



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم: الفيزياء

مذكرة : ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء الإشعاعات

من إعداد: بن هدية أمال & قاسمي حفصة

بعنوان :

دراسة مقارنة الخصائص البصرية لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالكوبالت (Co)، و الحديد (Fe)

نوقشت يوم: 2021/06/20

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة

رئيس لجنة	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ مساعد (أ)	بن زاهي يوسف
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر(أ)	بن مبروك لزهر
مشرفا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر(أ)	عاشوري عبد الرحيم
مساعد مشرف	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر(أ)	بن حميدة سفيان

السنة الجامعية: 2021/2020

شكر و عرفان

بسم الله وكفى، الصلاة والسلام على النبي الذي اصطفى على اهله وصحبه ومن سار سيره
واتبع هديه واقتفى .

هي خطوات كتبت علينا فمشيناها و من كتبت عليه خطوات مشاها.

ها نحن نصل الى ضوء آخر النفق الى خاتمة المشوار ونهاية المطاف وعندما نكون عند عتبات
مسك الختام يعجز اللسان عن الكلام، لكن الواجب يقتضي أن ننزل الناس منازلهم ونقول
للمحسن أحسنت وللمسيء غفر الله لك ونحن لن يضع الله في طريقنا إلا المحسنين الذين
يجودون بالنفس و النفيس من أجل غاية نبيلة وهدف كريم .

و بمناسبة تخرجنا هذا لا يسعنا إلا أن نتقدم بالشكل الجزيل لكل من علمنا وأثار طريقنا ووقف
إلى جانبنا معلما وناصحا ومرشدا، نهدي بأسمى تشكراتنا وأغلى عبارات الإعتراف و الإمتنان
والشكر الجزيل إلى من شرفني بإشرافه على مذكرة بحثي الأستاذ الدكتور "عاشوري عبد الرحيم
" لتوجيهاته العلمية التي لا تقدر بثمن و الدكتور المحترم " بن حميدة سفيان " الذي ساهم في
إتمام هذا العمل وطالبة الدكتوراء " برفوق سعدية "، كما أتقدم بالشكر الجزيل لأعضاء لجنة
المناقشة الأستاذ بن زاهي يوسف و الأستاذ بن مبروك لزهري، والشكر موصول إلى كل من
أفادني بدعمه من زملاء كما أتوجه بخالص شكري وتقديري إلى من ساعدنا عن قريب أو
بعيد على إنجاز وإتمام هذا العمل .

الإهداء

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

أحمد الله عز وجل على منه وعونه لنا لإتمام هذا العمل أما بعد فاهدي ثمرة عملي وجهدي هذا إلى: من لو جاز السجود لغير الله لسجدت لها إلى من جنتي تحت قدميها أُمي الغالية رحمها الله وعليها طيب الله ثراها

إلى الذي أفتخر بيه واعتز به دائماً إلى رمز التضحية والسند والحماية الوالد الكريم أطل الله في عمره

إلى كل أفراد العائلة الكريمة كل باسمه الذين لم يدخرو جهداً في تشجيعي وحثي على متابعة دراستي

كما أهدي ثمرة جهدي إلى كل أساتذة مشواري دراسي من الإبتدائية إلى الجامعة وأخص بالذكر أساتذة قسم الفيزياء وكل الأصدقاء والزملاء وكل الأقارب وإلى كل من يعرفني من قريب أو بعيد

إلى كل هؤلاء اهدي لهم هذا العمل المتواضع سائلة الله القدير أن ينفعنا بيه ويهدينا بتوفيقه .

ملفحة

الإهداء

قال الله تعالى: "لَئِنْ شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ"

الحمد لله الذي انار لي درب العلم والمعرفة واعانني على اداء هذا الواجب ووفقني لإنجاز هذا العمل وبعد

أتقدم بجزيل الشكر أستاذي الفاضل: الدكتور عاشوري عبد الرحيم على منحي أفضل فرصة علمية أن

يكون مشرفا لي وعلى مساعدته الجبارة ونصائحه القيمة وتوجيهاته المستمرة طوال مدة عمل هذه

المذكرة داعين الله له بدوام الصحة ومزيدا من العلم والعمل

إلى من مهد لي طريق العلم ومن وهبني كل ما يملك حتى أحقق له آماله..... إلى من كان يدفعني قدما

نحو الأمام لنيل المبتغى..... إلى مدرستي الأولى في الحياة..... أبوايا الغالين أطال الله لي في

عمركما .

إلى ملاكي في الحياة..... إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان و التفاني.... إلى بسمة الحياة وسر الوجود

.....أمهاتي الحبيبتين أطال الله لي في عمركما .

إلى من رافقوني منذ حمل حقائب صغيرة ومعهم سرت الدرب خطوة بخطوة إخوتي كل واحد بإسمه

كما أهدي ثمرة جهدي إلى كل أصدقائي " كريمة ،رشا ،سوسن حفظهم الله ورعاهم

إلى كل أساتذة قسم الفيزياء، الى دفعة تخرج 2021 .

آمال

فهرس المحتويات

الصفحة

العنوان

شكر و عرفان

الاهداء

قائمة الاشكال والصور

قائمة الجداول

قائمة الرموز و المصطلحات

مقدمة عامة (1)

مراجع المقدمة العامة..... (3)

الفصل الاول : مفهوم الأغشية الرقيقة ودراسة الأكاسيد الشفافة الناقلة

1.I. تمهيد..... (5)

2.I. الاغشية الرقيقة..... (5)

3.I. تشكيل الاغشية الرقيقة (5)

4.I. تعريف الاكاسيد الناقلة الشفافة (6)

5.I. بنية الاكاسيد الناقلة الشفافة (6)

1.5.I. الاكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة (7)

1.1.5.I. الاكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة المطعمة..... (7)

(a) التطعيم من نوع n (7)

(b) التطعيم من نوع P (7)

2.1.5.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية (8)

6.I. الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (9)

عرض الشريط الممنوع	1.6.I
(9).....	
الناقلية الكهربائية	2.6.I
(9).....	
المقاومة السطحية	3.6.I
(10).....	
الحركية الكهربائية	4.6.I
(10).....	
الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة	7.I
(10).....	
النفاذية	1.7.I
(11).....	
الانعكاسية	2.7.I
(11).....	
الامتصاصية	3.7.I
(11).....	
معامل الامتصاص	4.7.I
(12).....	
معامل الخمود	5.7.I
(12).....	
قرينة الانكسار	6.7.I
(13).....	
تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة	8.I
(15).....	
أكسيد الزنك	9.I
(15).....	
البنية البلورية	1.9.I
(16).....	
خصائص أكسيد الزنك	2.9.I
(17).....	
الخصائص البصرية	1.2.9.I
(17).....	
الخصائص الكهربائية	2.2.9.I
(17).....	
حافة امتصاص فجوة الطاقة لأكسيد الزنك	3.9.I
(18).....	
الانتقالات المباشرة	(a)
(18).....	
الانتقالات غير المباشرة	(b)
(19).....	
تطبيقات أكسيد الزنك	4.9.I
(19).....	
الخلايا الشمسية	1.4.9.I
(19).....	
أجهزة الاستشعار بتسرب الغاز	2.4.9.I
(20).....	

الكوبالت	10.I	(20).....
البنية البلورية للكوبالت	1.10.I	(21).....
الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للكوبالت	2.10.I	(21).....
الحديد	11.I	(22).....
البنية البلورية للحديد	1.11.I	(22).....
الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد	2.11.I	(22).....
الدراسات العلمية	12.I	(23).....
الخلاصة		(25).....
المراجع		(26).....

الفصل الثاني: طرق الترسيب و المعاينة للأغشية الرقيقة

تمهيد	1.II	(31).....
الأغشية الرقيقة	2.II	(31).....
آليات النمو	3.II	(31).....
مراحل النمو	4.II	(31).....
ترسيب الأغشية الرقيقة	5.II	(32).....
طرق الترسيب	6.II	(33).....
الطرق الفيزيائية	1.6.II	(34).....
الترسيب الفيزيائي للأبخرة	1.1.6.II	(34).....
التبخير تحت الفراغ	(a)	(34).....
الإنتزاع المهبطي	(b)	(35).....
الإقتلاع بالليزر	(c)	(35).....
الطرق الكيميائية	2.6.II	(35).....
الترسيب الكيميائي للأبخرة	1.2.6.II	(35).....

(36).....	تقنية محلول هلامي -سائل (sol-gel).....	2.2.6.II
(36).....	الرش بالانحلال الحراري.....	3.2.6.II
(36).....	مبدأ عمله.....	1.3.2.6.II
(36).....	منظومة التحلل الكيميائي الحراري.....	2.3.2.6.II
(39).....	معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة.....	7.II
(39).....	طرق معاينة الاغشية الرقيقة.....	8.II
(39).....	تحديد الخصائص البنيوية.....	1.8.II
(40).....	تحديد الخصائص الضوئية.....	2.8.II
(40).....	التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية -المرئية (UV-Vis).....	(a)
(41).....	تحديد معامل الامتصاص.....	(b)
(41).....	تحديد الفاصل الطاقي.....	(c)
(42).....	تحديد طاقة اورياخ.....	(d)
(43).....	الأشعة تحت الحمراء.....	3.8.II
(43).....	تطبيقات الاغشية الرقيقة.....	9.II
(43).....	الالكترونية.....	1.9.II
(44).....	الضوئية.....	2.9.II
(44).....	المغناطيسية.....	3.9.II
(44).....	في المجالات الحرارية.....	4.9.II
(44).....	تلدين الاغشية الرقيقة.....	10.II
(44).....	الخلاصة.....	
(45).....	المراجع.....	

الفصل الثالث: تحضير العينات وتحليل النتائج و مناقشتها

تمهيد.....(49)	.1.III
تحضير العينات وترسيب الاغشية بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري.....(49)	.2.III
التركيب التجريبي للجهاز(49)	.3.III
تحضير الاغشية الرقيقة(50)	.4.III
اختيار وتنظيف القواعد الزجاجية(50)	.1.4.III
الشروط التجريبية لتحضير اغشية رقيقة من اكسيد الزنك()	.5.III
تحضير المحلول لعينات اكسيد الزنك الغير مطعمة(51)	.1.5.III
تحضير المحلول للعينات المطعمة(51)	.2.5.III
ترسيب الاغشية الرقيقة(51)	.6.III
طرق معاينة الاغشية(52)	.7.III
تحليل النتائج ومناقشتها.....(52)	.8.III
تحديد سمك الاغشية.....(52)	.1.8.III
الخصائص الضوئية(52)	.2.8.III
طيف النفاذية الضوئية(52)	.1.2.8.III
معامل الامتصاص(53)	.2.2.8.III
تحديد فجوة الطاقة الممنوعة(54)	.3.2.8.III
معامل الانكسار(54)	.4.2.8.III
معامل الخمود(55)	.5.2.8.III
.....(56)	خلاصة
.....(57)	المراجع
.....(59)	الخاتمة العامة

قائمة الأشكال والصور

الصفحة

العنوان

الشكل

الفصل الاول : مفهوم الاغشية الرقيقة ودراسة الاكاسيد الناقلة الشفافة

- الشكل (1.I) رسم تخطيطي يوضح حزم الطاقة للأكاسيد الناقلة الشفافة(7)
- الشكل (2.I) رسم تخطيطي يوضح بنية عصابات الطاقة (a) بالنسبة ل(TCO) غير المطعم(8)
- الشكل (3.I) رسم يوضح الخصائص البصرية المتعلقة بالناقلية(11)
- الشكل (4.I) طيف النفاذية الانعكاسية والامتصاصية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور(13)
- الشكل (5.I) بعض تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة(15)
- الشكل (6.I) اكسيد الزنك (ZnO) على شكل مسحوق(16)
- الشكل (7.I) بلورة اكسيد الزنك (ZnO)(16)
- الشكل (8.I) يوضح فجوة الطاقة المباشرة ل (ZnO)(18)
- الشكل (9.I) رسم تخطيطي يوضح الإنتقالات الإلكترونية(19)
- الشكل (10.I) الهيكل الاساسي للخلية الشمسية(20)
- الشكل (11.I) عينة من معدن الكوبالت Co(20)
- الشكل (12.I) عينة من معدن الحديد(22)
- الشكل (13.I) أعمدة بيانية لعدد الدراسات حول أكسيد الزنك النقي بدلالة السنوات(24)
- الشكل (14.I) أعمدة بيانية لعدد الدراسات حول أكسيد الزنك المطعم بدلالة السنوات(25)

الفصل الثاني : طرق الترسيب ومعاينة الاغشية الرقيقة

- الشكل (1.II) مخطط لمرحلة التنويه لتشكيل شريحة رقيقة(32)
- الشكل (2.II) مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى(32)
- الشكل (3.II) مخطط لمرحلة نمو الطبقات الرقيقة(32)

- الشكل (4.II) مخطط يوضح مختلف التقنيات لترسيب الأغشية الرقيقة (34)
- الشكل (5.II) مخطط لتقنية الرش بالانحلال الحراري..... (35)
- الشكل (6.II) جهاز الرش..... (37)
- الشكل (7.II) منظومة الرش الكيميائي الحراري المستعملة..... (37)
- الشكل (8.II) رسم تخطيطي يوضح مبدا عمل الانتزاع بالليزر..... (38)
- الشكل (9.II) رسم توضيحي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة..... (40)
- الشكل (10.II) جهاز التحليل الطيفي uv-vis..... (41)
- الشكل (11.II) منحنى طيف فجوة الطاقة لأكسيد الزنك النقي..... (42)
- الشكل (12.II) جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء ولواحقه..... (43)

الفصل الثالث: تحضير العينات وتحليل النتائج و مناقشتها

- الشكل (1.III) التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري (49)
- الشكل (2.III) القواعد الزجاجية المستعملة في هذا العمل..... (50)
- الشكل (3.III) أطيفاف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك النقية بالحديد و الكوبالت بنسب وزنية (2%)... (53)
- الشكل (4.III) منحنى تغيرات معامل الامتصاص بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالحديد والكوبالت بنسب وزنية (2%)..... (53)
- الشكل (5.III) منحنى تغيرات $(ah\nu)^2$ كدالة لطاقة لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالحديد والكوبالت بنسب وزنية (2%)..... (54)
- الشكل (6.III) منحنى تغيرات قرينة الانكسار كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالحديد والكوبالت بنسب وزنية (2%)..... (55)
- الشكل (7.III) منحنى تغيرات معامل الخمود كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالحديد والكوبالت بنسب وزنية (2%)..... (55)

قائمة الجداول

الجدول	العنوان	الصفحة
--------	---------	--------

الجدول (1.I)	أهم أنواع الأكاسيد الشفافة للمعادن	(6)
الجدول (2.I)	بعض الأكاسيد البسيطة والمركبة لأكسيد الزنك	(6)
الجدول (3.I)	يبين تطعيم الأكاسيد الشفافة الناقلة	(8)
الجدول (4.I)	يلخص قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO	(9)
الجدول (5.I)	أنواع البنى البلورية لأكسيد الزنك	(16)
الجدول (6.I)	الخصائص البصرية لأكسيد الزنك	(17)
الجدول (7.I)	يبين بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك	(18)
الجدول (8.I)	يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك	(19)
الجدول (9.I)	البنى الرئيسية للكوبالت حسب ويكوف	(21)
الجدول (10.I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت	(21)
الجدول (11.I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد	(22)

الفصل الثاني: طرق الترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة

الجدول (1.II)	مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة	(39)
---------------	---	------

الفصل الثالث: تحضير العينات وتحليل النتائج ومناقشتها

الجدول (1.III)	يوضح كميات كلوريد الحديد حسب نسب التطعيم	(51)
الجدول (2.III)	قيم كل من سمك العينة، النفاذية، فجوة الطاقة الممنوعة، معامل الانكسار و معامل الخمود للأغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية و المطعمة بواسطة بالحديد و الكوبالت بنسب وزنية (2%)	(52)

قائمة الرموز و المصطلحات

الرموز

الناقلية الكهربائية	σ
تركيز حوامل الشحنة	n
الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون	q
الحركية الكهربائية	μ
المقاومة السطحية للعينة	R_s
سمك الغشاء	d
زمن الاسترخاء	τ
الكتلة الفعالة للإلكترون	m^*
سرعة فارمي للإلكترون	V_f
المسار المتوسط الحر بين تصادمين	l
معامل الامتصاص	α
النفاذية الضوئية	T
الانعكاسية الضوئية	R
معامل التخامد	K
ثابت بلانك	h
تواتر موجة طاقة الفوتونات الساقطة	ν
فجوة الطاقة الممنوعة	E_g
تمثل السماحية الكهربائية	ϵ

c	تمثل سرعة الضوء في الفراغ
θ	تمثل زاوية ورود الحزمة وكذلك تعبر عن زاوية الانعكاس عبر المستويات الذرية
A	الامتصاصية
Q	معامل الجودة
Bc	عصابة النقل
Bv	عصابة التكافؤ
$h\nu$	طاقة الفوتون
E_{μ}	طاقة اورياخ

المصطلحات

أكسيد ناقل شفاف	transparent conductive oxyde	TCO
عصابة النقل	Bande de conduction	BC
عصابة التكافؤ	Bande de valence	BV
التوضع الكيميائي للأبخرة	Chemical Vapor Déposition	CVD
انعراج الأشعة السينية	Diffraction de Rayons X	DRx
ضغط منخفض	Low Pressure	LP
الترسيب الفيزيائي للأبخرة	Physical Vapor Déposition	PVD
بمساعدة البلازما	Plasma Assisted	PA
الفوق البنفسجية	Ultraviolet	UV
التفريغ العالي	Ultra-Higt Vacuum	UHV
المرئية	Visible	Vis
أكسيد الزنك	zinc Oxide	ZnO

حَقِّقْ

مقدمة عامة

إن علم الفيزياء من العلوم التطبيقية التي ساهمت بشكل كبير في تطور الحياة الانسانية من خلال المنجزات العلمية والتقنية المتجددة، التي تدفع مسيرة التقدم قدما نحو الامام وفهم هذا العلم بدقة وتعمق لا يتم الا من خلال التجارب العملية التي تبرهن على التنبؤات الفيزيائية والرياضية وتحولها الى عالم ملموس [1]. اذ تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل اغشية رقيقة احدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي [2]

إن مجال دراسة الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها واصبح فرعاً قائماً بحد ذاته اذ يتعامل هذا الفرع مع بنائى دقيقة (micro devices) تتصف جميعها بأنها ذات سمك صغيراً جداً من رتبة المايكرون [3].

في حين انما أصبحت دراسة المواد المرسبة بشكل اغشية رقيقة في الوقت الحالي احدى اهم الوسائل المناسبة لمعرفة وتحديد خصائصها الفيزيائية وكذا الكيميائية والتي يصعب الحصول على خواصها وتحديدتها وهي على هيئتها الطبيعية وتعرف الاغشية الرقيقة على انها عبارة عن مواد تحضر على هيئة طبقة او عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكه $1 \mu\text{m}$ وترسب هذه الاغشية على مواد صلبة تعرف بالركائز (substrates). وتعتبر تقنية الاغشية الرقيقة واحدة من اهم التقنيات التي ساهمت وبشكل كبير في تطوير دراسة انصاف النواقل وخاصة الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) التي تعد مادة أساسية في صناعتها. كما تعددت استخدامات الاغشية الرقيقة وتطبيقاتها حيث سيطرت على اغلب الميادين العلمية والصناعية .

و مع زيادة التقدم العلمي والتكنولوجي تطورت طرق تحضير الطبقات الرقيقة، و أصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، ومن أهم الطرق المتبعة "طريقة رذاذ الانحلال الحراري" التي سيتم عرضها في هاته المذكرة والتي بعنوان " دراسة مقارنة بين تطعيم أكسيد الزنك (ZnO) بواسطة الكوبالت (Co) والحديد (Fe) كتكملة للأبحاث السابقة وهذا من أجل تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك المطعم بالحديد والكوبالت، من هذا المنطلق يطرح التساؤل التالي " ما مدى تأثير التطعيم على خصائص الاغشية الرقيقة؟"

للإجابة على هذا التساؤل وفي هذا السياق وبالاعتماد على الدراسات والبحوث السابقة التي تطرقت الى ترسيب الاغشية الرقيقة لأكسيد الزنك باستخدام تقنيات ترسيب مختلفة قمنا في عملنا هذا بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك المطعم مرة بالكوبالت ومرة بالحديد بتقنية رذاذ الانحلال الحراري بغرض دراسة خصائصه البصرية، تجدر الإشارة ان العمل التجريبي تم إنجازه في مخبر الاشعاع والبلازما فيزياء السطوح (LRPPS) بجامعة قاصدي مرباح ورقلة قسمت مذكريتي إلى ثلاثة فصول إضافة إلى مقدمة عامة وخلاصة في حين أن الفصل الاول يتضمن " مفهوم الاغشية الرقيقة ودراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة " وبالخصوص أكسيد الزنك الذي هو محل دراستنا ومن خلاله نتعرف على خصائصه تركيبه و استخداماته .

أما الفصل الثاني كان بعنوان "طرق ترسيب ومعاينة الاغشية الرقيقة" تطرقنا فيه إلى مفهوم طبقات رقيقة وتقنيات تحضير الطبقة الرقيقة وبالخصوص تقنية "رذاذ الانحلال الحراري" من حيث مبدأ العمل وميزاتها وكذلك إلى طرق تحليل الطيف المستعملة في الدراسة الفيزيائية والكيميائية ألا وهي مطيافية حيود الأشعة السينية، الأشعة المرئية، الفوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء، إذ أن هذه الطرق تسمح بتشخيص المادة المدروسة .

يأتي الفصل الثالث ليكون بمثابة محصلة للعمل التجريبي وأهم ما تم إنجازهُ فهو يضم النتائج والمناقشة القائمة حولها وبالتالي نتحصل على مجموعة من الاستنتاجات المهمة حول ما يقدمه تطعيم الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك بالكوبالت والحديد بالاعتماد على تقنية الرش الرذاذ بالانحلال الحراري.

أخيراً نهي هذا العمل بخاتمة عامة تتضمن ملخص لهذا البحث وعرض موجز لنتائج المحصل عليها مع تسجيل بعض الآفاق المستقبلية لكون هذا البحث بنقطة انطلاق لبحوث أخرى تؤكد النتائج المتحصل عليها وتدعمها.

مراجع المقدمة العامة:

- [1] ا. د. نبيل نور الدين عبد اللاه، مقدمة في الفيزياء النووية لطلاب كليات العلوم والتربية، منشورات جامعة عمر المختار البيضاء. ص.ب 919 البيضاء
- [2] س. عزازة حسين، غ. جليل عبد السادة، تأثير التشويب بالنحاس على الخواص التركيبية لأغشية فرايت الخارصين، مجلة كربلاء العلمية، المجلد 16، العدد، 1، 2018، ص. 126-131.
- [3] ع . نجم صالح ،ا. ابراهيم حسن ،دراسة تأثير نوع وطبيعة الارضية على الخواص البصرية لأغشية (NiO) المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العدد. 20، الرقم. 1، 2015، ص. 126-131.

الفصل الأول

مفهوم الأنظمة الرقمية ودراسة

الأحاديث الناقل للشفافية

1.I. تمهيد :

في بداية القرن العشرين اكتشفت الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO (les transparents conducteurs) من طرف العالم Badeker سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) [1]، وتعد هذه الأكاسيد إحدى أهم أشباه النواقل وذلك لتطبيقاتها الواسعة في الخلايا الشمسية [2]، وكانت هذه أول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد للبحث .

2.I. الاغشية الرقيقة :

هي طبقات رقيقة من مواد أبعادها من رتبة النانومتر (طبقة احادية) الى عدة ميكرومترات من حيث السماكة تضاف على سطح المواد [3]، حيث يعتبر الفرق جوهري بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة: ففي الحالة الصلبة للمادة عموما تحمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، ولكن في حالة الطبقات الرقيقة يكون العكس حيث تأثير السطوح على الخصائص هو الغالب، وكلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [4].

يتم ترسيب الاغشية الرقيقة على قواعد صلبة تكون من الزجاج او السليكون او بعض الاملاح او البوليمرات بحسب طبيعة الدراسة، وتتميز بمساحة سطحية كبيرة وان خواصها الفيزيائية والكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها هي في حالتها المصمتة (Bulk) فضلا عن ذلك امكانية تغير خصائصها البصرية والكهربائية اعتمادا على طرق تحضيرها وظروفها، كتغير نوع الشوائب المضافة او نسبتها او تغير درجة حرارة القاعدة او... الخ [5].

3.I. تشكيل الأغشية الرقيقة:

تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة (الاغشية) حساسة للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة [6] بحيث تخضع الى ثلاث مراحل وهي:

- انتاج المواد المراد ترسيبها.
- نقل المواد التي تم ترسيبها الى الركيزة .
- بعد نقل المواد الى سطح الركيزة يتم تكثيفها اما بطريقة مباشرة او عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة

عن طريق ثلاث خطوات اساسية وهي:

- ✓ **التنوية** : في هذه المرحلة نلاحظ ظهور تجمعات ذرية على سطح الركيزة تسمى بالمجموعات، هذه المجموعات تكون غير مستقرة وتسعى الى الاستقرار تحت شروط معينة للتوضع.
- ✓ **الالتحام** : في هذه المرحلة تبدأ المجموعات في الالتحام فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة .

✓ النمو : تعد هذه المرحلة تكملة لعملية الالتحام بحيث يزيد نمو الجزر مما يجعلها متقاربة من بعضها البعض الى غاية ان يغطي سطح الركيزة كليا مشكلا بذلك غشاء رقيق [7].

4.I . تعريف الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي عبارة عن مركبات مكونة من معدن متحد مع الاكسجين، حيث تتجمع في هذه المواد خصلتين من اهم خصال الاجهزة الالكترونية ، وهي اكاسيد ذات فجوة واسعة مقارنة بأشباه النواقل تمتلك شفافية عالية في الاطوال الموجية المرئية (400 nm - 800 nm) وناقلية كهربائية تقارب ناقلية المعادن، ترتبط هذين الخاصيتين بسمك الطبقة المرسبة وحجم الحبيبات الذي يزداد عادة مع سمك الشريحة. الجدول الاتي يوضح أهم أنواع الاكاسيد الشفافة [8] .

الجدول (1.I): أهم أنواع الاكاسيد الشفافة للمعادن [8] .

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

كما ان هناك أكاسيد معادن بسيطة تحتوي على معدن واحد مثل (SrO_2) وأخرى مركبة عندما يحوي أكثر من معدن مثل ($BaTiO_3$) [9] . والجدول التالي يعرض بعض هذه الاكاسيد:

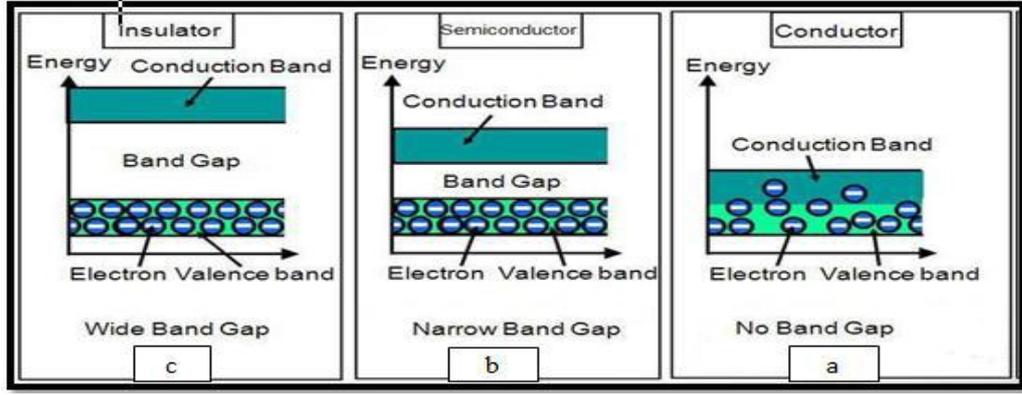
الجدول (2.I) : بعض الاكاسيد البسيطة والمركبة لأكسيد الزنك [9].

(NiO)	(CuO)	(ZnO)	الاكاسيد البسيطة
$CdIn_2O_4$	$BaTiO_3$	$BaTiO_3$	الاكاسيد المركبة

5.I . بنية الاكاسيد الشفافة الناقلة :

حسب نظرية عصابات الطاقة نستطيع تصنيف المواد في الطبيعة الى ثلاثة اصناف كبرى :

- ✓ النواقل : تكون عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) متداخلتين و هو ما يسمح بحركة الالكترونات الحرة .
- ✓ انصاف النواقل : يوجد شريط ممنوع على الالكترونات يفصل عصابة النقل على عصابة التكافؤ يسمى بفجوة الطاقة او الفاصل الطاقى ويرمز له بالرمز Eg .
- ✓ العوازل: إذا فاقت فجوة الطاقة 5eV عندها نتكلم على العوازل والشكل التالي يوضح حزم الطاقة في المواد الناقلة (a) وشبه الناقلة (b) و العازلة (c)[10].



الشكل (1.I) : رسم تخطيطي يوضح حزم الطاقة للأكاسيد الناقلة الشفافة [11].

1.5.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة:

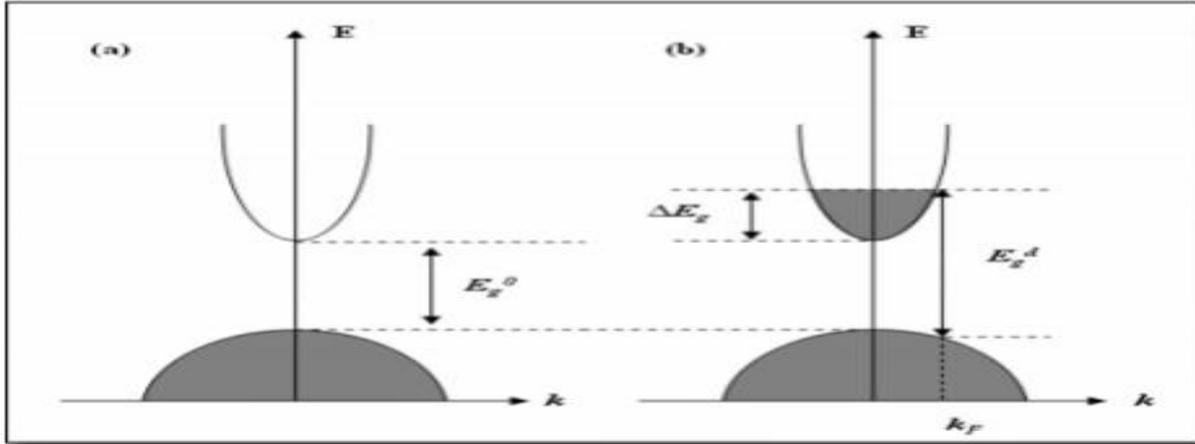
1.1.5.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة المطعمة :

(a) التطعيم من نوع n :

يتم هذا النوع من التطعيم عن طريق استبدال ذرات المعدن أو الأكسجين بالذرات المرغوب في إضافتها، هذا النوع يتعلق بحجم ذرات التطعيم ومدى ذوبانها في الشبكة البلورية للأكسيد الناقل الشفاف، وعلى سبيل المثال نجد أنه من بين العناصر الملائمة لتطعيم أكسيد القصدير: عنصر الفلور (F) [12]، بالإضافة إلى بعض المعادن مثل: النحاس (Cu)، أما في ما يتعلق بأكسيد الزنك فهو يطعم في الغالب بالألومنيوم (Al) وكذلك الأنديموم (In) ... حيث أن جميع المعادن المذكورة تعزز شبه الناقل من النوع n أين تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوي في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل، مما يؤدي إلى تطور هذا السوي وتداخله مع عصابة النقل وبالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات تشارك في التوصيل ما ينتج عنه زيادة الناقلية و ذلك بزيادة التطعيم .

(b) التطعيم من النوع p :

تتواجد الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الطبيعية على شكل نصف ناقل من النوع n، في حين لا يزال التطعيم من النوع p قيد الدراسة [13]، ولقد أجريت في السنوات الأخيرة دراسات على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة من نوع p ، حيث يعد أكسيد الزنك من أكثر الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة لهذا النوع من التطعيم . ويجرى هذا التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالأزوت (N). ويمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج المنيوم -نتروجين (Al-N) [14]



الشكل (2.I): رسم تخطيطي يوضح بنية عصابات الطاقة بالنسبة لـ (TCO) المطعم (b) و غير المطعم (a) [15].

الجدول (3.I): يبين تطعيم الأكاسيد الشفافة الناقلة [16, 12].

Types of TCO		
Intrinsic TCO	doping TCO	
	n-type	p-type
CdO, SnO ₂ , ZnO, In ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ Y ₂ O ₃ , MgIn ₂ O ₄ , CdGa ₂ O ₄ , Cd ₂ SnO ₄ , CdSnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃ , Zn ₂ In ₂ O ₅ , ZnGa ₂ O ₄ , In ₄ Sn ₃ O ₁₂ , GaInO ₃	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In ₂ O ₃ : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO ₂ : Sb, As, P, F, Cl	CuMO ₂ (M-Al, Ga, Sr, and Ln-lanthanides); in which Cu acts as dopant M ₂ O ₃ : Cu or In ₂ O ₃ : g - ZnO: (Ga and N) (codoped).

2.1.5.I. في الحالة الذاتية:

تعد الأكاسيد الناقلة أنصاف النواقل من نوع n ، حيث تترسب هذه الأكاسيد (أكسيد القصدير مثلا) على شكل طبقات رقيقة محدثة ناقلة كهربائية سببها الأساسي عدم التكافؤ في بنية المادة (البنية الستوكيومترية)، حيث تظهر شواغر الأكسجين أثناء عملية الترسيب، الشيء الذي ينتج عنه مستويات تقع مباشرة تحت شريط التوصيل، تأين هذا المستوي يؤدي إلى تحرير إلكترونات إلى نطاق التوصيل وبالتالي زيادة الناقلية [17, 18] .

6.I. الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة :

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية وهي :

1.6.I. عرض الشريط الممنوع (الفاصل الطاقي E_g):

هو عبارة عن عصابة ممنوعة تفصل بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ تتميز بها الأكاسيد الناقلة الشفافة أين تتغير طاقته من القيمة 3 eV الى 5eV حسب آليات ترسيبها [19]، كما يبينه الجدول الآتي:

الجدول (4.I): يلخص قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO [19].

الفاصل الطاقي Ev	الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO
> 3	ZTO
(4.2 - 3.6)	SnO2
(3.3- 3)	ZnO
(3.2 - 3)	TiO2
(4- 3.6)	NiO
(4.2)	ITO

2.6.I. الناقلية الكهربائية :

وحدتها ($\Omega \text{ cm}^{-1}$) و يرمز لها بالرمز σ [20] ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (1-I)$$

حيث σ : الناقلية الكهربائية

n : تركيز حوامل الشحنة

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون

μ : الحركة الكهربائية

3.6.I. المقاومة السطحية (R_S) :

المقاومة السطحية R_S هي احد اهم الخواص الكهربائية التي تستخدمها الاكاسيد الناقلة الشفافة وهي النسبة بين المقاومة الكهربائية على سمك طبقة الاكاسيد الناقلة الشفافة [21]، وحدتها Ω وتعطى بالعلاقة التالية:

$$R_S = \frac{1}{\delta d} \quad (2-I)$$

حيث R_S : المقاومة السطحية للعينة

d : سمك الغشاء

4.6.I. الحركة الكهربائية (μ) :

تعتمد الحركة الكهربائية على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، وهي عامل مهم ومؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي ويرمز لها بالرمز μ ، وحدتها ($C. m^2/V.S$) حيث أن أي زيادة فيها تؤدي حتما الى تحسين الخصائص الكهربائية لـ TCO [22] وتعطى بالعلاقة :

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_f} \quad (3-I)$$

حيث: q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون

τ : زمن الاسترخاء

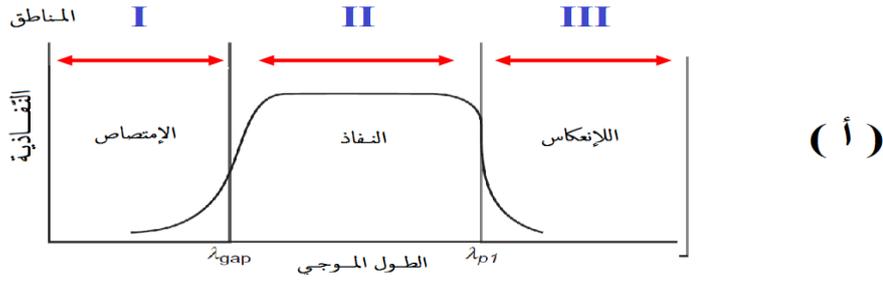
m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون

V_f : سرعة فارمي للإلكترون

l : المسار المتوسط الحر بين تصادمين

7.I. الخصائص الضوئية (البصرية) للأكاسيد الناقلة الشفافة :

إن أهمية دراسة الخواص البصرية (الضوئية) للأكاسيد الناقلة الشفافة تكمن في اتساع إستغلالها في العديد من المجالات المخبرية والصناعية وتمثل في ثلاثة ظواهر اساسية وهي ا.لنفاذية الانعكاسية والامتصاصية [23] :



الشكل (3.I): الخصائص البصرية المتعلقة بالناقلية للطبقات الناقلة الشفافة [23].

1.7.I. النفاذية (T):

وهي النسبة بين شدة الضوء النافذ عبر المادة I_T وشدة الضوء الوارد على السطح I_0 ويرمز لها بالرمز [23].
T وتعطى بالعلاقة:

$$T(\%) = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100 \quad (4-I)$$

2.7.I. الانعكاسية (R):

وهي شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة I_R نسبة الى شدة الضوء الوارد عليها I_0 يرمز لها بالرمز [24] R وتعطى بالعلاقة:

$$R(\%) = \frac{I_R}{I_0} \cdot 100 \quad (5-I)$$

3.7.I. الامتصاصية (A):

وهي النسبة بين شدة الضوء الممتصة I_A من طرف مادة معينة بالنسبة لشدة الضوء الوارد I_0 يرمز لها بالرمز [24] A وتعطى بالعلاقة التالية:

$$A(\%) = \frac{I_A}{I_0} \cdot 100 \quad (6 - I)$$

و بما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب:

$$I_0 = I_T + I_R + I_A \quad (7-I)$$

$$A + T + R = 1$$

4.7. I . معامل الامتصاص (α) :

يعرف معامل الامتصاص بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة حيث يرتبط بطبيعة سطح المادة كما تتغير قيمته وفقا لقانون (Beer-Lambert) [25]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (8 - I)$$

حيث: α (cm^{-1}) يعبر عن معامل الامتصاص

T (%) النفاذية الضوئية

d (cm) يمثل سمك المادة .

5.7.I . معامل الخمود (K) :

و هو الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة ، و هو كمية ما تمتصه الكثرونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة عليها، و على هذا الأساس فإن قيمته تتحدد من خلال تفاعلات الموجة الكهرومغناطيسية مع الوسط ، و يتم حساب معامل الخمود من خلال قيم معامل الامتصاص المحسوبة من طيف الامتصاصية [26] و ذلك حسب المعادلة الآتية :

$$K = \frac{a \cdot \lambda}{4\pi} \quad (9 - I)$$

حيث: k معامل الخمود

α يعبر عن معامل الامتصاص

λ طول الموجة الواردة على المادة

يمثل معامل الخمود الجزء التخيلي لمعامل الانكسار بصيغته المركبة ويكتب:

$$n^* = n - ik \quad (10 - I)$$

حيث n الجزء الحقيقي ويمثل قرينة الانكسار و k الجزء التخيلي لمعامل التخامد [26].

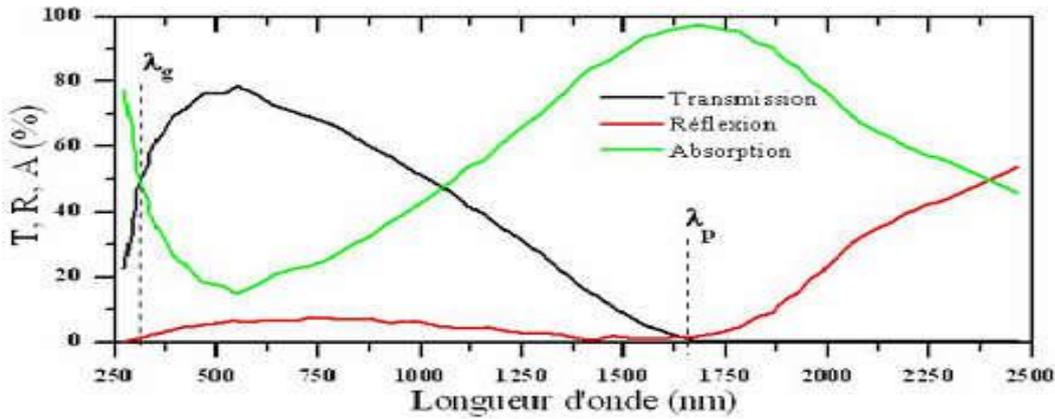
6.7.I . قرينة الانكسار (n) :

تمثل قرينة الانكسار (n) النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ c الى سرعته في وسط معين v ويعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها، إذ يتغير تبعاً لتغير الحجم الجبيني [26] حيث يكتب وفق العلاقة التالية :

$$n = \frac{c}{v} = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (-1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (11 - I)$$

حيث R الانعكاسية الضوئية و K معامل التخامد .

قام الباحث E. Elangovan و اخرون، بدراسة طيف النفاذية الانعكاسية و الامتصاصية كدالة للطول الموجي λ لشرائح من أكسيد القصدير (SnO₂) المطعمة بواسطة الفلور (F) و المرسبة بتقنية الانحلال الكيميائي الحراري عند درجة حرارة تقدر بـ 400 C° على ركائز زجاجية حيث تحصل على شرائح ذات سمك لا يتجاوز 1.14 μm [27] كما هو مبين في الشكل (5) الموالي:



الشكل (4.I): طيف النفاذية الانعكاسية والامتصاصية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور .

أظهرت النتائج المتحصل عليها وجود طولين موجيين حديين موجيين (λg, λp) ، يمثلان كل من الطول الموجي الموافق لفجوة الطاقة الممنوعة (Eg) و الطول الموجي الموافق لتواتر البلازما (ωp) على الترتيب، أما الأطوال الموجية المحصورة عند هذا المجال فيطلق عليها النفاذة البصرية الموافقة لنفاذ الأمواج الضوئية عبر الشريحة . و نميز ثلاث مناطق رئيسية مرتبة حسب تغير الطول الموجي λ كما يلي :

- المنطقة الاولى عند المجال $\lambda < \lambda_g$: يمثل هذا المجال منطقة الطيف فوق بنفسجي , تكون عندها طاقة الفوتونات أكبر أو مساوية لمقدار فجوة الطاقة الممنوعة (Eg) للمادة، وتستغل عصابة التكافؤ الالكترونيات في امتصاص الطاقة و الانتقال الى عصابة النقل.

و كما هو معلوم أن قيم فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) للأكاسيد الشفافة الناقلة المحصورة بين [3-4eV] ، فإن هذا المجال يكون موافقا للأطوال الموجية بين [300 - 400 nm]، عندئذ يمكننا تحديد فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) و ذلك بالاعتماد على علاقة Tauc المعرفة كالآتي [25] :

$$\alpha = (hv - E_g)^{1/2} \quad (12 - I)$$

حيث α تمثل معامل الامتصاص، h هو ثابت بلانك، ν هو تواتر موجة طاقة الفوتونات الساقطة و E_g فجوة الطاقة الممنوعة .

• المنطقة الثانية عند المجال $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$: يمثل هذا المجال منطقة الطيف المرئي ومنطقة تحت الحمراء القريبة حيث تتميز الأكاسيد الشفافة الناقلة عند هذا المجال بشفافيتها العالية كما تلعب دور طبقة مضادة للانعكاس وتكون موصلة جيدة للكهرباء من جهة أخرى [25] .

• المنطقة الثالثة عند المجال $\lambda \geq \lambda_p$: يمثل هذا المجال الطيف تحت الحمراء حيث تتميز الأكاسيد الشفافة الناقلة بامتصاصية عالية ونفاذية منخفضة ، ويعود انخفاض النفاذية عند هذا المجال حسب نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترون الحر، و التي تعتبر الإلكترونات الحرة كبلازما إلكترونية مهتزة بالتواتر ω_p والمرتبطة بالطول الموجي λ_p و الذي يعبر عنه بالمعادلة التالية [26] :

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{1-\epsilon}} \quad (13 - I)$$

حيث ϵ تمثل السماحية الكهربائية، λ_0 تمثل الطول الموجي الذي من اجله يصل الانعكاس الى اقل قيمة له . والزيادة في الإمتصاص عند الطول الموجي λ_p من طرف الطبقة الرقيقة للأكاسيد الشفافة الناقلة يسمح بإنتاج إلكترونات حرة بالإضافة إلى تردد للبلازما ω_p الذي يعتبر مقداراً فيزيائياً يتعلق بكثافة الإلكترونات الحرة N_e للسماحية الكهربائية التي تتميز الأكاسيد الشفافة الناقلة ϵ_1 ، و السماحية الكهربائية في الفراغ ϵ_0 والكتلة الفعالة للإلكترون m^* ملخصة في المعادلة التالية:

$$\omega_p = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{N_e \cdot e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*} \quad (14 - I)$$

يرتبط الطول الموجي λ_p و تواتر البلازما ω_p بالعلاقة التالية :

$$\lambda_p = \frac{2\pi \cdot c}{\omega_p} \quad (15 - I)$$

حيث ان c تمثل سرعة الضوء في الفراغ .

تتعلق السماحية الكهربائية ϵ بقرينة الانكسار n ومعامل الخمود k ، [27] ويكتب بواسطة العلاقة التالية:

$$\varepsilon = (n - ik)^2 \quad (16 - I)$$

- في حالة $\omega < \omega_p$ أو $\lambda \gg \lambda_p$: الجزء التخيلي للسماحية الكهربائية ε يصبح كبيرا اما الجزء الحقيقي يكون سالب ، وهذا ما يعطي قرينة انكسار عالية .
- في حالة $\omega \gg \omega_p$ أو $\lambda < \lambda_p$: الجزء التخيلي للسماحية الكهربائية يؤول الى الصفر إضافة الى ان الامتصاصية منخفضة في الاكاسيد الشفافة الناقلة حيث تكتب قرينة الانكسار في هذه الحالة وفق المعادلة التالية :

$$n = \sqrt{\varepsilon_{\infty} \left(1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2\right)} \quad (17 - I)$$

حيث ان ε_{∞} تمثل السماحية الكهربائية عند الترددات العالية .

8.I . تطبيقات الأكاسيد الشفافة الناقلة :

يمكن تلخيص التطبيقات المختلفة للأكاسيد الشفافة الناقلة في المجالات العلمية وغيرها في الشكل التالي :



الشكل (5.I) : بعض تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة [28] .

9.I . أكسيد الزنك (ZnO) :

(Zn) كلمة زنك في الأصل هي كلمة مأخوذة من اللغة الألمانية، على الرغم من أن مركبات الزنك استخدمت لـ 2500 سنة على الأقل ولم يتم التعرف عليه كعنصر متميز إلا في العصر الحديث، حيث تم اكتشافه عن طريق (أندرياس سيغيس موند عام 1746م)، وذلك عن طريق تسخين الكالامين مع الفحم .

يعد أكسيد الزنك أحد المركبات اللاعضوية صيغته الكيميائية (ZnO) وهو مركب شائع للزنك، يتشكل عند تعرض الزنك المعدني للهواء فيعطي طبقة واقية تحمي بقية المعادن، كما يكون على شكل مسحوق أبيض (Poudre) (الشكل I. 6) غير قابل للذوبان في الماء او بلور صلب (Cristal massif)، ويعد ZnO من المركبات شبه الموصلة الشفافة (TCO) المهمة بسبب امتلاكه فجوة طاقة تقدر بـ (3.3 eV) ، يتوفر هذا الأخير في القشرة الأرضية كمعدن يعرف بالزنكيت و هو أكسيد الزنك الأحمر (الشكل I . 7) [29].



الشكل (6.I): أكسيد الزنك (ZnO) على شكل مسحوق. الشكل (7.I): بلورة أكسيد الزنك (ZnO) [30].

1.9.I. البنية البلورية لأكسيد الزنك :

تتبلور أنصاف نواقل المجموعة الثانية-السادسة (II - VI) في الجدول الدوري بصفة عامة، أو في بنية (CFC) أو في Wurtzite (HC) [31]. حيث يتبلور أكسيد الزنك في ثلاث أنواع معروفة و هي:

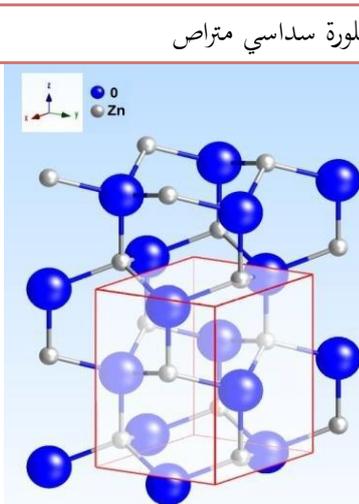
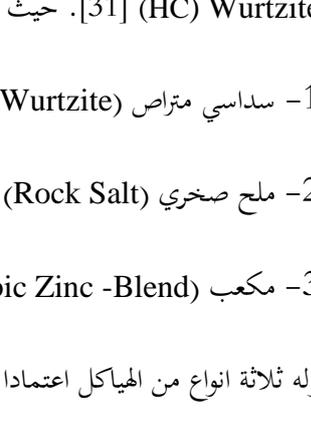
1- سداسي متراص (Hexagonal Wurtzite) : مستقر في الظروف العادية

2- ملح صخري (Rock Salt): غير مستقر ويظهر تحت الضغوط العالية

3- مكعب (Cubic Zinc -Blend): غير مستقر ويظهر في الضغوط العالية جدا [32].

وله ثلاثة أنواع من الهياكل اعتمادا على شروط التوضع وهي ملخصة في الجدول التالي :

الجدول (5.I) : انواع البنى البلورية لأكسيد الزنك.

بنية البلورة سداسي متراص	بنية البلورة مكعب	بنية البلورة مكعب
		
نموذج : α -zinc blende	نموذج: β -zinc blende	نموذج: rock-Salt
الفلز المرجعي: wurtzite	الفلز المرجعي: Zinc-blende	الفلز المرجعي: halite
شبكة براي للبلورة: hp	شبكة براي للبلورة: cf	شبكة براي للبلورة: cf

إن أغشية أكسيد الزنك قد تكون أحادية التبلور (Single Crystal) أو متعددة التبلور (Polycrystalline)، أما التركيب العشوائي (Amorphous) فيمكن الحصول عليه إذا حضرت عند درجة حرارة (180 C°) أو أقل من ذلك، إذ تعد هذه الدرجة الحرارية حرجة لهذه المادة لغرض تحضيرها بطريقة التحلل الكيميائي الحراري [19, 20].

2.9.I. خصائص أكسيد زنك:

1.2.9.I. الخصائص البصرية والضوئية :

يعتبر أكسيد الزنك مادة شفافة ذات معامل انكسار في حدود 2 nm بشكله الصلب، أما في حالة الأغشية الرقيقة فيترواح ما بين (1.9-2.2)، ويرجع هذا الاختلاف إلى الظروف التجريبية لتحضير هذه الأغشية. حيث يمتلك ZnO نفاذية عالية في منطقة الأشعة المرئية و انعكاسية جيدة في منطقة الأشعة تحت الحمراء بالإضافة إلى خاصية الشفافية. إذ أن معامل امتصاصه في الطيف المرئي محدود بـ $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ [29]، كما انه يختلف معامل الانكسار والامتصاص تبعاً لظروف إنتاج هذه الطبقات [29, 33].

الجدول (6.I): الخصائص البصرية لأكسيد الزنك [34].

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

2.2.9.I. الخصائص الكهربائية :

يعد أكسيد الزنك في الحالة المثالية عازلاً كهربائياً من اشباه النواقل، ولكن بوجود العيوب النظامية مثل فجوات الأكسجين و ذرات الزنك الإنغراسية يصبح منحط من النوع (p). عند درجة الحرارة العادية يقدر الفاصل الطاقي بـ (3.37 eV)، هذا الأخير يوافق الطاقة اللازمة لانتقال إلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل.

في البنية السداسية لـ (ZnO) يوجد 6 حزمات من النوع " Γ " تمثل الحالات "2p" للأكسجين، و حزمة النقل الدنيا تمثل الحالات "4 S" للزنك. الشكل (10) يظهر لنا أن أكسيد الزنك شبه ناقل ذو فاصل طاقي مباشر بسبب أن القيمة الصغرى لحزمة النقل والقيمة العظمى لحزمة التكافؤ موجودة في نفس النقطة " Γ " [29].

الجدول (7.I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك [35].

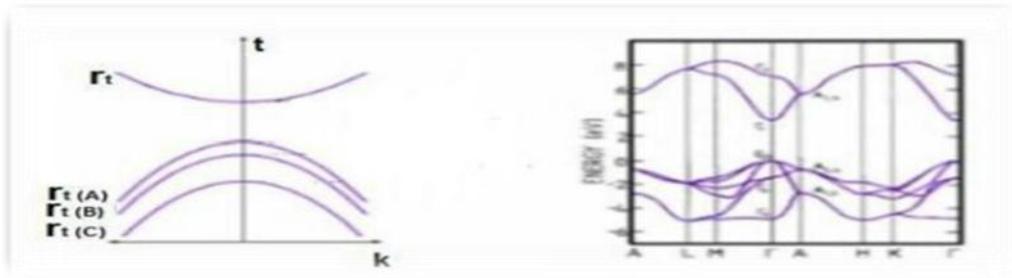
مباشر	طبيعة الفاصل الطاقي
3.4 eV	عرض الفاصل الطاقي
3.34 eV +0.02	عرض الفاصل الطاقي عند 300 K°
N	نوع التوصيل
0.28 m ₀	الكتلة الفعالة للإلكترونات
3.71 * 10 ¹⁸ cm ⁻³	الكثافة عند BC
1.16*10 ¹⁹ cm ⁻³	الكثافة عند BV
2.2 * 10 ⁷ cm.S ⁻¹	السرعة الحرارية للإلكترونات
1.5* 10 ⁷ cm.S ⁻¹	السرعة الحرارية للثقوب

3.9.I. حافة امتصاص فجوة الطاقة لأكسيد الزنك :

عندما تكون طاقة الإشعاع الممتص مساوية تقريبا لفجوة الطاقة تحصل زيادة سريعة في الامتصاص، تسمى بحافة الإمتصاص الأساسية وهي تسمية مشتركة لجميع المواد شبه الموصلة، حيث أن فجوة الطاقة لأكسيد الزنك تتراوح ما بين (2.3 eV و 3.3 eV) وفي بعض المواد قد لا تظهر حافة الامتصاص عند قيمة فجوة الطاقة ، ومنه يكون لدينا نوعان من الانتقالات بين حزمة الطاقة في أشباه الموصلات [36].

a. الانتقالات المباشرة (transferts direct):

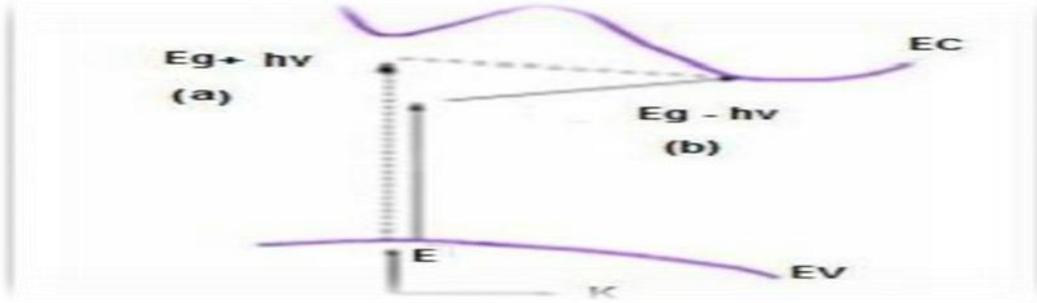
ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها في الفضاء (k-space) هذا النوع من الانتقالات يسمى الانتقال المباشر المسموح (Allwoed Direct Transition) وتكون Γ مساوية لـ (1/2) ، وعندما ينتقل الإلكترون من المناطق المجاورة إلى مناطق الانتقال المباشر المسموحة مع بقاء شرط عدم تغير قيمة المتجه (K) يسمى بالانتقال المباشر الممنوع [36] في هذه الحالة تكون Γ مساوية لـ (3/2). يبين الشكل(10) امتلاك (ZnO) فجوة الطاقة المباشرة .



الشكل (8.I): يوضح فجوة الطاقة المباشرة لـ ZnO [36].

b. الانتقالات غير المباشرة (transfert indirecte):

عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في فضاء متجهه الموجه (K) يحصل الانتقال غير المباشر للإلكترونات وبذلك تكون قيمة متجهه (Δk ≠ 0).



الشكل (9.I): الانتقالات الالكترونية (a) الانتقال المباشر (b) الانتقال غير المباشر [37].

الجدول (8.I): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك [27].

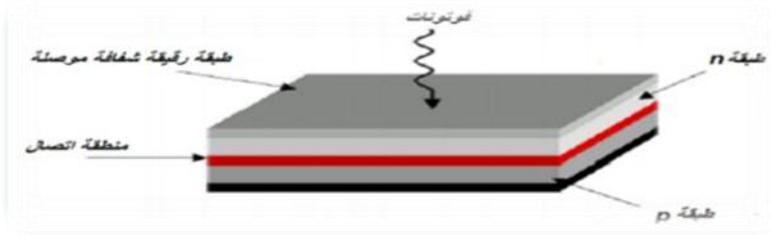
اللون	الشكل	نقطة الغليان	لانصهار	الكثافة	الكتلة المولية	البنية البلورية
ابيض	صلب	2360	110/1970	5.617	81.37	سداسي

4.9.I . تطبيقات أكسيد الزنك (zinc Oxide applications):

يعد أكسيد الزنك من الأكاسيد التي لديها خصائص متميزة وذو تكلفة منخفضة لوفرتة في الطبيعة ولقد لقي هذا النوع من الأكاسيد قدرا كبيرا من الإهتمام، وتعددت تطبيقاته الصناعية والتكنولوجية نذكر منها :

1.4.9.I . الخلايا الشمسية :

الخلايا الشمسية هي أنظمة تتكون من مواد شبه موصلة تمتلك القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية، و يعود ذلك إلى تأثير الضوء على هذه المواد، حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتعمل هذه الطاقة على إثارة الإلكترونات الحرة في المادة كما هو موضح في الشكل (I-12)، يمكننا توسيع طيف الامتصاص للضوء من خلال تطعيمه بالمواد، وبالتالي التحسين في مردود الخلايا [38].



الشكل (10.I): الهيكل الأساسي للخلية الشمسية [39].

2.4.9.I. أجهزة الاستشعار بتسرب الغاز (حساسات الغاز) :

ركزت الأبحاث على كواشف الغاز لحماية البيئة، حيث تتكون هذه الأجهزة من أنصاف نواقل تقوم بالكشف على الغازات وذلك استنادا على تأثير التفاعل (غاز-شبه ناقل) ، وبشكل خاص على امتصاص جزيئات الغاز المكثفة على سطح حساس، يؤدي تكاثف هذه الجزيئات إلى حدوث تفاعلات أكسدة على السطح متسببة في تغير خصائص ضوئية للجهاز (قرينة الانكسار)، وتجدر الإشارة أن هذا التغير يعتمد على تكوين المحيط البيئي المحيط بالكاشف [39].

10.I. الكوبالت cobalt :

الكوبالت cobalt عنصر كيميائي انتقالي مهم، رمزه Co مشتق من كلمة الكوبالت الألمانية او كلمة كوبولد kobold بمعنى القزم وهو مصطلح إيماني يتعلق بالخرافات المستخدمة بين عمال المناجم [40]، وهو العنصر الثاني للمجموعة الثمانية "مجموعة الحديد" وعدده الذري 27 ، لونه رمادي فلزي، وهو معدن صلب لامع في مختلف الخامات ويستخدم في اعداد السبائك المقاومة للتآكل المغناطيسي، يتميز كذلك بارتفاع درجة انصهاره وغليانه.



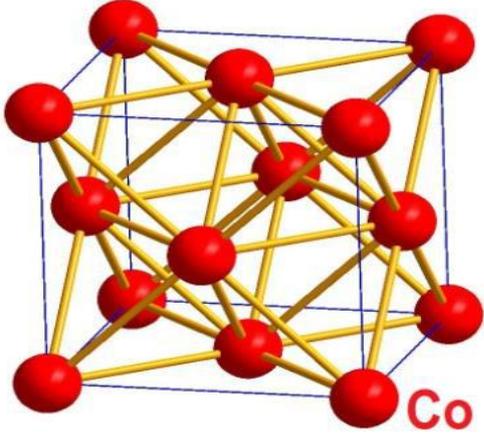
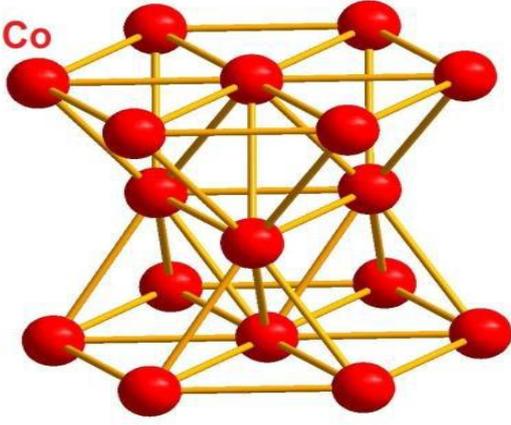
الشكل (11.I): عينة من معدن الكوبالت CO

يستخدم الكوبالت في نطاق واسع في الصناعة والعلاج الإشعاعي فسبائكه المقاومة حراريا تستخدم في محركات التوربينات الغازية للطائرات والمحركات النفاثة وغيرها من المعدات الثقيلة التي تتعرض لحرارة عالية . استخدمت مركبات الكوبالت في صناعة بطاريات الهواتف الذكية والأجهزة الإلكترونية المحمولة والسيارات الكهربائية كما استعملت في اللوحات الرقمية وغيرها [41-42].

1.10.I. البنية البلورية للكوبالت :

يتبلور الكوبالت الصلب في بنيتين أساسيتين حسب الظروف، بنية سداسية متراسة وهي الأكثر شيوعاً واستقراراً، ثم بنية تكعيبية .

الجدول (9.I) : البنى الرئيسية للكوبالت حسب ويكوف [43].

بنية بلورة الكوبالت المكعبة	بنية بلورة الكوبالت السداسية المتراسة
	
نموذج : Cu	نموذج : Mg
الخلية : $a = 3.5480 \text{ \AA}$	ثوابت الخلية : $a = 2.5071 \text{ \AA}$ $c = 4.0686 \text{ \AA}$
شبكة براي للبلورة : cf	شبكة براي للبلورة : hp

2.10.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت:

الجدول التالي يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت:

الجدول (10.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت [44].

CO	الرمز الكيميائي
27	العدد الذري
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$	التوزيع الإلكتروني
8.90 g/L	الكتلة الحجمية
1495 °C	درجة الانصهار
2927 °C	درجة الغليان
376.5 kJ.mole ⁻¹	درجة التبخر
100 W. m ⁻¹ .K ⁻¹	الناقلية الحرارية
125 135 pm	نصف قطر الذري

11.I الحديد Fer :

الحديد هو عنصر كيميائي فلزي، حيث أنه يعتبر أقدم المعادن إكتشافاً، رمزه Fe (من اللاتينية: ferrum)، عدده الذري 26، وهو رابع العناصر تواجداً في القشرة الأرضية يقع بالمجموعة الثامنة والدورة الرابعة من الجدول الدوري . غالباً ما يتواجد في الطبيعة في صورة أكاسيد تكافؤية متمثلة في الحديد الثنائي التكافؤ (Fe^{+2}) وكذلك الحديد ثلاثي التكافؤ (Fe^{+3}) ، كما أنه يتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد كآآتي [45] .

✓ أكسيد الحديد الاحمر هيماتيت (Fe_2O_3)

✓ أكسيد الحديد الاسود ماغنيتيت (Fe_3O_4)



الشكل (12.I) : عينة من معدن الحديد Fe

1.11.I.1 البنية البلورية للحديد :

يتمتع الحديد النقي بتحولين تآصليين فهو يتبلور في بنية مكعبة ممركرة الجسم (CC)، يكون مستقراً في هذه البنية من درجة الحرارة العادية إلى غاية $912^{\circ}C$ وهو الحديد α (Fe_{α}). ومن $1394^{\circ}C$ إلى غاية نقطة انصهار الحديد والتي تقدر بـ $1538^{\circ}C$ وهو الحديد (Fe) .

يتبلور كذلك في بنية مكعبة ممركرة الوجوه (CFC) في المجال الممتد من ($912^{\circ}C$ إلى $1394^{\circ}C$) و يعرف بالحديد σ (Fe_{σ}) [24].

2.11.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد:

الجدول التالي يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد

الجدول (11.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد [46] .

Fe	الصيغة الكيميائية
26	العدد الذري
55.847g/mol	الكتلة المولية
1536 °C	درجة الانصهار
3000 °C	درجة الغليان
7.863 g/cm ³	الكتلة الحجمية

12.I. الدراسات العلمية لأكسيد الزنك :

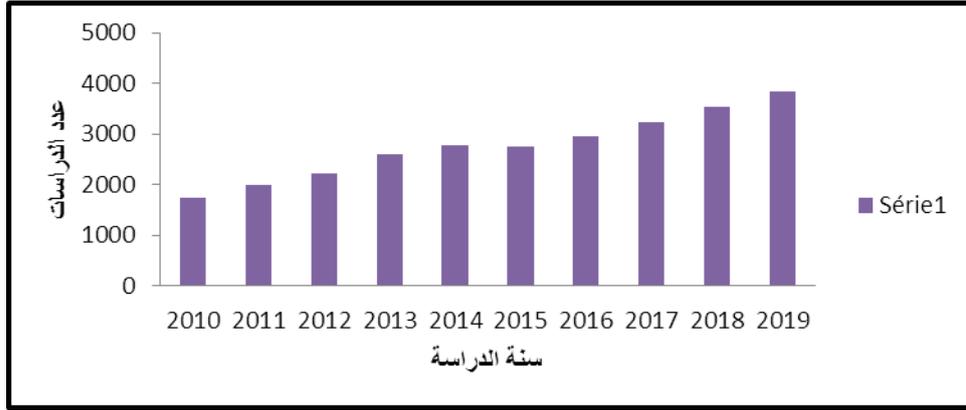
1.12.I. أكسيد الزنك النقي:

✓ عام 2012 قام العالم A.Ali وآخرون بدراسة تولد الخلل أثناء أكسدة السيليكون دراسة حركية لمونت كارلو. حيث تم تقديم مراجعة تركيبية لمصدر الآليات الكيميائية الأولية لأكسدة أسطح السيليكون النقي (100). تتم مناقشة هذه الآليات من قدرتها على بناء نموذج متوسط الحجم مخصص لمحاكاة عملية الأكسدة الحرارية للسيليكون. الأكسدة مدفوعة بعمليتين رئيسيتين: نقل الشحنة الناتجة عن تكوين روابط SiO متلامسة مع السيليكون النقي في الواجهة، الأكسدة المدمرة التي تعيد فيها كتل بناء SiO ترتيب الواجهة لتشكيل شبكة أكسيد سداسية الشكل تتلامس مباشرة مع طبقات Si المكعبة. بناءً على هذه الاعتبارات [43].

✓ قام العالم XianyuJia وآخرون سنة 2016 بدراسة تطور مورفولوجية الأغشية في الخلايا الشمسية البوليميرية على أساس ركائز القطب الخام. ومع ذلك فإن الأغشية المعالجة بالمحلول المودعة على ركائز ذات بنية نانوية غالبًا ما تبرز مورفولوجية لا يمكن السيطرة عليها و تؤدي إلى واجهة معينة. في هذا العمل تم فحص الأشكال المتطورة لفيلم متعدد الطبقات بناءً على ركائز الإلكترود النانوية في الخلايا الشمسية البوليميرية، و تمت مقارنة الخواص المورفولوجية والبصرية لكل طبقة على أقطاب أمامية خشنة مختلفة من أجل توضيح الآلية المتطورة المحتملة. تم تحقيق هيكل مزدوج محاصر للضوء مع قطب كهربائي أمامي محكم النانو و إلكترود خلفي متناهي الصغر للحصول على جهاز عالي الأداء. [44]

✓ سنة 2016 قام العالم LiWang وآخرون بدراسة الثبات الحراري للطلائح عالية الانعكاس القائمة على الفضة، حيث تستخدم هذه الطلاءات على نطاق واسع في تصنيع الأدوات البصرية، هنا تم فحص الثبات الحراري لطلاءات الانعكاس العالي القائمة على الفضة نظريًا وتجريبيًا وتلدين المرايا ذات الأساس الفضي عند درجات حرارة مختلفة حيث تتأثر البنية المجهرية لأغشية سبائك Ag-Cu بدرجة حرارة التلدين، مما يؤدي إلى انخفاض انعكاس غشاء السبيكة مع زيادة درجة حرارة التلدين بشكل واضح. [45]

✓ في عام 2015 قام العالم ShuyinXia و آخرون بإجراء دراسة فاعلية المسافة الإقليدية في المساحات عالية الأبعاد. حيث تقدم هذه الورقة تحليل قابلية التطبيق والأداء للمسافة الإقليدية فيما يتعلق بأبعاد الفضاء. تم استكشاف تأثير الأبعاد على سلوك المسافة الإقليدية و توضيح أن الحد الأدنى للمسافة يقترب من المسافة القصوى حتى بالنسبة لبعض التوزيعات ذات الأبعاد المنخفضة، مثل التوزيع الطبيعي ثم إجراء التحليل على مجموعة واسعة من مجموعات البيانات الاصطناعية والمتاحة للجمهور، نظرًا لأن متغيرات التوزيعات المختلفة لها معدلات تقارب مختلفة، لوحظ أن سلوك المسافة الإقليدية يصبح أكثر فائدة مع زيادة عدد العينات [46].

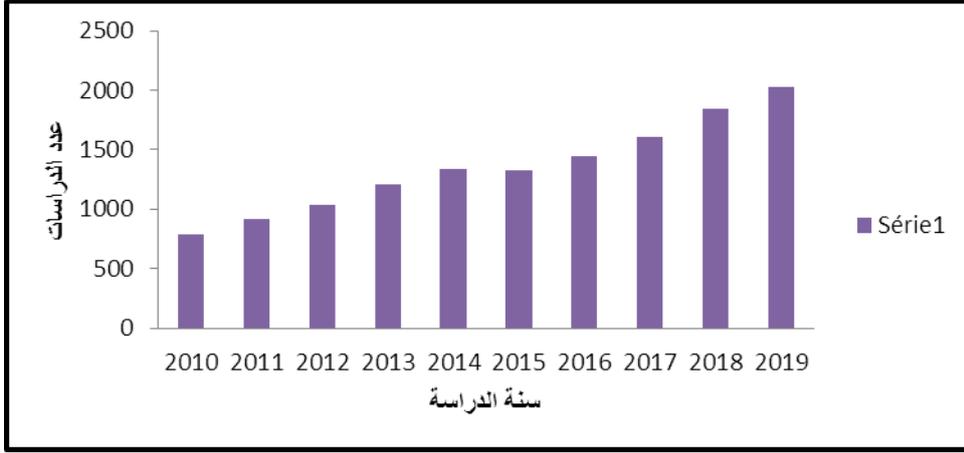


الشكل (I-13): أعمدة بيانية لعدد الدراسات حول أكسيد الزنك النقي (غير مطعم) بدلالة السنوات

2.12.I. أكسيد الزنك المطعم:

✓ سنة 2014 تم دراسة تأثير منشطات النيكل على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد الزنك الرقيقة المحضرة بطريقة الانحلال الحراري بالرش من طرف العام M. Jlassi وآخرون، حيث قاموا بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك غير المشبع والنيكل على ركائز زجاجية، و أظهرت النتائج أن التركيز الأمثل للزنك ودرجة حرارة الركيزة لإعداد أغشية ZnO الأساسية غير المغطاة ذات الموصلية من النوع n والشفافية الضوئية العالية هي $M = 0.02$ و 350°C على التوالي باستخدام معاملات الترسيب المحسنة هذه، يوضح التحليل الإنشائي أن جميع العينات لها هيكل سداسي. كما أظهرت القياسات البصرية أن الزيادة في منشطات النيكل تؤدي إلى انخفاض في الإرسال البصري للطبقة، لكنها تظل أعلى من 80% لتعاطي المنشطات النيكل أكبر من 8 بالوزن%. في الوقت نفسه، تزداد الفجوة الضوئية من $4V - 3.4$ عند زيادة نسبة النيكل [47].

✓ في عام 2014 قام العالم CoryKaplin وآخرون بدراسة تأثير حجم الحبيبات على أكسدة NiCoCrAlY حيث تم الحصول على عينات NiCoCrAlY متناهية الصغر من خلال المعالجة بالتبريد لمسحوق المواد الأولية NiCoCrAlY والتليد عبر SPS، وقد خضعت هذه العينات لاختبارات الأكسدة الحرارية عند 950 و 1000 و 1050 درجة مئوية. في جميع الحالات، تُظهر عينات المبردة بالتبريد معدلات أكسدة عامة أقل من نظيراتها التقليدية. معدلات الأكسدة المنخفضة التي لوحظت عند 1050 درجة مئوية في كل من العينات التقليدية والعيّنات المبردة هي نتيجة للتغير من الأكسدة التي تهيمن عليها الألومينا ox إلى الأكسدة التي تهيمن عليها α -alumina، حيث يسرع الانتقال $\alpha - \theta$ مع زيادة درجة الحرارة، هذا التغيير في نظام الأكسدة يقلل ولكن لا يلغي التأثير المفيد لحجم الحبوب الأصغر على معدل الأكسدة. [48]



الشكل (14.I): أعمدة بيانية لعدد الدراسات حول أكسيد الزنك المطعم بدلالة السنوات

الخلاصة :

في هذا الفصل تم التطرق بشكل مختصر إلى الخصائص العامة للأكاسيد الناقلة الشفافة التي تعتبر من أنصاف النواقل المنحلة من نوع n إضافة إلى خصائصها البنيوية والضوئية والكهربائية، معايير إختبار هذه المواد وكذا أهميتها وتطبيقاتها في شتى المجالات، وأختصت الدراسة على أكسيد الزنك الذي هو محل دراستنا حيث تطرقنا إلى خواصه البنيوية والكهربائية والضوئية، ثم أخذنا لمحة عن الكوبالت والحديد، وفي الأخير ذكرنا بعض التطبيقات لهذا الأكسيد الذي سيكون محل دراستنا من حيث التحسينات الحاصلة لخصائصه نتيجة تطعيمه مرة بالكوبالت ومرة بالحديد بنفس النسب.

المراجع:

[1] G .M. Nam ,M. S. Kwon, Al-doped ZnO via Sol-Gel Spin-coating as Transparent Conducting Thin Film ,Journal of Information Display ,Vol.10,N1,March 2009.

[2] ميخائيل عيسى منصور ,ياسر حسين محمد ,تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD),مجلة التربية والعلم, المجلد 23,العدد2,2010.

[3] Hanaov, Di Triani .sorrvell c.c,2011). Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixide thin films .surface and coatings Technology;.205(12):3658-3664.

[4]O. Darafad, "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces De Sulfure De Zinc Preparees Par Spray Ultrasonique, These De Magister", Universite De Onstantine,(2010).

[5] K.L. Chopra ,I. Kaur, "Thin Film Device Applications" ,plenum press , New York,(1983).

[6] I.Guesmi,Depot De Couches Minces De Cuivre sur substrats polymere De Formes Complexes par pulverisation Cathodique Magnetron Avec Ionisation De vapeur, These de Doctorat, Universite paris sud –Xi,(2011).

[7] O .Darafad ," Elaboration Et Caracterisation Des Couche Minces de Sulfure De Zincpreparees par spray Ultrasonique", Mémoire de magister, Universite Mentouri De Constantine, (2009).

[8] A, Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), These de doctorat, Universite Mohammed V-AGDAL, 2013.

[9] N, BOUFAA, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂), MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, (2012).

[10] س .بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2016 .

[11]- M.Awskhawwam , studying the effect of Annealing on the structural and optical properties of $(1x x Zn Fe O)$ thin films prepared by chemical spray pyrolysis method ,A thesis submitted to the council of college of science University of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc.in physics, 2014.

[12] A .N. Banerjee a, K.K. Chattopadhyay , Rcent developments in the emmergin field Of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films, progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 50(2005)52e105.

[13] ك. زناقي، دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم والمطعم بالألمنيوم والمغنزيوم المحضرة بتقنية الصول-جال، مذكرة ماستر جامعة أم البواقي (2016).

[14] ب. حمصي " دراسة الخصائص الضوئية و الكهربائية والبنوية لشرائح أكسيد القصدير(رمز)المطعم الاتيموان(رمز)موضع بطريقة الامواج الفوق صوتية. مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة الوادي.

[15] M .Bouhenni, Structural and opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis (home made), these de Master, Universite-EL-oued .

[16] Z. Yanwen , " The PR OD ACTION A ND PROPER TIES OF TCO COSTINGS PREPARED BYPULSED MAGNETRON SPUTTERING FROM POWDER TAGETS", The University Of Salford, Satford , UK , Submitted in partial fulfillment of the Requirements of the Degree of Doctor of philosophy, January 2005.

[17]-ش. مصري، ع. ع. الزغبي، ب. عباس ، تحضير بودرة وأغشية رقيقة من مادة (YIG) بتقنية (SOL-GEL) ، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية المجلد 30 العدد الثاني -2014 .

[18] م- الحامض ، م. علي ، غ. معراقي ، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأفلام أكسيد الايريديوم المستعملة في النوافذ الذكية ، دراسات ، العلوم الأساسية، المجلد39 العدد1-2013.

[19] J.WANG.V.SALLET,F.JOMARO,A.M.BOTELHO,E.ELAMURUGU,R MARTINS ,E.FORTUNATO , "Influence of Substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering" , Thin Solid Films, Vol 515,p8785-8788,(2007).

[20] S. Boulmelh,"Elaboration Et Caractérisation D'un Dépôt De Couches Minces D'oxyde De Zinc par Spray Pyrolyse", Mémoire De Magister , Univ. Frères Mentouri Constantine (2015).

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

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

[23] Simonis F., van der Leij M., Hoogendoorn C.J. *Physics of doped tin dioxide films for spectral-selective surfaces*, Solar Energy Materials, 1(3) (1979), 221-231, [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(79\)90040-6](https://doi.org/10.1016/0165-1633(79)90040-6)

[24] م .حزيب بلقاسم،دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الامواج فوق الصوتية،مذكرة ماستر اكاديمي،جامعة الوادي ، 2014 .

[25] K .L .Menour ,Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO2-SnO2-ZnO par APCVD , Mémoire de Magister ,Université Mouloud Mammeri , Tizouzou, 2011.

- [26] Chopra K.L. *Thin Film Phenomena*. McGraw-Hill, 1969. 0882757466 .
- [27] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par deposition de ZnO sur des verres ordinaires . Université d'El oued.2013.
- [28] A. Tabet , Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat distance bac-substrat) des films minces de ZnO par spray .Mémoire de Magistère Université Mohamed Khider, Biskra , 2013.
- [29] E.M. Bachari , G. Baud, S. Ben Amor ,M. Jacquet ,Thin Solid Films,vol348,(1999).
- [30] D.R . Lide , "Chemical Rubber company", Hand Book Of Chemistry And Physics, Crc Press ,Bocaraton , Florida, Usa,7thEdition , (1996).
- [31] N.A. Goryunova , "The Chemistry Of Diamand-Like Semiconductors" , M.I.T. Press(1965).
- [32] F. Ynineb , "Etude Et Réalisation De Structures A Base D'oxyde De Zinc ", These De Doctorat, Université Des Freres Mentouri Constantine,(2015).
- [33] T.K. Subramanyam ,B .Srinivasulu Naidu, S.Uthanna. Cryst. Res. Technol, vol35,(2000).
- [34] إ، بالطيب، دراسة الخواص البنيوية، المورفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2019).
- [35] P.Sagar ,M. Kumar ,And R. M. Mehra, "Electrical And Optical Properties Of Sol-Gel Derived ZnO: Al Thin films", Material science- poland , vol.23,No.3,p.685,(2005).
- [36] ك. زناتي، دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم والمطعم بالألمنيوم والمغنزيوم المحضرة بتقنية الصول-جال، مذكرة ماستر جامعة أم البواقي (2016) .
- [37] زياد طارق خضير الجمعي تصميم وتصنيع التراكيب النانوية المسماة بتقنية APCVD ودراسة بعض الخواص الفيزيائية وظروف الترسيب للمركب (ZnO : Fe) كلية التربية ابن الهيثم -جامعة بغداد.
- [38] N. Bouhssira, "Elaboration Des films M inces D'oxyde De Zinc par Evaporation Et Par Pulverisation Magneetron Et Etude De Leurs Proprietes, Thèse De Doctorat, Université Constantina 1,(2013).
- [39] H .Sefardjella, "Propriétés Opto-Electriques De films Minces Du Dioxyde D'étain" ,These De Doctort, Université 20Aout 1955-Skikda,(2015).
- [40] Dennis, W. H (2010). "Cobalt ."Metallurgy: 1863–1963 .256–254 صفحات .ISBN-0-978-202-36361-5. مؤرشف من الأصل في 21 يناير 2020
- [41] Wyckoff R.W.G. Crystal Structures, Vol. 1. 2nd ed., Interscience Publishers, New York, New York, U.S., 1963. p. 7-83،

[42] س. رحمانى، ج. واسع، تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر جامعة ورقلة، (2017).

[43] A.Ali- Messaoud .A. Chikouche A.Estève . A.Hemeryck . C.Lanthony . C.Mastail M.Djafari Rouhani, Defect generation during silicon oxidation: A Kinetic Monte Carlo study ,Université Saad Dahlab, Faculté des Sciences, Vol 520 , 2012, 4734-4740.

[44] XianyuJia, ZiyangHu , SuzhenLuan , JieXu , HouchengZhang , JingZhang , YuejinZhu , Evolution of film morphology in polymer solar cells based on rough electrode substrates . Department of Microelectronic Science and Engineering, Ningbo Collaborative Innovation Center of Nonlinear Hazard System of Ocean and Atmosphere, Ningbo University, Ningbo, China. Vol 616, 2016, 690-697.

[45] LiWang , ZhengxiangShen, GuiqiangDu , PeipeiWang , PengWang . The thermal stability of silver-based high reflectance coatings. Beijing Institute of Space Mechanics & Electricity, , China Institute of Precision Optical Engineering, Department of Physics, Tongji University, China School of Space Science and Physics , Shandong University at Weihai, Vol 616, 2016, 122-125 .

[46] ShuyinXia, ZhongyangXiong, YueguoLuo, WeiXu, GuanghuaZhang, Effectiveness of the Euclidean distance in high dimensional spaces. Collège of Computer Science, Chongqing University, China Collège of Computer Science, South-Central University for Nationalités, China Network Information Center, Yangtze Normal University, China .Vol 126, 2015, 5614-5619.

[47] M. Jlassi , I. Sta , M. Hajji , H. Ezzaouia Effect of nickel doping on physical properties of zinc oxide thin films prepared by the spray pyrolysis method Laboratoire de Photovoltaïque, Centre de Recherche et des Technologies de l'Énergie, Technopole de Borj - Cédria, Tunisia. Ecole Nationale d'Électronique et des Télécommunications de Sfax, Université de Sfax, , CP, Tunisia Vol 301, 2014. 216-224

[48] CoryKaplin MathieuBrochu . The effect of grain size on the oxidation of NiCoCrAlY Department of Materials Engineering, McGill University 3610 University Street, Montreal, QC, Canada H3A 0C5.Vol 301, 2014, 258-263

الفصل الثاني

طرق الترسيد ومعاينة الانشبة

الرقبة

1.II. تمهيد :

تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى هذا الذي جعلها محط اهتمام كبير من طرف الباحثين مما دفع الى استحداث طرق مختلفة لتحضير هذه الطبقات، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق تحضير هذه الطبقات واصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة وتجانسها، اذ تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر يكون معقد [1].

2.II. الأغشية الرقيقة :

تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة أحد الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذراتها التي لا يتعدى سمكها مايكرونا واحدا.

إن فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعاً قائماً بحد ذاته [2]، حيث يتم ترسيبها على قواعد صلبة (Substrates) تكون من الزجاج أو السيليكون أو الألمنيوم بحسب طبيعة الدراسة . تتميز الأغشية الرقيقة بمساحة سطحية كبيرة، وأن خواصها الفيزيائية والكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (Bulk)، فضلا عن ذلك إمكانية تغير خصائصها البصرية والكهربائية اعتمادا على طرق تحضيرها وظروفها، كتغير نوع الشوائب المضافة أو نسبتها أو تغير درجة حرارة القاعدة [3].

3.II. آليات النمو:

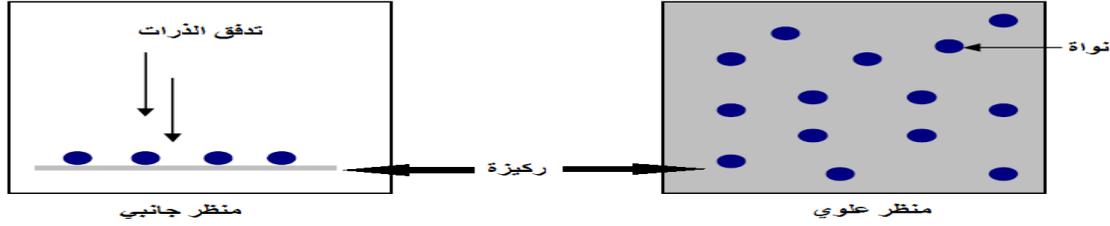
مختلف طرق الترسيب المستخدمة تخضع عموما الى ثلاث مراحل اساسية وهي:

- انتاج المواد المراد ترسيبها.
- نقل المواد التي تم ترسيبها الى الركيزة .
- بعد نقل المواد الى سطح الركيزة يتم تكثيفها اما بطريقة مباشرة او عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة عن طريق ثلاث خطوات اساسية وهي التنوية، الالتحام والنمو .

4.II. مراحل النمو:

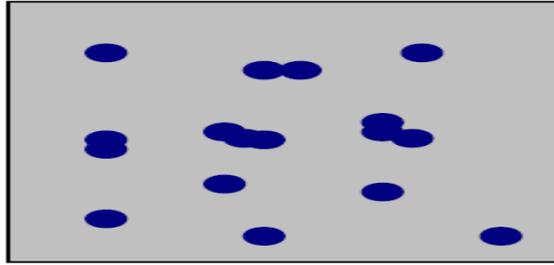
تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة في الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة [4] بحيث تخضع طرق الترسيب الى ثلاث مراحل وهي :

✓ **التنوية:** في هذه المرحلة نلاحظ ظهور تجمعات ذرية على سطح الركيزة تسمى بالمجموعات، هذه المجموعات تكون غير مستقرة وتسعى الى الاستقرار تحت شروط معينة للتوضع [5].



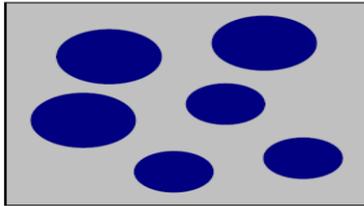
الشكل (1.II): مخطط المرحلة التولية لتشكيل شريحة رقيقة [5].

✓ الالتحام: في هذه المرحلة تبدأ المجموعات في الالتحام فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة [6].



الشكل (2.II): مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى [5].

✓ النمو: تعد هذه المرحلة تكملة لعملية الالتحام بحيث يزيد نمو الجزر مما يجعلها متقاربة من بعضها البعض الى غاية ان يغطي سطح الركيزة كليا مشكلا بذلك غشاء رقيق [7].



الشكل (3.II): مخطط مرحلة نمو الطبقات الرقيقة [5].

5.II . ترسيب الاغشية الرقيقة :

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة وبفضل القوى التماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة او تتفاعل معها كيميائيا حيث تكون هذه الجسيمات اما ايونات او جزيئات وقد تكون ذرات أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون سائلا أو غاز أو فراغا .

- حالة وسط النقل سائل : تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا، مثل طريقة المحلول الهلامي (sol-gel).
- حالة وسط النقل غاز أو فراغ : يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخر و يكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات .

ومن المثير للاهتمام نلاحظ أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة وغالبا ما يكون اعداد الركيزة خطوة مهمة جدا لترسيب طبقة رقيقة للحصول على التصاق جيد وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الاغراض [8].

6.II. طرق الترسيب:

لقد ساهمت التطبيقات المهمة والرائدة في مجال الأغشية الرقيقة بتوسيع دائرة البحث والدراسة ودفعت الباحثين إلى إبتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق في تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة، كما أن استخدام الطرائق دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها [6]:

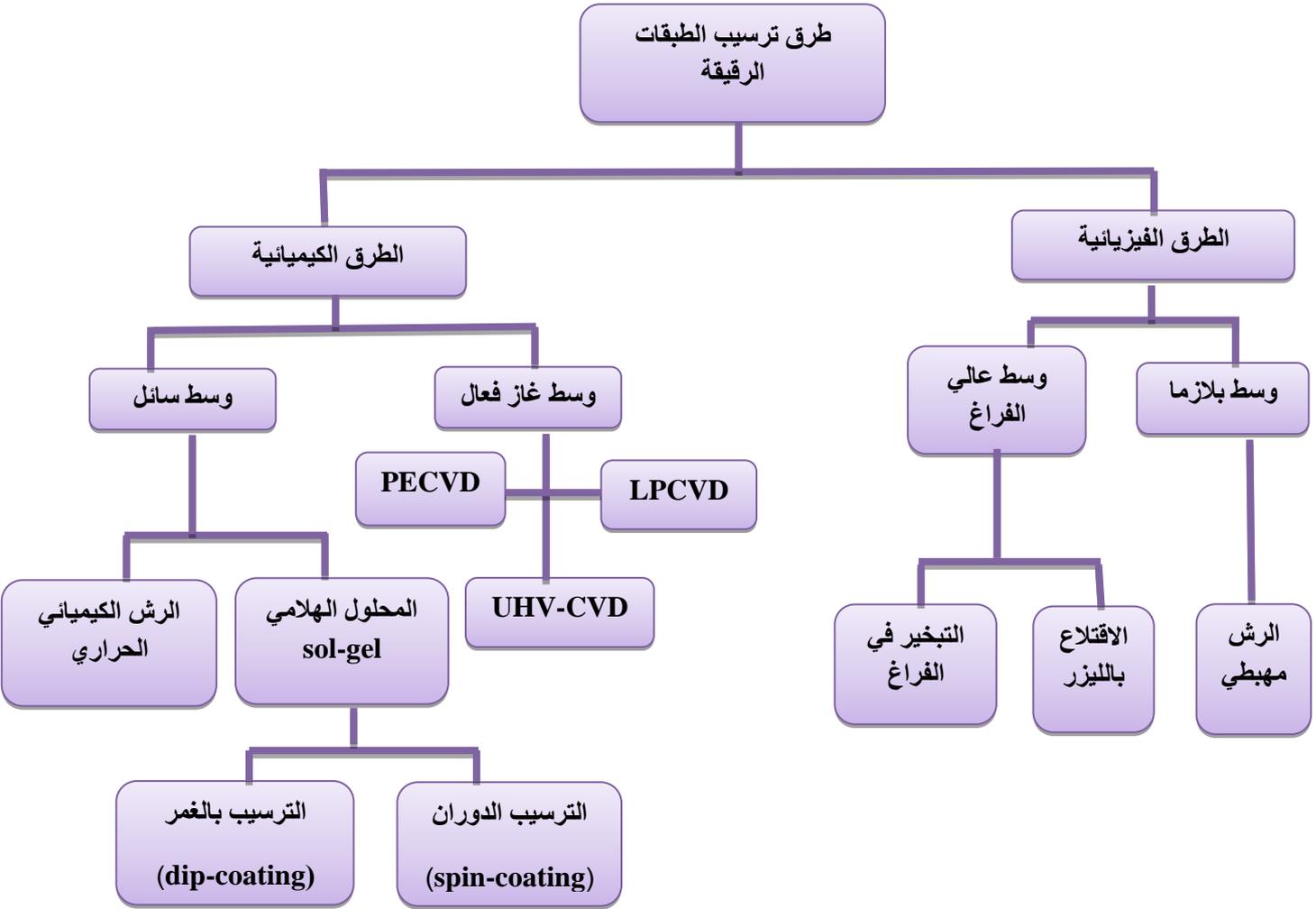
✓ نوع المادة المستخدمة .

✓ مجال استخدام الأغشية المحضرة.

✓ كلفة التحضير.

تم انتاج الطبقات الرقيقة الاولى بواسطة العملية الرطبة بفضل تفاعل كيميائي أدى الى ترسيب السلائف في المحلول على الركيزة حاليا، تطورت تقنيات الترسيب كثيرا بعد نمو الطلب الصناعي في مختلف التخصصات: الالكترنيات الميكانيكية والبصريات والميكانيكا والكيمياء الطبية الحيوية.....وتتطلب باستمرار استخدام مواد جديدة من جميع الانواع: العوازل واشباه الموصلات الفائقة....بالإضافة الى الهياكل الجديدة التي تتراوح من الاحادية الى الطبقات المتعددة . من بين عدد كبير من التقنيات لتطوير المواد الدقيقة او النانومترية، يمكننا ان نذكر PVD (ترسيب البخار الفيزيائي) و CVD (ترسيب البخار الكيميائي) هذه الطرق المفصلة في هذا الفصل هي الاكثر استخداما، ولكنها تتطلب تنفيذ بني تحتية ثقيلة .هناك طرق انتاج اخرى اقل تكلفة ويمكن الوصول اليها بسهولة، بما في ذلك الطلاء الكهربائي وتوليف sol-gel [9].

وعليه يتم تصنيف طرق الترسيب الى صنفين أساسيين طرق فيزيائية وأخرى كيميائية كما هو موضح في الشكل التالي :



الشكل (4.II) : مخطط يوضح مختلف التقنيات لترسيب الاغشية الرقيقة.

1.6.II. الطرق الفيزيائية:

1.1.6.II. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) :

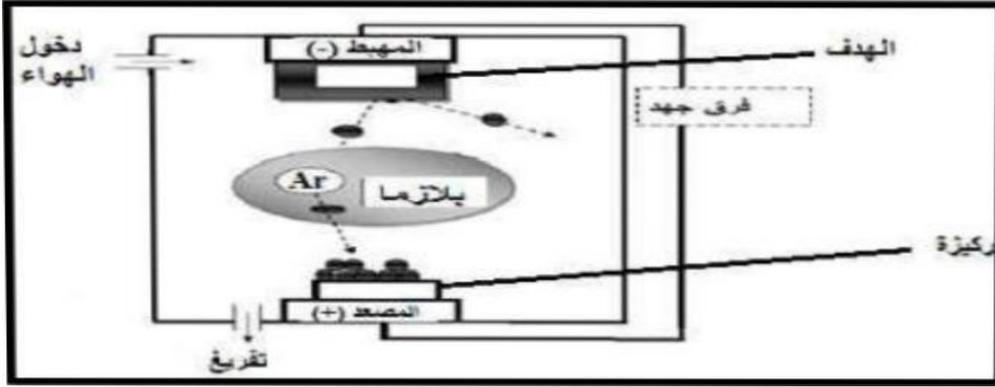
هذه التقنية لها مميزات كثيرة تميزها عن الترسيب الكيميائي، فمراقبة العملية تكون سهلة بالإضافة إلى أنها غير ملوثة، وكذلك الطبقات تكون أكثر دقة، وتشمل هذه التقنية بشكل رئيسي التبخر، التفتيت بالليزر والرش بجميع أشكاله [10].

أ- تحت الفراغ:

تعتمد هذه التقنية على تبخير المادة المراد ترسيبها وذلك برفع درجة حرارتها عن طريق التسخين، وكل هذا يحدث داخل غرفة مفرغة من الهواء، فتتكثف المواد لترسيبها على الركيزة التي تشكل على سطحها طبقة رقيقة من المادة المبخرة [11]. تنفك الأكاسيد نتيجة درجة الحرارة العالية الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها [12].

ب - الإنتزاع المهبطي :

بعد عملية الترسيب توضع الركيزة في غرفة تحتوي على غاز وعادة ما يكون غاز الأرجون في ضغط منخفض الذي بدوره يعمل على تفريغ شحني، فعند التفريغ تتأين ذرات الغاز والأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالمهبط بطاقة كبيرة حيث أن المهبط يكون من المادة المراد ترسيبها ويسمى بالهدف ، في حين أن أيونات الغاز المشرعة المصطدمة بالمهبط تقتلع منه الذرات وترسب على سطح الركيزة ويمكن إدخال غاز ثاني مع الأرجون لتتفاعل مع الذرات المقتلعة كيميائيا لتشكيل معها مركبات مرغوبة وترسب على الركيزة [13] .



الشكل (5.II): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الإنتزاع المهبطي [14] .

ت - الإقتلاع بالليزر :

تمثل هذه التقنية في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير يكون مصنوع من المادة المراد ترسيبها مقارنة مع الحزمة، فتسرع عموديا وتكون ذات استطاعة كبيرة لإخراج كمية من مادة الهدف لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي ترسب على الركيزة الساخنة الموضوعة على التوازن مع الهدف [15]. تكون بسيطة التنفيذ، وتضمن الالتصاق الجيد ولا تتطلب مصادر الحرارة التي من الممكن أن تسبب التلوث داخل الغرفة. ذات تكلفة عالية، كما أنها تتطلب دقة في التعامل مع الليزر [12].

II.6.2. الطرق الكيميائية:

II.6.2.1. الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD : chemical Vapour Deposition

تتيح تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة نمو الأغشية الرقيقة لمواد شتى (شبه موصل، معدن، مركبات متبلورة أو غير متبلورة)، وهذا من خلال التفاعل الكيميائي بين المادة المراد ترسيبها مع غازات أخرى تكون مناسبة [16]، حيث تمكن هذه الطريقة من تشكيل طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة المسخنة والتي تنتج عن تفاعل الغازات كيميائيا مع سطح الركيزة تحت درجة حرارة أكبر من 500°م، بالإضافة الى ذلك فان هذا الترسيب يتعلق بطبيعة ودرجة حرارة الركيزة [11-17]، التركيب الكيميائي للمواد، تدفق الغاز والضغط الكلي، ومن أجل تلبية احتياجات التفاعل (طاقة التنشيط) تتطلب هذه الطريقة درجة حرارة عالية غير أن الاحتياجات الصناعية تفضل درجة حرارة منخفضة، لذلك كانت هناك بعض التحسينات في هذه الطريقة من أجل تخفيض درجة الحرارة نذكر منها [18]: بواسطة البلازما PACVD: Plasma Assisted CVD، تحت ضغط منخفض LPCVD Low Pressure CVD:، في فراغ عال (UHV-CVD):

II.2.2.6.2. تقنية محلول هلامي – سائل (Sol-Gel):

اكتشفت هذه التقنية أزيد من 150 سنة سابقة من قبل العالم Ebelme [19]، فقد أخذت هذه الطريقة موضعها في الصناعة منذ ستينات القرن الماضي، حيث تم تطويرها خلال ثلاثة عقود الأخيرة لما تقدمه من ميزات في الطبقات الرقيقة، تعتمد على محلول مكون من مركبات كيميائية مذابة في كحول في أغلب الأحيان، هذا المحلول يتطور إلى مرحلة هلامية نتيجة حدوث تفاعلات بين أنواع المحلول (المذيب، المذاب) [1]. ويمكننا استخدام طريقتين لتشكيل الطبقات الرقيقة: الترسيب بالغمس (dip-coating)، الترسيب بالدوران (Spin-coating)

II.3.2.6.2. الرش بالانحلال الحراري:

يطلق عليها رذاذ التحلل المائي وهي تقنية تعتمد على رش محلول يجوي على ذرات المادة الكيميائية التفاعلية بالاستعانة بضغط الغاز في شكل رذاذ على سطح مسخن، وأول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger & Hotl) عام 1959 إذا قام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم، حيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة رقيقة صلبة تستخدم لمعالجة السطوح، كذلك تستخدم في معالجة البحوث لإنتاج الطبقات الرقيقة متفاوتة السمك وتعتبر سهلة وذو تكلفة صغيرة [20].

II.1.3.2.6.2. مبدأ عمله:

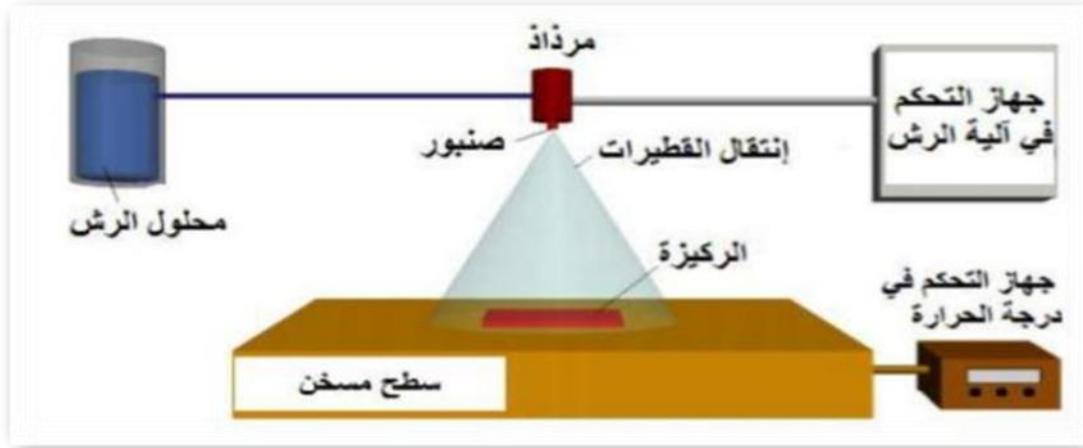
في هذه التقنية يتم تحضير الأغشية من خلال رش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على شكل قطرات رقيقة جدا على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة، تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل منها: طبيعة المادة الأولية المستخدمة، حجم قطرات الرذاذ، المسافة بين الركيزة وجهاز الرش، معدل الترسيب، درجة حرارة الركيزة والمحيط المحاور له ونوع الركيزة ومجالات التطبيق [21]. وتتم عملية الترسيب وفق المراحل الآتية: انحلال القطرات الأولى للمحلول، انتقال القطرات في الهواء و ترسب وتحلل القطرات على الركيزة لبدء عملية نمو لغشاء الرقيق

كما لها عدة مزايا مهمة مقارنة بغيرها من التقنيات تتمثل في مايلي:

- ✓ تمكن من الترسيب وطلاء الركائز ذات التركيبة المعقدة .
- ✓ عملية الترسيب تكون موحدة نسبيا وذات جودة عالية.
- ✓ لا تحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة أثناء عملية الرش.
- ✓ يتم استخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري لترسيب الاغشية الرقيقة على الزجاج . [22]

II.2.3.2.6.2. منظومة التحلل الكيميائي الحراري:

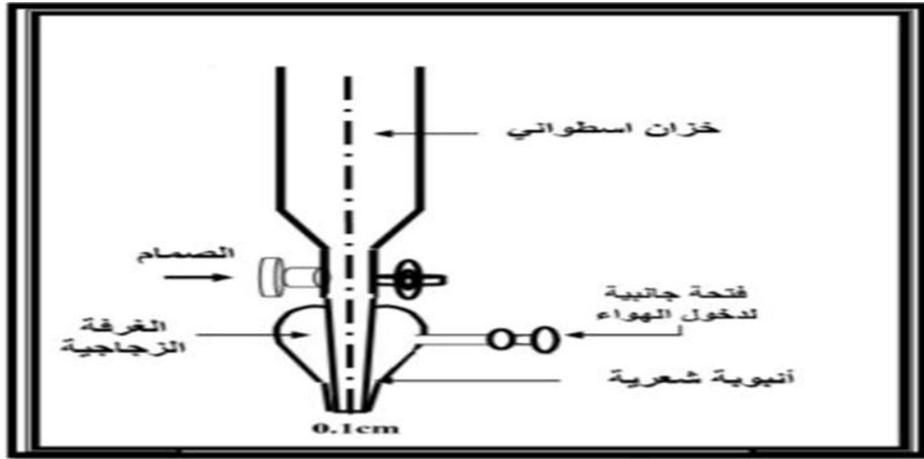
تتألف منظومة التحلل الكيميائي الحراري من عدة أجهزة بسيطة، معظمها مصنوعة محليا يمكن من خلالها تحضير أغشية رقيقة على قواعد مختلفة و الشكل التالي يوضح ذلك:



الشكل (6. II): رسم تخطيطي يوضح منظومة التحلل الكيميائي الحراري [23]

تتكون هذه المنظومة من الأجهزة التالية :

1-جهاز الرش: هو جهاز به ثلاث فتحات مرفق من الفتحة الأولى من أعلاه بانبوب رقيق في نهايته خزان يستوعب تقريبا ml 30 توضع فيه المحاليل المراد رشها ، ومرفق من الفتحة الثانية في مستوى أفقي بانبوب يمر من خلاله هواء مضغوط قادم من ضاغط الهواء ليخرج كل من المحلول والهواء المضغوط من أسفل جهاز الرش ، وعند خروج المحلول يدفع بالهواء المضغوط من فتحات جانب الفتحة الرئيسية ، يمكننا في هذا الجهاز التحكم في تدفق المحلول . [24]



الشكل (7. II): جهاز الرش.

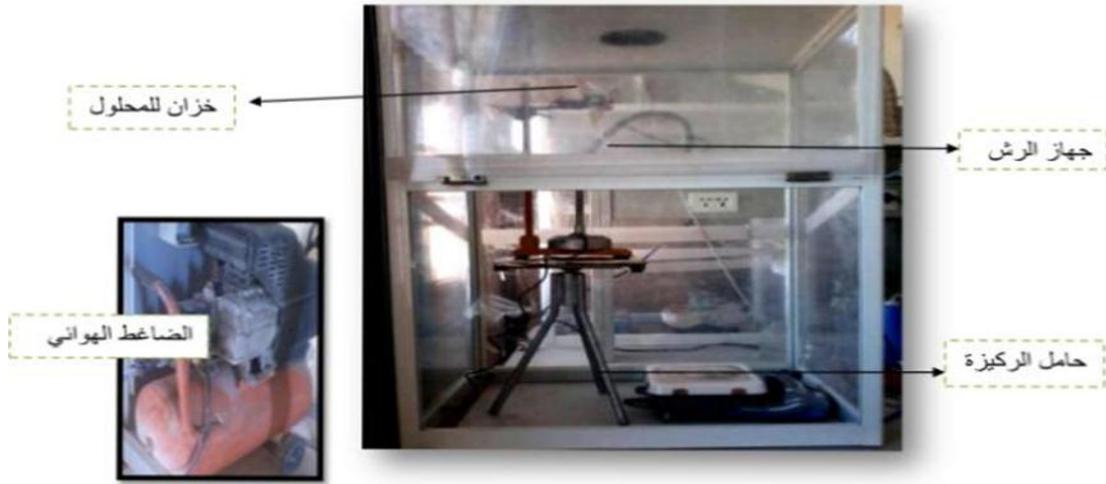
2- حامل جهاز الرش : تتم عليه تثبيت جهاز الرش على ارتفاع معين بواسطة ماسك مثبت على حامل معدني إذا يمكن التحكم في ارتفاع جهاز الرش ، عن سطح السخان الكهربائي الموضوع تحته والتحكم في وضع جهاز الرش ، بحيث تكون نهايته السفلى التي يخرج منها المحلول بوضع عمودي مع الركيزة المراد الترسيب عليها الموجودة على السخان الكهربائي.

3- السخان الكهربائي: يتم استخدام السخان الكهربائي المصنوع محليا لغرض التحكم بدرجة حرارة الركيزة الزجاجية المراد ترسيب الغشاء عليها ، ولرفع درجة حرارتها إلى درجة الحرارة المطلوبة للتفاعل إذ أن التغيير فيها يسبب تغيير في طبيعة التركيب البلوري للمادة وبالتالي التغيير في صفاتها الفيزيائية ، وتم ربط المسخن الكهربائي بجهاز متعدد القياسات الرقمي .

4- جهاز متعدد القياسات الرقمي : لمعرفة درجة حرارة الركيزة الزجاجية الموضوعة على السخان الكهربائي، تم إستعمال متعدد القياسات الرقمي موصول به مجس حراري حساس ، موضوع على سطح السخان وبه عداد رقمي يؤشر لمقدار درجة حرارته يصل حتى (1000°) .

5- ضاغط الهواء: يتم استخدام ضاغط الهواء لدفع الهواء المضغوط داخل جهاز الرش ، حيث يحتوي على منظم يتم من خلاله التحكم بضغط الهواء الخارج منه بإتجاه جهاز الرش وذلك لضمان نزول المحلول على الركيزة في شكل رذاذ دقيق جدا .

منظومة الرش الكيميائي الحراري المستعملة :



الشكل (8.II): منظومة الرش الكيميائي الحراري المستعملة .

وظائف عناصر التركيب التجريبي :

- ✓ جهاز الرش: وبه يتم رش المحلول على الركيزة.
- ✓ حامل الركيزة: هو عبارة عن صفيحة مسخنة بمقاومة كهربائية
- ✓ خزان المحلول: يوجد فيه المحلول المراد ترسيبه على الركيزة الزجاجية.
- ✓ الضاغط الهوائي: تستخدم مضخة الهواء لدفع الهواء المضغوط داخل الأنبوبة بحيث يخرج تيار هوائي بضغط معين يجعل المحلول يخرج بشكل رذاذ (قطرات ذات سمك صغير جدا)

7.II. معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة:

اعتمدت الدراسة في الآونة الأخيرة بشكل واسع على استخدام عدة تقنيات لترسيب الأغشية الرقيقة وذلك لان الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين يقدم نتائج مختلفة وعادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية ويعود ذلك الى انها تعتمد بشكل كبير على البنية البلورية وكذلك طبيعة الشوائب الموجودة وهو ما يعني انه يجب اجراء دراسة شاملة ومفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية وتقنيات الترسيب المختلفة [25]. انطلاقا من معايير الترسيب المختلفة والخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة للأكاسيد المعدنية تم تقديم مقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب كما هو موضح في الجدول التالي :

الجدول (1.II):مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [26].

تقنيات الترسيب	CVD	الرش (spray)	الترسيب الكهربائي (plating)	التبخير (Evaporation)
درجة حرارة الركيزة	مرتفعة	مرتفعة	حرارة الغرفة	مرتفعة
معدل النمو	مرتفع	مرتفع	منخفض	مرتفع
الانتظام	مرتفع	ضعيف	ممتاز	معتدل
التكرار	مرتفع	معتدل	ممتاز	معتدل
التكلفة	معتدلة	منخفضة	مرتفعة	معتدلة
الناقلية الكهربائية	معتدلة - ممتازة	معتدلة - ممتازة	ممتازة	معتدلة - ممتازة
النفاذية	معتدلة - ممتازة	معتدلة - ممتازة	ممتازة	معتدلة

8.II. طرق معاينة الأغشية الرقيقة :

يهدف هذا الجزء إلى التعرف على مختلف طرق المعاينة المستخدمة في تحديد الخواص البنيوية والكهربائية وكذلك الضوئية للأغشية المرسبة ولهذا الغرض وضعت مجموعة مختلفة من الطرق لتحديد هذه الخصائص نذكر منها:

1.8.II. تحديد الخصائص البنيوية:

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من نوع المستويات البلورية، وتساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة تبعا لتغير ظروف التحضير ونوع ونسب مواد التطعيم وغيرها من المؤثرات الأخرى [27]. واهم هذه الخصائص انعراج الاشعة السينية التي تستخدم بشكل واضح في تحديد الخواص البنيوية

للأجسام الصلبة، كونها طريقة غير مدمرة للعينات تتيح الحصول على معلومات حول البنية مثل دراسة حالة الاجهاد المطبقة على الشرائح [8].

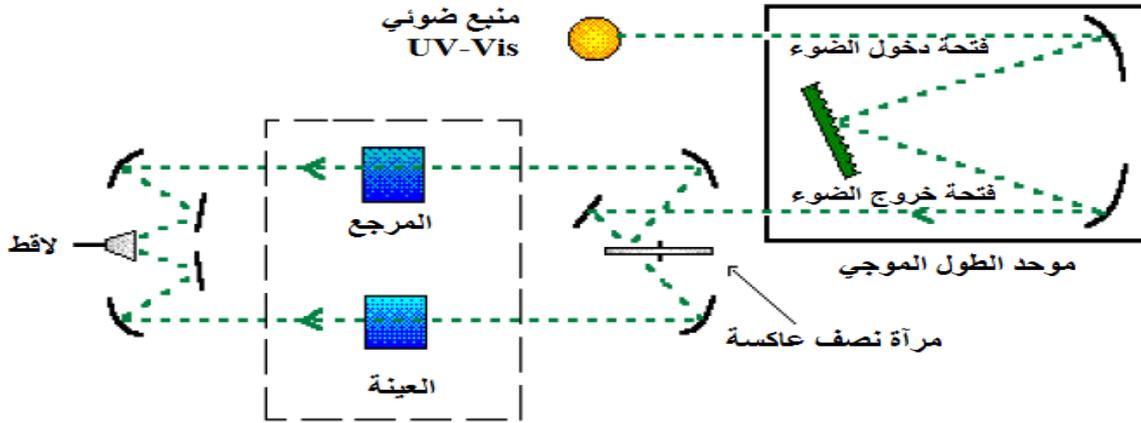
II. 2.8. تحديد الخصائص الضوئية :

هذه الدراسة تتم عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية لشرائح أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت حيث تسمح بتحديد عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة من بينها الفاصل الطاقي، سمك الطبقة، النفاذية، معامل الانكسار ومعامل الامتصاص والاحتماد..... الخ .

1- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية (La spectroscopie UV-Vis) :

تبعاً لأطوال الامواج يقسم الطيف الضوئي الى مجالات: فوق البنفسجية والمرئية، تحت الحمراء وفي هذه الدراسة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي بحيث تعتبر هذه التقنية غير مدمرة للعينة ويمكن ان تعمل على كميات صغيرة [11].

حيث تعتمد هذه التقنية الموضحة في الشكل (II.15) على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، جزء من الشعاع الساقط يمتص او ينفذ عبر العينة، وعندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للذرات او الايونات او الجزيئات، واحد او اكثر من الالكترونات تمتص هذه الطاقة للانتقال من مستوى الطاقة الاقل الى مستوى الطاقة الاعلى وهذه التحولات الالكترونية في المجال المرئي 350 nm - 800 nm والأشعة فوق البنفسجية بين 200 و 350 nm .



الشكل (II.9) : رسم توضيحي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة [28].

بحيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي هذه الحزمة توجه نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات الى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) والاخرى تمر عبر مرجع يكون من الزجاج بعد ذلك توجه الحزمتان نحو لاقط لمقارنة النتائج ورسمها [29]. لهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف ضوئي (spectrophotomètre) مزدوج

الحزمة نوع UV- 1800 مبدا عمله يعتمد على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن و الديتريوم) بحيث يمكن هذا الجهاز من رسم منحنيات تغير النفاذية وفقا لطول الموجة في المجال فوق البنفسجي والمجال المرئي .



الشكل (10.11): جهاز التحليل الطيفي UV- Vis [30].

2- تحديد معامل الامتصاص Determine the absorption coefficient

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص α وكذلك معامل الإخماد K للطبقات الرقيقة و ذلك باستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer أو ما يسمى بقانون Beer [31] والذي يعطى بالعلاقة التالية:

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

حيث α : معامل الامتصاص

d : سمك الطبقة الرقيقة

في حالة ما اخذنا قيمة النفاذية $T(\%)$ هذا يعني ان معامل الامتصاص ينتج بالشكل :

$$\alpha(cm^{-1}) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (2 - II)$$

اما معامل الاخمد يعطى بالعلاقة :

$$K = (\alpha . \lambda) / 4\pi \quad (3 - II)$$

هذه العلاقات تقريبية ناتجة بإهمال تفاعلات الضوء (الانعكاس) عن الوجود : الهواء والطبقة ، الهواء و الركيزة واخيرا الطبقة والركيزة

3- تحديد الفاصل الطاقي Determine the energy gap :

تعد فجوة الطاقة من الثوابت البصرية المهمة وتزداد قيمة فجوة الطاقة في بعض أشباه الموصلات، في حين تقل في بعضها الآخر. إن فجوة الطاقة لشبه الناقل النقي لا تكون خالية تماما، إذ توجد فيها مستويات موضوعية ناتجة عن العيوب التركيبية [27]، ويمكن حساب فجوة الطاقة من خلال نموذج توك (Tauc).

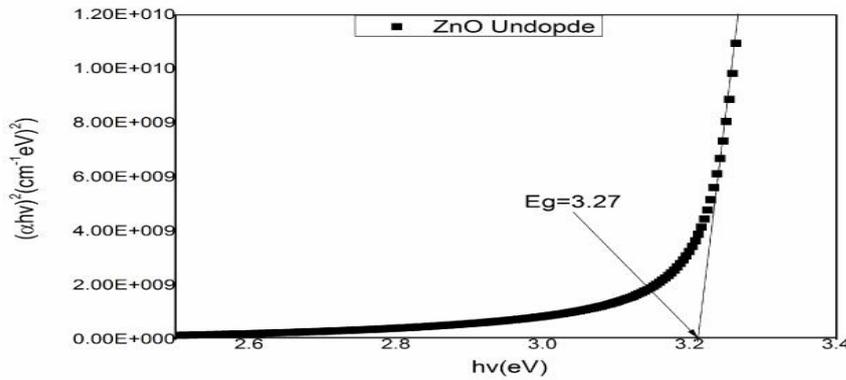
$$(\alpha h \nu)^2 = \beta(h \nu - E_g) \quad (4 - II)$$

حيث B : ثابت

E_g : الفاصل الطاقي

$h \nu$ [eV] طاقة الفوتون

حيث يتم رسم العلاقة بين $(\alpha h \nu)^2$ و $(h \nu)$ بواسطة مد خط مستقيم يكون امتداده قاطعا لمحور طاقة الفوتون $(h \nu)$ اذ يتم تحديد قيمة فجوة الطاقة من نقطة التقاطع التي يكون عندها $(\alpha h \nu)^2 = 0$ [32].



الشكل (11.II) : يوضح طيف فجوة الطاقة لأوكسيد الزنك النقي

4- تحديد طاقة اورباخ Determine Urbach Energy

تعد طاقة Urbach من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة وبموجب قانونه فان العلاقة التي تربط بين طاقة Urbach ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية :

$$\alpha = \alpha_0 e^{(h\nu/E_\mu)} \quad (5 - II)$$

كما يمكن ايضا التعبير عن طاقة اورباخ وفقا لمعامل الامتصاص [32] بالعلاقة:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h \nu}{E_\mu} \right) \quad (6 - II)$$

و يمكن ايجاد طاقة اورباخ بأخذ مقلوب الميل ضمن مدى الطاقة الاقل من حافة الامتصاص

$$E_\mu = \left[\frac{\ln \alpha}{h \nu} \right]^{-1} \quad (7 - II)$$

II.3.8. الأشعة تحت الحمراء:

تعد الموجات تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية حرارية تتولد من الأجسام والجزيئات الساخنة تظهر طاقتها عند امتصاصها من قبل الاجسام على شكل حرارة حيث تعمل على زيادة الحركة الاهتزازية ومن ثم ارتفاع درجة الحرارة. تأتي الأشعة تحت الحمراء بعد الأشعة المرئية وقبل منطقة الموجات الدقيقة (Microwave) والتي يمكنها التأثير على مستويات الطاقة الاهتزازية و الدورانية للجزيئات معا [33]، وتنقسم الى ثلاث مناطق رئيسية :

- الحمراء القريبة للأشعة وتتراوح بين $(14000-4000) \text{ cm}^{-1}$.
- الحمراء المتوسطة للأشعة وتتراوح بين $(4000-650) \text{ cm}^{-1}$.
- الحمراء البعيدة للأشعة و تتراوح بين $(650-20) \text{ cm}^{-1}$.

حيث ان اغلب التحليلات تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [34].

يحتوي جهاز المطياف على مصدر للضوء متعدد الالوان كذلك يحوي الجهاز كاشف يقوم بقياس شدة انتقال المرآة فتتحصل على اشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء .



الشكل (II.12) : جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء ولواحقه

II.9. تطبيقات الاغشية الرقيقة :

استخدمت الأغشية الرقيقة في مجالات علمية عديدة حيث كانت لتطبيقاتها العلمية أثرا واضحا ومن بين هذه التطبيقات:

II.1.9. الإلكترونية :

تم استثمار الأغشية الرقيقة في صناعة المتسعات (capacitors)، الثنائيات (Diodes)، الدارات المتكاملة المقاومات وفي الترانزستورات . إضافة إلى الاستعانة بها في الوصلة (PN) أقطاب التوصيل وفي دوائر الفتح والغلق . كما استخدمت الأغشية في صناعة الثنائيات الباعثة للضوء (LEDs) ولوحات عرض البلازم [35] اضافة الى الحاسبات الرقمية (Digital computers) .

II.9.2. الضوئية :

في المجالات الضوئية تم استعمال الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية والصمامات الضوئية ، وكذا صناعة الألياف البصرية المستخدمة في نقل المعلومات والاتصال والكواشف الضوئية ، كما استخدمت في عمليات التدخل التي وُظفت في عملية التصوير الفوتوغرافي وأجهزة الإستنساخ، كما تم استخدام الأغشية الرقيقة في صناعة المرشحات الضوئية (Optical filers) التي بدورها تتضمن تصميم مضادات الانعكاس صناعة المرشحات الضوئية (Antireflection) إضافة إلى المرايا والمرشحات القطيعة (Edg Filters).

II.9.3. المغناطيسية :

تم توظيف الأغشية الرقيقة في الصناعة المغناطيسية (Devices Magnetic memory) المضخات (Amplifiers) و الكواشف (Detectors) كما تم إستعمال الأغشية في صناعة الأقراص الليزرية المدججة .

II.9.4. في المجالات الحرارية :

ظهرت الأغشية الرقيقة في المفاعلات الحرارية، و ذلك باستخدام طبقة أو حاجز ليقبل من التبادل الحراري بين الوسط الداخلي والخارجي، وبالتالي تحسين أداء المفاعلات (زيادة درجة الحرارة الداخلية).

II.10. تليدين الاغشية الرقيقة :

ان عملية تعريض الطبقة الرقيقة الى درجة حرارة معينة ولفترة زمنية محددة تعرف بالتليدين أو المعالجة الحرارية، وقد تجرى في الفراغ وبوجود غاز معين، حيث تساعد في تقليل العيوب البلورية إذ أنها تمنح الذرات الطاقة اللازمة لإعادة ترتيب نفسها في الشبكة البلورية، وأيضاً إعادة تنظيم التركيب البلوري للمادة ، وتختلف تأثيراته على المادة وفقاً لنوع المادة المدنة وظروف التليدين وتستعمل أحياناً لتحويل الطبقة الرقيقة المكونة من مادة أو عدة مواد من الحالة العشوائية الى الحالة المتبلورة [36].

الخلاصة :

هذا الفصل كان بمثابة عرض مفصل لمجموعة نقاط تمثلت في تعريف الاغشية الرقيقة واليات تشكيلها عبر خطوات بالإضافة الى طرق توضعها او ترسيبها الكيميائية منها والفيزيائية مع ذكر امثلة من كل نوع ثم تطرقنا الى تطبيقات الاغشية الرقيقة وتقنيات تحليلها .

المراجع :

- [1] F. Kermiche , "Elaboration De Couches Minces Zno Par Ablation Laser Et Caractérisation Physique " , Thèse Doctorat En Sciences En Physique , Université Frères Mentour Constantine , (2015) .
- [2] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Academic Press, New York, (1966).
- [3] K. L. Chopra, I. Kaur, "Thin Film Device Applications", Plenum press, New York,(1983).
- [4] <https://ar.wikipedia.org> , 2016/04/05.
- [5] M . MAACHE , " Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel" , Thèse de doctorat , UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA ,(2014).
- [6] A.Benzagouta , " Effet De La Stoechiometrie Sur Les proprietes Structurelles Dynamique Et Electronique Des Systemes Si-C Etude par la Dynamique Moleculaire" , These De Doctorat , Universite De Constantine (2004).
- [7] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films 445 (2003) 268.
- [8] A. Rahal , "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Mémoire de magister, UNIVERSITE D'El OUED, (2013) .
- [9] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films 445 (2003) 268.
- [10] G.abd elouahab," Etudes et élaboration des Couches Minces ZnO dopée en aluminium par Spray ultrasonique, Mémoir de Magister, Université de constantine , pp (16), 2010.
- [11] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration des couches minces d'oxyde transparents conducteurs(TCO)", Mémoire de Magistère, UNIVERSITE DE CONSTANTINE,(2010).
- [12] ط. أرفيس الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي ، مذكرة ماستر ، جامعة محمد بوضياف المسيلة ، (2018).
- [13] S. BENRAMACHE," Elaboration et Caractérisation des Couches minces de ZnO dopées cobalt et indium " , Mémoire de Magistère, Université Mohamed Khider-Biskra,(2012)
- [14] عبيد ، سعدية ، " دراسة ثلاثية الأبعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطوني باستعمال طريقة الهجوم المنتهية "مذكرة ماجستير ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، 2012.
- [15] O. DARANFAD," Elaboration et Caractérisation des Couches minces de Sulfure de Zinc préparées par Spray ultrasonique", Mémoire de Magistère Université de Constantine, pp (16), 2010.
- [16] ف. خلفاوي ، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالكوبالت (Co) ، مذكرة ماستر جامعة حمه لخضر الوادي ،(2018).

[17] A . HAFDALLAH , " Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultr-asonique" , Mémoire de magister, université de Constantine , (2007).

[18] O. Mohamed,"Dépôt et Caractérisation des couches minces D'oxyde de Zinc par Spray Pyrolyse Ultasonique", Mémoire de Magister , Université Mohamed Khider-Biskra (2010).

[19] Fatima BENSMAIN , "Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les Dopages possibles sur" , Mémoire de Master2 , Universitaire d'EL Oued, pp (36-37), 2015.

[20] J . Jacquessot, S. Audisio, " Techniques De L'ingenieur, Traitement De Surface M5,4", P.1655-1660, (1989).

[21].S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, "Deposition of aluminum doped

zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties", Thin solid films, 435,(2003) 78-82.

[22].S. Major, A. Banerjee, and K. Chopra, " Highly transparent and conducting

indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", Thin Solid Films, vol. 108, no. 3, pp. 333–340, 1983.

[23].G. HUERTAS, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium", Thèse de doctorat, Université Bordeaux, (2006).

[24] بوصيع جهينة، و صفاء لبيهاث "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة (Cu) " مذكرة ماستر جامعة الوادي 2018.

[25] Fayssalyneb , " Contribution A L'elaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco)", Presente Pour Obtenir Le Diplome De Magister En Physique, Universitèmentouri Constantine, (2010).

[26] T. Maruyama, And T. Kanagawa, " Electrochromic Properties Of Niobium Oxide Thin Films Prepared By Chemical Vapor Deposition", Journal Of The Electrochemical Society, Vol. 141, No.10, Pp. 2868, (1994).

[27] ردينة صديق عبد الستار الدليمي "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Ni: ZnO) و المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري" ، رسالة بكالوريوس علوم الفيزياء بكلية العلوم-جامعة ديالي.

[28] F. HADJERSI , " Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit" Université Ferhat Abbas de Sétif , (2011) .

[29] A. FRANK, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry" , Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A , (1997) .

[30] <http://www.usinenouvelle.com> , 2016/04/25 .

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

[32] حريز بلقاسم منال "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الامواج فوق الصوتية" مذكرة ماستر، فرع فيزياء، جامعة الوادي .

[33] رحيم احمد علي تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (cd-cro) الرقيقة - كلية العلوم - جامعة ديالي ،رسالة ماجستير .

[34] سميحة بوضياف، دراسة التركيب الجزئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الحمراء وحيود الاشعة السينية، جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية العلوم التكنولوجيا وعلوم المادة، قسم علوم المادة (2011/2012) .

[35] John Robertson, Physical Review B, Vol. 30, No. 6, pp. 3520-3522, (1984)....

[36]ع. صالح هادي، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد النحاس المحضرة بطريقة الانحلال بالرش الكيميائي لنيل درجة الماجستير في العلوم الفيزيائية ،جامعة القادسية، 2017 .

الفصل الثالث

تحضير العينات وتحليل النتائج

و مناقشتها

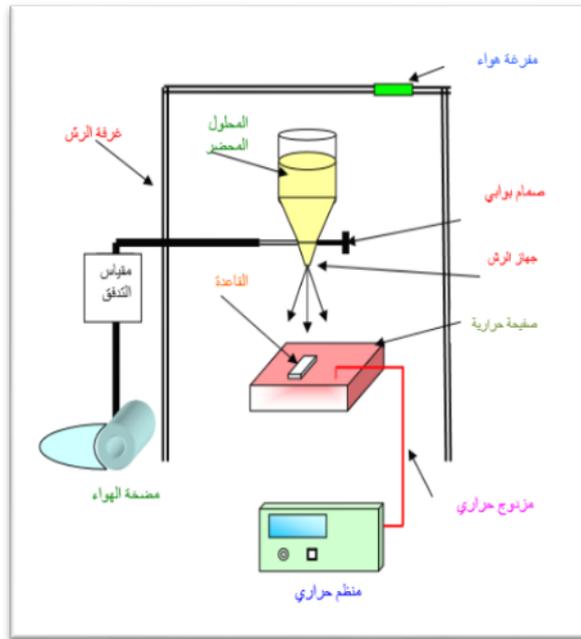
III.1. تمهيد:

سنركز في هذا الفصل على الخطوات التجريبية المتبعة في تحضير العينات بغرض ترسيبها على شكل أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بواسطة أيونات الحديد و الكوبالت بنسب وزنية (2%) باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري كما سنقوم بتحليل النتائج المتحصل عليها والتي تمكننا من تحديد بعض الخواص الضوئية للأغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) ومعرفة مدى تأثير هذا التطعيم على تغير الخواص الضوئية .

III.2. تحضير العينات و ترسيب الأغشية بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري:

III.1.2. 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 Nebulizer) موضح في الشكل المقابل.



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

و وظيفة العناصر الرئيسة لتركيب التجريبي [1]:

- ✓ 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 بها 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.

3.III. تحضير الأغشية الرقيقة:

1.3.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 R217102 Microscopic glass slide ذات الأبعاد $75 \times 25 \times 1.1 \text{mm}^3$) 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 [1,2].



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

لضمان التصاقه جيدة للأغشية المترسبة. تمر عملية تنظيف القواعد الزجاجية بمجموعة من المراحل و الخطوات الملخصة

في النقاط التالية [3]:

- ✓ غسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر جيدا لمدة 10 دقائق.
- ✓ تنظيف القواعد الزجاجية بمادة الأستون لمدة 15 دقائق بهدف إزالة الدهون و الشوائب العالقة على سطح القواعد الزجاجية.
- ✓ تجفف المساند الزجاجية باستخدام مجفف كهربائي.

4.III. الشروط التجريبية لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO)

- ✓ درجة حرارة القواعد الزجاجية تثبت عند 350°C .
- ✓ حجم المحلول الابتدائي (V) المستعمل 30ml .
- ✓ تركيز المحلول (C) 0.1mol/L .
- ✓ زمن الترسيب يثبت عند 20 دقائق.
- ✓ مصدر ذرات الزنك في المحلول الابتدائي $\text{Zn}[\text{OOCCH}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- ✓ مصدر المادة المطعمة بذرات الحديد $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- ✓ مصدر المادة المطعمة بذرات الكوبالت $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

III.4.1. تحضير المحلول لعينات أكسيد الزنك الغير مطعمة:

نقوم بإذابة 0.6584g من مادة خلات الزنك $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ في 30ml من ماء ثنائي التقطير و هذا للحصول على محلول بتركيز 0.1mol/L و هذا بالاعتماد على العلاقة التالية :

$$m = M.C.V \quad (1.III)$$

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

III.4.2. تحضير المحلول للعينات المطعمة:

في هذا العمل قمنا باستعمال مصدر المادة المطعمة بأيونات الحديد انطلاقا من كلوريد الحديد $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ، بحيث تم حساب النسب الوزنية (wt% = %0,2) للحديد انطلاقا من المعادلات التالية:

$$wt\% = \frac{m_{Fe}}{m_{Zn}} \quad (2.III)$$

من المعادلة السابقة يمكن إيجاد كتل كلوريد الحديد $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ وفقا للنسب الوزنية المطلوبة وهذا باستعمال العلاقة التالية:

$$\frac{m_{Fe}}{M_{Fe}} = \frac{m_{FeCl_3}}{M_{FeCl_3}} \quad (3.III)$$

حيث M_{CoCl_2} هي الكتلة المولية الجزئية لكلوريد الحديد ، m_{FeCl_3} هي كتلة كلوريد الحديد. نتائج حسابات النسب الوزنية لتطعيم أغشية أكسيد الزنك بذرات الحديد، نفس الشيء ينطبق على تحضير المادة المطعمة بأيونات الكوبالت انطلاقا من كلوريد الكوبالت $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. ونتائج الحساب موضحة في موضحة في الجدول التالي :

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

Co(2%)	Fe(2%)	0	(wt%)
0,0035	0,0006	0	(g) $m_{element}$
0,0094	0,0018	0	(g) m_{source}

III.5. ترسيب الأغشية الرقيقة:

بعد تحضير كل من الركيزة والمحلول نبدأ مباشرة في عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري حيث تمر هذه الأخيرة بجملة من الخطوات هي [3,4]:

- ✓ توضع الركيزة فوق حامل الركيزة وتسخن تدريجيا حتى تصل درجة الحرارة إلى $350C^{\circ}$
- ✓ بعدما يتم التسخين، يبدأ المرذاذ بعملية الرش والحركة في نفس الوقت ليقوم بمسح كل سطح القاعدة الزجاجية ذهابا وإيابا لمدة (20دقائق) وهذا لكي يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، يتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية وتشكل طبقة أكسيد الزنك على سطح الركيزة.
- ✓ وأخيرا بعد إنهاء مدة الترسيب المطلوبة نوقف عملية التسخين ونترك الركيزة على حامل الركيزة حتى تصل لدرجة حرارة الغرفة وذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي الى كسر الزجاج أو تشققه.

6.III. طرق معاينة الأغشية المرسبة:

في هذه العمل التجريبي قمنا باستعمال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS Spectrophotometer) و هذا للتحديد الخواص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بواسطة أيونات الحديد و الكوبالت بنسب وزنية مختلفة (2%).

7.III. تحليل النتائج و مناقشتها

1.7.III. تحديد سمك الأغشية

لتحديد سمك الأغشية المرسبة قمنا باستخدام الطريقة الوزنية (Gravimetric Method)، حيث استخدمنا الميزان الحساس لقياس وزن القاعدة الزجاجية قبل و بعد عملية الترسيب عملية الترسيب و بالاعتماد على العلاقة التالية [5]:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho s} \quad (III.1)$$

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، معامل الانكسار و معامل الخمود للأغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية و المطعمة بواسطة بالحديد و الكوبالت بنسب وزنية (2%)

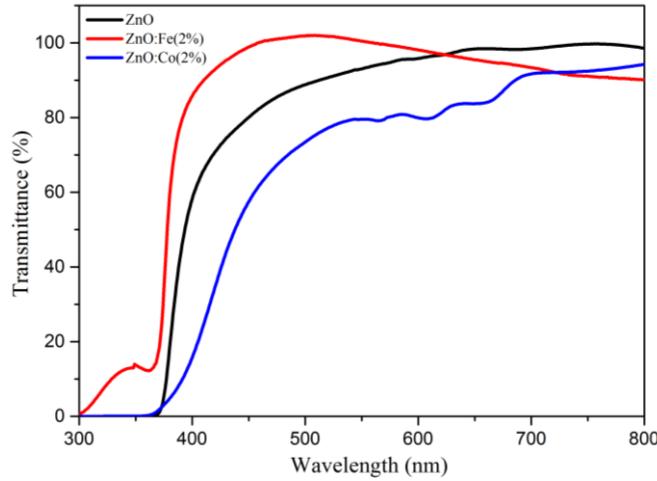
نسبة وزنية (wt%)	0%	Fe(2%)	Co(2%)
سمك العينات d (nm)	201	553	225
النفاذية الضوئية (T) عند (550nm)	61.92%	99%	79%
فجوة الطاقة الممنوعة E_g (eV)	3.94	3.91	3.28
معامل الانكسار (n) عند (550nm)	1.85	1.56	1.82
معامل الخمود (k) عند (550nm)	$6.34.10^{-3}$	$1.02.10^{-3}$	$9.18.10^{-3}$

2.7.III. الخصائص الضوئية:

1.2.7.III. طيف النفاذية الضوئية:

يبين الشكل (3.III) أطيايف النفاذية بدلالة الطول الموجي المتغير ضمن المجال (300-800 nm) لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعم بالحديد و الكوبالت بنسب وزنية (2%)، حيث بينت هذه النتائج أن جميع الأغشية النقية والمطعمة تمتلك نفاذية عالية عند المجال المرئي كما هو موضح في الجدول (2.III)، بينما نلاحظ نفاذية منخفضة في المنطقة فوق البنفسجية تزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية ما بين (380 - 400) nm، 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. كما أظهرت

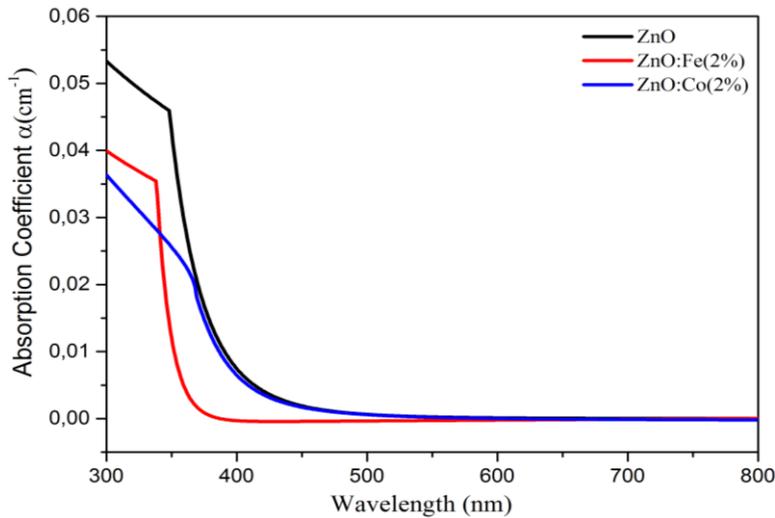
النتائج نقصان في النفاذية بالنسبة للأغشية المطعمة بالكوبالت، يمكن أن يعزى إلى تغير في تركيز الحالات المانحة عند حافات الحزم داخل فجوة الطاقة مع زيادة التطعيم أو ربما يحدث تغير في حجم الحبيبات البلورية مما يؤدي إلى تقليل النفاذية [6].



الشكل (3.III): أطياف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك النقية بالحديد و الكوبالت بنسب وزنية (2%)

III.2.2.7. معامل الامتصاص:

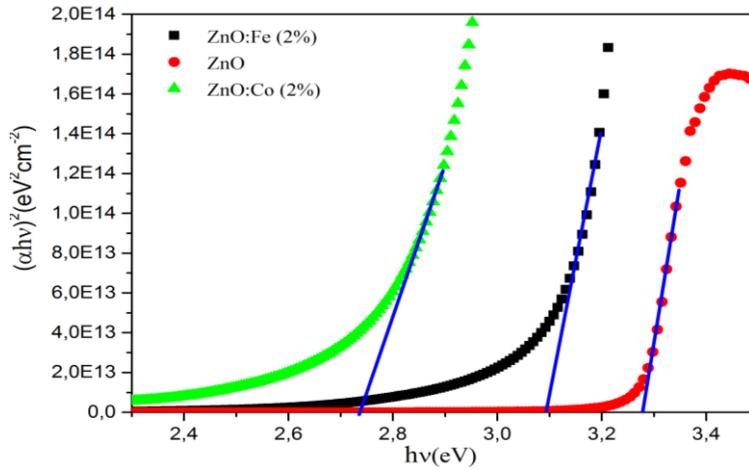
يبين الشكل (4.III) تغير معامل الامتصاص (α) بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعم بالحديد والكوبالت بنسب وزنية (2%). يتضح أن معامل الامتصاص يبدأ على نحو عام بالزيادة التدريجية عند المجال الفوق بنفسجي أي مع زيادة طاقة الفوتونات الضوئية. وهو المجال الموافق لحافة الامتصاص الأساسية أين تحدث انتقالات الكترونية مباشرة بين عصاباتي التكافؤ والتوصيل. وأن زيادة نسبة التطعيم قد أدت إلى نقصان قيمه مقارنة مع لأغشية أكسيد الزنك النقي [7].



الشكل (4.III): منحني تغيرات معامل الامتصاص بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالحديد و الكوبالت بنسب وزنية (2%)

III.2.7.3. تحديد فجوة الطاقة الممنوعة:

تم تحديد قيم فجوة الطاقة الممنوعة لكل الأغشية المرسبة انطلاقاً من علاقة (Tauc) و هذا من خلال رسم منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون (hv) ومن امتداد الجزء المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفوتون (hv) عند النقطة $(\alpha hv)^2=0$ ، تعبر نقطة التقاطع هذه على قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح كما يظهر في الشكل (III.5). تم حساب قيم فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعم بالحديد و الكوبالت بنسب وزنية (2%) والناتج مسجلة في الجدول (III.2)، حيث بينت النتائج المتحصل عليها أن كل قيم فجوة الطاقة الممنوعة متقاربة جدا مع قيم فجوة نتائج الأبحاث المنشورة سابقا [7]. توضح النتائج انخفاض في قيم فجوة الطاقة الممنوعة مع زيادة نسبة التطعيم بالحديد و الكوبالت عند النسبة الوزنية (2%)، ويعزى ذلك إلى أن التطعيم أدت إلى تكوين مستويات موضعية جديدة داخل فجوة الطاقة و بالتالي لإمتصاص الفوتونات ذات الطاقة الواطئة [8].

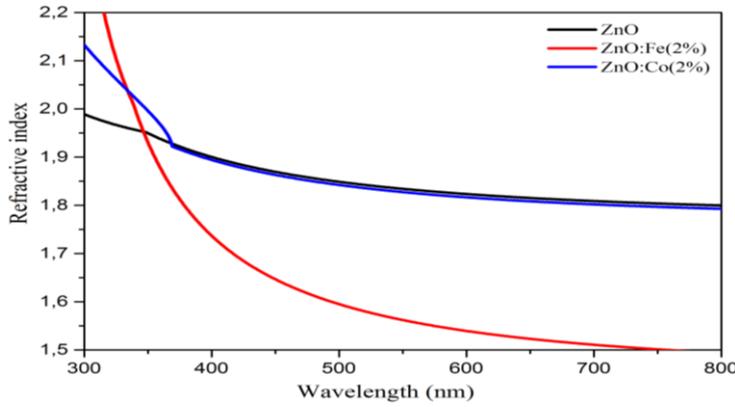


الشكل (III.5): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة

بالحديد و الكوبالت بنسب وزنية (2%)

III.2.7.5. معامل الانكسار:

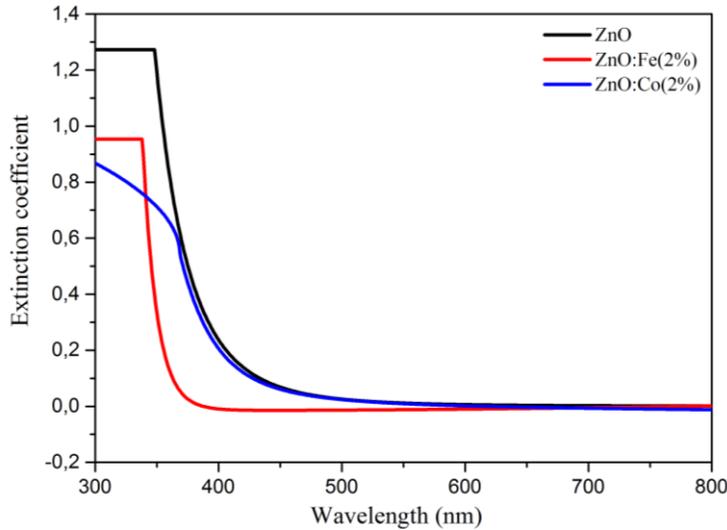
تم حساب معامل الانكسار لأغشية أكسيد الزنك النقي و المطعم بالحديد و الكوبالت بنسب وزنية (2%) إذ يبين الشكل (III.6) منحنى تغير معامل الانكسار كدالة للطول الموجي حيث يلاحظ أن سلوك معامل الانكسار يختلف مع تغير الأطوال الموجية (طاقة الفوتون). ففي منطقة الطيف فوق بنفسجي (منطقة الطاقات المرتفعة) تظهر قيم معامل الانكسار تزداد تدريجياً مع طاقة الفوتونات الساقطة بينما تكون ثابتة نسبياً عند في منطقة الطيف المرئي. تم حساب قيم قرينة الانكسار لمختلف الأغشية المرسبة عند الطول الموجي (550nm) وهي مدونة في الجدول (III.2). أظهرت النتائج اختلاف واضح في قيم معامل الانكسار حيث سجلنا أعلى قيمة لمعامل الانكسار من أجل أغشية أكسيد الزنك الغير مطعمة بينما لاحظنا تباين في قيم هذا المعامل عند أغشية أكسيد الزنك المطعم بالحديد و الكوبالت بنسب وزنية (2%). و يعزى ذلك إلى أن عملية التطعيم تحدث ما يعرف بالعيوب البلورية مما يؤدي على إحداث تغييرات في مستويات الطاقة عند فجوة الطاقة الممنوعة التي تعمل بدورها كمراكز تشتيت للأشعة الساقطة و هو ما يؤدي مباشرة إلى تغير في معامل الانكسار [9].



الشكل (6.III): منحنى تغيرات قرينة الانكسار كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالحديد والكوبالت بنسب وزنية (2%)

6.2.7.III. معامل الخمود:

معامل الخمود هو أحد المقادير الفيزيائية المهمة حيث يعبر عن مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية ومن ثم فهو يمثل مقدار الطاقة لالمتصة في الغشاء الرقيق. الشكل (7.III) يبين تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الزنك النقي و المطعم بالحديد و الكوبالت بنسب وزنية (2%)؛ إذ نلاحظ أن معامل الخمود يتزايد تدريجياً بتزايد طاقة الفوتون، ثم يعقب ذلك زيادة سريعة عند الطاقات العالية، وهذا يدل على أن هناك زيادة في الامتصاصية ومن ثم إلى زيادة معامل الخمود. وعند التطعيم نلاحظ أن المنحنيات تسلك بصورة عامة السلوك نفسه عند معامل الامتصاص الموضح سابقاً مع انزياح واضح في قيم حافة الامتصاص نحو الطاقات المنخفضة، وهذا يؤكد أن التطعيم لها تأثير واضح في زيادة المستويات المانحة وبالتالي زيادة في معامل الخمود [10].



الشكل (7.III): منحنى تغيرات معامل الخمود كدالة لطول موجة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالحديد و الكوبالت بنسب وزنية (2%)

8.III. الخلاصة

من خلال هذا الفصل قمنا بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بواسطة الحديد والكوبالت بنسب وزنية مختلفة على قواعد الزجاجية باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري. بينت دراسة الخصائص الضوئية أن أغشية أكسيد الزنك تتمتع بنفاذية عالية جدا في المجال المرئي. بينما لحظنا تغير واضح في حساب الثوابت البصرية بعد عملية التطعيم بأيونات الحديد وأيونات الكوبالت.

المراجع

- [1] إ. بالطيب ، دراسة الخواص البنيوية المورفولوجية و الضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة (2019).
- [2] ن.حمروني، ع.بليلة، الدراسة البنيوية و الضوئية و الكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر ، جامعة الوادي،(2017) .
- [3] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة، (2016).
- [4] ع. ح. عمران. ص. حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبه على شكل أغشيه رقيقه ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، كلية العلوم جامعة الكوفة ، (2010)
- [5] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة، (2016).
- [6] م. عيسى منصور، ي حسين محمد، تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD) ، مجلة التربية والعلم – المجلد23، العدد(2)، 2010 .
- [7] S. Benramache, B. Benhaoua, Superlattices and Microstructures 52 (2012) 807-815.
- [8] حسين علي نور ، داخل عباس عبدزيد، دراسة الخواص التركيبية و البصرية لاغشية كبريتيد الكاديوم النقية و المشابة بالليثيوم بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي، مجلة الكوفة للفيزياء، العدد 1407، 2017.
- [9] عباس حيدر حسين، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية CdSe:Al الرقيقة كدالة لنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين، مذكرة ماجستير، جامعة بغداد كلية التربية للعلوم الصرفة- ابن الهيثم، (1998).
- [10] م. ع. منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Cu) المحضرة بطريقة APCVD، المجلة الأردنية للفيزياء، العدد 103، المجلد 5 ص. 89 ، (2012).

الغائمة

الخاتمة العامة

بعد الانتهاء من هذا العمل المتمثل في، ترسيب الأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك الغير مطعمة، ومطعمة بنسب وزنية 2% من الكوبالت والحديد وأثر هذه النسب على الخواص الضوئية لهذه الطبقات. قدمنا في الفصل الأول الخواص العامة للأكاسيد الشفافة الناقلة من حيث البنية والخصائص الكهربائية والضوئية، ومعامل الجودة الذي يعبر عن توافق هذه الخواص ومعايير اختيارها. كما تعرفنا على أكسيد الزنك بنيته البلورية وخواصه الفيزيائية والكيميائية كأحد أهم هذه المركبات وتطبيقاته المختلفة وحالته النقية والمطعمة مرة بالكوبالت ومرة بالحديد بنفس النسب. في الفصل الثاني شرحنا طرق تحضير الطبقات الرقيقة الفيزيائية منها والكيميائية وتحديدًا طريقة الرذاذ الانحلالي الحراري المستعملة في بحثنا هذا، كما ذكرنا بعض التطبيقات التي تستعمل فيها الأغشية المختلفة. خصصنا الفصل الثالث والآخر لشرح تفاصيل وخطوات جزء العمل التجريبي كما قمنا بمناقشة النتائج المتحصل عليها وتحليلها إلى أغشية الرقيقة من الأكاسيد الشفافة الناقلة ومجال العمل التجريبي وتحليل النتائج التجريبية فذكرنا كيفية تحضير الركيزة الزجاجية المستعملة لتوضع الطبقات من حيث تنظيفها وتسخينها إلى الدرجة اللازمة للتوضع والتي تقارب 350 درجة مئوية ومدة التوضع التي حددت بـ 20 د، وتحضير المحاليل الكيميائية قبل ذلك تركيزها وحجمها وكتل المواد المستعملة والموافقة للتركيز من عنصر تطعيم الكوبالت و الحديد. وبعد الإنتهاء من تحضير الطبقات الرقيقة أخذت للمعاينة والتشخيص. قمنا بإستعمال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Vis spectrophotomètre) لتحديد مجموع خواص منها الخواص البصرية، وبعد تحليل النتائج كانت في شكل أطياف مختلفة بنفس نسب التطعيم، وبعد ذلك لتحديد سمك كل طبقة من الطبقات استخدمنا الطريقة الوزنية (Gravimetric Method) بالميزان الحساس لقياس وزن القاعدة الزجاجية قبل وبعد عملية الترسيب، وبعد ذلك عرض طاقة الفجوة وتغيرها تبعاً لنسب المختلفة من منحنيات النفاذية وكذلك طاقة أورباخ وعلاقتها بنسب التطعيم وتم تعيين العلاقة العكسية بين طاقة الفجوة وطاقة أورباخ وأخير تحديد معامل الإنكسار ومعامل الخمود لكل نسبة من التطعيم.

المخلص

أكسيد الزنك هو مادة تنمي إلى عائلة الأكاسيد الموصلية الشفافة ذو الخواص الفيزيائية الهامة، وهو ما يجعلها أكثر المواد إستعمالاً في مجالات عدة، مثل الإلكترونيات الضوئية والخلايا الكهروضوئية... الخ.

قمنا في هذا البحث بمقارنة تأثير التطعيم على الخواص البصرية لأغشية أكسيد الزنك النقي، تم التطعيم بأيونات الكوبالت و أيونات الحديد بنسبة 2% تحت درجة حرارة 350°C و زمن ترسيب 20 دقيقة، وذلك إنطلاقاً من مادة $Zn[OOCCH_3]_2 \cdot 2H_2O$ بتركيز مولي 0.1 mol/L ومحلول $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ مصدر للحديد ومحلول $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ مصدر للكوبالت بنفس التركيز (0.1 mol/L) و إستعمال تقنية رذاذ الإنحلال الحراري، قيست النفاذية بواسطة جهاز UV-VISIBLE فتحصلنا على النتائج الآتية: أن أغشية أكسيد الزنك النقي تتمتع بشفافية عالية في منطقة الطيف المرئي، وتمتلك فجوة طاقة تقدر بـ (3.91 eV) للحديد المطعم و(3.28 eV) للكوبالت المطعم في حين أنها تمتلك (3.94 eV) بالنسبة لأكسيد الزنك النقي، كما تمتاز بمعامل إمتصاص عالي جداً وطاقة أورياخ تسلك سلوك معاكس مع قيمة فجوة الطاقة، كما حدد معامل الإنكسار بـ (1.85، 1.56 nm، 1.82 nm) لأكسيد الزنك النقي والحديد المطعم والكوبالت المطعم على التوالي، ومعامل خمود بـ $1.02 \cdot 10^{-3}$ بالنسبة للحديد المطعم و $9.18 \cdot 10^{-3}$ للكوبالت المطعم عند الطول الموجي (550 nm) و $6.34 \cdot 10^{-3}$ لأكسيد الزنك النقي، والذي أثبت أن سطح العينات متجانس ولا يعاني إمتصاص في طاقة الفوتون الواردة.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، أكسيد الزنك، التطعيم، الخواص البصرية، الحديد، الكوبالت.

Abstract

Zinc Oxide is a material belonging to the family of transparent conductive oxides with important physical properties which make it the most material. It is used in many cases such as photoelectronics photovoltaics Ect.

In this research we compared the effect of grafting on the optical properting of films as pure zinc oxide, Grafting with cobalt ions and 2% iron ions under a temperature of 350 and percipitation for 20 minutes , starting from **Zn[OOCCH₃]₂•2H₂O** at a molar concentration of **0.1 mol/L** and a solution of **FeCl₃.6H₂O** as a source of iron and a solution of **CoCl₂.6H₂O** forced to cobalt with the same concentration **0.1mol/L**) and the use of pyrolysis spray technique vist tansmittance we obtained the following results. Zinc oxide films that have high trasparency in the visible spectrum region, and that is an energy gap of(**391eV**) grafted iron and (**28.3 eV**) for cobalt catering in Hera it possesses (**394 eV**) as for pure zinc oxide , and it is characterized by a very high absorption coefficient and energy , and it exhibits opposite equality with the value of the value of the energy gap.

Khadia inlaid and doped cobalt respectively and the coefficient of 10 is **1.02** doped iron and **18.10** and for doped cobalt at wavelength (**6.3.10** pure zinc oxide, which proved that the galvanized and galacted and suffers absorption in the incoming photon energy .(**550 mm** and **6.34.10** pure zinc oxide , which proved that the surface of the samples is homogeneous and does not suffer absorption in the incoming phonon energy .

Keywords: thin films, oxide zinc, grafting, optical properties, iron, cobalt.