

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي - تبسة -  
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم : علوم المادة

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة الماستر

قسم: علوم المادة

الشعبة: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

العنوان



تحضير و دراسة تأثير التركيز المولي للمحلول و تطعيم بالمغنيسيوم  
(Mg) على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك (ZnO)

من طرف الطالبة :

سمر بوقطوف

أمام اللجنة المناقشة :

رئيسا	تبسة	جامعة الشيخ العربي التبسي	- أ-	أستاذ محاضر	زواي سهيلة
مؤطرا	تبسة	جامعة الشيخ العربي التبسي	- أ-	أستاذ محاضر	فردي عبد الحميد
ممتحنا	تبسة	جامعة الشيخ العربي التبسي	- ب-	أستاذ محاضر	بلغيث هناء

تاريخ المناقشة : 2023/06/24

## الملخص

في هذه الدراسة قمنا بتحضير شرائح رقيقة من أكسيد الزنك بطريقة الرش مع الإنحلال الحراري . أهمية هذا العمل تكمن في دراسة تأثير التطعيم بالمغنيسيوم (2 و 4 و 6 %) وكذلك التركيز المولي لمحلول الرش ( 0.075 و 0.15 و 0.125 و 0.15 mol/l) على الخصائص الضوئية للشرائح . الخصائص الضوئية تمت دراستها بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية و التي بينت أن الشرائح المحضرة لها شفافية عالية في المجال المرئي و بالنسبة لتأثير التطعيم بالمغنيسيوم وجدنا بأن الفاصل الطاقى يزداد بزيادة نسبة التطعيم و قيمه تتراوح بين 3.24 و 3.34 eV ، و أن طاقة أورباخ تزداد بزيادة نسبة التطعيم . هذا من جهة و من جهة أخرى بينت النتائج بأن الفاصل الطاقى يزداد بزيادة التركيز المولي للمحلول و هذا السلوك ناتج من تناقص العشوائية في العينات . قيم الفاصل الطاقى تتراوح بين 3.22 و 3.32 eV .

الكلمات المفتاحية : ZnO ، الشرائح الرقيقة ، الرش مع الإنحلال الحراري ، التركيز المولي ، التطعيم ، النفاذية ( الشفافية ) الضوئية .

## Résumé

Dans cette étude nous avons élaboré des couches minces de ZnO par la méthode de spray pyrolyse. L'intérêt de ce travail est d'étudier l'effet du dopage par magnésium (2, 4 et 6%) et de la molarité (0.075, 0.1, 0.125 et 0.15 mol/l) sur les propriétés optiques des couches. Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie UV-Visible et qui a montré que les couches ont une transparence élevée dans le visible. En ce concerne l'effet du dopage par magnésium on a trouvé que le gap optique augmente avec l'accroissement du taux de dopage et ces valeurs varient entre 3.24 eV et 3.34 eV. L'énergie d'Urbach augmente avec l'accroissement du taux de dopage. Dans l'autre étude, les résultats ont montré que le gap optique augmente avec l'augmentation de la molarité (3.22 -3.32 eV) et ce comportement due à la diminution du désordre (énergie d'Urbach) dans les échantillons.

Mots Clés : ZnO , Couches minces, Spray pyrolyse, Molarité, Dopage, Transmission.

## **Abstract**

In this study we have prepared ZnO thin films by the spray pyrolysis method. The interest of this work is to study the effect of magnesium doping (2, 4 and 6%) and molarity (0.075, 0.1, 0.125 and 0.15 mol/l) on the optical properties of the films.

The optical properties were studied using UV-Visible spectroscopy and showed that the films have high transparency in the visible. Regarding the effect of magnesium doping, it was found that the optical gap increases with increasing doping rate and these values vary between 3.24 eV and 3.34 eV. Urbach's energy increases with increasing doping rate. In the other study, the results showed that the optical gap increases with increasing molarity (3.22 -3.32 eV) and this behavior due to the decrease in disorder (Urbach energy) in the samples.

**Key-words:** ZnO, Thin films, Spray pyrolysis, Molarity, Doping, Transmission.



# الإهداء

لم تكن الرحلة قصيرة و لا ينبغي لها أن تكون لم يكن الحلم قريبا و لا الطريق  
كن محفوقا بالتسهيلات لكني فعلتها .

أهدي تخرجي إلى من أحمل إسمه بكل فخر إلى من حصد الأشواك عن دربي  
ليمهد لي طريق إلى " أبي الغالي " المجاهد الطاهر بوقطوف.

بعد فضل الله ، ما أنا فيه يعود الى أبي الرجل الذي لم ينل و لو جزء بسيط مما  
حصل عليه ، و الرجل الذي سعى طوال حياته لكي نكون أفضل منه رحمك  
الله يا غالي و أسكنك فسيح جنانه

الى اليد الخفية التي أزلت عن طريقي الأشواك ، و من تحملت كل لحظة ألم  
مررت به و ساندتني عند ضعفي و هزلي "أمي الحبيبة " .

لأخوتي ، لعائلتي و لرفاق السنين و لكل من كان عوننا و سندا في هذا الطريق  
،ممتنة لكم جميعا ، ما كنت لأصل لولا فضلكم من بعد الله .

سمر بوقطوف



# شكر و عرفان

قال الله تعالى (لئن شكرتم لأزيدنكم)

الحمد لله رب العالمين الذي ميز طريق الهداية في متاهات الغواية، اللهم اجعل أعمالي  
فلاحا

وأخرها نجاحا اللهم أخرجني من الظلمات الوهم وأكرمني بنور الفهم، والصلاة والسلام  
على خير الأولين والآخرين (رسول الله صلى الله عليه وسلم).

ولا يسعني وأنا أضع اللمسات الأخيرة لهذه المذكرة إلا أن أتقدم بوافر الشكر والامتنان إلى  
أستاذي الفاضل الدكتور فردي عبد الحميد ، لإشرافه على المذكرة ومتابعته المستمرة لي  
والدعم المتواصل طيلة فترة البحث أسأل الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه خدمة  
للعلم.

كما أتقدم بجزيل الشكر لأعضاء اللجنة المناقشة كل من الأستاذة " زواي سهيلة " رئيسا  
والأستاذة "هناء بلغيث "مناقشا "على تفضلهم بمناقشة هذا العمل.

والى كل من سقط من قلبي سهوا.

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

# الفهرس

I.....	الملخص
II.....	قائمة الجداول
III.....	قائمة الاشكال
IV.....	قائمة الرموز
1.....	المقدمة العامة

## الفصل الأول : عموميات حول الأغشية الرقيقة والاكاسيد الناقلة و الشفافة

3.....	1.1 الأكاسيد الناقلة و الشفافة
3.....	1.1.1 لمحة تاريخية
3.....	2.1.1 تعريف الأكاسيد الناقلة و الشفافة
4.....	3.1.1 تصنيف المواد
5.....	4.1.1 4.1.1 مميزات و خصائص الأكاسيد الناقلة و الشفافة
6.....	أ . الخصائص الكهربائية
8.....	ب . الخصائص الضوئية
9.....	5.1.1 تطبيقات الأكاسيد الشفافة و الناقلة
9.....	2.1 الأغشية أو الشرائح الرقيقة
9.....	1.2.1 لمحة تاريخية
10.....	2.2.1 تعريف الأغشية الرقيقة
10.....	3.2.1 مبدأ ترسيب الأغشية أو الشرائح الرقيقة
10.....	4.2.1 الآليات الفيزيائية لتشكل و نمو الأغشية الرقيقة
13.....	5.2.1 طرق ترسيب الأغشية الرقيقة :
14.....	أ-الطرق الفيزيائية
17.....	ب-الطرق الكيميائية
22.....	3.1 أكسيد الزنك
24.....	1.3.1 الخصائص الفيزيائية للمركب ZnO

- 24.....أ-البنية البلورية
- 25.....ب- البنية الإلكترونية
- 26.....ج - الخصائص الكهربائية
- 26.....هـ - الخصائص الضوئية
- 27.....2.3.1 تطعيم أكسيد الزنك
- 29.....3.3.1 العيوب البلورية لـ ZnO
- 29.....4.3.1 تطبيقات الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

## الفصل الثاني : تحضير العينات و تقنية التحضير المستعملة

- 33.....1.2 عناصر التركيب المكونة لتقنية الرش مع الانحلال الحراري
- 34.....2.2 وصف تقنية ترسيب الشرائح
- 35.....3.2 مراحل تحضير الشرائح
- 35.....أ- تحضير محاليل الرش
- 36.....ب- إختيار ركائز الترسيب وتحضيرها
- 38.....4.2 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لخلات الزنك
- 40.....5.2 شروط العمل التجريبي
- 42.....6.2 دراسة الخصائص الضوئية
- 43.....1.6.2 مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية
- 44.....2.6.2 تحديد الفاصل الطاقى
- 45.....3.6.2 تحديد طاقة أورباخ (Urbach)
- 46.....4.6.2 قياس سمك الشرائح

## الفصل الثالث : النتائج التجريبية و مناقشتها

- 48.....1.3 دراسة تأثير نسبة التطعيم بالمغنيسيوم على الخصائص الضوئية للشرائح
- 48.....1.1.3 دراسة شفافية (نفاذية) الشرائح
- 50.....2.1.3 الفاصل الطاقى
- 51.....3.1.3 طاقة أورباخ (العشوائية)
- 53.....2.3 دراسة تأثير التركيز المولى للمحلول على الخصائص الضوئية للشرائح
- 54.....1.2.3 دراسة شفافية الشرائح
- 56.....2.2.3 الفاصل الطاقى
- 57.....3.2.3 طاقة أورباخ (العشوائية)



# قائمة الجداول

الصفحة

العنوان

رقم الجدول

## الفصل الأول : عموميات حول الأغشية الرقيقة والأكاسيد الناقلة و الشفافة

- 1.1. بعض أنواع الأكاسيد الناقلة و الشفافة ..... 5
- 2.1. بعض خصائص الأكاسيد الناقلة و الشفافة ..... 6
- 3.1. بعض الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لمركب ZnO ..... 23
- 4.1. بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك ..... 27
- 5.1. تطعيم الأكاسيد الناقلة و الشفافة ..... 29

## الفصل الثاني : تحضير العينات و تقنية التحضير المستعملة

- 2.1. بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لخلات الزنك ثنائي الهيدرات ..... 38
- 2.2. بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكلوريد المغنيسيوم ..... 39
- 3.2. الشروط التجريبية لتحضير الشرائح الرقيقة ZnO (السلسلة الأولى من الشرائح المحضرة) ..... 41
- 4.2. الشروط التجريبية لتحضير الشرائح الرقيقة ZnO (السلسلة الثانية من الشرائح المحضرة) ..... 41

## الفصل الثالث : النتائج التجريبية و مناقشتها

- 1.3. قيم سمك الشرائح ZnO بدلالة نسبة التطعيم بالمغنيسيوم ..... 50
- 2.3. قيم سمك الشرائح ZnO بدلالة تركيز محلول الرش ..... 56

# قائمة الاشكال

الصفحة

العنوان

رقم الشكل

## الفصل الأول : عموميات حول الأغشية الرقيقة والاكاسيد الناقلة و الشفافة

- 1.1 . مخطط عصابات الطاقة عند درجة حرارة الصفر المطلق لكل من الناقل و العازل و شبه ناقل ..... 4
- 2.1 . مخطط الظواهر الضوئية الثلاث ( الانعكاسة و النفاذية و الامتصاصية ) ..... 8
- 3.1 . رسم تخطيطي يوضح مرحلة تدفق وتوضع الذرات على الركيزة . ..... 11
- 4.1 . رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام . ..... 12
- 5.1 . رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات. .... 12
- 6.1 . أنماط نمو الطبقات الرقيقة ..... 13
- 7.1 . مخطط لمختلف أنواع طرق ترسيب الأغشية الرقيقة ..... 14
- 8.1 . رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة التبخير . ..... 15
- 9.1 . رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الرش المهبطي . ..... 16
- 10.1 . رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر..... 17
- 11.1 . رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي ..... 18
- 12.1 . رسم تخطيطي يبين مراحل الترسيب بالغمس. .... 19
- 13.1 . رسم تخطيطي لطريقة الترسيب بالطرد المركزي. .... 20
- 14.1 . رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي مع الإنحلال الحراري ..... 21
- 15.1 . بلورة لأكسيد الزنك . ..... 22
- 16.1 . تطور عدد المنشورات العلمية الخاصة ببعض المركبات (  $\text{SnO}_2$  ،  $\text{In}_2\text{O}_3$  ،  $\text{ZnO}$  ) ..... 23
- 17.1 . البنى البلورية لأكسيد الزنك. .... 24
- 18.1 . البنية السداسية لأكسيد الزنك ..... 25
- 19.1 . بنية عصابات الطاقة لمركب  $\text{ZnO}$  ..... 26
- 20.1 . رسم تخطيطي لعصابة الطاقة (أ) الحالة النقية و (ب) المطعمة. .... 28

- 21.1. مختلف الطبقات المكونة للخلية الشمسية ..... 30
- 22.1. مبدأ عمل مستشعر الغاز ..... 31
- 23.1. رسم تخطيطي LED على أساس طبقات أنصاف النواقل ..... 32

## الفصل الثاني : تحضير العينات و تقنية التحضير المستعملة

- 1.2. عناصر التركيب المكونة لتقنية الرش مع الانحلال الحراري لترسيب الشرائح ..... 34
- 2.2. مظهر محلول الرش (إذابة خلاص أكسيد الزنك في الميثانول بعد عملية الخلط بالتأثير المغناطيسي) ..... 36
- 3.2. شرائح الزجاج المستخدمة كركائز و أداة التقطيع الحاد ..... 37
- 4.2. خلاص الزنك ثنائي الهيدرات ..... 39
- 5.2. كلوريد المغنيسيوم ..... 40
- 6.2. جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-1700)SHIMADZU ..... 42
- (مخبر علوم الأرض و الكون، جامعة العربي التبسي- تبسة) ..... 42
- 7.2. رسم تخطيطي يبين مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية ..... 43
- 8.2. الطريقة البيانية لتحديد قيمة الفاصل الطاقى (E<sub>G</sub>) ..... 45
- 9.2. الطريقة البيانية لتحديد قيمة طاقة أورباخ (E<sub>U</sub>) ..... 46
- 10.2. حساب سمك شريحة رقيقة ZnO انطلاقاً من تغيرات الشفافية (شريحة محضرة بمحلول رش ذو تركيز 0.075 mol/l) ..... 47

## الفصل الثالث : النتائج التجريبية و مناقشتها

- 1.3. تغير شفافية الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة الطول الموجي حسب نسبة التطعيم بالمغنيسيوم ..... 49
- 2.3. تغير قيمة الفاصل الطاقى حسب تركيز التطعيم بالمغنيسيوم في شرائح أكسيد الزنك ..... 51
- 3.3. دالة توزيع حالات الطاقة في العصابات ..... 52

- 4.3. تغير قيمة طاقة أورباخ بدلالة نسبة التطعيم بالمغنيسيوم في شرائح أكسيد الزنك..... 53 شكل 5.3. تغير شفافية الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة الطول الموجي حسب التركيز المولي للمحلول. .... 55
- 6.3. تغير قيمة الفاصل الطاقى بدلالة التركيز المولي للمحلول في شرائح أكسيد الزنك..... 57
- 7.3. تغير قيمة طاقة أورباخ بدلالة التركيز المولي للمحلول في شرائح أكسيد الزنك. .... 58
- 8.3. مقارنة بين تغير قيمة الفاصل الطاقى و تغير قيمة طاقة أورباخ بدلالة التركيز المولي للمحلول في شرائح أكسيد الزنك..... 59

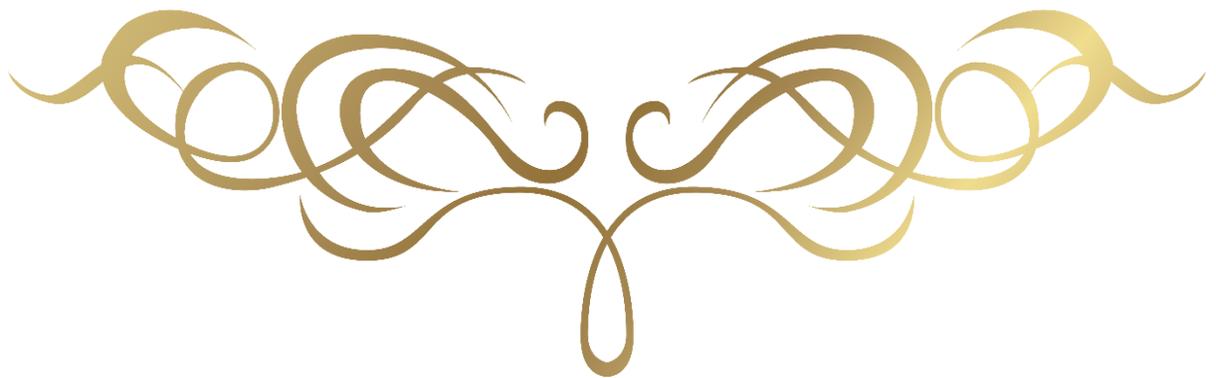
## قائمة الرموز

الرمز	المعنى	الوحدة
$E_c$	أدنى طاقة في منطقة النقل	eV
$E_v$	أعلى طاقة في منطقة التكافؤ	eV
$M_xO_y$	أكاسيد المعادن	
$E_g$	عرض الفاصل الطاقى	eV
$\lambda$	الطول الموجي	Nm
2D	ثنائي البعد	-----
3D	ثلاثي البعد	-----
d	سمك الشريحة الرقيقة	Nm
$\alpha$	معامل الإمتصاص	$cm^{-1}$
$\sigma$	الناقلية الكهربائية	$(\Omega.cm)^{-1}$
Q	الشحنة	C
h	ثابت بلانك	J.s
$\nu$	التردد	Hz
$h\nu$	طاقة الفوتون	eV
$E_u$	طاقة أورباخ	eV
$\rho$	المقاومية	$\Omega.cm$
$R_{sh}$	المقاومة السطحية	$\Omega$
R	الانعكاسية الضوئية	-----
A	الإمتصاصية	-----
T	النفذية	-----
$I_0$	الشدة الضوء الوارد	-----
$I_T$	شدة الضوء النافذ	-----
$I_A$	شدة الضوء الممتص	-----
TCO	الأكاسيد الناقلة و الشفافة	-----
BC	عصابة النقل	-----
BV	عصابة التكافؤ	-----
$E_d$	المستوى الطاقى للمانحة	-----
$E_a$	المستوى الطاقى للاخذة	-----
UV –VISBLE	الاشعة فوق البنفسجية و المرئية	-----
$I_R$	شدة الضوء المنعكس	-----
I	التيار	A
V	الجهد	V

<b>g</b>	الكتلة	<b>m</b>
<b>g.mol</b>	الكتلة المولية	<b>M</b>
<b>Mol /l</b>	التركيز المولي	<b>C</b>
<b>Cm<sup>3</sup></b>	الحجم	<b>V</b>
-----	الترسيب الكيميائي	<b>CVD</b>
-----	الترسيب الفيزيائي	<b>PVD</b>
-----	أكسيد الزنك المطعم بالمغنيسيوم	<b>ZnO :Mg</b>
<b>s</b>	زمن الإسترخاء	<b>τ</b>
<b>(cm<sup>2</sup>/V.s)</b>	الحركية الكهربية	<b>μ</b>
<b>cm</b>	متوسط المسير الحر بين تصادمين	<b>l</b>
<b>Kg</b>	الكتلة الفعالة للإلكترون	<b>m*</b>



# المقدمة العامة



# المقدمة العامة

لقد كانت أشباه النواقل محل اهتمام الباحثين منذ بداية القرن التاسع عشر و خاصة في العقود الأخيرة لما تمتلكه من خصائص فيزيائية مميزة حيث أصبحت تستخدم في أغلب التطبيقات التكنولوجية كـ مجال الالكترونيات الدقيقة و البصريات [1] .

تعد الأكسيد الناقلة و الشفافة (  $ZnO$  ,  $SnO_2$  ,  $NiO$  ,.... ) من المواد شبه ناقلة الأساسية التي تدخل في الصناعة الشرائح الرقيقة حيث جذبت اهتمام الكثير من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير مجالات صناعية و بحوث علمية متعدد كالإلكترونيات و الالكترونيات الضوئية و البطاريات و الكواشف و كذلك الخلايا الشمسية [2] .

مع زيادة تقدم العلمي و التكنولوجي فقد تطورت طرق و التقنيات ترسيب الشرائح الرقيقة ( طرق فيزيائية و كيميائية ) و أصبحت على درجة كبيرة من الدقة في تحديد سمك و تجانس الشريحة . إن آلية تحضير الشرائح أو الأغشية الرقيقة تعتبر من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور و دراسة أشباه النواقل .

يعتبر مركب أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) من بين أهم الأكاسيد الناقلة و الشفافة نظرا لامتلاكه خصائص ضوئية و كهربائية مثيرة للإهتمام بالإضافة إلى وفرته في الطبيعة و غير سام ، مما أهله بان يكون عنصر فعالا في العديد من التطبيقات الصناعية كالخلايا الشمسية و أجهزة الاستشعار و الكشف عن الغاز و استعماله كطبقات شفافة و مضادة لانعكاس و كذلك صناعة المحاولات الكهروضغطية [3,4] .

و يتمثل الهدف الأساسي من هذا العمل في دراسة تأثير تغير التركيز المولي للمحلول و كذلك تأثير نسبة التطعيم بالمغنسيوم ( $Mg$ ) على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش مع الانحلال الحراري .

سيتم عرض هذا العمل وفق ثلاث فصول كما يلي :

■ الفصل الأول : نقدم فيه معلومات عامة حول الأكاسيد الناقلة و الشفافة و طرق ترسيب الأغشية الرقيقة مع التركيز على أكسيد الزنك و خصائصه الفيزيائية و مجال استخدام هذا المركب كشرائح رقيقة في التطبيقات الصناعية .

■ الفصل الثاني : نعرض فيه وصفا مفصلا لطريقة الرش مع الانحلال الحراري لتحضير شرائح أكسيد الزنك بالإضافة إلى التقنية المستخدمة في تحليل الخصائص الضوئية للعينات ( مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية ) .

■ الفصل الثالث : نعرض و نناقش فيه بالتفصيل نتائج دراسة الخصائص الضوئية للشرائح المحضرة بشروط العمل التجريبية في هذه العمل .



# الفصل الأول



تعد أشباه النواقل المكون الأساسي للمركبات و الأجهزة الإلكترونية و الإلكتروموضونية، التي تعتبر من أهم الصناعات في العالم لإن لها أهمية كبيرة في الاقتصاد العالمي ، و لهذا فإن الدول المتطورة تدعم مختلف البحوث العلمية في سبيل دراستها و تطويرها للوصول إلى أحدث التقنيات .

من بين هذه التقنيات تصنيع الأغشية أو الشرائح الرقيقة بإستعمال الأكاسيد الناقلة و الشفافة حيث تعد من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير مجال أشباه النواقل .

يركز هذا الفصل على بعض الخصائص و التطبيقات للأكاسيد الناقلة و الشفافة ، بالأخص أكسيد الزنك (ZnO) الذي هو محل دراستنا ثم سنتناول بعد ذلك مختلف التقنيات لتصنيع الأغشية الرقيقة و مجالات تطبيقاتها في صناعة الأجهزة .

## 1.1 الأكاسيد الناقلة و الشفافة

### 1.1.1 لمحة تاريخية

اكتشفت الأكاسيد الناقلة و الشفافة ( TCO :Transparent Conductives Oxides ) في بداية القرن العشرين من طرف العالم بيديكار ( Badeker ) سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) [5] ، أين لاحظ أولاً ازدواج بين خاصيتي الناقلية الكهربائية و الشفافية الضوئية على طبقة رقيقة من هذا المركب الذي تم تصنيعه [6] . ساهمت هذه الملاحظة في ظهور موضوع جديد للبحث حيث أدت الاكتشافات إلى ظهور العديد من المواد ( TCO ) نذكر منها: (أكسيد النيكل NiO ، أكسيد الزنك ZnO ، أكسيد القصدير SnO<sub>2</sub>) حيث أصبح تصنيع هذه المواد هو التحدي الصناعي المهم [7] .

تم تحضير طبقات الرقيقة من أكسيد الزنك أول مرة في اليابان في عام 1968 ، بعد ذلك تم تحسين الخواص المجهرية و الكهربائية وكذلك الفيزيائية [5] .

### 2.1.1 تعريف الأكاسيد الناقلة و الشفافة

هي عبارة عن أشباه نواقل مركبة من معدن يرمز له (M<sub>x</sub>) متحد مع الأوكسجين يرمز له (O<sub>y</sub>) ، (x و y هما أعداد طبيعية) مثل أكسيد الزنك ZnO و أكسيد النحاس CuO و أكسيد النيكل NiO [8] و هي مواد تجمع بين خاصيتين أساسيتين هما الشفافية في المجال المرئي عند أطوال موجية (400<λ<800nm) و التوصيلة الكهربائية [9] . يتم تحديد أفضلها من خلال الشفافية الكهربائية العالية مقترنة مع امتصاص منخفض للضوء في

المجال المرئي . بشكل عام ترتبط هاتان الخاصيتان بسمك الطبقة المترسبة و حجم الحبيبات التي عادة تزداد بزيادة سمك الغشاء [10] .

يمكن تصنيفها هذه الأكاسيد من حيث تركيبها الى صنفين :

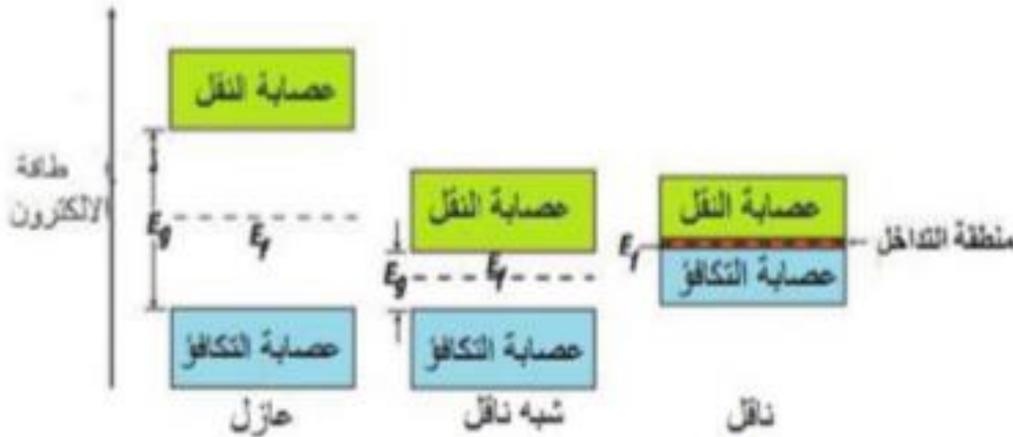
✓ أكاسيد معدنية بسيطة : وهي التي تحتوي على عنصر وحيد من معدن مثل  $(ZnO, SnO_2)$

✓ أكاسيد معدنية مركبة : و هي التي تحتوي على أكثر من معدن مثل  $(BaTiO_2, CdSb_2O_6)$  .

### 3.1.1 تصنيف المواد

تنقسم المواد حسب عصابات الطاقة إلى ثلاث أنواع ( شكل 1.1 ) [11] :

- **النواقل** : تكون فيها عصابة النقل ( BC ) و عصابة التكافؤ ( BV ) متداخلتان فيما بينهما و هذا ما يسمح بانتقال الالكترونات بسهولة وبالتالي تصبح الكترولونات حرة .
- **أشباه النواقل** : يكون الفاصل الطاقي الذي يفصل كل من هاتين العصابتين ( BV ) و ( BC ) بعيد صغير نسبيا من رتبة  $1eV$  ، حيث تتصرف على أنها عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق و عند درجات الحرارة الكبيرة تتصرف على أنها ناقلة .
- **العوازل** : في هذه المواد يكون هناك تباعد كبير بين العصابتين مما يجعل الفاصل الطاقي كبير بينهما إذ تتجاوز قيمته  $3eV$  .



شكل 1.1 . مخطط عصابات الطاقة عند درجة حرارة الصفر المطلق لكل من الناقل و العازل و شبه

ناقل [11] .

وتندرج الأكاسيد الناقلة و الشفافة ضمن المواد الشبه الناقلة حيث تنقسم إلى نوعين :

- ✓ نوع n : في هذا النوع تكون الالكترونات هي الحاملات الاغلبية للشحنة .
- ✓ نوع p : في هذا النوع تكون الثقوب هي الحاملات الاغلبية للشحنة .

نوع TCO	نوع p TCO
SnO <sub>2</sub>	CuO
Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> O
TiO <sub>2</sub>	BaTiO <sub>3</sub>
ZnO	NiO
WO <sub>3</sub>	PdO

جدول 1.1. بعض أنواع الأكاسيد الناقلة و الشفافة [12]

#### 4.1.1 مميزات و خصائص الأكاسيد الناقلة و الشفافة

تمتلك الأكاسيد الناقلة و الشفافة عددا كبيرا من المميزات التي تجعلها ذات أهمية في التطبيقات العلمية، ومن تلك المميزات نذكر :

- تزداد ناقليتها الكهربائية بزيادة درجة الحرارة وهذه الصفة تميزها عن المواد الناقلة، وعند درجة الحرارة المنخفضة يكون سلوكها شبه عازل.
- عند تعريضها للضوء تبدي حساسية له وذلك من خلال التغير في المقاومة أو من خلال الضاهرة الكهروضوئية [13] .
- تمتاز بحساسية شديدة عند احتوائها على الشوائب أو إحداث بعض العيوب فيها .

الجدول 2.1. يوضح بعض الخصائص الكهربائية و الضوئية العامة للأكاسيد الناقلة و الشفافة :

## جدول 2.1. بعض خصائص الأكاسيد الناقلة و الشفافة [14].

المواد الناقلة و الشفافة	الخصائص
من 3.01 إلى 4.6 eV	الفاصل الطاقى
من رتبة % 90 نوع n و من رتبة % 85 نوع p	الشفافية (550nm)
n نوع $10^{-4} \Omega\text{cm}$ p نوع $10^{-3} \Omega\text{cm}$	المقاومية
اكبر من $10^{20}$ لكل من النوع n و p	تركيز حاملات الشحنة
اكبر من $40\text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ نوع n و اكبر من $20\text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ نوع p	الحركية

## أ. الخصائص الكهربائية

بدأ الاهتمام بالخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة و الشفافة في سنة 1970 [15]، ومن أهم هذه الخصائص الفاصل الطاقى ( $E_g$ )، الحركة الكهربائية ( $\mu$ )، المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ )، الناقلية الكهربائية ( $\sigma$ ) .

➤ الفاصل الطاقى ( $E_g$ )

تتراوح قيمة الفاصل الطاقى لأكاسيد الشفافة و الناقلة من 3,01eV إلى 4,6eV، حيث يعتمد على عدة عوامل من بينها نوع المركب، طريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب [16].

## ➤ الناقلية الكهربائية

الناقلية الكهربائية في أشباه النواقل يرمز لها ب ( $\sigma$ ) وحدتها هي  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  و يعبر عنها

بالعلاقة التالية [17]:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad 1.1$$

$\sigma$  : الناقلية الكهربائية

$q$  : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون وحدثها الكولوم (c)

$n$  : تركيز حاملات الشحنة وحدثها ( $\text{cm}^{-3}$ )

$\mu$  : الحركة الكهربائية وحدثها ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ )

$\rho$  : المقاومة و هي مقلوب الناقلية ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

### ➤ المقاومة السطحية

تعتبر المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ) أحد المميزات الكهربائية المهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة، وتعرف على أنها النسبة بين المقاومة وسمك الطبقة الرقيقة وتسمى أيضا بالمقاومة المربعة حيث يعبر عنها بالعلاقة التالية [18] :

$$R_{sh} = \rho / d \quad 1.2$$

كما يمكن حسابها بالعلاقة التالية:

$$R_{Sh} = 4,532 (V/I) \quad 1.3$$

حيث : 4,532 : معامل التصحيح ، V : فرق في الجهد ، I : شدة التيار

### ➤ الحركة الكهربائية

وهي تعبر بشكل أساسي عن حركة حاملات الشحنة في الشبكة البلورية، وتعتبر من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية، حيث لها أهمية كبيرة في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة والشفافة و وحدثها ( $\text{Cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ ) و تعطى بالعلاقة التالية [18] :

$$\mu = q \cdot \tau / m^* = q l / m^* v_f \quad 1.4$$

$q$  : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون .

$\tau$  : ( زمن الاسترخاء ) الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون

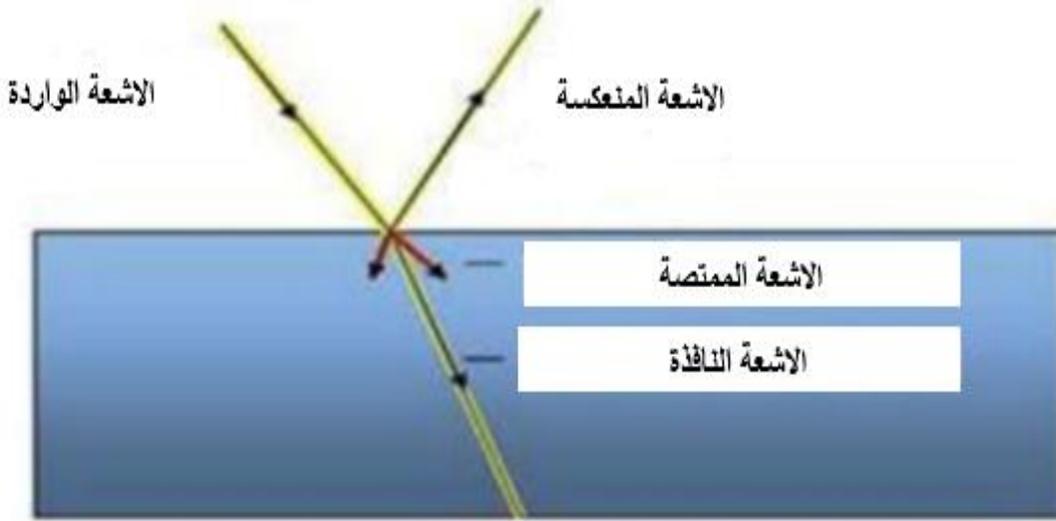
$m^*$  : الكتلة الفعالة للإلكترون

$l$  : المسار الحر المتوسط بين تصادمين

$v_f$  : سرعة فرمي للإلكترون

ب . الخصائص الضوئية

تعتمد الخصائص الضوئية للشرائح الرقيقة على مجموعة من الوسائط المهمة التي من خلالها ندرس تغيرات أطيايف هذه الوسائط بدلالة الطول الموجي [19] ، و تتجسد هذه الخصائص في ثلاث ظواهر أساسية (الانعكاسية ، النفاذية و الامتصاصية ) [20] و بالتالي نستطيع التحصل على المزيد من الخواص البصرية ( معامل الانكسار ، معامل الامتصاص ، و معامل الخمود ) [19]



شكل 2.1 يمثل المخطط الظواهر الضوئية الثلاث ( الانعكاس و النفاذية و الامتصاص ) [20] .

➤ النفاذية (T)

وهي النسبة بين شدة الإشعاع الضوئي النافذ عبر المادة المدروسة و الشدة الابتدائية لشعاع الوارد وتعطى بالعلاقة [21]

$$T(\%) = (I_T / I_0) 100 \quad 1.5$$

➤ الانعكاسية (R)

هي النسبة بين شدة الإشعاع المنعكس أثناء سقوط حزمة ضوئية ذو طول موجي معين ( $I_R$ ) على سطح ما إلى شدة شعاع النافذ ( $I_0$ ) يعطى بالعلاقة [21]

$$R(\%) = (I_R / I_0) 100 \quad 1.6$$

✓ ترتبط النفاذية مع الانعكاسية بالعلاقة التالية [14] :

$$T = (1-R) e^{-ad} \quad 1.7$$

a :معامل الامتصاص ( $cm^{-1}$ )

d : السمك (cm)

➤ الامتصاصية (A)

و هي النسبة بين شدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة و شدة الشعاع الضوئي الوارد

يعطى بالعلاقة [22] :

$$A (\%) = (I_R/I_0) 100 \quad 1.8$$

العلاقة بين الامتصاصية و النفاذية هي :

$$A = \log (1 /T) \quad 1.9$$

A : الامتصاصية

T : النفاذية

### 5.1.1 تطبيقات الأكاسيد الشفافة و الناقلة

من أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة و الشفافة [17] :

- ❖ الشاشات المسطحة .
- ❖ النوافذ العاكسة للحرارة (المباني و الأفران) .
- ❖ الحماية الكهرومغناطيسية .
- ❖ شاشة التحكم باللمس .
- ❖ المرايا و الخلايا الكهروضوئية الكهربائية .
- ❖ جهاز استشعار الغاز .

### 2.1 الأغشية أو الشرائح الرقيقة

#### 1.2.1لمحة تاريخية

شهدت دراسة المواد على شكل أغشية رقيقة اهتماما كبيرا لدى الباحثين الفيزيائيين منذ القرن السابع عشر حيث أصبحت علما قائما بحد ذاته . تطور مجال الأغشية الرقيقة على يد عدد من العلماء أمثال بانسن و قروف ( Bunsen and Grove ) اللذان حضرا أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي عام 1852 . و في سنة 1857 تمكن العالم فراداي ( Faraday ) من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخر الحراري ، في حين قام العالم ادمس ( Adams ) سنة 1876 بتحضير أغشية رقيقة من السيليسيوم المرسبة على البلاتين ، و تم التوصل إلى تبخر المعادن باستخدام طريقة التبخر في الفراغ و التي استخدمت من قبل العالم كنييت ( Kennett )

سنة 1887. وتقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من كوينك (Qunik) ، فيزو (Fizeau) و جامين ( Jamin ) ، أما بالنسبة للجانب النظري فقد درس من طرف العالم درود (Drude) و الصفات الفيزيائية فقد درست مطلع القرن العشرين و حققت البحوث في هذا المجال قفزة نوعية سريعة [23].

### 2.2.1 تعريف الأغشية الرقيقة

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرومتر واحد ، و لأن هذه الأغشية هشة و رقيقة أي سهلة الكسر يجب ترسيبها على مادة صلبة تدعى بالركيزة . تحضر هذه الركيزة من مواد مختلفة كالزجاج أو السيلكون أو الألمنيوم بحسب طبيعة الدراسة [24] ، حيث تتميز هذه الأغشية بخواص فيزيائية وكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة [25]، والفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموماً نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص ، ولكن في حالة الطبقات الرقيقة يكون العكس تأثير السطوح على الخصائص هو الغالب، حيث كلما كان السمك صغيراً زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [26].

### 3.2.1 مبدأ ترسيب الأغشية أو الشرائح 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 ، عند وصول هذه الجسيمات إلى السطح جزء منها تلتصق به من خلال قوى فن دير وولس ( Van der Waals ) أو تتفاعل معه . تكون هذه الجسيمات إما ذرات أو جزيئات أو أيونات و يكون الوسط عبارة عن وسط ناقل صلب أو سائل أو غازي أو فراغ [22].

✓ **حالة وسط النقل السائل :** تعتبر هذه الطريقة من أسهل الطرق استخداماً ، و هذا راجع لتنوع طرق

الترسيب مثل طريقة المحلول الهولامي (sol-gel) ، و طريقة الحمام الكيميائي (CBD) [27].

✓ **حالة وسط النقل الصلب :** تعتبر هذه الطريقة من أصعب الطرق للحصول على غشاء رقيق حيث تكون

الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها أي تنتشر الجسيمات على سطح الركيزة لتشكل طبقة رقيقة [28].

✓ **حالة وسط النقل غاز أو فراغ :** هذا الوسط هو الأكثر استخداماً في طرق الترسيب ويكمن الاختلاف

بين الوسط الغازي ووسط الفراغ في المسار الحر للذرات [27].

### 4.2.1 الآليات الفيزيائية لتشكل و نمو الأغشية الرقيقة

تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للخصائص الفيزيائية والكيميائية للترسيب في كل

مرحلة من مراحل نمو الطبقة الرقيقة [29].

تخضع طرق الترسيب إلى ثلاثة طرق :

● إنتاج المواد المرسبة (أيونات، جزيئات، ذرات).

● نقل المواد المرسبة من المصدر إلى الركيزة.

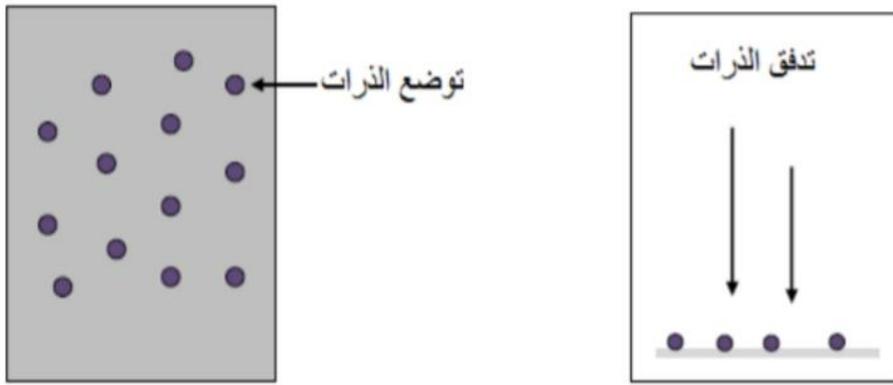
تكثيف المواد المرسبة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي.

تحدث هذه المراحل وفق التسلسل التالي :

✓ **مرحلة التنوي** : في هذه المرحلة يحدث تجمعات ذرية على سطح الركيزة المسخنة على شكل

مجموعات نتيجة تحول المواد إلى رذاذ يرش على هذا السطح. كما هو موضح في الشكل 1.3

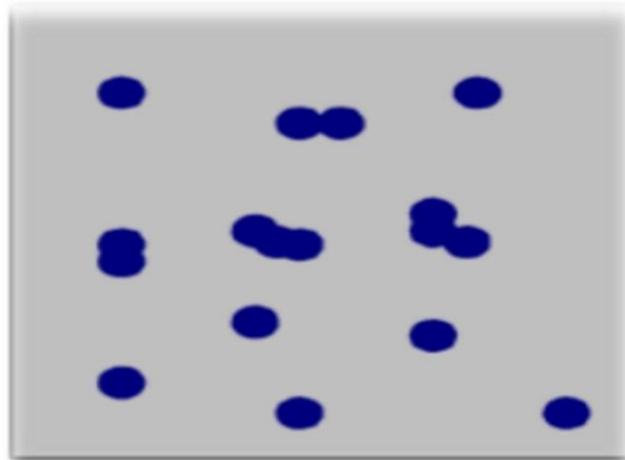
[27].



شكل 1.3. رسم تخطيطي يوضح مرحلة تدفق وتوضع الذرات على الركيزة [27].

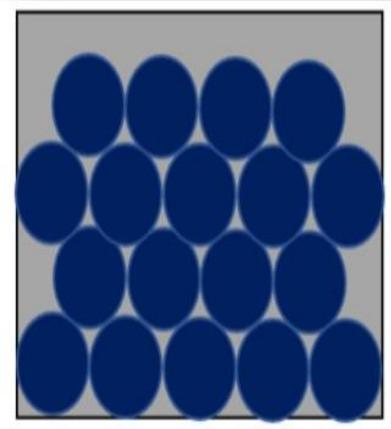
❖ **مرحلة الالتحام** : في هذه المرحلة تبدأ المجموعات و الجزيئات في النمو و الالتحام فيما بينها

لتشكيل طبقة رقيقة تغطي تدريجياً سطح الركيزة (شكل 4.1) [35].



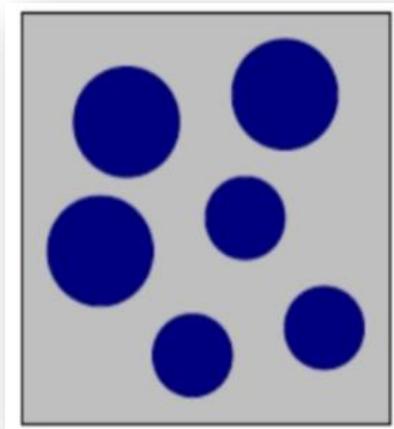
الشكل 4.1. رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام [30].

❖ **مرحلة النمو:** تعتبر مرحلة النمو هي المرحلة الأخيرة في عملية تكوين الغشاء الرقيق ، كما أنها تعتبر تكملة لعملية الالتحام ، حيث تتوضع طبقات مستمرة فوق بعضها البعض لتتشكل الطبقة النهائية [13].



ب

شكل يمثل مرحلة نمو الطبقات



أ

شكل يمثل الخطوة الأخيرة للالتحام

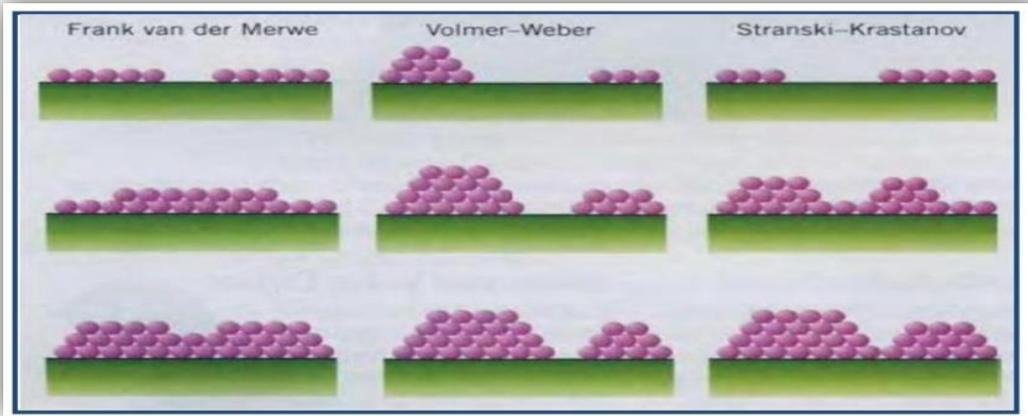
الشكل 5.1. رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات [13].

هناك ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي (شكل 6.1) [31]:

**نمط نمو ثنائي البعد (2D) :** يتم فيه ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة و يدعى أيضا بنمط فرانك فن دير ميروي (Frank –van der Merwe).

**نمط نمو ثلاثي البعد (3D):** وفيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات و يسمى ويبير- فولمر (weber-volmer)

**نمط المختلط :** يسمى عادة نمط سترانسكي – كراتشونوف (stranski-krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين (الشكل 6.1).



الشكل 6.1. أنماط نمو الطبقات الرقيقة [31].

### 5.2.1 طرق ترسيب الأغشية الرقيقة :

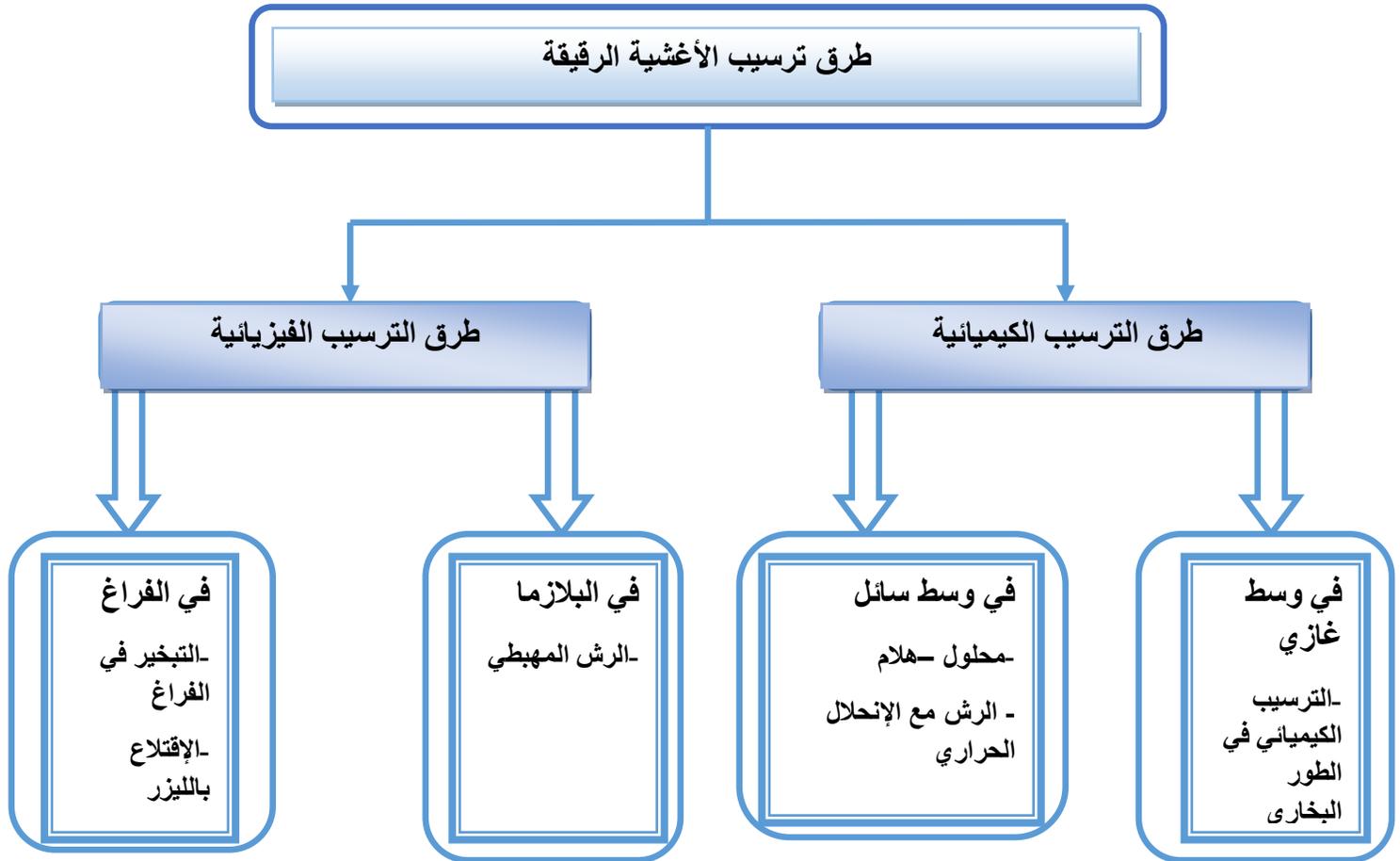
تعددت طرق و تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة مع التطور العلمي و التكنولوجي وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء و تجانسه ، كما أن استخدام طريقة دون غيرها يتعلق على عوامل عديدة من أهمها [32]:

- ✓ نوع المادة المستخدمة
- ✓ مجال استخدام الأغشية المحضرة
- ✓ كلفة التحضير

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر تكون معقدة أو أقل توفرا . تنقسم تقنيات التريسيب في الحالة العامة الى طرق ترسيب فيزيائية

(PVD: physical Vapor Deposition) و أخرى كيميائية (CVD :chemical Vapor Deposition)

(شكل 7.1)

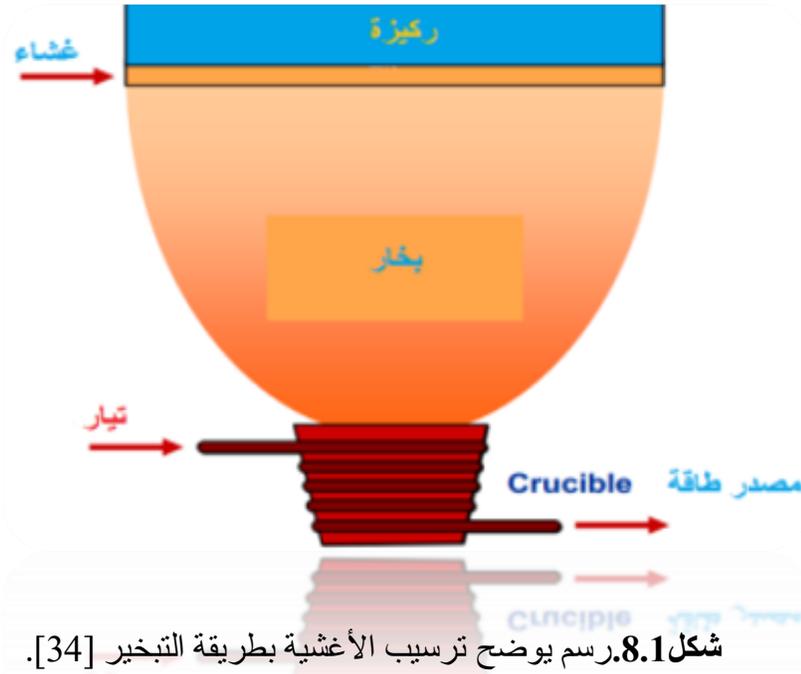


شكل 7.1. مخطط لمختلف أنواع طرق ترسيب الأغشية الرقيقة [33].

#### أ- الطرق الفيزيائية

##### ➤ التبخير في الفراغ

تعد هذه الطريقة من الطرق المناسبة التي يمكن بواسطتها الحصول على خواص جيدة للغشاء المتكون حيث تعتمد هذه التقنية على تبخر المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها لدرجات حرارة عالية (أكبر من درجة حرارة إنصهار المادة) وهذه العملية تحدث داخل غرفة مفرغة من الهواء. المواد المتبخرة تترسب على الركيزة عن طريق التكثيف مكونة على سطحها طبقة رقيقة كما هو موضح في (الشكل 8.1) [30].



من أهم سلبيات هذه الطريقة :

- تفكك الأكاسيد بسبب درجة الحرارة العالية للتبخير .
- التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها .
- عملية إزالة الغازات و التفكك و مشكل التلوث .
- استحالة تبخر معادن درجة انصهارها عالية [35].

### ➤ الرش المهبطي :

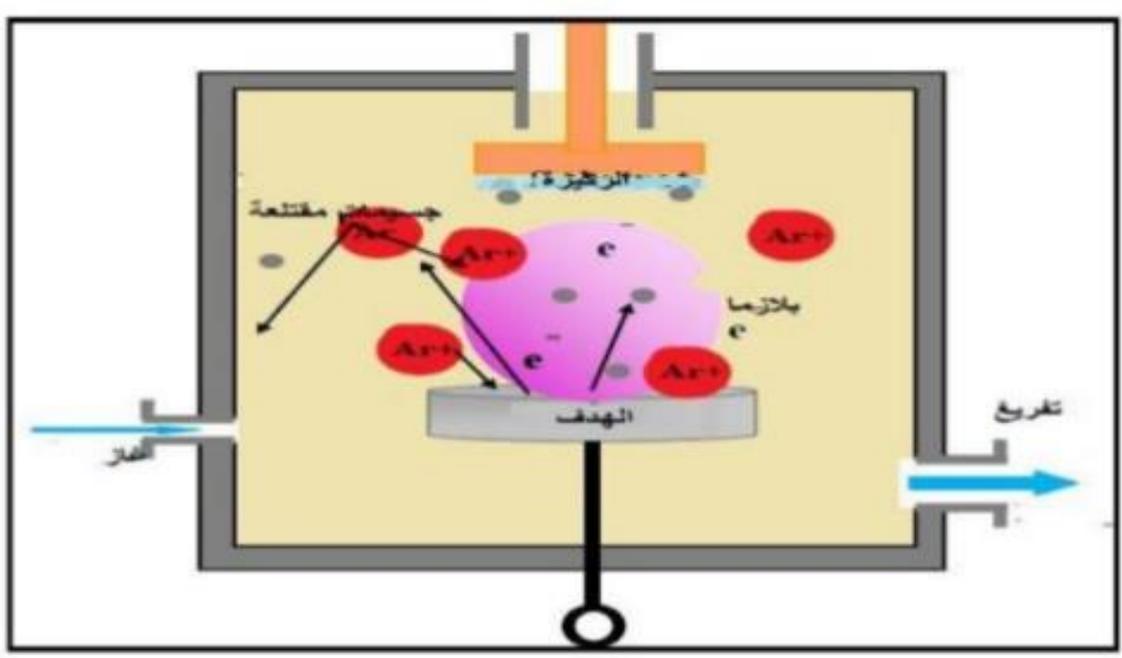
ترتكز هذه الطريقة على قذف سطح المادة المراد ترسيبها (المهبط) بأيونات غير متفاعلة يتم إنشائها في بلازما و تكون عموما غاز أرجون ( $Ar^+$ ) داخل غرفة مغلقة ، ذلك بتطبيق جهد كهربائي معين بين القطبين (المهبط والمصعد) بوجود ضغط منخفض ( $10^{-6}$ torr) الذي يساهم في تأين ذرات الغاز و إنشاء بلازما تفريغ . يتم تسريع الايونات المنشأة بفعل فرق الجهد و تكون باتجاه المهبط ( مادة الهدف ) فتقتلع منه الذرات لتتموضع وتتكدس على سطح الركيزة المسخنة في درجات حرارة عالية مكونة الأغشية الرقيقة [36].

اجابيتها :

- ❖ تتميز هذه الطريقة بسهولة تنفيذها .
- ❖ السماح بترسيب كل أنواع المواد الصلبة .

سلبياتها :

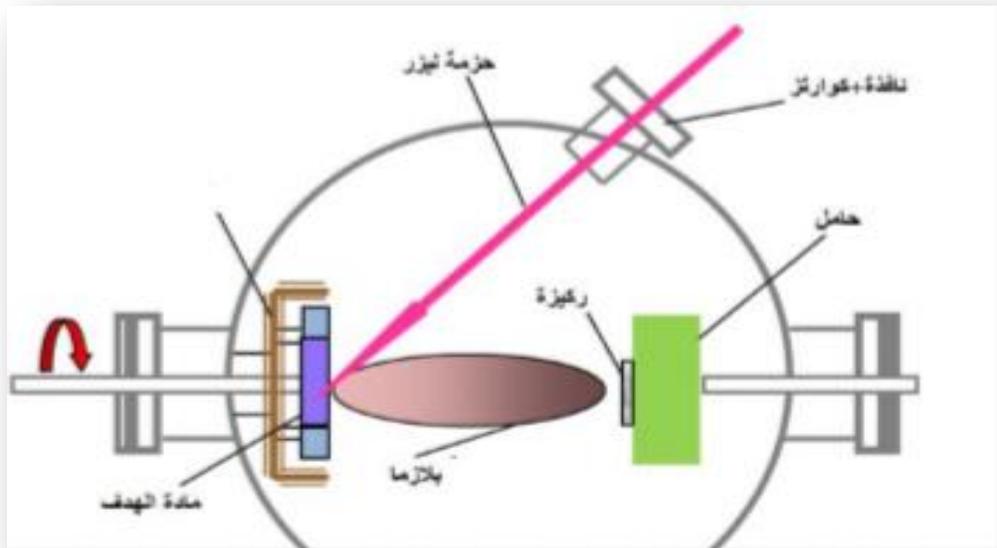
- ❖ سرعة ترسيب بطيئة لتكوين الشرائح .
- ❖ عدم تجانس في السمك على كامل مساحة السطح .



الشكل 9.1. رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الرش المهبطي [33].

### ➤ الاقتلاع بالليزر

تعتمد هذه التقنية على توجيه شعاع ليزر عالي الطاقة على هدف يمثل المادة المراد ترسيبها ، مما يؤدي إلى اقتلاع الذرات من المادة المستهدفة اعتمادًا على كثافة الطاقة للمادة المستهدفة ومصدر الليزر والمدة الزمنية للقصف. تتم هذه العملية في فراغ عالي أو بوجود غازات مثل الأكسجين ، خاصة عند ترسيب طبقة الأكسيد والتي بعد إقتلاع الذرات المستهدفة يتم تكثفها على سطح الركيزة المسخنة و الموضوعه مقابلة لمادة الهدف لتتكون طبقة رقيقة، كما هو موضح في الشكل 10.1 [37].



شكل 10.1. رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر [38].

#### ايجابيتها

- بساطة تنفيذها
- الالتصاق الجيد
- إمكانية استخدام أهداف صغيرة
- لا تتطلب أي مصدر للحرارة المسببة للتلوث داخل الغرفة

#### سلبيتها

- تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر
- التكلفة العالية [39]

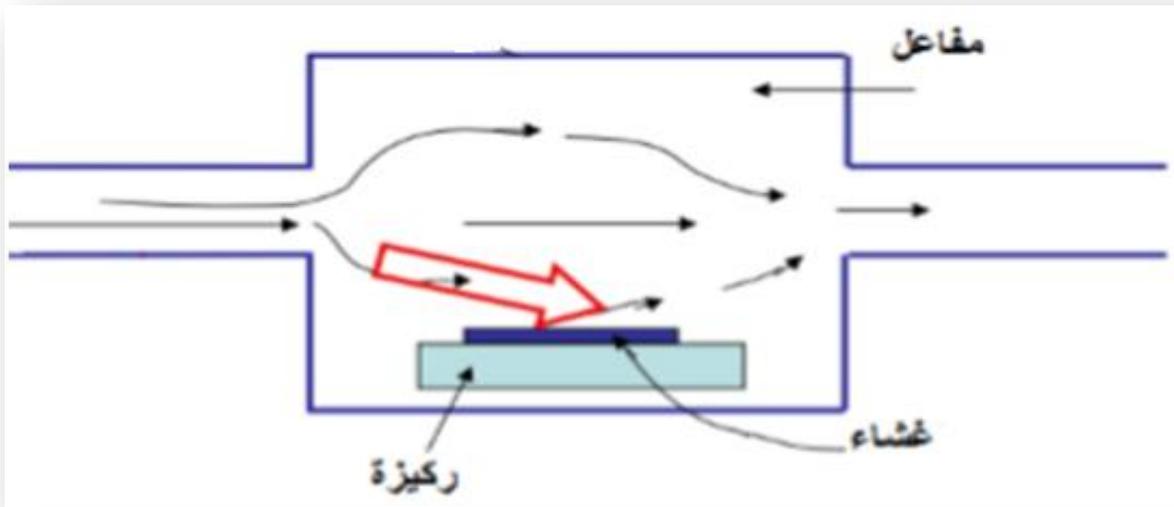
#### ب- الطرق الكيميائية

ترتكز هذه الطريقة على تحضير الشرائح الرقيقة من محاليلها أو من محاليل مركباتها و من بين هذه الطرق نذكر :

#### ➤ الترسيب الكيميائي للأبخرة

تعتمد هذه التقنية على الأغشية الرقيقة النقية من المعادن و أشباه النواقل و العوازل وذلك عن طريق تبخير المادة من مركب متطاير فيتفاعل هذا البخار مع غازات أو سوائل أو أبخرة أخرى على الركيزة المسخنة ما بين

300 و 500°C و ينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا على الركيزة ، مكونة بذلك الغشاء الرقيق [40] (شكل 11.1) .



الشكل 11.1. رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي [41].

#### ايجابيتها

- تبلور الطبقات الرقيقة دون اللجوء إلى عملية التلدين.
- القدرة على التحكم في الطبقة المرسبة خلال عملية الترسيب.
- إنتاج شرائح موحدة السمك و ممتازة الالتصاق.

#### سلبيتها

- إعطاء شرائح غير نقية بصفة كبيرة و هذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للشرائح السابقة.
- درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية [42].

#### ➤ طريقة المحلول – هلام

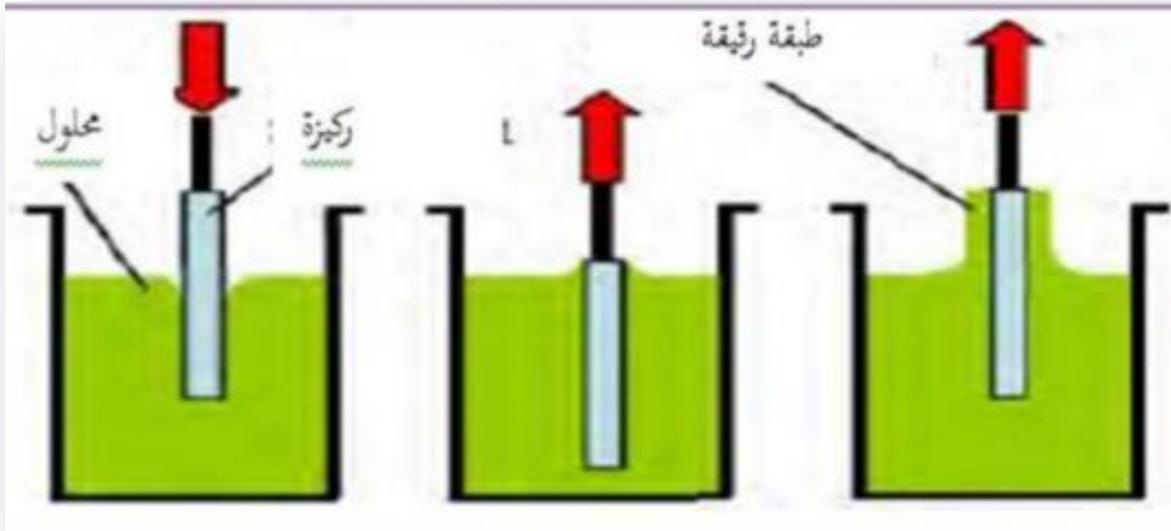
إن المواد التي أنتجت بهذه التقنية استعملت في الكثير من التطبيقات الصناعية مثل صناعة الزجاج والأغشية الرقيقة و لهذا فان تقنية المحلول – هلام استعملت كثيرا في الدراسات خلال الثلاث العقود الماضية .

في هذه التقنية يمكن ترسيب الشرائح الرقيقة انطلاقا من محلول يحتوي على متفاعلات بإحدى الطريقتين

: [43]

✓ **الترسيب بالغمس (dip-coating)** : نقوم بغمس الركيزة في محلول هلامي ثم نسحبها بسرعة ثابتة و بعدها نقوم بتجفيفها في الهواء فنتحصل على طبقة رقيقة ذات طبيعة هلامية مع العلم أن السرعة العمودية للغمس تؤثر على سمك هذه الطبقة و في الأخير نستعمل المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة رقيقة صلبة و جيدة . تمر هذه الطريقة بثلاث مراحل :

- غمر الركيزة
- سحب الركيزة
- تبخر المركبات المتطايرة



شكل 12.1. رسم تخطيطي يبين مراحل الترسيب بالغمس [44].

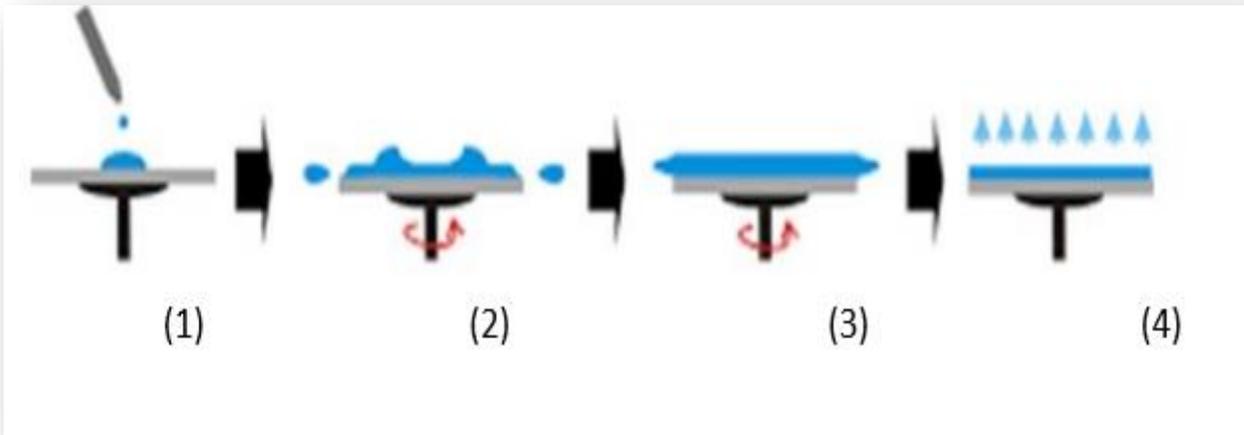
✓ **الترسيب بالطرد المركزي (Spin - Coating)** : في هذه العملية يوضع المحلول فوق الركيزة حيث يوزع على سطحها بفعل قوة الطرد المركزي . يمكن تغيير سمك الطبقة الرقيقة من خلال التحكم في سرعة الدواران و لزوجة المحلول الهلامي و في الأخير نقوم بالمعالجة الحرارية لإزالة المذيب بشكل نهائي . و نستعمل المعالجة الحرارية من اجل خفض العيوب البلورية و ذلك لتحسين خصائص الأغشية الرقيقة من ناحية النفاذية و التبلمور [45] .

**ايجابيتها :**

- كمية صغيرة من سائل الترسيب تكفي لمسح سطح العينة بالكامل .
- تستعمل لترسيب طبقات متوالية على نفس الركيزة .

**سلبيتها :**

- تتطلب خواص محددة للمذيب .
- تظهر إشكالية إنتظام السمك في الركائز الكبيرة .

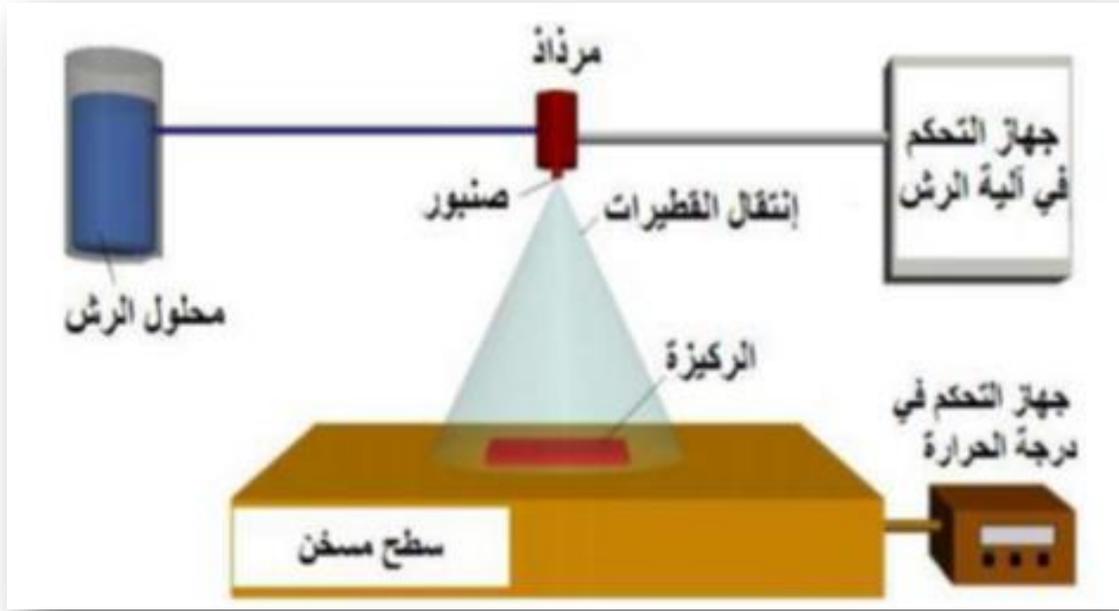


شكل 13.1. رسم تخطيطي لطريقة الترسيب بالطرد المركزي [46] .

### ➤ تقنية الانحلال الكيميائي الحراري

تعتبر هذه التقنية من الطرائق الكيميائية وقد تطورت في الستينيات من القرن الماضي و ذلك بسبب الحاجة الملحة لتقنية تكون سهلة الاستعمال و أقل تكلفة لتحضير ألواح ذات مساحات كبيرة في الصناعات الفوتوفولطائية وأول من استخدم هذه الطريقة هما العالمان أوجي و أوئل (Auger -Hôtel) حيث قاما بتحضير غشاء رقيق من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا وذلك سنة 1959 [47] .

المبدأ العام لهذه التقنية يرتكز على رش محلول يحتوي على مكونات مختلفة من المادة المراد ترسيبها على شكل قطرات دقيقة ، حيث ترش هذه القطرات على سطح ركائز تكون مسخنة عند درجة حرارة معينة للسماح بتحلل المنتجات المذابة في المحلول وتنشيط التفاعلات و بذلك تنتج المادة المطلوبة بعد التخلص من العناصر غير المرغوب بها التي لا تدخل في تكوين المركب ( العناصر المتطايرة ) و بالتالي يبقى المركب المراد ترسيبه فقط على الركيزة [48] .



شكل 14.1. رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي مع الإنحلال الحراري [49].

منظومة الرش الكيميائي الحراري :

- جهاز الرش : يستخدم لرش المحلول على الركيزة
- حامل جهاز الرش : دوره تثبيت جهاز الرش على بعد معين من الركيزة
- السخان الكهربائي : يستعمل لتسخين الركيزة
- جهاز التحكم في درجة الحرارة : لقياس درجة حرارة الركيزة الموضوعه على سخان الكهربائي

✓ ايجابيتها [14] :

- يمكن تحضير أغشية ذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة .
- طريقة اقتصادية لقلّة تكلفة الأجهزة المصنعة والمستخدمه في تحضير الأغشية الرقيقة.
- يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر وبنسب مختلفة .
- يتم تحضير الأغشية في ظروف الجو الاعتيادية.

✓ سلبياتها [50] :

- تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.

## 1.3 . أكسيد الزنك

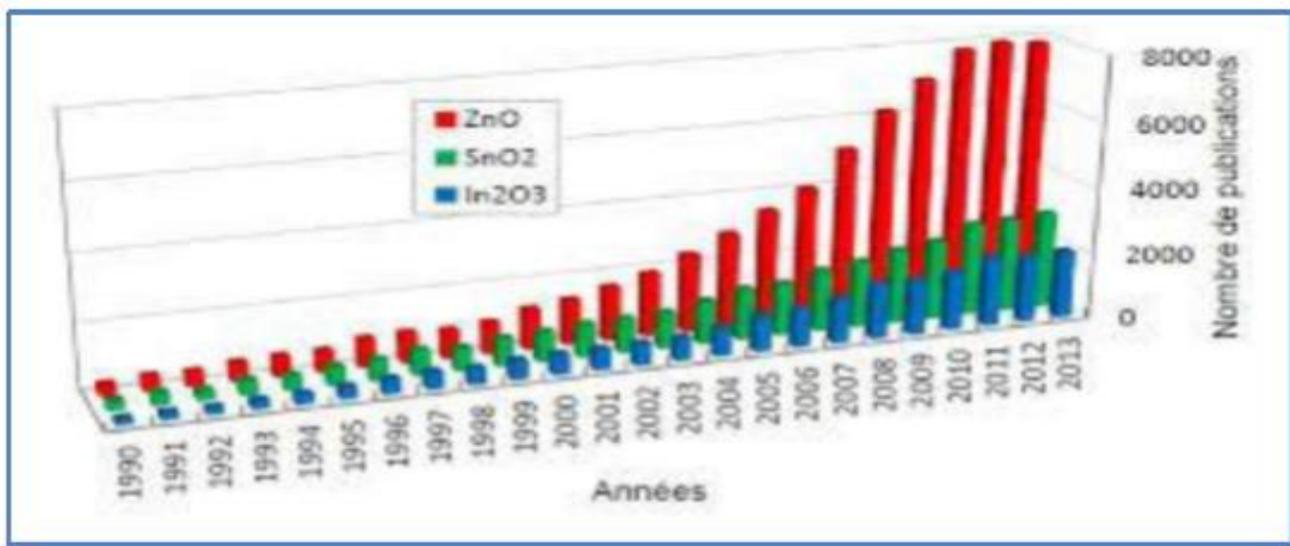
أكسيد الزنك هو مركب لا عضوي صيغته الكيميائية (  $ZnO$  ) ، وهو عبارة عن مركب صلب لا يذوب في الماء [51] ، حيث يستخدم كمادة مضافة إلى العديد من المنتجات و المواد مثل الزجاج و الخزافيات و الطلاء إضافة لاستعماله في العديد من التطبيقات الالكترونية .

يتوفر أكسيد الزنك في القشرة الأرضية كفلز يعرف بالزنكيت وهو أكسيد الزنك الأحمر ( شكل 15.1 ) لكن معظم أكسيد الزنك المستخدم تجاريا يصنع تركيبيا .



شكل 15.1. بلورة لأكسيد الزنك [52] .

لأكسيد الزنك أهمية كبيرة لأنه من المواد الأكثر دراسة في مجال البحث العلمي مقارنة مع المركبات الأخرى كما هو موضح في الشكل التالي .



شكل 16.1. تطور عدد المنشورات العلمية الخاصة ببعض المركبات (ZnO، In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، SnO<sub>2</sub>) [53].

من ايجابيات مركب أكسيد الزنك [54]

- ✓ هذا المركب غير سام كمركب CdS و غير ملوث للبيئة و متوفر كثيرا في الطبيعة .
- ✓ ناقلته الحرارية كبيرة (  $0,54 \text{ Wcm}^{-1} \text{ k}^{-1}$  ) .
- ✓ معامل قص كبير جدا ( 45.5GPa ) و الذي يبين استقرار هذا المركب .
- ✓ عند تعرضه لبلازما الهيدروجين يكون أكثر استقرار من المركبات الأخرى )
- ✓ و هذا أمر مهم في تصنيع الخلايا الشمسية القائمة على Si-H.
- ✓ له تأثير كهروضغطي عالي .

الجدول التالي يمثل بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد الزنك :

1975	درجة الانصهار (°C)
81 ,38	الكتلة المولية (g.mol <sup>-1</sup> )
5 ,6	الكتلة الحجمية (g /cm <sup>3</sup> )
83,17	انتالبي التكوين (Kcal/mol)

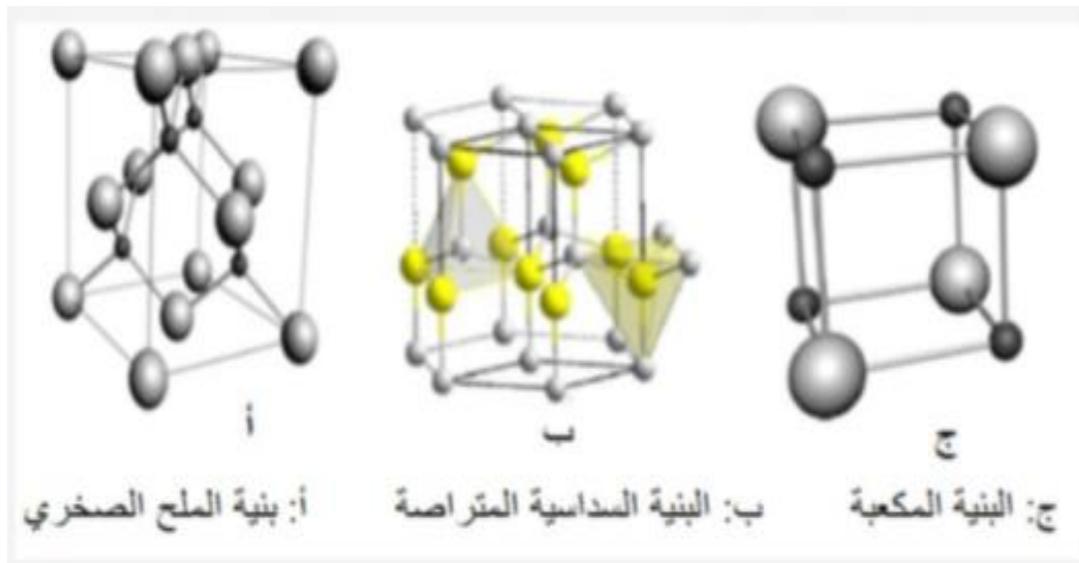
الجدول 3.1. بعض الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لمركب ZnO [39].

### 1.3.1 الخصائص الفيزيائية للمركب ZnO

#### أ- البنية البلورية

بينت الدراسات أن أكسيد الزنك يتواجد في ثلاث أطوار بلورية حسب شروط التحضير [54] :

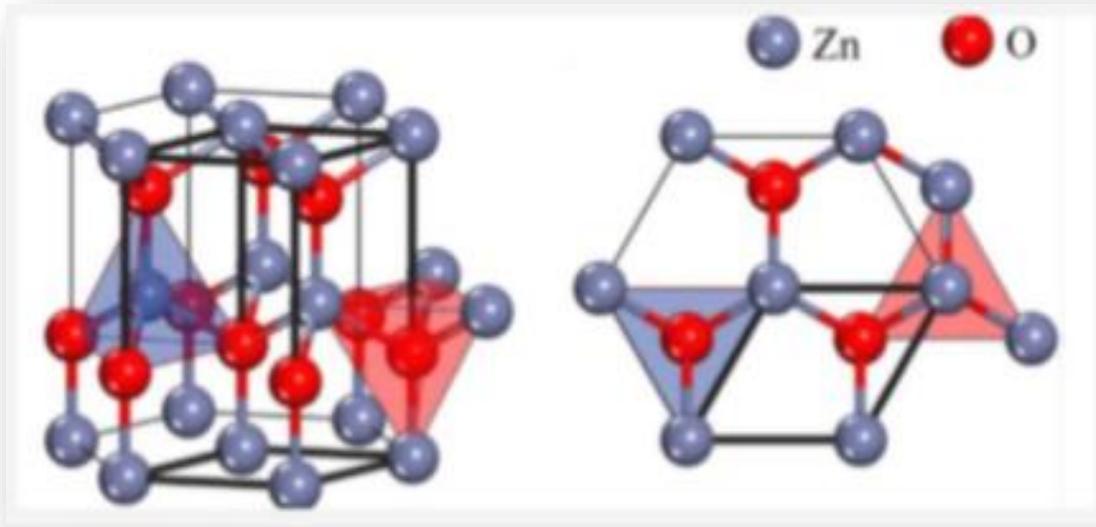
- بنية مكعبة تعرف بإسم " Rock – salat" ( Na Cl ) أي بنية ملح الصخور أو كلوريد الصوديوم الطبيعي تظهر عند ضغوط مرتفعة .
- بنية مكعبة تعرف بإسم "Zinc-Blende" و هي بنية غير مستقرة و تظهر عند ضغوط مرتفعة .
- البنية ويرتزاييت ( wurtzite ) هي بنية بلورية سداسية و من ناحية الترموديناميك الحراري مستقرة في الشروط العادية (درجة حرارة الغرفة و الضغط الجوي) .



شكل 17.1. البنى البلورية لأكسيد الزنك [55].

لأكسيد الزنك ثوابت شبكية قيمها  $a=b=3,249\text{Å}$  و  $c=5.206\text{Å}$  و زوايا  $\alpha=\beta=90^\circ$  و  $\gamma=120^\circ$  تكون النسبة بين  $a$  و  $C$  قريبة من القيمة المثالية للخلية السداسية و التي تساوي ( 1,602 ) .

الشكل 18.1. يبين بنية الخلية السداسية ويرتزاييت للمركب ZnO , حيث تكون أيونات الأكسجين في نصف المواضع الرباعية بينما تكون أيونات الزنك في المواضع الشبكية السداسية المتراسة .



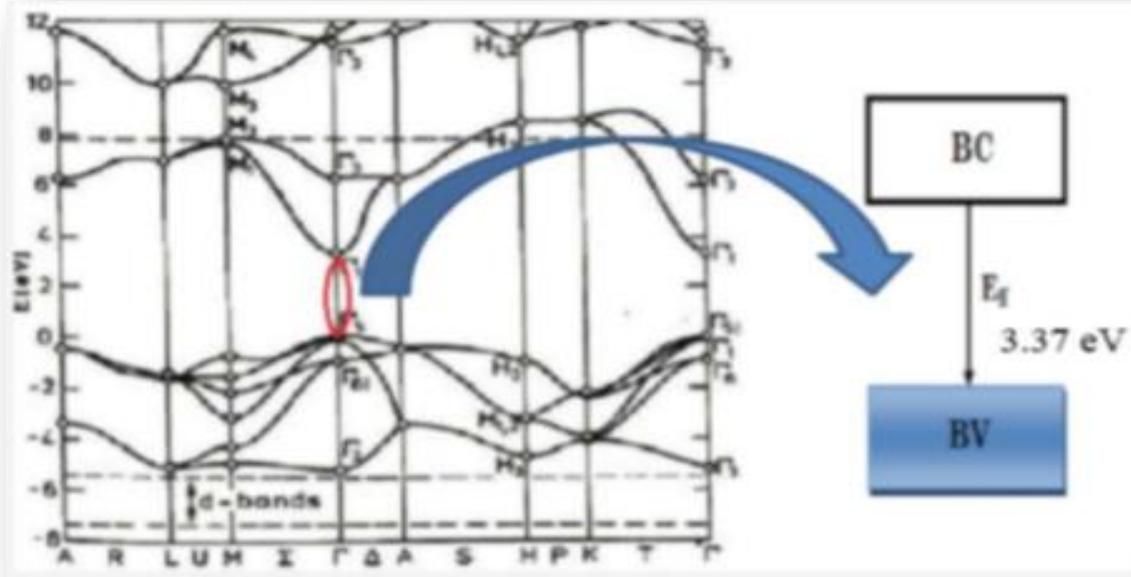
شكل 18.1. البنية السداسية لأكسيد الزنك [56].

ب- البنية الإلكترونية

البنية الالكترونية للأوكسجين و الزنك المكونان للمركب أكسيد الزنك :



تمثل الحالات " 2p " للأوكسجين عصابة التكافؤ للبنية السداسية لأكسيد الزنك بينما عصابة النقل الدنيا تمثل الحالات " 4S " للزنك [52] ، يكون انتقال الالكترونات في أكسيد الزنك انتقال مباشر من أعلى طاقة في عصابة التكافؤ إلى أدنى طاقة في عصابة النقل .



شكل 19.1. بنية عصابات الطاقة في مركب ZnO [54].

### ج - الخصائص الكهربائية

أكسيد الزنك هو شبه ناقل ينتمي إلى مجموعة (II، IV) لديه فاصل طاقي مباشر (3.3eV). يمكن لهذه الخصائص أن تتغير بتغير سمك الشريحة أو بالشروط التجريبية للترسيب [57].

يعتبر أكسيد الزنك عموماً شبه ناقل ذاتي من نوع n لأنه يصعب الحصول على النوع p لهذا المركب. قيمة الناقلية الكبيرة لأكسيد الزنك راجعة إلى تركيز حوامل الشحنة و هذا التركيز الكبير للالكترونات يعود إلى الفرق في الستوكيومترية أي العيوب البنيوية و بالتالي يتم الحصول على ناقلية كبيرة لهذا المركب من نوع n بسبب العيوب الذاتية و عناصر التطعيم (Al, In, Ga, B ... ) [50].

### ه - الخصائص الضوئية

أكسيد الزنك هو مادة شفافة قرينة إنكساره حوالي (2.0) في شكله الصلب ، أما في حالة الشرائح الرقيقة فتتراوح قرينة إنكساره بين 1,6 و 2,2، حيث يتعلق معامل الامتصاص والانكسار تبعاً لظروف إنتاج هذه الشرائح [58-59]، يمتلك هذا المركب نفاذية عالية في المجال المرئي و انعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء. معامل امتصاصه في الطيف المرئي بحدود  $5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$  [60].

معامل الامتصاص	$10^4 \text{cm}^{-1}$
معامل الانكسار 560nm	1.8-1.9
النفاذية ( $50 < \lambda < 2500$ )	اكبر من 80%
الفاصل الطاقى	في حدود 3,3 eV

الجدول 4.1. بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك [61]

### 2.3.1 تطعيم أكسيد الزنك

عندما تضاف نسب قليلة ومحدودة من الشوائب إلى بلورة نصف ناقلة تدعى هذه العملية بالتطعيم ، وتعرف كمية الشوائب المضافة بمنسوب التطعيم تعمل هذه الشوائب على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقى بين حزمى النقل والتكافؤ ، ولذلك تم تصنيف شبه الناقل الى نوعين رئيسيين حسب نوع الشوائب المضافة اليه [62].

#### ✓ التطعيم من نوع n

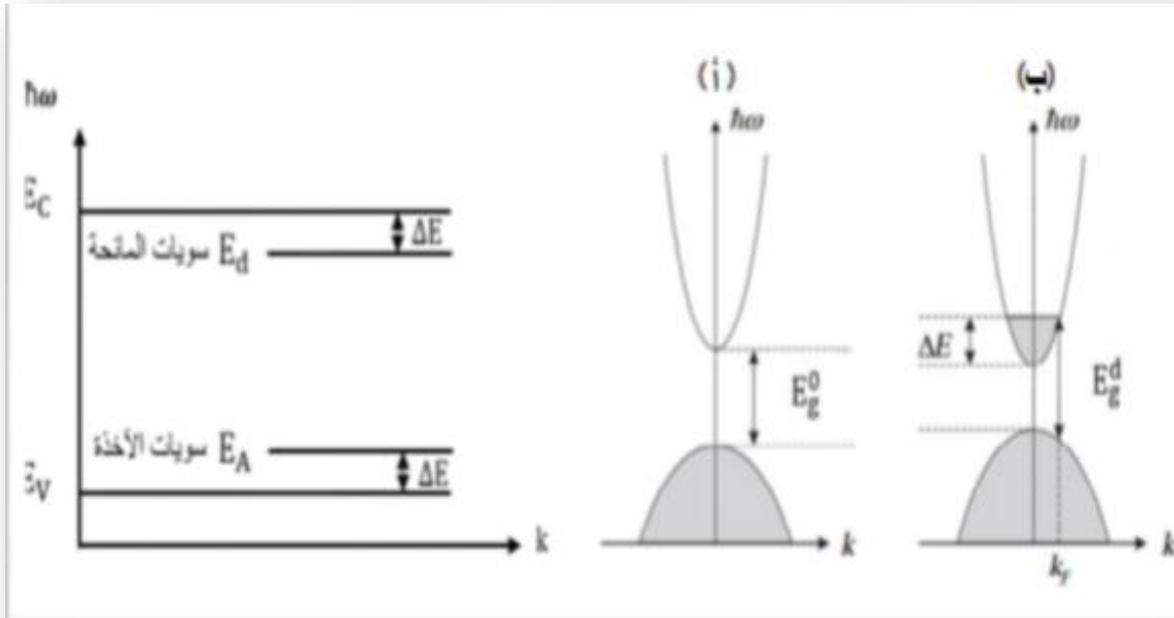
هو شبه ناقل ذاتي مطعم بالشوائب ، تسمى هذه الحالة بالشوائب المانحة و يكون مستوى طاقتها المانحة ( $E_d$ ) قريب جدا من أسفل حافة عصابة النقل . لذلك فمن السهل إثارة الإلكترون و انتقاله إلى عصابة النقل ، حيث يساهم في توصيل التيار الكهربائي و لذلك يسمى هذا بالنوع السالب (n)، تكون فيه كثافة الإلكترونات أكبر كثيرا من كثافة الثقوب المتولدة حراريا . تكون الإلكترونات في هذا النوع حاملات الشحنة الأكثرية كما تسمى الثقوب حاملات الشحنة الأقلية [ 63 ] .

في حالة الاكاسيد الناقلة و الشفافة يجرى التطعيم من نوع (n) باستبدال ذرة المعدن او الاكسجين اذ يرتبط هذا التطعيم بالخصائص الفيزيوكيميائية للذرات الوافدة مثل التطعيم بذرات النحاس (Cu) أو الحديد (Fe) أو الفلور (F) جميع المطعومات المذكورة تعزز الاكاسيد الناقلة و الشفافة (TCO) من نوع (n) حيث تقوم ذرات التطعيم ( المادة الشائبة) بتكوين مستوى في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل و زيادة التطعيم

تؤدي إلى تغيير هذا المستوى بتداخله مع عصابة النقل أو بفارق طاقى ضعيف و بالتالي فان عدد كبير من الالكترونات تشارك في النقل و عليه تتغير خصائصه الكهربائية بمعنى تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [39].

✓ **التطعيم من نوع P**

هو شبه ناقل مطعم بشوائب تسمى بالشوائب الآخذة و يكون مستوى طاقتها. و الذي يسمى مستوى الآخذة ( $E_a$ ) قريبا جدا من حافة عصابة التكافؤ ، لذلك فانه من السهل انتقال الالكترونات من عصابة التكافؤ إلى مستوى الآخذة و ترك ثقب في عصابة التكافؤ. يؤدي توالي ملؤها بالالكترونات إلى المساهمة بصورة أساسية في توصيل التيار الكهربائي [64]. تكون الثقب في هذا النوع حاملات الشحنة الأكثرية كما تسمى الالكترونات حاملات الشحنة الأقلية [65].



شكل 20.1. رسم تخطيطي لعصابة الطاقة في الحالة النقية (أ) و المطعم (ب) [65].

و الجدول 5.1. يبين العناصر التي تساعد في الحصول على شبه ناقل نوع (n) أو نوع (p) لبعض الأكاسيد الناقلة و الشفافة :

نوع الـ (TCO)		
TCO النقية	TCO المطعمة	
	نوع n	نوع p
CdO, SnO <sub>2</sub> , ZNO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CdGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , CdSnO <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , ZnSnO <sub>3</sub> , Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , GaInO <sub>3</sub> .	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl  In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO <sub>2</sub> : Sb, As, P, F, Cl CdSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> : y	CuMO <sub>2</sub> (M - Al, Ga, Sr, and Ln - lanthanides); in which Cu acts as dopant Or M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cu In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A: g  - ZnO:(Ga and N) (codoped).

### جدول 5.1. تطعيم الأكاسيد الناقلة و الشفافة [66]

#### 3.3.1 العيوب البلورية ل ZnO

البنية البلورية للمواد الصلبة غير مثالية لأنها تحتوي على عيوب بلورية مختلفة ، حيث يتعلق نوع العيوب بطاقة تكوينها و هي تؤثر على الخصائص الفيزيائية لشريحة الشبه الناقل مثل أكسيد الزنك ،يعتمد وجود أنواع العيوب في المادة على طريقة النمو والشروط التجريبية لتحضير هذه المواد نذكر منها :

- ✓ العيوب النقطية مثل الفجوات و الذرات الانغراسية
- ✓ العيوب الخطية مثل الانخلاعات
- ✓ العيوب السطحية مثل الحدود الحبيبية

#### 4.3.1 تطبيقات الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك [67]

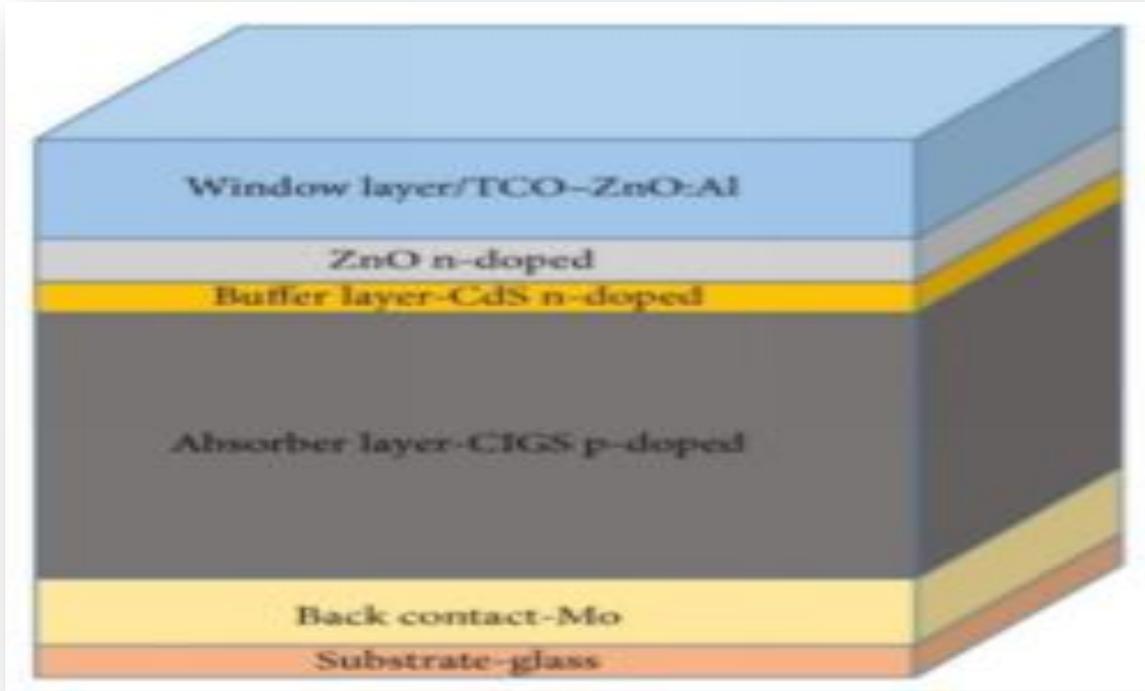
من بين تطبيقات أكسيد الزنك الكثيرة نذكر منها :

1. خلايا شمسية (تستعمل كقطب في الخلايا الشمسية ذات الوصلة غير المتجانسة).
2. كشف عن الغاز (أجهزة الاستشعار).
3. مؤشرات التذبذب بالموجات فوق الصوتية ومحولات كهر وضغوية .
4. طبقات شفافة والمضادة للانعكاس .

5. استعماله في عناصر الشاشات الكبيرة العاكسة للضوء .
6. ديود الإصدار الضوئي وديود الإصدار الليزري .

### ✓ الخلايا الشمسية

الخلية الشمسية هي عبارة عن مكون إلكتروني مصنوع من مواد شبه ناقلة تعمل على تحويل الطاقة الشمسية مباشرة إلى طاقة كهربائية مستغلا التأثير الضوئي ، يتطلب ذلك وجود أقطاب كهربائية شفافة وناقلة في المجال المرئي ، يتم إمتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا من خلال ذراتها فيعمل هذا الأخير على إثارة الالكترونات فتكتسب طاقة و تنتقل من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل و تصبح الكترونات حرة تساهم في نقل التيار الكهربائي [14] ، يمكن إستعمال أكسيد الزنك كقطب شفاف في الخلايا الشمسية لأنه يمتلك خصائص ضوئية و كهربائية جيدة.

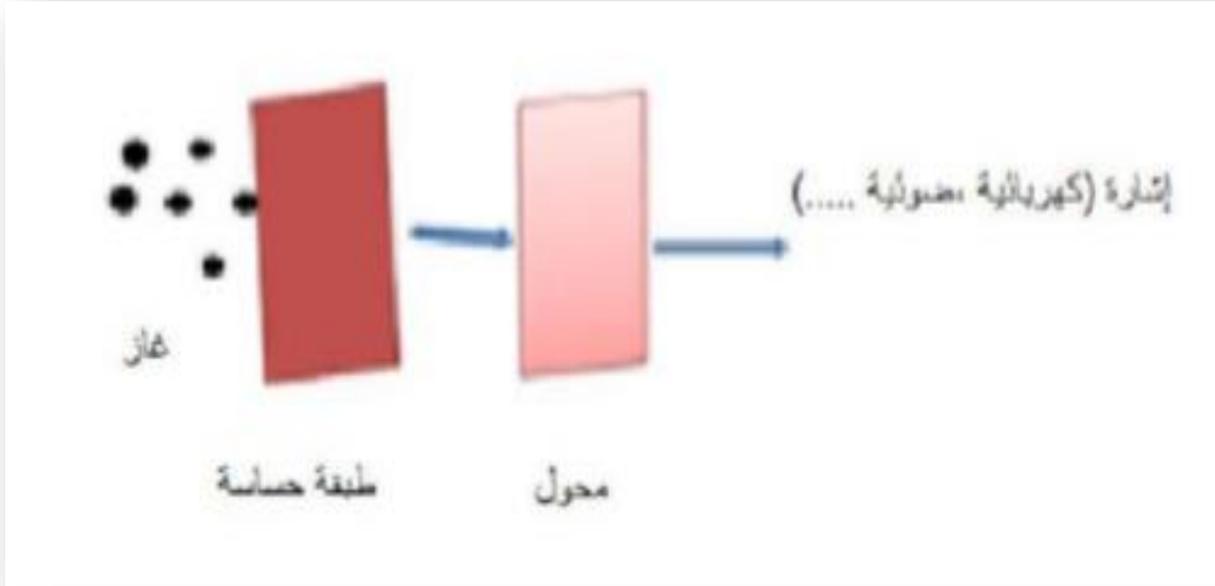


شكل 21.1. مختلف الطبقات المكونة للخلية الشمسية .

### ✓ مستشعر الغاز

تتغير الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة و الشفافة في وجود غازات معينة ، حيث يتم إمتصاص الغاز على سطح الشريحة الرقيقة أو على حدود حبيباتها ، فان الجزيء الممتز يمكنه التقاط إلكترون حر مما يؤدي إلى نقصان في الناقلية الكهربائية للشريحة . النسبة بين المقاومة الكهربائية قبل و بعد ملامسة الغاز تسمى بحساسية المستشعر. الغاز المكشف عنه ليس بالضرورة يمكن أن يمتز على سطح المستشعر وهذا يمكن له أن يساهم في اضطراب الأصناف المؤكسجة الموجودة على السطح ويكون سبب في عدم انتظام للمقاومية.

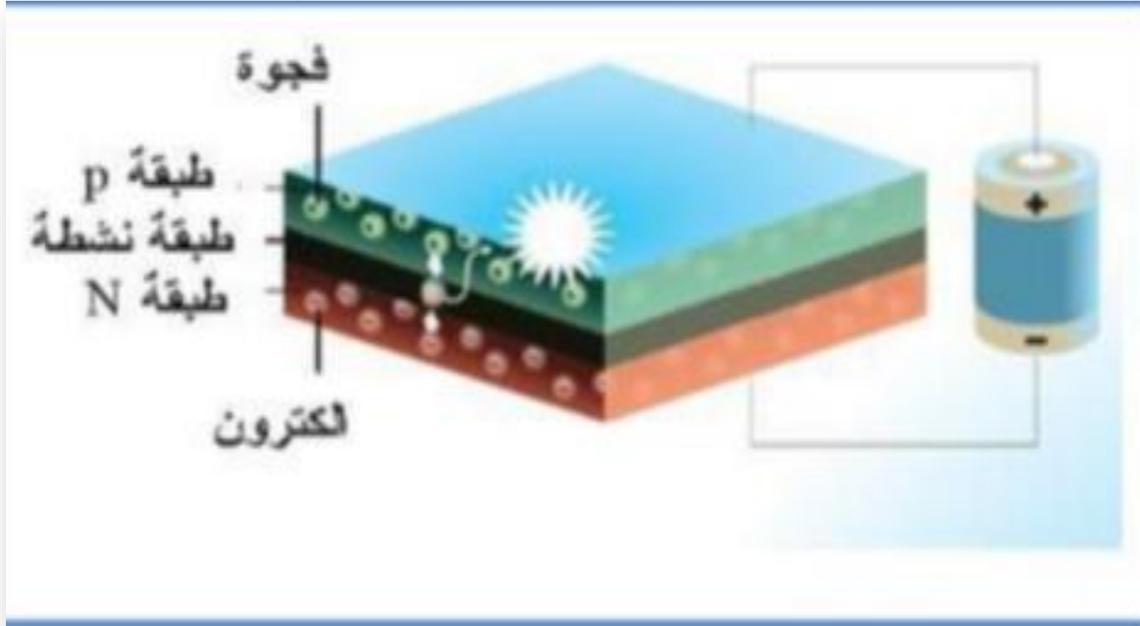
يرتبط أداء مستشعر الغاز (الحساسية والانتقائية والاستقرار ...) ارتباطا وثيقا بالمواد المستخدمة سواء تعلق الأمر بتركيبها و حالة سطحها. نظرا لخصائصه الكيميائية فإن أكسيد الزنك هو من المواد المهمة في صناعة الكواشف عن الغازات حيث تم استخدام مستشعرات غاز أساس تركيبها أكسيد الزنك للكشف عن ثاني أكسيد الأوزون أو أول أكسيد الكربون [68].



شكل 22.1. مبدأ عمل مستشعر الغاز [69].

### ✓ الصمامات الباعثة للضوء

يرمز لها ب LED يتكون من عدة طبقات من الاكاسيد الشفافة و الناقلة التي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة جزيئات الضوء (فوتونات) حيث يدخل أكسيد الزنك في تطبيقات LED الباعثة للون الأزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة إثارة عالية  $60 \text{ meV}$  ، مبدأ انبعاث الضوء في هذا LED هو انتقال الإلكترونات من الطبقة n والفجوات من الطبقة p إلى الطبقة النشطة بفعل تطبيق جهد كهربائي فيتحدان وينبعث الضوء كما هو موضح في الشكل [14].



شكل 23.1. رسم تخطيطي LED على أساس طبقات أنصاف النواقل [14].



# الفصل الثاني



في هذا الفصل من المذكرة سنبين بصفة مفصلة مختلف المراحل المنجزة لتحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك النقية و كذلك المطعمة بالمغنيسيوم المترسبة بتقنية الرش مع الانحلال الحراري ، بالإضافة لوصف تقنية التحليل التي استخدمت لإجراء القياسات الخاصة بدراسة الخصائص الضوئية للعينات (مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية). يرتكز الهدف من هذا العمل التجريبي في معرفة تأثير تغير مقدار التركيز المولي للمحلول و كذلك تأثير نسبة التطعيم بالمغنيسيوم على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك.

## 1.2. عناصر التركيب المكونة لتقنية الرش مع الانحلال الحراري

يمكن أن نعرف عناصر التركيب المكونة لتقنية الرش مع الانحلال الحراري التي استخدمت لترسيب الشرائح كما يلي (شكل 1.2) :

✓ قنينة زجاجية شفافة أسطوانية الشكل (مرذاذ) التي تحوي محلول الرش حيث يتميز الصنبور بفتحة دقيقة تساهم في خروج محلول الرش على شكل قطرات دقيقة (قطرات بحجم صغير جدا).

✓ المحلول المستخدم متكون من خلات الزنك ثنائي الهيدرات ( $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ ) مذابا في الميثانول ( $CH_3OH$ ) بالنسبة لشرائح أكسيد الزنك النقية. مصدر تطعيم الشرائح بالمغنيسيوم هو كلوريد المغنيسيوم ( $MgCl_2$ ).

✓ جهاز تحكم في درجة حرارة تسخين الركائز: جهاز تسخين كهربائي يتمثل في صفيحة تسخين (حامل الركيزة) يتم تحديد درجة حرارتها باستخدام منظم درجة حرارة رقمي متصل بمزدوجة حرارية لتحديد درجة حرارة الركيزة بدقة عالية.



شكل 1.2. عناصر التركيب المكونة لتقنية الرش مع الانحلال الحراري لترسيب الشرائح.

## 2.2. وصف تقنية ترسيب الشرائح

في هذا العمل استخدمنا تقنية الرش مع الانحلال الحراري لتحضير الشرائح و تعتبر من بين الطرق الكيميائية المفضلة لترسيب شرائح رقيقة تمتلك خصائص فيزيائية جيدة (كهربائية، ضوئية،...) لاستخدامها في تطبيقات صناعية عديدة كـ مجال الإلكترونيات الضوئية والخلايا الشمسية [70].

يتمثل مبدأ هذه التقنية بالقيام برش ميكانيكي لمحلول يحتوي على العناصر الكيميائية المكونة للشريحة المراد ترسيبها في صفة أملاح مذابة (خلات الزنك الذي يتم تدويبه في الميثانول في حالتنا) بحيث يخرج من فتحة صنوبر المرذاذ على شكل قطرات دقيقة وشبه متمائلة في اتجاه الركيزة المسخنة لتتصلب على سطحها وتتفاعل كيميائياً لتكوين المركب ( ZnO في حالتنا). إن رش المحلول على سطح ركيزة مسخنة في درجة حرارة كافية يساعد في تفكك العناصر المذابة في المحلول وتنشيط التفاعلات الكيميائية للحصول على المركب المراد ترسيبه بعد تبخر العناصر التي لا تدخل في تكوينه. يتم إيقاف تسخين الركيزة بغلق سخان الكهرباء عند الانتهاء من عملية الرش و ذلك بتبريد تدريجي إلى غاية درجة حرارة الغرفة حيث تترك على سطح صفيحة التسخين للسماح باكتمال عملية الأكسدة والنمو البلوري للشريحة المحضرة و كذلك لتفادي حدوث تشققات على سطحها أو انكسارها.

من بين ايجابيات هذه الطريقة نذكر [14] :

✓ تقنية بسيطة من حيث طريقة التشغيل و اقتصادية وذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة ومكلفة كما في معظم تقنيات ترسيب الشرائح الرقيقة.

✓ يمكن ترسيب الشرائح على مساحات واسعة للركائز وذات التصاق جيد بها واستقرار كبير في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن.

✓ تقنية فعالة وتعطي شرائح رقيقة بتجانس جيد مع سرعة ترسيب عالية.

✓ طريقة طورت بصفة خاصة لترسيب الأكاسيد الناقلة و الشفافة من أجل التطبيقات الصناعية ك مجال الخلايا الشمسية.

أما من ضمن سلبياتها فيستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر [14].

### 3.2. مراحل تحضير الشرائح

#### أ- تحضير محاليل الرش

بما أن الشرائح الرقيقة محضرة بتقنية الرش مع الانحلال الحراري فإن إعداد محلول الرش المناسب يعتبر ضروريا للحصول على شرائح المركب المرغوب فيه بنوعية وخصائص فيزيائية جيدة.

بالنسبة لتحضير شرائح أكسيد الزنك النقية (غير المطعمة) (ZnO) فقد تم استخدام مسحوق خلاص الزنك ثنائي الهيدرات  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$  كمصدر للزنك . الجدول 3.2 يبين شروط العمل التجريبية لتحضير الشرائح) ، بحيث يتم تحضير المحلول بالإذابة في الميثانول لكتلة محددة من هذا المسحوق محسوبة بالعلاقة التالية بتراكيز مولية مختلفة :

$$m = M \cdot C \cdot V$$

2. 1

**m**: كتلة خلاص الزنك ثنائي الهيدرات (g)،

**M**: الكتلة المولية لخلاص الزنك ثنائي الهيدرات (g/mol)،

**C**: تركيز المحلول (mol/l)،

**V**: حجم المحلول (المذيب) (ml).

أما بالنسبة لتحضير شرائح أكسيد الزنك المطعم بالمغنيسيوم (ZnO:Mg) فقد تم استخدام مادة كلوريد المغنيسيوم ( $MgCl_2$ ) كمصدر للمغنيسيوم، بحيث يتم تحضير المحلول بالإذابة في الميثانول لكتلة محددة من خلات الزنك ثنائي الهيدرات محسوبة بالعلاقة السابقة بتركيز مولي ( $C=0.1mol/l$ ) مع إضافة كتلة معينة من مادة كلوريد المغنيسيوم حسب نسبة التطعيم (الجدول 4.2 يبين شروط العمل التجريبية لتحضير الشرائح).

يتم رش المحلول بعد عملية خلطه بالتأثير المغناطيسي في درجة حرارة الغرفة لمدة زمنية كافية (من 15 إلى 20 دقيقة) وذلك للحصول على انحلال تام للمواد الكيميائية في الميثانول حيث يكون المحلول بمظهر شفاف ومتجانس (شكل 2.2).



شكل 2.2. مظهر محلول الرش (إذابة خلات أكسيد الزنك في الميثانول بعد عملية الخلط بالتأثير المغناطيسي).

#### ب- إختيار ركائز الترسيب وتحضيرها

خصائص الشرائح تعتمد بشكل كبير على طبيعة الركيزة وإعداد سطحها. ركائز الترسيب المستخدمة في هذا العمل هي شرائح من الزجاج مساحة سطحها  $(1.5 \times 2)cm^2$  وسمكها حوالي 0.1 cm وقد تم تقطيعها بأداة حاد.

اختيار شرائح الزجاج كركائز يرجع للأسباب التالية :

- ✓ شفافيته الكبيرة التي توافق و تناسب الإجراء الخاص بالتحليل الضوئي للشرائح
- ✓ قيمة التمدد الحراري للزجاج قريبة جداً من قيمة التمدد الحراري لأكسيد الزنك وهذا يمكن أن يساهم في تحسين الالتصاق به و ينقص من تأثير الاجهادات على السطح البيني شريحة – ركيزة.

$$(\alpha \text{ (ZnO)} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}, \alpha \text{ (زجاج)} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}) [71]$$

- ✓ متوفر و غير مكلف (اقتصادي).



### شكل 3.2. شرائح الزجاج المستخدمة كركائز و أداة التقطيع الحاد.

يعتبر تنظيف الركائز من العوامل الأساسية التي تسبق عملية الترسيب لتحضير الشرائح وذلك لما له من أثر بالغ الأهمية في تبلور مادة الشريحة المحضرة و بالتصاق جيد بالركائز و بسمك منتظم و متجانس لقد اخترنا تنظيف ركائز الترسيب أثناء تحضير الشرائح وفقاً للمراحل التالية:

- تنظيف بالماء المقطر
- تنظيف بالميثانول (تغمر القواعد الزجاجية في وعاء يحتوي على الميثانول لبضع دقائق)

- التقاط الركائز بملقط خاص ويتم تجفيفها باستخدام ورق خاص ثم توضع مباشرة على سطح صفيحة التسخين ويجب تجنب اللمس المباشر للركيزة لعدم تلوينها .

#### 4.2. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لخلات الزنك

الجدول 1.2 و الجدول 2.2 يبينان بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لخلات الزنك ثنائي الهيدرات و كلوريد المغنيسيوم على التوالي.

**جدول 1.2.** بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لخلات الزنك ثنائي الهيدرات [72].

مسحوق بلوري ذو لون أبيض	المظهر الخارجي
$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$	الصيغة الكيميائية
219,49 g/mol	الكتلة المولية
g/cm <sup>3</sup> 41,7	الكتلة الحجمية
237 °C	درجة حرارة الإنصهار
قابل للذوبان في الماء وفي الميثانول،...	الذوبانية



شكل 4.2. خلاص الزنك ثنائي الهيدرات.

جدول 2.2. بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكلوريد المغنيسيوم.

مسحوق بلوري ذو لون أبيض	المظهر الخارجي
$MgCl_2$	الصيغة الكيميائية
95,21 g/mol	الكتلة المولية
2,32g/cm <sup>3</sup>	الكتلة الحجمية
712 °C	درجة حرارة الإنصهار
قابل للذوبان في الماء وفي الميثانول،...	الذوبانية



شكل 5.2. كلوريد المغنيسيوم.

### 5.2. شروط العمل التجريبي

شروط العمل التجريبي المستخدمة في دراستنا لترسيب الشرائح الرقيقة من أكسيد الزنك النقي (ZnO) و كذلك المطعمة بالمغنيسيوم (ZnO:Mg) مبينة على التوالي في الجدول 3.2 و الجدول 2.4 والتي تهدف لدراسة تأثير مقدار التركيز المولي للمحلول وكذلك تأثير نسبة التطعيم بالمغنيسيوم على الخصائص الضوئية للشرائح.

جدول 3.2. الشروط التجريبية لتحضير الشرائح الرقيقة ZnO (السلسلة الأولى من الشرائح).

البعد فتحة الصفور- ركيزة (cm)	درجة حرارة الركيزة (°C)	الرش (mm) المدّة الزمنية	تركيز المحلول (mol/l)	العينات
20	350	5	0.075	1
			0.1	2
			0.125	3
			0.15	4

جدول 4.2. الشروط التجريبية لتحضير الشرائح الرقيقة ZnO (السلسلة الثانية من الشرائح).

البعد فتحة الصفور- ركيزة (cm)	درجة حرارة الركيزة (°C)	تركيز المحلول (mol/l)	المدّة الزمنية للرش (mm)	تركيز التطعيم (% وزنا)	العينات
20	400	0,1	5	0	1
				2	2
				4	3
				6	4

## 6.2. دراسة الخصائص الضوئية

إن أهمية تقنيات التحليل المتعددة تركز على تحديد الخصائص الفيزيائية للمواد المدروسة انطلاقاً من معرفة العديد من الثوابت المميزة لها وهذا يساهم في معرفة الشروط التجريبية الفضلى لتحضيرها لترسيب شرائح ذات نوعية وخصائص جيدة لاستخدامها في التطبيقات الصناعية المناسبة كمجال الالكترونيات الضوئية. تحليل ودراسة الخصائص الضوئية للشرائح يسمح بتحديد عدة وسائط وثوابت مميزة لها كالشفافية، الفاصل الطاقى، معامل الامتصاص، ... .

يوجد العديد من الطرق التحليلية للخصائص الضوئية للشرائح الرقيقة و هي تتميز بصفة عامة حسب مجال الطول الموجي المعتمد في القياس. من بين هذه الطرق التحليلية استخدمنا في هذه الدراسة تقنية مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (شكل 6.2).



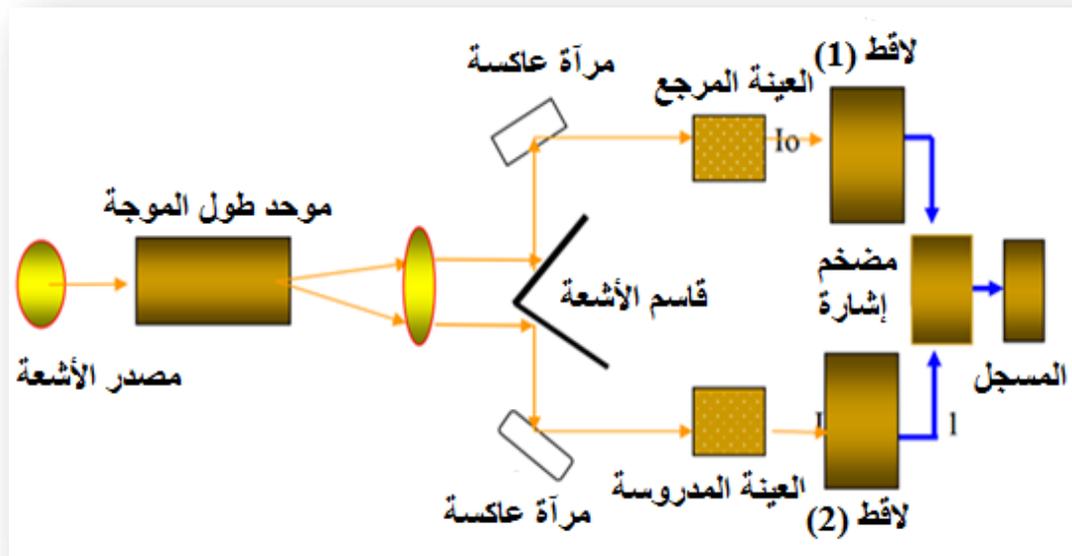
شكل 6.2. جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية SHIMADZU (UV-1700)

(مخبر علوم الأرض والكون، جامعة العربي التبسي- تبسة).

## 1.6.2. مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها وتهتم بالجزء الممتص من الطيف. عندما تمتص المادة الضوء في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابا في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة أي تؤثر على البنية الإلكترونية من خلال تحفيز الإلكترونات على مغادرة مداراتها الرئيسية ذات الطاقة الدنيا والانتقال إلى مدارات أخرى ذات طاقة أعلى حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي والأشعة فوق البنفسجية وبالاعتماد على هذه الانتقالات الإلكترونية يمكن دراسة الخصائص الضوئية للمادة [22].

تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد الطول الموجي من أجل معالجتها وتحديد الطول الموجي. بعد عملية معالجة الموجة تنتج لنا حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي معين . توجه بعد ذلك هذه الحزمة من الفوتونات نحو مرآة (قاسم الأشعة (مرآة على شكل حرف V)) لتتنقسم إلى حزمتين متساويتي الشدة ، حيث تمر إحداها عبر عينة مرجعية (زجاج) إلى الكاشف الأول والحزمة الثانية تعبر من خلال العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من ZnO في حالتنا) إلى الكاشف الثاني. يعطي الكاشفين إشارة كهربائية يتم تضخيمها بواسطة المكبر قبل وصولها للمسجل الذي يقوم بحفظ النتائج ورسمها (شكل 7.2)، حيث يعطي المنحنى نتائج تغيرات طيف الشفافية تبعا للطول الموجي.



شكل 7.2. رسم تخطيطي يبين مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية

والمرئية [68].

## 2.6.2. تحديد الفاصل الطاقي

الفاصل الطاقي ( $E_g$ ) يعتبر من بين ثوابت الخصائص الضوئية المهمة حيث تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل وتقل في بعضها الآخر [73] و يتم تحديد قيمته للشرائح الرقيقة من خلال علاقة (Tauc) [74]. المركب ZnO هو من بين أشباه النواقل التي تمتلك فاصل طاقي مباشر. في هذه الحالة فإن العلاقة التي تربط بين معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) و الفاصل الطاقي تكتب [75]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad 2.2$$

حيث:

A: ثابت

Eg: الفاصل الطاقي (eV)

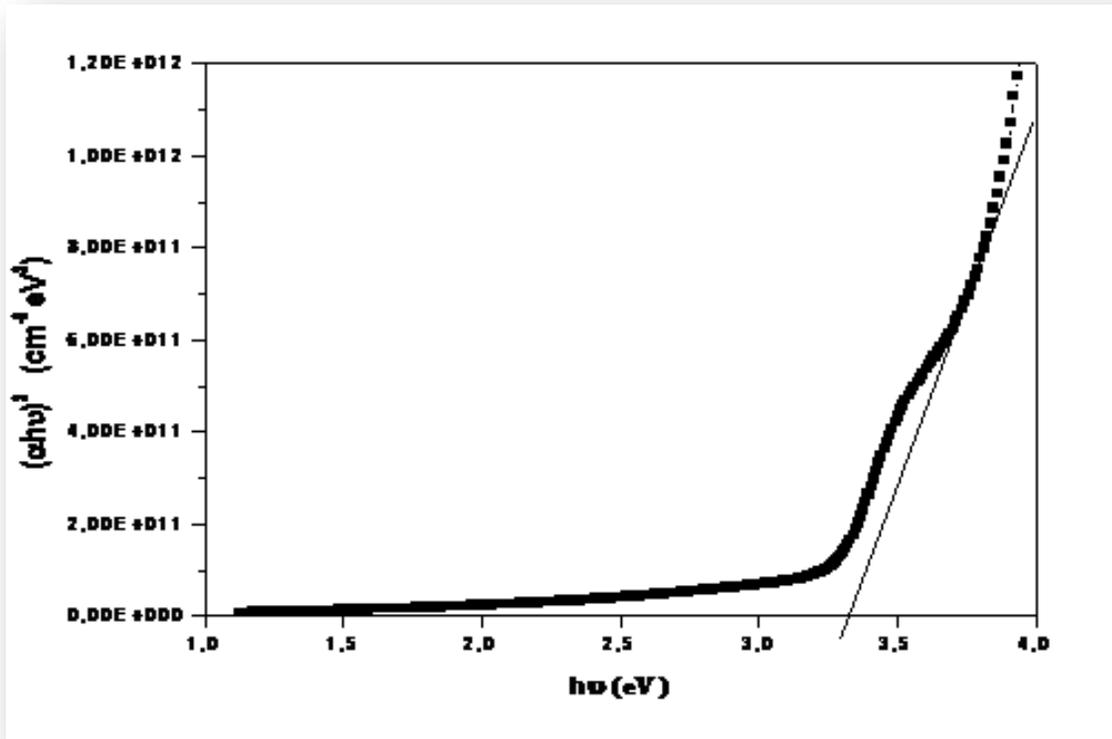
hν: طاقة الفوتون (eV)

ومنه يمكننا أن نحدد قيمة الفاصل الطاقي برسم المنحنى البياني الذي يمثل تغيرات الدالة

$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  ورسم المماس للجزء الخطي من هذا البيان حيث أن نقطة تقاطعه مع محور

الفواصل أو المحور الذي يمثل طاقة الفوتونات  $((\alpha h\nu=0))^2$  يعطينا قيمة  $E_g$  وهذا يحقق المعادلة

(شكل 8.2). [76]  $(h\nu = E_g)$



شكل 8.2. الطريقة البيانية لتحديد قيمة الفاصل الطاقى ( $E_g$ ).

### 3.6.2. تحديد طاقة أورباخ (Urbach)

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يمثل درجة العشوائية في المادة. العلاقة التي تربط بين طاقة

أورباخ ( $E_u$ ) ومعامل الامتصاص ( $\alpha$ ) [77]:

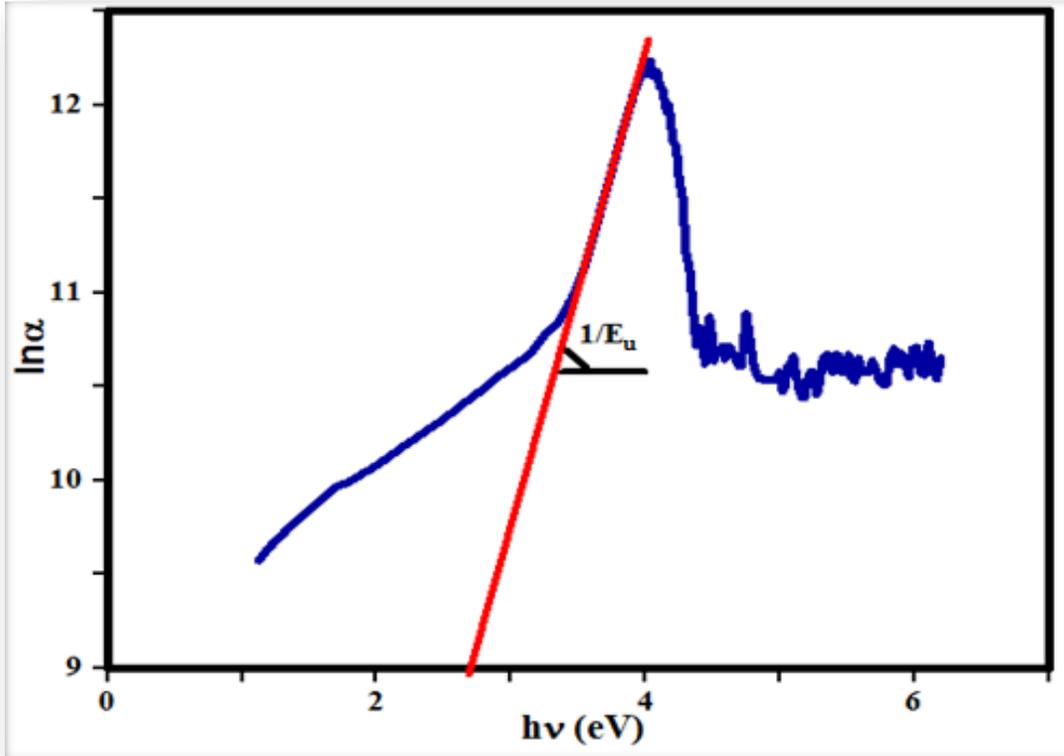
$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad 2.3$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_u} \quad 2.4$$

ومنه يمكننا تحديد قيمة طاقة أورباخ من خلال رسم المنحنى البياني للعلاقة التي تربط  $\ln \alpha$  بدلالة  $hv$

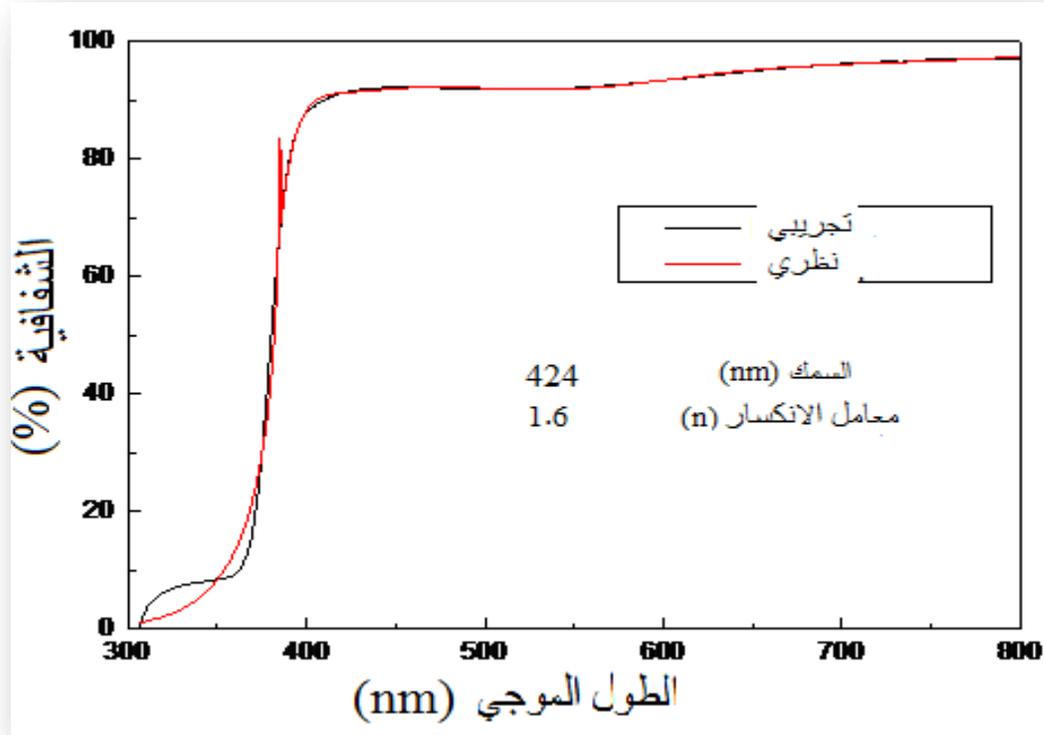
(شكل 9.2)، حيث مقلوب الميل تمثل قيمة هذه الطاقة.



شكل 9.2. الطريقة البيانية لتحديد قيمة طاقة أورباخ ( $E_u$ ).

#### 4.6.2. قياس سمك الشرائح

تحديد قياس قيمة سمك الشرائح الرقيقة في هذه الدراسة قد تم من خلال قيم تغيرات الشفافية باستخدام برنامج خاص [78،79] يركز على تغيير عدد معين من الوسائط مثل السمك ومعامل الانكسار والفاصل الطاقى واستخدام طريقة المربعات الصغرى أو الدنيا من أجل أن يتوافق منحنى الشفافية المحاكى مع منحنى الشفافية المقاسة (شكل 10.2).



شكل 10.2. حساب سمك شريحة رقيقة ZnO انطلاقاً من تغيرات الشفافية (شريحة محضرة بمحلول رش ذو تركيز 0.075 mol/l).



# الفصل الثالث



في هذا الفصل من المذكرة سنقوم بعرض ومناقشة نتائج القياسات التجريبية المتحصل عليها من دراسة تأثير مقدار التركيز المولي للمحلول و كذلك تأثير نسبة التطعيم بالمغنيسيوم على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش مع الانحلال الكيميائي الحراري. الهدف من ذلك معرفة الشروط التجريبية الفضلى لتحضير شرائح بهذه الطريقة بنوعية وخصائص ضوئية جيدة.

لتحليل الخصائص الضوئية للشرائح استخدمنا تقنية مطيافية التحليل في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المرئية و ذلك بقياس الشفافية في هذا المجال من الأشعة الضوئية لتحديد قيمة الفاصل الطاقى و طاقة أورباخ للعينات المدروسة في هذا العمل.

### 1.3.1 دراسة تأثير نسبة التطعيم بالمغنيسيوم على الخصائص الضوئية للشرائح

تخضع خصائص أشباه النواقل إلى حد كبير إلى كمية حاملات الشحنة التي تحتويها. يمكن أن تكون حاملات الشحنة هذه إلكترونات أو ثقوبًا. تطعيم شبه ناقل يتمثل في إدخال ذرات غريبة (شوائب) في مصفوفته (الشبكة البلورية) التي تحل محل بعض الذرات الأصلية والذي يساهم في إضافة المزيد من الإلكترونات أو الثقوب في الشبكة لينتج عنه تغيير في الخصائص الكهربائية والضوئية للمادة.

#### 1.1.3.1 دراسة شفافية (نفذية) الشرائح

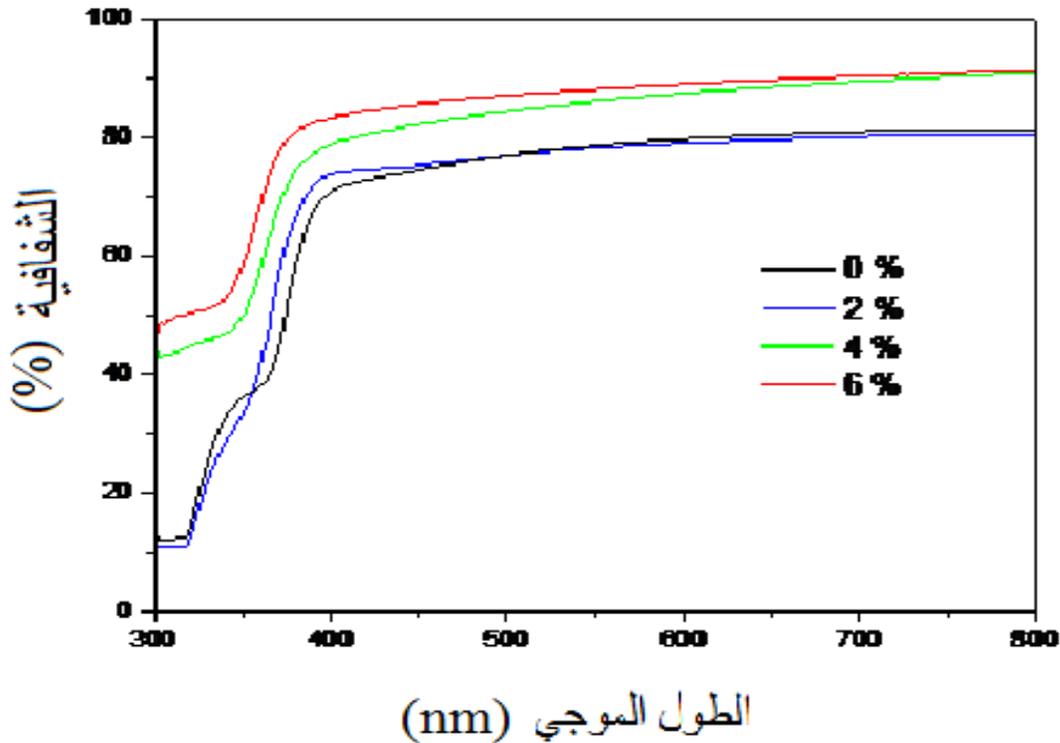
أكسيد الزنك في شكل شرائح رقيقة كما سبق وأن ذكرنا يتميز بخصائص كهربائية وضوئية جيدة استخدم في مجالات متنوعة وعديدة كتطبيقات الإلكترونيات الضوئية و بصفة خاصة كأقطاب كهربائية شفافة وناقلة في صناعة الخلايا الشمسية. إذن تحسين درجة شفافية الشرائح (ZnO) مع الحفاظ على ناقلية كهربائية جيدة يعتبر ضروريا في هذا النوع من التطبيقات.

نتائج تأثير نسبة التطعيم بالمغنيسيوم على تغير شفافية (نفذية) شرائح أكسيد الزنك مبينة في الشكل 1.3. نلاحظ بأن الشكل العام لمنحنى تغير الشفافية متشابه ويمكن أن يصنف إلى منطقتين في المجال المدروس للطول الموجي (300 - 800nm) :

✓ المنطقة الأولى ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) : تتميز الشرائح بشفافية دنيا أي بامتصاص كبير يوافق الامتصاص الأساسي الذي ينتج من إنتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل. قيمة الفاصل الطاقى للشرائح يمكن أن تحدد من خلال تغير الشفافية في هذا المجال من الطول الموجي.

✓ المنطقة الثانية (800nm - 400 nm): تتميز الشرائح بشفافية كبيرة في هذا المجال من الطول الموجي (حزمة الفوتونات المرسله ليس لها طاقة كافية لإثارة الالكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل). أكسيد الزنك يمتلك شفافية جيدة في المجال المرئي للضوء (يمكن أن تصل إلى أكبر من 85%).

نلاحظ من الشكل بأن درجة الشفافية الضوئية في مجال الضوء المرئي تزداد عموماً عند زيادة نسبة التطعيم بالمغنيسيوم و يمكن أن يفسر هذا السلوك اعتماداً على زيادة تركيز  $Mg^{+2}$  في الشبكة البلورية للشرائح ( شكل 2.3). نفس هذا السلوك لزيادة الشفافية مع زيادة تركيز التطعيم بالمغنيسيوم قد لوحظ في دراسات أخرى [81.80].



شكل 1.3. تغير شفافية الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة الطول الموجي حسب نسبة التطعيم بالمغنيسيوم.

الجدول 1.3 يعطي النتائج المحصل عليها لقيم سمك شرائح أكسيد الزنك بدلالة نسبة التطعيم بالمغنيسيوم حيث يمكن أن يسند تغير سمك الشرائح إلى إقحام ذرات المغنيسيوم في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك نتيجة التطعيم و الذي يحدث تشوه في البنية البلورية للشبكة.

**جدول 1.3.** قيم سمك الشرائح ZnO بدلالة نسبة التطعيم بالمغنيسيوم.

سمك الشريحة (nm)	نسبة التطعيم بالمغنيسيوم (% وزنا)
398	0
382	2
391	4
370	6

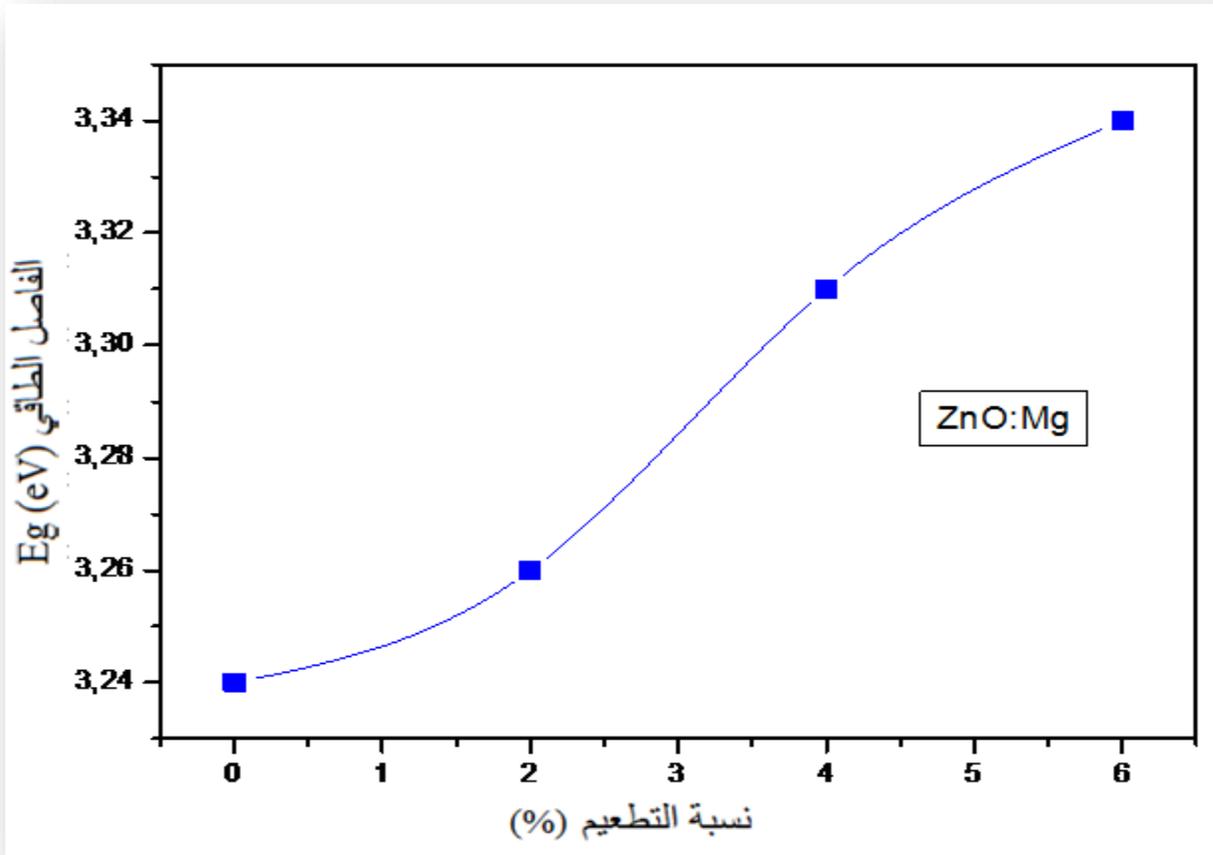
### 2.1.3. الفاصل الطاقى

يمكننا أن نعرف الفاصل الطاقى (عرض العصابة الممنوعة) في شبه الناقل بأنه يوافق أقل طاقة ممكنة لنقل الإلكترون من قمة عصابة التكافؤ إلى قعر عصابة النقل (الامتصاص الأساسي). المركب ZnO من بين المركبات شبه الناقلة التي تمتلك فاصل طاقى مباشر. طريقة حساب الفاصل الطاقى قد تم شرحها بالتفصيل في الفصل السابق.

الشكل 2.3 يبين تغير قيمة الفاصل الطاقى لشرائح أكسيد الزنك بدلالة نسبة التطعيم بالمغنيسيوم. قيم الفاصل الطاقى تتراوح ما بين 3.24 و 3.34eV. نلاحظ بأن قيم الفاصل الطاقى تزداد بزيادة تركيز التطعيم بذرات المغنيسيوم في الشرائح وهي نفس النتيجة التي تحصل عليها باحثين آخريين [82،80]. يمكن تفسير ذلك بزيادة عدد الحاملات الحرة حيث حاملات الشحنة (الإلكترونات) ستشغل مستويات الطاقة الموجودة فوق حد عصابة النقل (قعر عصابة النقل) وبذلك يؤدي إلى زيادة في عرض الفاصل الطاقى (اتساع في الفجوة الضوئية) و هذا ما يطلق عليه تأثير موس – بيرستين (Moss-Burstein)، يمكن أن يسند أيضا هذا السلوك إلى تكوين عيوب بلورية منشأة في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك نتيجة التطعيم باستبدال بعض ذرات الزنك بذرات المغنيسيوم المختلفين في القطر الذري [83] (أنصاف أقطار الذرات :

$$( [84] (R_{Zn} (0.60 \text{ \AA}), R_{Mg} (0.57 \text{ \AA}^\circ)$$

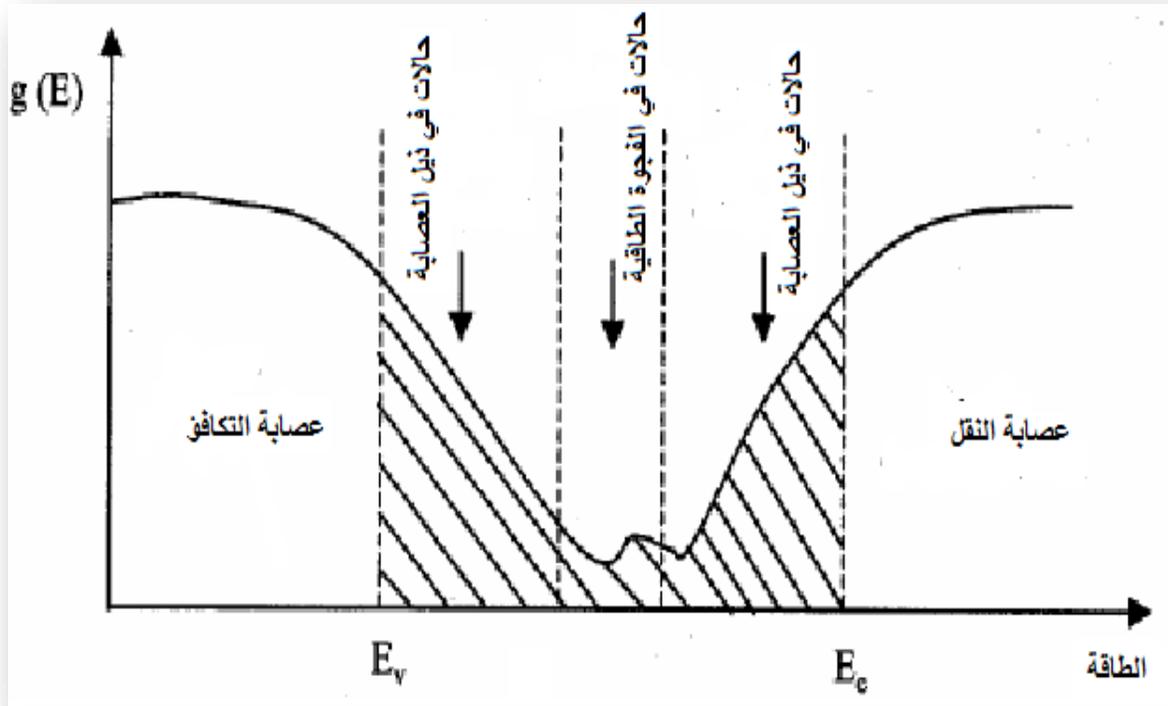
والفرق في الكهروسالبية بين العنصرين وكذلك بسبب أن مركب أكسيد المغنيسيوم يمتلك فاصل طاقى عريض (7.7eV) مقارنة بمركب أكسيد الزنك (3.20eV) [80].



شكل 2.3 . تغير قيمة الفاصل الطاقي حسب تركيز التطعيم بالمغنيسيوم في شرائح أكسيد الزنك.

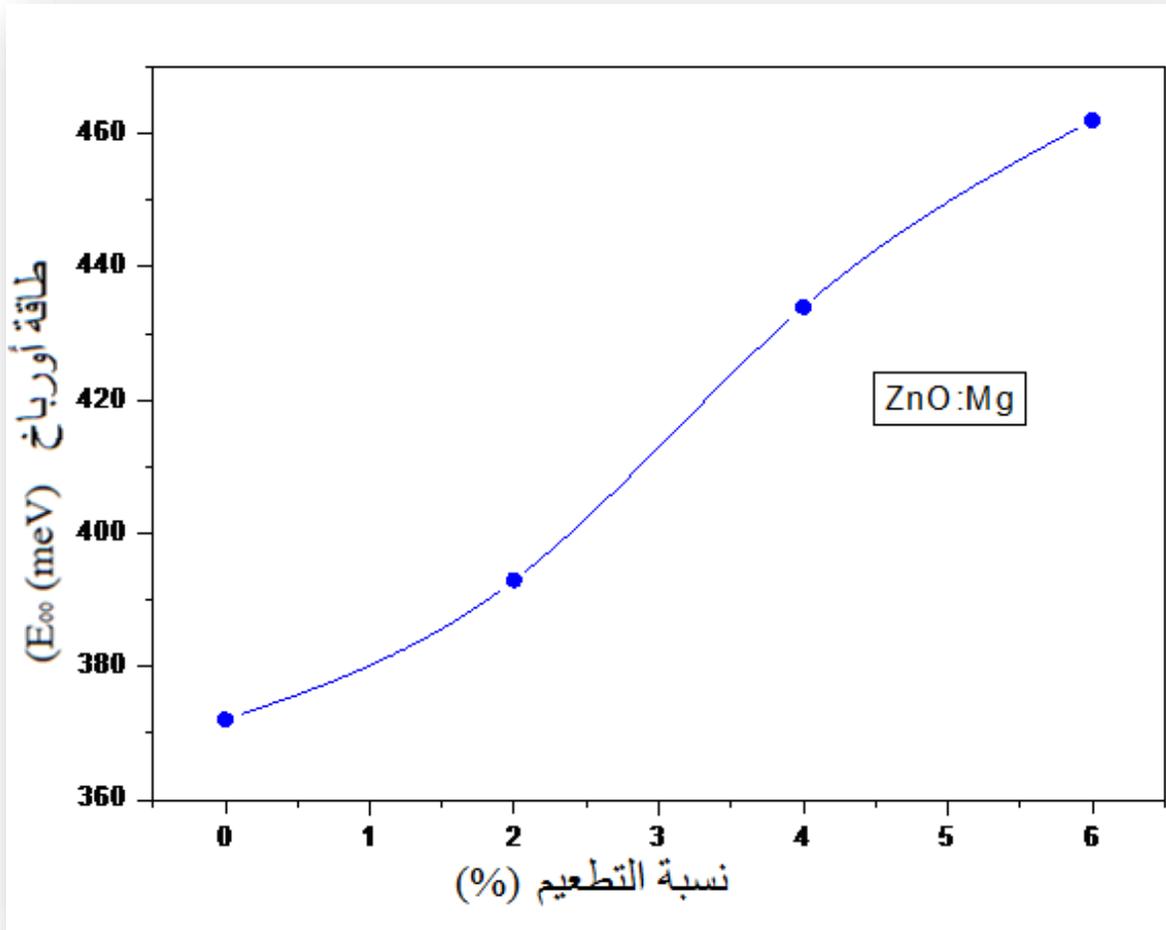
### 3.1.3. طاقة أورباخ (العشوائية)

عند تطعيم مركب أكسيد الزنك بعنصر معدني (شوائب) فإن الفاصل الطاقي أو الفجوة الطاقية تتأثر بشكل مباشر مما يؤدي إلى احتمال اختفاء حدود عصابة التكافؤ وعصابة النقل. يؤدي ذلك إلى تكوين حالات موضعية في ذيل أو حواف العصابة عند حدود العصابة الممنوعة المحدودة بعصابة التكافؤ و عصابة النقل وهذا يعبر عن العشوائية في المادة والذي يعرف بطاقة أورباخ (الشكل (3.3)).



شكل 3.3. دالة توزيع حالات الطاقة في العصابات [54].

الشكل 4.3 يبين تغير قيمة طاقة أورباخ لشرائح أكسيد الزنك بدلالة نسبة التطعيم بالمغنيسيوم. طاقة أورباخ تمثل درجة العشوائية في الشرائح. تزايد قيمة طاقة أورباخ في الشرائح يمكن أن يفسر بزيادة إقحام ذرات المغنيسيوم في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك نتيجة زيادة نسبة التطعيم و التي تشغل عموماً بعض مواضع ذرات الزنك في الشريحة (ذرات استبدالية) و بذلك يحدث تشوها نوعاً ما في البنية البلورية للشبكة، أي أن درجة التنظيم البلوري في الشرائح تتناقص مع زيادة نسبة التطعيم بذرات المغنيسيوم.



شكل 4.3. تغير قيمة طاقة أورباخ بدلالة نسبة التطعيم بالمغنيسيوم في شرائح أكسيد الزنك.

### 2.3. دراسة تأثير التركيز المولي للمحلول على الخصائص الضوئية للشرائح

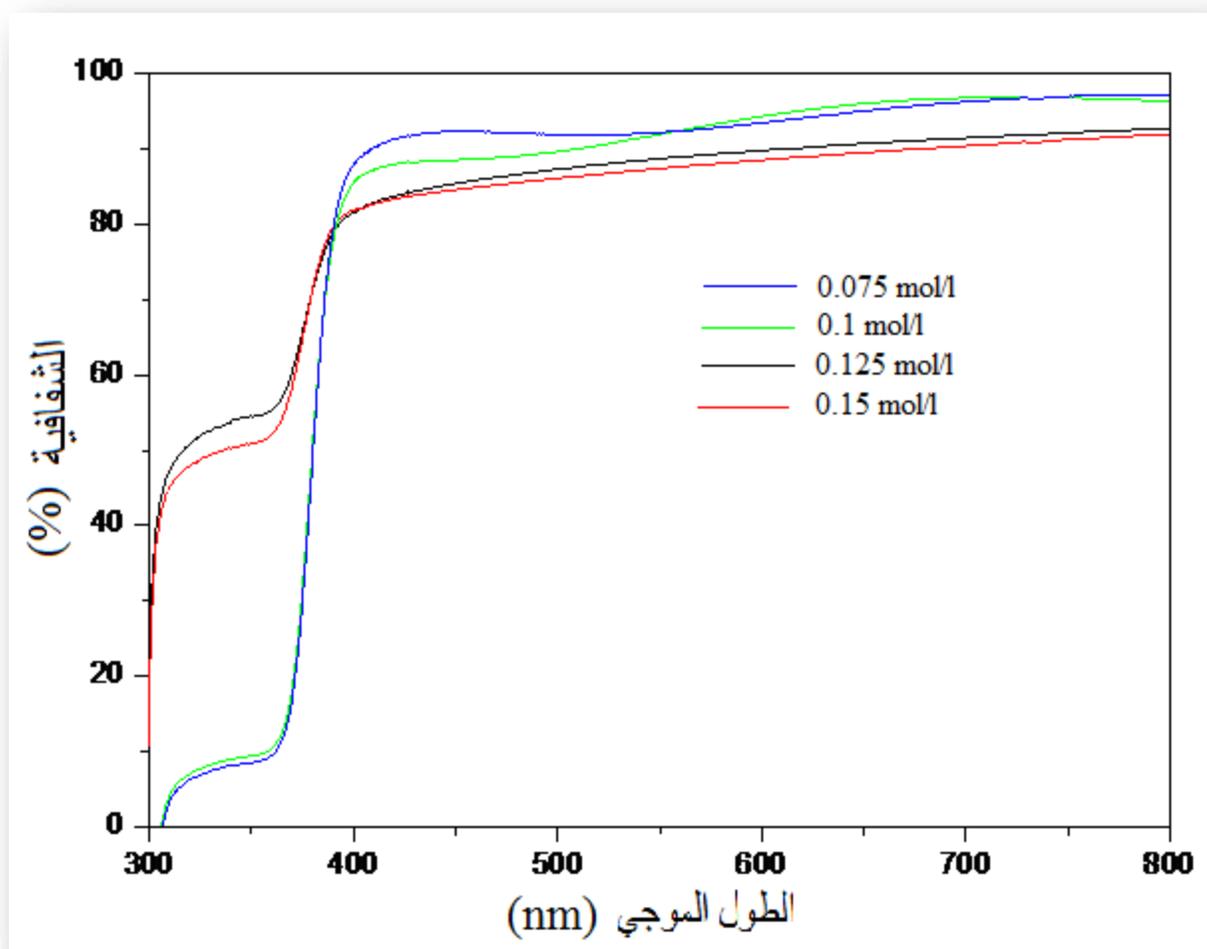
في هذا القسم من الفصل سندرس تأثير التغير في مقدار التركيز المولي لمحلول الرش (المولارية) على الخصائص الضوئية للشرائح (الشفافية و الفاصل الطاقى و طاقة اورباخ (درجة العشوائية في العينات)). الخصائص الضوئية للشرائح الرقيقة تتعلق بصفة أساسية بجودة و نوعية التبلور وحالة السطح (خشونة السطح) و سمك الشرائح الرقيقة [85].

### 1.2.3. دراسة شفافية الشرائح

منحنيات شفافية الشرائح المحضرة بدلالة تغير مقدار التركيز المولي للمحلول مبينة في الشكل 5.3. نلاحظ أن سلوك تغير شفافية الشرائح متشابه ويمكن أن يقسم إلى منطقتين كما في الدراسة السابقة لتغير الشفافية بدلالة التطعيم بالمغنيسيوم في نفس المجال المدروس من الطول الموجي :

✓ منطقة الامتصاص العالي ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) : هذه المنطقة توافق الامتصاص الأساسي (شفافية دنيا) في شرائح أكسيد الزنك. في هذا المجال فإن طاقة الفوتونات تكون أكبر أو تساوي قيمة الفاصل الطاقوي وهذا يؤدي إلى انتقال الالكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل. في هذه الحالة فإن الانتقالات الالكترونية مابين العصابتين هي المتغلبة. تغير الشفافية للشرائح في هذا المجال من الطول الموجي يمكننا من تحديد قيمة الفاصل الطاقوي.

✓ منطقة الشفافية العالية ( $\lambda: 400 - 800 \text{ nm}$ ) : تتميز الشرائح في هذه المنطقة بشفافية كبيرة (امتصاص ضعيف) أي أن طاقة الفوتونات أقل من حافة الامتصاص وهذا يؤدي إلى زيادة شفافية الشرائح . خاصية الشفافية العالية هي إحدى الخصائص الضوئية التي تفسر أهمية الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك. عدم وجود أهداب التداخل في منحنيات الشفافية يمكن أن يفسر بالمظهر الخشن لسطح العينات [86] . تناقص الشفافية الضوئية للشرائح المحضرة بزيادة تركيز المحلول يمكن أن يفسر بزيادة سمك الشرائح [87](جدول 3.2) ونشئت الفوتونات في الطبقات. عند زيادة تركيز محلول الرش فإن ذلك يساهم في زيادة عدد الجزيئات في الشريحة مما ينتج عنه زيادة في سمكها وبالتالي يحدث تناقص لشفافيتها. هذا السلوك متوافق مع قانون بير لومبير (Beer-Lambert) ([88]).



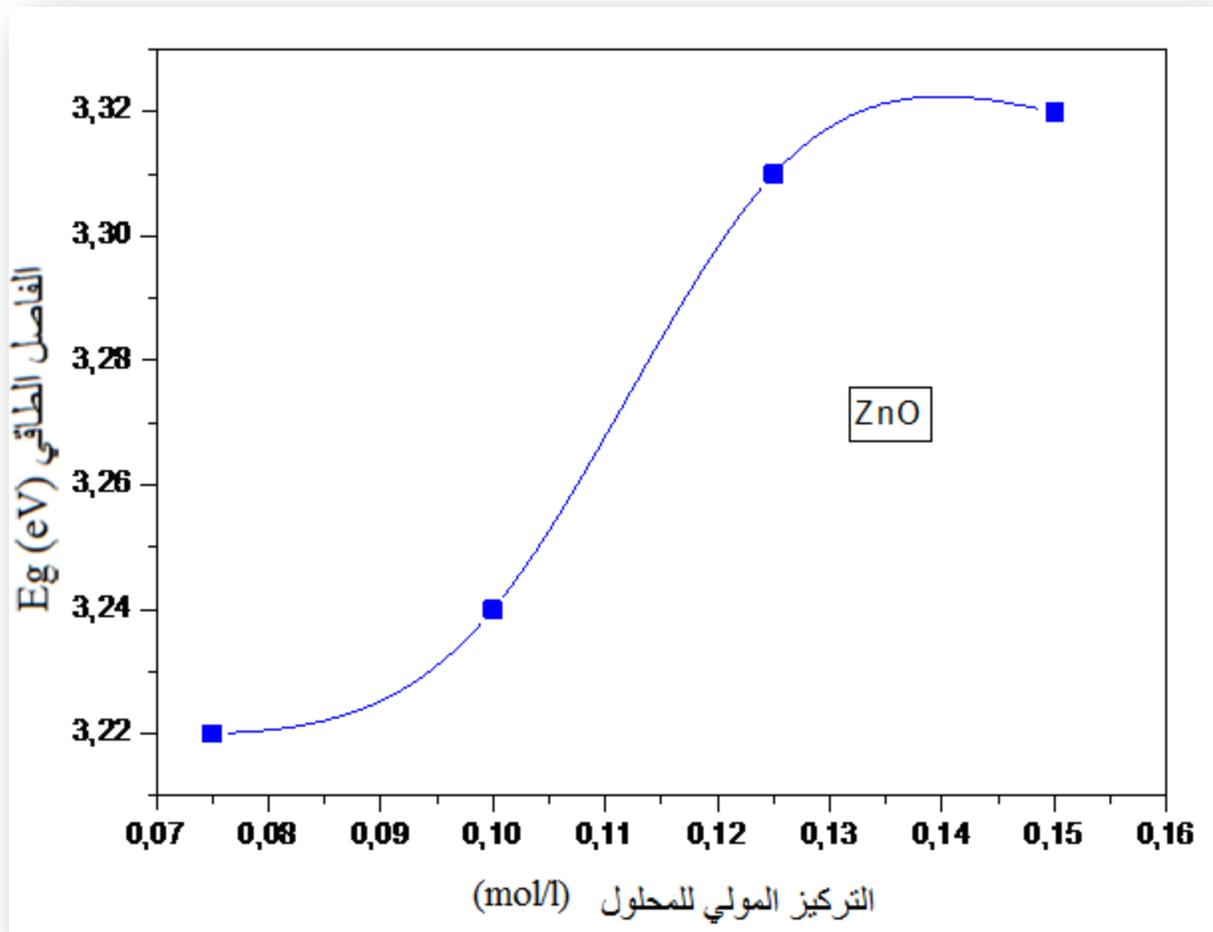
شكل 5.3. تغير شفافية الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة الطول الموجي حسب التركيز المولي للمحلول.

### جدول 2.3. قيم سمك الشرائح ZnO بدلالة تركيز محلول الرش.

تركيز محلول الرش (mol/l)	سمك الشريحة (nm)
0.075	314
0.1	358
0.125	390
0.15	438

#### 2.2.3. الفاصل الطاقى

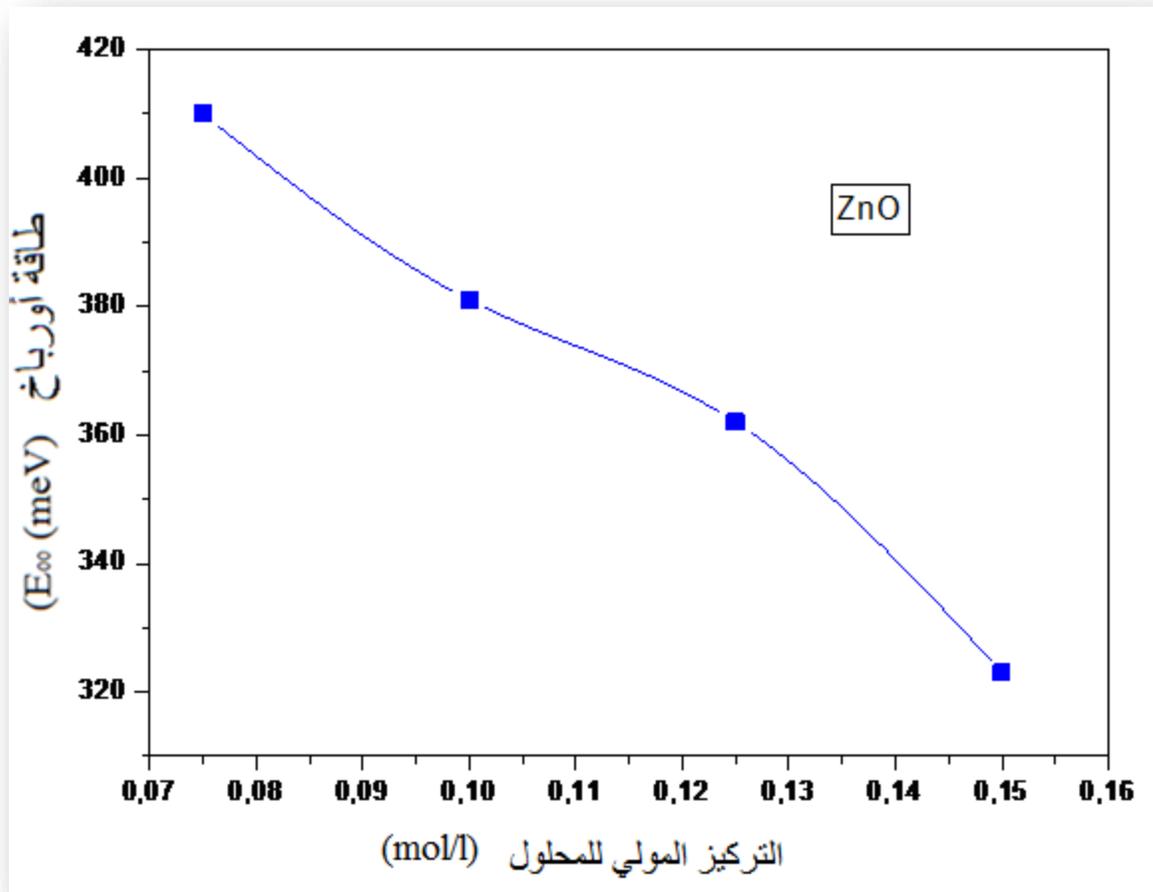
الشكل 6.3 يبين تغير قيمة الفاصل الطاقى للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة تغير التركيز المولي للمحلول. قيم الفاصل الطاقى تتراوح ما بين 3.22 eV و 3.32eV. نلاحظ أن قيمة الفاصل الطاقى تتزايد بزيادة مقدار تركيز المحلول و يمكن تفسير ذلك بزيادة عدد ذرات الزنك في الشريحة و بالتالى زيادة في عدد الحاملات الحرة حيث أن الالكترونات ستشغل مستويات الطاقة الموجودة فوق حد عصابة النقل (فعر عصابة النقل) وبذلك يؤدي إلى زيادة في عرض الفاصل الطاقى (فعل إنزياح موس-بيرستين). نفس هذا السلوك لتغير الفاصل الطاقى للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة تغير التركيز المولي قد لوحظ في دراسات أخرى [90،89].



شكل 6.3. تغير قيمة الفاصل الطاقي بدلالة التركيز المولي للمحلول في شرائح أكسيد الزنك.

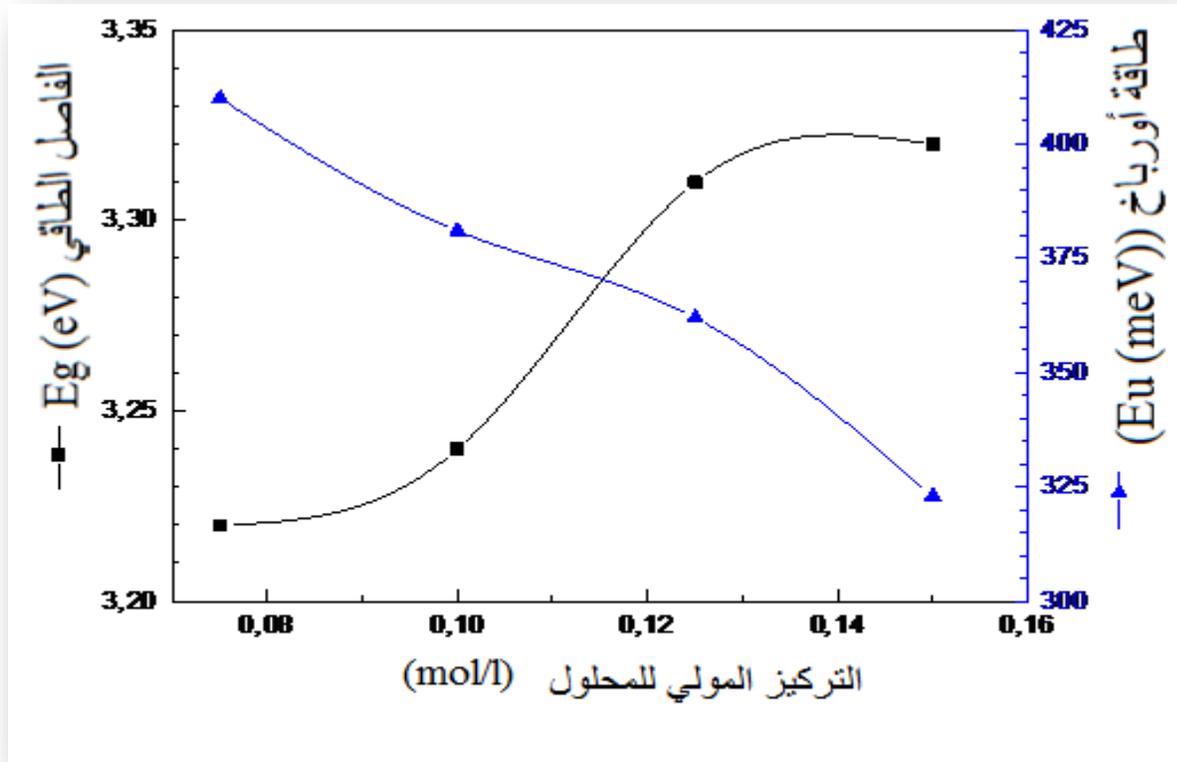
### 3.2.3. طاقة أورباخ (العشوائية)

الشكل 7.3 يبين تغير قيمة طاقة أورباخ لشرائح أكسيد الزنك بدلالة التركيز المولي للمحلول. تناقص قيمة طاقة أورباخ في الشرائح بزيادة التركيز المولي للمحلول يمكن أن يسند إلى التحسن في النمو البلوري للشرائح (زيادة درجة التنظيم البلوري) نتيجة نقصان العيوب البلورية في الشبكة. دراسات أخرى بينت وجود نفس هذا السلوك لتناقص طاقة أورباخ في شرائح أكسيد الزنك بدلالة التركيز المولي للمحلول [89،90].



شكل 7.3. تغير قيمة طاقة أورباخ بدلالة التركيز المولي للمحلول في شرائح أكسيد الزنك.

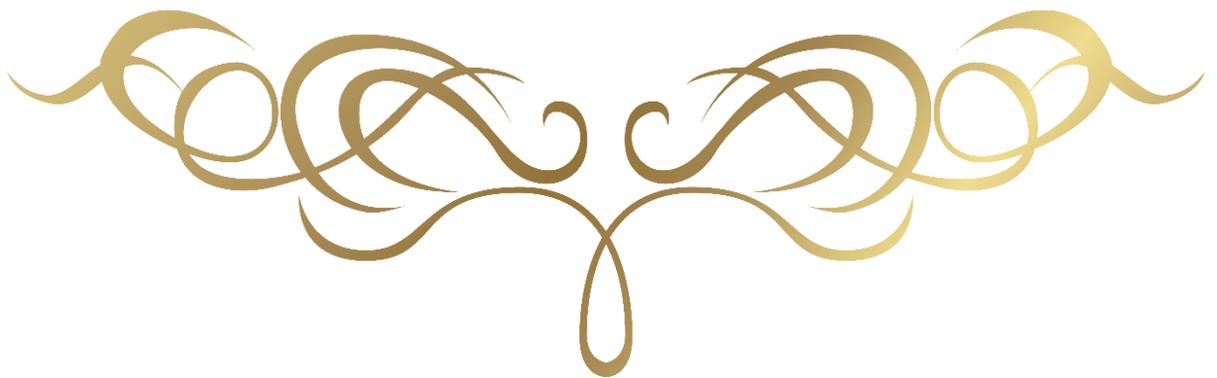
الشكل 8.3 يبين مقارنة ما بين تغير قيمة الفاصل الطاقوي و تغير قيمة طاقة أورباخ بدلالة التركيز المولي للمحلول في شرائح أكسيد الزنك. انطلاقاً من المقارنة نلاحظ وجود تناسب عكسي بينهما. يمكن أن يفسر زيادة قيمة الفاصل الطاقوي بتناقص قيمة طاقة أورباخ وبالتالي نقصان في درجة العشوائية في الشرائح بسبب التحسن في النمو البلوري (نقصان العيوب البلورية في الشبكة).



شكل 8.3. مقارنة بين تغير قيمة الفاصل الطاقي و تغير قيمة طاقة أورباخ بدلالة التركيز المولي للمحلول في شرائح أكسيد الزنك.



# الخلاصة



## الخلاصة العامة

يرتكز هذا العمل من المذكرة على دراسة تأثير التطعيم بالمغنيسيوم (2 و 4 و 6%) وكذلك تأثير التركيز المولي لمحلول الرش (0.075 و 0.15 و 0.125 و 0.15 mol/l) على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك .

الهدف من هذه الدراسة هو معرفة الشروط التجريبية الفضلى لتحضير شرائح بنوعية وخصائص ضوئية جيدة .

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية تبين بأن الشرائح تمتلك شفافية عالية و تزيد مع زيادة التطعيم و تتناقص مع زيادة التركيز المولي للمحلول .

بخصوص دراسة تأثير التطعيم بالمغنيسيوم على تغير الفاصل الطاقى و جدنا بأن قيمته تزداد بزيادة تركيز التطعيم . يمكن تفسير ذلك بتأثير إنزياح ( موس – بيرستين ) و كذلك بسبب أن مركب أكسيد المغنيسيوم يمتلك فاصل طاقي عريض (7.7eV) مقارنة بمركب أكسيد الزنك (3.24eV) ، قيم الفاصل الطاقى تتراوح بين 3.24 و 3.34 eV . زيادة نسبة التطعيم في الشرائح يزيد من قيم طاقة أورباخ نتيجة إقحام ذرات المغنيسيوم في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك ( ذرات إستبدالية ) و بذلك يزيد من درجة العشوائية في العينات (تناقص درجة التنظيم البلوري) .

نتائج دراسة تأثير التركيز المولي للمحلول على الخصائص الضوئية للشرائح بينت بأن الزيادة التركيز المولي يساهم في زيادة الفاصل الطاقى ( انزياح موس – بيرستين ) . قيم فاصل الطاقى المحسوب تتراوح بين 3.22 و 3.32 eV . تناقص قيم طاقة أورباخ يمكن أن يفسر بوجود تحسن في النمو البلوري للشرائح و هذا نتيجة لتناقص العيوب البلورية .



# قائمة المراجع



- [1] : س.عزازة حسين و غ.جليل عبدالسادة ،مجلة جامعة كربلاء العلمية ، المجلد 16، العدد 1،،ص 131-126 ، 2018.
- [2] س.بن عمر،مذكرة ماستر اكاديمي ،جامعة قاصدي مرباح ، ورقة 2016 .
- [3] A. Dal-corso, M. Posterrenak, R. Resta, A. Baldererci, Phys.Rev. 10, 50 1994.
- [4] A. Hafdallah, F. Ynineb, M.S. Aida and N. Attaf, Journal of Alloys and Compounds. 509,7267–7270 (2011).
- [5] G. M.Nam , M.S.Kown , Journal of Information Display ,Vol.10,N1, March 2009.
- [6] ن.العقون ، مذكرة ماستر ،جامعة الوادي . الجزائر (2018) .
- [7] P. F .Gerhardinger, R . J , Mater . Res. Soc. Symp .Proc, Pittsburg , 426 , 339 (1996).
- [8] T.Minani, MRS Bull.8,38 (2000).
- [9] D. lambe et all thin solid films, 518, 1222-1224, (2009).
- [10] ح . شهاب عبد مجلة تكريت للعلوم الصرفة،مجلد ، جامعة تكريت ، العراق (2018) .
- [11]A. Shaheen, W. zia, M. Sabieh Anwar, LUMS School of Science and Engineering, 2010.
- [12] م . حشفا ، ا . عيشوش ، مذكرة ماستر ، جامعة الوادي ، ( 2018) .
- [13] A. Douayar, Thèse de doctorat, Université Mohammed V-AGDAL. Maroc (2013).
- [14] ل . سقني ، مذكرة ماستر ، جامعة الوادي . الجزائر (2016) .

- [15] T.J.Stanimirova , Journal of optoelectronics And Advanced Materials, 7, 1335-1340 (2005).
- [16] N.Boubrik, Memior de magister, Universite Mouloud Mammeri Tizi-ouzou . Algérie (2013).
- [17] T. K. Subraamanyam; B.Srinivasulu, S.Uthanaa, Crystal ReserchTechnology, 35, 1193-1202 (2000).
- [18] K. S. Ramaiah, V. S. Raja, Applied Surface Science; Vol 253; (2006).
- [19] خ. بن ساسي ،ن.مبروكي ،مذكرة ماستر ،جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة (2017) .
- [20] ع . دقة ،ط.مصباحي ، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي .(2017)
- [21] ع .مريم ، مذكرة ماستر اكاديمي ،جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة (2017).
- [22] م .حزيز بلقاسم،مذكرة ماستر ،جامعة الوادي (2014) .
- [23] ه. أحمد ،ك . عبد الواحد ، ع .جمعة حيدر ، مجلة تكريت للعلوم الصرفة ، مجلد 15 ، العدد 2 ، العراق (2010) .
- [24] ع . صلاح حسن ، ب. حسن ، ع .جمعة حيدر ، مجلة جامعة كربلاء. المؤتمر العلمي الأول لكلية العلوم، الحجم 1 (2013) .
- [25] ح عدوية ، ح. ناهد ، ح .علي ، مجلة جامعة بابل للعلوم الصرفة و التطبيقية ، مجلد 22 ، العدد 1 ، (2012) .
- [26] خ . مشري ، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة . الجزائر(2016) .
- [27] A. Rahal, Mémoire de magister ,université d'Eloued, Algérie (2013).
- [28] O. Daranfad, thèse de magister, université de Constantine, (2010).
- [29] I. Guesmi, Thèse de doctorat, Université Paris Sud – XI, (2003) .
- [30] A.Benzagouta, Thèse de doctorat , Université De Constantine (2004).

- [31] ش . صنية ، ط . ريان ، جامعة الشيخ العربي التبسي . الجزائر (2021).
- [32] ن. مصباحي، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي (2009).
- [33] م ، الطاهر ، د . عبد الله ، مذكر ماستر جامعة حمه لخضر ، الوادي . الجزائر (2017) .
- [34] D.Tainoff, Thèse de doctorat, Université De Claude Bernard-Lyon 1, (2009).
- [35] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques De L'ingénieur; Traitement De Surface M5,1655-1660 (1989).
- [36] B. Amrani, Mémoire de Magister, Université des sciences et de la technologie Oran. Algérie(2003).
- [37] F.Ynineb, Mémoire De Magister, Université Mentouri , Constantine (2009).
- [38] S. A. Hassan Abass, Diploma at AIMS, University of Cape Town, South Africa (2008).
- [39] H .Benelmadjat , Mémoire de Magister , Université Mentouri , Constantine (2007).
- [40] N.Moures, Mémoire de master, Université de Jijel (2018).
- [41] E. Chen, Thin Film Deposition, Applied Physics 298r, Harvard University, (2004).
- [42] L. B. Freund, S. Suresh. Thin Film Materials: Stess, Cambridge University (2003).
- [43] J. Garnier, Thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [44] ع . أحلام ، مذكرة ماستر ، جامعة جيجل (2021) .
- [45] S.Menakh , Thèse de magister, Université Mentouri , Constantine (2010).
- [46] S. Labeled, Mémoire de master, Université de Jijel (2020) .

- [47] T. T. John, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba and T. Abe, IEE Explore, 32, 155-157 (2009) .
- [48] S. H. Jeong, J.W.Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, Mémoire de Magistère, Université Frères Mentouri –Constantine, 435, 78-82 (2003).
- [49] G. Huertas, Thèse de doctorat, Université Bordeaux (2006).
- [50] K. L. Chopra, S. Major and D. K.panday, Thin solid film, 46, 2011 (1983).
- [51] م. نجم الزكوم، "الكيمياء اللاعضوية" كتاب مترجم، الجزء الثاني.
- [52] ز. كنزة، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة العربي بن مهيدي أم البواقي (2016).
- [53] م ، منية ، ب. دنيا ، مذكرة ماستر ، جامعة الشيخ العربي التبسي ، تبسة (2020) .
- [54] AHafdallah, Mémoire de Magister, Université Frères Mentouri –Constantine (2007).
- [55] R.Ageedie, The degree of Magister, University of Diyala. Iraq (2012).
- [56] ر. شاهين نوفل ، رسالة ماجستير ، جامعة دمشق . سوريا (2017).
- [57] F. Kermiche, A. Taabouche, F. Hanini, S. Menakh, A. Bouabellou And Y. Bouachiba, Int. J. Nanoparticles, 1 6, 93 (2013).
- [58] D. R. Lide, Hand Book Of Chemistry And Physics, Crc Press, Bocaraton, Florida, Usa ,7th Edition (1996).
- [59] A.Moustaghfir, Thèse de Doctorat, Universite Blaise Pascal. France (2004).
- [60] S.Larcheri , C. Armellini, F. Rocca, A. Kuzmin, R. Kalendarev, G. Dalba, 267-274, (2006).
- [61] L. Youssef, Mémoire de Magister , Universite Des Sciences Et De La Technologie D'oran (2011) .

- [62] ن. الكرخي، رسالة ماجستير ، جامعة ديالي. العراق (2012).
- [63] م . منصور ، المجلد 5، العدد 2 (2012) .
- [64] ر . دليمي ، رسالة ماجستير ، جامعة ديالي . العراق (2011)
- [65] S. S. Chiad, A. A. Kamel, O. Z. Abed , 10, 17-26 (2014).
- [66] أ. صلاح ، ر . مهدي ، ز بابكر ، جامعة السودان للعلوم و التكنولوجيا .
- [67] L.Baghriche, Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine (2006).
- [68] م . نجاح ، مذكرة ماستر ، جامعة حمة لخضر ، الوادي . الجزائر (2018) .
- [69] C.Tropis , Thèse de Doctorat, Université Toulous Iii-Paul Abatier (2009).
- [70] K. Fouad, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri , Constantine (2015) .
- [71] S.Lamri, Mémoire de magister, Université Mohamed Kheider-Biskra.  
Algérie (2012).
- [72] H.Latreche, F.Ayed, Mémoire de Master, Université Larbi Tébéssi-  
Tébessa, Algérie (2017).
- [73] ع. مريم، مذكرة ماستر في الفيزياء، جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي. الجزائر (2019).
- [74] J.Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol, 8, 569 (1972).
- [75] F.Yakuphanoglu, S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar , J. Optoelectronics and  
Advanced material, 9, 2180-2185 (2007).
- [76] S.Rahman, Thèse de Doctorat en Physique Université Mohamed Kheider –  
Biskra (2008) .
- [77] S. Sagadevan, J. Podder, Soft Nanoscience Letters, 5, 55-64 (2015).
- [78] L. Herissi, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El  
Bouaghi, Algérie (2008).
- [79] R.Swanepoel, J. Phps. E.Sci. Instrum, 16 (1983).

- [80] M. Rouchdi, E. Salmani, B. Fares, N. Hassanain, A. Mzerd, Results in Physics 7, 620–627 (2017) .
- [81] S. Kurtaran<sup>1</sup>, S. Aldag<sup>1</sup>, G. Ofofoglu<sup>1</sup>, I. Akyuz<sup>1</sup>, F. Atay. J. Mater Sci: Mater Electron. Spinger (2016).
- [82] S.Thonglem, S.Sirisoonthorn, K .Pengpat, G .Rujijanagul, S .Eitssayeam, Appl Mech Mater 804, 88–92 (2015).
- [83] S. Fujita, H. Tanaka, S. Fujita. J CrystGrowth, 7, 278 (2005).
- [84] N. Bensakhria, A.cherifHasni, Mémoire de master, Université Ibn Khaldoun-Tiaret. Alg
- [85]S. Boulmelh, Mémoire de Magister en Electronique. Université de Frères Mentouri. Constantine. Algérie (2015).
- [86] M. Theelen, S. Dasgupta, Z. Vroon B. Kniknie, N. Barreau, J. Berkum, M. Zeman, Thin Solid Films, 565, 149–154 (2014).
- [87] F.Kermiche, Thèse de doctorat en Sciences en Physique , Université Frères Mentouri. Constantine (2015).
- [88] Y. Bouznit, Thèses Doctorat, Université de Jijel (2013).
- [89] M. N. Amroun, K. Salim, A. H. Kacha. Int. J. Thin. Film. Sci. Tec, 10, 67-73 (2021).
- [90] N. Habubi, Z. Abood, A. Algamel. World Scientific News. 22, 55-69 (2015).