



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة نهاية الدراسة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان : التكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق

تخصص: هندسة كيميائية

من إعداد الطلبة:

الزهرة غمام نواس

قدور قطر الندى

رقية راضية

الموضوع

**دراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية لأغشية من أكسيد الزنك
المحضرة بتقنية كيميائية**

توقفت يوم: 2025/05/28

أمام لجنة المناقشة:

جامعة الوادي.

رئيسا

د.حشاني صلاح الدين

جامعة الوادي.

مناقشا

د.بلغيث محمد يزيد

جامعة الوادي.

مشرفا

د.حمزة سليمان

الموسم الجامعي: 2025/2024

تم في هذه الدراسة تحليل الخصائص البنية والبصرية والكهربائية لأغشية ZnO/FTO الرقيقة، المحضرة بتراكيز متفاوتة تتراوح بين 0.1 M و 0.15 M و 0.2 M. تم تحضير هذه الأغشية من أكسيد الزنك باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري على ركائز زجاجية مطلية مسبقاً بطبقة FTO، وذلك عند درجة حرارة 480 درجة مئوية. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية وجود قمم مميزة لأكسيد الزنك في جميع العينات، وقد تم تأكيد هذه النتائج من خلال الصور الملتقطة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB). كما أظهرت الدراسة أن زيادة تركيز المحلول أدت إلى انخفاض في النفاذية والفاصل الطاقي، مقابل زيادة في الامتصاصية. حيث انخفض الفاصل الطاقي من 3.32 eV عند تركيز 0.1 M إلى 3.27 eV عند 0.2 M، مما يشير إلى أن التركيز الأخير هو الأنسب للاستخدام في تطبيقات متنوعة مثل الخلايا الشمسية وغيرها.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، الرش الكيميائي الحراري، الفاصل الطاقي، ZnO/FTO.

In this study, the structural, optical, and electrical properties of ZnO/FTO thin films prepared at different concentrations (0.1M, 0.15M, and 0.2M) were analyzed. These zinc oxide films were deposited using the spray pyrolysis technique onto glass substrates pre-coated with an FTO layer, at a temperature of 480°C. X-ray diffraction (XRD) results showed distinct peaks corresponding to ZnO in all samples, and these findings were confirmed by images obtained using a scanning electron microscope (SEM). The study also revealed that increasing the solution concentration led to a decrease in transmittance and energy band gap, accompanied by an increase in absorbance. The band gap decreased from 3.32 eV at a concentration of 0.1M to 3.27 eV at 0.2M, indicating that the latter concentration is more suitable for various applications such as solar cells and others.

Keywords: Thin films, spray pyrolysis, band gap, ZnO/FTO.

Dans cette étude, les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO/FTO préparées à différentes concentrations (0,1 M, 0,15 M et 0,2 M) ont été analysées.

Ces films d'oxyde de zinc ont été déposés à l'aide de la technique de pulvérisation pyrolytique sur des substrats en verre préalablement recouverts d'une couche de FTO, à une température de 480 °C.

Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) ont montré des pics distincts correspondant au ZnO dans tous les échantillons, et ces résultats ont été confirmés par les images obtenues au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB).

L'étude a également révélé qu'une augmentation de la concentration de la solution entraîne une diminution de la transmittance et de la bande interdite, accompagnée d'une augmentation de l'absorbance.

La bande interdite est passée de 3,32 eV pour une concentration de 0,1 M à 3,27 eV pour 0,2 M, ce qui indique que cette dernière concentration est plus adaptée à diverses applications, telles que les cellules solaires et autres.

Mots-clés : Couches minces, pulvérisation pyrolytique, bande interdite, ZnO/FTO.

الإهداء

كنت نفحة من روحها وبذرة في أحشاءها الى ان رات عينايا النور , عندما اغادر رعايتها
تتركني في رعاية الله لآكون الحلم والامل الذي طالما حملت به , هي من تكون الجنة تحت
قدميها وابواب سعادة الدنيا بدعواتها هي امي .

جعلني اطلق في سماء العلم بجناحيه , وامشي واثقة الخطى بدعمه , افتخر به قبل ان افتخر بنفسي,
فهو المعني الحقيقي للفخر , هو طوق النجاة والدرع الحامي لي ولاخوتي بعد رب العباد .

سهرت معهم , ضحكت معهم , وبكيت معهم ,هم قناديل الانس , تتشابك ايدينا في طريق,
انشاه لنا ابي لنكون سندا لبعضنا في معركة الحياة ونكون جيشا صغيرا
تحت قيادة قائد عظيم اسمه ابي.

احباء الروح , من امنوا بي ,ودعموني ,وكانت دعواتهم لي حافزا وتشجيعا
كي استمر وانجح واكون داخل احلامهم دمتم ذخرا لي.

قطر الندى

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
□ الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة		
6	مخطط عصابات الطاقة الالكترونية في المعادن, أصناف النواقل والعوازل	الشكل (1)
7	رسم تخطيطي لحزم الطاقة للأكاسيد الناقلة الشفافة	الشكل (2)
9	رسم تخطيطي يوضح بنية عصابات الطاقة بالنسبة لـ (TCO) المطعم (b) و غير المطعم (a)	الشكل (3)
20	أكسيد الزنك (ZnO) على شكل مسحوق	الشكل (4)
20	بلورة أكسيد الزنك (ZnO)	الشكل (5)
26	التركيب البلوري السداسي لأكسيد الزنك	الشكل (6)
27	الهيكل الأساسي للخلية الشمسية	الشكل (7)
28	مبدأ عمل محسسات الغاز	الشكل (8)
□ الفصل الثاني: طرق ترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة.		
33	مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة	الشكل (1)
34	رسم تخطيطي يوضح مرحلة التنوي لتشكيل طبقة رقيقة	الشكل (2)
35	تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام حيث (أ) بداية الالتحام, و(ب) الخطوة الأخيرة للالتحام	الشكل (3)
35	رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقة الرقيقة (A) و الخطوة الأخيرة للالتحام (B)	الشكل (4)
36	الأنماط الثلاثة لنمو الأغشية الرقيقة	الشكل (5)

37	مخطط يوضح مختلف التقنيات لترسيب الأغشية الرقيقة	الشكل (6)
38	يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير تحت الفراغ	الشكل (7)
39	رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي	الشكل (8)
40	يوضح مبدأ اقتلاع الليزر	الشكل (9)
42	رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش الكيميائي الحراري	الشكل (10)
45	مخطط لتقنية (هلام - سائل) طريقة الغمس و طريقة الدوران	الشكل (11)
45	رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس	الشكل (12)
46	رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي	الشكل (13)
49	جهاز انعراج الأشعة السينية	الشكل (14)
50	مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية	الشكل (15)
51	مخطط وظيفي لانعراج الأشعة السينية	الشكل (16)
52	جهاز مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء	الشكل (17)
□ الفصل الثالث: الدراسة التجريبية وتحليل النتائج.		
56	مادة أسنات الزنك	الشكل (1)
57	التركيب التجريبي المستعمل لعملية الرش الكيميائي الحراري	الشكل (2)
58	الركائز الزجاجية المستعملة	الشكل (3)
60	انعراج الأشعة السينية عند تركيز (M0.1)	الشكل (4)
61	الأشعة السينية عند تركيز (M0.15)	الشكل (5)
61	انعراج الأشعة السينية عند تركيز (M0.2)	الشكل (6)
62	تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة التركيز	الشكل (7)

62	النفاذية عند التركيز (M0.1)	الشكل (8)
63	النفاذية عند التركيز (M0.15)	الشكل (9)
63	النفاذية عند التركيز (M0.2)	الشكل (10)
63	الامتصاصية عند تركيز (M0.1)	الشكل (11)
64	الامتصاصية عند تركيز (M0.15)	الشكل (12)
64	الامتصاصية عند تركيز (M0.2)	الشكل (13)
65	ZnO/FTO لطبقة (M0.1) بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز	الشكل (14)
65	ZnO/FTO لطبقة (M0.15) بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز	الشكل (15)
66	ZnO/FTO لطبقة (M0.2) بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز	الشكل (16)
67	يمثل تغيرات $(Ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (M0.1)	الشكل (17)
67	يمثل تغيرات $(Ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (M0.15)	الشكل (18)
67	يمثل تغيرات $(Ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون hv عند تركيز (M0.2)	الشكل (19)

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة.		
11	قيم طاقة الفجوة الممنوعة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	الجدول (1)
17	عامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	الجدول (2)
21	يمثل الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك	الجدول (3)
23	بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك	الجدول (4)
24	الخصائص البصرية لأكسيد الزنك	الجدول (5)
الفصل الثالث: الدراسة التجريبية وتحليل النتائج.		
59	يمثل قيم التراكيز والكتل المستعملة في التجربة	الجدول (1)
68	قيم الفاصل الطاقى عند التراكيز $0.1 M$ و $0.15 M$ و $0.2 M$	الجدول (2)

الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة.

5	تمهيد.....	-1
5	تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة.....	-2
7	بنية الأكاسيد الشفافة الناقل.....	-3
8	الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة.....	-4
8	الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة المطعمة.....	-1-4
9	الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية.....	-2-4
9	الخصائص العامة للأكاسيد الناقلة الشفافة.....	-5
9	الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة.....	-1-5
10	فجوة الطاقة الممنوعة (E).....	-1-1-5
11	الناقلية الكهربائية (σ).....	-2-1-5
12	المقاومة السطحية (R).....	-3-1-5
12	الحركية الكهربائية (μ).....	-4-1-5
13	الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة.....	-2-5
13	النفاذية الضوئية (T).....	-1-2-5

14الانعكاسية الضوئية (R)	-2-2-5
14الامتصاصية الضوئية (A)	-3-2-5
14معامل الامتصاص (α)	-4-2-5
15معامل الخمود (k)	-5-2-5
15قرينة الانكسار (η)	-6-2-5
16معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة	-6
18أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة	-7
18تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة	-8
19الأغشية الرقيقة	-9
19أكسيد الزنك	-10
20خواص أكسيد الزنك	-11
20الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك	-1-11
21الخصائص الكهربائية	-2-11
22حافة الامتصاص فجوة الطاقة لأكسيد الزنك	-1-2-11
23الخصائص الضوئية	-3-11
24الخصائص البصرية	-4-11

25 الخصائص الحرارية	-12
25 السعة الحرارية النوعية	-1-12
25 التوصيل الحراري	-2-12
25 التمدد الحراري	-3-12
26 البنية البلورية لأكسيد الزنك	-13
26 تطبيقات أكسيد الزنك	-14
26 الخلايا الشمسية	-1-14
27 محسسات الغاز	-2-14
28 الثنائيات الباعثة للضوء	-3-14
29 استخدامات أكسيد الزنك في المجال الطبي	-4-14
29 عيوب أكسيد الزنك ZnO	-15
30 الخلاصة	-15
الفصل الثاني: طرق ترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة.		
32 تمهيد	-1
32 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة	-2

33	آليات ترسيب الطبقات الرقيقة.....	-3
34	مرحلة التوضع (الترسيب).....	-1-3
34	مرحلة الالتحام.....	-2-3
35	مرحلة النمو.....	-3-3
36	طرق ترسيب الأغشية الرقيقة.....	-4
37	الطرق الفيزيائية للترسيب.....	-1-4
37	الترسيب الفيزيائي لطور البخاري (PVD).....	-1-1-4
38	تحت الفراغ (Vacuum Evaporation).....	-2-1-4
39	الرش المهبطي (Sputtering).....	-3-1-4
40	الإقتلاع بالليزر (Laser Ablation).....	-4-1-4
41	الطرق الكيميائية لتحضير الأغشية الرقيقة.....	-2-4
41	الرش الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis).....	-1-2-4
42	مبدأ عمل تقنية الرش الكيميائي الحراري.....	-1-1-2-4
42	وظائف مكونات الجهاز التجريبي لتقنية الرش الكيميائي الحراري.....	-2-1-2-4
43	إيجابيات تقنية الرش الكيميائي الحراري.....	-3-1-2-4
44	سلبيات تقنية الرش الكيميائي الحراري.....	-4-1-2-4

44(Sol-Gel) السائل-الهلام-تقنية الهلام	-2-2-4
45(Dip Coating) طريقة الغمس	-1-2-2-4
46طريقة الطرد المركزي	-2-2-2-4
46(Spin Coating) الترسيب بالطرد المركزي	-3-2-2-4
47(CVD) الترسيب الكيميائي للأبخرة	-3-2-4
47تقنيات التحليل	-5
48(DRX) تقنية انعراج الإشعاعات السينية	-1-5
49مبدأ عمل تقنية انعراج الإشعاعات السينية (DRX)	-1-1-5
51مكونات جهاز انعراج الإشعاعات السينية (DRX)	-2-1-5
52(UV-VI) التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية	-2-5
(FTIR) التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء	-3-5
53الخلاصة	-6
الفصل الثالث: الدراسة التجريبية وتحليل النتائج.		
55مقدمة	-1
55ترسيب الأعشوية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري	-2
56التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري	-3

57تحضير الأغشية الرقيقة	-4
57الشروط التجريبية لتحضير طبقة (ZnO)/FTO	-1-4
58اختيار الركيزة وتحضيرها	-2-4
58طريقة التحضير	-5
60العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة	-6
60دراسة خصائص الطبقة ZnO/FTO	-7
60الخصائص البنيوية	-1-7
62الخصائص الكهربائية	-2-7
62المقاومة الكهربائية	-1-2-7
62الخصائص الضوئية	-3-7
62النفذية	-1-3-7
63الامتصاصية	-2-2-7
65نتائج الفحص بالMEB	-4-7
66الفاصل الطاقى	-5-7
68الخلاصة	-8

المقدمة

لقد أدى التطور التكنولوجي السريع في علم المواد الصلبة إلى ميلاد عائلات جديدة اختلفت واتسعت رقعة تطبيقاتها فدفعت البشرية نحو تحقيق ثورتها الصناعية الكبرى و لقد احتلت تكنولوجيا الصناعة الإلكترونية أو ما يسمى علم الإلكترونيات الدقيقة أو بأشباه الموصلات تقدما كبير بشكل سريع [1]، و هذا راجع إلى الدراسات و الأبحاث العلمية الشاملة إلى يومنا هذا في جعل أشباه الموصلات مواد ذات خصائص جيدة و هذا لأجل تحقيق تكنولوجيا أقل تكلفة و ذات كفاءة عالية.

بدأت دراسة أغشية المواد الشبه الناقلة الشفافة منذ 1907م من قبل العالم (Karl Badeker) الذي عمل على أول غشاء من أكسيد الكاديوم [2] و بعد ذلك لقيت اهتمام الباحثين وذلك بفضل خاصيتين تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي و ناقلية كهربائية جيدة [3] لدى أغشية هذه الأكاسيد نفاذية بصرية عالية في المنطقة المرئية و انعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء [4] كما يمكننا تغيير بعض خصائصها بإضافة كميات ضئيلة من ذرات التطعيم أو بالحرارة أو الضوء أو ... و هذا ما جعلها عنصرا مهما في العديد من المجالات البحثية و الصناعية نذكر منها: الصناعات الكهروضوئية [5] و الإلكترونيك والإلكترونيات البصرية والبطاريات و شاشات العرض و الطلاءات غير العاكسة و المتحسسات الغازية و الكثير من التطبيقات الأخرى [6].

لقد جذب هذا الموضوع انتباهنا بشكل كبير بعد أن لاحظنا الإقبال المتزايد من قبل العديد من الباحثين لدراسته و التعمق فيه منذ سنوات و ما تحقق من خلاله من نتائج متميزة على المستوى العملي و العملي هذا ما دفعنا على أن تكون مساهمتنا فيه ذات قيمة فعالة يمكن أن تثمر على نتائج جيدة [7]. في القرن التاسع عشر تمت دراسة خصائص أكسيد الزنك بشكل أعمق خاصة في مجال الكيمياء و الصناعة في

القرن العشرين أصبح أكسيد الزنك مادة مهمة في الصناعة بسبب خصائصه الفريدة مثل الشفافية البصرية و الناقلية الكهربائية عند التبلور [8].

تم استخدامه في تطبيقات متعددة مثل الأقطاب الشفافة، أشباه الموصلات، الخلايا الشمسية، و أجهزة الاستشعار لترسيب الطبقات الرقيقة تقنيات عدة تطورت بشكل كبير منذ الستينيات و توسع استخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة أوجد الحاجة الماسة إلى تطوير تقنيات التحضير و تلاؤمها مع خصائص الأغشية و مجالات تطبيقها فاستحدثت العديد من التقنيات منها طريقة الرش الكيميائي الحراري [9].
يمكن أن نلخص فكرة العمل من خلال ثلاثة فصول كالآتي:

• الفصل الأول:

يتم التطرق لأهم مفاهيم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و الأغشية الرقيقة حيث تستهل دراسة هذه الأكاسيد من تعاريف و خصائص فيزيائية و كيميائية كما نركز على الأكسيد المدروس و المتمثل في أكسيد الزنك.

• الفصل الثاني:

يتم التطرق في هذا الفصل إلى دراسة طرق و تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة و طريقة تحضيرها و كيفية تحضير عينات أكسيد الزنك (ZnO) كما سنتعرف على الطرق التحضيرية المستعملة فيزيائياً و كيميائياً و نولي اهتمام أكبر للطريقة المتبعة في تجاربنا و هي طريقة الرش الحراري الكيميائي.

• الفصل الثالث:

يتم التطرق في هذا الفصل على الطريقة المستعملة في تجربتنا ثم مناقشة النتائج التجريبية المتحصل عليها في المخبر.

المراجع:

- [1] L. Filippini D. Sutherland NANOTECHNOLOGIES: Principles. Applications Implications and Hands-on Activities. Directorate-General for Research and innovation industrial technologies (NMP) 2013.
- [2] عر دقة وا. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي جامعة الوادي 2017
- [3] له سقني، " تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي 2017
- [4] م. ع منصور، ي ح محمد، تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD)، مجلة التربية والعلم، المجلد 2012، العدد 223، العدد
- [5] ب.ك. محمد، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية اوكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، 2012.
- [6] T. J. Coutts and D. L. Young and X. Li, " Characterization of Transparent Oxides" (1990).
- [7] N. M. Revindra and V. K. Sriva, " Infrared Physics", 22(1982) 81.
- [8] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn Fe₂O) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.
- [9] م، بن خالد، دراسة بعض الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري مجلة الهندية والتكنولوجيا الحجم 30، العدد 6، 2012

الفصل الأول:

عموميات حول الأكاسيد
الناقلة الشفافة

1-تمهيد:

حظيت الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) باهتمام كبير من قبل الباحثين نظرًا لما تتمتع به من خصائص فريدة تميزها عن غيرها من المواد. من أهم هذه الخصائص ارتفاع نفاذيتها البصرية في نطاق الضوء المرئي، بالإضافة إلى انعكاسيتها العالية في نطاق الأشعة تحت الحمراء [1،2]. بفضل هذه الميزات، تُستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة في العديد من التطبيقات الإلكترونية والبصرية، مثل الخلايا الشمسية، والصمامات الباعثة للضوء (LED)، والترانزستورات، وشاشات العرض، والنوافذ الذكية.

تُحضّر هذه الأكاسيد عادةً على شكل أغشية رقيقة بسماكات في نطاق النانومتر، باستخدام تقنيات متعددة، من بينها تقنية الرش الكيميائي الحراري (CSP)، التي تُعد من بين الطرق الأكثر سهولة وكفاءة [3]. ومع تزايد الطلب على هذه المواد، أصبح تحضيرها وتطويرها يمثل تحديًا صناعيًا كبيرًا.

في هذا الفصل، سيتم استعراض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من حيث تعريفها، ونبذة تاريخية عنها، وأبرز تطبيقاتها، والمعايير المستخدمة في اختيارها، بالإضافة إلى خصائصها الضوئية والكهربائية. وفي النهاية، سيتم التركيز بشكل خاص على أكسيد الزنك (ZnO)، الذي يمثل محور هذه الدراسة.

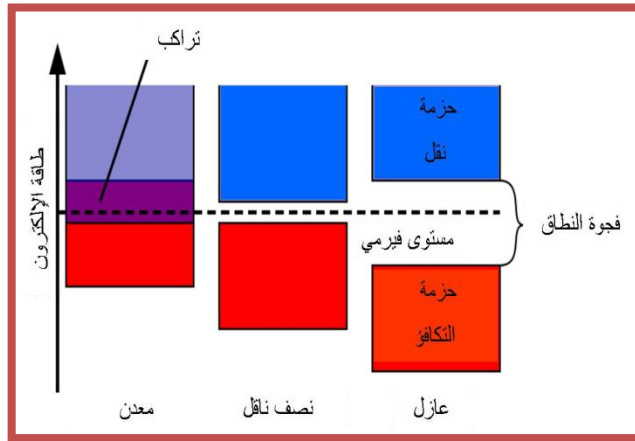
2-تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تصنّف المواد الصلبة من حيث قابليتها للتوصيل الكهربائي إلى ثلاثة أنواع رئيسية: المواد الناقلة (المعادن)، المواد العازلة (مثل البلاستيك)، والمواد شبه الناقلة. يتم تحديد حالات الطاقة المسموح بها للإلكترونات في المادة البلورية من خلال نطاقات الطاقة، حيث تتكون هذه النطاقات أساسًا من عصابة النقل

(Conduction Band – CB) وعصابة التكافؤ (Valence Band – VB).

في المواد الناقلة (المعادن)، تتداخل عصابة النقل والتكافؤ، مما يتيح انتقالًا سهلاً للإلكترونات الحرة، وبالتالي تكون المواد قادرة على توصيل التيار الكهربائي بكفاءة. أما في أشباه النواقل، فإن هاتين العصابتين تكونان

مفصولتين بفجوة طاقة ممنوعة (Energy Band Gap – Eg)، مما يتطلب طاقة كافية لتمكين الإلكترونات من الانتقال من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل. بينما في المواد العازلة، تكون فجوة الطاقة الممنوعة كبيرة جدًا (حوالي 5 إلكترون فولت أو أكثر)، بحيث لا يمكن تعويضها بطاقة التسخين، مما يجعلها غير قادرة على التوصيل الكهربائي كما هو موضح في الشكل المقابل [5.4].



الشكل (1): مخطط عصابات الطاقة الالكترونية في المعادن، أصناف النواقل والعوازل.

من بين المواد شبه الناقلة التي تتمتع بخصائص مميزة، نجد الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)، وهي اختصار

Transparent Conductive Oxides .

تتكون هذه المواد من أكاسيد معدنية، أي مركبات كيميائية بين معدن والأكسجين، ومن أبرزها: (أكسيد القصدير

الإنديومي (ITO أو $In_2O_3:Sn$)، أكسيد الزنك (ZnO)، أكسيد القصدير (SnO_2). تتميز هذه الأكاسيد

بخاصيتين مزدوجتين فريدتين:

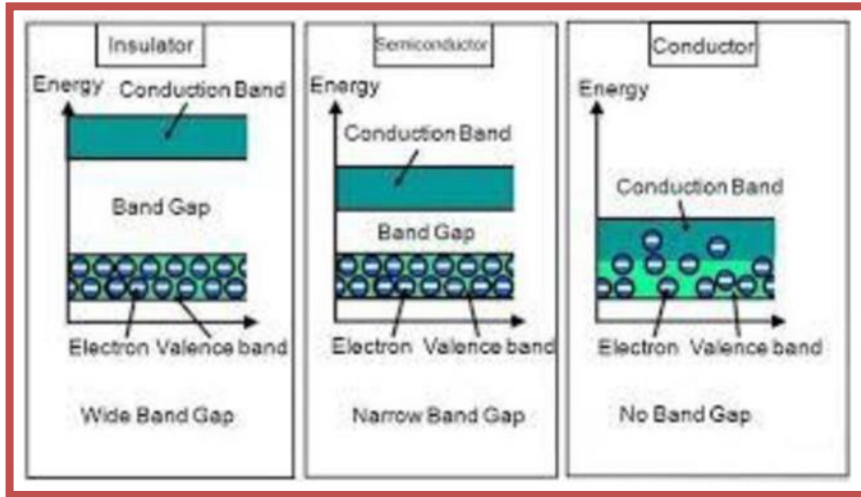
- الشفافية العالية في الطيف المرئي، حيث يقع طيف نفاذيتها بين 1400–1500 نانومتر.
- الناقلية الكهربائية الجيدة، وذلك بالرغم من امتلاكها فجوة طاقة ممنوعة واسعة. يرجع ذلك إلى العيوب البلورية في الشبكة، مثل الفراغات الأكسجينية، والتي تؤدي إلى توفر إلكترونات إضافية في عصابة النقل، مما يعزز التوصيل الكهربائي.

نظرًا لأهميتها الكبيرة ومع التطور التكنولوجي المتسارع، أصبح إنتاج هذه المواد تحديًا صناعيًا كبيرًا، حيث تسعى الأبحاث إلى تحسين خصائصها وتعزيز أدائها في مختلف المجالات [6].

3- بنية الأكاسيد الشفافة الناقلة :

حسب نظرية عصابات الطاقة نستطيع تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاثة أصناف كبرى :

- **النواقل** : تكون عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) متداخلتين و هو ما يسمح بالحركة الالكترونات الحرة .
- **أنصاف النواقل** : يوجد شريط ممنوع على الالكترونات يفصل عصابة النقل على عصابة التكافؤ يسمى بفجوة الطاقة أو الفاصل الطاقى ويرمز له بالرمز E_g .
- **العوازل** : إذا فاقت فجوة الطاقة E_g عندها تكلم على العوازل والشكل التالي بوضح حزم الطاقة في المواد الناقلة (a) والشبه الناقلة (b) و العازلة (c) [7].



الشكل (2): رسم تخطيطي لحزم الطاقة للاكاسيد الناقلة الشفافة [8].

4- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة:

4-1- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة المطعمة :

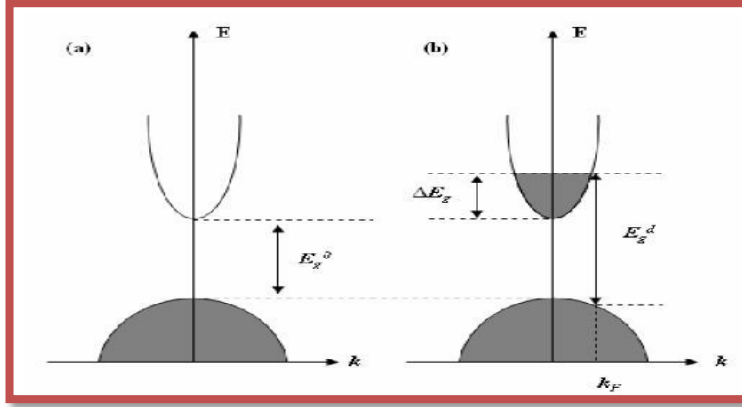
• التطعيم من نوع n :

يتم هذا النوع منا لتطعيم عن طريق استبدال ذرات المعدن أو الأكسجين بالذرات المرغوب في إضافتها، هذا النوع يتعلق بحجم ذرات التطعيم ومدى ذوبانها في الشبكة البلورية للأكسيد الناقل الشفاف، وعلى سبيل المثال نجد أنه من بين العناصر الملائمة لتطعيم أكسيد القصدير: عنصر الفلور (F) [9] بالإضافة إلى بعض المعادن مثل النحاس (C).

أما فيما يتعلق بأكسيد الزنك فهو يطعم في الغالب بالألمنيوم (Al) وكذلك الأنديموم (In).... حيث أن جميع المعادن المذكورة تعزز شبه الناقل من النوع n أين تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوي في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل، مما يؤدي إلى تطور هذا السوي وتداخله مع عصابة النقل وبالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات تتشارك في التوصيل ما ينتج عنه زيادة الناقلية وذلك بزيادة التطعيم.

• التطعيم من النوع p :

تتواجد الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الطبيعية على شكل نصف ناقل من النوع n، في حين لا يزال التطعيم من النوع p قيد الدراسة [10]، ولقد أجريت في السنوات الأخيرة دراسات على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة من نوع P، حيث يعد أكسيد الزنك من أكثر الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة لهذا النوع من التطعيم. ويجرى هذا التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالأزوت (N)، ويمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج المنيوم - نتروجين (AL-N) [11].



الشكل (3): رسم تخطيطي يوضح بنية عصابات الطاقة بالنسبة لـ (TCO) المطعم (b) و غير المطعم (a) [12].

4-2- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية:

تعد الأكاسيد الناقلة أنصاف النواقل من نوع n، حيث تترسب هذه الأكاسيد (أكسيد القصدير مثلاً) على شكل طبقات رقيقة محدثة ناقلة كهربائية سببها الأساسي عدم التكافؤ في بنية المادة (البنية الستوكيومترية) حيث تظهر شواغر الأكسجين أثناء عملية الترسيب، الشيء الذي ينتج عنه مستويات تقع مباشرة تحت شريط التوصيل، تأين هذا المستوي يؤدي إلى تحرير الكترونات إلى نطاق التوصيل وبالتالي زيادة الناقلية [13,14].

5- الخصائص العامة للأكاسيد الناقلة الشفافة:

5-1- الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

تُعدّ الأكاسيد الشفافة الناقلة من المواد التي تمتلك خصائص كهربائية فريدة، حيث تجمع بين الشفافية العالية في المجال المرئي والقدرة على توصيل الكهرباء، مما يجعلها ذات أهمية كبيرة في التطبيقات الإلكترونية والبصرية. هذه الأكاسيد تُظهر سلوك أنصاف النواقل نظراً لامتلاكها فجوة طاقة ممنوعة (E_g) واسعة نسبياً، مما يسمح لها بالتحكم في تدفق الإلكترونات وفقاً لظروف التشغيل.

من الناحية الكهربائية، تزداد ناقلية هذه المواد مع ارتفاع درجة الحرارة، وهو ما يعزى إلى زيادة عدد الإلكترونات الحرة أو الفجوات التي تساهم في التوصيل الكهربائي. في المقابل، عند درجات الحرارة المنخفضة، تقل حركة حاملات الشحنة، مما يجعلها تتصرف كعوازل [15].

ومن بين الخصائص الكهربائية الرئيسية التي سيتم التطرق إليها :

5-1-1- فجوة الطاقة الممنوعة (E):

تشير فجوة الطاقة الممنوعة (E) إلى المسافة العمودية الفاصلة بين قاع حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ، وهي تمثل الحد الأدنى من الطاقة المطلوبة لنقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل. سميت بـ "الممنوعة" لكونها نطاقاً غير مسموح بتواجد المستويات الطاقوية فيه. تتميز الأكاسيد الشفافة الناقلة بامتلاكها فجوة طاقة ممنوعة واسعة نسبياً، حيث تتراوح قيمتها بين 3eV و 5eV ، والجدول (1) يوضح بعض قيم فجوة طاقة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.

تعتمد هذه الفجوة على عدة عوامل رئيسية، من بينها تقنية الترسيب المستخدمة، التغيرات في الشروط التجريبية أثناء الترسيب، إضافة إلى طبيعة مادة التطعيم ونسبتها.

تلعب فجوة الطاقة الممنوعة دوراً أساسياً في فيزياء أشباه الموصلات، مما يجعلها عنصراً هاماً في تصنيع العديد من الأجهزة الإلكترونية مثل الثنائيات الضوئية، الخلايا الكهروضوئية، الخلايا الشمسية، وأجهزة الكشف المختلفة [16].

الجدول (1) : قيم طاقة الفجوة الممنوعة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [17]

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	قيمة فجوة الطاقة الممنوعة Eg (eV)
TiO ₂	(3-3.2)
NiO	(3.6-4)
ZnO ₂	(3.3-3.6)
SnO ₂	(3.6-4.2)
ITO	4.2
ZTO	3<

5-1-2-الناقلية الكهربائية (σ) :

تعد الناقلية الكهربائية من أهم الخصائص الفيزيائية التي تعكس السلوك الكهربائي للمواد، ويرمز لها بالرمز (σ) بينما تقاس بوحدات $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ، ويتم حسابها باستخدام العلاقة التالية [18] :

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu$$

حيث:

q تمثل الشحنة الأولية للإلكترون.

n تركيز حاملات الشحنة.

μ عن حركية هذه الشحنات.

إلى جانب الناقلية، يُستخدم مفهوم آخر مرتبط بها وهو المقاومة الكهربائية، التي تعكس مدى مقاومة المادة لنقل الشحنات الكهربائية. يُرمز لها عادةً بالرمز (ρ)، وتُقاس بوحدات (Ω.Cm)، كما أنها تمثل المقلوب الرياضي للناقلية الكهربائية، ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$\rho_i = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q \cdot n \cdot \mu}$$

5-1-3- المقاومة السطحية (R):

تتميز الأكاسيد الموصلة الشفافة بخاصية مهمة تعرف بالمقاومة السطحية وهي النسبة بين المقاومة الكهربائية ρ وسمك الغشاء الرقيق d , تعبر المقاومة عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها [19]. فالمواد التي لديها مقاومة منخفضة هي نواقل جيدة في حين تعتبر المواد ذات المقاومة العالية عوازل جيدة [20]. ويرمز لها بالرمز R_s و وحدتها (Ω) و تكتب وقبل العلاقة التالية [21]:

$$R_s = \frac{\rho}{d}$$

5-1-4- الحركة الكهربائية (μ):

حركية حاملات الشحنة هي عامل مهم و مؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي، حيث أن الزيادة في هذا العامل تؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفاف . تعتمد الحركة أساسا على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، في الواقع الزيادة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركة نتيجة التصادم. بالتالي تنقص الناقلية، يرمز لها بالرمز μ و وحدتها ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot S^{-1}$) [22].

كما أن الحركة عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة وتعطى بالعلاقة التالية [23]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot 1}{m^* \cdot V_F}$$

بحيث q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون، τ : زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون). m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون، V_F : سرعة فيرمي للإلكترون و 1 : المسار المتوسط الحربيين تصادمين.

5-2- الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

تتفاعل الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مع الطيف الكهرومغناطيسي بطرق مختلفة، كما هو موضح في الشكل المقابل. تتميز هذه المواد بنافاذة طيفية شفافة ضمن نطاق الأطوال الموجية المرئية، والتي تتراوح بين (400 - 700) نانومتر.

في المجال فوق البنفسجي: تمتلك هذه الأكاسيد امتصاصية عالية، مما يعني أنها تمتص معظم الأشعة فوق البنفسجية، مما يقلل من نفاذيتها في هذا المجال.

في المجال المرئي: تتمتع هذه المواد بشفافية عالية، مما يسمح بمرور الضوء المرئي بكفاءة كبيرة، وهو ما يجعلها مثالية للاستخدام في التطبيقات البصرية.

في المجال تحت الأحمر: تُظهر هذه الأكاسيد انعكاسية عالية، مما يعني أنها تعكس جزءًا كبيرًا من الأشعة تحت الحمراء، وهو ما يجعلها مفيدة في التطبيقات التي تتطلب التحكم في الحرارة والإشعاع الحراري [24]. تتميز هذه الأكاسيد بمجموعة من الخصائص البصرية المهمة، من بينها:

5-2-1- النفاذية الضوئية (T):

تعرف النفاذية الضوئية (T) على أنها النسبة بين الشدة الضوئية النافذة (I_T) على سطح المادة و الشدة الضوئية الواردة (I_0) على المادة، و يعبر عنها رياضيا بالعلاقة التالية [25]:

$$T(\%) = \left(\frac{I_T}{I_0} \right) \cdot 100$$

5-2-2-الانعكاسية الضوئية (R):

تعرف الانعكاسية الضوئية (R) على أنها النسبة بين الشدة الضوئية المنعكسة (I_R) من طرف المادة و الشدة الضوئية الواردة (I_0) على المادة، و يعبر عنها رياضيا بالعلاقة التالية [25]:

$$R(\%) = \left(\frac{I_R}{I_0} \right) \cdot 100$$

5-2-3-الامتصاصية الضوئية (A):

تعرف الامتصاصية الضوئية (A) على أنها النسبة بين الشدة الضوئية الممتصة (I_A) من طرف المادة و الشدة الضوئية الواردة (I_0) على المادة، و يعبر عنها رياضيا بالعلاقة التالية [25]:

$$A(\%) = \left(\frac{I_A}{I_0} \right) \cdot 100$$

و بما أن التدفق الكلي يحقق دائما شرط الإنحفاظ فإنه يكتب بواسطة العلاقة التالية: $I_0 = I_r + I_R + I_A$

و منه يمكننا كتابة العلاقة التالية : $T + R + A = 1$

5-2-4-معامل الامتصاص (α):

يعرف معامل الامتصاص بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة حيث يرتبط بطبيعة سطح المادة كما تتغير قيمته وفقا لقانون (Beer-Lambert) [26]:

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

حيث $\alpha (cm^{-1})$ يعبر عن معامل الامتصاص، $T(\%)$ النفاذية الضوئية و $d (cm)$ يمثل سمك المادة.

5-2-5- معامل الخمود (k):

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

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

حيث k معامل الخمود ، α يعبر عن معامل الامتصاص λ طول الموجة الواردة على المادة .

يمثل معامل الخمود الجزء التخيلي لمعامل الانكسار بصيغته المركبة حيث يكتب :

$$n^* = n - i.k$$

حيث n الجزء الحقيقي و يمثل قرينة الانكسار و k الجزء التخيلي المعامل التخامد.

5-2-6- قرينة الانكسار (η):

تمثل قرينة الانكسار (η) النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ ، إلى سرعته في وسط معين " و يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها إذ يتغير تبع التغير الحجم الحبيبي حيث يكتب وفق العلاقة التالية [26]:

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

حيث R الانعكاسية الضوئية و k معامل التخامد.

6- معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة:

إضافة إلى الخصائص الكهربائية والضوئية الجيدة ، فإن للمعايير تأثير على اختيار المواد وطرق الترسيب المختلفة. ومن هذه العوامل: الحفر على العينات ، تكلفة الإنتاج أو مدى سمية المواد، تردد البلازما، صلابة وتماسك الطبقات ، المقاومة الحرارية والكيميائية للأغشية وجميعها تمثل عوامل مهمة.

يعد التحكم في العوامل المختلفة لطرق الترسيب ذو أهمية واسعة في نمو وتطور أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بجودة عالية، كما أن الخصائص الفيزيائية لأغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة ترتبط بمدى ترابط وتماسك البنية من حيث التشكل والتركيب وكل هذه العوامل تتأثر من قبل ظروف وطرق الترسيب المختلفة.

يجدر بالأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) أن تمتلك ناقلية كهربائية مرتفعة و امتصاصية منخفضة في المجال المرئي، وهذا ما يستدعي تقديم تقييم كمي لنوعية (TCO) وتم اقتراح صياغة تتمثل في معادلة غوردون

(Gordon) [27]:

$$\frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{R_s \ln(T + R)}$$

حيث :

σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): الناقلية.

α (cm^{-1}): معامل الإختصاص.

R_s (Ω): المقاومة السطحية.

T%: النفاذية الكلية.

%R : الانعكاس الكلي.

وهكذا فإنه إذا كان معامل الامتصاص (α) للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مرتفعا ، أو كانت الناقلية (σ)

منخفضة جدا فإن الكفاءة ستأخذ قيما منخفضة وهذا يسمح بالمقارنة بين الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وإمكانية الاختيار المناسب.

الجدول (2): عامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [28].

الأكاسيد الشفافة الناقلة	المقاومة السطحية $R_S(\Omega. cm^{-1})$	معامل الامتصاص $\alpha(cm^{-1})$	عامل الجودة $\phi_{TC}(\Omega^{-1})$
ZnO:F	5	0.03	7
Cd ₂ SnO ₄	7.2	0.02	7
ZnO:Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ :Sn	6	0.04	4
Sn ₂ O:F	8	0.04	3
ZnO:Ga	3	0.06	3
ZnO:B	8	0.2	2

7- أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة :

تتمتع الأكاسيد الموصولة الشفافة لكونها تسلك نفس سلوك أشباه النواقل بمميزات تجعلها في غاية

الأهمية في التطبيقات العملية و من بين هذه المميزات [29] :

- ناقليتها الكهربائية تزداد بزيادة درجة الحرارة وتعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن باقي المواد الناقلة، وعند درجات الحرارة المنخفضة يصبح شبه عازل [19].
- لشبه الموصل حساسية شديدة قد تؤدي إلى زيادة توصيليته عند إحتوائه على شوائب أو عيوب، كما يمكن أن ينتج عنها نوع واحد من حاملات الشحنة وهذا يعني تناقص أو اختفاء النوع الآخر [19].
- الشفافية العالية في الأطوال الموجية المرئية (400 - 800)nm وناقلية كهربائية.

8-تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة :

تعددت استعمالات (TCO) في مجالات عديدة، ومن تطبيقاتها [30] :

- الخلايا الشمسية.
- الشاشات المسطحة.
- الديود العضوي.
- النوافذ العاكسة للحرارة (المباني , الأفران...).
- المرايا والنوافذ الكهروكيميائية.
- شاشات التحكم باللمس .
- تجويف الليزر.

9- الأغشية الرقيقة:

يشير مصطلح "الأغشية الرقيقة" إلى طبقات من المادة يتراوح سمكها بين عدة نانومترات وميكرومتر واحد، حيث تتكون نتيجة ترسيب الذرات أو الجزيئات على سطح ركيزة صلبة، والتي قد تكون مصنوعة من الزجاج أو السيليكون أو الألمنيوم، وفقاً لطبيعة الدراسة. تتميز هذه الأغشية بخصائص فيزيائية وكيميائية تختلف عن خصائص المادة الأصلية [31] ، ويرجع ذلك إلى تأثير السطوح على الخصائص الفيزيوكيميائية للأغشية، مع إهمال هذا التأثير في المواد الصلبة الكتلية.

يلعب تركيب الركيزة دوراً هاماً في تحديد البنية والخصائص الفيزيائية للطبقة الرقيقة، وهو ما أكدته دراسات أجراها العالم (Yusta) وآخرون، حيث أظهرت أن أكسيد القصدير (SnO) النقي المرسب على ركيزة من زجاج البيركس يمتلك مقاومة كهربائية أقل مقارنة بترسيبه على ركيزة من السيليكون [32].

إن دراسة الأغشية الرقيقة وفهم تأثير عوامل مثل نوع الركيزة، وطريقة الترسيب، وظروف التحضير، تتيح إمكانية تحسين أدائها في التطبيقات المختلفة، مما يجعلها محوراً هاماً للأبحاث في مجالات الفيزياء، والهندسة الكيميائية، وعلوم المواد.

10-أكسيد الزنك:

نبدأ أولاً بنظرة حول الزنك حيث يرجع أصل كلمة "زنك" إلى اللغة الألمانية، على الرغم من أن مركباته كانت معروفة منذ أكثر من 2500 عام. ومع ذلك، لم يُتعرّف عليه كعنصر كيميائي مميز إلا في العصر الحديث، حيث تم اكتشافه عام 1746 على يد العالم أندرياس سيغيموند، وذلك من خلال تسخين معدن الكالامين (Fe_2O_2Zn) مع الفحم [33](C).

أكسيد الزنك (ZnO) هو مركب غير عضوي صلب ذو لون أبيض، يتميز بقدرته على الانكماش عند التسخين بسبب التشوهات التي تحدث في بنيته البلورية. يُعرف بكونه مادة غير سامة، على عكس مركبات الكاديوم،

مما يجعله أكثر أمانًا في العديد من التطبيقات. يتمتع أكسيد الزنك بخاصية عدم الذوبان في الماء والكحول، لكنه قابل للذوبان في حمض الخليك، والأحماض المعدنية، والأمونيا، وكربونات الأمونيوم، بالإضافة إلى الهيدروكسيدات القلوية، مما يجعله من الأكاسيد الأمفوتيرية التي يمكن أن تتفاعل مع الأحماض والقواعد على حد سواء [34]. يتم تحضير أكسيد الزنك كيميائيًا في المختبرات من خلال عدة طرق، أبرزها حرق عنصر الزنك في الهواء، أو من خلال التحلل الحراري لكربونات الزنك أو نترات الزنك.

وتعتمد طريقة التحضير على الغرض من الاستخدام، حيث يمكن أن تؤثر طريقة الإنتاج على البنية البلورية والخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة [34].



الشكل (4): أكسيد الزنك (ZnO) على شكل مسحوق. الشكل (5): بلورة أكسيد الزنك (ZnO).

11- خواص أكسيد الزنك:

11-1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك:

يصنف الزنك ضمن مجموعة الأكاسيد الشفافة المعروفة والتي تمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء القريبة مع توصيلية كهربائية من النوع السالب.

يمكن تلخيص الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنكفي الجدول التالي [35]:

الجدول (3): يمثل الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك

ZnO	الخاصية
81.37	الكتلة المولية (g/mol)
1975	درجة الانصهار °C
2360	درجة الغليان °C
5.67	الكثافة (g/cm)
سداسي	البنية البلورية
مسحوق أبيض	الشكل
أبيض	اللون
2.008	معامل الانكسار

11-2- الخصائص الكهربائية:

تُعدُّ الأكاسيد الشفافة الناقلة من المواد التي تمتلك خصائص كهربائية فريدة، حيث تجمع بين الشفافية العالية في المجال المرئي والقدرة على توصيل الكهرباء، مما يجعلها ذات أهمية كبيرة في التطبيقات الإلكترونية

والبصرية. هذه الأكاسيد تُظهر سلوك أنصاف النواقل نظراً لامتلاكها فجوة طاقة ممنوعة (Eg) واسعة نسبيًا، مما يسمح لها بالتحكم في تدفق الإلكترونات وفقاً لظروف التشغيل.

من الناحية الكهربائية، تزداد ناقلية هذه المواد مع ارتفاع درجة الحرارة، وهو ما يعزى إلى زيادة عدد الإلكترونات الحرة أو الفجوات التي تساهم في التوصيل الكهربائي. في المقابل، عند درجات الحرارة المنخفضة، تقل حركة حاملات الشحنة، مما يجعلها تتصرف كعوازل [36].

ومن بين الخصائص الكهربائية الرئيسية التي سيتم التطرق إليها:

11-2-1 حافة الامتصاص فجوة الطاقة لأكسيد الزنك:

إن الزيادة السريعة الحاصلة عندما تكون طاقة الإشعاع الممتص مساويا تقريبا لفجوة الطاقة تسمى بحافة الامتصاص الأساسية وهي تسمية مشتركة لجميع المواد شبه الموصلة، حيث تتراوح فجوة الطاقة لأكسيد الزنك بين وبعض المواد قد لا تظهر حافة امتصاص عند قيمة فجوة طاقة، وبهذا سيكون نوعان من الانتقالات بين حزمة الطاقة في أشباه الموصلات [37].

• الانتقالات المباشرة :

يُعرف الانتقال المباشر المسموح بأنه العملية التي ينتقل فيها الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها في الفضاء، مما يعني أن متجه الموجة للإلكترون يبقى ثابتاً أثناء الانتقال. بالمقابل، إذا انتقل الإلكترون من المناطق المجاورة إلى مناطق الانتقال المباشر، مع الحفاظ على شرط تغير قيمة المتجه [37].

• الانتقالات غير المباشرة:

يحدث الانتقال غير المباشر للإلكترونات عندما لا تتطابق طاقة قمة حزمة التكافؤ مع طاقة قعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة. في هذه الحالة يتم الانتقال بين نقطة معينة في حزمة التكافؤ و أي نقطة داخل حزمة التوصيل، دون أن يكون الانتقال عمودياً تماماً. و نتيجة لذلك تتغير قيمة متجه الموجة أثناء الانتقال، مما يتطلب تفاعلاً للإلكترون مع فونون (اهتزاز شبكي) للحفاظ على حفظ الزخم [37].

الجدول(4): يبين بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك [38].

مباشر	طبيعة الفاصل الطاقي
3.4eV	عرض الفاصل الطاقي
3,4eV + 0,02	الفاصل الطاقي عند 300K°
N	نوع التوصيل
0.28 m ₀	الكتلة الفعالة للإلكترونات
0.6 m ₀	الكتلة الفعالة للثقوب
3,71×10 ¹⁸ cm ⁻³	الكثافة عند BC
1,16* 10 ¹⁹ cm ⁻³	الكثافة عند BV
2,2. 10 ⁷ cm.s ⁻¹	السرعة الحرارية للإلكترونات
1,5. 10 ⁷ cm.s ⁻¹	السرعة الحرارية للثقوب
106 Ω.cm	المقاومية القصوى

11-3- الخصائص الضوئية:

يعد أكسيد الزنك من المواد الشفافة ذات معامل انكسار يبلغ حوالي 2 في حالته الصلبة، ويتميز بخواص بصرية جيدة ضمن نطاقي الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من الطيف الكهرومغناطيسي. يتمتع هذا الأكسيد باستجابة طيفية عالية في مجال الأشعة فوق البنفسجية.

مما يجعله من بين الكواشف الضوئية الفعالة المستخدمة في هذا المجال، كما يمكن التحكم في استجابته الطيفية من خلال ضبط أبعاد الحبيبات، وذلك عبر تغيير ظروف التحضير أو بإدخال شوائب مثل أيونات المعادن الانتقالية [39].

11-4- الخصائص البصرية:

أكسيد الزنك مادة شفافة ، ذات قرينة انكسار 2.0 في شكله الصلب ، اما في الطبقة الرقيقة يختلف معامل الانكسار والامتصاص تبعاً لظروف إنتاج هذه الطبقات فيتراوح معامل الانكسار بين 1.9 و 2.2 [40.41].

يمتلك أكسيد الزنك نفاذية عالية للأشعة فوق البنفسجية، مما يجعله مناسباً للعديد من التطبيقات البصرية، مثل الطلاءات الواقية والمستشعرات الضوئية. كما يتميز بانعكاسية جيدة في نطاق الأشعة تحت الحمراء، مما يجعله مفيداً في تقنيات العزل الحراري. أما في الطيف المرئي، فيتراوح معامل الامتصاص في حدود $cm^{-1} (5 \times 10^3)$ [42] ، وهو ما يحدد درجة امتصاصه للضوء المرئي.

تتأثر كل من معاملات الانكسار والامتصاص بالظروف التجريبية المستخدمة في إنتاج الأغشية الرقيقة، مثل درجة الحرارة، نوع الركيزة، وطريقة الترسيب، مما يؤدي إلى اختلاف الخصائص البصرية لهذه الطبقات [43.44].

الجدول(5): الخصائص البصرية لأكسيد الزنك

$\varepsilon = 7.8, \varepsilon = 8.7$	السماحية الكهربائية ε
10^4	معامل الامتصاص $\sigma(\text{cm}^{-1})$
1.8-1.9	قرينة الانكسار 560nm
2.013-2.029	قرينة الانكسار 560nm
90%<	النفاذية الضوئية

12- الخصائص الحرارية:

تتمثل الخصائص الحرارية الأساسية لأكسيد الزنك في ثلاث خواص رئيسية، وهي:

- السعة الحرارية النوعية - التوصيل الحراري - التمدد الحراري

12-1- السعة الحرارية النوعية:

تتأثر السعة الحرارية النوعية لأكسيد الزنك باعتزازات الشبكة البلورية، والناقلات الحرة، والعيوب الموجودة في

المادة. وقد تم قياس قيمة السعة الحرارية النوعية بـ $40 \text{ (J/mol}\cdot\text{K)}$.

12-2- التوصيل الحراري:

يُعد التوصيل الحراري خاصية مهمة، خصوصًا عند استخدام المواد في درجات حرارة مرتفعة. بالنسبة لأكسيد

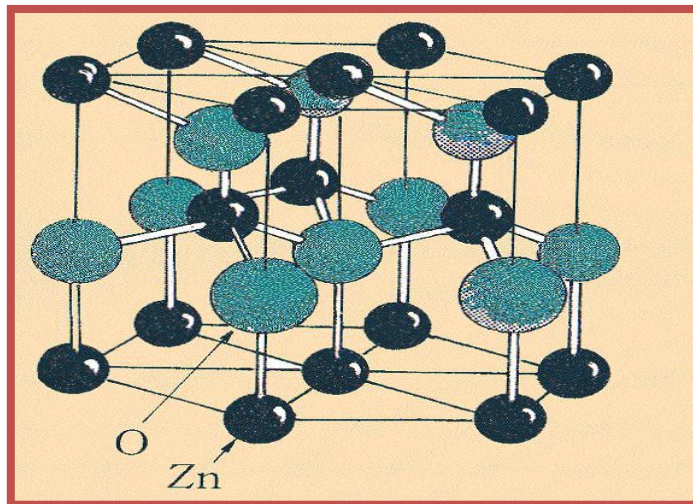
الزنك، تتراوح الموصلية الحرارية بين 0.6 و $1 \text{ (W/cm}\cdot\text{K)}$ ، مما يعكس كفاءته في نقل الحرارة.

12-3- التمدد الحراري:

يمتلك أكسيد الزنك درجة انصهار تقدر بحوالي 975°C . حيث يؤدي تغير درجة الحرارة إلى تأثير على ثوابت الشبكة البلورية، والتي يتم تحديدها من خلال معاملات التمدد الحراري α_c و α_0 على طول المحورين c و 0 على التوالي، وتعتمد بشكل كبير على تركيز العيوب، ومحتوى العناصر المتكافئة، وكذلك الناقلات الحرة في درجة الحرارة المحيطة [45].

13 - البنية البلورية لأكسيد الزنك:

أكسيد الزنك هو أحد مركبات الزنك الكيميائية ذو تركيب بلوري سداسي من النوع المتراس (Winterhenagonal) و يعد أحد أشباه الموصلات واسعة الاستخدام لكونه يمتاز بفجوة طاقة مباشرة 3.27eV وهو شبه موصل من نوع n لديه توصيلية عالية ناتجة من وجود فراغات الأكسجين لديه نفاذية عالية في المنطقة المرئية وتحت الحمراء لذا صنف ضمن (TCO)، ويمكن تعريف البنية المتراسة $(a = 3.24\text{\AA}, c = 5.20\text{\AA})$ ، حيث تحتل مواقع رباعي الأسطح بين ذرات الأكسجين والمراكز المشغولة لشوارد (Zn^{+2}) [46].

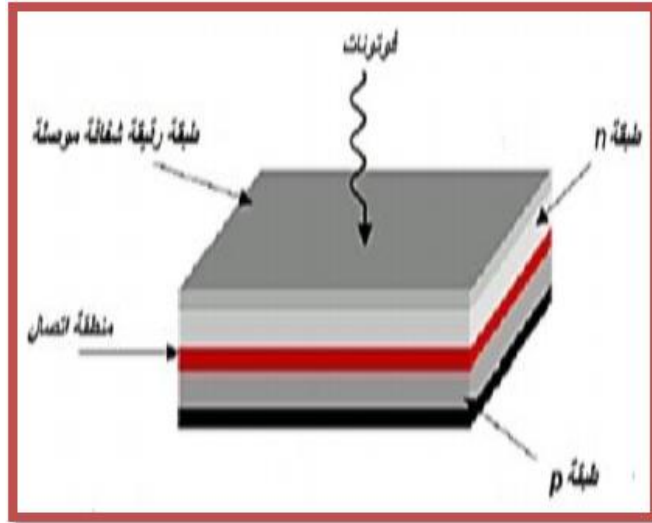


الشكل (6): التركيب البلوري السداسي لأكسيد الزنك [46].

14- تطبيقات أكسيد الزنك:

14-1- الخلايا الشمسية:

الخلايا الشمسية هي أنظمة تتكون من مواد نصف ناقلة لها القدرة على تحويل ضوء الشمس إلى طاقة كهربائية ويعود ذلك إلى تأثير الضوء على هذه المواد حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا فتنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل كما هو موضح في الشكل التالي لتحسن كفاءة أو مردودية هذه الخلايا من خلال توسيع مساحة السطح الفعال وزيادة التفاعل مع الضوء علاوة على ذلك يمكننا توسيع طيف الامتصاص من خلال التطعيم بعناصر مناسبة وبالتالي يمكن تحسين مردود هذه الخلايا [47].

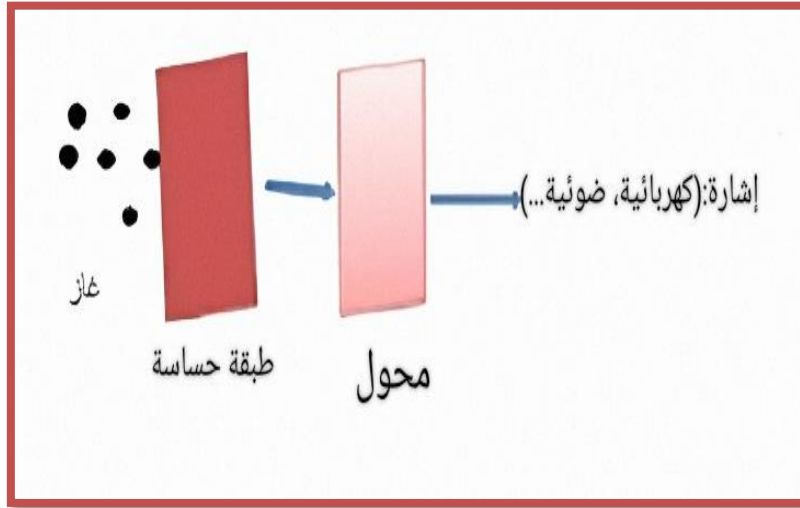


الشكل (7): الهيكل الأساسي للخلايا الشمسية [48].

14-2- محسسات الغاز:

هي أجهزة تتكون أساساً من أنصاف النواقل تقوم بالكشف على الغازات وذلك اعتماداً على تأثير التفاعل غاز وصلب وبشكل خاص على امتصاص جزيئات الغاز على السطح مسببة تغيراً في المقاومة الكهربائية أو خصائص ضوئية للجهاز أي قرينة الانكسار [48-49]. في وجود غازات معينة يمكن أن تتغير المقاومة الكهربائية بشكل كبير بسبب طبيعة الغاز المحيط.

وتستخدم أجهزة كشف الغازات المركبة مصنوعة من أكسيد الزنك على غرار أول أكسيد الكربون [50].



الشكل (8): مبدأ عمل محسسات الغاز [51].

14-3- الثنائيات الباعثة للضوء :

الثنائي الباعث للضوء أو ما يعرف بـ "LED" و هو أصغر عنصر إلكتروني مصنع من مواد شبه موصلة متعددة الطبقات كما هو موضح في الشكل () يعتمد مبدأ عمل الثنائي الباعث على تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى جزيئات الضوء (فوتونات) مما يؤدي إلى مكاسب في الكفاءة مقارنة بمصادر الضوء الأخرى التي يتم فيها تحويل معظم الطاقة الكهربائية إلى حرارة وجزء صغير منها فقط إلى ضوء وهذا يعني أنها تعمل عكس الخلايا الشمسية تماما، و لا يدخل أكسيد الزنك في تطبيقات الـ LED الباعثة للضوء الأزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة إثارة عالية 60 meV تمنحه قدرة انبعاث ضوئية جيدة في درجات الحرارة العادية،

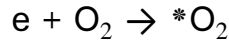
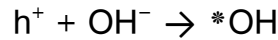
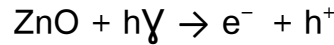
حيث أن الجهد الكهربائي يدفع الإلكترونات من طبقة N و الفجوات من طبقة P إلى الطبقة النشطة، و هناك تتحدان فيبعث الضوء . يعتمد الطول الموجي للضوء كلها على المادة شبه الموصلة المستخدمة، حيث يتميز بحجمه الصغير جدا من رتبة الميكرو أو أقل [52].

14-4- استخدامات أكسيد الزنك في المجال الطبي:

في الماضي، كانت المواد البوليميرية المستخدمة في المجال الطبي تُغطى بالفضة نظرًا لخاصيتها المضادة لنمو البكتيريا. ولكن حاليًا، أصبح أكسيد الزنك يُستخدم لهذا الغرض بفضل خصائصه الممتازة في مكافحة نمو البكتيريا.

يتميز أكسيد الزنك بقدرته على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية ذات الطول الموجي الأقل من 388 نانومتر تقريبًا، حيث يتمكن من امتصاص الإشعاع وبالتالي تنقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل، مما يترك فجوات.

تتفاعل هذه الفجوات مع الماء أو الأيونات الهيدروكسيلية السطحية لتكوين جذور هيدروكسيل (OH)، بينما تتفاعل الإلكترونات مع جزيئات الأوكسجين السطحية لتشكيل جذور فوق الأوكسيد. يمكن تمثيل هذه التفاعلات بالمعادلات التالية:



تتفاعل الجذور الناتجة (OH و O₂) مع الخلايا البكتيرية الحية مما يؤدي إلى تدميرها و انكماشها [53].

15- عيوب أكسيد الزنك ZnO :

كما أن هناك الأكسيد الزنك 200 عيب وتتمثل في:

- العيوب الممتدة : وتتمثل في الانخلاعات، شبه حدود الحبيبات.

- العيوب النقطية: وتتمثل في فراغات الذرات الانغراسية, المشبكة الأم, الشوائب.
- العيوب المستوية: وتتمثل في حبوب التكديس, الحدود البينية للحبيبات.

إضافة إلى تواجد عيوب أخرى كالإلكترونات، الثقوب [16].

16- الخلاصة:

تناول هذا الفصل الخصائص العامة للأكاسيد الموصلة الشفافة من حيث بنيتها وخصائصها الكيميائية و الفيزيائية، كما تطرقنا إلى خصائص أكسيد الزنك، موضوع دراستنا، من حيث بنيته وميزاته، بالإضافة إلى استعراض بعض تطبيقاته العملية.

الفصل الثاني:

طرق ترسيب و معاينة
الأغشية الرقيقة

1- تمهيد:

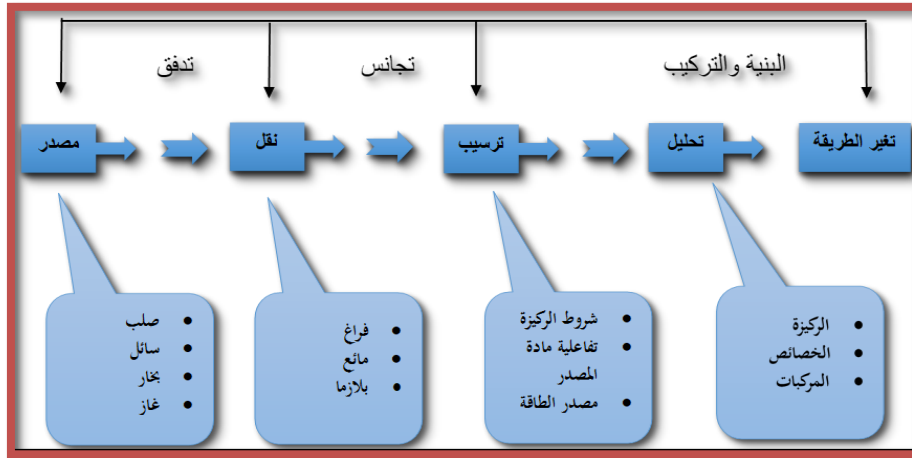
تتميز الأكاسيد الموصلة الشفافة بخصائص فريدة تجعلها عنصراً أساسياً في العديد من التطبيقات الحديثة خاصة في مجال الطبقات الرقيقة و قد أدى هذا الاهتمام المتزايد إلى تطوير طرق متنوعة لتحضير هذه الطبقات تماشياً مع التقدم العلمي المستمر و مع تطور التقنيات أصبحت طرق التحضير أكثر دقة مما يسمح بالتحكم في سماكة الطبقة وخصائصها الفيزيائية والكيميائية[1].

في هذا الفصل سيتم التركيز على تقنية الرش الكيميائي الحراري (CSP) بالإضافة إلى بعض التقنيات المستخدمة لدراسة خصائص هذه الطبقات المحضرة.

2- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لتكوين غشاء رقيق فوق ركيزة صلبة، ينبغي أن تنتقل الجسيمات المكونة للغشاء عبر وسط ناقل يكون على اتصال مباشر بالركيزة. عند وصول هذه الجسيمات إلى سطح الركيزة، فإن جزءاً منها يلتصق بالسطح إما من خلال قوى (Vander Waals) أو عبر تفاعل كيميائي مع سطح الركيزة [2]. وقد تكون هذه الجسيمات على شكل ذرات جزيئات أو حتى أيونات، كما أن الوسط الذي ينقل عبره الغشاء يمكن أن يكون سائلاً غازياً أو فراغاً [3].

يعد الفراغ الخيار الأكثر استخداماً في العديد من تقنيات الترسيب لا سيما في الترسيب الكيميائي للبخر (CVD) حيث يتميز عن الوسط الغازي بفرق في متوسط المسار الحر بين التصادمات [4]. و من الجدير بالذكر أنه لا توجد طريقة وحيدة أو معيارية لترسيب الأغشية الرقيقة إذ يمكن استخدام تقنيات متنوعة حسب طبيعة المواد والهدف من الترسيب كما يُعتبر تحضير سطح الركيزة خطوة أساسية تساهم بشكل كبير في جودة الغشاء النهائي [3].



الشكل 1: مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة [5].

3- آليات ترسيب الطبقات الرقيقة :

تخضع عملية ترسيب الأغشية الرقيقة لعدة شروط تجريبية دقيقة، نظرا لحساسية بنيتها المجهريّة و تنقسم هذه العملية إلى ثلاث خطوات أساسية:

✓ **تحضير المواد المرسبة:** يتم تجهيز المادة المراد ترسيبها على هيئة ذرات جزيئات أو أيونات و غالبا ما تكون في شكل محلول.

✓ **نقل المادة إلى سطح الركيزة:** حيث توجه المواد المرسبة نحو الركيزة (التي تكون عادة زجاجية) باستخدام وسط ناقل مناسب.

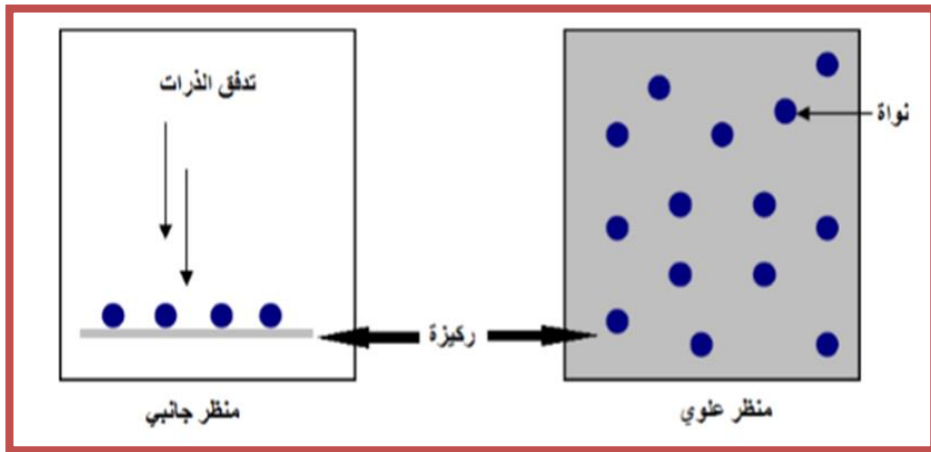
✓ **ترسيب و تكثيف المادة:** يتم ترسيب هذه المواد على سطح الركيزة إما عن طريق الالتصاق المباشر أو من خلال تفاعل كيميائي يؤدي إلى تشكيل طبقة صلبة رقيقة.

تمر عملية الترسيب بثلاث مراحل أساسية هي: التوضع - الالتحام - النمو و هي مراحل ضرورية لتكوين غشاء متجانس و ذو خصائص جيدة [6].

3-1- مرحلة التوضع (الترسيب):

مرحلة التوضع هي الخطوة الأولى في عملية ترسيب الأغشية الرقيقة حيث تبدأ الجسيمات أو الذرات المكونة للمادة المرسبة بالتجمع على السطح العلوي للركيزة خلال هذه المرحلة تمر المادة بتغيرات فيزيائية و كيميائية و تبدأ بنيتها في التحول إلى بنية جديدة نتيجة لتفاعلها مع سطح الركيزة.

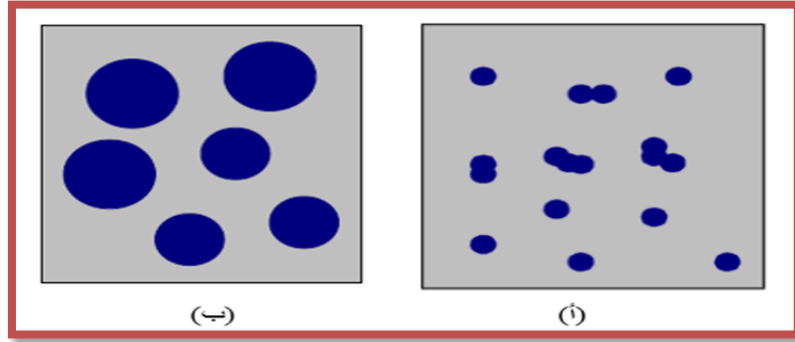
يتم تحويل المادة المرسبة إلى شكل رذاذ دقيق يرش على سطح الركيزة فتبدأ الذرات بالالتصاق بهذا السطح و تتكاثف عليه فيزيائياً مما يؤدي إلى تشكل تجمعات صغيرة تعرف بالنوى و التي نعتبرها نواة البداية لنمو الغشاء الرقيق [7].



الشكل 2: رسم تخطيطي يوضح مرحلة التنوي لتشكيل طبقة رقيقة [8].

3-2- مرحلة الالتحام:

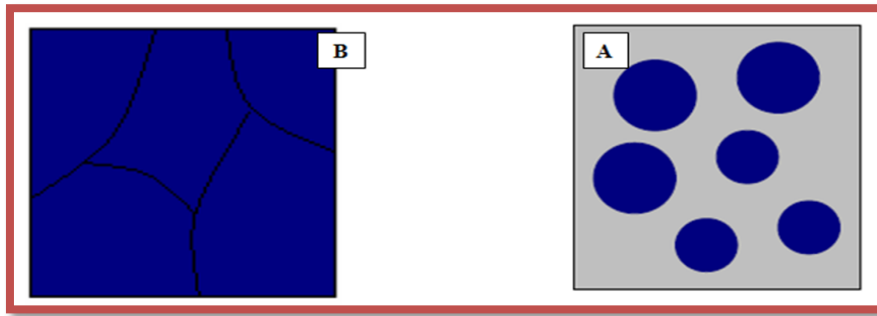
عند زيادة حجم النوى المتشكلة في المرحلة السابقة فيما بينها وتتقارب من بعضها تدريجياً مشكلة جزر على سطح الركيزة بحيث تتميز هذه المرحلة بالالتحام المجموعات فيما بينها لتشكل طبقة تغطي الركيزة [7].



الشكل 3: رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام حيث (أ) بداية الالتحام, و(ب) الخطوة الأخيرة للالتحام [8].

3-3-3- مرحلة النمو:

هي المرحلة الأخيرة في تكوين الأغشية الرقيقة، حيث تواصل الجزر النامية - الناتجة عن التحام النوى (المرحلة السابقة) في التوسع و الاقتراب من بعضها البعض حتى تتصل كلياً مشكلة حبيبات متجاورة و متجانسة تكون في النهاية طبقة رقيقة متصلة تغطي سطح الركيزة [8].



الشكل 4: رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقة الرقيقة (A) والخطوة الأخيرة للالتحام (B) [8].

و قد أظهرت الدراسات التجريبية أن نمو الأغشية الرقيقة يمكن أن يتبع ثلاثة أنماط رئيسية وهي:

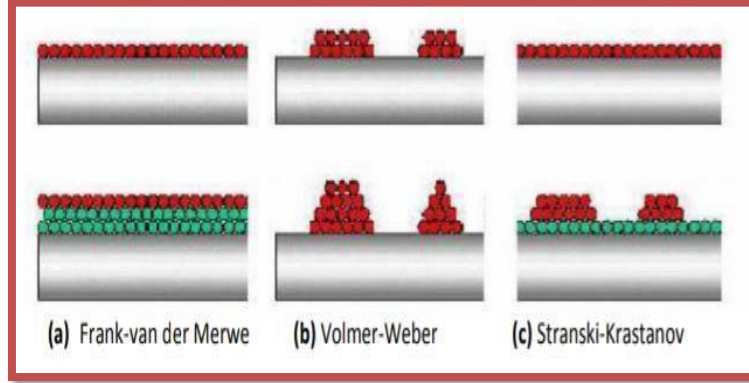
✓ نمو ثنائي الأبعاد (2D): حيث تترسب الذرات بشكل منتظم طبقة فوق طبقة على سطح الركيزة و

يعرف هذا النمط باسم Frank–Van der Merwe.

✓ نمو ثلاثي الأبعاد (3D): يتم فيه ترسيب المادة على شكل جزر أو تجمعات عمودية فوق الركيزة و

يعرف بنمط Volmer–Weber.

✓ **النمط المختلط:** و يدعى Stranski-Krastanov و يجمع بين النمطين السابقين حيث يبدأ النمو أولاً بشكل ثنائي الأبعاد ثم يتطور إلى ثلاثي الأبعاد [7].



الشكل 5: الأنماط الثلاثة لنمو الأغشية الرقيقة [6].

4- طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

ساهمت التطبيقات الرائدة في مجال الأغشية الرقيقة في توسيع نطاق البحث العلمي مما دفع الباحثين إلى تطوير طرق متنوعة لتحضير هذه الأغشية و مع التقدم العلمي شهدت تقنيات التحضير تطوراً ملحوظاً، حيث أصبحت أكثر دقة و كفاءة.

يعتمد اختيار طريقة التحضير على عدة عوامل من بينها [9]:

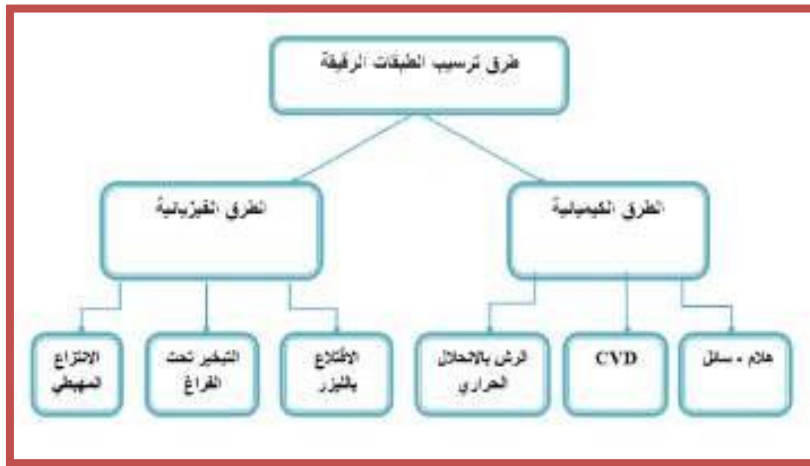
- نوع المادة المستخدمة.
- مدى توافق الأغشية المحضرة مع التطبيقات المستهدفة.
- تكلفة عملية التحضير.

في البداية تم تحضير الطبقات الرقيقة باستخدام الطرق الرطبة التي تعتمد على تفاعلات كيميائية تؤدي إلى ترسيب المواد من المحلول على الركيزة و مع مرور الوقت تطورت تقنيات الترسيب بشكل كبير مما جعلها تلعب دوراً رئيسياً في العديد من المجالات مثل الإلكترونيات، الميكانيك، البصريات، و الكيمياء الحيوية.

كما ازداد الطلب على مواد جديدة ذات خصائص متنوعة بدءا من العوازل وصولا إلى الموصلات الفائقة بالإضافة إلى الأغشية التي تتراوح سماكتها من طبقة واحدة إلى عدة طبقات متراكبة.

من بين التقنيات الأكثر شيوعا لترسيب الأغشية الرقيقة نجد الترسيب الفيزيائي للبخر (PVD) و الترسيب الكيميائي للبخر (CVD) الذين يعتبران من أكثر الأساليب استخداما نظرا لدقتهما العالية رغم الحاجة إلى بنية تحتية متقدمة لتنفيذهما.

بالمقابل هناك طرق أخرى أقل تكلفة و أسهل من حيث التطبيق مثل الطلاء الكهربائي و تقنية Sol-Gel [10] بشكل عام يتم تصنيف طرق ترسيب الأغشية الرقيقة إلى نوعين رئيسيين: الطرق الفيزيائية و أخرى الكيميائية كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل 6: مخطط يوضح مختلف التقنيات لترسيب الأغشية الرقيقة [11].

4-1-1-4- الطرق الفيزيائية للترسيب:

4-1-1-4- الترسيب الفيزيائي للطور البخاري (PVD):

تعتبر تقنية الترسيب الفيزيائي للطور البخاري مميزة بالمقارنة مع تقنية الترسيب الكيميائي للطور البخاري (CVD) و ذلك لأنها تقنية غير ملوثة بالإضافة إلى ذلك فإن الأغشية الرقيقة تكون كثيفة و سهلة المراقبة و

هذه التقنية تعتمد على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض و من بين أهم طرق الترسيب الفيزيائي للطور البخاري وأكثرها استخداما: طريقة التبخير تحت الفراغ الرش المهبطي والاقتران بالليزر [12].

4-1-2- التبخير تحت الفراغ (Vacuum Evaporation):

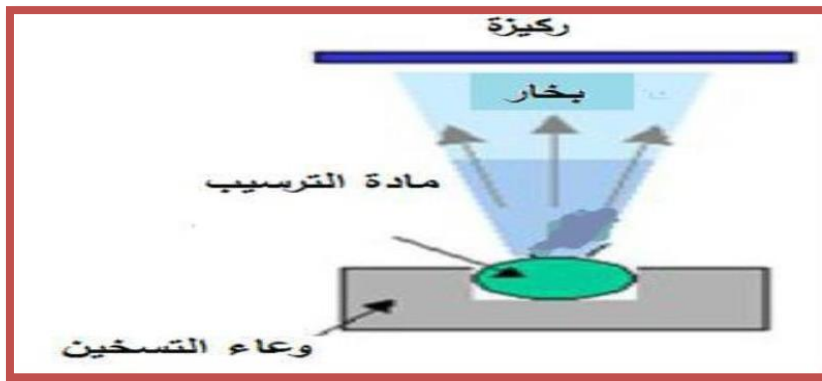
في هذه الطريقة يتم تبخير المادة المراد ترسيبها داخل حجرة مفرغة من الهواء، لتتكاثف أبخرتها وترسب على سطح الركيزة مُكوّنة طبقة رقيقة تعتمد سرعة الترسيب بشكل رئيسي على عاملين:

- درجة حرارة مصدر التسخين: إذ كلما زادت الحرارة زاد معدل التبخر.
- المسافة بين المصدر والركيزة: حيث تقل كثافة البخار عند زيادة المسافة.

ينجز التسخين بعدة طرق، منها:

- التسخين المقاومي (Joule heating): يستخدم للمواد ذات درجة الانصهار المنخفضة.
- التسخين بحزمة إلكترونية (Electron Beam Heating): يستخدم للمواد ذات درجات انصهار عالية نظرا لقدرة الإلكترونات عالية الطاقة على رفع درجة حرارة المادة بشكل موضعي و سريع.

لضمان ترسيب متجانس و فعال، يفضل أن يكون سطح الركيزة عموديا على اتجاه تدفق البخار [13].



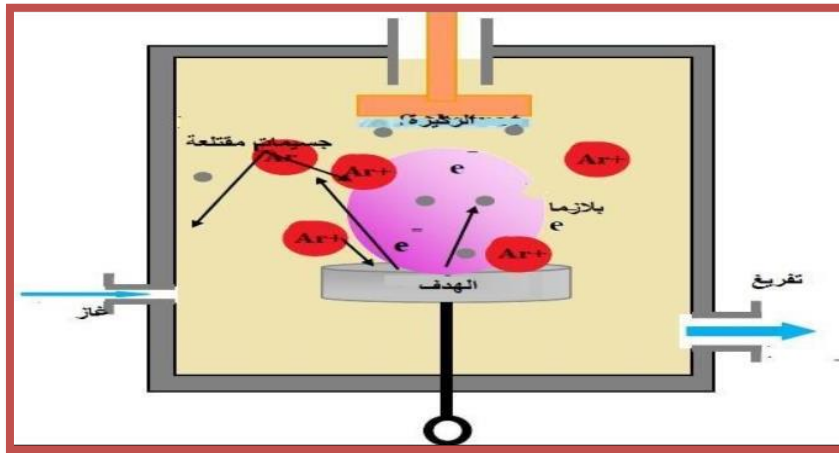
الشكل 7: يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير تحت الفراغ [14].

4-1-3- الرش المهبطي (Sputtering):

تقنية الرش المهبطي من أبرز طرق ترسيب الأغشية الرقيقة في الحالة الفيزيائية في هذه الطريقة توضع الركيزة داخل حجرة مفرغة جزئياً تحتوي عادة على غاز خامل مثل غاز الأرجون (Ar) تحت ضغط منخفض نتيجة لهذا الضغط يحدث تفريغ كهربائي يؤدي إلى تأين ذرات الغاز مما ينتج عنه أيونات موجبة.

تتسارع هذه الأيونات بفعل فرق الجهد نحو المهبط (الهدف) و الذي يكون مصنوعاً من المادة المراد ترسيبها و عند اصطدام الأيونات السريعة بالمهبط تنتزع منه ذرات بفعل طاقتها الحركية العالية فتنتشر و تتوجه نحو الركيزة حيث تتوضع عليها لتشكل طبقة رقيقة.

في بعض الحالات يضاف غاز تفاعلي (مثل الأكسجين أو النيتروجين) إلى جانب الأرجون داخل الحجرة ليتفاعل كيميائياً مع الذرات المنتزعة من الهدف مكوناً مركباً مرغوباً يترسب بدوره على سطح الركيزة [15].



الشكل 8: رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي.

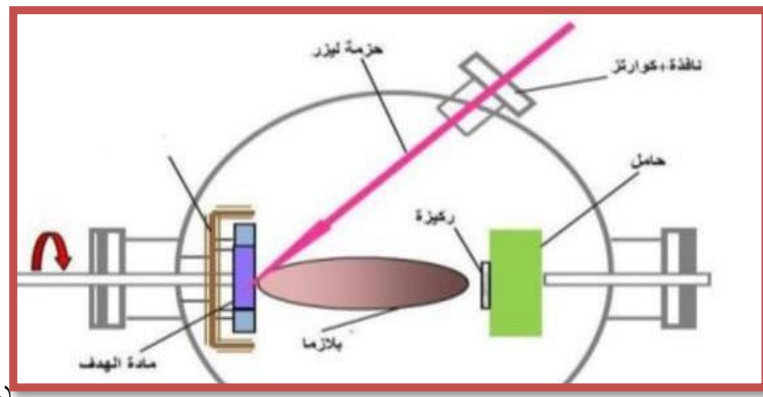
4-1-4- الإقتلاع بالليزر (Laser Ablation):

تقنية الإقتلاع بالليزر من بين أهم الطرق الفيزيائية المستخدمة في ترسيب الأغشية الرقيقة و تعرف أيضا باسم التبخير بالليزر تعتمد هذه الطريقة على تركيز شعاع ليزر عالي الشدة على مادة صلبة تسمى الهدف (Target) وهي المادة المراد ترسيبها [16].

يتم توجيه شعاع الليزر داخل غرفة مفرغة عبر نافذة شفافة و عند اصطدامه بسطح الهدف تقوم المادة بامتصاص جزء من طاقة الليزر مما يؤدي إلى تبخر سريع و مكثف لكمية من المادة مصحوبا بتكوّن سحابة مضيئة من الجسيمات تعرف باسم البلازما.

تعتمد عتبة كثافة الطاقة اللازمة للتبخير على مدة نبضة الليزر ونوع المادة المستهدفة توضع الركيزة على مسافة قصيرة (بضعة سنتيمترات) من الهدف و غالبا ما تكون بوضعية موازية له لتستقبل الذرات أو الأيونات المتبخرة التي تتكاثف على سطحها مشكلة طبقة رقيقة.

في بعض الحالات، يسخن سطح الركيزة أثناء النمو لتحفيز عملية التبلور وتحسين جودة الطبقة المترسبة و ذلك من خلال تزويد الذرات بطاقة إضافية تساعدها على ترتيب نفسها بشكل منتظم على سطح الركيزة [16] يوضح الشكل التالي المبدأ الأساسي لتقنية الإقتلاع بالليزر [17-18].



الشكل 9: يوضح مبدأ اقتلاع الليزر [19].

4-2-4- الطرق الكيميائية لتحضير الأغشية الرقيقة:

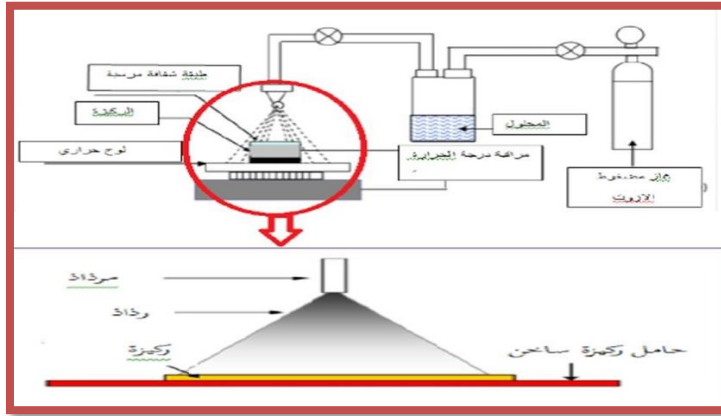
الطرق الكيميائية من الأساليب الفعالة والبسيطة المستخدمة في ترسيب الأغشية الرقيقة حيث تعتمد على استخدام محاليل تحتوي على المادة المراد ترسيبها [20] و من أبرز هذه الطرق نذكر:

4-2-4-1- الرش الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis):

تقنية الرش بالانحلال الحراري من الطرق الكيميائية المستخدمة لتحضير الأغشية الرقيقة و هي الطريقة التي تم اعتمادها في هذا البحث بدأت هذه التقنية في التطور خلال ستينيات القرن الماضي استجابة للحاجة إلى وسائل منخفضة التكلفة لتحضير أغشية رقيقة تغطي مساحات كبيرة خاصة في مجال الصناعات الفوتوفولطية و قد استخدمت آنذاك لتحضير أغشية الكبريتيدات و السيانيدات غير العضوية عن طريق التحلل الحراري على قواعد ساخنة [21].

تعتمد هذه الطريقة على رش محلول يحتوي على العناصر المطلوبة (عادة على شكل أملاح مذابة) فوق ركيزة ساخنة تصل حرارتها إلى درجة كافية لتحفيز التحلل الكيميائي للمركبات يتم استخدام غاز ناقل (غالبا غاز خامل) أما في حال الحاجة إلى تفاعل مع غاز نشط كالأكسجين فيستخدم غاز الأكسجين كمساعد لعملية الترسيب يؤدي التفاعل إلى ترسيب طبقة صلبة من المادة على سطح الركيزة مشكلة بذلك الغشاء الرقيق المطلوب.

4-2-1-1-1-1 مبدأ عمل تقنية الرش الكيميائي الحراري:



الشكل 10: رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش الكيميائي الحراري [22].

4-2-1-2-1-2 وظائف مكونات الجهاز التجريبي لتقنية الرش الكيميائي الحراري:

- **المرذاذ (Spray Nozzle):** هي الأداة التي تحول المحلول الكيميائي إلى رذاذ دقيق جدا وتوجهه نحو سطح الركيزة تمثل الفتحة النهائية التي يخرج منها الرذاذ إلى داخل الحجرة و على الركيزة الساخنة.
- **الركيزة (Substrate):** هي السطح الصلب (عادة من الزجاج أو مواد أخرى مناسبة) الذي يتم ترسيب الغشاء الرقيق عليه و يجب أن تتحمل درجات الحرارة اللازمة للتحلل الكيميائي.
- **حامل الركيزة (Substrate Holder):** هو الجزء الذي توضع عليه الركيزة خلال عملية الترسيب و غالبا ما يكون مصنوعا من معدن مقاوم للحرارة مثل الفولاذ المقاوم للصدأ.
- **مسخن الركيزة (Substrate Heater):** يتكون من مقاومات كهربائية تعمل وفق مفعول جول و تستخدم لتسخين الركيزة إلى درجة الحرارة المناسبة لحدوث التفاعل الكيميائي و تحلل المحلول المترسب.
- **صمام دخول الهواء (Air Inlet Valve):** يسمح بمرور الهواء المضغوط أو غاز آخر إلى داخل حجرة الرش حيث يستخدم للضغط على المحلول داخل الحاوية و دفعه نحو البخاخ.

- **ضاغط الهواء (Air Compressor):** يستخدم لتوليد الهواء المضغوط اللازم لدفع المحلول وتحويله إلى رذاذ في بعض الحالات يستخدم غاز الأكسجين بدلا من الهواء لتحفيز التفاعل الكيميائي مع المكونات المذابة.
- **المزود الحراري (Thermocouple):** يستخدم لقياس و مراقبة درجة حرارة الركيزة بشكل مستمر و ضبطها بدقة لضمان تحقيق ظروف الترسيب المثالية [23].

4-2-1-3-إيجابيات تقنية الرش الكيميائي الحراري [24]:

- تقنية منخفضة التكلفة نظراً لعدم حاجتها إلى أنظمة تفريغ معقدة أو أجهزة ذات تجهيزات خاصة مما يجعلها اقتصادية و ملائمة للبحث و التطبيق الصناعي.
- تتيح إمكانية ترسيب الأغشية على مساحات كبيرة و تظهر الأغشية المحضرة بهذه الطريقة التصاقاً جيداً بالركيزة و استقرارية عالية في خصائصها الفيزيائية على المدى الزمني.
- توفر مرونة عالية في التحكم بخصائص الأغشية إذ يمكن تعديل المعلمات التجريبية بسهولة مثل: نوع و تركيز المواد الأولية أو درجة حرارة الركيزة مما يسمح بالحصول على أغشية بمواصفات تركيبية بصرية و كهربائية حسب الحاجة.
- تتيح إمكانية تحضير أغشية من مواد ذات درجات انصهار مرتفعة يصعب التعامل معها بتقنيات أخرى مما يجعلها مناسبة لمجموعة واسعة من المركبات.

4-1-2-4- سلبيات تقنية الرش الكيميائي الحراري [24]:

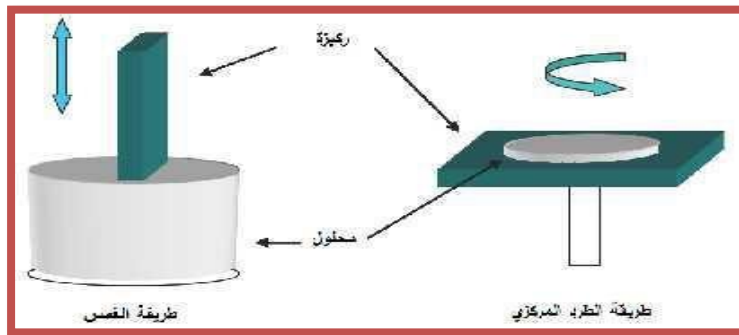
- تتطلب هذه الطريقة جهدا ووقتا كبيرين من أجل الحصول على أغشية ذات تجانس وموحديه عالية مما يجعل عملية التحضير أكثر تعقيدا مقارنة ببعض التقنيات الأخرى.
- تعتمد على استخدام المحاليل الكيميائية كمصدر للمواد مما يقيد إمكانية استخدام المساحيق الصلبة أو السبائك مباشرة في عملية الترسيب.

4-2-2-4- تقنية الهلام-السائل (Sol-Gel):

هذه التقنية من أكثر الطرق شيوعا واقتصادا في تحضير الأغشية الرقيقة تعتمد على تكوين محلول يحتوي على المتفاعلات المراد ترسيبها حيث تذاب هذه المواد عادة في كحول مع إمكانية إضافة محفز حمضي أو قاعدي بالإضافة إلى الماء.

من هذا المحلول (Sol) تحدث تفاعلات كيميائية تؤدي إلى تكوين شبكة ثلاثية الأبعاد تعرف بالهلام (gel) و الذي يمكن من خلاله تحضير الأغشية الرقيقة [25].

يمكن ترسيب الأغشية باستخدام هذا المحلول بطريقتين أساسيتين كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل 11: مخطط لتقنية (هلام - سائل) طريقة الغمس و طريقة الدوران [26].

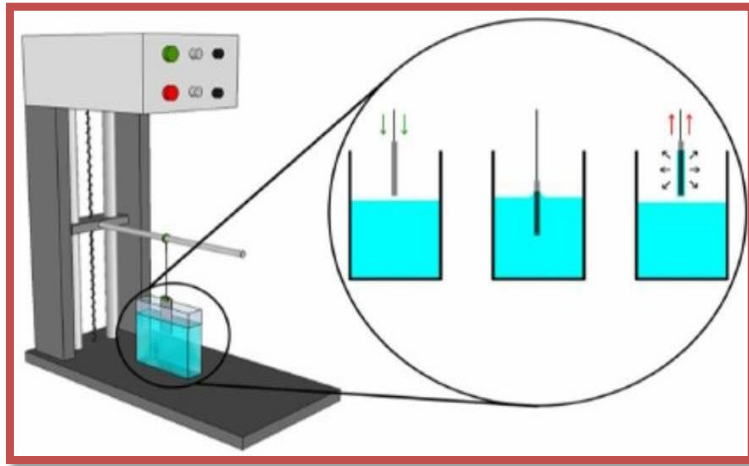
4-2-2-1- طريقة الغمس (Dip Coating):

تعتمد هذه الطريقة على غمر الركيزة في المحلول الهلامي (Sol) ثم سحبها بسرعة عمودية و ثابتة أثناء السحب تلتصق طبقة رقيقة من المحلول على سطح الركيزة وبعدها تجفف لتكوين طبقة هلامية (Gel) يتأثر سمك هذه الطبقة بسرعة السحب حيث أن الزيادة في السرعة تؤدي إلى زيادة السمك.

بعد التجفيف تخضع الطبقة الهلامية لعملية معالجة حرارية (Calcination) لتحويلها إلى طبقة صلبة

مدمجة وذات نوعية جيدة تمر طريقة الغمس بثلاث مراحل رئيسية:

- غمر الركيزة في المحلول.
- سحب الركيزة بسرعة منتظمة.
- تبخر المركبات الطيارة لتثبيت الطبقة على السطح [27].



الشكل 12: رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس [27].

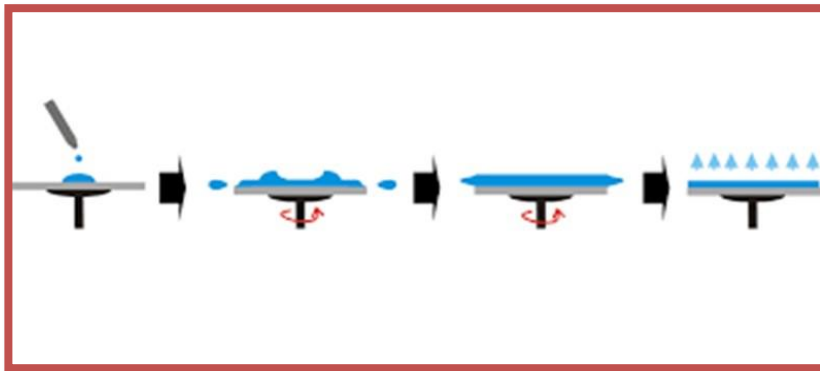
4-2-2-2-4- طريقة الطرد المركزي:

تعتمد هذه الطريقة على وضع المحلول في مركز الركيزة ثم تدويرها بسرعة محددة مما يؤدي إلى توزيع المحلول بالتساوي على كامل سطح الركيزة بفعل القوة الطاردة المركزية بعد عملية الترسيب يترك المذيب ليتبخر ثم تخضع الركيزة لعملية معالجة حرارية للتخلص النهائي من بقايا المذيب [28].

تستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع في تصنيع الأغشية الرقيقة المستعملة في مجالات الإلكترونيات [29] البصريات [30-31] بالإضافة إلى التطبيقات الطبية و التجميلية [32].

4-2-2-3-4- الترسيب بالطرد المركزي (Spin Coating):

تعتمد هذه الطريقة على تدوير الركيزة بسرعة عالية حيث يتم وضع قطرة من المحلول الهلامي في مركزها فتنتشر مادة الترسيب بالتساوي على سطح الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي يمكن التحكم في سمك الطبقة الناتجة من خلال ضبط سرعة الدوران معدل التسارع و لزوجة المحلول الهلامي الشكل () يوضح مبدأ هذه التقنية في كل من هذه الطريقتين يكون تبخر المذيب سريعاً جداً و تخضع الطبقة الناتجة في النهاية إلى معالجة حرارية و تكمن أهمية هذه المعالجة في تقليل العيوب البلورية مما يحسن الخصائص البصرية و البنيوية للأغشية مثل النفاذية والتبلور [33].



الشكل 13: رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي.

4-2-3- الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):

تستخدم تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة على نطاق واسع في عدة مجالات لا سيما في تحضير أغشية المواد نصف الناقله تعتمد هذه الطريقة على تفاعل الغازات المتفاعلة مع سطح الركيزة المسخنة حيث يؤدي هذا التفاعل إلى ترسيب طبقة رقيقة صلبة على السطح تتطلب العملية تسخين الركيزة إلى درجات حرارة تتراوح عادة بين (500-2000 C°) وذلك وفقا لطبيعة المادة المراد ترسيبها.

و نظرا لأن هذه التقنية تتطلب درجات حرارة عالية لتوفير طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل فإنها قد لا تكون مثالية لبعض التطبيقات الصناعية التي تفضل درجات حرارة منخفضة و لهذا السبب تم اقتراح بعض التعديلات على هذه الطريقة بهدف تقليل درجة الحرارة التشغيلية دون التأثير على جودة الأغشية،

نذكر منها[34]:

- الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD).
- الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD).
- الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD)[35].

5-تقنيات التحليل:

تستخدم مجموعة متنوعة من تقنيات التحليل لدراسة الخصائص المختلفة للمواد ومن أبرزها وأكثرها شيوعا: حيود الأشعة السينية (DRX) المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) و مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR).

5-1- تقنية انعراج الأشعة السينية (DRX):

تشير نتائج العديد من الدراسات البحثية إلى أن تقنية الأشعة تحت الحمراء للتحليل الفوري نعتبرها من الأدوات التحليلية المتقدمة و المهمة في مجال توصيف المواد لاسيما المركبات غير العضوية مثل الجسيمات النانوية و تتميز هذه التقنية بسرعتها العالية و دقتها في الكشف عن البنية الجزيئية للمركبات من خلال قدرتها على تحديد الأنماط الاهتزازية للروابط الكيميائية داخل المادة و من خلال تحليل طيف الامتصاص الناتج يمكن الحصول على معلومات دقيقة حول طبيعة الروابط الكيميائية و أنواع المجموعات الوظيفية و كذلك التفاعلات بين الجزيئات و تستخدم هذه التقنية أيضا في التعرف على المركبات الموجودة ضمن خليط من المواد أو في مصفوفة معقدة مما يجعلها أداة فعالة في مجالات متعددة مثل الكيمياء التحليلية و تكنولوجيا النانو و علوم المواد و بذلك أثبتت تقنية الأشعة تحت الحمراء فعاليتها العالية و موثوقيتها في دراسة و توصيف البنية الكيميائية للمركبات غير العضوية مما يعزز من فهم سلوكها وخصائصها الفيزيائية والكيميائية [36].

الأشعة السينية من أبرز الاكتشافات الفيزيائية التي ظهرت في أواخر القرن التاسع عشر حيث تم التعرف عليها لأول مرة على يد العالم الألماني ويليام رونتجين عن طريق الصدفة و في عام 1912 أثبت العالم لاوي الطبيعة الموجية لهذه الأشعة من خلال أولى تجارب الحيود مما أكد أنها أمواج كهرومغناطيسية مستعرضة يتراوح طولها الموجي $0,1\text{A} - 100\text{A}$ نانومتر و هو ما يتوافق مع المسافات بين المستويات الذرية في الشبكات البلورية و تتميز هذه الأشعة بطاقة عالية تتراوح من $100\text{KeV} - 0.1$ [37] و يمكن تحديد طاقة الفوتون المرتبط بها بدلالة الطول الموجي λ باستخدام العلاقة التالية:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

حيث:

ثابت بلانك: $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

سرعة الضوء في الفراغ: $\varepsilon = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$



الشكل 14: جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX).

15-1-1- مبدأ عمل تقنية انعراج الإشعاعات السينية (DRX) :

عندما تتعرض بلورة ما إلى إشعاعات X فإن هذه الأمواج الكهرومغناطيسية ذات الطول الموجي القصير و الطاقة العالية تدخل إلى داخل البلورة و تتفاعل مع المستويات الذرية المرتبة بشكل دوري داخل الشبكة البلورية كل مستوى بلوري يعكس جزءا من هذه الأمواج الساقطة و ينتج عن هذا الانعكاس أمواج جديدة قد تتداخل فيما بينها.

إذا كانت الظروف مناسبة أي أن المسافة بين المستويات البلورية و طول موجة الأشعة الساقطة وزاوية السقوط تحقق مع شروط معينة يحدث تداخل بناء بين الأمواج المنعكسة هذا التداخل البناء يؤدي إلى تكوين حزم مكثفة من الأشعة في اتجاهات محددة و هو ما يعرف بظاهرة انعراج الأشعة السينية أو حيود الأشعة السينية لكن هذا الانعراج لا يحدث عند جميع الزوايا بل فقط عند زوايا محددة تصنعها الأشعة مع المستويات البلورية

الداخلية حيث تتحقق العلاقة الشرطية المعروفة بشرط براج (Bragg's Condition) هذا الشرط يوضح أن التداخل البناء يحدث عندما يكون الفرق في المسار الذي تقطعه الأمواج المنعكسة من مستويين متتاليين من الذرات مساويا لعدد صحيح من أطوال الموجة.

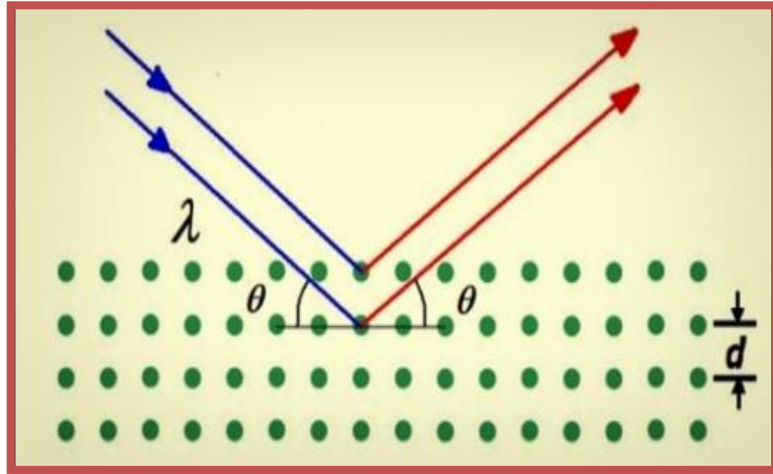
ترتبط هذه الظاهرة بثلاثة عوامل رئيسية: الزاوية بين الشعاع الساقط والمستوى البلوري و تسمى (θ) و الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة (λ) المسافة بين المستويات البلورية $(hkl) - d_{hkl}$ و التي تحددها طبيعة التركيب البلوري و يتم التعبير عن العلاقة التي تصف هذا الشرط بالمعادلة التالية المعروفة باسم معادلة براج

$$2 \cdot d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad [38]$$

حيث: $n =$ عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس. $\lambda =$ الطول الموجي للإشعاعات السينية.

$\theta =$ زاوية براج للإشعاعات. d_{hkl} : هي المسافة الفاصلة بين المستويات الذرية بقرائن ميلر (h,k,l) ، تعتبر

هذه الظاهرة أساس العديد من التطبيقات العلمية و الصناعية خاصة في مجالات تحليل البنية البلورية للمواد و دراسة خصائصها الفيزيائية و الكيميائية الدقيقة.



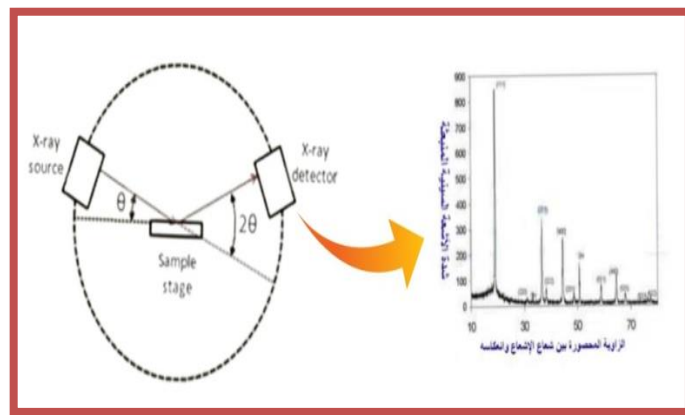
الشكل 15: مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية.

5-1-2- مكونات جهاز انعراج الإشعاعات السينية (DRX) :

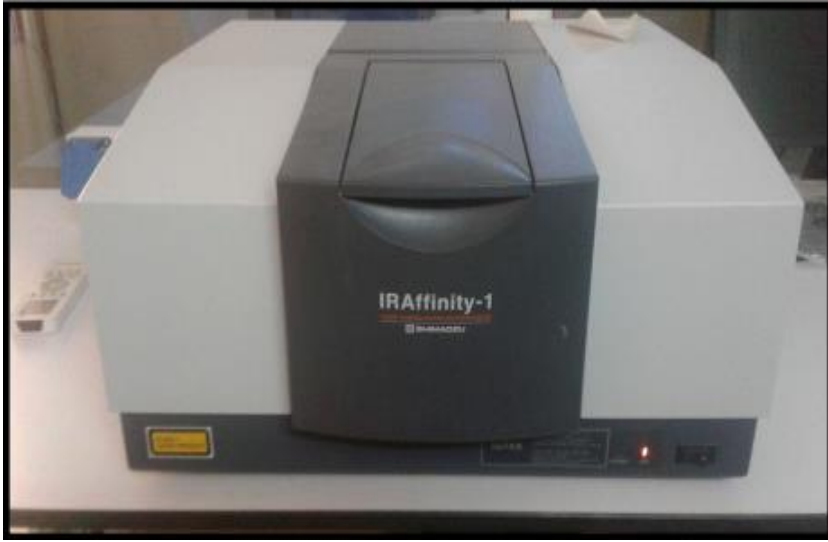
يتكون جهاز تحليل حيود الأشعة السينية (DRX) من ثلاثة مكونات رئيسية: مصدر لإشعاع الأشعة السينية و حامل مخصص لتثبيت العينة و كاشف حساس لقياس الأشعة المنعكسة يتم توجيه حزمة الأشعة السينية الصادرة من المصدر نحو العينة المثبتة بعناية و عندما تسقط هذه الأشعة على العينة تتفاعل مع مستوياتها البلورية فتحدث ظاهرة الانعراج.

يقوم الكاشف الذي يتم تثبيته على مقياس زاوي متحرك بدقة عالية برصد وقياس شدة الأشعة المنعرجة عند زوايا مضاعفة لزاوية السقوط الأصلية و التي يشار إليها بزاوية 2θ و يتم تسجيل النتائج على شكل منحنى يعرف باسم مخطط الانعراج (Diffractogram) حيث يتم تمثيل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة الزاوية .

باستخدام هذا المخطط يمكن تحليل طبيعة المادة البلورية حيث يتم مقارنة أطياف العينة مع الأطياف المرجعية المخزنة في قواعد بيانات معتمدة وأهمها قاعدة بيانات (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – American Society for Testing and Materials) JCPDS-ASTM. من خلال هذه المقارنة يصبح بالإمكان تحديد طبيعة الطور البلوري المتشكل بدقة بالإضافة إلى استنتاج نمط التبلور والخصائص البلورية الأخرى للعينة قيد الدراسة [39].



تعتمد تقنية التحليل الطيفي في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي (UV-VI) على مبدأ التفاعل بين الضوء والعينة المدروسة حيث يتم امتصاص جزء من الشعاع الساقط أثناء مروره عبر المادة و عند امتصاص الضوء ضمن هذا النطاق تحدث اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة نتيجة لامتصاص الطاقة مما يؤدي إلى انتقال الإلكترونات من مستويات طاقة منخفضة إلى مستويات طاقة أعلى تقع هذه الانتقالات ضمن المجال الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (من 200 إلى 350 نانومتر) و المجال المرئي (من 350 إلى 800 نانومتر) [40].



الشكل 17: جهاز مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

يتكون جهاز المطياف (UV-VI) من مصدر ضوئي مزدوج، يشمل:

- مصباح الديوتيريوم : يبعث أطوالاً موجية ضمن المجال فوق البنفسجي (من 180 إلى 400 نانومتر).
- مصباح التنغستين : يغطي المجال المرئي (من 400 إلى 800 نانومتر) [40].

تمر الحزمة الضوئية الصادرة من المصدر عبر وحدة اختيار الطول الموجي (Monochromator) و التي تفصل الموجات حسب أطوالها و تنتج في كل مرة حزمة ضيقة من الفوتونات بطول موجي محدد توجه هذه الحزمة إلى مرآة نصف عاكسة تعمل على تقسيمها إلى شعاعين: أحدهما يمر عبر العينة و الآخر عبر مرجع

فارغ بعد ذلك ترصد الأشعة الناتجة من كلا المسارين بواسطة الكاشف الذي يقارن بين الإشارتين و يعطي النتيجة الطيفية [58].

6- الخلاصة:

تطرقنا لمفهوم نمو الأغشية الرقيقة و الآليات المرتبطة به كما استعرضنا تقنيات الترسيب المختلفة كما سلطنا الضوء على تقنية الترسيب بالررش الكيميائي الحراري المناسبة و التي تعتمد على عدة عوامل منها طبيعة المادة المستخدمة و عوامل عدة كما تطرقنا إلى طرق تحليل و معاينة هذه الأغشية باستخدام تقنيات مثل حيود الأشعة السينية (XRD) و الأطياف الضوئية (UV-VIS) و المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) و التي ساعدتنا على تحديد عدد من الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأغشية المحضرة.

الفصل الثالث:

الدراسة التجريبية و تحليل
النتائج

1- مقدمة:

يخصص هذا الفصل لعرض النتائج التجريبية المتعلقة بتحضير أكسيد الزنك على ركائز زجاجية مغطاة بطبقة FTO باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري، مع تحليلها ومناقشتها بشكل مفصل. وتهدف هذه الدراسة إلى تقييم الخصائص البنيوية، الضوئية، والكهربائية للعينات المحضرة. وقد جرى تنفيذ الجانب العملي من هذا البحث داخل مخبر تميمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) التابع لقسم الفيزياء بجامعة الوادي.

2- ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري:

تعد تقنية الرش الكيميائي الحراري واحدة من أكثر الطرق الكيميائية استخداماً لتحضير الأغشية الرقيقة، وذلك نظراً لبساطتها وكفاءتها. وتعتمد هذه التقنية على رش محلول يحتوي على المادة المراد ترسيبها على هيئة قطرات دقيقة جداً (بحجم عشرات الميكرومترات) فوق ركيزة مسخنة إلى درجة حرارة مناسبة، تختلف حسب نوع المادة. عند ملامسة القطرات للسطح الساخن، يحدث تفاعل كيميائي يؤدي إلى ترسيب المادة وتشكيل غشاء رقيق عليها.

في هذه التجربة، تم ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) على ركائز زجاجية مغطاة بطبقة من أكسيد القصدير المشوب بالفلور (FTO)، باستخدام محلول أساتات الزنك ($ZnC_4H_6O_4$) كمصدر للشوارد. تعتمد آلية الترسيب على تفاعل شوارد الزنك مع شوارد الأكسجين الموجودة في الهواء، مما يؤدي إلى تكون أكسيد الزنك وترسيبه على سطح الركيزة.

وتتأثر جودة الغشاء الناتج بعدة عوامل رئيسية، من بينها:

- نوع المواد الأولية المستخدمة.
- طبيعة الركيزة الزجاجية.

- معدل الترسيب.
- درجة حرارة الركيزة.
- المسافة بين فوهة الرش و سطح الركيزة.

3- التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري:

تم تنفيذ عملية ترسيب أغشية أكسيد الزنك (ZnO) على ركائز زجاجية مغطاة بطبقة من أكسيد القصدير المشوب بالفلور (FTO) في مخبر تثمان وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) التابع لجامعة الوادي. وقد تم استخدام أساتات الزنك ($ZnC_4H_6O_4$) كمصدر لأيونات الزنك، وهو مركب كيميائي يتوفر على شكل مسحوق أبيض اللون.



الشكل 1: مادة أساتات الزنك.

- معدل الرش (5ml/min).
- المسافة العمودية الفاصلة بين جهاز الرش والعينة (15 Cm).
- الضغط (2.5bar).

4-2- اختيار الركيزة و تحضيرها:

يعد انتقاء نوعية الركيزة من العوامل الأساسية لنجاح عملية ترسيب الأغشية الرقيقة. في هذه الدراسة، تم استخدام ركائز زجاجية نظرا لتوفرها، وانخفاض تكلفتها، بالإضافة إلى شفافيتها العالية في المجال المرئي، مما يجعلها مناسبة للحفاظ على الخصائص البصرية للأغشية المترسبة.

استعملنا ركائز زجاجية من نوع (CITOPLUS- REF-0302-0004) لها أبعاد (25 × mm75)، تم تنظيف هذه الركائز للتخلص من الرواسب بمراحل عدة، بغمر الركائز الزجاجية في حمض الكلور (HCl) ثم في محلول الإيثانول ثم تنظيفها بالماء المقطر لضمان جودة التنظيف، لأن وجود هذه الرواسب يؤثر في خواص الطبقات المحضرة. تعد خطوة التنظيف من المراحل المهمة جدا لتخلص من الشوائب و المواد العالقة لأن وجود هذه الأخيرة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه [1].



الشكل 3: الركائز الزجاجية المستعملة.

5- طريقة التحضير:

طريقة التحضير هي طريقة الرش حيث نقوم بإضافة كتلة m من أساتات الزنك $ZnC_4H_6O_4$ إلى حجم V من الماء النقي للحصول على محلول لأساتات الزنك.

و بالمقابل قمنا بتسخين العينة إلى الدرجة الحرارة 480°C صفيحة الزجاج الموضوع عليها طبقة من

ال FTO ، ثم نقوم برش المحلول المحضر ذهابا و إيابا على الصفيحة 8-10 مرات تقريبا.

الكتلة المولية لأستات الزنك $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$ هي: 183.4 g/mol .

نأخذ 3 عينات متساوية من الماء النقي قدرها 10 ml ، و نضيف لها على الترتيب كتل m من أستات الزنك

للحصول على تراكيز مختلفة حيث:

$$m_i = M \cdot C_i \cdot V \rightarrow m_i = 183,4 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \cdot C_i \rightarrow m_i = 1,834 \cdot C_i$$

الجدول 1: يمثل قيم التراكيز والكتل المستعملة في التجربة.

C(mol/l)	0.1M	0.15M	0.2M
m(g)	0,1834	0,2751	0,5502

بعد تحضير كل من الركيزة و المحلول نبدأ مباشرة في عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري حيث

تمر هذه الأخيرة بمجموعة من الخطوات هي:

❖ توضع الركيزة فوق حامل الركيزة و تسخن تدريجيا انطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا لدرجة الحرارة

المطلوبة 480°C وهذا لتجنب تأثير الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة. بعدما يتم التسخين

باستعمال البخاخة ترش قطرات دقيقة جدا من المحلول على الركيزة الساخنة وهذا ما يسمح بتنشيط

التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، ويتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية و تتشكل الطبقة

(ZnO)/(FTO) على سطح الركيزة.

❖ لا يكون الرش على الركيزة دفعة واحدة تجنباً لبرودتها بل تترك في كل مرة فترة زمنية حتى تستعيد

الشريحة الزجاجية برودتها وذلك لتجنب كسرها والسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية التفاعل و

النماء البلوري، درجة حرارتها الأصلية وأيضاً الحصول على غشاء أكثر تجانساً.

وأخيراً بعد إنهاء مدة التسيب المطلوبة نوقف عملية التسخين و نترك الركيزة في غرفة التسيب حتى تصل

لدرجة حرارة الغرفة و ذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي إلى كسر الزجاج ثم يتم إخراجها ووزنها

من جديد.

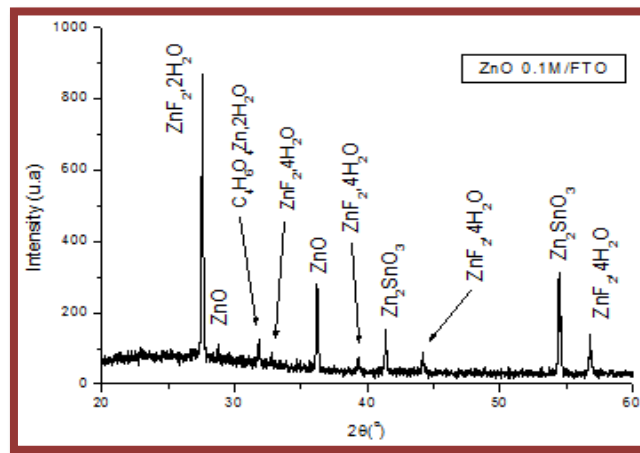
6-العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة:

هناك عوامل يجب مراعاتها أثناء تحضير الأغشية وهي [2]:

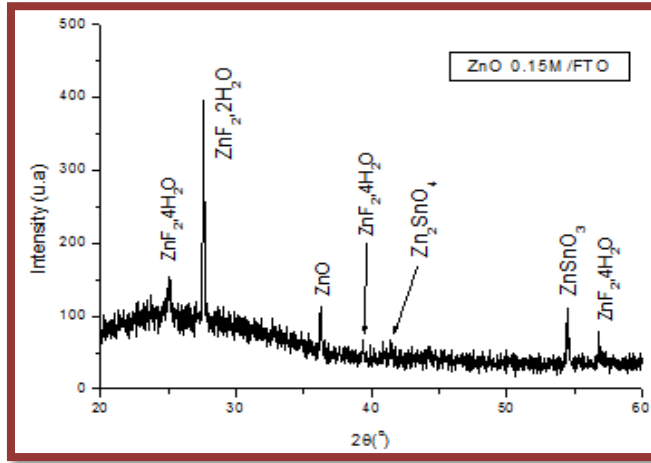
- درجة حرارة القاعدة.
- زمن الرش.
- المسافة العمودية.
- معدل التريذ.

7- دراسة خصائص الطبقة ZnO/FTO :

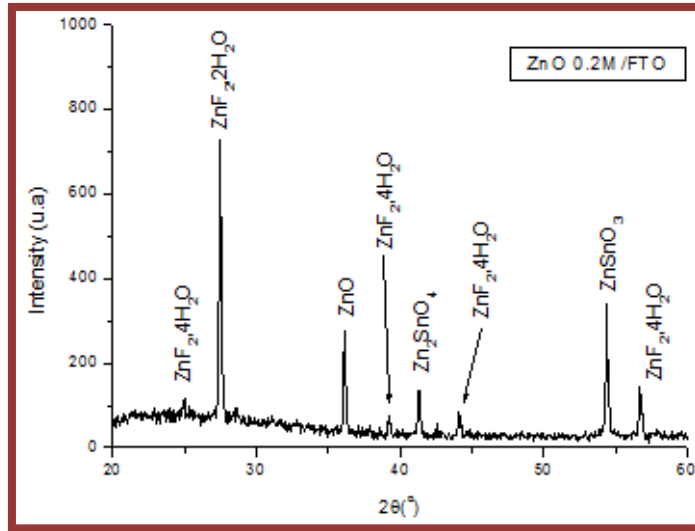
7-1 الخصائص البنيوية:



الشكل 4: انعراج الأشعة السينية عند تركيز (0.1M)



الشكل 5: انعراج الأشعة السينية عند تركيز (0.15M)



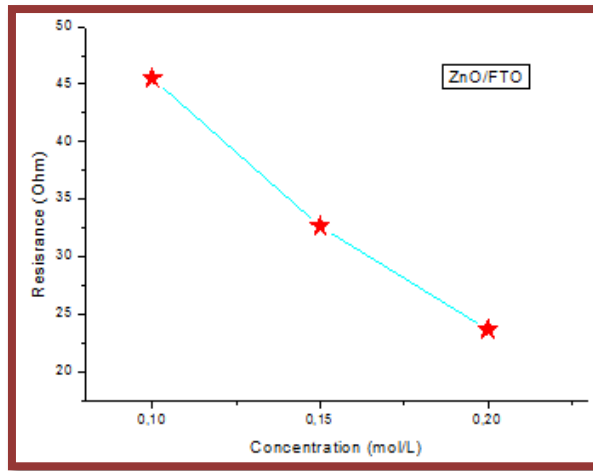
الشكل 6: انعراج الأشعة السينية عند تركيز (0.2M)

تظهر الأشكال (4، 5، 6) منحنيات حيود الأشعة السينية للطبقات الرقيقة ZnO/FTO، والتي تم الحصول عليها من خلال تقنية حيود الأشعة السينية (DRX) عند تراكيز مختلفة من المحلول، توضح هذه النتائج ظهور أطوار أكسيد الزنك في جميع التراكيز المستخدمة، كما هو موضح في بيانات التحليل. وقد تم تحديد قمم حيود ZnO في مواضع متباينة، تتوافق بشكل جيد مع ما ورد في نتائج دراسات أخرى.

2-7 الخصائص الكهربائية:

1-2-7 المقاومة الكهربائية :

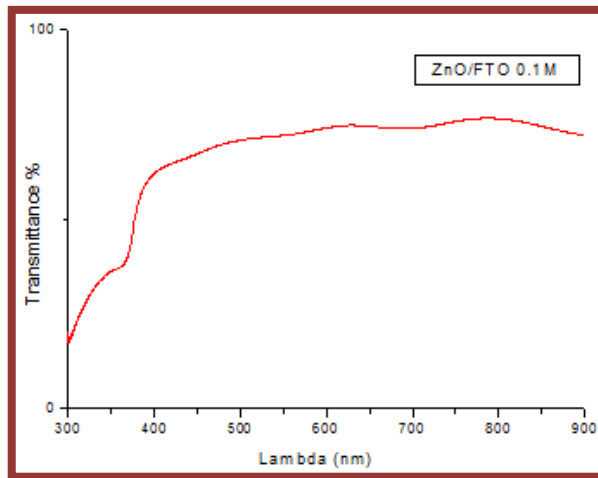
يمثل الشكل (7) منحنى يبين تغير المقاومة الكهربائية بدلالة تركيز المحلول. من خلال هذا المنحنى، نلاحظ أن المقاومة الكهربائية تنخفض مع ازدياد التركيز. يعزى هذا السلوك إلى الزيادة في عدد الشحنات الحرة داخل المادة، مما يؤدي إلى تحسين ناقليتها وتقليل مقاومتها الكهربائية.



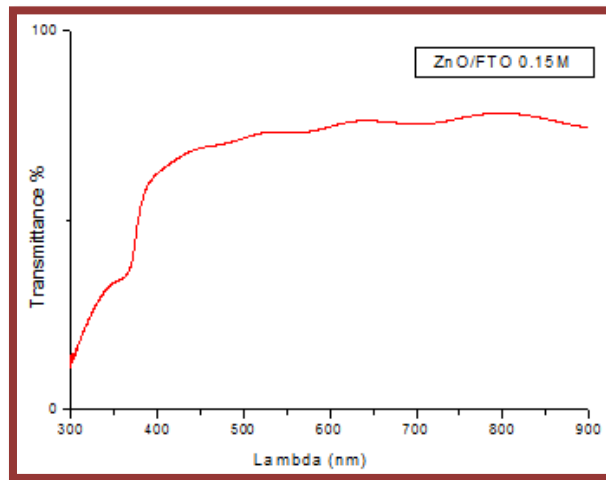
الشكل 7: تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة التركيز.

3-7 الخصائص الضوئية:

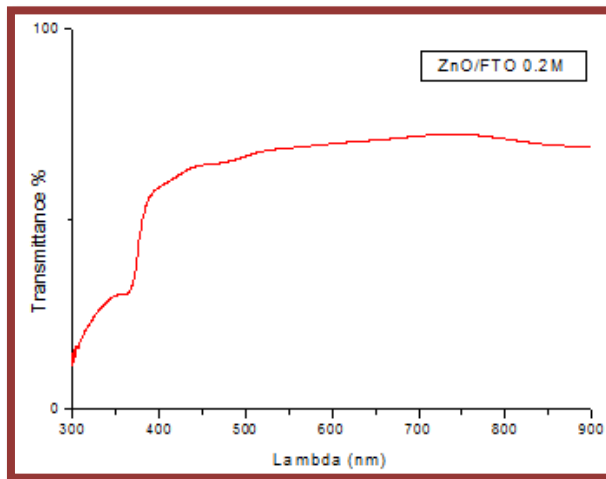
1-3-7 النفاذية :



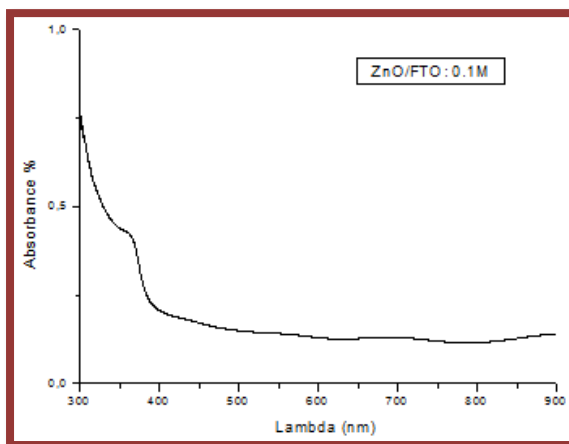
الشكل 8: النفاذية عند التركيز (0.1M).



الشكل 9: النفاذية عند التركيز (0.15M).

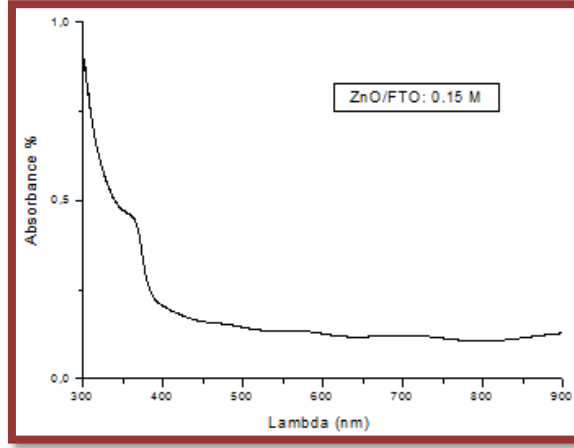


الشكل 10: النفاذية عند التركيز (0.2M).

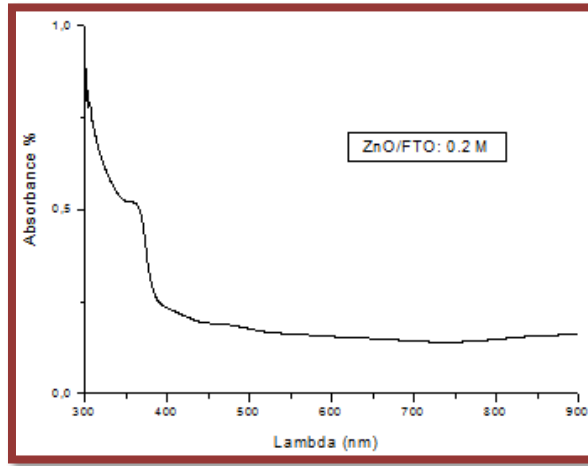


7-3-2 الامتصاصية :

الشكل 11: الامتصاصية عند تركيز (0.1M).



الشكل 12: الامتصاصية عند تركيز (0.15M).

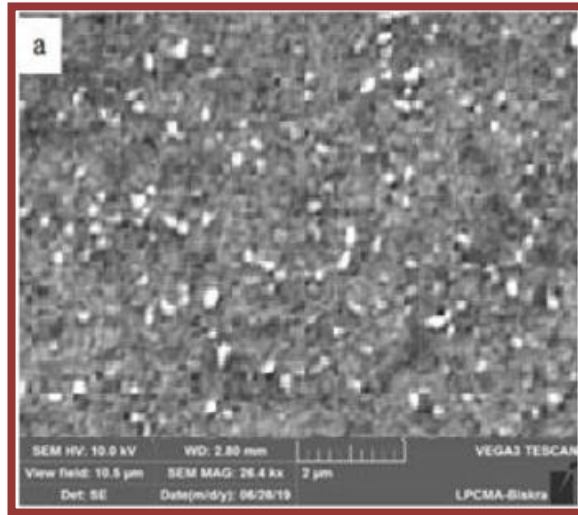


الشكل 13: الامتصاصية عند تركيز (0.2M).

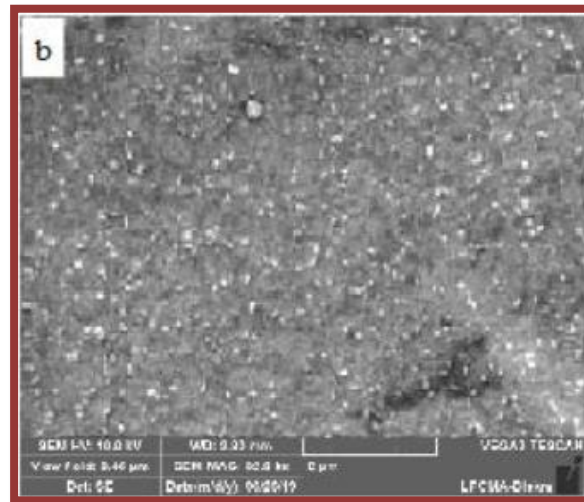
تظهر الأشكال (11، 12، 13) أطياف الامتصاصية لأغشية ZnO/FTO المحضرة بتركيز مختلفة. تبين النتائج أن الامتصاصية تنخفض تدريجياً مع ازدياد الطول الموجي، في حين نلاحظ في المجال المرئي ارتفاعاً في الامتصاصية مع زيادة تركيز المحلول، وهو ما يتوافق مع الانخفاض المسجل في النفاذية.

يشير هذا السلوك إلى أن الفوتونات الممتصة تمتلك طاقة كافية للانتقال بالإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، ما يدل على تناقص الفاصل الطاقي نتيجة ازدياد التركيز، هذا التناقص يسهل حدوث الانتقالات الإلكترونية، و بالتالي يزيد من الامتصاصية.

7-4- نتائج الفحص باء MEB :



الشكل 14: صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز 0.1M لطبقة ZnO/FTO .



الشكل 15: صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز 0.15M لطبقة ZnO/FTO .



الشكل 16: صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح عند التركيز 0.2M لطبقة ZnO/FTO .

تظهر الأشكال (14، 15، 16) صوراً مأخوذة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) لطبقات ZnO/FTO المحضرة. تظهر في الصور مناطق داكنة وفاتحة تعبر عن تواجد جسيمات أكسيد الزنك، وهو ما يتوافق مع ما ورد في دراسات أخرى ويؤكد نجاح عملية التحضير.

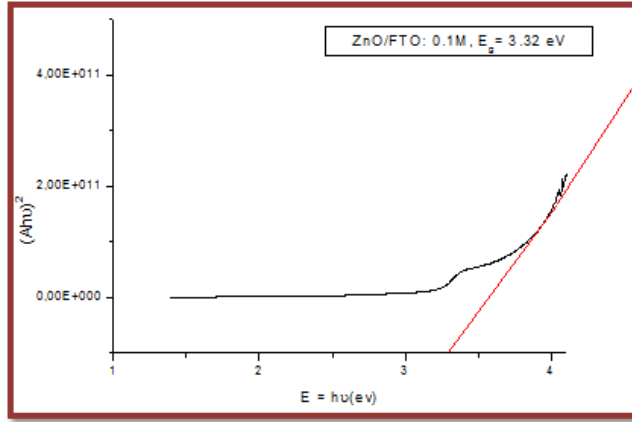
يلاحظ كذلك وجود عدم تجانس في البنية السطحية، ويرجح أن يكون السبب هو التوزيع غير المنتظم للرش خلال عملية الترسيب، أما الضبابية الطفيفة المسجلة في الصور عالية التكبير، فهي مرتبطة بجهاز الإلكتروني الماسح المستخدم، خصوصاً عند بلوغ مستويات تكبير قصوى مما يؤثر على وضوح التفاصيل الدقيقة للعينة.

7-5- الفاصل الطاقي:

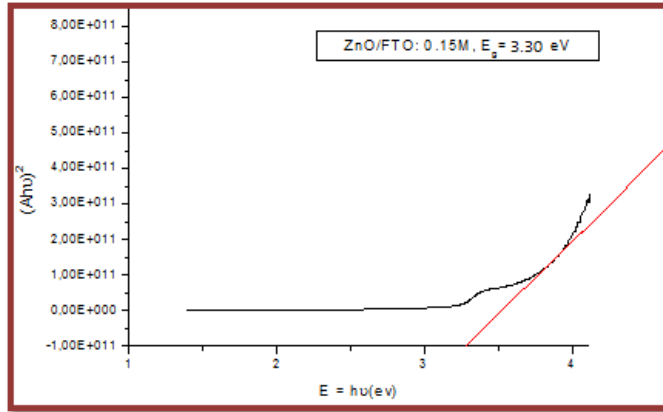
الفاصل الطاقي هو كمية الطاقة التي يحتاجها الإلكترون لينتقل من عصابة التكافؤ (التي تكون فيها الإلكترونات عادة) إلى عصابة النقل (حيث يمكنها التحرك بحرية).

يمكن حساب هذه الطاقة باستخدام طريقة تسمى علاقة $Tauc$ ، وهي تعتمد على رسم منحنى يمثل $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ ، حيث α هو معامل الامتصاص و يحسب من بيانات النفاذية. عندما نرسم هذا

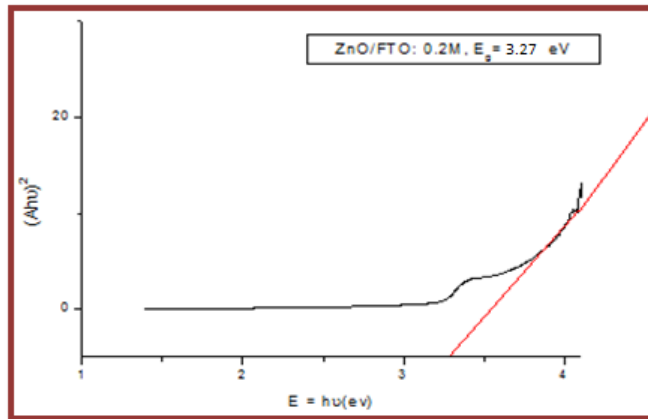
المنحنى، نحدد الجزء المستقيم منه ونرسم عليه مماساً. نقطة تقاطع هذا المماس مع محور طاقة الفوتون ($h\nu$) تعطينا قيمة الفاصل الطاقى [3].



الشكل 17: يمثل تغيرات $(A\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$ عند تركيز (0.1M).



الشكل 18: يمثل تغيرات $(A\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$ عند تركيز (0.15M).



الشكل 19: يمثل تغيرات $(A\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$ عند تركيز (0.2M).

تمثل الأشكال (17-18-19) منحنيات لحساب الفاصل الطاقى لأغشية ZnO/FTO المحضرة بتركيز مختلفة، نلاحظ من هذه المنحنيات أن قيمة الفاصل الطاقى تنخفض كلما زاد تركيز المادة المستعملة في التحضير ويمكن تفسير ذلك بأن زيادة التركيز تؤدي إلى زيادة عدد الشوارد، مما يزيد عدد الشحنات الحرة داخل المادة، هذه الزيادة في الحركية تؤثر على مستويات الطاقة في المادة وتقلل من الفاصل الطاقى بين عصابة التكافؤ وعصابة النقل، هذا السلوك تم تسجيله أيضا في دراسات علمية أخرى، مما يدعم صحة هذه النتيجة.

الجدول 2: قيم الفاصل الطاقى مع التراكيز المستعملة

$C(M)$	0.1	0.15	0.2
$E_g(eV)$	3.32	3.30	3.27

8- الخلاصة:

تم التعرف على التركيب التجريبي المستخدم في تحضير الأغشية، حيث استخدمت تقنية الرش الكيميائي الحراري لترسيب الأغشية و قد تبين أن تركيز المحلول يؤثر بشكل واضح على الخصائص البنيوية، و البصرية، و الكهربائية و أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية وجود أطوار أكسيد الزنك في التراكيز الثلاثة المدروسة أما من الناحية البصرية، فقد لوحظ زيادة في النفاذية ضمن المجال الطيفي المرئي، إلى جانب انخفاض في قيم الفاصل الطاقى مع زيادة تركيز المحلول.

الْخَاتِمَةُ

الْعَامَّةُ

تناول هذا البحث دراسة أغشية أكسيد الزنك المحضرة باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري، حيث تم التركيز على الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه الأغشية، وهي من المواد الواعدة في تطبيقات الأجهزة الإلكترونية والضوئية الحديثة.

الفصل الأول تناولنا المبادئ العامة المتعلقة بالأكاسيد الناقلة الشفافة، مع التركيز على خصائصها الكهربائية والبصرية، إلى جانب خصائص أكسيد الزنك الفيزيائية والكيميائية، وتطبيقاته في صناعة الأجهزة الإلكترونية والضوئية.

الفصل الثاني تناولنا شرح مبدأ عمل تقنيات التوضع و كان تركيزنا على الرش الكيميائي الحراري، مع بيان مزاياها وعيوبها، كما تناولنا تأثير هذه التقنية في تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك. وتم أيضًا استخدام عدة تقنيات لتحليل الخصائص البنوية والكهربائية والبصرية للأغشية المحضرة، من بينها المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) و تقنية حيود الأشعة السينية (DRX) و جهاز الأشعة فوق البنفسجية UV.

الفصل الثالث تناولنا عملية تحضير الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري، حيث جرى ترسيب الأغشية على ركائز زجاجية عند درجة حرارة محددة. وقد تم استخدام أدوات المعاينة مثل جهاز المجهر الإلكتروني الماسح MEB والأشعة السينية لتحليل النتائج DRX، كما واجهتنا ظهور ضبابية في بعض الصور نتيجة لرداءة الجهاز أو عدم تجانس الرش في بعض الأماكن، و مع هذا قمنا بدراسة النتائج المتحصل عليها و مناقشتها بشكل جيد على أنها تتماشى و أبحاث أخرى.

في الختام، ومن خلال هذه الدراسة التي سعت إلى فهم آلية ترسيب رقائق أكسيد الزنك وتحليل أبرز خصائصها، تبين أن العينة ذات التركيز M0.2 أظهرت أفضل أداء من حيث الخصائص المدروسة،

مما يجعلها مرشحًا واعدًا للاستخدام في التطبيقات الإلكترونية والضوئية المستقبلية. وكمثال على هذه التطبيقات الخلايا الشمسية، الأجهزة الكهروضوئية، وأجهزة الكشف الضوئي، وغيرها من التقنيات المتقدمة.

العرايج

المراجع الفصل الأول:

مراجع عربية:

- [1] جد عزارة حسين غ جليل عبد السادة، تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص التركيبية لأغشية فرايت الخارصين Zaker مجلة جامعة كربلاء العلمية المجلد 16 العدد 1، ص 57-66، 2018.
- [4] م. حريز القاسم، دراسة الخصائص البنيوية والطولية والكهربائية الأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية ، مذكرة ما ستارة جامعة الوادي (2014) .
- [5] ع محمدي ، دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية، مذكرة ماستر، جامعة المسيلة، (2017)
- [7] س . بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة الأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة 2016.
- [10] ك رناتي دراسة خصائص الأغشية الرقيقة الأكسيد الزنك الغير مطعم والمطعم بالألمنيوم والمغنزيوم المحضرة بتقنية الصول حال مذكرة ماستر جامعة أم البواقي (2016) .
- [11] ب حمصي دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنوية الشرائح أكسيد القصدير (رمز) المطعم الانتومان (رمز) موضع بطريقة الأمواج فوق صوتية مذكرة ماستر فرع فيزياء جامعة الوادي.
- [13] ش- مصري، ع. ع. الزغبي، ب. عباس ، تحضير بودرة وأغشية رقيقة من مادة (YIG) بنية (SOL- GEL) . مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية المجلد 30 العدد الثاني- 2014.
- [14] م- الحامض ، م. علي ، ع. معراتي ، دراسة الخصائص النبوية والضوئية والكهربائية الأفلام أكسيد الايرديوم المستعملة في النوافذ الذكية ، دراسات ، العلوم الأساسية، المجلد 39 العدد 1- 2013.

- [16] ج عبد الله نعم ، ح مال الله رزيح ، دراسة تأثير السمك على الخصائص التركيبية والبصرية الأغشية أكسيد الخارصين المطعمة بالكاديوم بنسبة 7% والمحضرة بطريقة الرش الكيميائي – الحراري، محملة جامعة الانبار المعلوم الصرفة ، المجلد السادس، العدد الثالث (2012).
- [17] خ. شدالة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة.
- [19] م. عدائكه، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية الألمانية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر جامعة الوادي، (2019).
- [20] أ. زيد عبده دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO ، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق، 2012.
- ب(La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري ، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة ، (2016).
- [26] ع. عيادة إبراهيم، ر. عبد الوهاب إسماعيل، و. نشعان نداء، دراسة تأثير التشويب بالرصاص (Pb) على الخصائص البصرية الأغشية كبريتيد الكاديوم (CdO) الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، 20(3)2015.
- [29] مؤيد جبرائيل يوسف الفيزياء الحالة الصلبة ، مطبعة جامعة بغداد، الجزء الثاني، (1989).
- [31] ح. عدوية جمعة، ح. ناهده بخيت، ح. علي صالح، دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز Mn على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الخرصين Zns المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي مجلة جامعة بابل العلوم الصرفة والتطبيقية، مجلد 22، العدد 1، 2012.
- [32] ل. سقني تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe) ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي 2017.

[33] ك. زناني ، دراسة خصائص الأغشية الرقيقة الأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بالألمنيوم والمغنزيوم المحضرة بتقنية الصول جال، مذكرة ماستر، جامعة أم البواقي 2016.

[38] زياد طارق خضير الجمعي، التصميم وتصنيع التراكيب الثانوية المنمأة بتقنية ودراسة بعض الخواص الفيزيائية وظروف الترسيب المركب أكسيد الزنك APCVD كلية التربية ابن الهيثم، جامعة بغداد.

[39] مزنر امينة – تحضير مسحوق أكسيد الزنك ($M: Cu, Ag$) $M-ZnO$ بأبعاد نانومترية واختبار نشاط التحفيز الضوئي _ فيزياء المواد - جامعة محمد الصديق بن يحي جيجل- 2022.

مراجع أجنبية:

[2] O.Caporaletti, Electrical and Optical properties of sputtering ZnO thin films Solar Energy Materical, Vol. 7, P.65,1982..

[3] J. Garnier. Elaboration de couches minces d'oxyde transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. Engineering Sciences, These de doctorat, Arts et Metiers ParisTech, French, 2009.

[6] J. Garnier. Flaboration de couches minces d'oxyde transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. Engineering Sciences, Thèse de doctorat, Arts et Métiers Paris Tech, France, (2009).

- [8] –M.Awskhawwam , studying the effect of Annealing on the structural and optical properties of (Lxx Zn Fe O) thin films prepared by chemical spray pyrolysis method
A thesis submitted to the council of college of science University of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc.in physics, 2014.
- [9] A .N. Banerjee a, K.K. Chattopadhyay, Reent developments in the emmergin field Of crystalline p–type transparent conducting oxide thin films, progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 50(2005)52e105.
- [12] M Bouhenni, Structural and opto–electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis (home made), these de Master, Universite–EL–oued.
- [15] K. L.Menouer, "Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si–SiO–SnO–ZnO par APCVD", thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tiziouzou, (2011) .
- [18] El Charel, détermination des caractéristiques optiques des couches minces da ZnO0 élaborées par spray ultrasottique, Université d'EL–OUED, (2012).
- [21] M. Mesrouk, Etude d'une électrode tri–couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique. Mémoire de Magister en Physique, Université Mouloude Mammeri de TiziOuzou, (2013).
- [22] T. K. SUBRAMANYAM, B. SRINIVASULU and S. UTHANNA, "Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by de Reactive Magnetron Sputtering at

Different Sputtering Pressures", Crystal Reserch Technology, vol 35,p 1193–1202, (2000).

[23] EL H. CHAREF, "Détermination des CaractéristiquesOptiques des Couches Minces du ZnOElaborées par Spray Ultrasonique, CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL–OUED (2012).

[24] J.M.Dekkers, Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition, Ph.D. thèse University of Twente. Enschede, The Netherlands, Vol. 24, No.4, (2017).

[25] BenkhettaYoucef. L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique. Mémoire de fin d'étudeen Master, Université Med KhiderBiskra, (2013).

[27] A. RAHAL," Elaboration des verresconducteurs par déposition de ZnO sur des verresordinairesMémoire de Magister UNIVERSITE D'ELOUED, (2013).

[28] Y. Zhou, The production and properties of TCO coatings prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets", Degree of Doctor of Philosophy University of Salford. Salford, UK (2005).

[30] S. Fay, L'oxyde de zine par dépôttchimiqueen phase vapeurcomme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat, ÉcolePolytechniqueFédérale de Lausanne, (2003).

- [34] M.E.M.Ahemed, structural and optical properties of ZnO nano-powder synthesized by combustion and sol-gel method, master, Degree (M.Sc) in physics, sodan university of science and technology college of graduate studies, september 2018.
- [35] A. Rahal Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires Université d'EL oued.2013.p1.
- [36] K. L. Menouer, "Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO-SnO-ZnO par APCVD", thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tiziouzou, (2011).
- [37] T. K. Subramanyam .B. Srinivasulu , and S . Uthanna, "Physical Propertie Of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures". Crystal Research and Technology, vol 35,no.10, p. 1193, (2000).
- [40] ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications", 1Chonbuk National University, Chonju561-756, South Korea, 2Najran University, P. O Box 1988, Najran 11001, Kingdom of Saudi Arabia.
- [41] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999)165.

- [42] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 1193.
- [43] F.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, vol348,(1999).
- [44] T.K. Subramanyan B Srinivasulu Naidu, S.Uihanna, Cryst. Res. Technol, vol35,(2000).
- [45] H.Guendouz, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zine Co-dopéaluminium-étain par la technique sol-gel spin casting": thèse de doctorat, univ de JijelAlgérie, (2019), p4-7.
- [46] S.Guitouni/Mémoire de Magister, UniversitéMentouri Constantine/(2010) 36.
- [47] H. Sefardjella, "PropriétésOpto-Electriques Des Films Minces Du DioxydeD'étain "These De Doctort, Université 20 Aout 1955-Skikda (2015).
- [48] N. Bouhssira, "Elaboration Des Films Minces D'oxyde De Zine Par Evaporation Et Par Pulverisation Magnetron Et Etude De LeursProprietes". Thèse De Doctorat, Universite Constantine 1, (2013).
- [49] K. Ramamoorthy, M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, C. Sanjeeviraja, "Materials Chemistry And Physics", Vol 85, P 257, (2004).

[50] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, Y. C. Lee. O. K. Tan, L. Vayssieres, Nanotechnology Vol 17. (2006) .

[51] C. Tropis," Couches Minces D'oxydes Spinelles Et De Nanocomposites Spinnelle Cuo A Propriétés.

[52] 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, Université Mohammed V-AGDAL, 2013.

[53] L. LU, M.WONG, -The Resisitivity of Zinc Oxide Under Different Annealing Configurations and Its Impact on the Leakage.

مراجع الفصل الثاني:

مراجع عربية:

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

[3] م. حزيز قاسم، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور

المتوضعبتقنية الأمواج فوق صوتية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي2014.

[6] زيطاري حسن - دوبة مداني _ نمذجة عددية لاداء وكفاءة الخلايا الشمسية ذات الطبقات الرقيقة من

النوع (CZTS) Cu_2ZnSnS_4 فيزياء الاشعاعية _ جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2022.

[16] ك.كايد، ف. عوض، ف. سيوف، ترسيب أغشية أكسيد القصدير بواسطة ليزر CO₂ مستمر توصيفها، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد 19، العدد 2، دمشق، (2003).

[19] قلاعي ايمان - تحضير وتوصيف اغشية اكسيد الزنك الرقيقة النقية والمطعمة بالحديد بتقنية الرش الانحلال الحراري واغشية اكسيد الزنك النانوية بالطريقة الكيميائية - فيزياء الطاقوية والطاقات المتجددة جامعة محمد خيضر بسكرة 2021.

[21]العقون، "دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل على بعض الخصائص الفيزيائية" مذكرة ماستر أكاديمي؛ فرع الفيزياء، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة 2017.

[23] خ. شدالة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة ب(La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).

[24] ر. صديق عبد الستار، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية المحضرة لأغشية بطريقة التحلل الحراري" مذكرة ماجستير، جامعة ديالي 2011.

[27] ط. مصباحي، ع. دقة، "تحديد خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2017).

مراجع أجنبية:

[2] A.Rahal ; «Elaboration des Verres Conducteurs par déposition de ZnO sur des Verres Ordinaires» ; thèse de magister ; Université d'Eloued ; Algeria ;2013.

[4] H.FREY and H.R.KHAN ; Handbook of thin-film Technology ; Springer ; Germany ;P.225–251 ;(2015).

[5] 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).

[7] A.NecmeddinYazici, O. Mustafa ztas – MetinBedir, Journal of Lumminescence 104 (2003) 115.

[8] O.Daranfad ; «Elaboration et Caracterisation des couches minces de Sulfure de zinc préparées par Spray Ultrasonique» ; thèse de magister ; Université de Constantine ;(2010).

[9] A.Benzagouta," Effet De La Stoechiometrie Sur Les proprietes Structurelles Dynamique Et Electronique Des Systemes Si-C Etude par la Dynamique Moleculaire". These De Doctorat, Universite De Constantine (2004)

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

[11] A.Hafdallah, Etude du Dopage des couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultra- asonique , Mémoire de Magister, université de Constantine,(2007).

[12] B.J.Loklande. P.S PATIL, M.D UPLANE", Deposition of highly oriented (ZnO) films by sporay phyrolysis and their structural, optical and electrical characterization". Meterials letters, vol 57,p573–579,(2002).

[13] V.D. Mote, Y Purushotham and B.N. Dole, J. of Theor. Appl. Phys. 6 (2012).

- [14] A. Rahal. Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires. Université d'El oued. 2013.
- [15] S. Benramache, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium ", Univ Mohamed Kheider, Biskra(2012).
- [17] F.Ynineb," Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, (2009).
- [18] E. Charef," Détermination Des Caractéristiques Optiques des Couches Minces Du ZnO Elaborées Par Spray Ultrasonique ", Centre Universitaire D'el- Oued, (2012).
- [20] Krunks . M,"Tin Films photovoltaï forby,ChemicalMethods", Tallin Univ of Technology ,Estonia (2004) .
- [22] H. Belkhalifa, "Etude De L'effet Du Recuit A Haute Température Sur Les Propriétés Des Couches Minces De ZnO Déposées Par Spray Pyrolyse Pour Application Photovoltaïque", Thèse De Magister, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2010).
- [25]] K. L. Chopra, S. Major and D.K.panday, "Transparent Conducators A statusReview", Thinsolid film, Vol, 201, pp. 1-46, (1983).

[26]I. Giouroudi, J. Kosel, C. Scheffer, "Recent Developments and Patents on Thin Film Technology", Recent Patents on Materials Science, 1,(2008) 200–208 .

[28]K. DAOUDI, "élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé a l'et ain obtenus par voie sol–gel Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux", Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon1, (2003) .

[29]D. B. WOLFE, J. C. LOVE, K. E. PAUL, M. L. CHABINYC and G. M.

WHITESIDES,"Fabrication of palladium–based microelectronic devices by microcontact printing", Appl. Phys. Let, American Institute of Physics, NUMBER 12, vol 80, (2002) .

[30]V. ALAIN, L. VENDELON, K. LAHLIL, J–P. BOILOT, Y. LEVY,"Novel photorefractive sol–gel materials", Optical Materials, vol. 9, p 265–270, (January, 1998) .

[31]J.P. BOILOT," Les photons dans tous leurs états Des hybrides organo–minéraux pour l'optique", Images de la Physique, Presse Universitaire de France, (1998) .

[32]J. ZHANG, B. Li, Z. WANG, G. CHENG, S. DONG,"Functionalized inorganicorganic composite material derivated by sol–gel for construction of mediated amperometric hydrogen peroxide biosensor", Analytica Chemica Acta, vol388, N 1, pp71–78, (3 May 1999) .

[33]S. Menakh, contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, thèse de magister, université de Constantine, (2010) .

[34]O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de magister, Univ Mohamed Kheider, Biskra, (2010).

[35]]- L. B. Freund, S. Suresh. Thin Film Matériaux: Stess, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, 2003 .

[36] <https://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/30125>.

[37] H.VILLAVICENCIO GARCIA, M. HERNANDEZ VELEZ, O. SANCHEZ GARRIDO, J. M MARTINEZ DUART, L Jiménez. Cd₅daped MOR type zeolitecharacterization. Solid State Electronics, Vol. 43, №.6. p. 1171-1175, 1999.

[38] A RAHAL "Elaboration des verresconducteurs par déposition de ZnO sur des verres ne dinaires". Mémoire de Magister. Universitéd'eloud. 2013.

[39] C.F. CLINE, D.R.STEPHENS, J. Appl. Phys. 36, 2869, 1965 .

[40] A.Taabouche, "Etude Structurale Et Optique De Films Mincez ZnoElaborés Par Voic Physique Et/OuChimique ", ThèseDoctorat, Université Frères Mentouri Constantine (2015).

[41] F. ROUESSAC, A. ROUESSAC, "ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales modernes", Dunod, Paris, 2004 .

[42]V. MAGET, "Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques : estimation de linge de base et du spectre de raie", Univ Henri Poicré, 2005

مراجع الفصل الثالث:

مراجع عربية:

[2] أسامة زيد عبد، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO"، مذكرة لنيل شهادة الماجستير، جامعة ديالي، 2012.

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

مراجع أجنبية:

[3] A. Bouhalouane ; «Elaboration et caractérisation de couches minces

piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW» ; Mémoire de magister ; université des science et de la technologie

d'Oran (2003).