

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

رقم التسلسل:

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج



# ماستر أكاديمي

مجال : علوم المادة

تخصص : فيزياء تطبيقية اشعاع و طاقة

من إعداد :

- قادي يسرى

- حريز عبد القادر زينب

الموضوع

دراسة تأثير السترونتيوم (Sr) على خصائص الشرائح  
الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)

نوقشت يوم 2018/06/09

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة :

|        |                       |                 |             |
|--------|-----------------------|-----------------|-------------|
| رئيسا  | جامعة الشهيد حمه لخضر | أستاذ محاضر (أ) | دلمي سامية  |
| مناقشا | جامعة الشهيد حمه لخضر | أستاذ مساعد (أ) | الأرقط حنان |
| مناقشا | جامعة الشهيد حمه لخضر | أستاذ مساعد (ب) | بوراس ليلي  |
| مؤطرا  | جامعة الشهيد حمه لخضر | أستاذ مساعد (أ) | عيادي مريم  |

الموسم الجامعي: 2018/2017

# الإهداء

إلى أمي وأبي العزيزين حفظهما الله لي  
إلى كل أفراد أسرتي، سندي في الدنيا  
إلى كل أقاربي إلى كل رفقاء الدراسة.

يسرى وزينب

# شكر وعرافان

بسم الله وكفى، الصلاة والسلام على النبي الذي اصطفى، على آله وصحبه ومن سار سيره واتبع هديه واقتفى.

هي خطوات كتبت علينا فمشيناها ومن كتبت عليه خطوات مشاها.

ها نحن نصل إلى ضوء آخر النفق، إلى خاتمة المشوار ونهاية المطاف، وعندما نكون عند عتبات مسك الختام يعجز اللسان عن الكلام، ولكن الواجب يقتضي أن ننزل الناس منازلهم، ونقول للمحسن أحسنت وللمسيء غفر الله لك، ونحن لم يضع الله في طريقنا إلا المحسنين الذين يجودون بالنفس والنفيس من أجل غاية نبيلة وهدف عظيم كريم.

وبمناسبة تخرجنا هذا، لايسعنا إلا نتقدم بالشكر الجزيل لكل من علمنا وأثار طريقنا ووقف إلى جانبنا معلما وناصحا ومرشدا نهدي أسمى تشكراتنا وأعلى عبارات الإعتراف والإمتنان لما قدموه لنا من مجهودات، ونخص بالذكر الأستاذة المؤطرة عيادي مريم والأستاذ بن حوة عثمان وبفائق الشكر للجنة المناقشة.

يسرى وزينب

## فهرس المحتويات

| الصفحة | العنوان  |
|--------|--|
|        | فهرس الأشكال والصور                                    |
|        | فهرس الجداول   |
|        | فهرس الرموز والمصطلحات                                 |
| 1      | المقدمة العامة   |
| 2      | مراجع المقدمة العامة                                   |
|        | <b>الفصل الأول: مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها</b> |
| 4      | تمهيد.....   |
| 4      | 1-I مفهوم الأغشية الرقيقة.....                         |
| 4      | 2-I مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة.....                    |
| 5      | 3-I آليات تشكيل الأغشية الرقيقة.....                   |
| 5      | 1-3-I التكيف الحراري.....                              |
| 5      | 2-3-I مرحلة توضع الذرات.....                           |
| 5      | 3-3-I مرحلة الإلتحام.....                              |
| 6      | 4-3-I مرحلة النمو.....                                 |
| 7      | 4-I تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة.....                  |
| 7      | 1-4-I الطرق الفيزيائية.....                            |
| 7      | 1-1-4-I الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD).....           |
| 7      | 1-1-1-4-I الإقتلاع بالليزر.....                        |
| 8      | 2-1-1-4-I التبخير في الفراغ.....                       |
| 8      | 2-4-I الطرق الكيميائية.....                            |
| 8      | 1-2-4-I تقنية محلول هلام (Sol-Gel).....                |
| 9      | 1-1-2-4-I طريقة الدوران.....                           |

|  |   |
|--|---|
| 9  | ..... 2-1-2-4-I طريقة الغمس                                   |
| 10   | ..... 3-1-2-4-I طريقة التدفق                                  |
| 10   | ..... 2-2-4-I طريقة ترسيب الطبقات الذرية (ALD)                |
| 11   | ..... 3-2-4-I طريقة الإنحلال الكيميائي الحراري                |
| 12   | ..... 5-I تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)                |
| 12   | ..... 6-I بنية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)                 |
| 12   | ..... 7-I الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة |
| 12   | ..... 1-7-I الحالة الذاتية                                    |
| 13   | ..... 2-7-I الحالة المطعمة                                    |
| 14   | ..... 8-I الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة         |
| 14   | ..... 1-8-I عرض الفاصل الطاقى                                 |
| 14   | ..... 9-I الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة            |
| 15   | ..... 10-I أكسيد الزنك (ZnO)                                  |
| 15   | ..... 1-10-I البنية البلورية                                  |
| 16   | ..... 2-10-I الخصائص المجهرية                                 |
| 17   | ..... 3-10-I الخصائص الكهربائية                               |
| 17   | ..... 4-10-I الخصائص الضوئية                                  |
| 18   | ..... 5-10-I تطبيقات أغشية (ZnO)                              |
| 18   | ..... 11-I السترونتيوم (Sr)                                   |
| 18   | ..... خلاصة   |
| 19   | ..... مراجع الفصل الأول                                       |
| <b>الفصل الثاني : العمل التجريبي وطرق المعاينة</b> |   |
| 24   | ..... تمهيد   |
| 24   | ..... 1-II منظومة الإنحلال الكيميائي الحراري                  |
| 25   | ..... 2-II تحضير المحاليل                                     |

|     |  |
|-----|--|
| 25  | ..... 1-2-II تحضير محلول أسيتات الزنك                                |
| .25 | ..... 2-2-II تحضير محلول التشويب                                     |
| .26 | ..... 3-2-II تحضير المحلول المستخدم في ترسيب أغشية (ZnO :Sr)         |
| 27  | ..... 3-II ترسيب الأغشية الرقيقة                                     |
| 27  | ..... 4-II قياس سمك الأغشية الرقيقة                                  |
| 28  | ..... 5-II معاينة الطبقات الرقيقة                                    |
| 28  | ..... 1-5-II تحديد الخصائص البنيوية                                  |
| 28  | ..... 1-1-5-II إنعراج الأشعة السينية                                 |
| 28  | ..... 2-1-5-II مبدأ عمل تقنية الأشعة السينية                         |
| 29  | ..... 3-1-5-II جهاز الإنعراج   |
| 30  | ..... 4-1-5-II المعلومات التركيبية                                   |
| 30  | ..... 1-4-1-5-II ثابت الشبكة   |
| .30 | ..... 2-4-1-5-II القد الحبيبي  |
| .30 | ..... 2-5-II تحديد الخصائص الضوئية                                   |
| 30  | ..... 1-2-5-II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-VI) |
| 31  | ..... 2-2-5-II النفاذية  |
| .32 | ..... 3-2-5-II معامل الإمتصاص  |
| 32  | ..... 4-2-5-II فجوة الطاقة   |
| 33  | ..... 5-2-5-II الإنعكاسية  |
| .33 | ..... 6-2-5-II الإمتصاصية  |
| .34 | ..... 7-2-5-II معامل الخمود  |
| .34 | ..... 8-2-5-II طاقة أورباخ   |
| 35  | ..... خلاصة  |
| 36  | ..... مراجع الفصل الثاني   |

|           |  |
|-----------|--|
| 38.....   | تمهيد  |
| 38.....   | 1-III الخصائص البنيوية                           |
| 38 .....  | 1-1-III إنعراج الأشعة السينية                    |
| 38 .....  | 2-1-III المسافة بين المستويات البلورية $d_{hkl}$ |
| 39 .....  | 3-1-III تحديد ثوابت الشبكة البلورية              |
| 39 .....  | 4-1-III القد الحبيبي                             |
| 40 .....  | 5-1-III معامل التشكيل ( $T_{c(hkl)}$ )           |
| 42 .....  | 2-III الخصائص الضوئية                            |
| 42 .....  | 1-2-III النفاذية                                 |
| .43 ..... | 2-2-III الفاصل الطاقى $E_g$                      |
| 45 .....  | 3-2-III طاقة أورباخ $E_u$                        |
| 47 .....  | 4-2-III تحديد سمك الشرائح (T)                    |
| 48 .....  | خلاصة  |
| 49 .....  | مراجع الفصل الثالث                               |
| 51.....   | الخاتمة العامة                                   |

فهرس الأشكال

| الصفحة             | العناوين  | الشكل      |
|--------------------|---|------------|
| <b>الفصل الأول</b> |   |            |
| 5                  | مخطط يوضح مرحلة توضع الذرات                                     | شكل (1-I)  |
| 5                  | مخطط يوضح مرحلة الإلتحام بين النوى                              | شكل (2-I)  |
| 6                  | يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة                                  | شكل (3-I)  |
| 6                  | رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو للطبقات الرقيقة                     | شكل (4-I)  |
| 7                  | يوضح طرق ترسيب الأغشية الرقيقة                                  | شكل (5-I)  |
| 8                  | يوضح تقنية الترسيب بالليزر                                      | شكل (6-I)  |
| 8                  | رسم تخطيطي يوضح جهاز التبخر في الفراغ                           | شكل (7-I)  |
| 9                  | رسم تخطيطي يوضح عملية التغطية بالدوران                          | شكل (8-I)  |
| 9                  | رسم تخطيطي يوضح طريقة التغطية بالغمس                            | شكل (9-I)  |
| 10                 | رسم تخطيطي يوضح عملية التغطية بالتدفق                           | شكل (10-I) |
| 10                 | رسم تخطيطي يوضح عملية ترسيب الطبقات الذرية                      | شكل (11-I) |
| 11                 | رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الإنحلال الكيميائي الحراري | شكل (12-I) |
| 12                 | رسم تخطيطي لحزم الطاقة في المواد                                | شكل (13-I) |
| 13                 | رسم تخطيطي يوضح بنية عصابات الطاقة                              | شكل (14-I) |
| 14                 | رسم تخطيطي يبين طيف المواد (TCO) (النفاذية، الإمتصاص، الإنعكاس) | شكل (15-I) |
| 15                 | رسم البنية البلورية   | شكل (16-I) |
| 16                 | مختلف البنيات المجهرية لـ ZnO                                   | شكل (17-I) |
| 17                 | رسم يوضح طيف النفاذية لغشاء ZnO بمختلف سرعات الترسيب            | شكل (18-I) |
| 17                 | رسم يوضح طيف الإمتصاصية لـ ZnO                                  | شكل (19-I) |

## الفصل الثاني

- شكل (1-II) منظومة الترسيب بالإنحلال الكيميائي الحراري 24
- شكل (2-II) أسيتات الزنك 25
- شكل (3-II) كلوريد السترونتيوم 26
- شكل (4-II) يوضح عملية تحضير محلول 26
- شكل (5-II) يوضح ميزان كهربائي حساس 28
- شكل (6-II) مخطط يوضح إنعكاس الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ 29
- شكل (7-II) مخطط وظيفي لجهاز إنعراج الأشعة السينية 29
- شكل (8-II) يوضح التمثيل التخطيطي للتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي والمرئي 31
- شكل (9-II) جهاز التحليل الطيفي 31
- شكل (10-II) منحنى طيف النفاذية لأكسيد الزنك بدلالة الطول الموجي ( عملنا) 32
- شكل (11-II) منحنى يوضح كيفية تحديد الفاصل الطاقى لأكسيد الزنك ( عملنا) 33
- شكل (12-II) منحنى يبين قيمة طاقة اورباخ لأكسيد الزنك ( عملنا) 34

## الفصل الثالث

- شكل (1-III) طيف إنعراج الأشعة السينية لغشاء (ZnO) النقي والمطعم بـ (Sr) 38
- شكل (2-III) تغيرات ثوابت الشبكة (a) و(c) بدلالة التطعيم 39
- شكل (3-III) تحديد عرض منتصف الإرتفاع  $\beta$  39
- شكل (4-III) تغيرات القد الحبيبي (D) بدلالة نسب التطعيم (%) 40
- شكل (5-III) تغيرات قيم معامل التشكيل (Tc) بدلالة نسب التطعيم 41
- شكل (6-III) أطيايف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بـ (Sr) 43
- شكل (7-III) منحنى تغيرات يبين تحديد الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد الزنك 43
- شكل (8-III) منحنى تغيرات يبين تحديد الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد الزنك 44
- شكل (9-III) منحنى يبين كيفية تحديد طاقة اورباخ 46
- شكل (10-III) منحنى تغيرات طاقة اورباخ والفاصل الطاقى بدلالة نسب التطعيم 47

## فهرس الجداول

| الصفحة              | العناوين  | الجدول       |
|---------------------|---|--------------|
| <b>الفصل الأول</b>  |   |              |
| 14                  | يلخص عرض الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة                    | جدول (1-I)   |
| 16                  | يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك (ZnO)                  | جدول (2-I)   |
| 18                  | يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية للستروننتيوم (Sr)                   | جدول (3-I)   |
| <b>الفصل الثانى</b> |   |              |
| 24                  | يحوى تسميات العناصر   | جدول (1-II)  |
| 27                  | يوضح النسب الذرية التى تم إستخدامها                                     | جدول (2-II)  |
| <b>الفصل الثالث</b> |   |              |
| 41                  | يبين ملخص النتائج المتحصل عليها من أطىاف إنعراج الأشعة السينية          | جدول (1-III) |
| 45                  | يبين قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالستروننتيوم | جدول (2-III) |
| 47                  | يبين قيم طاقة ارباخ لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالستروننتيوم    | جدول (3-III) |
| 48                  | يوضح سمك الأغشية لأكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالستروننتيوم       | جدول (4-III) |

## قائمة الرموز

## اختصارات

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| الأكاسيد الناقلة الشفافة       | TCO    |
| الترسيب الفيزيائي للأبخرة      | PVD    |
| الترسيب الكيميائي للأبخرة      | CVD    |
| ترسيب الطبقات الذرية           | ALD    |
| حزمة التكافؤ                   | BV     |
| حزمة النقل                     | BC     |
| الأشعة فوق البنفسجية – المرئية | UV-VIS |
| الأشعة تحت الحمراء             | IR     |
| انعراج الأشعة السينية          | DRX    |

## الحروف اللاتينية

|                                      |             |
|--------------------------------------|-------------|
| كثافة الحاملات في الشبه الناقل النقي | $n_i$       |
| طاقة مستوى فيرمي                     | $E_F$       |
| طاقة مستوى النقل                     | $E_C$       |
| طاقة مستوى التكافؤ                   | $E_V$       |
| الفاصل الطاقى (eV)                   | $E_g$       |
| الكتلة المولية (g/mol)               | M           |
| التركيز المولي (mol/l)               | C           |
| الحجم (L)                            | V           |
| الكتلة (g)                           | m           |
| مساحة الغشاء ( $cm^2$ )              | S           |
| القذ الحبيبي                         | D           |
| سمك الغشاء (cm)                      | T           |
| معامل الخمود                         | K           |
| شدة الشعاع النافذ                    | $I_T$       |
| شدة الشعاع الساقط                    | $I_0$       |
| النفذية (%)                          | $T_\lambda$ |
| الانعكاسية                           | R           |
| الإمتصاصية (%)                       | A           |
| طاقة أورباخ (eV)                     | $E_U$       |

## الحروف اليونانية

|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| ثابت بلانك (j.s)               | h         |
| تردد موجة الضوء ( $s^{-1}$ )   | $\nu$     |
| معامل الإمتصاص ( $cm^{-1}$ )   | A         |
| الكتلة الحجمية ( $g.cm^{-3}$ ) | P         |
| الطول الموجي (nm)، (cm)        | $\lambda$ |
| زاوية الإنعراج ( $^{\circ}$ )  | $\theta$  |
| عرض منتصف إرتفاع القمة         | $\beta$   |
| طاقة الفوتون (j)، (eV)         | h $\nu$   |

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة

تعد اليوم دراسة المواد المرسيبة بشكل أغشية رقيقة أحد الوسائل المناسبة لمعرفة الخصائص الكيميائية والفيزيائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكل طبيعي [1]. وللأغشية الرقيقة أهمية صناعية وتكنولوجيا فهي تدخل في التطبيقات التقنية الحديثة مثل صناعة الخلايا الشمسية، وفي مجالات الأقمار الصناعية، وكواشف الأشعة الكهرومغناطيسية وفي التطبيقات البصرية [2].

تعد أكاسيد التوصيل الشفافة من أهم أشباه الموصلات : وهي عبارة عن أشباه موصلات مركبة من معدن متحد مع الأكسجين مثل (ZnO , SnO)، وتتميز بارتفاع توصيليتها ونفاذيتها البصرية مما يجعلها تأخذ مكانا بارزاً في البحوث النظرية والتطبيقات في فيزياء الحالة الصلبة [3].

وقد أهتم الباحثون بأكسيد الزنك لأنه ذو تركيب بلوري سداسي (Hexagonal)، ويعد أحد أشباه الموصلات الواسعة الاستخدام لكونه يمتاز بفجوة طاقة مباشرة (3.37 eV) عند درجة حرارة الغرفة وطاقة ربط عالية قيمتها (60meV)، ينتمي إلى المجاميع (II-VI) في الجدول الدوري ومن النوع السالب n ، ذو توصيلية عالية ناتجة من وجود فراغات الأكسجين، وبذلك فهو مشابه في خواصه البصرية لحد كبير لمادة GaN . ونظراً لنفاذيته العالية في المنطقة المرئية والمنطقة تحت الحمراء القريبة فقد صنف ضمن الأكاسيد التوصيل الشفافة ذات التطبيقات الواسعة في النبائط الكهرو بصرية. مثل الخلايا الشمسية، وشاشات العرض السائلة، والمتحسسات الغازية والكيميائية . وفي السنوات الأخيرة أمكن تحضير أغشية أكسيد الزنك بعدة طرق منها طريقة الترسيب البخاري الكيميائي، طريقة التحلل الكيميائي الحراري، التبخير الحراري [4].

يهدف البحث الحالي إلى دراسة الخصائص البنيوية والبصرية لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعم بالسترونتيوم والذي تم إعداده بواسطة تقنية الإنحلال الكيميائي الحراري، وأول من استخدم هذه التقنية هما الباحثان (Hottel and Hanger) عام 1959 لترسيب غشاء من النحاس الأسود على قاعدة الألمنيوم [5]. لقد اعتمدنا في بحثنا هذا على ثلاثة فصول، حيث الفصل الأول يندرج تحت جزئين. الجزء الأول سنتطرق فيه إلى تعريف الأغشية الرقيقة وبعض طرق ترسيبها أما في الجزء الثاني سنتعرف على دراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و الخصائص المختلفة لأكسيد الزنك (ZnO).

أما الفصل الثاني فسننتعرف على كيفية تحضير شريحة أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالسترونتيوم بنسب % (0.2-1) بتقنية الإنحلال الكيميائي الحراري، والشروط المتبعة في ذلك، وإلى خصائص معاينة الطبقات الرقيقة، وهذا من خلال إنعراج الأشعة السينية ومطيافية الأشعة (المرئية – فوق البنفسجية).

أما الفصل الثالث يتضمن نتائج الدراسة التجريبية لشرائح أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالسترونتيوم .

## مراجع المقدمة العامة :

- [1]- R Ueda and J.B Millin, Grystal Growth and characterization, McGraw-Hill, (1975).
- [2]- غزلان سرحان أحمد الدليمي، تحضير أغشية رقيقة من طبقة ليزرية مطعمة بالبولىمير وقياس سمكها، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية، العدد2، مجلد25، 2012.
- [3]-B.A Abbas, the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (ZnO) the films, M.Sc.Thesis, University of Baghdad, (2009).
- [4]-أ.د.ع. النعيمي ، أم.د.م.ف. الزبيدي، ز.ح.حياة، دراسة الخواص البصرية لأغشية ستانيت كاديوم ( $Cd_2 SnO_4$ ) الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، مجلد 27، العدد 14، 2009.
- [5]- M.Awskhawwam , studying the effect of Annealing on the structural and optical properties of  $(Zn_{1-x}Fe_xO)$  thin films prepared by chemical spray pyrolysis method , A thesis submitted to the council of college of science University of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc.in physics, 2014.

# الفصل الأول

مفهوم الأغشية الرقيقة وطرق ترسيبها

**تمهيد:**

إن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وهي إختصار لـ (Transparent Conducting Oxides) تعد إحدى أهم أشباه النواقل وذلك لتطبيقاتها الواسعة في الخلايا الشمسية، وأجهزة إستشعار الغاز [1]، مما أدى إلى ظهور تقنيات تحضير تلائم خصائص تلك الأغشية ومجالات تطبيقاتها [2].

وفي هذا الفصل سنتطرق إلى قسمين أساسيين، القسم الأول: نتعرف فيه على الأغشية الرقيقة وبعض طرق ترسيبها أما القسم الثاني: يتناول دراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و الخصائص المختلفة لأكسيد الزنك (ZnO).

**I-1- مفهوم الأغشية الرقيقة:**

يطلق لفظ الغشاء الرقيق (Thin films) على وصف طبقة واحدة أو عدة طبقات لا يتعدى سمكها المايكرو متر واحد [3] ( $1\mu m$ )، يتم ترسيبها على قواعد صلبة تكون من الزجاج أو السليكون أو بعض الأملاح أو البوليمرات بحسب طبيعة الدارسة، ومن حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا [4]. تتميز الأغشية الرقيقة بمساحة سطحية كبيرة و أن خواصها الفيزيائية و الكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها المصمتة (Bulk) فضلا عن ذلك إمكانية تغير خصائصها البصرية و الكهربائية اعتمادا على طرق تحضيرها وظروفها، كتغير نوع الشوائب المضافة أو نسبتها أو تغير درجة حرارة القاعدة....

وللأغشية الرقيقة أهمية صناعية وتكنولوجية كبيرة فهي تدخل في التطبيقات التقنية الحديثة مثل صناعة الخلايا الشمسية وفي مجال الأقمار الصناعية و الإتصالات و كواشف الأشعة الكهرومغناطيسية [4].

**I-2- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:**

لغرض ترسيب أغشية رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للأغشية عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة. بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals) أو تتفاعل كيميائيا معها. ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات أو أيونات وقد تكون وسيلة نقل المواد إلى الركيزة إما عن طريق المواد (الصلبة، السائلة، الغازية أو في الفراغ).

- **حالة وسط النقل الصلب:** في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية.
- **حالة وسط النقل السائل:** تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل: طريقة المحلول الهلامي.
- **حالة وسط غازي أو فراغ:** وتتمثل هذه الطريقة في أساليب الترسيب بالأبخرة الكيميائية و يكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين) تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة [5].

### I-3-آليات تشكيل الأغشية الرقيقة :

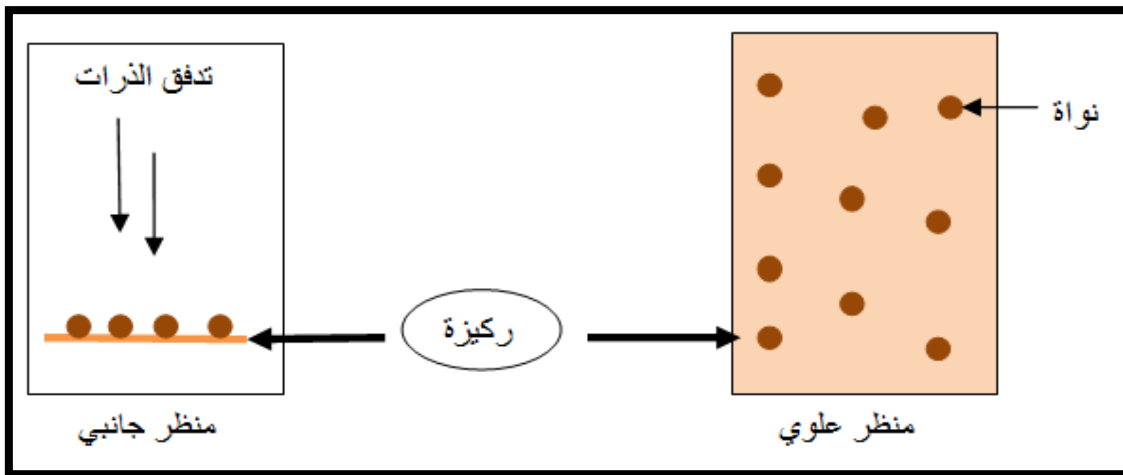
#### I-3-1- التكيف الحراري :

أي أن تكون الركيزة مهينة حرارياً لاستقبال (التقاط) الذرات، حيث أن الالتقاط يحتاج لدرجة حرارة مناسبة والذرات المصطدمة ينبغي أن تفقد ما فيه الكفاية من الطاقة الحركية حتى تستطيع أن تستقر على السطح [6].

يتم تكثيف عناصر المواد المراد ترسيبها على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة من خلال ثلاث مراحل:

#### I-3-2 - مرحلة توضع الذرات :

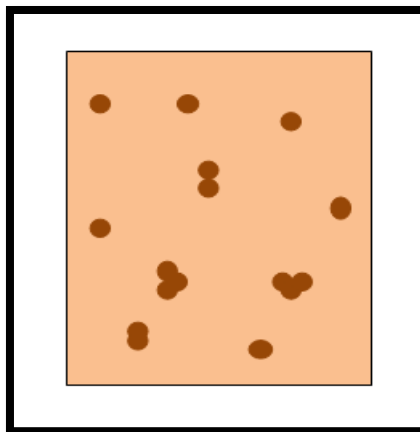
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة في كلا الحالتين الفيزيائية أو الكيميائية، تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائياً بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضاً بالأنوية المنشأة كما هو موضح في الشكل (I-1):



الشكل (I-1): مخطط يوضح مرحلة توضع الذرات [7].

#### I-3-3- مرحلة الالتحام :

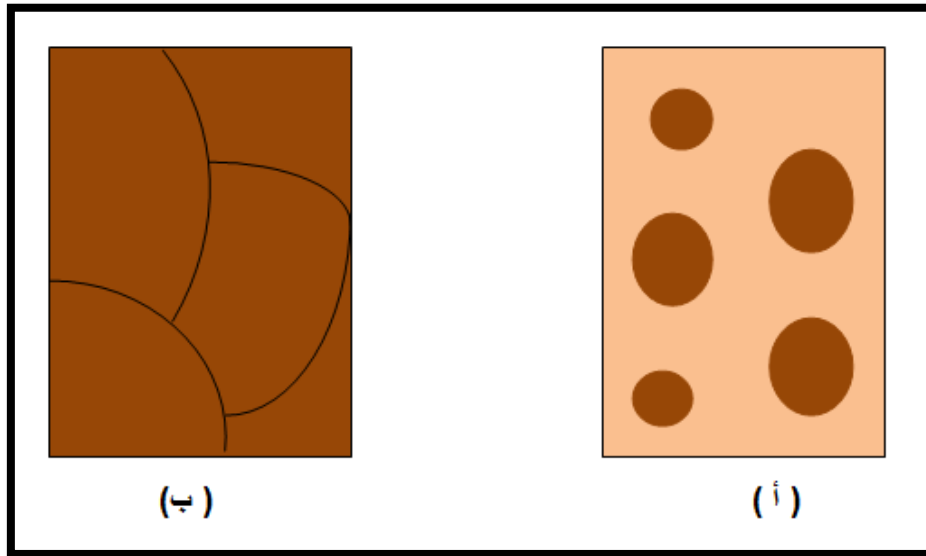
تتميز هذه المرحلة بالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجياً الركيزة كما يوضحها الشكل (I-2) :



الشكل (I-2) : مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى [7].

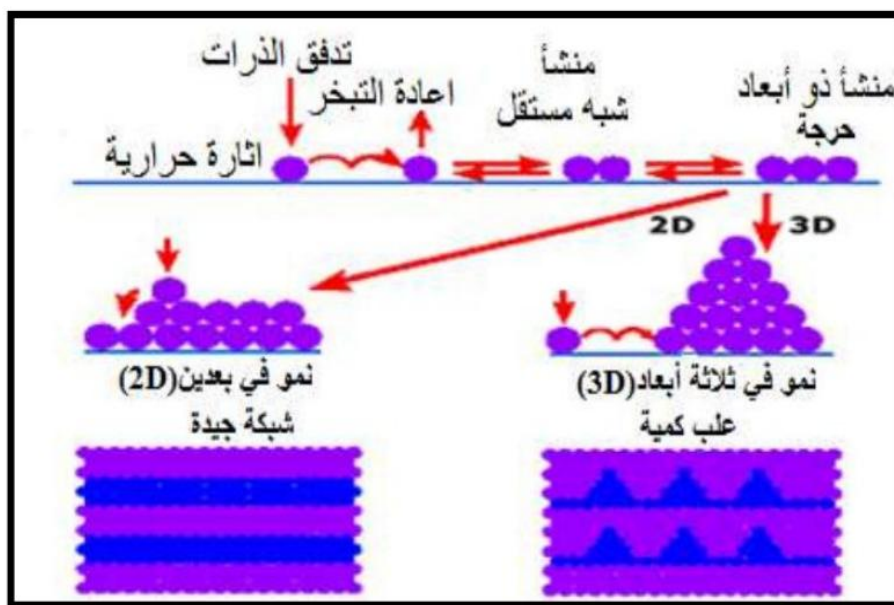
### I-3-4- مرحلة النمو:

تعد هذه المرحلة تكملة لعملية الالتحام والخطوة الأخيرة في تركيب الطبقة الرقيقة بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة وذلك على طريق ملء الفجوات (الفراغات) بزيادة درجة حرارة الركيزة يوضح الشكل (3-I) مرحلة النمو [7].



الشكل (3-I): يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة (أ) المرحلة الأخيرة للإلتحام، (ب) مرحلة تشكل الجزر [7].

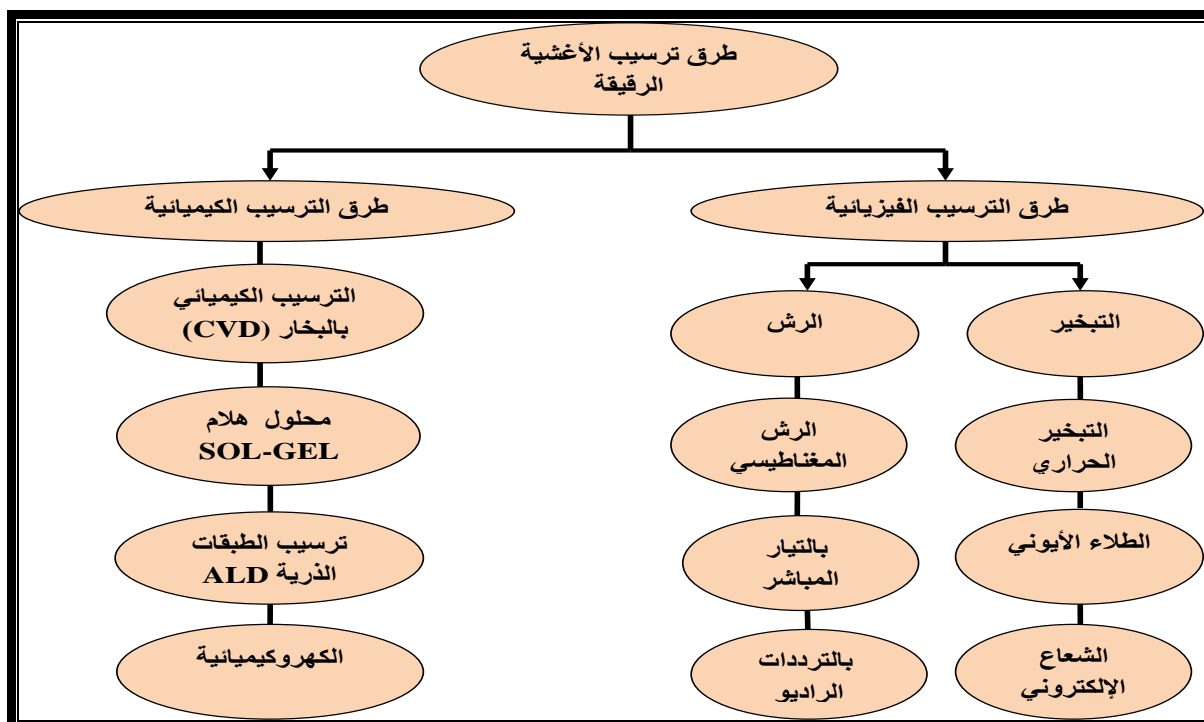
فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط لنمو الشريحة الرقيقة وهي : نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط (Frank-Vander Merwe)، ثم يليه نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات ويسمى نمط (Volmer-Weber) كما هو موضح في الشكل (4-I) وأخيرا نمط مختلط ويسمى عادة نمط (Stranski-Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين [5].



الشكل (4-I): رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو للطبقات الرقيقة [5].

**I-4- تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة:**

لقد مرت تقنية ترسيب الأغشية الرقيقة بمراحل تطور سريعة نتيجة لتمييزها بخصائص أساسية مثل الدقة والتقلص في الحجم فعلى مر السنين طور العلماء تقنيات تحضيرها، وصنفت هذه الأخيرة إلى صنفين أساسيين حسب طريقة الترسيب، فيزيائية أو كيميائية، نوضح هذا في المخطط التالي :



الشكل (I-5): يوضح طرق ترسيب الأغشية الرقيقة [8].

**I-4-1- الطرق الفيزيائية :**

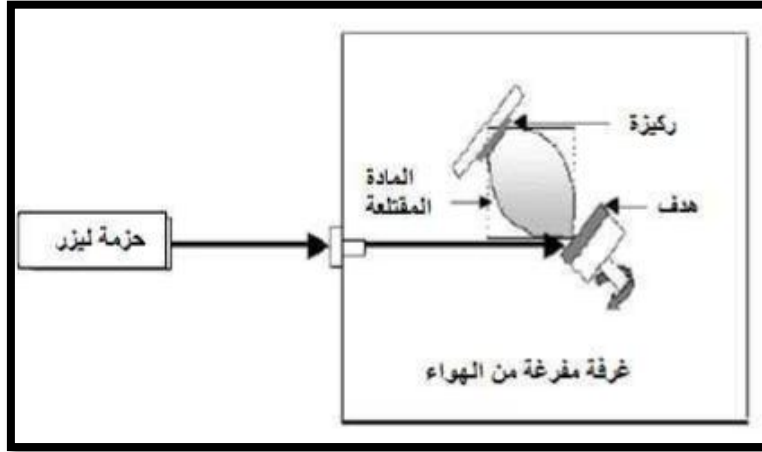
الطرق الفيزيائية للترسيب هي تقنية تسمح بتحويل الذرات من مصدر ما إلى سطح الركيزة وتتمثل في الترسيب الفيزيائي للأبخرة، التريذ وغيرها من الطرق.

**I-4-1-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) :**

تعتمد طريقة الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض (الفراغ) كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة ترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، فهي تعد من الطرق الغير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة و سهلة المراقبة. ومن بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالا نجد طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الاقتلاع (التنقيب) بالليزر.

**I-4-1-1-1- الاقتلاع بالليزر :**

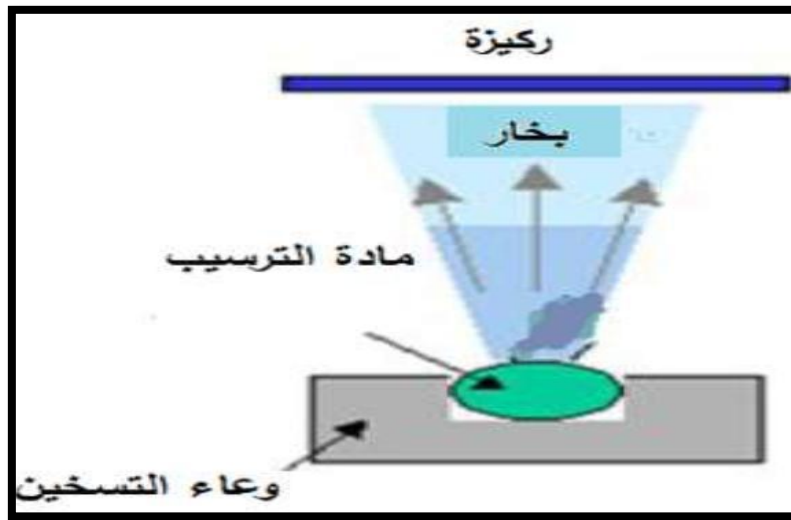
تتضمن هذه الطريقة بتبخير المادة المراد ترسيبها في الفراغ بإرسال حزمة ليزرية مكثفة عليها، هذه الحزمة ترسل عموديا و تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تترسب على الركيزة الساخنة الموضوععة على التوازي مع الهدف الشكل (I-6) يوضح هذه العملية [9].



الشكل (6-I): رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بالليزر [9].

#### I-4-1-1-2-التبخير في الفراغ :

هذه التقنية تعتمد على تبخير المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها لدرجات حرارة عالية وهذه العملية تحدث داخل غرفة مفرغة من الهواء، المواد المبخرة تترسب على الركيزة عن طريق التكثيف والتي يتشكل على سطحها طبقة رقيقة من المادة المبخرة كما يوضحها الشكل (7-I) [8].



الشكل (7-I): رسم تخطيطي يوضح جهاز التبخير في الفراغ [10].

#### I-4-2-2-الطرق الكيميائية :

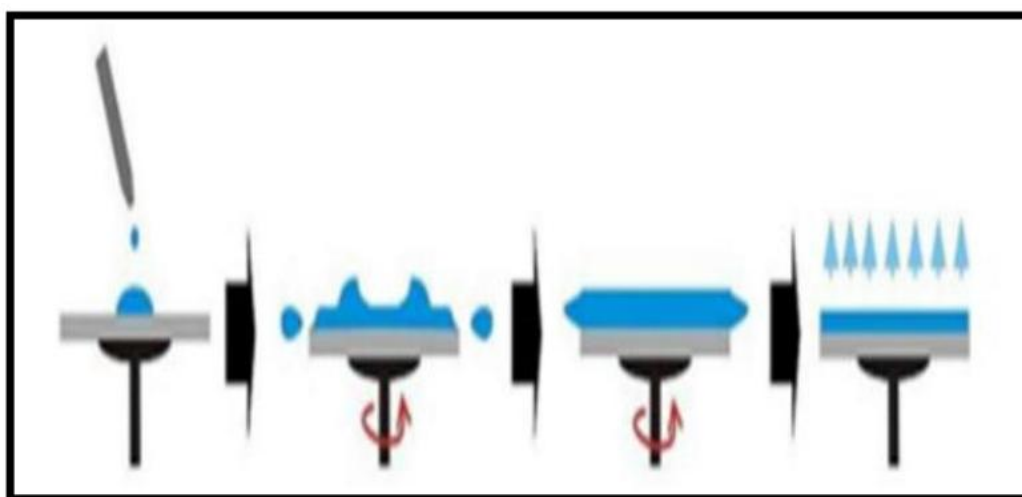
#### I-4-2-1- تقنية محلول هلام (SoL-GeL) :

استخدمت تقنية (SoL-GeL) نظراً إلى ما تتمتع به من مميزات عديدة، فالمواد المحضرة نقية إذ تقل نسبة تشكل الشوائب غير المرغوب فيها عند التحضير بتلك الطريقة، كما أنها سهلة وغير مكلفة، فهي لا تحتاج إلى تخلية أو درجات حرارة عالية. تستخدم هذه التقنية بشكل واسع في التطبيقات العلمية، كتصنيع المرايا الباردة والساخنة والعدسات ومجزئات الحزمة الضوئية إلى غيرها من التطبيقات بشكل أفضل وبسعة أكبر وتكلفة أقل.

تعتمد تقنية (SoL-GeL) على مفهوم كيمياء المحاليل أو ما يسمى بالكيمياء الرطبة، إذ تجري فيها معالجة الطور السائل المعلق (SoL) وتحويله إلى الطور الصلب (Gel). يمكن ترسيب المحلول على سطح الركيزة على شكل غشاء رقيق باستخدام تقنيات طلاء مختلفة [11].

#### I-4-2-1-1- طريقة الدوران :

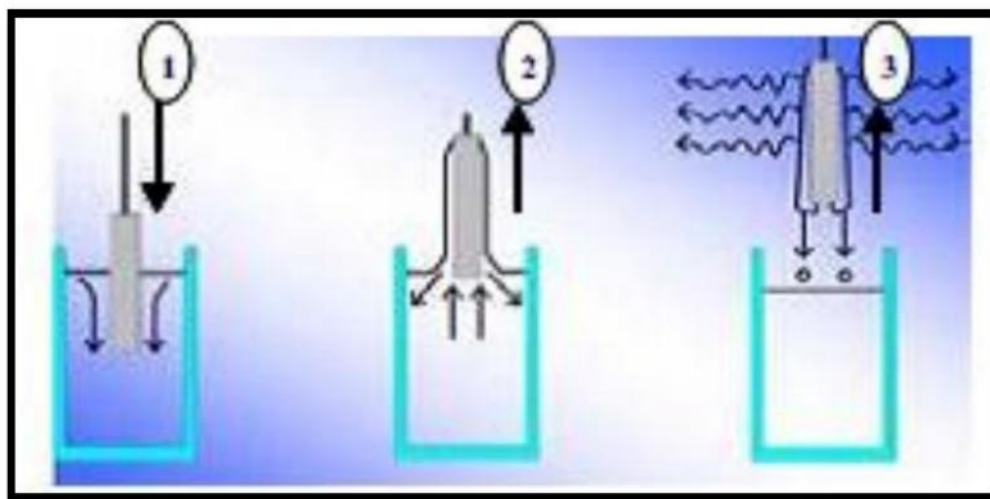
في هذه العملية يتم وضع الركيزة على محور متعامد مع مساحة التغطية ويتم تدوير المحرك بسرعات عالية ثم نقوم بعملية تنقيط للمحلول على الركيزة فيتشكل غشاء رقيق يتميز بسماك أقل من الأغشية المحضرة بطرق أخرى كما هو مبين في الشكل (I-8).



الشكل (I-8): رسم تخطيطي يوضح عملية التغطية بالدوران [12].

#### I-4-2-1-2- طريقة الغمس :

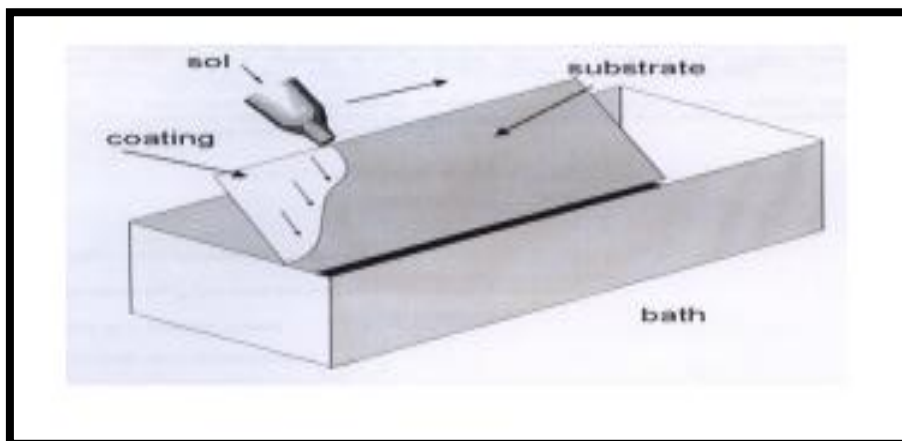
في هذه الطريقة تغمس الشريحة المراد تغطيتها في السائل مع التحريك الثابت ضمن درجة حرارة وضغط محددين، ثم يتم سحبها وفق سرعة ثابتة. وتتميز الأغشية المحضرة بهذه الطريقة بالترسيب على وجهي الشريحة الزجاجية وتتعلق سماكة الغشاء المتشكل بصورة أساسية بسرعة السحب ولزوجة السائل والعملية الموضحة في الشكل (I-9) [12].



الشكل (I-9): رسم تخطيطي يوضح طريقة التغطية بالغمس [12].

### I-4-2-1-3- طريقة التدفق :

في هذه العملية يتم صب السائل على الركيزة كما هو موضح في الشكل (I-10)، تستخدم هذه الأخيرة من أجل تغطية تجهيزات زجاجية للحماية وتتميز الأغشية المحضرة بهذه الطريقة بأنها الأكثر سماكة بالمقارنة مع باقي الطرق [12].



الشكل (I-10): رسم تخطيطي يوضح عملية التغطية بالتدفق [12].

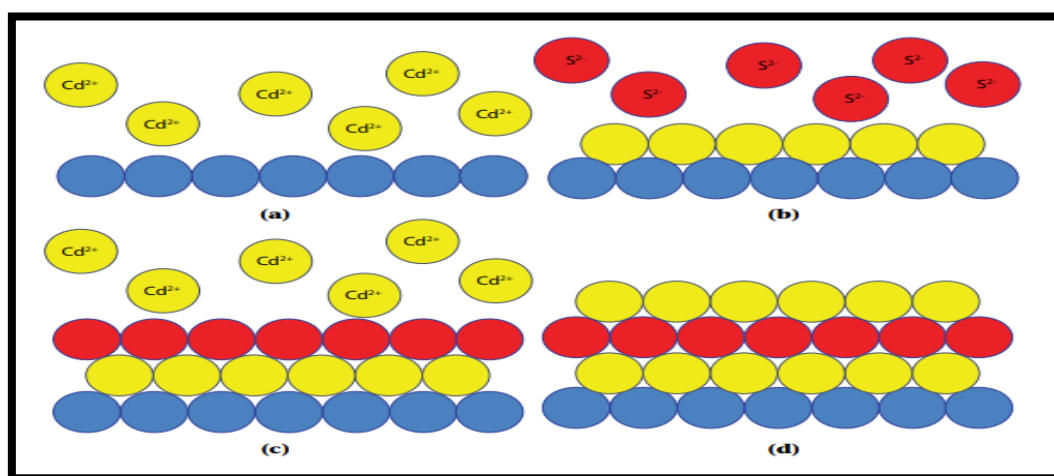
### I-4-2-2-2- طريقة ترسيب الطبقات الذرية (ALD) :

هي طريقة ترسيب كيميائية لطبقات رقيقة من الطور الغازي، وتعتمد على أساس كيميائي سطحي تسلسلي تكون فيها المصادر مفصولة عن بعضها من خلال عمليات التنظيف و تتألف عملية التنمية العادية من تكرار لدورات الترسيب الذري الطبقي بالشكل التالي :

أ- إدخال إلى حجرة التنمية أبخرة من المصدر الأول.

ب- تنظيف المفاعل بغاز حيادي (مثل النيتروجين) لإزالة الغاز الغير ممتص من المصدر الأول.

ثم تعاد هذه العملية بالنسبة للمصدر الثاني الذي يتفاعل مع المصدر الأول على سطح الغشاء المنمي، هذا يعني أن دورة الترسيب الذري الطبقي للمصادر المتفاعلة تلتقي مع بعضها البعض فقط على سطح الركيزة والتي هي مبينة في الشكل (I-11) [13].



الشكل (I-11): رسم تخطيطي يوضح عملية ترسيب الطبقات الذرية [14].

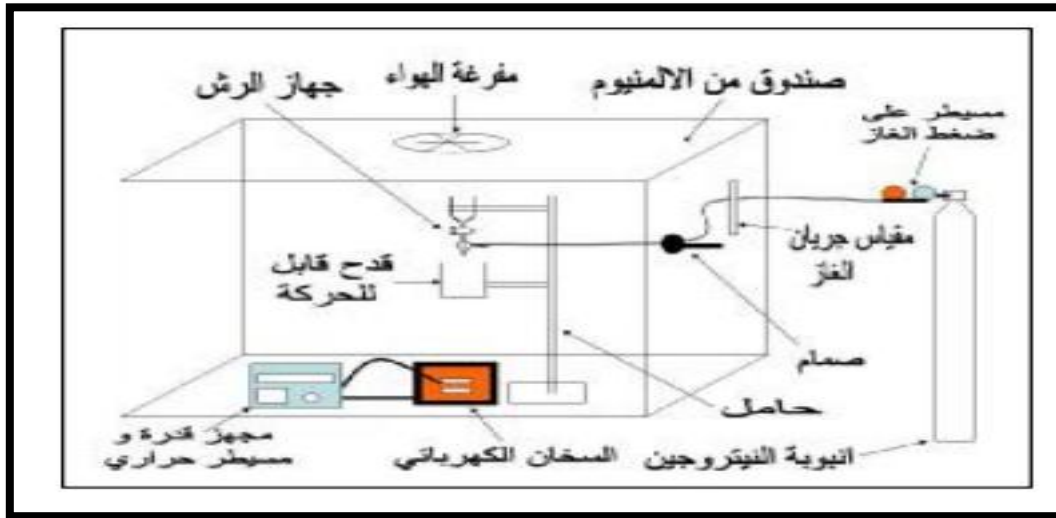
**I-4-2-3- طريقة الانحلال الكيميائي الحراري :**

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي حيث أنها الأكثر شيوعاً من بين الطرائق الكيميائية لتحضير الأغشية الرقيقة، وتتخلص هذه الطريقة برش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة، إذ يحدث تفاعل كيميائي حراري بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة، ونتيجة لهذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق [15].

ويمكن التحكم بمعدل الترسيب الذي يحدد سمك الغشاء من خلال التحكم بظروف الترسيب، وعند توفر الظروف المثلى للتحضير فإن الأغشية الرقيقة المحضرة بهذه الطريقة تمتاز بالتصاقها القوي بالقاعدة، وتكون ذات مواصفات جيدة بحيث يمكن استخدامها في دراسة العديد من الصفات الفيزيائية، وكذلك تستخدم في تطبيقات الخلايا الشمسية والمتحسسات، وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Hottel and Hnger) عام (1959) لترسيب غشاء من النحاس الأسود على قاعدة الألمنيوم [16]. ومن مميزات هذه الطريقة :

- ✓ اقتصادية نظراً لقلّة تكاليف الأجهزة المستخدمة في تحضير الأغشية حيث لا تحتاج إلى أجهزة معقدة مثل أنظمة التفريغ التي تستخدم في طريقتي الترذيد والتبخير.
- ✓ إمكانية تحضير أغشية رقيقة للمركبات ذات درجات انصهار عالية التي يصعب تحضيرها بالطرائق الأخرى و ملائمة لتحضير أكاسيد وكبريتات هذه المواد.
- ✓ يمكن تحضير أغشية رقيقة بمساحات أكبر مما توفرها الطرائق الأخرى.
- ✓ يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة مثل (PbS.ZnS).
- ✓ الأغشية المحضرة بهذه الطريقة لها استقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن [6].

والشكل (12-I) يوضح هذه العملية .



الشكل (12-I): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري [15].

فكل الطرق التي ذكرت سابقاً تستعمل لصنع الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، والآن سوف نتعرف عليها وعلى مختلف الخصائص البنيوية، المجهرية، الضوئية والكهربائية لأكسيد الزنك (ZnO).

### I-5-تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

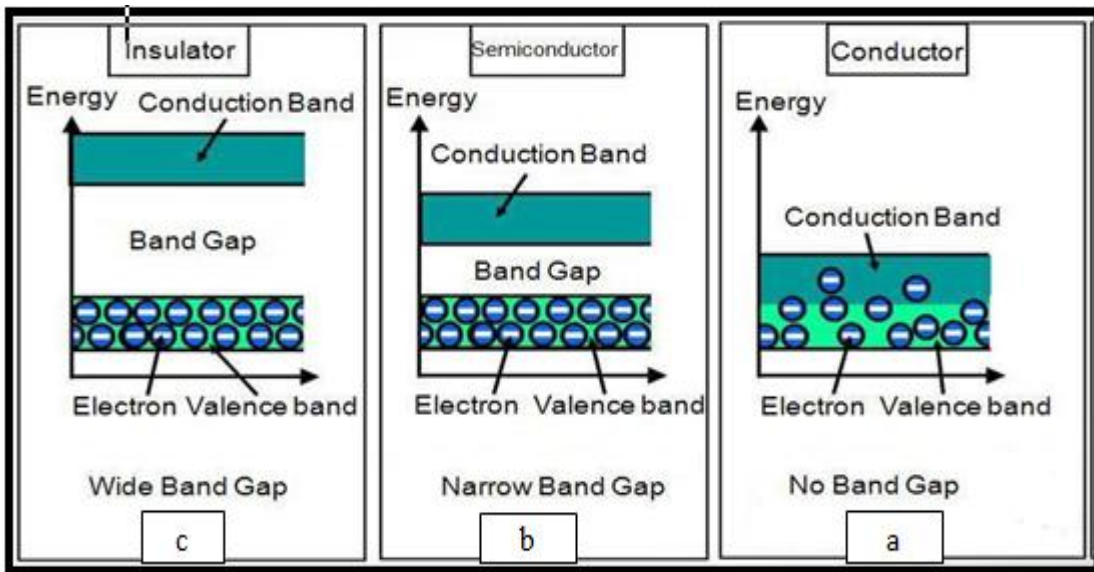
تعرف الأكاسيد الناقلة الشفافة بأنها عبارة على مركبات مكونة من معدن متحد مع الأكسجين حيث تتجمع في هذه المواد خصلتين من أهم خصال الأجهزة الإلكترونية، إرتفاع توصيليتها ونفاذيتها البصرية (شفافة) فيمتد طيف النفاذية ما بين (400-1500)nm [2].

أكتشفت الأكاسيد الناقلة الشفافة في بداية القرن 20 من طرف العالم (baedeker) سنة (1907) حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) [17]. وهذه الطبقة تمتاز بأنها موصلة شفافة و بتطوير البحث أدى إلى إكتشاف العديد من مواد (TCO) نذكر منها :  $\text{SnO}_2$ :Sb ،  $\text{SnO}_2$ :Cl ،  $\text{InO}_3$ :Sn ،  $\text{ZnO}$ [18] ،  $\text{ZnO:F}$  ،  $\text{Cd}_2\text{SnO}$ .

### I-6-بنية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تصنف المواد في الطبيعة بالإعتماد على مقدار فجوة الطاقة إلى ثلاثة أنواع: نواقل، عوازل و أشباه نواقل [19].

في النواقل تكون عصابة النقل [BC] وعصابة التكافؤ [BV] متداخلتين وهذا يسمح بحرية حركة الإلكترونات، بينما في أشباه النواقل يوجد شريط ممنوع على الإلكترونات يفصل عصابة النقل عن عصابة التكافؤ يسمى بفجوة الطاقة أو العصابة الممنوعة  $E_g$ ، في حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة 5 eV عندها نكون نتكلم على العوازل والشكل (I-13) يوضح حزم الطاقة [20].



الشكل (I-13): رسم تخطيطي لحزم الطاقة في المواد (a) ناقل، (b) شبه ناقل، (c) عازل [16].

إن الأكاسيد الناقلة الشفافة هي عبارة على أنصاف نواقل تمتاز بفواصل طاقي عريض  $E_g > 3.1\text{eV}$  ويمكن تصنيف جميع أشباه النواقل إلى فئتين نوع n ونوع p [21].

### I-7- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة :

#### I-7-1- الحالة الذاتية :

تدعى أشباه النواقل النقية أو الذاتية عندما لا توجد فيها أي ذرة مطعمة، حيث تكون حزمة التكافؤ (BV) مملوءة كلياً بالإلكترونات أما حزمة التوصيل (BC) فارغة عند درجة حرارة الصفر المطلق (0K) ولهذا

تعد المواد الشبه الناقلة عازلة، وعند رفع درجة حرارتها فإن عدداً معيناً من الإلكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ يمكن أن تتأثر حرارياً وتنتقل إلى حزمة التوصيل تاركة خلفها عدد من الفجوات [19]، هذه الأخيرة تملأ الحزمة جزئياً وتكون جاهزة للتوصيل الكهربائي عند تسليط مجال كهربائي عليها، أما الفجوات المتكونة في حزمة التكافؤ فإنها تحمل شحنة موجبة وإن وجودها يسهل للإلكترونات التحرك [16].

ومن المعروف أنّ تركيز الإلكترونات يكون مساوياً لتركيز الفجوات في شبه الموصل الذاتي أي أنّ:

$$n = p = n_i \quad (1-I)$$

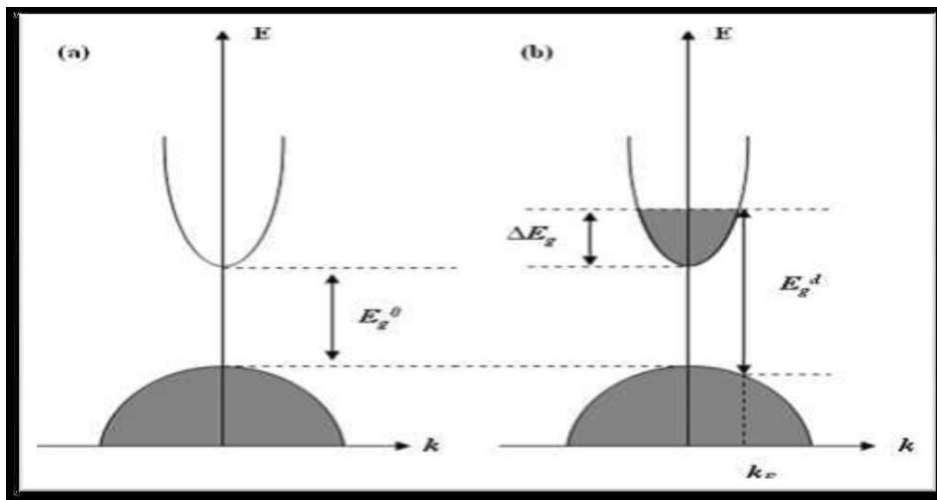
تمثل  $n_i$ : كثافة الحاملات في شبه الناقل النقي .

يقع مستوى فيرمي (fermi -level) في أشباه النواقل النقية في منتصف فجوة الطاقة المحظورة (forbidden gap) عند درجة حرارة الصفر المطلق [19]، كما في المعادلة الآتية:

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} \quad (2-I)$$

### 2-7-I- الحالة المطعمة :

إن إضافة بعض الشوائب إلى شبه الناقل النقي تسمى بعملية التطعيم أوالتشويب (doping)، حيث هذه الشوائب تعمل على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفجوة الممنوعة بين حزمتي التوصيل والتكافؤ [16] إن شبه الناقل المطعم يصنف إلى نوعين حسب نوع الشوائب المضافة إليه، النوع الأول هو شبه ناقل من (n-type) ويسمى بالنوع السالب لكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة (donors) إلى شبه ناقل نقي. أما النوع الثاني فهو شبه ناقل من (p-type) ويسمى بالنوع الموجب لكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات. أما بالنسبة لمستوى فيرمي في أشباه النواقل المشوبة عند زيادة التطعيم في شبه الناقل من النوع السالب (n-type) فإنه يقترب من حزمة التوصيل أما عند زيادة التطعيم في شبه الناقل من النوع الموجب (p-type) فإن مستوى فيرمي يقترب من حزمة التكافؤ كما يوضحها الشكل (I-14) [19].



الشكل (I-14): رسم تخطيطي يوضح بنية عصابات الطاقة (a) بالنسبة لـ(TCO) غير مطعم (b) بالنسبة لـ(TCO) المطعم [22].

**8-I - الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة :**

وقد تم دراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة في سنوات (1970)، يتم وصفها بأنصاف النواقل [23].

**1-8-I - عرض الفاصل الطاقي  $E_g$  :**

هي عبارة على عصابة ممنوعة تمتاز بها الأكاسيد الناقلة الشفافة وتتغير حسب آليات ترسيبها وتتراوح قيمتها بين  $3.01\text{eV}$  و  $4.6\text{eV}$  كما يبينها الجدول (1-I):

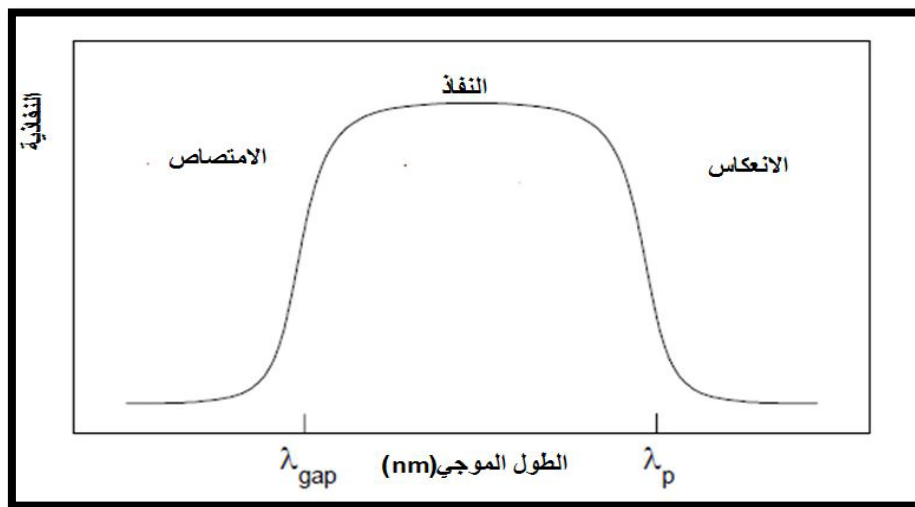
**الجدول (1-I):** يلخص عرض الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.

| الفاصل الطاقي (ev) | الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) |
|--------------------|--------------------------------|
| 4.2-3.6 [24]       | $\text{SnO}_2$                 |
| 3.3-3.2 [25]       | $\text{ZnO}$                   |
| 3.2-3 [26]         | $\text{TiO}_2$                 |
| 4-3.6 [27]         | $\text{NiO}$                   |

**9-I- الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة :**

تعد دراسة الخواص البصرية لأشباه النواقل ذات أهمية كبيرة لكونها تزودنا بالكثير من المعلومات عن نوعية الانتقالات الالكترونية التي تحدث في المادة وعن قيمة فجوة الطاقة البصرية وقيم الثوابت البصرية الأخرى .

تدرس الخصائص البصرية على مدى واسع من الأطوال الموجية (UV-IR) لمراقبة اعتماد هذه الخصائص كدالة للتردد ويظهر الشكل النمطي لنفاذية أغشية (TCO) في الشكل (15-I) والتي يظهر 3 مناطق متميزة: الإمتصاص، الإنعكاس والنفاذ [31].



**الشكل (15-I):** رسم تخطيطي يبين طيف المواد (TCO) (النفاذية، الامتصاص، الانعكاس) [31].

المجال الطيفي  $\lambda < \lambda_g$ : الذي يمثل نطاق الأشعة فوق البنفسجية تكون طاقة الفوتون أكبر من أو تساوي الفاصل الطاقى حيث تمتص الإلكترونات المتواجدة في عصابة التكافؤ هذه الطاقة لتنتقل إلى عصابة النقل [32].

يتغير الفاصل الطاقى للأكاسيد الناقلة الشفافة من 3eV إلى 4,2eV و يتوافق هذا الفاصل الطاقى مع أطوال موجات الفوتونات التي تتراوح ما بين 300 إلى 400nm (نطاق UV) حيث تستغل الطاقة الناجمة عن هذه الفوتونات لانتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل كما يمكن في هذا النطاق الموجي تقدير الفاصل الطاقى  $E_g$  وذلك باستخدام التمثيل البياني للعلاقة [29].

$$\alpha^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (3-I)$$

$\alpha$ : معامل الإمتصاص.

$h$ : ثابت بلانك.

$\nu$ : تردد موجة الضوء.

$E_g$ : الفاصل الطاقى.

المجال الطيفي حيث  $\lambda_p < \lambda < \lambda_g$ : يكون الأكسيد الناقل شفاف في جميع أنحاء هذا النطاق والذي يشمل أطوال الموجات المرئية و القريبة من تحت الحمراء حيث يعمل الأكسيد الناقل الشفاف في هذه الحالة كطبقة موصلة مضادة للإنعكاس.

المجال الطيفي  $\lambda_p < \lambda$ : في هذا المجال الأكسيد الناقل الشفاف لم يعد منفذا للضوء، إضافة إلى ذلك في هذا المجال الأكسيد يمتلك خاصية إمتصاص قوية [7].

### ➤ معامل الجودة:

اقترح العالم (HaackeG) سنة (1976) معامل يمثل النسبة بين الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة، ويعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة في المجال المرئي على المقاومة السطحية لطبقة الأكسيد الناقل الشفاف ويعطى بوحدة  $(\Omega^{-1})$  [33].

$$\Phi_{Tc} = \frac{T_{\lambda}^{10}}{R_{carrée}} \quad (4-I)$$

### I-10-أكسيد الزنك (ZnO):

يعتبر أكسيد الزنك أحد الأكاسيد الناقلة الشفافة ذات الإستخدامات الواسعة وهو مادة غير سامة قليل الذوبان بالماء وذو نفاذية عالية للضوء المرئي و إنعكاسية في المنطقة تحت الحمراء و إمتلاكه توصيلية كهربائية جيدة من النوع السالب  $n$ ، فضلا على أنه متوفر في الطبيعة وذو إستقرارية كيميائية عالية [34].

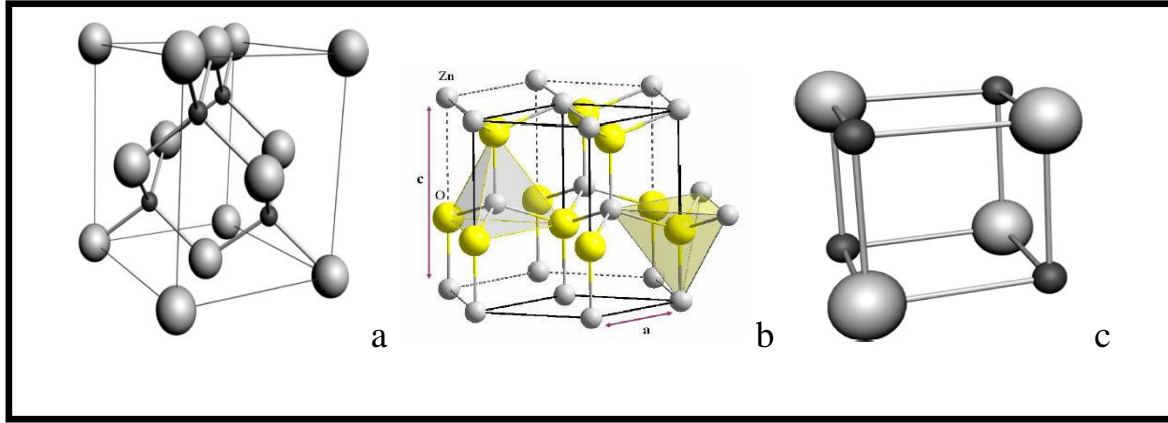
#### I-10-1-البنية البلورية:

أكسيد الزنك يمكن أن يتواجد في الطبيعة على شكل مسحوق أو الكريستال الصلب، ويمكن أن يكون التركيب البلوري لأكسيد الزنك على ثلاثة أنواع من الهياكل اعتماداً على شروط التوضع وهي:

a- الهيكل المكعب، وهو غير مستقر ويظهر تحت الضغط العالي.

b- بنية سداسية مستقرة، في ظل الظروف العادية.

c- هيكل الملح الصخري، الذي يظهر تحت ضغوط عالية جداً [35].



الشكل (16-I): رسم يوضح البنية البلورية لـ (ZnO) [36].

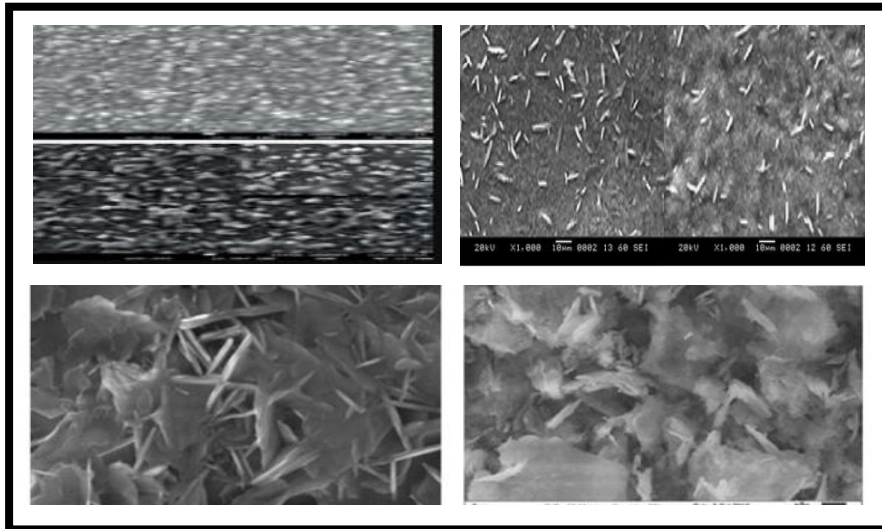
أكسيد الزنك يمتلك التركيب البلوري السداسي المتراس ووحدة خلية ذات ثوابت  $a=3.24$  و  $c=5.20$  والجدول يبين الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك [36].

الجدول (2-I): يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك [36].

| اللون | نصف القطر الأيوني ( $\text{Å}$ ) | الكثافة ( $\text{g/cm}^3$ ) | نقطة الانصهار ( $^{\circ}\text{C}$ ) | التركيب البلوري | الوزن الذري ( $\text{g/mol}$ ) |
|-------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| أبيض  | 0.74                             | 5.60                        | 1975                                 | سداسية          | 81.38                          |

### 2-10-I- الخصائص المجهرية :

تظهر البنية المجهرية لـ (ZnO) أن له عدة أشكال وهذا بعد رؤيتها بالمجهر الإلكتروني الماسح مثل (قضبان نانوية....)، وترجع هذه الاختلافات إلى عدة عوامل ( عملية الإشابة، طرق الترسيب و مدة الترسيب ....) [37] [38] [39] كما موضحة في الشكل (17-I):



الشكل (17-I): مختلف البنيات المجهرية لـ (ZnO) [37] [38] [39].

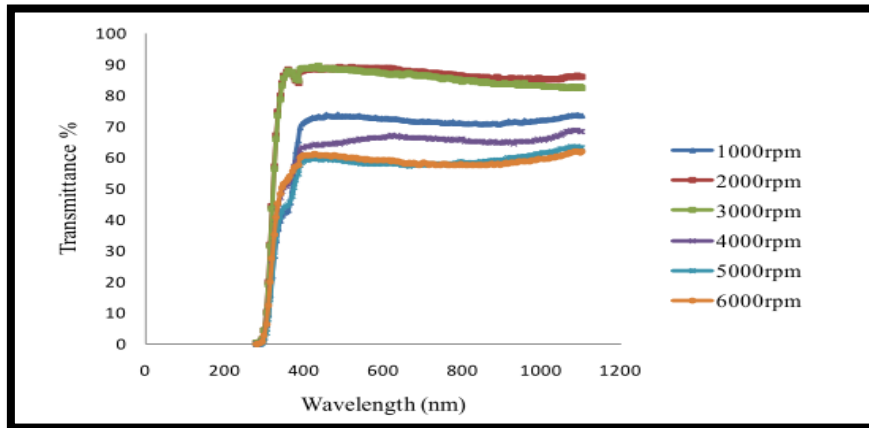
**I-10-3- الخصائص الكهربائية :**

يملك أكسيد الزنك إنتقالات إلكترونية مباشرة ويمتلك طاقة رابطة كبيرة تقدر بـ [40]  $60meV$  ، وله ناقلية ومقاومية متغيرة ويعود هذا التغير إلى نوع ونسب التطعيم، فلقد أجرى الباحثان ( A.Jacquiline Regina Mary, S.Arumugam ) دراسة حول مقاومة (ZnO) فتحصلا على  $45.07\Omega.cm$  حيث أنها تنخفض إلى  $0.10\Omega.cm$  عند تطعيمه بـ (1%) من الانديوم [41].

**I-10-4- الخصائص الضوئية:**

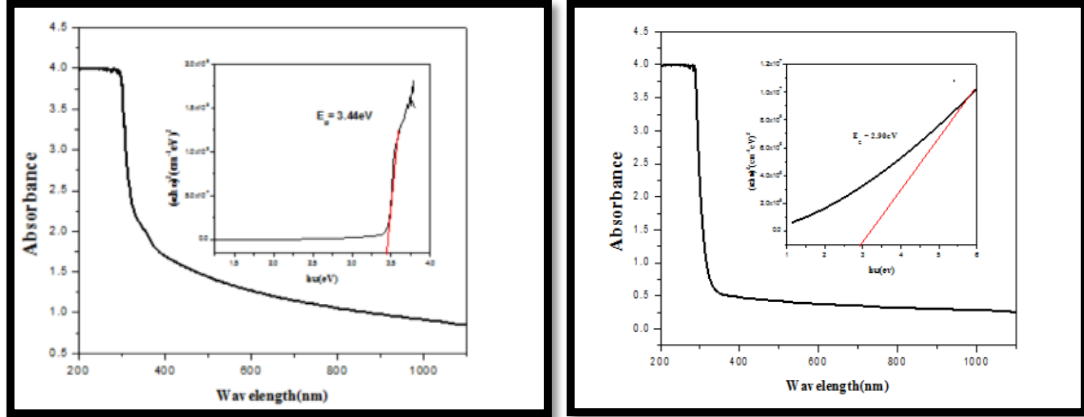
إن أغشية (ZnO) تمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة لكن تقل هذه النفاذية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية لأنها تمتلك فجوة طاقة كبيرة تسمح لمعظم الضوء المرئي بالنفاذ [42] ، وتتغير هذه النفاذية حسب عدة ظروف .

بينت الدراسات التجريبية أن هناك تأثير لسرعة الدوران على طيف النفاذية، فعند ترسيب أغشية (ZnO) بطريقة التغطية بالدوران من أجل سرعات مختلفة حيث ظهرت نفاذية عالية تقدر بـ 80% في كل من 2000rpm و 3000rpm، وهذا يشير إلى أن الأغشية يمكن أن تستخدم كقطب شفاف موصل لتوصيل الخلايا الشمسية . ولكن في 4000rpm ، 5000rpm و 6000rpm، انخفضت النفاذية إلى 60% بسبب وجود أنماط التداخل في أطيف النفاذية إلى سمك الأغشية كما موضحة في الشكل (I-18) [43].



**الشكل (I-18):** رسم يوضح طيف النفاذية لغشاء (ZnO) بمختلف سرعات الترسيب [43].

وفي دراسة قام بها الباحثان (S.Sivapriya) (K.Balasubramanian) حول أغشية (ZnO) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي وتقنية الطبقات الأيونية (silar) إذ لوحظ أن أطيف الإمتصاص لأغشية (ZnO) تظهر إمتصاصية عالية تحت 330nm مما يدل على أن الشريحة تحتوي على شفافية واسعة في جميع أنحاء المنطقة المرئية، وعند دراستهما للفاصل الطاقى تم رسم منحنى  $(\alpha h\nu^2)$  بدلالة طاقة الفوتون ( $h\nu$ ) وجدا فاصل طاقي يقدر بـ  $2.90eV$  بالنسبة للشرائح المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي، و  $3.44eV$  بالنسبة لطريقة الطبقات الأيونية وهذا بسبب زيادة حجم الجسيمات مع إنخفاض مساحة السطح لطريقة الحمام الكيميائي [44].



الشكل (I-19): رسم يوضح طيف الإمتصاصية لأكسيد الزنك (a) بطريقة الحمام الكيميائي (b) طريقة الطبقات الأيونية [44].

### I-10-5- تطبيقات أغشية (ZnO) :

- بما أن أغشية أكسيد الزنك (ZnO) من الأكاسيد الناقلة الشفافة، فقد لقيت قدرًا كبيرًا من الإهتمام في السنوات الأخيرة لاستخدامها في مجال واسع من التطبيقات أهمها :
- ديود الإصدار الضوئي وديود الإصدار الليزري .
  - في مجال الإلكترونيات الدقيقة والأجهزة الإلكترونية الضوئية.
  - تستعمل كقطب في الخلايا الشمسية ذات الوصلة غير المتجانسة، والطبقات المانعة للإنعكاس والمرشحات الضوئية وفي تصنيع شاشات العرض المسطحة.
  - كحساس غازي ضوئي.
  - في صناعة أجهزة الأمواج الصوتية ومرشحات العصابة [45].
  - صناعة ترانزستورات الأغشية الرقيقة على أرضيات زجاجية [42].

### I-11-السترونتيوم ( Sr ) :

السترونتيوم عنصر كيميائي رمزه (Sr) عدده الذري 38 وينتمي إلى الدور الرابع والعمود الثاني فهو يعتبر من عائلة المعادن القلوية الترابية ويتميز بإحتواء مداره الأخير على إلكترونين، والجدول التالي يوضح أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للسترونتيوم : [46]

الجدول (I-3): يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ (Sr) [46] :

| الرمز الكيميائي | العدد الذري | الوزن الذري (g / mol) | الكثافة (g / cm <sup>3</sup> ) | درجة الإنصهار (°C) | درجة الغليان (°C) |
|-----------------|-------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------|
| Sr              | 38          | 87.62                 | 2.64                           | 769                | 1384              |

### خلاصة:

لقد تناولنا في هذا الفصل مفهوم الشرائح الرقيقة وآليات نموها وتقنيات ترسيبها، فلاحظنا أن للأغشية الرقيقة عدة تقنيات فيزيائية وأخرى كيميائية ولكن مهما اختلفت التقنية يبقى الهدف واحد كذلك تطرقنا إلى دراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة والخصائص المختلفة لأكسيد الزنك .

## مراجع الفصل الأول:

- [1]- ميخائيل عيسى منصور، ياسر حسين محمد، تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية (ZnO) المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD)، مجلة التربية والعلم، المجلد 23، العدد 2، 2010.
- [2] - بن خالد محمد، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، 2012.
- [3]- ع.ع. ابراهيم، ر.ع. اسماعيل، ع.ص. ابراهيم، ع. م. ابراهيم، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين الرقيقة، مجلة تكريت للعلوم الصرفة 22(1)، 2017.
- [4]- ع.ج. حيدر، ن. ب. حسن، دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز (Mn) على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الخارصين (ZnS) المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي، مجلة جامعة بابل /العلوم الصرفة و التطبيقية /العدد 1/ المجلد 22، 2012.
- [5]- A.Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Memoir de Magister, Université'eloud, 2013.
- [6] - الأغشية الرقيقة، رسالة لنيل بكالوريوس في علوم الكيمياء، جامعة القادسية، 2017.
- [7]-أمنة هاني، تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) المطعم بالليثيوم (Li)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2016.
- [8]- A.Mennad, les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications, Revue des energies renouvelables vol 18 N°4, 2015.
- [9]- P.A.Savale, Physical vapor deposition (PVD) Methods for synthesis of thin films A comparative study, Scholars research library, 2016.
- [10]- ز. ليزة، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالنيكل (Ni) المتوضع بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2016.
- [11]- ش. مصري، ع.ع. الزغبى، ب. عباس، تحضير بودرة وأغشية رقيقة من مادة (YIG) بتقانة (SOL-GEL)، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية المجلد 30 العدد الثاني - 2014.
- [12]- م. الحامض، م. علي، غ. معراتي، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأفلام أكسيد الايريديوم المستعملة في النوافذ الذكية، دراسات، العلوم الأساسية، المجلد 39، العدد 1، 2013.
- [13]- د.ن. متوج، العيوب في الأفلام الرقيقة من النوع (ZnO) المنمات بطريقة الترسيب الذري الطبقي، سلسلة العلوم الهندسية المجلد 37 العدد 3، 2015.
- [14]- By John L.Stickney, Electrochemical Atomic Layer Deposition, The Electrochemical Society Interface, 2011.
- [15]- Olusegun J. Ilegbusi, S.M. Navid Khatami, Leonid I. Trakhtenberg, Spray Pyrolysis Deposition of Single and Mixed Oxide Thin Films, Materials Sciences and Application, 2017, 8, 153-169.
- [16]- M. Awwad, studying the effect of Annealing on the structural and optical properties of (Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O) thin films prepared by chemical spray pyrolysis method, A thesis submitted to the council of college of science University of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc. in physics, 2014.

- [17]- Clark I. Bright, Review of transparent conductive oxide (TCO), chapter 7 from 50 years of vacuum coating technology and the Growth of the Society of vacuum coaters edited by Donald M. Mattox and Vivienne Harwood Mattox, Society of vacuum coaters, 2007.
- [18]- Roy G. Gordon, Criteria for choosing transparent conductors, MRS Bulletin / August 2000.
- [19]- S.M. Sze, Semiconductor Devices physics and technology, UMC chair professor National Tsinghua University National Nano Device Laboratories Hsinchu, Taiwan.
- [20]- س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2016.
- [21]- A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), these de doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, 2013.
- [22]- M. Bouhenni, Structural and opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis (home made), these de Master, Université-EL-oued, 2015.
- [23]- K. LAGHA-MENOUER, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type  $Si - SiO_2 - SnO_2 - ZnO$  par APCVD, these de doctorat, Université Tizi-ouzou, 2011.
- [24]- م. حريز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.
- [25]- A. Hafdallah et al, Effect of the Nozzle –Substrate Distance on the Structural and optical Properties of ZnO thin films Deposited by spray pyrolysis technique, American journal of Nano Research and Applications, 2017.
- [26]- M. Melouki, Réalisation et caractérisation des couches minces  $SnO_2, TiO_2$  pour cellules Solaires de type Gratzel, diplôme de Magister, 2012.
- [27]- م. الطاهر، ع. دقة، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [28]- J. Garnier, Elaboration De couches minces D'oxyde transparents et conducteurs par spray CVD Assisté par Radiation infrarouge pour application photovoltaïques, Ecoledoctorale n°432 : Sciences des Métiers de l'ingénieur, 2009.
- [29]- N. Boubrik, Comparaison des effets antireflets du  $SnO_2$  et  $ZnO$  utilisés comme couches antireflets sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, diplôme de Magister, Université Tizi-ouzou, 2013.

- [30]- R.Dixit, S.Gupta, P.kumar, S.Sikarwar, B.C.Yadav, Preparation and Properties of transparent Conducting oxide (TCO<sub>s</sub>) thin films, International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 2017.
- [31]- K.Medjnoun, Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche, Mémoire De Magister, Universitetizi-ouzou , 2009.
- [32]- Mr.M.Mesrouk, Etude d'uneélectrode tri-couches à base de TCO /Métal/TCO pour une cellule solaireorganique, Mémoire De Magister, Universitétizi –ouzou, 2013.
- [33]- A.A.Yadav ,E.U.Masumdar, A.V.Moholkar, M.Neumann-Spallart, K.Y.Rajpure, C.H.Bhosale, Electrical, Structural and optical properties of SnO<sub>2</sub>:F thin films : effect of the substrate temperature, Journal of Alloys and compounds, 2010.
- [34]- ر.ع.منيف، ر.ع.اسماعيل ، ص.ج . محمد، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، 18، (1)، 2013.
- [35]- H.Lekiket,Elabortion et caractérisation des hétérojonction à bases de couches minces de ZnO et ZnS, Diplôme de Majister, Universitéconstantine, 2008.
- [36]- R.K.I.AL-ageedie, Study the effect of thickness and Annealing on the structural and optical properties of Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films prepared by chemical spray pyrolysis method, the degree of Magister, University of Diyala, 2012.
- [37]-S.G.Ibrahim, Effect of Aluminium doping on Structural and Morphological Properties of Spray Deposited Zinc Oxide Thin Film, International journal of Engineering Technology Science and Research, 2017.
- [38]- S.Marouy, A.Beniaiche, H.Guessas,A.Azizi, Morphological, Structural and Optical properties of ZnO thin films deposited by dip coating method, Matrials research 2015.
- [39]- S.Sivapriya, K.Balasubramanian. Preparation and characterization of ZnO thin films by using two different techniques, National conference on current advancements in physics, 2017.
- [40]- P.B.Taunk, R.Das, D.P.Bisen, R.K.Tamrakar, NootanRathor, Synthesis and optical properties of chemical bath deposited ZnO thin films, karbala international Journal of Modern Science, (1), 2015.
- [41]- A.Jacquilinereginamary, S.Arunugm, indium doped zinc oxide thin films : effect on structural, optical and electrical characteristics, international research of engineering and technology, 2017.
- [42]- ز.ع.داود، ل.أ.نجم، ن.ي.جميل، دراسة تأثير أشعة قاما والنترونات على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد الزنك، مجلة علوم الرافدين، المجلد 24، العدد4، ص85-98، 2013.

[43]- D.D.Mulmi, A.Dhakal, B.R.Shah, effect of annealing on optical properties of zinc oxide thin films prepared by homemade spin coater, Nepal Journal of Science and technology vol.15, No.(2), 2014.

[44]- S.Sivapriya, K.Balasubramanian. Preparation and characterization of ZnO thin films by using two different techniques, National conference on current advancements in physics, 2017.

[45] - و. ح. اسماعيل، دراسة الخواص الكهربائية لنصف ناقل (ZnO) المطعم بعناصر مختلفة، رسالة ماجستير، جامعة حلب، سوريا، 2009.

[46]- [www.onefd.edu.dz](http://www.onefd.edu.dz).

# الفصل الثاني

العمل التجريبي وطرق المعاينة

### تمهيد :

خلال هذا الفصل سنقوم بتحضير المحاليل اللازمة للوصول إلى أغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقي والمطعمة بالسترونتيوم وذلك بطريقة الإنحلال الكيميائي الحراري، وكيفية تحليلها بواسطة تقنيات لتحديد خصائصها البنيوية والضوئية .....

### 1-II- منظومة الانحلال الكيميائي الحراري :

تم إنجاز هذا العمل بواسطة تقنية الإنحلال الكيميائي الحراري وهي عبارة على تركيب مكون من أجهزة بسيطة كما يوضحها الشكل (1- II).



الشكل (1- II): منظومة الترسيب بالإنحلال الكيميائي الحراري .

مكونات المنظومة موضحة في الجدول (1- II).

جدول (1- II) :يحيوي تسميات عناصر الشكل (1-II).

| الرقم | مكونات المنظومة   |
|-------|-------------------|
| 1     | خزان المحلول      |
| 2     | ضاغط الهواء       |
| 3     | رذاذ الرش         |
| 4     | حامل الركيزة      |
| 5     | منظم درجة الحرارة |
| 6     | تحريك رذاذ الرش   |
| 7     | غرفة الترسيب      |

**II-2- تحضير المحاليل :****II-2-1- تحضير محلول أسيتات الزنك :**

لتحضير أغشية أكسيد الزنك ( ZnO ) استخدمت مادة أسيتات الزنك  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ذو الوزن المولي  $219.5g/mol$ ، حضر المحلول بتركيز  $0.5mol$  وذلك بإذابة  $5.4875g$  منها في  $50ml$  من الماء المقطر مع إضافة بعض قطرات من (AcideAcétique) وذلك للحصول على شوارد الزنك ولإيجاد هذا الوزن المطلوب نستعمل العلاقة التالية :

$$m = c.v.M \quad (1- II)$$

$c$  : التركيز المولي .

$v$  : حجم المحلول .

$M$  : الكتلة المولية .

لضمان الذوبان يستخدم خلاط مغناطيسي .



الشكل (II-2): أسيتات الزنك  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ .

**II-2-2- تحضير محلول التشويب:**

تم تحضير المحلول المستخدم للتشويب باستخدام كلوريد السترونتيوم المميه  $(SrCl_2 \cdot 6H_2O)$  وهي مادة بشكل مسحوق أبيض اللون والمبينة في الشكل (II-3) وزنها المولي  $266.62g/mol$  حضر المحلول بتركيز  $0.05mol$  وذلك بإذابة  $0.13331g$  منها في  $10ml$  من الماء المقطر ويتم خلط المحلول باستخدام خلاط مغناطيسي .



الشكل (II-3): كلوريد الستروننتيوم ( $SrCl_2 \cdot 5H_2O$ ).

### II-2-3- تحضير المحلول المستخدم في ترسيب أغشية (ZnO :Sr):

تم إعداد المحلول المستخدم لتحضير أغشية (ZnO :Sr) وذلك بإضافة محلول كلوريد الستروننتيوم وبنسب ذرية Sr/Zn وفق القيم التالية (0.2% , 0.4% , 0.6% , 0.8% , 1%) إلى محلول أسيتات الزنك.



الشكل (II-4): يوضح عملية تحضير محلول.

الجدول (2-II): يوضح النسب الذرية التي تم استخدامها

| النسب | كلوريد السترونتيوم ( ml ) | أسيتات الزنك (ml) |
|-------|---------------------------|-------------------|
| 0%    | 0                         | 5                 |
| 0.2%  | 0.5                       | 5                 |
| 0.4%  | 1                         | 5                 |
| 0.6%  | 1.5                       | 5                 |
| 0.8%  | 2                         | 5                 |
| 1%    | 2.5                       | 5                 |

### 3-II- ترسيب الأغشية الرقيقة :

تم وضع قواعد مصنوعة من الزجاج الإعتيادي ذو أبعاد (75\*25mm<sup>2</sup>) على المسخن الكهربائي أسفل جهاز الرش بعد التأكد من أن الرذاذ لمطول اسيتات الزنك والمضاف له محلول كلوريد السترونتيوم يسقط بصورة عمودية على جميع أجزاء هذه القواعد وتم الحصول على أغشية (ZnO) النقية و أغشية أكسيد الزنك المطعمة بالسترونتيوم (Sr :ZnO) برش المحلول تحت درجة حرارة (383C°) .

### 4-II - قياس سمك الأغشية الرقيقة :

توجد طرق كثيرة لقياس سمك الأغشية الرقيقة منها الطريقة الوزنية حيث توزن القاعدة الزجاجية النظيفة بميزان كهربائي حساس، إذ أن وزن القاعدة قبل رش المحلول عليها (W<sub>1</sub>) وبعد الرش (W<sub>2</sub>) ويكون الفرق في الوزن (ΔW) وهو عبارة عن وزن مادة الغشاء المترسبة على القاعدة ويمكن حساب سمك الغشاء (T) بتطبيق العلاقة التالية [1] :

$$T = \frac{\Delta W}{PS} \quad (2- II)$$

P : كثافة مادة الغشاء بوحدة g/cm<sup>3</sup>

S : مساحة الغشاء cm<sup>2</sup>



الشكل (II-5): يوضح ميزان كهربائي حساس.

## II-5- معاينة الطبقات الرقيقة :

بعد الحصول على الأغشية الرقيقة نقوم بالتعرف على مختلف طرق المعاينة المستخدمة في تحديد الخواص البنوية والضوئية ولهذا الغرض وضعت مجموعة مختلفة من الطرق لتحديد هذه الخصائص نذكر منها :

### II-5-1- تحديد الخصائص البنوية :

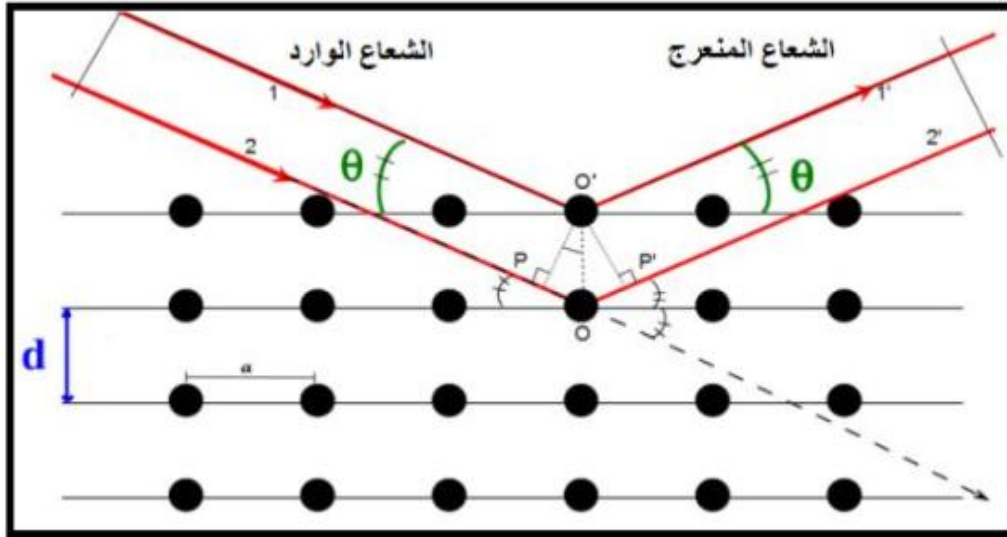
#### II-5-1-1- إنعراج الأشعة السينية :

أكتشفت الأشعة السينية من طرف رونتنج عام 1895، حيث وجد أنها تناسب بخط مستقيم وبسرعة مساوية لسرعة الضوء ولا تتأثر بوجود حقل مغناطيسي أو كهربائي وهذا ما يدل على أنها لا تحمل شحنة كهربائية [2]، تستخدم تقنية إنعراج الأشعة السينية لمعرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة الترتيب الذري لها [3].

#### II-5-1-2- مبدأ عمل تقنية الأشعة السينية :

يعتمد مبدأ تحليل هذه التقنية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة، حيث تعمل هذه الأخيرة على إنعكاس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها الذرية ويعتمد مبدأ قياس حيود هذه الأشعة على علاقة براغ [4].

فمن خلال هذا القانون وجد براغ أنه يمكن تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة. ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تتداخل بناء كما يوضحها الشكل (II-6) [5].



الشكل (II-6): مخطط يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ [6].

والشرط اللازم لحدوث هذا التداخل البناء يمثل في علاقة براغ والذي يعطى بالعلاقة التالية [5] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3-II)$$

$d_{hkl}$  : تمثل المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة من قبل قرائن ميلر (h,k,l).

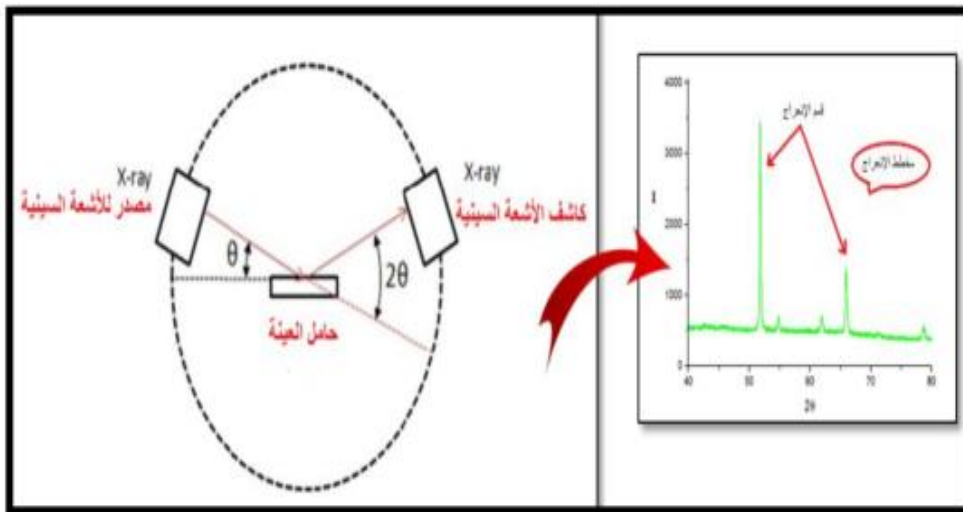
$\theta$  : زاوية سقوط الأشعة .

$n$  : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس .

$\lambda$  : الطول الموجي للأشعة السينية .

### II-5-1-3- جهاز الإنعراج :

يمكن جهاز الإنعراج من قياس شدة الإشعاع (X) (الوارد من المهبط عن طريق العينة) بدلالة الزاوية ( $2\theta$ ) المتشكلة مع حزمة هذه الأشعة بدلالة مخططات الإنعراج تدعى (Diffractogramme) والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة ب ( $2\theta$ ) بمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (بطاقات الجمعية الأمريكية لإختيار المواد) ، يمكننا وصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [7] .



الشكل (II-7): مخطط وظيفي لجهاز إنعراج الأشعة السينية [7].

## II-5-1-4-المعلومات التركيبية :

### II-5-1-4-1- ثابت الشبكة :

يمكننا طيف إنعراج الأشعة السينية من حساب ثوابت الشبكة (a,b,c) من خلال المسافة الشبكية ( $d_{hkl}$ ) وبالنسبة لمركب (ZnO) يتبلور في بنية سداسية بإستعمال العلاقة التالية :

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

$hkl$ : تمثل قرائن ميلر.

### II-5-1-4-2- القد الحبيبي :

يمكن حساب معدل الحجم الحبيبي بإستخدام علاقة شيرر [8]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5-II)$$

$\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية ويساوي ( $1.5405\text{\AA}$ ).

$\beta$ : عرض المنحنى عند منتصف الشدة العظمى .

$\theta$ : زاوية الشدة الأعظمية للقمة .

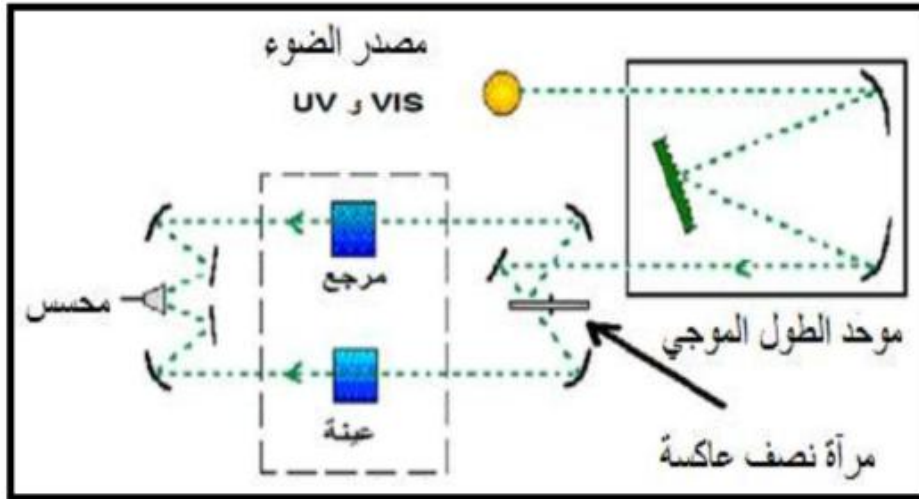
### II-5-2- تحديد الخصائص الضوئية :

لتحقيق دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمجال المرئي، حيث تسمح بتحديد عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة من بينها الفاصل الطاقى، سمك الطبقة، النفاذية ...

### II-5-2-1- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية :

تبعاً لأطوال الموجات يقسم الطيف الضوئي إلى مجالات : فوق البنفسجية والمرئية، تحت الحمراء والميكرويف وفي هذه الدراسة نستخدم تقنية قياس طيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي بحيث تعتمد هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها .

إذ أن جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها إنتقال الإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحولات في المجال المرئي 350nm-800nm والأشعة فوق البنفسجية 200nm - 350nm المبينة في الشكل (II- 8) .



**الشكل (II-8):** يوضح التمثيل التخطيطي لتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي والمرئي [9]. عند مرور حزمة ضوئية ( لها عدة أطوال موجية ) عبر موحد الطول الموجي لتخرج حزمة ضوئية لها طول موجي وحيد حيث توجه نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين، واحدة تمر عبر العينة المراد الكشف عنها والأخرى تمر عبر مرجع يكون من زجاج، بعد ذلك توجه نحو لاقط الموصل بجهاز كمبيوتر ليترجم النتائج المتحصل عليها على شكل منحنيات بواسطة برنامج كما هو مبين في الشكل [9] (II-9).



**الشكل (II-9):** جهاز التحليل الطيفي [9].

### II-2-2-5-2- النفاذية :

تعرف النفاذية على أنها ( النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر المادة إلى الشدة الابتدائية للإشعاع الساقط على المادة ) وتعطى من خلال المعادلة التالية :

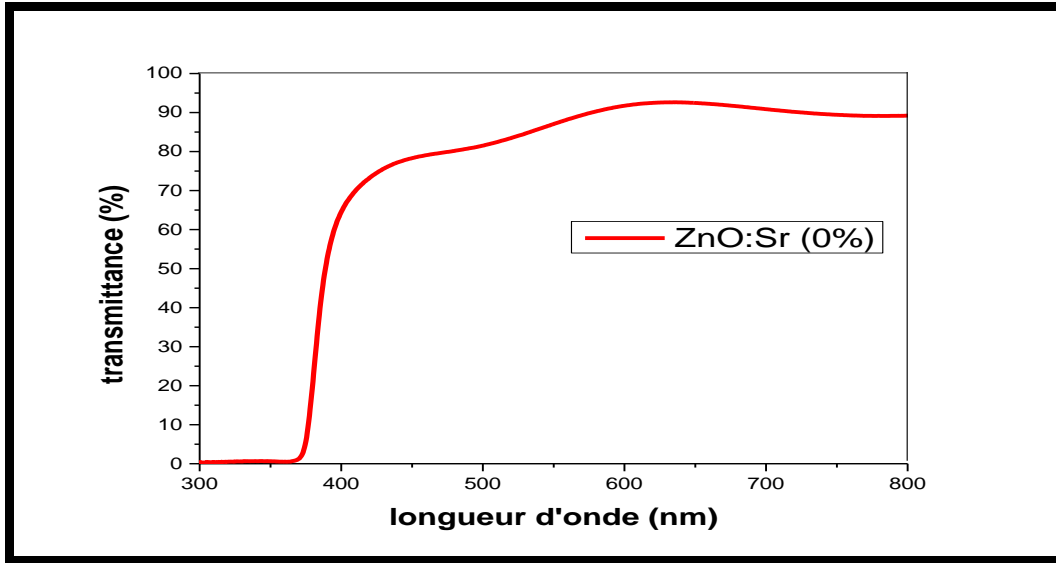
$$T_{\lambda} = \frac{I_T}{I_0} \quad (6-II)$$

$T_{\lambda}$ : النفاذية .

$I_T$ : شدة الشعاع النافذ .

$I_0$ : شدة الشعاع الساقط .

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيميائي والبلوري للمادة، وكذلك يعتمد طيف النفاذية على عامل السمك والتشويب [10].



الشكل (II-10) : منحنى طيف النفاذية لأكسيد الزنك بدلالة الطول الموجي (عملنا).

### II-5-2-3- معامل الإمتصاص :

يعرف معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الاشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه إنتشار الموجة داخل الوسط ويعتمد على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل ( فجوة الطاقة ) ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة، ان الامتصاصية تعتمد على عدة عوامل منها :

- نوع وطبيعة التركيب الكيميائي والبلوري للغشاء.
- نوع ونسبة الإشابة التي تتواجد في البنية التركيبية للغشاء .
- سمك الغشاء المحضر.

يمكن حساب معامل الامتصاص من خلال المعادلة التالية [11]:

$$\alpha = \left( \frac{1}{T} \right) \ln \left( \frac{1}{T_\lambda} \right) \quad (7-II)$$

T: سمك الغشاء (cm).

$\alpha$ : معامل الامتصاص  $(cm)^{-1}$ .

$T_\lambda$ : النفاذية (%).

### II-5-2-4- فجوة الطاقة البصرية :

تعد فجوة الطاقة البصرية ذات أهمية كبيرة في تحديد إمكانية استعمال الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية والخلايا الضوئية وشاشات العرض والاستعمالات الأخرى، إذ أنها تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري، إذ يكون الغشاء شفافا للإشعاع الذي تكون طاقته أقل من فجوة الطاقة ( $h\nu < E_g$ ) وماصا للإشعاع الذي تكون طاقتها أكبر منها ( $h\nu > E_g$ ) وهناك الكثير من العوامل التي تؤثر في فجوة الطاقة منها نوع مادة الغشاء المحضر وطريقة الترسيب الأغشية وكذلك تتأثر بشكل كبير بعملية الإشابة

والتلدين، فضلا عن ذلك تتأثر فجوة الطاقة بظروف التحضير للغشاء. ويمكن حساب فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة من خلال المعادلة التالية [11]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^r \quad (8-II)$$

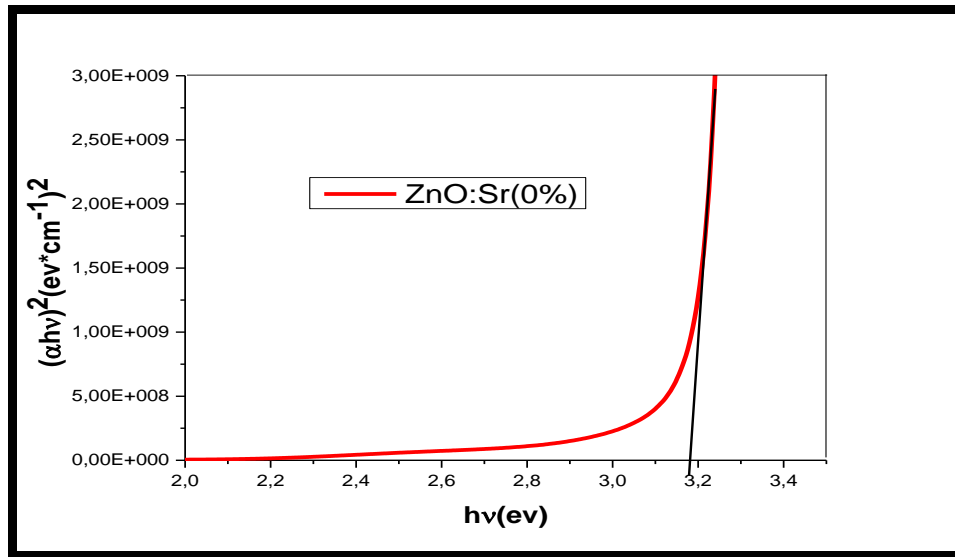
حيث أن :

.  $E_g$ : فجوة الطاقة البصرية بوحدات (eV).

.  $h\nu$ : طاقة الفوتون الممتص بوحدات (eV).

.  $B$ : ثابت يعتمد على طبيعة المادة .

.  $r$ : معامل أسي يحدد نوع الانتقال .



الشكل (11-II): منحني يوضح كيفية تحديد الفاصل الطاقوي لأوكسيد الزنك (عملنا).

### II-5-2-5-الانعكاسية :

وهي النسبة بين شدة الإشعاع المنعكس إلى شدة الإشعاع الساقط، والتي تحسب بالعلاقة :

$$R = 1 - (A + T_\lambda) \quad (9-II)$$

### II-6-2-5-الإمتصاصية :

وهي النسبة بين شدة الإشعاع الممتص إلى شدة الإشعاع الساقط، وتحسب من العلاقة [12]:

$$A = \log (1/T_\lambda) \quad (10-II)$$

حيث  $T_\lambda$  تمثل النفاذية .

**II-5-2-7- معامل الخمود :**

يعرف معامل الخمود (k) على أنه مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية، نتيجة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية وجسيمات مادة الغشاء، أي يمثل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق، من الممكن حساب معامل الخمود من خلال المعادلة الآتية [11] :

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (11-II)$$

λ: الطول الموجي (cm).

α: معامل الامتصاص (cm<sup>-1</sup>).

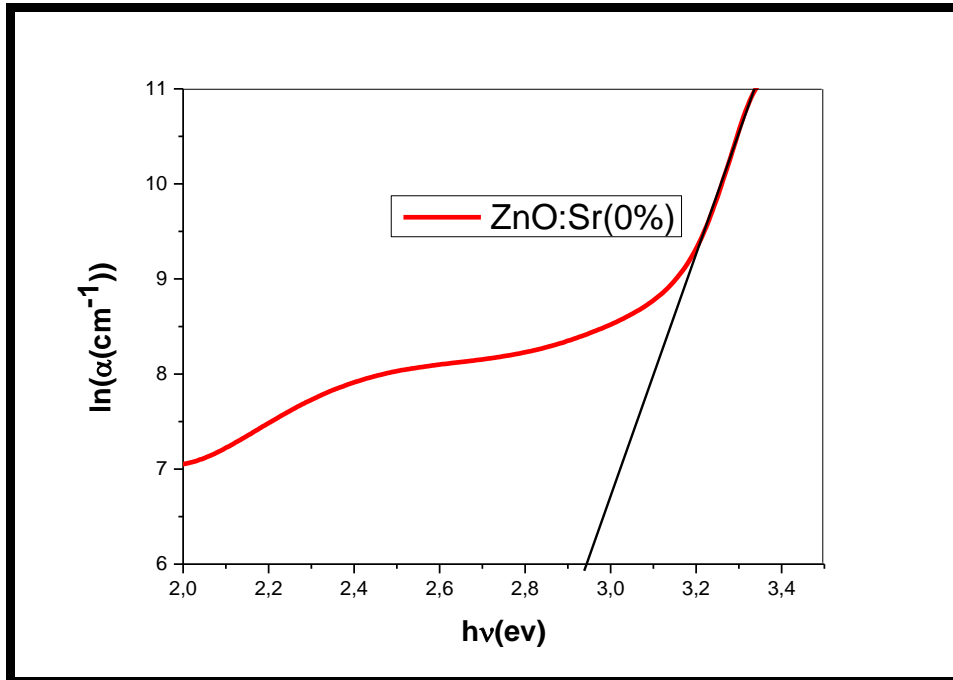
**II-5-2-8- طاقة أورباخ :**

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{Eu}\right) \quad (12-II)$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة أورباخ وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة [13].

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{Eu}\right) \quad (13-II)$$



الشكل (12-II) :منحنى يبين تحديد قيمة طاقة اورباخ لأكسيد الزنك (عملنا).

**خلاصة:**

تطرقنا في هذا الفصل إلى كيفية تحضير شرائح (ZnO : Sr) المرسب بتقنية الإنحلال الكيميائي الحراري وكذلك تعرفنا على أهم التقنيات المستخدمة في تحديد الخواص. من خلال جهاز إنعراج الأشعة السينية يمكن أن نحدد الخصائص البنيوية، و تعرفنا على جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لتبيين الثوابت المتعلقة بالخصائص الضوئية.

**مراجع الفصل الثاني:**

- [1]- ا.ع.سلطان، تحضير أغشية رقيقة من اوكسيد الخارصين ( ZnO ) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري و دراسة بعض الخواص البصرية، جامعة ديالى، العراق، 2017.
- [2]- م. نصر الدين، الأشعة السينية وبعض تطبيقاتها، الهيئة العربية للطاقة الذرية، تونس، 2008.
- [3]- R.Kareem Ismail AL-ageedie, study the Effect of Thickness and Annealing on the Structural and Optical Properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, A Thesis Submitted to the Council of College of Science University of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc.in Physics, 2012.
- [4]- م.حريز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأوكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية ، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي، 2014.
- [5]- د.عبد الفتاح أحمد الشاذلي، "فيزياء الجوامد الجزء الأول" ، مصر، جامعة عين شمس ، (2003). -
- [6]- A.Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Memoir de Magister, Université'eloud, 2013.
- [7]- س. بضياف، " دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثنان ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ماتحت الحمراء وحيود الأشعة السينية "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2012.
- [8]- M.Awskhawwam, studying the effect of Annealing on the structural and optical properties of (Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O) thin films prepared by chemical spray pyrolysis method ,A thesis submitted to the council of college of science University of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc.in physics, 2014.
- [9]- آمنة هاني، تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) المطعم بالليثيوم (Li) ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2016.
- [10]- س.م.ه. الجواد، أس.صابر، أ.ك.الطايف ، تأثير التشويب على الخواص التركيبية، البصرية والتحسسية لأغشية ثنائي أوكسيد القصدير نانوية التبلور، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، مجلد 34، الجزء (B) ، العدد 5، 2016.
- [11]- أ.د.ع. النعيمي ، أ.م.د.م.ف.الزبيدي، ز.ح.حياة، دراسة الخواص البصرية لأغشية ستانيت كادميوم (Cd<sub>2</sub> SnO<sub>4</sub>) الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، مجلد 27، العدد 14، 2009.
- [12]- Dr.K.Kanjarawi, A.Sulieman, Studing of the optical characteristics of SnO<sub>2</sub> thin films, and calculating the energy gap for the electronic transfers, Engineering Sciences Series Vol. 36 No 5, 2014.
- [13]- س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأوكسيد الزنك ( ZnO ) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2016.

# الفصل الثالث

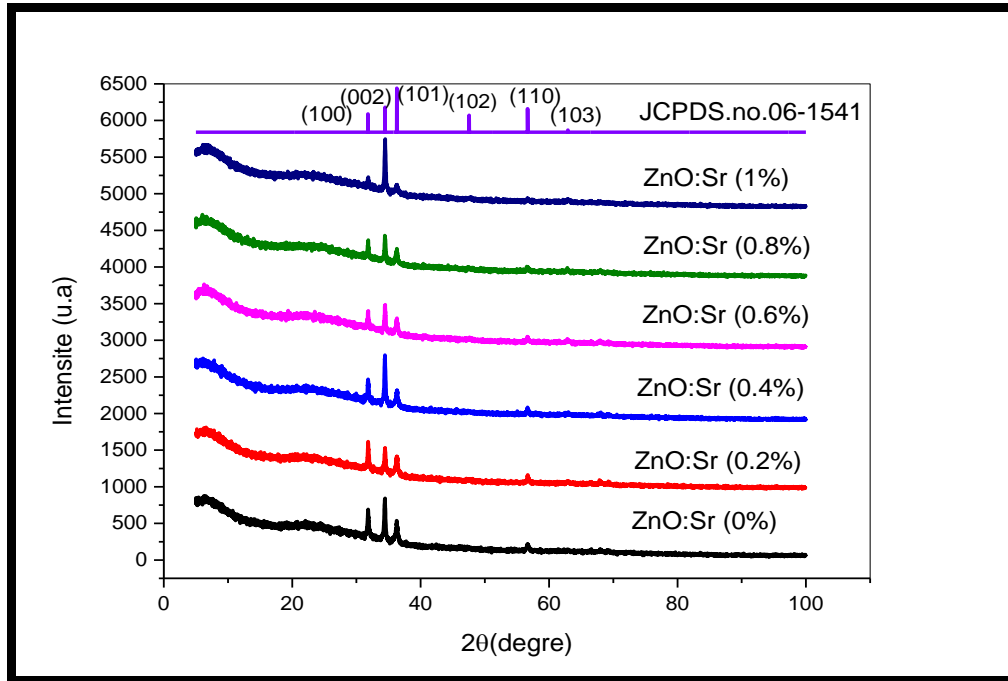
تحليل النتائج ومناقشتها

**تمهيد :**

بعد ما تعرفنا في الفصل السابق على كيفية تحضير شرائح أكسيد الزنك المطعم بالسترونتيوم بتقنية الإنحلال الكيميائي الحراري وكيفية تحديد خصائصها البنيوية والضوئية، سنتطرق في هذا الفصل إلى تحديد هذه الخصائص ومناقشتها وحساب بعض الثوابت التي نستطيع أن نستخلصها.

**III-1-1- الخصائص البنيوية :****III-1-1- إنعراج الأشعة السينية :**

أظهرت نتائج قياسات حيود الأشعة السينية (DRX) لغشاء أكسيد الزنك (ZnO) النقي والمطعم بالسترونتيوم (Sr) المحضر بدرجة حرارة (383°C) منحنيات أطيف الأشعة السينية الموضحة بالشكل (III-1) ظهور عدة قمم هذا يعني أن غشاء أكسيد الزنك النقي والمطعم بأنه متعدد التبلور ويمتلك تركيب سداسي متراس (Hexagonal wurtzite) وهذا يتفق مع منشور [1]، إذ يبين مخطط الأشعة السينية (DRX) لأغشية (ZnO :Sr) ظهور عدة قمم (Peaks) (100)، (002)، (101) و (110) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلا بناءا عند توفر شرط براغ. وأن الإتجاه التفضيلي للنمو هو (002) للشرائح المطعمة والغير المطعمة ما عدا الشريحة ذات النسبة (0.2%) إتجاهها التفضيلي (100) وهذا يتفق مع نتائج [2]، ومن خلال تحليل هذه النتائج تبين أن تطعيم أكسيد الزنك بالسترونتيوم أدى إلى زيادة في شدة القمة للإتجاه (002) مع التغير الطفيف في شدة القمم الأخرى . وهذا يدل على تأثير نسب التطعيم بالسترونتيوم (Sr) على الخلية الأساسية.



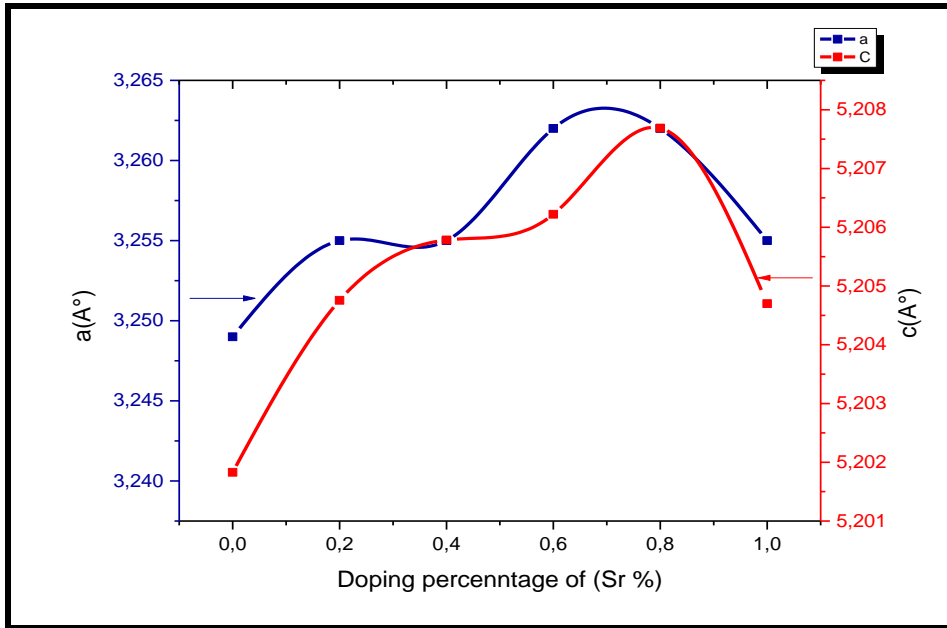
الشكل (III-1): طيف إنعراج الأشعة السينية لغشاء (ZnO) النقي و المطعم ب(Sr).

**III-1-2- المسافة بين المستويات البلورية ( $d_{hkl}$ ) :**

تم حساب المسافة البينية بين المستويات البلورية باستخدام قانون براغ من العلاقة (II-3) ووجد أن قيم (d) تتفق مع بطاقة (JCPDS no.06-1541) لأكسيد الزنك.

### III-1-3- تحديد ثوابت الشبكة البلورية :

تم حساب كل من ثوابت الشبكة (a) و (c) لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقي والمطعم بالسترونتيوم (Sr) وذلك باستخدام العلاقة (4-II) فقد وجد أن قيم ثوابت الشبكة مقارنة لقيم (a<sub>0</sub>) و (c<sub>0</sub>) النظرية الموجودة في البطاقة (a<sub>0</sub>=3.24) (c<sub>0</sub>=5.20) الموضحة في الشكل (2-III) حيث نلاحظ أن الزيادة في قيمة a و c وهذا راجع إلى دخول شوارد (Sr<sup>+2</sup>) أي استبدلت شوارد الزنك Zn<sup>+2</sup> بشوارد السترونتيوم Sr<sup>+2</sup> أي يؤدي ذلك إلى إستطالة البلورة وبالتالي تؤثر على التركيب البلوري لأن (r<sub>Sr<sup>+2</sup></sub> = 1.26Å) (r<sub>Zn<sup>+2</sup></sub> = 0.74Å) وهذا مايتفق مع الدراسات المنشورة سابقا [3].

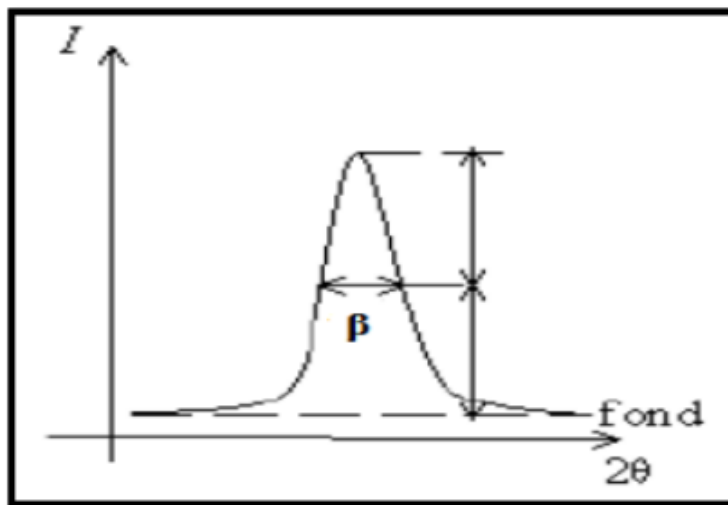


الشكل (2-III): تغيرات ثوابت الشبكة (a) و (c) بدلالة التطعيم .

### III-1-4- القد الحبيبي :

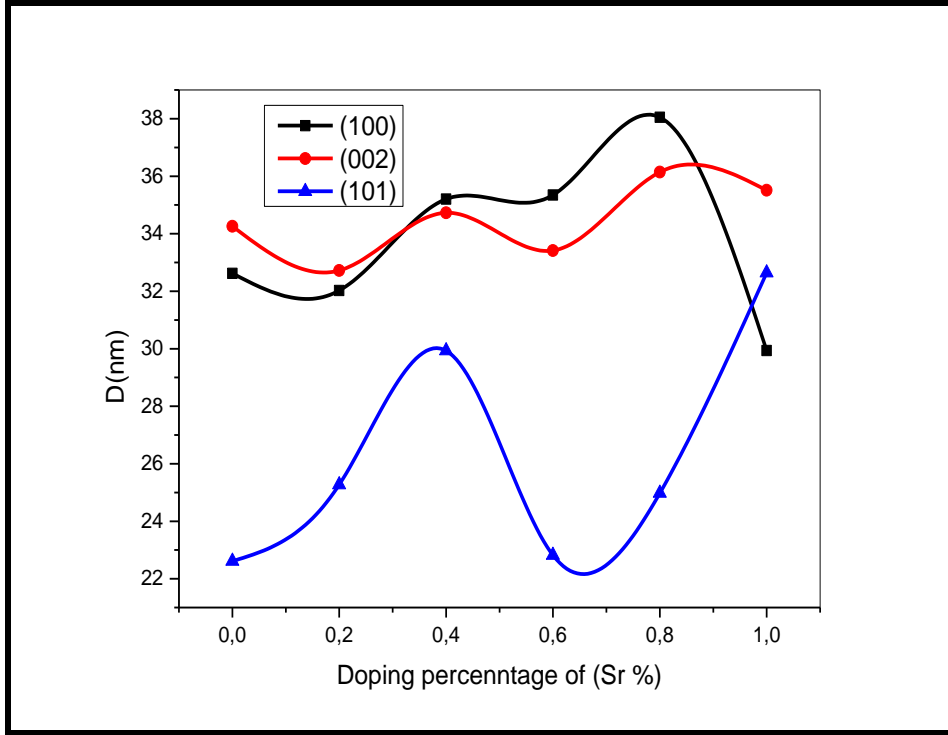
إن القد الحبيبي للمواد المتبلورة دور مهم في تحديد خصائص المادة، ويتم حساب القد الحبيبي للبلورات إنطلاقاً من علاقة شيرر (Scherrer formula) (5-II) :

والشكل المقابل يبين كيفية تحديد عرض منتصف الارتفاع β



الشكل (3-III): تحديد عرض منتصف الإرتفاع β.

تظهر نتائج القد الحبيبي الموجودة ضمن الجدول (1-III) أن قيمها تتراوح ما بين (22-38 nm)، كما تظهر في الشكل (4-III):



الشكل (4-III): تغيرات القد الحبيبي (D) بدلالة نسب التطعيم (%)

### 4-1-III- معامل التشكيل $(Tc_{(hkl)})$ :

تم حساب عامل التشكيل لكافة الأغشية المحضرة باستخدام المعادلة [4]:

$$Tc_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \quad (1-III)$$

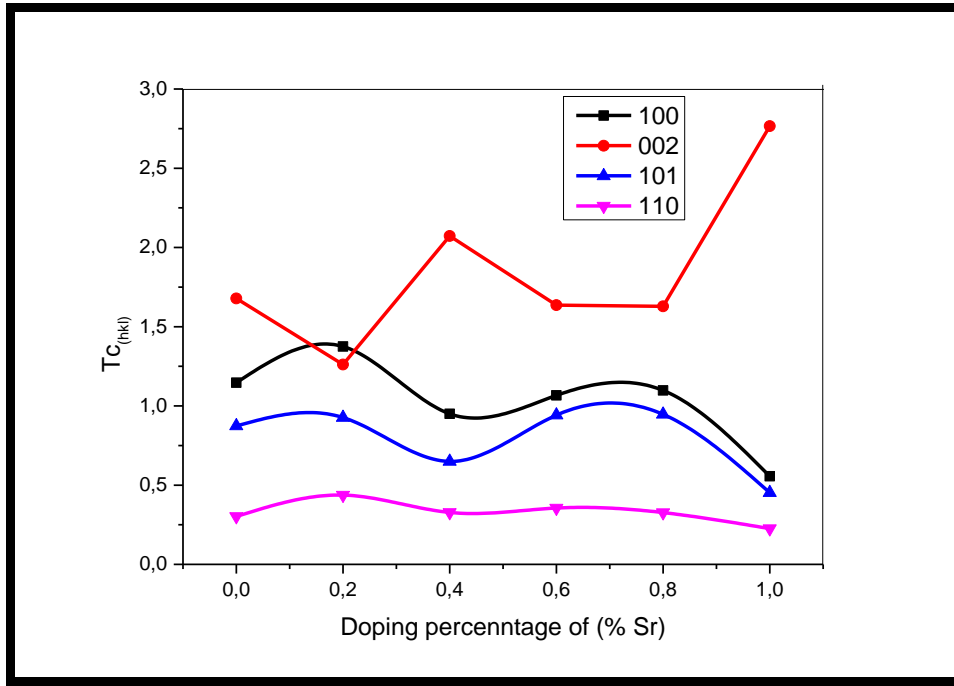
حيث أن :

$I_{(hkl)}$ : الشدة المقاسة .

$I_{0(hkl)}$ : الشدة الأعظمية .

$N$ : تمثل عدد القمم في نمط حيود الأشعة السينية .

والتي تسمى بمعادلة (Joseph and Manoj) وهي تصف الإتجاه السائد لمستوى التبلور (hkl) في الأغشية متعددة التبلور، إذ وجد أن قيمة عامل التشكيل لأغشية أكسيد الزنك تتأثر بعملية التشويب بالسترونسيوم، وهذا يعني أن كافة الأغشية ذات إتجاه سائد واحد وهو (002) عدا حالة التشويب (0.2%) فإن الإتجاه السائد لتبلور الأغشية هو (100)، كما هو مبين في الشكل (5-III) :



الشكل (5-III): تغيرات قيم معامل التشكيل ( $T_c$ ) بدلالة نسب التطعيم (%).

يمكن تلخيص أهم النتائج التي يقدمها إنعراج الأشعة السينية (XRD) (المسافة البلورية وثابت الشبكة (a) بالإضافة إلى القد الحبيبي....)، لاحظ الجدول (1-III).

الجدول (1-III): يبين ملخص النتائج المتحصل عليها من أطيف إنعراج الأشعة السينية (XRD).

| Tc     | D (nm)  | FWHM $\beta^\circ$ | c (Å)  | a (Å)  | Hkl   | $d_{hkl}$ | 2 $\theta$ (°) | العينة         |
|--------|---------|--------------------|--------|--------|-------|-----------|----------------|----------------|
| 1.1466 | 32.6224 | 0.2533             | 5.2018 | 3.2498 | 1 0 0 | 2.8144    | 31.782         | ZnO النقي      |
| 1.6778 | 34.2571 | 0.2429             |        |        | 0 0 2 | 2.6009    | 34.47          |                |
| 0.8733 | 22.6144 | 0.3698             |        |        | 1 0 1 | 2.4745    | 36.2716        |                |
| 0.3021 |         |                    |        |        | 1 1 0 |           |                |                |
| 1.3752 | 32.0240 | 0.258              | 5.2047 | 3.2550 | 1 0 0 | 2.8189    | 31.73          | ZnO :Sr (0.2%) |
| 1.2608 | 32.7196 | 0.2543             |        |        | 0 0 2 | 2.6023    | 34.45          |                |
| 0.9269 | 25.2737 | 0.3310             |        |        | 1 0 1 | 2.4734    | 36.2877        |                |
| 0.4369 |         |                    |        |        | 1 1 0 |           |                |                |
| 0.9499 | 35.2032 | 0.2347             | 5.2057 | 3.2550 | 1 0 0 | 2.8189    | 31.73          | ZnO :Sr (0.4%) |
| 2.0727 | 34.7264 | 0.2396             |        |        | 0 0 2 | 2.6028    | 34.443         |                |
| 0.6498 | 29.9329 | 0.2794             |        |        | 1 0 1 | 2.4732    | 36.2907        |                |
| 0.3274 |         |                    |        |        | 1 1 0 |           |                |                |
| 1.0666 | 35.3473 | 0.2337             | 5.2062 | 3.2625 | 1 0 0 | 2.8254    | 31.655         | ZnO :Sr (0.6%) |
| 1.6357 | 33.4152 | 0.2490             |        |        | 0 0 2 | 2.6031    | 34.44          |                |
| 0.9421 | 22.8184 | 0.3665             |        |        | 1 0 1 | 2.4742    | 36.2765        |                |
| 0.3554 |         |                    |        |        | 1 1 0 |           |                |                |

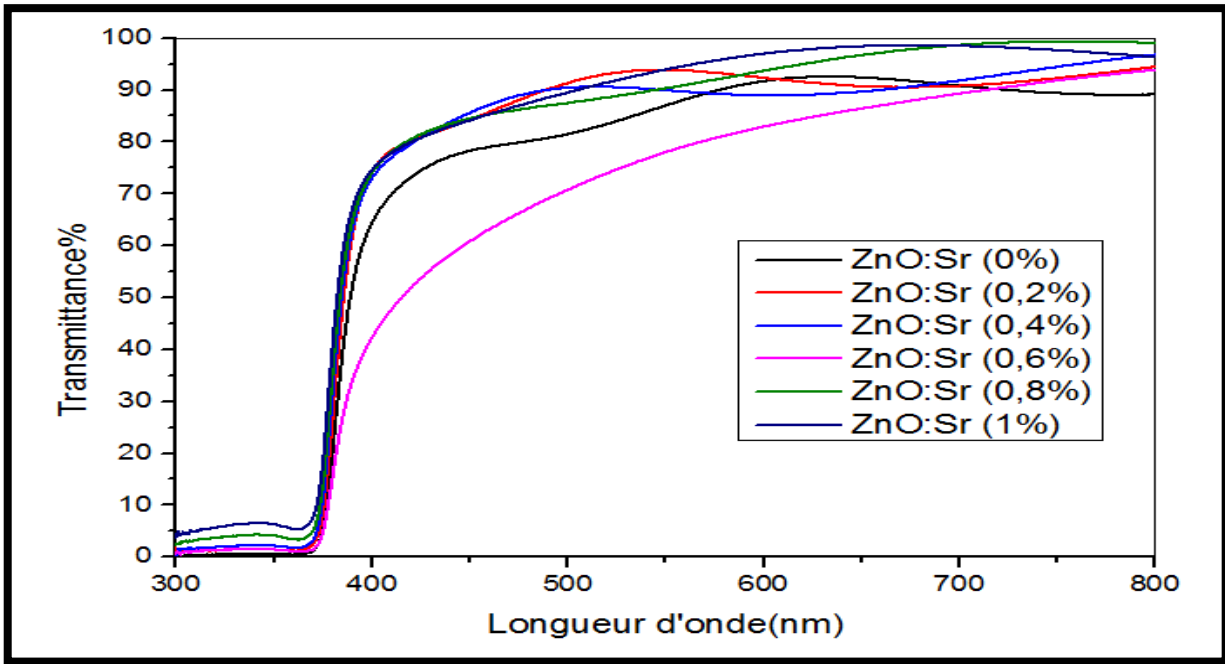
|        |         |        |        |        |       |        |         |                   |
|--------|---------|--------|--------|--------|-------|--------|---------|-------------------|
| 1.0980 | 38.0500 | 0.2171 | 5.2076 | 3.2625 | 1 0 0 | 2.8254 | 31.655  | ZnO :Sr<br>(0.8%) |
| 1.6282 | 36.1431 | 0.2302 |        |        | 0 0 2 | 2.6038 | 34.43   |                   |
| 0.9466 | 24.9782 | 0.3348 |        |        | 1 0 1 | 2.4748 | 36.2669 |                   |
| 0.3271 |         |        |        |        | 1 1 0 |        |         |                   |
| 0.5564 | 29.9355 | 0.2760 | 5.2047 | 3.2550 | 1 0 0 | 2.8189 | 31.73   | ZnO :Sr<br>(1%)   |
| 2.7654 | 35.5126 | 0.2343 |        |        | 0 0 2 | 2.6023 | 34.45   |                   |
| 0.4521 | 32.6422 | 0.2562 |        |        | 1 0 1 | 2.4742 | 36.2761 |                   |
| 0.2259 |         |        |        |        | 1 1 0 |        |         |                   |

### III-2- الخصائص الضوئية :

إن دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالسترونتيوم إعتدنا على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية، حيث تسمح لنا دراسة هذه الخصائص بإعطاء فكرة عن التطبيقات المتاحة لهذه الأغشية، ومن أهم هذه الخصائص النفاذية، الفاصل الطاقى، طاقة أورباخ و سمك الغشاء .

#### III-2-1- النفاذية:

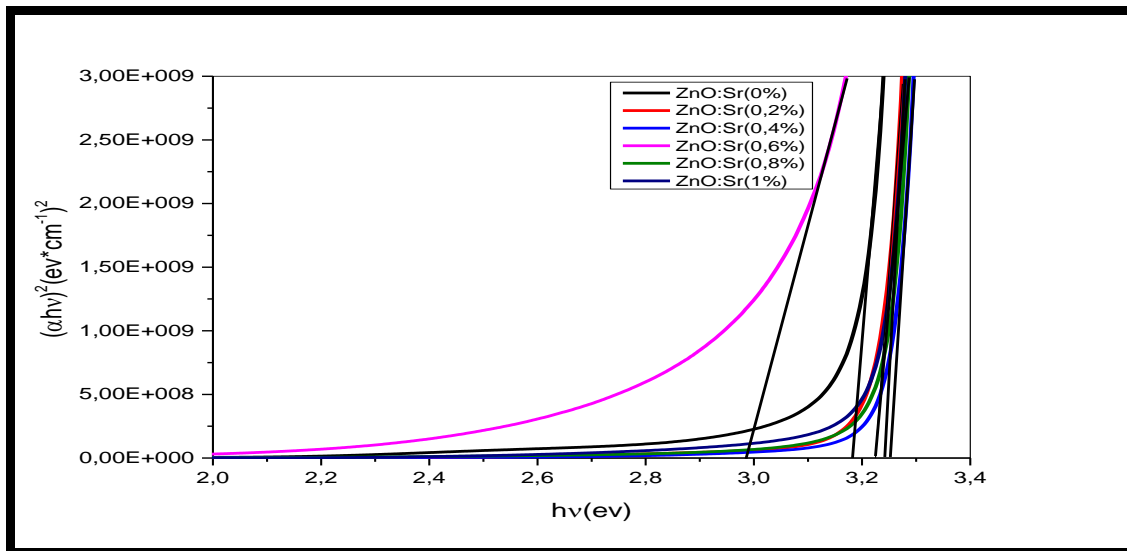
بالإعتماد على قيم النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-800) nm، رسمت علاقة النفاذية كدالة للطول الموجي كما في الشكل (III-6)، وبينت هذه النتائج أن أغشية أكسيد الزنك النقي والمطعمة بالسترونتيوم تمتلك نفاذية عالية تتراوح ما بين (89%) و(95%) في منطقة الطيف المرئي والمنطقة تحت الحمراء القريبة. مع نفاذية قليلة في المنطقة فوق البنفسجية تزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية (370-400) nm، وتسمى هذه المنطقة بحافة الإمتصاص الأساسية، وهذا يدل على أن المادة هي شبه موصل لفجوة طاقة واسعة وأن طاقة الفوتونات في المنطقة عالية النفاذية لا تعاني من إمتصاص عال، وكذلك لنعومة سطح الغشاء وحجم الحبيبات دور في تقليل التشتت . مع زيادة نسب التطعيم نلاحظ هناك زيادة في النفاذية ماعدا نسبة التركيز (0.6%) هناك إنخفاض، حيث يرجع إلى زيادة المستويات المانحة بالقرب من حزمة التوصيل، وبالتالي فإن إمكانية إمتصاص الفوتونات ذات الطاقة المنخفضة ممكن [5].



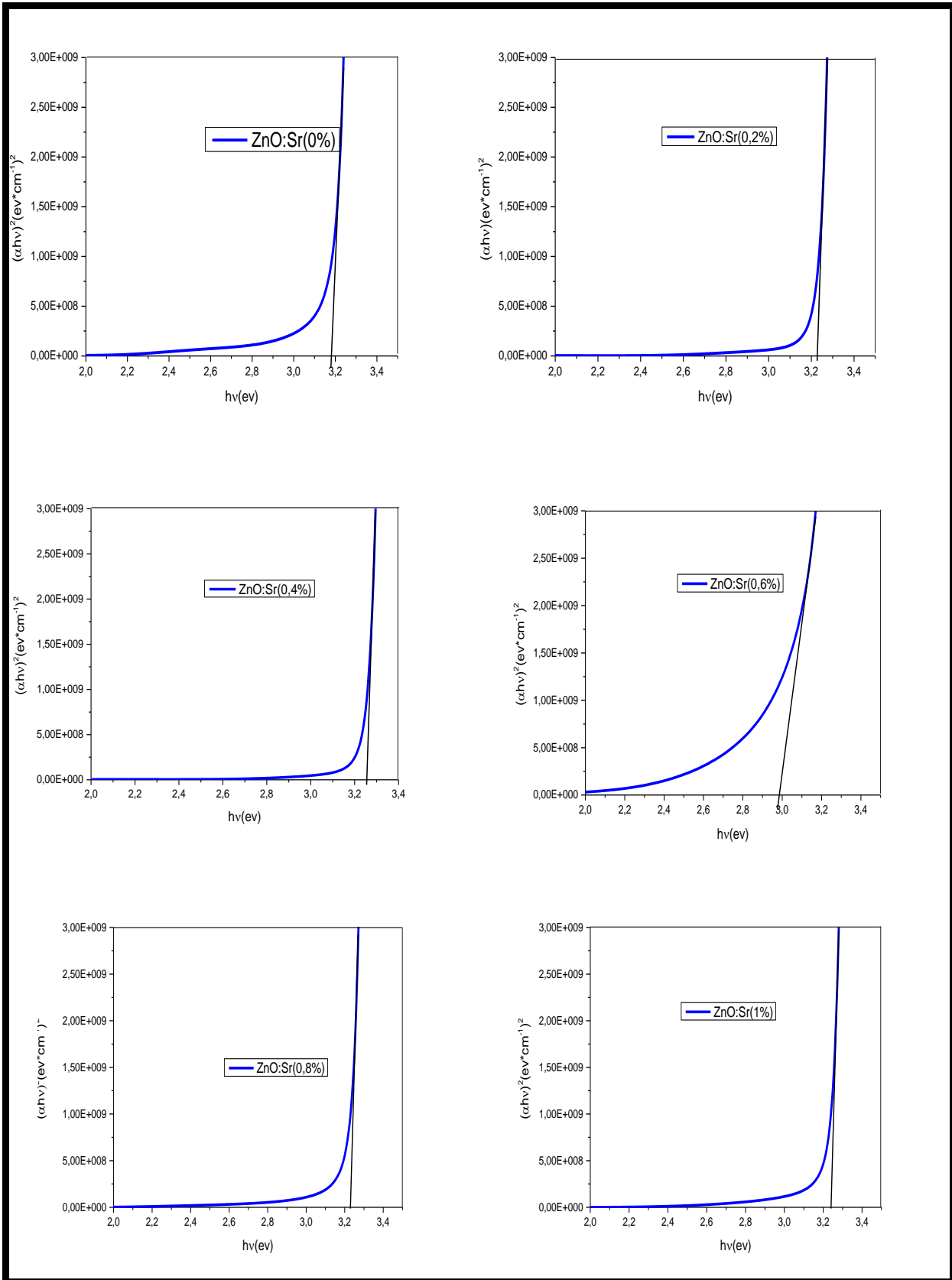
الشكل(6-III) : أطيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعم ب(Sr).

### III-2-2- الفاصل الطاقي :

يتم تحديد الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة من خلال علاقة (8-II)( $\alpha hc$ ) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات  $(\alpha hv)^2$  وفقا لتغير ( $hv$ ). كما يوضحها الشكل(6-III). حيث تقاطع مماس البيان مع محور الفواصل يعطي قيمة  $E_g$ .



الشكل (7-III): منحني يبين كيفية تحديد الفاصل الطاقي لشرائح أكسيد الزنك النقي والمطعم .



الشكل (III-8): منحنى يبين كيفية تحديد الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعم .

**الجدول (2-III):** يبين قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالسترونتيوم.

| Eg (ev) | ZnO :Sr (%) |
|---------|-------------|
| 3.18    | 0           |
| 3.22    | 0.2         |
| 3.25    | 0.4         |
| 2.98    | 0.6         |
| 3.22    | 0.8         |
| 3.24    | 1           |

يظهر الجدول (2-III) قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالسترونتيوم بالنسب المعطاة، حيث يلاحظ من خلاله أن قيم الفاصل الطاقي تتزايد إلى غاية (3.25eV) وذلك عند نسب التطعيم من % (0.4-0) في المقابل تتناقص إلى (2.98eV) عند التطعيم بـ (0.6%) ومن ثم تزداد عند التطعيم بنسبة % (0.8-1) .

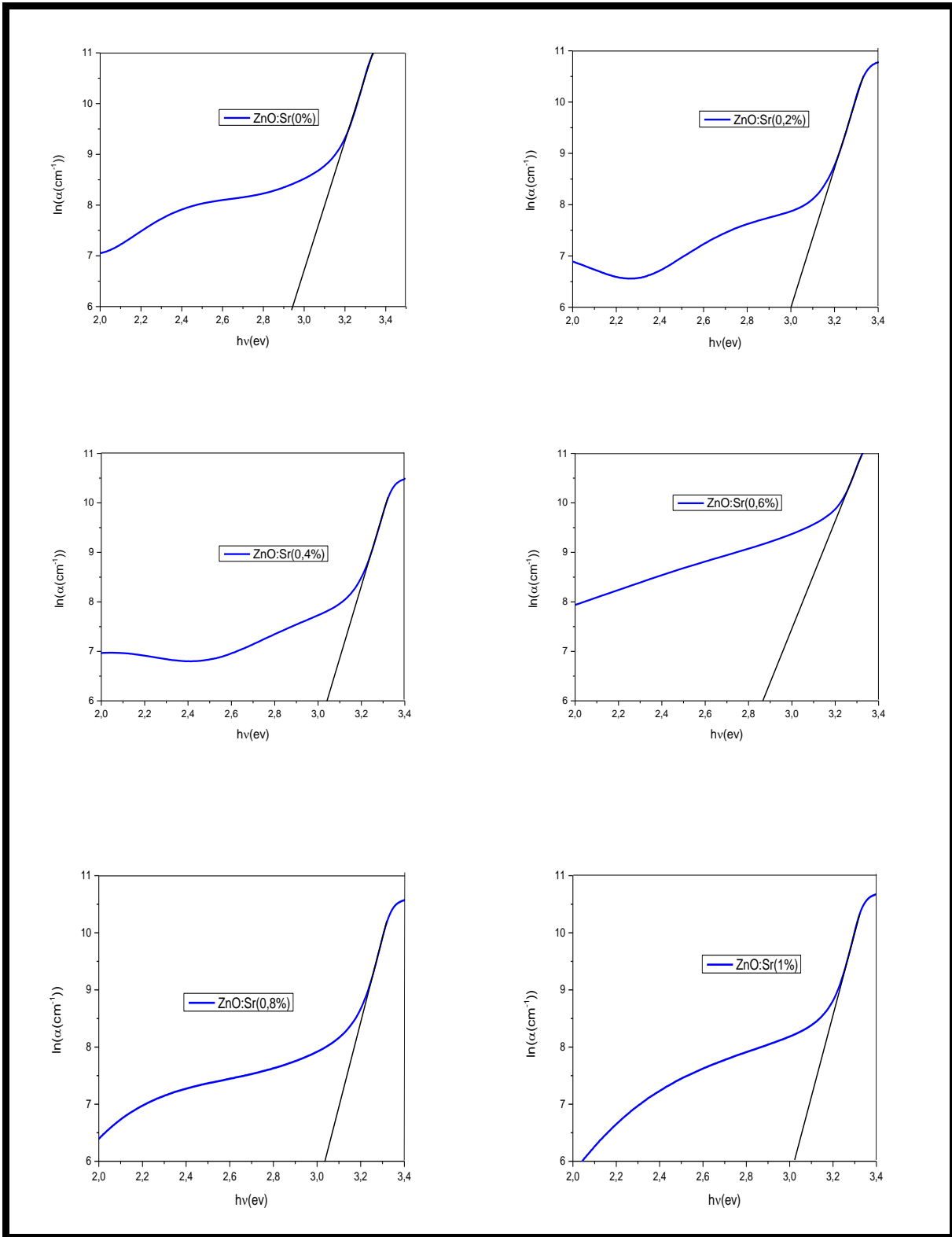
وهذا يعني أن التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الامتصاص الأساسية نحو الطاقة العالية وهذه الزيادة يمكن أن تفسر بوصفها نتيجة ما يسمى بإزاحة بروشتاين-موس (Burstien-Moss). حيث ينشأ مستوي مانحات نتيجة التطعيم ويكون فوق عصابة النقل فتكفي درجة الحرارة العادية لرفع الإلكترونات لعصابة النقل فيمتلئ أسفل عصابة النقل فيبدو وكأن فجوة الطاقة تزداد [6]. وعند نسبة التطعيم (0.6%) نلاحظ أن قيمة فجوة الطاقة تقل وهذا يعني أن التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الإمتصاص نحو الطاقات الأقل وهذا النقصان يمكن تفسيره بفعل Roth . حيث أن الشوائب أدت إلى تكوين مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة بالقرب من حزمة التوصيل وبالتالي امتصاص الفوتونات ذات الطاقات القليلة [5] .

### III-2-3- طاقة أورباخ :

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، تتعلق بطيف الإمتصاص وفق العلاقة [7]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot e^{\frac{hv}{Eu}} \quad (2-III)$$

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (Eu) من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية  $\ln(\alpha)$  بدلالة طاقة الفوتون (hv) الموضحة في الشكل (8-III)، حيث مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ (Eu) .

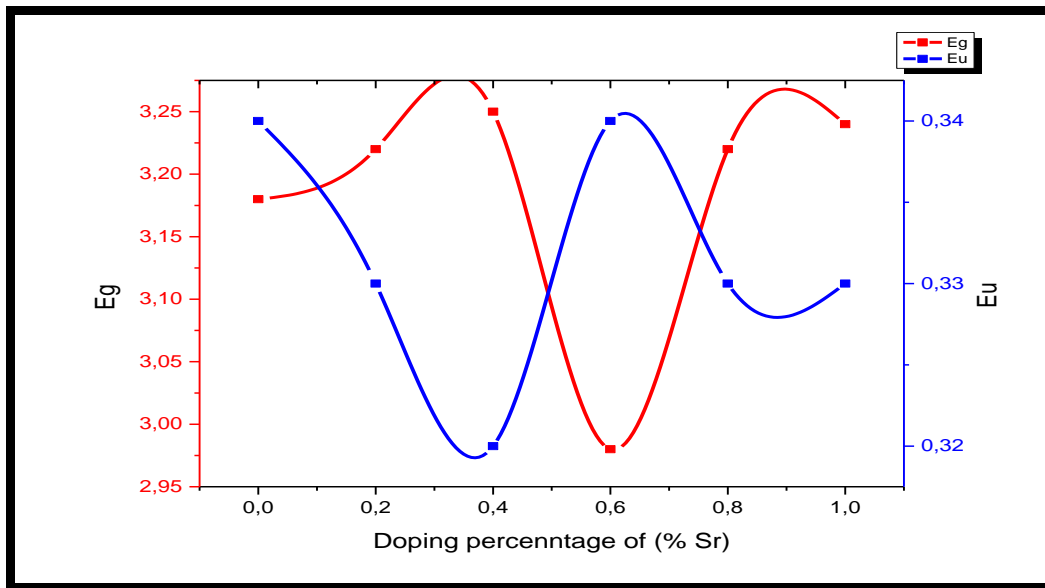


الشكل (9-III): منحنى يبين كيفية تحديد طاقة اوريباخ .

الجدول(III-3):يبين قيم طاقة اوريباخ لأغشية أكسيد الزنك النقية المطعمة بالسترونتيوم.

| Eu (ev) | ZnO :Sr (%) |
|---------|-------------|
| 0.34    | 0           |
| 0.33    | 0.2         |
| 0.32    | 0.4         |
| 0.34    | 0.6         |
| 0.33    | 0.8         |
| 0.33    | 1           |

يظهر الجدول(III-3) قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك المطعم بالسترونتيوم ويتضح أنها تتناقص مع تزايد نسب التطعيم % (0.4-0) ثم تزايد عند النسبة (0.6%) لتعود بعدها للنقصان . يفسر النقصان في قيمة طاقة أورباخ بأن عدد مستويات الطاقة الموضعية في الفاصل الطاقى البصري تقل وبذلك تقل طاقة أورباخ مما يؤدي إلى زيادة الفاصل الطاقى، وهذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكسا للسلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقى كما هو موضح في الشكل (III-9) وبالتالي تصبح المادة متبلورة بصورة جيدة [8] .



الشكل (III-10):منحنى تغيرات طاقة أورباخ والفاصل الطاقى بدلالة نسب التطعيم لأغشية (ZnO :Sr).

### III-2-4-تحديد سمك الشرائح :

لتحديد سمك الشرائح المرسبة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالسترونتيوم باستخدام الطريقة الوزنية، النتائج موضحة في الجدول (III-4).

الجدول (4-III): يوضح سمك الأغشية لأكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالسترونتيوم (Sr).

| نسبة التطعيم (%) | السمك (nm) |
|------------------|------------|
| 0                | 677.2      |
| 0.2              | 893.5      |
| 0.4              | 1091       |
| 0.6              | 601.9      |
| 0.8              | 855.9      |
| 1                | 667.8      |

نلاحظ أن السمك يزداد مع زيادة نسبة التطعيم من % (0.4-0) وعند باقي النسب تغيرت قيم السمك من الزيادة إلى النقصان .

### خلاصة :

تمحورت دراستنا في هذا الفصل حول الإجراءات التجريبية المستعملة في تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالسترونتيوم بنسب مختلفة بتقنية الإنحلال الكيميائي الحراري وكذلك التقنيات المستخدمة في التحليل الطيفي لهذه الطبقات، فمن خلال دراستنا البنيوية لإنعراج الأشعة السينية تبين لنا أن أكسيد الزنك ذو تركيب سداسي متراص وينمو في الإتجاه التفضيلي (002). دراستنا الضوئية توضح أنه من خلال أطيف النفاذية أن هذه الطبقات تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي في حين فجوة الطاقة تتراوح ما بين (3.25-2.98)eV .

## مراجع الفصل الثالث :

- [1]-A.Jacquilinereginamary, S.Arunugm, indium doped zinc oxide thin films : effect on structural, optical and electrical characteristics, international research of engineering and technology, 2017.
- [2] - S.Benramache, A.Rahal, B.Benhaoua, The effects of solvent nature on spray- deposited ZnO thin film prepared from  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  Optik125, 2014.
- [3]- خ.ع.مشجل، ه.ن.عبد، الخصائص التركيبية والانتقالات الالكترونية لأغشية ZnO :Cd Journal ofCouege of Educatjon N°5, 2015.
- [4]-A.Rahal, A.Benhaoua, C.Bouzidi, B.Benhaoua, B.Gasmi, Effect of antimony doping on the structural, optical and electrical properties of  $SnO_2$  thin films prepared by spray ultrasonic, Superlattices and Microstructures 76 (2014).
- [5]- م.ع.منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :Cu) المحضرة بطريقة APCVD، المجلة الأردنية للفيزياء المجلد5، العدد2، 2012
- [6]- A.Rahal, S.Benramache, B.Benhaoua,Substracte Temperature Effect on Optical property of ZnO Thin Films, ENGINEERING JOURNAL 2013.
- [7]- F.Urbach, Phys. Rev. 92(1953)1324.
- [8]- S.S.Chiad, N.F.Habubi, M.H.Abdul-Allah, Determination the dispersion parameters and urbach tail of iron chromate doped PMMA films, Iraqi Journal of Physics, 2012.

# الخاتمة العامة

## خاتمة عامة

تم إنجاز هذا البحث من أجل إعطاء معلومات حول أغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقي والمطعم بالسترونتيوم والمحضر بتقنية الإنحلال الكيميائي الحراري تحت درجة حرارة (383C°).

حيث قدمنا في الفصل الأول عموميات حول الأغشية الرقيقة وهذا من خلال تعريفها ومعرفة خصائصها، وذكر بعض تقنيات الترسيب وكذلك تطرقنا إلى إعطاء دراسة عامة حول أكسيد الزنك وإلى أهم الدراسات الحديثة وما توصل إليها الباحثون في هذا المجال.

وتطرقنا في الفصل الثاني إلى كيفية ترسيب شريحة (ZnO) النقية والمطعمة بالسترونتيوم بنسب مختلفة % (1-0.2) بطريقة الإنحلال الكيميائي الحراري إذ لاحظنا أن هذه التقنية لا تتطلب الوقت للحصول على شريحة رقيقة، وتطرقنا أيضا في هذا الفصل إلى ذكر بعض التقنيات التي تدخل في تحديد خصائص الأغشية الرقيقة مثل إنعراج الأشعة السينية (DRX) والتي نستطيع من خلالها تحديد نوع البنية وحساب ثوابت الشبكة والقد الحبيبي وأيضا مطياف الأشعة (المرئية-الفوق البنفسجية)، والذي من خلاله نحدد الخصائص البصرية (كالنفاذية والفاصل الطاقى... الخ).

اما في الفصل الثالث والأخير فكان يتمحور حول تحليل وتفسير النتائج المتوصل إليها بعد دراسة خصائص أغشية أكسيد الزنك حيث أظهرت نتائج إنعراج الأشعة السينية (DRX) ان الشرائح المرسبة ذات تركيب بلوري سداسي متراص ومتعدد التبلور، وبينت الدراسة الضوئية ان النفاذية تتزايد بزيادة نسبة التطعيم وهذا ما يجعل الأغشية المحضرة ذات شفافية كبيرة.

اذ تعد هذه النتائج ماهي إلا تكملة لما توصل إليه الباحثون وهذا مما يجعلنا في المستقبل نقوم بأعمال أفضل في هذا المجال وذلك سعيا للحصول على غشاء بمواصفات جيدة وتحسين صفاته .

## ملخص:

في هذه الدراسة تم تحضير أغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالسטרورنتيوم بنسبة % (1-0.2) باستخدام تقنية الإنحلال الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية تحت درجة حرارة (383°C). تمت دراسة الخواص التركيبية والبصرية لهذه الأغشية فبينت نتائج فحوصات الأشعة السينية (DRX) أن هذه الأغشية متعددة التبلور وذات تركيب سداسي مع إتجاه تفضيلي عند (002). وتضمنت دراسة الخواص البصرية (طيف النفاذية، فجوة الطاقة، معامل الإمتصاص). ووجد أن قيم فجوة الطاقة تتراوح بين (3.25-2.98) eV. وأن معدل النفاذية (95%) ضمن منطقة الطيف المرئي .

**الكلمات المفتاحية:** الإنحلال الكيميائي الحراري، أكسيد الزنك.

## Abstract :

Undoped and Sr-doped ZnO at (0.2-1) % thin films have been prepared by spray pyrolysis technique on glass substrates at 383°C. The structural and optical properties of these films were studied. The results of the structural tests showed that these films are of a polycrystalline hexagonal structure with a preferred orientation in the (002) direction, the optical properties included transmittance, energy gap, absorption coefficient, the energy gap values were found varied from (3.25 to 2.98) eV and the average transmittance was found about (95%) in the visible region.

**Keywords :** Spray Pyrolysis, ZnO.