



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 ماستر

الميدان: علوم المادة

الشعبة: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد



الموضوع:

ارتباط الخصائص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد
الزنك بقيمة التركيز المولي لنترات الزنك

مقدمة من طرف:

غريب ليلى

أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة الشهيد العربي التبسي - تبسة-	أستاذ محاضراً	حنيني فوزي
مؤطرة	جامعة الشهيد العربي التبسي - تبسة-	أستاذة محاضرة أ	بوخالفة راضية
ممتحنا	جامعة الشهيد العربي التبسي - تبسة-	أستاذ محاضراً	خشبة مراد

تاريخ المناقشة

2023/06/14



شكر و عرفان



شكر و عرفان

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف المرسلين وشفيعنا يوم الدين 'مُحَمَّد' صلى الله عليه وسلم وعلى آله وأصحابه الميامين، الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله ، أشكر الله العلي القدير الذي أنار لي درب العلم والمعرفة ويسر لي سبل النجاح و وفقني لإتمام هذا العمل.

أتقدم بالشكر والإمتنان كذلك إلى الأستاذة " بوخالفة راضية " أستاذة محاضرة أ بجامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي لإشرافها ومتابعتها لي بالنصح والتوجيه طيلة إجراء هذا العمل .

كما أتقدم بالشكر إلى الأساتذة أعضاء لجنة المناقشة كل من:

الأستاذ " حنيني فوزي " أستاذ محاضر أعلى قبوله ترأس لجنة المناقشة

الأستاذ " خشبة مراد " أستاذ محاضر أعلى قراءة ومناقشة هذه المذكرة. وإلى كل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل.





الإهداء



بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله الذي أنار طريقي وكان لي خير عون،

يسعدني أن أهدي ثمرة هذا العمل إلى:

العزیزین أبي و أمي حفظهما الله

جدتي العزیزة حفظها الله

كل أفراد أسرتي خاصة صغار العائلة: ندى وجوري





الفهرس

الصفحة	العنوان
I	الفهرس
VII	قائمة الجداول
VIII	قائمة الأشكال
X	قائمة الرموز
1	مقدمة عامة
	الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وأكسيد الزنك
4	I-1- مقدمة
4	I-2- الأكاسيد الناقلة الشفافة
4	I-2-1- نبذة تاريخية
4	I-2-2- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة
5	I-2-3- أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة
5	I-2-4- أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة
6	I-2-5- بنية الأكاسيد الناقلة الشفافة
7	I-2-6- الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة
7	I-2-6-1- الخصائص الكهربائية
7	I-2-6-1-1- الناقلية الكهربائية
8	I-2-6-1-3- المقاومة السطحية
8	I-2-6-1-4- الحركة الكهربائية
8	I-2-6-2- الخصائص الضوئية
8	I-2-6-2-1- النفاذية
9	I-2-6-2-2- الانعكاسية
10	I-2-6-2-3- الإمتصاصية
11	I-2-6-2-4- الفاصل الطاقى
11	I-2-6-2-5- معامل الإمتصاص
11	I-2-6-2-6- معامل الخمود
12	I-2-6-2-7- معامل الإنكسار
12	I-2-7- معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة
13	I-2-8- تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة
14	I-3- أكسيد الزنك
14	I-3-1- معدن الزنك
14	I-3-2- أكسيد الزنك
16	I-3-3- الخصائص البلورية لأكسيد الزنك
17	I-3-4- البنية الإلكترونية للعصابات

18	I-3-5- الخصائص الكهربائية
19	I-3-6- الخصائص الضوئية
20	I-3-7- تطبيقات أكسيد الزنك
21	I-4- خاتمة
	الفصل الثاني: طريقة ترسيب العينات وتقنيات تحليل خصائصها الضوئية
23	II-1- مقدمة
23	II-2-1- عموميات حول الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها
23	II-2-1- مفهوم الأغشية الرقيقة
23	II-2-2- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة
24	II-2-3- آليات ترسيب الأغشية الرقيقة
25	II-2-4- آليات نمو وتشكيل الأغشية الرقيقة
25	II-2-5- أنماط نمو الأغشية الرقيقة
26	II-2-6- طرق وتقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة
27	II-2-6-1- طريقة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري
28	II-2-6-2- مبدأ عمل طريقة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري
29	II-2-6-3- منظومة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري
29	II-2-6-4- العناصر الرئيسية للمنظومة
29	II-2-6-5- إيجابيات وسلبيات طريقة الرش بالإنحلال الحراري
30	II-3- العمل التجريبي
30	II-3-1- الطريقة التجريبية
32	II-3-3- إختيار وتنظيف الركائز
32	II-3-3-1- إختيار الركائز
32	II-3-3-2- تنظيف الركائز
33	II-3-4- تحضير المحاليل
34	II-3-5- الشروط التجريبية
34	II-3-6- ترسيب الأغشية الرقيقة
35	II-4- الخصائص الضوئية
35	II-4-1- التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية(UV-visible)
36	II-4-1-1- تحديد معامل الإمتصاص
37	II-4-1-2- تحديد الفاصل الطاقى
38	II-4-1-3- تحديد طاقة أوريباخ
	الفصل الثالث: عرض النتائج التجريبية ومناقشتها
40	III-1- مقدمة
40	III-2- تحديد سمك الطبقات الرقيقة
39	III-3- تحليل الخصائص الضوئية

39	III-3-1- النفاذفة
41	III-3-2- الإمتصاصفة
42	III-3-3- تحدفد الفاصل الطاقف
42	III-3-4- تحدفد طاقة أورباف
44	III-3-5- تحدفد معامل الفموف
46	خاتمة عامة
48	المراجع
55	Résumé
57	Abstract
59	الملفص



قائمة الجداول



قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الرقم
5	بعض الأكاسيد البسيطة والمركبة	(1-I)
6	بعض أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة	(2-I)
11	الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	(3-I)
13	معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	(4-I)
16	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك	(5-I)
18	بعض الخصائص الفيزيائية لأكسيد الزنك	(6-I)
19	بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك	(7-I)
34	يوضح الشروط التجريبية المطبقة	(1-II)
40	يوضح قيم سمك الأغشية الرقيقة المحضرة الموافقة لكل تركيز	(1-III)
44	يوضح قيم الفاصل الطاقى للأغشية المحضرة	(2-III)
44	يوضح قيم طاقة أورباخ للأغشية المحضرة	(3-III)



قائمة الأشكال



قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
(1-I)	مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق لأصناف المواد الثلاثة: الناقل، العازل، نصف ناقل	6
(2-I)	الظواهر الثلاثة (الانعكاسية، النفاذية، الإمتصاصية) للتفاعل مع المادة الصلبة	9
(3-I)	بعض تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة	14
(4-I)	أكسيد الزنك على شكل مسحوق	15
(5-I)	بلورة أكسيد الزنك	15
(6-I)	رسم يوضح البنية البلورية لأكسيد الزنك (ZnO)	16
(7-I)	رسم توضيحي يوضح البنية البلورية ZnO	17
(8-I)	بنية عصابات الطاقة في مركبات ZnO	18
(9-I)	طيف الإمتصاص	19
(10-I)	الهيكل الأساسي للخلية الشمسية	20
(11-I)	رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من أنصاف النواقل	21
(12-I)	مبدأ عمل حساسات الغاز	21
(1-II)	مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة	24
(2-II)	رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الطبقات الرقيقة	25
(3-II)	رسم تخطيطي يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة	26
(4-II)	مخطط يوضح بعض طرق ترسيب الطبقات الرقيقة	27
(5-II)	حالات الترسيب المختلفة اعتماداً على حجم القطرة المتكونة	28
(6-II)	رسم تخطيطي يوضح منظومة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري	29
(7-II)	الطريقة المستعملة في ترسيب الأغشية الرقيقة	31
(8-II)	القواعد الزجاجية المستعملة	32
(9-II)	الأدوات المستعملة في تحضير المحلول	33
(10-II)	محلول الرش المتحصل عليه	34
(11-II)	رسم تخطيطي يوضح التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية	35
(12-II)	يوضح طيف فجوة الطاقة لأكسيد الزنك النقي	37
(1-III)	منحنى أطيايف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك بتركيز مولية مختل	41
(2-III)	منحنى أطيايف الإمتصاصية للأغشية المحضرة بتركيز مولية مختلفة بدلالة الطول الموجي	42
(4-III)	منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ لأغشية أكسيد الزنك بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$)	43
(5-III)	منحنى تغيرات معامل الخمود لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بتركيز مولية مختلفة بدلالة الطول الموجي.	46



قائمة الرموز



قائمة الرموز

الرمز	المعنى
TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة
ZnO	أكسيد الزنك
BC	عصابة التكافؤ
BV	عصابة النقل
E_g	الفاصل الطاقى (eV) (او بمعنى اخر فجوة الطاقة)
E_F	طاقة مستوى فيرمي (eV)
E_C	طاقة مستوى النقل (eV)
E_V	طاقة مستوى التكافؤ (eV)
E_{00}	طاقة اورياخ (eV)
σ	الناقلية الكهربائية ($\text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$)
q	الشحنة الكهربائية (C)
μ	الحركية الكهربائية ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)
ρ	المقاومية ($\Omega \cdot \text{cm}$)
F_{TC}	معامل الجودة (Ω^{-1})
m^*	الكتلة الفعالة (Kg)
R_s	المقاومة السطحية (Ω)
d	سمك الغشاء (nm)
T	النفذية (%)
R	الانعكاسية (%)
A	الإمتصاصية (%)
α	معامل الإمتصاص (cm^{-1})
n	معامل الإنكسار
k	معامل الخمود (cm^{-1})
I_0	شدة الشعاع الساقط (%)
I_T	شدة الشعاع النافذ (%)
I_R	شدة الشعاع المنعكس (%)
I_A	شدة الشعاع الممتص (%)
h	ثابت بلانك (J.s)
λ	الطول الموجي (nm)



مقدمة عامة



تعتمد معظم الأجهزة الإلكترونية الحديثة في عملها على مواد تمتلك خصائص فيزيائية وكيميائية مميزة تسمى بالمواد نصف الناقلية، ومن أهمها نذكر الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) التي تمتاز بخاصيتها المزدوجة لكونها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي وناقلية كهربائية جيدة، وهذا ماجعلها من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الطبقات الرقيقة حيث جذبت هذه الأخيرة إهتمام الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية وبحثية مثل: مجال الإلكترونيات، الإلكترونيات الضوئية، مجال البطاريات، الكواشف والمحفزات الضوئية [1,2].

إن دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة هي أحد الوسائل المناسبة لمعرفة الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خصائصها بشكل طبيعي [3]، وتعد فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعاً قائماً بحد ذاته، إذ يتعامل هذا الفرع مع أغشية رقيقة تتصف بأنها ذات سمك صغير جداً لا يتعدى $1\mu\text{m}$ ، وقد ساهم ذلك في تطوير دراسة أشباه الموصلات وإعطاء فكرة واضحة عن العديد من خواصها [4].

مع توسع التطبيقات المهمة للأغشية الرقيقة وزيادة التطور العلمي والتكنولوجي فقد تطورت طرق ترسيبها وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء [5]، حيث نجد طرق فيزيائية وأخرى كيميائية من بينها: طريقة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري التي سيتم عرضها في هذا العمل، حيث أن الأغشية المرسبة بهذه الطريقة تكون شديدة الالتصاق ذات مواصفات على درجة عالية من النقاوة والدقة والسيطرة على سمك وتجانس الغشاء، كما تمكن من ترسيب أغشية بمساحات واسعة وتكلفة منخفضة مقارنة مع التقنيات الأخرى [6].

يعد أكسيد الزنك (ZnO) من أهم الأكاسيد الناقلة الشفافة لكونه مادة المستقبل وذلك لما يحظى به من خصائص فريدة ومتميزة حيث يمتاز بنفاذية عالية في المجال المرئي وإنعكاسية في المنطقة تحت الحمراء إضافة إلى ناقلية كهربائية جيدة من النوع السالب n، كما أنه متوفر بكثرة على القشرة الأرضية وغير سام أو ملوث للبيئة، وهو مادة سهلة التحضير بشكل شرائح رقيقة، حيث يمكن الحصول عليه من العديد من المواد كمادة نترات الزنك $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ ، وهذا ما أهله ليكون عنصراً فعالاً في العديد من التطبيقات أهمها: صناعة الخلايا الشمسية، متحسسات الغاز والثنائيات الباعثة... [7].

في هذا العمل سنقوم بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك بتراكيز مولية مختلفة على ركائز زجاجية بطريقة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري، بهدف دراسة ارتباط الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك بقيمة التركيز المولي لنترات الزنك، ولتحقيق ذلك سنقدم هذا البحث في ثلاثة فصول كالآتي:

➤ الفصل الأول: سنتعرف فيه على الأكاسيد الشفافة الناقلة وشرح خصائصها الفيزيائية (البنوية، الكهربائية والضوئية) بصفة عامة، ثم التطرق إلى أكسيد الزنك بصفة خاصة من خلال التعرف على خصائصه الفيزيائية وأهم استخداماته.

➤ الفصل الثاني: سنقدم فيه مفهوم الأغشية الرقيقة ومراحل نموها بالإضافة إلى أهم طرق ترسيبها الفيزيائية والكيميائية خاصة طريقة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري التي سنعتمد عليها في بحثنا ، كما سنعرض الجانب التجريبي للبحث القائم على ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO)، وكذا تقنيات التحليل المستعملة لتوصيف العينات ومعرفة خصائصها الضوئية وهي مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

➤ الفصل الثالث: سنهتم فيه بعرض النتائج التجريبية وتفسيرها مع ذكر أهم الاستنتاجات المنبثقة من هذا العمل.



الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وأكسيد الزنك



I-1- مقدمة

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة أحد أهم أشباه الموصلات التي حظيت باهتمام كبير من طرف الباحثين نظرا لما تحتويه من خصائص فيزيائية فريدة ومتميزة (كهربائية، ضوئية، بنيوية...)، ومن بينها نجد أكسيد الزنك الذي صنف ضمن الأكاسيد الناقلة الشفافة نظرا لشفافيته العالية في المجال المرئي وإملاكه ناقلية كهربائية جيدة.

في هذا الفصل سنتطرق إلى تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة وأبرز خصائصها الكهربائية والضوئية، والتعرف على أكسيد الزنك الذي سيكون محل دراستنا في الفصول القادمة.

I-2- الأكاسيد الناقلة الشفافة

I-2-1- نبذة تاريخية

بدأ تاريخ الأكاسيد الناقلة الشفافة سنة 1907 عندما اكتشف العالم (karlbaedeker) أكسيد الكاديوم (CdO) في شكل طبقات رقيقة [8]، حيث لاحظ ازدواجية بين خاصيتي الناقلية الكهربائية والشفافية الضوئية في المجال المرئي على هذه الطبقات [9]، فاعتبرها بذلك أكسيد ناقل شفاف. أما أول استعمال للأكاسيد الناقلة الشفافة فكان عام 1954 بعد اكتشاف أكسيد الأندنيوم المطعم بالقصدير (ITO أو $In_2O_3:Sn$) من طرف (G.Rupprecht). وفي عام 1960 ظهرت المركبات الثنائية مثل (ZnO , SnO_2 , In_2O_3) واكتشف أنها أكاسيد ناقلة شفافة جيدة. وبعد عام 1980 ظهرت المركبات الثلاثية مثل ($CdIn_2O_4$, Cd_2SnO_4) وأيضا متعددة المركبات، كانت أغلب الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع n وأبرزها أكسيد الزنك، أما النوع p فقد لوحظ عام 1993 من طرف الباحث (H.sato) وهو متمثل في أكسيد النيكل الذي تكون فيه حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات [10].

تم تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك لأول مرة في اليابان عام 1968 وبعدها تم التحسين في الخواص المجهرية والكهربائية والفيزيائية [11]. ومنذ عام 1995 تزايد اهتمام الباحثين بدراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة على هيئة أغشية رقيقة [12].

I-2-2- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة من معدن متحد مع الأكسجين [13]، وهي أكاسيد معادن يرمز لها بـ $M_x O_y$ حيث يمثل M الرمز الكيميائي للمعدن و O الرمز الكيميائي للأكسجين، و x و y أعداد طبيعية.

يوجد أكاسيد معادن بسيطة وهي التي تحتوي على معدن واحد مثل (ZnO , SnO_2 , CuO ,) وأخرى مركبة تحتوي على أكثر من معدن مثل ($BaTiO_3$, $CdSb_2O_6$) [13] و الجدول (I-1) يوضح بعضا من هذه الأكاسيد.

تمتاز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طاقي عريض ، كما تمتلك ناقلية كهربائية جيدة وتكون شفافة في المجال المرئي ، وتكون حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات رغم كبر الفاصل الطاقي وذلك بسبب شواغر الأكسجين الناتجة من عدم التوافق الجزيئي [14].

أكاسيد مركبة	أكاسيد بسيطة
Cnd_2SnO_4	ZnO
$BaTiO_3$	CuO
$CdIn_2O_4$	NiO

الجدول (1-I): بعض الأكاسيد البسيطة والمركبة [8].

I-2-3- أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي أنصاف نواقل تمتلك عددا كبيرا من المميزات التي تجعلها مهمة في التطبيقات العلمية من أبرزها [15]:

- ✓ الشفافية العالية في الأطوال الموجية المرئية (400-800nm) .
- ✓ ناقلية كهربائية جيدة.
- ✓ تبدي حساسية عند تعريضها للضوء من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغير في المقاومة.

I-2-4- أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تصنف الأكاسيد الناقلة الشفافة إلى نوعين n و P كما هو موضح في الجدول (2-I):

- النوع n: يتميز هذا النوع بكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات ، حيث تكون معظم الأكاسيد الناقلة الشفافة من هذا النوع n وبالتالي فهي الأكثر شيوعا في التطبيقات العملية [16].
- النوع p: في هذا النوع تكون الثقوب هي حاملات الشحنة الأغلبية، وقد تزايدت الدراسات في الفترة الأخيرة من أجل الحصول على أكاسيد ناقلة شفافة من النوع p [16].

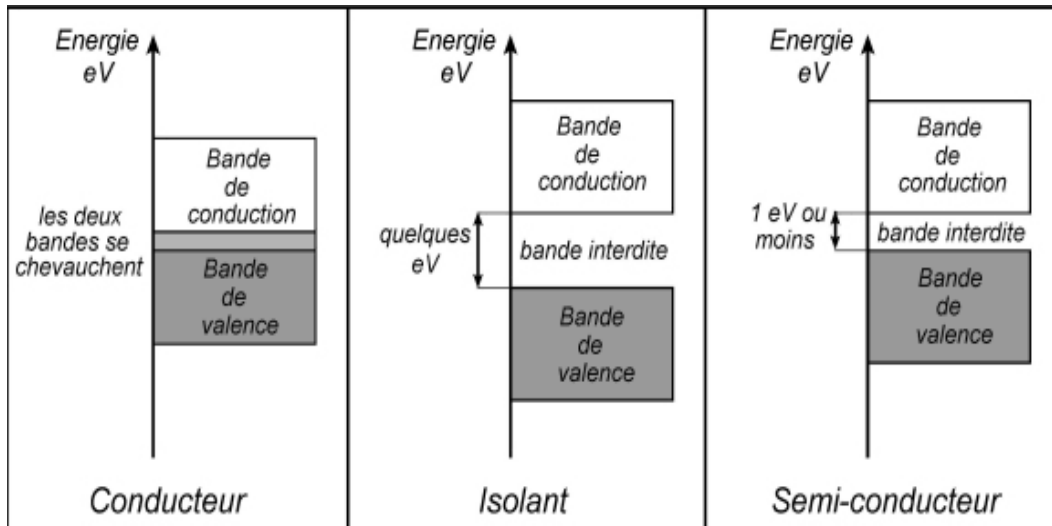
TCO من نوع p	TCO من نوع n
NiO	ZnO
CuO	SnO ₂
PdO	TiO ₂
Ag ₂ O	Ln ₂ O ₃
La ₂ O ₃	TaO ₅

الجدول (I-2): بعض أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة [8].

I-2-5- بنية الأكاسيد الناقلة الشفافة

تصنف المواد حسب نظرية عصابات الطاقة إلى ثلاثة أصناف كبرى: النواقل، أنصاف النواقل والعوازل [17]:

- **النواقل:** يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV)، وهذا ما يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات.
- **أنصاف النواقل:** يوجد بها شريط ممنوع يفصل بين عاصبتي النقل والتكافؤ يسمى بفجوة الطاقة أو الفاصل الطاقوي (Eg).
- **العوازل:** لها نطاق طاقي أكبر من 5ev.



الشكل (I-1): مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق لأصناف المواد الثلاثة: الناقل، العازل، نصف ناقل [18].

أما بالنسبة للأكاسيد الناقلة الشفافة فهي عبارة عن أنصاف نواقل بفجوة طاقة تفوق 3eV وهذا ما يمنعها من إمتصاص فوتونات تمتلك طاقة أقل من الفاصل الطاقي وهذا ما يجعلها تمتلك شفافية عالية تفوق 80%، تكون ناقليتها في حدود $10^{-3} (\Omega.cm)$ [19]، ولا يمكن للإلكترونات الإنتقال في الأكاسيد الناقلة الشفافة إلا باعطائها طاقة حيث تعتبر عازلة في درجة حرارة الغرفة لأن عصابة النقل فارغة [20].
يقع مستوى فيرمي في أشباه النواقل النقية في منتصف الفجوة الممنوعة عند درجة حرارة الصفر المطلق، كما في المعادلة التالية:

$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} \quad (1-I)$$

I-2-6- الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة

I-2-6-1- الخصائص الكهربائية

منذ سنة 1970 بدأ الإهتمام بدراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة [21]، بحيث تصنف هذه الأكاسيد حسب خواصها الكهربائية على أنها أنصاف نواقل ذات فاصل طاقي كبير نسبياً.

I-2-6-1-1- الناقلية الكهربائية σ :

تعد الناقلية الكهربائية من أهم المقادير الدالة على الخصائص الكهربائية لأشباه النواقل، يرمز لها بالرمز σ ويعبر عنها بوحدة $(\Omega.cm)^{-1}$. وهي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنات، يعبر عنها بالعلاقة التالية [22]:

$$\sigma = q \cdot N \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (2-I)$$

ρ : المقاومة الكهربائية وهي مقلوب الناقلية، تعبر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها ووحدها $(\Omega.cm)$

q : الشحنة الكهربائية ب (C)

N : كثافة حاملات الشحنة ب (cm^{-3})

μ : حركية حاملات الشحنة ب $(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$

2-1-6-2-I- المقاومة السطحية Rs

تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة، وتعتبر المقاومة السطحية خاصية كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح، تعرف على أنها النسبة بين المقاومة وسمك الشريحة الرقيقة وتسمى أيضا المقاومة مربع ويعبر عنها بالعلاقة التالية [23]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (3-I)$$

ρ : المقاومة الكهربائية (Ω.cm)

d : سمك الشريحة (cm)

كما تعطى بالعلاقة:

$$R_s = c \left(\frac{V}{i} \right) \quad (4-I)$$

c : معامل التصحيح ويساوي 4.532

V : فرق الجهد

i : شدة التيار

3-1-6-2-I- الحركة الكهربائية μ

تتعلق الحركة الكهربائية بانتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، حيث أن الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركة نتيجة التصادم وبالتالي تنقص معها الناقلية، كما أن الحركة عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة، يرمز لها بالرمز μ ووحدته ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). تعطى بالعلاقة التالية [24]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot v_f} \quad (5-I)$$

q : شحنة الإلكترون

τ : زمن الإسترخاء بين تصادمين

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون

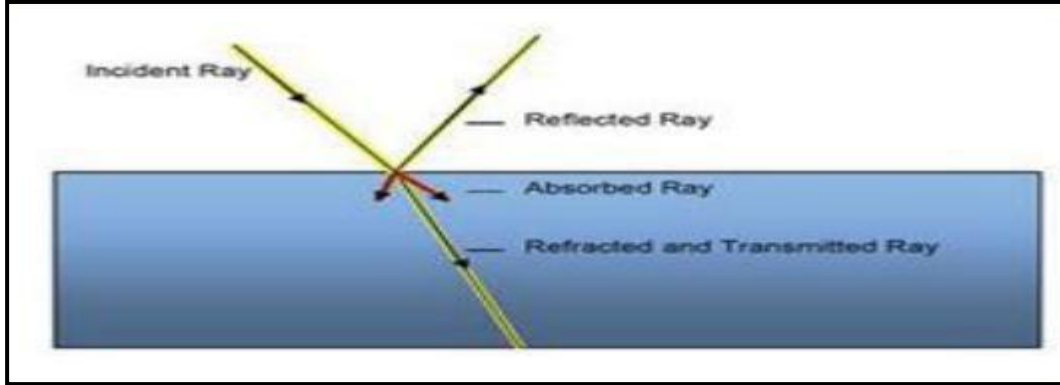
l : متوسط المسار الحر بين تصادمين

v_f : سرعة فيرمي للإلكترون

2-6-2-I- الخصائص الضوئية

إن أهمية دراسة الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة تكمن في إتساع استغلالها في العديد من المجالات الصناعية والمختبرية وذلك لعدة أسباب منها استخدام هذه المواد في الألياف البصرية والطلاءات

العاكسة والتي تتطلب معرفة دقيقة لثوابتها الضوئية على المدى الواسع من الأطوال الموجية، والسبب الثاني هو ارتباط الخصائص الضوئية لكل المواد بتركيبها الذري وتركيب حزامها الإلكتروني [25]. تتجسد الخصائص الضوئية للمواد في ثلاث ظواهر أساسية هي: النفاذية، الإنعكاسية والإمتصاصية كما هو موضح في الشكل (2-I)، وباستغلالها نتحصل على المزيد من الخواص الضوئية مثل: معامل الإمتصاص، معامل الإنكسار ومعامل الخمود [22،26].



الشكل (2-I): الظواهر الثلاثة (الإنعكاسية، النفاذية، الإمتصاصية) للتفاعل مع المادة الصلبة [26].

1-2-6-2-I- النفاذية

تعرف النفاذية على أنها النسبة بين شدة الأشعة النافذة وشدة الأشعة الساقطة (الواردة)، يرمز لها بالرمز T وتحسب وفق العلاقة [27]:

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

I_0 : شدة الضوء الوارد (الساقط)

I_T : شدة الضوء النافذ.

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيميائي والبلوري للمادة وتعتمد على عدة عوامل منها سمك الغشاء الرقيق ودرجة الحرارة والتطعيم و تركيز المحلول الأولي ، كما تؤثر وجود العيوب البلورية وخشونة السطح على النفاذية حيث يعملان على زيادة تشتيت الإشعاع الساقط وبالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة [28].

$$A = \log \left(\frac{1}{T} \right) \quad (12-I)$$

وبما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب:

$$I_T + I_R + I_A = I_0 \quad (13-I)$$

$$A + T + R = 1 \quad (14-I)$$

Eg 4-2-6-2-I الفاصل الطاقى

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طاقي عريض يتراوح بين (3.01-4.6)eV، حيث يعتمد هذا العرض على عدة عوامل منها: نوع مركبات المحلول، طريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب [30]، والجدول (3-I) يمثل قيم الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة:

الفاصل الطاقى (eV)	الأكاسيد الناقلة الشفافة
3.3-3.2	ZnO
4-3.6	NiO
3.2-3	TiO ₂
4.3-3.6	SnO ₂

الجدول (3-I): الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [31].

5-2-6-2-I معامل الإمتصاص α

يعرف معامل الإمتصاص بأنه نسبة التوهين في شدة الإشعاع الساقط في كل وحدة مسافة بإتجاه الإنتشار داخل الوسط، ويعتمد على طاقة الفوتون الساقط وخواص أنصاف النواقل لفجوة الطاقة ونوع الإنتقالات الإلكترونية [32].
من أجل تحديد هذا المعامل نستخدم علاقة (Beer - Lambert) التي تربط معامل الإمتصاص مع النفاذية والانعكاسية الموضحة في العلاقة (I-10):

6-2-6-2-I - معامل الخمود k

يعبر هذا المعامل عن كمية الطاقة التي تمتصها إلكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقطة عليها ويرتبط بمعامل الإمتصاص α يعطى بالعلاقة [33]:

$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (15-I)$$

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة

6-2-6-2-I -7-2 - معامل الإنكسار

يعرف معامل الإنكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ c وسرعته في الوسط v ، ويمكن التعبير عنه بالعلاقة التالية [22]:

$$n = \frac{c}{v} = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - k^2 + 1 \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (16-I)$$

k : معامل الخمود

R : الانعكاسية

ويعتمد معامل الإنكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها إذ يتغير تبعاً لتغير الحجم الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري نفسه [22].

7-2-I - معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة

في معظم التطبيقات يفضل إستعمال أكاسيد ناقلة شفافة ذات خصائص فيزيائية مهمة كالناقلية الجيدة والشفافية العالية في المجال المرئي [34].

ولمعرفة أفضل الأكاسيد والإختيار فيما بينها اقترح العالم (G.Haack) معامل يربط بين الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد يسمى بمعامل الجودة ويعرف بأنه النسبة بين النفاذية T والمقاومة السطحية R_s ، وحدته Ω^{-1} ويرمز له بالرمز F_{TC} . يعطى بالعلاقة التالية [35]:

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (17-I)$$

F_{TC} : معامل الجودة Ω^{-1}

T: النفاذية

R_s : المقاومة السطحية (Ω) :

تم استخدام معامل الجودة للمقارنة بين الأكاسيد الناقلة الشفافة من قبل G.R Gordon [28]، ونتائج هذه المقارنة موضحة في الجدول التالي:

المواد	معامل الجودة (Ω^{-1})
Zno :F	7
Cd ₂ SnO ₄	7
ZnO :Al	5
In ₂ O ₃ :Sn	4
SnO ₂ :F	3
ZnO :Ga	3
ZnO :b	2
ZnO :Sb	0.4
ZnO :In	0.2

الجدول(4-I): معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [23].

وقد بينت الدراسات أن أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة هي التي تمتلك حركية إلكترونية عالية وكتلة فعالة منخفضة [36] وقيمة معامل جودة كبير.

I-2-8- تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة

تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة على نطاق واسع في التطبيقات التي تسعى إلى المزج بين الشفافية الضوئية والناقلية الكهربائية، من بين هذه التطبيقات المبين معظمها في الشكل (I-5) نذكر [30]:

- الشاشات المسطحة.
- نوافذ مضادة للتجمد ونوافذ عاكسة للحرارة (مباني، أفران...)
- مرايا ونوافذ كهروكيميائية.
- شاشات التحكم التي تعمل باللمس.
- الحماية الكهرومغناطيسية.
- الخلايا الشمسية.
- التطبيقات الضوئية: الصمامات الباعثة للضوء.
- أجهزة استشعار الغاز.



الشكل (3-I): بعض تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة [30].

3-I- أكسيد الزنك

I-3-1- معدن الزنك

الزنك هو عنصر كيميائي فلزي رمزه (Zn) يتميز بمظهره اللامع ، ذو لون أبيض رصاصي عدده الذري 30 وهو العنصر الأول في المجموعة 12، يعتبر من بين العناصر الأكثر وفرة في القشرة الأرضية كما أن لديه 5 نظائر مستقرة، من بين خواصه [37]:

- ✓ لين عند درجة حرارة الغرفة.
- ✓ نقطة انصهاره منخفضة.
- ✓ إجهاد جيد وصلابة قليلة.
- ✓ مقاوم للتآكل والصدأ.

I-3-2- تعريف أكسيد الزنك

هو عبارة عن مركب غير عضوي ذو الصيغة الكيميائية (ZnO)، يتشكل عندما يتعرض الزنك المعدني للهواء فيعطي طبقة رقيقة واقية تحمي بقية المعادن، يكون على شكل مسحوق أبيض الشكل (I-4) غير قابل للذوبان في الماء بل يذوب في حامض الخليك والحوامض المعدنية والأمونيا و كاربونات الأمونيوم والهيدروكسيدات القلوية [25].

كما يتواجد أكسيد الزنك في الطبيعة على شكل معدن يعرف بالزنكيت وهو أكسيد الزنك الأحمر الشكل (5-I) ، لكن معظم أكسيد الزنك المستخدم تجارياً يصنع تركيبياً، حيث تعتمد المختبرات في تحضيره على حرق عنصر الزنك في الهواء أو بواسطة التهشيم الحراري لكاربوناته أو نتراتته [38] .

تكمن ميزته الأساسية في كون مركباته غير سامة على عكس الإنديوم، فضلاً عن أنه متوفر بكثرة على القشرة الأرضية وهذا ما يقلل تكاليف إنتاجه ، بالإضافة إلى إمتلاكه إستقرارية كيميائية عالية عند تعرضه لبلازما الهيدروجين مقارنة مع ITO و SnO_2 كما أنه غير ملوث للبيئة، بالإضافة إلى خصائص أخرى [39] :

✓ تأثير كهروضغطي عالي

✓ ناقلية حرارية كبيرة $0.54\text{Wcm}^{-1}\text{k}^{-1}$

✓ معامل قص كبير جدا 45.5Gpa



الشكل (4-I): أكسيد الزنك على شكل مسحوق [38] الشكل (5-I): بلورة أكسيد الزنك

يعد أكسيد الزنك من أشباه الموصلات ذات فجوة عريضة ومباشرة تبلغ حوالي ($E_g=3.3\text{ev}$) عند درجة حرارة الغرفة وطاقة ربط عالية للإكسيتون قيمتها (60mev) مما يؤدي لتنشيط الليزر بالأشعة فوق البنفسجية والإنبعاث الضوئي حتى فوق درجة حرارة الغرفة [40].

ينتمي للمجموعة (II-VI) في الجدول الدوري ويمتاز بتوصيلية كهربائية من النوع n ، حيث يمتلك ناقلية عالية بسبب وجود فراغات الأكسجين الناتجة عن عدم التوافق الجزيئي وهذا ما يجعل عصابة النقل مليئة بالإلكترونات [40].

الجدول التالي يبين بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك:

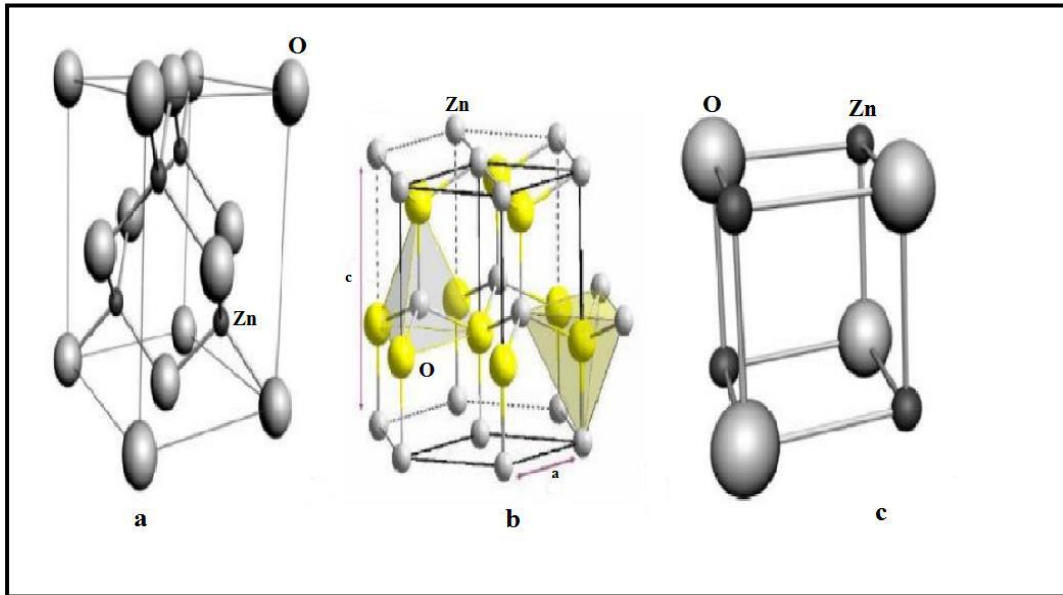
أبيض	اللون
صلب	الشكل
سداسي	البنية البلورية
81.37	الكتلة المولية (g/mol)
5.67	الكثافة (g/cm ³)
1970	نقطة الانصهار (C°)

الجدول (5-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك [25].

I-3-3- الخصائص البلورية لأكسيد الزنك:

يتواجد أكسيد الزنك في الطبيعة إما على شكل مسحوق أو بلورة صلبة، ويتبلور وفق شروط التحضير في شكل هياكل مختلفة [33]:

- ✓ هيكل سداسي متراس (Hexagonal Wurtzite): مستقر في الظروف العادية.
- ✓ هيكل الملح الصخري (Rock salt): غير مستقر ويظهر تحت الضغوط العالية.
- ✓ هيكل المكعب (cubic zinc blend): غير مستقر ويظهر في الضغوط العالية جدا.



الشكل (I-6): رسم يوضح البنية البلورية لأكسيد الزنك (ZnO) [41]

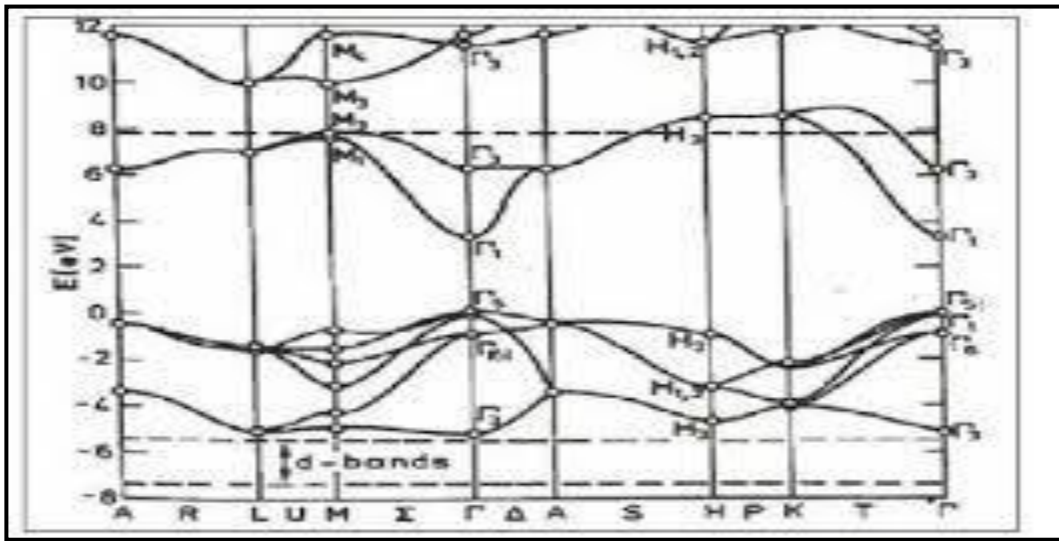
a) هيكل مكعب، b) بنية سداسية، c) هيكل الملح الصخري).

يتبلور ZnO في الهيكل الأكثر استقرارا وهو الهيكل السداسي (wurtzite)، حيث يتم ترتيب أيونات الأكسجين في شبكة سداسية متراسة أما أيونات الزنك فتشغل نصف المواقع الإنغراسية رباعية السطوح لها نفس توزيع أيونات الأكسجين.

وتمتلك هذه البنية ثوابت شبكية ذات قيم $(a=b=3.249\text{Å})$ $(c=5.206\text{Å})$ وزوايا $\alpha=\beta=90^\circ$ حيث تكون النسبة $(\frac{c}{a})$ قريبة من القيمة المثالية للخلية السداسية، وتكون أغشية أكسيد الزنك إما أحادية التبلور أو متعددة التبلور [42].

4-3-I- البنية الإلكترونية للعصابات

الشكل التالي يوضح بنية عصابات الطاقة لأكسيد الزنك والذي يوضح أن عبارة عن نصف ناقل بفجوة طاقة مباشرة، حيث أن أدنى نقطة من عصابة النقل وأعلى نقطة من عصابة التكافؤ يقعان في نفس النقطة (Γ) ، كما أن عرض العصابة الممنوعة من رتب 3.3eV .



الشكل (7-I): بنية عصابات الطاقة في مركبات ZnO [44].

5-3-I- الخصائص الكهربائية

أكسيد الزنك هو نصف ناقل ينتمي إلى العائلة $A^{II}B^{VI}$ بفجوة طاقة مباشرة تبلغ حوالي 3.3eV وهذا ما يجعله من بين أشباه الموصلات ذات الفجوة الطاقية الواسعة، ويمكن أن تتراوح هذه القيمة وفقاً لطريقة التحضير ومعدل التطعيم بين 3.30eV و 3.39eV [45].

يتميز أكسيد الزنك بناقلية كهربائية طبيعية من النوع n ناتجة عن شواغر الأكسجين أو وجود ذرات الزنك البينية، حيث تعتمد على كثافة الإلكترونات في عصابة التوصيل، ويمكن أن تتغير قيمتها في حالة تطعيمه بشوائب.

تكون قيمة الناقلية الكهربائية لأكسيد الزنك النقي عالية وذلك بسبب التركيز العالي للإلكترونات الحرة كما يمكن أن تنسب إلى خلل في الستوكيومترية أو عيوب في البنية [39].

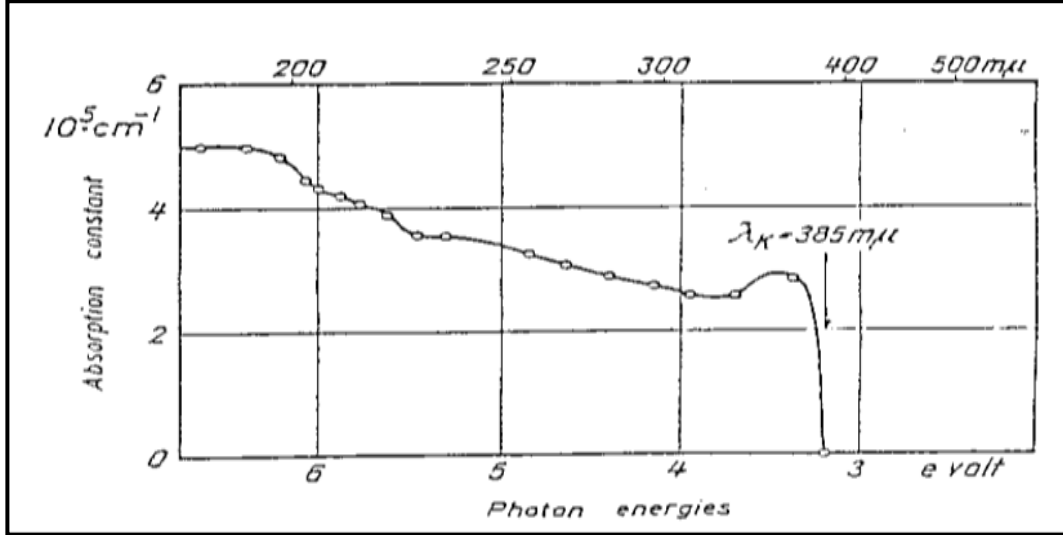
تكون حركية الإلكترونات في الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك من رتبة $(20-30\text{cm}^2.\text{V/s})$ ، كما يمتلك طاقة ربط للإكسيتون تبلغ 60meV والتي تعتبر الأكبر بين أنصاف النواقل.

مباشرة	طبيعية فجوة الطاقة الممنوعة
$3.34 \pm 0.02 \text{eV}$	قيمة فجوة الطاقة الممنوعة عند 300k
N	نوع الناقلية الكهربائية
$200 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	الحركية القسوى للإلكترونات
$0.28 m_0$	الكتلة الفعالة للإلكترونات
$0.60 m_0$	الكتلة الفعالة للثقوب
$1.16 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$	كثافة عصابة التكافؤ
$3.71 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	كثافة عصابة النقل
$2.2 \times 10^7 \text{cm.s}^{-1}$	السرعة الحرارية للإلكترونات
$1.5 \times 10^7 \text{cm.s}^{-1}$	السرعة الحرارية للثقوب
$10^6 \Omega.\text{cm}$	المقاومية القسوى
$10^{-1} \Omega.\text{cm}$	المقاومية الدنيا

الجدول (6-I): بعض الخصائص الفيزيائية لأكسيد الزنك [46].

6-3-I- الخصائص الضوئية

أكسيد الزنك عبارة عن مادة شفافة ذات معامل إنكسار يساوي 2 في شكله الصلب، أما في حالة الأغشية الرقيقة فيتراوح هذا المعامل بين 1.9 و 2.2 بحيث يختلف معامل الإنكسار والإمتصاص تبعاً لظروف إنتاج هذه الطبقات ، كما يمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية وإنعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء حيث يبلغ معامل إمتصاصه في الطيف المرئي $(5 \times 10^3) \text{cm}^{-1}$ وذلك نتيجة الفاصل الطاقي العريض $E_g = 3.3 \text{eV}$ [40]، وتتموضع العتبة الأساسية للإمتصاص لأكسيد الزنك في منطقة الأشعة فوق البنفسجية وتشكل طيف إمتصاص يمكن فقط ملاحظته في الأغشية الرقيقة حيث نلاحظ ارتفاع مفاجيء في معامل الأمتصاص عند $\lambda = 385 \text{nm}$ كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (8-I): طيف الإمتصاص [47].

يبين الجدول بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك والتي تكون حساسة للغاية لوجود الشوائب، حيث يتميز أكسيد الزنك بخاصية اللمعان الضوئي تحت تأثير طاقة شعاع ضوئي أعلى من الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك وينتج عن ذلك إنبعاث فوتونات في الطول الموجي 550 nm القريب من الضوء الأخضر [46].

معامل الإمتصاص	10^4cm^{-1}
معامل الإنكسار 560nm	1.8-1.9
معامل الإنكسار 590nm	2.013-2.029
النفاذية	90% <

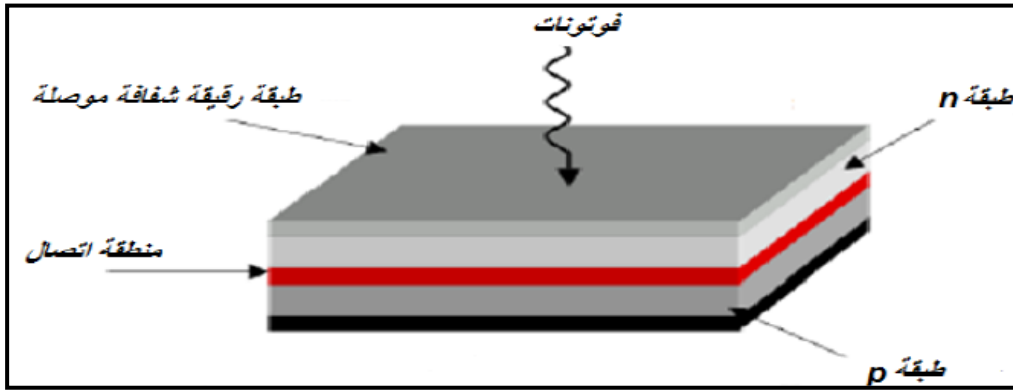
الجدول (7-I): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك [46].

I-3-7- تطبيقات أغشية أكسيد الزنك:

لقيت أغشية أكسيد الزنك اهتماما كبيرا لدى الباحثين بسبب خصائصها الفيزيائية المتميزة حيث يمتاز أكسيد الزنك بناقلية كهربائية جيدة وشفافية عالية في المجال المرئي، كما أن تكلفته منخفضة نظرا لتوفره في الطبيعة وهذا ما سمح باستخدامه في العديد من التطبيقات في مجال الإلكترونيات والإلكترونيات الضوئية، ومن بين هذه التطبيقات نذكر:

❖ الخلايا الشمسية:

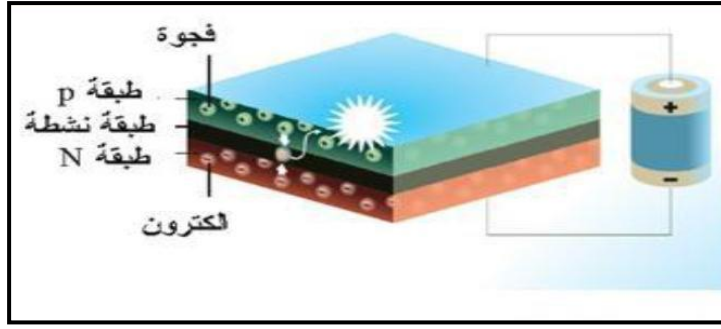
الخلايا الشمسية أو الخلية الكهروضوئية وهي عبارة عن أنظمة تتكون من مواد شبه ناقلة تمتلك القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية بفعل التأثير الكهروضوئي، حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتعمل هذه الطاقة على إثارة الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل كما هو موضح في الشكل، بحيث تتحسن كفاءة هذه الخلايا من خلال دمج الأغشية الرقيقة كشبه موصل من نوع n وذلك لتوسيع مساحة السطح وزيادة التفاعل مع الضوء، بالإضافة إلى ذلك يمكننا توسيع طيف الإمتصاص للضوء من خلال تطعيمه بالمواد، وبالتالي يمكننا التحسين في مردود هذه الخلايا. كما يمكن أن يستعمل أكسيد الزنك كقطب شفاف في الخلايا الشمسية وذلك بفضل خصائصه الكهربائية والضوئية الجيدة [47].



الشكل (9-I): الهيكل الأساسي للخلية الشمسية [46].

❖ الصمامات الباعثة للضوء:

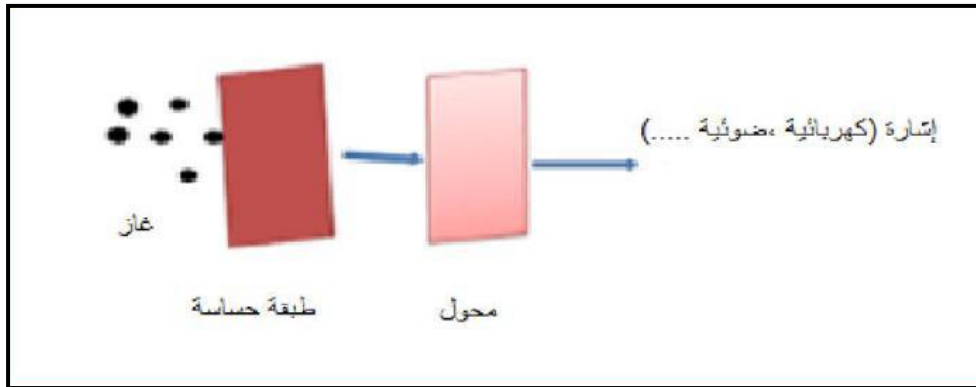
يرمز لها بالرمز LED اختصاراً لـ (Light Emitting Diodes)، يتكون من عدة طبقات من الأكاسيد الشفافة الناقلة بحيث يتم تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى جزيئات الضوء (فوتونات). حيث يدخل أكسيد الزنك في تطبيقات LED الباعثة للون الأزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة إثارة عالية تبلغ 60meV، حيث أن مبدأ إنبعاث الضوء في هذا LED هو إنتقال الإلكترونات من الطبقة n والفجوات من الطبقة p إلى الطبقة النشطة بفعل تطبيق جهد كهربائي فيتحدان وينبعث الضوء كما هو موضح في الشكل التالي [8]:



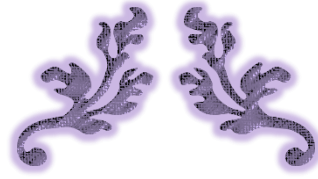
الشكل(10-I):رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من أنصاف النواقل[46].

❖ حساسات الغاز:

هي أجهزة تتكون من أنصاف نواقل تقوم بالكشف على الغازات استنادا على تأثير التفاعل (غاز- صلب)، وبشكل خاص على امتصاص جزيئات الغاز المكثفة على السطح متسببة في تغير المقاومة الكهربائية أو خصائص ضوئية للجهاز. تستخدم أجهزة كشف الغازات المركبة المصنوعة من أكسيد الزنك على غاز تنائي أكسيد النتروجين (الأزوت) وأول أكسيد الكربون [45] كما هو موضح في الشكل:



الشكل(11-I):مبدأ عمل حساسات الغاز[6].



الفصل الثاني: طريقة ترسيب العينات وتقنيات تحليل خصائصها الضوئية



II-1-1- مقدمة

في هذا الفصل سنتعرف على مفهوم الأغشية الرقيقة ومختلف طرق ترسيبها كما سنعرض الجانب التجريبي المتبع في تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك بتركيز مختلفة بطريقة الرش بالإنحلال الحراري الكيميائي التي سنستخدمها في ترسيب العينات المطلوبة، ثم التعرف على طرق تحليل الخصائص الضوئية لهذه العينات بهدف دراسة ارتباط هذه الخصائص بقيمة التركيز المولي لنترات الزنك.

II-2-1- عموميات حول الأغشية الرقيقة وطرق الترسيب

II-2-1-1- مفهوم الأغشية الرقيقة

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة التي لا يتعدى سمكها مايكرومتر واحد أو عدة نانومترات، ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يتم ترسيبها على مادة صلبة تعرف باسم الركيزة مثل الزجاج أو السيليكون أو بعض الأملاح (مثل: MgO) حسب طبيعة الدراسة، و تمتلك أيضا الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحته تركيبا فيزيائيا يضاهي تركيب أحادي البلورة ويفوقها أحيانا أخرى [28،50] حيث تمكن الأغشية الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة وبالتالي تمكن من الإقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخصائص الفيزيائية التي يوفرها هذا الأخير.

تم استخدام الأغشية الرقيقة منذ منتصف القرن التاسع عشر باستخدام عدة تقنيات فيزيائية وكيميائية وعلى مر السنين قام العلماء بتطوير تقنيات التحضير [51]، ومن أهم هذه الطرق طريقة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري المستعملة في بحثنا الحالي، وبما انه لكل طريقة شروط تحضير تختلف عن الطريقة الأخرى ومن بين هذه الشروط تركيز محلول الرش المستخدم الرش فهنا يجب طرح التساؤل حول مدى تأثير تغير هذا التركيز على خصائص الاغشية المحضرة؟ وفي هذه الدراسة سنحاول الإجابة على هذا التساؤل.

II-2-2- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة

لغرض ترسيب أغشية رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للأغشية الرقيقة عبر وسط ناقل في اتصال مباشر مع الركيزة، فبمجرد وصول الجسيمات إلى سطح الركيزة يتمسك جزء منها بالسطح من خلال قوى فاندر فالس (Vander waals) أو تتفاعل كيميائيا

معها، بحيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات أو ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون سائلاً أو صلباً أو غازاً أو فراغاً [52]:

● **حالة وسط النقل الصلب:** في هذه الحالة تكون الركييزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها، لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركييزة لتشكل طبقة رقيقة ، غالباً ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس صعباً للغاية.

● **حالة وسط النقل السائل:** تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل: طريقة الحمام الكيميائي وطريقة المحلول الهلامي.

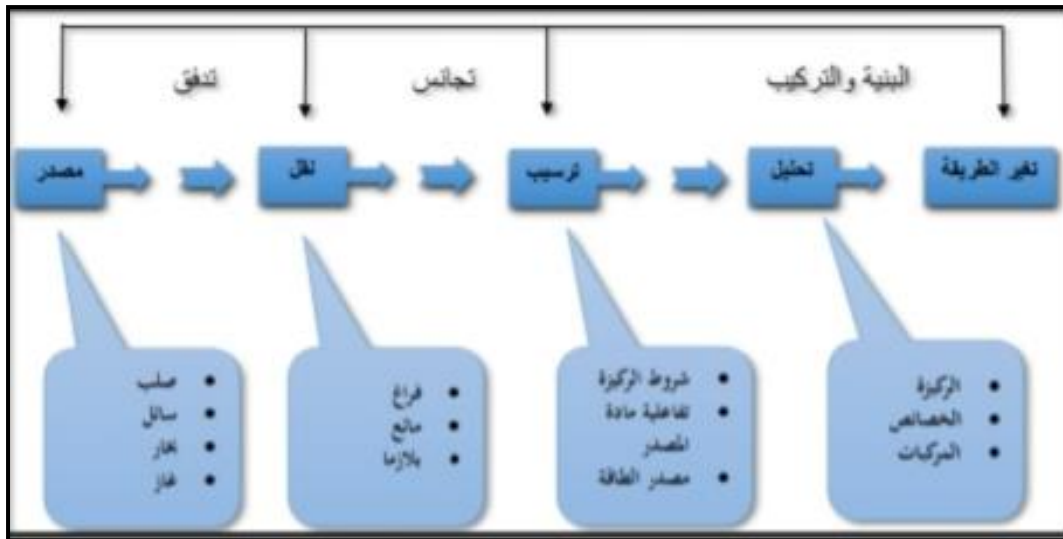
● **حالة وسط النقل غازي أو فراغ:** وهو الوسط الأكثر استعمالاً في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي الحراري CVD، ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر بين الجزيئات (المسار بين تصادمين).

الجدير بالذكر أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة، حيث يمكن استخدام طرق مختلفة، إضافة إلى ذلك فإن إعداد وتحضير الركييزة يعد خطوة أساسية ومهمة للحصول على شرائح جيدة (ذات التصاقية جيدة بالركييزة)، حيث تستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض [53].

II-2-3- آليات ترسيب الأغشية الرقيقة

تخضع مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل أساسية [54] وهي:

- ✓ إنتاج المواد المرسبة (أيونات، جزيئات، ذرات)
 - ✓ نقل المواد المرسبة من المصدر إلى الركييزة.
 - ✓ تكثيف المواد المرسبة على الركييزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي.
- الشكل (II-1) يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة:



الشكل (II-1): مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة [55].

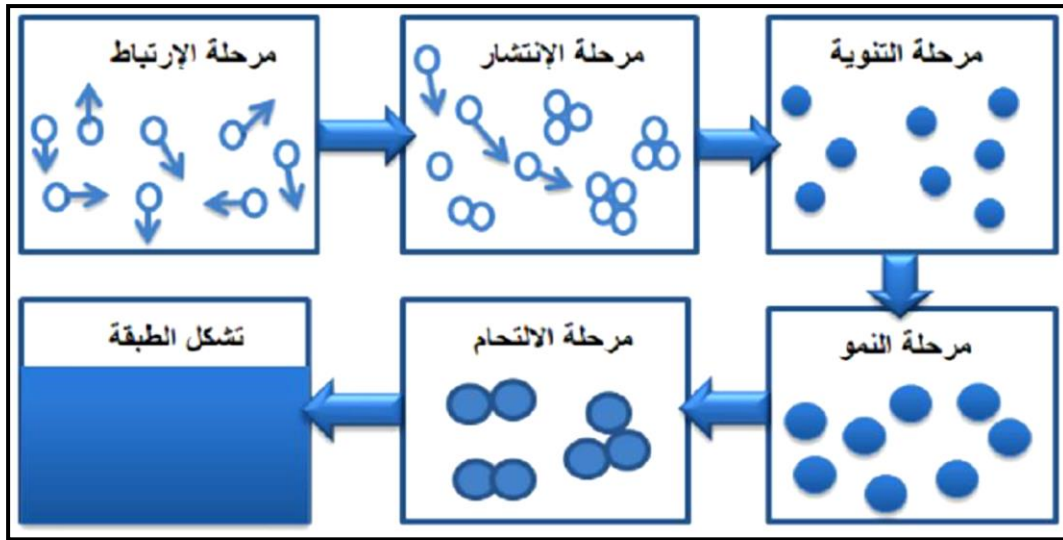
II-2-4- آليات نمو وتشكيل الأغشية الرقيقة

تلخص اليات نمو وتشكل الاغشية الرقيقة في الشكل (II-2)، حيث يحدث ذلك فيطور ترسيب الأغشية الرقيقة عبر المراحل الرئيسية التالية:

❖ **مرحلة التنوي:** يتم تكاثف ذرات الرذاذ التي وقعت على الركيزة فيزيائيا بفعل الحرارة بحيث تتفاعل هذه الاخيرة مع الركيزة وتشكل مايعرف باسم النوى التي تكون غير مستقرة، وتكون نقاط تجمع للذرات الأخرى لبداية نمو الطبقة [56].

❖ **مرحلة الإلتحام:** عند زيادة عدد النوى المتشكلة في المرحلة السابقة تقترب من بعضها البعض تدريجيا لتلتحم وتشكل مجموعة من التكتلات (الجزر) [53].

❖ **مرحلة النمو:** تعد هذه المرحلة بمثابة تكملة لعملية الإلتحام بحيث يتم اتساع مساحة الجزر لتشكّل طبقة مستمرة على سطح الركيزة وذلك عن طريق ملء الفراغات فيما بينها، ويفصل بينها ما يسمى بحدود الحبيبات [53].



الشكل (2-II): رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الطبقات الرقيقة [9].

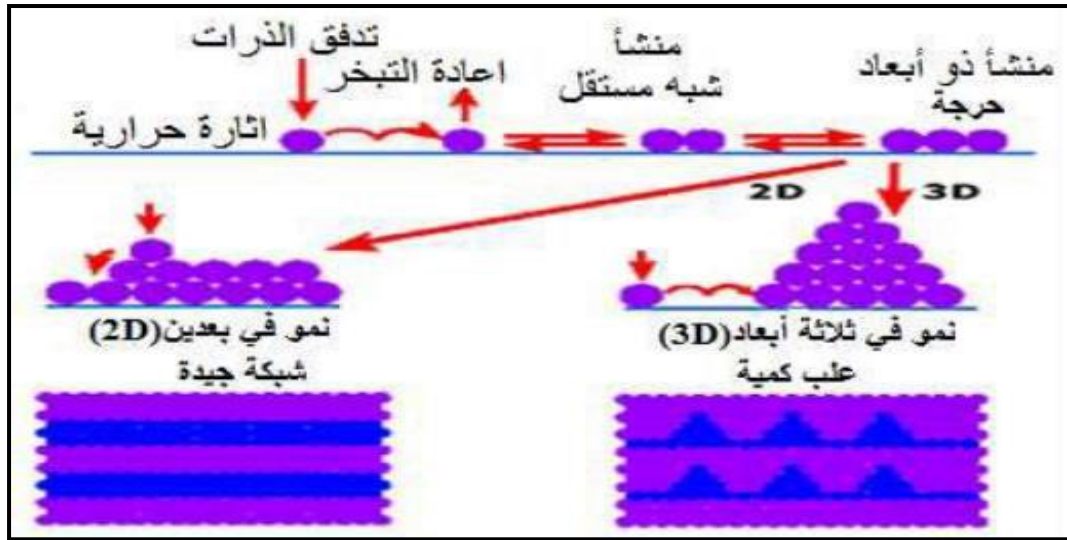
5-2-II- أنماط نمو الأغشية الرقيقة

قد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة [8] كما هو موضح في الشكل (3-II) وهي:

❖ **نمو للطبقة (Frank-Vander Merwe):** وهو نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب للذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة، ويحدث هذا النمو عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتموضعة أقل أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة والركيزة.

❖ **نمو للجزر (Weber-Volmer):** عبارة على نمو ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الأغشية الرقيقة على شكل تكتلات (جزر أو مجموعة من الجزر).

❖ **نمو مختلط (Stranski-Krastanov):** هذا النمط من النمو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، تتشكل طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الأبعاد ولكن بعد انخفاض طاقة التفاعل بين الذرات المتموضعة على سطح الركيزة يميل إلى أن يصبح ثلاثي الأبعاد لتشكل الجزر.



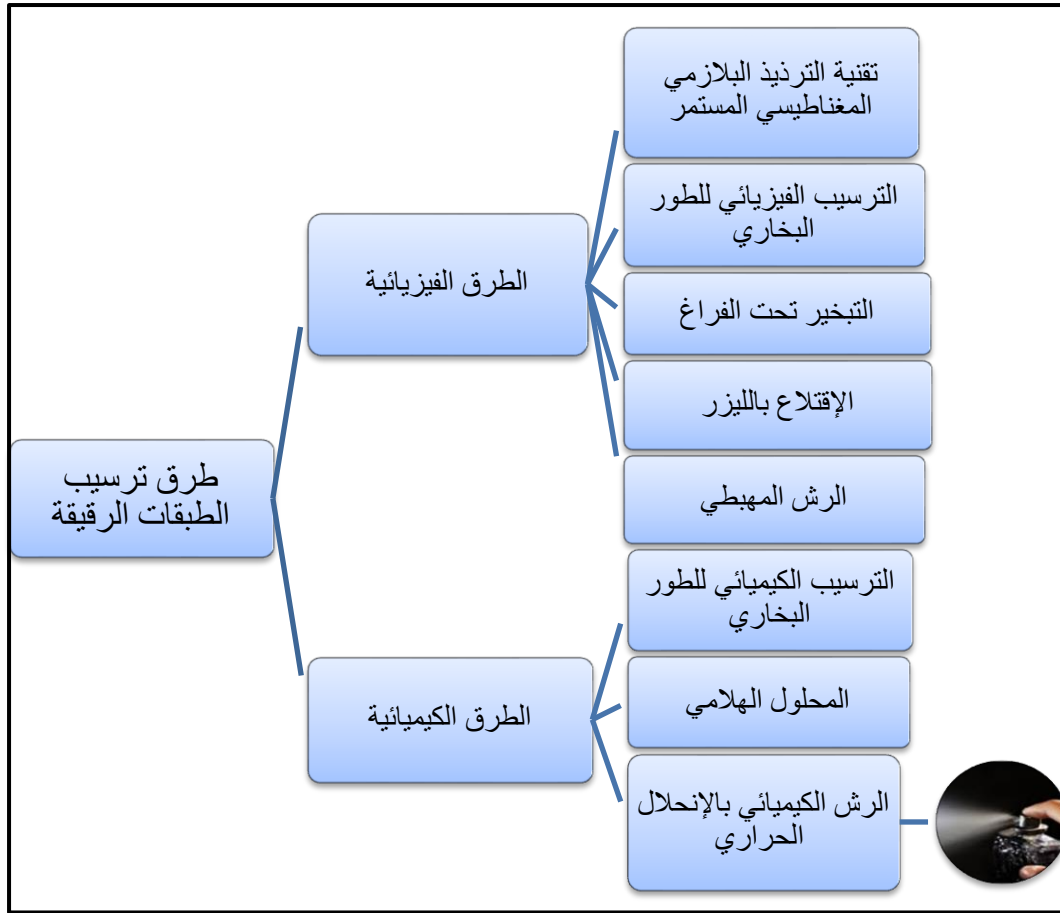
الشكل (3-II): رسم تخيبي يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة [57].

II-2-6 طرق وتقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة:

تنوعت وتطورت تقنيات وطرق ترسيب الأغشية الرقيقة مع زيادة التطور العلمي والتكنولوجي، وانسجام هذه التقنيات مع خصائص وتطبيقات مختلف المواد ومواصفاتها، كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل منها [58]:

- ✓ نوع المادة المستخدمة.
- ✓ مجال استخدام الطبقات المحضرة.
- ✓ تكلفة التحضير.
- ✓ طبيعة الركيزة التي يتم ترسيب الشريحة عليها.

وتصنف هذه الطرق حسب طريقة الترسيب إلى صنفين أساسيين: طرق فيزيائية وأخرى كيميائية. المخطط الموضح في الشكل (4-II) يبين بعض هذه الطرق، مع التركيز في الفقرات التالية على الطريقة المستعملة في عملنا هذا كما وسبقنا ذكرها في مقدمة هذا الفصل وهي الطريقة الكيميائية البحتة الرش الكيميائي الحراري:



الشكل (II-4): مخطط يوضح بعض طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.

II-2-6-1- طريقة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري

تعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية وقد تطورت منذ ستينات القرن الماضي بسبب الحاجة الملحة إلى طريقة سهلة وأقل تكلفة لتحضير الألواح ذات المساحات الكبيرة في الصناعات الفوتوفولطائية، وأول من استخدم هذه التقنية الباحثان Auger و Hotl عام 1959 إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود باستخدامه سطحا انتقائياً [59].

وتستخدم هذه الطريقة لترسيب طبقات رقيقة كثيفة، طبقات مسامية، وكذلك لإنتاج مسحوق أو طبقات متعددة فوق بعضها حيث استخدمت هذه التقنية المرنة لعدة عقود في صناعة الزجاج وإنتاج البطاريات الشمسية [60].

II-2-6-2- مبدأ عمل طريقة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري

تعتمد هذه التقنية على رش (تريذ) المحلول الاولي والذي يحتوي على العناصر المراد ترسيبها في صفة أملاح مذابة على سطح ركيزة ساخنة وبدرجة حرارة معينة تتعلق بنوع المادة ، حيث يحدث تفاعل بين

الفصل الثاني: طريقة ترسيب العينات وتقنيات تحليل خصائصها الضوئية

ذرات المادة والركيزة الساخنة [2]، ويتم ذلك بإذابة المادة الأولية في المذيب ورشها بشكل قطرات على سطح الركيزة، وذلك من أجل الحصول على غشاء رقيق ذو تركيب جيد [61]، يمكن أن تحدث هذه العملية في الهواء أو تحت ضغط منخفض في حدود 50torr.

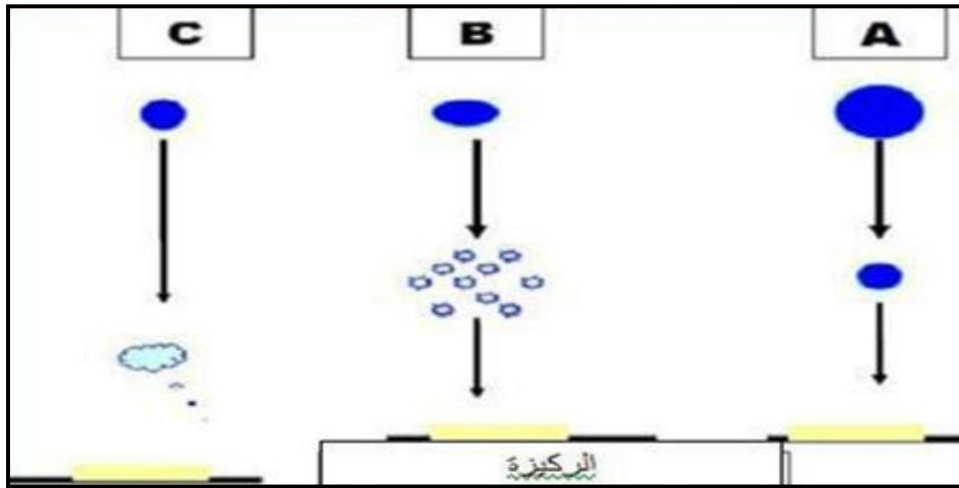
أن مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الرش بالإنحلال الحراري يعتمد على حجم القطرة النازلة من جهاز الرش، حيث نميز ثلاث حالات [2]:

• الحالة A: إذا كان حجم القطرة كبيراً جداً فإن درجة الحرارة لن تكفي من أجل تحويله إلى بخار مما ينتج راسب صلب غير متجانس.

• الحالة C: إذا كان حجم القطرة صغيراً جداً فإنها تجف قبل وصولها إلى الركيزة

• الحالة B: وهي الحالة المثالية، عندما يكون حجم القطرة متوسطاً حتى يتبخر المذيب قبل

الوصول إلى الركيزة أي أن القطرة تصل إلى الركيزة الساخنة على شكل بخار فيحصل التفاعل على الركيزة للحصول على الغشاء. كما هو موضح في الشكل (5-II) التالي:



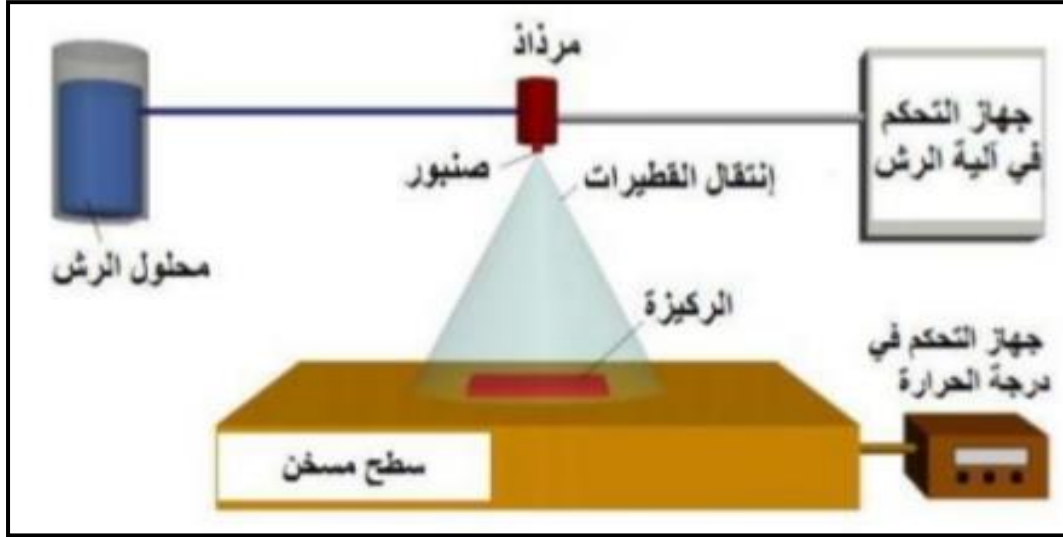
الشكل (5-II): حالات الترسيب المختلفة اعتماداً على حجم القطرة المتكونة [62].

بالإضافة إلى ذلك تعتمد هذه الطريقة على عوامل أخرى أهمها:

- ✓ نوع المواد الأولية.
- ✓ نوعية الركيزة الزجاجية.
- ✓ معدل الترسيب.
- ✓ درجة حرارة الركيزة.
- ✓ البعد بين الركيزة وجهاز الرش.
- ✓ تركيز المحلول المستخدم وهو محل دراستنا هذه.

II-2-6-3- منظومة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري الكيميائي

تتألف منظومة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري من عدة أجهزة رتبت بحيث يتم الاستفادة منها لتحضير وترسيب الأغشية الرقيقة على ركائز مختلفة كما هو موضح في الشكل (II-6) التالي :



الشكل (II-6): رسم تخطيطي يوضح منظومة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري [63].

II-2-6-4- العناصر الأساسية للمنظومة

● **المرذاذ:** يتم فيه خلط المحلول الأولي بتركيز مختلفة حسب كتلة المادة المذابة وحجم المذيب ومن ثم يتم رش المحلول على سطح الركيزة.

● **الركيزة:** وهي عبارة عن شريحة من الزجاج أو مادة غيرها يتم ترسيب الأغشية عليها.

● **حامل الركيزة (سطح مسخن):** يتكون من لوح تسخين (مقاومة كهربائية) يعمل على تسخين

الركيزة، يمكن تنظيم درجة حرارتها باستخدام منظم الحرارة.

● **منظم الحرارة:** يحدد درجة الحرارة المراد العمل فيها.

II-2-6-5- إيجابيات وسلبيات طريقة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري

❖ من إيجابيات هذه الطريقة [63]:

✓ تقنية إقتصادية وذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة

ومكلفة.

✓ يمكن ترسيب الأغشية على مساحات واسعة حيث تكون الأغشية المحضرة ذات إلتصاقية جيدة

وإستقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن.

✓ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقاة من حيث الخواص

التركيبية والضوئية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر.

✓ يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الإنصهار العالية التي يصعب تحضيرها بالطرق الأخرى.

❖ أما سلبياتها فتتمثل في كونها [64]:

✓ تحتاج إلى وقت طويل وجهد كبير للحصول على أغشية جيدة.

✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط ولا تمكن من تحضير أغشية بشكل مباشر من مادة صلبة.

✓ لا يمكن السيطرة على ثبات حجم القطرة لكل فترة ترديد لازمة لتحضير الغشاء.

II-3- الجانب التجريبي

II-3-1- وصف الطريقة التجريبية

الطريقة التجريبية المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك بطريقة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري موضحة في الشكل (II-7)، حيث استخدمنا في هذه التقنية تجهيز بسيط وغير مكلف. العناصر الرئيسية هي:

✓ أداة الرش: إستعملنا قارورة زجاجية بحجم $V=25\text{ ml}$ دورها رش المحلول على شكل قطرات صغيرة (رذاذ) باتجاه سطح الركيزة على بعد $d=25\text{cm}$ بين الركيزة وأداة الرش.

✓ الركيزة: إستخدمنا شرائح زجاجية

✓ حامل الركيزة: عبارة عن لوح تسخين يستخدم في تسخين الركيزة ويتم تحديد درجة حرارته باستخدام منظم حرارة رقمي متصل بمزدوجة حرارية.



الشكل (II-7): طريقة ترسيب الأغشية الرقيقة.

II-3-2- إختيار وتنظيف الركائز

II-3-2-1- إختيار الركائز

يعد إختيار الركائز خطوة مهمة لنجاح عملية ترسيب الأغشية الرقيقة، في عملنا هذا تم إستعمال قواعد زجاجية من نوع (Glass Slide Microscope CAT. NO. 7101) أبعادها (25.4x76.2x1.2 mm³) موضحة في الشكل (II-9)، نقسم هذه الشريحة الزجاجية إلى مربعات صغيرة، ويعود إختيار هذه الركائز لترسيب الأغشية الرقيقة إلى الأسباب التالية [65]:

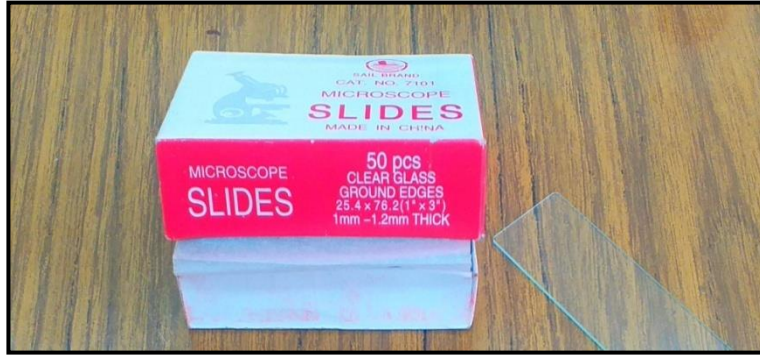
✓ تقارب معامل التمدد الحراري للزجاج وأكسيد الزنك وهذا ما يعزز الإلتصاق الجيد ويقلل

الضغوط الحرارية في واجهة طبقة الركيزة. $\alpha_{\text{zinc}} = 7.2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$.

✓ شفافية عالية تتناسب مع تحليل الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة المحضرة في المجال

المرئي.

✓ متوفر وذو تكلفة منخفضة.



الشكل (II-8): القواعد الزجاجية المستعملة.

II-3-2-2- تنظيف الركائز:

تعتمد جودة الأغشية المحضرة على نظافة وحالة الركيزة، لذلك يعتبر تنظيف الركيزة خطوة مهمة للغاية لإزالة آثار الدهون والغبار والتحقق بصريا من أن سطح الركيزة خال من أي خدوش أو عيوب، وذلك للحصول على أغشية ذات إلتصاق جيد وسمك منتظم ويتم ذلك بإتباع الخطوات التالية:

✓ تغمر الركائز الزجاجية في بيشر يحتوي على مادة الأسيتون لمدة 5 دقائق.

✓ توضع الركائز الزجاجية في محلول الميثانول لمدة 5 دقائق.

✓ تغسل الركائز الزجاجية في الماء المقطر لمدة 10 دقائق.

✓ تجفف بإستعمال مناديل ورقية.

II-3-4- تحضير المحاليل:

لترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك نحضر محلول أولي بإستخدام نترات الزنك ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) كمصدر للزنك، نقوم بإذابة كتلة قدرها m من نترات الزنك في حجم $V=120$ ml من الميثانول، يتم حساب الكتلة المطلوب إذابته للحصول على محاليل بتركيز مختلفة ($C = 0.1mol/l, 0.16mol/l, 0.22mol/l$) بإستخدام العلاقة التالية:

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

M : الكتلة المولية لنترات الزنك (mol)

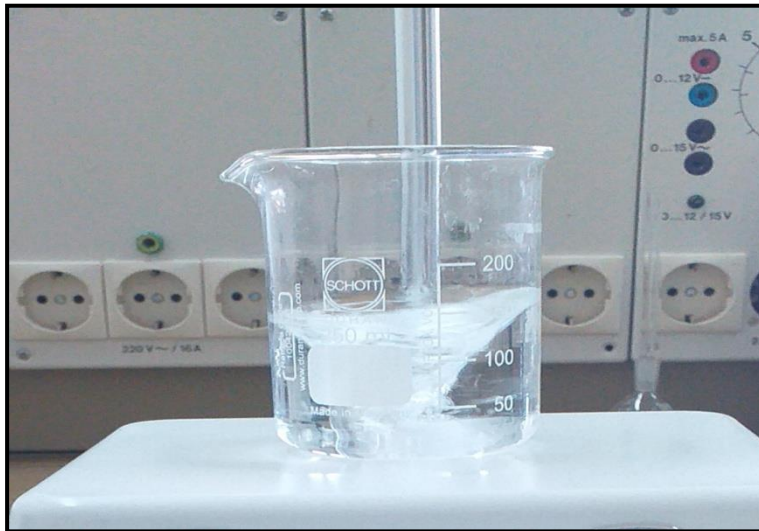
C : تركيز المحلول (mol/l)

V : حجم المحلول (l)



الشكل (II-9): الأدوات المستعملة في تحضير المحلول.

ولضمان ذوبان المحلول بشكل جيد نقوم بخلط المحلول بالتأثير المغناطيسي لمدة زمنية (من 15-20 دقيقة) فنتحصل على محلول شفاف ومتجانس.



الشكل (II-10): محلول الرش المتحصل عليه.

II-3-5- الشروط التجريبية:

خلال هذا العمل تم تطبيق عدة شروط تجريبية من أجل الحصول على أغشية رقيقة ذات جودة جيدة، والجدول التالي يوضح أهم هذه الشروط:

العينة	التركيز المولي (mol/L)	درجة الحرارة	البعد بين الركيزة وأداة الرش	زمن الترسيب
1	0.1	370 C°	25 cm	5 min
2	0.16			
3	0.22			

الجدول (II-1): يوضح الشروط التجريبية المطبقة.

II-3-6- ترسيب الأغشية الرقيقة:

بعد تحضير المحلول الأولي للمادة المراد ترسيبها وتنظيف الركائز نبدأ عملية الترسيب بإتباع الخطوات التالية:

- ✓ يتم وضع الركيزة فوق المسخن الكهربائي ونتركها تسخن انطلاقاً من درجة حرارة الغرفة وصولاً إلى درجة الحرارة المطلوبة (370C°) لتجنب تعرض الركائز الزجاجية لصدمة حرارية.
- ✓ بعد تسخين الركيزة حتى درجة الحرارة المطلوبة نبدأ برش قطرات دقيقة جداً من المحلول على سطح الركيزة الساخنة وهذا مايسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول فيتبخر المحلول وتتشكل طبقة رقيقة من أكسيد الزنك.
- ✓ بعد إنتهاء عملية الترسيب نغلق سخان الكهربائي ونترك الركيزة فوقه حتى تنخفض درجة حرارتها إلى درجة حرارة الغرفة لتجنب إنكسارها وإكتمال عملية أكسدة الطبقة المحضرة.
- ✓ نكرر العملية في كل مرة بتغيير تركيز المحلول.

II-4- الخصائص الضوئية :

تسمح دراسة التحليل الطيفي للخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة بتحديد عدد كبير من الثوابت البصرية المميزة لهذه الأغشية، حيث تمتاز الطرق الضوئية عن الأساليب الكهربائية بكونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم إختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية وإعطاء قياسات النفاذية بحيث تساهم هذه القياسات في تحديد سمك الغشاء، الفاصل الطاقوي، طاقة أرباخ....

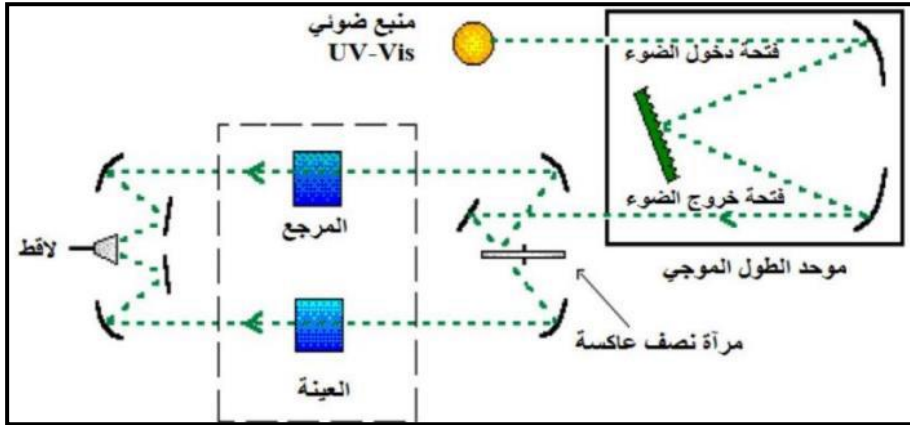
II-4-1- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Visible):

من أجل دراسة الخصائص البصرية لأغشية رقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، ويعتمد هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، إذ أن جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة حيث أن الطاقة الممتصة تسبب إضطراب في البنية الإلكترونية

الفصل الثاني: طريقة ترسيب العينات وتقنيات تحليل خصائصها الضوئية

للطبقة الرقيقة مما ينتج عنه إنتقال لإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى، وتقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350-800 nm) والأشعة فوق البنفسجية (200-300 nm) [20]. حيث يتكون مطياف UV-Visible من مصدر ضوء مكون من مصباحين [66]:

- ✓ مصباح الديتريوم الذي يبعث منه أطوال موجية من 180 nm إلى 400 nm (فوق البنفسجي)
 - ✓ مصباح التنغستن الذي يسمح بتحديد موجات من 400 nm إلى 800 nm (المرئي)
- الشكل التالي يوضح مبدأ عمل تقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية:



الشكل (II-11): رسم تخطيطي يوضح التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية [67].

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للأغشية الرقيقة نتمكن من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ويمكن إستثمار هذه المنحنيات لتحديد الكثير من الخصائص الضوئية:

II-1-1-4-1- معامل الإمتصاص α

يمكننا من خلال طيف النفاذية تحديد معامل الإمتصاص α ومعامل الإخماد K للأغشية الرقيقة وذلك باستخدام علاقة (Lambert- Beer-Bouguer) وتسمى إختصاراً بعلاقة Beer التي تعطى بالعلاقة [24]:

$$T = e^{-\alpha \cdot d} \quad (2-II)$$

T: النفاذية

d: سمك الغشاء

في حالة أخذنا النفاذية (T%) يعطى معامل الإمتصاص بالعلاقة:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad (3-II)$$

أما معامل الخمود يعطى بالعلاقة [33]:

$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (4-II)$$

2-1-4-II- تحديد الفاصل الطاقى Eg:

يعرف الفاصل الطاقى E_g بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى أسفل حزمة النقل وقد سميت بالمنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه النواقل الذاتية وإنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة [22].

وتعطى علاقة $Tauc$ التي تربط بين معامل الإمتصاص والفاصل الطاقى E_g كالآتي:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (5-II)$$

A: ثابت

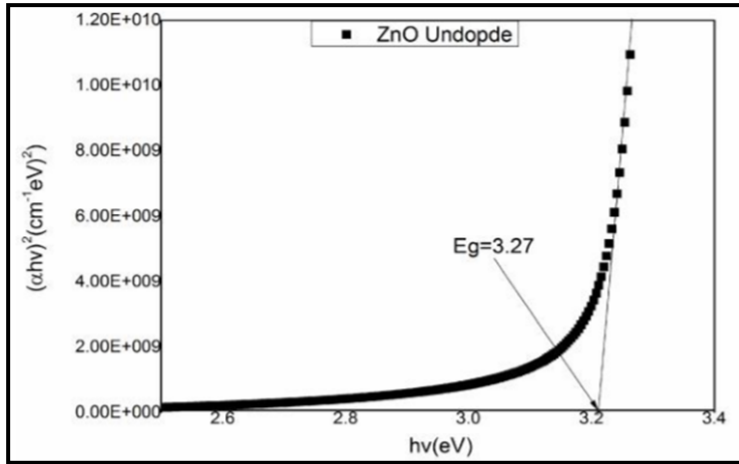
E_g : الفاصل الطاقى وحدته (eV)

$h\nu$: طاقة الفوتون وحدتها (eV)

ويتم تحديد قيمة الفاصل الطاقى عن طريق رسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$ حيث:

$$h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})} \quad (6-II)$$

ونمدد المستقيم أو المماس للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ التي تمثل قيمة الفاصل الطاقى للانتقال المباشر المسموح وهذا ما يحقق المعادلة $(h\nu = E_g)$ [22].



الشكل (12-II): يوضح طيف فجوة الطاقة لأوكسيد الزنك النقي [68].

II-4-1-3- طاقة أورباخ Urbach:

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص الضوئية لطبقة رقيقة، ويمكن وصفها بأنها عبارة عن التذبذبات في قيمة عرض الفجوة الطاقية عند تغير البنية الإلكترونية للمادة [26]، حيث تميز حالة العشوائية في المادة، وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الإمتصاص يعبر عنها بالعلاقة [71]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp. \left(\frac{h\nu}{E_{00}} \right) \quad (7-II)$$

وتكتب العلاقة بالشكل التالي:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (8-II)$$

α_0 : معامل الإمتصاص الذي تكون من أجله قيمة الإمتصاص دنيا.

ويمكن تحديد طاقة أورباخ E_{00} من خلال رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $\ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$

عن طريق حساب ميل المنحنى الناتج $\frac{1}{E_{00}}$.



الفصل الثالث: عرض النتائج التجريبية ومناقشتها



III-1-1 مقدمة

يتضمن هذا الفصل عرض النتائج التجريبية وتفسيرها لدراسة مدى تأثير تغيير التركيز المولي لطبقات رقيقة من أكسيد الزنك على الخصائص الضوئية لهذه الطبقات المرسبة بطريقة الرش بالانحلال الحراري، وقد اعتمدنا في دراسة الخصائص الضوئية على مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لقياس شفافية وإمتصاصية هذه الشرائح ومن ثم تحديد كل من معامل الإمتصاص، الفاصل الطاقى، طاقة اوريباخ، معامل الخمود وكذا سمك الطبقات.

III-2-1 تحديد سمك الطبقات الرقيقة

يستغل قياس سمك الطبقات الرقيقة في تعيين عدة ثوابت ضرورية أخرى مثل: معامل الإمتصاص، الفاصل الطاقى.....، كما يعد أحد أهم معلمات الطبقات الرقيقة ولحسابها استعملنا برنامج (swanepoel). والنتائج المتحصل عليها موضحة في الجدول (III-1)، حيث نلاحظ أن زيادة التركيز المولي للأغشية الرقيقة ترافقه زيادة في سمك هذه الأغشية نتيجة زيادة عدد جزيئات المادة.

التركيز (mol/l)	السمك (nm)
0.1	250.99
0.16	318.68
0.22	450

الجدول (III-1): يوضح قيم سمك الأغشية الرقيقة المحضرة الموافقة لكل تركيز.

III-3-1 تحليل الخصائص الضوئية

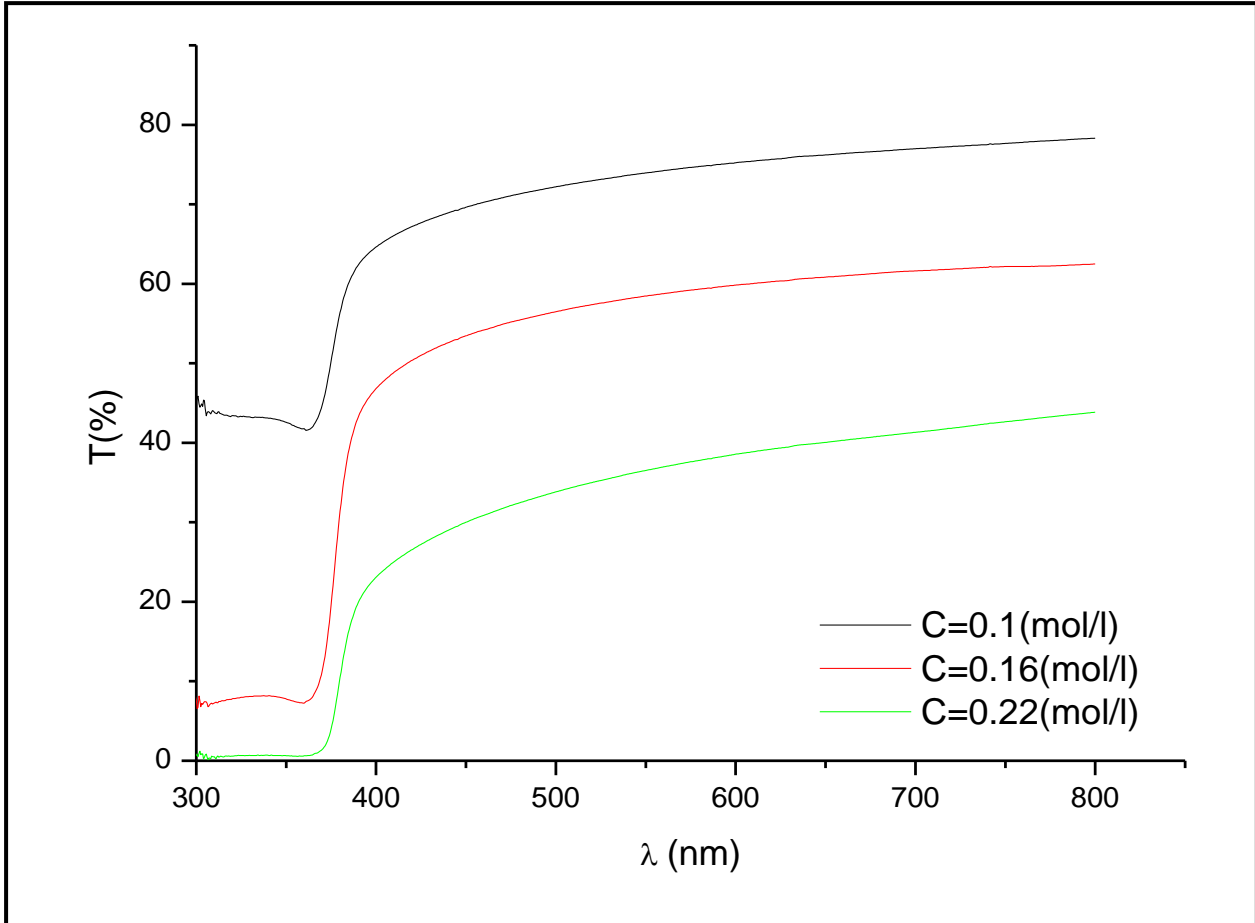
III-3-1-1 النفاذية

نعتمد في دراسة الخصائص الضوئية لطبقات رقيقة من أكسيد الزنك بتركيز مولية مختلفة للمحلول المستعمل على التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية ضمن مجال الأطوال الموجية من (300-800 nm). حيث تحصلنا على منحني تغيرات طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي الموضح في الشكل (III-1)، ف سجلنا زيادة في نفاذية جميع الأغشية الرقيقة مع زيادة الطول الموجي، كما لاحظنا أن أطيف كل العينات المدروسة تتألف من منطقتين:

- المنطقة فوق البنفسجية ($\lambda < 400\text{nm}$): إمتصاص عالي نتيجة إنتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل أما النفاذية فتكون منخفضة و تزداد بشكل حاد عند حافة الإمتصاص الأساسية، وهذا يدل أن المادة عبارة عن نصف ناقل ذو فجوة طاقة واسعة وأن طاقة الفوتونات في المنطقة عالية النفاذية لاتعاني من الإمتصاص [41].

• المنطقة المرئية ($\lambda > 400\text{nm}$): نسجل تغيرا في سلوك نفاذية الأغشية المحضرة مع تغير التركيز المولي لنترات الزنك المستخدم ، حيث تتناقص قيم النفاذية من (78%) عند التركيز (0.1 mol/L) إلى القيمة (43%) عند التركيز (0.22mol/L)، ويعود هذا التناقص إلى زيادة سمك الأغشية كلما زاد التركيز المولي مما يؤدي إلى زيادة امتصاص الفوتونات وبذلك تتناقص النفاذية وهذا ما يتناسب مع قانون (Beer-Lambert)[72].

وبين المنحنى أنه مع اختلاف التركيز المستخدم فقد حصلنا على أغشية رقيقة لأكسيد الزنك تبدي سلوكا بصريا متشابها كما هو الحال في مجموعة الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، مما يدل أن هذه الأغشية تنتمي لهذه المجموعة وتكون صالحة لتطبيقات الخلايا الشمسية لأن المنطقة الفعالة في هذه الاخيرة تقع في المنطقة المرئية[73].

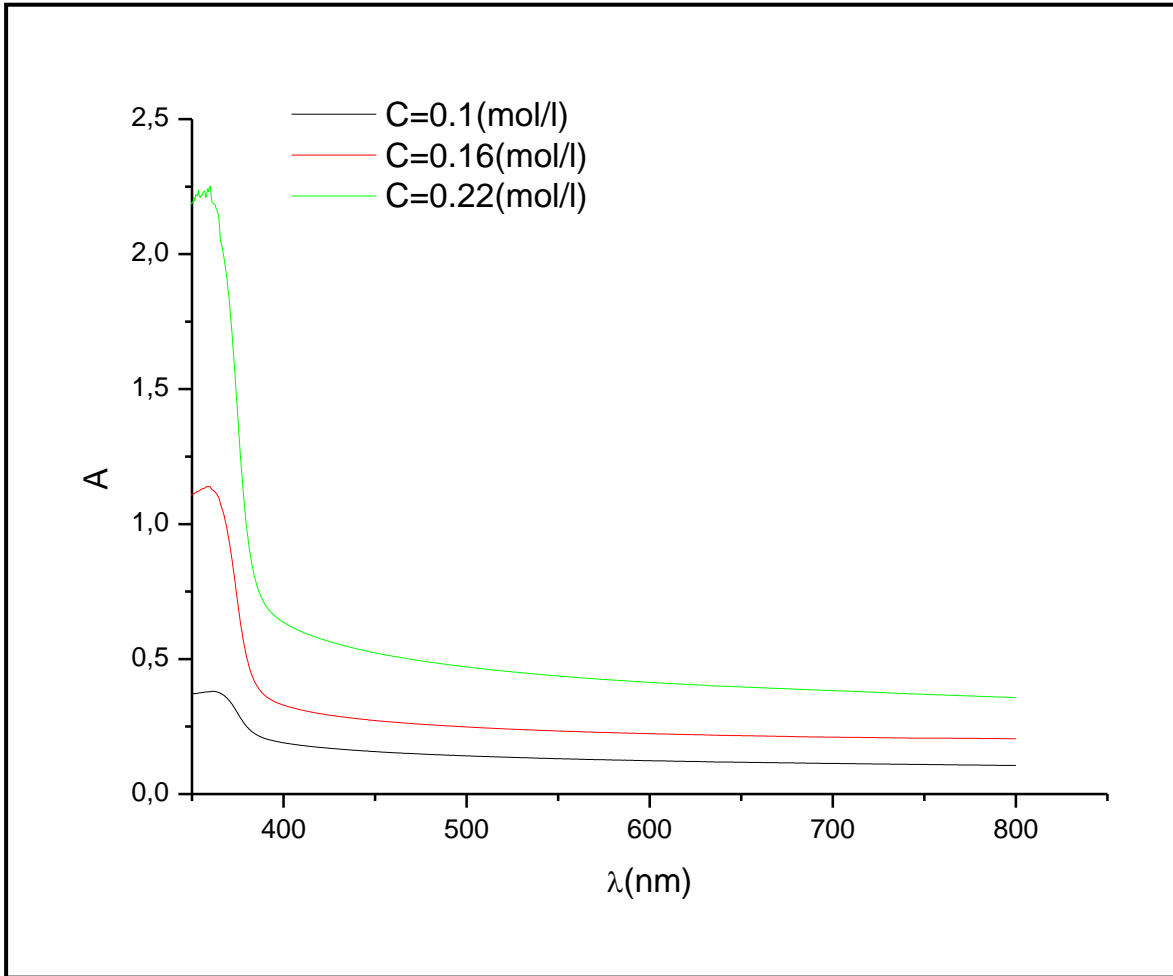


الشكل (1-III): منحنى أطيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك بالتركيز المولية (0.1 mol/l, 0.16 mol/l, 0.22 mol/l)

III-3-2- الإمتصاصية

تمت دراسة أطياف الإمتصاصية بطريقة مماثلة للنفاذية ،و يمثل الشكل (III-2) منحنى تغيرات أطياف الإمتصاصية للأغشية الرقيقة المحضرة بتركيز مولية مختلفة بدلالة الطول الموجي ضمن المدى (300-800nm)، حيث نلاحظ أن الإمتصاصية تبدي سلوكا معاكسا للنفاذية فتأخذ أقصى قيمة لها عند الأطوال الموجية القصيرة وهذا يعود إلى زيادة إمتصاص الأغشية المحضرة لطاقة الفوتونات المسلطة التي تكون مقاربة لطاقة الفجوة الممنوعة، ثم تتناقص بشكل تدريجي بزيادة الطول الموجي وهذا لأن طاقة الفوتونات الساقطة غير كافية لنقل الإلكترونات من عصابة النقل إلى عصابة التكافؤ [74].

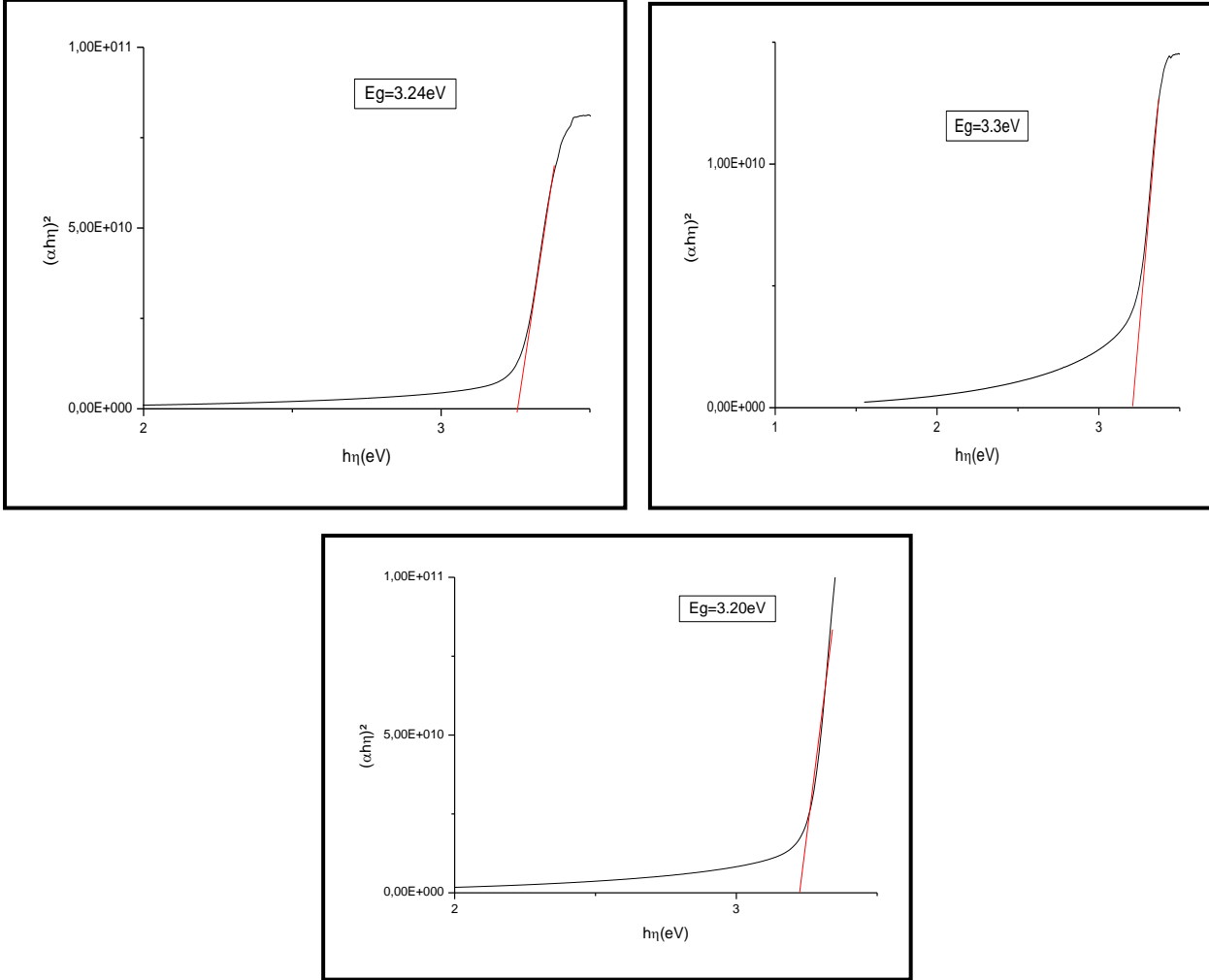
كما نلاحظ أن الإمتصاصية تتزايد بزيادة التركيز المولي للأغشية المحضرة وهذا راجع إلى زيادة عدد الجزيئات فتصبح الطبقة سميكة، وفي هذه الحالة يزداد الإمتصاص وتشتت الضوء في الطبقات الرقيقة ، وتظهر هذه النتائج أنه يمكن إستخدام هذه الأغشية في التطبيقات الكهروضوئية بسبب الزيادة في الإمتصاصية [75].



الشكل (III-2): منحنى أطياف الإمتصاصية للأغشية المحضرة بتركيز مولية مختلفة بدلالة الطول الموجي

III-3-3- تحديد الفاصل الطاقي E_g

وجدنا قيم الفاصل الطاقي للأغشية المحضرة إستنادا إلى علاقة $(\alpha h\nu)^2$ (II-5)، حيث رسمنا منحنيات تغير $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) ونمدد مماس المنحنى ليقطع محور الطاقة عند النقطة $(\alpha h\nu)^2=0$ التي تمثل قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح [76]، كما هو موضح في الشكل (III-3).



الشكل (III-3): منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ لأغشية أكسيد الزنك بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$)

بتركيز مولية مختلفة (0.1 mol/l, 0.16 mol/l, 0.22 mol/l).

الفصل الثالث: عرض النتائج التجريبية ومناقشتها

النتائج التجريبية لقيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بتركيز مولية مختلفة موضحة في الجدول (2-III). وتثبتت هذه النتائج أن قيم الفاصل الطاقي تتناقص مع زيادة تركيز المحلول وتكون محصورة في المجال [3.20eV-3.30eV] وهذا يتوافق مع النتائج الموجودة في دراسات سابقة [77] مما يثبت أن أغشية أكسيد الزنك المحضرة هي اكسيد ناقل شفاف ذات خصائص فيزيائية جيدة.

التناقص في قيمة فجوة الطاقة بزيادة التركيز المولي ربما تفسر بتكوين مستويات طاقة جديدة في فجوة الحزمة الرئيسية بالقرب من عصابة التوصيل [78] كما يمكن أن يكون راجع إلى وجود تشوهات ناتجة عن عدم تبلور المادة بشكل جيد [79].

التركيز (mol/l)	قيم الفاصل الطاقي (eV)
0.1	3.30
0.16	3.24
0.22	3.20

الجدول (2-III): يوضح قيم الفاصل الطاقي للأغشية المحضرة.

III-3-4- تحديد طاقة أورباخ E_{00}

قمنا بتحديد قيمة طاقة أورباخ أو ما يعرف بعرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة وتتعلق بطيف الإمتصاص من خلال رسم منحنى تغيرات $(\ln\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ الذي معادلتها موضحة في الفصل الثاني (8-II) حيث يمثل مقلوب ميل المنحنى الناتج قيم طاقة أورباخ

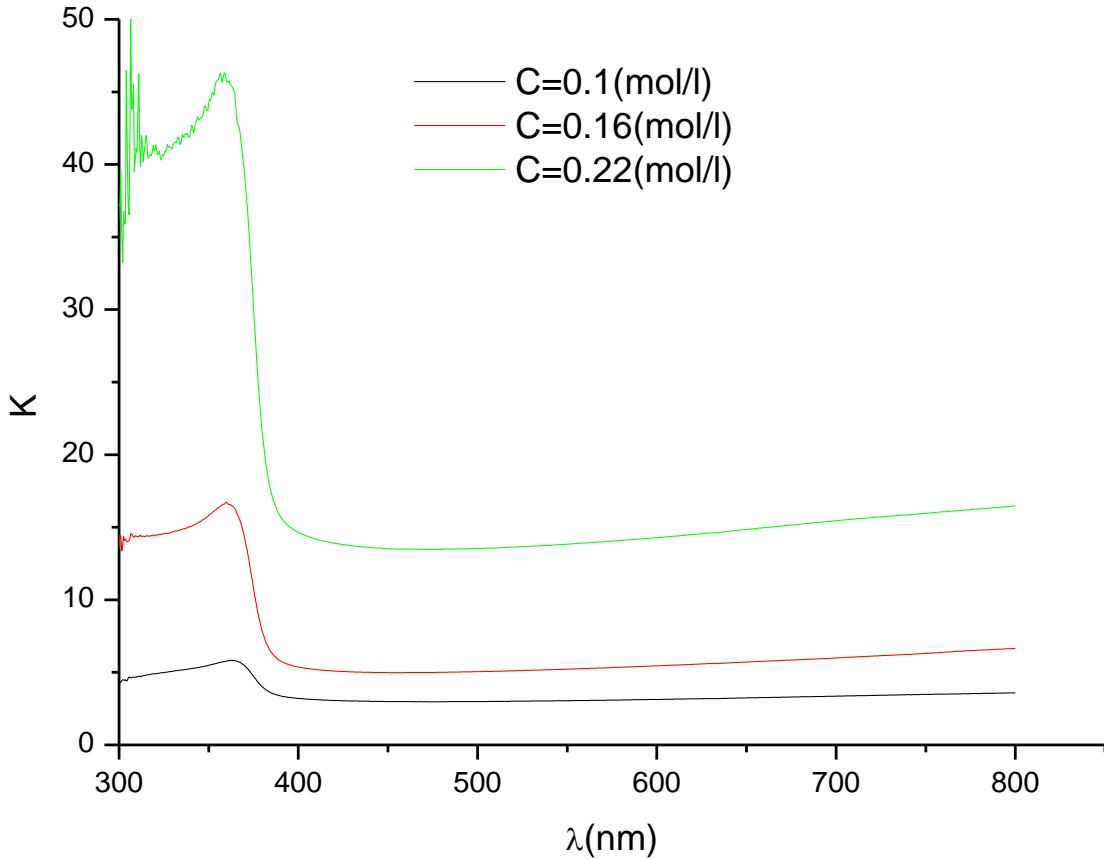
الجدول (3-III) يوضح قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بتركيز (0.1 mol/L، 0.16 mol/L و 0.22 mol/L)، حيث نلاحظ أن قيمة طاقة أورباخ تزداد بزيادة التركيز المولي نتيجة زيادة عرض عصابات المستويات الموضعية مما أدى إلى تناقص قيمة الفاصل الطاقي إذ أن العلاقة بينهما هي علاقة عكسية حيث تمثل طاقة أورباخ ذيل عرض عصابة النقل وعصابة التكافؤ أما الفاصل الطاقي فهو فرق الطاقة بين ذبول العصابات [80].

التركيز (mol/l)	قيم طاقة اورباخ (meV)
0.1	322
0.16	324
0.22	333

الجدول (3-III): يوضح قيم طاقة اورباخ بدلالة التركيز المول

III-3-5- تحديد معامل الخمود K

تم تحديد معامل الخمود K لأغشية أكسيد الزنك المحضرة وفق العلاقة الموضحة في الفصل السابق (II-4)، يمثل الشكل (III-5) منحنى تغيرات معامل الخمود بدلالة الطول الموجي للأغشية المحضرة بتركيز مولية مختلفة، ويبين المنحنى أنه مهما تغير التركيز فإن معامل الخمود يتغير بدلالة الطول الموجي بنفس الصورة، حيث يكون ذو قيمة كبيرة عند منطقة الطيف فوق البنفسجي وهذا يدل على زيادة الامتصاصية في هذه المنطقة أي حدوث انتقالات إلكترونية مباشرة، ثم يتناقص تدريجياً حتى يصل إلى أدنى قيمة له عند حافة الامتصاص ويتواصل تزايد معامل الخمود بوتيرة ضعيفة في المجال المرئي. كما نلاحظ أيضاً أن معامل الخمود K يتزايد بزيادة التركيز المولي مما يدل على أنه يتعلق بسمك الغشاء المحضر فكلما زاد السمك يزداد مقدار توهين الأشعة فوق البنفسجية.



الشكل (III-5): منحنى تغيرات معامل الخمود لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بتركيز مولية مختلفة بدلالة الطول الموجي.



خاتمة عامة



تضمن هذا البحث دراسة بعض الخصائص الفيزيائية المتمثلة في الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بتراكيز مولية مختلفة ، حيث تم ترسيب هذه الطبقات على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة 370°C بطريقة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري التي أثبتت نجاحها وكفائتها في تحضير الأغشية الرقيقة رغم بساطتها، حيث إستعملنا نترات الزنك كمصدر للزنك بتراكيز مولية مختلفة (0.1mol/l, 0.16mol/l, 0.22mol/l)

تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية المحضرة بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية والمرئية من خلال تسجيل طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (300-800nm)، بينت هذه النتائج أن نفاذية الأغشية المحضرة تتراوح بين (43%-78%) حيث تتناقص بزيادة التركيز المولي وهذا بسبب زيادة سمك الطبقات وبالتالي زيادة تشتت الفوتونات في الطبقة، حيث أن الطبقة الأكثر سماكة تمتلك نفاذية أقل.

أما قيم الامتصاصية فقد أبدت سلوكا معاكسا للنفاذية إذ تتزايد بزيادة التركيز المولي للأغشية المحضرة وهذا راجع إلى زيادة عدد الإلكترونات الحرة التي تعمل على إمتصاص الفوتونات فننتقل من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي اعلى.

بالنسبة لقيم الفاصل الطاقي E_g فقد شهد تغيرا تبعا لتغير التركيز المولي إذ تتراوح قيمته بين (3.20eV-3.30eV) حيث تتناقص مع زيادة التركيز المولي بسبب تكوين مستويات في فجوة الطاقة الرئيسية بالقرب من عصابة التوصيل ، أما طاقة أورباخ فوجدنا أنها تتراوح بين (322meV-333meV)، إذ تتزايد بزيادة التركيز المولي نتيجة تناقص الفاصل الطاقي إذ أن العلاقة بينهما هي علاقة عكسية ، وبحساب سمك الأغشية الرقيقة وجدنا أنه يزداد بزيادة التركيز المولي للأغشية الرقيقة.

نستنتج مما سبق أن الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة حساسة لتغير التركيز المولي لهذه الأغشية.

لقد إقتصر هذا العمل على دراسة تأثير تغير التركيز المولي على الخصائص الضوئية لأغشية أكسيد الزنك، في حين أنه يوجد عوامل أخرى قد تؤثر على خصائص هذه الأغشية مثل التغير في زمن الترسيب أو درجة الحرارة أو التطعيم حيث يمكن إستعمال تقنيات جديدة للتعرف على التغيرات التي تبديها الأغشية.



المراجع



- [1] س. بن عمر، " دراسة الخواص الفيزيائية لطبقات رقيقة من أكسيد الزنك المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، (2016)
- [2] خ. شدالة، " دراسة الخصائص الفيزيائية لطبقات رقيقة لأكسيد الزنك المطعم باللانثوم مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، (2016).
- [3] R Ueda and J.B Millin, Grystal Growth and characterization, McGraw-Hill, (1975).
- [4] ك. مصطفى كاظم، " الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (V : ZnO)", رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، (2012) .
- [5] غ. سرحان أحمد الدليمي، " تحضير أغشية رقيقة من صبغة ليزيرية ومطعمة بالبولىمر و قياس سمكها" ،مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية ، المجلد 25 ، العدد2، (2012)
- [6] ح.خنفر، "دراسة الخواص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي (ZnO) المحضرة بطريقة رذاذ الإنحلال الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح،(2020).
- [7] M.D.Olvera, H.Gomez, A.Maldonald, Doping vacuum Annealing and thickness effect on the physical properties of zinc oxide films deposited by spray pyrolysis,Solar Energy Materials and Solar celles 91(2007) 1449.
- [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] ن.نقودي،" دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير SnO₂ المطعمة بالنيكل Ni والمرسبة بتقنية الرش الحراري الكيميائي"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2018).
- [10] ع.مدخل، "ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس المحضرة بطريقة التريذ البلازمي المغناطيسي المستمر"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2019).
- [11] G.M. Nam, M. S. Kwon, Al-doped ZnO via Sol-Gel Spin-coating as a Transparent Conducting Thin Film, Journal of Information Display, Vol. 10, N 1, March (2009)
- [12] H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada ,Thin Solid Films, 236,27, (1993).
- [13] ر. عبد الله منيف، ر. عبد الوهاب إسماعيل، ص. جاسم محمد، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي"،(2012).
- [14] م. بن خالد، " دراسة بعض الخواص البصرية للأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30 ، العدد 6 ،(2012).

- [15] أ. زيد عبد، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، (2012).
- [16] A. B, Azzoum, "Etude des couche minces du monoxyde nickel NiO", Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2014).
- [17] L. Youssef , "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces Conductrices Et Transparentes Pour Les Cellules Solaire De Type Tco/Zns/Cis" ,Mémoire De Magister ,Universite Des Sciences Et Technologie D'oran, (2011).
- [18] M. G. Youssef , " Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces Conductrices " .
- [19] K. BADEKER, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Met allie Compounds , Ann. Phys. Vol22, p749, (1907).
- [20] Guettaf Iman Sara , Mémoire de master , "Etude des proprietes des couches minces de ZnO déposées par Spray ultrasonique ,L'effet de la molarité" .Universté Med Khider Biskra ,(2015).
- [21] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karthikeyan "Li-SnO₂ anodes for lithium rechargeable batteries " Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto,(2000).
- [22] ع.دقة، ط. مصباحي، "تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل NiO المطعم بالحديد Fe"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2017).
- [23] س. قنفود، ع. سعيدان، "دراسة الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المشوب بالمغنيسيوم (Mg)"، مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، (2020).
- [24] T. K. SUBRAMANYAM, B . SRINIVASULU and S. UTHANNA, Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures , Crystal Reserch Technology, vol 35,p 1193-1202, (2000).
- [25] ر. صديق عبد الستار الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية Ni(1-x)ZnxO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، (2011).
- [26] خ. بن ساسي، ن. مبروكي، "دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية و الكهربائية لطبقات اكسيد النيكل"، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2017).
- [27] R. Z. Hadi ,A. S. Salih, A Studing Of the Optical Properties Of ZnO thin film doped (ZnO)_{1-X}(SeO₂)_X By (Sol-Gel spin coating), Kirkuk Université Journal, vol12, No 1, (2017).
- [28] ع.مريم، "دراسة خصائص تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية"، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2017).

- [29] J. Workman Jr, The Handbook of Organic Compounds, Three-Volume Set: NIR, IR, R, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants, Academic Press, p1493, (2000).
- [30] س. ربيعي، أ. طيار، "تحضير ودراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشرائح الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2020).
- [31] ح. شهاب عبد، "تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من النوع CdS ،". Cu₂S مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد، جامعة تكريت، العراق، (2011).
- [32] M. Fukuda, Optical Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, Now York, (1998).
- [33] م. عيسى منصور، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :Cu) المحضرة بطريقة APCVD"، المجلة الأردنية للفيزياء، المجلد 5، العدد 2، جامعة الموصل، العراق، (2012).
- [34] م. حريز بلقاسم، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2014).
- [35] M.Mesrouk, "Etude d'uneélectrode tri-couches à base de TCO /Métal/TCO pour une cellule solaire organique", Mémoire De Magister, Université tizi –ouzou, (2013).
- [36] S. Fay, " L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires",Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [37] د. بومدين، "تحضير وتحليل المواد النانوية لكبريت الزنك ZnS"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2019).
- [38] ك. زناتي، "دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم والمطعم بالألمنيوم والمغنيزيوم المحضرة بتقنية الصول جال"، مذكرة ماستر، جامعة أم البواقي، (2016).
- [39] A. Hafdallah, "Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique", Mémoire de Magister, Université de Constantine1, Constantine,(2007).
- [40] ع. عثمان حمود العيوش، "دراسة الخصائص الضوئية لطبقات رقيقة من أكسيد الزنك/فضة/أكسيد الزنك"، رسالة ماجستير، جامعة البعث، سوريا، (2018).
- [41] ي. قادي، ز. حريز عبد القادر، "دراسة تأثير (Sr) على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2018).
- [42] إ. بالطيب، "دراسة الخواص البنيوية،المورفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة،(2019).
- [43] H.Lekiket,Diplôme de Majister, Universite de constantine, Algérie (2008).
- [44] Z.Sofiani, Thésede Doctorat, université IbenTofail, Maroc (2007).

[45] م.معلم، د.بخوش، "تأثير مذبذبات مختلفة على الخصائص الضوئية لشرائح رقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش مع الإنحلال الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة تبسة، (2020).

[46] إ.قلاعي، "تحضير وتوصيف أغشية أكسيد الزنك الرقيقة النقية والمطعمة بالحديد بتقنية الرش بالإنحلال الحراري وأغشية أكسيد الزنك النانوية بالطريقة الكيميائية"، مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، (2021).

[47] B. Amrani, Thésede magister, universitédes science et de la technologie d'Oran, Algérie (2003).

[48] N. Bouhssira, "Elaboration Des Films Minces D'oxyde De Zinc Par Evaporation Et Par Pulverisation Magneton Et Etude De Leurs Proprietes", Thèse De Doctorat , Université Constantine 1,(2013).

[49] م.معلم، د.بخوش، تأثير مذبذبات مختلفة على الخصائص الضوئية لشرائح رقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش مع الإنحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة تبسة، 2020

[50] ب.مروة، د.نبيلة"درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)" مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2017).

[51] K.L.Chopra ، "Thin Films Phenomena"، McGraw – Hill Book Company،New York , (1969).

[52] O. Daranfad, , thèse de magister, université de Constantine, Algérie (2010).

[53] A. Rahal. "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires" . Université d'El oued . (2013).

[54] I. Guesmi, "Dépôt De Couches Minces De Cuivre Sur Substrats Polymère De Formes Complexes Par Pulvérisation Cathodique Magnétron Avec Ionisation De La Vapeur",Thèse de Doctorat, Université Paris Sud – Xi,(2011).

[55] N.Attaf, "Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt couches minces de a-si: H" , thèse de Doctorat , Université de Constantine1 , Algeria , (2003).

[56] ح. مهي، ع. إيمان، "دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف (Spin Coating)" ، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي،(2019) .

[57] K. Fouad, "Elaboration de couches mines ZnO par aplatation laser et caracterisation physique", these de doctorat, universite freres mentouri , constantine, (2015).

[58] R. Gheriani, Thèse de Doctorat D'Etat, (2445).

- [59] L. I. Popova, M. G. Michailov, V. K. Gueorguiev, A. Shopov, Elsevier.186, 259-262 (1990).
- [60] E. "Charef, Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO".
- [61] م. بان خالد، "دراسة بعض الخواص البصرية و الكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري" مجلة الهندسة و التكنولوجيا، (2012)، المجلد 30 ، العدد 6. مجلة الهندسة و التكنولوجيا، (2012).
- [62] J. JacquesBessot, S. Audisio, Techniques De L'ingénieur; Traitement De Surface M5,1655-1660, (1989).
- [63] ل. سقني، " تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe) "، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة حمه لخضر ، الوادي (2016).
- [64] ر. احمد علي، تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية ($\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$) الرقيقة، جامعة ديالى، العراق، 2014
- [65] ش. دروج، س. خذري، " تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز و عددا لطبقات " مذكرة ماستر أكاديمي، فرع الفيزياء، جامعة محمد خيضر، بسكرة، (2020).
- [66] A.Taabouche , "Etude Structurale Et Optique De Films Minces Zno Elaborés Par Voie Physique Et/Ou Chimique ",Thèse Doctorat , Université Frères Mentouri Constantine ,(2015)
- [67] Frank A. Settle, Prentice Hall, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry",U.S.A, (1997).
- [68] Meriem BOUHENNI, "Structural and opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis(hom mad),for the Degree of Master.
- [69] L. Baghriche, "Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri,(2015).
- [70] S. Marouf, A. Beniaiche, H. Guessas, A. Azizi, Morphological, Structural and optical properties of ZnO Thin films deposited by dip coating method, Materials Research, Vol.20, No.1, (2017).

[71] S. benhamida, J. Podder, caractérisation des couches minces d'oxyde de Nickle (NiO) Elaboré par spray pyrolyse, these de doctorat, Universite Mohamed Khider, Biskra, (2018).

[72] S.Boulmelh, "Elaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse", Mémoire magister, université de frères Mentouri constantine,(2015).

[73] M. Funaki, Y. Ando, R. Jinnai, A. Tachibana and R. Ohno, "Development of CdTe detectors in Acrorad",Acrorad Co. Ltd ,(2116).

[74] S. J. Mohammed, R. Q. Abid Al-ameer, study the doping effect of Nickel on some the structural and optical properties of (CuO) thin, J. Diyala for pure sciences, Vol. 12, No. 1, p. 60-76, (2016).

[75] S. Yilmaz, E. McGlynn, E. Bacaksız, J. Cullen, R. K. Chellappan, Structural, optical andmagnetic properties of Ni-doped ZnO micro-rods grown by the spray pyrolysis method,Chemical Physics Letters, 525–526, 72-76, (2012).

[76] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., 8-10 (1972) 569.

[77] بومعيزة عيسى، " تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لأوكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بعنصر الرصاص (Pb) "، أطروحة دكتوراه ، جامعة الأخوة منتوري قسنطينة.

[78] S. Haffas, M. Berak, "Caractérisation des couches minces $Co_3O_4 :Cu$ élaborée la technique spray pneumatique", Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Beskra(2020).

[79] A. HAFDALLAH, K. DERRAR, M. S. AIDA, and N. ATTAF, Afrique Sci, 12 (2016)

[80] Boubaker Benhaoua a, Achour Rahal a, Said Benramache b, The Structural, optical and electrical properties of nanocrystalline ZnO:Al thin films, journal homepage: www.elsevier.com/locate/superlattices.



RESUME



Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces de ZnO à différentes concentrations (0.1mol/l, 0.16mol/l, 0.22mol/l), par la méthode de spray pyrolyse sur des substrats de verre chauffés ($370C^{\circ}$), l'objectif de notre travail est l'étude d'effet de variation la concentration de nitrate de Zinc sur les propriétés optique des couche mince ZnO.

Les propriétés optique a été réalisée dans la gamme des longueurs d'onde (300-800nm) a l'aide de spectroscopie UV- visible, les résultats montré que la transmittance diminue avec l'augmentation de concentration des couche, l'absorption varie inversement avec la transmittance, le gap optique dans l'intervalle [3.20eV-3.30eV], l'énergie d'urbach varie entre [333meV-322meV].

Mots clés: oxydes transparent conducteur- oxyde de Zinc- spray pyrolyse- concentration - spectroscopie UV-visible



ABSTRACT



abstract

In This work, we have prepared ZnO thin films with different concentration (0.1mol/l, 0.16mol/l, 0.22mol/l), by the spray paralyse technique, deposited on glass substrates heated (370C°), the objectif of our work is to study the effect of values concentration Zinc nitate on the optical proprieties of ZnO thin films.

The Optical proprieties study was carried out in the wavelength range (300-800nm) using a UV-visible spectroscopy, The result showed that transmittance decrease with increasing concentration, absorption varies inversely with the transmittance, the energy gap in the range [3.14eV-3.30eV], the urbach energy varies between [333eV-322eV.] .

Key words: transparent conductive oxide- Zinc oxide- spray paralysis technique- concentration- spectroscopy UV-visible



المخلص



قمنا في هذا العمل بتحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك بتركيز مختلفة (0.1mol/l, 0.16mol/l, 0.22mol/l) بطريقة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري على ركائز زجاجية مسخنة (370°C)، الهدف من العمل هو دراسة تأثير تغير تركيز نترات الزنك على الخصائص الضوئية لأغشية أكسيد الزنك.

تمت الدراسة الضوئية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-800 nm) باستخدام جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية، وقد أظهرت النتائج أن النفاذية تتناقص مع زيادة التركيز ، الإمتصاصية تتغير عكسيا مع النفاذية ، قيم الفاصل الطاقى تتراوح بين [3.20eV-3.30eV] ، و طاقة أورباخ محصورة بين [333meV-322meV].

الكلمات المفتاحية: الأكاسيد الناقلة الشفافة- أكسيد الزنك- الرش بالإنحلال الحراري- التركيز المولي- مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.