم Os وجزء الجهاز المستعمل لتطبيق التيار وقياس الجهد هو من نوع KEITHLEY 2400. لاحظنا اختلافات كبيرة في قيم المقاومة بالنسبة لشرائح أكسيد الزنك المختلفة، قد ترجع أسباب هذا التغيير في المقاومة إلى الكثافة الأكبر للمصائد عند حدود الحبوب، بسبب الفوارق في تواجد ذرات الأكسجين والزنك، وكذلك الاختلافات في الأشكال السطحية.

ان زيادة حجم الحبيبات يقلل من تأثير حدود الحبيبات التي تعمل كمصائد للحاملات الحرة وبالتالي يزيد من عمر الحاملات مما يؤدي الى نقصان المقاومة، وقد يرجع نقصان المقاومة أو بمعنى آخر زيادة

## تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

الناقلية الى زيادة الحاملات الحرة نتيجة وجود ذرات الزنك في المواضع البينية ووجود فجوات الأكسجين.

كما هو متوقع فإن اقل قيمة للمقاومية لوحظت للشرائح الرقيقة المحضرة من كلوريد الزنك وقدرت بـ:  $16.86 \Omega.cm$  لأنها كانت ذات أكبر حجم للحبيبات لكن القيمة التي تليها كانت للشرائح الرقيقة المحضرة بأسيتات الزنك حيث كانت قيمة المقاومية  $21.46 \Omega.cm$  بالرغم من أن حجم الحبيبات في هذه الشرائح أقل من حجم الحبيبات للشرائح الرقيقة المحضرة من نترات الزنك قد يرجع ذلك بشكل أساسي الى الخطأ في قياس السمك كما أشرنا اليه سابقا فالسمك عامل له تأثير مباشر على دقة قياس المقاومية بالنسبة للشرائح الرقيقة باستخدام طريقة الأربع مجسات، أخيرا الشرائح الرقيقة المحضرة انطلاقا من كبريتات الزنك كانت ذات مقاومية كبيرة تصل الى  $620 \Omega.cm$  النتيجة تبدو منطقية اذا اعتبرنا عدم وجود شريحة رقيقة من أكسيد الزنك في تلك العينة.



الشكل 3—12: تغير مقاومية الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة باستعمال أملاح الزنك المختلفة

بالمقارنة مع الأعمال السابقة يمكن القول أن نتائج الناقلية التي تحصلنا عليها كانت متقاربة مع نتائج ناقلية الشرائح التي تم ترسيبها باستخدام الرش والمتحصل عليها في الأعمال السابقة [5, 52, 53] وأفضل بشكل ملحوظ من نتائج الشرائح المحضرة بتقنية الترسيب سائل-محلول [54, 55]، لكنها كانت أسوأ مقارنة بنتائج الناقلية للشرائح الرقيقة التي تم ترسيبها باستعمال تقنيات تستخدم الفراغ كالترسيب الفيزيائي والكيميائي للبخر وهذا شيء متوقع [56-59].

ملاحظة: للأمانة العلمية القيم المقاسة للمقاومية لم تكن دقيقة بالقدر الكافي حيث تم تسجيل اختلافات كبيرة أثناء القياسات المتعددة.



الخلاصة العامة:

خلاصة عامة وآفاق مستقبلية

## الخلاصة العامة:

في هذا العمل تم تحضير شرائح رقيقة لأكسيد الزنك انطلاقاً من مصادر مختلفة للزنك بتقنية الانحلال الحراري بالرش بالهواء المضغوط، وتم دراسة تأثير تغيير المصادر على الخصائص البنيوية، الكهربائية والضوئية، المصادر التي تم استخدامها: كبريتات الزنك، نترات الزنك، كلوريد الزنك وأسياتات الزنك، دون أي إضافات، باستخدام الماء المقطر كمحلول اذابة، بتركيز ووقت ترسيب موحد.

لاحظنا أن مصدر الزنك يؤثر بشكل كبير على الخصائص الفيزيائية والكيميائية وعلى بنية الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك حيث توصلنا الى ما يلي:

لا يمكن ترسيب شرائح رقيقة لأكسيد الزنك باستعمال محلول كبريتات الزنك بواسطة تقنية الانحلال الحراري بالرش عند درجة حرارة مسند  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  وبدون أي إضافات.

سمك الشرائح الرقيقة التي تحصلنا عليها كانت عموماً اقل من  $1\text{ }\mu\text{m}$ ، أما الابعاد الحبيبية للشرائح الرقيقة المحضرة كانت تتراوح بين  $350\text{ }\text{\AA}$  الى  $600\text{ }\text{\AA}$ ، نفاذية الشرائح الرقيقة المحضرة كانت من رتبة 80%، قيمة عرض النطاق الممنوع كانت تتراوح بين  $3.22\text{ eV}$  و  $3.28\text{ eV}$ ، أما المقاومة فقد كانت القيم متقاربة من رتبة  $20\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ، انعراج الاشعة السينية بين أن جميع الشرائح المحضرة تتبلور في بنية *wurtzite* سداسي و بشكل جيد في الاتجاه (002)، أظهر تحليل هذه الذروة أن الاجهادات تتراوح بين 0.60 إلى 1.15 جيجا باسكال.

## آفاق مستقبلية:

انطلاقاً من هذه الدراسة يمكن مواصلة العمل في:

❖ دراسة إمكانية استعمال كبريتات الزنك كقناع لإحداث خطوة في الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

للمساعدة على قياس السمك، فالتركيبية الكيميائية والاستقرار الحراري للمادة يجعلها الخيار الأمثل

- ❖ دراسة خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بنفس التقنية باستعمال مشتقات أخرى للزنك خاصة المشتقات العضوية مثل سترات الزنك.
- ❖ دراسة تأثير نسب نظائر الزنك على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك.
- ❖ دراسة الخصائص المختلفة للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ذات سمك متقارب ومحضرة انطلاقاً من مصادر مختلفة بغض النظر عن زمن الترسيب.

- [1] Coutts, Timothy & Perkins, John & Ginley, David & Mason, Conference: 195th Meeting of the Electrochemical Society, Transparent Conducting Oxides: Status and Opportunities in Basic Research Transparent Conducting Oxides: Status and Opportunities in Basic Research, Seattle Washington May 2-6, (1999).
- [2] C.I. Bright, Review of transparent conductive oxides (TCO), 3M company tuscon Arizona in: Chapter 7 from 50 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters, Coaters Springer Cham (2007).
- [3] H. Wilson, Semi-Conductors and Metals, Cambridge University Press, Cambridge,1939.
- [4] Hosono H., Ueda K, Transparent Conductive Oxides. In: Kasap S., Capper P. (eds) Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Handbooks. Springer Cham (2017).
- [5] Saâd rahmane, elaboration et caracterisation de couches minces par spray pyrolyse et pulverisation magnetron, Doctoral Thesis, Biskra University Algeria (2008).
- [6] King, Phil & Veal, Tim, Conductivity in transparent oxide semiconductors, Journal of physics Condensed matter: An Institute of Physics journal, 23 (2011) 334214 1-15.
- [7] Matthew,D. McCluskey, Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures, Jan Stehr and Irina Buyanova and Weimin Chen, (2018) 1-25.
- [8] Kohan, AF & Ceder, Gerbrand & Morgan, Dane & Walle, Chris, First-Principles Study of Native Point Defects in ZnO. Physical Review B, 61 (2000) 15019-15027.
- [9] Meng, Hang & Huang, Shihao & Jiang, Yifeng, The role of oxygen vacancies on resistive switching properties of oxide materials. AIMS Materials Science, 7 (2020) 665-683.
- [10] Kılıç, Çetin & Zunger, Alex, Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO<sub>2</sub>, Physical review letters, 88 (2002) 095501.
- [11] Kim, Yong-Sung & Park, Chul Hong, Rich Variety of Defects in ZnO via an Attractive Interaction between O Vacancies and Zn Interstitials: Origin of n-Type Doping. Physical review letters, 102 (2009) 086403.
- [12] Lany, Stephan & Zunger, Ale, Dopability Intrinsic Conductivity and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides. Physical review letters,98 (2007) 045501.
- [13] Grundmann M, Transparent Conductive Oxide Semiconductors In: The Physics of Semiconductors, Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal, 22 23 (2016) 334214.

- [14] Adedokun O, Review on Transparent Conductive Oxides Thin Films deposited by Sol-gel spin coating technique, *International Journal of Engineering Science and Application*, 2(3) ( 2018) 88-97.
- [15] Alex, Kevin, Growth and Optimization of Aluminium doped Zinc Oxide using Spray Pyrolysis technique, Doctoral Thesis, Kalamasserry University India (2016).
- [16] Özgür, Ü & Alivov, Yahya & Liu, Chunli & Teke, Ali & Reshchikov, Michael & Dogan, Seydi & Avrutin, V. & Cho, Seong-Jun & Morkoç, A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 041301-041301.
- [17] E. Muchuweni, T.S. Sathiaraj, H. Nyakoty, Physical properties of gallium and aluminium co-doped zinc oxide thin films deposited at different radio frequency magnetron sputtering power, *Ceramics International*, 42 (15) (2016) 17706-17710.
- [18] Vyas, Sumit, A Short Review on Properties and Applications of ZnO based Thin Film and Devices. *Johnson Matthey Technology Review*, 64 (2019) 202-218.
- [19] Abed Sihem, Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse, Magister Thesis, Constantine University Algeria (2017).
- [20] V.G. Plekhanov, Isotope effects on the lattice dynamics of crystals, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 35(4–6) (2001) 139-237.
- [21] Klingshirn, Claus F, Bruno K. Meyer, Andreas Waag, Axel Hoffmann et Jean Geurt, *Zinc Oxide*, Berlin Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 120 (2010).
- [22] Janotti, Anderson & Walle, Chris, Oxygen vacancies in ZnO. *Applied Physics Letters*, 87 (2005) 122102.
- [23] Brett, M.J., Parsons, R.R. Structural properties of non-stoichiometric zinc oxide films, *J Mater Sci*, 22 (1987) 3611–3614.
- [24] Rodnyi, P. & Khodyuk, Ivan, Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide, *Optics and Spectroscopy*, 111 (2012).
- [25] Wagner, Markus. Optical Spectroscopy of Defects and Impurities in ZnO, Diploma Thesis, University Berlin Germany (2005).
- [26] Lukas Schmidt-Mende, Judith L. MacManus, Driscoll, ZnO – nanostructures defects and devices, *Materials Today*, 10 (5) (2007) 40-48.

- [27] Rodnyi, P.A., Khodyuk, I.V., Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review), *Optics and Spectroscopy*, 111 (2011) 776–785.
- [28] Valverde-Aguilar, Guadalupe & Fonseca, Mónica & Mantilla, A. & Gracia, Antonio, *Photoluminescence Studies on ZnO Thin Films Obtained by Sol-Gel Method* (2017) 195-209.
- [29] Lee Wei Cheat, *Photoelectrochemical water splitting and gas ionisation sensing using metal oxide nanostructures*, Doctoral Thesis, University of Sussex UK (2015).
- [30] Benkhetta Youcef, *Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic*, Doctoral Thesis, Biskra University Algeria (2019).
- [31] Ü. Özgür, D. Hofstetter and H. Morkoç, ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects, in *Proceedings of the IEEE*, 98 (7) (2010) 1255-1268.
- [32] Achour Rahal, *Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires*, Magister Thesis, Eloued University Algeria (2013).
- [33] Zangwill A., *Epitaxy*, In *Physics at Surfaces*, Cambridge: Cambridge University Press (1988) 421-432.
- [34] Seshan, K., *Handbook of Thin-film Deposition Processes and Techniques: Principles Methods Equipment and Applications*, Noyes Publications/William Andrew Pub (2002).
- [35] Martin, P.M., *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science Applications and Technology*, Elsevier Science (2009).
- [36] Olayinka Oluwatosin Abegunde, Esther Titilayo Akinlabi, Oluseyi Philip Oladijo, Stephen Akinlabi, Albert Uchenna Ude, *Overview of thin film deposition techniques*, *AIMS Materials Science*, 6(2) (2019) 174-199.
- [37] Amakali, Theopolina & Likius, Daniel & Uahengo, Veikko & Dzade, PhD, Nelson & Leeuw, Nora., *Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Molecular Precursor and Sol–Gel Methods*, *Crystals* (2020) 132.
- [38] Collinson, M.M., et al., The effects of drying time and relative humidity on the stability of sol–gel derived silicate films in solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 519(1–2) (2002) 65-71.
- [39] Richard Smith, Hiroshi Inomata, Cor Peters, Chapter 4 - Historical Background and Applications, *Supercritical Fluid Science and Technology*, Elsevier, 4 (2013) 175-273.
- [40] D. Perednis, *Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells*. Dissertation, Doctoral Thesis, Zürich University Switzerland (2003).
- [41] G. L. Messing, S.-C. Zhang, and G. V. Jayanthi, Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis, *Journal of the American Ceramic Society*, 76(11) (1993) 2707-2726.

- [42] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. DiBattista, and A. Vasiliev, Peculiarities of SnO thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77(1-2) (2001) 244-252.
- [43] Perednis D., Gauckler L.J, Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis, *J Electroceram*, 14 (2005) 103–111.
- [44] W. Siefert, Properties of thin In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> films prepared by corona spray pyrolysis and a discussion of the spray pyrolysis process, *Thin Solid Films* 120(4) (1984) 275-282.
- [45] D. C. Larson, 12. Experimental Methods in the Preparation and Measurement of Thin Films Part 12, *Experimental Physics Academic Press*, 11 (1974) 619-674.
- [46] Benkhetta Okba, Effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de dioxyde de titane déposées par spray pyrolyse ultrasonique, Master Thesis, Biskra University Algeria (2019).
- [47] Houyem Slimi. Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques, Doctoral Thesis, Université de Sfax Tunisia (2019).
- [48] B.J. Inkson, Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, Woodhead Publishing (2016) 17-43.
- [49] Miccoli, Ilio & Edler, Frederik & Pfnür, Herbert & Tegenkamp, Christoph, The 100th anniversary of the four-point probe technique: The role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems, *Journal of Physics Condensed Matter*, 27 (2015).
- [50] Hassanien, Ahmed Saeed & Akl, Alaa, Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films, *Superlattices and Microstructures*, 89C (2016) 153-169.
- [51] Poelman, Dirk & Smet, Philippe, Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: A critical review, *journal of physics d-applied physics*, 36 (2003) 1850-1857.
- [52] allag, abdelkrim, & saad rahmane, les proprietes structurales, optiques et electriques des couches minces de ZnO: Al elaborees par spray pneumatique, *courrier du savoir*, 20 (2015).
- [53] N. Lehraki, M.S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, M. Poulain, ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties, *Current Applied Physics*, 12 (5) (2012) 1283-1287.
- [54] Rabie Amari & Mahroug Abdelhafid & Boukhari Ammar & Bahri Deghfel & Selmi N., Structural, Optical and Luminescence Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating Method: Effect of Precursor Concentration, *Chinese Physics Letters*, 35 (2018) 016801.
- [55] M. F. Malek, N. Zakaria, M. Z. Sahdan, M. H. Mamat, Z. Khusaimi and M. Rusop, Electrical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel technique, *International Conference on Electronic Devices, Systems and Applications*, (2010), 384-387.

- [56] Vipin K. Kaushik, C. Mukherjee, Tapas Ganguli, P.K. Sen, Electrical and optical characteristics of aerosol assisted CVD grown ZnO based thin film diode and transistor, *Journal of Alloys and Compounds*, 696 (2017) 727-73.
- [57] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD), *Thin Solid Films*, (403–404) (2002) 485-488.
- [58] R. Mohammed, S. Ahmed, A. Abdulrahman, and S. Hamad, Synthesis and Characterizations of ZnO Thin Films Grown by Physical Vapor Deposition Technique, *JASTT*, 1 (4) (2020) 135-139.
- [59] D. C. Agarwal, R. S. Chauhan, Amit Kumar, D. Kabiraj, F. Singh, et al. Synthesis and characterization of ZnO thin film grown by electron beam evaporation, *Journal of Applied Physics*, 99 (2006) 123105.
- [60] Quan, Yun-Yun & Zhang, Li-Zhi & Qi, Ronghui & Cai, Rongrong, Self-cleaning of Surfaces: The Role of Surface Wettability and Dust Types, *Scientific Reports*, 6 (2016) 38239.
- [61] Nadia, Lehraki & Attaf, Abdallah & Aida, M.s & Attaf, N. & Othmane, Mohamed & Bouaichi, F, Effect of different Zinc precursors in Structural and Optical properties of ZnO thin films (2020).
- [62] Jones, Frida & Tran, Honghi & Lindberg, Daniel & Zhao, Liming & Hupa, Mikko, Thermal Stability of Zinc Compounds, *Energy & Fuels*, 27 (2013) 5663.
- [63] N.Lehraki, M.S.Aida, S.Abed, N.Attaf, A.Attaf, M.Poulain, ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties, *Current Applied Physics*, 12(5) (2012) 1283-1287.



## ملخص:

في هذا العمل قمنا بتحضير ودراسة خصائص شرائح رقيقة لأكسيد الزنك تم ترسيبها باستخدام تقنية الانحلال الحراري بالرش بالهواء المضغوط انطلاقاً من أربع مصادر مختلفة للزنك: أسيتات الزنك، نترات الزنك، كلوريد الزنك وكبريتات الزنك بتركيز مولي موحد 0.1 مول/لتر مع تثبيت باقي الشروط التجريبية الأخرى بهدف فهم أكثر لدور المصادر المختلفة على خصائص وبنية الشرائح الرقيقة.

بينت النتائج التجريبية أنه: لا يمكن ترسيب شرائح رقيقة لأكسيد الزنك انطلاقاً من كبريتات الزنك بطريقة الرش عند درجة حرارة 400°م، بغض النظر عن مصدر الزنك فإن الشرائح الرقيقة كلها في طور بلوري سداسي ولها اتجاه مفضل (0 0 2). الشرائح المحضرة انطلاقاً من كلوريد الزنك كانت أكثر تبلوراً ونفاذية وأحسن ناقلية.

الكلمات المفتاحية: ZnO، شرائح رقيقة، رش بالهواء المضغوط، مصدر الزنك، خصائص كهربائية، خصائص ضوئية، خصائص بنيوية.

## Abstract:

In this work, we prepared and studied the properties of Zinc oxide (ZnO) thin films deposited by Pneumatic Spray Pyrolysis technique using four different precursors: Zinc acetate, Zinc nitrate, Zinc chloride and Zinc sulfate with a molarity of 0.1 mol/L while the parameter remains fixed. Our interest is understanding the effect of different precursors on the properties and structure of thin films.

The experimental results show that: Zinc sulfate cannot be used for depositing by spray pyrolysis technique on glass substrates at 400 °C. regardless of source, ZnO thin films are all in hexagonal crystallographic phase and have (0 0 2) preferred orientation. Films deposited with Zinc chloride has the best crystallization, transmittance and conductivity.

*Keyword: ZnO, Thin Films, Pneumatic Spray Pyrolysis, Zinc precursor, Electrical properties, Optical properties, Structural properties*