



جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الفيزياء

مذكرة ماستر اكايمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

من إعداد: قمو نور الإيمان * ميموني إيمان

بعنوان:

دراسة و تحضير أنخشة رقيقة لأكسيد الزنك النقي

(ZnO) بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري

نوقشت يوم:

2020/09/27

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد قسم أ	بن بلقاسم خلف الله
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر قسم ب	تليلي صالح
مساعد مشرف	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر قسم ب	عياط زهية
مشرفا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر قسم ب	بن حميدة سفيان

الموسم الجامعي 2020/2019

شكر و عرفان

قال الله تعالى: "لئن شكرتم لأزيدنكم"

صدق الله العظيم

الحمد والشكر للمولى عز وجل لعظمة قدرته أن سألناه الإعانة في إتمام هذا العمل المتواضع فأجابنا

بتوفيقة إلى ما يحبه و يرضاه.

و نتقدم بخالص شكرنا و امتناننا لأستاذنا الدكتور " بن حميدة سفيان " على قبوله الإشراف على

هذا العمل والذي لم يتفانى في توجيهنا ونصحنا وتقديم ملاحظاته القيمة رغم كل الظروف. و نتوجه بالشكر أيضا إلى كل أعضاء لجنة المناقشة على قبولهم مناقشة هذه المذكرة و إعطائنا الملاحظات والتوجيهات السديدة جزاهم الله عنا كل خير.

و نتوجه بجزيل الشكر للمشرفين على مخبر فيزياء الاشعاع والبلازما و فيزياء السطوح

LRPPS

كما لا يسعنا أن ننسى كل من وقف إلى جانبنا ومد لنا يد العون بالأخص الأستاذة " عياط زهية " التي لم تبخل علينا بنصائحها فشكر خاص لها و لدكتورة المستقبل " براء الله مروة " والتي كانت نعم المعينة لنا كما لا ننسى التوجه بالشكر للأستاذة: " عاشوري عبد الرحيم " * "تخة محمد" والطالبة "برقوق سعدية" وإلى كل من غرسوا فينا بذرة العلم و علمونا مكارم الأخلاق.

وفي هذا المقام لا يمكن أن ننسى أساتذة كلية علوم المادة قسم الفيزياء فلهم منا جزيل الشكر على ما بذلوه من جهود خلال مشوارنا الجامعي و إلى كل من ساعدنا من قريب أو بعيد.

إلى دفعة التخرج 2020 "تخصص فيزياء المواد"

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(قل اعملوا فسيرى الله أعمالكم و المؤمنين)

صدق الله العظيم

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك و لا يطيب النهار إلا بطاعتك ...

و لا تطيب اللحظات إلا بذكرك... و لا تطيب الآخرة إلا بعفوك... و لا تطيب الجنة إلا برويتك "الله جل جلاله"

إلى من بلغ الرسالة و أدى الأمانة... و نصح الأمة... إلى نبي الرحمة و الهدى للعالمين "سيدنا محمد عليه أفضل الصلاة و التسليم"

إلى من كلمه الله بالهيبه و الوقار... إلى من رباني على فطرة الإسلام... إلى من حلل اسمه بكل افتخار... إلى الذي أفتخر به و أعتز به دائماً... إلى رمز التضحية و السند و الحماية... إلا من تدمع عيناي للذكراه... إلى من أدعو الله سبحانه و تعالى أن يسكنه فسيح جنانه بجوار المصطفى عليه الصلاة و السلام... إلى أبي رحمه الله

إلى نبض الحياة و نعمة ربي... إلى معنى الحب... إلى معنى الحنان و التفاني... إلى بسمه الحياة و سر الوجود

إلى الذي عانت الكثير من أجل تكويني و وضعت على عاتقها أعباء تربيتي بصبرها و مثابيتها... إلى من كان دعائها سر نجاحي و حناها بلسم جراحي... إلى أغلى الحبايب... أمي الحبيبة

أسأل الله أن يمد عمرك لترى ثمارا قد حان قطافها بعد طول انتظار و ستبقى كلماتك نجوم اهتدي بها اليوم و في الغد

إلى من حبهم يجري في عروقي... و يلهج بذكراهم... إلى إخواني: "فتيحة * عقيلة * جمعة"... إلى "نور الدين * يوسف * صلاح * أحمد * فواز * عبد الرزاق * عبد الجبار * توفيق * محمد * عبد المالك"... إلى زوجاتهم و أبنائهم... حفظهم الله و رعاهم

إلى البراعم: "أسيل * عبد المؤمن * مريم البتول * زكرياء * سراج"

إلى شمعة متقدة تنير ظلمة حياتي أختاي: "منال * سندس"

إلى الأخوات اللواتي لم تلدهم أمي... إلى من تحلو بالإخاء و تميزوا بالوفاء و العطاء إلى ينابيع الصدق الصافي إلى من معهم سعدت برفقتهم في دروب الحياة الحلوة و الحزينة إلى من كانوا معي على طريق النجاح و الخير إلى من عرفت كيف أجدهم و علموني أن لا أضيعهم... إلى صديقاتي:

"كوثر * إصلاح * صفاء * مروة * يسرى * راضية * عبلة * آية * إيمان * زينب *... إلى كل من أهداني "كلمة * نصيحة * ابتسامه"... إلى كل

من تأثرت بهم، ألهمني و إستفدت منهم... إلى الأستاذة عياض زاهية إلى كل الأهل و الأقارب و الجيران أهدي لكم هذا العمل

نور الإيمان "منى"

الإهداء

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قال تعالى: " وَقُلِ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ "

صدق الله العظيم

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك...ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك...ولا تطيب
الأخرة إلا بعفوك ولا تطيب الجنة إلا برؤيتك.

أحمد الله عزوجل على منه وعونه لنا لإتمام هذا البحث أما بعد

فأهدي ثمرة عملي وجهدي هذا:

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفيقها حقها إلى من لا يمكن للأرقام أن تحصي فضائلها إلى **أمي الحبيبة**.

إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم إلى من علمني التحدي والصمود والدروس

الأولى لتخطي الصعاب إلى **أبي العزيز**.

إلى القلوب الطاهرة والنفوس البريئة إلى من أثروني على أنفسهم إلى أختاي **إكرام وإشراق وأخي عبد**

الرحمان.

إلى كل من تربطني بهم صلة الرحم.

إلى من أنسني في دراستي وشاركني همومي إلى صديقاتي الغاليات.

إيمان

قائمة الفهارس

فهرس المحتويات

الصفحة	العنوان
II	شكر و عرفان.....
IV-III	الإهداء.....
VII- IV	فهرس المحتويات.....
IX-VIII	قائمة الأشكال و الصور.....
XI	قائمة الجداول.....
XIII-XII	قائمة الرموز.....
XVII-XVI	قائمة الاختصارات.....
3-1	المقدمة العامة.....
4	مراجع المقدمة العامة.....
الفصل الأول: الأكاسيد الموصلية الشفافة	
5	1-I تمهيد.....
5	2-I لحة تاريخية.....
6	3-I الأكاسيد الموصلية الشفافة.....
8	4-I أنواع الأكاسيد الموصلية الشفافة.....
8	5-I أهم مميزات الأكاسيد الموصلية الشفافة.....
9	6-I معايير اختيار الأكاسيد الموصلية الشفافة.....
10	7-I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأكاسيد الموصلية الشفافة.....
10	1-7-I الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلية الشفافة.....
13	2-7-I الخصائص البصرية للأكاسيد الموصلية الشفافة.....
17	8-I الأكاسيد الموصلية الشفافة الذاتية و المطعمة.....
17	1-8-I الأكاسيد الموصلية الشفافة الذاتية.....
17	2-8-I الأكاسيد الموصلية الشفافة المطعمة.....
19	9-I الانتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل.....
20	1-9-I الانتقالات الإلكترونية المباشرة.....
20	2-9-I الانتقالات الإلكترونية الغير المباشرة.....
21	10-I أبرز تطبيقات الأكاسيد الموصلية الشفافة.....

21	11-I خصائص أكسيد الزنك و تطبيقاته.
21	1-11-I أكسيد الزنك.
23	2-11-I الخصائص البنيوية.
24	3-11-I الخصائص البصرية.
24	4-11-I الخصائص الكهربائية.
26	12-I مختلف العيوب لأكسيد الزنك.
26	13-I تطبيقات الشرائح الرقيقة لـ ZnO
29	14-I الخلاصة.
30	مراجع الفصل الأول.

الفصل الثاني: عموميات حول الأغشية الرقيقة و طرق التحليل

35	1-II تمهيد.
35	2-II الأغشية الرقيقة.
35	1-2-II لمحة تاريخية.
36	2-2-II مفهوم الأغشية الرقيقة.
36	3-II تطبيقات الأغشية الرقيقة.
38	4-II مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة.
38	5-II آليات تشكل الأغشية الرقيقة.
40	1-5-II مراحل تشكل الأغشية الرقيقة.
41	2-5-II أنماط نمو الأغشية الرقيقة.
42	3-5-II العوامل المؤثرة على تكوين الغشاء الرقيق.
42	6-II تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة.
43	1-6-II الطرق الفيزيائية للترسيب.
43	1-1-6-II الترسيب الفيزيائي للطور البخاري (PVD).
43	1-1-1-6-II التبخير في الفراغ.
44	2-1-1-6-II الرش المهبطي.
45	3-1-1-6-II الاقتلاع بالليزر النبضي.
46	2-1-6-II الرش بالأصوات فوق الصوتية.
47	3-1-6-II تقنية التزديد البلازما المغناطيسي المستمر.
48	2-6-II الطرق الكيميائية للترسيب.
48	1-2-6-II الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD).
49	2-2-6-II تقنية سائل-هلام.

49 1-2-2-6-II طريقة الترسيب بالغمس.
50 2-2-2-6-II طريقة الترسيب بالدوران.
51 3-2-6-II تقنية رذاذ الانحلال الحراري.
51 1-3-2-6-II مبدأ عمل تقنية رذاذ الانحلال الحراري.
53 2-3-2-6-II التركيب التجريبي.
53 3-3-2-6-II وظائف عناصر التركيب التجريبي.
54 4-3-2-6-II أجزاء منظومة رذاذ الانحلال الحراري.
55 7-II معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة.
55 8-II تقنيات معاينة الأغشية الرقيقة.
56 1-8-II الخصائص البنيوية.
56 1-1-8-II الأشعة السينية (X-ray).
56 2-1-8-II مبدأ انعراج الأشعة السينية.
58 3-1-8-II تحديد ثوابت الشبكة البلورية.
59 2-8-II الخصائص الضوئية.
59 1-2-8-II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV_VIS).
61 2-2-8-II تحديد معامل الامتصاص (α).
62 3-2-8-II تحديد عرض فجوة الطاقة (E_g).
63 4-2-8-II تحديد طاقة أورباخ (Eu).
63 5-2-8-II قياس السمك.
65 3-8-II الخصائص الكهربائية.
65 1-3-8-II تقنية المسابر الأربعة.
66 4-8-II مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
67 1-4-8-II مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
67 2-4-8-II كيفية عمل الجهاز.
68 5-8-II التشخيص باستعمال المجهر الالكتروني الماسح (SEM).
69 6-8-II مطيافية رامان.
69 1-6-8-II مبدأ عمل جهاز مطيافية رامان.
70 9-II الخاتمة.
71 مراجع الفصل الثاني.
 الفصل الثالث: التركيب التجريبي " تحضير العينات و تحليل النتائج و مناقشتها"
75 1-III تمهيد.

75 2-III نظام الترسيب بجهاز رذاذ الانحلال الحراري
75 1-2-III منظومة الرذاذ الانحلال الحراري
76 2-2-III وظيفة العناصر الرئيسية للتركيب التجريبي
76 3-2-III ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري
77 3-III تحضير الأغشية الرقيقة
78 1-3-III المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد الزنك
79 2-3-III تهيئة الركائز الزجاجية
79 1-2-3-III اختيار الركيزة
79 1-1-2-3-III ركائز السيليكون أحادي البلورية
79 2-1-2-3-III الركائز الزجاجية (الزجاج الصلب)
80 2-2-3-III تنظيف الركائز
80 3-3-III تحضير محلول أكسيد الزنك النقي
81 1-3-3-III الشروط التجريبية لتحضير غشاء رقيق من أكسيد الزنك النقي
81 4-3-III ترسيب أغشية أكسيد الزنك النقي (ZnO) بتقنية رذاذ الانحلال الحراري
82 4-III طرق معاينة الأغشية الرقيقة
82 5-III تحليل النتائج و مناقشتها
82 1-5-III تحديد سمك الأغشية
83 2-5-III الخصائص الضوئية
83 1-2-5-III طيف النفاذية الضوئية
84 2-2-5-III معامل الامتصاص
84 3-2-5-III فجوة الطاقة الممنوعة
85 4-2-5-III طاقة أورباخ
86 5-2-5-III معامل الانكسار
87 6-2-5-III معامل الخمود
87 6-III الخاتمة
89 مراجع الفصل الثالث
91 الخاتمة العامة

الملخص

قائمة أشكال و الصور

الفصل الأول: الأكاسيد الموصلية الشفافة

7مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة, شبه الناقلة و العازلة.....	الشكل (1-I)
15 طيف النفاذية و الانعكاس و الامتصاص لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالفلور.....	الشكل (2-I)
18 تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و الحالة المطعمة (b).....	الشكل (3-I)
20 الانتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل.....	الشكل (4-I)
21 أهم تطبيقات الأكاسيد الموصلية الشفافة (TCO).....	الشكل (5-I)
22 أكسيد الزنك على شكل مسحوق.....	الشكل (1-6-I)
22 بلورة أكسيد الزنك.....	الشكل (2-6-I)
22 البيانات المتعلقة بالمنشورات التي تم الحصول عليها من محرك البحث "Orbite" و براءات الاختراع من قاعدة البيانات "SCOPUS".....	الشكل (7-I)
23 التركيب البلوري لأكسيد الزنك.....	الشكل (8-I)
25 بنية حزم الطاقة لأكسيد الزنك.....	الشكل (9-I)
27 الهيكل الأساسي للخلية الشمسية.....	الشكل (10-I)
27 رسم تخطيطي لخلية LED على أساس طبقات من أشباه النواقل.....	الشكل (11-I)
28 مبدأ عمل حساسات الغاز.....	الشكل (12-I)

الفصل الثاني: عموميات حول الأغشية الرقيقة و طرق التحليل

39 رسم تخطيطي يوضح خطوات تصنيع الأفلام الرقيقة.....	الشكل (1-II)
41 رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الأغشية الرقيقة.....	الشكل (2-II)
41 يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة.....	الشكل (3-II)
43 يوضح طرق ترسيب الأغشية الرقيقة.....	الشكل (4-II)
44 رسم تخطيطي لتقنية التبخير تحت الفراغ.....	الشكل (5-II)
45 رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي.....	الشكل (6-II)
45 رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر.....	الشكل (7-II)
46 رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الرش بالأمواف فوق الصوتية.....	الشكل (8-II)
47 رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التريزيد البلازمي المغناطيسي.....	الشكل (9-II)
49 رسم تخطيطي يوضح طريقة التبخر الكيميائي.....	الشكل (10-II)
50 مخطط يوضح طريقة الترسيب بالغمس.....	الشكل (11-II)
51 خطوات تقنية الترسيب بالدوران.....	الشكل (12-II)

52 حالات الترسب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المكونة.	الشكل (II-13)
53 يوضح التركيب المستعمل في طريقة رذاذ الانحلال الحراري.	الشكل (II-14)
54 رسم تخطيطي لمنظومة الرذاذ (الرش) المستعملة.	الشكل (II-15)
57 مخطط يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة من المستويات حسب شرط براغ	الشكل (II-16)
58 طيف انعراج (DRX) من مسحوق أكسيد الزنك المتكافئ (JCPDS 36-1451).	الشكل (II-17)
60 رسم تخطيطي لمسار الأشعة داخل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية.	الشكل (II-18)
61 جهاز التحليل الطيفي UV_VIS.	الشكل (II-19)
61 طيف النفاذية لأكسيد الزنك الغير المطعم بدلالة الطول الموجي.	الشكل (II-20)
62 منحنى يمثل تحديد فجوة الطاقة البصرية لأكسيد الزنك.	الشكل (II-21)
64 نظام طبقة على ركيزة شفافة.	الشكل (II-22)
64 طيف النفاذية لحساب سمك طبقة رقيقة.	الشكل (II-23)
66 رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة.	الشكل (II-24)
67 امتصاص الأشعة تحت الحمراء.	الشكل (II-25)
68 رسم تخطيطي يوضح مسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.	الشكل (II-26)
68 جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء و لواحقه.	الشكل (II-27)
69 يوضح مكونات المجهر الالكتروني الماسح.	الشكل (II-28)
70 يوضح مبدأ عمل جهاز مطيافية رامان.	الشكل (II-29)
الفصل الثالث: التركيب التجريبي " تحضير العينات و تحليل النتائج و مناقشتها"		
76 منظومة رذاذ الانحلال الحراري التي تم استخدامها.	الشكل (III-1)
80 الركائز الزجاجية المستخدمة.	الشكل (III-2)
83 طيف النفاذية الضوئية لطبقة أكسيد الزنك النقي.	الشكل (III-3)
84 منحنى تغيرات معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.	الشكل (III-4)
85 منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقية.	الشكل (III-5)
85 منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ كدالة لطاقة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.	الشكل (III-6)
86 منحنى تغيرات قرينة الانكسار كدالة لطول موجة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.	الشكل (III-7)
87 منحنى تغيرات معامل الخمود كدالة لطول موجة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.	الشكل (III-8)

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
الفصل الأول: الأكاسيد الموصلة الشفافة		
8 بعض أكاسيد المعادن	الجدول (I - 1)
10 معامل الجودة لبعض الأكاسيد الشفافة	الجدول (I - 2)
11 فجوة الطاقة الممنوعة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة	الجدول (I - 3)
19 المعادن المستعملة في عملية تطعيم بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة	الجدول (I - 4)
24 الخصائص البصرية لأكسيد الزنك	الجدول (I - 5)
25 بعض الخصائص الكهربائية لـ ZnO	الجدول (I - 6)
الفصل الثاني: عموميات حول الأغشية الرقيقة و طرق التحليل		
58 قائمة قمم أكسيد الزنك	الجدول (II-1)
66 مجال الأشعة تحت الحمراء	الجدول (II-2)
الفصل الثالث: التركيب التجريبي " تحضير العينات و تحليل النتائج و مناقشتها "		
78 المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد الزنك	الجدول (III-1)
82 قيم كل من سمك العينة، النفاذية، فجوة الطاقة الممنوعة، طاقة أورباخ، معامل الانكسار و معامل الخمود لأكسيد الزنك النقي	الجدول (III-2)

قائمة الرموز و الوحدات

الرمز	المعنى	الوحدة
σ	الناقلية الكهربائية	$(\Omega.cm)^{-1}$
α	معامل الامتصاص	cm^{-1}
Φ_{TC}	معامل الجودة	Ω^{-1}
R_s	المقاومة السطحية	Ω
T_t	معامل النفاذية	--
R_r	الانعكاسية الضوئية	--
μ	الحركية الكهربائية	$cm^2/V.s$
E_g	فجوة الطاقة الممنوعة	eV
N_V	كثافة حاملات الشحنة	cm
q	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون	C
N_e	تركيز حاملات الشحنة	---
ρ	المقاومية	$\Omega.cm$
d	سمك الغشاء	cm
τ	زمن الاسترخاء	s
m^*	الكتلة الفعالة للإلكترون	Kg
V_f	سرعة فيرمي للإلكترون	m/s
l	المسار المتوسط الحر بين تصادمين	m
I_{T_t}	شدة الضوء النافذ	--
I_o	شدة الضوء الوارد	--
I_{R_r}	شدة الضوء المنعكس	--
A	الامتصاصية	--
I_A	شدة الضوء الممتص	--
k	معامل الخمود	--
λ	طول الموجة الواردة على المادة	cm
n	معامل الانكسار	--
c	سرعة الضوء في الفراغ	m/s
λ_g	الطول الموجي للفواصل الطاقية	nm

قائمة الرموز و الوحدات

nm	الطول الموجي للبلازما	λ_d
Hz	تواتر الموجة	ν
J.s	ثابت بلانك	h
--	السماحية الكهربائية	ϵ
nm	الطول الموجي الذي تكون من اجله قيمة الانعكاس دنيا	λ_0
eV	الفاصل الطاقي الاساسي للمادة	Eg0
°	زاوية الانعراج	θ
Å	طول موجة الأشعة السينية	λ
Å	المسافة بين المستويات البلورية	d_{hkl}
m eV	طاقة اورياخ	Eu
eV	طاقة الفوتون	hν
cm⁻³	كثافة الالكترونات الحرة	N_c
A	التيار	I
V	الجهد	V
--	معامل التناسب	K
K⁻¹	التمدد الحراري للزجاج	α_{verre}
K⁻¹	التندد الحراري لأكسيد الزنك	α_{ZnO}
g	الكتلة	m
g/mol	الكتلة المولية	M
mol/l	التركيز المولي	C
l	الحجم	V

قائمة الاختصارات

أكاسيد موصلة شفافة	: Transparent carrier oxides	:TCO
حزمة النقل	: Conduction band	:CB
حزمة التكافؤ	: Valence Band	:VB
التوضيع الكيميائي للأبخرة	:Chemical Vapor Deposition	:CVD
انعراج الأشعة السينية	: X-ray diffraction	: XRD
ضغط منخفض	:Low Pressure	:LP
بمساعدة البلازما	:Plasma Assisted	:PA
الترسيب الفيزيائي للأبخرة	:Physical Vapor Deposition	:PVD
الفوق البنفسجية	:Ultraviolet	:UV
التفريغ العالي	:Ultra-Higt Vacuum	:UHV
المرئية	:Visible	:ViS
Burstien Moss إزاحة	:Burstien Moss	:BM
أكسيد الانديوم المطعم بالتيتان	:Indium tin oxide	:ITO
أكسيد الزنك	: Zinc oxide	:ZnO
أكسيد الكاديوم	: Cadmium Oxide	:CdO
أكسيد القصدير	:Tin dioxide	:SnO ₂
أكسيد الانديوم	:Indium oxide	:In ₂ O ₃
سليكون	:Silicon	:Si
جرمانيوم	:Germanium	:Ge
العرض البلوري السائل	:Liquid crystal display	:LCD
الثنائي الباعث للضوء	:Light Emitting Diode	:LED
الرداذ الانحلال الحراري	:Spray pyrolysis technique	:SPT
المجهر الإلكتروني الماسح	: Scanning Electron Microscope	:SEM
اللجنة المشتركة لمعايير حيود المسحوق	:Joint Committee of Powder Diffraction Standards	:JCPDS
مطيافية الأشعة السينية الإلكترونية	: X-ray photoelectric spectroscopy	:XPS

المقدمة العامة

المقدمة العامة

تلعب المادة الصلبة دورا رئيسيا في حياتنا اليومية, حيث لا يمكن الاستغناء عنها، متنقلين من مادة إلى أخرى و من استعمال إلى آخر، و لربما تكون المادة هي صاحبة الفضل الأكبر في إثراء التكنولوجيا التي نعيشها، ومن بين المواد الصلبة التي جذبت اهتمام الباحثين أشباه النواقل.

لقد انكب العلماء و الباحثون على دراسة أشباه النواقل بمختلف أنواعها و مواصفاتها منذ أوائل القرن التاسع عشر لما أظهرته من ميزات و تطبيقات صناعية جيدة، و في العقود الأخيرة زاد الاهتمام بها أكثر لولوجها في جل الصناعات الإلكترونية التي تعتبر عصب الحياة الاقتصادية و التجارية العالميتين من جهة و من جهة أخرى أظهرت تطبيقات مهمة خاصة في تكنولوجيا النانو حيث استعملت بشكل أغشية رقيقة (طبقات رقيقة) نانوية التركيب، ولقد سمح تحضير المادة بشكل أغشية رقيقة بمعرفة الكثير من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول عليها و هي بشكلها الطبيعي، و من أبرز و أهم أنواع الأغشية الرقيقة أكاسيد الموصلية الشفافة [1].

إن الأكاسيد الشفافة تعد إحدى أهم المواد، و الركن المهم من أركان تكنولوجيا العصر الحديث، لذلك لقيت اهتماما كبيرا و أخذت مكانا بارزا في البحوث النظرية و التطبيقية لفيزياء الحالة الصلبة، حيث تمتاز هذه المواد بخصائص هامة فريدة من نوعها، خاصة الشفافية العالية في المجال المرئي بالإضافة إلى الناقلية الكهربائية الجيدة [2]، و هذا ما جعلها ميدان خصب لاهتمام الباحثين الذين يسعون لتغيير و تحسين بعض خصائصها وتوسيع تطبيقاتها. شهدت تقنيات تحضيرها تطورات كبيرة بالإضافة إلى التوسع الكبير في استخداماتها، حيث دخلت في عدة ميادين مثل الصناعات الكهروضوئية، الإلكترونيك، الطب، البيئة و تطبيقات أخرى [3]. و من أبرز هذه الأكاسيد و أكثرها شيوعا أكسيد الإنديوم (ITO)، أكسيد القصدير (SnO_2) و أكسيد الزنك (ZnO).

يعتبر أكسيد الزنك أحد الأكاسيد الشفافة التي جذبت الكثير من الاهتمام، لامتلاكه خواص بصرية وكهربائية فريدة و متميزة مما أهله لأن يكون عنصرا فعالا في الكثير من التطبيقات الفيزيائية كاشاشات العرض، الأجهزة الكهروضوئية و الخلايا الشمسية [4,5].

قاد التطور السريع في علم المواد إلى ميلاد عائلات جديدة من المواد، اتسعت و تباينت رقعة تطبيقاتها، فدفعت البشرية نحو تحقيق ثورتها الصناعية الكبرى، كتكنولوجيا المعلومات و الاتصالات و تكنولوجيا النانو، الذي يلعب به قرننا هذا¹⁶¹. هذه الأخيرة قدمت الكثير من التقنيات المبتكرة و الطرق الميسرة، التي تمكننا من التحكم في البناء الذري الداخلي للمادة و تطوير نمط ترتيب الذرات بمواقع الشبكات البلورية، أدى ذلك إلى ميلاد أنواع جديدة من المواد غير النمطية، التي تختلف في خواصها عن أشباهها من المواد التقليدية. من بين الأنواع الجديدة نجد الأغشية الرقيقة، يشترط في هذه الفئة من المواد أن تكون لها بعدين أما البعد الثالث، المتمثل في السمك يكون صغير جدا أمام البعدين الآخرين، قد أنجزت دراسات كثيرة و اكتشافات مثيرة تتعلق بالخواص الفريدة لهذا النوع من المواد، التي تحتكر لنفسها عددا كبيرا من الخواص الكيميائية، الضوئية و الكهربائية... إلخ. لم يكن غريبا أن ترشح الأغشية الرقيقة للأكسيد الموصل الشفافة و توظف كمواد في صناعة الإلكترونيات، مجالات الطاقة، الخلايا الشمسية، أجهزة الاستشعار و تخزين المعلومات... بدلا من المواد التقليدية ثلاثية الأبعاد التي يكون إنتاجها مكلف مقارنة بالأغشية الرقيقة، التي تتميز بسهولة التحضير و الاقتصاد في المادة¹⁷¹. على الرغم من وجود العديد من الطرق و التقنيات المستخدمة في إنتاج الأغشية الرقيقة بمختلف فئاتها و بدرجات تفاوتها من الجودة ، السرعة و التكلفة فإن هذه الطرق يمكن إدراجها تحت تقنيتين يعرفان باسم الطرق الفيزيائية و الكيميائية. من أهم و أبسط الطرق المتبعة في تحضير الأغشية الرقيقة، تقنية الرذاذ الانحلال الحراري. في هذا العمل تم اختيار هذه التقنية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي نظرا لمرونتها و سهولة خطواتها. إذ تعد الطريقة الأقل تكلفة و الأسرع في عمليات التحضير، ينتج من خلالها أغشية رقيقة متجانسة بمساحات واسعة عند درجات حرارة معينة، أقل من درجة تطاير المادة. كما تمكننا من التحكم بجميع الظروف التجريبية (درجة حرارة الركيزة - زمن الترسيب - حجم الحبيبات المترسبة_ و غيرها...)¹⁸¹.

في هذا السياق و بالاعتماد على الدراسات و البحوث السابقة، التي تطرقت إلى ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك باستخدام تقنيات ترسيب مختلفة، قمنا في عملنا هذا بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، بغرض دراسة خصائصه البصرية. تجدر الإشارة أن العمل التجريبي تم انجازه في مخبر الإشعاع و البلازما فيزياء السطوح (LRPPS) بجامعة قاصدي مرباح ورقلة.

◆ **الفصل الأول:** سيتم التطرق فيه لدراسة نظرية لأهم المفاهيم العامة حول الأكاسيد الموصلة الشفافة، حيث تستهل الدراسة بمفهوم هذه المواد، تليها دراسة الخواص الكهربائية لها المتمثلة في الناقلية و عرض فاصلها الطاقى , بالإضافة إلى معرفة طبيعة هذه المواد، تتبعها دراسة الخواص الضوئية لها. ثم نخصص الدراسة على أحد الأكاسيد الموصلة الشفافة، المتمثلة في أكسيد الزنك و وصف خصائصه الفيزيائية المتمثلة في الخواص البنيوية، الضوئية و الكهربائية، في الأخير ذكرنا بعض مجالات استخدامه.

◆ **الفصل الثاني:** سنتناول فيه دراسة تعريفية للأغشية الرقيقة، بالإضافة إلى التقنيات التجريبية المستعملة في الترسيب، فيزيائية كانت أو كيميائية، لقد اهتمنا بتقنية رذاذ الانحلال الحراري التي سنتمدها في هذا العمل. كما تطرقنا في هذا الفصل إلى شرح موجز لبعض الطرق و أجهزة المعاينة و التشخيص للأغشية الرقيقة، المستعملة في تعيين مختلف خصائص الأغشية، منها تقنية انعراج الأشعة السينية، تقنية المسابر الأربعة، تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء، المجهر الالكتروني الماسح وصولا لمطيافية رامان.

◆ **الفصل الثالث:** هو محصلة للعمل التجريبي و أهم ما تم إنجازه، حيث ينقسم إلى جزئين قمنا بداية في الجزء الأول بعرض خطوات العمل التجريبي، انطلاقا من وصف التركيب التجريبي وصولا إلى خطوات تحضير محلول أكسيد الزنك، ثم تم ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك ، كما سنتطرق أيضا إلى معاينة الخصائص البصرية للأغشية الناتجة. أما الجزء الثاني، فيضم النتائج و المناقشة القائمة حولها من الاستنتاجات المهمة.

◆ أخيرا، ننهي عملنا هذا بخاتمة عامة أوجزنا فيها ملخص لهذا البحث، حيث عرضنا النتائج المحصل عليها، مع تسجيل بعض الآفاق المستقبلية لكون هذا البحث نقطة انطلاق لبحوث أخرى، تؤكد النتائج المتحصل عليها و تدعمها، لتجعل منها مجال تطبيق صناعي لكثير من المركبات الالكترونية.



قائمة المراجع

- [1] ن. محمد علي الكرخي, دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية (ZnO:Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [2] ب. دربوش، تحضير و تحليل المواد النانوية لكبريت الزنك (ZnS)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019.
- [3] محمد بن صالح الصالحى، عبد الله بن صالح الضويان، مقدمة في تقنية النانو، جامعة الملك سعود، قسم الفيزياء و الفلك، 2007.
- [4] D. Acosta, A.L. Suárez, C. M. Francisco Hernández, Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films produced by chemical spray using ethanol in different amounts of the sprayed solution, Thin Solid Films, 653, (2018) 309-316.
- [5] H. K. Juwhari Shadia J.I. Khmayies, B. Lahlouha, Room temperature photoluminescence of spray-deposited ZnO thin films on glass substrates, International Journal of Hydrogen Energy, 42 28, (2017)17741-17747
- [6] ر. حوامدي، تحديد الخواص البنيوية و الضوئية لأغشية أكسيد النحاس (CuO)، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2019).
- [7] ع. محمدي، دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة مسيلة، (2017).
- [8] م. بن خالد، دراسة بعض الخصائص الضوئية لطبقات من أكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة و التكنولوجيا، الحجم. 30، العدد. 6، 2012.
- [9] ع. ح عمران، ص. حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة و دراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، مقال 2، رقم.2، مجلة كلية العلوم، جامعة الكوفة، العراق، 2010.

الجزء النظري

الفصل الأول:

الأحاسيد الموصلة الشفافة

1-1 تمهيد:

تلعب تطبيقات تكنولوجيا أشباه النواقل دورا بالغ الأهمية في حياتنا اليومية و يرجع ذلك إلى خواصها الفيزيائية والكيميائية المميزة التي جعلتها واحدة من أهم المواد. و من أهم أشباه النواقل نذكر على وجه الخصوص الأكاسيد الموصلية الشفافة (Transparent Conducting Oxides) التي تعد من المواد الأساسية التي تدخل في تحضير الأغشية الرقيقة بسمك من رتبة النانومتر. يتم ترسيب هذه الأغشية بواسطة تقنيات متعددة، و من أشهر التقنيات، تقنية رذاذ الانحلال الحراري الكيميائي و التي تعد من أسهل و أبسط الطرق، حيث جذبت هذه الأخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية و بحثية نذكر منها: مجال الإلكترونيك، الإلكترونيات البصرية، مجال تطوير البطاريات و المحفزات البصرية^[2,1]. و تدل الأبحاث السابقة أن المادة الأكثر استعمالا في التطبيقات المتعددة هي أكسيد القصدير الإنديوم (ITO) و ذلك لخصائصه الكهربائية و البصرية الجيدة، و نظرا لقلته وجوده و تكلفته العالية لجأ الباحثون إلى دراسة أكاسيد أخرى تحل محله^[3]. يعتبر أكسيد الزنك (ZnO) أحد الأكاسيد الشفافة التي جذبت الكثير من الاهتمام بسبب امتلاكه خواص بصرية و كهربائية فريدة و متميزة مما أهله لأن يكون عنصرا فعالا في الكثير من التطبيقات الفيزيائية كشاشات العرض، الأجهزة الكهروضوئية و الخلايا الشمسية^[5,4]. يهدف هذا الفصل إلى التعرف على الأكاسيد الشفافة الناقلة و إبراز أهم خواصها الكهربائية و البصرية، كما يتطرق هذا الفصل إلى معايير اختيار هذه المواد وتطبيقاتها العملية. و في نهاية هذا الفصل سنتطرق إلى دراسة أكسيد الزنك و هو موضوع بحثنا حيث سنتعرف على أهم خصائصه الفيزيائية و تطبيقاته التقنية.

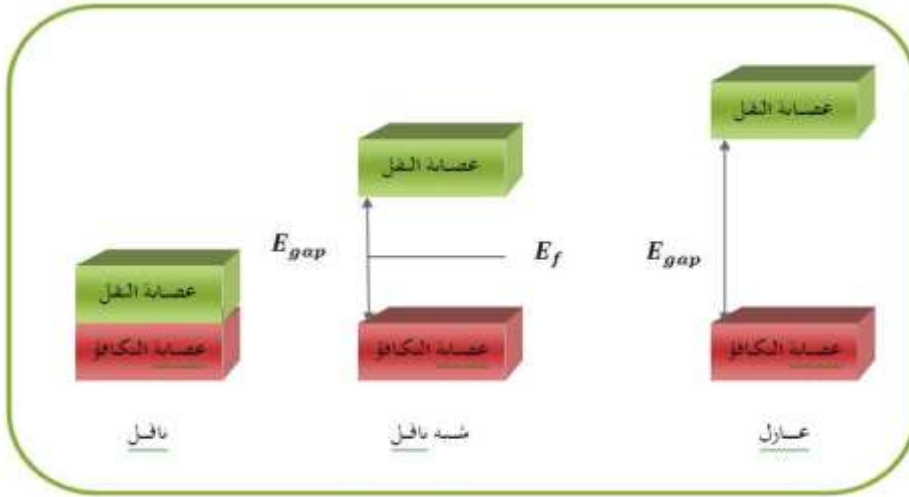
2-1 لمحة تاريخية:

لاحظ العالم كارل بادكار (Karl Badeker) في عام 1907م و لأول مرة وجود ناقلة كهربائية و شفافية بصرية في نفس الوقت على طبقات رقيقة لأكسيد الكاديوم (CdO) حيث أعطى هذا الاكتشاف موضوع علمي جديد يستحق البحث. أكسيد الكاديوم المصنوع لأول مرة كان يتميز بعصابة ممنوعة ضعيفة و ناقلة ضعيفة كما أنه كان ساما عند أول استخدام^[6]. في عام 1931 تم تحضير أكسيد القصدير SnO₂ في شكل غير مطعم ثم بشكل مطعم بعناصر أخرى مثل: الكاديوم (Cd) و الفلور (F) ، و قد كان موضوع براءة اختراع في سنة 1942م^[7]. في سنة 1951 م تم تحضير أكسيد الأنديوم (In₂O₃) النقي و المطعم بالقصدير بتقنية الرش

المهبطي (Pulvérisation Cathodique) من طرف العالم ج.م. ميشال (J.M.Mochel) أما في عام 1971م تم اكتشاف أكسيد الزنك من طرف العالم م. ماتساوكا (M.Matsuoka) ثم أكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم، و بعد ذلك تم تحضير عدد كبير من الأكاسيد الشفافة أهمها ITO، CdSnO₂ و ZnO:Al والتي شكلت مجالا صناعيا مهم جدا^[8]. في عام 2000 م تركزت البحوث على الأكاسيد الشفافة (TCO) الثنائية و ثلاثية التركيب و تم استعمالها في مجال الإلكترونيات الضوئية^[3]. و لقد تم تحضير أغشية رقيقة من مادة أكسيد الزنك المطعم بالنيكل (ZnO:Ni) على شكل حبيبات نانوية سنة 2010م^[9] و باستخدام طريقة (سائل-هلام) سنة 2011 م^[10]. و في سنة 2017م تم تحضير أغشية رقيقة من مادة أكسيد النيكل باستخدام تقنية رذاذ الانحلال الحراري (Spray Pyrolysis Process)^[11].

I-3 الأكاسيد الموصلة الشفافة:

تصنف المواد الصلبة من حيث قابليتها للتوصيل الكهربائي إلى مواد ناقلة (Conductor materials) مواد عازلة (Insulator materials) مواد شبه ناقلة (Semiconductor materials)^[12,13] موصلات فائقة (Super connectors) وأشباه معادن (Semi-metals) و ذلك بالاعتماد على أساس تركيب الحزم الطاقية للمادة و كذا على مقدار فجوة الطاقة الممنوعة (Energy gap) التي تفصل بين حزمة التوصيل (CB) و حزمة التكافؤ (VB) كما يظهر في الشكل (I-1) ، ففي النواقل تكون حزمة التكافؤ متداخلة مع حزمة التوصيل أي لا وجود لفجوة الطاقة، و بالتالي أي إلكترون تكافؤ سوف يكون حرا في التجوال. أما في العوازل تكون حزمة التكافؤ مفصولة عن حزمة التوصيل بفجوة طاقة كبيرة تصل قيمتها حوالي 5eV و بالتالي فإن الإلكترونات في حزمة التكافؤ لا يمكنها الانتقال إلى حزمة التوصيل إلا عند استلامها الطاقة الكافية المكافئة لفجوة الطاقة. أما فيما يخص أشباه النواقل لا يختلف مخطط الطاقة لها عن نظيره في العوازل إلا في سعة فجوة الطاقة حيث تكون قيمتها أقل من 5eV ، أي تكون أقل بكثير من قيمة فجوة الطاقة في المواد العازلة^[14]. و تتميز هذه الأخيرة بكونها عازلة عند درجة الحرارة الصفر المطلق بحيث تكون حزمة التوصيل فارغة أي لا توجد طاقة كافية عند أي إلكترون لكي ينتقل إلى حزمة التوصيل، و من جهة أخرى تكون موصلة عند درجات الحرارة العالية. أما عند درجة حرارة الغرفة T= 27°C يكتسب عدد من الإلكترونات الطاقة الكافية لكي ينتقل إلى حزمة التوصيل، إلا أن التيار الناتج يكون صغيرا بحيث لا يمكن الاستفادة منه في معظم التطبيقات، و عند هذه الدرجة لا تكون المادة شبه الناقلة موصلة جيدا كما لا تكون عازلة و لهذا تدعى شبه ناقل.



الشكل (1-1): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة ، شبه الناقلة و العازلة ^[16].

من بين المواد الشبه ناقلة توجد مجموعة مميزة لها فجوة واسعة تساوي أو تفوق 3ev وهي شفافة بصريا في المجال المرئي (400< λ <800) بشفافية عالية قد تفوق 80% و لها ناقلة كهربائية قريبة لناقلية المعادن، تدعى بالأكاسيد الموصلة الشفافة ^[15]. و هذه الأخيرة تعرف على أنها عبارة عن أكاسيد معادن، أي أنها متكونة من ذرات معدن و ذرات أكسجين، يرمز لها بالرمز (M_xO_y)، حيث (M) تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و (O) الرمز الكيميائي للأكسجين، يرمز لها بالرمز X و Y أعداد ستوكيومترية ^[16,17]. مثل NiO، SnO₂ و ZnO كما تتميز بارتفاع توصيليتها و نفاذيتها البصرية. تمتلك الأكاسيد الشفافة فائضا من الإلكترونات، هذا الأخير يكون نتيجة عيوب بنيوية، خلل ستوكيومترية للأكسيد، أو التطعيم بالمواد المناسبة ^[18]. و هذا يشير إلى أن عصابة التوصيل (CB) تكون مليئة بالإلكترونات في درجة حرارة الغرفة، مما يجعل الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) ناقلة إضافة إلى أنها تملك فاصل يتراوح ما بين (3_4eV) مما يمنعها من امتصاص فوتونات تملك طاقة أقل من الفاصل الطاقى ^[19].

يعتبر أكسيد الزنك (ZnO) من المركبات نصف الموصلة الشفافة المهمة بسبب امتلاكه فجوة طاقة واسعة تقدر بـ (3.3eV) و طاقة تنشيط كبيرة (60meV) عند $T=27^{\circ}C$ ، و له استعمالات عديدة كاستخدامه في النبائط الإلكترونية مثل: باعث الضوء الأزرق، ثنائيات الليزر ذات الأطوال الموجية القصيرة ^[7].

4-I أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة:

توجد أكاسيد معادن بسيطة تحتوي على معدن واحد مثل SnO₂ و أخرى مركبة تحوي أكثر من معدن BaTiO₃ ^[19]. أما من ناحية الناقلية الكهربائية فالأكاسيد الموصلة الشفافة تصنف إلى نوعين أساسيين (كما هو مبين في الجدول (1-1)) ^[3]:

❖ النوع n: في هذا النوع من الأكاسيد الموصلة الشفافة تكون الإلكترونات هي حاملات الشحنة الأغلبية حيث غالبية مواد الأكاسيد الموصلة المعروفة من نوع n و بالتالي فهي الأكثر شيوعا و استخداما في التطبيقات العملية.

❖ النوع p: تعد الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع p قليلة و محدودة مقارنة مع النوع n، لذلك كثفت الدراسات في الآونة الأخيرة من أجل الحصول على هذا النوع. و من أهم مميزاته أن تكون الفجوات (الثقوب) هي حاملات الشحنة الأغلبية و التي تعطي الناقلية من نوع p.

الجدول (I-1): بعض أكاسيد المعادن^[3].

TCO (نوع n)	TCO (نوع p)
SnO ₂	NiO
Ta ₂ O ₅	PdO
In ₂ O ₃	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
ZnO	Ag ₂ O
WO ₃	BaTiO ₃

I-5 أهم مميزات الأكاسيد الموصلة الشفافة:

تتمتع الأكاسيد الموصلة الشفافة لكونها تسلك نفس سلوك أشباه النواقل بمميزات تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العملية و من بين هذه المميزات نذكر^[20]:

- ❖ تمتاز بحساسيتها الشديدة عند احتوائها على شوائب أو عيوب و هذا ما يتسبب في تغير الخواص الكهربائية، و هو ما يؤثر مباشرة على الناقلية الكهربائية بالزيادة أو النقصان على حسب طبيعة الشبه ناقل الشفاف، كما يؤدي إلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة مما ينجم عنه تناقص أو اختفاء النوع الآخر.
- ❖ ناقليتها الكهربائية تزداد بازدياد درجة الحرارة (لأن مقاومتها ذات معامل حراري سالب) بينما تسلك سلوك العوازل عند درجة الحرارة الواطئة و تعتبر هذه الصفة من الصفات التي تجعلها مختلفة تماما عن المواد الموصلة.
- ❖ لها ناقلية كهربائية موجبة (النوع p)، و لها ناقلية كهربائية سالبة (النوع n).
- ❖ الشفافية العالية في الأطوال الموجية (400<λ<800nm).

♦ تبدي حساسية للضوء عند تعرضها له و ذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغير في المقاومة^[21].

6-I معايير اختيار الأكاسيد الموصلة الشفافة:

في جل التطبيقات من الأفضل استخدام أكاسيد موصلة شفافة (TCO) بخصائص كهربائية و ضوئية جيدة، بمعنى ناقلية كهربائية جيدة و شفافية عالية في المجال المرئي. إن هذه الخصائص تتأثر بعوامل عدة كدرجة الحرارة (T)، السمك و كذلك التقنية المستعملة في عملية الترسيب، إن كل هذه العوامل تؤثر على كيفية اختيار المواد الموصلة الشفافة في التطبيقات العملية^[22].

في هذا السياق تم اقتراح مقدار يربط بين الخصائص الكهربائية و الضوئية ل (TCO) من طرف العالم ج. إكساح (G.ekcaah) سنة 1976م^[23]، و يعرف على أنه النسبة بين الناقلية الكهربائية (σ) و معامل الامتصاص في المجال المرئي (α) و يرمز له بالرمز (Φ_{TC}) و يسمى بمعامل الجودة، و حدته (Ω^{-1}) و يعطى وفقا للعلاقة التالية^[24]:

$$\Phi_{TC} = \frac{\sigma}{\alpha} = \frac{1}{-R_s \ln(T_t + R_r)} \quad (1-I)$$

حيث: R_s المقاومة السطحية (Ω)، T_t : تمثل النفاذية الضوئية و R_r هي الانعكاسية الضوئية.

و تتراوح قيمة معامل الجودة ما بين ($7 \Omega^{-1}$ و 0)^[25].

يبين الجدول (2-I) معامل الجودة لبعض الأكاسيد الشفافة المتحصل عليها بطريقة الترسيب بواسطة التبخير الكيميائي (CVD)، حيث نلاحظ من خلاله أن كل من أكسيد الزنك المطعم بالفلور (ZnO:F) و أكسيد القصدير المطعم بالكاديوميوم $SnO_4: Cd_2$ يمتاز بمعامل جودة عالي.

الجدول (2-I):معامل الجودة لبعض الأكاسيد الشفافة¹²⁶.

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

7-I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأكاسيد الموصلة الشفافة:

تكمن أهمية الأكاسيد الشفافة (TCO) بما تزخر به من خصائص كهربائية وضوئية مهمة و هذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها و الاستفادة منها، وذلك لما تملكه من ناقلية كهربائية جيدة و شفافية عالية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي و كذا تقنية الترسيب المتبعة¹²⁷.

1-7-I الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة:

تزخر الأكاسيد الشفافة (TCO) بخصائص كهربائية مهمة باعتبارها تسلك سلوك أشباه النواقل نظرا لأنها تتميز بفجوة طاقة ممنوعة (Eg) كبيرة نسبيا، حيث تزداد ناقليتها الكهربائية (σ) بزيادة درجة الحرارة، بينما تصبح شبه عازل عند درجات الحرارة الواطئة. و من أبرز الخصائص الكهربائية التي سنتطرق لها في هذا الجزء : فجوة الطاقة الممنوعة (Eg)، الناقلية الكهربائية (σ)، المقاومة، المقاومة السطحية R_s و الحركية الكهربائية (μ)¹²⁸.

❖ فجوة الطاقة الممنوعة (Eg):

تلعب فجوة الطاقة الممنوعة أو ما يسمى (بالفاصل الطاقوي) في فيزياء أشباه النواقل دورا مهما في المجال الصناعي حيث تدخل في تصنيع العديد من القطع الإلكترونية كالثنائيات الضوئية، الخلايا الكهروضوئية، الخلايا الشمسية والكواشف و غيرها. تعرف هذه الأخيرة على أنها اقصر مسافة عمودية بين قعر حزمة التوصيل و قمة حزمة التكافؤ، وتمثل أيضا الطاقة اللازمة لإثارة الكثرونات حزمة التكافؤ لنقلها إلى قعر حزمة التوصيل، و سميت

بالممنوعة لأنها مكان خالي من المستويات الطاقوية، تتميز الأكاسيد الشفافة بوجود فجوة طاقة ممنوعة عريضة نسبياً يتغير عرضها بين 3eV و 5eV. يعتمد هذا العرض على عدة عوامل أهمها^[29]:

- اختيار تقنية الترسيب.
- تغير الشروط التجريبية لترسيب هذه المواد.
- نوع مركبات المحلول و تغير نسبة التطعيم و غيرها.

الجدول (3-I) : فجوة الطاقة الممنوعة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة^[30].

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

◆ الناقلية الكهربائية (σ):

تتميز TCO بفاصل طاقي كما أنها تتميز بناقلية كهربائية يرمز لها بالرمز σ ويعبر عنها بوحدة ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)، وهي من أهم المقادير الفيزيائية الدالة على الخصائص الكهربائية، و تعرف على أنها حاصل جداء كثافة حاملات الشحنة (N_v) بوحدة cm^{-3} و التي تقاس بفعل جول^[31]، كما تتعلق بتركيز حاملات الشحنة N_e . و هي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله و يعبر عنها بالعلاقة التالية^[17]:

$$\sigma = q \cdot N_e \cdot \mu \quad (2-I)$$

حيث: q تمثل الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون، N_e : تركيز حاملات الشحنة و μ : حركية حاملات الشحنة.

كما أن المقاومة مقدار مهم في الخصائص الكهربائية و الذي يعبر عن مدى مقاومة شبه ناقل لممرور الشحنات الكهربائية يرمز له بالرمز (ρ) و وحدته ($\Omega \cdot \text{cm}$) و يمثل مقلوب الناقلية و يكتب وفق العلاقة التالية

: [25]

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q \cdot N_e \cdot \mu} \quad (3-I)$$

❖ المقاومة السطحية R_s :

تتميز الأكاسيد الموصلية الشفافة بخاصية مهمة تعرف بالمقاومة السطحية و هي النسبة بين المقاومة الكهربائية ρ و سمك الغشاء الرقيق d ، تعبر المقاومة عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها^[17]. فالمواد التي لديها مقاومة منخفضة هي نواقل جيدة في حين تعتبر المواد ذات المقاومة العالية عوازل جيدة^[32]. و يرمز لها بالرمز R_s و وحدتها (Ω) و تكتب وفق العلاقة التالية^[33]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (4-I)$$

❖ الحركة الكهربائية (μ):

حركية حاملات الشحنة هي عامل مهم و مؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي، حيث أن الزيادة في هذا العامل تؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفاف. تعتمد الحركة أساسا على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، في الواقع الزيادة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركة نتيجة التصادم بالتالي تنقص الناقلية، يرمز لها بالرمز μ و وحدتها $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1})$ ^[34].

كما أن الحركة عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة و تعطى بالعلاقة^[35]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_f} \quad (5-I)$$

بحيث: q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون، τ : زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادميين متتاليين للإلكترون)، m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون، V_f : سرعة فيرمي للإلكترون و l : المسار المتوسط الحر بين تصادميين.

I-7-2 الخصائص البصرية للأكاسيد الموصلية الشفافة:

تزرخ الأكاسيد الموصلية الشفافة بمجموعة من الخواص البصرية (الضوئية) تكمن أهميتها في اتساع استغلالها في العديد من المجالات الصناعية و المختبرية، نذكر منها:

❖ النفاذية :

تعرف النفاذية (T_t) على أنها النسبة بين الشدة الضوئية النافذة I_{T_t} عبر المادة المدروسة و الشدة الضوئية الواردة (I_0) على سطحها ، و يعبر عنها رياضيا بالعلاقة ^[36].

$$T_t(\%) = \left(\frac{I_{T_t}}{I_0} \right) . 100 \quad (6-I)$$

❖ الانعكاسية:

الانعكاسية (R_r) هي النسبة بين الشدة الضوئية المنعكسة (I_{R_r}) على سطح المادة و الشدة الضوئية الواردة (I_0) عليها و تعطى بالعلاقة ^[36]:

$$R_r(\%) = \left(\frac{I_{R_r}}{I_0} \right) . 100 \quad (7-I)$$

❖ الامتصاصية:

تعبر الامتصاصية (A) عن النسبة بين الشدة الضوئية الممتصة (I_A) من طرف المادة و الشدة الضوئية (I_0) الواردة عليها و تعطى من خلال العلاقة التالية ^[36].

$$A(\%) = \left(\frac{I_A}{I_0} \right) . 100 \quad (8-I)$$

بما أن التدفق الكلي يحقق دائما شرط الإنحفاظ فإنه يمكن التعبير عن الشدة الضوئية الواردة على المادة

بالعلاقة التالية:

$$I_0 = I_{T_t} + I_{R_r} + I_A \quad (9-I)$$

$$\Leftrightarrow I_0 = T_t I_0 + R_r I_0 + A I_0 \quad (10-I)$$

و منه فالعلاقة التي تربط بين النفاذية، الانعكاس و الامتصاص تعطى كالاتي:

$$T_t + R_r + A = 1 \quad (11-I)$$

كما يمكن تعريف الثوابت البصرية كالتالي:

❖ معامل الامتصاص:

يعرف معامل الامتصاص (α) بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة حيث يرتبط بطبيعة سطح المادة كما أن قيمته تتغير وفقا للقانون التالي³⁷¹:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T_t(\%)} \right) \quad (12-I)$$

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

❖ معامل الخمود:

يعرف معامل الخمود على أنه مقدار التوهين الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة و هو كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة، و بالتالي فإن قيمته تتحدد من خلال تفاعلات الموجة الكهرومغناطيسية مع الوسط، كما يتم حساب معامل الخمود من خلال قيم معامل الامتصاص المحسوبة من طيف الامتصاصية و ذلك حسب العلاقة التالية³⁷¹:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (13-I)$$

حيث k : معامل الخمود، α : معامل الامتصاص و $\lambda(\text{cm})$: طول الموجة الواردة على المادة.

يمثل معامل الخمود الجزء التخيلي لمعامل الانكسار المعقد (n^*) وفق العلاقة:

$$n^* = n - ik \quad (14-I)$$

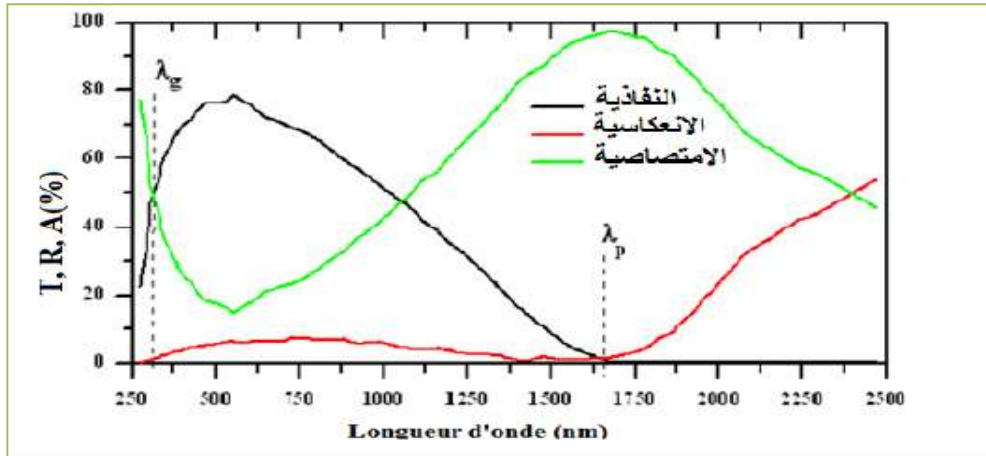
حيث: n الجزء الحقيقي و k الجزء التخيلي.

❖ معامل الانكسار:

يمثل معامل الانكسار (n) النسبة بين سرعة الضوء c في الفراغ إلى سرعته في وسط معين v و هو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (n^*)³⁸¹. يعتمد معامل الانكسار على عوامل عدة كتعويض المادة و التركيب البلوري لها، إذ يتغير هذا الأخير تبع لتغير الحجم الحبيبي و يمكن التعبير عنه بالعلاقة التالية³⁷¹:

$$n = \frac{c}{v} = \left[\left(\frac{1+R_r}{1-R_r} \right)^2 - (k^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R_r}{1-R_r} \quad (15.I)$$

و لفهم الخصائص الضوئية أكثر سنقوم بتناول أكسيد القصدير SnO_2 المطعم بالفلور (F) كمثال: من خلال الأبحاث التي قام بها الباحث (Elangovan) و مساعديه [39] و المبينة في الشكل (2-I) و التي توضح كل من طيف النفاذ، الانعكاس و الامتصاص بدلالة الطول الموجي لشرائح من أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالفلور (F) و المرسبة بتقنية الانحلال الكيميائي الحراري عند درجة حرارة تقدر بـ 400°C على ركائز زجاجية ذات سمك لا يتجاوز $1.14\mu\text{m}$ [39].



الشكل (2-I): طيف النفاذ، الانعكاس و الامتصاص لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالفلور [39].

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن طيف الانعكاس و النفاذ لهذا الأكسيد محدودان بواسطة طولي موجة (λ_p, λ_g) حيث يمثلان كل من الطول الموجي الموافق للفاصل الطاقي الممنوع (E_g) و الطول الموجي الموافق لتواتر البلازما (W_p) على الترتيب، أما الأطوال الموجية المحصورة عند المجال $[\lambda_p, \lambda_g]$ فتسمى بالنفاذ البصرية الموافقة لنفاذ الأمواج الضوئية عبر الشريحة. و كما هو موضح في الشكل أعلاه يمكن تمييز ثلاث مناطق رئيسية مرتبة حسب تغير الطول الموجي :

■ المنطقة الأولى عند المجال الطيفي $\lambda < \lambda_g$: يظهر هذا المجال نطاق الأشعة فوق البنفسجية التي تكون

عندها طاقة الفوتونات أكبر أو تساوي لمقدار الفاصل الطاقي الممنوع (E_g) للأكاسيد فتمتصها الكثرونات حزمة التكافؤ وتستغلها للانتقال إلى حزمة النقل.

يتغير الفاصل الطاقي للأكاسيد الشفافة من (3 – 4eV) و يتوافق هذا الفاصل الطاقي مع أطوال موجات

الفوتونات المحصورة بين (300_400nm) كما يمكن في هذا النطاق الموجي تقدير الفاصل الطاقي و ذلك

بالاعتماد على علاقة (Tauc) كالآتي [25]:

$$\alpha \approx (hv - E_g)^{1/2} \quad (16-I)$$

حيث: α معامل الامتصاص، h : ثابت بلانك، v : يمثل تواتر موجة طاقة الفوتونات الساقطة و (E_g) : هي الفاصل الطاقى الممنوع.

■ المنطقة الثانية عند المجال الطيفي $\lambda_p < \lambda < \lambda_g$: في هذا النطاق و الذي يتضمن أطوال الأمواج المرئية بالإضافة إلى الأمواج تحت الحمراء القريبة من المرئية الأكسيد الموصل الشفاف يلعب دور كطبقة موصلية كهربائيا مضادة للانعكاس^[37].

■ المنطقة الثالثة عند المجال الطيفي $\lambda \geq \lambda_p$: يظهر هذا المجال نطاق الأشعة تحت الحمراء أين تتميز الأكاسيد الموصلية الشفافة بامتصاصية عالية و نفاذية منخفضة، عند هذا المجال حسب نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترون الحر حيث تعتبر الإلكترونات الحرة كبلزما إلكترونية مهتزة بالتواتر W_p المرتبط بالطول الموجي λ_p و الذي يعبر عنه بالعلاقة^[25]:

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{n-\epsilon}} \quad (17-I)$$

حيث: ϵ تمثل السماحية الكهربائية و λ_0 تمثل الطول الموجي الذي تكون من أجله قيمة الانعكاس دنيا. الزيادة في الامتصاص عند الطول الموجي λ_p من طرف طبقة أكسيد مرسبة يسمح بإنتاج إلكترونات حرة . تردد البلازما W_p مقدار فيزيائي يتعلق بكثافة الإلكترونات الحرة N_c ، كذلك السماحية الكهربائية التي تميز الأكسيد الموصل الشفاف ϵ_1 ، السماحية الكهربائية في الفراغ ϵ_0 و الكتلة الفعالة للإلكترون m^* و هي ملخصة في العلاقة^[28]:

$$W_p = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{N_c \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot m^*} \quad (18-I)$$

يرتبط الطول الموجي λ_p و تواتر البلازما W_p بالعلاقة التالية^[28]:

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{W_p} \quad (19-I)$$

حيث: c سرعة الضوء في الفراغ.

تتعلق السماحية الكهربائية ϵ بمعامل الانكسار n و معامل الخمود k و تكتب بواسطة العلاقة التالية^[28]:

$$\epsilon = (n - ik)^2 \quad (20-I)$$

- في حالة $W < W_p$ أو $\lambda \geq \lambda_p$ فإن الجزء التخيلي للسماحية الكهربائية ϵ يصبح كبيرا أما الجزء الحقيقي يكون سالب، و هذا يعطي معامل الانكسار عالي.

-في حالة $W > W_p$ أو $\lambda < \lambda_p$ فإن الجزء التخيلي للسماحية الكهربائية ϵ يؤول إلى الصفر بالإضافة عندها تكون الامتصاصية منخفضة في الأكاسيد الشفافة، حيث يكتب معامل الانكسار في هذه الحالة وفق العلاقة التالية^[28]:

$$n = \sqrt{\epsilon_{\infty} \left(1 - \left(\frac{w_p}{w}\right)^2\right)} \quad (21-I)$$

حيث: ϵ_{∞} السماحية الكهربائية لتردد عالي. W_p : نبضات البلازما و w لطول موجي معين.

I-8 الأكاسيد الموصلة الشفافة الذاتية و المطعمة:

I-8-1 الأكاسيد الموصلة الشفافة الذاتية:

تقع أشباه الموصلات المستخدمة في الأغراض الإلكترونية ضمن المجموعة الرابعة (IV) من الجدول الدوري للعناصر أي أن هذه العناصر رباعية التكافؤ (وجود أربعة إلكترونات في المدار الأخير)، و من أشهر و أهم هذه العناصر السليكون (Si) و الجرمانيوم (Ge) حيث ترتبط ذراتها مع بعضها البعض في روابط تساهمية لتكوين ما يسمى ببلورة المادة.

عند درجة حرارة الصفر المطلق (0) تكون جميع إلكترونات التكافؤ لأشباه الموصلات في نطاق التكافؤ و لا يوجد منها في نطاق التوصيل لذلك فإن أشباه الموصلات في هذه الحالة تسلك سلوك العازل المثالي. عند ارتفاع درجة حرارة البلورة إلى درجة حرارة الغرفة (300k) تكتسب إلكترونات التكافؤ طاقة حركية كافية لكسر الروابط التساهمية و ينتج عن ذلك تحرر إلكترونات تاركة وراءها ما يسمى بالفجوة (و هي عبارة عن مكان مستعد لاستقبال إلكترون) و في هذه الحالة يصبح شبه الموصل ناقلا للكهرباء، و لكن إذا ما قورنت توصيليتها مع توصيلية المعادن مثل الفضة (Ag) و النحاس (Cu) فإنها تعتبر صغيرة جدا. لذلك أجريت العديد من الدراسات لتحسين ناقلية شبه الموصل و ذلك برفع درجة حرارته أو تطعيمه^[17].

I-8-2 الأكاسيد الموصلة الشفافة المطعمة:

إن زيادة الناقلية الكهربائية للمواد شبه الموصلة عن طريق رفع درجة الحرارة لم يعد مرغوبا فيه من الناحية العملية نظرا لما تتطلبه هذه الطريقة من أجهزة تسخين و ما يلزم ذلك من زيادة في التكاليف و كذلك زيادة في استهلاك القدرة و الأهم من هذا الصعوبة في التحكم أو السيطرة على الخواص الكهربائية لأشباه النواقل. لجأ الباحثون في الوقت الراهن إلى إضافة نسب قليلة و محدودة من مواد شائبة إلى بلورة شبه ناقل، تدعى هذه العملية بالتطعيم (Doping)^[14]، تؤدي عملية التطعيم إلى تكوين مستويات طاوقية جديدة تقع في منطقة العصابة

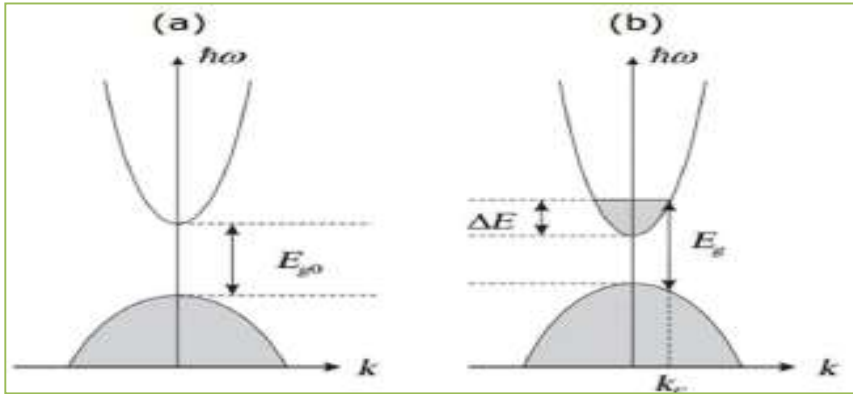
المنوعة E_g أي بين حزمتي التوصيل والتكافؤ. يوضح الشكل (3-I) البنية الموافقة لعصابات الطاقة لأكاسيد موصلية شفافة نقية و مطعمة، فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة. حيث E_{g0} يمثل الفاصل الطاقي الأساسي للمادة، E_g يمثل قيمة الفاصل الطاقي بعد التطعيم، وتكون قيمته موجبة ناتجة عن فعل (Burstein-Moss) و يعطى مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي بالعلاقة¹⁴⁰:

$$\Delta E_g = E_g - E_{g0} \quad (22-I)$$

كما يمكن حساب ΔE_g بالعلاقة التالية:

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{\hbar^2}{(2m^*v_c)(3N_e\pi^2)^{-2/3}} \quad (23-I)$$

حيث: N_e تمثل تركيز حاملات الشحنة (cm^{-3}).



الشكل (3-I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و الحالة المطعمة (b)¹⁴⁰.

شبه الناقل (TCO) المطعم يصنف إلى نوعين حسب نوع الشوائب المضافة إليه¹⁴⁰:

♦ التطعيم من النوع n:

هذا النوع من التطعيم يسمى بالنوع السالب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الإلكترونات في حين حاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات و يتم الحصول عليه بإضافة شوائب مانحة إلى شبه ناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقي يقع تحت حزمة النقل مباشرة¹³⁸.

في حالة الأكاسيد الموصلية الشفافة يجري التطعيم من النوع n باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين إذ يرتبط هذا الأخير بالخصائص الفيزيائية و الكيميائية للذرات الوافدة، مثل التطعيم بذررات النحاس (Cu) أو الفلور (F) أو الحديد (Fe) (أنظر الجدول (4-I))، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوي في الفاصل الطاقي تحت

حزمة النقل، و زيادة نسبة التطعيم تؤدي إلى تداخل هذا المستوي مع حزمة النقل أو بفارق طاقى ضعيف و بالتالى فإن العديد من الإلكترونات سوف تساهم في عملية التوصيل و عليه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم^[14].

♦ التطعيم من النوع p:

حاملات الشحنة الأغلبية لهذا النوع هي الفجوات عكس ما هو عليه في النوع (n)، و يسمى هذا النوع بالنوع (p)، حيث تكون الشوائب مستقبلية مستويات طاقة جديدة ضمن الحزمة و على مسافة قريبة جدا من عصابة التكافؤ. لا يزال موضوع التطعيم من النوع (p) قيد البحث، ففي السنوات الأخيرة أجريت دراسات على التطعيم من نوع p على بعض الأكاسيد، و على سبيل المثال يعتبر أكسيد الزنك ZnO أكثر الأنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم، و يجرى التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالأزوت (N) و يمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج ألنيوم و نيتروجين (Al-N). الجدول (4-I) يوضح بعض المعادن المستعملة في عملية تطعيم بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة^[14].

الجدول (4-I) : المعادن المستعملة في عملية تطعيم بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة^[16].

الأكاسيد الموصلة الشفافة

الأكاسيد الموصلة الشفافة الذاتية (النقية)	الأكاسيد الموصلة الشفافة المطعمة	
	تطعيم من نوع p	تطعيم من نوع n
CdO, SnO ₂ , ZnO, In ₂ O ₃ , Ca ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , MgIn ₂ O ₄ , Cd Ga ₂ O ₄ , Cd ₂ SnO ₄ , CdSnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃ , Zn ₂ Ln ₂ O ₅ , Zn Ga ₂ O ₄ , In ₄ Sn ₃ O ₂ , Ga In O ₃ ,	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In ₂ O ₃ : Sn, Ti, Zr, F,Cl SnO ₂ : Sb, As, P, F, Cl CdSb ₂ O ₆ : Y	CuMO ₂ (M=Al, Ga, Sr M ₂ O ₃ : Cu In ₂ O ₃ : Ag ZnO: (Ga et N)

9-I الانتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل:

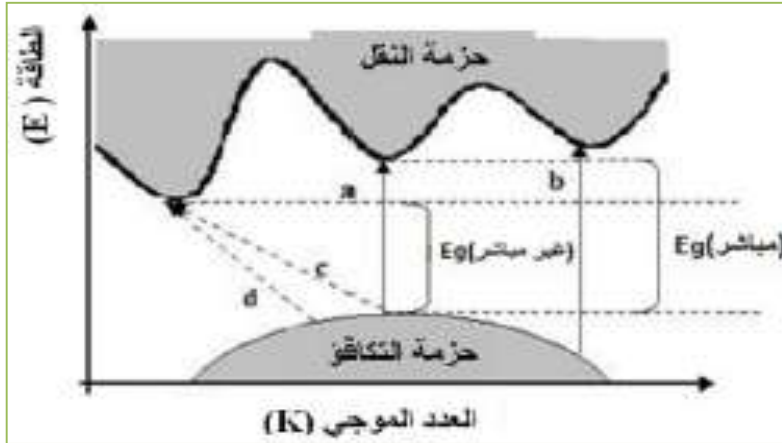
هناك نوعان من الانتقالات الإلكترونية في شبه ناقل و هي الانتقالات المباشرة والغير المباشرة، و هذا بالاعتماد على موقع أعلى نقطة في حزمة التكافؤ، و أدنى نقطة في قعر حزمة النقل.

I-9-1 الانتقالات الإلكترونية المباشرة:

يحدث الانتقال المباشر في أشباه النواقل عندما ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة (\vec{k}) مع شرط ($\Delta\vec{k} = \vec{0}$). أو بعبارة أخرى إذا كانت حزمتي النقل و التكافؤ توافقان نفس المتجه فإن انتقالات الإلكترونات تكون عموديا و تعرف بالانتقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition)، أما عند حدوث انتقال بين النقاط المجاورة لأعلى و أوطأ نقطة لحزمتي النقل و التكافؤ على التوالي فإنه يسمى بالانتقال المباشر الممنوع (Direct Forbidden Transition) [42]. كما هو مبين في الشكل (a) و (b).

I-9-2 الانتقالات الإلكترونية الغير المباشرة:

يحدث الانتقال الغير المباشر للإلكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ و قعر حزمة النقل في فضاء متجه الموجة (\vec{k}) أي ($\Delta\vec{k} \neq \vec{0}$) بحيث يكون الانتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ و أية نقطة أخرى في حزمة النقل بصورة غير عمودية و يعرف بالانتقال الغير المباشر المسموح (Indirect Allowed Transition)، أما عند حدوث الانتقال بين النقاط المجاورة لأعلى و أوطأ نقطة في حزمة التكافؤ و حزمة النقل على التوالي فإنه يسمى بالانتقال الغير المباشر الممنوع (Indirect Forbidden Transition) [42] (الشكل (c) و (d)).



الشكل (I-4): الانتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل [42].

- (a): انتقال مباشر مسموح.
 (b): انتقال مباشر ممنوع.
 (c): انتقال غير مباشر مسموح.
 (d): انتقال غير مباشر ممنوع.

10-I أبرز تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة:

تستخدم الأكاسيد الموصلة الشفافة على نطاق واسع في عدة مجالات و من أهمها كما هو موضح في

الشكل (I-5) [18:43]:



الشكل (I-5): أهم تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) [43:18].

11-I خصائص أكسيد الزنك و تطبيقاته:

1-11-I أكسيد الزنك:

نبدأ أولاً بتعريف الزنك (Zn) فكلمة زنك في الأصل هي كلمة مأخوذة من اللغة الألمانية، على الرغم من أن مركبات الزنك استخدمت لـ 2500 سنة على الأقل و لم يتم التعرف عليه كعنصر متميز إلا في العصر الحديث، حيث تم اكتشافه عن طريق أندرياس سيغيسموند عام 1746 م، وذلك عن طريق تسخين الكالامين (Fe_2O_4Zn) مع الفحم (C).

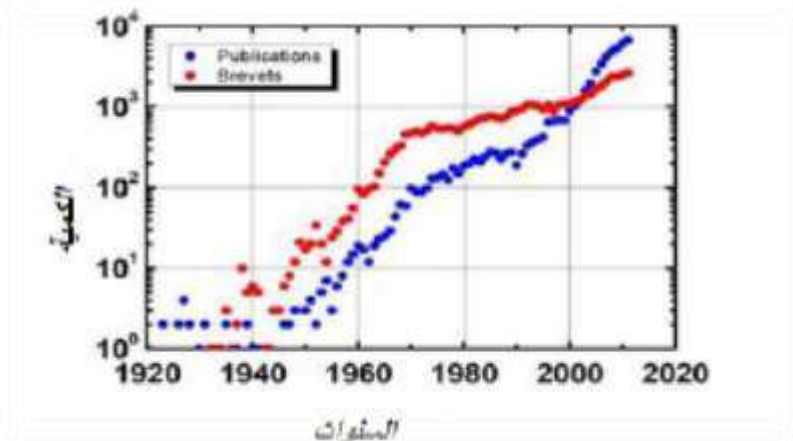
يعد أكسيد الزنك أحد المركبات لا عضوية صيغته الكيميائية (ZnO) و هو مركب شائع للزنك، يتشكل عند تعرض الزنك المعدني للهواء فيعطي طبقة واقية تحمي بقية المعادن، كما يكون على شكل مسحوق أبيض (الشكل (I-1-6))، غير قابل للذوبان في الماء، و يعد (ZnO) من المركبات شبه الموصلة الشفافة (TCO) المهمة بسبب امتلاكه فجوة طاقة تقدر بـ 3.3 eV. يتوفر هذا الأخير في القشرة الأرضية كمعدن يعرف بالزنكيت و هو أكسيد الزنك الأحمر (الشكل (I-6-2)) [44].



الشكل (6-I): الشكل 1: أكسيد الزنك (ZnO) على شكل مسحوق. الشكل 2: بلورة أكسيد الزنك (ZnO) [46].

بفضل ما يتمتع به أكسيد الزنك من خصائص فيزيائية هامة جعلته من بين أكثر أشباه النواقل استخداما، فيستخدم مثلا في توجيه الموجات الضوئية، المحولات الكهرو ضغطية، و أيضا أجهزة استشعار الغازات، الأقطاب الموصلة الشفافة و الخلايا الشمسية... إلخ [45]. إذ يبين الشكل البيانات المتعلقة بالمنشورات العلمية التي تم الحصول عليها من محرك البحث "SCOPUS" و براءات الاختراع من قاعدة البيانات "Orbite" التي توضح بصورة جلية تصاعد الأبحاث في استغلال أكسيد الزنك في مختلف التطبيقات التكنولوجية، كما أن خواصه المميزة سمحت له بأن يكون من بين المواد القليلة التي تمتاز بتعدد الوظائف و مكنت من استخدامه في كثير من التطبيقات الصناعية

[46].

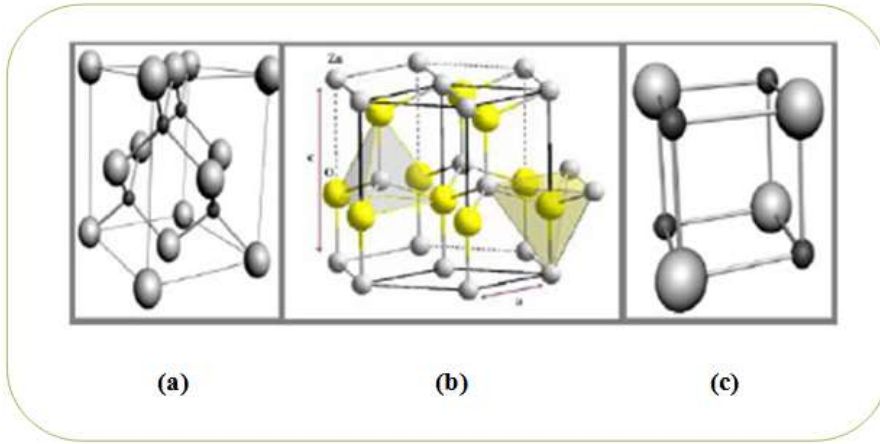


الشكل (7-I): البيانات المتعلقة بالمنشورات التي تم الحصول عليها من محرك البحث "SCOPUS" و براءات الاختراع من قاعدة

البيانات "Orbite" [46].

II-11-2 الخصائص البنيوية:

أكسيد الزنك شبه ناقل ثنائي يتواجد في المجموعة (II-VI) من نوع n، ووفقا لشروط التحضير يكون التركيب البلوري لـ (ZnO) على شكل 3 تراكيب مختلفة، هي ملح الصخري "Rock Salt"، مكعب "Cubic Zinc Blend" وسداسي متراس "Hexagonal Wurtzite" كما هو مبين في الشكل^[46]:



الشكل (8-I): التركيب البلوري لأكسيد الزنك [46].

(a): Cubic Zinc-Blend

(b): Hexagonal Wurtzite.

(c): Rock Solt.

في الظروف العادية تكون البنية السداسية هي الأكثر استقرارا تيرموديناميكيا و تنتمي إلى الزمرة $P63_{mc}$ في حين يتم الحصول على شكل "Blend Zinc" في حالة نمو الأغشية فوق ركائز ذات تماثل مكعبي، أما في الحالة الأخيرة فنحصل على "Rock Salt" تحت ضغوط عالية نسبيا^[47].

من بين هذه الأنواع تعد البنية السداسية البنية الأكثر استقرارا و وجودا في الطبيعة عن غيرها، تمتلك هذه البنية ثوابت شبكية ذات القيم ($a=b=3.249\text{Å}$) و ($c=5.206\text{Å}$) و زوايا ($\alpha=\beta=90^\circ$) و ($\gamma=120^\circ$)، حيث النسبة (c/a) تكون قريبة من القيمة المثالية للخلية السداسية و التي تساوي (1.602)^[25]، كما تحتل ذرات الزنك (Z) مواقع الشبكة السداسية المتراسة بينما تحتل ذرات الأكسجين (O) نصف المواقع الرباعية حيث يحيط بكل ذرة زنك 4 ذرات أكسجين و العكس بالعكس و يعطي تنسيق 4:4 كما هو مبين في الشكل (b)^[46]. تكون أغشية أكسيد الزنك إما أحادية التبلور "Monocrystal" أو متعددة التبلور "Polycrystal"، أما في حالة

التركيب العشوائي "Amorphous" فيمكن الحصول عليه إذا حضرت العينة عند $T=180^{\circ}\text{C}$ ^[25], من جهة أخرى تحتل كل من ذرات الزنك و الأكسجين النسبة 44% من حجم البلورة و تترك فراغ بنصف قطر 0.95Å ^[48].

I-11-3 الخصائص البصرية:

يعتبر أكسيد الزنك مادة شفافة ذات معامل انكسار في حدود 2.0 في شكله الصلب، أما في حالة الأغشية الرقيقة فيتراوح ما بين 1.9-2.2، و يرجع الاختلاف في معامل الانكسار للظروف التجريبية لتحضير هذه الأغشية. يمتلك ZnO نفاذية عالية في منطقة الأشعة المرئية و انعكاسية جيدة في منطقة الأشعة تحت الحمراء، بالإضافة إلى خاصية الشفافية يمتلك هذا الأخير خاصية الإضاءة بتأثير طاقة الإشعاع الضوئي حيث يتم انبعث للفوتونات من مادة أكسيد الزنك التي تكون عند الطول الموجي 550nm القريب من الضوء الأخضر، الجدول (I-5) يلخص أهم الخواص البصرية لأكسيد الزنك ^[25].

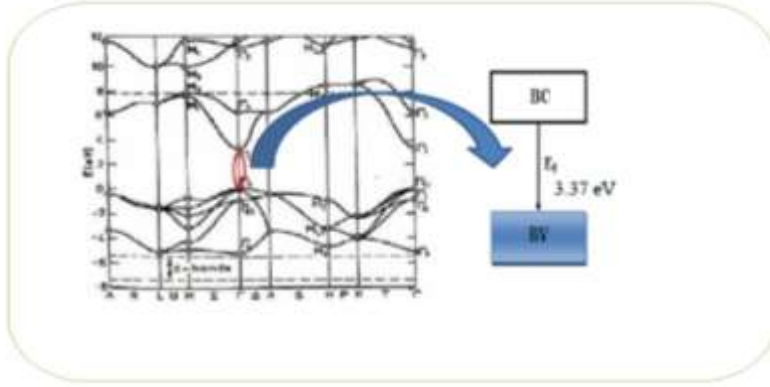
الجدول (I-5): الخصائص البصرية لأكسيد الزنك ^[25].

$\epsilon_1=7.8, \epsilon=8.7$	السماحية الكهربائية ϵ
10^4	معامل الامتصاص α (cm^{-1})
1.8 - 1.9	قربنة الانكسار 560 nm
2.013 - 2.029	قربنة الانكسار 560 nm
90% <	النفاذية الضوئية $500 < \lambda < 2500$

I-11-4 الخصائص الكهربائية:

يعد أكسيد الزنك في الحالة المثالية عازلا كهربائيا، و لكن بوجود العيوب النظامية مثل فجوات الأكسجين وذرات الزنك الإنغراسية يصبح منحط من النوع (p)، أي في الحالة العامة أو غير المثالية يعتبر أكسيد الزنك من أشباه النواقل. عند درجة الحرارة العادية يقدر الفاصل الطاقي بـ (3.37eV). هذا الأخير يوافق الطاقة اللازمة لانتقال إلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل.

في البنية السداسية لـ (ZnO) يوجد 6 حزمات من النوع "Γ" تمثل الحالات "2P" للأكسجين، و حزمة النقل الدنيا تمثل الحالات "4S" للزنك. الشكل (9-I) يظهر لنا أن أكسيد الزنك شبه ناقل ذو فاصل طاقي مباشر بسبب أن القيمة الصغرى لحزمة النقل و القيمة العظمى لحزمة التكافؤ موجودة في نفس النقطة "Γ"¹⁴⁴.



الشكل (9-I): بنية حزم الطاقة لأكسيد الزنك. ($E=0$ توافق القيمة العظمى لحزمة التكافؤ) ¹⁴⁴.

يلخص الجدول التالي أهم الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك.

الجدول (6-I) : بعض الخصائص الكهربائية لـ ZnO ¹⁴⁹.

طبيعة فجوة الطاقة الممنوعة	مباشرة
عرض فجوة الطاقة الممنوعة	3.4 eV
عرض فجوة الطاقة الممنوعة عند 300 كلفن	3.4 ± 0.02 (eV)
نوع التوصيل	p و n
الكتلة الفعالة للإلكترونات	$0.28m_0$
الكتلة الفعالة للثقوب	$0.6 m_0$
كثافة عصابة التكافؤ	$3,71.10^{18} \text{ cm}^{-3}$
كثافة عصابة النقل	$1,16.10^{19} \text{ cm}^{-3}$
السرعة الحرارية للإلكترونات	$2,2.10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
السرعة الحرارية للثقوب	$1,5.10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
المقاومية القسوى	$10^6 \Omega.\text{cm}$

12-I مختلف العيوب لأكسيد الزنك:

تنتج العيوب البلورية في أكسيد الزنك على شروط و كيفية تحضير هذه المادة، يمكننا تعداد هذه العيوب

كالآتي 144:

- عيوب نقطية: (الفراغات، الثغرات و ذرات الأجنبية).
- عيوب خطية: (الإنخلاعات و حدود الحبوب الفرعية).
- عيوب سطحية: (حدود الحبوب).

كما أن هناك أنواع أخرى من العيوب: - حرارية (فونونات). - كهربائية مثل: (إلكترونات، ثقوب).

13-I تطبيقات الشرائح الرقيقة لـ ZnO:

أكسيد الزنك (ZnO) من الأكاسيد التي لديها خصائص متميزة و ذو تكلفة منخفضة لوفرتة في الطبيعة

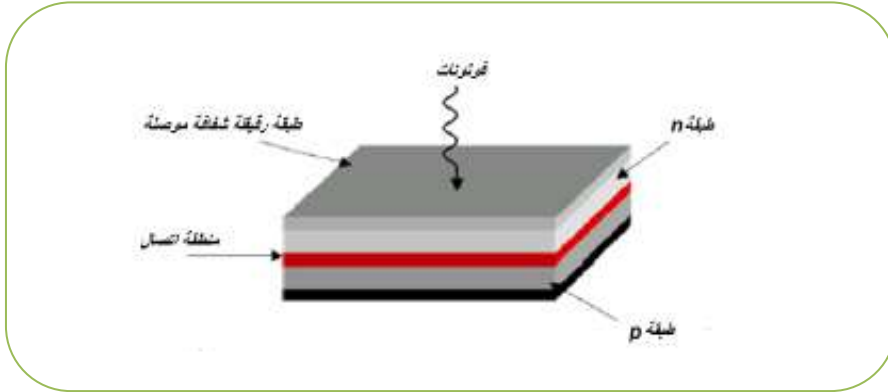
فقد لقي هذا النوع من الأكاسيد قدرا كبيرا من الاهتمام من طرف الباحثين، و من أهم تطبيقاته نذكر:

❖ الخلايا الشمسية:

نظرا للتلوث البيئي الكبير الذي يحصل في العقود الأخيرة في معظم أنحاء الأرض، و آثاره الخطيرة على حياة الكائنات الحية على سطح الأرض، بدأت الدول المتقدمة منذ زمن بالبحث عن مصادر بديلة للطاقة تكون نظيفة و صديقة للبيئة، و هذا ما جعل العلماء و الباحثين يرجعون إلى استخدام المصادر الطبيعية لإنتاج الطاقة حفاظا على البيئة، و من بين هذه المصادر و التي تتوفر على مدار الساعة الطاقة الشمسية، فقد قام العلماء باختراع ما يسمى بالخلايا الشمسية لإنتاج الطاقة الكهربائية اعتمادا على أشعة الشمس وحدها.

فالخلايا الشمسية عبارة عن أنظمة تتكون من مواد شبه موصلة تملك القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية و يرجع ذلك إلى تأثير الضوء على هذه المواد، حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتعمل هذه الطاقة على إثارة الإلكترونات الحرة في المادة فتنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل كما هو موضح في الشكل (10-I).

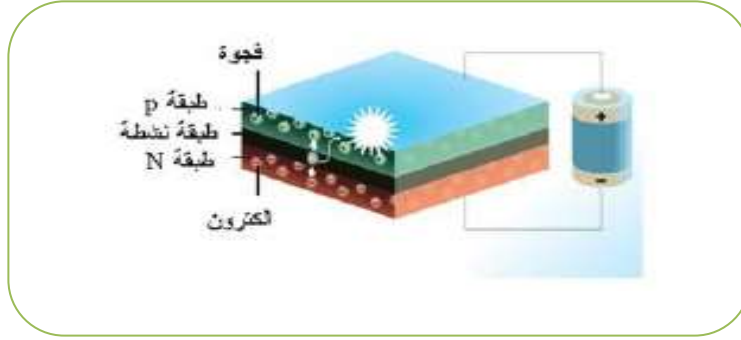
يتحسن مردود الخلايا الشمسية من خلال دمج الشرائح الرقيقة من أكسيد الزنك كشبه موصل من النوع n وذلك لتوسيع مساحة السطح الفعال و زيادة التفاعل مع الضوء، حيث يمكننا توسيع طيف الامتصاص للضوء من خلال تطعيم الشبه موصل بمواد نانوية و بالتالي يمكننا الزيادة في كسب هذه الخلايا و تحسين مردودها الطاقوي [50].



الشكل (10-I): الهيكل الأساسي للخلية الشمسية [51].

❖ الثنائيات الباعثة للضوء :

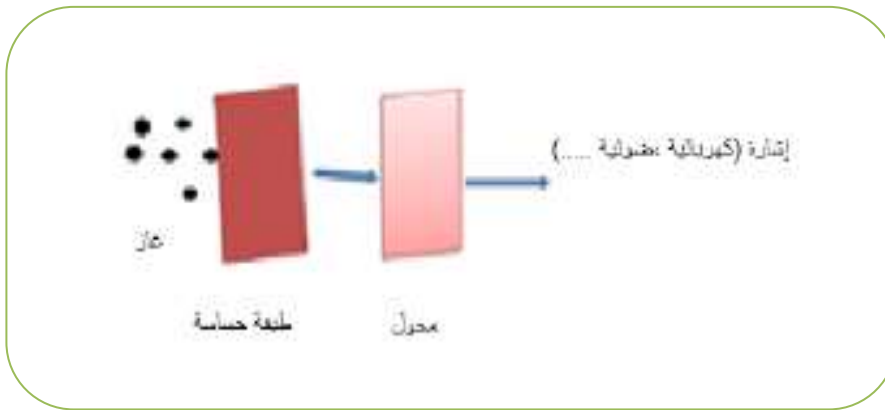
الثنائي الباعث للضوء أو ما يعرف بـ"LED" و هو أصغر عنصر إلكتروني مصنع من مواد شبه موصلة متعددة الطبقات كما هو موضح في الشكل (11-I). يعتمد مبدأ عمل الثنائي الباعث على تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى جزيئات الضوء (فوتونات) مما يؤدي إلى مكاسب في الكفاءة مقارنة بمصادر الضوء الأخرى التي يتم فيها تحويل معظم الطاقة الكهربائية إلى حرارة و جزء صغير منها فقط إلى ضوء و هذا يعني أنها تعمل عكس الخلايا الشمسية تماما، و إذ يدخل أكسيد الزنك في تطبيقات الـ LED الباعثة للضوء الأزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة إثارة عالية 60 meV تمنحه قدرة انبعاث ضوئية جيدة في درجات الحرارة العادية، كما هو موضح في الشكل (11-I) حيث أن الجهد الكهربائي يدفع الإلكترونات من طبقة N و الفجوات من طبقة P إلى الطبقة النشطة، و هناك تحدان فينبعث الضوء. يعتمد الطول الموجي للضوء كليا على المادة شبه الموصلة المستخدمة، حيث يتميز بحجمه الصغير جدا من رتبة الميكرو أو أقل [3].



الشكل (11-I): رسم تخطيطي لخلية LED على أساس طبقات من أشباه النواقل [13].

❖ أجهزة الاستشعار بالتسرب الغاز (حساسات الغاز):

في الواقع وجد أن التطور الصناعي الذي يشهده العصر هو السبب الرئيسي في تلوث الهواء و احتوائه على نسبة كبيرة من المواد التي تسبب ضرر للإنسان و البيئة، و من هنا ركزت الأبحاث على كواشف الغاز لحماية البيئة. تتكون هذه الأجهزة أساسا من أشباه نواقل، يستند الكشف على الغازات فيها إلى تأثير التفاعل (غاز _ شبه ناقل) و أكثر من ذلك و بصفة خاصة على امتصاص جزيئات الغاز المكثفة على سطح حساس يؤدي تكاثف هذه الجزيئات إلى حدوث تفاعلات أكسدة و اختزال على السطح متسببة في تغير المقاومة الكهربائية أو خصائص ضوئية للجهاز (معامل الانكسار) كما هو موضح في الشكل (12-I)، و تجدر الإشارة أن هذا التغير يعتمد على تكوين المحيط البيئي المحيط بالكاشف [50]. هذه التغيرات يمكن أن تتصل مباشرة بتغير الجو و بالتالي يمكننا تحديد تراكيز الغازات بدقة أكثر [52].



الشكل (12-I): مبدأ عمل حساسات الغاز [52].

ففي وجود غازات معينة يمكن أن تتغير الخواص الكهربائية لـ (TCO) على سبيل المثال ZnO يرتبط بتغير في مقاومته بشكل كبير بطبيعة الغاز المحيط به، على سبيل المثال وجود غاز (الهيدروكربونات ...) تؤدي إلى زيادة

موصليته، بينما سيؤدي وجود الغازات المؤكسدة إلى سلوك معاكس. تستخدم أجهزة كشف الغازات المركبة المصنوعة من أكسيد الزنك للكشف على غاز ثنائي أكسيد النتروجين و أول أكسيد الكربون¹⁵³.

كما يستعمل أكسيد الزنك في صناعة الدليل الموجي البصري، الأغشية الشفافة و المضادة للانعكاس، صناعة المقاومات المتغيرة و النوافذ الذكية و غيرها من التطبيقات.

14-I الخلاصة:

تم التطرق في هذا الفصل للخصائص العامة للأكاسيد الموصلة الشفافة و التي تعد من بين المواد التي تحظى بأهمية بالغة في تطور العلوم التكنولوجية، حيث تم التعرف على أبرز خصائصها الكهربائية و البصرية. ثم عرجنا بالدراسة على أكسيد الزنك و الذي هو محل الدراسة و تم عرض أهم خصائصه البنيوية، الفيزيائية و الكيميائية بالإضافة إلى تطبيقاته الواسعة التي تعتمد على تقنيات ترسيبه على شكل أغشية رقيقة و التي ستكون محل الدراسة في الفصل القادم.



قائمة المراجع

- [1] م. بن خالد، دراسة بعض الخصائص الضوئية لطبقات من أكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة و التكنولوجيا، الحجم. 30، العدد. 6، 2012.
- [2] P. Siciliano, Preparation characterization and applications of thin films for gas sensors prepared by cheap chemical method Sensors and Actuators B: chemical, Vol. 70, N°. 1, p153-164.200.
- [3] A, Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), These de doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, 2013.
- [4] D. Acosta, A.L. Suárez, C. M. Francisco Hernández, Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films produced by chemical spray using ethanol in different amounts of the sprayed solution, Thin Solid Films, 653, (2018) 309-316.
- [5] H. K. Juwhari Shadia J.I. Khmayies, B. Lahlouha, Room temperature photoluminescence of spray-deposited ZnO thin films on glass substrates, International Journal of Hydrogen Energy, 42 28, (2017)17741-17747.
- [6] K. Badeker, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds, Ann. Ann. Phys. Vol 22, p749, (1907).
- [7] Y. Saadeddin, Préparation et caractérisation des nouvelles électrodes transparentes à base de SnO₂ (indice) et In₂ (indice) O₃ (indice): sous forme de céramique et couches minces, thèse université Bordeaux I, (2009).
- [8] F Kermiche, Elaboration De Couches Minces ZnO Par Ablation Laser et Caractérisation Physique, Thèse Doctorat En Sciences En Physique, Université Frères Mentouri Constantine, (2015).
- [9] Y. Wang, X. Liao, G. Yin, Y. Yao, "Preparation and characterization of Ni-doped ZnO particles via a biossisted process", J. Colloids and Surfaces, vol. 372, no. 3, P. 165, (2010).

[10] A. A. M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu, and F. M. Amanullah, "photoluminescence and optical of nano structure Ni doped ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating technique", J. Alloy and Compounds, vol. 509, P. 7900, (2011).

[11] R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, R. Gheriani, Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, journal of nanomaterials, Volume 2017, Article ID 5204639.

[12] ف. ك. تقلا، "مقدمة في فيزياء أشباه الموصلات"، ديوان المطبوعات الجامعية، الأردن، ص. 8-14، (1992).

[13] م. قعقع، "الإلكترونيات الأساسية"، جامعة دمشق، دمشق، ص. 299-317، 2015.

[14] صبحي. سعيد. الراوي، "فيزياء الإلكترونيات"، جامعة الموصل، ص. 155-، (1987).

[15] A. Hafdallah, Etude du Dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université constantine1, Constantine, 2007.

[16] 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).

[17] م. عدائكه، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2019).

[18] ل.سقي، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[19] Boufaa Nassima, "Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂)", Presente pour le diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine, (2012).

[20] مؤيد جبرائيل يوسف، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة بغداد، الجزء الثاني، (1989).

[21] S.M.Sze, "semiconductors Devices" ,John wiley and Sons,(2002).

[22] M. I. B. Bernardri, N. 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 thin SnO₂ films produced by the pechini method, Thin Solid Films, Vol.405, P.228-233, 2002.

[23] A.A. Yadav, E.U. Masumdar, A.V. Moholkar, M. Neumann-Spallart, K.Y. Rajpure, C.H. electrical structural and optical properties of SnO₂Sub>2</Sub>:F thin films effect of the substrate temperature, Journal of alloys and Compounds, Vol. 488,N°. 1, p. 350-355, (2009).

[24] G. Gordon, MRS Bulletin, Criteria for Choosing Transparent Conductors, Vol25, N8,2000.

[25] إ. بالطيب، دراسة الخواص البنيوية، المورفولوجية و الضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2019).

[26] Y. Zhou, The production and properties of TCO coatings prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets, Degree of Doctor of Philosophy, University of Salford, satford, UK, (2005).

[27] N, Boubrik, comparaison des effets antireflets du (SnO₂) et ZnO utilises comme couches antireflet sur les proprietes de la cellule solaire a homo-jonction, Memoir magister, Universite Mouloud Mammeri Tizi-ouzou, 2013.

[28] K. L. Menouer, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si- SiO₂ - SnO₂ -ZnO par APCV., thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-ouzou, (2011).

[29] ج. عبدالله نجم، ج. مال الله رزيح، دراسة تأثير السمك على الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد الخارصين المطعمة بالكاديوم بنسبة 7% و المحضرة بطريقة الرش الكيميائي-الحراري، مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة. المجلد السادس، العدد الثالث، (2012).

[30] O. Boussoum, "Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium". Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).

[31] خ. بن ساسي، ن. مبروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية و الكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2017.

[32] أ. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية NiO، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق، 2012.

[33] M. Mesrouk, Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique, Mémoire de Magister en Physique, Université Mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).

[34] T. K. SUBRAMANYAM, B. SRINIVASULU and S. UTHANNA, "Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by de Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures", Crystal Reserch Technology, vol 35,p 1193-1202, (2000).

[35] El. H. CHAREF, "Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED (2012).

[36] Benkhetta Youcef, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique, Mémoire de fin d'étude en Master, Université Med Khider Biskra, (2013).

- [37] ع. عيادة إبراهيم، ر. عبد الوهاب إسماعيل، و. نشعان ندا، دراسة تأثير التشويب بالرصاص (pb) على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الكاديوم (CdO) الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، 20(3)2015.
- [38] ج. بوسبيح صالح، ص. لبيبات، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2018).
- [39] E. Elangovan, K. RAMAMURTHI A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, Applied Surface Science, vol 249, p183-196,(2005).
- [40] ن، محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية (ZnO:Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، 2012.
- [41] ع. دقة، الطاهر. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2017).
- [42] R. Kareem Ismail, AL-ageedie, Studing the effet of Thickness and Annealing on the Structural and Optical Properties of (ZnFe2O4)Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.
- [43] S. M.H.Al-Jawad, A.S.Sabr, A.K.Elttayef, Doping Effect on Structure, Optical, & Sensing Properties of Nanocrystalline (SnO2)Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition (CBD) Technique, 2016.
- [44] ك. زناتي، دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير المطعم و المطعم بالألمنيوم و المغنيزيوم المحضرة بتقنية الصول-جال، مذكرة ماستر، جامعة أم البواقي. 2016.
- [45] Sumati Pati, P. Banerji, S.B. Majumder, International Journal of Hydrogen Energy 39(2014) 15134.
- [46] س. رحمانى، ج. واسع، تحضير و دراسة طبقات أحادية و ثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2017).
- [47] Fang-Guang Kuang, Xiao-Yu Kuang, Shu-Ying Kang, Ming-Min Zhong, Xiao-Wei Sun, Materials Science in Semiconductor Processing, 31 (2015) 700.
- [48] K. H. Hellwege And O. Madelung, Landolt- Bornstein New Serie, Group Iii, 17a (Springer, Berlin, 1982).
- [49] Hafdallah Abdlkader, Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, le diplôme de Magister, Université mentouri-constantine, 2007.

[50] Noua Bouhssira, Elaboration des films minces d'oxide de zinc par evaporation et par pulverisation magnetron et etude de leurs proprietes, Thèse de doctorat, universite constantine 1(2013).

[51] SEFARDJELLA HOCINE, propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, Thèse de Doctort, Université 20 aout 1955-Skikda, 2015.

[52] C. TROPIS, Couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle – CuO a propriétés semi-conductrices destinées a la réalisation de capteurs de gaz , thèse de Doctorat, Université Toulouse III-paul abatier, (2009).

[53] J. X. WANG, X. W. SUN, Y. YANG, Y. C. LEE, O. K. TAN, L. Vayssieres, Nanotechnology, 17 (2006) 4995.

الفصل الثاني:

مفاهيم حول الأنظمة الرقمية و

طرق التحليل

1-II تمهيد:

تعتبر فيزياء الأغشية الرقيقة احد أهم فروع فيزياء الحالة الصلبة و الذي تبلور عنها و أصبح فرعاً قائماً بحد ذاته، و ذلك نظراً للخصائص و المميزات التي تمتلكها الأغشية الرقيقة و التي لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى^[1]. كما أن الأغشية الرقيقة من الأكاسيد المطعمة و غير المطعمة قد ساهمت بشكل كبير في تطور فيزياء أشباه النواقل. حيث تم دراسة الخواص الفيزيائية و الكيميائية للأغشية الرقيقة من أجل استخدامها في عدة تطبيقات و قد أدى العمل التجريبي لتحضيرها إلى حدوث ثورة في مجال التطبيقات الصناعية بسبب أنها أضحت البديل المناسب عن مواد أخرى ذات أحجام كبيرة في تحقيق نفس الأهداف في تكنولوجيا أشباه النواقل الحديثة^[2].

ينقسم هذا الفصل إلى قسمين رئيسيين؛ القسم الأول يتضمن الجزء مفهوم الأغشية الرقيقة و مختلف طرق ترسيبها الفيزيائية و الكيميائية، أما في القسم الثاني فسنستطرق إلى أهم طرق معاينة الأغشية الرقيقة المستخدمة في تعيين خصائصها المختلفة.

2-II الأغشية الرقيقة:**1-2-II لمحة تاريخية:**

أثارت دراسة صفات المادة التي تكون على شكل أغشية رقيقة انتباه علماء الفيزياء منذ النصف الثاني من القرن الـ 17 م و لذلك أجريت العديد من البحوث المهمة في هذا المجال^[3]، من أجل معرفة خواص هذه المادة التي أصبح لها مكان بارز في البحوث النظرية و التطبيقية لفيزياء الجسم الصلب^[4]. شهد مجال الأغشية الرقيقة تطوراً منذ القرن الـ 19 م بفضل عدد من العلماء، ففي سنة 1852 م استطاع كل من بنسن وكروف (Bunsen and Grov) تحضير أغشية معدنية رقيقة باستخدام طريقة التفاعل الكيميائي، أما في سنة 1857 م استطاع العالم فراداي (Faraday) الحصول على غشاء رقيق بتقنية التبخير الحراري و في عام 1876 م تمكن العالم آدمس (Adams) من الحصول على أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين أما في عام 1887 م فقد تم التوصل إلى تبخير المعادن بطريقة التبخير في الفراغ و التي استخدمت من قبل العالم (Kentt). أما بالنسبة إلى الجانب النظري فقد تم دراسته من قبل العالم درود (Drude) حيث بدأت دراسة الخصائص الفيزيائية مع بداية القرن الـ 20 ولقد تمكنت هذه البحوث من تحقيق قفزة سريعة في هذا المجال. كما تم اختراع أول ترانزيستور في عام 1940 م

بالإضافة إلى ظهور الدارات المتكاملة في عام 1958 م باستخدام مواد ذات أغشية رقيقة مثل أغشية المعادن وأنصاف النواقل¹⁵¹.

II-2-2 مفهوم الأغشية الرقيقة :

يعتبر ترسيب الأغشية الرقيقة أحد أهم الأشياء التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه النواقل كما أنه أعطى فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية و الكيميائية،¹⁶¹. يُعبر مصطلح الأغشية الرقيقة لمادة معينة عن ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) أما البعد الثالث فيكون صغيرا جدا و الذي هو السمك الذي لا يتجاوز واحد ميكرون. هذا الأخير يلعب دورا هاما في تغيير الخصائص الفيزيائية، ففي الحالة الصلبة للمادة تحمل دور السطوح في الخصائص، و على العكس منه في حالة الأغشية الرقيقة يكون تأثير السطوح على الخصائص هو الغالب بحيث أنه كلما قل السمك زاد تأثير السطوح بالمقابل، و بالتالي إذا تجاوز سمك الغشاء الرقيق عتبة معينة فإن تأثير السطوح على هذا الغشاء يصبح ضئيلا، و تستعيد المادة خواصها الصلبة¹⁷¹. و لقد ساهمت خصائص الأغشية الرقيقة في استعمال هذه الأخيرة في العديد من التطبيقات الصناعية و العلمية المختلفة مثل الخلايا الشمسية ، الكواشف، الليزر، أشباه الموصلات، ... الخ¹⁶¹، كما أن الترسيب قد يكون على ركيزة من الزجاج، السيلكون، الألمنيوم أو الكوارتز¹⁸¹. و هذا ما يقودنا إلى الميزة الثانية للأغشية الرقيقة و التي تتمثل في الطريقة المتبعة في تحضيرها، و التي بناء عليها يجب الأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيب الركيزة، لأن هذه الأخيرة تؤثر على الخصائص البنوية، الضوئية و الكهربائية للغشاء الرقيق، فقد أثبتت الدراسات التي قام بها العالم (Yusta) و آخرون تأثير تكوين الركيزة على خصائص الأغشية الرقيقة المرسبة، بحيث نجد أن غشاء من أكسيد القصدير SnO₂ غير المطعم و المرسب على ركيزة من بيركس (Pyrex) يملك مقاومة ضعيفة جدا بالمقارنة مع غشاء من نفس المادة SnO₂ غير المطعم و لكن مرسب على ركيزة من السيلسيوم، و بالتالي فقد تكون الأغشية الرقيقة بذات السمك و ذات المواد إلا أنها تختلف بشكل كبير في الخصائص الفيزيائية¹⁹¹.

3-II تطبيقات الأغشية الرقيقة:

تستخدم الأغشية الرقيقة في العديد من المجالات العلمية منها و التقنية و لقد كان للتطبيقات العلمية المختلفة أثرا واضحا و من أهم هذه التطبيقات نذكر^[10]:

❖ التطبيقات الضوئية (Optical applications):

في هذا المجال استخدمت الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية (Cells Solar)، صناعة الألياف البصرية و التي بدورها تستعمل في نقل المعلومات و الاتصالات، صناعة المرشحات البصرية (Filters Optic) التي تتضمن تصميم مضادات الانعكاس (Antireflection)، و في بصريات الليزر كطلاءات معدنية عاكسة لها القابلية على تحمل شدات عالية من الإشعاع، بالإضافة إلى ذلك تم استعمالها في صناعة الكواشف الضوئية (Optical Detectors) و أجهزة الاستنساخ.^[11]

❖ التطبيقات المغناطيسية (Magnetic applications):

تم استعمال الأغشية الرقيقة في صناعة أجهزة الذاكرة المغناطيسية (Devices Memory Magnetic)، المضخات (Amplifiers)، الكواشف (Detectors)، بالإضافة إلى ذلك تم استعمالها في صناعة الأقراص الليزرية المدججة^[12].

❖ التطبيقات الإلكترونية (Electronic applications):

استثمرت الأغشية الرقيقة في صناعة المتسعات (Capacitors)، الثنائيات (Diodes)، الدوائر المتكاملة (Circuits Integrated)، المقاومات (Rectifiers)، أقطاب التوصيل، كما تستخدم في صناعة الثنائيات الباعثة للضوء (LED) و لوحات العرض البلازمية^[13]، كما تم الاستعانة بها في وصلة (PN) و في دوائر الفتح و الغلق^[6].

❖ التطبيقات الكيميائية (Chemical applications):

استخدمت في مواد الطلاء من أجل مقاومة التآكل و أيضا استعملت في الدهانات الواقية و أجهزة استشعار الغاز^[13].

❖ التطبيقات البيولوجية (Biological applications):

استخدمت في أجهزة الاستشعار البيولوجية الدقيقة، الرقائق الحيوية و أيضا المواد الموافقة حيويًا (Biocompatibles) ^[13].

❖ التطبيقات في المجالات الحرارية (Application in thermal areas):

من بين أحد أهم المجالات العديدة التي استثمرت فيها الأغشية الرقيقة هنالك المجال الحراري، حيث أنها ظهرت في المفاعلات الحرارية و ذلك بواسطة استخدام غشاء أو حاجر من أجل التقليل من التبادل الحراري بين الوسط الداخلي و الخارجي الذي يؤدي إلى تحسين أداء المفاعلات (زيادة درجة الحرارة الداخلية) ^[12].

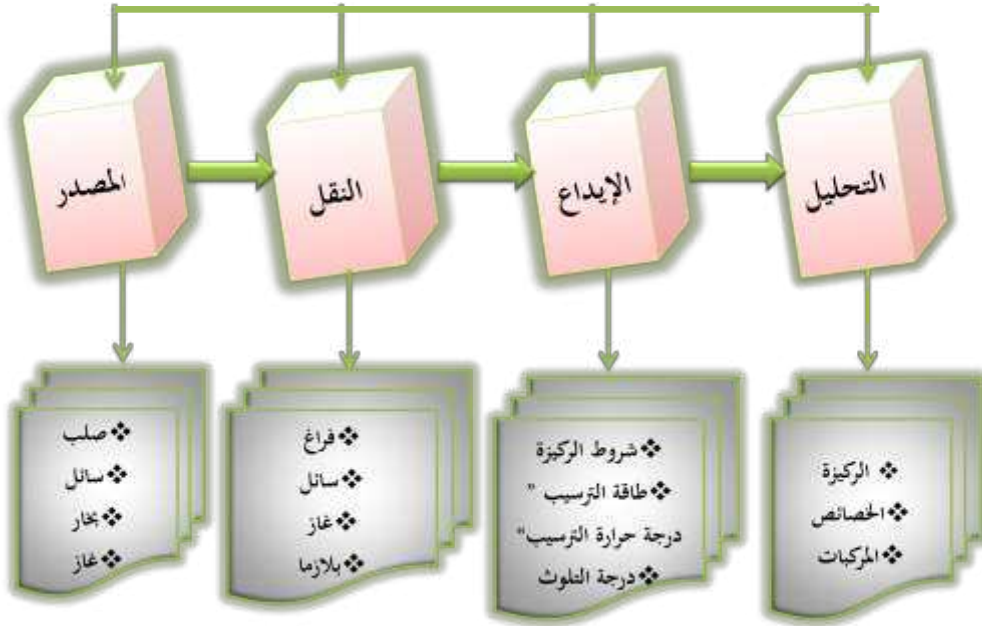
II-4 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

من أجل ترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل، كما يجب أن يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، و بمجرد أن تصل الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى فاندرفالز (van der waals) أو تتفاعل كيميائيا معها. و يمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات أو أيونات. أما وسط النقل فقد يكون صلب، سائل، غازي أو فراغ ^[14].

- **وسط صلب:** في هذه الحالة قد تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها إلا أن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل غشاء رقيق، و في الغالب ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق الاتصال بين الجسيمات صعبا للغاية ^[12].
 - **وسط سائل:** يمتاز هذا الوسط بسهولة استخدامه و يرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل طريقة المحلول الهلامي (Sol-gel). ^[12].
 - **وسط غازي أو فراغ:** و هو الوسط الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة و يكمن الفرق الأساسي بين الوسط الغازي و وسط الفراغ في قيمة المسار الوسيطي الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين). ^[12].
- كما تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة. ^[14].

5-II آليات تشكل الأغشية الرقيقة:

رغم تباين طرق الترسيب المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة إلا أن جميعها تمر عبر 4 مراحل أساسية: و التي يمكن اختصارها في الشكل (1-II) الموضح أسفله ^[15]:



الشكل (1-II): رسم تخطيطي يوضح خطوات تصنيع الأفلام الرقيقة ^[18].

❖ المصدر:

هو المنبع الأساسي للمادة المراد ترسيبها لتشكيل غشاء رقيق، يمكن أن تكون هذه المادة في الحالة الصلبة، السائلة أو الغازية ^[16].

❖ النقل:

تنقل المواد من المصدر إلى الركيزة عبر وسط بيني، هذا الأخير يمثل موضع التفاعلات الكيميائية بين ذرات المادة المرسبة و المحيط ^[16]. هناك عدة حالات محتملة يمكن أن يكون عليها الوسط البيني: يكون صلبا في حالة ما إذا كانت الركيزة و المادة الصلبة متلامستين، مما يجعل الجسيمات الناتجة من المصدر ترسب كغشاء رقيق فقط ^[17]. بينما يعتبر الوسط السائل أسهل مقارنة مع الوسط الصلب حيث أن المادة في هذه

الحالة تكون متنوعة أكثر، بالإضافة إلى أنه يمكن أن يحدث النقل في وسط غازي أو داخل فراغ أبن يكمن الاختلاف في متوسط المسار الحر للجسيمات^[16].

❖ الترسيب:

يمثل الترسيب الخطوة ما قبل الأخيرة من عملية تحضير الأغشية الرقيقة، فعندما تصل المواد المراد ترسيبها من المصدر إلى سطح الركيزة عبر وسط بيني تلتصق بها إما عن طريق قوى (van der waals) أو عن طريق تفاعل كيميائي^[17]. و هذه المرحلة بدورها تتضمن عدة مراحل لتشكل الغشاء الرقيق.

❖ التحليل:

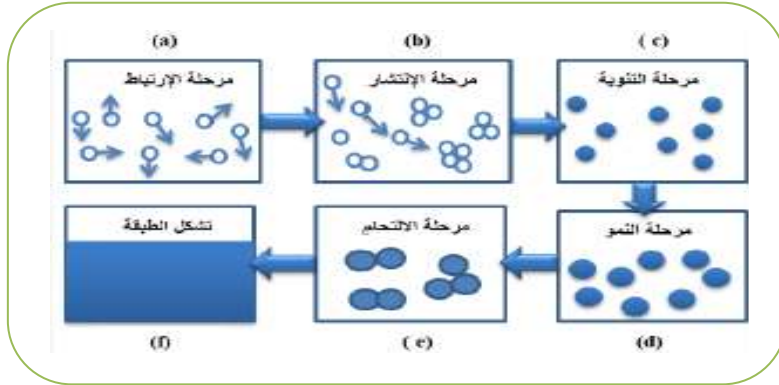
هي الخطوة التي تأتي بعد الترسيب، و هي القيام بإجراء قياسات (دراسات/معاينات) مباشرة على خصائص الأغشية الرقيقة^[18].

II-1-5 مراحل تشكل الأغشية الرقيقة:

يمكن اختصار مراحل تشكل الأغشية الرقيقة في 6 خطوات الآتية:

- ♦ **التوافق (التكيف) الحراري:** يعني أن يكون سطح الركيزة مهياً حرارياً لالتقاط الذرات المصطدمة، وذلك لأن الالتقاط يحتاج لدرجة حرارة مناسبة و الذرات المصطدمة يجب أن تفقد ما فيه الكفاية من الطاقة الحركية حتى تتمكن من أن تستقر على سطح الركيزة.
- ♦ **الارتباط:** يوجد هناك عملية تنافسية بين الذرات المصطدمة بسطح الركيزة أثناء عملية ترسيبها و أثناء عملية انتزاعها عن السطح.
- ♦ **انتشار السطح:** بعدما يتم التقاط الذرات من قبل سطح الركيزة تتشكل عليه عناقيد مستقرة و قابلة للنمو فهي تمثل عامل جذب، و عملية نمو هذه العناقيد تتم عن طريق تساقط الذرات على سطح الركيزة و تدحرجها حتى تأخذ مناحي انتشار و تتجه نحو العناقيد لتنمو و بالتالي ستشكل الغشاء الرقيق.
- ♦ **عملية التنوية:** هي عملية تشكل العنقود و التي تعرقل بسبب وجود معدل انتزاع الذرات، إلا أن احتواء سطح الركيزة على بعض التنوعات يؤدي إلى تقليل عملية الانتزاع. فهذه التنوعات تعرقل تدحرج الذرات على السطح مما يؤدي إلى بقائها زمناً كافياً لتتجمع و تشكل عنقود^[19].
- ♦ **نمو الجزر:** و ذلك عن طريق زيادة حجم النوى المتشكلة في المرحلة السابقة و التحامها ببعضها البعض حتى تشكل مجموعات فيما بينها.

- ♦ اتحاد الجزر مع بعضها: تتم هذه العملية عند مغادرة الجزر الصغيرة باتجاه الكبيرة و ابتلاع العناقيد الصغيرة التي تتحرك بعشوائية من قبل الكبيرة^[20]. ويمكن اختصار هذه المراحل في الشكل (2-II) الموضح أسفله.



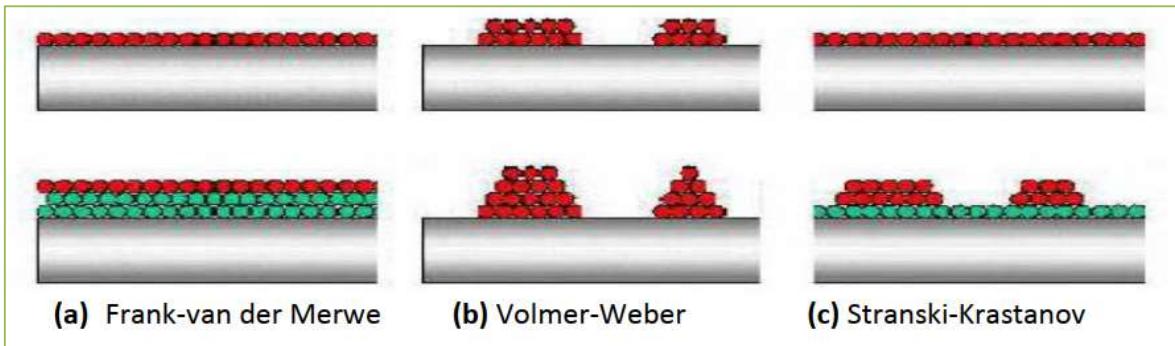
الشكل (2-II): رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الأغشية الرقيقة^[19].

2-5-II أنماط نمو الأغشية الرقيقة:

لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط لنمو الأغشية الرقيقة و هي كالاتي:

- ♦ **نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D):** يتم في هذا النمط ترسيب الذرات على الركيزة طبقة بعد طبقة و يسمى عادة بنمط (Frank-Van der Merwe).
- ♦ **نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D):** و يتم فيه نمو الأغشية الرقيقة عموديا على شكل مجموعات على سطح الركيزة و يدعى بنمط (Volmer-Weber).
- ♦ **النمط المختلط:** و هو عبارة عن مزيج بين النمطين السابق ذكرهما و يدعى عادة بنمط (Stanski-Krastanov)^[21].

هذه الأنماط موضحة في الشكل (3-II).



الشكل (3-II): يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة^[21].

II-5-3 العوامل المؤثرة على تكوين الغشاء الرقيق:

✓ **البنية البلورية للركيزة:** أحد الشروط التي يجب اعتمادها من أجل اختيار الركيزة هو أن يكون التوافق البلوري بين مادة الركيزة و مادة الغشاء كبيرا جدا حتى لا يحدث تفاعل كيميائي بينهما في درجات حرارة عالية^[22].

✓ **درجة حرارة الركيزة:** تتعرض الذرات المراد ترسيبها على سطح الركيزة لعدد من العمليات الحركية عندما تصل لسطح الركيزة و من بين هذه العمليات الاهتزاز، التطاير، التنويه و إعادة التبخر فإذا كانت طاقة الجسيمات أكبر من طاقة الترابط فإنها تتبخر مجددا من على السطح إلى الوسط الناقل لذلك من الضروري تسخين الركيزة، بالإضافة إلى ذلك فإن تسخين هذه الأخيرة يضمن سطح غير أملس و الذي يساعد في الحصول على التنويه، لكن بشرط عدم المبالغة في تسخينها فقد يسبب ذلك إعادة تبخر الغشاء بعد تشكله. أما إذا كانت درجة حرارة الركيزة مرتفعة بشكل مناسب، في هذه الحالة الذرات يصبح لها طاقة حركية تكفي لتعدل مواقعها على السطح حتى يكون توزيعها متجانس.

✓ **تأثير موقع الركيزة ومساحتها:** إن وجود الركيزة فوق الهدف مباشرة يجعلها تحصل على أعلى ترسب مما يجعل الغشاء ثخين و مع إبعادها عن الهدف تقل ثخانة الغشاء تدريجيا، زيادة على ذلك فإن مساحة الركيزة إذا كانت كبيرة فإنها تتسبب في تباين في سماكة الغشاء لذلك نقوم بقص الركائز إلى مساحات صغيرة من أجل الحصول على أغشية ذات سماكة منتظمة^[19].

II-6 تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة:

إن خصائص الأغشية الرقيقة تتأثر بالطريقة المعتمدة في تحضيرها، و استنادا على خواص الأغشية المرغوبة فقد تم تطوير العديد من الطرق من أجل ترسيب الأغشية الرقيقة للعديد من المواد مثل (المعادن، السيراميك، السبائك، البوليميرات والموصلات الفائقة) على مجموعة مختلفة من مواد الركائز^[23]. و هذا التعدد في الطرق يرجع إلى التطبيقات الكثيرة و الهامة في هذا المجال^[24]، و لكل الطرق مزاياها و عيوبها و لذلك لا يمكن لأي طريقة ترسيب أن تغطي جميع الجوانب المطلوبة^[23]، عامة يمكن تقسيم طرق الترسيب إلى نوعين أساسيين هما: طرق فيزيائية و طرق كيميائية كما هو موضح بالشكل (II-4).



الشكل (II-4): يوضح طرق ترسيب الأغشية الرقيقة [18].

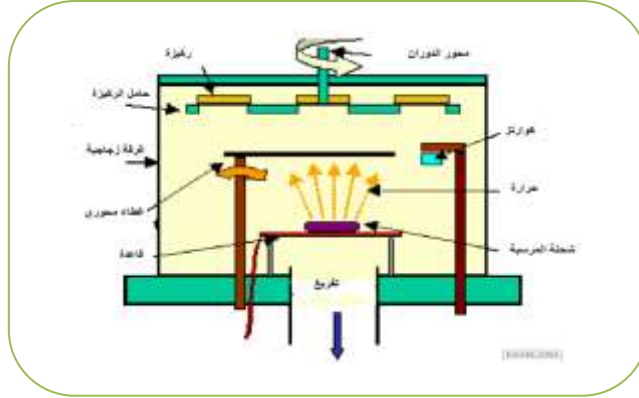
II-6-1 الطرق الفيزيائية للترسيب:

II-6-1-1 الترسيب الفيزيائي للطور البخاري (PVD):

تعتبر تقنية الترسيب الفيزيائي للطور البخاري مميزة بالمقارنة مع تقنية الترسيب الكيميائي للطور البخاري (CVD)، وذلك لأنها تقنية غير ملوثة بالإضافة إلى ذلك فإن الأغشية الرقيقة تكون كثيفة و سهلة المراقبة و هذه التقنية تعتمد على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض، و من بين أهم طرق الترسيب الفيزيائي للطور البخاري و أكثرها استخداما: طريقة التبخر تحت الفراغ، الرش المهبطي و الاقتلاع بالليزر [25].

II-6-1-1-1 الترسيب في الفراغ:

تعتمد هذه التقنية على تسامي المادة المراد ترسيبها و يتم ذلك بتسخينها عند درجات حرارة عالية، حيث تحدث هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح ما بين $(10^{-3} \text{ Pa}$ إلى $10^{-4} \text{ Pa})$ [14]، و بواسطة عملية التكثيف تترسب المواد المبخرة على سطح الركيزة على شكل غشاء رقيق (الشكل II-5)، كما تعتمد سرعة ترسيب هذه المادة على عاملين أساسيين هما درجة حرارة المصدر و المسافة بين المادة المبخرة و الركيزة، في حين تتباين طرق التسخين فمنها ما يتم تسخينه باستخدام فعل جول و ذلك بالنسبة للمواد سهلة الذوبان، و منها ما يتم تسخينه باستخدام حزمة الالكترونات المكثفة ذات الطاقة العالية و ذلك بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة، في حالة ما إذا كان الضغط ليس منخفضا بما فيه الكفاية فإن الترسيب يكون قليل التماسك و غالبا غير متبلور. عامة نحصل على أفضل النتائج عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخار [26].



الشكل (II-5): رسم تخطيطي لتقنية التبخير تحت الفراغ¹⁴¹.

■ إيجابياتها:

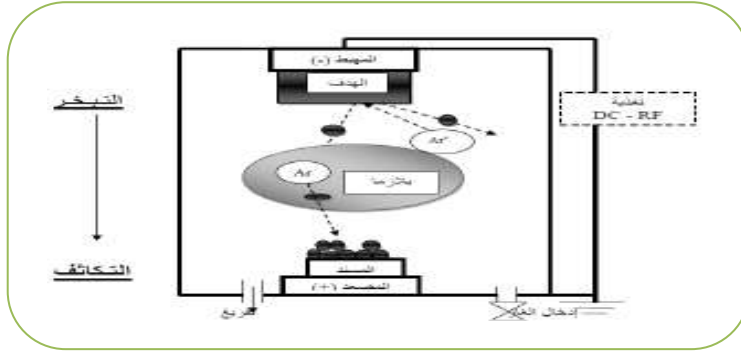
السيطرة على معدل الترسيب بسهولة بالإضافة إلى قلة تكلفتها و بساطتها كما أن الأضرار على سطح الركيزة تكون أقل¹⁶¹.

■ سلبياتها:

من سلبيات هذه التقنية أنها تحتاج إلى طاقات عالية، تتفكك الأكاسيد نتيجة درجة الحرارة العالية، التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها¹²⁴.

II-6-1-1-2 الرش المهبطي:

اكتشفت هذه الطريقة منذ القرن الـ 19 م قبل ويليام روبرت جروف (William Robert GROVE)، وهي تعتمد على تطبيق التفريغ الكهربائي بين قطبين كهربائيين (المصعد و المهبط) يفصل بينهما فراغ يحتوي على غاز خامل في ضغط منخفض و عادة ما يكون هذا الغاز هو غاز الأرجون [Ar] و الذي تتأين ذراته و تتحول إلى شوارد¹⁶¹، يتم تثبيت الهدف على المهبط الذي يكون جهده سالبا و يكون المصعد موازيا له و تكون المسافة الفاصلة بينهما بين 3cm و 5cm كما هو موضح في الشكل (II-6)، تسرع شوارد الأرجون بواسطة الحقل الكهربائي الناتج و تتجه نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف (أي المادة المراد ترسيبها) ، فيتم تبادل كمية حركة بينهما مما قد ينتج اقتلاع ذرات محايدة كهربائيا، تترسب هذه الأخيرة على الركيزة المتصلة بالمصعد مشكلة شريحة مجهرية تمثل الغشاء الرقيق¹²⁷، هنالك حالات يتم فيها إدخال غاز آخر بالإضافة إلى غاز الأرجون حيث يتفاعل ذريا مع الذرات المقترعة فتتشكل المركبات المرغوبة و تترسب على سطح الركيزة¹²⁴.



الشكل (II-6): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي^[24].

■ إيجابياتها:

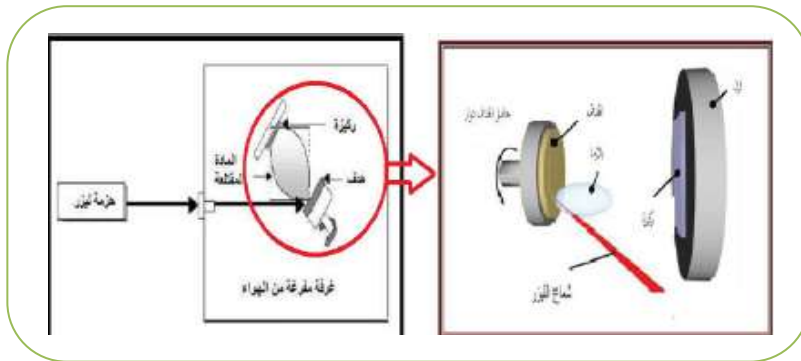
تتميز هذه التقنية بسهولة التنفيذ، كما أنها تسمح بترسيب كل أنواع المواد الصلبة^[28].

■ سلبياتها:

تكون كلفة تركيب جهاز الرش المهبطي عالية، بالإضافة إلى بطء عملية الترسيب^[29].

II-6-1-1-3 الاقتلاع بالليزر النبضي:

هذه التقنية لها مبدأ بسيط نسبياً حيث تعتمد على إرسال حزمة الليزر النبضي على هدف يكون كبيراً مقارنة بالحزمة^[30]، وهذا ما يتسبب في اقتلاع ذرات من مادة الهدف و من ثم تتحول إلى بلازما، لتترسب بعد ذلك على ركيزة ساخنة موضوعة مقابل الهدف مباشرة فتتشكل الأغشية الرقيقة (الشكل (II-7))، تحدث هذه العملية في وسط ذو فراغ عالٍ أو في وجود غازات مثل الأكسجين بالأخص عند توضع أغشية من الأكاسيد^[6]، ويعتمد التوضع في طبيعته و نوعه على عدة معايير مثل طاقة الليزر، الضغط على الغاز المتبقي في الغرفة ... الخ^[30]، بالإضافة إلى أن تسخين الركيزة أثناء النمو يوفر طاقة تحفز تبلور الغشاء الرقيق^[31].



الشكل (II-7): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر^[24].

■ إيجابياتها:

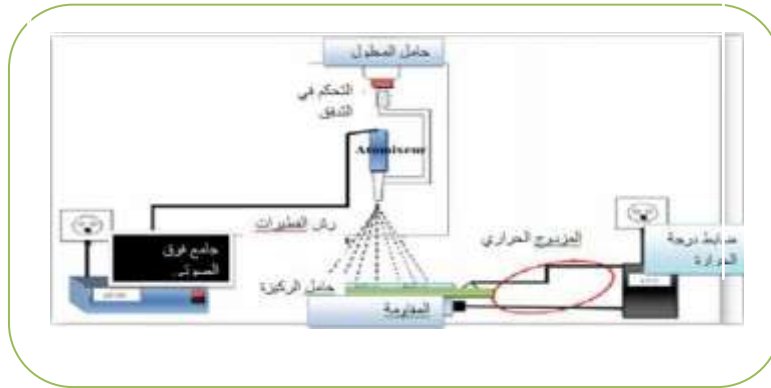
تضمن الالتصاق الجيد، بسبب التنفيذ، لا تتطلب مصادر الحرارة التي من الممكن أن تسبب التلوث داخل الغرفة، كما أنه من الممكن استخدام أهداف صغيرة^[24].

■ سلبياتها:

ذات تكلفة عالية، كما أنها تتطلب دقة في التعامل مع الليزر^[24].

II-6-1-2 الرش بالأموح فوق الصوتية:

تمثل هذه العملية في رش محلول يتكون من عناصر متفاعلة على شكل رذاذ، و يكون ذلك باستغلال طاقة الأمواج فوق الصوتية بواسطة مولد للموجات فوق الصوتية العالية التردد (40KHz)، و ذلك بغرض تقسيم المحلول الابتدائي السائل إلى حبيبات رذاذ متناهية الصغر قطر كل منها في حدود (40µm) على ركيزة ساخنة لأن درجة الحرارة توفر طاقة لتنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات، إضافة إلى ذلك يمكن تحقيق هذه التقنية في الهواء أو في غرفة تحت الفراغ^[9].



الشكل (II-8): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسب بتقنية الرش بالأموح فوق الصوتية^[14].

■ إيجابياتها:

استهلاك الطاقة يكون منخفض، يمكن التحكم في متوسط أقطار الحبيبات، إمكانية رش تدفقات صغيرة جدا، توزيع الحبيبات يكون ضيقا جدا^[32].

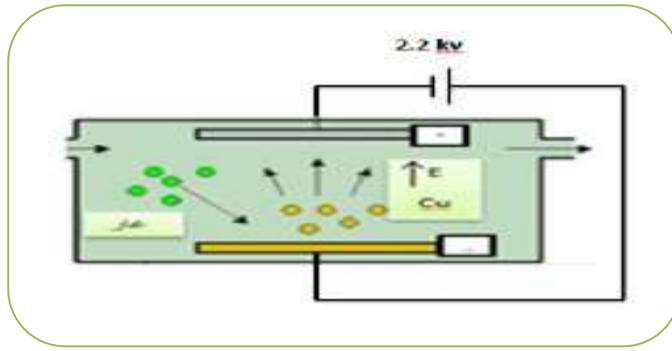
■ سلبياتها:

الوصول إلى عدم القدرة على التحكم في توجيه الحبيبات بشكل جيد نحو الركيزة و أيضا عدم التحكم في رذاذ المتبخر قبل الركيزة^[32].

II-6-1-3 تقنية التريذ البلازمي المغناطيسي المستمر:

تمت ملاحظتها لأول مرة في خمسينات القرن الـ 19 م، إلا أنها لم تستعمل إلا في حوالي سنة 1940 م عندما تم استخدام التريذ بواسطة التيار لأول مرة، يليها ظهور نوع مغناطيسي محسن في منتصف سبعينات القرن الـ 20 م و أصبح معروفا بالتريذ البلازمي المغناطيسي المستمر.

هذه التقنية تعتمد على الديود DC الذي يتميز بالتردد العالي للبلازما و التي تنشأ من تفرغ الكاتود البارد، تنتج هذه العملية ايونات و التي تستدعي استعمال توتر مفرغ نسبيا، هذه التقنية البسيطة تستعمل في ترسيب المواد المعدنية و من غير الممكن استعمالها في العوازل إذ أنه من الصعب جدا الحصول على الالكترونات من أجل تأين البلازما و يعتمد مبدأ عملها على تقنية الرش المهبطي^[33].



الشكل (II-9): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التريذ البلازمي المغناطيسي^[33].

- **إيجابياتها:**

يمكن التحكم في الوسط الذي نحصل فيه على الترسيب، لا تحتاج الكثير من الوقت و الجهد كي نحصل على أغشية متجانسة، إمكانية ترسيب الأغشية على مساحة كبيرة لأن الأغشية المحضرة تتميز بالتصاقية جيدة و استقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الوقت^[34].

- **سلبياتها:**

ليس هنالك إمكانية لتريذ المحاليل الكيميائية، تكلفة تركيب جهاز التريذ البلازمي المغناطيسي المستمر

عالية^[34].

II-6-2 الطرق الكيميائية للترسيب:**II-6-2-1 الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):**

تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة تتيح نمو الأغشية الرقيقة لمواد شتى (شبه موصل، معدن، مركبات متبلورة أو غير متبلورة) و ذلك من خلال التفاعل الكيميائي بين المادة المراد ترسيبها مع غازات أخرى تكون مناسبة^[16]، يستلزم تنشيط التفاعل الكيميائي أن تكون درجة حرارة الركيزة ما بين 500C° إلى 2000C° ، بالإضافة إلى ذلك فإن هذا الترسيب يتعلق بطبيعة الركيزة، التركيب الكيميائي للمواد، تدفق الغاز و الضغط الكلي، و من أجل تلبية احتياجات التفاعل (طاقة التنشيط) تتطلب هذه الطريقة درجة حرارة عالية غير أن الاحتياجات الصناعية تفضل درجة حرارة منخفضة، لذلك كانت هنالك بعض التحسينات في هذه الطريقة من أجل تخفيض درجة الحرارة نذكر منها^[35]:

❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD):

نعمد البلازما في هذه الطريقة من أجل ضمان تنشيط التفاعل الكيميائي مما يسمح بالترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبياً (أقل من 300C°) و منه تقل العيوب البلورية بسبب التبريد. من سلبيات هذه الطريقة أنه من الممكن أن يحدث تفاعل بين البلازما و الركيزة و بالتالي تنتج طبقة رقيقة غير متجانسة على طول الركيزة^[36].

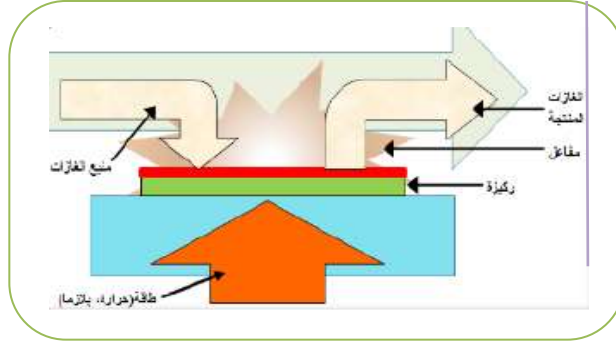
❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD):

تحدث التفاعلات في هذه الحالة تحت ضغط منخفض (10³-10 Pa) و يوجد نوعان من المفاعلات:

- مفاعل الجدار الساخن: في هذه الحالة تكون كل الغرفة ساخنة مما يسمح بالترسيب عند ضغط منخفض (حوالي 9.99Pa) و يكون الترسيب على الركيزة جيد.
- مفاعل الجدار البارد: في هذه الحالة الركيزة فقط من تكون ساخنة و لا يكون التفاعل فعالاً إلا في هذه الأخيرة، و يحدث الترسيب في الضغط الجوي^[36].

❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة في فراغ عال (UHV-CVD):

يتم الترسيب في هذه الحالة في فراغ عال، و عامة يكون الضغط أقل من (10^{-6}Pa) ، و ذلك بهدف تجنب تلويث الغازات الموجودة في محيط التجربة للأغشية^[16].



الشكل (10-II): رسم تخطيطي يوضح طريقة التبخر الكيميائي^[16].

■ إيجابياتها:

الحصول على غشاء موحد السمك و ذو التصاق ممتاز، التحكم في التركيبة المرسبة خلال عملية الترسيب، تكون تكلفتها منخفضة مقارنة بالترسيب الفيزيائي للأبخرة^[37]

■ سلبياتها:

في حالة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للأغشية السابقة فإن هذه النتيجة تنتج أغشية غير نقية بصفة كبيرة، درجة حرارة تنشيط التفاعل غالبا ما تكون عالية^[37].

II-6-2-2 تقنية سائل-هلام (Sol-Gel):

تعتبر هذه التقنية من أقدم التقنيات المكتشفة، إلا أن العمل بها بدأ فعليا في ستينات القرن الماضي مع رواج استخدام هذه التقنية بسبب ما تملكه من مميزات لا توجد في التقنيات الأخرى^[21]. تتمثل هذه العملية في وضع محلول مستقر يكون مكونا من مركبات كيميائية مذابة بوسط الكحول غالبا، و نتيجة لحدوث تفاعلات بين المذيب و المذاب فإن هذا المحلول يتطور إلى مرحلة هلامية^[38]. تحدث هذه التقنية بطريقتين هما:

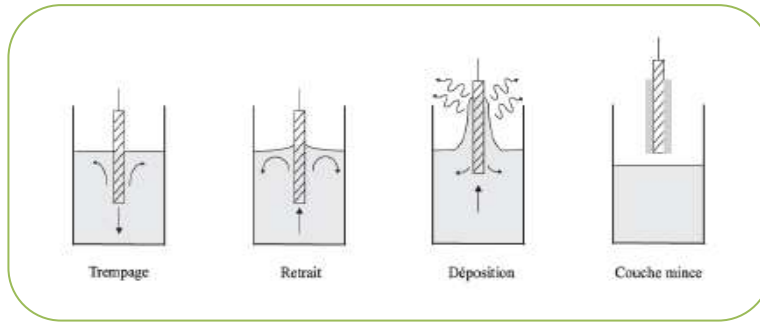
II-6-2-2-1 طريقة الترسيب بالغمس:

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول حتى يتشكل غشاء رقيق على سطحها حيث يتأثر سمك الغشاء الرقيق بالسرعة العمودية لسحب الركيزة، و بالإضافة إلى سرعة السحب يتحدد سمك و نظامية الغشاء المرسب بدرجة الاهتزازات و لزوجة السائل و التي تلعب أيضا دورا في تحديد الخواص المرفولوجية^[39]، أي أنه

ونتيجة لوجود 6 قوى يتم الحصول على هذا السمك و هذه القوى هي: لزوجة المحلول، الضغط، قوة السحب، قوة الجاذبية، التوتر السطحي و التدرج في التوتر السطحي^[24], تتم هذه الطريقة في 3 خطوات يمكن تلخيصها كالاتي:

- ✓ غمر الركيزة.
- ✓ سحب الركيزة بسرعة.
- ✓ تبخر المركبات المتطايرة^[40].

و هذه الخطوات موضحة في الشكل الموالي:



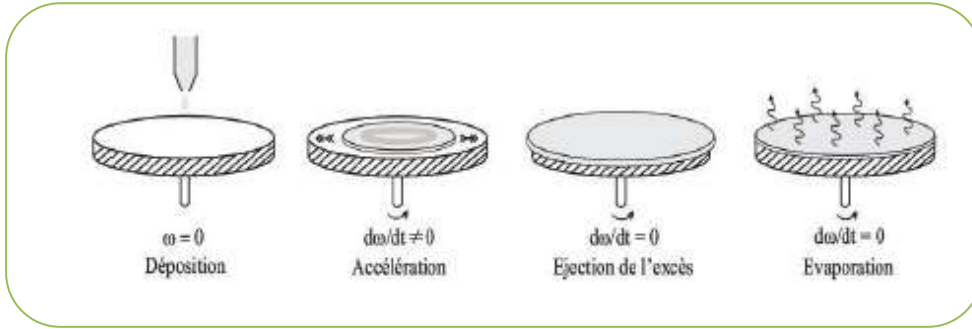
الشكل (11-II): رسم تخطيطي يوضح طريقة الترسيب بالغمس^[24].

II-6-2-2-2-2 طريقة الترسيب بالدوران:

تتمثل هذه الطريقة في صب المحلول قطرة قطرة على ركيزة تدور بسرعة كبيرة فتنشر مادة الترسيب على سطح الركيزة بسبب قوة الطرد المركزي ثم تترك لتبخّر المذيب، يلي ذلك تعريضها للمعالجة الحرارية من أجل التخلص من المذيب بشكل نهائي^[24]. تتم هذه الطريقة وفق 4 مراحل أساسية هي كالاتي:

- ✓ صب محلول الترسيب على الركيزة قطرة قطرة، بعدها يتم توزيع المحلول على سطح الركيزة.
- ✓ يتم تدوير الركيزة إلى غاية الوصول إلى السرعة القصوى المطلوبة حتى يتجانس المحلول بسبب قوة الطرد المركزي.
- ✓ يتم إخراج فائض المحلول المرسب و تثبيت سرعة الركيزة من أجل التحكم في سمك الغشاء.
- ✓ أخيرا يتم تبخير المذيبات و يتشكل غشاء رقيق^[40].

هذه الخطوات موضحة في الشكل الموالي:



الشكل (12-II): خطوات تقنية الترسيب بالدوران^[24].

■ إيجابياتها:

لا تتطلب درجة حرارة مرتفعة، التحكم الدقيق في العناصر المتفاعلة، الغشاء المتحصل عليه يكون نقي^[41].

■ سلبياتها:

تعتبر معقدة كيميائياً بعض الشيء^[41].

II-6-2-3 تقنية رذاذ الانحلال الحراري (SPT):

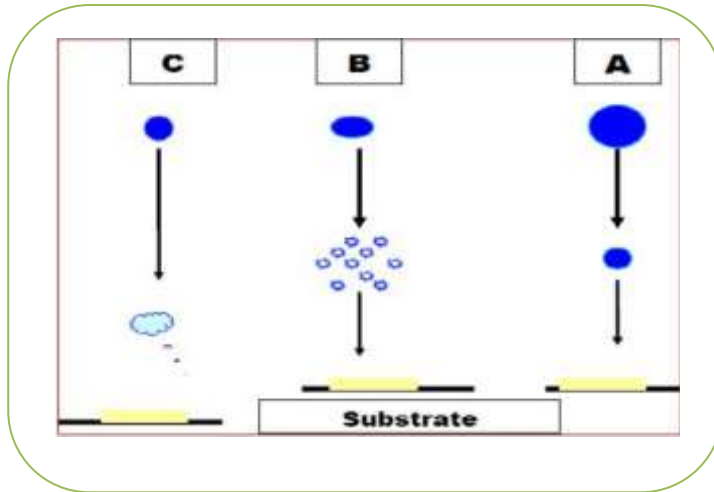
تعد تقنية رذاذ الانحلال الحراري (و هي التقنية التي سنستخدمها في بحثنا الحالي) من أسهل الطرق و أقلها تكلفة و قد تطورت في ستينات القرن الماضي^[42]. إذ أنها تعتبر من أهم الطرق المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة بالأخص في التطبيقات التكنولوجية، تمتاز هذه الطريقة مقارنة بغيرها بأنه يمكن بواسطتها تحضير أغشية ذات مساحات كبيرة و إستقرارية عالية في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن^[48]، و قد كان الباحثان (Auger & Hotel) أول من استخدم هذه التقنية في سنة 1995 م، حيث قاما بترسيب غشاء من النحاس الأسود على ركيزة من الألمنيوم^[42].

II-6-2-3-1 مبدأ عمل تقنية رذاذ الانحلال الحراري:

تعتمد هذه التقنية على ترديد المادة المراد ترسيبها على ركيزة ساخنة و بدرجة حرارة معينة تتعلق بنوع المادة، حيث يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة و الركيزة الساخنة^[42]. كما أن هذه التقنية تحول دون تفكك المادة المستعملة قبل أوأنها أو قبل استكمال مكونات التفاعل، و يتم ذلك بإذابة المادة الأولية في المذيب و ترديدها بشكل قطرات محمولة بالغاز، و ذلك من أجل الحصول على غشاء رقيق ذو تركيب كيميائي جيد^[43]. تحدث

هذه العملية في الهواء أو تحت ضغط منخفض يكون في حدود (50torr). يمكن أن نعدد ثلاث طرق للحصول على رذاذ المحلول المحضر و هي: التريزيد اليدوي، التريزيد عن طريق ضغط المحلول، التريزيد بواسطة اهتزازات فوق الصوتية¹²¹.

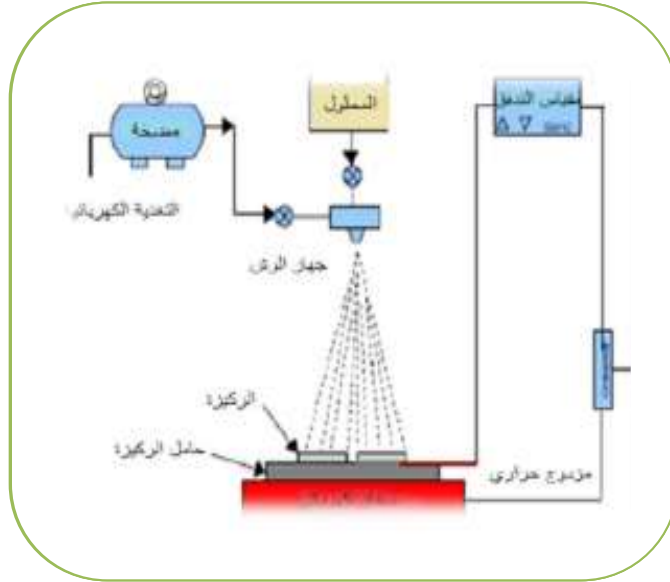
إن حجم قطرة الماء النازلة من جهاز الرش (Nozzle) يؤثر على تشكيل الغشاء، بحيث أنه إذا كان حجم القطرة كبيرا جدا (الحالة A) فإن درجة الحرارة لن تكفي من أجل تحويله إلى بخار مما ينتج راسب صلب غير متجانس، أما في حالة ما إذا كان حجم القطرة صغير جدا (الحالة C) فإنها تجف قبل وصولها إلى الركيزة، أما الحالة المثالية (الحالة B) هي أن يكون حجم القطرة متوسطا حتى يتبخر المذيب قبل الوصول إلى الركيزة أي أن القطرة تصل إلى الركيزة الساخنة على شكل بخار فيحصل التفاعل على الركيزة للحصول على الغشاء¹⁴². كما هو موضح في الشكل (13-II).



الشكل (13-II): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المكونة¹⁴¹.

II-6-2-3-2 التركيب التجريبي:

يبين الشكل الموالي التركيب التجريبي لجهاز رذاذ الانحلال الحراري.



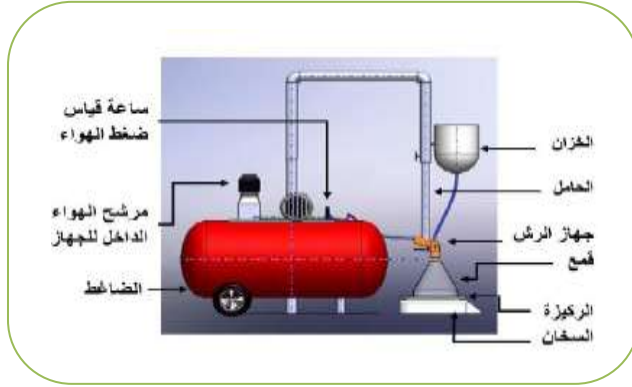
الشكل (II-14): يوضح التركيب المستعمل في طريقة رذاذ الانحلال الحراري¹².

II-6-2-3-3 وظائف عناصر التركيب التجريبي:

- ✓ بندقية الرذاذ: تكون داخل الجهاز أي فوق الركيزة حيث يخرج منها رذاذ المادة الكيميائية.
- ✓ الركيزة: و هي عبارة عن شريحة من الزجاج أو مادة غير ذلك و يتم ترسيب الغشاء عليها.
- ✓ حامل الركيزة: عادة يكون مصنوعا من الحديد الذي يقاوم الحرارة و هو عبارة عن المسند الذي توضع عليه الركيزة.
- ✓ مسخن الركيزة: هو عبارة عن المقاومة الموصلة بالدارة الكهربائية التي تعمل بفعل جول.
- ✓ صمام دخول الهواء: و يستخدم الهواء من أجل الضغط على المحلول لتحويله إلى رذاذ.
- ✓ ضاغط الهواء: و هو عبارة عن مضخة تدفع الهواء أو غاز الأكسجين أحيانا، من أجل أن يمتزج مع المحلول و يتحول إلى رذاذ.
- ✓ مزدوج الحرارة: يستخدم في تثبيت درجة الحرارة المطلوبة لتسخين الوسط و الركيزة¹².

4.3.2.6. II أجزاء منظومة الرذاذ الانحلال الحراري:

تتألف منظومة رذاذ الانحلال الحراري من عدة أجهزة تم ترتيبها حتى يتم الاستفادة منها في تحضير و ترسيب الأغشية الرقيقة الشكل (II-15) يوضح هذه المنظومة بجميع أجزائها:



الشكل (II-15): رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة [14].

تتكون المنظومة من الأجهزة التالية:

- ✓ **جهاز الرش:** يتكون من ثلاث فتحات حيث ترفق الفتحة الأولى من أعلاه بأنبوب رقيق ينتهي بخزان يستوعب 30 ml تقريبا توضع فيه المحاليل المراد ترزيدها، بينما ترفق الفتحة الثانية في مستوى أفقي بأنبوب يمر عبره هواء مضغوط قادم من ضاغط الهواء، ليخرج كل من المحلول و الهواء المضغوط من الفتحة الثالثة في أسفل جهاز الرش و عند خروج المحلول يدفع بالهواء المضغوط خلال فتحات جانب الفتحة الرئيسية، كما أنه يمكننا التحكم في تدفق المحلول في هذا الجهاز.
- ✓ **حامل جهاز الرش:** يثبت عليه جهاز الرش على ارتفاع معين من خلال ماسك مثبت على حامل معدني، حيث يمكن التحكم في ارتفاع جهاز الرش عن سطح المسخن الكهربائي الموجود أسفله، و كذا التحكم في وضعه بحيث تكون نهايته السفلية و التي يخرج منها المحلول بوضع عمودي مع الركيزة المراد الترسيب عليها و الموضوع على سخان كهربائي.
- ✓ **المسخن الكهربائي:** يتم استعمال المسخن الكهربائي من أجل التحكم بدرجة حرارة الركيزة الزجاجية المراد الترسيب عليها، و من أجل رفع درجة حرارتها إلى درجة الحرارة المطلوبة للتفاعل حيث إن التغيير فيها يؤدي إلى تغيير في طبيعة التركيب البلوري للمادة و منه التغيير في صفاتها الفيزيائية، كما أن هذا المسخن الكهربائي يتم ربطه بجهاز متعدد القياسات الرقمي.

✓ **جهاز متعدد القياسات الرقمي:** يتم استعماله من أجل معرفة درجة حرارة الركيزة الموضوعة على السخان الكهربائي، هذا الجهاز موصول بمجس حراري موضوع على سطح السخان و به عداد رقمي يبين مقدار درجة الحرارة بالمقياس المئوي.

✓ **ضاغط الهواء:** يستعمل من أجل دفع الهواء المضغوط داخل جهاز الرش، إذ يحتوي على منظم يتم بواسطته التحكم بضغط الهواء الخارج منه باتجاه جهاز الرش و ذلك من أجل ضمان نزول المحلول على سطح الركيزة في شكل رذاذ دقيق جدا^[44].

■ **إيجابياتها:**

- إمكانية توضع الأغشية على مساحات كبيرة لأن الأغشية المحضرة تتميز بأنها ذات التصاقية جيدة

[24]

- إمكانية تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر لهما درجات انصهار مختلفة.

- اقتصادية، لأن المواد و الأجهزة المستعملة بها غير مكلفة^[45].

■ **سلبياتها:**

- تستدعي الكثير من الجهد و الوقت من أجل الحصول على أغشية متجانسة.

- من الغير ممكن ترسيب مسحوق المادة بطريقة مباشرة أو باستعمال السبائك لأنها تستخدم المحاليل

الكيميائية فقط^[24].

7-II معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة:

يستلزم تحسين الغشاء المراد تحضيره فهما جيدا لمزايا و عيوب كل تقنية، و لذلك فإن اختيار طريقة ترسيب

مناسبة يعتمد على عدة معايير منها: نوع المواد المرسبة و وفرتها، معدل الترسيب، القيود التي تفرضها الركيزة مثل

درجة الحرارة القصوى للترسيب، التكلفة، توفر المعدات اللازمة... الخ^[46].

II-8 تقنيات معاينة الأغشية الرقيقة:

يعد تحديد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية الخطوة الأساسية و الأهم بعد ترسيب الأغشية الرقيقة مباشرة، و هذا بهدف استخلاص ما يتناسب مع التطبيقات التكنولوجية المرغوبة. إن التقنيات المتبعة لمعرفة مجمل هاته الخصائص عديدة، من بينها الخصائص البنيوية و المورفولوجية، الخصائص الضوئية و الكهربائية التي سنتناول بعضها في الفقرات الآتية^[16].

II-8-1 الخصائص البنيوية:

تم دراسة الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة عن طريق انعراج الأشعة السينية على هذه المواد و ذلك بهدف تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها كطبيعة الأطوار الموجودة، نظم رصفها و نوع المستويات البلورية التي يمتلكها هذا الغشاء^[47]. حيث تساعد دراسة هذه الخواص على تفسير النتائج المتباينة و الكثيرة التي ترفق الخواص البنيوية للأغشية تبعاً لتغير ظروف التحضير و نوع و نسب مواد الإضافة و غيرها من المؤثرات الأخرى^[12].

II-8-1-1 الأشعة السينية (X-ray):

اكتشف العالم F.K.Rontgen سنة 1895 م سر الأشعة التي تستطيع اختراق جسم الإنسان، و لأنه لم يعلم شيئاً عن طبيعتها آنذاك سماها بالأشعة السينية (X-Ray)، و عندما أجريت أولى تجارب الانعراج في الأجسام البلورية التي قام بها الفيزيائي الألماني ماكس فون لاوي M.V.Laue، سنة 1913 م تم تأكيد طبيعتها الموجية، حيث أثبت من خلالها أن الأشعة السينية ذات طبيعة كهرومغناطيسية^[48-49]. مما أدى إلى معرفة انتظام مواضع الذرات في البلورات وتمييزها عن غيرها من المواد المتبلورة. و قد تمكن الفيزيائي الإنجليزي وليم هنري براغ (W.H.Bragg) وابنه وليم لورنس براغ (W.L.Bragg) من صياغة قانون الانعراج في البلورات الذي يعرف الآن باسم قانون براغ.

تعتبر الأشعة السينية (X) جزءاً من الأشعة الكهرومغناطيسية حيث يختلف الطول الموجي لها ما بين 0.1 \AA كحد أدنى للأشعة (γ) و 100 \AA كحد أقصى للموجات فوق البنفسجية، و يوافق هذا طاقة تتراوح ما بين (100 0.1-KeV). في حين أن الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة البنية البلورية محصور ما بين (- 2.5 \AA 0.5 \AA)^[12].

نظرًا للخواص المميزة لهذه الأشعة فقد استخدمت و بشكل واسع في العديد من المجالات خاصة في الطب، الصناعة، استكشاف الكون، الزراعة و البيئة، تأمين المطارات و علم البلورات^[48].

2-1-8-II مبدأ انعراج الأشعة السينية (X-ray):

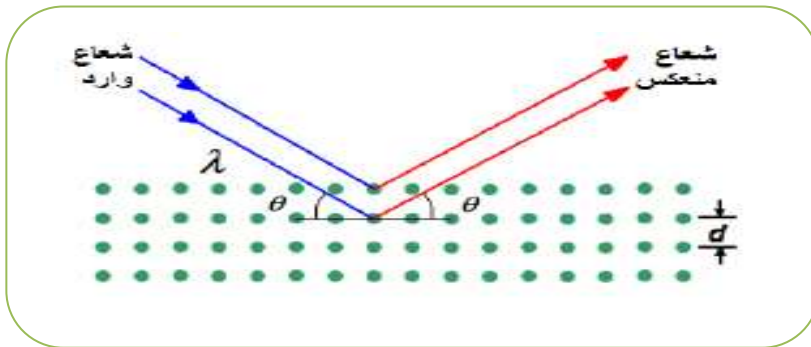
يعتمد مبدأ تحليل هذه التقنية على تعريض سطح غشاء رقيق إلى حزمة أشعة سينية أحادية الطول الموجي، جزء من هذه الحزمة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة و بشدات مختلفة، و هذا حسب توجيه المستويات و عددها الشكل (16-II). الأشعة المنعرجة عن نفس عائلة المستويات تتداخل مع بعضها تداخل بناء لتعطي أكبر شدة^[21]، فيتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانعراج (2θ) للشعاع. يستند مبدأ هذه الطريقة إلى قانون براغ الذي يعطى بالعلاقة (1-II):

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots (1-II)$$

تتكون معادلة براغ من 3 مقادير d_{hkl} ، λ و θ ، يتعلق المقدار d_{hkl} بطبيعة المادة، من أجل تحقيق شرط الانعراج على عائلة من المستويات الذرية (hkl)، يجب أن يكون أحد المقادير الأخرين ثابت و الآخر متغير. اختيار المقدار المتغير يحدد بطريقتين من انعراج الأشعة السينية:

✓ λ ثابت و θ متغير : طريقة لآوي.

✓ θ ثابت و λ متغير : طريقتي البلورة الدوارة و المسحوق^[18].



الشكل (16-II): مخطط يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة من المستويات حسب شرط براغ^[32].

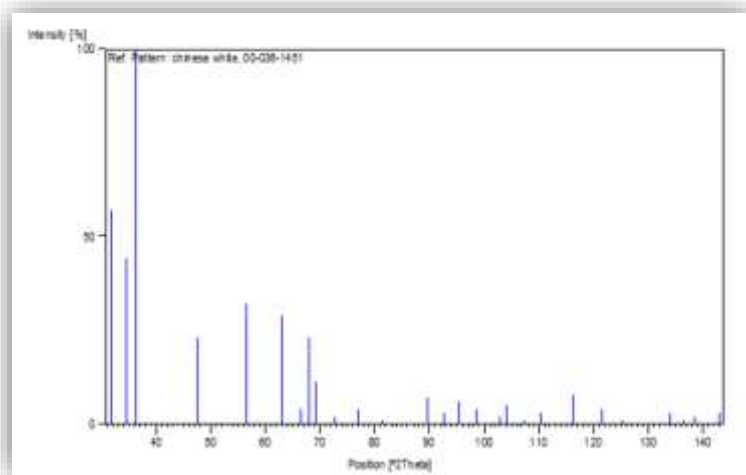
من خلال قانون براغ بإمكاننا استنتاج الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لكل المستويات التي تفصل بينها مسافة d_{hkl} ، و بما أن $\sin \theta$ لا تتجاوز قيمتها الواحد الصحيح فإن قانون براغ يبين أن القيمة $n\lambda$ لا بد أن تكون

أقل من $2d_{hkl}$ ، و بالإضافة إلى أن أقل قيمة للعدد n هي الواحد الصحيح بالتالي يكون الشرط الواجب توفره لحدوث الانعراج عند الزاوية 2θ (الزاوية بين شعاع الانعراج و الشعاع النافذ) هو $\lambda \leq 2d_{hkl}$.^[49]

يتم تحديد هوية المركبات و مراحل تشكيلها بمقارنة القيم المتباعدة للمسافات البينية و الشدة الموافقة لـ d_{hkl} و I_{hkl} بتلك التي تقدمها مراجع انعراج الأشعة السينية JCPDS^[50]. يوضح الشكل (17-II) طيف انعراج مسحوق أكسيد الزنك ZnO وفقا لقاعدة البيانات JCPDS 36-1451:

الجدول (1-II): قائمة قمم أكسيد الزنك^[18].

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta (deg)	I (%)
1	1	0	0	2.81430	31.770	57.0
2	0	0	2	2.60332	34.422	44.0
3	1	0	1	2.47592	36.253	100.0
4	1	0	2	1.91114	47.539	23.0
5	1	1	0	1.62472	56.603	32.0
6	1	0	3	1.47712	62.864	29.0
7	2	0	0	1.40715	66.360	4.0
8	1	1	2	1.37818	67.963	23.0
9	2	0	1	1.35825	69.100	11.0
10	0	0	4	1.30174	72.562	2.0
11	2	0	2	1.23801	76.955	4.0
12	1	0	4	1.18162	81.370	1.0
13	2	0	3	1.09312	89.607	7.0
14	2	1	0	1.06384	92.784	3.0
15	2	1	1	1.04226	95.304	6.0
16	1	1	4	1.01595	98.613	4.0
17	2	1	2	0.98464	102.946	2.0
18	1	0	5	0.97663	104.134	5.0
19	2	0	4	0.95561	107.430	1.0
20	3	0	0	0.93812	110.392	3.0
21	2	1	3	0.90694	116.279	8.0
22	3	0	2	0.88256	121.572	4.0
23	0	0	6	0.86768	125.188	1.0
24	2	0	5	0.83703	133.932	3.0
25	1	0	6	0.82928	136.521	1.0
26	3	1	4	0.82370	138.513	2.0
27	2	2	0	0.81247	142.916	3.0



الشكل (17-II): طيف انعراج (DRX) من مسحوق أكسيد الزنك المتكافئ (JCPDS 36-1451)^[18].

II-8-1-3 تحديد ثوابت الشبكة البلورية:

من خلال علاقة براغ و العلاقات المولية يمكن استخراج أبعاد الخلية في السداسي المتراس الذي تتبلور وفقه بلورة أكسيد الزنك (ZnO) على سبيل المثال. و هما المقداران a و c اللذان يرتبطان بـ d_{hkl} و معاملات ميلر. تعطى أبعاد الخلية السداسية مع البعد بين المستويين بالعلاقة (2.II) [12]:

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

من هذه الصيغة يمكن تحديد ثوابت الخلية البلورية وفقا لقانون براغ [18]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta_{(100)}}, c = \frac{\lambda}{\sin\theta_{(002)}} \dots\dots\dots(3.II)$$

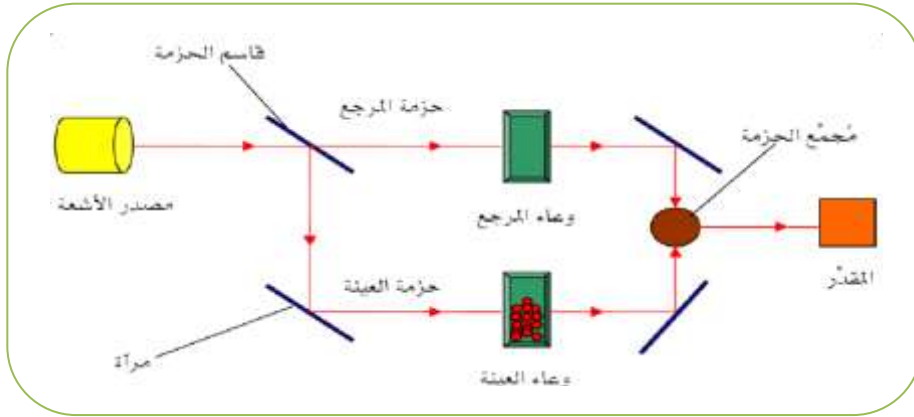
II-8-2 الخصائص الضوئية:

تسمح دراسة الخصائص الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للأغشية الرقيقة، و تمتاز التقنيات الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة و حساسة، و لهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة منها: النفاذية و الانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الامتصاص، الفاصل الطاقى، سمك الغشاء و غيرها [14].

II-8-2-1 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-VIS):

تبعاً لأطوال الأمواج يقسم الطيف الضوئي إلى مجالات، و من بين هذه المجالات يمكن أن نميز: الأشعة فوق البنفسجية المرئية، الأشعة تحت الحمراء و الموجات الدقيقة...إلخ. و بهدف تحقيق دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المرئية، حيث تعتبر هذه تقنية غير هدامة للعينة، كما يمكن أن تعمل على كميات صغيرة للمادة [13].

يعتمد مبدأ عمل هذه التقنية الموضح في الشكل (II-18) على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها جزء من الإشعاع يمتص و الجزء الآخر ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية (200-350nm) والمرئية (350-800nm), فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للمادة، ما تفسر بانتقال الإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى نتيجة امتصاص هذه الأخيرة لهذه الطاقة.



الشكل (18-II): رسم تخطيطي لمسار الأشعة داخل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية [12].

يتكون جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية من مصدر للأشعة، تسلط هذه الأخيرة على المادة المتواجدة في وعاء العينة، حيث تمر حزمة الأشعة عبر موحد للطول الموجي (Monochromator) و هذا بغرض تحديده [12]، 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 في حالة الضوء المرئي فقط) و الأخرى تمر عبر المرجع الحامل للعينة (يكون عادة من الزجاج في حالة الضوء المرئي فقط) حيث يستخدم الزجاج لأنه لا يمتص الضوء في المجال الطيفي، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج و رسمها [51,52].

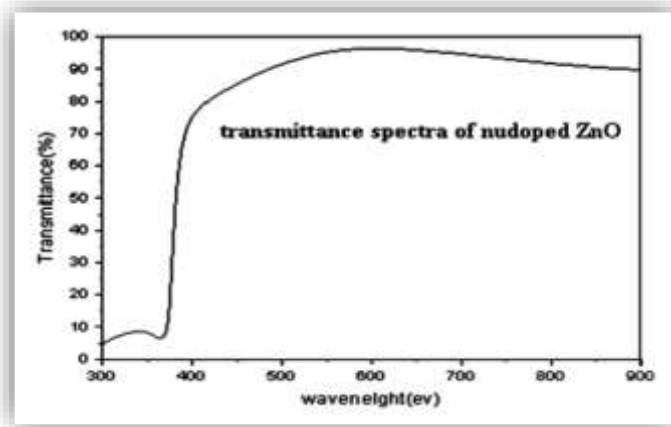
لهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف الضوئي مزدوج الحزمة ذو المواصفات التالية:

- الإسم: UV_VIS Spectrophotometer.
- النوع: UV_1800 .
- الشركة: Shimadzu.
- مجال الطول الموجي (190-1100nm).

يمكننا جهاز الطيف الضوئي من رسم منحنيات تغير طيف النفاذية تبعاً لطول الموجي في المجال فوق البنفسجي والمرئي. يبين الشكل (20-II) صورة للجهاز المستخدم^[12].



الشكل (19-II): جهاز التحليل الطيفي UV_VIS^[7].



الشكل (20-II): طيف النفاذية لأكسيد الزنك الغير المطعم بدلالة الطول الموجي^[12].

يمكن استغلال هذه المنحنيات في حساب العديد من العوامل الوصفية للمادة من بينها: معامل الامتصاص، عرض فجوة الطاقة، طاقة أوريباخ و قياس السمك.

2-2-8-II تحديد معامل الامتصاص (α):

من خلال طيف النفاذية يمكننا تحديد معامل الامتصاص (α) وكذلك معامل الخمود (k) لأغشية أكسيد الزنك وذلك باستخدام علاقة Bouguer_Lambert_Beer أو ما يسمى بقانون Beer، الذي يعطى كالتالي^[13]:

$$T_t = \exp(-\alpha \cdot d) \dots \dots \dots (4-II)$$

حيث: T_t : يمثل النفاذية الضوئية. α : معامل الامتصاص. d : سمك الغشاء الرقيق.

في حالة ما إذا أخذنا قيمة النفاذية ($T_t\%$) هذا يعني أن معامل الامتصاص ينتج بالشكل:

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{(T_t\%)} \dots\dots\dots (5-II)$$

أما معامل الخمود يعطى بالعلاقة:

$$k = (\alpha \cdot \lambda) / 4\pi \dots\dots\dots (6-II)$$

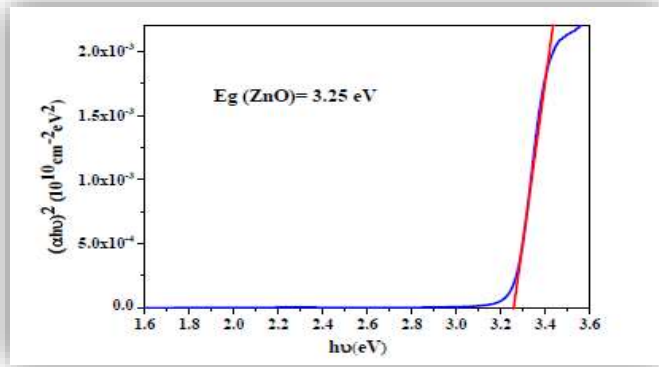
تعتبر هاته العلاقات تقريبية ناتجة بإهمال الضوء (الانعكاس) بكل أشكاله (الهواء - الطبقة، الهواء - الركيزة، الطبقة - الركيزة).

هذا يدل على أن عند تحديد السمك d يمكن تحديد قيمة معامل الامتصاص عند كل قيمة للنفاذية ^[53].

3-2-8-II تحديد عرض فجوة الطاقة (E_g):

عند كل قيمة للنفاذية و التي توافق طاقة الفوتون ($h\nu$) عبر كل المجال للطول الموجي للجهاز يمكننا

رسم تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) لتتحصل على منحنى من الشكل التالي:



الشكل (21-II): منحنى يمثل تحديد فجوة الطاقة البصرية لأكسيد الزنك ^[18].

من المنحنى مجال الامتصاص العالي يشير إلى وجود فجوة طاقة مباشرة، يعبر في هذه الحالة عن α بدلالة

فجوة الطاقة E_g بالعلاقة التالية:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots (7-II)$$

تقاطع الخط الأحمر مع محور الفواصل أي $(\alpha h\nu)^2 = 0$ يعطي قيمة E_g

حيث: A ثابت. E_g يحدد عتبة الامتصاص ^[7].

4-2-8-II تحديد طاقة أورباخ (Eu):

تعد طاقة أورباخ (Urbach) (مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة) من الثوابت المهمة التي تميز الخواص البصرية للأغشية الرقيقة و بموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ و معامل الامتصاص يعبر عليها كالتالي^[31]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \dots \dots \dots (8-II)$$

حيث: α_0 : ثابت، hv : طاقة الفوتون ، E_u : طاقة أورباخ.

يمكننا التعبير عن طاقة (Urbach) وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة التالية^[54]:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{hv}{E_u}\right) \dots \dots \dots (9-II)$$

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

5-2-8-II قياس السمك:

يعد قياس سمك الأغشية من بين الثوابت الضرورية و هذا نظرا لأهميته الكبيرة في تحديد بعض الثوابت الأساسية كمعامل الامتصاص، المقاومة و غيرها. من أبسط الطرق لتقدير سمك الأغشية هو استخدام الطريقة الوزنية. حيث تعتبر هذه الأخيرة تقنية غير دقيقة نوعا ما إذ تعتمد على وزن الركيزة قبل و بعد عملية الترسيب وهذا باستعمال ميزان حساس حسب العلاقة التالية^[44,43]:

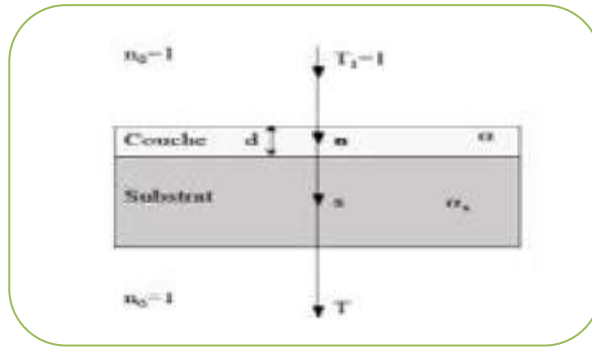
$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \dots \dots \dots (10-II)$$

حيث: d سمك الأغشية، Δm : الفرق في وزن الركيزة قبل و بعد عملية الترسيب، ρ : كثافة الغشاء (g/cm^3)، A : مساحة سطح الغشاء.

كما يمكن حساب سمك الأغشية مباشرة عن طريق المعاينة بجهاز المجهر الإلكتروني الماسح SEM و أيضا عن طريق حسابه من طيف النفاذية و ذلك باستعمال طريقتين:

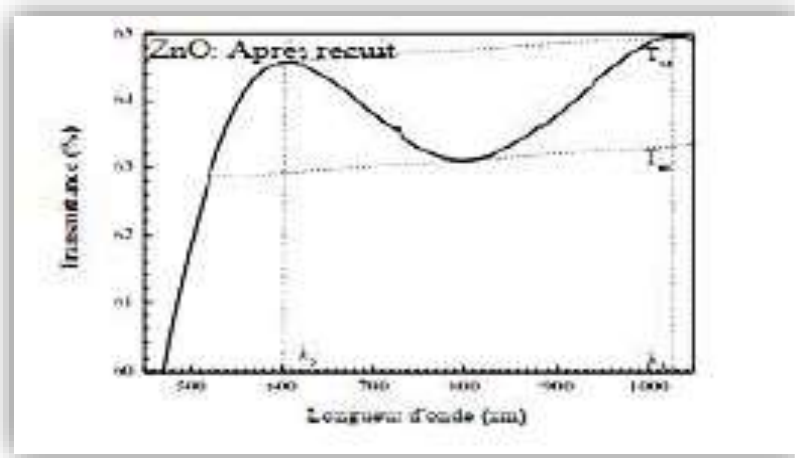
✓ **طريقة الأقل مربع (least squares):** و تستعمل فيها برمجية (Fit) من خلال بعض القيم في طيف النفاذية^[21].

✓ **طريقة هامش التداخل (Interference fringe methods):** تركز معرفة هامش التداخل على معلومات تبني من طيف النفاذ في حالتي الأشعة المرئية و القريبة من تحت الحمراء حيث تعتمد تقنيات القياس و التحليل على مقادير فيزيائية موضحة في الشكل الموالي^[28]:



الشكل (22-II): نظام طبقة على ركيزة شفافة^[21].

الركيزة الشفافة سمكها أكبر من سمك الطبقة (الغشاء) d لها معامل انكسار n ، معامل نفاذية ($\alpha_s = 0$) ومعامل انكسار للهواء ($n_0=1$)، و لدينا T_t و α معامل النفاذية و معامل الامتصاص للطبقة الرقيقة على التوالي ومعامل الانكسار للطبقة. إذا كان السمك d منتظم نحصل على الطيف المبين في الشكل التالي^[21]:



الشكل (23-II): طيف النفاذية لحساب سمك طبقة رقيقة^[21].

بما أن الطبقة لها سطح غير مستوي و سطح أملس ملامس للركيزة يكون انكسار الأشعة بين السطح الملامس للركيزة و السطح العلوي للطبقة أو السطح الحر تكون النفاذية بين قيمتين إحداهما دنيا و الأخرى عظمى كما هو موضح في الشكل السابق. بدلالة طولي موجة λ_1 و λ_2 يعطى سمك الغشاء بالعلاقة التالية^[12]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_1 - \lambda_2 n_2)} \begin{cases} N_1 = 2s \left[\frac{(T_{M1} - T_{m1})}{T_{M1} T_{m1}} \right] \\ N_2 = 2s \left[\frac{(T_{M2} - T_{m2})}{T_{M2} T_{m2}} \right] \end{cases} \begin{cases} n_1 = [N_1 + (N_1^2 - s^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} \\ n_2 = [N_2 + (N_2^2 - s^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} \end{cases} \dots \dots \dots (11 - II)$$

3-8-II الخصائص الكهربائية:

تم دراسة الخصائص الكهربائية عن طريق تقنية المسابر الأربعة التي تسمح بإعطاء الثوابت المميزة للأغشية الرقيقة المتمثلة في المقاومة و الناقلية الكهربائية للعينة.

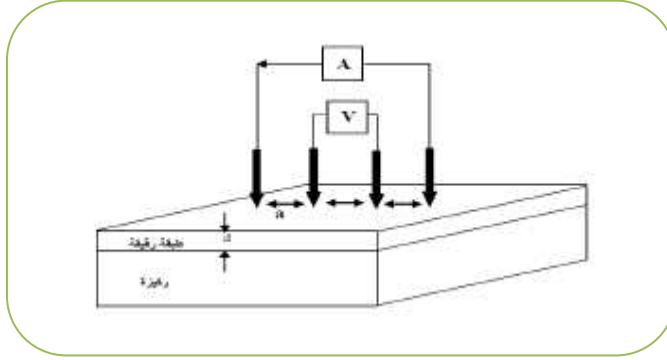
1-3-8-II تقنية المسابر الأربعة:

تمكن تقنية النقاط الأربعة من تقديم نتائج أكثر دقة في قياس المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة^[17]. و من ثم ناقليتها، حيث يتكون الجهاز المعتمد في هذه التقنية من أربعة مسابر متصلة بالعينة و متباعدة بشكل متساوي، يوفر مصدر التيار I يمر عبر مسابر الأطراف للعينة و يقاس الجهد V في المسابرين الداخليين كما هو موضح في الشكل التالي (الشكل (II-24)). لما تكون المسافة a بين المسابر أكبر بكثير من سمك الغشاء d يمكن اعتبار أبعاد الأطراف لانهائية و نعتبر العينة نموذج ثنائي البعد، و من ثم تحدد قيم المقاومة بالعلاقة (II-12)^[19]:

$$\frac{V}{I} = K \cdot \frac{\rho}{d} \dots \dots \dots (12-II)$$

حيث: ρ : تمثل مقاومة العينة، $\frac{\rho}{d}$: خاصية للغشاء و تسمى بالمقاومة السطحية R_s . حيث أن حاصل ضرب عبارة المقاومة السطحية في معامل التناسب K يمثل النسبة بين الجهد V و التيار I. يكون انتشار خطوط الحقل في الغشاء اسطواناني و بالتالي يكتب المعامل K من الشكل $\frac{\ln 2}{\pi}$ و بالتعويض قيمة K في العلاقة (II-12) نجد^[17]:

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



الشكل (II-24): رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة¹⁴¹.

II-8-4 مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تعد تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر في وقتنا الحالي¹⁵⁵، حيث اكتشف William HERSCHEL في سنة 1800 م الأشعة تحت الحمراء غير المرئية¹¹⁶، و هي عبارة عن موجات كهرومغناطيسية حرارية تتولد من الأجسام و الجزيئات الساخنة¹¹⁹، و تعتمد هذه التقنية على امتصاص جزيئات المادة المدروسة لهذه الموجات، و يتم تحويلها إلى طاقة دوران أو طاقة اهتزاز و ذلك على حسب تواترها، و لأن طاقة الاهتزاز أكبر من طاقة الدوران¹⁵⁶ فإن أي تغيير في طاقة الاهتزاز يرافقه مجموعة تغيرات في طاقة الدوران مما يؤدي إنتاج عصابات امتصاص اهتزاز - دوران (vib-rot)، و يمكن تقسم مجال الأشعة تحت الحمراء حسب العدد الموجي كما في الجدول (II-2):

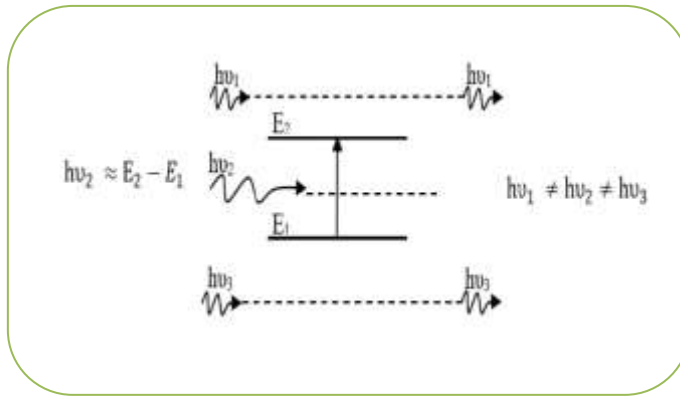
الجدول (II-2): مجال الأشعة تحت الحمراء¹²¹.

المنطقة	العدد الموجي (cm^{-1})	الطول الموجي (μm)
الأشعة تحت الحمراء القريبة	4000 – 13300	2.5 – 0.75
الأشعة تحت الحمراء المتوسطة	400 – 4000	25 – 2.5
الأشعة تحت الحمراء البعيدة	20 – 400	500 – 25

من الجدير بالذكر أن المجال cm^{-1} (400 – 4000) أي μm (25 – 2.5) يوافق مجال طاقة اهتزاز جزيئات المادة¹²¹. و لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الإهتزازات الجزيئية فيمكن أن نجد فيها معلومات كافية لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة¹⁵⁵.

II-8-4-1 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تتميز الجزيئات طبيعياً على شكل أنماط اهتزاز و لكن بسعات ضعيفة جداً، إذا كان توافق الفوتون الوارد يتوافق مع تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء فإن الجزيء سيتجاوب معه بشكل مباشر. بتعبير آخر الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة التي تلزم الجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص وتحول طاقته إلى طاقة اهتزاز. الشكل في الأسفل يلخص هذه الظاهرة¹²¹.



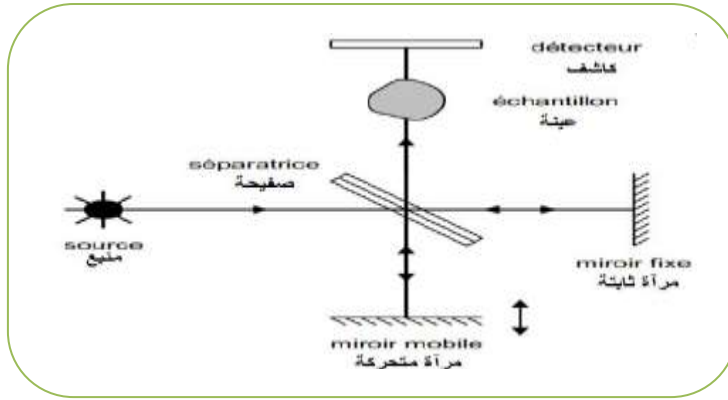
الشكل (II-25): امتصاص الأشعة تحت الحمراء¹⁴¹.

الفوتون ذو الطاقة hv_2 المساوية لطاقة الانتقال $(E_2 - E_1)$ هو فقط الذي يمتص (الشكل II-25)، و لذلك فإن الفوتون الممتص يحدث خللاً في الإشعاع المنبعث، كما يؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم تنبعث في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزيء. يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات، و بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء فإنه يوجد إذن توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص و بنية الجزيء¹³⁴.

II-8-4-2 كيفية عمل الجهاز:

يستخدم جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء لأجل الحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة، حيث يحتوي الجهاز على مصدر للضوء متعدد الألوان (الشكل II-26)، ينقسم الشعاع الوارد من المصدر إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرآيا عاكسة، هذه الأخيرة يمكن لواحدة من بينها أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على منحنى أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية. يحتوي الجهاز كذلك على كاشف يكون عادة حرارياً يقوم

بقياس شدة الإشارة بدلالة انتقال المرآة فيتم الحصول على إشارة رقمية (الشكل (II-27))، ثم يحسب تحويل فوري من أجل الحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء^[11].



الشكل (II-26): رسم تخطيطي يوضح مسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء^[12].

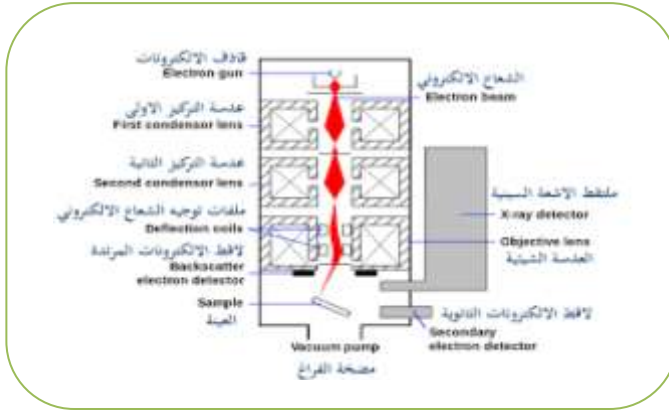


الشكل (II-27): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء ولواحقه^[19].

II-8-5 التشخيص باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أو ما يعرف بـ (MEB) باللغة الفرنسية هو أحد أنواع المجاهر الإلكترونية التي تنتج صور عينة بواسطة مسح ذلك السطح مع شعاع مركز من الإلكترونات. تتفاعل هذه الأخيرة مع الذرات في العينة، و تنتج إشارات مختلفة تحتوي على معلومات حول تضاريس السطح و تكوينه. يتم مسح شعاع الإلكترون بشكل عام باستعمال المسح النقطي و يتم الجمع بين موقع الشعاع مع الإشارة من أجل إنتاج صورة. في حين يمكن الحصول على صور من رتبة (1nm). و يمكن مشاهدة العينات في فراغ عالي، فراغ منخفض و في ظروف رطبة (في المجهر الإلكتروني الماسح البيئي)، و في مجموعة واسعة من درجات الحرارة المنخفضة جدا أو المرتفعة. إن الأسلوب الأكثر شيوعا للمجهر الإلكتروني الماسح هو الكشف عن الإلكترونات الثانوية المنبعثة من

ذرات مثارة عن طريق شعاع الإلكترون (الشكل (II-28)). يتم الاعتماد على تضاريس العينة من أجل عدد الإلكترونات الثانوية التي يمكن اكتشافها من بين أمور أخرى، و بواسطة مسح العينة و جمع الإلكترونات الثانوية التي تنبعث باستخدام كاشف خاص، يتم إنشاء صورة عرض تضاريس السطح [2].



الشكل (II-28): يوضح مكونات المجهر الإلكتروني الماسح [2].

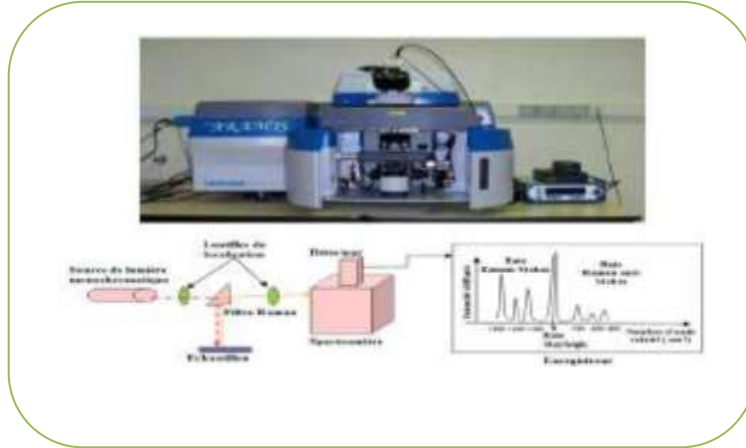
II-8-6 مطيافية رامان:

تعتبر مطيافية رامان أحد التقنيات الحديثة التي تطلبت وقتاً طويلاً لتطويرها مقارنة بمطيافية الأشعة تحت الحمراء، و مع نهاية الثمانينات و بداية التسعينات شهدت تطوراً كبيراً و أصبح لها عدة تطبيقات متنوعة شملت العديدة من المجالات العلمية: الفيزيائية، الكيميائية، البيولوجية، الطبية... إلخ. إن استخدام مجهرية رامان الألياف البصرية في هذه المطيافية جعلها أداة فاعلة في الكيمياء التحليلية كما أنها تساهم في حل العديد من المشاكل خاصة في الكشف عن المركبات الكيميائية و معرفة بنيتها و خصائصها [9].

II-8-6-1 مبدأ عمل جهاز مطيافية رامان:

يعتمد مبدأ مطيافية رامان (الشكل (II-29)) على ظاهرة تبعثر رامان. و لكي تتمكن من دراسة الجزيئات في مطيافية رامان يستلزم ذلك تغيير قابلية استقطاب هذه الجزيئات و ذلك بواسطة تحفيز الجزيء على الدوران أو الاهتزاز. في مطيافية رامان يتم تعريض المادة المراد دراستها إلى إشعاع ضوئي أحادي اللون، و غالباً باستعمال الليزر. يحتوي طيف تردد المادة إلى جانب تردد الضوء الذي تم الإشعاع به (تبعثر ريليه) على ترددات إضافية ناتجة عن الطاقة الداخلية للمادة، و التي تكون مميزة لكل مادة حسب تركيبها. تنتج هذه الطاقة الداخلية عن عمليات فيزيائية داخل جزيئات المادة مثل الدوران، التذبذب، الاهتزازات الكمومية و غيرها. تعرف الخطوط الظاهرة في مطيافية رامان بإسم خطوط ستوكس.

يؤدي التأثير المتبادل بين المادة و الضوء إلى حدوث انتقال للطاقة من الضوء إلى المادة، و الذي يعرف بإسم انزياح ستوكس للطيف، كما يحدث انتقال للطاقة من المادة إلى الضوء، و الذي يعرف بإسم انزياح معاكس لستوكس. و بما أن طول موجة الضوء يتعلق بطاقته فإن انتقال الطاقة يؤدي إلى حدوث تغير في طول موجة الضوء الصادر عن المادة مقارنة مع الضوء الوارد و هو ما يسمى انزياح رامان [57].



الشكل (II-29): يوضح مبدأ عمل جهاز مطيافية رامان [2].

9-II الخاتمة:

تضمن الجزء الأول من هذا الفصل دراسة تعريفية حول الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها و آليات نموها بالإضافة إلى الطرق المختلفة لترسيبها حيث تبين لنا أن طرق الترسيب سواء الفيزيائية أو الكيميائية عديدة ومختلفة اختلافا جوهريا بالإضافة إلى أن جميعها تملك مميزات كما لها عيوب و لذلك لا يمكن تفضيل طريقة بعينها أما الجزء الثاني فقد تضمن مختلف طرق و أجهزة المعاينة و التي من خلالها يمكننا تحديد خصائص الأغشية المرسبة.



قائمة المراجع

- [1] ط. مصباحي، ع. دقة، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر، جامعة حمّة لخضر الوادي، (2017).
- [2] إ. بالطيب، دراسة الخواص البنيوية، المرفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمه بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2019).
- [3] R. A. SMITH, "Semiconductors", Cambridge University, Press 2nd ed, England, (1987).
- [4] F. J. Yusta, M. L. Hitchman and S. H. Shamlan, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications", Mater Chem., vol7, p1421, (1997).
- [5] ن. تومي، دراسة تأثير تركيز الكبريتيد (S^{2-}) على الخصائص البنيوية و الضوئية لأغشية كبريتيد الكاديوم (Cds) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي، مذكرة ماستر، جامعة حمّة لخضر الوادي، (2019).
- [6] K.L. Chopra, "Thin Films Phenomena", McGraw-Hill Book Company, New York, (1969).
- [7] م. حشفي، إ. عيشوش، دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف (Spin Coating)، مذكرة ماستر، جامعة حمّة لخضر الوادي، (2018).
- [8] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de (ZnO) sur des verre ordinaires, Université d'eloued, (2013).
- [9] A. Hafdallah, Etude du Dopage des couches Minces de (ZnO) Elaborées par Spray Ultra-sonique, Mémoire de Magister, université de Constantine, (2007).
- [10] A. S. Jabbar, "A Study of Some Physical Properties of (Cd) Films deposited by locally fabricated D.C. Sputtering", University of Technology, (2006).
- [11] L. Eckortova, "Physics of Thin Films ", Plenum press, (1977).
- [12] و. بن علي، ص. بوشول، تحضير و دراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (Cds) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)، مذكرة ماستر، جامعة حمّة لخضر الوادي، (2018).

[13] S. Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (Cds) préparées par bain chimique (CBD) ", thèse de magister, Université Mentouri Constantine, Algérie, (2009).

[14] م. براء الله، ن. دبة، تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2017).

[15] Soumia. Belhamri, Thèse De Magister, "Elaboration Et Caractérisation Structurale De Couches Minces Sur Dioxyde D'étain SnO_2 ", Ecole Normale Supérieure De L'enseignement Technologique D'oran, (2011).

[16] ف. خلفاوي، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر، جامعة حمه لخضر الوادي، (2018).

[17] Y. KANG, C. G. VANDERWALL, electrical compensation mechanism in Fluorine – doped (SnO_2), Appl. phys. Lett. 111, 152107, (2017).

[18] س. رحمانى، ج. واسع، تحضير و دراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2017).

[19] ف. سعد الله، ح. صوالح احميمة، تحضير و دراسة الأغشية الرقيقة لأغشية كبريتيد الرصاص (PbS) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي، مذكرة ماستر، جامعة حمه لخضر الوادي، (2018).

[20] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons, Inc., 7th edition, (1997).

[21] ع. محمدي، دراسة الطبقات ذات الخاصية المغناطيسية، مذكرة ماستر، جامعة محمد بوضياف المسيلة، (2017).

[22] E. Cetinorgu, S. Gold smith, R.L. Boxman, "Influences of Annealing on the physical properties of filtered vacuum are deposited in the oxide thin film ", journal of noncrystalline solids, vol.353, pp.25, 5- 2602, (2007).

[23] Y .Benkhetta, " Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications», Thesis Doctorate, University Mohamed Khider of Biskra, (2019).

[24] ط. أرفيس، الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذررات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي، مذكرة ماستر، جامعة محمد بوضياف المسيلة، (2018).

[25] B.J.Loklande, P.S PATIL, M.D UPLANE", Deposition of highly oriented (ZnO) films by sporay phyrolysis and their structural, optical and electrical characterization" , Meterials letters, vol 57, p573-579, (2002).

[26] A. Benzagouta, " Effet De La Stœchiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire" ,Thèse De Doctorat , Université De Constantine (2004).

[27] إ.زنو، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية للأفلام الرقيقة لـ (TiO₂) المحضرة بطريقة الـ Sol-Gel، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2016).

[28] N. BOUBRIK, comparaison des effets antireflets du (SnO₂) et (ZnO) utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, mémoire de magister, université de Tizi-Ouzou, (2013).

[29] Y-M. Jiang , "Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur", Thèse De Doctorat, Université De Paris-Sud , (1992).

[30].A.Chenofi, «l'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches mince d'oxyde d'Indium déposées par Spray Ultrasonique», Mémoire de magister, université Biskra, (2012).

[31]F.Ynineb," Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco)», Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, (2009).

[32] ن.نقودي، دراسة الخصائص البنيوية و الكهربائية و الضوئية لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂) المطعمة بالنيكل (Ni) و المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر، جامعة حمه لخضر الوادي، (2018).

[33] ع .مدخل، ترسيب الاغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (Cu_xO_y) المحضرة بطريقة التريزيد البلازمي المغناطيسي المستمر، مذكرة ماستر، جامعة حمه لخضر الوادي، (2019).

[34] E. Salonen, Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon, Physical Review, vol. 63, no. 19, P. 195, (2001).

[35] O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider- Biskra,(2010).

[36] ف.مناصري، م.خلاوي، دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) تحت تأثير حجم المذيب (ماء ثنائي التقطير)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2017).

[37] م.حريز بالقاسم، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الامواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر، جامعة حمه لخضر الوادي، (2014).

[38] F.Kermiche, "Elaboration De Couches Minces (Zno) Par Ablation Laser Et Caractérisation Physique " , Thèse Doctorat En Sciences En Physique , Université Frères Mentouri Constantine , (2015).

[39] F. Cesbron , P. Lebrun , Le Cléach J.-M., Deville J. Quartz Et Autres Minéraux De LaSilice, Minéraux Et Fossiles, Hors Série N°11, P100, (2000).

[40] M . C. Benachour , " Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De (Tio₂) Dopées A L'erbium ,A Différentes Températures Et Epaisseurs ", Mémoire Magistère , Université Mentouri-Constantine, (2011).

[41] ن.حمروني،ع.بليلة، الدراسة البنيوية و الضوئية و الكهربائية لشرايح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر، جامعة حمة لخضر الوادي، (2017).

[42] خ.شدالة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة ب (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2016).

[43] م. بان خالد، دراسة بعض الخواص البصرية و الكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد.30، العدد.6، (2012).

[44] ج. بوصبيح صالح، ص. لبيهيات، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر، جامعة حمة لخضر الوادي، (2018).

[45] ع. ح عمران، ص. حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، مقال. 2، رقم.2، مجلة كلية العلوم، جامعة الكوفة، العراق، (2010).

[46] S.BENHAMIDA, Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse, Thèse Doctorat en sciences en Physique, Université Mohamed Khider –BISKRA, (2018).

[47] ر.صديق عبد الستار الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية (Ni_(1-x) Zn_xO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة بكلوريوس علوم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة ديالي، (2013).

[48] ص. م. متولي، "الأشعة السينية الفوائد والمخاطر"، مطبعة مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، المملكة العربية السعودية، ص.17-19، 99، (2015).

[49] ن . عبد القادر احمد، م. أمين سليمان، "كتاب علم البلورات والأشعة السينية"، سلسلة الفكر العربي، الطبعة الأولى، ص.91، 119-120، (2005).

[50] A. TAABOUCHE "Etude structurale et optique de films minces (ZnO) élaborés par voie physique et/ou chimique" thèse doctorat, Université de Constantine, (2015).

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

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

[53] ه.آمنة، تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالليثيوم (Li)، مذكرة ماستر، جامعة حمة لخضر الوادي، (2016).

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

[55] Vincent Maget, " Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de linge de base et du spectre de raies", Université Henri Poincaré, (2005).

[56] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd Edition, Addison Wesley, London, (1978).

[57] https://ar.wikipedia.org/wiki/مطيافية_رامان, (2020).

الجزء التجريبي

الفصل الثالث:

التركيب التجريبي " تحضير العينات و
تحليل النتائج و مناقشتها "

III-1 تمهيد:

يهدف هذا الفصل الذي ينقسم إلى قسمين إلى عرض نتائج ترسيب أغشية أكسيد الزنك النقي التي تم تحضيرها بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، حيث تطرقنا في القسم الأول من هذا الفصل إلى وصف التجربة و أهم مراحلها بداية من تهيئة الركائز إلى تحضير المحاليل ثم ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقي (ZnO)، أما في القسم الثاني منه فسنعرض و نناقش بالتفصيل النتائج المتحصل عليها من معاينة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة المحضرة و ذلك بعد تعريضها للأشعة فوق البنفسجية المرئية حيث تمكننا الانتقالات الضوئية لهذه الأخيرة من تحديد كل من النفاذية الضوئية، قيمة الفجوة الممنوعة، طاقة أوراخ، معامل الامتصاص، معامل الخمود و معامل الانكسار.

III-2 نظام الترسيب بجهاز رذاذ الانحلال الحراري:

تعد تقنية رذاذ الانحلال الحراري من الطرق الكيميائية الأكثر شيوعا لتحضير الأغشية الرقيقة، و ما يميزها عن غيرها من الطرق بأنها اقتصادية نظرا لقلّة تكاليف تركيبها و بساطة الأجهزة المستخدمة في تحضير الأغشية حيث لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة و مكلفة، كما أنها تمكن من تحضير أغشية رقيقة بمساحات أكبر مما توفرها الطرق الأخرى. و من إيجابيات هذه التقنية أن الأغشية المترسبة تتميز بالتصاقية جيدة و بإستقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن [1].

III-2-1 منظومة الرذاذ الانحلال الحراري:

قمنا بالعمل التجريبي في مخبر الإشعاع و البلازما فيزياء السطوح (LRPPS) بجامعة قاصدي مرباح ورقلة من أجل تحضير أغشية أكسيد الزنك النقي بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، يوضح الشكل (III.1) منظومة الرش الكيميائي الحراري التي تم اعتمادها من أجل تحضير أغشية أكسيد الزنك.



الشكل (1-III): منظومة الرش الكيميائي الحراري التي تم استخدامها [1].

III-2-2- وظيفة العناصر الرئيسية لتركيب التجريبي:

- ✓ حامل الركيزة: و هو عبارة عن لوحة توضع فيها القواعد الزجاجية, بحيث يسخن الحامل بواسطة مفعول جول، كما يمكن التحكم في درجة الحرارة بواسطة جهاز منظم لدرجة الحرارة التي يتصل بها المزدوج الحراري.
- ✓ المرذاذ: هو جهاز يقوم بتحويل المحلول المضغوط بالهواء إلى رذاذ.
- ✓ منظم درجة الحرارة: يعمل على حفاظ درجة الحرارة المختارة على سطح الركيزة.
- ✓ السخان الكهربائي: يعمل على رفع درجة حرارة القواعد الزجاجية إلى الدرجة المطلوبة.
- ✓ الضاغط الهوائي: يعمل على دفع المحلول إلى المرذاذ. [2].

III-2-3 ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري:

تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) النقي على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis)، حيث استخدم خلاص الزنك $Zn(CCH_3OO)_2 \cdot 2H_2O$ الذي يكون على شكل مسحوق ابيض كمصدر للزنك.

تكمن الآلية التي تستند عليها هذه التقنية لتشكيل الأغشية في الحالة النقية، في ارتباط شوارد الزنك مع شوارد الأكسجين الموجودة في الهواء، يليه التوضع على سطح الركيزة الزجاجية و الذي يعتمد على درجة حرارة الركيزة و من هنا يحدث الترسيب للأغشية.

كما تعتمد هذه التقنية في الرش على عدة عوامل نذكر منها:

- ✓ أنواع المواد الأولية.
- ✓ نوع الركيزة الزجاجية.
- ✓ معدل الترسيب.
- ✓ درجة حرارة الركيزة.
- ✓ بعد الركيزة عن جهاز الرش.

III-3 تحضير الأغشية الرقيقة:

تمر عملية تحضير الأغشية الرقيقة بالمراحل الآتية:

- توفير المصادر المطلوبة.
- تهيئة الركائز الزجاجية.
- تحضير المحاليل الكيميائية
- ترسيب المواد المطلوبة على الركائز الزجاجية.

III-3-1 المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد الزنك:

الجدول (III-1): يوضح المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد الزنك.

	<p>1. zinc acetate : خلات الزنك ثنائي الهيدرات: dehydrate ✓ الصيغة الجزيئية: $Zn(CCH_3OO)_2 \cdot 2H_2O$ ✓ الكتلة المولية: 219.51g/mol ✓ الكثافة: $1.74g/cm^3$ ✓ نقطة الانصهار: $273C^\circ$</p>
	<p>2. Méthanol : الميثانول: ✓ الصيغة الجزيئية: CH_3OH ✓ الكتلة المولية: 32.04g/mol ✓ الكثافة: $0.792g/cm^3$ ✓ نقطة الانصهار: $-97.6^\circ C$</p>
	<p>3. Acetic acid : حمض الخل: ✓ الصيغة الجزيئية: CH_3COOH ✓ الكتلة المولية: 60.05g/mol ✓ الكثافة: $1.05g/cm^3$ ✓ نقطة الانصهار: 16.6.</p>

III-3-2 تهيئة الركائز الزجاجية:

III-3-2-1 اختيار الركيزة:

يتم اختيار الركيزة على حسب نوع المعاينة التي سيتم إجراؤها، و يوجد نوعان من الركائز الممكن استخدامها:

III-3-2-1-1 ركائز السيليكون أحادي البلورية:

يعتبر هذا النوع بأنه الركيزة المرجعية المستخدمة في معظم حالات النمو، و ذلك لأنه موصل كما أنه يسمح بتنفيذ جميع تقنيات قياس الطيف التي تتضمن الجسيمات المشحونة (MEB – XPS) بدون حدوث مشكلة خطيرة في تراكم الشحنة على مستوى الركيزة^[3].

III-3-2-1-2 ركائز الزجاجية (الزجاج الصلب):

يتم اعتماد الزجاج كركيزة للترسيب بسبب التمدد الحراري الجيد الذي يظهره مع ZnO ($\alpha_{verre}=8.5 \times 10^{-6} K^{-1}$) و ذلك من أجل تقليل الضغوط على سطح الركيزة^[4], يتم اعتماده أيضا لأسباب اقتصادية^[4] و لشفافيته العالية في المجال المرئي مما يسمح بالحفاظ على الخصائص البصرية للأغشية في الرقيقة^[5]. في دراستنا اخترنا استعمال قواعد زجاجية من نوع (Glass Slide Microscope CAT.NO.7105P) أبعادها $25.4 \times 76.2 \times 1.2$ mm³ و الموضحة في الشكل (III-2)، حيث أن اختيار نوعية الركيزة المناسبة يعد من أهم العوامل التي تساهم في نجاح عملية الترسيب، إلى جانب ذلك من الضروري الانتباه إلى أهمية تنظيف الركائز و العمل في جو معقم قدر الإمكان من أجل تجنب تلوث المحلول و للتخلص من الشوائب أيضا^[6].



الشكل (III-2): الركائز الزجاجية المستخدمة.

III-2-2-3-2 تنظيف الركائز:

يعتبر تنظيف الركائز من الخطوات المهمة التي تساعد في عملية الالتصاق الجيد على شكل أغشية رقيقة وسمك موحد، حيث يكون ذلك من خلال إزالة الدهون و آثار الغبار و خلوها من الحدوش [7]. تتمثل عملية التنظيف في الخطوات التالية:

- ✓ غسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر جيدا لمدة 10 دقائق.
- ✓ تنظيف القواعد الزجاجية بمحلول ميثانول بهدف إزالة الدهون و الشوائب العالقة على سطح القواعد الزجاجية.
- ✓ تغمر القواعد الزجاجية في بيشر يحتوي على مادة الأسيتون لمدة 15 دقيقة لإزالة أي أثر على القاعدة.
- ✓ تجفف القواعد الزجاجية باستخدام مجفف كهربائي مع تجنب اللمس المباشر لعدم تلويثها.

III-3-3-3 تحضير محلول أكسيد الزنك النقي:

من أجل تحضير محلول أكسيد الزنك لترسيبه كأغشية رقيقة، قمنا بداية بقياس كتلة ($m=0.439g$) من خلات الزنك $Zn(CCH_3OO)_2 \cdot 2H_2O$ ذو الكتلة المولية $M=219.51 g/mol$ و التي نتحصل عليها انطلاقا من العلاقة التالية:

$$m_{ZnO} = M_{ZnO} \cdot C \cdot V \quad (1-III)$$

حيث: C: تركيز المحلول يقدر ب $0.1 mol/l$, V: حجم المحلول يقدر ب $20ml$.
بعد سحق كتلة خلات الزنك $Zn(CCH_3OO)_2 \cdot 2H_2O$ في مهراس هاون (Hawn) نقوم بإذابتها بإضافة $(10 ml)$ من الماء المقطر و $(10 ml)$ من الميثانول، ثم نضع المحلول على خلاط مغناطيسي لمدة 30 د لتسريع عملية الذوبان، بعد 15 دقيقة نقوم بإضافة قطرات من أسيتيك أسيد للمحلول من أجل تسريع التفاعل و انحلال المادة.

III-3-3-1 الشروط التجريبية لتحضير غشاء رقيق من أكسيد الزنك النقي:

بعد إنجاز الخطوات السابقة يتم الحصول على المحلول النهائي للترسيب، من أجل القيام بهذه العملية يجب ضبط عدة شروط أهمها:

- تثبيت درجة الحرارة عند 350°C .
- حجم المحلول الابتدائي المستعمل ($V=20\text{ ml}=0.02\text{ l}$)
- تركيز المحلول ($C=0.1\text{ mol/l}$)
- يثبت زمن الترسيب عند 20 min .
- مصدر ذرات الزنك في المحلول الابتدائي $\text{Zn}(\text{CCH}_3\text{OO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- المحافظة على مسافة قدرها 2 cm بين فتحة خروج الرذاذ و الركيزة .

III-3-4 ترسيب أغشية أكسيد الزنك النقي (ZnO) بتقنية رذاذ الانحلال الحراري:

بعد مرور 24 ساعة من تحضير محلول أكسيد الزنك النقي و التأكد من تجانس و عدم وجود شوائب به تبدأ عملية الترسيب بتقنية رذاذ الانحلال الحراري كالتالي:

نقوم بوضع الركيزة على المسخن الكهربائي و تسخن تدريجيا انطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا لدرجة حرارة المطلوبة (350°C)، و هذا لتجنب تأثر الركيزة بالتغيير المفاجئ لدرجة الحرارة، بعدها مباشرة يبدأ المرذاذ بعملية الرش و الحركة في نفس الوقت ذهابا و إيابا لمدة 20 دقيقة ليقوم بمسح كل سطح القاعدة الزجاجية. كما تنظم كمية المحلول المتدفق للحصول على أفضل تجانس للغشاء المرسب. بعد انتهاء عملية الترسيب يغلق السخان الكهربائي و تترك الركيزة فوفا حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المرسبة بإكمال عملية الأكسدة و النمو البلوري و لتجنب كسر الركيزة الزجاجية بسبب الفرق في درجة الحرارة.

III-4 طرق معاينة الأغشية الرقيقة:

كما هو متعارف عليه، فإن تقنيات معاينة الأغشية الرقيقة كثيرة جداً، و لكن لأن الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص البصرية لأغشية ZnO النقي المترسبة عن طريق رذاذ الانحلال الحراري. فقد تم معاينة هذه الأغشية بالاعتماد على طريقة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS Spectrophotometer).

III-5 تحليل النتائج و مناقشاتها:

III-5-1 تحديد سمك الأغشية:

تم تحديد سمك طبقة أكسيد الزنك النقي المحضرة باستخدام الطريقة الوزنية المعروف، حيث قمنا باستعمال الميزان الحساس لقياس وزن القاعدة الزجاجية قبل و بعد عملية الترسيب، بالاعتماد على العلاقة (II-10) تم استنتاج سمك الطبقة، القيم المتحصل عليها موضحة في الجدول (III-2).

الجدول (III-2): قيم كل من سمك العينة، النفاذية، فجوة الطاقة الممنوعة، طاقة أورباخ، معامل الانكسار و معامل الخمود

لأكسيد الزنك النقي

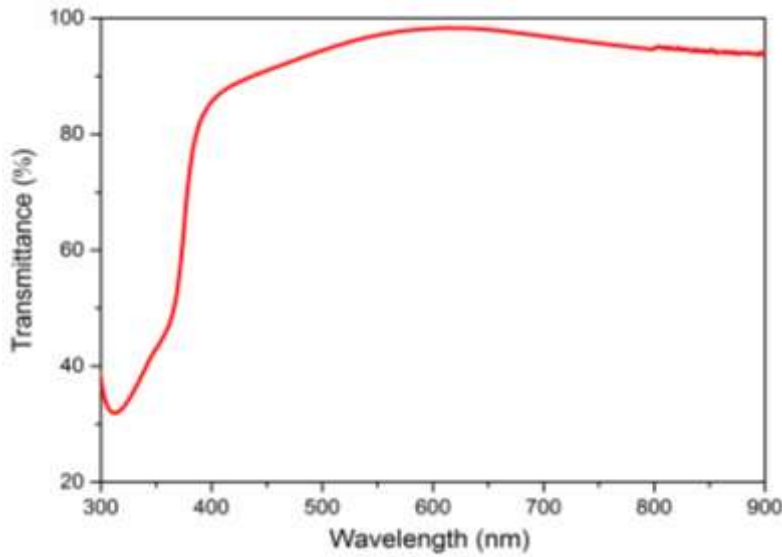
الخواص البصرية لأغشية أكسيد الزنك النقي (ZnO).	
223	سمك العينات d (nm)
97%	النفاذية الضوئية (T) عند (550nm)
3.24	فجوة الطاقة الممنوعة E_g (eV)
326	طاقة أورباخ E_u (meV)
1.67	معامل الانكسار (n) عند (550nm)
$9.79.10^{-4}$	معامل الخمود (k) عند (550nm)

III-5-2 الخصائص الضوئية:

تعد دراسة الخصائص البصرية لأشياء النواقل ذات أهمية كبيرة لكونها تزودنا بالكثير من المعلومات الدقيقة و المهمة المتعلقة بالانتقالات الإلكترونية التي تحدث داخل المادة بالإضافة إلى تحديد قيمة فجوة الطاقة الممنوعة وقيم الثوابت البصرية المعروفة مثل النفاذية الضوئية، (T) معامل الامتصاص (α)، طاقة أورباخ (E_{II})، معامل الانكسار (n) و معامل الخمود (k). ترتبط الخواص الضوئية المذكورة آنفا أساسا بالظروف التجريبية لتحضير هذه المادة و كذلك طريقة الترسيب المستعملة مثل التركيز المولي للمادة المحضرة، حجم المواد المذيبة، درجة الحرارة المستعملة أثناء عملية الترسيب... إلخ^[18].

III-5-2-1 طيف النفاذية الضوئية:

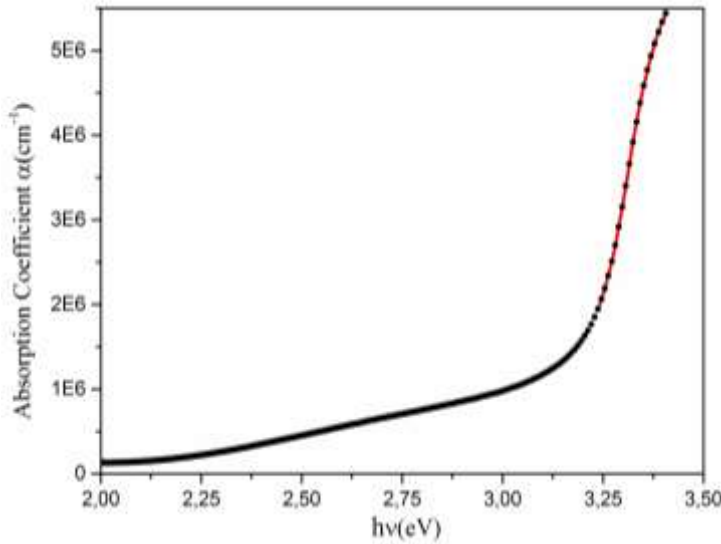
يبين الشكل (III-3) طيف النفاذية الضوئية بدلالة الطول الموجي المتغير ضمن المجال (300-900 nm) لطبقة أكسيد الزنك النقي المحضرة عند درجة حرارة 350°C ، حيث نلاحظ أن طبقة أكسيد الزنك المرسبة تتمتع بشفافية ممتازة، حيث تصل إلى نسبة (97%) في منطقة الطيف المرئي، في حين تكون النفاذية منخفضة في المنطقة فوق البنفسجية. يظهر طيف النفاذية عند أطوال الموجية المحصورة ما بين (310-400 nm) زيادة سريعة في النفاذية، تدعى هذه المنطقة حافة الامتصاص الأساسية و الموافقة للانتقال الإلكتروني المباشر من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، و هذا ما يثبت أن المادة المرسبة هي شبه ناقل.



الشكل (III-3): طيف النفاذية الضوئية لطبقة أكسيد الزنك النقي.

III-2-5-2 معامل الامتصاص

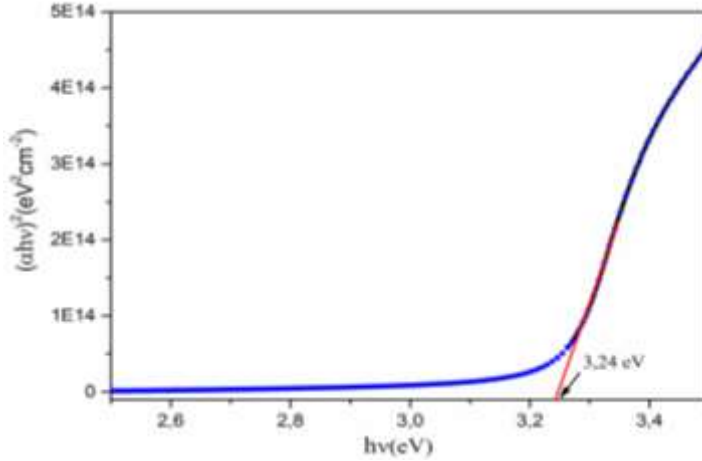
يُعتبر معامل الامتصاص أحد أهم الثوابت البصرية لكونه يعتمد على طاقة الفوتونات الساقطة و على خواص شبه الناقل المتمثلة في فجوة الطاقة الممنوعة و نوع الانتقال الإلكتروني التي تحدث داخل عصابات الطاقة. يظهر الشكل (4-III) تغير معامل الامتصاص (α) كدالة لطاقة الفوتون ($h\nu$) لطبقة أكسيد الزنك النقي. يبين الشكل أن قيمة معامل الامتصاص لأغشية أكسيد الزنك تزايد بصورة تدريجية بزيادة طاقة الفوتون و هذا عند المجال الطاقوي (2-3.25eV)، و يعزى ذلك إلى زيادة النفاذية الضوئية ضمن هذا المدى، كما نستطيع من خلال المجال (2-3.25eV) من حساب قيمة طاقة الامتصاص الأساسية. توضح النتائج المتحصل عليها أن قيمة معامل الامتصاص عند المجال السابق ذكره تكون عالية جدا ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$)، و هذا ما يشير إلى حصول انتقالات الكترونية مباشرة بين عصابتي التكافؤ و النقل¹⁹.



الشكل (4-III): منحنى تغيرات معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.

III-2-5-3 فجوة الطاقة الممنوعة:

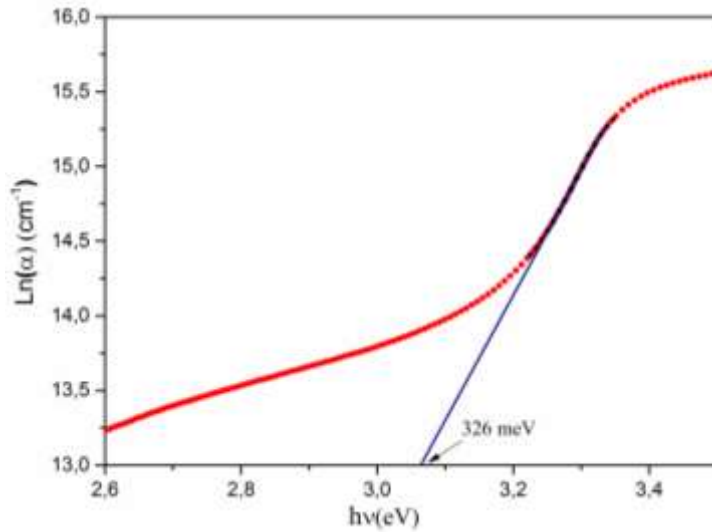
تم تحديد قيمة فجوة الطاقة الممنوعة لطبقة أكسيد الزنك اعتمادا على علاقة ($Tauc$) و هذا برسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لطاقة الفوتون ($h\nu$)، (بحيث α يمثل معامل الامتصاص) و من ثم استغلال امتداد الجزء المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفوتون ($h\nu$) عند النقطة $(\alpha h\nu)^2=0$ ، تعبر نقطة التقاطع هذه على قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح كما يظهر في الشكل (5-III). حيث أن قيمة فجوة الطاقة الممنوعة في حدود (3.24 eV). هذا ما يتطابق مع ما هو منشور في أبحاث علمية سابقة¹⁰.



الشكل (5-III): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقية.

III-5-2-4 طاقة أورباخ:

تم حساب طاقة أورباخ أو ما يعرف بعرض المستويات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة باستغلال المعادلة (9-II)، و ذلك بأخذ مقلوب قيمة ميل الخط المستقيم لمنحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ كدالة لطاقة الفوتون (hv) كما هو مبين في الشكل (6-III). القيم العددية لطاقة ذبول أورباخ لطبقة أكسيد الزنك (ZnO) النقي موضحة في الجدول (2-III). إذ نجد أن قيمة طاقة أورباخ تكون مساوية لـ 326 meV. تتأثر تغيرات قيمة طاقة أورباخ بنسبة وجود العيوب البلورية في المادة. كما وجد في أبحاث سابقة أن قيمة طاقة أورباخ تقل بزيادة درجة الحرارة وتسلق سلوكا معاكسا مع قيمة فجوة الطاقة الممنوعة III.



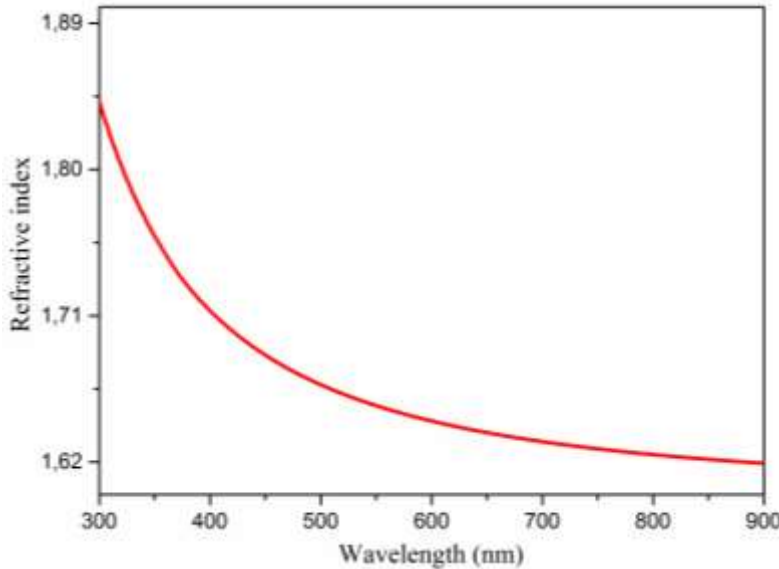
الشكل (6-III): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ كدالة لطاقة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.

III-2-5-5 معامل الانكسار:

يعبر معامل الانكسار (n) على النسبة بين سرعة الموجة الكهرومغناطيسية في الفراغ إلى سرعته داخل المادة، تتعلق قيمته أساسا بنوعية المادة المرسبة و كذا تركيبها البلوري. تم حساب معامل الانكسار (n) استنادا إلى العلاقة التالية:

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

يمثل الشكل (7-III) منحنى تغير معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لطبقة أكسيد الزنك (ZnO) النقي. قد بينت النتائج أنه عند الأطوال الموجية القصيرة (منطقة الطيف فوق بنفسجي) يأخذ معامل الانكسار قيم مرتفعة ثم تأخذ في الانخفاض في منطقة الأطوال الموجية الطويلة (منطقة الطيف المرئي و منطقة تحت الحمراء القريبة)، كما تشير قيمة معامل الانكسار لطبقة أكسيد الزنك (ZnO) النقي عند الطول الموجي (550nm) المبينة في الجدول (2-III) إلى زيادة مهمة في قيمته تكون مساوية لـ 1.67، تتغير قيم قرينة انكسار المواد بصفة عامة بطبيعة سطح المادة المرسبة أو بعبارة أخرى بكثافة المادة و التي تساهم بدورها في التقليل من سرعة انتشار الضوء خلال مروره بالمادة [1].

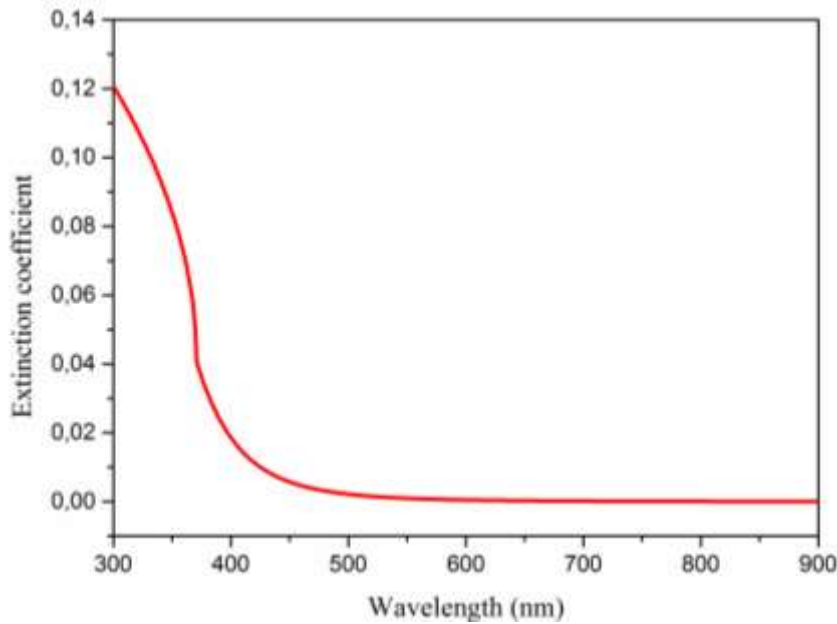


الشكل (7-III): منحنى تغيرات قرينة الانكسار كدالة لطول موجة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.

III-5-2-6 معامل الخمود

يمثل معامل الخمود (k) مقدار التوهين الحاصل في شدة الموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة و بمفهوم آخر يعبر عن مقدار الطاقة التي يمتصها الغشاء المرسب. تم حساب معامل الخمود للغشاء المحضر لأكسيد الزنك النقي (ZnO) وفق العلاقة (6-II). الشكل (8-III) يبين تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لغشاء أكسيد الزنك النقي المحضر بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، أظهرت النتائج أن معامل الخمود يتزايد تدريجياً بتزايد طاقة الفوتون عند منطقة الطيف فوق بنفسجي و هذا يدل على أن هناك زيادة الامتصاصية و بالتالي زيادة في معامل الخمود (k)، ثم يعقب ذلك ثبات نسبي عند منطقة الطيف المرئي و منطقة تحت الحمراء القريبة.

تم حساب معامل الخمود (k) المتوسط عند الطول الموجي (550nm) المبينة في الجدول (2-III)، قد أظهرت النتائج أنه يساوي إلى $9.79.10^{-4}$ ، صغر قيمة هذا الأخير عند هذا المجال يدل على أن سطح العينات متجانس و ذو امتصاص غير معتبر في طاقة الفوتون الواردة¹²¹.



الشكل (8-III): منحني تغيرات معامل الخمود كدالة لطول موجة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.

III-6 الخاتمة:

تم خلال هذا الفصل التعرف على العمل التجريبي المستخدم لتحضير أغشية أكسيد الزنك النقي باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري، كما تطرقنا أيضا إلى معاينة هذه الأغشية بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجسة- المرئية، بغرض تحديد خصائصها الضوئية، حيث بينت لنا دراسة الخصائص الضوئية من خلال طيف النفاذية أن أغشية أكسيد الزنك تتميز بنفاذية عالية في المجال المرئي، كما أنها تتميز بمعامل امتصاص مرتفع في هذا المجال.



قائمة المراجع

- [1] بالطيب إبراهيم، دراسة الخواص البنيوية المورفولوجية و الضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة (2019).
- [2] ع.ح.عمران، ص.حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، كلية العلوم المحضرة، جامعة الكوفة، (2010).
- [3] H.Belkacemi, Dépôt et caractérisations des couches minces de ZnO avec Différentes Sources de Zinc, Mémoire Magister en Physique, Université Mohamed Kheider- Biskra, (2011).
- [4] A.Hafdallah, Etude du Dopage des couches Minces de (ZnO) Elaborées par Spray Ultra-sonique, Mémoire de Magister, université de Constantine, (2007).
- [5] ط.أرفيس، الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذررات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي، مذكرة ماستر، جامعة محمد بوضياف المسيلة، (2018).
- [6] ل.سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، (2016).
- [7] ف.سعد الله، ح.صوالح احميمة، تحضير و دراسة الأغشية الرقيقة لأغشية كبريتيد الرصاص (PbS) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي، مذكرة ماستر، جامعة حمه لخضر الوادي، (2018).
- [8] S. Yılmaz, E. McGlynn, E. Bacaksız, J. Cullen, R. K. Chellappan, Structural, optical and magnetic properties of Ni-doped ZnO micro-rods grown by the spray pyrolysis method, Chemical Physics Letters, 525–526, 72-76, (2012).
- [9] M. Rajendraprasad Reddy, V. Supriya, M. Sugiyama, K. T. Ramakrishna Reddy, Physical Investigations on ZnO:Ni Layers Deposited by Spray Pyrolysis, Article ID 508170, (2013).

[10] V A Owoeye, E Ajenifuj, E A Adeoye, G A Osinkolu, A P Popoola, Microstructural and optical properties of Ni-doped ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique, Materials Research Express, Volume 6, 8, (2019).

[11] ر. عبدالله منيف، ر. عبد الوهاب إسماعيل، ص. جاسم محمد، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، 18(1)، (2013)

[12] م. ع. منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Cu) المحضرة بطريقة APCVD، المجلة الأردنية للفيزياء، العدد 103، المجلد 5 ص. 89، (2012).

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

قمنا في هذا العمل بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقي باستخدام تقنية رذاذ الانحلال الحراري (Spray Pyrolysis)، على قواعد زجاجية عند درجة حرارة 350 C° لمدة 20 دقيقة، حيث قمنا باستعمال المحلول من مادة خلات الزنك ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) كمصدر لشوارد الزنك بتركيز 0.1 mol/l . تمت دراسة الخواص البصرية لهذه الأغشية، ذلك سعياً للحصول على أغشية رقيقة بمواصفات جيدة، و تحسين خواصها الفيزيائية في منطقة الطيف المرئي.

أوضحت دراسة الخواص البصرية للأغشية المحضرة خلال التحليل الطيفي لنفاذية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (uv-vis)، في مجال الأطوال الموجية (300-900 nm)، أن أغشية أكسيد الزنك تتمتع بشفافية ممتازة، تصل نسبتها إلى (97%) في منطقة الطيف المرئي. كما أشارت النتائج المتحصل عليها، أن قيمة معامل الامتصاص عالية جدا ضمن المجال فوق البنفسجي، هذا ما يفسر بالانتقالات الكترونية مباشرة بين حزمتي التكافؤ و النقل. في حين قدرت قيمة فجوة الطاقة الممنوعة من خلال رسم منحني تغيرات $(\alpha hv)^2$ وفقا لتغيرات (hv) بـ (3.24 eV)، هذا ما يتطابق مع أبحاث العلمية السابقة. كما لاحظنا أن قيمة فجوة الطاقة تسلك سلوكا معاكسا مع قيمة طاقة أوريباخ، التي كانت مساوية لـ 326meV.

تم تحديد قيمة معامل الانكسار لأغشية أكسيد الزنك النقي، التي قدرت بـ 1.67 عند الطول الموجي (550nm)، حيث تساهم هذه الأخيرة في التقليل من سرعة انتشار الضوء خلال مروره بالمادة. كما أظهرت النتائج أن قيمة معامل الحمود مساوية إلى $9.79.10^{-4}$ عند الطول الموجي (550nm)، صغر قيمة هذا الأخير عند هذا المجال، دلت على أن سطح العينات متجانس، ذو امتصاص غير معتبر في طاقة الفوتون الواردة ضمن المجال المرئي.

من خلال هذا العمل، تبين أن الأغشية المحضرة تمتلك خصائص فيزيائية جيدة تتوافق مع البحوث المنشورة، مما يسمح استغلالها في عدة تطبيقات بصرية مثل: الشائيات الباعثة للضوء، حساسات الغاز و تطبيقات التحفيز الضوئي.

إن الأمر لا يتوقف عند هذا الحد بل يتعداه، فهذا العمل يتطلب دراسة أوسع و وقت أطول لتشخيص أكثر، و هذا لتقديم نتائج أفضل، و إثبات استعماله باستخدام تقنيات تحليل أخرى كاستعمال الأشعة تحت الحمراء و فعل هول (Effet Holl) من أجل معرفة حركية و نوع حاملات الشحنة، كما يمكن استخدام تقنيات ترسيب جديدة للتعرف على التأثيرات التي تبديها أغشية أكسيد الزنك وفق متغيرات (درجة الحرارة، و زمن الترسيب)، كما يمكن دراسة تأثير تغير التراكيز و كذلك تغيير طبيعة الركائز المرسب عليها كاستعمال البلاستيك مثلاً. و أهم من ذلك إضافة عنصر تطعيم باستعمال مختلف ذرات المعادن كالكوبالت (Co)، النحاس (Cu) و الفلور (F) ... وغيرها. حيث يمكن لكل واحد من هذه العوامل أن يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال.

أكسيد الزنك (ZnO) هو مادة تنتمي إلى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة ذو خواص فيزيائية هامة و هو ما يجعلها أكثر المواد استعمالا في مجالات عدة مثل: الإلكترونيات الضوئية و الخلايا الكهروضوئية... إلخ. في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البصرية لأغشية أكسيد الزنك النقي و ذلك انطلاقا من مادة خلات الزنك ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)، يتم ترسيب المحلول على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة $350^\circ C$ لمدة 20 دقيقة و ذلك من خلال تقنية رذاذ الانحلال الحراري.

اشتمل البحث على دراسة طيف النفاذية، الامتصاصية، فجوة الطاقة، طاقة أورباخ، معامل الانكسار و معامل الخمود للأغشية المحضرة. و قد أظهرت النتائج أن أغشية أكسيد الزنك تتمتع بشفافية عالية تصل نسبتها إلى (97%) في منطقة الطيف المرئي و تمتلك فجوة طاقة تقدر بـ (3.24 eV) كما تمتاز بمعامل امتصاص عالي جدا في المجال الطاقوي (2-3.25eV) و طاقة أورباخ مساوية لـ 326meV تسلك سلوك معاكس مع قيمة فجوة الطاقة. كما حدد معامل الانكسار بـ 1.67 و معامل الخمود بـ $9.79 \cdot 10^{-4}$ عند الطول الموجي (550nm) و الذي أثبت أن سطح العينات متجانس و لا يعاني امتصاص في طاقة الفوتون الواردة.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك – الأكاسيد الموصلة الشفافة – تقنية رذاذ الانحلال الحراري.

Zinc oxide (ZnO) is a material belonging to the family of transparent conductive oxides with important physical properties, which is what makes it the most widely used material in many fields such as: optoelectronics, photoelectric cells, etc.

In this work, we study the optical properties of pure zinc oxide thin films based on zinc acetate material ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$). The solution is deposited on glass substrates under a temperature of $350^\circ C$ for 20 minutes through the spray pyrolysis technique.

The research included the study of transmittance spectrum, absorbance, energy gap, Urbach energy, refractive index and extinction coefficient of the prepared films. The results showed that zinc oxide films have high transparency, reaching (97%) in the visible region, and have an energy gap of (3.24 eV), as well as a very high absorption coefficient in the range (2-3.25) eV. However, the Urbach energy value equal to 326meV which is opposite to the energy gap value. Also, the refractive index was determined as 1.67 and the extinction factor were $9.79 \cdot 10^{-4}$ at the wavelength (550nm), which proved that the surface of the samples is homogeneous and does not suffer absorption in the incoming photon energy.

Keywords: zinc oxide, transparent conductive oxides, pyrolysis spray technique.