

رقم

الترتيب:

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء الإشعاعات

من إعداد الطالبتين:

زينب أولاد العربي سهام قريـدة

بعنوان

تأثير التطعيم الثنائي بالفلور والكوبالت على الخصائص البنيوية
والضوئية و الكهربائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك مرسبة بتقنية رذاذ
الإنحلال الحراري

نوقشت بتاريخ 2020-09-28

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأعضاء التالية:

الرئيس	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر أ	بن مبروك لزهر
مناقش	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر ب	بن حميدة سفيان
مشرف مساعد	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر أ	عاشوري عبد الرحيم
مشرف	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر أ	فلاح لحسن

الموسم الجامعي: 2020/2019

تشكرات

قبل و بعد كل شيء فالشكر لله والله الحمد وحده في الأول والآخ
نشكر الله العلي القدير الذي أنعم علينا بنعمة العقل والدين،
القائل في محكم التنزيل * وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ *

بعد رحلة بحث وجهد واجتهاد تكلفت بإنجاز هذا البحث، نحمد الله
عز وجل على نعمه التي من بها علينا فهو العلي القدير
كما لا يسعنا إلا أن نخص بأسمى عبارات الشكر والتقدير للأستاذ
عبد الله ديحة من جامعة العربي التبسي، بتبسة و طلبته
على الجهود التي بذلها لمساعدتنا من خلال إجراء
القياسات والتوصيف، و موافاتنا بالنتائج و لولاهم ما
كنا لنجز هذا العمل.

كما نتقدم بالشكر الجزيل لكل من أسهم في تقديم يد العون
لإنجاز هذا البحث، وإلى الذين كانوا عوناً لنا في بحثنا هذا
ونورا يضيء الظلمة التي كانت تقف أحياناً في طريقنا
إلى من زرعو التفاؤل في دربنا وقدموا لنا المساعدات
والتسهيلات و المعلومات، فلهم منا كل الشكر،
ونخص بالذكر الأستاذ عبد الرحيم عاشوري و الأستاذ لحسن
فلاح.

كما نتوجه بالشكر الجزيل إلى أساتذتنا الكرام في لجنة
المناقشة

و هم السادة بن مبروك لزهر و بن حميدة سفيان
على قبولهم مناقشة هذه المذكرة وإفادتنا بتصحيحاتهم
وإثراء عملنا بتوجيهاتهم القيمة.

الطالبان:

سهام قريدة و زينب أولاد العربي

الإهداء

قال الله تعالى : " لئن شكرتم لأزيدنكم "

الحمد لله الذي أنار لي درب العلم و المعرفة و أعانني على أداء هذا الواجب و وفقني لإنجاز هذا العمل

و بعد

أتقدم بجزيل الشكر إلى أستاذي الفاضل :لحسن فلاح على منحي أفضل فرصة علمية أن يكون مؤطرا لي و على مساعدته الجبارة و نصائحه القيمة و توجيهاته المستمرة طوال مدة عمل هذه المذكرة داعين الله له بدوام الصحة و مزيدا من العلم و الموفيقية .

إلى من مهد لي طريق العلم و من وهبني كل ما يملك حتى أحقق له آماله .. إلى من كان يدفعني قدما نحو الأمام لنيل المبتغى ... إلى مدرستي الأولى في الحياة ... أبي الغالي أطال الله في عمره .
إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب و إلى معنى الحنان و التفاني .. إلى بسمه الحياة و سر الوجود ...

أمي الحبيبة أطال الله في عمرها

إلى من رافقوني منذ حملنا حقائب صغيرة و معهم سرت الدرب خطوة بخطوة إخوتي

عيسى مريم إسحاق أسماء إسماعيل يعقوب

كما أهدي ثمرة جهدي إلى كل الأصدقاء و الزملاء

إلى كل أساتذة قسم الفيزياء و إلى الأستاذ عبد الرحيم عاشوري خاصة على ما بذله من أجلنا في سبيل

نجاح هذا العمل .

زينب

الإهداء

أهدي ثمرة جهدي و إجتهادي إلى أعز ما أملك في الوجود
إلى من سهرت على تربيته و كانت سر وجودي.. أمي الغالية حفظها الله و أطال في عمرها
إلى من يعجز اللسان و يجف القلم عن وصف جميله
أبي .. حفظه الله و أطال في عمره
إلى كل من شجعني على مواصلة منبرج العلم و المعرفة
إلى إخوتي.. مياده عبد الرزاق ياسين عمر مريم
إلى رفيقتي .. زينب
إلى أساتذتي الأفاضل خلال المشوار الدراسي
و إلى كل من ساهم في هذا الإنجاز
إلى كل من نسيهم قلبي و لم ينساهم قلبي.

سهام

1 الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة

- 1.1 مقدمة..... 1
- 1.2 تاريخ موجز لطاء بالطبقات الرقيقة..... 1
- 1.3 الناقلية الكهربائية للمواد..... 3
- 1.4 أنصاف التواقل..... 3
- 1.5 كيفية النقل الكهربائية في أنصاف التواقل..... 3
- 1.6 أنصاف التواقل الداخلية أو ذاتية..... 3
- 1.6.1 الحالة الذاتية :..... 3
- 1.6.2 أنصاف التواقل الخارجية..... 4
- 1.6.2.1 شبه ناقل من نوع (N)..... 4
- 1.6.2.2 شبه ناقل من نوع (P)..... 5
- 1.7 البنية البلورية لأنصاف التواقل..... 5
- 1.7.1 أنصاف التواقل البلورية..... 6
- 1.7.1.1 أنصاف التواقل أحادية التبلور..... 6
- 1.7.1.2 أنصاف التواقل متعددة التبلور..... 6
- 1.7.2 أنصاف التواقل غير المتبلورة (العشوائية)..... 6
- 1.8 مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 7
- 1.8.1 أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 7
- 1.8.2 أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 8
- 1.8.2.1 الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع (N)..... 8
- 1.8.2.2 الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع (P)..... 8
- 1.9 الخصائص الفيزيائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)..... 9
- 1.9.1 الخصائص الكهربائية..... 9
- 1.9.1.1 عرض الفاصل الطاقى Eg..... 9
- 1.9.1.2 الحركية الكهربائية..... 10
- 1.9.1.3 الناقلية الكهربائية..... 11
- 1.9.1.4 المقاومة السطحية..... 11
- 1.9.2 الخصائص البصرية (الضوئية)..... 11
- 1.9.2.1 النفاذية..... 12
- 1.9.2.2 الإنعكاسية..... 12
- 1.9.2.3 الامتصاصية..... 12

الفهرس

- 13.....I.9.3 الثوابت البصرية (الضوئية).....
- 13.....I.9.3.1 معامل الانكسار (n).....
- 13.....I.9.3.2 معامل الامتصاصية.....
- 13.....I.9.3.3 معامل الخمود.....
- 14.....I.10 العوامل المؤثرة على خصائص الأغشية الرقيقة.....
- 14.....I.10.1 طبيعة الركيزة أو القاعدة.....
- 14.....I.10.2 تركيز المنشطات.....
- 14.....I.10.3 تقنيات الترسيب.....
- 15.....I.10.4 المعالجة الحرارية.....
- 15.....I.10.5 الطبقات طلاء أو المرسبة.....
- 15.....I.11 طرق تشويب (تطعيم) المواد الشبه موصلة.....
- 15.....I.11.1 التطعيم بالخط.....
- 16.....I.11.2 التطعيم بالتبخير الثنائي.....
- 16.....I.11.3 التطعيم بإذابة المحلول.....
- 16.....I.11.4 التطعيم بالانتشار الحراري.....
- 16.....I.11.5 التطعيم بالزرع الأيوني.....
- 17.....I.11.6 التطعيم بالليزر.....
- 17.....I.12 أهم التطبيقات والاستخدامات الأساسية للأكاسيد الناقلة.....
- 18.....I.13 أكسيد الزنك.....
- 18.....I.14 خصائص أكسيد الزنك.....
- 18.....I.14.1 الخصائص العامة لأكسيد الزنك.....
- 18.....I.14.2 الخصائص البنيوية.....
- 19.....I.14.3 الخصائص الضوئية (البصرية).....
- 19.....I.14.4 الخصائص الضوء-إلكترونية (Opto-electronic properties).....
- 20.....I.14.5 الخصائص الكهربائية.....
- 20.....I.14.6 الخصائص الميكانيكية.....
- 20.....I.14.7 الخصائص المغناطيسية.....
- 21.....I.14.8 الخصائص الكهروإجهادية (Piezoelectricity).....
- 21.....I.14.9 الخصائص الحرارية (Thermal properties).....
- 21.....I.15 عنصر الفلور (Fluorine).....
- 22.....I.16 الكوبالت (Cobalt).....

24 **الفصل الثاني: طرق ترسيب الطبقات الرقيقة**

24..... 11.1 مقدمة

24..... 11.2 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة

25..... 11.3 طرق تحضير الأغشية الرقيقة

25..... 11.3.1 تحضير الأغشية الرقيقة بالطرق الفيزيائية

25..... 11.3.1.1 الترسيب الفيزيائي للأبخرة

26..... 11.3.1.2 التبخير الحراري في الفراغ

26..... 11.3.1.3 تقنية الرش المهبطي

28..... 11.3.1.4 الاقتلاع بالليزر النبضي (Pulsed Laser Ablation)

28..... 11.3.2 تحضير الأغشية الرقيقة بالطرق الكيميائية

28..... 11.3.2.1 الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)

29..... 11.3.2.1.1 تقنية الترسيب الكيميائي البخاري ذو الأسلاك الساخنة (HFCVD)

29..... 11.3.2.1.2 الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما: PACVD

29..... 11.3.2.1.3 الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض LPCVD

29..... 11.3.2.1.4 الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي UHV-CVD

30..... 11.3.2.2 المحلول الهلامي (Sol-Gel)

30..... 11.3.2.2.1 الترسيب بالغمس (Dip Coating)

31..... 11.3.2.2.2 الترسيب بالدوران (Spin Coating)

31..... 11.3.2.3 تقنية الرش الانحلال الحراري (Spray Pyrolysis)

31..... 11.3.2.3.1 تقنية الرش الانحلال الحراري (Standard Spray Pyrolysis : SSP)

32..... 11.3.2.3.2 تقنية الانحلال الحراري بالموجات فوق الصوتية (Ultra-Sonic Spray Pyrolysis : USSP)

33..... 11.3.2.3.3 مبدأ الرش الانحلال الحراري

34..... 11.3.2.3.4 إيجابيات طريقة الرش الانحلال الحراري

34..... 11.4 الآليات الفيزيائية لتشكيل طبقة رقيقة

34..... 11.4.1 مرحلة التّنوية (nucleation phase)

34..... 11.4.2 مرحلة الالتحام (coalescence)

35..... 11.4.3 مرحلة النمو (growth)

35..... 11.5 تصنيف أنماط النمو للأغشية الرقيقة

36..... 11.6 مقارنة بعض تقنيات الترسيب

36..... 11.7 الخاتمة

37 **الفصل الثالث: تقنيات معاينة و تحليل الطبقات الرقيقة**

الفهرس

37	رذاذ الانحلال الحراري (Spray Pyrolysis)
37	III.1.1 التعريف
37	III.1.2 مبدأ اختيار تقنية" الرش التحليل الحراري"
37	III.1.3 الرش أو الترديز
38	III.1.4 التحلل الحراري
39	III.1.5 المحلول الابتدائي (المصدر)
39	III.1.6 تخليق أو توليد قطرات (النقل)
39	III.1.7 التفاعل الكيميائي على الركيزة (ترسيب)
39	III.2 طرق التوصيف
39	III.2.1 تقنيات التوصيف الهيكلي
39	III.2.1.1 حيود الأشعة السينية(XRD)
40	III.2.1.2 مبدأ حيود الأشعة السينية
40	III.2.1.3 الجهاز
41	III.2.1.4 الظروف التجريبية
42	III.3 تحديد الخصائص البنوية
42	III.3.1 قرائن ميلر
42	III.3.2 معامل الاتجاه التفضيلي
42	III.3.3 قياس المسافات بين الشبكية
43	III.3.4 قياس حجم الحبيبات (القد الحبيبي)
44	III.3.5 كثافة الإنخلاعات
44	III.3.6 قياس الإجهادات
44	III.4 تقنيات التوصيف البصري
44	III.4.1 التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية
45	III.4.2
45	III.4.3 قياس النفاذية
46	III.4.3.1 طريقة أهداب (أخاديد) التداخل
47	III.4.3.2 معامل الامتصاص
47	III.4.3.3 قياس عرض فجوة النطاق أو الفاصل الطافي البصري
48	III.4.3.4 قياس طاقة أورباخ أو طاقة الفوضى (Urbach energy)
49	III.4.4 قياس بتقنية الـ (Ellipsométrie)
49	III.5 تقنيات التوصيف الميكانيكي
49	III.5.1 قياس بتقنية الـ (Profilométrie)

الفهرس

49.....	III.5.1.1 مبدأ قياس.....
50.....	III.5.1.2 تحديد سمك الطبقة.....
50.....	III.5.2.....
50.....	III.5.3 تقنيات توصيف الكهربائية.....
50.....	III.5.3.1 طريقة المسابر الأربعة.....

52 **الفصل الرابع: تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها**

52.....	IV.1 مقدمة.....
52.....	IV.2 إعداد عينة.....
52.....	IV.2.1 شروط التحضير.....
52.....	IV.2.2 خطوات التحضير.....
52.....	IV.2.2.1 الخصائص الفيزيائية للمركبات المستخدمة.....
52.....	IV.2.2.1.1 الخصائص الفيزيائية لخلات (أسيتات) الزنك.....
53.....	IV.2.2.1.2 الخصائص الفيزيائية لكلوريد الأمونيوم.....
53.....	IV.2.2.1.3 الخصائص الفيزيائية لكلوريد الكوبالت.....
54.....	IV.2.3 إعداد المحاليل.....
54.....	IV.2.3.1 حساب كتل المواد الواجب استعمالها.....
55.....	IV.2.3.1.1 طريقة التحضير.....
56.....	IV.2.3.1.2 تنظيف الركائز.....
56.....	IV.3 تقنية رذاذ الانحلال الحراري.....
56.....	IV.3.1 اختيار تقنية الرش الانحلال الحراري.....
57.....	IV.3.2 مبدأ التقنية.....
57.....	IV.4 الخصائص الإنشائية.....
57.....	IV.4.1 مخططات حيود الأشعة السينية.....
60.....	IV.4.2 معامل الاتجاه التفضيلي.....
61.....	IV.4.3 ثوابت الشبكة.....
62.....	IV.4.4 حساب قد الحبيبات.....
63.....	IV.4.5 حساب كثافة الإنخلاعات.....
64.....	IV.4.6 القد الحبيبي و كثافة الإنخلاعات.....
64.....	IV.4.7 القد الحبيبي و العرض عند نصف الارتفاع.....
65.....	IV.4.8 دراسة التّشوه في الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك.....
66.....	IV.4.9 دراسة الإجهاد الداخلي في الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك.....

الفهرس

67.....	دراسة الخصائص البصرية.....	IV.5
67.....	خاصية النفاذية.....	IV.5.1
68.....	خاصية الإمتصاصية.....	IV.5.2
69.....	فجوة الطاقة أو الفاصل الطاقى البصرى.....	IV.5.3
71.....	ذبول طاقة أورباخ أو طاقة الفوضى.....	IV.5.4
72.....	العلاقة بين الفاصل الطاقى البصرى و طاقة أورباخ (طاقة الفوضى).....	IV.5.5
73.....	الخصائص الكهربية.....	IV.5.6

قائمة الأشكال

- الشكل 1. عدد المنشورات العلمية حول أكسيد الزنك و أكاسيد الزنك المطعم بالكوبالت و مضاعف التطعيم (Co-X) 2
- الشكل 2. تأثير درجة الحرارة في ناقلية أنصاف النواقل النقية، المقارنة بين Si و Ge. 4
- الشكل 3. أنواع التطعيم أو التشويب: نوع (P) و النوع (N) لقطعة سيليسيوم مصمطة نقيه في الأصل. 5
- الشكل 4. نموذج يقترح بنية أنصاف النواقل الداخلية (الذاتية) و أنصاف النواقل الداخلية الخارجية مع المنشطات من نوع (N) و (P)، عند درجة الحرارة المطلقة ($T > 0K$). 5
- الشكل 5. ترتيب الذرات في المواد: (أ) بلوري (ب) متعدد التبلور (ج) لا بلوري. 6
- الشكل 6. تأثير التطعيم على الفاصل الطاقي لأكسيد ناقل شفاف. 10
- الشكل 7. مجالات الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة. 10
- الشكل 8: الفيزياء الأساسية للطبقات الناقلة الشفافة. (أ) الخصائص البصرية المتعلقة بالناقلية (نظرية دروود الكلاسيكية). (ب) المناطق البصرية الثلاث. 12
- الشكل 9. مخطط الأطوار لـ (As, Se) [33]. 16
- الشكل 10. رسم تخطيطي لعملية ترسيب ممتص من خطوة واحدة بالتبخير الحراري السريع (Rapid Thermal Evaporation : RTE). [35]. 16
- الشكل 11. وناث خط الشعاع للزرع الأيوني متوسط التيار (Varian VISta 900XP). [37]. 17
- الشكل 12. مخطط يبين أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة. 17
- الشكل 13. البنية الإلكترونية للأوكسجين والزنك. [41]. 20
- الشكل 14. : بعض الطرق الفيزيائية و الكيميائية لترسيب الأغشية الرقيقة. 25
- الشكل 15. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير تحت الفراغ. [48]. 26
- الشكل 16. النظام الذي استخدمه ويليام جروف للتحقيق في الهدف "التفكك" (الرش المهبطي) داخل التفريغ الكهربائي في غاز. 27
- الشكل 17. رسم تخطيطي لنظام الرش المهبطي النموذجي في تكوين DC أو RF 27
- الشكل 18. مخطط نظام استئصال الليزر النبضي. 28
- الشكل 19. مخطط يوضح مبدأ تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة. 29
- الشكل 20. رسم تخطيطي لمفاعل الترسيب الكيميائي للأبخرة ذو الأسلاك الساخنة (HFCVD). 30
- الشكل 21. رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة غمس الركيزة. 30
- الشكل 22. رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة دوران الركيزة (صورة متصرف فيها). 31
- الشكل 23. مخطط يوضح منظومة الرش الكيميائي الحراري. 32
- الشكل 24. رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الرش بالموجات فوق صوتية 33
- الشكل 25. عرض العمليات المختلفة التي يمكن أن تحدث في الرذاذ حسب درجة حرارة الترسيب. 34
- الشكل 26. تمثيل تخطيطي للعمليات التي تؤدي إلى التئوية، و النمو ثلاثي الأبعاد (أعلى اليمين) و نمو ثنائي الأبعاد (أسفل اليمين) للغشاء. 35
- الشكل 27. أنماط النمو الثلاثة الشهيرة للطبقات الرقيقة. 35
- الشكل 28. رسم تخطيطي لتقنية رش الانحلال الحراري. 38
- الشكل 29. وصف عملية الترسيب التي بدأت مع زيادة درجة حرارة الركيزة. 38
- الشكل 30. تحقيق شرط براغ من أجل حدوث الحيود. 40
- الشكل 31. جهاز تسجيل مخططات حيود الأشعة السينية من نوع إكسبرت فيليبس. 41

قائمة الأشكال

- الشكل 32. تكوين براغ - برنطانو (Bragg-Brentano configuration) لمقياس الزوايا 41
- الشكل 33. مخطط حيود الأشعة السينية لأكسيد الزنك النقي منمذج من خلال بالطاقة المرجعية (PDF: 00-036-1451)..... 42
- الشكل 34. اعرض عند منتصف الإرتفاع و العرضي التكامل ل قمة حيود 44
- الشكل 35. مطياف بصري مع جهاز التحكم و جمع المعطيات. 45
- الشكل 36. مخطط بين التركيبية الداخلية للمطياف البصري. 45
- الشكل 37. طيف النفاذية نوعي لغشاء شفاف لأكسيد معدني. 46
- الشكل 38. طريقة أهداف التداخل لتحديد سمك الغشاء الرقيق (Swanepoel procedure)..... 47
- الشكل 39. تعيين الفاصل الطاقى بيانيا. 48
- الشكل 40. تعيين قيمة طاقة أورباخ من البيان. 49
- الشكل 41. جهاز قياس الإهليلجية (Ellipsomètre) من نوع (Controlab). 49
- الشكل 42. المظهر الطبوغرافي لطبقة رقيقة. 50
- الشكل 43. قياس السماكة باستخدام البروفيلومتر 50
- الشكل 44. منظومة قياس المقاومة النوعية للأغشية الرقيقة بتقنية المسابر الأربعة. 50
- الشكل 45. خلاص (أسيتات) الزنك. 52
- الشكل 46. كلوريد الأمونيوم. 53
- الشكل 47. كلوريد الكوبالت. 53
- الشكل 48. مخطط مراحل تحضير المحلول. 55
- الشكل 49. مخلاط مغناطيسي. 56
- الشكل 50. جهاز الموجات فوق الصوتية لتنظيف الركائز. 56
- الشكل 51. البطاقة ZnO رقم (1451-036-00) للجنة المشتركة لمعايير حيود المساحيق (JCPDS). 58
- الشكل 52. مخططا حيود الأشعة السينية لأكسيد الزنك غير المطعم م ثنائي التطعيم بالفلور و الكوبالت. 59
- الشكل 53. مخطط انزياح القمم الثلاث الأولى المسجلة من خلال العينات المدروسة. 60
- الشكل 54. استحواذ بعض ذرات الكوبالت (Co) لموقع ذرات الزنك (Zn)، و استحواذ بعض ذرات الفلور (F) لمواقع الأكسجين (O) في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك. 62
- الشكل 55. تطور القد الحبيبي مع نسبة التطعيم. 63
- الشكل 56. تطور كثافة الإنخلاعات بدلالة نسبة التطعيم لأغشية الرقيقة المرسبة أكسيد الزنك. 63
- الشكل 57. مقارنة تطور القد الحبيبي مع كثافة الإنخلاعات في عينات أكسيد الزنك المطعم. 64
- الشكل 58. مخطط تطور العرض عند منتصف قمة (002) بدلالة نسبة التطعيم. 65
- الشكل 59. مقارنة تطور القد الحبيبي و العرض عند منتصف الإرتفاع كدالة لنسبة التطعيم. 65
- الشكل 60. تغيرات التشوه بدلالة نسبة التطعيم. 66
- الشكل 61. مخطط تطور الإجهاد المتبقي داخل الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة نسبة التطعيم. 66
- الشكل 62. بيان تغير النفاذية بدلالة الطول الموجي. 67
- الشكل 63. بيان تغير الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي. 68
- الشكل 64. الرسم البياني لتغيرات المقدار $[Ahv]^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) من أجل نسب تطعيم ثنائي بعنصري (F) و (Co) مختلفة. 69

قائمة الأشكال

- الشكل 65. رسم تخطيطي للنطاق بالأزرق (أ) وسالب (ب) إزاحة برشتين-موس لأنصاف النواقل الخارجية (بتصرف). 70.....
- الشكل 66. منحنى تغير فجوة الطاقة (الفاصل الطاقى البصري) بتغير نسب عناصر التطعيم المشترك في أغشية أكسيد الزنك. 70...
الشكل 67. التمثيل البياني لتغيرات المقدار (InA) بدلالة طاقة الفوتون (hv) من أجل نسب تطعيم ثنائي بعنصري (F) و (Co) مختلفة. 71.....
- الشكل 68. منحنى تغير طاقة أورباخ بتغير نسب عناصر التطعيم المشترك في أغشية أكسيد الزنك. 72.....
- الشكل 69. منحنيات تغير طاقة أورباخ و فجوة الطاقة (الفاصل الطاقى البصري) بتغير نسب عناصر التطعيم المشترك في أغشية أكسيد الزنك. 73.....
- الشكل 70. منحنى تغير الناقلية الكهربائية بتغير نسب عناصر التطعيم المشترك في أغشية أكسيد الزنك. 74.....

قائمة الجداول

- الجدول 1. أشباه التّوافل TCO للأقطاب الكهربائية الرقيقة الشفافة [11].....7
- الجدول 2 . بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.[21].....9
- الجدول 3. ملخص لأهم الخواص الفيزيائية لأكسيد الزنك.18
- الجدول 4. أنواع البنى البلورية لأكسيد الزنك.19
- الجدول 5. بعض الخصائص الكهربائية المميزة لأكسيد الزنك.20
- الجدول 6. الخصائص الفيزيائية لعنصر الفلور22
- الجدول 7. أهم الخصائص الفيزيائية للكوبالت.....22
- الجدول 8. البنيتان الرئيسيتان للكوبالت حسب ويكوف(الأشكال أنجزت بواسطة برمجية: « Diamond2 »). [46].....23
- الجدول 9. مقارنة بعض تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة.36
- الجدول 10. أهم القيم الاختيارية لثابت الشكل.....43
- الجدول 11. المعلمات مختلفة الأمثل لإعداد العينات.....52
- الجدول 12. كتل المواد المستعملة لتحضير مختلف المحاليل.....55
- الجدول 13. قيم الإزاحة $\Delta 2\theta$ للمستويات (002) و (101) لأكسيد الزنك غير المطعم وثنائي التطعيم بالفلور و الكوبالت.....58
- الجدول 14. ملخص لقيم معامل الاتجاه التفضيلي للأغشية المدروسة61
- الجدول 15. قيم ثوابت الخلية البلورية لأكسيد الزنك في مختلف حالات التطعيم.....61
- الجدول 16. ملخص قيم النفاذية لأغشية أكسيد الزنك النقي و ذو التطعيم المشترك عنصري F و Co.....68
- الجدول 17. قُيم فجوة الطاقة (الفاصل الطاقوي) لمختلف الأغشية المدروسة.....71
- الجدول 18. قُيم طاقة أورباخ لمختلف الأغشية المدروسة.....72
- الجدول 19. قُيم الناقلية الكهربائية لمختلف الأغشية المدروسة.....74

قائمة الرموز والمصطلحات

المصطلح	اسمه
<i>TCO</i>	الأكاسيد الناقلة الشفافة
<i>BV</i>	عصابة التكافؤ
<i>BC</i>	عصابة النقل
<i>CVD</i>	الترسيب الكيميائي للأبخرة
<i>PVD</i>	الترسيب الفيزيائي للأبخرة
<i>ZnO</i>	أكسيد الزنك
<i>hkl</i>	معاملات ميلر
d_{hkl}	البعد بين مستويات البلورية
<i>UV</i>	الفوق البنفسجية
<i>VIS</i>	المرئية
<i>Po(hkl)</i>	معامل الإتجاه التفضيلي
<i>FWHM</i>	قيمة العرض عند المنتصف أعلى قيمة
<i>DRX</i>	انعراج الأشعة السينية
<i>JCPDS</i>	البطاقة الدولية القياسية
الرمز	اسمه
E_c	طاقة مستوى التوصيل (<i>eV</i>)
E_v	طاقة مستوى التكافؤ (<i>eV</i>)
<i>d</i>	سمك الغشاء (<i>nm</i>)
<i>A</i>	الإمتصاصية
<i>R</i>	الإنعكاسية
<i>T</i>	النفاذية
α	معامل الإمتصاص (cm^{-1})
<i>h</i>	ثابت بلانك (<i>J.s</i>)
<i>v</i>	التردد (<i>Hz</i>)

E_g	فجوة الطاقة (eV)
r	معامل أسي يعتمد على طبيعة الانتقال
E_u	طاقة ذبول أورباخ ($m eV$)
I_T	شدة الشعاع النافذ
I_0	شدة الشعاع الساقط
n	عدد صحيح يسمى رتبة أورباخ
θ	زاوية براغ ($^\circ$)
λ	الطول الموجي (cm)
a_0	ثابت الشبكة (A°)
c_0	ثابت الشبكة (A°)
D	القذ الحبيبي (nm)
β	العرض عند منتصف ارتفاع أو العرض التكاملية لقمة الحيود (rad)
d	كثافة الإنخلاعات ($Liens/m^2$)
U	فرق الكمون الكهربائي
I	شدة التيار الكهربائي
M	الكتلة المولية الجزيئية (g/mol)
C	التركيز المولي (mol/L)
V	الحجم (L)
m	الكتلة (g)

المقدمة العامة

تعد دراسة المواد المرسبة بشكل طبقات رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكل طبيعي. و للأغشية الرقيقة أهمية صناعية و تكنولوجيا فهي تدخل في التطبيقات التقنية الحديثة مثل : صناعة الخلايا الشمسية و في مجالات الأقمار الصناعية كاشفات الأشعة الكهرومغناطيسية و في التطبيقات البصرية [1-2]

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة من أهم أشباه الموصلات : و هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة من معدن متحد مع أوكسجين مثل : (ZnO , SnO) و تتميز بارتفاع توصيليتها و نفاذيتها البصرية مما يجعلها تأخذ مكانا بارزا في البحوث النظرية و التطبيقات في فيزياء الحالة الصلبة . [3]

وقد اهتم الباحثون بأكسيد الزنك لأنه ذو تركيب بلوري سداسي (Hexagonal) و يعد أحد أهم أشباه الموصلات الواسعة الإستخدام لكونه يمتاز بفجوة طاقة مباشرة (3.37 eV) عند درجة حرارة الغرفة و طاقة ربط عالية قيمتها (60 meV) ينتمي على المجاميع (II-VI) في الجدول الدوري و من النوع السالب n ذو Gan . و نظرا لنفاذيته العالية في المنطقة المرئية و المنطقة تحت الحمراء القريبة فقد صنف ضمن الأكاسيد الناقلة الشفافة ذات التطبيقات الواسعة في النباط الكهرو بصرية مثل : الخلايا الشمسية و شاشات العرض السائلة و المتحسسات الغازية و الكيميائية .

و في السنوات الأخيرة أمكن تحضير أغشية أكسيد الزنك بعدة طرق منها طريقة الترسيب البخاري الكيميائي , التبخير الحراري و في هذا العمل سنستخدم طريقة الرش الكيميائي الحراري . [4] الهدف من هذه المذكرة هو دراسة تأثير التطعيم الثنائي بنسب مختلفة من (F ,Co) على الخصائص البنوية و الضوئية و الكهربائية لأغشية أكسيد الزنك باستخدام الأشعة السينية و الأشعة فوق البنفسجية (UV-VIS) و من هذا المنطلق يطرح التساؤل التالي :

ما مدى تأثير التطعيم الثنائي للفور و الكوبالت على الخصائص البنوية و الضوئية و الكهربائية لأغشية أكسيد الزنك ؟
و لتحقيق هدف الدراسة سيتم عرض هذا العمل في أربعة فصول .

الفصل الأول سيتم التطرق فيه لدراسة نظرية لأهم المفاهيم العامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، حيث تستهل هذه الدراسة بمفهوم هذه المواد تليها الخصائص الكهربائية لتمثلة في الناقلة و عرض فاصلها الطاقى يتبعها ابرز ما تتميز به من خصائص ضوئية، ثم التعرف على معامل الجودة، و تم التطرق لذكر طرق التطعيم المختلفة لترسيب الطبقات الرقيقة المتمثلة في التطعيم بالخلط، إذابة المحلول، التبخير الثنائي، الانتشار الحراري، الزرع الأيوني و كذا التطعيم بالليزر، يلي ذلك دراسة على أحد الأكاسيد الناقلة الشفافة أكسيد الزنك و وصف خصائصه الفيزيائية البنوية و الضوئية و الكهربائية و أهم تطبيقاته و استخداماته، و في الأخير سيتضمن نظرة على عنصري الفور و الكوبالت.

الفصل الثاني سنتناول فيه دراسة تعريفية للأغشية الرقيقة يليها مبدأ ترسيبها و آليات تشكيلها بالإضافة إلى الطرق التجريبية المستعملة في ترسيب الطبقات الرقيقة بداية من الطرق الفيزيائية التي سندرس فيها الترسيب الفيزيائي للأبخرة التي بدورها تتضمن تقنية التبخير في الفراغ و طريقة الرش المهبطي بالإضافة إلى تقنية الاقتلاع بالليزر، و سنتعرف أيضا على ابرز الطرق الكيميائية لتحضير الطبقات بما في ذلك طريقة الرش الكيميائي الحراري التي سنستخدمها في تحضير الطبقات و التي سنعتمدها في هذا العمل .

الفصل الثالث يعتبر بداية العمل التجريبي و فيه نوضح تقنيات المعاينة المستخدمة لتحديد الخصائص الضوئية و البنوية للطبقات و التي نستعملها بانعراج الأشعة السينية على هذه الطبقات لمعرفة خصائصها

البنوية يليها التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (تقنية Ellipsométrie – تقنية Profilométrie) لوصف خصائصها الضوئية، و أخيرا جهاز مسبار الأقطاب الأربع و تأثير هو ليعطينا فكرة عن خصائصها الكهربائية .

الفصل الرابع يتضمن التركيب التجريبي لهذه التقنية بالإضافة إلى الدراسة التجريبية لتحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك و يتم فيه شرح تحضير المحلول و العينات و كذلك مادة التطعيم المستخدمة بالإضافة إلى النتائج التي حصلنا عليها من خلال الخصائص الضوئية المتمثلة في تحديد الفاصل الطاقى لهذه الطبقات ، النفاذية و الامتصاصية ، طاقة أورباخ و في الأخير تحديد الخصائص الكهربائية التي تتجسد في المقاومة الكهربائية و المقاومة السطحية و الناقلية لهذه الطبقات.

الفصل الأول

I الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الموصلية الشفافة

I.1 مقدمة

تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل طبقات رقيقة أحد الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكروناً واحداً .

تُعرف طبقة المواد التي يتراوح سمكها من بضعة نانومتر إلى عدة ميكرومتر بالأغشية أو الطبقات رقيقة. الخطوة الأساسية في العديد من تطبيقات الطبقات الرقيقة هي تركيب أو الترسيب المُراقب للمواد عن طريق تقنية آليات الترسيب. مثال مألوف هو المرآة التي نستعملها يوميا في البيت. يتم تكوين الواجهة العاكسة المطلوبة للمرآة المنزلية من خلال طلاء ظهر لوح رقيق من الزجاج بمعدن أو خليط معدني معينة. تقليديا ، كانت عملية الفضضة (العملية الكيميائية) تقنية الترسيب البارزة لتكنولوجيا الطلاء (وضع طبقة رقيقة من الفضة). اليوم، اكتسبت تقنية الترسيب بالرش المهبطي بروزاً أكبر مقارنة بعملية الفضضة في تكنولوجيا الطلاء المختلفة.

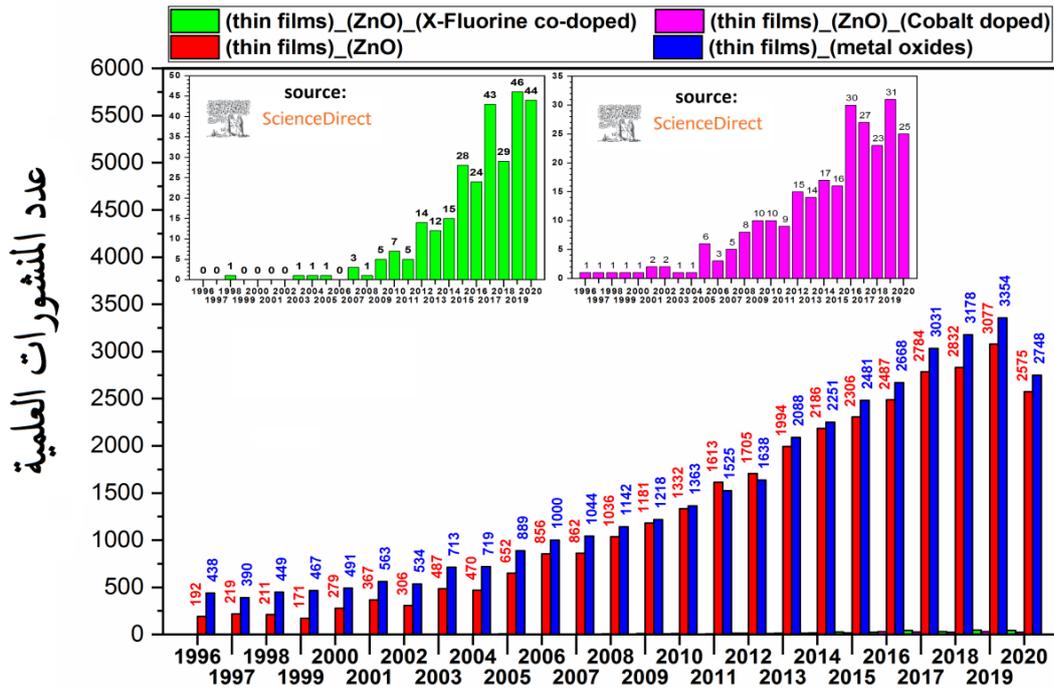
على الرغم من أن تكنولوجيا الطلاء لها تاريخ موثق لأكثر من 5000 عام ، إلا أن تطورها ومجالات التطبيق الجديدة تستمر في التطور على مرّ السنين. أتاحت التطورات الأخيرة في مواد الطبقات الرقيقة وتقنيات الترسيب مجموعة واسعة من الاختراقات التكنولوجية في العديد من المجالات.

أحد العوامل التي توضح النشاط المرتبط بأبحاث معينة هو عدد المنشورات المنشورة سنويًا على هذه المواد. يوضح (الشكل 1) تطور المنشورات حول الأكاسيد المعدنية، الأكسيد الزنك، الأكسيد الزنك المطعم بالكوبالت، و الأكسيد الزنك المضاعف التطعيم بالفلور و الكوبالت من التسعينيات إلى غاية السداسي الأول من عام 2020. هذه الأكاسيد المعدنية الأربعة هي من بين الأكثر دراسة لأنها أظهرت أفضل الخصائص. نلاحظ أن أكسيد الزنك هو الأكثر درساً مؤخرًا.

اليوم ، يتم تطبيق طلاء بالطبقات الرقيقة بنجاح في تكنولوجيا التوصيل الفائق (للمغناطيسات ذات الطبقات العالية ، والآلات الدوارة لكابلات الطاقة ، وتنقية المياه) ، ووسائط التسجيل المغناطيسي ، وأجهزة أشباه الموصلات الإلكترونية ، الثنائيات الباعثة للضوء (LEDs) ، والطلاء البصري (للطلاء المضاد للانعكاس) ، والطلاء الصلب (لأدوات القطع) ، وتوليد الطاقة (للخلايا الشمسية ذات الطبقات الرقيقة) وتخزين الطاقة (لبطاريات الطبقات الرقيقة) . بالتالي، فإن تطبيقات طلاء بالطبقات الرقيقة تغطي جزءًا هاماً من اقتصاديات معظم البلدان. ومن ثم، وجب علينا عرض هذا التطور التاريخي للأفكار، وتقنيات الترسيب التقليدية مع مجالات التطبيق.

I.2 نبذة عن الأغشية الرقيقة :

ترجع ملاحظة وتفسير أنماط التداخل مثل الأفلام (الطبقات) الزيتية و طيف الألوان إلى أعمال العلماء الأوائل بما في ذلك روبرت بويل (Robert Boyle) ، روبرت هوك (Robert Hooke) ، وإسحاق نيوتن (Isaac Newton) ، حوالي 1660 - 1687 بعد وفاة المسيح (م) [1].



الشكل 1. عدد المنشورات العلمية حول أكاسيد الزنك و أكاسيد الزنك المطعم بالكوبالت و مضاعف التطعيم (Co-X).

تشير السجلات إلى أن وليام روبرت جروف (William Robert Grove) كان أول من نشر ورقة حول ترسيب المهبطي وتقنية النقش الأيوني في عام 1852 م [2]. يعد ترسيب الرذاذ أول تقنية طلاء بالطبقات الرقيقة وذات كفاءة عالية يتم تطويرها من طرف العلماء.

حيث بدأ العمل في مجال تحضير الطبقات الرقيقة منتصف القرن التاسع عشر، ففي سنة 1852 توصل كل من بنزن وكروف (Robert W. Bunsen et William R. Grove) إلى تحضير طبقات معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي وتقنية التريذ بالتفريغ التوهجي (Glow discharge sputtering) في حين تمكن العالم فاراداي (Michael Faraday) سنة 1857 من الحصول على طبقة رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري [3]. أما في سنة 1876 فقد قام العالم آدامز (Adams) بتحضير طبقات رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، وفي سنة 1887 تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ والتي استخدمت من قبل العالم كانت (August Kundt) [4] وتقدمت دراسة الطبقات الرقيقة من خلال دراسات كل (A.H. Louis Fizeau)، (Jules C. Jamin)، و (Georg H. Quincke) [5].

تمكن الباحثون من ملاحظة نمو التوصيلية الكهربائية والشفافية البصرية في المجال المرئي لأول مرة عام 1907 من طرف العالم الألماني كارل بايدكر (Kark Baedeker) من خلال طبقات أكسيد الكاديوم (CdO) [6]. إن أول استعمال للأكاسيد الناقلة الشفافة كان بعد اكتشاف أكسيد الأنديموم المطعم بالقصدير (In₂O₃:Sn) وذلك خلال عام 1954 من طرف الباحث جيورج روبريخت (Georg Rupprecht) [7].

أما بالنسبة إلى الجانب النظري فقد درس من قبل العالم دروود (Paul Drude) . و في عام 1960 ظهرت المركبات الثنائية مثل (SnO₂, In₂O₃, ZnO) و قد تبين بأنها أكاسيد ناقلة شفافة ممتازة. ولقد مرت تقنية الطبقات الرقيقة بمراحل تطور سريعة نتيجة لتمييزها بخصائص أساسية مثل الدقة والتقلص في الحجم، فعلى مر السنين طور العلماء تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة وصولاً إلى تقنية التبخير الثنائي (المشترك) في الفراغ والتي تم اكتشافها من قبل العالم هوغارث (Hogarth) في سنة 1968 [8].

I.3 الناقلية الكهربائية للمواد

تصنف المواد في الطبيعة من حيث ناقليةتها الكهربائية (Electrical conductivity) عند درجة حرارة الغرفة إلى مواد ناقلة للكهرباء (Conductors) و هي ذات ناقلية كهربائية عالية بحدود $[10^3-10^8 \text{ (S.cm}^{-1})]$ ، و مواد عازلة (Insulators) ذات ناقلية كهربائية منخفضة جدا بحدود $[10^{-18}-10^{-8} \text{ (S.cm}^{-1})]$ ، و مواد شبه ناقلة (Semiconductors) و التي تكون ناقليةتها الكهربائية بحدود $[10^{-8}-10^3 \text{ (S.cm}^{-1})]$.

I.4 أنصاف النواقل

تتواجد المواد نصف الناقلة بشكل كبير جدا في الطبيعة، نأخذ مثلا مادة السيليكون فهي مادة نصف (شبه) ناقلة متوفرة في العالم بشكل واسع أكثر حتى من الأكسجين، حيث تشكل مركبات الكوارتز (الرمل) حوالي (25%) من مجموع مكونات القشرة الأرضية. إن وفرة هذه المادة و مميزاتها الفيزيائية و الكيميائية جعلت منها محطة اهتمام الباحثين.

إن حساسية أنصاف النواقل و استجابتها نتيجة تأثير الحرارة و الضوء و المجال المغناطيسي و الأفعال الميكانيكية (الإجهاد مثلا) تجعلها مواد بالغة الأهمية في مجال التطبيقات الإلكترونية. من المحقق علميا أن أنصاف النواقل تمتلك عددا من الخواص تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية.

I.5 الناقلية في أنصاف النواقل

تستند المبادئ الأساسية لفيزياء أنصاف النواقل على نظرية الكم للمواد الصلبة البلورية وعلى إحصائيات فيرمي ديراك. و قد كشفت دراسة الخواص الكهربائية لمواد أنصاف النواقل عن وجود نطاقين للطاقة مميزين (الشكل I-2) يفصل بينهما "فجوة" أو نطاق محظور (BG). يتم تعريف هذين النطاقين بأعلى وأدنى طاقة في نطاق التكافؤ (V B) ونطاق التوصيل (CB) على التوالي .

من وجهة نظر الناقلية الكهربائية (σ) ، تحتل أنصاف النواقل مكانا وسيطا بين المعادن والعوازل ، يمكن أن تتغير هذه الناقلية الكهربائية:

- حسب نوع و كثافة الشوائب.
- حسب التغير في درجة الحرارة.
- بتأثير المجال المغناطيسي.
- بالتحفيز الضوئي.

بشكل عام ، تصنف أنصاف النواقل إلى مجموعتين: أنصاف النواقل الداخلية أو ذاتية، و أنصاف النواقل الخارجية.

I.6 أنصاف النواقل الداخلية أو ذاتية

I.6.1 الحالة الذاتية :

إن أنصاف النواقل الداخلية (الذاتية) هي ، من حيث المبدأ ، مواد نقية كيميائياً أي خالية من الشوائب ومثالية من الناحية الهيكلية. عند درجة حرارة الصفر المطلق (0K) تكون جميع إلكترونات التكافؤ أنصاف النواقل الداخلية موجودة في نطاق التكافؤ ولا يوجد منها في نطاق التوصيل لذلك فإن أنصاف النواقل الداخلية في هذه الحالة تسلك سلوك العازل المثالي. وعند رفع درجة حرارة هذه المواد فإن بعض إلكترونات حزمة التكافؤ تكتسب طاقة حركية تنتقل بها إلى حزمة النقل مخترقة بذلك فجوة الطاقة الممنوعة تاركة ورائها (holes) مساوية إلى عدد الإلكترونات المغادرة وفي هذه الحالة يصبح شبه الناقل موصلا للكهرباء ولكن إذا ما قورنت مع ناقلة المعادن مثل الفضة والنحاس فإنها تعتبر صغيرة جدا. لذا فإن تحسين هذه الناقلية نقول بعملية تسمى "التشويب أو التطعيم" أي إضافة الشوائب وهي ذرات غريبة بنسب و أنواع مختلفة حسب المطلوب.

الفصل الأول :

عموميات حول الأكاسيد الموصلية الشفافة

تعتبر عناصر المجموعة (IV) من الجدول الدوري أنصاف نواقل ذاتية، حيث نرى أن العناصر من السيليكون (Si) و الجرمانيوم (Ge) من أهم أنصاف النواقل الذاتية الموجودة في الطبيعة (الشكل 2).

ومن المعروف أن تركيز الإلكترونات يكون مساويا لتركيز الفجوات في أنصاف النواقل الذاتية أي أن :

$$(1) \quad n = p = n_i$$

n_i : كثافة الحاملات في شبه الناقل النقي (الذاتي).

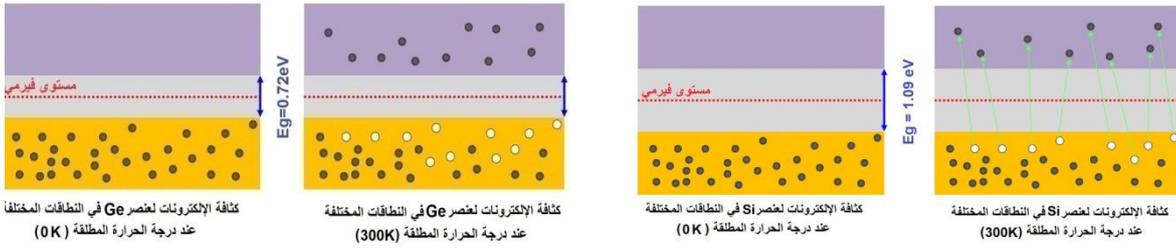
يقع مستوى فيرمي (Fermi level) في أنصاف النواقل النقية في منتصف نطاق الطاقة الممنوعة (Forbidden gap) عند درجة حرارة الصفر المطلق (0 K)، كما في المعادلة الآتية [10] :

$$(2) \quad E_{Fermi} = \frac{E_C + E_V}{2}$$

E_F : طاقة مستوى فيرمي

E_C : طاقة سوي النقل

E_V : طاقة سوي التكافؤ



الشكل 2. تأثير درجة الحرارة في ناقلية أنصاف النواقل النقية، المقارنة بين Ge و Si.

I.6.2 أنصاف النواقل الخارجية.

على النقيض من ذلك، فإن أنصاف النواقل الخارجية هي مواد مغمورة بالشوائب، وتتسبب طبيعة وتركيز هذه الشوائب المُضافة في إزاحة مستوى فيرمي. و تبعاً لطبيعة ناقلات الشحن ذات الأغلبية، سيكون لدينا أنصاف النواقل من النوع (N) أو النوع (P) (الشكل 3).

تتسبب المنشطات (الشوائب) في ظهور مستقبل إلكترون ومستويات ممانحة جديدة في بنية نطاق المادة المشوبة. تظهر هذه المستويات في الفجوة أو النطاق المحظور، بين نطاق النقل ونطاق التكافؤ.

I.6.2.1 شبه ناقل من نوع (N)

و يسمى بالنوع السالب لكون حاملات الشحنة (charge carriers) الأغلبية هي الإلكترونات (electrons) وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات (holes). قد تكون هذه أنصاف النواقل ذاتية، أي أن هذه الصفة من صميم طبيعتها. كما يمكن أن تكتب هذه الخاصية عند إضافة شوائب إلى المادة النصف الناقلة النقية وبنسب قليلة ومحدودة عن طريق عملية التّطعيم أو التّشويب (Doping).

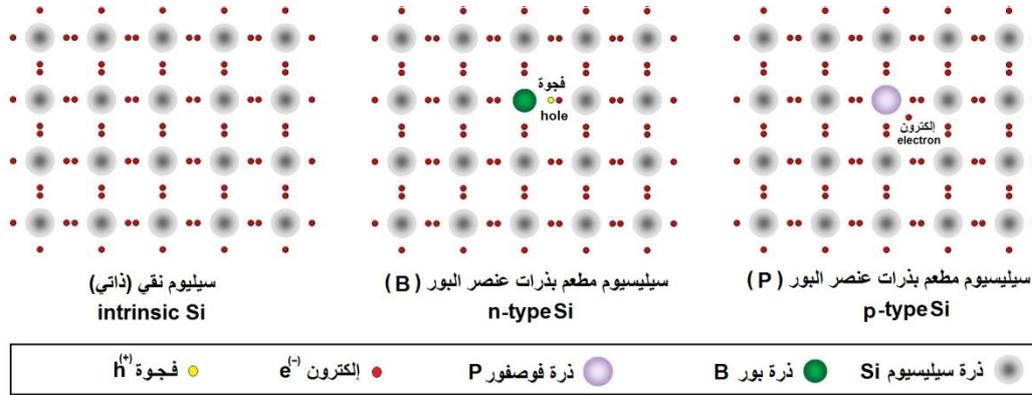
عند استخدام المنشطات N (الشكل 3)، يؤدي إدخال الذرات الممانحة لإلكترونات إلى ظهور شبه مستوى طاقة يقع أسفل نطاق النقل مباشرةً. وبالتالي، فإن الطاقة اللازمة لكي تمر الإلكترونات عبر نطاق النقل أسهل بكثير من الوصول إليها في أنصاف النواقل الداخلية (الذاتية).

I.6.2.2 شبه ناقل من نوع (P)

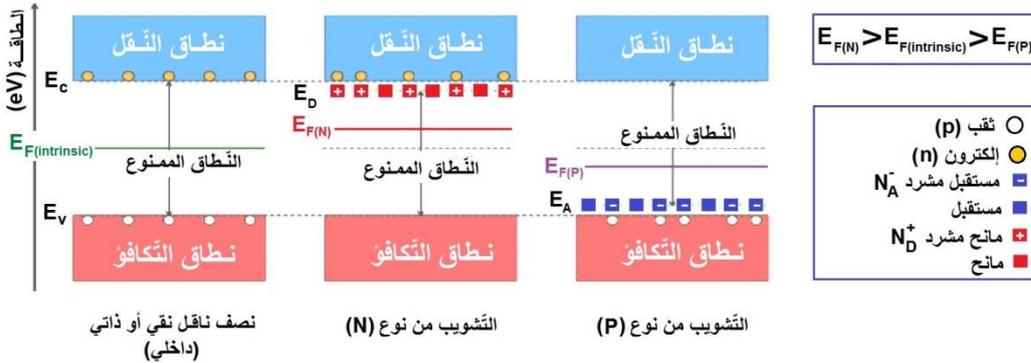
عند استخدام المنشطات P ، يؤدي إدخال الذرات للمستقبلة للإلكترونات ، بطريقة مشابهة ، إلى ظهور شبه مستوى يقع فوق نطاق التكافؤ. الطاقة التي ستزودها إلكترونات التكافؤ لتمرير هذا المستوى المنخفضة ، ويؤدي خروج الإلكترونات إلى ظهور ثقب في نطاق التكافؤ .

و يُدعى بالنوع الموجب لكون ناقلات (حاملات) الشحنة الأغلبية هي الفجوات وحاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات عكس ما هو عليه في النوع (P) من أشباه النواقل ويسمى هذا النوع بالنوع (N)، و يتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب قابلة (acceptors) إلى شبه ناقل نقي.

فعند زيادة التطعيم في شبه الناقل من النوع الموجب (P) فإن مستوى فيرمي (Fermi level) يزحف مبتعدا عن منتصف الفجوة أو النطاق الممنوع مقتربا من نطاق التكافؤ كما هو موضح على (الشكل 4).



الشكل 3. أنواع التطعيم أو التشويب: نوع (P) و النوع (N) لقطعة سيليسيوم مصمطة نقية في الأصل.



الشكل 4. نموذج يقترح بنية أنصاف النواقل الداخلية (الذاتية) و أنصاف النواقل الداخلية الخارجية مع المنشطات من نوع (N) و (P)، عند درجة الحرارة المطلقة ($T > 0K$).

I.7 البنية البلورية لأنصاف النواقل

تصنف المواد نصف الناقلة تبعا لبنيتها البلورية أو طبيعة ترتيب الذرات فيها إلى قسمين هما: أنصاف النواقل البلورية و أنصاف النواقل غير المتبلورة (العشوائية).

I.7.1 أنصاف النواقل البلورية

تترتب الذرات في أنصاف النواقل البلورية بنحو هندسي دوري و منظم في الاتجاهات الثلاث و على المدى البعيد، و يمكن تقسيمها إلى فسمين هما : أنصاف النواقل أحادية التبلور (Single crystalline semi-conductors) و أنصاف النواقل متعددة التبلور (polycrystalline semi-conductors).

I.7.1.1 أنصاف النواقل أحادية التبلور

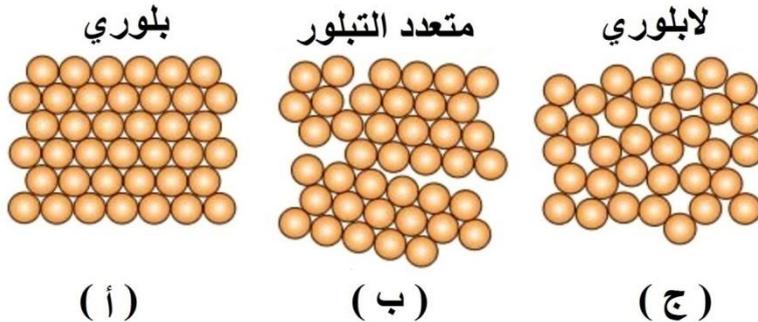
في الحالة المثالية، تمتاز هذه المواد بكون ذراتها أو جزيئاتها مرتبة و منظمة بنحو تعيد نفسها دوريا و بشكل متكرر غير نهائي و في الأبعاد الثلاثة، و ينتج عن ذلك هيكل هندسيا منتظما. كما توضحه الصورة (الشكل.5-أ). يمتلك الهيكل البلوري عددا من عناصر التناظر الهندسية، مثل محاور التناظر الدورانية و مستويات التناظر. إن ترتيب الذرات و الجزيئات في هذه البلورة يكون على المدى الطويل (long range order). نسمي الترتيب الدوري للذرات أو الجزيئات في البلورة بالشبكة (lattice) و التي تتكون من وحدات مكررة على امتداد كل البلورة، كما نسمي كل وحدة بنائية من هذه الوحدات بوحدة الخلية (unit cell).

I.7.1.2 أنصاف النواقل متعددة التبلور

و تتكون من عدد مجموعة من البلورات التي تحتوي على عدد كبير نسبيا من الذرات و التي تدعى بالحبيبات (grains)، تتميز حبيبة على حدة بترتيب المدى الطويل، في المقابل فإن مجموع الحبيبات يكون لها ترتيب على المدى القصير (short range order)، لأن الحبيبات تتجه في جميع الاتجاهات بطريقة شبه عشوائية بالنسبة إلى بعضها البعض، يجعل صفات أنصاف النواقل متعددة التبلور متكافئة الإتجاهات (isotropic)، تسمى سطوح إلتقاء الحبيبات بعضها مع بعض و التي تشكل حدا فاصلا للترتيب الدوري داخل كل حبيبة بحدود الحبيبات (grains boundaries). من الناحية الترموديناميكية تكون أنصاف النواقل متعددة التبلور أقل استقرارا من أحادية التبلور، لأن الطاقة الداخلية الحرة الدنيا تتحدد بطاقة حدود الحبيبات (الشكل.5-ب).

I.7.2 أنصاف النواقل غير المتبلورة (العشوائية)

تتميز مواد أنصاف النواقل غير المتبلورة (العشوائية) على المستوى المجهرى بفقدان الإنتظام و الدورية و ترتيب المدى الطويل، و من الناحية الترموديناميكية تكون غير مستقرة. يمكن أن تتبلور هذه المواد عند توفر شروط التبلور و زوال أسباب تكوينها العشوائي. و على خلاف أنصاف النواقل المتبلورة، تكون غير المتبلورة متكافئة الإتجاهات (anisotropic)، أي لا تتأثر خواصها بالاتجاهات لأن ذراتها مرتبة بشكل عشوائي (الشكل.5-ج).



الشكل 5. ترتيب الذرات في المواد: (أ) بلوري (ب) متعدد التبلور (ج) لا بلوري.

I.8 مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة

تعتبر أكاسيد النواقل الشفافة (TCO) فئة من المواد ، التي لديها قدرة غير عادية على أن تكون شفافة وموصلة للكهرباء. اليوم ، لا توجد قواعد لتحديد الأكاسيد المعدنية التي يمكن أن تكون TCO (هناك بعض القواعد العملية للمنشطات). على الرغم من ذلك، تم تحديد و التعرف على الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) تجريبياً على مدار سنوات عديدة الماضية. أمثلة على مركبات الأكاسيد المعدنية الثنائية التي تظهر (تتصرف على) أنها الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) عندما تكون منشطة بشوائب ، إما خارجية أو داخلية ، هي أكسيد الإنديوم (In_2O_3) ، وأكسيد القصدير (SnO_2) ، وأكسيد الكادميوم (CdO) ، وأكسيد الزنك (ZnO). وقد ثبت أن تلك الأكاسيد المعدنية الثنائية المٌضيفة هي أكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مقبولة عند استعمال العديد من المنشطات المختلفة و قد تمت مناقشتها بشكل مستفيض و خاصة من قبل (Ginley and Bright) [9].

يظهر (جدول 1) العديد من الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) والمنشطات (dopants)، والتي حققت أداءً جيداً بما في ذلك الأكاسيد المعدنية الثنائية المٌضيفة التقليدية. إن الأكاسيد المعدنية الثنائية (binary TCOs) الأكثر شهرة هو $[In_2O_3: Sn]$ والمعروف باسم (ITO) [10] .

الجدول 1. أشباه النواقل TCO للأقطاب الكهربائية الرقيقة الشفافة [11].

المواد	المنشطات أو المركبات
SnO_2	Sb, F, As, Nb, Ta
In_2O_3	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn
$ZnO-SnO_2$	$Zn_2SnO_4, ZnSnO_3$
$ZnO-In_2O_3$	$Zn_2In_2O_5, Zn_3In_2O_6$
$In_2O_3-SnO_2$	$In_4Sn_3O_{12}$
$CdO-SnO_2$	$Cd_2SnO_4, CdSnO_3$
$CdO-In_2O_3$	$CdIn_2O_4$

I.8.1 أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة

هي عبارة عن أنصاف النواقل (أشباه موصلات) مركبة ثنائية، مكونة من معدن متحد مع الأكسجين و يرمز لها بالرمز (A_uO_x) . و قد تكون ثلاثية، مكونة من معدنين متحدين مع الأكسجين و يرمز لها بالرمز $(A_uB_vO_x)$ حيث A و B يمثلان الرمز الكيمائيين لمعدنين و O الرمز الكيمائي للأكسجين و (u, v, x) أعداد طبيعية

تكون أكاسيد معادن بسيطة و التي تحتوي على معدن واحد مثل (SnO_2, NiO, CuO, ZnO) و أخرى مركبة تحتوي أكثر من معدن ($BaTiO_4, CdSbO_6, CdInO_4$).

و تمثل عائلة الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تمتلك فائض من الإلكترونات و هذا الفائض يكون نتيجة عيوب بنيوية سببها فراغات الأكسجين الناتجة عن عدم التكافؤ الجزيئي ، خلال ستيوميترى للأكسيد أو التطعيم بالمواد المناسبة .

تمتلك TCOs فاصل طاقي عريض ما جعلها من أشباه النواقل المنحطة، و هو ما يعني أن مستوى فيرمي (Fermi level) يكون قريب من عصابة النقل (BC) أو حتى داخلها في حال ما كانت نسبة التطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) ناقلة إضافة إلى أنها تمتلك فاصل طاقي عالي ($E_g > 3.1 \text{ eV}$)، مما يمنعها من امتصاص فوتونات تملك طاقة اقل من الفاصل الطاقي، و يجعلها شفافة للضوء المرئي ، قيمة ناقليتها في حدود $(10^3 \Omega / \text{cm})$ [12] .

يساهم التطعيم بالمواد المختلفة في خلق ثغرات و شوائب، مما يزيد في أعداد الإلكترونات الحرة و بالتالي ترتفع الناقلية لتصبح هذه المواد عبارة عن فلزات ضعيفة .

يعد أكسيد الزنك من المركبات الموصلة الشفافة المهمة لامتلاكه فجوة طاقة واسعة (3.3 eV) و طاقة ربط كبيرة عند درجة حرارة الغرفة و أهميته تأتي من كثرة تطبيقاته، فهو يستخدم في النباض الالكترونية مثل : باعث الضوء الأزرق و ديودات (ثنائيات) الليزر ذات الأطوال الموجية القصيرة.

الشفافية الضوئية والنقل المعدني هما خاصيتان تقريباً على التضاد في المواد الصلبة. ومع ذلك ، هناك عدد قليل من المواد الصلبة التي لها هاتين الخاصيتين في آن واحد ، نذكر على سبيل المثال ، أكسيد القصدير الإنديوم (ITO) أكسيد الزنك المشوب (doped ZnO) و أكسيد القصدير النقي.

I.8.2 أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة

I.8.2.1 الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع (N)

و يُسمى بالنوع السالب لكون ناقلات (حاملات) الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات، و يتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة (donors) إلى شبه ناقل نقي. لقد تم أول تطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من نوع (N) في عام 1949 من طرف العالم (J.M. Mochel) [13]. من المعلوم أن الأكاسيد الشفافة البصرية تميل إلى أن تكون عوازل كهربائية ، بحكم العرض الكبير لفاصلها الطاقى الإلكتروني ($\geq 3.1 \text{ eV}$). الاستثناءات الأبرز هي الإصدارات المشوبة من أكاسيد In_2O_3 و SnO_2 و ZnO – جميعها نواقل من النوع N (الإلكترون) - والتي تستخدم على نطاق واسع كأقطاب كهربائية شفافة في شاشات العرض المسطحة [14].

على مدى السنوات الأخيرة ، تم إجراء بحوث مكثفة على أكاسيد ناقلة وشبه ناقلة شفافة من النوع N (TCOs) و [TSOs] على التوالي). يعتبر أكسيد الزنك (ZnO) و أكسيد الإنديوم (In_2O_3) من أكثر المركبات الثنائية استخداماً في الإلكترونيات الشفافة.

أجريت معظم الأبحاث من النوع N من أنصاف (أشباه) النواقل و وُجد أن أكسيد الأنديموم (ITO) خليط مكون من أكسيد الأنديموم (In_2O_3)؛ و أكسيد القصدير (SnO_2) هذا المركب عديم اللون و شفاف في الطبقات الرقيقة و يعتبر الأكثر فعالية من النوع N لامتلاكه خصائص كهربائية و بصرية مثيرة للاهتمام.

في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة يُجرى التطعيم من النوع N باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين إذ يرتبط هذا التطعيم بالخصائص الفيزيائية-كيميائية للذرات الوافدة، مثل التطعيم بذرات النحاس Cu [15] أو الحديد Fe [16] أو الفلور F [17]، فهي تعزز الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع N، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين شبه مستوى في الفاصل الطاقى تحت نطاق (عصابة) النقل، وزيادة التطعيم تؤدي إلى تطوير هذا المستوى بتداخله مع نطاق (عصابة) النقل أو بفارق طاقى ضعيف وبالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات سوف تشارك في النقل، و عليه تزداد الناقلية بزيادة نسبة التطعيم.

I.8.2.2 الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع (P)

و يُدعى بالنوع الموجب لكون ناقلات (حاملات) الشحنة الأغلبية هي الفجوات وحاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات عكس ما هو عليه في النوع (P) من أشباه النواقل ويسمى هذا النوع بالنوع (N)، و يتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب قابلة (acceptors) إلى شبه ناقل نقي.

وكان أول ظهور لهذا النوع من الأكاسيد الناقلة الشفافة سنة 1933 [18]، ولتحضيرها نحتاج لمستويات أقل قليلاً من عصابة التكافؤ و يتم تحديدها من خلال قياس معامل سيبك (Seeback) و (Hall)، و لا يزال هذا النوع قيد البحث و الدراسة ففي السنوات الأخيرة قامت مجموعة دراسات بالعمل على تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع (P) بواسطة تقنيات الترسيب المختلفة و يعتبر أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بنوع (P) هو الشائع والأكثر دراسة. و يتم الحصول عليه باستبدال الأكسجين بواسطة ألنيوم (Al) [19] أو الأزوت (N) ، كما أن له العديد من التطبيقات في مختلف الأجهزة لامتلاكه خصائص بصرية و كهربائية متفوقة.

ففي الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع (P) ، يتكون مسلك النقل لحاملات الشحنات (نطاق التكافؤ) بشكل أساسي من مدارات P (p-orbitals) غير المتناظرة للأكسجين ، مما يحدُّ بشدة من حركة حاملات الشحنات . وبالتالي ، تتمتع الأكاسيد من النوع (P) بحركة الحاملات منخفضة جداً مقارنة بنظيراتها من النوع (N) ، وهو العقبة الرئيسية أمام الحصول على (P-type TCOs) عالية الأداء. في الآونة الأخيرة ، تم إيلاء الكثير من الاهتمام لأشباه النواقل التي أساسها النحاس ، والتي تعد عائلة ديلافوسيت CuMO₂ (delafossite family) [In, Ga, Y, Sc, La, ...] ، هي الأكثر أهمية.

I.9 الخصائص الفيزيائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية وضوئية لاحتوائها على العديد من المميزات ، هذا ما جعلها محل اهتمام الكثير من الباحثين في سبيل تطويرها و الاستفادة منها. وذلك لشفافيتها العالية للضوء و الناقلية الكهربائية الجيدة وتقنية الترسيب المتبعة، ويدفع إلى دراسة العلاقة بين البنية المجهرية وخصائص النقل الكهربائي في المواد الناقلة الشفافة و خاصة تلك التي تعتمد على البلورية و البلورية منها In₂O₃ و ZnO ، SnO₂ و تعتبر هذه المواد حالياً الأكثر أهمية في تطبيقات الأقطاب الكهربائية الشفافة و التي تشكل مجالاً واسعاً في أغشية الأكاسيد الرقيقة للترانزستورات الإلكترونية. إن الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) الأفضل في حدود المقادير الموضحة في (جدول 2)، حيث معامل الامتصاص مقياس بالنسبة للطيف المرئي [20].

I.9.1 الخصائص الكهربائية

أهتم الباحثون بدراسة الخواص الفيزيائية لأنصاف النواقل منذ اكتشافها و من بينها الأكاسيد الناقلة الشفافة. لكن بداية الإهتمام الفعلي و خاصة الجانب الكهربائي للأكاسيد الناقلة الشفافة كانت منذ سنة 1970 تقريباً، وتصنف هذه الأكاسيد حسب خواصها الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفواصل طاقي كبير نسبياً. و من هذه الخصائص نذكر: الفاصل الطاقي، الناقلية الكهربائية، المقاومة السطحية، الحركية الكهربائية .

الجدول 2 . بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة. [21]

بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة			
الخاصية	الرمز	الوحدة	القيمة أو المجال
الفاصل الطاقي	E _g	eV	3 – 4.2
المقاومية الكهربائية	ρ	Ω.cm	1.0 – 10 ⁻⁴
المقاومة السطحية	R _s	Ω	من 10 إلى بعض الألاف
الحركية	μ	cm ² /V.s	~50
كثافة نقلات الشحن		cm ⁻³	>10 ²⁰
النفاذية	T		>90%
معامل الإمتصاص	α	cm ⁻¹	<10 ⁴

I.9.1.1 عرض الفاصل الطاقي E_g

يعرف الفاصل الطاقي الممنوع بأنه الفراغ الفاصل بين عصابتي التكافؤ (VB) والنقل (CB) ويسمى أيضاً فجوة الطاقة تتميز بها الأكاسيد الناقلة الشفافة. إن للأكاسيد الناقلة الشفافة المختلفة فاصل طاقي يمكنه حصر مجاله بالتقريب و حسب أغلب المنشورات العلمية المحكمة إلى [3 – 4.2 eV]. تكتب عبارة الفاصل الطاقي كما يلي:

$$(3) \quad E_g = E_C - E_V \quad [e.V]$$

الفصل الأول :

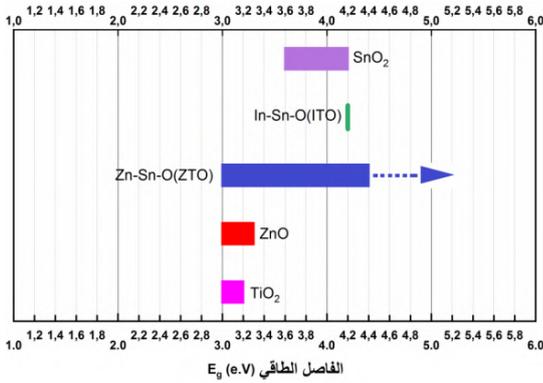
عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة

Eg: قيمة الفاصل الطاقي

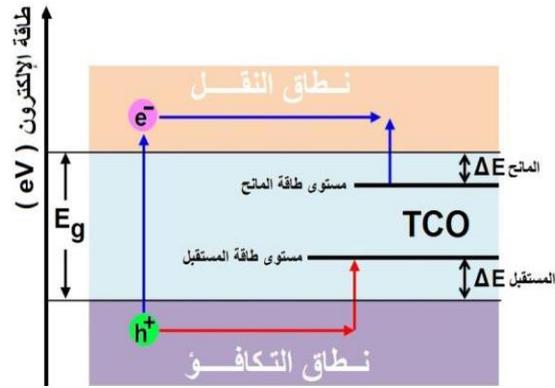
Ec: أدنى قيمة لعصابة النقل

Ev: أعلى قيمة لعصابة التكافؤ

تتحكم في قيمة هذا العرض على عدة عوامل منها : نوع مركبات المحلول ، طبيعة و قوام المحلول، تركيز المحلول، طريقة الترسيب، الشروط التجريبية للترسيب، كدرجة الحرارة. على سبيل المثال لا الحصر، فإن عملية التطعيم تؤثر على الفاصل الطاقي للأكسيد الناقل الشفاف، حيث لنوع التطعيم و طبيعة المادة المطعم بها و كذلك نسبة التطعيم أثر كبير على الفاصل الطاقي. بالنسبة لأكسيد القصدير المطعم بالفلور (FTO) ، فإن الفلور مسؤول عن إنشاء مستوى مانح. بالنسبة لأكسيد القصدير (SnO₂) ، يكون الفاصل الطاقي من 3.6 إلى 4.0 إلكترون - فولت (eV)؛ كما هو موضح على الشكل الموالي (الشكل 6). أما (الشكل 7) يوضح عرض الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد.



الشكل 7. مجالات الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.



الشكل 6. تأثير التطعيم على الفاصل الطاقي لأكسيد ناقل شفاف.

I.9.1.2 الحركة الكهربائية

إن حركية ناقلات الشحن (التقلية) هي مفهوم يستخدم في الفيزياء لتوصيف البيئات الموصلة للتيار الكهربائي. و يرمز لها بـ (μ)، ويربط متوسط سرعة حاملة الشحنة الكهربائية للوسط (الإلكترونات، الثقوب، أيون، إلخ) بالمجال الكهربائي الذي يخضع له من خلال العلاقة:

$$(4) \quad v_d = \mu \cdot E \quad \text{و} \quad \mu = \frac{v_d}{E}$$

عندما تخضع المادة لمجال كهربائي، يتم تسريع ناقلات الشحن (إلكترونات-ثقب) بواسطة هذا المجال. لكن هذه الناقلات تتبادل الأفعال مع ذرات المادة مما يجعلها تفقد كمية من سرعتها أثناء. إن نموذج درود (Drude model) هو نموذج بسيط (نهج كلاسيكي) يسمح بنمذجة سرعة هذه الإلكترونات وإعطاء تعبير عن هذه الحركة. يمكننا أن نثبت من خلال هذه المقاربة، أن الحركية (μ) لناقلات الشحن تحسب بالعلاقة التالية:

$$(5) \quad \mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot L}{m^* \cdot v_F} \quad [cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}]$$

حيث أن:

L: الانتقال المتوسط الحر بين تصادمين
v^f: سرعة فيرمي لناقلات الشحن.

q: شحنة ناقل أو الحامل (C)
τ: المسافة بين اصطدامين (cm)
m*: الكتلة الفعالة (kg)

I.9.1.3 الناقلية الكهربائية

الناقلية الكهربائية هي مقدار فيزيائي يصف قدرة المادة للسماح مرور التيار الكهربائي من خلالها. إن معرفة قيمة و تصرف الناقلية الكهربائية تسمح لنا بالتعرف على طبيعتها الكهربائية، أي إذا كانت المادة مناسبة كعازل أو كناقل كهربائي.

تعود الناقلية الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) إلى العيوب الذاتية (الداخلية) (فجوات الأكسجين أو ذرات المعادن في المواضع البينية) أو إلى المنشطات الخارجية. إن معظم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) من أنصاف النواقل من النوع (N). تعتمد الناقلية الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة النوع (N)، على كثافة الإلكترونات (n) في نطاق النقل و تنقليتها μ (mobility) (حركية الشحنات) [22]:

تعد الناقلية الكهربائية (σ) أهم مقدار دال على الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة، وتعرف على أنها جُداء كثافة حاملات الشحنة (n_e) حركية الشحنات (μ_e)، عبارتها:

$$(6) \quad \sigma = q \cdot n \cdot \mu \quad [S \cdot cm^{-1}]$$

مما سبق يمكننا تعريف مقدار فيزيائي آخر يصف الناقلية الكهربائية للمواد، بالتعبير عن قدرتها بمنع أو مقاومة مرور التيار الكهربائي من خلالها، ويسمى هذا المقدار بالمقاومية (ρ) و يساوي مقلوب الناقلية الكهربائية.

$$(7) \quad \rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q \cdot n \cdot \mu} \quad [\Omega \cdot cm]$$

I.9.1.4 المقاومة السطحية

تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة وتعتبر المقاومة السطحية ميزة مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة، وهي عبارة عن النسبة بين المقاومية (ρ) وسمك الطبقة الرقيقة (d)، عبارتها العامة:

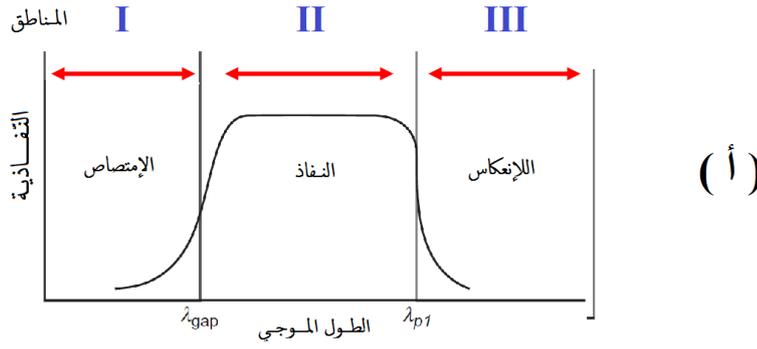
$$(8) \quad R_s = \frac{\rho}{d} \quad [\Omega]$$

I.9.2 الخصائص البصرية (الضوئية)

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة ببعض المميزات و تتمثل في كونها تشكل نافذة تغطي كل المجال المرئي و تعرف الانتقالات الضوئية بالنسبة بين شدة الضوء الوارد و شدة الضوء النافذ و تكون في المتوسط ($\lambda=400-800nm$)، كما أن طيف الامتصاص يسمح باستخلاص كل من طيف النفاذية والانعكاس .

تدرس الخصائص البصرية للأكاسيد الناقلة الشفافة على مدى واسع من الأطوال الموجية من الأشعة تحت الحمراء (IR) إلى الأشعة فوق البنفسجية (UV)، من أجل مراقبة و تطوير هذه الخصائص بدالة للتردد الموجي لهذه الإشعاعات .

إن أهمية دراسة الخواص البصرية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) تكمن في اتساع استغلالها في العديد من المجالات الصناعية و المخبرية، و تتمثل في ثلاثة ظواهر أساسية: النفاذية T، الانعكاسية R والامتصاصية A. يمثل الشكل (الشكل 8) التالي مختلف مناطق البصرية المميزة للمواد الناقلة الشفافة.



- (أ)
- (ب)
- I $\omega > \omega_{gap}$ ($\lambda < \lambda_{gap}$) $k \gg n$ مثل السيليسيوم في المجال المرئي (امتصاص عالي)
 - II $\omega > \omega_p$ ($\lambda < \lambda_p$) $n \gg k$ مثل عازل (نفاذ عالي)
 - III $\omega < \omega_p$ ($\lambda > \lambda_p$) $k \gg n$ مثل معدن نبيل (انعكاس عالي)

الشكل 8: الفيزياء الأساسية للطبقات الناقلة الشفافة. (أ) الخصائص البصرية المتعلقة بالنفاذية (نظرية دروود الكلاسيكية). (ب) المناطق البصرية الثلاث.

I.9.2.1 النفاذية

نفاذية سطح المادة هي فعاليتها في نقل الطاقة المشعة. وتعتبر عن الجزء من الطاقة الكهرومغناطيسية الواردة على السطح والتي تعبر من خلاله نحو الوجه الثاني من هذا السطح، أي التثقل من خلال العينة. النفاذية مقدار فيزيائي يرمز لها بالحرف (T) [10]. وتعرف على أنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ (I_T) من خلال المادة و شدة شعاع الضوء الوارد (I_0) ، أي وفق العبارة التالية:

$$(9) \quad T = \frac{I_T}{I_0} \times 100 \quad [\%]$$

I.9.2.2 الانعكاسية

الانعكاسية سطح المادة هي فعاليتها في عكس الطاقة المشعة، تسمى أيضاً (معامل الانعكاسية). وتعتبر عن الجزء من الطاقة الكهرومغناطيسية الواردة على السطح والتي تنعكس عليه، أي التثقل من خلال العينة. الانعكاسية مقدار فيزيائي يرمز لها بالحرف (R). تعرف على أنها النسبة بين شدة الإشعاع المنعكس (I_R) على السطح المادة و شدة شعاع الضوء الوارد (I_0) ، أي وفق العبارة التالية [10]:

$$(10) \quad R = \frac{I_R}{I_0} \times 100 \quad [\%]$$

I.9.2.3 الامتصاصية

تعرف الامتصاصية A بأنها النسبة بين شدة الإشعاع الممتص (I_A) الذي تمتصه الطبقة إلى الشدة الأصلية (I_0) للإشعاع الساقط عليه، و تكون الامتصاصية كمية خالية من الوحدات، و تعطى بالعلاقة التالية [25]:

$$(11) \quad A = \frac{I_A}{I_0} \times 100 \quad [\%]$$

و ترتبط الامتصاصية (A) بالانعكاسية (R) و النفاذية (T) كما في العلاقة الآتية:

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

إن القياسات المختلفة للتفاضلية و الإنعكاسية و كذلك السمك تسمح لنا بالأجواء إلى الإستدلال بكل من رتبة الانعكاس (n) و معامل الإخماد (k) و الفاصل الطاقى (Eg).

I.9.3 الثوابت البصرية (الضوئية)

I.9.3.1 معامل الانكسار (n)

هو النسبة بين سرعة الضوء فيا لفضاء الحر c_0 إلى سرعته في الوسط $c(n)$ و هو الجزء الحقيقي من معامل انكسار المعقد (n^*) و هو مرتبط مع انعكاسية الغشاء وفق المعادلة التالية [8]:

$$(13) \quad n = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (k^2 + 1) \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{1+R}{1-R}$$

في الواقع، فإن قيم معامل الانكسار مرتبطة بالطول الموجي للإشعاعات الكهرومغناطيسية بعلاقة تشتتت مركبة، لكن قام بعض العلماء بإيجاد صيغ مبسطة نزعاً ما، مثل علاقة سلماير (Sellmeier) و علاقة كوشي (Cauchy):

$$(14) \quad n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} [Cauchy] \quad n^2(\lambda) = 1 + \frac{B \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - C} [Sellmeier]$$

I.9.3.2 معامل الامتصاصية

و يرمز له بالرمز (α) و من أجل تحديده نستخدم علاقة العالمين بير- لومبير (Beer-Lambert)، التي تربط بين تدفق الضوء النافذ و معامل الامتصاص ويمكن إيجاده بالمعادلة الآتية [26]

$$(15) \quad I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d}$$

$$(16) \quad \alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad \alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \left(\frac{100}{T[\%]} \right)$$

مع:

شدة الإشعاع الساقط و النافذ من الغشاء على التوالي.

α : معامل الامتصاص.

d: سمك الغشاء.

I.9.3.3 معامل الخمود

يعرف معامل الخمود (K_0) بأنه مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية، نتيجة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية و جسيمات مادة الطبقة الرقيقة، و يمكن حساب معامل الخمود باعتماد المعادلة التالية التي يرتبط فيها بمعامل الامتصاص [8]:

$$(17) \quad K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

مع:

λ : الطول الموجي و وحدته (cm).

α : معامل الامتصاص و وحدته (cm^{-1}).

I.10 العوامل المؤثرة على خصائص الأغشية الرقيقة

I.10.1 طبيعة الركيزة أو القاعدة

يتضمن تصنيع الأغشية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) ترسيب طبقات من المواد المعنية على الركيزة، هذه الأخيرة يمكن أن تكون بلاستيكية أو زجاجية أو معدن أو ياقوت لتحقيق تأثير مرغوب فيه. ومع ذلك، يبدو أن الركائز المختلفة تؤثر على مقاومة السطحية للطبقات، وبالتالي فإن التفاعل بين الركيزة والمحلول مهم للغاية [23]. كما أن عوامل أخرى مثل نوع الركيزة وسمكها وجانبها ودرجة حرارتها لها تأثير على أداء الأغشية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs).

مثال على ذلك هو الأغشية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) المرسبة على الركيزة الزجاجية لتشكيل طبقة رقيقة. هذه الركيزة الزجاجية، بصرف النظر عن ما توفره هذه الركيزة الذي يجعل الأكسيد ينمو عليها، لها فائدة إضافية تتمثل في حجب معظم الأطوال الموجية للأشعة تحت الحمراء الأكبر من 2 ميكرومتر لمعظم السيليكات، وتحويلها إلى حرارة في الرقيقة الزجاجية. بالإضافة إلى أن سمك الركيزة يؤثر أيضًا عن المسافة التي يقطعها الضوء الوارد وبالتالي يؤثر على الخصائص البصرية للأغشية (الشكل.13).

I.10.2 تركيز المنشطات

بصرف النظر عن الركيزة المستعملة أثناء عملية الترسيب وطبيعة الأكسيد الناقل الشفاف (TCO). نفسه، يمكن أيضًا تغيير أداء الأكسيد الناقل الشفاف عن طريق إضافة منشطات (dopants). تم استخدام عناصر مثل Al و In و Zn و F و Ga و Sb كم منشطات في إعداد أغشية أكسيد القصدير (SnO₂) [24]. وجد الباحث سننيل كومار وآخرون (Seenthilkumar et al.) أن النفاذية البصرية ترتبط ارتباطاً وثيقاً بتركيز المنشطات، والذي يرتبط بالإلكترونات الحرة في الأغشية الرقيقة من أكسيد القصدير (ITO). تم اكتشاف أنه مع زيادة الناقلية، فإن النفاذية البصرية للأغشية الرقيقة ITO تزداد أيضاً مع تركيز المنشطات [25]. تنخفض النفاذية للعينات من أكسيد القصدير الجدم مطعم بعنصر الأنديموم، بينما التنشيط خفيف بحوالي 2 بالمائة من عنصر الأنديموم (2% In) يمكن أن تجعل النفاذية تتحسن بشكل ملحوظ. قد يرجع انخفاض النفاذية عند تركيزات الأعلى للذرات التطعيم إلى زيادة تشتت الفوتونات بسبب العيوب البلورية الناتجة عن ذرات التطعيم [26].

بما أن تركيز المنشطات وطريقة الترسيب المطبقة تؤثر على النفاذية، فإنها تؤثر أيضاً على خصائص أداء الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs). على سبيل المثال، فإن أغشية ITO التي حضرت بأساليب مختلفة تغير المقاومة السطحية، وتؤثر أيضاً على الخصائص البصرية بطريقة منهجية [27]. يمكن أن يؤدي إدخال ذرات الفلور إلى شبكة أكسيد القصدير (SnO₂) إلى تعزيز التغيير في المقاومة السطحية [28].

I.10.3 تقنيات الترسيب

تمتلك الأنواع الواسعة من مواد الأغشية الرقيقة على عمليات الترسيب وتقنيات التصنيع الخاصة بها اعتماداً على الغرض الذي يتم تحضير الغشاء الرقيق من أجله. على سبيل المثال، يمكن تصنيع التوافذ الموفرة للطاقة للأغراض المعمارية من FTO المرسبة بواسطة ترسيب البخار الكيميائي [29] بينما يتم ترسيب نفس FTO باستخدام تقنيات المحلول الهلامي (Sol-gel) في محاولة لدراسة خصائصه الكهربائية [30]. كما ذكر موهاغي وآخرون (Mohagheghi et al.)، تخليق الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير المطعم بالألمنيوم (Al doped SnO₂) عبر عملية الانحلال الحراري بالرش [31]. مع تنوع أنواع تقنيات الترسيب المتاحة، يمكن تصنيفها بطريقتين: العملية الفيزيائية والعملية الكيميائية [8].

تغطي الطريقة الفيزيائية تقنيات الترسيب التي تعتمد على تبخر أو طرد المادة من مصدر، أي التبخر أو التبريد، في حين تعتمد الطرق الكيميائية على الخصائص الفيزيائية. تقدم الطرق الكيميائية العديد من المزايا مقارنة بتقنيات الترسيب الفيزيائية، مثل التكلفة والبساطة والتحكم بسهولة في التجانس والتكوين، جنباً إلى جنب مع عدم الحاجة إلى الفراغ في غرفة الترسيب [23]. مع إظهار العديد من تقنيات الترسيب هذه أداءً جيداً، فإن العبء يقع على عاتق الباحث لاتخاذ قرار بناءً على عوامل

مثل: التكلفة؛ التوافق مع المواد المراد ترسيبها؛ معدل ترسب قابل للتحكم التوافق في درجات الحرارة المعتدلة؛ وحجم المواد المراد ترسيبها.

I.10.4 المعالجة الحرارية

غالبًا ما تؤدي عملية ترسيب الغشاء الرقيق إلى بعض العيوب في بلورة الغشاء مما يؤدي بالتالي إلى تغيير بعض خصائص هذا الغشاء. يمكن تصحيح هذه العيوب في البلورات عن طريق المعالجة الحرارية - عملية تغيير هيكل العينة عن طريق تسخينها إلى درجة حرارة محددة سلفًا لفترة زمنية محددة وتبريدها بمعدل محدد. هذا يحسن من مورفولوجيتها الفيزيائية ويوسع تطبيقاتها وبالتالي يحسن البنية ، لأن الذرات يجب أن تكون قد أعادت ترتيب نفسها بطريقة منتظمة مما يؤدي إلى خصائص محددة أفضل. تتطلب غالبية طرق التحضير حاليًا على درجة حرارة عالية نسبيًا للركيزة ($T \geq 300^\circ\text{C}$) من أجل الحصول على أغشية رقيقة ذات ناقلية كهربائية جيدة إلى حد معقول [32].

يشمل التلدين تسخين مادة فوق درجة حرارة إعادة التبلور ، والحفاظ على درجة حرارة مناسبة لفترة كافية حتى يحدث التحول ، ثم تبريده ببطء. خلال التلدين ، تهجر الذرات في الشبكة البلورية ويقل عدد الإنخلاعات ، مما يؤدي إلى تغيير في اللبونة والصلابة. لا يتم تغيير حجم التبلور (crystallinity) أو القد الحبيبي بسبب التلدين الحراري. تؤدي زيادة درجة حرارة المعالجة الحرارية و التلدين إلى تحسين الناقلية الكهربائية للأغشية بشكل ملحوظ. يتم تحقيق زيادة الناقلية الكهربائية عن طريق إزالة الأوكسجين البيئي. [23].

I.10.5 الطبقات طلاء أو المرسبة

يؤثر عدد الطبقات المرسبة بشكل مباشر على سمك الغشاء. يحتوي الغشاء السميك للطبقة المرسبة على تركيز أعلى نسبيًا لناقلات الشحن ولكن الإجهادية الداخلية العالية المترجمة قد تؤدي إلى تشقق الغشاء وتباطؤ حركية ناقلات الشحن. بالنسبة للعديد من الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) ، تنخفض المقاومة الكهربائية عادة مع زيادة السمك حتى يتم الوصول إلى سمك حرج معين. خصائص أخرى مثل الخصائص الهيكلية والبصرية تتبع أيضًا هذا الاتجاه .

I.11 طرق تشويب (تطعيم) المواد الشبه موصلة

إن إضافة العناصر الغريبة إلى المواد شبه الموصلة في عملية، الهدف منها الحصول على خواص محددة للمادة النصف الناقلة لكي توافق الاستعمالات المطلوبة في التطبيقات العملية ، تسمى بالتشويب أو التطعيم للمادة النصف الناقلة . إن الهدف من هذه العملية هو التأثير على الخواص الكهربائية (الناقلية، المقاومة...)، البصرية (النافذية، الإمتصاصية، الانعكاسية...) الكيميائية (التركيب الستوكيومترى...)، الميكانيكية (مقاومة الإنقطاع، الإجهادية الداخلية...) و بالتالي مراقبة العملية في اتجاه تحسين و تطوير خاصية أو مجموعة من الخواص معا.

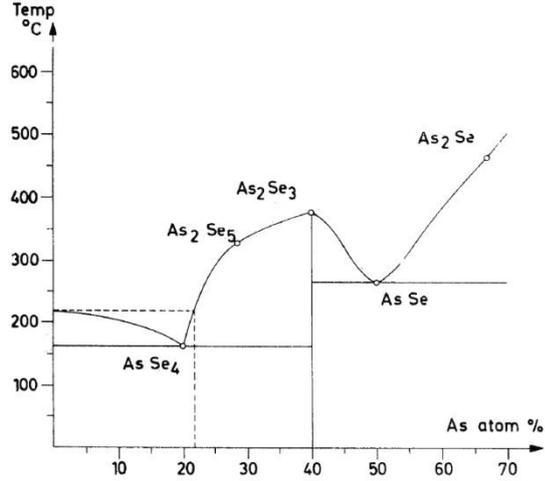
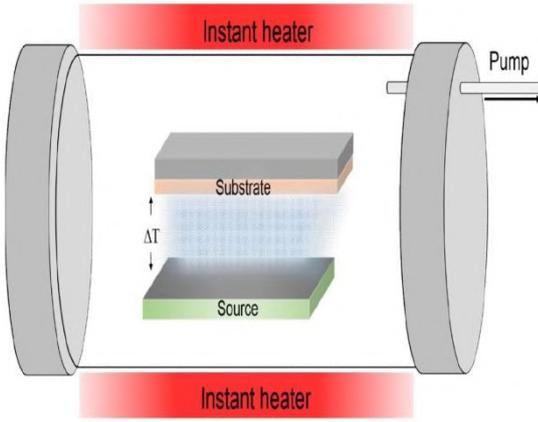
إن تطعيم مادة نصف ناقلة يعمل على زيادة الناقلية الكهربائية لهذه المادة بزيادة نوع واحد من حاملات الشحنة على حساب النوع الآخر بحيث تتغلب نوع شحنة الغالبة؛ تنوعت طرق التشويب و التطعيم للمواد شبه الموصلة بتنوع الآليات المعتمدة لتحقيقها.

I.11.1 التطعيم بالخلط

تتم عملية التطعيم بطريقة الخلط عن طريق مزج المادة المراد تطعيمها مع المادة المطعمة بنسب كتلية محددة في حالة تقارب درجتي الحرارة لانصهارهما ثم يُعمدُ إلى صهرهما معا لتتم عملية التطعيم. حيث قام الباحث السويدي هنريكسن (Henriksson) بتسجيل براءة اختراع طريقة لإنتاج السيلينيوم المشعب بالزرنيخ. يعتمد مبدؤه على خلط السيلينيوم المجزأ بدقة مع زرنيخ مقسم بدقة بنسبة ذرية 1: 4 ، ثم يسخن الخليط في جو خامل (حسب مخطط الأطوار لثنائية العنصرين الموضح على الشكل)، للحصول على سبيكة رئيسية. يتم خلط السبيكة الرئيسية مع السيلينيوم النقي المنصهر بهدف الحصول على محتوى الزرنيخ بين 0.1 و 2 في المائة بالوزن في السيلينيوم وفق الصيغة (AsSe₄) [33].

I.11.2 التطعيم بالتبخير الثنائي

في حالة وجود فارق بين درجتي الحرارة لانصهار المادة المراد تطعيمها والمادة المطعمة نلجأ إلى التطعيم بطريقة التبخير الثنائي (co-evaporation). مبدأ العملية هو جعل المادتين: المادة المراد تشويبها و مادة المشوبة تبخران في ظروف مدروسة عند درجة حرارة و تحت ضغط محددين مسبقاً (الشكل 10). أما البرتوكول و الوسائل المستعملة و طريقة العمل تتنوع من حالة لأخرى. كمثال على ذلك، نستعمل حوضين للتبخير أحدهما للمادة المراد تطعيمها و الآخر للمادة المطعمة، إذ يتم التحكم بدرجة الحرارة لكل حوض بواسطة محدد الفولطية، الذي يعمل على التحكم بقيمة فرق الكمون الكهربائي والتيار المار خلال كل حوض للوصول إلى درجة حرارة الإنصهار لكنتا المادتين في الوقت نفسه (الشكل 9) [34].



الشكل 10. رسم تخطيطي لعملية ترسيب ممتص من خطوة واحدة بالتبخير الحراري السريع (RTE). [35].

الشكل 9. مخطط الأطوار لـ (As, Se) [33].

I.11.3 التطعيم بإذابة المحلول

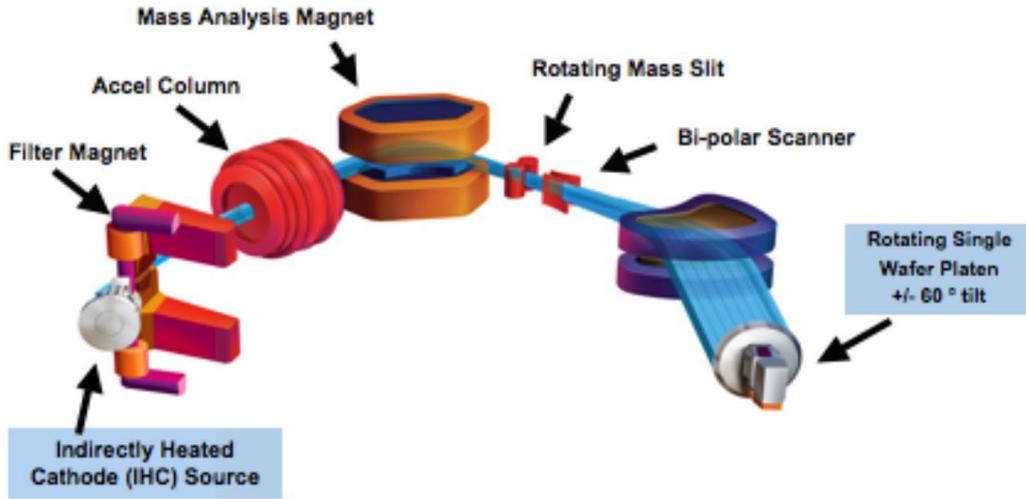
تصنف هذه الطريقة من ضمن الطرائق الكيميائية، إذ تكون مادة الغشاء المراد تحضيره وكذلك مادة التطعيم على هيئة محلول ذائب مخلوط بنسب حجمية محددة اعتماداً على الوزن الجزيئي لكل منهما للسيطرة على سمك الغشاء المراد تحضيره وكمية التطعيم المراد تطعيمها له.

I.11.4 التطعيم بالانتشار الحراري

تعد هذه الطريقة من الطرائق الفعالة للسيطرة على نوع المادة نصف الناقلة (P-type) أو (N-type) إذ ترسب المادة المراد تطعيمها على سطح الغشاء المراد تطعيمه بالنسبة الكتلية المحددة للتطعيم. و بالتحكم بدرجة الحرارة التي غالباً ما تكون مرتفعة وبالزمن المحدد لانتشار المادة المطعمة نحصل على النسبة المحددة للتطعيم. قام الباحث رونالد [36] بابتكار طريقة يتم بها تحقيق المنشطات من رقاقة نصف ناقل عن طريق وضع الرقاقة من المادة المراد تطعيمها على التلامس مع المصدر المنشط المستوي الصلب وتسخين التركيبة بسرعة إلى درجة حرارة عالية لفترة قصيرة في جهاز معالجة حرارية سريعة.

I.11.5 التطعيم بالزرع الأيوني

بهذه الطريقة يمكن التحكم بتوزيع المادة المطعمة عند درجات الحرارة المنخفضة، فهي أكثر دقة من عملية الانتشار الحراري، إذ تتم عملية التحكم بالتطعيم أولاً بزرع الأيونات ذات الكتلة المحددة للمادة المطعمة و ثانياً بواسطة تسليط حزمة أيونية بطاقة عالية بالفراغ بطاقة تعجيل محددة وهذان العاملان هما المحددان لقيمة التركيز الأعظم داخل المادة المراد تطعيمها (الشكل 11) [37].



الشكل 11. ونات خط الشعاع للزرع الأيوني متوسط التيار (Varian VISta 900XP). [37]

I.11.6 التطعيم بالليزر

تتحكم هذه الطريقة بنسبة التطعيم عن طريق تحديد قدرة الحزمة الليزرية المستعملة لصهر المادة المطعمة ذات القطر الذري المحدد لإدخالها ضمن المادة المراد تطعيمها ذات القطر الذري المحدد أيضاً والمعروف طبيعياً تركيبها البلوري . إن التحكم بالطول الموجي للحزمة الليزرية المستعملة يمكننا من التحكم بالعمق الذي تصله الذرات المطعمة. يتم توفير المنشطات بواسطة غاز كيميائي تم امتصاصه مسبقاً بواسطة المادة المراد تطعيمها (السيليكون مثلاً). يحدث شعاع الليزر قوي (excimer) على دورات سريعة جداً (اندماج / تصلب) بالترتيب بتردد عالي جداً (10^8 Hz) يتم خلالها نشر المادة في المرحلة السائلة. إن سرعة انتشار المنشط عالية للغاية في الطور السائل ولا يكاد يذكر في الطور الصلب ، فإن تكرار هذه العملية يجعل من الممكن الحصول على كثافة من المنشطات أعلى من حدود الذوبانية التي تم الحصول عليها باستخدام التقنيات التقليدية [38].

I.12 أهم التطبيقات والاستخدامات الأساسية للأكاسيد الناقلة

يمكننا تلخيص التطبيقات المختلفة للأكاسيد الناقلة الشفافة في جميع المجالات العلمية و الحياتية في المخطط التالي (الشكل 12):



الشكل 12 . مخطط يبين أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة.

I.13 أكسيد الزنك

لم يتم التعرف على الزنك كعنصر متميز إلا في العصر الحديث خلال القرن الثامن عشر، حيث قام الألماني أندرياس سيغيسموند مارغراف (Andreas Sigismund Margraff) ما بين عامي 1746 و 1749 ، بإنشاء أول مصنع لإنتاج معدن الزنك النقي عن طريق عملية إرجاع مادة الكالامين (أحد فصائل أكسيد الزنك) بالتسخين مع الفحم بمعزل عن الهواء [39]. أما اليوم فينتج معظم الزنك من خلال التحليل الكهربائي لكبريتات الزنك المائية.

أكسيد الزنك مركب كيميائي لاعضوي (inorganic) من الأكسجين و الزنك، وهو جسم شاردي (أيوني) له الصيغة الكيميائية ZnO. ويعرف أكسيد الزنك في الحالة النقية بأنه مركب صلب أبيض اللون [40].

يتوفر أكسيد الزنك في القشرة الأرضية تحت شكل فلز يعرف بالزنكيت (zincite) وهو أكسيد الزنك لونه أحمر لاحتوائه على الشوائب وخاصة عنصر المنغنيز، ولكن معظم أكسيد الزنك المستخدم تجارياً يصنع تركيبياً، و أكسيد الزنك من أنصاف النواقل (II^b-VI) المركبة. تشمل أنصاف النواقل و أنصاف المعادن المجموعة (II^b-VI) على المركبات الثنائية من Zn و Cd و Hg مع O و S و Se و Te وسبائكها الثلاثية أو الرباعية. ZnO هو من أنصاف النواقل ذو فاصل طاقي عريض بفاصل مباشرة قيمته حوالي (3.4 eV) (أي ضمن الأشعة القريبة من الأشعة فوق البنفسجية)، كما أنه من النوع (P).

يتميز أكسيد الزنك بثلاث بُنى هيكلية بلورية مختلفة، و هي:

- هيكلية بلورية سداسية من النوع المتراس (Hexagonal compact wurtzite) وفق نموذج (α -zinc blende)، و هي الحالة الأكثر شيوعاً و حيث تكون البلورة الأكثر استقراراً عند درجة حرارة و ضغط جوي عاديين.
- هيكلية تكعيبية وفق نموذج (β -zinc blende)، يمكن الحصول على هذه الهيكلية البلورية عن طريق النمو الموجه لأغشية أكسيد الزنك على ركائز ذات الشبكة البلورية مكعبة.
- هيكلية مكعب ممرز الوجوه (CCF) أو هيكلية الملح الصخري (rock-Salt)، هذه البنية الأخير نادرة جداً و لا يمكن الحصول عليها إلا بسليط ضغط عالي على العينة يفوق (10GPa).

I.14 خصائص أكسيد الزنك

I.14.1 الخصائص العامة لأكسيد الزنك

كما ذكرنا سابقاً فأكسيد الزنك الأكثر شيوعاً هو عبارة عن جسم صلب أبيض اللون ليس له رائحة مميزة و له بنية سداسية متراس، الجدول (3) يلخص أهم المعطيات الفيزيائية و الكيميائية له:

الجدول 3. ملخص لأهم الخواص الفيزيائية لأكسيد الزنك.

اللون	الهيئة	الذوبانية	نقطة الغليان	نقطة الانصهار	الكثافة	الكتلة المولية
		g/L	°C	°C	g/cm ³	g/mole
أبيض	صلب	0.0016	23620	1975	5.606	81.406

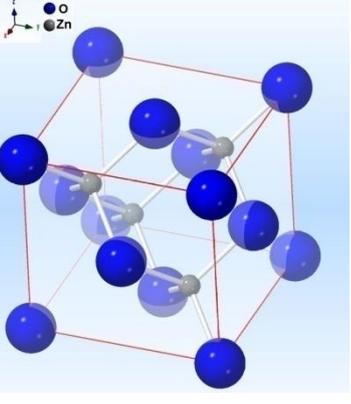
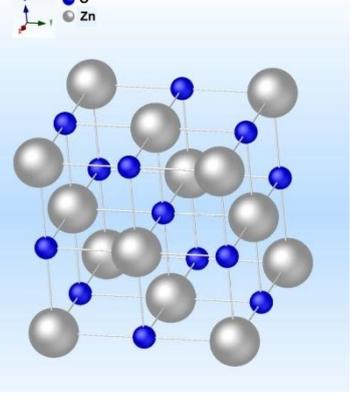
I.14.2 الخصائص البنيوية

لأكسيد الزنك على ثلاثة أنواع من الهياكل اعتماداً على شروط التوضع و هي ملخصة في (الجدول 4) التالي :

في ما سلف ذكره فإن أكسيد الزنك السداسي المتراس و الذي يرمز له بـ (w-ZnO)، هو الأكثر شيوعاً و غسنتقرار في الظروف العالية، لذا سوف نركز عليه قليلاً من أجل إظهار بعض من خواصه المهمة. تتميز الخلية الأولية لسداسي المتراس بالثوابت التالية: ($a = b = 3.24 \text{ \AA}$)؛ ($c = 5.20 \text{ \AA}$)؛ ($\alpha = \beta = 90^\circ$)؛ ($\gamma = 120^\circ$).

مراكز الزنك والأكسيد هي رباعي السطوح ، وهي الهندسة الأكثر مميزة لشاردة الزنك الثنائية (Zn^{+2})، بالتالي فإن عدد الروابطة الممكنة هي 4 لكل نوع من الشوارد أي (Zn^{+2}) و (O^{+2}).

الجدول 4. أنواع البنى البلورية لأكسيد الزنك.

بنية البلورة مكعب	بنية البلورة مكعب	بنية البلورة سداسي متراص
		
نموذج: rock-Salt	نموذج: β -zinc blende	نموذج: α -zinc blende
الفلز المرجعي: halite	الفلز المرجعي: Zinc-blende	الفلز المرجعي: wurtzite
المجموعة الفضائية رقم: 225	المجموعة الفضائية رقم: 216	المجموعة الفضائية رقم: 186
رمز المجموعة الفضائية: $Fm\bar{3}m$	رمز المجموعة الفضائية: $F\bar{4}3m$	رمز المجموعة الفضائية: $P6_3mc$
شبكة برافي للبلورة: cF	شبكة برافي للبلورة: cF	شبكة برافي للبلورة: hP

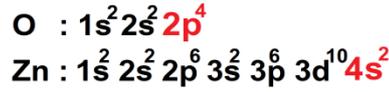
I.14.3 الخصائص الضوئية (البصرية)

بعد أكسيد الزنك (ZnO) مادة نافذة شفافة له قرينة إنكسار تساوي 0.2 في هيئته الصلبة؛ أما عندما يرسب على شكل أغشية رقيقة فإنه يكون نافذاً و شفافاً في مجال الموجات الكهرومغناطيسية المرئية و تحت الحمراء القريبة ، حيث أن قيمة قرينة إنكساره محصورة في المجال [1.8-2.2] تقريباً؛ و انعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء ، لكن تقل هذه النفاذية في مجال الموجات الكهرومغناطيسية فوق البنفسجية لامتلاكها فاصل طاقي كبير يسمح لمعظم الأطوال الموجية للضوء المرئي بالنفاذ و تتغير هذه النفاذية حسب عدة ظروف .

I.14.4 الخصائص الضوء-إلكترونية (Opto-electronic properties)

نعرض في الشكل (13) البنى الإلكترونية لنطاق الأكسجين و الزنك. تشكل الحالات ($2p$) للأكسجين نطاق التكافؤ وتشكل الحالات ($4s$) للزنك منطقة النقل (التوصيل). تظهر هذه الهياكل أن ZnO هو أنصاف النواقل ذات الفجوة المباشرة. يبلغ عرض النطاق الأساسي المحظور E_g حوالي (3.37 eV) عند درجة حرارة الغرفة ، وهو أكبر قيمة من أنصاف النواقل التقليدية ($GaAs: E_g = 1.43 \text{ eV}$ ، $Si: E_g = 1.11 \text{ eV}$). تتوافق هذه القيمة مع الطاقة المطلوبة لتمرير إلكترون من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل. يمكن أن يختلف اعتماداً على طريقة التحضير ونسبة التشويب بين (3.3 eV) و (3.39 eV) [41].

في الحالة العامة أو غير المثالية يعتبر أكسيد الزنك نصف ناقل يملك فاصل طاقي واسع و الذي قدر بـ ($E_g > 3.3 \text{ eV}$)، و يصنف من أنصاف النواقل ذات الفواصل الطاقية الواسعة، و تختلف قيمة هذا الفاصل تبعا لطريقة التحضير و معدل التطعيم بين و قيمته محصورة في العموم في المجال [$3.1 - 3.4 \text{ (eV)}$]، و من الممكن أن تتغير هذه الخصائص بشكل واسع عن طريق نسبة التطعيم أو السمك أو طريقة تحضير العينات و العديد من المعايير الأخرى.



الشكل 13. البنية الإلكترونية للأوكسجين والزنك. [41]

I.14.5 الخصائص الكهربائية

بشكل عام ، يعتبر أكسيد الزنك (ZnO) غير المطعم من أنصاف النواقل من النوع (N). من الممكن تعديل المقاومة الكهربائية لأكسيد الزنك عن طريق المنشطات (شوائب) ، مثلا عن طريق إدخال ذرات الزنك الزائدة في مواقع بينية (interstitial positions) ، أو عن طريق خلق شواغر الأوكسجين (oxygen vacancies). وهكذا تتصرف ذرات الزنك البينية و شواغر الأوكسجين كمانحات للإلكترونات، و بتالي تؤدي إلى انخفاض في المقاومة الكهربائية للمادة [41].

إن قيم المقاومة الكهربائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك محصورة بين الحدين [$10^{-4} - 10^9$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)]. تتأثر هذه القيم بشكل كبير على المعاملات التكنولوجية (technological parameters) وعلى وجه الخصوص على المعالجات الحرارية.

أظهرت دراسة خو و آخرون (X. L. Xu et al.) [42] أن مقاومة الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك تزداد بشكل كبير من (2.38×10^{-4}) إلى $(1.31 \Omega \cdot \text{cm})$ و ذلك عند تغيير درجة حرارة الترسيب من 120 درجة مئوية إلى 230 درجة مئوية. لكن تبقى المقاومة ثابتة تقريبًا بين 230 درجة مئوية و 320 درجة مئوية. أما فوق 320 درجة مئوية وتتنخفض المقاومة لتصل إلى $(6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm})$ عند 440 درجة مئوية. يتميز أكسيد الزنك بناقلية كهربائية طبيعية من النوع السالب ناتجة عن ذرات الزنك البينية. يمكن تغير قيم الناقلية لأكسيد الزنك في حالة تطعيمه بشوائب، بحيث يمكن أن تكون قيمة العتبة الفجوة بين [3.3 – 3.9 (eV)]. بالإضافة إلى ذلك فهو يحتوي على العديد من الخصائص موضحة في (الجدول 5) التالي :

الجدول 5. بعض الخصائص الكهربائية المميزة لأكسيد الزنك.

مباشرة	طبيعة الفاصل الطاقى
eV	عرض الفاصل الطاقى
eV	عرض الفاصل الطاقى عند (300K)
N	نوع التوصيل
$0.28m_0$	الكتلة الفعالة للإلكترونات
$0.6m_0$	الكتلة الفعالة للثقوب
cm^{-3}	الكثافة عند BC
$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	الكثافة عند BV
$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	السرعة الحرارية للإلكترونات
$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	السرعة الحرارية للثقوب
$\Omega \cdot \text{cm}$	المقاومية القصوى

I.14.6 الخصائص الميكانيكية

أكسيد الزنك هو مادة ليننة نسبيا مع صلابة من حوالي 4.5 درجة على مقياس موس، أكسيد الزنك لديه مدى حياة ضوئي طويل جدا. وهو من بين أنصاف أو أشباه النواقل لديه أعلى شدة كهروضغطية يمكن أن تقارن معالج اليوم AIN, GaN et هذه الخاصية تجعل منه مادة مهمة من الناحية التكنولوجية للعديد من التطبيقات.

I.14.7 الخصائص المغناطيسية

تُدرس الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالمعادن الانتقالية بصورة واسعة في الأبحاث المتعلقة بالخصائص المغناطيسية للمواد كأنصاف النواقل المغناطيسية المخففة ويعرف باسمه اختصارا 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 المانحات المهمة من (5 إلى 40%) حسب الأيون المدرج، مثلا: إدماج الكوبالت في مصفوفة ZnO بطريقة الاستئصال بالليزر تبين ترابط فيرو مغناطيسي قوي، مع العلم أنه في حالة Mn توقع العلماء في الدراسات النظرية الانتقال من ضد الفيرو مغناطيسي في حالة ZnO من النوع السالب (N) إلى الفيرو مغناطيسي بالنسبة من النوع (P) .

I.14.8 الخصائص الكهروإجهادية (Piezoelectricity)

يتميز أكسيد الزنك بفعل كهروإجهادي الأكبر من بين كل أنصاف النواقل ثابت العزل يساوي (8.656)، هذا الفعل ناتج عن البنية البلورية لأكسيد الزنك، و بما أن ذرات الزنك والأكسجين تشكل بنية ثمانية الأوجه غير متناظرة مركزيا ناتجة عن قوى خارجية كقوى الضغط، مما يسبب إزاحة في مركز الشحنة، وبالتالي ظهور ثنائي قطب، هذا الاستقطاب ينتشر في كل البلورة بسبب الخاصية الدورية للشبكة البلورية، وبالتالي يشكل فرق في الكمون بين الأوجه. و على العكس، في حالة تطبيق حقل كهربائي خارجي على البلورة، أيونات الخلايا الأولية تنزاح بفعل قوى الكهرباء الساكنة، مما يولد تشوه ميكانيكي في البلورة، من أجل هذه الخاصية العديد من الدراسات تهتم بالفعل الكهروإجهادي لأكسيد الزنك .

I.14.9 الخصائص الحرارية (Thermal properties)

تؤثر ظروف الترسيب، وخاصة المعالجة الحرارية، بشكل كبير على الخصائص المجهريّة والكهربائية والبصرية للطبقات [41]. إن معامل التمدد الحراري والذي يرمز له (α_{ij}) هو التمدد الحجمي للمادة بعد التسخين عند ضغط ثابت. بالنسبة لأكسيد الزنك في بنية سداسية الشكل، فإن معامل التمدد ليس هو نفسه في جميع الاتجاهات. في الأدبيات البحثية، يمكن أن تختلف القيم المقاسة لهذا المعامل عنها لأكسيد الزنك حسب على الاتجاه. على سبيل المثال: عند درجة الحرارة 0 مئوية، فإن $(\alpha_{11}=6.05 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ و $(\alpha_{33}=3.53 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ ؛ لكن عند الدرجة 40 مئوية تصبح هذه القيم $(\alpha_{11}=3.20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ و $(\alpha_{33}=3.90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ [41].

النّاقليّة الحراريّة هي معامل للحركية و يتم تحديده من خلال درجة حرية للمساهمات الاهتزازية و الدورانية والإلكترونية. وهي معامل مهم للمادة عند استخدامها في أجهزة إلكترونية، و البصرية-إلكترونية ذات الإستطاعة عالية وعند درجة حرارة عالية. النّاقليّة الحراريّة لأكسيد الزنك على هيئة طبقات تقدر بحوالي $(15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$. [41].

I.15 عنصر الفلور (Fluorine)

الفلور (Fluorine) عنصر كيميائي ذو خواص لا معدنية، ينتمي لعائلة الهالوجينات حيث هو أول هذه العائلة. موقعه في الجدول الدوري لتصنيف العناصر في خانة تقاطع الفصيلة العمود (VIIa) و الدور الثاني. رمزه الكيميائي F، وله 18 نظير متفاوتة الوفرة في الطبيعة و النظير المستقر الوحيد هو التّكليد $({}^{19}\text{F})$. يكون الفلور غازيا في درجة حرارة الغرفة و تحت ضغط جوي. له تأثير سام على الكائنات الحية. لونه أصفر مخضر شاحب، غاز أحادي التكافؤ وهو أكثر الهالوجينات الغازية نشاطا. و الفلور النقي خطرا جدا ويسبب حروقا كيميائية شديدة عند ملامسته للجلد. الجدول (6) يلخص بعضا من الخواص الفيزيائية و الكيميائية للفلور.

الجدول 6. الخصائص الفيزيائية لعنصر الفلور .

المراجع	الشروط	القيمة	الخصائص
[43]	تجريبية	18.998	الكتلة الذرية
[43]	0°C – 1 atm.	1.696 g/L	الكتلة الجسمية
[43]		1s ² 2s ² 2p ⁵	التوزيع الإلكتروني
[43]	0°C – 1 atm.	-219.67 °C	نقطة الانصهار
[43]	0°C – 1 atm.	-188.12 °C	نقطة الغليان
[43]	0°C – 1 atm.	0.2552 kJ.mole ⁻¹	حرارة الانصهار
[43]	0°C – 1 atm.	3.2698 kJ.mole ⁻¹	حرارة التبخر
[43]	0°C – 1 atm.	824 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	الحرارة الكتلية
[43]	تجريبي	50 pm	نصف قطر الذرة
[44]	حسابي	57 ±3 pm	نصف قطر التكافؤ
[45]	حسابي	135 pm	نصف قطر فان درفالس

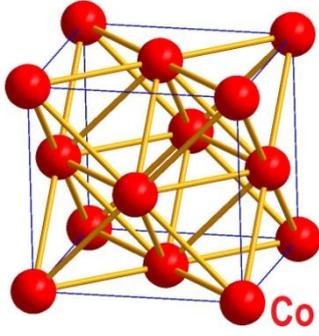
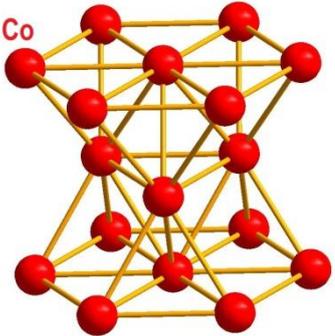
I.16 الكوبالت (Cobalt)

الكوبالت (Cobalt) أحد العناصر الكيميائية الانتقالية المهمة، و هو العنصر الثاني للمجموعة الثانوية الثامنة و التي تسمى " مجموعة الحديد" التي تشمل إضافة الكوبالت في هذه الزمرة الحديد (Fe : Z=26) و النيكل (Ni : Z=28) ، يحتوي الكوبالت كجسم بسيط على خصائص فيزيائية تشبه إلى حد كبير خصائص الحديد والنيكل كيميائياً، لكنه يكون أقل تفاعلاً من الحديد. الكوبالت هو أيضاً عنصر من المجموعة التاسعة، حيث يكون أول ثلاث عناصر (Ir – Rh - Co) لمجموعة الكوبالت. يتميز معدن الكوبالت بصلابته العالية ولمعانه وارتفاع درجة انصهاره وغلبيانه وله الكثير من الخصائص المشابهة للحديد والنيكل ويعد مادة مغناطيسية بامتياز (الجدول 7). الكوبالت (Cobalt) الصلب يتبلور في بنيتين أساسيتين حسب الظروف، بنية سداسية متراسة وهي الأكثر شيوعاً و استقراراً، ثم بنية تكعيبية (الجدول 8).

الجدول 7. أهم الخصائص الفيزيائية للكوبالت.

الشروط	القيمة	الخصائص
تجريبية	58.933	الكتلة الذرية
20°C – 1 atm.	8.90 g/L	الكتلة الجسمية
	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁷ 4s ²	التوزيع الإلكتروني
1 atm.	1495 °C	نقطة الانصهار
1 atm.	2927 °C	نقطة الغليان
1 atm.	16.19 kJ.mole ⁻¹	حرارة الانصهار
1 atm	376.5 kJ.mole ⁻¹	حرارة التبخر
1 atm.	420 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	الحرارة الكتلية
تجريبي	135 pm	نصف قطر الذرة
حسابي	126 ± 3 pm (low spin) 150 ±7 pm (high spin)	نصف قطر التكافؤ
حسابي		نصف قطر فان درفالس
25 °C	10.0 μm. m ⁻¹ .K ⁻¹	معامل التمدد الحراري
	100 W. m ⁻¹ .K ⁻¹	النفاذية الحرارية

الجدول 8. البنيتان الرئيسيتان للكوبالت حسب ويكوف(الأشكال أنجزت بواسطة برمجة « Diamond2 »). [46]

بنية بلورة الكوبالت المكعبة	بنية بلورة الكوبالت السداسية المتراسة
	
نموذج: Cu	نموذج: Mg
ثابت الخلية: $a = 3.5480 \text{ \AA}$	ثوابت الخلية: $a = 2.5071 \text{ \AA}$; $c = 4.0686 \text{ \AA}$
المجموعة الفضائية رقم: 225	المجموعة الفضائية رقم: 194
رمز المجموعة الفضائية: $Fm\bar{3}m$	رمز المجموعة الفضائية: $P6_3/mmc$
شبكة برافي للبلورة: cF	شبكة برافي للبلورة: hP

[46] المرجع المعطيات لإنجاز الهياكل مأخوذة من ويكوف.

الفصل الثاني

II الفصل الثاني: طرائق ترسيب الطبقات الرقيقة

II.1 مقدمة

تُعَدُّ تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أنصاف النواقل وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، التي يصعب الحصول عليها بشكلها الطبيعي.

تتميز الأغشية الرقيقة الناقلة أو غير الناقلة، الشفافة أو غير الشفافة، المحضرة من مختلف المواد: أكاسيد معدنية، مركبات معدنية، مستحضرات عضوية، أو مستحضرات معدنية-عضوية بخصائص ومميزات لا تملكها هذه المواد في حالتها الطبيعية المصمطة (الحجمية)، أو حتى تراكيب من المواد الأخرى، هذا الذي جعلها محط اهتمام الكثير من الباحثين.

إن هذا هذه الأهمية دفعت بالباحثين و التقنيين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية أو الطبقات، ونتيجة للتطور العلمي في مجالات موازية (الإلكترونيات، الروبوتيك، الميكانيكا الدقيقة، وكذا وسائل و آليات الكشف و القياس) فقد تطورت طرائق تحضير و ترسيب هذه الطبقات وأصبحت على درجة عالية من الدقة والكفاءة .

في هذه الأيام، يمكن للباحث أن يقيس سمك الطبقة، و يحدد تجانسها، كما يمكن له أن يصف طبيعة سطح الطبقات و مساميتها أو خشونتها من ناحية أولى؛ إن الوسائل المتاحة له الآن تعطيه القدرة على تحديد التركيبة الكيميائية الدقيقة لمكونات الأغشية و هيكلتها البلورية و صفة النسيج البلوري السائد من ناحية ثانية. كما تتطرق عمليات الدراسة و الاستكشاف جوانب أخرى للأغشية كقياس الناقلية الكهربائية و الحرارية و الصوتية، و قياس المقاومة الكهربائية، و أيضا قياس مقادير أخرى كالبرصية، كثر النفاذية و الإمتصاصية و الإنعكاسية .

إن الدراسات الحديثة لا تقتصر على الجوانب الأساسية أو التقنية فحسب بل تتعداها إلى دراسة الجدوى الاقتصادية أو البيئية منها، مثل نوع المادة، و فرتها في الطبيعة، دراسة سميتها على الإنسان وعلى البيئة، سهولة الاستعمال و إعادة الرسكلة، و أيضا تكلفة الإنتاج و المردودية على المدى القريب و البعيد .

سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق نموها ومبدأ ترسيبها بالإضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لصناعة الأكاسيد الشفافة على شكل طبقات رقيقة، و قد تم اختيار طريقة الرش الكيميائي الحراري في بحثنا الحالي .

II.2 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة

لترسيب شريحة رقيقة من مادة معينة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة؛ بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals) أو تتفاعل كيميائيا معها ؛ حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات ، وقد يكون وسط النقل المواد إلى الركيزة سائلا ، غازيا أو فراغا :

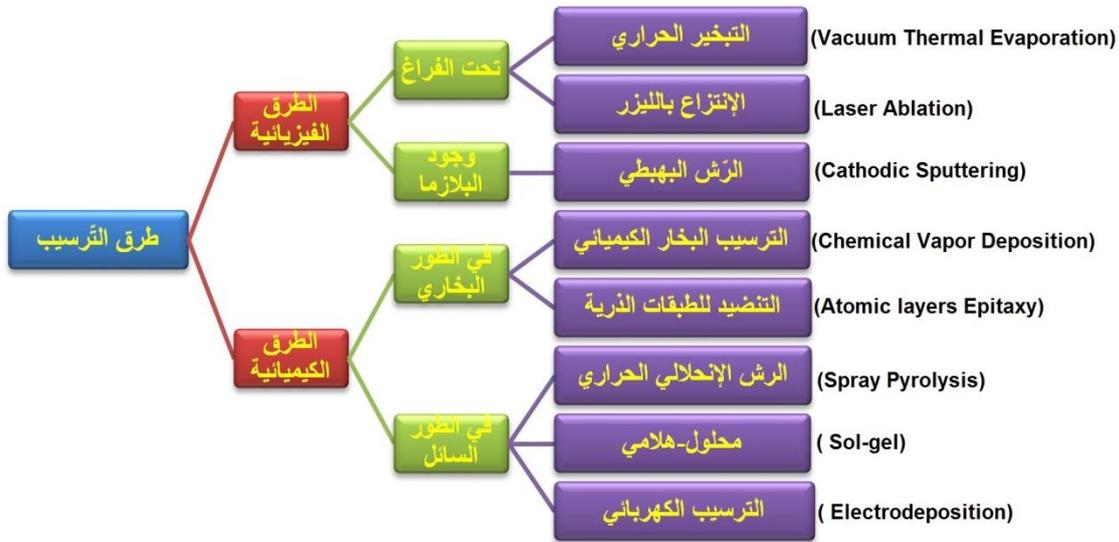
- وسط سائل: تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل: طريقة المحلول الهلامي.
- وسط غازي أو فراغ: وتتمثل هذه الطريقة في أساليب الترسيب بالأبخرة الكيميائية ، ويكمن هذا الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين).

ومن المثير للاهتمام أن نلاحظ أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة وغالبا ما يكون إعداد الركيزة خطوة مهمة جدا لترسيب طبقة رقيقة للحصول على التصاق جيد وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض .

II.3 طرق تحضير الأغشية الرقيقة

إن طريقة تحضير و ترسيب الأغشية الرقيقة أهمية كبيرة، و ذلك لما لها من تأثير كبير على الصفات الفيزيائية للغشاء. إن التقدم العلمي والتكنولوجي في هذا المجال قد ساهم في تطور طرائق تحضير و ترسيب الأغشية الرقيقة، وأصبحت على درجة عالية من الدقة. وتعددت طرائق تحضير و ترسيب الأغشية، وأصبحت لكل طريقة خصوصيتها وامتيازها لتؤدي الغرض الذي أنشأت من أجله. كما أن اختيار الطريقة المناسبة لتحضير و ترسيب الغشاء تعتمد على خواص عدة منها طبيعة التطبيق، نوعه، كلفة التحضير، سهولته وسرعته بالإضافة إلى نوع المواد المستخدمة في التحضير ويتم تحضير الأغشية الرقيقة بالطريقتين: الأولى الفيزيائية والثانية كيميائية .

ورغم تعدد طرق الترسيب لتحضير الغشاء فإن الأنظار تتجه دوما إلى الطرق البسيطة وغير المكلفة، والتي يمكن أن تجرى في الظروف العادية من الضغط والحرارة، وتعطي بنفس الوقت نتائج ذات دقة عالية مقارنة مع طرق أخرى معقدة تستخدم فيها أجهزة ذات تقنيات حديثة و باهظة الثمن يوضح (الشكل 14) مخططا لبعض تقنيات تحضير الأغشية .



الشكل 14 . : بعض الطرق الفيزيائية و الكيميائية لترسيب الأغشية الرقيقة.

II.3.1 تحضير الأغشية الرقيقة بالطرق الفيزيائية

يتم استخدام الطرق الفيزيائية على مجموعة من المواد بما في ذلك أنصاف النواقل، وهي تقنية تسمح بتحويل الذرات من مصدر ما إلى سطح الركيزة . كما أن لها العديد من المزايا أكثر من الترسيب الكيميائي ، باعتبار أن الطبقات تكون أكثر كثافة و مراقبة العينة يكون أسهل بالإضافة إلى أن العملية تكون غير ملوثة و تتمثل في الترسيب الفيزيائي للأبخرة، التبريد وغيرها من الطرق

II.3.1.1 الترسيب الفيزيائي للأبخرة

تقنيات ترسيب الأبخرة الفيزيائية لها مزايا عديدة مقارنة بتقنيات ترسيب الأبخرة الكيميائية. لأنها تسمح بإنتاج أغشية كثيفة ومن السهل التحكم في عملية الترسيب. فهي لا تسبب تلوث الهواء مثل تقنيات ترسيب البخار الكيميائي (Chemical Vapor

الفصل الثاني :

طرائق ترسيب الطبقات الرقيقة

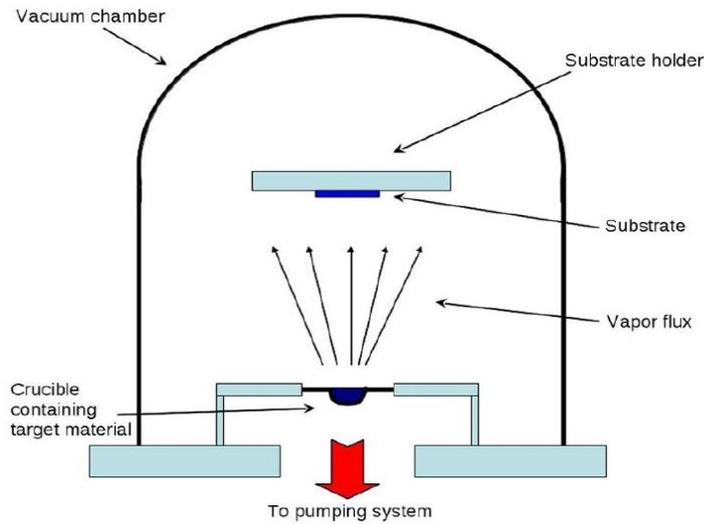
(Deposition). تجمع عمليات الترسيب الفيزيائية هذه بشكل أساسي العمليات الحرارية و عمليات الرّش المهبطي (Cathodic Sputtering) .

ومن بين الطرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالاً نجد طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الإقتلاع (التفتيت) بالليزر.

II.3.1.2 التبخير الحراري في الفراغ

تعتمد هذه الطريقة على مبدأ تسامي أو تبخير مادة تحت ضغط منخفض جداً أقل من (10^{-2} Torr) و يصل في بعض الحالات إلى (10^{-9} Torr)، إذ تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية. حيث تسخن المادة إلى درجة الإنصهار عن طريق فعل جول (تمرير تيار كهربائي ذو الشدة الكبير عدة عشرات من الأمبيرات، خلال البوتقة المعدنية من التتغستين مثلاً) هذا يؤدي إلى تكوين بخار يتم نقله من البوتقة (crucible) أو حوض (boat) التي تحتوي على المادة المراد ترسيبها إلى الركيزة. يتكاثف البخار على الركيزة ويشكل طبقة رقيقة على الركيزة مراد طلائها .

وتعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير معظم المعادن وأشباه النواقل ، حيث تم تحضير طبقات رقيقة مختلفة من ZnO النقي أو المطعم بنجاح عن طريق التبخر في الفراغ ، ترسيب أغشية من الأنديموم-سيلينيوم (InSe) [47].



الشكل 15. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير تحت الفراغ. [48]

II.3.1.3 تقنية الرش المهبطي

في عملية الرّش المهبطي الأساسية ، يتم قذف المهبط (الكاثود) المصنوع من المادة المستهدفة بواسطة أيونات نشطة مولدة في بلازما التفريغ المتوهجة الموجودة أمام الهدف ، كما هو موضح في (الشكلين 16-17) . يمكن أن يكون الهدف عنصراً أو سبيكة أو مركباً أو خليطاً. تتسبب عملية القصف في انتزاع الذرات المستهدفة ، أي التبدد ، عن طريق نقل الرّخم من قصف أيونات الغازات النشطة (مثل أيونات الأرجون) في المجال الكهربائي. تشكل الذرات المفخخة تدفق بخار ، والذي قد يتكاثف بعد ذلك على ركيزة كغشاء رقيق [49]. يمكن إجراء هذه العملية في غرفة مفرغة باستخدام إما بلازما منخفضة الضغط (5×10^{-3} Torr) و بلازما عالية الضغط (30×10^{-3} - 5×10^{-3} Torr). تنبعث الإلكترونات الثانوية أيضاً من السطح المستهدف نتيجة القصف الأيوني. تلعب هذه الإلكترونات دوراً مهماً في الحفاظ على البلازما .

ثلاثة إعدادات مستخدمة على نطاق واسع لتوليد البلازما للترسيب بالرش المهبطي هي: الإعداد بالتيار المباشر (DC setup) ، و الإعداد بالترددات الراديوية (RF setup) ، و الإعداد بمساعدة المغنطرون (Magnetron setup).

الفصل الثاني :

طرائق ترسيب الطبقات الرقيقة

أبسط الإعدادات الثلاثة هو الترسيب بتقنية الرّش المهبطي بالتيار المستمر (DC) ، يتألف من المهبط (الكاثود) و الذي يلعب دور الهدف ، و المصعد (أنود) و وظيفته حامل للركيزة ، ومصدر طاقة DC. يتم وضع المهبط (الكاثود) و المصعد (أنود) في غرفة فراغ.

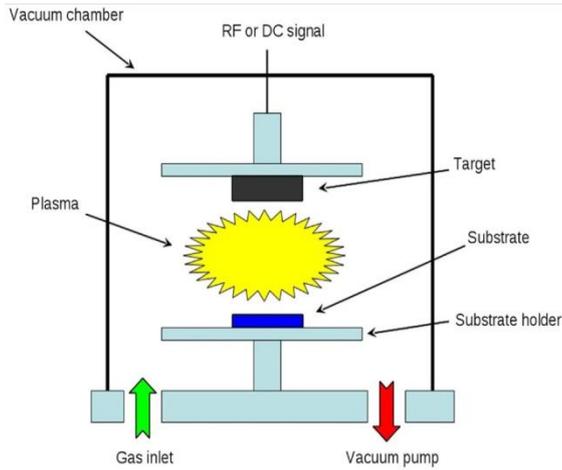
يستخدم غاز الأرجون (Argon gas) على نطاق واسع لإنشاء التفريغ. لأنه يمكن إنشاء البلازما بشكل موحد على مساحة كبيرة، يمكن استخدام هدف صلب بمساحة كبيرة. لا يحتاج سطح الهدف إلى أن يكون مستويًا ، لذلك يمكن استخدام الأهداف ذات الأشكال المختلفة لتكون متوافقة مع سطح الركيزة المعينة، مما يؤدي إلى تحسين تجانس السماكة.

يستخدم التكوين أو الإعداد بالترددات الراديوية (RF setup) بشكل عام لترسيب المواد العازلة كهربائيًا مثل الأكاسيد و البوليمرات. عندما يقترن جهد RF بسعة إلى هدف (كاثود) ، يظهر جهد إيجابي / سلبي متناوب على سطحه. في دورة نصف، يتم تسريع الأيونات الموجبة الشحنة باتجاه سطح الهدف بطاقة كافية للتسبب في الرّش المهبطي. في نصف الدورة التالية ، تصل الإلكترونات إلى سطح الهدف لمنع تراكم الشحنة. تتراوح الترددات المستخدمة لترسيب الرّش المهبطي عادة في نطاق [0.5 – 30 MHz] ، مع (13.56 MHz) الأكثر استخدامًا. يستخدم عملية الرّش المهبطي (RF) عند ضغط منخفض (< 10^{-3} Torr).

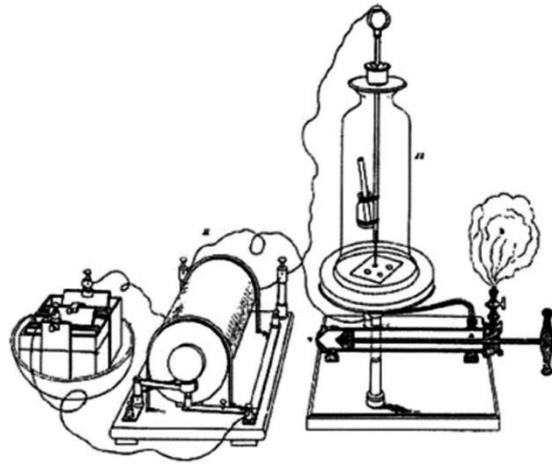
أخيرًا ، في التكوين أو الإعداد بمساعدة المغنطرون ، يتم فرض مجال مغناطيسي لزيادة كثافة البلازما وكذلك الكثافة الحالية عند الكاثود (الهدف) ، وبالتالي زيادة معدل الرّش المهبطي بشكل فعال. يكون المجال المغناطيسي مماسيا لسطح الكاثود و بهذا تنحرف الإلكترونات التي تطرد من الكاثود لتبقى قريبة من السطح المستهدف. إذا تم ترتيب أو توضع المغناط خلف الهدف بشكل صحيح، يمكن أن تدور الإلكترونات على مسار مغلق على سطح الهدف.

يزيد تأثير الاصطاد الإلكترونات بشكل فعال من احتمال الاصطاد بين الإلكترونات و جزيئات الغاز، وبالتالي خلق بلازما عالية الكثافة. يتيح هذا الإعداد التبخّر عند ضغط منخفض مع معدل ترسيب مرتفع.

تم تصميم عملية الرّش المهبطي الأساسية منذ حوالي قرن ونصف قبل غروف (Grove) [2]، الذي استخدم مصطلح تفكك الكاثود، لكن الباحثين لاحقًا بدؤوا في استخدام مصطلحات "الرّش" (Pulvérisation) و "البصق" (Crachoter). تم ترسيب الأغشية الرقيقة للعديد من المواد بنجاح باستخدام هذه التقنية. على وجه الخصوص، فإن الرّش قادر على ترسيب مواد ذات درجة انصهار عالية مثل المعادن الحرارية والسيراميك.



الشكل 17. رسم تخطيطي لنظام الرّش المهبطي النموذجي في تكوين DC أو RF .

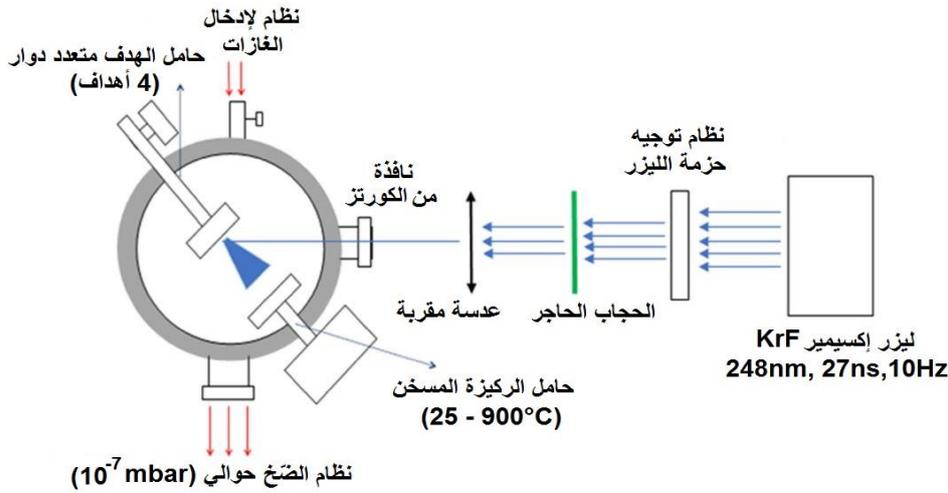


الشكل 16. النظام الذي استخدمه ويليام جروف للتحقيق في الهدف "التفكك" (الرّش المهبطي) داخل التفريغ الكهربائي في غاز.

II.3.1.4 الاقتلاع بالليزر النبضي (Pulsed Laser Ablation)

تعود بدايات الاستئصال بالليزر إلى عام 1962 عندما استأصل كل من بريش و كروس (Brech and Cross) للمرة الأولى، هدف عن طريق التشعيع بالليزر. أثارت هذه التجربة الاهتمام وتوجت بالولادة الفعالة لترسيب الليزر النبضي (PLD) في عام 1965 عندما أنتج سميث و تورنر (Smith and Turner) [50] لأول مرة راسب من طبقات رقيقة من ZnTe و Ge و PbTe باستخدام ليزر ياقوتي (ruby laser). لم يكن هناك حتى عام 1987 تجدد الاهتمام بالترسيب بالليزر النبضي (PLD) بسبب التكلفة العالية لمصادر الليزر وعدم موثوقيتها. في سنة 1987، أخذ نظام الترسيب بالليزر النبضي (PLD) انطلاقة جديدة عندما قام الباحث ديكامب و آخرون (Dijkkamp et al.) [51] بترسيب طبقات رقيقة فائقة التوصيل من $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4-\delta})$ عند درجة حرارة حرجة عالية. الاستئصال بالليزر النبضي هو طريقة ترسيب بخاري فيزيائية تعتمد فعاليتها على سهولة التنفيذ والاستخدام في الواقع ، على عكس طرق الترسيب المماثلة الأخرى ، فإن مصدر الفوتون خارج حاوية الترسيب، مما يجعل استخدامه أسهل. تكمن الميزة المهمة لـ PLD في قدرته على استخدام أهداف ذات طبيعة مختلفة (البوليمر والسيراميك والمعدن) وفوق كل شيء ، لإنتاج أغشية عند حالة غير التوازن .

ينطوي استئصال الليزر النبضي على تركيز شعاع ليزر مكثف على هدف حجمي (مصمت) من أجل استئصال المادة. يتم تدوير الهدف، الذي يتم وضعه في غرفة مفرغة أو في جو خاضع للرقابة، أثناء الاستئصال بحيث يتم تجانس العملية. يحدث الاستئصال فقط من كثافة طاقة معينة لشعاع الليزر وعندما تكون هذه هي الحالة ، تشكل الجسيمات المقذوفة بخارًا كثيفًا ومضيقًا (بلازما) يكون توزيعه المكاني على شكل ريشة. يتم نشر هذا البخار في اتجاه عمودي على الهدف و يتكاثف على الركيزة التي تعترض مسارها (الشكل 18).



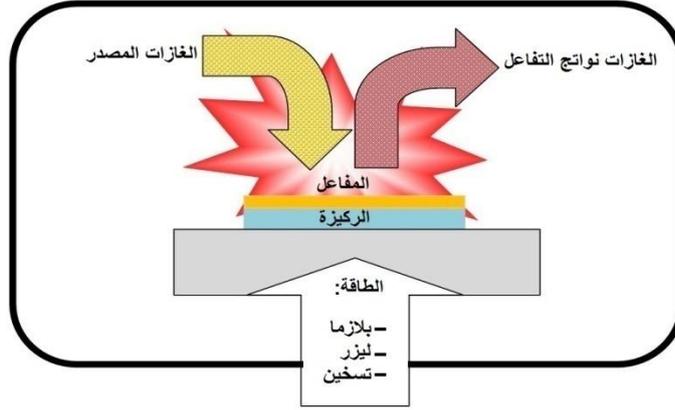
الشكل 18. مخطط نظام استئصال الليزر النبضي.

II.3.2 تحضير الأغشية الرقيقة بالطرق الكيميائية

يمكن استخدام عدة طرق كيميائية لترسيب مجموعة من المواد بما في ذلك الأكاسيد الناقلة الشفافة و نذكر منها :

II.3.2.1 الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)

تستخدم هذه الطريقة في عدة مجالات و بالأخص استعمالها الكبير في أنصاف التواقل . من خلال تسمية CVD تشير لنا بأنها عبارة عن تشكيل طبقة رقيقة على سطح الركيزة انطلاقاً من التفاعلات الكيميائية للمكونات المستخدمة في أشكالها الغازية تحت درجة حرارة أكبر من (300°C)، و هذه الأخيرة توفر لنا طاقة التنشيط اللازمة لانطلاق التفاعل الكيميائي. وهذا الترسيب يتوقف على طبيعة ودرجة حرارة الركيزة التركيب الكيميائي لمواد الانطلاق تدفق الغاز والضغط الكلي كما يوضحه الشكل التالي (الشكل 19).



الشكل 19. مخطط يوضح مبدأ تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة.

تتطلب هذه الطريقة درجة حرارة عالية و درجة مناسبة من الفراغ لتلبية احتياجات التفاعل في حين أن التوجهات الصناعي تفضل درجات الحرارة المنخفضة. لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها :

II.3.2.1.1 تقنية الترسيب الكيميائي البخاري ذو الأسلاك الساخنة (HFCVD)

في مفاعل الأسلاك الساخنة (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) ، توجد أسلاك من التنغستين (W) أو التانتالوم (Ta) ، والتي يتم تسخينها حتى (2000 ~ 2200°C)، والتي يتم وضعها عند 5 إلى 10 مم فوق الركيزة و عادة ما يكون ضغط الغاز في حدود (20 – 30 Torr). يمكن تطبيق جهد التحيز إما على الأسلاك الساخنة أو الركيزة. في هذا المفاعل، يتم التحطيم الحراري لجزيئات غاز التي لمست الأسلاك الساخنة لتكوين ذرات مجزأة و مستقلة و التي تنتشر على الركيزة لخلق طبقات من ذرات معينة، مثلا ذرات الكربون لتكوين بلورة الماس (diamond crystal). بما أن مادة الأسلاك الساخنة أصبحت مركبة أثناء تشكيل الماس بالترسيب الكيميائي الفراغي (CVD) ، عادة ما يتم كربنت الأسلاك في غاز (CH₄/H₂) لأكثر من ساعة واحدة قبل استخدامها لنمو الماس. من مزايا مفاعلات CVD ذو الأسلاك الساخنة هي بساطة النظام وترسيب الألماس أو بلورات أخرى المنتظمة على مساحة كبيرة مثل 40 سم × 60 سم. ومع ذلك ، فإنه من الصعب على مفاعلات (HFCVD) أن تتحكم بدقة في مورفولوجية الأغشية. علاوة على ذلك، فإن تدهور الأسلاك وثنيتها خلال الترسيب الكيميائي الفراغي (CVD)، وإدماج مواد الأسلاك في طبقات البلورة (الماس)، وتوليد رقائق الذرات (atom flakes) مثلا رقائق الكربون (Carbon flakes) هي عيوب. و مع ذلك، فإن معدل نمو البلورة أكثر من (1µg/h) تحت الظروف المذكورة أعلاه. يظهر الشكل () التخطيطي للمفاعل.

II.3.2.1.2 الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما: PACVD

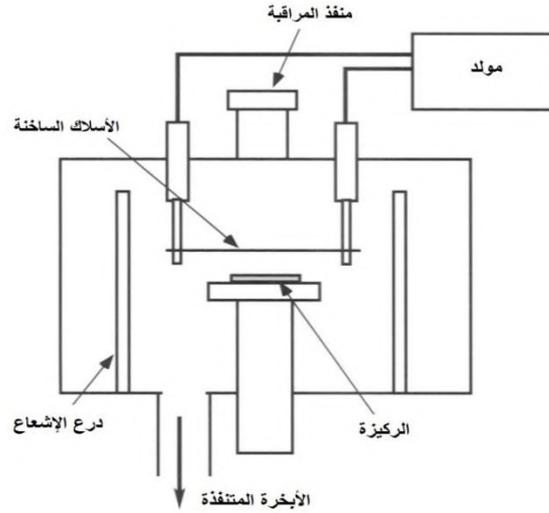
يتم تنشيط التفاعل الكيميائي في هذه الطريقة باستخدام البلازما لما يسمح بالترسيب في درجات الحرارة المنخفضة نسبيا اقل من 300 درجة، من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة، وبالتالي الحصول على طبقة رقيقة غير متجانسة على طول الركيزة.

II.3.2.1.3 الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض LPCVD

في هاته الحالة تجرى التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض (الضغط المستخدم في هاته الحالة يكون في المجال (10⁻³ Pa).

II.3.2.1.4 الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي UHV-CVD

ترسيب الطبقات الرقيقة في هذه الحالة يكون تحت ضغط أقل من (10Pa). (أنظر المخطط المبين على الشكل 20)



الشكل 20. رسم تخطيطي لمفاعل الترسيب الكيميائي للأبخرة ذو الأسلاك الساخنة (HFCVD).

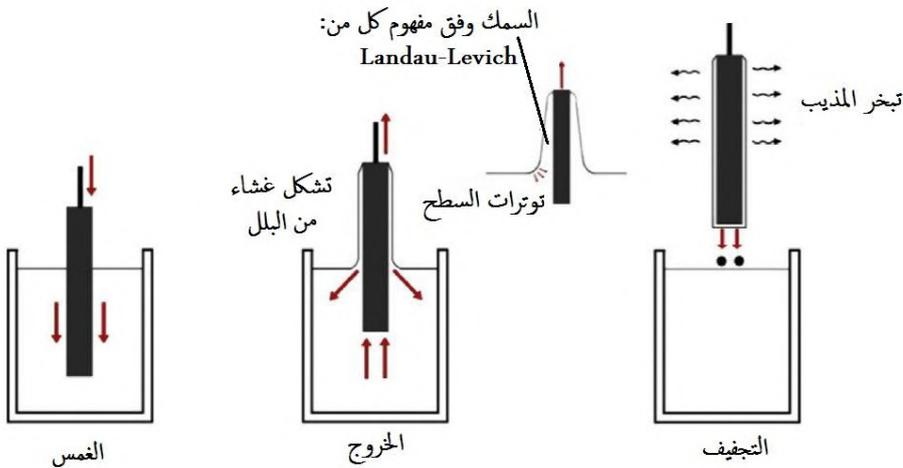
II.3.2.2 المحلول الهلامي (Sol-Gel)

بفضل أعمال العالم (Ebelmen) عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عام وتطورت هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية، وقد تزايد استخدامها في السنوات الأخيرة لما تقدمه من ميزات في الطبقات الرقيقة لا تملكها الطرق الأخرى.

يتمثل المبدأ الأساسي لهذه التقنية 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).

II.3.2.2.1 الترسيب بالغمس (Dip Coating)

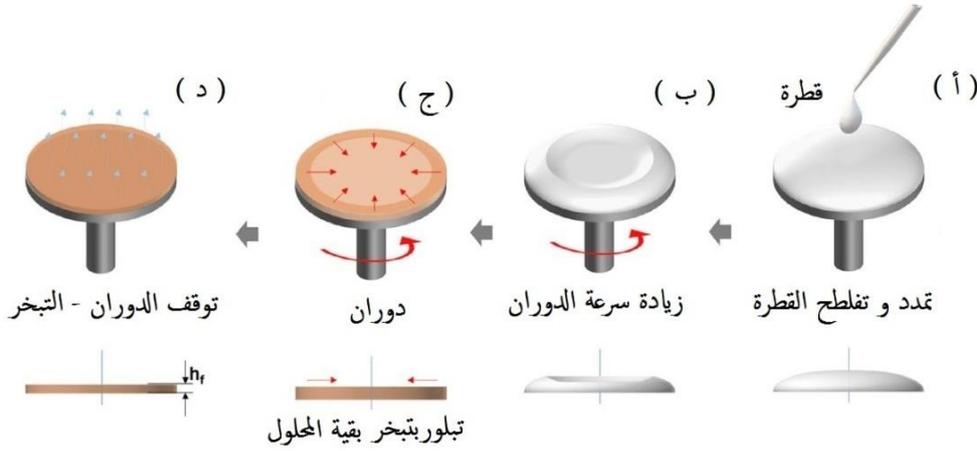
تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها. بحيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية لغمس الركيزة. (أنظر الخطوات المبينة على الشكل 21)



الشكل 21. رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة غمس الركيزة.

II.3.2.2.2 الترسيب بالدوران (Spin Coating)

مبدأ هذه الطريقة يعتمد على صب المحلول قطرة بقطرة على ركيزة تدور بسرعة عالية (عدة آلاف دورة في الدقيقة) فتنوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي بعدها تترك ليتبخر المذيب ثم يوضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب . أنظر الخطوات المبينة على الشكل (22)



الشكل 22. رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة دوران الركيزة (صورة متصرف فيها).

II.3.2.3 تقنية الرش الانحلال الحراري (Spray Pyrolysis)

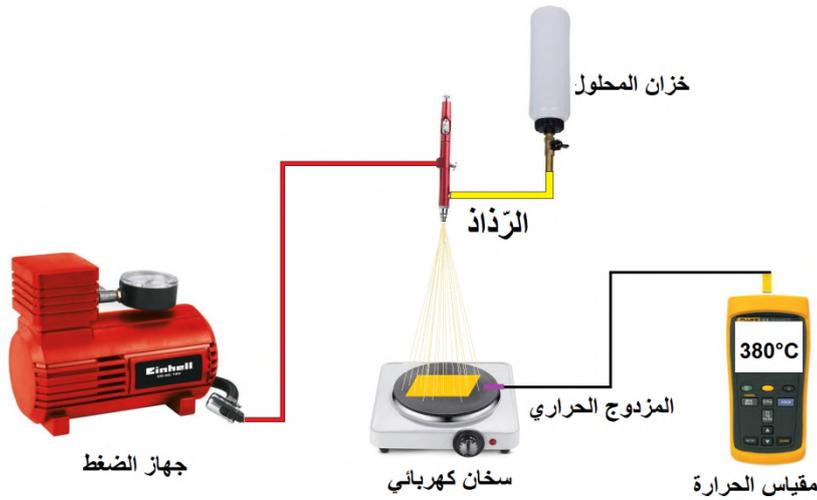
يمكن أن نميز نوعان من تقنيات الرش، الأولى وهي "تقنية الرش الكيميائي الحراري العادية" (Standard Spray Pyrolysis) و التي يتم فيها دفع المحلول بواسطة الضغط باستعمال مضخة ضاغطة تدفع الهواء أو الغاز الحامل بقوة، أما تقنية الرش الثانية فهي " تقنية الرش الكيميائية الحراري بالموجات فوق الصوتية" (Ultra-Sonic Spray Pyrolysis)، هذه الأخيرة تختلف عن الأولى في مرحلة خروج قطرات المحلول من الرذاذ حيث تقوم الموجات فوق صوتية بتقسيم القطرات إلى قطرات أقل حجماً للحصول على رذاذ أكثر نعومة و تجانس من الرذاذ متحصل عليه بالأسلوب الأول.

II.3.2.3.1 تقنية الرش الانحلال الحراري (Standard Spray Pyrolysis : SSP)

هي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي و هي التقنية الأكثر شيوعاً من بين الطرق الكيميائية لتحضير الأغشية الرقيقة، و أول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Hottel and Unger) عام 1959 ، إذ قاما بترسيب غشاء أكسيد النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم و تعتمد هذه التقنية على رش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على شكل قطرات دقيقة جداً (بضع عشرات الميكرومتر للقطرة الواحدة) على قواعد ساخنة ودرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة، بعد الرش يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة و القاعدة الساخنة ونتيجة هذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق. تستخدم هذه التقنية لمعالجة السطوح كما يتم استخدامها أيضاً في البحوث العلمية من أجل تحضير طبقات رقيقة متفاوتة السمك تعتبر تقنية الرش الكيميائي الحراري من الطرق المهمة والمعتمدة في تحضير الأغشية الرقيقة وخاصة في التطبيقات التكنولوجية، وتمتاز هذه الطريقة عن الطرق الأخرى بأنها اقتصادية لقلّة تكاليف وبساطة الأجهزة المستخدمة ويمكن تحضير أغشية بمساحات أكبر مما توفره الطرق الأخرى وان الطبقات المحضرة لها إستقرارية عالية في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن.

تحضر بهذه التقنية أغشية لمركبات ذات درجات انصهار عالية قد يصعب تحضيرها بالطرق الأخرى كما يمكن تحضيرها من مزج مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة.

و تستخدم هذه الطريقة لترسيب طبقات رقيقة كثيفة، طبقات مسامية و كذلك لإنتاج مسحوق أو طبقات متعددة فوق بعضها. هذه التقنية تم استخدامها لعدة عقود في صناعة الزجاج و إنتاج البطاريات الشمسية.



الشكل 23. مخطط يوضح منظومة الرش الكيميائي الحراري.

الطبقة الرقيقة المتحصل عليها بواسطة هذه الطريقة يمكن أن تكون عشوائية البنية، متعددة البلورات أو أحادية البلورات. تتعلق خصائص الأغشية المتحصل عليها بهذه التقنية بعوامل متعددة منها قيمة ضغط تسريب المحلول، حدة التدفق، كما أن طريقة تحضير المحلول و تركيبته أيضا لها تأثير مهم. إن إختيار الركيزة المناسبة ضروري من أجل الحصول على التصاق جيد للغشاء و عدم انفصاله بمجرد للمس أو ذلك، و أخيرا يجب أن لا نغفل عن عامل درجة الحرارة المناسبة للركيزة فهو عنصر مفصلي في العملية . (أنظر التركيب المبين على الشكل 23)

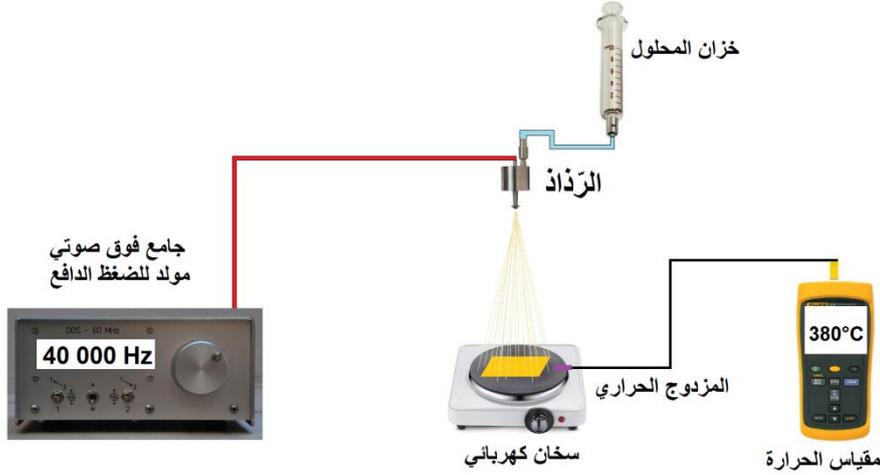
II.3.2.3.2 تقنية الانحلال الحراري بالموجات فوق الصوتية (Ultra-Sonic Spray Pyrolysis : USSP)

يعد الانحلال الحراري للرشاذ بالموجات فوق الصوتية (USP) أحد الأساليب المهمة لترسيب المواد النانوية وتغطية الركائز بطبقات رقيقة. يسمح الرش والتفتيت بالموجات فوق الصوتية بالتحكم الكامل في العملية مما يؤدي إلى إنتاج ترسيب متجانس عالي الجودة. يتفوق الانحلال الحراري للرشاذ بالموجات فوق الصوتية على التقنيات التقليدية، على سبيل المثال تقنية ترسيب البخار الكيميائي (CVD) من خلال توزيعه المتجانس وفعالية تكلفته.

تتميز تقنية الانحلال الحراري بالرشاذ بالموجات فوق الصوتية (USP) بالقدرة على توليد القطرات صغيرة جدا التي تسببها الموجات فوق الصوتية. كما أن لها العديد من الخصائص المثيرة للاهتمام بما في ذلك بساطتها وفعاليتها من حيث التكلفة والتشغيل المستمر ومعدل الترسيب العالي والقدرة على الترسيب على مساحات واسعة من السطح. حجم القطرات التي يتم الحصول عليها أقل من 20 ميكرومتر في المتوسط لسرعة منخفضة أثناء الطيران. يمكن أن يعوق هذا إزالة القطرات من مرحلة الغاز بسبب اصطدامها بجدران المفاعل ، والتصادمات بين القطرات نفسها ، وما يترتب على ذلك من اندماج. بالإضافة إلى ذلك تتميز تقنية الانحلال الحراري بالرشاذ بالعديد من المزايا بما في ذلك الاستقرار العالي للغشاء الذي يتم الحصول عليه مقارنة بالأغشية المرسبة في الفراغ ، وتنوع سلانف المحلول ، وفعاليتها من حيث التكلفة ، ومنشأتها .

هذه الطريقة تعتمد على رش المحلول المكون من العناصر المتفاعلة على شكل رشاذ باستغلال طاقة الأمواج فوق الصوتية عن طريق مولد الموجات فوق الصوتية عالية التردد (40 kHz) و هذا بهدف تقسيم المحلول الابتدائي السائل إلى حبيبات رشاذ صغيرة (قطرات متناهية الصغر) قطر كل منها في حدود (45 μm) على ركيزة ساخنة بحيث توفر درجة الحرارة طاقة التنشيط لتفاعل الكيميائي بين المركبات. بحيث يمكن تحقيق هذه التقنية في الهواء (الضغط الجوي)، كما يمكن تحقيقها في غرفة تحت الفراغ . (أنظر التركيب المبين على الشكل 24)

تمكن الباحثان ألكسي دوري و مايكل غريتنزل سنة 2005، من إنتاج أغشية ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ذات هيكل من نوع المنشور الوسيط لأول مرة عن طريق الانحلال الحراري بالموجات فوق الصوتية (USSP) لاستكشاف إمكاناتها كمساري مصعدية ضوئية (photo-anode) متطورة للأكسجين.



الشكل 24 . رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الرش بالموجات فوق صوتية .

II.3.2.3.3 مبدأ الرش الانحلال الحراري

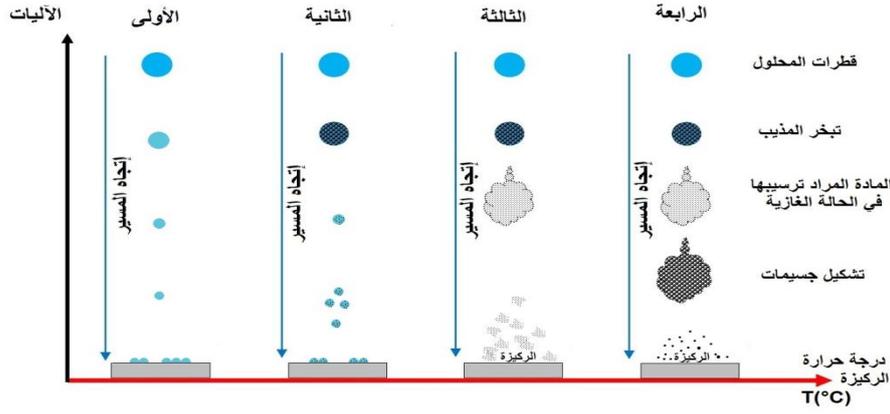
تعتمد هذه الطريقة على رش محلول ، غالبًا ما يكون كحوليًا ، يتم تفتيته بدقة بواسطة غاز حامل (النيتروجين ، الهواء المضغوط ، الأرجون) على ركيزة ساخنة تتفاعل عليها السلائف (precursors) لتكوين الغشاء. واحدة من المشاكل الرئيسية لهذه التقنية هي كيفية السيطرة على تبخر الرشاز المتولد. في الواقع ، يؤدي التبخر السريع أو البطيء جدًا إلى تفاعلات غير مرغوب فيها من السلائف التي تؤثر على خصائص الترسيب. بمعنى آخر ، إذا وصلت القطرات إلى الركيزة الساخنة قبل التبخر الكامل ، فإن تفاعل الانحلال الحراري يحل محل آلية الرش المتوقعة. في الواقع ، اعتمادًا على المنطقة التي يحدث فيها التبخر ، يمكن أن تحدث أربع عمليات مختلفة ، يوضح الشكل (25) التكوينات المختلفة الممكنة. تعتمد هذه العمليات على درجة حرارة الترسيب وانتشار السلائف (precursors) في هذا التدرج الحراري .

الآلية الأولى: يتم رش قطرات الهباء الجوي (aerosol) مباشرة على الركيزة الساخنة. يتبخر المذيب ثم تتحلل السلائف (precursors) لإعطاء طبقة المنتج. بالنسبة للأغشية السميكة، تتطلب العملية ترسيبًا تسلسليًا للحصول على أغشية كثيفة ($1\mu\text{m}$). من الواضح أن هذه العملية تستغرق وقتًا. بالإضافة إلى ذلك، عندما يزيد سمك الغشاء، تميل الطبقة إلى أن تصبح مسامية (Porous layer) وقد تظهر شقوق. تتوافق هذه العملية مع مبدأ رشاز الانحلال الحراري.

الآلية الثانية: يتبخر المذيب قبل الوصول إلى السطح الساخن للركيزة. تتحلل السلائف (precursors) على السطح أو تخضع لتفاعلات كيميائية لتشكيل طبقة المادة المطلوبة. لا تمر بمرحلة الغاز.

الآلية الثالثة: يتبخر المذيب أيضًا أثناء الاقتراب من سطح الركيزة. تتحول السلائف (precursors) إلى الحالة الغازية بالقرب من السطح الساخن. يتم امتصاص بخار السلائف (precursors) على السطح، وينتشر ثم يتفاعل لتشكيل المنتج عن طريق تحلل و / أو التفاعلات الكيميائية التالية. تميل هذه العملية إلى إنتاج أغشية كثيفة مع التصاق ممتاز.

الآلية الرابعة: إذا كانت درجة حرارة الترسيب عالية جدًا ، يحدث تحلل و / أو تفاعلات كيميائية في مرحلة البخار ، مما يؤدي إلى تنوي متجانس (homogeneous nucleation). يتم تكوين جسيمات الدقيقة للمنتج في مرحلة الغاز. ثم ترسب على الركيزة. الغشاء المشكل على هذا النحو له طابع مسامي (Porous) و التصاق منخفض للغاية (very low adhesion) بالركيزة. يمكن جمع المسحوق مباشرة في طور الغاز لإنتاج جسيمات متناهية الصغر.



الشكل 25. عرض العمليات المختلفة التي يمكن أن تحدث في الرذاذ حسب درجة حرارة الترسيب.

II.3.2.3.4 إيجابيات طريقة الرش الانحلال الحراري

- اقتصادية كون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفرغ أو منظومات معقدة ومكلفة.
- يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة.
- إستقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتخبة.
- يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى.

II.4 الآليات الفيزيائية لتشكيل طبقة رقيقة

في الحالة العامة تتبع أغلب تقنيات الترسيب ثلاث خطوات رئيسية من أجل البلوغ إلى تشكل غشاء أو طبقة رقيقة، هذه الخطوات هي:

- إنتاج الأنواع الذرية أو الجزيئية أو الأيونية المرغوب فيها.
- نقل هذه الأنواع من المصدر إلى مستقرها نهائي أي الركيزة.
- رفع كثافة المادة المكونة للطبقة و التي استقرت على الركيزة و تحفيز نمو الطبقة عن طريق المعالجة الحرارية.

II.4.1 مرحلة التثوية (nucleation phase)

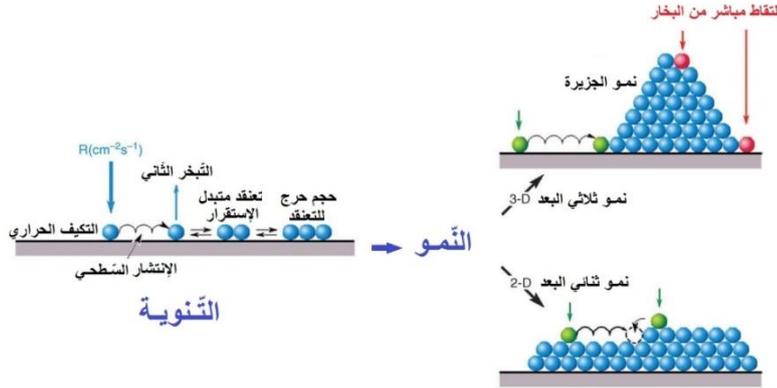
هذه الظاهرة ترافق تغير حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة هذه المواد ترش على سطح الركيزة، ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة هذه المواد ليست في توازن ديناميكي- حراري مع الركيزة وتنتقل على كل السطح، في هذه الحالة تفاعل المواد مع الركيزة يشكل ما يسمى بالمجموعات (عملية التثوية)، هذه المجموعات (العناقيد) تسمى أيضا نوى تكون غير مستقرة وتميل إلى الاستقرار تحت شروط معينة لتوضع. وبعد وصولها إلى الحجم الحرج تصبح هذه المجموعات استقرار ديناميكي- حراري وبذلك تكون قد اجتازت حاجز التثوية .

II.4.2 مرحلة الالتحام (coalescence)

عند زيادة حجم التجمعات المشكلة في المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها وتقترب من بعضها تدريجيا لتغطية سطح الركيزة .

II.4.3 مرحلة النمو (growth)

إن مرحلة النمو هي المرحلة الأخيرة في عملية تشكل الطبقة الرقيقة، بحيث يزيد حجم الجزر و يزيد اقترابها من بعضها البعض لتلتحم الجزر و منه يتم تشكيل طبقة رقيقة مستمرة على سطح الركيزة و ذلك عن طريق ملأ الثقوب (الفجوات) و ذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة. و يفصل بين الجزر ما يسمى بحدود الحبيبات (Grain boundaries). الشكل التالي يوضح المراحل السابقة (الشكل 26).

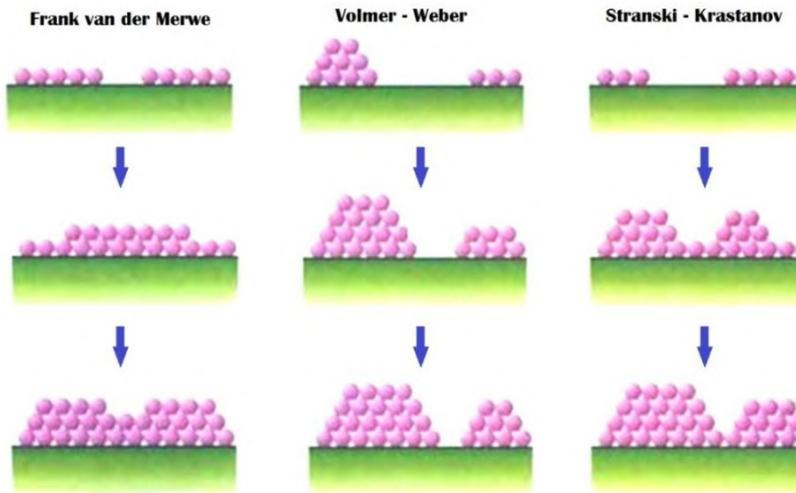


الشكل 26. تمثيل تخطيطي للعمليات التي تؤدي إلى التنوية، و النمو ثلاثي الأبعاد (أعلى اليمين) و نمو ثنائي الأبعاد (أسفل اليمين) للغشاء.

II.5 تصنيف أنماط النمو للأغشية الرقيقة

لوحظ تجريبياً ظهور ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة (الشكل 27) وهي:

- نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D): في هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة و يدعى عادة بنمط (Frank-Van der Merwe) [52].
- نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D): و فيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات و يسمى نمط (Volmer-Weber) [53].
- النمط المختلط: و يسمى عادة نمط (Stranski-Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين [54]. وتوضح كل هذه الأنماط في الشكل



الشكل 27. أنماط النمو الثلاثة الشهيرة للطبقات الرقيقة.

II.6 مقارنة بعض تقنيات الترسيب

إن آلية نمو الطبقات وتطورها، و كثافة الغشاء و سمكه، و قد الحبيبات و شكلها، تلعب دورا مهما في التأثير على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة. كما أن طبيعة المادة المراد ترسيبها و حالتها الفيزيائية تحدد أسلوب العمل و التقنية المناسبة. لكن من الناحية الأخرى نرى أن تكلفة العملية و تعقيد البرتوكول لهما صدق شديد على الاختيارات المتاحة للباحث و المصنع. ذلك لأن ترسيب نفس المادة بتقنيتين مختلفتين يقدم نتائج مختلفة و عادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية، و يعود ذلك حقيقة إلى كون الخصائص الكهربائية والضوئية لهذه الأغشية الرقيقة يعتمد بشكل كبير على البنية و التشكل وكذلك طبيعة الشوائب الموجودة، كما أن التكلفة و الجهد و الوقت في الحالتين متباين. لهذه الأسباب يجب إجراء دراسة شاملة و مفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية الرقيقة و تقنيات الترسيب المختلفة من ناحية، و تكلفة الإنتاج و الأثر الإيكولوجي من ناحية أخرى. شيء مهم لا يجب أن نتغاضى عنه و هو سمية المواد المستعملة و أثرها على الإنسان. على إثر التطور العلمي و التكنولوجي الحاصل يوميا، تعدد آليات و تقنيات ترسيب المواد لتشكيل الأغشية و الطبقات انطلاقا من معايير ترسيب مختلفة و الخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة. يعرض الجدول (الجدول 9) التالي مقارنة لبعض تقنيات الترسيب بناء على مجموعة من المعايير [48].

الجدول 9 . مقارنة بعض تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة.

تقنيات الترسيب	المواد	الانتظام	درجة حرارة الركيزة	الكثافة	الشوائب	سرعة الترسيب	القذ الحبيبي	التكلفة
رش الاحتلال الحراري (Spray Pyrolysis)	المحاليل	ضعيف	100°C - 600°C	مقبولة	منخفضة	حسب الظروف	10 nm - 250 nm	منخفضة جدا
التبخير الحراري (Thermal Evaporation)	المعادن و المواد ذات نقطة الانصهار المنخفضة	ضعيف	50°C - 100°C	ضعيفة	عالية	1Å/s - 20Å/s	10 nm - 100 nm	منخفضة جدا
التبخير بحزم الأشعة (E-Beam Evaporation)	كل المعادن و العوازل	ضعيف	50°C - 100°C	ضعيفة	منخفضة	10Å/s - 100Å/s	10 nm - 100 nm	مرتفعة
التريز المهبطي (Sputtering)	كل المعادن و العوازل	جيد جدا	200°C - 300°C	جيدة	منخفضة	المعادن: ~100Å/s العوازل: 1-10Å/s	~10 nm	مرتفعة
الترسيب الأبخرة الكيميائي (Chemical Vapor Deposition)	المعادن العوازل	جيد	500°C - 1100°C	جيدة	منخفضة جدا	10Å/s - 100Å/s	10 nm - 100 nm	معتدلة
ترسيب البخار الكيميائي المحسن بالبلازما (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)	أساسا العوازل	جيد	200°C - 300°C	جيدة	منخفضة جدا	10Å/s - 100Å/s	10 nm - 100 nm	مرتفعة جدا
ترسيب البخار الكيميائي المحسن بالبلازما منخفض الطاقة (Low-Energy Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)	أساسا العوازل	جيد جدا	600°C - 1200°C	ممتازة	منخفضة جدا	10Å/s - 100Å/s	1 nm - 10 nm	مرتفعة جدا
الترسيب الكهربائي (Electroplating)	كل المعادن	ممتاز	حرارة الغرفة	جيدة	منخفضة جدا	حسب الظروف	حسب الظروف	مرتفعة

II.7 الخاتمة

قمنا في هذا الفصل بدراسة نظرية حول بعض تقنيات الترسيب و الأكثر استخداما المعتمدة في تحضير الطبقات الرقيقة من المواد المختلفة و الأكاسيد الناقلة الشفافة على الخصوص . و لقد اتضح لنا بأن طرق الترسيب عديدة و تختلف اختلافا جوهريا عن بعضها البعض، و تصنف تقنيات الترسيب إلى طرق فيزيائية و أخرى كيميائية، كما تصنف حسب درجة حرارة العمل و أيضا رتبة الفراغ المحقق داخل غرفة الترسيب أو أيضا حسب الحالة الفيزيائية للمواد. كما ركزنا قليلا على تقنية الرش الكيميائي الحراري التي استعملناها في إنجاز عملنا.

الفصل الثالث

III الفصل الثالث: تقنيات معاينة و تحليل الطبقات الرقيقة

رذاذ الانحلال الحراري (Spray Pyrolysis)

III.1.1 التعريف

الانحلال الحراري للرش (الانحلال الحراري للرذاذ) هو الاسم الأكثر شيوعاً لهذه التقنية. وتتكون من: الرش والتحلل الحراري.

- الرذاذ (spray) هي كلمة إنجليزية لنفاثة (jet) من سائل مكون من قطرات دقيقة ، يطلقها البخاخ.
- الانحلال الحراري (pyrolysis) ، له تعريفات مختلفة "الانحلال الحراري هو عملية تخضع لها مادة صلبة (أو سائلة) ، تحت تأثير الحرارة ودون تفاعل مع الأكسجين أو أي مؤكسدات أخرى ، تؤدي إلى تفكك المواد الكيميائية إلى جزيئات متطايرة أصغر حجم. وهو تعريف مطابق للتحلل الحراري لمصدر يؤدي إلى إصدار معدن أو مركب .

III.1.2 مبدأ اختيار تقنية " الرش التحلي الحراري "

الرشّ أو الرشّ الكيميائي التفاعلي هو تقنية تقوم على مبدأ التحلل الحراري للهباء الجوي. وهو يتألف من رش محلول متطاير على ركيزة سبق تسخينها إلى درجة حرارة معينة. تمكنا هذه الأنظمة من تحويل المحلول إلى نفاثة من قطرات دقيقة للغاية يبلغ قطرها بضع عشرات من الميكرونات. تصل النفاثة على سطح الركائز التي يتم تسخينها إلى درجة حرارة كافية و التي تسمح بتحلل النواتج المذابة في المحلول وتنشيط التفاعلات المسؤولة عن إنتاج الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO). تحت هذه درجات الحرارة، يتم التخلص من بعض نواتج التفاعل على الفور (العناصر المتطايرة)، لذلك يبقى المركب المرسب في الركيزة فقط (الشكل 28). لهذه الأسباب و لبساطة الآليات الداخلة في عملية الترسيب، يكون اختيار هذه التقنية مقبولاً.

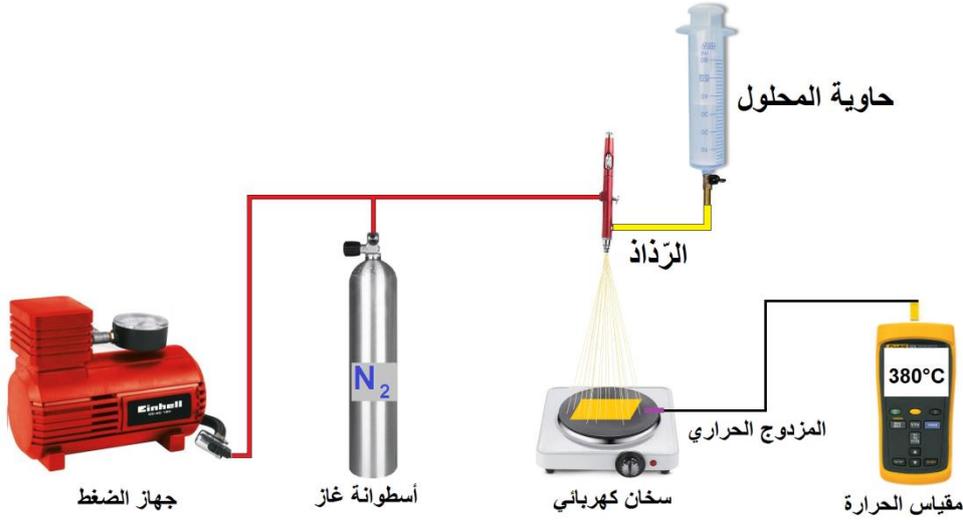
III.1.3 الرشّ أو التردّيد

يتم استخدام طريقتين بشكل عام لرش المحلول الذي يحتوي على المادة المصدر:

الرشّ بالضغط الهوائي: يتم إنتاج الضباب بواسطة غاز مضغوط يجر السائل ثم يرشه.

الرشّ بالموجات فوق الصوتية: يتم إنتاج الهباء الجوي بواسطة الاهتزازات عالية التردد الناتجة داخل المحلول، ويتم ترجمته نحو السطح الحر للسائل، تتم هذه العملية داخل حجيرة موجودة في البنية الداخلية للرذاذ.

عندما يتم توجيه شعاع الموجات فوق الصوتية إلى واجهة الغاز السائل، يتم تشكيل الهباء ساخن (مثل منفذ التنفس للمرجل)، يعتمد طول النفاثة (Jet length) على شدة الصوت. يرافق هذا سخان تشكل هباء الجوي الناتج عن الاهتزازات المتولدة على سطح السائل ومن التجويف في واجهة الغاز السائل. هذه هي عملية التحلل الحراري للمحلول (Pyrosol) .



الشكل 28 . رسم تخطيطي لتقنية رش الانحلال الحراري.

III.1.4 التَّحَلل الحراري

اعتمادًا على درجة حرارة الركيزة ، اقترح سبيتز و فيجويي (Spitz and Vigié) أنماطًا مختلفة من التحلل لقطرات الهباء الجوي (الشكل 29).

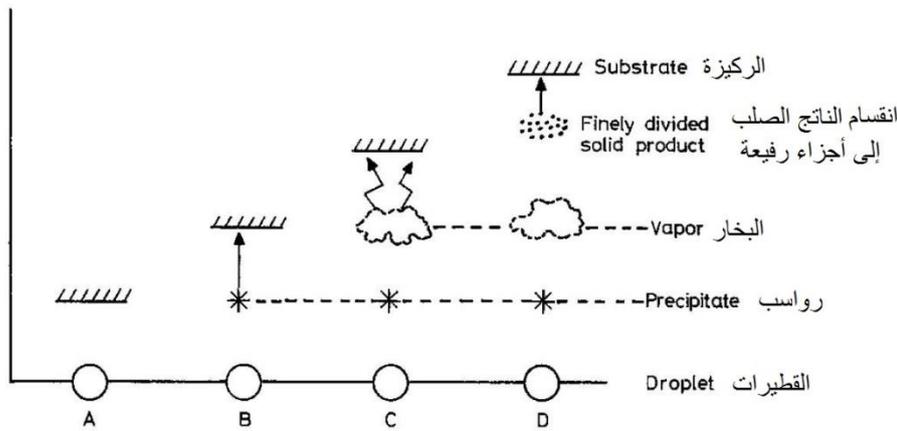
المخطط (A) : تصل القطرة إلى الركيزة ؛ يتبخر المذيب تاركًا راسبًا ثم يتحلل في الحالة الصلبة.
المخطط (B): يتبخر المذيب قبل وصول القطرة إلى السطح المراد طلاؤه ويصطدم الراسب بالركيزة ، ويتحلل إلى مرحلة صلبة.

المخطط (C): يتبخر المذيب، يذوب الراسب و يتبخر (أو يتصاعد). ثم يكون هناك انتشار للأبخرة تجاه الركيزة وإنتاج تفاعل طور غير متجانس أثناء التلامس. هذه العملية الكلاسيكية لترسب البخار الكيميائي. يمكن ملاحظة أنه من الممكن بعد ذلك تحديد منطقة التبخر ومنطقة تفاعل ، كما هو الحال في الأمراض القلبية الوعائية ، حيث تتميز منطقة التبخر هنا بمظهر أكثر تعقيدًا ، حيث يجب تبخير المذيب.

المخطط (D): عند درجة حرارة أعلى، لم يعد التفاعل الكيميائي يحدث في مرحلة غير متجانسة، ولكن في مرحلة متجانسة (غازية) مع إنتاج جزيئات مسحوق دقيقة يمكن أن تترسب على الركيزة.

يتم الحصول على أفضل الطبقات باستخدام المخطط (C) الذي يتوافق مع ظروف ترسب البخار الكيميائي. سيؤدي التوزيع الواسع لحجم القطيرات إلى عملية مختلطة.

إن التوزيع المتجانس للحجم للقطرات التي تم الحصول عليها عن طريق الرش بالموجات فوق الصوتية يجعل من الممكن ، من خلال ضبط درجة حرارة الركيزة بشكل مناسب ، أن يتم وضعها فقط في حالة (C) ، ثم تكون الطبقات التي تم الحصول عليها ملتصقة وذات نوعية جيدة جدًا.



الشكل 29. وصف عملية الترسيب التي بدأت مع زيادة درجة حرارة الركيزة.

III.1.5 المحلول الابتدائي (المصدر)

يتم تحديد تركيبة الجسيم النهائي بواسطة المواد المذابة أو المتفاعلات المنحلة في المذيب (محلول البدء) وفقاً لنسبة القياس الكيميائي المحددة مسبقاً. عادة ما يتم استخدام مواد رخيصة كسلانف، مثل النترات و الكلوريدات و الأسيئات ، والتي يتم تصنيفها كمواد متفاعلة.

غالبًا ما يستخدم الماء المقطر أو بعض الكحولات كمذيب بسبب قطبية جزيئاتها. في المحلول الرئيسي ، من الضروري القضاء على مشاكل الذوبان و انفصال الأطوار، حيث تترسب المكونات المختلفة في أوقات مختلفة. للتغلب على هذا والحصول على محاليل متجانسة ، نوصي بإضافة كمية صغيرة من الحمض (مثل التتريك أو حمض كلور الماء) أثناء التحضير. يمكن أن يختلف التركيز الإجمالي للمحلول من 0.01 إلى بضع مولات / لتر. يجب أن نلاحظ بأن هذه العوامل لها تأثير على متوسط حجم جزيئات السوائل المقذوفة من الرذاذ . وفقاً للأدبيات ، تتضمن بعض التقنيات التسخين المسبق للحل. هذا التسخين المسبق يمكن أن يكون مفيداً في بعض الأحيان ويعزز أو يسرع التفاعلات الكيميائية على الركيزة، وبالتالي زيادة معدل الترسيب وتحسين جودة الأغشية الناتجة [55].

III.1.6 تخليق أو توليد قطرات (النقل)

يمكن التحكم في تجانس وحجم المواد من خلال حجم القطرات التي تم رشها وتركيز المحلول، بينما التحكم في مورفولوجيتها (شكلها) من خلال تركيز وسرعة القطيرات التي ينتجها الرذاذ [56].

في جهاز الترسيب، يمكن نقل محلول الرئيسي إلى الركيزة بتأثير ضغط الغاز. إن للنقل بواسطة ضغط الغاز ميزتان، من ناحية، يمكن التحكم في التدفق بدقة كبيرة ، ومن ناحية أخرى، يمكن أيضاً استخدام الغازات كعناصر تفاعلية عند ترسيب الأغشية، مثل غاز ثنائي الأكسجين (O_2) عند ما نريد ترسيب أكسيد الزنك (ZnO).

ومع ذلك، بالنسبة لمعظم أنصاف النواقل المركبة، يتم استخدام غاز ثنائي النيتروجين (N_2) أو الغاز الخامل لتجنب التفاعلات الكيميائية، بين المواد المركبة و / أو المذيب، مما يؤدي إلى إضافة الشوائب. في بعض الحالات، من أجل منع أكسدة المواد، يتم استخدام خليط ثنائي من غازين، مثل مزيج من غاز ثنائي الهيدروجين (H_2) و غاز ثنائي النيتروجين (N_2) كغاز حامل .

III.1.7 التفاعل الكيميائي على الركيزة (ترسيب)

عند اقتراب قطرات الهباء الجوي (الرذاذ) من سطح الركيزة المسخنة في مجال درجات الحرارة [$200-600^{\circ}C$] ، في ظل الظروف التجريبية المناسبة، يمنع البخار المتكون حول القطرة الاتصال المباشر بين الطور السائل و سطح الركيزة. يسمح هذا التبخر للقطرات بالتجديد المستمر للبخار، وبالتالي تخضع القطرات للتحلل الحراري وتعطي تكوين أغشية ملتصقة بشدة مع الركيزة .

يشار إلى أن تفاعل الانحلال، في المرحلة الغازية، الذي يحدث على سطح الركيزة هو تفاعل ماص للحرارة يتطلب درجات حرارة عالية نسبياً لحدوث تحلل المحاليل المستخدمة (قطرات) التي تصل إلى ركائز ساخنة .

III.2 طرق التوصيف

III.2.1 تقنيات التوصيف الهيكلي

III.2.1.1 حيود الأشعة السينية (XRD)

حيود الأشعة السينية هي طريقة مستخدمة على نطاق واسع لوصف بنية البلورية و تحديد الأطوار الحاضرة في مركب كيميائي و كذا درجة التبلور، حيث تسمح بالتعرف الأطوار المتبلورة الموجودة بالمقارنة مع قواعد البيانات لأكثر من 150035 مركب مدرج في بطاقات [Inorganic crystal structure database (ICSD)] وأكثر من 1004568 بطاقة

(PDF) التابعة للهيئة المسماة التي تعرف الآن تحت إسم [International Centre for Diffraction Data (ICDD)] و التي كانت تعرف سابقا تحت التسمية [Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)]؛ و 459555. بطاقة (Crystallography Open Database COD). كما أنه يسمح بتحديد العديد من الثوابت الهيكلية مثل ثوابت الشبكة، والمواقع البلورية للذرات، وحجم واتجاه البلورات التي تشكل المادة. إن هذه التقنية تسمح أيضا بدراسة بعض الخصائص الأخرى مثل درجة التشوه و تقييم الإجهاد الداخلي. تستعمل تقنية حيود الأشعة السينية على الأوساط البلورية (كليا أو جزئيا) التي لها ترتيب دوري منظم.

III.2.1.2 مبدأ حيود الأشعة السينية

الأشعة السينية هي إشعاع كهرومغناطيسي بطول موجي يتراوح بين [10 Å – 0.01]. لكن المجال المستخدم لتوصيف المواد هو [10 Å – 0.1]. حيود الأشعة السينية هي ظاهرة تشتت متماسك تحدث عندما تتفاعل مع المادة المنظمة. تنتج الموجة المنعرجة عن تداخل الموجات المنتشرة على كل ذرة. لذلك يرتبط الحيود الأشعة السينية بنوع و مواصفات البنية البلورية.

عندما يركز شعاع الوارد من الأشعة السينية أحادية اللون على العينة (الشكل 30)، فإن الشعاع الوارد يتفاعل مع سحابة الإلكترونات للذرات فإذا كانت للعينة بنية بلورية، ستحدث حينئذ ظاهرة الحيود، عندما تكون الموجات المرتبطة بالأشعة السينية على تعاكس في الطور فإنها تنطفئ، أما إذا كانت على توافق في الطور فإنها تكون بناءة و أشعة منعكسة أكبر شدة، والتي تحدث عندما يتم استيفاء شرط براغ (Bragg condition) الذي يعبر عنه المعادلة التالية:

$$(18) \quad 2d_{(hkl)} \cdot \sin \theta_{(hkl)} = n\lambda$$

حيث:

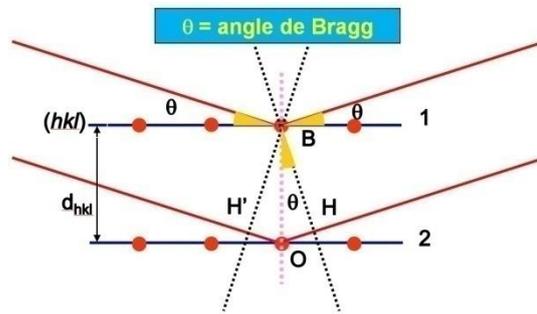
λ : الطول الموجي للشعاع الوارد.

n : رتبة الإنعكاس.

$\theta_{(hkl)}$: زاوية الورود التي تحقق شرط براغ.

$d_{(hkl)}$: المسافة بين المستويات الذرية للشبكة البلورية

يعتمد شرط براغ (Bragg Condition) على المسافة بين المستويات الذرية للشبكة البلورية، لذا فإن كل عائلة من المستويات الذرية (hkl) ذات المسافة (d) تكون مصدرا لحزمة أشعة سينية مُحادة بزوايا الورود (θ).



الشكل 30 . تحقيق شرط براغ من أجل حدوث الحيود.

III.2.1.3 الجهاز

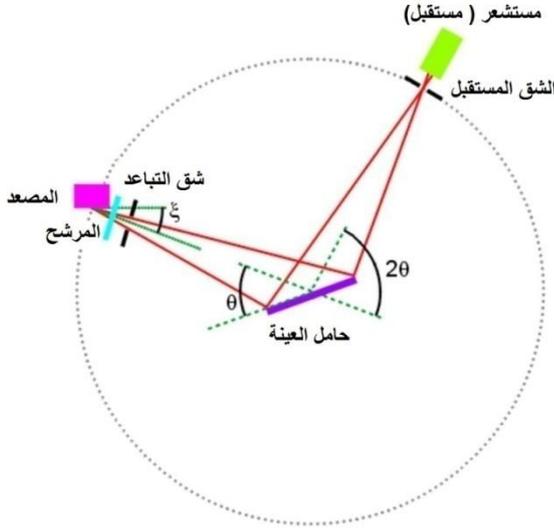
يتم تنفيذ عمليات جمع المعطيات باستخدام جهاز قياس الحيود من نوع (X'Pert MPD Philips)، باستعمال إعداد مسح زاوي بسيط ($2\theta - \theta$) أي (simple scan goniometer)، بخطوة مسح مقدارها ($2.5 \times 10^{-3} \text{ }^\circ$) و بسرعة مسح (5 s/step).

الفصل الثالث:

تقنيات معاينة و تحليل الطبقات الرقيقة

الجهاز مزود بمنظومة خطية من اللاقطات ذات 256 قناة نشطة. مصدر الأشعة السينية عبارة عن مضاد مهبط من النحاس يولد أشعة (K α) بطول موجي $[\lambda(\alpha)=1.54056\text{\AA}]$. يظهر الرسم التخطيطي للجهاز في (الشكل 32).

إذا قمنا بتنفيذ حيود الأشعة السينية بواسطة عينات أغشية أكسيد الزنك المرسبة باستخدام تكوين براغ - برينتانو (Bragg-Brentano configuration) لمقياس الزوايا ، من أجل الحصول على حصل مخطط حيود يمثل شدة الخطوط كدالة لزاوية الانعكاس (2 θ) (الشكل 31).



الشكل 32. تكوين براغ - برنطانو (Bragg-Brentano configuration) لمقياس الزوايا .

الشكل 31 . جهاز تسجيل مخططات حيود الأشعة السينية من نوع إكسبرت فيليبس.

III.2.1.4 الظروف التجريبية

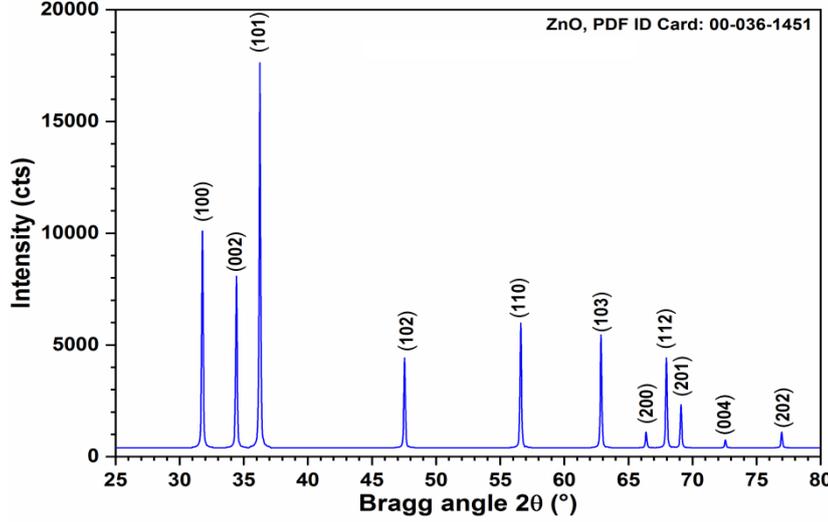
يتم تسجيل مخططات الحيود ، من شدة الانعكاس (I) بدلالة (2 θ) بالنسبة لسطح العينة ، بواسطة مقياس حيود المسحوق ، من نوع (X'Pert MPD Philips)، يعمل وفق هندسة براغ - برينتانو (Bragg-Brentano geometry) تحت الظروف التالية:

- يتم إنتاج مصدر الأشعة السينية عن طريق مضاد مهبط من النحاس يتم توفيرها بواسطة مولد تيار جهد 35 كيلو فولت - 30 مللي أمبير.
- الإشعاع X المستخدم هو (K α) بطول موجي $[\lambda(\alpha)=1.54056\text{\AA}]$ ، الذي تم الحصول عليه بواسطة مُوحّد اللون من الغرافيت بلوري المقوس.
- يتم وضع العينة على حامل منطبق مع مركز مقياس الزوايا.
- يتم تسجيل مخططات حيود الأشعة السينية (X-rays Diffractograms) للعينات في المجال الزاوي [20° - 60°] بخطوة 0.017 درجة.
- تم تحديد الأطوال الحاضرة في العينة باستعمال بطاقات (ICSD) و (PDF-2) المتوفرة مع برنامج التحليل (HighScore Plus ver.3.0.5).

III.3 تحديد الخصائص البنيوية

III.3.1 قرائن ميلر

إن الشكل (32) يوضح مخطط حيود الأشعة السينية (XRD) لمسحوق ZnO قياسي متكافئ القياس، و الموافق للبطاقة رقم (00-036-1451). لقد اعتمدنا هذه البطاقة و مخطط الحيود المرافق لها كمرجعاً لقياساتنا و كل الحساب في هذه المذكرة. على أساس حيود الحيود، الخاص بـ ZnO، اعتمدنا على لتحديد قيم الانعراج المختلفة المقاسة على عينات ZnO الخاصة بنا.



الشكل 33. مخطط حيود الأشعة السينية لأكسيد الزنك النقي منمذج من خلال بالطاقة المرجعية (PDF: 00-036-1451).

تسمح لنا المقارنة بين البطاقة المرجعية المنتخبة و تسجيلات المتحصل عليها من خلال القياسات على العينات المدروسة، من تحديد رموز مستويات الحيود الثلاثة الأولى و هي بالترتيب انطلاقاً من قيم الزوايا الصغرى (100)، (002)، (101).

III.3.2 معامل الإتجاه التفضيلي

إن معرفة الإتجاه التفضيلي مهم جداً، لأنه يعطي لنا تصوراً عن إتجاه و جهة نمو الحبيبات المكونة للأغشية و بالتالي نمو الغشاء في حد ذاته؛ كما يمكننا من التحكم جهة و طريقة النمو عن طريق تحضير الركيزة مسبقاً و بمواصفات معينة. يمكن حساب معامل الإتجاه التفضيلي لغشاء المحضر باستخدام المعادلة:

$$Po(hkl) = \frac{I(hkl)}{\sum_{all\ peaks} I(hkl)} \quad (Po: Preferential orientation variable) \quad (19)$$

حيث أن $I(hkl)$ هي الشدة المقاسة للقيمة.

و التي تسمى بعلاقة (Muller-Nowoczin-Schmitt) [57] حيث نصف الإتجاه السائد أو التفضيلي للمستوى البلوري (hkl) في الأغشية متعددة التبلور. إذا كان المستوى البلوري (hkl) هو الوحيد الموجود و بالتالي هو السائد تماماً فإن معامل التشكيل له يساوي الوحدة أي $[Po(hkl) = 1.0]$.

III.3.3 قياس المسافات بين الشبكية

في الواقع، يقابل كل زاوية حيود (θ) مستوى شبكي (hkl) و الذي يمثل مجموع المستويات الذرية التي تعكس الأشعة عند نفس الزاوية، و المسافة (d) بين مستويين متتاليين من نفس العائلة العاكسة. تربط علاقة براغ كل من زاوية الحيود و المسافة بين المستويات الذرية و طول موجة الإشعاع المنعكس حسب المعادلة (18)

ومع ذلك، فإننا نعلم أنه بالنسبة للخلية البلورية، هناك علاقة تربط بين المستويات ذات قرائن ميلر (hkl) والمسافة بين المستويات الذرية في الشبكة البلورية للمادة المعنية و ثوابت هذه الشبكة.

في حالتنا هذه، فإن لأكسيد الزنك شبكة بلورية من النوع السداسي المتراس (hexagonal compact)، المسافة بين المستويات الذرية في هذه الشبكة تعطى بالعلاقة التالية:

$$(20) \quad d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{4\left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{3}\right) + \frac{l^2 a^2}{c^2}}}$$

حيث:

(hkl) : قرائن ميلر للمستويات العاكسة.

$d_{(hkl)}$: المسافة بين المستويات الذرية للشبكة البلورية

a, c : ثوابت الشبكة.

III.3.4 قياس حجم الحبيبات (القد الحبيبي)

من المعلومات التي يمكن لنا استنتاجها من مخطط حيود الأشعة السينية هو القد الحبيبي (الحجم المتوسط للحبيبات) المكونة لأغشية أكسيد الزنك المترسبة. لحساب القد الحبيبي نستعمل علاقة شيرر (Scherrer) التي تعطي قيمة القد انطلاقاً من β ، و التي تمثل قيمة العرض عند منتصف ارتفاع (Full Width Half Maximum) أو قيمة العرض التكاملية (Integral Width) لقمة حيود (الشكل 33) :

$$(21) \quad D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{(hkl)} \cdot \cos \theta_{(hkl)}}$$

حيث:

λ : الطول الموجي للشعاع الوارد.

k : ثابت الهيئة أو معامل الشكل، يعطي قيمة حسب الشكل المفترض للحبيبات.

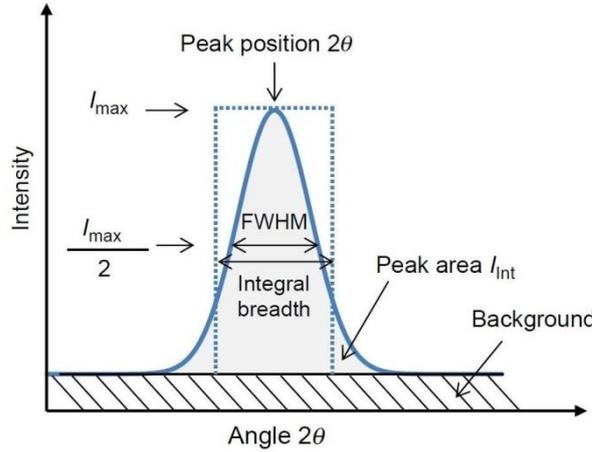
$\theta_{(hkl)}$: زاوية الورود التي تحقق شرط براغ.

$\beta_{(hkl)}$: العرض عند منتصف ارتفاع أو العرض التكاملية لقمة حيود (راديان)

يعتمد اختيار قيمة معامل الشكل على الشكل الافتراضي للحبيبات البلورية (الجدول 10):

الجدول 10. أهم القيم الاختيارية لثابت الشكل

قيمة معامل الشكل		
$\beta_{(hkl)} = \text{integral width}$	$\beta_{(hkl)} = FWHM$	شكل أو هيئة الحبيبة البلورية
1.07	0.87	كرة
1.00-1.16	0.83-0.91	مكعب
0.94-1.39	0.73-1.03	هرم رباعي منتظم
1.04-1.14	0.82	ثمانية الأوجه



الشكل 34. اعرض عند منتصف الإرتفاع و العرضي التكامل ل قمة حيود.

/

III.3.5 كثافة الإنخالات

كثافة الإنخالات (d) هو مصطلح يطلق على عدد الخطوط التي يظهر بها الانخلاع داخل التركيب البلوري للمادة ، و هو مؤشر لجودة التركيب البلوري الذي يعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$(23) \quad d = \frac{1}{D^2} \quad [m^{-2}]$$

III.3.6 قياس الإجهادات

يمكن حساب الضغوط الداخلية من التعبيرات التالية:

$$(24) \quad \sigma = \left[2c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12}) \cdot c_{33}^{film}}{c_{13}} \right] \cdot \varepsilon_{zz}$$

$$(25) \quad c_{33}^{film} = \frac{0.99 \times c_{33}^{crystal}}{(1 - \varepsilon_{zz})^4}$$

$$(26) \quad \varepsilon_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

حيث Cij ثوابت المرونة لأكسيد الزنك (ZnO) المعطاة بالقيم التالية [58] :

$$c_{33} = 210.0 \text{ GPa}$$

$$c_{13} = 106.1 \text{ GPa}$$

$$c_{12} = 118.0 \text{ GPa}$$

$$c_{11} = 207.0 \text{ GPa}$$

III.4 تقنيات التوصيف البصري

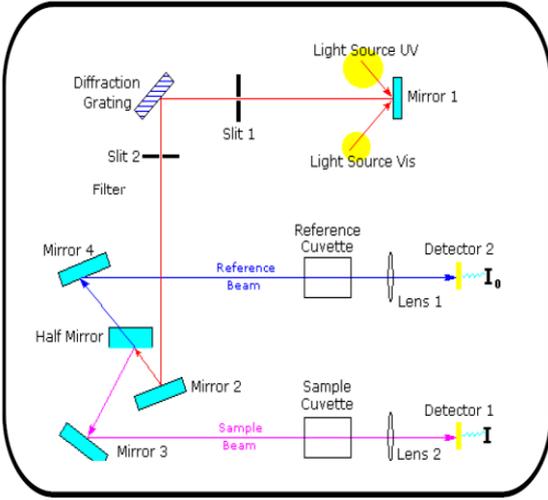
III.4.1 التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية

يميز الباحثون عموماً عدة مجالات لتحليل الطيفي وفقاً لمجال الطول الموجي الذي يتم فيه إجراء القياسات المرغوب فيها. من الناحية العملية يمكننا ذكر المجالات التالية: مجال الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-visible) و مجال الأشعة تحت الحمراء (Infra rouge) و مجال الميكروويف (micro-ondes). في هذه الدراسة، استخدمنا مطياف الضوئي ذو الشعاع المزوج (الشكل 34). يوضح المخطط المبين على (الشكل 35) المكونات الداخلية له و كيفية تواصلها مع بعضها البعض. كما يظهر المخطط مسارات الأشعة الكهرومغناطيسية المستعملة، حيث نرى مسار الشعاع المحلل للعينة المرجعية و مسار الشعاع المحلل للعينة المدروسة حيث يمكننا هذا المطياف من الحصول على رسومات المنحنيات و التي تمثل تغيرات

الفصل الثالث:

تقنيات معاينة و تحليل الطبقات الرقيقة

النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية-المرئية والقريبة [200 - 1200 nm]. من خلال استغلال هذه المنحنيات. من الممكن تقدير سمك الأغشية، وتحديد خصائصه البصرية، وعتبة الامتصاص البصري، ومعامل الامتصاص، و عرض نطاق التكافؤ، ومؤشر الانكسار.



الشكل 36 . مخطط بين التركيبية الداخلية للمطياف البصري.



الشكل 35. مطياف بصري مع جهاز التحكم و جمع المعطيات.

III.4.2

III.4.3 قياس النفاذية

يتم تعريف معامل النفاذية ، أو النفاذية T ، على أنه نسبة شدة الضوء النافذ إلى شدة الضوء الوارد.

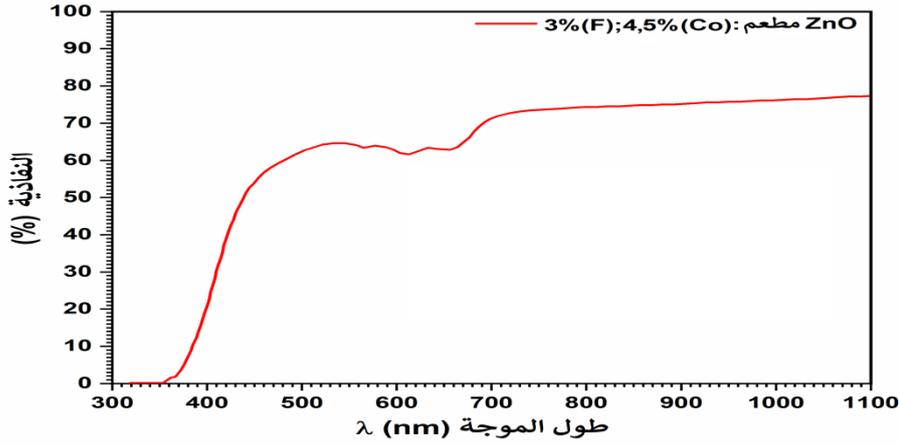
$$(27) \quad T = \frac{I_T}{I_0} \times 100 \quad [\%]$$

لقياس النفاذية، قمنا بترسيب طبقات أكسيد الزنك (ZnO) على ركائز زجاجية. إختيار هذا النوع من الركائز ضروري لأنه لا يمتص الضوء في المجال الطيفي المدروس. تم استخدام ركيزة زجاجية نظيفة بدون أي ترسيب عليها في مسار الشعاع المرجعي للمطياف الضوئي من أجل الحصول على المخطط المرجعي لتصحيح المخططات الناتجة عن تحليل الأغشية المرسبة.

من أجل رسم الأطياف ، يقوم جهاز كمبيوتر متصل بالمطياف الضوئي بإعادة إنتاج الأطياف التي تمثل نفاذية الغشاء الرقيق، كدالة للطول الموجي للحزمة الواردة .

المنحنى المبين على (الشكل 36) يمثل أحد الأطياف المتحصل عليها خلال هذا العمل. حيث نميز بين مجالين:

- مجال نحو الأطوال الموجية الطويلة ، حيث تظهر النفاذية سلسلة من أهداب التداخل بسبب الانعكاسات المتعددة في غشاء أكسيد الزنك (ZnO). يمكن استغلال هذا المجال من أجل تحديد سمك الطبقة وقرينة الانكسار.
- المجال الثاني، حيث تبدأ النفاذية في الانخفاض بسرعة ، سيتم استخدامه لتحديد عتبة الامتصاص البصري.



الشكل 37. طيف النفاذية نوعي لغشاء شفاف لأكسيد معدني.

III.4.3.1 طريقة أهداب (أخاديد) التداخل

في المنطقة ذات الشفافية العالية، حيث يلاحظ ظهور بعض أهداب التداخل و التي تتميز بتشكل تموجات في جزء من المنحنى تسمى "تموجات النفاذية". يبين بعض الباحثين إمكانية استغلال هذه الأهداب من أجل الحصول على بعض المقادير الفيزيائية المميزة للغشاء المرسب (الشكل 37).

الرّكيزة الشفافة، التي يكون سمكها أكبر بكثير من سمك الطبقة d ، لديها قرينة انكسار (s) ومعامل الامتصاص (α_0) ؛ أما قرينة انكسار الهواء فهي $(n_0=1)$ ؛ نعرف (t) معامل النفاذية، و (α) معامل الامتصاص للغشاء، (λ) هو طول الضوء الوارد، (n) قرينة الانكسار للغشاء الرقيق.

باستخدام المعاملات (الثوابت) الفيزيائية المعروفة في طيف النفاذية الذي تم الحصول عليه، يمكننا تحديد سمك الطبقة على النحو التالي:

في حالة كون الطبقة سميكة من ناحية وسلسة من ناحية أخرى ، تحدث انعكاسات متعددة للضوء بين السطح السفلي الملامس للركيزة والسطح الحر للغشاء، مما يؤدي إلى تشكل أهداب تداخل في الطيف النفاذية كما تم الإشارة إليه أعلاه، حيث نلاحظ ظهور حدود عظمى $(T_{M1}, T_{M2}, T_{M3}, \dots, T_{Mi})$ و حدود دنيا $(T_{m1}, T_{m2}, T_{m3}, \dots, T_{mi})$ عند أطوال موجية معينة $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_i)$ ، مثل ما هو موضح على (الشكل) .

لتكن قيمتي قرينة الإنسكار للغشاء (n_1) و (n_2) من أجل حدين أعظميين متتاليين (T_{M1}, T_{M2}) عند الموجتين (λ_1, λ_2) . في هذه الحالة يتم تحديد (d) قيمة سمك الغشاء من العلاقة التالية:

$$(28) \quad d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(\lambda_1 \cdot n_2 - \lambda_2 \cdot n_1)}$$

و تحسب قرائن الإنسكار للغشاء (n_1) و (n_2) من أجل الأطوال الموجية (λ_1) و (λ_2) من العلاقة :

$$(29) \quad n_{1,2} = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - s^2)}}$$

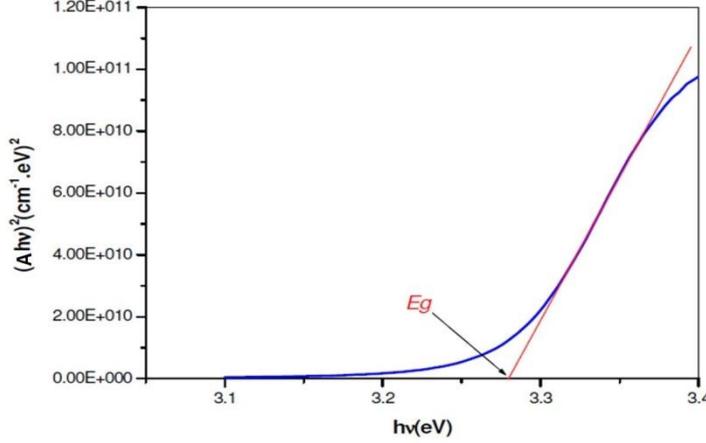
أما المقدار $N_{1,2}$ ، فيحسب بالعلاقة التالية:

$$(30) \quad N_{1,2} = 2s \left[\frac{T_M - T_m}{T_M \cdot T_m} \right] + \left(\frac{s^2 + 1}{2} \right)$$

$$(36) \quad (Ah\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$$

عندما ينعدم المقدار $[(Ah\nu)^2 = 0]$ ، فإن $h\nu - E_g = 0$ $E_g = h\nu$

إن تقاطع هذا المستقيم مع محور الطاقة للفوتون يعطي قيمة طاقة الفجوة البصرية أو النطاق الفاصل (E_g) (الشكل 38).



الشكل 39. تعيين الفاصل الطاقى بيانياً.

III.4.3.4 قياس طاقة أورباخ أو طاقة الفوضى (Urbach energy)

عندما تحدث فوضى أو اضطرابات داخل المادة، تتسبب في حدوث تغيرات في المسافات بين الذرات أو أطوال الروابط أو زوايا بين هذه الذرات. الرابطة في المادة. إن المقدار الفيزيائي المسمى "طاقة أورباخ" معامل هام يعبر عن حالة الفوضى في المادة عند حدوث امتصاص للأشعة الكهرومغناطيسية.

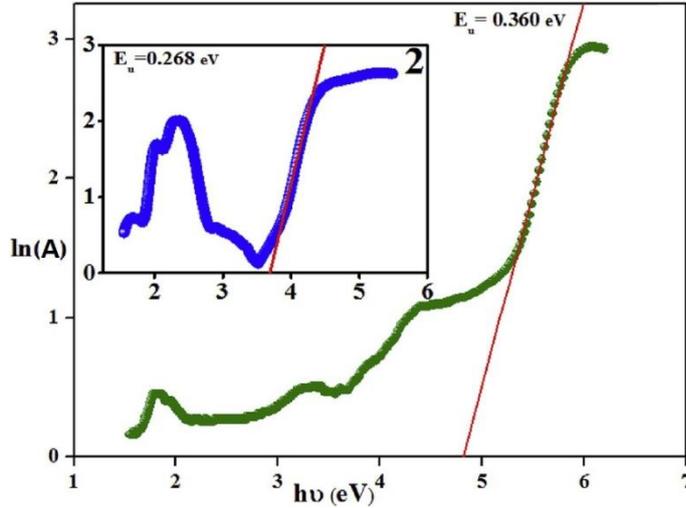
وفقاً لقانون أورباخ ، يكون التعبير عن معامل الامتصاص من الشكل التالي:

$$(37) \quad A = A_0 \cdot e^{\frac{h\nu}{E_U}}$$

من أجل تعيين قيمة طاقة أورباخ، يمكن استغلال المنحنى البياني الذي يمثل تغيرات اللوغاريتم النّبييري للامتصاصية ($\ln A$) بدلالة الطاقة العنصرية لفوتون $[h\nu \text{ (eV)}]$. ثم نمذجة الجزء المتزايد من المنحنى بخط مستقيم معادلته مستخرجة العلاقة السابقة و هي [59]:

$$(38) \quad \ln A = \frac{1}{E_U} h\nu + \ln A_0$$

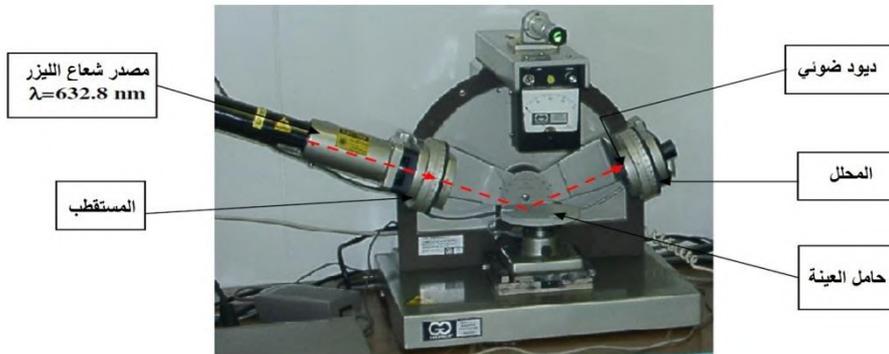
نلاحظ أن طاقة أورباخ تمثل مقلوب معامل التوجيه لهذا المستقيم (الشكل 39).



الشكل 40. تعيين قيمة طاقة أورباخ من البيان.

III.4.4 قياس بتقنية الـ (Ellipsométrie)

قياس الإهليلجية (Ellipsometry technique) هي عبارة عن تقنية تحليل سطحي بصري تستند إلى قياس التغيير في حالة استقطاب الضوء بعد الانعكاس على سطح مستو ، ويتكون من مصدر ليزر (He-Ne : $\lambda=632.8 \text{ nm}$)، المستقطب والمحلل والمعوض و المرشح والكاشف (الشكل 40). يمكن تعديل زاوية ورود شعاع الليزر عند الزوايا: 30، 50، أو 70 درجة. بمجرد بدء تشغيل الجهاز ، يتم تثبيت أذرع المستقطب والمحلل بزاوية 70 درجة ، ثم يتم نقل العينة بحيث يتم تركيز الشعاع المنعكس بشكل جيد على فتحة المحلل ، في النهاية ، تتم مناورة براميل المستقطب والمحلل للحصول على أقصى قدر من الانطفاء للشعاع المنعكس على مستوى المستقبل المستشعر ، و نسجل قيم سمت الجهاز ، يتم استخدام برنامج لحساب سمك الطبقة و قرينة الانكسار.



الشكل 41 . جهاز قياس الإهليلجية (Ellipsomètre) من نوع (Controlab).

III.5 تقنيات التوصيف الميكانيكي

III.5.1 قياس بتقنية الـ (Profilométrie)

III.5.1.1 مبدأ قياس

يتحرك المجس ذو الرأس الماسي بسرعة ثابتة على طول خط محدد على الجزء المحدد من العينة. من خلال بقاء هذا المجس على اتصال دائم مع سطح الغشاء، تكون له حركة عمودية يتم تسجيل إلكترونياً ، كما هو مبين على (الشكلين 41 و 42) .

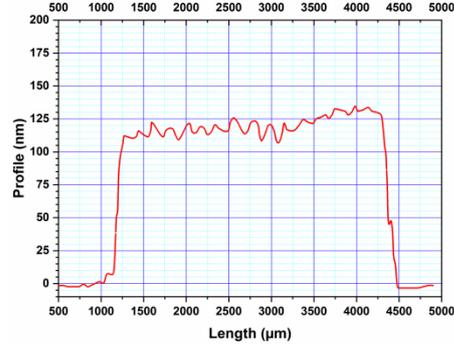
III.5.1.2 تحديد سمك الطبقة

يتم قياس سمك الغشاء المرسب بمقياس البروفيلومتر ذو مجس ميكانيكي، حيث يوضع الجهاز على أرضية مصنوعة من قطعة رخام كثيف ليصبح هذا الجهاز مقاوما للاهتزاز و تتم القياسات في غرفة مكيفة.

يتم تحديد سمك الطبقات باستخدام خطوة تم الحصول عليها عن طريق إرفاق مشبك (سلك التنغستين الرقيق) بالركيزة الزجاجية. يتم أخذ العديد من القياسات عمودياً على الخطوة ، و على كل طول المسار المحدد .



الشكل 43. قياس السماكة باستخدام البروفيلومتر .



الشكل 42. المظهر الطبوغرافي لطبقة رقيقة.

III.5.2

III.5.3 تقنيات توصيف الكهربائية

III.5.3.1 طريقة المسابر الأربعة

يتم تنفيذ قياسات الناقلية الكهربائية عموماً بتقنيات كثيرة منها: تقنية القياس بالمسبرين و تقنية المسابر الأربعة. في هذا العمل ، استعملنا طريقة المسابر الأربعة ، كما هو مبين على (الشكل 43).

طريقة المسابر الأربعة هي طريقة تجريبية شائعة الاستخدام لقياس المقاومة المربعة و / أو المقاومة لأنصاف النواقل الصلبة. وترتكز هذه الطريقة على ضغط أربعة مساري مدببة جيداً على سطح العينة. لمساري مصنوعة من مادة ضعيفة المقاومة الكهربائية مثل الذهب. توضع هذه المساري بوضعية اصطفاة على خط مستقيم واحد، بحيث تكون المسافة الفاصلة بين مسريين متتاليين متساوين و حيث أن هذه المسافة صغيرة مقارنة بمساحة العينة المدروسة.

نرسل تيار كهربائي شدته (I) بين المسريين (1) و (4)، ثم نقيس فرق الكمون الكهربائي (ddp) بين المسريين الآخرين (2) و (3).



الشكل 44 . منظومة قياس المقاومة النوعية للأغشية الرقيقة بتقنية المسابر الأربعة.

إذا كان السمك ضئيلاً مقارنة بالأبعاد الأخرى، فيمكننا بناء نموذج ثنائي الأبعاد للناقلية الذي يعطي:

$$(39) \quad \frac{U}{I} = \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right) \cdot \frac{\rho}{d} \quad [\Omega]$$

حيث:

ρ : الناقلية الكهربائية للطبقة.

d : سمك الطبقة.

U : فرق الكمون الكهربائي المقاس.

I : شدة التيار الكهربائي المرسل في سطح العينة.

و عليه يمكن كتابة عبارة الناقلية الكهربائية للطبقة الرقيقة كما يلي:

$$(40) \quad \rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right) \cdot \frac{U}{I} d \quad [\Omega \cdot m]$$

الفصل الرَّابِع

IV الفصل الرابع: تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

IV.1 مقدمة

في هذا الفصل، نقدم أولاً خطوات تحضير المحلول وتنظيف الركيزة ونظام الترسيب المستخدم لتصنيع طبقات ZnO الرقيقة بواسطة رذاذ الانحلال الحراري، وهذا بديل بسيط نسبياً يستخدم الوسائل التقليدية. في الجزء الثاني من هذا الفصل نقدم النتائج ومناقشاتهم حول الطرق المختلفة لتوصيف هذه الطبقات.

IV.2 إعداد عينة

IV.2.1 شروط التحضير

يتم ترسيب الطبقات الرقيقة من ZnO غير المطعم و المطعم على ركائز زجاجية بواسطة تقنية الرش. يقدم (الجدول 11) المعلمات المختلفة المثلى لإعداد عيناتنا.

الجدول 11 . المعلمات مختلفة الأمثل لإعداد العينات.

شروط الترسيب	التقنية
الرش الانحلال الحراري	المواد الكيميائية
خلات الزنك مع أو بدون مطعم (كلوريد الكوبالت و الفلوريد)	الركيزة
شرائح زجاجية مستطيلة الشكل ذات الأبعاد: $1.5 \times 25 \times 75$ ملم ³ .	الضغط
2 بار تقريبا.	درجة حرارة الترسيب
380 درجة مئوية.	مدة الترسيب
25 دقيقة.	المسافة بين الركيزة و الرذاذ
22 سنتيمتر.	

IV.2.2 خطوات التحضير

IV.2.2.1 الخصائص الفيزيائية للمركبات المستخدمة

IV.2.2.1.1 الخصائص الفيزيائية لخلات (أسيتات) الزنك



الشكل 45 . خلّات (أسيتات) الزنك.

المظهر: صلب بلوري، أبيض اللون له رائحة حمض الأسيتيك (حمض الخل)، كما هو مبين على (الشكل 44).

الفصل الرابع:

تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

- الصيغة الجزيئية: $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$
- الكتلة المولية الجزيئية: 219.51 g/mol
- الحالة الفيزيائية: صلب.
- الكتلة الحجمية: 1.735 g/cm^3 عند درجة الحرارة 20°C .
- الانحلالية في الماء: 434.78 g/L عند درجة الحرارة 20°C .
- درجة الإنصهار: 237°C تحت الضغط الجوي.

IV.2.2.1.2 الخصائص الفيزيائية لكلوريد الأمونيوم



الشكل 46 . كلوريد الأمونيوم.

- المظهر: صلب بلوري، أبيض اللون له طعم مالح، كما هو مبين على (الشكل45).
- الصيغة الجزيئية: NH_4F
- الكتلة المولية الجزيئية: 37.0369g/mol
- الحالة الفيزيائية: صلب.
- الكتلة الحجمية: 1.001 g/cm^3 عند درجة الحرارة 20°C .
- الانحلالية في الماء: 820 g/L عند درجة الحرارة 20°C .
- درجة الإنصهار: مادة لها خاصية التسامي.

IV.2.2.1.3 الخصائص الفيزيائية لكلوريد الكوبالت



الشكل 47 . كلوريد الكوبالت.

- المظهر: صلب بلوري ، بنفسجي(زهري) اللون عندما يكون مائي، كما هو مبين على (الشكل46)، و أزرق في حالته اللأمائية.

الفصل الرابع:

تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

- الصيغة الجزيئية: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- الكتلة المولية الجزيئية: 237.928 g/mol
- الحالة الفيزيائية: صلب.
- الكتلة الحجمية: 1.924 g/cm^3 عند درجة الحرارة 25°C .
- الانحلالية في الماء: 586 g/L عند درجة الحرارة 20°C .
- درجة الإنصهار: 86°C تحت الضغط الجوي ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، و 735°C (CoCl_2 لا مائي).

IV.2.3 إعداد المحاليل

IV.2.3.1 حساب كتل المواد الواجب استعمالها

- حالة أكسيد الزنك غير المطعم (ZnO non dopé)

أولاً ، يتم تحضير محلول متجانس عن طريق إذابة أسيتات الزنك بتركيز 0.1 mol/L في حجم 100mL من الماء المقطر. يتم حساب كتلة أسيتات الزنك بالعلاقة التالية:

$$(41) \quad m = n.M$$

و

$$(42) \quad n = C.V$$

حيث أن:

m: كتلة أسيتات الزنك (g).

n: كمية المادة (mole).

M: الكتلة المولية الجزيئية للأسيتات ($M_{\text{acétate}}=219.5 \text{ g/mole}$).

C: تركيز المولي للمحلول (mole/L).

V: حجم المحلول (L).

انطلاقاً من العلاقتين (1) و (2)، نستخرج عبارة الكتلة:

$$(43) \quad m = C.V.M$$

$$m = 0.1 \times 0.1 \times 219.5 = 2.195 \text{ g}$$

- حالة أكسيد الزنك المطعم 3% بالفلور (F) و المطعم المشترك الكوبالت (Co) بنسب مئوية من 0 إلى 5.5%.
لتحضير محلول أكسيد الزنك المطعم بعنصر الفلور (F) بنسبة 3%، يلزمنا كتلة من ZnO و كتلة من فلوريد الأمونيوم NH_4F .

- حساب كتلة أكسيد الزنك:

$$(44) \quad m(\text{ZnO}) = \frac{m(\text{acétate}) \times M(\text{ZnO})}{M(\text{acétate})}$$
$$\frac{2.195 \times 81.4}{219.5} = 0.814 \text{ g}$$

- حساب كتلة فلوريد الأمونيوم (1%):

$$(45) \quad m(F) = m(ZnO) \times \text{pourcentage de dopant}$$

$$m(F) = m(ZnO) \times \text{dopant} (\%)$$

$$m(F) = 0.814 \times 0.01 = 0.00814 \text{ g}$$

$$(46) \quad m(NH_4F) = \frac{m(F) \times M(NH_4F)}{M(F)}$$

$$m(NH_4F) = \frac{0.00814 \times 37.037}{19} = 0.0159 \text{ g}$$

كتلة فلوريد الأمونيوم (NH₄F) من أجل النسبة 3% هي : 0.0159g×3=0.0476 g

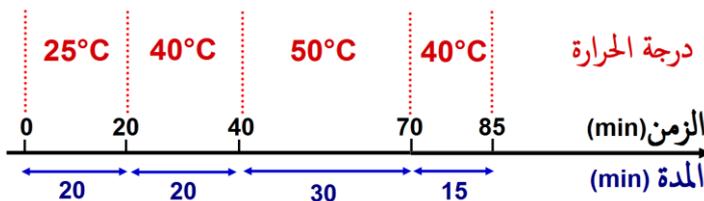
لحساب الكتلة من أجل النسب الأخرى نستعمل نفس المنهجية السابقة، و التي نحصل بها على النتائج الملخصة في الجدول التالي (الجدول 12):

الجدول 12. كتل المواد المستعملة لتحضير مختلف المحاليل.

كتلة ZnO المستعملة لتحضير من المحلول غير المطعم : m (ZnO) = 2.195 g			
الكتلة (g)		النسب المئوية للمنشطات	
NH ₄ F	CoCl ₂ -6H ₂ O	Fluorine(%)	Cobalt(%)
0.0476	0.0000	3.0	0.0
0.0476	0.0493	3.0	1.5
0.0476	0.0822	3.0	2.2
0.0476	0.1150	3.0	3.5
0.0476	0.1476	3.0	4.5
0.0476	0.1807	3.0	5.5

IV.2.3.1.1 طريقة التحضير

- من أجل تحضير المحاليل قمنا بإتباع الخطوات التالية:
- وضع الكتلة 2.195g من أكسيد الزنك في كأس بيشر نظيف.
- نضيف عليها حجم من الماء المقطر حتى بلوغ الحجم 100mL.
- نضع الكأس على المخلاط المغناطيسي المسخن، ثم نضع النطاط برفق داخل الخليط.
- نشغل المخلاط ليدور النطاط بسرعة متوسطة.
- نستمر في العملية لمدة ساعة و خمس و عشرون دقيقة تقريبا، وفق المراحل الموضحة على المخطط (الشكل 4).
- إيقاف عمليتي الخلط و التسخين، ثم ترك الخليط يستريح لمدة 24 ساعة قبل الاستعمال.



الشكل 48 . مخطط مراحل تحضير المحلول.



الشكل 49 . مخلوط مغناطيسي.

IV.2.3.1.2 تنظيف الركائز

الركائز المستخدمة في هذا العمل هي شرائح زجاجية للمجاهر. قبل الاستخدام، يتم تحضير هذه شرائح وفقاً للبروتوكول التالي:

- قطع الركائز الأصلية إلى أجزاء بالأبعاد التالية: $25 \times 25 \text{ mm}^2$.
- شطف القطع باستخدام حمض HCl المخفف والماء المقطر (H₂O 100mL+ HCl 20mL) حمض لمدة 5 دقائق.
- التنظيف بالماء المقطر.
- وضع القطع في الأسيتون و الإيثانول (50mL أسيتون + 50mL إيثانول) 5 دقائق.
- الغسل بالماء المقطر.
- التجفيف بالهواء الساخن.



الشكل 50 . جهاز الموجات فوق الصوتية لتنظيف الركائز.

IV.3 تقنية رذاذ الانحلال الحراري

IV.3.1 اختيار تقنية الرش الانحلال الحراري

هناك العديد من تقنيات الترسيب لصنع طبقات رقيقة من ZnO. في عملنا هذا اخترنا تقنية الرش الانحلال الحراري للأسباب الآتية:

الفصل الرابع:

تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

- إنها طريقة جذابة لترسيب الطبقات الرقيقة على مساحة كبيرة و بطريقة موحدة و متجانسة.
- إنها تقنية بسيطة وغير مكلفة واقتصادية، حيث يمكن تصنيع التركيب على مدى واسع.
- يمكن استخدام العديد من المنتجات في نفس الوقت ، ولا سيما المنشطات(عناصر التطعيم).
- إنها طريقة تم تطويرها لترسب الأكاسيد الموصلة وتطبيقات الخلايا الشمسية: المظهر الخشن للطبقات التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة يجعل من الممكن احتجاز الضوء.
- إنها طريقة تقدم سرعة ترسيب كبيرة .

IV.3.2 مبدأ التقنية

بعد إعداد الركائز والمحاليل، يتم إجراء ترسيب الطبقات الرقيقة وفقاً للخطوات التالية:

- نضع المحلول (10mL) في المحقنة الموصولة بفوهة الرذاذ الذي يعمل بواسطة مضخة الضغط.
- نضع حامل الركيزة فوق السطح المسخن بواسطة مقاومة حرارية، وهذا الأخير متصل بمنظم للتحكم في درجة الحرارة.
- تسخن الركيزة تدريجياً من درجة حرارة الغرفة إلى درجة الحرارة المختارة (380 °C). عند بلوغ درجة الحرارة اللازمة.
- يتم تثبيت الضغط على قيمة مختارة (2 bar)، ويتم رش قطرات دقيقة جداً على الركيزة المسخنة. هذا يسمح بتفعيل التفاعل الكيميائي بين المركبات ، وفي نهاية الترسيب ، تترك الركائز لتبرد فوق حامل الركيزة إلى درجة حرارة الغرفة.

IV.4 الخصائص الإنشائية

IV.4.1 مخططات حيود الأشعة السينية

نعرض على الشكل (الشكل 51) مخططات حيود الأشعة السينية (XRD diffractograms) المتعلقة بالعينات المدروسة، وهي طبقات أكسيد الزنك غير المطعم تماماً (un-doped ZnO)، وطبقات أكسيد الزنك المطعم بعنصر الفلور بنسبة (3%F) ، ثم طبقات أكسيد الزنك ثنائي التطعيم بعنصري الفلور و الكوبالت بالنسب التالية على الترتيب: (3%F /1.5%Co)؛ (3%F)؛ (2.5%Co)؛ (3%F /3.5%Co)؛ (3%F /4.5%Co)؛ (3%F /5.5%Co).

على جميع مخططات حيود الأشعة السينية ، نرى بوضوح أن قمم الحيود الأكثر زوايا الحيود و الموافقة لشرط براغ (Bragg Angle) قد سُجِلَتْ في المجال [30° - 40°] والتي تتوافق بشكل جيد مع البطاقة رقم (00-036-1451) للجنة المشتركة لمعايير حيود المساحيق (JCPDS). (أنظر الشكل 50).

من خلال هذه مخططات الحيود لاحظنا بأن القمم (100) ، (002) و (101) تتوافق مع قمم المسجلة على البطاقة مما يدل على أن البنية البلورية لأكسيد الزنك المرسب سداسية متراسة تبعاً لنموذج " الفورتزيت" (Hexagonal-wurtzite model)؛ لكن مع وجود إنزياحات لهذه القمم في اتجاه القيم الكبيرة لزوايا الحيود (2θ) و بنسب متفاوتة كما هو مدون في الجدول رقم (13) و موضح على (الشكل 52). حسب الملاحظات فإن هذه الإنزياحات مرتبطة بعملية التطعيم، حيث أن العينات المطعمة بعنصري الفلور و الكوبالت تكون قممها أكثر انزياحاً من العينات غير المطعمة.

و هذا يعني أنه للتطعيم المشترك (F و Co) تأثيرات على الخواص الفيزيائية لطبقات ZnO ، ولا سيما الخصائص الهيكلية (انخفاض في ثابت الشبكة c و بالتالي المسافة بين المستويات الذرية في البلورة علماً أنها تساوي نصف قيمة ثابت الشبكة c أي $d_{002} = \frac{1}{2}c$) في بنية فورتزيت سداسية).

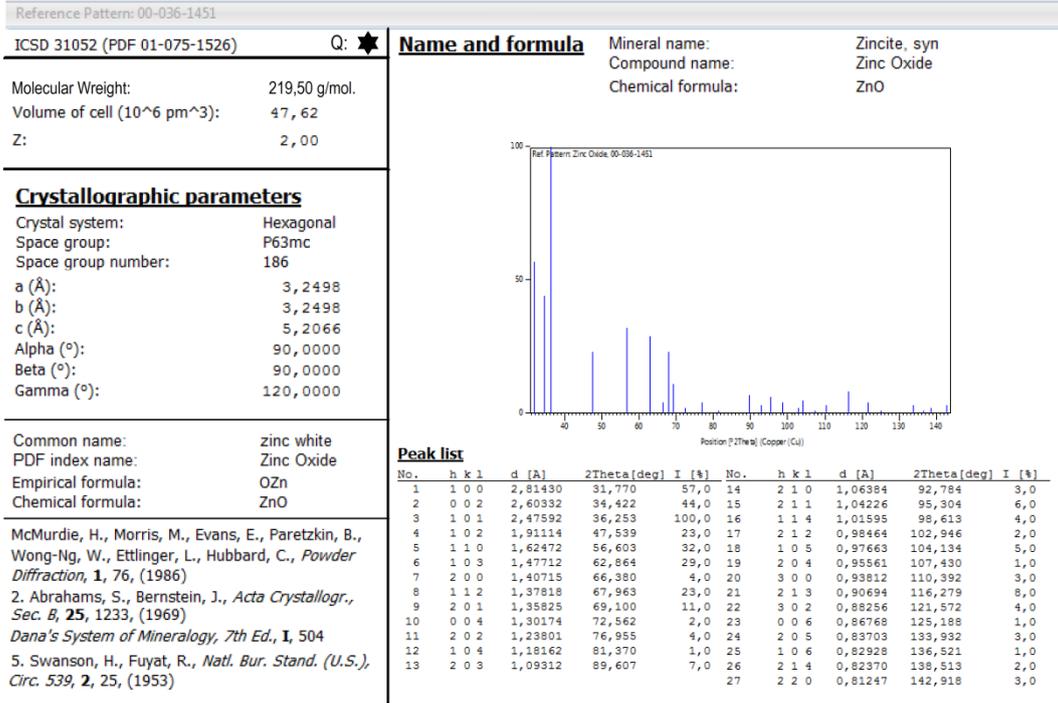
هذا يشهد على التحسن في الجودة البلورية لطبقات ZnO ثنائية التطعيم ولم تكشف ظهور أي طور ثانوي مما يشير إلى أن ذرات الكوبالت (Co) و ذرات الفلور (F) لم تدخل في تكوين مركبات جديدة بل اندمجت في شبكة البنية البلورية كذرات بديلة. يمكننا أن نتوقع بأن شوارد الفلور (F⁻) استحوذت على بعض مواقع شوارد الأكسجين (O²⁻) ؛ و شوارد الكوبالت (Co²⁺) استحوذت على بعض مواقع شوارد الزنك (Zn²⁺).

الفصل الرابع:

تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

من جانب آخر، لاحظنا أنه في حالة طبقات أكسيد الزنك غير المطعم و طبقات أكسيد الزنك المطعم بالفلور فقط يكون للحبيبات اتجاه تفضيلي موافق المحور الناظم للمستوى البلوري (002)، لكن عند إضافة عنصر الكوبالت يتغير الاتجاه التفضيلي وفق محور المستوى البلوري (101).

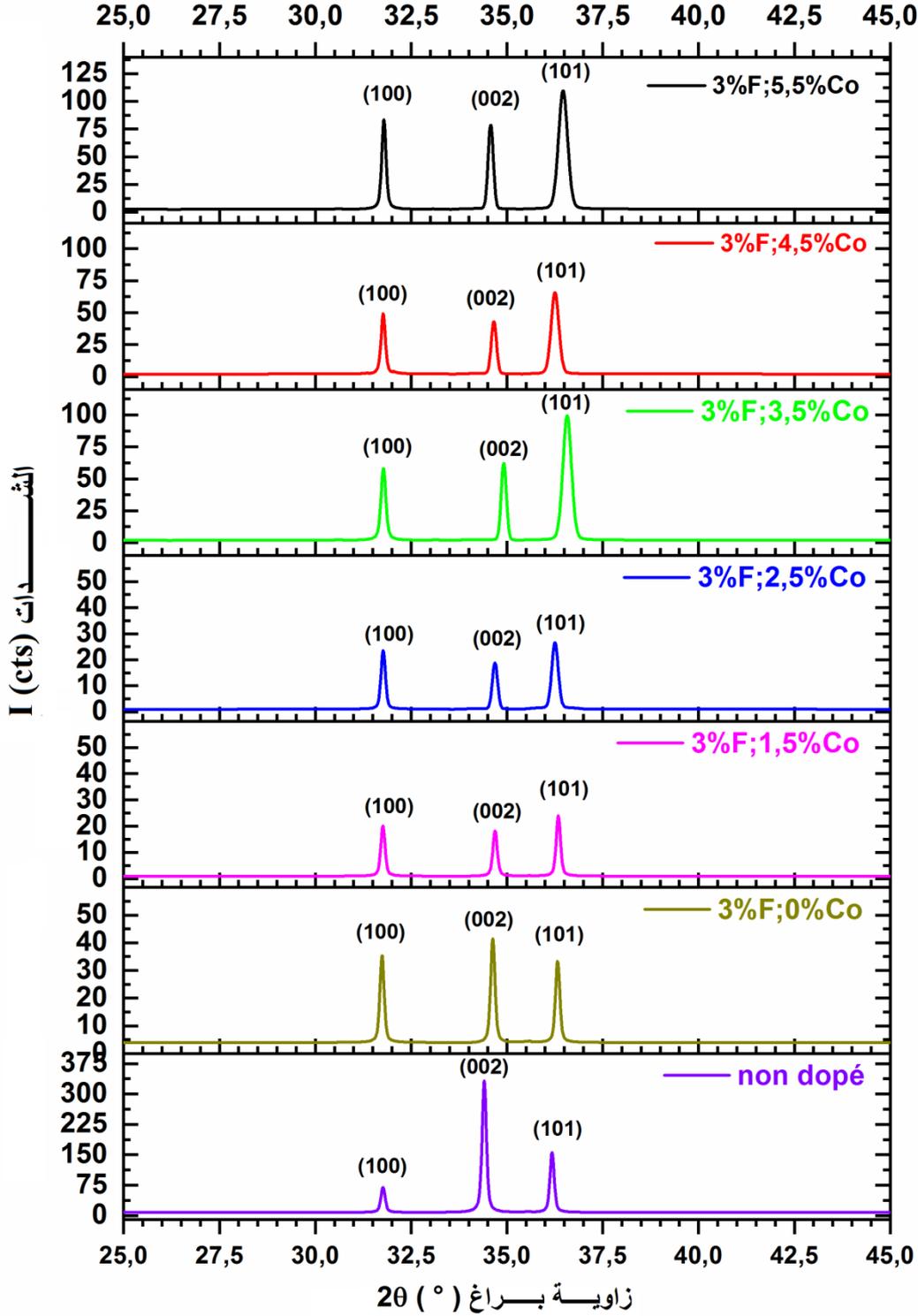
لذا فإن التطعيم المشترك يغير الاتجاه التفضيلي على طول المستوى (101) في الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك. كما يمكننا أن نستنتج من هذا أيضا أن هذا المستوى الذري هو المستوى الأقل نشاطا في البنية البلورية من نوع الفورتزيت (wurtzite) للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك. أخيرا لا يمكن أن نغفل ظهور اتجاهات أخرى مما يدل عن الطابع المتعدد البلوري لأغشية أكسيد الزنك المرسبة (polycrystalline structure of deposited ZnO thin films).



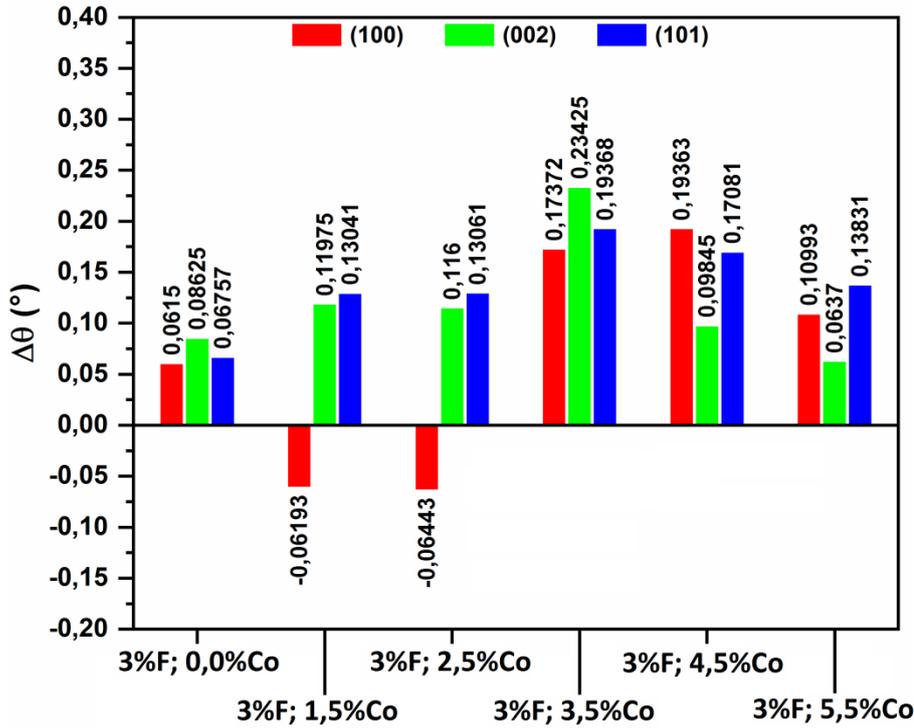
الشكل 51. البطاقة ZnO رقم (002-36-1451) للجنة المشتركة لمعايير خيود المساحيق (JCPDS).

الجدول 13. قيم الإزاحة $\Delta 2\theta$ للمستويات (002) و (101) لأكسيد الزنك غير المطعم و ثنائي التطعيم بالفلور و الكوبالت.

$\Delta\theta(101)$	$2\theta_{101}$	$\Delta\theta(002)$	$2\theta_{002}$	نسبة الفلور	نسبة الكوبالت	
(°)	(°)	(°)	(°)	(%)	(%)	
0	36,1863	0	34,4505	0	0	ZnO نقي
0,0676	36,3214	0,0863	34,6230	0	3	ZnO أحادي التطعيم
0,1304	36,4471	0,1198	34,6900	1,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
0,1306	36,4475	0,1160	34,6825	2,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
0,1937	36,5737	0,2343	34,9190	3,4	3	ZnO بتطعيم مشترك
0,1708	36,5279	0,0985	34,6474	4,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
0,1383	36,4629	0,0637	34,5779	5,5	3	ZnO بتطعيم مشترك



الشكل 52. مخططا حيود الأشعة السينية لأكسيد الزنك غير المطعم مثنائي التطعيم بالفلور و الكوبالت.



الشكل 53. مخطط انزياح القمم الثلاث الأولى المسجلة من خلال العينات المدروسة.

IV.4.2 معامل الاتجاه التفضيلي

تم حساب معامل الاتجاه التفضيلي لكافة الأغشية المحضرة باستخدام المعادلة:

$$Po(hkl) = \frac{I(hkl)}{\sum_{all\ peaks} I(hkl)} \quad (Po: \text{Preferential orientation variable})$$

حيث أن $I(hkl)$ هي الشدة المقاسة للقمة.

و التي تسمى بعلاقة (Muller-Nowoczin-Schmitt) [57] حيث تصف الاتجاه السائد أو التفضيلي للمستوى البلوري (hkl) في الأغشية متعددة التبلور. إذا كان المستوى البلوري (hkl) هو الوحيد الموجود و بالتالي هو السائد تماما فإن معامل التشكيل له يساوي الوحدة أي $[Po(hkl) = 1,0]$.

إذ وجد أن قيمة معامل الاتجاه التفضيلي لأغشية أكسيد الزنك تتأثر بعملية التطعيم. من خلال الحساب وجدنا أن الاتجاه (002) هو الاتجاه التفضيلي بالنسبة لأغشية أكسيد الزنك غير المطعم (النقي)، و هو الحال بالنسبة لأغشية أكسيد الزنك المطعم بالفلور فقط. أما بالنسبة لأغشية أكسيد الزنك ذو التطعيم المشترك بعنصري الفلور (F) و الكوبالت (Co) وجدنا أن الاتجاه التفضيلي أصبح المستوى البلوري (101) ، قد سجلت أعلى قيمة $Po(101)=0,45$ لدى الأغشية المطعمة ثنائيا بنسبة $(3\%F ; 3,5\%Co)$. الجدول التالي (الجدول 14) يلخص مجمل النتائج المتحصل عليها.

IV.4.3 ثوابت الشبكة

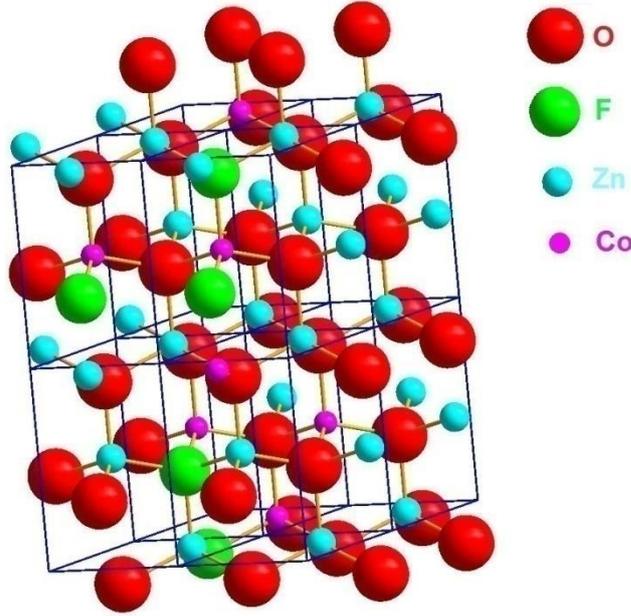
تم حساب كل من ثوابت الشبكة (a) و (c) لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقي والمطعم بالفلور (F) و الكوبالت (Co) وذلك باستخدام العلاقة (المعادلة رقم 20) فقد وجدنا أن قيم ثوابت الشبكة مقارنة للقيم النظرية الموجودة في البطاقة] a = [3.2498Å & c = 5.2066Å] (الجدول 15) حيث نلاحظ أن هنالك تناقص في قيم الثوابت مع زيادة محتوى أكسيد الزنك بعناصر التطعيم المشتركة. يمكن تفسير هذا الانخفاض في ثوابت الشبكة بحقيقة أن نصف القطر الشاردي الفعال للكوبالت ($r_{Co^{2+}} = 0.65\text{Å}$) و شاردة الفلور ($r_{F^{-}} = 1.33\text{Å}$) في تكوين رباعي السطوح أصغر من نصف شوارد الزنك ($r_{Zn^{2+}} = 0.74\text{Å}$) و الأكسجين ($r_{O^{2-}} = 1.4\text{Å}$) (أنظر الشكل). قد يكون هذا الانخفاض في معاملات الشبكة أيضًا بسبب انخفاض حجم الجسيمات النانوية بعد المنشطات المشتركة [4]. و من ناحية أخرى فمن أجل نسب التطعيم أكبر من (3.5%Co) ، لاحظنا زيادة في قيم ثوابت الشبكة والتي يمكن تفسيرها من خلال اندماج شوارد الكوبالت (Co^{2+}) و شوارد الفلور (F^{-}) دمج مع عيوب كبيرة في الشبكة. و لقد قمنا بمحاكاة البنية البلورية لأكسيد الزنك المطعم فتحصلنا على البنية الموضحة في (الشكل 53).

الجدول 14. ملخص لقيم معامل الاتجاه التفضيلي للأغشية المدروسة .

Po(101)	Po(002)	Po(001)	نسبة الكوبالت		
			(%)	(%)	
0,28	0,59	0,13	0	0	ZnO نقي
0,30	0,37	0,32	0	3	ZnO أحادي التطعيم
0,38	0,29	0,32	1,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
0,39	0,27	0,34	2,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
0,45	0,28	0,26	3,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
0,42	0,27	0,31	4,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
0,40	0,29	0,30	5,5	3	ZnO بتطعيم مشترك

الجدول 15 . قيم ثوابت الخلية البلورية لأكسيد الزنك في مختلف حالات التطعيم.

c/a	a	c	نسبة الكوبالت		
			(%)	(%)	
1,5967	3,2581	5,2023	0	0	ZnO نقي
1,5942	3,2476	5,1772	0	3	ZnO أحادي التطعيم
1,5972	3,2354	5,1675	1,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
1,5977	3,2351	5,1686	2,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
1,5910	3,2274	5,1347	3,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
1,6041	3,2253	5,1737	4,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
1,6046	3,2306	5,1837	5,5	3	ZnO بتطعيم مشترك

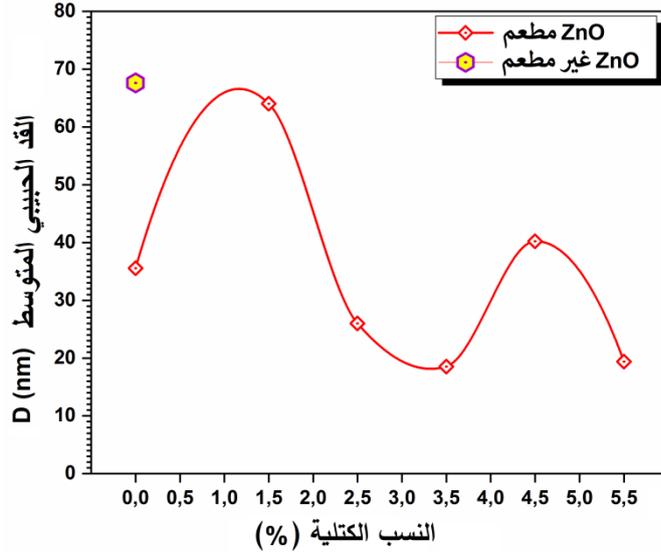


الشكل 54 . استحواذ بعض ذرات الكوبالت (Co) لموقع ذرات الزنك (Zn)، و استحواذ بعض ذرات الفلور (F) لمواقع الأكسجين (O) في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك.

IV.4.4 حساب قد الحبيبات

باستخدام قيم العرض عند نصف الارتفاع (FWHM) وصيغة شيرر (Scherrer Law) ، تمكنا من الحصول على القيم المتوسطة لقد الحبيبات الموضحة في (الشكل 54). لاحظنا أن قد الحبيبات ينخفض مع زيادة نسبة المنشطات المشتركة في الفترة (1.5 إلى 3.5٪ و 4.5 إلى 5.5٪) والتي تمثل تغلغل شوارد الكوبالت (Co^{2+}) و شوارد الفلور (F^-) في البنية البلورية لأكسيد الزنك (ZnO). و لكن في حالة التطعيم (0.0% Co) النقص في قد الحبيبات ينجم عن تغلغل شوارد الفلور (F^-) في البنية البلورية لأكسيد الزنك (ZnO). قد يكون الانخفاض في قد الحبيبات مع زيادة تركيز عنصر الكوبالت (Co) و الفلور (F) بسبب استبدال شوارد أنصافها قطرها كبير [Zn^{2+} (0.74Å) ; O^{2-} (1.40Å)] بشوارد ذات نصف قطر أصغر [Co^{2+} (0.65Å) ; F^- (1.33Å)] .

قد يكون هذا مرتبطاً أيضاً بزيادة مراكز التئوي ، والتي تمارس قوى السحب على حركة حدود الحبيبات ومعدل نمو الحبوب [5,6]. أظهرت طبقات رقيقة ثنائية التطعيم بنسبة (1.5%Co) و (4.5%Co) زيادة في قد الحبيبات (حجم الحبيبات) مقارنة بالطبقات ثنائية التطعيم الأخرى ، ولكن أقل من قد الحبيبات عند أكسيد الزنك النقي (pure ZnO). يمكن تفسير هذه الزيادة في قد الحبيبات من خلال تحسين درجة التبلور (Crystallinity ratio).



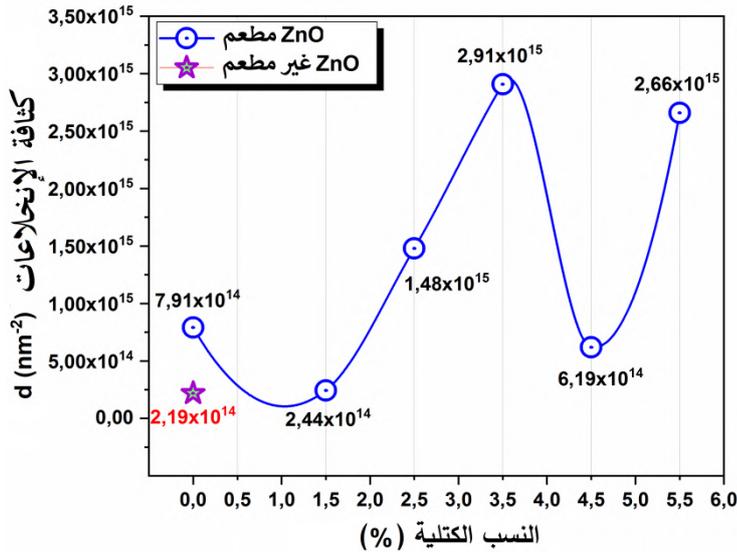
الشكل 55. تطور القد الحبيبي مع نسبة التطعيم.

IV.4.5 حساب كثافة الإنخلاعات

لتحديد كثافة الإنخلاعات في الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) ، يمكن استخدام الصيغة التالية:

$$(47) \quad d = \frac{1}{D^2} \quad [nm^{-2}]$$

يوضح (الشكل 55) تطور قيمة كثافة الإنخلاعات بدلالة نسبة التطعيم في الأغشية الرقيقة المحضرة بأكسيد الزنك (ZnO). نلاحظ أن قيمة كثافة الإنخلاعات محصورة بين القيمتين الحديتين $(2.1871 \times 10^{14} m^{-2})$ و $(2.909 \times 10^{15} m^{-2})$ ، بحيث تكون أكبر قيمة من أجل التركيز (3.5%Co) وأصغرها في العينة غير المطعمة تماما أي أكسيد الزنك النقي (pure ZnO).

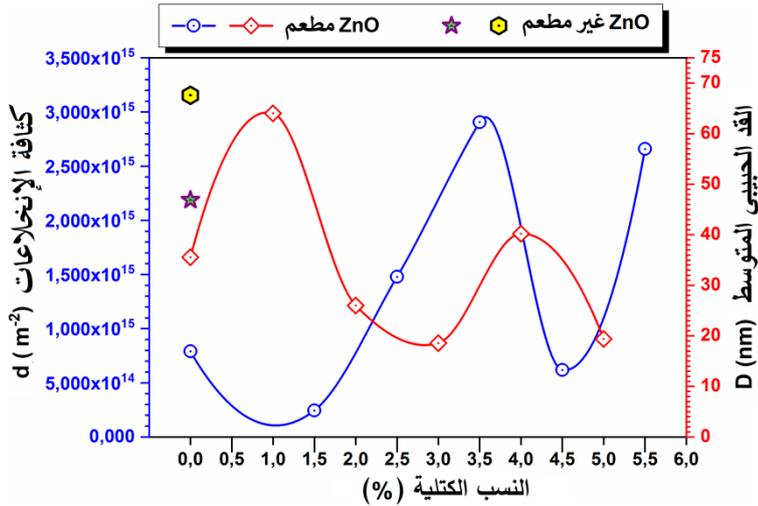


الشكل 56. تطور كثافة الإنخلاعات بدلالة نسبة التطعيم لأغشية الرقيقة المرسبة أكسيد الزنك.

IV.4.6 القد الحبيبي و كثافة الإنخلاعات

من المعلوم أن القد الحبيبي و كثافة الإنخلاعات في عينة تتناسب عكسيا بمعنى أنه كلما زاد القد الحبيبي فإن كثافة الإنخلاعات تتناقص، حيث أن تزايد القد الحبيبي في حجم معين من الغشاء يؤدي بالضرورة إلى تناقص في عدد الحبيبات في نفس الحجم و بالتالي إلى التناقص في مساحة التماس بين الحبيبات (حدود الحبيبات). إن سطوح التماس تشكل ما يسمى بحدود الحبيبات، و من الناحية الفيزيائية تعتبر حدود الحبيبات آبار للإنخلاعات، و عليه التناقص في مساحة هذه الحدود يتناسب مع كثافة الإنخلاعات.

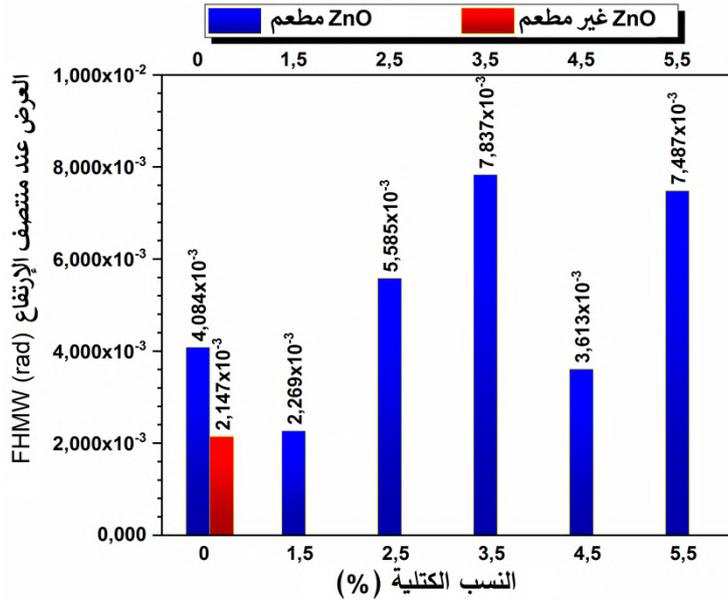
نعرض على (الشكل 56) تطور كلا من القد الحبيبي وكثافة الإنخلاعات بدلالة نسبة التطعيم للعينات المكونة من ترسيب أكسيد الزنك المطعم و غير المطعم ، و كذا العلاقة بينهما.



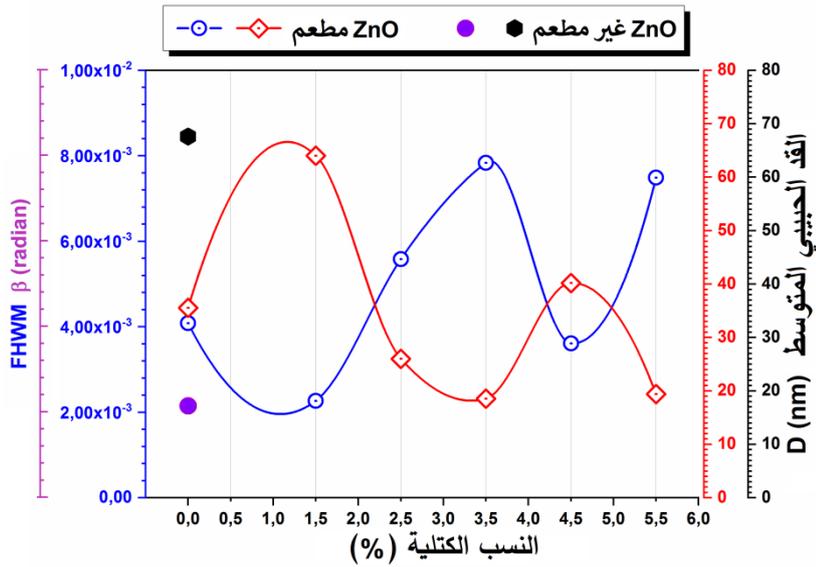
الشكل 57. مقارنة تطور القد الحبيبي مع كثافة الإنخلاعات في عينات أكسيد الزنك المطعم.

IV.4.7 القد الحبيبي و العرض عند نصف الارتفاع

يظهر الشكلان (57 و 58) تغيرات العرض عند منتصف الارتفاع (FWHM) لقمم الحيود و قد الحبيبات كدالة لنسبة لعناصر التطعيم الثنائي (التطعيم المشترك). من أجل الحسابات اخترنا القمة الموافقة للحيود على مجموعة المستويات الذرية (002). نلاحظ أن أصغر قيمة للعرض عند منتصف الارتفاع و أكبر قيمة للقد الحبيبي سجلت عند غشاء أكسيد الزنك غير المطعم و التي أخذت القيم التالية (2.147×10⁻³ rad) و (67.62 nm) على الترتيب. عند ما تمت عمليات التطعيم لاحظنا من ناحية، تذبذب في تغير هذه المقادير، و من ناحية ثانية أن جهة تطور المقدار الأول معاكس لجهة تغير المقدار الثاني. تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها من القياسات بالأشعة السينية ، حيث أن أغشية أكسيد الزنك المطعم تطعيميا مشتركا (3%F ; 1.5%Co) تتميز بحبيبات أكبر حجما حيث بلغ القد الحبيبي عندها القيمة (64.02 nm) و أن منتصف الارتفاع (FWHM) لقمم الحيود الموافقة لها أصغر عرض (2.269×10⁻³ rad).



الشكل 58. مخطط تطور العرض عند منتصف قمة (002) بدلالة نسبة التطعيم.



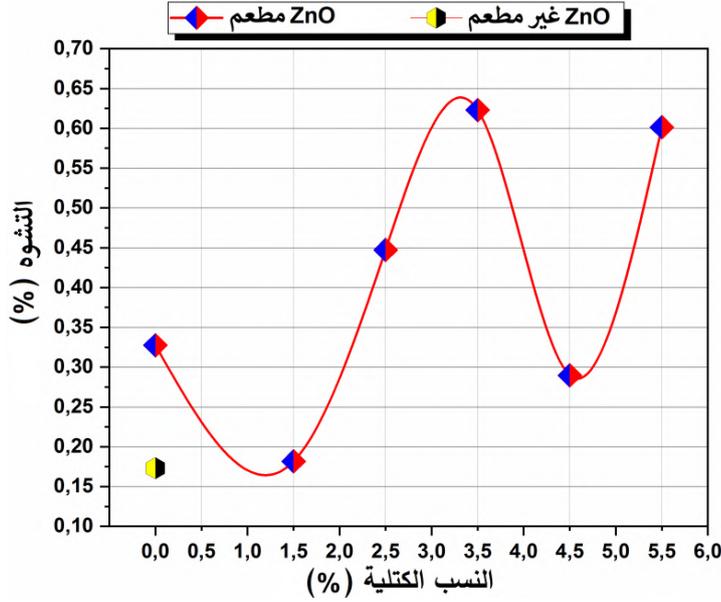
الشكل 59. مقارنة تطور القد الحبيبي و العرض عند منتصف الارتفاع كدالة لنسبة التطعيم.

IV.4.8 دراسة التشوه في الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك

لتحديد الإجهاد في الأغشية الرقيقة ZnO ، يمكن استخدام صيغة الإجهاد التالية:

$$(48) \quad \varepsilon = \frac{\beta}{4 \cdot \tan \theta} \quad [\%]$$

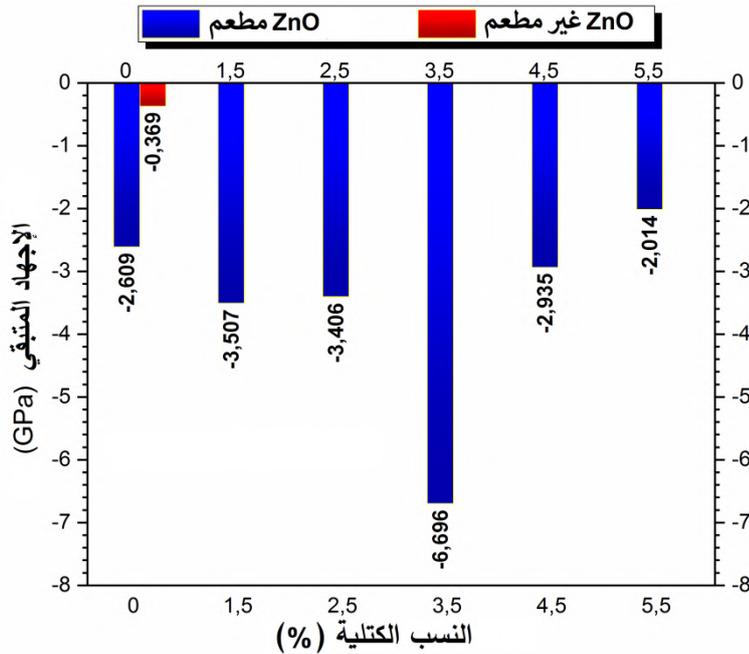
(الشكل 59) يوضح نتائج التشوه كدالة لنسبة مشاركة المنشطات في الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO). ويلاحظ أن التشوه يختلف بين (0.17 و 0.62) حيث سجلت أعلى قيمة للتشوه في الأغشية الرقيقة المطعمة بنسبة (3%F ; 3.5%Co) وأقل قيمة في الغشاء الرقيق لأكسيد الزنك النقي أي غير مطعم.



الشكل 60. تغيرات التشوه بدلالة نسبة التطعيم.

IV.4.9 دراسة الإجهاد الداخلي في الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك

في البداية، لا بد بأن نشير بأن حساب الإجهاد و التشوهات الداخلية استندت على قمة الحيود الموافقة للعائلة البلورية (002). (الشكل 60) يوضح نتائج تغير الإجهاد كدالة لنسبة عناصر التطعيم المشترك. نلاحظ أن الإجهاد أصغر في الغشاء الرقيق لأكسيد الزنك النقي (Pure ZnO) أي غير المطعم. كما نسجل أن الإجهاد في الأغشية الرقيقة المرسبة لأكسيد الزنك المطعم يتزايد حتى يبلغ أكبر قيمة مطلقة له عند حالة التطعيم بنسبة (3.5%Co ; 3%F) ، ثم يعود ليتناقص من جديد. إن الإشارة السالبة للإجهاد تشير إلى أن الطبقات الذرية للعائلة البلورية (002) خضعت لقوى انضغاط على محور الاتجاه التفضيلي المذكور سابقا في الفقرة (§).



الشكل 61. مخطط تطور الإجهاد المتبقي داخل الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة نسبة التطعيم.

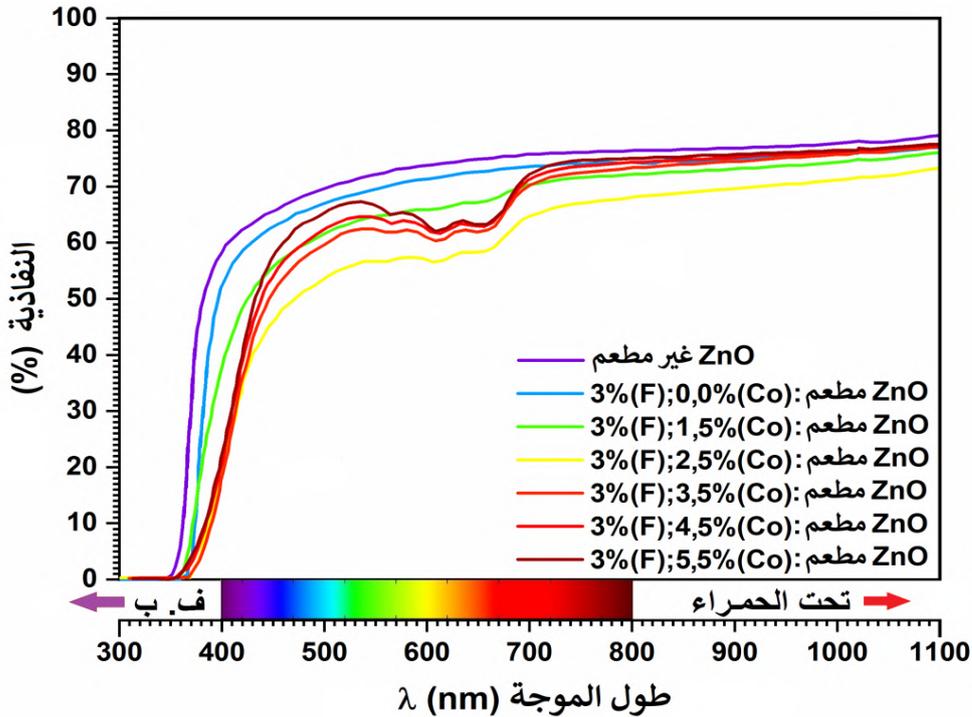
IV.5 دراسة الخصائص البصرية

في دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالفلور و الكوبالت تطعيما مشتركا، اعتمدنا على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية، حيث تسمح لنا دراسة هذه الخصائص بإعطاء فكرة عن المميزات البصرية ومن أهم هذه الخصائص النفاذية، الفاصل الطاقى، طاقة أورباخ و سمك الغشاء ، و بالتالي تصور التطبيقات الممكنة لهذه الأغشية في مجال البحوث الأساسية و مجالات تكنولوجيا أخرى، مثل البيولوجيا، الشاشات الذكية،الإلكترونيات، و الطاقة.

IV.5.1 خاصية النفاذية

بالاعتماد على قيم النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية [300 – 1100 (nm)] ، رسمت علاقة النفاذية كدالة للطول الموجي للإشعاعات الكهرومغناطيسية المسلطة على أغشية أكسيد الزنك النقي (undoped ZnO) و على أغشية أكسيد الزنك المطعم بطريقة مشتركة بعنصري الفلور و الكوبالت (Co, F co-doped ZnO) (الشكل 61).

بينت هذه النتائج (الجدول 16) بأن أغشية أكسيد الزنك النقي والمطعمة بعنصري الفلور و الكوبالت تمتلك نفاذية عالية تتراوح ما بين [70% - 80%] في منطقة الطيف المرئي والمنطقة تحت الحمراء القريبة . مع نفاذية قليلة في المنطقة فوق البنفسجية. لاحظنا بأن النفاذية تتناقص مع زيادة في تركيز المطعم المشترك (Co) ، ويرجع ذلك إلى انخفاض حجم الحبيبات مع تركيز Co مما يؤدي إلى زيادة كثافة الحدود الحبيبية ، و الذي يؤدي بدوره إلى زيادة تشتت الضوء و يقلل من النفاذية البصرية للأغشية [60]. كما أن نفاذية الأغشية تزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية المحصورة في المنطقة [350nm – 400nm] ، وتسمى هذه المنطقة بحافة الإمتصاص الأساسية، وهذا يدل على أن المادة هي نصف ناقل بفاصل طاقي واسع وأن طاقة الفوتونات في المنطقة عالية النفاذية لا تعاني من امتصاص شديد، وكذلك لنعمومة سطح الغشاء وحجم الحبيبات دور في تقليل التشتت.



الشكل 62. بيان تغير النفاذية بدلالة الطول الموجي.

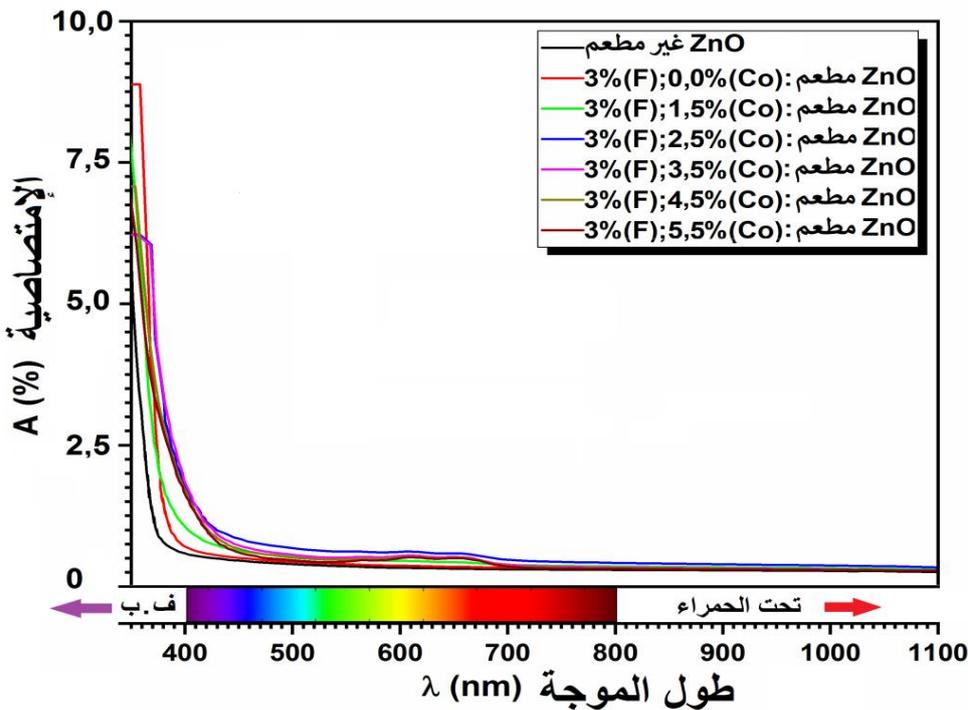
الجدول 16. ملخص قيم النفاذية لأغشية أكسيد الزنك النقي و ذو التطعيم المشترك عنصري F و Co.

النفاذية T (%)	نسبة الكوبالت (%)	نسبة الفلور (%)	
79,41	0	0	ZnO نقي
76,93	0	3	ZnO أحادي التطعيم
75,81	1.5	3	ZnO بتطعيم مشترك
73,13	2.5	3	ZnO بتطعيم مشترك
76,69	3.5	3	ZnO بتطعيم مشترك
77,27	4.5	3	ZnO بتطعيم مشترك
77,45	5.5	3	ZnO بتطعيم مشترك

IV.5.2 خاصية الإمتصاصية

يوضح (الشكل 62) أطيف الإمتصاصية لأغشية أكسيد الزنك النقي (غير المطعم) و أكسيد الزنك المطعم تطعيما مشتركا بعنصري الفلور (F) و الكوبالت (Co) بنسب مئوية كتلية مختلفة. نلاحظ أن الإمتصاصية تتناسب عكسيا مع الطول الموجي للإشعاعات الكهرومغناطيسية الواردة على الأغشية المرسبة. نسجل بداية تناقص الإمتصاصية لأكسيد الزنك النقي في مجال فوق البنفسجي عند العتبة (350 nm) تقريبا، ثم تليها عتبات الأغشية الأخرى المطعمة إلى غاية نهاية العتبات و التي تكون بجوار طول الموجة (450 nm) تقريبا و الواقعة ضمن نطاق الطيف المرئي.

ينخفض الامتصاص بشكل حاد في جميع حالات الأغشية ثنائية التطعيم المدروسة بدأ من أطوال الموجات فوق (450 nm) و يميل الامتصاص نحو نفس القيمة لجميع العينات. هذا يعني أنه في هذا المجال الموجي ، لم يعد لطول الموجة تأثير على امتصاص الأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك النقي أو تلك المشتركة التطعيم بتركيزات مختلفة من الكوبالت (Co).



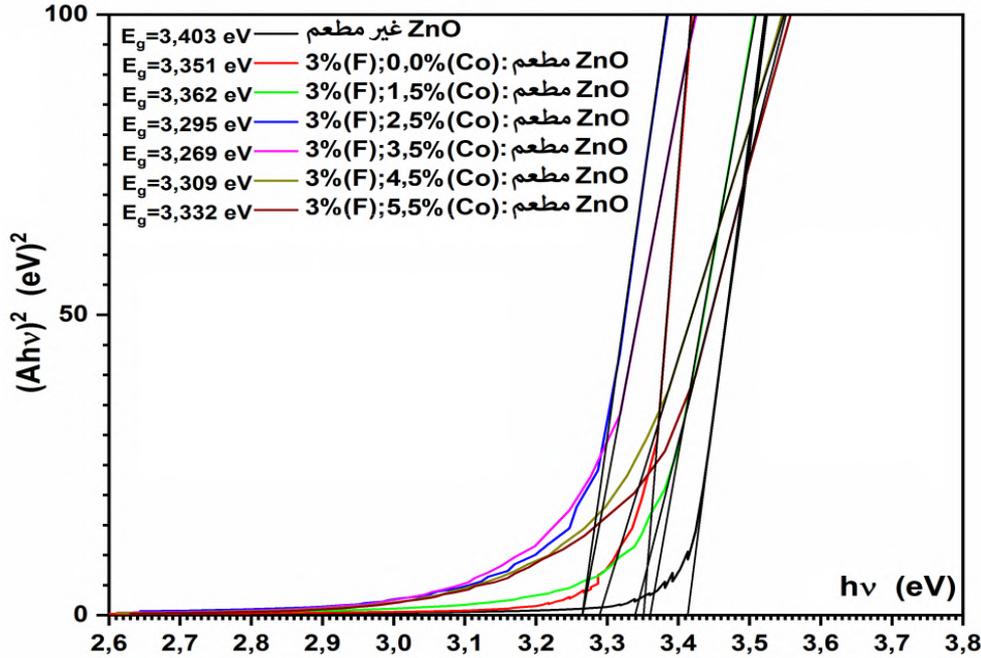
الشكل 63. بيان تغير الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي.

IV.5.3 فجوة الطاقة أو الفاصل الطاقى البصري

باستعمال قيم الإمتصاصية في مجال الإشعاعات فوق البنفسجية و الطيف المرئي (UV-Vis spectra)، يمكننا تحديد قيمة الفاصل الطاقى (E_g) بطريقة سلسلة انطلاقاً من الرسم البياني الذي يمثل تغيرات المقدار $[(Ahv)^2]$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$). عند معيانه المنحنيات المرسومة، نلاحظ (الشكل 63):

إن أكبر قيمة للفاصل الطاقى البصري قد سجلت من أجل أغشية أكسيد الزنك النقي و التي تقدر بـ (3.403 eV). أما بالنسبة لأغشية أكسيد الزنك المطعم تطعيماً مشتركاً، فإن قيمة الفاصل الطاقى البصري تتناقص حتى تبلغ القيمة الدنيا (3.269 eV) من أجل نسبة الكوبالت ($3.5\% \text{ Co}$) ثم تتزايد حتى تبلغ القيمة (3.332 eV) من أجل ($5.5\% \text{ Co}$)، أنظر (الشكل 65) و (الجدول 17). يرجع هذا الانخفاض في قيمة الفاصل الطاقى البصري مع زيادة في نسب عناصر التطعيم المشتركة إلى زيادة تركيز الإلكترونات الحرة [61].

إن عملية التطعيم الثنائي المشترك بمادتي الفلور و الكوبالت أدت إلى تقليل فجوة الطاقة و يعود ذلك إلى إن عملية التطعيم أدت إلى إضافة مستويات جديدة قابلة قرب حزمة التكافؤ داخل فجوة الطاقة الأمر الذي أدى إلى خلق جسور لعبور الإلكترونات (ذات الطاقات الواطئة الأقل من قيمة فجوة الطاقة للمادة النقية) المنتقلة بين حزمة التكافؤ و حزمة التوصيل فإزداد عدد الانتقالات الالكترونية أي حدث تغير في موقع مستوى فيرمي و تحركه نحو حزمة التكافؤ في المادة الشبيهة موصلة فبذلك أدت عملية التطعيم إلى تحسين الخواص التركيبية لأغشية أكسيد الزنك المطعمه بالفلور و الكوبالت بالنسب أنفة الذكر .



الشكل 64. الرسم البياني لتغيرات المقدار $[(Ahv)^2]$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) من أجل نسب تطعيم ثنائي بعنصري (F) و (Co) مختلفة.

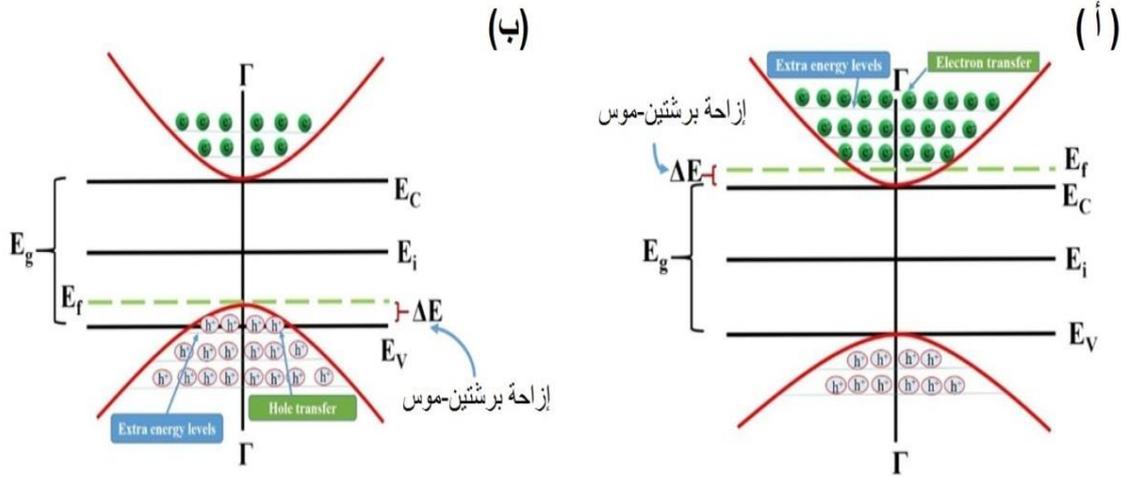
و لكن بعد ذلك لاحظنا زيادة في قيمة الفاصل الطاقى البصري عندما تغيرت نسب تركيز عنصر التطعيم المشترك الكوبالت بين ($5.5\% - 3.5\%$). ومن خلال المنحنى نلاحظ أيضاً أن قيم فجوة الطاقة البصرية المسموحة انخفضت من (3.403 eV) إلى (3.309 eV) بتغير نسب التطعيم المشترك بالفلور و بالأخص الكوبالت . فقد كان تأثيرهما معكوساً، إذ أدت إلى ارتفاع قيمة فجوة الطاقة الأمر الذي يعزى إلى إن ازدياد كثافة التطعيم إلى هذا المستوى أدى إلى تقليل منطقة الأواصر المتدلية من حزمة التوصيل و إن زيادة ذرات الكوبالت داخل التركيب البلوري أدت إلى تكوين عيوب في التركيب البلوري، الأمر الذي

الفصل الرابع:

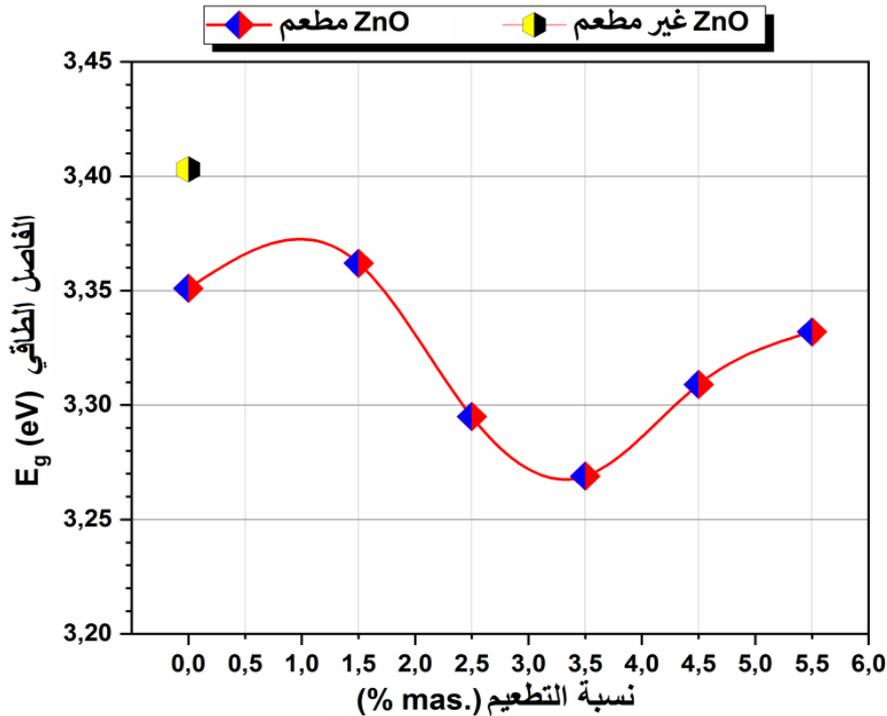
تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

أدى إلى صعوبة انتقال الإلكترونات بين الحزمتين مؤديا بذلك إلى زيادة قيمة فجوة الطاقة و يرجع هذا التزايد إلى فعل أو إزاحة برشتين و موس (Burstein-Moss shift).

إن إزاحة برشتين و موس (الشكل 64) ، هي الظاهرة التي تزداد فيها فجوة النطاق (الفاصل الطاقي البصري) الظاهرية لأنصاف النواقل مع دفع عتبة الامتصاص إلى طاقات أعلى نتيجة لبعض الحالات الطاقية القريبة من نطاق التوصيل المأهولة. وقد لوحظ هذا لتوزيع إلكترون منحنى مثل ذلك الموجود في بعض أشباه الموصلات المنحطة. يحدث التأثير عندما يتجاوز تركيز الناقل الإلكتروني كثافة حافة نطاق التوصيل للحالات، والتي تقابل المنشطات المنحطة في أنصاف النواقل. في أشباه الموصلات المطعمة بكفاية ، يقع مستوى فيرمي بين نطاقات التوصيل والتكافؤ [62].



الشكل 65. رسم تخطيطي للنطاق بالأزرق (أ) وسالب (ب) إزاحة برشتين-موس لأنصاف النواقل الخارجية (بتصرف).



الشكل 66. منحنى تغير فجوة الطاقة (الفاصل الطاقي البصري) بتغير نسب عناصر التطعيم المشترك في أغشية أكسيد الزنك.

الجدول 17. قيم فجوة الطاقة (الفاصل الطاقي) لمختلف الأغشية المدروسة.

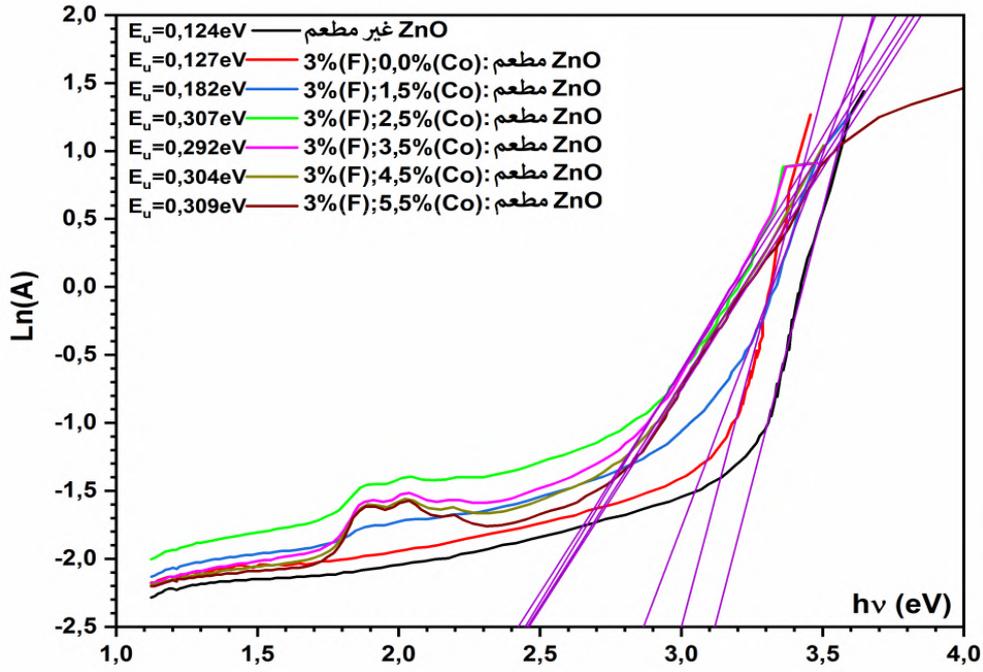
الفاصل الطاقي Eg	نسبة الكوبالت	نسبة الفلور	
eV	(%)	(%)	
3,403	0	0	ZnO نقي
3,351	0	3	ZnO أحادي التطعيم
3,362	1,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
3,295	2,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
3,269	3,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
3,303	4,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
3,332	5,5	3	ZnO بتطعيم مشترك

IV.5.4 ذبول طاقة أورباخ أو طاقة الفوضى

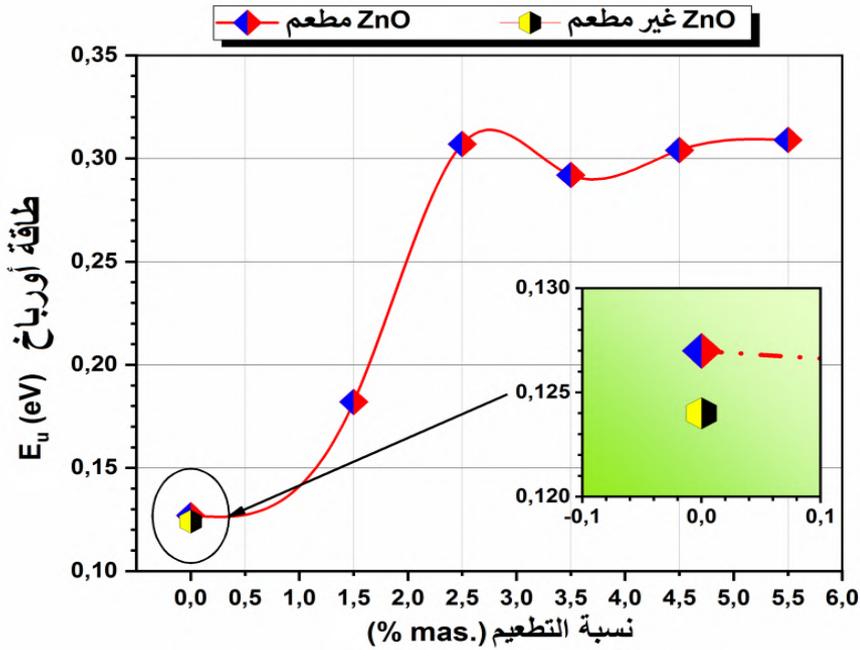
من خلال رسم المنحنى (InA) كدالة لطاقة الفوتون المكتملة (hv) (الشكل 66) ، يمكننا الوصول إلى قيم طاقة أورباخ (Urbach energy Eu) للأغشية أكسيد الزنك الرقيقة المطعمة بعنصري الفلور و الكوبالت بطريقة مشتركة (Co, F co-doped ZnO).

أما الشكل (67) يعرض طاقة أورباخ كدالة لتركيز العناصر المطعمة المشتركة مسجلاً قيمة دنيا (0.124 eV) بالنسبة لأكسيد الزنك النقي وقيمة عليا (0.309 eV) بالنسبة لأكسيد الزنك المطعم (5.5%Co ; 3%F). كما سجلنا (أنظر الجدول 18) تزايداً في أورباخ في المجالين (0 من إلى 2.5% Co ، ومن 3.5 إلى 5.5% Co).

يمكن تفسير هذه الزيادة برأيين الأول، من خلال انخفاض قيم القيد الحبيبي، والثاني هو احتلال ذرات الفلور (F) و ذرات الكوبالت (Co) المواقع البينية (interstitial sites) في البنية البلورية الشيء الذي يتسبب في زيادة ذيل الفاصل الطاقي أو فجوة النطاق (band tail) و يُعزى ذيل فجوة النطاق في نطاقات التكافؤ والنقل إلى الاضطراب في المادة (disorder in the material) .



الشكل 67. التمثيل البياني لتغيرات المقدار (lnA) بدلالة طاقة الفوتون (hv) من أجل نسب تطعيم ثنائي بعنصري (F) و (Co) مختلفة.



الشكل 68. منحني تغير طاقة أورباخ بتغير نسب عناصر التطعيم المشترك في أغشية أكسيد الزنك.

الجدول 18. قيم طاقة أورباخ لمختلف الأغشية المدروسة.

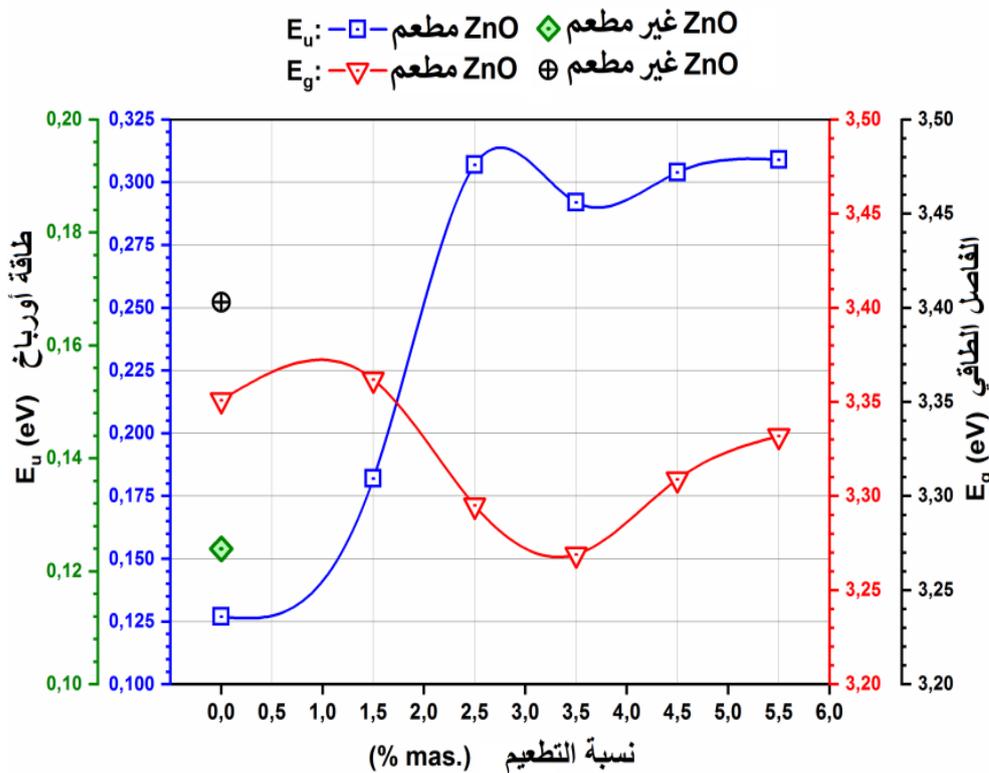
طاقة أورباخ Eu	نسبة الكوبالت	نسبة الفلور	
eV	(%)	(%)	
0,124	0	0	ZnO نقي
0,127	0	3	ZnO أحادي التطعيم
0,182	1,5	3	ZnO بتطعيم مشترك

0,307	2,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
0,292	3,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
0,304	4,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
0,309	5,5	3	ZnO بتطعيم مشترك

IV.5.5 العلاقة بين الفاصل الطاقى البصري و طاقة أورباخ (طاقة الفوضى)

يوضح (الشكل 68) تغيرات كل من الفاصل الطاقى البصري و طاقة الاضطراب في المادة أو ما يسمى بطاقة أورباخ بدلالة نسب تركيز مواد التطعيم المشترك في أغشية أكسيد الزنك المرسب على ركائز زجاجية.

يتغير الفاصل الطاقى البصري و طاقة الاضطراب عكسيًا. هذا الاختلاف العكسي منطقي، لأن طاقة الاضطراب تتميز بعرض ذيل نطاق التكافؤ أو نطاق النقل، يتميز الاضطراب بعرض ذيل التكافؤ أو نطاق التوصيل ، وأما الفاصل الطاقى البصري هو فرق الطاقة بين ذيل نطاقات. لذلك ففي حالة ارتفاع تركيز الذرات الأجنبية المطعمة (عناصر التطعيم المشترك)، فإن الزيادة في طاقة الاضطراب تكون مصحوبة بانخفاض في الفاصل الطاقى (أي الفجوة البصرية) [63].



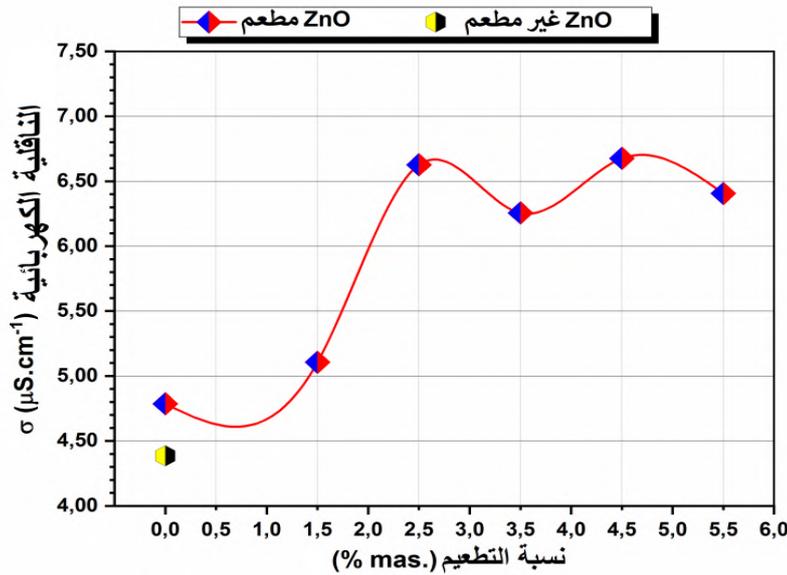
الشكل 69. منحنيات تغير طاقة أورباخ و فجوة الطاقة (الفاصل الطاقى البصري) بتغير نسب عناصر التطعيم المشترك في أغشية أكسيد الزنك.

IV.5.6 الخصائص الكهربائية

(الشكل 69) و (الجدول 19) يوضحان التغير في الناقلية الكهربائية لأغشية أكسيد الزنك النقي و أكسيد الزنك المطعم بطريقة مشتركة (Co, F, co-doped ZnO) كدالة لتركيز العناصر المطعمة المشتركة. يوضح هذا المنحنى أن الناقلية الكهربائية للعينات تزداد مع زيادة تركيز المادة المشتركة في نطاقات (0 إلى 2.5% و 3.5 إلى 4.5%) وتصل قيمتها القصوى (6.676 $\mu\text{S/cm}$) من أجل التركيز بتركيز 4.5% كوبالت ، ثم تنخفض قليلا إلى القيمة (6.406 $\mu\text{S/cm}$) لما يكون التركيز 5.5%.

يمكن تفسير هذه الزيادة في الناقلية مع زيادة تركيز الكوبالت من خلال زيادة عدد ناقلات الشحن (الإلكترونات) وتعزى أيضًا إلى تركيز شوارد (Zn^{2+}) التي حلت محلها شوارد (Co^{2+}) و إلى تركيز شوارد (O^{2-}) التي تُستبدل بشوارد (F^-) و التي تُدخل عددًا كبيرًا من الإلكترونات في الأغشية المطعمة [11].

في المقابل، يمكننا تفسير الانخفاض في الناقلية في النطاقات (2.5 إلى 3.5% و 4.5 إلى 5.5%). من خلال انخفاض حركية الناقلات (carriers mobility) الناتجة عن الفائض في شوارد (Co^{2+})، و يمكن تفسير الانخفاض بانخفاض حجم الحبيبات (تناقص القد الحبيبي) الذي يؤدي أيضًا إلى زيادة في انتشار ناقلات الشحن عبر حدود الحبيبات (grain boundaries) [64].



الشكل 70. منحنى تغير الناقلية الكهربائية بتغير نسب عناصر التطعيم المشترك في أغشية أكسيد الزنك.

الجدول 19. قيم الناقلية الكهربائية لمختلف الأغشية المدروسة.

نسبة الفلور (%)	نسبة الكوبالت (%)	الناقلية الكهربائية σ ($\mu\text{S/cm}$)
(%)	(%)	$\mu\text{S/cm}$

4,385	0	0	ZnO نقي
4,786	0	3	ZnO أحادي التطعيم
5,106	1,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
6,626	2,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
6,256	3,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
6,676	4,5	3	ZnO بتطعيم مشترك
6,406	5,5	3	ZnO بتطعيم مشترك

الخلاصة

في هذا الفصل توصلنا الى اهم النتائج المتحصل عليها في تحديد الخصائص الضوئية والكهربائية و البنيوية لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بنسب مختلفة من ذرات الفلور و الكوبالت , كما عرفنا من خلال تحديد الخصائص لهذه الطبقات ان التطعيم يغير هذه الخصائص ايجابيا و سلبيا و يمكن اعتبار هذه الخصائص لمختلف قيم التطعيم مفيدة على حسب مجال استخدام الطبقات .

الخلاصة العامة

لقد قمنا في هذا العمل في إطار هذه الأطروحة بهدف دراسة المنشطات المشتركة لطبقات رقيقة من أكسيد الزنك المرسبة بواسطة تقنية الانحلال الحراري بالرش على ركائز زجاجية تم تسخينها إلى 380 درجة مئوية. لقد إستعملنا محاليل بتراكيز مختلف من الكوبالت (1.5 إلى 5.5%) وتركيز ثابت من الفلور 3% لدراسة تأثير المنشطات المشتركة على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لهذه الطبقات. لتحضير الباقات الرقيقة استخدمنا محاليل الترسيب المحضرة انطلاقاً من المركبات الكيميائية التالية: أسيتات زنك المائية ($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) مذاب في الماء المقطر وإضافة فلوريد الأمونيوم (NH_4F) بتركيز ثابت 3% و كلوريد الكوبالت ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) بتركيز (1.5% ، 2.5% ، 3.5% ، 4.5% و 5.5% من Co).

قمنا بتوصيف الأغشية الرقيقة لأكاسيد الزنك النقية و المطعمة (ZnO) بعدة تقنيات منها:

1. حيود الأشعة السينية (XRD) للدراسة الهيكلية.

2. التحليل الطيفي المرئي و فوق البنفسجي لدراسة الخصائص البصرية.

3. طريقة النقاط الأربع لتحديد الخصائص الكهربائية لطبقات المرسبة.

توضح الدراسة الهيكلية للطبقات بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) ما يلي:

- جميع طبقات ZnO النقية و المطعمة هي متعددة البلورات مع هيكل بلوري من نوع ورتيزيت سداسي.
- اتجاه تفضيلي (002) لأكسيد الزنك غير المشبع و الفلور المخدر لكن المنشطات المشتركة تغير الاتجاه التفضيلي نحو المستوى (101).
- لاحظنا أن الإتجاه التفضيلي للبلورات الصغيرة يتحول من (002) إلى (101)، أن قمم الحيود تنزاح نحو القيم الكبيرة لزوايا براغ (02).
- يختلف متوسط حجم الحبيبات مع تركيز المادة المشوبة المشتركة بين 18.55 و 67.62 نانومتر، بحيث تعطي طبقة ZnO غير المطعمة أكبر قيمة وتعطي 3% Co أصغر قد الحبيبات.
- الإجهاد و كثافة الإنخلاعات و التشوه يتناسب عكسياً مع قد الحبيبات.
- كثافة الإنخلاعات محصورة في المجال (m^{-2}) $[2.187 \times 10^{14} - 2.907 \times 10^{15}]$ ، التشوه محصور في المجال 0.17 (%) $[-0.62]$ ، و الإجهاد محصور في المجال (MPa) $[-6.696 - -0.369]$.

توضح الدراسة المطيافية للخصائص البصرية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقية و المطعم بالفلور و الكوبالت تعديلاً في هذه الخصائص حسب نسبة التطعيم للعناصر الدخيلة، حيث أن:

- قيم نفاذية الأغشية الرقيقة لـ ZnO المسجلة تتراوح بين 70% - 80% تقريباً في النطاق المرئي.
- تباين الفجوة الضوئية بين القيم الحدية التالية 3.269 و 3.403 (eV) و طاقة أورباخ بين 0.124 و 0.309 (eV) ، حيث تصل النسبة المئوية 2% Co إلى أقصى قيمة لطاقة Urbach وقيمة دنيا للفجوة بصري.

الخواص الكهربائية لأغشية ZnO الرقيقة المغطاة و غير المشبعة، تبين أن:

تزداد الناقلية مع تركيز مواد التطعيم ، وقد تم تفسير هذه النتائج من خلال زيادة عدد حاملات الشحنة. هناك أيضاً انخفاض في الناقلية عند تراكيز معينة ، وهو ما يفسره الانخفاض في تركيز الشوائب (بسبب الإضافة المستمرة للعناصر التطعيم المشترك). كما أن تناقص في القد الحبيبي يؤدي إلى زيادة انتشار ناقلات الشحنة عبر حدود الحبيبات.

في نهاية هذه الدراسة، يمكننا القول أن الانحلال الحراري بالرش هو تقنية مناسبة تماماً لإنتاج طبقات رقيقة من أكسيد الزنك ذات جودة.

المراجع

- [1] Cahn R.W., Fujita F.E., Fujita H., Gonser U., Kanamori J., Motizuki K., et al. *Physics of new materials*. Springer Science & Business Media, Berlin/Heidelberg, **2013**. 3642468624 ,
- [2] Grove W.R. *VII. On the electro-chemical polarity of gases*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, (142) (**1852**), 87-101 ,
- [3] Akhlesh Lakhtakia, Messier R. *Sculptured Thin Films: Nanoengineered Morphology and Optics*. SPIE Press, Bellingham, WA 98227-0100, **2005**. 0819456063 ,
- [4] Kundt A. *Ueber die Brechungsexponenten der Metalle*, Annalen der Physik, 270(7) (**1888**), 469-489, 10.1002/andp.18882700705
- [5] Swenson Jr. L.S. *Michelson and Measurement*, Physics Today, 40(5) (**1987**), 24-30, <https://doi.org/10.1063/1.881107>
- [6] Bädeker K. *Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen*, Annalen der Physik, 327(4) (**1907**), 749-766, 10.1002/andp.19073270409
- [7] Rupprecht G. *Untersuchungen der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten*, Zeitschrift für Physik, 139(5) (**1954**), 504-517, 10.1007/BF01374559
- [8] Chopra K.L. *Thin Film Phenomena*. McGraw-Hill, **1969**. 0882757466 ,
- [9] Ginley D.S., Bright C. *Transparent Conducting Oxides*, MRS Bulletin, 25(8) (**2011**), 15-18, 10.1557/mrs2000.256
- [10] Bright C. *21 - Transparent conductive thin films*. In: Piegari A, Flory F, eds. *Optical Thin Films and Coatings*. Woodhead Publishing, **2013**, pp. 741-788, ISBN: 978-0-85709-594-7, <https://doi.org/10.1533/9780857097316.4.741>
- [11] Minami T. *Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes*, Semiconductor Science and Technology, 20(4) (**2005**), S35-S44, 10.1088/0268-1242/20/4/004
- [12] المحضرة بطريقة التحلل $Zn(1-x)Fe_xO$ محمد أ.خ. دراسة تأثير التلدين على الخصائص التركيبية و البصرية لإغشية الكيمياء الحراري, أطروحة ماجستير, قسم الفيزياء, جامعة ديالى جمهورية العراق, 2014, 131 صفحة.
- [13] Mochel J.M. *Coated resistance*. US2564706A. Corning Inc, U.S., **1947**, 9.
- [14] Kawazoe H., Yasukawa M., Hyodo H., Kurita M., Yanagi H., Hosono H. *P-type electrical conduction in transparent thin films of $CuAlO_2$* , Nature, 389(6654) (**1997**), 939-942, 10.1038/40087
- [15] K S Shamalal, Murthy C.S., Rao K.N. *Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods*, Bulletin of Materials Science, 27(3) (**2004**), 295-301 ,
- [16] Joseph J., Mathew V., Abraham K.E. *Studies on Cu, Fe, and Mn Doped SnO_2 Semi-Conducting Transparent Films Prepared by a Vapour Deposition Technique*. **2007**.
- [17] Inamdar A., Mujawar S., Sadale S., Sonavane A., Shelar M ,Shinde P., et al. *Electrodeposited zinc oxide thin films: nucleation and growth mechanism*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 91(10) (**2007**), 864-870 ,
- [18] Baumbach H.v., Dünwald H., Wagner C. *Leitfähigkeitsmessungen an Kupferoxyd*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 22(1) (**1933**), 226-230 ,
- [19] Srinatha N., Raghu P., Mahesh H., Angadi B. *Spin-coated Al-doped ZnO thin films for optical applications: Structural, micro-structural, optical and luminescence studies*, Journal of Alloys and Compounds, 7 ,895-888 ,(2017) 22
- [20] Hosono H., Paine D.C., Ginley D. *Handbook of Transparent Conductors*. 1 ed., Springer US, **2013**. ISBN: 978-1-4419-1638-9, 10.1007/978-1-4419-1638-9
- [21] 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 doctorat, Université Mohamed V-AGDAL, **2013**.
- [22] Kittel C. *Kittel's Introduction to Solid State Physics*. 9th ed., John Wiley & Sons, U.S., **2018** . ISBN: 978-1-119-45620-9 ,
- [23] Sunde T.O.L., Einarsrud M.-A., Grande T. *Optimisation of chemical solution deposition of indium tin oxide thin films*, Thin Solid Films, 573 (**2014**), 48-55 ,
- [24] Kumara G.A., Ranasinghe C.K., Jayaweera E.N., Bandara H.N., Okuya M., Rajapakse R.G. *Preparation of fluoride-doped tin oxide films on soda–lime glass substrates by atomized spray*

- pyrolysis technique and their subsequent use in dye-sensitized solar cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30) (2014), 16479-164 ,85
- [25] Senthilkumar V., Vickraman P., Jayachandran M., Sanjeeviraja C. *Structural and optical properties of indium tin oxide (ITO) thin films with different compositions prepared by electron beam evaporation*, *Vacuum*, 84(6) (2010), 864-869, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.11.017>
- [26] Manoj P.K., Joseph B., Vaidyan V.K., Amma D.S.D. *Preparation and characterization of indium-doped tin oxide thin films*, *Ceramics International*, 33(2) (2007), 273-278, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.09.016>
- [27] Brewer S.H., Franzen S. *Optical properties of indium tin oxide and fluorine-doped tin oxide surfaces: correlation of reflectivity, skin depth, and plasmon frequency with conductivity*, *Journal of Alloys and Compounds*, 338(1) (2002), 73-79, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00217-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00217-7)
- [28] Wu S., Yuan S., Shi L., Zhao Y., Fang J. *Preparation, characterization and electrical properties of fluorine-doped tin dioxide nanocrystals*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 346(1) (2010), 12-16, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.02.031>
- [29] Granqvist C.G. *Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(17) (2007), 1529-1598, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.04.031>
- [30] Banerjee A.N., Kundoo S., Saha P., Chattopadhyay K.K. *Synthesis and Characterization of Nano-Crystalline Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films by Sol-Gel Method*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 28(1) (2003), 105-110, 10.1023/A:1025697322395
- [31] Bagheri-Mohagheghi M.-M., Shokooh-Saremi M. *The influence of Al doping on the electrical, optical and structural properties of SnO₂ transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(8) (2004), 1248 ,
- [32] Tahar R.B.H., Ban T., Ohya Y., Takahashi Y. *Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties*, *Journal of Applied Physics*, 83(5) (1998), 2631-2645, 10.1063/1.367025
- [33] Henriksson S.T. *Method of producing arsenic selenides and arsenic doped selenium* .U.S. 3,785,806,A. Boliden Aktiebolag, Stockholm, Sweden, Stockholm, Sweden, 1971.
- [34] Yuan S., Deng H., Dong D., Yang X., Qiao K., Hu C., et al. *Efficient planar antimony sulfide thin film photovoltaics with large grain and preferential growth*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157 (2016), 887-893, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.07.050>
- [35] Ishaq M., Deng H., Farooq U., Zhang H., Yang X., Shah U.A., et al. *Efficient Copper-Doped Antimony Sulfide Thin-Film Solar Cells via Coevaporation Method* ,*Solar RRL*, 3(12) (2019), 1900305, 10.1002/solr.201900305
- [36] Powell R.A. *Method for doping semiconductor wafers by rapid thermal processing of solid planar diffusion sources*. U. S. 4,661,177. Varian Associates, Inc., Palo Alto, Calif., 1987, 4.
- [37] S.B. Felch, Susan Felch, M.I. Current, Taylor M.C. *ION IMPLANTATION FOR SEMICONDUCTOR DEVICES: THE LARGEST USE OF INDUSTRIAL ACCELERATORS*. PAC2013,. Pasadena, CA USA, 2013, 740-744.
- [38] Hatanaka Y., Niraula M., Aoki Y., Aoki T., Nakanishi Y. *Surface processing of CdTe compound semiconductor by excimer laser doping*, *Applied surface science*, 142(1-4) (1999), 227-232 ,
- [39] Smith H.M. *ANDREAS SIGISMUND MARGGRAF: 1709–1782*. In: Smith HM, ed. *Torchbearers of Chemistry*. Academic Press, 1949, p. 165, ISBN: 978-1 ,7-9805-4831-<https://doi.org/10.1016/B978-1-4831-9805-7.50161-4>
- [40] Klingshirn C. *ZnO: Material, Physics and Applications*, *ChemPhysChem*, 8(6) (2007), 782-803, 10.1002/cphc.200700002
- [41] Yang L. *Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu*, Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, 2012, 149.
- [42] Xu X.L., Lau S.P., Chen J.S., Sun Z., Tay B.K., Chai J.W. *Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature*, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 4(6) (2001), 617-620, [https://doi.org/10.1016/S1369-8001\(02\)00029-X](https://doi.org/10.1016/S1369-8001(02)00029-X)
- [43] Haynes W.M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 95, revised ed., CRC Press, 2014. ISBN: 9781482208689 ,
- [44] Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., et al. *Covalent radii revisited*, *Dalton Transactions*, (21) (2008), 2832-2838, 10.1039/B801115J

- [45] Paul Arnaud, Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel, Nicolas Brosse. *Chimie Organique 1^{er} cycle/Licence ,PCEM, Pharmacie, Cours, QCM et applications*. Dunod, France, **2004**. ISBN: 2100070355 ,
- [46] Wyckoff R.W.G. *Crystal Structures, Vol. 1*. 2nd ed., Interscience Publishers, New York, New York, U.S., **1963**. p. 7-83 ,
- [47] Chaudhari K., Toda Y., Jain A., Gujarathi D. *Structural and optical properties of vacuum evaporated indium selenide thin films*, Advances in Applied Science Research, 2(3) (**2011**), 84-88 ,
- [48] Martín-Palma R.J., Lakhtakia A. *Chapter 15 - Vapor-Deposition Techniques*. In: Lakhtakia A, Martín-Palma RJ, eds. Engineered Biomimicry. Elsevier, Boston, **2013**, pp. 383-398, ISBN: 978-0-12-415995-2, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415995-2.00015-5>
- [49] Kelly P.J., Arnell R.D. *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*, Vacuum ,172-159 ,(2000) (3)56 ,[https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
- [50] Smith H.M., Turner A. *Vacuum deposited thin films using a ruby laser*, Applied Optics, 4(1) (**1965**), 147-148 ,
- [51] Dijkkamp D., Venkatesan T., Wu X., Shaheen S., Jisrawi N., Min-Lee Y., et al. *Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material*, Applied Physics Letters, 51(8) (**1987**), 619-621 ,
- [52] van der Merwe J.H., Bauer E. *Influence of misfit and bonding on the mode of growth in epitaxy*, Physical Review B, 39(6) (**1989**), 3632 ,
- [53] Volmer M. *Kinetics of Phase Formation (Kinetik der Phasenbildung)*. FOREIGN TECHNOLOGY DIV WRIGHT-PATTERSONAFB OH, **1939**.
- [54] Stranski I., Krastanov V. *Akademie Der Wissenschaften Und Literatur Mainz, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse IIb*, 146 (**1939**), 797 ,
- [55] Lekiket H. *Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS*, Mémoire de Magistère, Faculté des Sciences, Université les frères Mentouri, Constantine, **2008**, 87.
- [56] Rahal A. *Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires*, Mémoire de Magistère, Département de Physique, Université Chahid Hamma Lakhdar, El-Oued, **2013**, 110.
- [57] Müller J., Nowoczin J ,.Schmitt H. *Composition, structure and optical properties of sputtered thin films of CuInSe₂*, Thin Solid Films, 496(2) (**2006**), 364-370, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.09.077>
- [58] Tripathi S., Agarwal R., Singh D. *Size dependent elastic and thermophysical properties of zinc oxide nanowires*, Johnson Matthey Technology Review, 63(3) (**2019**), 166-176 ,
- [59] Anyaegbunam F., Augustine C. *A study of optical band gap and associated urbach energy tail of chemically deposited metal oxides binary Thin Films*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 3(3) (**2018**), 847-856 ,
- [60] Xu L., Su J., Chen Y., Zheng G., Pei S., Sun T., et al. *Optical and structural properties of ZnO/ZnMgO composite thin films prepared by sol-gel technique*, Journal of Alloys and Compounds, 548 (**2013**), 7-12, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.011>
- [61] Hafdallah A. *Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique*, mémoire de master, Département de Physique, Université Mentouri Constantine, **2007**.
- [62] Benhaoua B., Rahal A., Benramache S. *The Structural, optical and electrical properties of nanocrystalline ZnO:Al thin films*, Superlattices and Microstructures, 68 (**2014**), 38-47, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.01.005>
- [63] Li J.-C., Cao Q., Hou X.-Y. *Effects of Ag-induced acceptor defects on the band gap tuning and conductivity of Li:ZnO films*, Journal of Applied Physics, 113(20) (**2013**), 203518, 10.1063/1.4807932
- [64] Weitz R., Amsharov K., Zschieschang U., Burghard M., Jansen M., Kelsch M., et al. *The importance of grain boundaries for the time-dependent mobility degradation in organic thin-film transistors*, Chemistry of Materials, 21(20) (**2009**), 4949-4954 ,

ملخص :

يتمثل العمل المنجز في تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) باستعمال إيثانوات الزنك $[Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O]$ كمكون أساسي، و طبقات رقيقة من ZnO ثنائي التطعيم بنسبة ثابتة من الفلور (3%) و نسب مختلفة من عنصر الكوبالت $[1.5-2.5-3.5-4.5-5.5(\%)]$. استعملنا في العملية التطعيم كلوريد الكوبالت $(CoCl_2 \cdot 6 H_2O)$ و فلوريد الأمونيوم (NH_4F) . تم الترسيب بطريقة الرش مع الانحلال الحراري على ركائز من الزجاج العادي درجة حرارتها 380 درجة مئوية و ضغط 2 بار. استعملنا في هذا العمل التوصيف بعدة تقنيات منها بحيود الأشعة السينية، قياس النفاذية البصرية بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية ، قياس الناقلية الكهربائية بطريقة الأربع النقاط. تحصلنا على طبقات رقيقة يتراوح القد الحبيبي فيها بين 18.55 و 7.62 نانومتر، و كثافة الإخلاعات محصورة في المجال $[2.187-2.907] \times (10^{14} m^{-2})$ ، و أن البنية البلورية لـ ZnO سداسية متراسة ثابت الشبكة الأساسي قيمته بين $[5.1347 - 5.2023 \text{ \AA}]$. بينت النتائج بأن أغشية ZnO النقي والمطعمة بعنصري الفلور و الكوبالت تمتلك نفاذية عالية تتراوح ما بين $[70\% - 80\%]$ في منطقة الطيف المرئي والمنطقة تحت الحمراء القريبة. أما للفصل الطاقوي البصري و طاقة أورباخ فقد سجلت قيم في المجالين $[3.269 - 3.403 \text{ eV}]$ و $[0.124 - 0.309 \text{ eV}]$ على الترتيب. أخيراً، لاحظنا أن الناقلية الكهربائية تتغير بزيادة تركيز الشوائب و كانت أكبر القيمة من أجل العينة (3.5% فلور - 4.5% كوبالت) بالمقدار 6.676 ميكروسيمنس على السنتمتر.

الكلمات المفتاحية : الطبقات الرقيقة ZnO، التطعيم الثنائي، الرش بالانحلال الحراري، النفاذية، حيود الأشعة السينية، الناقلية الكهربائية.

Abstract :

The work carried out is the preparation of zinc oxide (ZnO) thin films using zinc acetate $[Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O]$ as the basic precursor, and ZnO thin films co-doped with a fixed rate fluorine (3%) and different levels of cobalt (1.5-2.5-3.5-4.5-5.5 (%)). We used cobalt chloride $(CoCl_2 \cdot 6 H_2O)$ and ammonium fluoride (NH_4F) for the doping. The deposition was carried out by spray pyrolysis on ordinary glass substrates at a temperature of 380 °C and a pressure of 2 bars. In this work, we used several characterization techniques, including X-ray diffraction, measurement of optical transmittance by means of UV and visible ray spectrometry, and measurement of electrical conductivity by the four-probe method. We obtained thin films whose grains have a size ranging from 18.55 to 7.62 nm, the values of the density of the dislocations are between $[2.187 \text{ and } 2.907 \times (10^{14} m^{-2})]$, and the crystal structure of ZnO is compact hexagonal, the main crystal parameter has a value between $(5.1347 - 5.2023 \text{ \AA})$. The results showed that the thin films of pure ZnO and co-doped by two The elements of fluorine and cobalt have a high transmittance between $[70\% - 80\%]$ in the visible spectrum region and the near infrared region. As for the optical gap energy and Urbach energy, the values were recorded in the intervals $[3.269 - 3.403 \text{ eV}]$ and $[0.124 - 0.309 \text{ eV}]$, respectively. Finally, we noticed that the electrical conductivity varied with increasing concentration of dopants. The highest value is 6.676 $\mu S / cm$ for the sample (3.5% fluorine - 4.5% cobalt).

Keywords: ZnO Thin films, Co-doping, Spray pyrolysis, Transmittance, X-ray diffraction, Electrical conductivity.

Résumé :

Le travail effectué est la préparation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en utilisant l'acétate de zinc $[Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O]$ comme précurseur de base, et de couches minces de ZnO co-dopées avec un taux fixe de fluor (3%) et différents taux de cobalt (1,5-2,5-3,5-4,5-5,5 (%)). Nous avons utilisé du chlorure de cobalt $(CoCl_2 \cdot 6H_2O)$ et du fluorure d'ammonium (NH_4F) pour le dopage. Le dépôt a été réalisé par pulvérisation pyrolytique sur des substrats en verre ordinaire à une température de 380 °C et une pression de 2 bars. Dans ce travail, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation, notamment la diffraction des rayons X, la mesure de la transmittance optique au moyen de la spectrométrie (UV-vis) et la mesure de la conductivité électrique par la méthode des quatre points. Nous avons obtenu des couches minces dont les grains ont une taille allant de 18,55 à 7,62 nm, les valeurs de la densité des dislocations sont comprises entre $[2,187 \text{ et } 2,907 \times (10^{14} m^{-2})]$, et la structure cristalline de ZnO est hexagonale compacte, le paramètre cristallin principale a une valeur comprise entre $(5,1347 - 5,2023 \text{ \AA})$. Les résultats ont montré que les couches minces de ZnO pur et co-dopées par deux éléments de fluor et de cobalt possèdent une transmittance élevée comprise entre $[70\% - 80\%]$ dans la région du spectre visible et la région du proche infrarouge. Quant à l'énergie du gap optique et à l'énergie d'Urbach, les valeurs ont été enregistrées dans les intervalles $[3,269 - 3,403 \text{ eV}]$ et $[0,124 - 0,309 \text{ eV}]$, respectivement. Enfin, nous avons remarqué que la conductivité électrique variait avec l'augmentation de la concentration des dopants. La valeur la plus élevée est de 6,676 $\mu S/cm$ pour l'échantillon (3,5% de fluor - 4,5% de cobalt).

Mots-clés : Couches minces ZnO, Co-dopage, Pulvérisation pyrolytique, Transmittance, Diffraction des

rayons X, Conductivité électrique.