

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الفيزياء التخصص: فيزياء المواد من إعداد الطالبتين: بن عثمان خلود / سعداوي منال تحت عنوان:

تحضير ودراسة الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالكوبالت (Co).

### نوقشت يوم: 2021/06/17

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

مشرفا.	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر قسم أ	بن حميدة سفيان
مساعد مشرف	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر قسم أ	عاشوري عبد الرحيم
مناقشا.	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر قسم ب	بن بلقاسم خلف الله
رئيسا.	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر قسم أ	تليلي صالح

السننة الجامعية: 2020م-2021م



اهداع إلى من وضيح المولق سجانه وتعالق العبنة تعت قدميها ووقرما في كتابه العزيز.... \*\* إين خالد الذكر و خير مثال لرب الأسرة و الذي لم يتهاون يوما في تدفير سبيل العير والسعادة لي ..... \*\* أبي الغالق. إلى من اعتمد عليه في كل صغيرة و كبيرة .... \*\* آخل المعترم. إلى جديلات حيايي ومنتع قدي ... \*\* أخواي العيبات. \*\* إلى سندي ويدي اليمن ... \*\* إي كل أصدقاي ومعارفي الذين اصبم واحترمهم. \*\* إبن طاقم وأسرة قسم الفيزياء .....\* أهديكم مذا العمل . الذي يختصر جل اجتهادي و تعدي وسهري . فقد مرت السنوات بسرعة لتصل في القاطرة للنماية . كما ابعث لكل الأيادي العانية التي سامهت في مذا العمل مذجا من عبارات الود المعملية بأصرق الرعوات القلبية بالتوفيق في الدارين .

الشكر والعرفان

قال تعالى: "لئن شكرتم لأزيدنكم"

بسم الله وكفى والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى، آله وصحبه ومن سار سيره

(صدق الله العظيم).

واتبع هديه واقتفى.

الحمد لله حمدًا وشكرًا كثيرين أن وفقنا لإتمام هذا العمل المتواضع. ها نحن ذا نصل إلى نهاية المطاف وخاتمة المشوار بعد كد وتعب وعناء.

وعند الوصول إلى الختام يعجز اللسان عن الكلام. وبهذه المناسبة لا يسعنا إلا أن نقدّم جزيل الشكر لكلّ من علمنا وأنار طريقنا، ووقف إلى جانبنا معلماً وناصحاً ومرشداً. نهدي أسمى كلمات الشكر

وأغلى عبارات الامتنان لما قدموه لنا من مجهودات. ونخص بالذكر الأستاذ المشرف الدكتور "بن حميدة سفيان". ومساعده الأستاذ الدكتور "عاشوري

عبد الرحيم" وبفائق الشكر للجنة المناقشة.

كما نوجه جزيل الشكر للمشرفين على مخبر فيزياء

الإشعاع والبلازما وفيزياء السطوح (LRPPS).

كما لا ننسى كل من مدّ لنا يد العون والمساعدة والدعم من قريب

ومن بعيد ولو بكلمة، وإلى كل دفعة التخرج (2021) "تخصص فيزياع المواد".

خلود ومنال

# الفهرس

	الصفحة	العنو
Ι	-اء	الإهد
III	و تقدير	شكر
IV		الفهر

VIII	قائمة الأشكال
IX	قائمة الجداول
Х	قائمة الرموز
XI	قائمة الاختصارات

1	المقدمة العامة
3	مراجع المقدمة العامة

	الفصل الاولI
	عموميات حول أشباه النواقل الشفافة
5	تمهيد
5	I–I–أشباه النواقل
б	2-I-أنواع أنصاف النواقل
6	I-2-I - أنصاف النواقل الذاتية
7	I-2-1 أنصاف النواقل غير الذاتية(المشوبة)
8	I-3-I البنية البلورية لأنصاف النواقل
8	I-3-I أنصاف النواقل العشوائية (غير المتبلورة)
8	- I - 3-2أنصاف النواقل البلورية
9	<b>4-I</b> الانتقالات الإلكترونية لأنصاف النواقل
9	I-4-Iالإنتقالات الإلكترونية المباشرة
10	I - 4 - I الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة
11	I-5أنصاف النواقل الشفافة TCO(الأكاسيد الناقلة الشفافة)
11	I-6أنواع أنصاف النواقل الشفافة
11	I - 7 الخصائص الفيزيائية الأنصاف النواقل الشفافة
11	I - 7 - I الخصائص الكهربائية

${f E_g}$ الفاصل الطاقي ${f E_g}$	11
$\sigma$ الناقلية الكهربائية $\sigma$	11
Rsالمقاومة السطحيةRs	12
μ) الحركية الكهربائية (μ)	12
I-7-I-5ثابت العزل الكهربائي (ع)	12
I-7-1-الخصائص الضوئية	13
(T) النفاذية-(T) النفاذية	13
(R)الإنعكاسية-2-2-1	13
(A) الإمتصاصية (A)	13
K) معامل الخمود.	14
I-7-2-5معامل الانكسار	14
a) معامل الامتصاص (a) معامل الامتصاص	14
I-7-2-7التوصيلة البصرية	14
I-8-تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة	15
ZnO أكسيد الزنك ZnO	15
10-I خصائص أكسيد الزنك	16
1-10-I الخصائص البلورية	16
2-10-L الخصائص الكهربائية	18
I - 10 - I الخصائص الحرارية	19
I-4-10- الخواص الضوئية	20
ZnO تطبيقات –11-I	21
I2-Iالدراسات البحثية	23
ZnO الغير مطعم ZnO الغير مطعم	23
ZnO المطعم ZnO المطعم	23
I3-I أمثلة عن بعض الدراسات البحثبية	24
الخلاصة	26
قائمة المراجع	27

		الفصل الثابي	ې <b>II</b>			
طرق	ترسيب	ومعاينة	الأغشية	الرقيقة		
مقدمة					32	
1-II- مفهوم الطبقات الرقيقة:					32	
II-2 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة					33	
II-3 آلية ترسيب الأغشية الرقيقة					34	

1-3-II- المصدر	34
2-3-II-2-3-II	34
3-3-II- الترسيب	34
4-3-II- التحليل	35
II-4- مراحل تشكل و نمو الاغشية الرقيقة	35
I-4-II- التنوي	35
−2-4-II الاندماج	36
J-4-II- النمو	36
II-5- طرق ترسيب الأغشية الرقيقة	37
II-5-II- طرق الترسيب الكيميائية	37
I-1-5-II ترسيب البخار الكيميائي (C.V.D)	37
sol-gel):تقنية المحلول الهلامي (sol-gel):	38
II-5-II الرش الكيميائي بالانحلال الحراري	39
II-5-1- الطرق الفيزيائية للترسيب	40
I-2-5-II الترسيب الفيزيائي للطور البخاري(PVD)	40
II-5-2-1 التبخر تحت الفراغ	41
PLD) طريقة الاقتلاع بالليزر (PLD) عالمية الاقتلاع بالليزر	41
II-5-1-4الرش المهبطي (الكاثودي)	42
H-6-H-طرق معاينة الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة	43
1-6-II- طرق تحديد الخصائص البنيوية	43
1-1-6-II انعراج الأشعة السينية(XRD)	43
1-1-1-6-II مبدأ انعراج الأشعة السينية	44
1-6-II جهاز انعراج الأشعة السينية	45
3-1-1-6-II تحديد الخصائص البنيوية باستعمال الأشعة السينية	45
EM-1-6-II المسح المجهري الإلكتروني(BME)أو (SEM بالإنجليزية):	47
MEB مبدأ عمل 1-2-1- 6-II	48
AFM) مجهر القوة الذرية (AFM)	49
(AFM) مبدأ عمل (AFM)	49
II-6-I- طرق تحديد الخصائص الكهربائية:	51
1-2-6-II- قياس المقاومة (طريقة النقاط الأربعة)	51
II-6-2-2- قياسات فعل هول	52
S-6-II− طرق تحديد الخصائص الضوئية	54
UV-Visible) التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية(UV-Visible)	54

2-3-6-II تحديد معامل الامتصاص	55
Urbach تحديد عرض فجوة النطاق وطاقة Urbach	56
الخلاصة	57
قائمة المراجع	58

	الفصل الثالث III
	تحضير العينات تحليل النتائج ومناقشتها
62	مقدمة
62	<b>1.III. تح</b> ضير العينات و ترسيب الأغشية بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري
62	1.1.III. التركيب التجريبي للجهاز
63	<b>2.III. تح</b> ضير الأغشية الرقيقة
63	1.2.III. اختيار و تنظيف القواعد الزجاجية
64	3.III. الشروط التجريبية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك(ZnO)
64	1.3.III. تحضير المحلول لعينات أكسيد الزنك الغير مطعمة
64	2.3.III. تحضير المحلول للعينات المطعمة
65	<b>4.III.</b> ترسيب الأغشية الرقيقة
65	5.III. طرق معاينة الأغشية الرقيقة
65	6.III. تحليل النتائج و مناقشتها
65	1.6.III.تحديد سمك الأغشية
66	2.6.III. الخصائص الضوئية
66	1.2.6.III. طيف النفاذية الضوئية
67	2.2.6.III. معامل الامتصاص
68	3.2.6.III. تحديد فجوة الطاقة الممنوعة
69	4.2.6.III. طاقة أورباخ
70	5.2.6.III. معامل الانكسار
71	5.2.6.III. معامل الخمود
72	7.III. الخلاصة
73	قائمة المراجع

## خاتمة

75

	قائمة الاشكال و الصور
6	الشكل(I-I): تصنيف المواد حسب قابلية النقل الكهربائي
	VII

الشكل(I-2): أنواع أنصاف النواقل	8
الشكل(I-3) :تركيب المواد حسب ترتيب ذراتها	9
الشكل(I-I) :الانتقالات الإلكترونية في أشباه الموصلات	10
الشكل(I-5) تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة	15
ا <b>لشكل(a-I)</b> : مسحوق ZnO	16
الشكل(I-T): تمثيل التركيب البلوري له ZnO:	16
الشكل(I-8): هيكل سداسي Wurtzite ل ZnO	17
الشكل(I-9): يوضح الخلية الاولية Zn B4 wurtzite	17
الشكل(I0-I): رسم تخطيطي لخلية شمسية مصنوعة من أسلاك نانوية من أشباه الموصلات من النوع n- ZnO،	21
وهي صبغة eSdC، أشباه الموصلات NCSuC من النوع P	
الشكل(I1-I):مولد نانوي للتيار الكهربائي على أساس أسلاك ZnO النانوية	22
الشكل(I2-1): منحني يوضح عدد الدراسات البحثية ل ZnO المطعم والغير مطعم بدلالة عدد السنوات.	23
الشكل(I-II): عملية ترسيب الأغشية الرقيقة	33
الشكل(II-2): رسم تخطيطي لمراحل عملية تصنيع الأغشية الرقيقة	34
الشكل(II-3): رسم تخطيطي لنواة الأغشية الرقيقة: (أ) وصول الذرات على ركيزة.(ب) مورفولوجيا الركيزة	35
الشكل(II-4): رسم بياني يمثل الاندماج	36
الشكل( <b>5-II)</b> : رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة : ( أ) الخطوة الأخيرة للالتحام، (ب) نمو	36
الطبقة الرقيقة	
الشكل(6-II): مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الطبقات الرقيقة	37
الشكل(II-7): الرسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD)	38
الشكل(II-8): رسم توضيحي لتقنية sol-gel	39
الشكل(II-9): رسم تخطيطي لتقنية الرش بالانحلال الحراري	40
الشكل(II-II): رسم تخطيطي يوضح المبدأ العام لعملية التبخر في الفراغ	41
الشكل(11-II): يوضح مبدأ عمل تقنية الاقتلاع بالليزر	42
ا <b>لشكل(12-II)</b> : رسم تخطيطي للمغنطرون لرشاش الكاثود	43
الشكل(I3-II): مخطط يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة المستويات حسب شرط براغ	44
الشكل(14-II): مقياس الزوايا ماركة Bruker-AXS، نوع D8	45
الشكل(I5-II): رسم تخطيطي للماسح الإلكتروني الضوئي	47
الشكل(16-II): رسم تخطيطي لإجاصة التفاعل والتوزيع المكاني للإشعاعات الناشئة المختلفة	48
الشكل(I7-II): رسم تخطيطي لمجهر القوة الذرية	49
الشكل(18-11): طريقة محاذاة من أربع نقاط: (a) في حالة العينة الضخمة، (b) في حالة العينات اللانحائية	51
الشكل(I9-II): رسم تخطيطي يوضح إعداد قياس مقاومة الأغشية الرقيقة باستخدام طريقة Van der Paw	52
الشكل(II-20): رسم تخطيطي يوضح إعداد قياس تأثير هول بطريقة Van der Pew	53

الشكل(21-II): رسم تخطيطي لمقياس الطيف الضوئي	55
الشكل(II-22): تحديد فجوة الطاقة عن طريق الاستقراء من اختلاف ( α hv كدالة ل hv لطبقة رقيقة من	56
(ZnO	
الشكل(II-23): تحديد الاضطراب عن طريق الاستقراء من الاختلاف في Inaكدالة ل hv لطبقة من ZnO	57
الشكل (1.III):التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري	62
الشكل (2.III): القواعد الزجاجية المستعملة في هذا العمل	63
الشكل (3.III):أطياف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالكوبالت بنسب وزنية مختلفة	67
الشكل (4.III): منحنى تغيرات معامل الامتصاص بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة	68
بالكوبالت بنسب وزنية مختلفة	
الشكل (5.III):منحنى تغيرات <sup>2</sup> (a hv)كدالة لطاقة لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة	69
بالكوبالت بنسب وزنية مختلفة	
الشكل (6.III): منحنى تغيرات Ln(α) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالكوبالت	70
بنسب وزنية مختلفة	
الشكل (7.III): منحنى تغيرات قرينة الانكسار كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية	71
والمطعمة بالكوبالت بنسب وزنية مختلفة	
الشكل (8.III): منحنى تغيرات معامل الخمود كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة	72
بالكوبالت بنسب وزنية مختلفة	

	1.01.0 1.0 1.03
	فانمه الجداول
18	الجدول (I-I): ملخص خصائص أكسيد الزنك
19	الجدول (2.1): بعض الخواص الكهربائية لـ ZnO
20	الجدول ( J-J): بعض الخصائص الضوئية ل ZnO.
23	الجدول (4.I):عدد الدراسات ل ZnO الغير مطعم بدلالة عدد السنوات
23	الجدول (5.I):عدد الدراسات ل ZnO الغير مطعم بدلالة عدد السنوات
65	الجدول (1.III): يوضح كميات كلوريد الكوبالت حسب نسب التطعيم
66	الجدول (2.III):قيم كل من سمك العينة، النفاذية، فجوة الطاقة الممنوعة، طاقة أورباخ، معامل الانكسار و
	معامل الخمود للأغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية و المطعمة بواسطة الكوبالت (Co)

	قائمة الرموز و الوحدات	
eV	الفاصل الطاقي (فجوة الطاقة الممنوعة)	$\mathbf{E}_{\mathbf{g}}$
eV	طاقة حزمة النقل	E <sub>c</sub>
eV	طاقة حزمة التكافؤ	$\mathbf{E}_{\mathbf{v}}$
eV	طاقة مستوي فيرمي	$\mathbf{E_{f}}$
s.J	ثابت بلانك	h
$(\Omega .cm)^{-1}$	الناقلية الكهربائية	σ
С	الشحنة العنصرية للإلكترون	q
cm <sup>-3</sup>	كثافة حاملات الشحنة	n <sub>v</sub>
$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	الحركية الكهربائية	μ
Ω.cm	المقاومية	ρ
Ω	المقاومة السطحية	R <sub>s</sub>
cm	سمك العينة	d
S	زمن الاسترخاء	τ
m∖s	سرعة فيرمي للإلكترون	$\mathbf{V_{f}}$
Kg	الكتلة الفعالة للإلكترون	m <sup>*</sup>
	ثابت العزل الكهربائي	3
	معامل الانكسار	n
	معامل الخمود	k
	النفاذية	Т
	شدة الضوء الساقط	I <sub>0</sub>
	شدة الضوء النافذ	I <sub>T</sub>
	الانعكاسية	R
	شعاع الضوء المنعكس	I <sub>R</sub>
	الامتصاصية	Α
	شدة الضوء الممتص	$\mathbf{I}_{\mathbf{A}}$
A°	الطول الموجي للإشعاع الساقط	λ
m∖s	سرعة الضوء في الفراغ	c
1	الحجم	V
	معامل الامتصاص	α
A°	المسافة بين المستويات البلورية	$\mathbf{d_{lkh}}$
0	زاوية الانعراج	θ
nm	معدل الحجم البلوري	Cs
rad	قيمة العرض عند منتصف الارتفاع	β
rad	قيمة العرض عند منتصف الارتفاع تجريبيا	β <sub>ext</sub>
rad	قيمة العرض عند منتصف الارتفاع نضريا	β <sub>inst</sub>
m	المسار المتوسط بين نقطتين	1
Am	تيار الاثارة	Ι
cm <sup>2</sup>	سطح الطبقة	S
cm	طول الطبقة	L

T(eslaT)	المجال المغناطيسي المستحث	В
V	الجهد	VH
С	الشحنة الكهربائية للإلكترون	e
$C^{-1}.cm^3$	معامل هول	RH
eV	طاقة الفوتون	hv
zH	تواتر الموجة	v
meV	طاقة أوبارخ	$\mathbf{E}_{\mathbf{u}}$
g	الكتلة	m
g\mol	الكتلة المولية	Μ
mol\l	التركيز المولي	С
1	الحجم	V

	قائمة الاختصارات	
الأكاسيد الناقلة الشفافة	Transparent carries oxides	ТСО
أكسيد الزنك	Zinc oxide	ZnO
أكسيد الانديوم المطعم بالتيتان	Indium tin oxide	ITO
أكسيد القصدير	Tin dioxide	SnO <sub>2</sub>
الزنك	Zinc	Zn
الأكسجين	Oxygène	0
ثنائي أكسيد السيليكون	Silicon dioxide	SiO <sub>2</sub>
حزمة النقل	Conduction Band	BC
حزمة التكافؤ	Valence Band	BV
الترسيب الكيميائي للأبخرة	Chemical Vapor Deposition	CVD
الترسيب الفيزيائي للأبخرة	Physical Vapor Deposition	PVD
الترسيب بالليزر النبضي	Pulsed Laser Deposition	PLD
انعراج الأشعة السينية	Diffraction des rayons X	XRD
الماسح المجهري الالكتروني	Scanning Electron Microscope	SEM
	Microscope électronique à balayage	MEB
الجمعية الأمريكية لاختبار المواد	American Society for Testing and Materials	ASTM
الفوق البنفسجية	Ultraviolet	UV
المرئية	Visible	Vis
السليكون	Silicon	Si
جرمانيوم	Germanium	Ge
طبقة رقيقة	Couche mince	СМ
الترسيب بواسطة لبلازما	Par Plasma	PE
مجهر القوة الذرية	Microscope à force atomique	AFM
ترسيب الطبقة الذرية	Atomic Layer Deposition	ALD



#### المقدمة العامة:

أحدثت أشباه الموصلات منذ اكتشافها ثورة في عالم الإلكترونيات فأصبحت بذلك جزءًا مهما من حياتنا. وبالتالي فهي تعتبر عصب الحياة الاقتصادية والتجارية في العالم. كما أحدثت هذه الأخيرة تطورًا في تكنولوجيا النانو وذلك باستخدامها كأغشية رقيقة [1]. حيث أنه وجد أن المادة بشكل أغشية رقيقة تمكننا من معرفة عدة خصائص فيزيائية وكيميائية لا يمكننا الحصول عليها وهي بشكلها الطبيعي [2].

من أبرز أنواع الأغشية الرقيقة نذكر أغشية الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO). التي تمتاز بشفافية بصرية جيدة في الجمال المرئي وموصلية كهربائية عالية [3-4]. مما جعلها محل اهتمام الكثير من الباحثين والمفكرين، فشهدت بذلك تطورًا كبيرً ودخلت استخداماتها عدة ميادين مثل: الإلكترونيات، الطب، الكهروضوئية، البيئة ومجالات أخرى [5]. من أبرز الأكاسيد الناقلة الشفافة الأكثر شيوعا نذكر أكسيد الزنك (ZnO)، الذي يعد أحد أشباه الموصلات الواسعة الاستخدام كونه يمتاز بخصائص بصرية وكهربائية فريدة ومميزة. ونظرًا لنفاذيته العالية في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة، فهو ذو استخدام واسع في الكثير من التطبيقات الكهرو بصرية كالخلايا الشمسية، شاشات العرض والمتحسسات الغازية والكيميائية [6].

في السنوات الأخيرة، أصبح من الممكن تحضير أغشية الزنك الرقيقة بعدة طرق كيميائية كانت أو فيزيائية، ومن أبرز هذه الطرق طريقة الترسيب البخاري الكيميائي، طريقة التحليل الكيميائي الحراري، التبخير الحراري [6]. كما أنه يمكن التحسين في خصائص أكسيد الزنك النقي ليصبح ذو موصلية عالية ونفاذية قوية وذلك من خلال تطعيمه باستخدام ذرات مختلفة كالكوبالت (Co)، الفلور(F) والنحاس (Cu) وغيرها [7].

من هذا المنطلق سنتطرق في مذكرتنا هذه و التي تحدف إلى دراسة وتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) وتطعيمها بنسب مختلفة من الكوبالت (Co) إلى الفصول التالية:

- الفصل الأول : سنتطرق فيه إلى مفاهيم عامة عن أنصاف النواقل والأكاسيد الناقلة الشفافة وخصائصها المختلفة. ومن تم نختص بالدراسة إلى أحد هذه الأكاسيد الموصلة الشفافة والذي هو أكسيد الزنك (ZnO) (بنيته وخصائصه ...).
   وفي الأخير سنتطرق إلى دراسة بحثية حول أكسيد الزنك المطعم وغير المطعم.
- الفصل الثاني : سنتطرق فيه إلى دراسة تعريفية حول الأغشية الرقيقة ، وبعض التقنيات التجريبية المستعملة في ترسيبها .حيث سنركز في الدراسة حول تقنية الرذاذ الانحلالي الحراري الذي اعتمدناه في عملنا . وفي الأخير سنتطرق إلى شرح بعض طرق وأجهزة

المعاينة والمستخدمة في تحديد مختلف خصائص الأغشية والمتمثلة في : تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD)، المسح المجهري الإلكتروني (MEB) ومجهر القوة الذرية (AFM)، لتحديد الخصائص البنيوية. تقنية النقاط الأربعة، قياسات فعل هول في تحديد الخصائص الكهربائية. ولتحديد الخصائص الضوئية تقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Visible)، تحديد معامل الامتصاص وتحديد عرض فجوة النطاق وطاقة Urbach.

- أما الفصل الثالث: الذي يتضمن الجانب التجريبي وبدوره ينقسم إلى جزئيين حيث قمنا في الجزء الأول بوصف التركيب التجريبي، ومن تم تحضير محلول العينات المطعمة والغير مطعمة. ثم ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالكوبالت (Co). كما سنتطرق إلى معاينة الخصائص البصرية لهذه الأغشية الناتجة. أما في الجزء الثاني فيظم مناقشة النتائج.
- في الأخير سننهى عملنا بخاتمة عامة وملخص لهذا البحث، بالإضافة إلى عرض موجز للنتائج المحصل عليها. مع تسجيل آفاق مستقبلية فهذا البحث يعتبر نقطة انطلاق لبحوث أخرى والتي بدورها تدعم وتؤكد النتائج المحصل عليها.

قائمة المراجع

[1]- ن . نجَّد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Sn: ZnO ) المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري، رسالة ماجيستير، جامعة ديالي، العراق، 2012.

[2]- R Ueda and J. B Millin, Crystal Growth and characterization, Mc Graw-Hill, (1975).

[3]- D. Acosta, A. L. Suàrez, C.M. Francisco Hernàndez, Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films produced by chemical spray using ethanol in different amounts of the sprayed solution, thin soled Films, 653, (2018) 309 – 316.

[4]- H. K. Jawhari Shadia J. I. Khmayies, B. Lahlouha, Roon temperature photoluminescence of spray-deposited ZnO thin films on glass substrates, Internotional Journal of Hydrogen Energy, 42 28,(2017) 17741-17747.

[5]- مُجَّد بن صالح الصالحي، عبد الله بن صالح الضريان، مقدمة في تقنية النانو، جامعة الملك سعود، قسم الفيزياء والفلك، 2007.

[6]- أ. د. ع. النعيمي، أ. م. د. م. ف. الزبيدي، ز. ح. حياة، دراسة الخواص البصرية لأغشية ستانيت كادميوم

(cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، مجلد 27، العدد 14، 2009.

[7]- Fayssal YNINEB, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) ", MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, (2010).

الفصل الأوّل عموميات حول أشباه النواقل الشفافة

#### تمهيد:

سيتضمن هذا الفصل مفاهيم عامة حول أنصاف النواقل، الأكاسيد الناقلة الشفافة وخصائصها المختلفة. ومن تم سنعرج بالدراسة إلى أحد هذه الأكاسيد الموصلة الشفافة والذي هو موضوع بحثنا إنه أكسيد الزنك (ZnO) حيث سنتعرف على بنيته وخصائصه وتطبيقاته. وفي الأخير سنتطرق إلى بعض الدراسات البحثية التي أجريت حول أكسيد الزنك المطعم وغير المطعم. I – 1 – أشباه النواقل:

تصنف المواد المتواجدة في الطبيعة حسب قابلية النقل الكهربائي إلى ثلاث أصناف وهي [2،1]:

- المواد الناقلة: وهي المواد التي تنقل التيار الكهربائي بسهولة، وبالتالي فهي ذات ناقلية عالية تتراوح ما بين
 (10<sup>8</sup> (Ω.cm)<sup>-1</sup>). حيث أن أغلب المعادن موصلات جيدة، ومن أفضل الموصلات المواد فردية العنصر مثل:
 الألمنيوم(AI)، النحاس(Cu) والفضة (Ag).

– المواد العازلة: هي مواد لا تنقل التيار الكهربائي في الظروف الطبيعية، أي أن ناقليتها منخفضة جداً تتراوح ما بين
 (Ω.cm)<sup>-1</sup>)، مثل: الزجاج، البلاستيك والمطاط[3].

- المواد النصف الناقلة: هي مواد خصائصها الكهربائية ما بين الموصلات والعوازل، حيث ناقليتها تتراوح ما بين [4]
(<sup>1-</sup> (Ω.cm)<sup>6</sup> (Ω.cm)، في هذه المواد تكون فيها الإلكترونات لها وضعيات محددة في مستويات الطاقة [5]، وبالتالي فهي تمكننا من تحديد تركيب البلور، حزما الطاقة للإلكترون وميزة الرابطة [6]. ومن بين المواد النصف ناقلة نذكر السيليكون (Si)، تمكننا من تحديد تركيب البلور، حزما الطاقة للإلكترون وميزة الرابطة [6]. ومن بين المواد النصف ناقلة نذكر السيليكون (Si)، الجرمانيوم(Ge) والزرنيخ(As). حيث تمتاز هذه الأخيرة بفاصل طاقي صغير نسبيا يتراوح ما بين (Va (Si)))، الجرمانيوم(Ge) والزرنيخ(As). حيث تمتاز هذه الأخيرة بفاصل طاقي صغير نسبيا يتراوح ما بين (Va (Si)))، وبالتالي فإنه يمكن لبعض الإلكترونات من حزمة التكافؤ اجتياز عصابة الطاقة الممنوعة والانتقال إلى حزمة النقل. وهذا بتسليط وبالتالي فإنه يمكن لبعض الإلكترونات من حزمة التكافؤ اجتياز عصابة الطاقة الممنوعة والانتقال إلى حزمة النقل. وهذا بتسليط وبالتالي فإنه يمكن لبعض الإلكترونات من حزمة التكافؤ اجتياز عصابة الطاقة المنوعة والانتقال إلى حزمة النقل. وهذا بتسليط وبالتالي فإنه يمكن لبعض الإلكترونات من حزمة التكافؤ اجتياز عصابة الطاقة المنوعة والانتقال إلى حزمة النقل. وهذا بتسليط المالية إلى حزمة النقل. وهذا بتسليط التحدونات من حزمة التكافؤ اجتياز عصابة الطاقة المنوعة والانتقال إلى حزمة النقل. وهذا بتسليط المالي فيانه يمكن لبعض الإلكترونات من حزمة التكافؤ الحياز عصابة الطاقة المنوعة والانتقال إلى حزمة النقل. [7].



الشكل(I . I):تصنيف المواد حسب قابلية النقل الكهربائي[35].

ولأنصاف النواقل أيضا العديد من الخواص جعلت منها ذات أهمية بالغة في كثير من التطبيقات العلمية، وأهمها نذكر:

- مقاومة ذات معامل حراري سالب.
- لها نوعين من التوصيلات الكهربائية موجبة(p-type)وسالبة(n-type).
- تمتاز بحساسية عالية عند احتوائها على شوائب أو إحداثها بعض العيوب فيها.
- تظهر أنصاف النواقل النقية توصيلة كهربائية ذاتية ولا تظهر هذه التوصيلة عند درجات الحرارة المنخفضة.
  - لها حساسية اتجاه الضوء[8].

## I-2- أنواع أنصاف النواقل:

### I-2-I أنصاف النواقل الذاتية :

هي مواد نصف ناقلة نقية(خالية من الشوائب)، أي تكون فيها الإلكترونات متواجدة كليا في حزمة التكافؤ(E<sub>V</sub>) بينما حزمة النقل(E<sub>C</sub>) فارغة وهذا عند (0°K) ولكن عند درجات الحرارة العالية قد تأثر على بعض الإلكترونات في حزمة التكافؤ بالحرارة فتنتقل هذه الأخيرة إلى حزمة النقل مخلفة فجوات (Hole)، يؤدي هذا الانتقال إلى المساهمة في التوصيل الكهربائي عند تسليط مجال كهربائي عليها، بينما الفجوات المتشكلة فتسهل للإلكترونات التحرك لملئها مخلفة فجوات أخرى في موقعها الأصلي فتظهر الفجوات وكأنما تتحرك في نفس اتجاه المجال الكهربائي وعكس اتجاه الإلكترونات الحرة[10،9]. في أنصاف النواقل النقية تكون احتمالية وجود الإلكترونات في مستوي فيرمي يساوي النصف أي انه (مستوي فيرمي) يقع في منتصف فجوة الطاقة الممنوعة عند(0°K). حسب المعادلة التالية [11]:

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} \tag{1.1}$$

حيث:

: طاقة مستوي فيرمي ${\rm E_F}$ 

 $\mathbf{E}_{\mathbf{C}}$ : طاقة حزمة النقل.

Ev: طاقة حزمة التكافؤ.

### I – 2 – 2 – أنصاف النواقل غير الذاتية (المشوبة):

هي المواد الناتجة عن إضافة شوائب بنسب قليلة ومحدودة إلى المواد النصف الناقلة النقية بواسطة عملية التطعيم وهذا

لتعديل خواصها الكهربائية[12]. و بالتالي فهي تصنف حسب نوع الشوائب المضافة إليها إلى:

شبه موصل من نوع(n-type): ويدعى النوع السالب لأن حاملات شحنة الأغلبية فيه هي الإلكترونات،

وفي هذه الحالة يكون مستوي فيرمي قريب من حزمة النقل.

♦ شبه الموصل من نوع(p−type): ويدعى النوع الموجب لأن حاملات شحنة الأغلبية فيه هي الفجوات،

وفي هذه الحالة يكون مستوي فيرمي قريب من حزمة التكافؤ [13،14].



الشكل(I. I): أنواع أنصاف النواقل[36].

I-3-I البنية البلورية لأنصاف النواقل:

I-3-I أنصاف النواقل العشوائية(غير المتبلورة):

هي مواد ذات ترتيب دوري قصير المدى، ذراتها مرتبة عشوائيا وذات تشكيلة معقدة[16،15]. بالإضافة إلى أنها تمتاز بأنها مواد متماثلة الخواص الاتجاهية [17].

I -2 - 2 - أنصاف النواقل البلورية:

هي مواد يكون ترتيب الذرات فيها بطريقة منتظمة وذات ترتيب دوري ومسافات ذرية متساوية .وتنقسم إلى قسمين هما[18]:

- أنصاف النواقل أحادية التبلور: البلورة ذات ذرات أو جزيئات لها ترتيب هندسي وانتظام عالي الدقة، إذن هي مواد
   ذات مدى طويل[19].
- أنصاف النواقل متعددة التبلور: هي مجموعة من البلورات المنفردة التي بحا عدد كبير جدا من الذرات الصغيرة تدعى الحبيبات، تملك كل وحدة ترتيب طويل المدى تفصل بينهما حدود تدعى الحدود الحبيبية[20]، تمتاز بأنحا متباينة الخواص الاتجاهية كما أنما تنصهر فجأة عند درجة حرارة معينة[6].



الشكل(J. I): تركيب المواد حسب ترتيب ذراتها[37].

### I- 4- الانتقالات الإلكترونية لأنصاف النواقل:

### I — 4 — 1- الانتقالات الإلكترونية المباشرة:

يكون فيها قعر حزمة النقل وقمة حزمة التكافؤ في فضاء الموجة عند النقطة نفسها وفي (∆ K= 0) هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عن h=Eg، وهذا النوع يحدث دون تغير ملحوظ في الزخم.

هناك نوعان من الانتقالات الإلكترونية المباشرة:

عند حدوث الانتقال بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأدنى نقطة في حزمة النقل هذا يسمى بالانتقال المباشر.

عند حدوث الانتقال بين النقاط المجاورة لأعلى نقطة وأدناها هذا يسمى الانتقال المباشر الممنوع [21].

# I - 4-4- الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة:

يكون قعر كل من حزمة النقل والتكافؤ في مستويات مختلفة في الفضاء (k) يحدث هذا الانتقال بواسطة فونون من أجل حفظ الدفع الخطي الناتج من تغير متجه الموجة للإلكترون. هناك نوعان من هذه الانتقالات وهي:

- عند الانتقال من أعلى نقطة في حزمة التكافؤ إلى أدنى نقطة من حزمة النقل الموجودة في مناطق مختلفة في الفضاء (k)،
   ويسمى هذا الانتقال بالانتقال غير المباشر المسموح.
- وعندما يكون الانتقال بين نقاط مجاورة لأعلى نقطة من حزمة التكافؤ وأدنى نقطة من حزمة النقل يسمى انتقال غير
   المباشر المسموح [11].



الشكل(4. I):الانتقالات الإلكترونية في أشباه الموصلات[11].

### TCO أنصاف النواقل الشفافة TCO (الأكاسيد الناقلة الشفافة):

هي عبارة عن أنصاف نواقل مركبة تتكون من معدن متحد مع الأكسجين يطلق عليها TCO،مثل SnO، NiO و ZnO.حيث تكون فيها حزمة النقل ممتلئة بالإلكترونات الحرة بسبب فراغات الأكسجين[22]. ومستوي فيرمي فيها قريب جدا من حزمة النقل، كما تمتاز بخاصية مزدوجة لأنها ذات ناقلية عالية تقارب ناقلية المعادن وشفافية في المجال المرئي[23].

### 1-6-1 أنواع أنصاف النواقل الشفافة:

هناك نوعين من المعادن بسيطة تحتوي على معدن واحد ومركبة بما نوعين أو أكثر من المعادن، بينما من ناحية الناقلة الكهربائية فهي تصنف إلى:

✓ أكاسيد ناقلة شفافة من نوع n: هي الأكاسيد التي تكون حاملات الشحنة الأغلبية فيها هي الإلكترونات وهي الشائعة في التطبيقات العلمية.

✓ أكاسيد ناقلة شفافة من نوع p: هي الأكاسيد التي تكون حاملات الشحنة الأغلبية فيها هي الفجوات[24].

I - 7 - الخصائص الفيزيائية الأنصاف النواقل الشفافة:

I - 7 - I - الخصائص الكهربائية :

من أهم خواص أنصاف النواقل الشفافة ما يلي:

Eg الفاصل الطاقى: Eg:

لها فاصل طاقي يتراوح ما بين (eV=3.01)eV).ويعتمد على نوع مركبات المحلول، طريقة الترسيب والشروط التجريبية وعوامل أخرى[25].

σ -1-7-1 الناقلية الكهربائية:

وحدتما <sup>1-</sup>(Ω.cm ) وهي أهم مقدار يدل على الخصائص الكهربائية.

ونعبر عنها بالعلاقة التالية[26]:

 $\sigma = q n_V \mu = \frac{1}{\rho} \tag{2.1}$ 

حيث:

q: الشحنة العنصرية للإلكترون.

n<sub>v</sub>: كثافة حاملات الشحنة.

ρ: المقاومية.

R<sub>S</sub> اـ7-1-7 المقاومة السطحية ا

وهي مهمة لفهم طبيعة سطح الأكاسيد الناقلة الشفافة. ووحدتما(Ω). ونعبر عنها بالعلاقة التالية[26]:

$$R_S = \frac{1}{\sigma.d} \tag{3.1}$$

حيث:

d: سمك الغشاء.

## μ) الحركية الكهربائية (μ):

تعبر عن حركية حاملات الشحنة في الشبكة البلورية، ووحدتما (cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.S<sup>-1</sup>).وتحسب بالعلاقة التالية[27]:

$$\mu = \frac{q.\tau}{m^*} = \frac{q.l}{m^*.V_f}$$
(4.1)

### (ε) ثابت العزل الكهربائي (ε):

وهو قابلية المادة على الاستقطاب، حيث أن درجات الاستقطاب للمادة تعتمد على المجال الكهربائي والخصائص الجزيئية للمادة التي تجعل المادة عازلة. عند تفاعل الضوء مع شحنات الوسط ينتج عنه ثابت العزل المعقد للوسط نعبر عنه ب[28]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2 \tag{5.1}$$

حيث:

٤: ثابت العزل المعقد ، ٤: الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي، ٤2 : الجزء التخيلي لثابت العزل الكهربائي.

- $\varepsilon_1 = n^2 k \tag{6.1}$
- $\varepsilon_2 = 2nk \tag{7.1}$

حيث:n : معامل الانكسار، k: معامل الخمود.

### I-7-2- الخصائص الضوئية:

عند تسليط شعاع ضوء على مادة شبه ناقلة، جزء من هذا الشعاع ينعكس وآخر ينفذ والجزء الثالث يتم امتصاصه داخل المادة. من أهم الخصائص البصرية نجد[29]:

T) النفاذية (T): النفاذية (T):

تعتمد على عدة عوامل أهمها سمك الشريط، درجة الحرارة و التطعيم. وتعطى بالعلاقة التالية[30]:

$$T(\%) = \frac{I_T}{I_0} \tag{8.1}$$

حيث:

النافذ.  $\mathbf{I}_{\mathbf{I}}$ : شدة الضوء الساقط،  $\mathbf{I}_{\mathbf{T}}$ : شدة الضوء النافذ.

R) الانعكاسية -2-2-7

تعطى بالعلاقة التالية[29]:

$$R(\%) = \frac{I_R}{I_0}$$
(9.1)

حيث:

. الضوء المنعكس عند سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجى معين على سطح ما.  $\mathbf{I_R}$ 

(A) الامتصاصية -3-2-7-I

وتعطى بالعلاقة التالية[29]:

 $A(\%) = \frac{I_A}{I_0}$ (10.1)

حيث :

I<sub>A</sub>: شدة الضوء الممتص.

بالإضافة إلى:

- $I_0 = I_A + I_T + I_R (11.1)$
- $T + A + R = 1 \tag{12.1}$

k) معامل الخمود (k):

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \tag{13.1}$$

حيث :

λ: الطول الموجي للإشعاع الساقط.

# I-7-2-5- معامل الإنكسار [32]:

$$n = \frac{C}{V} = \left[ \left( \frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 + 1) \right]^2 + \frac{1+R}{1-R}$$
(14.1)

حيث:

**R**: الانعكاسية، **k**: معامل الخمود

 $:(\alpha)$  השומע וער השוחש -6-2-7-I

نحدده بعلاقة لامبيرت (Beer\_lambert)[33]

 $T = (1 - R) e^{-\alpha d}$ (15.1)

d: سمك الغشاء. α: معامل الامتصاص.

I-7-2-7 التوصيلة البصرية:

وهي زيادة عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات والفجوات) عند سقوط حزمة ضوئية على شبه ناقل. ووحدتما <sup>1-</sup>(s).

حيث:

 $\sigma = \frac{\alpha n c}{4\pi} \tag{16.1}$ 

حيث:

c: سرعة الضوء. n: معامل الإنكسار [11].

### I -8- تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

من أهم التطبيقات التي تستعمل فيها الأكاسيد الناقلة الشفافة:

- الشاشات المسطحة.
- النوافذ العاكسة للحرارة.
- المرايا والنوافذ الكهروكيميائية.
  - ✔ شاشات التحكم باللمس.
    - ✓ الخلايا الشمسية[34].



الشكل (5. I): تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة [38].

### I - 9 - I اكسيد الزنك (ZnO) :

أكسيد الزنك هو أكسيد شفاف من المجموعة II–VI [39]. ينتمي إلى عائلة الأكاسيد الشفافة الموصلات (TCO) [40]، له موصلية طبيعية من النوع n [42]. اكسيد الزنك النقي عديم اللون ويتبلور في النظام السداسي (Wurtzite) [40]. يظهر في الحالة الصلبة على شكل مسحوق عديم الرائحة ذو لون من الابيض المائل للصفرة الى الاصفر الباهت الشكل (6.I) [40]. تم استخدام مسحوق ZnO المعروف باسم "الزنك الأبيض" كصبغة بيضاء لأكثر من مائتي عام بسبب تفاعله العالي واستقراره الكيميائي [41] . ان عدم سميته ووفرة مكوناته على الأرض تجعله مرشحًا مثاليًا كجهة اتصال كهربائية شفافة للخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة من السيليكون غير المتبلور و / أو الجريزوفولفين. برز أكسيد الزنك (ZnO) كواحد من أكثر المواد الواعدة، نظرًا لخصائصه البصرية والكهربائية، وثباته الكيميائي والميكانيكي العالي، فضلاً عن وفرته في الطبيعة، مما يجعله مادة منخفضة التكلفة مقارنة بأكثر مواد أكسيد الموصل الشفافة المستخدمة حاليًا (TOLو SnO) [00].



الشكل ( 6.I ) :مسحوق OnZ.

I-10-I خصائص اكسيد الزنك :

I-10-I الخصائص البلورية:

ZnO عبارة عن أشباه موصلات مركبة من النوع II-VI، كما ان طبيعتها الأيونية وضعتها في واجهة أشباه الموصلات التساهمية والأيونية. يتبلور اكسيد الزنك تحت تركيبات ( Wurtzite B4) و(Zinc blende B3) و(Nacl B1) ، كما هو موضح تخطيطيًا في الشكل(I. J).



*الشكل (I. 7):* تمثيل التركيب البلوري لa : ZnO هيكل (B3) ، (B1) ، (b) ميكل مزيج الزنك (B3) و (c) هيكل (C).

غالبا ما يتبلور ZnO على شكل هيكل سداسي Wurtzite نظرا لاستقراره الجيد (الشكل c)، ثوابت الشبكة ZnO في درجة حرارة الغرفة ( 300K ) هي a=2495.°A3 و c=2069.°A5 دو كثافة 6.g5\cm<sup>3</sup> و التي تقابل <sup>22</sup> mc<sup>3</sup> في درجة ذرة في c=2069.°A5.



الشكل(8. I): هيكل سداسي Wurtzite ل43] [43].

يحتوي هيكل Wurtzite على خلية أولية ذات ثوابت a و c تعطي النسبة c\a =1.633.حيث إنه ينتمي إلى مجموعة التناظر

41]P63mc]. تحتوي الشبكة السداسية البدائية على أربع ذرات، مواقع الذرات هي:

(0,0,0), (1|3,2|3,1|2) Zn

O: (0,0, u),  $(1 \ 3,2 \ 3,1 \ + u)$ 

u هي المعلمة الداخلية (بدون أبعاد) التي تحدد موقع الذرة الأكسجين في الخلية البدائية وفقًا للاتجاه [ 010][42]. الشكل



الشكل(I. 9): يوضح الخلية الاولية ZnO B4 Wurtzite

يلخص الجدول الأول -1 الخصائص المهمة لأكسيد الزنك [40].

الجدول ( I.1): ملخص خصائص أكسيد الزنك

الشبكة	سداسية، Wurtzite
ثوابت الشبكة	A°3.2495=a
	c\a=1.602
	A°5.2069 =a
المسافة بين <sup>2-</sup> O و Zn <sup>+2</sup> ،	على طول المحور d =1.992A° c على طول المحور
الجوار الاقرب	على المحاور الثلاثة الاخرى d = 975.A°1
الأشعة البلورية للتنسيق رباعي السطوح.	Zn <sup>+2</sup> =0.74A°
	$O^{-2} = A^{\circ} 1.24$
الشعاع الأيوني لـ تنسيق الرابطة التساهمية	0.66 Å = O محايد عايد 1.31 Å حمايد Zn
ثلاثية السطوح	$O^{-2} = 1.38 A^{\circ}$
–الرابطة التساهمية	
–الرابطة الايونية	$Zn^{+2} = 0.60A^{\circ}$

### I-2-10-I الخصائص الكهربائية:

أكسيد الزنك (ZnO) هو مادة ثنائية من النوع (II-VI)، بما فجوة كبيرة تصل إلى 2 3.3 [3]، قد تختلف قيمة فجوة النطاق هذه اعتمادًا على وضع التحضير ومعدل المطعمات، بين V 3.30 و 2 3.30 في الممارسة العملية يتم الحصول على شبه الموصلية من النوع n فقط عن طريق المطعمات. يمكن أن تكون معدلات المنشطات التي تم الحصول عليها عالية جدًا (في حدود <sup>10</sup>20 ذرة /mc<sup>3</sup>)، مما يجعل من المكن تحقيق مقاومة منخفضة جدًا (في حدود Ω.0 )، الموصلية العالية (mc<sup>3</sup>) في 200 ذرة /mc<sup>3</sup>)، مما يجعل من المكن تحقيق مقاومة منخفضة جدًا (في حدود Ω.0 )، الوصلية العالية (mc<sup>3</sup>) في 200 ذرة /mc<sup>3</sup>)، مما يجعل من المكن تحقيق مقاومة منخفضة جدًا (في حدود Ω.0 )، الوصلية العالية (mc<sup>3</sup>)، أو 20.0 )، مما يجعل من المكن تحقيق مقاومة منخفضة جدًا (في حدود α.0 )، الوصلية يالية جدًا (في حدود 10<sup>20</sup>)، كما يجعل من المكن تحقيق مقاومة منخفضة مدار (في حدود α.0 )، الوصلية العالية (mc<sup>3</sup>)، أو 20.0 )، مما يجعل من المكن تحقيق مقاومة منخفضة مدار (في حدود α.0 )، الوصلية العالية (mc<sup>3</sup>)، أو 20.0 )، مما يجعل من المكن تحقيق مقاومة منخفضة مدار (في ددود α.0 )، الوصلية يالية الحد الأقصى للتنقل الذي تم الحصول عليه في بلورات CnO المقيقة من 20 إلى 30 (mo<sup>2</sup>). بالإضافة إلى ذلك، يبلغ الحد الأقصى للتنقل الذي تم الحصول عليه في بلورات CnO المفردة حوالي 200 cm<sup>2</sup>). يالإضافة إلى ذلك، يكون تفاعل التكوين (العناصر المتفاعلة) كما يلى:[40]

$$Zn^{++} + 2\acute{\mathrm{e}} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO$$

الجدول(2.I): بعض الخواص الكهربائية لـ OnZ

مباشرة	طبيعة فجوة النطاق
3.2E <sub>v</sub>	عرض فجوة النطاق عند 4.2K
$3.34 \pm 0.02$	عرض فجوة النطاق عند 300 K
p و n	نوع التوصيل
200 cm <sup>2</sup> \V.s	أقصى تنقل للإلكترونات
$0.28m_0$	الكتلة الفعالة للإلكترونات
$0.60m_{0}$	كتلة الثقوب الفعالة
$3.71 \times 10^{18} \ cm^{-3}$	كثافة الحالات في حزمة النقل BC
$1.16 \times 10^{19} cm^{-3}$	كثافة الحالات في حزمة التكافؤ BV
2.2 $10^7 cm. s^{-1}$	السرعة الحرارية للإلكترونات
$1.5 \ 10^7 cm.  s^{-1}$	سرعة الثقوب الحرارية
10 <sup>6</sup> Ω.cm	المقاومة القصوى
$10^{-1} \Omega.cm$	المقاومة الدنيا

### I-10-I الخصائص الحرارية :

الخصائص الحرارية الرئيسية هي: التمدد الحراري، السعة الحرارية النوعية والتوصيل الحراري.

V التمدد الحراري:

درجة حرارة انصهارZnO هي ~ ° 1975 درجة مئوية. اختلاف درجة الحرارة يؤثر على ثوابت شبكة ZnO يتم تحديد هذه من قبل معاملات التمدد الحراري a<sub>c</sub> و a<sub>c</sub> للتمدد الحراري على طول المحور a وعلى طول المحور c على التوالي. تعتمد هذه المعاملات

على قياس العناصر المتكافئة، ووجود العيوب وتركيز الناقلات الحرة في درجة الحرارة المحيطة

 $a_c = 2.9 \times 10^6 K^{-1}$   $a_a = 4.75 \times 10^6 K^{-1}$ 

✓ السعة الحرارية النوعية :

اهتزازات الشبكة والناقلات الحرة والعيوب في المواد لها تأثير على السعة الحرارية النوعية لأكسيد الزنك، قيمة السعة الحرارية النوعية المقاسة تساوي 40.3 mol.J<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

✓ التوصيل حراري:

هذه خاصية أساسية، ولا سيما لتوظيف المركبات في درجة حرارة عالية. الموصلية الحرارية المقاسة لـ ZnO. تأخذ القيم بين: 0.6 و 1 (W/ cm. K) [43].

I-4-10 - الخواص الضوئية :

اكسيد الزنك هو شبه موصل شفاف في المنطقة المرئية مع فجوة كبيرة مباشرة تبلغ V 3.37 . وطاقة إكسيتون تبلغ ، 60 meV إذا امتص إلكترون من عصابة التكافؤ طاقة كافية للوصول إلى عصابة النقل، يحدث زوج ثقب الإلكترون. يؤدي إعادة تركيب زوج الثقوب الإلكترونية إلى انبعاث فوتونات لها طاقة مقابلة للفجوة الضوئية، بالإضافة إلى ذلك، فإن الانبعاث المرئي ناتج عن العيوب التي تخلق طور إلكترونيات منفصلة في النطاق الممنوع، منها ثلاثة انبعاثات رئيسية منها: - الانبعاث الاخضر ( nn 500 - 515): يُنسب إلى إجازات الأكسجين. - الانبعاث الأصفر البرتقالي (nn 750 - 600): ينسب الى الاكسجين البيني او الى مجموعات الهيدروكسيل. - الانبعاث الخمراء ( nn 500 - 600): ينسب الى الزيادة في الاكسجين.

تعزز هذه الخصائص البصرية تصنيع الخلايا الشمسية، الثنائيات LED، الثنائيات UV-LED وأجهزة الكشف الضوئية [43] الجدول(I-E): بعض الخصائص الضوئية لZnO . [40]

النفاذية	عرض نطاق	معامل	معامل	معامل	ثابت العزل
	إكسيتون	الانكسار عند	الانكسار عند	الامتصاص	الكهربائي
		nm590	nm560		
90%<	meV60	2.029-2.013	1.9-1.8	10 <sup>4</sup> cm <sup>-1</sup>	$arepsilon_{//} = 8.7$ $arepsilon_{\perp} = 7.8$

#### II-II- تطبيقات ZOn[98]:

هناك العديد من التطبيقات التي تستخدمZnO في كثير المجالات التي سنذكر من بينها:

#### • الخلايا الشمسية

أحد الحلول لزيادة كفاءة الخلايا الكهروضوئية هو تكامل أسلاك ZnO النانوية كأشباه موصلات من النوع n في ذلك لتوسيع منطقة التفاعل الفعال مع الضوء. في مثل ذلك، عن طريق اضافة لمطعمات الأسلاك النانوية مع جزيئات الصبغات النانوية، يمكننا أيضًا توسيع أطيافها امتصاص الضوء، مما يزيد أيضًا من اكتساب هذه الخلايا.



الشكل (10. I) :رسم تخطيطي لخلية شمسية مصنوعة من أسلاك نانوية من أشباه الموصلات من النوع n ZnO ، وهي صبغة CdSe ، وأشباه الموصلات CuSCN من النوع P.

مولدات كهرباء

تطبيق آخر لأسلاك النانويةZnO هو تحويل الطاقة تحويل ميكانيكي إلى طاقة كهربائية باستخدام خصائصها الكهر ضغطية، هذا النوع يمكن ان يقوم بتغطية السطح بألياف Kevlar التي يمكن للمرء أن ينسج بما جيل جديد من الملابس من أجل استعادة طاقة الحركة جسديًا. يتم أيضًا استغلال الخصائص الكهر ضغطية للأسلاك النانوية ZnO في حالة المولدات النانوية الحالية الكهر ضغطية، وذلك عن طريق تحويل الطاقة تحويل ميكانيكي إلى طاقة كهربائية ، وذلك بفضل التشوه السهل لهذه الأسلاك النانوية الشكل(I. 11). فتحت هذه التطبيقات مجالًا جديدًا للبحث يسمى piezotronics. الذي يدرس اقتران أشباه الموصلات وخصائص كهر ضغطية معينة المواد.



ا**لشكل(11.***I*):مولد نانوي للتيار الكهربائي على أساس أسلاك ZnO النانوية

• الثنائيات الباعثة للضوء

منذ الإنجاز التجريبي لانبعاث الليزر ZnO في فائق البنفسجي (UV) في درجة حرارة الغرفة، يتم إجراء أبحاث مهمة حاليًا لحل مشكلة p-doping لـ ZnO ، وهو أمر ضروري للإدراك تقاطعات PN التي سيتم من خلالها تطوير الليزر والثنائيات الانبعاث الكهربائي في الأشعة فوق البنفسجية.

• مجسمات كيميائية وكاشفات ميكانيكية

يحتويZnO على خصائص أخرى مثيرة للاهتمام للتطبيقات التكنولوجية، مثل امتصاص السطح، في الواقع تختلف الموصلية الكهربائية لهذه المادة باختلاف طبيعة وكمية الأنواع الكيميائية التي يمتصها سطحها، ومن هنا بالإضافة إلى مستشعر المواد الكيميائية أو الرطوبة. كما أنما تستخدم في أجهزة كشف الحركة بسبب خصائصها الكهرضغطية.

طبقات زجاجية ذكية وطلاء مضاد للأشعة فوق البنفسجية

يتمتع ZnO بخصوصية امتصاص الأشعة فوق البنفسجية (UV)، حينما يكون شفاف للضوء المرئي ، ومن ثم تطبيقه كطبقة واقية من الأشعة فوق البنفسجية، وقد ثبت أن أغشية ZnO الرقيقة تظهر خصائص كهربائية لونية. لديهم القدرة على تغيير اللون بشكل عكسي تحت التطبيق جهد كهربائي هذا التغيير في اللون له تأثير تعديل خصائص انتقال الضوءZnO [39].

### I-12-I الدراسات البحثية:

# TnO الغير مطعم: − 1−12−I

الجدول(4.I):عدد الدراسات لZnO الغير مطعم بدلالة عدد السنوات

2008	2007	2006	2005	2004	2003	2002	2001	2000	السنوات	عدد
1577	1329	1448	1142	725	725	468	561	425	الدراسات	عدد ا
2019	2018	2017	2016	2015	2014	2013	2012	1011	2010	2009
4537	4193	3957	3487	3189	3046	2883	2444	2218	1897	1731

ZnO بالنسبة لZnO المطعم:

بدلالة عدد السنوات	مطعم	ZnO الغير	الدراسات ل	ا <b>لجدول(5.I</b> ):عدد
--------------------	------	-----------	------------	--------------------------

2008	2007	2006	2005	2004	2003	2002	2001	2000	عدد السنوات	
868	696	841	592	366	386	247	264	226	ات	عدد الدراس
2019	2018	2017	2016	2015	2014	2013	2012	2011	2010	2009
2810	2569	2347	2015	1844	1771	1654	1389	1291	1076	938

• رسم المنحنيات:



ا**لشكل(12.I**):منحنى يوضح عدد الدراسات البحثية ل ZnO المطعم والغير مطعم بدلالة عدد السنوات.
I-13-I أمثلة عن بعض الدراسات البحثية :

بعض المقالات المتعلقة بالدراسة البحثية للأفلام الرقيقة ل ZnO النقى و المطعم

بعض الدراسات البحثية حول ZnO النقى :

[44] - قام A.BALTAKESMEZ وأخرين: بوضع جزيئات الذهب النانوية (AuNPs) تنموا على ركيزة p-Si من أجل التحقيق في آثارها على البصريات، الخصائص الكهربائية والهيكلية للأغشية الرقيقة ZnO المترسبة كهربائياً وإنتاج p-Si بحر العراب العربي المعربي من الخريزة عالم المعربي المعربي من المعربي المعربي المعربي المعربي المعربي المعربي المعربي معلى الركيزة ZnO المعربي معلى الركيزة AuNPs على الركيزة aduNP المعربي معربي المعربي معربي المعربي معربي المعربي معربي المعربي معربي المعربي معلى الركيزة AuNPs المعربي معربي المعربي معربي معربي معربي معربي معربي معربي المعربي معربي معربي المعربي معربي معربي المعربي معربي معربي معربي معربي معربي معربي معربي المعربي معربي معربي معربي معربي معربي المعربي معربي المعربي المعربي المعربي المعربي المعربي معربي المعربي معربي المعربي ال

[45]-قام C.Li وأخرين: قاموا بدراسة أشكال الضرر، تألق العتبة في أغشية منZnO عبر نبضات ليزر فيمتوثانية. في نفس الوقت تم قياس الانعكاسية والنفاذية بواسطة تقنية مسبار المضخة في تأثيرات وأطوال موجية مختلفة للمضخة. تشير النتائج إلى أن الانتقال على مرحلتين هو آلية الضرر السائدة، والتي تشبه تلك الموجودة في فجوة النطاق الضيقة أشباه الموصلات. معدل فقدان الطاقة المقدر لإلكترونات التوصيل هو 5.eV1\ps

[46] - قام Goyal Ankit وأخرين: باستخدام تقنية الانحلال الحراري بالرش محلية الصنع لتحضير الأغشية الرقيقة من ZnO، ثم ترسيب فيلمها على طبقة زجاجية باستخدام aq.Zncl. حيث تم إجراء تحليل TRD و XRD للتحليل الهيكلي. يُظهر تحليل XRD الطبيعة متعددة الكريستالات للعينات ذات الطور النقي تشكيل – تكوين. يوضح تحليل SEM أن الغشاء الرقيق ZnO يحتوي على شكل بيضاوي وجزيئات على شكل قضيب. يتم قياس المقاومة كدالة لدرجة الحرارة (درجة حرارة عالية) [47] - قام M.Wang وأخرين: بتصنيع أغشية رقيقة كهر ضغطية ZnO مؤهلة بطريقة الحرارة العالجة الحرارية (درجة حرارة التسخين المسبق ودرجة حرارة التلدين) وخصائص الجودة للأغشية الرقيقة الكهر ضغطية ZnO حرارة المعالجة الحرارية (درجة حرارة التسخين المسبق ودرجة حرارة التلدين) وخصائص الجودة للأغشية الرقيقة الكهر ضغطية ZnO (اتجاه المحور 2، المتبقي تم فحص الإجهاد وحجم الحبيبات والخشونة والمقاومة. يتم إنتاج التركيب الكيميائي للمادة الأولية محلول (اتجاه المحور 2، المتبقي تم فحص الإجهاد وحجم الحبيبات والخشونة والمقاومة. يتم إنتاج التركيب الكيميائي للمادة الأولية محلول (اتجاه المحور 2، المتبقي تم فحص الإجهاد وحجم الحبيبات والخشونة والمقاومة. يتم إنتاج التركيب الكيميائي للمادة الأولية محلول النيتروجين والمادة الوسيطة في عملية تسخين الأفلام تم تحليلها بواسطة TGA-SDT4 و TGA-SDT7. كان اتجاه المحور 2 والضغط المتبقي للفيلم الرقيقر ZnO . تم تحديده بواسطة XRD محمل والخشونة والمقاومة. يتم إنتاج التركيب الكيميائي للمادة الأولية علول المتبقي وللمادة الوسيطة في عملية تسخين الأفلام تم تحليلها بواسطة TGA-SDT4 و TGA-SDT4 و TGA-SDT4. كان اتجاه الحور 2 والضغط المتبقي للفيلم الرقيقر ZnO . تم تحديده بواسطة XRD محمل محرارة التسخين الأفلام تم تحليلها بواسطة وتقدير الأشكال والخشونة وحجم الحبوب بواسطة AFM. تم قياس خصائص V–I باستخدام نظام توصيف أشباه الموصلات. تظهر النتائج التجريبية أن اتجاه الحور 2 يتم تحديده عن طريق تم قياس خصائص V–I باستخدام نظام توصيف أشباه الموصلات. تظهر النتائج التجريبية أن اتجاه الحور 3 يتم تحديده عن طريق التسخين المسبق و درجات حرارة التلدين، وأن الإجهاد المتبقي، وحجم الحبوب، وخشونة ومقاومة الأغشية الرقيقة ZnO تتأثر بشكل أساسي بدرجة الحرارة الصلب. تم تحضير غشاء رقيق كهربي ضغطي ZnO مؤهل باستخدام العنيشية الوقيقة. تم حرارة التلدين، على 200 مع درجة حرارة التلدين 700 درجة مئوية من أجل 200 درجة حرارة التلدين 700 درجة مئوية مرع مناء رودة حرارة التلدين 400 درجة مئوية من أجل 200 درجة حرارة التلدين 700 درجة مئوية 300 درجة من أجل 200 درجة حرارة التلدين 700 درجة مئوية من أجل 200 درجة محرارة التلدين 700 درجة مئوية 300 درجة معرارة 200 درجة معروم 200 درجة معرارة منها 200 درجة مردة من أحل 200 درجة حرارة التلدين 700 درجة مئوي 700 درجة منوية 300 د

[48] – قام P.Murkute وأخرين: بدراسة انضغاطية لتأثير التلدين محيطة على قمة إكسيتون مرتبطة بالمانحين، إكسيتون -إكسيتون وتشتت إلكترون – إكسيتون باستخدام قياس درجة حرارة منخفضة (18 كلفن) لم يتم فهمه جيدًا بعد. نحن أبلغت عن أنها مهيمنة على قمة exciton المرتبطة بالجهة المانحة مع أدنى نصف عرض كامل أقصى قيمة (~ 4.48 نانومتر) للتلدين في محيط أكسجين. الصلب المحيطة بقوة أثرت على الخصائص الأولية للفيلم وقد أبلغنا عن انخفاض في الأكسجين شغور مع التلدين في محيط الأكسجين. أظهر هذا العمل أن تأثير خارج الموقع تلدين المحيط عند انبعاث الإكسيتون لأغشية وبالتالي توفير أداة لتعزيز الخصائص البصرية والعنصرية للفيلم.

• بعض الدراسات البحثية حول ZnO المطعم :

[49] – قام L.Xu وأخرين: بترسيب أغشية ZnO الرقيقة المطعم ب Sr بواسطة طريقة المقياس الطيفي المرئي للأشعة فوق الهيكلية والبصرية بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD)، المسح المجهري الإلكتروني (SEM)، القياس الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية والتألق الضوئي (PL)، على التوالي. تظهر النتائج أن مستويات Sr-doping المناسبة يمكن أن تحسن الجودة البلورية وأداء انبعاث الأشعة فوق البنفسجية لأغشية ZnO الرقيقة وقمع انبعاثاتما المرئية. هذا ربما يكون ناتجًا عن انخفاض عيوب النقطة مثل شغور الأكسجين وما إلى ذلك بسبب تعاطي المنشطات. علاوة على ذلك، وجد أيضًا أن هناك قيمة تشبع لتركيز منشطات Sr في ZnO ترسبت الأغشية الرقيقة باستخدام نظام sol المعد، وذلك لأن كلوريد السترونتيوم المشوب هو قليل الذوبان في الإيثانول.

[50]- قام D.Kim وأخرين: بفحص ترسيب البخار الكيميائي ذو الضغط المنخفض (LP-CVD) للغشاء الرقيق ZnO المطعم ب Al من أجل قطب كهربائي شفاف للخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة. بالنسبة لـ LP-CVD، تم استخدام داي إيثيل زنك وثلاثي ميثيل ألومنيوم كسلائف Zn وAl على التوالي، بينما تم استخدام الماء النقي كمتفاعل. سطح محكم ذاتيًا تم الحصول عليها ، مما أدى إلى زيادة عامل الضباب لتصل إلى 35٪. بناء على التوصيف من الأغشية الرقيقة LP-CVD ZnO

[51]-قام E.K.Kima وأخرين: بدراسة الخواص المادية والكهربائية للغشاء الرقيق ((ZLO) (ZLO) الطعم بLi مع اختلاف درجة حرارة التلدين. في عينة 500 درجة مئوية، أظهر فيلم ZLO اتجاه محور ج محدد جيدًا (200) وخاصية نصف العرض الكامل ذات العرض الكامل تبلغ 0.25 درجة مئوية. أظهرت الخواص الكهربائية للأغشية الرقيقة ZLO أن مقاومة نوعية ممتازة 1.5\*1011 سم. أخيرا، خصائص التردد ZLO وقيقة أظهر فيلم FBAR، وفقًا لدرجة حرارة التلدين، تحسنًا في خسارة العودة من 24.48 إلى 30.02 ديسيبل dB بتردد طنين 1.17 جيجا هرتز GHz.

#### الخلاصة:

لقد تطرقنا في هذا الفصل إلى أنصاف النواقل ومختلف خصائصها وأنواعها. ثمّ عرجنا بالدراسة على الأكاسيد الناقلة الشفافة حيث تم التعرف على أبرز خصائصها الضوئية و الفيزيائية وبعض تطبيقاتها، ثم تخصصنا بالدراسة حول أحد هذه الأكاسيد الناقلة الشفافة وهو أكسيد الزنك ZnO حيث تم التعرف على مختلف خصائصه البلورية، الكهربائية، الحرارية والضوئية وبعض تطبيقاته وفي الأخير قمنا بدراسة بحثية حول أكسيد الزنك المطعم والغير مطعم.

قائمة المراجع

[3] د. يسرى مصطفى، د. الحسينى الطاهر، "مقدمة في فيزياء أشباه الموصلات"، موقع ألفريد في الفيزياء، طبعة(2017).

S. S AL – Rawi; S.J. Shakirand; Y.N. Hussan; "Solid State [4]

Physics"; Publishing of Mousal University Arabic Version; (1990).

[5] J.C. Philips,"Bands and Bands in Semiconductor"; Acadenic Press New York and London;(1973).

[6]B.G.Streetman;"Solide State Electronic Devices"; University of texas at Austin;Dep of electrical et Computer Engineering;Printce.Hall of Hndia;New Delhe (1997).

[7]V. A. Bruk; V. V. Garshenin et A. I. K.Wroov; "Semiconductor Technology"; Translated from Russia by A.Ulaynove; Mirpullishers; Moscow; (1969).

[10]يحي نوري جمال "فيزياء الحالة الصلبة" مطبعة جامعة الموصل،(1990).

[11]S.O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", .Mc Graw-Hill, New York(2002).

[12]م . مؤيد فايز القواسمة، "أشباه الموصلات"، مكتبة المجتمع العربي، ص 20.

[13]B. L. Sharma and R.K. Purohit, "Semiconductor Hetrojuction", Pergamon Press, (1974).

[16]A-MADAM;M.P. Show; "The physics and application of amorpheous Semiconductor"; Academic press; San Diego; (1986).

[17]M.G. Yousif "Solid state physic", Published by Baghdad university, Baghdad, (1989).[18]M.OHRING; "Material Science of thin films"; Academic Press; San Digo; P.1-24; (2002).

[19]D.A.NEAMEN; "Semiconductor physic and devices". Published by Mc Graw-Hill; P.1-23; (2003).

[20]B.L.MATTES;"Polycrystalline and amorphous thin films and devices"; Academic Press; San Diyala; (2014).

[21]س. فطيمة، ص. حنان، "تحضير و دراسة الأغشية الرقيقة لكبرتيد الرصاص (Pbs) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي"،مذكرة ماستر أكاديمي،جامعة الوادي، 2018.

[22]F.J.YUSTA,M.L.HITCHMAAN and S.H.SHAMLIAN; CVD preparation and characterization of thin dioxide films for electro-chemicol application",J.Mater.Chen,Vol7,p1421 (1997).

[23]J.Ebothè;A.EL Hichou;P;Vautrol;M.Addou;"Flow Rat And Interface Roughness of Zino Oxide Thin Films Deposition By Spray Pyrolysis Technique".Journal of Applied physic; Vol 93;Pp 632-637;(2003).

[24]K.BADEKER,Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Fore of Sone Metallic Compounds, Ann.phy-Vol 22,p749,(1907).

[25]N. Boubrik; "Comparison des effets antireflets du (SnO<sub>2</sub>) et ZnO utilises comme couche antireflet sur les proprietes de la cellule a homo-jonction";Memior magister;Universite Mouloud Mammeri Tizi-ouzou;(2013).

[26]EL.H.CHAREF, "Détermination des Caractéristique. Optiques des couches Minces ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique", CENTRE UNIVERSIT AIRE D'EL-OUED (2013).

[27]T.K.SUBRAMANYAM,B.SRINIVASULU and S.UTHANNA, "Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures", Crystal Research Technology, Vol 35, p1193-1202,(2000).

[28]O. Bousso Um; "Etude de l'effet d'une Cellule Solaire au Silicium "; Thèse de Magister; Université Mouloud Mammeride Tizi-Ouzou; (2011).

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

[30]B. G. Streetman; "Soiled state Electronic Devices"; University of Texas at Austin; Dep. of Electrical and Computer Engineering; Printce-Hall of India; New Delhi; (1997).

[31]K. L. MENOUR, "Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD", THESE, Université Mammeri TIZIOUZOU,(2011).

[32]حيدر غازي لازم، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الكادميوم المشوبة بأوكسيد الفضة"، رسالة ماجستير، جامعة المستنصرية،(2013).

[33] M. K. Jayarajetal, "BULL.Mater"-Sci. 25,3,227.2002.

[34]S. Major. A. Banerinjee, and K. Chopra, "Highly trqnspqrand and conducting indiumdoped Zinc oxide films by sprays is", thin solid films, vol 108 no.3,pp(333-340),1983.

[35]B. G. STREETMAN and S. BANERJEE, "Solid state electronic devices", Prentice hall, New Jersey, (2000).

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

[37]B. L. MATTES, "Polycrystalline and amorphous thin films and devices", Academic press, San Diego,(1980).

[38]G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M.Di Battista, and A. Vasiliev "Peculiarities of SnO<sub>2</sub> thin films deposition by spray pyrolysis for ges sensor application, "Sensors and Actuators B:Chemical,vol.77,no.1-2pp(244-252),2001.

[39] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires Université d'El oued .2013.p1

[40]A .DE/RBALI, " L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO)" mémoire de magister, univ Mohammed Khaider – Biskra, alger,(2011), p1 p15-16-17-18

[41]A. Mosbah," ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC" thèse de doctorat, univ mentouri Constantine, Algérie, (2009) P 1- 34-35

[42]A. Boulassel, " Synthèse par Co précipitation et caractérisation des nano poudres de l'oxyde de zinc .Etude de l'effet de dopage et de la température de calcination "; thèse de magister, univ de Jijel, Algérie, (2012) p1 –p10.

[43] H. Guendouz, "Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc Codopé aluminium-étain par la technique sol-gel spin casting"; thèse de doctorat, univ de Jijel, Algérie, (2019), p4-7.

[44] A. BALTAKESMEZ, A. YENISOY, S. TÜZEMEN, E. GÜRA.,2018- Effects of gold nanoparticles. on the growth of ZnO thin films and p-Si/ZnO heterostructures, ELSEVIER Ltd, (74),P 249–254.

[45] C. Li, D. Feng, T. Jia, H. Sun, X. Li, S. Xu, X. Wang, Z. Xu.,2005- Ultrafast dynamics in ZnO thin films irradiated by femtosecond lasers, ELSEVIER Ltd, (136), P 389–394.

[46] Ankit Goyal, S. Kachhwaha .,2012- ZnO thin films preparation by spray pyrolysis and electrical characterization, ELSEVIER B.V,(68),P 354-356.

[47] M. Wang , J. Wang ,W. Chen , Y. Cui , L. Wang.,2006- Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol-gel method, ELSEVIER B.V , (97),P 219–225.

[48] P. Murkute, H. Ghadi, S.Sreedhara, S. Chakrabarti.,2019- Detailed investigation of photoluminescence, structural, and elemental properties of ZnO thin films under various annealing ambient, ELSEVIER Ltd, (136),P 106310.

[49] L. Xu, S. Xiao, C. Zhang, G. Zheng, J. Su, L. Zhao, J. Wang,2014- Optical and structural properties of Sr-doped ZnO thin films, ELSEVIER B.V, (148), P 720-726.

[50] D. Kim, I. Yun, H.Kim.,2010- Fabrication of rough Al doped ZnO films deposited by low pressure chemical vapor deposition for high efficiency thin film solar cells, ELSEVIER B.V, (10) S459–S462.

[51]- E. K. Kima, Y. S. Kim, 2007- The effect on the annealing temperature of Li doped ZnO thin film for a film bulk acoustic resonator, ELSEVIER Ltd, (42),P 343–347.

الفصل النَّايي طرق ترسيب ومعاينة الأغشية

#### مقدمة:

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، التي يصعب الحصول عليها بشكلها الطبيعي. وتعد إمكانية تحضير أكثر المواد الصلبة على هيئة أغشية رقيقة أحدى التقنيات المهمة للحصول على صفات جديدة للمواد التي تصعب مشاهدتها وتحسسها عندما تكون بشكلها الكتلي الطبيعي. ساهمت تقنية الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية. [1]

### 1-II مفهوم الطبقات الرقيقة:

يستعمل مصطلح الأغشية الوقيقة لوصف طبقة، أو طبقات عديدة (Layers) من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرومتر واحد، أو عدة نانومترات [1]. من حيث المبدأ تعتبر الطبقة الرقيقة (C.M) من مادة معينة عنصرًا من تلك المادة تم تقليل أحد أبعادها (سمكها) بشكل كبير، وبالتالي فأنه يختلف من بضعة نانومترات "nm " إلى بضعة ميكرو مترات "m" " (عادةً ما يكون سمك هذه الطبقات (من 10 ... الى no 01)[2]. ولأنما رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل (الزجاج، أو السيلكون، أو بعض الأملاح، أو البوليمرات) [1]. الفرق الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة وفي حالة الطبقة الرقيقة. حيث في الحالة الصلبة نتجاهل بشكل عام دور الحدود في الخصائص بينما في فيلم رقبق التأثيرات مرتبطة بالأسطح الحدودية التي قد تكون سائدة. من الواضح تمامًا أنه كلما انخفض السماكة زاد تأثير الأبعاد الثنائية. على عكس ذلك عندما يتجاوز سمك طبقة رقيقة الحد الأدى فيصبح تأثير الشمك ضئيلًا وستستعيد المادة خصائصها جيدًا. السمة الأساسية الثانية للفيلم الرقيق هي أنه مهما كان الإجراء المستخدم في تصنيعها، يتم دائمًا ربط طبقة رقيقة ب (الركيزة) التي بُنيت عليها. وبالتالي فان الركيزة تؤثر بشدة على الخصائص والخواص الهيكلية للطبقة المترسبة فيه. فان الركيزة تؤثر بشدة على الخصائص والحواص الهيكلية للطبقة المترسبة فيه. [2].

عموما يعد ترسب الطبقات الرقيقة على مختلف الركائز خطوة أساسية في غالبية التكنولوجيا الحديثة، هناك عدة طرق لتصنيع المواد (أشباه الموصلات، المعادن، العوازل، الإيتوكسيدات،...). يستدعي ثلاثة مكونات مختلفة، وهي( الركيزة – المنبع – الوسط) كما هو موضح في الشكل(I.II) [3].



الشكل (1.II) :عملية ترسيب الأغشية الرقيقة.

- المنبع ( Une source): تتركز المادة المراد ترسيبها في بوتقة، لوحة معدنية.
- الركيزة (Un substrat): إنه الجزء المراد تغطيته، وهنا تكمن ظاهرة التركيز.

– الوسط (Un milieu): إنحا المسافات بين المصدر والركيزة، وهي مقر ظاهرة نقل المادة، يمكن أن تكون مقر التفاعلات الكيميائية التي التدخل بين ذرات المادة المراد ترسيبها والغاز التفاعلى[3].

### II-2- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لتشكيل طبقة رقيقة على سطح صلب (الركيزة) يجب أن تمر جزيئات مادة الطلاء عبر وسيط موصل حتى تلامسها الركيزة. عند الوصول من الركيزة، يلتصق جزء صغير من جسيمات الطلاء (بفضل قوى Van der Waals) أو تتفاعل كيميائيًا مع الركيزة. يمكن أن تكون الجسيمات ذرات أو جزيئات أو أيونات أو أجزاء من الجزيئات المتأينة. كما يمكن أن يكون وسيط النقل صلبًا أو سائلًا أو غازيًا أو مفرغًا[4].

أ / صلب: في هذه الحالة تكون الركيزة على اتصال مع المادة الصلبة، حيث تنتشر الجسيمات فقط من المادة الصلبة نحو الركيزة و هي التي تشكل الطبقة. في كثير من الأحيان يصعب جدا الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التلامس بين المواد الصلبة على سبيل المثال: انتشار الأكسجين من السليكا لتكوين طبقة 2 SiO رقيقة على ركيزة من السيليكون.

ب / وسط سائل: يمكن استخدامه بسهولة من الحالة الأولى، لأن المادة قابلة للاستخدام أكثر تنوعا في هذه الحالة (المرحلة السائلة، والكهروكيميائية، سول جل). ج / **الغاز او الفراغ**: ترسيب CVD الفرق بين الوسط الغازي و الفراغ هو متوسط العبور الحر للجسيمات[4].

II -3- الية ترسيب الاغشية الرقيقة:



تحتوي جميع عمليات ترسيب الأغشية الرقيقة على أربع خطوات متتالية، كما هو مبين في الشكل (2.II).

الشكل(2.II): رسم تخطيطي لمراحل عملية تصنيع الأغشية الرقيقة[5].

#### I-3-II المصدر:

والذي يشكل المادة الأساسية للفيلم الرقيق المراد عمله، يمكن أن يكون مادة صلبة، سائل أو بخار أو غاز. عندما تكون المادة صلبة يتم نقلها إلى الركيزة عن طريق التبخير الحراري، قذف الالكترونات، او الاستئصال بالليزر او الرش بالأيونات الموجبة. كل هذه الطرق يصنف تحت اسم ترسيب البخار الفيزيائي PVD[5].

### : النقل -2-3-II

في مرحلة النقل يعتبر انتظام تدفق الأنواع القادمة لسطح الركيزة عنصر مهم، حيث يمكن أن تؤثر عدة عوامل على ذلك التوحيد وتعتمد على البيئة التي يتم فيها النقل (فراغ كبير أو سائل، غازات بشكل رئيسي)[6].

### II-3-3-II الترسيب:

الخطوة الثالثة في عملية إنتاج الأغشية الرقيقة هي ترسيب فيلم على سطح الركيزة. تمر هذه المرحلة بمراحل التنوي و التحام. يتم تحديد سلوك الترسيب من خلال المصدر وعوامل النقل وكذلك من خلال الشروط الرئيسية الثلاثة لسطح الركيزة[5]. العديد من المعلمات تدير سلوك الترسيب مثل: العوامل المصدر و النقل و كذلك الظروف الرئيسية لسطح الركيزة (خشونة، مستوى التلوث، والإمكانات الكيميائية مع المواد الواردة، وتفاعلية المواد التي تصل إلى هذا السطح، معامل الترابط أو الالتصاق، الطاقة الحادث على السطح وكذلك درجة حرارة الركيزة)[6].

**II-4-3-II** التحليل:

هي الخطوة الأخيرة في عملية التصنيع و هي الحاجة إلى تحليل الغشاء[5]. المستوى الأول من التحكم في المواد هو إجراء قياسات مباشرة لخصائصه الهامة. إذا كانت نتائج التحليل غير كافية فمن الضروري اللجوء إلى تجارب محددة تجعل من الممكن إزالة أي غموض لعملية معينة[7].

II-4- مراحل تشكل و نمو الاغشية الرقيقة:

تتم جميع عمليات الأغشية الرقيقة في ثلاث خطوات:

- إنتاج الأنواع الأيونية والجزيئية والذرية المناسبة.
  - نقل هذه الأنواع إلى الركيزة.

يتم التكثيف على نفس الركيزة إما مباشرة أو من خلال وسيط تفاعل كيميائي أو كهروكيميائية لتكوين الرواسب الصلبة، هذه
 الخطوة الأخيرة غالبًا ما يمر بثلاث مراحل: التنوي والاندماج ثم النمو [8].

### II-4-II التنوي:

في هذه المرحلة يظهر على الواجهة العلوية للركيزة تجمعات عناصر صغيرة من المادة المترسبة ترافق هذه الظاهرة أو هذه المرحلة تغيرات تطرأ على حالة المادة، بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يسمى بالتجمعات وتسمى أيضا بالأنوية المنشأة كما هو موضح في الشكل (3.II)[8].



الشكل(3.II): رسم تخطيطي لنواة الأغشية الرقيقة: (أ) وصول الذرات على ركيزة(ب) مورفولوجيا الركيزة[4].

# II-4-II الاندماج:

تنمو النوى في الحجم ولكن أيضًا في العدد حتى تصل إلى الكثافة التنوي الأقصى. هذا بالإضافة إلى متوسط حجم هذه النوى وتسمى أيضًا الجزر الصغيرة. يمكن أن تنمو النواة بالتوازي مع الركيزة من خلال ظاهرة انتشار المساحة السطحية للأنواع التي تم رشها. يمكن أن تنمو أيضًا بشكل عمودي على الركيزة بمساهمة الأنواع التي يتم رشها. بشكل عام يكون النمو الجانبي في هذه المرحلة أكبر بكثير من النمو العمودي. الشكل(4.II) يمثل مرحلة الاندماج[4].



الشكل(4.**II**): رسم بياني يمثل الاندماج.

### **II-4-II** النمو:

وهي الخطوة الأخيرة في عملية صنع الفيلم أي الجزر الصغيرة تبدأ في التجمع. لتشكيل جزر أكبر. بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملئ الفجوات () و ذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة ...، لا تزال هذه الجزر الصغيرة تنمو تاركة قنوات وثقوبًا على الركيزة.



الشكل(5.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة : ( أ) الخطوة الاخيرة للالتحام، (ب) نمو الطبقة الرقيقة[4].

### II-5- طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

الطرق الرئيسية المستخدمة لتصنيع الأغشية الرقيقة تحت التفريغ هي استخدام تقنية ترسيب البخار الكيميائي (CVD: بخار كيميائي الترسيب) وترسيب البخار الفيزيائي (PVD)[3]. يمكننا تلخيص طرق ترسيب الاغشية الرقيقة في الرسم التخطيطي للشكل(II. 6).



الشكل(6.II): مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الطبقات الرقيقة[9].

### II-5-II- طرق الترسيب الكيميائية:

تقنيات الترسيب الكيميائي في وسط غاز تفاعلي أو في وسط سائل تسمح بعمل الرواسب من الكواشف التي تتفاعل كيميائيًا مع تشكيل فيلم صلب مترسب على الركيزة[10].

# C.V.D) ترسيب البخار الكيميائي (C.V.D):

ترسيب البخار الكيميائي (CVD) هو الطريقة التي تتفاعل فيها مكونات الطور الغازي لتشكيل فيلم صلب يترسب على ركيزة[10]. تسمح طرق CVD بتكوين الرواسب من السلائف الغازية التي تتفاعل كيميائيًا لتشكيل فيلم صلب مترسب على الركيزة.

طرق الترسيب الأكثر استخدامًا هي:

- الترسيب عن طريق التحلل للمركبات الفلزية العضوية (MOCVD) إما عند الضغط الجوي أو عند ضغط منخفض.
- الترسيب بواسطة الانحلال الحراري الهباء الجوي، ويسمى أيضًا "الانحلال الحراري بالرش" من المحاليل المائية أو الكحولية لملح

الزنك؛ تستخدم هذه التقنية على نطاق واسع خاصة للأكاسيد لأن الرواسب يتم إنتاجها في جو عادي.

- ترسيب الطبقة الذرية ALD أو epitaxy ( ALE ) و epitaxy .
- ترسيب البخار الكيميائي بمساعدة البلازما (PECVD)، صور CVD، وترسيب الرحلان الكهربي مؤخرًا لأفلام "الأسلاك النانوية" من ZnO [11].



الشكل (7.II): الرسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD)[12].

# sol-gel): المحلول الهلامي (sol-gel):

عملية هلام التربة هي أحد الطرق الكيميائية لتحضير الأفلام الرقيقة. أولا وقبل كل شيء، هي تطوير معلق مستقر (سول) من كواشف المواد الكيميائية في المحلول[13]. أثناء توليف سول-جل، فإن الكواشف الجزيئية الواردة في محلول البدء ("التربة") يتبلمر وفقًا لآليات مختلفة ويشكل شبكة أكاسيد ("الجل"). تسمح خطوة التجفيف التي تليها المعالجات الحرارية إزالة المركبات العضوية لتكوين مادة الأكسيد غير العضوي[14]. (ثم يتم الحصول على الهير وجيل) عن طريق التبخر البسيط تحت الضغط الغلاف الجوي او (زير وجل). الترسيب نفسه يمكن أن يتم بطريقتين مختلفتين: أ- طلاء بالدوران أو الطرد المركزي: يتكون من صب محلول الصول أو الجل على ركيزة موضوعة فيها بالتناوب بواسطة الدوار.



ب. طلاء الغمس: أقل استخدامًا، يتكون من غمس الكيزة في المحلول المراد إيداعها وسحبها[13].

# II-5-II-5- الرش الكيميائي بالانحلال الحراري:

تقنية الرش الكيميائي التفاعلي هي عملية تقنية للمعالجة وتستخدم في البحث لإعداد طبقات رقيقة وسميكة، تعتبر طريقة معالجة بسيطة للغاية ومربحة نسبيًا (خاصة فيما يتعلق بتكاليف المعدات). إنما تقنية سهلة للغاية لإعداد أفلام من أي تكوين. كما انها لا تتطلب ركائزأو مواد كيميائية عالية الجودة .

وهي تقنية تعتمد على رش محلول يحتوي على ذرات المادة الكيميائية التفاعلية بالاستعانة بضغط الغاز في شكل رذاذ على سطح مسخن بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة (فيل). تتكون المعدات النموذجية لطريقة الرش بالتحلل الحراري من رذاذ المقاوم لتسخين الركيزة وجهاز التحكم في درجة الحرارة ومولد الموجات فوق الصوتية. كما يمكن أن تكون الأفلام التي تم الحصول عليها بمذه الطريقة غير متبلورة أو متعددة البلورات أو أحادية البلورية. خصائصهم تعتمد على:

- معاملات التشغيل للودائع: الضغط والتركيب وتدفق الخليط.
- الكيزة: تركيبها وطبيعتها الكيميائية والمعالجات التي خضعت لها قبل المنبع.
  - ✔ درجة حرارة التشغيل[16].

الشكل (8. II): رسم توضيحي لتقنية sol-gel [15].



الشكل(I. II): رسم تخطيطي لتقنية الرش بالانحلال الحراري[16].

II-5-1- الطرق الفيزيائية للترسيب:

II-5-1-1- الترسيب الفيزيائي للطور البخاري(PVD):

تشمل عمليات الترسيب الفيزيائي للطور البخاري التبخر والرش بجميع أشكاله والإقتلاع بالليزر. تعتمد كل هذه التقنيات على نفس المبدأ، حيث تتكون العملية من ثلاث خطوات أساسية[17]:

- - - تكاثف هذه الأنواع على سطح الكيزة و نمو الطبقة.

من مزايا الترسيب بمذه العملية أنها سهلة التحكم كما أنها لا تحدث تلوت وإن وجد فهو قليل أو معدوم.

# I-1-2-5-II التبخر تحت الفراغ:

يتم الحصول على بخار المادة المراد ترسيبها عن طريق تسخين هذه الأخيرة بطرق مختلفة: فعل جول، الحث (اقتران مولد عالي التردد)، مدفع إلكتروني، شعاع ليزر أو قوس كهربائي. ويتم التبخير إلى تحت فراغ عالي (ما بين <sup>3</sup>-10 إلى <sup>4</sup>-10 باسكال)[18]. غالبا ما يكون من الضروري وضع الركيزة في حركة دورانية أو انتقالية بالنسبة لمصدر التبخر، وذلك لإنتاج رواسب متجانسة ذات سمك موحد. يتم الحصول على نتائج أفضل في حالة الأسطح المتعامدة عمليا مع تدفق البخار[19]. عندما لا يكون الضغط في غرفة الترسيب منخفضا بما فيه الكفاية تكون الرواسب ضعيفة الالتصاق وغالبا ما تكون غير متبلورة[20].



الشكل(10.II): رسم تخطيطي يوضح المبدأ العام لعملية التبخر في الفراغ[21].

أثناء التبخر يتم مواجهة عدة مشاكل أهمها:

- ✓ تفكك الأكاسيد.
- ✔ تفاعل المواد التي يتم تبخيرها مع تلك التي تكون على اتصال بما، إزالة الغازات، التحلل، انفجار الجسيم للمواد المراد

تبخيرها وصعوبة الحصول على طبقات من السبائك لها نفس تركيب سبيكة البداية [22].

### PLD) طريقة الاقتلاع بالليزر (PLD):

تتم هذه التقنية عن طريق تشعيع سطح المادة بشعاع ليزر لاستخراج الذرات التي تبخرت لتتكثف على الركيزة. الشكل(I1.II) يوضح ذلك:



الشكل(11.II):يوضح مبدأ عمل تقنية الاقتلاع بالليزر [23].

ويعتمد الطول الموجي لليزر على المادة المترسبة، وهذا يجعل من الممكن الحصول على سبائك معقدة. ومن هنا تأتي ميزة القدرة على استخدام ضغوط أكسجين عالية وإنتاج بلورات عالية الجودة بسرعة ارتفاع النمو حتى عند درجات الحرارة المنخفضة [22]. من المشاكل التي تتم مواجهتها في هذه التقنية[20] :

- ۶۰۰ بحانس سطح الركيزة التي تغطيها المادة المراد ترسيبها بحذه التقنية صغير جدا.
  - عدم موثوقية الليزر وتكاليفها المرتفعة.

# II-5-2-2-9 الرش المهبطى (الكاثودي):

تستخدم تقنيات الرش بشكل عام لإيداع جميع أنواع المواد: المعادن، المواد المقاومة للصهر، المواد العازلة، السيراميك. بمكن استخدام أنواع مختلفة من التيار: مستمر(DC) أو متناوب (غالبا عند تردد لاسلكي عالي ( 13.6 =RFميجاهرتز). يتمثل مبدأ الرش في قصف سطح المادة المراد ترسيبها بأيونات غاز محايد (غالبا ما يكون الأرجون Ar )، وعند الاصطدام بالسطح تنتقل هذه الطاقة الحركية. يحدث طرد الذرات أو مجموعات الذرات من المادة وتترسب هذه الأخيرة على الركيزة. يتم تأين ذرات الأرجون في غرفة مفرغة يمكن أن تصل إلى <sup>60</sup> Torr. يحدث التفريغ الكهربائي في الغرفة بعد تطبيق جهد بين قطبين مسطحين: كاثود حيث يتم تثبيت هدف المادة المراد ترسيبها، وأنود متصل بشكل عام بالأرض ويحمل الركيزة المراد تغطيتها. يتم تسريع أيونات ( <sup>+</sup>Ar) التي تم إنشاؤها في التفريغ باتجاه الكاثود، وبالتالي تكتسب الطاقة التي تطلقها عند تأثيرها على سطح مادة الهدف. هذا يمكن أن يؤدي إلى طرد التي تترسب على الركيزة[25.2].



ا**لشكل(12.II**): رسم تخطيطي للمغنطرون لرشاش الكاثود: (a)الإلكترون الذي سوف يأين ذرة الأرجون، ينتج التفاعل إلكترونين ('b' (b) ال**شكل(12.II**): رسم تخطيطي للمغنطرون لرشاش الكاثود: (a) الإلكترون الذي سوف يأين ذرة الأرجون، ينتج التفاعل إلكترونين ('b' (b) المحكم ويترق الشكل (b) بإيداعها على الركيزة[26]. بالإضافة إلى أيون أرجون <sup>+</sup> rA (b). يتم تسريع هذا نحو الهدف (c) ويمزق الذرة M السطحية (b) لإيداعها على الركيزة من المشاكل التي تواجهها هذه التقنية نذكر:

الكثافة المنخفضة للبلازما وانخفاض معدل الترسيب أثناء عملية الترسيب بواسطة ترشيح التيار المستمر أو التردد الراديوي[20].

6−II طرق معاينة الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة:

I-6-II- طرق تحديد الخصائص البنيوية:

# XRD)-1−1−1−1 انعراج الأشعة السينية(XRD):

هي التقنية الأساسية المستخدمة في الدراسة البلورية للمواد الصلبة ذات الهياكل المرتبة (البلورات) والتي تتسبب في ظهور الطيف المتقطع المميز للمادة (عكس الغازات والسوائل والمواد الصلبة غير المتبلورة الذي يؤدي سلوكها اتجاه الأشعة السينية إلى ظهور الطيف المستمر عن طريق إعادة الشعاع X الحادث فقط في اتجاهات مميزة معينة)[27]. وهي طريقة تعتمد على حيود الأشعة السينية، والهدف منها هو تحديد التركيب البلوري و الاتجاهات البلورية للمواد التي تم تحليلها. تشكل البيانات المجموعة ما يسمى طيف حيود الأشعة السينية.

# I−1−1−6−II مبدأ انعراج الأشعة السينية:

يعتمد مبدأ التحليل على انعراج حزمة أحادية اللون من الأشعة السينية الساقطة بزاوية θ على عدد من المستويات البلورية المتوازية(hkl) والمتباعدة عن بعضها بمسافة بينية d<sub>hkl</sub>، فتحقق شرط براغ الذي يعتبر القانون الهندسي الذي يعبر عن الحد الأدين من الشروط الواجب توفرها للحصول على حيود بلوري، ويصاغ قانون براغ وفق العلاقة التالية :

$$2d_{hkl}\,\sin\theta = n\lambda \tag{1.11}$$

حيث:

- d<sub>hkl</sub>: المسافة التي تفصل بين المستويات البلورية.
- 6: زاوية حدوث الأشعة السينية على سطح المادة المدروسة.
  - n: ترتيب الإنكسار.
  - λ: الطول الموجى للأشعة السينية [28،27].



الشكل(13.II):مخطط يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة المستويات حسب شرط براغ[27].

تحتوي علاقة براغ على 3 مقادير θ،d<sub>klh</sub> و λ. يتم تحد d<sub>hkl</sub> حسب طبيعة المادة. ولتحقيق شروط الانعراج على عائلة من المستويات (hkl)، يجب أن يكون بالضرورة أحد المستويين ثابت والأخر متغير. يميز لنا اختيار مقدار من المقدارين المتغير طريقتين من طرق حيود الأشعة السينية:

- طريقة لاوي : λ متغير و θ ثابت.
- طريقة البلورة الدوارة وطريقة المسحوق: θ متغير و λ ثابت [27].

# II−6−II−2 – جهاز انعراج الأشعة السينية:

يعتمد مبدأ عمل جهاز انعراج الأشعة السينية على قانون وشرط براغ وكذلك الطيف المتقطع المميز للأشعة السينية، يتكون الجهاز أساسا من منبع للأشعة السينية لتوليد الأشعة السينية الساقطة على العينة المدروسة المحمولة على حامل العينات المناسب تستقبل الأشعة السينية بعد الانعراج في جهاز كاشف فيسجل هذا الأخير شدة الأشعة المنعرجة من العينة[29]. يربط الجهاز بحاسوب( يكون مرفقا ببرنامج خاص بتحليل نتائج انعراج الأشعة السينية) يسجل عليه مخطط انعراج الأشعة السينية ،ثم يتم مقارنة قمم طيف الحيود مع بنك للمعلومات ASTM (الجمعية الأمريكية لاختبار المواد)[30].



الشكل(14.11):مقياس الزوايا ماركة Bruker-AXS، نوع D8 [36].

II−6−II−5 تحديد الخصائص البنيوية باستعمال الأشعة السينية:

### √ ثوابت الشبكة:

ومن خلال علاقة براغ وعلاقات اخرى يمكننا استخراج أبعاد الخلية في السداسي المتراص. فحسب الثوابت الشبكية (a، d، c) من خلال العلاقة التالية[31]:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{4}{3} \left[ \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}$$
(2.11)

وبالتالي نستنتج المعاملات:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta \ (100)} = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$
 (3.11)

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta \ (002)} = 2d_{hkl} \tag{4.II}$$

حيث:

**hkl**: معاملات ميلر.

- في التركيب السداسي المعاملات ( a=b).

وهو معدل نمو البلورات داخل الشبكة البلورية. يرمز له ب (Cs (nm نجده باستخدام علاقة شيرر(Scherrer)كما يلي[32]:

$$C_S = \frac{0.9\,\lambda}{\beta\,\cos\theta} \tag{5.11}$$

بحيث:

λ: الطول الموجي.

θ: زاوية الانعراج.

β: قيمة العرض عند منتصف الارتفاع ب(rad)، وتحسب بالعلاقة التالية:

$$\beta = \sqrt{\beta_{ext}^2 + \beta_{inst}^2} \tag{6.11}$$

بحيث:

βinst: قيمة العرض عند منتصف الارتفاع الناتجة من الجهاز.

# ✓ ✓

كثافة الإنخلاعات (δ) هو مؤشر لجودة التركيب البلوري، وهو مصطلح يطلق على الخطوط التي يظهر بما انخلاع داخل التركيب البلوري للمادة. ويعبر عنه بالعلاقة التالية[7]:

$$\delta = \frac{1}{C_S^2} \tag{7.II}$$

N هي عدد البلورات في وحدة المساحة، وتحسب بالعلاقة التالية:

$$\mathsf{N} = \frac{1}{C_S^3} \tag{8.11}$$

بحيث:

d: سمك الطبقة الرقيقة.

: معدل الحجم البلوري  $\mathbf{C}_{\mathbf{S}}$ 

√ معامل التشكل:

يمكننا من معرفة الاتجاه المفضل لمستوي بلوري (hkl) في الأغشية متعددة التبلور بالعلاقة التالية[34]:

$$R_{I(hkl)} = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}}$$
(9. II)

بحيث:

I<sub>hkl</sub>: شذة الذروة التي تتوافق مع المستويات.

# SEM): المسح المجهري الإلكتروني(SEM):



ا**لشكل(15.II**): رسم تخطيطي للماسح الإلكتروني الضوئي[28].

تم اختراعه في ألمانيا عام 1930 من طرف Knoll و Von Adenne، وتم تطويره من قبل Hillier ،Zworykin و Snyder في مختبرات RCA في الولايات المتحدة عام 1940. يمكننا MEB من الحصول على صور للأسطح لجميع المواد الصلبة. وهي تقنية غير مدمرة في ظل الفراغ وتسمح بالمراقبة السطحية بدقة تتراوح من بضعة الميكرو مترات إلى عشرات الميكرو مترات[28].

# MEB مبدأ عمل –1–2–1–6–II

تستخدم هذه التقنية شعاعا دقيقا يمسح كامل سطح العينة. يؤدي تفاعل الحزمة مع المادة إلى إصدار سطح العينة إلى إلكترونات متناثرة، إلكترونات ثانوية، إلكترونات أوجيه، أشعة سينية وفوتونات.

يحدث هذا التفاعل في حجم على شكل إجاصة (إجاصة التفاعل) يكون حجمه في حدود ميكرون مكعب وبالتالي فهو كبير جدا مقارنة بنقطة التأثير.



الشكل(16.II):رسم تخطيطي لإجاصة التفاعل والتوزيع المكابي للإشعاعات الناشئة المختلفة[28].

تحدد الطبيعة الكيميائية للعينة ورقمها الذري نتيجة التفاعل مع الحزمة الساقطة. ومع ذلك يجب أن تحترم العينات المراد تحليلها:

- التوافق مع الفراغ.
- الموصلية الكهربائية.
- مقاومة شعاع الإلكترون.

يمكن أن يؤدي هذا إلى تعديل العينة أو إتلافها، بالإضافة إلى تلويث المجهر عن طريق تفريغ الغاز. لذلك فإن الأمر بإيجاد الجهد المحدد والظروف الحالية للعينة.

تتكون الصورة الأساسية ل MEB من خليط من نسب متفاوتة من إشارات الإلكترونات الثانوية التي تمكننا من الحصول على تصوير طوبولوجي لسطح العينة، والإلكترونات المبعثرة للخلف التي تعطينا عدة معلومات حول العدد الذري (Z) للعناصر الموجودة في المادة[28].

### AFM): مجهر القوة الذرية (AFM): مجهر القوة الذرية

تم اختراعه عام 1986 من طرف Quate ،Binning و Gerber. أصبحت هذه الطريقة معيارا لدراسة تضاريس العينة مع إمكانية الحصول على دقة المقياس الذري.



الشكل(17.II): رسم تخطيطي لمجهر القوة الذرية[28].

# :(AFM) مبدأ عمل –3–1–2–6–II

العنصر الأساسي لهذه التقنية هو الطرف المرن، الذي يبلغ نصف قطر انحناء نحايته بضع نانومترات. هذا الطرف المركب على رافعة يكون على اتصال بالعينة. يتم إجراء المسح على المستوي (y،x) وكذلك تغيير موضع z بواسطة جهاز كهرو ضغطية يتحكم في موضع العينة، مما يسمح لها بالتحرك في الاتجاهات الثلاث للفضاء x، y، z بدقة وصولا إلى المقياس الذري. يعتمد المبدأ على استخدام قوى تفاعل مختلفة بين ذرات الطرف وذرات سطح العينة. هذه القوى دالة على المقادير الفيزيائية والكيميائية للمواد وبنيتها ومسافة طرف العينة. تباينهم يولد حركة في النقطة. تسجل هذه الحركة باستخدام شعاع ليزر مركز في نحاية الرافعة عمودي الطرف، وينعكس على كاشف ضوئي كما في الشكل(17.11).

أثناء المسح تظل قوة التلامس ثابتة خلال إعادة ضبط الوضع z للطرف باستمرار لمراعاة الخشونة الموجودة على سطح الركيزة، عندما يواجه الطرف المرن عقبة يمكن أن ينحني ويسبب ذلك في تغير الليزر لموضعه في الثنائي الضوئي. تتيح لنا احتمالية z إمكانية إعادة بناء التضاريس ،إعطاء صور لسطح العينات ومعالجة الصور. هناك 3 أوضاع تشغيل في AFM:

- وضع الاتصال.
- وضع عدم التلامس.
- وضع التنصت (عند التلامس المتقطع).

عند التلامس أي عندما تكون قوى التفاعل الرئيسية بين الطرف والسطح وهي قوى تنافر قصيرة المدى. يكون هناك وضعان للتصوير:

- وضع الارتفاع.
  - وضع القوة .

من الممكن تقييم خشونة العينة:

متوسط الخشونة R<sub>a</sub>: وهو متوسط الانحراف لجميع نقاط ملف تعريف الخشونة من خط متوسط

طول التقييم:

$$R_a = \frac{\sum_i Z_i}{n} \tag{10.11}$$

جذر الخشونة التربيعية RMS أو Rq: يعني مربع انحرافات الارتفاع على طول التقييم ويتم قياسه
 فيما يتعلق بالخط المتوسط[28]:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i} Z_{i}^{2}}{n}}$$
(11.11)

# II - 2-6-II طرق تحديد الخصائص الكهربائية:

#### II-2-6-II قياس المقاومة (طريقة النقاط الأربعة):

تستخدم هذه الطريقة للسبائك الرقائق المترسبة على ركيزة عازلة أو معزولة بواسطة تقاطع. يتمثل مبدأ الطريقة في تطبيق أربعة أطراف معدنية للعينة يمكن محاذاتما أو ترتيبها في مربع. يتم استخدام طرفين لتوليد التيار و هما الطرفان الخارجيان في حالة الأطراف المصفوفة أو اثنين من المسابير المتجاورة في حالة المسابير مرتبة في مربع. هذه الطريقة تمكننا من تحديد النسبة: [] \ [[كل]في حالة العينات شبه اللانمائية، النسبة( I \ [[كل]) ترتبط بمقاومة المادة بالعلاقة التالية:

$$\rho = 2\pi S \, \frac{|\Delta V|}{I} \tag{12.11}$$

حيث:

S: المسافة بين نقطتين.



الشكل(18.11): طريقة محاذاة من أربع نقاط: (a) في حالة العينة الضخمة، (b) في حالة العينات اللانحائية[35]. عموما العينات المدروسة ذات أبعاد محدودة والتي يمكن أن تكون بنفس حجم التباعد بين الأطراف، يتم إدخال عامل تصحيحي F في حساب المقاومة. والذي يعتمد على سمك الطبقة والمسافة من الأطراف إلى الحواف في الطبقة .يمكن عرض المنحنيات التي تعطى قيم F لتكوينات الأطراف المختلفة والمقادير الهندسية.

$$\rho^* = F.\rho \tag{13.11}$$

في حالة العينات ثنائية الأبعاد التي يكون سمكها I صغيرا مقارنة بالمسافة بين الأطراف L يتم التعبير عن المقاومة من خلال:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} L \frac{|\Delta V|}{I} = 4.53 L \frac{|\Delta V|}{I}$$
(14.11)

و R بواسطة [35]:

$$R = 4.53 \ \frac{|\Delta V|}{l} \tag{15.II}$$

II - 6 - 2-2- قياسات فعل هول:

تم اكتشاف تأثير هول "الكلاسيكي" من قبل إدوين هربرت هول في عام 1879. القياسات بواسطة هذا التأثير تجعل من الممكن تحديد الخصائص الكهربائية للعينات الضخمة التي لها شكل قضيب. لذلك من الصعب إجراء هذه القياسات على أغشية رقيقة. ونتيجة لذلك وجد L. J. Vander Pauw طريقة تجعل من الممكن إجراء قياسات تأثير هول على الأغشية الرقيقة، ويتمثل مبدأ هذه الطريقة في تحديد المقاومة الكهربائية (ρ) ومعامل هول (HR). يتم تسليط تيار كهربائي I بين جهات الاتصال 1 و 2 في العينة ويتم قياس الجهد بين جهات الاتصال 3 و 4، والمقاومة هي:

$$R_A = V_{34} / V_{12} \tag{16.II}$$

على الجانب الأخر من العينة، يتم تسليط التيار بين جهات الاتصال 2 و 3 ويتم قياس الجهد بين 1 و 4 ، المقاومة هي:

$$R_A = V_{12} / V_{34} \tag{17.II}$$

أظهر Vander Pauw في عام 1958 العلاقة التالية بين R<sub>A</sub> و R<sub>B</sub> لعينة معينة.

$$\exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} R_A\right) + \left(\frac{-\pi d}{\rho} R_B\right) = 1 \qquad (18.11)$$

حيث:

- d: هي سماكة الطبقة التي تم تحليلها.
  - يتم حل هذه المعادلة من خلال:



الشكل(19.11): رسم تخطيطي يوضح إعداد قياس مقاومة الأغشية الرقيقة باستخدام طريقة Van der Paw [28].

حيث :

f: عامل يعتمد على النسبة( RA/RB ). في حالة العينة المتماثلة، والخواص لدينا: RA = RB والحل يعطى:

$$\rho = \frac{\pi . d}{\ln 2} . R_A \tag{20. II}$$

لقياس تأثير هول، تتمثل طريقة Van Der Pauw في استخدام التجميع. يتم إرسال التيار I بين جهاز الاتصال I و 3 ويتم قياس الجهد بين جهات الاتصال 2 و 4 لأول مرة، ويتم تكرار القياس عن طريق تطبيق حقل مغناطيسي B عمودي (موجب أو سالب) على سطح العينة.



الشكل(20.11):رسم تخطيطي يوضح إعداد قياس تأثير هول بطريقة Pew der Van[28].

المقاومات R= V<sub>24</sub>\ V<sub>13</sub> مع المجال المغناطيسي ) محتلفة. أظهر Van Der المقاومات R \ V<sub>13</sub> مع المجال المغناطيسي) مختلفة. أظهر Pauw

$$RH = \frac{d}{B} \left( R - R' \right) \tag{21.11}$$

يسمح لنا ثابت هول RH بتحديد المقاومة الكهربائية ρ التي وحدتما Ω.cm، وكثافة حاملات الشحنة n ووحدتما cm<sup>-3</sup> و والحركية μ ووحدتما s.v/ cm². يتم إعطاء هذه الكميات على التوالي من خلال معرفة العلاقات التالية:

$$\rho = \operatorname{RH} \frac{S}{L}$$
(22. II)

$$n = \frac{1}{RH.e}$$
(23.II)

$$\mu = \frac{1}{e^2 \cdot n \cdot RH} \tag{24.II}$$

يتم تحديد n و p لأشباه الموصلات أيضا من خلال RH .

حيث: I : تيار الإثارة ووحدته (mA). S: سطح الطبقة. L : طول الطبقة. B : المجال المغناطيسي المستحث ووحدته T (Tesla). VH : الجهد المعبر عنه ب V. VH : معامل هول ووحدته (C<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>). d : تشير إلى سمك العينة. d : تشير إلى سمك العينة.

II-6-II طرق تحديد الخصائص الضوئية:

تجعل الطرق البصرية من الممكن معاينة عدد كبير من المتغيرات ، فهي تتمتع على الطرق الكهربائية كونما غير مدمرة ولا تتطلب إدراكا دقيقا دائما للاتصالات الأومية. إنما تتطلب فقط ركيزة شفافة في نطاق الطول الموجي ليتم منها ضوئيا. يمكننا التمييز بين نوعين من الطرق البصرية:

- الطرق التي تحلل الخصائص البصرية للمادة، تتيح هذه القياسات الطيفية تحديد سمك المادة، الفجوة البصرية ومعامل
   الإنكسار.
  - الطرق التي تدرس الاستجابة الضوئية للمادة للإثارة[27].

# UV-Visible) التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Visible):

يتم تمييز مجالات التحليل الطيفي بشكل عام وفقا لفاصل الطول الموجي الذي يتم فيه إجراء القياسات. عند استخدام طيف ضوئي مزدوج هذا يمكننا من رسم منحنيات تباين النفاذية كدالة موجة الطول في نطاق الأشعة فوق البنفسجية المرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة(200–800 نانومتر). باستخدام هذه المنحنيات من الممكن تقدير سمك الفيلم، تحديد خصائصه البصرية، عتبة الامتصاص البصري، معامل الامتصاص ، عرض فجوة النطاق، طاقة أوبارخ ومعامل الإنكسار [27].



الشكل(21.II): رسم تخطيطي لمقياس الطيف الضوئي[36].

# **−2− 3−6−II** تحديد معامل الامتصاص:

من طيف الإرسال يمكننا حساب معامل الامتصاص α ومعامل الإخماد K للمادة التي تشكلها، باستخدام علاقة -Bouguer

Lambert-Berr أو غالبا ما يطلق عليها بكل بساطة قانون بيير:

$$T = e^{-\alpha d} \tag{25.II}$$

إذا إعبرنا عن النفاذية T ب(%)،يتم إعطاء معاملات الامتصاص والإخماد كما يلي:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln(\frac{100}{T(\%)})$$
(26. II)

و

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \tag{27.11}$$

حيث:

d: سماكة الطلاء. T: النفاذية.

يشير هذا الحساب إلى أن (T-1) هو امتصاص الطبقة، في حين أن جزءا من الضوء الساقط في الواقع لا يمتص ولا ينتقل بل ينعكس ، هذا التقريب هو d كلما قلت قيمة سماكة الطبقة. لذلك يجب الحذر للغاية إذا أردنا مقارنة Ø لسماكة طبقة مختلفة جدا[1].

### Urbach تحديد عرض فجوة النطاق وطاقة Urbach:

في مجال الامتصاص العالي للفجوة المباشرة، α يتم التعبير عنها كدالة للفجوة (Eg).وفقا للعلاقة التالية:

$$\alpha h \upsilon = A \left[ h \upsilon - E_g \right]^{1/2}$$
(28.11)

حيث:

A: ثابت.

eV] Eg]: فجوة بصرية.

eV]hv]: طاقة الفوتون.

: مع العلم أن E= hv من خلال مسح مجال الطاقة بالكامل قمنا برسم  $(vh\alpha)^2$  كدالة لطاقة الفوتون E = hv مع العلم أن ev(ev) = hv (hv ( $ev) = hv = 12400 \lambda(A^{\circ})$ ). (A°)



الشكل(22.II): تحديد فجوة الطاقة عن طريق الاستقراء من اختلاف (αho كدالة ل ho لطبقة رقيقة من ZnO)[27].

طاقة Urbach هو عبارة عن عامل يميز اضطراب المادة، وفقًا لقانون أوبارخ يكون التعبير عن معامل الامتصاص :

$$\alpha = \alpha_0 \, \exp\left(\frac{h\upsilon}{E_u}\right) \tag{29.11}$$

ويمكننا تحديد قيمة E<sub>u</sub> (طاقة أوبارخ)من خلال رسم lna كدالة ل hv فنجد[27]:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\upsilon}{E_u}$$
(30. II)

ومنه:

$$E_u = \frac{h\upsilon}{\ln \alpha - \ln \alpha_0} \tag{31.11}$$



الشكل(23.II): تحديد الاضطراب عن طريق الاستقراء من الاختلاف في lna كدالة ل

hv لطبقة من ZnO [27].

خلاصة:

تطوقنا في هذا الفصل إلى دراسة تعريفية حول الأغشية (مفهومها و آليات نموها). ثم عرجنا إلى بعض طرق ترسيبها الكيميائية و الفيزيائية بميزاتما وسلبياتما. وفي الأخير تم التطرق إلى مختلف طرق و أجهزة المعاينة المستخدمة في تحديد مختلف خصائص الأغشية المسربة.

قائمة المراجع:

[1] ح. عدوية جمعة، ح. ناهده بخيت، ح. علي صالح، دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز Mn على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الخرصين ZnS المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي، مجلة جامعة بابل العلوم الصرفة والتطبيقية، مجلد،22 العدد،2012 .

[2]- K. Kamli, « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique Effet des sources d'étain», Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013 .P4.

[3]- M. Khechba, « Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier », Mémoire de Magister, Université de Mentouri -Constantine, 2008.P4.P5.

[4]- O. Daranfad, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.P5.P 15-P16.

[5]S. SEMMARI, l'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'Etin (SnO2) déposées par spray ultrasonique, mémoire de magister, université de Biskra, (2012)-P9 -P11.

[6] M. MOKHTARI, produits de pulvérisation cathodique magnétron d'alliages

légers à base d'aluminium-caractérisations microstructurales et physico-chimiques, thèse de doctorat, université Badji Mokhtar Annaba, 2016. p8-P9.

[7]A . HAFDALLAH, "Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire de magister, université de Constantine, 2007.P6.

[8] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Mémoire de magister, Universitaire d'EL- Oued .2013.42.

[9] G. Huertas, Étude des nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme des couches minces pour micro batteries au Lithium, Thèse Doctorat, 2006, p 61.

[10]- H. Moualkia, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », Thèse de Doctorat, Mentouri-Constantine, 2010.P8.

[11] - A .DERBALI, "L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO)" mémoire de magister, univ Mohammed Khaider – Biskra, alger,(2011).

E. Chen," Thin Film Deposition", Applied Physics 298r, Harvard University,[12] (2004).

[13]- F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration des couches minces d'oxydes transparents conducteurs(TCO)", Mémoire de Magistère, université de Constantine p(14), 2010.

[14] - A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Mémoire de magister, Universitaire d'EL- Oued, 2013, p39.

[15]- K. MELLEDJNOUN; "étude réalisation de semi\_conducti conducteur Transparent ZNO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches mains pour applications photovoltaïques"; thèse de doctorat; université de Tizi-Ouzou; (2015).

[16]- S. MENAKH, " Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO", thème de magister, université de Constantine, (2010) p7.

[17]- L. Tomasini (SOLLAC, Groupe Usinor), les traitements de surface sous vide, La Revue de Métallurgie-CIT Avril 2001.

[18]- T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films, 445 (2003) 268.

[19]- N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, Proceeding of the 5th International Display workshops, (1998) 511.

[20]- Noua BOUHSSIRA ; "ELABORATION DES FILMS MINCES D'OXYDE DE ZINC PAR EVAPORATION ET PAR PULVERISATION MAGNETRON ET ETUDEDE LEURS PROPRIETES"; THESE DE DOCTORAT; UNIVERSITE CONSTANTINE 1 (2013).

[21]- M. Cathelinaud, Thèse de doctorat, Univ. Aix-Marseille III (2006).

[22]- Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).

[23]- S. Tricot; « Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces »; Thèse de Doctorat; université d'Orléans; (2008).

[24]- Mc Clanahan E. D Laegreid N; «Sputtering by particle bombardment III»; Berlin: Springer Verlag; (1991). Chapter 7; Production of thin films by controlled deposition of sputtered; material pp. 339.

Y. C. Wang; I. C. Leu; M. H. Hon; J. App. Phys; 95 (2004) 1444. [25]-

[26]- Melle Bourfaa Fouzia; "Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc"; mémoire de Magister; Université Mentouri – Constantine"; (2010).

[27]- Fayssal YNINEB; "Contribution à L'élaboration de couche minces d'oxydes Transparents conducteur (TCO); UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE; Mémoire de Magister; (2010).
[28]- Abdeslam DOUAYAR; "Contribution à l'étude des propriétés structurales; Optiques et électrique des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor; indium; aluminium et néodyme"; Thèse de doctorat; Université MOHAMMED V-AGDAL (2013).

[29]-Search Manual Minerals; "Powder diffraction Files"; joint committee on powder diffraction standares; USA; (2003).

[30]-T. Brouri; "Elaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nano fils de ZnO"; thèse de doctora; Univ Paris-EST; Paris (2011).

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

[32]-A. A. Yadava; E.U. Masumdar; A. V. Moholkar; M. Neumann–Spallart; K. Y. Rajpure; C.H. Bhosale; "Electrical Structural And Optical Properties Of SnO<sub>2</sub>;F.Thin Films: Effect of The Substrat Temperature"; Journal of Alloys Compounds; Vol 488; 350-355; (2009).

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

[34]-J. Muller; J. Nowoczinc; H. Schmitt; "Composition; Structure and Optical Properties of Sputtered Thin Films of CulnSe2"; Thin Solid Films; Vol 496; No2; pp 364-370; (2006).

[35]-BELKHALFA HAKIM; "Etude de l'effet durecuit à haute température sur les propriétés des couches minces déposées par spray pour application photovoltaïque"; mémoire de Magister; Université Mohamed Bougara–Boumerdes.

[36]-Melle Boufaa Fouzia; "Effets du dopage sur les proprètès structurales et optiquesde films minces de l'oxyde de Zinc"; Mémoire de Magister; Université Mentouri-Constantine.

الفصل الثالث تحضير العينات وتحليل النتائج ومناقشتها

### مقدمة:

يتضمن هذا الفصل الجزء التجريبي حيث ينقسم إلى قسمين أساسيين، القسم الأول يرتكز على كيفية تحضير العينات، تحضير المحاليل الكيميائية ثم ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقية و المطعمة بواسطة الكوبالت (Co) بنسب وزنية مختلفة (0%2%،) باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري. أما الجزء الثاني فيتضمن تحليل النتائج المتحصل عليها والتي تمكننا من تحديد الخواص الضوئية للأغشية المسربة.

III – 1 – تحضير العينات و ترسيب الأغشية بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري

III−1−1 التركيب التجريبي للجهاز :

تم إنجاز العمل التجريبي في مختبر الإشعاع والبلازما فيزياء السطوح (LRPPS) بجامعة قاصدي مرباح ورقلة، مخطط التركيب التجريبي لترسيب أغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالكوبالت بتقنية رذاذ الانحلال الحراري ( Spray التركيب المقابل.



الشكل (1.III):التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري [1]

و وظيفة العناصر الرئيسة لتركيب التجريبي [2]:

- ✓ حامل الركيزة: هو لوحة توضع فيها القواعد الزجاجية بحيث يسخن بواسطة مفعول جول , ودرجة الحرارة يمكن
  - التحكم فيها بواسطة جهاز منظم لدرجة الحرارة التي يتصل بما المزدوج الحراري.
    - 🗸 المرذاذ: و هو جهاز يقوم بتحويل المحلول المضغوط بالهواء إلى رذاذ.
  - 🗸 منظم درجة الحرارة: يعمل على حفاظ درجة الحرارة المختارة على سطح الركيزة.

✓ السخان الكهربائي: يعمل على رفع درجة حرارة القواعد الزجاجية إلى الدرجة المطلوبة.

الضاغط الهوائي: يعمل على دفع المحلول إلى المرذاذ.

III-2- تحضير الأغشية الرقيقة

III-2-III اختيار و تنظيف القواعد الزجاجية:

إن اختيار نوعية القواعد المستعملة في عملية الترسيب تعد من بين أهم العوامل التي تساهم في الحصول على أغشية رقيقة ذات جودة و نوعية جيدة، قمنا في هذه العمل التجريبي باستعمال قواعد زجاجية ذات النوعية (CITOGLAS) (25X25X1.1mm<sup>3</sup>) دات الأبعاد (R217102Microscopic glass slide) و هذا بسبب وفرته و تكلفته المنخفضة ، كما تتميز هذه القواعد بمقاومتها العالية جدا و شفافيتها الكبيرة في المجال المرئي و هذا ما يتلاءم مع هدف الدراسة.

_	CITOGLAS.
	50 PCS
	SUPER GRADE MICROSCOPE SLIDES

الشكل (**2.III**): القواعد الزجاجية المستعملة في هذا العمل [2]

تعتمد نوعية و جودة الأغشية المسربة على نظافة القواعد الزجاجية و حالة سطحها لذلك يعد تنظيف هذه القواعد

خطوة مهمة حيث يجب التأكد من إزالة جميع الدهون المترسبة وآثار الغبار و خلوها من الخدوش و هذا لضمان إلتصاقيه جيدة

للأغشية المترسبة. تمر عملية تنظيف القواعد الزجاجية بمجموعة من المراحل و الخطوات الملخصة في النقاط التالية [3]:

- عسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر جيدا لمدة 10 دقائق.
- ✓ تنظيف القواعد الزجاجية بمادة الأسيتون لمدة 15 دقائق بمدف إزالة الدهون و الشوائب العالقة على

سطح القواعد الزجاجية.

🗸 تجفف المساند الزجاجية باستخدام مجفف كهربائي.

III – 3 – الشروط التجريبية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك(ZnO):

- ✓ درجة حرارة القواعد الزجاجية تثبت عند°350C.
  - ✓ حجم المحلول الابتدائي (V)المستعمل 30ml .
    - ✓ تركيز المحلول(C) . 0.1mol/L
    - 🗸 زمن الترسيب يثبت عند 20 دقائق.
- √ مصدر ذرات الزنك في المحلول الابتدائي2·2H₂O .
  - √ مصدر المادة المطعمة بذرات الكوبالت CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O.

III-3-III تحضير المحلول لعينات أكسيد الزنك الغير مطعمة:

نقوم بإذابة 0.6584g من مادة خلات الزنك 2H2Oي في Zn(OOCCH3)2·2H2O في 30ml من ماء ثنائي التقطير و هذا للحصول على محلول بتركيز 0.1mol/L و هذا بالاعتماد على العلاقة التالية :

m = M.C.V

حيث M هي الكتلة المولية الجزيئية لخلات الزنك و المقدرة ب (g/mol) 219,49.

III-3-2- تحضير المحلول للعينات المطعمة:

في هذا العمل قمنا باستعمال مصدر المادة المطعمة بأيونات الكوبالت انطلاقا من كلوريد الكوبالت CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O، بحيث تم حساب النسب الوزنية (%0،2%= %wt ) للكوبالت انطلاقا من

المعادلات التالية:

wt% = 
$$\frac{m_{Co}}{m_{Zn}}$$

من المعادلة السابقة يمكن إيجاد كتل كلوريد الكوبالت CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O وفقا للنسب الوزنية المطلوبة وهذا باستعمال العلاقة التالية:

$$\frac{m_{\rm Co}}{M_{\rm Co}} = \frac{m_{\rm CoCl_2}}{M_{\rm CoCl_2}}$$

حيث  $M_{
m CoCl_2}$  هي الكتلة المولية الجزيئية كلوريد الكوبالت ،  $m_{
m CoCl_2}$  هي كتلة كلوريد الكوبالت. نتائج حسابات النسب الوزنية لتطعيم أغشية أكسيد الزنك بذرات الكوبالت موضحة في الجدول التالي:

الجدول (1.III): يوضح كميات كلوريد الكوبالت حسب نسب التطعيم

2	0	Co(wt%)
0,0035	0	(g) $m_{\rm Co}$
0,0094	0	$(g) m_{\text{CoCl}_2}$

## III-4- ترسيب الأغشية الرقيقة:

توضع القواعد الزجاجية على المسخن الكهربائي حتى تصل درجة الحرارة إل°350C. بعدها مباشرة يبدأ المرذاذ بعملية الرش و الحركة في نفس الوقت ليقوم بمسح كل سطح القاعدة الزجاجية ذهابا و إيابا لمدة ( 20دقائق)، تنظم كمية المحلول المتدفق للحصول على أفضل تجانس للغشاء، و بعد انتهاء عملية الرش يغلق السخان الكهربائي و تترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة و النمو البلوري و لتجنب كسر القواعد الزجاجية.

## III-5- طرق معاينة الأغشية الرقيقة:

في هذه العمل قمنا باستخدام طرق المعاينة و الموضحة في النقاط التالية: التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS Spectrophotometer) .

# III-6- تحليل النتائج و مناقشتها:

### 1-6-III تحديد سمك الأغشية:

في هذا العمل تم تحديد سمك الأغشية المحضرة باستخدام الطريقة الوزنية (Gravimetric Method) ،حيث قمنا باستعمال الميزان الحساس لقياس وزن القاعدة الزجاجية قبل و بعد عملية الترسيب و بالاعتماد على العلاقة التالية [4]:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho s} \tag{III.1}$$

حيث d: سمك الأغشية، Δm هو فرق الكتلة قبل و بعد الترسيب، ρ:كثافة الغشاء، s: مساحة سطح الغشاء.

تم تحديد سمك الغشاء، والقيم المتحصل عليها موضحة في الجدول (2.III).

الجدول (2.III):قيم كل من سمك العينة، النفاذية، فجوة الطاقة الممنوعة، طاقة أوبارخ، معامل الانكسار و معامل الخمود للأغشية أكسيد الزنك

0% Co(wt%) 2% 225 248 سمك العينات (nm 79% 93% النفاذية الضوئية (T) عند (550nm) 3.28 3.29  $E_g(\mathrm{eV})$  فجوة الطاقة الممنوعة 499.25 338.98  $E_u(meV)$  طاقة أوبارخ 1.82 1.83 معامل الانكسار (n) عند (550nm) 9.18.10<sup>-3</sup> 1.17.10<sup>-2</sup> معامل الخمود(k) عند (550nm)

(Co) النقية و المطعمة بواسطة الكوبالت (Co)

### 111−6−1 الخصائص الضوئية:

### III-6-III طيف النفاذية الضوئية:

يوضح الشكل (3.III) طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي المتغير ضمن المجال (mm 000–800) لأغشية أكسيد الزنك النقي و المطعم بالكوبالت بنسب وزنية مختلفة، حيث بينت النتائج أن جميع الأغشية النقية و المطعمة تتمتع بشفافية عالية إذ وصلت النفاذية إلى أكثر من (%90) في منطقة الطيف المرئي و منطقة تحت الحمراء القريبة بينما نلاحظ نفاذية منخفضة في المنطقة فوق البنفسجية تزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية ما بين (mm 380 – 400)، والمعروفة بحافة الامتصاص الأساسية، وهذا ما يثبت أن المادة هي شبه موصل ذو فجوة طاقة واسعة وأن طاقة الفوتونات في المنطقة عالية النفاذية لا تعاني من امتصاص [5].



الشكل (3.III):أطياف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالكوبالت بنسب وزنية مختلفة

بينت النتائج أن النفاذية انخفضت من (%93) وهذا من أجل أغشية أكسيد الزنك الغير مطعمة إلى (%79) أغشية أكسيد الزنك المطعمة بالكوبالت عند نسبة وزنية (%2)، هذا الاختلاف يمكن أن يفسر بوجود العيوب البلورية التي قد ترافق عملية تحضير الأغشية والتي تمثل مناطق توهين للأشعة الكهرومغناطيسية المارة خلال الغشاء [7].

## -2-2-6-III معامل الامتصاص:

يبين الشكل (**HII**) تغير معامل الامتصاص (α) بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعم بالكوبالت بنسب وزنية مختلفة. إذ نلاحظ أن قيم معامل الامتصاص تتزايد بصورة تدريجية بزيادة عند المجال الذي يمثل للطيف الفوق بنفسجي، وهو المجال الموافق لحافة الامتصاص الأساسية أين تحدث انتقالات الكترونية مباشرة بين عصابتي التكافؤ والتوصيل. أظهرت النتائج أن قيم معامل الامتصاص بالنسبة لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالكوبالت عند نسبة وزنية (2%) قد الخفضت بالمقارنة مع أغشية أكسيد الزنك النقي ويعود هذا التناقص إلى أن التطعيم بأيونات الكوبالت أدى إلى إنتاج مستويات طاقوية جديدة داخل العصابة الممنوعة القريبة من حزمة التوصيل وهذا ما يؤدي إلى نقصان في قيم فجوة الطاقة الممنوعة [8].



الشكل (4.III): منحنى تغيرات معامل الامتصاص بدلالة الطول الموجى لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة

### III-6-2-6- تحديد فجوة الطاقة الممنوعة:

تم حساب قيم فجوة الطاقة الممنوعة للأغشية الرقيقة المسربة انطلاقا علاقة (Tauc) و هذا من خلال رسم منحنى تغيرات <sup>2</sup>(α hv) كدالة لطاقة الفوتون (hv) ومن امتداد الجزء المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفوتون (hv) عند النقطة 0=<sup>2</sup>(α hv) ، تعبر نقطة التقاطع هذه على قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح كما يظهر في الشكل (III). تم حساب قيم فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية أكسيد الزنك النقي و المطعم بالكوبالت بنسب وزنية مختلفة (0%،2%) و النتائج مسجلة في الجدول (III) ، حيث أثبتت النتائج المتحصل عليها تقارب كبير جدا بين قيم فجوة الطاقة الممنوعة الأغشية أكسيد الزنك المحسوبة ونتائج الأبحاث المنشورة [8]. فمن اجل أغشية أكسد الزنك النقية كانت قيمة فجوة الطاقة الممنوعة في حدود (2012) ، من ناحية أخرى لا حضنا أن هناك إزاحة في قيم فجوة الطاقة الممنوعة من اجل أغشية أكسد الزنك الملعمة بالكوبالت عند النسبة الوزنية (2%) حيث بلغت (3.28cV) . هناك عدة عوامل تؤثر مباشرة على قيم الفجوة الزنك المطعمة بالكوبالت عند النسبة الوزنية (2%) حيث بلغت (3.28cV) . هناك عدة عوامل تؤثر مباشرة على قيم الفجوة المنوعة نذكر منها ؛ طريقة ترسيب الأغشية ، عملية التطعيم، المالجة الحرارية و ظروف التحضير وطبيعة البنية التركيبية للأغشية المضوعة ذلكر منها ؛ طريقة ترسيب الأغشية ، عملية التطعيم، المالجة الحرارية و ظروف التحضير وطبيعة البنية التركيبية الأغشية المنوعة دلكر منها ؛ طريقة ترسيب الأغشية ، عملية التطعيم، المالجة الحرارية و ظروف التحضير وطبيعة البنية التركيبية للأغشية المسياو].



الشكل **(5.III)**:منحنى تغيرات (α hv) كدالة لطاقة لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالكوبالت بنسب وزنية مختلفة

## III-6-2-6- طاقة أوبارخ:

تم حساب طاقة أوبارخ، ، و ذلك بأخذ مقلوب قيمة ميل الخط المستقيم لمنحنى تغيرات ((Ln(α)) كدالة لطاقة الفوتون (hv) كما هو مبين في الشكل (6.III). القيم العددية لطاقة أوبارخ لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعم بالكوبالت بنسب وزنية مختلفة (0%2%) وقيمها مسجلة في الجدول (2.III). بينت النتائج أن هناك زيادة سريعة في قيم طاقة أوبارخ بالنسبة لأغشية أكسيد الزنك الغير مطعم و المطعم بالكوبالت من 338.98 meV إلى 499.25 meV هذه الزيادة يمكن ربطها بزيادة في نسبة وجود العيوب البلورية بسبب عملية التطعيم مما يؤدي تكوين مستويات طاقوية قريبة من عصابة التوصيل و هو ما يؤثر مباشرة على انتقال الإلكترونات من حزمة التوصيل حيث سوف يحتاج إلى طاقة قليلة فقط بسبب وجود هذه المستويات الموضعية و هذا ما لاحظناه من تغير في قيم فجوة الطاقة المنوعة سابقا.



الشكل **(6.III)**: منحنى تغيرات (Δ) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة

## III-6-2-6 معامل الانكسار

يوضح الشكل (7.III) منحنى تغير معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعم بالكوبالت بنسب وزنية مختلفة (0%2%)؛ ما نلاحظه من المنحنى أن قيم معامل الانكسار تكون عالية عند الأطوال الموجية الواقعة في منطقة الطيف الفوق بنفسجي ثم ما تلبث أن تثبت في منطقة الأطوال الموجية الواقعة في الطيف المرئي، ولقد سجلت قيم معامل الانكسار عند الطول الموجي (550nm) و المبينة في الجدول (III.2). نلاحظ انخفاض يسير في قيم معامل الانكسار من 1.83 إلى 1.82 لأغشية أكسيد الزنك بعد عملية التطعيم بأيونات الكوبالت مقارنة بأغشية أكسيد الزنك النقية. يرتبط هذا التغيير في قيم معامل الانكسار إلى تأثير سببه التطعيم بأيونات الكوبالت والتي بدورها تغير في كثافة المدربة ومن ثم تساهم في الخفض من سرعة انتشار الضوء خلال مروره بالمادة [9].



الشكل (7.III): منحنى تغيرات قرينة الانكسار كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة

### III-6-2-6 معامل الخمود:

الشكل (**B.III**) يبين تغير معامل الخمود بدلالة الطول الموجي لغشاء أكسيد الزنك النقي والمطعم بالكوبالت بنسب وزنية مختلفة (0%،2%) ؛ توضح النتائج أن قيم معامل الخمود تكون مرتفعة في منطقة الأطوال الموجية الفوق بنفسجية ، ثم ما تلبث أن تنخفض سريعا لتثبت عند منطقة الطيف المرئي ، و هو نفس السلوك الذي لاحظناه في تغير معامل الامتصاص سابقا و هذا يدل على ارتباط هذا المعامل بمعامل الخمود. كما أوضحت النتائج انه بزيادة نسبة التطعيم بأيونات الكوبالت يقل معامل الخمود من <sup>2-</sup> 1.17.10 إلى <sup>3-</sup> 9.18.10 [8].



الشكل (8.III): منحنى تغيرات معامل الخمود كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة

III-7- الخلاصة:

قمنا في هذا الفصل بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بواسطة الكوبالت بنسب وزنية مختلفة وتم ترسيبها على قواعد الزجاجية باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري. بينت دراسة الخصائص الضوئية أن أغشية أكسيد الزنك تتمتع بنفاذية عالية في المجال المرئي. بينما لوحظ أن انزياح قيم فجوة الطاقة الممنوعة مع زيادة نسبة التطعيم بأيونات الكوبالت. كما أظهرت النتائج أن كل معامل الامتصاص، طاقة أوبارخ، معامل الانكسار ومعامل التخامد يتأثر بزيادة التطعيم.

قائمة المراجع:

[1] S.Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, mémoire de magister, Université de Constantine, (2010).

[2] ع. ح. عمران. ص. حسون عبود ،بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشيه رقيقه ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، كلية العلوم جامعة الكوفة ، .(2010) [3] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد التموضع بتقنية رذاذ

الانحلال الحراري، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة، (2016).

[4] P.K. Giri, .Bhattacharyya, D.K. Singh, R. Kesavamoorthy, B.K. Panigrahi, et al., Correlation between microstructure and optical properties of ZnO nanostructures synthesized by ball milling. J.Appl Phy 102: 0935151.

[5] A.B. Lavand, Y.S. Malghe, Visible light photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using C/ZnO/CdS nanocomposite. J Saudi Chem Society 19: 471. (2015).

[6] K.A. Alim, V.A.Fonoberov, M.Shamsa, A.A.Balandin, Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocryatals. Journal of Applied Physics, 97 1-5,(2005).

[7] K. Ho Kim, Z. Jin, Y. Abe, M. Kawamura, A comparative study on the structural properties of ZnO and Ni-doped ZnO nanostructures, Materials Letters, 149, 8-11(2015).
 [8] م. ع. منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Cu) المحضرة بطريقة APCVD، الجملة الأردنية

للفيزياء، العدد 103، المجلد 5 ص. 89 ، (2012).

[9] ر. عبدالله منيف ، ر. عبد الوهاب إسماعيل ، ص. جاسم مُجَّد، دارسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق

نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي ، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، (1)18، (2013).



### الخاتمة العامة

لقيت أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة أهمية كبيرة لذى الكثير من الباحثين والمفكرين بفضل خاصيتها المزدوجة لكونحا تملك شفافية عالية في المجال المرئي بالإضافة إلى تميزها بناقلية كهربائية جيدة. كما تعددت الطرق المستعملة في ترسيبها ومن بينها تقنية رذاذ الانحلال الحراري المستخدمة في عملنا هذا. فشهدت بذلك تقدما ملحوظا في جل الميادين وخاصة الإلكترونيك.

لقد قمنا في هذا العمل بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي والمطعم بنسب وزنية مختلفة (2%، 0%) من الكوبالت على ركائز زجاجية. وهذا باستخدام تقنية رذاذ الانحلال الحراري تحت درجة 20°35 لمدة 20 دقيقة، كما قمنا باستخدام محلول خلات الزنك O2-H2 - 2( OOCCH3 ) Zn كمصدر لشوارد الزنك بتركيز mol، ومحلول كلوريد الكوبالت O2 - 162 كمصدر لشوارد الكوبالت المستخدمة في التطعيم.

- تمت دراسة الخواص البصرية لهذه الأغشية بحدف الحصول على أغشية رقيقة بمواصفات عالية الجودة، وتحسين خواصها الفيزيائية في منطقة الطيف المرئي. حيث مكنتنا دراسة الخواص البصرية لهذه الأغشية المحضرة من خلال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) وطيف النفاذية في مجال الأطوال الموجية ضمن المجال (2008 - 800) من معرفة أن جميع الأغشية النقية و المطعمة تتمتع بشفافية عالية، إذ وصلت إلى أكثر من %90 في منطقة الطيف المرئي حاد عنه مكنتنا دراسة الخواص البصرية فده الأطوال الموجية ضمن المجال (2008 - 800) للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) وطيف النفاذية في مجال الأطوال الموجية ضمن المجال (2008 - 800) من معرفة أن جميع الأغشية النقية و المطعمة تتمتع بشفافية عالية، إذ وصلت إلى أكثر من %90 في منطقة الطيف المرئي ومنطقة تحت الحمراء القريبة. بينما لا حضنا نفاذية منخفضة في المنطقة فوق البنفسجية تزداد بشكل حاد عند المرئي ومنطقة تحت الحمراء القريبة. بينما لا حضنا نفاذية منخفضة في المنطقة فوق البنفسجية تزداد بشكل حاد عند المرئي ومنطقة ما بين (300m)، مما يثبت أن المادة شبه موصل ذو فجوة واسعة و أن طاقة الفوتونات الموجية ما بين (300m)، ما يثبت أن المادة شبه موصل ذو فجوة واسعة و أن طاقة الفوتونات الموتيات الموجية ما بين (300m)، ما يثبت أن المادة شبه موصل ذو فجوة واسعة و أن طاقة الفوتونات الموجية ما بين (300m)، مع يثبت أن المادة شبه موصل ذو فجوة واسعة و أن طاقة الفوتونات الموجية ما بين (300m)، ما يثبت أن المادة شبه موصل ذو فحقة واسعة و أن طاقة الفوتونات الموجية ما بين (300m)، ما يثبت أن المادة شبه موصل ذو فحقة واسعة و أن طاقة الفوتونات الموجية ما بين (300m)، ما يثبت أن المادة شبه موصل ذو فحقة واسعة و أن طاقة الفوتونات المولي المولي المولية ما بين (300m)، ما يثبت أن المادة شبه موصل ذو فحقة واسعة و أن طاقة الفوتونات المولي المولي المولي المولية المولي المولي المولي المولي المولي المولي المولي المولي المولي المولية المولية المولي المولية الفولية المولي المولي المولي المولي المولي المولي المولي المولي المولية والمولي المولي المولي المولية المولية المولية المولي المولي المولية المولية المولي الموليية والمولية المولي المولي المولي المولية والمولية ال

في المنطقة عالية النفاذية ولا تعاني من امتصاص.

كما بينت النتائج أن النفاذية انخفضت من (93%) في أغشية الزنك الغير مطعم إلى (79%) في أغشية الزنك المطعمة بالكوبالت بنسبة وزنية (2%). يمكن أن يفسر هذا الاختلاف بوجود العيوب البلورية التي قد ترافق عملية التحضير. كما بينت النتائج أيضا أن قيم معامل الامتصاص تزداد بصورة تدريجية بزيادة المجال الذي يمثل الطيف البنفسجي، حيث أن قيم معامل الامتصاص بالنسبة لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالكوبالت عند النسبة الوزنية (2%) انخفضت مقارنة بأغشية أكسيد الزنك النقي وهذا راجع إلى التطعيم بأيونات الكوبالت أدى إلى إنتاج مستويات طاقية جديدة داخل العصابة الممنوعة القريبة من حزمة التوصيل مما يؤدي إلى نقصان في قيم فجوة الطاقة الممنوعة. حيث قدرت فجوة الطاقة الممنوعة انطلاقا من علاقة (Tauc) و رسم بيان تغيرات <sup>2</sup>(α vh) وفقا لتغيرات (vh) ب 20 eV من أجل أكسيد الزنك النقي و 20 3.28 بالنسبة لأكسيد الزنك المطعم بالكوبالت عند النسبة الوزنية (2%). حيث هناك تقارب كبير جدا في فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية أكسيد الزنك المحسوبة ونتائج الأبحاث المنشورة. كما بينت النتائج أن هناك زيادة سريعة في قيم طاقة أوبارخ بالنسبة لأغشية أكسيد الزنك النقي و المطعم بالكوبالت من 338.98 meV إلى 449.25 مكان بمكن ربط هذه الزيادة بزيادة نسبة وجود العيوب البلورية بسبب عملية التطعيم.

- حيث لاحظنا انخفاض يسير في قيم معامل الانكسار عند الطول الموجي (550nm) من 1.83 إلى 1.82 لأغشية أكسيد الزنك بعد عملية التطعيم بأيونات الكوبالت والتي بدورها تغير في كثافة المادة المسربة، وثم تساهم في الخفض من سرعة انتشار الضوء خلال مروره بالمادة. كما لاحظنا أيضا أن الزيادة في نسبة التطعيم بأيونات الكوبالت يقلل معامل الخمود من <sup>2</sup>-11.17إلى <sup>3</sup>-10\*9.18.
- وفي الأخير نستنتج من خلال هذه الدراسة أن أغشية أكسيد الزنك تتمتع بنفاذية عالية في الجال المرئي، كما لوحظ أن انزياح قيم فجوة الطاقة الممنوعة مع زيادة نسبة التطعيم بأيونات الكوبالت. كما أظهرت النتائج أن كل من معامل الامتصاص، طاقة أوبارخ، معامل الانكسار و معامل الخمود يتأثر بزيادة التطعيم.
- هذا البحث يتطلب دراسة أوسع ووقت أطول للتشخيص أكثر و إثبات استخداماته باستخدام تقنيات أخرى كاستعمال الأشعة تحت الحمراء، فعل هول من أجل معرفة حركية و نوع حاملات الشحنة. بالإضافة إلى أن اختلاف تقنيات الترسيب قد يبدي تأثيرات أخرى على أغشية أكسيد الزنك وفق متغيرات (درجة الحرارة و زمن الترسيب)، كما يمكن أيضا دراسة تغير التراكيز و طبيعة الركائز المسربة. بالإضافة إلى أنه يمكن دراسة تأثير التطعيم باستخدام معادن أخرى كالنحاس(Cu)، الفلور(F)، النيكل(Ni) وغيرها. ونأمل لكل عامل أن يكون موضوعا لأبحاث قادمة.



في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البصرية لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعم بالكوبالت بنسب مختلفة (%0، %2) على ركائز زجاجية وهذا بتقنية رذاذ الانحلال الحراري تحت درجة 2003لدة 20 دقيقة. حيث قمنا باستخدام محلول خلات الزنك كمصدر لشوارد الزنك بتركيز 1 mol، ومحلول كلوريد الكوبالت كمصدر لشوارد الكوبالت. ركزنا في هذا العمل على تحديد أهم الثوابت البصرية مثل دراسة طيف النفاذية، الامتصاصية، فجوة الطاقة، طاقة أوبارخ، معامل الانكسار ومعامل الخمود لأغشية الزنك النقي والمطعم بنسب (%0، %2) من الكوبالت. حيث بينت النتائج أن أغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة تمتاز بشفافية عالية تصل نسبتها إلى أكثر من (%90) في منطقة الطيف المرئي ومنطقة تحت الحمراء القريبة. كما والمطعمة تمتاز بنفاذية منخفضة في المنطقة فوق البنفسجية وتزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية ما بين (3001-400). أما فجوة الطاقة المنوعة فهي متقاربة حيث قدرت ب 9 2.2 من أجل أكسيد الزنك النقي و 8 40-1800 الأكسيد الزنك النقي و 20 8.2 بالنسبة الأكسيد الزنك النقي و 20 8.2 بالنسبة المطعم بالكوبالت بنسبة (%2). وجد أن هناك زيادة سريعة في قيم طاقة أوبارخ بالنسبة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالكوبالت منابة (300). وجد أن هناك زيادة سريعة في قيم طاقة أوبارخ بالنسبة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالكوبالت منابة (300). وجد أن هناك زيادة سريعة في قيم عاقة أوبارخ بالنسبة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالكوبالت بنسبة (%2). وجد أن هناك زيادة سريعة في قيم عاقة أوبارخ بالنسبة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالكوبالت من 2001 هورة الوحلة أخلا ويادة سريعة في قيم عاقة أوبارخ بالنسبة لأكسيد الزنك النقي النقي والمطعم بالكوبالت من 2000 من متقاربة حيث قدرت ب 20 2.5 ما لوحظ انخفاض من و 20 2.5 ما ورد الموجية ما بالزنك الفقي المود المودين الرائل النقي و 2000.

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

#### الملخص

#### Abstract

In this work, we study the optical properties of pure zinc oxide films doped with cobalt in different ratios (0%, 2%) on glass substrates by spray pyrolysis technique under 350°C for 20 minutes. Where we used zinc acetate solution as a source of zinc ions with a concentration of 0.1 mol, and cobalt chloride solution as a source of cobalt ions. In this work, we focused on determining the most important optical constants such as studying the transmittance spectrum, absorbance, energy gap, Uparch energy, refractive index and attenuation coefficient of pure zinc films doped with (0%, 2%) cobalt. The results showed that the pure and grafted zinc oxide films have a high transparency of more than (90%) in the visible spectrum and near infrared region. We also noticed that it has low transmittance in the ultraviolet region and increases sharply at wavelength values between (400-380 nm). The forbidden energy gap is similar as it was estimated at 3.29 eV for pure zinc oxide and 3.28 eV for zinc oxide dotted with cobalt (2%). It was found that there was a rapid increase in Ubarch energy values for pure zinc oxide dotted with cobalt from 338.98 meV to 499.25 meV. A slight decrease in the refractive index values was also observed from 1.83 to 1.82 at the wavelength (550nm). With an increase in the rate of doping with cobalt ions, we found that the damping coefficient decreases from  $10^{-2} * 1.17$  to  $10^{-3} * 9.18$ . Key words: transparent conductive oxides - zinc oxide - cobalt - pyrolysis spray technology.