



جامعة قاصدي مرياح ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الفيزياء

مذكرة ماستر اكايمي

مجال : علوم المادة

فرع : فيزياء

التخصص : فيزياء المواد

من إعداد : إبراهيم بالطيب

بعنوان :

دراسة الخواص البنيوية،المورفولوجية و الضوئية لأغشية أكسيد  
الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري

نوقشت يوم :

2019/09/12

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة :

رئيسا

جامعة ورقلة

أستاذ مساعد قسم أ

خلف الله بن بلقاسم

مناقشا

جامعة ورقلة

أستاذ تعليم عالي

غرياني رشيد

مشرفا

جامعة ورقلة

أستاذ محاضر قسم ب

بن حميدة سفيان

الموسم الجامعي 2018-2019



# الإهداء

أهدي هذا العمل إلى روح والدي العزيز وإلى الوالدة  
الكريمة أطال الله في عمرها. وإلى زوجتي العزيزة التي  
كانت عوناً لي مدة الدراسة وأثناء تحضير هذه المذكرة  
كما أهدي هذا العمل إلى أبنائي وبناتي جميعهم وهم  
محمد أمين، عقيلة، سيف الدين، زكرياء، صفاء، مصعب،  
أبلالقاسم، آدم حبيب، عبدالشكور، عبدالغفور،  
وهنتصر.

# تشكراتي

الحمد لله الذي وفقنا إلى القيام بهذا العمل المتواضع وأعاننا على إتمامه  
وصلّى الله وسلّم على سيدنا محمد وآله وصحبه وبعد: نتقدم بالشكر الجزيل أولاً  
إلى كل من درسنا وكل من علمنا ولو يبذل علينا بما علمه الله والى كل الذين  
يفنون أعمارهم من أجل رفعة البلد كما نتقدم بالشكر الجزيل والعرفان إلى  
أستاذنا بن حميدة سفيان الذي أشرفه على هذا العمل و أعاننا بتوجيهاته  
ونصائحه ، كما نشكر أعضاء لجنة المناقشة على قبولهم مناقشة هذا العمل وهم:

- ظفر الله بن بلقاسم أستاذ مساعد قسم .....رئيساً. جامعة ورقلة.

- رشيد غرياني أستاذ تعليم عالي .....مناقشا. جامعة ورقلة.

- سفيان بن حميدة أستاذ محاضر قسم بـ....مشرفاً. جامعة ورقلة.

كما نشكر رئيس قسم الفيزياء ونائبه ورئيس مخبر الفيزياء ورئيس

مخبر الكيمياء التحليلية ومساعديه على ما قدموه لنا من مساعدة.

كما أتوجه بالشكر إلى الزميلات في فوج فيزياء المواد

# فهرس المحتويات

العنوان .....	رقم الصفحة
I.....	الإهداء
II.....	تشكورات
III-VII.....	فهرس المحتويات
IX-VIII.....	فهرس الأشكال
X.....	فهرس الجداول
XII-XI.....	فهرس الرموز والمصطلحات
3-1.....	مقدمة عامة
4.....	مراجع المقدمة العامة

## الفصل الاول

### عموميات حول الأكاسيد الشفافة الناقلة

5.....	1.1. مقدمة
5.....	2.1. الاكاسيد الشفافة الناقلة (TCO).....
6.....	3.1. لمحة تاريخية.....
7.....	4.1. أنواع الأكاسيد الشفافة الناقلة.....
7.....	5.1. خصائص ومميزات الأكاسيد الشفافة الناقلة.....
8.....	6.1. الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة.....
8.....	1.6.1. فجوة الطاقة الممنوعة ( $E_g$ ).....
9.....	2.6.1. الناقلية الكهربائية ( $\sigma$ ).....
9.....	3.6.1. المقاومة السطحية ( $R_s$ ).....
9.....	4.6.1. الحركية الكهربائية ( $\mu$ ).....
9.....	7.1. الخصائص الضوئية للأكاسيد الشفافة الناقلة.....
10.....	1.7.1. النفاذية الضوئية (T).....
10.....	2.7.1. الانعكاسية الضوئية (R).....
10.....	3.7.1. الامتصاصية الضوئية (A).....

- 11.....4.7.I. معامل الامتصاص ( $\alpha$ ).....
- 11.....5.7.I. معامل الخمود ( $k$ ).....
- 11.....6.7.I. قرينة الانكسار ( $n$ ).....
- 14.....8.I. معايير اختيار الاكاسيد الشفافة الناقلة.....
- 14.....1.8.I. معامل الجودة ( $\phi_{TC}$ ).....
- 15.....9. I. الاكاسيد الشفافة الناقلة في الحالة الذاتية والمطعمة.....
- 15.....1. 9. I. الاكاسيد الشفافة الناقلة في الحالة الذاتية.....
- 15.....2. 9. I. الاكاسيد الشفافة الناقلة في الحالة المطعمة.....
- 16.....10. I. تطبيقات الاكاسيد الشفافة الناقلة.....
- 16.....11. I. أكسيد الزنك ( $ZnO$ ).....
- 16.....12. I. خواص أكسيد الزنك.....
- 16.....1. 12. I. الخصائص البنيوية.....
- 17.....2. 12. I. الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك.....
- 18.....3. 12. I. الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك.....
- 19.....13. I. طرق تحضير أكسيد الزنك.....
- 19.....14. I. تطبيقات أكسيد الزنك.....
- 20.....15. I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل ( $Ni$ ).....
- 21.....16. I. الخلاصة.....
- 23.22.....مراجع الفصل الأول.....

## الفصل الثاني

### طرق ترسيب الأغشية الرقيقة ومعاينة خصائصها

- 24.....1.II. مقدمة.....
- 24.....2.II. مفهوم الأغشية الرقيقة الرقيقة.....
- 25.....3.II. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة.....
- 25.....4.II. آليات نمو الأغشية الرقيقة.....
- 25.....1.4.II. مرحلة توضع الذرات أو التنوي.....
- 26.....2.4.II. مرحلة الالتحام.....

26.....	3.4. II	مرحلة النمو.....
27.....	4.4. II	التكيف الحراري.....
27.....	5. II	طرق ترسيب الأغشية الرقيقة.....
28.....	1.5. II	الطرق الفيزيائية.....
28.....	1.1.5. II	تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة.....
28.....	2.1.5. II	التبخير في الفراغ.....
29.....	3.1.5. II	تقنية الاقتلاع بالليزر.....
30.....	2.5. II	الطرق الكيميائية.....
30.....	1.2.5. II	تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD).....
30.....	2.2.5. II	تقنية (هلام - سائل).....
30.....	1.2.2.5. II	الطلاء بالغمر.....
31.....	2.2.2.5. II	الطلاء عن طريق اللف أو الدوران.....
31.....	3.2.5. II	تقنية رذاذ الانحلال الحراري.....
32.....	1.3.2.5. II	نظام الترسيب بجهاز رذاذ الانحلال الحراري.....
32.....	2.3.2.5. II	التركيب التجريبي.....
33.....	3.3.2.5. II	وظائف عناصر التركيب التجريبي.....
33.....	6. II	معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة.....
33.....	7. II	تقنيات معاينة الأغشية الرقيقة.....
33.....	1.7. II	قياس سمك الأغشية الرقيقة.....
35.....	2.7. II	الخصائص البنيوية.....
35.....	1.2.7. II	انعراج الأشعة السينية.....
36.....	2.2.7. II	تحديد ثوبت الشبكة البلورية.....
36.....	3.7. II	مطيافية رامان.....
36.....	1.3.7. II	مبدأ عمل جهاز مطيافية رامان.....
37.....	4.7. II	التشخيص باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح MEB.....
38.....	5.7. I	مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR.....
38.....	1.5.7. II	مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....

39.....	6.7.II الخصائص الضوئية.....
39.....	1.6.7.II التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية – المرئية (UV-VIS).....
39.....	1.1.6.7.II مبدأ العمل لهذه التقنية.....
40.....	2. 6.7.II تحديد معامل الامتصاص.....
40.....	3.6.7.II تحديد طاقة الفجوة الممنوعة.....
41.....	4.6.7.II . تحديد طاقة أورباخ.....
42.....	7.7.II الخصائص الكهربائية.....
42.....	1.7.7.II تقنية المسابر الأربعة.....
43.....	8.II الخلاصة.....
44.....	مراجع الفصل الثاني.....

## الفصل الثالث

### تحضير العينات وتحليل النتائج ومناقشتها

45.....	1.III مقدمة.....
45.....	2.III تحضير العينات وترسيب الأغشية بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري.....
45.....	1. 2.III . نظام الترسيب بجهاز رذاذ الإنحلال الحراري .....
46.....	2. 2.III التركيب التجريبي للجهاز.....
47.....	3. III تحضير الأغشية الرقيقة.....
47.....	1.3. III اختيار وتنظيف القواعد الزجاجية.....
48.....	4.III الشروط التجريبية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO).....
48.....	1.4.III تحضير المحلول لعينات أكسيد الزنك الغير مطعمة.....
48.....	2.4.III تحضير المحلول للعينات المطعمة.....
49.....	5. III ترسيب الأغشية الرقيقة.....
49.....	6.III طرق معاينة الأغشية الرقيقة.....
50.....	7.III تحليل النتائج ومناقشتها .....
50.....	1.7.III مطيافية رامان.....
53.....	2.7.III الخصائص المورفولوجية .....

53.....	1.2.7.III	المجهر الالكتروني الماسح (SEM)
54.....	3.7.III	تحديد سمك الأغشية
54.....	4.7.III	الخصائص الضوئية
54.....	1.4.7.III	طيف النفاذية الضوئية
56.....	2.4.7.III	معامل الامتصاص
57.....	3.4.7.III	فجوة الطاقة الممنوعة
59.....	4.4.7.III	طاقة أورباخ
60.....	5.4.7.III	معامل الانكسار
61.....	5.4.7.III	معامل الخمود
63.....	8.III	الخلاصة
64.....		مراجع الفصل الثالث
66.....		الخاتمة العامة

## قائمة الأشكال

- الشكل (1.I) مخطط عصابات الطاقة للإلكترونات في المعادن ،أنصاف النواقل والعوازل ..... 6
- الشكل (2.I) النفاذية الانعكاسية و الامتصاصية للأكاسيد الشفافة الناقلة ..... 10
- الشكل (3.I) طيف النفاذية الانعكاسية و الامتصاصية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور ..... 12
- الشكل (4.I) يبين مسحوق أكسيد الزنك ..... 16
- الشكل (5.I) البنى البلورية لأكسيد الزنك ..... 17
- الشكل (6.I) البنية البلورية لأكسيد الزنك ..... 17
- الشكل (7.I) رسم تخطيطي يوضح فجوة الطاقة الممنوعة لأكسيد الزنك ..... 18
- الشكل (1.II) يبين مرحلة التنوي ..... 26
- الشكل (2.II) يوضح مرحلة الالتحام ..... 26
- الشكل (3.II) يوضح مرحلة النمو ..... 27
- الشكل (4.II) يوضح طرق ترسيب الاغشية الرقيقة ..... 27
- الشكل (5.II) يوضح جهاز التبخير الحراري ..... 28
- الشكل (6.II) ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ ..... 29
- الشكل (7.II) يوضح طريقة التوضع بالاقتراع بأشعة الليزر ..... 29
- الشكل (8.II) تمثيل تخطيطي لأجهزة الغمر والتدوير ..... 30
- الشكل (9.II) يبين طريقة الطلاء بالغمر ..... 31
- الشكل (10.II) يوضح كيفية التوضع بتقنية الطلاء عن طريق اللف أو الدوران ..... 31
- الشكل (11.II) يوضح التجهير المستعمل في طريقة الترسيب برذاذ الانحلال الحرار ..... 32
- الشكل (12.II) نظام طبقة على ركيزة شفافة ..... 34
- الشكل (13.II) النفاذية لحساب السمك للطبقة رقيقة ..... 34
- الشكل (14.II) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة ..... 35
- الشكل (15.II) يبين الامتصاص والانبعاث للأشعة بطاقة عالية ويسمى اللين وغير ..... 37
- الشكل (16.II) يوضح مبدأ عمل جهاز مطيافية رامان ..... 37
- الشكل (17.II) يوضح مكونات المجهر الالكتروني الماسح ..... 38
- الشكل (18.II) يوضح امتصاص الأشعة تحت الحمراء ..... 39
- الشكل (19.II) يوضح مكونات جهاز مطيافية تحت الحمراء ..... 39
- الشكل (20.II) رسم توضيحي لجهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية- المرئية ..... 40

- 41..... الشكل (21.II) منحنى تغير  $(hv)$  بدلالة طاقة الفوتون  $(\alpha v h)^2$ .....
- 42..... الشكل (22.II) رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة.....
- 46..... الشكل (1.III) رسم تخطيطي يوضح خطوات ترسيب الأغشية الرقيقة.....
- 46..... الشكل (2.III) التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرذاذ الإنحلالي الحراري.....
- 47..... الشكل (3.III) القواعد الزجاجية المستعملة في هذا العمل.....
- 52..... الشكل (4.III) أطيايف رامان لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة.....
- الشكل (5.III) صور المجهر الالكتروني الماسح لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل ، أ : (0%) ،  
 53..... ب: (5%) ، ج: (10%) ، د: (15%).....
- 55..... الشكل (6.III) أطيايف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة.....
- الشكل (7.III): منحنى تغيرات معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة  
 57..... بالنيكل بنسب وزنية مختلفة.....
- الشكل (8.III) منحنى تغيرات  $(\alpha hv)^2$  كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة  
 58..... بالنيكل بنسب وزنية مختلفة.....
- الشكل (9.III) منحنى تغيرات  $\text{Ln}(\alpha)$  كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة  
 59..... بالنيكل بنسب وزنية مختلفة.....
- الشكل (10.III): منحنى تغيرات طاقة الفجوة الممنوعة و طاقة اوريباخ بدلالة نسبة التطعيم بالنيكل لأغشية  
 60..... أكسيد الزنك النقية و المطعمة.....
- الشكل (11.III) منحنى تغيرات قرينة الانكسار كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية  
 61..... والمطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة.....
- الشكل (12.III): منحنى تغيرات معامل الخمود كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك  
 62..... النقية والمطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلف.....

## قائمة الجداول

- الجدول (1.I) خصائص الاكاسيد الشفافة الناقلة ..... 8
- الجدول (2.I) فجوة الطاقة الممنوعة لبعض الاكاسيد الشفافة الناقلة ..... 8
- الجدول (3.I) يبين عامل الجودة لبعض الاكاسيد الموصله الشفافة ..... 15
- الجدول (4.I) المعادن المستعملة في عملية التطعيم لبعض الاكاسيد الشفافة الناقلة ..... 16
- الجدول (5.I) الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك ..... 18
- الجدول (6.I) الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك ..... 19
- الجدول (7.I) الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للنيكل ..... 20
- الجدول (1.III) يوضح كميات نترات النيكل حسب نسب التطعيم ..... 49
- الجدول (2.III) الخطوط الطيفية مع شداتها لأغشية أكسيد الزنك النقية ..... 52
- الجدول (3.III) قيم سمك أغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة ..... 54
- الجدول (4.III) قيم الشفافية المتوسطة لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة ..... 55
- الجدول (5.III) قيم طاقة الفجوة الممنوعة لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة ..... 58
- الجدول (6.III) قيم طاقة اورياخ لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة ..... 59
- الجدول (7.III) قيم قرينة الانكسار لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة ..... 61

## قائمة الرموز والمصطلحات

اسمه	الرمز
الامتصاصية	A
التركيز المولي	C
سرعة الضوء	c
سمك الطبقة الرقيقة	d
الطاقة	E
السمك.	e
ثابت بلانك	h
التيار	I
معامل الإخماد	K
متوسط المسير الحر	L
الكتلة المولية	M
الكتلة الفعالة	$m^*$
تركيز حاملات الشحنة	n
الشحنة الكهربائية	q
المقاومة	R
معامل النفاذية	T
الجهد	U
حجم المحلول	V
نبضات البلازما وذلك لطول موجي معين	W
معامل الامتصاص	a
السماحية النسبية الكهربائية	$\epsilon$
تواتر موجة الضوء	$\nu$
حركية حاملات الشحنة	$\mu$
الناقلية	$\sigma$
المقاومية	$\rho$
زمن الاسترخاء بين تصادمين	$\tau$
طول الموجة	$\lambda$
طول موجة البلازما	$\lambda_p$
المقاومة السطحية للطبقة الرقيقة	$R_s$
سرعة الإلكترون	$V_F$
سماحية في التردد عالي	$\epsilon_{\infty}$

شدة الضوء النافذة	$\phi_T$
شدة الضوء الوارد	$\phi_0$
شدة الضوء المنعكسة	$\phi_R$
معامل الامتصاص	$\alpha$
طاقة الفجوة	$E_g$
النفاذية	T
زاوية الإنعراج	$\theta$
قرينة الانكسار للوسط الشفاف	n

اسمه	المصطلح
الأكاسيد الشفافة الناقلة	TCO
عصابة النقل	BC
عصابة التكافؤ	BV
الترسيب الكيميائي للأبخرة	CVD
الترسيب الفيزيائي للأبخرة	PVD
أكسيد الزنك	ZnO
سداسي متراص	h.c
معاملات ميلر	hkL
البعد بين المستويات البلورية	$d_{hkl}$
كسيد الأنديوم مطعم بالتيتان	ITO

## المقدمة العامة: هل تؤثر نسب التطعيم المختلفة بالنيكل على خواص أكسيد الزنك بعد تطعيمه؟

لقد قاد التطور السريع في علم المواد إلى ميلاد عائلات جديدة من المواد إتسعت وتباينت رقعة تطبيقاتها فدفعت البشرية نحو تحقيق ثورتها الصناعية الكبرى كتكنولوجيا المعلومات والاتصالات وتقنية النانو الذي يلعب به قرننا هذا، حيث أصبحت هذه الأخيرة في طليعة المجالات الأكثر أهمية في الفيزياء، الكيمياء، الأحياء والهندسة ومجالات عديدة أخرى، فقد أعطت أملاً كبيراً لفزة علمية في المستقبل القريب ستغير وجهة التقنية في العديد من التطبيقات. كما ساهمت تقنية النانو في الكثير من الطرق المبتكرة والميسرة التي تمكننا من التحكم في البناء الذري الداخلي للمادة وتطوير نمط ترتيب الذرات بمواقع الشبكات البلورية مما أدى إلى ميلاد أنواع جديدة من المواد تختلف في خواصها عن أشباهها من المواد التقليدية [1].

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي لعبت دوراً أساسياً في تطوير دراسة أشباه الموصلات، حيث أعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، يطلق عادة مصطلح الأغشية الرقيقة على مواد ذات سمك بطبقة أو عدة طبقات من ذرات قد لا يتعدى سمكها واحد ميكرون، ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات والتي تمتلك خواص فريدة هامة تختلف عنها فيما إذا كانت عبارة عن جسيم سميك، ولقلة سمك هذه الأغشية وسهولة تشققها ترسب على مواد أخرى تستخدم كقواعد ترسيب. هناك الكثير من التطبيقات الصناعية المختلفة للأغشية الرقيقة حيث تدخل في تركيب الأجهزة الإلكترونية من مقاومات ومكثفات وترانزستورات وشرائح إلكترونية وفي الحقيقة كل التقنيات التي نعلم باستخدامها من أجهزة إلكترونية دقيقة وذكية هي في الأساس نتيجة للتقدم في مجال صناعة الأغشية الرقيقة. كما أنها تدخل في تصنيع الخلايا الشمسية والكواشف الضوئية التي تعمل في مدى محدد من الطيف الكهرومغناطيسي وأدى التطور الكبير في تصنيع الأغشية الرقيقة إلى الدخول إلى عالم تكنولوجيا النانو ودراسة خواص المواد على المقياس النانوي [2-3].

من بين ما توصلت له تقنيات الأغشية الرقيقة ظهور ما يعرف بالأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) التي تمتلك خواص فريدة من نوعها فهي مواد شبه ناقلة تمتلك خاصيتين لا نجدتهما في مواد أخرى، حيث تتميز بناقليتها الكهربائية وشفافيتها في المجال المرئي في نفس الوقت، حيث استغلت واستعملت هذه المواد في صناعة الإلكترونيات، مجالات الطاقة، الخلايا الشمسية، أجهزة الاستشعار، تخزين المعلومات...، بدلا من المواد التقليدية ثلاثية الأبعاد والتي يكون إنتاجها مكلف مقارنة بالطبقات الرقيقة التي توفر لنا الجهد في التحضير والاقتصاد في المادة [4].

جذبت أغشية أكسيد الزنك (ZnO) اهتمام الكثير من الباحثين في مجال تكنولوجيا الإلكترونيات البصرية نظرا لخواصها الفيزيائية المتميزة والتي جعلتها مناسبة لتطبيقات عدة. إن أكسيد الزنك (ZnO) مركب بلوري شبه موصل من النوع  $n$  ينتمي إلى المجموعة (II-VI) و يعد أحد الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) التي جذبت الكثير من الاهتمام بسبب خواصه النوعية إذ يمتلك إستقرارية بصرية وكيميائية عالية فضلا عن نفاذيته البصرية العالية في منطقتي الطيف المرئي و منطقة الطيف تحت الحمراء القريبة، كما يتمتع بناقلية كهربائية عالية. يستغل أكسيد الزنك (ZnO) في عدة مجالات خاصة في تطبيقات شاشات العرض (Display) والخلايا الشمسية (Solar cell) والأجهزة الكهروضوئية، حساسات الغاز. إلخ [5-7].

تتوفر العديد من الطرق و التقنيات المستخدمة في ترسيب الأغشية الرقيقة بمختلف فيئاتها و بدرجة تفاوتها من ناحية الجودة ، السرعة و التكلفة فإن هذه الطرق يمكن إدراجها تحت نوعين أساسيين من الأساليب يعرفان باسم الطرق الفيزيائية و الطرق الكيميائية. إن من أنسب طرق إنتاج الأغشية الرقيقة هو استخدام تقنية رذاذ الانحلال الحراري ( Spray nebulizer method) و التي تعد من أهم الطرق الكيميائية في ترسيب الأغشية الرقيقة وقد اخترنا في عملنا هذه التقنية وذلك لكونها بسيطة ، قليلة التكاليف، تمكنا من التحكم بجميع الظروف التجريبية (درجة حرارة الركيزة- زمن الترسيب- حجم الحبيبات المترسبة -...الخ)، كما تمكنا أيضا من تحضير أغشية رقيقة بالحجم المطلوب وبمساحات قد لا يمكن الحصول عليها باستخدام طرق أخرى [8-10].

يعد تطعيم أشباه النواقل (و ذلك بإضافة بعض الأيونات المعدنية) من بين أنجع الطرق المستخدمة في إحداث تغيرات في الخصائص الفيزيائية والكيميائية ،كالخصائص البنيوية،الكهربائية والضوئية من خلال تحسين الشفافية في المجال المرئي، كما يلعب التطعيم في تغيير قيم فجوة الطاقة الممنوعة لشبه الناقل الذي له انعكاس مباشر على الخواص الكهربائية (تركيز حاملات الشحنة ،حركية حاملات الشحنة، الناقلية و المقاومة الكهربائية).من هذا المنطلق و بالاعتماد على الدراسات و البحوث السابقة التي تطرقت إلى تطعيم أكسيد الزنك ZnO باستخدام مجموعة المواد (الأيونات المعدنية) من بينها (Li, F, Mo, Sn, Ni...) بنسب كتلية مختلفة [11-14].

في هذا العمل قمنا بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك ZnO المطعمة بأيونات النيكل بنسب كتلية مختلفة (0%،5%،10%،15%) باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري (Spray nebulizer) و هذا بهدف دراسة مدى تأثير عملية التطعيم على تغير كل من الخواص البنيوية ، المورفولوجية و البصرية. تجدر الإشارة أن العمل التجريبي تم إنجازه في مختبر الإشعاع والبلازما فيزياء السطوح (LRPPS) بجامعة قاصدي مرياح ورقلة. ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول رئيسية:

❖ **الفصل الأول:** تضمن مفاهيم عامة حول الاكاسيد الشفافة الناقلة (TCO). أهميتها وأهم خواصها الكهربائية والضوئية . و كذا معايير إختيار هذه المواد تليها تطبيقاتها العملية و الصناعية . كما تطرقنا فيه إلى دراسة أكسيد الزنك موضوع هذا البحث وتم التعرف على أهم خواصه (البنيوية، الضوئية ، الكهربائية... ) وطرق تحضيره وتحسين خصائصه بالتطعيم.

❖ **الفصل الثاني:** تناولنا فيه مفهوم الأغشية الرقيقة ، مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة و كذا آليات نمو هذه الأغشية، كما يحتوي هذا الفصل على مختلف الطرق والتقنيات الفيزيائية والكيميائية المستعملة في ترسيب الأغشية الرقيقة وركزنا على دراسة تقنية رذاذ الانحلال الحراري (Spray nebulizer) والتي سنعملها في هذا العمل. كما تطرق هذا الفصل في جزئه الأخير إلى شرح موجز لبعض طرق و أجهزة معاينة وتشخيص الأغشية الرقيقة المستعملة في تعيين مختلف خصائص الأغشية منها مطيافية رامان (Raman Spectroscopy)، المجهر الالكتروني الماسح (SEM)، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS Spectrophotometer) وتقنية الأشعة تحت الحمراء (IR).

❖ **الفصل الثالث:** يحتوي هذا الفصل على الجزء التجريبي و يتطرق إلى كيفية تحضير المحاليل الكيميائية وصولاً إلى ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقية و المطعمة بواسطة النيكل (Ni) بنسب وزنية مختلفة (0%، 5%، 10%، 15%) باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري. كما يستعرض تحليل النتائج المتحصل عليها بعد إجراء جميع القياسات التجريبية و التي تمكننا من تحديد الخواص البنيوية ، المرفولوجية و الضوئية للأغشية المرسبة و من جهة ثانية معرفة مدى تأثير التطعيم بواسطة النيكل على تغيير الخواص السابقة.

❖ واهينا هذا البحث بخاتمة عامة اوجزنا فيها ملخص للأكاسيد الشفافة الناقلة وملخص للعمل التجريبي ثم عرض موجز لنتائج المحصل عليها وسجلنا بعض الافاق المستقبلية لكون هذا البحث نقطة انطلاق لبحوث أخرى تؤكد النتائج المتحصل عليها وتدعمها وتجعل منها مجال تطبيق صناعي لكثير من المركبات الالكترونية .

## المراجع

- [1] ر.حوامدي، تحديد الخواص البنيوية و الضوئية لأغشية أكسد النحاس (CuO)، مذكرة ماستر، جامعة الوادي،(2019)
- [2] ص.بدري لفته، تكنولوجيا الأغشية الرقيقة و تطبيقاتها في الخلايا الشمسية ، مذكرة ليسانس، جامعة القادسية،(2018)
- [3] ص.ع.العدل، التقنية متناهية الصغر ، مجلة العلوم و التقنية ج1، ISSN1017 3056،(2008) .
- [4] R. A. Afre, N.Sharma, M. Sharon, M.Sharon, transparent conducting oxide films for various applications: a review, Rev.Adv. Mater. Sci. 53 (2018) 79-89.
- [5] D. Acosta, A.L. Suárez, C. M. Francisco Hernández, Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films produced by chemical spray using ethanol in different amounts of the sprayed solution, Thin Solid Films, 653, (2018) 309-316.
- [6] E. Karaköse, H. Çolak, Structural and optical properties of ZnO nanorods prepared by spray pyrolysis method, Energy, 140, (2017) 92-97.
- [7] H. K. Juwhari Shadia J.I. khmayies, B. Lahlouha, Room temperature photoluminescence of spray-deposited ZnO thin films on glass substrates, International Journal of Hydrogen Energy, 42 28, (2017)17741-17747.
- [8] K. Deva Arun Kumar, V. Ganesh, S. Valanarasu, M. Shkir, I. Kulandaisamy, A.Kathalingam, S.AlFaify, Effect of solvent on the key properties of Al doped ZnO films prepared by nebulized spray pyrolysis technique, Materials Chemistry and Physics, 212, (2018) 167-174.
- [9] K. Ravichandran, A. Manivasaham, K. Subhaa, A. Chandrabose, R. Mariappan, Cost-effective nebulizer sprayed ZnO thin films for enhanced ammonia gas sensing – Effect of deposition temperature, Surfaces and Interfaces, 1–3, (2016) 13-20.
- [10] R. Mariappana, V. Ponnuswamy, A. Chandr Bose, A. Chithambararaj, R. Suresh, M.Ragavendar, Structural, optical and electrical characterization of nebulizer-sprayed ZnO nano-rods, Superlattices and Microstructures, 65, (2014)184-194.
- [11] V.Bornand, A. Mezy, Morphological and ferroelectric studies of Li-doped ZnO thin films, Materials Letters, 107, (2013) 357-360.
- [12] K. Ravichandran, N. Dineshababu, T. Arun, A. Manivasaham, E. Sindhuja, Synergistic effects of Mo and F doping on the quality factor of ZnO thin films prepared by a fully automated home-made nebulizer spray technique, Applied Surface Science, 392 (2017) 624-633.
- [13] N. Chahmat, T. Souier, A. Mokri, M. Bououdina, M.S. Aida, M.Ghers, Structure, microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thin films, Journal of Alloys and Compounds 593, (2014)148-153.
- [14] J.S. Tawale, A. shavani Kumar, G. Swati, D. Haranath, S.J. Dhoble, A.K. Srivastava, Microstructural evolution and photoluminescence performance of nickel and chromium doped ZnO nanostructures, Materials Chemistry and Physics, 205(2018) 9-15.

# الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد السائلة

الناقلات

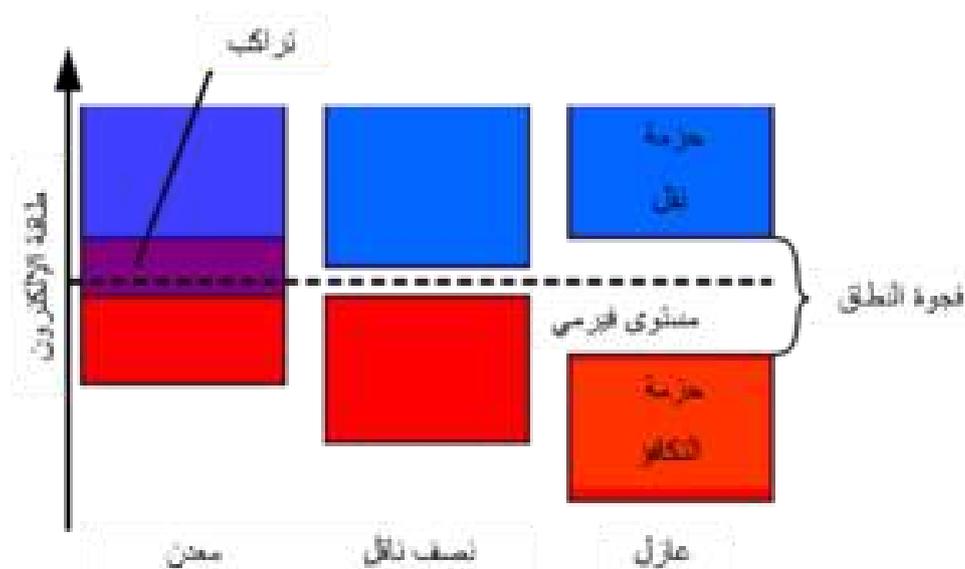
**1.1. مقدمة:**

حظيت دراسة المواد شبه الناقلة منذ أوائل القرن التاسع عشر باهتمام كبير بعدما كان الأمر مقتصرًا على دراسة بعض المواد شبه الناقلة بحالتها البلورية، واستمرت البحوث بصورة موسعة للتعرف على خواص المواد شبه ناقلة وتركيبها وبناءها وإمكانية الاستفادة منها عمليا و أثمرت هذه البحوث في عام 1886 إلى تصنيع أول صمام ثنائي. وفي بداية القرن العشرين اكتشف ما يعرف بالاكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) من طرف العالم Badeker سنة 1907 حيث قام بتصنيع أغشية رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) وكانت هذه الأغشية تمتاز بكونها شفافة و ناقلة للتيار الكهربائي. ساهم هذا الاكتشاف في ظهور مجال جديد للبحث، بحيث أدت الاكتشافات العلمية إلى ظهور العديد من الاكاسيد الشفافة الناقلة من أشهرها ZnO، SnO<sub>2</sub>، CuO، TiO<sub>2</sub>، F، SnO، In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، CdSnO<sub>2</sub>، ZnO: Al، In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>... إلخ [2.1].

يتضمن هذا الفصل دراسة مفهوم الاكاسيد الشفافة الناقلة ، أهم خواصها الكهربائية والضوئية ، معايير اختيار هذه المواد وتطبيقاته العملية . كما سنتطرق إلى دراسة أكسيد الزنك موضوع هذا البحث حيث سنتعرف على أهم خواصه (البنوية، الضوئية ، الكهربائية... ) وطرق تحضيره وتحسين خصائصه بالتطعيم.

**2.1. الاكاسيد الشفافة الناقلة (TCO):**

تصنف المواد الصلبة من حيث قابليتها للتوصيل الكهربائي إلى مواد ناقلة ( المعادن)، مواد عازلة (بلاستيك) و مواد شبه ناقلة ، تصف حالات الطاقة المسموح بها للإلكترونات في مادة بلورية بسلسلة من عصابتي الطاقة المسموح بها، هما عصابتي النقل (BC) و التكافؤ (BV) ، ففي النواقل تتداخل عصابتي النقل و التكافؤ ما يسمح بانتشار سهل للإلكترونات الحرة، أما في أنصاف النواقل فان هاتين العصابتين تكونان مفصولتين بفجوة طاقة ممنوعة (Eg)، فالإلكترونات تحتاج إلى طاقة كافية لتمر من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل ، بينما في حالة العوازل تكون فيها فجوة الطاقة الممنوعة عريضة تصل إلى حوالي 5eV لا يمكن تعويضها بطاقة التسخين كما هو موضح في الشكل المقابل [3,4].



الشكل (1.1): مخطط عصابات الطاقة للإلكترونات في المعادن، أنصاف النواقل والعوازل [5]

من أهم أشباه النواقل ما يسمى بالاكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) وهي مختصر لمصطلح (Transparent Conductive Oxides) والتي هي عبارة عن أشباه نواقل مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه نواقل أكسيديه من أهمها  $\text{NiO}$ ،  $\text{In}_2\text{O}_3$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{SnO}_2$ . ونظرا لتمييزها بالخاصية المزوجة الناقلة الكهربائية والشفافية العالية في المجال المرئي حيث يمتد طيف نفاذيتها ما بين (400-1500nm)، و تكون عصابة النقل فيها مليئة بالالكترونات بالرغم من كبر فجوة الطاقة الممنوعة و ذلك بسبب أماكن شاغرة لذرات الأكسجين الناتجة عن العيوب البلورية في الشبكة. و نظرا لأهمية هذا النوع من الاكاسيد فقد أصبحت تستعمل في الكثير من التطبيقات خاصة في مجال الالكترنيات والبصريات و أصبح الحصول على مثل هذه الاكاسيد تحدي صناعي مهم [6].

### 3.1. لمحة تاريخية:

في عام 1907م لاحظ العالم (Karl Badeker) لأول مرة وجود ناقلة كهربائية وشفافية ضوئية في نفس الوقت على طبقات رقيقة للأكسيد الكاديوميوم (CdO) حيث أعطى هذا الاكتشاف ميلاد حقبة بحث جديد أو موضوع علمي جديد يستحق البحث. أكسيد الكاديوميوم (CdO) المصنع لأول مرة كان يتميز بعصابة ممنوعة ضعيفة وناقليه ضوئية ضعيفة كما أنه كان ساما عند الاستخدام الأول [7]. في عام 1931 تم تحضير أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) في شكل غير مطعم ثم بشكل مطعم بعناصر أخرى مثل الفلور (F) و الكاديوميوم (Cd)، وقد كان موضوع براءة اختراع في سنة 1942 [8]. في عام 1951م تم تحضير أكسيد الأنديوم ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) النقي و المطعم بالقصدير بتقنية الرذاذ أو الرش (Pulvérisation) من طرف العالم (J. M. Mochel) [9]. في 1971م تم اكتشاف أكسيد الزنك من طرف العالم (M. Matsuoka) ثم أكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم Al، وبعد ذلك تم تحضير

عدد كبير من الاكاسيد الشفافة الناقلة أهمها؛  $\text{ITO}$  ،  $\text{ZnO:Al}$  ،  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  ،  $\text{CdSnO}_2$  أكسيد الأنديوم المطعم والتي شكلت مجالا صناعيا مهم جدا <sup>[9]</sup>. في سنة 2000م تركزت البحوث على الاكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) الثنائية و ثلاثية التركيب مثل (ZTO) ، (Cd-In-O) و (Ca-In-Sn) حيث تم استعمالها في مجال الإلكترونيات الضوئية <sup>[10]</sup>. في سنة 2010م قام العالم (Wangetal) بتحضير طبقات رقيقة من مادة أكسيد الزنك المطعم بالنيكل (ZnO:Ni) على شكل حبيبات نانوية <sup>[11]</sup>. في عام 2011م قام العالم (Faragetal) بتحضير طبقات رقيقة من مادة أكسيد الزنك المطعم بالنيكل (ZnO:Ni) باستخدام طريقة (صول- جال) [12].

#### 4.I. أنواع الاكاسيد الشفافة الناقلة:

تصنف الاكاسيد الشفافة الناقلة TCO إلى نوعين أساسيين <sup>[13]</sup> :

✓ **النوع n** : في هذا النوع من الاكاسيد الشفافة الناقلة تكون الالكترونات هي حاملات الشحنة ذات الأغلبية حيث غالبية مواد الاكاسيد الشفافة الناقلة المعروفة هي من نوع n وبالتالي هي الأكثر شيوعا في التطبيقات العملية .

✓ **النوع p** : تعد الاكاسيد الشفافة الناقلة من نوع p قليلة و محدودة مقارنة مع النوع n ، لذلك كثفت الدراسات في الآونة الأخيرة من اجل الحصول على هذا النوع ومن أهم خصائصه أن تكون فيه الثقوب هي حاملات الشحنة ذات الأغلبية و التي تعطي الناقلة من نوع p.

#### 5.I. خصائص ومميزات الاكاسيد الشفافة الناقلة:

تمتع الاكاسيد الشفافة الناقلة بمميزات تجعلها في غاية الأهمية نظرا لكونها تسلك نفس سلوك أنصاف النواقل و من بين مميزاتنا <sup>[14]</sup>:

✓ تزداد ناقليتها الكهربائية بزيادة درجة الحرارة بينما تسلك سلوك العوازل عند درجات الحرارة المنخفضة و هذا ما يجعلها مختلفة تماما عن المواد الناقلة.

✓ تمتاز بحساسيتها الشديدة عند احتوائها على شوائب او عيوب، إن مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلة وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة، مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الآخر.

✓ عند تعريضها للضوء تبدي حساسية له وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغير في المقاومة.

يوضح الجدول (I.1) بعض الخصائص الكهربائية و الضوئية العامة للاكاسيد الشفافة الناقلة.

الجدول (1.I): خصائص الاكاسيد الشفافة الناقلة [15]

المتغيرات (380nm)	الاكاسيد الشفافة الناقلة
فجوة الطاقة الممنوعة	أكبر من 3.1 eV (380nm)
الشفافية	أكبر من 90% (نوع n) و أكبر من 85% (نوع p)
المقاومية	$10^{-4}\Omega.cm$ (نوع n) و $10^{-3}\Omega.cm$ (نوع p)
تركيز حاملات الشحنة	أكبر من $10^{20}cm^2$ (لكل من النوع n و p)
الحركية الكهربائية	أكبر من $40cm^2(Vs)^{-1}$ (نوع n) و أكبر من $20cm^2(Vs)^{-1}$ (نوع p)
المقاومة السطحية	اقل من $10K\Omega/carré$ (من أجل سمك 20nm)

## 6.I. الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة:

تتمتع الأكاسيد الشفافة الناقلة بخصائص كهربائية مهمة باعتبارها تسلك سلوك أنصاف النواقل نظرا لأنها تتميز بفجوة طاقة ممنوعة ( $E_g$ ) كبيرة نسبيا، حيث تزداد ناقليتها الكهربائية بزيادة درجة الحرارة، بينما تسلك سلوك العوازل عند درجات الحرارة المنخفضة. ومن أهم الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة التي سنتطرق لها لاحقا؛ فجوة الطاقة الممنوعة ( $E_g$ )، الناقلية الكهربائية ( $\sigma$ )، المقاومة السطحية ( $R_s$ ) و الحركة الكهربائية ( $\mu$ ) [16].

### 1.6.I. فجوة الطاقة الممنوعة ( $E_g$ ):

تعرف فجوة الطاقة الممنوعة ( $E_g$ ) على أنها اقصر مسافة عمودية بين قعر حزمة التوصيل وقمة التكافؤ و تمثل أيضا الطاقة اللازمة لإثارة إلكترونات حزمة التكافؤ لنقلها إلى قعر حزمة التوصيل، و قد جاءت تسميتها بالممنوعة لأنها مكان خالي تقريبا من المستويات الطاقوية. تتميز الاكاسيد الشفافة الناقلة باعتبارها أشباه نواقل بوجود فجوة طاقة ممنوعة عريضة نسبيا حيث تتراوح بين 3eV و 5eV. الجدول (2.I) يوضح بعض قيم فجوة طاقة الممنوعة لبعض الاكاسيد الشفافة الناقلة. تعتمد فجوة الطاقة الممنوعة على عدة عوامل أهمها؛ اختيار طريقة أو تقنية الترسيب، تغيير الشروط التجريبية لترسيب هذه المواد، تغيير مادة ونسبة التطعيم وغيرها من العوامل. تلعب فجوة الطاقة الممنوعة في فيزياء أشباه الموصلات دور مهما في المجال الصناعي حيث تدخل في تصنيع العديد من القطع الالكترونية نذكر منها الثنائيات الضوئية، الخلايا الكهروضوئية، الخلايا الشمسية و الكواشف وغيرها [17].

الجدول (2.I): فجوة الطاقة الممنوعة لبعض الاكاسيد الشفافة الناقلة [18]

الاكاسيد الشفافة الناقلة	قيمة فجوة الطاقة الممنوعة ( $E_g$ (eV))
SnO <sub>2</sub>	(3.6-4.2)
ZnO	(3.3-3.6)
TiO <sub>2</sub>	(3-3.2)
NiO	(3.6-4)
ITO(In-Sn-O)	4.2
ZTO(Zn-Sn-O)	3<

**2.6.I. الناقلية الكهربائية ( $\sigma$ ):**

تعتبر الناقلية الكهربائية من أهم المقادير الفيزيائية الدالة على الخصائص الكهربائية و يرمز لها بالرمز  $\sigma$  ووحدتها  $(\Omega.cm)^{-1}$  و تكتب وفق العلاقة التالية [19]:

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

حيث  $q$  تمثل الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون،  $n$  تركيز حاملات الشحنة و  $\mu$  تمثل حركية الشحنات نعرف أيضا مقدرا مهما هو المقاومة الكهربائية الذي يعبر عن مدى مقاومة شبه الناقل مرور الشحنات الكهربائية و يرمز له بالرمز  $\rho$  ووحدته  $(\Omega.cm)$  و يمثل مقلوب الناقلية و يكتب بواسطة العلاقة الآتية:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q \cdot n \cdot \mu} \quad (2-I)$$

**3.6.I. المقاومة السطحية ( $R_s$ ):**

تتميز الاكاسيد الشفافة الناقلة بخاصية مهمة تعرف بالمقاومة السطحية و هي النسبة بين المقاومة الكهربائية  $\rho$  و سمك الغشاء الرقيق  $e$  و يرمز لها بالرمز  $R_s$  ووحدتها  $(\Omega)$  و تكتب وفق المعادلة التالية [20]:

$$R_s = \frac{\rho}{e} \quad (3-I)$$

**4.6.I. الحركية الكهربائية ( $\mu$ ):**

تعتبر حركية حاملات الشحنة من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية، و تعد من بين العوامل التي تساعد في تحسين الخصائص الكهربائية للاكاسيد الشفافة الناقلة، بحيث ترتبط حركية حاملات الشحنة بشكل أساسي على انتشارها في الشبكة البلورية للمادة، في الواقع الزيادة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم بالتالي تنقص الناقلية و يرمز لها بالرمز  $\mu$  ووحدتها  $(cm^2.V^{-1}.S^{-1})$ ، تعطى عبارة الحركية بالعلاقة التالية [20]:

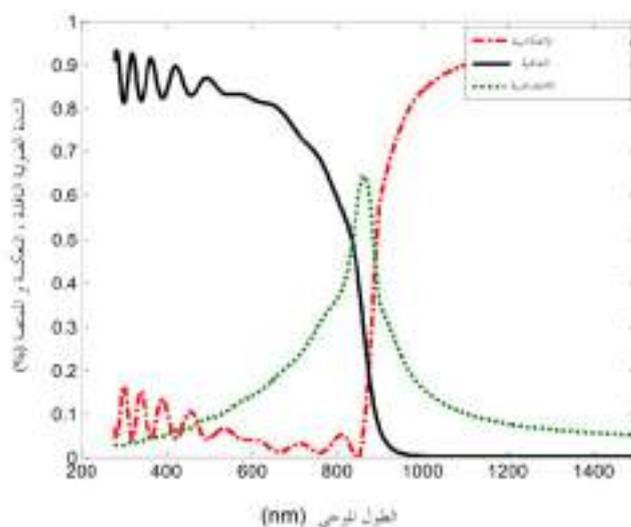
$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_f} \quad (I-4)$$

حيث  $q$  الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون،  $\tau$  زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون)،  $m^*$  الكتلة الفعالة للإلكترون،  $V_f$  سرعة فيرمي الإلكترون،  $l$  المسار المتوسط الحر بين تصادمين.

**7.I. الخصائص الضوئية للأكاسيد الشفافة الناقلة:**

تتفاعل الاكاسيد الشفافة الناقلة مع الأشعة الضوئية (الطيف الكهرومغناطيسي) كما هو مبين في الشكل، حيث تشكل نافذة بصرية شفافة عند الأطوال الموجية المرئية ( $\lambda = 400 - 700nm$ )، بينما تمتلك امتصاصية عالية عند الأطوال الموجية فوق البنفسجية، أما عند الأطوال الموجية تحت الحمراء تتميز الاكاسيد الشفافة الناقلة بانعكاسية كبيرة و هذا ما يجعل هذا النوع من المواد ذو أهمية كبيرة يمكن أن يستغل في عدة تطبيقات صناعية. تتمتع الاكاسيد الشفافة الناقلة بمجموعة من الخواص الضوئية المهمة نذكر منها؛ النفاذية الضوئية (T)، الانعكاسية

الضوئية (R)، الامتصاصية الضوئية (A)، معامل الامتصاص ( $\alpha$ )، معامل الخمود (k)، قرينة الانكسار (n)، التوصيلية البصرية ( $\sigma$ ) [21].



الشكل (2.1): طيف النفاذية، الانعكاسية و الامتصاصية للأكاسيد الشفافة الناقلة [3]

### 1.7.1. النفاذية الضوئية (T):

تعرف النفاذية الضوئية (T) على أنها النسبة بين الشدة الضوئية النافذة ( $I_T$ ) عبر المادة و الشدة الضوئية الواردة ( $I_0$ ) على المادة، و يعبر عنها رياضيا بالعلاقة [22]:

$$T(\%) = \left( \frac{I_T}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (5-I)$$

### 2.7.1. الانعكاسية الضوئية (R):

تعرف الانعكاسية الضوئية (R) على أنها النسبة بين الشدة الضوئية المنعكسة ( $I_R$ ) على سطح المادة و الشدة الضوئية الواردة ( $I_0$ ) على المادة، و تعطى بالعلاقة [22]:

$$R(\%) = \left( \frac{I_R}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (6-I)$$

### 3.7.1. الامتصاصية الضوئية (A):

تعرف الامتصاصية الضوئية (R) على أنها النسبة بين الشدة الضوئية الممتصة ( $I_A$ ) من طرف المادة و الشدة الضوئية الواردة ( $I_0$ ) على المادة، و يعبر عنها رياضيا بالعلاقة [22]:

$$A(\%) = \left( \frac{I_A}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (7-I)$$

و بما أن التدفق الكلي يحقق دائما شرط الإنحفاظ فانه يكتب بواسطة العلاقة التالية:  $I_0 = I_T + I_R + I_A$

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

### 4.7.1. معامل الامتصاص ( $\alpha$ ):

يعرف معامل الامتصاص بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة حيث يرتبط بطبيعة سطح المادة كما تتغير قيمته وفقاً لقانون (Beer-Lambert) [23]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \quad (9-I)$$

حيث  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) يعبر عن معامل الامتصاص ،  $T(\%)$  النفاذية الضوئية و  $d(\text{cm})$  يمثل سمك المادة.

### 5.7.1. معامل الخمود ( $k$ ):

يعرف معامل الخمود ( $k$ ) على أنه الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة و هو كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة ، و على هذا الأساس فإن قيمته تتحدد من خلال تفاعلات الموجة الكهرومغناطيسية مع الوسط ، و يتم حساب معامل الخمود من خلال قيم معمل الامتصاص المحسوبة من طيف الامتصاصية و ذلك حسب المعادلة الآتية [23]:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (10-I)$$

حيث  $k$  معامل الخمود،  $\alpha$  يعبر عن معامل الامتصاص و  $\lambda$  طول الموجة الواردة على المادة ، يمثل معامل الخمود الجزء التخيلي لمعامل الانكسار بصيغته المركبة حيث يكتب:

$$n^* = n - ik \quad (11-I)$$

حيث  $n$  الجزء الحقيقي و يمثل قرينة الانكسار و  $k$  الجزء التخيلي لمعامل التخامد.

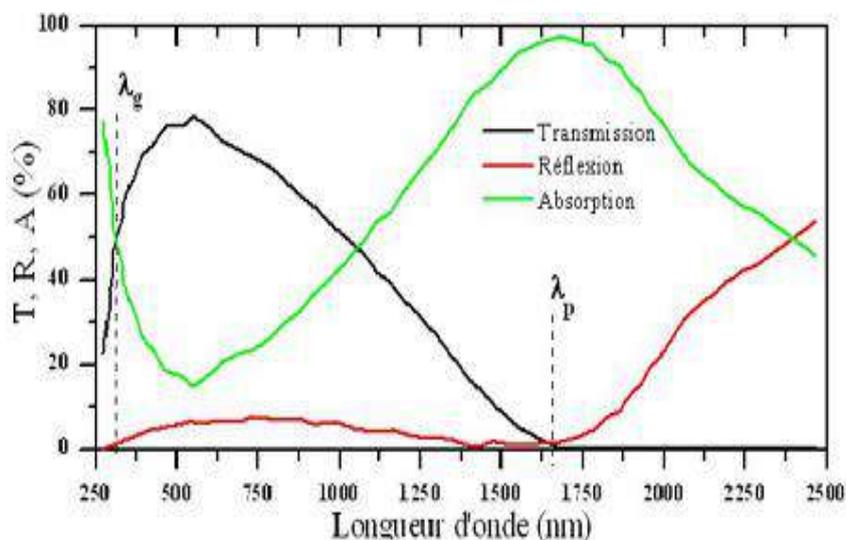
### 6.7.1. قرينة الانكسار ( $n$ ):

تمثل قرينة الانكسار ( $n$ ) النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ  $c$  إلى سرعته في وسط معين  $v$  و يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها إذ يتغير تبع التغير الحجم الحبيبي حيث يكتب وفق العلاقة التالية [23]:

$$n = \frac{c}{v} = \left[ \left( \frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (k+1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (12-I)$$

حيث  $R$  الانعكاسية الضوئية و  $k$  معامل التخامد.

قام الباحث E.Elangovan و آخرون [24]، بدراسة طيف النفاذية الانعكاسية و الامتصاصية كدالة للطول الموجي  $\lambda$  لشرائح من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعمة بواسطة الفلور ( $F$ ) و المرسبة بتقنية الانحلال الكيميائي الحراري عند درجة حرارة تقدر ب  $400^\circ\text{C}$  على ركائز زجاجية حيث تحصل على شرائح ذات سمك لا يتجاوز  $1.14\mu\text{m}$  كما هو مبين في الشكل .



الشكل (3.I): طيف النفاذية ، الانعكاسية و الامتصاصية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور [25]

أظهرت النتائج المتحصل عليها وجود طولين موجيين حديين ( $\lambda_g, \lambda_p$ ) طولين موجيين ، يمثلان كل من الطول الموجي الموافق لفجوة الطاقة الممنوعة ( $E_g$ ) و الطول الموجي الموافق لتواتر البلازما ( $\omega_p$ ) على الترتيب، أما الأطوال الموجية المحصورة عند هذا المجال فيطلق عليها النافذة البصرية الموافق لنفاذ الأمواج الضوئية عبر الشريحة . كما هو مبين في الشكل نميز ثلاث مناطق رئيسية مرتبة حسب تغير الطول الموجي  $\lambda$  كما يلي:

- **المنطقة الأولى عند المجال  $\lambda < \lambda_g$**  : يمثل هذا المجال منطقة الطيف فوق بنفسجي, تكون عندها طاقة الفوتونات أكبر أو مساوي لمقدار فجوة الطاقة الممنوعة ( $E_g$ ) للمادة (الأكاسيد الشفافة الناقلة) مما يجعل الكترولونات عصابة التكافؤ بامتصاص هذه الطاقة و تستغلها للانتقال إلى عصابة النقل. و كما هو معلوم قيم فجوة الطاقة الممنوعة ( $E_g$ ) للأكاسيد الشفافة الناقلة محصورة بين  $[3 - 4eV]$  هذا المجال يكون موافقا للأطوال الموجية المحصورة بين  $[300 - 400nm]$ . في هذا المجال يمكننا تحديد قيمة فجوة الطاقة الممنوعة ( $E_g$ ) و ذلك بالاعتماد على علاقة Tauc المعرفة كالتالي [26] :

$$\alpha \approx (hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (13-I)$$

حيث ؛  $\alpha$  تمثل معامل الامتصاص،  $h$  هو ثابت بلانك،  $\nu$  هو تواتر موجة طاقة الفوتونات الساقطة و  $E_g$  هي فجوة الطاقة الممنوعة .

- **المنطقة الثانية عند المجال  $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$**  : يمثل هذا المجال منطقة الطيف المرئي و منطقة الطيف تحت الحمراء القريبة حيث تتميز الاكاسيد الشفافة الناقلة عند هذا المجال بشفافيتها العالية كما تلعب دور طبقة مضادة للانعكاس من جهة و تكون موصلة جيدة للكهرباء من جهة أخرى [26] .

- **المنطقة الثالثة عند المجال  $\lambda \geq \lambda_p$**  : يمثل هذا المجال منطقة الطيف تحت الحمراء حيث تتميز الاكاسيد الشفافة الناقلة بامتصاصية عالية و نفاذية منخفضة ، و يعود انخفاض النفاذية عند هذا المجال حسب نموذج

درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للالكترون الحر و التي تعتبر الالكترونات الحرة كبلازما إلكترونية مهتزة بالتواتر  $\omega_p$  و المرتبط بالطول الموجي  $\lambda_p$  و الذي يعبر عنه بالمعادلة [27].

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{1 - \epsilon}} \quad (14-I)$$

حيث  $\epsilon$  تمثل السماحية الكهربائية ،  $\lambda_0$  تمثل الطول الموجي الذي من أجله يصل الانعكاس إلى أقل قيمة له. إن الزيادة في الامتصاص عند الطول الموجي  $\lambda_p$  من طرف الطبقة الرقيقة الاكاسيد الشفافة الناقلة يسمح بإنتاج إلكترونيات حرة. تردد البلازما  $\omega_p$  الذي هو مقدار فيزيائي يتعلق بكثافة الالكترونات الحرة  $N_e$  ، السماحية الكهربائية التي تميز الاكاسيد الشفافة الناقلة  $\epsilon_1$  ، السماحية الكهربائية في الفراغ  $\epsilon_0$  و الكتلة الفعالة للإلكترون  $m^*$  ، و هي ملخصة في المعادلة [27]:

$$\omega_p = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{N_e \cdot e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 \cdot m^*} \quad (15-I)$$

يرتبط الطول الموجي  $\lambda_p$  و تواتر البلازما  $\omega_p$  بالعلاقة التالية [27]:

$$\lambda_p = \frac{2\pi \cdot c}{\omega_p} \quad (16-I)$$

حيث أن  $c$  تمثل سرعة الضوء في الفراغ.

تتعلق السماحية الكهربائية  $\epsilon$  بقرينة الانكسار  $n$  و معامل الخمود  $k$  و يكتب بواسطة العلاقة التالية [25]:

$$\epsilon = (n - ik)^2 \quad (17-I)$$

- في حالة  $\omega < \omega_p$  أو  $\lambda > \lambda_p$  فإن الجزء التخيلي للسماحية الكهربائية  $\epsilon$  يصبح كبيرا أما الجزء الحقيقي يكون سالب ، هذا يعطي قرينة انكسار عالية.
- في حالة  $\omega > \omega_p$  أو  $\lambda < \lambda_p$  فإن الجزء التخيلي للسماحية الكهربائية  $\epsilon$  يؤول إلى الصفر بالإضافة عندها تكون الامتصاصية منخفضة في الاكاسيد الشفافة الناقلة ، حيث تكتب قرينة الانكسار في هذه الحالة وفق المعادلة التالية [25]:

$$n = \sqrt{\epsilon_0 \left(1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2\right)} \quad (18-I)$$

حيث أن  $\epsilon_\infty$  تمثل السماحية الكهربائية عند الترددات العالية.

**8.I . معايير اختيار الاكاسيد الشفافة الناقلة:****1.8.I . معامل الجودة ( $\phi_{TC}$ ):**

إن اختيار مواد معينة للحصول على أكاسيد شفافة ناقلة يخضع إلى عدة معايير مهمة نذكر منها على سبيل الحصر ؛ الإستقرارية الحرارية، الكيميائية، الميكانيكية و انخفاض تكلفة إنتاجها بالإضافة إلى ذلك كله يوجد عمل مهم يعتمد عليه يسمى عامل الجودة ( $\phi_{TC}$ )<sup>[14]</sup>، حيث يعتبر هذا الأخير معيار مهم لاختيار الاكاسيد الموصلة الشفافة، و الذي يعرف على انه النسبة بين الناقلية كهربائية ( $\sigma$ ) ومعامل الامتصاص في المجال المرئي ( $\alpha$ ) ، حيث يعطى وفقا للمعادلة التالية [28]:

$$\phi_{TC} = \frac{\sigma}{\alpha} = \frac{1}{-R_s \ln(T + R)} \quad (19-I)$$

حيث  $R_s$  تمثل المقاومة السطحية ،  $T$  تمثل النفاذية الضوئية و  $R$  هي الانعكاسية الضوئية.

من اجل الحصول على أكسيد شفاف ناقل جيد ينبغي أن تتراوح قيمة معامل الجودة ما بين (0 و 7)<sup>[14]</sup>.  
يبين الجدول (3.I) معامل الجودة لبعض الاكاسيد الشفافة الناقلة المتحصل عليها بطريقة الترسيب بواسطة التبخير الكيميائي (CVD)، حيث نلاحظ أن كل من أكسيد الزنك المطعم بالفلور (ZnO : F) و أكسيد القصدير المطعم بلكادميوم ( $Cd_2SnO_4$ ) يمتاز بمعامل الجودة جيد .

الجدول (3.I) : عامل الجودة لبعض الاكاسيد الموصلة الشفافة [29]

الاكاسيد الشفافة الناقلة	المقاومة السطحية $R_s (\Omega.cm^{-1})$	معامل الامتصاص $\alpha (cm^{-1})$	عامل الجودة $\phi_{TC} (\Omega^{-1})$
ZnO : F	5	0.03	7
$Cd_2SnO_4$	7.2	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
$In_2O_3$ : Sn	6	0.04	4
$SnO_2$ : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
$SnO_2$ :Sb	20	0.12	0.4
ZnO:In	20	0.2	0.2

## 9.1. الاكاسيد الشفافة الناقلة في الحالة الذاتية والمطعمة :

### 1.9.1. الاكاسيد الشفافة الناقلة في الحالة الذاتية :

نقول أن الاكاسيد الشفافة الناقلة ذاتية أو بمعنى آخر نقية عندما لا توجد أي ذرة مطعمة وعليه يتحقق التوازن  $n = p = ni$  حيث  $ni$  يمثل التركيز الذاتي ، فعند درجة الحرارة صفر المطلق تكون هذه المواد عازلة أي لا تحتوي على حاملات للشحنة ، لكنها في الحقيقة تمتلك قدرا من الناقلية الكهربائية و هذا عند ارتفاع درجة الحرارة<sup>[30]</sup>. عند ترسيب هذه الاكاسيد على شكل أغشية رقيقة ، تظهر فراغات ناتجة عن ذرة الأوكسجين أثناء عملية الترسيب، و يترتب على ذلك تتشكل سويات طاغوية تقع مباشرة تحت عصابة النقل، و هذا ما يساهم في تحرير الكترولونات إلى عصابة النقل بالتالي زيادة الناقلية و تحسينها [30].

### 2.9.1. الاكاسيد الشفافة الناقلة في الحالة المطعمة:

تهدف عملية التطعيم إلى الحصول على خواص كهربائية تختلف كثيرا عما هي عليه في نصف الناقل النقي، و تتمثل في إضافة بعض الشوائب أو الذرات الدخيلة على شبه الناقل النقي ، يطعم بكمية قليلة ومتحكم بها من الشوائب المناسبة للإخلال بعلاقة تركيز حاملات الشحنة الموجبة والسالبة، حيث يصنف التطعيم إلى نوعين [12] :

#### ✓ التطعيم من النوع n

إن عملية التطعيم من هذا النوع تؤدي إلى استبدال ذرة المعدن أو ذرة الأوكسجين داخل الخلية البلورية، و تعتمد هذه العملية على حجم ذرة التطعيم مقارنة بحجم ذرة المعدن كما تتعلق أيضا بنسبة ذوبان هذه الذرات داخل الشبكة البلورية للأكاسيد الشفافة الناقلة. و على سبيل المثال نجد أكسيد الزنك مثلا يمكن تطعيمه بالمعادن التالية؛ بالألمنيوم (Al)، الجاليوم (Ga) و الأنديوم (In) ، كذلك بالنسبة لأكسيد القصدير فغالبا ما يطعم بواسطة الفلور (F) ، الحديد (Fe)، النحاس (Cu) و الكوبالت (Co) و حتى النيكل . عملية التطعيم بهذه العناصر تؤدي إلى تكوين مستويات جديدة داخل فجوة الطاقة الممنوعة بحيث تكون قريبة من عصابة النقل ، أما زيادة نسبة التطعيم تؤدي إلى تداخل المستويات الجديدة مع عصابة النقل و بالتالي فان عدد كبير من الالكترولونات تساهم في عملية النقل مما يحسن الناقلية الكهربائية [12,27].

#### ✓ التطعيم من النوع p

لا يزال موضوع بحث، ففي السنوات الأخيرة أجريت دراسات تطعيم من النوع P على بعض الاكاسيد الموصلة الشفافة ، و على سبيل المثال يعتبر أكسيد الزنك ZnO هو أكثر الأنواع الاكاسيد الموصلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم، ويتم التطعيم باستبدال الأوكسجين بالأزوت [27]. الجدول (4.I) المقابل يلخص أنواع التطعيم لبعض الاكاسيد الشفافة الناقلة.

الاكاسيد الشفافة الناقلة		
الاكاسيد الشفافة الناقلة النقية	الاكاسيد الشفافة الناقلة المطعمة	
	تطعيم من النوع n	تطعيم من النوع P
CdO, SnO <sub>2</sub> , ZnO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CdGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , CdSnO <sub>2</sub> , Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , ZnSnO <sub>3</sub> , Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>2</sub> , GalnO <sub>3</sub>	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO <sub>2</sub> : Sb, As, P, F, Cl CdSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :y	CuMO <sub>2</sub> (M = Al, Ga, Sr, M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Cu In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Ag ZnO: (Ga et N)

الجدول (4.I) : المعادن المستعملة في عملية التطعيم لبعض الاكاسيد الشفافة الناقلة [18]

### 10. I . تطبيقات الاكاسيد الشفافة الناقلة:

تستخدم الاكاسيد الشفافة الناقلة على نطاق واسع في عدة مجالات و من أهمها نذكر [8, 10, 22, 25]:

- ✓ الخلايا الشمسية. النوافذ الذكية.
- ✓ الشاشات المسطحة.
- ✓ الزجاج العازل حراريا.
- ✓ المرايا و الخلايا الكهروكيميائية.
- ✓ الالكترونييات الضوئية

### 11. I . أكسيد الزنك (ZnO):

يعد أكسيد الزنك احد المركبات غير العضوية صيغته الكيميائية ZnO، يظهر عادة بشكل مسحوق أبيض عديم الذوبان في الماء، و هو كثير الاستعمال في المنتجات الصناعية التي تتضمن تصنيع المواد البلاستيكية ، السيراميكية الزجاج، المراهم الطبية، الأصباغ و البطاريات ، بالإضافة إلى تطبيقاته المتعددة في مجال الالكترونييات [17, 18].

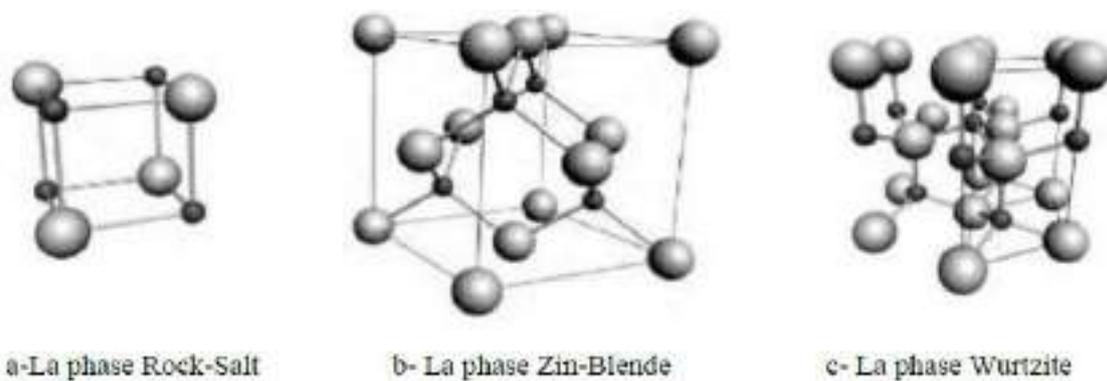


الشكل (4.I) : مسحوق أكسيد الزنك

### 12. I . خواص أكسيد الزنك :

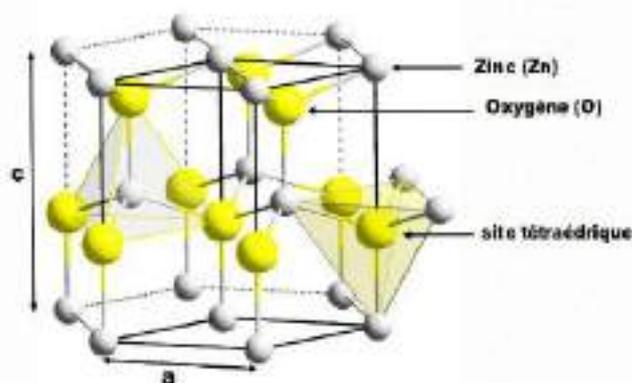
#### 1. 12. I . الخصائص البنيوية :

يتبلور أكسيد الزنك في ثلاث بني هيكلية معروفة، هي الملح الصخري (Rock-Salt)، مكعب (Cubic Zinc-blende) وسداسي متراس (Hexagonal wurtzite)، كما هو مبين في الشكل (5.I) ، يعد النوع الأخير أكثر الأنواع استقرارا ووجودا في الطبيعة من غيره [17, 18].



الشكل (5.I): البنية البلورية لأكسيد الزنك [17]

يملك أكسيد الزنك ثوابت شبكية ذات القيم ( $a=b=3.249\text{\AA}$ ) و ( $c=5.206\text{\AA}$ ) و زوايا ( $\alpha=\beta=90^\circ$ ) و ( $\gamma=120^\circ$ ) حيث النسبة ( $c/a$ ) تكون قريبة من القيمة المثالية للخلية السداسية و التي تساوي (1.602) ، حيث تحتل ذرة الزنك مواقع الشبكة السداسية المتراسة بينما تحتل ذرة الأكسجين نصف المواقع الرباعية كما هو مبين في الشكل . و تكون أغشية أكسيد الزنك إما أحادية التبلور (Monocrystal) أو متعددة التبلور (polycrystal) ، أما في حالة التركيب العشوائي (Amorphe) فيمكن الحصول عليه إذا حضرت العينة عند درجة حرارة تقدر ب ( $180^\circ$ ) [31].



الشكل (6.I): البنية البلورية لأكسيد الزنك [31].

### 2. 12. I. الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك:

يعد أكسيد الزنك مادة شفافة ذات قرينة انكسار في حدود 2.0 في شكله الصلب، أما في حالة الأغشية الرقيقة فيتراوح بين 1.9 حتى 2.2 ، و يعود هذا الاختلاف في قرينة الانكسار تبعاً للظروف التجريبية لتحضير هذه الأغشية، كما أنه يمتلك نفاذية عالية في منطقة الطيف المرئي و انعكاسية جيدة في منطقة لطيف تحت الحمراء، بالإضافة إلى خاصية الشفافية يمتلك أكسيد الزنك خاصية الإضاءة بتأثير طاقة الإشعاع الضوئي حيث يتم

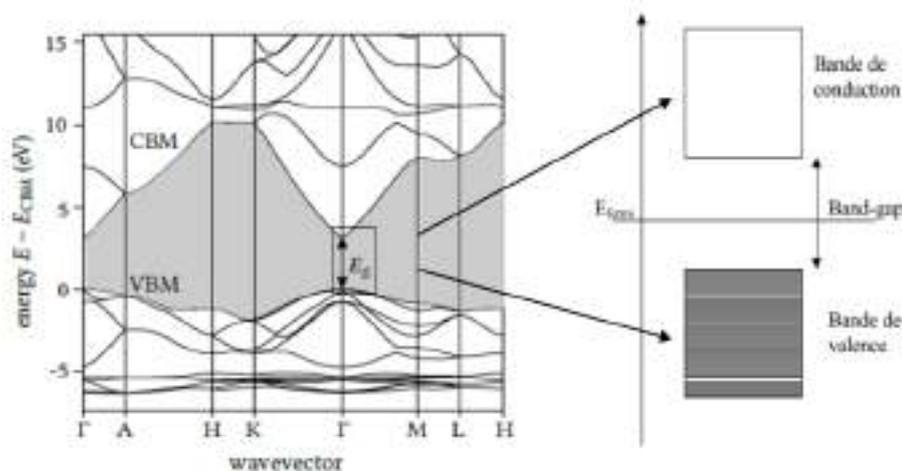
انبعاث للفوتونات من مادة أكسيد الزنك هذه الفوتونات تكون عند الطول الموجي 550nm القريب من الضوء الأخضر، الجدول (5.I) التالي يلخص أهم الخواص الضوئية لأكسيد الزنك [32].

الجدول (5.I) : الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك [32]

$\epsilon_{\perp}=7.8, \epsilon_{\parallel}=8.7$	السماحية الكهربائية $\epsilon$
$10^4$	معامل الامتصاص $\alpha(cm^{-1})$
1.8-1.9	قرينة الانكسار 560nm
2.013-2.029	قرينة الانكسار 560nm
$90\% <$	النفاذية الضوئية $500 < \lambda < 2500$

### 3. 12. I. الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك:

أكسيد الزنك هو شبه ناقل ينتمي إلى المجموعة (II-VI) حيث يمتلك فجوة طاقة ممنوعة مباشرة و واسعة نسبيا و تكون عند ( $E_g > 3.3eV$ ) بحيث تختلف هذه القيمة حسب طريقة تحضيره و كذلك و تكون غالبا محصورة بين 3.1-3.4eV ، كما يمكن أن تتغير أيضا حسب نسبة تطعيمه أو سمك العينات و عدة عوامل أخرى [33].



الشكل (7.I) : رسم تخطيطي يوضح فجوة الطاقة الممنوعة لأكسيد الزنك [33]

يملك أكسيد الزنك طاقة ارتباط كبيرة تقدر ب (60meV) في درجة حرارة الغرفة، كما يتميز باستقرارته الكيميائية و الترموديناميكية. يلخص الجدول المقابل أهم الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك.

الجدول (6.I) : الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك [32]

طبيعة فجوة الطاقة الممنوعة	مباشرة
قيمة فجوة الطاقة الممنوعة	3.4eV
نوع الناقلية الكهربائية	n
الكتلة الفعالة للإلكترونات	0.28.m <sub>0</sub>
الكتلة الفعالة للثقوب	0.6.m <sub>0</sub>
كثافة عصابة التكافؤ	3.71 x 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
كثافة عصابة النقل	1.16 x 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>
السرعة الحرارية للإلكترونات	2.2x10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup>
السرعة الحرارية للثقوب	1.5x10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup>
المقاومية القصوى	10 <sup>6</sup> Ω.cm

### 13. I. طرق تحضير أكسيد الزنك:

لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك تتوفر طريقتان رئيسيتان هما [12, 17,30] :

✓ الترسيب الفيزيائي و ذلك باستعمال :

- الترسيب الفيزيائي للبخار.
- التبخير تحت الفراغ.
- الترسيب بواسطة الليزر النبضي.
- الرش المهبطي.

✓ الترسيب الكيميائي و ذلك باستعمال :

- الترسيب الكيميائي للبخار :
- الترسيب الكيميائي للبخار بواسطة البلازما .
- تقنية هلام-سائل.
- الرش الكيميائي الحراري.
- الترسيب الكهروكيميائي.

**14. I. تطبيقات أكسيد الزنك:**

لقت أغشية أكسيد الزنك (ZnO) في الآونة الأخيرة قدرًا كبيرًا من الاهتمام من طرف الباحثين نظرا لخصائصها الكهربائية و الضوئية فقد صنف ضمن الاكاسيد التوصيل الشفافة ذات التطبيقات الواسعة في النبائط الكهروضوئية، و من أهم تطبيقاته نذكر [9-17,18,22,25,32]:

- ✓ يستعمل في الخلايا شمسية .
- ✓ يستعمل في أجهزة الاستشعار بالتسربات الغازية
- ✓ يدخل في صناعة الدليل الموجي البصري .
- ✓ يستعمل في الأغشية الشفافة و المضادة للانعكاس.
- ✓ يدخل في صناعة الطلاء، المطاط و الآلات الناسخة.
- ✓ يدخل في صناعة الشاشات العاكسة للضوء.
- ✓ يدخل في صناعة المقاومات المتغيرة.
- ✓ يدخل في صناعة الزجاج.

الجدول (7.I) : الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للنikkel [13]

أبيض فضي يميل إلى اللون الذهبي	اللون
صلب	الحالة
مكعب محوري الشكل	البنية البلورية
58.693	الكتلة المولية g/mol
8.908	الكثافة g/cm <sup>3</sup>
1455	نقطة الانصهار C°
2730	نقطة الغليان C°

**15. I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل (Ni):**

النikkel معدن ذو لون أبيض فضي يميل قليلا إلى اللون الذهبي و هو عنصر كيميائي له الرمز Ni و عدده الذري 28 في الجدول الدوري للعناصر أما كتلته المولية الجزئية 58.693g/mol ، و يعد من بين المواد المغناطيسية المعروفة، معدن النيكل معدن صلب و قابل للطرق و غير قابل للذوبان في الماء. الجدول المقابل يبين بعض الخواص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل [13].

**16. I. الخلاصة:**

تعرضنا في هذا الفصل للخصائص العامة للأكاسيد الشفافة الناقلة حيث تطرقنا إلى الخصائص الكهربائية و الضوئية، معايير اختيار هذه المواد وكذا أهميتها و تطبيقاتها في شتى المجالات، ثم عرجنا بالدراسة على أكسيد الزنك الذي هو موضوع هذه المذكرة وعرضنا خواصه البنيوية والفيزيائية وتعرفنا على أهم تطبيقاته.

**المراجع :**

[1] G.M. Nam, M. S. Kwon, Al-doped ZnO via Sol-Gel Spin-coating as a Transparent Conducting Thin Film, Journal of Information Display, Vol. 10, N 1, March (2009).

[2] P. F. Gerhardinger, R. J. Mcurdy, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc, Pittsburg, Vol. 426, p 399 (1996).

[3] ع.محمدي ، دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية، مذكرة ماستر، جامعة المسيلة،(2017) .

[4] م.حرير بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر، جامعة الوادي،(2014) .

[5] [https://ar.wikipedia.org/wiki/نطاق\\_التوصيل](https://ar.wikipedia.org/wiki/نطاق_التوصيل)

[6] J. Garnier. Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. Engineering Sciences, Thèse de doctorat, Arts et Métiers Paris Tech, France , (2009).

[7] K. Badeker, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds, Ann. Phys.vol 22, p749, (1907).

[8] Y. Saadeddin, Préparation et caractérisation des nouvelles électrodes transparentes à base de SnO<sub>2</sub> (indice) et In<sub>2</sub> O<sub>3</sub>(indice) : sous forme de céramiques et couches minces, thèse université Bordeaux I, (2009).

[9] F. Kermiche, Elaboration De Couches Minces ZnO Par Ablation Laser et Caractérisation Physique, Thèse Doctorat En Sciences En Physique, Université Frères Mentouri Constantine, (2015).

[10] A. Douayar, Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques et Electriques Des Couches Minces de l'oxyde De Zinc (ZnO) Dopé (Fluor, Indium, Aluminium et Néodyme) , Thèse De Doctorat, Université Mohammed V – Agdal , (2013) .

[11] F. J. Yusta, M. L. Hitchman, S. H. Shamlan, CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications, J. Mater. Chem., Vol7, P1421, (1997).

[12] ط.أرفيس، الخصائص البنيوية و الضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمخضرة بطريقة الطرد المركزي، مذكرة ماستر، جامعة المسيلة، (2018).

- [13] ط .مصباحي، ع. دقة ، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) ،مذكرة ماستر، جامعة الوادي،(2017) .
- [14] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة، (2016).
- [15] O. Boussoum, "Etude de l'effet d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium". Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [16] K. L. Menouer, "Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD", thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tiziouzu, (2011).
- [17] ج. عبدالله نجم ، ج. مال الله رزيح ، دراسة تأثير السُمك على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين المطعمة بالكاديوم بنسبة 7% والمحضرة بطريقة الرش الكيميائي-الحراري، مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة . المجلد السادس، العدد الثالث، (2012).
- [18] خ. شدالة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة ب (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري ، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة ، (2016).
- [19] El .H .Charef, détermination des caractéristiques optiques des couches minces du ZnO élaborées par spray ultrasonique, Université d'EL-OUED, (2012).
- [20] M. Mesrouk, Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique", Mémoire de Magister en Physique, Université Mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [21] J.M. Dekkers, Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition, Ph.D. thèse University of Twente, Enschede, The Netherlands, Vol. 24, No.4, (2017).
- [22] Benkhetta Youcef, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique, Mémoire de fin d'étude en Master, Université Med Khider Biskra, (2013).
- [23] ع.عيادة إبراهيم، ر.عبد الوهاب إسماعيل، و.نشعان ندا، دراسة تأثير التشويب بالرصاص (Pb) على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الكاديوم (CdO) الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري ، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، 20(3)2015 .
- [24] E. Elangovan, K. Ramamurthi, optoelectronic properties of spray deposited SnO<sub>2</sub>: F thin film for window materials in solar cells, journal of optoelectronics and advanced materials, vol. 5, NO. 1, (2003) 45-54.

- [25] A. RAHAL, optimisation des conditions opératoires des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaborées par ultrason, thèse de doctorat, université de Biskra, (2017).
- [26] ف. خلفاوي، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2018) .
- [27] ه. آمنة، تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) المطعم بالليثيوم (Li) ، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2016) .
- [28] G. Gordon, MRS Bulletin, Criteria for Choosing Transparent Conductors, Vol25 25, N8, 2000 .
- [29] Y. Zhou , The production and properties of TCO coatings prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets" , Degree of Doctor of Philosophy ,University of Salford , satford , UK ,(2005).
- [30] ن.م.ع. الكرخي ، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية (ZnO:Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ، شهادة ماجستير، جامعة ديالى العراق، (2012) .
- [31] I. Zanat, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc par la technique sol-gel spin coating, mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, (2016).
- [32] L. Herissi, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, Thèse de Doctorat en sciences, Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi, (2016).
- [33] J. C. Deinert, Diplom-Physiker, Zinc Oxide Surfaces and Interfaces: Electronic Structure and Dynamics of Excited States, Degree of Doctor of Philosophy, University Berlin, (2016).

# الفصل الثاني

طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

و معالمتها خصائصها

**1.1. مقدمة:**

تعد دراسة المواد على شكل أغشية رقيقة من الموضوعات المهمة في فيزياء المواد الصلبة، وقد ساهمت الأغشية الرقيقة من الأكاسيد المعدنية المطعمة وغير المطعمة مساهمة كبيرة في فيزياء أشباه الموصلات (أنصاف النواقل). تم دراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه المواد بهدف إستخدامها في عدة تطبيقات وقد أحدث العمل التجريبي لتحضير هذه الطبقات الرقيقة النانوية ثورة في مجال التطبيقات لأنها أصبحت البديل على مواد أخرى ذات حجوم كبيرة في تحقيق نفس الأهداف في تكنولوجيا أنصاف النواقل الحديثة والدارات الكهربائية واستعمالات صناعية كثيرة [1].

إن الأغشية الرقيقة لأكاسيد المعادن غير النقية مثل أكسيد القصدير، أكسيد الأنديموم، أكسيد الكاديوم و أكسيد الزنك و غيرها عند ترسيبها تحت ظروف ملائمة تكون شفافة بصرياً، فضلا عن كونها موصلة كهربائياً [2]. حسب الدراسات فإن طريقة التحضير تؤثر بصفة كبيرة على نوعية و خصائص المحاليل المتحصل عليها، لذلك أكد الباحثون على تنوع طرق تحضير هذه المواد [3]. يتناول هذا الفصل مفاهيم عامة حول الأغشية الرقيقة، مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة و كذا آليات نمو هذه الأغشية، كما سنركز على مختلف الطرق و التقنيات الفيزيائية و الكيميائية المستعملة في ترسيب الأغشية الرقيقة. كما يتطرق هذا الفصل في جزئه الأخير إلى شرح موجز لبعض طرق و أجهزة معاينة الأغشية الرقيقة و المستعملة في تعيين مختلف خصائص.

**2. مفهوم الأغشية الرقيقة:**

الأغشية الرقيقة هي عبارة عن ترتيب لعناصر مادة في بعدين (مستوي) والبعد الثالث صغيرا جدا وهو السمك الذي لا يتعدى واحد ميكرون [4]. ويكون الترسيب على ركيزة من الزجاج أو السيلكون أو الألمنيوم أو الكوارتز [5]. و تظهر أهمية سمك هذه الأغشية في تغيير خصائصها الفيزيائية ففي الحالة الصلبة للمادة تحمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، ولكن في حالة الأغشية الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب كلما نقص سمك الطبقة الرقيقة زاد تأثير السطوح في المقابل، عندما يتجاوز سمك الطبقة الرقيقة عتبة معينة فإن تأثير السطوح على هذه الطبقات يكون غير معتبر، و بالتالي تؤول خصائصها إلى خصائص المادة الصلبة [6]. أما الميزة الثانية للأغشية الرقيقة تتمثل في الطريقة المتبعة لتصنيعها، و بناء على ذلك يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيب الركيزة، حيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنيوية، الضوئية و كذلك الكهربائية للغشاء الرقيق، بحيث أثبتت الدراسات التي قام بها العالم (Yusta) و آخرون على سبيل المثال في تأثير و تكوين الركيزة على خصائص الأغشية الرقيقة المرسبة، بحيث نجد أن شريحة من  $\text{SnO}_2$  غير المطعم و المرسب على ركيزة من بيركس (Pyrex) لديها مقاومة ضعيفة جدا مقارنة مع شريحة من نفس المادة  $\text{SnO}_2$  غير المطعم و لكن مرسب على ركيزة من السيلسيوم، وهكذا قد تكون أغشية رقيقة بنفس السمك و من نفس المواد ولكن تختلف إلى حد كبير في الخصائص الفيزيائية إذا تمكنت الأغشية الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة، وبالتالي تمكن من الاقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم [7].

### 3. II. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

يعتبر اختيار الطريقة المناسبة لترسيب الأغشية الرقيقة من العوامل المهمة لارتباطها مباشرة بالخصائص الفيزيائية لتلك الأغشية، ومع مرور الزمن أكتشف العلماء وطوروا طرق متعددة لتحضير الأغشية الرقيقة. ويتم اختيار الطريقة المناسبة لتحضير الأغشية الرقيقة تبعاً للظروف ونوع الطبقة ومستلزمات الطبقة وكلفة التحضير والوسائل المتاحة. ولترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة [8]. و بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يرتبط بالسطح من خلال قوى (فاندرفالس) أو تتفاعل معها كيميائياً حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات. أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون سائلاً أو غازي أو فراغ.

❖ **حالة وسط النقل سائل:** تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبياً ومنها طريقة (هلام - سائل).

❖ **حالة وسط النقل غازي أو فراغ:** يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداماً في مختلف طرق الترسيب مثلاً ترسيب الكيميائي للأبخرة، و يختلف الوسط الغازي عن الوسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر والذي يسمى (المسار بين التصادمين) [9].

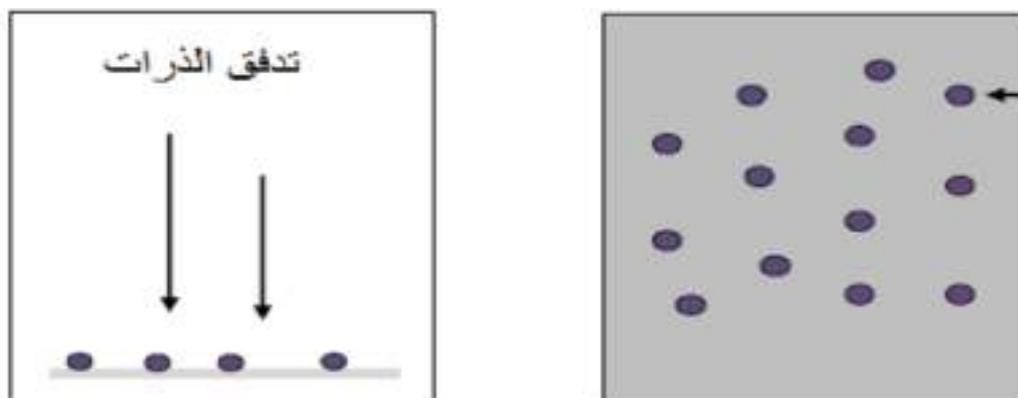
تجدر الإشارة أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة، حيث يمكن استخدام طرق متنوعة، إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة [10].

### 4. II. آليات نمو الأغشية الرقيقة:

مختلف طرق الترسيب المستخدمة تتضمن نمو وفق ثلاث مراحل أساسية [11]. إنتاج الأنواع الأيونية والجزيئية والذرية. حيث يتم نقل هذه الأيونات أو الجزيئات أو الذرات إلى الركيزة [12]. بعد ذلك يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل أغشية صلبة على هذه الركيزة وهذه المرحلة بدورها تنقسم إلى ثلاث مراحل: التنوي، الالتحام و النمو.

#### 1.4. II. مرحلة توضع الذرات أو التنوي Nucleation:

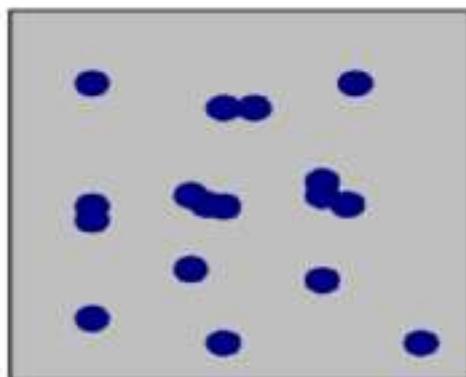
في هذه المرحلة يظهر على الواجهة العلوية للزجاج تجمعات عناصر صغيرة من المادة المترسبة، ترافق هذه المرحلة تغيرات تطراً على حالة المادة، وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية كيميائية أو فيزيائية في هذه النقاط (الأنواع) الأيونات أو الذرات القادمة إلى الركيزة هذه التجمعات (les agrégats) أو (Clusters) تتفاعل مع الركيزة وتشكل تجمعات غير مستقرة على سطح الركيزة وتكون نقاط لتجمع ذرات أخرى لبداية نمو الطبقات الرقيقة أو الأغشية [13].



الشكل (1.11): يوضح مرحلة التنوي على الركيزة. [13].

## 2.4.11. مرحلة الالتحام Adhesion:

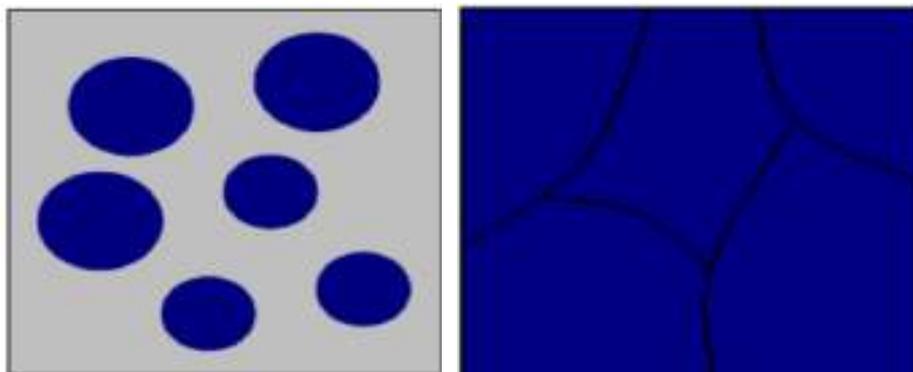
عند زيادة حجم التجمعات المشكّلة في المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها وتقترب من بعضها تدريجياً مشكلة جزر على سطح الركيزة [13].



الشكل (2.11): يوضح مرحلة الالتحام [13]

## 3.4.11. مرحلة النمو Growth :

تعد هذه المرحلة هي الأخيرة في عملية تشكيل الطبقات الرقيقة، كما تعتبر تكملة لعملية الالتحام حيث يزداد حجم الجزر ويزداد اقترابها من بعضها البعض لتلتحم الجزر، مشكلة غشاء رقيق أو طبقة رقيقة على سطح الركيزة ويفصل بين الجزر حدود الحبيبات [5].



الشكل (3.II) : يوضح مرحلة النمو [5]

## 4.4.II. التكييف الحراري:

إن عملية تعريض الأغشية الرقيقة إلى درجة حرارة معينة ولفترة زمنية محددة تعرف بالتكييف الحراري أو المعالجة الحرارية وقد تجرى في الفراغ وبوجود غاز معين، إن هذه العملية تساعد في تقليل العيوب البلورية إذ أنها تمنح الذرات الطاقة اللازمة لإعادة ترتيب نفسها في الشبكة البلورية، وأيضاً إعادة تنظيم التركيب البلوري للمادة. إن عملية التكييف تختلف تأثيراته على المادة وفقاً لنوع المادة وظروف العملية وتستعمل أحياناً لتحويل الطبقة الرقيقة المكونة من مادة أو عدة مواد من الحالة العشوائية إلى الحالة المتبلورة [6].

## 5.II. طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

بالإمكان ترسيب الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل أغشية رقيقة بعدة طرق، وتصنف هذه الطرق إلى صنفين رئيسيين: طرق فيزيائية و طرق كيميائية، كما هي موضحة في المخطط التالي:

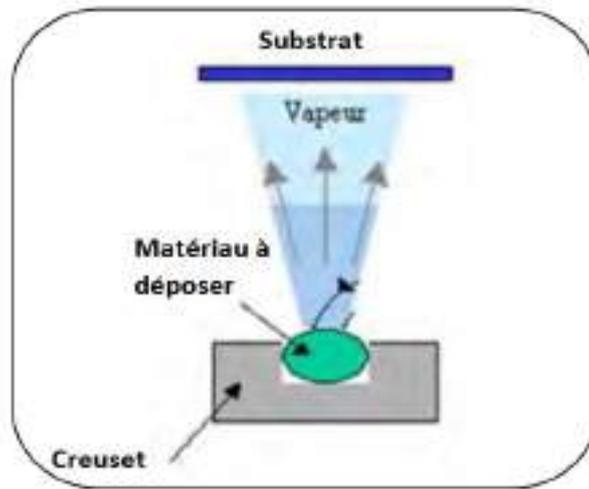


الشكل (4.II) : يوضح طرق ترسيب الاغشية الرقيقة [7].

## II.1.5. الطرق الفيزيائية:

### II.1.5.1. تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة:

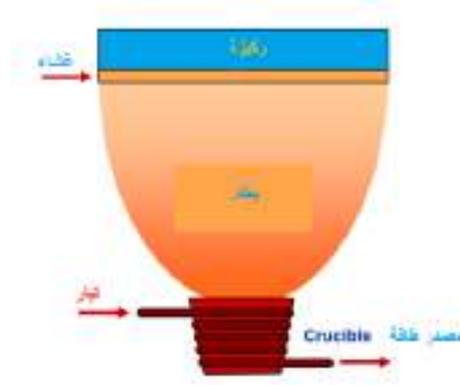
التبخير الحراري تقنية فيزيائية لتحضير الأغشية الرقيقة تحت ضغط منخفض قد يصل إلى  $10^{-4}$  بار، وتقتضي تبخير المادة المعدنية المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة من المادة الأصلية لها ثم تركيز البخار على الركيزة المستعملة (substrat) ويكون تسخين المادة الأصلية بطرق مختلفة نذكر منها التسخين الكهربائي أو ما يعرف بفعل جول أو بفعل التحريض المغناطيسي أو حزمة إلكترونات تقذف بها المادة أو شعاع ليزر كما سنرى في الطريقة الثالثة [7]. هذه الطريقة بسيطة لا تحتاج إلى ضخ غاز لتكوين بلازما داخل الفراغ لأن الطرق الأخرى الفيزيائية تحتاج إلى وسط بلازما كوسيط ناقل. و مع وجود بعض الصعوبات الخاصة في هذه الطريقة كصعوبة توضع مواد أكثر وذات أبخرة ضعيفة الضغط، كما توجد صعوبات في تشكل مركبات كيميائية في حالة مزيج ثنائي المعدن (alliage) لتشكيل الأغشية الرقيقة، ويمكن تمدد المركب و تغير أطواره بفعل الحرارة أو تفاعل المادة في حالة بخار مع حامل المادة الأصلية (creuset) ويكمن تفاعلات مع الغازات المنتشرة أثناء التسخين كما توجد صعوبات أخرى عند التسخين بحزمة إلكترونات أو شعاع الليزر و سنذكرها لاحقاً. [1].



الشكل (II.5): يبين جهاز التبخير الحراري. [1].

### II.2.1.5. التبخير في الفراغ:

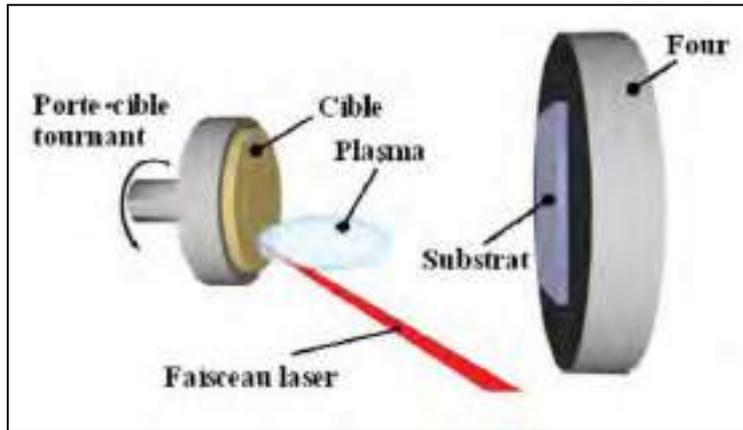
تعتبر هذه الطريقة من الطرائق المناسبة التي يمكن من خلالها الحصول على خصائص مميزة للغشاء المتكون، إذ تُحضر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض (Boat) وتحت ضغط منخفض جداً أقل من  $(10^{-2})$  بار ويصل أحياناً إلى  $(10^{-9})$  بار. إذ تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، ثم تسخن المادة إلى درجة الانصهار وذلك بتمرير تيار كهربائي عالي الشدة، ونتيجة لذلك تتبخر المادة وترسب على القاعدة المكونة للغشاء الرقيق، وتعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير معظم المعادن وأشباه النواقل كما هو موضح في الشكل التالي [3].



الشكل (6. II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخر في الفراغ [4].

### 3.1.5. II. تقنية الاقتلاع بالليزر:

مبدأ الاقتلاع أو التسخين بحزمة الليزر موجهة (PLD) كما يبين الشكل في الأسفل العملية تتم بتحضير حزمة الليزر ثم تجتاز الفراغ لتصل إلى سطح المعدن المستعمل كمصدر لتحضير الأغشية الرقيقة (cible massive) الذي يمتص الحزمة عند قيمة للطاقة اللازمة المركزة على المعدن يحدث تفتت أو تجزئة ذرات السطح الخارجي و تتحول إلى ذرات بشكل بخار بفعل الطاقة الحرارية الكبيرة لشعاع الليزر وتعلق هذه الطاقة بطول موجة الشعاع ونبض أو تواتر الشعاع الساقط وتكون في اغلب الأحيان بين 10 و  $50 \text{ (MW/cm}^2\text{)}$  في الليزر من نوع الفوق بنفسجي (uv) [5].



الشكل (7. II): يوضح طريقة التوضع بالاقتلاع بأشعة الليزر [5]

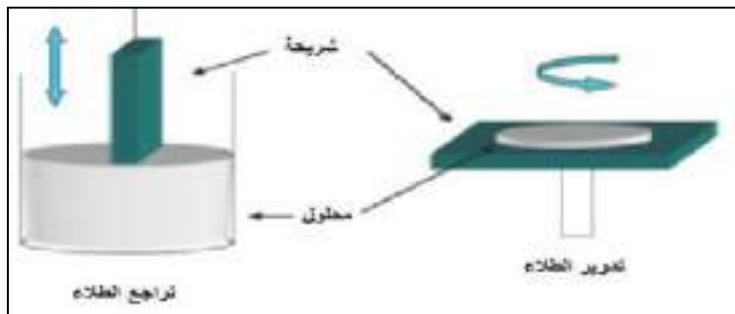
**II.2.5. الطرق الكيميائية:****II.2.5.1. تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):**

تستخدم هذه الطريقة في عدد كبير من المجالات نذكر منها الاستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل، ففي هذه الطريقة تتفاعل الغازات كيميائيا مع سطح الركيزة المسخنة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة ومن أجل تنشيط التفاعل الكيميائي يجب أن تكون درجة حرارة الركيزة ما بين  $500^{\circ}\text{C}$  إلى  $2000^{\circ}\text{C}$  وحسب طبيعة المادة المرسبة تتطلب الطريقة درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل ( طاقة التنشيط ) بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة، لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها :

- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD (Plasma Assisted CVD).
- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة عند ضغط منخفض (LPCVD (Low Pressure CVD .
- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD (ultra-high vacuum CVD). [7]

**II.2.5.2. تقنية (هلام - سائل):**

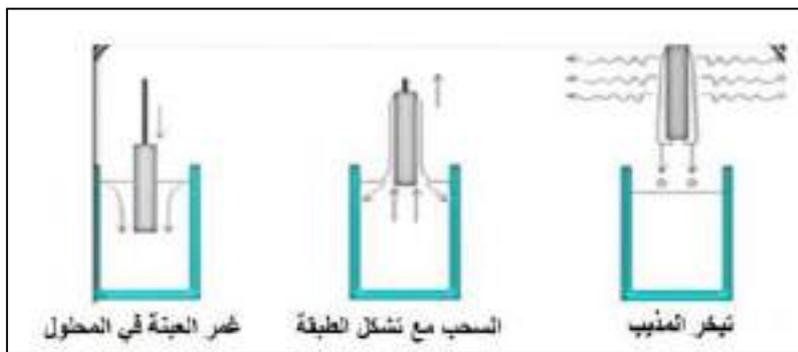
يتم التوضع الأغشية الرقيقة بطريقة (هلام - سائل) و هذا على شكلين مختلفتين هما طريقة الترسيب عن طريق الطلاء بالغمر (dip-coating) والترسيب عن طريق الطلاء بالتدوير (spin-coating)، كما يوضع الشكل [9].



الشكل (II. 8) تمثيل تخطيطي لأجهزة الغمر والتدوير. [9].

**II.2.5.1.2. الطلاء بالغمر:**

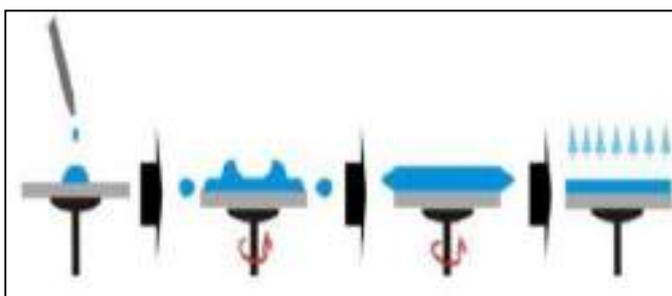
هذه التقنية تعتمد على غمس الشريحة أو الركيزة وسحبها في شروط محددة وثابتة لأجل الحصول على شريحة رقيقة ذات سمك منتظم، بحيث يغطي السائل الشريحة وتكون الطبقة منتظمة مسامية كما هو موضح في الشكل الأسفل. تسمح هذه الطريقة بالحصول على طبقة سميكة من خلال التحكم في تركيز المحلول وعددا لطبقات عند توفير معالجة حرارية كافية . وتعد تقنية المحلول الجيلاتيني (صول- جال) من التقنيات المفضلة لأنها تتميز بكلفة منخفضة وانخفاض ضياع المادة الكيميائية المترسبة وكذلك ملائمة هذه الطريقة للسطوح الواسعة [10].



الشكل (II. 9): يبين طريقة الطلاء بالغمر [10].

### II.2.2.5.2. الطلاء عن طريق اللف أو الدوران:

في هذه الطريقة أو التقنية يتم وضع قطرات من المحلول الذي نريد ترسيبه على الشريحة المستعملة كركيزة ثم تطبيق سرعة دوران كبيرة لإخراج السائل الزائد بطريقة الدوران المستمر و منه تصبح الطبقة متجانسة في كل النقاط كما هو مبين في الشكل المقابل. وتهدف هذه الطريقة إلى الحصول على طبقة رقيقة متجانسة لها سمك ثابت . مع الإشارة يجب أن يكون سمك الطبقة المتحصل عليها لا يقل عن 200 نانومتر حتى لا يكون اختلال في تشخيصها. [11].



الشكل (II. 10): يوضح كيفية التوضع بتقنية الطلاء عن طريق اللف أو الدوران [11].

### II.3.2.5.2. تقنية رذاذ الانحلال الحراري:

إن مبدأ تحضير الأغشية الرقيقة بطريقة رذاذ الانحلال الحراري، يتضمن اصطدام القطرات بالقاعدة بعد تبخر المحلول، و يتم التحلل الكيميائي الحراري عند سطح القاعدة وإعادة وإعادة ترابط الذرات المشكلة للغشاء الرقيق. إن الظروف المثالية لتحضير الأغشية الرقيقة تتم من خلال السيطرة على كمية الرش والزمن الموافق لها وكذلك المدة الزمنية المستغرقة لتوضع أو ترسيب الأغشية الرقيقة. [8]

ويمكن شرح العملية بطريقة أكثر تفصيلاً ، حيث أن المحلول الكيميائي المحضر يضح بشكل رذاذ من بخاخة في جهاز الرش الحراري لتسقط على الركيزة المسخنة إلى درجات حرارة مرتفعة تسمح بحدوث تفاعلات كيميائية بين العناصر الكيميائية لتحضير المركب المطلوب ترسيبه مع العنصر المستعمل للتطعيم ، وتتم العملية في الهواء أو في غرفة

(قفص) تحت ضغط منخفض في حدود (50 torr) . وتوجد ثلاث طرق لرش المحاليل أو الحصول على رذاذ المحلول المحضر هي:

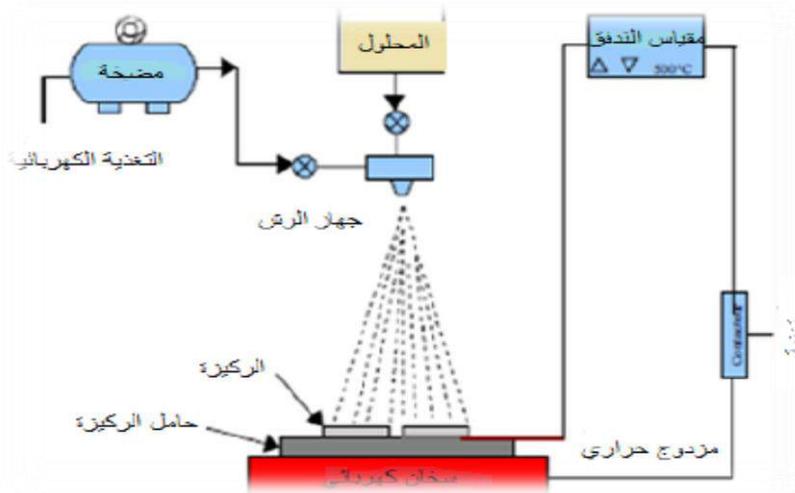
- ❖ الرش اليدوي.
- ❖ الرش عن طريق ضغط المحلول.
- ❖ الرش باهتزازات فوق صوتية ( Spray – ultrasonique ) . [8].

### II.1.3.2.5. نظام الترسيب بجهاز رذاذ الانحلال الحراري:

هي تقنية تعتمد على رش المحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد تحضير أغشية رقيقة منها، بالاستعانة بضغط الهواء على شكل رذاذ على سطح الركيزة الساخنة، بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة وتستخدم هذه التقنية لمعالجة السطوح، كما تستخدم في البحوث العلمية من أجل تحضير أغشية رقيقة متفاوتة السمك، كما تعتبر أيضا طريقة إنتاجها بسيطة وغير مكلفة. وتستخدم هذه الطريقة لترسيب طبقات رقيقة كثيفة، طبقات مسامية، وكذلك لإنتاج مسحوق أو طبقات متعددة فوق بعضها، حيث استخدمت هذه التقنية المرنة لعدة عقود في صناعة الزجاج وإنتاج البطاريات الشمسية. [12]

### II.2.3.2.5. التركيب التجريبي:

يبين الشكل المقابل التركيب التجريبي لجهاز رذاذ الانحلال الحراري.



الشكل (II. 11): يوضح التجهيز المستعمل في طريقة الترسيب برذاذ الانحلال الحراري [12]

**II.3.3.2.5. وظائف عناصر التركيب التجريبي:**

- 1- **بنديقة الرذاذ:** وهي الفتحة التي يخرج منها الرذاذ للمادة الكيميائية التي تحتوي العناصر و الفتحة داخل الجهاز وفوق الركيزة.
- 2- **الركيزة:** وهي الشريحة من الزجاج أو من مادة أخرى التي تتوضع عليها الغشاء الرقيق المراد تحضيرها.
- 3- **حامل الركيزة:** وهو المسند الذي توضع عليه الركيزة المستعملة وعادة من الحديد المتحمل للحرارة.
- 4- **مسخن الركيزة:** وهي المقاومة الموصلة بالدارة الكهربائية والتي تعمل بفعل جول.
- 5- **صمام دخول الهواء:** ويستعمل الهواء للضغط علي المحلول لتحويله إلى رذاذ.
- 6- **ضاغط الهواء:** وهو المضخة التي تدفع الهواء أو غاز الأكسجين في بعض الحالات، ليمزج مع المحلول ويتحلل إلى رذاذ.
- 7- **مزدوج الحرارة:** يستعمل لتثبيت الدرجة اللازمة لتسخين الوسط مع الركيزة [13].

**II.6. معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة:**

في الآونة الأخيرة اعتمدت الدراسات بشكل واسع على استخدام التقنيات المختلفة لترسيب أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ، فآلية النمو تلعب دورا كبير في التأثير على الخصائص الفيزيائية المختلفة للأغشية الرقيقة، وذلك لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين لا يقدم نفس النتائج وعادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية . وكل هذا يعود في الحقيقة إلى كون الخصائص الكهربائية والضوئية لهذه الأغشية الرقيقة يعتمد بشكل كبير على البنية والتشكل وكذلك طبيعة الشوائب الموجودة . وهو ما يعني أنه يجب إجراء دراسة شاملة ومفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية وتقنيات الترسيب المختلفة، فتتواجد العديد من التقنيات التي تساهم في نمو الأغشية الرقيقة للأكسيد الناقلة الشفافة [6].

**II.7. تقنيات معاينة الأغشية الرقيقة:**

توجد عدة تقنيات لمعاينة الأغشية الرقيقة حيث تمكننا هذه الأخيرة من التعرف على مجمل الخصائص الفيزيائية من بينها الخصائص البنوية و المورفولوجية، الخصائص الضوئية و الكهربائية للأغشية المخضرة و سنتناول بعض هذه التقنيات في الفقرات الآتية.

**II.1.7. قياس سمك الأغشية الرقيقة:**

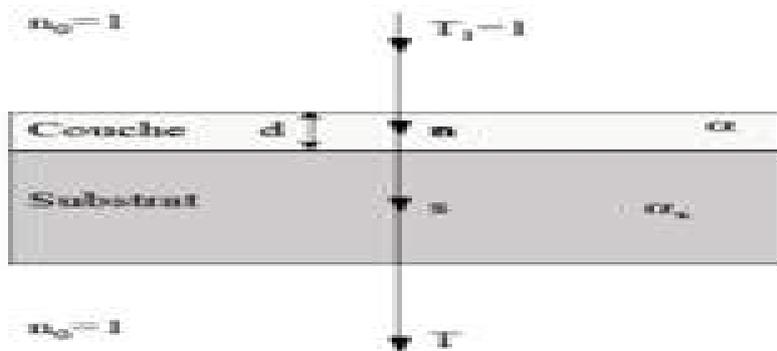
يعد قياس سمك الأغشية من بين أهم الثوابت الضرورية ، حيث يستغل في تعيين عدة ثوابت أخرى مثل معامل الامتصاص ، المقاومة.... إلخ . و من أبسط الطرق لتقدير سمك الأغشية هو استخدام الطريقة الوزنية و هذا حسب العلاقة التالية [4]:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho s} \quad (1-II)$$

حيث  $d$  سمك الأغشية،  $\Delta m$  هو فرق الكتلة قبل و بعد الترسيب،  $\rho$  : كثافة الغشاء،  $s$ : مساحة سطح الغشاء. كما يمكن حساب سمك العينات مباشرة عن طريق معاينة بجهاز المجهر الالكتروني الماسح MEB ويمكن أيضا عن طريق حسابه من طيف النفاذية باستعمال طريقتين .

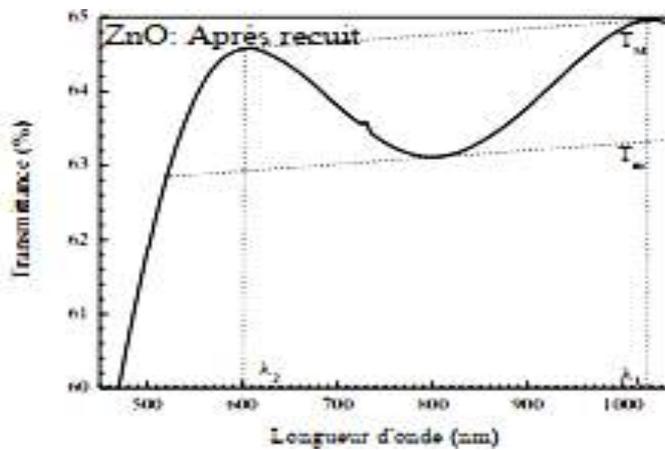
✓ طريقة الأقل مربع (des moindres carrés): وهذه الطريقة تستعمل برمجية (Fit) من خلال بعض القيم في طيف النفاذية.

✓ طريقة هامش التدخل (Méthodes des franges d'interférences) و باستعمال العلاقات التالية و تبني على المعلومات من طيف النفاذية في المجال المرئي والقريب من تحت الحمراء.



الشكل (II. 12): نظام طبقة على ركيزة شفافة [4].

الركيزة الشفافة سمكها أكبر من سمك الطبقة ( $d$ ) لها معامل انكسار ( $s$ ) ومعامل نفاذية  $\alpha_s=0$  وقرينة انكسار للهواء ( $n_0=1$ ) و لدينا ( $T$ ) و ( $\alpha$ ) معامل النفاذية ومعامل الامتصاص للطبقة الرقيقة و ( $n$ ) معامل الانكسار للطبقة الرقيقة ، إذا كان السمك ( $d$ ) منتظم نحصل على الطيف المبين في الشكل الموالي.



الشكل (II. 13): النفاذية لحساب السمك للطبقة رقيقة [4]

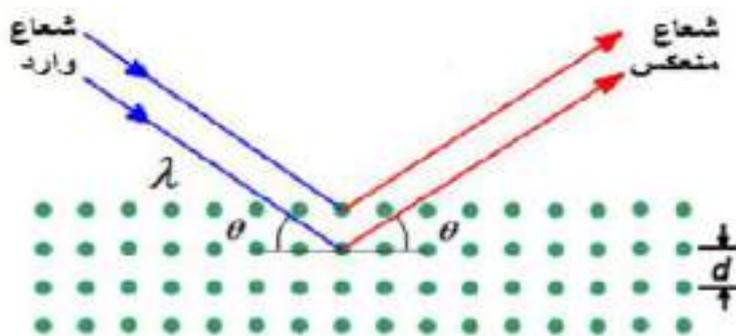
بما أن الطبقة لها سطح غير مستوي و سطح أملس ملامس للركيزة يكون انكسار الأشعة بين السطح الملامس للركيزة والسطح العلوي للطبقة أو السطح الحر تكون النفاذية بين قيمتين إحداهما دنيا و الأخرى عظمى كما هو بين الشكل السابق. بدلالة طولي موجة  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  و سمك الغشاء يعطى بالعلاقة التالية. [4].

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \begin{cases} N_1 = 2s \left[ \frac{(T_{M1} - T_{m1})}{T_{M1} T_{m1}} \right] \\ N_2 = 2s \left[ \frac{(T_{M2} - T_{m2})}{T_{M2} T_{m2}} \right] \end{cases} \quad \begin{cases} n_1 = \left[ N_1 + (N_1^2 - s^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \\ n_2 = \left[ N_2 + (N_2^2 - s^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (2-II)$$

## 2.7.II. الخصائص البنيوية:

### 1.2.7.II. انعراج الأشعة السينية:

تستعمل تقنية انعراج الأشعة السينية بشكل واسع في تحديد الخواص البنيوية للأجسام الصلبة حيث تتميز هذه التقنية أنها غير مدمرة لبنية العينة. حيث تتيح الحصول على معلومات حول البنية البلورية للعينة ، فعندما تتفاعل الأشعة السينية مع المادة البلورية النقية نحصل على نمط الانعراج الذي يمثل بصمة مميزة للمادة كما هو مبين في الشكل المقابل. فعند تسليط أشعة سينية وحيدة الطول الموجي على سطح غشاء رقيق ، سوف تظهر قمم لانعكاسات تسمى انعكاسات براغ على سطوح البلورة عند زوايا انعراج محددة، و تمكننا هذه الطريقة من الحصول على معلومات حول البنية البلورية و كذلك حساب بعض الثوابت البلورية مثل ثوابت الشبكة البلورية ، معدل حجم الحبيبات البلورية، الاجهادات... إلخ [5].



الشكل (II. 14): يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة [5]

تعطى علاقة براغ من خلال المعادل التالية :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3-II)$$

حيث  $d_{hkl}$  يمثل المسافة بين المستويات البلورية و المتعلقة بقرائن ميلر،  $\theta$  زاوية الانعراج،  $\lambda$  طول موجة الأشعة السينية،  $n$  هو عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

### II.2.2.7. تحديد ثوابت الشبكة البلورية:

ومن علاقة براغ والعلاقات المولية يمكن استخراج أبعاد الخلية في السداسي المتراس الذي تتبلور وفقه بلورة أكسيد الزنك مثلاً. وهما المقداران  $a$  و  $c$  واللذين يرتبطان كذلك ب  $d_{hkl}$  و معاملات ميلر. تعطى علاقة أبعاد الخلية السداسية مع البعد بين المستويين [4]:

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

كما تعطى معادلة حساب ثوابت الخلية البلورية [4]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \quad (5-II)$$

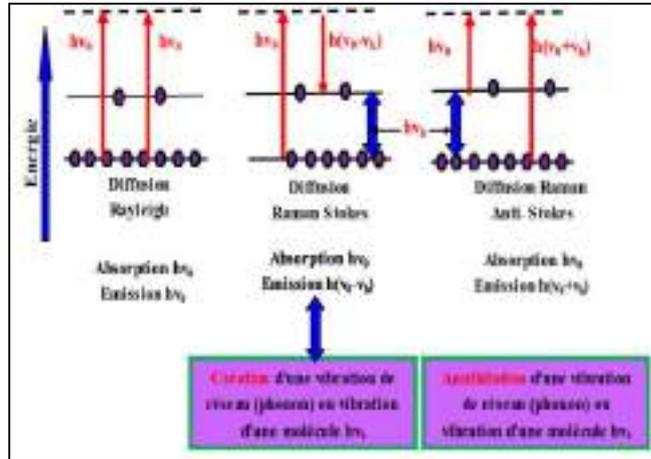
### II.3.7. مطيافية رامان:

تعتبر مطيافية رامان من التقنيات الحديثة التي أخذت وقتاً طويلاً في تطويرها مقارنة بمطيافية تحت الحمراء، حتى شهدت في نهاية الثمانينات و بداية التسعينات تطوراً كبيراً و أصبحت لها تطبيقات عديدة و متنوعة شملت الكثير من المجالات العلمية: الفيزيائية، الكيميائية، البيولوجية، الطبية... إلخ. و استخدام مجهرية رامان و الألياف البصرية في هذه المطيافية جعلها أداة فاعلة في الكيمياء التحليلية و تساهم في حل الكثير من المشاكل خاصة في الكشف عن المركبات الكيميائية و معرفة بنيتها و خصائصها [7].

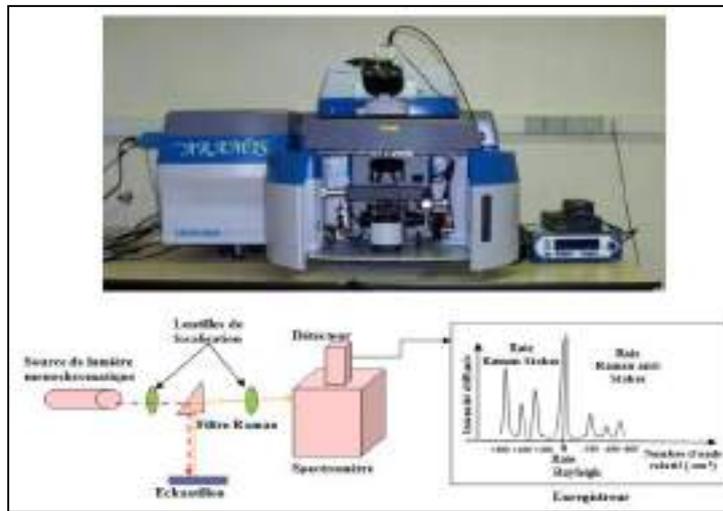
### II.1.3.7. مبدأ عمل جهاز مطيافية رامان:

يتلخص مبدأ عمل جهاز مطيافية رامان في إثارة المادة لمستوى طاقي عالي بشعاع ضوئي أحادي اللون من نوع الليزر و الذي ينتج إشعاعات يقوم الجهاز بالتقاطها بمجسات حساسة بعد مرورها عبر شرائح تصفية، هذه الأخيرة التي تنتج عن ما يسمى انتشار رايلث (Rayleigh) أو الانتشار اللين، و تتكون من نوعين من الإشارات الأولى تسمى رامان - ستوكس و الثانية رامان- ستوكس المضاد. وهي الأكثر استعمالاً [46].

يمكن توضيح كيفية تحفيز أو إثارة الطبقات الإلكترونية في الذرات بعد امتصاص طاقة الفوتونات من طرف الذرات و ينتج عن ذلك انبعاث نوعين من الإشعاعات كما ذكرنا سابقاً والتي من خلالها نحصل على طيف رامان. و الشكلان الموليان أحدهما يوضح تغير الطاقة بين الورد و الانبعاث، والثاني مسار الأشعة في الجهاز و مرورها بالعينة المشخصة. [7]



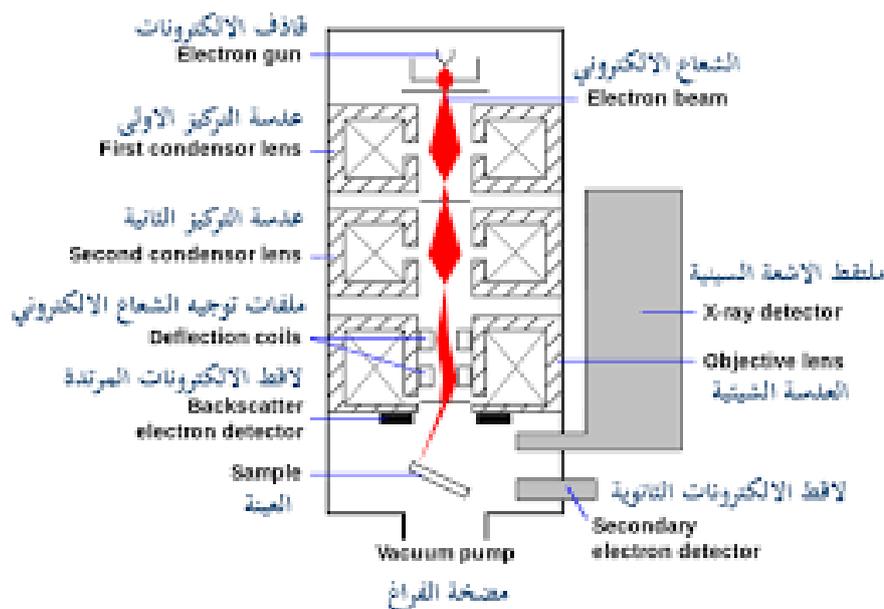
الشكل (II. 15) : يبين الامتصاص والانبعاث للأشعة بطاقة عالية ويسمى اللين وغير اللين [7]



الشكل (II. 16) : يوضح مبدأ عمل جهاز مطيافية رامان [7]

## II. 4.7. التشخيص باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح MEB :

المجهر الإلكتروني الماسح هو نوع من أنواع المجاهر الإلكترونية التي تنتج صور عينة عن طريق مسح ذلك السطح مع شعاع مركز من الإلكترونات. تتفاعل الإلكترونات مع الذرات في العينة، وتنتج إشارات مختلفة تحتوي على معلومات حول تضاريس السطح وتكوينه. يتم مسح شعاع الإلكترون بشكل عام باستخدام المسح النقطي ويتم الجمع بين موقع الشعاع مع الإشارة لإنتاج صورة. كما يمكن الحصول على صور من رتبة 1 نانومتر. ويمكن مشاهدة العينات في فراغ عالي، في فراغ منخفض، وفي مجموعة واسعة من درجات الحرارة المنخفضة جداً أو المرتفعة. إن أسلوب المجهر الإلكتروني الماسح الأكثر شيوعاً هو الكشف عن الإلكترونات الثانوية المنبعثة من ذرات مثارة بواسطة شعاع الإلكترون ثم يتم إنشاء صورة تعرض تضاريس السطح [14].



الشكل: (II.17): يوضح مكونات المجهر الإلكتروني المساح [14]

## II.5.7. مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR :

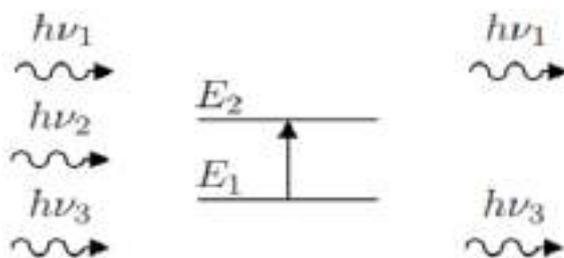
تعتبر تقنية التحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أهم طرق التحليل المتبعة حالياً. و يعتمد على مطيافية الامتصاص حيث تستعمل هذه المطيافية في تعيين المجاميع الكيميائية في المركبات المراد دراستها. وهي تستخدم في نطاق واسع في التحليل الكيميائي. فبواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء يمكن التمييز بين المركبات. وتدرس أطيايف الأشعة تحت الحمراء حركة الروابط (اهتزاز - دوران) في الذرات و الجزيئات عند مرور الأشعة تحت الحمراء بها حيث تستخدم الموجات الكهرومغناطيسية ذات الأطول الموجية في الحدود المرئية للضوء عند أطوال الموجة بين (2.5 إلى 25)  $\mu\text{m}$  حيث يوافق هذا المجال طاقة إهتزاز جزيئات المادة [11].

### II.1.5.7. مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تحتز الجزيئات بصورة طبيعية على شكل أنماط اهتزاز ولكن بسعات ضعيفة جداً، إذا كان تواتر الفوتون الوارد يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء فإن الجزيء سيتجاوب معه بصورة مباشرة. بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة اللازمة للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص و تحول طاقته إلى طاقة اهتزاز و المخطط الممثل في الشكل المقابل يلخص هذه الظاهرة.

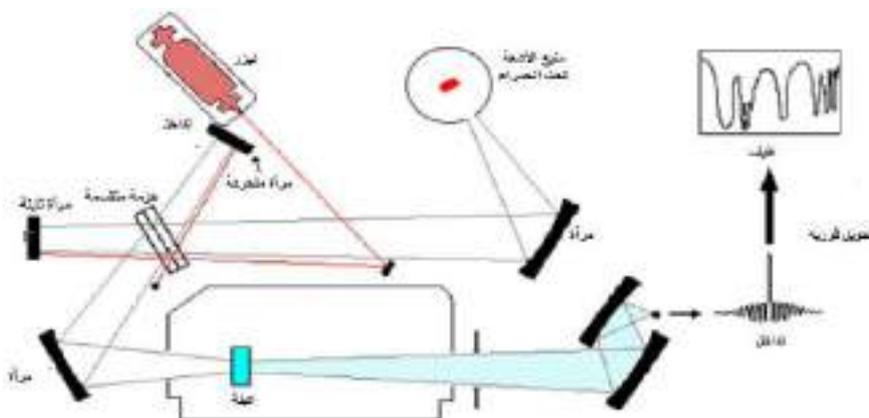
الفوتون ذو الطاقة  $h\nu_2$  المساوية لطاقة الانتقال  $(E_2 - E_1)$  هو الوحيد الذي يمتص، وبالتالي فإن الفوتون الممتص

يحدث خللاً في الإشعاع المنبعث [11].



الشكل: (II. 18): يوضح امتصاص الأشعة تحت الحمراء [11]

يؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلي ظهور خطوط توافق الفوتونات الممتصة في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزئ. يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات، بما أن كل نمط إهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزئ يوجد إذا توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء. والشكل المقابل يوضح مكونات جهاز مطيافية تحت الحمراء [11].



الشكل: (II. 19): يوضح مكونات جهاز مطيافية تحت الحمراء [12]

## II.6.7.6. الخصائص الضوئية:

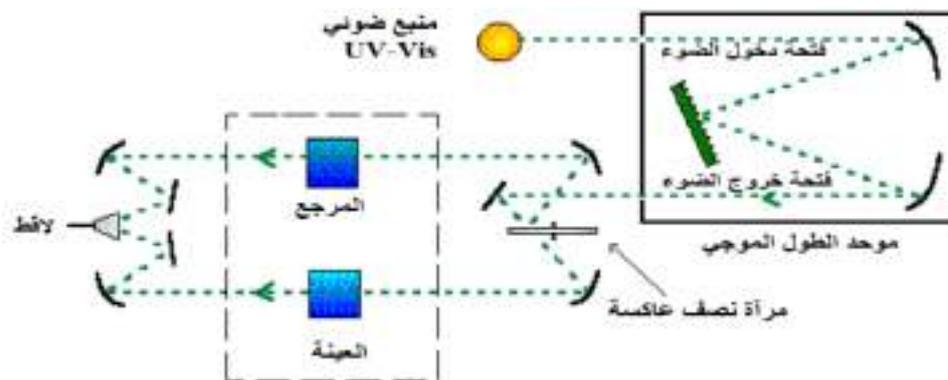
### II.6.7.1. التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية - المرئية (UV-VIS):

ينقسم الطيف الضوئي لمجالات و هذا تبعا لأطوال الأمواج بحيث يوجد أطوال أمواج تفصل بين مختلف المجالات الطيفية ، تستخدم تقنية التحليل الطيفي في المجال الفوق بنفسجي-المرئي في تحديد الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة مثل النفاذية الضوئية، الامتصاصية الضوئية، حساب فجوة الطاقة الممنوعة و طاقة اورياخ.

#### II.6.7.1.1. مبدأ العمل لهذه التقنية:

مبدأ عمل هذه التقنية يعتمد على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، إذ أن جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة. وأن الطاقة الممتصة للضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية مما يسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للغشاء الرقيق و ينتج عنه انتقال الإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه الانتقالات الإلكترونية في المجال المرئي (350-800) نانومتر و في المجال فوق البنفسجي (200-350) نانومتر، حيث تمر حزمة الضوء الناتج عبر موحد للطول الموجي من أجل تحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة الموحد الطول

الموجي, تنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين, الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه طبقة من المادة), والأخرى تمر عبر مرجع يكون عادة من الزجاج, ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها. يمكن هذا الجهاز من رسم منحنيات تغير النفاذية وفقا لطول الموجة في المجال فوق البنفسجي و المجال المرئي [12].



الشكل (20.II): رسم توضيحي لجهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية- المرئية [12]

## 2.6.7.II. تحديد معامل الامتصاص:

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص, للأغشية الرقيقة, و ذلك باستخدام علاقة بير- لومبارت Beer-Lambert و الذي يعطى بالشكل التالي [13]:

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

حيث  $T$  يمثل النفاذية الضوئية,  $\alpha$  هو معامل الامتصاص,  $d$  سمك الغشاء الرقيق. إذا أخذنا النفاذية الضوئية ( $T\%$ ) هذا يعني أن معامل الامتصاص يكون بالشكل التالي:

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

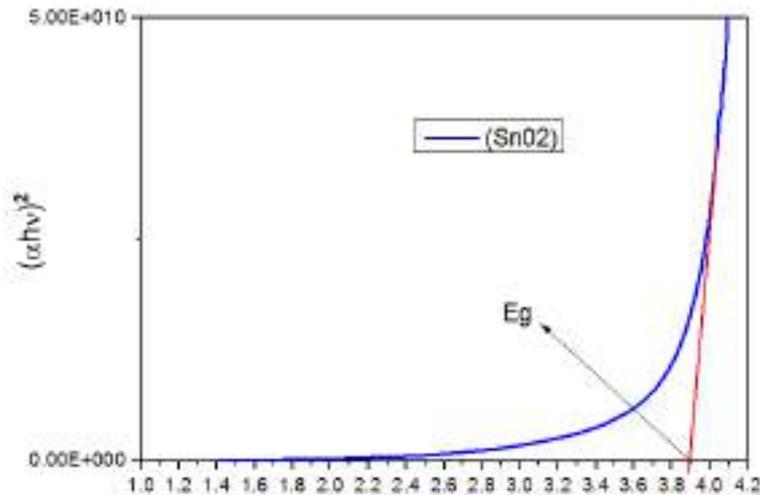
هذا يعني من معرفة سمك الأغشية الرقيقة  $d$  يمكننا تحديد قيمة معامل الامتصاص عند كل قيمة للنفاذية.

**3.6.7.ii. تحديد طاقة الفجوة الممنوعة**

يعد الفاصل الطاقي (طاقة الفجوة الممنوعة) من الثوابت البصرية المهمة، إذ تزداد قيمة طاقة الفجوة الممنوعة في بعض أشباه النواقل، في حين تقل في بعضها الآخر، إن مستويات الطاقة لشبه ناقل النقي في الواقع لا تكون خالية تماماً، إذ نجد فيه مستويات موضعية ناتجة عن العيوب البلورية، ويمكن حساب طاقة الفجوة الممنوعة من استغلال المجال الطيفي الذي يقع فيه امتصاص الأشعة الضوئية ومعرفة سمك الغشاء يمكن حساب طاقة الفجوة الممنوعة  $E_g$  من خلال ما يسمى علاقة توك (Tauc) التالية [13]:

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (8-II)$$

حيث  $A$ : ثابت،  $\alpha$  هو معامل الامتصاص،  $hv$ : طاقة الفوتون،  $E_g$ : طاقة الفجوة الممنوعة. و برسم العلاقة طاقة  $(\alpha hv)^2$  وطاقة الفوتون  $(hv)$  وبمد المستقيم أو المماس للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $((\alpha hv)^2=0)$  والتي تمثل قيمة طاقة الفجوة الممنوعة وهذا يحقق المعادلة  $(hv=E_g)$  و يمثل الفاصل الطاقي البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، كما هو موضح في الشكل المقابل.



الشكل (21.II): منحنى تغير  $(\alpha hv)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(hv)$  [13]

**4.6.7.II. تحديد طاقة أورباخ:**

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تتميز الخصائص البصرية للطبقة الرقيقة وبموجب ذلك فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ (Urbach) ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية [10]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (9-II)$$

حيث  $\alpha_0$ : ثابت،  $h\nu$ : طاقة الفوتون،  $E_U$ : طاقة أورباخ. وتكتب كذلك بالشكل :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_U} \quad (10-II)$$

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ  $E_U$  من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية ( $\ln(\alpha)$ ) بدلالة طاقة الفوتون  $h\nu$  و هذا عن طريق حساب ميل المنحنى  $\left(\frac{1}{E_U}\right)$  الناتج.

## 7.7.II. الخصائص الكهربائية:

### 1.7.7.II. تقنية المسابر الأربعة:

تعد تقنية النقاط الأربعة ( Four probe method ) من بين أدق الطرق في قياس المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة و ناقليتها الكهربائية، يتكون الجهاز المعتمد في هذه التقنية على أربعة مسابر متصلة بالعينة متباعدة بشكل متساوي، يوفر مصدر تيار مستمر  $I$  يمر عبر مسابر الأطراف للعينة و يقيس الجهد  $V$  في المسبارين الداخليين كما هو موضح في الشكل

: [10]

$$\frac{V}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (11.II)$$

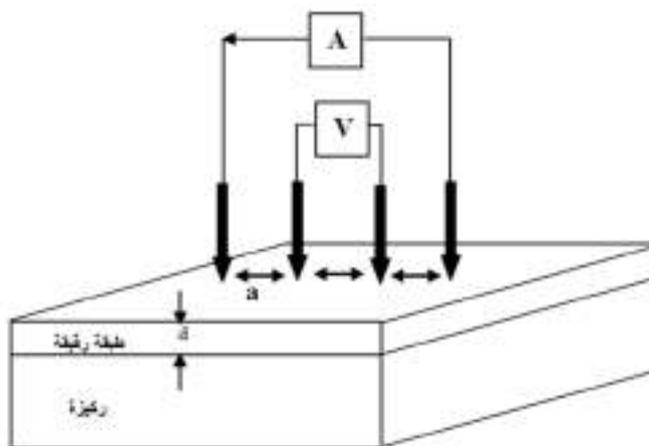
حيث  $\rho$ : تمثل مقاومة العينة،  $d$ : سمك العينة، المتعلقة بخصائص العينة و رمزها  $R_s$ ,  $K$  معامل التناسب الذي يكتب من الشكل :

$$K = \frac{\ln 2}{\pi} \quad (12.II)$$

وبتعويض قيمته في العلاقة ( 11.II ) نجد عبارة المقاومة الكهربائية بالعلاقة التالية:

$$\rho = \frac{\ln 2}{\pi} \cdot \frac{V}{I} \cdot d = R_s \cdot d \quad (13.II)$$

حيث  $R_s$  تعرف بالمقاومة السطحية للغشاء.



الشكل (II. 22): رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة [10]

## 8.II. الخلاصة:

تم في هذا الفصل الثاني دراسة الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها وآلية نموها، وكذلك مختلف طرق ترسيبها حيث اتضح أن هناك طرق عديدة مختلفة اختلافا جوهريا لكن لا يمكن تفضيل طريقة على أخرى بحيث كل منها تملك إيجابيات وسلبيات، ويرجع استخدام هذه الطرق إلى إمكانية توفرها وتوفير شروط تجريبية مناسبة لعملها. كما سلطنا الضوء على طرق المعاينة الأغشية الرقيقة المحضرة والتي من خلالها نتعرف على أهم الخصائص البنيوية، المرفولوجية، الضوئية و الكهربائية.

## المراجع:

- [1] ع. صالح هادي ،دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد النحاس المحضرة بطريقة الانحلال بالرش الكيميائي لنيل درجة الماجستير في العلوم الفيزيائية ،جامعة القادسية،(2017).
- [2] و. بن علي،ص. بوشول ، تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي، مذكرة ماستر، جامعة حمه لخضر الوادي،(2018).
- [3] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر ،جامعة ورقلة،(2016).
- [4] ك. زناتي، دراسة خصائص الاغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم والمطعم بالألمنيوم و المغنيزيوم المحضر بطريقة صول-جال،مذكرة ماستر، جامعة ام البواقي،(2016).
- [5] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires. Université d'El oued (2013) .
- [6] إ. عيشوش، م. حشفة،دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف (sping coating)، مذكرة ماستر، جامعة حمه لخضر الوادي ، (2018).
- [7] A.Hafdallah, Etude du Dopage des couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultra-asonique , Mémoire de Magister, université de Constantine,(2007).
- [8] و. بن علي،ص. بوشول ،تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي،مذكرة ماستر، جامعة حمه لخضر الوادي،(2018).
- [9] ن،نقودي،دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير(SnO<sub>2</sub>) المطعم بالنيكل (Ni)والمرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري ،مذكرة ماستر، جامعة حمه لخضر الوادي،(2018).
- [10] ط. مصباحي،ع. دقة، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل(NiO) المطعم بالحديد (Fe) ، مذكرة ماستر، جامعة حمه لخضر الوادي،(2018).
- [11] ب.دربوش، تحضير و تحليل المواد النانوية لكبريت الزنك (ZnS)، مذكرة ماستر، جامعة حمه لخضر الوادي،(2019).
- [12] م. حريز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية ،مذكرة ماستر، جامعة الوادي،(2014) .
- [13] خ. شدالة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك(ZnO) مطعمة ب(La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري ، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة ، (2016).
- [14] [https://ar.wikipedia.org/wiki/مَجْهَر\\_إِلِكْتْرُونِي\\_مَاسِح](https://ar.wikipedia.org/wiki/مَجْهَر_إِلِكْتْرُونِي_مَاسِح) , (2019) .

# الفصل الثالث

تفسير العينات وتحليل النتائج

ومناقشتها

### 1.1.1. مقدمة

بعدها تعرفنا في الفصل السابق على تقنيات و طرق ترسيب الأغشية الرقيقة نتناول في هذا الفصل الجزء التحريبي حيث ينقسم إلى قسمين أساسيين ، القسم الأول يركز على كيفية تحضير العينات وصف جميع المراحل التجريبية بداية من اختيار القواعد الزجاجية ،تحضير المحاليل الكيميائية وصولا إلى ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقية و المطعمة بواسطة النيكل (Ni) بنسب وزنية مختلفة (0%،5%،10%،15%) باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري. أما الجزء الثاني فيستعرض بالدراسة و التحليل للنتائج المتحصل عليها بعد إجراء جميع القياسات التجريبية التي تمكننا من تحديد الخواص البنيوية ، المورفولوجية و الضوئية للأغشية المرسبة و من جهة ثانية معرفة مدى تأثير التطعيم بواسطة النيكل على تغيير الخواص السابقة.

### 2.1.1. تحضير العينات و ترسيب الأغشية بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري

#### 1.2.1. نظام الترسيب بجهاز رذاذ الانحلال الحراري (Spray Nebulizer)

تعد تقنية رذاذ الانحلال الحراري (Spray Nebulizer) من أهم و ابسط الطرق الكيميائية المعتمدة في تحضير الأغشية الرقيقة و ما يميز هذه الطريقة عن الطرق الأخرى بأنها اقتصادية لقلة تكاليف تركيبها من جهة و بساطة الأجهزة المستخدمة من جهة أخرى كما توفر هذه التقنية تحضير أغشية بمساحات أكبر مما مقارنة مع الطرق الأخرى. و من بين إيجابيات هذه الطريقة أن الأغشية المترسبة تتميز بإستقرارية جيدة في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن [1].

تمر كل عملية الترسيب وفق تقنية رذاذ الانحلال الحراري بمجموعة من المراحل المهمة:

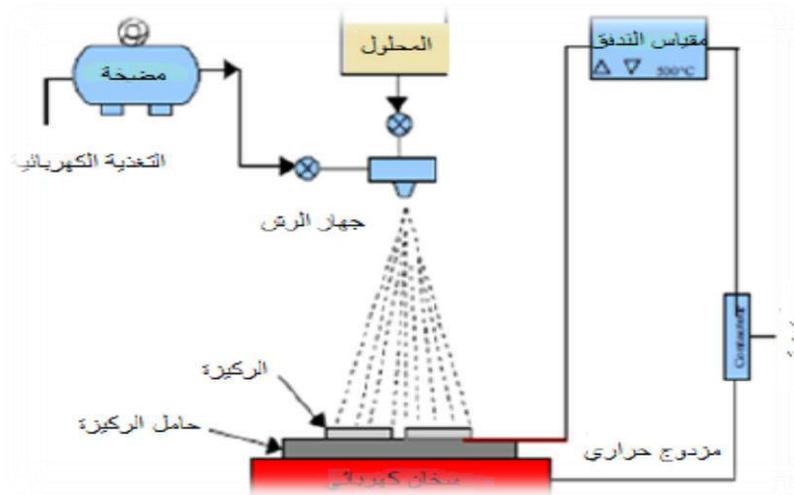
- ✓ **المصدر:** المادة الأساسية المراد ترسيبها على القواعد.
- ✓ **النقل:** يتم ذلك بعدة طرق منها بواسطة الفراغ أو سائل أو غاز.
- ✓ **الإيداع:** و يتم ذلك على سطح القواعد و يمر بخطوات التنوي و الالتحام ،تحدد عملية الإيداع بعوامل المصدر و النقل و أيضا بالشروط الأساسية لسطح الركيزة تمثلت في خشونة السطح،درجة تلوث و طاقة الترسيب على سطح المسند
- ✓ **التحليل:** إجراء مجموعة من القياسات لمعرفة خصائص الأغشية المرسبة



الشكل (1.III): رسم تخطيطي يوضح خطوات ترسيب الأغشية الرقيقة [2]

### 2.2.III. التركيب التجريبي للجهاز

تم إنجاز العمل التجريبي في مختبر الإشعاع والبلازما فيزياء السطوح (LRPPS) بجامعة قاصدي مرياح ورقلة ، مخطط التركيب التجريبي لترسيب أغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري (Spray Nebulizer) موضح في الشكل المقابل.



الشكل (2.III): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري [3]

و وظيفة العناصر الرئيسية لتركيب التجريبي [4]:

✓ حامل الركيزة: هو لوحة توضح فيها القواعد الزجاجية بحيث يسخن بواسطة مفعول جول ، ودرجة الحرارة يمكن

التحكم فيها بواسطة جهاز منظم لدرجة الحرارة التي يتصل بها المزدوج الحراري.

- ✓ المرذاذ: و هو جهاز يقوم بتحويل المحلول المضغوط بالهواء إلى رذاذ.
- ✓ منظم درجة الحرارة: يعمل على حفاظ درجة الحرارة المختارة على سطح الركيزة.
- ✓ السخان الكهربائي: يعمل على رفع درجة حرارة القواعد الزجاجية إلى الدرجة المطلوبة.
- ✓ الضاغط الهوائي: يعمل على دفع المحلول إلى المرذاذ.

### 3.III. تحضير الأغشية الرقيقة

#### 1.3.III. اختيار وتنظيف القواعد الزجاجية:

إن اختيار نوعية القواعد المستعملة في عملية الترسيب تعد من بين أهم العوامل التي تساهم في الحصول على أغشية رقيقة ذات جودة و نوعية جيدة، فمنا في هذه العمل التحريبي باستعمال قواعد زجاجية ذات النوعية (CITOGLAS R217102 Microscopic glass slide) ذات الأبعاد (75x25x1.1mm<sup>3</sup>) و هذا بسبب وفرته و تكلفته المنخفضة ، كما تتميز هذه القواعد بمقاوميتها العالية جدا و شفافيتها الكبيرة في المجال المرئي و هذا ما يتلاءم مع هدف الدراسة.



الشكل (3.III): القواعد الزجاجية المستعملة في هذا العمل

تعتمد نوعية و جودة الأغشية المرسبة على نظافة القواعد الزجاجية و حالة سطحها لذلك يعد تنظيف هذه القواعد خطوة مهمة حيث يجب التأكد من إزالة جميع الدهون المترسبة وآثار الغبار و خلوها من الخدوش و هذا لضمان إلتصاقه جيدة للأغشية المترسبة. تمر عملية تنظيف القواعد الزجاجية بمجموعة من المراحل و الخطوات الملخصة في النقاط التالية [5]:

- ✓ غسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر جيدا لمدة 10 دقائق.

✓ تنظيف القواعد الزجاجية بمادة الأسيتون لمدة 15 دقائق بهدف إزالة الدهون و الشوائب

العالقة على سطح القواعد الزجاجية. .

✓ تجفف المساند الزجاجية باستخدام مجفف كهربائي.

### 4.III. الشروط التجريبية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO)

✓ درجة حرارة القواعد الزجاجية تثبت عند  $450^{\circ}\text{C}$ .

✓ حجم المحلول الابتدائي (V) المستعمل 30ml .

✓ تركيز المحلول (C) 0.1mol/L .

✓ زمن الترسيب يثبت عند 10 دقائق.

✓ مصدر ذرات الزنك في المحلول الابتدائي  $\text{Zn}[\text{OOCCH}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

✓ مصدر المادة المطعمة بذرات النيكل  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.4.III. تحضير المحلول لعينات أكسيد الزنك الغير مطعمة:

نقوم بإذابة 0.6584g من مادة خلاات الزنك  $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  في 30ml من ماء ثنائي التقطير و هذا

للحصول على محلول بتركيز 0.1mol/L و هذا بالاعتماد على العلاقة التالية :

$$m = M \cdot C \cdot V \quad (1\text{-III})$$

حيث M هي الكتلة المولية الجزيئية لخلاات الزنك و المقدرة ب (g/mol) 219,49

### 2.4.III. تحضير المحلول للعينات المطعمة:

تتنوع العناصر المعدنية المستخدمة في تطعيم أكسيد الزنك فنجد التطعيم بذرات الألمنيوم (Al)، الكوبالت (Co) ،

الحديد (Fe)، الفلور (F) و الانتموان (Sb) و غالبا ما يستخدم معادن العناصر الانتقالية و هذا بهدف تحسين

الخصائص الضوئية و الكهربائية للأغشية المترسبة. و من أهم الذرات المستخدمة في تطعيم أكسيد الزنك (ZnO)

التطعيم بواسطة النيكل (Ni) حيث أن البحوث المنشورة حاليا بواسطة بتقنية الرذاذ الكيميائي الحراري ليست كثيرة

و هذا ما دفعنا إلى استعمال النيكل (Ni) كمادة مطعمة لمعرفة التأثير الذي يحدثه على الخصائص الفيزيائية

لأغشية أكسيد الزنك (ZnO).

في هذا العمل قمنا باستعمال مصدر المادة المطعمة بذرات النيكل انطلاقا من نترات النيكل  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ،

بحيث تم حساب النسب الوزنية (15%، 10%، 5%، 0% wt%) للنيكل انطلاقا من

المعادلات التالية :

$$Wt\% = \frac{m_{Ni}}{m_{Zn}} \quad (2\text{-III})$$

من المعادلة السابقة يمكن إيجاد كتل نترات النيكل  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  وفقا للنسب الوزنية المطلوبة و هذا باستعمال العلاقة التالية:

$$\frac{m_{Ni}}{M_{Ni}} = \frac{m_{Ni(NO_3)_2}}{M_{Ni(NO_3)_2}} \quad (3-III)$$

حيث  $M_{Ni(NO_3)_2}$  هي الكتلة المولية الجزيئية لنترات النيكل،  $m_{Ni(NO_3)_2}$  هي كتلة نترات النيكل. نتائج حسابات النسب الوزنية لتطعيم أغشية أكسيد الزنك بذرات النيكل موضحة في الجدول التالي :

الجدول (1.III): يوضح كميات نترات النيكل حسب نسب التطعيم

15%	10%	5%	0%	Ni(wt%)
0.0294	0.01961	0.0098	0	(g) $m_{Ni}$
0.1457	0.0971	0.0485	0	(g) $m_{Ni(NO_3)_2}$

### 5.III. ترسيب الأغشية الرقيقة:

توضع القواعد الزجاجية على المسخن الكهربائي حتى تصل درجة الحرارة إلى  $450C^\circ$  بعدها مباشرة يبدأ المرذاذ بعملية الرش و الحركة في نفس الوقت ليقوم بمسح كل سطح القاعدة الزجاجية ذهابا و إيابا لمدة (10دقائق) ،تنظم كمية المحلول المتدفق للحصول على أفضل تجانس للغشاء ،و بعد انتهاء عملية الرش يغلق السخان الكهربائي و تترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة و النمو البلوري و لتجنب كسر القواعد الزجاجية.

### 6.III. طرق معاينة الأغشية الرقيقة:

تتعدد و تتنوع الطرق و التقنيات لمعاينة الأغشية الرقيقة ، تتيح هذه الطرق من معرفة الخواص الفيزيائية الأغشية المترسبة من أهمها نذكر ؛ الخواص البنيوية ، المورفولوجية، الضوئية، الكهربائية، المغناطيسية...الخ. كما تسمح هذه التقنيات من تحديد تأثير عوامل الترسيب ( درجة الحرارة، تركيز المحاليل، مدة الترسيب، نسبة التطعيم...الخ) على الخواص المذكورة آنفا. في هذه العمل قمنا باستخدام طرق المعاينة و الموضحة في النقاط التالية:

- ✓ مطيافية رامان (Raman Spectroscopy) .
- ✓ المجهر الالكتروني الماسح (SEM).
- ✓ التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS Spectrophotometer) .

### 7.III. تحليل النتائج و مناقشتها :

#### 1.7.III. مطيافية رامان:

تعتبر تقنية التحليل بواسطة طيف رامان من بين احداث الطرق المستخدمة حاليا و التي تطبق على نطاق واسع لتوصيف الأنظمة ذات الأبعاد النانوية مثل الأغشية الرقيقة والبلورات النانوية حيث يتم استخدامه للكشف عن وجود الروابط الكيميائية و البنى البلورية و كذا معرفة الذرات الدخيلة في البلورة (التطعيم)، كما يمكن التعرف عن طريق التحليل الطيفي عن وجود العيوب (العيوب السطحية، حالات الإجهاد... ) واضطراب في الشبكة البلورية و كذلك الكشف عن التحولات التي تطرأ عن المادة (الأغشية الرقيقة) من الحالة الغير متبلورة إلى حالتها المتبلورة .

تعرف أفعال رامان على أنها تأثيرات متبادلة تحدث أساسا بين الحقل الكهربائي لإشعاع وحيد الموجة في الغالب ضوء الليزر والمادة تنشأ عنه تغيرات على استقطاب جزيئات المادة و يترتب عنه ظهور أطياف «أطياف رامان للانتشار أو التشتت» [6]. و كما ذكرنا آنفا أن بلورة أكسيد الزنك (ZnO) و التي تنتمي إلى المجموعة II-VI هي شبه ناقل من النوع n ذات تبلور على شكل مكعب سداسي متراص (Hexagonal wurtzite) و التي تنتمي إلى المجموعة الفضائية C4 6v (P63mc). تتنبأ نظرية المجموعات بالنسبة لأكسيد الزنك (ZnO) بوجود ما يعرف بالفونونات الضوئية في المنطقة  $\Gamma$  من منطقة بريلون Brillouin zone وفق التمثيل غير القابل للاختزال وهي معرفة كالآتي [7]:

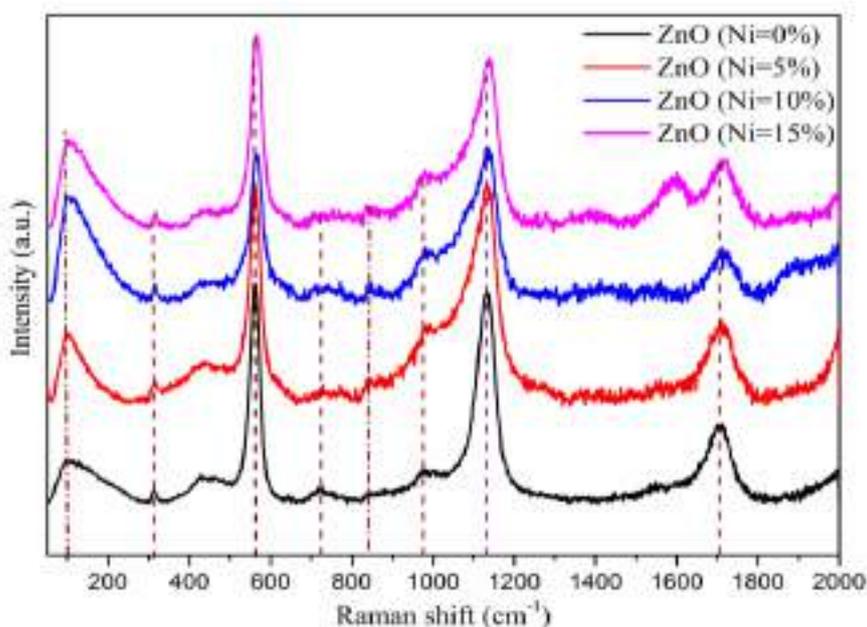
$$\Gamma = A1 + 2B1 + E1 + 2E2 \quad (4-III)$$

حيث  $A1$ ،  $E1$ ،  $E2$ ،  $B1$  و  $E2$  تمثل الأنماط اهتزاز الفونونات الضوئية في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك. في هذا العمل قمنا باستعمال جهاز التحليل الطيفي لرامان ذو النوعية HORIBA LabRAM HR Evolution و المزود بمصدر ضوئي من الليزر ذو طول موجي وحيد اللون 325nm حيث يقوم الجهاز بمسح مجال الأعداد الموجية من ( $50 \text{ cm}^{-1}$  إلى  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ) يمثل الشكل (4.III) أطياف رامان لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة (0%، 5%، 10%، 15%) ، حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها وجود 8 خطوط طيفية رئيسية بشدات مختلفة تم ملاحظتها في جميع الأغشية النقية و المطعمة ، جميع قيم الخطوط الطيفية و شداتها موضحة في الجدول (2.III) المقابل.

تبين من تحليل النتائج أن هذه الخطوط تثبت وجود أنماط إهتزازت للفونونات الضوئية للرابطة Zn-O حيث أن الشدة الأعظمية المسجلة و الموافقة للعدد الموجي  $565 \text{ cm}^{-1}$  تمثل النمط  $A1(LO)$  و  $E1(LO)$  لاهتزاز

العرضي للفونونات الضوئية المتعلق بالرابطه الكيميائية [8] Zn-O. كما نلاحظ من خلال الجدول تقارب كبير في قيم الخطوط الطيفية المتحصل عليها لأغشية أكسيد الزنك ZnO النقية مع نتائج البحوث العلمية المنشورة الموضحة في الجدول (2.III) و هذا ما يدل على تشكل أغشية نانوية لبلورة أكسيد الزنك ZnO ذات تبلور متعدد على شكل مكعب سداسي متراس (Hexagonal wurtzite).

من أجل أغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل أوضحت النتائج أن شدة الخطوط الطيفية تزيد بزيادة نسبة التطعيم مع وجود انزياح في خطوط الطيف نحو أعداد الموجة الكبيرة ، تدل الزيادة في شدة خطوط الطيف عن وجود عيوب بلورية مختلفة (عيوب بينية لذرات الزنك، عيوب بأماكن شاغرة لذرات الأكسجين...) سببها الزيادة في نسبة التطعيم بالنيكل حيث أن ذرات النيكل أخذت مكان ذرات الزنك مما أدى إلى تغيير في مواقع ذرات بلورة أكسيد الزنك و نتيجة لهذا تظهر عيوب بلورية مختلفة تؤثر على أنماط اهتزاز الفونونات الضوئية في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك المطعم بالنيكل. تظهر النتائج أيضا وجود تعريض في الخطوط الطيفية من اجل أغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل مقارنة بالخطوط الطيفية لأغشية أكسيد الزنك النقية ، و يعود سبب هذا التعريض إلى زيادة في عدد الروابط الكيميائية المرتبطة بالنيكل ، حيث ستظهر روابط جديدة و يزداد عددها بمجرد زيادة نسبة النيكل [9] .



الشكل (4.III): أطياف رامان لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة

نلاحظ أيضا ظهور خط جديد عند أغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بنسبة وزنية (15%) و الموافقة للعدد الموجي  $1596\text{cm}^{-1}$  هذا الخط يمثل ظهور نمط إهتزازات للفونونات الضوئية للرابطة Ni-O ، حيث أن زيادة تركيز ذرات النيكل يؤدي إلى تشكل روابط جديدة داخل الشبكة البلورية و هذا ما يفسر ظهور الربطة Ni-O.

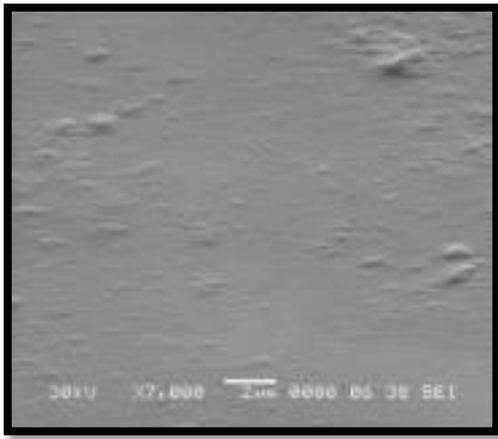
الجدول (2.III): الخطوط الطيفية مع شداتها لأغشية أكسيد الزنك النقية

أشكال إهتزازات للفونونات الضوئية لأكسيد الزنك النقي المتحصل عليها من المراجع	الخطوط الطيفية لأكسيد الزنك النقي المتحصل عليها تجريبيا	شدة الخطوط الطيفية لأكسيد الزنك النقي المتحصل عليها تجريبيا
$E2^{Low}$ [10]	101.01	45.21
$E2^{High} - E2^{Low}$ [11]	318.14	7.00
$A1(LO), E1(LO)$ [8,12]	565.02	100.00
$A1(TO)$ [13]	754.12	9.05
$E1(LO)$ [14]	1138.06	87.80
$E2(TO)$ [15]	1386.06	9.30
$2B1$ [16]	1599.63	27.93
$E1(LO)$ [17]	1710.11	35.49

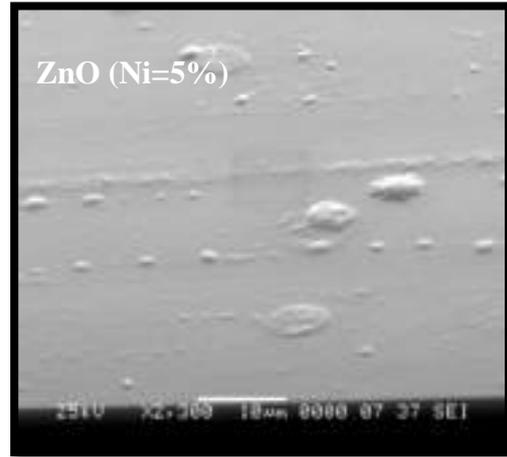
### 2.7.III. الخصائص المورفولوجية

#### 1.2.7.III. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

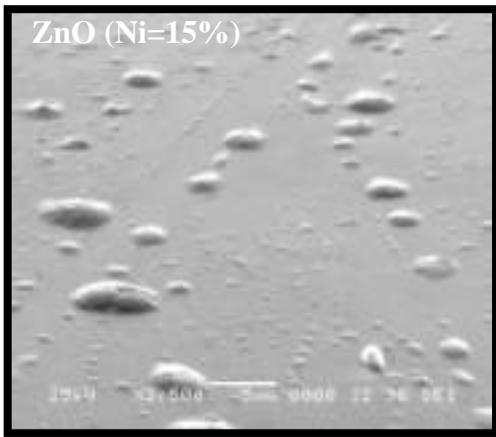
لأجل دراسة مورفولوجيا السطح لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) و معرفة تأثير نسبة التطعيم بالنيكل (Ni) على الخصائص البنوية تم استعمال تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (SEM). الشكل (III-5) يوضح صور المجهر الإلكتروني الماسح لعينات من أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقية و المطعمة بواسطة النيكل (Ni) بنسب وزنية مختلفة (0%، 5%، 10%، 15%). حيث أظهرت الصور أن أغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة تمتلك سطوحا متجانسة و ناعمة و ذات إمتلائية واضحة و كثيفة مع خلوها من التشققات أو الثقوب مما دل على أن جميع الأغشية ذات إتصاقية جيدة لمادة الأغشية مع الركائز الزجاجية .



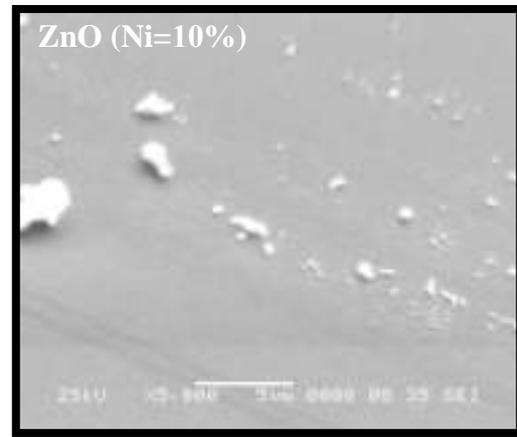
-أ-



-ب-



-د-



-ج-

الشكل (5.III): صور المجهر الإلكتروني الماسح لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل، أ: (0%) ، ب: (5%) ، ج: (10%) ، د: (15%)

و زيادة نسبة التطعيم بذرات النيكل نلاحظ ظهور حبيبات مختلفة الأحجام على سطح الأغشية حيث يزيد عددها بزيادة نسبة التطعيم و يعزى هذا إلى كبر نصف قطر الأيونات للذرات النيكل مقارنة مع ذرات الزنك مما ينتج عنه ظهور عيوب و تشوهات على مستوى الشبكة البلورية مما يؤثر مباشرة على سطوح الأغشية و هو ما يتفق مع دراسات و أبحاث سابقة [18].

### 3.7.III. تحديد سمك الأغشية

في هذا العمل تم تحديد سمك الأغشية المحضرة باستخدام الطريقة الوزنية (Gravimetric Method) ، حيث قمنا باستعمال الميزان الحساس لقياس وزن القاعدة الزجاجية قبل و بعد عملية الترسيب و بالاعتماد على العلاقة (1-II) تم إستنتاج سمك جميع الأغشية، والقيم المتحصل عليها موضحة في الجدول (3.III).

الجدول (3.III): قيم سمك أغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة

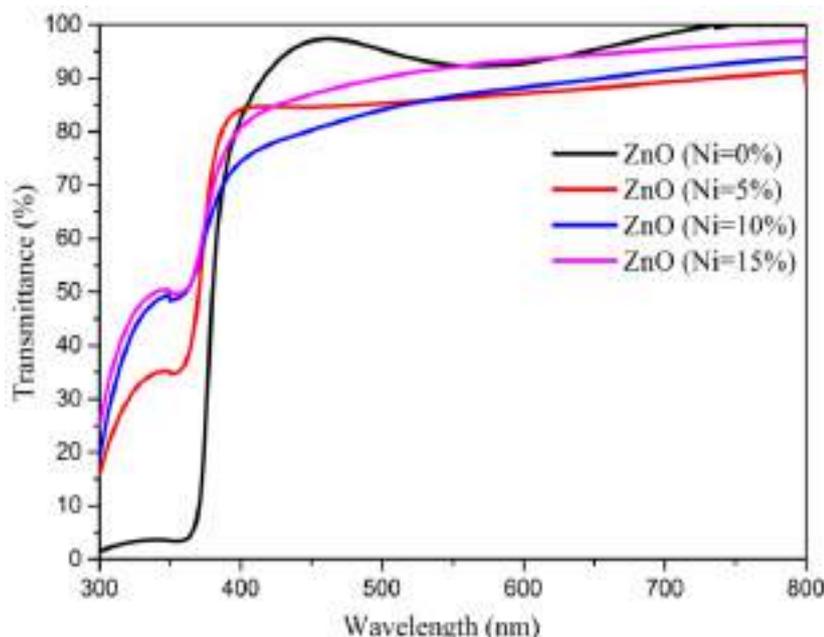
15%	10%	5%	0%	Ni(wt%)
226,728	223,563	217,757	426,751	سمك العينات t(nm)

### 4.7.III. الخصائص الضوئية

تعتبر القياسات البصرية أحد أهم الوسائل لتحديد الخواص البصرية أهمها معرفة حزم (عصابة) الطاقة لأشباه الموصلات. وان الانتقالات الالكترونية الحاصلة بين حزم الطاقة التي يحدثها الضوء تقود إلى تحديد فجوة الطاقة البصرية. كما تتضمن أيضا مجموعة من الثوابت الضوئية المهمة نذكر منها؛ النفاذية ، معامل الامتصاص ، طاقة أورياخ، معامل الانكسار والحمود.، في عملنا هذا أجريت قياسات لطيفي النفاذية والامتصاصية لدراسة الخصائص الضوئية لأغشية أكسيد الزنك النقي و المطعم بالنيكل بنسب وزنية مختلفة .

#### 1.4.7.III. طيف النفاذية الضوئية

يوضح الشكل (6.III) أطيف النفاذية بدلالة الطول الموجي المتغير ضمن المجال (900-300 nm) لأغشية أكسيد الزنك النقي و المطعم بالنيكل بنسب وزنية مختلفة ، حيث أظهرت النتائج أن جميع الأغشية النقية و المطعمة ذات شفافية عالية إذ وصلت النفاذية إلى أكثر من (85%) في منطقة الطيف المرئي و منطقة تحت الحمراء القريبة بينما نلاحظ نفاذية منخفضة في المنطقة فوق البنفسجية تزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية ما بين (400 - 380 nm) ، والمعروفة بحافة الامتصاص الأساسية، وهذا ما يثبت أن المادة هي شبه موصل ذو فجوة طاقة واسعة وأن طاقة الفوتونات في المنطقة عالية النفاذية لا تعاني من امتصاص.



الشكل (6.III): أطراف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة

بينت النتائج أغشية أكسيد الزنك الغير مطعمة تبدي نسبة عالية للنفاذية وصلت إلى (92.62%) ثم تنخفض لتصل إلى (85.92%) عند الأغشية المحضرة عند نسبة وزنية (5%) لترتفع من جديد من (85.62%) إلى (91.91%) عند الأغشية المحضرة عند نسبة وزنية (10%) و (15%) على التوالي. إن الاختلاف في قيم النفاذية يعود إلى الاختلاف في سمك العينات إذ تقل نسبة النفاذية بزيادة سمك الأغشية المحضرة حسب قانون Beer-Lambert). إضافة إلى ذلك وجود العيوب البلورية التي قد ترافق عملية تحضير الأغشية والتي تمثل مناطق توهين للأشعة الكهرومغناطيسية المارة خلال الغشاء [19].

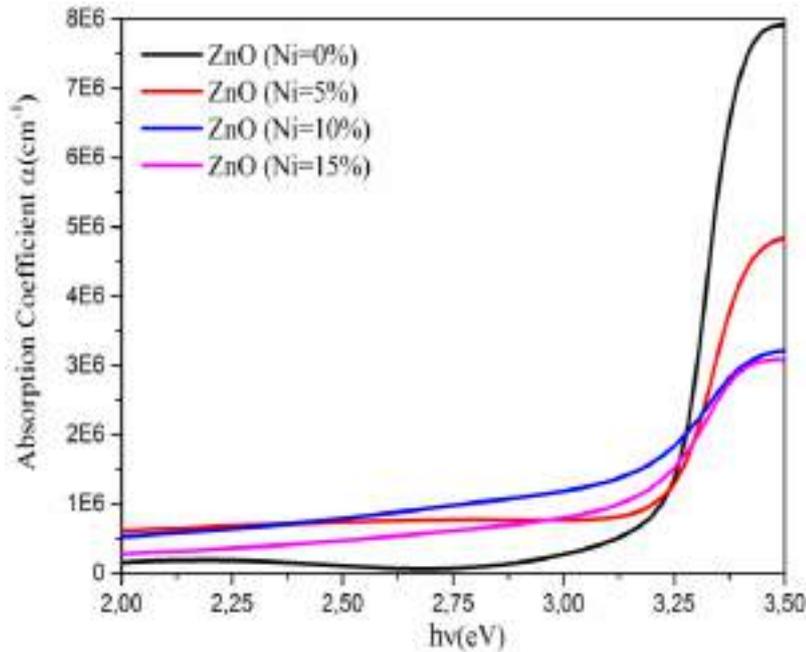
الجدول (4.III): قيم الشفافية المتوسطة لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة

15%	10%	5%	0%	Ni(wt%)
91.91	86.62	85.92	92.62	الشفافية (550nm) (T <sub>Moy</sub> %)

ومع زيادة نسب التطعيم نلاحظ أن هناك تذبذبا في قيم النفاذية يقابله زيادة في قيم الامتصاصية مع انحراف حافة الامتصاص الأساسية نحو الأطوال الموجية القصيرة ، وهذا يدل على أن التطعيم بذرات النيكل يؤدي إلى زيادة المستويات الممنوعة بالقرب من حزمة التوصيل، وبالتالي الزيادة في عدد إلكترونات الحرة التي تعمل على امتصاص الفوتونات لنتقل من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى [20].

### III.2.4.7. معامل الامتصاص

يبين الشكل (III.7) تغير معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) كدالة لطاقة الفوتون ( $h\nu$ ) لأغشية أكسيد الزنك النقي و المطعم بالنيكل بنسب وزنية مختلفة (0%، 5%، 10%، 15%). حيث نلاحظ جليا أن قيمة معامل الامتصاص لأغشية أكسيد الزنك النقي تتزايد بصورة تدريجية بزيادة طاقة الفوتون و هذا عند المجال الطاقوي (3-3.5eV)، و عند هذا المجال يمكننا تحديد طاقة الامتصاص الأساسية. إن قيمة معامل الامتصاص عند هذا المجال تكون عالية جدا ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ )، وهذا ما يشير إلى حصول انتقالات الكترونية مباشرة بين عصابتي التكافؤ و التوصيل. بالنسبة لأغشية أكسيد الزنك المطعم بالنيكل، نلاحظ أن طبيعة منحنى معامل الامتصاص لم تتغير كثيرا بعد عملية التطعيم ولكن ما نلاحظه هو تناقص في قيم معامل الامتصاص عند نفس المجال الطاقوي (3-3.5eV) مقارنة بقيم معامل الامتصاص قبل التطعيم ويعود هذا التناقص إلى أن التطعيم بذرات النيكل أدت إلى توليد مستويات داخل فجوة الطاقة الممنوعة وقريبة من حزمة التوصيل وهذا ما يؤدي إلى نقصان في قيم فجوة الطاقة الممنوعة [21].



الشكل (7.III): منحني تغيرات معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة

### 3.4.7.III. فجوة الطاقة الممنوعة

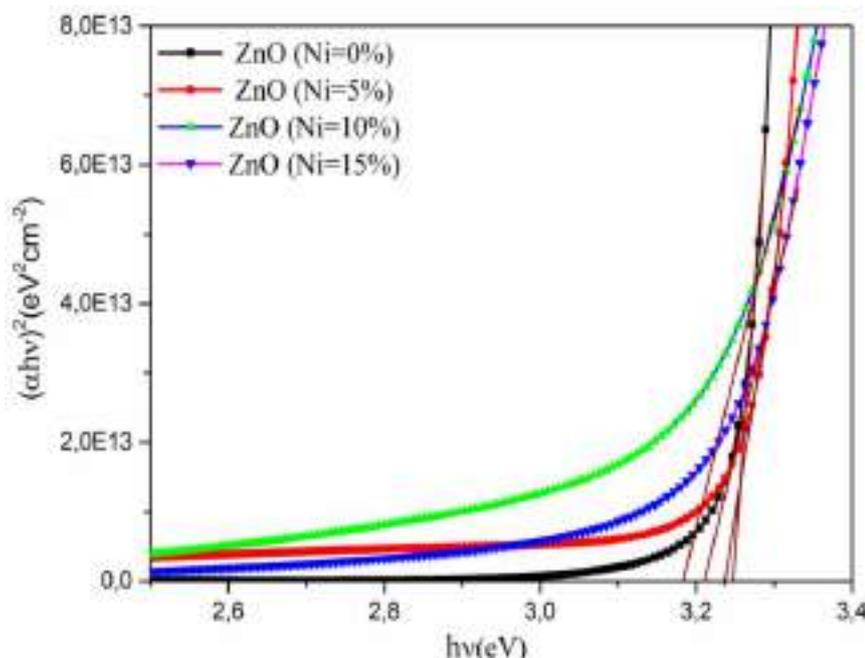
تعتبر فجوة الطاقة البصرية من أهم الثوابت البصرية التي تميز أشباه النواقل من جهة أخرى يمكن استغلاله في تحديد إمكانية استعمال الأغشية الرقيقة (أشبه النواقل) في الكثير من التطبيقات الصناعية منها صناعة الخلايا الشمسية والخلايا الضوئية ، و كذلك في الأجهزة الكهروضوئية (الديود الكهروضوئي، ديود الليزر) والنوافذ الذكية العرض... الخ . إذ أنها تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري، إذ يكون الغشاء شفافاً للإشعاع الذي تكون طاقته أقل من فجوة الطاقة ( $E_g < hv$ ) وماصاً للإشعاع الذي تكون طاقته أكبر منها [22]. توجد عدة عوامل تؤثر على قيمة الفجوة الممنوعة منها نوع مادة الغشاء المحضر وطريقة ترسيب الأغشية وكذلك تتأثر بشكل كبير بعملية التطعيم و المعالجة الحرارية ، بالإضافة إلى ذلك تتعلق فجوة الطاقة الممنوعة بظروف التحضير وطبيعة البنية التركيبية للأغشية المحضرة ومدى الانتظام البلوري للغشاء. تم حساب قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للأغشية الرقيقة من خلال علاقة (Tauc) انطلاقاً من رسم منحني تغيرات  $(\alpha hv)^2$  كدالة لطاقة الفوتون ( $hv$ ) ومن امتداد الجزء المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفوتون ( $hv$ ) عند النقطة  $(\alpha hv)^2=0$  ، تعبر نقطة التقاطع هذه على قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح كما يظهر في الشكل (8.III). تم تحديد قيم فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية أكسيد الزنك النقي و المطعم بالنيكل بنسب وزنية مختلفة (0%، 5%، 10%، 15%) و النتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (6.III) ، حيث أظهرت النتائج تقارب كبير في قيم فجوة الطاقة الممنوعة

لأغشية أكسيد الزنك مع ما هو منشور في عدة أبحاث سابقة [23]. فمن اجل أغشية أكسيد الزنك النقية كانت قيمة فجوة الطاقة الممنوعة في حدود (3.24eV) ، في المقابل نلاحظ أن هناك نقصان في قيم فجوة الطاقة الممنوعة من (3.23eV) إلى غاية (3.18eV) بزيادة نسبة التطعيم بواسطة ذرات النيكل ، وهذا يعني أن التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات المنخفضة.

الجدول (5.III): قيم طاقة الفجوة الممنوعة لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمه بالنيكل بنسب وزنية مختلفة

15%	10%	5%	0%	Ni(wt%)
3.18	3.21	3.23	3,24	طاقة الفجوة الممنوعة $E_g$ (eV)

و يعزى هذا النقصان في قيم فجوة الطاقة للأغشية المطعمه إلى أن التطعيم بذرات النيكل أدى إلى تكوين مستويات موضعية جديدة أو ما يعرف بالمستويات المانحة تقع داخل فجوة الطاقة وبالقرب من عصابة التوصيل عملت بدورها على إزاحة مستوى فيرمي نحو عصابة التوصيل ومن ثم امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الأقل مما أدى إلى نقصان في قيم فجوة الطاقة الممنوعة.



الشكل (8.III): منحنى تغيرات  $(\alpha hv)^2$  كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمه بالنيكل بنسب وزنية مختلفة

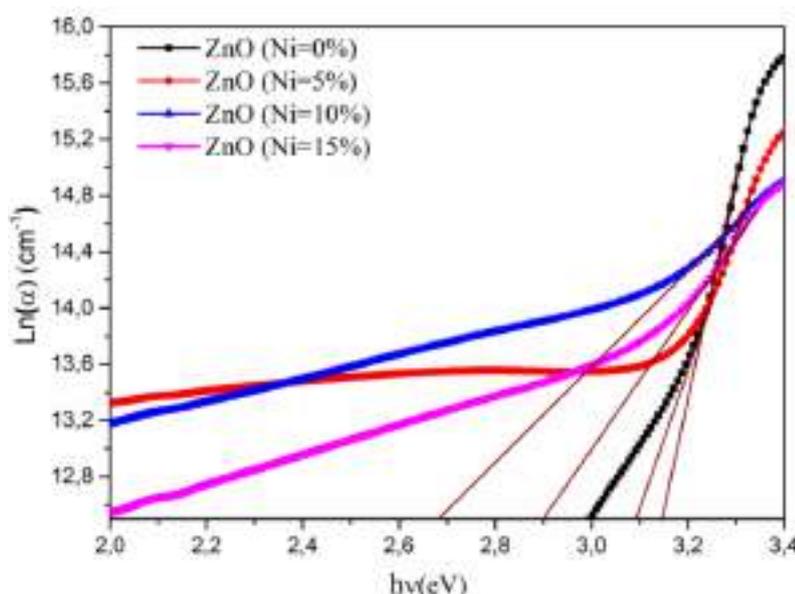
### 4.4.7.III. طاقة أورباخ:

تم حساب عرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة الممنوعة أو ما يسمى بطاقة ذبول أورباخ، من المعادلة (II-9) ، و ذلك بأخذ مقلوب قيمة ميل الخط المستقيم لمنحنى تغيرات  $\ln(\alpha)$  كدالة لطاقة الفوتون  $(h\nu)$  كما هو مبين في الشكل (III.9). القيم العددية لطاقة ذبول أورباخ لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية و المطعمة بواسطة النيكل (Ni) مدونة في الجدول (III.7).

الجدول (III.6): قيم طاقة اورباخ لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة

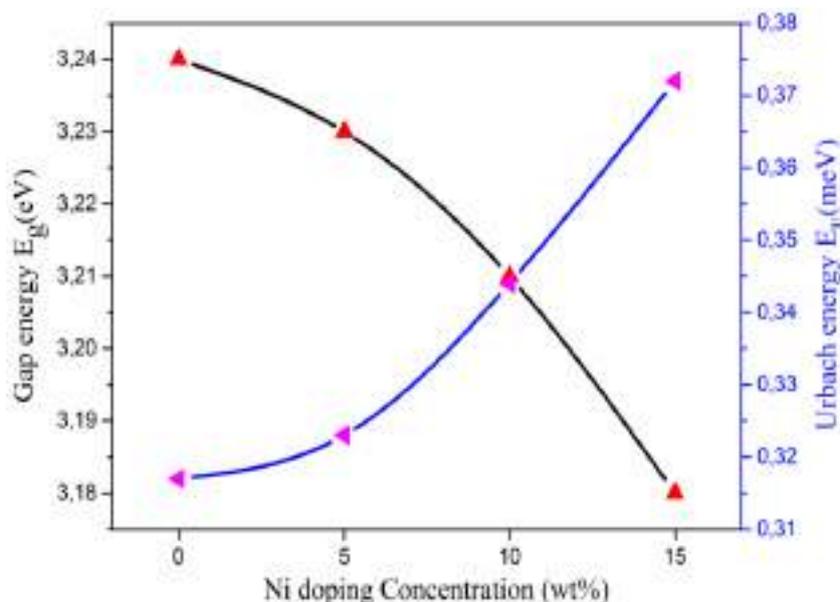
15%	10%	5%	0%	Ni(wt%)
0.372	0.344	0.323	0.317	طاقة أورباخ $E_u(\text{meV})$

توضح النتائج المتحصل عليها أن زيادة نسبة التطعيم ذرات النيكل أدت إلى زيادة طاقة أورباخ ، أي زيادة في عرض المستويات المتمركزة ( وجود كثافة عالية من المستويات المتمركزة داخل فجوة الطاقة الممنوعة) و هذا راجع إلى زيادة في نسبة العيوب البلورية مما يؤدي تكوين مستويات موضعية ناتجة عن التطعيم و قريبة من عصابة التوصيل و بالتالي فان الإلكترون لكي ينتقل من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل سوف يحتاج إلى طاقة قليلة و هذا ما يتفق مع تغير في قيم فجوة الطاقة الممنوعة.



الشكل (III.9): منحنى تغيرات  $\ln(\alpha)$  كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة

يوضح الشكل (10.III) منحنى تغيرات كل من قيم فجوة الطاقة الممنوعة وقيم طاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم بذرات النيكل حيث نلاحظ أن هناك علاقة تناسب عكسي بين طاقة أورباخ و فجوة الطاقة الممنوعة حيث تقل قيمتها كلما زادت نسبة التطعيم وذلك بسبب وجود العيوب البلورية التي بدورها تؤثر مباشرة على فجوة الطاقة الممنوعة وهو ما يتوافق مع الأبحاث العلمية المنشورة [24] .



الشكل (10.III): منحنى تغيرات طاقة الفجوة الممنوعة و طاقة اورباخ بدلالة نسبة التطعيم بالنيكل لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة

### 5.4.7.III. معامل الانكسار:

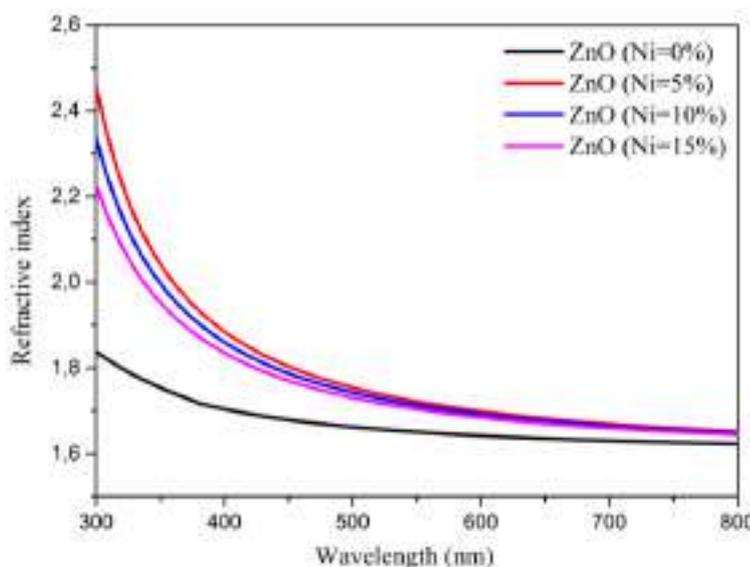
يمثل معامل الانكسار النسبة بين سرعة الموجة الكهرومغناطيسية في الفراغ إلى سرعته داخل المادة و يرتبط هذا الأخير بعدة عوامل من أهمها نوعية المادة و كذا تركيبها البلوري . تم حساب معامل الانكسار (n) استنادا إلى العلاقة (11- I) . يمثل الشكل (11.III) منحنى تغير معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقي و المطعم بالنيكل (Ni) بنسب وزنية مختلفة (0%، 5%، 10%، 15%) ؛ و قد أظهرت النتائج أن معامل الانكسار يأخذ قيم عالية عند الأطوال الموجية القصيرة (منطقة الطيف فوق بنفسجي) ثم يعود ليثبت في منطقة الأطوال الموجية الطويلة (منطقة الطيف المرئي و منطقة تحت الحمراء القريبة) ، كما تشير قيم معامل الانكسار عند الطول الموجي (550nm) المبينة في الجدول (8.III) إلى زيادة مهمة في قيم معامل الانكسار

لأغشية أكسيد الزنك بعد عملية التطعيم بالنيكل مقارنة بأغشية أكسيد الزنك النقية حيث سجلنا أعلى قيمة ( 1.762 ) عند الأغشية المحضرة عند النسبة الوزنية ( 5% ) .

الجدول (7.III): قيم قرينة الانكسار لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة

15%	10%	5%	0%	Ni(wt%)
1.705	1.713	1.762	1.652	قرينة الانكسار (n)

و يعزى هذا الاختلاف في قيم معامل الانكسار إلى تأثير زيادة نسبة التطعيم على حجم الحبيبات البلورية و التي لها تأثير مباشر على كثافة المادة و التي تساهم بدورها في التقليل من سرعة انتشار الضوء خلال مروره بالمادة و هذا ما يتفق مع الدراسات و البحوث المنشورة [25] .

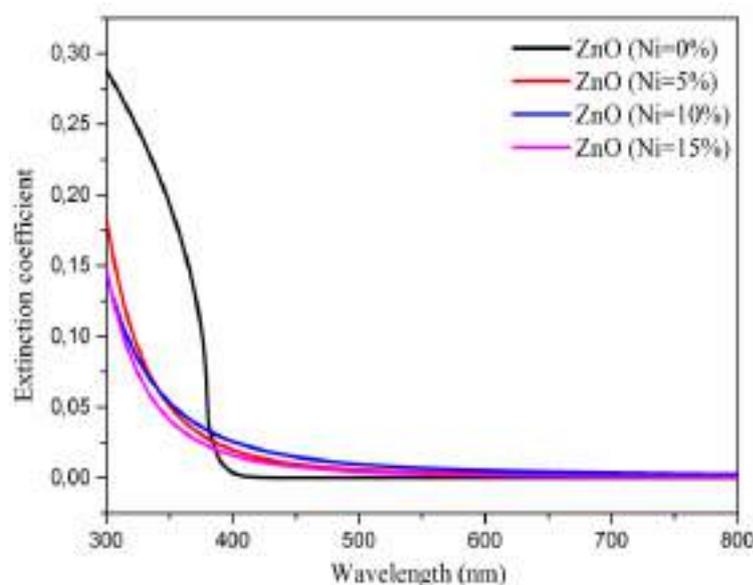


الشكل (11.III): منحنى تغيرات قرينة الانكسار كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة

### 5.4.7.III. معامل الخمود:

يعتبر معامل الخمود (k) من بين أهم الثوابت الفيزيائية إذ يعبر هذا الأخير عن مقدار التوهين الحاصل في شدة الموجة الكهرومغناطيسية و بعبارة أخرى يمثل مقدار الطاقة التي يمتصها الغشاء الرقيق. تم تحديد معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة لأكسيد الزنك النقي (ZnO) و المطعم بالنيكل (Ni) وفق العلاقة (9-I). الشكل (12.III)

يبين تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لغشاء أكسيد الزنك النقي والمطعم بالنيكل بنسب وزنية مختلفة (0%، 5%، 10%، 15%)؛ تبين النتائج المتحصل عليها أن معامل الخمود يتناقص تدريجياً بتزايد الطول الموجي الفوتون عند منطقة الطيف فوق بنفسجي، ثم تعقب ذلك ثبات نسبي عند منطقة الطيف المرئي و منطقة تحت الحمراء القريبة، وهذا ما يفسر على أن هناك زيادة في الامتصاصية عند منطقة الطيف فوق بنفسجي أدت بدورها إلى زيادة معامل الامتصاص و من ثم زيادة في معامل الخمود. من اجل أغشية أكسيد الزنك (ZnO) المطعمة بالنيكل أظهرت النتائج المتحصل أن جميع المنحنيات تسلك بصورة عامة السلوك نفسه لأغشية أكسيد الزنك النقية، حيث نلاحظ انه بزيادة نسبة التطعيم يقل معامل الخمود مع وجود انزياح عند حافة الامتصاص (منطقة الطيف فوق بنفسجي) وهذا يؤكد أن الزيادة في نسبة التطعيم له تأثير واضح في زيادة المستويات المانحة و هو ما يؤثر مباشرة على معامل الخمود.



الشكل (12.III): منحني تغيرات معامل الخمود كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالنيكل بنسب وزنية مختلفة

**8.iii. الخلاصة:**

قمنا في هذا الفصل بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقية و المطعمة بواسطة النيكل (Ni) بنسب وزنية مختلفة و ترسيبها على قواعد الزجاجية باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري كما تعرضنا بالدراسة و التحليل إلى طرق و تقنيات معاينة هذه الأغشية و هذا بهدف معرفة و تحديد الخواص البنيوية ، المورفولوجية و الضوئية و معرفة مدى تأثير نسبة التطعيم بذرات النيكل على تغيير الخواص السابقة . تبين من تحليل أطياف رامان وجود خطوط طيفية تثبت وجود أنماط إهتزازات للفونونات الضوئية للرابطة و Zn-O و أن الأغشية ذات تبلور متعدد على شكل مكعب سداسي متراس (Hexagonal wurtzite). بينت صور المجهر الالكتروني الماسح أن أغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة تمتلك سطوحا متجانسة و ناعمة و ذات إمتلائية واضحة، كما أظهرت دراسة الخصائص الضوئية أن أغشية أكسيد الزنك تتمتع بنفاذية عالية في المجال المرئي. بينما كانت قيم فجوة الطاقة الممنوعة تأخذ في التناقص من (3.23eV) إلى غاية (3.18eV) بزيادة نسبة التطعيم بواسطة ذرات النيكل.

## المراجع

- [1] ن.حمروني، ع.بليلة، الدراسة البنيوية و الضوئية و الكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر ، جامعة الوادي،(2017) .
- [2] س. رحماني ، ج. واسع ، تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، ، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة ، (2017).
- [3] S.Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, mémoire de magister, Université de Constantine, (2010).
- [4] ع. ح. عمران. ص. حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبه على شكل أغشيه رقيقه ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، كلية العلوم جامعة الكوفة ، (2010).
- [5] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة، (2016).
- [6] P.K. Giri, .Bhattacharyya, D.K. Singh, R. Kesavamoorthy, B.K. Panigrahi, et al., Correlation between microstructure and optical properties of ZnO nanostructures synthesized by ball milling. J.Appl Phy 102: 0935151.
- [7] A.B. Lavand, Y.S. Malghe, Visible light photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using C/ZnO/CdS nanocomposite. J Saudi Chem Society 19: 471. (2015).
- [8] K.A.Alim, V.A.Fonoberov, M.Shamsa, A.A.Balandin, Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrytals. Journal of Applied Physics, 97 1-5,(2005).
- [9] R.K. Pandey, S.Mishra, R.Tiwari, M.P. Sharma, P.K. Bajpai, Raman Analysis of Ni Doped ZnO (Ni:ZnO) Thin Films By Sol Gel Spin Coating System For Device Applications, International Journal of Electrical and Electronics Research, Vol. 3, 4 (27-31 (2015).
- [10] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho , H. Morkoc, J. Appl. Phys.98, 041301 (2005).
- [11] J. M. Calleja, M. Cardona, Phys. Rev. B 16, 3753 (1977).
- [12] Y.F. Lu, H.Q. Ni, Z.M. Ren, W.J. Wang, T.C. Chong, T.S. Low, J. Laser Appl. 12 54–58, (2000).
- [13] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A. Marco Saitta, J.C. Chervin, A. Polian, Phys. Rev. B 65 092101–092105,(2002).
- [14] F.J. Manjo, B. Mar, J. Appl. Phys. 97 053516,(2005).
- [15] R.Taziwa, L.Ntozakhe, E. Meyer, Structural, Morphological and Raman Scattering Studies of Carbon Doped ZnO Nanoparticles Fabricated by PSP Technique, Journal of Nanoscience & Nanotechnology Research, Vol.1 No.1:3, (2017).
- [16] J.M. Calleja, M. Cardona, Resonant Raman scattering in ZnO, Phys. Rev. B 16 3753,(1977).
- [17] R. Zhang, P.G.Yin, N. Wang, L. Guo, Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods, Solid State Sciences 11 865–869,(2009).
- [18] K. Ho Kim, Z. Jin, Y. Abe, M. Kawamura, A comparative study on the structural properties of ZnO and Ni-doped ZnO nanostructures, Materials Letters, 149, 8-11(2015).

- [19] S. Yilmaz, E. McGlynn, E. Bacaksız, J. Cullen, R. K. Chellappan, Structural, optical and magnetic properties of Ni-doped ZnO micro-rods grown by the spray pyrolysis method, *Chemical Physics Letters*, 525–526, 72-76, (2012).
- [20] A. Bouaoud , A. Rmili , F. Ouachtari , A. Louardi , T. Chtouki , B. Elidrissi , H. Erguig, Transparent conducting properties of Ni doped zinc oxide thin films prepared by a facile spray pyrolysis technique using perfume atomizer, *Materials Chemistry and Physics* 137 (2013).
- [21] M. Rajendraprasad Reddy, V. Supriya, M. Sugiyama, K. T. Ramakrishna Reddy, *Physical Investigations on ZnO:Ni Layers Deposited by Spray Pyrolysis*, Article ID 508170, (2013).
- [22] م. ع. منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Cu) المحضرة بطريقة APCVD، *المجلة الأردنية للفيزياء*، العدد 103، المجلد 5 ص. 89، (2012).
- [23] V A Owoeye, E Ajenifuj, E A Adeoye, G A Osinkolu, A P Popoola, Microstructural and optical properties of Ni-doped ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique, *Materials Research Express*, Volume 6, 8, (2019).
- [24] Benkhetta Youcef, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique, *Mémoire de fin d'étude en Master*, Université Med Khider Biskra, (2013).
- [25] ر. عبدالله منيف ، ر. عبد الوهاب إسماعيل ، ص. جاسم محمد، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي ، *مجلة تكريت للعلوم الصرفة*، (1)18، (2013).

## الخاتمة العامة

إن أغشية الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) تعد إحدى أهم أشباه الموصلات، وذلك لتطبيقاتها الواسعة في المجالات العلمية و التقنية، فقد أسهمت في التطور الحالي في مجال الحاسبات الإلكترونية الرقمية و نظرا لصغر حجمها وخفة وزنها فقد تم استغلالها في الدوائر المتكاملة وصناعة القطع الإلكترونية الدقيقة و أجهزة الذاكرة المغناطيسية. كما استعملت أيضا في الخلايا الشمسية و متحسسات الغاز و صناعة المرشحات الضوئية و المرايا الذكية. ومع زيادة التقدم العلمي و التكنولوجي تطورت طرق تحضير الأغشية الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء و تجانسها، وتعددت طرائقها وأصبح لكل طريقة خصائصها ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله.

قمنا في هذا العمل بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقية و المطعمة بواسطة النيكل (Ni) بنسب وزنية مختلفة وبسمك يتراوح بين ( 226- 426) نانومتر باستخدام تقنية رذاذ الانحلال الحراري (Spray nebulizer)، تم ترسيب هذه الأغشية على قواعد زجاجية عند درجة حرارة  $450^{\circ}\text{C}$  لمدة 10 دقائق، حيث قمنا باستعمال محلول من مادة خلاصات الزنك  $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  كمصدر لذرات الزنك و بتركيز  $0.1\text{mol/L}$ ، أما أغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل فقد حضرت باستعمال محلول من مادة نترات النيكل  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  بنسب وزنية مختلفة (0، 5، 10، 15%). تمت دراسة الخواص البنيوية، المرفولوجية و الضوئية، و معرفة تأثير التطعيم بواسطة النيكل (Ni) على هذه الخواص، وذلك سعيا للحصول على غشاء رقيق بمواصفات جيدة، وتحسين صفاته الفيزيائية في منطقة الطيف المرئي.

بينت نتائج الخطوط الطيفية بواسطة تقنية التحليل الطيفي لرامان وجود أنماط اهتزاز للفونونات الضوئية في جميع أغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة و التي تؤكد تشكل أغشية نانوية لبلورة أكسيد الزنك ZnO ذات تبلور متعدد على شكل مكعب سداسي متراص (Hexagonal wurtzite). وقد وجد من أجل أغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل أن شدات الخطوط الطيفية تزيد بزيادة نسبة التطعيم مع وجود انزياح في خطوط الطيف نحو أعداد الموجة الكبيرة. نلاحظ أيضا ظهور خط جديد عند العدد الموجي  $1596\text{cm}^{-1}$  عند نسبة التطعيم (15%) و الذي يثبت ظهور نمط إهتزازت للفونونات الضوئية للرابطة Ni-O.

بينت صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن أغشية أكسيد الزنك ZnO النقية و المطعمة تمتلك سطوحا متجانسة و ناعمة و ذات إمتلائية واضحة. و مع زيادة نسبة التطعيم بواسطة ذرات النيكل نلاحظ ظهور حبيبات مختلفة الأحجام على سطح الأغشية حيث يزيد عددها بزيادة نسبة التطعيم.

أوضحت دراسة الخواص الضوئية من خلال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS) أن جميع الأغشية النقية و المطعمة ذات شفافية عالية فاقت (85%) في منطقة الطيف المرئي و أعلى قيمة لها كانت عند أغشية أكسيد الزنك النقية حيث وصلت إلى (91.91%).

قدرت قيم فجوة الطاقة الممنوعة  $E_g$  لأغشية أكسيد الزنك ZnO النقي و المطعم بالنيكل (Ni) ضمن المجال (3.24eV-3.18eV) حيث سجلنا نقصانها بزيادة نسبة التطعيم بواسطة ذرات النيكل. كما وجد أن طاقة أورباخ  $E_u$  تزيد بزيادة نسب التطعيم حيث نلاحظ وجود علاقة تناسب عكسي بين طاقة أورباخ و فجوة الطاقة الممنوعة بدلالة نسبة التطعيم.

أشارت قيم معامل الانكسار  $n$  المأخوذة عند الطول الموجي (550nm) إلى زيادة في قيم هذا الأخير بعد عملية التطعيم بالنيكل حيث سجلنا أعلى قيمة ( 1.762 ) و هذا عند الأغشية المحضرة عند النسبة الوزنية (15%). بينما لاحظنا نقصان في معامل الخمود  $k$  بزيادة نسبة التطعيم.

بعد إتمام هذه العمل فإننا نسجل الآفاق المستقبلية لتكون مجال بحث ودراسة في المستقبل و هذا من اجل تحسين وتدعيم النتائج المتحصل عليها، حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها أن الأغشية المحضرة تملك خصائص فيزيائية جيدة تتوافق مع البحوث المنشورة ، كما يمكن استغلال هذه النتائج في عدة تطبيقات بصرية نذكر منها، الثنائيات الباعثة لضوء، حساسات الغاز و تطبيقات التحفيز الضوئي.

## الملخص:

في هذه العمل تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالنيكل بنسب كتلية تتراوح بين (0%-15%) تم ترسيبها على قواعد زجاجية عند درجة حرارة 450°C لمدة 10 دقائق بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، وهذا بهدف دراسة مدى تأثير عملية التطعيم على تغير كل من الخصائص البنيوية المرفولوجية والضوئية. أشارت نتائج التحليل الطيفي لرامان تشكل أغشية نانوية لبلورة أكسيد الزنك ZnO ذات تبلور متعدد على شكل مكعب سداسي متراس ( Hexagonal wurtzite). بينت صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن كل أغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة تمتلك سطوحا متجانسة و ناعمة و ذات إمتلائية واضحة. من جهة أخرى أظهرت نتائج النفاذية الضوئية أن جميع الأغشية تتمتع بشفافية عالية في المجال المرئي فاقت 85 % ، بينما كانت قيم فجوة الطاقة الممنوعة تتناقص بزيادة نسبة التطعيم بواسطة ذرات النيكل . كما أبدت كل من قيم قرينة الانكسار و معامل الخمود تغيرا ملحوظا وفقا لنسب التطعيم بالنيكل.

**الكلمات المفتاحية:** تقنية رذاذ الانحلال الحراري، أغشية رقيقة، أكسيد الزنك، طيف رامان.

## Abstract:

In this work, pure and nickel doped zinc oxide thin films with different mass ratios ranging from (0% -15%) were deposited on glass bases at 450 ° C for 10 minutes with spray nebulizer technique, in order to study the effect of doping levels on structural, morphological and optical properties. The results of Raman spectroscopy indicated the formation of zinc oxide ZnO nanoparticles with polycrystalline structure in the form of Hexagonal wurtzite. Scanning electron microscopy (SEM) images showed that all zinc oxide films become homogeneous, smooth, and clear surfaces. On the other hand, the optical transmittance results reveals that all the films had a high transparency in visible region exceeding 85%, while the energy band gap values were decreasing with increasing of nickel doping ratios. The values of refractive index and extinction coefficient showed a significant change according to nickel doping ratios.

**Keywords:** spray nebulizer technique, thin films, Raman spectroscopy.