

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة والطبيعة والحياة
علوم المادة



مذكرة

علوم المادة
فيزياء
فيزياء المواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

برجي وردة

يوم: 2022/06/26

تأثير نسبة التطعيم بواسطة القصدير Sn على
خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO
المحضرة بطريقة الرش بالهواء المضغوط

لجنة المناقشة:

رئيس	محمد خيضر بسكرة	أ. مح أ	بعزوزي مراد
مناقش	محمد خيضر بسكرة	أ. مح أ	بلحمرة نجاة
مقرر	محمد خيضر بسكرة	أ. مس أ	ختار عائشة

السنة الجامعية : 2021/2022

شكر و تقدير

الحمد لله على إحسانه و الشكر له على توفيقه و امتنانه و نشهد أن لا إله الا الله وحده لا شريك له تعظيما لشأنه ،ونشهد أن سيدنا و نبينا محمد عبده و رسوله الداعي إلى رضوانه صلى الله عليه و على آله و أصحابه و أتباعه و سلم .

بعد شكر الله سبحانه و تعالى على توفيقه لنا لإتمام هذا البحث المتواضع أتقدم بجزيل الشكر إلى الوالدين العزيزين الذين أعانوني و شجعوني على الاستمرار في مسيرة العلم ، و إكمال الدراسة الجامعية ؛ كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى الأستاذة المشرفة "ختار عائشة" و ألف شكر للجنة المناقشة كل من الأستاذ بعزوزي مراد والأستاذة بلحمره نجاه .

كما أتوجه بخالص شكري و تقديري إلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد على إنجاز و إتمام هذا العمل.

إهداء

والدي :

إلى الذي وهبني كل ما يملك حتى أحقق له آماله... إلى من كان يدفعني قدما نحو الأمام لنيل المبتغى ...
إلى مدرستي الأولى في الحياة، أطل الله في عمرك .

والدتي :

إلى التي وهبت فلذة كبدها كل العطاء و الحنان... إلى التي صبرت على كل شيء... إلى من ارتحت كلما
تذكرت ابتسامتها في وجهي نبع الحنان ملاك قلبي و نور عيني ،جزاها الله عني خير الجزاء في الدارين.

إخوتي و أخواتي :

عصام -أحمد -محمد-لطيفة-عائشة- زينب...إلى من شاركتم كل حياتي ...انتم إزهار حياتي وجواهري
التمينة وكنزي الغالي ،حماكم الله.

زوجي :

إلى أروع من جسد الحب بكل معانيه...والخير بلا حدود...فكان السند والعطاء ...قدم لي الكثير في صور
الصبر ...وأمل...ومحبة...لن أقول شكرا...بل سأعيش الشكر معك دائما حفظك الله لي .

براعمي الصغار :

إلى ابنتي ألاء وأبناء أختي مصعب وإسراء ...إلى العينين اللتين استمد منهما القوة والاستمرار...أعذب ما
في عمري ...البركة في أيامي حفظكم الرحمان يا قلبي .

أهل زوجي :

لام زوجي وأبيه و لمياء وعلي ...إلى عائلتي الثانية من صبر معي طيلة مشواري الدراسي أدامكم الله
سندا لي.كما أهدي ثمرة جهدي إلى كل أحبائي من صديقتي غنيمي بسمة وجغبال سعاد وكافة أفراد
العائلة.

الفهرس

إهداء

شكر وتقدير

الفهرس

1المقدمة العامة

3المراجع :

الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة واكسيد الزنك ZnO

51.I مقدمة:

52.I الأكاسيد الناقلة الشفافة :

53.I . الخصائص الكهربائية لأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

51.3.1 التوصيل بسبب الفجوات :

62.3.1 التوصيل بسبب الشوائب :

74.I الخصائص الضوئية لأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

71.4.I النفاذية :

72.4.I الأنعكاسية: R

73.4.1 الامتصاصية A :

74.4.I معامل الامتصاصية α :

85.4.I معامل الاخمد: K

85.I أكسيد الزنك ZnO :

91.5.I البنية البلورية لأكسيد الزنك ZnO:

112.5.I البنية الالكترونية :

123.5.I الخصائص الضوئية الهامة لأغشية الرقيقة ZnO:

134.5.I الخصائص الكهربائية :

145.5.I التطعيم :

141.5.5.I تطعيم TCO من النوع n:

142.5.5.I تطعيم TCO من النوع p :

14	6.5.I	تطعيم أكسيد الزنك ZnO:
15	7.5.I	العيوب في أكسيد الزنك:
15	8.5.I	تطبيقات أكسيد الزنك:
16	1.8.5.I	الخلايا الشمسية:
16	2.8.5.I	حساسات الغاز:
16	3.8.5.I	الصمامات الباعثة للضوء:
17	6.I	الخلاصة:
18		المراجع:
الفصل الثاني: تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك			
21	1.II	مقدمة:
21	2.II	طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:
22	1.2.II	الطرق الفيزيائية:
22	1.1.2.II	طريقة التبخير تحت الفراغ:
22	2.1.2.II	الرش المهبطي:
23	3.1.2.II	الإقتلاع بالليزر:
23	2.2.II	الطرق الكيميائية:
23	1.2.2.II	تقنية الرش الكيميائي الحراري (CSP):
24	2.2.2.II	تقنية محلول - هلام (Sol - Gel):
26	3.2.2.II	تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD):
26	3.II	طريقة اختيار تقنية الترسيب المناسبة:
27	4.II	تقنيات التوصيف:
27	1.4.II	طريقة الوزن:
27	2.4.II	الخصائص البنيوية:
27	1.2.4.II	انعراج الأشعة السينية (DRX):
27	2.2.4.II	مبدأ انعراج الأشعة السينية:
30	3.2.4.II	الخصائص الضوئية:
31	1.3.2.4.II	النفاذية:

31: (VI-UV) التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية
32: Eg عرض النطاق الممنوع
32: طاقة أورباخ
33: الخصائص الكهربائية
33: طريقة الأربع مجسات
34: خلاصة
35: المراجع
الفصل الثالث: تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالقصدير	
37: 1. مقدمة
37: 2. الطريقة التجريبية
37: 1.2. اختيار الركيزة
38: 2.2. تنظيف الركيزة
38: 3.2. تحضير محاليل الترسيب
39: 4.3. ترسيب الطبقة الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري
39: 5.2. الشروط التجريبية المعتمدة
40: 3. النتائج والمناقشة
40: 1.3. سمك ومعدل نمو الطبقات الرقيقة (Sn:ZnO)
41: 2.3. انعراج الأشعة السينية
43: 3.3. تغير الأبعاد الحبيبية والتشوه
45: 4.3. أطياف النفاذية
46: 5. 3. عرض النطاق الممنوع وطاقة أورباخ
47: 6.3. المقاومة
94: المراجع
50: خلاصة العامة

قائمة الأشكال

- 10 الشكل (1-I) البنية البلورية ل ZnO (أ) الملح الصخري المكعب (ب) مزيج الزنك المكعب و(ج) سداسي الورتزيت تظهر ذرات O على شكل كرات بيضاء كبيرة وذرات الزنك السوداء صغيرة المجالات.
- 11 الشكل(2-I) التركيب البلور بالسداسي المتراص لأكسيد الزنك.
- 12 الشكل(3-I) بنية نطاقات الطاقة ZnO
- 13 الشكل(4-I) مستويات العيوب في أكسيد الزنك والإشعاعات المتعلقة بها.
- 15 الشكل(5-I) رسم تخطيطي يوضح تطعيم الشوائب من نوع N و P ومختلف العيوب لأكسيد الزنك
- 21 الشكل(1-II) يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.
- 23 الشكل(2-II) رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي.
- 24 الشكل(3-II) رسم تخطيطي جهاز الرش الكيميائي الحراري.
- 25 الشكل(4-II) رسم تخطيطي يوضح خطوات الترسيب بالغمر.
- 26 الشكل(5-II) رسم تخطيطي يوضح خطوات الترسيب بالدوران.
- 28 الشكل(6-II) انعكاس براغ من المستويات الذرية.
- 29 الشكل(7-II) مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية.
- 31 الشكل(8-II) رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية.
- 32 الشكل(9-II) طريقة تحديد النطاق الممنوع.
- 33 الشكل(10-II) منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة $(h\nu)$.

- 37 الشكل(III-1) صورة من العداد التجريبي للمرش بالانحلال الحراري(بالهواء المضغوط).
- 41 الشكل(III-2) تغير سرعة نمو الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة باستخدام نسب تطعيم مختلفة من القصدير.
- 42 الشكل(III-3) JCPDS N°. 36-1451
- 43 الشكل(III-4) أ-مخطط انعراج أغشية أكسيد الزنك المطعمة بنسب مختلفة من القصدير و-ب- تكبير القمة (002) لتوضيح انزياح موضعها
- 44 الشكل(III-5) لشرائح أكسيد الزنك Sn.تغير أبعاد الحبيبية و التشوه بدلالة تغير نسب التطعيم
- 45 الشكل(III-6) نسب تطعيم لأكسيد الزنك المحضرة باستخدام النفاذية للشرائح الرقيقة طيف مختلفة من القصدير.
- 46 الشكل(III-7) لأكسيد الزنك المحضرة باستخدام نسب تطعيم للشرائح الرقيقة EU و Eg التغير في مختلفة من القصدير.
- 48 الشكل(III-8) لأكسيد الزنك بدلالة تغير نسب التطعيم المختلفة من الشرائح الرقيقة مقاومة تغير القصدير.

قائمة الجداول

9	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك ZnO	الجدول (1-I)
38	الكتل المستعملة في تحضير المحاليل	الجدول (1-III)
39	خصائص كلوريدات الزنك والقصدير المستعملة في تحضير المحاليل	الجدول (2-III)
40	تغير سمك ومعدل النمو لشرائح أكسيد الزنك بدلالة نسب التطعيم.	الجدول (3-III)
44	العوامل البنيوية التي تم الحصول عليها من تحليل معلومات انعراج الأشعة السينية لشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بنسب تطعيم مختلفة من القصدير.	الجدول (4-III)
46	القيم المتحصل عليها لعرض النطاق الممنوع وطاقة اوروباخ .	الجدول (5-III)
47	قيم المقاومة و الناقلية الكهربائية للعينات المحضرة لمختلف نسب التطعيم.	الجدول (6-III)

المقدمة العامة

تلعب تكنولوجيا أشباه الموصلات دور كبير في حياتنا اليومية، فهي تعتبر واحدة من أهم المواد ويرجع ذلك إلى خواصها المميزة، ومن أهمها: الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) فهي من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الأغشية الرقيقة، حيث جذبت هذه الأخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية و بحثية نذكر منها مجال الإلكترونيات البصرية، مجال البطاريات، الكواشف و المحفزات الضوئية [2,1]. من أهم خصائصها: الناقلية الكهربائية و الشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء، و هي عبارة عن أشباه نواقل مركبة من معدن متحد مع أكسجين إي أنها أشباه نواقل أكسيدية مثل: ZnO ، SnO_2 ، NiO [4,3].

يعد أكسيد الزنك بصيغته ZnO من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة فهو مركب غير عضوي يظهر في قشرة الأرض كمعدن الزنك [5]، استخدم في نطاق واسع في الصناعة يمكن العثور عليه في العديد من المواد والمنتجات كمادة مضافة بما في ذلك بلاستيك والسيراميك والزجاج والاسمنت والمطاط والطلاء والمواد اللاصقة ومانعات التسرب والإصباغ [6]، في هذه التطبيقات التقليدية يمتاز أكسيد الزنك بقدرته على امتصاصه للأشعة فوق البنفسجية (UV)، والكهرباء الإنضغاطية والتألق في درجات حرارة عالية، وبل انه يضاف إلى الأطعمة مثل الحبوب كمصدر للزنك المغذي. وكما أنه شبيه موصل تمت دراسة أكسيد الزنك لأول مرة في عام 1930 [7]، ونمت الأبحاث التي تركز على نمو كميات ZnO وتوصيفها وتطبيقاتها بسرعة منذ ذلك الحين، بحلول القرن العشرين كان أكسيد الزنك قد استخدم على نطاق واسع في صناعة أشباه الموصلات حيث تعمل المتغيرات في درجة حرارة مرتفعة [8]، ومحاولات طاقة فوق صوتية في مناطق عالية التردد [9].

ولتحسين الخصائص الضوئية والكهربائية لأكسيد الزنك لجأ الباحثون إلى عملية التطعيم بعناصر المجموعة III مثل (B, Al, Ga, In) أو عناصر المجموعة IV (Sn, Pb) ومن أهم هذه العناصر تم اختيار القصدير Sn لأن تآين ذرة Sn إلى Sn^{+4} واستبدالها لذرة Zn^{+2} في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك، يسمح بزيادة عدد الإلكترونات الحرة وبالتالي زيادة الناقلية الكهربائية وبما أن نصف قطر ذرة $Sn(0.70\text{Å})$ و $Zn(0.74\text{Å})$ متقاربين إلى حد كبير فهذا ما يقلل من التشوه داخل البنية البلورية [10].

حسب الدراسات المختلفة فإن طريقة التحضير تؤثر بصفة كبيرة على نوعية و خصائص الشرائح المتحصل عليها، لذلك فإننا نجد أن شرائح أكسيد الزنك المطعمة بالقصدير قد حضرت بعدة طرق، نذكر على سبيل المثال طريقة التحضير الكيميائي (صول- جل) [11]، الترسيب بالليزر النبضي (PLD)

[12]، الترسيب بالتبخير الكيميائي (CVD) [13]، والرش بالانحلال الحراري [14] وهي التقنية التي اعتمدنا عليها في الدراسة لبساطتها وفعاليتها من حيث التكلفة نسبيًا، خاصة فيما يتعلق بتكلفة المعدات، ولا تتطلب مواد كيميائية معقدة أو ركائز ذات جودة عالية.

إن الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير نسبة التطعيم بالقصدير على الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش بالانحلال الحراري.

ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول رئيسية:

➤ الفصل الأول: يتضمن تعاريف ومفاهيم عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة من حيث بنيتها وتطعيمها وأهم خواصها الكهربائية والضوئية. ويتضمن كذلك دراسة حول أكسيد الزنك الذي هو موضوع بحثنا حيث تم التعريف بخواصه البنيوية، الكهربائية والضوئية، وتم ذكر توزيعها لإلكتروني مختلف العيوب التي يمكنها التأثير على خواصه؛ وأخيرا بعض التطبيقات الممكنة لأكسيد الزنك.

➤ الفصل الثاني: يتناول مفهوم الشرائح الرقيقة ومختلف الطرق المستعملة للترسيب، والعوامل المؤثرة على اختيار تقنية الترسيب المناسبة مع التركيز على تقنية الرش بالانحلال الحراري بالهواء المضغوط، بالإضافة إلى عرض التقنيات المختلفة لتوصيف الشرائح المرسبة.

➤ 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 الركيزة وطريقة تنظيفها بالإضافة إلى الشروط التجريبية المعتمدة، كما تم توضيح كيفية تحضير محاليل الترسيب بنسب تطعيم مختلفة، وأخيرا يستعرض الفصل مختلف النتائج المتحصل عليها ومقارنتها بالأعمال السابقة ومحاولة إيجاد تفسير علمية لتلك النتائج.

المراجع

- [1] A. Douayar , " Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Électriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dope(Fluor, Indium,Aluminium Et Neodyme) "These De Doctorat, Université Mohammed V – Agdal , (2013).
- [2]N. Bouhssira, "Elaboration Des Films Minces D'oxyde De Zinc Par Evaporation Et Par PulvérisationMagnetron Et Etude De Leurs Propriétés", Thèse De Doctorat, Université Constantine 1, (2013).
- [3]O.Caporaletti , "Electrical and optical properties of sputtering ZnO thin films solar energy material", vol.7,1982,p.65.
- [4] R. Barnum, Biotechnology, An introduction, 2nd Edition, Thomson Brooks, 10,Davis drive, Belmont CA 94002, USA, 2005.
- [5] C. Klingshirn, ZnO : Material, Physics and Applications. ChemPhysChem, 8(6) (2007) pp 782-803.
- [6] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics. 82 ed. 2001/2, LLC: CRC Press. 4-134.
- [7] C.W. Bunn, The lattice-dimensions of zinc oxide. Proceedings of the Physical Society, 47(5) (1935) 835-842.
- [8] D.R. Clarke, Varistor Ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 82(3) (1999) 485-502.
- [9] K.Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, Thin Film Materials Technology: sputtering of compound materials (2004).
- [10]R.Deng,X.T.Zhang, Journal of Luminescence, 128, (2008), pp 1442-1446.
- [11]H.Abdullah, M.N. Narazia, S.Shaari, M.Z. Nuawi, N.S. Mohamed Dan, Am.J.Eng.Appl.Sci, 3 (2010), pp 171-176.
- [12]E.Holmelund, J.Schou, S. Tougaard, N.B. Larsen, App.Surf.Sci, 467,(2002)pp 197-199.
- [13]X.Sh.Fang, Ch.H. Ye, L.D.Zhang, Y.Li,Z.D.Xiao, Chem.Lett. 34 (2005),pp 436-437.
- [14]N.Chahmat,A.Haddad,A.Ain-Souya,R.Ganfoudi,N.Attaf,M.S.Aida,M.Ghers, J.Mod.Phys.,3 (2012), pp 1781-1785.

الفصل الاول :

عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وأكسيد الزنك

1.1. مقدمة:

اكتشفت الأكاسيد الناقلة الشفافة (les oxydes transparents conducteurs TCO) في بداية القرن العشرين من طرف العالم Badeker سنة 1907، حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) وتتميز بأنها موصلة و شفافة ، هذه الملاحظة الأولى التي ساهمت في إنشاء موضوع جديد للبحث، بحيث أدت الاكتشافات إلى ظهور العديد من مواد TCO ، نذكر منها : In_2O_3 ، ZnO ، $SnO_2 : Sb$ ، $SnO_2 : F$ ، $ZnO : Al$... الخ ، و للحصول على مثل هذه المواد التي تمتلك أفضل شفافية للضوء المرئي وناقليه جيدة في نفس الوقت هو التحدي الصناعي المهم ، أول مرة تم تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك في اليابان عام 1968، من ثم تم التحسين في الخواص الفيزيائية و الكهربائية والمجهرية [1].

في هذا الفصل سنعرض أولا معلومات عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة، ونعدد أهم خصائصها (البنوية،الكهربائية،الضوئية) ، في الجزء الموالي سنتعرف على أكسيد الزنك وخصائصه ومختلف طرق تطعيمه و عيوبه واهم تطبيقاته.

1.2. الأكاسيد الناقلة الشفافة :

هي مواد تمتلك خاصيتين: أولا الشفافية والتي تعنى إن الأكاسيد تمتاز بنفاذية للأشعة الكهرومغناطيسية في المجال المرئي الذي يتطلب عرض النطاق ممنوع اكبر من 3.3 إلكترون فولط، وثانيا الناقلية التي تتراوح بين $10^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ [1] [2]، وترتبط هاتان الخاصيتان بسمك الطبقة المرسبة، كما تعتمد كذلك على حجم الحبيبات الذي يزداد مع سمك الشرائح في الغالب، ومن أشهر الأكاسيد الناقلة الشفافة هي أكاسيد الأندنيوم والزنك والغالسيوم [3].

1.3. الخصائص الكهربائية لأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

أظهرت الدراسات التي أجريت على أكاسيد أشباه الموصلات أن خصائص النقل تتعلق بشكل كبير بالتكافؤية وطبيعة وعدد الشوائب التي أدخلت في المادة عن طريق التطعيم في الواقع هذين العاملين يولدان الناقلية من النوع n.

1.3.1. التوصيل بسبب الفجوات :

الأكسيد الستكيومتري هو عازل لذلك لا يوجد قياس متكافئ مثالي في الأكاسيد الناقلة الشفافة، في الواقع في التركيب البلوري تترك بعض ذرات الأكسجين موقعها وتنتقل إلى بيئة الطور الغازي تاركة وراءها شواغر أيونية تحبس إلكترونين من أيون O^{2-} ، وهذا يتوافق مع ظهور مستوى طاقة في نطاق الممنوع بالقرب من نطاق التوصيل ستجعل الطاقة منخفضة نسبيا، مما يسمح بتنشيط هذه الإلكترونات المحاصرة والتي ستنقل إلى نطاق التوصيل التي تسبب في تأين الفراغات .

بالنسبة لتركيز منخفض من الفجوات يكون التفاعل بينها ضئيلا، ويعتبر أكسيد النصف ناقل غير منحل (non degeneré) يتم التعبير عن مستوى الطاقة للفجوات من خلال العلاقة :

$$E_d = -13,5 \left(\frac{m_e}{m_0} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \quad (1.I)$$

بحيث :

m_e : هي كتلة إلكترون في نطاق التوصيل و m_0 هي كتلة الكترون في الفراغ ϵ_∞ , هو ثابت العزل و E_d : هو فرق الطاقة بين حافة نطاق التوصيل ومستوى الطاقة المرتبط بالفجوات.

عندما يكون تركيز الفجوات مهما لا يمكن إهمال التفاعل بينها وتمديد مستويات الطاقة المتعلقة بها يؤدي إلى تكوين نطاق مستمر مرتبط بالفجوات والذي يتسع ويغطي نطاق التوصيل تدريجيا، تصبح طاقة التأين للفجوات صفراء، ونقول عن الأكسيد في هذه الحالة انه منحل (dégeneré) و يمر مستوى فيرمي إلى نطاق التوصيل [4].

2.3.1. التوصيل بسبب الشوائب :

التطعيم هو طريقة أخرى لتعديل موصلية الأكاسيد النصف ناقلة باستبدال عدد معين من ذرات المادة المطعمة بذرات أخرى أثناء تحضيرها.

ومن اجل تجنب حدوث تشوه كبير في الشبكة البلورية من الضروري التأكد من أن نصف القطر الأيوني للذرة المطعمة (الدخيلة) يكون اقرب ما يمكن من الذرة المستبدلة وتكون هذه الشوائب بشكل عام ذات تكافؤ أعلى (وتكون اقل بالنسبة للصنف) p من الذرات المستبدلة وبالتالي فهي تعتبر ذرة مانحة . توفر كل من ذرات الشوائب هذه إلكترونات حرا ولها تأثير في ظهور المستوى المتوسط في نطاق الممنوع بالقرب من نطاق التوصيل، يسمى طاقة تنشيط الشوائب ،وهي تعادل طاقة تأينها. عندما يزيد تركيز الشوائب عن تركيز حرج معين تؤدي الزيادة في عدد الشوائب إلى ظهور شريط متصل، يندمج مع نطاق التوصيل وتنعدم بذلك طاقة التنشيط وتتصرف أشباه الموصلات مثل المعادن .

على المستوى الذري، يؤدي تطعيم الاكاسيد النصف ناقلة بنسب عالية إلى زيادة التفاعل بين الشوائب فيما بينها الذي يصاحبه ظهور تجمعات (clusters) من الشوائب، وفي بعض الأحيان التفاعل يكون مع المادة المطعمة مما ينتج عنه تولد أطوار جديدة. كل هذه الظواهر تؤثر بشدة على الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد النصف ناقلة [4,5] .

4.I الخصائص الضوئية لأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تتمثل الخصائص الضوئية لأكاسيد الناقلة الشفافة في ثلاث ظواهر أساسية وهي النفاذية T والانعكاسية R والامتصاصية A ومعامل الامتصاص α [6]، التي استغلّت في العديد من المجالات الصناعية والمخبرية.

1.4.I النفاذية :

رمزها T وهي النسبة بين شدة الأشعاع النافذ I_T عبر المادة والشدة الابتدائية للإشعاع الساقط I_0 على المادة وتعطى بالعلاقة التالية :

$$T(\%) = (I_T / I_0) \cdot 100 \quad (2.I)$$

2.4.I الانعكاسية R:

يرمز لها برمز R وهي النسبة بين شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة IR وشدة الضوء الساقط عليها I_0 وتعطى بالعلاقة :

$$R(\%) = \left(\frac{I_R}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (3.I)$$

3.4.1 الامتصاصية A:

يرمز له بالرمز A وهي النسبة بين شدة الضوء الممتص I_A من طرف مادة معينة بالنسبة لشدة الضوء الوارد I_0 وتعطى بالعلاقة :

$$A(\%) = (I_A / I_0) \cdot 100 \quad (4.I)$$

وبما ان التدفق الكلي محفوظ يمكن ان نكتب :

$$I_0 = I_R + I_T + I_A \quad (5.I)$$

$$A + R + T = 1 \quad (6.I)$$

4.4.I معامل الامتصاصية α :

ويرمز له بالرمز α ومن اجل تحديده نستخدم العلاقة (Lumbert- Beer) التي تربط بين تدفق الضوء النافذ ومعامل الامتصاص وتعطى بالعلاقة :

$$\alpha(cm^{-1}) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (7.I)$$

بحيث : α هي معامل الامتصاص (cm^{-1}) و T النفاذية، d السمك (cm).

5.4.I معامل الإخماد K :

يعبر عن كمية الطاقة التي تمتصها الكثرونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقطة عليها ويرتبط بمعامل الامتصاص α يعطي بالعلاقة :

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4 \pi} \quad (8.I)$$

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة

يمثل معامل إخماد الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد Complex Refractive Index (*n) وفق العلاقة التالية:

$$n^* = n - iK \quad (9.I)$$

بحيث : n هي الجزء الحقيقي و k الجزء الخيالي .

5.I أكسيد الزنك ZnO :

سبب اختيار أكسيد الزنك مقارنة بالأكاسيد الأخرى لأنه يتميز بعدة عوامل نذكر منها :

- امتلاكه خصائص ضوئية وكهربائية جيدة .
- استقراره الكهروكيميائي والحراري العالي .
- استقراره الجيد في بلازما الهيدروجين .
- استقراره الكهربائي .
- تكلفته المنخفضة .
- غير ملوث ، وموجود بوفرة في الطبيعة .
- لديه نمو بلوري بسيط يؤدي إلى انخفاض التكلفة المحتملة لأجهزة الترسيب .
- يحتاج درجة حرارة ترسيب منخفضة .
- سهولة تطعيمه بمواد منخفضة التكلفة .
- سهولة ترسيبه بنجاح باستخدام مجموعة متنوعة من تقنيات الترسيب .
- إمكانية تحسين خواصه الكهربائية بشكل كبير عن طريق تطعيمه بعناصر العمود الثالث مثل الألمنيوم الذي يمتلك نصف قطر قريب جدا من قطر ذرة الزنك [8,7].

1.5.1. البنية البلورية لأكسيد الزنك ZnO:

أكسيد الزنك هو مسحوق أبيض يصفر عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية غير سام يذوب في الكحول ولا يذوب بسرعة في الماء يتم تحضيره كيميائياً عن طريق حرق زنك في الهواء أو بواسطة التهشم الحراري لكاربوناته أو نتراتيه [9] وهو أيضاً احد مركبات الزنك الكيميائية ذو تركيب بلوري سداسي من النوع المتراس ويعد أحد أشباه الموصلات واسعة الاستخدام لكونه يمتاز بنطاق ممنوع مباشرة 3,27 إلكترون فولط، ينتمي إلى المجموعة الثانية – السادسة (II-IV) في الجدول الدوري وهو شبه موصل من نوع n لديه توصيلية عالية ناتجة من وجود فراغات أكسجين، ويمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية و انعكاسية جيدة في منطقة تحت الحمراء لذا صنف ضمن الأكاسيد الناقلة الشفافة [11,10].

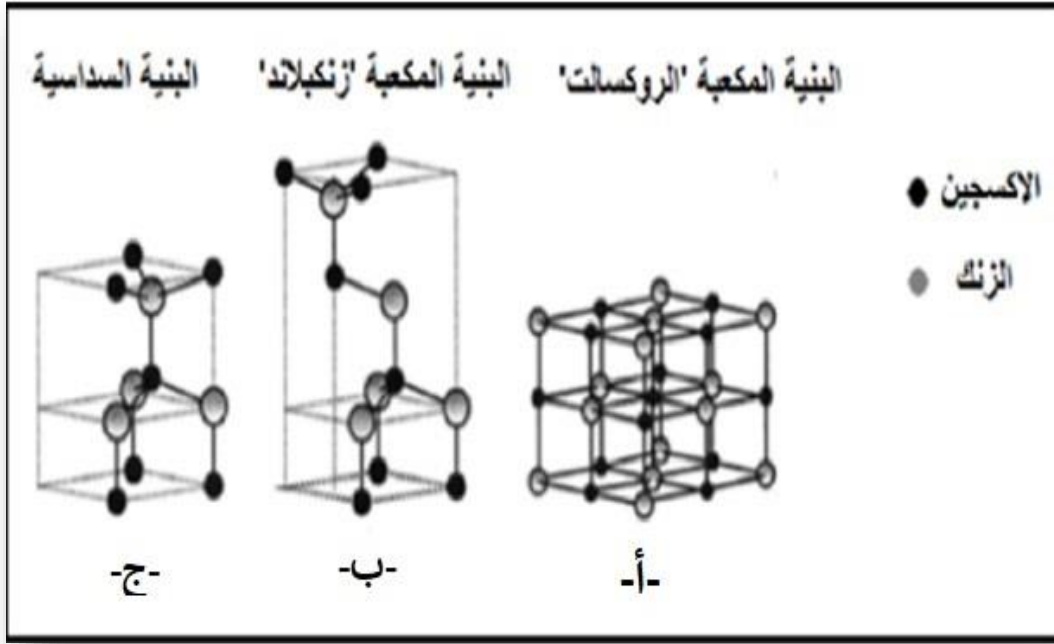
والجدول (1-I) يعرض بعض خصائصه :

الجدول (1-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك [12] ZnO:

معامل الانكسار (n)	فجوة الطاقة (eV)	الذوبان في الماء (mg/100 mL (30 °C)	نقطة الغليان (°C)	نقطة الانصهار (°C)	كثافة (g/cm ³)	رائحة	مظهر	الكتلة المولية (g/mol)	صيغة جزيئية	خصائصه
2.0041	3.3 (مباشر)	0.16	2360	1975	5.606	عديم رائحة	صلب عديم أبيض	81.408	ZnO	القيمة

و يتبلور ZnO على ثلاثة اشكال :

- ✓ ملح الصخري (Rockslat): الغير مستقر و يظهر تحت الضغوط العالية .
- ✓ مكعب (Zinc blende): الغير مستقر و يظهر في الضغوط العالية جدا .
- ✓ سداسي متراس (Wurtzite Hexagonal) : المستقر في الظروف العادية.



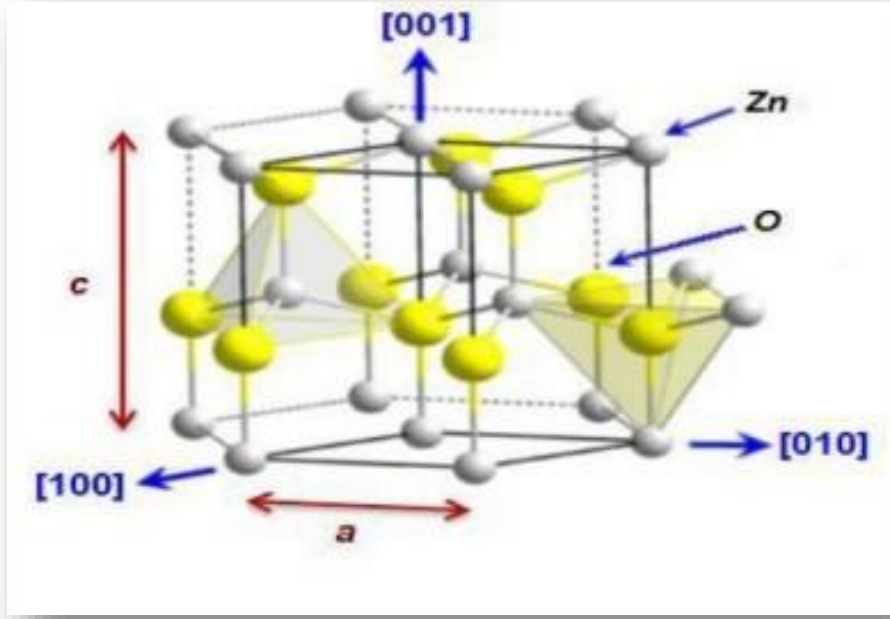
الشكل (1-I): البنية البلورية لـ ZnO (أ) الملح الصخري المكعب (ب) مزيج الزنك المكعب و(ج) سداسي الورتزيت تظهر ذرات O على شكل كرات بيضاء كبيرة وذرات الزنك السوداء صغيرة المجالات [13].

وفي الظروف العادية، تكون البنية السداسية هي الأكثر استقراراً ترموديناميكياً وتنتمي إلى مجموعة الفضاء P63mc في حين يتم الحصول على شكل "blende Zinc" في حالة نمو الركائز فوق مساند ذات تماثل مكعبي، إما في حالة الأخيرة فحصل على "Rocksalt" تحت ضغوط عالية نسبياً، تتموضع ذرات الزنك و الأكسجين في البنية السداسية كالتالي:

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

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

بحيث يحيط بكل ذرة زنك 4 ذرات أكسجين (O) والعكس بالعكس ويعطي هذا تنسيق توزيع الذرات (Zn) و(O) في البنية السداسية (Wurtzite) كما هو موضح في الشكل (1-I).

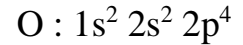
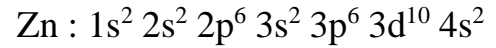


الشكل (2-I) : التركيب البلوري المتراس لأكسيد الزنك [13].

بحيث: تتغير قيمة ثوابت الشبكة a و c من 3.2475 \AA إلى 3.2501 \AA و من 5.2042 \AA إلى 5.2410 \AA على التوالي.

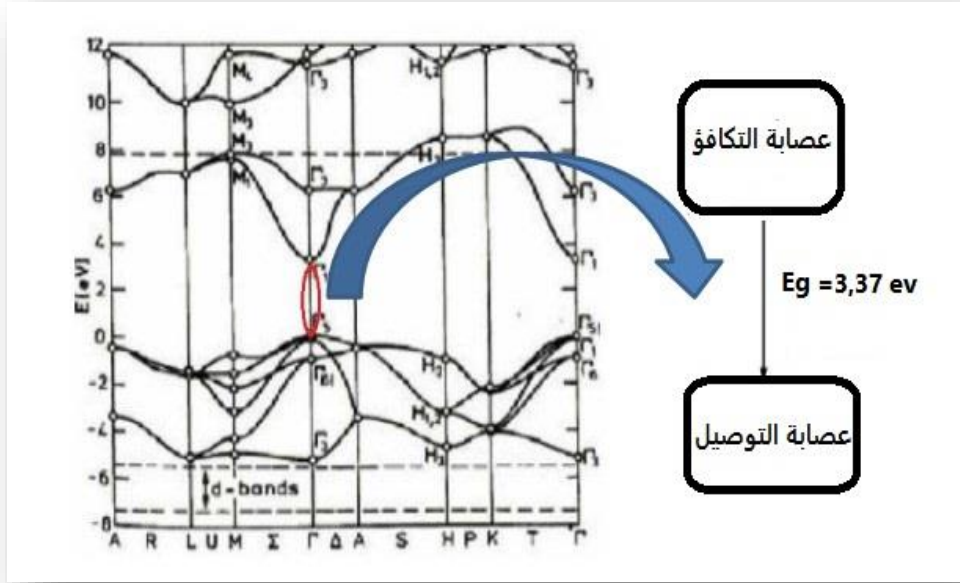
2.5.1. البنية الإلكترونية :

يُذكر أن التركيب الإلكتروني للأكسجين والزنك يكون كالآتي:



تشكل حالات 2p من الأكسجين نطاق التكافؤ ، وتشكل حالات 4s من الزنك منطقة التوصيل.

يوضح الشكل (3-I) أن أكسيد الزنك عبارة عن نصف ناقل ذو نطاق ممنوع مباشر ، وان الحد الأدنى لنطاق التوصيل والحد الأقصى لنطاق التكافؤ يقع عند نقطة Γ منطقة بريلون ، يبلغ عرض نطاق الممنوع 3.3 eV ويسمح لها بالانتقالات العمودية (الانتقالات المباشرة) بين نطاق التكافؤ ونطاق التوصيل ، وكما يمكن أن تكون لها انتقالات إشعاعية من ناحية أخرى يحتوى أكسيد الزنك على نطاق واسع في حدود (60 meV) وهو الأكبر في عائلة (II-V)، الذي يسمح بملاحظة ظاهرة الإثارة (excitonique) (l'effet حتى في درجة حرارة الغرفة [14].

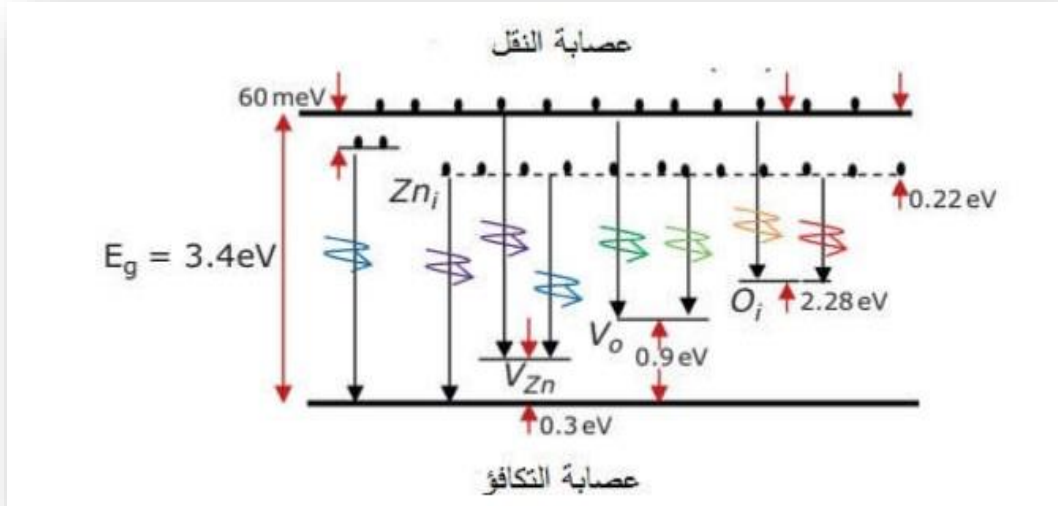


الشكل (3-1): بنية نطاقات الطاقة في أكسيد الزنك ZnO [14].

3.5.1 الخصائص الضوئية الهامة لأغشية الرقيقة ZnO:

أكسيد الزنك هو مادة شفافة معامل انكسارها يساوي 2 في الحالة الحجمية، وهو أيضا في شكل طبقة رقيقة مؤشرها من الانكسار ومعامل امتصاصه يختلف باختلاف ظروف إنشاء هذه الطبقات قيمة معامل الانكسار له تتراوح ما بين 1.90 و 2.20، هناك علاقة تربط بين كثافة العيوب و عرض النطاق من جهة، وأخرى بين كثافة العيوب ومعامل الامتصاص ، وعند انخفاض تركيز العيوب يؤدي ذلك إلى نقصان في معامل الامتصاص وزيادة في عرض النطاق الممنوع .

يصدر أكسيد الزنك فوتونات عند القذف بحزمة الكترونية أو تحت تأثير شعاع ضوئي عالي الطاقة ($E_g > 3.4 \text{ eV}$)، حيث لوحظ انبعاث الأشعة في مجال الأشعة فوق البنفسجية بسبب التحام إلكترون من نطاق التوصيل مع ثقب من نطاق التكافؤ، وقد لوحظ أيضا انبعاثات في المجال المرئي مثل الضوء البنفسجي الأزرق والأخضر الراجع للعيوب الجوهرية فالضوء الأخضر نتيجة الانتقالات الخاصة بمستويات الطاقة لفجوات الزنك وبمستويات ذرات الزنك البينية كما هو موضح في الشكل (4-1) وهذا ما يسمح لنا باستخدام أكسيد الزنك في الصناعة الالكترونية الضوئية : ديود الضوء فوق البنفسجي والليزر فوق البنفسجي .



الشكل (4-1): مستويات العيوب في أكسيد الزنك والإشعاعات المتعلقة بها [15].

4.5.I الخصائص الكهربائية :

أجريت الكثير من الدراسات حول الخصائص الكهربائية لأغشية أكسيد الزنك لفهم سلوك التوصيل و ذلك لسببين. أولاً، لا يمكن زيادة n و μ بشكل مستقل بالنسبة للتكاليف الإجمالية للاحتلاك العملية ذات التركيزات العالية نسبياً للناقلات ، في كثافة الإلكترونات العالية ، يكون النقل الحامل مقيداً بشكل أساسي عن طريق تشتت الشوائب المتأين، أي تفاعلات كولوم بين الإلكترونات والمشتقات. يقلل تركيز نسبة التطعيم الأعلى من تنقل الناقل إلى درجة بحيث لا يمكن الزيادة الموصلية. معظم أكسيد الزنك له طابع من النوع n حتى في حالة عدم وجود المنشطات المقصودة ، غالباً ما يفترض أن العيوب الأصلية مثل شواغر الأكسجين أو العناصر البينية للزنك هي أصل ذلك، وقد تم اقتراح تفسير بديل بناء على الحسابات النظرية، بأن الشوائب الهيدروجين البديلة غير المقصودة هي المسؤولة. يمكن التحكم في نسب التطعيم من النوع n بسهولة عن طريق استبدال Zn بعناصر المجموعة الثالثة Al ، Ga، In ، ثم كانت التقارير الرئيسية في أغشية ZnO المودعة باستخدام طرق مختلفة ، كانت المقاومة والحركة مستقلة تقريباً عن طريقة الترسيب ومحدودة بحوالي $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ و $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ على التوالي ، علاوة على ذلك من الصعب التأكد من ZnO في النوع p وتنشأ هذه المشكلة من قابلية الذوبان المنخفضة للمثبطات من النوع p وتعويضها عن طريق الشوائب الوفيرة من نوع n وهي ذات صلة ليس فقط بZnO ولكن أيضاً بالمركبات المماثلة GaN و ZnSe ، كما إن قياس النوع p في المادة من النوع n جوهرياً ليس بالأمر السهل لان عدم التجانس ينتج عنه إشارات زائفة. ومع ذلك ، فإن هذي المستويات العالية من الموصلية p مشكوك فيها ولم يتم التحقق منها تجريبياً ، علاوة على ذلك فإنه يقلل من الإرسال البصري عند حافة

الأشعة تحت الحمراء القريبة. مع زيادة تركيز الإشابة، تصل المقاومة إلى حد أدنى لا يمكن أن تنخفض بعدها [16].

5.5.1. التطعيم :

تتم عملية التطعيم عن طريق إضافة نسبة قليلة ومحدودة من شوائب إلى بلورة نصف ناقلة، وتسمى كمية الشوائب المضافة بمنسوب التطعيم، التي تعمل هذه الأخيرة على إنشاء مستويات طاقة جديدة تتواجد في نطاق الممنوع بين حزمتي التوصيل والتكافؤ، ومن هنا تم تقسيم شبه الناقل المطعم إلي نوعين رئيسيين على حسب طبيعة الشوائب المضافة إليه [17].

1.5.5.1. تطعيم TCO من النوع n:

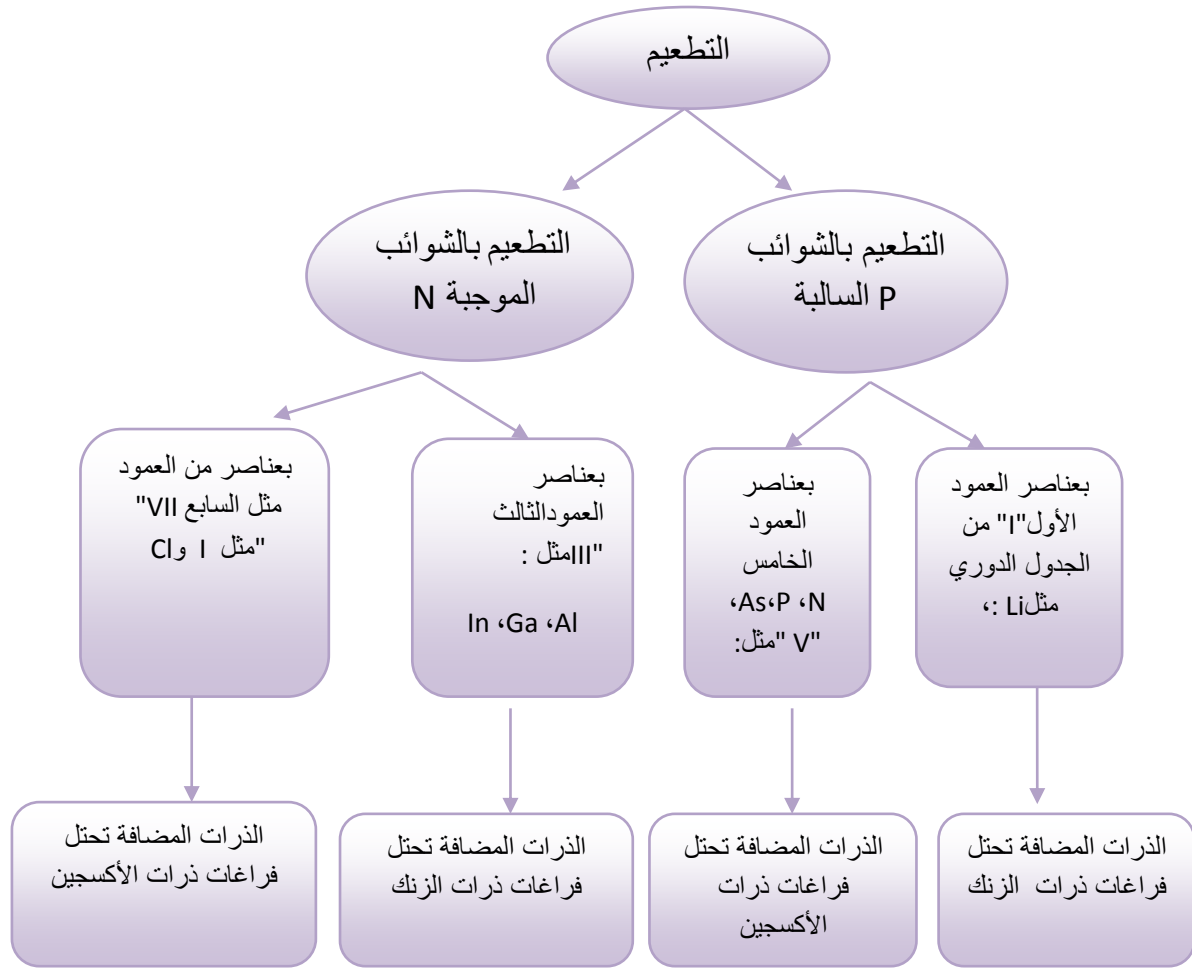
عادة ما تكون الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل نصف ناقل من النوع n، هذا النوع من التطعيم يتعلق بتوزيع الإلكترونات للذرات، الذي ينشأ مستويات في نطاق الممنوع تحت عصابة النقل، بحيث يحدث تداخل بين هذه المستويات مع عصابة النقل كلما زادت نسبة التطعيم، وبالتالي تشارك أعداد كبيرة من الإلكترونات في التوصيل مما ينتج عنها الزيادة في قيمة الناقلية الكهربائية، مثل تطعيم أكسيد الزنك ZnO بعنصر الألمنيوم (Al) [18].

2.5.5.1. تطعيم TCO من النوع p :

هذا النوع من التطعيم يسمى بالنوع الموجب لكون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الفجوات في حين حاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مستقبلية إلى شبه الناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في نطاق الممنوع قريب جدا من عصابة التكافؤ، وحضى أكسيد الزنك بالحظ الأوفر في هذا النوع من التطعيم، يجرى التطعيم عن طريق استبدال الأوكسجين O بالأزوت N، يمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج الألمنيوم-نيتروجين (N-Al) [17].

6.5.1. تطعيم أكسيد الزنك ZnO:

يملك أكسيد الزنك مقاومة كبيرة و ناقلية ضعيفة، لذلك نلجأ إلى عملية التطعيم للزيادة ناقلتيه ونلخص ما يتعلق بالتطعيم في الشكل (5-I)، فهو يوضح تطعيم الشوائب من نوع N و P ومختلف العيوب لأكسيد الزنك.



الشكل (I-5) : رسم تخطيطي يوضح تطعيم الشوائب من نوع N و P ومختلف العيوب لأكسيد الزنك [19].

7.5.I. العيوب في أكسيد الزنك:

تنتج على شروط وكيفية إعداد هذه المادة، يمكننا تعداد العيوب التالية :

- ✓ عيوب نقطية: (الثغرات ، الفراغات ، ذرات الغريبة).
- ✓ عيوب خطية: (الإنخلاعات وحدود الحبوب الفرعية).
- ✓ عيوب مستوية: (حدود الحبوب).

وهناك أنواع أخرى من العيوب: - حرارية (فونونات) - كهربائية (إلكترونات ، ثقب...) [4].

8.5.I. تطبيقات أكسيد الزنك:

بما أن أكسيد الزنك ZnO من الأكاسيد التي لديها خصائص متميزة وذو تكلفة منخفضة لوفرتة في الطبيعة فقد لقي هذا النوع من الأكاسيد قدر كبيراً من الاهتمام ، و من بين التطبيقات الصناعية والتكنولوجيا لأكسيد الزنك نذكر منها :

1.8.5.I. الخلايا الشمسية:

هي أنظمة متكونة من مواد شبه ناقلة لديها خاصية تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية وذلك راجع لتأثير الضوء على تلك المواد يتم امتصاص الضوء الساقط على تلك الخلايا من قبل ذراتها فتعمل تلك الطاقة على إثارة الإلكترونات الحرة في المادة فتنتقل من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل ، ولتحسين من مردود هذه الخلايا يستلزم دمج الشرائح الرقيقة كشبه ناقل من نوع n بهدف توسيع مساحة السطح الفعال وزيادة التفاعل مع الضوء كما يمكننا التوسيع في طيف الامتصاص عن طريق تطعيمه بالمواد [4].

2.8.5.I. حساسات الغاز :

تحتوي مستشعرات الغاز على العديد من التطبيقات المهمة مثل محلل التنفس الكحولي والعملية الصناعية مثل التحكم في الملوثات البيئية ,والكشف عن الحرائق ,وأسطحها لديها حساسية جيدة للتحكم أو للكشف عن الغازات الضارة في مستشعرات الغاز القائمة على الأكسيد يسهل تصنيعها ولكون أكسيد الزنك مستقرا فيزيائيا وكيميائيا فهو خيارا جيدا لأجهزة استشعار الغاز ذات الأغشية الرقيقة وتحسن الحساسية بدرجة أكبر عند درجة حرارة عالية, وتزايد أو تتناقص موصلية الطبقة الرقيقة ZnO حسب طبيعة التفاعل [20],و أيضا في حالة وجود غازات معينة يمكن أن تتغير المقاومة الكهربائية بشكل كبير بطبيعة الغاز المحيطة و تستخدم أجهزة كشف الغازات المركبة المصنوعة من أكسيد الزنك على غاز ثنائي أكسيد النيتروجين و أول أكسيد الكربون [21] .

3.8.5.I. الصمامات الباعثة للضوء :

يرمز لها بالرمز LED وهو اختصار لـ "Light Emitting Diode" يتكون من عدت طبقات من الأكاسيد الشفافة التي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى الفوتونات، بحيث يدخل أكسيد الزنك في تطبيقات LED الباعثة للون الأزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة إثارة عالية تقدر بـ 60 meV ، مبدأ انبعاث الضوء في LED هو انتقال الإلكترونات من الطبقة n و الفجوات من الطبقة p إلى الطبقة النشطة بفعل تطبيق جهد كهربائي فيتحدان و ينبعث الضوء [22].

ويستخدم ZnO أيضا في :

- أشباه الموصلات المغناطيسية الخفيفة.
- يستخدم كعامل مساعد بصري ذي فعالية كيميائية عالية.
- الزجاج المخفض لقوة الإشعاع.
- خطوط المايكرويف.

➤ الأقطاب الكهربائية الشفافة في لوحات العرض المستوية (البلورة السائلة) LCD شاشات البلازما [23].

6.I. الخلاصة :

تعرفنا في هذا الفصل على أهم الخصائص البنيوية و الضوئية والكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة وكما تطرقنا أيضا بالخصوص لأكسيد الزنك نظرا لأهميته الكبيرة من ناحية خصائص البنيوية والضوئية والكهربائية وكذا استخداماته المتعددة في العديد من التطبيقات الصناعية والتكنولوجية.

المراجع

- [2] H. Hosono, K. Ueda, Transparent Conductive Oxides. In: Kasap S., Capper P. (Eds) Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Handbooks. Springer Cham (2017).
- [3] S. Mestoura, "Comparaison des films d'oxyde de zinc (ZnO) élaboré par spray à partir de différentes sources de zinc". Mémoire de master, Université Med Khider Biskra, 2014.
- [4] N. Bouhssira, "Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et étude de leurs propriétés", Thèse de Doctorat, Université Des Constantine 1, (2013).
- [5] B. A. El Hadi, "Réalisation, Caractérisation Et Application d'Oxyde En Couches Minces", Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes, France 1999.
- [6] K.H. Kim, K.C. Park, And D.Y. Ma, "Structural, Electrical And Optical Properties Of Aluminum Doped Zinc Oxide Films Prepared By Radio Frequency Magnetron Sputtering", Journal Of Applied Physics, Vol 81, N 12, Pp 7764-7772, (1997).
- [7] Özgür, Ü and Alivov, Yahya and Liu, Chunli & Teke, Ali & Reshchikov, Michael and Dogan, Seydi and Avrutin, V. And Cho, Seong-Jun and Morkoç, A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices, Journal of Applied Physics, 98 (2005).
- [8] 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.
- [9] N.A. Goryunova, "The Chemistry Of Diamond-Like Semiconductors", M.I.T Press (1965)
- [10] C. Jagadish, S. Pearton, "Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures", Elsevier Limited, (2006).
- [11] A. Khan, "Synthesis, Characterization and Luminescence Properties of Zinc Oxide Nanostructures", Ph.D. Thesis, Ohio University, (2006).
- [12] K.T.R. Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. And Coat. Techn. 151-152 (2002) 110-113.
- [13] F. Ynineb, "Étude Et Réalisation De Structures A Base D'oxyde De Zinc", Thèse De Doctorat, Université Des Frères Mentouri Constantine, (2015).
- [14] A. Hafdallah, "Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique", diplôme de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2007.
- [15] O. Mohamed, "Synthesis and characterization of zinc Oxide Thin films deposited by spray pyrolysis for applying :electronics and photonics", Thèse De Doctorat, Université Des Mohamed Khider of Biskra, (2018).

[20] V.Sumit, A Short Review on Properties and Applications of ZnO based Thin Film and Devices. Johnson Matthey Technology Review, 64 (2019) 202-218

[21] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, Y. C. Lee, O. K. Tan, L. Vayssieres , Nanotechnology, Vol 17 , (2006).

[22] A. Douayar , " Contribution A L'etude Des Proprietes Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (ZnO) Dopé (Fluor, Indium,Aluminium Et Neodyme) "These De Doctorat, Universite Mohammed V – Agdal , (2013).

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

المراجع باللغة العربية :

[1] ش.دروج ,س. خذري ،تحضير و دراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات ،مذكرة ماستر ،جامعة محمد خيذر ،بسكرة ،2020.

[16] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Sn: ZnO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012

[17] ل.صفاء بو. جهينة ،دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية اكسيد النيكل (NiO)المطعمة بالنحاس (cu) ،مذكرة ماستر اكاديمي ،جامعة الشهيد حمه لخضر ،بالوادي ،2018

[18] ب. زوبير، دراسة خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO المحضرة بطريقة الرش بالهواء المضغوط انطلاقا من مصادر مختلفة للزنك ،مذكرة ماستر ،جامعة محمد خيذر ،بسكرة ،2021 .

[19] ز.كنزة، دراسة خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO الغير المطعم والمطعم بالألمنيوم والمغنزيوم المحضرة بتقنية صول -جال ،مذكرة ماستر ،جامعة العربي بن مهدي ،ام البواقي ،2016

الفصل الثاني :

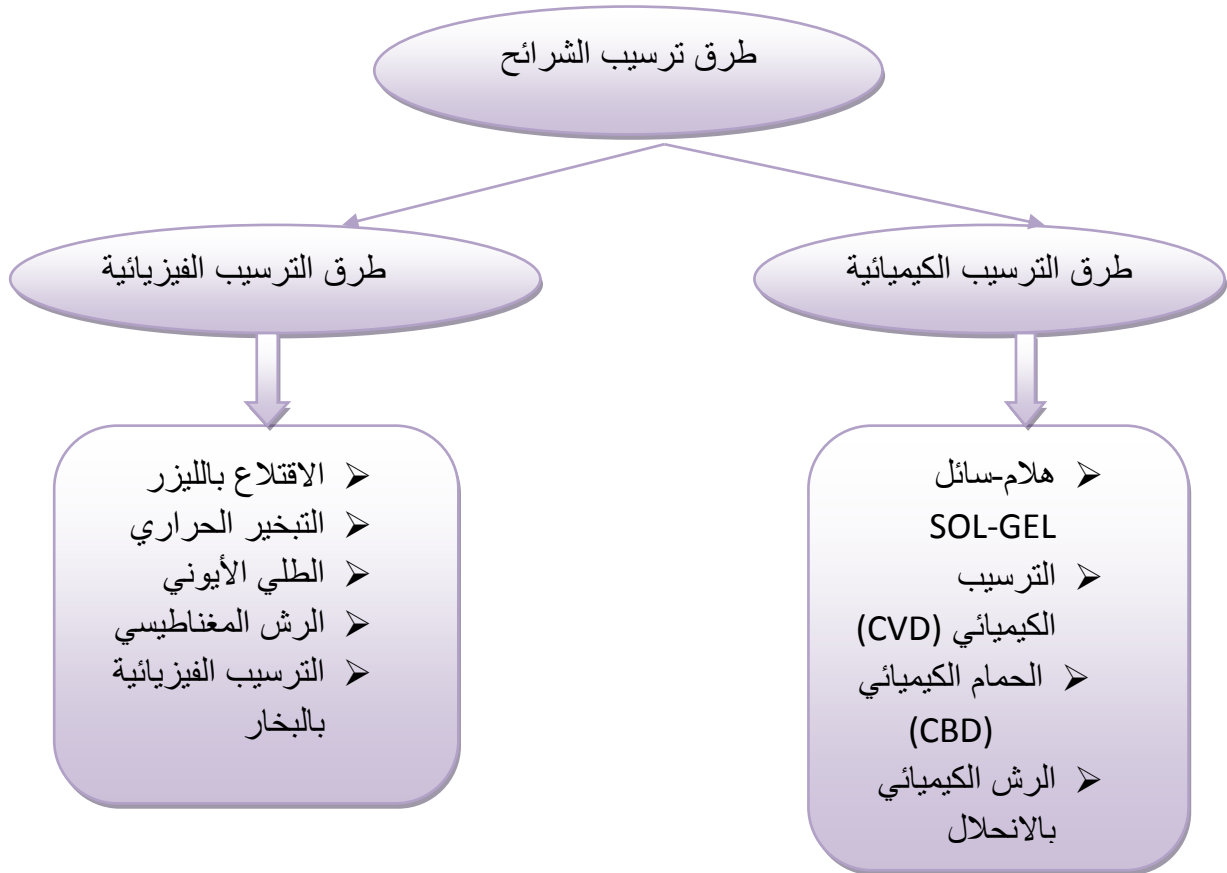
تقنيات الترسيب وطرق توصيف الشرائح الرقيقة
لاكسيد الزنك

1.II. مقدمة :

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة ، أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرومتر واحد ، أو عدة نانومترات [1]، ولأنها رقيقة ، وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل : الزجاج ، و السليكون ، أو بعض الأملاح ، و البوليميرات [2] . للأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تتوفر في تراكيب المواد الأخرى، سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم في حقيقة منحها تركيبا فيزيائيا فريدا يضاهي تركيب أحادية البلورة أحيانا ويفوقها أحيانا أخرى وتتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (الكمية)[3]، ويجب الأخذ بعين الاعتبار بأن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة المرسبة عليها [1]. بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منتصف القرن التاسع عشر ، ففي العام 1852 توصل كل من بنزن وگروي إلى تحضير أغشية رقيقة باستخدام تقنية التفاعل الكيميائي ، وكذلك بتقنية التريزيد بالتفريغ التوهجي[4].

2.II. طرق ترسيب الأغشية الرقيقة :

ويمكن تصنيف هذه الطرق إلى طرق كيميائية وفيزيائية كما هو موضح في مخطط الآتي :



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

1.2.II. الطرق الفيزيائية :

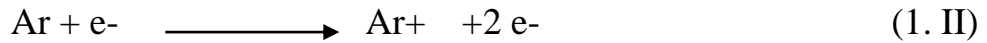
هذه التقنية تمتاز بعدت ميزات بالنسبة لطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، فهي تعتمد على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط حراري منخفض، وغير ملوثة، والطبقات المترسبة تكون سهلة المراقبة وكثيفة، من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداماً نذكر :

1.1.2.II. طريقة التبخير تحت الفراغ:

هذه الطريقة ملائمة مع عدة معادن وأنصاف نواقل وفيها نقوم بوضع المادة المراد تبخيرها في الحوض، وتحت ضغط منخفض جداً وتتغير هذه الضغوط بتغير المواد المستعملة لتحصير الأغشية، فتتبخر المادة على القاعدة لتشكل الغشاء الرقيق وهو ناتج عن تسخين المادة إلى درجة الانصهار مع تمرير تيار كهربائي عالي الشدة [6].

2.1.2.II. الرش المهبطي :

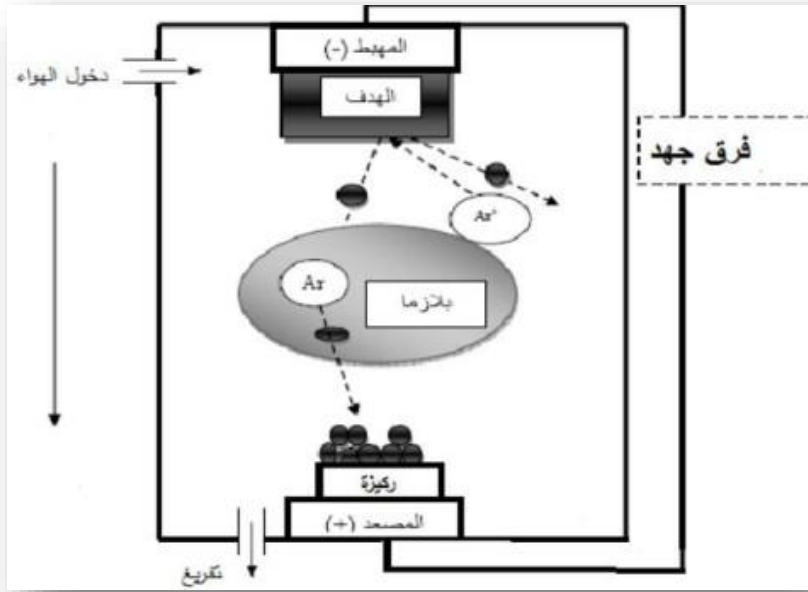
في هذه التقنية نصف المادة الهدف بجسيمات ذرية عالية الطاقة لاقتلاع ذراتها التي تكون على شكل أيونات مشحونة في الغالب و مما تؤدي باقتلاع ذرات مادة الهدف التي بدورها تنتزع على الركيزة مكونة الغشاء الرقيق ، يوضع كل من الهدف والركيزة على لبوسين متوازيين وسط حجرة مملوءة بغاز حامل غالباً يستخدم الأرجون (Ar) ، ثم يطبق فرق جهد مستمر بالكيلو فولط على اللبوسين بفعل الحقل الكهربائي تتحرك الإلكترونات الحرة عالية الطاقة لتتصادم تصادماً مرناً مع ذرات الأرجون حسب المعادلة التالية :



ويحدث عندها أحد الاحتمالات التالية:

(1) إذا كانت طاقة الإلكترون أقل من 2 eV : لا تستطيع الإلكترونات أن تؤين غاز الأرجون وما يحدث فقط هو تصادمات مرنة .

(2) إذا كانت طاقة الإلكترون أكبر من 2 eV : تحدث تصادمات غير مرنة بين الإلكترونات و ذرات الأرجون تؤدي إلى انتقال للطاقة من الإلكترونات للأرجون فتقوم إما بإثارة الأرجون وتحصل على غاز متوهج ، أو تأين وذلك تقريباً من أجل طاقة 15 eV ~ وعندها تتجه أيونات الأرجون الموجبة (Ar+) التي تسرع باتجاه الكاثود (الهدف) وتقصف السطح بطاقة حركية عالية تسبب اقتلاع ذرات المادة الهدف ، وفي نفس الوقت تزداد سرعة الإلكترونات الجديدة المقطلة من الهدف باتجاه الأنود مسببة تأينا أكثر ، ويتم اقتلاع ذرات الهدف من السطح بطريقة عشوائية لتغطي كل سطح الركيزة و ذلك يؤدي إلى نمو الغشاء الرقيقة، كما في الشكل (2-II) :



الشكل (II-2): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي [7].

II.3.1.2.3.1.2. II. الاقتلاع بالليزر:

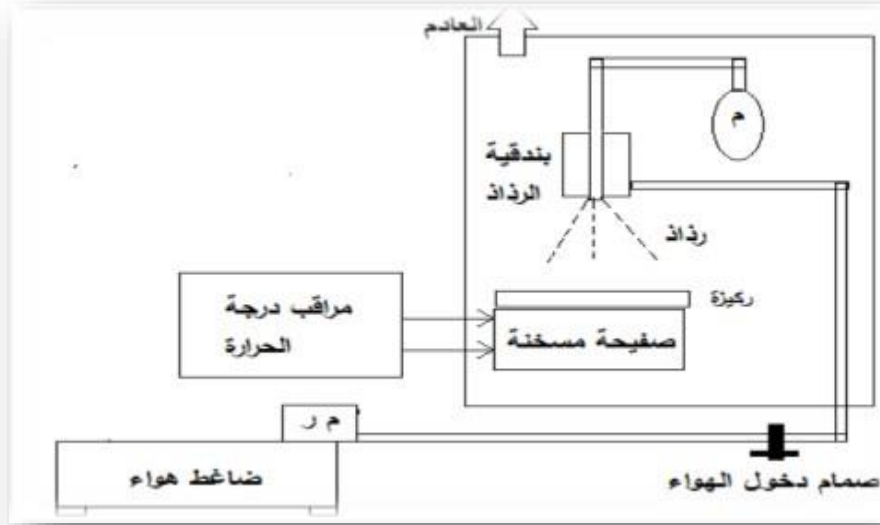
تعتمد هذه الطريقة على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية بواسطة نافذة الغرفة المفرغة على المادة المراد ترسيبها، فيقوم بامتصاص جزئي لشعاع، من خلال كثافة الطاقة الموجهة على الركيزة يحدث تبخر كثيف و مضيء لكمية كبيرة من المواد فتتكون سحابة (بلازما)، و تعتمد عتبة كثافة طاقة على مادة الركيزة و خصائص مادة الليزر مثل الطول الموجي و مدة النبض، تبعد الركيزة بضع سنتيمترات من مادة الهدف و بوضعية موازية له، عندما تتكاثف المواد المنتزعة على الركيزة نتحصل على طبقة بعد عدة نبضات متتالية، وأيضا نستطيع تسخين الركيزة أثناء النمو لجلب طاقة إضافية للمواد المكثفة و بالتالي يتم تحفيز لتبلور الطبقة الرقيقة [8].

II.2.2.2. II. الطرق الكيميائية:

فيما يلي نذكر بعض الطرق الكيميائية التي تشكل الشرائح الرقيقة:

II.1.2.2. II. تقنية الرش الكيميائي الحراري (CSP):

هذه التقنية تعتمد على الرش بالمحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد تحضير الشريحة الرقيقة منها بالاستعانة بالضغط الهواء أو الأمواج فوق الصوتية على شكل رذاذ على سطح الركيزة الساخنة بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة رقيقة. وتستخدم هذه الطريقة لترسيب طبقات رقيقة كثيفة، طبقات مسامية، وكذلك لإنتاج مسحوق أو طبقات متعددة فوق بعضها حيث استخدمت هذه التقنية السهلة لعدة عقود في صناعة الزجاج وإنتاج الخلايا الشمسية والشكل (II-3) يوضح هذه التقنية:



الشكل (II-3): رسم تخطيطي جهاز الرش الكيميائي الحراري [7].

الشريحة الرقيقة التي نتحصل عليها بواسطة هذه الطريقة يمكن أن تكون عشوائية البنية، متعددة البلورات أو الأحادية البلورات، وتعتمد هذه التقنية على عدة عوامل أهمها:

- طبيعة المادة الأولية .
- حجم قطرات الرذاذ .
- بعد الركيزة عن جهاز الرش .
- معدل الترسيب .
- درجة حرارة الركيزة والمحيط المجاور لها .
- نوع الركيزة ومجالات التطبيق .
- ومن مميزات هذه الطريقة نذكر:
- اقتصادية، نظرا لقلّة تكلفة المواد والأجهزة المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة بها .
- أغشيتها ذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة .
- يمكن تحضير أغشية من مزيج مادتين أو أكثر لهما درجات انصهار مختلفة .

من عيوب هذه التقنية :

تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على الأغشية المطلوبة [6].

2.2.2.II. تقنية محلول – هلام (Sol - Gel):

استعملت هذه التقنية في السنوات الأخيرة خلال دراسات معمقة ، فالمواد الناتجة عن هذه التقنية استخدمت في عدة تطبيقات مختلفة مثل مجال صناعة الزجاج و السراميك و الشرائح الرقيقة و مختلف

الكواشف البيولوجية والكيميائية ، واستعمالها الرئيسي كانت في مجال الكواشف الضوئية و الكواشف البيولوجية. انطلاقاً من المحلول المحتوي على المتفاعلات يمكن تشكيل الشرائح الرقيقة بطريقتين:

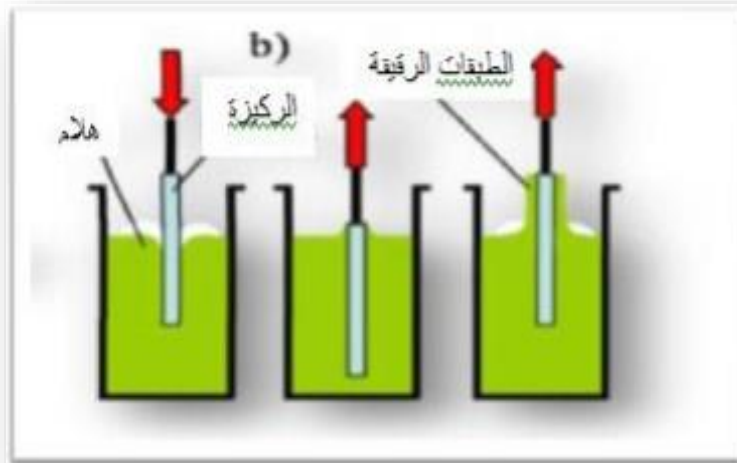
أ. طريقة الغمر (الغمس) Dip-Coating:

مبدأ هذه الطريقة وهو غمس الركيزة في المحلول لمدة معينة ثم تسحب الشريحة بسرعة ثابتة بدون اهتزاز ، كما أن هذا النظام يسمح بالحصول على طبقات عالية الجودة ، حيث أن للزوجة السائل دور في تحديد الخواص المورفولوجية ، وكذلك سرعة الغمس وإخراج الركيزة في المحلول تؤثر على سمك الشريحة المتكونة. ولهذه الطريقة ثلاثة خطوات أساسية يوضحها الشكل (II-4) وهي :

1- غمر الركيزة ،

2- سحب الركيزة ،

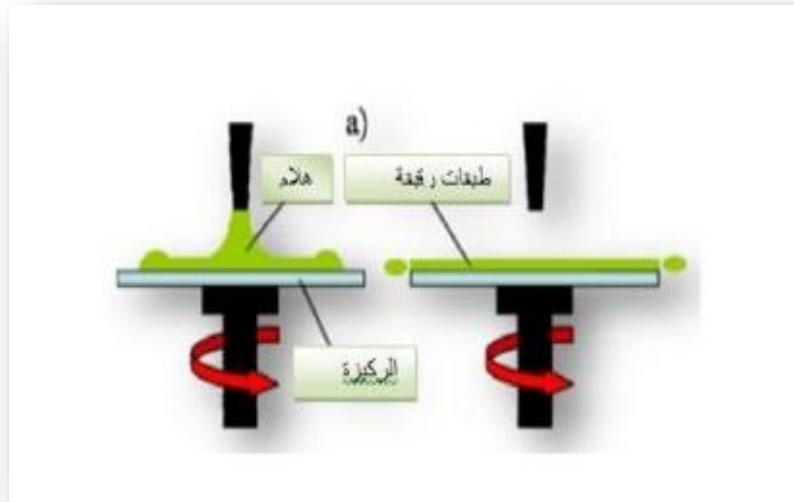
3- تبخر المركبات المتطايرة



الشكل (II-4): رسم تخطيطي يوضح خطوات الترسيب بالغمر [9].

ب. طريقة الدوران Spin-Coating:

يوضع المحلول فوق الركيزة (في المركز) حيث تتوزع مادة الترسيب على سطح المسند بفعل قوة الطرد المركزي . طريقة الترسيب الدوراني تمكن من الحصول على وجه واحد مرسب بينما طريقة الغمر تمكننا من الترسيب على وجهين كما هو مبين في الشكل (II-5):



الشكل (II-5): رسم تخطيطي يوضح خطوات الترسيب بالدوران [9].

3.2.2.II. تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) :

الترسيب الكيميائي للشرائح الرقيقة على الركيزة ينتج عن تفاعلات كيميائية تحدث في حمام كيميائي. إذا الترسيب الكيميائي (CBD) هو التقنية التي ترسب فيها الطبقات الرقيقة على الركيزة المغمورة جزئياً في محلول المخفف (الممدد) يحتوي شوارد معدنية .

في هذه التقنية يستعمل أيضا مركب تعقيد من اجل إعطاء قدر كافي من الاستقرار الشاردي للحمام الكيميائي، تعتمد تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي على التحرير البطيء في المحلول أين تتواجد الشوارد المعدنية الحرة والمعقدة بتركيز ضعيف، تتشكل الشريحة الرقيقة على الركيزة عندما يكون الجداء الأيوني أكبر من جداء انحلال للمركب الناتج [8].

3.II. طريقة اختيار تقنية الترسيب المناسبة:

يتم اختيار طريقة الترسيب اعتمادا على:

- نوعية المواد المراد ترسيبها، نقاء المصدر ووفرة المواد.
- توفر الجهاز المطلوب والكلفة الإجمالية لعملية الترسيب.
- اعتبارات التصنيع على سبيل المثال حجم الدفعة، الإنتاجية وشروط العملية.
- استقرار العملية و معدل 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 [5].

4.II. تقنيات التوصيف:**1.4.II. طريقة الوزن:**

هذه الطريقة تعتمد على الفرق بين كتلة الركيزة قبل ترسيب الشريحة الرقيقة وكتلتها بعد الترسيب، تصح هذه الطريقة في حالة عدم حدوث التفاعل، فان فرق الكتلة المتحصل عليه يمثل وزن الشريحة الرقيقة، وبما أننا نعرف أبعاد هذه الشريحة وكتلتها الحجمية يمكن استنتاج البعد الثالث d الذي يمثل السمك وفق المعادلة:

$$d = \Delta m / S \times \rho \quad (2. II)$$

S هي مساحة الشريحة و ρ الكثافة، Δm الفرق في الكتلة .

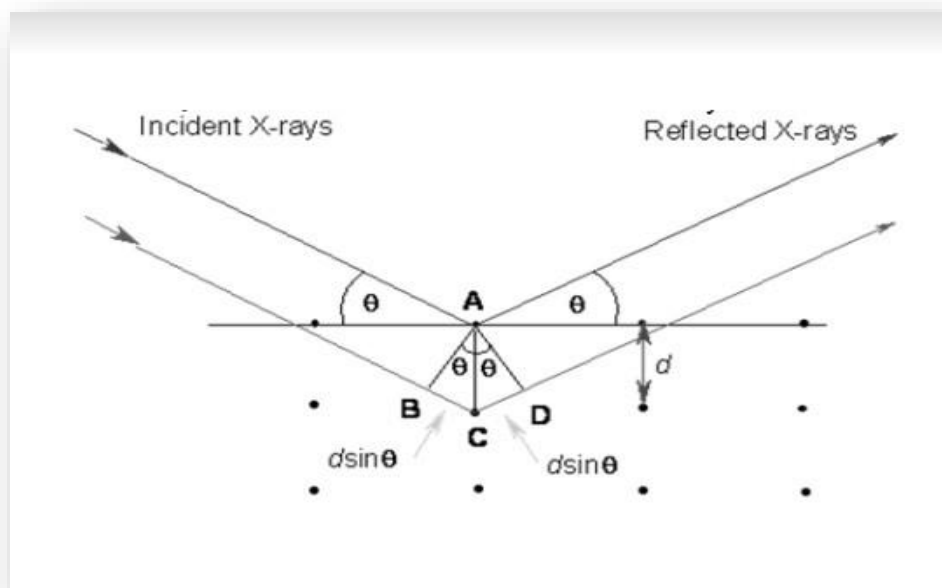
2.4.II. الخصائص البنيوية :**1.2.4.II. انعراج الأشعة السينية (DRX) :**

هو تقنية تستخدم لمعرفة ترتيب الذرات داخل البلورات، وأبعاد البلورة ودرجة التبلور، حيث يتم إرسال حزمة بلورية أحادية اللون من الأشعة السينية إلى العينة فتحدد نحو عدة اتجاهات معينة وينتج دارس البلورات بناء على زوايا (تسمى زوايا براغ) [10].

2.2.4.II. مبدأ انعراج الأشعة السينية :

يستند مبدأ هذه الطريقة إلى قانون براغ بحيث:

وجد براغ انه يمكن بيان موضع الحزم المحادة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بالانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة، ووجد أن الأشعة الحادة توجد فقط عند مواضع التداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بنائياً [11] ، كما هو موضح في الشكل (II-6) :



الشكل (6-II): انعكاس براغ من المستويات الذرية .

إذ كانت المسافة بين المستويات الذرية هي (d) فإن فرق المسار للأشعة المنعكسة من إي المستويين متقاربين هو $(2d \sin \theta)$ كما هو موضح في الشكل السابق (6-II).

ولكي يكون التداخل بناءً فيجب أن يكون فرق المسار مساوياً لعدد صحيح من الأطوال الموجبة فإن فرق المسار بين هذه الأشعة يجب أن يساوي عدد صحيح من الأطوال الموجبة لذلك فإن شروط الحيود :

$$\Delta = n\lambda BCD \quad (3. II)$$

$$\Delta = BC + CD = 2dc \quad (4. II)$$

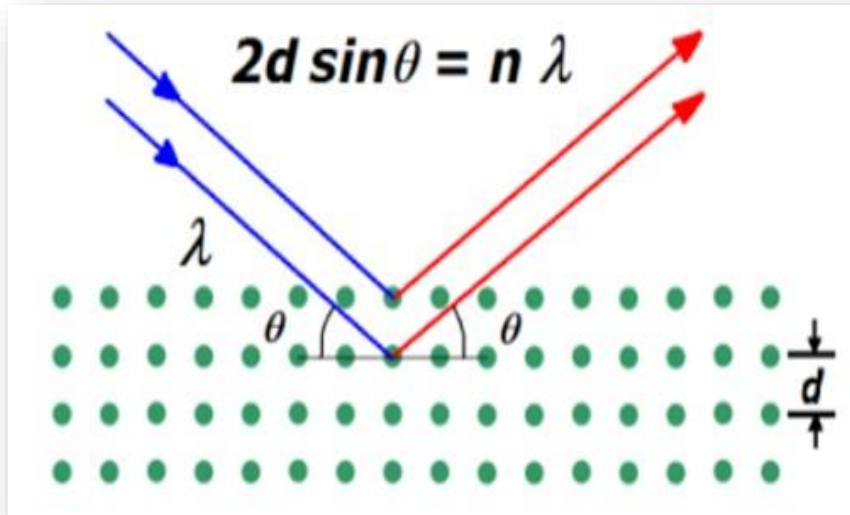
$$n\lambda = \Delta d \sin \theta \quad (5. II)$$

ان هذه الصيغة الرياضية تمثل قانون براغ حيث تمثل المسافة ما بين مجموعة مستويات متوازية إلى تقطع وحدة الخلية فتصبح المعادلة الآتي :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad (6. II)$$

حيث : $n = 0, 1, 2, \dots$

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B \quad (7. II)$$



الشكل (7-II): مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية [8].

➤ ثوابت الشبكة:

يمكن حساب الأبعاد البلورية عندما تكون بنية أكسيد الزنك سداسية من نوع (wurtzite) انطلاقاً من العلاقة [11]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (8. II)$$

و بتطبيق قانون براغ وبحيث $n=1$ و زاوية الانعراج للمستوى (002) نجد:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (9. II)$$

λ هي الطول الموجي للإشعاع المستخدم و θ زاوية الانعراج للمستوى (002)

لحساب البعد البلوري نستعمل العلاقة التالية:

$$c = d \times l \quad (10. II)$$

ولدينا من قانون الشبكة السداسية $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ ومنه:

$$a = \frac{c}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \quad (11. II)$$

➤ أبعاد الحبيبة:

تمكننا دراسة انعراج الأشعة السينية بقياس ابعاد الحبيبة، يتم ذلك باستعمال علاقة Scherrer

التي تستخدم العرض عند منتصف ارتفاع القمة حسب العلاقة [12]:

$$D_c = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (12. II)$$

حيث : D_c هي بعد الحبيبة (nm) و λ الطول الموجي للشعاع , β هي العرض عند منتصف الارتفاع بالراديان و θ زاوية الانعراج.

الإجهادات:

الإجهادات تؤدي إلى إزاحة قمم الانعراج تبعا لنموذج الإجهاد ثنائي المحور، التشوه على طول المحور c يعطي بالعلاقة :

$$\varepsilon = \frac{c_{شريحة} - c_0}{c_0} \quad (13. II)$$

شريحة C: هي البعد البلوري للشريحة .

c_0 : القيمة القياسية للبعد البلوري.

يتم كتابة الإجهاد المطبق الموازي لسطح الشريحة بالعلاقة:

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \frac{c_{شريحة} - c_0}{2c_0} \quad (II. 14)$$

c_{ij} هي ثوابت المرونة لبنية أكسيد الزنك:

$$(c_{11}=209,7 \text{ GPa} , c_{12}=121,1 \text{ GPa} , c_{13}=105 \text{ GPa} , c_{33}=210,9 \text{ GPa})$$

إذ كانت : $\varepsilon < 0$ تتعرض البنية لإجهادات انضغاط على طول المحور.

$\varepsilon > 0$ تتعرض البنية لإجهادات شد على طول المحور.

3.2.4.II الخصائص الضوئية :

القياس عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، المرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة تمكننا من معرفة العديد من الخصائص مثل النفاذية، قرينة الانكسار ، معامل الامتصاص ، معامل التخميد ، عرض النطاق الممنوع وطاقة اورياخ.

II.1.3.2.4. النفاذية :

بعد مرور الضوء عبر العينة ذات السمك d ، يتم قياس شدة الضوء بجهاز قياس الطيف الضوئي، بحيث يتم امتصاصه وانعكاسه وينفذ جزءاً منه، الجزء النافذ يعطي بالعلاقة [13]:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (15. II)$$

I_0 : شدة الضوء أحادي اللون الواقع على العينة

I : شدة الضوء النافذ، ومنه يمكن استخراج النفاذية T :

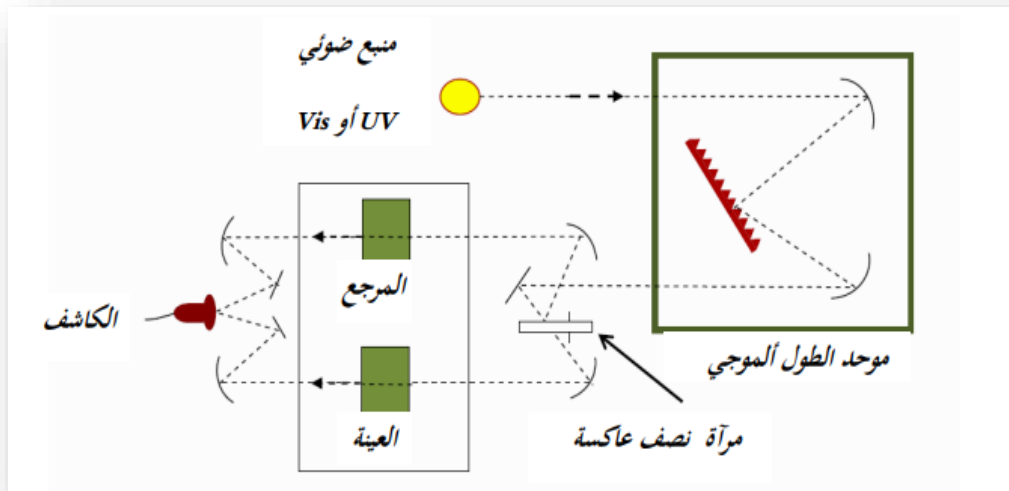
$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (16. II)$$

من العلاقتين السابقتين وبمعرفة السمك والنفاذية المقاسة بالجهاز يمكننا حساب معامل الامتصاص :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (17. II)$$

II.2.3.2.4. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (VI-UV):

عند امتصاص المادة الضوء (أي تفاعل الضوء مع المادة مراد تحليلها) في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فان الطاقة الممتصة تحدث اضطرابات في البنية الالكترونية للطبقة الرقيقة، فتنتقل الالكترونات إلى مستوى طاقة أعلى، تكون هذه التحولات الالكترونية في المجال المرئي (350-800) نانومتر ومن (200-350) نانومتر الأشعة البنفسجية.



الشكل (II-8) : رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية [14].

تمكننا المطيافية فوق البنفسجية – المرئية باستنتاج و حساب العديد من العوامل من بينها:

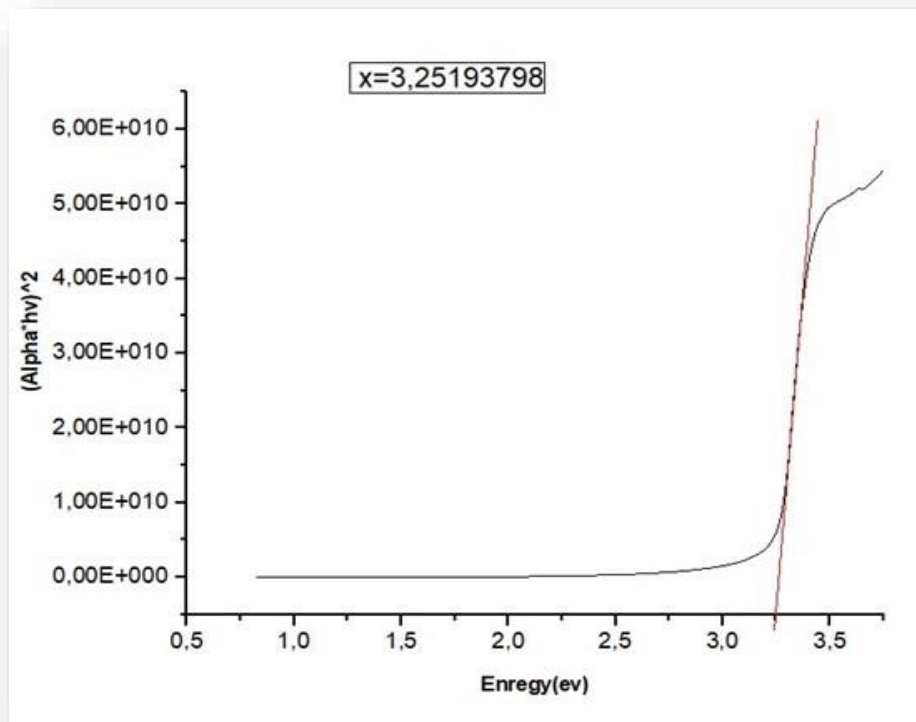
1.2.3.2.4.II. عرض النطاق الممنوع Eg:

لتحديد عرض النطاق الممنوع نستخدم علاقة Tauc التالية:

$$(h\nu\alpha)^{\frac{1}{n}} = \alpha_0(h\nu - E_g) \quad (18. II)$$

بحيث : h هي ثابت بلانك و ν التردد α , هي معامل الامتصاص و E_g عرض النطاق و α_0 ثابت مستقل عن الطاقة ويطلق عليه ذيل النطاق.

ولتحديده تجريبيا في كل قيمة للنفاذية و التي توافق طاقة (hv) عبر كل مجال الطول الموجي للجهاز نستطيع رسم تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) لنتحصل على بيان في الشكل (9-II):



الشكل (9-II): طريقة تحديد نطاق الممنوع Eg .

1.2.3.2.4.II. طاقة أورباخ :

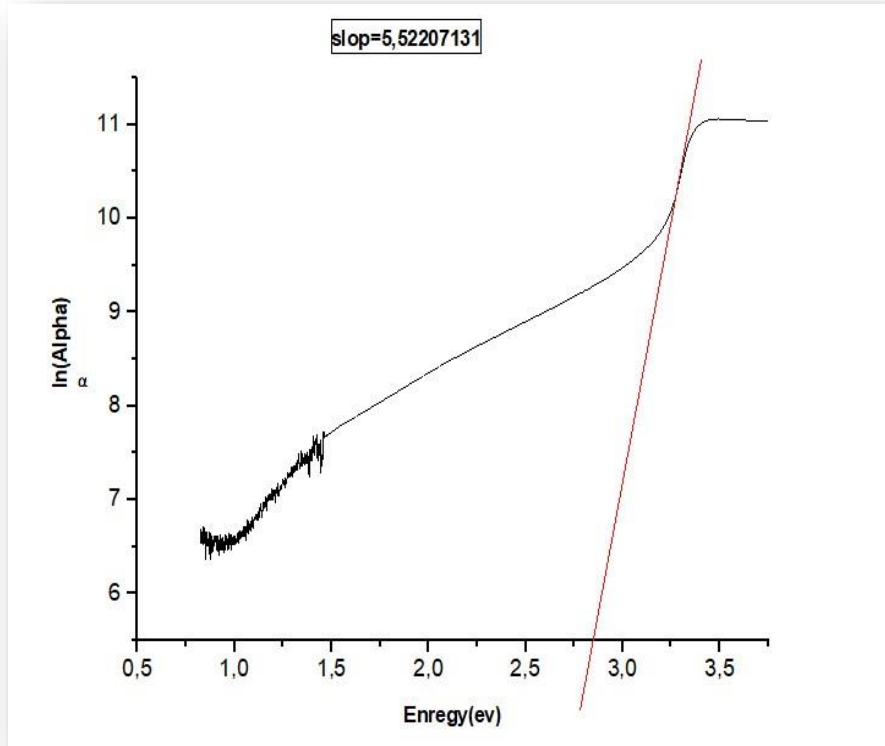
تعتبر طاقة اورباخ ثابت مهم يميز الخصائص الضوئية لطبقة الرقيقة ، وارتباط معامل الامتصاص وطاقة الفوتون يعطى بقاعدة أورباخ التجريبية :

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{hv}{Eu}} \quad (19. II)$$

بحيث: Eu هي طاقة أورباخ و α_0 ثابت .

كما يمكننا التعبير عن طاقة أورباخ وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة [15]:

$$\ln(\alpha) = \ln\alpha_0 \left(\frac{hv}{Eu} \right) \quad (20. II)$$



الشكل (10-II): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة (hv) .

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

4.2.4.II الخصائص الكهربائية :

1.4.2.4.II طريقة الأربع مجسات:

يطبق التيار المستمر في مجسين بعد ربط أربع مجسات بالعينة ، وفي المجاسين الباقيين نقوم بقياس فيهم فرق الجهد ، وهي أحسن طريقة لقياس مقاومة الشرائح الرقيقة لقدرتها على استبعاد مقاومة

الأسلاك ومقاومة التلامس .

يتعلق قانون قياس المقاومة بين سمك العينة ومسافة بين المجسات وضعتهم، ففي حالة كانوا على استقامة واحدة وعينة ثنائية البعد أين يكون سمك العينة أقل من خمس البعد بين المجسات مثل حالة الشرائح الرقيقة نستخدم القانون [16]:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \times d \times \frac{\Delta v}{i} \quad [\Omega. \text{cm}] \quad (21. II)$$

d: هو سمك العينة.

اما الناقلية الكهربائية فيمكن حسابها انطلاقا من العلاقة التالية:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} [\Omega. \text{cm}]^{-1} \quad (II. 22)$$

6.II. الخلاصة :

من خلال هذا الفصل تعرفنا على عموميات حول الشرائح الرقيقة و طرق ترسيبها ، بحيث يكون اختلاف كل طريقة عن سواها بحسب نوع المادة المستعملة ، ومجال استخدام الأغشية المحضرة ، ثم تطرقنا بصفة خاصة إلى طريقة التحضير بواسطة تقنية الرش الكيميائي الحراري المتبعة في تجربتنا ، وفي الأخير تعرفنا على التقنيات المستخدمة في توصيف هذه الطبقات والمتمثلة في انعراج الأشعة السينية لتحديد خصائص البنيوية واستخدام الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لتحديد الخصائص الضوئية وطريقة الأربع مجسات لحساب الخصائص الكهربائية للعينات .

المراجع

- [1]F. J. Yusta, M. L. Hitchman And S. H. Shamlan, "Cvd Preparation And Characterization Of Tin Dioxide Films For Electro-Chemical Applications" , J. Mater. Chem., Vol7, p1421, (1997).
- [2]J.I.,Ponkove," Optical Processes In Semiconductors"1sted, Prentice- Hall, Inc,NewJersey,Pp.(34-36) ,(1971.)
- [3]K.L.Chopra, "thin film phenomena " ,McGraw –Hill book Co,New York ,(1969).
- [4]L.Eckertova , "Physics of Thin Films " ,Plenum presses ,New York and London,(1977).
- [12] H.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).
- [13] S.Rahmane, elaboration et caracterisation de couches minces par spray pyrolyse et pulverisationmagnetron, Doctoral Thesis, Biskra UniversityAlgeria (2008).
- [15] S .Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Thèse de magister, University Constantine,(2009) .
- [16] M.Ilio, E.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).

المراجع بالعربية :

- [5]ب,زوبير،"دراسة خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO المحضرة بطريقة الرش بالهواء المضغوط انطلاقاً من مصادر مختلفة للزنك "،مذكرة ماستر،جامعة محمد خيذر،بسكرة ،2021.
- [6]ص, بوضيبيج,ج, لبهييات.ص، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل المطعمة بالنحاس" ،مذكرة ماستر ،جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، 2018.
- [7]أ,شيباني "تحضير وخصائص أغشية كبريتيد زنك المرسبة بالحمام الكيميائي "،مذكرة ماستر ,جامعة الشهيد حمه بالوادي ,2017.
- [8]ش.دروج,س.خذري ،"تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات "،مذكرة ماستر ،جامعة محمد خيذر ،بسكرة ،2020.
- [9]م.براء الله ،ن.دبة ، "تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) " ،مذكرة ماستر ,جامعة قاصدي مرباح ورقلة ,2017.
- [10]ر. صديق ,ع. الدليمي "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية ZnO والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري "،رسالة بكالوريوس علوم الفيزياء بكلية العلوم-جامعة ديالي.
- [11]م. غيث,ن.م. كرى ، "حيود الأشعة السينية في البنية البلورية" , رسالة بكالوريوس علوم الفيزياء بكلية العلوم-جامعة سبها ,ليبيا,2016.
- [14]م. حريز بلقاسم، "دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،(2014).

الفصل الثالث :

تحضير وتوصيف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم
بالقصدير

1.III. مقدمة :

سنتعرف في هذا الفصل على الخطوات المتبعة في ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم وغير المطعم بنسب مختلفة من القصدير و المحضرة بواسطة طريقة الرش بالهواء المضغوط بجهاز منتج محليا. وكما سنتطرق أيضا إلى توصيف الشرائح المرسبة بتقنيات مختلفة كانهراج الأشعة السينية،مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وقياس المقاومة بواسطة طريقة الأربع مجسات،و التي من خلالها نستطيع دراسة الخصائص العامة لأكسيد الزنك النقي والمطعم من خصائص بنيوية،كهربائية وضوئية. بهدف تحديد الشرائح ذات الخصائص المثلى.

2.III. الطريقة التجريبية:

تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم والمطعم بنسب مختلفة من القصدير (Sn :ZnO) على ركائز زجاجية، على مستوى مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها لجامعة بسكرة، واستخدمنا جهاز الرش بالهواء المضغوط (منتجا محليا)،الصورة الحقيقية للجهاز الشكل (1-III) :



الشكل (1-III) : صورة من العداد التجريبي للرش بالهواء المضغوط.

1.2.III. اختيار الركيزة:

تم اختيار الزجاج من نوع شرائح ميكروسكوب (SAIL BRAND CAT.NO.7101) بسبب تلاؤم بعض خصائصه مع أكسيد الزنك من يُبين هذه الخصائص :

➤ امتلاكه شفافية عالية في المجال المرئي مما يسمح في الحفاظ على الخصائص الضوئية للشرائح الرقيقة.

➤ تقارب معامل التمدد الحراري للزجاج ($\alpha_{\text{verre}}=8,5*10^{-6} \text{ K}^{-1}$) وأكسيد الزنك ($\alpha_{\text{ZnO}}=7,2*10^{-6}$) ذلك لتعزيز الالتصاق الجيد و تقليل الضغوط الحرارية في واجهة طبقة الركيزة

➤ وفرة الزجاج وتكلفته المنخفضة.

إن خصائص الشرائح تعتمد بشكل كبير على طبيعة الركيزة و إعداد سطح الركائز.

الركائز المستخدمة في التجربة عبارة عن شرائح زجاجية مستطيلة الشكل مساحتها $(1,9*2,5)\text{cm}^2$ وسمكها حوالي 1mm، مقطوعة بقلم القص الألماسي.

2.2.III. تنظيف الركيزة :

من المهم جدا كأول خطوة هي تنظيف الركيزة لأنه ممكن وجود شوائب قد تعيق نمو البلورات أثناء مرحلة الترسيب وبالتالي تأثر على طريقة الالتصاق لاحتجاز هذه الشوائب بين الشريحة و المسند وتتم هذه العمليات كالتالي :

أولا تنظيف سطح الركائز عن طريق غسلها بالماء والصابون .

ثانيا تنظيفه باستعمال الأسيتون لإزالة الملوثات العضوية الباقية من الخطوة الأولى.

تنظيفه باستعمال الايثانول متبوعة بشطف بالماء المقطر ثم التجفيف بواسطة ورق الماص .

3.2.III. تحضير محاليل الترسيب:

لتحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك النقي (الغير مطعم) والمطعم بالقصدير (Sn :ZnO)

استخدمنا كلور الزنك (ZnCl_2) وكلور القصدير ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) كمصادر للزنك و القصدير بتركيز 0,1

مول /ل. نقوم بإذابة كتل معينة من كلور الزنك وكلور القصدير في 50 مل من الماء المقطر بحيث

تتغير النسبة Sn/Zn (نسبة الكتلية) من 0 إلى 9%. نضيف بعض قطرات من HCl ونترك المحلول فوق

خلاط مغناطيسي لمدة 20 دقيقة حتى نتحصل في الأخير على محلول شفاف ومتجانس .

الجدول (1-III):الكتل المستعملة في تحضير المحاليل .

نسبة التطعيم	0%	1%	3%	5%	7%	9%
اسم العينة	Zs0	Zs1	Zs3	Zs5	Zs7	Zs9
كتلة $\text{SnCl}_2(\text{g})$	0	0,0062	0,0186	0,0310	0,0435	0,0559
كتلة $\text{ZnCl}_2(\text{g})$	0,6814	0,6814	0,6814	0,6814	0,6814	0,6814

تم وزن كمية $ZnCl_2$ الواجب إذابتها بواسطة ميزان من نوع FA 2004 B بدقة قياس تقدر بـ: 10^{-4} g وخلال عملية تحضير المحاليل استخدمت زجاجيات المخبر المختلفة بالإضافة إلى قنينة الغسل البلاستيكية المحتوية على الماء المقطر.

الجدول (III-2): خصائص كلوريدات الزنك والقصدير المستعملة في تحضير المحاليل [1, 2].

الاسم	كلوريدات الزنك	كلوريدات القصدير
الصيغة الكيميائية	$ZnCl_2$	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$
الحالة الفيزيائية	صلبة	صلبة، عديم الرائحة
الكتلة المولية (g/mol)	136.28	225.63
الكثافة ($g \cdot cm^{-3}$)	2,9	2,71
النقاوة (%)	>98	99
درجة الذوبان °C	290	38
درجة الغليان °C	732	652

III 4.3. ترسيب الطبقة الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري (بالهواء المضغوط):

إن تقنية الرش بالانحلال الحراري طريقة كيميائية يتم فيها ترسيب الأغشية من الحالة السائلة (الرش) ،حيث يعتمد مبدأها على تكوين قطرات دقيقة من محلول أيوني لكلور الزنك وكلور القصدير الذي يحتوي على واحدة أو أكثر من العناصر القادرة على التفاعل لإعطاء المادة المطلوبة. يتم رش هذه القطرات بفضل تدفق الغاز، على الركيزة التي يتم تسخينها إلى درجة حرارة 400 درجة مئوية .

III 5.2. الشروط التجريبية المعتمدة:

- الضغط الديناميكي للغاز الحامل (الهواء المضغوط الجاف): 1 بار (10^5 Pa).
- بعد الركيزة عن فوهة الرش: 300 مم .
- مدة الترسيب: 3 دقائق .
- حجم المحلول المستخدم: 50 مل.
- درجة حرارة المسند : 400 درجة مئوية.
- تركيز المولي المعتمد لمختلف العينات : 0,1 مول /لتر .
- معدل تدفق محلول الأملاح : 6 مل /لتر.

3.III. النتائج والمناقشة:

تم ترسيب بواسطة جهاز الانحلال الحراري بالرش بالهواء المضغوط المصنوع يدويا تم ترسيب شرائح رقيقة لأكسيد الزنك متجانسة نسبيا وملتصقة بهدف الحصول على عينات ذات جودة عالية (شفافية كافية في المجال المرئي وناقليه معتبرة) باستعمال نسب تطعيم مختلفة من القصدير .تم توصيف العينات المحضرة وخاصة الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية المتحصل عليها بعد ترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المطعمة وغير المطعمة في هذا الجزء باستعمال التقنيات المختلفة المخصصة لذلك (انعراج الأشعة السينية ،مطيافية الفوق بنفسجية والمرئية وتقنية الأربع المجسات).

1.3.III. سمك ومعدل نمو الطبقات الرقيقة (Sn:ZnO):

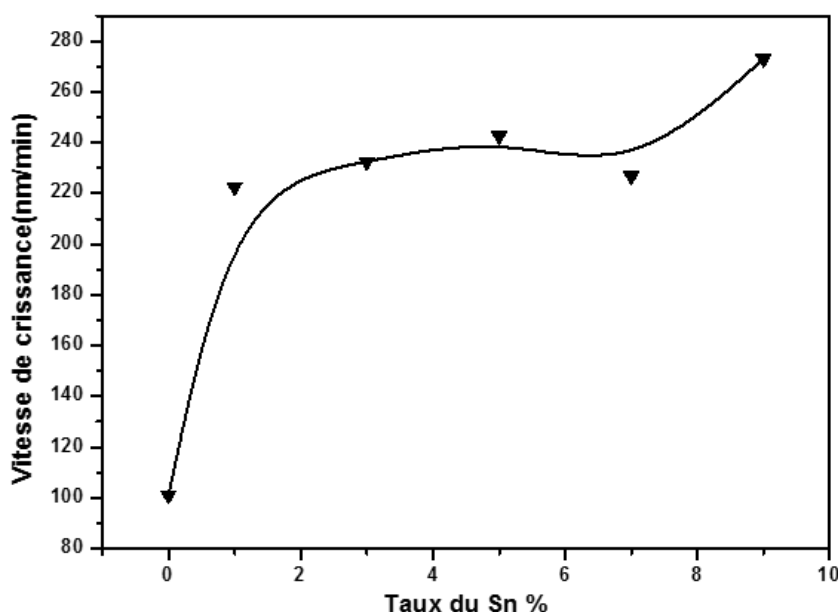
استخدمنا طريقة الوزن (الفرق في الكتلة) لتحديد سمك شرائح أكسيد الزنك النقي والمطعم بنسب مختلفة من القصدير (0%,1%,3%,5%,7%,9%) ،تم حساب سرعة النمو بقسمة قيمة السمك على زمن الترسيب .

قيم سمك ومعدل النمو لشرائح أكسيد الزنك موضحة في الجدول (3-III) :

الجدول (3-III):تغير سمك ومعدل النمو لشرائح أكسيد الزنك بدلالة نسب التطعيم .

نسب التطعيم	0%	1%	3%	5%	7%	9%
اسم العينة	Zs0	Zs1	Zs3	Zs5	Zs7	Zs9
السمك (nm) d	303.35	667.37	697.71	728.04	680.32	819.02
معدل النمو Vc(nm/min)	101.12	222.46	232.57	242.68	226.77	273.02

نلاحظ من الشكل (2-III) أن معدل النمو يتزايد بزيادة نسبة التطعيم حيث تتغير قيمته من 101.12 إلى 273.01 نانومتر/د مما يدل على زيادة عملية التفاعل لتشكيل أكسيد الزنك وبالتالي زيادة كمية المادة المترسبة مما يدل على التغلغل الناجح لذرات القصدير Sn^{2+} داخل الشبكة البلورية لأكسيد الزنك وهذا ماوافق الدراسات السابقة [2].



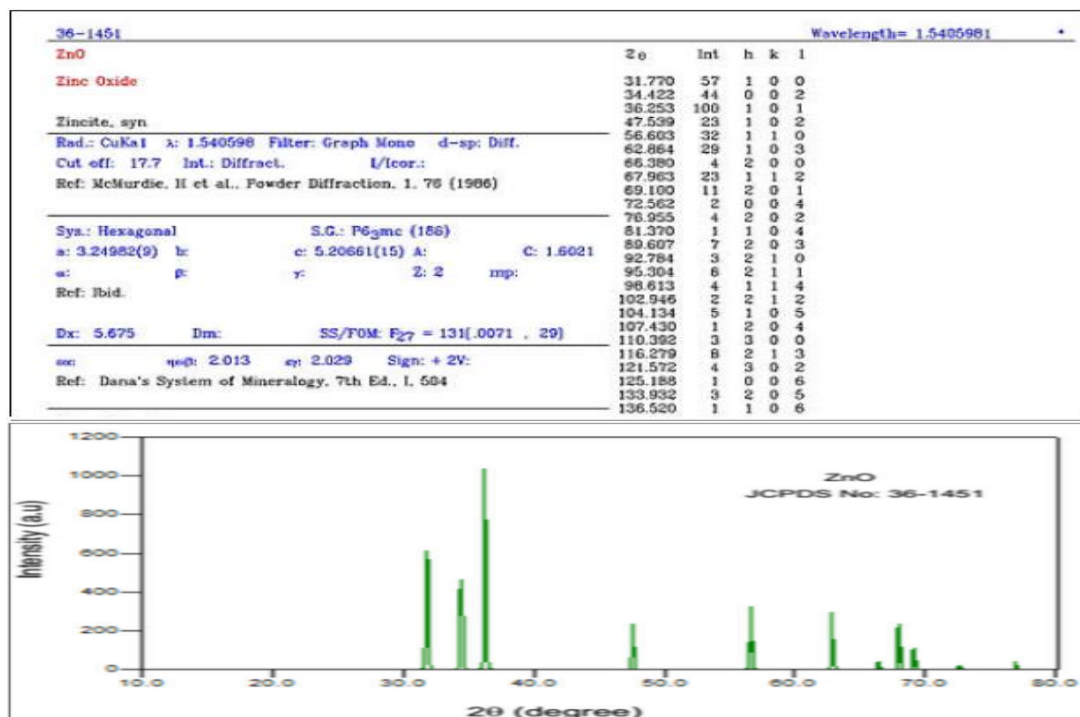
الشكل (III-2): تغير سرعة نمو الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة باستعمال نسب تطعيم مختلفة من القصدير.

2.3.III. انعراج الأشعة السينية :

لدراسة الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة استعملنا جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) من نوع Rigaku-MiniFlex 600-مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة و تطبيقاتها)، الأشعة X المستخدمة في هذا الجهاز تم توليدها انطلاقاً من مصدر الإشعاع $CuK\alpha$ ذات طول موجي $\lambda=1.5406\text{\AA}$ وجهد تسريع قدره KV 40 مع تيار 15 mA عند درجة حرارة الغرفة .

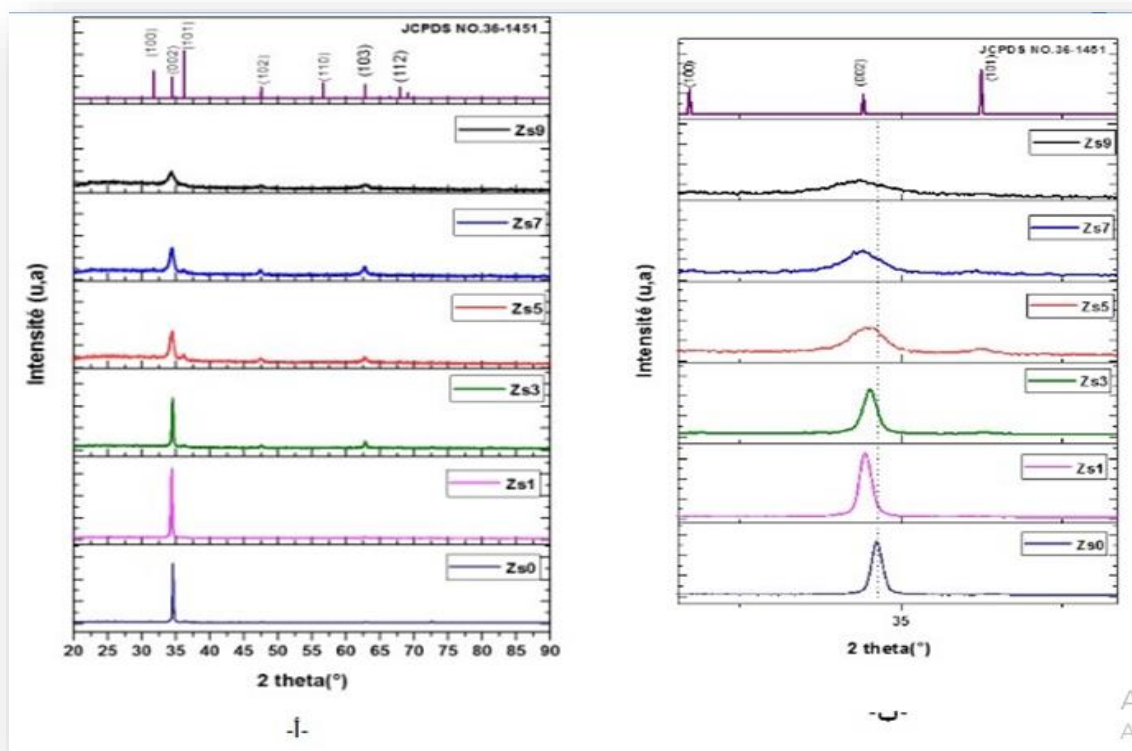
أظهرت نتائج قياسات انعراج الأشعة السينية لغشاء أكسيد الزنك النقي و المطعم بنسب التطعيم مختلفة (1%, 3%, 5%, 7%, 9%) المرسبة بطريقة الرش بالانحلال الحراري المحضرة بدرجة حرارة $400^{\circ}C$ تبلور الطبقات بشكل جيد في الاتجاه (002) عند $34,6$ درجة بحيث لاحظنا أيضاً ظهور عدة أهداب (Peaks) حادة عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث تسمح لها بان تتداخل تداخل بناء عند تحقيق شرط براغ. وتظهر عدة مستويات مع اتجاه مفضل للنمو (002) والذي يتوافق أيضاً مع اتجاه الهيكل السداسي (Wurtzite Hexagonal) وهذا لوحظ بمقارنة مخططات انعراج الأشعة السينية بطاقة البيانات (JCPDS N°(36-1451). الموضحة في الشكل(III-3) [5,4] ، كما يمكننا أيضاً ملاحظة إن القمم (002) أصبحت أوسع وتقل شدتها عندما تزداد نسب التطعيم ، وتشير هذه الملاحظة إلى تدهور التبلور بزيادة نسب التطعيم وهذا ما يتفق أيضاً مع دراسات سابقة [6,5]، وعند التدقيق أكثر في مخططات حيود أشعة السينية نلاحظ موضع ذروة (002) انحراف نحو الزوايا الصغيرة

الشكل (III-4) راجع إلى التشوه الناتج عن دخول ايونات Sn^{+4} في بلورة أكسيد الزنك واحتلالها مواقع بينية وأيضا للاختلاف بين نصف قطر ذرتي Sn^{+4} و Zn^{+2} والذي يقدر ب 0.70 \AA و 0.74 \AA على التوالي [7-9].



الشكل (III-3): JCPDS N°. 36-1451

من الشكل (III-4) أيضا يمكن ملاحظة غياب إبي قمم لأكسيد القصدير SnO_2 . مما يدل على أن دخول ايونات Sn^{+4} في بلورة أكسيد الزنك كان ناجحا دون تغيير في بنيته البلورية [10].



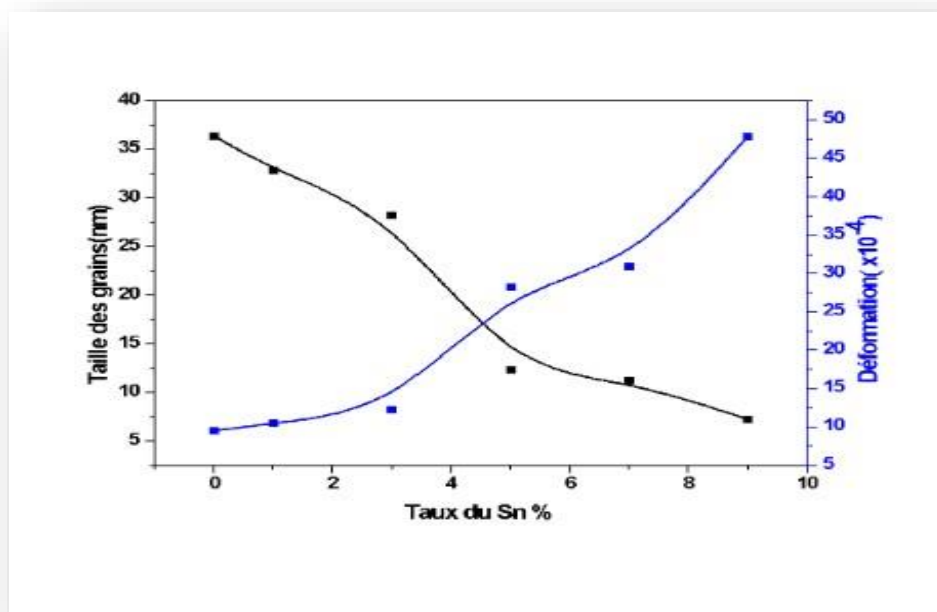
الشكل (4-III): -أ. مخطط انعراج أغشية أكسيد الزنك (Sn: ZnO) المطعمه بنسب مختلفة من القصدير
-ب. تكبير القمة (002) لتوضيح انزياح موضعها.

III.3.3.3. تغيير الأبعاد الحبيبية والتشوه :

قمنا بحساب الأبعاد الحبيبية بالاعتماد على العرض عند منتصف الارتفاع القمة للمستوي (002) من العلاقة (II. 12)، بحيث تتغير قيم الأبعاد الحبيبية المتحصل عليها من 7.24 إلى 36.39 نانومتر، نلاحظ من النتائج المتحصل عليها:

- حجم الحبيبات يتناقص بزيادة نسب التطعيم، أما التشوه فهو يتناسب عكسا مع حجم الحبيبات الذي يزداد بزيادة نسب التطعيم نظرا لوجود ذرات Sn^{+4} في بلورة ZnO وهذا ما يعيق نمو الحبيبات مما يؤدي إلى تناقص حجمها، وهذا ما يوافق دراسات سابقة [11].
- نلاحظ أن البعد البلوري C للشرائح الرقيقة المحضرة، بنسب التطعيم (1%, 3%, 5%) أقل من القيمة القياسية للبعد البلوري لأكسيد الزنك $C_0=5,2062$ نانومتر وهذا ما يدل على أن هناك ضغط على طول المحور c بسبب وجود تشوهات على مستوى الشبكة البلورية بسبب وجود ذرات القصدير، مما يشير إلى أن الشرائح الرقيقة تتعرض للانضغاط.
- بالنسبة لنسبتين (7%, 9%) فهما أكبر من القيمة القياسية للبعد البلوري لأكسيد الزنك وهذا ما يدل على استبدال شوارد الزنك Zn^{+2} بشوارد Sn^{+4} ، مما يؤثر على التركيب البلوري.

➤ نلاحظ إن قيمة الاجهادات تتراوح بين من 3.23- إلى 1.26- جيغا بسكال وجود هذه الاجهادات الضاغطة ناتج ربما من احتلال ذرات المطعم Sn^{+4} مواقع بينية داخل الشبكة البلورية لأكسيد الزنك .



الشكل (5-III): تغير أبعاد الحبيبية و التشوه بدلالة تغير نسب التطعيم بالقصدير Sn لشرائح أكسيد الزنك .

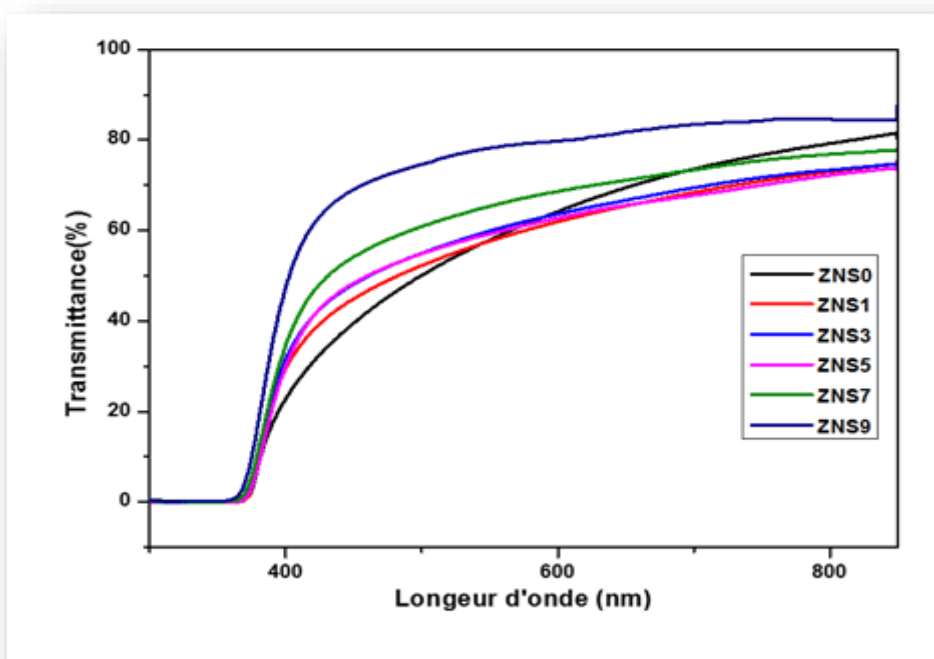
جدول (4-III): العوامل البنوية التي تم الحصول عليها من تحليل معلومات انعراج الأشعة السينية لشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بنسب تطعيم مختلفة من القصدير .

نسبة التطعيم (%)	9	7	5	3	1	0	اسم العينة
	Zs9	Zs7	Zs5	Zs3	Zs1	Zs0	20 (°)
	34,288	34,3804	34,5994	34,5244	34,4478	34,631	
$d_{(002)}$	2, 6131	2, 6063	2, 5903	2, 5958	2, 6014	2,5880	
C(nm)	5,2264	5,2127	5,1808	5,1917	5,2029	5,1762	
a(A°)	3,2005	3,1921	3,1726	3,1792	3,1861	3,1697	
$\Delta C(nm)$	0,00380	0,00278	0,00496	0,00286	0,00711	0,00584	
D(nm)	7,2410	11,2236	12,2785	28,2405	32,8558	36,3970	
الاجهادات (GPa)	1,7269	1,2633	2,2540	1,2997	3,2310	2,6539	
$\epsilon (10^{-4})$	47,8519	30,8723	28,2201	12,2795	10, 5461	9, 5210	

4.3.III. أطياف النفاذية :

تم قياس أطياف النفاذية للشرائح الرقيقة بواسطة مقياس الطيف الضوئي نوع (770) - JASCO-مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها (LPCMA) في المجال [200-850] نانومتر عند درجة حرارة الغرفة. يمكن أن نقسم طيف النفاذية إلى :

- منطقة ذات شفافية عالية تقع بين [400-840] نانومتر حيث تكون النفاذية بين 70% و 85% مع اختلاف نسب التطعيم .
- تزداد النفاذية بشكل حاد عند القيمة [370-400] نانومتر وتسمى هذه المنطقة بحافة الامتصاص الأساسية، نلاحظ أن منحنى طيف النفاذية قد أزيح (إزاحة زرقاء) باتجاه الأطوال الموجية القصيرة (طاقة أكبر) مع زيادة نسب التطعيم بسبب الامتصاص الكبير لفوتونات الأشعة الساقطة من قبل الكترونات عصابة التكافؤ مما يسبب انتقال الإلكترونات إلى أسفل عصابة النقل ، وهذا ما يدل على أن المادة هي نصف ناقل ذو نطاق ممنوع واسع وان الطاقات في المنطقة العالية النفاذ لا تعاني امتصاصا كبيرا [12].
- وتتوافق المنطقة الثانية مع الامتصاص الأساسي ($\lambda < 370$) نانومتر نلاحظ أن النفاذية تؤول إلى الصفر (امتصاص قوي) في جميع نسب التطعيم وهذا ما يستخدمه نموذج Tauc لحساب عرض النطاق الممنوع.



الشكل (III-6): أطياف النفاذية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة باستعمال تركيز نسبة تطعيم مختلف.

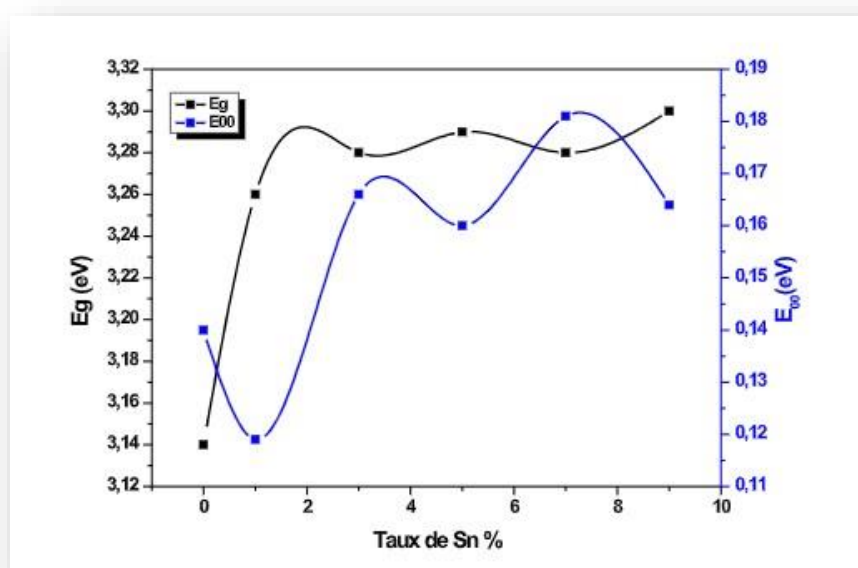
III.3.5. عرض النطاق الممنوع وطاقة أورباخ:

تم حساب عرض النطاق الممنوع للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك باستخدام نموذج Tauc العلاقة (18. II) أما طاقة أورباخ من العلاقة (19. II)، والقيم المتحصل عليها موضحة في الجدول (III-5) :

الجدول (III-5): القيم المتحصل عليها لعرض النطاق الممنوع وطاقة أورباخ .

اسم العينة	Zs0	Zs1	Zs3	Zs5	Zs7	Zs9
النطاق الممنوع E_g	3,1801	3,2613	3,2760	3,2952	3,2846	3,3008
طاقة أورباخ E_u	0,1453	0,1192	0,1661	0,1604	0,1814	0,1643

نلاحظ أن قيمة النطاق الممنوع تتغير من 3.18 إلى 3.30 إلكترون فولت بينما تتغير قيمة طاقة أورباخ من 140 إلى 180 (mev).



الشكل (III-7): التغير في E_g و E_u للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة باستعمال نسب تطعيم مختلفة.

إن تزايد عرض النطاق الممنوع مع زيادة التركيز نسبة التطعيم يمكن تفسيره بحدوث إزاحة لحافة الامتصاص نحو الطاقة عالية وترجع هذه الزيادة في قيمة النطاق الممنوع إلى تأثير (Burstien-Moss)، حيث ينشأ مستوي مانحات نتيجة التطعيم ويكون قريب من عصابة النقل فتكفي درجة الحرارة العادية

لرفع الالكترونات لعصابة النقل فيمتلئ اسفل عصابة النقل او بصيغة اخرى ان المستويات القريبة من حزمة التوصيل تكون ممتلئة بالالكترونات مما يجعل الالكترونات تحتاج طاقة اكبر للانتقال فيبدو وكان النطاق الممنوع يزداد [4،13،14].

اما طاقات اورباخ فنلاحظ انها تتناسب عكسا مع عرض النطاق الممنوع بالنسبة لنسبة التطعيم 1% وهذا التناسب العكسي منطقي لان نتائج DRX تظهر تحسن في التبلور (زيادة في شدة القمة (002)) اما بالنسبة للنسب الأخرى من 3 الى 9% فنلاحظ ان الزيادة في قيمة النطاق الممنوع تصاحبها الزيادة في طاقة اورباخ وهذا مايدل على الزيادة في الاضطراب في الشبكة بلورية الناتج عن التطعيم وزيادة العيوب البلورية مما يؤدي الى زيادة عرض ذيل عصابة التكافؤ وهذا ما تؤكدته نتائج DRX .

III.6.3 المقاومية :

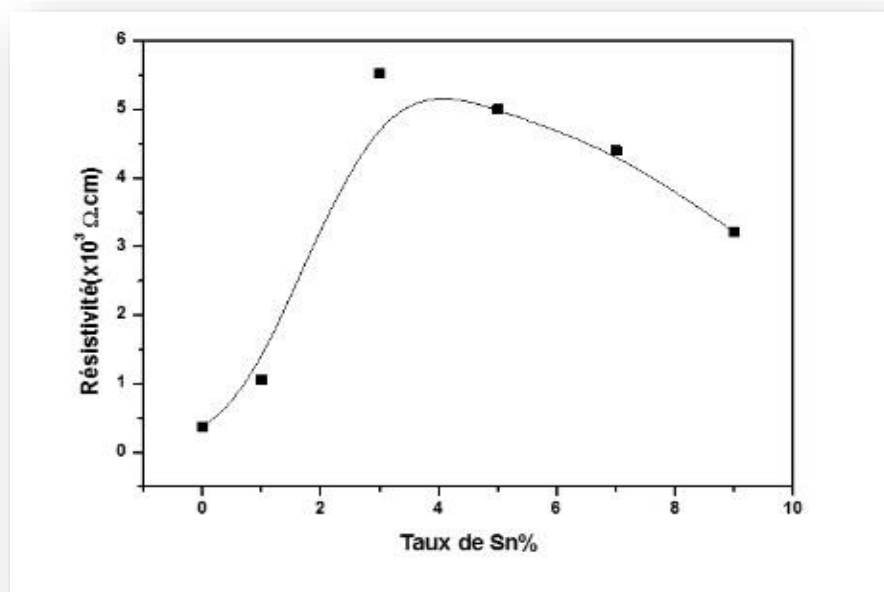
تم قياس المقاومية بالنسبة للشرائح الرقيقة المحضرة باستعمال طريقة الأربع مجسات بواسطة جهاز KEI THLEY 2400 والنتائج المحصل عليها موضحة في الجدول (III-6):
الجدول (III-6): قيم المقاومية والناقلية الكهربائية للعينات المحضرة لمختلف نسب التطعيم.

اسم العينة	Zs0	Zs1	Zs3	Zs5	Zs7	Zs9
المقاومية ($10^2 \cdot \Omega \cdot \text{cm}$)	0,3648	1,0588	5,5231	5,0001	4,3962	3,2145
الناقلية- ($10^2 \cdot (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$)	2.74071	0.9443	0.1871	0.1993	0.22746	0.31108

يمكننا ملاحظة اختلاف في قياس المقاومية للعينات المحضرة بدلالة نسب التطعيم المختلفة وهذا راجع للفوراق الموجودة بين نسب الاكسجين والزنك وكذلك إلى حجم الحبيبات وكثافة حدود الحبيبات كما لا ننسى الخطأ المرتكب في قياس السمك.

يمكن تفسير زيادة المقاومية في المجال من 0 الى 3% من القصدير (الشكل III-8) حيث تتراوح قيمتها من ($0.36 \cdot 10^2 \cdot \Omega \cdot \text{cm}$) إلى 5.52 الى الزيادة في عدد حدود الحبيبات الناتج عن تناقص حجمها و التي تلعب دور المصائد للالكترونات الحرة كما تعتبر كحواجز تعيق حركة حاملات الشحنة لان تجمعها في هذه الحدود يؤدي الى تشتتها وبالتالي إلى تباطؤ حركيتها مما يزيد من مقاومية الشرائح وبالتالي تناقص الناقلية الكهربائية [15].

بالنسبة للمجال من 5 إلى 9% فنلاحظ تحسن في الناقلية نظرا لتراجع في قيمة المقاومة وهذا ربما راجع إلى الزيادة المحتملة في حركية حاملات الشحنة وهذا ناتج عن التناقص الطفيف في قيمة النطاق الممنوع



الشكل (8-III): تغير مقاومة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة تغير نسب التطعيم مختلفة من القصدير.

المراجع

- [1] S.Rahmane, ‘‘Elaboration et Caracterisation de Couches Minces par Spray Pyrolyse etPulverisationMagnetron’’, Thèse de Doctorat, Université Med Khider Biskra, Algerie (2008).
- [2] N.B. Ibrahim, A.Z. Arsad, NoratiqahYusop, H. Baqiah, Mater.Sci.in Semiconducting processing,53,(2016),pp 72—78.
- [3] M. Arshad, A. Qayyum, G.Abbas, R. Haider, M. Iqbal, A. Nazir, Journal of MolecularLiquids, 260,(2018) ,pp 272-278.
- [4] C.Y.Tsay, H.C.Cheng, Y.T.Tung ,W.H.Tuan, C.K.Lin, Thin Solid Films, 517, (2008), pp1032-1036.
- [5] Y. Andolsi , F. Chaabouni, M. Abaab, J. Mater. Sci: Mater Electron, 28, (2017),pp 8347-8358.
- [6] M. Vasanthi, K. Ravichandran, N. Jabena Begum, G. Muruganatham, S. Snega, A. Panneerselvam, P. Kavitha, ,Superlattices and Microstructures 55 , (2013), pp180-190.
- [7] M.Adjili, M. Castigné,N, K.Turki, Super Lattices and Microstructures,53.(2013), pp 213-222.
- [8] C. Karunakaran, V. Rajeswari, and P. Gomathisankar, J. Alloys Compd, 508, (2010), pp.587-591
- [9] Jin, Yunxia, Qiliang Cui, Kai Wang, JianHao, Qiushi Wang, and Jian Zhang, J. Appl.Phys, 109,(2011), pp. 521-530.
- [10]K.Slim, M. N. Amroun and W. Azzaoui, Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec., 3, (2021), pp197-204
- [11] A.Ahmed , Md. M. Islam , M. Mo.Islam , S. Md. Masum , R. Islam , Md. A. Islam Moll,Inorganic and Nano-Metal Chemistry,51,(2021),pp 1369-1378.
- [12] S.Hariech ,"Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De Sulfure DeCadmium(CdS)Préparées Par Bain Chimique (CBD)";Mémoire De Magister, Université deConstantine ,(2009).
- [13] F.Z. Bedia, A.Bedia, M.Alillerie, N.Maloufi, B.Benyoucef, Energy Procedia, 74, (2015),pp 539-546.
- [14] A. Allag, S. Rahmane , N. Kouidri , H. Attouche , A.Ouahab, J Mater Sci: MaterElectron, 28, (2017), pp 4772–4779.
- [15] K. Medjouun, "Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champproche",Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou , Algérie , (2009).

الخلاصة العامة

تناول هذا البحث تطوير تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك ZnO النقي والمطعم بنسب مختلفة من القصدير (9%، 7%، 5%، 3%، 1%) ، على مساند زجاجية في درجة حرارة 400°C و المحضرة بتقنية الانحلال الحراري بالرش بالهواء المضغوط، لمدة ترسيب ثابتة تقدر ب 3 دقائق و بتركيز 0.1 مول/ل. ولتوصيف العينات المحضرة ،استعنا بتقنيات مختلفة : انعراج الأشعة السينية DRX لدراسة الخصائص البنيوية، التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Visible) لتحديد الخصائص الضوئية و تقنية الأربع نقاط لقياس المقاومة الكهربائية. إن الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير نسبة التطعيم بالقصدير على الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك. أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية أن أكسيد الزنك النقي والمطعم بنسب مختلفة من القصدير يتبلور في بنية سداسية من نوع ورتزيت (wurtzite) وبشكل جيد في الاتجاه التفضيلي (002). وان سمك العينات كان عموماً أقل من 1 μm . قيمة الاجهادات المقاسة تراوحت بين (-1.26, -3.23) جيجا باسكال بسبب زيادة الضغط على طول المحور c الناتج عن تغلغل ذرات Sn في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك. كما تغير حجم الحبيبات بين 7.23 و 36.39 نانومتر بتغير نسب التطعيم المختلفة . بينت دراسة أطيايف الشرائح الرقيقة المحضرة في المجال بين 200 و 850 نانومتر أن النفاذية تزايدت من % 70 إلى % 85 في المجال المرئي كما لاحظنا زيادة في قيمة النطاق الممنوع من 3.18 إلى 3.30 إلكترون فولط وهذا بسبب زيادة عدد الإلكترونات الحرة (Moss-BursteinEffect). سمحت القياسات الكهربائية بتحديد قيمة المقاومة التي تراوحت بين 0.36 إلى 5.52 (10²Ω.cm).

المخلص :

قمنا في هذا العمل بتحضير ودراسة خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك النقي و المطعم بالقصدير، باستعمال تقنية الانحلال الحراري بالررش بالهواء المضغوط بنسب تطعيم مختلفة (1%، 3%، 5%، 7%، 9%) بتركيز مولى موحد 0,1 مول/لتر مع تثبيت باقي الشروط التجريبية الأخرى. أظهرت قياسات الأشعة السينية DRX أن الأغشية المحضرة ذات تركيب سداسي من نوع وارتزيت وبتجاه نمو تفضيلي (002) لوحظ أن الزيادة في نسب التطعيم أدت إلى نقصان في شدة القمة (002) ونقصان في حجم الحبيبات، وبينت القياسات الضوئية أن الأغشية تملك نفاذية جيدة في المجال المرئي حوالي 84% و أن قيمة النطاق الممنوع Eg تتراوح ما بين (3,18- 3,30) إلكترون فولط.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، شرائح رقيقة، الانحلال الحراري، نسب التطعيم، النفاذية.

Abstract :

In this work, we prepared and studied the properties of undoped and Sndoped Zinc oxide thin films, using a Pneumatic Spray Pyrolysis technique with different rates (1%, 3%, 5%, 7%, 9%) with a molar concentration of 0.1 mole/L.

While the other experimental conditions remain fixed. X-ray measurements showed that the prepared films have a hexagonal wurtzite compact structure and a preferential growth direction (002). It was observed that the increase in doping rate leads to decrease in the intensity of the peaks (002) and reduced the average grain size. The optical measurements showed that the transmittance of films was about 84% in the visible region and the Eg value ranged between (3.18-3.30) eV.

Keywords: Zinc oxide, Thin Films, Spray pyrolysis, Doping rate, Transmittance.