



جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء

مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء المواد

من إعداد: بروبة عفاف

بعنوان:

دراسة الخصائص البصرية والكهربائية للمواد الناقلة الشفافة

(تأثير تغير المذيب على خصائص ZnO)

توقيت المناقشة: 2020/09/28

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد أ	يوسف بن زاهي
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر أ	بن طويلة عمر
مشرفا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد أ	غربي إبراهيم
مساعد مشرف	جامعة ورقلة	أستاذة مؤقتة	براءة الله مروة

السنة الجامعية: 2020/2019

## الإهداء

أحمد من يركع له من في السماوات و الأرض ... الله عز وجل

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة إلى نبي الله ونور العالمين ... محمد صل الله عليه وسلم

إلى من كلله بالهيبة والوقار إلى من رباني على فطرة الإسلام وشجعني على مواصلة الدرب إلى من علمني العطاء دون انتظار

إلى من أحمل اسمه بكل فخر واعتزاز... إلى من جرع الكأس فارغا ليسقيني قطرة حب... إلى من كلت أنامله ليقدّم لنا لحظة

سعادة... إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم ... أبي الغالي رحمة الله عليه.

إلى النبع الذي منه أساس مبادئ حياتي والشحنة التي أضاءت ليل حياتي إلى من أرضعتني الحب والحنان إلى رمز الحب وبلسم

الشفاء ... إلى القلب الناصع بالبياض إلى من كان دعائها سر نجاحي... أمي الغالية أطل الله في عمرها وحفظها لي من كل

سوء.

إلى القلوب الطاهرة والنفوس البريئة... إلى من جمعني معهم أسس المشاعر وأوثق الروابط الذين شاركوني حزني وفرحي... إلى إخوتي

وأخواتي كل باسمه.

إلى الإخوة والأخوات التي لم تلدهم أمي ... إلى من تميزوا بالعطاء والوفاء .. إلى الذين قاسموني درب الحياة ومشواري الدراسي

بجلوه ومره... إلى من ضاقت بي السطور من ذكرهم فوسعهم قلبي ... إلى من عرفت كيف أجدهم وعلموني ألا أضيعهم

إلى أصدقائي وفقهم الله في حياتهم.

إلى كم علموني حرفا من دهب وكلمات من درر وعبارات من أسمى وأجلى عبارات في العلم إلى من صاغوا لي من علمهم حروفا

ومن فكرهم منارة تنير لنا مسيرة العلم والنجاح إلى

أساتذتي ومعلمي الكرام

بروية عفاف

## شكر وتقدير

الحمد لله الواحد القهار العزيز الغفار الذي لا تدركه الأبصار وهو يدرك الأبصار و لا تخفى عليه الأسرار. اللهم إجعل أول أعمالي فلاح وأخرها نجاح. اللهم أخرجني من ظلمات الوهم وأكرمني بنور الفهم. والصلاة والسلام على سيدنا وحبينا محمد صل الله عليه وسلم في الأولين والآخرين.

قال صل الله عليه وسلم " لا يشكر الناس لا يشكر الله"

صدق رسول الله

يسرني أن أتقدم بوافر الشكر والجزيل إلى الأستاذ "**غريبي إبراهيم**" الذي تفضل بالإشراف على مذكري فمحنني من وقته الثمين وتوجيهاته ونصائحه فجزاء الله خيرا.

كما أتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى الأستاذ "**طبعوش عادل**" الذي كان عوناً لي في إنجاز مذكري.

وأتوجه بخالص الشكر والتقدير إلى الأستاذة "**براءة الله مروة**" التي كانت بمثابة الصديقة والأخت والتي وجهتني ونصحتني و التي كنت أجدتها في أي وقت أحتاجها.

كما أتوجه بالشكر للأستاذين "**بن طويلة عمر و بن زاهي يوسف**" لقبولهم مناقشة مذكري.

كما لا أنسى شكر الصديق "**الشرع عبد الوهاب**" الذي وقف إلى جانبي ودعمني ولم يخجل عبالنصيحة وساعدني في تعديل مذكري. وكذلك أشكر قسم الفيزياء الذين دعموني في مشواري الجامعي وإلى كل من ساعدني من قريب أو بعيد.

وشكراً لدفعة ماستر فيزياء المواد 2020 و دفعة سنة أولى St2015.



## الفهرس

الإهداء	-----
شكر وتقدير	-----
I قائمة الجداول	-----
I قائمة الأشكال	-----
III قائمة الرموز والوحدات	-----
1 مقدمة عامة	-----
2 المراجع	-----
الفصل الأول : عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة وأوكسيد ZNO	
I-1-1 الأكاسيد الموصلة الشفافة	-----
I-1-1-1 لمحة تاريخية	-----
I-1-2 مفهوم الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)	-----
I-1-3 أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة	-----
I-1-4 بنية (TCO)	-----
I-1-5 الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة	-----
I-1-6 الخصائص الضوئية ل TCO	-----
I-1-7 معامل الجودة	-----
I-1-10	-----

12	-----	1-8-1-أهم تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة
12	-----	2-1-أكسيد الزنك ZNO
12	-----	1-2-1- تعريف أكسيد الزنك ZNO
12	-----	2-2-1- خصائص أكسيد الزنك ZNO
12	-----	1-2-2-1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ ZNO
13	-----	2-2-2-1- الخصائص البنيوية لـ ZNO
14	-----	3-2-2-1- الخصائص البصرية (الضوئية)
14	-----	4-2-2-1- الخصائص الكهربائية
15	-----	3-1- تطبيقات أكسيد الزنك
15	-----	1-3-1- صمامات الباعث للضوء (DIODES ELECTROLUMINESORTI)
16	-----	2-3-1- الخلايا الشمسية
17	-----	3-3-1- حساسات الغاز
17	-----	خلاصة
18	-----	المراجع

### الفصل الثاني: طرق ترسيب ومعاينة الطبقات الرقيقة

21	-----	1-II- مقدمة
21	-----	2-II- مفهوم الطبقات الرقيقة

21	-----	II-3-مبدأ ترسب الطبقات الرقيقة
22	-----	II-4-العوامل المؤثرة على تشكل الطبقة الرقيقة
22	-----	II-4-1-البنية البلورية
22	-----	II-4-2- موقع الركيزة ومساحتها
22	-----	II-4-3-درجة حرارة الركيزة
23	-----	II-5- مراحل تشكل الطبقات الرقيقة
23	-----	II-5-1- مرحلة التوضع (LA NUCLEATION)
23	-----	II-5-2- مرحلة الالتحام (LA COALESCENCE)
24	-----	II-5-3- مرحلة النمو (LA CROISSANCE)
24	-----	II-6- طرق ترسيب الطبقات الرقيقة
25	-----	II-6-1- الطرق الفيزيائية
25	-----	II-6-1-1- الاقتلاع بالليزر
26	-----	II-6-1-2- التبخر في الفراغ
27	-----	II-6-1-3- الرش المهبطي أو التريذ
28	-----	II-6-2- الطرق الكيميائية:
28	-----	II-6-2-1- الترسب الكيميائي للأبخرة CVD
29	-----	II-6-2-1- تقنية المحلول الهلامي (SOL-GEL)

- 30 ----- II-6-2-3- الرش الكيمائي الحراري (SPRAY PYROLYSIS)
- 32 ----- II-7- تقنيات التحليل الطبقات الرقيقة
- 32 ----- II-7-1- طرق تحديد الخصائص البنيوية
- 32 ----- II-7-1-1- انعراج الأشعة السينية DRX: DIFFRACTION DES RAYONS X
- 32 ----- II-7-1-1-1- مبدأ انعراج الأشعة السينية
- 33 ----- II-7-1-1-2- جهاز انعراج الأشعة السينية
- 34 ----- II-7-1-2- المعلومات البنيوية
- 34 ----- II-7-1-2-1- المسافة بين المستويات البلورية  $D(HKL)$
- 34 ----- II-7-1-2-2- حساب ثابت A
- 35 ----- II-7-1-2-3- معدل حجم الحبيبي (AVERAGE GRAIN SIZE)
- 35 ----- II-7-1-2-4- عامل التشكل (TC) (TEXTURE COEFFICIENT)
- 36 ----- II-7-1-2-5- عدد البلورات (NUMBER OF CRYSTALS)
- 36 ----- II-7-2- الخصائص الضوئية
- 36 ----- II-7-2-1- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية
- 37 ----- II-7-2-1-1- تحديد معامل الامتصاص
- 37 ----- II-7-2-1-2- تحديد فجوة الطاقة EG
- 38 ----- II-7-2-2- مطيافية الخطوط السوداء

40	-----II-7-3-الخصائص الكهربائية-----
40	-----II-7-3-1- فعل هول -----
42	----- الخلاصة -----
42	----- المراجع -----
<p>الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة ةتة صيف خصائصها</p>	
47	----- تمهيد -----
47	-----III-1- التجربة -----
47	-----III-1-1- الشروط التجريبية-----
47	-----III-1-2- تحضير الطبقات رقيقة من أكسيد الزنك(ZNO)-----
47	-----III-1-2-1- تحضير الركيزة-----
48	-----III-1-2-2- تحضير المحلول -----
49	-----III-1-2-3- إجراءات ترسب الأغشية -----
51	-----III-1-3- منظومة الرش الكيميائي الحراري-----
51	-----III-2- تحديد خصائص الطبقات المحضرة -----
51	-----III-1-2- الخصائص الضوئية -----
51	-----III-1-1-2- النفاذية -----
52	-----III-2-1-2- فجوة الطاقة EG -----



54	----- III-2-1-3- تحديد سمك الطبقة وقرينة الانكسار
55	----- III-2-2- الخصائص الكهربائية
57	----- خلاصة
57	----- المراجع
59	----- خاتمة عامة

## قائمة الجداول

الصفحة	تسمية	الجدول
4	أنواع أكاسيد المعادن	الجدول (1-I)
7	عرض حزمة الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	الجدول (2-I)
10	معامل الجودة لمختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة	الجدول (3-I)
12	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ ZnO	الجدول (4-I)
14	بعض الخصائص الكهربائية لـ ZnO	الجدول (5-I)
53	قيم فجوة الطاقة لطبقات لأوكسيد الزنك	الجدول (1-III)
53	قيم فجوة الطاقة لطبقات لأوكسيد الزنك لبعض مراجع	الجدول (2-III)
55	قيم قرينة الانكسار وسمك الطبقة لطبقات ZnO	الجدول (3-III)
56	الخصائص الكهربائية المقاسة بتأثير هول لشرائح أكسيد الزنك	الجدول (4-III)

## قائمة الأشكال

الصفحة	تسمية	الشكل
5	مخطط الفاصل الطاقوي لكل من الناقل، النصف ناقل، عازل.	الشكل (1-I)
8	تعلق المواد الشفافة بكل من $\lambda_{gap}$ و $\lambda_p$ .	الشكل (2-I)
13	مختلف أنواع البنية البلورية لأوكسيد الزنك (a): سداسي متراص (b): مكعب (c): ملح صخري.	الشكل (3-I)
13	البنية السداسية لـ ZnO.	الشكل (4-I)
15	رسم تخطيطي لصمام باعث للضوء.	الشكل (5-I)
16	الهيكل الأساسي للخلية الشمسية.	الشكل (6-I)
16	مبدأ عمل حساسات الغاز.	الشكل (7-I)

23	رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات لطبقات الرقيقة.	الشكل (1-II)
24	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام.	الشكل (2-II)
24	رسم تخطيطي يوضح مرحلة النمو الطبقات (أ) الخطوة الأخيرة للالتحام (ب) نمو الطبقة الرقيقة.	الشكل (3-II)
25	تقنيات ترسب الطبقات الرقيقة.	الشكل (4-II)
26	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسب بتقنية الاقتلاع بالليزر.	الشكل (5-II)
27	رسم تخطيطي يوضح ترسب الاغشية الرقيقة بتقنية التبخر.	الشكل (6-II)
28	رسم تخطيطي يوضح عملية ترسب الأغشية بتقنية الرش المهبطي.	الشكل (7-II)
29	رسم تخطيطي يوضح تقنية ترسب بواسطة الغمس والطرود المركز.	الشكل (8-II)
30	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسب بواسطة الرش الكيميائي الحراري.	الشكل (9-II)
31	حالات ارسب مختلفة اعتمادا على حجم القطرات المتشكلة.	الشكل (10-II)
33	مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ	الشكل (11-II)
34	رسم تخطيطي يوضح انعراج الاشعة السينية.	الشكل (12-II)
35	طريقة تحديد عرض منتصف القمة.	الشكل (13-II)
37	التمثيل التخطيطي لتحليل الطيفي في المجال الفوق بنفسجي والمرئي.	الشكل (14-II)
39	تحديد فجوة الطاقة لأكسيد الزنك (عملنا).	الشكل (15-II)
39	رسم تخطيطي لمطيافية الخطوط السوداء.	الشكل (16-II)
41	رسم توضيحي لفعل هول	الشكل (17-II)
48+	صور من تحضير محلول اسيتات الزنك مذابة في الميثانول	الشكل (1-III)
49	صور من تحضير محلول اسيتات الزنك المذاب في 2-بروبانول.	الشكل (2-III)
49	صور من تحضير محلول اسيتات الزنك المذابة في ماء ثنائي التقطير.	الشكل (3-III)

50	طبقات المتحصل عليها بعد الرش	الشكل (III-4)
50	مخطط تحضير طبقات ZnO.	الشكل (III-5)
51	منظومة الرش الكيميائي الحراري والرسم التخطيطي له.	الشكل (III-6)
52	طيف النفاذية لطبقات ZnO بدلالة طول الموجي.	الشكل (III-7)
53	منحنى مشتق النفاذية بدلالة مشتق الطاقة.	الشكل (III-8)
54	منحنى مطيافية الخطوط السوداء لطبقة أكسيد الزنك الناتجة عن إذابة اسيتات الزنك في ميثانول.	الشكل (III-9)
54	منحنى مطيافية الخطوط السوداء لطبقة أكسيد الزنك الناتجة عن إذابة اسيتات الزنك في 2- بروبانول.	الشكل (III-10)
56	منحنيات التواتر بدلالة التيارات بين ab, bc, cd, da.	الشكل (III-11)

### قائمة الرموز والوحدات

الوحدة	المعنى	الرمز
---	الأكاسيد الموصلية الشفافة	TCO
---	حزمة النقل	B <sub>c</sub>
---	حزمة التكافؤ	B <sub>v</sub>
Ev	حزمة ممنوعة أو فجوة الطاقة	E <sub>g</sub>
Ev	مستوى فيرمي	E <sub>f</sub>
(Ω.Cm) <sup>-1</sup>	الناقلية	σ
Ω.Cm	المقاومية	ρ
(Cm <sup>2</sup> /V.S)	حركية الشحنات (الحركية الكهربائية)	μ

$\Omega$	المقاومة السطحية للطبقة الرقيقة	$R_s$
Nm	سمك الغشاء	d
---	الانعكاسية	R
---	النفاذية	T
---	الامتصاصية	A
eV/m <sup>2</sup> .s	شدة الضوء المنعكس	$\Phi_R$
eV/m <sup>2</sup> .s	شدة الضوء الوارد	$\Phi_0$
eV/m <sup>2</sup> .s	شدة الضوء النافذ	$\Phi_T$
Cm <sup>-1</sup>	معامل الامتصاص	A
$\Omega^{-1}$	معامل الجودة	$\Phi_{TC}$
A°	ثابت الشبكة	a
A°	ثابت الشبكة	c
---	الترسب الكيميائي للأبخرة	CVD
---	الترسب الفيزيائي للأبخرة	PVD
---	انعراج الأشعة السينية	DRX
A°	مسافة بين المستويات البلورية	$d_{(hkl)}$
---	معاملات ميلر	h
A°	الطول الموجي	$\lambda$
---	عدد صحيح يسمى رتبة الانعكاس (الحيود)	n
Degree	زاوية براغ	$\theta$
Nm	الحجم الحبيبي	$D_{av}$

<b>Radian</b>	عرض منتصف القمة	$\beta$
<b>eV</b>	طاقة الفوتون	$h\nu$
<b>Hz</b>	التردد	$\nu$
<b>J.s</b>	ثابت بلاك	<b>h</b>
<b>C</b>	شحنة الإلكترون	<b>q</b>
<b>N=(Kg.m)/s<sup>2</sup></b>	قوة لورانتر	<b>F<sub>L</sub></b>

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة:

جذبت الدراسات التي أجريت على الأكاسيد الموصلة الشفافة TCO التي تملك موصلية عالية انتباه الكثير من الباحثين بسبب تطبيقاتها المختلفة في صناعة الإلكترونيات والميكانيكا والإلكترونيات الضوئية [1].

تعتبر فيزياء الأغشية الرقيقة أحد أهم الفروع في فيزياء المواد الصلبة [2]. بحيث تعد الأفلام الرقيقة شبه الموصلة فئة جديدة من المواد الصلبة، لذا نالت اهتمام الكثير من طرف الباحثين على مدار العشرين عام الماضية، وتم تطويرها من خلال عملية الترسيب المختلفة بهدف تفعيل سطح المواد من خلال تزويدها بخصائص سطحية معينة. تهدف هذه الخصائص السطحية إلى استبدال المواد الضخمة بطبقات رقيقة من الأكاسيد منخفضة السعر، وهذا ما يفسر ما يسعى له الإنسان من جعل الأجهزة المستعملة خفيفة وفعالة وقابلة لنقل وكذلك الخصائص الفيزيائية المميزة لها.

تخطى الأفلام الرقيقة باهتمام خاص في حل مشكلات الموضوعية بقدر ما تسمح بدمج اقتصاد المواد والحجم مع مرونة كبيرة في الاستخدام [3]، ويعتبر أكسيد الزنك ZnO أحد أهم العناصر التي اهتم بها الباحثين وهذا يعود إلى وفرتها وقلّة تكلفتها وامتلاكها الخصائص الفريدة وتطبيقاتها الواسعة في الإلكترونيات الشفافة الاستشعار الكيميائي والبيولوجي والتفاعلات التحفيزية [4].

يهدف عملنا هذا على الوقوف عند طرق تحضير الطبقات الرقيقة وطرق المعاينة لتحديد خصائص الطبقات وأكسيد الزنك المحضرة في مذيبات مختلفة، ودراسة تأثير المذيب على خصائص الطبقات الرقيقة. قسمنا عملنا هذا على ثلاث فصول تناول كل فصل كالتالي:

\***الفصل الأول:** تطرقنا إلى عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة ثم تطرقنا إلى حول ZnO الذي هو محل دراستنا واهتمامنا.

\***الفصل الثاني:** سنتعرف فيه على أبرز طرق الفيزيائية والكيميائية لترسيب الطبقات الرقيقة وطرق معاينتها.

\***الفصل الثالث:** عبارة عن الدراسة التجريبية يتضمن التركيب التحريبي المستخدم لترسيب طبقات ZnO وشرح بسيط لطريقة تحضير المحاليل وعرض ومناقشة الخصائص الضوئية والكهربائية المتحصل عليها من طرق معاينة.



## المراجع :

[1]T. Karasawa, Y.Miyata."Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films deposited on unheated substrates by d.c. reactive sputtering" Thin Solid Films, 223 (1993) 135-139.

[2]عايد نجم صالح، أسامة إبراهيم حسن."دراسة تأثير نوع وطبيعة الأرضية على الخواص البصرية لأغشية (NiO) المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني". قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، العراق، مجلة تكريب للعلوم الصرفة، 2015(1)20.

[3]Le-Xi Shao, Kuen-Huei Chang, Huey-Liang Hwang, "Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic applications" Applied Surface Science 212–213 (2003) 305–310.

[4]Ji-Min Yang, Wei Zhang, Qing Liu and Wei-Yin Sun."Porous ZnO and ZnO-NiO composite nano/microspheres: synthesis, catalytic and biosensor properties.

## الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة و أكسيد الزنك ZnO

## I-1- الأكاسيد الموصلة الشفافة:

## I-1-1- لمحة تاريخية:

أكتشفت الأكاسيد الموصلة الشفافة في بداية القرن العشرين من قبل العالم الألماني "Badeker" أي في سنة 1907 م، حين قام بتشكيل طبقات من أكسيد الكاديوم (CdO) [1] التي تتميز بناقلية كهربائية جيدة وشفافية كبيرة في المجال المرئي، وكانت أول الملاحظات التي لاحظها العالم هي هذه الخصائص التي تم من خلالها ظهور موضوع جديد للبحث آنذاك وظهور العديد من المواد مثل (ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO...) وأصبح الحصول على الأكاسيد الموصلة الشفافة تحدي صناعي هام [2].

وقد ظهر تقدم حقيقي في الأكاسيد الموصلة الشفافة عندما أكتشف أكسيد القصدير (SnO) عام 1931م، وتطعيم هذا الأخير بالانتيمون (SnO<sub>2</sub>:Sb)، الكلور (Cl) والفلور (F) في عام 1946، 1951م على التوالي [4.3]. ومن بين الطرق المستعملة لتطويرها الرش الكيميائي الحراري ثم اتسعت الطرق في وقتنا هذا لتشمل الرش المهبطي، المحلول الهلامي، الليزر النبضي. وقد تراجع استخدام الأكاسيد الموصلة الشفافة نسبياً عام 1972م إلا أنها عادت من جديد وشهدت انتعاشاً كبيراً سنة 1990م حتى وقتنا هذا.

## I-1-2- مفهوم الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO):

هي اختصاراً للجملة اللاتينية "Transparent Conducting Oxydes" وهي أشباه موصلات تتكون من عنصر أو عنصرين أو ثلاثة عناصر من المعدن متحدة مع الأوكسجين [6.5] أي أشباه موصلات أوكسيدية، تتميز بنفاذية عالية في المجال المرئي (400 < λ < 800nm) وناقلية كهربائية تقارب ناقلية المعادن  $10^3 (\Omega\text{Cm})^{-1}$  وشفافية عالية 80% وانعكاسية عالية كذلك في مجال المرئي، هذه الأكاسيد تملك فجوة طاقة تكون أكبر من أو تساوي 3eV، وعلى الرغم من كبر فجوة طاقتها إلا أن حزمة التوصيل لديها تكون ممتلئة بالإلكترونات الحرة الناتجة عن عدم التكافؤ الكيميائي بسبب فراغات الأوكسجين [7.5].

## I-1-3- أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة:

يمكن تصنيف الأكاسيد الموصلة الشفافة إلى نوعين هما:

\*نوع n: تكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات.

\*نوع p: تكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الثقوب (الفجوات).

الجدول (I-1): بعض أنواع الأكاسيد المعادن [8].

نوع n	نوع p
SnO <sub>2</sub>	NiO
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TeO <sub>2</sub>
ZnO	Ag <sub>2</sub> O
WO <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>
TiO <sub>2</sub>	PdO

## I-1-4- بنية (TCO):

لقد صنف العلماء المواد في الطبيعة إلى ثلاث أصناف وذلك انطلاقاً من عصابات الطاقة وهي: عوازل ونواقل وأنصاف

النواقل.

\***العوازل:** هي المواد التي تكون فيها حزمة التكافؤ (Bv) ممتلئة وحزمة النقل (Bc) فارغة، ويفصل بين الحزمتين فاصل طاقي كبير

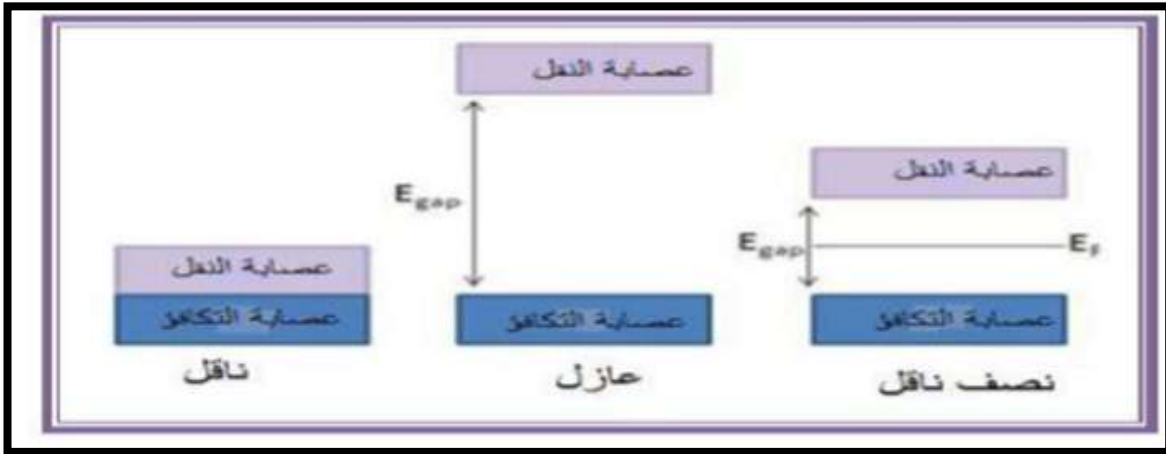
يسمى بالحزمة الممنوعة أو فجوة الطاقة (Eg) وقيمتها تتراوح في المجال [3-5]ev. ولا يمكن لأي طاقة أن تتغلب على هذه الحزمة

إلا وفقدت شكلها البلوري.

\***النواقل (المعادن):** وهي عناصر المجموعة الانتقالية مثل Cu, Ag... الخ يكون فيها حزمة التكافؤ (Bv) ممتلئة جزئياً تتداخل مع حزمة النقل (Bc) مما يسمح بعملية التوصيل الكهربائي بكل سهولة.

\***أنصاف النواقل:** هي عناصر المجموعة الرابعة من الجدول الدوري مثل Ge, Si.... الخ وتتميز بأنها لديها حزمة ممنوعة ( $E_g$ ) صغيرة نسبياً تفصل بين قمة حزمة التكافؤ (Bv) وقعر عصابة النقل (Bc)، وعندما تتجه الإلكترونات من (Bv) إلى (Bc) تخلف وراءها فجوات، وبفضل الحقل الكهربائي تكتسب كل من الإلكترونات في حزمة النقل (Bc) والفجوات في حزمة التوصيل (Bv) طاقة حركية تسمح لها بتوصيل الكهرباء، ولذلك وجد أن ناقليتها أكبر من العوازل وتقارب ناقلية المعادن [9].

TCO مواد نصف ناقلة منحلّة أو قريبة من الانحلال من نوع n عموماً، بمعنى مستوى فيرمي ( $E_f$ ) قريب من حزمة النقل (Bc) وتمتاز بخاصية مزدوجة شفافة وناقل جيد للكهرباء [9].



الشكل (I-1): مخطط الفاصل الطاقي لكل من الناقل، النصف ناقل، عازل [10].

### I-1-5- الخصائص الكهربائية للأكسيد الموصلة الشفافة:

• **الناقلية  $\sigma$ :** وحدتها  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ، وهي تتناسب مع كثافة حوامل الشحنة الحركية وحركتها والتي بدورها تحدد

الفاصل الممنوع [11]. وتعطى علاقتها بالشكل التالي:

$$\sigma = qn \mu \quad (1-I)$$

$q$ : الشحنة العنصرية للإلكترون (C).

$n$ : كثافة حاملات الشحنة ( $\text{cm}^{-3}$ ).

$\mu$ : حركية الشحنات ( $\text{Cm}^2/\text{v}^- \cdot \text{s}$ ).

• **المقاومية  $\rho$** : هي مقلوب الناقلية ووحدتها ( $\Omega \cdot \text{Cm}$ ) وتعطى علاقتها بالشكل:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2-I)$$

• **الحركية الكهربائية (حركية الشحنات)**: وحدتها ( $\text{Cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ) حركة الشحنات تؤثر على الناقلية

وكذلك الخواص الكهربائية ل TCO، وهي تعتمد أساسا على انتشار حاملات الشحنة في المادة حيث الزيادة

في تركيز هذه الأخيرة يخفض من حركتها نتيجة التصادم ومنه تقل الناقلية [12]. علاقتها من الشكل الآتي:

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

$m^*$ : الكتلة الفعالة (Kg).

$\tau$ : زمن الاسترخاء (زمن الفاصل بين تصادمين) (S).

$l$ : متوسط المسار الحر (Cm).

$V_f$ : سرعة الإلكترونات (m/s).

• **المقاومة السطحية  $R_S$** : هي النسبة بين المقاومة وسمك غشاء TCO ووحدتها ( $\Omega$ )، وهي مهمة لمعرفة

طبيعة السطح وتسمى أيضا بالمقاومة مربع [13]. وتكتب علاقتها على الشكل التالي:

$$R_s = \rho / d \quad (4-I)$$

$$R_s = 4.532(v/I) \quad (5-I)$$

$d$  : سمك الغشاء (nm).

4.532 : معامل التصحيح.

$V$  : فرق الجهد (v).  $I$  : شدة التيار (A).

• عرض الفاصل الطاقي (الحزمة الممنوعة): الأكاسيد الشفافة حزمها الممنوعة محصورة بين

$$3 < E_g < 4.6$$

تختلف الحزم

TCO باختلاف

ترسيبها.

الفاصل الطاقي (eV)	الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO
4.2-3.6	SnO <sub>2</sub>
3.3-3.2	ZnO
4.2	ITO
أكبر من 3	ZTO

ev

[14]،

الممنوعة ل

تقنيات

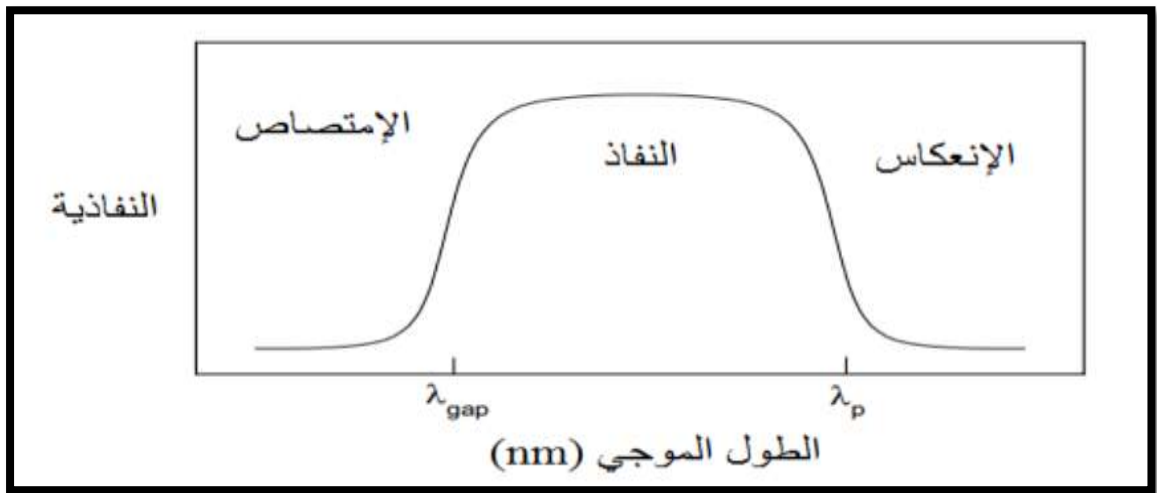
الجدول (2-I): عرض حزمة الفواصل الطاوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [14].

3.2-3	TiO <sub>2</sub>
-------	------------------

## I-1-6- الخصائص الضوئية ل TCO:

تتمثل الخصائص الضوئية للمواد في ثلاث ظواهر أساسية وهي الانعكاس، الانكسار، النفاذ، تمثلها في ثلاث متغيرات:

الانعكاسية (R)، الامتصاصية (A) والنفاذية (T) الشكل (2-1).



الشكل (I-2): تعلق المواد الشفافة بكل من  $\lambda_{\text{gap}}$  و  $\lambda_p$  [15].

$\lambda_{\text{gap}}$ : طول الموجي للأشعة فوق البنفسجية.  $\lambda_p$ : طول الموجي للبلازما.



- **الانعكاسية R**: هي شدة الضوء المنعكس ( $\Phi_R$ ) على سطح المادة بالنسبة لشدة الضوء الوارد ( $\Phi_0$ ). علاقتها

على الشكل:

$$R = \Phi_R / \Phi_0 \quad (6-I)$$

بالنسبة للشعاع الساقط عموديا على السطح فإن تأثير الانعكاس على شدة الشعاع المنعكس تعطى ب [16]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (7-I)$$

$n$ : معامل الانكسار.  $K$ : معامل الإخماد.

معادلة الإخماد الذي يعبر عن الأشعة الممتصة من قبل أغشية (TCO)، على الشكل الأتي [17]:

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

وعندما  $k=0$  فإن [18]:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (9-I)$$

- **النفاذية T**: هي نسبة شدة الإشعاع الضوئي النافذ ( $\Phi_T$ ) من خلال الموصل وشدة الإشعاع الوارد ( $\Phi_0$ ).

$$T = \Phi_T / \Phi_0 \quad (10-I)$$

- **الامتصاصية A**: نسبة شدة الضوء الممتص ( $\Phi_A$ ) وضوء الوارد ( $\Phi_0$ ).

$$A = \Phi_A / \Phi_0 \quad (11-I)$$

لدينا التدفق محفوظ

$$\Phi_0 = \Phi_A + \Phi_T + \Phi_R$$

$$\Phi_0 = A\Phi_0 + T\Phi_0 + R\Phi_0$$

ومنه

$$1 = A + T + R \quad (12-I)$$

• معامل الامتصاص  $\alpha$ :

إن قانون "بيير- لامبرت Beer-Lambert" يربط بين التدفق النافذ وسمك الغشاء (d) في شكل معامل

الامتصاصية والذي معادلته كما يلي [17]:

$$T = (1-R) e^{-\alpha d} \quad (13-I)$$

$R$ : انعكاسية أغشية (TCO).

$\alpha$ : معامل امتصاص للأغشية ( $\text{Cm}^{-1}$ ).

$T$ : نفاذية أغشية (TCO).

تعتمد الامتصاصية على عدة عوامل منها [19]:

- ✓ نوع وطبيعة التركيب الكيميائي والبلوري للغشاء.
- ✓ نوع ونسبة الإشابة التي توجد في البنية التركيبية للغشاء.
- ✓ سمك الغشاء المحضر.

### I-1-7- معامل الجودة:

إن الخصائص الكهربائية للأكسيد الموصلة الشفافة تتأثر بالخصائص الضوئية. حيث قام العالم G.ekcaah في

1976م باقتراح عامل يسمى معامل الجودة [21.20]، حيث يربط هذا الأخير بين الخصائص الكهربائية والضوئية لTCO،

وهو النسبة بين النفاذية المتوسطة T في المجال المرئي والمقاومة السطحية لطبقة الأكسيد الموصل الشفاف وحده ( $\Omega^{-1}$ ). تتعطى

بالعلاقة [20]:

$$\Phi_{TC} = T^{10}/R_s \quad (14-I)$$

$\Phi_{TC}$ : معامل الجودة.  $R_s$ : مقاومة السطحية.  $T$ : النفاذية المتوسطة.

الجدول (3-I): معامل الجودة لمختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة [11].

معامل الجودة ( $\Omega^{-1}$ )	الأكسيد الموصل الشفاف
7	ZnO : F
7	Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
5	ZnO : Al
4	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn
3	SnO <sub>2</sub> : F
3	ZnO : Ga
2	ZnO : B
0.4	SnO <sub>2</sub> : Sb
0.2	ZnO : In

**I-1-8- أهم تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة:**

للأكسيد الناقلة الشفافة العديد من الخواص التي تميزها عن المعادن الأخرى، مما يسمح باستخدامها في العديد من

المجالات ومن بين تطبيقاتها [22]:

- الشاشات المسطحة.
- النوافذ العاكسة للحرارة (المباني، الأفران.....).
- المرايا والنوافذ الكهروكيميائية.
- الخلايا الشمسية.
- الصمامات الباعثة.
- أجهزة التحكم باللمس.

**I-2- أكسيد الزنك ZnO:****I-2-1- تعريف أكسيد الزنك ZnO:**

يعتبر ZnO أحد الأكاسيد الموصلة الشفافة ذات استخدامات واسعة، وهو مركب لا عضوي صلب أبيض اللون يصفر عند التسخين بسبب التشوهات البلورية، وهو مادة غير سامة، عديم الرائحة وقليل الذوبان في الماء ذو نفاذية عالية للضوء المرئي وانعكاسية في منطقة تحت الحمراء وامتلاكه توصيلية كهربائية جيدة من النوع السالب n، فضلا على انه يتوفر في الطبيعة ذو استقرارية كيميائية عالية، حيث يستخلص هذا الأخير من أسيتات الزنك أو نترات الزنك تعتمد [24.23.6].

**I-2-2- خصائص أكسيد الزنك ZnO:****I-2-2-1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ ZnO:**

الجدول (I-4): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ ZnO [24]

نقطة غليان	نقطة انصهار	كتلة المولية	كثافة	الشكل	اللون
2360□	1970□	81.37 (g/mol)	5.67 (g/Cm <sup>3</sup> )	صلب	ابيض

### I-2-2-2- الخصائص البنيوية ل ZnO:

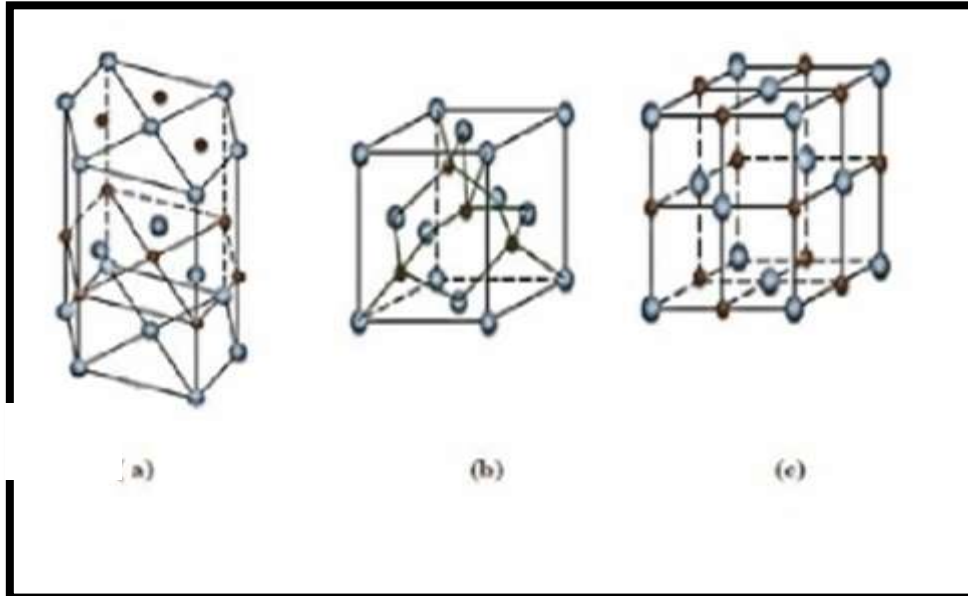
يتبلور أكسيد الزنك على ثلاث أشكال وهي:

1 - سداسي متراص (Hexagonal Wurtzite).

2- مكعب (Cubic -Blend).

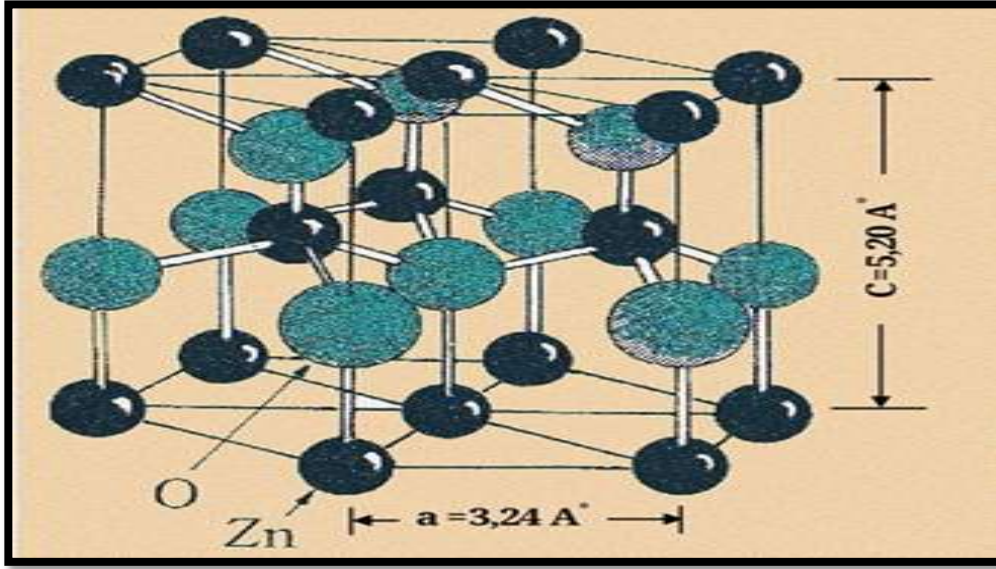
3- ملح صخري (Rock Salt).

كما هو موضح في الشكل (3-I):



الشكل (3-I): مختلف أنواع البنية البلورية لأكسيد الزنك [25]

(a): سداسي متراص (b): مكعب (c): ملح صخري ( Zn: • O: • ) .



الشكل (4-I): البنية السداسية ل ZnO [26]

يعد النوع الأول (السداسي المتراص) الأكثر استقرارا ووجودا في الطبيعة، لديه الثوابت البلورية ذات القيم  
 $(a=b=3.249 \text{ \AA}^\circ)$ ،  $(c=5.207 \text{ \AA}^\circ)$  كما هو موضح في الشكل (4-I) والقيمة  $(c/a)$  قريبة جدا من القيمة الحقيقية المثالية  
 لشبكة السداسية  $(1.633 \text{ \AA}^\circ)$  [27]

### I-2-2-3- الخصائص البصرية (الضوئية):

أكسيد الزنك مادة شفافة، تتراوح قيمة معامل انكسارها في الطبقات الرقيقة بين 1.9 و 2.2، تتخلف قيم معامل  
 الانكسار والامتصاص باختلاف ظروف وطرق إنتاج الطبقات [29.28]، ويمتلك نفاذية عالية وانعكاسية جيدة في المنطقة  
 المرئية والمنطقة تحت الحمراء على التوالي، إذا تبلغ قيمة معامل الامتصاص في المجال المرئي  $(5 \cdot 10^3 \text{ Cm}^{-1})$  [30].

### I-2-2-4- الخصائص الكهربائية:

يمتلك أكسيد الزنك انتقالات الكترونية مباشرة ويمتلك طاقة ارتباط كبيرة تقدر ب  $60 \text{ MeV}$  في درجة حرارة الغرفة  
 ذو استقرارية كيميائية عالية [31.10]. وله ناقلية ومقاومة تتغير على حسب نوع ونسبة التطعيم [32]. بالإضافة إلى أنه يمتلك  
 خصائص أخرى موضحة في الجدول أسفله:

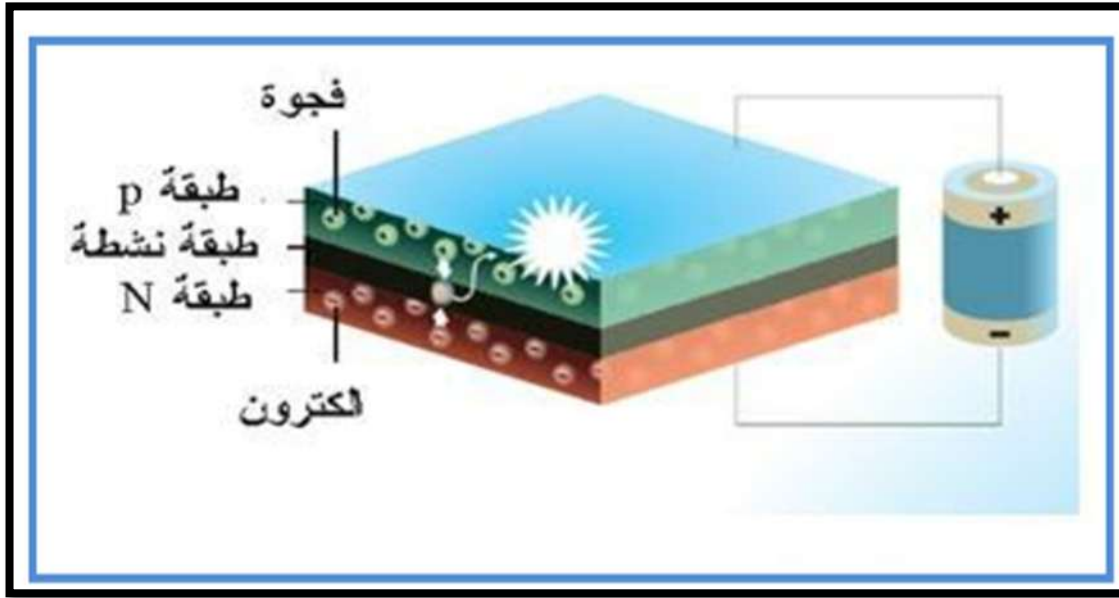
الجدول (I-5): بعض الخصائص الكهربائية لـ ZnO [10]

طبيعة الفاصل الطاقي	مباشرة
عرض الفاصل الطاقي	3.4ev
عرض الفاصل الطاقي عند 300K □	3.4eV ± 0.02
نوع التوصيل	p و n
الكتلة الفعالة للإلكترونات	0.28 m <sub>0</sub>
الكتلة الفعالة للفجوات	0.6 m <sub>0</sub>
الكثافة عند B <sub>C</sub>	3.71 * 10 <sup>18</sup> Cm <sup>-3</sup>
الكثافة عند B <sub>V</sub>	1.16 * 10 <sup>19</sup> Cm <sup>-3</sup>
السرعة الحرارية للإلكترونات	2.2 * 10 <sup>7</sup> Cm.s <sup>-1</sup>
السرعة الحرارية للفجوات	1.5 * 10 <sup>7</sup> Cm.s <sup>-1</sup>
المقاومية القصوى	10 <sup>6</sup> Ω.Cm

## I-3 - تطبيقات أكسيد الزنك:

## I-3-1 - صمامات الباعث للضوء (Diodes electroluminescent):

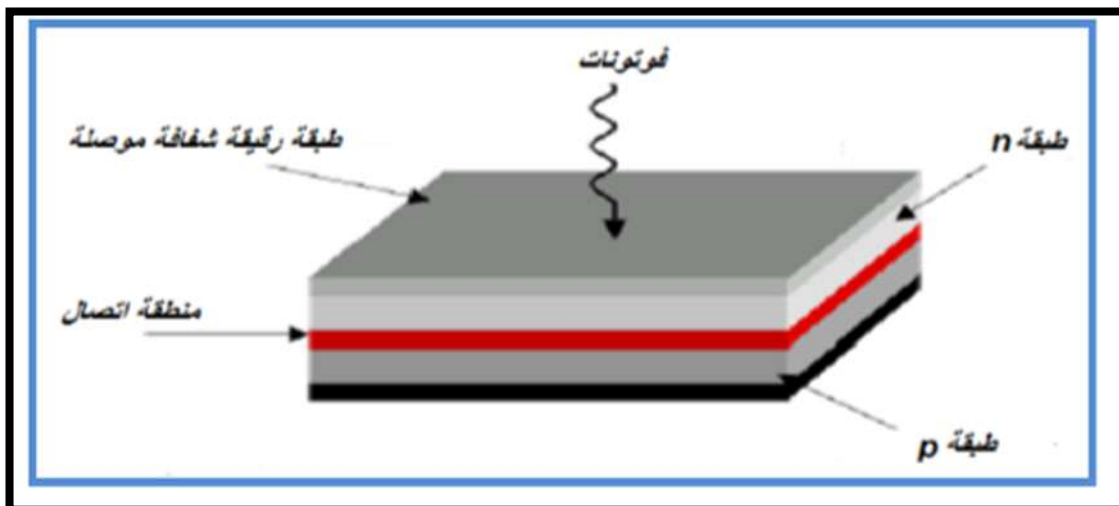
يرمز لها ب LED ويتكون من عدة طبقات من الأكاسيد الشفافة، يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى فوتونات حيث يدخل أكسيد الزنك في تطبيقات LED الباعثة للون الأزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة إثارة عالية 60MeV، مبدؤه انتقال الإلكترونات من الطبقة n والفجوات من الطبقة p إلى الطبقة النشطة بفعل تطبيق فرق جهد فيتحدان وينبعث الضوء كما هو موضح في الشكل (I-4) [8]:



الشكل (I-5): رسم تخطيطي لصمام باعث للضوء.

### I-3-2- الخاليا الشمسية:

تتكون الخلايا الشمسية من أنصاف نواقل لها القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية، حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتنتقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل كما هو موضح في الشكل (I-5)، تتحسن كفاءة أو مردود هذه الخلايا بدمج الأفلام الرقيقة كشبه موصل من نوع n قصد توسيع مساحة السطح الفعال وزيادة التفاعل مع الضوء [33].



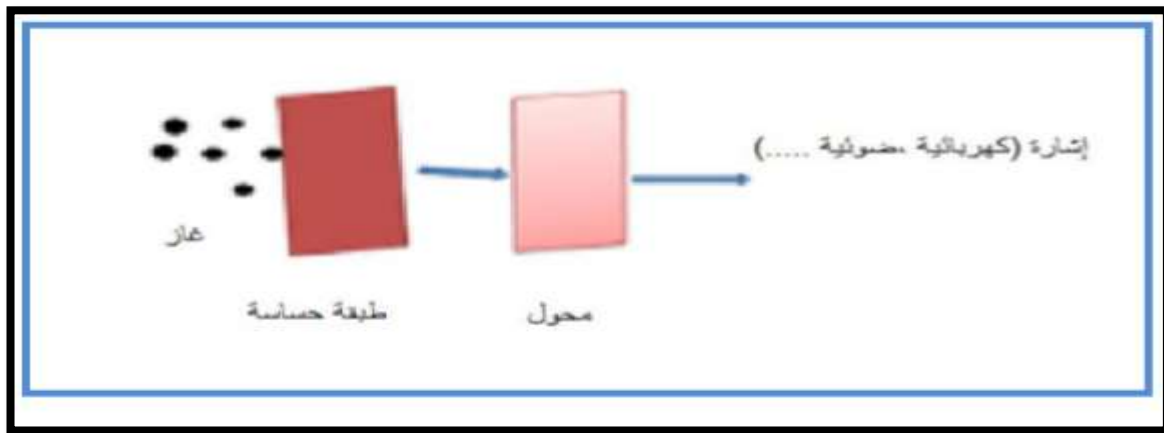


الشكل (I-6): الهيكل الأساسي للخلية الشمسية [34].

### I-3-3- حساسات الغاز:

تقوم الحساسات بالكشف على الغازات وذلك استنادا على تأثير التفاعل (غاز-صلب)، وبشكل خاص على امتصاص جزيئات الغاز المكثفة على السطح الحساس بحيث يؤدي تكاثف هذه الجزيئات إلى حدوث تفاعلات أكسدة واختزال على السطح متسببة في تغير المقاومة الكهربائية أو الخصائص الضوئية للجهاز (قرينة الانكسار) [35.33].

وفي حالة وجود غازات معينة يمكن أن تتغير المقاومة الكهربائية بشكل كبير بطبيعة الغاز المحيطة، وتستخدم أجهزة كشف الغازات المركبة المصنوعة من أكسيد الزنك للكشف على غاز ثنائي أكسيد النتروجين وأول أكسيد الكربون [36].



الشكل (I-7): مبدأ عمل حساسات الغاز [37].

### خلاصة:

تطرقنا في هذا الفصل إلى بعض الخصائص العامة المتعلقة بTCO من حيث البنية والخصائص الكهربائية والضوئية، وعرفنا معامل الجودة الذي يعبر عن مدى توافق هذه الخصائص، وقد خصصنا دراسة على أكسيد الزنك لأهميته بالإضافة على أنه غير سام وغير مكلف، وعرضنا خواصه البنيوية، الفيزيائية، الضوئية والكهربائية، وكذا استخداماتها المتعددة في العديد من التطبيقات الصناعية والتكنولوجية كما له آفاق واعدة بتحسين هذه الخصائص.

## المراجع:

- [1] **G.M. Nam, M. S. Kwon**, "Al-doped ZnO via Sol-Gel Spin-coating as 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] **Ahmad EL HAJJ**, "Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques", Thèse DOCTORAT, UNIVERSITE DE LIMOGES, 2013.
- [4] **A. J. Freeman, K. R. Poepelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, and T. J. Marks**, "MRS Bulletin and Thin Film Strategies for New Transparent Conducting Oxides", J. Appl. Phys., 25 (2000) 45.
- [5] **R. SCHROPP, and A. MADAN**, "Properties of Conductive ZnO films for transparent electrodes applications prepared by rf magnetron sputtering", J. Appl. Phys., vol. 66, p. 2027, (1989).
- [6] **Introduction to Nanomaterial**, "H. Hofmann Powder Technology Elaborator, TMX, EPFL, version 1 Sep 2009.
- [7] **K. BADEKER**, "Electrical Conductivity and thermo-Electromotive Force of some Metallic Compounds", Ann. Phys. Vol. 22 p 749. (1907).
- [8] **A. Douayar**, "Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (ZnO) Dope (Fluor, Indium, Aluminium Et Neodyme)" These De Doctorate, Université Mohammed V – Agdal , (2013.)
- [9] **ل. الزهرة** "دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالنيكل (Ni)، بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري"، شهادة ماستر، جامعة ورقلة (2016).
- [10] **Abdelkader Hafdallah**, "Etude du Dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique", Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, Constantine, 2007.
- [11] **R.G. GORDON**, Criteria for choosing transparent conductors, MRS Bulletin, N°. 11, (2000) 17-52.

[12]EL.H.CHAREF,"Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Mines du ZnO Elaborées parspray Ultrasonique", CENTRE UNIVERSITAIRE D' ELOUED, (2012).

[13] نور محمدعلي الكرخي، " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية اغشية (ZnO: Sn) المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي

الحراري " رسالة ماجستير، جامعة ديالى العراق، 2012.

[14]O. Boussoum,"Etude de l'effet d'une couche mince de Ti2 sur les paramètres d'une cellule solaire au silicium", Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,(2011).

[15]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, 2007.

[16]J.I. Pankove, Optical processes in semi-conducteurs, by prentice-Hall, Inc.1971.

[17]A.RAHAL,"Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", diplôme de Magister, UNIVERSITE D'ELOUD ,(2013).

[18]M. Y. Nadeen, W. Ahmed. Optical properties of ZnO films, J. Turk Phy.vol.24, 2000, p.651-659.

[19] أ.د. علاء الدين عبد الله النعيمي. أ.م.د. مسلم فاضل جواد الزبيدي. زهراء حسين حياة، "دراسة الخواص البصرية

لأغشية ستانيت كاديوم Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري". مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 27،

العدد 14. (2009).

[20]M.B.Bernardir, L.ESoledad, I.A Santos, E.R Leite, Longo, J.A Varela,"Influence of the concentration of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the viscosity of the precursor solution on the electrical and Optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films produced by the Pechini méthode, Thin Solid Films", VOL.405,p228-233,(2002).

[21]A.A.Yadav, E.U. Masumdar, A.V.Moholkar, M.Neumann-Spallart, K.Y.Rajpure, C.H.Bhosale", electrical structural and Optical of SnO<sub>2</sub>:F thin films affect of the substrattemperaturé ", Journal of Alloys and Compounds, Vol.488 ,N°.1,p.350-355,(2010).

[22]G. Gordon"،Giterai For Choosing Transparent Conductors",Mrs Bulletin, vol25 ,p.52-57 .(2000).

[22]S. Major, A. Banerjee, and K. Chopra," Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", Thin Solid Films, vol. 108, no. 3, p 333–340,(1983).

[23] ر.ع. منيف، ر.ع. اسماعيل، ص.ج. محمد، " دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، 18، (1)، 2013.

[24]H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish,“ Semiconducting Transparent Thin Films” , Institute of Physics Publishing, Bristol , (1995).

[25]F.Ynineb, "Etude Et Realisation De Structures A Base D’oxyde De Zinc " , These De Doctorat , Universite Des Freres Mentouri Constantine , (2015).

[26]S.Guitouni, "Corrélation entre les propriétés thermophysiquesdes gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray"Mémoire de Magister ,Université Mentouri Constantine. (2010) 36.

[27]Joyanta Kunar Becher , "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZnO NANO-PARTICLES", NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY,ROURKELA-769008, ORISSA, INDIA.

[28]E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet,"Structural and optical properties of sputtered ZnO films" Thin Solid Films, vol 348, (1999).

[29]T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res.Technol ,Vol 35, (2000).

[30]D. R. Lide, "Chemical Rubber Company", Hand Book Of Chemistry And Physics, Crc Press, Bocaraton, Florida, Usa ,7th Edition, (1996).

[31]P.B.Taunk, R.Das, D.P.Bisen, R.K.Tamrakar, NootanRathor, "Synthesis and optical properties of chemical bath deposited ZnO thin films", karbala international Journal of Modern Sciencexx, (1), 2015.

---

[32] **A. Jacqueline Regina Mary, S. Arumugm**, "indium doped zinc oxide thin films: effect on structural, optical and electrical characteristics", international research of engineering and technology, 2017.

[33] **Noua BOUHSSIRA** , "Elaboration Des Films Minces D'oxyde De Zinc Par Evaporation Et Par Pulverisation Magnetron Et Etude De Leurs Proprietes", Thèse De Doctorat, Université Constantine 1, (2013).

[34] **H. Sefardjella**, " Proprié Opto-Electriques Des Films Minces Du Dioxyde D'étain", These De Doctort, Université 20 Aout 1955- Skikda, (2015).

[35] **K. Ramamoorthy, M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, C. Sanjeeviraja**, "Highly textured ZnO thin films: a novel economical preparation and approachment for optical devices, UV lasers and green LEDs" Materials Chemistry And Physics, Vol 85, P 257, (2004).

[36] **J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, Y. C. Lee, O. K. Tan, L. Vayssieres** , "Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications "Nanotechnology, Vol 17 , (2006).

[37] **Fahd OUDRHIRI HASSANI** , " Couches Minces D'oxydes Spinelles Et De Nanocomposites Spinnelle - CuO A Propriétés Semi-Conductrices Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gaz ", Thèse De Doctorat, Université Toulouse III- Paul Abatier, (2009).

## الفصل الثاني:

طرق ترسيب ومعاينة الطبقات الرقيقة

**II - 1 - مقدمة:**

تعد اليوم دراسة المواد المترسبة على شكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي [1]، حيث تتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية [2]. إن التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى التوليد (استحداث) طرائق مختلفة لتحضير هذه الطبقات ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الطبقات وأصبحت عالية الدقة في تحديد سمك الطبقة وتجانسها، إن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل من أهمها المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة وكلفة التحضير، إذ تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لأخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال والأخرى معقدة [3-4].

سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق نموها ومبدأ ترسيبها وطرق تحليلها إضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لصناعة الأكاسيد الشفافة. وقد تم اختيار طريقة الرش الكيميائي الحراري في بحثنا الحالي.

**II - 2 - مفهوم الطبقات الرقيقة:**

يطلق لفظ الغشاء الرقيق (Thin films) على وصف طبقة واحدة أو عدة طبقات لا يتعدى سمكها المايكرومتر واحد ( $1\mu m$ ) [5]، يتم ترسيبها على قواعد صلبة (ركائز) تكون من الزجاج أو السليكون أو بعض الأملاح وغير ذلك حسب طبيعة الدراسة، ومن حيث شكلها فهي ترتب لعناصر هذه المادة في بعدين حيث البعد الثالث يكون صغير جداً [6]، وهذا ما يفسر التفاعلات السطحية التي تحدد الخصائص الفيزيائية لطبقات الرقيقة [7]، في هذه الحالة فإن الآثار الناتجة عن البعد الثالث (سمك) تكون مسيطرة على خصائص الطبقة على عكس الطبقة السميكة أين تكون هاته الآثار مهملة.

**II - 3 - مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:**

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب ان تمر جسيمات المادة المكونة لشريحة عبر وسط ناقل وتكون الركيزة في اتصال مباشر مع الوسط، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يلتصق بالسطح من خلال قوى "فاندروالز" يتفاعل

كيميائيا معها، يمكن أن تكون هذه الجسيمات ذرات، أيونات أو جزيئات، وقد يكون وسط النقل صلب أو سائل، أو غاز أو في الفراغ [8].

• **حالة وسط الناقل صلب:** هنا تكون الرقيقة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الرقيقة لتشكيل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على طبقات من هذا نوع صعب جدا [9].

• **حالة وسط الناقل سائل:** هذه الطريقة سهلة نسبيا، ومثال على ذلك طريقة هلام سائل (Sol-Gel) [10].

• **حالة الوسط الناقل غاز أو فراغ:** هذا الوسط أكثر استخدام في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب بالأبخرة الكيميائية، ويكمن الاختلاف بين الغاز الفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (مسار بين التصادمين) [11].

تجدر الإشارة إلى انه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية، إضافة إلى ذلك فإن تحضير الرقيقة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة [8].

## II-4- العوامل المؤثرة على تشكل الطبقة الرقيقة:

II-4-1- **البنية البلورية:** أن يكون عدم التوافق البلوري صغير جدا بين الرقيقة ومادة الترسيب، حيث يلاحظ تفاعل بين الرقيقة والطبقة في درجات حرارة عالية [12].

II-4-2- **موقع الرقيقة ومساحتها:** بوجود الرقيقة فوق الهدف مباشرة نتحصل على أعلى توضع ومنه غشاء أكثر سماكة، وتقل سماكة الغشاء كلما زادت المسافة بين الرقيقة و الهدف. بالإضافة إلى أن كبر مساحة الرقيقة عليها يتسبب في تباين سماكة الغشاء بشكل واضح لذلك نلجأ إلى قص الرقيقة إلى مساحات صغيرة للحصول على تجانس منتظم لسماكة بشكل أفضل [13].

II-4-3- **درجة حرارة الرقيقة:** تتعرض المادة مراد ترسيبها فور وصولها إلى الرقيقة إلى عدة عمليات حركية تتضمن الاهتزاز والتطاير و التنوية وحتى إعادة التبخر، فإن كانت الجسيمات تملك طاقة أعلى من طاقة ترابط الممييزة فإنها تتبخر إلى الوسط الناقل لذلك نحتاج إلى تسخين الرقيقة. إضافة إلى أن تسخين الرقيقة يزيد من إمكانية التنوية، أما التسخين العالي جدل للرقيقة



فيسبب في تبخر الغشاء بعد تشكله. أما في حالة الرقيقة تملك درجة حرارة مناسبة فإن الذرات تكسب طاقة حركية كافية تساعد على تعديل مواضعها على الأخيرة وبشكل متجانس [12].

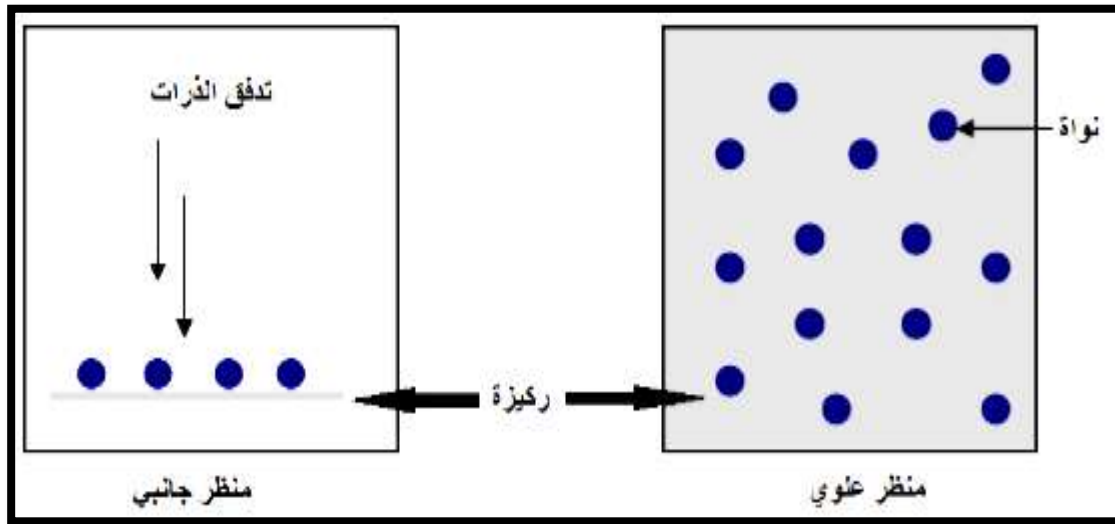
## II-5- مراحل تشكل الطبقات الرقيقة:

تمر مختلف طرق الترسيب ب 3 مراحل أساسية.

### II-5-1- مرحلة التوضع (La nucléation):

ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة

وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة، يتم تحول المادة إلى رذاذ يرش على سطح الرقيقة ويتفاعل هذا الأخير مع سطح الرقيقة مشكلا مجموعات وتسمى أيضا بالأنوية المنشأ [14].

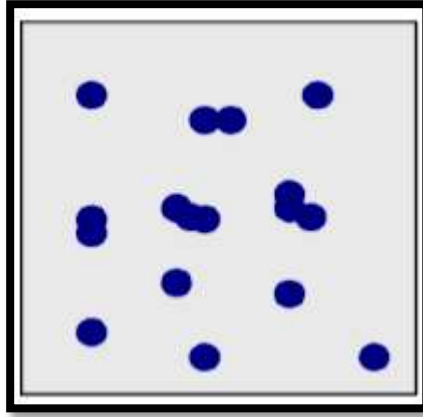


الشكل (II-1): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات لطبقات الرقيقة [9]

### II-5-2- مرحلة الالتحام (La coalescence):

عند زيادة حجم المجموعات المتشكلة في المرحلة السابقة

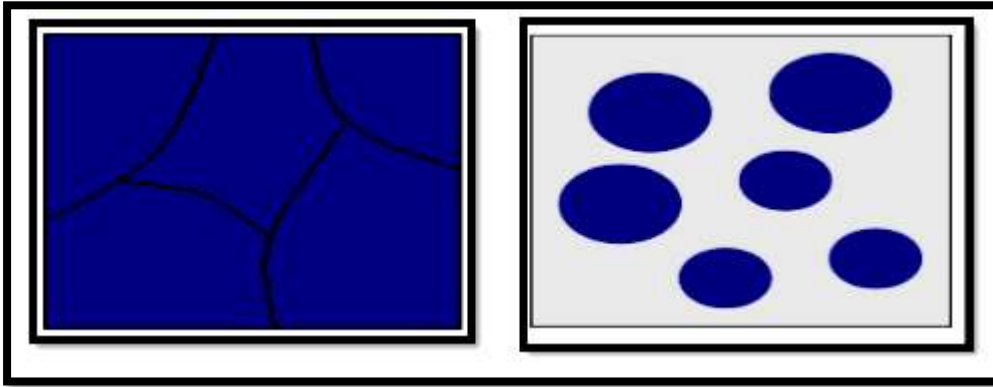
تلتحم فيما بينها وتقارب من بعضها تدريجيا مشكلة جزرا على السطح، كما هو موضح في الشكل التالي [9].



الشكل (II-2): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام [9].

## II-5-3 - مرحلة النمو (La croissance): هي المرحلة الأخيرة لتركيب الطبقة، وتكملة لعملية الالتحام

بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة عن طريق ملئ الفجوات بزيادة درجة الحرارة.



(ب)

(أ)

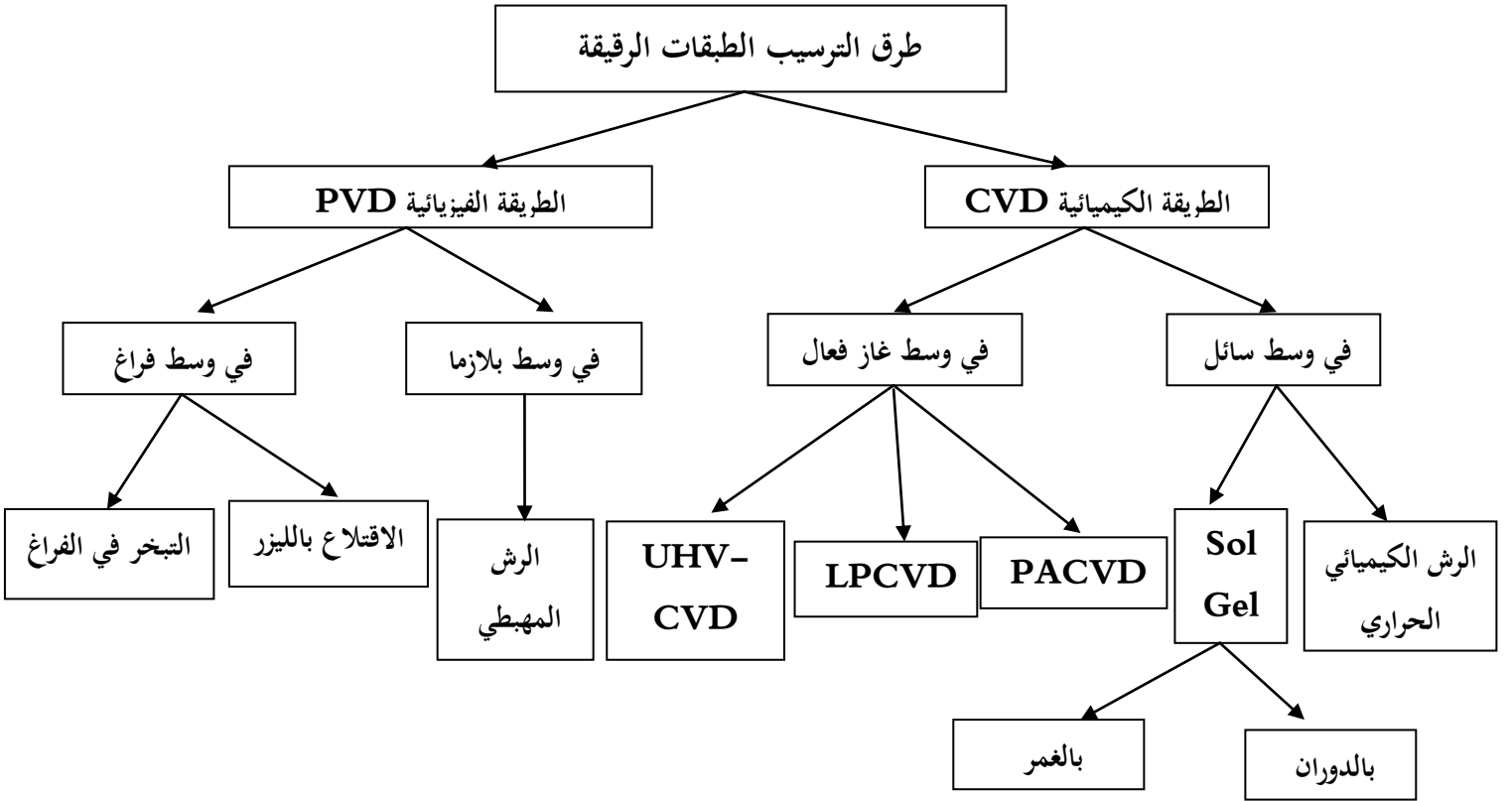
الشكل (II-3): رسم تخطيطي يوضح مرحلة النمو الطبقات.

(أ) الخطوة الأخيرة للالتحام (ب) نمو الطبقة الرقيقة [9].

## II-6 - طرق ترسيب الطبقات الرقيقة:

يمكن تقسيم تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة إلى قسمين أساسيين وهما طريقة فيزيائية وطريقة كيميائية. كما هو موضح في

الشكل (II-4):



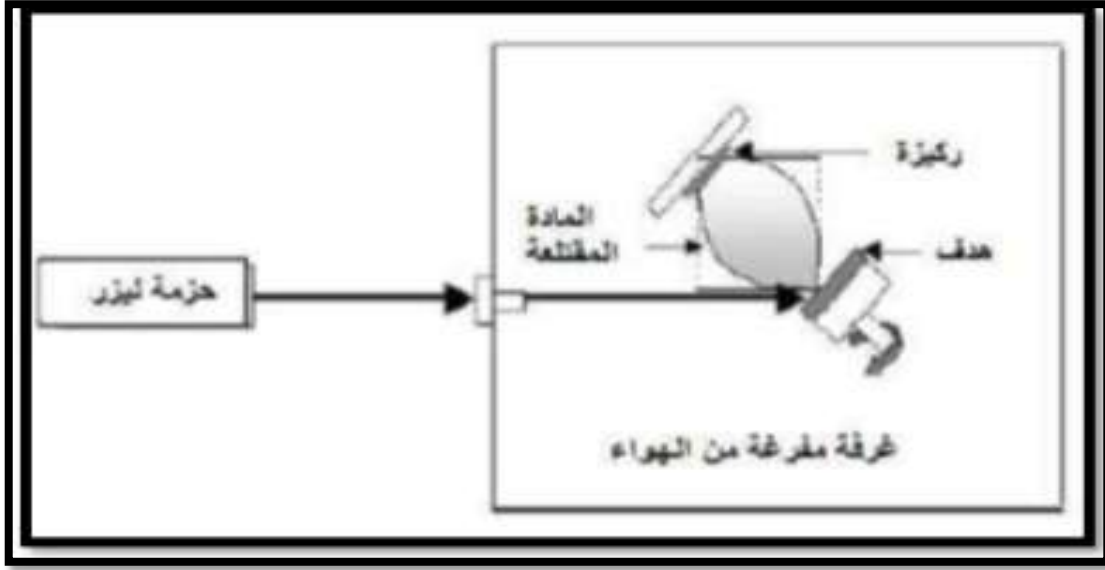
الشكل (II-4): تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة [15].

## II-6-1- الطرق الفيزيائية:

II-6-1-1 - **الاقتلاع بالليزر**: تتم هذه العملية بتبخير المادة المراد ترسيبها في الفراغ بإرسال حزمة ليزر مكثفة

عليها، هذه الحزمة ترسل عموديا وتكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لاقتلاع كمية من مادة الهدف لتشكيل منها سحابة التي

ترسب على الركيزة الساخنة الموجودة على التوازي مع الهدف كما موضح في الشكل (II-5) [16]:



الشكل (II-5): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر.

➤ من إيجابيات هذه التقنية:

- الالتصاق الجيد. بساطة التنفيذ. وإمكانية استخدام أهداف صغيرة.

- لا تتطلب أي مصدر للحرارة ملوثا داخل الغرفة [17].

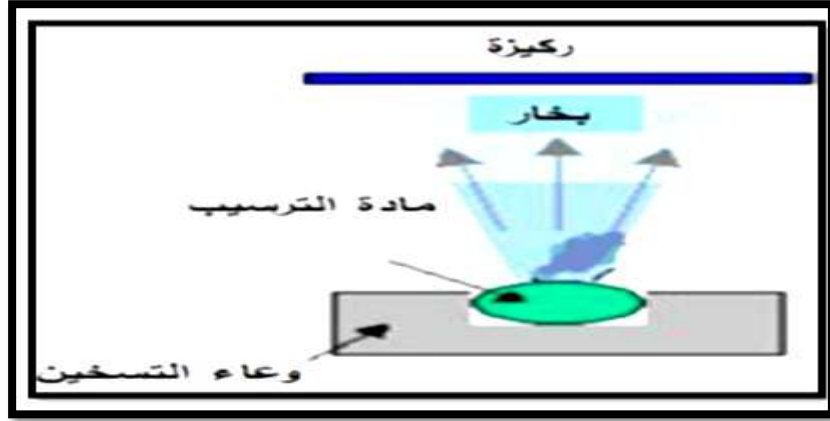
➤ ومن سلبياتها ما يلي:

- تكلفة عالية. ودقة عالية في التعامل مع الليزر.

## II-6-1-2- التبخر في الفراغ: تتبخر المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها لدرجات حرارة عالية ، تحدث داخل

غرفة مفرغة من الهواء،المواد المراد المبخرة تترسب على الركيزة عن طريق التكثيف ومنها يتشكل الغشاء [18]. كما موضح في

الشكل (II-6):



الشكل (II-6): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية التبخر [19].

➤ من سلبيات هذه التقنية:

- تحتاج إلى طاقة عالية. نتيجة الحرارة العالية لتفكك الأكاسيد.

- عندما يكون الضغط ليس منخفضا بما فيه الكفاية الترسيب يكون قليل التماسك.

- التفاعلات الجانبية للمواد المتبخرة تكون على اتصال فيما بينها [20].

## II-6-1-3- الرش المهبطي أو التريديذ: تعتمد هذه التقنية على استخدام التفريغ الكهربائي بين المصعد

والمهبط الناقلين بينهما فراغ يحتوي على غاز حامل تحت ضغط منخفض (كغاز الأرجون حامل وثقيل)، يتم تثبيت مادة الهدف

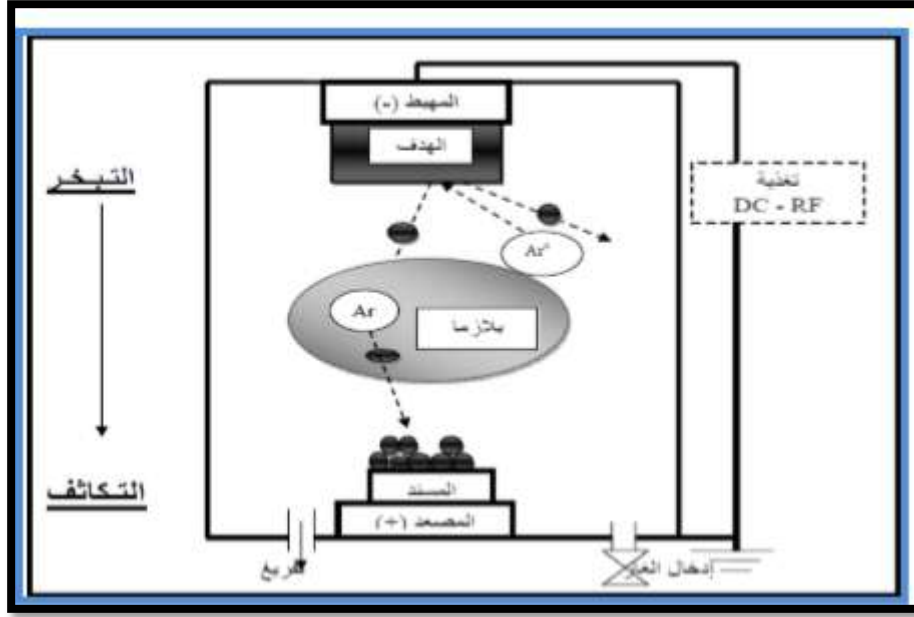
على المهبط الذي يحمل جهد سالبا (3Kv إلى 5Kv) والركيزة على المصعد والذي يكون موازي للمهبط تفصل بينهما مسافة

تقدر ب3Cm إلى 5Cm، إذا كان الضغط المطبق بين اللبوسين منخفضا يتسبب في تفريغ كهربائي للشحن مما يؤدي إلى

تأين لذرات الغاز، تتسارع الأيونات الناتجة تحت تأثير الحقل الكهربائي متجهة نحو المهبط فتتصادم مع الهدف، في بعض

الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة إلى الأول بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المنزوعة لتشكيل المركبات المطلوبة التي ترسب

الركيزة كما موضح في الشكل (II-7) [21]:



الشكل (II-7): رسم تخطيطي يوضح عملية ترسب الأغشية بتقنية الرش المهبطي.

➤ من إيجابيات تقنية الرش المهبطي:

- الالتصاق الجيد. وترسب تحت أجواء مراقبة.

➤ ومن سلبياتها:

- التكلفة العالية. وبطيء عملية الترسب [22].

## II-6-2- الطرق الكيميائية:

### II-6-2-1- الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD:

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

## II-6-2-1- تقنية المحلول الهلامي (Sol-Gel):

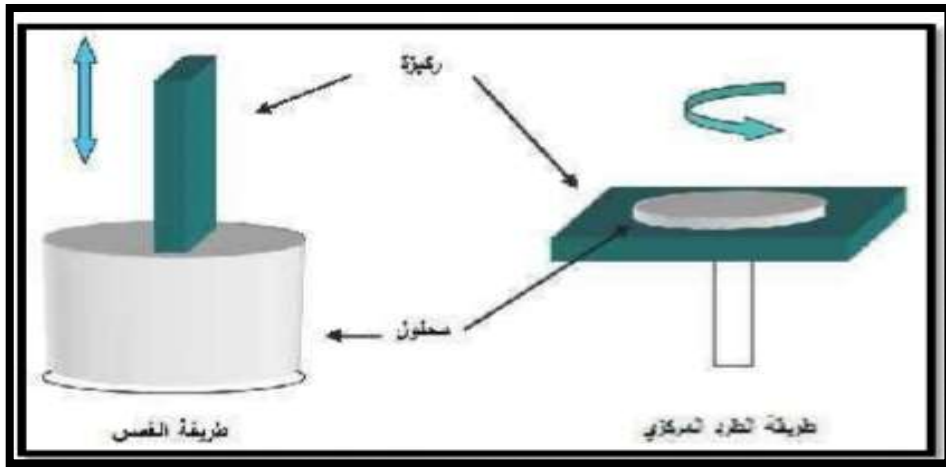
اكتشفت هذه التقنية منذ أكثر من 150 عام من قبل العالم إبلمن (Ebelmen) [23]. بحيث يشكل محلول

مكون من متفاعلات مذابة في الكحول في اغلب الأحيان، وقد استخدم أسلوبين في هذه التقنية وهما:

- **طريقة الغمس Dip-Coating:** تتمثل في غمر الركيزة في المحلول حتى تتشكل طبقة رقيقة على سطحها، حيث يتأثر سمك الطبقة بالسرعة العمودية لغمس الركيزة.

- **طريقة الطرد المركزي Spin-Coating:** مبدأ هذه الطريقة يعتمد على صب المحلول قطرة قطرة على ركيزة تدور بسرعة عالية فتنتشر مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي [21].

كلا الطريقتين تخضع للمعالجة الحرارية بعد تحضير الطبقة وذلك لتخلص كلياً من المذيب [24].



الشكل (II-8): رسم تخطيطي يوضح تقنية ترسيب بواسطة الغمس والطرد المركزي [25].

➤ تتميز هذه التقنية بمزايا وهي [25]:

- درجة حرارة مستعملة أثناء تحضير الطبقة تكون منخفضة.

- التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة.

- نقاء الطبقة المتحصل عليها.

➤ أما عيوبها:

- تقنية معقدة كيميائيا إلى حد ما.

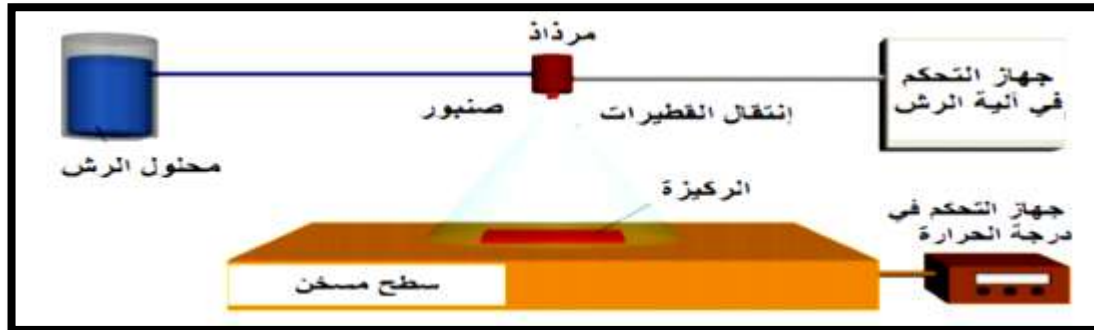
## II-3-2-6- الرش الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis):

تعتبر تقنية الرش الكيميائي الحراري من أهم الطرق المعتمدة في تحضير الطبقات الرقيقة وخاصة في التطبيقات الضوئية التي تتطلب مساحات واسعة من طبقات المواد الرقيقة. وتمتاز هذه التقنية عن باقي التقنيات الأخرى على أنها اقتصادية لقلة تكلفتها وبساطة أجهزتها، ويمكن تحضير طبقات بمساحات كبيرة وأن هذه الأغشية لها استقرارية عالية في الخواص الفيزيائية مع مرور الزمن. وتحضر بهذه التقنية أغشية لمركبات ذات درجات انصهار عالية يصعب تحضيرها بتقنيات أخرى، كما تمكننا من تحضير أغشية من مزيج مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة [26].

معنى كلمة **Spray Pyrolysis**: هي الاسم الأكثر شيوعا لهذه التقنية وتمثل الرش الكيميائي الحراري.

- **Spray** (الترذيد): كلمة إنجليزية تشير إلى رش السائل في شكل قطرات دقيقة تنطلق من بخاخ.
- **Pyrolysis** (الانحلال الحراري): تشير إلى تسخين الركيزة، توفر درجة حرارة الركيزة طاقة تنشيط التي تؤدي إلى تفاعل كيميائي بين مركبات.

الشكل (II-9) يوضح تقنية الرش الكيميائي الحراري [27]:

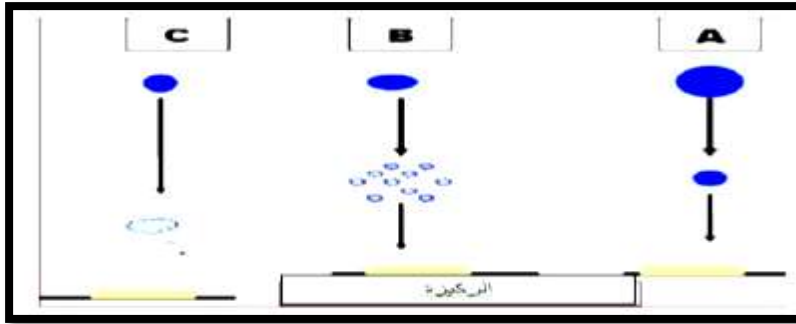


الشكل (II-9): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش الكيميائي الحراري.



يمكن تلخيص مبدأ هذه التقنية برش المحلول الذي سنحضر منه الطبقة على القاعدة الساخنة (درجة حرارة معينة) وذلك حسب نوع المادة المستخدمة. إذ يحدث تفاعلا بين ذرات المحلول و ذرات مادة القاعدة الساخنة الذي ينتج عنه تشكل الطبقة الرقيقة [28].

يعتمد تكوين الطبقات الرقيقة على حجم القطرات النازلة من جهاز الرش لأن حجم القطرة النازلة بحيث صغر حجم هذه القطرات يؤدي إلى تبخرها قبل وصولها إلى القاعدة، أما إذا كان حجمها كبير فإن الحرارة تكون غير كافية لتحويلها إلى بخار ومنه يتشكل راسب صلب غير متجانس أما إذا كان حجم القطرة النازلة متوسط وهي الحالة المثالية للترسيب فإن المحلول يتبخر بجوار سطح القاعدة وبالتالي تصل إلى القاعدة الساخنة على شكل بخار يتفاعل مع الأخيرة ليشكل الطبقة الرقيقة [29]. الشكل (10-II) يوضح حجم القطرات الموضحة سابقا.



الشكل (10-II): حالات ارسب مختلفة اعتمادا على حجم القطرات المتشكلة [2].

- سنهتم في بحثنا هذا على هذه التقنية لما تملكه من إيجابيات كثيرة عن غيرها من التقنيات الأخرى ومنها:
  - قلة تكلفتها. وبساطة استخدامها [26].
  - تحضير أغشية متجانسة وبمساحات كبيرة.
  - استخدام العديد من المنتجات في وقت واحد لاسيما في التطعيم.
  - الأفلام المحضرة ذات جودة عالية.
- من عيوبها:

- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط أي لا نستطيع ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر [29].
- تتطلب الجهد والوقت للحصول على غشاء متجانس.

## II-7- تقنيات التحليل الطبقات الرقيقة:

يهدف هذا الجزء للتعرف على مختلف طرق المعاينة المستخدمة في تحديد الخواص البنوية والكهربائية والضوئية للطبقات الرقيقة المترسبة ولهذا الغرض وضعت مجموعة مختلفة من الطرق نذكر منها:

### II-7-1- طرق تحديد الخصائص البنوية:

#### II-7-1-1- انعراج الأشعة السينية XDRX: diffraction des rayons :

حيود الأشعة السينية هي طريقة مستخدمة عالميا لتحديد طبيعة وهيكل المركبات المتبلورة، تعتبر الأشعة السينية شكل من إشكال الإشعاع الكهرومغناطيسي عالي التردد، ذات أطوال موجية محددة وتقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة غاما إذ أن أطوال موجتها يتراوح بين ( $0.1-10\text{A}^\circ$ ). اكتشفت الأشعة السينية من قبل العالم الألماني ويليام رونتجن (Wilhelm Rontgen) سنة 1895م، بعدها اكتشف الفيزيائي لاوي (Laue Bragg) في عام 1912م الذي يحدده عن طريق شبكة بلورية والطول الموجي للأشعة السينية [1-30].

#### II-7-1-1-1- مبدأ انعراج الأشعة السينية:

عند توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على العينة تعمل هذه الأخيرة على انعكاس جزء من الأشعة من طرف مستوياتها الذرية، بحيث يعتمد مبدأ انعراج الأشعة على قانون براغ.

من قانون براغ وجد أنه يمكن تبيان موقع (موضع) الحزمة المنعرجة للأشعة السينية على البلورة بنموذج بسيط كما هو مبين في الشكل

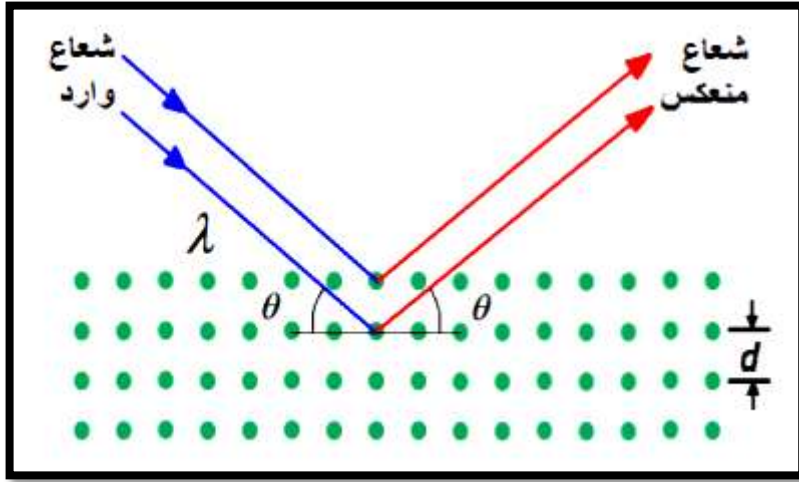
(II-11)، حيث افترض أن الأشعة تنعكس بانتظام من مستويات مختلفة للذرات في الشبكة، ونجسد قانون براغ بالعلاقة [31]:

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

$\lambda$ : طول الموجي للأشعة السينية  $A^\circ$ .

$n$ : رتبة الانعكاس (الحيود)  $n=1, 2, 3, \dots$  [32].

$d_{(hkl)}$ : مسافة بين المستويات البلورية  $A^\circ$ .



الشكل (II-11): مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ [33].

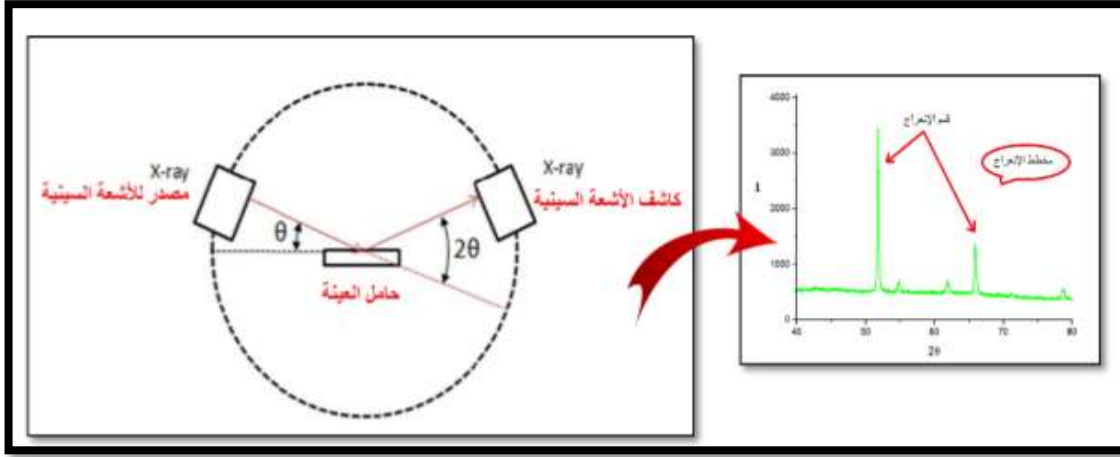
## II - 7-1-1-2 - جهاز انعراج الأشعة السينية:

يسمح لنا جهاز انعراج الأشعة السينية الموضح في الشكل (II-12) من تسجيل شدة الانعراج بدلالة الزاوية  $2\theta$

المشكلة مع الشعاع المباشر. حيث تسمح منحنيات الانعراج بدراسة عدد كبير من المعلومات حول الخصائص البنيوية والمجهرية للعينة

مثل: بنيتها البلورية، حجم بلوراتها،.....، كما تسمح الزاوية للخطوط الانعراج بحساب المسافة الشبكات  $d(hkl)$  وبالتالي ثوابت

الشبكة [8].



الشكل (II-12): رسم تخطيطي يوضح انعراج الأشعة السينية [33].

شدة الخطوط ومواضعها للمواد الشائعة المعروفة درست و أدرجت في قاعدة بيانات لتسهيل استخدامها، نقارن النتائج المتحصل عليها تجريباً مع نتائج الموجودة في قاعدة البيانات لإيجاد طبيعة مركبات كل أطوار العينة [8].

## II-7-1-2-المعلومات البنيوية:

### II-7-1-2-1-المسافة بين المستويات البلورية d(hkl):

تُحسب المسافة بين المستويات انطلاقاً من قانون براغ العلاقة (II-1) فنجد:

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

### II-7-1-2-2-حساب ثابت a:

يُحسب ثابت الشبكة في الشبكة السداسية من العلاقة التالية [34]:

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

c.a: ثوابت الشبكة  $A^\circ$ .

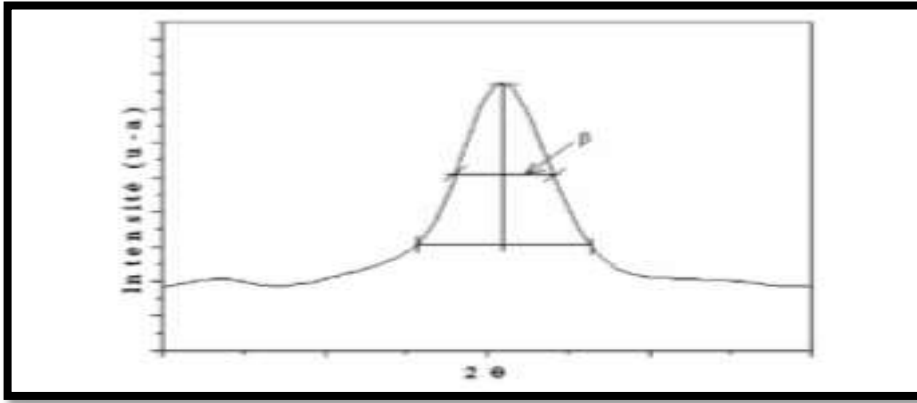
hkl: قرائن ميلر.

## II-7-1-2-3-معدل حجم الحبيبي (Average grain size):

يحسب من علاقة شيرر (Scherrer) [1]:

$$D_{av} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta\beta} \quad (4-II)$$

$D_{av}$ : الحجم الحبيبي (nm).  $\beta$ : عرض منتصف القمة.



الشكل (II-13): طريقة تحديد عرض منتصف القمة [35].

## II-7-1-2-4-عامل التشكل (Texture Coefficient) (Tc):

يمكن وصف اتجاه السائد لمستوى البلورة (hkl) في عينة متعددة التبلور بمعادلة (Josepand Manoj) [1]:

$$T_c = \frac{I/I_0}{\frac{1}{M} \sum I_0} \quad (5-II)$$

$M$ : عدد القمم في نمط حيود الأشعة السينية.

$I_0$ : الشدة في البطاقة القياسية (JCPDS 04-0835).  $I$ : الشدة المقاسة.

**II-7-2-2-5- عدد البلورات (Number of crystals):**

علاقته على الشكل التالي [36]:

$$N = d/D_{av}^3 \quad (6-II)$$

**N** : عدد البلورات في وحدة المساحة. **d** : سمك الطبقة.

**II-7-2- الخصائص الضوئية:**

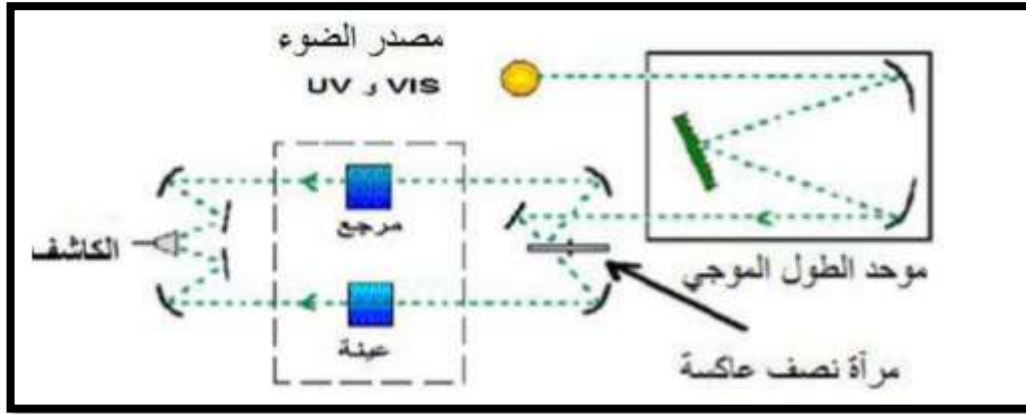
الطرق البصرية تجعل من الممكن وصف عدد كبير من لثوابت للطبقة الرقيقة. ولديهم ميزة تميزهم على الطرق الكهربائية في كونهم غير مدمرين. وهذه القياسات الطيفية تجعل من الممكن تحديد معامل الانكسار البصري، وسمك المادة والفجوة البصرية ومعامل الامتصاص [37].

**II-7-2-1- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية:**

التفاعل مادة إشعاع هو المبدأ الأساسي لمطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. حيث جزء من الإشعاع الساقط إما ينفذ أو يمتص من قبل العينة، عند امتصاص العينة للإشعاع في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية يحدث انتقال للإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى وهذا نتيجة اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة. تقع هذه الانتقالات في مجال المرئي (350-800nm) والأشعة فوق البنفسجية (200-350nm) [39.38].

لتحقيق هذه الدراسة استخدمنا جهاز (UV-310 PC-SHIMADZU) والذي يعتمد على مصدر ضوء

مكون من مصباحين أحدهما من التنغستن والآخر من الديتريوم كما هو موضح في الشكل التالي.



الشكل (II-14): التمثيل التخطيطي لتحليل الطيفي في المجال فوق بنفسجي والمرئي [40].

تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد الطول الموجي وهذا من أجل تحديد هذا الأخير، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين، تتجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة المادة) والأخرى تمر عبر مرجع يكون عادة من الزجاج (يمتص الضوء المرئي). بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها.

## II-7-2-1-1-1-1-1-2-7-II-1-1-2-7-II تحديد معامل الامتصاص $\alpha$ :

يمكن حساب  $\alpha$  و  $K$  معامل الامتصاص والإخماد على التوالي للطبقات الرقيقة انطلاقاً من طيف النفاذية من خلال علاقة

: Beer Lambert [35]:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (7-II)$$

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad \text{و} \quad \alpha = \frac{1}{d} \text{Lan} \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \quad (8-II)$$

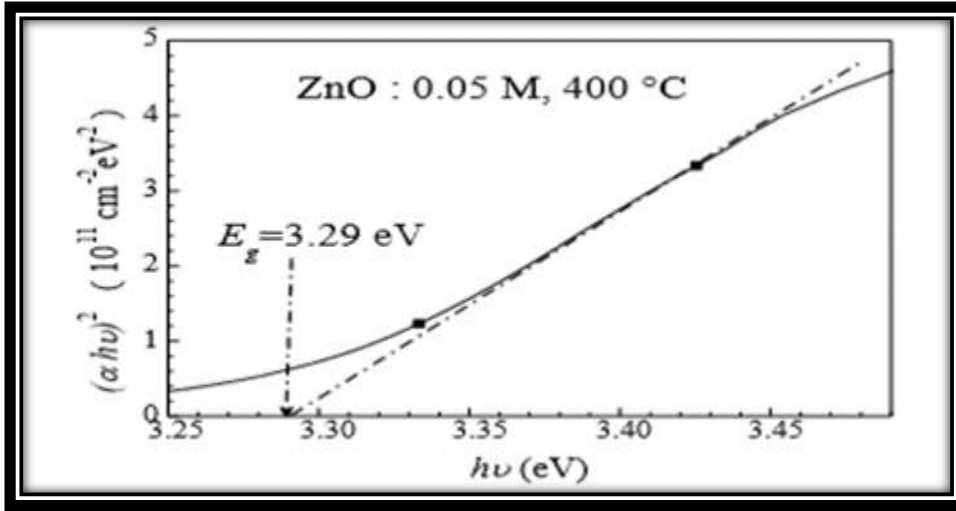
## II-7-2-1-2-7-II-2-1-2-7-II-2-1-2-7-II تحديد فجوة الطاقة $E_g$ [41]:

من علاقة طوك Tauc نحدد  $E_g$  هذه العلاقة تربط بين  $\alpha$  و  $E_g$  كالآتي [41]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (9-II)$$

**A:** ثابت طوك.  $E_g$ : فجوة الطاقة (eV).  $h\nu$ : طاقة الفوتون (eV).

نرسم منحنى  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة  $h\nu$  لتحديد فجوة الطاقة كما هو موضح في الشكل التالي، برسم مماس المنحنى يقطع محور الفواصل أي عندما  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  عندها  $h\nu = E_g$ .

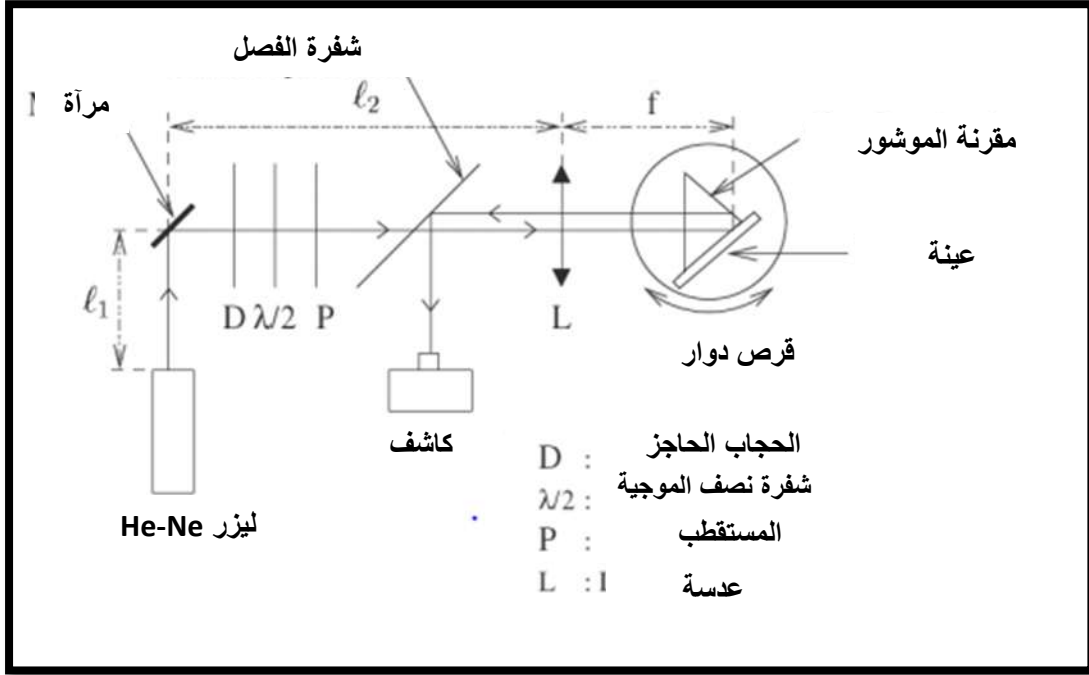


الشكل (II-15): تحديد فجوة الطاقة لأوكسيد الزنك.

## II-2-7-2- مطيافية الخطوط السوداء:

أسلوب بصري لتحديد معامل الانكسار وسمك الطبقة الرقيقة.





الشكل (II-16): رسم تخطيطي للمطيافية الخطوط السوداء [42].

المبدأ العام لهذه التقنية هو القياس المباشر لزاوية الورد  $\alpha_i$  وشدة الضوء المنعكس. الضوء عبارة عن ليزر من Hélium-Néon ذو طول موجي 632.8nm ينعكس من خلال مرآة ثم يعبر الشعاع بالحاجز D ثم لوح الموجة  $\lambda/2$  والمستقطب P الذي يسمح بتعديل الاستقطاب لضوء الساقط ثم من خلال مقسم الأشعة يمر شعاع الليزر الذي يتم تركيزه في الموشور قبل أن يخرج منها موازي لا تجاه الورد. تعكس لوحة التقسيم جزء من الضوء الخارج بزاوية  $90^\circ$  باتجاه الكاشف حيث يتم قياس الشدة. لتحليل الطبقة الرقيقة يتم الضغط عليها مقابل قاعدة الموشور بشكل موشور مع الفيلم قرينة [42].

نحدد معامل الانكسار للطبقة بحل معادلات التشتت المعرفة كما يلي [43]:

$$TE_{m\pi} = dk_0 \sqrt{nc^2 - N^2} - \arctan \sqrt{\frac{N^2 - n_a^2}{nc^2 - N^2}} - \arctan \sqrt{\frac{N^2 - n^2}{nc^2 - N^2}} \quad (9-II)$$

$$TM_{m\pi} = dk_0 \sqrt{nc^2 - N^2} - \arctan \frac{nc^2}{n_a^2} \sqrt{\frac{N^2 - n_a^2}{nc^2 - N^2}} - \arctan \frac{nc^2}{n^2} \sqrt{\frac{N^2 - n^2}{nc^2 - N^2}} \quad (10-II)$$

$n_c$ : مؤشر الانكسار.

$n_s$ : قرينة الإنكسار المسند.

ترتبط المؤشرات الفعالة التي تظهر في معادلات التشتت مباشرة بالمعادلة قيم الزوايا المتزامنة  $\alpha$  المقاسة بالعلاقة التالية [44].

$$N_{\square} = n_p \sin \left[ A_{\square} + \arcsin \left( \frac{\sin \alpha}{n_{\square}} \right) \right] \quad (11-)$$

II)

$\alpha$ : زاوية متزامنة مع القياس لوضع النظام  $m$ .

$n_p$ : معامل الانكسار للمنشور وفقاً للاستقطاب وطول الموجة المختار.

$A_p$ : الزاوية بالدرجة للموشور.

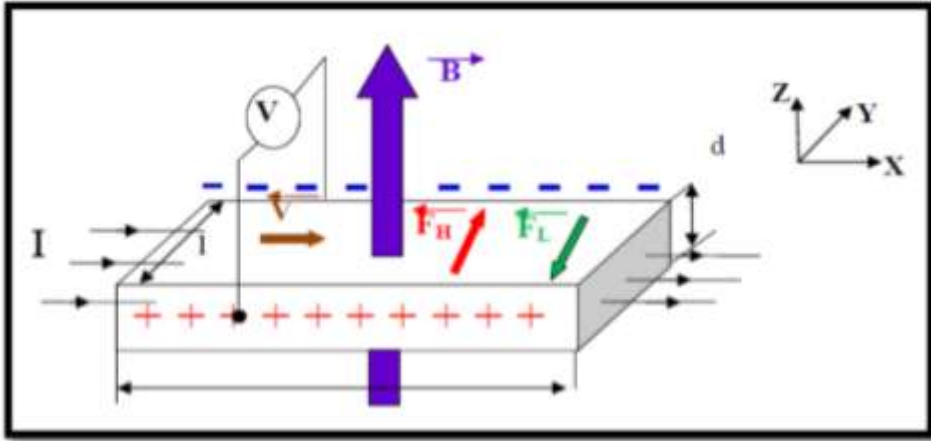
## II-7-3- الخصائص الكهربائية:

### II-7-3-1- فعل هول:

يسمح لنا فعل هول بتحديد تركيز حاملات الشحنة ونوع أشباه الموصلات ( $n$  أو  $p$ ) بشكل مباشر [45]. يستند تأثير هول على مبدأ فيزيائي أساسي وهو قوة لورانتز [45]، كما هو موضح في الشكل الأتي، شريحة نصف ناقلة مستطيلة الشكل لها ثلاث محاور ( $X, Y, Z$ ) التيار الكهربائي والحقل المغناطيسي  $B \rightarrow$  المطبق على الشريحة موجودان في اتجاه المحور  $X$  و  $Z$  على التوالي. هنا حاملات الشحنة تتعرض لقوة مغناطيسية على مستوى المحور  $Y$  تسمى قوة لورانتز تكتب كالتالي [46]:

$$F_L = q \cdot V \wedge B \quad (12-II)$$

$q$ : شحنة الإلكترون.  $V$ : سرعة حاملات الشحنة.



الشكل (II-17): رسم توضيحي لفعل هول.

قوة لورانتر تسبب تراكم لشحنات المتعاكسة على الوجوه العمودية فتتجه الشحنات السالبة إلى الجانب الأيمن وشحنات الموجبة إلى الجانب الأيسر للنصف الناقل، هذا الاختلاف يولد حقل هول كهربائي حيث القوة الناتجة تدعى بقوة هول  $F_H$  تكافؤ قوة لورانتر  $F_L$ ، عندما تتساوى القوتين يتوقف التراكم هذا يعني:

$$F_L + F_H = 0 \quad (13-II)$$

ومنه جهد هول يكتب بالعلاقة التالية:

$$V_H = \frac{IB}{nqd} = R_H \frac{IB}{d} \quad (14-II)$$

$R_H$ : معامل هول خاص بالإلكترونات.

ومن علاقة الجهد (II-14) نجد عبارة تركيز حاملات الشحنة [47]:

$$n = \frac{IB}{qdVH} \quad (15-II)$$

## الخلاصة:

تطرقنا في هذا الفصل إلى مفهوم الطبقات الرقيقة واهم طرق ترسيبها منها الفيزيائية والكيميائية ومميزات كل طريقة، كما تطرقنا إلى طرق تحليل الطبقات التي تمكننا من معرفة الخواص الكهربائية والضوئية والبنوية المتمثلة في تأثير هول، و UV-Vi و مطيافية الخطوط السوداء، DRX على التوالي.

## المراجع :

- [1] ع. ردينة صديق، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية  $Ni_{(1-x)}Zn_xO$  محضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة بكالوريوس، جامعة ديالي، العراق، 2011.
- [2] K.L., Chopra, S, Majorand D.K.pandya, "Transparent Conductor-AstatusReview" "Thin Solid Films", Vol (1), (102)1983.
- [3] AbdellahMOUSTAGHFIR, "élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc Application à la photoprotection du polycarbonate", université BLAISE PASCAL, p19, (novembre 2004).
- [4] M. MITSUYA and S. IMAZEKI, "Metal coating of organic thin films for thickness measurements by a stylus method", Rev. Sci. Instrum, American Institute of Physics, Vol 61, (1990).
- [5] ع.ع.ابراهيم، ر.ع. سماعيل، ع.ص.ابراهيم، ع.م.ابراهيم، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الحارصين الرقيقة"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة 22(1)، 2017.
- [6] ع. ج. حيدر، ن.ب.حسن، "دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز (Mn) على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الحارصين (ZnS) المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي"، مجلة جامعة بابل /العلوم الصرفة والتطبيقية. العدد 1. المجلد 22، 2012.
- [7] AbdelazizTABET, "optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces des ZnO par spray", mémoire de magister, université Biskra, (2013) .

- [8]A. **Rahal**, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires ", Thèse de Magister, Université d'El Oued, (2013).
- [9] **O. Daranfad**, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", thèse de magister, université de Constantine, (2010).
- [10]**S. SAKKA**, "Handbook of sol-gel science and technology", kluweracademic publishers, New York, USA, (1995).
- [11]**H. FREY and H. R. KHAN**, "Handbook of thin-filmtechnology", Springer, Germany, P. 225-251, (2015).
- [12]**E. Cetinorgu, S. Gold smith, R.L. Boxman**, "Influences of Annealing on the physical properties of filtered vacuum are deposited in the oxide thin film ", journal of noncrystalline solids, vol.353, pp.25, 5- 2602, (2007).
- [13]**K. Matras-Postolek**, "University ofApplied Sciences Department ofChemical Engineering Steinfurt/Muenster, (2009).
- [14]**A. Necmeddin Yazici, O. Mustafa, ztas- MetinBed'ır**, Journal of Luminescence 104(2003) 115.
- [15]**Sana Harietch**"Elaboration et caractérisation des couches minces de suleure de cadmium(CDS)préparées par bain chimique (CBD)", Mémoire de MAGISTER, Universite Mentouri de Constantine 1(2009).
- [16]**P.A.Savale**, "Physical vapordeposition (PVD) Methods for synthesis of thin films A comparative study", Scholarsresearchlibrary, 2016.
- [17]**HANNANE Benelmadjat** , " Elaboration Et Caractérisation Des Composites Dopés Par Des Agrégats Nanométriques De Semi -Conducteurs", Mémoire De Magister , Université Constantine,(2007) .
- [18]**A.Mennad**," les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications", Revue des energies renouvelablesvol 18 N°4, 2015.

[19] **الزهرة لبزة**، " دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالنيكل (NiO) المتوضع بتقنية

رذاذ الانحلال الحراري "، ومذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2016.

[20]J. Jacque Bessot, S. Audisio, "Techniques De L'ingénieur, Traitement De Surface" M5, 1655-1660, (1989).

[21] طيب أرفيس، " الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمخضرة بطريقة الطرد المركزي"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف مسيلة، 2018.

[22]A. Benzagouta, ", Effet de la stœchiométrie sur les propriétés structurales, dynamiques et électroniques des systèmes Si-C, étude par la dynamique moléculaire". Thèse de doctorat Université de Constantine, (2004).

[23]W. Hamd, " Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO<sub>2</sub>", thèse de doctorat, Université de limoges, 2009.

[24]هاني أمينة" تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) المطعمة بالليثيوم (Li)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، 2016.

[25] شراحي محمد العبد "دراسة الطيفية لطبقات أكسيد النحاس المتوضعة على ركائز أكسيد الزنك (CuO/ZnO) بالغمس"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2017.

[26] عادل حبيب عمران، صالح حسون عبود، " بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المخضرة"، كلية العلوم جامعة الكوفة، 2010.

[27]G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, "Thin layers deposited by the pyrosolprocess", Thin Solid Films , vol. 77, no. 1-3, pp. 81-90,1981.

[28]S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, "Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties", Thin solid films, 435,(2003) 78-82.

[29]حمصي بن سالم،"دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالأنتموان المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية" مذكرة ماستر، جامعة الوادي. 2014.

[30] **BENZAROUK Hayet** "Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO)", diplôme de MAGISTRE, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA.2008.

[31] **Pooja Dhiman**, "Synthesis and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor", Department Of Physics, Himachal Pradesh University, vol 171005, 2012.

[32] د. عبد الفتاح أحمد الشاذلي، فيزياء الجوامد الجزء الأول، مصر، جامعة عين الشمس.

[33] **S. CHELOUCHE**, "Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS ", Mémoire de Magistère, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF,(2012).

[34] د. سعود بن حميدة الليحائي "فيزياء الجوامد"، جامعة ام القرى.

[35] **Adel TAABOUCHE** "Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", DIPLOME DE MAGISTER. UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE.2010.

[36] مؤيد جبرائيل يوسف، "فيزياء الحالة الصلبة ج2"، جامعة بغداد 1989.

[37] **Kouidri Nabila** "Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique." du diplôme Doctorat. UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA.2019.

[38] **H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez**, "CdS doped-MOR type zeolite characterization", "Solid State Electronics", 43 (1999)11711175-.

[39] **Géraldine Huertas**, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium", Thèse de doctorat, université de Bordeaux, 2006.

[40] **R. JURGEN, MEYER-ARENDT**, "Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition", Published by Prentice-Hall Inc, (1995).

[41]HERISSI Labidi "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques" Diplôme de Doctorat.Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi.2016.

[42]Mr KERMICHE Fouad "Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique"Doctorat. Université Frères Mentouri Constantine.2015.

[43]Julien CARDIN. "ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES FERROELECTRIQUES POUR DES APPLICATIONS OPTIQUES". Thèse de doctorat .UNIVERSITÉ DE NANTES., 2004.

[44]LEROY Floriane"Étude des propriétés électro-optiques des couches minces Ba1-xSrxTiO3 pour la modulation optique" Thèse de doctorat. UNIVERSITÉ VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS.2012.

[45]Aicha CHENNOUFI, "L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des Couche mince d'Oxyde d'Indium déposées par spray Ultrasonique. ", diplôme de Magister. Mohamed Kheider-Biskra.2012.

[46] نقودي نريمان" دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعمة بالنيكل (Ni) والمرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري. ", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة شهيد حمه لخضر، الوادي.2018.

[47] K. L. MENOUEUR, " 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, UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU, (2011).



## الفصل الثالث:

تحضير الطبقات الرقيقة وتوصيف خصائصها

**تمهيد:**

ان المواد التي تدخل في تحضير الطبقات الرقيقة وطرق ترسيبها تتدخل بشكل كبير في خصائصها. في هذا الفصل سنتطرق الى تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك بتقنية الرش الكيميائي الحراري وذلك بتغير المذيب في كل مرة (الميثانول. 2 -بروبانول وماء ثنائي التقطير)، كما سنقوم بإعطاء وصف موجز للأجهزة المستعملة ومناقشة نتائج المتحصل عليها لمعرفة الخصائص الكهربائية والضوئية.

**III-1-1- التجربة:** قمنا بالتجربة في مخبر الإشعاع والبلازما وفيزياء السطوح جامعة ورقلة.**III-1-1- الشروط التجريبية:** يجب أن نضبط مجموعة من الشروط لضمان الحصول على طبقة رقيقة جيدة.

- ✓ تثبيت درجة حرارة الركيزة عند  $450\text{ c}^0$ .
- ✓ تركيز المحلول  $0.1\text{mol/l}$ .
- ✓ حجم المحلول  $40\text{ml}$ .
- ✓ أسيتات الزنك مصدر  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  لأوكسيد الزنك ( $\text{ZnO}$ ).
- ✓ تغير المذيب في كل مرة (الميثانول و2بروبانول. ماء ثنائي التقطير) بهدف دراسة تأثيره على الخصائص.

**III-1-2- تحضير الطبقات رقيقة من أكسيد الزنك ( $\text{ZnO}$ ):****III-1-2-1- تحضير الركيزة:**

إن تنظيف الركيزة بشكل جيد تضمن لنا التخلص من الغبار الشوائب العالقة بها التي ستؤثر سلبا على تشكل الطبقة. الخطوات

المتبعة لتنظيف الركيزة هي:

- ✓ غسل الركيزة بالماء المقطر.
- ✓ غسل الركيزة بالأسيتون.

✓ تجفيف الركيزة بقطعة قماش ناعمة.

### III-1-2-2- تحضير المحلول:

استخدمنا أسيتات الزنك ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) لتحضير أغشية أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) ذو الوزن

الجزئي 219.5g/l.

قمنا بتحضير المحاليل تحت حجم  $v=40ml$  وتركيز  $c=0.1mol/l$  في درجة حرارة الغرفة، وإذابة كتلة من أسيتات

الزنك كل مرة في مذيب (ماء ثنائي التقطير ( $H_2O$ ). ميثانول ( $CH_3OH$ ) و2 بروبانول ( $C_3H_7OH$ ). ولتحديد الكتلة

الازم اذابتها من المصدر نستخدم العلاقة التالية:

$$C = \frac{n(mol)}{V(l)} \quad \cdot \quad n = \frac{m(g)}{M(\frac{g}{mol})} \quad \rightarrow m = CVM \quad (1-III)$$

وعليه الكتلة الازم إذابتها هي  $m=0.878g$  ولضمان الذوبانية الكلية للمادة في المذيب نستخدم قرص مغناطيسي

وخلاط مغناطيسي مدة الخلط ساعة إلى ساعة ونصف ودرجة حرارة الخلط  $T=60 \rightarrow 70$  □ وسرعة متوسطة.

\*محلول أسيتات الزنك المذاب في الميثانول.



الشكل (III-1): تحضير محلول أسيتات الزنك مذابة في الميثانول.

\*محلول أسيتات الزنك المذاب في 2- بروبانول نضيف قطرات من ماء مقطر لكي يساعد على ذوبان.



الشكل (III-2): تحضير محلول أسيتات الزنك المذاب في 2-بروبانول.

\*محلول أسيتات الزنك المذاب في ماء ثنائي التقطير



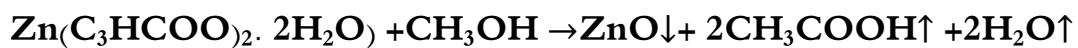
الشكل (III-3): تحضير محلول أسيتات الزنك المذابة في ماء ثنائي التقطير.

### III-1-2-3- إجراءات ترسب الأغشية:

بعد تحضير المحلول ووصول درجة حرارة الركيزة إلى  $450^{\circ}\text{C}$ ، نرش قطرات رقيقة جدا من المحلول على الركيزة، الرش يكون على

دفعات متتالية لتجنب أن تبرد الركيزة وضمان الإلتصاق الجيد وإكمال تفاعل. يحدث التفاعل وفق المعادلات التالية.

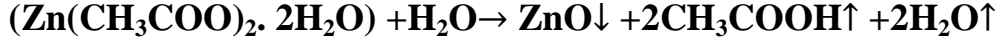
- تفاعل أسيتات الزنك المذابة في الميثانول:



- تفاعل أسيتات الزنك مع 2-بروبانو



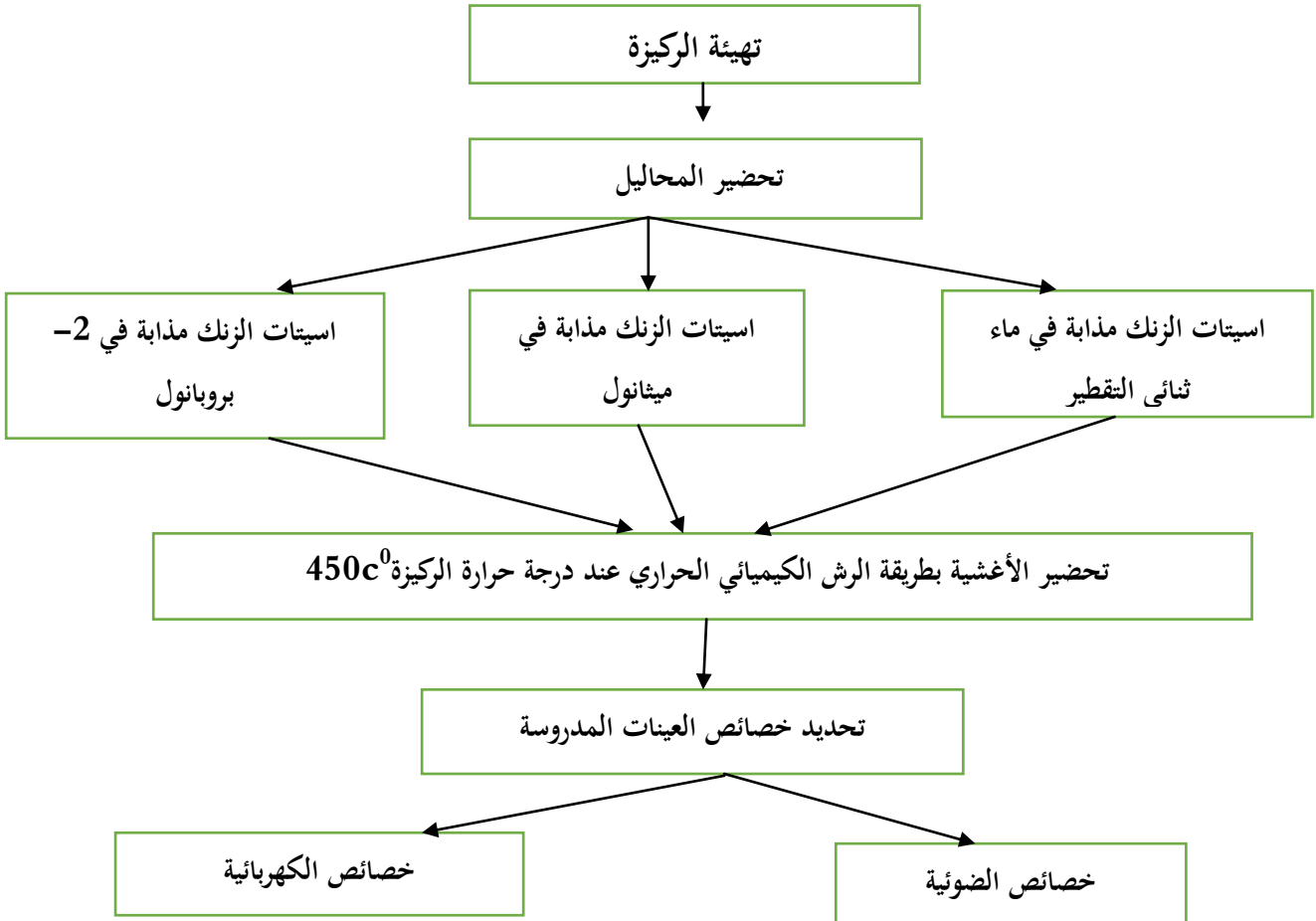
- تفاعل أسيتات الزنك مع ماء ثنائي التقطير:



نتحصل على النتائج التالية:

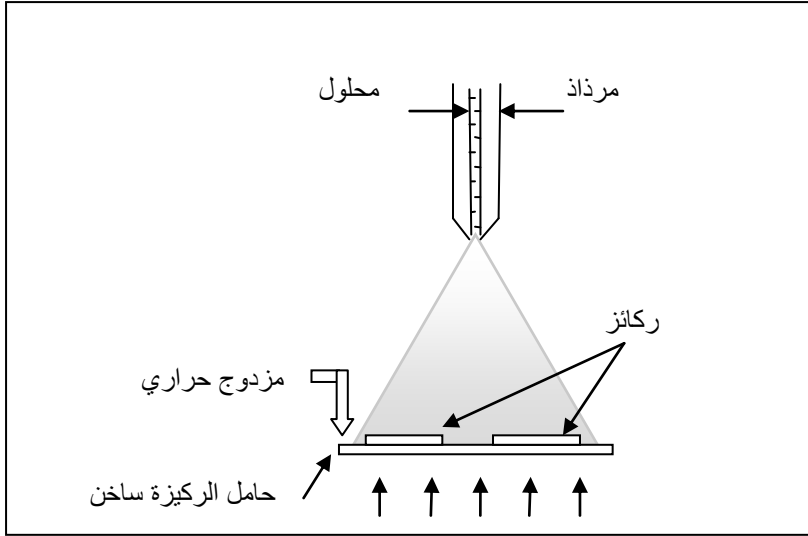


الشكل (III-4): طبقات المتحصل عليها بعد الرش.



الشكل (III-5): مخطط تحضير طبقات ZnO.

III-1-3- منظومة الرش الكيميائي الحراري: الشكل التالي يوضح منظومة الرش.



الشكل (III-6): منظومة الرش الكيميائي الحراري والرسم التخطيطي له.

### III-2- تحديد خصائص الطبقات المحضرة:

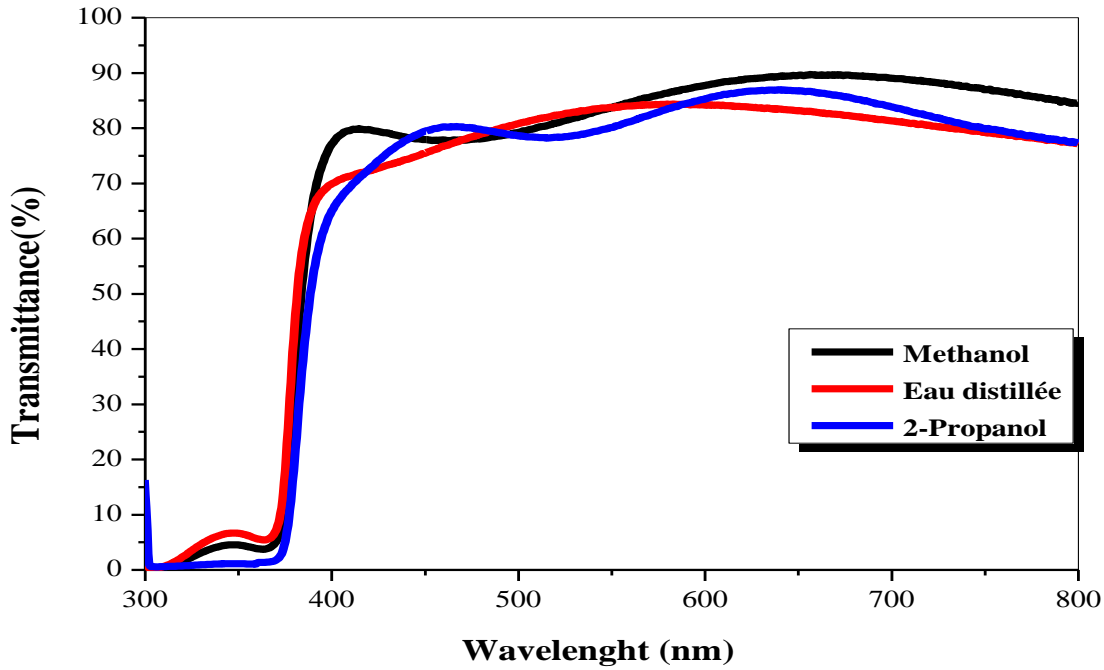
III-2-1- الخصائص الضوئية: لتحديد الخصائص الضوئية نعتمد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث درسنا طيف النفاذية للأغشية المحضرة وحساب فجوة الطاقة البصرية.

#### III-2-1-1- النفاذية:

تمت دراسة النفاذية لكل أغشية أكسيد الزنك المحضرة في مجال الأطوال الموجية [400-800 nm]. وقمنا برسم قيم النفاذية كدالة لطول الموجي، وبينت النتائج أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لكل الأغشية. حيث نلاحظ أن نفاذية قليلة في منطقة فوق البنفسجية مع زيادة حادة في الأطوال الموجية المحصورة بين [370-400nm]، ونفاذية عالية في مجال المنطقة المرئية

تقدر نفاذية بالنسبة ل ميثانول/ZnO ب 90.38% وهي القيمة الأعلى وتليها نسبة 87.25% بالنسبة ل 2. بروبانول/ZnO و82.35% بالنسبة لماء ثنائي التقطير/ZnO.

نفسر النفاذية القليلة في مجال الطيف فوق البنفسجي ( $\lambda < 400\text{nm}$ ) إلى الإمتصاص العالي للفوتونات الساقطة من قبل الإلكترونات الحرة التي تؤدي إلى انتقال الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل، أما النفاذية العالية في مجال الطيف المرئي ( $400 < \lambda < 800\text{nm}$ ) فتعود إلى ضعف الإمتصاص للفوتونات الساقطة وهذا يدل على أن المركب شبه ناقل ذو حزمة طاقة واسعة. لقد اتفقت قيم النتائج المتحصل عليها في تجربتنا متوافقة مع نتائج [1][Khelfane Amar] التي وجدها تتراوح بين 70-90%.

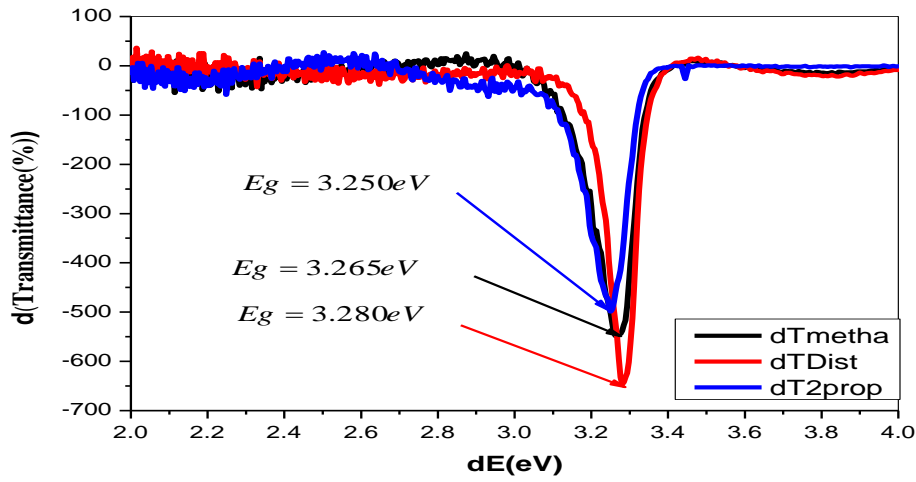


الشكل (III-7): طيف النفاذية لطبقات ZnO بدلالة طول الموجي.

### III-2-1-2- فجوة الطاقة $E_g$ :

نحدد فجوة الطاقة انطلاقاً من مشتق النفاذية ( $dT$ ) بالنسبة لمشتق الطاقة ( $dE$ )، حيث القمة تمثل  $E_g$ .  $\frac{dT}{dE} = E_g$ .

وقد استعنا بالعلاقة  $h\nu = \frac{1240}{\lambda}$  لحساب الطاقة الفوتون، الشكل التالي يوضح منحنى مشتق النفاذية بدلالة مشتق الطاقة.



الشكل (III-8): منحنى مشتق النفاذية بدلالة مشتق الطاقة.

الجدول (III-1): قيم فجوة الطاقة لطبقات لأوكسيد الزنك.

المركب	$E_g$ (eV)
ماء ثنائي التقطير/ZnO	3.28
ميثانول/ZnO	3.26
2. بروبانول/ZnO	3.25

الجدول (III-2): قيم فجوة الطاقة لطبقات لأوكسيد الزنك لبعض المراجع.



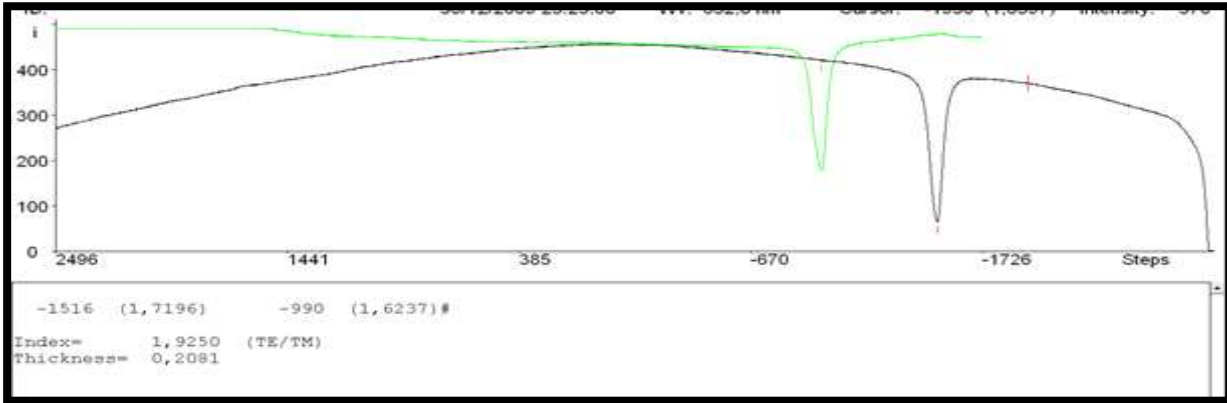
المرجع	$E_g$ (eV)
[2]	3.214
[3]	3.26 - 3.32
[4]	3.25

نلاحظ ان القيم المتحصل عليها في تجربتنا توافق نتائج المتحصل عليها سابقا.

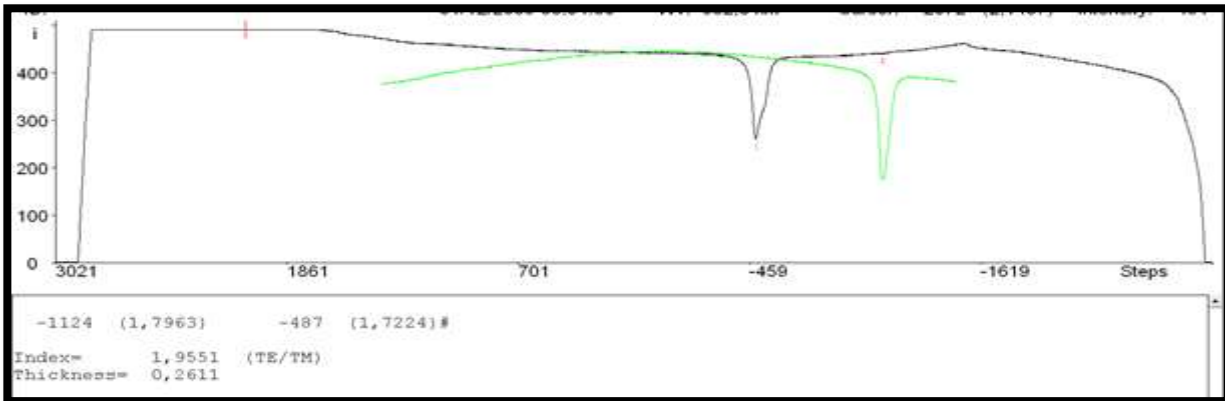
قيم فجوة الطاقة عند الطبقات الثلاثة لدينا كانت محصورة بين 3.25eV و 3.28eV . نفس الاختلاف في القيم إلى

اختلاف في سمك الطبقة لأن زيادة فيه تؤدي إلى نقص فجوة الطاقة [5].

### III-2-1-3- تحديد سمك الطبقة وقرينة الانكسار:



الشكل (III-9): منحنى مطيافية الخطوط السوداء لطبقة أكسيد الزنك الناتجة عن اذابة أسيتات الزنك في ميثانول.



الشكل (III-10): منحني مطيافية الخطوط السوداء لطبقة أكسيد الزنك الناتجة عن إذابة اسيتات الزنك في 2- بروبانول.

النتائج مطيافية الخطوط السوداء تشير أن كل من عينة أكسيد الزنك المتحصل التي تتعلق بالمذيب ميثانول و 2- بروبانول تتصرف كدليل موجة وحيدة النمط في الاستقطابين TE و TM في حين لم تظهر نتيجة بما تعلق بالمذيب ماء ثنائي التقطير.

الجدول (III-2) يمثل قيم قرينة الانكسار وسمك الطبقة المتحصل عليها من مطيافية الخطوط السوداء.

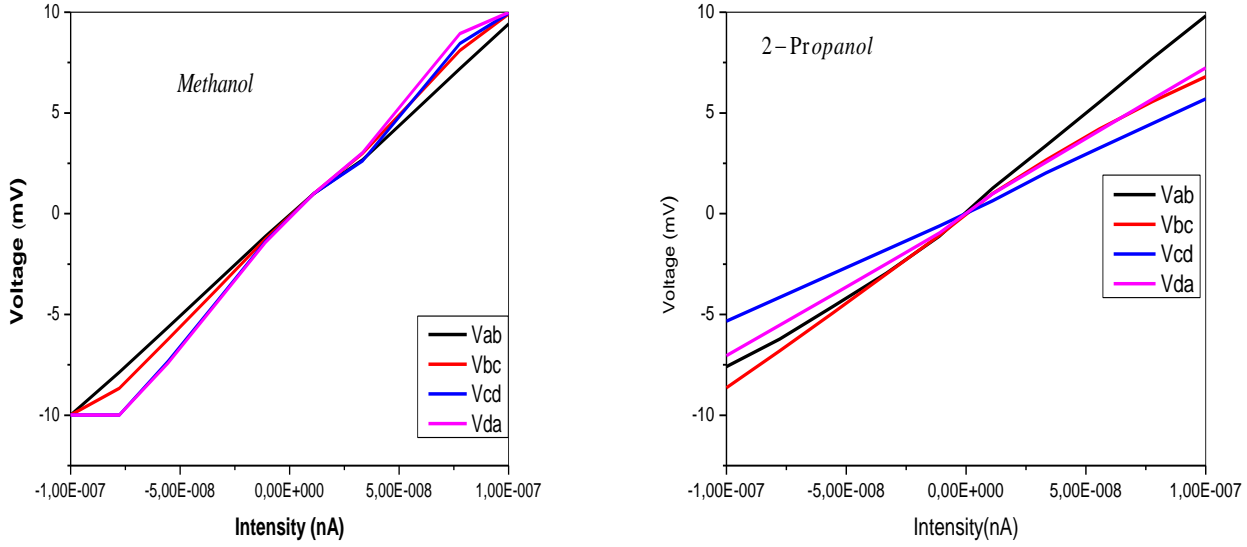
الجدول (III-2): قيم قرينة الانكسار وسمك الطبقة لطبقات ZnO.

الميثانول/ZnO	2. بروبانول/ZnO	الطبقة
280.1	261.1	سمك الطبقة (nm)
1.9250	1.9551	قرينة الانكسار

من خلال الجدول نلاحظ أن قرينة الانكسار لكل مركب تعتبر جيدة مقارنة بدراسات سابقة مع أفضلية ل 2. بروبانول/ZnO . الا أن سمك الطبقة المتعلقة بالميثانول أكبر من سمك الطبقة متعلقة ب 2- بروبانول، أما بخصوص قرينة الانكسار لطبقة متعلقة بالميثانول أصغر من متعلقة ب 2- بروبانول. أي أن هناك علاقة عكسية بين سمك الطبقة وقرينة الانكسار وقد يفسر هذا بتغيرات سطحية للحالة الفيزيائية أو بسبب اللاتجانس للطبقات الرقيقة لكل مركب، كل هذا في غياب نتائج الماء ثنائي التقطير وهذا ممكن راجع لخشونة سطح المركب أو إلى الخصائص الفيزيائية المتغيرة له.

### III-2-2- الخصائص الكهربائية:

استخدمنا تأثير هول لتحديد الخصائص الكهربائية والمتمثلة في المقاومة والحركية الكهربائية، يعبر عن قياسات بين النقاط الأربعة بمنحني ذو شكل خطي كما هو في الشكل (III-4) مما يدل على أن الاتصالات أومية ومنه يمكن قياس الناقلية المقاومة ونسبة حاملات الشحنة. نتحصل على القياسات المتمثلة في الجدول (III-3).



الشكل (III-11): منحنيات التواتر بدلالة التيارات بين ab, bc, cd, da.

الجدول (III-3): الخصائص الكهربائية المقاسة بتأثير هول لشرائح أكسيد الزنك.

المقاومية $\rho(\Omega\text{cm})$	الحركية الكهربائية $\mu(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$	معامل هول $(\text{cm}^3/\text{C})$	تركيز الإلكترونات الحرة ( $\text{cm}^{-3}$ )	ناقلية $(\Omega\text{cm})^{-1}$	العينة
$1.533 \cdot 10^{03}$	$4.192 \cdot 10^{02}$	$6.424 \cdot 10^{05}$	$9.717 \cdot 10^{12}$	$6.525 \cdot 10^{-04}$	ZnO/ميثانول
$7.815 \cdot 10^{02}$	$9.520 \cdot 10^{02}$	$-7.440 \cdot 10^{05}$	$-8.391 \cdot 10^{12}$	$1.280 \cdot 10^{-03}$	ZnO/2-بروبانول
---	---	---	---	---	ماء ثنائي التقطير/ZnO

من خلال النتائج المتحصل عليها يمكن أن نعرف نوع الشريحة، نسبة حاملات الشحنة، قيمة الناقلية والحركية

الكهربائية، نلاحظ أن ZnO المتعلقة بمذيب الميثانول من نوع n، تملك كل من الطبقتين ZnO المتعلقة بالميثانول و ZnO

المتعلقة ب-2-بروبانول نسبة حاملات شحنة من رتبة  $10^{12}$  وناقلية كبيرة عند طبقة ZnO متعلقة ب-2-بروبانول. أما

بخصوص ZnO متعلقة ماء ثنائي التقطير لم تتمكن من حساب الخصائص الكهربائية لها، وهذا ممكن راجع لخشونة السطح

لهذا لا يوجد دليل موجي أو إلى الخصائص الفيزيائية المتغيرة كما فسرناه سابقا. يمكن استخدام العينة ذات نوع  $n$  في تطبيقات في مجال الكواشف تتوافق هذه النتيجة مع نتائج K.J.chen وزملائه [6].

### خلاصة:

في هذا الفصل ذكرنا الشروط التحريمية والعمل التحريبي المستخدم لتحضير طبقات أكسيد الزنك باختلاف المذيب وكذلك التقنيات المستخدمة في تحديد خصائصها الضوئية والكهربائية. فمن خلال الدراسة الضوئية توضح أن النفاذية لهذه الطبقات تملك شفافية عالية في مجال الطيف المرئي خاصة عند طبقة متعلقة بميثانول المقدرة بـ 90.38% في حين أن فجوة الطاقة تتراوح بين 3.25eV و 3.28eV.

### المراجع:

[1] **KHELFANE Amar** "Elaboration de films minces de ZnO non dopé et dopé au cuivre par la technique spray et détermination de sa structure de bandes d'énergie". diplôme de MAGISTE. UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE (USTHB). Alger.2012.

[2] **شذالة خديجة** "دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة بـ La مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري". ماستر. جامعة قاصدي مرياح ورقلة. 2016.

[3] **R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, R. Thangavel** "Optical constants and near infrared emission of Er doped ZnO sol-gel thin films.". P.G. and Research Department of Physics, Sri Paramakalyani College, Alwarkurichi, India. Department of Applied Physics, Indian School of Mines, Dhanbad, India.

[4] **رحماني سليمة**. واسع جهاد "تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري". ماستر. جامعة قاصدي مرياح ورقلة. 2017.

[5] **أحمد خليل إبراهيم** "دراسة تأثيري التطعيم بالفضة على الخواص البصرية لغشاء ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> الرقيقة" جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، المجلد 3، ع2، 2009.

[6] K.J. Chen, F.Y. Hung, S.J. Chang, Z.S. Hu, "Microstructures, optical and electrical properties of In-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method." ELSEVIER, 255 (2009)

خلاصة عامة

## خاتمة عامة:

سعينا في مذكرتنا إلى دراسة تأثير المذيب على الخصائص الفيزيائية لطبقات أكسيد الزنك بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

ومن أجل ذلك قمنا في الفصل الأول بعرض دراسة نظرية مختصرة حول الأكاسيد الموصلة الشفافة مع اهتمامنا بدراسة أكسيد الزنك لتوفره على مستوى المخبر.

أنا في الفصل الثاني فقد عرضنا طرق مختلفة لترسيب الطبقات الرقيقة والتي تنقسم إلى طرق فيزيائية وأخرى كيميائية والتي تندرج ضمنهما تقنية الرش الكيميائي الحراري المستخدمة في عملنا. ثم تطرقنا إلى تقنيات تحليل وتشخيص الطبقات المتمثلة في مطيافية الخطوط السوداء وجهاز تحليل الأشعة فوق البنفسجية والمرئية والأشعة السينية.

أخيرا في الفصل الثالث تطرقنا إلى تحضير طبقات أكسيد الزنك بعد تحضير محاليل أسيتات الزنك بمذيبات مختلفة ( ميثانول، 2- بروبانول وماء ثنائي التقطير) ثم عرض التركيب التجريبي المعتمد عليه بعدها انتقلنا إلى تحديد الخصائص الضوئية من خلال جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية لها الذي سمح لنا بتحديد طيف النفاذية لهاته الطبقات وتم الحصول على أفضل نفاذية قدرة ب 90.38% التي يقابلها المذيب ميثانول وكذلك قمنا بتحديد فجوة الطاقة لطبقات ZnO انطلاقا من منحى تغيرات dT بدلالة dE فلاحظنا أن القيم لا تختلف كثيرا عند المذيبات الثلاثة، وحددنا سمك الطبقة انطلاقا من مطيافية الخطوط السوداء حيث أظهرت النتائج أن سمك كان أكبر في الطبقة الناتجة عن ميثانول .

وأخيرا دراسة الخصائص الكهربائية عن طريق تأثير هول حيث تحصلنا على قيم المقاومة والناقلية لكل مركب بحيث كانت

الناقلية عظمى في طبقة ZnO متعلقة بالمذيب 2- بروبانول وقدرت ب  $1.280 * 10^{-03} (\Omega\text{cm})^{-1}$ .

كل هذا في غياب بعض النتائج عند استخدام الماء ثنائي التقطير كمذيب لأسباب يرشح تعلقها بسطح الطبقة.

ونأمل في المستقبل في استخدام أنواع أخرى للمذيبات للحصول على نتائج أكثر دقة في مجال الأكاسيد الناقلة الشفافة.

## ملخص

في هذه الدراسة تم تحضير طبقات رقيقة من ZnO بمذيبات مختلفة (ماء ثنائي التقطير، ميثانول و 2-بروبانول) بتقنية الرش الكيميائي الحراري على مساند من الزجاج عند درجة حرارة  $450^{\circ}\text{C}$ . وهذا بهدف دراسة تأثير المذيب على الخصائص الفيزيائية لطبقات ZnO. أظهرت الدراسة الضوئية أن هاته الطبقات تملك شفافية عالية في المجال المرئي، وقدرت أعلى قيمة للنفاذية ب  $90.38\%$  وهي التي تقابل المذيب ميثانول وكان سمكها  $280.1\text{nm}$ ، في حين فجوة الطاقة للطبقات كان محصورة بين  $(3.250-3.280\text{eV})$ . أما الدراسة الكهربائية أظهرت أن الطبقة المتعلقة بالميثانول من النوع n في حين لم تظهر أي نتيجة مع ماء ثنائي التقطير لوضعية حالة السطح للماء. كما أن المذيب الأفضل ناقلية هو 2-بروبانول والذي قدرت ناقليته الكهربائية ب  $1.288 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})$  وفقا للنتائج متحصل عليها. الكلمات المفتاحية: ZnO .TCO . الطبقات الرقيقة. تقنية الرش الكيميائي الحراري. فجوة الطاقة.

## Abstract

In this study, thin layers of ZnO were prepared with different solvents (distilled water, methanol, and 2-propanol) by thermochemical spraying technique on glass backs at a temperature of 450. This is in order to study the effect of the solvent on the physical properties of the ZnO layers.

The optical study showed that these layers have high transparency in the visible field, and the highest transmittance value was estimated at 90.38%, which corresponds to the solvent methanol, and its thickness was 280.1nm, while energy gap of the layers was confined between  $(3.250 \rightarrow 3.280\text{eV})$ . As for the electrical study, the layer related to methanol was of the n-type as for p-type 2-propanol, while the surface state of water did not show any result. All these layers have electrical conductivity estimated at  $1.288 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , and the preferred solvent is 2-propanol according to the results obtained.

**Keyword:** TCO. ZnO. Thin layers. thermal chemical spray technology. Energy gap.

## Resumé

Dans cette étude, ont été préparées des couches minces de ZnO avec différents solvants (eau distillée, méthanol et 2 propanol) par technique de pulvérisation thermochimique sur des substrats de verre à une température de  $450^{\circ}\text{C}$ . Ceci afin d'étudier l'effet du solvant sur les propriétés physiques des couches de ZnO.

Ceci afin d'étudier l'effet du solvant sur les propriétés physique des couches de ZnO. L'étude optique a montre que ces couches ont une grande transparence dans le transmittance la plus élevée à été estimée à  $90.38\%$ , ce qui correspond au solvant méthanol, et son épaisseur était de  $280.1\text{nm}$ , tandis que l'écart d'énergie des couches était confine  $(3.250 \rightarrow 3.280\text{eV})$ . Quant à l'étude électrique, la couches liée au méthanol était de type n, alors que l'état de surface de l'eau ne montrait aucun résultat. En outre, ces couches ont une conductivité électrique estimée a  $1.288 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , et le solvant préféré est le 2-propanol selon les résultats obtenus.

**Mot-clé:** TCO. ZnO. Couches minces. Technologie de pulvérisation chimique thermique. Déficit énergétique.