

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد خضر الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء اشعاع

من إعداد الطالبين:

بوخزة فتحي - ناقوص محمد الطيب

الموضوع

دراسة تأثير ارتفاع فوهة الرش على الخصائص
البنوية والبصرية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك
(ZnO) المحضرة بتقنية الرش بالانحلال الحراري

نوقشت يوم: 2026/06/06 من طرف لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة :

جامعة الوادي

رئيسا

زواري أحمد فاطمة

جامعة الوادي

مشرفا

بوراس ليلى

جامعة الوادي

ممتحن

غوقالي مبروك

الموسم الجامعي: 2026/2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

شكر وتقدير

عملا بقول رسول الله ﷺ: "من لم يشكر الناس لم يشكر الله."

نتقدم بأسمى آيات الشكر والتقدير وعظيم الامتنان إلى الأستاذة المشرفة الدكتورة ليلي بوراس، التي تفضلت بقبول الإشراف على هذه المذكرة. نشكرها جزيل الشكر على توجيهاتها العلمية القيمة، ومتابعتها المستمرة، وصبرها، وسعة صدرها، ونصائحها السديدة التي أنارت لنا طريق البحث طيلة فترة إنجازها، فجزاها الله عنا خير الجزاء.

كما يسعدنا ويشرفنا أن نتقدم بخالص الشكر والامتنان إلى الأساتذة الأفاضل أعضاء لجنة المناقشة، لتفضلهم بقبول قراءة وتقييم هذا العمل، وتخصيص جزء من وقتهم الثمين لإثرائه وتقويمه بملاحظاتهم وتوجيهاتهم القيمة، وهم:

الأستاذة (ة) الفاضلة زواري أحمد فاطمة رئيسا.

الأستاذ الفاضل مبروك غوقالي مشرفا.

الأستاذة الفاضلة ليلي بوراس ممتحنا.

ويمتد شكرنا موصولاً إلى كافة أساتذة الكلية الذين لم ييخلوا علينا بعلمهم طيلة مسارنا الدراسي.

كما نشكر الجهات الوصية على القرارات الصائبة التي أتاحت لنا الفرصة للإدماج في النظام التعليمي الجامعي الجديد وتمكنا من مواصلة الدراسة وحصولنا على شهادة الماستر ولما في الأفق الدكتوراء ان شاء الله فلهم كل الشكر والامتنان

وأخيراً، نشكر كل من مدّ لنا يد العون والمساعدة من قريب أو من بعيد، سواء بالمعلومة، أو بالتوجيه، أو بالتشجيع والدعاء الصادق لإتمام هذا العمل.

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم وصلى الله على خير الخلق أجمعين الذي اول ما انزل عليه
" أَقْرَأْ بِأَسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ " ونحن في رحاب العلم وعلى مشارف تقديم رسالة تخرج
رسالة علم لا يسعنا إلا ان نتذكر كل من له فضل والله الفضل والمنة ان يسر لنا طريق العلم
واتمنا على القدرة على المواصلة ونحن في العقد الرابع من العمر لا يسعني الا ان اتذكر
والذي رحمة الله عليه بالدعاء وانا احمل اسمه وأفتخر سائلا المولى عز وجل أن يجعل هذا
العمل صدقة جارية في ميزان حسناته.

إلى نبع الحنان وبحر العطاء والرضى، أمي الغالية، بارك الله في عمرها ومنّ عليها بالصحة
والعافية، ودامت دعواتها الصادقة سندا ينير لي دروب الحياة والنجاح.

إلى رفيقة دربي وشريكة حياتي، زوجتي العزيزة، شكرا وعرفانا لجميل صبرها ودعمها،
ولكل ما قدمته لي من تشجيع وتهئية لظروف النجاح .

إلى قرة عيني وبهجة حياتي، ابني الغاليين: محمد كنان ورائد أنبتكما الله نباتا صالحا وأنار
دربكما لتكونا من حملة العلم والفضل.

إلى سندي وعزوتي، إخوتي وأخواتي، الذين أجد فيهم دائما السند والمحبة والتشجيع.

إلى كافة الأهل والأقارب، كل باسمه وجميل مقامه.

وإلى جميع الزملاء والطلبة الذين شاركوني مقاعد الدراسة وشغف المعرفة وكفاح الأيام.

وأخيرا، إلى أخي وشريكي في هذا الجهد البحثي، محمد الطيب ناقوص، تقديرا لتعاونه
المثمر وجهوده المخلصة وصبره طوال فترة إنجاز هذا العمل المتواضع اترك له هذه
الاسطر ليفيض بمشاعر الشكر والامتنان.

بوخزة فتحي

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

قال تعالى: "وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون"

صدق الله العظيم

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك،

ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك، ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك ولا تطيب الجنة إلا برويتك.

أحمد الله عزوجل على منه وعونه لنا لإتمام هذا البحث المتواضع، أما بعد فأهدي ثمرة

عملي وجهدي هذا:

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفيقها حقها، أمي الحبيبة.

إلى من مهّد لي طريق العلم وعلمني الصمود والتحدي أبي العزيز

. إلى سند الحياة وشركاء العمر، إخوتي وأخواتي الأحبة.

إلى رفيقة دربي وسندي في كل خطوة، زوجتي الغالية.

إلى فلذات كبدي وبهجة حياتي، أولادي الأعزاء.

إلى كل من شاركوني رحلة العلم والعمل

إلى رفيقي وزميلي في إنجاز المذكرة فتحي بوخزة

محمد الطيب ناقوص

فهرس المحتويات

I.....	شكر وتقدير
II	إهداء
III.....	إهداء
IV	فهرس المحتويات
VII.....	فهرس الأشكال
VIII	فهرس الجداول
X	قائمة الرموز والمصطلحات

x.....	1- الحروف اللاتينية
XI.....	2- الحروف اليونانية
XI.....	3- الاختصارات
XII	4- مصطلحات:

1	مقدمة عامة
---------	------------

الجزء النظري

الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) وأكسيد الزنك (ZnO)

6	تمهيد
6	1-I تصنيف المواد الصلبة
6	1-1-I المواد الناقلة
6	2-1-I المواد العازلة
6	1-1-I أنصاف النواقل
7	2-I الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)
7	1-2-I لمحة تاريخية عن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)
8	2-2-I تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)
9	3-2-I معايير اختيار (TCOs)
9	3-I خصائص الأكاسيد (TCOs)
10	1-3-I الخصائص الكهربائية للأكاسيد (TCOs)
12	2-3-I الخصائص الضوئية لـ (TCOs)
17	4-I الانتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل
17	1-4-I الانتقالات الإلكترونية المباشرة
17	2-4-I الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة
18	5-I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)
19	6-I أكسيد الزنك
19	1-6-I عنصر الزنك
19	2-6-I عنصر الأكسجين (Oxygen)
20	3-6-I لمحة تاريخية لأكسيد الزنك

21	4-6-I تعريف أكسيد الزنك
22	5-6-I الخصائص البنيوية لأكسيد الزنك
22	6-6-I البنية البلورية السداسية المتراسة لأكسيد الزنك (Wurtzite Structure)
23	7-6-I الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك (ZnO)
24	8-6-I الخصائص البصرية لأكسيد الزنك (ZnO)
25	9-6-I الخصائص المورفولوجية لأكسيد الزنك (ZnO)
25	10-6-I تطبيقات أكسيد الزنك (ZnO)
27	الخلاصة
28	المراجع

الفصل الثاني: الأغشية الرقيقة وطرائق الترسيب والتوصيف

32	تمهيد
32	1-II الأغشية الرقيقة (Thin Films)
33	2-II آلية التشكل والميكانيكا المجهرية لنمو الأغشية
33	1- توليد الجسيمات
33	2- نقل الجسيمات
33	3- التكتيف والنمو
35	3-II طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة
36	4-II الرش بالانحلال الحراري (SPT)
37	1-4-II مراحل الرش بالانحلال الحراري (SPT)
38	2-4-II مبدأ عمل تقنية الرش بالانحلال الحراري (SPT)
39	3-4-II آليات الترسيب وتفاعلات القطرة المتنقلة
40	4-4-II مكونات منظومة الرش (SPT)
41	5-II المعاملات المؤثرة على خواص الأغشية الرقيقة
42	6-II طرائق توصيف الأغشية الرقيقة
42	1-6-II التوصيف البنيوي
46	2-6-II التوصيف البصري (الضوئي)
51	خلاصة
52	المراجع

الجزء التطبيقي

الفصل الثالث: البروتوكول التجريبي لتحضير وترسيب أغشية (ZnO)

58	تمهيد
58	1-III ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية (SPT)
59	2-III التركيب التجريبي لتقنية (SPT)
60	3-III الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد الزنك (ZnO)

61	III-4 خطوات العمل التجريبي
61	III-4-1 الأجهزة و الأدوات
61	III-4-2 تهيئة القواعد الزجاجية
62	III-4-3 تحضير المحاليل الكيميائية
64	III-5 عملية ترسيب الأغشية الرقيقة
65	: الخلاصة
66	مراجع

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

68	تمهيد
68	IV-1 الخصائص البنيوية
68	IV-1-1 تحليل أطياف حيود الأشعة السينية (XRD)
69	IV-1-1 حساب المعاملات البنيوية
73	IV-2 الخصائص الضوئية
74	IV-2-1 تحديد سمك الأغشية
74	IV-2-2 النفاذية الضوئية
75	IV-2-3 الفاصل الطاقى E_g
77	IV-2-4 طاقة أروباخ
78	IV-2-5 علاقة الفاصل الطاقى وطاقة أروباخ
78	IV-3 التحليل الكيميائي والاهتزازي
80	: الخلاصة
81	المراجع

82	الخاتمة العامة
85	الأفاق المستقبلية
86	الملخص

فهرس الجداول

رقم الجدول	العنوان الفصل الاول	الصفحة
الجدول (1-I)	التطور التاريخي للأكاسيد الموصلة الشفافة وتقنيات ترسيب	8
الجدول (2-I)	بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة	8
الجدول (3-I)	الأكاسيد البسيطة وأخرى مركبة	9
الجدول (4-I)	قيم الفاصل الطاقى ومجال النفاذية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	10
الجدول (5-I)	عامل الجودة (TCO)	17
الجدول (6-I)	أهم الخصائص لعنصر الزنك	19
الجدول (7-I)	مواصفات عنصر الأكسجين	19
الجدول (8-I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك ZnO	21
الجدول (9-I)	الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك	24
الجدول (10-I)	الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك	24
الفصل الثالث		
الجدول (1-III)	القيم التقريبية المثلث للمعاملات التجريبية في تقنية (SPT)	59
الجدول (2-III)	القيم التجريبية لارتفاع فوهة الرش	60
الجدول (3-III)	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب أسيتات الزنك	62
الفصل الرابع		
الجدول (1-IV)	النتائج المتحصل عليها للمعاملات البنيوية للعينات المحضرة لمختلف قيم الارتفاع	70
الجدول (2-IV)	كثافة الانخلاع ومتوسط الانفعال	72
الجدول (3-IV)	قيم السمك للعينات المحضرة	73
الجدول (4-IV)	قيم النفاذية والفاصل الطاقى لمختلف العينات	74
الجدول (5-IV)	قيم طاقة اروباخ لمختلف العينات	76
الجدول (6-IV)	القيم المختلفة التي يظهرها الجهاز للأغشية المحضرة بعد المعالجة-	78

فهرس الأشكال

رقم الشكل	العنوان	الصفحة
الفصل الأول		
الشكل (1-I)	مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة (a) والعوازل (b) أنصاف النواقل (c)	7
الشكل (2-I)	تطور عدد المنشورات لـ (TCOs) الثلاث خلال العقدین الماضیین	7
الشكل (3-I)	طیف النفاذیة للأکاسید الناقلة الشفافة	12
الشكل (4-I)	طیف الانعکاس والامتصاص والنفاذیة لأکسید القصدير المطعم بالفلور	13
الشكل (5-I)	انتقال الإلكترونات المباشرة والغير مباشرة.	18
الشكل (6-I)	مخطط یوضح مختلف تطبیقات (TCOs)	18
الشكل (7-I)	اکسید الزنک الموجود فی الطبیعة	20
الشكل (8-I)	مسحوق أكسید الزنک (ZnO).	21
الشكل (9-I)	أنواع هیاكل التبلور لأکسید الزنک ZnO	22
الشكل (10-I)	البنیة البلوریة السداسیة المتراسة لأکسید الزنک (ZnO)	23
الشكل (11-I)	(D0) جسیمات نانویة (D1)-قضبان نانویة (D2) - صفائح نانویة (D3) -الزهور النانویة	25
الشكل (12-I)	الهیکل الأساسی للخلیة الشمسیة	26
الشكل (13-I)	رسم تخطيطی LED على أساس طبقات من أنصاف النواقل.	26
الشكل (14-I)	حساسات الغاز ب tco	27
الفصل الثاني		
الشكل (1-II)	(a) المادۃ فی حالتها الحجمیة (b) غشاء رقیق © (تجاری)	32
الشكل (2-II)	البنیة البلوریة للأغشیة الرقیقة المترسبة	33
الشكل (3-II)	رسم تخطيطی یوضح آلیة نمو الأغشیة الرقیقة	34
الشكل (4-II)	أنماط النمو للأغشیة الرقیقة	35
الشكل (5-II)	طرق ترسیب الاغشیة الرقیقة	36
الشكل (6-II)	شكل الرذاذ من فوهة الرش، (b) التدرج الحراری للرذاذ a	38
الشكل (7-II)	مبدأ عملیة ترسیب الرذاذ الممتقل	39
الشكل (8-II)	المسارات المحتملة للقطرة المتقلبة عند تزايد درجة الحرارة. T	39
الشكل (9-II)	مخططا مبسط لتقنیة الرش بالانحلال الحراری (SPT).	40
الشكل (10-II)	مخطط لجهاز حبود الاشعة السینیة وطریقة عمله	42
الشكل (11-II)	حبود الاشعة فی تطبیق قانون براغ	43
الشكل (12-II)	جهاز (XRD) المستعمل	43
الشكل (13-II)	طریقة تحديد منتصف أعلى القمة	45
الشكل (14-II)	طیف الانعراج أكسید الزنک النقی (ZnO) المنمذج من خلال البطاقة المرجعیة (JCPDS 36-1451)	46
الشكل (15-II)	(a) مخطط مطیافیة التحلیل الطیفی (b) جهاز التحلیل الطیفی (UV-VTS)	47
الشكل (16-II)	طیف النفاذیة بدلالة الطول الموجی	47

48	منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقوي بطريقة (Tuac)	الشكل (17-II)
49	كيفية تحديد طاقة أورباخ بيانبا.	الشكل (18-II)
50	مخطط عمل جهاز	الشكل (19-II)
51	جهاز المطيافية الأشعة تحت الحمراء	الشكل (20-II)
الفصل الثالث		
57	الخطوات المتبعة في الجانب العملي.	الشكل (1-III)
58	التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية (SPT).	الشكل (2-III)
59	جهاز الرش	الشكل (3-III)
61	الركائز الزجاجية المستخدمة	الشكل (4-III)
62	مركب أسيتات الزنك المخبري	الشكل (5-III)
63	(a) الميزان الالكتروني ، (b) الخلاط المغناطيسي	الشكل (6-III)
الفصل الرابع		
67	منحنيات حيود الأشعة السينية للعينات المحضرة عند قيم مختلفة لارتفاع الفوهة	الشكل (1-IV)
69	البطاقة المرجعية لمسحوق أكسيد الزنك النقي ((1451-36 JCPDS ZnO	الشكل (2-IV)
70	نسبة الحبيبات المتبلورة	الشكل (3-IV)
71	قيم القد الحبيبي	الشكل (4-IV)
71	العلاقة بين معامل التشكيل والقد الحبيبي بدلالة ارتفاع فوهة الرش	الشكل (5-IV)
72	العلاقة بين القد الحبيبي وكثافة الانحلال والانفعال المتوسط للعينات المحضرة لأكسيد (ZnO)	الشكل (6-IV)
73	أطياف النفاذية للعينات المحضرة عند قيم مختلفة ارتفاع فوهة الرش	الشكل (7-IV)
75	تغيرات $2(\alpha h\nu)$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) لمختلف العينات	الشكل (8-IV)
76	تغيرات $\ln\alpha$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) لجميع العينات المحضر	الشكل (9-IV)
77	العلاقة بين الفاصل الطاقوي وطاقة أورباخ بدلالة ارتفاع الفوهة	الشكل (10-IV)
78	أطياف (FTIR) لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة عند قيم مختلفة لارتفاع فوهة الرش	الشكل (11-IV)

قائمة الرموز والمصطلحات

1-الحروف اللاتينية

E_g	الفاصل الطاقى (eV)
FTC	معامل الجودة (Ω -1)
T	النفاذية
RS	المقاومية السطحية (Ω)
V	سرعة الإلكترون (m/s)
R	الانعكاسية
A	الامتصاصية
K	معامل الخمود
N	معامل الانكسار
C	سرعة الضوء (3.108m/s)
EF	طاقة فيرمي
EV	طاقة مستوي التكافؤ
H	ثابت بلانك (J.s)
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية (A°)
A₀	ثابت الشبكة (A)
D	القذ الحبيبي (nm)
Eu	طاقة أورباخ (ev)
Q	شحنة حاملات الشحنة (C)
D	سمك الطبقة الرقيقة (nm)
m*	الكتلة الفعالة للإلكترون (Kg)
I	متوسط المسير الحر (cm)
Ne	تركيز الإلكترونات الحرة (cm^{-3})
ΔE	مقدار الإزاحة للفاصل الطاقوي
k	فضاء متجه الموجة
Δm	الفرق في وزن الركيزة
IT	شدة الضوء النافذ (%)
I₀	شدة الضوء الساقط (%)
I_R	شدة الضوء المنعكس (%)
I_A	شدة الأشعاع الممتص (%)
V	الحجم (L)
M	الكتلة المولية (g/mol)
M	الكتلة (g)
R	نصف القطر الأيوني (A)

2- الحروف اليونانية

ρ	المقاومية ($\Omega.cm$)
μ	الحركية ($cm^2/V.s$)
σ	الناقلية الكهربائية $^{-1}(\Omega.cm)$
α	معامل الامتصاص (cm^{-1})
λ	الطول الموجي (nm)
λ_g	طول موجة امتصاص الفاصل الطاقى (nm)
λ_p	طول موجة امتصاص بلازما الإلكترونات (nm)
λ_0	الطول الموجي الذي يوافق القيمة الدنيا للإنعكاس (nm)
ϵ	ثابت العزل الكهربائي
ϵ_1	ثابت العزل الكهربائي الحقيقي
ϵ_2	ثابت العزل الكهربائي الخيالي
ν_p	تواتر اهتزاز بلازما الإلكترونات ($1/cm$)
$H\nu$	الطاقة الضوئية
θ	الزاوية ($^\circ$)
β	قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة (FWHM) (Radian)
τ	زمن الاسترخاء بين التصادمين (s)

3- الاختصارات

الاختصار	معناه
TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة .
CB	عصابة النقل .
VB	عصابة التكافؤ .
PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة
CSP	الانحلال الكيميائي الحراري .
XRD	انعراج الأشعة السينية .
UV	الأشعة فوق البنفسجية .
VIS	الأشعة المرئية .
IR	الأشعة تحت الحمراء .
Hkl	قرائن مستويات ميلر .
FWHM	عرض منتصف أعلى شدة .

4- مصطلحات:

العربية	الإنجليزية
المواد الناقلة	Conductor Materials
المواد العازلة	Insulator Materials
أشباه الموصلات	Semiconductors
أشباه الموصلات النقية	Intrinsic Semiconductor
أشباه الموصلات المطعمة	doped semiconductors
الفجوات	Holes
الالكترونات	Electrons
الفصل الطاقى	Band gap energy
نطاق التكافؤ	Valence band VB
نطاق النقل	Conduction band CB
مطعم (مشوب)	Doped
الأكاسيد الناقلة الشفافة	Transparent Conductive Oxides TCOs
الأغشية الرقيقة	Thin films
التنوية	Nucleations
الالتحام	Coalescence
النمو	Growth
الحدود الحبيبية	Grain boundaries
حيود الأشعة السينية	X-Rays Diffraction XRD
اللجنة المشتركة لمعايير حيود الأشعة السينية على المسحوق	Joint Committee on Powder JCPDS Diffraction Standards
طول موجي أحادي اللون	Monochromatic-X-ray
تداخل بناء	Constructive Interference
مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوري	Fourier transform infrared spectroscopy FTIR
الانتقال المباشر المسموح	Allowed Direct Transition
الانتقال المباشر الممنوع	Forbidden Direct Transition
الطلاء بالتدوير (الطرد المركزي)	Spin coating
الطلاء بالغمس	Dip coating
السلانف	The precursors
الترسيب الكيميائي للبخار	Chemical Vapor Deposition CVD
الترذيز بالامواج الراديوية	RF Radio frequency sputtering
الترذيز المهبطي	DC Direct current sputtering
الترذيز بالمنغطرون	Magnetron sputtering
الترسيب الفيزيائي للبخار	Physical Vapor Deposition PVD
تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة للمعادن العضوية	Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)
تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت الضغط الجوي	Atmospheric-Pressure Chemical Vapor Deposition (APCVD)

Low-Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD)	تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض
Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)	تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما

مقدمة عامة

شهد علم المواد وتكنولوجيا الأغشية الرقيقة في العقود الأخيرة قفزة نوعية بفضل تزايد الطلب التكنولوجي على تطوير أجهزة إلكترونية وضوئية متقدمة ذات كفاءة عالية وتكلفة منخفضة [1]. وفي هذا السياق، برزت الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conducting Oxides - TCOs) كفئة فريدة من المواد شبه الموصلة؛ نظرا لامتلاكها توليفة فيزيائية استثنائية تجمع بين نفاذية بصرية ممتازة في النطاق المرئي وناقلية كهربائية عالية [2]. ويعد أكسيد الزنك النقي ZnO واحدا من أبرز هذه الأكاسيد وأكثرها استقطابا للأبحاث، لما يمتلكه من فاصل طاقي مباشر $E_g = 3.4 \text{ eV}$ عند درجة حرارة الغرفة، و طاقة ربط إكسيتونية مرتفعة تصل إلى 60 meV تضمن استقراره الضوئي، فضلا عن وفرة طبيعته، وانخفاض سميته، واستقراره الكيميائي والحراري [3].

تتأثر الخصائص الفيزيائية الوظيفية لأغشية أكسيد الزنك الرقيقة بطريقة الترسيب والمقاييس التجريبية المعتمدة أثناء التحضير. ومن بين التقنيات المتنوعة، تحظى تقنية الرش بالانحلال الحراري الكيميائي (SPT) باهتمام بالغ في الأوساط البحثية والصناعية، كونه مسارا كيميائيا رطبا منخفض التكلفة، ولا يتطلب أنظمة تبريد معقدة، ويتيح إمكانية ترسيب مساحات واسعة بأشكال مورفولوجية متميزة [4]. مع ذلك فإن جودة الأغشية الناتجة بهذه التقنية تظل رهينة للضبط الدقيق والتحسين المتكامل لمعالم الرش مثل درجة حرارة الركيزة، معدل تدفق محلول السلائف، طبيعة الغاز الحامل، بالإضافة إلى ارتفاع فوهة الرش عن الركيزة [5].

يمثل ارتفاع فوهة الرش عاملا هندسيا حاريا بالغ الأهمية في آلية نمو الغشاء إذ يحدد زمن تحليق قطيرات الرذاذ ومعدل تدرج درجات الحرارة التي تتعرض لها أثناء انتقالها من الفوهة إلى الركيزة الساخنة. هذا التغير الديناميكي يؤثر مباشرة على كيمياء التفكك الحراري وطبيعة تفاعل الترسيب (سواء كان تفاعلا متجانسا في الطور الغازي أو غير متجانس على السطح) مما ينعكس بشكل حتمي على طوبوغرافيا السطح، وحجم الحبيبات البلورية، والإجهادات الشبكية الداخلية، وبالتالي يغير كفاءة الخصائص البنيوية والبصرية كالسمك والفاصل الطاقي [6,5].

من هذا المنطلق يتمحور هذا البحث حول دراسة نمطية وتجريبية مستفيضة لتقييم وفهم تأثير تغير مسافة فوهة الرش على الخصائص البنيوية والبصرية لأغشية أكسيد الزنك النقي المحضرة عبر تقنية الانحلال الحراري الكيميائي، ومحاولة تحديد المسافة المثلى التي تحقق التوازن الفيزيائي المطلوب للتطبيقات الإلكترونية الشفافة. وإحاطة هذا الموضوع بجوانبه النظرية والعملية، تم تقسيم هذه المذكرة المنهجية إلى أربعة فصول أساسية وفق الهيكلية التالية:

الفصل الأول (الدراسة النظرية حول الأكاسيد الشفافة وأكسيد الزنك): يستعرض دراسة ببليوغرافية شاملة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)، مع التركيز على الخصائص الجوهرية والبنيوية لـ (ZnO)، بالإضافة بعض التطبيقات المميزة لهذا الأكسيد.

الفصل الثاني (طرائق الترسيب وتقنيات التوصيف للأغشية الرقيقة): يتناول هذا الفصل محورين أساسيين ومتكاملين حيث يتطرق المحور الأول إلى آليات الترسيب الفيزيائية والكيميائية مع التركيز على تقنية الرش بالانحلال الحراري، بينما يعنى المحور الثاني بتقنيات التوصيف البنيوي والبصري والتركيبية مثل: (XRD و UV-Vis و FTIR).

الفصل الثالث (العمل التجريبي والبروتوكول المخبري): يفصل هذا الفصل المنهجية التجريبية والخطوات التطبيقية التي تم تنفيذها داخل مخبر تثمين الطاقات المتجددة في المناطق الصحراوية (LEVRES)، بدءاً من تجهيز الركائز والمنظومة وصولاً إلى تحضير المحلول والترسيب الفعلي لأغشية أكسيد الزنك النقي (ZnO) تبعاً للمقاييس المحددة لضمان جودة النمو البلوري واستقرار الخصائص الفيزيائية للعينات.

الفصل الرابع (النتائج والمناقشة): يمثل النواة التطبيقية للبحث، حيث يتم فيه عرض ومناقشة النتائج التجريبية المحصل عليها، وتحليل أطياف الحيود والامتصاص، وبيان التأثير المباشر لتغير ارتفاع فوهة الرش على المعاملات البنيوية (كعامل التشكيل و حجم الحبيبات) والمعاملات البصرية (كالكسك والنفاذية والفاصل الطاقى) لغشاء (ZnO) النقى.

قائمة المراجع

- [1] Ohring, M. (2001). *Materials science of thin films* (2nd ed.). Academic Press.
- [2] Minami, T. (2005). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4), S35–S44.
- [3] Look, D. C. (2001). Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering: B*, 80(1-3), 383–387.
- [4] Patil, P. S. (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59(3), 185–198.
- [5] Perednis, D., & Gauckler, L. J. (2005). Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14(2), 103–111.
- [6] Shinde, S. S., Shinde, P. S., Oh, Y. W., Haranath, D., Bhonsle, A. V., & Rajpure, K. Y. (2012). Investigation of structural, optical and electrical properties of transparent conductive ZnO thin films by spray pyrolysis. *Solid State Sciences*, 14(9), 1333–1339.

الجزء النظري

**الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة
الشفافة (TCO) وأكسيد الزنك
(ZnO)**

تمهيد

تعتمد التقنيات الحديثة، مثل شاشات الهواتف الذكية والأجهزة الإلكترونية، على دمج خصائص فيزيائية متناقضة وهي الشفافية البصرية العالية للأغشية الناقلة وقوة التوصيل الكهربائي للمواد المعدنية. يكمن السر العلمي وراء هذا الدمج في استخدام فئة خاصة من المواد تعرف بـ الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conducting Oxides - TCO). لا تعد هذه المواد مجرد طلاءات رقيقة عادية، بل تمثل العمود الفقري لتطبيقات طاقة المستقبل والخلايا الشمسية والتقنيات الفضائية المتطورة [1,2] بناءً على ذلك فما هي هذه المواد؟

I-1 تصنيف المواد الصلبة

تصنف المواد الصلبة المتواجدة في الطبيعة بالاعتماد نظرية عصابات الطاقة على مقدار الفاصل الطاقى أو فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) إلى ثلاث مجموعات كما هي ممثلة في الشكل (I-1) [3, 4].

I-1-1-1 المواد الناقلة

تتميز بكونها مواد ذات ناقلية كهربائية عالية وتقع هذه الناقلة في المجال ($10^3 - 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) [5] تحتوي هذه الأخيرة على عدد كبير من الإلكترونات الحرة حيث يكون التيار الكهربائي المار نتيجة لحركة هذه الإلكترونات مثل الفضة والنحاس وهذا راجع لانطباق وتداخل عصابة نقل (CB) وعصابة التكافؤ (VB) وعليه يختفي الفاصل الطاقى إن اختفاء الفاصل الطاقى في المواد الناقلة يعني أي إلكترون تكافؤ سيكون حراً في التجوال بين الحزمتين [6] كما موضح في الشكل (I-1) (a).

I-1-2 المواد العازلة

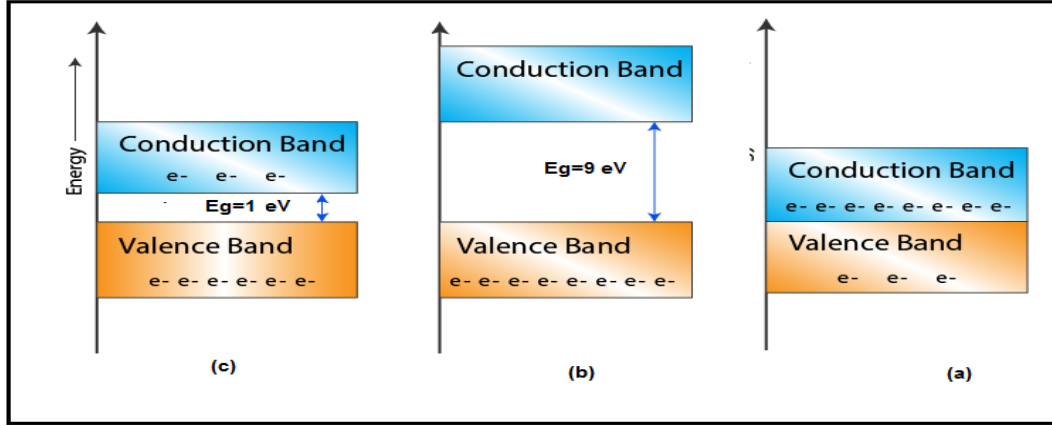
هي مواد ناقليةتها الكهربائية ضعيفة جداً في حدود ($10^{-8} - 10^{-18} \Omega \cdot \text{cm}$)، تكون فيها إلكترونات التكافؤ مرتبطة ارتباط وثيق بالذرة وبالتالي يكون لها فاصل طاقى قيمته تتجاوز ($E_g > 6 \text{ eV}$) يعتبر نسبياً كبير ولديها مقاومة كهربائية عالية حتى لا يمكن للإلكترونات فيها الانتقال إلا إذا امتصت طاقة كافية مساوية أو أكبر من الفاصل الطاقى [3,5] كما موضح في الشكل (I-1) (b).

I-1-3 أنصاف النواقل

تعرف أيضاً بأشياء الموصلات وتصنف بين النواقل والعوازل حيث يوجد فاصل طاقى للإلكترونات يفصل بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ، يتراوح الفاصل الطاقى بين:

($0 < E_g < 4 \text{ eV}$) كما موضح في الشكل (I-1) (c) حيث يقع الفاصل الطاقى لها بين النواقل و العوازل أي في المجال ($10^{-8} - 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$) [5] وتكون قيمة فاصل الطاقة أقل بكثير مما هي عليه في العوازل وما يميزها عن بقية المواد هو تأثيرها بدرجة الحرارة حيث عند درجة حرارة صفر مطلق تكون عازلة أي أن عصابة النقل (CB) تكون فارغة أي لا توجد بها إلكترونات حرة وناقليةتها تكون عند درجة الحرارة العالية عندما تكون عدد الإلكترونات المكتسبة للطاقة الكافية والمنتقلة لعصابة النقل قليلة يكون عندها التيار الناتج ضعيف أي لا يمكن الاستفادة منه وذلك عند درجة حرارة الغرفة العادية (27°C)، بالإضافة إلى عوامل أخرى تتحكم في ناقليةتها من بينها التركيب البلوري للمادة، نوع وكمية الشوائب، ومنه يمكن القول أن المواد الشبه الناقلة ليست ناقلاً جيداً ولا عازلاً كذلك وبفضل ما تكتسبه أنصاف النواقل من

مميزات هذا ما جعلها تستخدم وبشكل متزايد في التطبيقات الصناعية والعلمية مثل الخلايا الشمسية والترانزستور [3].

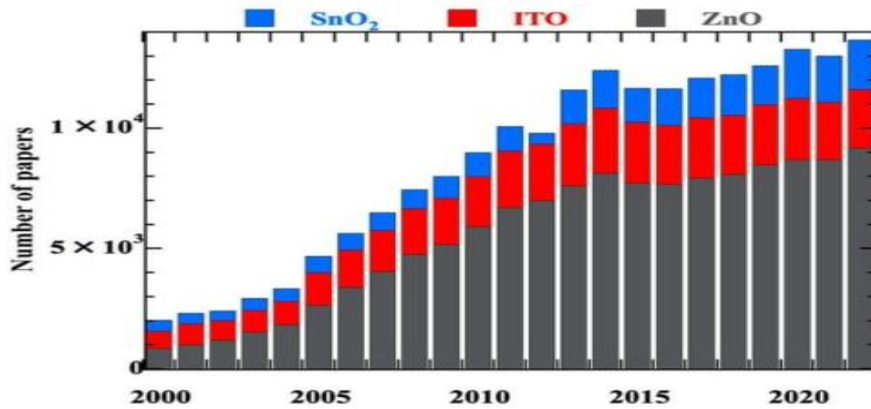


الشكل (1-I): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة (a) والعوازل (b) أنصاف النواقل (c) [6]

2-I الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)

1-2-I لمحة تاريخية عن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)

بدأ تاريخ الأكاسيد الموصلة الشفافة عام 1907م باكتشاف وترسيب أول طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) باستخدام تقنية الأكسدة الحرارية لمعدن الكاديوم على يد (Karl Baedeker) [7,8] هذا الاكتشاف كان ميلاد لبحوث واكتشافات جديدة لأنواع من الأكاسيد (TCOs) أبرزها (ZnO، In₂O₃، SnO₂). أول براءة اختراع سجلت للأغشية الشفافة الناقلة كانت عام 1931 على يد الباحثين البارزين (Bädeker) و (Bauer) [11,12] وتضمنت أكسيد الكاديوم وأكسيد الزنك. وهذا ما تظهره الدراسات الموضحة في الشكل (2.I) خلال العقدين الماضيين، حيث يعد أكسيد (ZnO) الأكثر دراسة في الأبحاث العلمية مقارنة بالأكاسيد المعدنية الشفافة الأخرى نظرا لخصائصه المتميزة. ثم تطورت هذه الأكاسيد بتطوير تقنيات ترسيب وكذلك مع عملية التطعيم مثل أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالأنثيمون والفلور، وصولا إلى أكسيد الإنديوم المطعم بقصدير (ITO) في عام 1951م، وأكسيد الزنك المطعم بالألومنيوم في 1971م لتكون أشباه موصلات بفاصل طاقي يفوق 3eV وشفافية عالية تصل إلى 80% في الضوء المرئي والجدول (1.I) الموالي يوضح التطور التاريخي لـ (TCO) [9].



الشكل (2-I): تطور عدد المنشورات للأكاسيد (TCOs) (الثلث خلال العقدين الماضيين) [13]

الجدول (1.I): التطور التاريخي للأكاسيد الموصلة الشفافة وتقنيات ترسيب^[10]

السنة	المادة	تقنية الترسيب
1931	SnO ₂	الرش الكيميائي
1946	SnO ₂ : Sb	الرش الكيميائي
1947	SnO ₂ : Cl	الرش الكيميائي
1950	In ₂ O ₃	الرش الكيميائي
1951	SnO ₂ : F	الرش الكيميائي
1953	ZnO	CVD
1971	ZnO : Al	الرداذ
1981	In ₂ O ₃	التبخّر الحراري
1985	ITO	e-beam
1990	In ₂ O ₃ : F	CVD
1990	ZnO	التبخّر الحراري بوجود الغاز
1992	ZnO : Al	CVD
1994	GaInSnO	الاستعمال الليزري
1995	ZITO	الاستعمال الليزري
1998	ZnO : Al	Sol-gel
2000	ZnO : Al	الاستعمال الليزري
2000	ITO	IBAD
2002	ITO	الاستعمال الليزري
2003	ITO	Sol-gel

بشكل عام تمتلك أكاسيد المعادن خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة مكنها أن تكون لها مكانة رائدة في عالم التكنولوجيات الحديثة والتطبيقات الإلكترونية. ويوضح الجدول (2.I) أبرز أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة وأكثرها استخداما مع توضيح صيغها الكيميائية وأهم خصائصها التطبيقية.

الجدول (2.I): بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة^[14,15]

المادة	خصائصها	الصيغة الكيميائية
أكسيد الإنديوم القصديري	من أشهر TCOs ، كفاءة عالية لكن مكلف	ITO (In ₂ O ₃ :Sn)
أكسيد الزنك المشوب بالألمنيوم	بديل رخيص لـ ITO ، كفاءة جيدة	AZO (ZnO:Al)
أكسيد الزنك المشوب بالإنديوم	شفافية جيدة، توصيل معتدل	IZO (ZnO:In)
أكسيد القصدير المشوب بالفلور	مقاوم للحرارة، يستخدم في الخلايا الشمسية	FTO (SnO ₂ :F)
أكسيد الزنك	ناقل بعد التشويب، وفير وغير مكلف	ZnO

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

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) مختصر لعبارة (Transparent Conductive Oxides) وهي عبارة عن انصاف نواقل مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه نواقل أكسيديه ويرمز لها (M_xO_y) حيث x و y فهما أعداد طبيعية^[17,18].

(M) تمثل الرمز الكيميائي للمعدن.

(O) الرمز الكيميائي للأكسجين.

الجدول (3.I) الأكاسيد البسيطة وأخرى مركبة [19،20]

الأكاسيد البسيطة	ZnO	NiO	CuO	SnO ₂
الأكاسيد المركبة	BaTiO	BaTiO ₂	CdIn ₂ O ₄	Cdsb ₂ O ₆

تتميز (TCOs) بامتلاكها فاصل طاقي محظور عريض ($E_g > 3.1 \text{ eV}$) مما يمنع امتصاص الفوتونات في المجال المرئي ويمنحها شفافية بصرية عالية جدا تتعدى 80% في مجال الأطوال الموجية المرئية ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$) بالإضافة إلى ذلك، تمتلك هذه المواد بناقلية كهربائية جيدة جدا تصل إلى رتبة $10^3 \text{ } (\Omega \text{ cm})^{-1}$ نتيجة التشويب (التطعيم) أو العيوب النقطية الطبيعية [2،8]. إن هذه الخاصية المزدوجة الفريدة (الشفافية البصرية العالية والناقلية الكهربائية) تجعل من أغشية (TCOs) مكونا مثاليا لعدد كبير من التطبيقات الصناعية والتكنولوجية الهامة مثل الشاشات المسطحة، الخلايا الشمسية، والتنانيات الباعثة للضوء [20]، حيث سيتم التركيز في هذه الدراسة على خصائص أكسيد الزنك (ZnO) كأحد أبرز هذه الأكاسيد.

3-2-I معايير اختيار (TCOs)

تمتلك (TCO) عددا كبيرا من المميزات تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية، ومن تلك المميزات نذكر منها ما يمثل التحدي الجوهري اليوم في اختيار الأكسيد الأمثل الذي يحقق التوازن بين الأداء العالي، التكلفة، والاستدامة. وبناء على ذلك، تتطلب التطبيقات الصناعية لهذه المواد توفر الخصائص التالية:

- ✓ **النفذية البصرية:** نفذية عالية ($> 80\%$) في النطاق المرئي.
- ✓ **الناقلية الكهربائية:** ناقلية عالية (مقاومة منخفضة) [19،20].
- ✓ **الاستقرار:** ثبات كيميائي وحراري عال.
- ✓ **الجدوى الاقتصادية:** إمكانية التحضير بطرق منخفضة التكلفة.
- ✓ **الوفرة:** توفر المواد الأولية وانخفاض تكلفتها.

3-I خصائص الأكاسيد (TCOs)

ترتكز دراسة الأكاسيد (TCOs) بشكل أساسي على فحص خصائصها الكهربائية والبصرية (الضوئية)، نظرا لما تتميز به من خاصية مزدوجة فريدة تجمع بين الناقلية الكهربائية العالية والشفافية البصرية الممتازة، مما يفتح أمامها مجالا تطبيقيا واسعا في الهندسة الإلكترونية وأشباه الموصلات. تجدر الإشارة إلى أن جميع هذه الخصائص الفيزيائية ترتبط ارتباطا وثيقا وعميقا بنوع تقنية الترسيب المستخدمة ومعاملاتها التجريبية (درجة حرارة الركيزة، معدل التدفق، مسافة الرش)، فهي لا تتوقف على

التركيبية الكيميائية للمادة فحسب بل على جودة نموها البلوري و مورفولوجيا سطحها الناتجة عن طريقة التحضير^[16,21].

I-3-1 الخصائص الكهربائية للأكاسيد (TCOs)

منذ مطلع السبعينيات بالضبط 1970م ركزت الدراسات الفيزيائية على استكشاف الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة، حيث جرى تصنيفها ووصف سلوكها كأشباه موصلات (أنصاف نواقل) من أهم هذه الخصائص الفاصل الطاقي E_g ، الناقلية الكهربائية σ ، المقاومة السطحية R_s ، الحركية الكهربائية μ .

1- الفاصل الطاقي (E_g)

هي الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ (VB) ونقلها إلى حزمة التوصيل (CB) وسميت بفجوة الطاقة الممنوعة لأنها خالية تقريبا من سويات الطاقة ورمزها E_g تعطي بالعلاقة التالية^[23]:

$$E_g = E_C - E_V \quad (1.I)$$

E_C : أدنى مستوى طاقة للعصابة النقل (eV)
 E_V : أعلى مستوى طاقة للعصابة التكافؤ (eV).

تتميز هذه الأكاسيد بنطاق طاقة محظور (فاصل طاقي) واسع تتراوح قيمته عادة ما بين 3eV و 4.6eV و نفاذية بصرية عالية في المجال المرئي التي يقابلها طاقة الفوتون (1.75—3.1 eV)^[22] وتتأثر هذه القيمة بعدة عوامل جوهرية منها: طبيعة المركبات الكيميائية المكونة للمحلول وتقنية الترسيب المستخدمة والظروف التجريبية المصاحبة للعملية. من أبرز الأمثلة على هذه المواد أكسيد القصدير المطعم بالإنديوم (ITO) وأكسيد الزنك (ZnO)، اللذين يعدان من أكثر الأكاسيد استخداما نظرا لخصائصهما البصرية والكهربائية المتميزة. الجدول الموالي يعرض بعض الأكاسيد الشفافة مع الفاصل الطاقي الموافق لها:

الجدول (4-I) يوضح قيم الفاصل الطاقي ومجال النفاذية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة^[24].

E_g (eV)	T %	TCO
3.5-4eV	(80-90%)	SnO ₂ : F (FTO)
3.5-4eV	(80-90%)	In ₂ O ₃ :Sn(ITO)
3.5-4eV	(80-90%)	ZnO: In(IZO)
3.3 eV	(80-90%)	ZnO
3.3 eV	(80-90%)	SnO ₂ : F (FTO)

2- الحركية الكهربائية (μ)

تعد حركية حاملات الشحنة (الإلكترونات والفجوات) من العوامل الجوهرية المحددة للناقلية الكهربائية، حيث تبرز أهمية تعزيز هذه الخاصية في الارتقاء بالأداء الكهربائي للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs). تتوقف الحركية بشكل أساسي على آليات تشتت (Scattering) حاملات الشحنة داخل الشبكة

البلورية للمادة، وهي الآليات التي تفرض قيودا عكسيا على الحركية كلما ارتفع تركيز حاملات الشحنة. ويعبر عن الحركية رياضيا بوحدة (Cm/ v.s) معطيات بالعلاقة التالية^[23]

$$\mu = q \cdot \tau / m_n = q \cdot l / m_n v_f (2.I)$$

حيث :

- q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون ووحدةها (c)
- τ : زمن الاسترخاء وهو الزمن بين تصادمين متتاليين ووحدةها (s)
- I: المسار المتوسط الحر بين تصادمين ووحدةها (m)
- v_f : سرعة فيرمي لحاملات الشحنة (الإلكترونات) ووحدةها (m/s)
- m: الكتلة الفعالة للإلكترونات ووحدةها (kg)

3- الناقلية الكهربائية (σ)

تعتبر الناقلية الكهربائية (σ) أهم مقدار يدل على الخصائص الكهربائية لـ (TCO) وتصف قدرة المادة للسماح بمرور التيار الكهربائي من خلالها، وتعطى وحدثها بـ $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ ونظرا لظهور هذه المواد معظمها كأنصاف نواقل من نوع n فإن ناقليتها تعطى بالعلاقة^[22,25]:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = 1/\rho \quad (3.I)$$

حيث :

- q: الشحنة العنصرية للإلكترون
- n: كثافة حاملات الشحنة
- ρ : حركية الشحنات بالإضافة الى المقاومة وهي عبارة عن مقلوب الناقلية ووحدةها $(\Omega \text{ cm})$

4- المقاومة السطحية (R_s)

المقاومة السطحية رمزها R_s هي خاصية كهربائية مهمة للأغشية والطبقات الرقيقة في (TCO)، تعرف على أنها النسبة بين المقاومة وسمك الطبقة الرقيقة وتسمى أيضا بالمقاومة المربعة حيث يعبر عنها بوحدة بوحدة أوم لكل مربع $(\Omega/\square)$ وتعطى عبارتها كما يلي^[23,26]:

$$R_s = \rho / d \quad (4.I)$$

R_s : تمثل المقاومة السطحية ووحدةها (Ω/sq) .

5- ثابت العزل الكهربائي

ثابت العزل ϵ يعبر عن مدى قابلية المادة للاستقطاب. تظهر المادة استجابة معقدة (عدد تخيلي) لترددات مختلفة، لكن عند الترددات البصرية (الضوء) يهيمن الاستقطاب الإلكتروني على أنواع الاستقطاب الأخرى.

تعتمد درجة الاستقطاب على المجال الكهربائي والخصائص الجزيئية للمادة التي تفسر خصائصها العازلة.

يوصف تفاعل الضوء مع شحنات الوسط والاستقطاب الناتج بثابت العزل المعقد^[27,28] عبر المعادلة التالية:

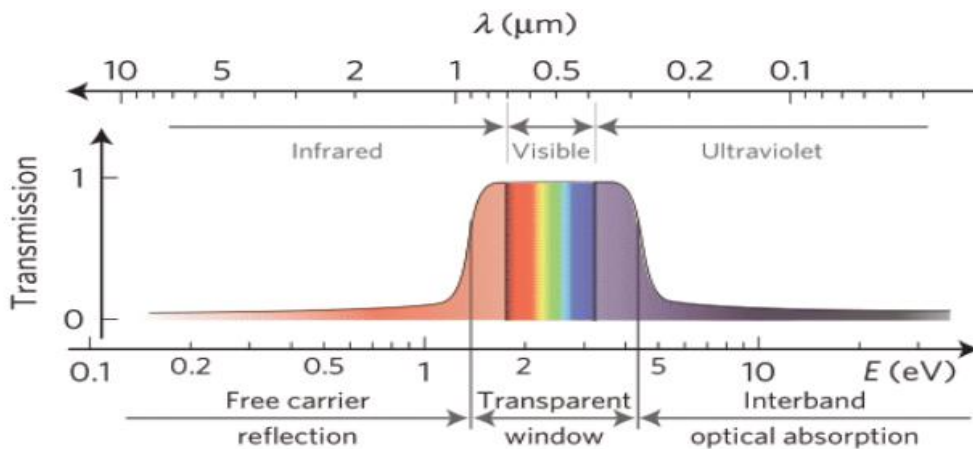
$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad (5.I)$$

حيث :

ϵ_1 : ثابت العزل المعقد.
 ϵ_1 : الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي.
 ϵ_2 : الجزء التخيلي لثابت العزل الكهربائي.

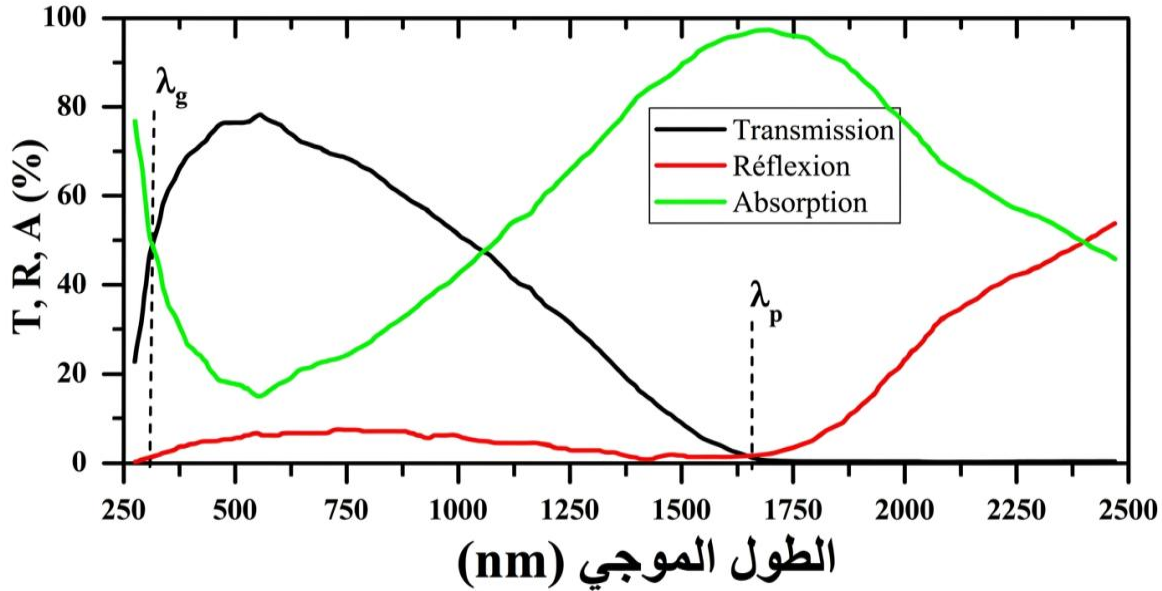
2-3-I الخصائص الضوئية لـ (TCOs)

تعتبر دراسة الخصائص الضوئية (TCOs) ذات أهمية بالغة كونها توفر مؤشرات فيزيائية واضحة تحدد بدقة طبيعة التطبيقات المخبرية والصناعية الملائمة لهذه المواد. تتفاعل الأمواج الضوئية الساقطة مع المادة وفق ثلاث ظواهر بصرية رئيسية متبادلة وهي: الانعكاس، الامتصاص، والنفاذية، ونرمز لمعاملاتها الفيزيائية على التوالي بـ: معامل الانعكاس (R)، معامل الامتصاصية (A)، ومعامل النفاذية (T). يوضح الشكل (3.I) طيف النفاذية البصرية النموذجي الذي تشترك فيه معظم أكاسيد (TCOs)، حيث تبرز خاصية "النافذة الضوئية الشفافة بشكل جلي في المنطقة المرئية عند الأطوال الموجية المحصورة بين 380nm و 750nm تكمن الصعوبة الفيزيائية في كيفية الجمع بين النفاذية البصرية الكبيرة والناقلية الكهربائية العالية في آن واحد؛ إذ يتطلب ذلك تقليل امتصاص الفوتونات وانعكاسها إلى الحد الأدنى مع الحفاظ على تركيز مرتفع لحاملات الشحنة الحرة. من الناحية المثالية تتحدد هذه النافذة الشفافة بحدّين طاقيين: حد الانعكاس الناجم عن بلازما حاملات الشحنة الحرة والذي يكون عادة أقل من 1.75 eV في مجال الأشعة تحت الحمراء، وحد الامتصاص الأساسي الناجم عن الانتقالات الإلكترونية المباشرة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل والذي يتجاوز 3.3 eV في مجال الأشعة فوق البنفسجية، مما يضمن فتح نافذة ضوئية شفافة تغطي كامل الطيف المرئي كما هو مبين في الشكل (3.I).^[02,21,27]



الشكل (3-I): طيف النفاذية للأكاسيد الناقلة الشفافة [29]

لدراسة السلوك الطيفي للانعكاس والنفاذية والامتصاصية لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالفلور (SnO₂:F) بدلالة الطول الموجي، نستند إلى المعطيات الموضحة في الشكل (4.I) وتكتسب هذه النتائج أهمية بالغة بوصفها نموذجاً مرجعياً لتحليل الخصائص الضوئية لمجموعة (TCOs) وذلك استناداً إلى الدراسات الرائدة التي أجراها العالم E.Elongovan [30]



الشكل (4-I): طيف الانعكاس والامتصاص والنفاذية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور [31]

هذا المنحني من أعمال E.Elangovan ومساعديه يظهر أن طيفي الانعكاس والنفاذ لهذا الأكسيد محدودان بواسطة طولي موجي λ_g و λ_p حيث هذا الأخير تكون عنده قيمة النفاذية للطبقة الرقيقة للأكسيد المدروس دنيا ويمكن تسمية هذا المجال $[\lambda_p, \lambda_g]$ بالنفاذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة [31] وبالتالي من خلال المنحني يمكن تقسيم المنحني الى ثلاث مناطق :

المنطقة الاولى المجال $\lambda > \lambda_g$: يمثل نطاق الأشعة فوق البنفسجية تكون طاقة الفوتون أكبر أو تساوي مقدار الفاصل الطاقي لأكسيد حيث تمتص الإلكترونات المتواجدة في عصابة التكافؤ هذه الطاقة لتنتقل إلى عصابة النقل. يتغير الفاصل الطاقي (الشريط الممنوع) للأكسيد الموصلة الشفافة من 3.6 إلى 4.3eV [32] حيث يتوافق هذا الفاصل الطاقي مع أطوال موجات الفوتونات ذات المجال (400nm-10nm) لانتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل كما يمكن في هذا النطاق الموجي تقدير الفاصل الطاقي E_g وذلك باستخدام التمثيل البياني للعلاقة التالية [8]

$$\alpha \cdot h\nu = A(h\nu - E_g)^r \quad (6.I)$$

حيث:

E_g : عرض الفاصل الطاقي الممنوع أو فجوة الطاقة البصرية.

α : معامل الامتصاص (cm^{-1})

h : ثابت بلانك

$h\nu$: طاقة الفوتون الساقط ν تواتر الموجة (Hz)
 r : ثابت يمثل نوع الانتقال الضوئي.

من المعادلة (6.I) يمكن تحديد نوعية الانتقال في أنصاف النواقل ذات الفجوة المباشرة فعندما تكون $r=1/2$ يكون الانتقال انتقالا مباشرا مسموحا، و $r=3/2$ يكون الانتقال مباشرا ممنوعا [33].

المنطقة الثانية في المجال $\lambda_g > \lambda > \lambda_p$: تظهر (TCO) خصائص بصرية متميزة تبعا لنطاق الطول الموجي:

في النطاق المرئي ($400\text{nm} \leq \lambda \leq 740\text{nm}$): تكون المادة شفافة، وتتوافق هذه الخاصية مع قيم الفاصل الطاقى (E_g) التي تتراوح بين 1.7eV و 3.3 eV.

في نطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة (أقل من 1200 nm): تعمل هذه الأكاسيد كطبقة "مضادة للانعكاس" حيث تصل الانعكاسية إلى أدنى مستوياتها ويرتبط هذا السلوك بالطول الموجي للبلازما (λ_p) الذي يحدد خصائص انعكاس المادة في هذا النطاق [23, 29, 31].

ويعطى بالعلاقة التالية:

$$\lambda_p = \lambda_0 \frac{\epsilon}{\epsilon - 1} \quad (7.I)$$

حيث:

λ_0 : الطول الموجي الذي من أجله يصل الانعكاس إلى أقل قيمة له .
 ϵ : السماحية الكهربائية.

المنطقة الثالثة في المجال $\lambda_p < \lambda$:

في مجال الأشعة تحت الحمراء الأطوال التي تفوق (1200 nm) تظهر (TCO) قدرة عالية على امتصاص الضوء بدلا من نفاذيته. يمكن تفسير هذا السلوك اعتمادا على نموذج 'دروود' (Drude model) الذي يمثل النظرية الكلاسيكية لحركة الإلكترونات الحرة. وتعزى الزيادة الملحوظة في معامل الامتصاص عند طول موجة البلازما (λ_p) إلى التذبذب الجماعي للإلكترونات الحرة بتواتر زواوي (ω_p)، حيث يرتبط هذا التواتر بطول موجة البلازما (λ_p) وفق العلاقة التالية [31]:

$$\lambda_p = 2\pi C / \omega_p \quad (8.I)$$

كما تعطى قيمة التواتر البلازما بالعلاقة التالية ادناه لأنها غير ثابتة نظرا لعدة متغيرات وهي تركيز الإلكترونات الحرة كذلك السماحية الخاصة بمادة الأكسيد الناقل الشفاف بالإضافة إلى سماحية الفراغ والكتلة الفعالة للإلكترون [22]:

$$\omega_p = \sqrt{(q^2 N_e / \epsilon \epsilon_0 m n)} \quad (9.I)$$

حيث:

ϵ : السماحية في المادة (F/m)
 ϵ_0 : السماحية في الفراغ

1. النفاذية البصرية T

النفاذية هي النسبة بين شدة الضوء النافذ I_T وشدة الضوء الساقط I_0 ويرمز للنفاذية ب T وتعتمد T على عوامل عدة منها سمك الشريط ودرجة الحرارة والتطعيم [2] وتعطى بالعلاقة التالية [23]:

$$T [\%] = (I_T / I_0) \cdot 100 = e^{-\alpha d} [\%] \quad (10.I)$$

2. الانعكاسية الضوئية R

الانعكاسية R بأنها النسبة بين الضوء المنعكس I_R أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما وشدة الضوء الساقط I_0 . وتعطى بالعلاقة التالية :

$$R [\%] = (I_R / I_0) \cdot 100 \quad (11.I)$$

3. الامتصاصية الضوئية A

لمادة معينة هي عبارة عن شدة الضوء الممتصة I_A من طرفها بالنسبة لشدة الضوء الوارد I_0 وتعطى بالعلاقة التالية [23]:

$$A [\%] = (I_A / I_0) \cdot 100 \quad (12.I)$$

ويعطى قانون إنحفاظ التدفق كما يلي:

$$I_0 = I_A + I_R + I_t \quad (13.I)$$

ويمكن كتابته بالشكل التالي :

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

4. معامل الامتصاص α

يسمح قانون Beer-Lambert بربط بين تدفق الضوء النافذة والمسافة d وكذلك معامل الامتصاص α عن طريق المعادلة التالية [22,25]:

$$T = (1 - R) e^{-\alpha d} \quad (15.I)$$

حيث :

T: نفاذية الأغشية (TCO)
R: انعكاس أغشية (TCO).
d: سمك الغشاء (cm)
 α : معامل امتصاص أغشية (TCO) (cm^{-1})

5. معامل الخمود

يعبر هذا المعامل عن كمية الطاقة التي تمتصها إلكترونات المادة من فوتونات الإشعاع الساقط عليها، ويرتبط مباشرة مع معامل الامتصاص α ، حيث يعطى بالعلاقة التالية^[23]

$$K = \alpha \lambda / 4\pi \quad (16.I)$$

حيث :

λ : الطول الموجي للإشعاع الساقط. C_m

6. قرينة الانكسار n

يمثل معامل الانكسار النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (C) وسرعته في الوسط V وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد n مرتبط بانعكاسية الغشاء وفق العلاقة التالية^[23]:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (k^2)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (17.I)$$

يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها إذ يتغير تبعاً لتغير القدر الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري نفسه للمادة^[34].

7. معامل الجودة (Φ_{TC})

تتأثر الخصائص الكهربائية لـ (TCO) بالخصائص الضوئية حيث اقترح العالم (G- Haacke) في عام 1976م مقدار يسمى معامل الجودة وهو عبارة عن معيار يربط بين هذين الخاصيتين. الخصائص الكهربائية والضوئية لـ (TCO) ويعرف هذا المعامل النسبة بين النفاذية المتوسطة T في المجال المرئي (400-800nm) والمقاومة السطحية R_s لطبقة لأكسيد الموصل الشفاف كما يعبر عن معامل الجودة بـ Ω^{-1} ^[22;25] ويعطى معامل الجودة حسب اقتراح العالم G- Haacke بالعلاقة التالية^[25] :

$$\Phi_{TC} = T^{10} / R_s \quad (18.I)$$

حيث

T: النفاذية الضوئية للشريحة

R_s : المقاومة مربع أو المقاومة السطحية للشريحة.

يستعرض الجدول (5-I) التالي مقارنة للخصائص البصرية والكهربائية لبعض (TCOs)، مشتملاً على المقاومة السطحية، معامل الامتصاص، ومعامل الجودة. وتكشف نتائج هذا الجدول عن تفوق كل من (ZnO: F) و (Cd₂:SnO₄) ، حيث سجلت هاتان المادتان أفضل قيم لمعامل الجودة

الجدول (5-I) عامل الجودة (TCO) [26]

المادة (TCO)	المقاومة السطحية $R_s(\Omega/\square)$	معامل الامتصاص (α)	$(\Phi_{TC}(\Omega^{-1}))$
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
SnO ₂ :F	8	0.04	3
ZnO:Ga	3	0.12	3
ZnO:B	8	0.06	2
SnO ₂ :Sb	20	0.12	0.4
ZnO:In	20	0.20	0.2

4-I الانتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل

1-4-I الانتقالات الإلكترونية المباشرة

تحدث هذه الانتقالات في أشباه النواقل ذات الفاصل الطاقى المباشر عندما ينتقل الإلكترون من قمة نطاق التكافؤ إلى قعر نطاق التوصيل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة (k) . في هذه الحالة، يكون الانتقال عمودياً ويعبر عن معامل الامتصاص α بالعلاقة التالية:

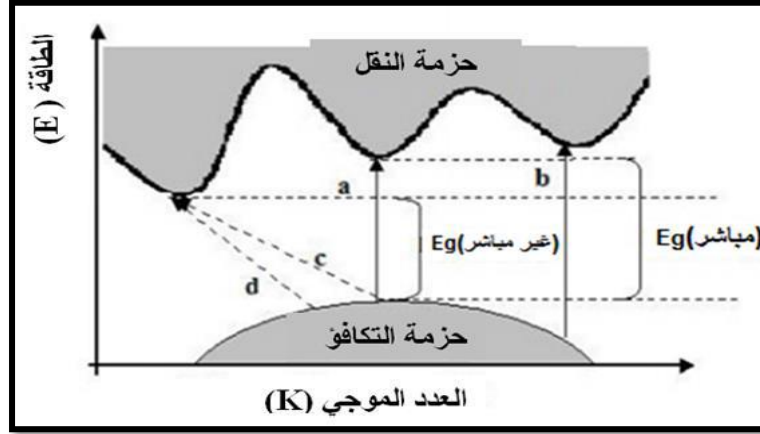
$$\alpha = A(h\nu - E_g) \quad (19.I)$$

$(h\nu)$ الطاقة الضوئية (طاقة الفوتون) وتصنف هذه الانتقالات إلى :

- ✓ **الانتقال المباشر المسموح:** يحدث عند انتقال الإلكترون عمودياً بين قمة نطاق التكافؤ وقعر نطاق التوصيل.
- ✓ **الانتقال المباشر الممنوع:** يحدث عند الانتقال بين النقاط المجاورة لقمة نطاق التكافؤ وقعر نطاق التوصيل.

2-4-I الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة

تحدث هذه الانتقالات عندما تختلف قمة نطاق التكافؤ عن قعر نطاق التوصيل في فضاء متجه الموجة (k) مما يجعل الانتقال غير عمودي ويحتاج إلى مساعدة الفوتونات لحفظ كمية الحركة [34,35]. ويوضح الشكل التالي (5.I) الموالي [27,38] مختلف هذه الانتقالات:



الشكل (5-I): يمثل انتقال الإلكترونات المباشرة وغير مباشرة. [27,38]

5-I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)

تستعمل (TCOs) على نطاق واسع وفي عدة مجالات وأهم تطبيقاتها كما موضح في الشكل (6-I) [32,39]:

- شاشات التحكم باللمس .
- أجهزة الموجات السمعية السطحية .
- الشاشات المسطحة .
- الصمامات الباعثة للضوء .
- تستعمل في منظومات الخلايا الشمسية كطلاء مانع للانعكاس وكنوافذ ذكية.



الشكل (6-I): مخطط يوضح مختلف تطبيقات (TCOs)

6-I أكسيد الزنك

1-6-I عنصر الزنك

الزنك (Zinc) عنصرا كيميائيا معدني يرمز له بالرمز (Zn) ، ويتميز بعدده الذري الذي يبلغ 30. يقع هذا العنصر ضمن المعادن (الفلزات) الانتقالية في المجموعة الثانية عشرة (12) والدورة الرابعة من الجدول الدوري. يتسم الزنك بخصائص فيزيائية وميكانيكية مميزة، إذ يظهر بلون أبيض مائل للزرقة، ويمتاز بليونته عند درجة حرارة الغرفة وقدرته العالية على مقاومة التآكل. ونظرا لكونه عنصرا منتشرا نسبيا في القشرة الأرضية، وقدرته الفائقة على تكوين السبائك المعدنية، فإنه يحتل مكانة حيوية في العمليات الكيميائية والصناعية المختلفة^[40]. من حيث وجوده في الطبيعة فإن الزنك يتميز بنشاط كيميائي يمنع وجوده في حالته الحرة (العنصرية) في القشرة الأرضية إذ يتواجد دائما مرتبطا بعناصر أخرى، لا سيما الكبريت والأكسجين. ويعد معدن "السفاليريت (Sphalerite)" المعروف كيميائيا بكبريتيد الزنك (ZnS)، الخام الرئيسي والأكثر انتشارا لاستخلاص الزنك تجاريا. يمكن أن نلخص في الجدول أدناه خصائص عنصر الزنك.

الجدول (6-I) جدول يوضح أهم الخصائص لعنصر الزنك^[41،42]

خواص عامة	معدن أبيض مزرق، هش في درجة حرارة الغرفة يتميز بمطواعة عالية عند التسخين. يمتاز بمقاومة فائقة للتآكل .
الخصائص الذرية	العدد الذري 30. يتبلور في نظام سداسي متراس (HCP) تحت الظروف القياسية مما يمنحه كثافة وخصائص ميكانيكية محددة.
التوزيع الإلكتروني	الامتلاء الكامل لمدار (d) بـ 10 ^e يمنحه استقرارا عاليا و يتميز بخواص مغناطيسية (دايماغناطيسية) تختلف عن المعادن الانتقالية الأخرى.
الخواص الكيميائية	فلز أمفوتيري يتفاعل مع الأحماض والقواعد. يميل لفقد إلكترونات المدار.

2-6-I عنصر الأكسجين (Oxygen)

الأكسجين (Oxygen) عنصرا كيميائيا لا فلزيا يرمز له بالرمز (O)، وعدده الذري 8. يقع في المجموعة السادسة عشر (16) من الجدول الدوري، وتعرف بمجموعة "الكالكوجينات (Chalcogens)" في ظروف الضغط ودرجة الحرارة القياسية، يتواجد الأكسجين كغاز ثنائي الذرة (O₂) وهو عنصر حيوي لا غنى عنه في العمليات البيولوجية (التنفس) والكيميائية (الاحتراق والأكسدة)^[40] ونلخص خصائص ومواصفات عنصر الأكسجين في الجدول التالي:

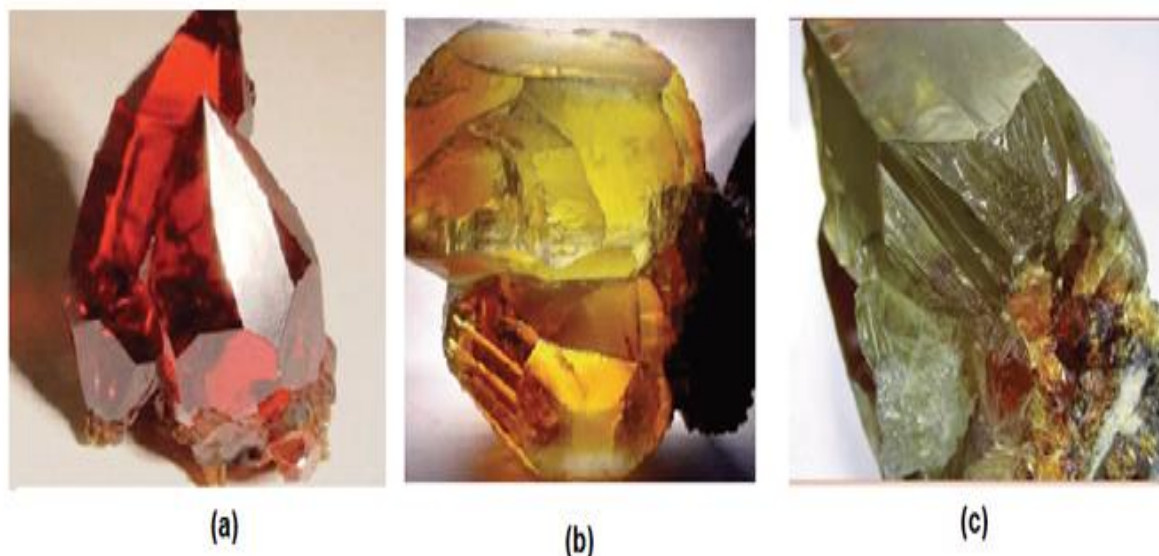
الجدول (7-I) يلخص خصائص ومواصفات عنصر الأكسجين^[41،42]

الخاصية	القيمة / الوصف
الرمز الكيميائي	O
العدد الذري	8
التوزيع الإلكتروني	[He] 2s ² 2p ⁴
الحالة الفيزيائية (القياسية)	غاز عديم اللون والرائحة (O ₂)
السالبية الكهربائية	3.44 على مقياس باولينج

دور المادة	عامل مؤكسد قوي جدا
الكتلة الذرية	15.999 u

I-6-3 لمحة تاريخية لأكسيد الزنك

يعود تاريخ استخدام مركبات أكسيد الزنك إلى عصور قديمة حيث أن الحضارات القديمة استخدمت مسحوق "أكسيد الزنك" منذ آلاف السنين في التطبيقات الطبية كمرهم لعلاج الجروح وأمراض العيون، وفي مستحضرات التجميل أما في العصور الوسطى وما تلاها، فقد توسع إنتاج أكسيد الزنك واستخدامه في صناعة النحاس الأصفر، حيث كان الرومان ينتجون النحاس الأصفر عبر عملية صهر النحاس مع أكسيد الزنك. وبحلول القرن الثامن عشر، بدأ الاهتمام العلمي يتزايد بأكسيد الزنك كمادة صبغية ببيضاء كبديل لصبغة الرصاص الأبيض السامة في الدهانات^[63]. مع بداية القرن العشرين وبداية ثورة أشباه النواقل في الخمسينيات تحول الاهتمام العلمي بأكسيد الزنك من مجرد صبغة أو مادة دوائية إلى مادة إلكترونية استراتيجية وبدأت الدراسات المكثفة حول خواصه كشبه ناقل^[40]. وفي النصف الثاني من القرن العشرين توسعت الدراسات لتشمل الخصائص الفيزيائية لأكسيد الزنك حيث أصبحت هذه المادة محورا أساسيا في تطبيقات الإلكترونيات الضوئية نظرا لامتلاكها طاقة ارتباط إكسيتونية عالية وفجوة حزمة مباشرة^[42]. يعد أكسيد الزنك نادرا في حالته الحرة الصافية في الطبيعة ويسمى الزنكيت (Zincite)^[44]، وهو معدن نادر يتواجد غالبا بلون برتقالي أو أحمر داكن بسبب احتواء شبكته البلورية على شوائب من المنغنيز وعناصر أخرى كما موضح في الشكل (7.I) (a) و (b) و (c)^[46]. فهو لا يوجد في الطبيعة كأكسيد بل يتواجد بشكل أساسي على شكل خامات كبريتيدية مثل كبريتيد الزنك (ZnS) أو كربوناتية مثل (ZnCO₃) وبالتالي فإن أكسيد الزنك المستخدم في الصناعة والبحث العلمي لا يستخرج مباشرة من الطبيعة بل يصنع كيميائيا^[42] كما موضح في الشكل (8.I).



الشكل (7-I): أكسيد الزنك الخام الموجود في الطبيعة^[46]



الشكل (8-I): مسحوق أكسيد الزنك (ZnO).

4-6-I تعريف أكسيد الزنك

صيعته (ZnO) وهو مركبا كيميائيا غير عضوي يقع ضمن عائلة (II-VI) من الجدول الدوري. يملك أكسيد الزنك مزايا عديدة منها: مادة غير سامة وغير قابلة للاشتعال فضلا على أنه متوفر وذو استقرار حراري وكيميائي و ميكانيكي عال^[43,44]. يتميز أكسيد الزنك بكونه مادة شبه ناقلة ذو فاصل طاقي واسع، حيث تبلغ فجوة الحزمة المباشرة حوالي 3.37 eV عند درجة حرارة الغرفة، بالإضافة إلى طاقة الارتباط الأكسيتونية العالية (60meV^[42]) يمكن تلخيص أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية في الجدول أدناه

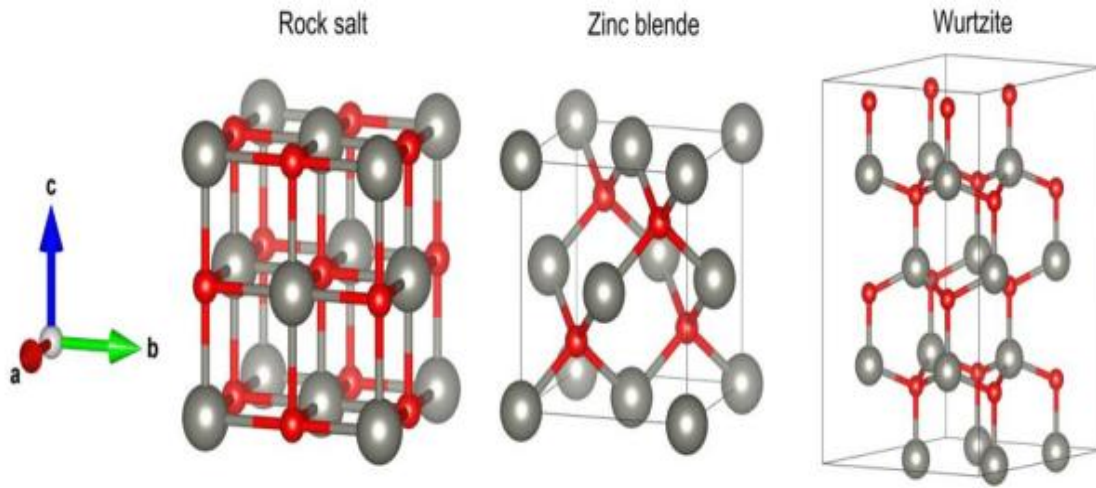
الجدول (8-I) الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك ZnO^[43,45]

رمز المجموعة الفضائية	P6 ₃ /mmc
الفاصل الطاقي	3.37 eV
الكثافة الحجمية عند T=300 K	5.606 g/cm ³
البنية البلورية	Wurtzite, Rock salt, Zinc blend
البنية المستقرة عند T=300 K	Wurtzite
نقطة الانصهار	1975°C
الكتلة المولية	81.406 g/mol
الناقلية الحرارية عند T=300 K	100 mW/cm.K
ثوابت الشبكة البلورية عند T=300 K	a=b=3.2495 Å c=5.2069 Å
ثابت العزل النسبي	8.66
قرينة الانكسار	2.0041
الذوبانية في الماء	0.0016 g/ L
طاقة الارتباط الاكسيتونية	60 meV
نصف القطر الايوني	Zn ²⁺ =0.74 Å O ²⁻ =1.38 Å
نصف القطر الذري	Zn=1.31 Å O=0.66 Å
المسافة بين Zn ²⁺ و O ²⁻	d =1.96 Å (مع المحور c) d =1.98 Å (مع المحاور الاخرى)

I-6-5 الخصائص البنيوية لأكسيد الزنك

يتبلور أكسيد الزنك (ZnO) في ثلاثة أطوار بنيوية رئيسية، وتعتمد طبيعة الطور المتبلور بشكل كبير على المعاملات التجريبية لتقنيات الترسيب^[43,45,49] كما هو موضح في الشكل (9.I)

- **طور الملح الصخري (Rock-salt, B1)** وهو بنية مكعبة مركزية الوجوه (FCC)، وتعتبر غير مستقرة في الظروف القياسية؛ حيث لا تظهر إلا عند تسليط ضغوط عالية جدا تتجاوز 10 GPa، وتمثل في ترتيبها الذري بنية نيتريد الغاليوم (GaN).
- **الطور المكعب (Cubic Zinc-blende, B3)** ويصنف كطور شبه مستقر، ويمكن الحصول عليه في المختبر عبر تقنية النمو الموجه بترسيب الأغشية على ركائز ذات نظام بلوري مكعب.
- **طور الورتزيت (Wurtzite, B4)** وهو نظام بلوري سداسي متراس، ويعد الطور الأكثر شيوعا واستقرارا في الطبيعة والظروف القياسية مقارنة بالطورين السابقين.



الشكل (9-I): أنواع هياكل التبلور لأكسيد الزنك ZnO^[50]

I-6-6 البنية البلورية السداسية المتراسة لأكسيد الزنك (Wurtzite Structure)

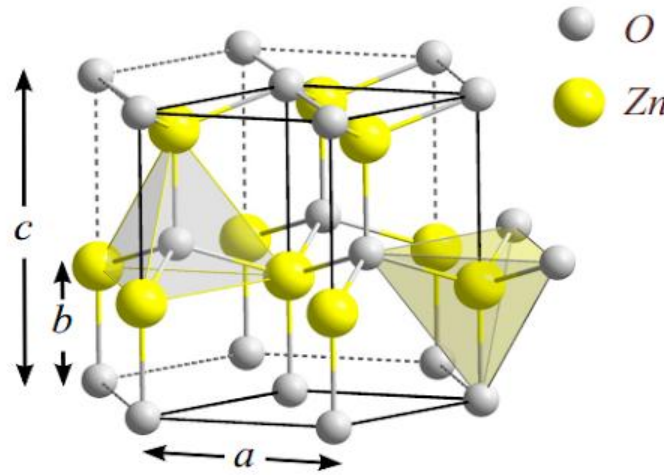
يتبلور أكسيد الزنك (ZnO) وفق البنية السداسية المتراسة (Wurtzite Hexagonal)، وهي الطور الأكثر استقرارا وديناميكية حرارية في الظروف القياسية من ضغط ودرجة حرارة. تتحدد هندسة هذه الخلية البلورية من خلال ثوابت الشبكة التالية:

- **أطوال المحاور** ($a=b=3.249 \text{ \AA}$) و ($c=5.206 \text{ \AA}$)
 - **الزوايا البلورية** ($\beta = \alpha = 90^\circ$) ($\gamma = 120^\circ$)
 - **نسبة المحاور** (c/a) تبلغ القيمة التجريبية لهذه النسبة حوالي $c/a = 1.602$ وهي قيمة تقترب من النسبة المثالية للخلية السداسية كما في البطاقة الدولية JCPDS^[49,51]
- تنشأ بنية (Wurtzite Hexagonal) من تداخل شبكتين فرعيتين من أيونات الزنك (Zn^{2+}) وأيونات الأكسجين (O^{2-})، حيث يتم التراس بالتناوب على طول المحور يتميز هذا التركيب بـ:

يحيط بكل أيون زنك أربعة أيونات أكسجين توجد على رؤوس رباعي سطوح (Tetrahedron)، والعكس صحيح، مما يمنح البلورة ثباتاً هيكلياً عالياً. كما موضح في الشكل (10.I). يؤدي هذا التناسق رباعي السطوح إلى تكوين بنية غير متناظرة مركزياً (Non-centrosymmetric)، مما يمنح المادة خاصية التناظر القطبي على طول المحور السداسي، وهو المسؤول عن الخصائص الكهرضغطية الفريدة لأكسيد الزنك. تتوزع الأيونات داخل وحدة الخلية في المواقع الإحداثية التالية [52]:

أيونات الزنك (Zn^{+2}) تشغل المواقع (0,0,3/2) (2/3,1/3,7/8)

أيونات الأكسجين (O^{-2}) تشغل المواقع (0,0,0) (2/3,1/3,1/2)



الشكل (10-I): البنية البلورية السداسية المتراسة لأكسيد الزنك (ZnO) [52].

7-6-I الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك (ZnO)

يصنف أكسيد الزنك (ZnO) كشبه موصل من النمط (n-type) ومن الجدير بالذكر أن الحصول على النوع (p-type) لهذا المركب. يتميز ZnO بطاقة ارتباط إكسيتونية عالية جداً تصل إلى 60meV عند درجة حرارة الغرفة مما يجعله مادة واعدة في تطبيقات الإلكترونيات الضوئية. تظهر الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك ناقلية كهربائية عالية تتجاوز ($< 5.103 S.cm^{-1}$)، ويرجع هذا السلوك إلى وجود العيوب الذاتية في البنية البلورية [53]. ويمكن تصنيف هذه العيوب التي تنشأ نتيجة ظروف النمو والتحضير والمعالجة الحرارية إلى ثلاثة أنماط:

- **عيوب خطية:** مثل الانخلاعات وحدود الحبيبات الفرعية.
- **عيوب نقطية:** مثل الشواغر والذرات البينية.
- **عيوب مستوية:** مثل حدود الحبيبات.

تلعب العيوب النقطية والشوائب الأصلية دوراً محورياً في تعزيز الناقلية الكهربائية؛ إذ تؤدي إلى استحداث مستويات طاقة منفصلة (حالات محلية) داخل الفجوة الممنوعة. وتعزى الطبيعة (n-type) لأكسيد الزنك بشكل أساسي إلى وجود شواغر الأكسجين وذرات الزنك البينية [54] ويلخص الجدول أدناه أهم الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك.

الجدول (9-I) الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك عند 300k [55]

طبيعة الفاصل الطاقى الممنوع	مباشرة
عرض الفاصل الطاقى الممنوع	3.4eV
عرض الفاصل الطاقى الممنوع عند 300 كلفن	3.4 ± 0.02 (eV)
نوع التوصيل	p و n
الكتلة الفعالة للإلكترونات	$0.28 m_0$
الكتلة الفعالة للثقوب	$0.6 m_0$
السرعة الحرارية للإلكترونات	$2.2 \times 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
السرعة الحرارية للثقوب	$1.5 \times 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
الكثافة عند B_c	$3.71 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
الكثافة عند B_v	$1.16 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
المقاومية القصوى	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
المقاومية الدنيا	$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

8-6-I الخصائص البصرية لأكسيد الزنك (ZnO)

يعد (ZnO) مادة شفافة بطبيعتها حيث تبلغ قيمة معامل الانكسار 2.0 في حالته الصلبة. أما عند تحضيره على شكل أغشية رقيقة فإنه يبدي نفاذية وشفافية عالية في نطاق الموجات المرئية وتحت الحمراء القريبة، بمعامل انكسار يتراوح بين 1.9 و 2.2 [55]. تتميز الأغشية بمعامل امتصاص عال يتجاوز $\alpha=104 \text{ cm}^{-1}$ ، مع نفاذية بصرية تتخطى 80% في المجال المرئي، تقع حافة الامتصاص عند طول موجي يقارب 375 nm [33,55]. تخضع هذه الخصائص لتأثير العوامل التجريبية بشكل مباشر مثل تقنية الترسيب المتبعة، المعالجة الحرارية المطبقة، إضافة إلى نوع وتركيز المواد المضافة. تتباين الخصائص الضوئية لأغشية (ZnO) بشكل ملحوظ بناءً على تقنية الترسيب المتبعة حيث تؤدي إلى تفاوت في الخصائص والضوئية لا سيما سماكة الغشاء، النفاذية، قيمة الفاصل الطاقى كما موضح في الجدول (10-I) أدناه.

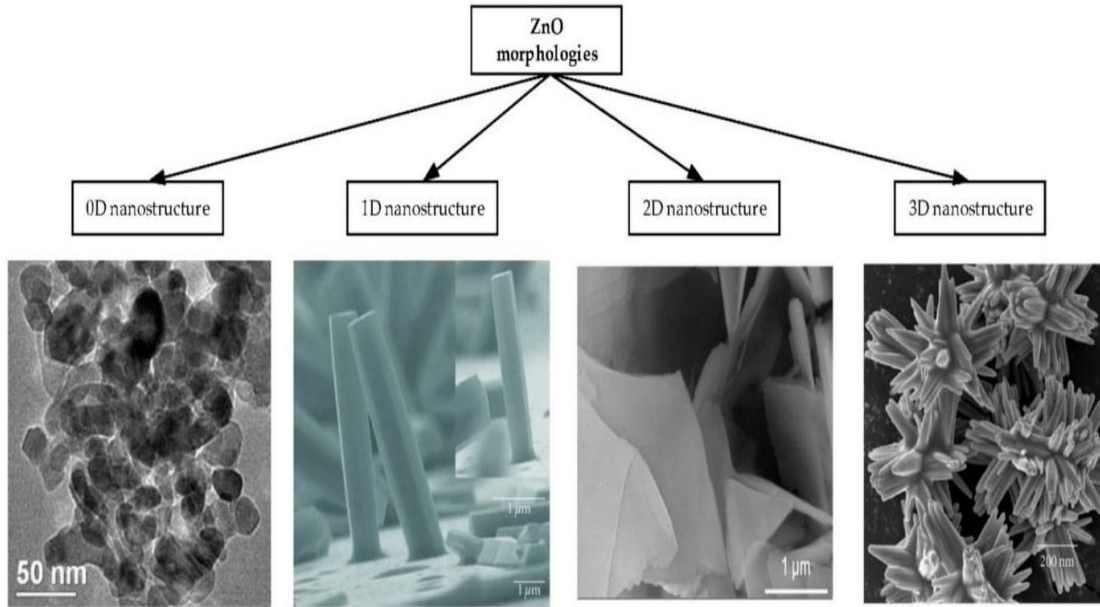
الجدول (10-I) الخصائص الضوئية لأكسيد ZnO لبعض تقنيات الترسيب [33]

تقنية الترسيب	d(nm)	N	T (%)	E_g (eV)
الترسيب المحاليل الغروية (Sol- gel)	129.3	2.27	90 %	-
الترديد بترددات الراديوية (RFS)	494	1.85	85 %	3.29
الترديد المهبطي (DCS)	94—181	2.06—2.14	70-80%	3.29—3.32
الرش بالانحلال الحراري (SP)	100—300	1.6—2.2	—	—
الطلاء الدوراني (SC)	100—300	-	90-98%	3.21—3.31
الترسيب بالليزر النبضي (PLD)	370	—	70%	3.23

9-6-I الخصائص المورفولوجية لـ (ZnO)

تعتمد الخصائص الفيزيوكيميائية لأكسيد الزنك (ZnO) بشكل جوهري على بنيته المورفولوجية التي تخضع بدورها للتحكم عبر الظروف التجريبية المتبعة أثناء عملية الترسيب، لا سيما درجة حرارة الركيزة ودرجة حموضة الوسط (pH) للمحلول. وتتنوع الأشكال البنيوية لأكسيد الزنك لتغطي كافة الأبعاد الفراغية حيث تصنف هذه الهياكل النانوية وفقا للشكل (11.I) إلى أربعة أنماط رئيسية [58,59].

- هياكل صفرية الأبعاد 0D وتتمثل في الجسيمات النانوية.
- هياكل أحادية البعد 1D وتشمل الأسلاك النانوية، والحلقات النانوية والحلزونيات النانوية والمشط النانوي .
- هياكل ثنائية البعد 2D وتضم الصفائح النانوية والأغشية الرقيقة .
- هياكل ثلاثية الأبعاد 3D وتتضمن الزهور النانوية، القواقع النانوية، الحبيبات الكروية النانوية.



الشكل (11-I): (0D) جسيمات نانوية - (1D) قضبان نانوية - (2D) صفائح نانوية - (3D) الزهور النانوية [60]

10-6-I تطبيقات أكسيد الزنك (ZnO)

يكتسب (ZnO) مكانة متميزة في الأوساط العلمية والصناعية نظرا لخصائصه الفريدة التي تشمل الاستقرار الكيميائي والحراري، الوفرة الطبيعية، السمية المنخفضة، بالإضافة إلى كفاءته الاقتصادية العالية. وقد ساهمت هذه الخصائص في توسيع نطاق استخدامه ليشمل العديد من الميادين التقنية، الطبية، والبيئية [60].

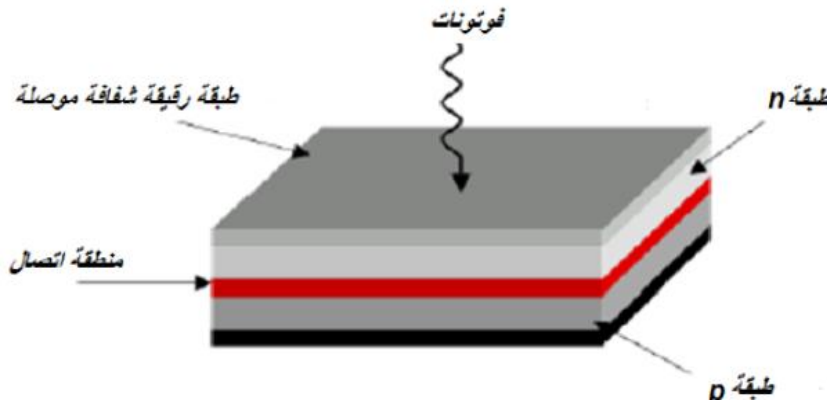
1-10-6-I تطبيقات أكسيد الزنك على شكل مسحوق

- **الصناعات الكيميائية:** تستخدم مساحيق ZnO في صناعة المطاط (الإطارات والكابلات) والأصباغ والطلاء، حيث يعمل كمحفز ومعزز للخصائص الميكانيكية والفيزيائية للمواد [60].

- **التطبيقات الحيوية:** أثبتت الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك (ZnO:Al) كفاءة عالية كعامل مضاد للبكتيريا (خاصة المكورات العنقودية)، مما يجعله بديلاً حيويًا ممتازًا للفضة في طلاء المواد البوليمرية الطبية، وذلك بفضل توافقه الحيوي العالي مع الأنسجة البشرية وعدم سميته [60]

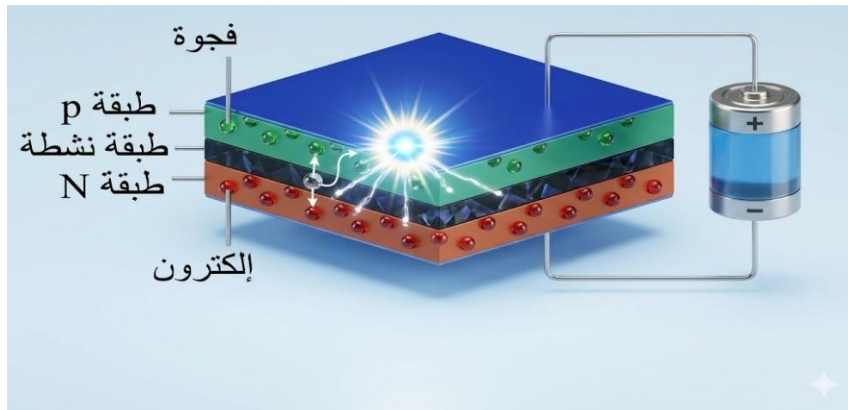
I-6-10-2 تطبيقات أكسيد الزنك على شكل رقائق

الخلايا الشمسية : تعد الخلايا الشمسية أنظمة تعتمد على مواد شبه موصلة قادرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية بفعل التأثير الكهروضوئي. وعند استخدام أكسيد الزنك في صورة أغشية رقيقة من النوع n، يمكن توسيع السطح الفعال وتحسين التفاعل مع الضوء، الأمر الذي يساهم في رفع كفاءة الخلية الشمسية وتحسين مردودها [61] كما هو موضح في الشكل التالي :



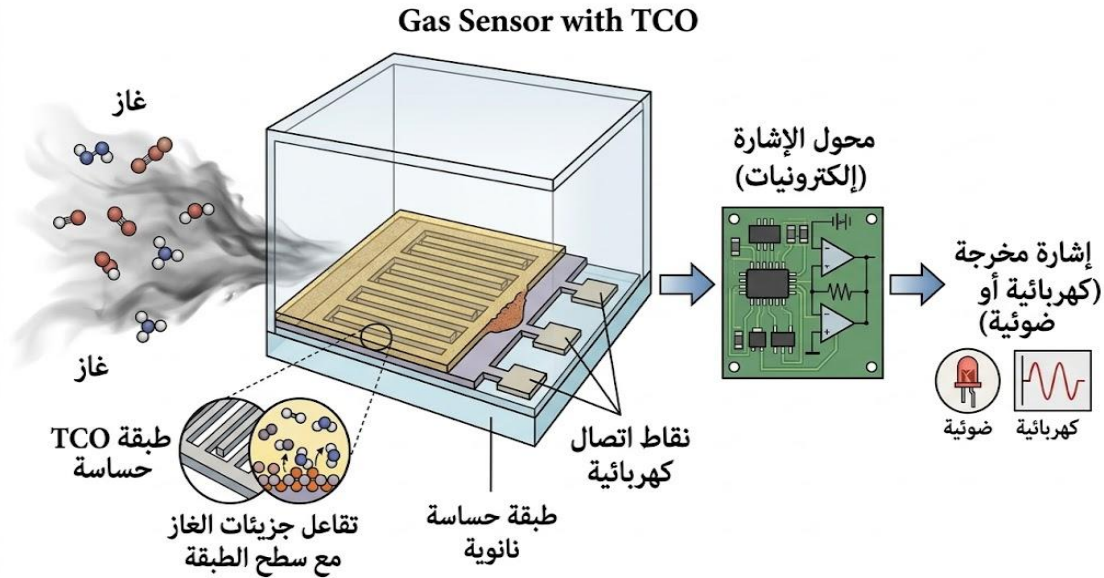
الشكل (I-12): الهيكل الأساسي للخلية الشمسية

الصمامات الباعثة للضوء : تعرف الصمامات الباعثة للضوء باسم LED وهي عناصر تحول الطاقة الكهربائية مباشرة إلى ضوء. ويستخدم أكسيد الزنك في هذا المجال خصوصاً في البنى المرتبطة بالإصدار الأزرق، بسبب خصائصه الإلكترونية والضوئية المناسبة، إضافة إلى طاقة الإثارة المرتفعة 60meV التي يتمتع بها [62]. يعتمد مبدأ عمل هذا النوع من العناصر على انتقال الإلكترونات من طبقة n والفجوات من طبقة p إلى المنطقة النشطة، حيث تتحد هذه الحوامل وينتج عنها انبعاث ضوئي كما بالشكل التالي :



الشكل (I-13): رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من أنصاف النواقل.

حساسات الغاز: تعتبر حساسات الغاز من التطبيقات المهمة لأكسيد الزنك، إذ تعتمد على تفاعل الغاز مع السطح الحساس للمادة شبه الموصلة. وعند امتصاص الجزيئات الغازية على السطح تحدث تفاعلات تؤدي إلى تغير في المقاومة الكهربائية أو في بعض الخصائص الضوئية^[61,60] وهو ما يسمح بالكشف عن نوع الغاز أو تركيزه. تستخدم هذه الحساسات في رصد عدد من الغازات المهمة، مثل أول أكسيد الكربون وبعض الغازات السامة الأخرى، بفضل الحساسية العالية التي توفرها البنى المعتمدة على أكسيد الزنك^[59] موضحة في الشكل التالي :



الشكل (14-I): حساسات الغاز ب tco

الخلاصة

تناول هذا الفصل مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة مع عرض أبرز خصائصها البنيوية والكهربائية والضوئية، ثم خصص التركيز على أكسيد الزنك لما يملكه من أهمية علمية وتكنولوجية كبيرة. وقد أظهرت الدراسة أن هذه المادة تجمع بين خصائص فيزيائية وكهربائية وضوئية مميزة، الأمر الذي يفسر تنوع استخداماتها واتساع الآفاق المستقبلية لتطويرها وتحسين أدائها في تطبيقات متعددة ويندرج أكسيد الزنك في عالم الأغشية الرقيقة سيتم التطرق له في الفصل الثاني .

المراجع

- [1] Allag, A. (2018). *Optimization of elaboration conditions of tin oxide SnO₂ thin films* [Doctoral dissertation, Université de Biskra]. Dspace University of Biskra.
- [2] Bhushan, B. (Ed.). (2014). *Handbook of nanomaterials properties*. Springer.
- [3] Caglar, M., Caglar, Y., & Ilcan, S. (2009). Structural and optical properties of ZnO films deposited by spray pyrolysis method. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1–2), 637–641. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.109>
- [4] Callister Jr, W. D., & Rethwisch, D. G. (2020). *Materials science and engineering: An introduction* (10th ed.). John Wiley & Sons.
- [5] Calnan, S., & Tiwari, A. N. (2010). High awake transparent conducting oxide (TCO) films for solar cell applications. *Thin Solid Films*, 518(7), 1839–1849.
- [6] Chopra, K. L., Major, S., & Pandya, D. K. (1983). Transparent conductors—A status review. *Thin Solid Films*, 102(1), 1–46.
- [7] Elangovan, E., Ramamurthi, K., & Sanjeeviraja, C. (2005). A study on low cost-high conducting fluorine and antimony doped tin oxide thin films. *Applied Surface Science*, 249(1–4), 183–196.
- [8] Ellmer, K. (2001). Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: Relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(21), 3097–3108.
- [9] Ellmer, K. (2012). Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics*, 6(12), 809–817.
- [10] Exarhos, G. J., & Zhou, X. D. (2007). Discovery-based design of transparent conducting oxide films. *Thin Solid Films*, 515(18), 7025–7052.
- [11] Fox, M. (2010). *Optical properties of solids* (2nd ed.). Oxford University Press.
- [12] Gharbi, B. (2022). *Elaboration et caractérisation de films minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO)* [Thèse de doctorat, Université de Ouargla]. Dspace University of Ouargla.
- [13] Ghorannevis, Z., Akbarnejad, E., & Elahi, A. S. (2015). Effect of substrate temperature on structural, morphological and optical properties of deposited Al/ZnO films. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 9(1), 33–38.
- [14] Ginley, D. S., & Perkins, J. D. (2010). Transparent conductors. In D. S. Ginley, H. Hosono, & D. C. Paine (Eds.), *Handbook of transparent conductors* (pp. 1–25). Springer.
- [15] Ginley, D. S., & Perkins, J. D. (Eds.). (2011). *Handbook of transparent conductors*. Springer.
- [16] Gordon, R. G. (2000). Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, 25(8), 52–57.
- [17] Gondoni, P. (2014). *Nanostructured transparent conducting oxides for advanced photovoltaic applications* [Doctoral dissertation, Politecnico di Milano]. Politecnico di Milano Research Repository.
- [18] Granqvist, C. G. (2007). Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(17), 1529–1598.
- [19] Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (2012). *Chemistry of the elements* (2nd ed.). Elsevier.
- [20] Hadjadj, A., Boufelfel, A., & Souahlia, S. (2023). Recent advances in functional transparent semiconductor films and coatings. *Coatings*, 13(2), 307.
- [21] Han, Y., & Printed Group. (2023). Solution-processable zinc oxide for printed photovoltaics: Progress, challenges, and prospect. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 4(10), 2300041.

- [22] Haynes, W. M. (Ed.). (2016). *CRC handbook of chemistry and physics* (97th ed.). CRC Press.
- [23] Hosono, H. (2006). Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application. *Thin Solid Films*, 515(15), 6000–6014. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.125>
- [24] Hu, L., Zhang, H., & Peng, M. (2020). Design strategy for p-type transparent conducting oxides. *Journal of Applied Physics*, 128(14), 140902.
- [25] Ibach, H., & Lüth, H. (2009). *Solid-state physics: An introduction to principles of materials science* (4th ed.). Springer.
- [26] Jayathilake, D. S. Y., & Kapaklis, V. (2018). Overview on transparent conducting oxides and the art of low-cost doped ZnO systems. *SF Journal of Material and Chemical Engineering*, 1(1), 1003.
- [27] Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics* (8th ed.). John Wiley & Sons.
- [28] Klingshirn, C. (2007). ZnO: Material, physics and applications. *ChemPhysChem*, 8(6), 782–803.
- [29] Li, H., & Zhang, Y. (2015). First-principles study of p-type conductivity of N-Al/Ga/In codoped ZnO. *Physica Scripta*, 90(2), 025801.
- [30] Look, D. C. (2001). Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering: B*, 80(1–3), 383–387.
- [31] Minami, T. (2005). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4), S35–S44.
- [32] Moezzi, A., McDonagh, A. M., & Cortie, M. B. (2012). Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 1–22.
- [33] Munir, T., Shah, M., & Iqbal, J. (2018). First principles study of structural and electronic properties of Ti doped ZnO. *Journal of Ovonic Research*, 14(5), 333–337.
- [34] Neamen, D. A. (2012). *Semiconductor physics and devices: Basic principles* (4th ed.). McGraw-Hill.
- [35] Norton, D. P. (2004). ZnO: Growth, doping & processing. *Materials Today*, 7(6), 34–40.
- [36] Nowak, J. W., & Smet, K. (2007). Formation of large synthetic zincite (ZnO) crystals during production of zinc white. *Journal of Gemmology*, 30(5–6), 257–264.
- [37] Palik, E. D. (Ed.). (1998). *Handbook of optical constants of solids* (Vol. 3). Academic Press.
- [38] Pankove, J. I. (1975). *Optical processes in semiconductors*. Dover Publications.
- [39] Pierret, R. F. (1996). *Semiconductor device fundamentals*. Addison-Wesley.
- [40] Porter, F. (1991). *Zinc handbook: Properties, processing, and use in design*. CRC Press.
- [41] Raha, S., & Ahmaruzzaman, M. (2022). ZnO nanostructured materials and their potential applications: Progress, challenges and perspectives. *Nanoscale Advances*, 4(8), 1868–1925.
- [42] Ravi, H., & Geetha, R. (2022). A review on defect related emissions in un-doped ZnO nanostructures. *Materials Today: Proceedingsexport*, 48(5), 1320–1324.
- [43] Shaba, E. Y., Jacob, J. O., Asuku, S. A., & Suleiman, M. (2021). A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment. *Applied Water Science*, 11(2), 48.
- [44] Sharma, S., Vyas, S., Periasamy, C., & Chakrovorty, P. (2018). Alternative transparent conducting electrode materials for flexible optoelectronic devices. *Opto-Electronics Review*, 26(3), 223–235.
- [45] Stadler, A. (2012). Transparent conducting oxides: An overview. *Materials*, 5(4), 661–683.

- [46] Streetman, B. G., & Banerjee, S. K. (2016). *Solid state electronic devices* (7th ed.). Pearson.
- [47] Swallow, J. E. N. (2019). *Physics of existing and novel transparent conducting oxide semiconductors* [Doctoral dissertation, University of Liverpool]. University of Liverpool Repository.
- [48] Sze, S. M., Lee, M. K., & Kuo, C. C. (2012). *Semiconductor devices: Physics and technology* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- [49] Tauc, J. (Ed.). (1974). *Amorphous and liquid semiconductors*. Plenum Press.
- [50] Toubane, M. (2019). *Etude des propriétés physiques des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées par la méthode sol-gel* [Thèse de doctorat, Université de Boumerdes]. Dspace University of Boumerdes.
- [51] Wager, J. F., Keszler, D. A., & Presley, R. E. (2008). *Transparent electronics*. Springer.
- [52] Wen, H., Zhang, Y., & Liu, X. (2024). Advancements in transparent conductive oxides for photoelectrochemical applications. *Nanomaterials*, 14(7), 591.
- [53] Wooten, F. (2013). *Optical properties of solids*. Academic Press.
- [54] Ynineb, F. (2015). *Etude et réalisation de structures à base d'oxyde de zinc* [Thèse de doctorat, Université de Constantine 1]. Archivage Numérique Université Constantine.
- [55] Yu, P. Y., & Cardona, M. (2010). *Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties* (4th ed.). Springer.
- [56] Zhan, J., & Zhang, L. (2015). Hydrothermal synthesis and growth mechanisms of different ZnO nanostructures and their gas-sensing properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(11), 8821–8829.
- [57] Zhang, L., Zhou, Y., & Guo, L. (2016). Correlated metals as transparent conductors. *Nature Materials*, 15(2), 204–210.

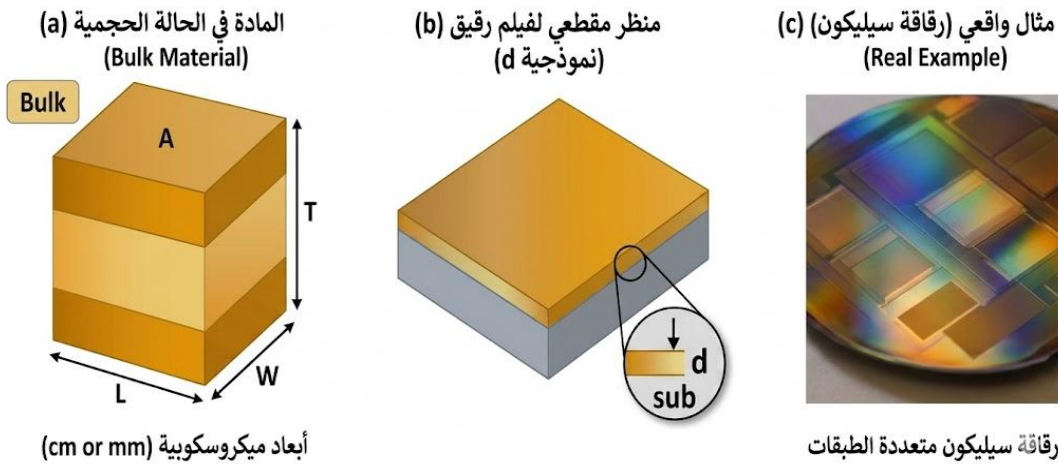
الفصل الثاني: الأغشية الرقيقة وطرائق الترسيب والتوصيف

تمهيد

يتناول هذا الفصل محورين أساسيين ومتكاملين في دراسة الأغشية الرقيقة: الأول طرق تحضير هذه المواد (الترسيب) والثاني معرفة أداء و جودة هذه الأغشية من خلال تقنيات التحليل و التوصيف حيث تم تقديم صورة دقيقة وشاملة تبدأ من خطوات ومبادئ التحضير العملي للأغشية الرقيقة وصولاً إلى التحليل الدقيق لخصائصها البنيوية والضوئية مما يساعد في تقييم أداء هذه الأغشية وتطويرها لتناسب التطبيقات التقنية المستهدفة.

1-II الأغشية الرقيقة (Thin Films)

يستخدم هذا المصطلح لوصف طبقة واحدة أو عدة طبقات من ذرات أو أيونات أو جزيئات المادة التي يتراوح سمكها من أجزاء من النانومتر (nm) وصولاً إلى ميكرومتر واحد (μm)^[1] الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة الحجمية والأغشية الرقيقة يكمن في السمك، ففي المواد الصلبة الحجمية يهمل دور السطوح ولكن في الأغشية الرقيقة يكون العكس هو الصحيح. فالمادة في الحالة الحجمية (Bulk) تتميز في هذه الحالة بأن جميع أبعادها (الطول، العرض، والارتفاع والسمك) كبيرة جداً مقارنة بالمقياس الذري أو النانوي وتكون خصائصها الفيزيائية ثابتة، حيث يتم قياس الأبعاد عادة (mm) أو (cm) والسمك (d) يكون كبير وواضح للعين المجردة. في حالة الأغشية الرقيقة المادة يتراوح سمكها من أجزاء من النانومتر إلى عدة ميكرومترات، حيث يمثل (d) السمك بينما يكون الطول (L) والعرض (w) أبعاداً كبيرة لذلك يهمل السمك في التحليل الهندسي ونعبر عن هذا بالعلاقة التالية [2,1] ($d \ll L, W$) ، مما تجعل المادة تبدو كسطح ثنائي الأبعاد كما يوضحه الشكل (1.II)، حيث يكسب هذا السمك المتناهي في الصغر وارتفاع نسبة مساحة السطح إلى الحجم الأغشية الرقيقة خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة ومتميزة تختلف كلياً عن خصائص نفس المادة في حالتها الكتلية الطبيعية [3].



الشكل (1-II): يوضح (a) المادة في حالتها الحجمية (b): غشاء رقيق (c): (تجاري)^[2]

من الخصائص الأساسية للأغشية الرقيقة كذلك تنوع البنية البلورية حيث يعتمد الترتيب الذري والتركيب البلوري لهذه الأغشية على تقنية التحضير وظروف الترسيب المتبعة، وبناء عليه يمكن أن تتشكل في هيئة أغشية عشوائية (غير متبلورة)، أو متعددة البلورات، أو أحادية البلورة كما هو موضح في الشكل (2.II). إن الأغشية الرقيقة هشة جداً وسهلة الكسر نظراً لسمكها المتناهي لذا يجب ترسيبها دائماً على

مادة صلبة داعمة تعرف بالركيزة مثل الزجاج أو السيليكون أو المعدن [4,3]. علما أن طبيعة هذه الركيزة لها تأثير كبير على الخصائص البنيوية والمورفولوجية للأغشية المحضرة لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار طبيعة الركيزة أثناء تحضيرها للغشاء المرسب عليه [5,3].



الشكل (II-2): البنية البلورية للأغشية الرقيقة المترسبة

II-2 آلية التشكل والميكانيكا المجهرية لنمو الأغشية

تعتمد آلية التشكل بشكل أساسي على نقل جسيمات المادة المكونة للغشاء (سواء كانت ذرات، جزيئات، أو أيونات) عبر وسط ناقل لتتكثف وتستقر على سطح صلب داعم يعرف بالركيزة، حيث تتضمن أي عملية ترسيب بغض النظر عن التقنية المستخدمة ثلاث خطوات أساسية [6,7]:

1- توليد الجسيمات:

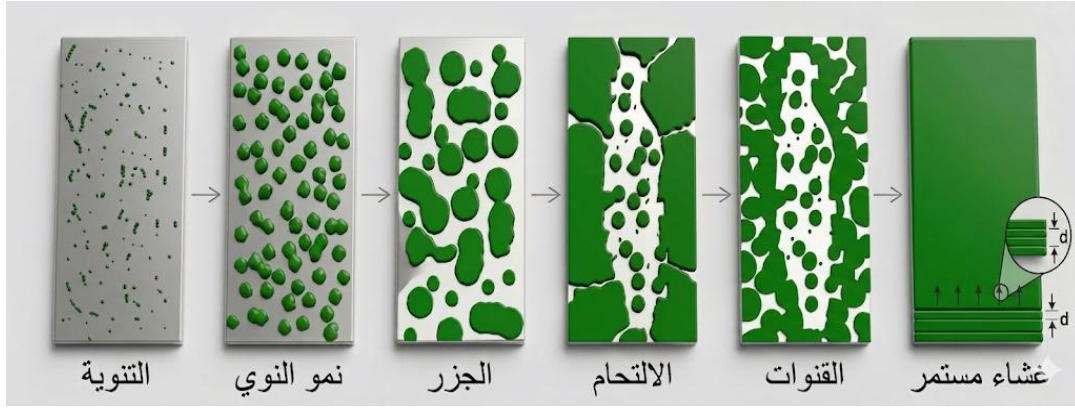
تحويل المادة المراد عمل الغشاء منها إلى الحالة الغازية، البخارية، أو الأيونية.

2- نقل الجسيمات:

انتقال هذه الأنواع من المصدر إلى الركيزة خلال وسط معين (مثل الفراغ العالي، أو غاز، أو سائل).

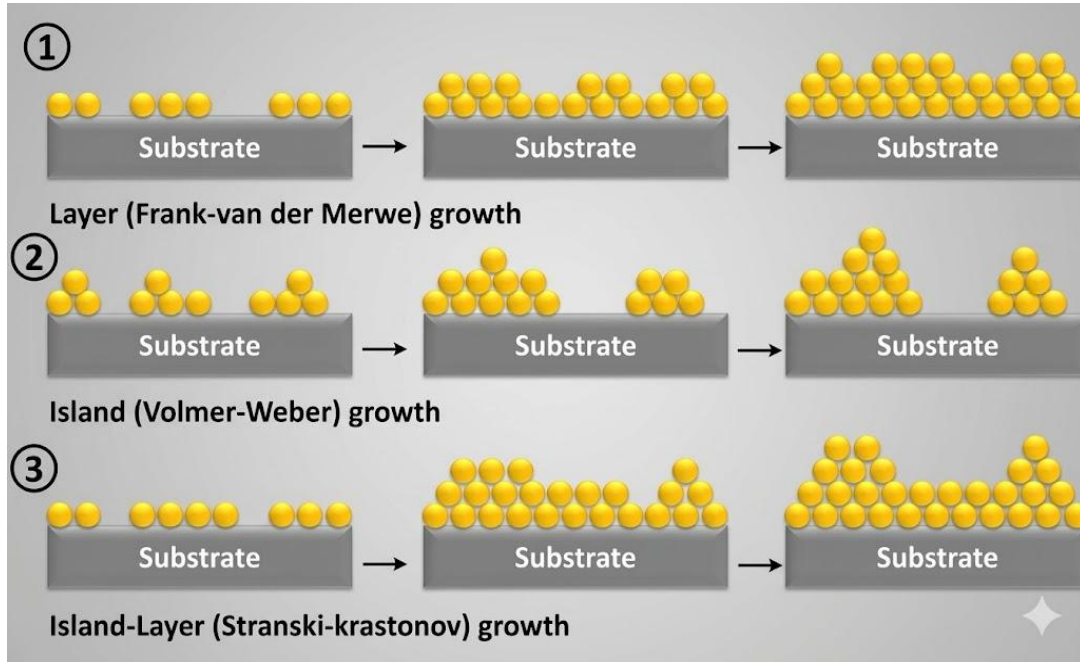
3- التكثيف والنمو:

تكثف الجسيمات على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو من خلال تفاعل كيميائي لتشكيل طبقة صلبة. تمر هذه العملية الأخيرة بعدة مراحل كما يوضحه الشكل (II.3)، بمجرد وصول الجسيمات إلى سطح الركيزة تمر عملية الترسيب بعدة مراحل ديناميكية دقيقة لتشكيل الغشاء تتجسد عملية تكوين الغشاء الرقيق في ثلاث مراحل متداخلة حركيا :



الشكل (3-II): رسم تخطيطي يوضح آلية نمو الأغشية الرقيقة [3].

- **مرحلة التنوي (Nucleation Stage):** تبدأ بوصول الذرات المتبخرة إلى سطح الركيزة، حيث تشرع في الانتشار السطحي لتستقر في مواقع ذات طاقة منخفضة مما يؤدي إلى تشكّل أنوية ذرية مستقرة بمجرد تجاوزها حجما حرجا [3,8]
- **مرحلة تكون الجزر (Island Formation Phase):** مع استمرار عملية الترسيب وزيادة التصادمات الذرية تكتسب الأنوية أحجاما أكبر وتصبح أكثر استقرارا لتتحول إلى ما يعرف بالجزر. تنمو الجزر في هذه المرحلة وتتوسع مما يترك بينها مساحات وفراغات تعرف بالقنوات، وهي مرحلة انتقالية تتحدد فيها الكثافة الأولية للجزر [3,8].
- **مرحلة الالتحام والنمو المستم (Coalescence Phase):** تعد هذه المرحلة حاسمة للوصول إلى غشاء متصل حيث تتحرك الجزر الصغيرة حركة عشوائية أو تندمج مع الجزر الأكبر يؤدي هذا الالتحام إلى ملء القنوات والفراغات، ومع استمرار التلاحم تخفّي الحدود الفاصلة بين الجزر لتتشكل طبقة مستمرة تغطي سطح الركيزة تدريجيا مع ظهور الحدود الحبيبية التي تمثل مناطق التقاء الجزر المختلفة [3,8].
- تظهر النتائج التجريبية أن طبيعة التفاعل بين المادة المترسبة وسطح الركيزة (طاقة التماسك مقابل طاقة الالتصاق) تؤدي إلى ظهور ثلاثة أنماط رئيسية للنمو [9,10] هي:
- **نمط نمو (Frank-vander Merwe):** يحدث نمو طبقي مستو (2D) عندما تكون قوة الارتباط بالركيزة أقوى من الارتباط الذاتي لذرات المادة المترسبة، حيث تشكل الذرات طبقة كاملة ومتجانسة قبل أن تبدأ الطبقة الثانية بالنمو الممثلة في الشكل (4.II) - 1
- **نمط نمو (Volmer-Weber):** يسود هذا النمط عندما تكون طاقة التماسك بين ذرات المادة المترسبة أقوى من طاقتها مع سطح الركيزة، مما يؤدي إلى تشكّل جزر ثلاثية الأبعاد (3D) مباشرة على سطح والممثلة الشكل (4.II) - 2.
- **نمط نمو مختلط (Stranski-Krastanov):** نمط هجين حيث يبدأ النمو بشكل طبقي لعدد محدود من الطبقات الذرية يليه تشكّل جزر ثلاثية الأبعاد فوقها، وذلك نتيجة لتراكم الإجهادات الشبكية الناجمة عن عدم التطابق بين شبكة المادة المترسبة والركيزة والممثلة في الشكل (4.II) - 3



الشكل (4-II): أنماط النمو للأغشية الرقيقة [10] .

3-II طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة

تنقسم طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة بشكل أساسي إلى ثلاث فئات كبرى كما موضح في الشكل (II-5) الموالي الذي يلخص طرق الترسيب للأغشية الرقيقة ، ويعتمد اختيار أي منها على الموازنة الدقيقة بين الجودة البنيوية المطلوبة والتكلفة الاقتصادية وطبيعة التطبيق التكنولوجي المستهدف.

1.3.II الترسيب الفيزيائي للبخر (PVD) تعتمد هذه الطريقة على تحويل المادة الصلبة إلى

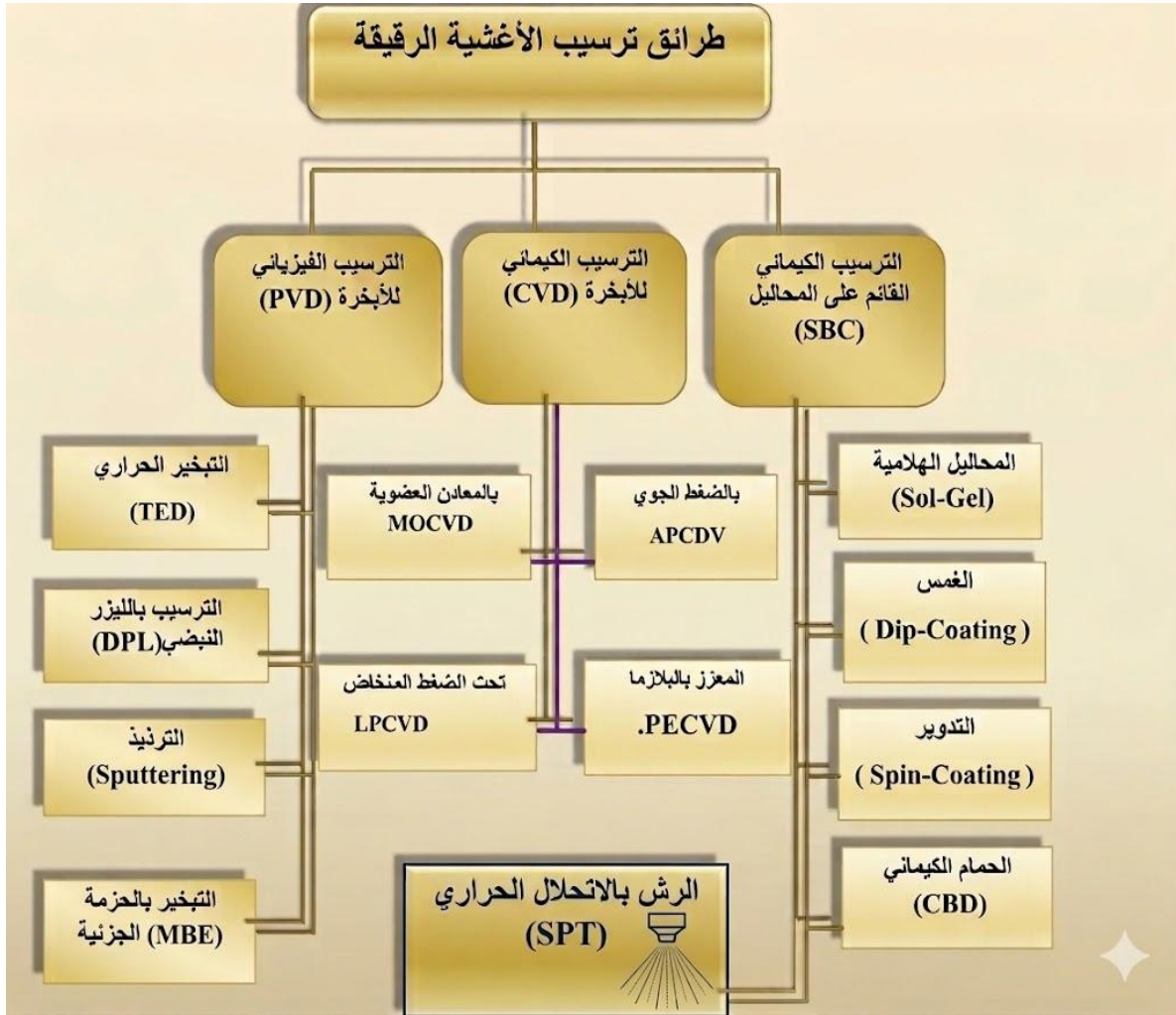
بخار بوسائل فيزيائية (مثل الحرارة أو القذف الأيوني) ثم تكثيفها على الركيزة. مثل : التبخير الحراري [11]

2.3.II الترسيب الكيميائي للبخر (CVD) تعتمد على حدوث تفاعلات كيميائية بين غازات

في بيئة محكمة، مما يؤدي إلى ترسب طبقة صلبة على سطح الركيزة. من مميزاتها تعطي تجانسا ممتازا [12,11]

3.3.II الترسيب الكيميائي القائم بالمحاليل (SBC) وهي الطرق "الرطبة" التي استحدثت

كبديل منخفض التكلفة، حيث يتم غمر الركيزة في محلول كيميائي أو رشه عليها. مثل: الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) ، والتحلل الحراري بالرش (Spray Pyrolysis) والطلاء الدوراني [12,13].



الشكل (II-5): طرق ترسيب الأغشية الرقيقة^[11]

سننتقل في بحثنا إلى تقنية الرش بالانحلال الحراري وتصنف تقنية (SPT) كطريقة كيميائية لتحضير المواد والمنتجات النهائية. يعود هذا التصنيف إلى أن العملية تعتمد بشكل أساسي على تفاعلات كيميائية مثل التحلل أو الأكسدة التي تحدث للمحلول "السلائف" (Precursors) عند تعرضه للحرارة العالية فوق سطح الركيزة مما يؤدي لتكون مادة صلبة جديدة تختلف كيميائياً عن المادة السائلة.

II-4 الرش بالانحلال الحراري (SPT)

تعتبر تقنية (SPT) إحدى الطرق الكيميائية وأكثرها مرونة في تحضير الأغشية الرقيقة يعود الظهور الأول لهذه التقنية كعملية صناعية وتقنية إلى منتصف الستينيات من القرن العشرين^[14] حيث وضع العالمين "Skarman" و "Chamberlin" عام 1966م اللبنة الأولى لاستخدامها وذلك بترسيب أغشية كبريتيد الكاديوم (CdS) على ركائز زجاجية ساخنة لغرض تطبيقات الخلايا الشمسية^[15]. مع نهاية عقد التسعينيات اكتسبت التقنية زخماً كبيراً حيث تم ترسيب أنواع متعددة من أكاسيد المعادن والمواد نصف ناقلة متجاوزة بذلك الحاجة إلى أنظمة التفريغ (Vacuum) المعقدة^[16] شهدت التقنية تطوراً بفضل إدخال أنظمة الرش فوق الصوتية والكهربائية مما مكّن الباحثين من التحكم في الخصائص المورفولوجية والتركيبية للمواد المنتجة^[17] و بالتالي أصبحت تقنية SPT من الخيارات الأساسية لإنتاج الأغشية الرقيقة لأجل تطبيقات متعددة^[18]. تعتمد هذه التقنية على رش محلول يحتوي على أملاح معدنية قابلة للذوبان على ركائز ساخنة لتتشكل طبقة صلبة ومستقرة^[19].

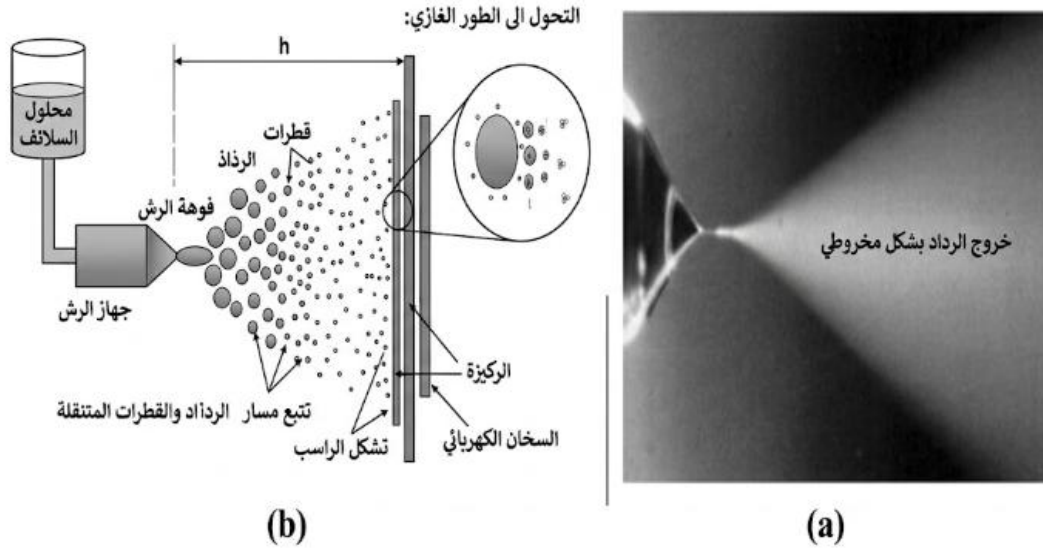
أثبتت التقنية قدرتها على إنتاج أغشية ذات خصائص إلكترونية وبصرية فائقة فعلى سبيل المثال يمكن لهذه التقنية تحقيق موصلية كهربائية تصل إلى 10^3 S/cm في أغشية أكسيد الزنك (ZnO) مع إمكانية تحسين شفافيته لتصل إلى نطاق (85-95%)، مما يجعلها المادة المثالية لتطبيقات (TCO) [18]. كما مكن التطور في هذه التقنية من تحضير أغشية مطعمة ومختلطة بسهولة بالغة، مثل $(\text{SnO}_2:\text{F})$ و $(\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn})$ [19]. هناك العديد من المزايا والخصائص التي تجعل هذه التقنية (SPT) مفضلة صناعيا وبحثيا نعددها في ما يلي [23،22،21]:

- تكلفة منخفضة، تركيب تجريبي بسيط، وصيانة محدودة للمعدات.
- العمل في الظروف الجوية الاعتيادية دون الحاجة لنظام فراغ.
- إمكانية تحضير أغشية متعددة الطبقات، والتحكم الدقيق في السمك والكثافة، مع الحصول على التصاق جيد للغشاء بالركيزة.
- توفر أغشية مقاومة للظروف البيئية القاسية (الرطوبة والحرارة) مع استقرارية في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن.
- لا تستهلك طاقة كبيرة مقارنة بتقنيات الترسيب الفيزيائي بالتبخير.
- بالرغم من هذه المزايا إلا أن هذه التقنية لا زالت بها عيوب نذكر منها:
- تتطلب جهدا ووقتا كبيرا في ضبط معاملات الترسيب للحصول على أغشية متجانسة.
- وصعوبة تكرار التجربة والحصول على نفس النتائج الدقيقة في كل مرة.
- تقتصر المواد المستخدمة على تلك القابلة للذوبان في الماء أو المذيبات المحددة.

II-4-1 مراحل الرش بالانحلال الحراري (SPT)

تبدأ من تحضير المحلول وتنتهي بتشكيل الغشاء الرقيق تتضمن تقنية (SPT) رش محلول السلائف على شكل قطيرات ميكرونية دقيقة باتجاه ركيزة ساخنة، حيث تتتابع وتتزامن جملة من العمليات الفيزيوكيميائية المعقدة مما يؤدي إلى تكوين ونمو الأغشية الرقيقة على السطح وتتم العملية وفق ثلاث مراحل [24].

- **تحضير المحلول:** يعد تحضير المحلول الخطوة الأولى والأهم حيث يتم اختيار المذيب بناء على خصائصه الفيزيائية مع مراعاة قابلية ذوبان المادة المراد ترسيبها (السلائف). عادة ما يستخدم الماء المقطر أو الكحول أو مزيج منهما [25].
- **توليد الرذاذ (Atomization)** ويتم بثلاث طرق أولا بتقنية الرش بالموجات فوق الصوتية و تقنية الرش الكهروستاتيكي و الرش بالهواء المضغوط [26،27،28].
- **الرش بالهواء المضغوط (Air Spray):** تعتمد منظومة الرش بالهواء المضغوط على تحويل المحلول السائل إلى قطرات دقيقة جدا تعرف بـ الرذاذ " (Aerosol) " ذلك باستخدام فوهة الرش، هندسيا يتخذ هذا الرذاذ شكل مخروط ينطلق رأسه من فتحة الفوهة ويتوسع تدريجيا باتجاه الركيزة كما الشكل (6.II) (a). إن التحكم في خصائص هذا الرذاذ عاملا حاسما في جودة الغشاء الرقيق النهائي إذ تعتمد هذه الخصائص بشكل مباشر على عدة معاملات. تتباين أحجام القطيرات المتنقلة نحو سطح الركيزة نتيجة تعرضها لتدرجات حرارية مختلفة أثناء رحلتها كما يوضحه الشكل (6.II) (b) وعند وصولها واصطدامها بسطح الركيزة تنتشر القطرات لتشكيل طبقة مما يمهّد لبدء مراحل التحلل الحراري وتكون الغشاء.

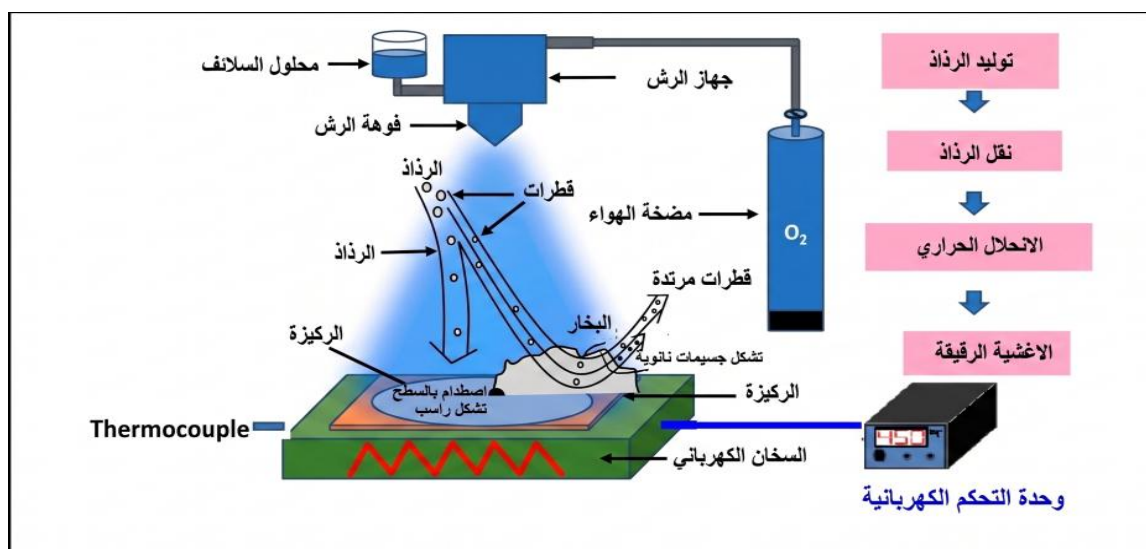


الشكل (6-II): (a) شكل الرذاذ من فوهة الرش، (b) التدرج الحراري للرذاذ^[26]

- **نقل الرذاذ:** يتم نقل الرذاذ الناتج عبر تيار هوائي (ناقل) باتجاه الركيزة الساخنة، خلال هذه الرحلة يحدث تبخر جزئي أو كلي للمذيب قبل وصول القطرات إلى سطح الركيزة، اعتماداً على المسافة ودرجة الحرارة المحيطة، حيث تأخذ القطرة الشكل الكروي عند خروجها من فوهة الرش^[31].
- **عمليات الترسيب:** تتمثل في اصطدام قطرات الرذاذ بالسطح الساخن للركيزة، حيث يتبخر المذيب وتخضع المادة الأولية لعملية تحلل حراري تؤدي إلى تشكل الغشاء^[24]. يتم تسخين الركيزة مسبقاً ضمن نطاق حراري يتراوح بين 200°C و 600°C لضمان تفكيك المركبات الكيميائية وتكوين الغشاء. في حالة (ZnO) تتراوح درجة الحرارة النموذجية بين 300°C و 450°C ^[33,32] ويرجع سبب اختيار هذا النطاق إلى طبيعة التحولات البنيوية والفيزيائية أثناء نمو الغشاء، والتي يمكن تقسيم تأثيرها إلى ثلاثة مجالات حيث تميل الأغشية إلى الحالة غير المتبلورة عند أقل من 300°C درجة مئوية، بينما تزداد التبلورية بشكل ملحوظ عند تجاوز هذا الحد وتأخذ شكل جسيمات نانوية عند درجات أكبر من 450°C ^[34,33]، في كثير من الأحيان تجرى عمليات معالجة حرارية لتحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأغشية المنتجة^[36,35,30,27].

II-4-2 مبدأ عمل تقنية الرش بالانحلال الحراري (SPT)

تعتمد تقنية (SPT) على تفتيت محلول يحتوي على أملاح معدنية (السلانف) إلى رذاذ دقيق باستخدام غاز خامل مثل N_2 ثم ترسيبه على سطح ركيزة مسخنة لدرجة حرارة كافية لإحداث التحلل الحراري وتكوين الغشاء الرقيق^[30]. من بين أكثر الصعوبات لهذه التقنية هو التحكم الدقيق في زمن ومكان تبخر القطرات؛ إذ يؤدي التبخر البطيء إلى تشكل رواسب جافة، بينما يؤدي التبخر المبكر إلى تكون جسيمات نانوية مشتتة. ويمكن تلخيص مبدأ العمل في ثلاث مراحل رئيسية^[31,29,28] كما موضحة في الشكل التالي:

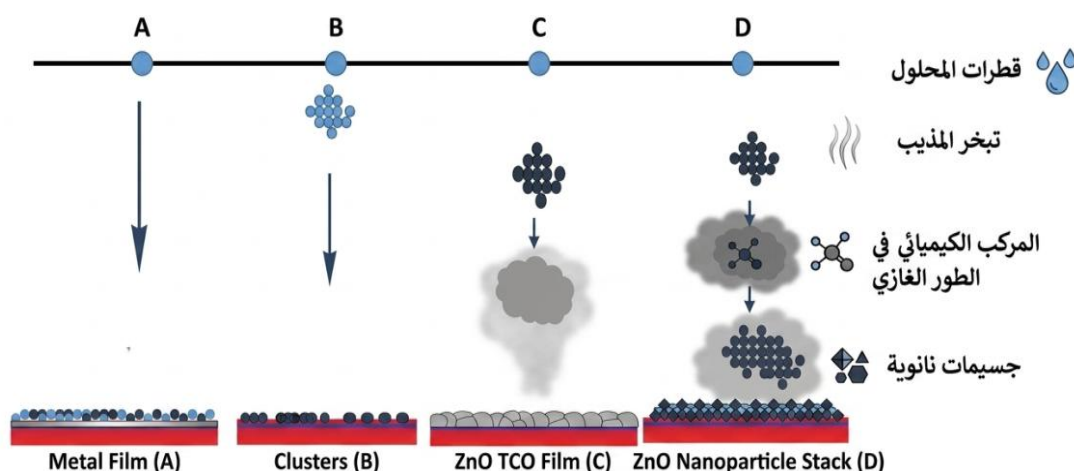


الشكل (II-7): مبدأ عملية ترسيب الرذاذ المتنقل [35:29]

- **ترذيذ المحلول:** يتم تقطيع المحلول إلى قطرات دقيقة وناعمة باستخدام جهاز الرش [37:28]
- **نقل الرذاذ:** يعمل الغاز الحامل على توجيه الرذاذ نحو الركيزة الساخنة. خلال هذه المرحلة، تتعرض القطرات المتنقلة لعدة قوى فيزيائية مما يؤدي إلى تبخر المذيب جزئياً [35:29].
- **التحلل الحراري والترسيب:** تعد هذه المرحلة الأكثر حساسية لضمان الحصول على غشاء عالي الجودة بسمك أقل من $1\mu m$ عند اقتراب القطرات من الركيزة تحدث تفاعلات متزامنة تعتمد بشكل أساسي على درجة حرارة الركيزة [25].

II-4-3 آليات الترسيب وتفاعلات القطرة المتنقلة

تختلف طبيعة الغشاء المتكون بناء على حالة القطرة عند وصولها للسطح، وتصنف الآليات إلى أربع مسارات كما هي موضحة في الشكل ادناه (II.8) [25]:

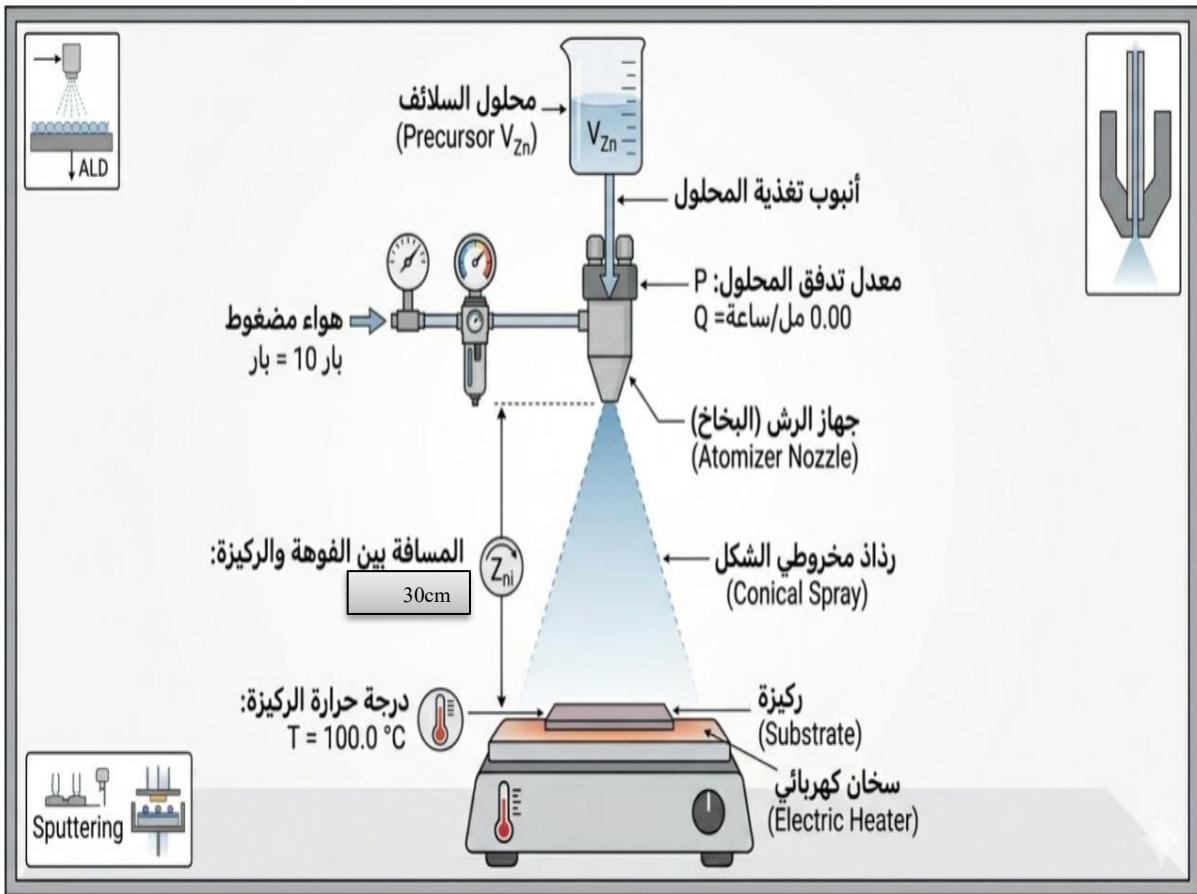


الشكل (II-8): المسارات المحتملة للقطرة المتنقلة عند تزايد درجة الحرارة T [25]

- الآلية (A) عند درجة حرارة منخفضة: تصل القطرات سائلة إلى السطح وبسبب نقص الطاقة الحرارية اللازمة للتبخر الفوري يتبخر المذيب ببطء ويتحلل الملح تاركا بقايا صلبة (حلقات ملحجية جافة) مما ينتج أغشية خشنة، مسامية ومعرضة للتشقق.
- الآلية (B) عند درجة حرارة منخفضة إلى متوسطة: يتبخر جزء كبير من المذيب قبل الاصطدام. تتحلل الرواسب على السطح وتخضع لتفاعلات كيميائية لتشكل طبقة صلبة.
- الآلية (C) نظام الترسيب البخاري (الآلية المثالية): يحدث تبخر كامل للمذيب قبل وصول القطرات للسطح وتصل المادة في الطور البخاري. هذا المسار هو الأمثل لإنتاج أغشية كثيفة، متجانسة، ذات التصاق ممتاز.
- الآلية (D) عند درجة حرارة مرتفعة جدا: يتبخر المذيب والمذاب فور خروج الرذاذ من الفوهة. يحدث تفاعل الترسيب في الطور الغازي قبل الوصول للركيزة، مما يؤدي إلى ترسيب جسيمات نانوية صلبة بدلا من الغشاء وينتج عن ذلك أغشية هشة، مسامية، ذات التصاق منخفض.

II-4-4 مكونات منظومة الرش (SPT)

تتكون منظومة الرش بالانحلال الحراري من عدة وحدات وظيفية متكاملة. تتألف المنظومة بشكل أساسي من: جهاز الرش (Atomizer)، مضخة الهواء المضغوط (Compressed Air Pump)، والسخان الكهربائي (Heater)، بالإضافة إلى وحدة تثبيت الركيزة ومحلول المادة الأولية (السلائف) [28، 29، 35]. كما هو ممثل في الشكل (II-9).



الشكل (II-9): مخطط مبسط لتقنية الرش بالانحلال الحراري (SPT) [24].

- **السخان الكهربائي (Heater):** يعتبر وحدة التحكم الحراري الرئيسية في المنظومة؛ حيث يتصل بوحدة تحكم إلكترونية دقيقة تسمح بضبط درجة حرارة الركيزة ومراقبتها بشكل مستمر [24].
- **مضخة الهواء (Compressed Air Pump):** تعمل مضخة الهواء كعنصر ضاغط يوفر تيارا مستمرا من الهواء المضغوط داخل جهاز الرش. يتم توجيه الهواء عبر أنبوب شعري متصل بفتحة خاصة في جهاز الرش، مما يساهم في دفع المحلول وتوجيهه نحو الركيزة و التحكم في سرعة تدفق الرذاذ حيث تستخدم وحدة "منظم الضغط" للتحكم الدقيق في ضغط الهواء.
- **جهاز الرش (Atomizer):** يمثل جهاز الرش "القلب النابض" للمنظومة، حيث تكمن وظيفته في تحويل المحلول السائل إلى رذاذ ناعم عبر تقنية التفتيت.

II-5 المعاملات المؤثرة على الخواص الأغشية الرقيقة

- تحدد الجودة للأغشية الرقيقة وخصائصها الفيزيائية والكيميائية (مثل السماكة، التجانس، البنية البلورية) على مجموعة من المتغيرات المحورية أثناء عملية التحضير ومن أبرزها [24، 26]:
- **درجة حرارة الركيزة (Ts):** تعد من أهم العوامل حيث تضمن درجة الحرارة المثالية تبخرا سريعا ومنظما للمذيب فور وصول القطيرات إلى السطح فيتشكل غشاء متجانس وذو جودة عالية.
 - **خصائص المحلول** تتأثر مورفولوجيا الغشاء وبنيته بتركيبية المحلول وتشمل [38]:
 - ✓ **تركيز المحلول (C):** الذي يتحكم في كثافة المادة المترسبة.
 - ✓ **درجة الحموضة (ph):** المؤثرة على استقرارية المحلول.
 - ✓ **طبيعة المذيب وقابلية الذوبان:** التي تحدد مدى تجانس التفاعل.
 - **طبيعة المادة الأولية للسلانف:** يختلف سلوك التفاعل الحراري وقابلية الانحلال باختلاف نوع الملح المستخدم (مثل الكلوريدات، النترات، أو الخلايا/الأسيتات)، مما يعكس على نقاوة الغشاء.
 - **المعاملات التقنية لجهاز الرش [23]:**
 - ✓ **معدل تدفق الغاز الحامل:** الذي يحدد سرعة وصول الرذاذ.
 - ✓ **المسافة بين فوهة الرش والركيزة:** تؤثر بشكل مباشر على قطر بقعة الرش وتوزع الحرارة على القطيرات قبل وصولها للسطح.
 - **زمن ومعدل الترسيب:** هما العاملان الأساسيان للتحكم في سماكة الغشاء حيث تتناسب السماكة طرديا مع زمن الترسيب في الظروف المستقرة.
 - **المعالجة الحرارية (Annealing):** عملية ما بعد الترسيب التي تهدف إلى تحسين الخصائص البلورية، تقليل الإجهادات الداخلية، التخلص من بقايا الشوائب.
 - **خصائص الركيزة:** تؤثر طبيعة السطح (زجاج، سيليكون، إلخ) وحالته الفيزيائية على قوة الالتصاق ونمو الحبيبات البلورية.
 - **عملية التطعيم:** إضافة نسب محددة من عناصر أخرى لتعديل الخصائص الكهربائية أو البصرية للأغشية بما يتناسب مع التطبيق المستهدف.
 - **نوع تقنية التحضير:** اختلاف تقنية التحضير (مثل SPT - Sol-Gel - CVD) يؤدي بالضرورة إلى اختلاف في الخصائص المجهرية والفيزيائية للمادة الناتجة.

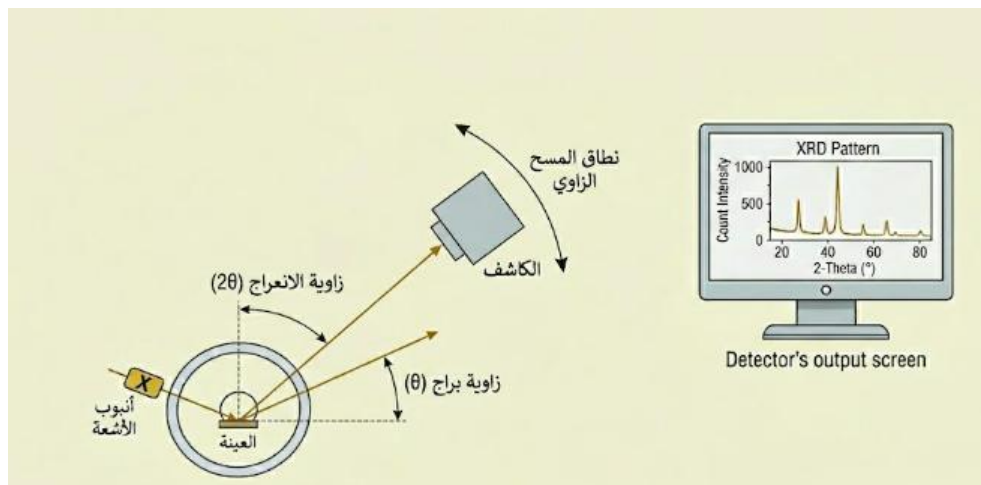
II-6 طرائق توصيف الأغشية الرقيقة

تعتبر عملية توصيف الأغشية الرقيقة مرحلة جوهرية في مجال علم المواد، حيث تتيح فهم العلاقة الوثيقة بين بنية الغشاء وخصائصه الفيزيائية، مما يحدد كفاءة أدائها في التطبيقات التقنية ويمكن تصنيف تقنيات التوصيف المعتمدة في دراستنا إلى مسارين رئيسيين: التوصيف البنيوي الذي يهدف إلى تحديد الهوية البلورية للأغشية المحضرة ومعرفة طبيعة ترتيب الذرات داخل المادة. وتعد تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) الأداة الأساسية والأكثر شيوعاً في هذا المجال^[39]. ثانياً التوصيف الضوئي والتركيبى الذي يهتم بدراسة استجابة المادة للإشعاع الكهرومغناطيسي وتعتمد هذه الدراسة على: مطيافية التحليل الطيفي (UV-Vis) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR). من خلال التكامل بين المسارين يمكن الحصول على صورة شاملة ودقيقة حول الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة، مما يمهد الطريق لتطويرها وتحسين أدائها الوظيفي^[40].

II-6-1 التوصيف البنيوي

II-6-1-1 حيود الأشعة السينية (XRD)

الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات طول موجي قصير (يتراوح بين 0.01 إلى 10 نانومتر)، حيث تقع في الطيف الكهرومغناطيسي بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة غاما. والمجال المستخدم لتوصيف المواد هو 0.05 إلى 0.25 نانومتر^[41] ومن خصائصها^[42] القدرة على النفاذ والتأين وغير مرئية بحيث لا يمكن للعين البشرية رؤيتها. يتكون جهاز إنعراج الأشعة السينية الأحادية اللون من حامل العينة المطلوب دراستها وكاشف الأشعة السينية لعد الأشعة المنعرجة ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف^[43,41]. يعتمد مبدأ هذه التقنية على انعراج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (θ) المتشكلة مع حزمة الأشعة النافذة حيث تعطي النتائج شكل مخطط انعراج يدعى (Diffractogramme) والتي تعبر عن شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (θ) وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (بطاقات A.S.T.M) يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات^[44] كما في الشكل (II-10) مخطط توضيحي لجهاز إنعراج الأشعة السينية الأحادية اللون .



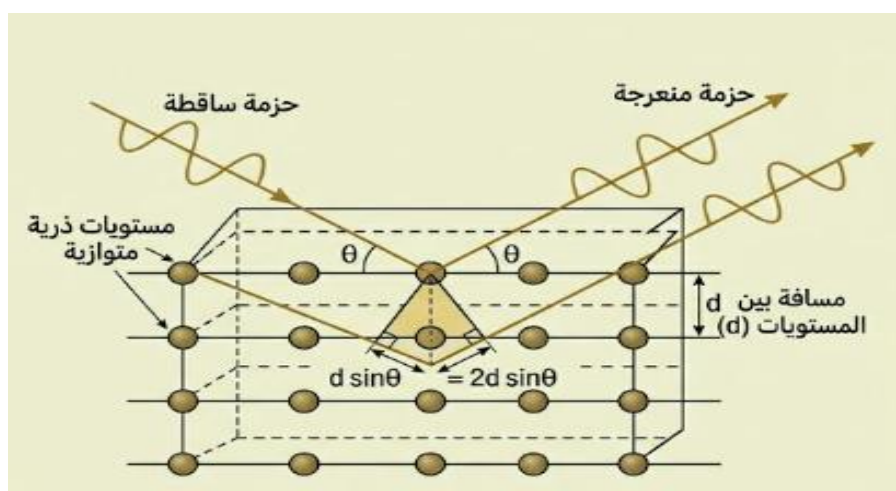
الشكل (II-10): مخطط لجهاز حيود الأشعة السينية وطريقة عمله^[25]

II-6-1-2 مبدأ حيود الأشعة السينية وقانون براغ

عند تسليط حزمة من الأشعة السينية أحادية الطول الموجي على سطح عينة متبلورة تتعرض هذه الأشعة للانعراج بزاوية براغ θ بواسطة المستويات البلورية في اتجاهات محددة وبشدة متفاوتة يحدث التداخل البناء للأشعة المنعكسة عندما تكون في نفس الطور وهو ما يعرف بقمم براغ [44]. كما في الشكل (II-11). وقد استنتج العالم براغ أن هذا التداخل يحدث فقط عندما يكون فرق المسار بين الأشعة المنعكسة مساويا لعدد صحيح من (λ) ، وتتمثل العلاقة التالية [46,3]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_B \quad (1.II)$$

n : يمثل رتبة الحيود (الانعراج) d_{hkl} : المسافة البينية بين المستويات البلورية:



الشكل (II-11): حيود الأشعة في تطبيق قانون براغ [3].

تم إجراء القياسات باستخدام جهاز (AXRD-PRO Benchtop Powder Diffraction System) الموضح في الشكل (II-12) والذي يتكون من: أنبوب توليد الأشعة بمهبط نحاسي ($K_{\alpha}Cu$) بطول موجي ($\lambda=0.154056nm$) تم توفيرها بواسطة مولد تيار جهد (40 KV-40 mA) وتسجل منحنيات الانعراج في المجال الزاوي ($20^{\circ}-80^{\circ}$).



الشكل (II-12): جهاز (XRD) المستعمل

من خلال طيف الانعراج الناتج (العلاقة بين الشدة والزاوية 2θ) ، يتم حساب المعاملات البلورية بواسطة هذه التقنية منها المسافات البينية (d_{hkl}) ، معامل التشكيل T_C ، ثوابت الشبكة، حجم الحبيبات البلورية (D) كثافة الانخلاعات (δ) ، المطاوعة (ε).

✓ **المسافات البينية (d_{hkl}):** يتم استنتاج الفراغات الفاصلة بين المستويات الذرية المكونة للشبكة. ومن خلال قيم زوايا الحيود (θ) وتطبيق قانون براغ، نحدد هذه المسافات التي تعكس الترتيب الدوري للذرات داخل الغشاء.

✓ **معامل التشكيل (T_C):** يستخدم هذا المعامل لتحديد الاتجاه التفضيلي والسائد والمفضل لنمو الحبيبات النانوية المكونة للأغشية المرسبة. يتم حسابه وفقا لمعادلة (Joseph and Manoj) [48,47] كما يلي:

$$T_C = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{M} \sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \quad (2.II)$$

$I_{(hkl)}$: الشدة المقاسة تجريبيا.
 $I_{0(hkl)}$: الشدة في البطاقة المرجعية (JCPDS)
 M : عدد القمم في نمط انعراج الأشعة السينية.

✓ **ثوابت الشبكة البلورية ($a-c$):** لتفسير الخصائص الفيزيائية للمادة لا بد من معرفة الأبعاد الشبكية التي تتميز البنية البلورية الخاصة بأي مادة حيث كل المواد التي تمتلك بنية بلورية تتميز بثابت له علاقة بالمسافة d ومعاملات ميلر. في حالة أكسيد الزنك (ZnO) ذو البنية السداسية المتراسة حيث: ($a=b$) ترتبط ثوابت الشبكة بالمسافة البينية d ومعاملات ميلر (h, k, l) وفق العلاقة التالية [30,28]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.II)$$

hkl : قرائن ميلر .

✓ **حجم الحبيبات البلورية (القَد الحبيبي D):** يسمح بتقدير "القَد الحبيبي" بالاستعانة بعرض قمم الحيود ويعبر عنه بـ علاقة شيرر (Scherrer) كما يلي [30]:

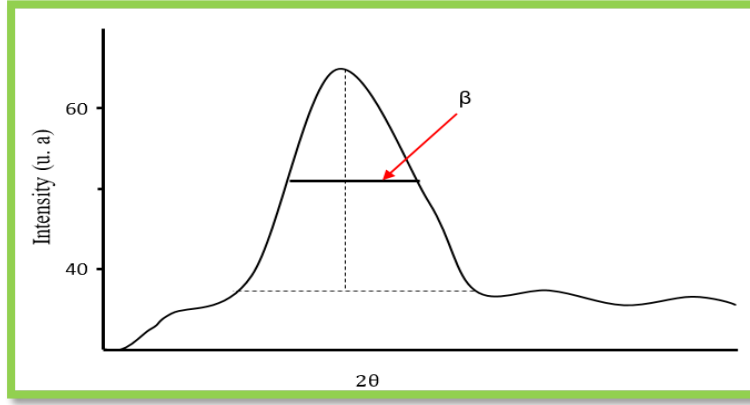
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.II)$$

K : ثابت قيمته 0.9 .

D : القَد الحبيبي ووحدته (A°) .

λ : الطول الموجي للأشعة السينية ($\lambda = 1.54056 A^\circ$).

β : قيمة العرض عند منتصف أعلى قيمة (قيمة FWHM) المحسوبة بالزاوية نصف قطرية) وتحدد وفق الطريقة المبينة في الشكل (II-13)



الشكل (II-13): طريقة تحديد منتصف أعلى القمة [50].

✓ **كثافة الانخلاعات (δ):** تمثل عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة المساحة في البلورة وهي مؤشر مباشر على جودة النماء البلوري، فكلما قلت قيمتها زادت نقاوة البلورة وقلت عيوبها وتحسب كثافة الانخلاع بإستخدام العلاقة (Williamson and Smallmans) [29]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5.II)$$

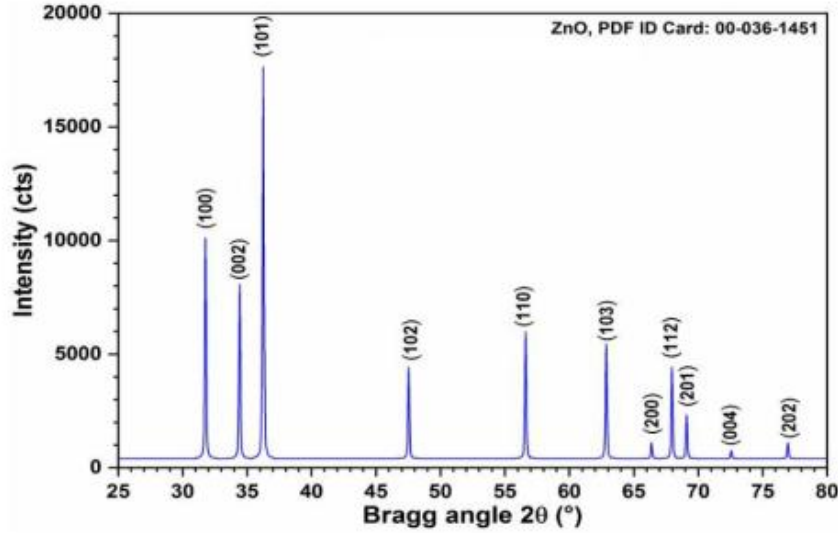
حيث :

δ: كثافة الانخلاع (Lines/nm²)

✓ **المطاوعة (ε):** يعبر عن مقدار تشوه المادة نتيجة الإجهادات الميكانيكية الداخلية ويرمز لها بـ ε وتتسبب عادة في انحراف أو إزاحة في قيم ثوابت الشبكة للتركيب السداسي المقاسة عن القيم المثالية. تعطي بالعلاقة التالية [48,51,52]:

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (6.II)$$

يتم تحديد هوية المركبات وطبيعتها للعينة المدروسة بمقارنة النتائج التجريبية المتحصل عليها من منحي طيف الانعراج مع نتائج قاعدة البيانات في البطاقة الدولية (JCPDS) مع برنامج المعالجة والتحليل HighScore Plus ver.3.0.5. يبين الشكل (II-14) طيف الانعراج لمسحوق أكسيد الزنك النقي (ZnO) وفقا لقاعدة البيانات في البطاقة JCPDS 36-1451 الذي تم الاعتماد عليه للعينات المحضرة

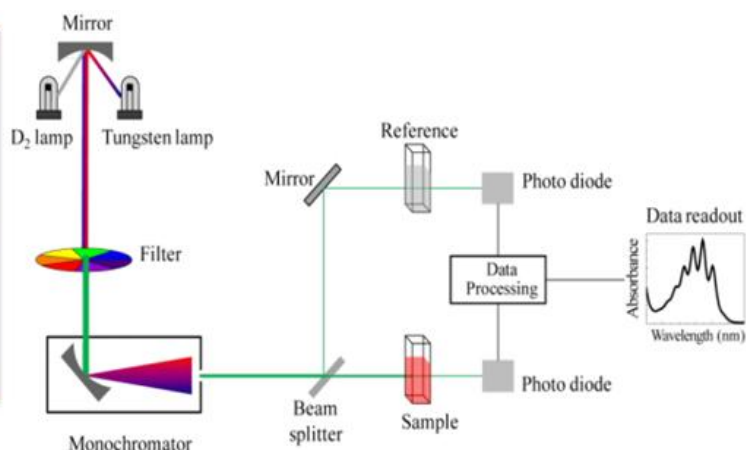


الشكل (14-II): طيف الانعراج أكسيد الزنك النقي (ZnO) النمذج من خلال البطاقة المرجعية (JCPDS 36-1451) [53]

II-6-2 التوصيف البصري (الضوئي)

II-6-2-1 التحليل الطيفي (UV-Vis)

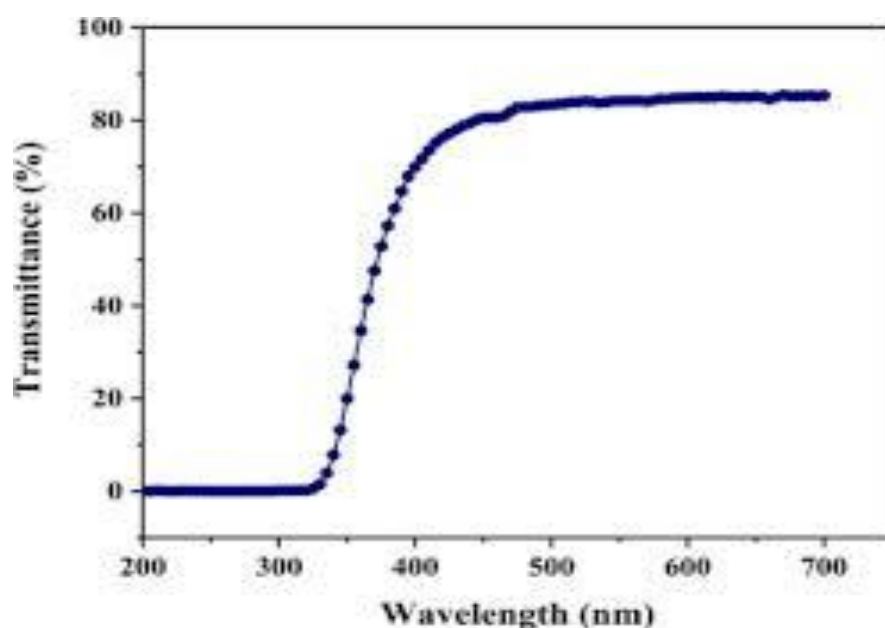
تتميز الأشعة الكهرومغناطيسية بطاقة كافية لإحداث انتقالات إلكترونية داخل ذرات وجزيئات المادة حيث تعتمد هذه التقنية على استخدام الأشعة في مجالين متصلين: الأشعة فوق البنفسجية (UV) تغطي الأطوال الموجية من (100 nm) إلى (400 nm) والأشعة المرئية تغطي الأطوال الموجية من (400 nm) إلى (800 nm). يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، حيث الشعاع الساقط يمتص جزء منه أو ينفذ عبر العينة، عندما يتم امتصاص الضوء من قبل المادة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تحدث اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى [54,40]. يوضح الشكل (17-II)(a) رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي، حيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي هذا لأجل تحديد الطول الموجي بعد معالجة الموجة بالموحد فتنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتتوجه هذه الأخيرة نحو مرآة نصف عاكسة لتتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة المدروسة والأخرى تمر عبر عينة مرجعية ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها [55]. من خلال نتائج التحليل الطيفي تمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية (T) بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث يمكن الإستعانة بهذه المنحنيات لحساب سمك الأغشية الرقيقة وكذلك الفاصل الطاقي وطاقة ذبول أورباخ. في هذه الدراسة تم استخدام جهاز من نوع (SHIMADZU UV Spectrophotometer) مكون من مصباحين (التنغستن – الديتيريوم) كما موضح في الشكل (15-II)(b) [46].



الشكل (II-15): (a) مخطط مطيافية التحليل الطيفي (b) جهاز التحليل الطيفي (UV-VTS)^[46]

1. النفاذية T:

تعد القياسات الضوئية وخاصة طيف النفاذية وسيلة فعالة لاستنتاج المعاملات الفيزيائية الأساسية للأغشية المرسبة. تعتمد هذه الدراسة على تحليل طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي (λ) كما هو موضح في الشكل (II-16)



الشكل (II-16): طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي^[37].

2. تحديد سمك الغشاء الرقيق (d)

يعد السمك عاملاً مهماً يؤثر بشكل مباشر على الخصائص الضوئية مثل الفاصل الطاقى والخصائص الكهربائية (المقاومية) ويتم تحديد قيم السمك بعدة طرائق:

- طرائق تجريبية: استخدام مقياس البروفيلومتر (Profilometer) ذو المجس الميكانيكي [56]
 - الطريقة الوزنية: الاعتماد على فرق الكتلة للركيزة قبل وبعد الترسيب.
 - الطرائق النظرية والعديدية: الاعتماد على حسابات أهداب التداخل [57,23] أو استخدام برمجيات متخصصة مثل برنامج (HebalOptic) الذي تم اعتماده في بحثنا هذا لاستخراج قيم السمك .
3. تحديد الفاصل الطاقوي E_g :

يعبر الفاصل الطاقوي عن الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل و تملك قيم مختلفة حسب نوع نصف ناقل. يتم رسم العلاقة البيانية بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون ($h\nu$) يتم مد المستقيم المماسي للمنحني الناتج ليقطع محور طاقة الفوتون وذلك عند النقطة $((\alpha h\nu)^2 = 0)$ ، هذه النقطة التي إحدثياتها ($E_g = h\nu, 0$) أي فاصلة نقطة التقاطع تمثل قيمة الفاصل الطاقوي E_g للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح [36] ويتم الأخذ على سبيل المثال كيفية تحديد الفاصل الطاقوي لأكسيد النيكل النقي كما هو موضح في الشكل (17-II) [58] يمكن حساب قيمة الفاصل الطاقوي من خلال نموذج (Tuac) [36] وفق العلاقة التالية:

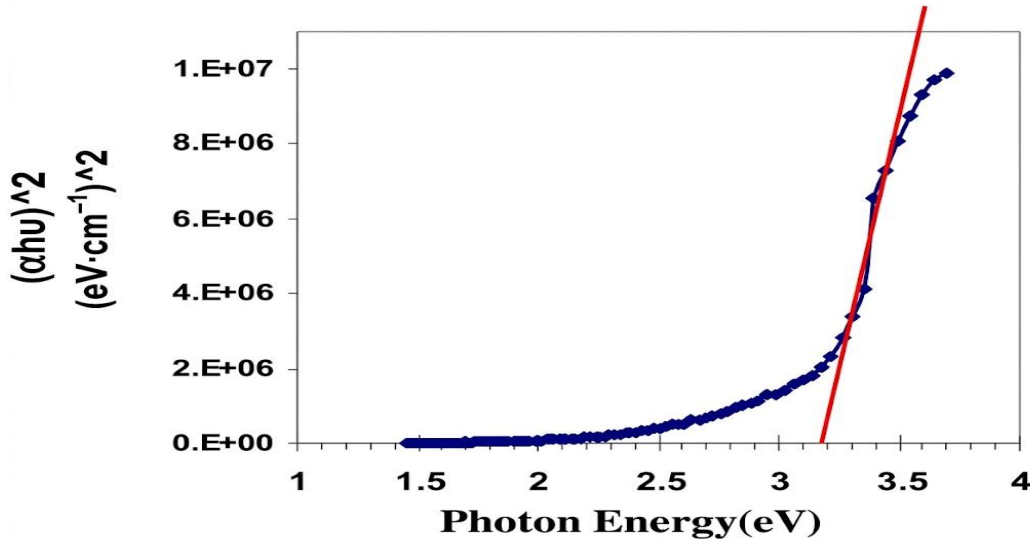
$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0(h\nu - E_g) \quad (7-II)$$

حيث :

α_0 : معامل الامتصاص والذي من اجله تكون قيمة الامتصاص دنيا .

$h\nu$: طاقة الفوتون ووحدتها (eV) .

E_g : الفاصل الطاقوي ووحدته (eV) .



الشكل (17-II): منحني يمثل تحديد الفاصل الطاقوي بطريقة (Tuac) [58].

4. تحديد طاقة أورباخ E_u

تمثل طاقة أورباخ مدى الاضطراب البنيوي وتواجد المستويات الطاقية داخل الفجوة (ذبول النطاق).

يرتبط معامل الامتصاص بطاقة أورباخ في منطقة الامتصاص الضعيف (منطقة الذيل) بالعلاقة الأسية التالية [59].

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{hv}{E_u}} \quad (8-II)$$

ولحساب قيمتها، نأخذ اللوغاريتم الطبيعي للطرفين فنحصل على العلاقة التالية :

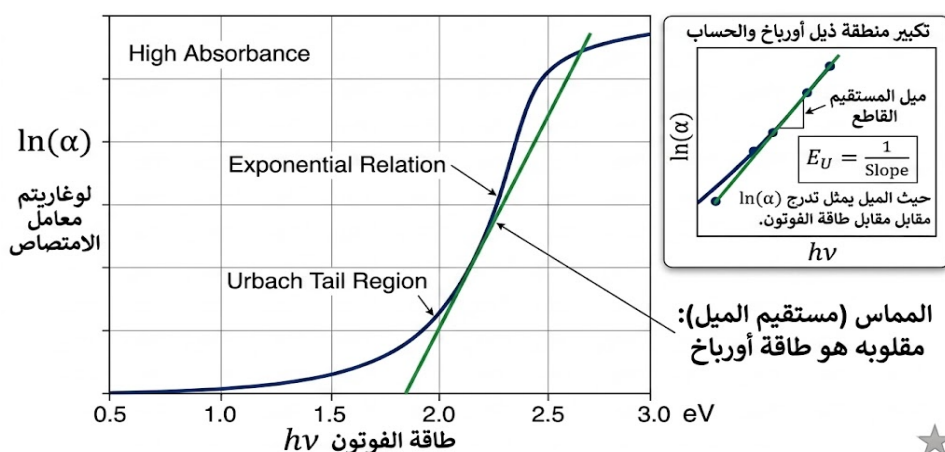
$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{hv}{E_u} \right) \quad (9-II)$$

حيث :

α_0 : ثابت.

E_u : طاقة أورباخ (eV).

ويمكن حسابها أيضا عن طريق حساب ميل المنحني $\left(\frac{1}{E_u} \right)$ الناتج. يتم حساب طاقة أورباخ بأخذ مقلوب ميل الخط المستقيم للعلاقة البيانية الخطية المرسومة بين $\ln \alpha$ و (hv) كما يوضحه الشكل (18-II) لتحديد بيانيا



الشكل (18-II): كيفية تحديد طاقة أورباخ بيانيا .

2-2-6-II مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

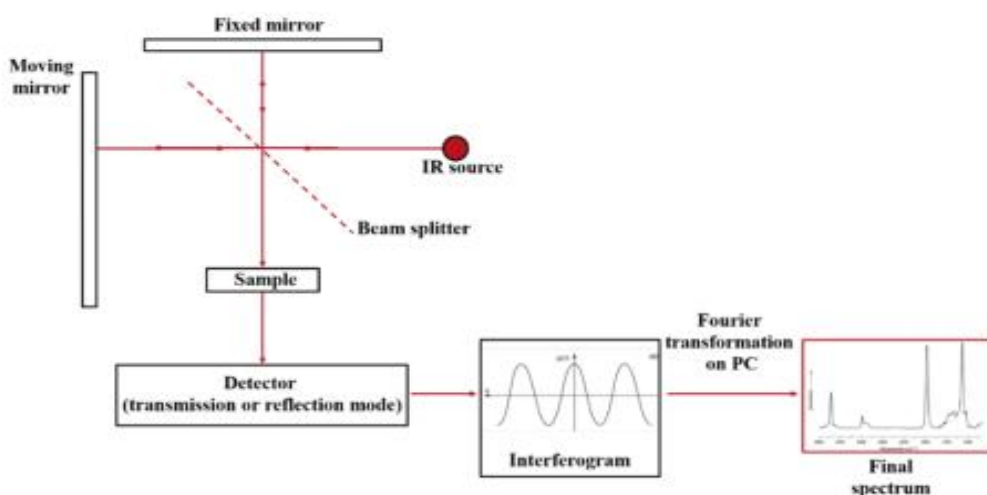
إن الأشعة تحت الحمراء هي أمواج كهرومغناطيسية وتصنف إلى ثلاث أنواع [29].

- الأشعة تحت الحمراء القريبة ($14000-4000\text{cm}^{-1}$).

- الأشعة تحت الحمراء متوسطة (4000-650 cm^{-1}) .
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة (650-20 cm^{-1}) .

حيث أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية والباحت يجد كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [60]

يعتمد مبدأ (FTIR) على امتصاص الجزيئات لأطوال موجية محددة من الأشعة تحت الحمراء تؤدي إلى تغير في "عزم ثنائي القطب" للجزيء، مما يسبب اهتزازات مثل التمدد أو الانحناء حيث كل رابطة كيميائية تمتص طاقة عند تردد محدد يشبه بصمة الإصبع، مما يسمح بتحديد المجموعات الوظيفية الموجودة في المادة ثم يستخدم تحويل فورييه لمعالجة البيانات المحصلة وتحويلها من تداخل ضوئي إلى طيف امتصاص واضح كما هو موضح في الشكل أدناه :



الشكل (19-II): مخطط عمل جهاز [8].

في هذه الدراسة تمت بجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من نوع (SHIADZU Mode Affinity 1) كما هو موضح في الشكل أدناه



الشكل (II-20): جهاز المطيافية الأشعة تحت الحمراء

الخلاصة

إن التكامل بين تقنيات الترسيب الدقيقة مثل (SPT) وأدوات التوصيف المتقدمة (XRD, UV-Vis, FTIR) يمثل المنهجية العلمية الرصينة لتطوير الأغشية الرقيقة. تتيح هذه الدراسات التحكم في الخصائص البنيوية للمواد، مما يمهد الطريق لاستخدامها في تطبيقات تقنية متطورة مثل الخلايا الشمسية والأجهزة الإلكترونية المتقدمة و ما سيعرض من نتائج للتوصيف في الفصل الأخير نتيجة لهذا التكامل.

المراجع

- [1] Als-Nielsen, J., & McMorrow, D. (2011). *Elements of modern x-ray physics* (2nd ed.). John Wiley & Sons.
- [2] Ashgriz, N. (Ed.). (2011). *Handbook of atomization and sprays: Theory and applications*. Springer Science & Business Media.
- [3] Ashok, A., Kumar, A., Bhosale, R. R., Almomani, F., Malik, S. S., Suslov, S., & Tarlochan, F. (2020). Nanostructured metal oxides synthesized via spray pyrolysis for environmental and energy applications. *Materials Today Advances*, 7, Article 100095. doi.org
- [4] Bari, R. H. (2014). Nanostructured CdO thin films for LPG and CO₂ gas sensor prepared by spray pyrolysis technique. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 37, 31-46.
- [5] Beggas, A. (2018). *Elaboration and characterization of chalcogenide thin films by chemical bath deposition technique* [Doctoral dissertation, Biskra University].
- [6] Bhat, B. A., Singh, G., & Qurashi, A. (2015). Role of substrate effects on the morphological, structural, electrical and thermo electrical properties of V₂O₅ thin films. *RSC Advances*, 5(65), 52602-52611.
- [7] Bhise, R. B., Rathod, S. P., & Jadhav, S. A. (2022). *Thin film technology and its novelties in material science*. Bhumi Publishing.
- [8] Bindu, P., & Thomas, S. (2014). Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 8(4), 123–134.
- [9] Cao, G., & Wang, Y. (2011). *Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, properties, and applications* (2nd ed.). World Scientific.
- [10] Chamberlin, R. R., & Skarman, J. S. (1966). Chemical spray deposition process for thin films. *Journal of the Electrochemical Society*, 113(1), 86–89.
- [11] Chaudhari, M. N., Patel, R. B., & Jani, H. K. (2021). Thin film deposition methods: A critical review. *International Journal of Creative Research Thoughts (IJCRT)*, 9(6), a11-a20.
- [12] Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2014). *Elements of x-ray diffraction* (3rd ed.). Pearson.
- [13] Das, R., & Sarma, B. (2014). Current applications of X-ray powder diffraction: A review. *Reviews on Advanced Materials Science*, 38(2), 95-109.
- [14] Falcony, C., García-Hipólito, M., Aguilar-Frutis, M., & Alarcón-Flores, G. (2018). Spray pyrolysis technique; High-K dielectric films and luminescent materials. *Micromachines*, 9(8), 414.
- [15] Filipovic, L., & Selberherr, S. (2013). A method for simulating spray pyrolysis deposition in the level set framework. *Engineering Letters*, 21(1), 1-8.
- [16] Filipovic, L., & Selberherr, S. (2015). Spray pyrolysis deposition for gas sensing applications. *Sensors*, 15(4), 7206-7227.
- [17] Fox, M. (2010). *Optical properties of solids* (2nd ed.). Oxford University Press.
- [18] Fujimura, N., Nishihara, T., Goto, S., Xu, J., & Ito, T. (1993). Control of preferred orientation for zinc oxide thin films. *Journal of Crystal Growth*, 130(1-2), 269–279.
- [19] Girija, K. (2009). Structural, morphological and optical studies of CdSe thin films from ammonia bath. *Chalcogenide Letters*, 6(8), 351–357.
- [20] Güneri, E. (2009). Studies on properties of sprayed SnO₂ thin films as a function of substrate-nozzle distance and substrate temperature. *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*, 3(4), 383–389.
- [21] Harrington, G. F. (2021). Back-to-basics tutorial: X-ray diffraction of thin films. *Journal of Electroceramics*, 47(4), 141–163.

- [22] Jenkins, R., & Snyder, R. L. (1996). *Introduction to X-ray powder diffractometry*. John Wiley & Sons.
- [23] Khatami, S. M. N. (2016). *Modeling and spray-pyrolysis processing of mixed metal oxide nano-composite gas sensor films* [Doctoral dissertation, University of Malaya].
- [24] Kheira, B. (2020). *Elaboration and characterization of SnO₂:In thin films deposited by spray pyrolysis technique* [Doctoral dissertation, University of Mohamed Khider - Biskra].
- [25] Korotcenkov, G. (2013). *Handbook of gas sensor materials: Properties, advantages and shortcomings of different materials* (Vol. 1). Springer Science & Business Media.
- [26] Krunks, M., & Mellikov, E. (1995). Zinc oxide thin films by spray pyrolysis method. *Thin Solid Films*, 270(1-2), 33–36.
- [27] Lüth, H. (2015). *Solid surfaces, interfaces and thin films* (6th ed.). Springer.
- [28] Messaoudi, M., Attaf, A., Serrar, H., Saidi, H., Bouhdjer, L., & Benamra, H. (2019). SnS thin films deposition by spray pyrolysis: Solvent influence. *Chalcogenide Letters*, 16(4), 157-162.
- [29] Mitzi, D. B. (Ed.). (2008). *Solution processing of inorganic materials*. John Wiley & Sons.
- [30] Moholkar, A. V. (2011). *Transparent conductors: Studies on sprayed fluorine doped tin oxide (FTO) and tin doped indium oxide (ITO) thin films*. LAMBERT Academic Publishing.
- [31] Mooney, J. B., & Radding, S. B. (1982). Spray pyrolysis processing. *Annual Review of Materials Science*, 12(1), 81–101.
- [32] Nakaruk, A. (2010). Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: Fabrication and annealing of titania thin films. *Journal of Coatings Technology and Research*, 7(5), 665-676.
- [33] Nasr, G. G., Yule, A. J., & Bending, L. (2002). *Industrial sprays and atomization: Design, analysis and applications*. Springer Science & Business Media.
- [34] Ohring, M. (2001). *Materials science of thin films* (2nd ed.). Academic Press.
- [35] Oluwatosin, O., Akinribide, O. J., & Obadele, B. A. (2019). Overview of thin film deposition techniques. *AIMS Materials Science*, 6(2), 174–199.
- [36] Patil, P. S. (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59(3), 185–198.
- [37] Perednis, D. (2003). *Thin film deposition by spray pyrolysis and the application in solid oxide fuel cells* [Doctoral dissertation, Swiss Federal Institute of Technology ETH Zurich].
- [38] Perednis, D., & Gauckler, L. J. (2005). Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14(2), 103–111.
- [39] Perednis, D., Wilhelm, O., Pratsinis, S. E., & Gauckler, L. J. (2003). Solid oxide fuel cells with YSZ films prepared using spray pyrolysis. *Electrochemical Society Proceedings*, 7, 970-975.
- [40] Sakrani, S., Wahab, Y., & Ismail, R. (2010). Studies of the self-assembled growth mechanism on nano-crystalline silicon nanodots. *Journal of Fundamental Sciences*, 6(2), 137-142.
- [41] Saleem, M., Fang, X., & Al-Ghamdi, A. A. (2012). Effect of zinc acetate concentration on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *International Journal of Physical Sciences*, 7(28), 5081-5088.
- [42] Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., & Payne, D. (Eds.). (2013). *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*. Springer.

- [43] Serrar, H., Bouhdjer, L., Attaf, A., Saidi, H., Benamra, H., & Bouhaf, K. (2019). Effect of water and methanol solvents on the properties of CuO thin films deposited by spray pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 686, 137282.
- [44] Seshan, K. (Ed.). (2018). *Handbook of thin film deposition* (4th ed.). William Andrew.
- [45] Shinde, S. S., Bhandari, P. S., Rajpure, K. Y., & Patil, P. S. (2012). Investigation of structural, optical and electrical properties of transparent conductive ZnO thin films by spray pyrolysis. *Solid State Sciences*, 14(9), 1333–1339.
- [46] Siderov, G., Peeva, L., & Mishev, G. (2013). Film thickness measurement by optical profilometer microprof® Frt. *Bulgarian Chemical Communications*, 45(B), 194–197.
- [47] Suárez, A. L. (2024). The influence of different solvents on the physical properties of ZnO thin films. *Journal of Composites Science*, 8(9), 332.
- [48] Taziwa, R., Meyer, E., & Madugu, M. (2017). Fabrication of TiO₂ nanoparticles and thin films by ultrasonic spray pyrolysis: Design and optimization. In *Pyrolysis*. IntechOpen.
- [49] Toma, F. T. Z., Rahman, M. M., & Islam, S. (2025). A review of recent advances in ZnO nanostructured thin films by various deposition techniques. *Discover Materials*, 5(1), Article 60.
- [50] Venables, J. A. (2000). *Introduction to surface and thin film processes*. Cambridge University Press.
- [51] Venkat, C., Marigo-Gomez, M., & Simon, P. (2017). *Synthesis of strongly correlated oxides and investigation of their electrical and optical properties* [Doctoral dissertation, University of Toulouse].
- [52] Wang, P., Liang, L., & Jin, F. (2017). Iridium coating: Processes, properties and application. *Johnson Matthey Technology Review*, 61(2), 93–110.
- [53] Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. (2004). *Thin film materials technology: Sputtering of compound materials*. William Andrew.
- [54] Whitehouse, D. J. (2011). *Handbook of surface and nanometrology* (2nd ed.). CRC Press.
- [55] Zavvou, Z. (2023). *Initiated chemical vapor deposition of polymer thin films for power electronics* [Doctoral dissertation, Grenoble Alpes University].

الجزء ٤ التطبيق

**الفصل الثالث: البروتوكول
التجريبي لتحضير وترسيب
أغشية (ZnO)**

تمهيد

يخصص هذا الفصل لعرض الجانب التطبيقي والعملي للبحث، حيث نركز على دراسة أغشية أكسيد الزنك (ZnO) الرقيقة المحضرة مخبرياً. يهدف هذا الجزء إلى توضيح المسار التجريبي ويمكن تلخيص محتويات هذا الفصل في النقاط التالية:

- **منظومة الترسيب (SPT):** تقديم عرض تفصيلي للمكونات الأساسية لمنظومة الرش بالانحلال الحراري المستخدمة في عملية الترسيب، وشرح آليات عملها في تحويل المحلول إلى غشاء رقيق.
- **الخطوات التجريبية والتحضير:** استعراض البروتوكول من ناحية الأدوات والتجهيزات اللازمة للمنظومة وكذلك الطرق المعتمد في تنظيف الركائز الزجاجية لضمان جودة الالتصاق، تليها كيفية تحضير المحاليل وخاصة المحلول الابتدائي بتركيزات دقيقة.
- **طرق التوصيف:**

- ✓ **التوصيف البنيوي:** ويكون بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية (XRD).
- ✓ **التوصيف البصري:** باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis).
- ✓ **التحليل الكيميائي:** ويتم بجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).

1-III ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية (SPT)

تتم عملية تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بالاعتماد على ركائز زجاجية مخبرية، وذلك باستخدام تقنية (SPT). يتلخص المسار التجريبي المعتمد في هذا البحث ضمن المخطط الموضح في الشكل أدناه، والذي يستعرض تسلسل الخطوات.



الشكل (1-III): الخطوات المتبعة في الجانب العملي .

2-III التركيب التجريبي لتقنية (SPT)

أنجز الجانب التجريبي الخاص بترسيب أغشية أكسيد الزنك (ZnO) الرقيقة في مخبر استغلال وتنمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES) بجامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي. اعتمدت عملية الترسيب على منظومة رش كيميائي على حسب الأدوات المتاحة في المخبر ، تم تعديل بعض أجزائها وتجهيزها بفضل جهود الدكتور المؤطرة "بوراس ليلي"، كما هو موضح في الشكل (2-III)

لضمان سلامة العمل التجريبي وكفاءته، وضعت المنظومة بالكامل داخل صندوق زجاجي محكم، مزود بنظام تفريغ هوائي (شفط) مخصص للتخلص من الغازات والأبخرة الناتجة عن التفاعلات الكيميائية أثناء عملية الترسيب.



الشكل (2-III): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية (SPT) .

تتألف منظومة الرش المستخدمة من خمسة أجزاء رئيسية تعمل بشكل متكامل لضمان دقة عملية الترسيب، وهي كالتالي:

- **الحامل (Support):** عبارة عن عمود تثبيت يسمح بضبط المسافة العمودية (h) بين فوهة الرش ووسط الركيزة، وهو عامل حاسم في تحديد زمن وصول القطرات ودرجة تبخر المذيب.
- **السخان الكهربائي (Heating Plate):** يعتمد على مقاومة كهربائية لتوليد الحرارة بفعل جول مغطى بقاعدة فولاذية تضمن توزيعاً حرارياً منتظماً للركائز الزجاجية الموضوعة فوقها.
- **وحدة التحكم الكهربائية (Temperature Controller):** تعمل بنظام رقمي متصل بمزدوج حراري (Thermocouple) لمراقبة درجة حرارة سطح القاعدة لحظياً، مما يضمن استقرار الظروف الحرارية أثناء الترسيب.

- **جهاز الرش (Atomizer):** هو الجزء المسؤول عن خروج المحلول الكيميائي وتحويله إلى رذاذ ناعم. يتكون من فتحتين جانبيتين واحدة للهواء المضغوط، وفتحة أخرى متصلة بخزان المحلول سعته (5mL)، بالإضافة إلى فوهة مركزية يمكن من خلالها التحكم في قطر القطرات وتدفق المحلول عبر ازرار تحكم مدمجة. كما موضح في الشكل (III.3).



الشكل (III-3): جهاز الرش

المضخة الهوائية (Air Compressor): توفر الهواء المضغوط اللازم لعملية التذرية، وهي مزودة بوحدة ترشيح لضمان خلو الهواء من الغبار أو الزيوت، مما يحافظ على نقاء الأغشية المرسبة وتجانسها.

3-III الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد الزنك (ZnO)

بهدف الحصول على أغشية رقيقة ذات جودة بنيوية عالية وخصائص بصرية وفيزيائية مستقرة، تم ضبط المعاملات التجريبية لمنظومة الترسيب وكذا مواصفات المحلول الابتدائي بناء على دراسات سابقة وتجارب متكررة مكثفة أجريت ضمن هذا النطاق البحثي.

وقد لعب هذا التحكم الدقيق في شروط الترسيب دورا جوهريا في تحسين النمو البلوري للطبقات المرسبة وضمان تجانسها. ويستعرض الجدول (1.III) القيم التجريبية المعتمدة خلال مراحل التنفيذ، بما في ذلك مجال تغيير المسافة العمودية (h) الفاصلة بين فوهة جهاز الرش وسطح الركيزة.

الجدول (1.III): القيم التقريبية المثلى للمعاملات التجريبية في تقنية (SPT).

المعاملات	القيمة التجريبية
درجة حرارة الركيزة (T)	370°C
تركيز المحلول (C)	0.1 mol/L
معدل تدفق المحلول (F)	1.5 ml/min
حجم المحلول (V)	20 ml
ضغط الهواء (P)	1bar
زمن الترسيب (t)	10-20 min
ارتفاع فوهة الرش	متغير
درجة الحموضة pH	6.5

تم وضع فوهة جهاز الرش في مواضع محددة ومنتظمة على الحامل من خلال التغيير الدقيق للمسافة العمودية الفاصلة بين سطح الركيزة وفوهة الرش. ويمثل هذا التغيير المحور الأساسي للدراسة الحالية، حيث يهدف البحث إلى استقصاء تأثير المعامل (h) على الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية الرقيقة المرسبة. وقد تم توثيق القيم المحددة لهذه المسافات والمجالات المعتمدة في الجدول (2.III).

الجدول (2.III): القيم التجريبية لارتفاع فوهة الرش.

العينة	h ₁	h ₂	h ₃	h ₄
h(cm)	15	20	25	30

III-4 خطوات العمل التجريبي

III-4-1 الأجهزة و الأدوات

لضمان دقة النتائج التجريبية والحفاظ على عينات خالية من الملوثات، تم توظيف مجموعة من المعدات والأدوات المخبرية الأساسية:

- **معدات الوقاية الشخصية:** تشمل القفازات الطبية، الكمامات، والمناديل الورقية؛ وتهدف لتوفير بيئة عمل معقمة تمنع انتقال الزيوت البشرية أو الشوائب الخارجية إلى الركائز والمحاليل.
- **الميزان الإلكتروني: (Electronic Balance)** استخدم لوزن (أسياتات الزنك) بدقة عالية تصل إلى أجزاء من الغرام لضمان ضبط التركيز المولي المطلوب.
- **الخلاط المغناطيسي: (Magnetic Stirrer)** أداة حيوية لضمان التحلل الكيميائي التام والذوبان المتجانس للمادة الصلبة في المذيب، مما يؤدي لإنتاج محلول ابتدائي مستقر.
- **أدوات القياس الحجمية:** تضم البيشر ، الأنابيب المدرجة، والحقن، بالإضافة إلى الماصات العيارية ، وهي ضرورية لقياس ونقل حجوم السوائل بدقة متناهية.
- **نظام التجفيف:** استخدم مجفف هوائي (مجفف شعر) لتجفيف الركائز الزجاجية فور انتهاء مراحل التنظيف الكيميائي لضمان عدم ترك آثار للمذيبات على السطح.

III-4-2 تهيئة القواعد الزجاجية

استخدمت في هذا العمل ركائز زجاجية من نوع [Glass slide Microscopic REF 217102] بالأبعاد أبعادها $25,4 \times 76,2 \text{ mm}^3$ الموضحة في الشكل (4-III) ويعد اختيار نوعية الركيزة عاملاً جوهرياً لضمان نجاح عملية الترسيب، حيث اعتمد الزجاج نظراً للتوافق الجيد في معاملات التمدد الحراري بينه وبين أكسيد الزنك ($\alpha_{\text{ZnO}} = 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{verre}} = 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ، مما يساهم بفعالية في تقليل الإجهادات الحرارية والضغط الداخلية في الأغشية المحضرة.

❖ بروتوكول تنظيف الركائز

تعد نظافة سطح الركيزة شرطاً أساسياً لضمان جودة الأغشية وقوة التصاقها، حيث تؤدي الملوثات إلى عيوب بنيوية في تركيب الغشاء- ولضمان أقصى درجات النقاء، خضعت الركائز لمراحل التنظيف التالية:

- **الفحص الأولي:** معاينة الشرائح بصريا لاستبعاد أي ركائز تحتوي على خدوش أو عيوب تصنيعية مرئية.
- **المعالجة الحمضية:** غمر الركائز في محلول مخفف من حمض كلور الماء (HCl) والماء المقطر (H₂O) لمدة تتراوح بين 5 إلى 10 دقائق لإزالة الأكاسيد والشوائب الكيميائية.
- **الشطف الأولي:** غسل الركائز جيدا بالماء المقطر للتخلص من بقايا الحمض والعوالق الجوية.
- **إزالة الدهون:** وضع الركائز باستخدام ملقط خاص في حمام من الأسيتون والإيثانول لمدة 5 دقائق لإذابة الزيوت والدهون السطحية.
- **التجفيف:** تشطف الركائز نهائيا بالماء المقطر، ثم تجفف بتيار من الهواء الساخن- يجب مراعاة عدم لمس الأسطح المنظفة باليد مباشرة وتناولها بالملقط فقط لتجنب إعادة تلوثها-
- **الحفظ:** تخزين الركائز المنظفة داخل حافظات محكمة الإغلاق لحمايتها من الغبار والشوائب الجوية إلى حين استخدامها في عملية الترسيب.



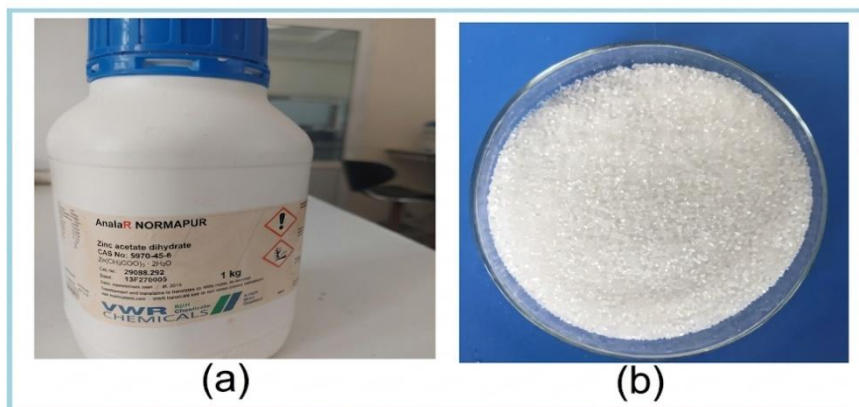
الشكل (III-4): الركائز الزجاجية المستخدمة

III-4-3 تحضير المحاليل الكيميائية

لتحضير المحاليل الابتدائية اللازمة لترسيب أغشية أكسيد الزنك (ZnO) بطريقة الرش بالانحلال الحراري، تم استخدام مجموعة من المواد الكيميائية ذات نقاوة مخبرية عالية، وهي كالتالي:

- **المذيب (Solvent):** استخدم الماء المقطر مرتين (Double Distilled Water H₂O) كمذيب أساسي لضمان أعلى درجات النقاء، وللمحد من وجود أي شوائب أيونية قد تؤثر سلبا على الخصائص الكهربائية والبصرية للأغشية المحضرة.

- **المادة الأولية: (Precursor):** اعتمد مركب أسيتات الزنك ثنائي الهيدرات (Zinc Acetate Dihydrate) ذو الصيغة الكيميائية $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ كمصدر للزنك تم اختيار هذا المركب نظرا لاستقراره الكيميائي وسهولة ذوبانه في الماء المقطر، ويظهر هذا المركب في شكل مسحوق بلوري أبيض كما هو موضح في الشكل (III-4) ، بينما تلخص أهم خصائصه الفيزيائية والكيميائية في الجدول (III-2).



الشكل (III-5): مركب أسيتات الزنك المخبري

الجدول (III-3): بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمركب أسيتات الزنك^[1].

الخصائص	القيمة
الحالة الفيزيائية	صلب
الصيغة الجزيئية	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
الكتلة المولية الجزيئية	219-51 g/mol
الكتلة الحجمية	$1-735 \text{ g/cm}^3$ عند 20°C
الانحلالية في الماء	$434-78 \text{ g/l}$ عند 20°C
درجة حرارة الانصهار	273°C

تحضير المحلول الابتدائي (السلانف) (precursor):

تعتمد عملية ترسيب أغشية أكسيد الزنك (ZnO) على ركائز زجاجية على إذابة كتلة دقيقة مقدارها 0-439 g من مركب أسيتات الزنك ثنائي الهيدرات $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ في حجم محدد (V) من الماء ثنائي التقطير. يتم حساب هذه الكتلة المطلوبة لضبط التركيز المولي للمحلول بالاعتماد على العلاقات الرياضية التالية^[2]:

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

حيث:

m: كتلة اسيتات الزنك (g)-

M: الكتلة المولية الجزيئية لأسيتات الزنك (219-5 g/mole).

V: حجم المحلول (L).
C: التركيز المولي للمحلول (mol/L).

❖ خطوات تحضير المحلول الابتدائي :

للحصول على محلول متجانس ومستقر بتركيز مولي محدد، تم اتباع الخطوات التجريبية التالية:

- **الوزن الدقيق:** قياس الكتلة المطلوبة (m) من مركب أسيتات الزنك باستخدام الميزان الإلكتروني بدقة عالية، كما هو موضح في الشكل (a-III-5).
- **الإذابة الأولية:** نقل الكتلة الموزونة بعناية إلى كاس بيشر نظيف، ثم إضافة الحجم المقرر من الماء ثنائي التقطير
- **إضافة المحفز:** إضافة بضع قطرات من حمض كلور الماء (HCl) إلى المزيج؛ لضبط قيمة الـ pH وتحفيز عملية انحلال أسيتات الزنك ومنع تشكل الرواسب الهيدروكسيدية.
- **الخلط المغناطيسي:** وضع البيشر فوق جهاز الخلاط المغناطيسي وإدراج القضيب المغناطيسي برفق، ثم ضبط الجهاز على سرعة دوران متوسطة لضمان المزج المتجانس، كما يظهره الشكل (III-5-b).
- **المعالجة الحرارية:** استمرار عملية التحريك مع رفع درجة حرارة المحلول تدريجياً حتى تصل إلى (60°C) لمدة ساعة تقريباً، إلى حين الحصول على محلول شفاف تماماً وخال من أي عوالق مرئية. بعد إتمام عملية الإذابة، يترك المحلول في حالة راحة لمدة 24 ساعة قبل المباشرة في عملية الترسيب؛ وذلك لضمان استقرار التفاعلات الكيميائية داخل المحلول ووصوله إلى حالة التوازن.



الشكل (III-6): (a) الميزان الإلكتروني ، (b) الخلاط المغناطيسي.

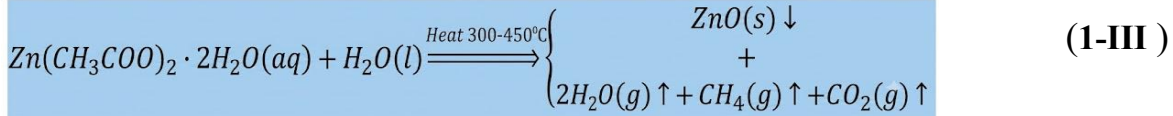
III-5 عملية ترسيب الأغشية الرقيقة

بعد إتمام إعداد منظومة الرش، وتنظيف الركائز، وتحضير المحلول الابتدائي، تبدأ مرحلة الترسيب الفعلي وفق الخطوات المنهجية التالية:

- **التمهيد الحراري للركائز:** توضع الركائز الزجاجية المنظفة فوق قاعدة السخان الكهربائي، ثم يتم رفع درجة الحرارة تدريجياً حتى الوصول إلى القيمة المستهدفة- تهدف هذه الخطوة إلى ضمان الاستقرار الحراري للركيزة وتجنب حدوث صدمة حرارية قد تؤدي إلى كسرها عند التشغيل المفاجئ.
- **بروتوكول الرش المتقطع:** عند استقرار درجة الحرارة، تبدأ عملية رش المحلول في دورات زمنية قصيرة تبلغ تقريباً (5s) لكل دورة، يعتمد هذا الأسلوب المتقطع لتفادي التبريد المفاجئ لسطح الركيزة

الذي قد يتسبب في ظهور تشققات مجهرية، وللسماح باستعادة درجة الحرارة الأصلية قبل استئناف الدورة التالية.

- **آلية تشكل الغشاء:** نتيجة لتعرض رذاذ المحلول لدرجة الحرارة العالية عند ملامسته لسطح الركيزة، يتبخّر المذيب (الماء ثنائي التقطير) فوراً، بينما تخضع المادة الأولية (أسياتات الزنك) لتفاعل تحلل كيميائي حراري يؤدي إلى تشكل طبقة صلبة ومتجانسة من أكسيد الزنك
 - ❖ **تفاعل التحلل الكيميائي الحراري:**
- يتم تشكل غشاء أكسيد الزنك وفق المعادلة الكيميائية العامة التالية [3]:



بمجرد الانتهاء من عملية الرش، يتم إيقاف سخان الكهربائي مع الإبقاء على الركائز الزجاجية فوق قاعدة التسخين حتى تبرّد تدريجياً وتصل إلى درجة حرارة الغرفة. وتكتسي هذه المرحلة أهمية بالغة لعدة أسباب تقنية:

يسمح التبريد البطيء للأغشية المحضرة باستكمال عملية الأكسدة وتحفيز النمو البلوري، مما يقلل من العيوب البنيوية داخل الغشاء.

كما تساهم هذه الخطوة في التخلص من الإجهادات الحرارية المتبقية الناتجة عن الفرق في معاملات التمدد بين الغشاء والقاعدة الزجاجية، وهو ما يضمن استقرار خصائص الأغشية.

وأخيراً تجنب حدوث كسر أو تشقق في الركائز الزجاجية نتيجة التعرض المفاجئ لتيارات الهواء الباردة (الصدمة الحرارية).

الخلاصة :

تناول هذا الفصل المنهجية التجريبية لترسيب أغشية ZnO بتقنية (SPT)، بدءاً من تجهيز الركائز والمنظومة وصولاً إلى تحضير المحلول والترسيب، تهدف هذه المراحل المتكاملة إلى ضمان جودة النمو البلوري واستقرار الخصائص الفيزيائية للعينات. وبهذا، ننتقل في الفصل الموالي إلى عرض ومناقشة نتائج التوصيف البنيوي والبصري للأغشية المحضرة، في مخبر (LEVRES).

مراجع

- [1] Haynes, W. M. (Ed.). (2016). *CRC handbook of chemistry and physics* (97th ed.). CRC Press.
- [2]Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2013). *Fundamentals of analytical chemistry* (9th ed.). Cengage Learning.
- [3]Perednis, D., & Gauckler, L. J. (2005). Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14(2), 103-111

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

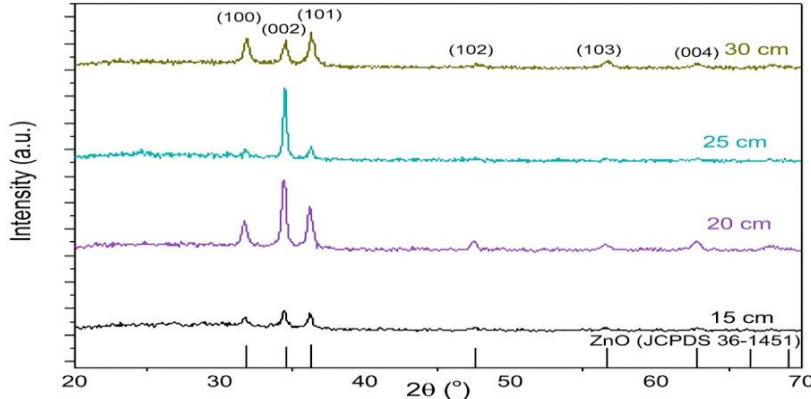
تمهيد

يعتبر هذا الفصل الأساس في تقييم الدراسة البنيوية والضوئية والتركيبية للأغشية المحضرة بواسطة تقنية (SPT) حيث يتناول عرضاً مفصلاً لجميع النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها لقد تم التركيز في هذا العمل على دراسة تأثير مسافة الرش على الخصائص المختلفة لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) من أجل الإحاطة الشاملة بجودة وكفاءة هذه الأغشية وتحديد مدى ملائمتها للتطبيقات المختلفة.

1-IV الخصائص البنيوية

1-1-IV تحليل أطيف حيود الأشعة السينية (XRD)

من أجل تحديد طبيعة البنية البلورية للأغشية الرقيقة المحضرة، واستخلاص العوامل البنيوية والاتجاهات المفضلة للنمو البلوري، تم فحص العينات باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) يوضح الشكل (1-IV) أطيف حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة عند قيم مختلفة للمسافة بين فوهة الرش والركيزة ($h = 15, 20, 25, 30\text{cm}$)



الشكل (1-IV): منحنيات حيود الأشعة السينية للعينات المحضرة عند قيم مختلفة لارتفاع الفوهة.

ومن خلال التحليل لهذه الأطيف، تم تحديد المواقع الزاوية لقمم الحيود الناتجة عن تسليط الحزمة الإشعاعية بزوايا سقوط معينة لسطح العينات، حيث تظهر هذه القمم بحدة ووضوح نتيجة للتداخل البناء للموجات المنعكسة من المستويات الذرية البلورية عند تحقق شرط براغ (Bragg's Law).

تمت معالجة وتحليل أطيف الحيود بدقة باستخدام البرمجيات المتخصصة (Origin Pro 9-1) و (High Score Plus) وأظهرت النتائج التجريبية أن القمم الأكثر شدة قد تركزت في المجال الزاوي $[30^\circ - 40^\circ]$ والتي تطابقت بشكل ممتاز مع البطاقة المرجعية العالمية (JCPDS: 36-1451) يثبت هذا التطابق الأكاديمي أن الأغشية المترسبة تعود لأكسيد الزنك النقي (ZnO) وتتبلور وفق البنية السداسية المتراصة (Hexagonal-wurtzite).

كما يتضح من الأطيف أن جميع الأغشية المحضرة ذات طبيعة متعددة التبلور (Polycrystalline) مع بروز ثلاث قمم رئيسية مميزة توافق المستويات البلورية التالية:

- ✓ المستوي (100) عند المجال الزاوي 2θ $(31.69^\circ - 31.76^\circ)$
- ✓ المستوي (101) عند المجال الزاوي 2θ $(36.20^\circ - 36.35^\circ)$
- ✓ المستوي (002) عند المجال الزاوي 2θ $(34.47^\circ - 34.4^\circ)$

بينت النتائج أيضا أن شدة الحيود للمستوى البلوري (002) تتأثر بوضوح بمسافة الرش، حيث تزداد تدريجيا بزيادة الارتفاع لتصل إلى قيمتها الأعظمية عند المسافة ($h = 25 \text{ cm}$)، مما يشير إلى تحسن الجودة البلورية وأفضلية النمو البلوري في هذا الاتجاه.

وعليه، يعد الاتجاه (002) هو اتجاه النمو المفضل لجميع العينات باستثناء العينة المحضرة عند مسافة (30cm)، مقابل نمو ضعيف نسبيا في بقية الاتجاهات. يعكس هذا السلوك نموا عموديا وموجها للبلورات على سطح الركيزة الزجاجية وهو قوام البنية النسيجية المرغوبة بشدة في التطبيقات الإلكترونية وموافق تماما مع الدراسات السابقة [1,2] التي أكدت أن تقنية الانحلال الحراري تحفز النمو العمودي لبلورات (ZnO).

يرجع سبب التغيرات البنيوية في الدور المباشر لارتفاع فوهة الرش (h) في التحكم بزمان تحليق قطرات المحلول في الوسط الهوائي، وبالتالي تحديد معدل تبخر المذيب قبل ملامسة السطح الساخن:

- **عند المسافات القصيرة: ($h = 15, 20 \text{ cm}$)** تصل القطرات بسرعة عالية إلى سطح الركيزة قبل التبخر الكامل للمذيب، مما يتسبب في ترسيب مكثف وموضعي للمادة ويؤدي إلى توزيع غير متجانس على السطح. تراكم المذيب السائل ولحظة ملامسته للركيزة الساخنة قد يحفز ظاهرة التكور والتجمع الحراري، متبوعا بتبخر عشوائي يحد من انتظام التبلور.
- **عند المسافة المثلى: ($h = 25 \text{ cm}$)** يتيح زمن التحليق توازنا ممتازا بين التبخر الجزئي للمذيب في الهواء والتحلل الحراري التام للمركب عند ملامسة الركيزة، مما يسمح للذرات بإعادة التوضع براحة أكبر لتشكيل بنية بلورية مستقرة وذات جودة عالية في الاتجاه (002).
- **عند المسافات الكبيرة: ($h = 30 \text{ cm}$)** يحدث تبخر مبكر (جزئي أو كلي) للقطرات أثناء انتقالها عبر الهواء الساخن وقبل وصولها الفعلي إلى الركيزة. هذا التبخر المسبق يؤدي إلى ضياع جزء من المادة الفعالة في المحيط، فضلا عن ضعف التصاق وترابط الجزيئات المترسبة مع سطح الركيزة، وهو ما يفسر تراجع شدة قمم الحيود عند هذه القيمة.

IV-1-2 حساب المعاملات البنيوية

إن معرفة المعلومات البنيوية الخاصة لأي مادة تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية إذ تفسر لنا الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة وقد تم حساب ما يلي:

IV-1-2-1 حساب المسافة الشبكية

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية d_{hkl} انطلاقا من قانون براغ الموضحة سابقا من العلاقة (II-1)، سجلت قيم d_{hkl} في الاتجاه (002) التي تتراوح بين ($2.598 \text{ \AA}$ - $2.601 \text{ \AA}$) هذا ما يتفق إلى حد كبير مع القيمة الموجودة في البطاقة المرجعية ($2.603 \text{ \AA}$) الموضحة في الشكل (IV-2) مما يدل على أن ارتفاع فوهة الرش يؤثر بشكل ملحوظ على المسافة بين المستويات البلورية.

Name and formula		Peak list						
Reference code:	00-036-1451	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
Mineral name:	Zincite, syn	1	1	0	0	2,81430	31,770	57,0
Common name:	chinese white	2	0	0	2	2,60332	34,422	44,0
PDF index name:	Zinc Oxide	3	1	0	1	2,47592	36,255	100,0
Empirical formula:	OZn	4	1	0	2	1,91114	47,539	23,0
Chemical formula:	ZnO	5	1	1	0	1,62472	56,603	32,0
Crystallographic parameters		6	1	0	3	1,47712	62,864	29,0
		7	2	0	0	1,40715	66,380	4,0
Crystal system:	Hexagonal	8	1	1	2	1,37815	67,963	23,0
		9	2	0	1	1,35825	69,100	11,0
Space group:	P63mc	10	0	0	4	1,30174	72,562	2,0
Space group number:	186	11	2	0	2	1,23801	76,955	4,0
a (Å):	3,2498	12	1	0	4	1,18162	81,370	1,0
b (Å):	3,2498	13	2	0	3	1,09312	89,607	7,0
c (Å):	5,2066	14	2	1	0	1,06384	92,784	3,0
Alpha (°):	90,0000	15	2	1	1	1,04226	95,304	6,0
Beta (°):	90,0000	16	1	1	4	1,01595	98,613	4,0
Gamma (°):	120,0000	17	2	1	2	0,98464	102,946	2,0
		18	1	0	5	0,97663	104,134	5,0
		19	2	0	4	0,95561	107,430	1,0
		20	3	0	0	0,93812	110,392	3,0
		21	2	1	3	0,90694	116,279	8,0
		22	3	0	2	0,88256	121,572	4,0
		23	0	0	6	0,86768	125,188	1,0
		24	2	0	5	0,83703	133,932	3,0
		25	1	0	6	0,82928	136,521	1,0

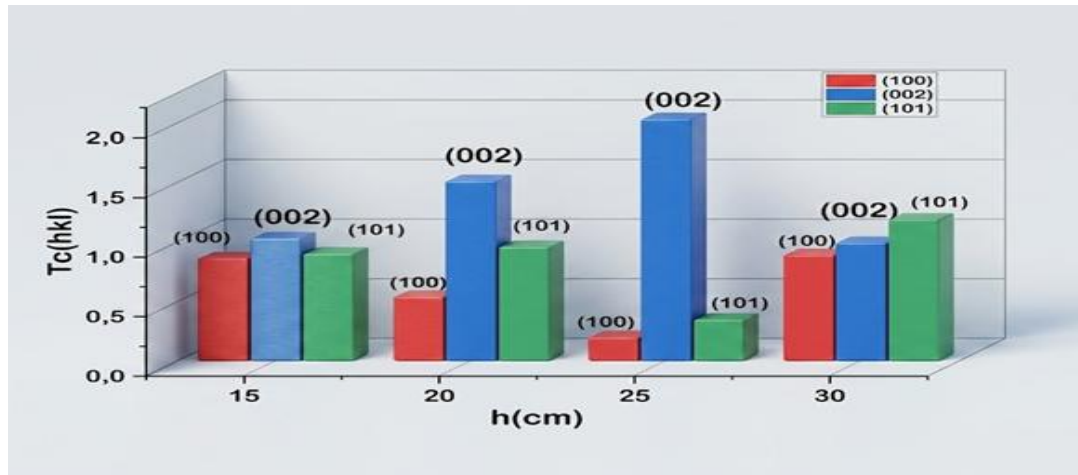
الشكل (2-IV): البطاقة المرجعية لمسحوق أكسيد الزنك النقي (ZnO :JCPDS : 36-1451)

2-2-1-IV معامل التشكيل (Tc)

يصف لنا معامل التشكيل الاتجاه السائد لمستوى التبلور (hkl) لقد بينا سابقاً أن جميع العينات المحضرة ذات بنية سداسية مع نمو تفضيلي للاتجاه (002) الذي يمثل الاتجاه العمودي لسطح الركيزة حيث اعتمدنا في حساب عامل قيم التشكيل على العلاقة (2-II) الموصوفة في الفصل الثاني.

من خلال النتائج المدرجة في الجدول (IV-1) واضح أن قيم معامل التشكيل أكبر من الواحد بالنسبة للعينات المحضرة عند ($h \leq 25$ cm) أي أن: $(T_c(002) > 1)$ مما يشير إلى أن الاتجاه (002) هو الاتجاه التفضيلي المهيمن في المقابل كان تقيم معامل التشكيل أقل من الواحد بالنسبة للاتجاهات الأخرى مما يدل

على أن النمو في هذه الاتجاهات محدود، وأن نسبة الحبيبات المتبلورة وفقها منخفضة كما موضح في الشكل (3- IV)



الشكل (3-IV): نسبة الحبيبات المتبلورة

3-2-1-IV ثوابت الشبكة البلورية

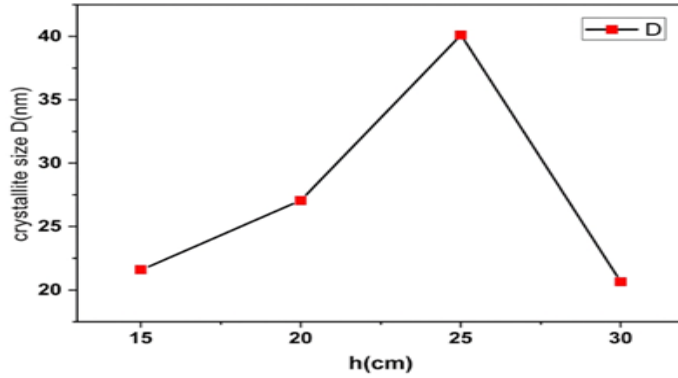
لأجل تحديد ثوابت الشبكة البلورية تم اعتماد المعادلات موصوفة سابقا والقيم المستخلصة من تحليل (XRD) مدونة في الجدول (1- IV).

الجدول (1- IV) النتائج المتحصل عليها للمعاملات البنيوية للعينات المحضرة لمختلف قيم الارتفاع

h(cm)	(hkl)	2θ (deg)	d _{hkl} (Å)	FWHM Radians	a(Å)	c(Å)	D _{av} (Å)	Tc(hkl)
15	(100)	31,69	2,866	0,401	32.501	51.96	216.0	0.855
	(002)	34,49	2,598	0,401				1,020
	(101)	36,19	2,480	0,401				0,89
20	(100)	31,75	2,813	0,302	32.48	51.98	270.4	0,53
	(002)	34,48	2,599	0,288				1,51
	(101)	36,39	2,467	0,302				0,95
25	(100)	31,75	2,816	0,202	32.51	52.02	401.1	0,19
	(002)	34,48	2,601	0,2081				2,02
	(101)	36,39	2,466	0,211				0,34
30	(100)	31,76	2,807	0,403	32.41	51.95	206.2	0,88
	(002)	34,51	2,598	0,408				0,98
	(101)	36,31	2,473	0,403				1,18

IV-1-1-4 القد الحبيبي D

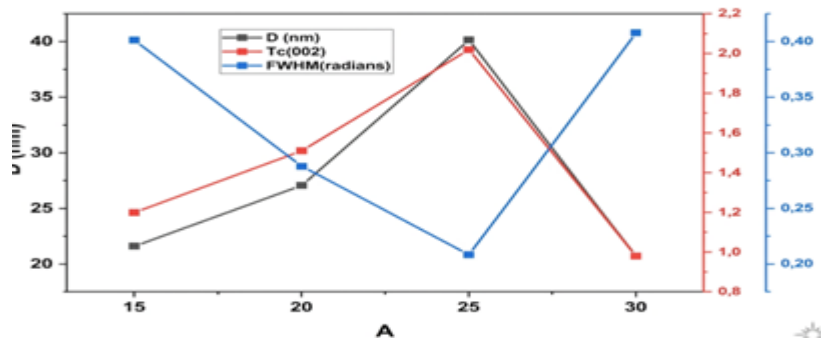
يلعب القد الحبيبي دورا هاما في تحديد خصائص المادة، حيث يتم حساب قيم القد الحبيبي باستخدام (FWHM) وصيغة شيرر (Scherrer Law) المذكورة سابقا من العلاقة (II-5) تبين نتائج الجدول (IV-1) السابق تم تسجيل قيمة أكبر لـ D (11-40 nm) عند ارتفاع فوهة الرش (25cm) كما هو موضح في الشكل (IV-4).



الشكل (IV-4): قيم القد الحبيبي

وهي القيمة التي تتوافق مع أعلى درجة تبلور وشدة للاتجاه (002) بالتالي تحسين الخواص البنيوية للغشاء هذه القيمة مقارنة جدا لما توصلت إليه البحوث السابقة^[2] ونفس النتيجة في نفس الشروط الحرارية، مما يعكس الجودة العالية لمنظومتنا.

يشير الشكل (IV-5) بوضوح أن قيم (FWHM) تتناقص تدريجيا مع زيادة ارتفاع فوهة الرش، مما يؤدي إلى زيادة القد الحبيبي، حيث تتراوح قيمته بين (11-40-21 nm)، مما يؤكد وجود علاقة عكسية بين (FWHM) والقد الحبيبي فكلما نقص عرض القمة زاد حجم البلورة عند الارتفاع (30cm) تراجع الحجم الحبيبي مجددا إلى (20nm) مما يدل على تدهور في نمو البلورات نتيجة تبخر القطرات قبل وصولها إلى الركيزة والملاحظ أن هناك تناسب طردي بين الاتجاه التفضيلي السائد والقد الحبيبي.



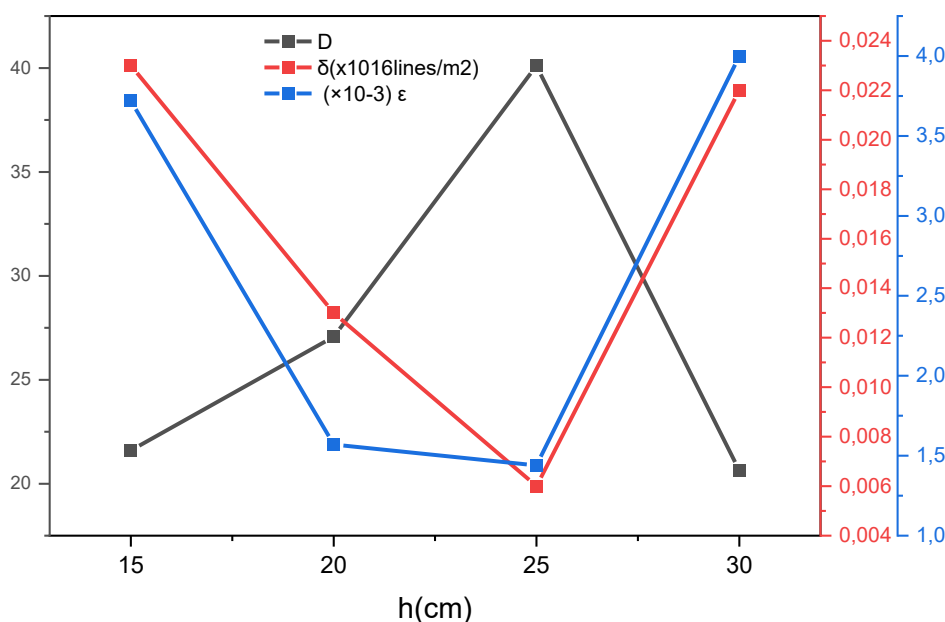
الشكل (IV-5): العلاقة بين معامل التشكيل والقد الحبيبي بدلالة ارتفاع فوهة الرش

IV-1-1-5 كثافة الانخلاع (δ) ومتوسط الانفعال (ϵ)

يعبر المقداران الفيزيائيان كثافة الانخلاع (δ) ومتوسط الانفعال (ϵ) عن نسبة العيوب داخل الشبكة البلورية، مما يعطي إشارة واضحة عن جودة أو رداءة تبلور المادة- تم حساب مقدار كثافة الانخلاع ومقدار الانفعال حسب العلاقات الرياضية المذكورة سابقا العلاقة (II-5) و (II-6) و الجدول (IV-2) يلخص النتائج المتحصل عليها او المخطط الموجود في الشكل (IV-6)

الجدول (IV-2) كثافة الانخلاع ومتوسط الانفعال

h(cm)	D moy(nm)	$\delta(\times 10^{16} \text{lines/m}^2)$	$\epsilon (\times 10^{-3})$
15	21.6	0.023	3,72
20	27.07	0.013	1,57
25	40.11	0.006	1,44
30	20.6	0.022	4



الشكل (IV-6): العلاقة بين القد الحبيبي وكثافة الانخلاع والانفعال المتوسط للعينات المحضرة لأكسيد (ZnO)

IV-2 الخصائص الضوئية

تمكننا تقنية التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible) من دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقية (ZnO) ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900 nm)، مما يسمح لنا بإعطاء معلومات حول التطبيقات المتاحة لهاته الأغشية، من بين هذه الخواص الضوئية المهمة هما قيمة الفاصل الطاقى (E_g) وقيمة طاقة اروباخ (E_u) تم تحديد سمك العينات باستعمال برنامج عددي .

1-2-IV تحديد سمك الأغشية :

لتحديد سمك الأغشية المحضرة تم استعمال برنامج عددي محاكي (Hebal Optics) يسمح بحساب سمك الأغشية بالاعتماد على قيم النفاذية والنتائج موضحة في الجدول التالي:

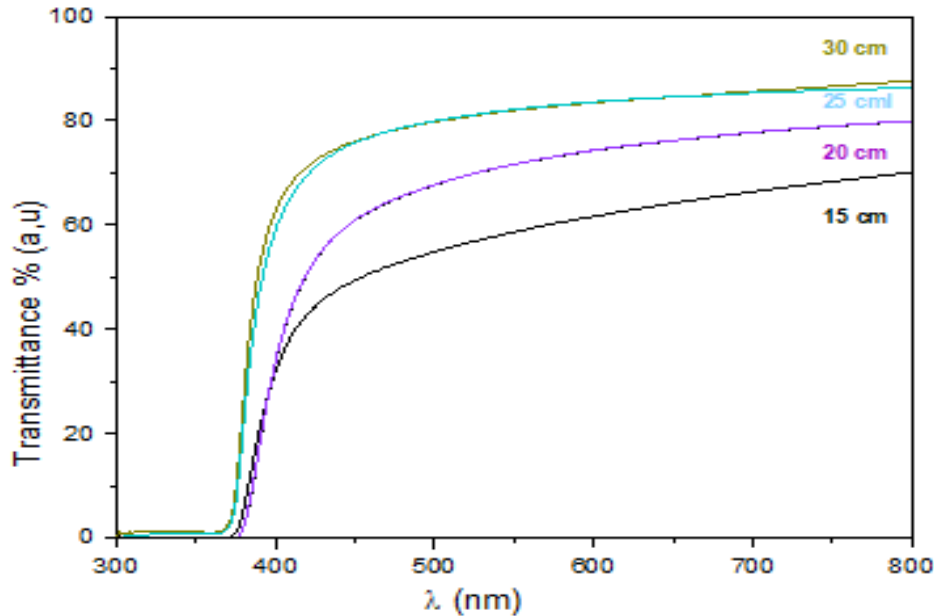
الجدول (3- IV) قيم السمك للعينات المحضرة.

h(cm)	15	20	25	30
d(nm)	323	245	232	279

يلاحظ من نتائج الموضحة في الجدول أن السمك يتناقص تناقص طفيف مع زيادة المسافة بين الفوهة والركيزة ويبلغ أقصاه عند أقرب مسافة بين فوهة الرش والركيزة (15) وذلك نتيجة وصول القطرات مباشرة إلى الركيزة مما أدى تراكم كمية أكبر من المادة على السطح وبالتالي تكوين غشاء أكبر سمكا.

2-2-IV النفاذية الضوئية

خضعت العينات المحضرة لأغشية (ZnO) إلى معالجة ضوئية بالأشعة (UV-Visible) مما سمح لنا بتحليل طيف النفاذية الضوئية. يبين الشكل (7- IV) أطيف النفاذية الضوئية لأغشية (ZnO) لجميع العينات المحضرة لقيم مختلفة لارتفاع فوهة الرش، تجدر الإشارة إلى أن منحنيات لجميع العينات تسلك سلوكا متشابها تماما، حيث نميز منطقتين أساسيتين كما هي موضحة في الشكل التالي الشكل (7-IV):



الشكل (7-IV): أطيف النفاذية للعينات المحضرة عند قيم مختلفة ارتفاع فوهة الرش.

- **منطقة الأمواج فوق البنفسجية:** تقع ضمن مدي الأطوال الموجية (300nm-400nm)، نلاحظ أن قيمة النفاذية تكون منعدمة عند (300-350nm) وهذا ما يدل على الامتصاص العالي للفوتونات المسلطة على الأغشية المحضرة أي أن طاقة الفوتونات أكبر أو يساوي قيمة الفاصل الطاقي لـ (ZnO) وبالتالي تنتقل الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل- بزيادة الطول الموجي ضمن المجال (370-400 nm) نلاحظ أنقيم النفاذية تزداد بشكل حاد عند منطقة حافة الامتصاص الأساسية بجوار الطول الموجي (380nm)، مما يدل على أن المادة هي شبه موصل ذو فاصل طاقي واسع.
- **منطقة الأمواج المرئية:** أظهرت جميع الأغشية المترسبة عند قيم مختلفة لارتفاع فوهة الرش شفافية جيدة في المنطقة المرئية تتراوح قيم نفاذية في المجال [63%-88%] من الواضح تزايد النفاذية بزيادة ارتفاع فوهة الرش وذلك نتيجة زيادة التبلور ونقصان الخشونة- نلاحظ انخفاض قيمة النفاذية عند أقل ارتفاع (15cm) وذلك نتيجة زيادة سمك الغشاء حسب قانون مبرت-بيير، فعند أقرب مسافة للرش يتشكل غشاء غير متجانس مما يؤدي إلى التكتل للمادة في مناطق معينة على الركيزة وبالتالي خشونة السطح وزيادة التشقق تزداد قيمة النفاذية تدريجيا إلى أن تصل أعلى قيمة 88% عند الارتفاع (25cm) ويعزي ذلك إلى نعومة والتجانس النسبي للسطح مما يقلل من التشقق الضوئي وذلك نتيجة لزيادة التبلور واكتمال عملية التحلل الحراري للمادة الأولية بشكل تام وبالتالي سمحت مسافة الرش الأعلى للمذيب بالتبخير التام والحصول على أغشية ذات شفافية جيدة هذه النسبة تجعل أغشيتنا منافسة للأغشية المحضرة بتقنيات مكلفة مثل التبخير بالليزر المتبادل (PLD)، حيث تشير دراسات لوك وزملائه [3] إلى نفاذية قدرها 85%، مما يؤهل عيناتنا لتطبيقات مختلفة للأغشية المحضرة مثل الخلايا الشمسية والمستشعرات.

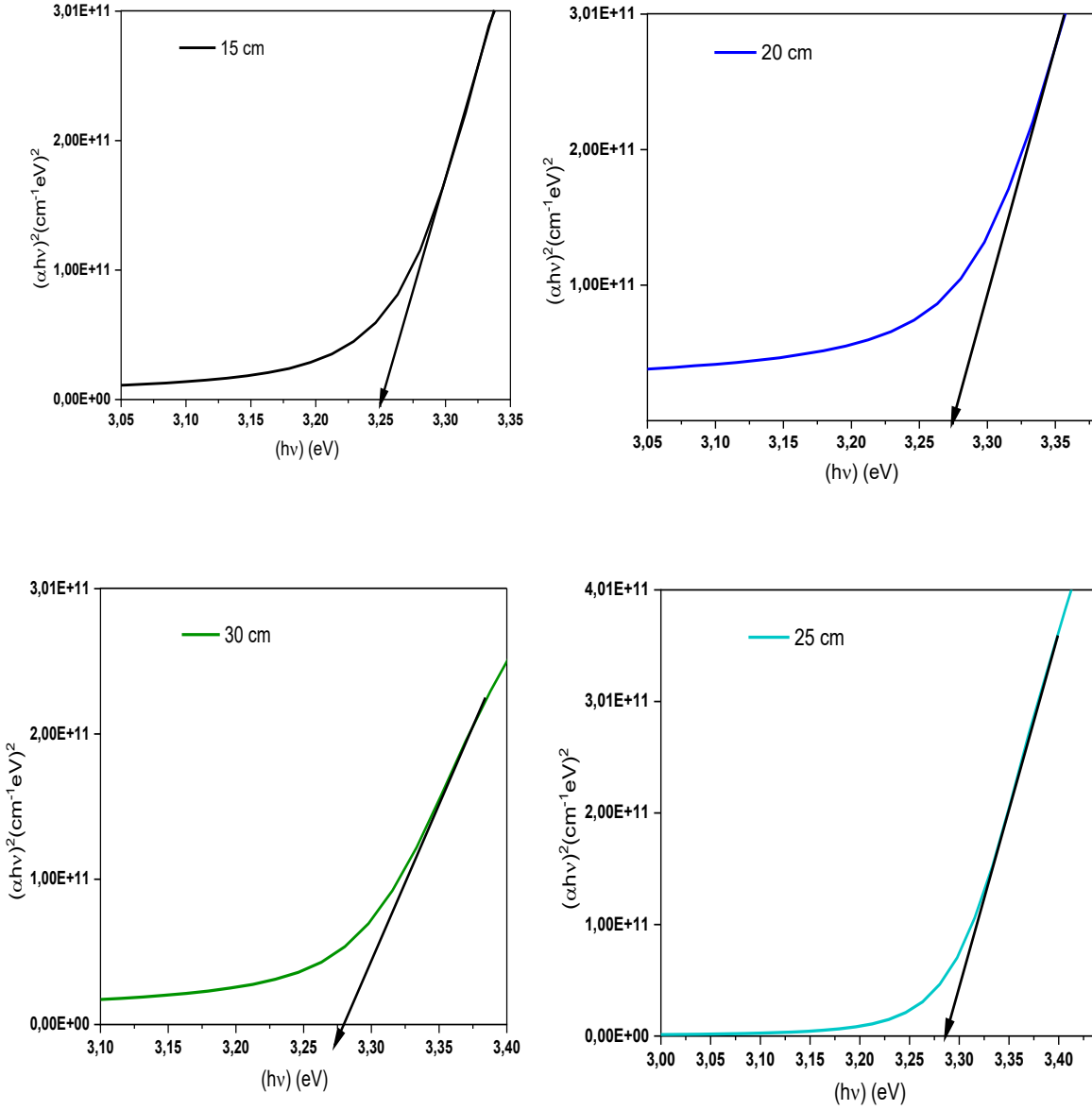
IV-2-3 الفاصل الطاقي E_g

يعرف الفاصل الطاقي بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل، يتم حساب الفاصل الطاقي للأغشية المترسبة انطلاقا من علاقة (Tauc) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغير $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) وبمد الخط المستقيم أو المماس للمحني ليقطع محور الطاقة عند النقطة $(\alpha h\nu^2=0)$ التي تمثل قيمة الفاصل الطاقي ($E_g=h\nu$) للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة.

يبين الشكل (IV- 8) تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) والنتائج المتحصل عليها موضحة الجدول (IV- 4).

الجدول (IV- 4) قيم النفاذية والفاصل الطاقي لمختلف العينات

h (cm)	15	20	25	30
T(%)	63%	70%	88%	86%
E_g (eV)	3.246	3.27	3.291	3.25



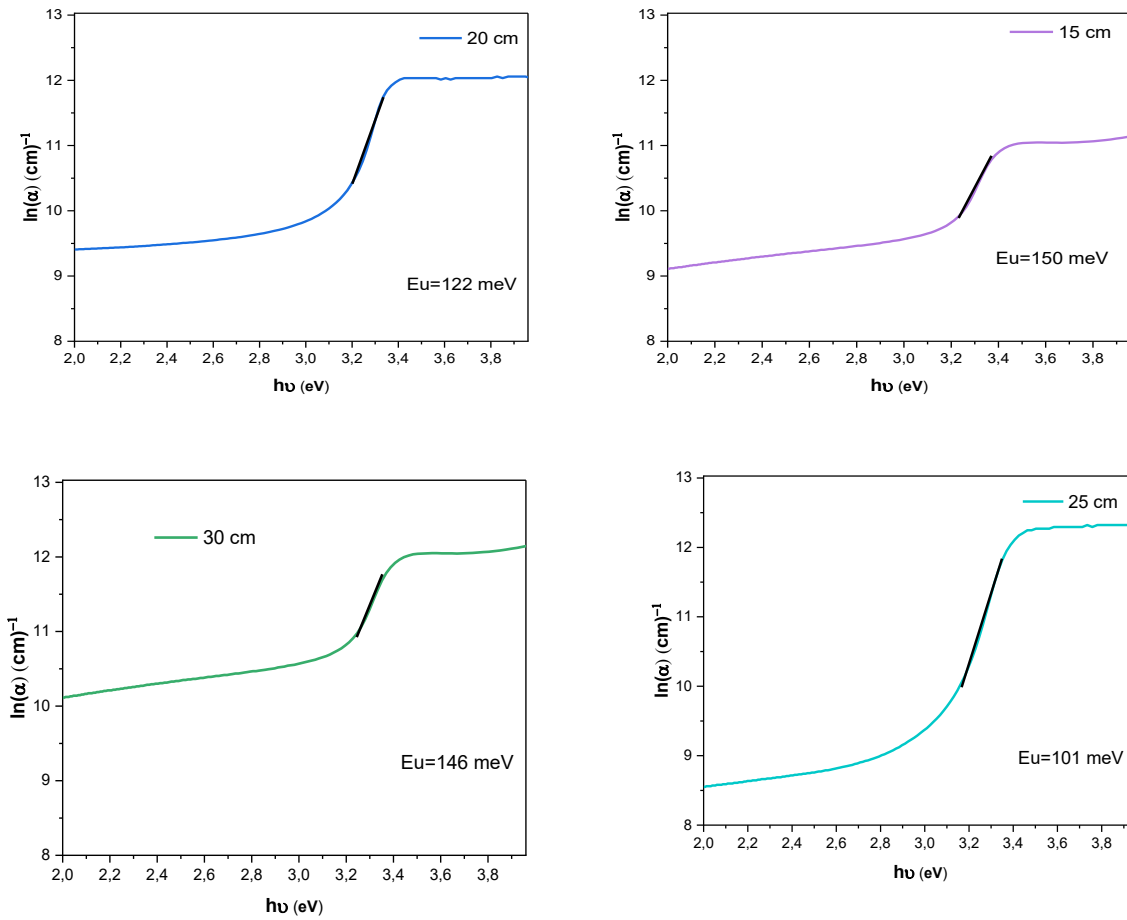
الشكل (8-IV): تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$ لمختلف العينات

نلاحظ أن ارتفاع فوهة الرش له تأثير على قيمة الفاصل الطاقى، حيث سجلت تزايد لقيمة للفاصل الطاقى بتزايد الارتفاع، عند الارتفاع الأدنى (15m) وصلت القيمة E_g (3.246 eV)، بالمقابل أعلى قيمة للفاصل الطاقى (3.291eV) عند ارتفاع (25cm) يرجع ذلك الى تحسين النمو البلوري وقلة العيوب-هذه القيمة تتطابق تقريبا مع القيمة النظرية القياسية لأكسيد الزنك الحجمي 3.3eV وتتفق مع أعمال تشاغلار (CAGLAR)^[4] وهذا ما يؤكد تطابق تحضير الأغشية المدروسة وتقليل من الاجهادات الداخلية العنيفة.

أما عند أقصى ارتفاع تراجعت قيمة الفاصل الطاقى عند (3.28eV) يشير إلى زيادة الاضطراب المطبق على العينة المحضرة وتكوين مستويات طاقة بينية داخل منطقة الفاصل الطاقى.

4-2-IV طاقة أروباخ

يتميز مقدار طاقة أروباخ اضطراب المادة، حيث يتم حساب طاقة أروباخ بأخذ مقلوب ميل الخط مستقيم للعلاقة البيانية الخطية المرسومة انطلاقاً من تغيرات التابع $(\ln \alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ الموضحة سابقاً كما في الشكل (IV-9)، النتائج المتحصل عليها لطاقة موضحة في الجدول (IV-5) تبين النتائج أن E_U تتناقص تدريجياً مع زيادة الارتفاع لتصل إلى أدنى قيمة (0.402eV) عند قيمة الارتفاع المتلى (25cm) ثم تعود إلى الارتفاع مجدداً عند زيادات أكبر في الارتفاع- يشير انخفاض طاقة E_U إلى تناقص العيوب الهيكلية وتحسن نوعي في درجة التبلور والانتظام الشبكي- تزداد بشكل طفيف عند مسافة أكبر من (30cm) يؤدي ذلك إلى زيادة الفوضى البلورية (Disorder) وخلق مستويات طاقة غير منتظمة داخل الفجوة الطاقة لأن الذرات مترسبة عشوائياً على السطح.



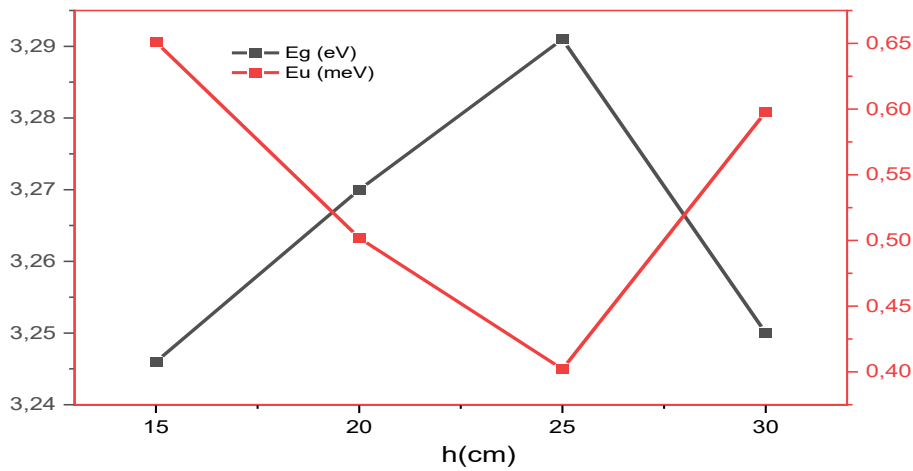
الشكل (IV-9): تغيرات $(\ln \alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ لجميع العينات المحضر

الجدول (IV-5) قيم طاقة أروباخ لمختلف العينات.

h (cm)	15	20	25	30
E_U (eV)	0.651	0.502	0.402	0.598

5-2-IV علاقة الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ

يمثل الشكل (10- IV) العلاقة بين كل من طاقة أورباخ والفاصل الطاقى والقدر الحبيبي بدلالة ارتفاع فوهة الرش للأغشية المحضرة، نلاحظ وجود علاقة عكسية بين الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ بحيث كلما تزداد طاقة أورباخ يتناقص الفاصل الطاقى بالمقابل يوجد توافق واضح بين القدر الحبيبي والفاصل الطاقى، فكلما يزداد القدر الحبيبي تقل طاقة أورباخ وتصبح المادة متبلورة بصورة جيدة- فنجد أن الارتفاع المناسب ($h=25\text{cm}$) نمو بلوري منتظم مما يؤدي إلى زيادة القدر الحبيبي وشفافية عالية في منطقة الضوء المرئي تؤهل الأغشية المحضرة لأن تكون مثالية لتطبيقات الخلايا الشمسية والحساسات.



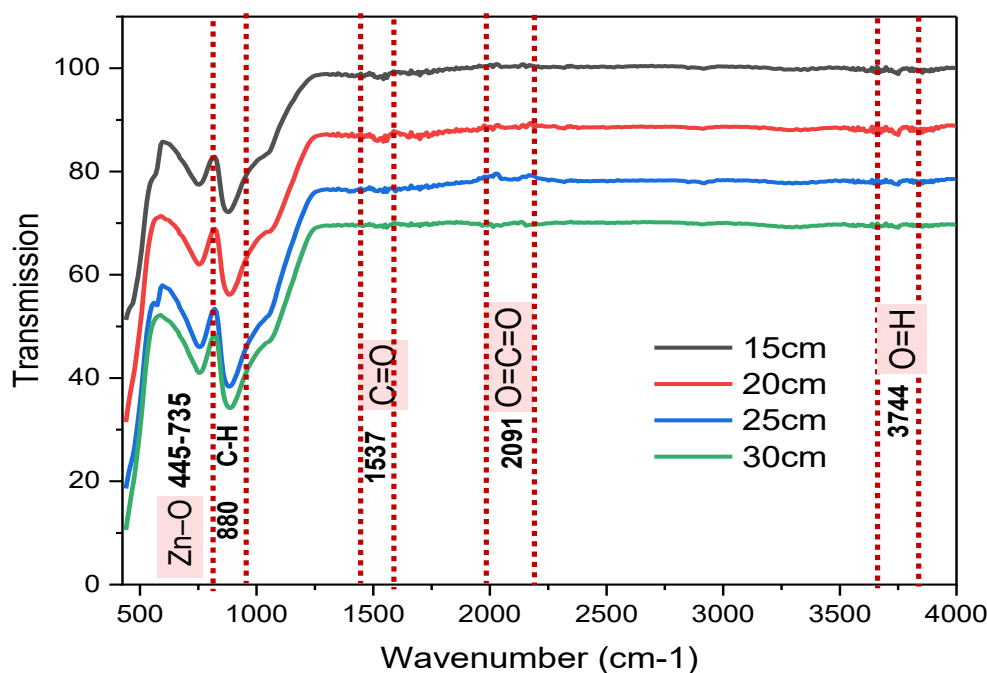
الشكل (10-IV): العلاقة بين الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ بدلالة ارتفاع الفوهة

مما سبق واعتمادا على النتائج البنيوية و الضوئية التي حصلنا عليها تبين انه للحصول على أغشية رقيقة لأكسيد الزنك ذات خواص جيدة يجب التحكم في المعاملات التجريبية لظروف التحضير، وعند تحليل النتائج تبين أن قيمة الارتفاع المطلوبة بين فوهة الرش والركيزة الزجاجية هي (25cm)، هذا الارتفاع يكون مناسباً ومتوافقاً مع المعاملات التجريبية الثابتة أثناء التحضير، حيث يكون الرذاذ المحمول غير متجمع في بقعة واحدة وغير متطاير بعيداً عن الركيزة الزجاجية بالإضافة إلى ذلك اكتمال تفاعل الانحلال الحراري لكن بزيادة المسافة العمودية المثالية فإنها تسبب في تطاير الرذاذ المحمول بعيداً عن الركيزة، كذلك يؤدي إلى التبخر المبكر للقطرة المتحركة وبالتالي زيادة مساحة الرش مما يؤثر على الالتصاق والتجانس للأغشية المترسبة، أما تناقص قيمة الارتفاع يؤدي إلى كثافة رش عالية ضمن منطقة صغيرة مما يؤدي إلى تبريد الركيزة بشكل كبير والابتعاد عن درجة حرارة الترسيب المناسبة والتوزيع الرش بشكل غير متجانس وبالتالي التباين في قيمة السمك الغشاء من منطقة إلى أخرى

3-IV التحليل الكيميائي والاهتزازي

❖ الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

تم مسح مجال الترددات ($400-4000\text{cm}^{-1}$) حيث أن التردد الممتص يميز نوع اهتزاز رابطة معينة وعليه يتم استخدام هذه الخاصية لتتبع ودراسة خصائص الروابط الكيميائية للأغشية المترسبة الموضحة في الشكل (11- IV) يمثل أطياف (FTIR) للأغشية المحضرة.



الشكل (IV-11): أطياف (FTIR) لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة عند قيم مختلفة لارتفاع فوهة الرش

يتم تحديد الروابط الكيميائية من خلال مواقع اهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء وبالتالي استنتاج الروابط الكيميائية، حيث يوضح الجدول (IV-6) نوع الروابط والتردد الموافق لها :

نلاحظ ظهور قمة الامتصاص للرابطة (Zn—O) في منحنى النفاذية عند للتردد 445cm^{-1} ما يتوافق مع نتائج الدراسات السابقة.

الجدول (IV-5) القيم المختلفة التي يظهرها الجهاز للأغشية المحضرة بعد المعالجة.

نوع الرابطة	التردد (mc^{-1})	المرجع
3744	H—O	[5]
2091	O=C=O	[6]
1537	O=C	[6]
880	H—C	[6-5]
733-445	O—Zn	[8-7]

الخلاصة

في ختام هذا الفصل نستنتج أن مسافة الرش (الارتفاع بين الفوهة والركيزة) تلعب دوراً جوهرياً ومباشراً في تحديد جودة وكفاءة الأغشية المترسبة.

لقد أثبتت النتائج التجريبية والتحليلات أن هذه المسافة العمودية ($h = 25 \text{ cm}$) تمثل الارتفاع الأمثل للتحضير ومدا تأثيرها على الخصائص البنيوية والضوئية.

وقد أثمر ذلك عن إنتاج أغشية (ZnO) ذات كفاءة عالية وتجانس ممتاز ومنافسة لتلك المحضرة بتقنيات عالية التكلفة، مما يجعلها مرشحة بقوة لتطبيقات متقدمة، وعلى رأسها الخلايا الشمسية والمستشعرات.

المراجع

- [1] Ohring, M. (2001). *Materials science of thin films* (2nd ed.). Academic Press.
- [2] Minami, T. (2005). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4), S35–S44.
- [3] Look, D. C. (2001). Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering: B*, 80(1-3), 383–387.
- [4] Patil, P. S. (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59(3), 185–198.
- [5] Perednis, D., & Gauckler, L. J. (2005). Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14(2), 103–111.
- [6] Shinde, S. S., Shinde, P. S., Oh, Y. W., Haranath, D., Bhonsle, A. V., & Rajpure, K. Y. (2012). Investigation of structural, optical and electrical properties of transparent conductive ZnO thin films by spray pyrolysis. *Solid State Sciences*, 14(9), 1333–1339.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

في هذا البحث تم تحضير أغشية رقيقة نانوية البنية لأكسيد الزنك النقي (ZnO) على ركائز زجاجية باستعمال أسيتات الزنك المائية كمادة أولية $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O})$ بواسطة تقنية الرش بالانحلال الحراري (SPT) باستعمال تجهيز محلي الصنع- وعليه تم القيام بتصميم وتحسين الشروط التجريبية لمنظومة الرش (SPT)، أين تمت دراسة تأثير ارتفاع فوهة الرش على الخواص البنيوية والضوئية للأغشية أكسيد الزنك النقي المحضرة عند قيم مختلفة (15cm, 20cm, 25cm, 30cm) تم تحليل وتوصيف الأغشية المحضرة باستخدام تقنيات متعددة نذكر منها: تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)، التحليل الطيفي (UV-Visible) ومطيافية (FTIR) كذلك تم استخدام برنامج عددية Origin 2018 64Bit و Hebal Optics و HighScore Plus

لقد بينت نتائج معامل ارتفاع فوهة الرش (h) تأثيره على خواص أغشية أكسيد الزنك النقي (ZnO)، حيث توصلنا من خلال دراسة تأثيره إلى تحسين خواص الأغشية المحضرة وهذا بالتحكم فيها وضبط الشروط التجريبية الأمثل أظهرت النتائج المتحصل عليها باستعمال تقنية (XRD) درجة التبلور العالية لكل الأغشية المحضرة لأكسيد (ZnO)، حيث تملك بنية بلورية سداسية متراسة (Hexagonal-Wurtzite) مع نمو سائد للمستوي البلوري (002)

حيث لاحظنا أن القد الحبيبي يتزايد مع تزايد قيم الارتفاع من (21.6 nm) إلى أن يصل إلى الذروة (40.1 nm) عند الارتفاع (25cm)، كما لاحظنا تناقص سمك العينات عند زيادة ارتفاع فوهة الرش و هذا راجع لزيادة مساحة تبثر وتطاير الرذاذ وكذلك جفاف المحلول قبل وصوله إلى سطح الركيزة مما ينتج عنه غشاء رقيق. لقد أظهرت الأغشية نافذة عالية تتجاوز (88%) في المجال المرئي عند قيمة (25cm) مما يدل أن الأغشية المحضرة تملك نافذة ضوئية في المنطقة المرئية، مما أدى إلى زيادة قيمة الفاصل الطاقى (E_g) ليصل إلى أعلى قيمة (3.291eV) يعزي ذلك بتحسين النمو بلوري وقلة العيوب، بينما تناقص طاقة اربواخ (E_u) إلى أقل قيمة للاضطراب (0.402eV) هذه المسافة تسمح للذرات بإيجاد موقع جيد، أي تنظيم أفضل لطبقة أكسيد الزنك وبالتالي الطبقات تصبح متجانسة ومتبلورة جيدا وتخلص هذه النتائج إلى أن جودة الأغشية المحضرة عند القيمة المطلوبة لارتفاع فوهة الرش هو (25cm) تتصف بخواص بنيوية وضوئية جيدة، يكون الرذاذ غير متجمع في بقعة واحدة وغير متطاير بعيدا عن الركيزة وفضلا على ذلك اكتمال التفاعل الانحلال الحراري، حيث تم تحسين الخواص البنيوية لأغشية أكسيد الزنك مقارنة مع دراسة Abdelkader Hafdallah et al^[1] لكن الزيادة في الارتفاع أدت إلى التراجع في جودة الخصائص

يمكن استعمال النتائج التجريبية المتحصل عليها في هذا البحث العلمي في تطبيقات عدة في مجال الالكترونيات الدقيقة والخلايا الشمسية- تبقى عملية البحث العلمي مستمرة في تحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأغشية أكسيد الزنك و ذلك من خلال العمل التجريبي الدائم في ميدان الأغشية الرقيقة ، فالأمر لا يتوقف عند هذا الحد فيمكن تقديم نتائج أفضل و باستعمال تقنيات جديدة للتعرف أكثر على التأثيرات التي تحدث على أغشية الزنك وفقا لمتغيرات عدة (درجة الحرارة، التطعيم مدة التلدين زمن التفاعل المحلول، زمن الترسيب -----) وهي بمثابة اقتراحات مستقبلية للأغشية أكسيد الزنك.

المراجع

[1] Hafdallah, A., Djefailia, F., & Saidane, N. (2018). Structural and optical properties of ZnO thin films deposited by pyrolysis spray method: Effect of substrate temperature. *Optics*, 7(2), 68–73. <https://doi.org/10.11648/j.optics.20180702.12>

الأفاق المستقبلية

من خلال الدراسة التجريبية وما تمخض عنها من نتائج تحليلية يمكن طرح عدة اقتراحات ومواضيع بحث مستقبلية لاستكمال والإجابة عن الأسئلة المطروحة:

- تحضير أكسيد الزنك وفق طرق أخرى متاحة مثل: ترسيب بطريقة الحمام الكيميائي الحراري ودراسة خواصها البنيوية والضوئية مقارنة بنتائج الدراسة الحالية
- تحضير أغشية رقيقة لمركب أكسيد الزنك بتراكيز أو مصادر جديدة ودراسة خواصها البنيوية والضوئية مقارنة بالنتائج المتوصل إليها في هذا البحث
- دراسة تأثير المعالجة الحرارية و زمن التلدين على الخواص البنيوية والضوئية والكهربائية لأغشية المحضرة وفق طريقة الرش الكيميائي
- دراسة تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية الزنك المرسبة وفق تقنية الرش الحراري الكيميائي

الملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تصنيع أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) غير المطعم على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري (SPT)، حيث تم استخدام خلات الزنك المائية ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) تم دراسة تأثير المسافة بين فوهة الرش والركيز (15cm. 20cm. 25cm. 30cm) على خصائص الأغشية الرقيقة المرسبة. لتحليل العينات المدروسة، استُخدمت تقنيات متعددة شملت حيود الأشعة السينية (XRD)، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR). أظهرت النتائج أن أغشية أكسيد الزنك تبلورت وفقاً للبنية السداسية المتراسة (Wurtzite hexagonal) مع توجيه مفضل على طول الاتجاه (002). علاوة على ذلك، لوحظت زيادة في الحجم البلوري من 21.6 nm إلى 40.1 nm مع زيادة ارتفاع فوهة الرش. أظهرت الأغشية المحضرة شفافية عالية، حيث بلغت النفاذية البصرية حوالي 88%. بالإضافة إلى ذلك، أظهر طيف FTIR نطاق امتصاص عريض يتوافق مع نمط تمدد رابطة Zn-O. بفضل الخصائص الممتازة للأغشية المصنوعة، مثل التوجيه الأحادي (002) والشفافية العالية، فإنها تمتلك إمكانات واعدة لاستخدامها كنوافذ بصرية في الخلايا الشمسية، أجهزة استشعار الغازات، والتطبيقات المضادة للبكتيريا.

الكلمات المفتاحية: أغشية أكسيد الزنك (ZnO) الرقيقة؛ الرش بالانحلال الحراري؛ ارتفاع فوهة الرش؛ الخصائص البنيوية؛ الخصائص البصرية؛ النفاذية البصرية.

Abstract

This study aims to fabricate undoped zinc oxide (ZnO) thin films on glass substrates using the spray pyrolysis technique (SPT), where zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was utilized as the precursor solution. The effect of the nozzle-to-substrate distance (15 cm, 20 cm, 25 cm, 30 cm) on the properties of the deposited thin films was investigated. To analyze the studied samples, various techniques were employed, including X-ray diffraction (XRD), Ultraviolet-Visible spectroscopy (UV-Vis), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results revealed that the ZnO films crystallized in the wurtzite hexagonal structure with a preferred orientation along the (002) direction. Furthermore, an increase in the crystallite size from 21.6 nm to 40.1 nm was observed with increasing nozzle height. The prepared films exhibited high transparency, with an optical transmittance of approximately 88%. In addition, the FTIR spectrum displayed a broad absorption band corresponding to the Zn-O bond stretching mode. Owing to the excellent properties of the fabricated films, such as the (002) mono-orientation and high transparency, they hold great potential for use as optical windows in solar cells, gas sensors, and antibacterial applications.

Keywords: ZnO thin films; Spray pyrolysis; Nozzle height; Structural properties; Optical properties; Optical transmittance.