



جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الفيزياء

مذكرة ماستر أكاديمي
مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء
التخصص: فيزياء المواد
من إعداد: خنفر حنان
بعنوان:

**دراسة الخواص الضوئية لأنغشية رقيقة من أكسيد الزنك
النقي (ZnO) المحضرة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري**

نوقشت يوم:

2020/09/28

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

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

الموسم الجامعي 2020/2019

قال تعالى:

يرفع الله الذين امنوا منكم
والذين اوتوا العلم درجات

الإهداء

مرت قاطرة البحث بكثير من العوائق، ومع ذلك حاولت أن أتخطاها بثبات بفضل من الله
ومنه.

الى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة... ونصح الأمة... إلى نبي الرحمة ونور العالمين
"سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم"

إلى من كله الله بالهيبة والوقار... إلى من علمني العطاء بدون انتظار... إلى من أحمل اسمه بكل
افتخار... أرجو من الله أن يمد في عمرك لترى ثمار قد حان قطافها بعد طول انتظار
والدي العزيز

الى من وضع المولى سبحانه وتعالى الجنة تحت قدميها ووقرها في كتابه العزيز... إلى معنى
الحب والحنان والتفاني... إلى بسمة الحياة وسر الوجود
أمي الحبيبة

الى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب
جدتي العزيزة

إلى من لم أراه ولن أنساه... إلى من رحل عن الدنيا ولا زال حي في قلوبنا تغمده الله برحمته
الواسعة

جدي العزيز

إلى من حبهم يجري في عروقي... يلهج بذكراهم شقيقاتي وأشقائي

إلى من كانوا لي نعم السند والأهل... أعمامي وعماتي

إلى الأخوة وأخوات إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء إلى ينابيع الصدق الصافي
إلى من معهم سعدت برفقتهم في دروب الحياة الحلوة والحزينة سرت إلى من كانوا معي على
طريق النجاح والخير إلى كل من عرفت كيف أجدهم وعلموني ألا أضيعهم.

شكـر وامتـنان

قال الله تعالى (لئن شكرتم لأزيدنكم)

الحمد لله رب العالمين الذي ميز طريق الهداية في متاهات الغواية، اللهم اجعل أعمالي فلاحا وأخرها نجاحا اللهم أخرجني من الظلمات الوهم وأكرمني بنور الفهم، والصلاة والسلام على خير الأولين والآخرين (رسول الله صلى الله عليه وسلم).

ولا يسعني وأنا أضع اللمسات الأخيرة لهذه الرسالة إلا أن أتقدم بوافر الشكر والامتنان الى أستاذي الفاضل الدكتور بن حميدة سفيان، لإشرافه على الرسالة ومتابعته المستمرة لي والدعم المتواصل طيلة فترة البحث أسأل الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه خدمة للعلم.

كما أتقدم بجزيل الشكر لأعضاء اللجنة المناقشة كل من الأستاذ "تليلي محمد الصالح" رئيسا والأستاذ "بن بلقاسم خلف الله" والأستاذة "عياط زهية" مناقشين على تفضلهم بمناقشة هذا العمل.

وكل من قدم لي يد العون وساهم LRPPS، كما أتقدم بجزيل الشكر للأستاذ رئيس المخبر بمساعدتي في هذا العمل الثمين.

والى كل من سقط من قلبي سهوا.

وفي الأخير لا أنسى أساتذة قسم الفيزياء فلهم جزيل الشكر على كل ما بذلوه من جهود خلال مشوارنا الدراسي

قائمة الفهارس

فهرس المحتويات

الصفحة	العنوان
II	الإهداء.....
III	شكر وامتنان.....
XIII- IX	فهرس المحتويات.....
XV- XIV	قائمة الأشكال والصور.....
XI	قائمة الجداول.....
XIII-XII	قائمة الرموز.....
XVI	قائمة الاختصارات.....
3-1	المقدمة العامة.....
4	مراجع المقدمة العامة.....
الفصل الأول: عموميات حول أشباه الموصلات	
5	مقدمة.....
6	1-1-1- أنواع أشباه الموصلات.....
6	1-1-1- أشباه الموصلات الذاتية (النقية).....
7	2-1-1- أشباه الموصلات غير الذاتية (المشوبة).....
7	1-2-1-1- أشباه الموصلات من النوع السالب.....
8	2-2-1-1- أشباه الموصلات من النوع الموجب.....
9	2-1- البنية البلورية لأشباه الموصلات.....
9	1-2-1- أشباه الموصلات العشوائية (غير المتبلورة).....
9	2-2-1- أشباه الموصلات البلورية.....
9	1-2-2-1- أشباه الموصلات أحادية التبلور.....
9	2-2-2-1- أشباه الموصلات متعددة التبلور.....
10	3-1- الانتقالات الإلكترونية لأشباه الموصلات.....
10	1-3-1- الانتقالات الإلكترونية المباشرة.....
11	2-3-1- الانتقالات الإلكترونية الغير مباشرة.....
12	مراجع الفصل الأول.....

الفصل الثاني: الأكاسيد الموصلة الشفافة

15	مقدمة
15	1-II-1- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):
17	2-II-2- أهم مميزات الأكاسيد الموصلة الشفافة.....
17	3-II-3- أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
18	4-II-4- شرح بنية الأكاسيد الناقلة
18	5-II-5- خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
18	1-5-II-1- الخصائص الكهربائية
18	1-1-5-II- الفاصل الطاقى (Eg)
19	2-1-5-II- الناقلية الكهربائية:
19	3-1-5-II- المقاومة السطحية:
19	4-1-5-II- الحركة الكهربائية.....
20	5-1-5-II- ثابت العزل الكهربائي.....
20	2-5-II- الخصائص الضوئية
21	1-2-5-II- النفاذية:.....
22	2-2-5-II- الانعكاسية.....
22	3-2-5-II- الامتصاصية.....
22	4-2-5-II- معامل الامتصاص.....
22	5-2-5-II- معامل الخمود.....
23	6-2-5-II- معامل الانكسار.....
24	7-2-5-II- التوصيلة البصرية
24	6-II-6- الطول الموجي والخصائص الضوئية لأكسيد ناقل شفاف (أعمال E.Elangovan)
26	7-II-7- معامل الجودة.....
27	8-II-8- أكسيد الزنك.....
27	1-8-II-1- تعريف أكسيد الزنك.....
28	2-8-II-2- خصائص أكسيد الزنك.....
28	1-2-8-II- الخصائص الفيزيائية والكيميائية.....
29	2-2-8-II- الخصائص البنيوية.....
29	3-2-8-II- الخصائص الكهربائية.....
30	4-2-8-II- الخصائص الضوئية.....
31	5-2-8-II- الخصائص الميكانيكية.....

31 الخصاص المغناطيسية. II-8-2-6-
31 الخصاص الكهروإجهادية. II-8-2-7-
32 تطبيقات أكسيد الزنك. II-9-9-
32 الخلايا الشمسية. II-9-1-
32 الصمامات الباعثة للضوء. II-9-2-
33 مولدات الكهرباء. II-9-3-
34 حساسات الغاز. II-9-4-
34 الخلاصة.
35 مراجع الفصل الثاني.
الفصل الثالث: طرق الترسيب وتقنيات التحليل	
39 تمهيد.
39 مفهوم الأغشية الرقيقة. III-1-1-
39 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة. III-2-1-
40 حالة وسط النقل الصلب. III-2-1-1-
40 حالة وسط النقل السائل. III-2-2-2-
40 حالة وسط النقل الغازي أو الفراغ. III-2-3-3-
41 العوامل المؤثرة على تكوين الطبقات. III-3-3-
41 آليات ترسيب الطبقات الرقيقة. III-4-4-
41 المصدر. III-4-1-1-
41 النقل. III-4-2-2-
42 الترسيب. III-4-3-3-
42 التنوي (La nucléation). III-4-3-1-1-
42 الإلتحام (La coalescence). III-4-3-2-2-
43 النمو. (La croissance). III-4-3-3-3-
44 التحليل (L'analyse): III-4-4-4-
44 تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة. III-5-5-
45 Méthodes physiques الفيزيائية. III-5-1-1-
45 الرش المهبطي La pulvérisation cathodique. III-5-1-1-1-
46 الإقتلاع بالليزر Ablation laser. III-5-1-2-2-
47 التبخر في الفراغ Evaporation sous. III-5-1-3-3-

vide
47Méthodes chimiques 2-5-III الطرق الكيميائية
47Spray pyrolyse 1-2-5-III الرش الكيميائي الحراري
49Chemical vapor deposition (CVD) 2-2-5-III الترسيب الكيميائي للأبخرة
51	Méthode de Sol- 3-2-5-III تقنية المحلول الهلاميgel
536-III طرق معاينة الطبقات الرقيقة.
531-6-III طرق تحديد الخصائصالبنوية.
531-1-6-III الأشعة السينية.
562-1-6-III تحديد الخصائص البنوية باستعمال الأشعة السينية.
583-1-6-III مطيافية الأشعة تحتالحمراء.
602-6-III طرق تحديد الخصائصالضوئية.
611-2-6-III التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية.
622-2-6-III تحديد الخصائص الضوئية باستعمال الأشعة فوقالبنفسجية.
643-6-III طرق تحديد الخصائصالكهربائية.
641-3-6-III تقنية المسابرالأربعة.
652-3-6-III مفعول هول.
67خلاصة.
68	مراجع الفصل الثالث
	📖 الفصل الرابع: طرق الترسيب وتقنيات التحليل
73مقدمة.
731-VI منظومة الرش الكيميائي الحراري Spraypyrolysis
742-VI الشروط التجريبية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك

	ZnO
74	3-VI- تحضير الأغشية الرقيقة.....
75	1-3-VI- تنظيف الركائز الزجاجية.....
75	2-3-VI- تحضير المحاليل الكيميائية.....
76	3-3-VI- ترسيب الطبقات الرقيقة.....
77	4-VI- العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة.....
78	5-VI- تحديد سمك الأغشية.....
79	6-VI- الخصائص الضوئية.....
79	1-6-VI- طيف النفاذية الضوئية.....
80	2-6-VI- معامل الامتصاص.....
81	3-6-VI- فجوة الطاقة الممنوعة.....
82	4-6-VI- طاقة أوريانخ.....
82	5-6-VI- معامل الانكسار.....
83	5-6-VI- معامل الخمود.....
84	الخلاصة.....
85	مراجع الفصل الرابع.....
86	الخاتمة العامة.....
88	الملخص.....

قائمة الأشكال والصور

الفصل الأول: عموميات حول أشباه الموصلات

6	مخططات الطاقة للمواد مختلفة.....	الشكل (I.1)
7	حزم الطاقة للمواد شبه الموصلة الذاتية.....	الشكل (I.2)
8	(أ): (ذرة زرنيخ في بلورة سيليكون) الشائبة المانحة تقدم إلكترون زائد الى البلورة..... (ب): مخطط الطاقة للمواد ذات النوع السالب.....	الشكل (I.3)
8	(أ): (ذرة بور في بلورة سيليكون) الشائبة المانحة تقدم فجوة زائدة الى البلورة..... (ب): مخطط الطاقة للمواد ذات النوع الموجب.....	الشكل (I.4)
10	ترتيب الذرات للمواد.....	الشكل (I.5)
11	الانتقالات الإلكترونية في أشباه الموصلات.....	الشكل (I.6)

الفصل الثاني: الأكاسيد الموصلة الشفافة

21	الظواهر الثلاثة (الانعكاسية، النفاذية، الامتصاصية) داخل المادة الصلبة.....	الشكل (II.1)
24	معامل الإنكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل وبتراكيز مولية مختلفة.....	الشكل (II.2)
24	طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف.....	الشكل (II.3)
28	أكسيد الزنك (a-على شكل مسحوق، b-على شكل بلورة).....	الشكل (II.4)
29	مختلف أنواع البنية البلورية لأكسيد الزنك.....	الشكل (II.5)
32	الهيكل الأساسي للخلية الشمسية.....	الشكل (II.6)
33	رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من أنصاف النواقل.....	الشكل (II.7)
33	مولد نانوي للتيار الكهربائي يعتمد على أسلاك النانوية لأكسيد الزنك.....	الشكل (II.8)
34	مبدأ عمل حساسات الغاز.....	الشكل (II.9)

الفصل الثالث: طرق الترسيب وتقنيات التحليل

40	مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة.....	الشكل (III.1)
42	رسم تخطيطي يوضح مرحلة التنوي لتشكيل طبقة رقيقة.....	الشكل (III.2)
43	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام، (أ) بداية الإلتحام و(ب) الخطوة الأخيرة للإلتحام.	الشكل (III.3)
43	رسم تخطيطي لمرحلة نمو الطبقة الرقيقة.....	الشكل (III.4)
44	رسم تخطيطي يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة.....	الشكل (III.5)
46	رسم تخطيطي لطريقة الرش المهبطي.....	الشكل (III.6)
46	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الإقتلاع بالليزر.....	الشكل (III.7)
47	رسم توضيحي لطريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ.....	الشكل (III.8)

49	رسم توضيحي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإتحلال الحراري.....	الشكل (III.9)
50	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي.....	الشكل (III.10)
52	رسم توضيحي لتقنية المحلول الهلامي Sol-Gel.....	الشكل (III.11)
52	مخطط يوضح مختلف تقنيات لترسيب الأغشية الرقيقة.....	الشكل (III.12)
54	الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية.....	الشكل (III.13)
54	مخطط يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة من المستويات حسب شرط براغ....	الشكل (III.14)
54	مخطط توضيحي لجهاز إنعراج الأشعة السينية.....	الشكل (III.15)
57	صورة لجهاز انعراج الأشعة السينية.....	الشكل (III.16)
59	امتصاص الأشعة تحت الحمراء.....	الشكل (III.17)
60	رسم تخطيطي يوضح طريقة التبخر الكيميائي.....	الشكل (III.18)
60	مخطط مطياف الامتصاص ما تحت الأحمر ولواحقه.....	الشكل (III.19)
61	جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).....	الشكل (III.20)
62	رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة.....	الشكل (III.21)
63	يوضح طيف فجوة الطاقة لأكسيد الزنك النقي.....	الشكل (III.22)
65	رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة.....	الشكل (III.23)
66	رسم توضيحي لمفعول هول لشبه ناقل من نوع P.....	الشكل (III.24)
الفصل الرابع: تحضير العينات لتحليل النتائج ومناقشتها		
73	مخطط يوضح الخطوات المتبعة في الجزء العملي لهذه الدراسة.....	الشكل (IV.1)
74	منظومة الرش الكيميائي الحراري التي تم استخدامه في الدراسة.....	الشكل (IV.2)
75	مادة أسيتات الزنك $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$	الشكل (IV.3)
76	خطوات تحضير المحلول.....	الشكل (IV.4)
80	طيف النفاذية الضوئية لطبقة أكسيد الزنك النقي.....	الشكل (IV.5)
81	منحنى تغيرات معامل الإمتصاص كدالة لطاقة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.....	الشكل (IV.6)
81	منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لطاقة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.....	الشكل (IV.7)
82	منحنى تغيرات $Ln(\alpha)$ كدالة لطاقة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.....	الشكل (IV.8)
83	منحنى تغيرات قرينة الإنكسار كدالة لطول موجة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.....	الشكل (IV.9)
84	منحنى تغيرات معامل الخمود كدالة لطول موجة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي	الشكل (IV.10)

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
	الفصل الثاني: عموميات حول الأغشية الرقيقة وطرق التحليل	
16	أهم الأكاسيد الموصلة الشفافة مع سنة اكتشافها.....	الجدول(II.1)
17	الأكاسيد البسيطة والمركبة.....	الجدول(II.2)
17	يوضح أهم أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة.....	الجدول(II.3)
18	الفواصل الطاقية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.....	الجدول(II.4)
27	جدول يوضح معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة.....	الجدول(II.5)
28	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك.....	الجدول(II.6)
29	بعض الخصائص الكهربائية لـ ZnO.....	الجدول(II.7)
30	الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك.....	الجدول(II.8)
	الفصل الرابع: تحضير العينات تحليل النتائج ومناقشتها	
	قيم كل سمك العينة، النفاذية، فجوة الطاقة الممنوعة، طاقة أورياخ، معامل الانكسار ومعامل الخمود لأكسيد الزنك النقي.....	الجدول(IV.1)
79		

قائمة الرموز والوحدات

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

قائمة الرموز والوحدات

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
cm⁻³	الفاصل الطاقى الاساسى للمادة	N_c
°	زاوية الانعراج	θ
Å°	طول موجة الأشعة السينية	λ
Å°	المسافة بين المستويات البلورية	d_{hkl}
m eV	طاقة أورباخ	E_u
eV	طاقة الفوتون	$h\nu$
--	معامل انكسار	s
A	التيار	I
V	الجهد	V
--	معامل التناسب	K
K⁻¹	التمدد الحرارى للزجاج	α_{verre}
K⁻¹	التدد الحرارى لأكسيد الزنك	α_{ZnO}
g	الكتلة	m
g/mol	الكتلة المولية	M
mol/l	التركيز المولى	C
l	الحجم	V

قائمة الاختصارات

أكاسيد موصلة شفافة	Transparent carrier oxides	TCO
حزمة النقل	Conduction band	CB
حزمة التكافؤ	Valence Band	VB
التوضيح الكيميائي للأبخرة	Chemical Vapor Deposition	CVD
انعراج الأشعة السينية	X-ray diffraction	XRD
ضغط منخفض	Low Pressure	LP
الترسيب الفيزيائي للأبخرة	Physical Vapor Deposition	PVD
الترسيب الكيميائي للأبخرة	Chimiqical	CVD
بواسطة البلازما	Par Plasma	PE
الفوق البنفسجية	Ultraviolet	UV
التفريغ العالي	Ultra-HigtVacuun	UHV
المرئية	Visible	ViS
إزاحة Burstien Moss	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 الالكتروني الماسح	Scanning Electron Microscope	SEM

المقدمة العامة:

أظهرت السنوات الأخيرة لتطبيقات أشباه الموصلات اتجاهها عاما نحو التصغير. لهذا السبب تعتبر الطبقات الرقيقة ذات أهمية خاصة في حل مشاكل الوقت، التي تسمح بتوفير مواد ذات الحجم الصغير مع مرونة الاستخدام.

تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي أسهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها التي يصعب الحصول عليها وهي بشكلها الطبيعي فالأغشية الرقيقة هي مواد ذات سمك قليل جدا لا يتجاوز المايكرومتر الواحد، ونظرا لأن طبقة الغشاء رقيقة فإنها ترسب على مواد مختلفة تعرف بقواعد الأساس، وتعتمد هذه الأخيرة على طبيعة الدراسة والهدف منها، ومن هذه المواد الزجاج، السيليكون والمعادن^[1].

تحظى الأغشية الرقيقة في الوقت الراهن بعناية كبيرة، ذلك لاستخدامها ضمن مجالات متعددة، إذ تدخل في تصنيع العديد من مكونات الأجهزة الإلكترونية الرقيقة، الكواشف، ومرشحات التداخل، إضافة إلى استخدامها عدد كبير من المجالات البصرية كتصنيع المرايا والألواح الحساسة للموجات الكهرومغناطيسية، وتدخل أيضا في صناعة الدوائر الكهربائية المتناهية الدقة، ونظرا لصغر حجمها وخفة وزنها فقد دخلت في مجال بناء الحساسات الإلكترونية الرقمية وفي تطوير أجهزة أبحاث الفضاء^[2].

تعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ذات أهمية تكنولوجية كبيرة نظرا لخصائصها الكهربائية والبصرية، التي تتميز بها، ويتم تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) الجيدة من خلال الموصلية الكهربائية القوية جنبا إلى جنب مع معدل امتصاص منخفض في الطيف المرئي وانعكاس عال في الأشعة تحت الحمراء.

إن التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضيرها مثل: طريقة الرش بالانحلال الحراري وطريقة الحمام الكيميائي، ويعتمد استخدام طريقة دون غيرها على عوامل عدة، من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استعمال هذه الأغشية وكلفة التحضير^[3].

تعد طريقة الرش بالإنحلال الحراري (المعتمدة في هذا العمل) من أنجع الطرق المستخدمة في تحضير أغشية رقيقة، ذات مواصفات على درجة عالية من النقاوة والدقة والسيطرة على سمك الغشاء وتجانسه، وذلك لما تمتاز به هذه الطريقة من ترسيب أغشية بمساحات واسعة وتكلفة قليلة مقارنة مع التقنيات الأخرى.

يعد أكسيد الزنك من ضمن الأكاسيد الشفافة الناقلة التي لقيت اهتمام لدى الباحثين، وخاصة في السنوات الأخيرة وهذا بفضل خاصيته المزوجة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي، بالإضافة الى امتيازه بناقلية كهربائية جيدة.

أكسيد الزنك هو مادة واعدة سهلة التحضير كشرائح رقيقة بطريقة الرش بالإنحلال الحراري، ونحصل عليه من العديد من المواد كمادة أسيتات الزنك ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)، في دراستنا هذه سنقوم بترسيب أكسيد الزنك النقي من أجل الحصول على قطب ناقل شفاف وهذا يتطلب دراسة معمقة لتحديد الخصائص الضوئية (النفاذية، معامل الإمتصاص، معامل الانكسار... الخ).

الهدف من هذا العمل هو الوقوف عند طرق تحضير الشرائح الرقيقة والتعرف أكثر على طريقة الرش بالإنحلال الحراري وكذلك استخدام طرق المعاينة لتحديد خصائص شرائح محضرة من أكسيد الزنك النقي بالإضافة الى تحضير عينات من ZnO مخبريا في مخبر LRPPS (Univ Ouargla).

ينقسم هذا العمل الى أربعة فصول:

❖ الفصل الأول:

يتضمن هذا الفصل دراسة نظرية لأهم المفاهيم حول أشباه الموصلات وأنواعها وأبرز ما تتميز به من خصائص فيزيائية وكيميائية.

❖ الفصل الثاني:

تم التطرق الى مفهوم الأكاسيد الموصلة الشفافة وأنواعها وأهم خصائصها ومميزاتها، ثم خصصنا جزءا مهما لأكسيد الزنك وذكر أهم خصائصه وتطبيقاته.

❖ الفصل الثالث:

تم فيه تعريف الطبقات الرقيقة ومبدأ ترسيبها والعوامل المؤثرة على تكوين الطبقات وأليات وطرق الترسيب، وفي الأخير تطرقنا الى طرق معاينة الطبقات الرقيقة لتحديد خصائصها.

❖ الفصل الرابع:

نعرض نتائج الدراسة التجريبية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي بتقنية الرش بالانحلال الحراري وتحديد خصائص هذه الأغشية، وتتمثل هذه الأخيرة في تحديد سمك الأغشية الرقيقة والخصائص الضوئية المتمثلة في (طيف النفاذية الضوئية، معامل الإمتصاص، فجوة الطاقة الممنوعة، طاقة أورباخ، معامل الإنكسار، معامل الخمود).

مراجع المقدمة العامة:

[1] K. L. Chopra ; «Thin film phenomena» ; Mc. Graw-Hill ; Inc. Company ; New-York ; (1968).

[2] L. Eckertova ; «physics of thin films» ; plenum presses ; New-York and London (1977).

[3] ردينة صديق عبد الستار الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى (2013).

الفصل الأول:

عموميات حول أشباه الموصلات

مقدمة:

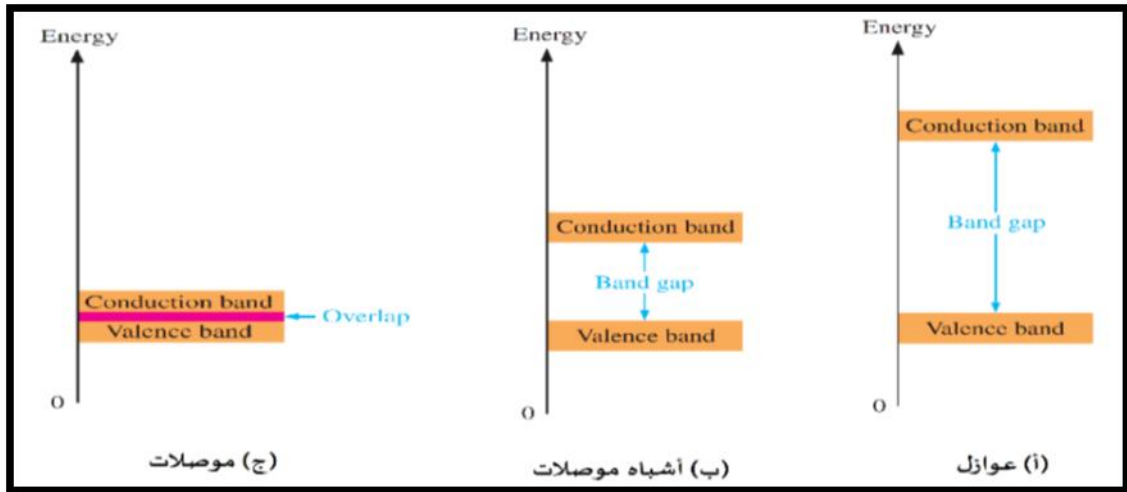
إن التقدم العلمي والتكنولوجي السريع خلال السنوات الأخيرة يعود بدرجة كبيرة إلى التطور الذي شهده علم الإلكترونيات الدقيقة والذي يعتمد أساساً على فيزياء أشباه الموصلات، بحيث أصبح هذا الأخير محور العديد من الأبحاث والدراسات، ولما تتميز به أشباه الموصلات من خواص فيزيائية فريدة حيث أدى هذا إلى تطوير العديد من الأجهزة ذات الأهمية التكنولوجية مثل: الخلايا الشمسية، الصمامات الثنائية، الترانزستورات، الصمامات الثنائية الضوئية.

سوف نتطرق في هذا الفصل بعرض مقدمة عامة حول أشباه الموصلات، أهم خواصها الفيزيائية وأنواعها. يمكن تصنيف المواد المتواجدة في الطبيعة إنطلاقاً من قابليتها للنقل الكهربائي عند درجة حرارة الغرفة إلى ثلاث مجموعات وهي:

❖ **مواد موصلة:** هي مواد تعمل على توصيل التيار الكهربائي بكل سهولة^[1]، حيث تكون ناقلتها عالية بحدود $(10^3-10^8(\Omega.cm)^{-1})$ كما هو مبين في الشكل(1.I). معظم المعادن هي موصلات جيدة، أفضل الموصلات هي مواد فردية العنصر مثل: النحاس(Cu)، الفضة(Ag)، الألمنيوم(Al).

❖ **مواد عازلة:** هي مواد لا تعمل على توصيل التيار الكهربائي في ظل الظروف الطبيعية^[1]. تتميز بتوصيلية واطئة جداً بحدود $(10^{-18}-10^{-8}(\Omega.cm)^{-1})$ ، مثل: الزجاج، البلاستيك، المطاط.

❖ **مواد شبه موصلة:** هي مواد ذات خصائص كهربائية محصورة بين الموصلات والعوازل، تمتلك توصيلية بحدود $(10^{-8}-10^3(\Omega.cm)^{-1})$ ^[2]، تأخذ الإلكترونات وضعيات محددة في مستويات الطاقة^[3]، ومن خلالها يمكننا تحديد كل من تركيب البلورة وحزم طاقة الإلكترون وميزة الرابطة^[4]. مثل: السيليكون (Si)، الجرمانيوم (Ge)، الزرنيخ(As). تمتاز أشباه الموصلات عن باقي المواد بوجود فجوة طاقة صغيرة نسبياً بين قمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل تنحصر بين $(0 < E_g < 3.5eV)$ ، لذلك يمكن لبعض إلكترونات التكافؤ عبور فجوة الطاقة الممنوعة (Eg)، إلى حزمة التوصيل (Ec)، تاركة فجوات في حزمة التكافؤ (Ev)، وبفعل المجال الكهربائي المسلط تكتسب الإلكترونات في حزمة التوصيل وكذلك الفجوات في حزمة التكافؤ طاقة حركية تساهم في التوصيل الكهربائي، وبذلك فإن التوصيلية الكهربائية في أشباه الموصلات هي أصغر من الموصلات لكنها أكبر من العوازل^[5].



الشكل (1.1): مخططات الطاقة للمواد المختلفة [1].

تمتلك أشباه الموصلات عددا من الخواص تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية، ومن تلك الخواص [6]:

- مقاومتها ذات معامل حراري سالب (Negative Thermal Coefficient) مما يؤدي إلى زيادة توصيليتها الكهربائية بزيادة درجة الحرارة، وتعتبر هذه صفة من الصفات التي تميزه عن المواد الموصلة.
- لأنصاف النواقل توصيلية كهربائية موجبة (p-type)، وتوصيلية كهربائية سالبة (n-type).
- تمتاز أشباه الموصلات بحساسية شديدة عند إحتوائها على شوائب أو إحداثها بعض العيوب فيها، لأن مثل هذه الشوائب أو العيوب قد تؤدي إلى زيادة توصيليتها وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة مما يؤدي إلى تناقص أو إختفاء النوع الأخر.
- تظهر أشباه الموصلات النقية توصيلية كهربائية ذاتية (Intrinsic) ولا تظهر هذه التوصيلية عند درجات الحرارة المنخفضة.
- للمواد شبه موصلة حساسية إتجاه الضوء، أي أن مقاومتها تتغير عند التعرض لضوء ذي طول موجي مؤثر.

1-1- أنواع أشباه الموصلات :

تنقسم أشباه الموصلات من حيث النوع إلى :

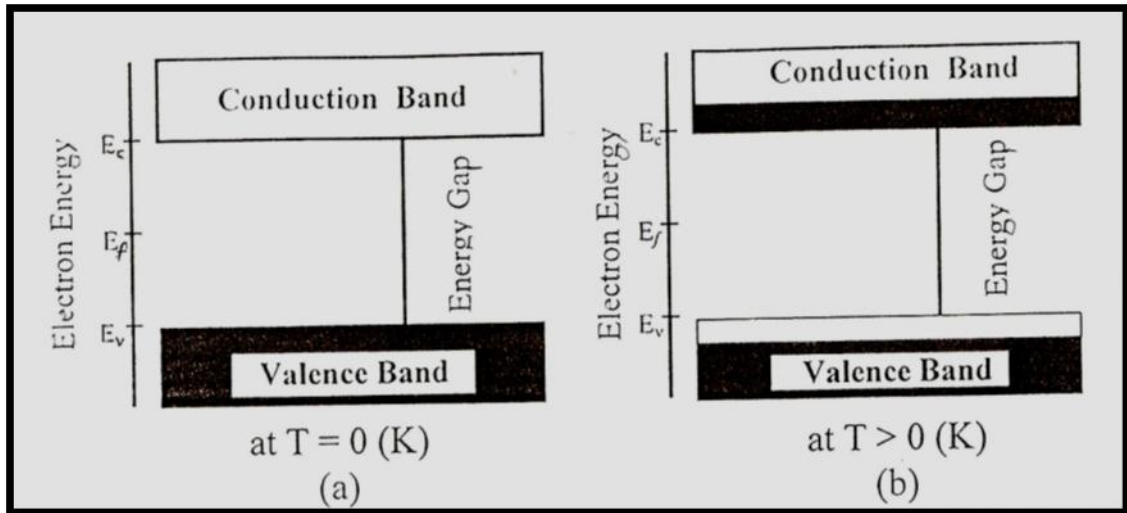
1-1-1- أشباه الموصلات الذاتية (النقية) :

هي عناصر المجموعة الرابعة (IV) من الجدول الدوري، حيث يعتبر السيليكون (Si) والجرمانيوم (Ge) من أهمها [7]، وتدعى المواد شبه موصلة بالذاتية إذا كانت الغالبية العظمى من حاملات الشحنة الحرة (الإلكترونات والفجوات) ناشئة من ذرات شبه الموصل ذاته [1]، والتي تكون فيها حزمة التكافؤ (Ev) مملوءة بالإلكترونات بينما

حزمة التوصيل (E_c) فارغة كلياً منها عند درجة حرارة الصفر المطلق (OK) [7]، وعند استقبال الإلكترونات كمية كافية من الطاقة الحرارية فإنها تنتقل من شريط التكافؤ إلى شريط التوصيل تاركة وراءها فجوات في شريط التكافؤ، وهكذا فإن كل فجوة موجودة في شريط التكافؤ يقابلها إلكترون موجود في شريط التوصيل [1].
يقع مستوى فيرمي لهذا النوع من أشباه الموصلات في منتصف فجوة الطاقة الممنوعة عند درجة حرارة الصفر المطلق كما هو موضح في المعادلة التالية [8]:

$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} \quad (1.1)$$

حيث، E_f تمثل طاقة مستوى فيرمي، E_c تمثل طاقة حزمة التوصيل و E_v تمثل طاقة حزمة التكافؤ.
كما يعرف مستوى فيرمي في فيزياء الجوامد بأنه أعلى مستوى طاقة يشغلها الإلكترون عند درجة حرارة الصفر المطلق (OK)، يعني ذلك استحالة وجود إلكترون فوق مستوى فيرمي إلا برفع درجة الحرارة التي تساعده على تجاوز هذا المستوى، فكلما زادت درجة الحرارة زاد عدد الإلكترونات المتخطية لهذا المستوى.



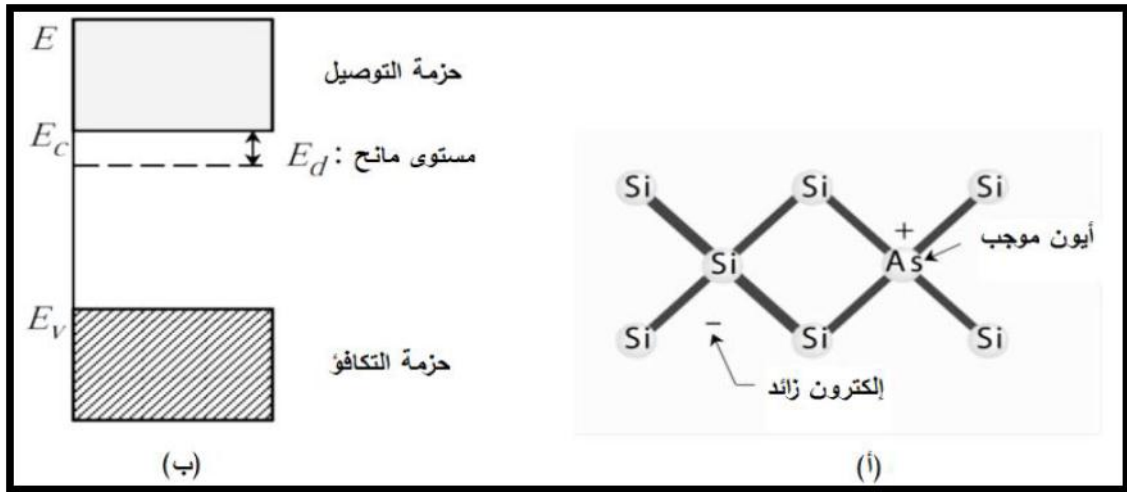
الشكل (2.1): حزم الطاقة للمواد شبه الموصلة الذاتية [9]. (a) : في درجة الصفر المطلق، (b) : عند ارتفاع درجة الحرارة.

I-1-2- أشباه الموصلات غير الذاتية (المشوبة) :

هي أشباه موصلات يتم تصنيعها عملياً من خلال عملية تسمى التطعيم، وذلك بإضافة بعض الشوائب قصد زيادة عدد حاملات الشحنة بصورة كبيرة، قصد تعديل بعض خواصها الكهربائية والبصرية والميكانيكية وغيرها من الخواص. وبناء على نوع الشوائب المضافة لشبه الموصل يمكن تصنيف شبه الموصل غير نقي إلى نوعين سالب (n-type) وموجب (p-type) [10].

I-1-2-1-1- أشباه الموصلات من النوع السالب :

ويسمى بالنوع السالب لأن حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات، ويتم الحصول عليه بإضافة شوائب مانحة خماسية التكافؤ مثل: الزرنيخ (As) أو الفسفور (P) إلى نصف الناقل النقي مثل: السيليكون (Si) ، ويكون هنا مستوى الشوائب المانحة (E_d) قريب من حزمة التوصيل ومستوى فيرمي ينزاح مقتربا منها، وذلك نتيجة الإلكترون الخامس للشائبة الغير مرتبطة بأي ذرة وبقائه حرا^[1].

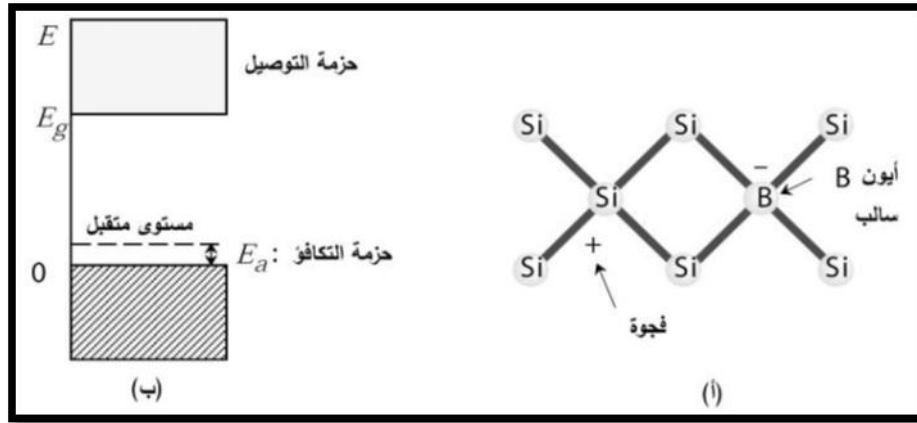


الشكل (3.I): (أ): (ذرة زرنيخ في بلورة سيليكون) الشائبة المانحة تقدم إلكترون زائد إلى البلورة^[1].

(ب): مخطط الطاقة للمواد ذات النوع السالب^[1].

I-2-2-1-1- أشباه الموصلات من النوع الموجب :

وهو عكس النوع السالب تماما، يسمى بالنوع الموجب لأن حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الفجوات وحاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات، ويتم الحصول عليه بإضافة شوائب أحادة ثلاثية التكافؤ مثل: البور (B) أو الألمنيوم (Al)، ويكون هنا مستوى الشوائب الأحادة (E_a) قريب من حزمة التكافؤ وبالنسبة لمستوى فيرمي فينزاح مقتربا منها، وذلك نتيجة الفجوة المضافة من قبل الذرات ثلاثية التكافؤ^[1].



الشكل (4.I): (أ): (ذرة بور في بلورة سيليكون) الشائبة المانحة تقدم فجوة زائدة للبلورة^[1].
(ب): مخطط الطاقة للمواد ذات النوع الموجب^[1].

2-I-2- البنية البلورية لأشباه الموصلات :

تنقسم المواد شبه موصلة حسب تركيبها البلوري إلى نوعين هما:

2-I-1- أشباه الموصلات العشوائية (غير المتبلورة) :

هي المواد ذات ترتيب دوري قصير المدى. تتخذ ذراتها ترتيبا عشوائيا، مكونة تشكيلة معقدة، ولا يمكن أن تعيد نفسها دوريا بالأبعاد الثلاثة لفقدانها الترتيب الدوري على بعد مسافات أكبر من اثنين أو ثلاثة أنصاف أقطار ذرية، مع احتمال إنتظامها ضمن مدى قصير فقط كما في الشكل (5.I).
تتماز بأنها متماثلة الخواص الاتجاهية، أي أن الاتجاه لا يؤثر على خواصها. وهي غير مستقرة تيرموديناميكيا ويمكنها أن تتبلور عند زوال العوامل التي تجعل تركيبها عشوائيا، كما أنها تنصهر من خلال مدى معين لدرجات الحرارة^[13,12].

2-I-2- أشباه الموصلات البلورية :

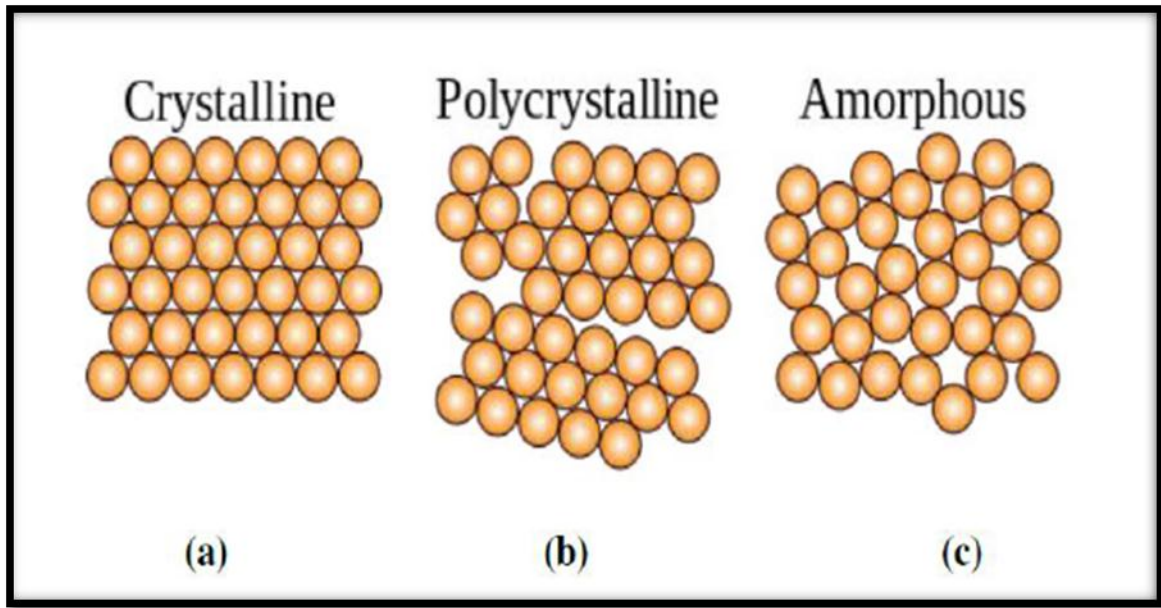
وهي مواد يكون توزيع الذرات فيها مرتب على شكل صفوف منتظمة، تمتلك صفة البلورة، المسافات بين الذرات متساوية، وتنقسم المواد شبه الموصلة البلورية إلى قسمين هما^[14]:

2-I-2-1- أشباه الموصلات أحادية التبلور :

تمتاز هذه المواد بذرات أو جزيئات ذات ترتيب هندسي دوري وانتظام عالي الدرجة، فهي تعيد نفسها دورياً بشكل متكرر في الأبعاد الثلاثة، لذلك فإن هذه المواد لها نظام المدى الطويل، التي تشكل من وحدات مكررة على إمتداد البلورة، وهي موضحة في الشكل التالي (5.I).

I-2-2-2-أشباه الموصلات متعددة التبلور :

أشباه الموصلات متعددة التبلور هي مجموعة من البلورات المفردة التي تحوي عدد كبير جداً من الذرات الصغيرة، وتدعى هذه البلورات بالحبيبات، وتمتلك كل وحدة من هذه الوحدات ترتيب المدى الطويل، وتفصل بينها حدود تدعى الحدود الحبيبية^[17]، كما هو موضح بالشكل (5.I).



الشكل (5.I): ترتيب الذرات للمواد^[18]: (a): أحادية البلورة، (b): متعددة البلورة و (c): عشوائية.

I-3-1-الانتقالات الإلكترونية لأشباه الموصلات :

يوجد نوعين من الانتقالات الإلكترونية في أشباه الموصلات. إنتقالات مباشرة وإنتقالات غير مباشرة وتعتمد على أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في قعر حزمة التوصيل.

I-3-1-1-الانتقالات الإلكترونية المباشرة :

يكون فيها قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في مناطق الفضاء نفسها ($\Delta K = 0$)، وفي هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عندما يكون ($h\nu = E_g$)، هناك نوعان من الانتقالات الإلكترونية المباشرة^[19].

■ فعند حدوث الإنتقال بين أعلى نقطة وأوطأها لحزمتي التكافؤ والتوصيل فإنه يسمى الإنتقال المباشر المسموح.

■ أما عند حدوث الإنتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى نقطة وأوطئها فإنه يسمى الإنتقال المباشر الممنوع. معامل الإمتصاص (α) لهذا النوع من الانتقالات يمكن حسابه من المعادلة (2.I) [20]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{gopt})^r \quad (2.I)$$

α : معامل الامتصاص، B: ثابت يعتمد على طبيعة المادة. $h\nu$: طاقة الفوتون بوحدة (ev).

E_{gopt} : فجوة الطاقة البصرية بوحدة (ev) و r: معامل أسّي يأخذ القيم (1/2, 3/2) اعتماداً على نوع المادة ونوع الانتقال الإلكتروني. فإذا كان (r=1/2) يكون الانتقال المباشر المسموح، أما إذا كان (r=3/2) فإن الانتقال يكون مباشراً ممنوعاً كما في شكل (2.I).

I-3-2- الانتقالات الإلكترونية الغير مباشرة :

يكون فيها قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في مناطق مختلفة من الفضاء (K)، وهذا النوع من الانتقالات يحدث بمساعدة فونون من أجل حفظ الدفع الخطي الناتج من تغير متجه الموجة للإلكترون. وهناك نوعان من الانتقالات غير المباشرة:

■ فعندما تكون الإنتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة من حزمة التوصيل الموجودة في مناطق مختلفة لفضاء (K)، فإنه يسمى الانتقال غير المباشر المسموح.

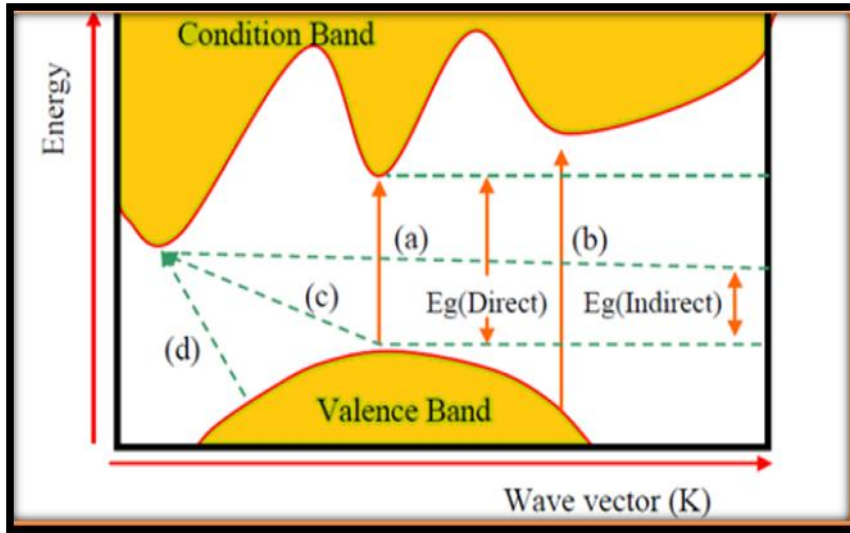
■ أما إذا كان الانتقال بين نقاط مجاورة لأعلى نقطة وأوطئها في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل فإنه يسمى إنتقال غير المباشر الممنوع.

معامل إمتصاص هذا النوع من الانتقالات يمكن الحصول عليه من المعادلة الآتية [8]:

$$h\nu = B(h\nu - E_g \pm E_{ph})^r \quad (3.I)$$

حيث: r: تساوي 2 في الانتقالات غير المباشرة المسموحة، وتساوي 3 في الانتقالات غير المباشرة الممنوعة.

E_{ph} : طاقة الفوتون المساعد أما الرمز (+) : امتصاص الفونون و (-) انبعاث الفونون.



الشكل (6.I): الإنتقالات الإلكترونية في أشباه الموصلات: (a) إنتقال مباشر مسموح، (b) إنتقال مباشر ممنوع (c) إنتقال غير مباشر مسموح و (d) إنتقال غير مباشر ممنوع.

مراجع الفصل الأول:

[1] د يسرى مصطفى، دالحسيني الطاهر، "مقدمة في فيزياء أشباه الموصلات"، موقع الفريد في الفيزياء، طبعة 2017.

[2] S.S Al-Rawi ; S. J. Shakirand ; Y. N. Husan ; «Solid State Physics» ; Publishing of Mousal University Arabic Version ; (1990).

[3] J. C. Philips ; «Bands and Bands in Semiconductors» ; Academic Press New York & London ; (1973).

[4] B. G. Streetman ; «Solide State Electronic Devices» ; University of texas at Austin ; Dep. Of Electrical & Computer Engineering ; printce. Hall of India ; New Delhi ; (1997).

[5] V. A. Bruk ; V. V. Garshcnin & A. I. K. Wroov ; «Semiconductor Technology» ; Translated from Russia by A. Ulaynove ; Mir pullishers ; Moscow ; (1969).

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

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

[8] S. O. Kasap ; «Principles of Electronic Material and Devices» ; 2nd ed. Mc Graw-Hill ; New York ; (2002).

[9] J. Tauc ; «Amorphous and liquid Semiconductors» ; plenum press ; London ; N. Y ; (1974).

[10] م. مؤيد فايز القواسمة، "أشباه الموصلات"، مكتبة المجتمع العربي، ص20.

[11] د فنحري إسماعيل حسن، "الكهرباء وأشباه الموصلات"، ديوان المطبوعات الجامعية الجزائر، ص82.

[12] م. ن. مقادسي، "علم المواد"، مطبعة جامعة بغداد، بغداد، (1990).

[13] A. MADAM ; M. P. SHOW ; «The physics and application of amorphe ous Semiconductor» ; Academic press ; San Diego ; (1986).

[14] M.OHRING ; «Material Science of thin films» ; Academic Press ; San Diego ; P.1-24 ; (2002).

[16] C.MWOLFE ;N.HOLOUYAK ; G.B.STILLMAN ; «Physical Properties of Semiconductor» ; Prentice hall ; New York ; (1989).

[17] B. L. MATTES ; «Polycrystalline and amorphous thin films and devices» ; Academic press ; San Diyala ; (2014).

[18] A. Khawwam Mohammed ; «Studying the effect of Annealing on the structural and optical properties of (Znl-xFexO) Thin Films Prepared by chemical Spray Pyrolysis Method» ; in partial fulfillment of the Degree of M. Sc-in physics ; University of Diyala ; (2014).

[19] س. فطيمة، ص. حنان، "تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص (PbS) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.

[20] C. Kittel ; «Introduction to Solid State physics» ; 6th Edition ; Wiley (1986).

الفصل الثاني:

الأكاسيد الموصلة الشفافة

مقدمة:

بدأ تاريخ الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO في الظهور عام 1907 على يد العالم الألماني " Karl Baedeker". عندما قام باكتشاف أكسيد الكاديوم(Cdo) في شكل طبقة رقيقة شفافة وموصلة، وكان هذا الاكتشاف أول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد بحيث أدت اكتشاف أكسيد القصدير في عام 1931 وتطعيم هذا الأكسيد بالانتيمون(Sb: SnO₂) ، الكلور(Cl)، والفلور(F) في عام 1946، 1947، 1951 على التوالي، خلال السنوات 1940-1950 فقد إرتكزت دراسات أخرى على تطوير أكسيد الأنديوم(In₂O₃) وأدت الى اكتشاف أكسيد الأنديوم المطعم بأكسيد القصدير المعروف(ITO) (إنديوم أكسيد القصدير) عن طريق "John M.Mochl" في عام 1951، وفي عام 1953 قام العالم "E.Scharowsky" بدراسة الخصائص الكهربائية و البصرية لأكسيد الزنك ، وشهدت السنوات الأخيرة تطورا ملحوظا ل(TCO) على أساس الأنديوم والزنك، إلى أن قاموا بإعداد أكسيد الزنك المطعم بالألنيوم لأول مرة في عام 1971 والذي أظهر خصائص متشابهة ل(ITO). وأظهرت الأكاسيد الموصلة الشفافة المركبة من عدة مواد(Sn، Cd، In، Ga، Zn) في سنة 1990 ومنذ ذلك الحين و(TCO) حضت باهتمام كبير من طرف الباحثين^[2,1].

II-1-تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO) :

الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه موصلات أكسيدية، ويرمز لها بالرمز(M_xO_y) حيث (M) تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و(O)الرمز الكيميائي للأكسجين، أما x و y فهما أعداد طبيعية^[4,3].

إن الأكاسيد الناقلة الشفافة هي عبارة عن أشباه نواقل تتميز بفاصل طاقي عريض $E_g > 3.1\text{eV}$ مما يجعلها نواقل تتميز بناقليتها الجيدة في حدود 10^{-3} بالإضافة إلى شفافيتها العالية وتبلغ حوالي 80%^[3] في الأطوال الموجية المرئية (400 < λ < 800nm)^[5] هذه الخاصية المزوجة التي تتميز بها هذه الأكاسيد جعلها تدخل في صناعات مهمة^[6].

الجدول(1.II): أهم الأكاسيد الموصلة الشفافة مع سنة اكتشافها وتقنية ترسيبها^[1].

تقنية الترسيب	المادة	السنة
الرش الكيميائي	SnO ₂	1931
الرش الكيميائي	SnO ₂ : Sb	1946
الرش الكيميائي	SnO ₂ : Cl	1947
الرش الكيميائي	In ₂ O ₃	1950
الرش الكيميائي	SnO ₂ : F	1951
CVD	ZnO	1953
الرش	ZnO : Al	1971
التبخير الحراري	In ₂ O ₃	1981
e-beam	ITO	1985
CVD	In ₂ O ₃ : F	1990
التبخير الحراري بوجود الغاز	ZnO	1990
CVD	ZnO : Al	1992
الاستئصال الليزري	GaInSnO	1994
الاستئصال الليزري	ZITO	1995
Sol-gel	ZnO : Al	1998
الاستئصال الليزري	ZnO : Al	2000
IBAD	ITO	2000
الاستئصال الليزري	ITO	2002
Sol-gel	ITO	2003

قد تكون أكاسيد المعادن بسيطة والتي تحتوي على معدن واحد مثل SnO_2 أو مركبة والتي تحتوي على أكثر من معدن مثل BaTiO_2 [7].

والجدول (2.II) يعرض بعض هذه الأكاسيد.

الجدول (2.II): الأكاسيد البسيطة والمركبة [7].

الأكاسيد البسيطة	SnO_2	CuO	NiO	ZnO
الأكاسيد المركبة	Cdsb_2O_6	CdIn_2O_4	BaTiO_2	BaTiO

II-2- أهم مميزات الأكاسيد الموصلة الشفافة :

تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة عددا كبيرا من المميزات تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية، ومن تلك المميزات نذكر:

- ❖ تزداد ناقليتها الكهربائية بزيادة درجة الحرارة والتي تميزها هذه الصفة عن المواد الناقلة، وعند درجة الحرارة المنخفضة يكون سلوكها شبه عازل.
- ❖ تمتاز بحساسية شديدة عند احتوائها على الشوائب أو إحداث بعض العيوب فيها.
- ❖ عند تعريضها للضوء تبدي حساسية له وذلك من خلال ظاهرة التغير في المقاومة [8].

II-3- أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة :

بما أن الأكاسيد الناقلة الشفافة تنتمي إلى أشباه النواقل فهي تنقسم إلى نوعان:

- نوع n: يكون شبه ناقل من نوع n إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات.
 - نوع p: يكون شبه ناقل من نوع p إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات.
- الجدول (3.II): يوضح أهم أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة [9].

نوع (p) TCO	نوع (n) TCO
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

II-4- شرح بنية الأكاسيد الناقلة الشفافة :

عرفنا في الفصل السابق بأن المواد تصنف إلى ثلاث أنواع عازلة، ناقلة وشبه ناقلة كما عرفنا أيضا في هذا الفصل أن TCO تصنف ضمن أشباه النواقل المنحطة وذلك يعني أن فاصلها الطاقي يساوي أو يفوق 3ev، لتكون الناقلة جيدة والشفافية عالية^[3].

II-5- خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة :

للأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخصائص تجعلها ذات مجال واسع تطبيقيا في مجال أشباه الموصلات، وجميع هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بنوع تقنية الترسيب المتبعة، فهي لا تتعلق بالتركيبية الكيميائية فقط^[10].

II-5-1- الخصائص الكهربائية :

بدأ الاهتمام بالخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة في سنة 1970^[11]. ومن أهم هذه الخصائص، الفاصل الطاقي (Eg)، الناقلية الكهربائية (σ). المقاومة السطحية (R_{sh}) والحركية الكهربائية (μ).

II-5-1-1- الفاصل الطاقي (Eg) :

تتميز الأكاسيد الموصلة الشفافة بفاصل طاقي تتراوح قيمته بين 3.01ev و 4.6ev، ويعتمد هذا الفاصل الطاقي على عدة عوامل منها نوع مركبات المحلول، طريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب، والجدول (II.4) يعرض الفواصل الطاقية لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة^[12].

الجدول (II.4): الفواصل الطاقية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)^[13].

الفاصل الطاقي E_v	الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
4.2-3.6	SNO ₂
3.3-3.2	ZNO
4.2	ITO
أكبر من 3	ZTO
3.2-3	TiO ₂

II-5-1-2-النافلية الكهربائية :

تعتبر الناقلة (σ) أهم مقدار يدل على الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة، وتعطي وحدتها ب $(\Omega.cm)^{-1}$ ونظرا لظهور هذه المواد كأنصاف نواقل من نوع n فإن ناقليتها تعطى بالعلاقة التالية^[14].

$$\sigma = qn_v\mu = \frac{1}{\rho} \quad (1.II)$$

حيث:

q : الشحنة العنصرية للإلكترون، n_v : كثافة حاملات الشحنة، (μ) : حركية الشحنات، بالإضافة الى المقاومة (ρ) وهي عبارة عن مقلوب الناقلة ووحدتها ($\Omega.Cm$).

II-5-1-3-المقاومية السطحية :

نعتبر المقاومة السطحية (R_{sh}) أحد المميزات الكهربائية المهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO). وتعرف على أنها النسبة بين المقاومة وسمك الطبقة الرقيقة وتسمى أيضا بالمقاومة المربعة حيث يعبر عنها بوحدة (Ω/\square) وتعطى عبارتها من الشكل التالي^[15].

$$R_{sh} = \frac{\rho}{e} \quad (2.II)$$

كما يمكن حسابها بالعلاقة التالية:

$$R_{sh} = 4.532(V/I) \quad (3.II)$$

بحيث:

4.532: معامل تصحيح، V : فرق الجهد و I : شدة التيار.

II-5-1-4-الحركية الكهربائية :

يرمز للحركة الكهربائية ب (μ) وهي تعبر بشكل أساسي عن حركية حاملات الشحنة في الشبكة البلورية وتعتبر من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية، وتتمثل أهمية زيادة هذه الخاصية في تحسن الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO)، ووحدها $(\text{Cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1})$ [15].

ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot v_f} \quad (4.II)$$

II-5-1-5-ثابت العزل الكهربائي :

يرمز لثابت العزل ب ϵ ويمثل قابلية المادة على الاستقطاب، حيث تستجيب المادة لترددات مختلفة وبسلوك معقد (عدد تخيلي)، وعند الترددات البصرية الممثلة بالموجات الضوئية تكون الاستقطابية الالكترونية هي السائدة فقط على بقية أنواع الاستقطاب الأخرى، وإن درجات الاستقطاب للمادة لا تعتمد على المجال الكهربائي فقط بل تعتمد أيضا على الخصائص الجزيئية للمادة التي تجعل منها المادة عازلة. وعادة يوصف التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط، وما ينتج عنه من استقطاب للشحنات بثابت العزل المعقد للوسط^[16]، والذي يعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad (5.II)$$

ϵ : ثابت العزل المعقد.

ϵ_1 : الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي.

ϵ_2 : الجزء التخيلي لثابت العزل الكهربائي.

يمكن حساب ثابت العزل بواسطة حساب معامل الانكسار، ومن المعادلة (5.II) يمكن كتابة جزئي

ثابت العزل بالعلاقتين (*) و (**):

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (*)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (**)$$

K : معامل الخمول.

n : معامل الانكسار.

II-2-5-2- الخصائص الضوئية :

تعد الخصائص البصرية للمواد ذات أهمية واسعة في العديد من المجالات الصناعية والمخبرية وذلك لعدة أسباب منها استخدام هذه المواد في الألياف البصرية والطلاءات العاكس والتي تتطلب معرفة دقيقة لثوابتها البصرية^[4].

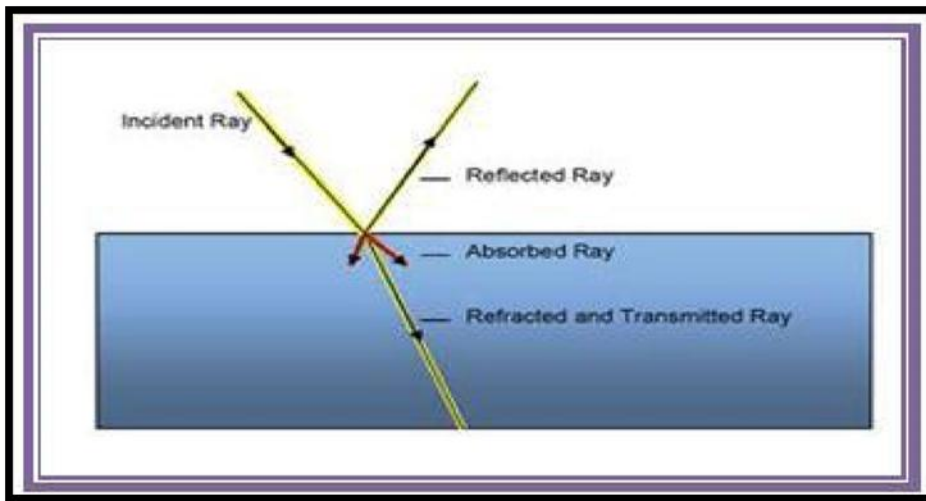
فعند سقوط شعاع من الضوء على مادة شبه ناقلة فإن جزء من هذا الشعاع الضوئي سينعكس وجزء آخر منه سينفذ وجزء يحدث له امتصاص داخل هذه المادة كما هو موضح بالشكل (1.II).
تتمثل الخصائص البصرية للمواد في ثلاث ظواهر أساسية هي النفاذية، الانعكاسية والامتصاصية ويعبر عن هذه الظواهر بواسطة المقادير التالية^[17]:

-النفاذية أو معامل النفاذ T.

-الانعكاسية أو معامل الانعكاس R.

-الامتصاصية A.

-معامل الامتصاص α .



الشكل (1.II): الظواهر الثلاثة (الانعكاسية، النفاذية، الامتصاصية) داخل المادة الصلبة.

II-5-2-1-النفاذية :

النفاذية هي النسبة بين شدة الضوء النافذ I_T وشدة الضوء الساقط I_0 ويرمز للنفاذية ب T وتعطى بالعلاقة التالية:

$$T(\%) = \frac{I_T}{I_0} \quad (6.II)$$

والنفاذية تعتمد T على عوامل عدة منها سمك الشريط ودرجة الحرارة والتطعيم^[4].

II-5-2-2-الانعكاسية :

تعرف الانعكاسية R بأنها النسبة بين الضوء المنعكس I_R أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما، وشدة الضوء الساقط I_0 . وتعطى بالعلاقة التالية^[17]:

$$R(\%) = \frac{I_R}{I_0} \quad (7.II)$$

II-5-2-3-الامتصاصية :

الامتصاصية (A) للمادة هي النسبة بين شدة الضوء الممتصة I_0 . وتعطى بالعلاقة التالية^[17]:

$$A(\%) = \frac{I_A}{I_0} \quad (8.II)$$

وبما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب:

$$I_A + I_T + I_R = I_0 \quad (9.II)$$

$$A + T + R = 1 \quad (10.II)$$

II-5-2-4-معامل الامتصاص :

إن قانون (Ber-Lumber) يسمح بالربط بين التدفق النافذ ومعامل الامتصاص وتعطى بالعلاقة التالية^[18]:

$$T = (1 - R) \quad (11.II)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص.

T : النفاذية.

R : الانعكاسية.

إن قياس النفاذية وكذلك معامل الانعكاس وسمك أكسيد الناقل الشفاف يسمح باستنتاج معامل الإخماد، معامل الانكسار والفاصل الطاقى [19].

II-5-2-5-معامل الخمود K :

يعبر هذا المعامل عن كمية الطاقة التي تمتصها إلكترونات المادة من طاقة فوتونات الأشعاع الساقط عليها ويرتبط بمعامل الامتصاص α ، ويعطى بالعلاقة التالية [20]:

$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (12.II)$$

λ : الطول الموجي للإشعاع الساقط.

يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد (n*)

وفق العلاقة:

$$n^* = n - iK \quad (13.II)$$

n : الجزء الحقيقي.

K : الجزء التخيلي.

II-5-2-6-معامل الانكسار :

هو النسبة بين سرعة الضوء في الفضاء الحر C وسرعته في الوسط V وهو الجزء الحقيقي من معامل

الانكسار المعقد (n*) وفق العلاقة التالية [21]:

$$n = \frac{c}{v} = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (14.II)$$

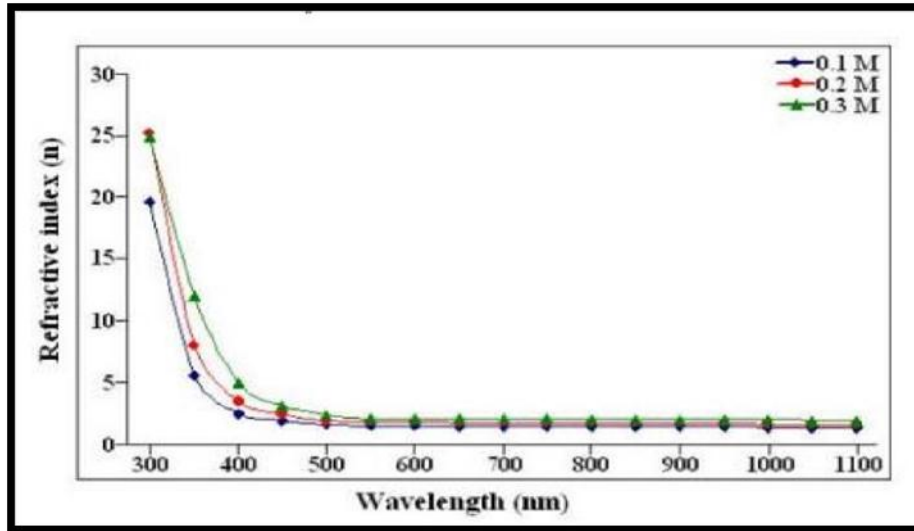
حيث:

K : معامل الخمود.

R : الانعكاسية.

يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها إذ يتغير تبعاً لتغير القدر الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري نفسه للمادة [22].

الشكل (2.II) يبين تأثير معامل الانكسارية بتغير الطول الموجي بتراكيز مولية مختلفة [8]:



الشكل (2.II): معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النيكل وبتراكيز مولية مختلفة.

II-5-2-7- التوصيلة البصرية :

تعرف التوصيلية البصرية بأنها ظاهرة الزيادة في عدد حاملات الشحنة (الالكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه ناقل ووحدها (S⁻¹) [8] ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

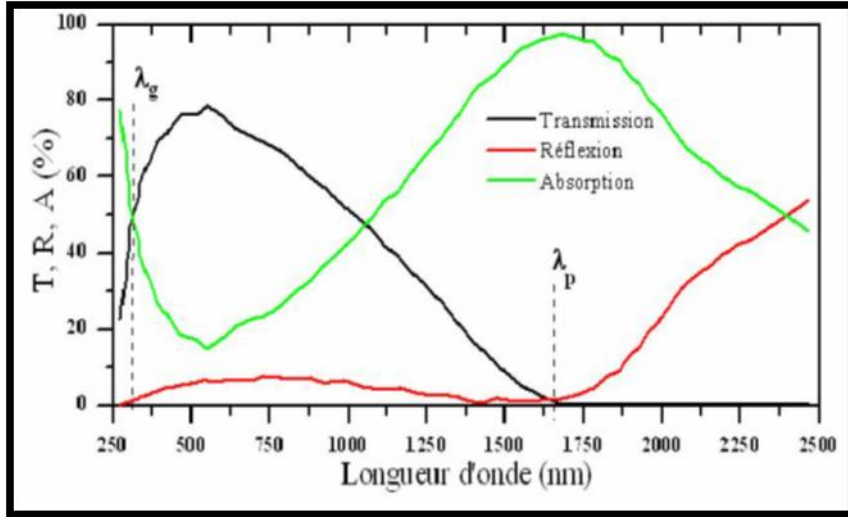
$$\sigma = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (15.II)$$

n : معامل الانكسار.

C : سرعة الضوء.

II-6- الطول الموجي والخصائص الضوئية لأكسيد ناقل شفاف أعمال

: (E.Elangovan)



الشكل(3.II): طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف.

هذا المنحنى من أعمال E.Elangovan ومساعديه^[23]، يبين هذا المنحنى أن طيفي الانعكاس والنفاذ لأكسيد ناقل شفاف محصور بين طولي الموجة λ_g ، λ_p ، يمكن تسمية المجال $[\lambda_g - \lambda_p]$ بالنفاذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة^[24.23].

■ **لمجال $\lambda < \lambda_g$:** تمثل هذه المنطقة في مجال أطوال الأمواج فوق بنفسجية، تكون طاقة فوتونات هذه الاطوال الموجية أكبر أو تساوي مقدار فاصل الطاقة للأكسيد (في مجال الامتصاص) فتمتصها إلكترونات عصابة التكافؤ للانتقال إلى عصابة النقل.

بما أن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) تمتلك فاصل طاقي يتراوح بين (3ev-4ev) نجد أن هذا المجال من الفاصل الطاقوي يتعلق بالفوتونات ذات أطوال الأمواج في المجال (300nm-400nm). عندما تمتص هذه الفوتونات تقوم طاقتها بتحفيز انتقال الإلكترونات لعصابة النقل، في مثل هذا المجال من الاطوال الموجية يمكن تحديد قيمة فجوة الطاقة E_g وذلك باستعمال العلاقة التالية:

$$\alpha^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (16.II)$$

■ **المجال $\lambda_p < \lambda < \lambda_g$:** تتمثل هذه المنطقة في مجال الأطوال الموجية المرئية وتحت الحمراء القريبة من المرئية، يكون فيها الأكسيد الناقل شفافا ويلعب دور الغشاء الناقل المضاد للانعكاس.

■ **المجال $\lambda > \lambda_p$:** تتمثل هذه المنطقة في مجال الأطوال الموجية تحت الحمراء القريبة من المرئية، فالأكاسيد الناقلة الشفافة في هذا المجال تمتلك خاصية امتصاص قوية، وانخفاض في النفاذية يمكن تفسيره عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة. في هذا النموذج تكون الإلكترونات الحرة متشابهة لتذبذب لبلازما بتردد ν_p ، وتتعلق كذلك بالطول الموجي λ_p ويمكن التعبير عنه بالعلاقة (18.II):

$$\lambda_p = \lambda_0 \frac{\epsilon}{\epsilon - 1} \quad (17.II)$$

λ_0 : الطول الموجي الذي يوافق القيمة الدنيا للانعكاس.

ϵ : السماحية الكهربائية في المجال المرئي.

الزيادة في قيمة الامتصاص عند الطول الموجي λ_p من طرف طبقة الأكسيد المرسبة يكون نتيجة الإلكترونات الحرة، تأثير تركيز الإلكترونات الحرة n_e ، السماحية ϵ_1 و ϵ_0 التي تمثل سماحية الوسط والفراغ، وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترونات m^* .

$$\lambda_p = \frac{1}{2} \pi \cdot \sqrt{\frac{n_e q^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*}} \quad (18.II)$$

حيث:

n_e : تركيز الإلكترونات الحرة.

ϵ_0 : السماحية الكهربائية في الفراغ.

ϵ_1 : السماحية الكهربائية الخاصة بالمادة.

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

العلاقة بين الطول الموجي وتواتر البلازما هي:

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = 2\pi c \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*}{n_e q^2}} \quad (19.II)$$

حيث:

C: سرعة الضوء.

7-II-معامل الجودة :

لمعرفة أفضل الأكاسيد الموصلية الشفافة والاختيار بينها اقترح العالم (G.Haache) سنة (1976) معامل سماه بمعامل الجودة^[26,25]، وهو عبارة عن معيار لاختيار مادة نصف ناقلة شفافة وهو يرتبط بالخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الموصلية الشفافة، كما يعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة في المجال المرئي (400-800) nm على المقاومة السطحية (وتسمى بالمقاومة المربعة) لطبقة الأكسيد الموصل الشفاف ووحدته (Ω^{-1}) ^[17].

يعطى بالعلاقة:

$$F_{TG} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (20.II)$$

حيث: F_{TG} : معامل الجودة (Ω^{-1}) .

T: النفاذية.

R_s : المقاومة السطحية (Ω) .

كذلك قام العالم (G.R Gordon) بمقارنة الأكاسيد الموصلية الشفافة وفقا لمعامل الجودة لكل مادة كما هو موضح في الجدول^[17] (5.II):

الجدول (5.II): جدول يوضح معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الموصلية الشفافة^[17].

معامل الجودة ()	المواد
7	ZnO مطعم بـ F
7	Cnd_2SnO_4
5	ZnO مطعم بـ Al
3	SnO_2 مطعم بـ F

كإضافة للخصائص الكهربائية والضوئية الجيدة، فهناك معايير مهمة أخرى مؤثرة منها المادة المختارة وطرق الترسيب المختلفة وتكلفة الإنتاج والمقاومة الحرارية والكيميائية للأغشية^[27].

8-II-أكسيد الزنك :

II-8-1- تعريف أكسيد الزنك :

الزنك هو عنصر كيميائي ذو الرمز (Zn)، يصنف من المعادن يتميز بمظهره اللامع ذو لون أبيض مائل إلى الزرقة عدده الذري 30 وهو العنصر الأول في المجموعة (II) من الجدول الدوري بالإضافة إلى أن الزنك من بين 24 عنصر الأكثر وفرة على مستوى القشرة الأرضية كما لديه خمسة نظائر مستقرة، يمتاز تركيبه ومعدل المسافة بين الذرتين (2.65\AA) من خواصه:

- لين عند درجة حرارة الغرفة.
- نقطة إنصهاره منخفضة.
- إجهاد جيد وصلابة قليلة.
- مقاوم للتآكل [28].

أما أكسيد الزنك (Zinc Oxide) : فهو عن مركب شائع للزنك، ويتشكل عندما يتعرض الزنك المعدني للهواء فيعطي طبقة واقية تحمي بقية المعادن، وهو عبارة عن مركب لا عضوي ذو الصيغة الكيميائية (ZnO)، ويكون على شكل مسحوق أبيض عديم الرائحة يصفر عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية. كما أنه مادة غير سامة بعكس مركبات الكاديوم، يذوب في الكحول وحامض الخليك والحوامض المعدنية، و كربونات الأمونيوم والهيدروكسيدات القلوية لذا فهو أكسيد أمفوتيري ولا يذوب بسرعة في الماء [29].

يتوفر أكسيد الزنك في القشرة الأرضية كفلز يعرف بالزنكيت وهو أكسيد الزنك الأحمر الشكل (II.5)، ولكن معظم أكسيد الزنك المستخدم تجارياً يصنع تركيبياً، ويعد كذلك من المركبات نصف الموصلة الشفافة (TCO) المهمة بسبب امتلاكه فجوة طاقة واسعة تقدر بـ (3.3ev)، وطاقة ربط أكسيتون كبيرة (60mev) عند درجة حرارة الغرفة، وأهمية تأتي من كثرة تطبيقاته ومجالات استخدامه [30].



الشكل (II.4) : أكسيد الزنك (a-على شكل مسحوق، b-على شكل بلورة)

II-8-2-خصائص أكسيد الزنك :

يتميز أكسيد الزنك بأشكاله المختلفة بمجموعة من الخواص نذكر أهمها:

II-8-2-1-الخصائص الفيزيائية والكيميائية :

يصنف أكسيد الزنك (ZnO) ضمن مجموعة الأكاسيد الناقلة الشفافة المعروفة والتي تمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء القريبة مع توصيلية كهربائية من النوع السالب.

الجدول (II.6): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك^[31].

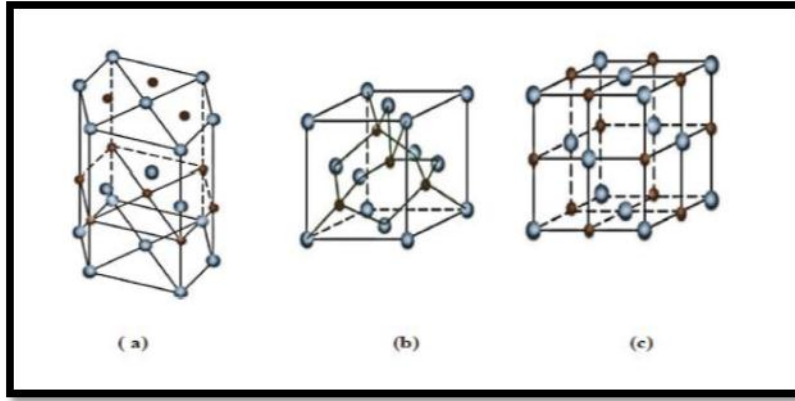
الاسم الكيميائي	الرمز الكيميائي	اللون	الشكل	الكتلة المولية	الكثافة	نقطة الإنصهار	نقطة الغليان	طاقة الربط
أكسيد الزنك	ZnO	أبيض	صلب	81.37 (g/mol)	5.67 (g/cm ³)	1970 (C°)	2360 (C°)	60 meV

II-8-2-2-الخصائص البنيوية :

يمكن أن يتواجد أكسيد الزنك في الطبيعة على شكل مسحوق أو الكريستال الصلب، ويمكن أن يكون التركيب البلوري لأكسيد الزنك على ثلاثة أنواع من الهياكل اعتمادا على شروط التوضع وهي:

- بنية سداسية متراسة (hcp) في ظل الظروف العادية.
- بنية مكعبة (cfc) ماسية، وهي غير مستقرة وتظهر تحت الضغط العالي.
- بنية مكعبة (cfc) ملح الطعام، التي تظهر تحت ضغوط عالية جدا^[32].

كما هو موضح في الشكل (II.5):



الشكل (5.II): مختلف أنواع البنية البلورية لأكسيد الزنك [33].

(● : ذرة الأوكسجين، ● : ذرة الزنك)

II-8-2-3- الخصائص الكهربائية :

يملك أكسيد الزنك العديد من الخصائص الكهربائية المميزة والتي تجعله يدخل في الكثير من التطبيقات

الحديثة والجدول (7.II) يوضح ذلك:

الجدول (7.II): بعض الخصائص الكهربائية لـ (ZnO)^[5].

مباشرة	طبيعة فجوة الطاقة الممنوعة
3.4eV	عرض فجوة الطاقة الممنوعة
3.4±0.02 (eV)	عرض فجوة الطاقة الممنوعة عند 300 كلفن
p و n	نوع التوصيل
0.28 m ₀	الكتلة الفعالة للإلكترونات
0.6 m ₀	الكتلة الفعالة للثقوب
3.71*10 ¹⁸ cm ⁻³	الكثافة عند Bc
1.16*10 ¹⁹ cm ⁻³	الكثافة عند Bv
2.2*10 ⁷ cm.s ⁻¹	السرعة الحرارية للإلكترونات
1.5*10 ⁷ cm.s ⁻¹	السرعة الحرارية للثقوب

$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$	المقاومة القصوى
-------------------------------	-----------------

II-8-2-4- الخصائص الضوئية :

أكسيد الزنك هو مادة شفافة ذات قرينة إنكسار 2 في شكله الصلب، أما في حالة الطبقات الرقيقة فيتراوح معامل انكساره بين 1.9 و 2.2، بحيث يختلف معامل الإنكسار والامتصاص تبعاً لظروف إنتاج هذه الطبقات^[34.33]، كما أنه يمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية و انعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء إذ أن معامل إمتصاصه في الطيف المرئي بحدود $(5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1})$ ^[35].

بالإضافة الى خاصية الشفافية لأكسيد الزنك تظهر هذه المادة أيضاً خاصية الإضاءة بالتأثير طاقة الشعاع الضوئي الأعلى من الفاصل الطاقوي لأكسيد الزنك ZnO حيث يتم إنبعث للفوتونات من أكسيد الزنك هذه الفوتونات عموماً تكون في الطول الموجي 550nm القريب من الضوء الأخضر^[37.36] يمكن تلخيص هذه الخصائص في الجدول التالي:

الجدول (8.II): الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك^[38].

$\epsilon // = 8.7$ $\square \epsilon = 7.8$	ثابت العزل
10^4cm^{-1}	معامل الإمتصاص
1.8-1.9	معامل الإنكسار 560nm
2.013-2.029	معامل الإنكسار 590nm
90% <	النفاذية (500 < λ < 2500)

II-8-2-5- الخصائص الميكانيكية :

أكسيد الزنك هو مادة لينة نسبياً مع صلابة من حوالي 4.5 درجة على قياس موس. هذه الثوابت المرنة هي أصغر من تلك التي هي على صلة بأشباه الموصلات III-V، مثل الجاليوم. القدرة الحرارية والموصلية الحرارية مرتفعة، والتمدد الحراري ودرجة حرارة إنصهار عالية تعود بالفائدة على السيراميك. أكسيد الزنك لديه مدى حياة

ضوئي طويل جدا. وهو من بين أنصاف أو أشباه النواقل لديه أعلى شدة كهروضغطية يمكن أن تقارن مع الجاليوم GaN et AlN، هذه الخاصية تجعل منه مادة مهمة من الناحية التكنولوجية للعديد من التطبيقات [40.39].

II-8-2-6- الخصائص المغناطيسية :

تدرس الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالمعادن الإنتقالية بصورة واسعة في الأبحاث المتعلقة بالخصائص المغناطيسية للمواد كأنصاف النواقل المغناطيسية المخففة ويعرف باسمه إختصارا بالأحرف الأولى باللاتينية (DMS). الهدف هو الحصول على DMS ذي مغناطيسية حديدية مع درجة حرارة كوري (درجة الحرارة التي يفقد الجسم عندها خصائصه المغناطيسية) قريبة من درجة الحرارة العادية. يمكن أن تدرج أن أغلبية المعادن الانتقالية في مصفوفة أكسيد الزنك مع المناخت المهمة من (5% الى 40%) حسب الأيون المدرج، مثلا: إدماج الكوبالت في مصفوفة ZnO بطريقة الاستئصال بالليزر تبين ترابط فيرو مغناطيسي قوي، مع العلم أن في حالة Mn توقع العلماء في الدراسات نظرية الانتقال من ضد الفرو مغناطيسي في حالة ZnO من النوع السالب (n) الى الفرو مغناطيسي من النوع الموجب (p) [42.41].

II-8-2-7- الخصائص الكهروإجهادية :

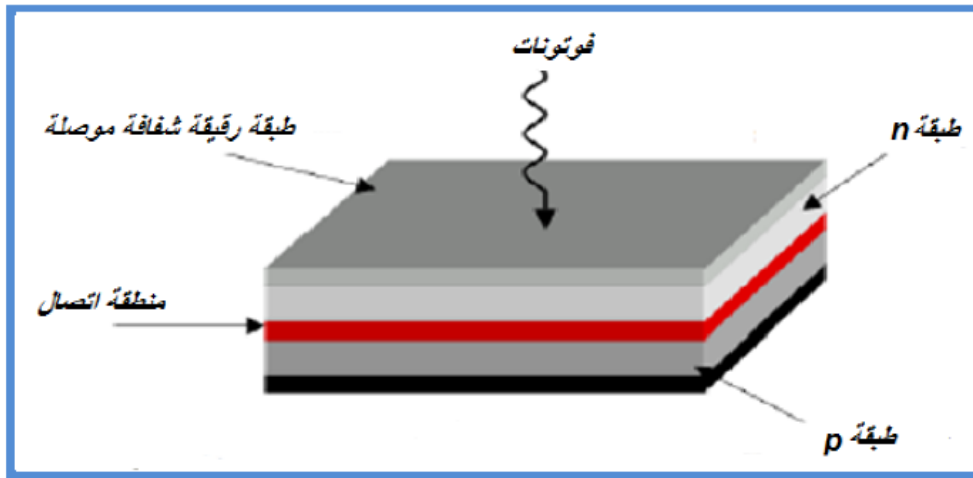
يتميز أكسيد الزنك بفعل كهروإجهادي الأكبر من بين كل أنصاف النواقل (ثابت العزل يساوي 8.7). وهذا ناتج عن البنية البلورية لأكسيد الزنك، والتشويه الناتج عن الإجهاد الخارجي يتحول إلى تيار كهربائي ذي قطبين قطب موجب يكون الجزء المشحون جزئيا بالشحنات الموجبة والقطب السالب الجزء الآخر الذي توجد به أغلبية الأيونات [30].

II-9- تطبيقات أكسيد الزنك :

بما أن أكسيد الزنك يعتبر من الأكاسيد التي لديها خصائص متميزة وذو تكلفة منخفضة لوفرتة في الطبيعة فقد لقي هذا الأكسيد قدرا كبيرا من الاهتمام، ومن بين التطبيقات الصناعية والتكنولوجيا لأكسيد الزنك نذكر منها:

II-9-1- الخلايا الشمسية :

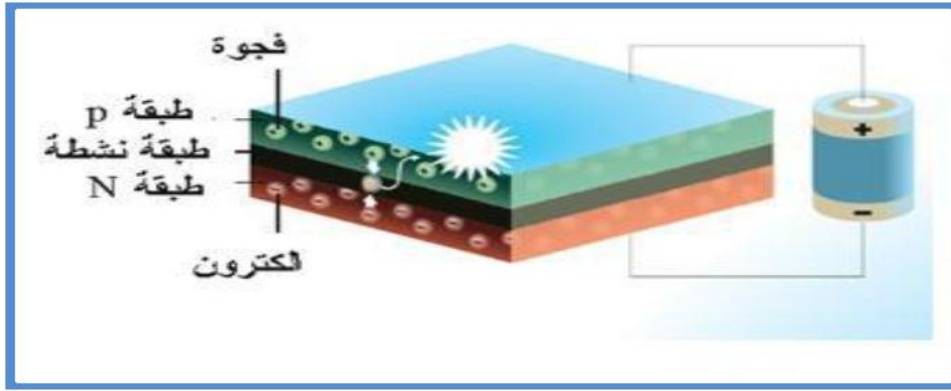
الخلايا الشمسية هي أنظمة تتكون من مواد شبه موصلة تملك القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية ويعود ذلك إلى تأثير الضوء على هذه المواد، حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتعمل هذه الطاقة على إثارة الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل كما هو موضح في الشكل (7.II)، بحيث تتحسن كفاءة أو مردود هذه الخلايا من خلال دمج الأفلام الرقيقة كشبه موصل من النوع n وذلك لتوسيع مساحة السطح الفعال وزيادة التفاعل مع الضوء، بالإضافة إلى ذلك يمكننا توسيع طيف الامتصاص للضوء من خلال تطعيمه بالمواد، وبالتالي يمكننا التحسين في مردود هذه الخلايا [43].



الشكل (6.II): الهيكل الأساسي للخلايا الشمسية [44].

II-9-2- الصمامات الباعثة للضوء :

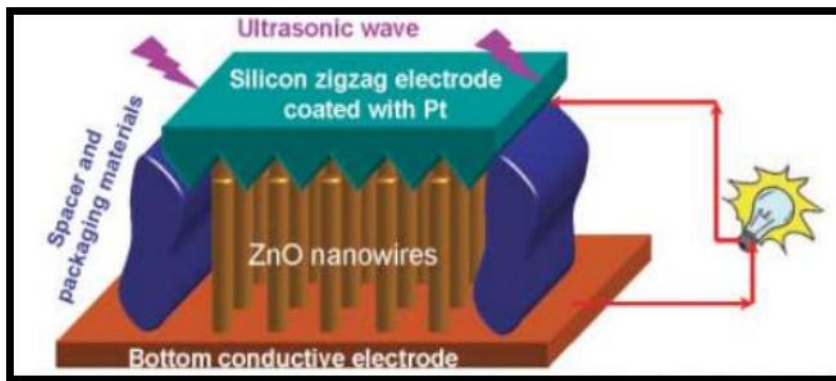
يرمز لها بـ LED اختصاراً لـ «Diodes electroluminescentie» ، يتكون من عدة طبقات من الأكاسيد الشفافة التي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة جزيئات الضوء (فوتونات) حيث يدخل أكسيد الزنك في التطبيقات في التطبيقات LED الباعثة للون الأزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة إثارة عالية 60mev، مبدأ انبعاث الضوء في هذا LED هو انتقال الإلكترونات من الطبقة n والفجوات من الطبقة p إلى الطبقة النشطة بفعل تطبيق جهد كهربائي فيتحدان وينبعث الضوء كما هو موضح في الشكل (8.II) [9].



الشكل (7. II): رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من أنصاف النواقل [9].

II-9-3-مولدات الكهرباء :

يتم تصنيع المولد النانوي اعتماداً على الخاصية الكهرو ميكانيكية لأكسيد الزنك، حيث تمت دراسة هذه الخواص للقطبان النانوية من ZnO وذلك خلال بناء مولد نانوي كهربائي حقيقي، والذي يبين العلاقة التناسبية بين القوى الميكانيكية المبذولة والجهود الفولطية الناتجة، وقد وجد أنه مع زيادة قوة الضغط يتدفق التيار أكثر والجهد الأقصى قد يصل إلى 0.7V. يمكن استخدام هذا الجهاز لتوليد الكهرباء أثناء المشي لشحن الأجهزة الإلكترونية المحمولة [45].



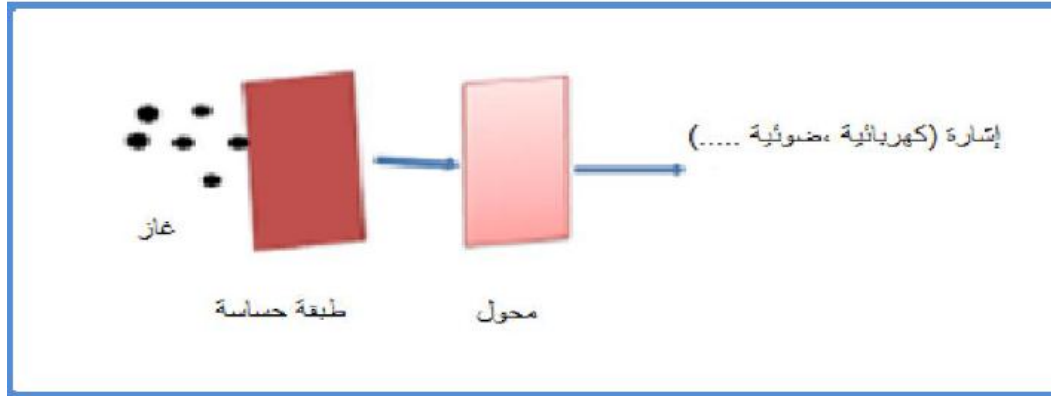
الشكل (8. II): مولد نانوي للتيار الكهربائي يعتمد على الأسلاك النانوية لأكسيد الزنك [46].

II-9-4-حساسات الغاز :

هي أجهزة تتكون من أنصاف نواقل تقوم بالكشف على الغازات وذلك استناداً على تأثير التفاعل (غاز-صلب)، وبشكل خاص على امتصاص جزيئات الغاز المكثفة على السطح الحساس بحيث يؤدي تكاثف

هذه الجزئيات إلى حدوث تفاعلات أكسدة واختزال على السطح متسببة في تغير المقاومة الكهربائية أو خصائص ضوئية للجهاز (قرينة إنكسار) [47-43].

في حالة وجود غازات معينة يمكن أن تتغير المقاومة الكهربائية بشكل كبير بطبيعة الغاز المحيطة وتستخدم أجهزة كشف الغازات المركبة المصنوعة من أكسيد الزنك على غاز ثنائي النترواين وأول أكسيد الكربون [48] كما هو موضح في الشكل (10.II).



الشكل (9.II): مبدأ عمل حساسات الغاز [49].

الخلاصة:

تطرقنا في هذا الفصل لمفهوم الأكاسيد الموصلة الشفافة وبعض خصائصها من حيث البنية والخصائص الكهربائية إضافة إلى الخصائص الضوئية، كما عرفنا معامل الجودة الذي يعبر عن مقدار توافق هذه الخصائص، ثم خصصنا الدراسة على أكسيد الزنك نظراً لأهميته البالغة من حيث الخصائص البنيوية والفيزيائية بالإضافة إلى الخصائص الكهربائية والضوئية، الميكانيكية والمغناطيسية، وكذا استخداماته المتعددة في العديد من التطبيقات الصناعية والتكنولوجية كما له آفاق واعدة لتحسين هذه الخصائص.

مراجع الفصل الثاني:

[1] Ahmed ELHAJJ ; «Elaboration et Caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques» ; Thèse DOCTORT ; UNIVERSITE DE LIMOGES ; 2013.

[2] G.M.Nam ; M.S.kwon ; Al-doped ZnO via sol-Gal spin-coating as a Transparent conducting Thin Film ; Journal of Information Display ; Vol.10 ; N1 ; March2009.

[3] K.BADEKER; «Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of some Metallic compounds» ; Ann. phys. Vol 22 ; p 749 ; (1907).

[4] ص. ردينة، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)} Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري " شهادة ماجستير، جامعة ديالى العراق، (2011).

[5] A.Hafdallah ; «Etude Du Dopage Des Couches Minces ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique» ; Thèse De Magister ; Université De Constantine ;(2007).

[6] J. Ebothé ; A. El Hichou ; P. Vautrot ; M.Addou ; «Flow Rate And Interface Roughness of Zinc oxide Thin Films Deposition By Spray Pyrolysis Technique» ; Journal of Applied physics ; Vol 93 ; Pp 632-637 ; (2003)

[7] N. BOUFAA ; «Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO_2)» ; ME MOIRE DE MAGISTER ; UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE ;(2012).

[8] أ، زيد عبد، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO " رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.

[9] 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) ; Thèse de doctort ; Université Mohammed V-AGDAL ; 2013.

[10] Dr. David; S.Ginley; «Handbook of Transparent Conductor» ; Springer Science; (2010).

[11] T.J. Stanimirova; «Investigation on the Structural And Optical Properties of Tin oxide Films Grown By Pulsed Laser Deposition» ; Journal of optoelectronics And Advanced Materials; Vol 7; Pp 1335-1340; (2005).

[12] N. Boubrik ; «Comparison des effets antireflets du(SnO₂) et ZnO utilises comme couches antireflet sur les proprietes de la cellule a homo-jonction» ; Memior magister ; Universite Mouloud Mammeri Tizi-ouzou ; (2013).

[13] O. Boussoum ; «Etude de l'effet d'une cellule solaire au silicim» ;Thèse de Magister ; Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ; (2011).

[14] T. K. SUBRAMANYAM; B.SRINIVASULU and S.UTHANNA ; «physical properties of zinc oxide films prepared by dc Reactive Magmetron Sputteringat Different Sputtering Pressures» ; Crystal Reserch Technology; Vol 35; P 1193-1202; (2000).

[15] K. S. Ramaiah; V. S. Raja; Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spry-pyrollys technique; Applied Surface science; Vol 253; (2006).

[16] ر.الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية N_(1-x) Zn_xO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير جامعة ديالى، العراق، (2011).

[17] م. حزين بالقاسم، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق صوتية" مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2014).

[18] س. الجواد، أ. صبر، ع. الطيف، "تأثير التشويب على الخواص التركيبية والتحسيسية لأغشية ثنائي أكسيد القصدير نانوية التبلور"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 34، الجزء (B) العدد 5، (2016).

[19] د. عبد الله، م. الطاهر، "تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل NiO المطعم بالحديد Fe"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2017).

[20] م. ع منصور، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Cu) المحضر بطريقة APCVD، المجلد 5، العدد 2، (2012).

[21] S. S Al-Rowi; S. J. Shakir and Y. N. Husan; Solid State physics ; Pbpublishing of Mousal University Arabic Version(1990).

[22] M. H. Suhail; «Study the Optical properties of the Thin Films of Gold-Copper Alloys»; M. Sc. Thesis; Al-Mustansiriyah University; (1984).

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

[24] ح. بن سالم، "دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير SnO₂ المطعم بالأنتيموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق صوتية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2014).

[25] A. A. Yadav; E. U. Masumdar ; A. V. Moholkar; M. Neumann Spallart; K. Y. Rajpure; C. H; electrical structural and optical properties of SnO₂ thin films effect of substrate temperature. Journal of Alloyse and Compounds; Vol.488; N: 1; P.350-355; (2009).

[26] E. ELANGO VAN; K. RAMAMURTHI; A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films; Applied Surface science; Vol 249; P 183-196; (2005).

[27] A. Khawwam Mohammed; Studying the effect Annealing on (Zn_(1-x) Fe_xO) Thin Films Prepared by chemical Spray pyrolysis Method; Thesis the Degree of M.Sc; Diyala Unversity; Iraq; (2014).

[28] د. بومدين، "تحضير وتحليل المواد النانوية لكبريت الزنك ZnS"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2019).

[29] م. ناجم الزكوم، "الكيمياء اللاعضوية" كتاب مترجم، الجزء الثاني، (1988).

[30] ز. كنزة، "دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم والمطعم بالألمنيوم والمنغنيزيوم المحضرة بتقنية الصول-جال"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة أم البواقي، (2016).

[31] H. L. Hartnagel ;A. L. Dawar; A. K. Jain ; and C. Jagadish; «Semiconducting Transparent Thin Films» ; Institute of physics publishing; Bristol; (1995).

[32] H.Lekiket ; «Elabortionet Caractéristion des hétérojonction àbases de ZnO et ZnS» ; Diplôme de Majister ; Universite Constantine ; (2008).

[33] E. M. Bachari ; G. Baud ; S. Bn Amor ; M. Jacquet ; Thin Solid Films ; Vol 348 ; (1999).

[34] T. K. Subramanyam ; B. Srinivaslu Naidu ; S. Uthanna ; Cryst. Res. Technol; Vol 35; (2000).

[35] D. R. Lide; «Chemical Rubber Company» ; Hand Book of Chemistry And physics; Crc press; Bocaration; Florida; Usa; 7th Edition; (1996).

[36] A. Moustaghfir ; «Elaboration Et Caracterisation De Couches Minces D'oxyde De Zinc. Application A La Photoprotection Du Polycarbonte » ; These Docteur ; Universite Blaise pascal ; (2004).

[37] S. Larcheri ; C. Armellini ; F. Rocca ; A. Kuzmin ; R. Kalendarev ; G. Dalba ; «Superlattices And Microstructures» ; Vol ; p 267-274 ; (2006).

[38] L. Youssef ; «Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces Conductrices Et Transparentes pour Les Cellules Solaire De Type Tco/Zns/Cis» ; Mémoire De Magister ; Universite Des Sciences Et De La Technologie D'oran ; (2011).

- [39] Noua Bouhssira ; «Elaboration et Caractérisation des couches Minces d'oxyde de zinc par Evaporation» ; thèse de Magister ; Université Mentouri Constantine (2005).
- [40] T. Brouri ; «Elaboration et étude des propriétés électriques de couches mince et de nanofils de ZnO» ; Thèse de doctorat ; Université paris-Est (2011)
- [41] S. J. Chen; Y. C. Liu; H. Jiang; Y. M. Lu; J. Y. Zhang; D. Z. Shen; X.W. Fan; Journal of Crystal Growth; Vol. 285(2005).
- [42] F. Ng; Cheng-Chin; M. Roslin; Z. H. Gu.T. Z. Fahidy; Journal of physics D: Applied. Physics, 31(1998).
- [43] N. Bouhssira ; «Elaboration Des Films Minces D'oxyde De Zinc par Evaporation Et par Pulverisation Magnetron Et Etude De Leurs Proprietes» ; Thèse De Doctorat ; Université Constantine1 ; (2013).
- [44] H.Sefardjella ; «Propriétés Opto-Electriques Des Films Minces Du Dioxyde D'étain» ; Thèse De Doctorat ; Université 20 Aout 1955-Skikda ; (2015).
- [45] M. S. Al-Ruqeishi et al ; Piezoelectric nanogenerator based on ZnO nanorods ; Arabian Journal of chemistry ; (2007).
- [46] X. Wang ; J. Song ; J. Liu ; Z. L. wang ; Science ; 316, 102(2007).
- [47] K. Ramamoorthy ; M. Arivanandhan ; K. Sankaranarayanan ; C. Sanjeeviraja ; Materials Chemistry And Physics ; Vol 85 ; P257 ; (2004).
- [48] J. X. Wang ; X. W. Sun ; Y. Yang ; Y. C. Lee ; O. K. Tan ; L. Vayssieres ; Nanotechnology ; Vol 17 ; (2006).
- [49] C. Tropis ; «Couches Minces D'oxydes Spinelles Et De Nanocomposites Spinelles-Cou A Propriétés Semi-Conductrices Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gaz» ; Thèse De Doctorat ; Université Toulous Iii-Paul Abatier ; (2009).

الفصل الثالث:

طرق الترسيب وتقنيات التحليل

تمهيد:

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، التي يصعب الحصول عليها بشكلها الطبيعي. هذه التقنيات تختلف عن بعضها البعض ويرجع ذلك الى تنوع مجالات إستخدام هذه الطبقات، هناك نوعان من الطرق لتحضير الأغشية الرقيقة بعضها فيزيائية والأخرى كيميائية، إن إستخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل ومن أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال إستخدام الطبقة المحضرة وكلفة التحضير حيث لقيت التقنيات التي تتميز بتكلفة إقتصادية منخفضة اهتماما واسعا، اذ توجد بعض التقنيات مناسبة لمواد وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها يكون سهل الإستعمال والبعض الآخر يكون معقدا.

في هذا الفصل سنتعرف على مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق نموها ومبدأ ترسيبها بالإضافة الى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لصناعة الأكاسيد الشفافة على شكل طبقات رقيقة من أهم الطرق المتبعة طريقة الإنحلال الكيميائي الحراري التي سيتم عرضها في هذا الفصل.

III-1- مفهوم الأغشية الرقيقة :

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرومتر واحد أو عدة نانومترا، ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات على ركيزة(قاعدة صلبة) تكون من زجاج أو سليكون أو ألومنيوم بحسب طبيعة دراستها وذات مساحة سطحية كبيرة، تتميز هذه الأغشية بخواص فيزيائية وكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها [1] (نتيجة تأثير السطوح على الخصائص الفيزيوكيميائية في الأغشية وإهمال تأثيرها في المادة)، لتكوين الركيزة تأثير على الخصائص البنيوية و الفيزيائية للطبقة الرقيقة، تم إثباتها بدراسات قام بها العالم (Yusta) مع آخرين حول تأثير تشكل الركيزة على الخصائص الفيزيائية وجد أن أكسيد القصدير (SnO₂) النقي المرسب على ركيزة بيركس لديه مقاومة ضعيفة بالمقارنة مع ركيزة السيلسيوم [2].

III-2- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة :

لغرض ترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، إذ بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها

يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals) أو تتفاعل كيميائياً معها^[3]، ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات أو أيونات وقد يكون وسط نقل المواد إلى الركيزة سائلاً، غازياً، أو فراغاً^[4].

III-2-1- حالة وسط النقل الصلب :

في هذه الحالة قد تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل غشاء رقيق، غالبا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق الإتصال بين الجسيمات صعب جدا [5].

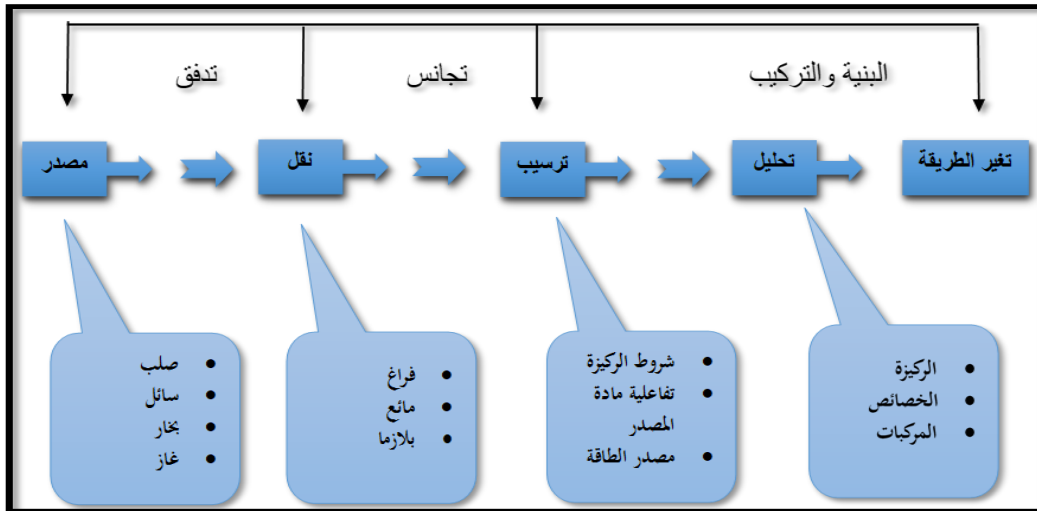
III-2-2- حالة وسط النقل السائل :

تمتاز هذه الطريقة بسهولة إستخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة، كمثال على هذا نذكر طريقة هلام-سائل (Sol-Gel) [6].

III-2-3- حالة وسط النقل الغازي أو الفراغ :

يعتبر هذا الوسط الأكثر إستخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة متوسط المسار الحر (المسار بين التصادمين) [4].
تجدر الإشارة الى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة الى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة [4].

الشكل الموالي يوضح مختلف خطوات تحضير الأغشية الرقيقة:



الشكل(III.1): مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة [7].

III-3- العوامل المؤثرة على تكوين الطبقات :

- البنية البلورية للركيزة: ومن شروط اختيارها ان يكون عدم التوافق البلوري صغير جدا بين مادة الركيزة ومادة الغشاء حيث لا يحدث تفاعل كيميائي بين الركيزة والغشاء في درجات الحرارة العالية [8].
- درجة حرارة الركيزة: عند وصول الذرات المراد وضعها على الركيزة تتعرض هذه الذرات الى عدد من العمليات الحركية تتضمن الاهتزاز والتطاير والتنويه وحتى إعادة التبخر، فإذا كانت الجسيمات تمتلك طاقة أعلى من طاقة الترابط المميزة فإنها تتبخر من جديد من سطح الركيزة الى الوسط الناقل لذلك تحتاج الى تسخين الركيزة. إضافة الى أن تسخين الركيزة يؤمن سطح غير أملس يزيد من إمكانية حصول التنويه، أما الزيادة في تسخين الركيزة فقد يتسبب في إعادة تبخر الغشاء بعد أن يتشكل. أما في الحالة التي تكون فيها درجة حرارة الركيزة مرتفعة بشكل كاف فإن الذرات تمتلك طاقة حركية كافية لتعديل مواضعها على الركيزة بحيث تتوزع بشكل متجانس [8].
- تأثير موقع الركيزة ومساحتها: إن الركائز المتواجدة فوق الهدف مباشرة تحصل على أعلى توضع ممكن ويكون الغشاء أكثرها ثخانة وتقل ثخانة الغشاء تدريجيا مع إبعاد موقع الركيزة عن الهدف. إضافة الى ان كبر مساحة الركيزة الموضع عليها تسبب وجود غشاء متباين في السماكة بشكل واضح لذلك نلجأ الى قص الركائز الى مساحات صغيرة للحصول على أغشية منتظمة السماكة بشكل تقريبي [9].

III-4- أليات ترسيب الطبقات الرقيقة :

تتم عملية تشكيل الطبقات الرقيقة في أربع مراحل متتالية وهي :

III-4-1- المصدر :

يعرف المصدر على أنه المنبع الأساسي للمادة المراد ترسيبها لتكوين الطبقة الرقيقة، التي يمكن أن تكون في الطور الصلب، السائل، أو الغازي(البخاري)، كما يعبر أيضا عن مكان حدوث عملية تشتت عناصرها (ذرة، شاردة) ليتم نقلها فيما بعد الى الركيزة بإتباع طرق ووسائط مختلفة مناسبة [10].

III-4-2- النقل :

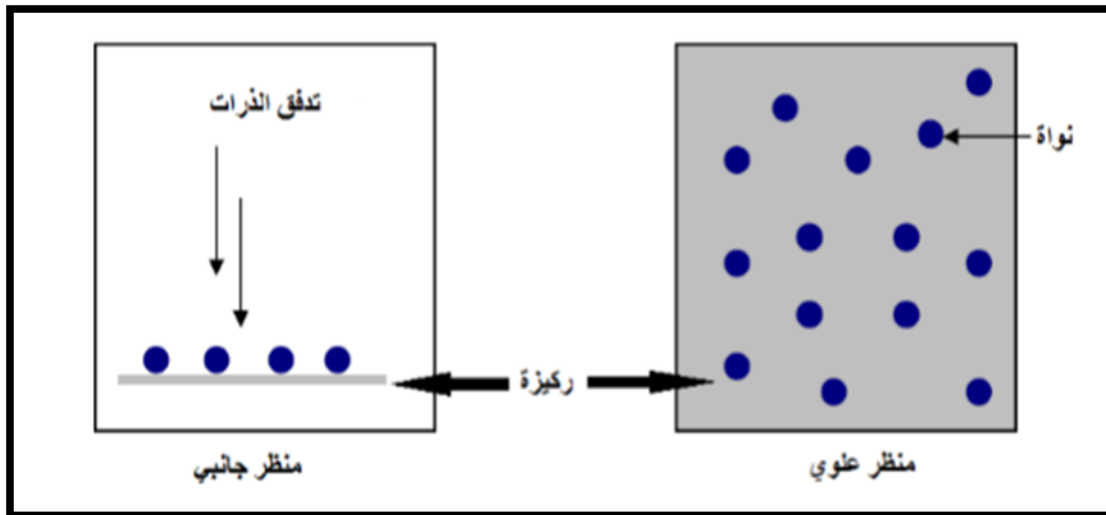
يتم نقل المواد من المصدر الى الركيزة عبر وسط بيئي، الذي يمثل موضع التفاعلات الكيميائية بين ذرات المادة المرسبة والمحيط (الرواسب الفعالة) [11]. يجتمل أن يكون الوسط البيئي في عدة حالات فيزيائية (التي تطرقنا اليها سابقا في مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة).

III-4-3- الترسيب :

يمثل الترسيب الخطوة الثالثة من عملية إنتاج الطبقات الرقيقة على سطح ركيزة، فعند وصول المواد المراد ترسيبها من المصدر عبر الوسط البيئي الى سطحها تلتصق به إما بواسطة قوى "فان دير فال" أو عبر تفاعل كيميائي، فجسيمات المادة يمكن أن تكون ذرات، جزيئات، شوارد، أو جزء من جزيئات متباينة [5]. كما تشمل مرحلة الترسيب عدة خطوات حتى يتم تكوين الطبقة الرقيقة التي تلخص الأتي:

III-4-3-1- التنوي :

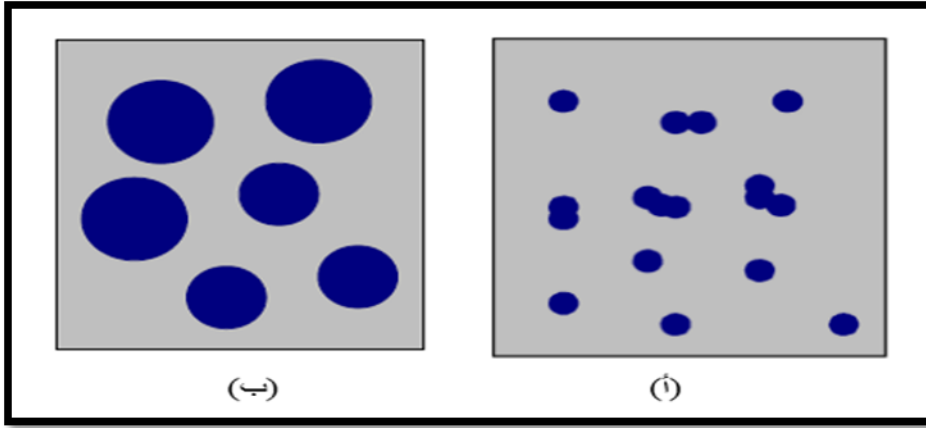
يصاحب هذه الظاهرة تشكل تجمعات من الذرات (نوى) على سطح الركيزة، هذه النوى عندما تصل الى حجمها الحرج المتوافق مع الطاقة الحرة العظمى، تبدأ النوى بعدها في جمع الذرات ذات الطاقة الأدنى من طاقة العتبة مما يؤدي الى نمو الطبقات [12]. وهذا ما يمكن توضيحه من الشكل (III.2):



الشكل (III.2): رسم تخطيطي يوضح مرحلة التنوي لتشكيل طبقة رقيقة [5].

III-4-3-2- الإلتحام:

في هذه المرحلة من الترسيب تلتحم النوى الصغيرة مع الأكبر منها حجماً، ما يميز هاته المرحلة عن سابقتها بأنها أسرع منها، بعد الوصول الى كثافة معينة تقوم التجمعات الناتجة بزيادة مساحة تغطية الركيزة^[12]. هذه الخطوة يمكن ملاحظتها من خلال الشكل التوضيحي (3.III) التالي:

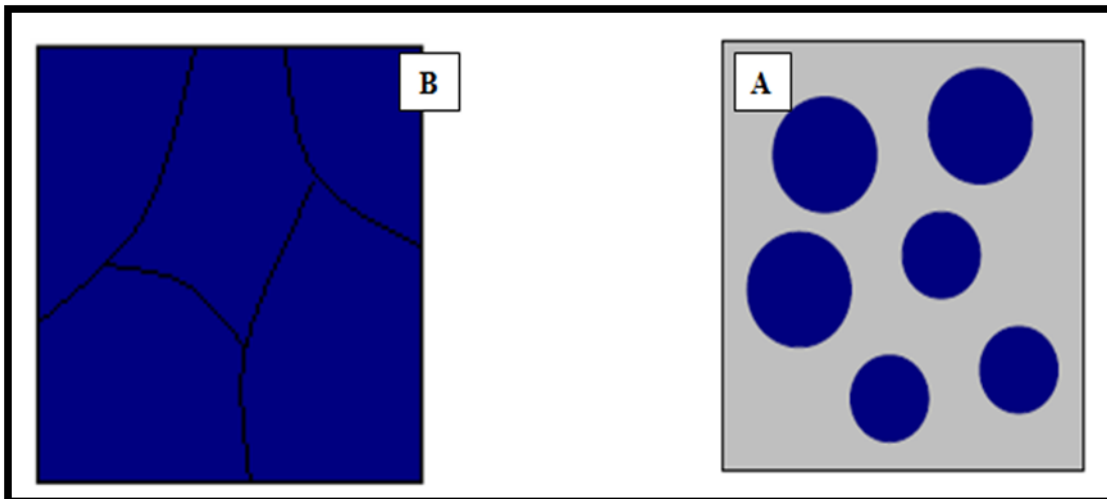


الشكل (3.III): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام حيث (أ) بداية الإلتحام و(ب) الخطوة الأخيرة

للإلتحام^[5].

III-3-4-3- النمو :

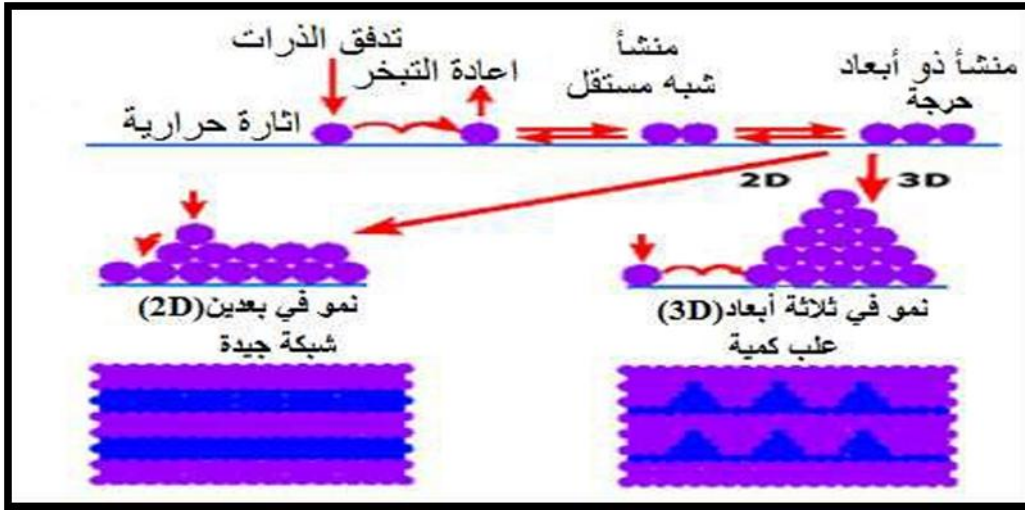
بمجرد الإنتهاء من مرحلة الإلتحام، فإنه يتم نمو الطبقات على مستوى البعد الثالث (السماك) بعد ملء القنوات والثقوب الفارغة ما يشكل أفلام مستمرة ومتجانسة^[12]، بتكثيف المادة على سطح الركيزة عن طريق زيادة درجة حرارتها^[5]، وهو ما يمكن توضيحه من خلال الشكل (4.III):



الشكل (4.III): رسم تخطيطي لمرحلة نمو الطبقة الرقيقة، A: الخطوة الأخيرة للإلتحام،

B : مرحلة نمو الطبقات الأخيرة [5].

لوحظ كذلك خلال تطور نمو الطبقات الرقيقة على سطح ركيزة بأنه ليس ضروريا انتشارها بطبقة مستمرة متجانسة لتغطية كامل السطح، بل يمكن أن يكون في ثلاث أنماط وهي: نمط نمو ثنائي البعد (2D) وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة، ثم نمط نمو ثلاثي البعد (3D) وخلال نمو الطبقات الرقيقة على شكل طبقات وكذلك نمط نمو مختلط يبدأ بالنمط (2D) ثم يصبح (3D) بعد سماع معين للطبقة [3]. جميع الأنماط المذكورة سابقا تعتمد في نموها على القيم النسبية لطاقة تفاعل ذرة-ذرة وللغليظ الرقيق، وكذلك تفاعل ذرة الطبقة-ذرة الركيزة [12]. كما أن الشكل التالي يوضح ذلك (5.III):



الشكل (5.III): رسم تخطيطي يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة [3].

III-4-4- التحليل :

تمثل مرحلة التحليل آخر خطوة في آلية نمو الطبقات الرقيقة، فهي ضرورية لقياس ودراسة خصائص الطبقات المتحصل عليها عبر اللجوء الى تجارب وطرق تحليل والوصف الضرورية لتحديد مدى توافق سماتها مع التطبيقات التكنولوجية المتاحة لها [10].

III-5- تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة :

نتيجة للتطبيقات الواسعة للأغشية الرقيقة وعلى إختلاف أنواع المواد ومواصفاتها، وجدت الحاجة الماسة لظهور تقنيات تحضير جديدة تلائم الأغشية ومجالات تطبيقاتها، لذا تطورت تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة وتعددت مع زيادة التقدم العلمي والتقني والتكنولوجي المعاصر، فاستحدثت العديد من الطرائق للتحضير، إذ أصبح لكل طريقة خصوصيتها لتنجز العمل الذي أنشأت من أجله^[9].

إن أي عملية ترسيب تتضمن ثلاث خطوات أساسية وهي^[13]:

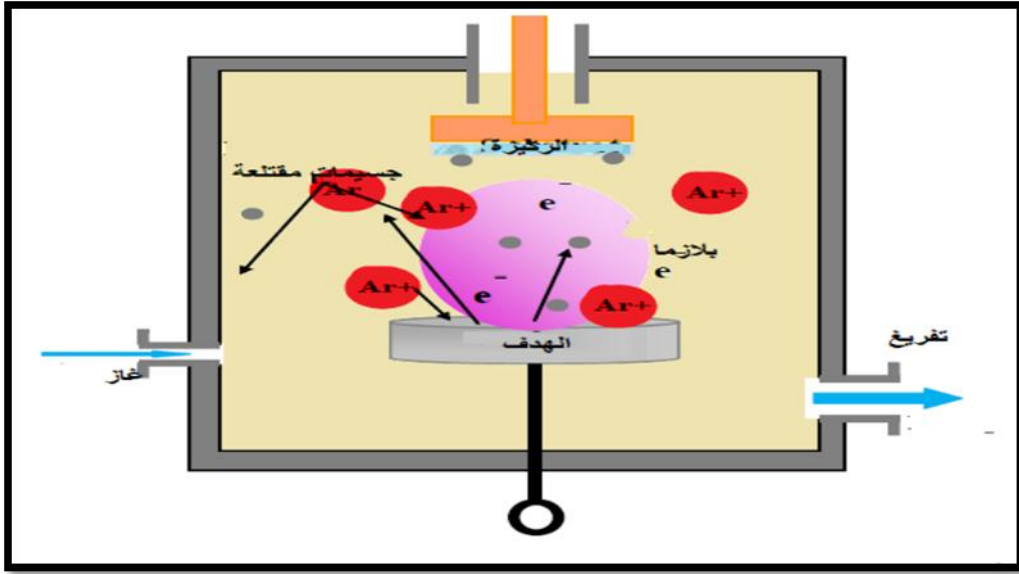
- توليد النوع المناسب من الذرات أو الجزيئات أو الأيونات.
 - نقل هذه الأنواع الى الركيزة خلال الوسط.
 - تكثيفها على الركيزة إما مباشرة وإما كيميائيا وإما بعملية كهروكيميائية لتشكيل المادة الصلبة.
- وقد تم التأكد بالتجربة أن إختلاف الطرائق المستخدمة في التحضير تسبب إختلافا في بعض خواص الأغشية^[14]. ومن الطرائق المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة ما يلي:

III-1-5-1- الطرق الفيزيائية :

III-1-1-5- الرش المهبطي :

تعتمد هذه الطريقة على إستخدام التفريغ الكهربائي بين الكترودين ناقلين (المصعد والمهبط) بينهما فراغ يحتوي على غاز حامل في ضغط منخفض (كغاز الأرجون لأنه أكبر حجما ومتعادلا كهربائيا)^[15]، يتم تثبيت مادة الركيزة على المهبط الذي يحمل جهدا سالبا (3KV الى 5KV) أما بالنسبة للمصعد يكون موازيا للمهبط حيث تفصل بينهما مسافة تقدر بالسنتيمتر بين (3cm و 5cm)، إذا كان الضغط المطبق بين اللبوسين منخفض يتسبب في تفريغ للشحن مما يؤدي الى تأين لذرات الغاز، تتسارع الأيونات الناتجة تحت تأثير الحقل الكهربائي متجهة نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف^[16]، في بعض الحالات يتم ادخال غاز ثاني بالإضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكيل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة^[17]، من بين مميزات هذه التقنية سهولة تنفيذها و السماح بترسيب كل أنواع المواد الصلبة ، وبالمقابل تظهر سرعة بطيئة لتكوين الطبقات مع عدم تجانس السمك على كامل مساحة السطح^[18].

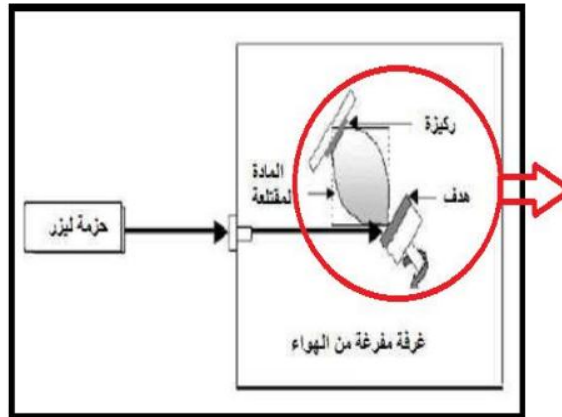
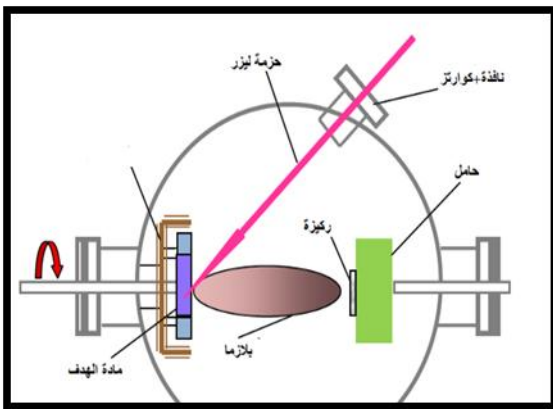
مبدأ عمل الرش المهبطي:



الشكل (6.III): رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي [19].

III-5-1-2- الإقتلاع بالليزر:

تعتمد هذه التقنية على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على الهدف (المادة المراد الترسيب عليها) فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئياً، انطلاقاً من كثافة الطاقة الموجهة على الركيزة فيحدث تبخر كثيف ومضئي لكمية كبيرة من المواد فتتشكل سحابة (بلازما) بحيث تعتمد عتبة كثافة طاقة هذه الأخيرة على مادة الركيزة وخصائص مادة الليزر مقل الطول الموجي ومدة النبض، تبعد الركيزة بعض سنتيمترات عن مادة الهدف وبوضعية موازية له، عندما تتكاثف المواد المنتزعة على الركيزة نتحصل على طبقة بعد عدة نبضات متتالية، كما يمكن تسخين الركيزة أيضاً أثناء النمو لجلب طاقة إضافية للمواد المكثفة وبالتالي يتم تحفيز لتبلور الطبقة الرقيقة [20].

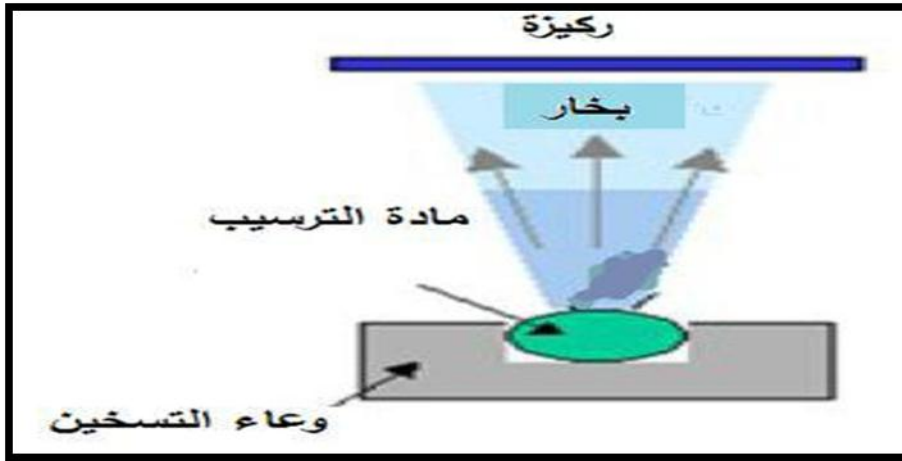


الشكل(III.7): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الإقتلاع بالليزر^[20.19].

III-5-1-3- التبخر في الفراغ:

تعتمد هذه التقنية على تبخر المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح بين (10^{-3} Pa, 10^{-4} Pa)^[21]، عند تبخر هذه المادة يحدث لها تكاثف وترسب على سطح الركيزة على شكل طبقة رقيقة، سرعة ترسيب هذه المواد تعتمد على عاملين أساسيين وهما درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة.

يتم تسخين هذه المواد بعدة طرق منها التسخين باستخدام فعل جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان، أو التسخين باستخدام حزمة الالكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة، من أجل الحصول على أفضل النتائج لا بد أن يكون السطح عمودي على تدفق البخار^[22].



الشكل(III.8): رسم توضيحي لطريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ^[3].

III-5-2- الطرق الكيميائية :

III-5-2-1- الرش الكيميائي الحراري :

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي وتعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت خلال الستينيات من القرن الماضي وذلك نظرا للحاجة الملحة الى تقنية أقل كلفة لتحضير الأغشية ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية^[23].

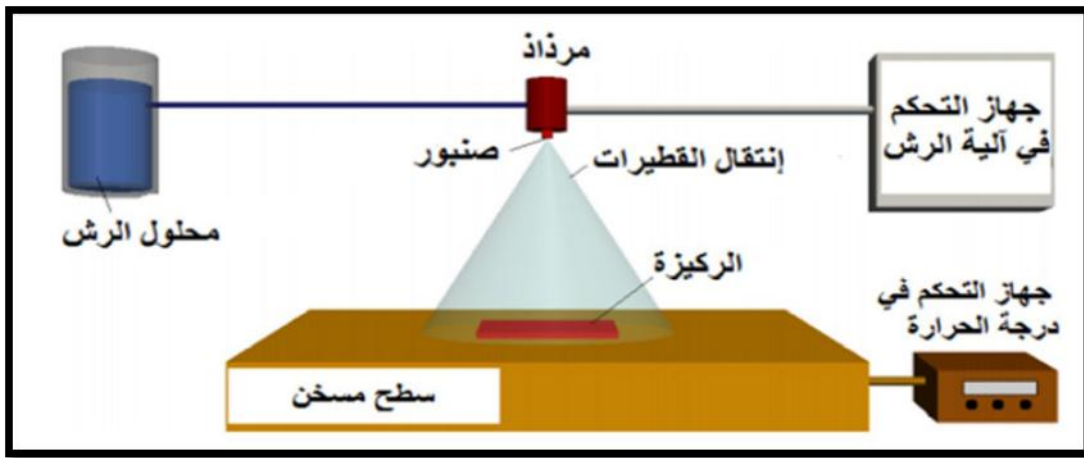
وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger & Hotel) وذلك سنة 1959 حيث عمدا الى القيام بتحضير غشاء من نحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا^[2].

تتلخص هذه الطريقة برش محلول من المادة المراد ترسيبها على قواعد ساخنة بدرجات حرارة معينة أقل من درجة تطاير المادة، إن الآلية التي تستند عليها هذه التقنية هي حدوث التفاعل الكيميائي على سطح الركيزة، حيث يتطلب من هذه التقنية منع تفكك المادة المستعملة قبل أوانها واستكمال مكونات التفاعل، يتم هذا بإذابة المادة الأولية في المذيب ورشها في شكل قطرات دقيقة (رذاذ) محمولة بالغاز، من أجل الحصول على غشاء ذو تركيب كيميائي جيد، تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل أهمها^[24]:

- طبيعة المادة الأولية.
 - حجم قطرات الرذاذ.
 - بعد الركيزة عن جهاز المرش.
 - معدل الترسيب.
 - درجة حرارة الركيزة والمحيط المجاور لها.
 - نوع الركيزة ومجال التطبيق.
- من مميزات هذه الطريقة^[2]:

- ✓ تقنية اقتصادية وذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج الى منظومات معقدة ومكلفة.
- ✓ يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات إتصاقية جيدة وإستقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- ✓ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقات من حيث الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.
- ✓ يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الإنصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى.
- ✓ تمكن من الترسيب وطلاء الركائز ذات التركيب المعقدة.
- ✓ عملية الترسيب تكون موحدة نسبيا وذات جودة عالية.

- ✓ لا تحتاج الى درجات حرارة مرتفعة أثناء الرش.
 - ✓ يتم استخدام تقنية الرش بالإنحلال الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة على الزجاج.
 - أما عيوب هذه التقنية فهي:
 - ✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك [2].
 - ✓ تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على الأغشية المطلوبة [25].
- الشكل التالي يوضح مخطط لطريقة الرش بالإنحلال الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة.



الشكل (III.9): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري [2].

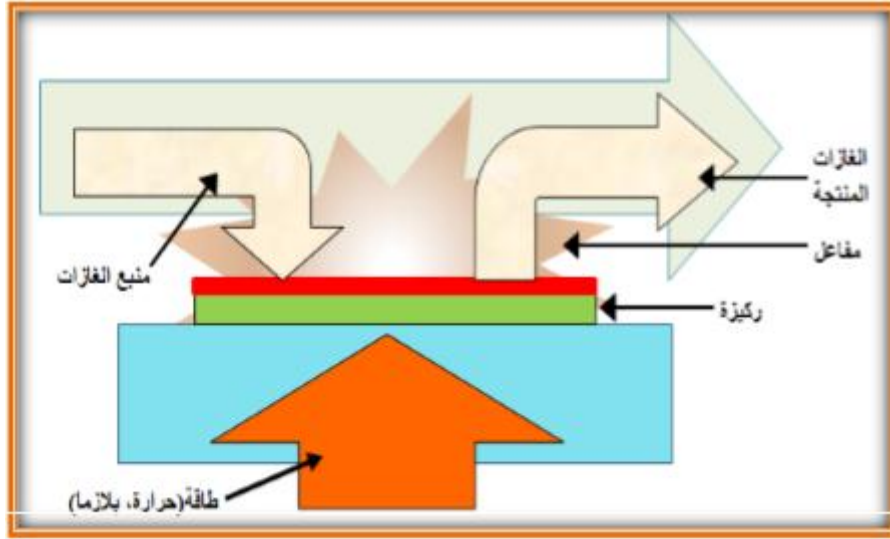
حيث يتكون هذا الجهاز من:

- ✓ جهاز الرش.
- ✓ حامل جهاز الرش.
- ✓ مصدر تسخين.
- ✓ مضخة الهواء.
- ✓ جهاز متعدد القياسات الرقمي.

III-5-2-2- الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):

تقنية (CVD) تشير لنا من خلال اسمها على أنها تشكيل طبقة رقيقة على سطح الركيزة انطلاقاً من التفاعلات الكيميائية للمكونات المستخدمة في أشكالها الغازية تحت درجة حرارة أكبر من 300°C حيث توفر لنا

هذه الأخيرة طاقة التنشيط اللازمة لإنطلاق التفاعل الكيميائي، تستخدم هذه الطريقة في العديد من المجالات أغلبها صناعة أشباه النواقل [27.26].



الشكل (10.III): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [28].

من أجل حدوث التفاعل (طاقة التنشيط) لابد من درجة حرارة عالية، لهذه الطريقة عدة تحسينات نذكر منها:

1- الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض LPCVD :

في هذه الحالة تجري التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض (الضغط المستخدم في هذه الحالة يكون في المجال $(10 \text{ Pa}-10^3 \text{ Pa})$ [30.29].

2- الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما PECVD :

تستخدم في هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي وهذا يسمح بترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبياً (أقل من 300°C) وبالتالي تنقص العيوب البلورية بسبب التبريد. من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة وبالتالي الحصول على طبقة رقيقة غير متجانسة على طول الطبقة الرقيقة [31].

3- الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي UHV-CVD :

تجري عملية الترسيب تحت ظروف الضغط العالي، عادة ما يكون أقل من 10^{-6} Pa [32]، وذلك قصد تجنب تلوث الطبقات الرقيقة بالغازات المتواجدة في محيط التجربة [33].

III-2-5-3- تقنية المحلول الهلامي :

تم إكتشاف هذه التقنية بفضل أعمال العالم Ebelmen منذ أكثر من 150 عام [34]. وتطورت هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية، والمبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في تحويل المحلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالباً لترسيب الهلام يمكن استخدام أسلوبيين لتشكيل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة) [36.35].

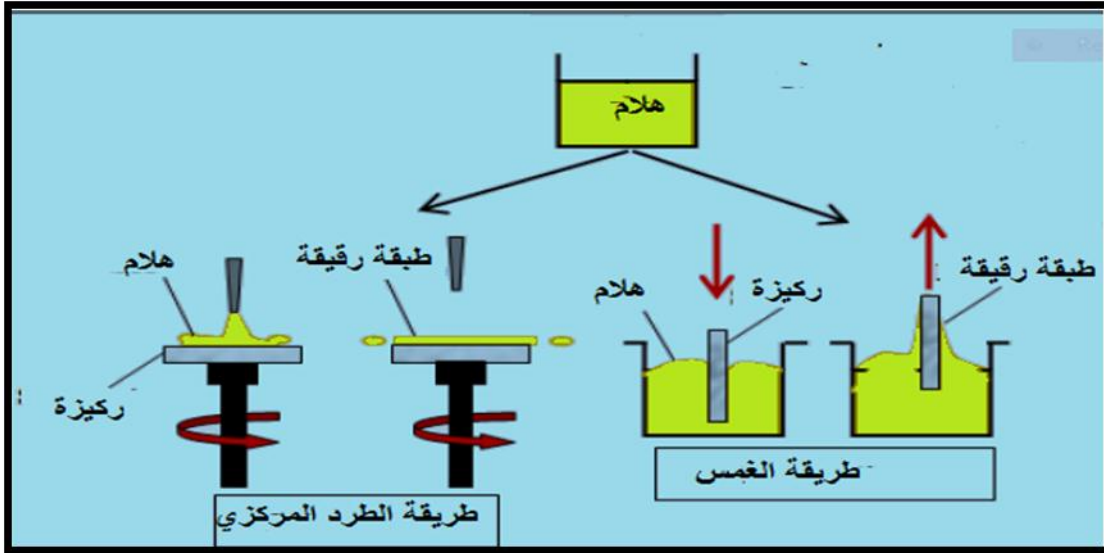
1- الترسيب بالغمس :

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول الهلامي ثم سحبها بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة في الهواء فتتحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس، وأخيراً تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة، الشكل (11.III) يوضح طريقة الترسيب بالغمس.

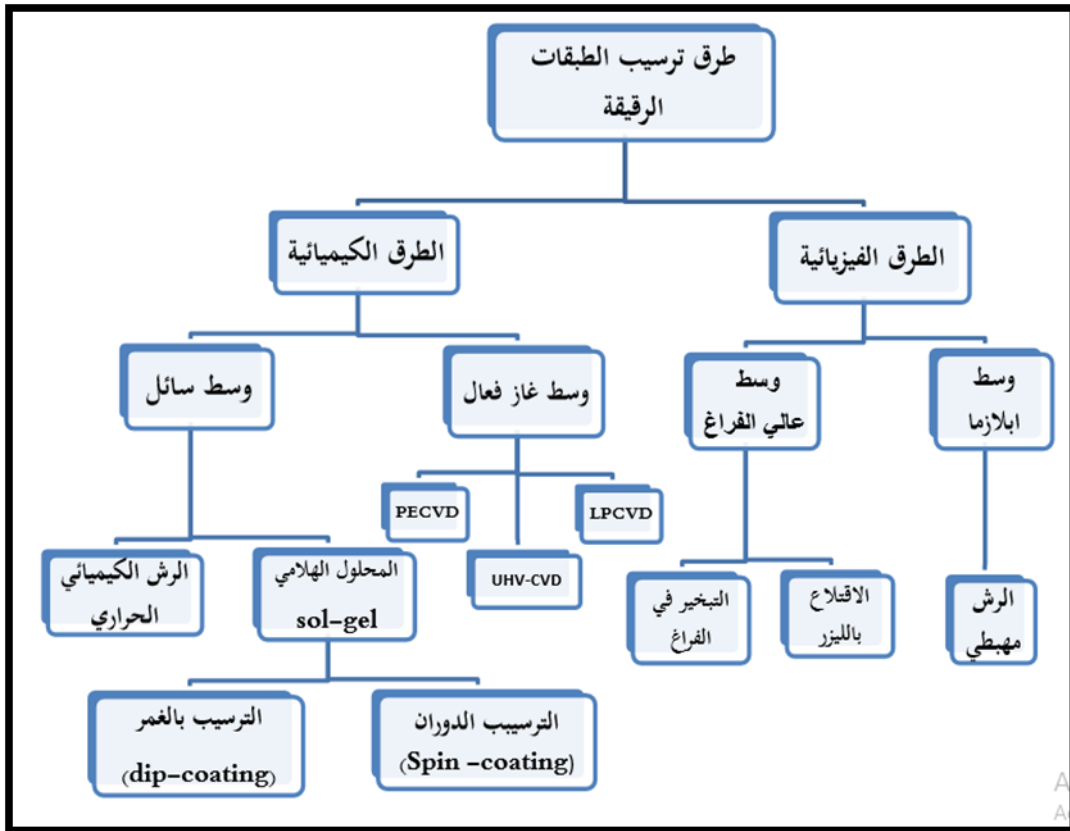
2- الترسيب بالطرد المركزي :

تعتمد هذه الطريقة على دوران الركيزة بسرعة عالية مع صب المحلول الهلامي قطرة قطرة فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي، ويمكن التعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران والتسارع ولزوجة المحلول الهلامي، الشكل (11.III) يوضح طريقة الترسيب بالطرد المركزي.

في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريع جداً والخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها، بحيث تتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان الإزالة الكاملة للمذيب، ويتمثل الدور الأساسي لهذه المعالجة الحرارية في خفض العيوب البلورية وبالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية والتبلورية [37].



الشكل (11.III): رسم توضيحي لتقنية المحلول الهلامي Sol-gel [19].



الشكل (12.III): مخطط يوضح مختلف تقنيات لترسيب الأغشية الرقيقة [38].

III-6- طرق معاينة الطبقات الرقيقة :

هناك عدد كبير من التقنيات لمعاينة الطبقات الرقيقة، والتي تعد من أنجح الأساليب لتحديد الخصائص البنيوية والكهربائية والبصرية للأغشية المحضرة، وكذلك ملاحظة وتقدير تأثير عوامل الترسيب على الخواص الفيزيوكيميائية. تعتبر هذه التقنيات الأنسب لمعرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الأغشية. في هذا الجزء سنتطرق إلى تقديم مفاهيم نظرية حول طرق المعاينة الأكثر إستخداما.

III-6-1- طرق تحديد الخصائص البنيوية :

تتم دراسة الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة عن طريق انعراج الأشعة السينية على هذه المواد وذلك بهدف توضيح بنيتها وكذلك المستويات المفضلة، وأيضا معرفة ثوابت خلية الوحدة لهذه الطبقات الرقيقة وحجم البلورات. كما تسمح بالحصول على معلومات حول بنية المادة مثل دراسة حالة الإجهاد المطبقة على الطبقات الرقيقة^[39].

III-6-1-1- الأشعة السينية :

1-تعريف الأشعة السينية:

اكتشفت الأشعة السينية في أواخر القرن التاسع عشر من قبل الفيزيائي الألماني وليان رونتجين (Wilhelm Roentgen) ^[40]، وذلك في سنة 1895 عندما كان يدرس التفريغ الكهربائي في الغازات المنخفضة، حيث قام العالم رونتجين بقذف شعاع إلكتروني ذو طاقة حركية عالية خلال تعجيلها في فرق جهد كبير يصل الى 30000v في أنبوبة زجاجية مفرغة من الهواء، عند اصطدام الإلكترونات المعجلة بزجاج الأنبوبة المفرغة، لاحظ رونتجين توهج واضح على شاشة فسفورية مثبتة على مسافة قصيرة من هذا التوهج، استمر حين وضع لوح خشبي بين الأنبوبة المفرغة والشاشة الفسفورية ، استنتج رونتجين على أن هذه الأشعة هي الأشعة X، حيث لم يكن يعلم بعد بخصائصها^[41]. ولقد تأكدت طبيعتها الموجية عام 1930، عندما أجريت أولى تجارب الحيود التي اقترحها "فون لاوي"، ثم بينت التجارب اللاحقة أن الأشعة السينية موجات مستعرضة، وأنها موجات كهرومغناطيسية يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية بين 0.1A (وهو الحد الأدنى لأشعة قاما)، و100A (وهو الحد الأقصى للموجات فوق البنفسجية).

وينظر هذا المدى تراوح طاقتها من 0.1 Kev الى 100Kev. وتحسب طاقة الفوتون من الأشعة السينية (بوحدة ev) والذي طول موجته λ (بالأنجستروم A) من العلاقة:

$$E = \frac{12400}{\lambda} \quad (1.III)$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.III)$$

يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة التركيب البلوري بين 0.5A و 2.5A.

الشكل (13.III) يبين:



الشكل(13.III): الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية^[42].

2- مبدأ عمل تقنية إنعراج الأشعة السينية :

عند توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة (العينة) حيث تعمل هذه الأخيرة على انعكاس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها، بحيث يعتمد مبدأ قياس حيود الأشعة السينية على علاقة براغ.

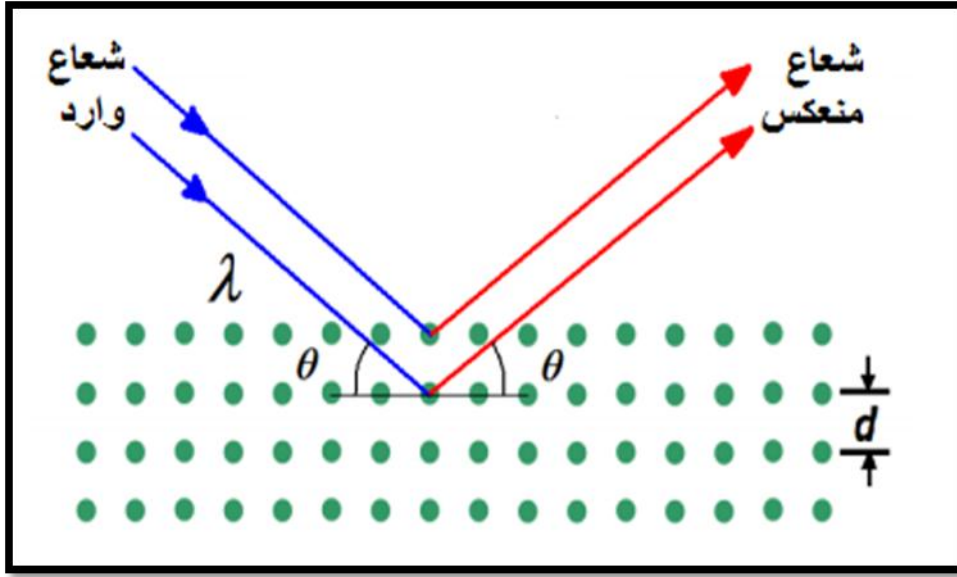
فمن خلال هذا القانون وجد براغ أنه يمكن تبيان موضع الحزمة المنعرجة للأشعة السينية على البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة، ويمكن تلخيص ذلك من خلال علاقة براغ المعطاة من الشكل التالي^[43]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.III)$$

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

θ : زاوية إنعراج الأشعة السينية.

d_{hkl} : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.

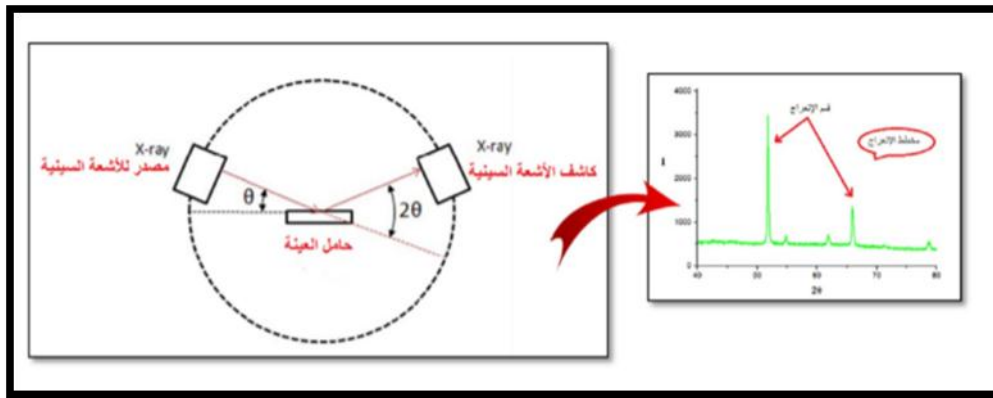


الشكل (14.III): مخطط يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة من المستويات حسب شرط

براغ [44].

3- جهاز إنعراج الأشعة السينية :

يوجد عدة تركيبات مع تكوينات هندسية مختلفة الأكثر استعمالا هي طريقة (Bragg-Brentano).



الشكل (15.III): يمثل مخطط توضيحي لجهاز إنعراج الأشعة السينية [45].

يمثل هذا التركيب مخطط توضيحي لجهاز إنعراج الأشعة السينية أحادي اللون، ويتكون من حامل العينة، كاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج أشعة السينية الواردة من المصدر عن طريق العينة، يقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة مع حزمة هذه الأشعة بدلالة مخططات إنعراج تدعى (Diffractogramme)، والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة 2θ ، وبمساعدة

الجدول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M)، يمكننا الوصول الى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [46].

حيث توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة.

III-6-1-2- تحديد الخصائص البنيوية باستعمال الأشعة السينية :

1-ثوابت الشبكة:

يسمح لنا طيف حيود الأشعة السينية بمعرفة العوامل البنيوية للمادة بمختلف بنيتها البلورية (سداسية، مكعبة، رباعية....)، ففي حالة أكسيد الزنك الذي يكون في الظروف العادية على شكل بنية سداسية يمكننا حساب الثوابت الشبكية (a. b. c) من خلال العلاقة التالية [47]:

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

نستنتج المعاملات:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta (100)} = \frac{2 \times d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (5.III)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta (002)} = 2 \times d_{002} \quad (6.III)$$

بجيث:

hkl : معاملات ميلر.

في التركيب السداسي المعامل a يساوي المعامل b (a=b).

2-معدل الحجم البلوري:

من المعلومات التي يزودنا بها نمط حيود الأشعة السينية هو معدل الذي نمت به البلورات داخل الشبكة

البلورية، فنجد معدل الحجم البلوري Cs(nm) باستخدام علاقة شيرر (Scherrer) [48]:

$$C_s = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7.III)$$

بجيث:

λ : الطول الموجي (قيمه حسب جهاز الأشعة السينية المستعمل).

θ : زاوية الانعراج.

β : قيمة العرض عند منتصف الارتفاع بالراديان (rad) المحسوبة بالعلاقة التالية:

$$\beta = \sqrt{\beta_{ext}^2 + \beta_{inst}^2} \quad (8.III)$$

بجيث:

β_{ext} : قيمة العرض عند منتصف الارتفاع المقاسة تجريبيا.

β_{inst} : قيمة العرض عند منتصف الارتفاع الناتجة من الجهاز.

3- كثافة الإنخلاعات وعدد البلورات:

كثافة الإنخلاعات (δ) هو مصطلح يطلق على عدد الخطوط التي يظهر بها الانحلال داخل التركيب

البلوري للمادة، وهو مؤشر لجودة التركيب البلوري الذي يعبر عنه بالعلاقة التالية^[49]:

$$\delta = \frac{1}{C_s^2} \quad (9.III)$$

أما عدد البلورات (N) في وحدة المساحة فيتم حسابه من العلاقة التالية:

$$N = \frac{d}{C_s^3} \quad (10.III)$$

بجيث:

d : سمك الطبقة الرقيقة.

C_s : معدل الحجم البلوري.

4- معامل التشكيل:

يمكن معرفة الاتجاه المفضل لمستوى البلوري (hkl) في الأغشية متعددة التبلور بالعلاقة التالية^[50]:

$$R_{I(hkl)} = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}} \quad (11.III)$$

بحيث:

I_{hkl} : شدة الذروة التي تتوافق مع المستويات.



الشكل(III.16): صورة لجهاز انعراج الأشعة السينية SEIFERT XRD 3003 TT.

III-6-1-3- مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

الأشعة تحت الحمراء هي أشعة حرارية، وتنبعث من كافة الأشياء من حولنا أو من الاحتكاك أو تسخين أي جسم، وهي الأشعة التي تصلنا من الشمس. لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات إمتطاط انثناء في الروابط، جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا القدر من الطاقة لتحدث فيها اهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص الى تغير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكتمة وحدوثها يعني أن المركب يمتص الطاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف^[51]، وينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء الى ثلاث مناطق وهي:

–الأشعة تحت الحمراء القريبة وتتراوح بين $4000-14000 \text{ cm}^{-1}$.

-الأشعة تحت الحمراء الوسطى وتتراوح بين $(4000-650) \text{ cm}^{-1}$.

-الأشعة تحت الحمراء البعيدة وتتراوح بين $(650-20) \text{ cm}^{-1}$.

حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها

أغلب الاهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة^[51].

1- مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

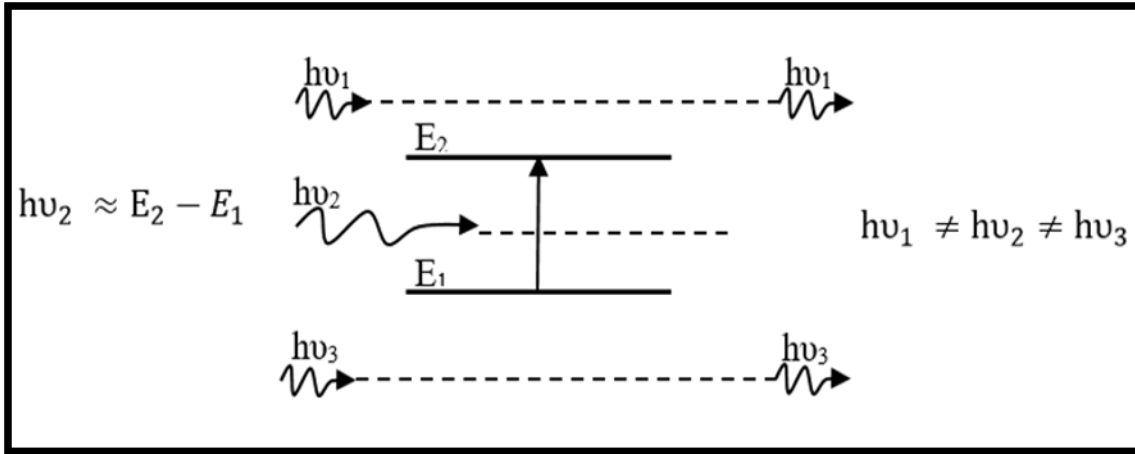
تتمتاز الجزيئات طبيعياً تبعاً لجميع أنماط اهتزازها لكن بسعات ضعيفة جداً، مع ذلك يملك الفوتون مركبة

كهربية جيبيية، إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء سوف يدخل في الرنين عندئذ

بسعات كبيرة. بعبارة أخرى، الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة

منخفضة إلى حالة مثارة يمتص طاقة ضوئية ($h\nu$) وتحويل طاقته إلى طاقة اهتزاز.

الشكل التالي يمثل مخطط لهذه الظاهرة.



الشكل (17.III): امتصاص الأشعة تحت الحمراء^[52].

الفوتون الذي طاقته ($h\nu$) المساوية لفارق الطاقة ($E_2 - E_1$) هو الذي يمتص فقط، وبالتالي يختفي الفوتون

الامتصاص من الإشعاع الصادر، ويؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافقها في منحنى طيف

الأشعة ما تحت الحمراء للجزيئات، يميز هذا الإمتصاص الروابط الذرية أو الجزيئية. بما أن كل نمط اهتزاز يوافق

حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بينه وبين الإشعاع الممتص^[23].

2- كيفية عمل الجهاز:

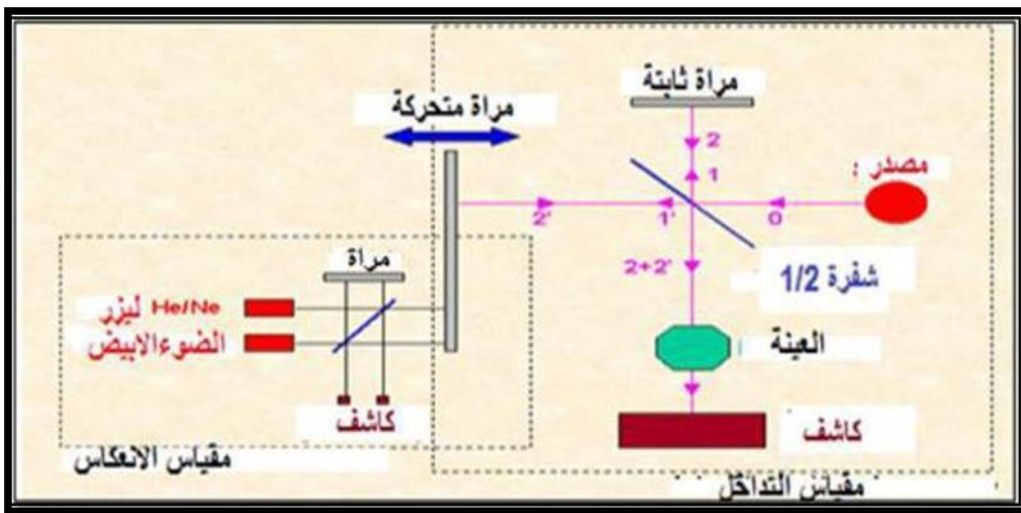
يستعمل جهاز من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة، حيث مخطط مبدأ عمله موضح

بالشكل التالي:



الشكل (III.18): مخطط مطياف الامتصاص ما تحت الأحمر ولواحقه.

يكون مصدر الضوء متعدد الأطوال الموجية، حيث تنقسم الحزمة الضوئية الى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرآيا العتبة، يمكن لواحدة من بين هذه المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على منحني، أي وجود فرق في مسير حزمة ضوئية، وفي مركز الجهاز يوجد كاشف (عادة يكون حراري) يقوم بقياس شدة الإشارة فنحصل على إشارة مأخوذة من العينات وتقوم بجعل هذه الإشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فورييه للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [23].



الشكل (III.19): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [23].

III-6-2- طرق تحديد الخصائص الضوئية :

تساهم دراسة التحليل الطيفي للخواص الضوئية للأغشية الرقيقة في تحديد عدد كبير من الثوابت البصرية المميزة لها، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم إختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة، نذكر منها: النفاذية والانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الإنكسار وسمك الغشاء الرقيق والفواصل الطاقية.

III-6-2-1- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية :

تميز مجالات التحليل الطيفي عموماً حسب نطاق طول الموجات التي تنجز فيها القياسات ومن بين هذه المجالات يمكننا أن نميز: الأشعة فوق البنفسجية المرئية، الأشعة تحت الحمراء والموجات الدقيقة... إلخ.

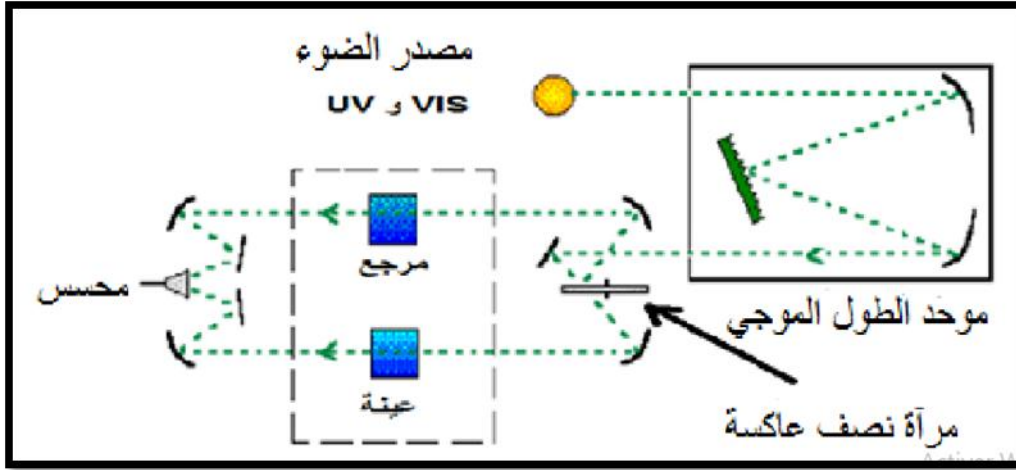
وقصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية لطبقة رقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطراب في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال لإلكترونات من مستوى طاقي أقل الى مستوى طاقي أعلى، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350-800nm) والأشعة فوق البنفسجية بين (200-350nm) [54-53].

ولهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف ضوئي مزدوج الحزمة من النوع (UV-1800) مبدأ عمله يعتمد على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن-الديتريوم).



الشكل (III.20): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).

والشكل (21.III) يوضح رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة، حيث تمر حزمة الضوء من خلال موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي، حيث توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة الى حزمتين الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه المادة المراد دراستها)، والأخرى تمر عبر مرجع من الزجاج، ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها^[56.55].



الشكل (21.III): رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة^[55].

III-2-2-6-2- تحديد الخصائص الضوئية باستعمال الأشعة فوق البنفسجية :

1- تحديد معامل الإمتصاص :

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الإمتصاص α وكذلك معامل الإخماد K للطبقات الرقيقة وذلك

باستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer أو ما يسمى بقانون Beer والذي يعطى كالآتي^[57.4]:

$$T = (1 - R)e^{-\alpha.d} \quad (12.III)$$

α : معامل الإمتصاص.

d : سمك الطبقة الرقيقة.

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (12.III) فإن معامل الامتصاص يكون بالعلاقة التالية:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (13.III)$$

يجدر بنا الإشارة هنا الى أن العلاقة (12.III) تكون تكافؤ العملية الحسابية التالية (1-T) والتي تمثل معامل إمتصاص الطبقة، بينما في الواقع الضوء الوارد لا يمتص كلياً جزء منه ينعكس والأخر ينفذ. وبالتالي العلاقة (12.III) هي عبارة عن تقريب صالح فقط لطبقات رقيقة جداً^[4].

2- تحديد الفاصل الطاقي :

تعد فجوة الطاقة من الثوابت البصرية المهمة، إذ تزداد قيمة فجوة الطاقة في بعض أشباه الموصلات في حين تقل في بعضها الأخر، إن فجوة الطاقة لشبه الناقل النقي لا تكون خالية تماماً، إذ توجد فيها مستويات موضوعية ناتجة عن العيوب التركيبية^[58]، ويمكن حساب فجوة الطاقة من خلال نموذج توك (Tauc).

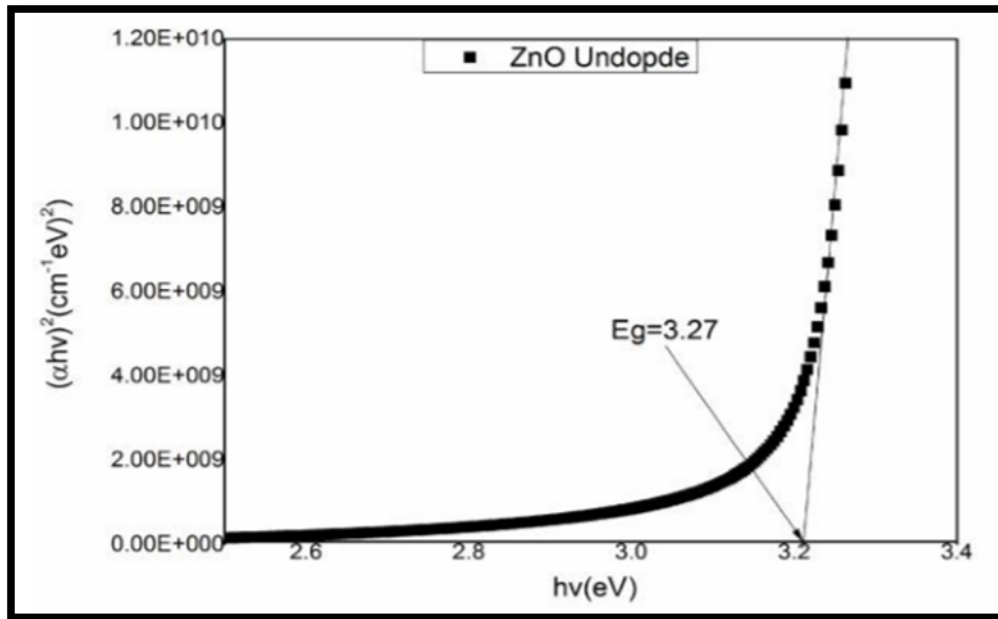
$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (14.III)$$

B : ثابت، [eV].

E_g : الفاصل الطاقي [eV].

$h\nu$: طاقة الفوتون.

حيث يتم رسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ و $(h\nu)$ بواسطة مد خط مستقيم يكون امتداده قاطعا لمحور طاقة الفوتون إذ يتم تحديد قيمة فجوة الطاقة من نقطة التقاطع التي يكون عندها $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ^[58].



شكل (22.III): يوضح طيف فجوة الطاقة لأكسيد الزنك النقي [59].

3- تحديد طاقة أورباخ :

تعد طاقة (Urbach) من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة Urbach ومعامل الإمتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (15.III)$$

كما يمكن التعبير عن طاقة Urbach وفقا لمعامل الإمتصاص بالعلاقة (16.III) [4]:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (16.III)$$

ويمكن إيجاد طاقة أورباخ بأخذ مقلوب الميل ضمن الطاقة الأقل من حافة الامتصاص.

$$E_u = \left[\frac{\ln \alpha}{hv}\right]^{-1} \quad (17.III)$$

III-6-3- طرق تحديد الخصائص الكهربائية :

يتم دراسة الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة عن طريق تقنية المسابر الأربعة وذلك لتحديد المقاومة والناقلية النوعية للعينة.

III-6-3-1- تقنية المسابر الأربعة :

تهدف هذه التقنية لمعرفة المقاومة السطحية لأغشية الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية، حيث يعتمد جهاز هذه التقنية على أربع مسابر متوضعة على سطح الغشاء الرقيق ومتباعدة بشكل مستقيم وبمسافات متساوية، يوفر مصدر تيار (I) يمر بين المسابرين الخارجيين بشدات مختلفة، بينما يستخدم الاثنان الداخليان لقياس فرق الجهد (U)، ومن خاصية هذه التقنية أن المسافة S التي تفصل بين هذه النقاط أكبر بكثير من سمك الشريحة (d)، من خلال هذه الشروط يمكن تحديد المقاومة بالعلاقة:

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (18.III)$$

حيث:

ρ : مقاومة الغشاء الرقيق.

d : سمك الغشاء الرقيق.

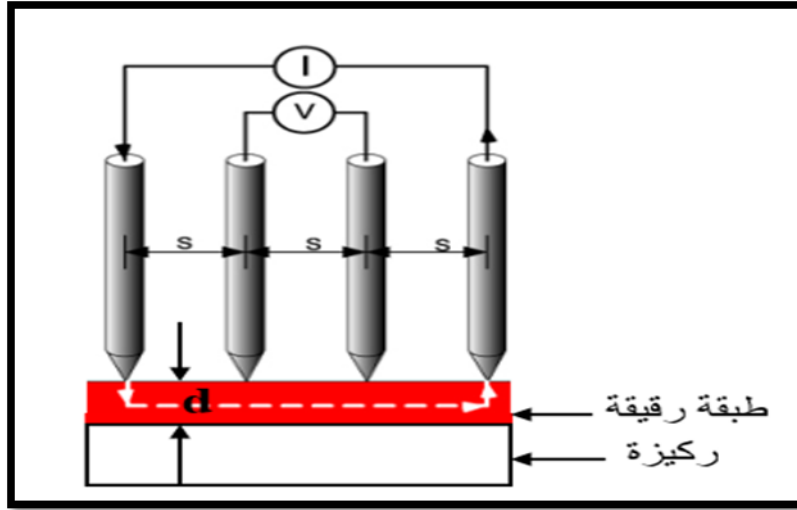
$\frac{\rho}{d}$: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق وتمثل المقاومة وتعطى وحدتها (Ω) .

K : يمثل معامل التناسب من الشكل $(\frac{\ln 2}{\pi})$.

وبتعويض قيمة K في العلاقة (III.18) نتحصل على العلاقة (III.19) التي تسمح بحساب المقاومة:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{U}{I} \right) \right) \cdot d \quad (III.19)$$

الشكل التالي يوضح تقنية المسابر الأربعة:



الشكل (23.III): رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة^[60].

III-6-3-2- مفعول هول :

تعد قياسات هول مصدرا للمعلومات المتعلقة بحركية، نوع، وعدد حوامل الشحنة في مادة أنصاف النواقل

^[61]. يحدث تأثير هول عند تطبيق حقل مغناطيسي B عمودي على عينة الاختبار يمر بها تيار كهربائي I، نتيجة

لذلك تنشأ قوى لورنتز العمودية على المستوى الذي يحوي كلا من I و B من الجسيمات المشحونة، فتراكم هذه الأخيرة عند حدود العينة يخلق فرق كمون يسمى بجهد هول (U_H) معدلا بذلك قوى الحقل المغناطيسي [62].

$$U_H = \frac{E_H}{I} = \frac{I B}{n_i q d} \quad (20.III)$$

حيث:

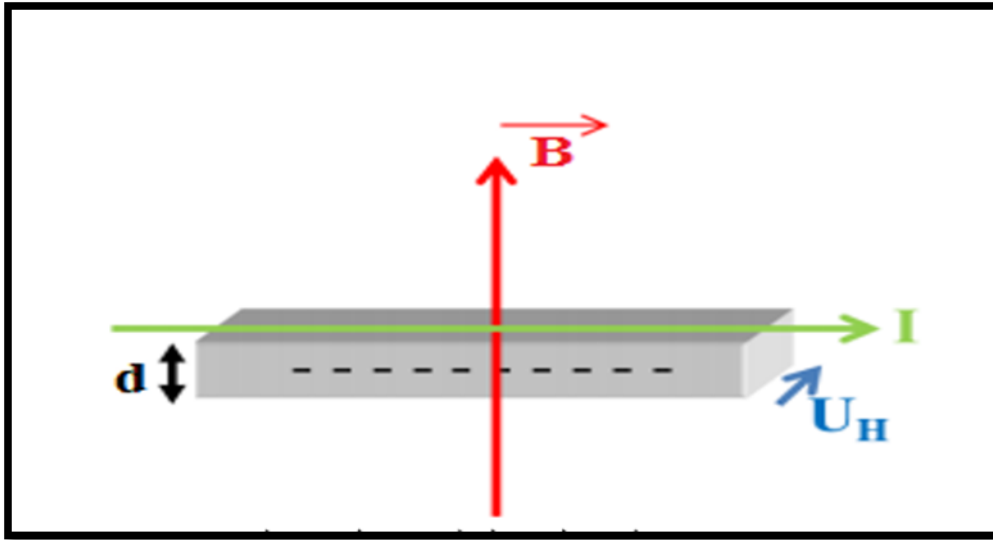
E_H : حقل هول الكهربائي.

I : طول العينة.

n_i : تركيز حوامل الشحنة من النوع i .

q : الشحنة الكهربائية للحوامل.

d : سمك العينة.



الشكل (24.III): رسم تخطيطي لمفعول هول لشبه ناقل من النوع P [62].

من جهة أخرى يمكن استنتاج طبيعة حوامل الشحنة داخل مادة الاختبار ما يسمح بتحديد نوع نصف الناقل، فإذا كان $U_H < 0$ حينها يكون نصف الناقل من النوع n كون حوامل الشحنة عبارة عن الكترونات، بينما يكون نوع p في حالة وجود ثقب عند $U_H > 0$ [63].

تحسب حركية، وتركيز حوامل الشحنة انطلاقا من معامل هول R_H حسب العلاقات التالية [62]:

$$R_H = \frac{1}{n_i q} \quad (21.III)$$

$$\mu = \sigma R_H = \frac{R_H}{d.R_S} \quad (22.III)$$

تمثل:

σ : الناقلية الكهربائية.

R_S : المقاومة السطحية.

خلاصة:

كان هذا الفصل بمثابة عرض مفصل حول الطبقات الرقيقة وآليات تشكيلها عبر مختلف الخطوات، بالإضافة الى تقنيات الترسيب المتبعة للحصول عليها من خلال أهم وأشهر هذه التقنيات، حيث اتضح أن هذه التقنيات متعددة وتختلف عن بعضها البعض اختلافا جوهريا على بعضها البعض، وبالتالي يمكن تفضيل واحدة عن الأخرى على حسب شروط التطبيقات المتاحة، وأضف الى ذلك التعرف على بعض تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة.

مراجع الفصل الثالث:

- [1] ح. عدوية جمعة، ح ناهدة بخيت، ح. علي صالح، "دراسة تأثير التطعيم بالمنغيز Mn على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الخرصين ZnS المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي"، مجلة جامعة بابل العلوم الصرفة والتطبيقية، مجلد 22، العدد 1، 2012.
- [2] ل. سقني، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي 2017.
- [3] A.Rahal ; «Elaboration des Verres Conducteurs par déposition de ZnO sur des Verres Ordinaires» ; thèse de magister ; Université d'Eloued ; Algeria ;2013.
- [4] م. حزيز قاسم، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق صوتية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.
- [5] O.Daranfad ; «Elaboration et Caracterisation des couches minces de Sulfure de zinc préparées par Spray Ultrasonique» ; thèse de magister ; Université de Constantine ;(2010).
- [6] H.FREY and H.R.KHAN ; Handbook of thin-film Technology ; Springer ; Germany ;P.225-251 ;(2015).
- [7] N.Attaf ; «Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt couches minces de a-si: H» ; thèse de Doctorat ; Université de Constantine1 ; Algeria ; (2003).
- [8] E.Cetinorgu ; S.Gold smith ; R. L. Boscman ; «Influences of Annealing on the physical properties of filtered vacuum deposited in the oxide thin film» ; Journal of noncrystalline solids ; Vol.353 ;Pp.25 ;5-2605 ;(2007).
- [9] س. فطيمة، ص. حنان "تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص (PbS) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.

- [10] S.SEMMARI ; «L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'Etin (SnO₂) déposées par spray ultrasonique» ; mémoire de magister ; université de Biskra ;(2012).
- [11] A.MENNAD ; «les technique de dépôt de couches et leurs application énergies renouvelables» ; Vol.18 ; N°.4 ; (2015) 713-719.
- [12] M.GAIDI ; «films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilises pour la détection des gaz polluants analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métallique» ; thèse de doctorat ; Institut national poly technique de Grenoble ; (1999) 56-57.
- [13] K.Wasa ; M.Kitabatake and H.Adachi ; «Thin Film Materials Technology» ; Springer ; William Andrew ; Ine (2004).
- [14] D. Leaver and B. N. Chapman ; «Thin Film» ; Pp.2-9 ; (1970).
- [15] C. Pedonssat ; Doctorat Es Science ; Uni. Pan Sabbatines Tôlons ; (1999).
- [16] F. O. Hassani ; «Couches Minces D'oxydes Spinelles et Nano Composites Spinelles-Cou A Propriétés Semi-Conductrice Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gaz» ; Thèse De Doctorat ; Université De Toulouse ; (2009).
- [17] Y. M. Jiang ;; «Pulvérisation Cathodique Assistée par Ordinateur» ; Thèse De Doctorat ; Université De Paris-Sud ; (1992).
- [18] F. CHOUIKH ; Y. BEGGAH ; «étude des propriétés structural ; Optical et électrique des couches minces ZnO dopées élaborées par spray pyrolyse pour une application photovoltaïque» ; 7éne congrès international sur les énergies renouvelables et l'environnement ; Sousse ; Tunisie ; (2010) 1-6.
- [19] K. MELLEDJNOUN ; «étude et réalisation de semi-conducti conducteurs transparent ZnO dopé Vanadium et oxyde de Vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques» ; thèse de doctorat ; Université de Tizi-Ouzou ; (2015).
- [20] F. Ynineb ; «Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco)» ; Mémoire De Magister ; Université Mentouri De Constantine ; (2009).
- [21] D. Tainoff ; «Influence Des Défauts Sur Les Propriétés Optiques Et Electroniques De Nanoparticules De ZnO» ; Thèse De Doctorat ; Université De Claude Bernard-Lyon1 ; (2009).
- [22] A. Benzagouta ; «Effet De La Stœchiométrie Sur Les Propriétés Structurales, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C , Etude Par La Dynamique Moléculaire» ; Thèse De Doctorat ; Université De Constantine (2004).
- [23] ط. مصباحي، ع. دقة، "تحديد خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2017).

[24] م. بن خالد، "دراسة بعض الخواص البصرية الأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، 2012.

[25] 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.

[26] A.Moustaghfir ; «Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces D'oxyde De Zinc» ; Université Blaise Pascal ; Novembre ; (2004).

[27] A.Hafdallah ; «Etude Du Dopage Des Couches Minces De ZnO Elaborées Par Spray Ultrasonique» ; Thème De Magister ; Université De Constantine ; (2007).

[28] B. Ahmed ; «Etude des Couches minces du minces du monoxyde de nickel NiO» ; Thèse de Magister ; Université d'Oran ; (2014).

[29] L. B. Freund ; S.Suresh ; «Thin Film Matériaux: Stess, Defect Formation and Surface Evolution » Cambridge University press ;2008.

[30] L. Bornstein ; «Semi-Conducteur quantum Structures» ; Su volume C ; Optical Properties Part3 ; Vol 34 ; Springer.

[31] S. Menakh ; «Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO» ; thèse de magister ; Université de Constantine ; (2010).

[32] P. M. MARTIN ; Introduction to Surface engineering and functionally engineered Materials ; Scrvenner-WILEY ; Canada ; (2011).

[33] P. Y. YU ; M. CARDONA ; fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties ; Spring ; New york (2010).

[34] W. Hamd ; «Elaboration par Voie Sol-Gel Et Etude Microstructurale De Gels Et De Couches Minces De SnO₂» ; TH2SE De Doctorat ; Université De Limoges ; (2009).

[35] J. Garnier ; «Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assiste par Radiation Infrarouge Pour Application Photovoltaïque» ; thèse de doctorat ; l'école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers ; 2009.

[36] ع. ج الدين، أ. حسان، س. س سعد، "توصيف الخصائص التركيبية لأكاسيد موصل شفاقة محضرة بطريقة المحلول الهلامي"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 34، الجزء (B)، العدد 6، العراق، 2012.

[37] أ. ريد عبد، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (NiO)" ، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.

[38] ط. أرفيس، " الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة المسيلة، 2018.

[39] G. HUERTAS ; «Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches Minces pou des Couches Minces Micro batteries au Lithium» ; Thèse de doctorat ; Université Bordeaux ; (2006).

[40] ا. د نعيمة عبد القادر احمد، ا. د محمد أمين سليمان، "علم البلورات والأشعة السينية"، دار الفكر العربي، 2005.

[41] د. ساسي مظلوم صالح، "كتاب فيزياء الحيود"، مطبعة الجامعة التكنولوجية مركز التعريب والنشر، بغداد، 1982-1981.

[42] إ. زنو، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للأفلام الرقيقة ل TiO_2 المحضرة بطريقة Sol-Gel"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2016.

[43] Pooja Dhiman ; «Syntheses and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor» ; Department of Physics ; Himachal pradesh University ; Vol 171005 ; 2012.

[44] Salah YAHIAOUI ; «L'effat de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 élaborées par spray Ultrasonique» ; Mémoire pour obtenir le diplôme de Magister ; Université Mohamed Khider-Biskra ; pp(21-25) ; 2014.

[45] Cullity B.D ; «Elements of X-raf Diffraction» ; Second Edition ; Addition Wesley ; London ; 1978.

[46] س. بضياف، "دراسة التركيب الجزيئي لرمل كثنان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2012.

[47] K. F. Konan ; B. Hartitil ; B. Aka ; A.Ridah ; K. Dakhis ; Y.Arba Et P. Thevenin ; «Propriétés Structurales Et Optiques De Couches Minces D'oxyde De Zinc (ZnO) Texturées (002) par Voie Sol-Gel Via Soin-Coating» ; Afrique Science ; Vol 06(1) ; 29-37 ; (2010).

[48] A. A. Yadava ; E. U.Masumdar ; A. V. Moholkar ; M. Neumann-Spallart ; K. Y. Rajpure ; C. H. Bhosale ; «Electrical Structural And Optical Properties Of Sno_2 : F Thin Films: Effect of The Substrat Temperature» ; Journal of Alloys And Compounds ; Vol 488 ; 350-355 ; (2009).

[49] Syed Mansoor Ali ; W.A. Farooq ; M. R. Baig ; M. A. Shar ; M. Atif ; S. S. Alghmdi ; M. S. Algarawi ; Naeem-Ur-Rehman ; M. Hammad Aziz ; «Structural And Optical Properties Of Pure And Ag Doped Zno Thin Films Obtained By Sol Gel Spin Coating Technique» ; Materials Science-Poland ; Vol 33(3) ;601-605 ;(2015).

[50] J. Muller ; J. Nowoczin ; H. Schmitt ; «Composition, Structure and Optical Properties of Sputtered Thin Films of $CuInSe_2$ » ; Thin Solid Films ; Vol.496 ; No.2 ; pp.364-370 ; (2006).

[51] Francis Rouessac ; Annick Rouessac ; «ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales modernes ; Dunod ; Paris(2004).

[52] ج. بوصبيح صالح، ص. لبيهايات، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي 2018.

[53] H. Villavicencio Garcia ; M. Hernandez Vélez ; O. Sanchez Garrido ; J. M. Martinez Duarte ; J. Jiménez ; «CdSdoped-MOR type zeolitecharacterization, Solid state Electronics» ; Vol. 43 ; N. 6 ; p. 1171-1175 ; (1999).

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

[55] ح. بن سالم، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير SnO_2 مطعم بالأنتموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق صوتية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.

[56] ن. حمروني، ع. بليلة، "الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

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

[58] ردينة صديق عبد الستار الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Ni: ZnO) والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير علوم الفيزياء بكلية العلوم، جامعة ديالي، (2013).

[59] Meriem BOUHENN ; «structural and Opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis (hom mad)» ; for the Degree of Master.

[60] م. م. زكي نعمه، "تحضير محس من البولي بيروول بالترديد فوق الصوتي"، درجة ماجستير، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، سوريا (2016).

[61] V. SASIDHARAN ; G. DIVYA ; R. KUMAR ; C. S. MENON ; K. S. KUMAR ; measurement of Hall coefficient of A-quarter thiophene (A-4T) thin films and to determine the type majority charge carriers in It ; IJARTET ; Vol. 4 ; N. 10 ; (2017)60-62.

[62] S. LARDJANE ; étude des propriétés structurales électronique et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilue ZnO dopée au cobalt ; thèse de doctorat ; université de Tlemcen ; (2013) 109-110.

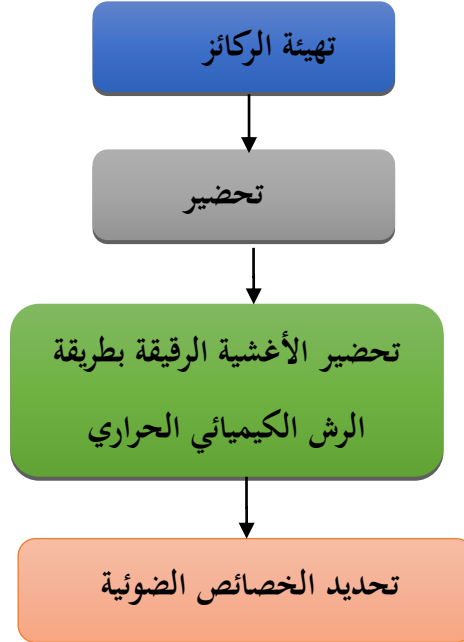
[63] E. DELEPORTE ; Y. DUMEIGE ; effect Hall dans les semi-conducteurs, travaux pratiques, licence phytem, Ecole nationale supérieur de cachan, (2002)10.

الفصل الرابع:

تحضير العينات تحليل النتائج ومناقشتها

مقدمة:

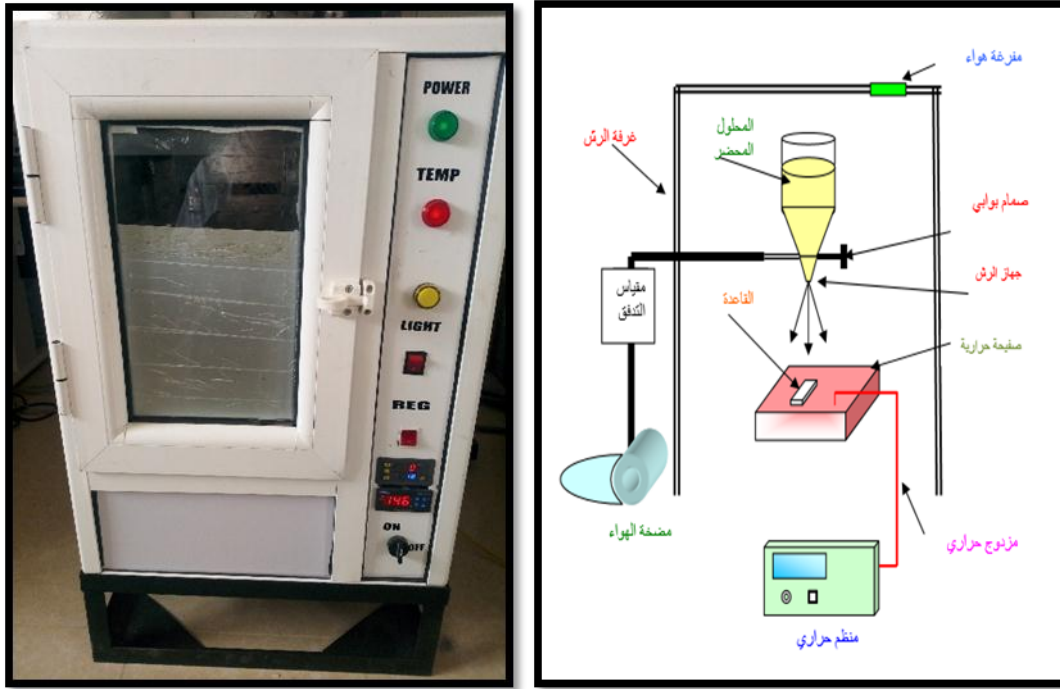
ستعرف في هذا الفصل على كيفية تحضير أغشية أكسيد الزنك (ZnO)، ومختلف خطوات العمل التي اتبعناها وكذلك الأجهزة التي استعملناها حسب ترتيب المخطط التالي:



الشكل (IV.1): مخطط يوضح الخطوات المتبعة في الجزء العملي لهذه الدراسة.

IV -1- منظومة الرش الكيميائي الحراري Spray pyrolysis:

تتألف منظومة الرش الكيميائي الحراري من عدة أجهزة بسيطة، بعضها مصنوع محليا والشكل (1.IV) يوضح منظومة التحلل التي تم استعمالها لتحضير أغشية أكسيد الزنك.



الشكل (2.IV): منظومة الرش الكيميائي الحراري التي تم استخدامه في الدراسة.

2-IV- الشروط التجريبية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك ZnO :

تعتمد نوعية وجود الطبقات الرقيقة المشكلة من أكسيد الزنك على الظروف التجريبية الملائمة بالإضافة الى مجموعة من الشروط لتحضير مثل هذه الطبقات، وتمثل هذه الشروط فيما يلي:

✓ مصدر ذرات الزنك في المحلول الابتدائي $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$.

✓ حجم المحلول الابتدائي (V) المستعمل 25ml.

✓ تركيز المحلول (C) 0.25mol/L.

✓ درجة حرارة القواعد الزجاجية تثبت عند $380^\circ C$.

✓ زمن الترسيب يثبت عند 10 دقائق.

3-IV- تحضير الأغشية الرقيقة :

تتم عملية تحضير الأغشية الرقيقة وفق المراحل الآتية:

IV-3-1- تنظيف الركائز الزجاجية :

استعملنا قواعد زجاجية من النوع (Glass Slides Microscope CAT.NO.7105P)، حيث يعد إختيار نوعية الركيزة من بين أهم العوامل التي تساهم في نجاح عملية الترسيب، إن إختيار هذا النوع راجع الى وفرة الزجاج وتكلفته المنخفضة، كما يحافظ على الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة كونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي^[1].

تعد خطوة تنظيف الركائز من المراحل المهمة التي تساعد في عملية الالتصاق الجيد على شكل طبقات رقيقة وسمك موحد ويكون هذا من خلال إزالة أي أثار للغبار أو الدهون والشوائب العالقة على سطح الركيزة.

- غسل الركيزة الزجاجية بالماء المقطر جيدا.
- غمر الركيزة الزجاجية في بيشر يحتوي على مادة الأسيتون لإزالة أي أثار عليها.
- وأخيرا تجفيف الركيزة بواسطة مجفف كهربائي مع تجنب اللمس المباشر لعدم تلويثها.

IV-3-2- تحضير المحاليل الكيميائية :

لتحضير المحلول المستخدم في تحضير أغشية (ZnO) تم إستخدام مادة أسيتات الزنك صيغتها الكيميائية $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O)$ وهي مادة صلبة ذات لون أبيض وزنها الجزيئي (219.51g/mol).



الشكل (3.IV): مادة أسيتات الزنك $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O)$.

حضر المحلول في درجة حرارة الغرفة وبتركيز (0.25mol/L) وذلك بإذابة (m=1.37193g) من مادة أسيتات الزنك في مزيج مكون من الميثانول وماء ثنائي التقطير قدره (25ml)، وللحصول على الوزن المطلوب إذابته نستخدم العلاقة التالية:

$$m = MCV$$

(1.IV)

حيث:

M : تمثل الكتلة المولية لـ ZnO.

C : التركيز المولي ويقدر بـ (0.25mol/L).

V : حجم المحلول ويقدر بـ (25ml).

ولضمان الذوبان يستخدم خلاط مغناطيسي ثم يترك لفترة زمنية مناسبة للتأكد من عدم وجود أي رواسب والتأكد من ذوبان المادة بالماء المقطر بشكل تام وبعد إكمال عملية الإذابة يتم الحصول على محلول (ZnO) العديم اللون، ثم يرش المحلول على القواعد الزجاجية الساخنة وبفعل عملية التحلل الكيميائي الحراري نحصل على غشاء (ZnO).



الشكل (4.IV): خطوات تحضير المحلول.

IV-3-3- ترسيب الطبقات الرقيقة :

بعد تحضير كل من الركيزة والمحلول نبدأ مباشرة في عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري حيث

تمر هذه الأخيرة بجملة من الخطوات هي:

- ✓ توضع الركيزة فوق حامل الركيزة وتسخن تدريجياً إنطلاقاً من درجة الحرارة الغرفة وصولاً لدرجة الحرارة المطلوبة، وهذا لتجنب تأثر الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة.
 - ✓ بعدما يتم التسخين، بإستخدام جهاز الرش ترش قطرات دقيقة جداً من المحلول على الركيزة الساخنة وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، يتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية وتتشكل طبقة أكسيد الزنك على سطح الركيزة وفق المعادلة الكيميائية التالية:
- $$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow + 2\text{CH}_3\text{COOH} \uparrow$$
- ✓ لا يكون الرش على لركيزة دفعة واحدة لتجنب كسرها والسماح للأغشية المحضرة بإكمال عملية التفاعل والنمو البلوري للحصول على غشاء أقل عيوباً بلورية.
 - ✓ وأخيراً بعد إنهاء مدة الترسيب المطلوبة نوقف عملية التسخين ونترك الركيزة على حامل الركيزة حتى تصل لدرجة حرارة الغرفة وذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي إلى كسر الزجاج أو تشققه.

IV-4- العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة :

هناك عوامل يجب مراعاتها أثناء تحضير الأغشية وهي:

❖ درجة حرارة القاعدة Substrat Temperature:

تعد درجة الحرارة من العوامل المهمة التي لها الأثر الكبير في تحديد آلية التفاعل الكيميائي وكمية نوع نواتج التفاعل وكمياتها كما تؤثر في تجانس الأغشية المحضرة والتصاقيتها بالقواعد الزجاجية، ولذلك يراعى في درجة الحرارة أن تبقى ثابتة تقريباً طوال مدة الترسيب من دون محاولة تقليلها أو زيادتها لأن ذلك يؤدي إلى تشوه الغشاء فضلاً عن عدم اكتمال التفاعل الكيميائي بين المواد الأولية المكونة لمادة الغشاء.

❖ زمن الرش Spraying Period:

لتحضير الأغشية المطلوبة يحدد زمن رش المحلول بعده يتوقف الرش ثم تعاد العملية مرة أخرى حيث لا يكون الرش دفعة واحدة لتجنب برودتها وتعاد العملية مرات عديدة وعلى نفس الوتيرة للحصول على الغشاء المطلوب. إن رش المحلول دفعة واحدة يؤدي إلى تبريد القاعدة مما يؤدي إلى عدم اكتمال التفاعل ويكون الغشاء غير متجانس والتبريد المفاجئ للقاعدة الزجاجية يؤدي إلى تكسرها وأن التوقف عن الرش يعطي الوقت الكافي

للقاعدة الزجاجية بأن تستعيد درجة حرارتها الأصلية والسماح للأغشية المحضرة بإكمال عملية الأكسدة والإنماء البلوري.

❖ المسافة العمودية Vertical Distance :

للحصول على أفضل النتائج المطلوبة للأغشية يكون ارتفاع عمودي بين القاعدة والقاعدة الزجاجية الموضوع على سطح المسخن الكهربائي ونهاية الأنبوبة في جهاز الرش مسافة (30cm) في هذا الارتفاع يكون رذاذ المحلول غير متجمع في بقعة واحدة وغير متطاير بعيدا عن القاعدة الزجاجية. إذ أن زيادة المسافة تسبب تطاير رذاذ المحلول بعيدا عن القاعدة الزجاجية يؤدي الى تبخر السائل ومن ثم ترسب الأغشية على سطح القاعدة بشكل كتل وهذا يؤثر في التصاقية الأغشية وتجانسها، أما نقصان المسافة فيسبب الحصول على كثافة رش عالية ضمن منطقة صغيرة مما يؤدي الى تبريد القواعد بشكل كبير والابتعاد عن درجة حرارة الترسيب المناسبة وتوزيع الرش بشكل غير متجانس ومن ثم التباين في سمك الغشاء المحضر من منطقة الى أخرى.

❖ معدل التريذ Spray Rate :

يؤثر معدل التريذ في تجانس الغشاء لذلك يجب أن يكون ثابتا طوال مدة الترسيب لأن الزيادة أو النقصان في المعدل يؤدي الى تشوه الغشاء المتكون. ويتم التحكم بهذا المعدل عن طريق الصمام الموجود في جهاز الرش إذ يحسب معدل التريذ بانسياب حجم معين من المحلول خلال دقيقة واحدة وقد وجد أن أفضل معدل ترسيب نحصل منه على أغشية متجانسة هو (5ml/min)، لذا فإن هذا العامل يؤثر تأثيرا كبيرا في طبيعة بناء الأغشية وسرعة تكوينها^[2].

IV-5-تحديد سمك الأغشية :

يعد قياس سمك الأغشية من بين أهم الثوابت الضرورية، حيث يستغل في تعيين عدة ثوابت أخرى مثل معامل الامتصاص، المقاومة.... إلخ، ومن أبسط الطرق لتقدير سمك الأغشية هو استخدام الطريقة الوزنية وهذا حسب العلاقة التالية^[3]:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho s} \quad (2.IV)$$

حيث:

d : سمك الأغشية.

Δm : هو فرق الكتلة قبل و بعد الترسيب.

ρ : كثافة الغشاء.

s : مساحة سطح الغشاء.

تم حساب سمك طبقة أكسيد الزنك النقي باستغلال العلاقة السابقة، حيث قمنا باستعمال الميزان الحساس لقياس وزن القاعدة الزجاجية قبل وبعد عملية الترسيب تم استنتاج سمك جميع الأغشية، والقيم المتحصل عليها مدونة في الجدول (1.IV). تبين النتائج المتحصل عليها أن سمك العينة هو (133 nm) وهو ما يثبت أن طبقة أكسيد الزنك النقي المرسبة نانوية التركيب.

الجدول (1.IV): قيم كل سمك العينة، النفاذية، فجوة الطاقة الممنوعة، طاقة أورباخ، معامل الانكسار ومعامل الخمود لأكسيد الزنك النقي.

الخواص البصرية لأكسيد الزنك النقي	
133	سمك العينات d(nm)
96.72%	النفاذية الضوئية d عند (550nm)
3.21	فجوة الطاقة الممنوعة E_g (eV)
353	طاقة أورباخ E_u (meV)
1.675	معامل الانكسار (n) عند (550nm)
0.0186	معامل الخمود (k) عند (550nm)

6-IV- الخصائص الضوئية :

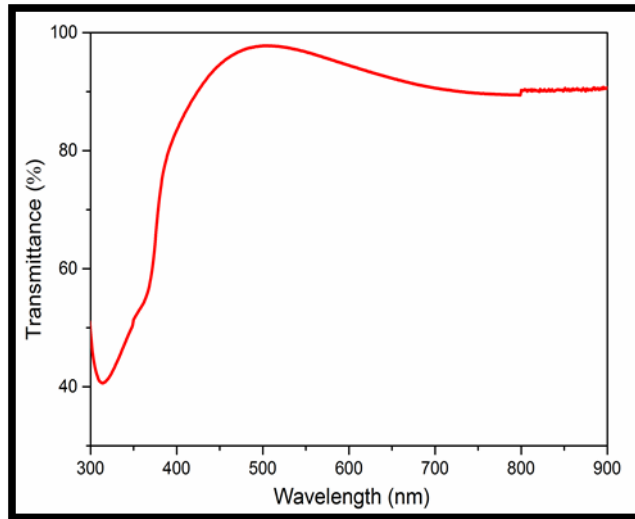
إن من أهم وسائل تحديد الخواص الضوئية هي إجراء القياسات البصرية والانتقالات التي يحدثها الضوء بين حزم الطاقة تمكننا من حساب قيمة فجوة الطاقة الممنوعة E_g كما نستطيع تحديد مجمل الثوابت البصرية المعروفة على سبيل المثال، طاقة أورباخ (E_u)، النفاذية الضوئية (T)، معامل الامتصاص (α) معامل الانكسار (n) ومعامل الخمود (k). تتغير هذه الخواص الضوئية تبعاً لعدة عوامل نذكر منها، اختيار طريقة ترسيب معينة، الظروف التجريبية لتحضير المواد المراد ترسيبها، المعالجة الحرارية بعد عملية الترسيب... إلخ [3].

لدراسة 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 Spectrophotomètre).

1-6-IV- طيف النفاذية الضوئية :

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقة الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيميائي والبلوري للمادة، كما يعتمد أيضا على عامل السمك إذ يلعب دورا كبيرا وفعالاً إذ بزيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء ويرجع السبب في ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الامتصاص البصري وبذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء [2]. يظهر الشكل (5.IV) طيف النفاذية الضوئية بدلالة الطول الموجي ضمن المجال (300-900 nm) لطبقة أكسيد الزنك النقي، بشكل عام يلاحظ زيادة سريعة في قيمة النفاذية الضوئية ضمن المجال (320-450 nm) الواقعة في المجال فوق البنفسجي، والمعروفة بحافة الامتصاص الأساسية أين يقع انتقال الإلكترونات مباشرة.

من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل، تم تحديد متوسط النفاذية الضوئية في المجال المرئي عند الطول الموجي (550 nm) حيث وصل إلى نسبة (97%) وهذا يدل أن طبقة أكسيد الزنك المرسبة تتمتع بشفافية عالية في منطقة الطيف المرئي.

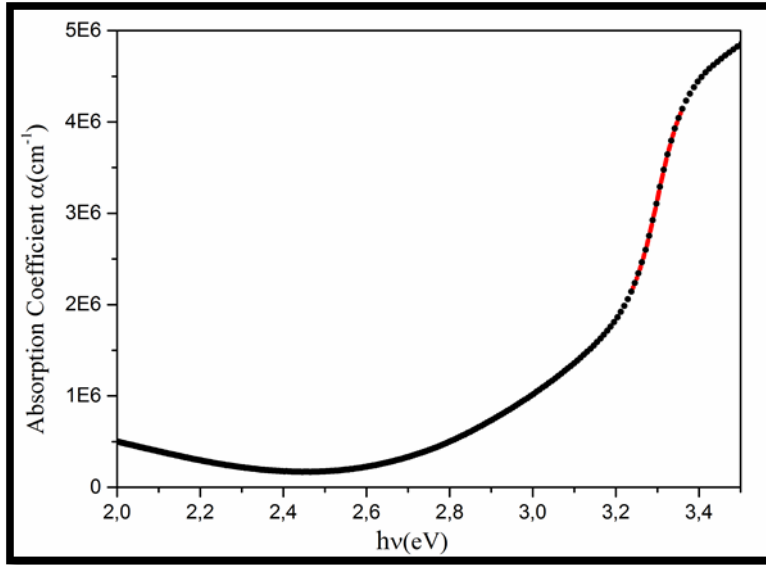


الشكل (5.IV): طيف النفاذية الضوئية لطبقة أكسيد الزنك النقي.

IV-6-2-معامل الامتصاص :

يعرف معامل الامتصاص بأنه النقصان في نسبة طاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل المادة ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الناقل مثل فجوة الطاقة الممنوعة ويعتمد كذلك على نوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث داخل عصابات الطاقة. يبين الشكل (6.IV) تغير معامل الامتصاص (α) كدالة لطاقة الفوتون ($h\nu$) لطبقة أكسيد الزنك النقي. يوضح الشكل أن قيمة معامل

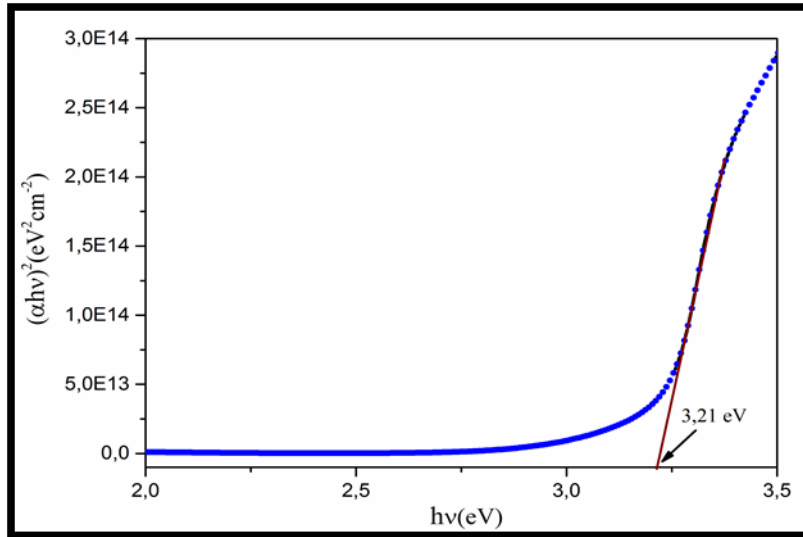
الامتصاص لأغشية أكسيد الزنك تتزايد بصورة تدريجية بزيادة طاقة الفوتون ضمن المجال المرئي و يرجع سبب ذلك إلى زيادة النفاذية الضوئية ضمن هذا المدى، بينما نلاحظ أن قيمة معامل الامتصاص تنقص عند الطاقات المنخفضة و هذا يقع عند المجال فوق بنفسجي و فيها تكون احتمالية الانتقالات الالكترونية قليلة و تزداد قيمة معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص باتجاه الطاقات العالية، لأن عند حافة الامتصاص الأساسية تكون احتمالية امتصاص الفوتون عالية و بالتالي تزداد الامتصاصية و تقل النفاذية و بالتالي يزداد معامل الامتصاص [5].



الشكل (6.IV): منحنى تغيرات معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.

3-6-IV- فجوة الطاقة الممنوعة :

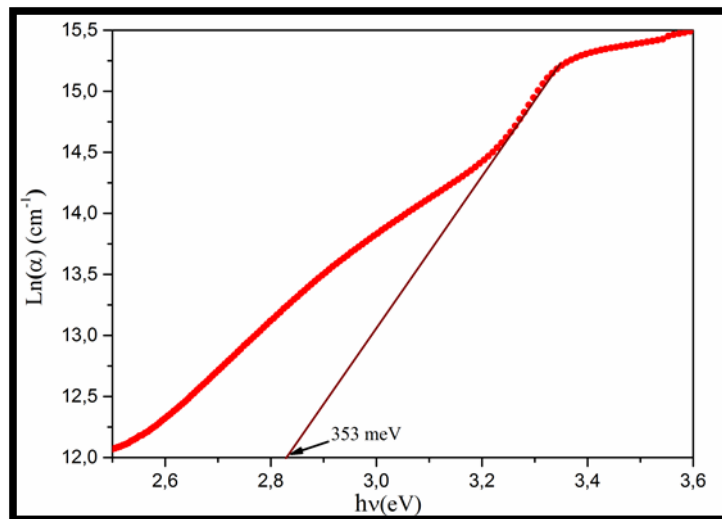
بالاعتماد على علاقة (Tauc) يمكننا حساب قيمة فجوة الطاقة الممنوعة لطبقة أكسيد الزنك وهذا عن طريق رسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لطاقة الفوتون ($h\nu$) ومن ثم استغلال امتداد الجزء المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفوتون ($h\nu$) عند النقطة $(\alpha h\nu)^2=0$ ، تمثل نقطة التقاطع مع محور الفواصل قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح كما يظهر في الشكل (7.IV). حيث أن قيمتها في حدود 3.21 eV، هذه النتيجة تتطابق مع نتائج الأبحاث العلمية المنشورة [6].



الشكل (7.IV): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقية.

IV-6-4- طاقة أوريخ :

تم تحدي قيمة طاقة أوريخ انطلاقاً من المعادلة (15.III)، وذلك بأخذ مقلوب قيمة ميل الخط المستقيم لمنحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ كدالة لطاقة الفوتون (hv) كما هو مبين في الشكل (8.IV). القيم العددية لطاقة أوريخ لطبقة أكسيد الزنك (ZnO) النقي موضحة في الجدول (1.IV). وجد أن قيمة طاقة أوريخ تكون مساوية ل 326meV هذه القيمة تتأثر بعدة عوامل أهمها وجود العيوب البلورية في المادة وأنها تسلك سلوكاً معاكساً مع قيمة فجوة الطاقة الممنوعة [7].



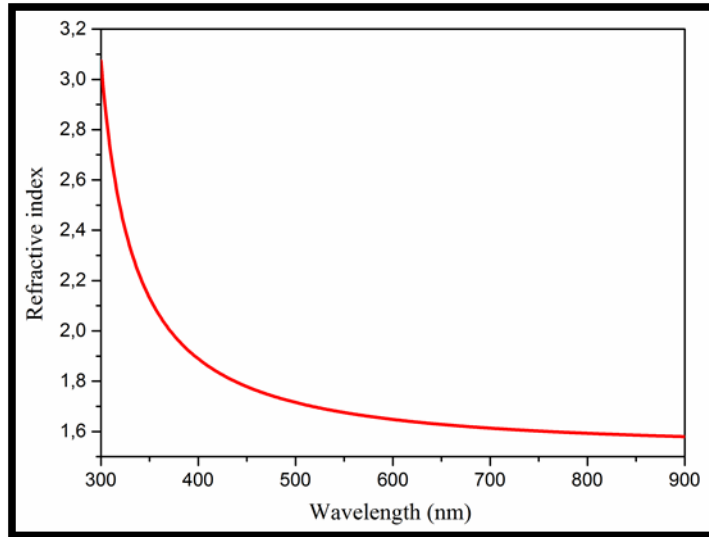
الشكل (8.IV): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ كدالة لطاقة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.

IV-6-5-معامل الانكسار :

يعبر معامل الانكسار (n) على النسبة بين سرعة الموجة الكهرومغناطيسية في الفراغ إلى سرعته داخل المادة وتتعلق قيمته أساسا نوعية المادة المرسبة وكذا تركيبها البلوري تم حساب معامل الانكسار (n) استنادا إلى العلاقة التالية:

$$n = \sqrt{\frac{1+R^2}{1-R^2}} \quad (3.IV)$$

يظهر الشكل (9.IV) منحنى تغير معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لطبقة أكسيد الزنك (ZnO) النقي. وقد بينت النتائج أنه عند الأطوال الموجية القصيرة (منطقة الطيف فوق بنفسجي) نلاحظ أن قيم معامل الانكسار مرتفعة و 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 (1.IV) أنها مساوية ل 1.675، تتأثر قيم قرينة انكسار المواد بصفة عامة الخصائص المرفولوجية لسطح المادة المرسبة حيث الطبقة الخشنة مثلا تساهم بالتقليل من سرعة انتشار الضوء خلال مروره بالمادة [5].



الشكل (9.IV): منحنى تغيرات قرينة الانكسار كدالة لطول موجة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.

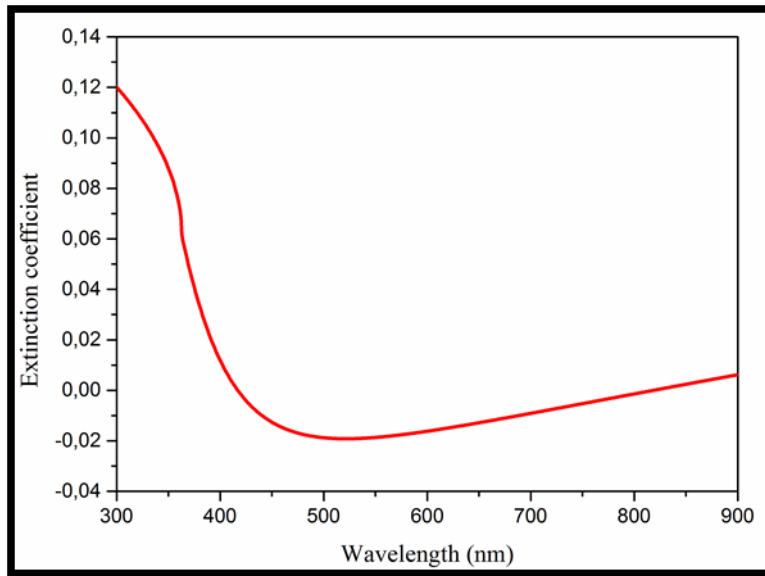
IV-6-5-معامل الخمود :

تم تحديد قيمة معامل الخمود لطبقة المحضرة أكسيد الزنك النقي (ZnO) وفق العلاقة (3.IV) :

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

حيث: α : معامل الامتصاص، λ : الطول الموجي للضوء الساقط.

الشكل (10.IV) يبين تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لطبقة أكسيد الزنك النقي المحضرة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، تبين النتائج أن معامل الخمود يتزايد تدريجياً بتزايد طاقة الفوتون عند منطقة الطيف فوق بنفسجي وهذا يدل على أن هناك زيادة الامتصاصية وبالتالي زيادة في معامل الخمود (k)، ثم تعقب ذلك ثبات نسبي عند منطقة الطيف المرئي ومنطقة تحت الحمراء القريبة. تم حساب معامل الخمود (k) المتوسط عند الطول الموجي (550nm) المبينة في الجدول (1.IV) وقد أظهرت النتائج أنه يساوي إلى 0.0186، تبين النتائج صغر قيمة هذا المعامل وهذا ما يثبت أن سطح العينة متجانس وناعم وأنه لا يعاني امتصاص معتبر في طاقة الفوتون الواردة عند المجال المرئي [8].



الشكل (10.IV): منحنى تغيرات معامل الخمود كدالة لطول موجة الفوتون لطبقة أكسيد الزنك النقي.

الخلاصة:

تم خلال هذا الفصل الجمع بين مجريات العمل التجريبي لتحضير أغشية أكسيد الزنك النقي (ZnO) وفق تقنية الرش بالإنحلال الحراري، وكذا شروط ومراحل العمل التجريبي. كما تم أيضا تحديد الخصائص الضوئية وذلك من خلال استغلال النتائج التجريبية وتعويضها في العلاقات المناسبة لذلك.

مراجع الفصل الرابع:

- [1] A. Bouhalouane ; «Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW» ; Mémoire de magister ; université des science et de la technologie d'Oran (2003).
- [2] أسامة زيد عبد، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO"، مذكرة لنيل شهادة الماجستير، جامعة ديالي، 2012.
- [3] بالطيب إبراهيم ، دراسة الخواص البنيوية المورفولوجية و الضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة (2019).
- [4] جبير عبدالله نجم ، جمال مال الله رزيح، دراسة تأثير السُمك على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين المطعمة بالكاديوم بنسبة % 7 والمحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة جامعة الانبهار للعلوم الصرفة. المجلد السادس، العدد الثالث، (2012).
- [5] رافع عبدالله منيف، رائد عبد الوهاب إسماعيل ، صبري جاسم محمد، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي ، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، (1)18، (2013).
- [6] ميخائيل عيسى منصور، ياسر حسين محمد، تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD) ، مجلة التربية والعلم - المجلد (23) ، العدد (2) ، لسنة (2010).
- [7] ميسم شهاب احمد، تأثير السمك و التلدين على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية ZnO : Al ، مجلة علوم الرافدين، المجلد 27 ، العدد 2، ص 108، 124 (2018).
- [8] إسراء أكرم عباس ، نادر فاضل حبوبي، الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية ZnO : Bi المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري، مجلة كلية التربية ، جامعة المستنصرية ، العدد 1، ص 9، (2015).

الخاتمة العامة:

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة إحدى أهم أشباه النواقل، وذلك لما لها من تطبيقات واسعة في مجال الإلكترونيات البصرية لامتيازها بعدة خصائص أهمها ناقلتها الكهربائية ونفاذيتها البصرية العاليتين، مما أدى إلى زيادة اهتمام الباحثين بها، هناك عدة تقنيات مستعملة لترسيب الأكاسيد الناقلة الشفافة، ومن بينها تقنية الترسيب بالإنحلال الحراري الكيميائي المستخدمة في عملنا هذا.

تم تحضير أغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقي على ركائز زجاجية اعتماداً على تقنية الإنحلال الكيميائي الحراري تحت درجة حرارة (380°C).

حيث استعملنا أسيتات الزنك ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) (مصدراً للزنك) بتركيز مولي 0.25mol/L، وقد تمت دراسة الخصائص الضوئية للأغشية المحضرة.

سمحت الدراسة الضوئية للأغشية المحضرة بتبين أن سمك طبقة أكسيد الزنك النقي المرسبة نانوية التركيب (133nm).

كما وجدنا أيضاً أن طبقة أكسيد الزنك المرسبة تتميز ب:

- ✓ شفافية عالية وذلك بنسبة (97%) في منطقة الطيف المرئي (550nm).
 - ✓ زيادة قيمة معامل الامتصاص بزيادة طاقة الفوتون ضمن المجال المرئي.
 - ✓ قيمة معامل الإنكسار منخفض عند الطيف المرئي (550nm) ويكون مساوياً لـ 1.675، حيث يتأثر هذا المعامل بالخصائص المورفولوجية لسطح المادة المرسبة.
 - ✓ معامل الخمود بزيادة طاقة الفوتون ضمن المجال المرئي يساوي 0.0186 وهذا ما أثبت أن سطح العينة متجانس وناعم ولا يعاني امتصاص ضمن هذا المجال.
- من خلال هذا العمل تبين أن الأغشية المتحصل عليها ذات مواصفات جيدة يمكن استعمالها في العديد من المجالات التكنولوجية.

إن الأمر لا يتوقف عند هذا الحد، فيمكن العمل على تقديم نتائج أفضل واستعمال تقنيات جديدة للتعرف على التأثيرات التي تبديها أغشية أكسيد الزنك (ZnO) وفق المتغيرات (درجة الحرارة، زمن الترسيب). كما يمكن دراسة تأثير التركيز وكذلك تغير طبيعة الركائز المرسب عليها.

الملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البصرية لأغشية أكسيد الزنك النقي وذلك بإذابة خلات الزنك في الميثانول بتركيز 0.25 mol/l و من ثم ترسيبها على شرائح زجاجية تحت درجة حرارة 380° C باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري. ارتكز هذا العمل على تحديد أهم الثوابت البصرية مثل دراسة طيف النفاذية، الامتصاصية، فجوة الطاقة، طاقة أورباخ، معامل الانكسار و معامل الخمود لأغشية أكسيد الزنك النقي. و قد بينت النتائج أن أغشية أكسيد الزنك تتمتع بشفافية عالية تصل نسبتها إلى (96.72%) في منطقة الطيف المرئي، أما فجوة الطاقة الممنوعة فقد قدرت بـ (3.21 eV). أظهرت النتائج المتحصل عليها أن قيمة معامل الامتصاص تتزايد بصورة تدريجية بزيادة طاقة الفوتون ضمن المجال المرئي بينما تنقص عند الطاقات المنخفضة أي عند المجال الفوق بنفسجي. وجد أن قيمة طاقة أورباخ تكون مساوية لـ 326meV. كما تم حساب معامل الانكسار و كانت قيمته 1.67 و معامل الخمود قدر بـ 0.0186 عند الطول الموجي (550nm).

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

Abstract:

In this work we study the optical properties of pure zinc oxide thin films by dissolving zinc acetate in methanol at a concentration of 0.25 mol /l and then depositing them on glass slides under a temperature of 380 °C using the pyrolysis spray technique. This work was focused on the determination of optical parameters such as; the transmittance spectrum, absorbance, energy gap, Urbach energy, refractive index and extinction coefficient of pure zinc oxide films. The results showed that zinc oxide films have high transparency, reaching (96.72%) in the visible spectrum region, while the energy band gap was estimated at (3.21 eV). The results obtained revealed that the value of the absorption coefficient increases gradually with increasing the energy of the photon within the visible range, while it decreases at low energies, i.e. at the ultraviolet range. The energy value of Urbach was found to be equal to 326 meV. The refractive index was determined as 1.67, and the extinction coefficient was equal to 0.0186 at the wavelength (550nm).

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