

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الفيزياء

رقم الترتيب :

الرقم التسلسلي :



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال : علوم المادة

فرع : فيزياء

التخصص : فيزياء المواد

من إعداد الطالبة: بن عمر ساره

بعنوان :

دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة, لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم
بالحديد, المتوضع بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري (عملنا)

نوقشت يوم 25 / 05 / 2016.

أمام لجنة المناقشة المكونة من الاساتذة:

رئيسا	جامعة ورقلة	استاذ تعليم عالي	تجاني محمد الخامس
مناقشا	جامعة ورقلة	استاذ مساعد أ	عاشوري عبد الرحيم
مناقشا	جامعة ورقلة	استاذ مساعدا	بن زاهي يوسف
مشرفا	جامعة ورقلة	استاذ محاضر ب	بن مبروك لزه
مساعد مشرف	جامعة الوادي	استاذ تعليم عالي	بن حوة بوبكر

الموسم الجامعي 2015 / 2016

شكر و عرفان

الحمد لله الذي رضي الإسلام لعباده ديناً.. ونصب الأدلة على إلهيته وبينها تبييناً.. وكفى بربك هادياً ومعيناً.. لم يتخذ ولداً.. ولم يكن له شريك في الملك وكبره تكبيراً.. يعطي ويمنع.. يخفض ويرفع.. يصل ويقطع.. ولا يسأل عما يقضي ويصنع.. لا شريك له في ملكه.. ولا ند له في حكمه.. ولا ظهير له ولا وزير.. ولا شبيه له ولا نظير.. ذلت الجبابرة لعزته.. وانكسرت النفوس لهيبته.. وخشعت القلوب لعظمته.. أما بعد.. أتقدم أولاً بجزيل الشكر إلى الأستاذين اللذان لهما الفضل الكبير في إتمام هذا العمل «بن حوى بوبكر وبن مبروك لزهر» كما اشكر اللجنة المناقشة الأستاذين المحترمين «عاشوري عبد الرحيم ومحجوبي جعفر» لقبولهم مناقشة عملي هذا كما اشكر الأساتذة رجال عشور ومفتاح يوسف ومريم طليبة ، رفيعة برير الذين كان لهم الفضل في إرشادنا وأيضاً الشكر الأكبر إلى مسؤول مخبر الكيمياء علي طليبة والأستاذ الفاضل الذي وقف معنا كمرشو عباس..والى كما لا أنسى الذكر الأستاذ الفاضل مختارة أحمد الذي كان له الفضل الكبير في اتمام هذا العمل وإلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد



الفهرس

شكر و عرفان

I	قائمة الأشكال والصور
III	قائمة الجداول
IV	قائمة الرموز
01	المقدمة العامة

الجزء النظري

الفصل الأول: الأكاسيد الموصلة الشفافة

04	تمهيد
04	1.1. تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)
05	2. I شرح بنية الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)
05	3. I الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة
05	1.3. I عرض الشريط الممنوع (الفجوة)
06	2.3. I الناقلية الكهربائية
08	3.3. I للأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة
15	4. I أكسيد الزنك
15	1.4. I الخصائص البنيوية
17	2.4. I الخصائص الضوئية
18	3.4. I تطبيقات أكسيد الزنك
18	خلاصة
20	المراجع

الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة وطرق الترسيب

23II. الطبقات الرقيقة وطرق الترسيب
23 1.II مفهوم طبقة الرقيقة
24 2.II مبدأ ترسيب الطبقة الرقيقة
24 3.II آليات نمو الطبقات الرقيقة
27 4.II طرق ترسيب الطبقات الرقيقة
28 1.4.II الطرق الكيميائية
28 1.1.4.II الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)
28 2.1.4.II تقنية المحلول هلامي
30 3.1.4.II تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية
31 2.4.II الطرق الفيزيائية
31 1.2.4.II الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)
34 5.II تقنية رذاذ الانحلال الحراري
36 خلاصة
37 المراجع

الفصل الثالث: طرق المعاينة والتركيب التجريبي

41III. طرق المعاينة والتركيب التجريبي
41 1.III طرق المعاينة لتحديد الخصائص
41 1.1.III طرق تحديد الخصائص الضوئية
41 1.1.1.III التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية

43	2.1.1.III تحديد معامل الامتصاص
45	3.1.1 III تحديد الفاصل الطاقى
45	4.1.1.III تحديد طاقة أورباخ
45	2.1.III قياس سمك الطبقة الرقيقة
46	3.1.III الخصائص البنيوية
46	1.3.1.III مطيافية الأشعة تحت الحمراء
46	2.3.1.III مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء
47	4.1.III كيفية عمل جهاز الأشعة تحت الحمراء
48	2.III نظام الترسيب بجهاز رذاذ الانحلال الحرارى
48	1.2.III التركيب التجريبي
49	2.2.1.III وظائف عناصر التركيب التجريبي
50	الخلاصة
51	المراجع

الجزء العملي

الفصل الرابع: تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

53	IV تحضير الطبقات الرقيقة و تحديد خصائصها
53	1.IV اختيار المواد الكيميائية لترسيب طبقة رقيقة من ZnO وتطعيمها بالحديد
53	1.1.IV اختيار المتفاعلات لتحضير طبقة رقيقة من كسيد الزنك (ZnO)
53	2.1. IV اختيار مادة التطعيم لطبقة أكسيد الزنك
53	2.IV طريقة تحضير الطبقات الرقيقة
53	1.2.IV الإجراءات المتبعة لترسيب طبقة رقيقة من ZnO

542.2.IV الشروط التجريبية لتحضير طبقة رقيقة من Zn-O
553.2.IV اختيار الركيزة وتحضيرها
553.IV تحديد خصائص الطبقات الرقيقة المرسبة
561.3.IV الخصائص الضوئية
571.1.3.IV تحديد الفاصل الطاقى للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك
582.1.3.IV تحديد طاقة أوريباخ
592.3.IV تحديد سمك العينات
603.3.IV الخصائص البنيوية
601.3.3.IV مطيافية الأشعة تحت الحمراء
644.IV الخلاصة
65المراجع

قائمة الأشكال

الصفحة	الشكل
08	الشكل (1.I) يمثل بنية عصابات الطاقة
11	الشكل (2.I) يوضح معاملات النفاذية، الانعكاس، لطبقة رقيقة من الاكاسيد الموصلة الشفافة.
16	الشكل (3.I) التركيب البلوري السداسي لأكسيد الزنك
17	الشكل (4.I) منحنى النفاذية لطبقة أكسيد الزنك في درجات حرارة مختلفة
25	الشكل (1.II) رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات لـ الطبقات الرقيقة، (a) تدفق الذرات على الركيزة (b) تشكل الذرات على الركيزة
25	الشكل (2.II) رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام
26	الشكل (3.II) رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة (a) الخطوة الأخيرة للإلتحام (b) مرحلة نمو الطبقات الرقيقة
27	الشكل (4.II) مخطط يوضح أنماط النمو للطبقات الرقيقة
27	الشكل (5.II) رسم تخطيطي يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة
29	الشكل (6.II) رسم تخطيطي يوضح ثقب الترسيب بواسطة غمس ودوران الركيزة
30	الشكل (7.II) رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة الموجات فوق بنفسجية
32	الشكل (8.II) يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ
33	الشكل (9.II) رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي
34	الشكل (10.II) يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر
35	الشكل (11.II) رسم تخطيطي يوضح جهاز رذاذ الانحلال الحراري
42	الشكل (1.III) يوضح التمثيل التخطيطي للتحليل الطيفي في المجال فوق بنفسجي والمرئي ..
43	الشكل (2.III) طيف النفاذية لأكسيد الزنك الغير مطعم بدلالة الطول الموجي

- 45 الشكل (3.III) منحني يمثل تحديد الفاصل الطاقي من خلال تغيرات $(h\nu)$ وفقا لتغيرات الطاقة $(h\nu)$ (عملنا)
- 47 الشكل (4.III) امتصاص الأشعة تحت الحمراء
- 47 الشكل (5.III) مخطط مطيافية الأشعة تحت الحمراء
- 48 الشكل (6.III) التركيب التجريبي المستخدم لتحضير الطبقات الرقيقة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري
- 54 الشكل (1.IV) مادة اسيتات الزنك (ZnO)
- 54 الشكل (2.IV) مادة الحديد (Fe)
- 56 الشكل (3.IV) أطيف النفاذية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالتراكيز المعطاة من الحديد
- 58 الشكل (4.IV) منحني تغيرات $(ah\nu)$ بدلالة $(h\nu)$ للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المحضر عند 375°
- 60 الشكل (5.IV) منحنيات طاقة أورباخ تحت مختلف التراكيز للطبقة الرقيقة ZnO
- 61 الشكل (6.IV) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لـ ZnO الغير مطعم
- 62 الشكل (7.IV) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لـ ZnO المطعم بالحديد بتركيز 1%
- 62 الشكل (8.IV) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لـ ZnO المطعم بالحديد بتركيز 2%
- 63 الشكل (9.IV) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لـ ZnO المطعم بالحديد بتركيز 3%
- 63 الشكل (10.IV) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لـ ZnO المطعم بالحديد بتركيز 4%
- 66 الشكل (11.IV) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لـ ZnO المطعم بالحديد بتركيز 5%

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
06 عرض الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة.....	الجدول (1.I)
15 يوضح معاملات الجودة لمختلف أكاسيد الموصلة الشفافة.....	الجدول (2.I)
16 يبين بعض القيم الخاصة بأكسيد الزنك.....	الجدول (3.I)
49 يحوي تسميات العناصر المذكورة في الجهاز.....	الجدول (1.III)
55 جدول يعرض نتائج حسابات الكتل اللازمة للتطعيم.....	الجدول (1.IV)
57 قيم الفاصل الطاقي لمختلف العينات.....	الجدول (2.IV)
59 قيم طاقة أورباخ لمختلف العينات.....	الجدول (3.IV)
59 قيم السمك وقرائن الانكسار الموافقة لكل تطعيم.....	الجدول (4.IV)
60 يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق لها.....	الجدول (5.IV)
64 يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق لكل تركيز.....	الجدول (6.IV)

قائمة الرموز

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
الجهود	U
حجم المحلول	V
نبضات البلازما وذلك لطول موجي	w
معين	α

معامل الامتصاص	ϵ
السماحية النسبية الكهربائية	ν
تواتر موجة الضوء	μ
حركية	ρ
المقاومية	σ
الناقلية	τ
زمن الاسترخاء بين تصادمين	
طول الموجة	
الفاصل الطاقي الذاتي	R_c
المقاومة السطحية للطبقة الرقيقة	
طول موجة البلازما	
طول الموجي الأدنى للانعكاس	
سرعة الإلكترون	V_F
سماحية في التردد عالي	ϵ_∞
شدة الضوء النافذة	Φ_T
شدة الضوء الوارد	Φ_0
شدة الضوء المنعكسة	Φ_R
الأكاسيد الشفافة الناقلة	TCO
عصابة النقل	BC
عصابة التكافؤ	BV
الترسيب الكيميائي للأبخرة	CVD
الترسيب الفيزيائي للأبخرة	PVD

المقدمة العامة

مقدمة

إن مجال الطبقات الرقيقة واسع جدا وذو أهمية بالغة حيث كان لهذا المجال العديد من التطورات نتيجة وفرة الدراسات المتعلقة به، لذا تتابعت الدراسات لمعرفة خواص المادة التي عادة ما تكون بشكل شرائح رقيقة ، إذ استغلت مكانا بارزا في البحوث النظرية والتطبيقية لفيزياء الجسم الصلب [1.2].

حيث يعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل طبقة رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكل طبيعي، ويستخدم مصطلح الطبقات الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرونا واحدا، [4.3] إن تقنية الطبقات الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير الدراسات [2] وقد شهد مجال هذه الطبقات تقدما كبيرا على يد العديد من العلماء،

- عام 1852م قام العلم (Bunsen and crove) بتحضير طبقة رقيقة معدنية بطريقة التفاعل الكيميائي .
- عام 1857م قام العالم (faraday) بالحصول على طبقة رقيقة باستخدام طريقة التبخير في الحراري .
- عام 1887م قام العالم (kentt) بتحضير طبقة رقيقة باستخدام طريقة التبخير في الفراغ .
- عام 2010م قام العالم (wang et al) بتحضير طبقات (ZnO:Ni) الرقيقة على شكل حبيبات نانوية بواسطة تقنية (bioassisted) [6].

- عام 2011م قام العالم (Faragetal) بتحضير طبقات (ZnO:Ni) الرقيقة باستخدام طريقة (sol-gel) [5] أما بالنسبة إلى الجانب النظري فقد درس من قبل العالم (drude) [7. 8]. إن التطور الحاصل في مجال تحضير الطبقات الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية لهذه الطبقات ، وتحضير طبقة رقيقة ذات مواصفات على درجة عالية من النقاوة والدقة والسيطرة على سمك الطبقة وتجانسه، يتطلب أجهزة دقيقة ومعقدة وباهظة الثمن ، كل ذلك أدى إلى البحث عن طرائق بديلة وتكون ذات كلفة منخفضة وبأجهزة أقل تعقيد منها طريقة رذاذ الانحلال الحراري، والتي باستعمالها يمكن الحصول على طبقات ذات مواصفات جيدة للدراية ويمكن الاستفادة منها في تطبيقات عملية في مجالات متعددة [10.9].

لذلك اخترنا في هذا البحث طريقة رذاذ الانحلال الحراري كما سبق ذكرها ، حيث هذه الطريقة متواجدة على مستوى مخبر البحث (VTRS) بجامعة الوادي . الهدف من هذا العمل هو الوقوف عند طرق تحضير الشرائح (الزجاجية) الرقيقة، والتعرف أكثر على طريقة رذاذ الانحلال الحراري، بالإضافة إلى استخدام طرق المعاينة لتحديد خصائص الشرائح المحضرة من أكسيد الزنك مختلفة تركيز التطعيم بالحديد (0%، 1%، 2%، 3%، 4%، 5%) وهذا لدراسة تأثير مختلف نسب التطعيم على خصائص هذه الشرائح.

ينقسم عملنا إلى أربعة فصول :

الفصل الأول (I): سيتم فيه عرض بمثابة عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة بالإضافة إلى التعرف على أكسيد الزنك

و الخصائص التي يتميز بها .

الفصل (II): سوف نعرض أهم طرق الترسيب بما فيها طريقة رذاذ الانحلال الحراري والتي ستكون الطريقة المستخدمة في دراستنا .

الفصل الثالث (III): حيث يعتبر هذا الفصل كبداية الجزء العملي وفيه نوضح طرق المعاينة المستخدمة لتحديد الخصائص الضوئية والبنوية ووصف التركيب التحريبي المستخدم على مستوى مخبر (VTRS) بجامعة الوادي.

الفصل الرابع (IV): وهو الذي يتم فيه شرح تحضير المحلول وكذلك مادة التطعيم المستخدمة بالإضافة إلى النتائج التي تحصلنا عليها من خلال الخصائص الضوئية والبنوية ومناقشتها.

الفصل الأول

الأكاسيد الموصلة الشفافة

1. الأكاسيد الموصلة الشفافة :

تمهيد :

إن كفاءة المركبات الالكترونية الحديثة تعتمد على تطوير المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها وعادة تكون الطبقات الرقيقة. وتعتمد هذه الأخيرة على المواد الداخلة في تركيبها والتي تعرف بالأكاسيد الموصلة الشفافة منها أكسيد الزنك ، أكسيد القصدير... الخ، فلقد حظيت هذه المواد في الآونة الأخيرة اهتمام كبير من طرف الباحثين نظرا لأهميتها من حيث التنوع ، الوفرة، والتركيبية البنيوية، وقد رجحت هذه العائلة لأن تكون من أفضل العائلات المدروسة لما تحويه من خصائص فيزيائية مختلفة وخاصة الكهربائية والبصرية، والبنوية، وذلك بعد تطعيم (إشابة) هذه للأكاسيد الموصلة الشفافة بعناصر ملائمة لها من ضمنها الحديد (Fe)، والنيكل (Ni)، والزنك (Zn)... الخ .

وعلى هذا الأساس سوف يتم التطرق في هذا الفصل إلى مفهوم الأكاسيد الموصلة الشفافة

(Transparents Conductive Oxides) وهي اختصار لـ (TCO). التي يترتب عليها مجموعة من الأكاسيد من ضمنها:

أكسيد القصدي، أكسيد الزنك، وهذا الأخير هو محل موضوعنا في هذا البحث المتمثلة في دراسة خصائصه البصرية، والكهربائية، وبعض تطبيقاته.

1.1 تعريف للأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO):

الأكاسيد الموصلة الشفافة هي مركبات ثنائية أو ثلاثية، تحتوي على واحد أو اثنين من العناصر المعدنية، وهي عبارة أيضا على أشباه نواقل منحلة (حيث سوي فرمي يقع في عصابة النقل أو عصابة التكافؤ) بفجوة طاقة تساوي أو تفوق 3ev،

تكون جيدة الناقلية بحيث نقيليتها في حدود $10^3 (\Omega.cm)^{-1}$ [1]

يعد أكسيد الزنك من المركبات الموصلة الشفافة (TCO) المهمة بسبب امتلاكه فجوة طاقة واسعة (3.3ev)، وطاقة ربط كبيرة عند درجة حرارة الغرفة. وأهميته تأتي من كثرة تطبيقاته ، فهو يستخدم في النباط الالكترونية مثل باعث الضوء الأزرق، وثنائيات الليزر ذات الأطوال الموجية القصيرة . [2]

2.1 شرح بنية TCO:

في ظل نظرية عصابات الطاقة نستطيع تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاث أصناف كبرى وهي ، النواقل ، والعوازل ، وأشباه النواقل، في حالة المعادن تكون عصابة النقل $\{BC\}$ وعصابة التكافؤ $\{BV\}$ متداخلتين، وهذا يسمح بحرية حركة الإلكترونات، بينما في أشباه النواقل يوجد شريط ممنوع على الإلكترونات يفصل عصابة النقل عن عصابة التكافؤ يسمى بفجوة الطاقة أو (العصابة الممنوعة) E_g . في حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة 5ev عندها نكون نتكلم عن العوازل. [1]

3.1 الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

تمت دراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة منذ عام 1970، حيث تم وصف هذه الخصائص الكهربائية عن طريق أنصاف النواقل ذات فاصل طاقي كبير [3].

3.1.1 عرض الشريط الممنوع (الفجوة) لل TCO:

تتميز الأكاسيد الموصلة الشفافة بشريط ممنوع عريض ويسمى أيضا بـ (فجوة طاقة) تتغير من 3ev الى حوالي 4.6ev. يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها : نوع مركبات المحلول وكذلك، طريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب. الجدول الموالي يعرض بعض الأكاسيد الشفافة مع الفاصل الطاقي الموافق لها .

الجدول (1.1): عرض الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة [4].

الفاصل الطاقي (Eg)	الأكاسيد الشفافة الناقلة
4.2 - 3.6	SnO ₂
3.3 - 3.2	ZnO
3.2 - 3	TiO ₂

3.2.1 الناقلية الكهربائية σ :

تصف فيزياء أنصاف النواقل ذات الفاصل الطاقي الكبير نوعا ما الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة. و تعد الناقلية σ أهم مقدار دال على هذه الخصائص كما تعطى وحدتها بـ $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ، و نظرا لظهور هذه المواد كأنصاف نواقل منحلّة من نوع n [5]، فإن ناقليتها تعطى بالعلاقة التالية:

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

حيث

q: الشحنة الكهربائية.

n: تركيز حاملات الشحنة.

μ : حركية حاملات الشحنة.

بالإضافة إلى المقاومة ρ هي عبارة عن مقلوب الناقلية، وتعطى وحدتها بـ $(\Omega \cdot \text{cm})$.

❖ المقاومة السطحية R_S :

اضافة إلى ذلك تمتاز الأكاسيد الموصلة الشفافة بخاصية كهربائية مهمة تدعى المقاومة السطحية ، وهي عبارة عن النسبة بين

المقاومية وسمك الطبقة الرقيقة وتسمى أيضا بالمقاومة مربع حيث يعبر عنها بـ Ω . وتعطى هذه الخاصية وفقا للعلاقة التالية:

$$R_S = \frac{\rho}{e} \quad (2-I)$$

❖ الحركة الكهربائية μ :

تعتبر حركة حاملات الشحنة من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية ، وتكمن أهمية زيادة هذه الخاصية في تحسين

الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة . كما تعتمد الحركة بشكل أساسي على انتشار حاملات الشحنة في شبكة

المادة وطبيعة الآليات بشكل عام وهذه الأخيرة تحد من الحركة كلما زاد تركيز حاملات الشحنة، و يعبر عن الحركة بـ $(\text{cm}^2 \text{v}^{-1})$

$$[5] (\text{s}^{-1}).$$

وتعطى عبارة الحركة بهذه العلاقة:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot v_F} \quad (3.I)$$

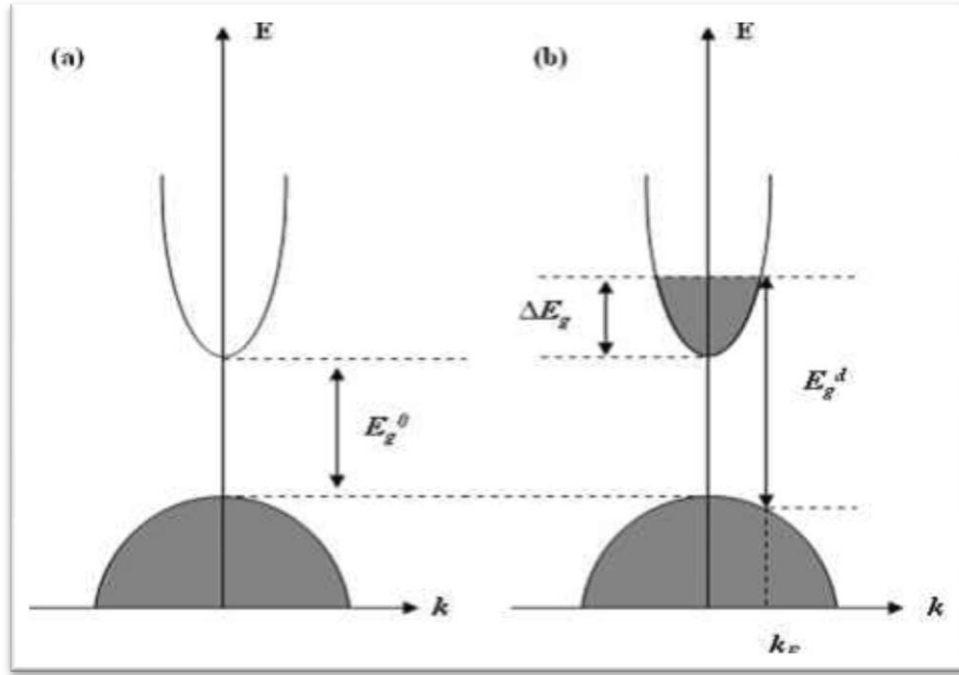
حيث:

τ : زمن الاسترخاء بين تصادمين.

l : متوسط المسير الحر.

V_F : سرعة الإلكترون.

m^* : الكتلة الفعالة.



الشكل (1-1): يمثل بنية عصابات الطاقة، (a) بالنسبة لـ TCO غير مطعم، (b) بالنسبة لـ TCO مطعم حيث E_g^0 قيمة فجوة الطاقة الذاتية و E_g^d قيمة فجوة الطاقة بعد التطعيم [6].

3.3.1. الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة:

❖ الأكاسيد الموصلة الشفافة الذاتية:

تعد الأكاسيد الموصلة الشفافة من أنصاف النواقل المنحلة على العموم من نوع n كما ذكرنا سابقا. حيث تترسب هذه الأكاسيد على شكل طبقات رقيقة، والتي تظهر فراغات من الأكسجين أثناء تكون هذه الطبقات حيث تعمل هذه الفراغات على زيادة في عملية التوصيل بفعل تكوينها لمستويات تقع أدنى عصابة النقل متحصلة على الكترولونات، كما تشارك الذرات الذاتية أيضا في عملية التوصيل والتي تحقق هذه الذرات في حالة توازن نصف ناقل متزن وتعطى $p = n = n_i$ حيث n_i يمثل التركيز الذاتي. ومن أجل تحسين ناقلية أنصاف النواقل يتم ذلك من خلال زيادة عدد حاملات الشحنة عن طريق عملية التطعيم التي تعتمد على الذرات الماخذة أو الآخذة التي تحفز على الناقلية من نوع n أو p [7،8].

❖ الأكاسيد الموصلة الشفافة المطعمة (المشوية) :

عادة يتم تطعيم الأكاسيد الموصلة الشفافة بذرات مانحة من نوع n نظرا لظهور هذه المواد كأنصاف نواقل منحلة من نوع n. وفي الآونة الأخيرة اتجهت الدراسات على TCO المطعمة من نوع [9]P.

❖ التطعيم من نوع n

ويتم هذا النوع من التطعيم عن طريق استبدال ذرات المعدن أو الأكسجين بذرات المرغوب فيها. ويعتمد هذا النوع من التطعيم على حجم الذرات المطعمة ، ومدى ذوبانها في شبكة الأكسيد الموصل الشفاف . فعلى سبيل المثال من بين العناصر الملائمة لتطعيم أكسيد زنك: بالألومنيوم (Al)، الغاليوم (Ga)، لأندنيوم (In) وكذلك عن طريق بعض المعادن مثل: النحاس (Cu)، الحديد (Fe)، الكوبالت (Co)، النيكل (Ni). ومن ضمن الأكاسيد الأخرى مثلا أكسيد القصدير فيمكن تطعيمه عادة بالفلور (F)، و الأنتيموان (Sb)، كذلك النيوبيوم (Nb)، و التنتال (Ta) [10 – 11].

❖ التطعيم من نوع P

تتواجد الأكاسيد الموصلة الشفافة في حالتها الطبيعية على شكل نصف ناقل من نوع n في حين لا يزال تطعيم هذه الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع p قيد الدراسة ، حيث تم في السنوات الأخيرة إجراء دراسات على بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة المطعمة من نوع p. ويعد أكسيد الزنك المطعم من نوع p من الأكاسيد الموصلة الشفافة الأكثر دراسة لهذا النوع من التطعيم، و يجري التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالآزوت (N) [9-12-13].

4.1 الخصائص الضوئية للأكاسيد الموصلة الشفافة:

تخضع الخصائص الضوئية للمواد من قبل ثلاثة ظواهر أساسية التي هي النفاذية ، والانعكاس، والامتصاص. وتتميز

هذه الظواهر بواسطة هذه المقادير (النفاذية أو معامل النفاذ T)، (الانعكاس أو معامل الانعكاس R)، (الامتصاصية A)

و (معامل الامتصاص α).

❖ معامل النفاذية T :

وتعرف هذه الكمية الضوئية النسبة بين شدة الضوء النافذة (Φ_T) من خلال المادة وشدة الضوء الواردة على سطحها (Φ_0).

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \quad \text{و} \quad T_{\%} = 100 * T \quad (4.I)$$

❖ معامل الانعكاس R :

معامل الانعكاس هو بالتعريف شدة الضوء (Φ_R) التي تنعكس على مستوى سطح المادة بالنسبة لشدة الضوء الوارد (Φ_0).

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \quad \text{و} \quad R_{\%} = 100 * R \quad (5.I)$$

❖ الامتصاصية A :

إن الامتصاصية لمادة معينة هي عبارة عن شدة الضوء الممتصة من طرفها بالنسبة لشدة الضوء الوارد.

$$A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \quad \text{و} \quad A_{\%} = 100 * A \quad (6.I)$$

$$\Phi_0 = \Phi_T + \Phi_R + \Phi_A \quad (7.I)$$

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

❖ معامل الامتصاص α :

يسمح قانون Beer-lambert بربط بين تدفق الضوء النافذ والمسافة d وكذلك معامل الامتصاص α عن طريق المعادلة

التالية:

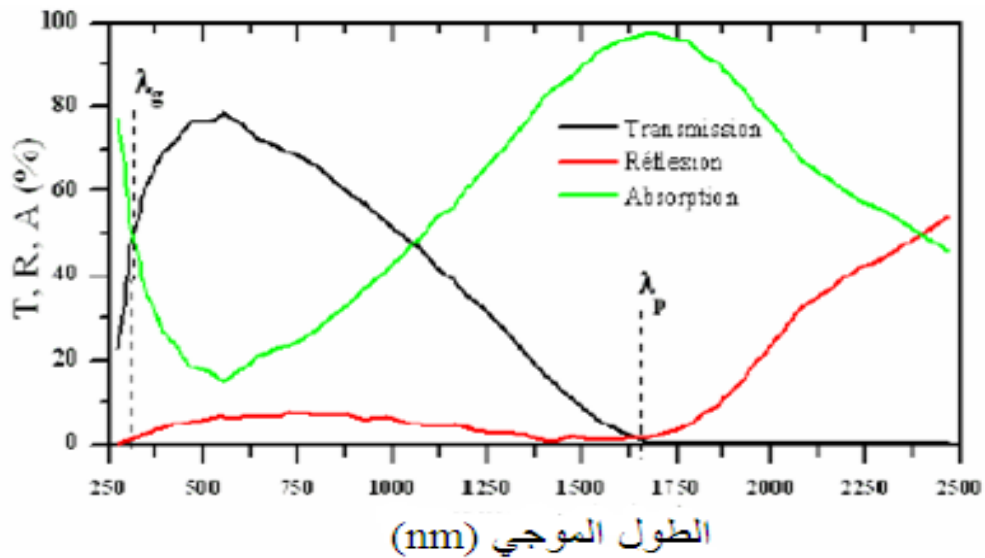
$$T = (1-R)exp(-\alpha d) \quad (9.I)$$

حيث T و R يمثلان على التوالي النفاذية ومعامل انعكاس شريحة (TCO) وكذلك (α) هي عبارة عن معامل الامتصاص الذي يرتبط بمعامل الإخماد K عن طريق العلاقة (10.I):

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (10.I)$$

يسمح قياس النفاذية وكذلك معامل الانعكاس وسمك الأكسيد الشفاف الناقل باستنتاج معامل الانكسار ، معامل الإخماد، والفاصل الطاقي لأكسيد معين E_g .

يبين الشكل (2.I) تطور معاملات النفاذ، الانعكاس و الامتصاص بدلالة الطول الموجي لأحد الأكاسيد الموصلة الشفافة .



الشكل (2.I): يوضح معاملات النفاذية، الانعكاس و الامتصاص لطبقة رقيقة من الأكاسيد الموصلة الشفافة [14].

هذا المنحني من أعمال E.Elangovan ومساعديه، يظهر أن طيفي الانعكاس والنفاذ لهذا الأكسيد محدودان بواسطة طولي موجي λ_g و λ_p حيث هذا الأخير تكون عنده قيمة النفاذية للطبقة الرقيقة للأكسيد المدروس دنيا ، يمكن تسمية هذا المجال $[\lambda_p, \lambda_g]$ بالنافذة الضوئية لانه المجال الذي تعبر فيه الامواج الضوئية عبر الشريحة .

لدينا في المجال $\lambda < \lambda_g$ الذي يمثل نطاق الأشعة فوق البنفسجية تكون طاقة الفوتون أكبر أو تساوي مقدار الفاصل الطاقي للأكسيد حيث تمتص الإلكترونات المتواجدة في عصابة التكافؤ هذه الطاقة لتنتقل إلى عصابة النقل.

يتغير الفاصل الطاقي (الشريط الممنوع) للأكاسيد الموصلة الشفافة من 3.6 إلى 4.3 eV، حيث يتوافق هذا الفاصل الطاقي مع أطوال موجات الفوتونات التي تتراوح ما بين 300 إلى 400nm (نطاق UV). حيث تستغل الطاقة الناجمة عن هذه الفوتونات لانتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل كما يمكن في هذا النطاق الموجي تقدير الفاصل الطاقي E_g وذلك باستخدام التمثيل البياني للعلاقة التالية [15].

$$\alpha \propto (h\nu - E_g) \quad (11.I)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص.

h : ثابت بلانك.

ν : تواتر موجة الضوء.

الفاصل الطاقي E_g :

أما في المجال الطيفي حيث $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$ يكون الأكسيد الموصل الشفاف في كل المجال والذي يشمل أطوال الموجات المرئية و من تحت الحمراء القريبة من المرئية حيث يعمل الأكسيد الشفاف الناقل في هذه الحالة كطبقة موصلة مضادة للانعكاس

وفي أطوال الموجات أين $\lambda > \lambda_p$ يكون في مجال الأشعة الحمراء حيث تنقص نفاذية الأكسيد الموصل الشفاف بالمقابل يزيد امتصاصه للضوء ضمن هذا النطاق. ويمكن تفسير انخفاض النفاذية عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة. في هذا النموذج يتم التعامل مع الإلكترونات الحرة كبلازما تتهتز بتواتر ν_p يتعلق بطول الموجة λ_p والذي يعطى بالعلاقة (12.I):

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{1 - \epsilon E}} \quad (12.I)$$

حيث

ϵ : السماحية النسبية الكهربائية.

λ_0 : الطول الموجي الذي من أجله يصل الانعكاس إلى أقل قيمة له.

الزيادة في قيمة الامتصاص عند الطول الموجي λ_p من قبل طبقة الأكسيد الناقل الشفاف نتيجة الإلكترونات الحرة.

تعطى عبارة تواتر البلازما الموضحة في المعادلة (13. I) والذي يتعلق بتركيز الإلكترونات الحرة N_e ، السماحية الكهربائية ϵ_1 للمادة و السماحية في الفراغ ϵ_0 وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترون m^* كالتالي:

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_1}} \quad (13.I)$$

وتعطى العلاقة بين الطول الموجي λ_p وتردد البلازما ν_p كالتالي:

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_1}} \quad (14. I)$$

حيث:

c : سرعة الضوء في الفراغ.

ترتبط السماحية الكهربائية ϵ بمعامل الانكسار n والإخماد k بواسطة المعادلة التالية:

$$E = (n - i.k)^2 \quad (15.I)$$

تتغير قيم n و k وفقا للمدى ضوء الطيف.

إذا كان $v_p > v$ أو $\lambda > \lambda_p$ فإن الجزء التخيلي لـ ϵ يصبح كبير والجزء الحقيقي يكون سالب، هذا يعطي معامل انكسار عالي.

إذا كان $v_p < v$ أو $\lambda < \lambda_p$ في هذه الحالة الجزء التخيلي لـ ϵ يؤول إلى صفر بالإضافة إلى الامتصاص من قبل (TCO) يكون ضعيفا ويعطى هنا معامل الانكسار بالعلاقة (16.I):

$$n = \sqrt{E_{\infty} \left(1 - \left(\frac{w_p}{w} \right)^2 \right)} \quad (16.I)$$

حيث:

E_{∞} : سماحية في التردد عالي.

w_p و w : هما نبضات البلازما وذلك لطول موجي معين [15].

❖ عامل الجودة

تتأثر الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة بالخصائص الضوئية. حيث اقترح العالم haacke.G في عام 1976 [17,16] مقدار يسمى معامل الجودة حيث يربط هذا الأخير بين الخصائص الكهربائية والضوئية لـ (TCO) ويعرف هذا المعامل النسبة بين النفاذية المتوسطة T في المجال المرئي (400 - 800nm) والمقاومة السطحية R_C لطبقة الأكسيد الموصل الشفاف كما يعبر عن معامل الجودة بـ Ω^{-1}

و يعطى بـ:

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{canèe}} \quad (17.I)$$

وكذلك قام العالم G.R Gordon [18] بمقارنة الأكاسيد الشفافة الناقلة وفقا لمعامل الجودة لكل مادة كما هو موضح في

الجدول (2.I)

الجدول (2.I): يوضح معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة [19].

المواد	معامل الجودة (Ω^{-1})
ZnO مطعم F	7
ZnO مطعم Al	5
In ₂ O ₃	4
ZnO مطعم Ga	3
ZnO مطعم B	2
SnO ₂ مطعم Sb	0.4
ZnO مطعم In	0.2

5.I أكسيد الزنك :

1.5.1 البنية البلورية :

أكسيد الزنك هو أحد مركبات الزنك الكيميائية ذو تركيب بلوري سداسي من النوع المترص (Wurtzite hexagonal)

ويعد أحد أشباه الموصلات واسعة الاستخدام لكونه يمتاز بفجوة طاقة مباشرة 3.27eV، ينتمي إلى المجموعة (IV-II) في الجدول

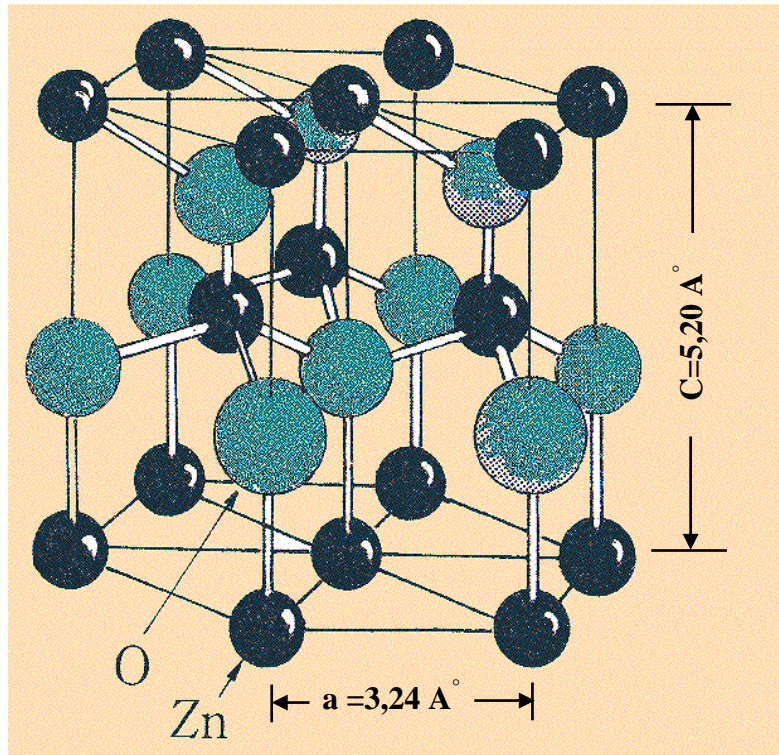
الدوري وهو شبه موصل من نوع n لديه توصيلية عالية ناتجة من وجود فراغات الأكسجين، لديه نفاذية عالية في المنطقة المرئية

وتحت الحمراء لذا صنف ضمن (TCO) ، ويمكن تعريف البنية المترابطة بـ ($a=3.24 \text{ \AA}$ ، $c=5.20 \text{ \AA}$). حيث يحتل مواقع رباعي

الأسطح بين ذرات الأكسجين والمراكز المشغولة لشوارد Zn^{+2} .

ذرات الأكسجين والزنك هي على التوالي :

$$z = 0, 38. \text{O}^{-2} (1/3; 2/3; z), (1/3; 2/3; 0)$$



الشكل (3-1): التركيب البلوري السداسي لأكسيد الزنك. [20]

جدول (3-1): جدول يبين بعض القيم الخاصة بأكسيد الزنك [21].

بنية البلورية	الكتلة المولية	الكثافة	نقطة الانصهار
	(g/mol)	(g/cm ³)	(°C)

1970

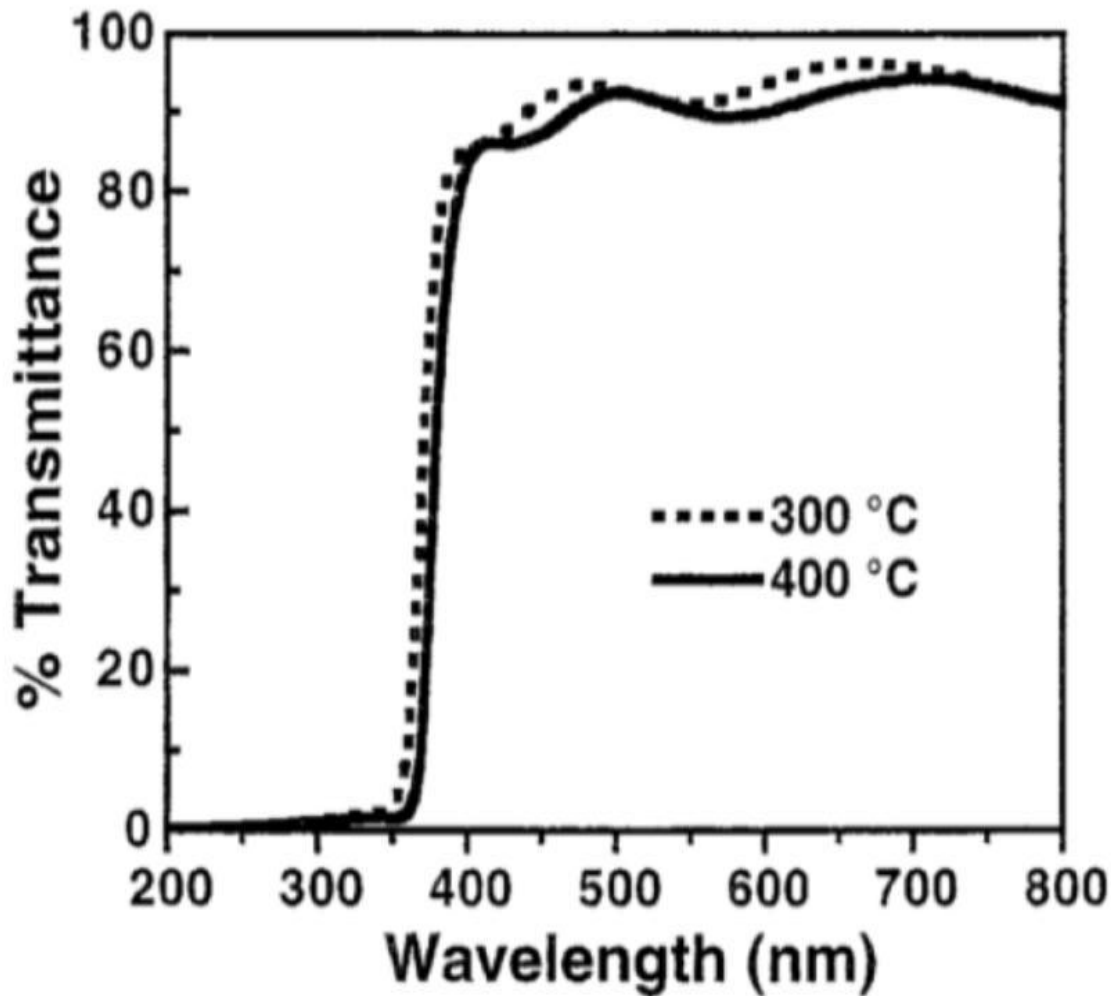
5.67

81.37

سداسية

2.5.1 الخصائص الضوئية (البصرية):

أكسيد الزنك (ZnO) هو مادة شفافة، قرائن انكساره محصورة بين (1.9 - 2.2) [23.22]. يعطى الامتصاص بجوالي 360nm, الطول الموجي يكون في الأشعة فوق بنفسجية، هذا ما يفسر قيمة الفاصل للطبقات الرقيقة لهذه المادة. في المقابل هو شفاف في الطيف المرئي وتحت الحمراء القريبة مثل المشار إليه في الشكل (I-5)



الشكل (I-4): منحني النفاذية لطبقة أكسيد الزنك في درجات حرارة مختلفة .

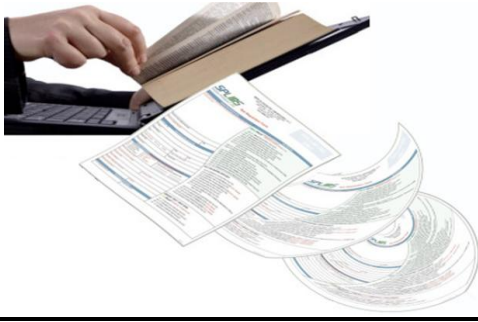
بالإضافة إلى الخصائص الشفافة لأكسيد الزنك، تظهر هذه المواد أيضا خاصية الإضاءة ، تحت تأثير الشعاع الضوئي، للطاقة الأعلى من الفاصل الطاقي لـ ZnO، [25.24] أكسيد الزنك يبعث فوتونات، هذه الفوتونات عموما تكون في الطول الموجي 550nm، تقريبا في الضوء الأخضر .

3.5.1 تطبيقات أكسيد الزنك:

هناك العديد من التطبيقات التي تستخدم أكسيد الزنك حيث يستخدم في العديد من المجالات، من بينها: الخلايا الشمسية، وهي طريقة واحدة لزيادة كفاءة الخلايا الضوئية وذلك في إدماج أسلاك أكسيد الزنك باعتبارها أشباه موصلات من النوع n فيها لتكبير منطقة فعالة من التفاعل مع الضوء. تطبيق آخر لأكسيد الزنك والمتمثل في المولدات الكهربائية لاسلاك أكسيد الزنك وهو تحويل الطاقة الميكانيكية إلى طاقة كهربائية باستخدام خصائص (piézoélectriques). بالإضافة الى اللواظ والكواشف الميكانيكية، حيث أن أكسيد الزنك لديه خصائص مفيدة أخرى للتطبيقات التكنولوجية، مثل سطح الامتصاص في الواقع الموصلية الكهربائية للمواد تختلف باختلاف طبيعة الأنواع الكيميائية التي يتصلها السطح من التي لها تطبيق كجهاز استشعار كيميائية أو الرطوبة. [26] كما أنه يستخدم في أجهزة استشعار الحركة لما له من خصائص (piézoélectriques) . [27] ويستعمل أيضا كطبقات طلاء للأشعة فوق البنفسجية حيث أن أكسيد الزنك لديه سمة من امتصاص الأشعة فوق البنفسجية (UV)، في حين يجري شفافية للضوء المرئي، وبالتالي يمكن استخدامها كطبقة حماية للأشعة فوق البنفسجية. وعلاوة على ذلك، فقد تبين أن أكسيد الزنك للطبقات الرقيقة لها خصائص الكروم الكهربائية [28]: حيث لديهم القدرة على تغيير لون العكسية بناء على طلب من الجهد الكهربائي. هذا لتغيير خصائص انتقال الضوء من أكسيد الزنك. وهذا يسمح للنظر في استخدامه في تطوير النوافذ ، التي تعدل الضوء المرسل اعتمادا على كثافته. حتى تستطيع السيطرة على الإضاءة داخل غرفة مجهزة لهذا النوع من النوافذ.

I. 6 الخلاصة:

من خلال هذا الفصل تعرفنا على الخصائص العامة للأكاسيد الموصلة الشفافة ، من حيث البنية والخصائص الكهربائية إضافة إلى الخصائص الضوئية عرفنا أيضا معامل الجودة الذي يعبر عن مقدار توافق هذه الخصائص، بالإضافة إلى تعريف أكسيد الزنك الذي هو محل دراستنا حيث عرفنا خصائصه البنيوية ، إضافة إلى ذلك ذكرنا بعض تطبيقات أكسيد الزنك.



قائمة مراجع الفصل الأول

- [1] **K. BADEKER**, " *Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds* ", Ann. Phys.vol 22, p749 , (1907).
- [2] **Y. Saadeddin**, thèse université Bordeaux I, 2009
- [3] **J. LONEY, A. TOSSER** , " *Couches Conductrices et Transparentes Obtenues par Pulvérisation d'une Cible de SnO₂* ". Electrocomponent Science and Technology, vol2, p223-231, (1976).
- [4] **K. L. Menouer**, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU,2011.PP
- [5] **K.S. Ramaiah**, V.S. Raja, Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique, Applied Surface Science, Vol 253 2006.
- [6] **J. GAMIER**, " *élaboration de couches minces d'oxydes trans-parents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques* ", école doctorale n° 432 , (2009).
- [7] **E. Fortunato**, Solar Energy & Solar cells, Vol.92,N12, (2008) 1605-1610.
- [8] **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.
- [9] **J. Wang ,V. Sallet, F. Jomard, Ana M. Botelho do Rego**, Thin Solid Films, Vol.515, (2007) 8785-8788.
- [10] **A.I. Inamdar**, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 91,N.10,(2007) 864-870.
- [11]**K. Jain, R.P. Pant, S.T. Lakshmikumar**, "Effect of Ni doping on thick film SnO₂ gas sensor", Sens. Actuators B, Vol 113, 2006, pp 823 – 829.

- [12] **J. Zhao , X.J. Zhao, J.M. Ni, H.Z. Tao**, Structural, electrical, and optical properties of p-type transparent conducting SnO₂:Al film derived from thermal diffusion of Al SnO₂ Al multilayer thin films, Vol.58, 2010, 6243- 6248.
- [13] **S. Shet, Tang, H. Wang, H. Deutsch, T. Yan, Y. Turner, J. Al-Jassim**, Synthesis and Characterization of Band Gap-Reduced ZnO:N and ZnO:(Al,N) Films for Photoelectrochemical Water Splitting. Journal of Materials Research. Vol. 25, N.1, 2010.pp 69-75.
- [14] **E. Elangovan**, Applied Surface Science, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, Vol. 249,N.1-4, 2005 183- 196.
- [15] **T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li**, *Characterization of transparent conducting oxides*, MRS Bulletin, Vol.25, N.8,2000, p. 58-65.
- [16] **M.I.B. Bernardri , L.E Soledade, I.A Santos, E.R Leite, E Longo, J.A Varela** Influence of the concentration of Sb₂O₃ and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO₂ thin films produced by the Pechini method, Thin Solid Films, Vol 405, N. 2002, p 228- 233.
- [17] **A.A. Yadav , E.U. Masumdar, A.V. Moholkar, M. Neumann-Spallart, K.Y. Rajpure, C.H.** electrical structural and optical properties of SnO₂:F thin films effect of the substrate temperature, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 488,N.1, 2009.p 350- 355.
- [18] **G. Gordon, MRS Bulletin**, Criteria for Choosing Transparent Conductors, Vol25 25,N8, 2000.
- [19] **J. Nishino and Y. Nosaka**, Low temperature preparation of ZnO by a nearby vaporizing chemical vapor deposition method, Journal of Crystal Growth, Vol.268, 2004.
- [20] **S.Guitouni** / Mémoire de Magister ,Université Mentouri Constantine / (2010) 36.
- [21] **R. C. Weast and M. J. Astle**, "Hand Book of Chemistry and Physics" , CRC Press, (1979).
- [22] **W.J. Shen ; Wang, J.; Wang, Q. Y.; Duan, Y.; Zeng, Y. P/** Journal of Physics.D : Applied Physics, 39 (2006) 269-273.
- [23] **S.A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera/** Journal of Applied Physics, 83 4 (1998) 2104-2109.
- [24] **A. Moustaghfir/** Thèse , Université Blaise Pascal/ 2004.

-
- [25] **S. Larcheri , C. Armellini, F. Rocca, A. Kuzmin, R. Kalendarev, G. Dalba/** Superlattices and Microstructures, 39(2006) 267-274.
- [26] **Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo,** Applied Surface Science, 242 (2005) 212.
- [27] **T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R.** Uhlmann,J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, Intergrated Ferroelectrics, 17 (1997) 339.
- [28] **F. Ding, Z. Fu,** and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (1999) 418.

الفصل الثاني

الطبقات الرقيقة وطرق الترسيب

II. الطبقات الرقيقة و طرق الترسيب :

تمهيد :

إنَّ التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الطبقات ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الطبقات وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة وتجانسها، وان استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة وكلفة التحضير، إذ تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الأخر تكون معقدة [2.1]

حيث سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة و طرق نموها و مبدأ ترسيبها إضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لصناعة الأكاسيد الشفافة.

1. مفهوم الطبقات الرقيقة:

من حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا، يعرف هذا البعد بالسمك، ويكون السمك صغيرا ويعبر عنه من رتبة النانومتر، هذا السمك يتغير من مادة لأخرى وهذا في الغالب يكون تبعا للخواص الفيزيائية لهذه المواد، الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة و حالة الطبقات الرقيقة، يتمثل في أنه: في الحالة الصلبة للمادة عموما نحمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، و لكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب، حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [3].

أما الميزة الثانية الأساسية للطبقات الرقيقة هي الآلية المتبعة في تصنيعها، بحيث ترسب الطبقات الرقيقة دائما على ركيزة تستند إليها، و وفقا لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تصميم الطبقة وهي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة المرسبة عليها [3]

إذا تمكن الطبقات الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة بالتالي تمكن من الاقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم.

2.11 مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:

لغرض ترسيب 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. بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals)، أو تتفاعل كيميائياً معها. ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات أو أيونات وقد تكون وسيلة نقل المواد إلى الركيزة إما عن طريق المواد (السائلة³ غازية أو في الفراغ).

1. وسط سائل: تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل: طريقة المحلول الهلامي.

2. وسط غازي أو فراغ: وتتمثل هذه الطريقة في أساليب ترسيب بالأبخرة الكيميائية ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين)

تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة [4].

3.11 آليات نمو الطبقات الرقيقة:

مقدمة:

بعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك

الشروط الفيزيائية لترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة بحيث تخضع مجمل الطرق

- ✓ تركيب الطبقات الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي:
- ✓ إنتاج الأنواع الأيونية، الجزيئية، الذرية المناسبة.
- ✓ نقل هذه الأيونات، الجزيئات، الذرات إلى الركيزة.
- ✓ يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة. و غالباً ما يحدث في هذه الخطوة الأخيرة المراحل ثلاث الآتية وهي: الأنوية المنشأة، الالتحام و النمو [5].

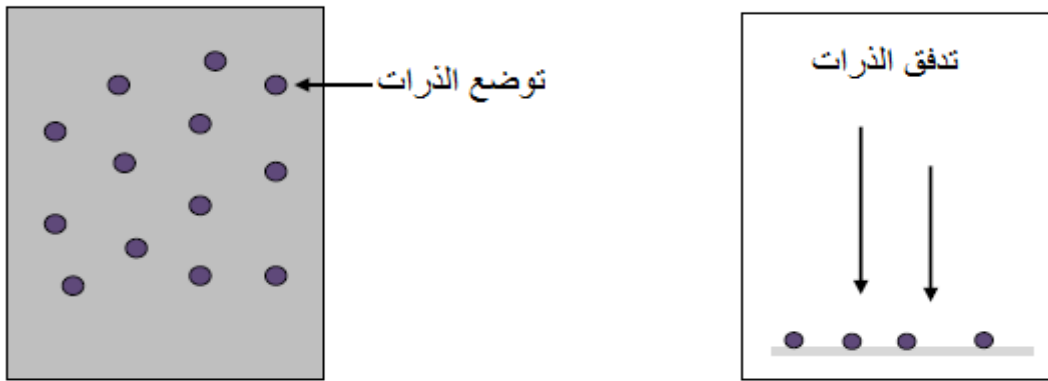
❖ مرحلة توضع الذرات:

ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة و تتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى

بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة. تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائياً من قبل سطح الركيزة

بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضاً بالأنوية المنشأة [4], كما هو موضح

في الشكل (1.II).



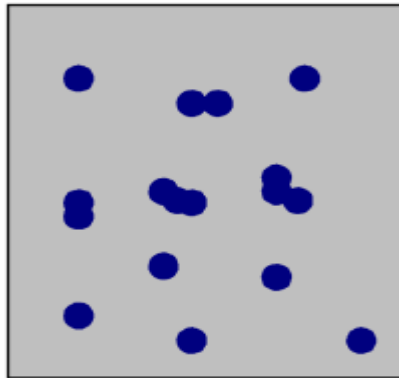
الشكل (1.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات ل الطبقات الرقيقة (a) تدفق الذرات على الركيزة. (b) تشكل الذرات

على الركيزة [6].

❖ مرحلة الالتحام:

تمتاز هذه المرحلة بالالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجياً الركيزة، توضح هذه المرحلة في الشكل الموالي

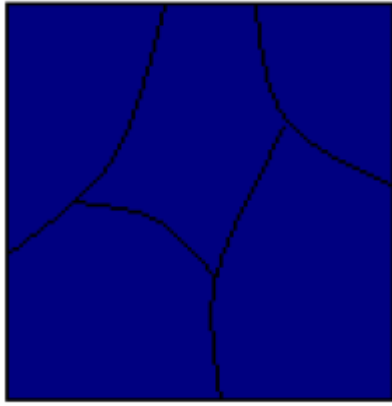
الشكل (2.II) [4].



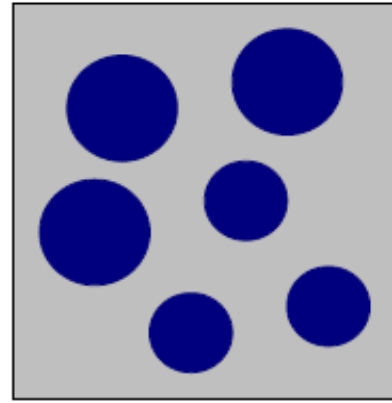
الشكل (2.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام [6]

❖ مرحلة النمو:

تعد مرحلة النمو المرحلة الأخيرة في عملية تركيب الطبقة الرقيقة كما تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات) وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة حيث يوضح الشكل (3.II) مرحلة النمو [7].



(b)

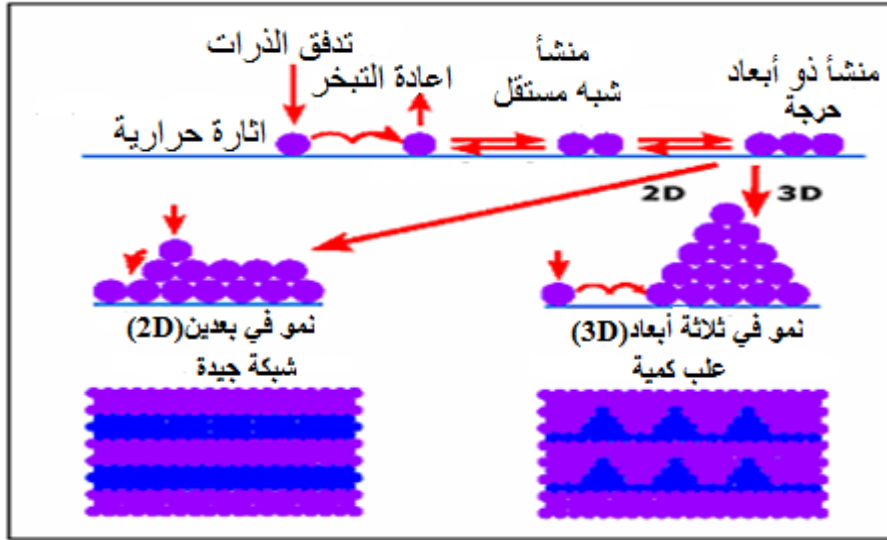


(a)

الشكل (3.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة. (a) الخطوة الأخيرة للالتحام. (b) مرحلة نمو الطبقات

الرقيقة [6].

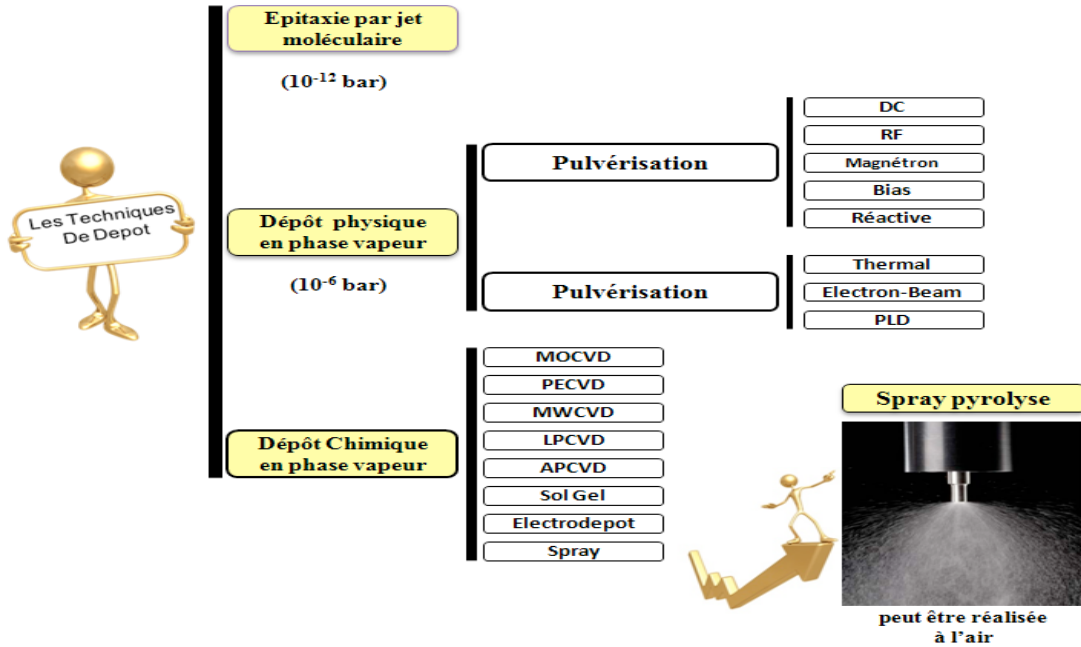
فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي: نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط (Frank-Van der Merwe) ثم يليه نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات ويسمى نمط (Weber-Volmer) وأخيرا نمط المختلط و يسمى عادة نمط (Stranski-Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين. و توضح كل هذه الأنماط في الشكل (4.II) [8].



الشكل (4.II): مخطط يوضح أنماط النمو للطبقات الرقيقة [9].

4.II طرق ترسيب الطبقات الرقيقة:

تنوعت الأساليب المستخدمة في عملية تحضير الطبقات الرقيقة، وهذا راجع إلى الاستعمالات المميزة والكثيرة لهذه الطبقات، وتصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طريقة الترسيب، وهي طرق كيميائية، و طرق فيزيائية كالتالي:



الشكل (5.II): رسم تخطيطي يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.

1.4.11 الطرق الكيميائية:

1.1.4.11. الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) :

تمكن هذه الطريقة من تشكيل ترسب على الركيزة ناتج عن تفاعلات الكيميائية للغازات مع السطح الركيزة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة المسخنة تحت درجة حرارة أكبر من 300°C حيث توفر هذه الأخيرة طاقة التنشيط اللازمة لبدء التفاعل الكيميائي كذلك إن هذا الترسيب يتوقف على: طبيعة ودرجة حرارة الركيزة، التركيب الكيميائي لمواد الانطلاق، تدفق الغاز والضغط الكلي. وتستعمل هذه الطريقة في عدة مجالات أغلبها صناعة أشباه النواقل [10.1].

تتطلب هذه الطريقة درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل، بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة. لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها:

❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما PACVD: تستخدم في هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي وهذا يسمح بترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبياً (أقل من 300°C) وبالتالي تنقص العيوب البلورية بسبب التبريد. من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة بالتالي الحصول على طبقة رقيقة غير متجانسة على طول الركيزة [11].

❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض LPCVD: في هذه الحالة تجري التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض (الضغط المستخدم في هذه الحالة يكون في المجال $10^{-3} - 10 \text{ Pa}$) [13.12].

❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (ultra-high vacuum CVD): في هذه الحالة

ترسيب طبقات الرقيقة يكون تحت ضغط أقل من 10 Pa [12].

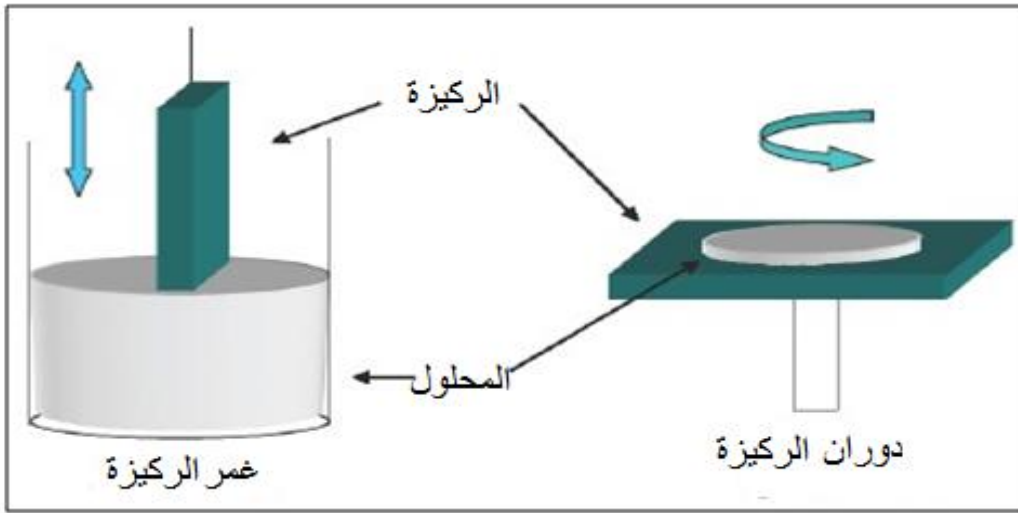
2.1.4.11. تقنية المحلول هلامي (Sol-gel) :

عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عاماً وذلك بفضل أعمال العالم Ebelmen [15]. تم تطوير هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية، انطلاقاً من محلول مكون من المتفاعلات مذابة في كحول في أغلب الأحيان ، يمكن تشكيل الأفلام الطريقة بطريقتين:

طريقة الغمس (غمس الركيزة): حيث تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها. بحيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية لغمس الركيزة.

طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة): حيث يوضع المحلول فوق الركيزة (في الركيزة) فتترسب شريحة على كامل سطح الركيزة نتيجة للتحكم في سرعة الدوران ، في كلتا الطريقتين بعد تحضير الشريحة تترك ليتبخر المذيب ويكون سريع جدا ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب [14,8].

بفضل هذه الطريقة تنتج الشرائح المستخدمة في مجال الإلكترونيك [15] وعلم البصريات [17.16] والمواد الطبية والتجميلية [18].



الشكل (6.II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة غمس و دوران الركيزة [11].

إيجابيات هذه التقنية :

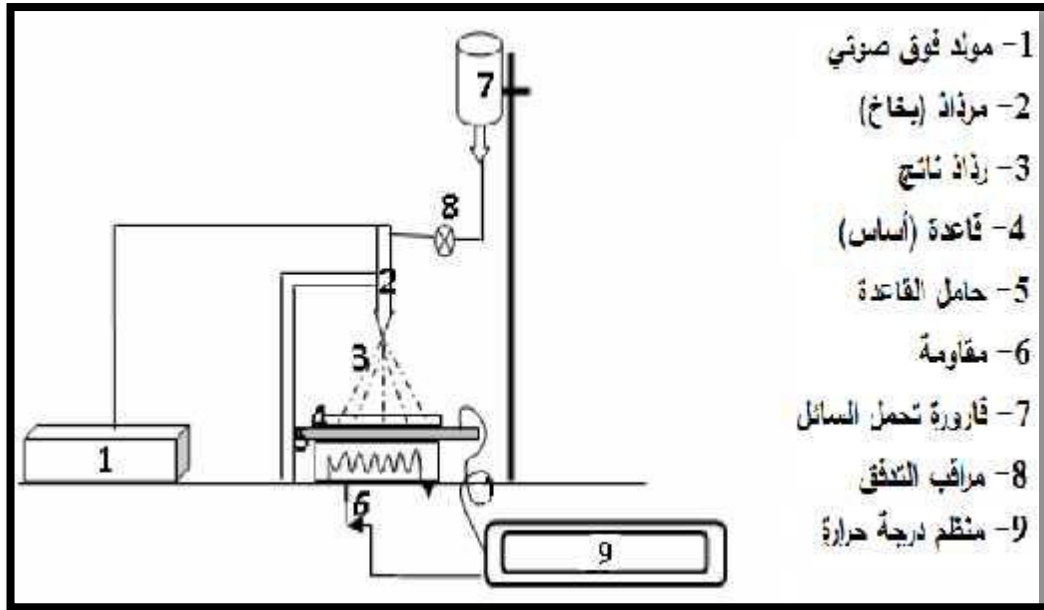
- ✓ درجة الحرارة المستعملة أثناء عملية تحضير طبقة الرقيقة تكون منخفضة
- ✓ التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة.
- ✓ نقاء الطبقة الرقيقة المتحصل عليها.

سلبيات هذه التقنية :

✓ تعد هذه التقنية معقدة كيميائيا إلى حد ما [17].

3.1.4.11 طريقة الرش بالموجات فوق الصوتية (طريقة فيزيائية):

ترتكز طريقة الرش بالأمواف فوق الصوتية على استغلال طاقة هذه الموجات عن طريق مولد يعمل بالموجات فوق الصوتية عالية التردد (40KHZ) الذي يسمح بتحويل المحلول إلى حبيبات رقيقة جدا بقطر $40\mu\text{m}$ بأحجام موحدة تخرج من صنوبر على شكل رذاذ يرش على ركيزة مسخنة في درجة حرارة تتراوح ما بين 250 - 500 درجة مئوية وذلك من أجل تنشيط التفاعل الكيميائي بين المكونات. في درجات الحرارة هذه، تتم إزالة بعض منتجات التفاعل على الفور الغير مرغوب فيها (العناصر المتطايرة) حيث يبقى فقط إلا شكل المركب المراد تكوينه الشريحة (على سبيل المثال أكسيد الزنك ZnO) الذي يترسب على الركيزة والشكل التالي يوضح ذلك [19].



الشكل (7.11): رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة الموجات فوق بنفسجية [19].

2.4.11 الطرق الفيزيائية :

11.2.4.1 الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

تعتمد تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة. ومن بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالا نجد طريقة التبخر تحت الفراغ، الرش المهبطي، الاقتلاع (التفتيت) بالليزر. [20].

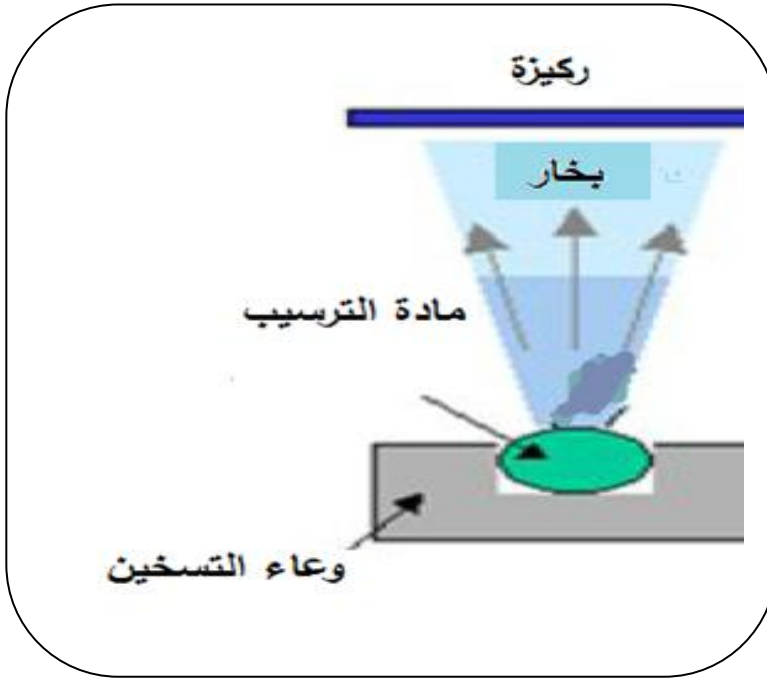
11.2.2.4.2 التبخير في الفراغ:

تعتمد هذه التقنية على تبخير المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح من 10^{-3} إلى 10^{-4} pa [21] المواد التي تبخرت ترسب على سطح الركيزة عن طريق عملية التكثيف والتي تتشكل على سطحها طبقة رقيقة من هذه المادة، بحيث تختلف طرق التسخين منها التسخين باستخدام فعل جول أو باستخدام حزمة الكترولونات مكثفة عالية الطاقة، حيث تستخدم الطريقة الأولى للمواد سهلة الذوبان أما الطريقة الثانية فهي تستخدم المواد المقاومة للحرارة. عندما يكون الضغط ليس منخفضا بما فيه الكفاية، فإن الترسيب يكون قليل التماسك وغالبا غير متبلور. يتم الحصول على أفضل النتائج عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخار وعموما تعتمد سرعة الترسيب على درجة حرارة المصدر، والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة [22].

من بين أهم مشاكل التي تواجهها هذه التقنية :

- تفكك الأكاسيد بسبب درجة الحرارة العالية للتبخير؛
- التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها؛
- عملية إزالة الغازات، التفكك، الانفجار الدقيق للمواد المعروضة للتبخير.

لكن تبقى تقنية التبخير مفضلة وخاصة في تطوير مواد عالية النقاوة [23].



الشكل (8.II): يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ [4].

3.2.4.II الرش المهبطي:

تمثل هذه التقنية في توضع الركيزة داخل غرفة تحوي على غاز (عموماً يكون غاز الأرجون) تحت ضغط منخفض، هذا الأخير يلعب دوراً في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد يتراوح ما بين (3 إلى 5KV) [20]. لتسقط على الكاثود بطاقة كبيرة (الكاثود يكون مكون من المادة المراد ترسيبها).

تحت تأثير أيونات الغاز المسرعة الساقطة على الكاثود تقتلع منه ذرات وتتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرجون بحيث يتفاعل كيميائياً مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة وتتوضع على الركيزة.

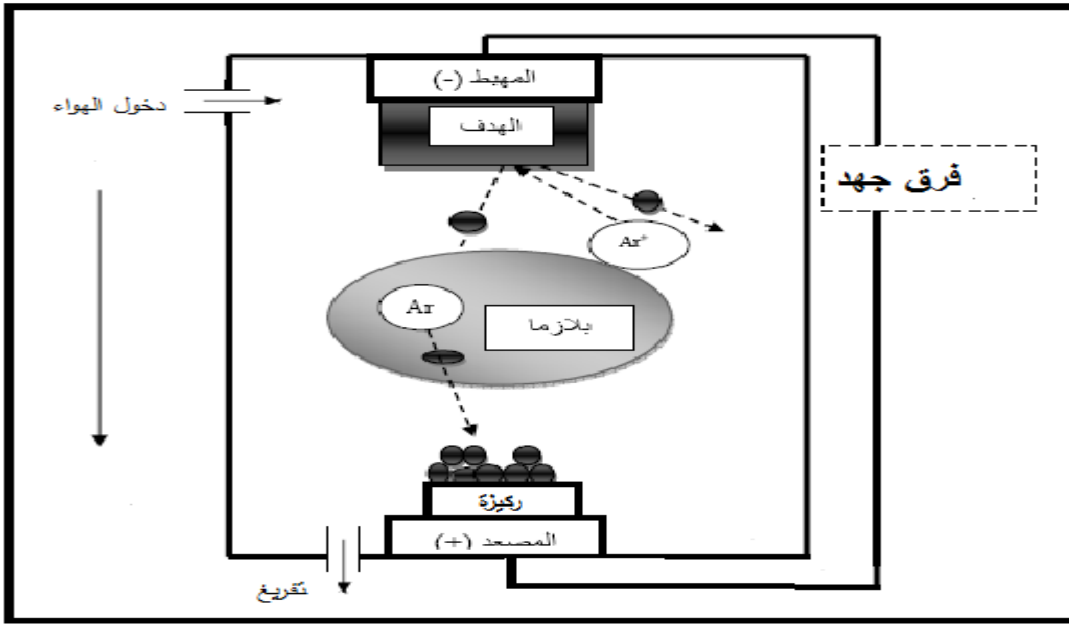
و من ايجابيات هذه الطريقة :

✓ الترسيب تحت أجواء مراقبة.

أما سلبيات هذه التقنية فتمثل في:

✓ التكلفة العالية في التركيب جهاز الرش المهبطي؛

✓ بطء عملية الترسيب [24-25].



الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي [20].

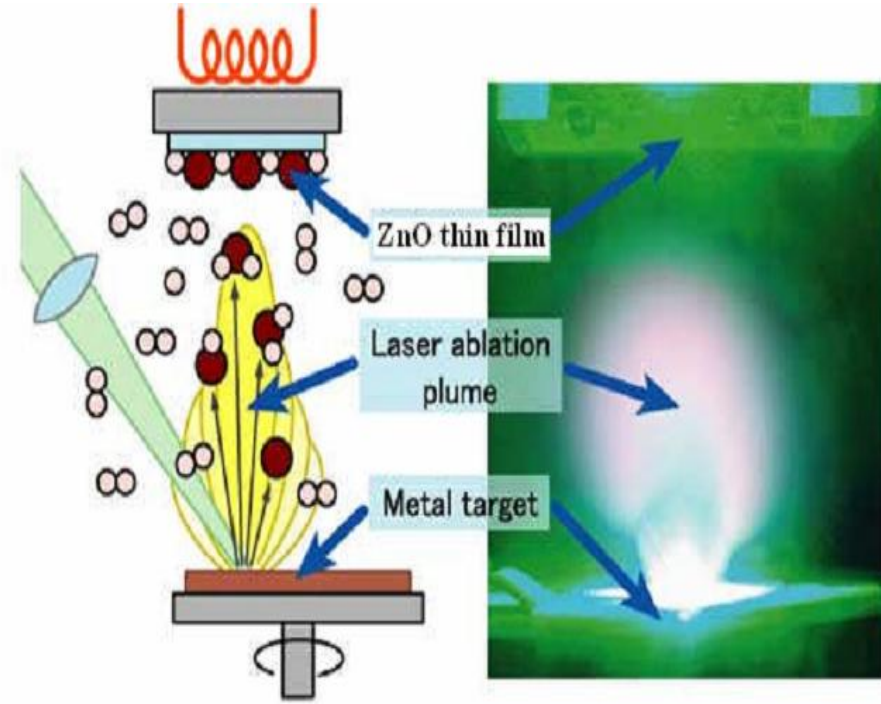
4.2.4.II الاقتلاع (التفتيت) والترسيب بأشعة الليزر:

وهي تقنية تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة (بحيث الهدف مصنوع من المادة المراد

ترسيبها) بحيث تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح ركيزة

لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تترسب على الركيزة الساخنة وهذا من أجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة

بحيث هذه الأخيرة تكون موضوعة على التوازي مع الهدف كما هو مبين في الشكل (9.II).



الشكل (10.II): يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر [26].

تجريبياً، فقد لوحظ تحسن في نوعية الترسبات عن طريق هذه التقنية ويرجع ذلك إلى الحد من العيوب وزيادة حجم

الحبيبات.

ومع ذلك فمن عيوب هذه التقنية محدوديتها بسبب تكلفه الباهظة لليزر [27,28].

تقنية رذاذ الانحلال الحراري: 115.

هي تقنية تعتمد على رش المحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد تحضير منها الطبقة الرقيقة بالاستعانة بضغط الهواء على

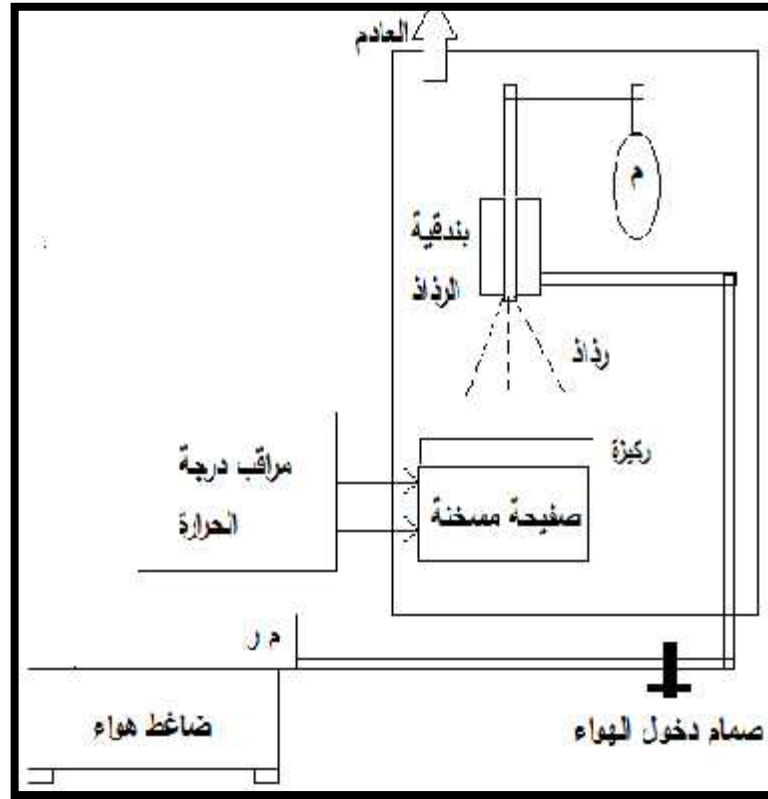
شكل رذاذ على سطح الركيزة الساخنة بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة وتستخدم هذه التقنية لمعالجة السطوح،

كما تستخدم في البحوث العلمية من أجل تحضير طبقات رقيقة متفاوتة السمك. وهي تمثل أيضاً 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 [29].



الشكل (11.II): رسم تخطيطي يوضح جهاز رذاذ الانحلال الحراري [30].

الطبقة الرقيقة المتحصل عليها بواسطة هذه الطريقة يمكن أن تكون عشوائية البنية، متعددة البلورات أو أحادية البلورات

وهذا يعتمد على الخصائص التالية :

- ✓ الضغط , تدفق و تركيب المزيج المستخدم؛
- ✓ الركيزة: نوعيتها الكيميائية، المعالجة التي خضعت لها قبل الترسيب لها أثر كبير على تطور عملية الترسيب؛
- ✓ درجة الحرارة المستعملة أثناء عملية التحضير [31].

اجابيات هذه الطريقة هي :

- ✓ تقنية اقتصادية، كون الاجهزة المستخدمة لا تحتاج الى اجهزة تفريغ او منظومات معقدة ومكلفة.

يمكن ترسيب الاغشية على مساحة واسعة إذ تكون الاغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة واستقرارية عالية في صفاتها

الفيزيائية مع مرور الزمن.

✓ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتخبة من حيث الصفات التركيبية والبصرية

والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير

تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.

✓ يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب

تحضيرها بطرائق أخرى.

أما عيوب هذه التقنية فهي:

✓ انها تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.

✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، اي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر باستخدام السبائك [32].

الخلاصة :

لقد تعرفنا في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة بالإضافة إلى طرق ترسيبها ، كذلك آليات نموها. حيث اتضح لنا من

خلال هذا العمل أن طرق التوضع عديدة و مختلفة اختلافا كليا حيث لا يمكن تفضيل طريقة عن الأخرى بحيث أن لكل طريقة

محاسن وسلبيات ، حيث أن كل منها مناسبة دون غيرها لترسيب شرائح بميزات معينة ، كذلك يرجع استخدام هذه الطرق إلى إمكانية

توفيرها وتوفير شروط مناسبة لعملها .

قائمة مراجع الفصل الثاني



- [1] **A.MOUSTAGHFIR** , " *laboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc*", université BLAISE PASCAL, p19, (novembre 2004).
- [2] **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).
- [3] **F. J. YUSTA, M. L. HITCHMAN and S. H. SHAMLIAN**, " *CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications*", J. Mater. Chem., vol7, p1421, (1997).
- [4] **A. Rahal**, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires. Université d'El oued. 2013
- [5] **I. Guesmi**, Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère de formes complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur, thèse de doctorat, Université Paris Sud – XI
- [6] **O. Darafad**, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique, thèse de magister, université de Constantine, 2010.
- [7] **حريز منال** , دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الامواج فوق صوتية , ماستر فزياء ,

جامعة الوادي 2014

- [8] **M. Guth**, Propriétés de transport de jonction tunnels magnétique utilisant un composé II-VI de ZnS comme barrière tunnel ,thèse de doctorat ,université louis pasteur de srarsbourg,2003
- [9] **H.J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras**, Traité des matériaux 4. Analyse et Technologie des surfaces, Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne (2003) 1ère édition.
- [10] **A. Hafdallah**, Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, thème de magister, université de Constantine, 2007.
- [11] **S. Menakh**, Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, thème de magister, université de Constantine, 2010.
- [12] **L. B. Freund, S. Suresh**. Thin Film Materials: Stess, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, 2003.
- [13] **L. Bornstein**. Semiconductor quantum structures. Subvolume C; optical properties part3 Vol 34. springer
- [14] **E. Charef**, Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique. Centre Universitaire d'EL- Oued,2012.
- [15] **W. Hamd**, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, thèse de doctorat, Université de limoges, 2009.
- [16] **J. Garnier**, Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assiste par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [17] **H. Benelmadjat**, Elaboration et Caractérisation de Matériaux Cristallins ou Amorphes Pures et Dopés, thèse de doctorat, université de Constantine, 2011.
- [18] **D. Paul joseph, P. Renugambal, M. Saravanan, Philip Raja, C. Venkateswaran**, Effect of Li doping on the structural, optical and electrical properties of spray deposited SnO₂ thin films , Thin Solid Films , vol517 p6130 ,2009.

- [19] **L. Baghriche**, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Pulvérisation Réactive et Spray Ultrasonique, Mémoire de magister, Université de Constantine (2006).
- [20] **عبيد, سعدية**, "دراسة ثلاثية الابعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطوني باستعمال طريقة الحجوم المنتهية". مذكرة ماجستير, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, 2012.
- [21] **D. Tainoff**, Influence des Défauts sur les Propriétés Optiques et Electroniques de Nanoparticules de ZnO, thèse de doctorat, université de Claude Bernard–Lyon 1, 2009.
- [22] **A. Benzagouta**, Thèse de doctorat, Effet de la stœchiométrie sur les propriétés structurales, dynamiques et électroniques des systèmes Si-C, étude par la dynamique moléculaire . Université de Constantine (2004).
- [23] **J. Jacque Bessot, S. Audisio**, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4 (1989), 1655–1660.
- [24] **B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane**, Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization , Materials Letters, vol.57, p573–579. (2002)
- hydrogene .Thèse de Doctorat, Paris 7 (1988).
- [25] **Yan–mei Jiang**, Thèse de Doctorat, Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [26] **Mr. Said BENRAMACHE**, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Doctorat en sciences en Physique
- [27] **F. khenatcha** étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi₂O₃ élaborées par la technique de pulvérisation chimique . ecole normale supérieure de l'enseignement technologique d'oran, 2011
- [28] **S. Tricot** « Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau

d'électrons pour la croissance de couches minces », Thèse de Doctorat, université d'Orléans, (2008).

[29] **E. Charef**, Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique. Centre Universitaire d'EL- Oued, 2012.

[30] **MEFTAH Youcef**, Elaboration de l'oxyde de fer et détermination spectroscopique des ses grandeurs physiques Centre Universitaire d'EL- Oued 2016.

[31] **D. R. Lide**, "Chemical Rubber Company", Hand Book of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA , 7th edition, (1996) .

[32] **حمصي بن سالم** , دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالأنتموان المتوضع

بتقنية الامواج فوق صوتية ماستر فزياء , جامعة الوادي 2014

الفصل الثالث

طرق المعاينة والتركيب التجريبي

III. طرق المعاينة والتركيب التجريبي:

تمهيد :

يعد اختيار التقنية المستعملة في تحضير طبقات رقيقة عاملاً أساسياً في صناعة شرائح دقيقة و مثالية. كما تعتبر تقنيات وصف الطبقات الرقيقة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الطبقات. خلال هذا الفصل سنشرح في الجزء العملي من هذا الموضوع حيث سنقسم الفصل لقسمين ، في القسم الأول من العمل سنتعرف على طرق المعاينة التي من خلالها سنتوصل لنتائج حول الخواص الكهربائية و الضوئية المميزة للشرائح بحيث تمكننا هذه الخواص من مراقبة نوعي الأفلام المرسبة وكذلك تحسين أو الحصول على ظروف الترسيب المناسبة مثل درجة حرارة الترسيب ، وقت الترسيب... إلخ. أما القسم الثاني هو شرح لطريقة الترسيب المتبعة في إنتاج الشرائح للدراسة.

1.III طرق المعاينة لتحديد الخصائص :

تكمن أهمية طرق المعاينة في تحديد خصائص المواد و معرفة العديد من الثوابت المميزة لها, و لهذا سوف نذكر لمحة عن التقنيات المستخدمة في عملنا لوصف طبقات رقيقة مكونة من أكسيد الزنك المرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري .

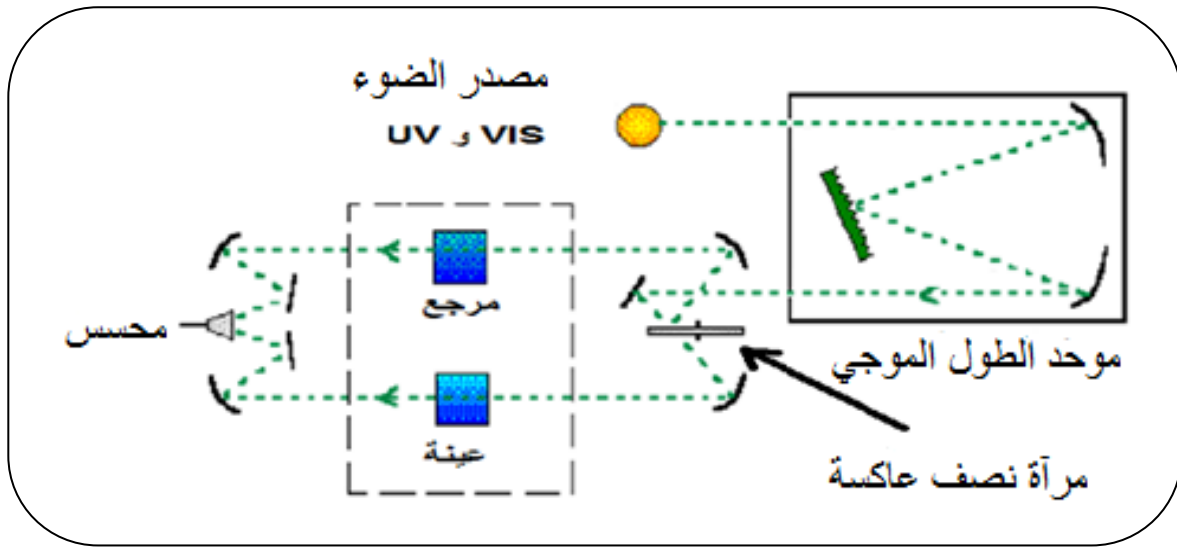
1.1.III طرق تحديد الخصائص الضوئية:

1.1.1.III التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية :

تميز مجالات التحليل الطيفي عموماً حسب نطاق طول الموجات التي تنجز فيها القياسات ومن بين هذه المجالات يمكننا أن نميز: الأشعة فوق البنفسجية المرئية, الأشعة تحت الحمراء و الموجات الدقيقة... إلخ. وقصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي, بحيث تعتبر تقنية لتحديد الخصائص الضوئية. ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها.

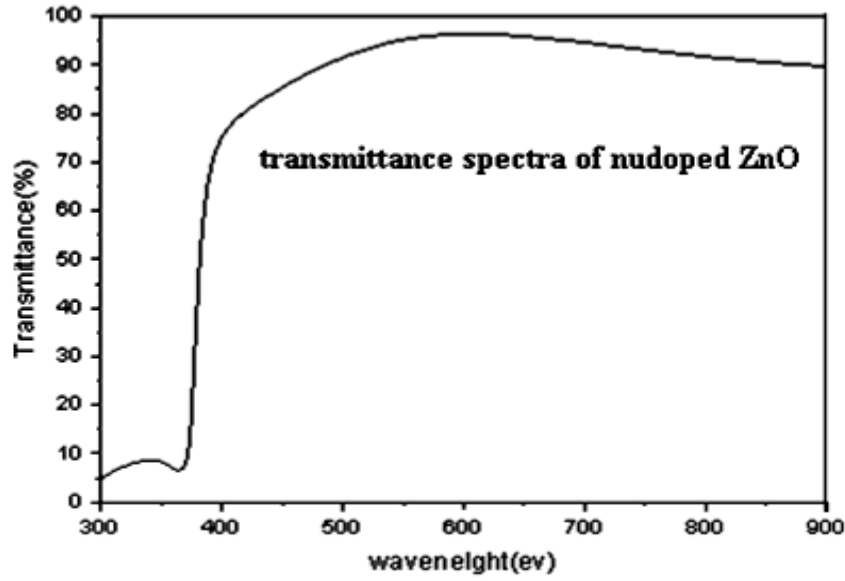
بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة. عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى, حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350-800nm) والأشعة فوق البنفسجية بين (350nm)[1-2].

ولتحقيق هذه الدراسة استخدمنا جهاز (Shimadzu 1800) مضاعف الحزمة الذي يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن - الديوتيريوم) كما هو موضح في الشكل (1.III). ومن خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية لطبقة الرقيقة تمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي [3] في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئي حيث يكمن استثمار هذه المنحنيات لحساب سمك الطبقات الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها: الفاصل الطاقى (E_g)، معامل الانكسار.



الشكل (1.III): يوضح التمثيل التخطيطي للتحليل الطيفي في المجال الفوق البنفسجي والمرئي [4].

بحيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي وهذا من أجل تحديد هذا الأخير، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) والأخرى تمر عبر مرجع يكون عادة من الزجاج (يستخدم الزجاج لأنه لا يمتص الضوء في المجال الطيفي) ، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها كما هو مبين في الشكل التالي [5,6]. حيث يعطى المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية تبعاً لطول الموجي.



الشكل(2.III): طيف النفاذية لأكسيد الزنك الغير مطعم بدلالة الطول الموجي(عملنا).

2.1.1.III تحديد معامل الامتصاص:

يمكننا تحديد من طيف النفاذية معامل الامتصاص α وكذلك معامل الإخماد K للطبقات الرقيقة و ذلك باستخدام

علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) أو ما يطلق عليه بقانون (Beer) و الذي يكتب كالتالي [6].

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \quad (1.III)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص

d: سمك الطبقة الرقيقة.

أما معامل الإخماد يعطى بالعلاقة:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (2.III)$$

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة(1.III) فإن معامل الامتصاص يكون بالعلاقة التالية:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T (\%)} \right) \quad (3.III)$$

تجدر الإشارة هنا إلى أن العلاقة (1.III) تكافؤ العملية الحسابية التالية $(1-T)$ والتي تمثل معامل امتصاص الطبقة، بينما في الواقع الضوء الوارد لا يمتص كلياً جزء منه ينعكس والأخر ينفذ. وبالتالي فإن العلاقة (1.III) هي عبارة عن تقريب صالح فقط لطبقات رقيقة جداً [7].

3.1.1.III تحديد الفاصل الطاقي :

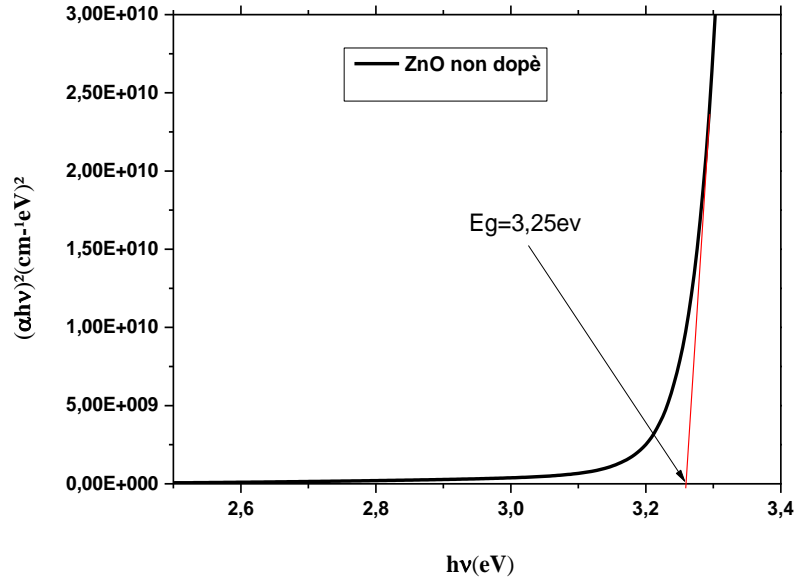
في مجال امتصاص عالي أين $(\alpha > 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$ إلى وجود فاصل طاقي مباشر كما في الأكاسيد شفافة الناقلة، فإن العلاقة التي تربط بين معامل الامتصاص α و الفاصل الطاقي E_g يعطى بعلاقة (Tauc) كالآتي:

$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) \quad (4.III)$$

حيث:

B: ثابت

E_g [eV]: الفاصل الطاقي [9.8].



الشكل(3.III): منحني يمثل تحديد الفاصل الطاقى من خلال تغيرات $(\alpha h\nu)$ وفقا لتغيرات الطاقة $(h\nu)$ (عملنا).

4.1.1.III تحديد طاقة أورباخ:

تعد طاقة Urbach من الثوابت المهمة التي تتميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط

بين طاقة Urbach ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (5.III)$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة Urbach وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة(2.III) [11]:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (6.III)$$

2.1.III قياس سمك الطبقة الرقيقة:

تعددت الأساليب المستعملة في قياس سمك الطبقة الرقيقة حيث استعملنا في عملنا هذا برنامج

(Hebal Optic) لتحديد سمك العينة بالإضافة إلى قرينة الإنكسار.

3.1.III الخواص البنيوية:

4.1.III مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

الأشعة تحت الحمراء هي أشعة حرارية، وتنبعث من كافة الأشياء من حولنا أو من الاحتكاك أو تسخين أي جسم، وهي الأشعة التي تصلنا من الشمس. لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات امتطاط وانثناء في الروابط، وجميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها اهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكتمة وحدوثها يعني أن المركب يمتص الطاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف [12]، وينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق وهي:

✓ الأشعة تحت الحمراء القريبة من $4000 - 14000 \text{ cm}^{-1}$.

✓ الأشعة تحت الحمراء المتوسطة $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

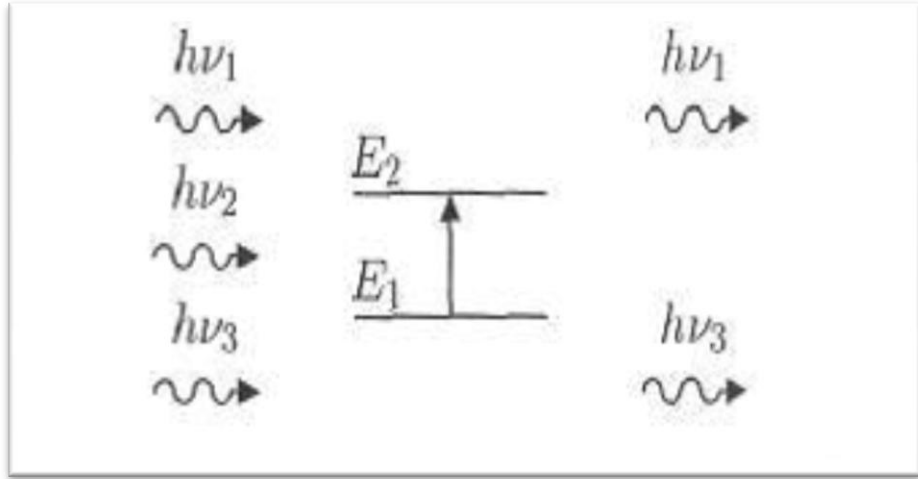
✓ الأشعة تحت الحمراء البعيدة $20 - 650 \text{ cm}^{-1}$.

حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى.

لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الإهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [12].

2.3.1.III مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

تتميز الجزيئات طبيعياً تبعاً لجميع أنماط اهتزازها، ولكن بسعات ضعيفة جداً، مع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبيه، إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء سوف يدخل في الرنين عندئذ بسعات كبيرة. بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص وتحويل طاقته إلى طاقة اهتزاز (الشكل III 5) يمثل مخطط هذه الظاهرة:



الشكل(4.III): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [13].

فقط الفوتون الذي طاقته ($h\nu$) مساوية لطاقة الانتقال ($E_2 - E_1$) هو الذي يمتص , وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خلافا في الاشعاع المنبعث . يؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحنى طيف ماتحت الحمراء للجزي . يميز هذا الإمتصاص الروابط بين الذرات ، بم أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزي يوجد إذا توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزي [13] .

4.1.III كيفية عمل الجهاز:

يستعمل جهاز المطياف من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة , حيث مخطط مبدأ عمله موضح بالشكل التالي



الشكل (5.III): مخطط مطياف الامتصاص ما تحت الأحمر ولواحقه.

مصدر الضوء متعدد الألوان . تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين . توجه كل حزمة باستخدام مرآيا العتبة ، يمكن لوحدة من بين المرآيا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحني ، أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية . في مركز المنحني يوجد كاشف

(عادة يكون حراريا) يقوم بقياس شدة الإشارة بدلالة إنتقال المرآة فتتحصل على اشارة مأخوذة عن العينات . تقوم بجعل هذه الإشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الاشعة تحت الحمراء [13].

2.III نظام الترسيب بجهاز رذاذ الانحلال الحراري:

1.2.III التركيب التجريبي :

تم انجاز هذا التركيب التجريبي في مختبر تنمية وتكنولوجيا موارد الصحراء (VTRS) بجامعة الوادي . حيث تم انجاز هذا التركيب من عناصر بسيطة وغير مكلفة إلا أن هناك بعض التحسينات لضمان توزيع متجانس لدرجة الحرارة اللازمة ,بالإضافة إلى السيطرة على المحلول المرسب . للحصول على شرائح من أكسيد الزنك (ZnO) متجانسة وذات التصاق جيد بالركيزة .



الشكل (6.III): التركيب التجريبي المستخدم لتحضير الطبقات الرقيقة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري .

جدول(1.III) : يحوي تسميات العناصر المذكورة في الجهاز.

الرقم	تسمية العنصر
01	حامل المحلول
02	مضخة الهواء
03	البخاخة (Nozzle)
04	صفيحة التسخين
05	منظم درجة الحرارة
06	منظم البخاخة (Moving nozzle)
07	رذاذ الانحلال الحراري (غرفة الترسيب)

2.2.III وظائف عناصر التركيب التجريبي :

- ✓ صفيحة المسخن : يحمل الركيزة و يعطي درجة حرارة تنشيط التفاعل الكيميائي ،تسخين عن طريق مفعول جول
- ✓ جهاز منظم البخاخة : يوضع بما المحلول المحتوي على المتفاعلات و يعطي عدد محدد من القطرات في الدقيقة للحفاظ على تجانس تدفق المحلول.
- ✓ منظم درجة الحرارة : يعمل على الحفاظ على درجة الحرارة المختارة على سطح الركيزة .
- ✓ غرفة الترسيب : يوضع داخلها المسخن و البخاخة وهي التي يقام بداخلها عملية الترسيب حيث تحفظ على حماية التفاعل أثناء الترسيب. بالإضافة إلى حماية المخبري من خلال إخراج الأبخرة المتطايرة نحو الخارج.

الخلاصة :

من خلال هذا الفصل تبين أننا يمكن تحديد مختلف خصائص الطبقة المرسبة من خلال الاستعانة بنتائج التجارب و تعويضه ا في علاقات ، كذلك يوجد بعض الطرق صالحة في حالات فقط مثل برنامج (Hebal Optic) في تحديد السمك ، تعرفنا كذلك على العناصر المستخدمة في عملية الترسيب ، أيضا كيفية تركيبها للحصول على شرائح ذات التصاقية جيدة .

قائمة مراجع الفصل الثالث



- [1] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez, " CdS doped-MOR type zeolite characterization " ,Solid State Electronics, Vol. 43,N.6, p. 1171-1175, 1999
- [2] M. Maâche , Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse », thèse de doctorat, Université de Biskra, 2005.
- [3] G. Huertas, Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium, Thèse de doctorat, université de Bordeaux, 2006.
- [4]F. HADJERSI , "Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit" , Université Ferhat Abbas de Sétif, 2011.
- [5] Frank A. Settle, Prentice Hall, Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, U.S.A, 1997.
- [6] R. JURGEN, MEYER-ARENDET, Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, 1995.
- [7] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Thèse de doctorat, Université Constantine, 2010.
- [8]T. Gungor, H. Tolunay. Drift mobility measurements in a-SiNx:H .Journal of Non-Crystalline Solids.vol 282, 197-202, 2001.

- [9] **T. Gungor, H. Tolunay**, Effects of Substrate Temperature on Properties of a-SiNx:H Films , J Phys.Vol. 26,p.269 – 275, 2002.
- [10] **G.D. Cody**, Urbach edge of crystalline and amorphous silicon: a personal review, Journal of Non-Crystalline Solids, vol.141, p. 3-15, 1992.
- [11] **A. Taabouch**, Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, thèse magister Université, Mentouri Constantine, 2010.
- [12] **Francis Rouessac, Annick Rouessac**, ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales modernes, Dunod, Paris(2004).
- [13] **Vincent Maget**, Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de linge de base et du spectre de raie, Univ Henri Poicré, (2005)

الفصل الرابع

تُحضير الطبقات الرقيقة وتُحليل خصائصها

IV تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها.

تمهيد:

في هذا الفصل سوف نرى كيفية الحصول على محلول بالتركيز المطلوب ، بالإضافة إلى حساب نسب التطعيم بالحديد (Fe)، والشروط التجريبية التي توصلنا إليها لتحضير هذه الطبقات، للحصول على التصاق جيد حيث سنستعين بطرق تحديد الخصائص والعلاقات المذكورة سابقا لتحديد الخواص الضوئية والبنوية للطبقات المحضرة.

1.IV اختيار المواد الكيميائية لترسيب طبقة رقيقة من ZnO وتطعيمها بـ Fe أي

. ZnO:Fe

1.1.IV اختيار المتفاعلات لتحضير طبقة رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) :

يمكن تحضير أكسيد الزنك لترسيبه كشرائح رقيقة انطلاقا من مركب اسيتات الزنك $(Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O)$ نظرا لتواجده كاسيتات، وذلك للقيام بالعمل التجريبي، حيث قمنا بإذابة اسيتات الزنك $(Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O)$ في مزيج من الميثانول والماء المقطر (1/2 ماء مقطر، ، 1/2 ميثانول) للحصول على محلول بتركيز 0.5 مولاري من اسيتات الزنك

2.1.IV اختيار مادة التطعيم لطبقة أكسيد الزنك:

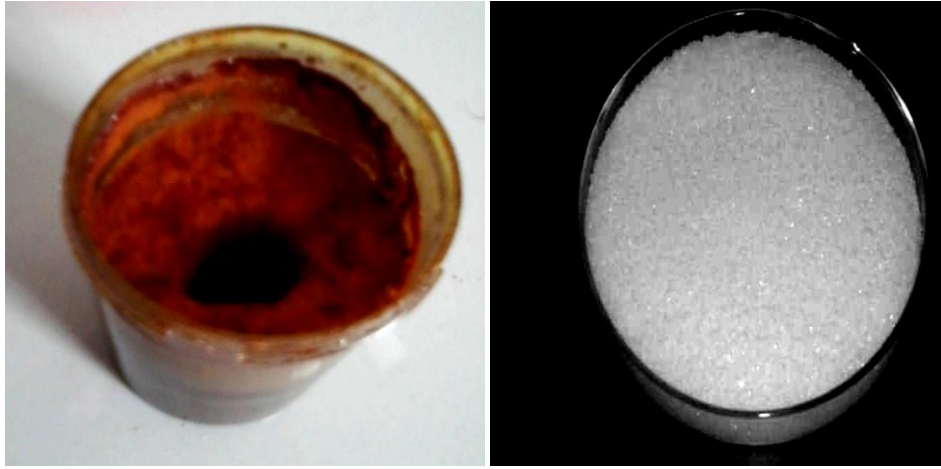
يمكن تطعيم طبقة أكسيد الزنك بعدد كبير من العناصر مثل النيكل والفلور، حيث اخترنا في عملنا هذا عنصر الحديد (Fe) كمادة للتطعيم ويمكن توفيره من مركب $(FeCl_3)$

2.IV طريقة تحضير الطبقات الرقيقة:

1.2.IV الإجراءات المتبعة لترسيب طبقة رقيقة من ZnO:

نقوم بوزن الكنتلة اللازمة من اسيتات الزنك ثم نضعه في بيشر مع 20ملييلتر من الماء والميثانول ثم نضع فوق خلاط مغناطيسي لتسريع عملية الذوبان، نقوم بضبط درجة الحرارة $375C^0$ لموصولة بمنظم درجة الحرارة، وهذا لتجنب تأثير الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة، ثم بدئ عملية الرش على الشريحة الزجاجية بمعدل (5-6 ml/min) الموجودة فوق الركيزة وذلك

بتبخار المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية و تشكل الشريحة على سطح الركيزة وهذا تبعا لوقت الترسيب المختار، تخرج الركيزة و تترك بضع دقائق في درجة الحرارة العادية لتمكين اكتمال تشكل الطبقة (التبلور) لنحصل في الأخير على طبقة رقيقة.



الشكل (1.IV): مادة اسيتات الزنك (ZnO) . الشكل (2.IV): مادة الحديد (Fe).

2.2.IV الشروط التجريبية لتحضير طبقة رقيقة من ZnO:

لترسيب الطبقات الرقيقة خلال هذا العمل يتطلب مجموعة من الشروط ، والتي يتم ضبطها للحصول على شرائح ZnO ذات نوعية جيدة ، تتمثل هذه الشروط في :

✓ درجة حرارة الركيزة تثبت في حدود 375C؛

✓ في المحلول المستخدم يكون مصدر Zn هو $(Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O)$ ؛

✓ توقيت الترسيب هو (allée retour) 12 اي 8min؛

✓ حجم المحلول الابتدائي 20ملييلتر؛

✓ تركيز المحلول يكون 0.5 مولاري؛

من خلال التركيز المولاري والحجم يمكننا تحديد الكتلة المستخدمة من اسيتات الزنك

$(Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O)$ ولدينا الكتلة المولية لاسيتات الزنك هي 219.34

$$m = CV . M \quad (1.IV)$$

بعد الحساب نجد أن الكتلة اللازمة من أسيتات الزنك هي 2.1934 غرام , للحصول على المحلول المطلوب ، ومنه كتلة الزنك الموجودة في المحلول هو: 0.655 غرام ، لحساب الأوزان اللازمة من الحديد من أجل التطعيم نستخدم العلاقة (2.IV)

$$\frac{m_{Fe}}{m_{Zn}} = wt \% \quad (2.IV)$$

ثم نحسب بعدها كتلة $FeCl_3$ اللازمة من خلال (3.IV)

$$\frac{m_{Fe}}{M_{Fe}} = \frac{m_{FeCl_3}}{M_{FeCl_3}} \quad (3.IV)$$

نتائج الحسابات موضحة في الجدول (1.IV) من أجل الحصول على نسب التطعيم الكتلية التالية :

$$Wt\% = 0\%.1\%.2\%.3\%.4\%.5\%$$

جدول (1.IV): جدول يعرض نتائج حسابات الكتل اللازمة للتطعيم .

5	4	3	2	1	0	Fe%
0.03275	0.0262	0.01965	0.0131	0.00655	0	Fe(g)
0.09471	0.07581	0.05691	0.03794	0.0189	0	FeCl ₃ (g)

3.2.IV اختيار الركيزة وتحضيرها:

يعد اختيار نوعية الركيزة من بين العوامل التي تساهم في نجاح عملية ترسيب المحلول على شكل طبقات رقيقة, بحيث

اعتمدنا في دراستنا هذه على استخدام ركائز زجاجية في تحقيق هذه الطبقات.

3.IV تحديد خصائص الطبقات الرقيقة المرسبة :

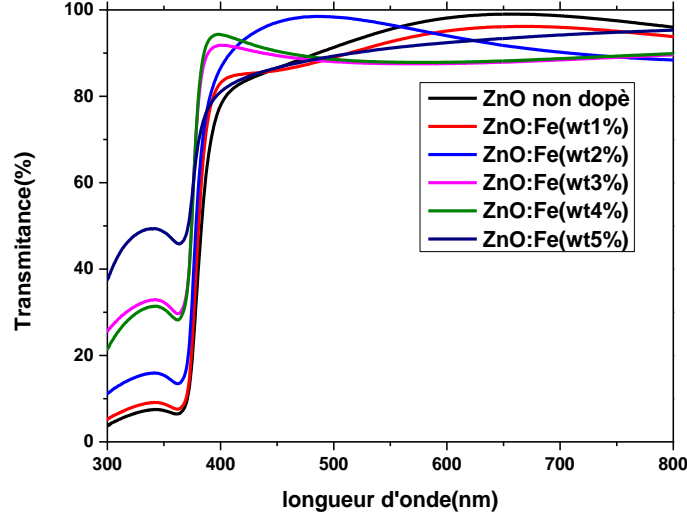
قمنا بتحضير أربعة شرائح من أكسيد الزنك، الأولى غير مطعمة والأربعة المتبقين مطعمون بالحديد بنسب مختلفة وهذا لدراسة

تأثير تركيز التطعيم على الخصائص الضوئية وذلك لتحديد (النفذية ، الفاصل الطاقى) وتحديد الروابط الكيميائية حيث تعاد هذه

العملية عدة مرات و ذلك للتأكد من طبيعتها الظاهرة، ثم نوجه الشرائح إلى مرحلة تحدي الخصائص الضوئية.

1.3.IV الخصائص الضوئية :

إن دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصائص بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات. وتحدد الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة بقياس تغيرات النفاذية تبعاً لتغيرات الطول الموجي كما هو موضح في الشكل (3.IV).



الشكل (3.IV): أطياف النفاذية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالترابيز المعطاة من الحديد.

يمثل الشكل (3.IV) أطياف النفاذية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالحديد وفق التراكيز التالية من (0

إلى 5%) حيث إن النفاذية المتوسطة للطبقات الرقيقة في المجال 400-800nm تكون كالتالي :

$T_{moy}=86.92\%$ أي أقل نفاذية في الركيزة الغير مطعمة، و $T_{moy}=88.43\%$ للركيزة المطعمة 1% و

$T_{moy} = 87.46\%$ للركيزة المطعمة 2%، و $T_{moy}=90.69$ للركيزة المطعمة 3% و $T_{moy}=92.09$ للركيزة المطعمة 4%

و $T_{moy} = 88.16\%$ للركيزة المطعمة 5% إن هذا الاختلاف في مقدار النفاذية راجع إلى أن زيادة التطعيم بنسب مختلفة

من الحديد (Fe) أدت إلى زيادة النفاذية حيث ظهرت بنسبة كبيرة في التطعيم الثالث والرابع وهذا ترتب عنه إمتصاص قليل جدا،

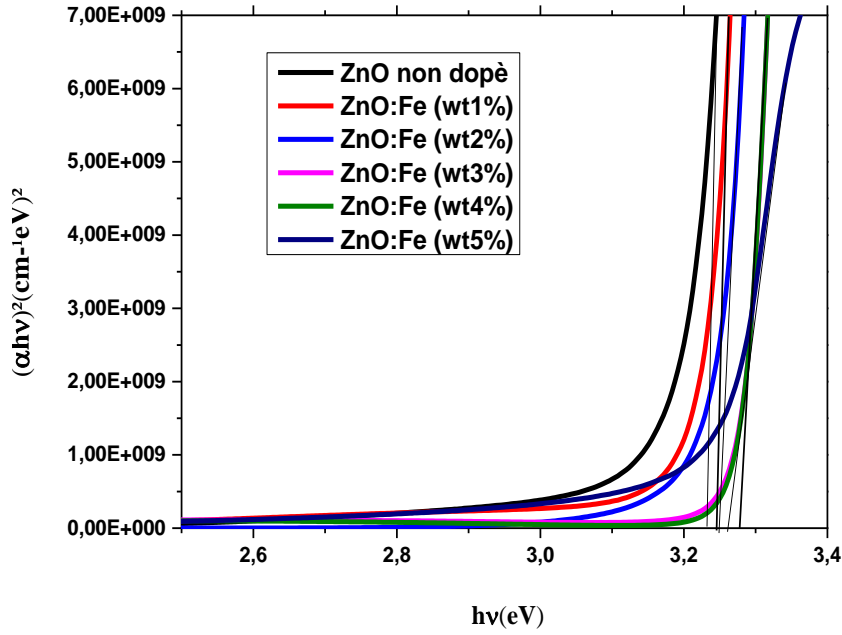
وهذا النقص في الامتصاص أدى إلى النقص في الانتقالات الإلكترونية بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ لأن ذرات الحديد تحتل

أماكن (Zn).

- أما في المجال 300-380 nm نلاحظ وجود الثقوبية وهي تزداد بزيادة التطعيم ، وهي لاتزال محل الدراسة.

- أما في المجال 400 nm تزداد فيه النفاذية بشكل حاد وهي تسمى بحافة الامتصاص الأساسية وهذا يدل على أن المادة هي شبه موصل ذو فجوة طاقة واسعة [2.1].

1.1.3.IV تحديد الفاصل الطاقي للطبقات الرقيقة لأكسيد:



الشكل (4.IV): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المحضر عند 375°C .

تقاطع مماس البيان الناتج مع محور الفواصل يعطي قيمة E_g ، قيم فجوة الطاقة المستخرجة للعينات الخمسة موضحة في

الجدول الموالي .

جدول (2.IV): قيم الفاصل الطاقي لمختلف العينات .

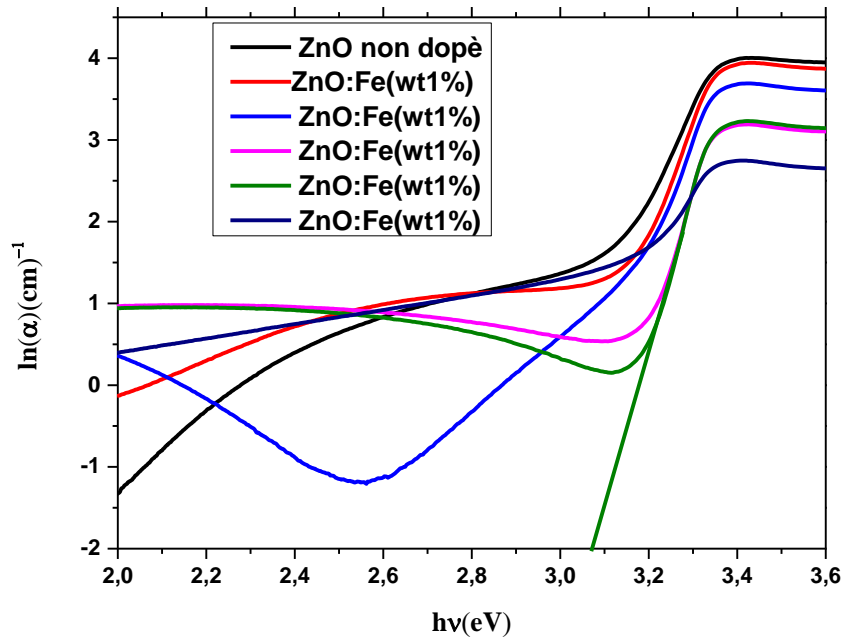
5%	4%	3%	2%	1%	0%	Fe(%)
3.26	3.28	3.28	3.27	3.26	3.25	$E_g(\text{eV})$

تظهر هذه الزيادة في قيمة الطاقة تقريبا من 1% إلى 4% بفعل تأثير Burstein-Moss [3] حيث ينشئ مستوى ماخات

نتيجة التطعيم ويكون قريب جدا لعصابة النقل فتكفي درجة الحرارة العادية لرفع الإلكترونات لعصابة النقل فيمتلئ قعر عصابة

النقل وتزداد قيمة فجوة الطاقة ، أما النقصان فيمكن تفسيره بفعل Roth [4] الذي يظهر عند التراكيز العالي للتعطيج وفي حالتنا ظهر في حالة التعطيج 5%.

2.1.3.IV تحديد طاقة أورباخ (Urbach):



الشكل (4.IV): منحنيات طاقة أورباخ تحت مختلف التراكيز للطبقة الرقيقة ZnO.

من خلال المنحنى نلاحظ أن قيمة طاقة أورباخ تقل بزيادة نسبة التعطيم، وذلك لان عدد مستويات الطاقة

الموضعية في فجوة الطاقة الضوئية تقل، وبذلك تقل عيوب أورباخ هذا يؤدي إلى زيادة فجوة الطاقة الضوئية، أي

أن الفاصل الطاقي وطاقة اورباخ متناسبان عكسيا وبالتالي تصبح المادة متبلورة بصورة جيدة [5] والجدول

(3.IV) يعطي قيم طاقة أورباخ للعينة النقية والعينات المطعمة بالتراكيز المختلفة للحديد.

جدول (3.IV): قيم طاقة أورباخ لمختلف العينات .

Fe(wt%)	$E_u(\text{eV})$
0	0.095417
1	0.07757
2	0.074585
3	0.056879
4	0.049717
5	0.149682

2.3.IV تحديد سمك العينات:

الجدول (4.IV): قيم السمك وقرائن الانكسار الموافقة لكل تطعيم.

Fe(wt%)	السمك (nm)	قرينة الانكسار
0	200	1.66
3	283	1.76
4	273	1.72
5	235	1.663

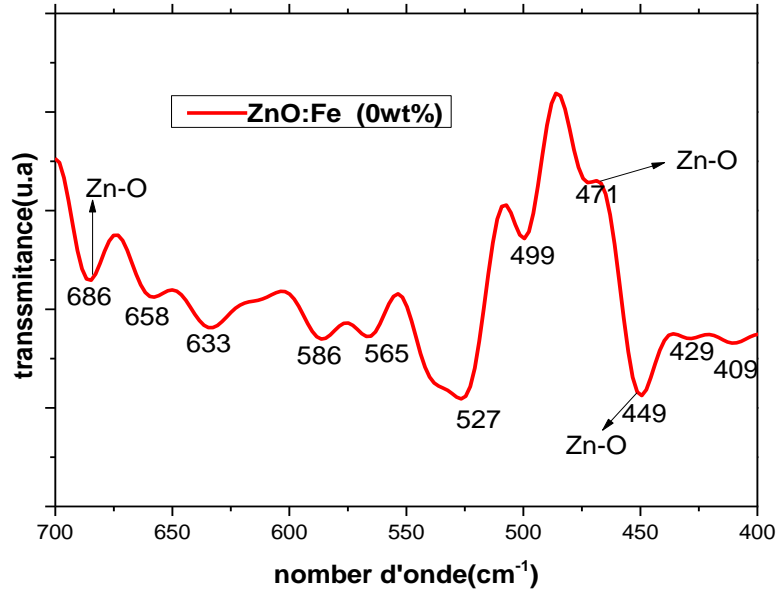
من خلال الجدول (4.IV) تبين لنا أن زيادة السمك مرتبطة بزيادة التطعيم حتى 4% هذا راجع إلى زيادة حجم الخلايا الأولية ،

ثم نلاحظ بعدها انخفاض السمك عند زيادة التطعيم في دراستنا ظهر عند 5% ، حيث إن هذا الاضطراب في قيم السمك ناتج

عن صغره وتحكم عدة عوامل به.

3.3.IV الخصائص البنيوية :

1.3.3.IV مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

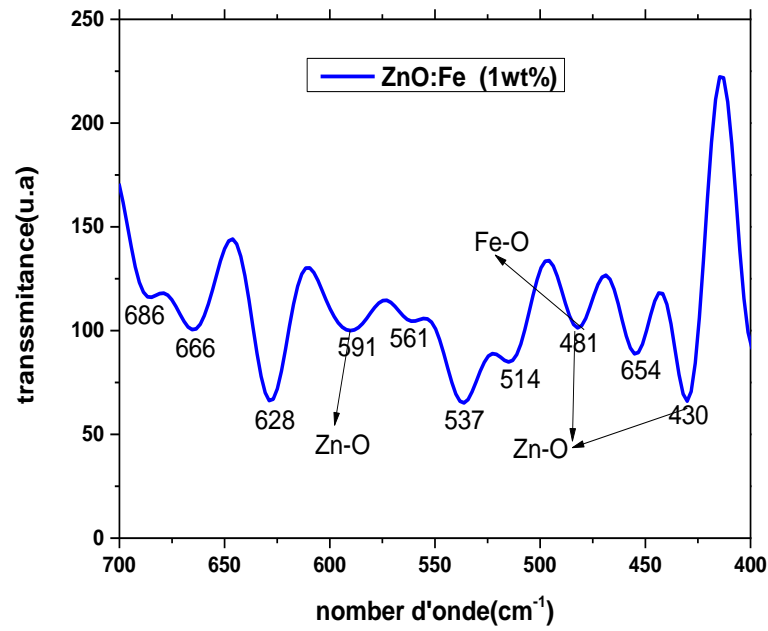


الشكل (5.IV): طيف امتصاص الأشعة ما تحت الحمراء لـ ZnO الغير مطعم.

يمثل الشكل (5.IV) طيف امتصاص الأشعة ما تحت الحمراء للتعرف على المجموعات الوظيفية لـ ZnO الغير مطعم . حيث يتم ذلك من خلال تحديد موقع اهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء، وبالتالي استنتاج الرابطة الكيميائية لـ Zn-O، والجدول التالي يوضح ذلك.

الجدول (5.IV): يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق لها .

المرجع	نوع الاهتزاز	التردد (cm^{-1})
[1]	اهتزاز Zn-O	449
[7]	اهتزاز Zn-O	486
[7]	اهتزاز Zn-O	471

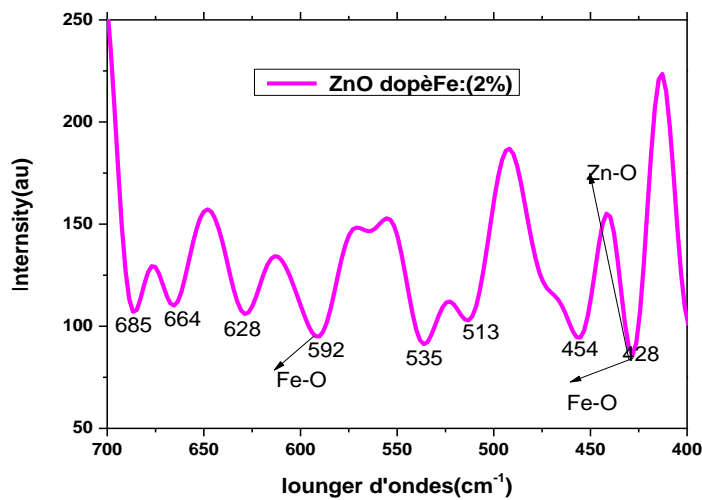


الشكل (6.IV): طيف امتصاص الأشعة ما تحت الحمراء لـ ZnO المطعم بالحديد بتركيز 1%.

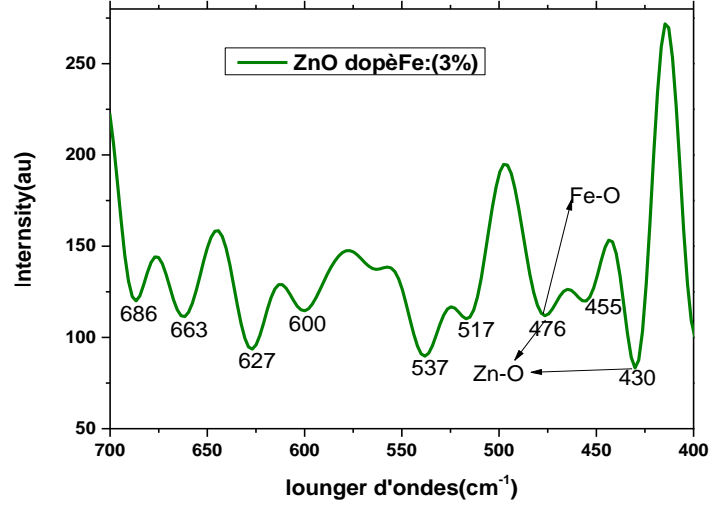
يمثل الشكل (6.IV) طيف امتصاص الأشعة ما تحت الحمراء لـ ZnO المطعم بالحديد بتركيز 1%، وذلك لاستنتاج الرابطة

Fe-O التي تهتز وفق التردد التالي سنذكرها في الجدول الموالي والمنحنيات التالية لباقي التراكيز المختلفة لأكسيد الزنك المطعم

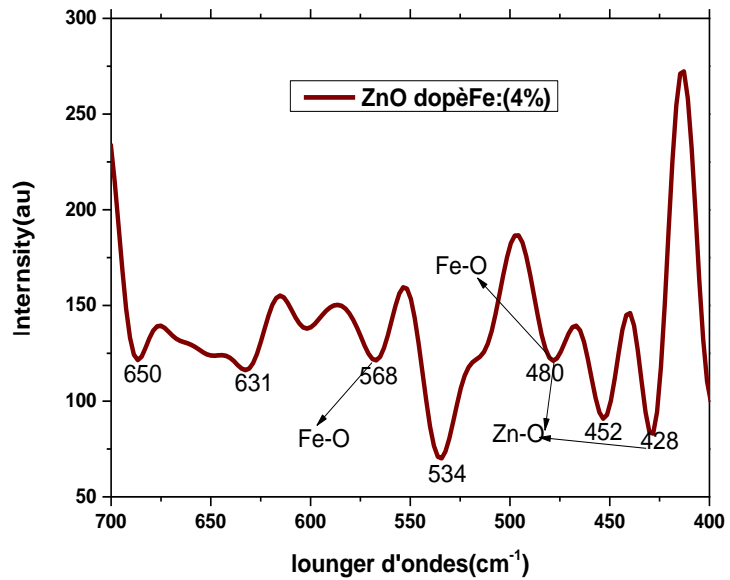
بالحديد .



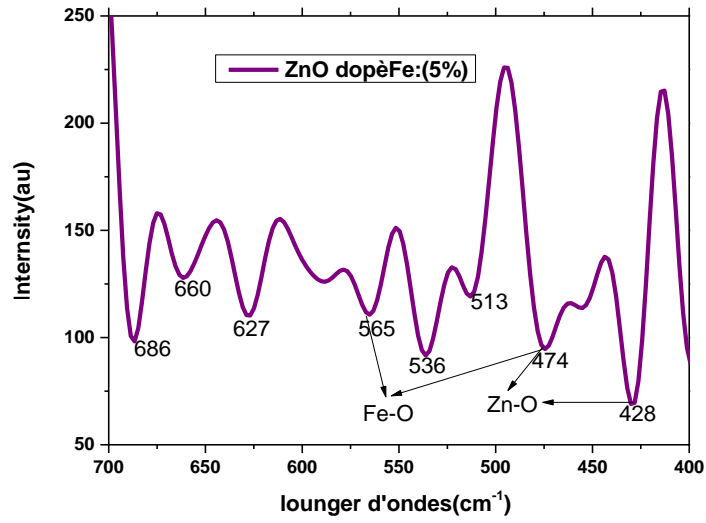
الشكل (7.IV): طيف امتصاص الأشعة ما تحت الحمراء لـ ZnO المطعم بالحديد بتركيز 2%.



الشكل (8.IV): طيف امتصاص الأشعة ما تحت الحمراء لـ ZnO المطعم بالحديد بتركيز 3%.



الشكل (9.IV): طيف امتصاص الأشعة ما تحت الحمراء لـ ZnO المطعم بالحديد بتركيز 4%.



الشكل (10.IV): طيف امتصاص الأشعة ما تحت الحمراء لـ ZnO المطعم بالحديد بتركيز 5%.

الجدول (6.IV): يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق لكل تركيز.

Fe(wt%)	نوع الاهتزاز	التردد (cm^{-1})	المرجع
1	Zn-O امتطاط	430-481	[9]-[8]-[7]
	Fe-O اهتزاز	591	[11]
2	Zn-O امتطاط	428	[8]
	Fe-O اهتزاز	428-592	[11]-[10]
3	Zn-O امتطاط	430-476	[9]-[8]-[7]
	Fe-O اهتزاز	476-600	[11]-[10]
4	Zn-O امتطاط	428-480	[8]-[7]
	Fe-O اهتزاز	480-568	[10]
5	Zn-O امتطاط	428-474	[8]-[6]
	Fe-O اهتزاز	476-565	[10]

IV. 4. الخلاصة

في هذا الفصل قمنا أولاً بالتعرف على الشروط التجريبية المناسبة لتحضير طبقة رقيقة من أكسبيد الزنك غير المطعمة أو المطعمة بتراكيز مختلفة من الحديد، كما تعرفنا على طريقة حساب الكتل للمتفاعلات لتحضير محلول للترسيب بتراكيز مطلوبة. حددنا خصائص طبقات أكسبيد الزنك المطعم بالحديد و غير المطعم التي حضرناها، كما عرفنا من خلال تحديي الخصائص لهذه العينات أن التطعيم يغير من هذا الخصائص إيجابياً و سلبياً يمكن اعتبار هذه الخصائص لمختلف قيمي التطعيم مفتحة على حسب مجال استخدام الطبقات.



قائمة مراجع الفصل الرابع

- [1] **M. Manssor** , “Studying the Structural and Optical Properties of ZnO:Cu Prepared by APCVD Technique”, *Iraq Journal of Physics*, vol .10,no.2,PP.89-103,(2012)
- [2] **S. Ilican, and Y. Caglar**, “Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method”, *J. of optoelectronics and advanced materials*, vol. 10, no. 10, pp. 2578 – 2583,(2008).
- [3] **T. S. MOSS**, "*The interpretation of the properties of Indium Antimonide*", *Proc. of the Physical Society*, B76 775-782, (1954). *E. Burstein*, "Anomalous optical absorption limit in InSb", *Phys. Rev.*, 93 632-633, (1954).
- [4] **A. P. ROTH and D. F. WILLIAMS**, *Journal of Applied Physics* 52/11 , p.6685-6692, (1981). Et *A. P. Roth, J. B. Webb, and D. F. Williams*, *Solid State Communications* 39 , p.1269-1271, (1981).
- [5] **S. S. Chiad, N. F. Habubi, and M. H. Abdul-Allah**, “Determination the dispersion parameters and urbach tail of iron chromate doped PMMA films”, *Iraqi Journal of Physics*, vol. 10, no. 17, PP. 12-17, (2012) .
- [6] **M. y. Ghotbi** “Nickel doped zinc oxide nanoparticles produced bhydrothermaldecomposition of nickel-doped zinc hydroxide nitrate *Particuology* 492- 496 10 (2012)
- [7] **K. Ravichandrana, n, R.Rathia, b, M.Banetoc, K.Karthikaa, P.V.Rajkumara, B. Sakthivela**, “ R.DamodarandEffect of FeþF doping on th eantibacterial activity of ZnO powder” accepted 21 October (2014).

- [8] **S. Fabbiyolaa, b, L. John Kennedy, n, T. Ratnaja, J. Judith Vijayac, Udaya Aruldoss, M. Bououdinae**, “ Effect of Fe-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanostructures synthesised by co-precipitation method” *Ceramics International* 42(2016),1588–1596 September (2015)
- [9] **K. Raja, P.S. Ramesh, , D. Geetha** “ Structural, FTIR and photoluminescence studies of Fe doped ZnO nanopowde”r by co-precipitation method 1386-1425/_ 2014
- [10] **Kyoungja Woo**, “ Sol–Gel Mediated Synthesis of Fe₂O₃ Nanorods” ARTICLE in *ADVANCED MATERIALS*. PP 1761.2003.
- [11] **Bonamali PalU, Maheshwar Sharon**, “ Preparation of iron oxide thin film by metal organic deposition from Fe_III. -acetylacetonate: a study of photocatalytic properties” PP86 30 August 2000

الخلاصة

في نهاية هذا العمل استخلصنا مجموعة من النتائج : حيث تعرفنا في الفصل الأول على الاكاسيد الموصله الشفافة وهي عبارة عن أشباه نواقل منحطة، تملك فاصل طاقي كبير نوعا ما أكبر من 3ev إضافة إلى اختيار أكسيد الزنك للقيام بهذا العمل لتوفره على مستوى المخبر، أما بالنسبة للفصل الثاني عرفنا أنه يوجد طرق مختلفة تمكن من ترسيب الاكاسيد الموصله الشفافة على شكل رقائق تملك خاصية الناقلية الكهربائية وفي نفس الوقت شفافة للضوء من بين هذه الطرق اخترنا طريقة الرش بالانحلال الحراري لتحضير الطبقات وهذا لتوفير التركيب التجريبي على مستوى المخبر وبساطة تنفيذه، أيضا إمكانية عمل التجربة في الضغط الجوي العادي كما توصلنا لفهم كيفية التعامل مع التركيب لتحضير طبقات رقيقة. الفاصل الثالث من العمل يوضح أن هناك طرق مختلفة لتحديد دراسة الخصائص الضوئية والبنوية للطبقات المحضرة .

من خلال الفصل الرابع وبناء على دراسات سابقة عملنا عند درجة حرارة مناسبة للترسيب على سطح الركيزة والتي تكون في حدود 375° بالنسبة لهذه الطريقة. بعد دراسة خواص ركائز أكسيد الزنك مختلفة التراكيز للتطعيم بالحديد بالإضافة إلى الركيزة النقية بواسطة جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء وجهاز المطياف الضوئي UV-VIS .

بالنسبة للخواص الضوئية استخلصنا أنه كلما زاد التطعيم زادت النفاذية ونقص الامتصاص لأن ذرات الحديد احتلت الأماكن الشاغرة للزنك حيث كانت أكبر نفاذية عند التركيز الرابع 92% .

أما بالنسبة للفاصل الطاقي فهو أيضا يزداد بزيادة التطعيم حيث تزيد قيمتها ثم تنخفض عند الزيادة في قيمة التطعيم وهذا نتيجة لتأثيرات مختلفة تأثير (B-M) أو تأثير روث، تبين الدراسة البصرية أن تركيز التطعيم المفضل هو 5% من أجل الحصول على فجوة طاقة أقل بالموازنة مع هذا نلاحظ نقص في شفافية الركيزة . بالإضافة إلى طاقة أوراخ فهي تنقص بزيادة الفاصل الطاقي . أما الخصائص البنوية فابفضل الأشعة تحت الحمراء تمكنا من تحديد الربطة التي يهتز فيها أكسيد الزنك المطعم بالحديد .

هذا العمل اقتصر فقط على معرفة تأثير تغير تركيز التطعيم بالحديد على خصائص طبقات أكسيد الزنك، في حين أنه تجدر الإشارة إلى أنه يوجد عدة عوامل أخرى تستطيع تغيير خواص هذه الطبقات كالتهجير في درجة حرارة الركيزة، التهجير في زمن الترسيب أو تغير عنصر التطعيم حيث يمكن لكل واحد من هذه الشروط أن يكون موضوعا بحث جديد في هذا المجال.

ملخص:

في هذا العمل ، حضرنا طبقات (ZnO) بطريقة الرش بالانحلال الحراري على ركائز زجاج مسخنة حتى 375° وذلك بإذابة اسيتات الزنك في الميثانول تركيز 0.5 مولاري، تطعم هذه الطبقات باستعمال نسب مختلفة من الحديد (Fe) حيث تتغير نسب التطعيم من (0% إلى 5%)، الهدف من عملنا هو دراسة تأثير هذا التطعيم على الخصائص الضوئية والبنوية ، وذلك لتحسين نوعية هذه الطبقات المحضرة، وقد استعملنا مصدر واحد من المطعومات ($FeCl_3$) في تجربتنا هذه . كما استخدمنا طريقتين لتحليل العينات. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وهي التي بدورها تحدد لنا امتطاط البلورة وفق الرابطة Zn-O واهتزاز البلورة Fe-O في المجال 400-700 nm أما الخصائص الضوئية فحدد بمطيافية UV-VIS في المجال 300-800 nm، بحيث أظهرت نفاذية عالية من رتبة 92 % في المجال المرئي، وعرض العصابة الممنوعة يتراوح بين 3.25-3.28 eV بالإضافة إلى طاقة اورياخ متناسبة عكسيا مع النفاذية والفاصل الطاقوي واستنتاج سمك الطبقات يكون ببرنامج (HebalObtic).

الكلمات المفتاحية : الطبقات الرقيقة، أكسيد الزنك، الحديد ، مطيافية UV-VIS، FTIR.

Abstract:

In this work, this film of ZnO have been deposited on glass substrates. The deposition has been achieved by disso. these thin films have been doped by different amounts of iron (Fe) ranging from 0% to 5% (weight or atomic) the objective of this work is to study the impact of combining both structural and optical characteristic in order to enhance the of ZnO thin films. In this work two analyzing methods Infra red FTIR and UV-VIS

Key words: thin layers, zinc oxide, iron, spectroscopy UV-VIS, FTIR