

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

رقم الترتيب:.....

كلية الرياضيات و علوم المادة

رقم التسلسلي:.....

قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء المواد

من إعداد: شراحي محمد العيد

بعنوان:

الدراسة الطيفية لطبقات أكسيد النحاس المتوضعة على ركائز من أكسيد الزنك (CuO/ZnO) بالغمس

نوقشت يوم:...../.../2017.

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر (ب)	بن طويلة عمر
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد (أ)	غربي إبراهيم
مشرف	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عالي	غرياني رشيد
مساعد مشرف	جامعة الوادي	أستاذ تعليم عالي	بن حوى بوبكر

الموسم الجامعي: 2017/2016

شكر و عرفان

الحمد لله رب العالمين، الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله، و الحمد لله و الشكر لله، و السلام على سيد المرسلين و شفيع يوم الدين و حبيب رب العالمين (محمد) صلى الله عليه و سلم و على آله و صحبه الميامين.

أما بعد فأتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذين اللذان لهما الفضل الكبير في إتمام هذا العمل " غرياني رشيد و بن حوى بوبكر " كما أشكر أعضاء اللجنة المتكونة من الأساتذ بن طويلة عمر رئيسا و غريبي إبراهيم مناقشا لقبولهم مناقشة عملي هذا كما أشكر الأساتذة " علاق نسيدة و رجال عاشور و مفتاح يوسف و إدريس سليمانى " الذين كان لهم الفضل في إرشادنا.

كما لا يسعني أن أشكر كل من وقف بجانبى و لم يبخل عليا بمد يد العون من قريبي أو من بعيد.

الفهرس

الفصل الأول: الأكاسيد الموصلة الشفافة

5	I- الأكاسيد الموصلة الشفافة.....
5	مقدمة
5	I-1 تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)
5	I-2 بنية (TCO)
7	I-3 الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة
7	I-3-1 عرض الفاصل الطاقى للأكاسيد الموصلة الشفافة
7	I-3-2 الناقلية الكهربائية
8	I-3-3 المقاومة السطحية R_s :
8	I-3-4 الحركة الكهربائية μ
9	I-4 الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة.....
9	I-4-1 الحالة الذاتية ل TCO
9	I-4-2 الحالة المطعمة ل TCO.....
10	I-5 الخصائص الضوئية للأكاسيد الموصلة الشفافة.....
10	I-5-1 النفاذية T
10	I-5-2 الانعكاسية R
10	I-5-3 الامتصاصية A
11	I-5-4 معامل الامتصاص α
11	I-5-5 معامل الخمود k
14	I-6 معامل الجودة.....
15	I-7 تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة.....

15	8-I أكسيد الزنك.....
16	1-8-I البنية البلورية.....
16	2-8-I الخصائص الضوئية.....
17	3-8-I تطبيقات أكسيد الزنك.....
19	المراجع

الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة و تقنيات الترسيب

22	II- الطبقات الرقيقة و تقنيات الترسيب.....
22	مقدمة
22	II-1 الطبقات الرقيقة
23	II-2 مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة.....
23	II-3 آليات تشكل الطبقات الرقيقة
24	II-3-1 مرحلة توضع الذرات
24	II-3-2 مرحلة الالتحام
25	II-3-3 مرحلة النمو
26	II-4 تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة
26	II-4-1 الطرق الفيزيائية
26	II-4-1-1 الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)
26	II-4-1-1-1 التبخير في الفراغ
27	II-4-1-1-2 الرش المهبطي
28	II-4-1-1-3 تقنية الاقتلاع بالليزر
29	II-4-1-2 تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية
30	II-4-2 الطرق الكيميائية

30	1-2-4-II الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)
30	1-1-2-4-II الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD)
30	2-1-2-4-II الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD)
30	3-1-2-4-II الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD)
31	2-2-4-II تقنية المحلول الهلامي
32	3-2-4-II تقنية رذاذ الانحلال الحراري
34	المراجع

الفصل الثالث: طرق المعاينة و التركيب التجريبي

37	III- طرق المعاينة و التركيب التجريبي.....
37	تمهيد.....
37	1-III طرق المعاينة
37	1-1-III الخصائص الضوئية.....
37	1-1-1-III مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية
39	2-1-1-III تحديد معامل الامتصاص
39	2-1-1-III تحديد معامل الامتصاص
40	3-1-1-III تحديد الفاصل الطاقوي
41	4-1-1-III تحديد طاقة أورباخ
41	2-1-III سمك الطبقة المرسبة
41	3-1-III الخصائص البنيوية
41	1-3-1-III مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)
42	2-3-1-III مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)

43 2-III منظومة الترسيب برذاذ الانحلال الحراري
44 1-2-III وظائف عناصر التركيب التجريبي
46 المراجع

الفصل الرابع: تحضير الطبقات الرقيقة و تحديد خصائصها

49 مقدمة
49 1-IV إختيار المواد الكيميائية لترسيب شرائح (ZnO) الذاتي والمطعم ب (La)
49 1-1-IV إختيار المواد لتحضير طبقة رقيقة من (ZnO)
49 2-1-IV إختيار مادة التطعيم للطبقة الرقيقة لأكسيد الزنك
49 2-IV طريقة تحضير الشريحة
50 1-2-IV الشروط التحريية لاغشية أكسيد الزنك (ZnO)
51 2-2-IV إختيار الركيزة و تحضيرها
51 3-2-IV الاجراءات المتبعة لترسيب طبقة ZnO
52 3-IV إختيار المواد الكيميائية لتحضير محلول (CuO)
52 4-IV تحديد خصائص الطبقات الرقيقة
52 1-4-IV الخصائص الضوئية
53 2-4-IV تقدير الفاصل الطاقي
55 3-4-IV التغير في طاقة أورباخ
56 4-4-IV الخصائص البنيوية
56 1-4-4-IV أطياف الأشعة تحت الحمراء
59 المراجع

فهرس الأشكال

الفصل الأول: الأكاسيد الموصلية الشفافة

- الشكل (1-I): مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق لكل من (a) ناقل (b) نصف ناقل (c) عازل..... 6
- الشكل (2-I): حزمي التكافؤ والتوصيل في أشباه الموصلات (a) النقية - (b) الطعمة (n-type) - (c) المطعمة (p-type) 10
- الشكل (3-I): طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد موصل شفاف..... 11
- الشكل (3-I): بعض تطبيقات الأكاسيد الموصلية الشفافة 15
- الشكل (4-I): التركيب البلوري المترص لأغشية أكسيد الزنك 16
- الشكل (5-I): منحنى النفاذية لطبقة أكسيد الزنك في درجات حرارة مختلفة 17

الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة و تقنيات الترسيب

- الشكل (1-II): مخطط المرحلة توضع الذرات لتشكيل طبقة رقيقة 24
- الشكل (2-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام 24
- الشكل (3-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة 25
- الشكل (4-II): مخطط يوضح أنماط نمو الطبقة الرقيقة 25
- الشكل (5-II): طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ 27
- الشكل (6-II): رسم تخطيطي لتقنية الرش المهبطي 28
- الشكل (7-II): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر 28
- الشكل (8-II): مخطط لتقنية الرش بالموجات فوق الصوتية 29
- الشكل (9-II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة غمس و دوران الركيزة 31
- الشكل (10-II): مخطط مبسط لتقنية رذاذ الانحلال الحراري 32

الفصل الثالث: طرق المعاينة و التركيب التجريبي

- الشكل (III-1): رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال الفوق البنفسجي و المرئي 38
- الشكل (III-2): طيف النفاذية لأكسيد الزنك الغير مطعم بدلالة الطول الموجي 39
- الشكل (III-3): منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقي من خلال تغيرات $(h\nu)^2$ وفقا لتغيرات الطاقة $(h\nu)$ 40
- الشكل (III-4): صورة لمطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR 42
- الشكل (III-5): امتصاص الأشعة تحت الحمراء 42
- الشكل (III-6): مخطط مختصر للمطيافية تحت الحمراء 43
- الشكل (III-7): منظومة الترسيب برذاذ الانحلال الحراري 43

الفصل الرابع: تحضير الطبقات الرقيقة و تحديد خصائصها

- الشكل (IV-1): طيف النفاذية الضوئية لطبقات أكسيد الزنك المطعمة ب (La) 52
- الشكل (IV-2): طيف النفاذية الضوئية لطبقات (CuO/ZnO) 53
- الشكل (IV-3): توضيح عرض الفاصل الطاقي للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك الذاتية والمطعم ب(La) 54
- الشكل (IV-4): توضيح عرض الفاصل الطاقي لطبقات الرقيقة (CuO/ZnO) 55
- الشكل (IV-5): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة $h\nu$ لطبقات أكسيد الزنك المحضرة عند 375^0C 55
- الشكل (IV-6): طيف FTIR لافلام الرقيقة لأكسيد الزنك غير مطعمة و المطعمة ب (La) بتراكيز مختلفة 56
- الشكل (IV-7): طيف FTIR ل (CuO/ZnO) المسخنة لمدة ساعة 57

فهرس الجداول

- الجدول (I-1): عرض الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الموصله الشفافة..... 7
- الجدول (I-2): يوضح معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الموصله الشفافة 14
- الجدول (IV-1): جدول يعرض نتائج حسابات الكتل اللازمة لتطعيم 51
- الجدول (IV-2): قيم الفاصل الطاقى لمختلف نسب التطعيم 54
- الجدول (IV-3): قيم الفاصل الطاقى لمختلف العينات 55
- الجدول (IV-4): قيم طاقة أورباخ لمختلف الطبقات 56
- الجدول (IV-5): الروابط المستخرجة من تحليل الأطياف 57
- الجدول (IV-6): الروابط المستخرجة من تحليل طيف (CuO/ZnO) المسخنة لمدة ساعة 58

مقدمة عامة

مقدمة عامة

إن دراسة الطبقات الرقيقة جذبت اهتمام الفيزيائيين منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر حيث أجريت العديد من البحوث المهمة في هذا المجال و التي أقتزنت بأسماء مثل (Boyle) و (Hook) و من الجانب النظري العالم (Drude) و يستخدم مصطلح الطبقات الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة و هي ذات سمك صغير جدا يقل عن $1\mu\text{m}$ و قد قام العديد من الباحثين بدراسة الخواص الضوئية لأنصاف النواقل على هيئة طبقات رقيقة محضرة بطرائق مختلفة و من هذه الخواص (فجوة الطاقة، معامل الامتصاص، معامل الانكسار،...)، و قد تبين أن دراسة الخواص الضوئية لأنصاف النواقل تعطينا معلومات مهمة في العديد من التطبيقات كالأخلايا الشمسية و الكواشف الضوئية.... إلخ [1].

أن تقنية الطبقات الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير الدراسات وقد شهد مجال هذه الطبقات تقدما كبيرا على يد العديد من العلماء .

* عام 1852 م قام العالم (Bunsen and crove) بتحضير طبقة رقيقة معدنية بطريقة التفاعل الكيميائي.

* عام 1857 م قام العالم (faradal) بالحصول على طبقة رقيقة باستخدام طريقة التبخير الحراري.

* عام 1887 م قام العالم (kentt) بتحضير طبقة رقيقة باستخدام طريقة التبخير في الفراغ.

* عام 2010 قام العالم (wang et al) بتحضير طبقات (ZnO:Ni) على شكل حبيبات نانوية بواسطة تقنية (bioassisted). [2].

الهدف من هذا العمل هو الوقوف عند طرق تحضير الطبقات الرقيقة و كذلك استخدام طرق المعاينة لتحديد خصائص طبقات محضرة من أكسيد الزنك مختلفة تركيز التطعيم و طبقات من أكسيد النحاس مرسبة على ركائز من أكسيد الزنك و هذا لدراسة تأثيرها على خصائص هذه الطبقات.

حيث ينقسم هذا العمل إلى أربعة فصول:

الفصل الأول (I): سيكون على شكل مدخل لموضوع الأكاسيد الناقلة الشفافة، بعد ذلك نتوجه لأكسيد الزنك و أكسيد النحاس محل دراستنا.

الفصل الثاني (II): سنتعرف على أبرز الطرق لتحضير طبقات رقيقة انطلاقا من أملاح المعادن إلى غاية الأكاسيد الناقلة الشفافة بما في ذلك طريقة الرش الكيميائي الحراري التي سنستخدمها في تحضير الطبقات.

الفصل الثالث (III): يعتبر بداية للجزء العملي و فيه نوضح طرق المعاينة المستخدمة لتحديد الخصائص الضوئية و البنيوية للطبقات إضافة إلى وصف التركيب التجريبي المستخدم على مستوى مختبر تميمين الموارد التكنولوجية الصحراوية (VTRS) بجامعة الوادي

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

مراجع المقدمة العامة:

[1] ع. إ. عبد المجيد " دراسة تأثير التشعيع بأشعة غاما على الخواص البصرية للأغشية الرقيقة , "مجلة جامعة كركوك، المجلد . 5, العدد.1، (2010).

[2] 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).

الفصل الأول
الأكاسيد الموصلة
الشفافة

I- الأكاسيد الموصلة الشفافة:**مقدمة :**

أكتشفت الأكاسيد الناقلة الشفافة (Les Oxydes Transparent Conducteurs TCO) في بداية القرن العشرين من طرف العالم Badeker سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم، (CdO) وكانت هذه الطبقة تمتاز بكونها موصلة وشفافة، كانت هذه أول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد للبحث، بحيث أدت الاكتشافات إلى ظهور العديد من مواد TCO نذكر منها : In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , In_2O_3 : Sn : SnO_2 :F, SnO_2 :Cd, ZnO :Al, SnO_2 :Sb, Cd InO_x الخ. فقد أصبح الحصول على مثل هذه المواد التي تملك أفضل شفافية للضوء المرئي و في نفس الوقت ناقلة و جيدة هو التحدي الصناعي المهم. [1]

حيث سنركز في هذا الفصل على بعض الخصائص و التطبيقات للأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) وبعض خصائص أكسيد الزنك و أكسيد النحاس (البلورية، البصرية، ...) وبعض تطبيقاتها.

I-1 تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

الأكاسيد الموصلة الشفافة هي مركبات ثنائية أو ثلاثية، تحتوي على واحد أو اثنان من العناصر المعدنية، وهي عبارة أيضا على أشباه نواقل منحطة (حيث سوي فرمي يقع في عصابة النقل أو عصابة التكافؤ) بفجوة طاقة تساوي أو تفوق 3ev تكون جيحة الناقلة بحيث ناقليتها في حدود $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

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

I-2 بنية (TCO) :

انطلاقا من نظرية عصابات الطاقة تصنف المواد في الطبيعة إلى ثلاث حالات ممكنة، نواقل و عوازل و أنصاف نواقل بحيث:

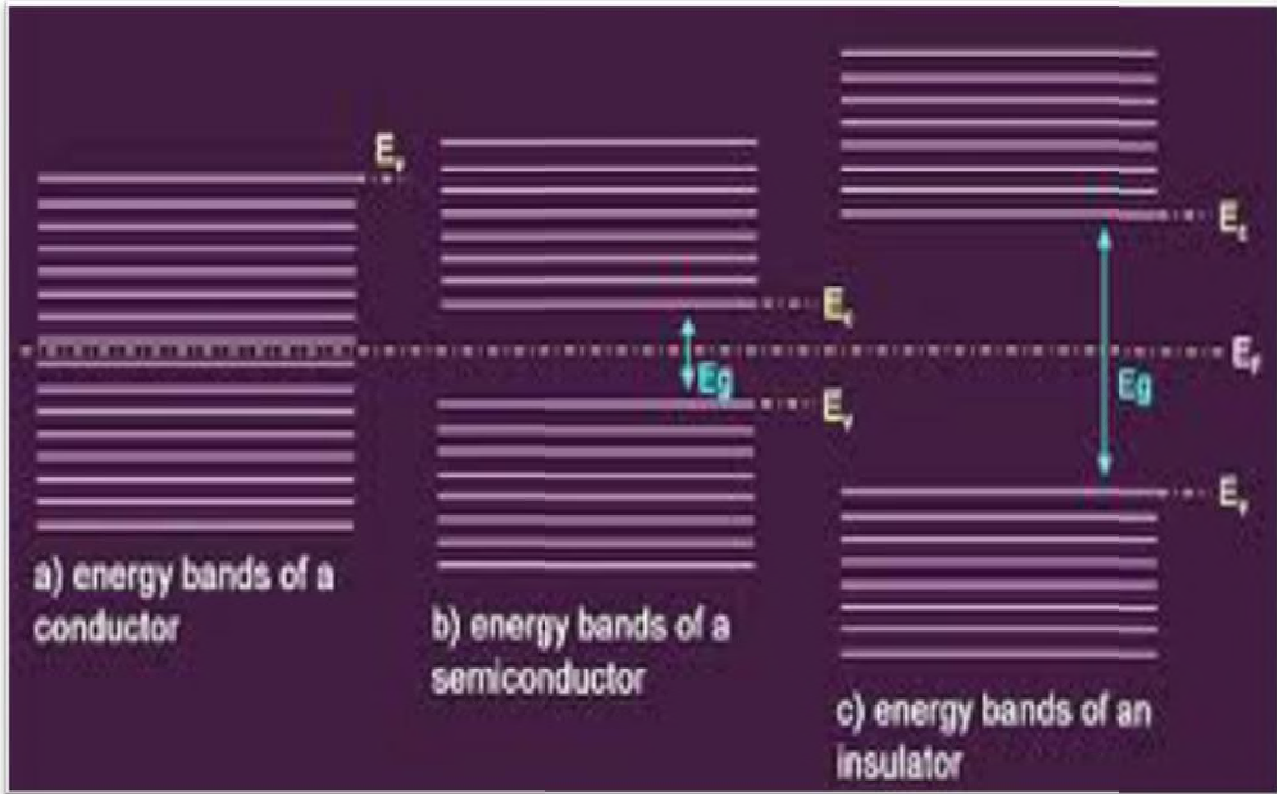
النواقل: تتداخل عصابة النقل (BC) مع عصابة التكافؤ (BV) مما يتيح للالكترونات الحركة بحرية.

العوازل: تمتلك فاصل طاقي (عصابة ممنوعة) يسمى عادة بفجوة الطاقة و يرمز لذا ب E_g و عموما تكون ($E_g > 4eV$) بحيث هذه الأخيرة تفصل عصابة النقل (BC) عن عصابة التكافؤ (BV) و كذلك تكون فيها عصابة التكافؤ ممتلئة تماما و عصابة النقل فارغة تماما. [4]

أنصاف النواقل: تمتاز بوجود فجوة طاقة صغيرة نسبيا بين قمة عصابة التكافؤ و قعر عصابة النقل، و لذلك الكثرونات التكافؤ تسلق فجوة الطاقة إلى عصابة النقل، تاركة خلفها فجوات في عصابة التكافؤ، و بفعل

المجال الكهربائي المسلط تكتسب الالكترونات في عصابة النقل و كذلك الفجوات في عصابة التكافؤ طاقة حركية تساهم في النقل الكهربائي و بذلك فان الناقلية الكهربائية في أشباه النواقل هي أصغر من المعادن و لكنها اكبر من العوازل. [5]

تعد الأكاسيد الشفافة الناقلة أو التي تعرف ب TCO من ضمن المواد نصف ناقلة المنحلة أو قريبة من الانحلال من نوع n عموما، بمعنى مستوي فرمي لديها يقع قريب جدا من شريط النقل (BC) كما تمتلك هذه المواد فاصل طاقي ($E_g \geq 3eV$) و تمتاز هذه المواد بالخاصية المزدوجة لكونها نواقل جيدة للكهرباء و شفافة في المجال المرئي. [5]



الشكل (1-1): مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق لكل من (a) ناقل (b) نصف ناقل (c) عازل. [3]

3-I الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة:

تمت دراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة منذ عام 1970، حيث تم وصف هذه الخصائص الكهربائية

بأنصاف النواقل ذات فاصل طاقي كبير. [6]

1-3-I عرض الفاصل الطاقي للأكاسيد الموصلة الشفافة:

تتميز الأكاسيد الموصلة الشفافة بوجود فاصل طاقي (E_g) يتراوح ما بين 3eV و 4.6eV كما هو موضح في

الجدول (1-I) و يتغير الفاصل الطاقي للأكاسيد الموصلة الشفافة حسب الطريقة المستعملة لترسيبهم. [4]

الجدول (1-I): عرض الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة. [6]

الأكاسيد الموصلة الشفافة	الفاصل الطاقي (E_g (eV))
SnO ₂	(4.2-3.6)
ZnO	(3.3-3.2)
ITO	4.2
ZTO	3 <
TiO ₂	(3.2-3)

2-3-I الناقلية الكهربائية:

تعد الناقلية σ أهم مقدار دال على الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة كما تعطى وحدتها ب $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

ونظرا لظهور هذه المواد كأنصاف نواقل من نوع n فان ناقليتها تعطى ب: [4]

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

حيث σ : الناقلية الكهربائية

n: تركيز حوامل الشحنة

q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون

μ : الحركة الكهربائية

ρ : المقاومة الكهربائية

I-3-3 المقاومة السطحية R_s :

تستخدم الأكاسيد الموصلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة ، و يتم تعريف أحد خواصها الكهربائية المهمة وهي المقاومة

السطحية ، يتم التعبير عن ذلك من خلال النسبة بين المقاومة ρ وسمك طبقة الأكسيد d. [7]

$$R_s = \rho/d \quad (2- I)$$

حيث R_s : المقاومة السطحية للعينة

d : سمك الطبقة

I-3-4 الحركة الكهربائية μ :

تعتبر حركة حاملات الشحنة من المقادير التي تؤثر على ناقلية 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 بالعلاقة (I-3): [8]

وتعطى عبارة الحركة بالعلاقة:

$$\mu = q \cdot \tau/m^* = q \cdot l = m^* \cdot V_f \quad (3- I)$$

حيث τ : زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون).

l : متوسط المسير الحر.

V_f : سرعة الإلكترون.

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون

q: الشحنة الكهربائية العنصرية

I-4 الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة:

I-4-1 الحالة الذاتية لـ TCO :

الخصائص الذاتية للأكاسيد الموصلة الشفافة تجعل منها غالبا عبارة عن نصف ناقل منحل من نوع n، حيث يكون شبه الناقل الذاتي أو النقي عندما لا توجد أي ذرة مطعمة. في هذه الحالة يتحقق هذا التوازن،
 $n=p=n_i$ ويمثل التركيز الذاتي، ومن أجل تحسين ناقلية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع، المانحات أو الآخذات ونحصل على ناقلية من نوع n أو p. [9]

I-4-2 الحالة المطعمة لـ TCO :

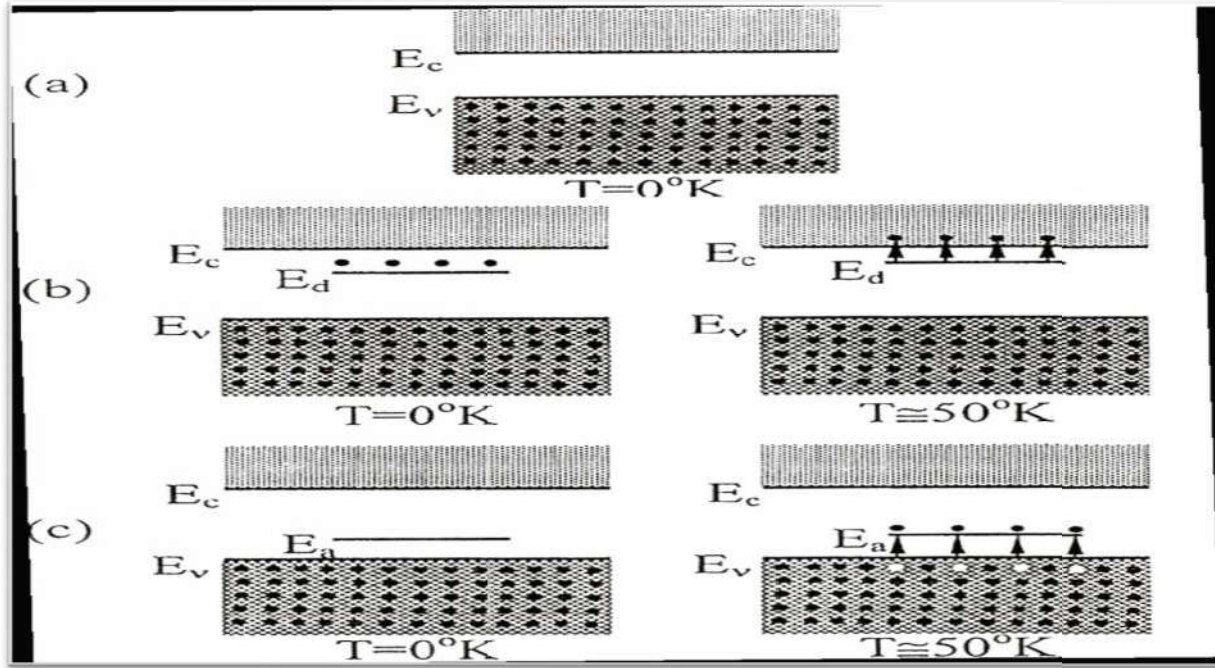
عادة يتم تطعيم الأكاسيد الموصلة الشفافة بذرات مانحة من نوع n، نظرا لظهور هذه المواد كأنصاف نواقل منحلة من نوع n. و في عام 1947 قام العالم J.M.Mochel بتطعيم أكسيد القصدير بالانتيمون (sb) و في الآونة الأخيرة اتجهت الدراسات إلى TCO المطعمة من نوع p. [5]

التطعيم من نوع n :

ويتم هذا النوع من التطعيم عن طريق استبدال بعض ذرات المعدن او بعض الاوكسجين بذرات مرغوب فيها. و يعتمد هذا النوع من التطعيم على حجم الذرات المطعمة و مدى ذوبانها في شبكة الاكاسيد الموصلة الشفافة. فعلى سبيل المثال من بين العناصر الملائمة لتطعيم أكسيد القصدير: الفلور (F) الأنتيمون (Sb) النيوبيوم (Nb) التنتال (Ta) و كذلك عن طريق بعض المعادن مثل: النحاس (Cu) الحديد (Fe) الكوبالت (Co) النيكل (Ni). و من ضمن الاكاسيد الأخرى مثل أكسيد الزنك فيمكن تطعيمه عادة بالألمنيوم (Al) وكذلك الغاليوم (Ga) و الانديوم (In). [10]

التطعيم من نوع p :

تتواجد الاكاسيد الموصلة الشفافة في حالتها الطبيعية على شكل نصف ناقل من نوع n في حين لا يزال تطعيم هذه الاكاسيد الموصلة الشفافة من نوع p قيد الدراسة حيث تم في السنوات الأخيرة اجراء دراسات على بعض الاكاسيد الموصلة الشفافة من نوع p و يعد أكسيد الزنك من نوع p من الاكاسيد الموصلة الشفافة الأكثر دراسة لهذا النوع من التطعيم. [12]



الشكل (2-1): حزمتي التكافؤ والتوصيل في أشباه الموصلات [11]

(a) النقية - (b) الطعمة (n-type) - (c) الطعمة (p-type)

5-I الخصائص الضوئية للأكاسيد الموصلة الشفافة :

تتمثل الخصائص الضوئية في ثلاثة ظواهر أساسية تجاه الأمواج الضوئية وهي : الانعكاس ، الانكسار و النفاذ بحيث تمثل هذه

الظواهر في ثلاثة متغيرات (T) النفاذية و (R) الانعكاسية و (A) الامتصاصية كذلك معامل الامتصاص (α).

1-5-I النفاذية T :

وهي النسبة بين شدة الضوء النافذة (Φ_T) من خلال المادة وشدة الضوء الواردة على سطحها (Φ_0)

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

2-5-I الانعكاسية R:

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

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

3-5-I الامتصاصية A :

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

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

ويعطى التدفق الكلي بالعلاقة (7-I) و (8-I):

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

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

4-5-I معامل الامتصاص α :

من أجل تحديد هذا المعامل نستخدم علاقة (Beer Lambert) التي تربط معامل الامتصاص مع R و T [13].

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (9-I)$$

حيث α : معامل الامتصاص

R: معامل الانعكاس

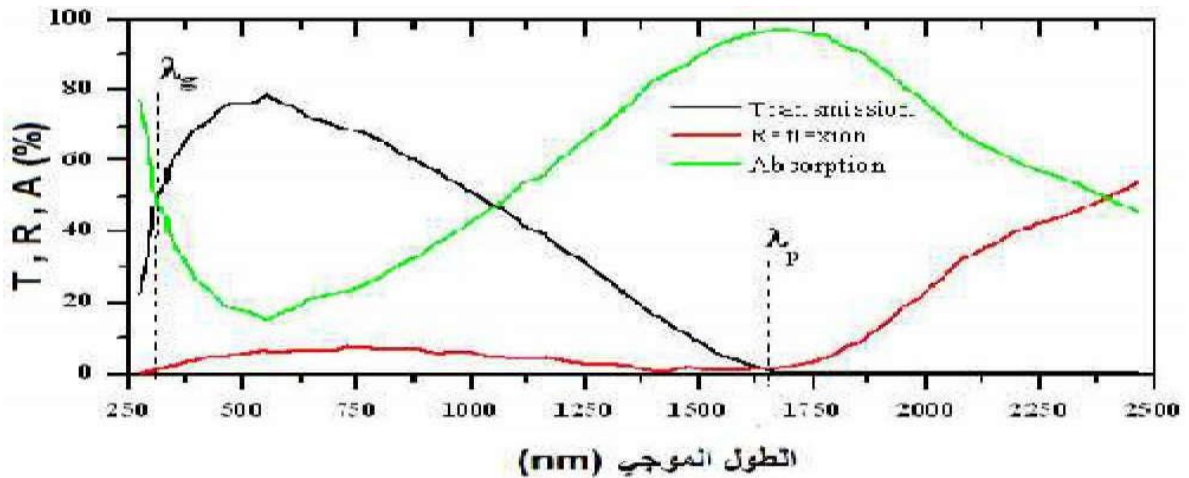
d: سمك الطبقة

5-5-I معامل الخمود k:

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة في المادة أي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية، أي الفقدان من الطاقة بسبب

التفاعل بين الموجة والمادة وغيرها من العوامل التي تسبب الفقدان في طاقة الموجة، ويمكن حساب معامل الخمود بالعلاقة (10-I):

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



الشكل (3-I): طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد موصل شفاف [13].

يمثل الشكل (3-I) تطور معاملات النفاذ و الامتصاص والانعكاس بدلالة الطول الموجي لأكسيد موصل شفاف حيث هذا المنحنى من أعمال E.Elangovan [13] و مساعديه، يظهر أن طيفي الانعكاس و النفاذ لهذا الأكسيد محدودان بواسطة طولي موجة λ_g و λ_p بحيث هذا الأخير تكون عنده قيمة النفاذية للطبقة الرقيقة للأكسيد المدروس دنيا، يمكن تسمية هذا المجال $[\lambda_g \lambda_p]$ بالنفاذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة.

المجال $\lambda < \lambda_g$: يمثل هذا المجال أطوال الأمواج فوق البنفسجية، تكون طاقة فوتونات هذه الأطوال الموجية أكبر أو مساوية لمقدار فجوة الطاقة للأكسيد (مجال امتصاصه) فتمتصها الكثرونات عصابة التكافؤ وتستغلها للانتقال إلى عصابة النقل.

يتغير الفاصل الطاقي للأكاسيد الموصلة الشفافة من 3.6 إلى 4.3eV [14] ويتوافق هذا الفاصل الطاقي مع أطوار 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 العلاقة التالية (I-11):

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (11-I)$$

حيث α : معاقل الامتصاص

h : ثابت بلانك

ν : تواتر موجة الضوء

E_g : الفاصل الطاقي

المجال $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$: يكون الأكسيد الموصل الشفاف في جميع أنحاء هذه النطاق و الذي يشمل اطوال الموجات المرئية و القريبة من تحت الحمراء حيث يعمل الأكسيد الموصل الشفاف في هذه الحالة كطبقة موصلة مضادة للانعكاس [14].

المجال $\lambda \geq \lambda_p$: في المجال هذا الأكسيد الموصل الشفاف لم يعد منفذ للضوء، إضافة إلى ذلك في هذا المجال الأكسيد يمتلك

خاصية امتصاص قوية، الانخفاض في النفاذية يمكن تفسيره عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترون الحر

والتي تعتبر الإلكترونات الحرة كبلازما الكترونية مهتزة بالتواتر U_p و المرتبط بالطول الموجي λ_p و الذي يعبر عنه بالمعادلة [14]

$$: (12-I)$$

$$\lambda_p = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon-1}\right)^{1/2} \lambda_0 \quad (12-I)$$

حيث ϵ : السماحية النسبية الكهربائية

λ_0 : الطول الموجي الذي من اجله يصل الانعكاس إلى اقل قيمة له

الزيادة في قيمة الامتصاص عند الطول الموجي λ_p من قبل طبقة الاكسيد الموصل الشفاف نتيجة لالالكترونات الحرة.

تعطى عبارة تواتر البلازما الموضحة في المعادلة (13- I) و الذي يتعلق بتركيز الالكترونات الحرة n_e السماحية الكهربائية ϵ_1 للمادة و سماحية الفراغ ϵ_0 و كذلك الكتلة الفعالة للالكترونون كتالي [14]:

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

وتعطى العلاقة بين الطول الموجي λ_p و تردد البلازما U_p كالآتي:

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

حيث c : سرعة الضوء في الفراغ

ترتبط السماحية الكهربائية ϵ بمعامل الانكسار n و الإخماد k بواسطة المعادلة التالية [14]:

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

تتغير قيم n و k وفقا لمدى ضوء الطيف.

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

إذا كان $v_p < v$ أو $\lambda < \lambda_p$ في هذه الحالة الجزء التخيلي ل ϵ يؤول إلى الصفر بالإضافة إلى امتصاص من قبل TCO يكون ضعيفا

ويعطي معامل الانكسار بالعلاقة (16- I):

$$n = \sqrt{\epsilon_\infty \left(1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2\right)} \quad (16-I)$$

حيث ϵ_{∞} : السماحية في التردد العالي.

ω_p و ω : هما نبضات البلازما لطول موجي معين.

6-I معامل الجودة:

تتأثر الخصائص الكهربائية للاكاسيد الموصلة الشفافة بالخصائص الضوئية، حيث اقترح العالم G.haacke في عام 1976 مقدار يسمى معامل الجودة حيث يربط هذا الأخير بين الخصائص الكهربائية و الضوئية ل TCO و يعرف هذا المعامل بأنه النسبة بين النفاذية المتوسطة T في المجال المرئي (400-800nm) و المقاومة السطحية R_s لطبقة الاكسيد الموصل الشفاف كما يعبر عن معامل الجودة ب Ω^{-1} و يعطى بالعلاقة (I-17) [15]:

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (I-17)$$

وكذلك قام العالم G.R.Gordon بمقارنة الاكاسيد الموصلة الشفافة وفقا لمعامل الجودة لكل مادة كما هو موضح في الجدول (I-2):

الجدول (I-2): يوضح معاملات الجودة لمختلف الاكاسيد الموصلة الشفافة [6].

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

7-I تطبيقات الأكاسيد الموصلية الشفافة:

للأكاسيد الموصلية الشفافة العديد من الخواص تميزها عن المعادن الأخرى مما تسمح باستعمالها في عدة مجالات من بينها المبينة في

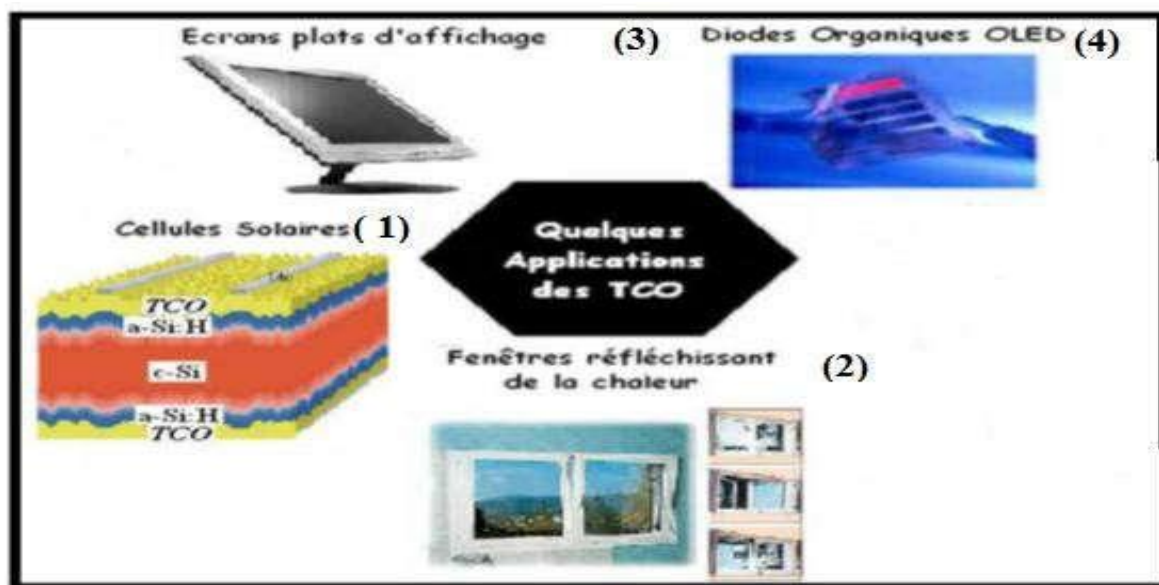
الشكل التالي [16] :

*الخلية الشمسية.

*شاشات البلازما للعرض.

*نافذة الانعكاس للحرارة.

*ديود العضوي.



الشكل (I-3): بعض تطبيقات الأكاسيد الموصلية الشفافة [16].

8-I أكسيد الزنك:

أكسيد الزنك هو مركب صلب أبيض اللون يصفر عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية وهو مادة غير سامة لا يذوب في

الماء أو الكحول بل يذوب في حامض الخليك و الحوامض المعدنية و الامونيا و كاربونات الامونيوم و الهيدروكسيدات القلوية . و تعتمد

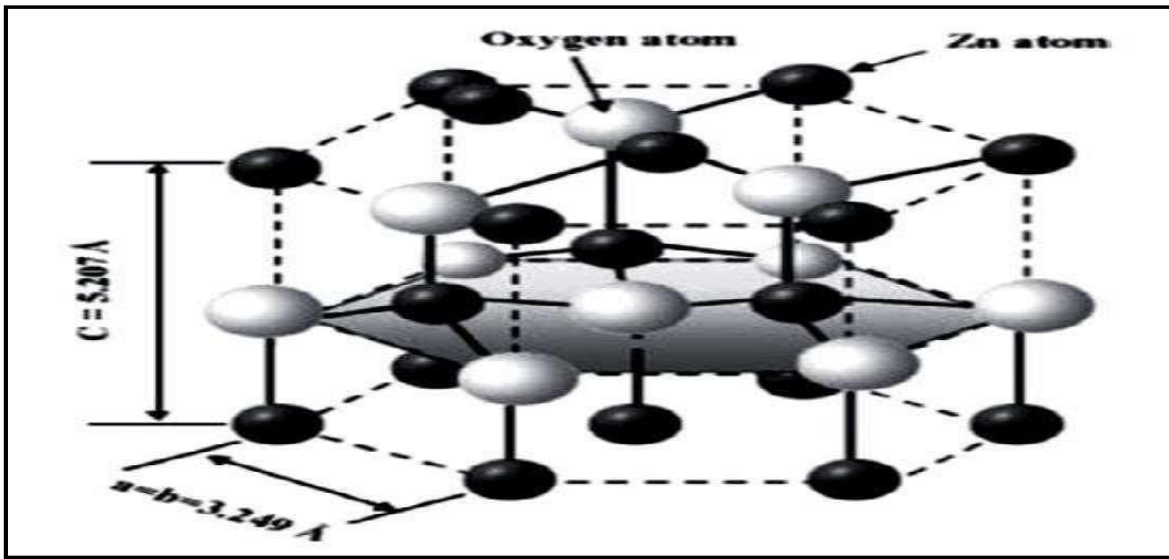
المختبرات في تحضير أكسيد الزنك كيميائياً على حرق عنصر الزنك في الهواء او بواسطة التهشم الحراري لكاربوناته أو نتراتته [17].

1-8-I البنية البلورية:

أكسيد الزنك هو أحد مركبات الزنك الكيميائية ذو تركيب بلوري سداسي من النوع المتراص (Wurtzite hexagonal) ويعد أحد أشباه الموصلات واسعة الاستخدام لكونه يمتاز بفجوة طاقة مباشرة 3.27 eV ينتمي إلى المجموعة (IV-II) في الجدول الدوري وهو شبه موصل من نوع n لديه توصيلية عالية نابذة من وجود فراغات الأكسجين، لديه نفاذية عالية في المنطقة المرئية وتحت الحمراء لذا صنف ضمن (TCO) و يمكن تعريف البنية المتراصة ب ($a=3.24\text{\AA}$, $c=5.20\text{\AA}$) حيث يحتل مواقع رباعية الأسطح بين ذرات الأكسجين و المراكز المشغولة لشوارد Zn^{+2} [15].

ذرات الأكسجين و الزنك هي على التوالي :

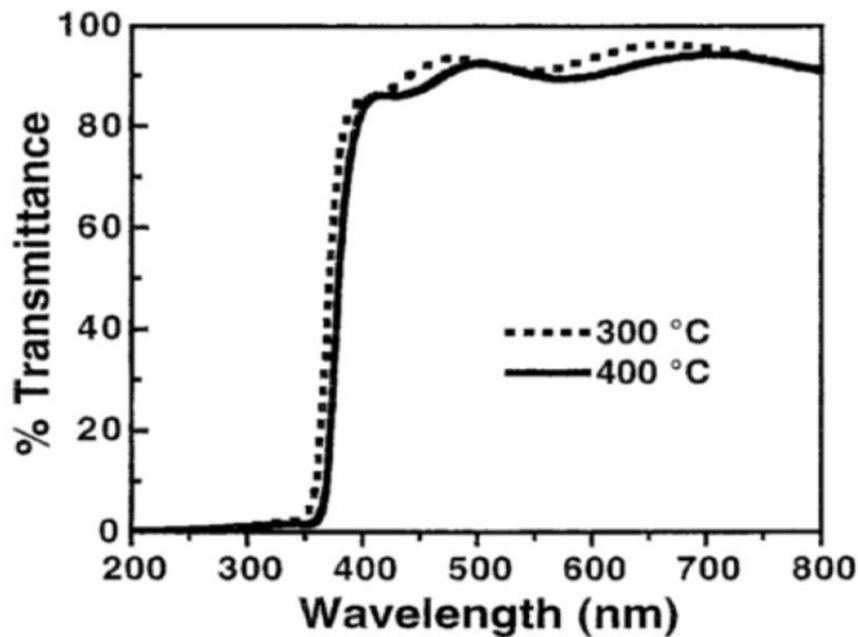
$$\text{O}^{-2} (1/3;2/3;z) \text{ و } \text{Zn}^{+2} (1/3;2/3;0)$$



الشكل (I-4): التركيب البلوري المتراص لأغشية أكسيد الزنك [15].

2-8-I الخصائص الضوئية:

أكسيد الزنك (ZnO) هو مادة شفافة، معامل إنكسارها يتراوح ما بين (1.9 و 2.2) و عرضت على إمتصاص طوله الموجي حوالي 360 nm في الأشعة فوق البنفسجية التي تشرح قيمة فجوة الطبقات الرقيقة لهذه المادة، و من سلباتها أنها شفافة في الطيف المرئي و تحت الحمراء القريبة كما هو مبين في الشكل التالي [19]:



الشكل (I-5): منحنى النفاذية لطبقة أكسيد الزنك في درجات حرارة مختلفة بدلالة الطول الموجي.

I-3-8 تطبيقات أكسيد الزنك:

بما أن أكسيد الزنك ZnO من الأكاسيد نصف الناقلة، فقد لقي هذا النوع من الأكاسيد قدرا كبيرا من الاهتمام في السنوات الأخيرة كونها تستخدم في مجال واسع من التطبيقات أهمها صناعة صمام ثنائي الإصدار الضوئي (Light emitting diodes) (LEDs) و الديودات الليزرية (LDs) Laser diodes (LDs) تملك الطبقات الرقيقة من ZnO أهمية كبيرة في العديد من التطبيقات المختلفة في مجال الإلكترونيات الدقيقة (microelectronic) و الأجهزة الإلكترونية Optoelectronic Devices, كما تستخدم طبقة ZnO كقطب في الخلايا الشمسية ذات الوصلات غير المتجانسة، و الطبقات المانعة للانعكاس و المرشحات الضوئية و في تصنيع شاشات العرض المسطحة (Display Panels) علاوة على ذلك، تستعمل طبقة ZnO كحساس غازي ضوئي، إذ يبدي امتزازا كيميائيا (Chemisorption) عبر السطح و هذا ما يجعله مفيدا جدا في مثل هذه التطبيقات كحساسات للغازات، و يعتبر ZnO شفافا في منطقة المجال المرئي من الطيف، و قرينة انكساره كبيرة نسبيا و له ثابت كهروإجهادي كبير (Piezoelectric) و يملن ثابت عزل نسبي (8.5) كما يسمح المجال المحظور العريض للمركب ZnO باستخدامه في العديد من التطبيقات في المجالين الأزرق و البنفسجي من الطيف، كما يمكن أن يستخدم في صناعة أجهزة الأمواج الصوتية و مرشحات العصابة (band-pass) والموجات الضوئية (guidance optical) و في صناعة الليزر [5].

خلاصة الفصل الأول:

من خلال هذا الفصل تعرضنا للخصائص العامة للأكاسيد الناقلة الشفافة من حيث البنية و الخصائص الكهربائية إضافة للخصائص الضوئية، عرفنا أيضا معامل الجودة الذي يعبر عن مقدار توافق هذه الخصائص، ثم خصصنا أكسيد الزنك الذي هو محل دراستنا و عرضنا خواصه البنيوية و الكهربائية و الضوئية و في الأخير ذكرنا بعض التطبيقات لهذا الأكسيد الذي سيكون محل دراستنا من حيث التحسينات الحاصلة لخصائصه نتيجة التطعيم.

مراجع الفصل الأول:

- [1]- P. F. GERHARDINGER and R. J. MCURDY, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications , Mater. Res. Soc. Symp. Proc, Pittsburg, Vol 426, p 399, (1996).
- [2] ب.ع.سارة " دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد، المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، شهادة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).
- [3]- M. G. Yousif, "Solid State Physics", vol. 2, Baghdad University, (1989).
- [4] ح. منال "دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية " شهادة ماستر، جامعة الوادي، (2014).
- [5] ل. الزهرة " دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالنيكل (Ni)، بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، شهادة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).
- [6]- 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 TIZIOUZOU,(2011).
- [7]- El .H .CHAREF, " Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED ,(2012).
- [8]- 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.
- [9]- C. G. FONSTAD , R. H. REDIKER, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals , Journal of Applied Physics, vol 42 No7 , p 2911-2918, (1971).
- [10] ب . حمصي "دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصدير SnO₂ المطعم الانتمون Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية. مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة الوادي (2014).
- [11] عامر عباس ابراهيم وهناء متي عبد الاحد، " الكترنيات اشباه الموصلات"، الجامعة المستنصرية، (1990)

- [12]- J. Wang ,V. Sallet, F. Jomard, Ana M. Botelho do Rego, "Thin Solid Films", Vol.515,p. 8785-8788, (2007).
- [13]- 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,p. 183- 196, (2005).
- [14]- T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, "Characterization of transparent conducting oxides, MRS Bulletin, Vol.25, N.8, p. 58-65, (2000).
- [15]- A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires" , Memoire de Magiter ,UNIVERSITE D'ELOUED , (2013).
- [16]- R. Zhang, P. G. Yin, N. Wang, and L. Guo, Photoluminescence and Ramanscattering of ZnO nanorods, Solid State Sciences, vol. 11, no. 4, pp. 865–869, 2009.
- [17]- H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish,“ Semiconducting Transparent Thin Films” , Institute of Physics Publishing, Bristol , (1995)
- [18]- Meriem Bouhenni "Structural and opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis(hom mad).for the Degree of Master.
- [19]- S.A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera/ Journal of Applied Physics, 83 4 (1998) 2104-2109.

الفصل الثاني
الطبقات الرقيقة
و تقنيات الترسيب

II- الطبقات الرقيقة و تقنيات الترسيب:**مقدمة:**

إن التطبيقات الواسعة و المهمة 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 و مجال استخدام الأغشية المحضرة و كلفة التحضير، إذ تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الأخر تكون معقدة.

حيث سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة و طرق تحضيرها و مبدأ ترسيبها إضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية و الكيميائية لصناعة الأكاسيد الشفافة. [1]

II-1 الطبقات الرقيقة:

الطبقة الرقيقة مادة معينة عبارة عن عناصر هذه المادة التي تترسب بسمك صغير جدا يعبر عنه بالنانومتر على حامل يسمى الركيزة حيث تسبب المسافة الفاصلة بين مستويات عناصر هذه المادة اضطراب لأغلبية الخصائص الفيزيائية لها (الناقلية الكهربائية و الشفافية) في الواقع يكمن الاختلاف الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة و في حالة الطبقات الرقيقة إلى حقيقة أن في الحالة الصلبة نعمل عموما دور المسافة الفاصلة بين مستويات هذه المادة في حين الطبقات الرقيقة تتأثر بهذه المستويات الفاصلة، و بالتالي كلما نقص سمك الطبقة الرقيقة زاد تأثير المسافة الفاصلة بين المستويات بوضوح، في المقابل عندما يتجاوز سمك الطبقة الرقيقة عتبة معينة فان تأثير المسافة الفاصلة على هذه الطبقات يكون غير معتبر و بالتالي تقول خصائصها إلى خصائص المادة الصلبة. [2]

و يتمثل الميزة الأساسية الثانية لطبقة رقيقة انه مهما كانت الطريقة المستخدمة في تركيبها، يتم تكاثف طبقة رقيقة دائما على الركيزة. و بناء على ذلك يجب أن نأخذ بعين الاعتبار اهمية تركيب الركيزة بحيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنوية للطبقة الرقيقة حيث أثبتت الدراسات التي قام بها العالم Yusta و آخرين. [3] على تأثير شكل و تكوين الركيزة التي بينت أكسيد القصدير الغير مشوب المترسب على ركيزة بيركس لديه مقاومة ضعيفة جدا بالمقارنة مع ركيزة مكونة من السليسيوم. [2]

II-2 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 (السائلة غازية أو في الفراغ).

وسط سائل: تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، و يرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل: طريقة المحلول الهلامي

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

يجدر 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.[3]

II-3 آليات تشكل الطبقات الرقيقة:

تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمادة المعينة خلال نموها و كذلك الشروط الفيزيائية لترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة بحيث تخضع بمجموع طرق تركيب الطبقات الرقيقة إلى ثلاث مراحل و هي:

* إنتاج الأنواع الأيونية، الجزيئية، الذرية المناسبة.

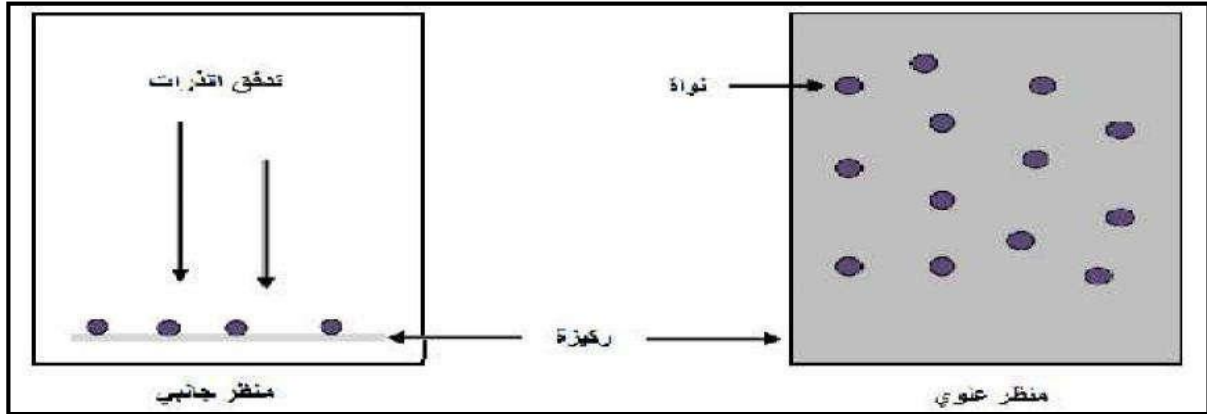
* نقل هذه الايونات، الجزيئات، الذرات إلى الركيزة.

يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق تفاعل كيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة.

و غالباً ما يحدث في هذه الخطوة الأخيرة المراحل الثلاث الآتية و هي: الأتوية المنشأة، الالتحام و النمو.[4]

1-3-II مرحلة توضع الذرات:

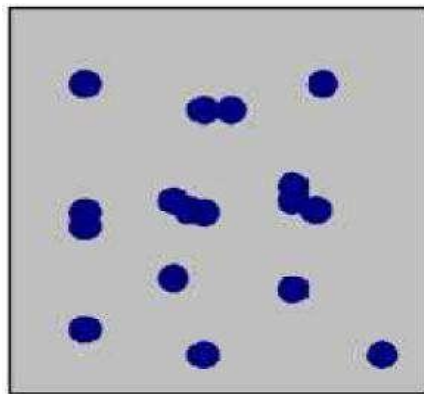
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة و تتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة الى بنية فيزيائية او كيميائية جديدة. تحول هذه المواد الى رذاذ و ترش على سطح الركيزة و يتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة و تشكل ما يعرف باسم المجموعات و تسمى أيضا بالأنوية المنشأة. كما هو موضح في الشكل (1-II): [3]



الشكل (1-II): مخطط لمرحلة توضع الذرات لتشكيل طبقة رقيقة. [5]

2-3-II مرحلة الالتحام:

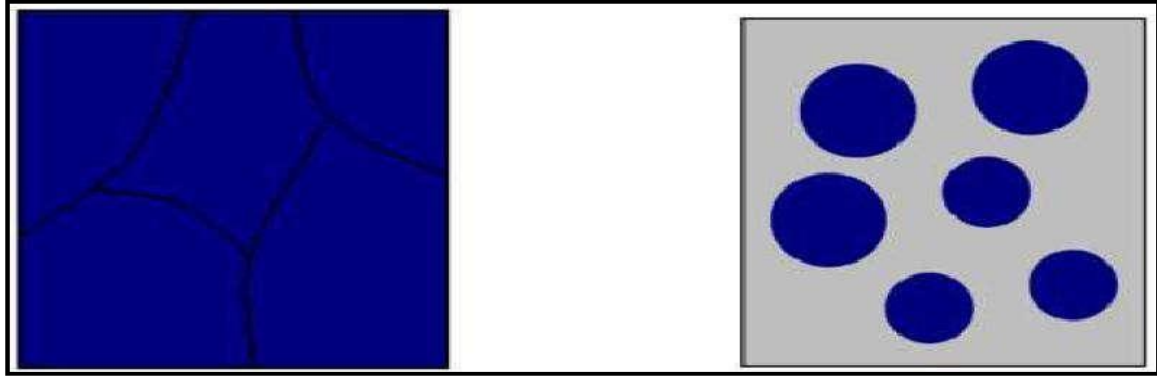
تتميز هذه المرحلة بالالتحام بالمجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة و يوضح الشكل (2-II) هذه المرحلة [3]



الشكل (2-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام. [5]

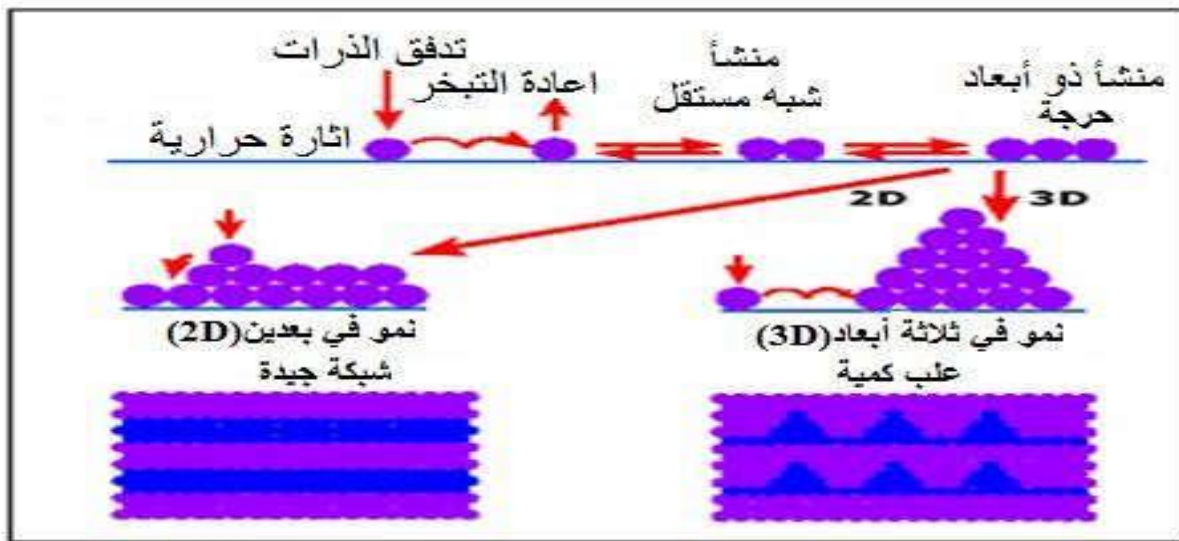
3-3-II مرحلة النمو:

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



الشكل (3-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة [5].

فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط لطبقات الرقيقة و هي: نمط ثنائي الابعاد (2d) و في هذا النمط يتم ترسيب طبقة بعد طبقة على الركيزة و يدعى عادة بنمط Frank-Vav der Merwe ثم يليه نمط نمو ثلاثي الابعاد (3d) و فيه تنمو الطبقة الرقيقة على شكل مجموعات و يسمى نمط Weber-Volmer و اخيرا النمط المختلط و يسمى عادة نمط Stranski-Krastanov و هو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين. و توضح كل هذه الانماط في الشكل (4-II) [6].



الشكل (4-II): مخطط يوضح أنماط نمو الطبقة الرقيقة. [8]

4-II تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة:

تنوعت الأساليب المستخدمة في عملية تحضير الطبقات الرقيقة، و هذا راجع إلى الاستعمالات المميزة و الكثيرة لهذه الطبقات، وتصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طريقة الترسيب سواء كانت طرق فيزيائية أو طرق كيميائية.

1-4-II الطرق الفيزيائية:

1-1-4-II الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

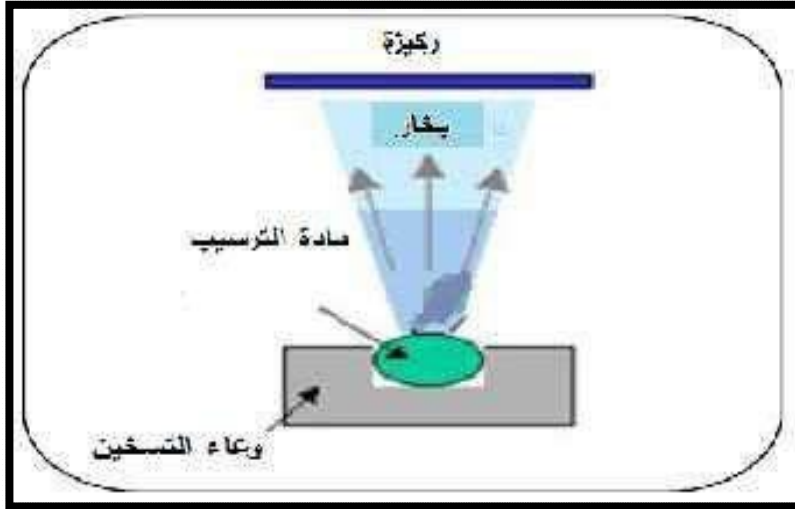
تعتمد تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض، كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة. ومن بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالا نجد طريقة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

[7]

1-1-1-4-II التبخير في الفراغ:

هذه التقنية تعتمد على التبخير أو تسامي المادة المراد ترسيبها و ذلك بتسخينها لدرجات حرارة عالية و هذه العملية تحدث داخل غرفة مفرغة من الهواء، المواد المبخرة تترسب على الركيزة عن طريق التكتيف و التي يتشكل على سطحها طبقة رقيقة من المادة المبخرة، بحيث تختلف طرق التسخين منها التسخين باستخدام فعل جول أو باستخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة من 5 إلى 10KeV, بحيث أن الطريقة الأولى تستخدم للمواد سهلة الذوبان أما الطريقة الثانية تستخدم للمواد المقاومة للحرارة، سرعة الترسيب تعتمد على درجة حرارة المصدر و المسافة بين المادة المبخرة و الركيزة لكن تبقى تقنية التبخير مفضلة و خاصة في تطوير مواد

عالية النقاوة.[9]



الشكل (II-5): طريقة الترسيب عن طريق التبخر في الفراغ [3]

II-4-1-1-2 الرش المهبطي:

في هذه الطريقة الرقيقة الرقيقة توضع داخل غرفة تحوي على غاز (عموما يكون غاز الأرجون) في ضغط منخفض، هذا الضغط المنخفض يسبب تفريغ شحني، هذا التفريغ يلعب دور في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتتصادم بالكاثود بطاقة كبيرة حيث الكاثود يكون مكون من المادة المراد ترسيبها بحيث يسمى الكاثود الهدف. [10]

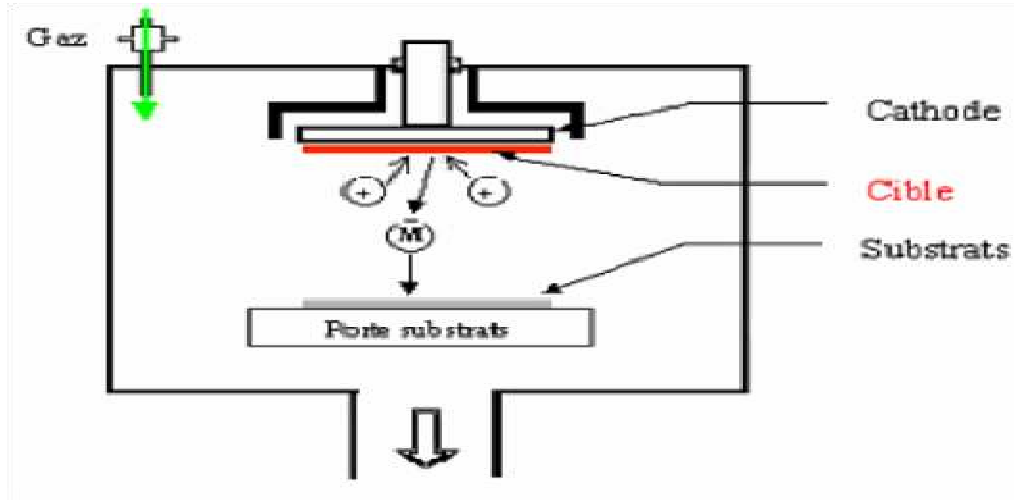
تحت تأثير أيونات الغاز المسرعة المصطدمة بالكاثود تقتلع منه ذرات و تتوضع على سطح الركيزة ، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرجون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة و من إيجابيات هذه الطريقة:

* الترسيب تحت أجواء مراقبة.

أما عيوبها فتتمثل في:

* التكلفة العالية في التركيب جهاز الرش المهبطي.

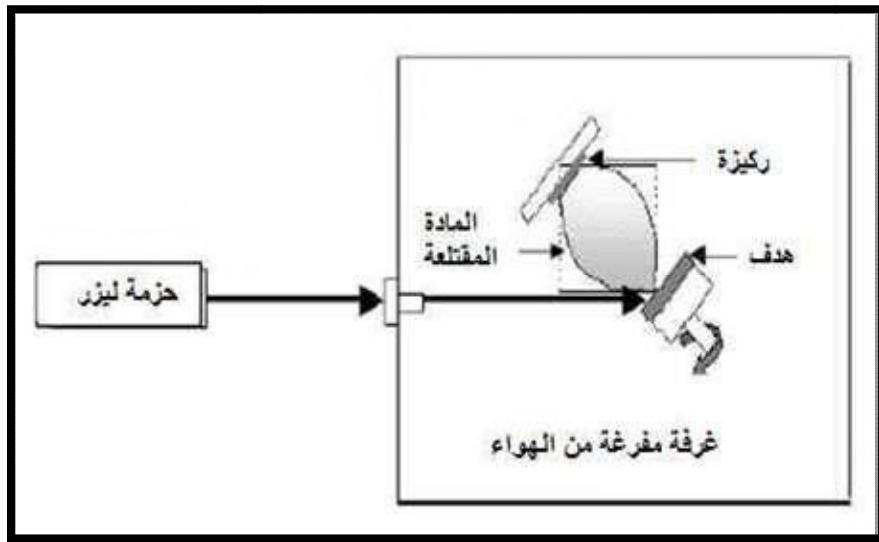
* بطء عملية الترسيب. [11]



الشكل (II-6): رسم تخطيطي لتقنية الرش المهبطي.

II-4-1-1-3 تقنية الاقتلاع بالليزر:

وهي تقنية تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة (بحيث أن الهدف مصنوع من المادة المراد ترسيبها) و تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة 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 (II-6):



الشكل (II-7): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر [12]

II-4-1-2 تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية:

تركز طريقة الرش بالأمواف الفوق الصوتية على استغلال 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 صنبور 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 الذي يترسب على الركيزة. [13]

وتتميز هذه التقنية بعدة مزايا هي:

* القدرة على التحكم في رش المحلول بتدفقات صغيرة جدا و بمعدل ثابت.

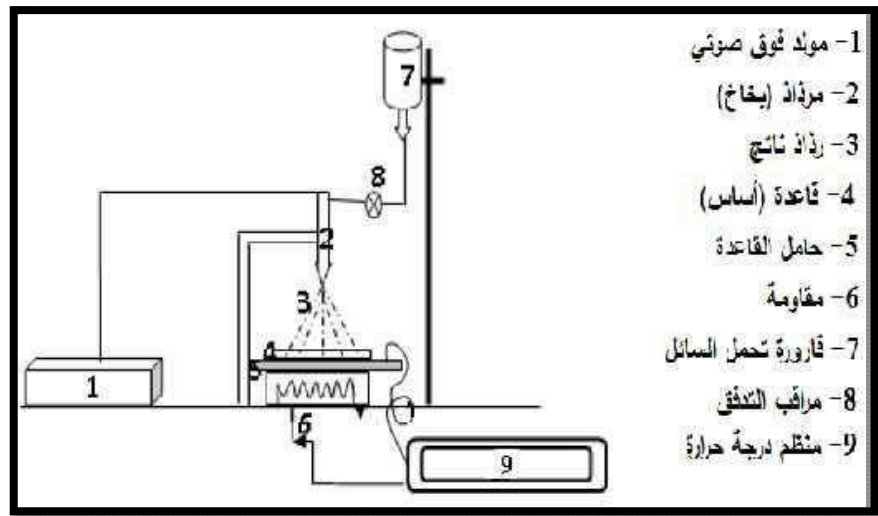
* تعد طريقة بسيطة لتحضير المحلول على شكل رذاذ.

* إمكانية ترسيب مجموعة واسعة من المواد.

* توزيع ضيق جدا لحجم القطرات.

* مراقبة محيط التفاعل ببساطة، سواء تحت غاز خامل او في الهواء تحت الضغط الجوي.

* استهلاك منخفض جدا لطاقة.



الشكل (II-8): مخطط لتقنية الرش بالموجات فوق الصوتية. [4]

II-4-2 الطرق الكيميائية:**II-4-2-1 الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):**

تستخدم طريقة (CVD) في عدد كبير من المجالات نذكر منها الاستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل، حيث تمكن من تشكيل ترسب على الركيزة (الحامل) ناتج عن الغازات المتفاعلة و التي تتفاعل كيميائيا مع سطح الركيزة من اجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة المسخنة، بحيث توفر درجة حرارة (أكبر من 300°C) و طاقة التنشيط اللازمة لبدء التفاعل الكيميائي. [8]

تتطلب طريقة (CVD) درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل (طاقة التنشيط) بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة. لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها:

II-4-2-1-1 الترسيب الكيميائي بواسطة البلازما (PACVD):

تستخدم في هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي وهذا يسمح بترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبيا (أقل من 300°C) و بالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد، من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة وبالتالي الحصول على فيلم غير متجانس على طول الركيزة.

II-4-2-1-2 الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD):

في هذه الحالة الحالة تجري التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض المستخدم في هذه الحالة يكون في المجال 10^3 (10) بسكال. [15]

II-4-2-1-3 الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD):

في هذه الحالة الحالة ترسيب الأفلام يكون تحت ضغط أقل من 10 باسكال. [15]

إيجابيات هذه التقنية هي:

* تمكن تبلور الأفلام (الطبقات الرقيقة) دون اللجوء إلى عملية التلدين.

* القدرة على التحكم في التركيبة المرسبة خلال عملية الترسيب.

* إنتاج شريحة موحدة السمك و ممتازة الالتصاق.

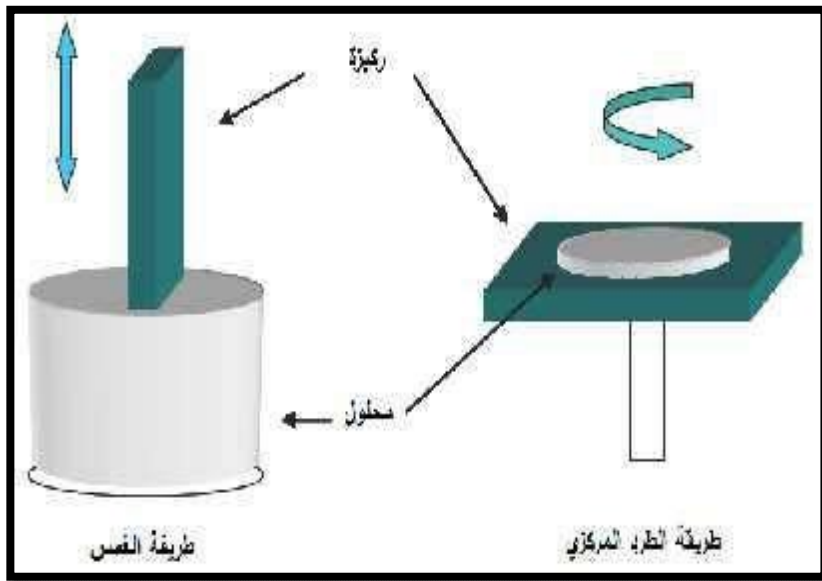
أما سلبياتها فهي:

* إعطاء أفلام غير نقية بصفة كبيرة و هذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للأفلام السابقة.

* درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية. [12]

II-4-2-2 تقنية المحلول الهلامي:

عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عاما وذلك بفضل أعمال العالم Ebelmen تم تطوير هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية، انطلاقا من محلول مكون من المتفاعلات مذابة في كحول في اغلب الأحيان، لكن استخدام أسلوبيين لتشكيل الطبقات الرقيقة: إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة)، حيث تعتمد الطريقة الأولى على غمس الركيزة في المحلول حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها. بحيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية لغمس الركيزة. وتنتج الطبقة الرقيقة في الطريقة الثانية جراء دوران الركيزة حيث يترسب المحلول، ولكن التعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران، والتسارع و خصائص المحلول في كلتا الحالتين، تبخر المذيب يكون سريع جدا والخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها بحيث يتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان الإزالة الكاملة للمذيب. [7]



الشكل (II-9): رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة غمس و دوران الركيزة. [14]

و تتميز هذه التقنية بمزايا أساسية هي:

* درجة الحرارة المستعملة أثناء عملية تحضير طبقة الرقيقة تكون منخفضة.

* التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة.

* نقاء الطبقة الرقيقة المتحصل عليها.

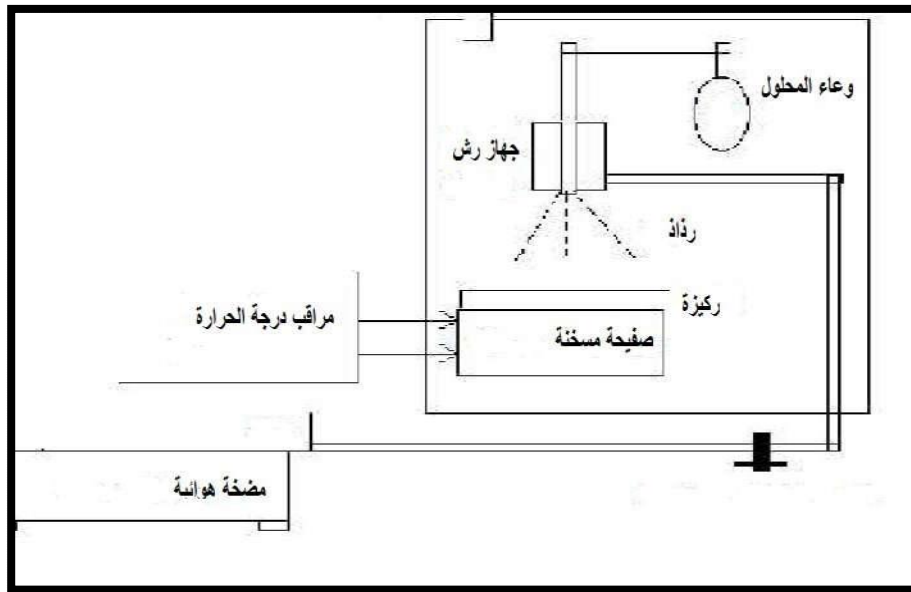
أما عيوبها فهي:

* تعد هذه التقنية معقدة إلى حد ما. [16]

II-4-2-3 تقنية رذاذ الانحلال الحراري:

و هي تقنية تعتمد على الرش بالحللول الذي يحوي ذرات المادة المراد تحضير الطبقة الرقيقة منها بالاستعانة بضغط الهواء على شكل رذاذ على سطح الركيزة الساخنة بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة و تستخدم هذه التقنية لمعالجة السطوح كما تستخدم في البحوث العلمية من أجل تحضير طبقات رقيقة متفاوتة السمك. و تعتبر هذه الطريقة بسيطة و غير مكلفة. [12]

و تستخدم هذه الطريقة لترسيب طبقات رقيقة كثيفة، طبقات مسامية، و كذلك لإنتاج مسحوق أو طبقات متعددة فوق بعضها حيث استخدمت هذه الطريقة المرنة لعدة عقود في إنتاج الزجاج و البطريات الشمسية.



الشكل (II-10): مخطط مبسط لتقنية رذاذ الانحلال الحراري. [17]

الطبقة الرقيقة المتحصل عليها بواسطة هذه الطريقة يمكن أن تكون عشوائية البنية، متعددة البلورات أو أحادية البلورات و هذا 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. [15]

خلاصة الفصل الثاني:

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 الاخرى 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.

مراجع الفصل الثاني:

- [1]- A.MOUSTAGHFIR," laboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc", université BLAISE PASCAL, p19, (novembre 2004).
- [2]- Technologie des couches minces
 «http://pero.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couches/chap_cm1».
- [3]- A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires" , Memoire de Magiter ,UNIVERSITE D'ELOUED , (2013).
- [4]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, (2003).
- [5]- O. DARANFAD ,"élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de magister, Université de Constantine , p. 14-24 (2010).
- [6]- 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 Strasbourg, (2003).
- [7] دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق " ح. منال [7] (2014)الصوتية " شهادة ماستر، جامعة الوادي،
- [8]- H.J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, "Traité des matériaux 4. Analyse et Technologie des surfaces, Presses polytechniques et universitaires romandes". Lausanne 1ère édition, (2003).
- [9]- 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.

- [10]- Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [11]- P. ROCA," Science des matériaux et techniques du reacteur dans le depot par procede plasma rf de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogene ", Thèse de Doctorat, Paris 7, (1988).
- [12]- E. Charef," Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique ". Centre Universitaire d'EL- Oued, (2012).
- [13]- 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).
- [14]- S. Menakh, "ontribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO", thèse de magister, université de Constantine, (2010).
- [15]- L. B. Freund, S. Suresh. Thin Film Matériaux: Stess, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, 2003.
- [16]- H. Benelmadjat, "Elaboration et Caractérisation de Matériaux Cristallins ou Amorphes Pures et Dopés", thèse de doctorat, université de Constantine, (2011).
- [17]- 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 p.6130 , (2009).

الفصل الثالث
طرق المعاينة
و التركيب التجريبي

III- طرق المعاينة و التركيبي التجريبي:

تمهيد:

يعد اختيار التقنية المستعملة في تحضير الطبقات الرقيقة عاملاً أساسياً في تحضير شرائح دقيقة ومثالية، كما تعد تقنيات وصف الطبقات الرقيقة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الطبقات.

و من هذا المنطلق سيتم التعقيب على التقنيات المستعملة في تحديد الخصائص المميزة لطبقة الرقيقة نذكر منها، جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، كما سنتعرف على طرق المعاينة التي من خلالها سنتوصل لنتائج حول الخصائص الضوئية و البنيوية المميزة للطبقة الرقيقة بحيث تمكننا هذه الخواص من مراقبة نوعية الأفلام المرسبة.

III-1 طرق المعاينة:

تهدف في هذا الجزء إلى التعرف على مختلف طرق المعاينة المستخدمة في تحديد البنية و الخواص الضوئية للأفلام المرسبة، و لهذا الغرض وضعت مجموعة مختلفة من الطرق لتحديد هذه الخصائص نذكر منها:

III-1-1 الخصائص الضوئية:

تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة، و تمتاز الطرق الضوئية عن الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة و حساسة، ولهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة منها، قياسات النفاذية و الانعكاس، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار، سمك الطبقة الرقيقة، الفاصل الطاقوي.

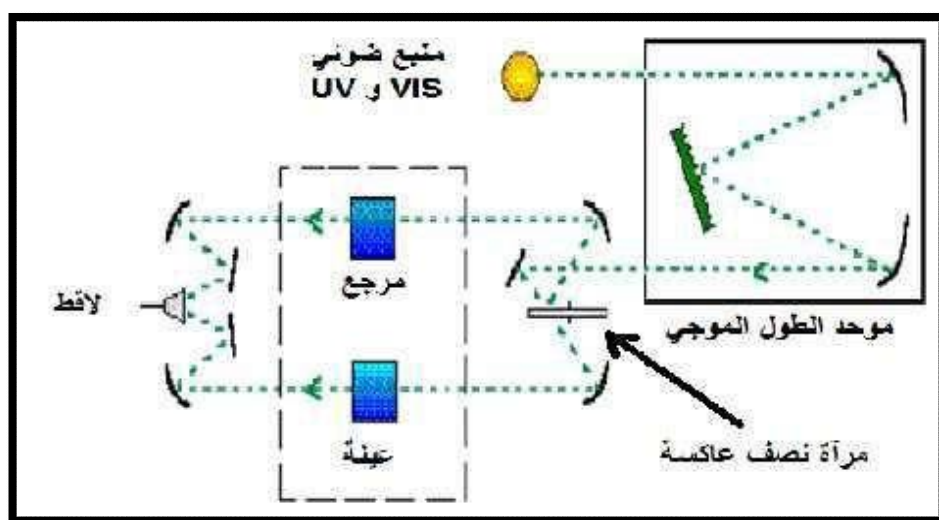
III-1-1-1 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية:

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 مستوي طاقي أقل إلى

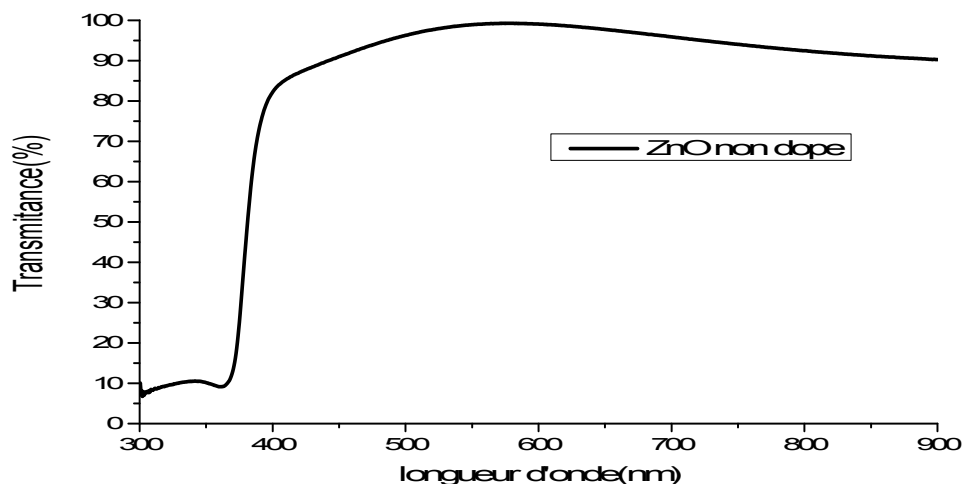
مستوى طاقي أعلى، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350nm – 800) و الأشعة فوق البنفسجية بين (350nm). [1]

ولتحقيق هذه الدراسة نستخدم 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 في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئي حيث يكمن استثمار هذه المنحنيات لحساب سمك الطبقات الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية كالفواصل الطاقي و معامل الانكسار.



الشكل (1-III): رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي و المرئي. [3]

بجاءت تمر حزمة الضوء النافذة عبر موحّد للطول الموجي وهذا من أجل تحديد هذا الأخير، بعد عملية معالجة الموجة بموحّد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتتقسّم 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 لضوء الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها كما هو موضح في الشكل التالي حيث يعطى المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية تبعاً لطول الموجي [2] .



الشكل (2-III): طيف النفاذية لأوكسيد الزنك الغير مطعم بدلالة الطول الموجي.

III-1-1-2 تحديد معامل الامتصاص:

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

Bouguer-Lambert-Beer و الذي يعطى كالآتي: [4]

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

حيث α :معامل الامتصاص

d :سمك الطبقة الرقيقة.

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (2-III)$$

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 والآخر ينفذ. و بالتالي فإن العلاقة (1-III) هي عبارة عن تقريب صالح فقط

لطبقات رقيقة جداً. [5]

III-1-1-3 تحديد الفاصل الطاقي:

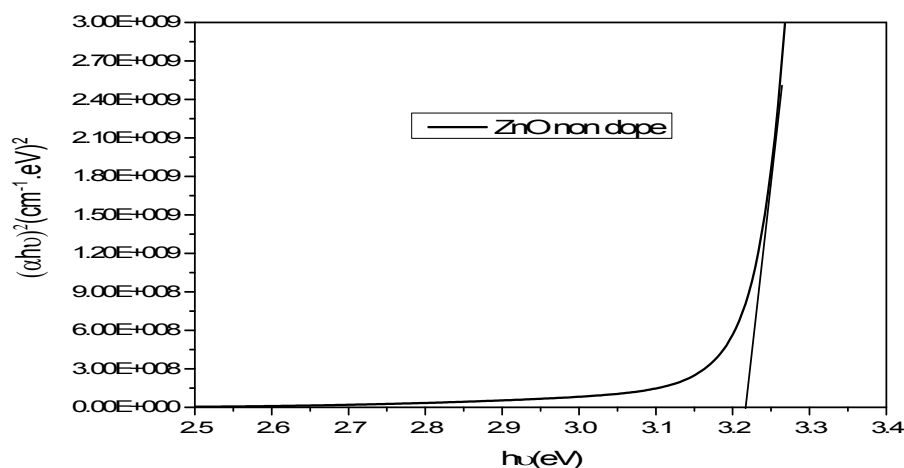
تعد فجوة الطاقة من الثوابت البصرية المهمة، إذ تزداد قيمة فجوة الطاقة في بعض أشباه الموصلات، في حين تقل في بعضها الآخر إن فجوة الطاقة لشبه الناقل النقي لا تكون خالية تماما، إذ توجد فيها مستويات موضوعية ناتجة عن العيوب التركيبية ويمكن حساب فجوة الطاقة من خلال نموذج توك (Tauc).

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (3-III)$$

حيث B: ثابت.

E_g : الفاصل الطاقي.

$h\nu$: طاقة الفوتون. [6]



الشكل (3-III): منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقي من خلال تغيرات $(h\nu)^2$

وفقا لتغيرات الطاقة $(h\nu)$.

تكمُن أهمية التمثيل البياني ل $(h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون الموضح في الشكل (3-III) في تحديد الفاصل الطاقي للطبقة الرقيقة ويتم ذلك بأخذ الجزء الخطي من البيان و رسم المماس في هذا المجال حيث تقاطع مماس هذا المنحنى مع محور الطاقة يعطي الفاصل الطاقي.

III-1-1-4 تحديد طاقة أورباخ:

تعد طاقة Urbach من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية و البنيوية للطبقة الرقيقة وبموجب قانونه فإن العلاقة التي

ترتبط بين طاقة Urbach ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية: [5]

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{\infty}}\right) \quad (4-III)$$

α_0 : معامل الامتصاص للذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

E_{00} : طاقة أورباخ.

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة Urbach وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة (5-III): [8]

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{hv}{E_{\infty}}\right) \quad (5-III)$$

III-1-2 سمك الطبقة المرسبة:

من خلال برنامج Hebal optic لجهاز الكمبيوتر يمكننا حساب سمك الطبقات الرقيقة، و ذلك من خلال إعطائه المعطيات

اللازمة من خلال مطيافية UV-visible يقوم بالحساب مباشرة.

III-1-3 الخصائص البنيوية:**III-1-3-1 مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):**

لا تكفي طاقة الإشعاع تحت الأحمر ($20-14000\text{cm}^{-1}$) لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث

اهتزازات امتطاط و انثناء (stretching and bending vibrations) في الروابط. جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار

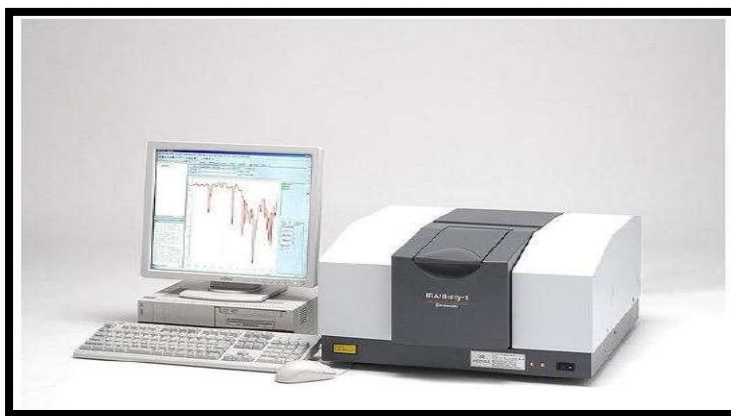
من الطاقة لتحداث فيها اهتزازات من هذا القبيل، لذلك يمتص في منطقة تحت الأحمر بشرط أن يؤدي الإمتصاص إلى تغير في العزم

القطبي، و هذه الاهتزازات مكماة، و حدوثها يعني أف المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف، بحيث طاقة

الإشعاع تحت الأحمر تكفي لإحداث عدة أنواع من الاهتزازات من بينها:

*اهتزازات امتطاط: و يشكل التغير الدوري في المسافة بين الذرات على طول الرابطة.

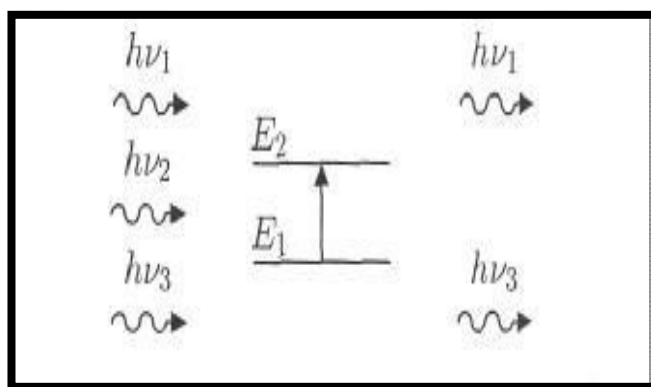
*اهتزازات التشوه: وفيها يتم التغير في الزوايا بين الروابط.



الشكل (III-4): صورة لمطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR [9]

III-1-3-2 مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):

هنا يبين الشكل (III-5) أنه فقط الفوتون الذي تكون طاقته $h\nu$ مساوية لطاقة الانتقال (E_2-E_1) هو الذي يمتص و تحول طاقته إلى طاقة اهتزاز.

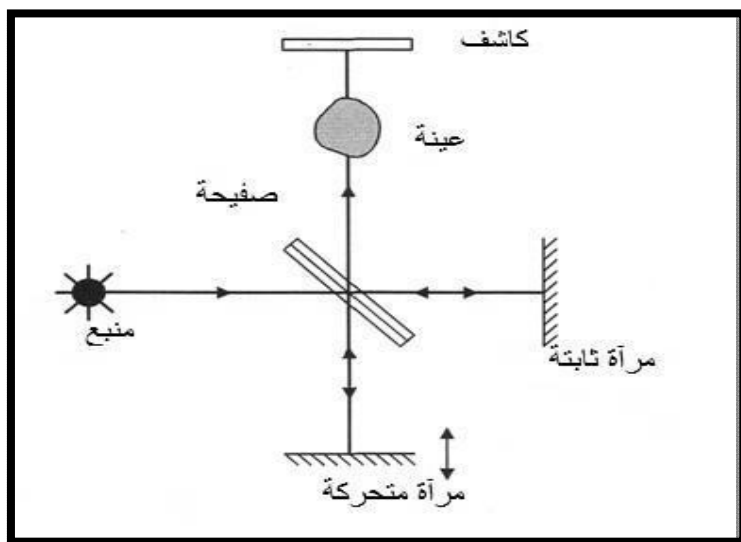


الشكل (III-5): امتصاص الأشعة تحت الحمراء. [11]

يبين الشكل (III-6) مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء فان مصدر الضوء متعدد الألوان. تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين. توجه كل حزمة باستخدام مرآيا إلى العينة. يمكن لواحدة من بين المرآيا لأن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحى، أي إشارة تمثل أهداب التداخل المتحصل عليها انطلاقا من وجود فرق مسير الحزمة الضوئية، في مركز المنحى يوجد كاشف (عادة يكون

حراريا) يقوم بقياس شدة الإشارة بدلالة انتقال المرآة فنتحصل على إشارة مأخوذة عن العينات. نقوم بجعل هذه الإشارة رقمية، ثم

يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء. [10]



الشكل (III-6): مخطط مختصر للمطيافية تحت الحمراء. [11]

III-2 منظومة الترسيب برذاذ الانحلال الحراري:

تم إنجاز التركيبي التحريبي لتقنية رذاذ الانحلال الحراري في مخبر تامين الموارد التكنولوجية الصحراوية (VTRS) بجامعة الوادي تم تحقيق هذا التركيبي من عناصر بسيطة التي أدخل عليها بعض التحسينات بهدف ضمان توزيع متجانس لدرجة الحرارة المسخن. بالتالي نضمن منح الركيزة درجة الحرارة اللازمة لتنشيط التفاعل الكيميائي الحادث، أيضا التحكم في تدفق المحلول المرسب للحصول على طبقات رقيقة متجانسة من أكسيد الزنك ZnO وذات التصاق جيد بالركيزة.



الشكل (III-7): منظومة الترسيب برذاذ الانحلال الحراري.

جدول (III-1): جدول يحوي تسميات عناصر الشكل (III-7)

العدد	مكونات المنظومة
1	خزان المحلول
2	ضاغط الهواء
3	رذاذ الرش (البخاخة)
4	حامل الركيزة
5	منظم درجة الحرارة
6	تحريك رذاذ الرش
7	غرفة الترسيب (رش الانحلال الحراري محلية الصنع)

III-2-1 وظائف عناصر التركيبي التجريبي:

حامل الركيزة: يحمل الركيزة و يعطي درجة حرارة تنشيط التفاعل الكيميائي، تسخين عن طريق مفعول جول.

تحريك رذاذ الرش: يوضع بها 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 تحافظ على حماية التفاعل أثناء الترسيب. بالإضافة إلى حماية المخبري من خلال إخراج الأبخرة المتطايرة نحو الخارج [12].

خلاصة الفصل الثالث:

فحوى الدراسة في هذا الفصل كانت حةل طرق المعاينة، ومن بين هذه الطرق التي اعتمدت على تحديد أغلب خصائص هذه الطبقات كانت تحليل الأشعة فوق البنفسجية لتبيين الثوابت المتعلقة بالخصائص الضوئية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتعيين الروابط الإهتزازية، كما تطرقنا إلى التقنية المستعملة في عملنا وذكرنا وظائف عناصرها.

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]- Frank A. Settle, Prentice Hall, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry", U.S.A, (1997).

[3] ل. الزهرة " دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالنيكل (Ni)، بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، شهادة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).

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

[5] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Thèse de doctorat, Université Constantine, (2010).

[6]- T. Gungor, H. Tolunay, " Effects of Substrate Temperature on Properties of a-SiNx:H Films" , J Phys. Vol. 26, p.269 – 275, (2002).

[7]- G.D. Cody, "Urbach edge of crystalline and amorphous silicon: a personal review", Journal of Non-Crystalline Solids, vol.141, p. 3-15, (1992).

[8] A. Taabouch, "Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", thèse magister Université, Mentouri Constantine, (2010)

[9] ح. مسعودة " تحديد الخصائص البصرية لطبقات رقيقة لأكسيد القصدير العظم بالفلور المحضرة بطريقة الرش فوق الصوتي ", شهادة ماستر، (2014).

[10] V. Maget, " Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de linge de base et du spectre de raie ", Univ Henri Poincaré Nancy 1 p. 20-21, (2005).

[11] ب. سميحة "، دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر و حيود الأشعة السينية ،"شهادة ماستر، جامعة ورقلة (2012).

[12] ب.ع. سارة " دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد، المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، شهادة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).

الفصل الرابع
تحضير الطبقات الرقيقة
و تحديد خصائصها

مقدمة:

تعتمد خصائص الطبقات الرقيقة على اختيار المواد التي تدخل في تحضيرها و على التقنية المستعملة في ترسيب هذه المواد بالإضافة إلى التقنية الملائمة لتحديد خصائصها وذلك من اجل اعطاء فكرة على المجالات الصناعية المتاحة لهذه الطبقات. و على هذا الأساس سوف نتناول في هذا الفصل سلسلتين من التجارب الاولى نقوم بتحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك الذاتي و المطعم و ذلك بطريقة رذاذ الانحلال الحراري و الثانية نقوم بإحضار عينات من أكسيد الزنك الذاتي و نقوم بغمسها في محلول يحتوي على أكسيد النحاس ثم دراستها بواسطة تقنيات تسمح بتحديد خصائصها البنيوية و الضوئية.

1-IV إختيار المواد الكيميائية لترسيب شرائح (ZnO) الذاتي والمطعم ب (La):**1-1-IV إختيار المواد لتحضير طبقة رقيقة من (ZnO):**

نحضر أولاً أكسيد الزنك لترسيبه كطبقة رقيقة انطلاقاً من مركب أستات الزنك $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$ للقيام بالعمل التجريبي، حيث تتم إذابة أستات الزنك في (9ml من الميثانول) و (1ml ماء المقطر) للحصول على محلول بتركيز 0.5 مولاري من أستات الزنك يكون هذا المحلول غني بشوارد $Zn +$ وذلك حسب متطلبات التجربة.

2-1-IV إختيار مادة التطعيم للطبقة الرقيقة لأكسيد الزنك:

يمكن تطعيم طبقة أكسيد الزنك بعدد كبير من العناصر مثل: اللانثانوم (La) و الجاليوم (Ga) و الألمنيوم (Al) و الانديوم (In) في هذا العمل سنختار اللانثانوم كمادة للتطعيم و يمكن توفيرها من مركب ثلاثي كلوريد اللانثانوم $(7H_2O, LaCl_3)$ الموجودة على مستوى المخبر، بحيث تتمثل عملية التطعيم هذه عن طريق استبدال ذرة الأكسجين باللانثانوم (La) و عليه تكمن أهمية هذه العملية في تحسين الخصائص الضوئية والكهربائية و كذلك البنيوية، ويعتبر هذا التطعيم غير سام و غير شائعاً طور الدراسات.

2-IV طريقة تحضير الشريحة:

تتجسد عملية تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك الذاتي والمطعم ب (La) بتركيز مختلفة في عدة عوامل نذكر منها شروط التجريبية الملائمة،

1-2-IV الشروط التجريبية لاغشية اكسيد الزنك (ZnO):

خلال هذا العمل يوجد مجموعة من الشروط يجب ضبطها من اجل الحصول على طبقات من ZnO ذات نوعية جيدة هذه الشروط التجريبية هي:

* تثبيت درجة حرارة الركيزة في حدود 375°C .

* المحلول المستخدم يكون مصدر الزنك هو أسيتات الزنك.

* تثبت مدة الترسيب بزمن قدره 8 دقائق (12 مرة ذهابا وإيابا) في دراستنا هذه.

* تدفق المحلول (5-6 ml/min).

* حجم المحلول الابتدائي 20ml.

* تركيز المحلول يكون 0.5M

من خلال التركيز المولاري و الحجم يمكننا تحديد الكتلة المستخدمة من أسيتات الزنك و لدينا الكتلة المولية لأسيتات الزنك هي:

$$2.1934\text{g/mol}$$

$$m = MCV \quad (1-IV)$$

M: الكتلة المولية ل ZnO

C: التركيز المولي و يقدر ب 0.5mol/l

V: حجم المحلول و يقدر ب 20ml

ولضمان الذوبان يستخدم خلاط مغناطيسي ثم يترك المحلول لفترة زمنية مناسبة للتأكد من عدم وجود أي رواسب و التأكد من

ذوبان المادة بالماء المقطر و الميثانول بشكل تام و بعد إكمال عملية الإذابة يتم الحصول على محلول (ZnO) العديم اللون، ثم يرش

المحلول على القواعد الزجاجية الساخنة وبفعل عملية التحلل الكيميائي الحراري نحصل على غشاء (ZnO).

بعد الحساب نجد أن الكتلة اللازمة من أسات الزنك هي : 2.1934g للحصول على المحلول المطلوب، و منه كتلة الزنك

الموجودة في المحلول هي : 0.655g لحساب الأوزان اللازمة من (La) من أجل التطعيم نستخدم العلاقة (2-IV):

$$\frac{mLa}{mZn} = wt\% \quad (2-IV)$$

الجدول (1-IV): جدول يعرض نتائج حسابات الكتل اللازمة لتطعيم.

wt%	0	1	3	5
La(g)	0	0.655	1.965	3.275
T(°C)	375	375	375	375

2-2-IV اختيار الركيزة و تحضيرها:

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. و ذلك إلى وفرة الزجاج وتكلفته المنخفضة، كما يحافظ على الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي.

3-2-IV الاجراءات المتبعة لترسيب طبقة ZnO:

توضع الركيزة في الصفيحة المسخنة و الموصولة بمنظم درجة الحرارة، ترتفع درجة حرارة الصفيحة تدريجيا انطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا لدرجة الحرارة المحددة و هذا لتجنب تأثير الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة، عند الوصول لدرجة الحرارة المرغوبة يثبت تدفق المحلول، ثم تشغل مضخة الهواء، فتبدأ عملية رش المحلول على الركيزة الساخنة و هذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات.

يتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية و تشكل طبقة على سطح الركيزة، و هذا تبعا لوقت الترسيب المختار تخرج الركيزة و

تترك بضع دقائق في درجة الحرارة العادية لتمكين اكتمال تشكل الطبقة لنحصل في الأخير على طبقة رقيقة. [2]

3-IV إختيار المواد الكيميائية لتحضير محلول (CuO):

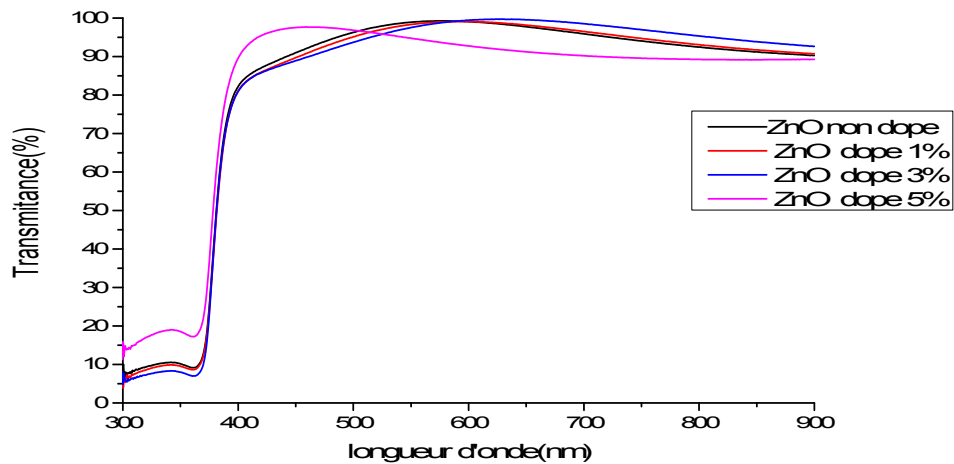
نذيب كمية من $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ قدرها $m = 3.34\text{g}$ في ماء مقطر حتى يصبح حجم المحلول 20ml ثم نقسمه في 4 بيشرات كل بيشر يحتوي على 5ml من المحلول و نظيف لكل بيشر 15ml من الماء المقطر ثم نأخذ 4 عينات من أكسيد الزنك النقية ونغمسها في المحلول لمدة ساعة و نعرضها للأشعة فوق البنفسجية ثم نقوم بعملية التسخين في درجة حرارة $T = 300^\circ\text{C}$ لمدة نصف ساعة و ساعة.

4-IV تحديد خصائص الطبقات الرقيقة:

قمنا بتحضير 5 طبقات رقيقة من أكسيد الزنك، الأولى نقية و الثلاث المتبقية مطعمة ب (La) بنسب مختلفة و هذا لدراسة تأثير تركيز التطعيم على الخصائص الضوئية و البنيوية لطبقات أكسيد الزنك، ثم نوجهها إلى

1-4-IV الخصائص الضوئية:

لمعرفة تأثير التطعيم ب(La) على النفاذية الضوئية لطبقات أكسيد الزنك نستخدم الشكل (1-IV) الذي يمثل طيف النفاذية بدلالة الموجي للطبقة النقية و الطبقات المطعمة.

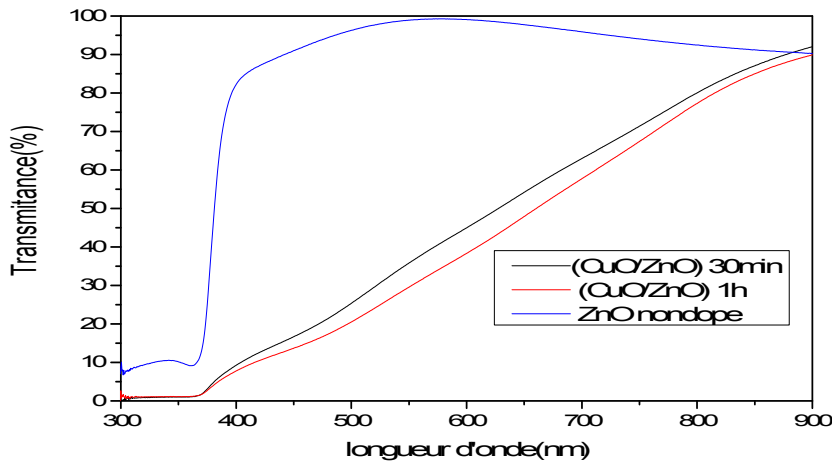


الشكل (1-IV): طيف النفاذية الضوئية لطبقات أكسيد الزنك المطعمة ب (La) بدلالة الطول الموجي.

الشكل (1-IV) يبين أن طبقات أكسيد الزنك النقية و المطعمة يمتلك نفاذية عالية في المجال (400-800nm) حيث تراوحت ما بين 98.9% بالنسبة لطبقة نقية و 94.4% بالنسبة لطبقة مطعمة، مما لاحظنا أنه بزيادة التطعيم تنقص النفاذية و هذا يفسر بوجود إلكترونات حرة تعمل على إمتصاص الفوتونات لتنتقل من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى.

أما المنطقة (380-400nm) نلاحظ أن النفاذية تنقص بشكل حاد حيث تسمى هذه المنطقة بحافة الإمتصاص الأساسية، و هذا يدل على أن المادة هي نصف ناقل ذو فاصل طاقي واسع.

أما بالنسبة للمنطقة (300-380) نلاحظ بوضوح وجود قسم للنفاذية التي تفسر بوجود الثقوبية في طبقات ZnO



الشكل (2-IV): طيف النفاذية الضوئية لطبقات (CuO/ZnO) بدلالة الطول الموجي.

يعرض الشكل (2-IV) طيف النفاذية الضوئية لطبقات (CuO/ZnO) و أكسيد الزنك النقي يبين أن طبقة أكسيد الزنك

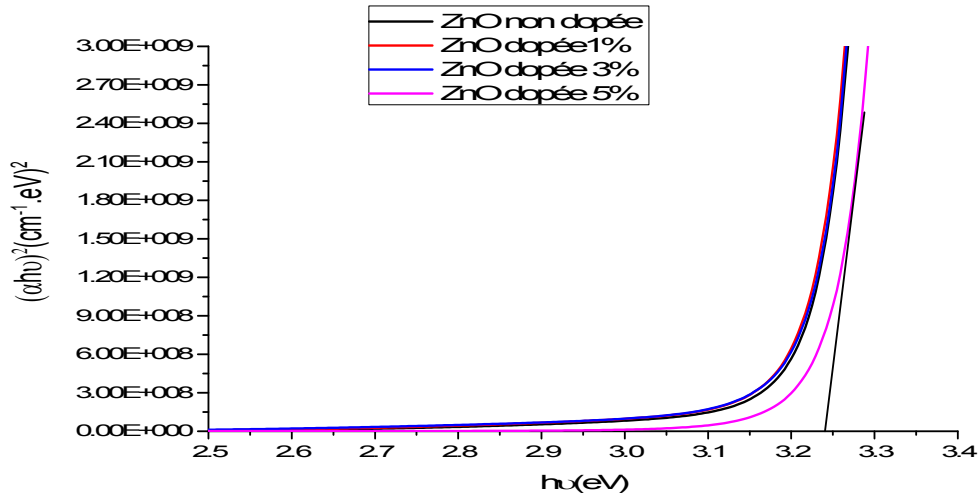
النقية تمتلك نفاذية عالية تصل إلى 98.9% أما طبقات (CuO/ZnO) تمتلك نفاذية ضعيفة جدا حيث تراوحت ما بين

(8-9%) التي تفسر على أن طبقات (CuO/ZnO) تقوم بامتصاص الفوتونات و انعكاسها.

2-4-IV تقدير الفاصل الطاقي:

يتم تحديد الفاصل الطاقي للطبقات الرقيقة عن طريق علاقة $Tauc$ تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ وفقا للتغير

($h\nu$) كما هو موضح في الشكل (3-IV).



الشكل (3-IV): توضيح عرض الفاصل الطاقي للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك الذاتية والمطعم ب(La)

تقاطع مماس البيان الناتج مع محور الفواصل يعطي قيمة E_g النتائج مستخرجة من المنحنى (3-IV) موضحة في الجدول (2-IV):

الجدول (2-IV): قيم الفاصل الطاقي لمختلف نسب التطعيم.

نسب التطعيم	0	1	3	5
$E_g(\text{ev})$	3.21	3.20	3.20	3.24

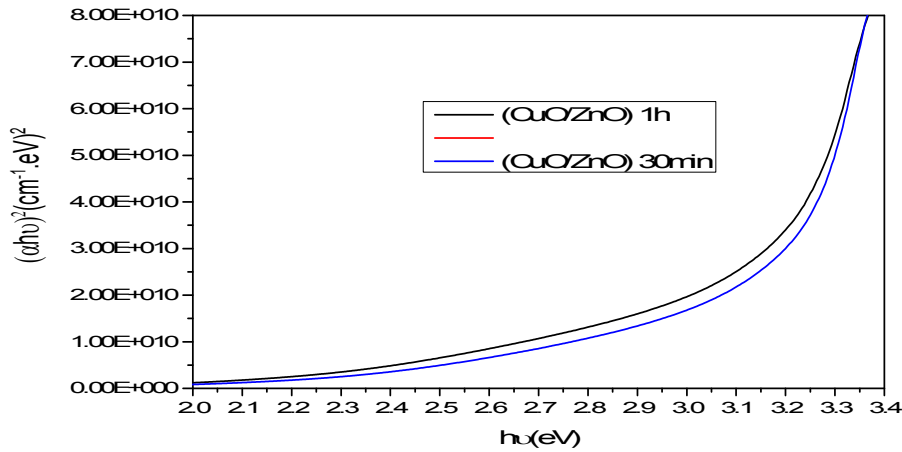
يعرض الشكل (3-IV) تحديد الفاصل الطاقي لطبقات الرقيقة المكونة من أكسيد الزنك الذاتي و المطعم ب (La) بالنسب المعطاة كما

هو موضح في الجدول (2-IV) حيث نلاحظ أن قيمة الفاصل الطاقي تزداد إلى غاية القيمة 3.24eV و ذلك عند نسب التطعيم ب (La)

من (0 إلى 5) في المقابل تتناقص عند أكسيد الزنك الذاتي حيث قدرت في عملنا ب 3.21eV. و يرجع هذا التزايد في قيمة الفاصل الطاقي

عن طريق فعل انزياح Burstien-Moss الذي يفسر بامتلاء أدنى لعصابة النقل بإلكترونات الذرات المانحة المؤينة عند درجة حرارة الغرفة، في

حين يعود نقصان قيمة الفاصل الطاقي عند نسبة التركيز 1% إلى فعل Roth [1].



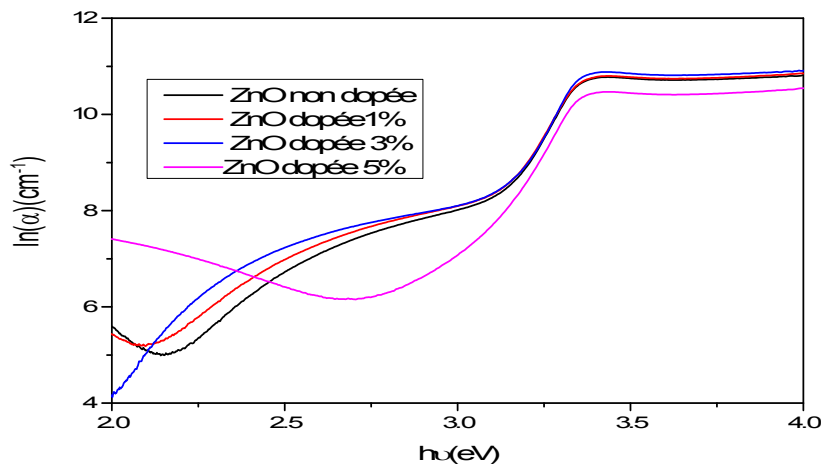
الشكل (4-IV): توضيح عرض الفاصل الطاقى لطبقات الرقيقة (CuO/ZnO).

الجدول (3-IV): قيم الفاصل الطاقى لمختلف العينات.

العينات	ZnO non dope	(CuO/ZnO) 30min	(CuO/ZnO) 1h
Eg(ev)	3.21	3.17	3.13

يعرض الشكل (4-IV) تحديد الفاصل الطاقى لطبقات الرقيقة المكونة من (CuO/ZnO) و أكسيد الزنك الذاتي كما هو موضح في الجدول (3-IV) حيث نلاحظ أن قيمة الفاصل الطاقى تتناقص إلى غاية القيمة 3.17eV و ذلك عند التسخين لمدة نصف ساعة ثم تتناقص إلى 3.13eV و ذلك عند التسخين لمدة ساعة و يعود نقصان قيمة الفاصل الطاقى إلى فعل Roth.

3-4-IV التغير في طاقة أورياخ:



الشكل (5-IV): منحنى تغيرات ln(alpha) بدلالة h*nu لطبقات أكسيد الزنك المحضرة عند 375°C

تم حساب طاقة اورياخ لأغشية أكسيد الزنك غير المشوبة والمشوبة بـ (La) باستخدام العلاقة (III-4) فتحصلنا على القيم الموضحة في الجدول (IV-4):

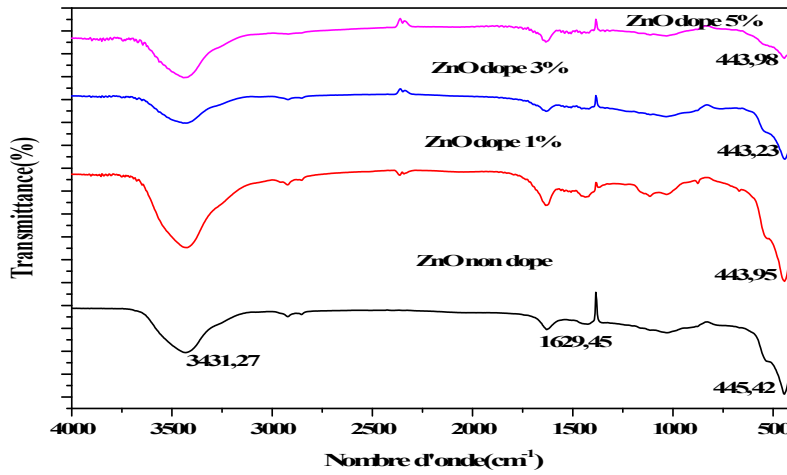
الجدول (IV-4): قيم طاقة أورياخ لمختلف الطبقات.

نسب التطعيم	0	1	3	5
Eu (ev)	0.08209	0.08703	0.07819	0.08269

على العموم طاقة اورياخ حسب هذا الجدول (IV-4). فهي ضعيفة جدا لا تؤثر (لا تجدي معلومات على بنية البلور) على بنية البلور فهي على العموم قيمتها اقل من 140 meV. وتعتبر البنية اقل عيوب بلورية. [3]

1-4-IV الخصائص البنيوية:

1-1-4-IV أطياف الأشعة تحت الحمراء:



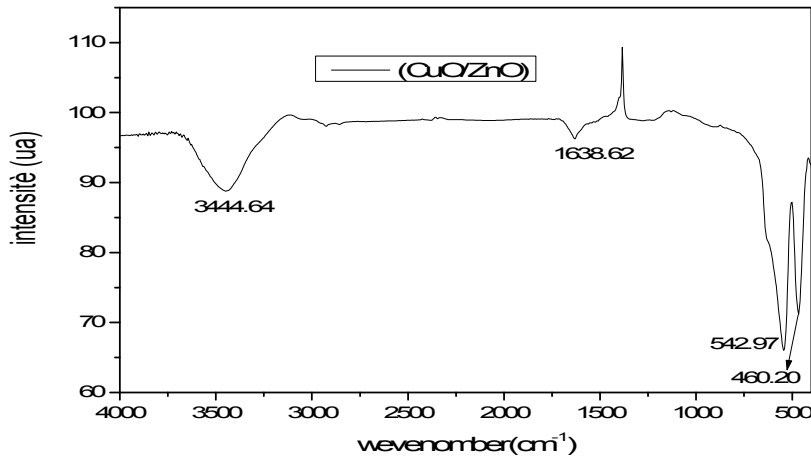
الشكل (IV-6): طيف FTIR لافلام الرقيقة لأكسيد الزنك غير مطعمة و المطعمة بـ (La) بتراكيز مختلفة.

نلاحظ من خلال أطياف FT-IR لأكسيد الزنك النقي و المطعم بالنسب (0-5%) في المجال (400-4000 cm^{-1}) الموضحة في الشكل (IV-6) وجود عصابة امتصاص واسعة في حدود 3431.27 cm^{-1} الموافقة لـ O-H رابطة اهتزاز امتطاط الناتجة عن جزيئات الماء [4] بينما العصابة الموجودة في حدود 1629.45 cm^{-1} الموافقة لـ O-H رابطة اهتزاز انحناء

الناجمة عن الغلاف الجوي [5] اما عصابة الامتصاص الموجودة في حدود 445.42 cm^{-1} الموافقة لـ Zn-O هي رابطة اهتزاز موجودة في شبكة ZnO. [7,6] الازاحة في خطوط الاهتزاز 443.95 cm^{-1} لـ ZnO dope 1% و 443.23 cm^{-1} لـ ZnO dope 3% و 443.98 cm^{-1} لـ ZnO dope 5% لأكسيد الزنك النقي و المطعم يكون نتيجة الاشابة و ذلك باحتلال أيونات La^{+3} مواقع في شبكة ZnO.

الجدول (5-IV): الروابط المستخرجة من تحليل الأطياف.

$\nu(\text{cm}^{-1})$				نوع الأهتزاز
ZnO dope 5%	ZnO dope 3%	ZnO dope 1%	ZnO non dope	
443.98	443.23	443.95	445.45	Zn-O امتطاط
3431.27	3431.27	3431.27	3431.27	O-H امتطاط
1629.45	1629.45	1629.45	1629.45	O-H انحناء



الشكل (7-IV): طيف FTIR لـ (CuO/ZnO) المسخنة لمدة ساعة.

الجدول (6-IV): الروابط المستخرجة من تحليل طيف (CuO/ZnO) المسخنة لمدة ساعة

نوع الاهتزاز	التردد (cm^{-1})	المرجع
Zn-O امتطاط	460.20	[9] [8]
Zn-O امتطاط	542.97	[10]
O-H انحناء	1636.62	[4] [9]
O-H امتطاط	3444.64	[5]

خلاصة الفصل الرابع:

في هذا الفصل قمنا أولاً بالتعرف على الشروط التجريبية لتحضير طبقات من أكسيد الزنك النقية و المطعمة بنسب مختلفة, كما تعرفنا على طريقة حساب الكتل للمتفاعلات لتحضير للترسيب بنسب مطلوبة. كما حددنا خصائص أكسيد الزنك المطعمة باللانثانوم و النقية و طبقات أكسيد النحاس المتوضعة على ركائز من أكسيد الزنك التي حضرناها, كما عرفنا من خلال تحديد الخصائص لهذه الطبقات أن التطعيم و الاشابة يغيران من هذه الخصائص إيجابيا و سلبيا يمكن اعتبار هذه الخصائص لمختلف قيم التطعيم مفيدة على حسب مجال استخدام الطبقات.

مراجع الفصل الرابع:

- [1] A. Benhaoua, A. Rahal , B. Benhaoua, M. Jlassi, "Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic", Vol. 70, p. 61-69, (2014).
- [2] A. Rahal, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires ", Mémoire de Magister , University d'Eloued, (2013).
- [3] م. خولة " دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم باللانثانوم (La)، و المرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، شهادة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).
- [4] N.R. Yogamalar, A.C. Bose, Absorption–emission study of hydrothermally grown Al: ZnO nanostructures, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 8493-8500.
- [5] A. Mesaros, C.D. Ghitulica, M. Popa, R. Mereu, A. Popa, T. Petrisor, M. Gabor, A.I. Cadis, B.S. Vasile, Synthesis, structural and morphological characteristics, magnetic and optical properties of Co doped ZnO nanoparticles, Ceramics International, 40 (2014) 2835-2846.
- [6] S. Alias, A. Ismail, A. Mohamad, Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation, Journal of Alloys and Compounds, 499 (2010) 231-237.
- [7] S. Fabbiyola, L.J. Kennedy, U. Aruldoss, M. Bououdina, A. Dakhel, J. JudithVijaya, Synthesis of Co-doped ZnO nanoparticles via co-precipitation: Structural, optical and magnetic properties, Powder Technology, 286 (2015) 757-765.
- [8] S. Fabbiyolaa,b, L.JohnKennedy,a,n, T.Ratnajia, J.JudithVijaya UdayaAruldossd, 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)1588–1596September (2015).

[9] Mohammad Hossein Habibi, Bahareh Karimi "Application of impregnation combustion method for fabrication of nanostructure CuO/ZnO composite oxide: XRD, FESEM, DRS and FTIR study" University of Isfahan, Isfahan 81746-73441, Islamic Republic of Iran (2013).

[10] A. Phuruangrat, T. Thongtem, B. Kuntalue, S. Thongtem, " Microwave-assisted synthesis and characterization of rose- like and elower- like zinc oxide nanostructures ", University, Chiang Mai 50200, Thailand, p. 110, (2011).

خلاصة عامة

خلاصة عامة

في هذا العمل استخلصنا مجموعة من النتائج حيث تعرفنا في الفصل الأول على الأكاسيد الموصلة الشفافة وهي عبارة عن أشباه نواقل منحلّة، تمتلك 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 الأكاسيد الموصلة الشفافة على شكل رقائق تملك خاصية الناقلية الكهربائية وفي نفس الوقت شفافة للضوء من بين هذه الطرق اخترنا طريقة رذاذ الانحلال الحراري لتحضير الطبقات وهذا لتوفر 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. أما الفاصل الثالث من العمل يوضح أن هناك طرق مختلفة لتحديد دراسة الخصائص الضوئية والبنوية للطبقات المحضرة.

أما في الفصل الرابع قمنا بتحضير طبقات رقيقة لأكسيد الزنك المطعم ب (La) بنسب وزنية مختلفة بتقنية الترسيب برذاذ الانحلال الحراري وكذلك تحضير طبقات رقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم و غمسها في محلول يحتوي على شوارد النحاس Cu^{2+} و تعرضه لتسخين في درجة حرارة $300^{\circ}C$ لفترات زمنية مختلفة لتحديد الخصائص الضوئية والبنوية وكانت بدايتنا مع جهاز المطيافية الضوئية لتحديد خصائصها الضوئية، اذ تجسدت دراسة الخصائص الضوئية لهذه الطبقات في جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية لها حيث سمحت لنا هذه المطيافية من تحديد طيف النفاذية لهذه الطبقات حيث يبين أن طبقات أكسيد الزنك النقية و المطعمة يمتلك نفاذية عالية في المجال (400-800nm) حيث تراوحت ما بين 98.9% بالنسبة لطبقة نقية و 94.4% بالنسبة لطبقة مطعمة، مما لاحظنا أنه بزيادة التطعيم تنقص النفاذية أما طيف النفاذية الضوئية لطبقات (CuO/ZnO) تمتلك نفاذية ضعيفة جدا حيث تراوحت ما بين (8-9%) ما قمنا بتحديد الفاصل الطاقي لهذه الطبقات وذلك من خلال بيان تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ وفقا لمغيرات $(h\nu)^2$ فلاحظنا أن هذه القيم تتناقص عند نسب معينة من تطعيم و هذا بفعل Roth في المقابل تتزايد عند نسب و هذا يفسر لفعل العالم Burstien-Moss. حيث قدرت قيمة الفاصل الطاقي في حالة الطبقة الرقيقة لأكسيد الزنك الذاتي ب 3.21eV أما في حالة التطعيم فكانت أكبر قيمة لها 3.24 و ذلك عند النسبة الوزنية 5% أما بالنسبة لطبقة (CuO/ZnO) المسخنة لمدة نصف ساعة قدرت قيمة الفاصل الطاقي ب 3.17eV أما بالنسبة لطبقة (CuO/ZnO) المسخنة لمدة ساعة قدرت قيمة الفاصل الطاقي ب 3.13eV و كذلك درسنا الروابط الكيميائية للعناصر مكونة للطبقات وتم ذلك عن طريق مطياف)

FT-IR) حيث سمحت لنا هذه الأحيرة من تحديد تردد و نمط الاهتزاز بين الذرات المكونة للطبقات حيث توصلنا للكشف عن

وجود روابط Zn-O و O-H.

وبحوصلة هذه النتائج نكون قد توصلنا إلى الهدف المرجو من هذا البحث وهو التوصل إلى الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات

المحضرة من خلال التحليل الطيفي لهذه الطبقات.

ملخص:

في هذا العمل قمنا بسلسلتين من التجارب، في الأولى قمنا بتحضير طبقات (ZnO) بطريقة الرش الكيميائي الحراري على ركائز زجاج مسخنة حتى 375°C وذلك بإذابة أسيتات الزنك في الميثانول بتركيز 5 مولاري، تطعم هذه الطبقات باستعمال نسب مختلفة من (La) من (0% إلى 5%) أما في الثانية فقد قمنا بتحضير طبقات (ZnO) بنفس الطريقة السابقة ثم قمنا بتحضير محلول يحتوي على شوارد النحاس Cu^{2+} ، نأخذ عينات (ZnO) و نغمسها في المحلول لمدة ساعة ثم نقوم بعملية التسخين في درجة حرارة 300°C لفترات زمنية مختلفة لتتحصل على طبقات (CuO/ZnO) وذلك من أجل دراسة تأثير الأشابة على الخصائص الضوئية والبنوية، وذلك لتحسين نوعية هذه الطبقات المحضرة، كما استخدمنا طريقتين لتحليل العينات. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وهي التي بدورها بينت أن روابط Zn-O تمتلك رابطة اهتزاز امتطاط في حدود ($443.23-560.20\text{cm}^{-1}$) و رابطة O-H اهتزاز انحاء في حدود ($1629.45-1636.62\text{cm}^{-1}$) أما الخصائص الضوئية فحددت بمطيافية UV-VIS في المجال (300-900nm) بحيث أظهرت نفاذية عالية بلغت 98.9% بالنسبة لأكسيد الزنك الغير مطعم و فاصل طاقي تراوح ما بين (3.13-3.17ev) بالنسبة لطبقات (CuO/ZnO) بالإضافة إلى طاقة أورياخ التي متناسبة عكسيا مع النفاذية والفاصل الطاقي.

الكلمات المفتاحية: الأكاسيد الموصلة الشفافة، الطبقات الرقيقة، أكسيد الزنك، أكسيد النحاس، مطيافية UV-VIS، FTIR

Résumé :

Dans ce travail, nous avons deux chaînes d'expériences, la premier nous devons d'abord préparer des couches (ZnO), la manier de pulvérisation chimique thermique sur les substrats de verre chauffé jusqu'à 375°c , Cette dissolution de l'acétate de zinc dans le méthanol à la concentration de 5 moles, l'alimentation de Ces couches en utilisant différents taux de (La) de (0% à 5%). Mais dans la seconde, nous devons nous préparer les couches (ZnO) De la même façon, puis nous préparons une solution contenant des ions cuivre Cu^{2+} , en prend échantillon (ZnO) en le plonge dans la solution pendant une heure, puis nous effectuons une opération de chauffage à la température 300°c , pour différentes périodes de temps pour obtenir les couches (CuO/ZnO), Afin d'étudier l'effet de l'alliage sur les caractéristiques optiques et structurelles, de manière à améliorer la qualité de ces couches préparées, comme nous l'avons utilisé deux méthodes pour l'analyse des échantillons. La spectroscopie infrarouge (FTIR) et celle à son tour montré que les liaisons Zn-O Il possède une liaison de vibration plastique à la limite de ($443.23-560.20\text{cm}^{-1}$), une liaison O-H de vibration courbe à la limite de ($1629.45-1636.62\text{cm}^{-1}$), mais les caractéristiques optiques sont identifiés comme spectre UV-VIS dans un champs (300-900nm). Qui a montré une perméabilité élevée atteint 98.9% pour l'oxyde de zinc qui n'est pas alimenté et un intervalle d'énergie se situait entre (3.13-3.17ev) pour les couches (CuO/ZnO), en plus de l'énergie Orbach qui est inversement proportionnelle à la perméabilité et de l'énergie de séparation.

Mots clé : Des oxydes conducteurs transparents, couches minces ,oxyde de zinc, oxyde de cuivre, la spectroscopie UV-VIS, FTIR