جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الفيزياء

رقم الترتيب:.....

رقم التسلسلي:.....

مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال:علوم المادة

فرع:فيزياء

تخصص:فيزياء إشعاعية

من إعداد: الطالبة سميحة عويشات

بعنوان:

دراسة تأثير المذيبات على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)

نوقشت يوم:2020/09/28.

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

عمر بن طويلة	أستاذ محاضر.أ	جامعة ورقلة	رئيسا
ابراهيم غربي	أستاذ مساعد.أ	جامعة ورقلة	مناقشا
عادل طعبوش	أستاذ محاضر.ب	جامعة ورقلة	مشرفا
براء الله مروة	ط. دكتوراه	جامعة ورقلة	مساعد(ة) مشرف

الموسم الجامعي:**2020/2019**

الإهداء

إلى أول من تلفظ لساني باسمها فنبض قلبي... إلى التي أعطتني الأمل الذي أعيش له....إلى التي وهبت حياتها لي و أمرت أن تكمل رسالتها في الحياة فأنارت لنا السبيل و كانت لنا المثل الاعلى....إلى التي لو أهديتها حياتي كلها لن تكفي حقها **أمي** ثم **أمي** ثم **أمي الحبيبة** حفظك الله لنا و جعلك نورا لنا.

إلى الذي لامثيل له كان و سيكون من يعيش في أعماقي و كان وراء كل خطوة خطوتها في طريق العلم.... إلى من علمني مبادئ الحياة و رباني على الصدق و الاخلاص **أبي العزيز** حفظه الله لنا و جعله سندا في حياتنا.

إلى من لا تحلو الحياة بدونهم... إلى من هم انس عمري و مخزن ذكرياتي و مصدر سعادتي ...**إخوتي**: يوسف (رحمه الله) ،فردوس و ابنتها الغالية "ندى"، خديجة، سمية والمدلل الحاج عبد القادر.

إلى بلسم روحي من كان السند و رفيق الدرب من ساعدني على تجاوز العقبات و ساهم في إعانتي زوجي حفظك الله.

إلى كل من ارتشفت معهم كاس المحبة و الاخوة و الصداقة و كان لي معهم أغلى الذكريات و أجمل اللحظات **أصدقائي** و صديقاتي كل واحدة باسمها وصال،رجاء،سهيلة،أسماء،صابرين.

إلى كل من نساهم قلمي و لم ينساهم قلبي أهدي ثمرة هذا الجهد المتواضع.

شكر و عرفان

الحمد الله رب العالمين، الحمد الله الذي هدانا لهذا و ما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله، الحمد الله و الشكر الله،الصلاة و السلام على سيد المرسلين و شفيع يوم الدين و حبيب رب العالمين (محمد) صلى الله عليه و سلم و على آله و صحبه الميامين.أول شكر وأخره أتقدم به إلى المنعم الباري عز وجل الذي يسر لي كل عسير، وألهمني الصبر في شق طريقي نحو الدراسة و إتمام هذا البحث العلمي.

أتقدم باسمى عبارات الشكر و العرفان إلى الأستاذ الفاضل:*طعبوش عادل* الذي تفضل بالإشراف على هذه المذكرة و ما قدمه من توجيهات و ملاحظات بارك الله فيك و أنار الله طريقك إلى الخير و البركات و جعله في ميزان حسناتك.

و اتوجه بالشكر الى أساتذة لجنة المناقشة *بن طويلة عمر*،*غربي ابراهيم* على تفضلهم بقبول مناقشة هذه الرسالة و تقديم الملاحظات و التوجيهات السديدة جزاه الله كل خير.

كما أتوجه بجزيل الشكر إلى الأستاذة المشكورة *براء الله مروة* على ما قدمت من نصائح و توجيهات من بداية هذا العمل و إلى أخره ،بارك الله فيك و جعلها في ميزان حسناتك و وفقك الله لما يحبه و يرضاه.

و اشكر كل من اشرف على مخبر الفيزياء الإشعاع و البلازما و فيزياء السطوح **LRPPS** و أخيرا أتوجه بالشكر و التقدير إلى أساتذة "قسم الفيزياء "لما قدموه من معلومات و نصائح و إلى كل من ساهم في هذا العمل من قريب أو بعيد.

الفهـــــرس

الإهداء		-
شكر و عرفان	.....	-
قائمة الأشكال	.....	I
قائمة الجداول	.....	III
قائمة الرموز	.....	VI
المقدمة العامة	.....	1

الفصل الأول : أنصاف النواقل و أكسيد الزنك

.I	مقدمة	3
1.I	أنصاف النواقل	3
1.1.I	أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	5
.2.1.I	تطعيم الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)	5
1.2.1.I	تطعيم النوع n	6
2.2.1.I	تطعيم النوع p	7
2.I	أكسيد الزنك (**ZnO**)	7
1.2.I	خصائص أكسيد الزنك (**ZnO**)	8
1.1.2.I	الخصائص البنيوية لأكسيد الزنك (**ZnO**)	8
2.1.2.I	الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك	9
3.1.2.I	الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك (**ZnO**)	10
3.I	تطبيقات الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (**ZnO**)	10
1.3.I	حساسات الغاز	10
2.3.I	الخلايا الشمسية	11
3.3.I	المحفزات الضوئية	12
4.3.I	الثنائيات الباعثة للضوء **Light Emitting Diodes**	13
	المراجع	15

الفصل الثاني: تقنيات الترسيب و طرق التحليل

.II	**مقدمة**	19
1.II	الطبقات الرقيقة	19
1.1.II	لمحة تاريخية	19
2.1.II	مفهوم الطبقات الرقيقة	20
3.1.II	مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة	20
2.II	تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة	21
1.2.II	تقنية الرش الكيميائي الحراري (**Chemical Spray Pyrolysis**)	21
1.1.2.II	أجزاء منظومة الرش الكيميائي الحراري	24
2.1.2.II	مبدأ تقنية الرش الكيميائي الحراري	25
3.1.2.II	مراحل تشكل طبقة رقيقة	25
4.1.2.II	تحضير المحلول	27
5.1.2.II	تنظيف الركيزة	28
6.1.2.II	طريقة العمل في ترسيب طبقة ZnO	28
3.II	تقنيات التحليل	29
1.3.II	انعراج الأشعة السينية (**DRX**)	29
1.1.3.II	مبدأ انعراج الأشعة السينية **X**	30
2.1.3.II	حساب الاجهادات	33
3.1.3.II	حجم الحبيبات	34
2.3.II	التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية	35
1.2.3.II	مبدأ عمل التقنية	35
2.2.3.II	تحديد معامل الامتصاص	36
3.2.3.II	تحديد فجوة الطاقة (E_g)	37
3.3.II	مطيافية الخطوط السوداء	38
1.3.3.II	مبدأ عمل جهاز مطيافية الخطوط السوداء	38
4.3.II	تأثير هول (**effet Hall**)	41

	المراجع	43

الفصل الثالث: تحليل و مناقشة النتائج

.III	**مقدمة**	48
1.III	دراسة الخصائص البصرية	48
1.1.III	النفاذية	48
2.1.III	فجوة الطاقة البصرية (E_g)	49
2.III	مطيافية الخطوط السوداء	53
3.III	دراسة الخصائص الكهربائية	55
	المراجع	58

قائمة الأشكال

الشكل	العنوان	الصفحة
(1.I)	فجوة الطاقة لأنصاف النواقل	4
(2.I)	أكسيد الزنك على شكله الطبيعي	7
(3.I)	أكسيد الزنك على شكل مسحوق	7
(4.I)	التركيب البلوري لأكسيد الزنك	8
(5.I)	مبدأ عمل حساس الغازات	10
(6.I)	هيكل الخلية الشمسية	12
(7.I)	مبدأ التحفيز الضوئي لانصاف النواقل	13
(8.I)	رسم تخطيطي لخلية LEDعلى أساس طبقات من أنصاف النواقل	14
(1.II)	رسم تخطيطي يوضح خطوات تحضير الطبقات الرقيقة	21
(2.II)	الطرق الفيزيائية و الكيميائية لترسيب الأغشية الرقيقة	22
(3.II)	الجهاز المستعمل في تقنية الرش الكيميائي الحراري (مخبر فيزياء السطوح و البلازما)	23
(4.II)	رسم تخطيطي لجهاز الرش الكيميائي الحراري	25
(5.II)	مراحل تشكل الغشاء الرقيق	26
(6.II)	حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطيرة المودعة	26
(7.II)	مادة اسيتات الزنك $ZnO(CH_3COO)_2.2H_2O$	27
(8.II)	صورة جهاز الأشعة السينية **DRX**	29
(9.II)	مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية	30
(10.II)	رسم توضيحي لانحراف الأشعة **X** على المسويات البلورية	31

(**11.II**)	طيف حيود (**DRX**) من مسحوق أكسيد الزنك المتكافئ (JCPDS36-1451)	32
(**12.II**)	طريقة تحديد قيمة عرض القمة عند منتصف الارتفاع.	34
(**13.II**)	رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية	35
(**14.II**)	طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي	36
(**15.II**)	تحديد فجوة الطاقة البصرية لأكسيد الزنك	38
(**16.II**)	التركيب التجريبي لمطيافية الخطوط السوداء.	39
(**17.II**)	طيف m-line لأكسيد الزنك / الزجاج للوسائط TM وTE	40
(**18.II**)	رسم تخطيطي لتأثير هول	42
(**19.II**)	الجهاز المستعمل لقياس تأثير هول	42
(**1.III**)	أطياف النفاذية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك باستعمال مختلف المذيبات	48
(**2.III**)	فجوة الطاقة البصرية لأكسيد الزنك باستعمال الماء المقطر	50
(**3.III**)	فجوة الطاقة البصرية لأكسيد الزنك باستعمال الايثانول	50
(**4.III**)	فجوة الطاقة البصرية لأكسيد الزنك باستعمال الميثانول	51
(**5.III**)	فجوة الطاقة البصرية لأكسيد الزنك باستعمال مختلف المذيبات (الطريقة 1)	51
(**6.III**)	فجوة الطاقة البصرية لأكسيد الزنك باستعمال المذيبات (ماء ثنائي التقطير،ايثانول ومثانول) (الطريقة 2)	52
(**7.III**)	منحنى مطيافية الخطوط السوداء لطبقة أكسيد الزنك باستعمال الايثانول	54
(**8.III**)	منحنى مطيافية الخطوط السوداء لطبقة أكسيد الزنك باستخدام المثانول	54
(**9.III**)	منحنيات التواتر بدلالة التيارات بين النقاط ab ,bc ,cd ,da	56

قائمة الجداول

الجدول	العنوان	الصفحة
(**1.I**)	قيمة فجوة الطاقة و كثافة حاملات الشحنة	4
(**2.I**)	يوضح أنصاف النواقل الأحادية و المركبة	5
(**3.I**)	أنواع بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة	6
(**5.I**)	بعض خصائص أكسيد الزنك ZnO	8
(**6.I**)	الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك	9
(**1.II**)	قائمة قمم أكسيد الزنك	32
(**1.III**)	قيم فجوة البصرية الممنوعة للعينات المحضرة و البحوث المنشورة	52
(**2.III**)	قيم السمك و قرينة الانكسار للعينتين	55
(**3.III**)	الخصائص الكهربائية المقاسة بتأثير هول لشريحة الزنك في وجود الميثانول	56

قائمة الرموز

الرمز	المعنى	الوحدة
TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة	--
BC	عصابة النقل	--
BV	عصابة التكافؤ	--
E_c	طاقة مستوى النقل	eV
E_v	طاقة مستوى التوصيل	eV
E_g	فجوة الطاقة	eV
N_H	كثافة الالكترونات	cm^{-3}
d	سمك الغشاء	nm
T	النفاذية	%
A	الامتصاصية	--
α	معامل الامتصاص	cm^{-1}
h	ثابت بلانك	J.S
υ	التردد	Hz
υh	طاقة الفوتون	eV
N	عدد صحيح يسمى رتبة الحيود	--
θ	زاوية براغ	dégree
λ	الطول الموجي	Å
d_{hkl}	المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين	Å

Å	ثابت الشبكة	a_0
Å	ثابت الشبكة	c_0
--	معاملات ميلر	**hkl**
nm	معدل الحجم الحبيبي	**D**
Radian	عرض المنحنى لمنتصف الشدة العظمى(FWHM)	**β**
Ω	المقاومة السطحية للطبقة الرقيقة	R_{sh}
Cm^2/V.S	الحركية الكهربائية	**μ**
--	الترسيب الكيميائي للأبخرة	**CVD**
--	الترسيب الفيزيائي للأبخرة	**PVD**
Ω.cm	المقاومية	**ρ**

مقدمة عامة

مقدمة عامة

مع زيادة التقدم العلمي والتكنولوجي أصبح لأنصاف النواقل دورا هاما في حياتنا اليومية و ذلك بفضل خصائصها الكهربائية و الضوئية حيث بدأ تاريخ أنصاف النواقل مع العالم هول (E.H.Hall) عام 1879 حيث تعتمد الدراسات التي تقوم على أساس المواد النصف ناقلة بصفة هامة على الأكاسيد الناقلة الشفافة التي بدأ تاريخها مع العالم كارل في سنة 1907 ، تعد من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة في الطبقات الرقيقة و لقيت اهتماما كبيرا من الباحثين نتيجة لمساهمتها في تطوير العديد من المجالات ،و منها أكسيد الزنك الذي يعد من ضمن الأكاسيد الناقلة الشفافة ذات أهمية كبيرة لدى الباحثين و خاصة في السنوات الأخيرة بفضل خاصيته المزدوجة كونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي إضافة إلى الناقلية الكهربائية الجيدة التي ساهمت في تطوير عدة مجالات صناعية مختلفة منها الكواشف و المحفزات و البطاريات و الالكترونيات البصرية [1-2].

تعد دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من الخصائص الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول عليها عند تواجد هذه المواد في شكلها الطبيعي حيث يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو عدة طبقات من ذرات المادة[4،3]، إن الدراسات و الأبحاث القائمة في مجال استخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة أدت إلى ظهور تقنيات تتلائم مع خصائص تلك الأغشية و مجالات التطبيق مما أدى إلى تطورات أخرى في مختلف تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة و زيادة جودتها كطريقة الرش فوق صوتي و الرش بالانحلال الحراري التي سيتم شرحها في هذا العمل و هذا من اجل تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك ZnO عن طريق إذابة كمية من مادة اسيتات الزنك في مذيبات مختلفة و هي الماء ثنائي التقطير، الايثانول و الميثانول على التوالي قصد دراسة الخصائص الضوئية و الكهربائية لهذه الطبقات .

و لتحقيق هدف الدراسة سيتم عرض هذا العمل في ثلاث فصول :

يتطرق الفصل الأول إلى دراسة أنصاف النواقل و أنواعها و بصفة خاصة إلى الأكاسيد الموصلة الشفافة و الخصائص الفيزيائية (البنيوية و الكهربائية و الضوئية ...) للأكسيد المدروسZnO و مجالات تطبيقاته .

أما الفصل الثاني تطرقنا إلى مفهوم الطبقات الرقيقة بصفة عامة ومبدأ ترسيبها و مختلف تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة حيث ركزنا على تقنية الرش الكيميائي الحراريCSP و طريقة العمل و أخيرا تناولنا طرق تحليل و دراسة خصائص تلك الطبقات الرقيقة

المحضرة حيث استعملنا انعراج الأشعة السينية DRX لاستنتاج البنية البلورية و التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية و المرئية لقياس شدة النفاذية و أيضا تقنية مطيافية الخطوط السوداء m-line لتحديد قرينة الانكسار و السمك و أخيرا تأثير هول لقياس المقاومية و الحركية الكهربائية و تركيز حاملات الشحنة .

و الفصل الثالث تمت مناقشة النتائج التجريبية المتعلقة بمختلف العينات المحضرة بتقنية الترسيب المعتمدة في العمل .

و في الأخير ننهي هذه المذكرة باستنتاجات عامة بخصوص نتاج التحليل التجريبي المحصل عليها.

المراجع

[1]A. Douayar, " Contribution A L’étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L’oxyde De Zinc (Zno) Dope(Fluor, Indium, Aluminium Et Néodyme) "Thèse De Doctorat, Université Mohammed V – Agdal , (2013).

[2] N. Bouhssira, "Elaboration Des Films Minces D’oxyde De Zinc Par Evaporation Et Par Pulvérisation Magnétron Et Etude De Leurs Propriétés", Thèse De Doctorat, Université Constantine 1, (2013).

[3]O. S. Heavens, "The Film physics", Methuen Young Co. Ltd., (1970).

[4]R. Ueda and J. B. Millin, "Crystal Growth and Characterization", Mc Graw-Hill, (1975).

الفصل الأول

أنصاف النواقل و أكسيد الزنك

I. مقدمة:

برز تاريخ أنصاف النواقل في سنة 1879 عندما اكتشف العالم هول (E.H.Hall) الفعل الذي ساهم بشكل كبير و واسع في تطوير طرق الدراسة لأنصاف النواقل [1] حيث سمح بتحديد كثافة حاملات الشحنة باختلاف نوعها مما سمي باسمه (Hall effect) ، ليظهر العالم طومسون (J.J.Thomson) سنة 1897 باكتشافه للإلكترون مما حفز على تطوير الوصف النظري للنقل في المعادن ثم بعدها بثلاث سنوات وضع الفيزيائي درودج (P.Drude) نموذجا تم فيه وصف النقل الكهربائي و الحراري للمواد الصلبة [1]. وفي سنة 1907 لاحظ العالم الألماني كارل (k.Baedeker) طبقة رقيقة شفافة و موصلة من أكسيد الكادميوم (CdO) [2] منها بدأ اهتمام الباحثين بهذه الفئة من أنصاف النواقل لإمتلاكها خواص فيزيائية مختلفة خاصة الكهربائية، الضوئية و البنيوية و لأهميتها في تطوير عدة مجالات صناعية مختلفة منها مجال الكواشف و المحفزات و البطاريات و الإلكترونيات البصرية [3].و آخر اكتشاف قام به ويلسون (A.H.Wilson) سنة 1931 و الذي أثبت أن أنصاف النواقل هي عوازل بفجوة طاقية اقل حيث أن فجوة الطاقة مهمة لفهم أنصاف النواقل و العوازل في المجالات الكهربائية [1].

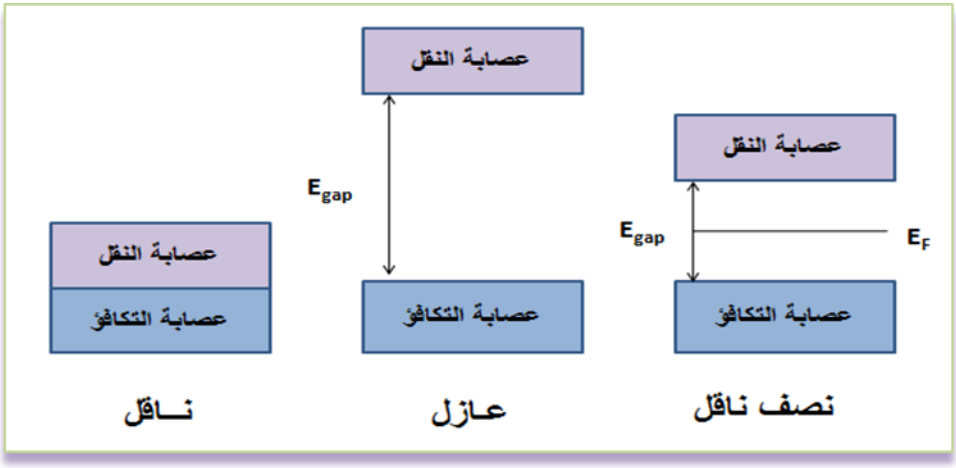
I .1. أنصاف النواقل:

تصنف المواد الصلبة في الطبيعة إلى ثلاثة أنواع :النواقل،العوازل و أنصاف النواقل و هذا على أساس ناقليتها الكهربائية [4، 5]و التي تعبر عن سماحية المادة لنقل التيار الكهربائي خلالها .تتميز المواد النصف ناقلة بناقلية كهربائية متوسطة اكبر من العوازل و اقل من النواقل في حدود $(10^{-8}–10^{3})$ $(\Omega.cm)^{-1}$ [6] بسبب ترتيب الكتروناتها في مستويات طاقية و أيضا بسبب فجوة الطاقة(E_g) التي تفصل بين حزمة النقل و حزمة التكافؤ حيث يمكن لبعض الكترونات التكافؤ الانتقال إلى حزمة النقل تاركة خلفها فجوات في حزمة التكافؤ و بفعل التيار الكهربائي تكتسب الالكترونات في حزمة النقل و أيضا الفجوات في حزمة التكافؤ طاقة حركية تساهم في التوصيل الكهربائي حيث تتعلق قيم الناقلية بتركيبة المادة و نوع و كمية الشوائب بالإضافة إلى الشروط الخارجية (درجة الحرارة، الضغط...)[4]، نتيجة لذلك تكون فجوة الطاقة متغيرة نسبيا أي تتراوح قيمها ما بين $(0 < E_g < 4\ eV)$ [7] كما موضح في الجدول (I.1).

الجدول (1.I): قيمة فجوة الطاقة و كثافة حاملات الشحنة [1].

نوع الجسم الصلب	E_g (eV)	n (cm^{-3})
المعادن	0	10^{22}
أنصاف النواقل	$0< E_g<4$	اقل من 10^{17}
العوازل	$E_g \geq 4$	اقل بكثير من 1

يكمن سبب اختلاف ناقلية أنصاف النواقل و العوازل في مقدار فجوة الطاقة فعند درجة حرارة الصفر المطلق يصبح النصف ناقل عازلا بسبب فجوة الطاقة الكبيرة نسبيا و بالتالي تعذر تحفيز الكتروناته حراريا أما عند رفع درجة الحرارة يصبح النصف ناقل موصلا جيدا لتحفيز الكتروناته حراريا لعبور فجوة الطاقة بسبب قيمة فجوة الطاقة الصغيرة نسبيا و بالتالي ترتفع قيمة الناقلية الكهربائية بشكل كبير [7] كما في الشكل (1.I)، و بفضل هذه الخصائص المميزة لأنصاف النواقل لوحظ استخدامها بشكل كبير و متزايد في التطبيقات الصناعية و العلمية المختلفة مثل الخلايا الشمسية ، الترانزستور ... الخ [9].



الشكل (1.I): فجوة الطاقة لأنصاف النواقل [8].

كما تنقسم أنصاف النواقل إلى قسمين : مواد بسيطة و هي عبارة عن عناصر العمود الرابع (IV) من الجدول الدوري كما هو موضح في الجدول (2.I) و أخرى مركبة و هي ناتجة عن إدماج عناصر من مجموعات مختلفة على سبيل المثال نأخذ عناصر من العمود (II) مع عناصر العمود (VI) لينتج مركب ثنائي (II-VI) ،و يوجد أيضا مركبات ثلاثية و رباعية [1] ،كما يوضحه الجدول (2.I).

الجدول (2.I): يوضح أنصاف النواقل الأحادية و المركبة [10].

أنصاف النوقل النقية (**IV**)	أنصاف النواقل الثنائية				أنصاف النواقل الثلاثية	أنصاف النواقل الرباعية
	IV–IV	**III–VI**	**II–VI**	**V–VI**		
C Si Ge Sn Pb	SiC GeSi	AlP GaN AlAs GaP AlSb GaAs	ZnO ZnS ZnSe ZnTe CdO CdS	PbS PbTe	$AL_XGa_{1-X}As$ $GaAs_yP_{1-y}$ $Cd_XHg_{1-X}Te$	$AL_XGa_{1-X}As_ySb_{1-y}$

إحدى أهم أنصاف النواقل ما يسمى بالأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO)و هي مختصر ل(Transparent Conducting Oxides)،هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين [11] أي أشباه موصلات أكسيديه مثل (ZnO،NiO ، SnO_2 .....) ،و يرمز لها (M_XO_Y) حيث M تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و O الرمز الكيميائي للأكسجين ، X,Y أعداد ستكيومترية [12].إذ تتميز بارتفاع توصيليتها و نفاذيتها البصرية (شفافية) فتقدر قيمة النفاذية فيها ما بين nm (800 – 400) أي المجال المرئي و على الرغم من كبر فجوة طاقتها تكون حزمة التوصيل مليئة بالالكترونات الحرة بسبب فراغات الأكسجين الناتجة عن عدم التكافؤ الجزيئي [13] .

1.1.I. أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

❖ **النوع n** : تسمي النوع السالب و هي الأكاسيد الموصلة الشفافة التي تكون غالبية حاملات الشحنة فيها الالكترونات مقارنة مع الفجوات التي تكون قليلة بفضل هذه الخاصية لوحظ طلب متزايد على هذا النوع من الأكاسيد الموصلة الشفافة لغرض الاستخدام التجاري ،كما أجريت معظم الأبحاث باستخدام النوع n من أشباه الموصلات التي تضم طبقة رقيقة من الأكاسيد الموصلة الشفافة ، مثل أكسيد الزنك ZnO ، ثنائي أكسيد القصدير SnO_2 ، و أكسيد الإنديوم ITO (و هو خليط مكون من الإنديوم و أكسيد InO_2 و أكسيد القصديرSnO_2) [14،15].

❖ **النوع p** : تسمى النوع الموجب و تكون في هذا النوع غالبية حاملات الشحنة هي الفجوات (الثقوب) ،و هي محدودة و قليلة مقارنة مع النوع n لهذا كثفت الجهود لأجل تطوير هذا النوع و توسيع تطبيقاته مثالا لذلك أكسيد النيكل NiO ، ثنائي أكسيد الفضة AgO_2 [16] ، و يوضح الجدول (3.I) بعض أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة .

الجدول (3.I): أنواع بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة [17] .

TCO (نوع n)	TCO (نوع p)
SnO_2	NiO
Ta_2O_2	PdO
In_2O_2	La_2O_3
TiO_2	TeO_2
ZnO	AgO_2

2.1.I.تطعيم الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) :

إن عملية إضافة ذرات شائبة إلى المواد النصف ناقلة النقية بنسب قليلة و محددة (10%-0) تدعى عملية التطعيم (Doping) التي تعمل على زيادة ناقلية هذه المواد وذلك بإضافة مستويات طاقة جديدة في فجوة الطاقة تؤدي إلى زيادة كثافة نوع واحد من حاملات الشحنة "إلكترون – فجوة "حسب نوع الشائبة ، حيث ترتبط عملية التطعيم بنوع الأكسيد الموصل الشفاف [18].

1.2.1.I.تطعيم النوع n :

يتم تطعيم هذا النوع من الأكاسيد الموصلة الشفافة باستبدال بعض ذرات المعدن أو الأكسجين بذرات مرغوب فيها حيث يعتمد تطعيم هذا النوع على حجم الذرات المطعمة و مدى ذوبانها في شبكة الأكسيد الموصل الشفاف .

فمثلا لتطعيم أكسيد الزنك ZnO يتم استبدال ذرات معدن (Zn) أو الأكسجين (O) بذرات مثل عناصر العمود الثالث III : البورون B الألمنيوم Al ،الغاليوم Ga [19]أو عناصر العمود الرابع IV مثل السيلينيوم Se ، و الكربون C [20].و من بعض الأكاسيد مثل أكسيد القصديرSnO_2 يتم تطعيمه ب :الفلور F و الانتموان Sb و التنتال Ta [21].

2.2.1.I.تطعيم النوع p :

عملية تطعيم هذا النوع من الأكاسيد الموصلة الشفافة لا يزال قيد البحث لان معظم الأكاسيد الموصلة الشفافة توجد في حالتها الطبيعية على شكل نصف ناقل من نوع n [22].

فعلى سبيل المثال أكسيد الزنك لقي اهتماما كبيرا حول كيفية تطعيمه. فمثلا لكي نحصل على هذا النوع يتم استبدال ايونات Zn^{+2} بعناصر الأعمدة التالية :IA و IB مثل الهيدروجين H ، النحاس Cu و الفضة Ag [23] أو استبدال ايونات O^{+2} بعناصر العمود الخامس VA و VB مثل النيتروجين ، الفوسفور و التتاليوم و الأزوت .كما تعتبر الإشابة بالنيتروجين (N) هي أكثر الطرق المستخدمة [21] .

2.I.أكسيد الزنك (ZnO):

يتوفر أكسيد الزنك في شكله الطبيعي تحت اسم'Zincite' الشكل (2.I) و يتواجد أيضا على شكل مسحوق الشكل (3.I) عديم الرائحة ذو لون ابيض يميل إلى الاصفرار عند التسخين و لديه بعض المزايا ككونه غير قابل للاحتراق أو الانفجار في حالة وجود حريق و حتى كونه خاملا نسبيا تجاه الكائن البشري [24].

الشكل (2.I): أكسيد الزنك على شكله الطبيعي.[24]

الشكل (3.I): أكسيد الزنك على شكل مسحوق

و هو مادة غير سامة قليل الذوبان في الماء، بفضل خصائصه الفيزيائية جعلته من بين أكثر أشباه النواقل استخداما في عدة تطبيقات مثل الموجات الضوئية ،المحولات الكهروضغطية و أيضا في أجهزة استشعار الغازات و المحفزات و الخلايا الشمسية و المكثفات .....الخ [26،25] . الجدول التالي بعض الخصائص العامة.

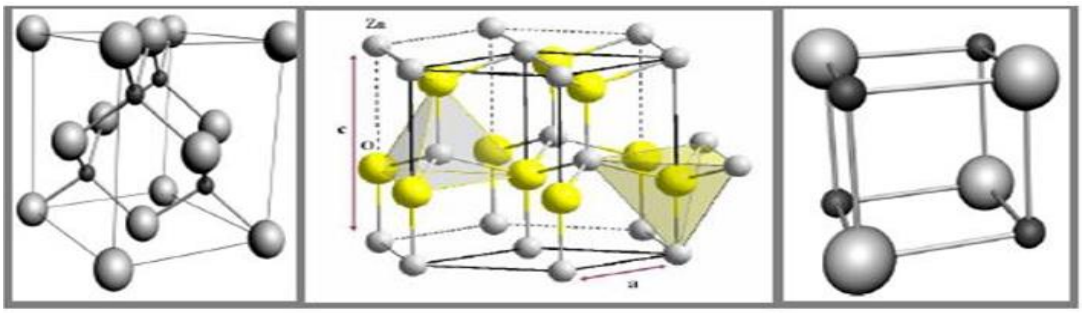
الجدول (5.I): بعض خصائص أكسيد الزنك ZnO [27].

الخصائص	ZnO
الكتلة المولية (g/mol)	81.37
الذوبانية في الماء (mg/l)	Soluble
نقطة الانصهار(°c)	1975
الانتالبية عند 298 k	-348.3
الانتروبي ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	43.6

1.2.I.خصائص أكسيد الزنك ZnO

1.1.2. I.الخصائص البنيوية لأكسيد الزنك ZnO:

ينتمي أكسيد الزنك إلى المجموعة (IV–II) في الجدول الدوري و هو نصف ناقل من نوع n يتبلور ZnO على ثلاثة أشكال: Wurtzite، Zinc belende و Rocksalt كما هو موضح في الشكل (4.I) ،حيث في الظروف العادية فان البنى الأكثر استقرارا ترموديناميكيا هي البنية السداسية التي تنتمي إلى مجموعة الفضاء P63mc [28].



(أ) (ب) (ج)

الشكل (4.I): التركيب البلوري لأكسيد الزنك (أ) Zinc belende، (ب) Wurtzite، (ج) Rocksalt

توضح الخلية السداسية Wurtzite بثلاثة ثوابت a، c و u حيث تعرف على أنها طول الرابطة (Zn_O) موازية للمحور (c) و النسبة بين c/a=1.6019 [29]. تكون العبارة كالتالي :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3\,a^2} \qquad (1.II)$$

تتموضع ذرات الزنك و الأكسجين في الخلية كالتالي :

Zn^{+2}: (0 ; 0;3/8), (2/3 ; 1/3 ; 7/8) / O^{-2} :(0 ; 0 ;0), (2/3 ; 1/3 ; 1/2)

يحيط بكل ذرة زنك 4 ذرات أكسجين و العكس بالعكس. يعطي الشكل توزيع ذرات Zn و O في هيكل السداسي "Wurtizite "، تأخذ ذرات ZnوO 40% من حجم البلورة و يتم ترك مسافات فارغة بنصف قطر 0.95 Å، كما نلاحظ أن ايونات O^{-2} مرتبة في شبكة سداسية مدمجة، تحتل ايونات Zn^{+2} نصف المواقع الخلايا لرباعي السطوح بنفس ترتيب ايونات الأكسجين الشكل (I.4). هذه الشبكة يكون نموها البلوري وفق المحورC أي (001).[29] .

I .2.1.2.الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك:

يمتلك أكسيد الزنك فجوة طاقة ممنوعة مباشرة وواسعة نسبيا أي عند ($E_g > 3.3eV$) بحيث تختلف هذه القيمة حسب درجة الحرارة و طريقة التحضير حيث تكون محصورة بين3.1-3.4 eV و أيضا تتأثر بنسبة التطعيم و سمك العينة [30].

يلخص الجدول أهم خصائص أكسيد الزنك الكهربائية التي ساهمت في استعمالاته الواسعة و المتعددة في مختلف المجالات.

الجدول (I.6): الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك [31].

طبيعة فجوة الطاقة الممنوعة	مباشرة
قيمة فجوة الطاقة الممنوعة	3.1-3.4eV
نوع الناقلية الكهربائية	n
الكتلة الفعالة للالكترونات	$0.28m_0$
الكتلة الفعالة للثقوب	$0.6\ m_0$
كثافة عصابة التكافؤ	$3.71x\ 10^{18}cm^{-3}$
كثافة عصابة النقل	$1.16x10^{19}cm^{-3}$
السرعة الحرارية للالكترونات	$2.2x10^{7}cm.s^{-1}$
السرعة الحرارية للثقوب	$1.5x10^{7}cm.s^{-1}$
المقاومية القصوى	$10^{6}\Omega.cm$

I.2.1.3.الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك ZnO:

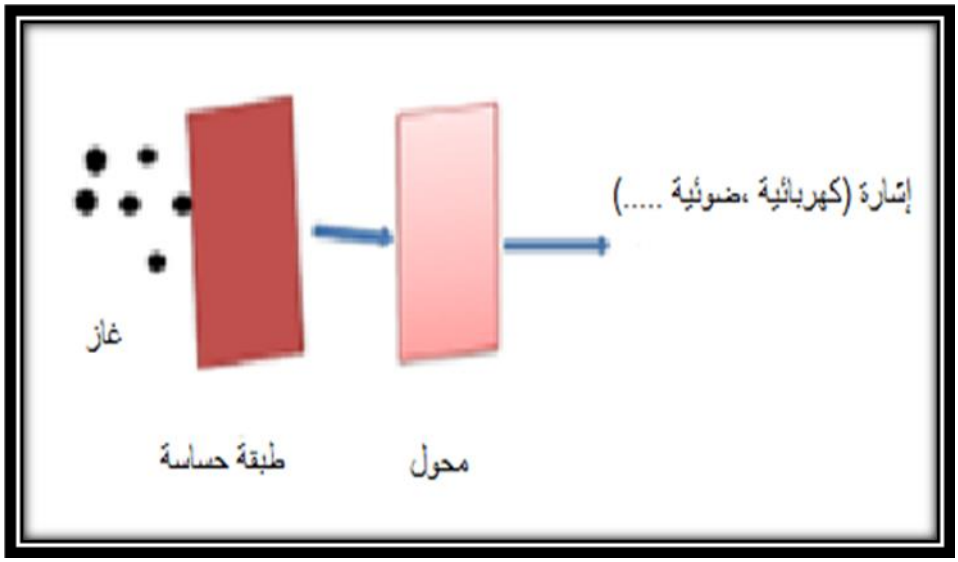
أكسيد الزنك مادة شفافة لها قرينة انكسار في حدود 2.0 في شكله الصلب و في الأغشية الرقيقة تتراوح بين 1.9 و 2.2 ،حيث يعود هذا الاختلاف للظروف للخصائص الفيزيائية لهذه الأغشية، يمتلك أكسيد الزنك خاصية الإضاءة بتأثير طاقة الإشعاع الضوئي حيث يتم انبعاث للفوتونات من مادة أكسيد الزنك تكون عند الطول الموجي 550 nm القريب من الضوء الأخضر و يمتلك نفاذية عالية في منطقة الطيف المرئي و انعكاسية جيدة في منطقة الطيف تحت الحمراء .[31]

I.3.تطبيقات الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO :

بما أن أكسيد الزنك ZnO من الأكاسيد التي تملك خصائص مميزة و ذو تكلفة منخفضة و نظرا لوفرته في الطبيعة فقد لقي هذا النوع من الأكاسيد اهتماما كبيرا ، ومن بين هذه التطبيقات الصناعية و التكنولوجية لأكسيد الزنك نذكر:

I.3.1.حساسات الغاز :

تهدف الأبحاث الحالية إلى تقليل التلوث البيئي الحاصل في حياتنا اليومية نظرا لخطورته على الإنسان و البيئة بصفه عامة و تقليل الطاقة المستهلكة [32] مما ركز الباحثين على تطوير أجهزة استشعار الغازات حيث يعتمد مبدأ الكشف على الغاز فيها بواسطة المادة النصف ناقلة على تفاعلات الأكسدة و الاختزال بين العنصر الحساس و الغاز مما يؤدي إلى تغير الناقلية الكهربائية للمادة كما موضح في الشكل(I.5) ، حيث تتغير بتغير عدد عيوب الأكسجين في الشبكة البلورية و أيضا على تكوين المحيط البيئي الخارجي للكاشف حيث يمكننا تحديد تراكيز الغازات بدقة أكثر[34،33] .



الشكل (I.5): مبدأ عمل حساس الغازات [35].

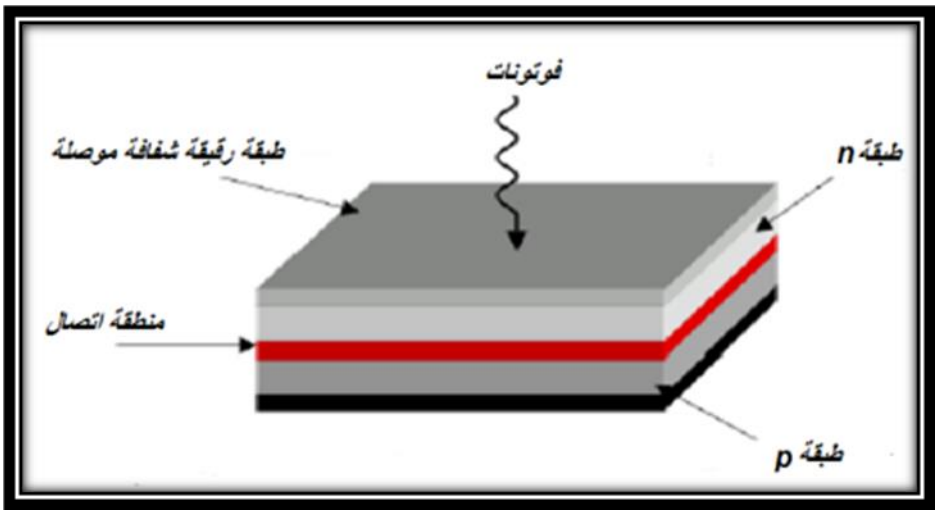
توجد العديد من المواد للكشف عن الغاز مثل (البوليمرات و العناصر الأولية و أشباه الموصلات ....الخ) و كاسيد معدنية مثل ZnO ،InO_2، SnO_2، وهي أنصاف نواقل ذات فجوة كبيرة يعتمد توصيلها على طبيعة الغاز الطبيعي بدقة و بالتالي فوجود غاز اختزال (الهيدروكربونات) يؤدي إلى زيادة في توصيلته أما وجود غاز مؤكسد فيؤدي إلى سلوك معاكس [37،36].

يمكن استخدام أجهزة استشعار كيميائية و هي عبارة عن أنظمة بسيطة بشكل عام تتكون من طبقة حساسة تسمح بالتعرف على الغاز الذي تتفاعل معه و يقوم النظام بتحويل التفاعل الكيميائي إلى كهربائي أو تفاعلات أخرى كما يمكن استخدام هذا النوع من أجهزة الكشف عم الغاز بواسطة ZnO للكشف عن أكسيد النيتروجين و أول أكسيد الكربون [39،38].

I.2.3.الخلايا الشمسية :

بحثا عن مصادر بديلة للطاقة نظيفة و صديقة للبيئة دعا العلماء إلى استخدام المصادر الطبيعية لإنتاج الطاقة و هي الطاقة الشمسية فاخترع ما يسمى بالخلايا الشمسية و التي هي أنظمة تتكون من طبقات رقيقة من أنصاف النواقل التي لها القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية و بصفة أدق هو نتيجة للتأثر الكهروضوئي للمادة المستخدمة مما يسهل التقاط طاقة الفوتونات الواردة على سطح الخلية لتحرير حاملات الشحنة من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل فيؤدي إلى تدفق الشحنات بعد ذلك في دائرة خارجية و يتم توليد تيارا كهربائيا كما في الشكل (I.6)[40].

يمكن تحسين كفاءة الخلايا الكهروضوئية من خلال دمج طبقات رقيقة من ZnO كشبه موصل من نوع n من اجل تكبير مساحة السطح الفعال و زيادة التفاعل مع الضوء و أيضا يمكن توسيع طيف الامتصاص للضوء من خلال تطعيم الشبه موصل بمواد نانوية و بالتالي زيادة مردودية الخلايا [33].



الشكل (6.I): هيكل الخلية الشمسية [41].

3.3.I.المحفزات الضوئية :

تعتمد المحفزات عامة على عملية التحفيز الضوئي التي تجرى على سطح الجهاز بفضل الشبه موصل و من بين أشباه الموصلات الكثيرة الاستخدام في عملية التحفيز هي ZnO، TiO_2،.....

تستند عمليه التحفيز الضوئي على إثارة أنصاف النواقل المكونة للجهاز و ذلك بواسطة أشعة ضوئية قيمة طاقتها اكبر أو تساوي قيمة فجوة طاقة [42]، فمثلا أكسيد الزنك تتم عملية التحفيز بالمعادلة :

$$ZnO + hv(>3.25) \longrightarrow ZnO + h^{+}_{BV} + e^{-}_{BC} \qquad (1.I)$$

فيتم صعود الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل و يتشكل ثقب له شحنة موجبة فتتفاعل الثقوب مع الماء أو الملوثات العضوية المكثفة فوق سطح الشبه موصل تبعا للتفاعلات الآتية:

$$H_2O + h^{+}_{\text{حزمة التكافؤ}} \longrightarrow OH + h^{+} \qquad (2.I)$$

$$h^{+}_{\text{حزمة التكافؤ}} + \text{ملوث} \longrightarrow \text{ملوث} \qquad (3.I)$$

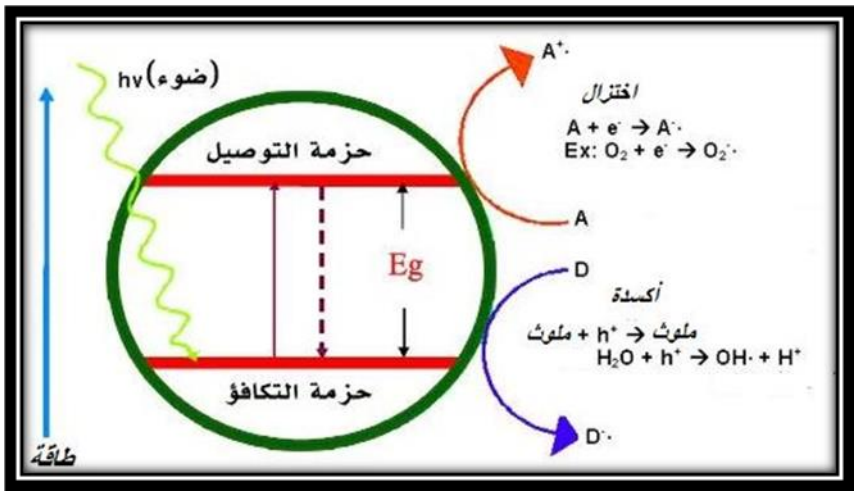
و تساهم جزيئات الهيدروكسيد الناتجة في التفاعلات في تفكيك الملوثات كالأتي :

$$OH + \text{ملوث} \longrightarrow CO_2 + H_2O \qquad (4.I)$$

كما يجب النظر إلى تفاعلات إعادة التركيب (إلكترون- ثقب) على سطح الشبه موصل :

$$h^{+} + e^{-} \longrightarrow \text{الحرارة} \qquad (5.I)$$

يعتمد معدل تشكيل زوج (الكترون – ثقب) على تاثير فوتونات المعادلة (1.I) و ايضا على شدة الضوء الساقط و الخصائص البصرية و الفيزيائية للمحفز الضوئي ، و سرعة تشكل الازواج و معدل اعادة تركيبها تعتمد على عوامل منها عوامل هيكلية في المقام الاول و هي التكوين التاصيلي (altaropique) [43]، (أي انها اشكال بلورية مختلفة من الجسم الواحد المقابلة لعنصر الكربون الكيميائية) و التبلور و معدل التطعيم الايوني و التعقيد الكيميائي لجزيئاته كلها تؤثر على النشاط الضوئي للملوث الشكل (7.I) [44-47] .

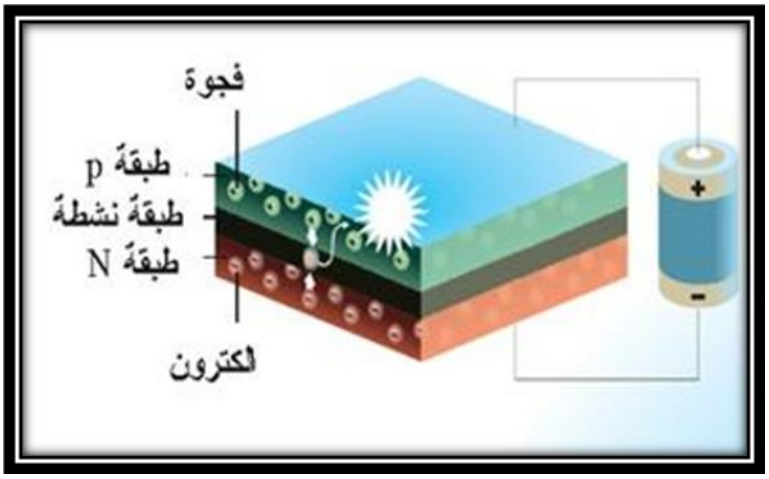


الشكل (7.I) : مبدأ التحفيز الضوئي لانصاف النواقل[47] .

4.3.I.الثنائيات الباعثة للضوء : Light Emitting Diodes

الصمام الثنائي هو اصغر أداة مصنعة من مواد أشباه موصلة متعددة الطبقات الشكل (8.I) يختصر ب LED ، حيث يتم في هذه الثنائيات تحويل الطاقة الكهربائية إلى جزيئات الضوء (فوتونات) فهي ذات مردودية عالية مقارنة مع المصادر الضوئية الأخرى التي يتم فيها تحويل معظم الطاقة الكهربائية إلى حرارة و كمية صغيرة فقط إلى ضوء أي عكس عمل الخلايا الشمسية كليا .

يتميز أكسيد الزنك بطاقة إثارة عالية 60 meV تمنحه قدرة انبعاث ضوئية جيدة في درجات الحرارة العادية، حيث أن الجهد الكهربائي يدفع الالكترونات من الطبقة n و الفجوات من الطبقة p إلى الطبقة النشطة و هناك يتم اتحادهما فيتشكل الضوء كما يوضحه الشكل (8.I). يدخل أكسيد الزنك ZnO في تطبيقات ال LED بشكل خاص في التي ينبعث منها الضوء الأزرق حيث يعتمد الطول الموجي للضوء على المادة الشبه موصلة المستخدمة [48] .



الشكل (8.I) : رسم تخطيطي لخلية LED على أساس طبقات من أنصاف النواقل.

المراجع

[1] H. T. GRAHN, "Introduction to semiconductor physics", World scietific publishing, London, P.1-10, (2001)

[2] Ahmad EL HAJJ ," Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques",Thèse DOCTORT, UNIVERSITE DE LIMOGES, 2013.

[3]A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, and T. J. Marks, MRS Bulletin, 25 (2000)45.

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

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

[6] S. S. AL-RAWI, S. J. SHAKIR and Y. N. HUSAN, "Solid state physics", publishing of Mousal University Arabic Version, Mousal, (1990).

[7] P. S. KIREEV, "Semiconductor physics", Publishers Moscow, Moscow, P.16-331, (1978).

[8] A. Hafdallah, Etude du Dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Universitéde Constantine1, Constantine, 2007.

[9] J. Garnier. Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. Engineering Sciences, Thèse de doctorat, Arts et Métiers Paris Tech, France , (2009).

[10] A. TRIBBLE, "Electrical engineering material and devices", University of Lowa, Lowa , (2002).

[11]K.L.Chopra.S.Major And D.K.Pandya(1983) ,"Transparent Conductors Astatus Review" "Thin Films " .Vol (1).(102)p.

[12] K.Seeger,"Semiconductor physics", Wien-New York,(1970).

[13] بن خاليد محمد، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة .بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد30، العدد6، 2012.

[14] قجة مرية ،تأثير التركيز المولي لنترات النيكل على بعض الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لاكسيد النيكل(NiO) .

[15] ط .مصباحي، ع .دقة ، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) ،مذكرة ماستر ،جامعة الوادي،(2017).

[16] Afzal.KHAN,Thèse de Doctorat, «Synthèse de Cuprates de Strontium

[17] 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, Universite Mohamed V-AGDAL, 2013.

[18] C. Kittle ،"Introduction to Solid State Physics" ،John Wiley and Sons ،Inc. ،7th edition ، (1997)

[19] k.h.kim.,k.c park,and dy.ma,"structural,elctrique and optical proprieties of alumnium doped zonc oxides films prepared by radio frequency magnetron sputering " journal of applied physics , vol 81 n 12 pp7764,7772,(1997).

[20] W. W. Wenas, A. Yamada, K. Takahashi, M. Yoshino et M. Konagai. « Electrical and optical properties of boron-doped ZnO thin films for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition ». Journal of Applied Physics 70 (1991) 7119.

[21] ب، حمصي ،"دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصدير SnO2 المطعم الانتموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية .مذكرة ماستر، فرع فيزياء،جامعة الوادي (2014)

[22] J. Wang ,V. Sallet, F. Jomard, Ana M. Botelho do Rego, "Thin Solid Films", Vol.515,p. 8785-8788, (2007).

[23] كنزة زناتي، دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم و المطعم بالألمنيوم والمغنزيوم المحضرة بتقنية الصول – جال مذكرة ماستر ،جامعة ام البواقي ،2016.

[24] TAABOUCHE Adel," Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique" , Université Frères Mentouri Constantine ,These de Doctorat (2015).

[25] Sumati Pati, P. Banerji, S.B. Majumder, International Journal of Hydrogen Energy 39(2014) 15134.

[26] Hui Lu, Yuele Wang, Xian Lin, Materials Letters, 63 (2009) 2321.

[27] MAKHLOUFI cheyma et FOUGHALI yassamina, Development de couhes minces de ZnO :vers la nano-hétérojonction, MEMOIRE DE MASTER , universite mentouri-constantine, .2018

[28] Fang-Guang Kuang, Xiao-Yu Kuang, Shu-Ying Kang, Ming-Min Zhong, Xiao-Wei Sun, Materials Science in Semiconductor Processing, 31 (2015) 700.

[29] BENELMADJAT HANNANE «Elaboration et caractérisation des composites dopéspar des agrégats nanométriques de semi conducteurs». Mémoire de Magister. universite mentouri-constantine, .2007

[30] J. C. Deinert, Diplom-Physiker, Zinc Oxide Surfaces and Interfaces: Electronic Structure and Dynamics of Excited States, Degree of Doctor of Philosophy, University Berlin, (2016).

[31] L. Herissi, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, Thèse de Doctorat en sciences, Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi, (2016).

[32] I. Simon NB, M. Bauer and al, « Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance ». Sensors and Actuators B, 73 (2001) 1.

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

[34] K. Ramamoorthy, M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, C. Sanjeeviraja, Materials Chemistry and Physics, 85 (2004) 257.

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

[36] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, Nanotechnology, 17 (2006) 4995.

[37] Z.L. Wang, Adv. Mater, 15 (2003) 432.

[38] Z. Fan et al., ‹‹ ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property », Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5923

[39] J. X. Wang et al., ‹‹ hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications, nanotechnology », 17 (2006) 4995.

[40] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis, "Ozone sensing properties of DC-sputtered, c-axis oriented ZnO films at room temperature", Sens. Actuator B 96 (2003) 76-81.

[41] SEFARDJELLA Hocine ,"Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain",These de Doctort, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.

[42] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, J. Appl . Phys. 75 (1994) 2042.

[43] Liu Yang, "Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu", Thèse de Doctorat, Université du littoral côte d'opale (2012).

[44] HEIDER DEHDOUH, "Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration," Thèse mémoire de magister, universite mentouri-constantine, 2009.

[45] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, J. Appl . Phys. 75 (1994) 2042.

[46] M. Maeda, T. Watanabe, Surface and Coatings Technology. 201 (2007) 9309.

[47] C. B. Almquist, P. Biswas, Journal of Catalysis. 212 (2002) 145.

[48] رحماني سليمة،واسع جهاد ،تحضير و دراسة طبقات أحادية و ثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، 2017.

الفصل الثاني

تقنيات الترسيب و طرق التحليل

II. مقدمة:

إن فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة حيث تبلورت و أصبحت فرعا قائما بذاته،كما سهمت تقنية الأغشية الرقيقة إسهاما كبيرا في دراسة أنصاف النواقل التي بدا الاهتمام بها في أوائل القرن التاسع عشر حيث أعطت فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية لهذه المواد بهدف استخدامها في عدة تطبيقات مهمة و حديثة [1،2]،فتطورت طرق تحضير الأغشية الرقيقة و أصبحت ذات درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة و تجانسها حيث يتم اختيار الطريقة المناسبة لتحضير الأغشية الرقيقة تبعا للشروط و نوع الطبقة و مستلزماتها و كلفة التحضير و الوسائل المتواجدة التي تسمح بتحضيرها و أيضا جودة الغشاء الرقيق[3] .

في هذا الفصل سنتطرق إلى مفهوم الطبقات بصفة عامة و مبدأ ترسيبها و آليات نمو الطبقات ومختلف تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة حيث سنركز على طريقة الرش الكيميائي الحراري و أيضا إلى طرق تحليل خصائصها.

II.1. الطبقات الرقيقة:

II.1.1. لمحة تاريخية :

منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر أثار انتباه الفيزيائيين دراسة صفات المادة و هي على شكل أغشية رقيقة حيث أجريت العديد من البحوث المهمة في هذا المجال.

في بداية القرن التاسع عشر تقدمت و تطورت دراسة الجانب العملي للأغشية الرقيقة ،حيث تم استخدام العديد من أنصاف النواقل في تحضير أغشية رقيقة مثل السلينيوم و السيلكون [4،5]،و قد شهد هذا المجال تقدما كبيرا من العديد المن العلماء ففي سنة 1852 توصل كل من بنزن و كروف (Bunsen and Grove) إلى تحضير أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي و تقنية الترذيذ بالتفريغ التوهجي ،في حين تمكن العالم (Faraday) سنة 1857 من حصوله على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري[6].وفي سنة 1876 قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين ،وفي سنة 1887 تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ و التي استخدمت من طرف العالم Kentt . و تقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من (Fizeau) ،(Qunik)و (Jamin) .

أما بالنسبة إلى الجانب النظري فقد درس من قبل العالم (Drude) حيث بدأت دراسة الخصائص الفيزيائية مع بداية القرن العشرين و حققت البحوث قفزة سريعة في هذا المجال. حيث تنوعت و تعددت طرق تحضير الأغشية الرقيقة حيث لكل طريقة مميزاتها و صفاتها التي تميزها عن غيرها بغية الحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة تتلاءم مع التطبيقات العلمية المختلفة [7].

2.1.II.مفهوم الطبقات الرقيقة:

يطلق مصطلح الطبقات الرقيقة على طبقة أو عدة طبقات من ذرات معينة ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات على مسند (ركيزة) حيث يمتلك خواص و مميزات هامة تختلف عما إذا كان جسيم سميك كالخصائص البلورية و الكهربائية و الضوئية حيث ساهمت هذه الخصائص في استخدامها الكثير من التطبيقات الصناعية و العلمية المختلفة ، تكون هذه الركيزة من الزجاج ،السليكون ،الألمنيوم أو الكوارتز و غيرها تعتمد على طبيعة الدراسة أو الحاجة العلمية [8]، أما من حيث المبدأ فالطبقة الرقيقة لمادة ما هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين أي مستوي و البعد الثالث صغير جدا ، حيث أعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية و الكيميائية و هي تحويل المادة في حالتها الصلبة أو السائلة أو الغازية إلى طبقات رقيقة جدا يتغير سمكها من عدة طبقات ذرية إلى عشرات الميكرونات. [3،9].

3.1.II. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:

تمر جسيمات المادة المكونة للأغشية الرقيقة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، حيث بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van Der Waals) أو تتفاعل معها كيميائيا.تكون هذه الجسيمات إما ايونات أو جزيئات و قد تكون ذرات، و بالنسبة لوسط النقل يكون إما صلب أو سائل أو غاز أو في الفراغ[10].

- **وسط النقل صلب** :

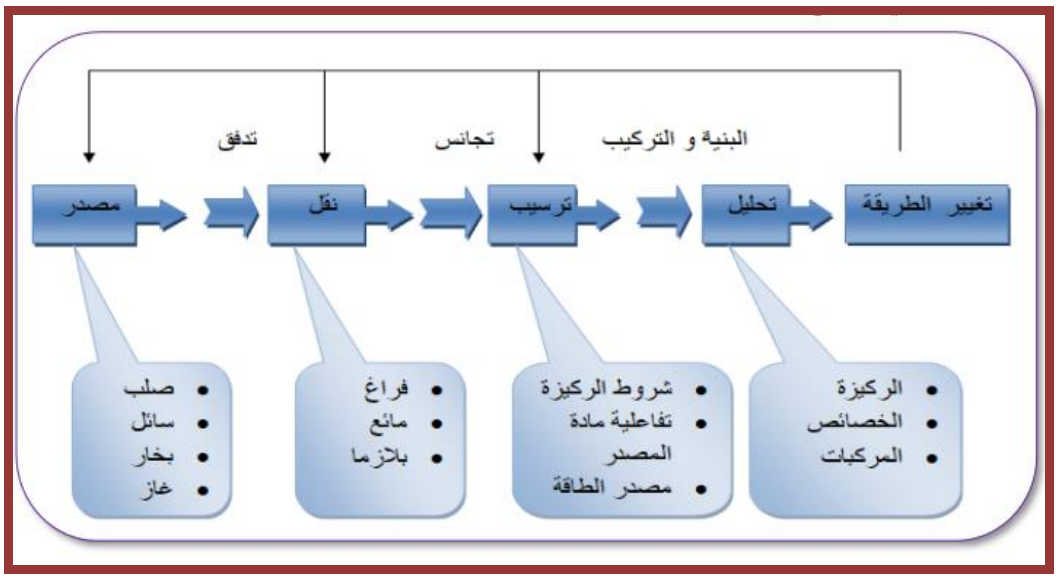
تكون الركيزة في هذه الحالة في تماس مع المادة التي نريد ترسيبها بحيث الجسيمات تنتشر على سطح الركيزة لتشكل غشاء رقيق (طبقة رقيقة) مما لوحظ صعوبة الحصول على الأغشية بهذه الطريقة أي عن طريق الاتصال (التماس) [11].

❖ **وسط النقل سائل:**

في هذه الحالة تتنوع طرق الترسيب لهذا تمتاز بسهولة استخدامها مثلا نذكر طريقة هلام – سائل (Sol-Gel)[12] و أيضا طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD)[13].

❖ **وسط النقل غاز أو الفراغ:**

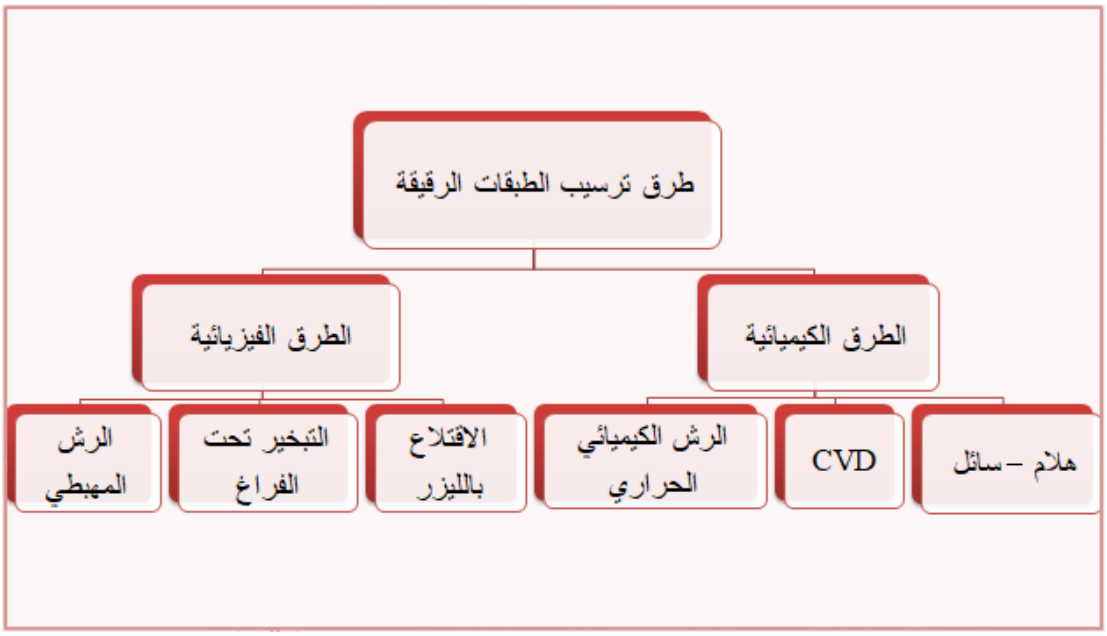
يعد هذا الوسط أكثر استخداما في طرق الترسيب الأغشية الرقيقة مثالا على ذلك الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)حيث يختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة متوسط المسار الحر (المسار بين تصادمين)[14]، بحيث لا توجد طريقة واحدة لترسيب الأغشية الرقيقة يمكن استخدام عدة طرق متنوعة إضافة إلى أن تحضير الركيزة تمثل خطوة مهمة في الحصول على أغشية جيدة تستخدم في مختلف التطبيقات. الشكل الموالي يوضح مختلف خطوات تحضير الأغشية الرقيقة .



الشكل (1.II): رسم تخطيطي يوضح خطوات تحضير الطبقات الرقيقة [15].

2.II.تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة:

نتيجة للتطبيقات المهمة التي تدخلها يمكن ترسيب الأكاسيد الموصلة الشفافة بعدة طرق تصنف بصفة عامة إلى نوعين و هما طرق فيزيائية و أخرى كيميائية كما هو موضح بالشكل (2.II) نذكر منها :



الشكل (2.II) : الطرق الفيزيائية و الكيميائية لترسيب الطبقات الرقيقة .

1.2.II. تقنية الرش الكيميائي الحراري : (Chemical Spray Pyrolysis)

و هي الطريقة المتبعة في بحثنا هذا، تعد تقنية CSP من أهم الطرق المعتمدة في تحضير الطبقات الرقيقة وخاصة المستخدمة في التطبيقات التكنولوجية.تمتاز عن الطرق الأخرى بأنها تقنية اقتصادية لقلة تكاليف و بساطة الأجهزة المستخدمة حيث لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة و مكلفة و تمكننا من تحضير أغشية بمساحات اكبر مما توفره التقنيات الأخرى حيث أن الطبقات الناتجة ذو إستقرارية عالية في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن.تحضر بهذه التقنية أغشية لمركبات ذات درجات انصهار عالية قد يصعب تحضيرها بالطرق الأخرى و أيضا يمكن تحضيرها من خلال مزج مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة.كما تعتبر هذه التقنية من التقنيات المناسبة تماما لإعداد الطبقات الرقيقة ذات سمائك مختلفة [17،16] .

استخدمت هذه الطريقة لأول مرة من طرف الباحثان(Auger & Hotle) و ذلك سنة 1959 حيث عمدا إلى تحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا[17].و بعدها اقترح العالمين " chamberlin و Skarman " في عام 1963 و لأول مرة عملية "spray " لتصنيع العديد من الطبقات الرقيقة و تمت بنجاح لإنتاج أفلام مدمجة " CdS" حيث تم تكييفها للحصول على العديد من المواد مثل كبريتيد الألمنيوم و النحاس $CulnS_2$، كبريتيد الحديد

FeS_2 ،الزنكZn ، القصديرSn ....الخ[18] ، و أيضا للحصول على الأفلام الرقيقة من الأكاسيد الموصلة الشفافة (أكسيد الزنك"ZnO" ، أكسيد النيكل"NiO "، أكسيد القصدير"SnO_2 ")[19].

اهتممنا بطريقة الرش الكيميائي الحراري نظرا لامتلاكها ايجابيات كثيرة نذكر منها :

* نقص تكلفتها .

* سرعتها و بساطة العمل .

* تسمح بالسيطرة على التركيب الكيميائي للمواد التي نريد السيطرة عليها .

* الأفلام الرقيقة المحضرة بهذه التقنية ذات جودة عالية .

* تسمح باستخدام عدة منتجات في وقت واحد و لاسيما بالنسبة للتطعيم.

الجهاز المستعمل في العمل التجريبي موضح في الشكل (3.II).

الشكل (3.II): الجهاز المستعمل في تقنية الرش الكيميائي الحراري (مخبر فيزياء السطوح و البلازما LRPPS).

II.1.1.2.أجزاء منظومة الرش الكيميائي الحراري :

تتألف منظومة الرش الكيميائي الحراري من عدة أجهزة متكاملة مع بعضها البعض الشكل (4.II) لأجل تسيير منسجم للمنظومة بهدف تحضير طبقات رقيقة ذو جودة عالية وهي:

- جهاز الرش
- حامل جهاز الرش
- السخان الكهربائي
- المزدوج الحراري
- مضخة الهواء
- مقياس التدفق

تعمل المنظومة بواسطة أربع أجزاء أساسية وهي [20]:

1- **نظام التسخين:**

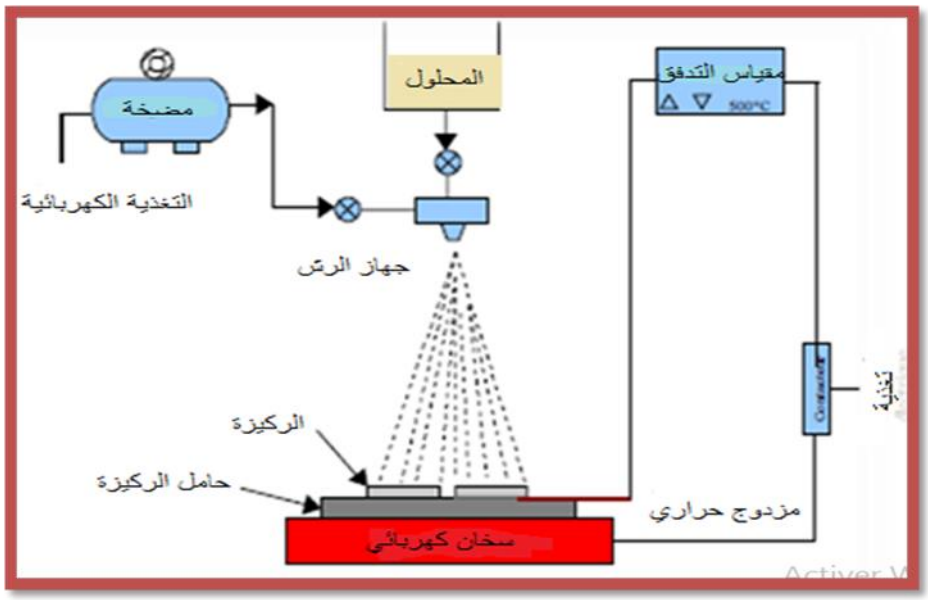
يتكون هذا النظام من لوحة سيراميك تمتد حوالي بضع مليمترات فوق مقاومة مدرجة في حوض من المعدن تكون درجة حرارتها متجانسة نسبيا و تقاس بواسطة المزدوج الحراري حيث يتم توزيع الحرارة على سطح الركيزة و يمكن التحكم في درجة الحرارة تكون ثابتة بين درجة حرارة الغرفة و 500 درجة مئوية .

2- **نظام الرش:**

يسمح هذا النظام بتحويل السائل إلى قطرات دقيقة جدا و له شكل مخروطي هذا الشكل يمسح اللوحة بشكل منتظم و يتألف من جزئين فوهة تسمح بتفريق المحلول باستخدام حقنة و تدعم الفوهة بتوصيل غاز.

الفوهة في نظام الرش تقوم بتحويل و إسقاط المحلول المتكون من (سائل – غاز) على الركيزة حيث نحول المحلول السائل إلى رذاذ يمكن السيطرة على حجم القطيرات من خلال فتحة الفوهة.

3- **المحلول:** و هو عبارة على المحاليل أو المواد المراد ترسيبها على الركيزة.



الشكل (4.II):رسم تخطيطي لجهاز الرش الكيميائي الحراري .

2.1.2.II. مبدأ تقنية الرش الكيميائي الحراري :

يتم رش محلول يحتوي على المادة المراد ترسيبها و ذلك باستخدام الرذاذ على مسند ساخن بدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة، تسمح درجة الحرارة العالية للركيزة بتفاعلها و تنشيط تفاعل الرذاذ الكيميائي بين المركبات حيث يتم إيداع المحلول بالرش على شكل قطرات دقيقة جدا (بضع عشرات الميكرومتر للقطرة الواحدة)[3].

3.1.2.II. مراحل تشكل طبقة رقيقة :

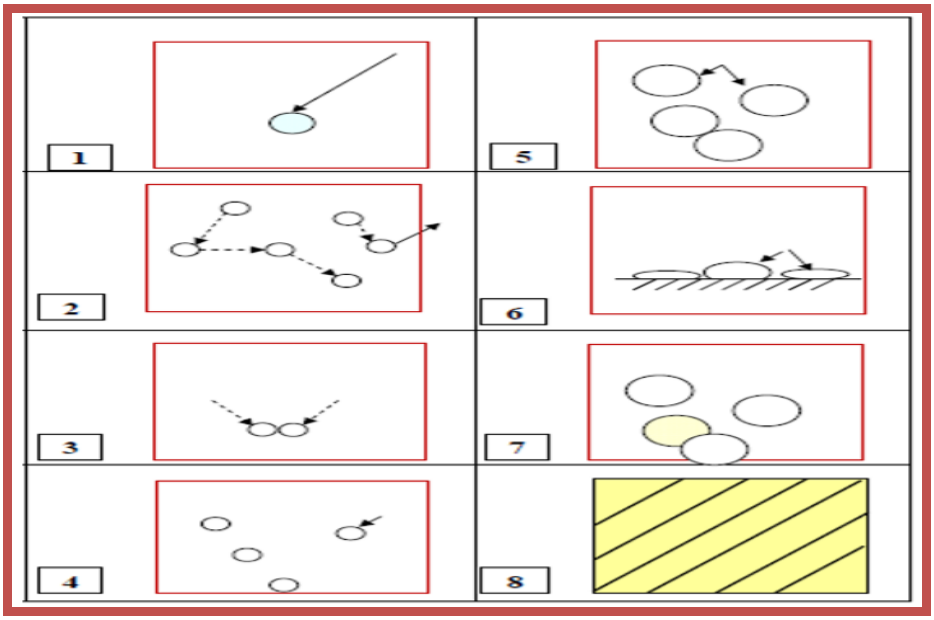
تمر مراحل تشكل طبقة رقيقة في هذه المنظومة عبر مراحل كمايلي[21] :

- **المرحلة 1**:

نلاحظ أن حجم الفطيرة كبيرة نسبيا و بذلك فان درجة الحرارة الممتصة غير كافية لتبخير المحلول فعند اصطدام القطيرة بالقاعدة يتشكل راسب ابيض بعد تبخير المذيب فيسبب في انخفاض مفاجئ في درجة الحرارة مما يؤدي إلى حصول إجهادات داخلية و الحصول على غشاء غير متجانس و بذلك يؤثر على خصائص الغشاء الفيزيائية .

❖ **المرحلة 2:**

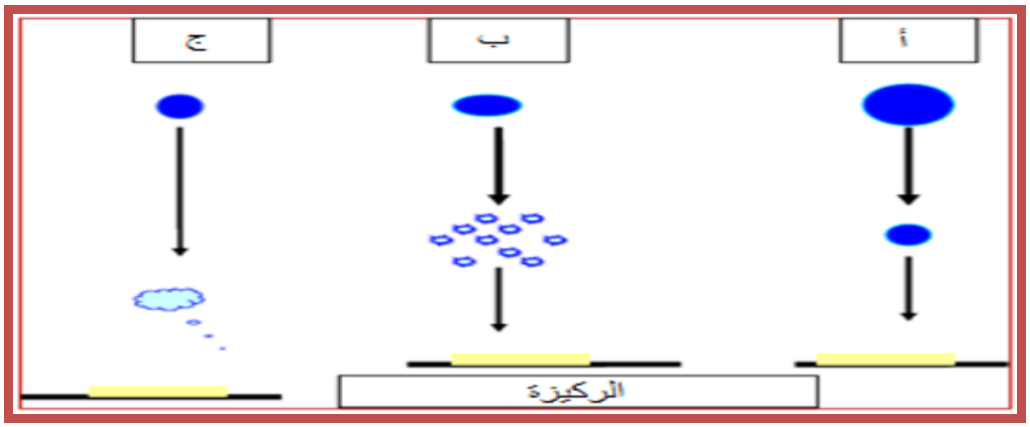
و تمثل هذه المرحلة عملية التحلل الكيميائي الحراري المثالية إذ يتم فيها الحصول على الغشاء المطلوب حيث يتبخر المذيب قبل وصوله إلى اقرب نقطة للقاعدة فعندما تصل دقائق الرذاذ إلى القاعدة الساخنة تتبخر بسرعة إذ بإمكانها أن تكتسب الحرارة الكافية لترفع درجة حرارتها إلى درجة حرارة الوسط الشكل (5.II) .



الشكل (5.II) :مراحل تشكل الغشاء الرقيق .

❖ **المرحلة 3:**

في هذه المرحلة نلاحظ أن القطيرات تكون جافة قبل وصولها إلى القاعدة أي الركيزة فتكون على شكل مسحوق على الركيزة و تنتشر بشكل حبيبات ناعمة على سطحها .



الشكل (6.II):حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطيرة المودعة [22].

4.1.2.II. تحضير المحلول :

لتحضير أغشية أكسيد الزنك ZnO استخدمنا في عملنا التجريبي كمصدر للزنك الشكل (7.II) مادة اسيتات الزنك($ZnO\ (CH_3COO)_2.2H_2O$) التي لها وزن مولي 219.49g/mol حيث حضرنا عدة محاليل باستخدام مذيبات مختلفة و هي ايثانول ،ميثانول و الماء ثنائي التقطير، تم تحضير المحاليل بتركيز مولي 0.1 mol و ذلك في درجة حرارة الغرفة تمت إذابة كتلة من المصدر قدرها 1.097 g في حجم 50ml لإيجاد هذا الوزن المطلوب نستعمل العلاقة التالية:

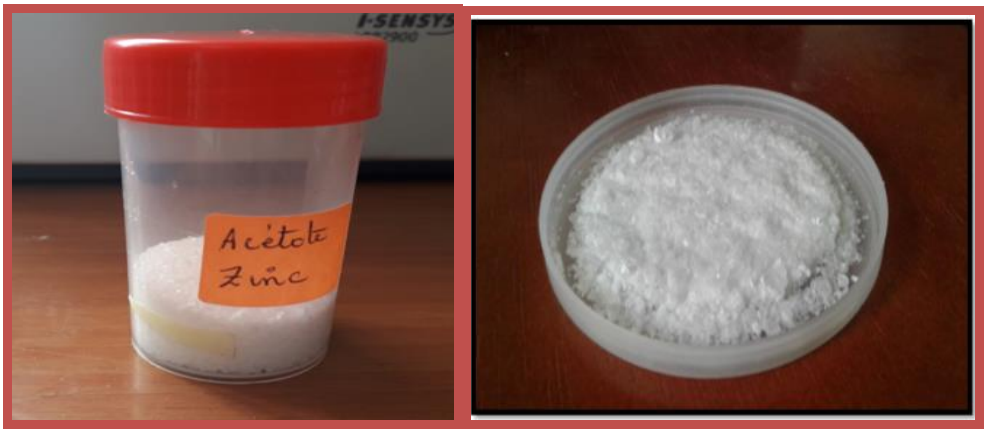
$$m = M.C.V \qquad (1.II)$$

حيث:

M : تمثل الكتلة المولية (mol)

C : التركيز المولي (mol/l)

V : حجم المحلول (ml)



الشكل (7.II) : مادة اسيتات الزنك ($ZnO\ (CH_3COO)_2.2H_2O$).

و لضمان الذوبان التام للمادة في المذيب نستخدم خلاط مغناطيسي تحت درجة حرارة ° 70 و لفترة زمنية (ساعة و نصف حتى ساعتين) بسرعة متوسطة حتى نتأكد من عدم وجود أي راسب حيث أثناء الخلط يتم إضافة قطرات من الماء المقطر باستعمال حقنة ،و بعد إكمال عملية الإذابة يتم الحصول على المحاليل بنفس الطريقة المتبعة

II .5.1.2. تنظيف الركيزة :

تعتبر عملية تنظيف الركيزة خطوة مهمة في الحصول على عينات جيدة لذا تستوجب القيام بهذه الخطوة لأجل تنظيف الركيزة من الغبار و الشوائب و التحقق من أن سطح الركيزة يخلو من خدوش و تكون هذه الركيزة مستوية لأنها تؤثر سلبا على وجود الغشاء التي يتم تحضيره و أيضا ضمان الالتصاق الجيد للطبقة ،حيث تتنوع الركائز بتنوع التطبيقات التكنولوجية أو البصرية التي تدخل فيها.

في دراستنا هذه استخدمنا ركائز زجاجية لتوضع بسب وفرته و تكلفته المنخفضة ،إضافة إلى انه يحافظ على الخصائص الضوئية لطبقة الرقيقة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي .يتم تنظيف الركيزة عبر مراحل كالتالي :

- ✓ التنظيف في الماء المقطر لبضع دقائق .
- ✓ تغسل الركيزة جيدا في الميثانول .
- ✓ توضع الركيزة في مادة الأستون.
- ✓ تجفيف الركيزة جيدا باستعمال ورق صحي .

II.6.1.2. طريقة العمل في ترسيب طبقة ZnO :

بعد تحضير المحاليل المراد ترسيبها و تنظيف الركائز و تجهيز منظومة الرش نبدأ بعملية الترسيب لكل محلول بنفس الطريقة كمايلي :

- ➢ نضع الركائز الزجاجية فوق حامل الركيزة (السخان الكهربائي) و ننتظر حتى تصل إلى درجة الحرارة المطلوبة 450C° لكي نتجنب تأثر الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة.
- ➢ بعد التأكد من تسخين الركيزة نرش المحلول بشكل رذاذ بواسطة قارورة زجاجية ذات حجم 20ml لمدة زمنية قصيرة فقط لتجنب التبريد المفاجئ للقاعدة الزجاجية (الركيزة) مما يسبب تشققات فيها و ننتظر مدة زمنية قصيرة لضمان عودة درجة الحرارة الركيزة الزجاجية إلى درجة الحرارة المطلوبة و هكذا تتوالى عملية الرش.
- ➢ بعد الانتهاء من عملية الرش يغلق السخان الكهربائي نترك القاعدة الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة و النمو البلوري و أيضا تجنب كسر القاعدة الزجاجية.

بفعل عملية التحلل الكيميائي الحراري نحصل على غشاء أكسيد الزنك كمايلي :

$$ZnO\ (CH_3COO)_2.2H_2O + H_2O \xrightarrow{T=450°C} + 2H_2O\uparrow + 2CH_3COOH\uparrow \qquad (2.II)$$

3.II. تقنيات التحليل :

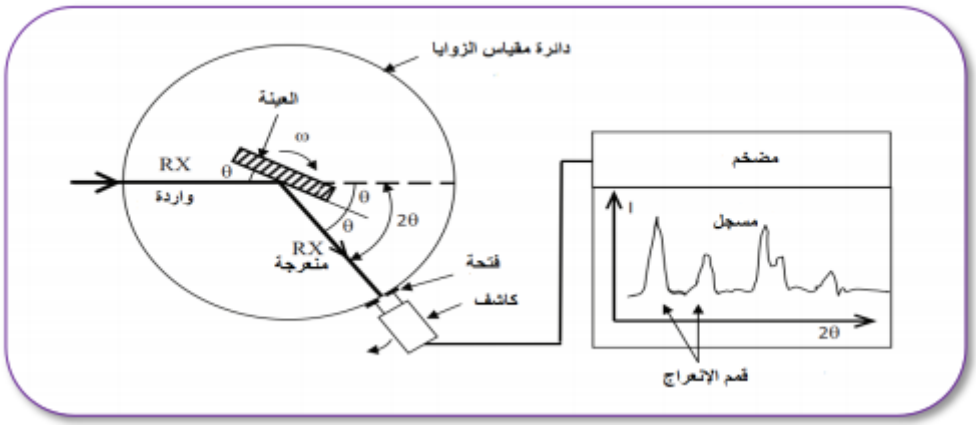
توجد عدة تقنيات مستعملة في تحديد خصائص الأغشية الرقيقة (البنيوية، الكهربائيـة، الضوئية). لهذا سوف نهتم في هذا الفصل بأنواع التقنيات المستعملة و وصف مبدأ عملها في وصف الطبقات الرقيقة المحضرة من أكسيد الزنك.

1.3.II.انعراج الأشعة السينية (DRX) :

تعتبر تقنية انعراج الأشعة السينية تقنية تحليلية من التقنيات التي تقدم معلومات حول البنية البلورية و التركيب الكيميائي و أيضا الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة و تسمح بتحديد الخصائص البلورية (التركيب البلوري ،الاتجاهات البلورية ،ثوابت الخلية و حجم البلورات) للعينات المدروسة و كذلك الحصول على نوعية المعلومات البلورية (غير متبلورة ،أحادية أو متعددة التبلور) للمادة في شكلها الصلب ،و اتجاهات نمو البلورات ،قياس ثوابت الشبكة و مؤشرات ميلر. بالإضافة إلى ذلك تعطي معلومات حول بنية المادة مثل دراسة الاجهادات المطبقة على هذه الطبقات و أيضا حجم الحبيبات[24،23].الجهاز موضح على الشكل(8.II).

الشكل (8.II) : صورة جهاز الأشعة السينية **DRX**.

يمثل التركيب في الشكل (9.II) مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية أحادية اللون .



الشكل (9.II): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية [25].

الأشعة السينية هي احد أنواع الأشعة الكهرومغناطيسية ذات طول موجي تتراوح بين0.01 و10 nm تقريبا،لأن طريقة إنتاجها هي التي تحدد هذه الأشعة تتولد هذه الأشعة من قذف سطح صلب بإشعاعات مهبطيه أو حزمة الكترونات مسرعة بواسطة فرق كمون متغير volt (10^{-3}–10^{6}) [26].

1.1.3.II.مبدأ انعراج الأشعة السينية X:

تستخدم تقنية انعراج الأشعة السينية بشكل واسع في تحديد خواص الأجسام الصلبة كونها طريقة غير مدمرة للعينة حيث تعتمد هذه التقنية أساسا على تعريض العينة إلى أشعة سينية أحادية الطول الموجي ، فتحيد هذه الأشعة عن مسارها بعد اختراقها للعينة مشكلة بذلك شدات متفاوتة تسمى قمم الحيود للأشعة السينية تنتج من التداخلات البناءة لحزمة الأشعة السينية أحادية الطول الموجي المنعكسة عند زوايا محددة من المستويات البلورية للمادة المعينة كما موضح على الشكل (10.II)[28،27]. يتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف 2θ لشعاع يستند مبدأ هذه الطريقة إلى قانون براغ يعرف بالعبارة التالية :

$$2d_{hkl}.\sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5.II)$$

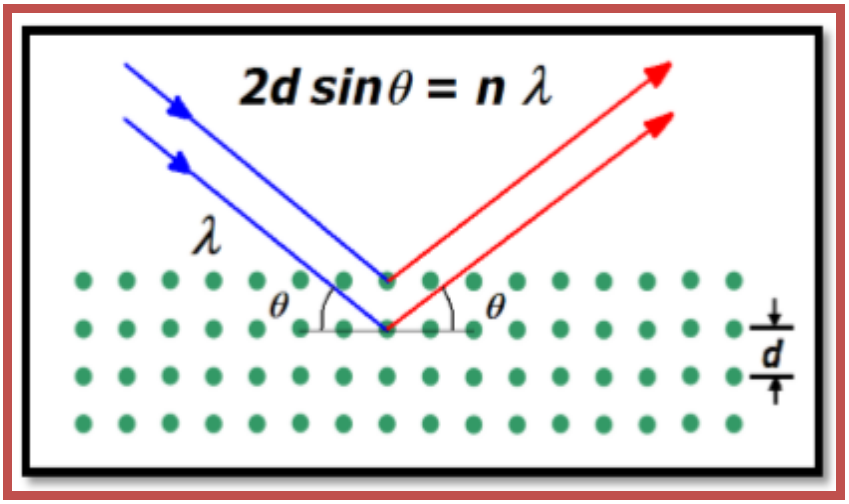
حيث:

d :المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين(A°)

θ_{hkl} : زاوية الحيود (dégree).

n : رتبة الحيود (n=1, 2,3,.....)

λ : الطول الموجي (A°)



الشكل (10.II):رسم توضيحي لانحراف الأشعة **X**على المسويات البلورية[29].

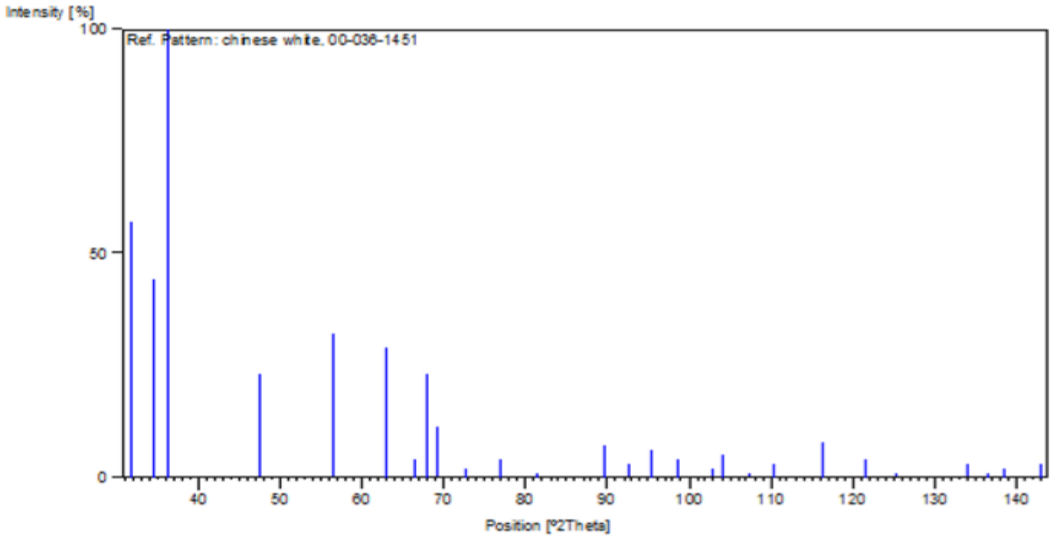
تتعلق المعلومة d_{hkl} بطبيعة المادة و لتحقيق شرط الحيود على عائلة من المستويات الذرية (hkl) يجب أن يكون واحد من المعلومات λ و θثابت و الآخر متغير،حيث اختيار المعلومة المتغيرة يحدد بطريقتين من حيود الأشعة السينية[30] :

- λ ثابت و θ متغير : طريقةلآو.
- θ ثابت و λ متغير: طريقة المسحوق، طريقة البلورة الدوارة.

بتم تحديد هوية المركبات و مراحل تشكلها بمقارنة القيم المتباعدة للمسافات البينية و الشدة الموافقة ل d_{hkl} وI_{hkl} بتلك التي تقدمها مراجع حيود الأشعة السينية JCPDS[31].طيف حيود مسحوق أكسيد الزنك "ZnO" وفقا لقاعدة البيانات JCPDS36-1451 كما هو موضح في شكل (11.II) يستخدم هذا الطيف كمرجع اعتمدنا عليه لتحديد قمم الانعراج المختلفة المقاسة على عينات ZnO.

الجدول (II–1):قائمة قمم أكسيد الزنك.

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2.81430	31.770	57.0
2	0	0	2	2.60332	34.422	44.0
3	1	0	1	2.47592	36.253	100.0
4	1	0	2	1.91114	47.539	23.0
5	1	1	0	1.62472	56.603	32.0
6	1	0	3	1.47712	62.864	29.0
7	2	0	0	1.40715	66.380	4.0
8	1	1	2	1.37818	67.963	23.0
9	2	0	1	1.35825	69.100	11.0
10	0	0	4	1.30174	72.562	2.0
11	2	0	2	1.23801	76.955	4.0
12	1	0	4	1.18162	81.370	1.0
13	2	0	3	1.09312	89.607	7.0
14	2	1	0	1.06384	92.784	3.0
15	2	1	1	1.04226	95.304	6.0
16	1	1	4	1.01595	98.613	4.0
17	2	1	2	0.98464	102.946	2.0
18	1	0	5	0.97663	104.134	5.0
19	2	0	4	0.95561	107.430	1.0
20	3	0	0	0.93812	110.392	3.0
21	2	1	3	0.90694	116.279	8.0
22	3	0	2	0.88256	121.572	4.0
23	0	0	6	0.86768	125.188	1.0
24	2	0	5	0.83703	133.932	3.0
25	1	0	6	0.82928	136.521	1.0
26	2	1	4	0.82370	138.513	2.0
27	2	2	0	0.81247	142.918	3.0



الشكل (**11.II**): طيف حيود (**DRX**) من مسحوق أكسيد الزنك المتكافئ (JCPDS36–1451) .

يتم حساب المعلومات (a و c) من بنية أكسيد الزنك سداسية باستخدام العلاقات التالية[32]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \qquad (6.II)$$

$$2d_{hkl}.\sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \qquad (7.II)$$

من هذه الصيغة يمكن تحديد الثوابت الشبكية (a ، c) وفقا لقانون براغ لدينا :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta(100)} = \frac{2d100}{\sqrt{3}} \qquad (8.II)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta(002)} = 2\times d_{002} \qquad (9.II)$$

2.1.3.II .حساب الإجهادات:

يتم تحديد الاجهادات بواسطة تقنية تحليل منحنى انحراف الأشعة السينية و تمثل الاجهادات القوى داخل المواد تكون هذه القوى محفزة لتشوهات للبلورة .

يتم حساب التشوه e_{zz} بالعلاقة التالية [33]:

$$e_{zz} = \frac{c_0 - c_{fum}}{c_0} \qquad (10.II)$$

c_{fum}: يمثل ثابت الخلية لطبقة المودعة.

c_0: ثابت الخلية لطبقة الخالية من الاجهادات حيث (c_0=0.5206nm).

يوجد اجهادات موازية لسطح الطبقة تكون على النحو التالي :

$$\sigma = 2C_{12} - \left(\frac{(c_{11}+c_{12})c_{33}^{couche}}{c_{13}}\right)e_{zz} \qquad (11.II)$$

$$c_{33}^{couche} = \frac{0.99c_{33}^{couc\square e}}{(1-e_{zz})^4} \qquad (12.II)$$

حيث قيم هذه الثوابت بالنسبة لأكسيد الزنك هي :

c_{11}=209.7 GPa

c_{12} = 121.1 GPa

c_{11}= 105.1GPa

c_{11}= 210.9 GPa

3.1.3.II .حجم الحبيبات :

استنادا بطيف حيود الأشعة السينية يتم تقدير حجم الحبيبات الذي يتعلق بكل من الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمادة و ذلك بواسطة عبارة ديباي- شيرر التي تعطي بالعلاقة التالية [34،33]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta.cos\theta_{hkl}}. \qquad (13.II)$$

حيث:

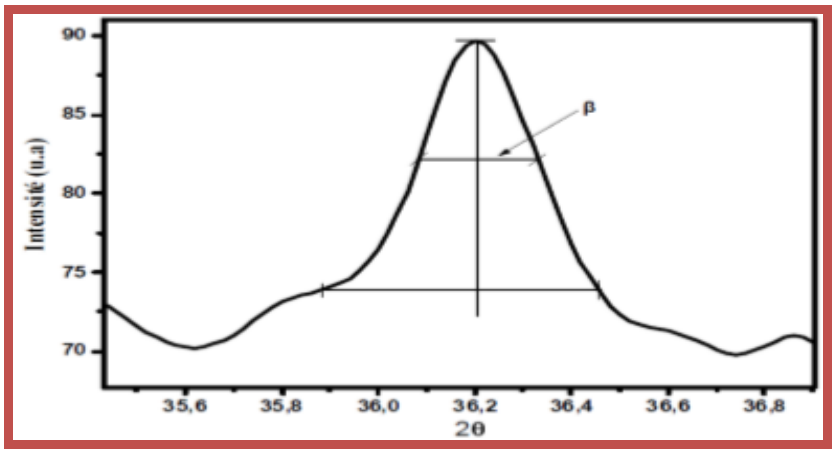
D : حجم الحبوب ب (nm).

λ : الطول الموجي لشعاع الوارد من الأشعة السينية (A°).

θ : زاوية الحيود (dégree).

β:عرض القمة عند منتصف الارتفاع بالراديان (rad).

طريقة تحديد قيمة عرض القمة عند منتصف الارتفاع موضحة في الشكل (16.II).



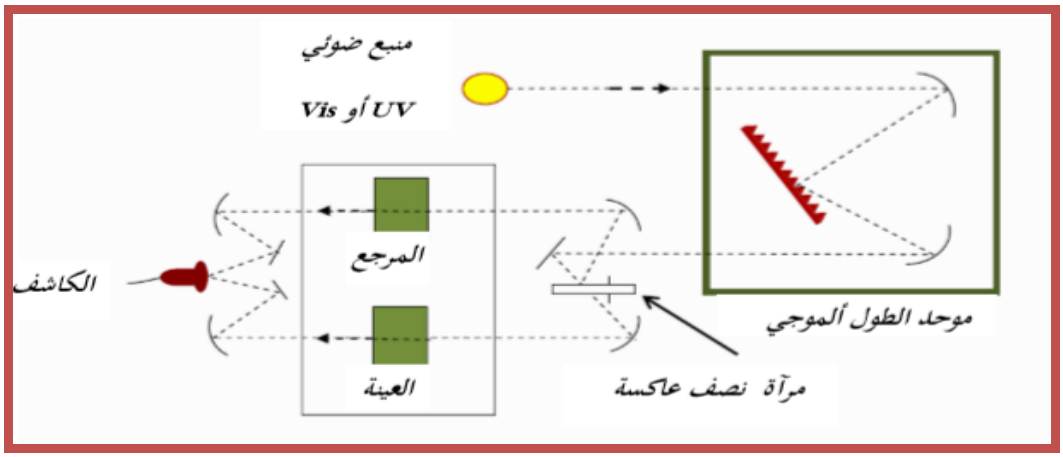
الشكل(**12.II**): طريقة تحديد قيمة عرض القمة عند منتصف الارتفاع [35].

II.3.2. التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية :

يتم استخدام تقنية تحليل الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق بنفسجية و في المجال المرئي لتحديد العديد من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة حيث تمكننا هذه النتائج من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق بنفسجية و المرئية فتستغل هذه المنحنيات في حساب سمك الطبقة الرقيقة و أيضا دراسة الخصائص الضوئية مثل الفاصل الطاقي (E_g) و معامل الانكسار.

II.3.2.1. مبدأ عمل التقنية:

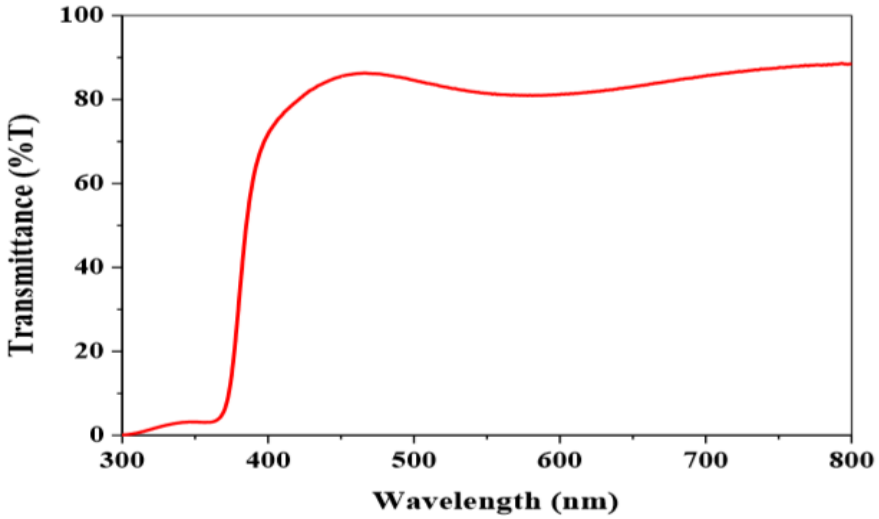
إن مبدأ هذه التقنية يقوم على أساس تفاعل الضوء مع المادة المراد تحليلها حيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة فعندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق بنفسجية و المرئية فان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للالكترونات من مستوى طاقي اقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث هذه التحولات الالكترونية في المجال المرئي (350-800 nm) ، و الأشعة فوق بنفسجية مجالها بين (200-350 nm).[36،38]



الشكل (II.13): رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية .

لتحقيق هذه الدراسة استخدمنا جهاز يعتمد مبدأ عمله على مصدر الضوء مكون من مصباحين (التنغستن – الديتريوم) كما هو موضح على الشكل (II.13) ،حيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي من اجل تحديد الطول الموجي و بعد عملية معالجة الموجه بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين تتوجه نحو مرآة نصف

عاكسة لتنقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر غبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) و الأخرى عبر عينة مرجعية يكون عادة من الزجاج لأنه يمتص الضوء المرئي ، و بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف و ذلك لمقارنة النتائج و رسمها كما هو موضح في الشكل التالي (14.II).



الشكل (**14.II**) : طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي .

II. 2.2.3.تحديد معامل الامتصاص:

يحدد معامل الامتصاص α و أيضا معامل الإخماد k للطبقات الرقيقة المحضرة من خلال طيف النفاذية و ذلك بواسطة علاقة Bouguer -Lambert -Beer أو ما يسمى بقانون Beer حيث يعطى بالعلاقة التالية [39]:

$$T = (e^{-\alpha d}) \qquad (14.II)$$

وإذا عبرنا عن النفاذيةTب(%) يعبر عن معامل الامتصاص بالعبارة :

$$\alpha\ (cm^{-1}) = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{100}{T\%}\right). \qquad (15.II)$$

حيث:

T : النفاذية محسوبة ب (%).

d: سمك الطبقة الرقيقة (nm).

أما معامل الخمود يعرف بأنه كمية الطاقة التي تمتصها الكترونات حزمة التكافؤ عند سقوط الأشعة الكهرومغناطيسية على المادة أي هو مقدار الطاقة التي أخمدتها هذه الالكترونات من الأشعة الساقطة حيث يعتمد على مقدار الطول الموجي للأشعة الساقطة و على قيمة معامل الامتصاص كما توضحه العلاقة الآتية :

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad (16.II)$$

3.2.3.II. تحديد فجوة الطاقة (E_g) :

يمكن تحديد فجوة الطاقة البصرية لمادة ما بواسطة طريقتين و هما:

- **الطريقة 1** : من خلال علاقة Tauc التي تربط بين معامل الامتصاص α و الفاصل الطاقي E_g كالآتي[40]:

$$(\alpha\hbar\upsilon)^2 = B\,(\hbar\upsilon - E_g) \qquad (17.II)$$

حيث:

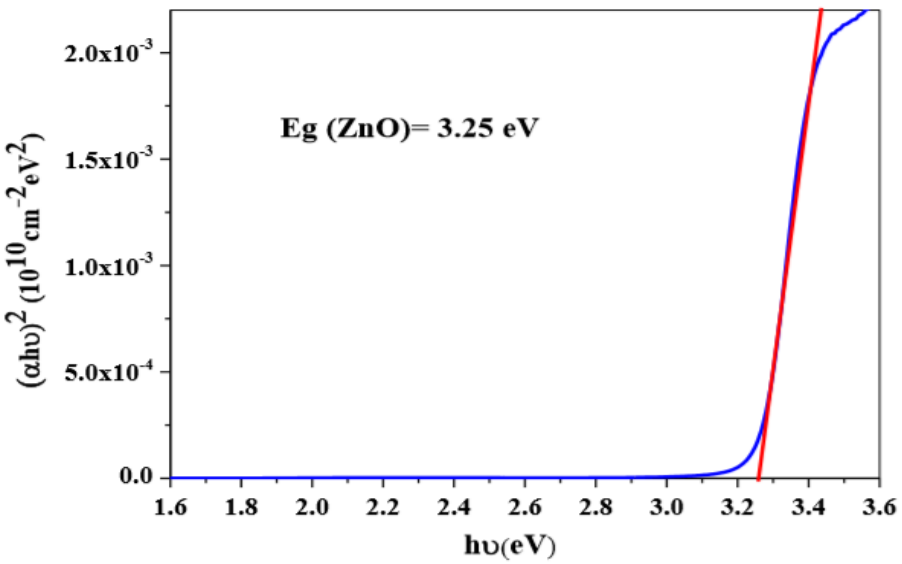
B : ثابت .

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}) .

E_g: قيمة فجوة الطاقة (eV).

$\upsilon\hbar$: طاقة الفوتون ($\upsilon\hbar\,[eV] = \frac{12400}{\lambda} = \frac{hc}{\lambda}$) .

من خلال رسم منحنى تغير العلاقة $(\alpha\hbar\upsilon)^2$ كدالة لطاقة الفوتون ($\upsilon\hbar$) كما موضح على الشكل (15.II) يتحدد الفاصل الطاقي برسم مماس للمنحنى بحيث يقطع محور الفواصل $(\alpha\hbar\upsilon)^2=0$ تمثل هذه النقطة قيمة الفاصل الطاقي .[41]



الشكل (II.15): تحديد فجوة الطاقة البصرية لأكسيد الزنك.

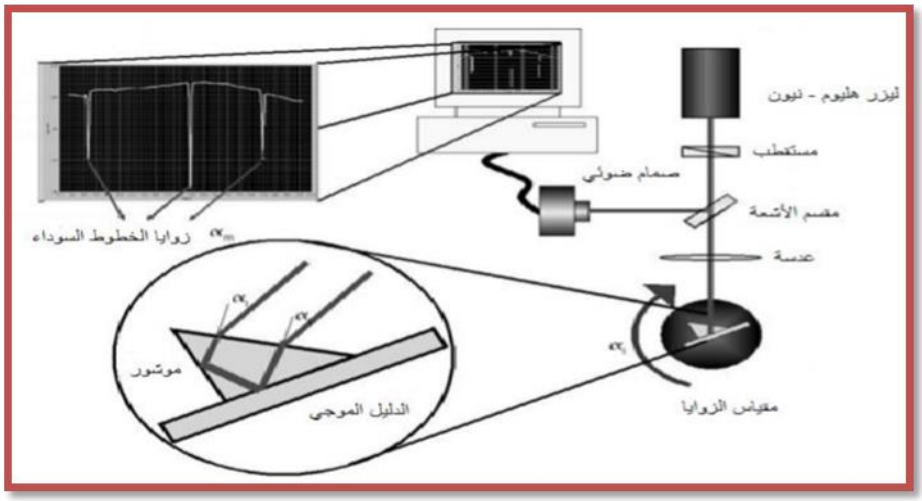
الطريقة 2 :و تعتمد هذه الطريقة على رسم منحني المشتقة للنفاذية dT بالنسبة للطاقة dE بدلالة $\upsilon\hbar$ لتحديد قيمة فجوة الطاقة E_g كما سنتطرق إليه في الفصل القادم .[42،43]

II.3.3.مطيافية الخطوط السوداء :

يسمح جهاز مطيافية الخطوط السوداء أو m-line بوصف كل الأفلام الشفافة التي لها قرينة انكسار أعلى من الركيزة و لها سمك و جودة بصرية كافية من اجل تعزيز الدليل البصري، تتميز هذه التقنية على بقية التقنيات كونها دقيقة و فعالة و غير مدمرة .طيف الخطوط السوداء أسلوب تحليل بصري يعتمد على تسليط الضوء على مختلف الوسائط الموجهة لذلك نحدد مختلف الثوابت و هما معامل الانكسار و سمك الغشاء، كما يمكن تحديد هذه المعايير من خلال تقنيات أخرى مثل القياس الاهليليجي للمؤشر لتحديد قرينة الانكسار، و التحليل الطيفي لارتداد ايونات روذرفورد (RBS) و المجهر لتحديد السمك[44].

II.3.3.1. مبدأ عمل جهاز مطيافية الخطوط السوداء:

المبدأ العام لجهاز مطيافية الخطوط السوداء هو القياس المباشر اعتمادا على زاوية الورود α_i و شدة الانعكاس لحزمة الضوء كما يوضحه الرسم التخطيطي في الشكل (II.16).



الشكل (**16.II**): التركيب التجريبي لمطيافية الخطوط السوداء[45] .

إن مصدر الضوء في الجهاز هو ليزرHelium-Néon الذي ينبعث في 632.8nm و ينعكس شعاع الليزر من خلال مرآة يمر الشعاع بالحاجز D ثم لوح نصف الموجة λ/2 و المستقطب p الذي يتيح ضبط الاستقطاب لموجة الضوء الساقط ثم يمر شعاع الليزر من خلال مقسم الأشعة ثم يتركز في الموشور من قبل عدسة L ثم ينعكس هذا الشعاع مرتين في الموشور (في الزاوية اليمنى) قبل أن يخرج منها موازي اتجاه التأثير.يعكس لوح التقسيم جزء من الشعاع الخارج بزاوية تقدر ب 90 نحو الكاشف حيث يتم قياس الكثافة لتحليل الأغشية الرقيقة يتم الضغط على قاعدة الموشور حيث يشكل الموشور مع الفيلم ما يسمى قرينة [46].

لتحديد معامل الانكسار للدليل يجب حل معادلات التشتت (18.II) المعرفة بالوسائط الكهربائية العرضية TEوالمغناطيسية العرضية TM[45].

$$\text{TE} \quad m\pi = dk_0\sqrt{n_c^2 - N_m^2} - \arctan\sqrt{\frac{N_m^2-n_a^2}{n_c^2-N_m^2}} - \arctan\sqrt{\frac{N_m^2-n_s^2}{n_c^2-N_m^2}} \qquad (18.II)$$

$$\text{TM} \quad m\pi = dk_0\sqrt{n_c^2 - N_m^2} - \arctan\frac{n_c^2}{n_a^2}\sqrt{\frac{N_m^2-n_a^2}{n_c^2-N_m^2}} - \arctan\sqrt{\frac{N_m^2-n_s^2}{n_c^2-N_m^2}} \qquad (19.II)$$

حيث:

n_c: مؤشر الانكسار .

n_s: قرينة الانكسار للمسند.

λ : طول موجة شعاع الليزر المستخدم .

و المؤشرات الفعالة الواردة في معادلات التشتت ترتبط مباشرة بقيم الزاوية المحسوبة بواسطة العلاقة (20.II) :[47]

$$N_m = n_p \sin\left[A_p + \arcsin\left(\frac{\sin\varphi_m}{n_p}\right)\right] \qquad (20.II)$$

حيث:

φ_m: زاوية متزامنة مع القياس لوضع النظام m.

n_p:مؤشر الموشور.

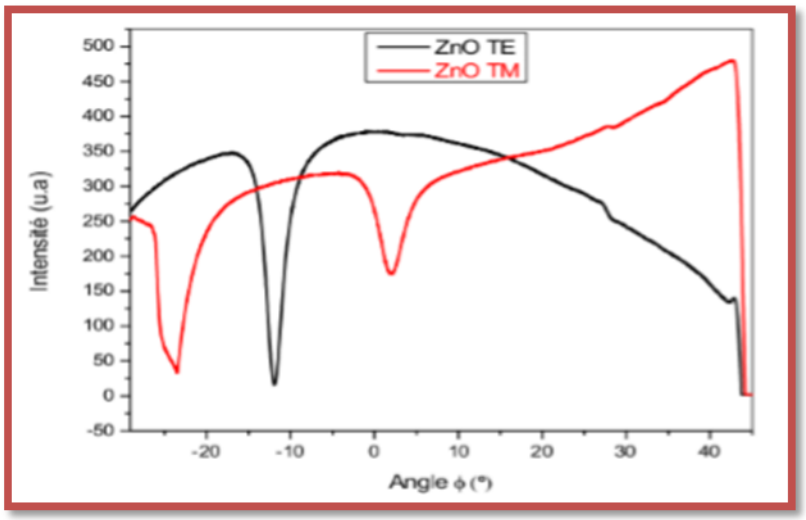
A_p: الزاوية بالدرجة للموشور.

يستخدم الجهاز موشور يتم تسويقه تحت نموذج Mertricon TM 2010 و هو يستخدم الليزر (هليوم–نيون) He-Ne ذو الطول الموجي 632.8 nm، يحتوي على مستقطب لكي يسمح له بالعمل في النمطين الضوئيين و موشور اقتران له الخصائص التالية[37] :

قرينة الانكسار في حالة TE: 2.8639

قرينة الانكسار في حالة TM : 2.5822

A_p : 44.60°



الشكل (17.II): طيف m-line لأكسيد الزنك / الزجاج للوسائط TM وTE[47].

4.3.II. تأثير هول (effet Hall) :

يعتمد مبدأ تأثير هول على قوتين هما :قوة لورنتز و قوة هول الكهربائية في أشباه الموصلات التي تحمل تيارا و تخضع لمجال مغناطيسي حيث يتلخص المبدأ الفيزيائي لتأثير هول في انه عند مرور تيار شدته I في قطعة من شبه موصل موضوعة في مجال مغناطيسي عرضي كثافته B يتولد مجال كهربائي في اتجاه عمودي على كل منIوB.فإذا كان التيار في الاتجاه الموجب للمحورX و كان B في الاتجاه الموجب للمحورZ فانه تتولد قوة مؤثرة على حاملات الشحنة في الاتجاه السالب للمحورY[48] ، و بهذا يمكننا تحديد نوع الشبه الموصل .ففي وجود شبه موصل من النوع n تقع الالكترونات (يرمز لكثافة الالكترونات ب N_H) تحت تأثير قوة إلى أسفل (في اتجاه الوجه السفلي) و بذلك يصبح الوجه السفلي مشحون بشحنة كهربائية سالبة بالنسبة للوجه العلوي فيتكون فرق جهد يسمى جهد هول [48].

يعبر عن جهد هول بالعبارة التالية :

$$V_H = \frac{IB}{eN_H d} \qquad (21.II)$$

حيث:

e: شحنة الإلكترون (C).

d: سمك العينة (nm).

من خلال قياس V_Hو معرفة القيم ل Iو B يمكن تحديد و N_H منه معرفة ρ و بالتالي استنتاج μ_H و ذلك من خلال المعادلة الموالية :

$$\rho = \frac{1}{e\mu_H N_H} \qquad (22.II)$$

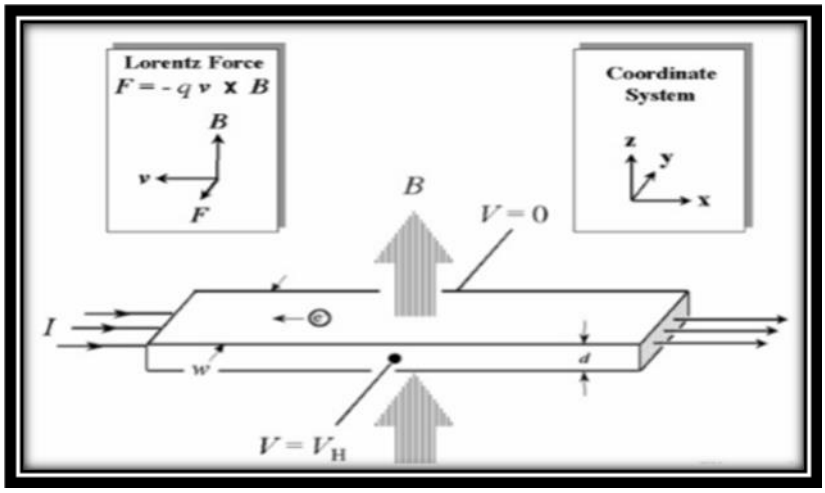
و يقوم هذا النظام على طريقة (Van der Pauw) التي تحدد ρ و V_H للعينة ة ذلك بوصلها ب 4 توصيلاتA ، B ،C و D يتم بها قياس الجهد بين توصيليين أما التوصيليين الآخرين يمرر من خلالهما التيار كما موضح في الشكل (19.II).

و لتحديد عدد الناقلات الحرة سواء ذات النوع n أو النوع p بcm^{-3} و ذلك من خلال العلاقة الآتية :

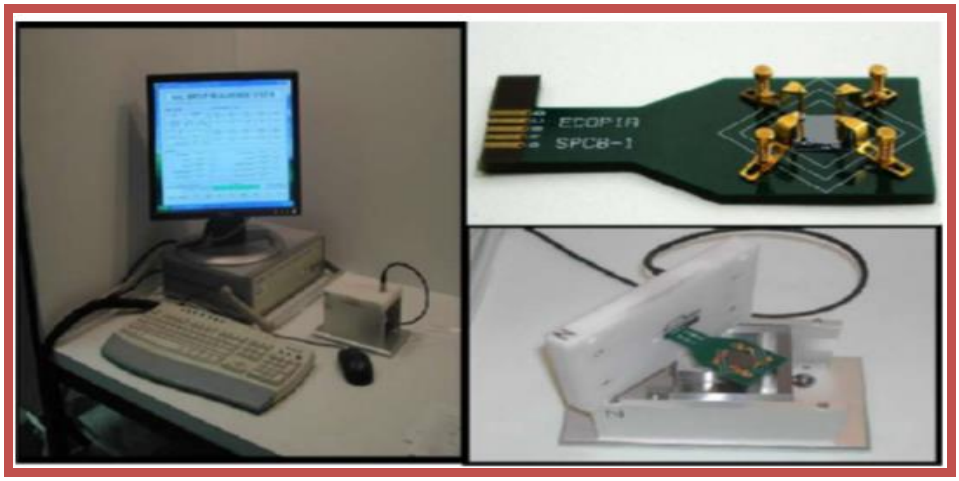
$$n \text{ (ou p)} = \frac{I_h \times B}{\pm q \times U_{hm} \times e} \qquad (23.II)$$

و بعد معرفة النوع الذي محضر منه الغشاء نستنتج ناقلية هول ب ($cm^2.V^{-1}.S^{-1}$) بالعلاقة:

$$\mu = \frac{1}{|\pm q| \times n \times p} \qquad (24.II)$$



الشكل (18.II) : رسم تخطيطي لتأثير هول [41].



الشكل (19.II):الجهاز المستعمل لقياس تأثير هول.

المراجع

[1]G. HASS and R. E. THUN, “Physics of thin Films”, Academic Press, New York, (1966).

[2] K. L. CHOPRA, “Thin film phenomena”, Mc Graw-Hill Book Co, New York , (1969).

[3]رحماني سليمة، واسع جهاد، تحضير و دراسة طبقات أحادية و ثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، جامعة ورقلة ،2017.

[4]A. F. AL-Ameen, “Optical prosperities of (CdS) and (PbS) Thin Films and their mixtures”, M. Sc. Thesis, University of Baghdad, Iraq, (1996).

[5]K. SEGGER, “Semiconductors Physics”, 2nd ed, New York, USA, (1980).

[6]L. ECKERTOVA, “Physics of Thin Films”, Plenum presses, New York and London, (1977).

[7]K. D. LEAVER, “Thin Films”, Wykeham Publications London (L.T.D) London, (1971).

[8]J. R. SON, “Thin film Technologies”, 2nd ed, (1986).

[9] ع.ج .حيدر، ن .ب .حسن، دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز (Mn) على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الخارصين (ZnS) المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي، مجلة جامعة بابل /العلوم الصرفة و التطبيقية /العدد1/ المجلد 22، 2012 .

[10]A. Rahal, « Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires », thèse de magister, Université d’El oued, Algeria, (2013).

[11]O. Daranfad, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique », thèse de magister, université de Constantine, (2010).

[12]S. SAKKA, “Handbook of sol-gel science and technology”, luwer academic publishers, New York, USA, (1995).

[13]A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf and M. S. Aida, Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath, Elsevier Optik, 127, P. 8423-8430 (2016).

[14]H. FREY and H. R. KHAN, “Handbook of thin-filmtechnology”, Springer, Germany, P. 225-251, (2015).

[15]N. Attaf, « Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H », Thèse de Doctorat, Université de Constantine1, Algeria, (2003)

[16] K. wasa, M.Kitabatake, H.Adachi," Thin Film Material Technology", Inc., Japan , 2004 .

[17] M.Y. Nadeem, W. Ahmed ," Optical Properties of ZnS Thin Films ", Turk J Phy,24 (200) 651.

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

[19] M.KHAMMAR, Etude d'un jet en spray d'une solution chimique sur un substratchaud destiné à l'élaboration des couches minces, mémoire de magister, Université Constantine, 2010.

[20] LARBAH YOUSSEF.'' Elaboration et caractérisation des couches minces conductriceset transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS''. Mémoire de Magister, Université Mohamed BOUDIAF, 2011.

[21]جنان حميد سعيد الطائي، "تحضير غشاء شبه الموصل بطريقة التحلل الكيميائي ودراسة خواصه الفيزيائية المختلفة"، رسالة ماجستير، الجامعة التكنولوجية (2002).

[22] Stéphane Brochen, « Propriétés électriques du ZnO monocristallin», THÈSE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE,2012

[23] CHELOUCHE Salim '' Propriétés des fenêtres optiques ZnO :Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS '' mémoire de MAGISTER, Université Ferhat Abbas – Sétif, 2012.

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

[25]B. D. Cullity, Element of X-raf Diffraction, Second Edition, Addition wisely, London, 1978.

[26]Lounis CHEKOUR , Elément de diffraction de rayons X, Univ Mentouri de Contantine.

[27]P. Iman, Synthesis and characterization of Fe-Ni-Co doped ZnO diluted magnetic semiconductor, doctorate thesis, University Shimla-171005, 2012.

[28] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc, thése doctorat, Université de Constantine1, Constantine, 2009.

[29] كنزة زناتي ،دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم و المطعم بالألمنيوم و المغنزيوم المحضرة بتقنية الصول –جال ،مذكرة ماستر،جامعة أم البواقي ،2016.

[30] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine, 2009

[31] TAABOUCHE Adel ''Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique'' thèse doctorat, Université de Constantine, 2015.

[32] K. F. Konan, B. Hartiti1, B. Aka, A. Ridah, K. Dakhsi , Y. Arba Et P. Thevenin , « Propriétés Structurales Et Optiques De Couches Minces D'oxyde De Zinc (Zno) Texturées (002) Par Voie Sol-Gel Via Spin-Coating », Afrique Science ,Vol 06(1) ,29 – 37 , (2010).

[33] Taabouche Adel, «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser», Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine, 2010.

[34]A .CHENNOUFI, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium déposées par spray Ultrasonique, mémoire de magister, Université de Biskra, 2012.

[35] MAKHLOUFI Cheyma et FOUGHALI Yassamina ,Développement de couches minces de ZnO : vers la nano-hétérojonction , MEMOIRE DE MASTER, Université des Frères Mentouri, Constantine 1,2018.

[36] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J.Jiménez, « CdS doped-MOR type zeolite characterization,Solid State Electronics », 43 (1999)1171.

[37]M. Maâche, « Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse », Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2005.

[38]G. Huertas, « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium», Thèse de doctorat, université de Bordeaux, 2006.

[39]Charles S. Wiliams and Orvillia.Bechlund, A short course for Engineers and Scientists, John Wiley et sons (1972).

[40] BouatiaKhawla, « Elaboration de couches minces d'alliage TiO2-SnO2 et applications optique et photocatalytique », 2 (2015)60

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

[42]A. Chelouche, T. Touam, M. Tazerout, F. Boudjouan, D. Djouadi, A. Doghmane, "Low cerium doping investigation on structural andnphotoluminescence properties of sol-gel ZnO thin films",Journal of Luminescence, 181 (2017) 448–454.

[43]A. Namoune, T. TouamEmail author, A. Chelouche, "Thickness, annealing and substrate effects on structural, morphological, optical and waveguiding properties of RF sputtered ZnO thin flms", 151 (2017) 1-13

.[44] Mahroug Abdelhafid,'' Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photo détection et au photocourant'', Thèse de DOCTORAT, 2015.

[45]Yannick LAMBERT ; Étude de Films Nanocomposites LiIO3/ Laponite pour l'Optique Guidée et l'Optique Non Linéaire , UNIVERSITÉ DESAVOIE ; thèse de doctorat, 2008.

[46] Julien CARDIN . ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES FERROELECTRIQUES POUR DES APPLICATIONS OPTIQUES . UNIVERSITÉ DE NANTES . Thèse de doctorat, 2004

[47]KERMICHE Fouad , Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique, Université Frères Mentouri Constantine , Doctorat ,2015 .

[48] Sylvie Faÿ, « l'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires », thèse de doctorat N° 2899, école polytechnique fédérale de Lausanne, 2003.

الفصل الثالث

تحليل و منـــاقشة النتـــائج

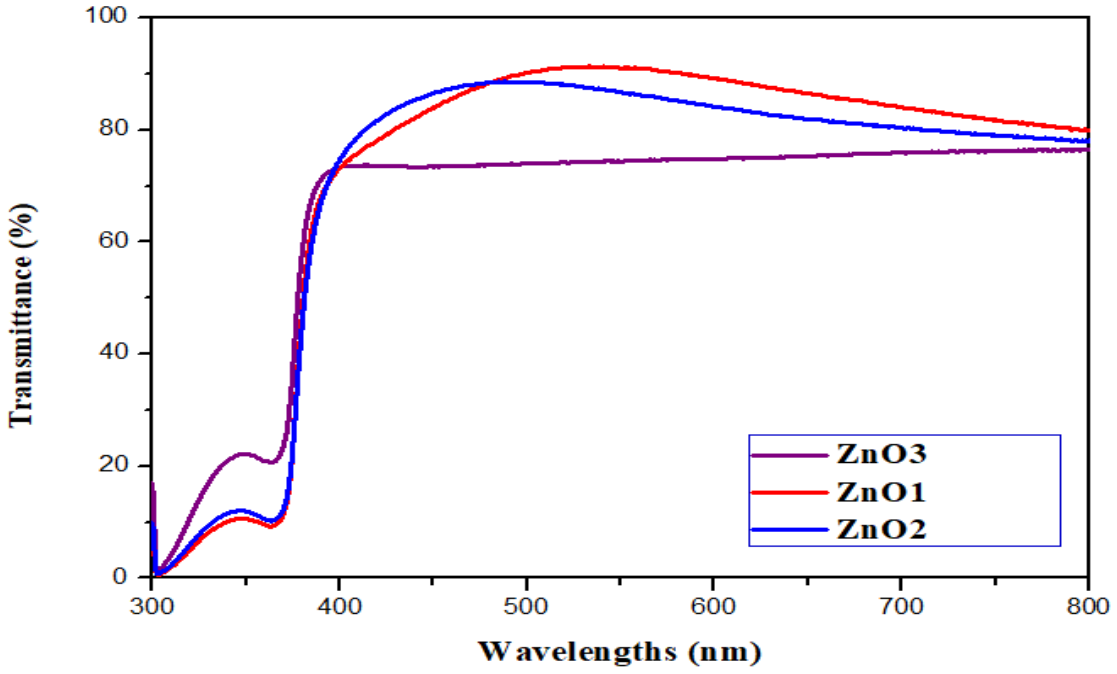
III.مقدمة:

في هذا الفصل سوف نتطرق إلى دراسة الخصائص الضوئية و الكهربائية للعينات المحضرة باستعمال التقنيات المذكورة في الفصل السابق.

1.III. دراسة الخصائص البصرية :

1.1.III. النفاذية :

تعتمد دراسة الخصائص البصرية للطبقات على التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية و المرئية حيث تقدم فكرة واضحة على التطبيقات التكنولوجية التي يمكن استخدامها فيها .تحدد الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة بقياس تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي حيث تحصلنا على منحنيات النفاذية للعينات المدروسة ضمن مجال الأطوال الموجية 300 nm– 800 كما هو موضح في الشكل (1.III).حيث العينة المرسبة في وجود الايثانول يرمز لها ب **ZnO1** و المرسبة في وجود الميثانول يرمز لها ب **ZnO2** و المرسبة في وجود الماء المقطر يرمز لها ب **ZnO3** .



الشكل (1.III): أطياف النفاذية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك بمختلف المذيبات .

من خلال المنحنيات نلاحظ أن أطياف النفاذية للعينات تقسم إلى منطقتين :

- **المنطقة المرئية [800– 400 nm]** :

نلاحظ أن عينة أكسيد الزنك ZnO1 و ZnO2 لها شفافية عالية تقدر 80–90% و عينة أكسيد الزنك ZnO3 تقدر قيمة الشفافية 70–75 %. هذا يدل على استعمال الميثانول و الايثانول كمذيب أفضل من الماء المقطر من حيث نفاذية العينات ،حيث تدل النفاذية العالية على الشفافية العالية للعينة في الضوء المرئي.

أحسن قيمة للنفاذية (90%) هي تلك العينة التي استعمل فيها الميثانول كمذيب لمحلول الترسب .

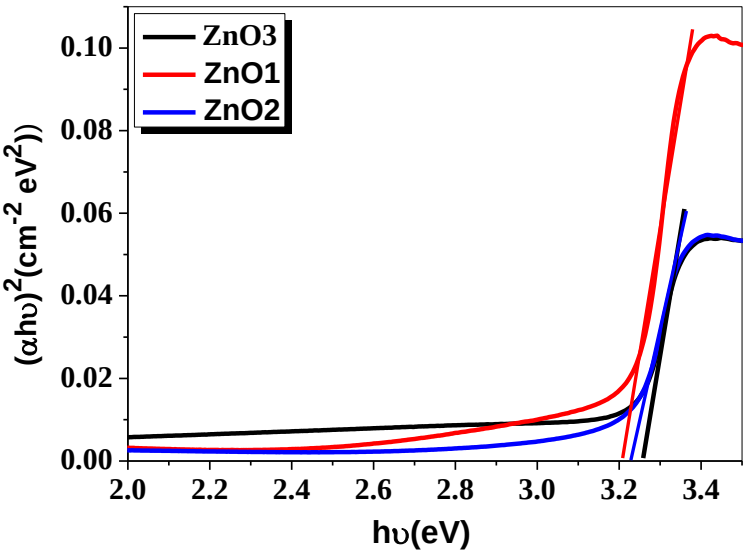
- **المنطقة فوق بنفسجية [λ<400 nm]** :

في هذه المنطقة أن النفاذية تكون فيها قليلة ثم تزداد بشكل حاد بالنسبة لمختلف العينات الثلاث أي أن الامتصاص قوي حيث تسمى هذه المنطقة بحافة الامتصاص الأساسية يرجع السبب إلى تغير الخصائص الفيزيائية (الضوئية و الإلكترونية) للمادة المرسبة مما يزيد الامتصاص البصري أي امتصاص الفوتونات الساقطة يؤدي إلى انتقال الالكترونات من عصبة التكافؤ إلى عصبة التوصيل .

III.2.1. فجوة الطاقة البصرية E_g:

من خلال المنطقة الفوق البنفسجية نستطيع حساب الفجوة الممنوعة البصرية التي هي اقل طاقة لازمة لنقل الإلكترون من عصبة التكافؤ إلى أسفل عصبة التوصيل .حساب قيمة الفاصل الطاقي للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة لطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك يتم باستخدام طريقتين مختلفتين:

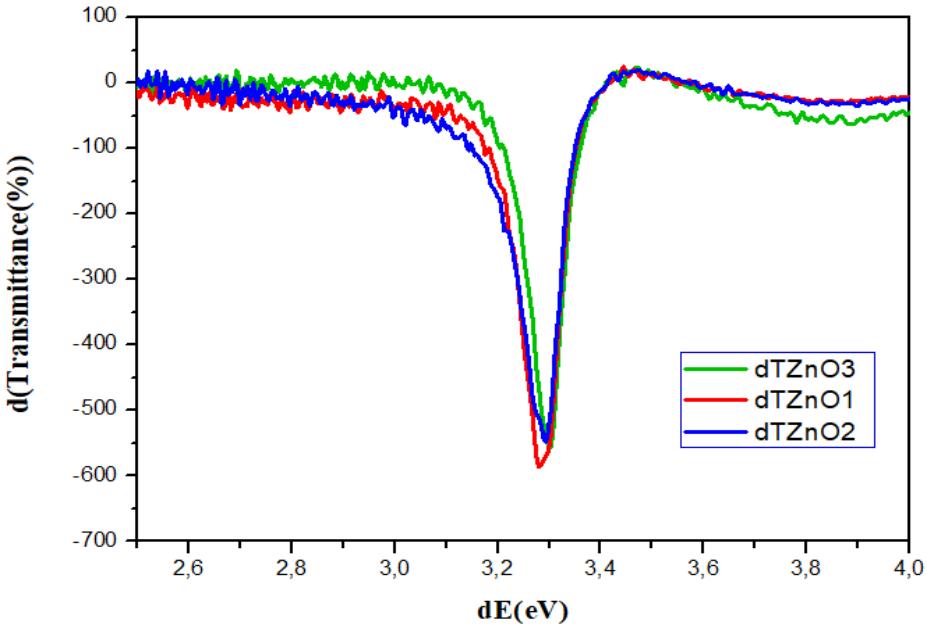
- **الطريقة 1**: طريقة الميل كما ذكرنا في الفصل السابق و كما هو موضح في الشكل (2.III).



الشكل (2.III): فجوة الطاقة البصرية لأكسيد الزنكZnO باستعمال مختلف المذيبات.

من خلال المنحنيات نلاحظ أن قيم فجوة الطاقة لأكسيد الزنك في وجود مختلف المذيبات الماء المقطر ،الايثانول و الميثانول كما هو موضح في الجدول التالي.

- **الطريقة 2**: طريقة المشتقة و ذلك من خلال رسم منحني تغير مشتقة النفاذية بالنسبة لطاقة الفوتون dT/dE بدلالة الطاقة hυ كما هو موضح في الشكل (3.III).



الشكل(3.III): فجوة الطاقة البصرية لأكسيد الزنك باستعمال المذيبات (ماء ثنائي التقطير3 ،ايثانول1 و مثانول2).

من خلال المنحنيات نستنتج قيمة فجوة الطاقة الممنوعة كما في الجدول التالي:

الجدول (1.III):قيم الفجوة البصرية الممنوعة للعينات المحضرة.

العينات	Eg (eV)	
	الطريقة 1	الطريقة 2
ZnO1	3.21	3.28
ZnO2	3.23	3.29
ZnO3	3.26	3.30

نلاحظ ان النتائج التجريبية متقاربة فيما بينها باستعمال الطريقة 1و2 و ان قيمة فجوة الطاقة اكبر في حالة استخدام الماء كمذيب في الحالتين.

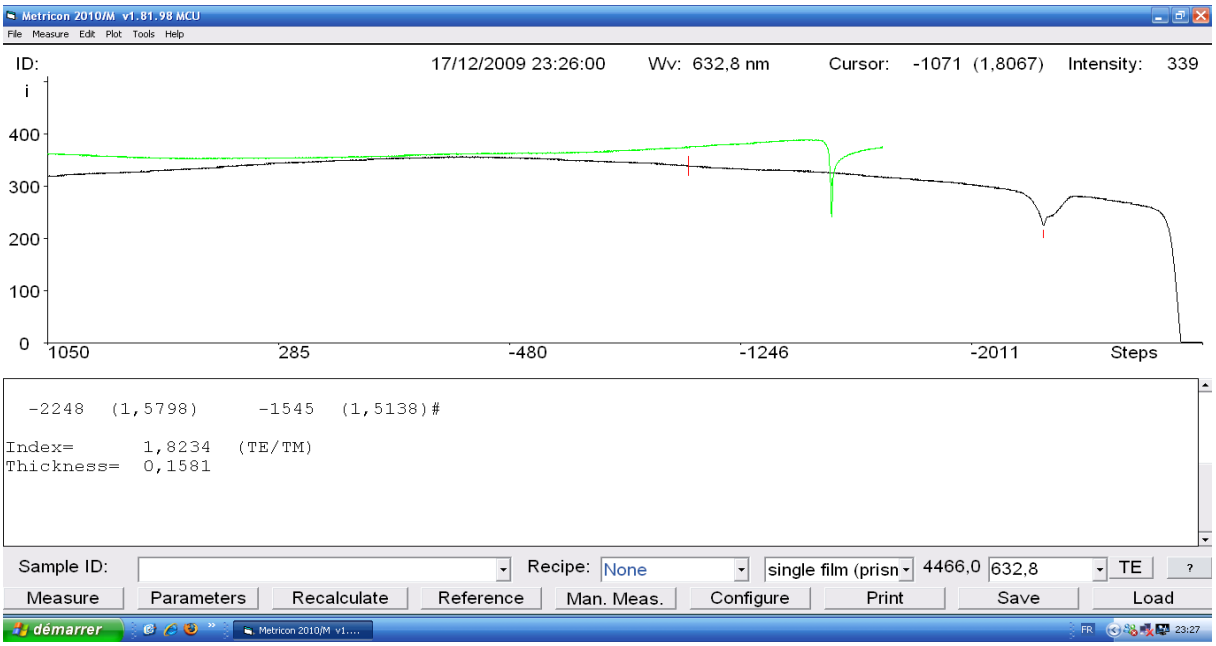
بينت نتائج الدراسة البصرية للعينات أن باستعمال مختلف المذيبات إلا أنها أعطت نتائج واضحة و جيدة لقيمة فجوة الطاقة تتوافق مع القيم النظرية للبحوث المنجزة (3.21 -3.30eV), مما يؤكد تحصلنا على أكسيد الزنك [1- 5]. نظرا للظروف الخاصة لهذا العام (توقف الدراسة بسبب فيروس كورونا) لم نتمكن من دراسة الخصائص البلورية للعينات و لكن حصولنا على عينات ذات طبقات متجانسة و متماسكة و دراستنا الضوئية تؤكد تحصلنا على طبقات ذات جودة و خصائص فيزيائية جيدة.

2.II.مطيافية الخطوط السوداء :

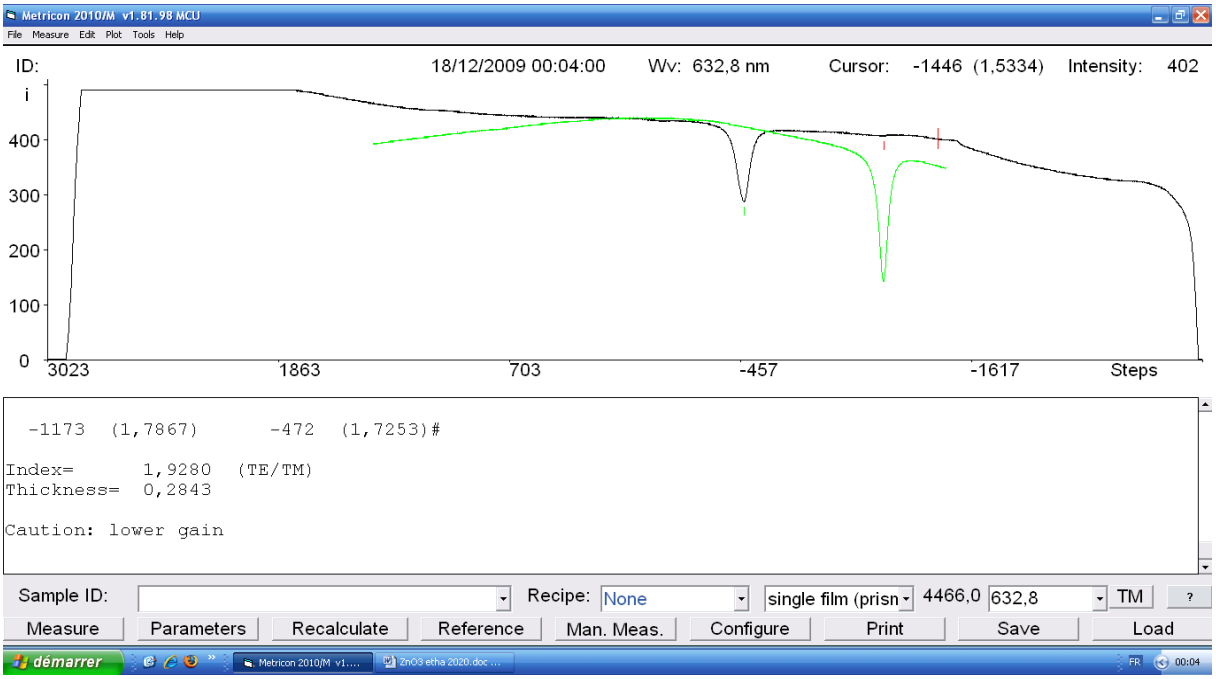
يسمح طيف مطيافية الخطوط السوداء بتحديد الثوابت معامل الانكسار و سمك العينة و تجريبها هل يمكن أن تستعمل كدليل موجي.

تشير النتيجة إلى أن العينتين لأكسيد الزنك المستعمل فيهما كل من المذيب الميثانول و الايثانول الشكل(4.III) و الشكل (5.III) على التوالي تتصرف كدليل موجة وحيدة النمط في كل من الاستقطابين TE و TM على عكس ما وجدناه في المذيب الماء المقطر الذي لا يوجد فيه أي نمط في الاستقطابين أي انه لا يمكن استعماله كدليل موجي .

من خلال النمطين المحصل عليها في حالة المذيب الميثانول أو الايثانول فهذا يمكننا من معرفة ثابتين فيزيائيين كما تم توضيحه في الفصل السابق و هما السمك و قرينة الانكسار و التي تحدده مطيافية الخطوط السوداء بطريقة آلية مباشرة كما يبينه الشكل الموالي.



الشكل (III.4): منحنى مطيافية الخطوط السوداء لطبقة أكسيد الزنك باستعمال الايثانول.



الشكل (III.5): منحنى مطيافية الخطوط السوداء لطبقة أكسيد الزنك باستخدام المثانول.

من خلال النتائج المحصل عليها يمكن تلخيصها في الجدول الآتي:

الجدول (2.III): قيم السمك و قرينة الانكسار للعينتين .

المذيب	سمك العينة (nm)	قرينة الانكسار
ZnO1	152	1.8234
ZnO2	284	1.9280

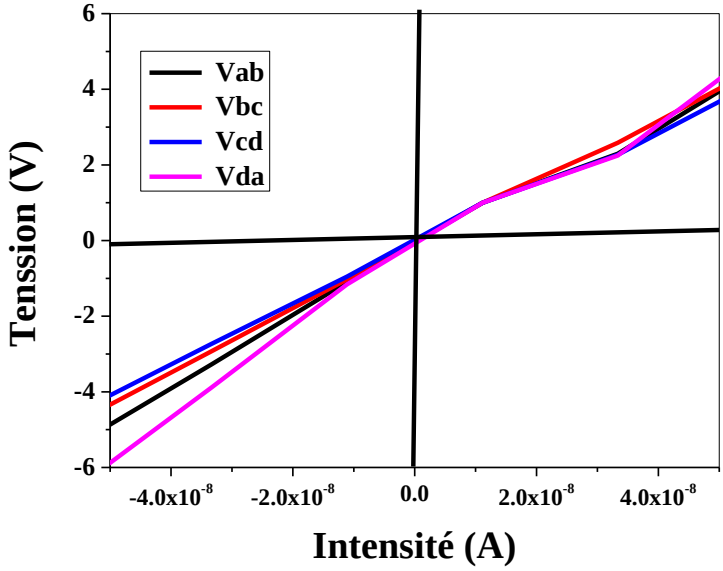
من خلال النتائج المعطاة نلاحظ أن عينة أكسيد الزنك ZnO1 لها سمك و قرينة انكسار اكبر مقارنة مع عينة ZnO2, و يمكن أن يرجع زيادة قرينة الانكسار إلى الزيادة في السمك أو تغير في الخصائص الفيزيائية و خاصة المورفولوجية, و لكن التغير الكبير الذي يقدر ب 0,1 بنسبة كبيرة يرجع إلى الحالة السطحية التي يمكن تأكيدها باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM)كما وضحه في المقال العلمي ل M. Dehimi و الآخرين [6] .

من خلال النتائج المحصل عليها نلاحظ أن قيمة قرينة الانكسار جيدة بالمقارنة مع الأعمال المنجزة بالرغم من بساطة الطريقة المستخدمة [8,7] .

3.III. دراسة الخصائص الكهربائية :

الخصائص الكهربائية التي درست في عملنا هذا تتمثل في المقاومية ،الناقلية ، تركيز حاملات الشحنة و معرفة نوع النصف ناقل و ذلك من خلال تأثير هول باستعمال جهاز تأثير هول من نوع (**Ecopia HMS 3000**) حيث يعتمد مبدأ عمله على طريقة فاندر باو (Van der Paw).

يتم الحصول على القياسات بتوصيل العينة بأربع نقاط أو وصلات و ذلك في درجة الحرارة العادية و غياب المجال المغناطيسي، القياسات التي أجريت على عينة أكسيد الزنك (ZnO) باستخدام الميثانول كمذيب للمحلول الترسيب بين النقاط (ab,bc,cd,da) موضحة على الشكل (6.III).



الشكل (6.III):منحنيات التواتر بدلالة التيارات بين النقاط ab ,bc ,cd ,da .

يعبر على القياسات الناتجة بين النقاط الأربعة بمنحنى يكون ذو شكل خطي مما يدل على أنها اتصالات أومية و بالتالي يمكننا قياس الناقلية لهذه العينة ، تتلخص هذه الخصائص الكهربائية التي تحصلنا عليها لعينة (ZnO) في الجدول الآتي :

الجدول (3.III):الخصائص الكهربائية المقاسة بتأثير هول لشريحة الزنك في وجود الميثانول .

العينة	تركيز الاكترونات الحرة (cm^{-3})	الحركية الكهربائية $\mu(cm^2/v.s)$	المقاومية $\rho(\Omega.cm)$
ZnO2	$9.746*10^{+12}$	$5.383*10^{+3}$	$1.190*10^{+2}$

من خلال التجربة و النتائج المتحصل عليها من نسبة حاملات الشحن و قيمة المقاومية و الحركية يمكن التعرف على نوع الشريحة و بالتالي نستنتج أن أكسيد الزنك من النوع n له حاملات للشحن من رتبة 10^{+12} و مقاومية متوسطة أي يمكن استخدام هذه العينة من ZnO في عدة تطبيقات و خاصة في مجال الكواشف (حساسات الغاز) .توافقت هذه النتائج مع نتائج Rahmani et Wasaa[9] و K. J.Chen و زملائه [10].

أما بالنسبة لبقية عينات ZnO التي استخدمنا فيها الماء ثنائي التقطير،الايثانول على التوالي كمذيبات لمحلول الترسيب لم نتمكن من حساب خصائصها الكهربائية يرجع هذا لكون العينات تقع خارج نطاق الجهاز المستعمل في القياس .

المراجع

[1]A. Merih Akyuzlu, Fethi Dagdelen, Ahmet Gultek, A.A. Hendiand Fahrettin Yakuphanoglu, Eur. Phys. J. Plus, 132 (2017) 178.

[2]Taouririt Takieddine,L’effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d’oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolys ,Université Med Khider Biskra ,2014.

[3]AMEL DJADAI, L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique, Université Mohammed Khider – Biskra – 2012.

[4]Ahlem LEBBAD, Élaboration et caractérisation physique des films oxydes ITO, ZnO et ZnO : Al, UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF 1, 2019.

[5] Barouk.soumia ,developpement de procede chimique de dépositionde films d’oxydes ZnO-NiO.UniversiteMentouri de Constantine 1, 2017.

[6] M. Dehimi, T. Touam, A. Chelouche, F. Boudjouan, D. Djouadi, J. Solard, A. Fischer, A. Boudrioua, and A. Doghmane. Adv. Condens. Matter Phys. 2015 (2015) 1.

[7] G.C. Xie , L. Fanga, L.P. Peng, G.B. Liu , H.B. Ruan, F. Wu and C.Y. Kong, Physics Procedia 32 (2012) 651 – 657.

[8] N. Baydogan, T. Ozdurmusoglu, H. Cimenoglu and A.B. Tugrul, Defect and Diffusion Forum 334-335 (2013) 290-293.

[9]رحماني سليمة، واسع جهاد، تحضير و دراسة طبقات أحادية و ثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، 2017.

[10] K.J. Chen, F.Y. Hung , S.J. Chang , Z.S. Hu, ELSEVIE, 255 (2009).

خلاصة عامة

خلاصة عامة

في عملنا هذا تم ترسيب طبقات رقيقة لأكسيد الزنك باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري حيث اشتملت الدراسة أولا على دراسة عامة لأنصاف النواقل و بصفة خاصة الأكاسيد الناقلة الشفافة و خصائصها الفيزيائية و تطبيقاته المختلفة ، و قد أكدت الدراسات أن تقنية الرش الكيميائي الحراري من انسب الطرق لتحضير الأغشية الرقيقة إذ أنها قليلة التكلفة و بساطة العمل و تتصف بكونها تقنية ناجحة في تحضير الأغشية الرقيقة لأكاسيد المعادن التي تتمتع بمواصفات بنيوية و بصرية و كهربائية جيدة لمختلف التطبيقات .

تم ترسيب الأغشية تحت درجة حرارة 450 C° على ركائز زجاجية بهدف انجاز الدراسة و بعدها تمت دراسة خصائص هذه الطبقات الرقيقة بواسطة تقنيات مختلفة :جهاز الأطياف في المجال المرئي و الفوق بنفسجي (UV-VIS) و مطيافية الخطوط السوداء m-line و فعل هول Effet Hall.

بينت القياسات الطيفية للأشعة المرئية و فوق البنفسجية أن العينات المدروسة لها نفاذية عالية في المجال المرئي حيث تراوحت بين 70–90 % ، و قدرت طاقة الفجوة البصرية E_g لأكسيد الزنك للعينات بين 3.21 eV و 3.30 eV .

من خلال مطيافية الخطوط السوداء لاحظنا انه يمكن استخدام كل من العينتين المحضرة في الكحول كدليل موجي عل عكس الماء. و من خلال هذه التقنية يمكن إيجاد قيمة قرينة الانكسار والسمك لمختلف العينات حيث عينة أكسيد الزنك ZnO المرسبة في وجود الايثانول كمذيب لمحلول الترسيب لها سمك 152 nm و قرينة إنكسار هي 1.8234، أما عينة أكسيد الزنك المرسبة في وجود الميثانول كمذيب لمحلول الترسيب لها سمك 284 nm و قيمة قرينة الإنكسار هي 1.9280.

الدراسة الكهربائية لشريحة أكسيد الزنك المذابة في الميثانول و التحقق من نوعية الحاملات الشحن التي هي من نوع N و تم معرفة أن تركيز هذه الحاملات الحرة هو ($9.75*10^{12}$ (cm^{-3}) و الحركية الكهربائية μ $5.38*10^{+3}$ $(cm^2/v.s)$ أما المقاومية ρ تقدر ب $1.19*10^{+2}$ $(\Omega.cm)$.

و في النهاية نقول أن هذا العمل المنجز في هذا البحث اظهر أن الطبقات المحضرة تملك خصائص فيزيائية مميزة و عليه نستطيع أن نستعمل عينة أكسيد الزنك في مجالات تكنولوجية متنوعة و مختلفة: الكهروضوئية ، حساسات للغاز و كدليل موجي.

الملخص

في هذا العمل تم دراسة تأثير المذيبات على الخصائص على الخصائص الضوئية والكهربائية لطبقات رقيقة من أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري على ركائز زجاجية درجة حرارتها450°C.استخدمنا عدة طرق لتحليل و دراسة خصائص العينات منها مطيافية الأشعة المرئية و فوق بنفسجية ،مطيافية الخطوط السوداء و تأثير هول. مطيافية الأشعة المرئية وضحت من خلال أطياف النفاذية أن هذه الطبقات تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي تتراوح بين 70–90 % و ذات عرض العصابة الممنوعة لأكسيد الزنك ما بين 3.21 و 3.30 eV , .أما مطيافية الخطوط السوداء بينت أن طبقة أكسيد الزنك المحضرة بالايثانول كمذيب لها سمك يقدر ب 152 nm و قرينة انكسار 1.8234 و طبقة أكسيد الزنك المحضرة بالميثانول لها سمك يقدر ب 284 nm و قرينة انكسار 1.9280 حيث أن هاته الشريحتين تتصرف كدليل موجة وحيدة النمط في الاستقطابين TE و TM أي يمكن استخدامها كدليل موجي. و قد تم دراسة الخصائص الكهربائية لشريحة أكسيد الزنك المحضرة بالميتانول من خلال تأثير هول و تبين أنها شبه ناقل نوع n وقيمة تركيز الكتروناتها $9.75.10^{+12}$ cm^{-3} و الحركية الكهربائية $5.38.10^{+3}$ cm.V.S والمقاومية (Ω.cm) $1.19*10^{+2}$.

الكلمات المفتاحية:الطبقات الرقيقة ،أكسيد الزنك، الرش الكيميائي الحراري, مطيافية الأشعة المرئية و فوق بنفسجية ،مطيافية الخطوط السوداء, تأثير هول.

Résumée

Dans ce travail de mémoire de master, nous avons élaboré des films ZnO à partir de trois différents solvants: L'eau distillée, Ethanol et Méthanol. Les films ont été déposés par la méthode chimique spray pyrolyse sur des substrats en verre à une température 450 °C. Les couches ainsi préparées ont été analysées par les différentes techniques expérimentales suivantes : la spectrophotométrie UV-Visible, la spectroscopie des lignes noires (M-lines) et l'effet Hall. Les couches obtenues ont une transmission optique variant de 60 à 90% dans la région visible du spectre. Les valeurs des énergies de la bande interdite, déterminées à partir des spectres de transmission pour les films déposés sur du verre, varient entre 3.21 et 3.30 eV. Les mesures de couplage optique par prisme (M-line) montrent que les films ZnO sont monomodes dans les polarisations TE et TM. Les valeurs de l'indice de réfraction et de l'épaisseur établies à partir des spectres de spectroscopie des lignes noires sont respectivement 1.8234 et 152 nm pour ZnO (Ethanol), 1.9280 et 284 nm pour ZnO (Méthanol). Les mesures électriques par (Effet Hall) ont montrés que la couche ZnO (Méthanol) préparé dans cette étude, c'est un semi-conductrices de type n avec une concentration d'électron $9.75.10^{+12}$ cm^{-3}, la mobilité électrique $5.38.10^{+3}$ cm.V.S, et de la résistivité $1.19.10^{+2}$ (Ω.cm).

Mots clés : Couches minces, ZnO , spray pyrolyse, UV-Visible, M-lines, l'effet Hall.