



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي - تبسة -

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعية والحياة

قسم: علوم المادة

مذكرة

مقدمة: قبول شهادة الماستر

الميدان: علوم المادة

الشعبة: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

العنوان

**تحضير و دراسة تأثير التطعيم بالنحاس (Cu) على
الخصائص البنيوية والضوئية لشرائح أكسيد الزنك (ZnO)**

من طرف الطالب

مطروح أحمد

أمام اللجنة المناقشة

رئيسا	جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي	أستاذ تعليم عالي	حفظ الله عبدالقادر
مؤطرا	جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي	أستاذ محاضر - أ-	فردى عبد الحميد
ممتحنا	جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي	أستاذ تعليم عالي	هريمي لعبيدي

السنة الجامعية: 2026/2025



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي - تبسة -
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعية والحياة
قسم: علوم المادة

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة الماستر

الميدان: علوم المادة

الشعبة: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

العنوان

تحضير و دراسة تأثير التطعيم بالنحاس (Cu) على الخصائص البنيوية والضوئية لشرائح أكسيد الزنك (ZnO)

من طرف الطالب

مطروح أحمد

أمام اللجنة المناقشة

رئيسا	جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي	أستاذ تعليم عالي	حفظ الله عبد القادر
مؤطرا	جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي	أستاذ محاضر -أ-	فردى عبد الحميد
ممتحنا	جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي	أستاذ تعليم عالي	هريسى لعبيدي

السنة الجامعية: 2026/2025

ملخص

في هذا العمل قمنا بتحضير شرائح رقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) غير مطعمة و شرائح أخرى مطعمة بالنحاس (2% و 4% و 6% وزنا) بطريقة الرش مع الانحلال الحراري على ركائز من الزجاج (400 °C). الخصائص البنيوية للشرائح درست بإنعراج الأشعة السينية بينما إستخدمنا مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لدراسة الخصائص الضوئية، الشرائح المحضرة متعددة التبلور لبنية سداسية (ويرتزاييت). ثوابت الشبكة والقطر الحبيبي وكثافة الإنخلاعات في الشرائح قد تم حسابها. الشرائح تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي (70%-80%) وتتناقص تدريجيا مع زيادة تطعيم بالنحاس . قيم الفاصل الطاقى تتغير ما بين (3.21eV-3.26eV) ويتناقص بصفة طفيفة مع زيادة نسبة تطعيم. الفاصل الطاقى يتناسب عكسيا مع طاقة أورباخ وبالتالي زيادة العشوائية في الشرائح مع زيادة نسبة التطعيم.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، التطعيم بالنحاس، شرائح رقيقة، الرش الكيميائي مع الإنحلال الحراري، الشفافية ، إنعراج الأشعة السينية .

Abstract

In this work, pure and Cu-doped ZnO thin films (2, 4 and 6 wt.%) were prepared by spray pyrolysis and deposited on glass substrates at 400°C. The structural properties of the films were characterized by X-ray diffraction, while UV-Visible spectroscopy was used to study their optical properties. The prepared films are polycrystalline with hexagonal structure (wurtzite). The crystal parameters, grain size, and dislocation density were calculated. These films exhibit high transparency (70%–80%) in the visible range, which gradually decreases with increasing copper doping concentration. The optical band gap varies between 3.26 eV and 3.21 eV and slightly decreases with increasing doping concentration. The optical band gap varies inversely with the Urbach energy, indicating an increase of the disorder in the films with increasing doping concentration.

Key-words: ZnO, Copper doping, Thin films, Spray pyrolysis, Transmission, XRD.

Résumé

Dans cette étude, nous avons préparé des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) non dopées et dopées par cuivre (Cu) (2 %, 4 % et 6 % pds) par la méthode de spray pyrolyse déposées sur des substrats de verre (400 °C). Les propriétés structurales des couches ont été caractérisées par la diffraction de rayons X alors que nous avons utilisé la spectroscopie UV-Visible pour étudier les propriétés optiques. Les couches préparées sont polycristallines de structure hexagonale (wurtzite). Les paramètres cristallins, la taille des grains et la densité des dislocations ont été calculées. Ces couches ont une transparence élevée (70%-80%) dans le domaine du visible et elle diminue progressivement avec l'accroissement du taux de dopage en cuivre. Le gap optique varie entre 3,26 eV et 3,21 eV et diminue légèrement avec l'accroissement du taux de dopage. Le gap optique varie inversement avec l'énergie d'Urbach et donc l'accroissement de désordre dans les couches avec le taux de dopage.

Mots Clés: ZnO, Dopage en cuivre, Couches minces, Spray pyrolyse, Transmittance, DRX.

إهداء

إلى أصحاب الفضل الأول والأخير

أمي الغالية وأبي العزيز رحلتي هذه لم تكن لتتكمّل لولا دعواتكما المستمرة وحبكما الذي كان يدفعني للأمام كلما شعرت بالتعب هذا النجاح هو نجاحكما أولاً.

إلى عائلتي التي أعتر بها

إخوتي وأخواتي وكل من ساندني من قريب أو بعيد شكراً لأنكم كنتم دائماً معي.

إلى رفقاء الرحلة والأيام الطويلة

أصدقائي وزملائي الأعزاء من شاركوني لحظات القلق والضغط، ولحظات الأمل والفرح في أروقة الجامعة والمختبرات. شكراً على كل ذكرياتنا الجميلة ومساعدتكم الصادقة.

إلى من علموني حرفاً

أساتذتي الأفاضل شكراً على وقتكم وتوجيهاتكم الصبورة طوال مسيرتي الدراسية

إلى الجميع دون استثناء.

شكراً لأنكم كنتم جزءاً من مشواري لنيل هذه الشهادة .

الشكر والعرفان

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على رسول الله صل الله عليه وسلم.
اللهم اجعل عملي فلاحاً ونجاحاً وأخرجني من ظلمات الجهل وأكرمني بنور العلم
والمعرفة.

أنا أضع اللمسات الأخيرة لمذكرتي في الماستر أتوجه بالشكر و الامتنان الجزيل
والكبير إلى أستاذي الفاضل الدكتور فردي عبد الحميد على وقته وجهده المبذول
والدعم الكبير الذي قدمه لي بناء هذا البحث، أدعو الله أن يحفظه ويمتعه بالصحة
والعافية دائماً.

كما أتقدم إلى أعضاء لجنة المناقشة المحترمين الأستاذ "حفظ الله عبد القادر"
(رئيساً) والأستاذ "هريسي لعبيدي" (ممتحناً) لتفضلهم بقبول مناقشة هذا العمل
ومراجعته.

لا يفوتني أن أشكر جميع أساتذتي الأفاضل في قسم علوم المادة على كل ما بذلوه
معنا من جهود طيلة هذه السنوات الدراسية.

وفي النهاية عذراً لمن زلّ به قلبي سهواً أو تقصيراً وشكراً ملؤها الامتنان لكل
القلوب النبيلة التي أعانتني وسامحتني وجعلت من هذه الفترة محطة للخير
والعطاء.

الفهرس

I	ملخص
II	Abstract
III	Résumé
IV	إهداء
V	الشكر والعرفان
VI	قائمة الأشكال
VII	قائمة الجداول
VIII	قائمة الرموز
IX	المقدمة المقدمة

الفصل الأول : عموميات حول الشرائح الرقيقة والأكاسيد الناقلة و الشفافة

1.1	الأكاسيد الناقلة و الشفافة
1.1.1	تاريخها
2.1.1	تعريفها
3.1.1	تصنيف المواد
4.1.1	مميزات الأكاسيد الناقلة و الشفافة:
5.1.1	خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة
أ-	الخصائص الكهربائية
ب -	الخصائص الضوئية
6.1.1	تطبيقات الأكاسيد الناقلة و الشفافة
2.1	الشرائح الرقيقة
1.2.1	تاريخها
2.2.1	تعريفها
3.2.1	مبدأ ترسيب الشرائح الرقيقة
4.2.1	الآليات الفيزيائية لتشكيل و نمو الشرائح الرقيقة

- 5.2.1 طرق ترسيب الشريحة الرقيقة 8
- II. الطرق الفيزيائية 9
- التبخير في الفراغ 9
 - الاستئصال بالليزر 10
 - الرش المهبطي 11
- II. الطرق الكيميائية 12
- تقنية محلول - هلام 12
 - أ. الترسيب بالغمس 12
 - ب. الترسيب بالدوران 12
 - تقنية الرش الانحلال الحراري 13
 - الترسيب الكهربائي 14
 - الترسيب الكيميائي للبخر 14
 - أ. الترسيب الكيميائي للبخرة بواسطة البلازما 15
 - ب. الترسيب الكيميائي للبخرة تحت ضغط منخفض 15
 - ج. الترسيب الكيميائي للبخرة في فراغ عالي 15
- 3.1 مفاهيم حول أكسيد الزنك 16
- 1.3.1 الخصائص الفيزيائية لأكسيد الزنك 16
- أ. البنية البلورية 16
 - ب. البنية الإلكترونية 17
 - ج. الخصائص الضوئية 18
 - د. الخصائص الكهربائية 18
- 2.3.1 تطعيم أكسيد الزنك 19
- التطعيم بالنوع n 19
 - التطعيم بالنوع p 19
- 3.3.1 العيوب البلورية لأكسيد الزنك 20
- 4.3.1 تطبيقات شرائح أكسيد الزنك 21

الفصل 2: تحضير الشرائح و تقنيات التحليل المستخدم

- 1.2 عناصر التركيب المكونة لتقنية الرش مع الانحلال الحراري 24
- 2.2 وصف تقنية ترسيب الشرائح 25

25.....	3.2 مراحل تحضير الشرائح الرقيقة.
25.....	1. تحضير المحلول
26.....	2. إختيار ركيزة الترسيب وتحضيرها
27.....	4.3 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لخلات الزنك
28.....	5.2 شروط العمل التجريبي
29.....	6.2 دراسة الخصائص البنيوية
29.....	1.6.2 حيود الاشعة السينية
29.....	2.6.2 مبدأ عمل التقنية
30.....	3.6.2 جهاز الاشعة السينية
32.....	4.6.2 تحديد الخصائص البنيوية
32.....	(1) ثوابت الشبكة
32.....	(2) القطر الحبيبي
33.....	(3) كثافة الانخلاعات وعدد البلورات
33.....	(4) الإجهادات
33.....	7.2 دراسة الخصائص الضوئية
34.....	1.7.2 مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية
35.....	2.7.2 تحديد الفاصل الطاقى
36.....	3.7.2 تحديد طاقة أورباخ ($\gamma\rho\beta\alpha\chi\eta$)
37.....	4.7.2 معامل الامتصاص
37.....	5.7.2 قياس سمك الشرائح

الفصل الثالث : النتائج التجريبية و مناقشتها

41.....	مقدمة
41.....	1.3 دراسة تأثير نسبة التطعيم بالنحاس على الخصائص البنيوية
42.....	1.1.3 البنية البلورية وإتجاه النمو البلوري
44.....	2.1.3 ثوابت الشبكة البلورية
45.....	3.1.3 القطر الحبيبي

45	4.1.3 كثافة الانخلاعات وعدد البلورات.....
46	5.1.3 الإجهادات
46	2.3 الخصائص الضوئية.....
46	1.2.3 دراسة نفاذية (شفافية) الشرائح.....
47	1. الفاصل الطاقى (عرض العصابة الممنوعة).....
48	2. طاقة أورباخ (دراسة العشوائية).....
53	خلاصة عامة.....
56	المراجع.....

قائمة الأشكال

الفصل الأول : عموميات حول الشرائح الرقيقة والأكاسيد الناقلة و الشفافة

- الشكل 1.1: مخطط مبسط يظهر نطاقات الطاقة للإلكترونيات في المعادن، أنصاف النواقل، والعوازل 2
- الشكل 2.1: مخطط الظواهر الضوئية الثلاثة (النفذية والامتصاصية والانعكاسية) 5
- الشكل 3.1: رسم تخطيطي يوضح تموضع الذرات على الركيزة 7
- الشكل 4.1: رسم تخطيطي يوضح تقارب مجموعات النوي والالتحام على الركيزة 8
- الشكل 5.1: الطرق المختلفة لنمو الشرائح 8
- الشكل 6.1: مخطط طرق ترسيب الأغشية الرقيقة 9
- الشكل 7.1: رسم توضيحي لتقنية التبخير في الفراغ 9
- الشكل 8.1: رسم توضيحي لتقنية الاستئصال بالليزر 10
- الشكل 9.1: رسم توضيحي لتقنية الرش المهبطي 11
- الشكل 10.1: رسم توضيحي لتقنية الترسيب بالغمس 12
- الشكل 11.1: رسم توضيحي لتقنية الترسيب بالدوران 13
- الشكل 12.1: رسم توضيحي لتقنية الرش الانحلال الحراري 13
- الشكل 13.1: رسم تخطيطي لطريقة الترسيب الكهربائي 16
- الشكل 14.1: رسم تخطيطي لتقنية الترسيب الكيميائي للبخرة 16
- الشكل 15.1: أكسيد الزنك على شكل مسحوق 16
- الشكل 16.1: بلورة أكسيد الزنك 17
- الشكل 17.1: البنى البلورية لأكسيد الزنك 17
- الشكل 18.1: التركيب البلوري لبنية سداسية متراسة لأكسيد الزنك 17
- الشكل 19.1: بنية عصابات الطاقة لأكسيد الزنك 18
- الشكل 20.1: رسم تخطيطي لعصابة الطاقة في الحالة النقية (أ) والحالة المطعمة (ب) 20
- الشكل 21.1: مختلف الطبقات المكونة للخلية الشمسية 21
- الشكل 22.1: مبدأ عمل مستشعر الغاز 22
- الشكل 23.1: رسم تخطيطي LED على أساس طبقات أنصاف النواقل 22

الفصل 2: تحضير الشرائح و تقنيات التحليل المستخدم

- الشكل 1.2: عناصر التركيب المكونة لتقنية الرش مع الانحلال الحراري 24
- الشكل 2.2: صور للمحلول المجفف بالنسب تطعيم مختلفة 26
- الشكل 2.2: خلاصات الزنك ثنائي الهيدرات 28
- الشكل 3.2: كلوريد النحاس ثنائي الهيدرات 28
- الشكل 4.2: مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية 30
- الشكل 5.2: بطاقة JCPDS N° 36-1451 لمركب ZnO 31
- الشكل 6.2: جهاز اعراج الأشعة السينية المستخدم 31
- الشكل 7.2: طريقة تحديد عرض منتصف القمة 32
- الشكل 8.2: رسم تخطيطي يبين مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية 34
- الشكل 9.2: جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمخبر البيداغوجي علوم المادة 35
- الشكل 10.2: الطريقة البيانية لتحديد قيمة الفاصل الطاقوي (Eg) 36

- الشكل 11.2: الطريقة البيانية لتحديد قيمة طاقة أورباخ Eu 37
- الشكل 12.2: حساب سمك شريحة رقيقة ZnO انطلاق من تغيرات الشفافية 38

الفصل الثالث : النتائج التجريبية و مناقشتها

- الشكل 1.3: مخطط حيود الأشعة السينية للعينات أكسيد الزنك النقي والطعم بنسبة (0%، 2%، 4%، 6%) من النحاس 44
- الشكل 2.3: تغير القطر الحبيبي بدلالة نسبة التطعيم 45
- الشكل 3.3: تغيرات شفافية الشرائح بدلالة نسبة التطعيم 47
- الشكل 4.3: تغير قيمة الفاصل الطاقى للشرائح بدلالة نسبة التطعيم 48
- الشكل 5.3: دالة توزيع حالات الطاقة في العصابات 49
- الشكل 6.3: تغير قيمة طاقة أورباخ للشرائح بدلالة نسبة التطعيم 50
- الشكل 7.3: مقارنة بين تغير قيمة الفاصل الطاقى و تغير قيمة طاقة أورباخ بدلالة التركيز المولي للمحلول في شرائح أكسيد الزنك 51

قائمة الجداول

الفصل الأول : عموميات حول الشرائح الرقيقة والأكاسيد الناقلة و الشفافة

- جدول 1.1: أمثلة على بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة..... 2
- جدول 2.1: الفاصل الطاقوي لبعض المركبات..... 3
- الجدول 3.1 : بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك 18
- جدول 4.1: بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك..... 19
- جدول 5.1: تطعيم الأكاسيد الناقلة و الشفافة..... 20

الفصل 2: تحضير الشرائح و تقنيات التحليل المستخدم

- الجدول 1.2: بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لخالـت الزنك ثنائي الهيدرات..... 27
- الجدول 2.2: بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكلوريد النحاس ثنائي الهيدرات..... 27
- الجدول 3.2 : الشروط التجريبية لتحضير الشرائح الرقيقة (ZnO) 29

الفصل الثالث : النتائج التجريبية و مناقشتها

- الجدول 1.3: قيم ثوابت الشبكة البلورية للشرائح بدلالة نسبة التطعيم بالنحاس..... 44
- الجدول 2.3 : تغيير قيمة كثافة الإنخلاعات في الشرائح بدلالة نسبة التطعيم..... 45
- الجدول 3.3 : تغيير عدد البلورات في الشرائح بدلالة نسبة التطعيم..... 46
- الجدول 4.3 :تغير الإجهادات في الشرائح بدلالة نسبة التطعيم..... 46

قائمة الرموز

الرمز	المعنى	الوحدة
E_c	أدنى طاقة في منطقة النقل	eV
E_v	أعلى طاقة في منطقة التكافؤ	eV
E_g	عرض الفاصل الطاقى	eV
E_u	طاقة أورباخ	eV
λ	الطول الموجي	nm
α	معامل الإمتصاص	cm^{-1}
σ	الناقلية الكهربائية	$(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
ν	التردد	Hz
$h\nu$	طاقة الفوتون	eV
θ	زاوية الحيود (زاوية براغ)	rad
d	سمك الشريحة الرقيقة	nm
d_{hkl}	المسافة بين مستويين بلوريين متتاليين	nm
T	النفاذية	-----
A	الإمتصاصية	-----
R	الانعكاسية الضوئية	-----
TCO	الأكاسيد الناقلة و الشفافة	-----
UV-VISBLE	الأشعة فوق البنفسجية و المرئية	-----
DRX	حيود الأشعة السينية	
BC	عصابة النقل	-----
BV	عصابة التكافؤ	-----
V	الحجم	l
C	التركيز المولي	cm^3
hkl	معاملات ميلر	-----
a	ثوابت الشبكة البلورية	Å
c	ثوابت الشبكة البلورية	Å
D	القطر الحبيبي	nm
δ	كثافة الانخلاعات	$1/\text{cm}^2$
m^*	الكتلة الفعالة للإلكترون	Kg
ZnO: Cu	أكسيد الزنك المطعم بالنحاس	
N	عدد البلورات في وحدة السطح	$1/\text{cm}^2$
σ	الإجهادات	GPa

المقدمة العامة

تحظى المواد شبه الناقلة باهتمام بحثي متزايد منذ مطلع القرن الماضي، نظراً لخصائصها الفيزيائية المتميزة وتطبيقاتها الواسعة في مجالي الإلكترونيات الدقيقة والتقنيات الضوئية [1]، قد أدى التطور المتسارع في هذا المجال إلى تركيز الأبحاث نحو تحسين كفاءة هذه المواد وتطوير تقنيات تحضيرها.

الأكاسيد الناقلة والشفافة (TCO) مثل أكسيد الزنك (ZnO)، أكسيد القصدير (SnO_2) وأكسيد النيكل (NiO)، هي مواد شبه ناقلة تتميز بناقلية كهربائية جيدة وشفافية عالية في المجال المرئي من الضوء، مما جعلها من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الأغشية الرقيقة و تحظى بمكانة أساسية في الأوساط العلمية والصناعية، نظراً لفاعليتها في تطوير العديد من الأجهزة التكنولوجية كالمستشعرات والبطاريات والخلايا الشمسية [2].

بالتوازي مع هذا التقدم شهدت طرق ترسيب الشرائح الرقيقة (الفيزيائية والكيميائية) تطوراً ملحوظاً، مما أتاح تحكماً دقيقاً في تحديد سمك وتجانس الشريحة، بالتالي الحصول على شرائح رقيقة بجودة عالية وخصائص فيزيائية (بنيوية، ضوئية، كهربائية،...) جيدة.

يعد أكسيد الزنك (ZnO) من أهم هذه الأكاسيد وأكثرها انتشاراً في استخدامه كشرائح رقيقة في مجال التطبيقات الصناعية والتكنولوجية نظراً لتوافقه من حيث الخصائص الضوئية والكهربائية العالية مما يجعله مادة ملائمة لتطبيقات متعددة تشمل الأجهزة الإلكترونية و الإلكترونيات الضوئية و المحولات الكهروضغطية والخلايا الشمسية [3].

بناء على ما تقدم، يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير التطعيم بعنصر النحاس (Cu) على الخصائص البنيوية والضوئية لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بواسطة تقنية الرش مع الانحلال الحراري. هذه التقنية هي من بين الطرق الكيميائية لترسيب شرائح رقيقة تتميز بخصائص فيزيائية وكيميائية جيدة و بمواصفات عديدة من بينها أنها تقنية اقتصادية ويمكن تحضير الشرائح في ظروف الجو الاعتيادية، وهي أيضاً تمثل تقنية عملية تعطي شرائح رقيقة بتجانس وإلتصاق جيد بالركائز مع سرعة الترسيب [4].

يتم عرض هيكلية العمل وتفاصيله وفقاً للأقسام التالية:

- **الفصل الأول:** في هذا الفصل نبين الجانب النظري من البحث حيث نعرض المفاهيم الأساسية المتعلقة بالأكاسيد الناقلة والشفافة وأهم تقنيات ترسيب الشرائح الرقيقة، كما نركز بشكل عام على مركب أكسيد الزنك (ZnO) ومعرفة خصائصه الفيزيائية وتوظيف هذا المركب كشرائح رقيقة في التطبيقات التكنولوجية والصناعية المختلفة.
- **الفصل الثاني:** نقدّم في هذا الفصل وصف للجانب التجريبي لطريقة تحضير الشرائح الرقيقة وتقنيات التحليل البنيوي والضوئي، حيث يتناول شرح مفصل لآلية عمل تقنية الرش مع الانحلال الحراري المستخدمة في تحضير شرائح أكسيد الزنك غير المطعمة والمطعمة بالنحاس (Cu: ZnO). إضافة إلى تقنية انعراج الأشعة السينية المستخدمة في تحليل الخصائص البنيوية، استخدمنا تقنية مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لتحليل الخصائص الضوئية للعينات.

- **الفصل الثالث:** نقوم في هذا الفصل بعرض النتائج التجريبية ومناقشتها حيث يتم تحليل ومناقشة نتائج القياسات البنيوية والضوئية للشرائح الرقيقة المحضرة، بالنسبة لتأثير التطعيم بالنحاس على الخصائص البنيوية والضوئية لشرائح أكسيد الزنك.

الفصل الاول

عموميات حول الأكاسيد الناقلة و الشفافة
والشرائح الرقيقة

مع التطور الكبير الذي شهده العالم في مجالات الإلكترونيات و الطاقة، لعبت الشرائح الرقيقة دور مهم جدا لأنها تعتبر الركيزة الأساسية لها فبتطورها سمحت للعالم بمعرفة التطور التكنولوجي الذي نشهده الآن من هواتف ذكية و خلايا شمسية و حساسات (مستشعرات). من تطبيقات الشرائح الرقيقة لدينا الأكاسيد الناقلة الشفافة او بما تعرف بـ TCO (Transparent Conductive Oxides) مثل SnO_2 ، NiO ، ZnO التي تتميز بجمعها بين خاصيتي النقل الكهربائي الجيد و الشفافية العالية. هذه الخاصية الفريدة لا تتوفر في المواد التقليدية ونجدها بشكل واسع في التطبيقات الصناعية كـ الخلايا الشمسية و الحساسات الضوئية و الشاشات المسطحة .

1.1 الأكاسيد الناقلة و الشفافة

1.1.1 تاريخها

في سنة 1907 لاحظ العالم الالماني كارل بادكر (Karl Baeder) في تجربته على شريحة رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) شيء جديد غير مسبوق يتمثل في شفافية عالية و ناقلية كهربائية لهذه الشريحة . التطور الفعلي لهذا النوع من الشرائح بدأ في منتصف خمسينيات القرن الماضي مع تطور تقنيات الترسيب و الحاجة ماسة لمواد ذات شفافية وناقلية في تطبيقات الإلكترونيات والبصريات الحديثة

2.1.1 تعريفها

تصنف الأكاسيد الناقلة و الشفافة كمواد شبه ناقلة لامتلاكها فاصل طاقي أكبر أو يساوي 3eV [5]. إمتلاكها لهذا النطاق سمح للضوء المرئي بالعبور دون تفاعل كبير مع المادة مما أعطاهها خاصية الشفافية (فوتونات الضوء المرئي طاقتها صغيرة 1.5eV مقارنة مع نطاق فجوة الطاقة) وهي في الاصل عبارة عن مركب يجمع بين معدن أو أكثر (A_x) مع الأكسجين (O_y) (x و y أعداد طبيعية) مثل أكسيد القصدير SnO_2 أو أكسيد الغاليوم والأندسيوم InGaO_4 . بصفة عامة ترتبط الشفافية و الناقلية بسماكة الطبقة المترسبة و على حجم الحبيبات التي عادة تزداد بزيادة سماكة الغشاء [6].

حيث يوجد نوعان من الأكاسيد الناقلة و الشفافة:

- **أكاسيد بسيطة:** تتكون من معدن واحد مرتبط مع الأكسجين مثل: CdO ، In_2O_3 ، TiO_2 ، SnO_2 ، ZnO
- **أكاسيد مركبة:** تتكون من معدنين أو أكثر مرتبط مع الأكسجين مثل: MgZnInO ، MgZnAlO ، $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ ، Zn_2SnO_4 ، InGaO_3 ، In_2ZnO_4 ، MgZnGaO

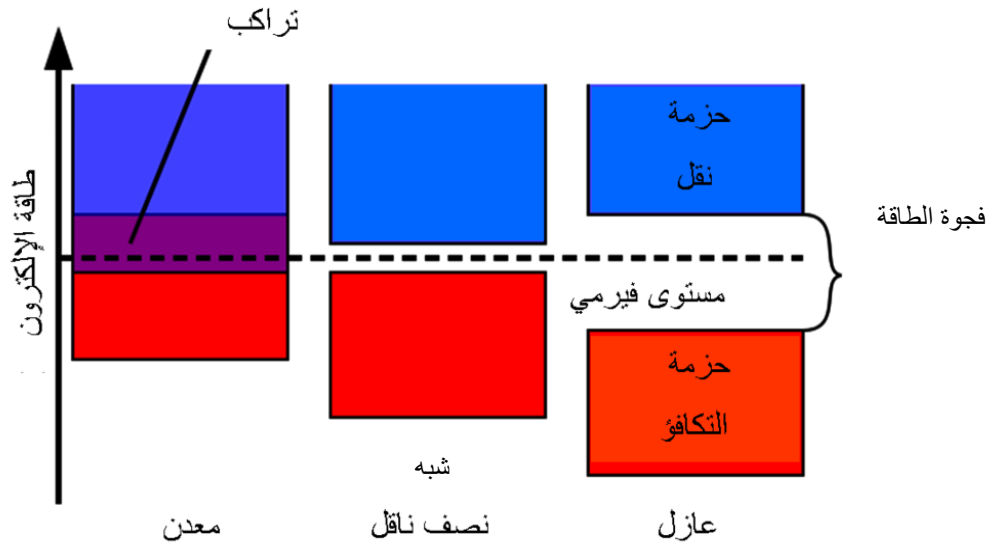
3.1.1 تصنيف المواد

تم تقسيم المواد كهربائيا بالاعتماد على مخطط عصابات الطاقة وفق عرض الفجوة الممنوعة بين عاصبتي النقل و التكافؤ :

✓ **مواد ناقلة:** تتداخل العاصبتين فيما بينهما مما يسمح للإلكترونات بالانتقال دون الحاجة لطاقة كبيرة مثل المعادن (الذهب Au ، الفضة Ag ، النحاس Cu).

مواد شبه ناقلة (شبه موصلة): يكون فاصل طاقي من رتبة 1eV مثل (الجرمانيوم 0.7eV). يمكن للإلكترونات الانتقال عند تسليط طاقة (حرارية أو ضوئية ...) أو تطعيمها (توليد حاملات الشحنة إلكترونات و ثغوب)

مواد عازلة: فاصل طاقي أكبر أو تساوي من 5eV . لا يمكن للإلكترونات الانتقال حتى عند تسليط طاقة كبيرة [5] مثل الزجاج، البلاستيك...



الشكل 1.1: مخطط مبسط يظهر نطاقات الطاقة للإلكترونات في المعادن، أنصاف النواقل، والعوازل [7]

بما ان TCO تعتبر من أشباه النواقل فلها نوعان من حاملات الشحنة :

نوع n: تكون الإلكترونات هي حاملات الشحنة الأساسية

نوع p: تكون الثقوب هي حاملات الشحنة الأساسية

نوع n	نوع p
ZnO	NiO
TiO ₂	CuO
SnO ₂	PdO
Ta ₂ O ₅	AgO ₂
In ₂ O ₃	BaTiO ₃

الجدول 1.1: أمثلة على بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة [5]

4.1.1 مميزات الأكاسيد الناقلة والشفافة:

تمتاز الأكاسيد الناقلة والشفافة عن غيرها من المواد ومنها:

- الشفافية: تكون عالية جدا بالنسبة لمادة ناقلة مهمة جدًا في الخلايا الشمسية.
- الناقلية الكهربائية: تكون متغيرة بالنسبة لدرجة الحرارة حيث تزداد الناقلية بزيادتها وتكون مواد عازلة عند درجات الحرارة المنخفضة جدًا

- الإستقرار الكيميائي والحراري: مقاومة للأكسدة والتآكل وتحمل درجات الحرارة .
- التحكم في الشفافية والناقلية: عن طريق وسائط تجريبية مثل التطعيم و سمك الشريحة.

5.1.1 خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة

أ- الخصائص الكهربائية

بدأ الإهتمام بالخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة والشفافة في سنة 1970 [8] ، من أهم الوسائط (الفاصل الطاقوي

(E_g)، الناقلية الكهربائية (σ)، الحركة الكهربائية (μ)، المقاومة السطحية (R_s))

• الفاصل الطاقوي

هو المسافة الفاصلة بين عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) الجدول التالي يعطي أمثلة لفاصل طاقوي لبعض المركبات

الأكاسيد الناقلة الشفافة	عرض الفاصل
ZnO	(3.2eV – 3.3eV)
NiO	(3.6eV – 4eV)
TiO ₂	(3eV – 3.2eV)
SnO ₂	(3.6eV – 4.2eV)

الجدول 2.1: الفاصل الطاقوي لبعض المركبات [9]

• الحركة الكهربائية

تمثل حركية حاملات الشحنة في الشبكة البلورية وهي من المقادير الأساسية المأثرة في الناقلية الكهربائية لأن بينهما علاقة طردية تزداد بزيادتها و تتناقص بتناقصها وتعطى بالعلاقة [10]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot v_f} \dots \dots \dots (1.1)$$

μ : الحركة الكهربائية ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)

τ : زمن الإسترخاء او الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون (s)

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون (Kg)

l : طول المسار الحر المتوسط بين تصادمين (cm)

v_f : سرعة فيرمي للإلكترون (cm/s)

• الناقلية الكهربائية

يرمز للناقلية الكهربائية ب (σ) ووحدتها $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ويعبر عنها بالعلاقة [11]:

$$\sigma = qn\mu = \frac{1}{\rho} \dots \dots \dots (2.1)$$

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون وحدتها (C)

n: تركيز حاملات الشحنة وحدتها (cm^{-3})

ρ : المقاومة الكهربائية وحدتها ($\Omega \cdot \text{cm}$)

• المقاومة السطحية

هي مقاومة التي يبديها سطح الشريحة الرقيقة للتيار الكهربائي والتي يعبر عنها بالمقاومة الكهربائية على سمك الشريحة وفق العلاقة [11].

$$R_s = \frac{\rho}{d} \dots\dots\dots (3.1)$$

R_s : المقاومة السطحية (Ω)

ρ : المقاومة الكهربائية ($\Omega \cdot \text{cm}$)

d : سمك الشريحة المرسبة (nm)

او وفق العلاقة (4.1) [12]

$$R_s = c \left(\frac{v}{i} \right) \dots\dots\dots (4.1)$$

R_s : المقاومة السطحية وحدتها (Ω)

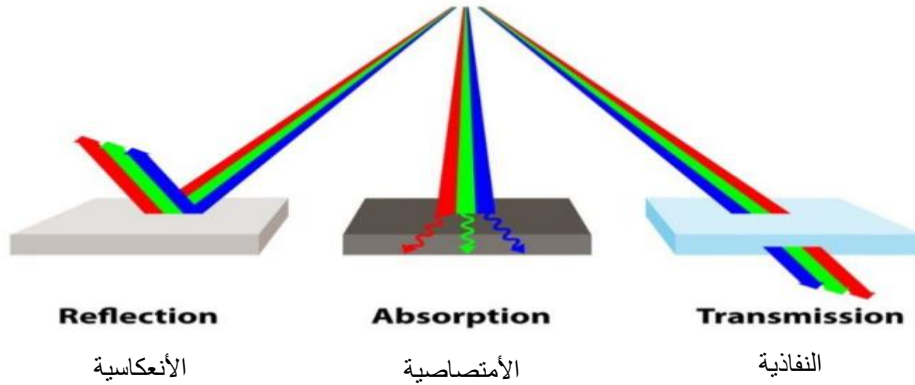
c : معامل التصحيح ويساوي 4.532

v : فرق الجهد (V)

i : شدة التيار (A)

ب - الخصائص الضوئية

عند تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية مع مادة صلبة، تتفاعل معها وفق ثلاثة ظواهر إما عن طريق النفاذية او الإمتصاصية او الإنعكاسية كما هو ممثل في المخطط 2.1:



الشكل 2.1: مخطط الظواهر الضوئية الثلاثة (الشفافية والامتصاصية والانعكاسية)

• النفاذية

تمثل نسبة شدة الضوء المار عبر المادة على شدة الضوء الوارد وتعطى بالعلاقة [13]

$$T (\%) = \frac{I_T}{I_0} (100) \dots\dots\dots (5.1)$$

• الإمتصاصية

هي نسبة شدة الضوء الممتص على شدة الضوء الوارد وتكتب بالعلاقة [14]

$$A (\%) = \frac{I_A}{I_0} (100) \dots\dots\dots (6.1)$$

• الإنعكاسية

هي نسبة شدة الضوء المنعكس على شدة الضوء الوارد وتكتب بالعلاقة [13]

$$R (\%) = \frac{I_R}{I_0} (100) \dots\dots\dots (7.1)$$

6.1.1 تطبيقات الأكاسيد الناقلة والشفافة

يتم استخدامها في العديد من مجالات الصناعة الحديثة ومن بينها :

- الخلايا الشمسية : تستعمل كقطب أمامي شفاف يسمح بمرور الضوء وجمع التيار الكهربائي
- الشاشات والإلكترونيات المسطحة: تستعمل كطبقة شفافة وموصلة تتحكم في البيكسلات نجدها في :
 - شاشات LCD (Liquid Crystal Display) و OLED (Organic Light Emittig Diode)
 - شاشات الهواتف الذكية
 - شاشات اللمس
- الحساسات : بسبب استجابتها العالية للتغيرات السطحية نجدها في:

- حساسات الغاز
- حساسات الأشعة فوق البنفسجية

■ النوافذ الذكية :

- التحكم في مرور الضوء و الحرارة
- تقليل استهلاك الطاقة في المباني
- أنظمة كهرو لونية

2.1 الشرائح الرقيقة

1.2.1 تاريخها

يعد مجال الشرائح الرقيقة من أهم المجالات التي ساهمت بالتطور التكنولوجي، حيث أخذت اهتمام كبير من جهة دراسة خصائص المواد في الأبعاد الميكروسكوبية وكذلك تطوير تقنيات لتصنيع شرائح رقيقة، ذات مواصفات عالية من نقاوة و سمك متجانس . هذا التطور نتيجة مجهودات ودراسات العديد من العلماء ومنهم العالمين بانسن و قروف (Bunsen , Grove) الذين حضرا شريحة رقيقة معدنية سنة 1852 بواسطة طريقة التفاعل الكيميائي ليعقبهما العالم فاراداي (Faraday) سنة 1857 بنجاحه في الحصول على شريحة رقيقة باستخدام تقنية التبخر الحراري ، ثم في سنة 1876 تمكن العالم آدمز (Adams) من تحضير أغشية رقيقة من السيليكون وترسيبها بنجاح على معدن البلاتين وصولاً إلى عام 1887 حيث طبقت تقنية التبخر في الفراغ لتبخير المعادن لأول مرة على يد العالم كينييت (Kennan) . لم يتوقف تقدم هذا العلم عند هذا الحد بل استمر في الازدهار والتطور بفضل الأبحاث المعمقة والجهود العلمية التي قدمها رواد آخرون في هذا المجال من أبرزهم كوينك و فيزو و جامين (Quincke, izeau, Jamin)، اما 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 [15].

2.2.1 تعريفها

وهي طبقة أو عدة طبقات من ذرات مادة ذات سمك رفيع جداً، يتراوح من بضعة نانومترات ولا يتعدى الميكرومتر واحد ولذلك يتم ترسيبها على حامل صلب يدعى الركيزة (تختلف نوع الركيزة مثل الزجاج أو السيليكون أو أملاح حسب نوع الدراسة [16]). من مميزات الشرائح الرقيقة هي المساحة السطحية الكبيرة مقارنة بالحجم، في حالة الطبقات الخشنة وهذا يزيد في التفاعلات السطحية وأختلاف الخواص الكهربائية والضوئية و الميكانيكية عن حالتها الحجمية.

3.2.1 مبدأ ترسيب الشرائح الرقيقة

تتم عملية ترسيب الشرائح على سطح ركيزة صلبة، عبر تمرير جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة . عند وصول هذه الجسيمات إلى سطح الركيزة جزء منها تلتصق به من خلال قوى فن دير ولس (Van der Waals) أو تتفاعل معه، حيث تكون هذه الجسيمات إما ذرات أو جزيئات أو أيونات و يكون الوسط عبارة عن وسط ناقل صلب أو سائل أو غازي أو في فراغ [17].

- **وسط النقل السائل:** تعتبر هذه الطريقة من أسهل الطرق استخداماً ، هذا راجع لتنوع طرق الترسيب مثل طريقة المحلول هلام (sol-gel) و طريقة الحمام الكيميائي (CBD) [18].

- **وسط النقل الصلب:** في هذه الحالة تكون المادة المراد ترسيبها في تماس مع الركيزة، حيث تنتشر جسيمات المادة على الركيزة لتشكيل طبقة رقيقة ، عادة ما يكون الحصول على شريحة رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعباً للغاية [18]

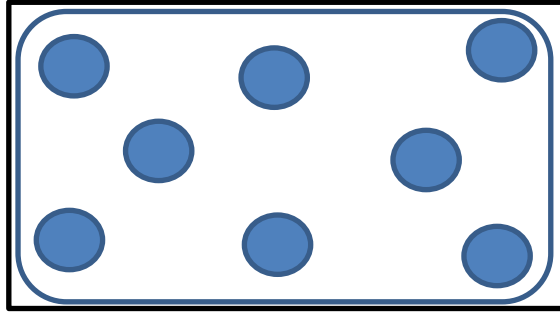
- وسط النقل الغازي أو الفراغ: هذا الوسط هو الأكثر استخداما في طرق الترسيب ويكمن الاختلاف بين الوسط الغازي ووسط الفراغ في المسار الحر للذرات [19]

4.2.1 الآليات الفيزيائية لتشكل و نمو الشرائح الرقيقة

تتم عملية نمو وتشكل الشرائح الرقيقة وفق ثلاث مراحل أساسية:

■ مرحلة التنوي

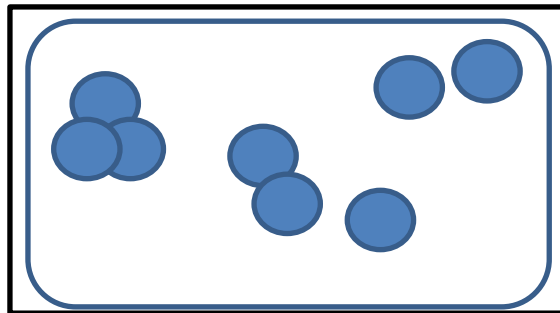
في البداية تسقط الذرات أو الجزيئات المرسبة (من تبخير أو ترسيب كيميائي أو التذرية) على سطح الركيزة يحدث تجمعات ذرية على سطح الركيزة المسخنة نتيجة تحول المواد المرسبة على هذا السطح. كما هو موضح في الشكل 3.1



الشكل 3.1: رسم تخطيطي يوضح تموضع الذرات على الركيزة

■ مرحلة الالتحام

هنا تبدأ الذرات بالحركة عبر آلية الانتشار السطحي. درجة حرارة الركيزة تلعب دور رئيسي في حركية، الذرات كلما زادت درجة حرارة الركيزة يميل تكوين الى نمو نوى مترابطة وحبيبات منظمة. درجة الحرارة المنخفضة تؤدي الى تجمع عشوائي وحبيبات مسامية غير متماسكة (الشكل 4.1)



الشكل 4.1: رسم تخطيطي يوضح تقارب مجموعات النوى والالتحام على الركيزة

■ مرحلة النمو

تعتبر مرحلة النمو هي المرحلة الأخيرة في عملية تكوين الشريحة أو الغشاء الرقيق كما أنها تعتبر تكملة لعملية الالتحام ، حيث تتوضع طبقات مستمرة فوق بعضها البعض لتتشكل الطبقة النهائية [20] وهناك ثلاثة طرق مختلفة لنمو الأغشية [21]، كما هو موضح في الشكل 5.1

أ. **نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D):** يتم فيه ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة و يدعى أيضا بنمط فرانك فن

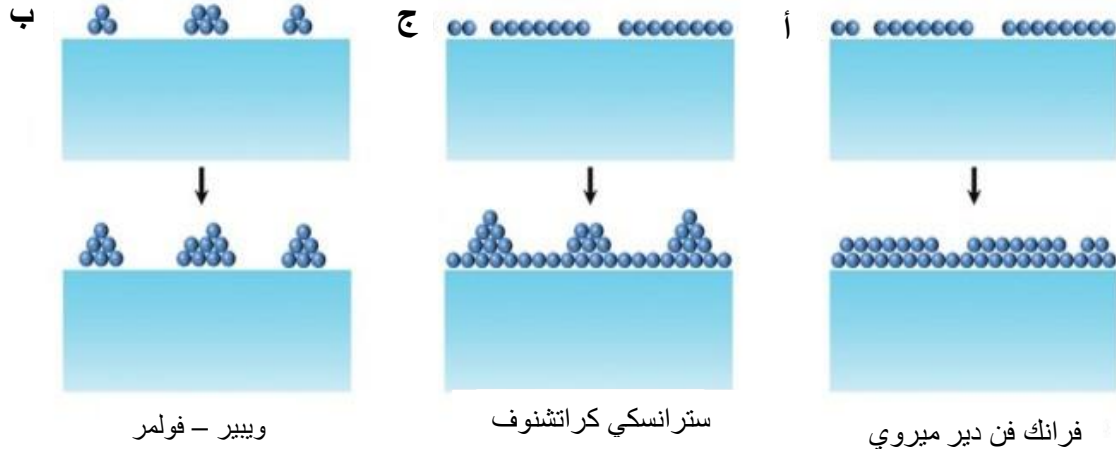
دير ميروي (Frank –van der Merwe)

ب. نمط نمو ثلاثي الابعاد(3D): فيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات و يسمى ويبير – فولمر

(weber-volmer)

ج. نمط نمو المختلط(3D/2D): يسمى عادة نمط سترانسكي كراتشونوف (stranski krastanov) وهو عبارة عن

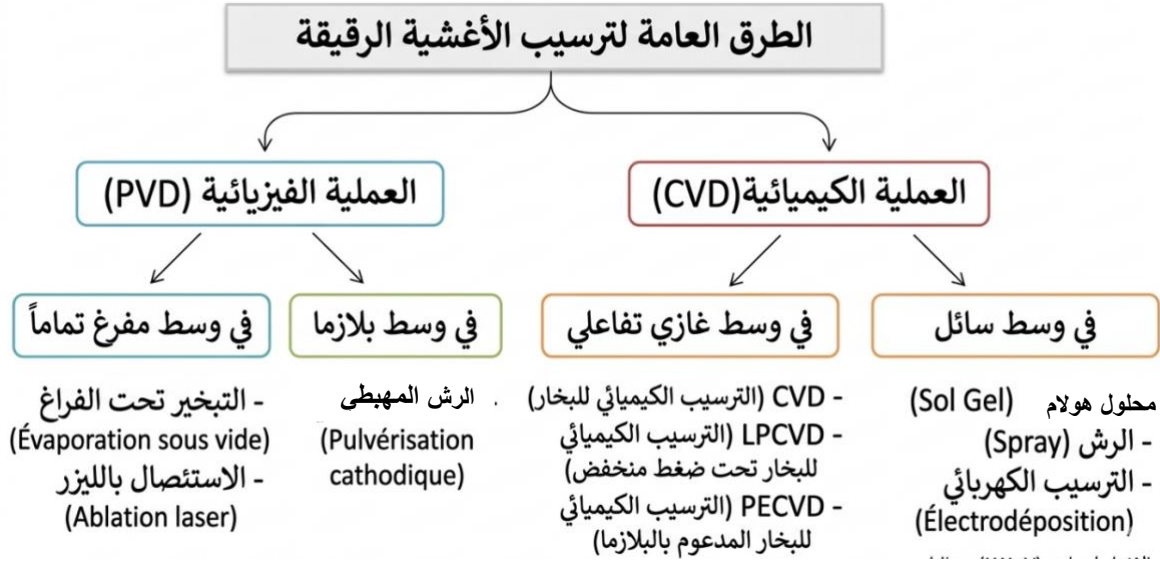
مزيج بين النمطين السابقين



الشكل 5.1: الطرق المختلفة لنمو الشرائح [22]

5.2.1 طرق ترسيب الشريحة الرقيقة

مع تطور وتوسع إستعمال الشرائح الرقيقة، تعددت وتطورت طرق و تقنيات تحضيرها، وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الشريحة وتجانسه، وتختلف إستعمال كل طريقة على عدة عوامل منها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الشرائح المحضرة، وكلفة التحضير الشرائح إذ تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر تكون معقدة [23] (الشكل 6.1)

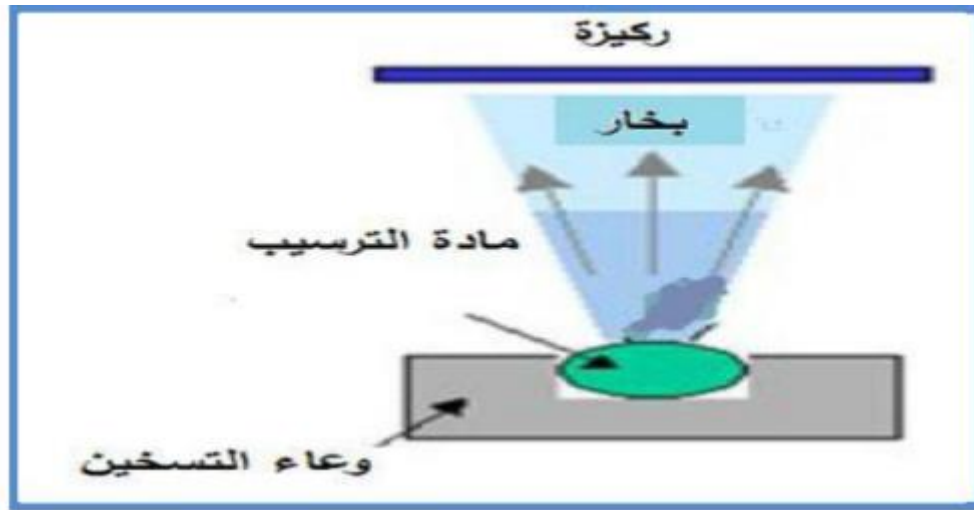


الشكل 6.1: مخطط طرق ترسيب الأغشية الرقيقة [23]

أ. الطرق الفيزيائية

• التبخير في الفراغ

تتم في هذه التقنية تسخين المادة أو المواد المراد ترسيبها في غرفة مفرغة من الهواء عادة الضغط بين (10^{-4} _ 10^{-3} Pa) [24] حتى تتبخر ثم يصعد ذلك البخار نحو الركيزة حيث يتكثف ليتشكل الغشاء المراد كما موضح في الشكل 7.1. ينتج من هذه التقنية أغشية تتميز بنقاوة وجودة عالية.



الشكل 7.1: رسم توضيحي لتقنية التبخير في الفراغ [25]

➤ إيجابيات التقنية

- ✓ دقة عالية جداً في التحكم بسمك الطبقة.
- ✓ نقاء كيميائي عالي للمادة المترسبة

✓ إمكانية ترسيب مواد لا تلتصق بسهولة في الظروف العادية

➤ **سلبيات التقنية**

✓ تكلفة عالية

✓ استهلاك عالٍ للطاقة في عمليات التسخين.

✓ صعوبة ترسيب أسطح ذات الزوايا المعقدة (الترسيب يسير في خط مستقيم)

✓ استحالة تبخر معادن درجة انصهارها عالي [26]

● **الاستئصال بالليزر**

إن مبدأ ترسيب الشرائح الرقيقة بهذه الطريقة بسيط نسبياً ، حيث تعتمد هذه التقنية على توجيه شعاع ليزر عالي الطاقة نحو هدف يمثل المادة المراد ترسيبها ، مما يؤدي إلى اقتلاع الذرات من المادة المستهدفة اعتماداً 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 تكتفها على سطح الركيزة المسخنة والموضوعة في الجهة المقابلة لمادة الهدف لتتكون بعد ذلك طبقة رقيقة، كما هو موضح في الشكل 8.1 [27]

➤ **إيجابيات التقنية**

✓ الالتصاق الجيد

✓ إمكانية استخدام أهداف صغيرة

✓ دقة عالية

➤ **سلبيات التقنية**

✓ تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر

✓ التكلفة العالية

✓ بطئ عملية الترسيب

● **الرش المهبطي**

تعد هذه التقنية من أبرز تقنيات الترسيب الفيزيائي للبخر، حيث يتم قذف ذرات هدف المادة المرسبة الموجودة عند

الشكل 8.1: رسم توضيحي لتقنية الاستئصال بالليزر [28]

المهبط بفعل إصطدام أيونات غاز حامل مؤين غالباً غاز الأرجون (Ar). وتتم العملية وفق الخطوات التالية:

✓ **توليد البلازما :**

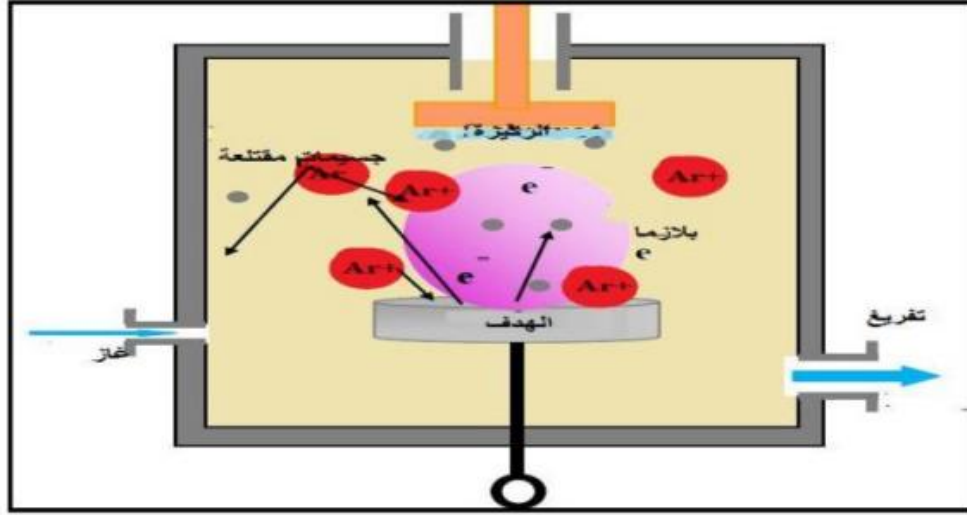
داخل غرفة مفرغة وتحت ضغط منخفض جداً (يصل إلى 10^{-6} torr)، يتم ضخ غاز الأرجون وعند تطبيق جهد كهربائي مرتفع بين القطبين (المصعد والمهبط) يتأين الغاز ليتحول إلى حالة البلازما منتجا أيونات أرجون موجبة (Ar^+).

✓ **القذف الأيوني :**

بفعل فرق الجهد الكهربائي، تكتسب أيونات الأرجون طاقة حركية عالية تدفعها نحو المهبط (مادة الهدف) بسرعة كبيرة. يؤدي اصطدام هذه الأيونات بالسطح إلى اقتلاع ذرات المادة.

✓ **نمو الرقيقة:**

الذرات التي تم انتزاعها من الهدف تتطاير لتسقط على سطح الركيزة وبسبب تسخين الركيزة عند درجات حرارة عالية، تتكثف هذه الذرات وتنظم لتشكل شريحة رقيقة تتميز بخصائص فيزيائية جيدة الشكل 9.1.



الشكل 9.1: رسم توضيحي لتقنية الرش المهبطي [28]

➤ إيجابيات التقنية:

- ✓ البخار الناتج يتوزع بشكل أفضل، مما يسمح بطلاء الأسطح ذات التضاريس المعقدة.
- ✓ يمكن ترسيب مواد يصعب صهرها حرارياً (مثل التنجستن) لأن العملية لا تعتمد على الحرارة بل على التصادم.

➤ سلبيات التقنية:

- ✓ بطئ عملية الترسيب
- ✓ التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي

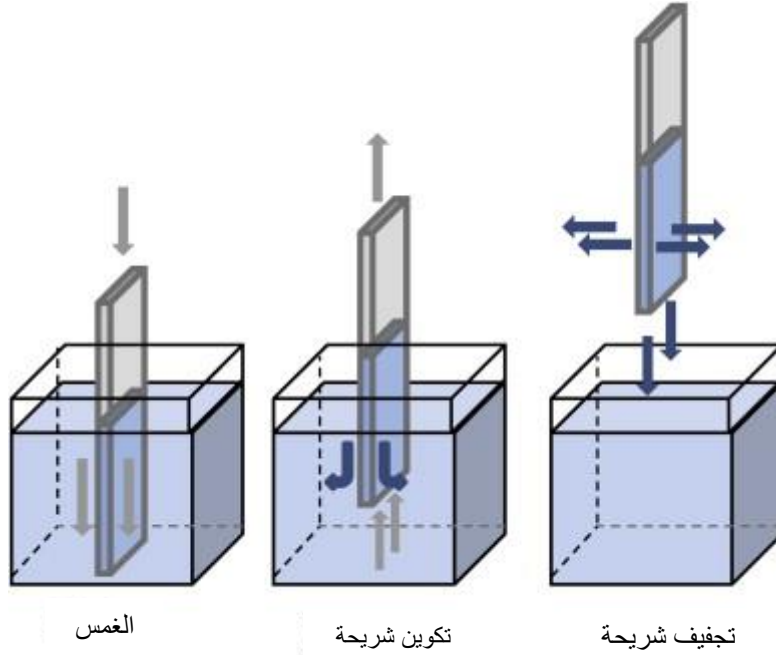
II. الطرق الكيميائية

• تقنية محلول - هلام

تم اكتشاف تقنية محلول - هلام قبل أكثر من 150 سنة من قبل العالم إلمان (Ebelmen) [29] وقد استخدمت في الكثير من التطبيقات الصناعية. مثل صناعة الزجاج، الأغشية الرقيقة. هذه الطريقة استخدمت بصفة خاصة في الدراسات خلال الثلاثين عقود الماضية نظراً للمميزات العديدة، حيث أن المواد المحضرة نقية إذ تقل نسبة تشكل الشوائب غير المرغوب فيها عند التحضير بتلك الطريقة، كما أنها سهلة وغير مكلفة، فهي لا تحتاج إلى تفريغ أو درجات حرارة عالية في هذه التقنية يمكن ترسيب الشرائح الرقيقة انطلاقاً من محلول يحتوي على متفاعلات بإحدى الطريقتين:

أ. الترسيب بالغمس

تغمس الشريحة المراد ترسيبها في السائل ضمن درجة حرارة وضغط محددين ثم يتم سحبها وفق سرعة ثابتة. تتميز الأغشية المحضرة بهذه الطريقة بالترسيب على وجهي الشريحة الزجاجية وتتعلق سماكة الغشاء المتشكل بصورة أساسية بسرعة السحب ولزوجة السائل[30] كما هو موضح في الشكل 10.1.



الشكل 10.1 : رسم توضيحي لتقنية الترسيب بالغمس[31]

➤ ايجابيات التقنية

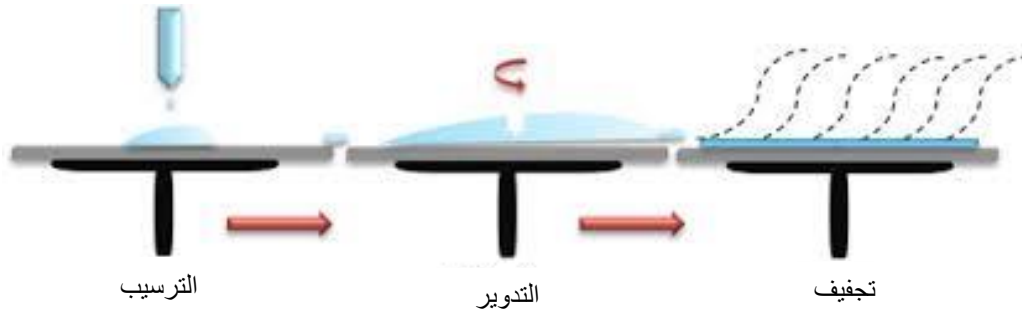
- ✓ تقنية غير مكلفة من حيث المعدات
- ✓ بساطة التقنية فهي لا تحتاج أجهزة معقدة

➤ سلبيات التقنية

- ✓ صعوبة التحكم في السمك بدقة
- ✓ احتمال تكون عيوب سطحية مثل (خطوط او تموجات بسبب السحب أو فقاعات أو شوائب من المحلول)

ب. الترسيب بالدوران

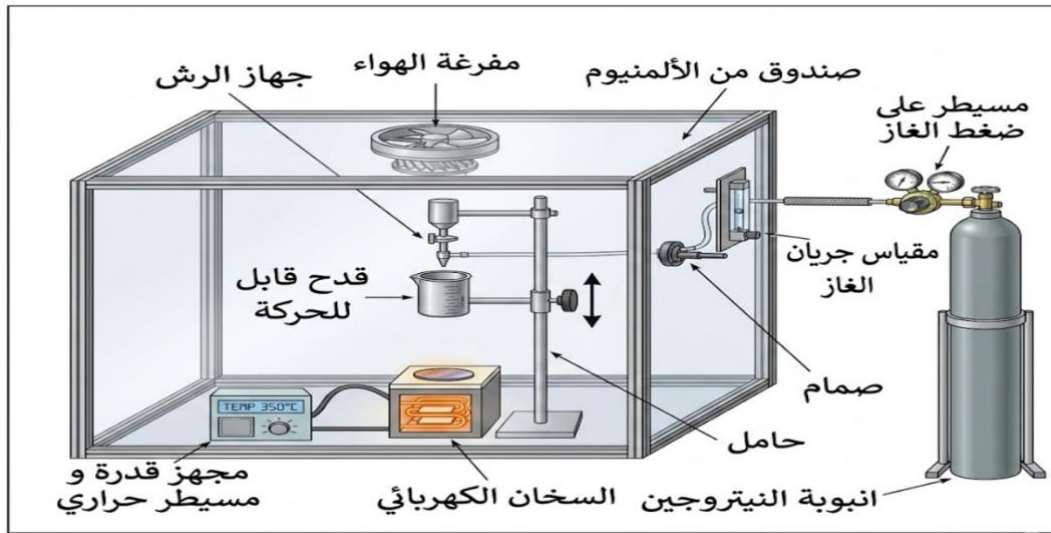
بتدوير الركيزة بسرعة عالية مع صب المحلول الهلامي قطرة قطرة فنتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي و يمكن التعديل في سمك الطبقة و ذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران و التسارع و لزوجة المحلول الهلامي كما موضح في الشكل 11.1



الشكل 11.1: رسم توضيحي لتقنية الترسيب بالدوران [31]

• تقنية الرش الانحلال الحراري

تعتمد التقنية على رش محلول كيميائي يحتوي على الأملاح المكونة للمادة المراد ترسيبها على شكل رذاذ فوق ركيزة تم تسخينها في درجة حرارة معينة. عند ملامسة الرذاذ للسطح الساخن يحدث تفاعل كيميائي (تحلل حراري) يؤدي إلى تبخر المذيب و العناصر الغير مكوّنة للمركب المراد ترسيبه، تتكون طبقة رقيقة صلبة ومتجانسة للمركب على السطح . بدأت الجذور الحقيقية لهذه التقنية في منتصف الخمسينيات وتحديداً في عام 1954 ، عندما استخدمها العالمان أوجي وأوتل (Hôtel & Auger) لتحضير أغشية من أكسيد النحاس الأسود على ركائز من الألمنيوم لاستخدامها كامتصاصات اختيارية للطاقة الشمسية [33].



الشكل 12.1: رسم توضيحي لتقنية الرش الانحلال الحراري [34]

➤ إيجابيات التقنية

✓ تقنية اقتصادية مقارنة بالتقنيات الأخرى.

✓ يمكن تحضير الشرائح في ظروف الجو الاعتيادية .

➤ سلبيات التقنية

✓ تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.

✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط حيث لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك

• الترسيب الكهربائي

يعتمد على مبدأ بسيط وهو التحليل الكهربائي الذي يتم من خلاله اختزال الأيونات المعدنية الموجودة في محلول إلكتروليتي وترسيبها على سطح موصل كهربائي. تتم العملية باستخدام مصدر تيار مستمر حيث يعمل القطب السالب (المهبط) كركيزة للترسيب، بينما يكون القطب الموجب (المصعد) مصدرًا للأيونات أو قطبًا خاملاً حسب طبيعة النظام تتميز هذه التقنية بإمكانية التحكم في سماكة، تركيب الغشاء المترسب من خلال ضبط عدة عوامل مثل كثافة التيار، زمن الترسيب، تركيز المحلول، ودرجة الحرارة. مما يجعلها مناسبة للاستخدامات الصناعية والبحثية خاصة في مجال تحضير الأغشية الرقيقة شبه الناقلة الشكل 13.1.

➤ إيجابيات التقنية

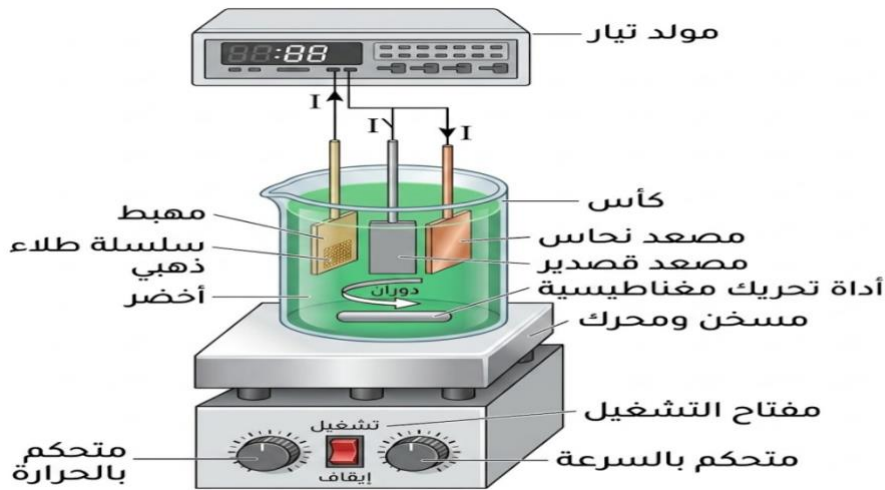
✓ تكلفة غير عالية.

✓ ترسيب على أسطح غير مسطحة .

➤ سلبيات التقنية

✓ تفاوت السماكة في بعض الأحيان حيث يترسب المعدن بشكل كثيف عند الحواف الحادة للقطعة وبشكل خفيف في المناطق الغائرة مما يتطلب إضافة مواد كيميائية خاصة لتعديل التوزيع .

✓ الارتباط بنوع السطح لا يمكن الطلاء مباشرة إلا على الأسطح الموصلة للكهرباء



الشكل 13.1: رسم تخطيطي لطريقة الترسيب الكهربائي [35]

• الترسيب الكيميائي للبخار

تعتمد هذه التقنية على تفاعلات كيميائية تحدث في الطور الغازي، تؤدي إلى ترسيب مادة صلبة على سطح ركيزة مناسبة. تتم هذه العملية من خلال إدخال غازات حاملة لمواد أولية (المراد ترسيبها) إلى حجرة التفاعل، حيث تتعرض لظروف حرارية أو طاقة محددة، مما يؤدي إلى تحللها أو تفاعلها لتكوين طبقة رقيقة متماسكة على سطح الركيزة تمر عملية الترسيب بعدة مراحل أساسية:

- **النقل:** انتقال الجزيئات الغازية (الكواشف) نحو سطح الركيزة.
 - **الامتزاز:** استقرار الجزيئات على السطح والالتصاق به.
 - **التفاعل السطحي:** حدوث التفاعل الكيميائي الذي يؤدي لتكوين المادة الصلبة.
 - **النمو والتطهير:** نمو الغشاء الرقيق بالتوازي مع طرد الغازات الثانوية الناتجة عن التفاعل.
- ويمكن أن تتفرع من هذه التقنية عدة أنواع حسب نوع الطاقة المزودة للنظام لبدأ عملية التفاعل:

أ. الترسيب الكيميائي للبخرة بواسطة البلازما

تستخدم البلازما هنا لتقليل درجة حرارة الترسيب، لكن من عيوب هذه الطريقة إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة وبالتالي الحصول على طبقة غير متجانسة [36]

ب. الترسيب الكيميائي للبخرة تحت ضغط منخفض

في هذه الحالة تجري التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض. الضغط المستخدم في هذه الحالة يتراوح بين 10^{-3} إلى 10^{-1} Pa [37]، تستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع عندما تحتاج تجانسا عاليا وجودة جيدة مع تكلفة أقل من الفراغ العالي

ج. الترسيب الكيميائي للبخرة في فراغ عالي

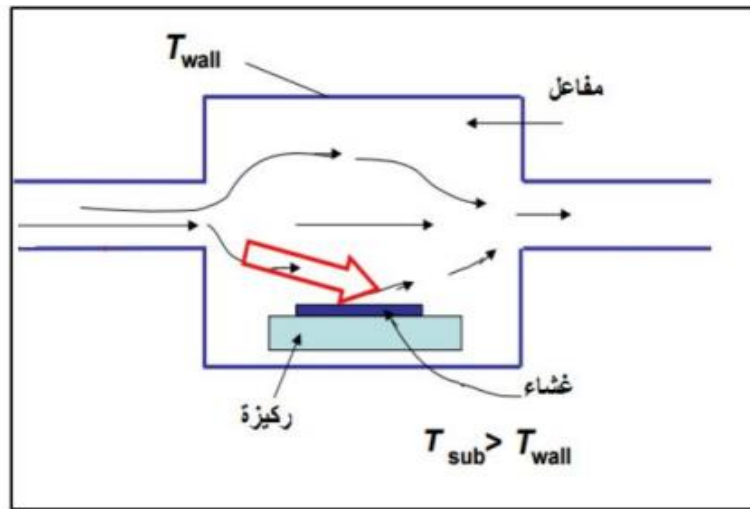
في هذه الحالة ترسيب الشرائح يكون تحت ضغط أقل من 10^{-4} Pa [37]. تستخدم هذه الطريقة في تطبيقات تتطلب دقة عالية جداً ونقاوة ممتازة .

➤ **إيجابيات التقنية**

- ✓ القدرة على التحكم في الطبقة المرسبة خلال عملية الترسيب .
- ✓ إنتاج شرائح متجانسة في السمك و ذات إلتصاق جيد .

➤ **سلبيات التقنية**

- ✓ تكلفة عالية (حسب التقنية المستعملة)
- ✓ درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية [37]



الشكل 14.1: رسم تخطيطي لتقنية الترسيب الكيميائي للبخرة [38]

3.1 مفاهيم حول أكسيد الزنك

أكسيد الزنك هو مركب لا عضوي صيغته الكيميائية (ZnO)، يكون على شكل مسحوق أبيض غير قابل للذوبان في الماء ويزوب في (حامض الخليك، الحوامض المعدنية، الأمونيا، كربونات المونيوم والهيدروكسيدات القلوية) [39] (الشكل 15.1). يستخدم هذا المسحوق على نحو واسع كمادة مضافة إلى العديد من المواد والمنتجات، يتوفر أكسيد الزنك في القشرة الأرضية كفلز يعرف بالزنكيت وهو أكسيد الزنك الأحمر (الشكل 16.1)



الشكل 16.1: بلورة أكسيد الزنك [40]



الشكل 15.1: أكسيد الزنك على شكل مسحوق [40]

1.3.1 الخصائص الفيزيائية لأكسيد الزنك

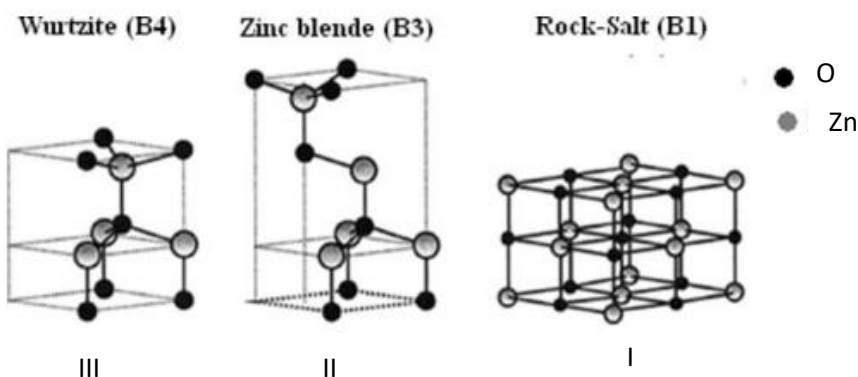
أ. البنية البلورية

بينت الدراسات أن أكسيد الزنك يتواجد في ثلاث أطوار بلورية حسب شروط التحضير [41]:

I. بنية مكعبة لملاح الصخور أو كلوريد الصوديوم ($NaCl$) تظهر عند ضغوط مرتفعة تعرف باسم روك صولت (Rock-Salt)

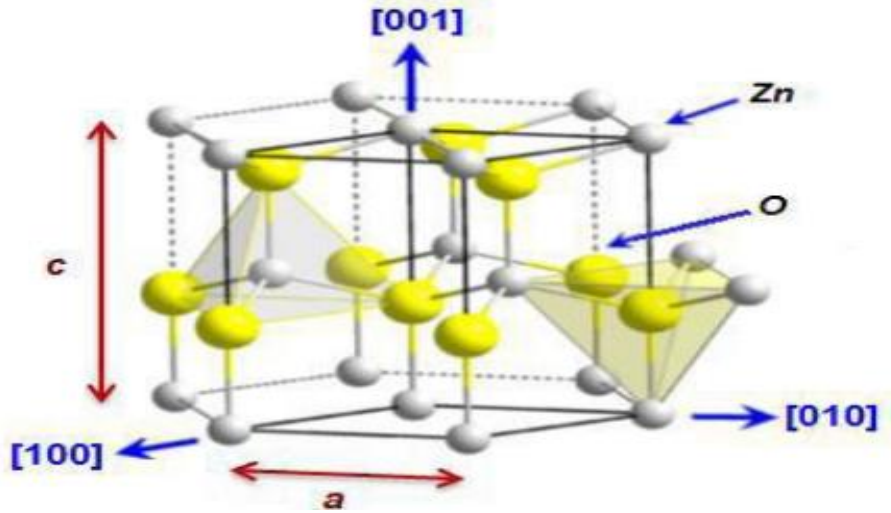
II. بنية مكعبة غير مستقرة و تظهر عند ضغوط مرتفعة تعرف باسم (Cubic Zinc-Blend)

III. بنية بلورية سداسية و من ناحية الترموديناميك الحراري، مستقرة في الشروط العادية (درجة حرارة الغرفة و الضغط الجوي) تعرف باسم ويرتزاييت (Wurtzite)



الشكل 17.1: البنى البلورية لأكسيد الزنك [42]

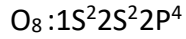
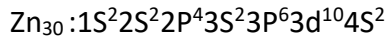
قيم ثوابت الشبكة البلورية لأكسيد الزنك ($a=b=3.249\text{\AA}$) و($c=5.206\text{\AA}$)، زوايا ($\alpha=\beta=90^\circ$) و($\gamma=180^\circ$) حيث النسبة (c/a) تكون قريبة من القيمة المثالية للخلية السداسية و التي تساوي (1,602) [43] البنية البلورية لخلية أكسيد الزنك موضحة في الشكل 18.1:



الشكل 18.1: التركيب البلوري لبنية سداسية متراسة لأكسيد الزنك [44]

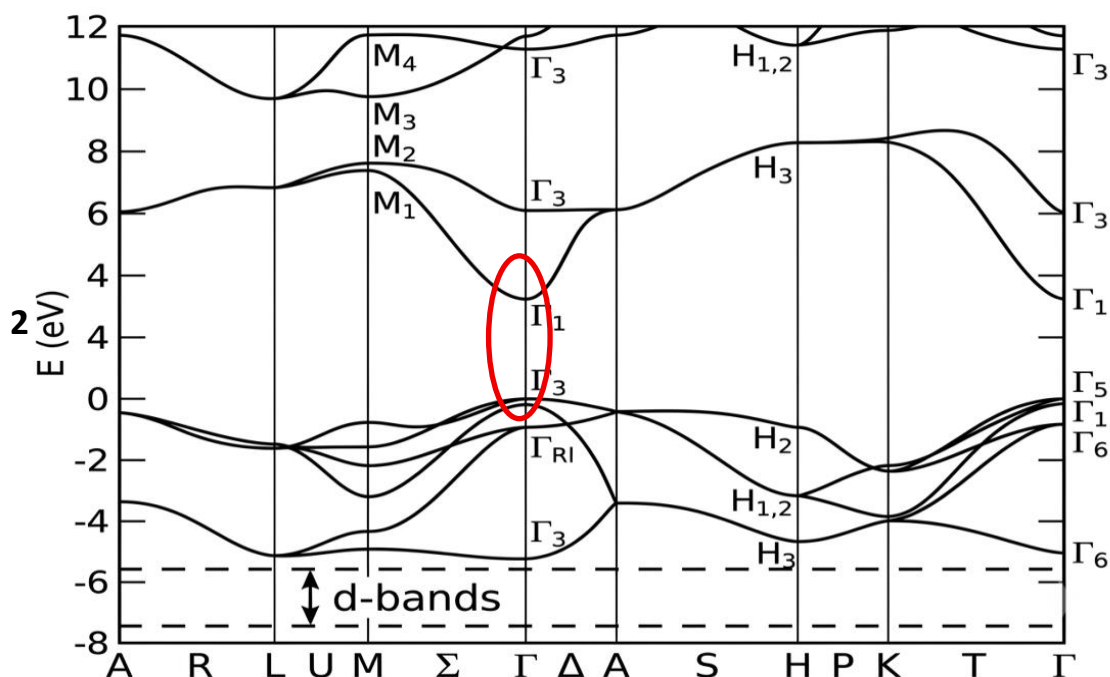
ب. البنية الالكترونية

البنية الالكترونية لعنصري الزنك والأكسجين المكونان لمركب أكسيد الزنك [45]:



تمثل الحالات "2p" لأكسجين عصابة التكافؤ للبنية السداسية لأكسيد الزنك بينما عصابة النقل الدنيا تمثل الحالات "4s" للزنك [46].

يكون انتقال الإلكترونات في أكسيد الزنك إنتقالا مباشرا من أعلى طاقة في عصابة التكافؤ إلى أدنى طاقة في عصابة النقل.



الشكل 19.1:بنية عصابات الطاقة لأكسيد الزنك [41]

ج. الخصائص الضوئية

يتميز أكسيد الزنك على أنه مادة شفافة ذات قرينة انكسار في حدود (2.0) في شكله الصلب أما في حالة الشرائح الرقيقة فيتراوح بين (1.9) حتى (2.2) [47] ويعود هذا الاختلاف في قرينة الإنكسار تبعا للظروف التجريبية لتحضير هذه الشرائح [48]. كما أنه يمتلك نفاذية (شفافية) عالية في منطقة الطيف المرئي و انعكاسية جيدة في منطقة الطيف تحت الحمراء. الجدول التالي يوضح هذه الخصائص للمركب.

10^4cm^{-1}	معامل الامتصاص
1.9-1.8	معامل الانكسار
في حدود 3.3eV	الفاصل الطاقي
أكبر من 80%	النفاذية ($400 < \lambda(\text{nm}) < 2500$)

الجدول 3.1 : بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك [49]

د. الخصائص الكهربائية

أكسيد الزنك هو شبه ناقل ينتمي إلى مجموعة (IV, II). تمتلك فاصل طاقي مباشر في حدود (3.3eV) حيث تختلف قيمة هذا الفاصل تبعا لطريقة التحضير ونسبة التطعيم، بالإضافة لذلك فهو يمتلك طاقة ارتباط كبيرة (60meV) في درجة حرارة الغرفة وإستقرار كيميائي عالي [48]، جدول التالي يلخص بعض خصائصه الكهربائية.

طبيعة الفاصل الطاقى	مباشر
عرض الفاصل الطاقى	3.3eV
نوع التوصيل	n
الكتلة الفعالة للإلكترونات	0.28m ₀
الكتلة الفعالة لثقوب	0.6m ₀
الكثافة عند BC	3.71×10 ¹⁸ cm ⁻³
الكثافة عندBV	1.16×10 ¹⁹ cm ⁻³
المقاومية الكهربائية القصوى	10 ⁶ (Ω.cm)
ناقلية كهربائية	5×10 ³ (Ω.cm) ⁻¹
الحركية الإلكترونية	(20-30) cm/V.s

جدول 4.1: بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك [50]

2.3.1 تطعيم أكسيد الزنك

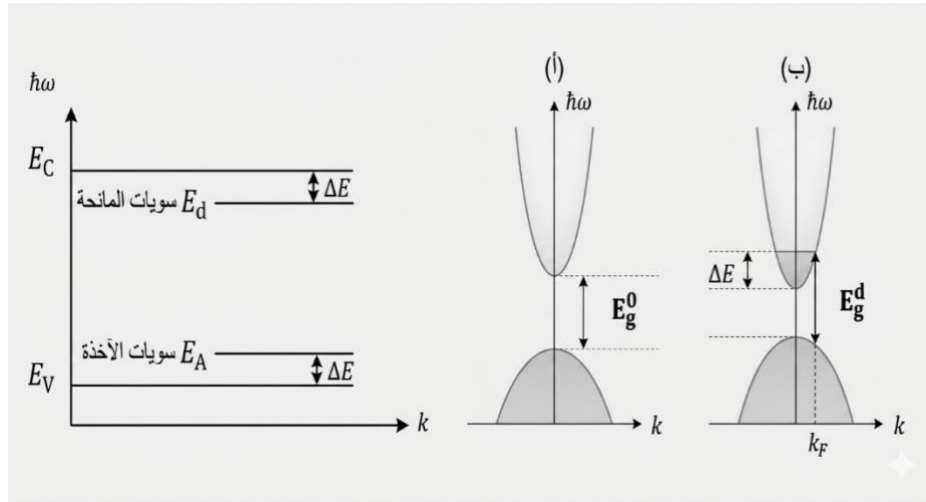
وهي بصفة عامة إضافة نسب قليلة و محدودة من الشوائب الى بلورة نصف ناقلة و تسمى هذه العملية بالتطعيم . تعرف كمية الشوائب المضافة بنسبة التطعيم و تعمل هذه الشوائب على تكوين مستويات طاقة جديدة، تقع في الفاصل الطاقى بين حزمى التوصيل و التكافؤ، لذلك تم تصنيف شبه الناقل المطعم الى نوعين رئيسيين:

• التطعيم بالنوع n

في هذه الحالة يطعم شبه ناقل بشوائب تسمى بالشوائب المانحة و يكون مستوى طاقتها، الذي يسمى مستوى المانحة (E_d) قريبا جدا من حافة عصابة النقل) لذلك فانه من السهل انتقال الإلكترونات من مستوى المانح الى عصابة النقل . يسمى هذا بالنوع السالب (n). تكون فيه كثافة الإلكترونات (حاملات الشحنة الأكثرية) أكبر كثيرا من كثافة الثقوب (حاملات الشحنة الأقلية) المتولدة حراريا (الشكل 20.1).

• التطعيم بالنوع p

في هذه الحالة يطعم شبه ناقل بشوائب تسمى بالشوائب الإخذة، يكون مستوى طاقتها و الذي يسمى مستوى الإخذة (E_a) قريبا جدا من حافة عصابة التكافؤ) ، لذلك فانه من السهل انتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى مستوى الإخذة



الشكل 20.1: رسم تخطيطي لعصابة الطاقة في الحالة النقية (أ) والحالة المطعمة (ب) [51]

و ترك ثقب في عصابة التكافؤ (الشكل 20.1). تكون الثقوب في هذا النوع حاملات الشحنة الأكثرية كما تسمى الإلكترونات حاملات الشحنة الأقلية.

الجدول 5.1. يبين عناصر التطعيم المناسبة التي تساعد في الحصول على شبه ناقل نوع (n) أو نوع (p) لبعض الأكاسيد الناقلة و الشفافة التي تمت دراستها .

TCO		
TCO النقي	TCO المطعم	
	نوع n	نوع p
CdO, SnO ₂ , ZnO, In ₂ O ₃ , MgIn ₂ O ₄ , CdGa ₂ O ₄ , Cd ₂ SnO ₄ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃ , Zn ₂ In ₂ O ₅ , ZnGa ₂ O ₄ , GaInO ₃	ZnO : (B, Al, In, Si, Sn, F, Cl) In ₂ O ₃ : (Sn, Ti, Zr, F, Cl) SnO ₂ : (Sb, As, P, F, Cl)	ZnO : (Ga, N)

جدول 5.1: تطعيم الأكاسيد الناقلة و الشفافة [52]

3.3.1 العيوب البلورية لأكسيد الزنك

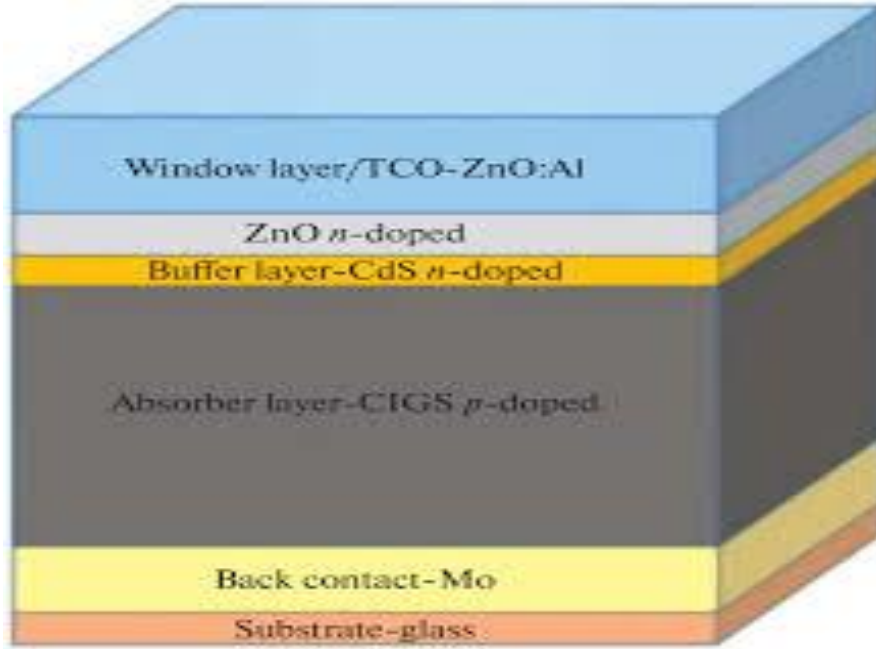
تفتقر البنية البلورية للمواد الصلبة إلى المثالية التامة نظراً لاحتوائها على أنواع متباينة من العيوب البلورية، يرتبط ظهور هذه العيوب بشكل مباشر بطاقة تكوينها مما يؤثر جوهرياً على الخصائص الفيزيائية للشرائح شبه الموصلة، مثل أكسيد الزنك (ZnO) وتجدر الإشارة إلى أن طبيعة ونوع هذه العيوب في المادة، تتحدد بناءً على طريقة الترسيب (النمو) والشروط التجريبية المتبعة أثناء تحضير هذه المواد، ومن أبرز هذه العيوب :

- العيوب النقطية مثل الفجوات و الذرات الإنغراسية
- العيوب الخطية مثل اللإنخلاعات
- العيوب السطحية مثل الحدود الحبيبية

4.3.1 تطبيقات شرائح أكسيد الزنك

نظر لما يمتلكه أكسيد الزنك من خصائص فيزيائية جيدة، فإن شرائح هذا المركب استخدمت في العديد من التطبيقات الصناعية والتكنولوجية من بينها:

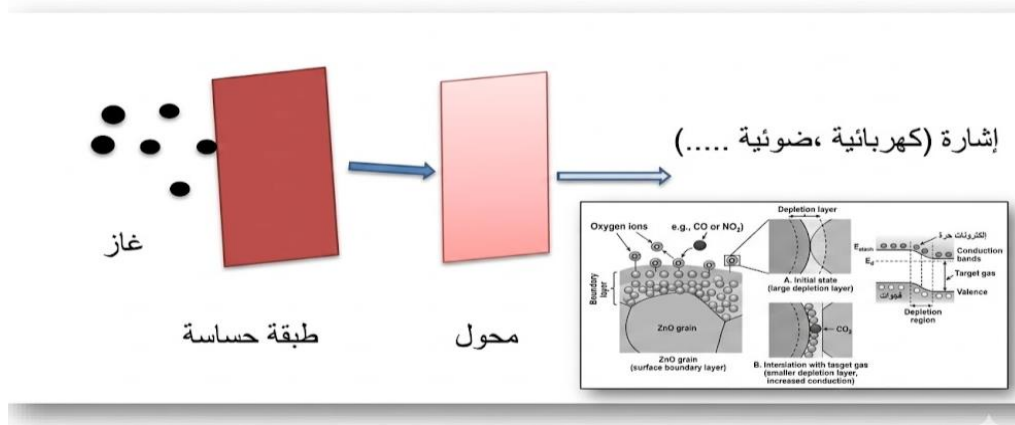
- **الخلايا الشمسية:** يتم استخدام أكسيد الزنك في الخلايا الشمسية بعدة طرق استناداً إلى خصائصه الفيزيائية والكيميائية
 - **طبقة نقل الإلكترونات:** نظراً لامتلاكه طاقة حركية عالية للإلكترونات يستخدم ZnO كطبقة لنقل الإلكترونات المستخلصة، من الطبقة النشطة إلى القطب الكهربائي مع منع مرور الثقوب مما يقلل من عملية إعادة الاتحاد
 - **أكسيد موصل شفاف** عند تطعيمه بعناصر مثل الألمنيوم يصبح بديلاً ممتازاً وأقل تكلفة لأكسيد القصدير المطعم بالإنديوم. يعمل كقطب كهربائي شفاف يسمح بمرور الضوء وجمع الشحنات.
 - **طبقة واقية:** يعمل كحاجز كيميائي وميكانيكي يحمي الطبقات الداخلية للخلية، من العوامل الخارجية أو التفاعلات الكيميائية الضارة أثناء التصنيع.



الشكل 21.1: مختلف الطبقات المكونة للخلية الشمسية [53]

• مستشعر الغاز

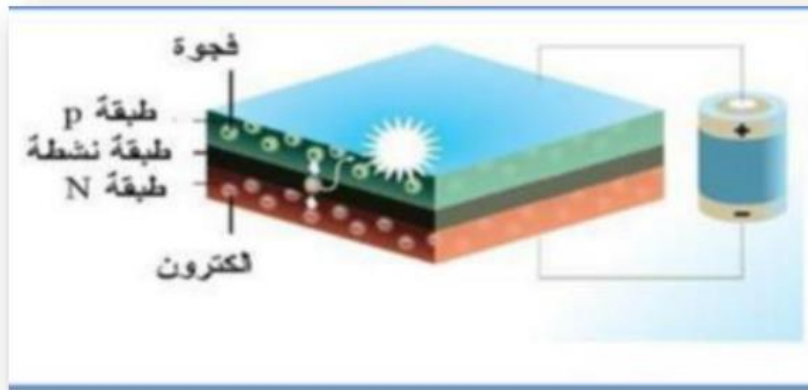
تعتمد آلية عمل المستشعرات الغازية المكونة من الأكاسيد الناقلة والشفافة، على التفاعل السطحي بين الغاز المستهدف والغشاء الرقيق. عند امتزاز جزيئات الغاز على سطح الشريحة أو عند حدود حبيباتها يقوم الجزيء الممتز باقتناص الإلكترونات الحرة من نطاق التوصيل، يؤدي إلى انخفاض الناقلية الكهربائية (أو زيادة المقاومة الكهربائية). تعرف حساسية مستشعر رياضياً بأنها النسبة بين المقاومة الكهربائية للمادة قبل وبعد ملامسة الغاز. من ناحية أخرى قد لا يمتز الغاز المكشف عنه مباشرة على السطح بل يتسبب في اضطراب جزيئات الأكسجين الممتزة مسبقاً مما يؤدي إلى تذبذب غير منتظم في المقاومة. يعتبر أكسيد الزنك كأحد أهم المواد في هذا المجال نظراً لخصائصه الكيميائية المتميزة، حيث يُستخدم على نطاق واسع في تصنيع كواشف غازية عالية الكفاءة للكشف عن غازات حرجة مثل ثاني أكسيد النيتروجين وأول أكسيد الكربون.



الشكل 22.1: مبدأ عمل مستشعر الغاز [54]

● الصمامات الباعثة للضوء

يدخل أكسيد الزنك في تطبيقات LED (Light Emitting Diode) الباعثة للون الأزرق بشكل خاص لانه يتميز بطاقة إثارة عالية 60meV . مبدأ انبعاث الضوء في LED هو انتقال الإلكترونات من الطبقة n والثقوب من الطبقة p الى الطبقة النشطة، بفعل تطبيق جهد كهربائي فيتحدان وينبعث الضوء كما هو موضح في الشكل 23.1.



الشكل 23.1: رسم تخطيطي LED على أساس طبقات أنصاف النواقل [13]

الفصل الثاني

تحضير الشرائح و تقنيات التحليل المستخدم

يتناول هذا الفصل من المذكرة عرضاً تفصيلياً لمختلف المراحل المتبعة، لتحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بنوعيتها النقية والمطعمة بالنحاس والمحضرة بتقنية الرش مع الانحلال الحراري . يتضمن كذلك هذا الفصل وصفاً دقيقاً لتقنيات التحليل المستخدمة حيث، نركز على مطيافية الأشعة السينية لدراسة الخصائص البنيوية (كحجم الحبيبات والتركيب البلوري وثوابت الشبكة)، بالإضافة إلى مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لتقييم الخصائص الضوئية (الشفافية، الفاصل الطاقي وطاقة أوريخ).
يهدف هذا العمل التجريبي إلى دراسة تأثير نسبة التطعيم بالنحاس على تغير الخصائص البنيوية والضوئية لشرائح أكسيد الزنك.

1.2 عناصر التركيب المكونة لتقنية الرش مع الانحلال الحراري

يمكن تصنيف المكونات الأساسية لمنظومة الرش المستخدمة في تحضير الشرائح الرقيقة وفقاً لما يلي (الشكل 1.2):

- **البخاخ**: عبارة عن قنينة زجاجية أسطوانية وشفافة (مرذاذ)، مصممة لاحتواء محلول الرش مزود بصنبور ذو فتحة دقيقة جداً. تسمح هذه الفتحة بتحويل المحلول إلى رذاذ من القطرات الدقيقة والمتجانسة مما يضمن توزيعاً منتظماً للمادة على سطح الركيزة .
- **المحلول الأساسي**: تم استخدام خلات الزنك ثنائية الهيدرات ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) كمصدر أساسي لأيونات الزنك (Zn^{+2}) حيث أذيب في الميثانول (CH_3OH) للحصول على محلول بتركيز مولي محدد (0.1mol/l) .
- **مادة التطعيم**: إستخدمنا كلوريد النحاس ثنائي الهيدرات ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) كمصدر لأيونات النحاس (Cu^{+2}) لتطعيم شرائح أكسيد الزنك وذلك بنسب وزنية متغيرة لدراسة تأثيرها على خصائص المادة (0، 2، 4، 6%)
- **نظام التسخين والتحكم الحراري**: يشتمل على صفيحة تسخين كهربائية تعمل كحامل للركائز ويتم التحكم في درجة حرارتها بواسطة منظم حراري رقمي متصل بمزدوجة حرارية، مما يضمن ثباتاً ودقة عالية في درجة حرارة التفاعل على سطح الركيزة.



الشكل 1.2: عناصر التركيب المكونة لتقنية الرش مع الانحلال الحراري

2.2 وصف تقنية ترسيب الشرائح

يعتمد المبدأ الأساسي لتقنية الرش مع الانحلال الحراري على التحويل الميكانيكي للمحلول، الذي يضم الأملاح المعدنية المكونة للشريحة (خالات الزنك المذابة في الميثانول في هذه الدراسة) إلى رذاذ دقيق. تدفع هذه القطرات الدقيقة والمتجانسة عبر فوهة المرذاذ باتجاه ركيزة مسخنة مسبقاً. يوفر السطح الساخن الطاقة الحرارية الكافية والمطلوبة لتفكيك العناصر المذابة وتنشيط التفاعلات الكيميائية، مما يؤدي إلى ترسب المركب النهائي لأكسيد الزنك على السطح مع تبخر المذيب والعناصر الثانوية. عند الإنتهاء من عملية الرش يتم إيقاف تشغيل جهاز التسخين مع إبقاء العينات على سطح الصفيحة لتبرد تدريجياً حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة. تكتسب هذه العملية (التبريد التدريجي) أهمية بالغة حيث تسمح بأكتمال عملية الأكسدة وتحسين جودة النمو البلوري للشريحة، كما تجنب الركيزة والشريحة خطر "الصدمة الحرارية" التي قد تؤدي إلى تشقق السطح أو انكسار العينات.

من إيجابيات هذه التقنية نذكر:

✓ تقنية اقتصادية مقارنة بالتقنيات الأخرى التي تتطلب تكلفة كبيرة.

✓ يتم تحضير الشرائح في ظروف الجوالا اعتيادية.

✓ تقنية عملية تعطي شرائح رقيقة بتجانس جيد مع سرعة ترسيب

اما من ناحية السلبيات:

✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط حيث لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.

3.2 مراحل تحضير الشرائح الرقيقة

1. تحضير المحلول

في عملية التحضير لشرائح أكسيد الزنك الغير المطعم فقد إستخدمنا مسحوق خلات الزنك ثنائي الهيدرات كمصدر للزنك حيث تم إذابة الكتلة المحددة للمسحوق في الميثانول بتركيز مولي ($C=0,1 \text{ mol/l}$)

$$m = CMV \dots \dots \dots (1.2)$$

m: كتلة المسحوق (g)

C: تركيز المحلول (mol/l)

M: الكتلة المولية لخلات الزنك ثنائي الهيدرات (g/mol)

V: حجم المحلول (l)

اما لتحضير سلسلة لشرائح أكسيد الزنك المطعمة بالنحاس (ZnO: Cu) فقد إستخدمنا مسحوق كلوريد النحاس ثنائي الهيدرات ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) كمصدر للنحاس، بحيث يتم تحضير المحلول بإذابة كتلة محددة من خلات الزنك ثنائي الهيدرات محسوبة بالعلاقة السابقة، مع إضافة كتلة معينة من كلوريد النحاس حسب نسبة التطعيم مع الخلط الجيد في درجة حرارة الغرفة لمدة زمنية كافية (حوالي 10 دقائق)، ذلك للحصول على انحلال تام للمواد الكيميائية في الميثانول حيث يكون المحلول بمظهر أزرق متجانس (يزداد اللون مع زيادة التطعيم). الجدول 3.2 يبين شروط العمل التجريبية لتحضير الشرائح.



الشكل 2.2: صور للمحلول المحضر بالنسب تطعيم مختلفة

2. إختيار ركيزة الترسيب وتحضيرها

تم إختيار ركائز من الزجاج لترسيب شريحة أكسيد الزنك النقي والمطعم لعدة اسباب :

✓ معامل التمدد الحراري للزجاج قريب جدًا من قيمة معامل التمدد الحراري لأكسيد الزنك، هذا يمكن أن يساهم في

تحسين الالتصاق به و ينقص من تأثير الإجهادات على السطح البيني شريحة – ركيزة

$$[55] \quad \alpha_{\text{أكسيد الزنك}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \alpha_{\text{الزجاج}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

✓ يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي مما يسمح بإجراء تحليل الخصائص الضوئية للشرائح .

✓ وفرة الزجاج وتكلفته المنخفضة

لقد قمنا بقص الركائز الزجاجية بواسطة قلم ذو رأس ماسي بمساحة سطح $(2 \times 1.5) \text{ cm}^2$ وسمك حوالي $(0.1) \text{ cm}$ ، بعد ذلك نقوم بتنظيف الركائز التي تعتبر من العوامل الأساسية التي تسبق عملية الترسيب، ذلك لما له من أثر بالغ الأهمية في تبلور مادة المرسبة و التصاقها الجيد بالركيزة و بسمك منتظم و متجانس وقد تم التنظيف وفقا للمراحل التالية:

- نقوم بتنظيفها جيداً بالماء المقطر

- بعد ذلك يتم تنظيفها بالميثانول للتأكد من إزالة الشوائب المتواجدة على سطح الركيزة
- نقوم بالنقاط الركيزة بملقط ويتم تجفيفها باستخدام ورق خاص (لا يترك شوائب) ثم توضع مباشرة على سطح صفيحة التسخين.

4.3 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لخلات الزنك

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

المظهر الخارجي	مسحوق بلوري ذو لون أبيض (الشكل 3.2)
الصيغة الكيميائية	$Zn (CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
الكتلة المولية	219.49 g/mol
الكتلة الحجمية	$1.74 g/cm^3$
درجة حرارة الانصهار	$237\text{ }^{\circ}C$
الذوبانية	قابل لذوبان في الميثانول، الماء المقطر،

الجدول 1.2: بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لخلات الزنك ثنائي الهيدرات [56]

المظهر الخارجي	مسحوق بلوري ذو لون أزرق مخضر (الشكل 3.3)
الصيغة الكيميائية	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$
الكتلة المولية	170.48 g/mol
الكتلة الحجمية	$2.54 g/cm^3$
درجة حرارة الانصهار	$100\text{ }^{\circ}C$
الذوبانية	قابل لذوبان في الميثانول، الماء المقطر،

الجدول 2.2: بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكلوريد النحاس ثنائي الهيدرات [57]



الشكل 2.2: خلاط الزنك ثنائي الهيدرات



الشكل 3.2: كلوريد النحاس ثنائي الهيدرات

5.2 شروط العمل التجريبي

تم العمل التجريبي في دراستنا لترسيب الشرائح الرقيقة من أكسيد الزنك النقي (ZnO) وكذلك المطعم بالنحاس ($ZnO: Cu$) وفق الشروط المبينة على التوالي في الجدول 3.2 والجدول 4.2 والتي تهدف لدراسة تأثير نسبة التطعيم بالنحاس على الخصائص البنيوية و الضوئية للشرائح.

العينات	تركيز التطعيم (%)	المدة الزمنية الرش (min)	تركيز المحلول (mol/l)	درجة حرارة الركيزة (°C)	بعد فتحة الصنبور عن الركيزة (cm)
1	0	5	0.1	400	20
2	2				
3	4				
4	6				

جدول 2.3 : الشروط التجريبية لتحضير الشرائح الرقيقة (ZnO)

6.2 دراسة الخصائص البنيوية

تكمن أهمية تقنيات التحليل المتعددة في قدرتها على كشف الخصائص الفيزيائية العميقة للمواد، وذلك من خلال تحديد الثوابت الأساسية التي تميزها. هذا الفهم الدقيق يساعدنا بشكل مباشر في ضبط وتحسين الظروف التجريبية للتحضير، مما يضمن ترسيب شرائح رقيقة ذات جودة عالية وخصائص فيزيائية جيدة لتلائم التطبيقات الصناعية المتقدمة، لا سيما في مجال الإلكترونيات البنيوية. إن تحليل ودراسة الخصائص البنيوية لهذه الشرائح يتيح لنا تحديد خصائصها المميزة، مثل طبيعة التبلور وغيرها من الوسائط. توجد عدة طرق تحليلية مستخدمة لدراسة الخصائص البنيوية للشرائح الرقيقة وفي إطار هذه الدراسة اعتمدنا على تقنية حيود الأشعة السينية كأداة أساسية للتحليل.

1.6.2 حيود الأشعة السينية

الأشعة السينية هي أشعة كهرومغناطيسية اكتشفت من طرف العالم رونتجن (Röntgen) سنة 1895 (الطول الموجي: $100\text{Å} \dots 0.1\text{Å}$)، تعتبر الأشعة السينية من المصادر الأساسية للمعلومات عن بنية البلورات وذلك لما تمتلكه من مجال واسع من الأطوال الموجية تتناسب تماما مع كافة الأبعاد الذرية في الجسم الصلب، تُستخدم تقنية إنعراج الأشعة السينية كأداة أساسية لمعرفة خصائص المواد، حيث تتيح لنا تحديد طبيعة التركيب البلوري بدقة والتعرف على الأطوار البلورية الرئيسية المكونة لها، كما تساعدنا هذه التقنية في فهم الاتجاه السائد لنمو الأغشية المحضرة تحت ظروف تجريبية معينة [58] ودراسة كيفية ترتيب الذرات داخلها، مما يعطينا صورة واضحة عن البنية الداخلية للمادة.

2.6.2 مبدأ عمل التقنية

يعتمد مبدأ عمل هذه التقنية على توجيه حزمة من الأشعة السينية ذات طول موجي محدد نحو المادة المراد دراستها. يؤدي دخول الأشعة السينية إلى أعماق البلورة إلى ظهور مقدار كبير من الأشعة المنعكسة الناتجة عن آلاف المستويات الذرية، لكن القسم الأكبر منها يضعف نتيجة لعملية التداخل و القسم الآخر تزداد شدته وهذا الشرط يتحقق عندما يكون فرق المسير بين الأشعة الواردة والمنعكسة يساوي عدد صحيح من طول الموجة المستخدمة.

$$\Delta = AB + BC = 2d \sin \theta$$

فرق المسير:

لكي يكون التداخل تداخلا بناءا يجب أن يكون فرق المسير $\Delta = n\lambda$ ومنه علاقة براغ (Bragg) تكتب [59] :

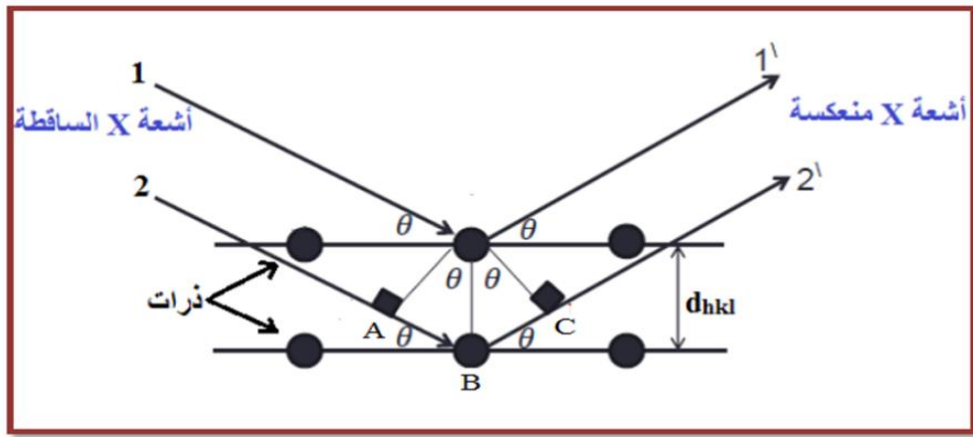
$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \dots\dots\dots(2.2)$$

n: عدد صحيح يسمى رتبة الحيود

λ : الطول الموجي

d_{hkl} : المسافة بين مستويين بلوريين متتاليين

θ : زاوية الحيود (زاوية براغ)



الشكل 4.2: مخطط يوضح انعراج الاشعة السينية على المستويات البلورية

3.6.2 جهاز الاشعة السينية

يعتمد جهاز حيود الأشعة السينية أحادي اللون في عمله على منظومة متكاملة تشمل حامل العينة وكاشفاً دقيقاً مثبتاً على مقياس زوايا يتيح للكاشف الحركة الدورانية بمرونة عالية. تبدأ العملية بسقوط الأشعة السينية على العينة، حيث تنعرج الحزم الواردة عند اصطدامها بالمستويات الذرية ليتولى الكاشف رصد وقياس شدة هذه الأشعة المنعرجة كدالة للزاوية (2θ) بالنسبة لمسار الحزمة النافذ، تترجم هذه القياسات إلى مخطط بياني متخصص يُعرف بمخطط الانعراج، الذي يوضح توزيع شدة الفوتونات المنعرجة مقابل زوايا الحيود. من خلال مطابقة القيم الظاهرة في هذا المخطط مع قواعد البيانات المرجعية القياسية (مثل ASTM (American Society for Testing and Materials) أو Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (الشكل 3.3) يمكننا تحديد الطور البلوري بدقة واستنتاج وسائط الخلية (أبعاد الشبكة البلورية،....) التي تميز المادة المدروسة.

في هذه الدراسة استخدمنا جهاز انعراج الاشعة السينية من نوع (Rigaku MiniFlex) الموضح في الشكل 3.3

36-1451						Wavelength= 1.5418
ZnO	2θ	(Int)	h	k	l	
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0	
	34.451	44	0	0	2	
	36.283	100	1	0	1	
Zincite, syn	47.580	33	1	0	2	
Rad.: CuKα λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.633	32	1	1	0	
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. 1/Icor.:	62.921	29	1	0	3	
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1. 76 (1986)	86.441	4	2	0	0	
	68.023	23	1	1	2	
	69.164	11	2	0	1	
	72.630	2	0	0	4	
	77.028	4	2	0	2	
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.450	1	1	0	4	
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.999	7	2	0	3	
α: β: γ: Z: 2 mp:	92.881	3	2	1	0	
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1	
	98.720	4	1	1	4	
	103.062	2	2	1	2	
	104.233	4	1	0	5	
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F ₂₇ = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0	4	
ω: ηοβ: 2.013 ε _i : 2.029 Sign: + 2V:	110.525	3	3	0	0	
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I. 504	116.425	5	2	1	5	
	121.737	4	3	0	2	
	125.367	1	0	0	6	
	134.150	3	2	0	5	
	134.150	1	1	0	5	
Notes: Colorless	136.752	2	2	1	4	
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams. Bernstein (2), σ(I _{obs}) = +0.01. A high pressure cubic NaCl- type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski. Schicht (3). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: HP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	143.195	3	2	2	0	

الشكل 5.2: بطاقة JCPDS N° 36-1451 لمركب ZnO [60]



الشكل 6.2: جهاز إنعراج الأشعة السينية المستخدم

(مخبر الفيزياء التطبيقية و النظرية -جامعة تبسة-)

4.6.2 تحديد الخصائص البنيوية

(1) ثوابت الشبكة

يتبلور أكسيد الزنك (ZnO) في الظروف العادية وفق بنية سداسية. تعطى العلاقة التي الترابط بين المسافة بين المستويات البلورية وثوابت الشبكة [58] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \dots\dots\dots (3.2)$$

hkl : معاملات ميلر

a و c: ثوابت الشبكة البلورية

(2) القطر الحبيبي

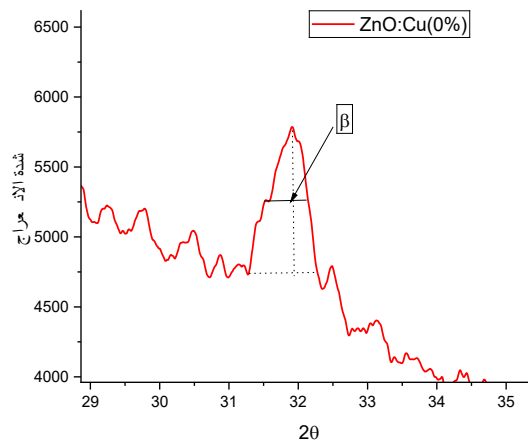
يمكننا تحديد القطر الحبيبي (D) للشرائح الرقيقة من خلال تطبيق علاقة شيرر (Scherrer)[59].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \dots\dots\dots (5.2)$$

λ : الطول الموجي

θ : زاوية الانعراج

β : قيمة عرض منتصف ارتفاع القمة في مخطط الانعراج (بالراديان)



الشكل 7.2: طريقة تحديد عرض منتصف القمة

3) كثافة الانخلاعات وعدد البلورات

كثافة الانخلاعات من المؤشرات الجوهرية لتقييم جودة التركيب البلوري، حيث تُعرف بأنها إجمالي عدد خطوط الانخلاع أو طولها الكلي الموجود ضمن وحدة الحجم من المادة البلورية، ويُعبر عنها رياضياً بالعلاقة التالية: [61]

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots \dots \dots (9.2)$$

δ : كثافة الانخلاعات

D: القطر الحبيبي

أما عدد البلورات N في وحدة المساحة فيتم حسابه من العلاقة الآتية:

$$N = \frac{d}{D^3} \dots \dots \dots (10.2)$$

d: سمك الشريحة الرقيقة

D : القطر الحبيبي

4) الإجهادات

يمكن حساب الإجهادات الداخلية من خلال العلاقة التالية [63]:

$$\sigma = \frac{(2C_{13} - (C_{11} - C_{12})C_{33}^{\text{شريحة الرقيقة}})}{C_{13}} e_{zz} \dots \dots \dots (11.2)$$

$$C_{33}^{\text{شريحة الرقيقة}} = \frac{0.99C_{33}^{\text{بلورة}}}{(1 - e_{zz})}, \quad e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

$$C_{11} = 209,7 \text{ GPa}, C_{12} = 121,1 \text{ GPa}, \quad C_{13} = 105,1 \text{ GPa}, \text{ and } C_{33} = 210,9 \text{ GPa}$$

$$c_0 = 5.206 \text{ \AA}$$

$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}$: ثوابت مرونة لـ ZnO

c_0 : ثابت شبكة لـ ZnO

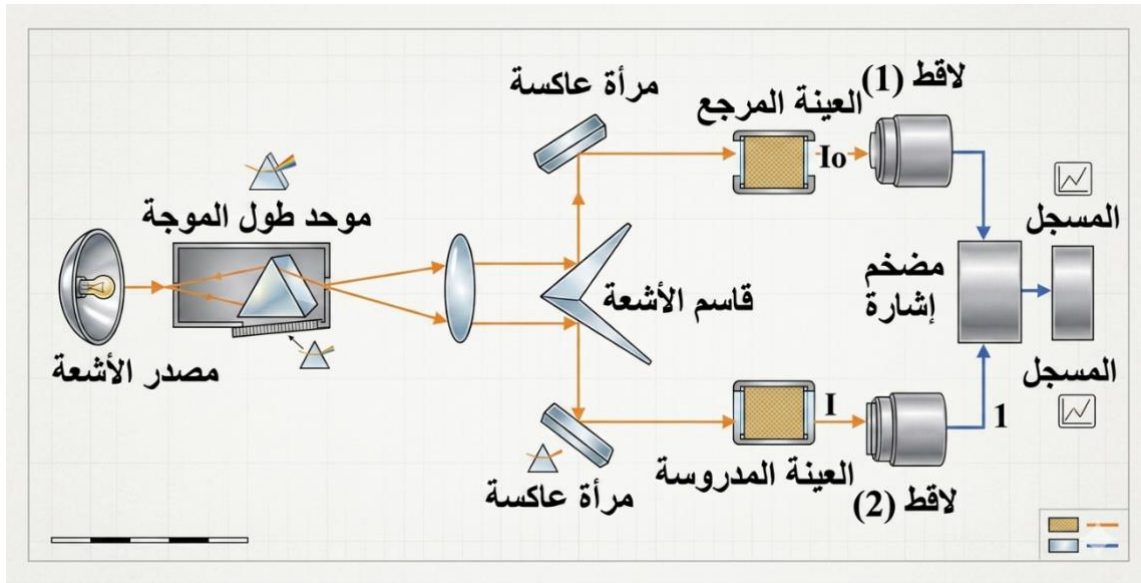
7.2 دراسة الخصائص الضوئية

تمت دراسة الخصائص الضوئية للشريحة الرقيقة عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث سمحت لنا باستخراج العديد من الثوابت المميزة لشرائح الرقيقة (الفاصل الطاقوي، طاقة اورياباخ، ...).

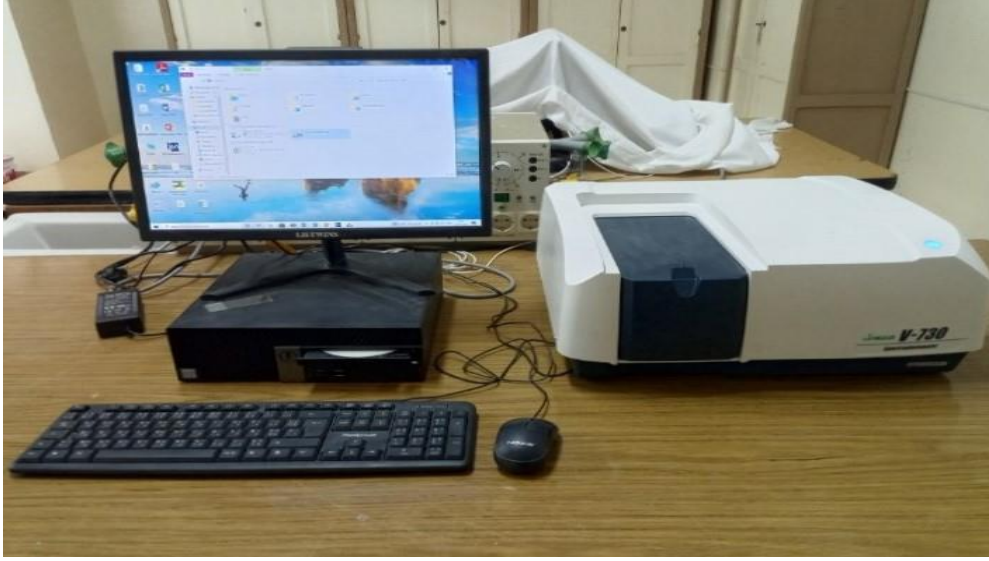
1.7.2 مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية

تعتمد هذه التقنية على دراسة التفاعل بين الإشعاع الضوئي والمادة، مع التركيز بشكل خاص على الأطوال الموجية الممتصة. من الناحية الفيزيائية يؤدي إمتصاص المادة للفوتونات في مجالي الأشعة فوق البنفسجية والمرئية إلى إثارة المنظومة الإلكترونية للشريحة الرقيقة، حيث تكتسب الإلكترونات طاقة كافية تمكنها من القفز من مستويات الطاقة المستقرة (المدارات الأرضية) إلى مستويات طاقة أعلى (المدارات المثارة). تعد هذه الانتقالات الإلكترونية مفتاحاً أساسياً لفهم وتحديد الخصائص الضوئية والفيزيائية للمادة.

أما من الناحية التقنية فتبدأ العملية بمرور الحزمة الضوئية عبر موحد اللون الذي يتولى مهمة ترشيحها لضمان الحصول على أطوال موجية محددة بدقة بعد ذلك يتم توجيه الحزمة نحو مقسم للأشعة (مرآة على شكل حرف V) لتقسيمها إلى حزمتين متساويتين في الشدة . تعبر الأولى من خلال عينة مرجعية (ركيزة زجاجية) بينما تعبر الثانية من خلال العينة المدروسة (شريحة ZnO المرسبة على الزجاج). في المرحلة النهائية يستقبل كاشفان ضوئيان هذه الأشعة النافذة ويحولانها إلى إشارات كهربائية و يتم تضخيمها ومعالجتها بواسطة مسجل رقمي مما يسمح برسم منحنى طيف الشفافية (النافذية) بدلالة الطول الموجي وهو ما يوفر رؤية دقيقة للسلوك الضوئي للشريحة, كما هو موضح في الشكل 8.2



الشكل 8.2: رسم تخطيطي يبين مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية [64]



الشكل 9.2: جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية المستعمل
(المخبر البيداغوجي علوم المادة -جامعة تبسة-)

2.7.2 تحديد الفاصل الطاقي

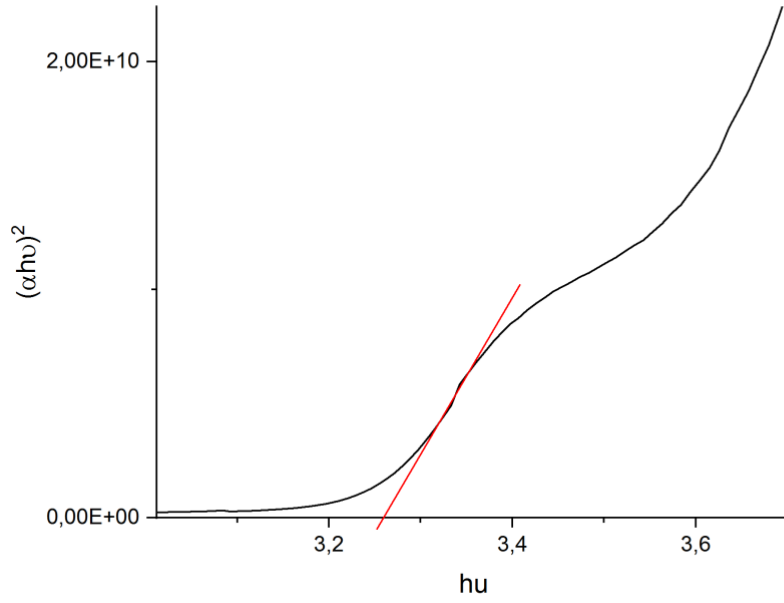
يعتبر الفاصل الطاقي (E_g) من أهم الوسائط الضوئية المميزة للمواد شبه الناقلة، حيث تتفاوت قيمتها بالزيادة أو النقصان تبعاً لطبيعة المادة وتركيبها البلوري. في حالة الشرائح الرقيقة يتم تحديد قيمة الفاصل الطاقي عملياً بالاعتماد على علاقة تاوك ($Tauc$). مركب أكسيد الزنك (ZnO) يُصنف ضمن أشباه النواقل ذات الفاصل الطاقي المباشر ومنه فإن العلاقة الرياضية التي تربط بين معامل الامتصاص و طاقة الفوتون تكتب كما يلي: [65]

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots(12.2)$$

A : ثابت

hν : طاقة الفوتون (eV)

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 الذي يمثل طاقة الفوتونات $((\alpha h\nu)^2 = 0)$ يعطينا قيمة E_g وهذا يحقق المعادلة $(h\nu = E_g)$ [58] كما هو موضح في الشكل 5.2



الشكل 10.2: الطريقة البيانية لتحديد قيمة الفاصل الطاقي (Eg)

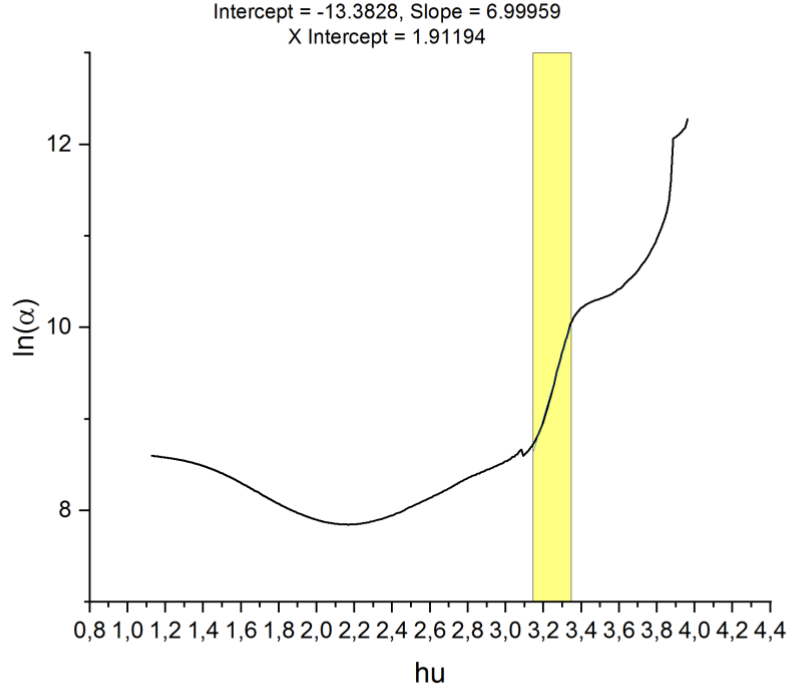
3.7.2 تحديد طاقة أورباخ (Urbach)

إن أي تغير يطرأ على البنية الإلكترونية للمادة يؤدي بالضرورة إلى إحداث اضطراب في مستويات طاقتها، وهو ما يظهر في شكل تذبذب أو إنزياح في قيمة الفاصل الطاقي . يمكن تفسير هذا السلوك ووصفه كقيمة عددية من خلال ما يُعرف بـ طاقة أورباخ (E_u) والتي تعبر عن مدى إتساع مستويات الطاقة الموضعية (ذيل النطاق) الناتجة عن العشوائية أو العيوب داخل التركيب البلوري، وذلك وفقاً للعلاقة التالية [59]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hu}{E_u}\right) \dots\dots\dots (13.2)$$

α: معامل الامتصاص

تم تحديد قيمة طاقة أورباخ من خلال رسم المنحنى البياني للعلاقة التي تربط $\ln \alpha$ بدلالة hu ، حيث مقلوب الميل تمثل قيمة هذه الطاقة (الشكل 6.2)



الشكل 11.2: الطريقة البيانية لتحديد قيمة طاقة أورباخ Eu

4.7.2 معامل الامتصاص

يتم تحديد معامل الامتصاص لشريحة الرقيقة عن طريق طيف النفاذية و ذلك باستخدام علاقة بيرلامبرت الذي يعرف عنها بالعلاقة التالية[58]:

$$T = (1 - R)^2 \times e^{-\alpha d} \dots \dots \dots (14.2)$$

ومنها نستخرج علاقة معامل الامتصاص α

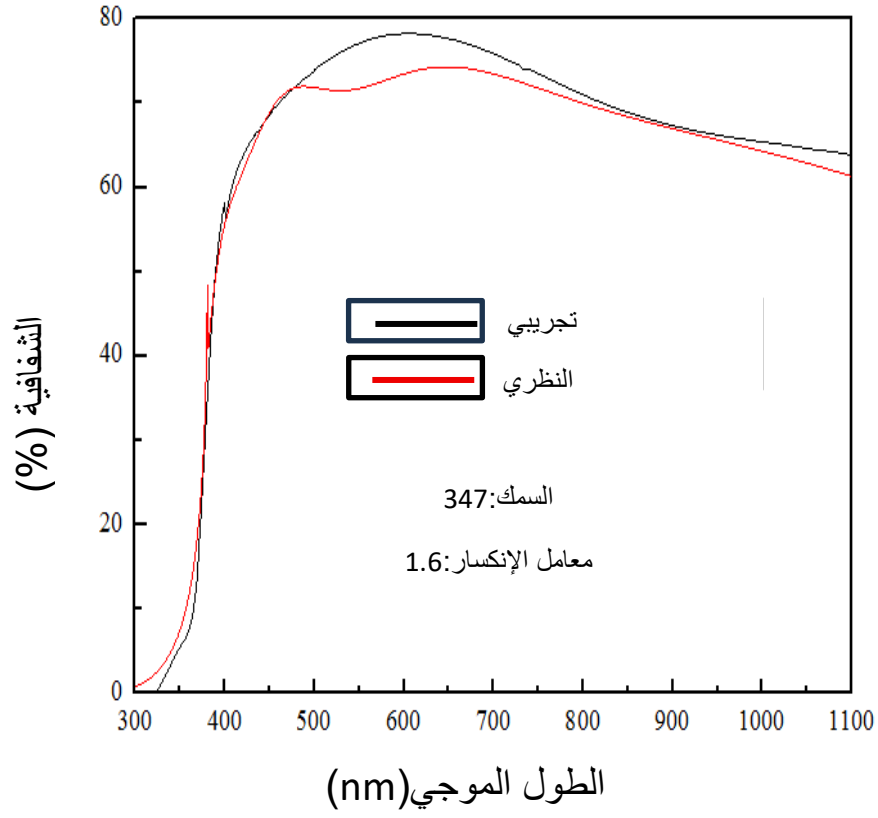
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \dots \dots \dots (15.2)$$

d: سمك الشريحة

5.7.2 قياس سمك الشرائح

تم في هذه الدراسة تحديد سمك الشريحة الرقيقة استناداً إلى بيانات طيف النفاذية (الشفافية)، وذلك باستخدام برنامج متخصص يعتمد على خوارزمية المحاكاة الرقمية. تركز آلية عمل البرنامج على الضبط التلقائي لمجموعة من الوسائط الضوئية الأساسية وفي مقدمتها السمك ، معامل الانكسار، الفاصل الطاقى، مع استخدام طريقة المربعات الصغرى أو الدنيا . تهدف هذه العملية إلى إحداث أفضل تطابق ممكن بين منحنى الشفافية المحاكى مع منحنى الشفافية التجريبي (المقاس)، كما هو موضح

الشكل 7.2



الشكل 12.2: حساب سمك شريحة رقيقة ZnO مطعمة بنسبة 4%

الفصل الثالث

النتائج التجريبية و مناقشتها

مقدمة

نستعرض في هذا الفصل من المذكرة وناقش النتائج التجريبية المستخلصة من دراسة تأثير نسبة التطعيم بالنحاس (Cu) على الخصائص البنيوية والضوئية لشرائح أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي مع الإنحلال الحراري عند تركيز مولي (0.1 mol/l). يهدف هذا القسم من العمل إلى تحديد الظروف التجريبية المثلى ونسبة التطعيم التي تمنحنا شرائح رقيقة ذات جودة بلورية وخصائص ضوئية عالية .

من بين الطرق البسيطة لإنشاء مستوى مانحة في العصابة الممنوعة للمركب ZnO الطريقة التي تركز على إستبدال الأيون موجب الشحنة Zn^{+2} (كاتيون Cation)، من العمود الثاني بشائبة من العمود الاول (Na،K،Cu،Ag...) تؤدي هذه العملية إلى إقحام ذرة في الشبكة البلورية تمتلك إلكترونات تكافؤ أقل من الذرة التي ستحل محلها وبالتالي ينتج عنه تكوين ثقب حول هذه الذرة الشائبة (ذرة التطعيم)، يسمى بالمانحة والتي بإمكانها أن تأخذ إلكترون إضافي يعطي لها من عصابة التكافؤ.

يجب الإشارة إلى أنه هناك يجب شروط ضرورية يجب تحقيقها بالنسبة لذرات التطعيم كالحجم الذري الذي يجب أن يكون متقاربا نسبيا مع الذرات المستبدلة ولذلك طاقة تأين منخفضة بشكل كافي [66].

توجد العديد من الدراسات حول هذا الموضوع، لكن النتائج بينت أن العناصر الواعدة للحصول على أكسيد الزنك بناقلية من النوع p هي المعادن الانتقالية مثل الفاناديوم (V) والنيكل (Ni) والمنغنيز (Mn) والنحاس (Cu) لكن يعتبر النحاس من أهم المعادن التي يمكن إستخدامه في التطعيم شرائح أكسيد الزنك [67-69] وذلك للأسباب التالية [70]:

- له كهروسالبية متقاربة مع Zn^{+2} .
- له خصائص كيميائية وفيزيائية متشابهة مع خصائص الزنك .

هذه الخصائص التي يمتلكها النحاس تسمح له أن يستبدل ذرات الزنك.

من أجل دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للشرائح تم الاعتماد على تقنية حيود الأشعة السينية (DRX) لتحليل الخصائص البنيوية ، بينما أستخدمت تقنية مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) لدراسة الخصائص الضوئية للعينات. حيث تم قياس طيف النفاذية (الشفافية) ومن ثم استنتاج المعاملات الضوئية الأساسية ومن ضمنها الفاصل الطافي (Eg) و طاقة أورباخ (Eu) للعينات المحضرة .

1.3 دراسة تأثير نسبة التطعيم بالنحاس على الخصائص البنيوية

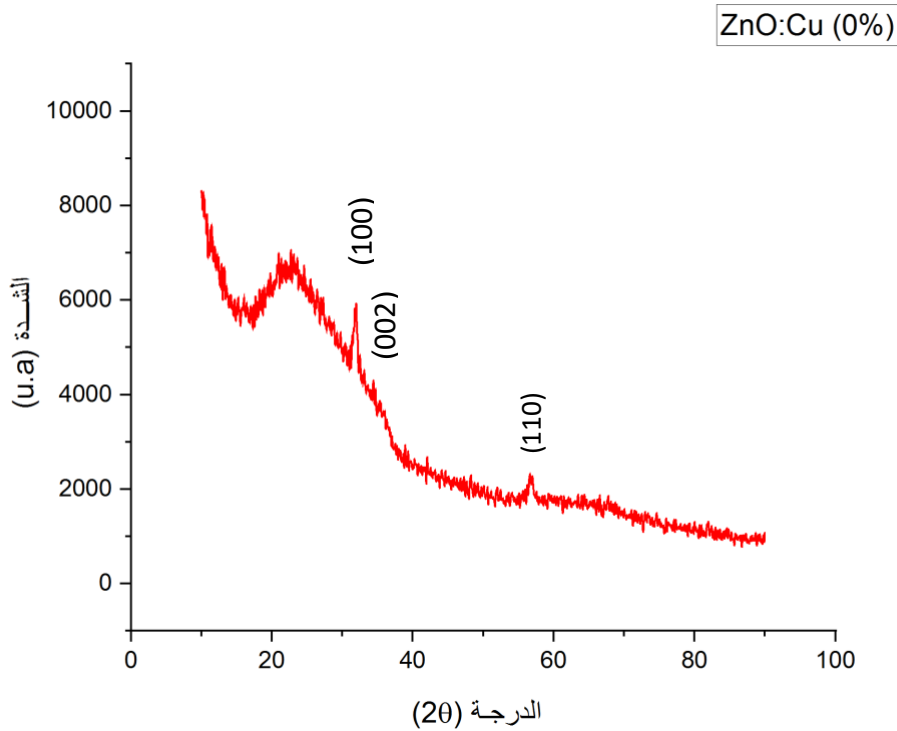
إن تقنية إنعراج الاشعة السينية هي وسيلة خاصة يتم إستخدامها لتحليل الخصائص البنيوية للعينات. في هذه الفقرة سنقم بدراسة تغير درجة التبلور للشرائح أكسيد الزنك بدلالة تطعيم بالنحاس وكذلك تحديد القطر الحبيبي و حساب ثوابت الشبكة.

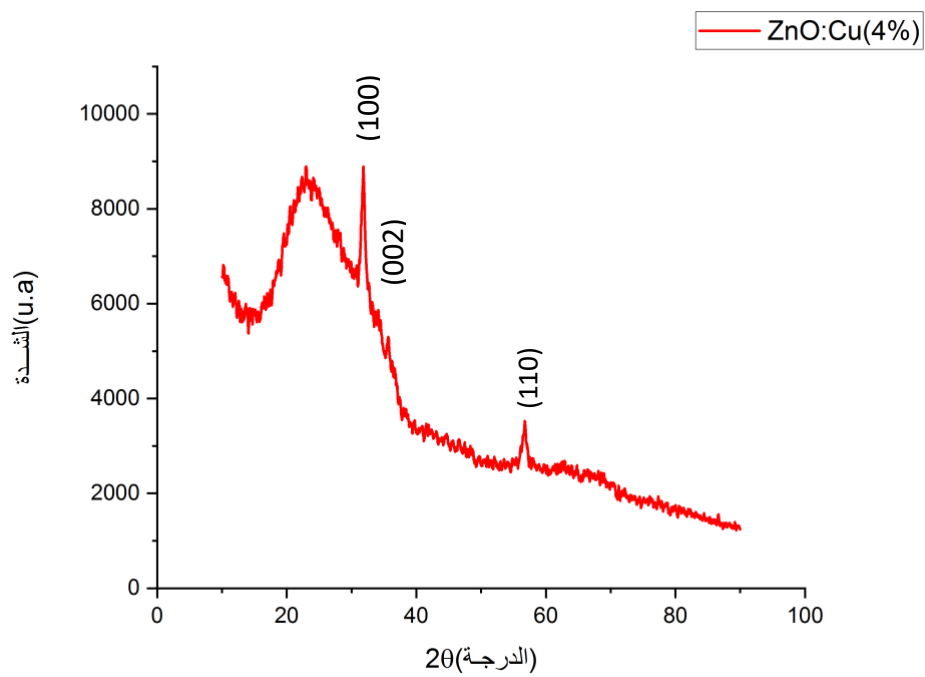
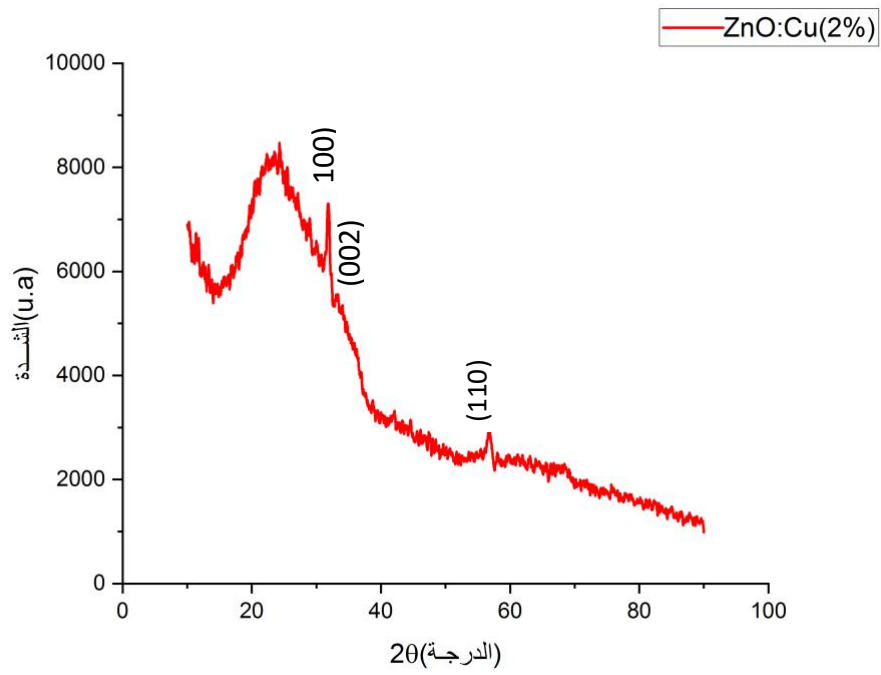
1.1.3 البنية البلورية وإتجاه النمو البلوري

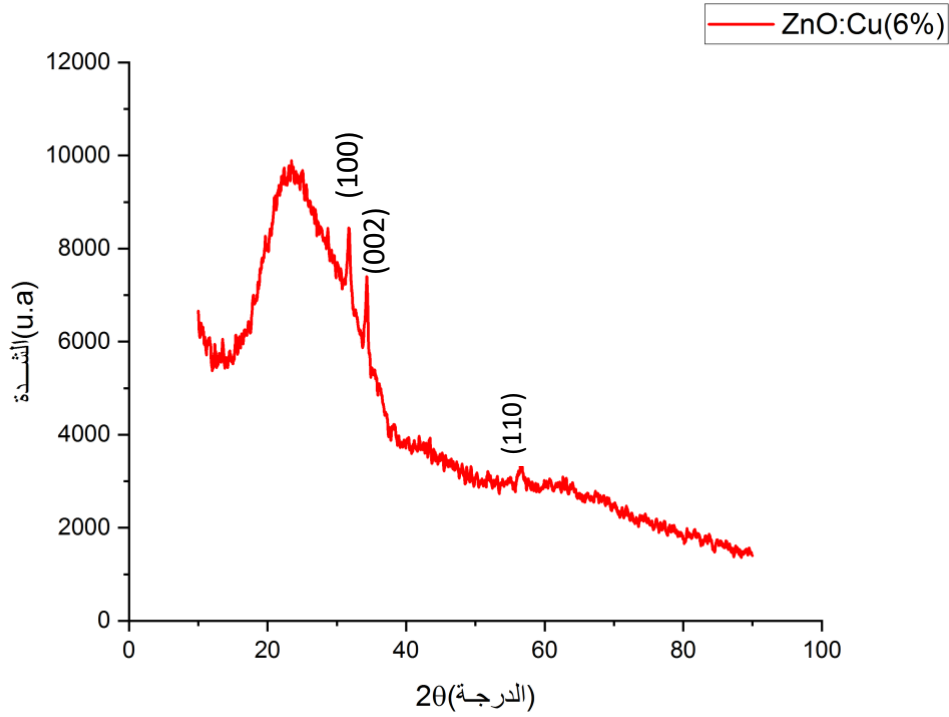
الشكل (1.3) يبين إنعراج الأشعة السينية لشرائح أكسيد الزنك غير المطعمة و مطعمة بالنحاس (2% و 4% و 6% وزناً).

نلاحظ من الشكل بأن هذه العينات متعددة التبلور ببنية بلورية سداسية (ويرتزاييت) وهذا مثبت بوجود قمم الإنعراج المختلفة (100) و (002) و (110) بزوايا 2θ المتوافقة و المتقاربة بصفة دقيقة مع زوايا الإنعراج المعطاة في البطاقة الدولية لقاعدة بيانات إنعراج الإشعة السينية للمركب ZnO (الشكل 5.2).

نشير الى عدم وجود قمم إنعراج أخرى في مخطط الإنعراج وهذا يدل على عدم وجود اطوار ثانوية أخرى كأكسيد النحاس مما يشير الى أن أيونات النحاس تأخذ مواقع استبدالية لايونات الزنك وبالتالي لا تؤثر على تغيير بنية أكسيد الزنك . إضافة الى ذلك تظهر نتائج قمة إنعراج رئيسية بشدة عالية عند (100) وهذا يدل على الإتجاه المفضل للنمو البلوري للشرائح . عند التطعيم 6% شدة قمة الإنعراج (100) تتناقص نوعاً ما مقارنة بشرائح الأخرى مع زيادة في شدة قمة الإنعراج وفق (002).







الشكل 1.3: مخطط حيود الأشعة السينية للعينات أكسيد الزنك النقي والطعم بنسبة (0%، 2%، 4%، 6%) من النحاس

2.1.3 ثوابت الشبكة البلورية

الجدول 1.3 يظهر قيم ثوابت الشبكة البلورية للشرائح بدلالة تركيز التطعيم بالنحاس، النتائج متقاربة جدا مع قيم ثوابت الشبكة المعطاة في البطاقة الدولية لبيانات إنعراج الأشعة السينية لشريحة ZnO ($a=3.249 \text{ \AA}$, $c=5.206 \text{ \AA}$)

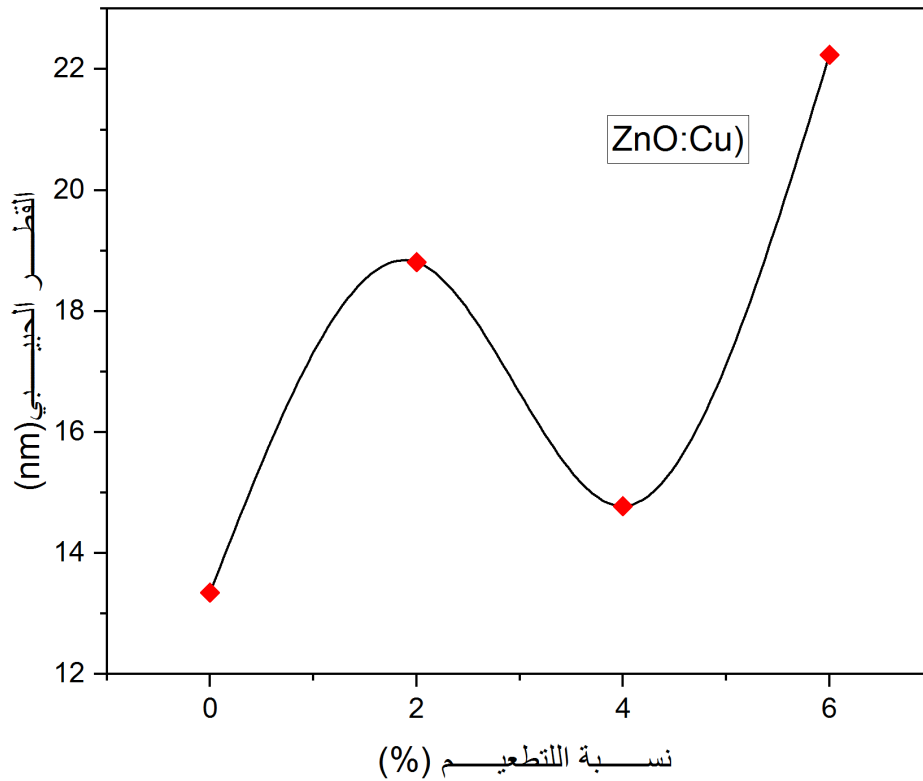
يمكن أن نفسر الفارق الصغير في القيم التجريبية والنظرية لثوابت الشبكة نتيجة وجود اللإجهادات (شريحة-ركيزة)، أثناء نمو الشرائح وكذلك بفعل التطعيم المتمثلة في إقحام ذرات النحاس كذرات إستبدالية في مصفوفة الشبكة البلورية لأكسيد الزنك مما يؤدي الى تشوه طفيف في الشبكة ($R_{Zn}^{+2}=0.074 \text{ nm}$, $R_{Cu}^{+2}=0.072 \text{ nm}$) [71]، والذي يبين بإنزياح طفيف لقمم الإنعراج للشرائح المحضرة مقارنة بالمواضع القياسية المعروفة لهذه القمم للمركب ZnO.

نسبة التطعيم (%)	0	2	4	6
ثابت الشبكة a (Å)	3.235	3.242	3.245	3.253
ثابت الشبكة c (Å)	5.182	5.232	5.193	5.220

الجدول 1.3: قيم ثوابت الشبكة البلورية للشرائح بدلالة نسبة التطعيم بالنحاس

3.1.3 القطر الحبيبي

من خلال علاقة شيرر (5.2) قمنا بتحديد قطر الحبيبات في الشرائح المحضرة لأكسيد الزنك غير المطعم المطعم بالنحاس. النتائج المتحصل عليها مبينة في المنحنى البياني في الشكل 2.3. قيمة القطر الحبيبي للشرائح المطعمة بالنسب (0% و 2% و 4% و 6%) قد تم حسابها انطلاقاً من قمة الإنعراج (100) أما الشريحة المطعمة (6%) قد تم حسابها بالنسبة لقمتي الإنعراج (100) و (002).



الشكل 2.3: تغير القطر الحبيبي بدلالة نسبة التطعيم

4.1.3 كثافة الانخلاعات وعدد البلورات

يمكن حساب كثافة الانخلاعات من خلال العلاقة (9.2)

كثافة الانخلاعات ($\times 10^{11} / \text{cm}^2$)	نسبة التطعيم (%)
5.61	0
2.82	2
4.57	4
2.03	6

الجدول 2.3 : تغيير قيمة كثافة الانخلاعات في الشرائح بدلالة نسبة التطعيم

يمكن حساب عدد البلورات في وحدة السطح من خلال العلاقة (10.2)

عدد البلورات ($\times 10^{11}/\text{cm}^2$)	نسبة التطعيم (%)
135	0
50.1	2
107	4
32.3	6

الجدول 3.3 : تغيير عدد البلورات في الشرائح بدلالة نسبة التطعيم

5.1.3 الإجهادات

يمكن حساب الإجهادات الداخلية من خلال العلاقة (11.2)

نوع الإجهاد	$\sigma (\text{GPa})$	نسبة التطعيم (%)
إجهاد شد	+3.89	%0
إجهاد ضغط	-3.98	%2
إجهاد شد	+1.12	%4
إجهاد ضغط	-1.21	%6

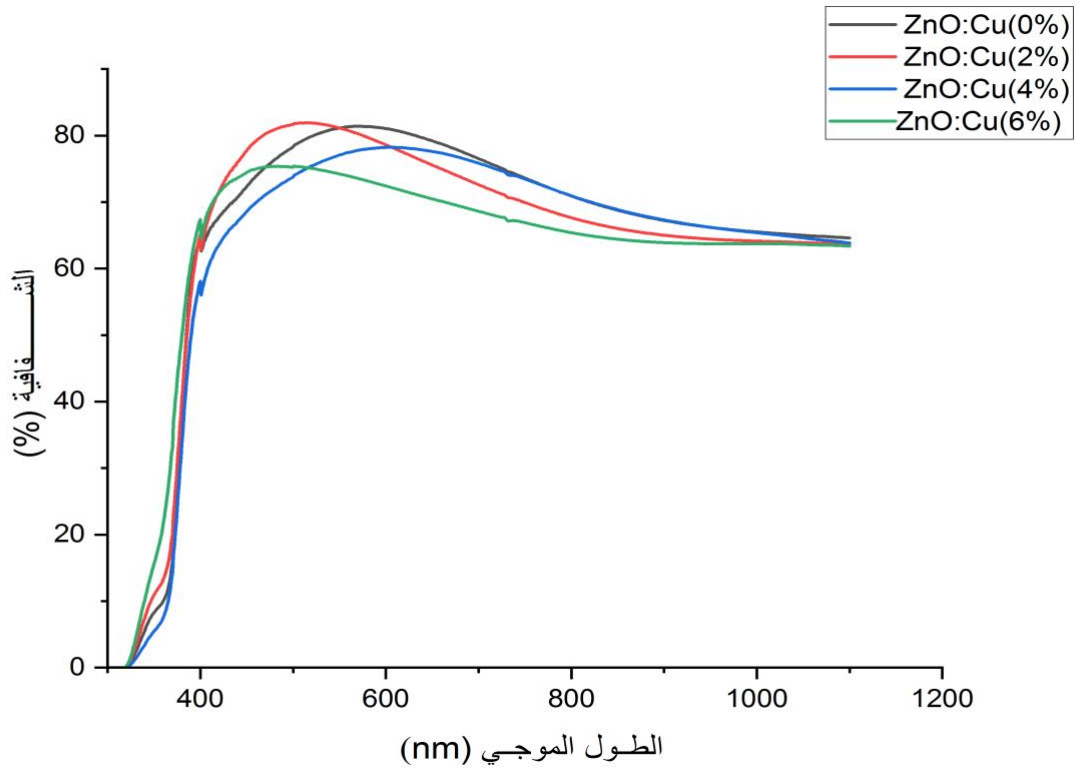
الجدول 4.3 :تغير الإجهادات في الشرائح بدلالة نسبة التطعيم

2.3 الخصائص الضوئية

1.2.3 دراسة نفاذية (شفافية) الشرائح

كما سبق أن ذكرنا أن أكسيد الزنك يتميز بخصائص فيزيائية جيدة (ضوئية،كهربائية...)، إضافة إلى خصائصه الذاتية الأخرى كمركب متوفر في الطبيعة وغير سام ومستقر كيميائيا وحراريا ونتيجة لذلك تم إستخدامه في العديد من التطبيقات الصناعية والتكنولوجية من ضمنها الخلايا الشمسية و الأجهزة الإلكترونية والإلكترونيات الضوئية[72-74].

الشكل 2.3 يبين تغيير شفافية شرائح أكسيد الزنك بدلالة نسبة التطعيم بالنحاس المدروسة في المجال (300-1100nm) من الطيف الموجي.



الشكل 3.3: تغيرات شفافية الشرائح بدلالة نسبة التطعيم

نلاحظ من سلوك تغيرات الشفافية بأن الشكل العام متشابه ويمكن أن يقسم إلى منطقتين :
المنطقة الأولى ($\lambda < 400\text{nm}$): تتميز الشرائح في هذا المجال من الطول الموجي بشفافية دنيا أي توافق الإمتصاص الأعظمي (الامتصاص الأساسي).

الامتصاص الأساسي ينتج من إنتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، قيمة الفاصل الطاقى تستنتج من خلال نتائج قياسات تغير الشفافية في هذا المجال من الطول الموجي

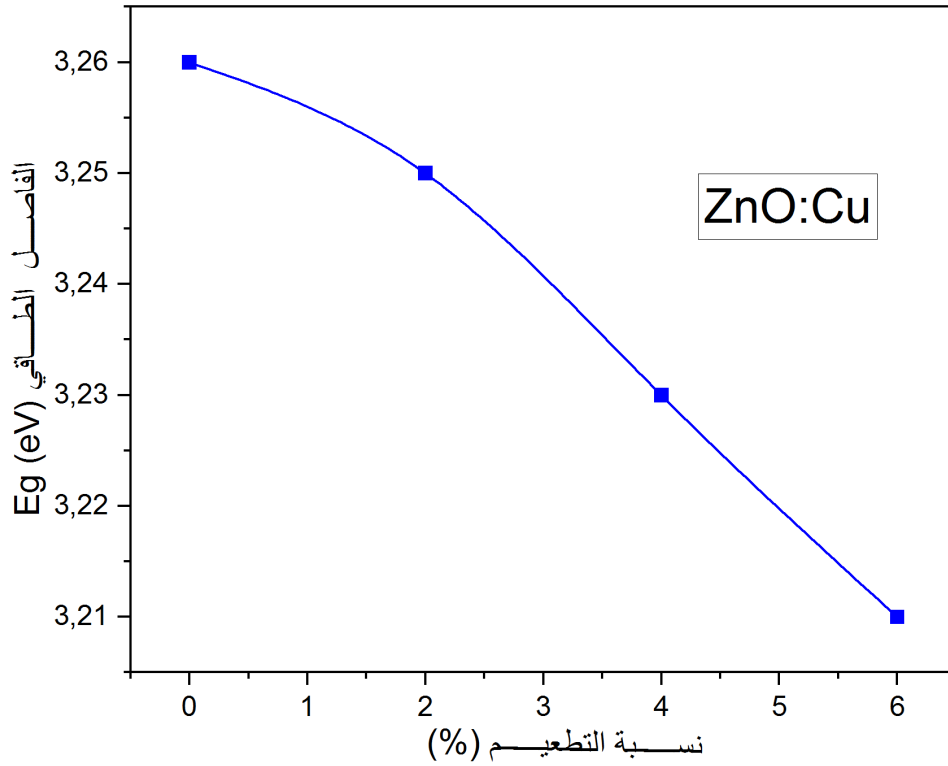
المنطقة الثانية ($\lambda: 400-1100\text{nm}$): تتميز الشرائح بشفافية عالية وهذا السلوك ناتج من أن حزمة الفوتونات في هذا المجال ليس لها طاقة كافية لإثارة الإلكترونات من مستويات طاقة عصابة التكافؤ إلى مستويات طاقة عصابة النقل. نلاحظ أن الشرائح المحضرة تمتلك شفافية عالية تتراوح من حوالي 70% إلى 80% في المجال المرئي، وتتناقص هذه الشفافية في الحالة العامة تدريجيا عند زيادة نسبة التطعيم بالنحاس. يمكن أن يفسر تناقص الشفافية مع زيادة نسبة التطعيم نتيجة تشتت الفوتونات الواردة بواسطة ذرات النحاس الموجودة في المواقع الإستبدالية في البنية البلورية للمركب [75]

1. الفاصل الطاقى (عرض العصابة الممنوعة)

في المواد شبه الناقلة الفاصل الطاقى يوافق أقل طاقة ممكنة لنقل الإلكترون من مستوى طاقي عند قمة مستويات عصابة التكافؤ إلى أدنى مستوى طاقي من مستويات عصابة النقل (الامتصاص الأساسي).

الفاصل الطاقى من ضمن الوسائط المهمة التي تميز الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة. أكسيد الزنك من بين المركبات المعروفة من بين هذه الأكاسيد التي تمتلك فاصل طاقي مباشر [48].

قيمة الفاصل الطاقي تحدد بنقطة تقاطع المماس للجزء الخطي من بيان تغيرات الدالة $(\alpha hu)^2 = f(hu)$ مع محور الفواصل. نتائج قيم الفواصل الطاقي للشرائح بدلالة نسبة التطعيم مبينة في الشكل 4.3.



الشكل 4.3: تغير قيمة الفاصل الطاقي للشرائح بدلالة نسبة التطعيم

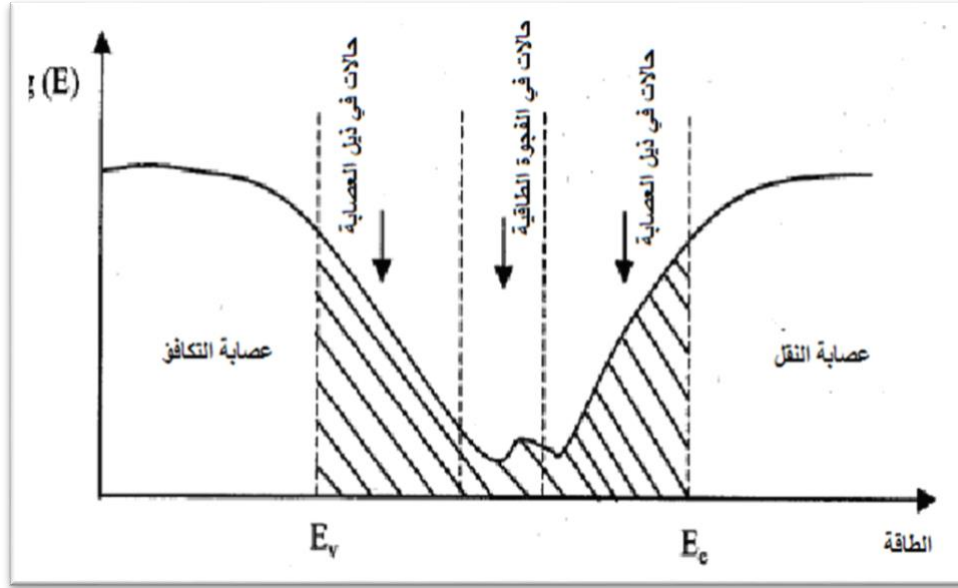
نلاحظ من الشكل بأن الفاصل الطاقي يتناقص تدريجياً مع زيادة نسبة التطعيم بالنحاس وتتراوح بين (3.21eV-3.26eV). يمكن أن يرجع تفسير هذا التناقص إلى تطعيم بالنحاس حيث تقحم ذرات النحاس كذرات إستبدالية في مصفوفة الشبكة البلورية لأكسيد الزنك وفقاً لقاعدة 15%، نظراً للاختلاف الصغير في النصف القطر الأيوني ($R_{Zn} \sim R_{Cu}$) ، كذلك إلى الفرق الواضح للكهرسالية بين ذرات Cu و Zn [75]

2. طاقة أورباخ (دراسة العشوائية)

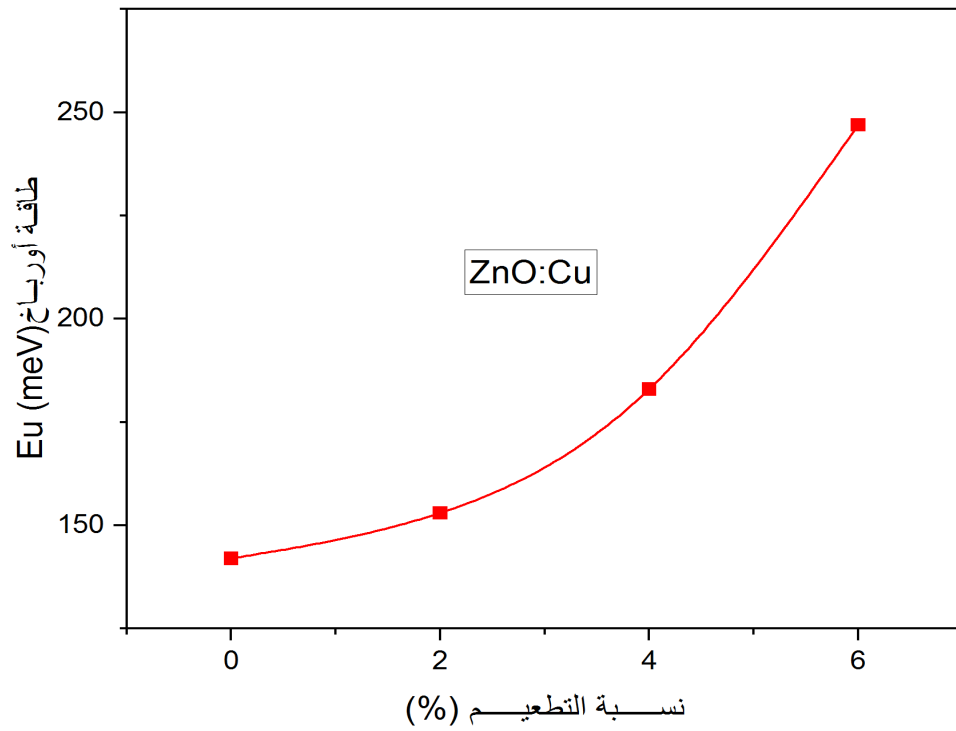
عموماً يتم تطعيم الشرائح أكسيد الزنك لتحسين خصائصه الضوئية والكهربائية مع الاختيار المناسب لتقنية تحضير هذه الشرائح.

في هذه الدراسة قد تم تحضير الشرائح أكسيد الزنك بطريقة الرش من الانحلال الحراري، خلال مرحلة رش فإن الذرات الواردة إلى الركيزة لا تكون جميعها في الحالة العامة في مواضعها المثالية لتكوين مركب الشريحة، إذا ستكون الشرائح المحضرة تحتوي على عيوب بلورية مختلفة وبالتالي تتميز كل شريحة بدرجة من العشوائية حسب الشروط التجريبية للتحضير. إضافة إلى ذلك عند تحضير شرائح أكسيد الزنك المطعم فإن ذلك يؤثر بصفة رئيسية على شكل عرض فجوة الطاقة وينتج عن ذلك تكوين حالات موضعية في ذيل أو حواف العصابة عند حدود العصابة الممنوعة المحصورة بين عصابتي التكافؤ والنقل وهذا يسبب وجود عشوائية في العينات وقيمتها تكون حسب نسبة تطعيم الشرائح (الشكل 6.3).

حساب طاقة أورباخ تبين لنا درجة هذه العشوائية في الشرائح. إذن طاقة أورباخ تميز حالة العشوائية في العينات المدروسة. قيم طاقة أورباخ بدلالة نسبة التطعيم بالنحاس في العينات قد تم حساب (الشكل 4.3) تزايد قيمة طاقة أورباخ في الشرائح مع زيادة نسبة التطعيم يمكن أن يفسر بزيادة إقحام ذرات النحاس في الشبكة البلورية للأكسيد الزنك التي سبق وأن ذكرنا بأنها تشغل مواقع إستبدالية و نتيجة لذلك يحدث تشوها للبنية البلورية للمركب بسبب الفرق في القطر الذري للعنصرين، مما يؤدي أيضا إلى وجود عيوب وشوائب إلكترونية في الشبكة البلورية [70] (تناقص درجة التنظيم البلوري في الشرائح)

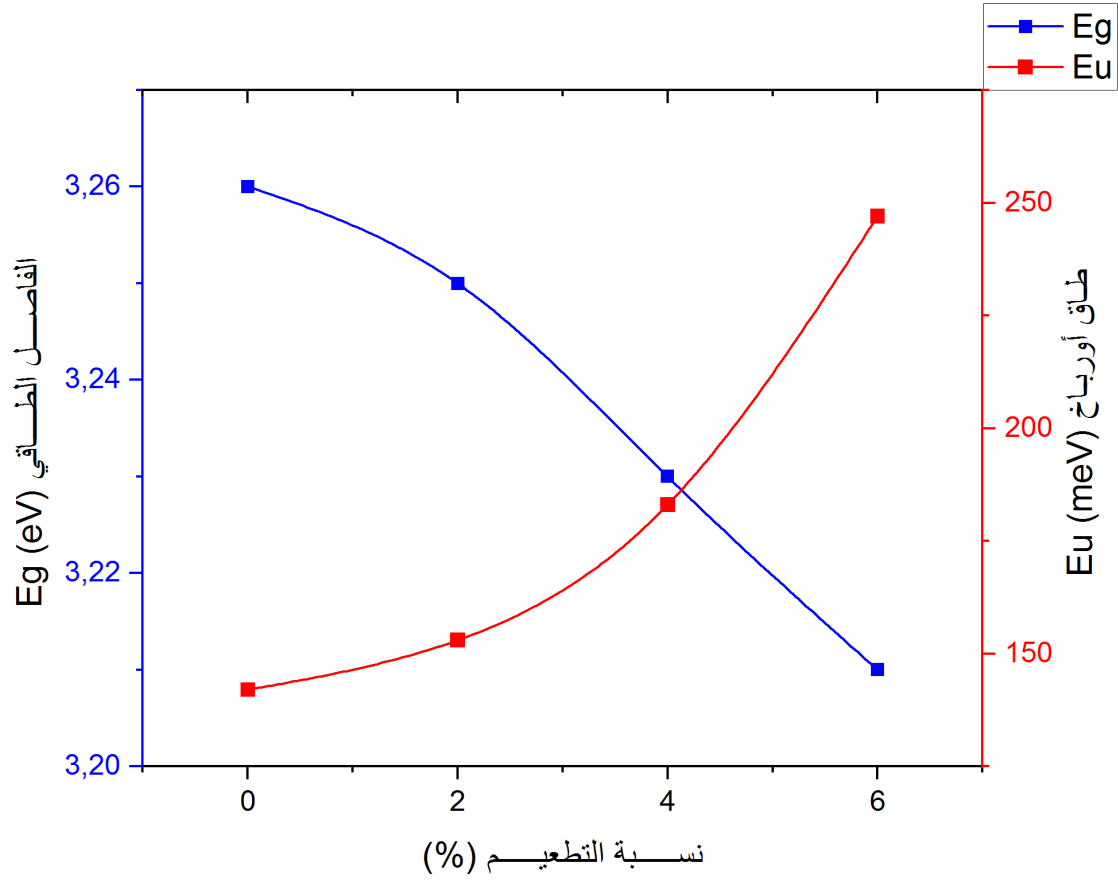


الشكل 5.3: دالة توزيع حالات الطاقة في العصابات [41]



الشكل 6.3: تغير قيمة طاقة ورباخ لشرائح بدلالة نسبة التطعيم

الشكل 5.3 تبين مقارنة مابين تغير قيم الفاصل الطاقي وتغير قيم طاقة أورباخ في الشرائح بدلالة نسبة التطعيم . نلاحظ من شكل التغيرات وجود تناسب عكسي بينهما وهذا نتيجة زيادة العيوب في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك بزيادة نسبة التطعيم وإقحام ذرات النحاس في المواقع الإستبدالية لأكسيد الزنك وبالتالي تناقص درجة التنظيم البلوري في الشرائح أي زيادة العشوائية . إذن درجة العشوائية في الشرائح خاصية مهمة تؤثر على قيمة الفاصل الطاقي .



الشكل 7.3: مقارنة بين تغير قيمة الفاصل الطاقي و تغير قيمة طاقة أورباخ بدلالة نسبة التطعيم

خلاصة عامة

خلاصة عامة

الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المطعمة و غير مطعمة بالنحاس قد تم تحضيرها بطريقة الرش مع الإنحلال الحراري حيث درجة حرارة الركائز 400°C مع تركيز مولي للمحول 0.1mol/l ومدة ترسيب قدرها 5 دقائق. تركز هذه الدراسة على معرفة الشروط التجريبية المفضلة للحصول على شرائح ذات جودة ونوعية بخصائص بنيوية وضوئية جيدة وذلك لاختيارها في إستخدامها في التطبيقات التكنولوجية و الصناعية كالأخلايا الشمسية و الأجهزة الإلكترونية والإلكترونيات الضوئية . إنعراج الأشعة السينية أستخدمت لدراسة الخصائص البنيوية للعينات بينما تم دراسة الخصائص الضوئية بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية مخطط إنعراج الأشعة السينية بين أن الشرائح متعددة التبلور ببنية سداسية ويرتازيت ذات نمو بلوري مفضل بإتجاه (100) للشريحة غير المطعمة والشرائح المطعمة (2% و 4% وزنا) أما الشريحة المطعمة بنسبة (6%) فلها نمو بلوري مفضل وفق (100) و(002). قيم ثوابت الشبكة تختلف قليلا عن القيم المعروفة و يمكن أن تفسر بوجود الإجهادات (شريحة-ركيزة) أثناء النمو البلوري للشرائح و كذلك بفعل تطعيم الشرائح بذرات النحاس (إقحام ذرات النحاس في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك). القطر الحبيبي في الشرائح يتغير حسب نسبة التطعيم بالنحاس. كثافة الإنخلاعات وعدد البلورات في وحدة السطح في الشرائح قد تم حسابها. فيما يخص دراسة الخصائص الضوئية للشرائح بينت القياسات بأن الشرائح ذات شفافية عالية (70% إلى 80%) في المجال المرئي للضوء وتتناقص تدريجيا مع زيادة التطعيم بالنحاس . الفاصل الطاقوي يتناقص بصفة طفيفة و تدريجي مع زيادة نسبة التطعيم و يرجع ذلك إلى صغر فجوة الطاقة الضوئية لأكسيد النحاس مقارنة بفجوة الطاقة لأكسيد الزنك وكذلك إلى الفرق في الكهروسالبية بين ذرات الزنك والنحاس . الفاصل الطاقوي يتناسب عكسيا مع طاقة أورباخ بدلالة نسبة التطعيم وهذا نتيجة العيوب البلورية في الشبكة عند زيادة نسبة التطعيم وبالتالي إقحام ذرات النحاس في الشبكة البلورية (زيادة العشوائية في الشرائح)

المراجع

- [1] س.عزازه حسين و غ.جليل عبد السادة ، مجلة جامعة كربلاء العلمية ،المجلد 16 ، ص -126. 131، العدد ،1، 2018.
- [2] س.بن دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، ،مذكرة ماستر اكاديمي ،جامعة قاصدي مرباح، ورقلة. 2016.
- [3] D.Corso , A. Posternak, M., Resta, R., & A.Baldereschi,. (1994). Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO. Physical Review B, 50(15), 10715–10721.
- [4] ع.دقة، ط.مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [5] M.Brella, Elaboration et Caractérisations de Semi-conducteurs Transparents en Couches Minces Pour Applications Technologiques , Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah – Ouargla, 2022.
- [6] دحماني، م.، "دراسة الخواص البصرية والكهربائية للأغشية الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الحراري بالرش" رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة ورقلة، الجزائر، (2015) .
- [7] Marefa Encyclopedia "Energy Band Structure in Insulators, Semiconductors and Metals". Retrieved June 2026.
- [8] T.J. Stanimirova ; Journal of 55 ptoelectronics And Advanced Materials, Vol 7, 1335-1340 2005.
- [9] ح شهاب عبد "تصنيع ودراسة الخصائص الكهربائية لخلايا الاغشية الرقيقة الشمسية من النوع (Cu₂S,Cd)"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة،جامعة تكريت، 2011 ،العراق.
- [10] K. S. Ramaiah, V. S. Raja,. Structural, optical and electrical properties of sprayed ZnO thin films. Applied Surface Science, 253(3), 1451-1458,(2006).
- [11] T. K. Subramanyam, B. S. Naidu, and S. Uthanna, "Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures," Crystal Research and Technology, vol. 35, no. 10, pp. 1193–1202, (2000).

- [12] ج. بوصبيح صالح، ص. لبيها، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.
- [13] ع. مريم "دراسة الخصائص البنيوية، البصرية والكهربائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المشوب بالمنغنيز والمنغنيز-الفلور"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [14] ل. سقني "دراسة تأثير التطعيم بالنحاس على الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)", مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2016، الجزائر.
- [15] هاني. هاني أحمد، ك. عبد الواحد عام. ع جمعة حيدر، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد 15، العدد 2، 2010، العراق.
- [16] I. Djouada, » Etude des propriétés structurales et magnétiques des couches minces ferromagnétiques à base de métaux de transition », thèse de doctorat, université Ferhat Abbas , sétif1,2012.
- [17] م. حزيز بلقاسم "دراسة الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المشوب بالمنغنيز (Mn)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.
- [18] ص. جاسم محمد، أ. اسعد حمدي، "دراسة تأثير التشويب بالنحاس على الخصائص البصرية لأغشية CdO الرقيقة"، كلية التربية جامعة تكريت، 2013، العراق.
- [19] A. Rahal " Étude et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées par spray pyrolyse", mémoire de magister ,Université d'Eloued, 2013.Algérie.
- [20] A. Douayar, "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopé et co-dopé pour des applications photovoltaïques" Thèse de doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, 2013.
- [21] ش. صنية، ط. ريان دراسة تأثير التشويب بالنحاس (Cu) على الخصائص البنيوية والبصرية لأكسيد الزنك (ZnO)، جامعة الشيخ العربي التبسي، 2021، الجزائر.
- [22] Kindle Tech, "Coating Methods for Growing Single Crystal Films," Kindle Tech Articles, 2026.
- [23] ر. صديق عبد الستار الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية الاغشية (ZnxOx1-Ni^o) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، 2013، العراق.
- [24] G. Huertas « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Micro batteries au Lithium » Thèse de doctorat, 2006.
- [25] بن عمارة. خ، "دراسة الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية الرقيقة لمن أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بطريقة التبخير الحراري"، مذكرة ماستر في فيزياء المواد، كلية العلوم الدقيقة، جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي.

- [26] J. Jacquot, J. J. Bessot, and S. Audisio, "Dépôts physiques (PVD)," Techniques de l'Ingénieur. Traités de Métallurgie-Traitement de surface, vol. M5, no. 1655, pp. 1655–1660, (1989).
- [27] F.Ynineb " Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO)" ,Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, 2009.
- [28] S. Benramache, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Univ Mohamed Kheider, Biskra, 2012.
- [29] W.Hamd « Elaboration Par Voie Sol-Gel Et Etude Microstructurale De Gels Et De Couches Minces De SnO_2 », Thèse De Doctorat, Université De Limoges , 2009.
- [30] م.الحامض، م.علي، غ.معراتي، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية أفلام أكسيد البريديوم المستعملة في النوافذ الذكية، دراسات، العلوم الأساسية، المجلد 39 العدد 1. 2013.
- [31] Joana Ângelo, Luísa Andrade, Luís M. Madeira, Adélio Mendes, An overview of photocatalysis phenomena applied to NOx abatement Author links open overlay panel Journal of Environmental Management , 129, 522-539, 2013.
- [32] Nisreen kh. Abdalameer , Huda M.J. Ali , Mirvat D. Majed, The effect of cold plasma generated from argon gas on the optical band gap of nanostructures overlay panel, Kuwait Journal of Science, Volume 51, 100195.2024, Kuwait .
- [33] T. T. John, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba, and T. Abe, "Properties of Cu_xS thin films prepared by chemical spray pyrolysis," IEEE Xplore, vol. 32, no. 9, pp. 155–157, 2009.
- [34] أ.د.علاء الدين عبد الله النعيمي، أ.م.د. مسلم فاضل جواد الزبيدي، زهراء حسين حياة , دراسة الخواص البصرية لاغشية ستانيت كاديوم SnO_2Cd_4 الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة وا لتكنولوجيا ،المجلد 27 ، العدد 14، 2009 .
- [35] K. Subramanian, V. M. Periasamy, M. Pushpavanam, and K. Ramasamy, "Predictive modeling of copper in electro-deposition of bronze using regression and neural networks," Journal of Scientific & Industrial Research, vol. 67, no. 11, pp. 936–941, Sep. 2008.
- [36] L. Bornstein. Semiconductor quantum structures. Subvolume C; optical properties, part3, Vol 34. Springer, 2004.
- [37] L. B. Freund, S. Suresh. Thin Film Matériaux: Stress, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, 2003.
- [38] E. Chen, Thin Film Deposition, Applied Physics 298r, Harvard University, 2004.
- [39] ك. مصطفى كاظم، الخصائص التركيبية والبصرية الاغشية ($\text{ZnO}:\text{V}$) رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق. 2012.

- [40] ك. زناتي, دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم و المطعم بالألمنيوم والمغنزيوم المحضرة بتقنية الصول -جال, الماستر, جامعة العربي بن مهيدي (أم البواقي), 2015-2016 .
- [41] A Hafdallah, Thèse de Magister, Université Mentouri–Constantine, 2007, Algérie.
- [42] R. K. I. AL-ageedie, "Preparation and study of some physical properties of doped zinc oxide (ZnO) thin films," Magister thesis, Dept. Physics, Univ. of Diyala, Iraq, 2012.
- [43] J. K. Behera, "Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles", M.Sc. Thesis, National Institute of Technology, India, (2005).
- [44] K. H. Hellwege and O. Madelung, Eds., Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series, Group III: Crystal and Solid State Physics, Vol. 17a. Berlin: Springer-Verlag, 1982.
- [45] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., & Morkoç, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of Applied Physics, 98(4), 041301.(2005).
- [46] D. R. Lide, Hand Book of Chemistry and Physics, Crc Press, Bocaraton, Florida, Usa ,7th Edition, 1996.
- [47]A. Moustaghfir "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate", These ,Universite Blaise Pascal , 2004.
- [48] L. Youssef "Élaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaires de type TCO/ZnS/CIS", Memoire De Magister, Universite Des Sciences Et De La Technologie D'oran, 2011.
- [49] ع. عباس إبراهيم, ه. متى عبد الأحد ، " الكترونيات أشباه الموصلات "، الجامعة المستنصرية ، 1992.
- [50] P. Sagar, M. Kumar, And R.M. Mehra, "Electrical And Optical Properties Of Sol-Gel Derived ZnO: Al Thin Films", Material Science-Poland, Vol. 23, No.3, p.685, (2005).
- [51] S. S. Chiad, A. A. Kamel, O. Z. Abed, 10 (3), 17-26, 2014.
- [52] صالح، أ.، مهدي، ر.، وبابكر، ز. (2018). دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الحراري الكيميائي بالرش. مجلة العلوم والتقانة، جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا، السودان، 2018.
- [53]A. Parisi, R .Pernice, V. Rocca, L. Curcio, "Graded Carrier Concentration Absorber Profile for HighEfficiency CIGS Solar Cells" DEIM, University of Palermo, Viale delle Scienze, Building 9, 90128 Palermo, 2015, Italy .
- [54] C. Tropis " Analyse et optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de {SnOnanoparticulaire : application à la détection de (CO) et (CO₂)"; Thèse De Doctorat ; Université Toulous Iii-Paul Abatier ; 2009, France.

- [55] S. Lamri " Étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) élaborées par la technique Spray Pyrolyse", Mémoire de magister, Université Mohamed Kheider-Biskra, 2012, Algéri.
- [56] H.Latreche, F.Ayed" Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) non dopées et dopées", Mémoire de master, Université Larbi Tébéssi - Tébéssa, 2017, Algérie.
- [57] ChemBK, Copper Chloride Dihydrate. June 13, 2026 .
- [58] K. F. Konan , B. Hartitil, B. Aka , A.Ridah, K. Dakhsi, Y. Arba Et P. Thevenin , "Propriétés structurales Et Optiques De Couches Minces D'oxyde De Zinc (ZnO)Texturées (002) Par Voie Sol-Gel Via Spin-Coating ", Afrique Science, Vol 06(1), 29- 37, (2010).
- [59] O.Daranfad,"Elaboration Et Caractérisation Des Couches Mincesde Sulfure De ZincPréparées Par Spray Ultrasonique", Mémoire De Magister ,UniversiteMentouri - Constantine ,2009, Algérie.
- [60] H. McMurdie, et al., « Standard X-ray Diffraction Powder Patterns from the JCPDS Research Associateship », *Powder Diffraction*, vol. 1, p. 76 (1986).
- [61] S. M. Ali , W.A. Farooq , M.R. Baig , M.A. Shar, M. Atif, S.S. Alghamdi, M.S. Algarawi, Naeem-Ur-Rehman, M. Hammad Aziz " Structural and Optical Properties of Pure and Ag Doped ZnO Thin Films Obtained by Sol Gel Spin Coating Technique ", Materials Science-Poland, Vol 33(3), 601-605, (2015).
- [62] J.Muller, J.Nowoczin," Composition, structure and optical properties of sputtered thin films of (CuInSe)" H. Schmitt, Thin Solid Films, 2006.
- [63] A. Hafdallah, A Ferdi, MSAIDA, N Attaf and A Amara," Effect of substrate temperature studies on spray pyrolysis deposited ZnO thin films " International Journal of Advanced Research, Volume 3, Issue 12, 240 – 246, (2015).
- [64] ف. خلفاوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (Co)" مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة حمه لخضر ، الوادي، 2018، الجزائر.
- [65] R.Kareem Ismail AL-ageedie, study the Effect of Thickness and Annealing on the Structural and Optical Properties of ZnFe_2O_4 Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis Submitted to the Council of College of Science University of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc.in Physics, 2012.
- [66] A. Leroy and P Harold , Détermination of Cristallite Size With the X-Ray Spectromètre, Journal of Applied Physics 21,137,1950.
- [67] Z. B. Bahşi and A. Y. Oral, "Preparation and characterization of ZnO thin films by sol–gel method," Optical Materials, vol. 29, no. 6, pp. 672–678, 2007.

- [68] A. Mhamdi, R. Mimouni, A. Amlouk, M. Amlouk, S. Belgacem, Journal of Alloys and Compounds Vol. 610, p, 250,2014.
- [69] A. Sreedhar, J.H. Kwon, J. Yi, J.S. Kim, J.S. Gwag: Materials Science in Semiconductor Processing Vol. 49, p. 8, 2016.
- [70] A. Bedia " Simulation du comportement électrique des transistors à couches minces (TFTs) à base d'oxydes transparents conducteurs (TCOs) ", Thèse de doctorat, Université Abou baker Belkaid – Tlemcen,2015, Algérie.
- [71] J. S. C. Licurgo, G. R. de Almeida Neto, H. R. Paes Junior, Cerâmica 66 284-290 ,2020.
- [72] D.B. Buchholz, R.P.H. Chang, J.H. Song, J.B. Ketterson. Applied Physics Letters 871, 29902. 2005.
- [73] J.B. Kim, D. Byun, S.Y. Je, D.H. Park, W.K. Choi, J.W. Choi, B. Angadi,Semicond. Sci. Technol. 23 , 095004, 2008.
- [74] Z. B. Bahşi and A. Y. Oral, "Preparation and characterization of ZnO thin films by sol–gel method," Optical Materials, vol. 29, no. 6, pp. 672–678, 2007.
- [75] F. Jamali-Sheini and R. Yousefi, "Effect of doping on structural and optical properties of ZnO thin films," Ceramics International, vol. 39, no. 4, pp. 3715–3721, 2013.

