



الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان: العلوم والتكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق

تخصص: هندسة كيميائية

من اعداد الطلبة:

1- لوحدي نور

2- فريجات وصال

الموضوع

دراسة أغشية من أكسيد الزنك المطعم بالحديد محضرة بتقنية كيميائية

نوقشت في: 2026/05/24

أمام لجنة المناقشة:

د. عبد الرحمان بوعافية	رئيسا	جامعة الوادي.
د. نسيمه لامي	مناقشا	جامعة الوادي.
د. حمزة سليمان	مشرفا	جامعة الوادي.

الموسم الجامعي: 2026/2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الملخص

تم في هذه الدراسة تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي و المطعم بالحديد بنسب (0.5% 1%) باستعمال تقنية الرش الكيميائي الحراري على ركائز زجاجية، ثم دراسة خصائصها البصرية و البنيوية. أظهرت الدراسة أن تطعيم أكسيد الزنك بالحديد يؤثر بشكل واضح على سلوك الأغشية و خصائصها البصرية، هو ما تم تأكيده من خلال تحاليل الأشعة فوق البنفسجية و المرئية و صور المجهر الإلكتروني الماسح. و تشير هذه النتائج إلى أن أغشية ZnO:Fe تمتلك إمكانات واعدة للاستخدام في التطبيقات الكهروضوئية و البصرية، مما يجعلها مواد مناسبة لمجالات مثل الخلايا الشمسية و الأجهزة البصرية المختلفة.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، التطعيم، الرش الكيميائي الحراري، مطيافية الاشعة فوق البنفسجية.

Abstract

In this study, thin films of pure zinc oxide (ZnO) and iron-doped zinc oxide (ZnO:Fe) with doping concentrations of 0.5% and 1% were prepared using the spray pyrolysis technique on glass substrates. Their optical and structural properties were then investigated. The results showed that iron doping significantly affects the behavior of ZnO films and their optical properties, as confirmed by ultraviolet–visible (UV–Vis) analyses and scanning electron microscopy (SEM) images. These findings indicate that ZnO:Fe thin films possess promising potential for use in optoelectronic and optical applications, making them suitable materials for fields such as solar cells and various optical devices.

Keywords: Zinc oxide, doping, chemical spray pyrolysis, UV–Visible spectroscopy.

الاهداء

الحمد لله رب العالمين تبارك و تعالى، له الكمال وحده، و الصلاة و السلام
على سيدنا محمد نبيه و رسوله الأمين و على سائر الأنبياء و المرسلين، احمد الله
تعالى و أشكره على فضله و على توفيقه في إتمام و انجاز بحثي هذا،

❀ الى من اضاء بعلمه عقل غيره
❀ أو هدى بالجواب الصحيح حيرة سائليه
❀ فاظهر بسماحته تواضع العلماء
❀ و برحابته سماح العارفين

أهدي ثمرة جهدي و عمل السنين و كل حبي و ودي و عرق الجبين الى من
بمسيرته أهتدي، الى من كان سندي و بين ذراعيه أحتمي، الى الغالي الذي
يسهر الليالي ليرتاح بالي فبارك عملي، ليتحقق أمني... **أبي الغالي**.

الى قرة عيني و مذهبة حزني، الى ملببة حبي و نور دربي و هدية ربي الى من
كانت نخيل الواحة، و حبها عمر الساحة... الى **أمي الحبيبة**.

الى من هم سندي و تاج رأسي اخوتي الأعزاء **عبد الفتاح و ذكرى**.

إلى من شاركني الحلم، و ساندني، الى رفيق دربي، أهدي إليك ثمرة جهدي
هذا تعبيراً عن حب و امتنان لا يحده مكان.... **خطيبي صلاح**

الى الصديقة **نور**، الى احبابي و اقاربي، الى كل من سكنوا سماء حياتي
نجوما مضيئة، و من شاركوني درب النجاح و ساندوني بمحبة اهدي
أمتناني الخالص،

و أخيرا الى كل من نسيهم قلبي و لم ينسهم قلبي.



وصال

الإهداء

من قال أنا لها "نألها"
وأنا لها إن أثبت رغماً عنها أتيتُ بها.

لم تكن الرحلة قصيرة ولا ينبغي لها أن تكون لم يكن الحلم
قريباً ولا الطريق كان محفوفاً بالتسهيلات
لكنني فعلتها و نلتها.

إلى الذي زين اسمي بأجمل الألقاب، من دعمني بلا حدود
وأعطاني بلا مقابل...
من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحه العلم والمعرفة داعمي
الاول في مسيرتي و سندي وقوتي وملاذي بعد الله...
إلي فخري واعتزازي
... ابي...

إلى من جعل الله الجنة تحت أقدامها واحتضنني قلباً قبل
يدها وسهلت لي الشدائد بدعائها إلى القلب الحنون
والشمعة التي كانت لي في الليالي المظلمات
سر قوتي ونجاحي
...أمي..

أهديكم هذا الإنجاز وثمره نجاحي الذي طالما تمينيت
ها أنا اليوم أكملت وأتممت أول ثماره بفضل سبحانه
وتعالى

نور

الشكر والتقدير

الحمد لله حمدا كثيرا حتى يبلغ الحمد منتهاه والصلاة والسلام على أشرف

مخلوق أناره الله بنوره واصطفاه محمد ﷺ

تحية مطرة وباقية من الشكر والثناء والتقدير لأستاذنا الدكتور

الفاضل د. سليمان حمزة

أود ان اشكرك على مجهودك العظيم

لك أجمل باقيات الشكر المعطرة بالورد، يا من غرس في قلوبنا أثرا

طيبا لا ينسى أبدا، وتألقت اخلاصا وحباً وتضحية وعطاء

لك نصف الحب جهرا ونصفه دعاء، أسأل الله أن، يحفظ قلبك الطاهر بالرضا والمسرات

شكرا على ما قدمته لنا حرصا في انجاز هذا البحث فجزاك الله خيرا وأدامك ذخرا

للأمة.

أتقدم بخالص الشكر والتقدير الى أعضاء لجنة المناقشة كل محفوظا باسمه ولقبه

ومكانه على وقتهم وجهدهم في متابعة بحثنا هذا وتقديم توجيهاتهم وملاحظاتهم

القيمة والعلمية الدقيقة واثراء البحث بتصويباتهم المتميزة التي ستكون خيرا وعونا لنا

في تطوير مسيرتنا البحثية.

فهرس المحتويات

II	الملخص.....
	الإهداء.....
VI	الشكر والتقدير.....
	فهرس المحتويات.....
X	قائمة الأشكال.....
	قائمة الجداول.....
1	المقدمة العامة.....

الفصل الأول: عموميات حول الاكاسيد الناقلة الشفافة

5	1.1 تمهيد:.....
5	2.1 لمحة تاريخية:.....
6	3.1 تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة:.....
7	4.1 بنية الأكاسيد الناقلة الشفافة:.....
9	5.1 مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة :.....
10	6.1 الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالة المطعمة والذاتية:.....
10	1.6.1 الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالة المطعمة:.....
12	2.6.1 الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية:.....
12	7.1 خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة:.....
13	1.7.1 الخصائص الكهربائية:.....
17	2.7.1 الخصائص الضوئية للأكاسيد الموصلة الشفافة:.....

25.....	8.1 معايير اختيار الأكاسيد الشفافة الناقلة:
25	1.8.1 معامل الجودة:
27.....	9.1 أبرز تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة:
28.....	10.1 أكسيد الزنك:
28	1.10.1 تعريف أكسيد الزنك:
29	2.10.1 خصائص أكسيد الزنك:
33	3.10.1 حافة امتصاص فجوة الطاقة لأكسيد الزنك:
35	4.10.1 تطبيقات أكسيد الزنك:
39.....	11.1 الخلاصة:

الفصل الثاني: طرق الترسيب وتقنيات المعاينة

42.....	1.2 تمهيد:
42.....	2.2 الأغشية الرقيقة:
43.....	3.2 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:
44.....	4.2 آليات نمو الأغشية الرقيقة:
47.....	5.2 تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة:
49	1.5.2 الطرق الفيزيائية (physical Methods) :
53	2.5.2 الطرق الكيميائية (Chemical Methods) :
58.....	6.2 تقنيات المعاينة والتحليل:
58	1.6.2 تحديد الخصائص البنيوية:
60	2.6.2 تحديد الخصائص الكهربائية:

3.6.2	تحديد الخصائص الضوئية:	61
4.6.2	الخصائص المورفولوجية:	65
7.2	الخلاصة:	67
الفصل الثالث: تحضير العينات و تحليل النتائج و مناقشتها		
1.3	تمهيد:	69
2.3	تحضير العينات وترسيب الاغشية بتقنية الرش الكيميائي الحراري:	69
1.2.3	التركيب التجريبي لجهاز الرش الكيميائي الحراري:	69
3.3	تحضير الاغشية الرقيقة:	70
1.3.3	تهيئة الركائز الزجاجية:	70
2.3.3	تنظيف الركائز:	71
4.3	الشروط التجريبية لتحضير اغشية الرقيقة من اكسيد الزنك (ZnO):	72
1.4.3	تحضير المحلول للعينة غير المطعمة:	72
3.4.3	تحضير المحلول للعينات المطعمة:	73
6.3	طرق معاينة الاغشية المرسبة:	75
7.3	تحليل النتائج ومناقشتها:	75
1.7.3	الخصائص الضوئية:	75
8.3	بنية أغشية اكسيد الزنك المجهرية:	83
9.3	الخلاصة:	84
الخاتمة العامة:		- 86 -
قائمة المصادر و المراجع:		

قائمة الأشكال

- الشكل (1.1) مخطط حزم الطاقة للمواد العازلة والموصلة والشبه موصلة 8
- الشكل (2.1): رسم تخطيطي يوضح بنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة (b) 11
- الشكل (3.1): الظواهر الثلاثة (الانعكاسية والنفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة 17
- الشكل (4.1): طيف النفاذية والانعكاسية والامتصاصية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور 22
- الشكل (5.1): بعض تطبيقات الاكسيد الموصلة الشفافة (TCO) 28
- الشكل (6.1): أكسيد الزنك (ZnO) على شكل مسحوق - الشكل (7.1): بلورات أكسيد الزنك (ZnO) .. 29
- الشكل (8.1): التركيب البلوري لأكسيد الزنك (ZnO) 30
- شكل (9.1): يوضح فجوة الطاقة المباشرة ل (ZnO) 34
- شكل (10.1): الانتقالات الالكترونيات: (a) الانتقالات المباشرة (b) 35
- الشكل (11.1): الهيكل الاساسي للخلية الشمسية 36
- الشكل (12.1): مبدأ عمل حساسات الغاز 38
- الشكل (13.1): رسم تخطيطي لخلية LED على أساس طبقات من أشباه النواقل 39
- الشكل (1.2): مخطط لمرحلة التنويه لتشكل شريحة رقيقة 45
- الشكل (2.2): مخطط يوضح مرحلة الالتحام 46
- الشكل (3.2): مخطط يوضح نمو الطبقات الرقيقة 46
- الشكل (4.2): مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة 49
- الشكل (5.2): رسم يوضح ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة التبخر في الفراغ 50
- الشكل (6.2): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي 51
- الشكل (7.2): رسم يوضح ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة الاقتلاع بالليزر 52
- الشكل (8.2): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالأمواج فوق صوتية 53
- الشكل (9.2): مخطط لطريقة الترسيب بواسطة الغمس ودوران الركيزة 54
- الشكل (10.2): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي 55
- الشكل (11.2): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش الانحلال الحراري 57
- الشكل (12.2): رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية 62
- الشكل (13.2): منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ 65
- الشكل (14.2): يوضح تفاعلات الحزمة الالكترونية الواردة من العينة 66

- الشكل (1.3): التركيب التجريبي لترسيب الاغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري. 69
- الشكل (2.3): القواعد الزجاجية المستعملة في العمل. 71
- الشكل (3.3): طيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالحديد بتركيز (1%) 75
- الشكل (4.3): طيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة ب الحديد (Fe) بنسبة (0.5 %). 76
- الشكل (5.3): طيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك غير المطعمة. 76
- الشكل (6.3): طيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة ب الحديد (Fe) بنسب 77
- الشكل (7.3) منحنى الامتصاصية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة ب الحديد (Fe) بنسبة (1%). 78
- الشكل (8.3): منحنى الامتصاصية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة ب الحديد (Fe) بنسبة (0.5%). 78
- الشكل (9.3): منحنى الامتصاصية لأغشية أكسيد الزنك غير المطعمة . 79
- الشكل (10.3): منحنى الامتصاصية لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة ب الحديد (Fe) بنسب 0.5 79
- 1% (%). 79
- الشكل (11.3): يمثل تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) بنسبة (1%). 80
- الشكل (12.3): يمثل تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) بنسبة (0.5%). 81
- الشكل (13.3): يمثل تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) ب تركيز (0.1). 81
- الشكل (14.3): يمثل تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) بنسب (0.5 % 1 %). 82
- الشكل (15.3): يوضح سمك الغشاء والبنية المجهرية لأغشية ZnO النقية والمطعمة بالحديد حيث (A) سمك الغشاء، (B) العينة غير المطعمة، (C) العينة المطعمة بنسبة 0.5 % (D) العينة المطعمة بنسبة 1% ... 83

قائمة الجداول

الجدول (1.1): اهم انواع الاكاسيد الشفافة للمعادن	7
الجدول (2.1): الاكاسيد البسيطة والمركبة.	7
الجدول (3.1): جدول يبين تطعيم الأكسيد الناقلة الشفافة.	11
الجدول (4.1): بعض من خصائص TCO.....	12
الجدول (5.1): عرض الفواصل الطاقوية لبعض الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	13
الجدول (6.1) : معامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	27
الجدول (7.1): بعض خصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك	29
الجدول (8.1): الخصائص البصرية لأكسيد الزنك.	32
الجدول (9.1): بعض الخصائص الكهربائية ل ZnO	33
الجدول (1.3): يوضح كميات كلوريد الحديد حسب نسب التطعيم.....	74

قائمة الرموز:

σ الناقلية الكهربائية

n تركيز حوامل الشحنة

q الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون

μ الحركية الكهربائية

R_s المقاومة السطحية للعينه

d سمك الغشاء

τ زمن الاسترخاء

m^* الكتلة الفعالة للإلكترون

V_f سرعة فارمي للإلكترون

l المسار المتوسط الحر بين تصادمين

α معامل الامتصاص

T النفاذية الضوئية

R الانعكاسية الضوئية

K معامل التخماد

h ثابت بلانك

ν تواتر موجة طاقة الفوتونات الساقطة

E_g فجوة الطاقة الممنوعة

ϵ تمثل السماحية الكهربائية

c تمثل سرعة الضوء في الفراغ

θ تمثل زاوية ورود الحزمة و كذلك تعبر عن زاوية الانعكاس عبر المستويات الذرية

A الامتصاصية

Q معامل الجودة

B_c عصابة النقل

B_v عصابة التكافؤ

$h \nu$ طاقة الفوتون

قائمة الاختصارات:

أكسيد ناقل شفاف	Transparent conductive oxyde	TCO
عصابة النقل	Bande de conduction	BC
عصابة التكافؤ	Bande de valence	BV
التوضع الكيميائي للأبخرة	Chemical vapor Déposition	CVD
انعراج الأشعة السينية	Diffraction de rayons X	DRx
ضغط منخفض	Low pressure	LP
الترسيب الفيزيائي للأبخرة	Physical vapor déposition	PVD
بمساعدة البلازما	Plasma assisted	PA
الفوق البنفسجية	Ultraviolet	UV
التفريغ العالي	Ultra-Higt vacuum	UHV
المرئية	Visible	Vis
أكسيد الزنك	Zinc oxide	ZnO

المقدمة العامة

المقدمة العامة

يعد علم الفيزياء من أهم العلوم الأساسية التي ساهمت بشكل كبير في التطور التكنولوجي الذي يشهده العالم في الوقت الراهن، ذلك من خلال ارتباطه الوثيق بدراسة المفاهيم الأساسية كالقوة، الطاقة و غيرها. و تلعب التكنولوجيا أشباه الموصلات دورا محوريا في حياتنا اليومية، حيث شهدت تطورا ملحوظا منذ اكتشافها، مما أحدث نقلة نوعية في مجال الإلكترونيات، و أصبحت الركيزة الأساسية للحياة الاقتصادية و التجارية على مستوى العالم، كما ساهم التقدم التكنولوجي في التحكم في بنية المادة و تطوير خصائصها [1].

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO من المواد أشباه النواقل التي تجمع بين الشفافية البصرية العالية و الموصلية الكهربائية الجيدة، يعتبر أكسيد الزنك ZnO من أهم هذه الأكاسيد [2]، لامتلاكه خصائص بصرية و فيزيائية متميزة أهله ليكون عنصر فعال في العديد من التطبيقات، كاشاشات العرض، الأجهزة الكهروضوئية و الخلايا الشمسية [3-4]. كما تصنف الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك ضمن أكثر المواد اهتماما في الفيزياء التطبيقية، نظرا لما تتمتع به من خصائص متميزة مثل النفاذية البصرية العالية، فجوة الطاقة و الاستقرار الحراري.

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير التطعيم بالحديد Fe على أغشية أكسيد الزنك ZnO المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، هي تقنية تمتاز ببساطتها و انخفاض تكلفتها و قدرتها على إنتاج أغشية متجانسة ذات جودة جيدة مع إمكانية التحكم في نسب التطعيم.

تتناول هذه المذكرة دراسة نظرية و تجريبية لأغشية أكسيد الزنك ZnO المطعمة بالحديد Fe، قسمناها في ثلاثة فصول كالتالي:

الفصل الأول: يتضمن هذا الفصل دراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO مع التركيز على أكسيد الزنك ZnO من حيث بنيته، خصائصه و تطبيقاته المختلفة.

الفصل الثاني: اما في هذا الفصل فسنعرض فيه مفهوم موجز لطبقات الرقيقة بالاضافة الى تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة و بالخصوص تقنية الرش الكيميائي الحراري كذلك طرق التحليل المستعملة خاصتا الاشعة فوق البنفسجية و البنية المورفولوجيا.

الفصل الثالث: يأتي الفصل الثالث ليكون عرضا لخلاصة العمل التجريبي و أهم ما تم إنجازه، حيث يتضمن النتائج و المناقشة الخاصة بأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالحديد المحضرة بالاعتماد على تقنية الرش الكيميائي الحراري، مع عرض أهم الاستنتاجات المتعلقة بخصائص هذه الأغشية.

أخيرا يختتم هذا العمل بخاتمة عامة تتضمن ملخصا لأهم نتائج البحث.

المراجع:

- [1] د. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [2] ب. دريوش، تحضير وتحليل المواد الثنائية لكبريت الزنك (ZnS)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2019).
- [3] D. Acosta, A. L. Suárez, C. M. F. Hernández, Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films produced by chemical spray using ethanol in different amounts of the sprayed solution, Thin Solid Films, Vol. 653, (2018), pp. 309 – 316.
- [4] H. K. Juwhari, Shadia J. I. Khmayies, B. Lahlouha, Room temperature photoluminescence of spray-deposited ZnO thin films on glass substrates, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 42, No. 28, (2017), pp. 17741–17747.

الفصل الأول

معميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

1.1 تمهيد:

حظيت الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) باهتمام كبير من قبل الباحثين لامتلاكها خصائص فريدة تميزها عن غيرها من المواد. حيث تتمتع أغشيتها بنفاذية بصرية عالية في المنطقة المرئية و انعكاسية عالية في المنطقة الحمراء، مما يجعلها مناسبة للعديد من التطبيقات الإلكترونية و البصرية [1][2].

تنتمي هذه المواد الى فئة اشباه الموصلات، الناتجة عن اتحاد عنصر معدني مع الأكسجين، من أبرز أمثلتها (ZnO ، CuO ، In_2O_3 ، SnO_2)، تمتاز بخصائص فريدة تميزها عن غيرها من المواد من حيث التنوع، الوفرة و البنية البلورية [3].

جعلت هذه الخصائص من الأكاسيد الناقلة الشفافة محور اهتمام واسع في مجالات البحث العلمي و التطبيقات التكنولوجية الحديثة. عليه يتناول هذا الفصل مفهوم الأغشية الرقيقة و دراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة من حيث بنيتها، خصائصها الكهربائية، البصرية و تطبيقاتها المختلفة، مع التركيز بشكل خاص على أكسيد الزنك (ZnO) باعتباره محور هذه الدراسة.

2.1 لمحة تاريخية:

تم اكتشاف الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conductive Oxides) في مطلع القرن العشرين، على يد العالم بادكر (Badeker) سنة 1907. أثناء تحضيره طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) [4].

و قد شهدت فترة ما بين (1930-1940) تقدم في مجال الاكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) التي تجمع بين خاصيتا التوصيل و الشفافية في المجال المرئي مع براءتي اختراع تتعلق بأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم و

غير المطعم [5]، في عام 1954 كان أول استعمال للأكسيد الناقلة الشفافة على يد العالم (G.Rupperecht) بعد اكتشاف أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) في عام 1960 ظهرت المركبات الثنائية مثل (CdO , SnO_2 , ZnO_2) على انها أكسيد ناقلة شفافة ، في عام 1980 ظهرت المركبات الثلاثية مثل (Cd_2SnO_2 , CdIn_2O_4) و منذ عام 1995 حضت الاكاسيد الناقلة الشفافة اهتمام من قبل الباحثين بدراستها على شكل شرائح رقيقة الى وقتنا الحالي [6].

3.1 تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة:

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي عبارة عن أشباه نواقل مركبة ناتجة عن اتحاد معدن مع الأكسجين يرمز لها بالرمز (M_xO_y) حيث (M) تمثل الرمز الكيميائي للمعدن (O) الرمز الكيميائي للأكسجين أما (x و y) فهما أعداد مركبة [7][8]. تمتاز بقدرتها على الجمع بين خاصيتين أساسيتين هما الشفافية العالية في المجال المرئي و التوصيل الكهربائي. يقيم الأداء الأمثل لهذه المواد من خلال تحقيق موصلية كهربائية مرتفعة بالتزامن مع امتصاص منخفض للضوء المرئي. بشكل عام ترتبط هاتان الخاصيتان بسماكة الطبقة المترسبة و بحجم الحبيبات البلورية، حيث يزداد حجم الحبيبات عادة مع زيادة سماكة الغشاء الرقيق [5].

الجدول (1.1): اهم انواع الاكاسيد الشفافة للمعادن [9].

TCO (نوع n)	TCO (نوع p)
SnO ₂	NiO
Ta ₂ O ₅	PdO
In ₂ O ₃	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
ZnO	Ag ₂ O
WO ₃	BaTiO ₃

كما ان هناك اكاسيد معادن بسيطة تحتوي على معدن واحد أو مركب يحتوي على أكثر من معدن. الجدول (2/1) يوضح بعض الامثلة عن هذه الأكاسيد [6].

الجدول (2.1): الاكاسيد البسيطة و المركبة [6].

CuO	NiO	ZnO	الاكاسيد البسيطة
BaTiO ₃	CdIn ₂ O ₄	Cd ₂ SnO ₄	الاكاسيد المركبة

4.1 بنية الاكاسيد الناقلة الشفافة:

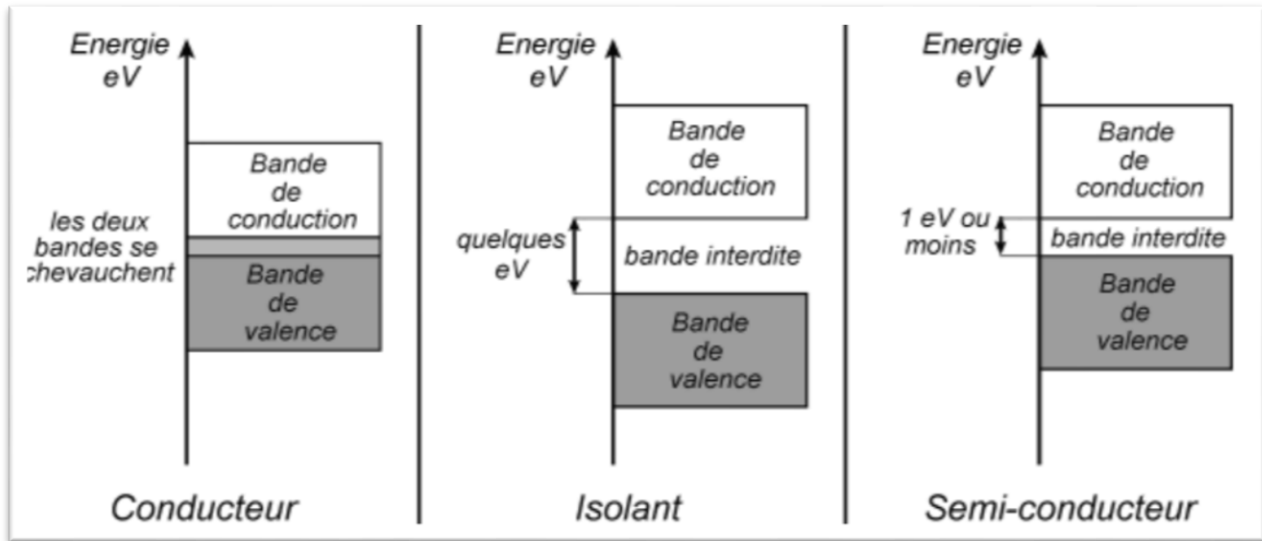
في إطار نظرية عصابات الطاقة يمكن تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاثة أصناف رئيسية النواقل، العوازل، أشباه النواقل ذلك وفق توزيع الالكترونات داخل عصابتي التكافؤ و النقل [10].

حيث:

النواقل: يحدث تداخل بين عصابة النقل (BC) و عصابة التكافؤ (BV)، مما يسمح بحرية حركة الالكترونات داخل المادة.

انصاف النواقل: يفصل بين عصابتي التكافؤ و النقل شريط ممنوع يسمى فجوة الطاقة او الفاصل الطاقي، يرمز له بـ E_g .

العوازل: تتميز بوجود فجوة طاقية واسعة تتجاوز (5eV)، مما يمنع انتقال الالكترونات بسهولة.



الشكل (1.1): مخطط حزم الطاقة للمواد العازلة والموصلة و الشبه موصلة [10].

اما الاكاسيد الموصلة الشفافة فهي مواد تتكون من معدن مع اكسجين، تعتبر في الاساس انصاف نواقل منحنطة، حيث يكون (مستوى فيرمي موجودا داخل عصابة النقل او قريبا منها). تمتلك فجوة طاقية واسعة تفوق (3eV)، كما تتميز بناقلية كهربائية جيدة في حدود $10^{-3}(\Omega.cm)^{-1}$ ، اضافة الى شفافية عالية قد تصل الى 80% [7]. عند درجة حرارة الغرفة قد تتصرف هذه المواد كعوازل نسبيا، اذ لا تنتقل الالكترونات الى عصابة التوصيل الا عند تزويدها بطاقة كافية، لان عصابة التوصيل تكون فارغة في الحالة العادية [11].

5.1 مميزات الاكاسيد الناقلة الشفافة :

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة، باعتبارها أنصاف نواقل، بمجموعة واسعة من الخصائص التي تمنحها أهمية كبيرة في العديد من التطبيقات العلمية. من أبرز هذه الخصائص نذكر ما يلي [12]:

- ✓ تزداد ناقليتها الكهربائية بارتفاع درجة الحرارة و هي خاصية تميزها عن باقي المواد الناقلة الأخرى.
- ✓ تمتاز بشفافية عالية ضمن مجال الأطوال الموجية المرئية.
- ✓ تتسم بحساسية ملحوظة تجاه الشوائب و العيوب البلورية، إن وجود هذه الشوائب قد يؤدي إلى زيادة الناقلية و ظهور نوع واحد من الحاملات، مما يترتب عليه تناقص أو اختفاء النوع الآخر.

6.1 الاكاسيد الناقلة الشفافة في حالة المطعمة والذاتية:

1.6.1 الاكاسيد الناقلة الشفافة في حالة المطعمة:

تعرف عملية التطعيم على أنها إضافة مدروسة لشوائب محددة إلى أشباه الموصلات النقية. تؤدي هذه الشوائب إلى زيادة الناقلية الكهربائية للمادة، كما تساهم في جعل أحد نوعي حوامل الشحنة هو الغالب، مما يؤدي إلى تلاشي تأثير النوع الآخر. يوجد نوعان من عمليات التطعيم.

(A) - **التطعيم من نوع n** : يطلق على هذا النوع من التطعيم اسم النوع السالب، حيث تكون الإلكترونات هي حاملات الشحنة الأغلبية، في حين تمثل الثقوب حاملات الشحنة الأقلية. يتم الحصول على هذا النوع من خلال إضافة شوائب مانحة إلى شبه الناقل النقي، إذ تنشئ هذه الشوائب مستويات طاقة جديدة تقع مباشرة أسفل عصابة النقل، مما يسهم في زيادة عدد الإلكترونات الحرة [13].

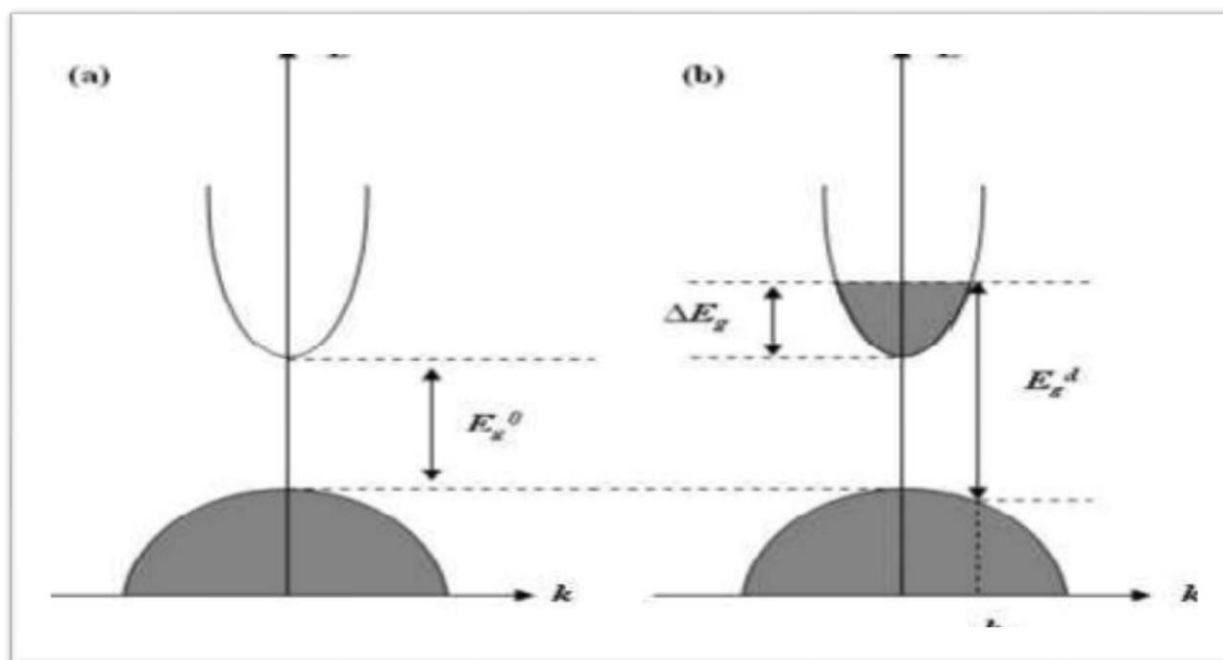
(B) - **التطعيم من نوع P** : تكون معظم الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الأساسية من النوع n، لذلك ما يزال التطعيم من النوع P موضوعاً للبحث والدراسة. خلال السنوات الأخيرة تناولت عدة دراسات إمكانية تطعيم هذه الأكاسيد لتكون من النوع P، يعد أكسيد الزنك (ZnO) من أكثر المواد شيوعاً وأكثرها دراسة في هذا المجال حيث يجري هذا التطعيم باستبدال ذرات الأكسجين بذرات الأزوت و أيضاً بالتطعيم المزدوج الألمنيوم - النيتروجين (Al-N) [14].

حيث يبين الجدول التالي بعض من انواع الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [15].

TCO النقية	TCO المطعمة	
	نوع P	نوع n
CdO, SnO ₂ , ZnO, In ₂ O ₃ , CdGa ₂ O ₄ , Cd ₂ SnO ₄ , Zn ₂ SnO ₄ , CdSnO ₂ , ZnSnO ₃ , GaInO ₃	CuMO ₂ (M = Al, Ga, Sr, Ln) in which Cu as dopant M ₂ O ₃ : In ₂ O ₃ , Ag ZnO : Ga, N	ZnO : B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In ₂ O ₃ : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO ₂ :Sb,As,P,F,Cl CdSb ₂ O ₆ :Y

الجدول (3.1): جدول يبين تطعيم الأكسيد الناقلة الشفافة.

- الشكل الاتي يوضح البنية الموفقة لعصابة الطاقة للأكسيد الناقلة الشفافة النقية و المطعمة [16] .



الشكل (2.1): رسم تخطيطي يوضح بنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والمطعمة (b) [16].

2.6.1 الاكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية:

تعد الأكاسيد الناقلة أنصاف النواقل من نوع n، حيث تترسب هذه الأكاسيد على شكل طبقات رقيقة ذات ناقلية كهربائية عالية. و يرجع السبب الأساسي في ذلك إلى عدم التكافؤ في البنية الستوكيومترية للمادة، إذ تظهر شواغر للأكسجين أثناء عملية الترسيب. هذه الشواغر تؤدي إلى تكوين مستويات طاقة تقع مباشرة تحت نطاق التوصيل، مما يسهم في تحرير الإلكترونات إلى نطاق التوصيل و زيادة الناقلية [17] [18].

7.1 خصائص الاكاسيد الناقلة الشفافة:

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بمجموعة من الخصائص المهمة التي وسعت مجالات استخدامها، خاصة في تطبيقات أشباه النواقل والأكاسيد. وترتبط هذه الخصائص بدرجة كبيرة بتقنية الترسيب المعتمدة أثناء التحضير، إلى جانب التركيب الكيميائي للمادة. [19]. الجدول التالي يوضح بعض هذه الخصائص [20].

الجدول (4.1): بعض من خصائص TCO [20].

الخصائص	الاكاسيد الناقلة الشفاف(TCO)
الفاصل الطاقى	اكبر من 1.3eV (380nm)
الشفافية (550nm)	اكبر من 90% (نوع n) و اكبر من 85% (نوع p)
المقاومية	$10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (نوع n) و $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (نوع p)
تركيز حاملات الشحنة	أكبر 10^{20} cm^{-3} من (لكل من النوع n و p)
الحركية	أكبر من $40 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ (نوع n) و اكبر من $20 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ (نوع p)
المقاومة مربع	أقل من $10 \text{ K}\Omega/\text{carre}$ (من أجل السمك 20nm)

1.7.1 الخصائص الكهربائية:

توصف الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة اعتمادا على فيزياء أنصاف النواقل ذات فجوة طاقة كبيرة، قد تمت دراستها و توصيفها منذ سبعينيات القرن الماضي [21].

1.1.7.1 فجوة الطاقة الممنوعة E_g :

لأكاسيد الناقلة الشفافة فجوة طاقة تتراوح قيمتها بين (3eV و 5eV)، كما تختلف قيمتها في الاكاسيد الناقلة الشفافة من اكسيد الى آخر وفقا للتقنيات التي تستخدم في ترسيبها [22] حيث يبينها الجدول التالي:

الجدول (5.1): عرض الفجوة الطاقية لبعض الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [22].

الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	الفاصل الطاقى (eV)
ZTO	> 3
ZnO	(3.3-3.2)
TiO ₂	(3.2-3)
SnO ₂	(4.2-3.6)
ITO	(4.2)

2.1.7.1 الناقلية الكهربائية (σ):

تتعد الناقلية الكهربائية مقياسا لقدرة الوسط على انتقال الشحنات الكهربائية عبره، يرمز لها بالرمز (σ). تقاس بوحدة $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [23] ، يعبر عنها بالعلاقة التالية :

$$(1-1) \quad \sigma = \frac{1}{\rho} = n q \mu$$

σ : الناقلية الكهربائية

n : تركيز حوامل الشحنة

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون

μ : الحركة الكهربائية

3.1.7.1 المقاومة السطحية (R_s):

تعتبر المقاومة السطحية R_s خاصية كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة التي

تستعمل على شكل طبقات رقيقة. هي عبارة عن النسبة بين المقاومة على سمك الطبقة، حيث يعبر عنها

بوحدة (Ω). تعطى عبارتها على الشكل التالي [24].

$$(2-1) \quad R_s = \frac{\rho}{d}$$

حيث:

R_s : المقاومة السطحية للعينة

d: سمك الطبقة

4.1.7.1 الحركة الكهربائية (μ) :

تعد حركية حوامل الشحنة عاملا مهما في تحديد الناقلية الكهربائية للمواد، لها دور في تحسين الخصائص الكهربائية للاكاسيد الموصلة الشفافة. ترتبط الحركية بحركة و انتشار حوامل الشحنة داخل الشبكة البلورية للمادة. تزداد قيمة الحركية بزيادة تركيز حوامل الشحنة. يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية[25]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = q \cdot l = m^* \cdot V_f \quad (3-1)$$

τ : زمن الاسترخاء

V_f : سرعة الإلكترون

m : الكتلة الفعالة للإلكترون

q : الشحنة الكهربائية العنصرية

5.1.7.1 ثابت العزل الكهربائي(ϵ) :

يرمز لثابت العزل الكهربائي بالرمز ϵ ، يعبر عن قابلية المادة للاستقطاب، حيث تختلف استجابة المادة باختلاف الترددات، يأخذ سلوكا معقدا (عددا تخيليا). عند الترددات البصرية المرتبطة بالموجات الضوئية، تكون الاستقطابية الإلكترونية المسيطرة مقارنة ببقية أنواع الاستقطاب الأخرى. كما أن درجات استقطاب المادة لا تعتمد فقط على المجال الكهربائي، بل ترتبط أيضا بالخصائص الجزيئية للمادة التي تجعلها عازلة.

يوصف التفاعل بين الضوء و شحنات الوسط و ما ينتج عنه من استقطاب للشحنات بواسطة ثابت العزل المعقد للوسط[8]. الذي يعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad (4-1)$$

حيث:

ϵ : ثابت العزل المعقد.

ϵ_1 : الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي.

ϵ_2 : الجزء التخيلي لثابت العزل الكهربائي.

كما يمكن حساب ثابت العزل انطلاقا من معامل الانكسار، من المعادلة السابقة يمكن كتابة جزئي ثابت العزل بالعلاقتين:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (5-1)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (6-1)$$

حيث:

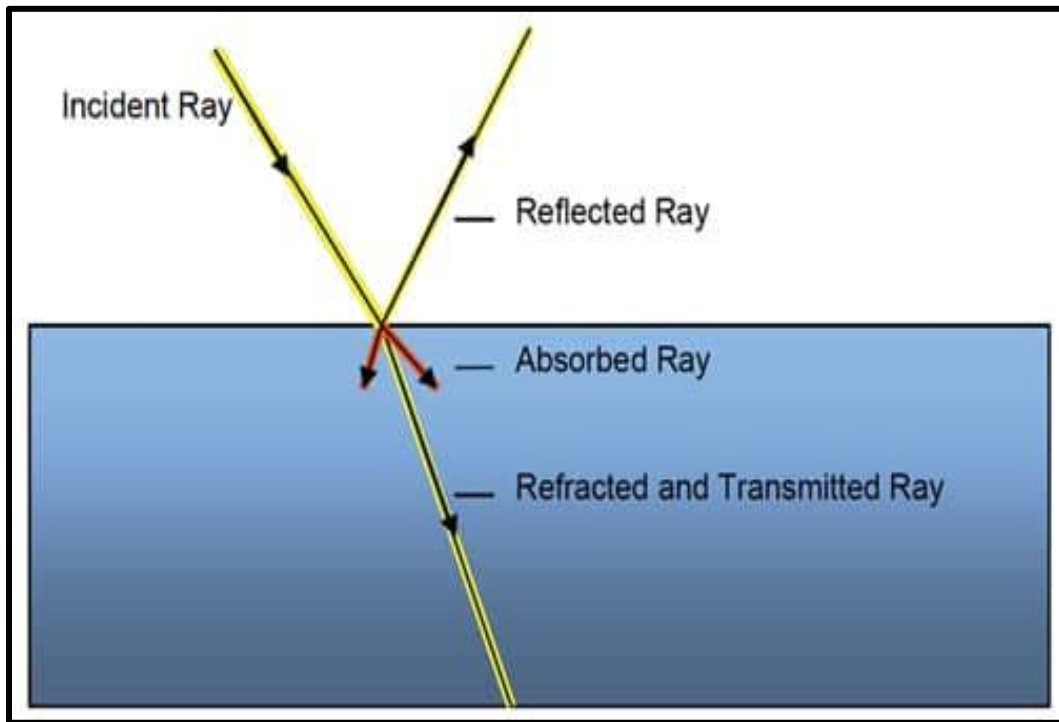
k : معامل الخمول.

n : معامل.

2.7.1 الخصائص الضوئية للأكاسيد الموصلة الشفافة:

تتميز الاكاسيد الشفافة الناقلة بقدرتها على تمرير الضوء في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي، حيث تظهر نفاذية عالية ضمن الاطوال الموجية الممتدة من

($\lambda = 400-700 \text{ nm}$)، مما يجعلها شفافة بصريا في هذا النطاق. في المقابل يكون امتصاصها مرتفعا في نطاق الاشعة فوق البنفسجية. اما في منطقة الاشعة تحت الحمراء فتتصف هذه المواد بانعكاسية كبيرة. تمنح هذه الخصائص الاكاسيد الشفافة الناقلة اهمية خاصة، اذ تتيح استخدامها في العديد من التطبيقات الصناعية. تشمل هذه الخصائص معاملات رئيسية هي: الانعكاسية (R)، النفاذية (T)، الامتصاصية (A)، إضافة إلى معامل الامتصاص (α) [26]. كما هو موضح في الشكل (3.1) :



الشكل (3.1): الظواهر الثلاثة (الانعكاسية، النفاذية و الامتصاصية) للمادة الصلبة [27].

1.2.7.1 معامل النفاذية (T):

يعرف معامل النفاذية (T) على أنه النسبة بين شدة الضوء المار عبر المادة (Φ_T) و شدة الضوء الساقط على السطح (Φ_0) (28). يعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$(7-1) \quad T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0}$$

$$(8-1) \quad T\% = T \times 100$$

2.2.7.1 معامل الانعكاس (R):

يعبر معامل الانعكاس (R) عن نسبة شدة الضوء المنعكس عند سطح المادة (Φ_R) إلى شدة الضوء الساقط (Φ_0) (28). يمكن كتابته كآتي:

$$(9-1) \quad R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0}$$

$$(10-1) \quad R\% = R \times 100$$

3.2.7.1 الامتصاصية (A):

تعرف الامتصاصية (A) بأنها النسبة بين شدة الإشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة المدروسة و شدة الإشعاع الضوئي الساقط عليها. يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية [29]:

$$(11-1) \quad A = \frac{\varphi_A}{\varphi_0}$$

كما يمكن التعبير عن الامتصاصية كنسبة مئوية حسب العلاقة:

$$(12-1) \quad A\% = 100 \times A$$

ترتبط شدة الإشعاع الساقط مع كل من الإشعاع النافذ، المنعكس والممتص بالعلاقة:

$$(13-1) \quad \phi T + \phi R + \phi A = \phi 0$$

باستعمال معاملات النفاذية، الانعكاسية و الامتصاصية يمكن كتابة العلاقة السابقة على الشكل:

$$(14-1) \quad T\phi 0 + R\phi 0 + A\phi 0 = \phi 0$$

و منها نستنتج العلاقة التالية:

$$(15-1) \quad T + R + A = 1$$

4.2.7.1 معامل الامتصاص (α):

يعرف معامل الامتصاص بأنه مقدار النقصان في فيض طاقة الإشعاع لكل وحدة طول أثناء انتشاره داخل الوسط. يعتمد هذا المعامل على طاقة الفوتونات الساقطة و على الخصائص الفيزيائية للوسط، خاصة فجوة الطاقة و نوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدد مستويات الطاقة.

لحساب معامل الامتصاص يستخدم قانون لامبرت-بير (Lambert-Beer) الذي يربط بين النفاذية و سمك الغشاء (d)، يعطى بالعلاقة التالية [27]:

$$(16-1) \quad T = (1 - R) e^{\alpha d}$$

حيث:

T: النفاذية.

R: الانعكاسية.

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}).

d: سمك الطبقة الرقيقة (cm).

5.2.7.1 معامل الخمود (k):

يمثل معامل الخمود مقدار الطاقة الممتصة داخل المادة من الموجة الكهرومغناطيسية الساقطة، يعكس فقدان الطاقة الناتج عن تفاعل الإشعاع مع الوسط المادي. يحسب معامل الخمود وفق العلاقة التالية [27]:

$$(17-1) \quad K = \frac{(\alpha \lambda)}{(4\pi)}$$

حيث:

λ : هو الطول الموجي (cm).

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}).

يعرف معامل الخمود على أنه الجزء التخيلي من معامل الانكسار المركب، الذي يكتب كما يلي:

$$(18-1) \quad n^* = n - i k$$

حيث n الجزء الحقيقي هو قرينة الانكسار. K الجزء التخيلي لمعامل التخميد [27].

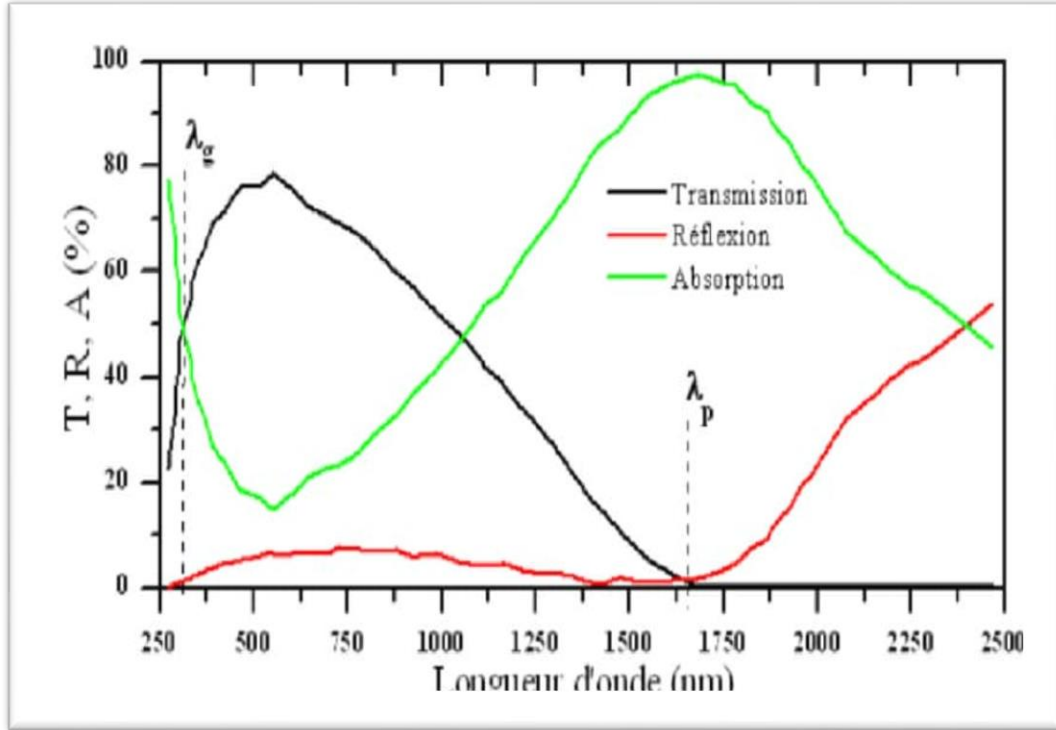
5.2.7.1 قرينة الانكسار (n):

تعرف قرينة الانكسار (n) بأنها نسبة سرعة الضوء في الفراغ (c) و سرعته في الوسط (v). و هي خاصية تعتمد على عدة عوامل مثل طبيعة المادة و تركيبها البلوري، كما يمكن ان تتغير تبعا لتغير الحجم الحبيبي [30]. يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية:

$$n = \frac{c}{v} = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (-1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (19-1)$$

حيث تمثل R الانعكاسية الضوئية.

قام الباحث (E. Elangovan) و اخرون بدراسة اطياف النفاذية، الانعكاسية و الامتصاصية بدلالة الطول الموجي (λ) لاغشية من اكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالفلور (F)، التي تم تحضيرها بطريقة الترسيب بالانحلال الكيميائي الحراري على ركائز زجاجية عند درجة حرارة 400C، حيث تم الحصول على الاغشية بسماكة لا تتجاوز $1.14 \mu\text{m}$ [31]. كما هو موضح في الشكل (1-4) التالي :



الشكل (4.1): طيف النفاذية والانعكاسية والامتصاصية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور [28].

اظهرت النتائج وجود طولين موجيين مميزين (λ_p و λ_g)، حيث يرتبط الاول بحافة الامتصاص الموافقة لفجوة الطاقة الممنوعة (E_g)، بينما يرتبط الثاني بتردد البلازما (ω_p). اما المجال الواقع بينهما فيمثل النافذة البصرية التي تسمح بمرور الضوء عبر الشريحة. يمكن تقسيم السلوك الطيفي الى ثلاث مناطق رئيسية حسب تغير الطول الموجي (λ) كما يلي:

* **المنطقة الاولى عند المجال $\lambda < \lambda_g$:** تمثل نطاق الاشعة فوق البنفسجية، حيث تكون طاقة الفوتونات اكبر من او مساوية لفجوة الطاقة الممنوعة (E_g)، مما يؤدي الى اثاره الكترونيات نطاق التكافؤ وانتقالها الى نطاق التوصيل نتيجة امتصاص الطاقة.

كما هو معروف فإن قيم فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) للأكاسيد الشفافة الناقلة تكون محصورة بين

(3-4Ve)، هذا يقابل مجالا من الاطوال الموجية يقع تقريبا بين (300-400nm). عليه يمكن تحديد فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) . بالاعتماد على علاقة Tauc المعروفة كما يلي[31].

$$(20-1) \quad (\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g)$$

حيث ان α يمثل معامل الامتصاص، $h\nu$ طاقة الفوتون الواردة ، B ثابت، و E_g فجوة الطاقة الممنوعة.

* المنطقة الثانية عند المجال $\lambda_p < \lambda < \lambda_g$: يمثل هذا المجال نطاق الطيف المرئي و جزء من تحت الحمراء القريبة، حيث تتميز الاكاسيد الشفافة الناقلة بشفافية عالية، كما يمكن ان تقوم بدور طبقة مضادة للانعكاس مع احتفاظها بموصليتها الكهربائية[31] .

* المنطقة الثالثة عند المجال $\lambda \geq \lambda_p$: يمثل هذا المجال نطاق الاشعة تحت الحمراء، حيث تظهر الاكاسيد الشفافة الناقلة امتصاصية مرتفعة ونفاذية منخفضة. يعود انخفاض النفاذية في هذا المجال الى نموذج درود الكلاسيكي للالكترونات الحرة، التي تتصرف كبلازما الكترونية تهتز عند تردد البلازما ω_p المرتبط بالطول الموجي λ_p ، الذي يعطى بالعلاقة التالية[30].

$$(21-1) \quad \lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{1-\epsilon}}$$

حيث تمثل ϵ السماحية الكهربائية، λ_0 والطول الموجي الذي يصل عنده الانعكاس الى قيمة دنيا، كما ان الزيادة في الامتصاص عند λ_p تعود الى تفاعل الطبقة الرقيقة مع الالكترونات الحرة.

يرتبط تردد البلازما ω_p بكثافة الالكترونات الحرة N_e ، و السماحية الكهربائية للفراغ ϵ_0 ، السماحية النسبية

ϵ_1 ، والكتلة الفعالة للالكترون m^* كما يلي:

$$(22-1) \quad \omega_p = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \left(\frac{Ne e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*} \right)$$

كما يرتبط الطول الموجي λ_p بتردد البلازما وفق العلاقة:

$$(23-1) \quad \lambda_p = \frac{(2\pi c)}{\omega_p}$$

حيث تمثل c سرعة الضوء في الفراغ.

تتعلق السماحية الكهربائية ϵ بكل من قرينة الانكسار n و معامل الخمود k [31]. يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية:

$$(24-1) \quad \epsilon = (n - i k)^2$$

* في حالة $\omega < \omega_p$ او $\lambda > \lambda_p$: يكون الجزء التخيلي للسماحية الكهربائية ϵ كبيرا، بينما يكون الجزء الحقيقي سالبا، الامر الذي يؤدي الى الحصول على قرينة انكسار مرتفعة.

* في حالة $\omega > \omega_p$ او $\lambda < \lambda_p$: يقترب الجزء التخيلي للسماحية الكهربائية من الصفر، كما تكون الامتصاصية ضعيفة في الاكاسيد الشفافة الناقلة، تكتب قرينة الانكسار في هذه الحالة وفق العلاقة التالية:

$$(25-1) \quad n = \sqrt{\epsilon_\infty \left(1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \right)}$$

حيث تمثل ϵ_∞ السماحية الكهربائية عند الترددات العالية.

8.1 معايير اختيار الأكاسيد الشفافة الناقلة:

1.8.1 معامل الجودة:

من اجل تحديد أفضل الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، تم اقتراح معيار للمقارنة بينها من قبل العالم (G.Haacke) سنة 1976. الذي يعرف بعامل الجودة [20]. يمثل هذا العامل النسبة بين الخصائص الضوئية و الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة. يعرف عامل الجودة (Φ_{TC}) على أنه علاقة بين النفاذية (T) والمقاومة السطحية (R_s)، يعطى بالعلاقة [6]:

$$\Phi_{TC} = \frac{T10}{R_s} \quad (26-1)$$

حيث:

Φ_{TC} : عامل الجودة (Ω^{-1}).

R_s : المقاومة السطحية (Ω)

T: النفاذية الضوئية.

كما يجب على الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) أن تملك ناقلية كهربائية عالية مع امتصاص منخفض في المجال المرئي. لذلك تم اقتراح مقياس آخر لتقييم الجودة بشكل أكثر شمولية، ذلك باستخدام علاقة (Gordon) التي تعبر عن التوازن بين الخصائص البصرية والكهربائية [32].

$$\Phi_{TC} = \frac{\sigma}{\alpha} = \frac{1}{R_s \ln(T+R)} \quad (27-1)$$

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

R_s : المقاومة السطحية (Ω).

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}).

T : النفاذية.

R : الانعكاسية.

بناء على ذلك فإن ارتفاع معامل الامتصاص (α) أو انخفاض الناقلية الكهربائية (σ) يؤدي إلى انخفاض كفاءة المادة، هذا جعل من الممكن المقارنة بين العديد من الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وإمكانية الاختيار الأنسب منها. قد أشار Gordon إلى أن قيم عامل الجودة تختلف من مادة إلى أخرى، حيث تتراوح عادة بين (0 و 7) [16]. كما هو موضح في الجدول الخاص ببعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [32].

الجدول (6.1) : معامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [32].

المواد	معامل الجودة
ZnO المطعم ب F	7
ZnO المطعم ب Al	5
In ₂ O ₃ المطعم ب Sn	4
SnO ₂ المطعم ب F	3
ZnO المطعم ب Ga	3
ZnO المطعم ب B	2
SnO ₂ المطعم ب Sb	0.4
ZnO المطعم ب In ₂	0.2

9.1 أبرز تطبيقات الاكاسيد الموصلة الشفافة:

للأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخصائص تميزها عن غيرها من المعادن مما تسمح باستعمالها في عدة من المجالات من بينها المينة في الشكل التالي [33].

- الشاشات البلازما للعرض.
- الخلية الشمسية.
- نافذة الانعكاس الحراري.
- ديود العرض.



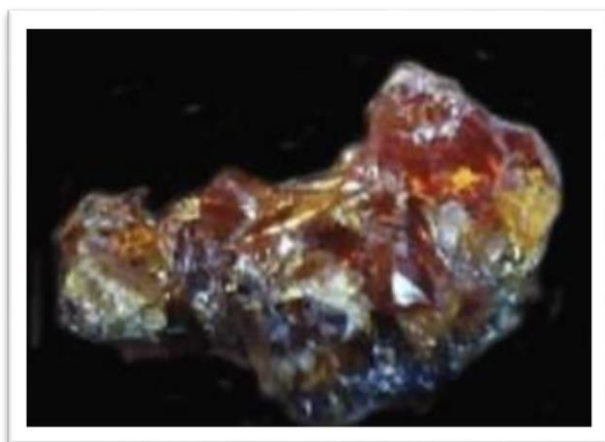
الشكل (5.1): بعض تطبيقات الاكسيد الموصل الشفافة (TCO)[33].

10.1 أكسيد الزنك:

1.10.1 تعريف أكسيد الزنك:

الزنك (Zn) يشتق اسمه من كلمة ذات أصل الماني. رغم ان مركبات الزنك استخدمت منذ أكثر من 2500 سنة، الا ان التعرف عليه كعنصر مستقل لم يتم الا في العصر الحديث، حيث تم اكتشافه سنة 1746م على يد العالم اندرياس سيغيسموند ذلك من خلال تسخين معدن الكالامين ($\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Zn}$) مع الفحم (C).

يعد اكسيد الزنك (ZnO) من المركبات اللاعضوية المهمة، هو أكثر مركبات الزنك شيوعا. عند تعرض الزنك المعدني للهواء تتكون على سطحه طبقة واقية رقيقة تمنع تأكسده الكامل، كما يظهر اكسيد الزنك على شكل مسحوق ابيض نقي الشكل (1-6)، غير قابل للذوبان في الماء. يصنف اكسيد الزنك ضمن المواد شبه الموصل الشفافة (TCO)، نظرا لامتلاكه فجوة طاقة تبلغ حوالي (3.3eV)، مما يجعله من اكثر المواد شبه الموصل و وفرة في الطبيعة. يعرف كذلك باسم أكسيد الزنك الأحمر (1-7) [34].



الشكل (7.1): بلورات أكسيد الزنك (ZnO) [35].

الشكل (6.1): أكسيد الزنك (ZnO) على شكل مسحوق

2.10.1 خصائص أكسيد الزنك:

يتميز أكسيد الزنك بأشكاله المختلفة بمجموعة من الخواص نذكر منها:

1. 1.2.10 الخصائص الفيزيائية و الكيميائية:

يصنف أكسيد الزنك (ZnO) ضمن فئة الاكاسيد الناقلة الشفافة المعروفة، حيث يتمتع بنفاذية عالية في المجال المرئي، الى جانب انعكاسية جيدة في نطاق الاشعة تحت الحمراء، كما يتميز بموصلية كهربائية من النوع السالب [36].

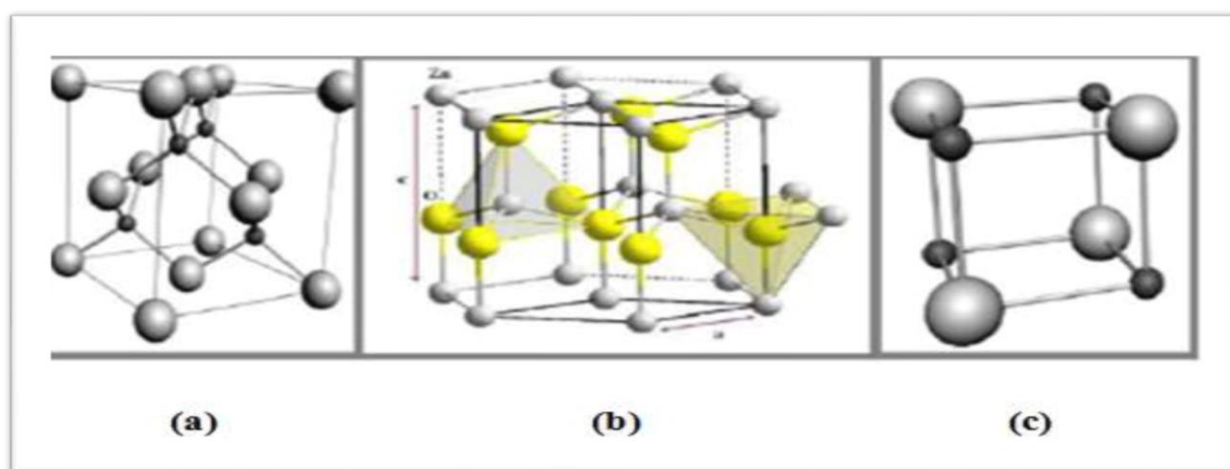
الجدول (7.1): بعض خصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك [36].

الاسم الكيميائي	الرمز الكيميائي	اللون	الشكل	الكتلة المولية	الكثافة	نقطة الانصهار	نقطة الغليان	طاقة الربط
أكسيد الزنك	ZnO	أبيض	صلب	81.37 (g/mol)	5.67 (g/cm ³)	1970 (C°)	2360 (C°)	60 meV

2.2.10.1 خصائص البنية البلورية لأكسيد الزنك (ZnO):

ينتمي أكسيد الزنك إلى أشباه النواقل الثنائية من المجموعة (II–VI) و هو من النوع n، يعتمد تركيبه البلوري على ظروف التحضير، حيث يمكن أن يتبلور في ثلاثة تراكيب مختلفة هي:

الملح صخري من نوع (Rock Salt)، التركيب المكعب من نوع (Cubic Zinc-Blend)، التركيب السداسي من نوع (Hexagonal Wurtzite)، كما هو موضح في الشكل (1-8)[35].



الشكل (8.1): التراكيب البلورية المختلفة لأكسيد الزنك (a) البنية المكعبة من نوع Zinc Blende (b) البنية السداسية من نوع Wurtzite (c) البنية المكعبة من نوع Rock Salt [35].

في الظروف العادية، تعد البنية السداسية هي الأكثر استقرارا من الناحية الترموديناميكية، تنتمي إلى الزمرة الفراغية $P6_3mc$. أما البنية المكعبة من نوع Zinc Blend فتظهر عادة في الأغشية الرقيقة ذات التماثل المكعب، في حين لا يتشكل تركيب Rock Salt إلا تحت ضغوط عالية نسبيا [37].

من بين هذه التراكيب، تعتبر البنية السداسية الأكثر استقرارا و وجودا في الطبيعة مقارنة بغيرها. تمتلك هذه البنية ثوابت شبكية تساوي:

($a = b = 3.249\text{\AA}$)، و($c = 5.206\text{\AA}$)، مع زوايا ($\alpha = \beta = 90^\circ$) و ($\gamma = 120^\circ$)

تكون النسبة c/a قريبة من القيمة المثالية للبنية السداسية و التي تساوي 1.602 [38].

تشغل ذرات الزنك (Zn) مواقع الشبكة السداسية المتراسة، بينما تحتل ذرات الأكسجين (O) نصف المواقع الرباعية، بحيث تكون كل ذرة زنك محاطة بأربع ذرات أكسجين، و العكس صحيح، مما يعطي تنسيقاً رباعياً (4:4) كما هو مبين في الشكل (b) [35].

و تكون أغشية أكسيد الزنك إما أحادية البلورة (Monocrystal) أو متعددة البلورات (Polycrystal)، أما في بعض الظروف الخاصة فيمكن الحصول على التركيب العشوائي Amorphous، عند تحضير العينة عند درجة حرارة تقارب $T = 180^\circ\text{C}$ [38]. من ناحية أخرى تحتل ذرات الزنك و الأكسجين نسبة 44% من الحجم البلوري وتترك فراغ بنصف القطر $0.95\text{\AA}$ [39].

3.2.10.1 الخصائص البصرية:

أكسيد الزنك هو مادة شفافة تمتلك معامل إنكسار يقارب (2) في حالته الصلبة، اما عند تحضيره على شكل طبقات رقيقة فان معامل الإنكسار يتراوح بين (1.9 – 2.2)، حيث يتغير معامل الإنكسار و كذلك معامل الامتصاص تبعاً لظروف تحضير هذه الطبقات [40][41].

كما يتميز أكسيد الزنك بنفاذية عالية في منطقة المرئية، إضافة الى إنعكاسية جيدة في منطقة الأشعة تحت الحمراء، اذ يصل معامل امتصاصه في الطيف المرئي الى حدود (5.10^3cm^{-1}) [42].

الى جانب خاصية الشفافية، يظهر أكسيد الزنك ايضا خاصية الاضاءة (الانبعاث الضوئي) بالتأثير طاقة الشعاع الضوئي الأعلى من فجوة الطاقة، حيث تنبعث فوتونات من مادة ZnO. عادة ما تكون هذه الفوتونات ضمن طول موجي يقارب (550nm) القريب من الضوء الاخضر [43][44]. الجدول التالي (1-8) يلخص هذه الخصائص.

الجدول (8.1): الخصائص البصرية لأكسيد الزنك [10].

$\epsilon_{\perp} = 7.8$ $\epsilon_{\parallel} = 8.7$	السماحية الكهربائية ϵ
10^4	معامل الامتصاص α (cm^{-1})
1.8-1.9	قرينة الانكسار 560 nm
2.013-2.029	قرينة الانكسار 560nm
90% <	النفاذية الضوئية $500 < \lambda < 2500$

4.2.10.1 الخصائص الكهربائية:

يمتاز أكسيد الزنك بوجود انتقالات إلكترونية مباشرة، كما يمتلك طاقة ارتباط مرتفعة تقدر بحوالي (60meV) عند درجة حرارة الغرفة، ذو أستقرارية كيميائية عالية. له ناقلية و مقاومة تتغيران حسب نوع التطعيم و نسبته [45]. بالإضافة أنه يمتلك خصائص أخرى موضحة في الجدول الاتي:

الجدول (9.1): بعض الخصائص الكهربائية لـ ZnO [46].

طبيعية فجوة الطاقة الممنوعة	مباشرة
عرض فجوة الطاقة الممنوعة	3.4 ev
عرض فجوة الطاقة الممنوعة عند 300 كلفن	$3.4 \pm 0.2 (ev)$
نوع التوصيل	p و n
الكتلة الفعالة للإلكترونات	$0.28m^0$
الكتلة الفعالة للثقوب	$0.6m^0$
الكثافة عند BC	$3.71 * 10^{18} cm^{-3}$
الكثافة عند BV	$3.71 * 10^{19} cm^{-3}$
السرعة الحرارية للإلكترونات	$2.2 * 10^7 cm.s^{-1}$
السرعة الحرارية للثقوب	$1.5 * 10^7 cm.s^{-1}$
المقاومية القصوى	$10^6 \Omega .cm$

3.10.1 حافة امتصاص فجوة الطاقة لأكسيد الزنك:

تتمثل حافة الامتصاص في الارتفاع المفاجئ لمعامل الامتصاص عندما تصبح طاقة الاشعاع الساقط مساوية تقريبا لقيمة فجوة الطاقة تعرف هذه الظاهرة بحافة الامتصاص الاساسية و هي خاصية مشتركة بين جميع اشباه الموصلات بالنسبة لأكسيد الزنك، تتراوح قيمة فجوة الطاقة بين $(3.2 \text{ eV} \text{ } 3.3)$. في بعض المواد قد لا تظهر حافة امتصاص واضحة عند قيمة فجوة الطاقة، مما يشير الى وجود نوعين من الانتقالات بين حزم الطاقة في اشباه الموصلات [41].

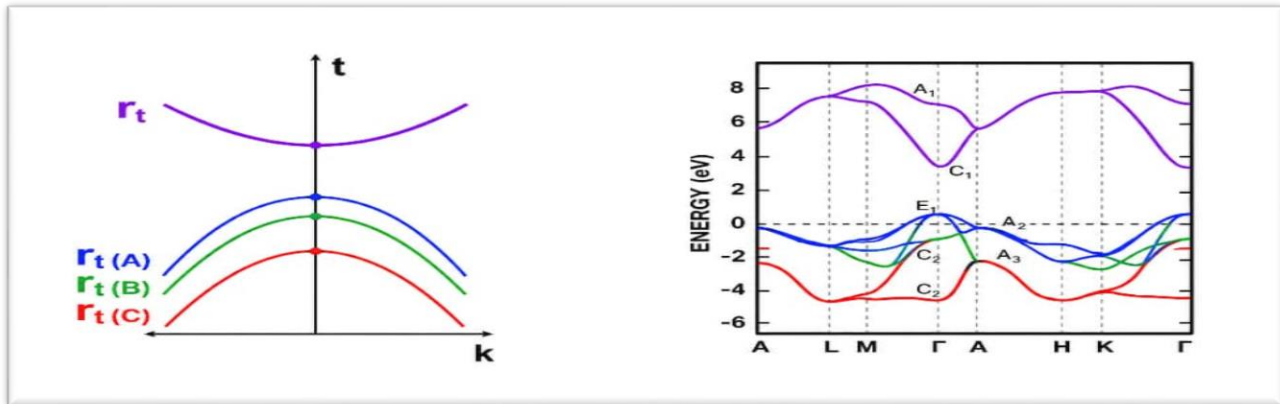
✓ الانتقالات المباشرة:

عندما ينتقل الالكترون من قمة حزمة التكافؤ الى قاع حزمة التوصيل عند نفس النقطة في فضاء المتجه الموجي (k-space)، اي عند $k = 0$ يسمى هذا النوع من الانتقالات بالانتقال المباشر المسموح (Allowed Direct Transition). اما اذا انتقل الالكترون من مناطق مجاورة الى مناطق الانتقال المباشر مع الحفاظ على ثبات قيمة المتجه k فيعرف هذا الانتقال بالانتقال المباشر الممنوع (Forbidden Direct Transition) في هذا النوع من اشباه الموصلات.

تعطى علاقة معامل الامتصاص بالصيغة التالية [41]:

$$(28-1) \quad (\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^r$$

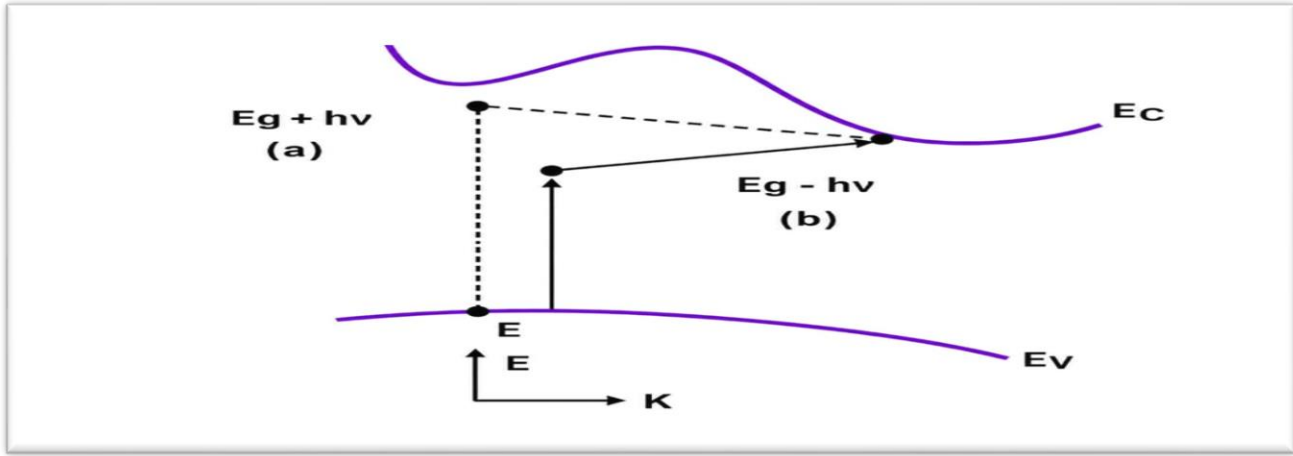
من خلال هذه العلاقة يمكن تحديد نوع الانتقال في اشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة، عندما تكون قيمة r مساوية لـ $(1/2)$ يكون الانتقال مباشرا مسموحا عندما تكون r مساوية لـ $(2/3)$ يكون الانتقال مباشرا ممنوعا [41]. يتميز (ZnO) بامتلاكه فجوة طاقة مباشرة، كما ان حزمة التكافؤ فيه تنقسم الى ثلاث حزم فرعية.



شكل (9.1): يوضح فجوة الطاقة المباشرة لـ (ZnO) [41].

✓ الانتقالات الغير مباشرة:

يحصل الانتقال الغير مباشر للالكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقاع حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة (K) بحيث يكون الانتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ و أي نقطة من حزمة التوصيل بصورة غير عمودية بذلك تكون القيمة متجهه ($\Delta K \neq 0$) [47].



شكل (10.1): الانتقالات الالكترونيات: (a) الانتقالات المباشرة (b) [47].

4.10.1 تطبيقات اكسيد الزنك:

يعد اكسيد الزنك (ZnO) من الاكاسيد التي تتميز بخصائص مهمة و تكلفة منخفضة مقارنة بغيره، لذلك حظي باهتمام كبير من قبل الباحثين، من ابرز تطبيقاته.

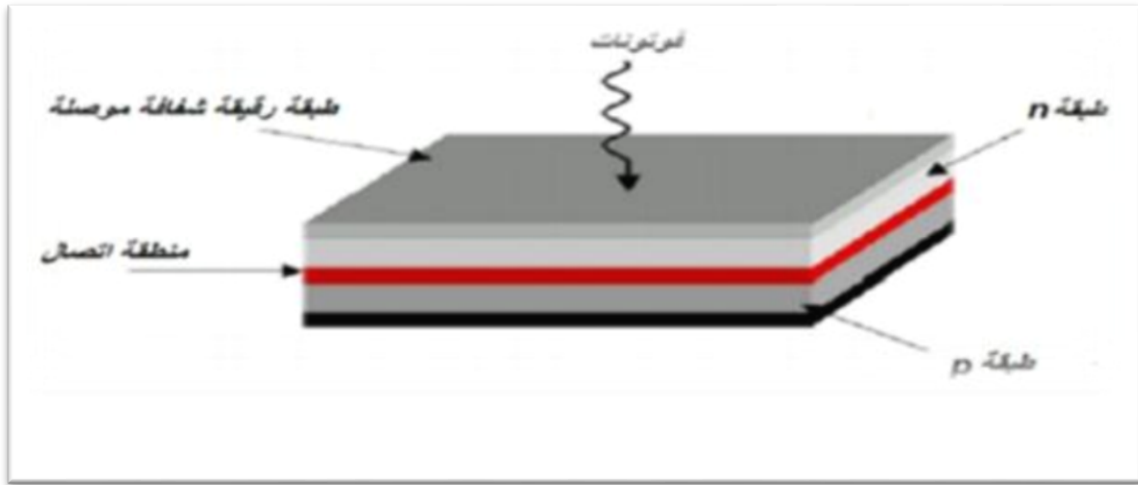
1.4.10.1 الخلايا الشمسية:

نظرا للتلوث البيئي المتزايد الذي شهده العالم في العقود الاخيرة و ما ترتب عنه من اضرار بالكائنات الحية على سطح الارض، اتجه الباحثون الى البحث عن مصادر طاقة نظيفة وصديقة للبيئة. من بين هذه

المصادر الطاقة الشمسية التي تعد من اهم مصادر الطاقة المتجددة، حيث تم تطوير الخلايا الشمسية لتوليد الطاقة الكهربائية اعتمادا على اشعة الشمس.

تتكون الخلايا الشمسية من مواد شبه موصلة قادرة على تحويل الطاقة الشمسية الى طاقة كهربائية، ذلك نتيجة لتأثير الضوء على هذه المواد. فعند سقوط الضوء على الخلية تمتص الفوتونات طاقتها، مما يؤدي الى اثاره الالكترونيات وانتقالها من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل كما هو موضح في الشكل (1-11).

كما يمكن تحسين مردود الخلايا الشمسية من خلال دمج اكسيد الزنك في الشرائح الرقيقة باعتباره شبه موصل من النوع n ، مما يساهم في زيادة مساحة السطح الفعال وتعزيز التفاعل مع الضوء. كذلك يمكن توسيع مجال الامتصاص الضوئي باستعمال مواد شبه موصلة اخرى، بالتالي رفع كفاءة الخلايا و تحسين مردودها الطاقوي [48].



الشكل (11.1): الهيكل الاساسي للخلية الشمسية [49].

2.4.10.1 اجهزة الاستشعار بالغاز (حساسات الغاز):

يشهد العالم في العصر الحالي تطورا صناعيا متسارعا، كان لهذا التطور دور رئيسي في تلوث الهواء نتيجة انبعاث كميات كبيرة من المواد الضارة التي تؤثر سلبا على صحة الإنسان و البيئة. من هذا المنطلق تزايد الاهتمام بتطوير كواشف الغازات لحماية الوسط البيئي.

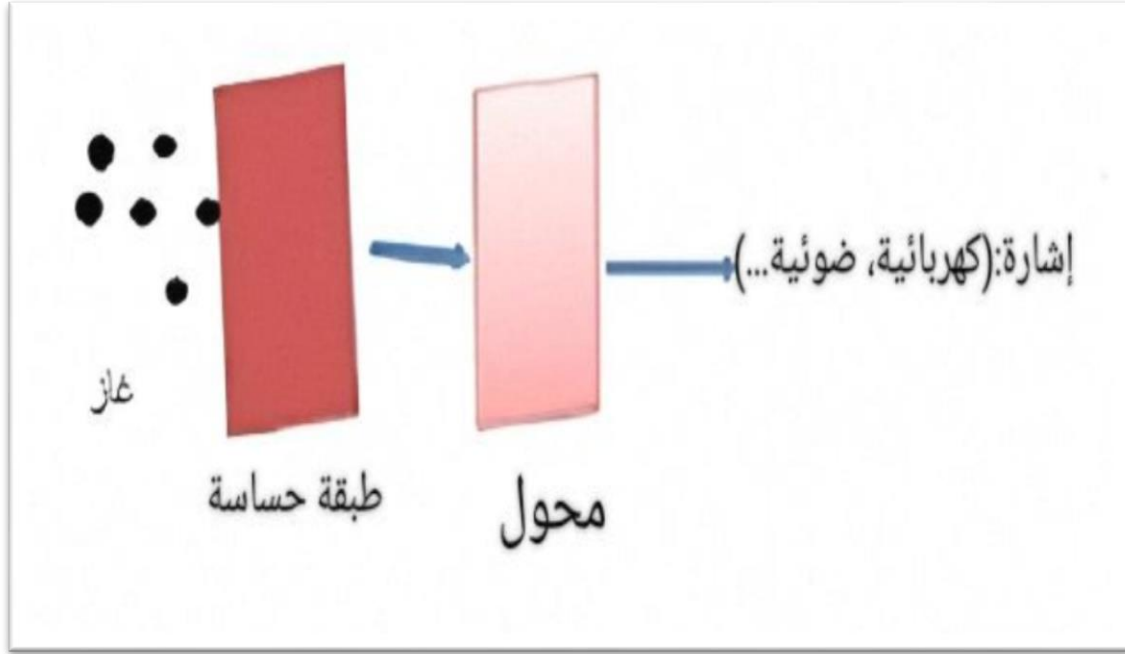
تعتمد هذه الأجهزة في مبدأ عملها على تفاعل الغازات مع مواد شبه موصلة، حيث يتم الكشف عن الغاز من خلال تأثيره على سطح المادة الحساسة. فعند امتصاص جزيئات الغاز على السطح، تحدث تفاعلات تؤدي إلى تغير في الخواص الكهربائية أو البصرية للمجس، مثل تغير المقاومة الكهربائية أو معامل الانعكاس، كما هو موضح في الشكل (12.1).

يرتبط أداء الحساس بطبيعة الوسط المحيط به، إذ يتغير في البيئة المحيطة. ينعكس مباشرة على استجابته مما يسمح بتحديد تراكيز الغازات بدقة عالية.

في حالة وجود غازات مختزلة، يمكن أن تتغير الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلات الشفافة (TCO) مثل ZnO، حيث تتأثر مقاومتها بشكل ملحوظ تبعا لطبيعة الغاز الممتص. فعلى سبيل المثال يؤدي وجود بعض الغازات مثل الهيدروكربونات إلى زيادة أو نقصان في قيمة الموصلية تبعا لنوع التفاعل الحاصل على السطح.

أما في وجود غازات مؤكسدة، فإن سلوك الحساس يختلف تبعا لطبيعة الغاز، قد استخدمت أجهزة كشف الغازات المركبة من أكسيد الزنك للكشف عن عدة غازات مثل ثاني أكسيد النيتروجين وأول أكسيد الكربون [49].

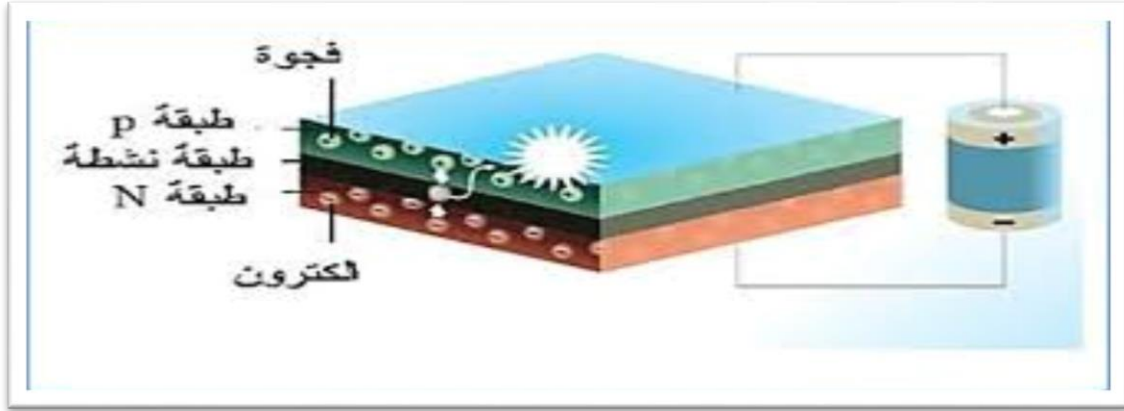
كما يستعمل أكسيد الزنك في تطبيقات أخرى متعددة، من بينها تصنيع الدلائل الحيوية البصرية والأغشية الشفافة المضادة للانعكاس، صناعة المقاومات المتغيرة، النوافذ الذكية، وغيرها من الاستخدامات [50].



الشكل (12.1) : مبدأ عمل حساسات الغاز [50].

3.4.10.1 الثنائيات الباعثة للضوء :

يرمز لها بـ LED، تتكون من عدة طبقات من الأكاسيد الشفافة التي يتم من خلالها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى ضوء (فوتونات)، حيث يدخل أكسيد الزنك في التطبيقات الثنائية الباعثة للون الأزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة إثارة عالية، و مبدأ انبعاث الضوء في الـ LED هو انتقال الإلكترونات من الطبقة n و الفجوات من الطبقة P إلى الطبقة النشطة بفعل تطبيق جهد كهربائي فيتحدان و ينبعث الضوء كما هو موضح في الشكل [6].



الشكل (13.1): رسم تخطيطي لخلية LED على أساس طبقات من أشباه النواقل [50].

11.1 خلاصة:

تطرقنا في هذا الفصل لمفهوم الأكاسيد الموصلة الشفافة وبعض خصائصها من حيث البنية و الخصائص الكهربائية إضافة إلى الخصائص الضوئية، كما عرفنا معامل الجودة الذي يعبر عن مقدار توافق هذه الخصائص ثم خصصنا الدراسة على أكسيد الزنك نظرا لأهميته البالغة من حيث الخصائص البنيوية و الفيزيائية بالإضافة إلى الخصائص الكهربائية و الضوئية، كذا استخداماته المتعددة في العديد من التطبيقات الصناعية و التكنولوجية.

الفصل الثاني

طرق الترسيد و تقنيات المعاينة

1.2 تمهيد:

تتميز الاكاسيد الموصلة الشفافة بخصائص مميزة جعلتها من العناصر الاساسية في العديد من التطبيقات الحديثة، خاصة في مجال الاغشية الرقيقة. ادى الاهتمام المتزايد بهذه المواد الى تطوير طرق متعددة لتحضير هذه الطبقات، ذلك تماشيا مع التقدم العلمي المستمر. مع تطور التقنيات اصبحت طرق التحضير أكثر دقة، مما يسمح بالتحكم في سمك الطبقة في خصائصها الفيزيائية و الكيميائية [1].

في هذا الفصل سوف نتعرف على مفهوم الأغشية الرقيقة، مراحل نموها، الطرق الفيزيائية و الكيميائية لترسيبها، تم اختيار الرش الكيميائي الحراري في بحثنا الحالي، حيث نسلط الضوء على مختلف طرق التحليل المتبعة في دراستنا.

2.2 الاغشية الرقيقة:

تعد فيزياء الاغشية الرقيقة أحد الفروع الاساسية المنبثقة عن فيزياء الحالة الصلبة، قد شهدت تطورا ملحوظا مكنها من ان تصبح مجالا بحثيا قائما بذاته [2]. تحضر هذه الاغشية عادة بترسيبها على ركائز صلبة (Substrates)، مثل الزجاج او السيليكون او الالمنيوم، ذلك وفقا لمتطلبات الدراسة و طبيعة التطبيق المراد تحقيقه.

تتميز الاغشية الرقيقة بنسبة مساحة سطح الى حجم مرتفعة، و هو ما يمنحها خصائص فيزيائية و كيميائية تختلف عن خصائص المادة نفسها في حالتها الحجمية (Bulk). كما يمكن التحكم في خصائصها البصرية و الكهربائية من خلال ضبط شروط التحضير و معاملات الترسيب، كنوع الشوائب المطعمة و تركيزها،

اضافة الى درجة حرارة الركيزة اثناء عملية الترسيب [3].

يعرف الغشاء الرقيق بأنه بنية مادية تتكون من طبقة واحدة أو عدة طبقات ذرية ترسب على مادة داعمة تسمى الركيزة. تصنف هذه الطبقات ضمن المواد شبه ثنائية الأبعاد نظرا لأحد أبعادها، حيث يكون السمك صغيرا جدا مقارنة ببُعدي الطول و العرض، غالبا ما يقع في حدود رتبة الانغستروم (Å). بناء على ذلك تؤدي تأثيرات السطح و الحدود البينية دورا جوهريا في تحديد خصائصها الفيزيائية [4][5].

3.2 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

يعتمد ترسيب الغشاء الرقيق على ركيزة صلبة على انتقال الجسيمات المكونة للغشاء عبر وسط ناقل يكون على تماس مباشر مع سطح الركيزة. عند وصول هذه الجسيمات الى سطح الركيزة، يلتصق جزء منها بالسطح بفعل قوى فان دير فالس (Van der Waals) او نتيجة تفاعلات كيميائية تحدث بينهما [6]. قد تكون هذه الجسيمات على شكل ايونات او جزيئات او ذرات. اما وسط النقل فيمكن ان يكون في الحالة الصلبة او السائلة او الغازية، كما يتم الترسيب في وسط مفرغ من الهواء (الفراغ)

✓ **حالة وسط النقل الصلب:** في هذا الوسط، تقتصر حركة الجسيمات المراد ترسيبها على سطح الركيزة الصلبة، ولا تتخلل المادة الصلبة نفسها. غالبا ما يكون تشكيل غشاء رقيق متجانس تحديا نظرا لصعوبة الاتصال بين الجسيمات وتربطها [7].

✓ **حالة وسط النقل السائل:** تتميز طرق الترسيب في الوسط السائل بسهولة الاستخدام، إذ يمكن الحصول على الأغشية الرقيقة عبر طرق متعددة تعتمد على محاليل تحتوي المادة المراد ترسيبها. من أبرز هذه الطرق طريقة هلام-سائل (SOL-GEL) [8] و طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) [9].

✓ حالة وسط النقل الغازي أو الفراغ : يعد هذا الوسط من أكثر الأوساط شيوعاً في تحضير الأغشية الرقيقة، نظراً لتعدد الطرق الممكن استخدامها لترسيب الطبقات، مثل الترسيب الكيميائي للبخر (CVD). يختلف الوسط الغازي بحسب الضغط، فقد يتم الترسيب عند الضغط الجوي أو تحت فراغ منخفض، تبعاً لطريقة التطبيق المطلوبة [10]. تجدر الإشارة إلى عدم وجود طريقة قياسية واحدة لترسيب الأغشية الرقيقة، إذ يمكن تبني مجموعة متنوعة من التقنيات حسب نوع المادة المراد ترسيبها. كما تعتبر مرحلة تجهيز الركيزة خطوة حاسمة لضمان إنتاج أغشية رقيقة ذات جودة عالية، مع إمكانية الاستفادة من أساليب وأدوات مختلفة لتحقيق النتائج المرجوة.

4.2 آليات نمو الأغشية الرقيقة:

تعد البنية المجهرية للأغشية الرقيقة شديدة التأثير بالخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمادة أثناء نموها، إضافة إلى الظروف الفيزيائية المصاحبة لعملية الترسيب في كل مرحلة من مراحل تشكل الغشاء. بصفة عامة تمر جميع تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة بثلاث مراحل أساسية هي:

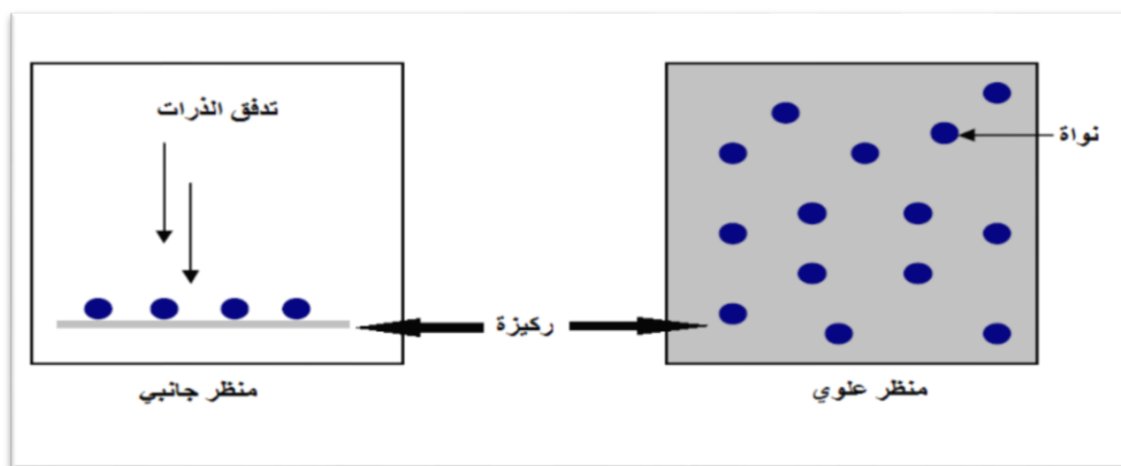
✓ إنتاج المواد المراد ترسيبها (أيونات، جزيئات، أو ذرات).

✓ انتقال هذه المواد من المصدر إلى سطح الركيزة.

✓ تكتيف المواد المترسبة على الركيزة، إما بطريقة مباشرة أو عن طريق تفاعل كيميائي لتشكل ترسبات على هذه الركيزة [11]. وفق ثلاث مراحل أساسية:

• مرحلة توضع الذرات:

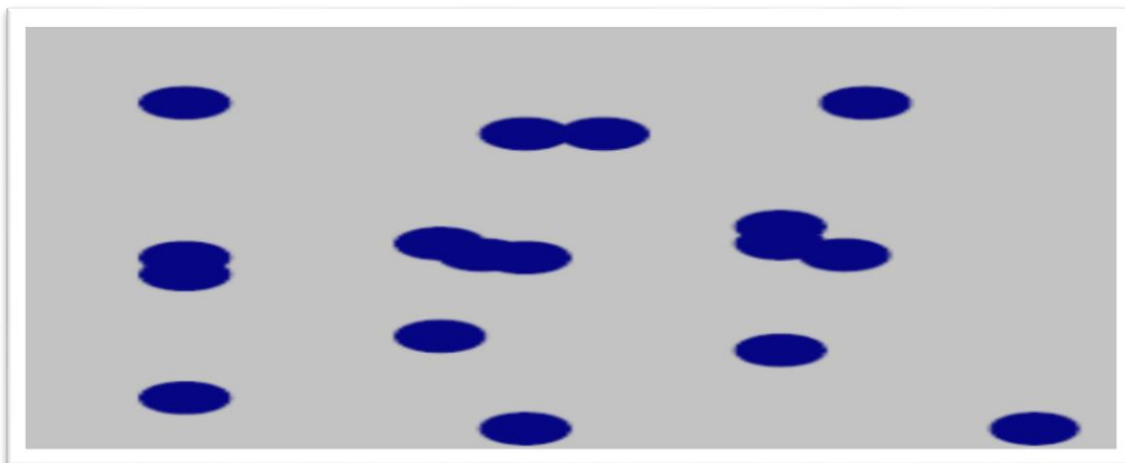
خلال هذه المرحلة يلاحظ تكون تجمعات ذرية على سطح الركيزة تعرف بالمجموعات، تنشأ نتيجة تحول المادة الى رذاذ يرش على سطح الركيزة. عند وصول هذا الرذاذ تتكاثف الجسيمات فيزيائيا على السطح، ثم تتفاعل ذراتها مع الركيزة، مما يؤدي الى تشكل ما يسمى بالمجموعات [12].



الشكل (1.2): مخطط لمرحلة التنويه لتشكل شريحة رقيقة [13].

• مرحلة الالتحام:

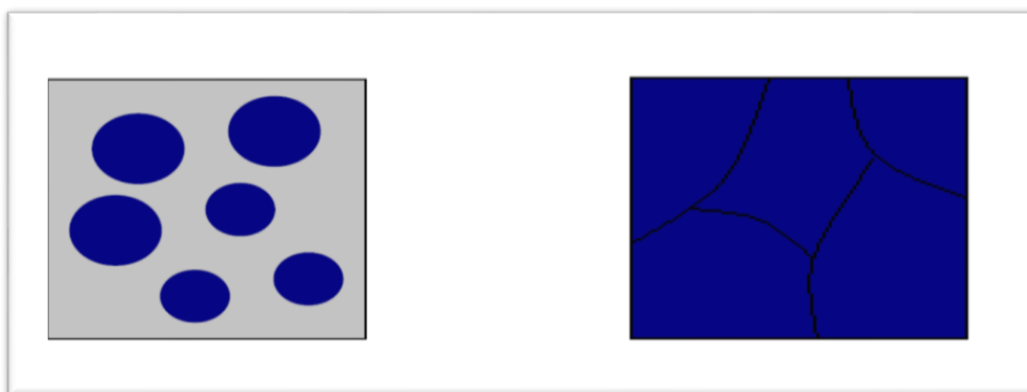
عند ازدياد حجم النوى المتشكلة في المرحلة السابقة، تبدأ هذه النوى بالتقارب تدريجيا، مما يؤدي الى تكون تجمعات منفصلة على سطح الركيزة. تمتاز هذه المرحلة بحدوث التحام بين تلك التجمعات، حيث تتحد مع بعضها البعض لتشكيل طبقة متصلة تغطي الركيزة [14].



الشكل (2.2): مخطط يوضح مرحلة الالتحام [13].

• مرحلة النمو:

تعد هذه المرحلة الأخيرة في تكوين الأغشية الرقيقة، إذ تستمر التجمعات الناتجة عن التحام النوى (في المرحلة السابقة) في التمدد والاقتراب من بعضها البعض، إلى أن تلتحم كليا مشكلة حبيبات متجاورة ومتجانسة. في النهاية تتكون طبقة رقيقة متصلة تغطي سطح الركيزة [15].



الشكل (3.2): مخطط يوضح نمو الطبقات الرقيقة [13].

قد كشفت النتائج العملية عن وجود ثلاثة أشكال مميزة لنمو الاغشية الرقيقة:

✓ نمو الطبقة (Frank–Van der Merwe):

يعرف هذا النمط بالنمو ثنائي الابعاد (2D)، حيث تترسب الذرات على سطح الركيزة طبقة بعد اخرى بصورة منتظمة. يحدث ذلك عندما تكون طاقة الترابط بين الذرات و الركيزة مساوية او أكبر من طاقة الترابط بين ذرات الطبقة نفسها [16].

✓ نمو الجزر (Weber–Volmer):

يمثل هذا النمط نموا ثلاثي الابعاد، اذ تتجمع الذرات على سطح الركيزة لتكون جزرا منفصلة، نتيجة تفوق طاقة الترابط بين الذرات على طاقة ارتباطها بالركيزة [16].

✓ النمو المختلط (Stranski–Krastanov):

يعد هذا النمط مزيجا من الحالتين السابقتين، اذ يبدأ التشكيل على هيئة طبقة او عدة طبقات ثنائية الابعاد، ثم يتحول لاحقا الى نمو ثلاثي الابعاد متمثلا في تكون الجزر فوق الطبقات المتكونة [16].

5.2 تقنيات ترسيب الاغشية الرقيقة:

تعددت و تنوعت التقنيات المعتمدة في تحضير الطبقات الرقيقة، يعود ذلك إلى الاستخدامات الواسعة و المتنوعة لهذه الطبقات في مختلف المجالات. عليه يمكن تصنيف طرق الترسيب الى صنفين اساسيين [17] وهما:

طرق فيزيائية:

- ✓ التبخير الحراري في الفراغ.
- ✓ الرش المهبطي.
- ✓ الإقتلاع بالليزر.
- ✓ الرش بالأمواج فوق الصوتية.

طريق الكيميائية:

- ✓ تقنية المحلول الهلامي.
- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة.
- ✓ تقنية الرش الكيميائي الحراري.

حيث تتباين طرق التحضير من حيث ملاءمتها للمواد، قد تكون مناسبة لبعضها وغير ملائمة لأخرى، كما تختلف من حيث سهولة التطبيق ودرجة التعقيد.



الشكل (4.2): مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [2].

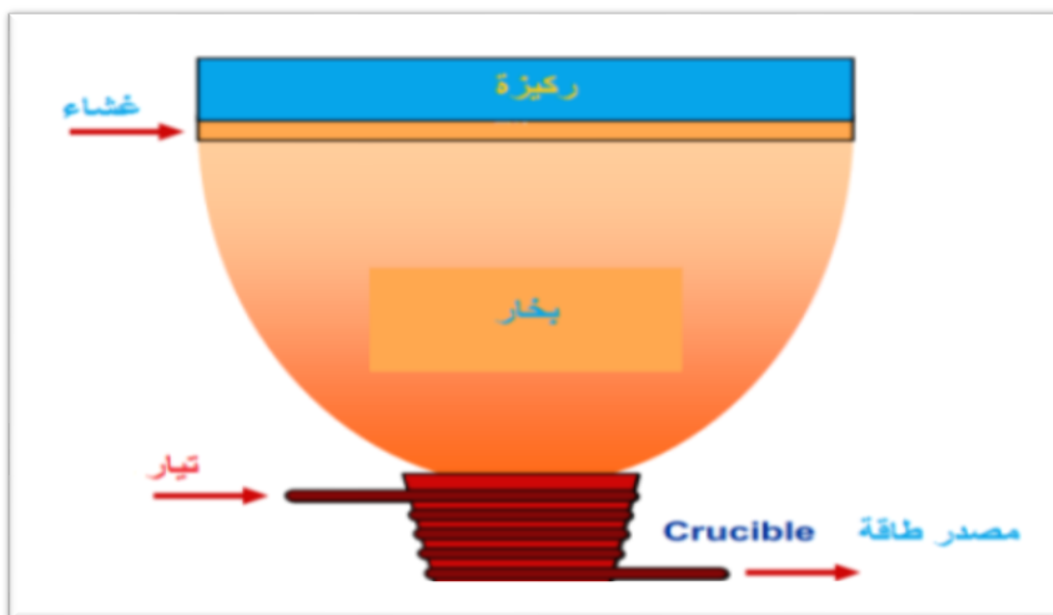
1.5.2 الطرق الفيزيائية (physical Methods) :

يمكن استخدام طرق فيزيائية مختلفة لترسيب المواد بما في ذلك الأكاسيد الناقلة توجد عدة طرق نذكر منها:

1.1.5.2 التبخير الحراري في الفراغ (Thermal vacuum Evaporation):

تعد طريقة التبخير الحراري في الفراغ من الأساليب المناسبة للحصول على أغشية رقيقة ذات جودة عالية. تعتمد هذه التقنية على تبخير المادة المراد ترسيبها داخل حوض يسمى القارب (Boat) تحت ضغط منخفض

جدا، حيث يكون الضغط عادة اقل من 10^{-2} torr قد يصل احيانا الى 10^{-9} torr تبعا لنوع المواد المستعملة في تحضير الاغشية. بعد ذلك تسخن المادة حتى درجة الانصهار بتمرير تيار كهربائي عالي الشدة، فتتبخر ثم تترسب على الركيزة مكونة طبقة رقيقة. تعد هذه الطريقة ملائمة لترسيب العديد من المعادن و اشباه الموصلات. يوضح الشكل (5-2) الية ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة التبخر في الفراغ [18][19].



الشكل (5.2): رسم يوضح ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة التبخر في الفراغ [20].

2.1.5.2 الرش المهبطي (Cathodic Spray):

تعود بدايات هذه التقنية الى سنة 1852 على يد كل من (Grove) ثم (Plucker)، حيث تعتمد على مبدأ التفريغ الكهربائي بين قطبين ناقلين (المصعد و المهبط) داخل حجرة مفرغة تحتوي على غاز خامل بضغط منخفض، غالبا ما يكون غاز الارغون نظرا لكبر كتلته وحياده الكهربائي. يثبت الهدف (المادة المراد ترسيبها) على المهبط الذي يطبق عليه جهد سالب يتراوح بين (3kV الى 5kV)، بينما يوضع المصعد مقابلا له و

المهبط (-)

الهدف

Ar

بلازما

المستند

المصعد (+)

تغذية DC - RF

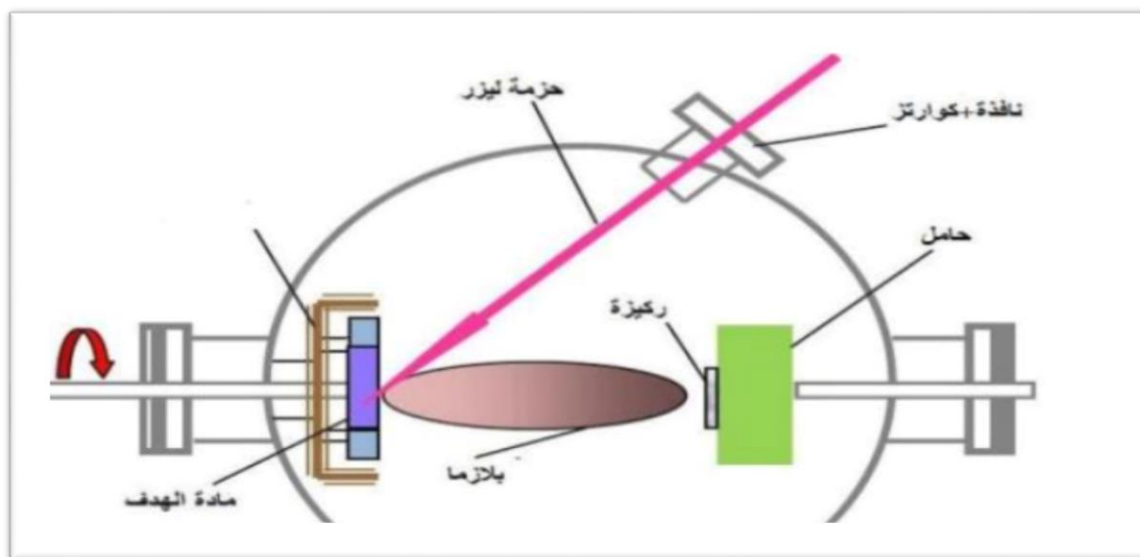
إدخال الغاز

تفريغ

3.1.5.2 الإقتلاع بالليزر (Laser ablation):

51

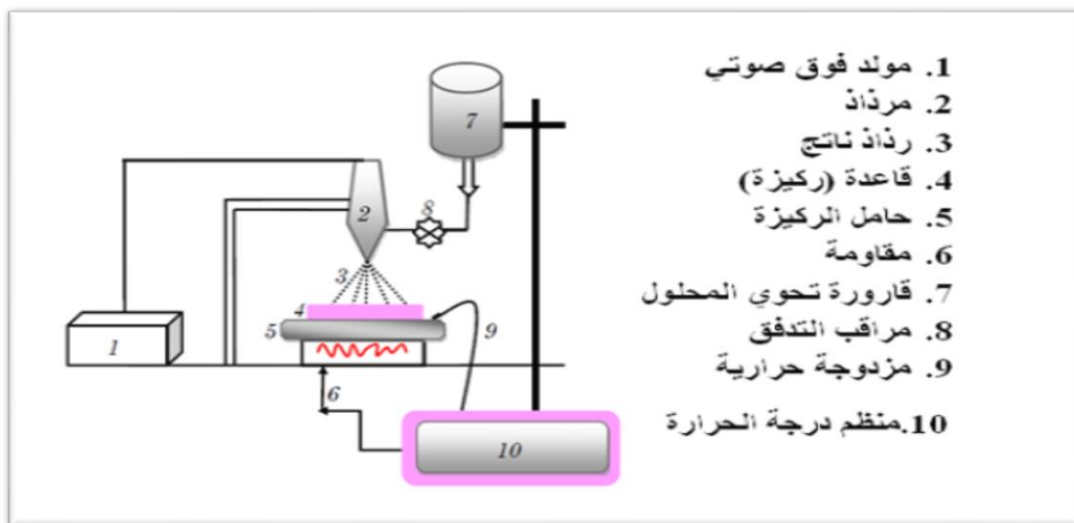
تضمن التصاقا جيدا، لا تتطلب مصادر حرارة قد تسبب تلوثا داخل الغرفة، لكنها ذات تكلفة عالية و تتطلب دقة في التعامل مع الليزر [23].



الشكل (7.2): رسم يوضح ترسيب الاغشية بطريقة الاقتلاع بالليزر [24].

4.1.5.2 الرش بالأمواج فوق الصوتية:

يمكن تنفيذ هذه الطريقة داخل غرفة مفرغة او في الهواء. تعتمد هذه التقنية على رش محلول باستعمال طاقة الامواج فوق الصوتية، حيث يتكون المحلول من العناصر المتفاعلة على شكل رذاذ. يكون تردد هذه الامواج مرتفعا، مما يسمح بتقسيم المحلول الابتدائي الى قطرات صغيرة جدا تتسبب على رقيقة ساخنة، يكون قطرها في حدود $40\mu\text{m}$. توفر درجة الحرارة طاقة تنشيط للتفاعل الكيميائي بين المركبات [25] كما يوضحه الرسم التخطيطي التالي:



الشكل (8.2): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالأمواج فوق صوتية [26].

2.5.2 الطرق الكيميائية (Chemical Methods) :

1.2.5.2 تقنية المحلول الهلامي (Gel Solution Method) :

بدأت أبحاث المحلول الهلامي على يد العالم (Ebelmen) منذ أكثر من 150 سنة [27]، تطورت هذه التقنية بشكل ملحوظ خلال العقود الثلاثة الماضية. تقوم الفكرة الأساسية لهذه الطريقة على تحويل محلول إلى هلام عبر سلسلة من التفاعلات الكيميائية التي تتم عند درجة حرارة الغرفة، مما يسمح بالحصول على طبقات رقيقة إما بطريقة الغمس (الترسيب بالغمس) أو بطريقة الطرد المركزي (الترسيب بالطرد المركزي) [28][29].

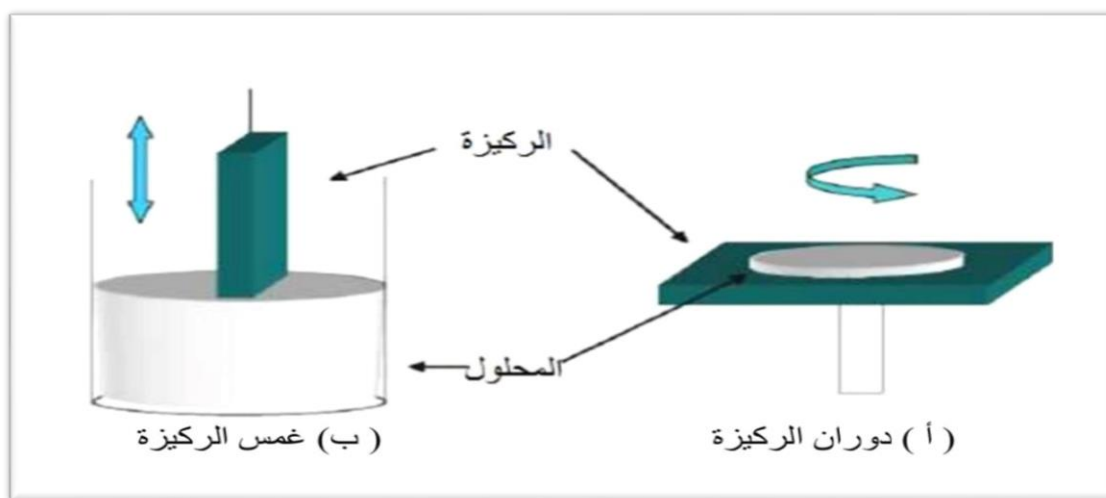
✓ الترسيب بالطرد المركزي (Spin-coating) :

توضع قطرة من المحلول على الركيزة ثم تدار بسرعة عالية، فتعمل قوة الطرد المركزي على توزيع المحلول بانتظام. يتحدد سمك الغشاء بسرعة الدوران، زمن الدوران، و لزوجة المحلول.

✓ الترسيب بالغمس (Dip-coating):

تتم العملية بغمر الركيزة في المحلول الهلامي ثم سحبها بسرعة ثابتة، فتتكون طبقة رقيقة على سطحها. يعتمد سمك الطبقة اساسا على سرعة السحب، لزوجة المحلول، و ظروف المعالجة الحرارية اللاحقة.

في كلتا الطريقتين تعد مرحلة تبخر المذيب خطوة اساسية و متشابهة، اذ تتبعها عملية معالجة حرارية لإزالة بقايا المذيب و تحفيز التبلور، مما يسهم في تحسين خصائص الاغشية من الناحيتين البصرية والبلورية[30].



الشكل (9.2): مخطط لطريقة الترسيب بواسطة الغمس ودوران الركيزة [31].

2.2.5.2 الترسيب الكيميائي للأبخرة ((Chemical Vapor Deposition (CVD)) :

تعد هذه التقنية من الأساليب واسعة الاستخدام في عدة مجالات، خاصة في ميدان أنصاف النواقل. تعتمد هذه الطريقة على تفاعل الغازات كيميائيا مع سطح الركيزة المسخنة، بهدف تكوين طبقة رقيقة صلبة فوقها. لتنشيط التفاعل الكيميائي يجب أن تكون درجة حرارة الركيزة ضمن مجال يتراوح بين (500°C و 2000°C) تبعا لطبيعة المادة المراد ترسيبها، كما هو موضح في الشكل (2-10). تتطلب هذه التقنية درجات حرارة

مرتفعة لتوفير طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل، في حين أن التطبيقات الصناعية تفضل العمل عند درجات حرارة أقل. لذلك تم إدخال بعض التحسينات على هذه الطريقة من أجل خفض درجة الحرارة [20]. نذكر منها:

✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD) :

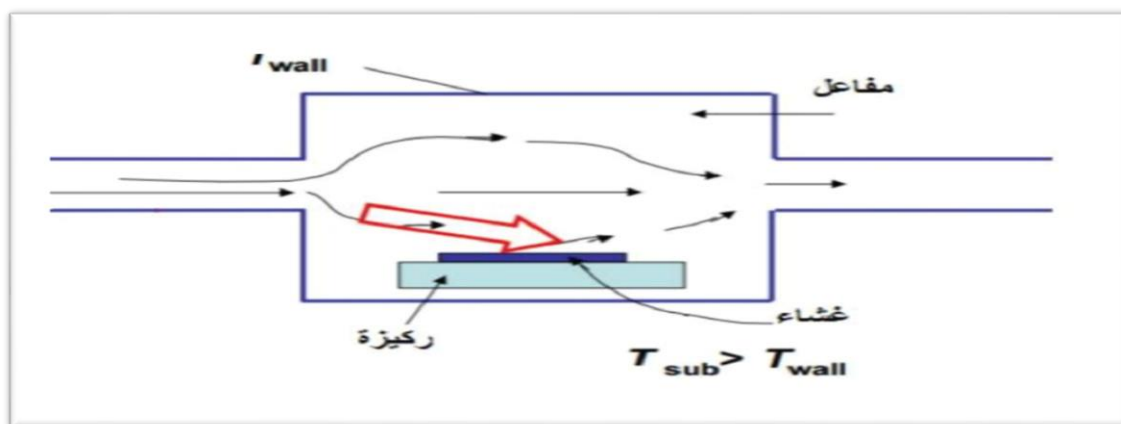
ترسيب يتم بمساعدة البلازما، يسمح بالعمل عند درجات حرارة منخفضة ($>300^{\circ}\text{C}$) يقلل العيوب البلورية، لكن قد يؤثر على تجانس الطبقة.

✓ الترسيب الكيميائي للبخر تحت ضغط منخفض (LPCVD):

تتم التفاعلات في هذا الأسلوب تحت ضغط منخفض يتراوح عادة بين 10^3 و 10 Pa (

✓ الترسيب الكيميائي للبخر في الفراغ العالي (UHV-CVD):

يتم الترسيب في هذه الحالة عند ضغط منخفض جدا يقل عن 10 Pa [33].



الشكل (10.2): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي [34].

3.2.5.2 تقنية الرش الكيميائي الحراري (Technique de pulvérisation chimique) :(thermique)

هي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي، تعد هذه التقنية واحدة من الاساليب الكيميائية المستخدمة في تحضير الاغشية الرقيقة. شهدت هذه التقنية تطورا ملحوظا نتيجة الحاجة المتزايدة الى طريقة منخفضة التكلفة لإنتاج الواح واسعة المساحة، خاصة في تطبيقات الصناعات الفوتوفولتائية. تعتبر هذه التقنية من أكثر التقنيات انتشارا في مجال تحضير الاغشية الرقيقة، اذ تعتمد على رش محلول المادة المراد ترسيبها فوق قاعدة مسخنة الى درجة حرارة محددة. عند وصول الرذاذ الى السطح الساخن، يحدث تفاعل كيميائي حراري بين مكونات المحلول وسطح القاعدة، مما يؤدي الى تشكل غشاء رقيق [36]. تتميز هذه الطريقة بانخفاض تكلفتها و سهولة تطبيقها مقارنة بالعديد من التقنيات الاخرى، كما انها تتيح الحصول على اغشية ذات نقاوة عالية مع امكانية تغطية مساحات كبيرة من الاسطح. اضافة الى ذلك، توفر التقنية قابلية التحكم في اضافة الشوائب، سهولة ضبط معدل النمو، و انتاج طبقات رقيقة متجانسة.

تعتمد هذه الطريقة على تحضير محلول يحتوي على المادة المراد ترسيبها، غالبا بإذابتها في ماء مقطر تضاف اليه مواد محفزة تحت معالجة حرارية [35][36]. بعد ذلك يوضع المحلول في جهاز الرش، ليتم رشه على ركيزة ساخنة بهدف الحصول على طبقات مترسبة. يتحكم في خصائص الطبقة الناتجة عدد من العوامل مثل مدة الرش، تركيز المحلول، و درجة حرارة سطح الركيزة.

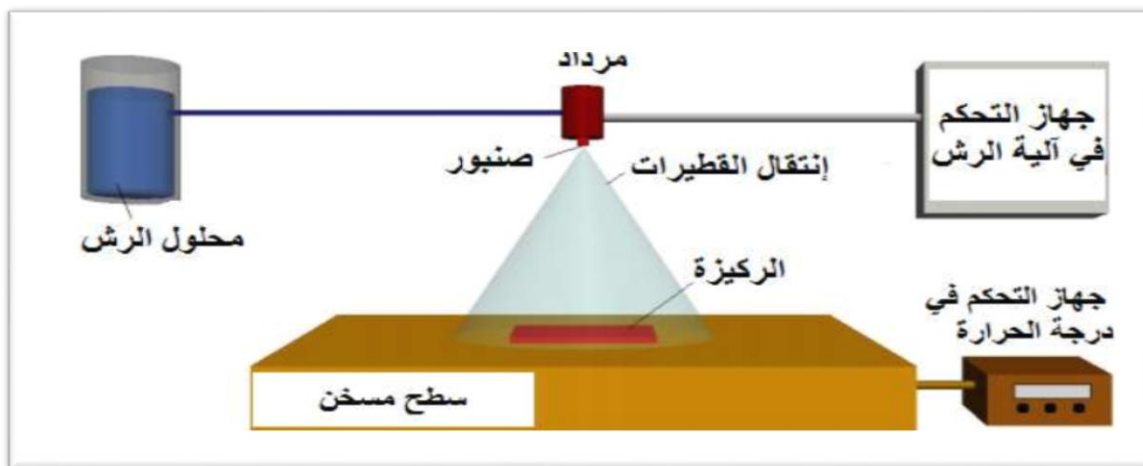
اهم مميزات هذه التقنية وعيوبها ما يلي:

• مميزاتها [37]:

- ✓ تعد هذه الطريقة من الطرق الاقتصادية، يرجع ذلك الى انخفاض تكلفة الاجهزة المستعملة في تحضير الاغشية.
- ✓ تسمح هذه التقنية بتحضير اغشية ذات تجانس جيد و على مساحات واسعة.
- ✓ تتيح هذه الطريقة امكانية تحضير اغشية ناتجة عن مزج مادتين او اكثر حتى وان كانت تمتلك درجات انصهار مختلفة.

• اما عيوب هذه التقنية فتتمثل فيما يلي [38]:

- ✓ تتطلب عملية الحصول على اغشية متجانسة بذل وقت و جهد كبيرين.
- ✓ تعتمد هذه الطريقة على استخدام المحاليل الكيميائية فقط، لذلك لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بصورة مباشرة.



الشكل (11.2): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش الانحلال الحراري [2].

6.2 تقنيات المعاينة و التحليل:

يهدف هذا الجزء الى استعراض مختلف تقنيات المعاينة المعتمدة في تحديد الخصائص البنيوية و الكهربائية و كذلك الضوئية للاغشية الرقيقة. من اجل تحقيق هذا الهدف، تم اعتماد مجموعة متنوعة من الطرق التحليلية التي تتيح دراسة هذه الخصائص بدقة

في هذا الجزء سنتطرق الى تقديم مفاهيم نظرية حول الطرق الاكثر استعمالا.

1.6.2 تحديد الخصائص البنيوية:

تعتبر دراسة الخصائص البنيوية للاغشية من الخطوات الاساسية التي تسمح بتحديد طبيعة الاغشية المحضرة و التعرف على نوع البنية البلورية المميزة لها. كما تساهم هذه الدراسة في تفسير التغيرات و الاختلافات المسجلة في النتائج التجريبية، خاصة تلك الناتجة عن اختلاف ظروف التحضير، نوع المواد المستعملة، و نسب التشويب، الى جانب باقي العوامل المؤثرة. من بين اهم التقنيات المستخدمة في هذا المجال، نجد تقنية حيود الاشعة السينية التي تعد اداة فعالة في تحديد الخصائص البنيوية للمواد [39].

1.1.6.2 الاشعة السينية:

تعد 95% من المواد الصلبة عبارة عن بلورات. عند تفاعل الاشعة السينية مع هذه المواد البلورية، يظهر نمط حيود مميز يعرف بنمط حيود الاشعة السينية (XRD) الذي يعد بمثابة بصمة خاصة لكل مادة بلورية نقية.

تستخدم تقنية حيود الأشعة السينية بشكل أساسي لوصف و تحديد الاطوار متعددة التبلور، اذ تمكن من التعرف على البنية البلورية للمادة. لا تقتصر اهميتها على تحديد الاطوار فقط، بل تمتد ايضا لدراسة بنية الشبكة البلورية للمواد الصلبة او الاغشية الرقيقة المترسبة على ركائز.

كما توفر هذه التقنية معلومات قيمة حول خصائص البلورات، مثل ثوابت الشبكة، طبيعة الاطوار، حجم البلورات، اضافة الى اتجاهات نموها. تعطي مواضع القمم المختلفة في مخطط الحيود دلالات مهمة يمكن تفسيرها اعتمادا على قانون براغ، المعطى بالعلاقة التالية [40]:

$$(1-2) \quad n \lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta$$

λ : الطول الموجي للأشعة السينية .

Θ : زاوية انعراج الأشعة السينية.

d_{hkl} : المسافات بين مستويات الشبكة البلورية .

n : عدد صحيح يمثل ترتيب الانعراج .

2.1.6.2 الأشعة تحت الحمراء :

تعد الأشعة تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية ذات طابع حراري، اذ تصدر عن الاجسام والجزيئات الساخنة، ترتبط طاقتها ارتباطا مباشرا بدرجة حرارة هذه الاجسام. عند امتصاص المادة لهذه الأشعة، تتحول طاقتها الى حرارة، مما يؤدي الى زيادة سعة الاهتزازات الجزيئية و ارتفاع درجة الحرارة. تقع الأشعة تحت

الحمراء في الطيف الكهرومغناطيسي مباشرة بعد الأشعة المرئية و قبل نطاق الموجات الدقيقة (Microwave)، تمتاز بقدرتها على التأثير في المستويات الاهتزازية و الدورانية للجزيئات [41].

تنقسم الأشعة تحت الحمراء الى ثلاث مناطق اساسية:

الأشعة تحت الحمراء القريبة: cm^{-1} (4000–14000).

الأشعة تحت الحمراء المتوسطة: cm^{-1} (650–4000).

الأشعة تحت الحمراء البعيدة: cm^{-1} (20–650).

تتجزأ اغلب الدراسات الطيفية ضمن مجال الأشعة تحت الحمراء المتوسطة، نظرا لاحتوائه على معظم الاهتزازات الجزيئية المميزة، مما يتيح الحصول على معلومات دقيقة تساعد في تحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [42].

2.6.2 تحديد الخصائص الكهربائية:

تمكن دراسة الخصائص الكهربائية من تحديد مجموعة من المعاملات المهمة، مثل مقاومة السطح. كما يمكن من خلالها تقدير تركيز حوامل الشحنة وتحديد نوع شبه الناقل.

1.2.6.2 تقنية المسابير الأربعة:

تعتمد هذه التقنية على استخدام جهاز مكون من أربعة مسابر متباعدة بمسافة ثابتة a ، ذلك من أجل تحديد مقاومة السطح R_s بشكل مباشر. حيث يتم تمرير تيار كهربائي عبر المسبرين الخارجيين، في حين يقاس

فرق الجهد U بين المسبرين الداخليين بعد ذلك، بمعرفة سماكة العينة، يمكن حساب مقاومتها النوعية [27] بالعلاقة التالية:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{U}{I} \right) \cdot e = R_s \cdot e \quad (2-2)$$

حيث:

ρ : المقاومة السطحية.

e : سمك .

3.6.2 تحديد الخصائص الضوئية:

تتيح الطرق الضوئية توصيف عدد كبير من الثوابت المميزة للاغشية الرقيقة. تمتاز هذه الطرق مقارنة بالأساليب الكهر بائية بكونها غير متلفة، تتميز بحساسية عالية، مما يجعلها أكثر ملاءمة لدراسة الخصائص الضوئية. لذلك يتم الاعتماد عليها في تحليل سلوك الاغشية الرقيقة من خلال قياس كل من النفاذية و الانعكاسية، حيث تمكن هذه القياسات الطيفية من تحديد عدة معاملات مهمة، مثل معامل الانكسار، سمك الطبقة الرقيقة، و كذلك الفاصل الطاقى.

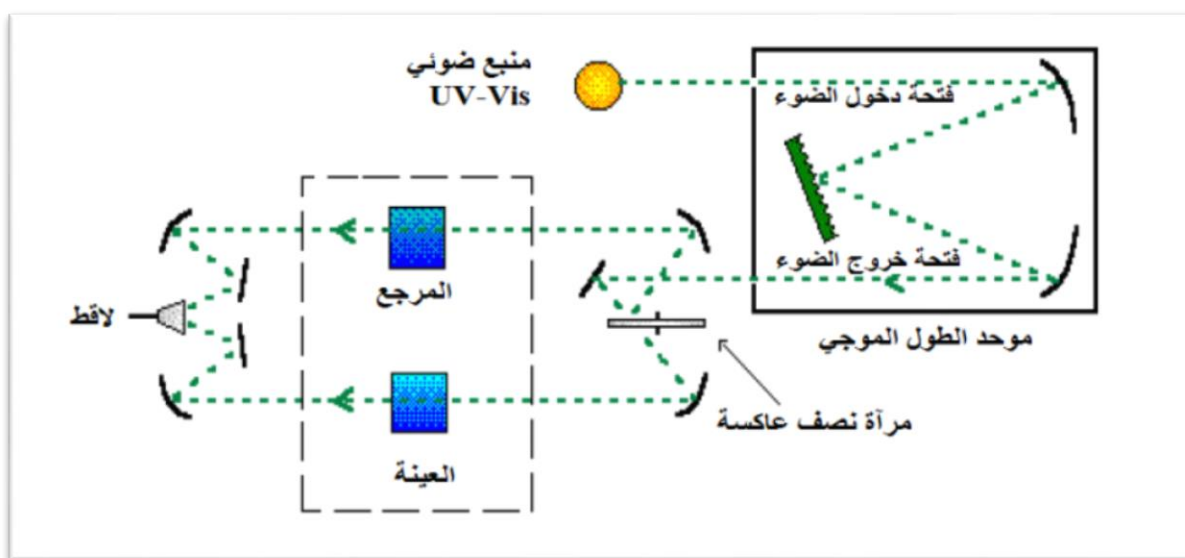
1.3.6.2 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية - (La spectroscopie UV-Vis):

يعتمد مقياس الطيف في المجال فوق البنفسجي-المرئي على قياس قدرة العينة على امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي ضمن هذا المجال الطيفي. حيث تنتج هذه العملية عن تفاعل الإشعاع مع المادة، مما يؤدي إلى انتقالات إلكترونية داخل الذرات أو الجزيئات. ويشمل هذا النطاق الأشعة فوق البنفسجية، و

المرئية، بالإضافة إلى جزء من الأشعة تحت الحمراء القريبة. كما تتيح هذه التقنية إمكانية تحديد فجوة الطاقة (Eg) للطبقات الرقيقة.

تمتد منطقة الأشعة فوق البنفسجية من 10 إلى 400 نانومتر، و تنقسم إلى قسمين: الأشعة فوق البنفسجية البعيدة (10-200 نانومتر) و الأشعة فوق البنفسجية القريبة (200-400 نانومتر). في حين يغطي المجال المرئي الأطوال الموجية من 400 إلى 800 نانومتر.

عند امتصاص الإشعاع في المجال فوق البنفسجي-المرئي بواسطة العينة، يتم تحفيز الإلكترونات، مما يؤدي إلى انتقالها إلى مستويات طاقة أعلى [43]. في هذه التقنية، يتم توجيه حزمة ضوئية من مصدر UV-Vis، حيث تنقسم إلى مسارين: يمر أحدهما عبر المرآة العاكسة نحو العينة، بينما يمر الآخر عبر المرجع. بعد ذلك، يتم مقارنة الإشارات الناتجة من كلا المسارين باستخدام كاشف ضوئي، ثم تحليل النتائج وعرضها بواسطة برنامج حاسوبي [44].



الشكل (11.2): رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية [44].

يمكن تحليل الطيف في المجال فوق البنفسجي-المرئي للأغشية الرقيقة من رسم منحنيات تمثل تغير النفاذية أو الامتصاصية بدلالة الطول الموجي. وتستغل هذه المنحنيات لاستخراج مجموعة من الخصائص الضوئية والبصرية للمادة، من بينها:

✓ تحديد معامل الامتصاص (Determine the absorption coefficient):

يمكن من خلال طيف النفاذية تحديد كل من معامل الامتصاص α ومعامل الانخماد K للطبقات الرقيقة، ذلك بالاعتماد على علاقة (Bouguer-Lambert-Beer)، أو كما تسمى بقانون Beer [45] التي تعطى كما يلي:

$$(3-2) \quad T = (1 - R) e^{(-\alpha d)}$$

حيث:

α : معامل الامتصاص (cm^{-1})

d: سمك الطبقة الرقيقة (cm)

في حالة ما أخذنا قيمة النفاذية T(%) هذا يعني ان معامل الامتصاص ينتج بالشكل:

$$(4-2) \quad \alpha (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d} = \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right)$$

اما معامل الخمود يعطى بالعلاقة:

$$(5-2) \quad K = \frac{(\alpha \lambda)}{(4\pi)}$$

هذه العلاقة تقريبية ناتجة عن اهمال تفاعلات الضوء (الانعكاس) عن الوجه:الهواء و الطبقة، الهواء و الركيزة واخيرا الطبقة والركيزة.

✓ فجوة الطاقة الممنوعة :

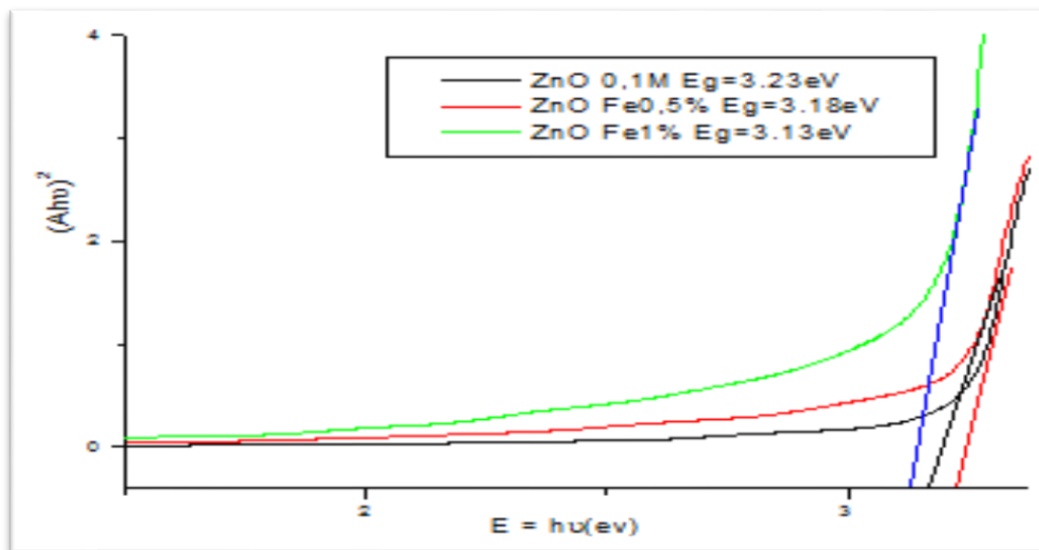
تعرف فجوة الطاقة الممنوعة E_g بأنه مقدار الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل. تسمى هذه المنطقة بالفجوة الممنوعة، حيث لا يمكن للإلكترونات الاستقرار فيها، إذ تكون خالية من حوامل الشحنة، و لا تتواجد فيها الإلكترونات إلا بشكل مؤقت أثناء عملية الانتقال. يتم الربط بين معامل الامتصاص α و فجوة الطاقة E_g باستعمال علاقة (Tauc)، التي تكتب على الشكل التالي[46]:

$$(6-2) \quad (\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$$

$h\nu$: طاقة الفوتون الساقطة.

B: ثابت .

و باستخدام قيم النفاذية التي تم الحصول عليها في مختلف الأطوال الموجية، يمكن رسم العلاقة $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$ ، من خلال هذا التمثيل البياني يتم تحديد قيمة الفاصل الطاقى كما هو موضح في الشكل التالي[47].



الشكل (12.2): منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$.

بتمدد الجزء المستقيم من المنحنى حيث يتقاطع مع محور الفواصل عند $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ، نقطة التقاطع هي قيمة الفجوة الطاقة E_g .

4.6.2 الخصائص المورفولوجية:

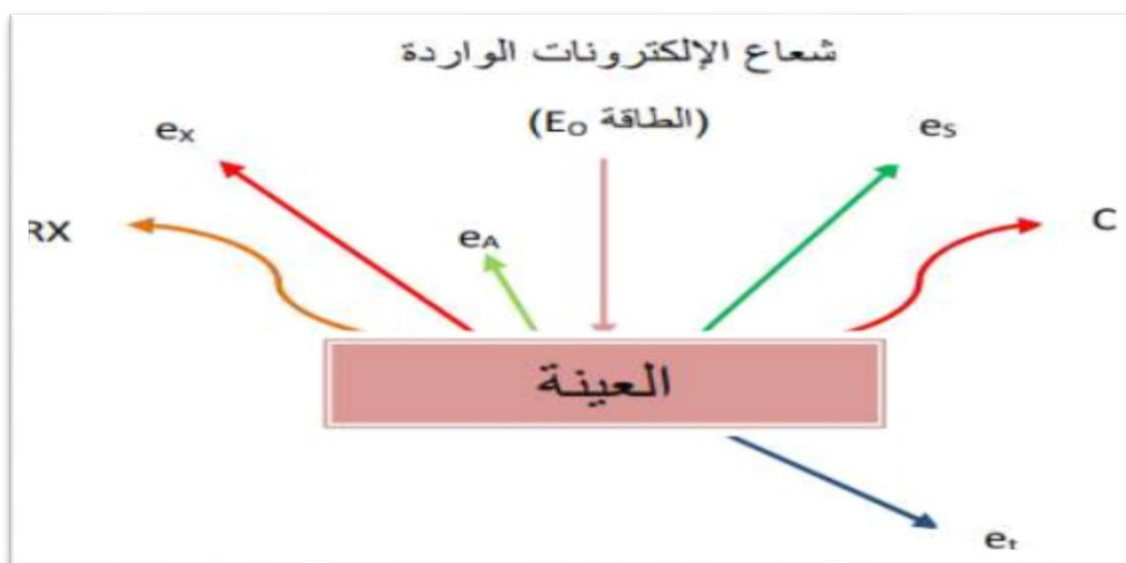
1.4.6.2 الجهاز الإلكتروني الماسح (MEB):

يعد المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) من الأجهزة المتطورة في مجال التصوير المجهر، حيث يتميز بقدرة تكبير عالية قد تصل إلى أكثر من نصف مليون مرة. يعتمد هذا الجهاز على إجراء مسح شامل لسطح العينة المراد تحليلها، على شكل خطوط متتالية معطيا صورة واضحة تشمل مختلف خصائص العينة، مثل حجم الحبيبات، شكلها، تركيبها الكيميائي. تكون هذه ناتجة عن تفاعل الحزمة الإلكترونية مع سطح العينة المدروسة [46].

٧ مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح:

يعتمد مبدأ عمل هذا الجهاز على تفاعل الإلكترونات مع المادة. حيث يتم تسليط شعاع إلكتروني على سطح العينة، يمر هذا الشعاع بمرحلتين أساسيتين هما التركيز و التكثيف، ليتم تجميعه في نقطة دقيقة جداً ذات قطر نانومتري.

بعد ذلك، يقوم الشعاع بمسح سطح العينة بشكل منتظم (من الأعلى إلى الأسفل و من اليسار إلى اليمين)، ويتم خلال ذلك جمع الإشارات الناتجة عن التفاعل بين الشعاع الإلكتروني و ذرات العينة. تحول هذه الإشارات إلى صورة رقمية، حيث يمثل كل جزء بدرجة لونية معينة (بين الأبيض والأسود) [48].



الشكل (13.2): يوضح تفاعلات الحزمة الإلكترونية الواردة من العينة [49].

7.2 الخلاصة:

خلال هذا الفصل تم التطرق الى دراسة نظرية حول مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة و اليات نموها، اضافة الى مختلف تقنيات الترسيب بطرقها الفيزيائية و الكيميائية، مع التركيز على تقنية الانحلال الحراري التي اعتمدنا عليها في هذا العمل. كما تم عرض اهم تقنيات معاينة و تحليل هذه الطبقات، حيث تطرقنا الى حيود الاشعة السينية و مطيافية الاشعة تحت الحمراء لتحديد الخصائص البنيوية. في الاخير، تم الاعتماد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية لتحديد الخصائص البصرية، التي تشكل اساس هذه الدراسة اضافة الى دراسة البنية المورفولوجية للعينات باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (MEB).

الفصل الثالث

تحضير العينات و تحليل النتائج و مناقشتها

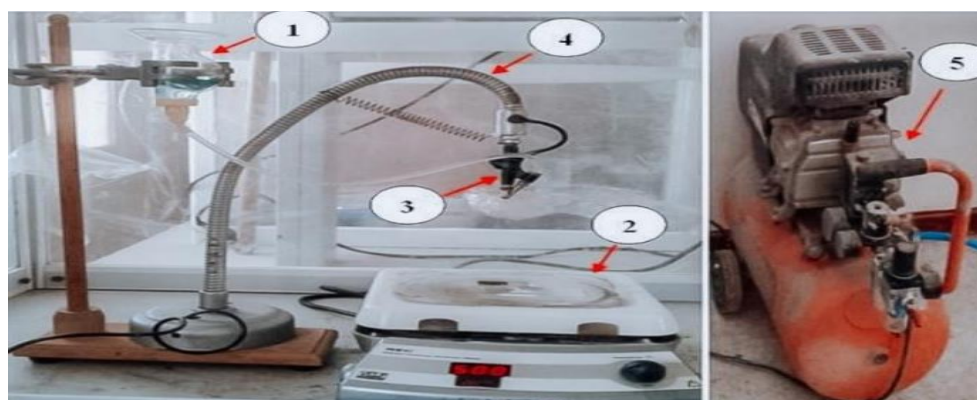
1.3 تمهيد:

يحتوي هذا الفصل نتائج تحضير أغشية أكسيد الزنك (ZnO) المطعمة بالحديد بنسب تركيز (0.5% و 1%) و مقارنتها بالعينة غير المطعمة بتقنية الرش الكيميائي الحراري. حيث يتم تحليل تأثير التطعيم على الخصائص الضوئية من خلال قياسات النفاذية، الامتصاصية و تحديد قيم الفجوة الطاقية الممنوعة لكل عينة. كما يتضمن الفصل دراسة المظهر السطحي و توزيع الحبيبات باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح لتقييم مدى تجانس الأغشية المحضرة و تأثير إضافة الحديد على بنيتها المورفولوجية.

2.3 تحضير العينات وترسيب الاغشية بتقنية الرش الكيميائي الحراري:

1.2.3 التركيب التجريبي لجهاز الرش الكيميائي الحراري:

تم إنجاز العمل التجريبي في مخبر تثمين و تكنولوجيا المواد الصحراوية (VTRS) التابع لجامعة الوادي، المخطط التركيب التجريبي لترسيب أغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالحديد بتقنية الرش الكيميائي الحراري الموضح في الشكل المقابل:



الشكل (1.3): التركيب التجريبي لترسيب الاغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

وظيفة العناصر الرئيسة للتركيب التجريبي [1]:

- 1- **خزان المحلول:** يحوي محلول المادة المراد ترسيبها على الركيزة.
- 2- **السخان الكهربائي:** يتم استخدام السخان الكهربائي بغرض رفع درجة حرارة الركيزة الى درجة حرارية معينة.
- 3- **جهاز الرش:** من خلاله يتم رش المحلول على الركيزة.
- 4- **حامل جهاز الرش:** عبارة عن ساق معدني قابل للثني يثبت عليه جهاز الرش.
- 5- **الضاغط الهوائي:** يعمل على تحويل المحلول إلى المرذاذ.

3.3 تحضير الاغشية الرقيقة:

1.3.3 تهيئة الركائز الزجاجية:

في إطار التحضير لعملية الترسيب، اخترنا قواعد زجاجية من نوع

(CITOPLUS-REF-0302-0004)، بأبعاد تبلغ $25.4 \times 76.2 \times 1.2$ mm³ الموضح في الشكل

- (2-3)، حيث تم اختيار نوع الركيزة المناسبة يعتبر عامل مهم في نجاح عملية الترسيب كما يجب الحرص على تنظيف الركائز جيدا و العمل في وسط معقم قدر الامكان. ذلك لتجنب تلوث المحلول و التقليل من الشوائب [1-2].



الشكل (2.3) القواعد الزجاجية المستعملة في العمل.

2.3.3 تنظيف الركائز:

تعد عملية تنظيف الركائز من الخطوات الاساسية في تحضير الاغشية الرقيقة، حيث تساهم بشكل كبير في تحسين التصاق الطبقة المترسبة على سطح الركيزة والحصول على اغشية متجانسة خالية من العيوب. يتم ذلك من خلال ازالة الدهون و اثار الغبار و الشوائب المختلفة. تم الاعتماد على الخطوات التالية في عملية التنظيف [3]:

- غسل القواعد الزجاجية جيدا بالماء المقطر لمدة 10 دقائق.
- تنظيف القواعد الزجاجية باستخدام محلول الميثانول بهدف ازالة الدهون والشوائب العالقة على سطح الركيزة الزجاجية.
- غمر القواعد الزجاجية في بيشر يحتوي على مادة الالاسيتون لمدة 15 دقيقة لإزالة اي اثار متبقية.
- تجفيف القواعد الزجاجية باستعمال مجفف كهربائي مع تجنب لمسها مباشرة لتفادي اعادة تلوثها.

4.3 الشروط التجريبية لتحضير اغشية الرقيقة من اكسيد الزنك (ZnO):

تم تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك وفق الشروط التجريبية التالية:

- تثبيت درجة حرارة القواعد الزجاجية في حدود 480°C أثناء عملية الترسيب.
- استخدم حجم ابتدائي للمحلول قدره 10ml.
- تم تثبيت مدة الترسيب (8-10مرات ذهابا و إيابا).
- المسافة العمودية الفاصلة بين جهاز الرش و العينة (15cm).

استخدم مركب $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ كمصدر لأيونات الزنك في المحلول الابتدائي.

استخدم مركب $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ كمصدر لأيونات الحديد لتطعيم الأغشية.

1.4.3 تحضير المحلول للعينة غير المطعمة :

نقوم بإذابة كتلة $m(\text{g})$ من مادة أسيتات الزنك $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ في 10ml من ماء ثنائي

النقطير، للحصول على محلول بتركيز 0.1 mol/L، بالاعتماد على العلاقة التالية:

$$m = M.C.V \quad (1-3)$$

حيث:

M : الكتلة المولية (g/mol).

C: التركيز (mol/l).

V : حجم المحلول (ml).

تم حساب الكتلة المولية للمركب كما يلي:

$$M=(Zn (CH_3COO)_2,2H_2O))= 65+118+36=219$$

و منه فإن كتلة المولية لأسيتات الزنك تساوي $M=219g/mol$

حساب الكتلة m لأسيتات الزنك:

$$m = M.C.V = 219.0.1.10.10^{-3}=0.219g$$

2.4.3 تحضير المحلول للعينات المطعمة:

في هذا العمل قمنا باستعمال مصدر المادة المطعمة بأيونات الحديد انطلاقا من كلوريد الحديد $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ، بحيث تم حساب النسب الوزنية (0.5% و 1%) للحديد انطلاقا من المعادلات التالية:

$$(2-3) \quad Wt\% = \frac{m(Fe)}{m(zn)}$$

من المعادلة السابقة يمكن إيجاد كتلة كلوريد الحديد $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ وفق النسب الوزنية المطلوبة، باستعمال العلاقة التالية:

$$(3-3) \quad \frac{m(Fe)}{M(Fe)} = \frac{m(FeCl_3)}{M(FeCl_3)}$$

حيث M_{FeCl_3} كتلة المولية الجزيئية لكلوريد الحديد، و m_{FeCl_3} هي كتلة كلوريد الحديد المستعملة.

مثال على الحساب:

$$m(FeCl_3) = \frac{0,01.270,5.0,219}{56.219} = 0,00319g = 3,14mg$$

نتائج حسابات النسب الوزنية لتطعيم أغشية أكسيد الزنك بذرات الحديد ونتائج الحساب موضح في الجدول التالي:

الجدول (3-10): يوضح كميات كلوريد الحديد حسب نسب التطعيم.

نسبة التطعيم (wt%)	كتل (FeCl ₃) الموافقة لها (mg)
%0	0
%0.5	1.57
%1	3.14

5.3 ترسيب الاغشية الرقيقة:

توضع القواعد الزجاجية المعتمدة كركائز على المسخن الكهربائي، الموضوع عليها طبقة من ال(FTO) الى غاية بلوغ درجة حرارة قدرها (480⁰ C)، تحافظ هذه الدرجة لمدة 6 دقائق، بهدف ضمان شروط مثلى لعملية الترسيب. عقب الانتهاء من عملية الرش، يوقف المسخن الكهربائي و تترك الركائز لتبرد تدريجيا حتى تصل الى درجة حرارة الغرفة، مما يتيح استكمال عمليات الاكسدة والنمو البلوري للاغشية المحضرة، مع الحد من احتمالية تكسير الركائز الناتج عن الاجهادات الحرارية و لتقييم جودة التصاق الطبقة الرقيقة بالركيزة،

تغمر العينة في حمام مائي عند درجة حرارة مرتفعة، حيث يستدل على جودة الالتصاق من خلال عدم انفصال الطبقة بشكل سريع.

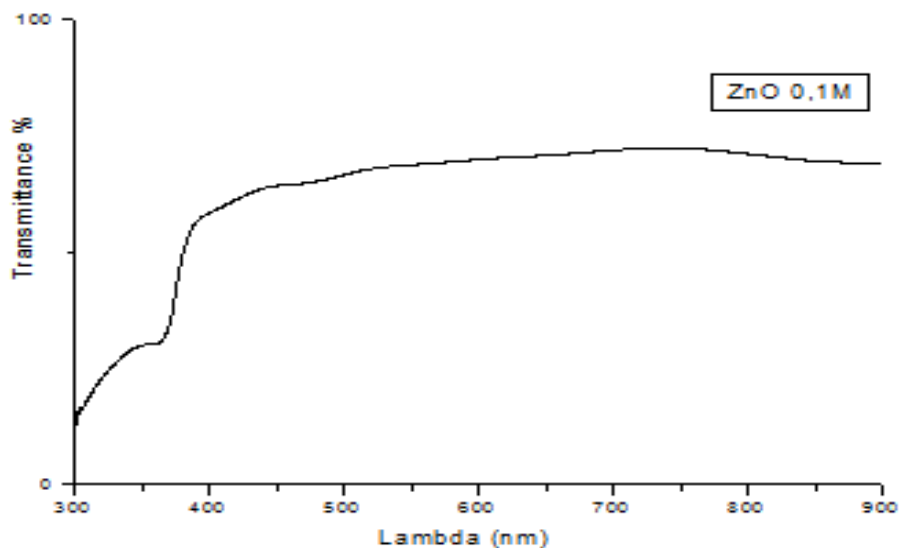
6.3 طرق معاينة الاغشية المرسبة :

في هذه العمل التجريبي قمنا باستعمال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS Spectrophotometer). لتحديد الخواص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالحديد بنسب وزنية مختلفة (0.5% و 1%).

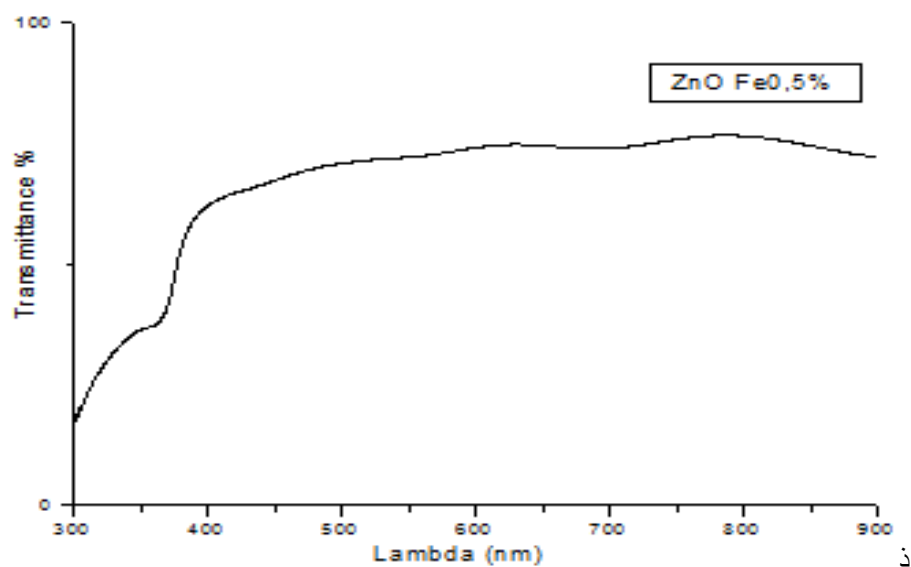
7.3 تحليل النتائج ومناقشتها:

1.7.3 الخصائص الضوئية:

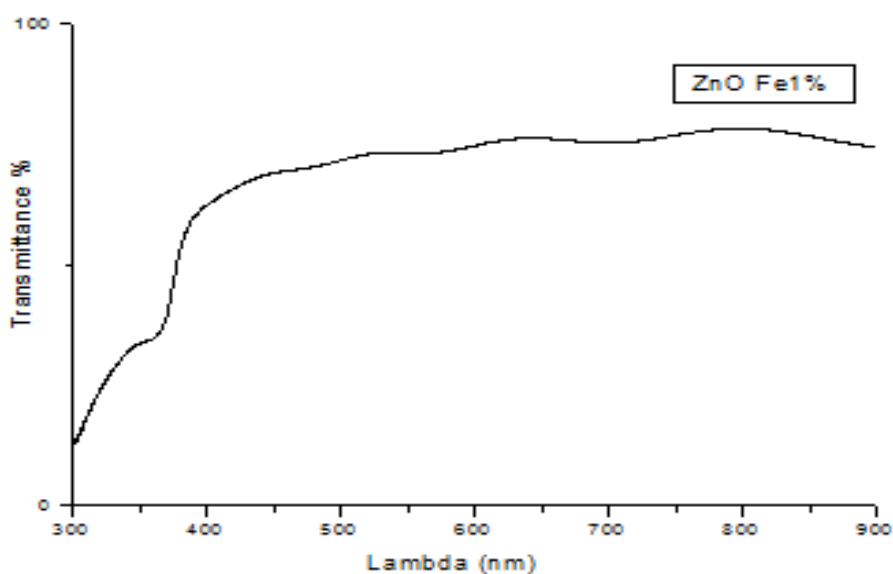
• طيف النفاذية الضوئية:



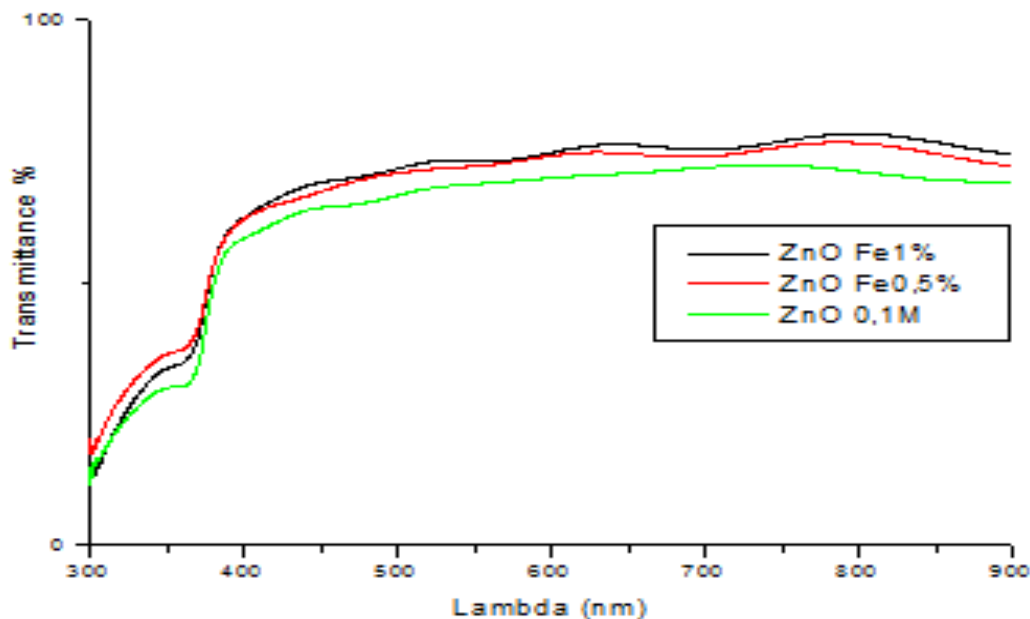
الشكل (3.3): طيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك للعينة غير المطعمة .



الشكل (3-4): طيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك المطعم ب الحديد (Fe) بنسبة (0.5%).



الشكل (3.5): طيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك المطعم ب الحديد (Fe) بنسبة (1%).

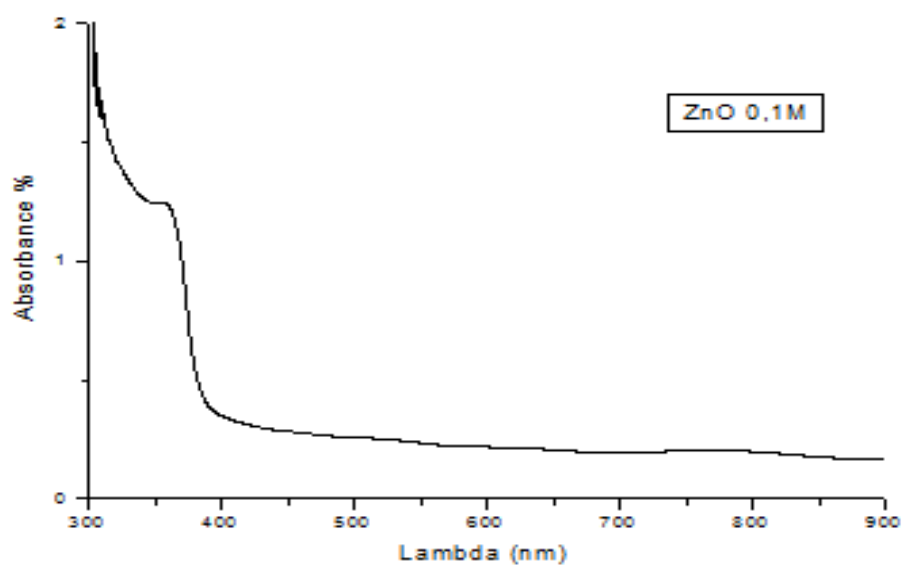


الشكل (6.3): طيف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة ب الحديد (Fe) بنسب

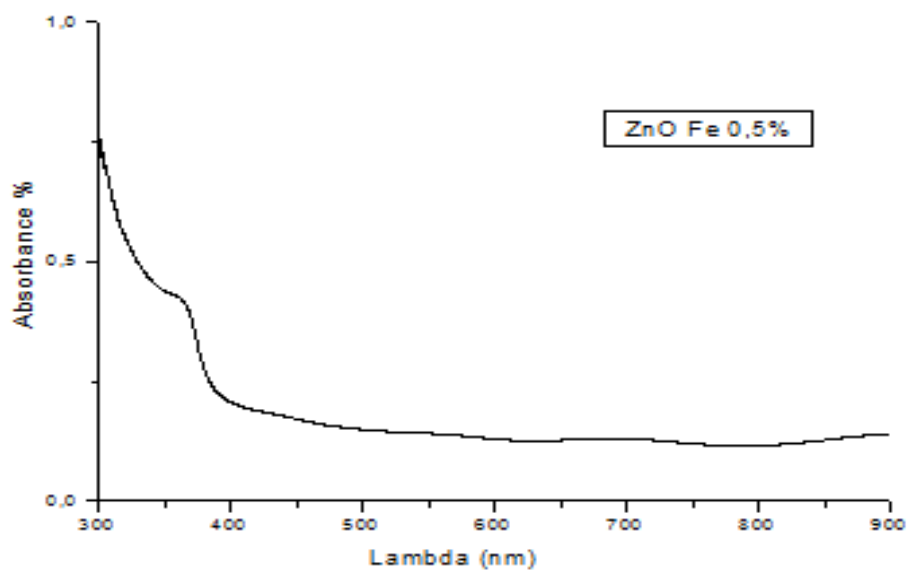
(. (%1%0.5)

يبين منحنى النفاذية الضوئية لأغشية ZnO بدلالة الطول الموجي (nm 900–300) سلوكا تصاعديا، حيث تزداد النفاذية مع زيادة الطول الموجي، هو ما يعكس انخفاض الامتصاص في المجال المرئي. كما يلاحظ ان العينة غير المطعمة سجلت ادنى قيمة للنفاذية (72.3%)، في حين ادت عملية التطعيم بالحديد الى تحسين واضح في النفاذية، اذ ارتفعت النفاذية الى 76.4% عند نسبة 0.5% ثم بلغت 78.7% عند 1%.

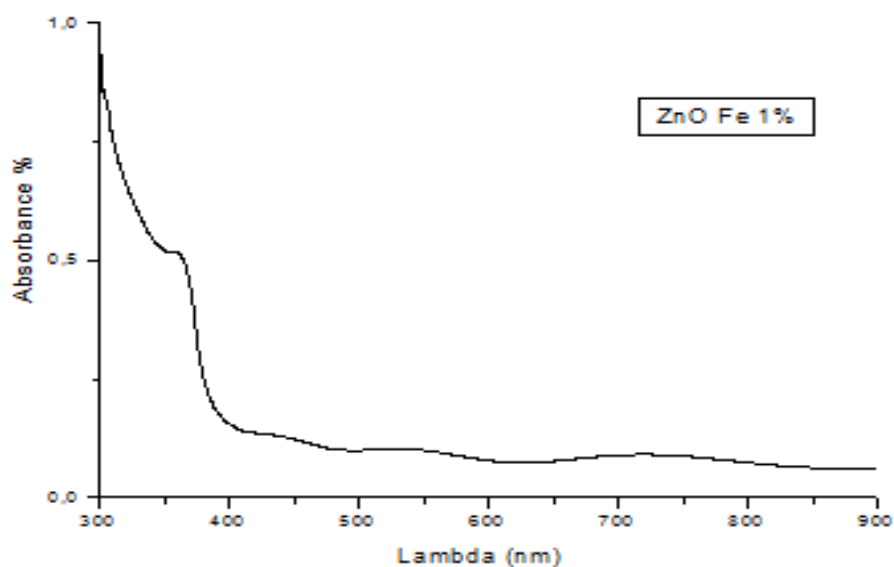
• الامتصاصية:



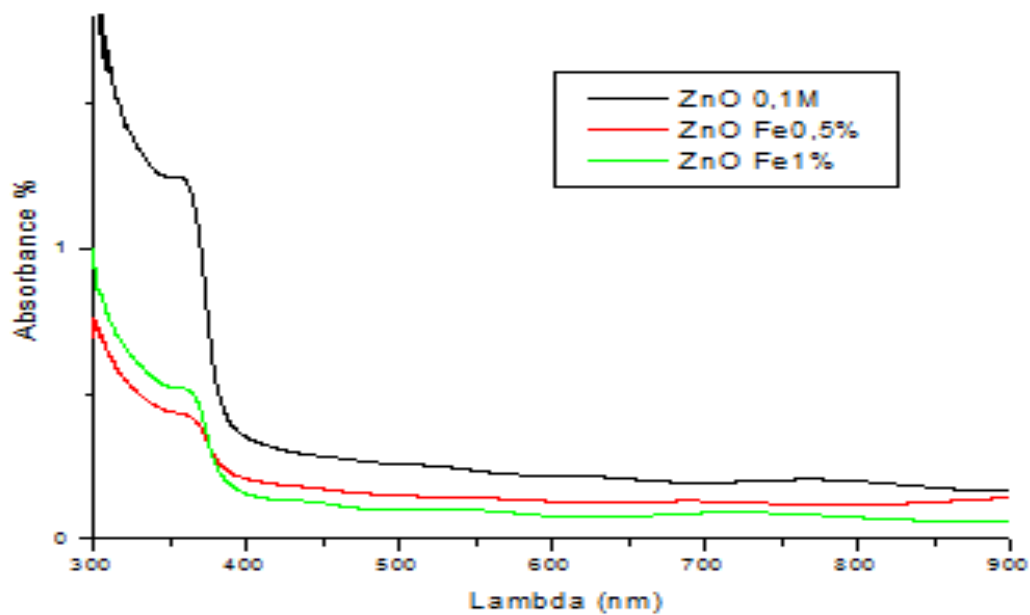
الشكل (7.3) منحنى الامتصاصية لأغشية أكسيد الزنك غير مطعم.



الشكل (8.3): منحنى الامتصاصية لأغشية أكسيد الزنك المطعم ب الحديد (Fe) بنسبة(0.5%).



الشكل (9.3): منحنى الامتصاصية لأغشية أكسيد الزنك المطعم ب الحديد (Fe) بنسبة(1%).



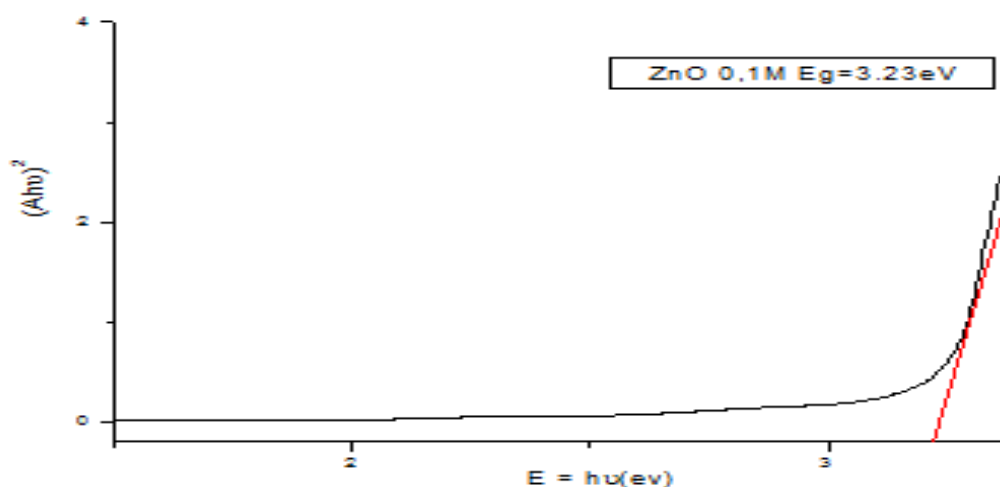
الشكل (10.3): منحنى الامتصاصية لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة ب الحديد (Fe) بنسب

.(0.5%1%)

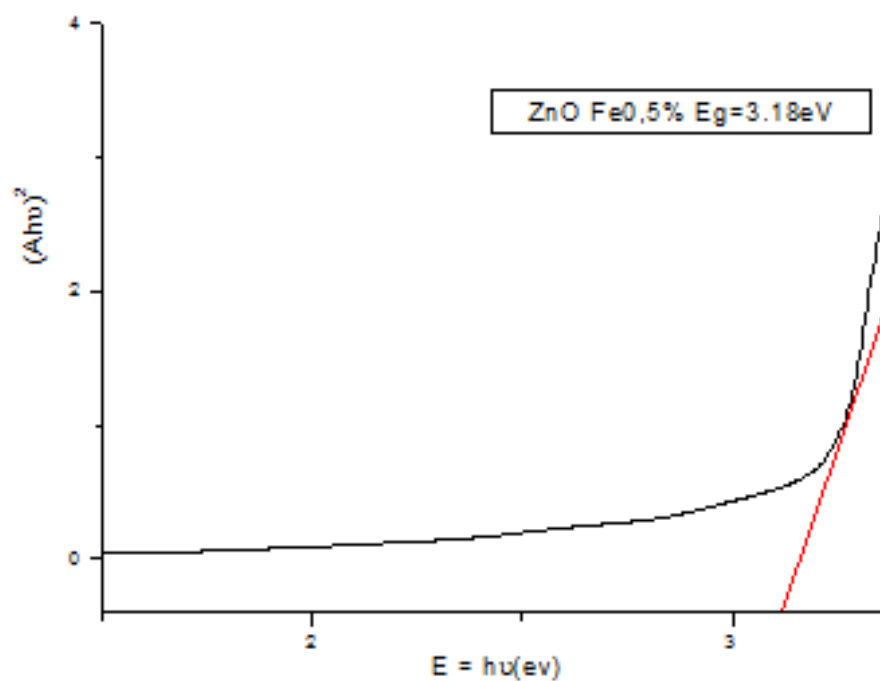
يبين منحنى الامتصاصية لأغشية ZnO بدلالة الطول الموجي (300–900 nm) ان جميع العينات تمتاز بامتصاصية عالية في المجال فوق البنفسجي (حوالي 300–380 nm)، حيث تسجل العينة غير المطعمة أعلى قيمة امتصاصية، بينما تتخفض مع زيادة الطول الموجي لتصبح شبه ثابتة و ضعيفة في المجال المرئي. كما يلاحظ ان تطعيم الاغشية بالحديد يؤدي الى انخفاض واضح في الامتصاص مقارنة بالعينة غير المطعمة، حيث تكون امتصاصية العينة المطعمة بنسبة 1% اقل من 0.5%، كلاهما اقل من العينة غير المطعمة.

• تحديد فجوة الطاقة الممنوعة:

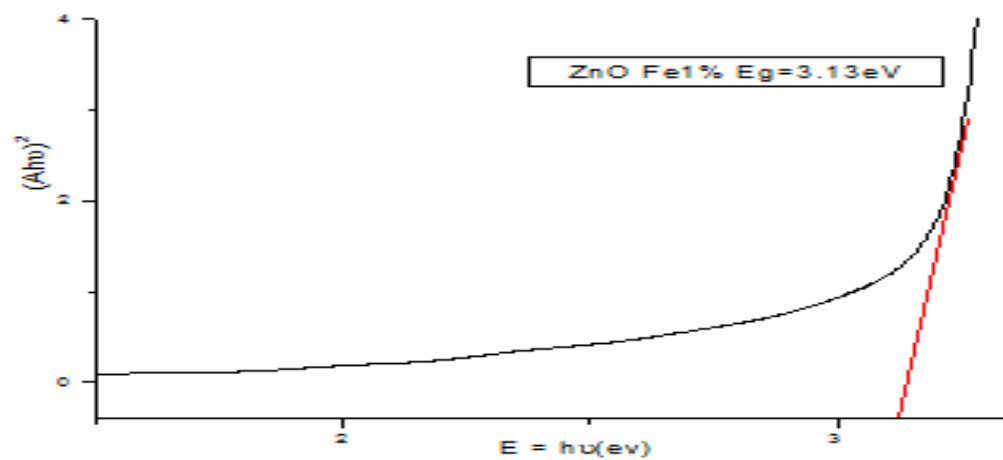
تم تحديد قيم فجوة الطاقة الممنوعة لكل الأغشية المرسبة انطلاقا علاقة (Tauc) و هذا من خلال منحنى $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) حيث α هو معامل الامتصاص، يحسب من بيانات النفاذية عندما نرسم هذا المنحنى نحدد الجزء المستقيم منه ونرسم عليه مماسا. نقطة تقاطع هذا المماس مع محور طاقة الفوتون من امتداد الجزء المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفوتون (hv) تعطينا قيمة فجوة الطاقة:



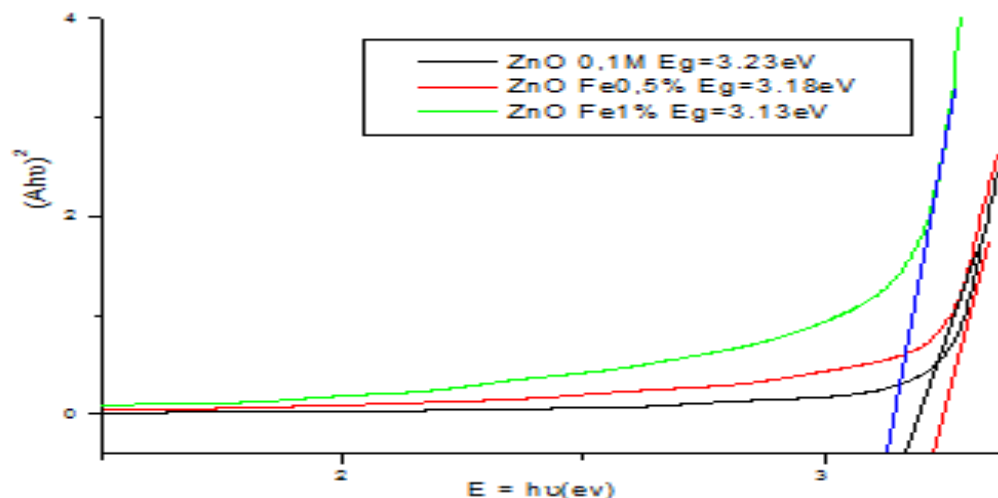
الشكل (11.3): يمثل تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) للعينة غير المطعمة.



الشكل (12.3): يمثل تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ بنسبة (0.5%).



الشكل (13.3): يمثل تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ بنسبة (1%).



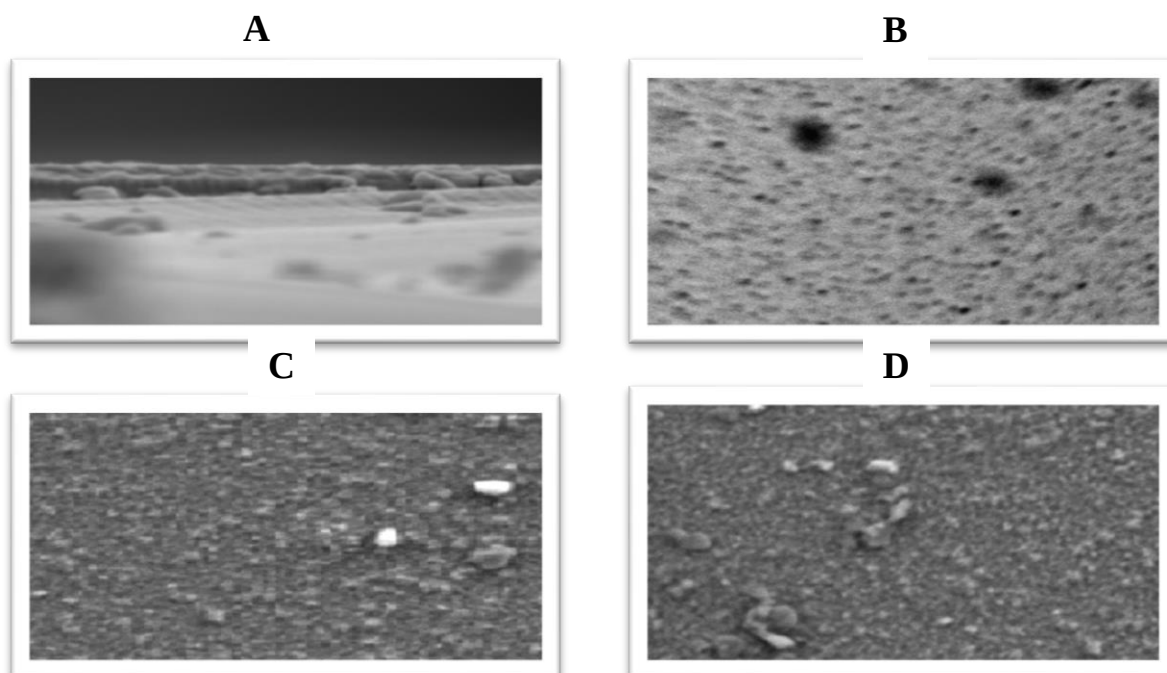
الشكل (14.3): يمثل تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ للغشية النقية و المطعممة بنسب

(0.5% 1%).

يبين منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ ان اغشية ZnO تمتلك انتقالا بصريا مباشرا، حيث تم اعتماد طريقة Tauc لتحديد فجوة الطاقة من خلال استقراء الجزء الخطي للمنحنيات نحو محور الطاقة. اظهرت النتائج ان فجوة الطاقة للعينة غير المطعممة تساوي 3.23eV، بينما تنخفض تدريجيا مع زيادة نسبة التطعيم بالحديد لتبلغ 3.18eV عند 0.5% و 3.13 eV عند 1%. يعود هذا الانخفاض في فجوة الطاقة الى ادخال مستويات طاقة جديدة داخل الفجوة نتيجة تطعيم الحديد.

8.3 بنية أغشية اكسيد الزنك المجهرية:

تهدف دراسة البنية المجهرية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) إلى معرفة تأثير التطعيم على الأغشية، ذلك من خلال تحليل العينات باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) الذي يوفر الصور المجهرية لسطح الغشاء.



الشكل (15.3): يوضح سمك الغشاء والبنية المجهرية لأغشية ZnO النقية والمطعمة بالحديد حيث (A) سمك الغشاء، (B) العينة غير المطعمة، (C) العينة المطعمة بنسبة 0.5% (D) العينة المطعمة بنسبة 1%.

تظهر صور MEB أن بنية الأغشية تتكون من حبيبات نانوية موزعة على السطح حيث تختلف المساحة السطحية و درجة التجانس حسب نوع و نسبة التطعيم.

لوحظ أن العينة غير المطعمة تمتاز ببنية أكثر تجانسا بينما تؤدي إضافة عناصر من الحديد إلى تغير في المورفولوجيا السطحية و زيادة التكتل والخشونة.

ملاحظة: تظهر الصور دقة محدودة نسبيا مما يؤثر على إبراز بعض التفاصيل الدقيقة، يعود ذلك إلى حدود دقة جهاز القياس المستخدم في التجربة.

9.3 الخلاصة:

يتناول هذا الفصل دراسة الخصائص البصرية لآغشية (ZnO) النقية و المطعمة بالحديد بنسب

(0.5% و 1%) المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري عند 480°C . اظهرت النتائج ارتفاع النفاذية مع

زيادة التطعيم و انخفاض الامتصاص مع تراجع فجوة الطاقة من 3.23 eV الى 3.13 eV، مما يدل على تحسن الخصائص البصرية بفعل التطعيم.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

تطرقنا في هذه الدراسة الى تحضير و دراسة الخصائص البصرية لاجشية اكسيد الزنك النقية و المطعم بالحديد (ZnO:Fe) بنسب مختلفة (0.5% و 1%) باستعمال تقنية الرش الكيميائي الحراري على ركائز زجاجية. تعد هذه التقنية من الطرق البسيطة والفعالة في تحضير الاغشية الرقيقة حيث تتميز بسهولة التطبيق و توفرها في المخابر وانخفاض تكلفتها مقارنة بتقنيات الترسيب الاخرى مع امكانية التحكم في شروط التحضير للحصول على اغشية متجانسة و ذات جودة جيدة.

اظهرت النتائج المتحصل عليها من خلال القياسات البصرية ان تطعيم اغشية ZnO بالحديد يؤثر بشكل واضح على سلوكها الضوئي، حيث لوحظ تحسن تدريجي في نفاذية الاغشية مع زيادة نسبة التطعيم، اذ ارتفعت من 72.3% للعينة غير المطعمة الى 76.4% عند 0.5% ثم الى 78.7% عند 1%، هو ما يدل على تحسن النفاذية و تقليل مراكز التشنت و العيوب داخل الغشاء. كما بينت منحنيات الامتصاص انخفاضاً في الامتصاصية مع زيادة نسبة التطعيم، مما يتوافق مع ارتفاع النفاذية ويؤكد تحسن جودة الاغشية المحضرة.

و من جهة اخرى، اظهر تحليل فجوة الطاقة باستعمال طريقة Tauc ان جميع الاغشية تمتلك انتقالاً بصرياً مباشراً، مع انخفاض تدريجي في فجوة الطاقة من 3.23eV للعينة غير المطعمة الى 3.18 eV عند 0.5% و 3.13eV عند 1%. يرجع هذا السلوك الى ادخال مستويات طاقية جديدة داخل فجوة الطاقة نتيجة تطعيم بالحديد، مما يسهل انتقال الالكترونات و يؤدي الى تقليل الطاقة اللازمة للانتقال.

بشكل عام تؤكد هذه الدراسة ان التحكم في نسبة التطعيم بالحديد يسمح بضبط الخصائص البصرية لاجشية ZnO و تحسين ادائها، كما تبرز فعالية تقنية الرش الكيميائي الحراري كوسيلة اقتصادية و موثوقة لتحضير

اغشية رقيقة ذات خصائص محسنة. و تفتح هذه النتائج المجال لاستخدام هذه الاغشية في عدة تطبيقات كهروضوئية و بصرية، مثل الخلايا الشمسية، النوافذ الشفافة الموصلة والحساسات الضوئية، مما يعزز من اهميتها في المجال التكنولوجي.

قائمة المصادر والمراجع

قائمة المصادر والمراجع:

مراجع الفصل الاول:

مراجع العربية:

- [1] س. عزار حسين، غ. جليل عبد السادة، تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص التركيبية لأغشية فرايت الخارصين $ZnFe_2O_4$ ، مجلة جامعة كربلاء العلمية المجلد 16، العدد 1، ص 58-66، (2018)
- [3] ر عبد هلال مثنف ، ر عبد الوهاب اسماعيل ، جاسم محمد ص، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لغشاء اكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 18، العدد 1، جامعة تكريت، العراق، (2013).
- [5] طيب أرفيس ، "الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بالرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي فيزياء تطبيقية، جامعة محمد بوضياف بالمسيلة (2018).
- [8] ص. ردينة، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري"، شهادة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، (2011).
- [12] فرج الله منال تحضير ودراسة تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر جامعي، فيزياء طااقوية وطااقات متجددة، جامعة محمد خيضر بسكرة، (2023).

- [14] دروج ش.، خذري سمية، تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات، فيزياء الطاقة والطاقات المتجددة، جامعة محمد خيضر بسكرة، (2020).
- [15] س . الجواد، أ. صبر، ع. الطيف، "تأثير التشويب على الخواص التركيبية والتحسسية لأغشية ثنائي أكسيد القصدير نانوية التبلور"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، مجلد 34، الجزء (b)، العدد 6، 2016.
- [17] ش. مصري، ع. ع. الزغبى، ب. عباس، "تحضير بودرة وأغشية رقيقة من مادة (YIG) بتقنية (SOL-GEL)"، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد 30، العدد الثاني، 2014.
- [18] م. الحامض، م. علي، ع. معراتي، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأفلام أكسيد الإيريديوم المستعملة في النوافذ الذكية"، دراسات، العلوم الأساسية، المجلد 39، العدد 1، (2013).
- [20] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد Fe، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، (2016).
- [23] ح. منال، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، شهادة ماستر، جامعة الوادي، (2014).
- [29] ع. مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، (2017).
- [34] ك. زناتي، "دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير المطعم والمطعم بالألمنيوم والمغنيزيوم المحضرة بتقنية الصول-جال"، مذكرة ماستر، جامعة أم البواقي، (2016).

[35] س. رحمانى، ج. واسع، "تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2017).

[38] إ. بالطيب، دراسة الخواص البنيوية، المورفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2019).

[45] ع. بروبعة، "دراسة الخصائص البصرية والكهربائية للمواد الناقلة الشفافة (تأثير تغير المذيب على خصائص ZnO)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، (2020).

[47] ز. طارق، ج. خضير، "تصميم وتصنيع التراكيب النانوية المنماة بتقنية APCVD ودراسة بعض الخواص الفيزيائية وظروف الترسيب للمركب (ZnO-Fe)", كلية التربية ابن الهيثم، جامعة بغداد.

مراجع الاجنبية:

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

[4] G.M. Nam, M.S. Kwon, Al-doped ZnO via Sol-Gel Spin-coating as a Transparent Conducting Thin Film, Journal of Information Display, Vol. 10, N 1, March (2009).

[6] A. Douaya , 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), Thèse de doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, (2013).

[7] K. BADEKER, «Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of some Metallic compound», Ann. Phys. Vol. 22, p. 749, (1907).

[9] N.BOUFAA, Élaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO_2), MÉMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI constantine, (2012).

[10] L. Youssef, "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces Conductrices Et Transparentes Pour Les Cellules Solaire De Type Tco/Zns/Cis", Mémoire De Magister, Université Des Sciences Et Technologie D'Oran, (2011).

[11] Guettaf Iman Sara, Mémoire de master : "Etude des propriétés des couches minces de ZnO déposées par Spray ultrasonique : L'effet de la molarité", Université Med Khider Biskra, (2015).

[13] J. Workman Jr., The Handbook of Organic Compounds, Three-Volume Set: NIR, IR, R, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants, Academic Press, p.1493, (2000).

[16] S. Fay , L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).

[19] : A. A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. Neumann- Spallart, K.Y. Rajpure, C.H. Electrical structural and optical properties of SnO_2 < Sub > 2 : F thin films effect of the substrate temperature, Journal of Alloys and Compounds, Vol.488, N°1, p.350-355 (2009).

- [21] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karthikeyan, "Li-SnO₂ anodes for lithium rechargeable batteries", Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto,(2000).
- [22] J. WANG, V. SALLET, F. JOMARD, A.M.BOTELHO, E. ELAMURUGU, R. MARTINS, E. FORTUNATO, "Influence of substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering", Thin Solid Films, vol515, p8785–8788, (2007).
- [24] El .H .CHAREF," Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborees par Spray Ultrasonique", CENTRE UNIVERSITAIRE D'ELOUED (2012).
- [25] K.S. Ramaiah, V.S. Raja, "Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique", Applied Surface Science, Vol 253,(2006).
- [26] J.M. Dekkers, "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph.D. thèse University of Twente. Enschede, The Netherlands, Vol. 24, No. 4, (2017).
- [27] L. Svob, C. Thiandoume, A. Lusson, M. Bouanani, Y. Marfaing et O. Gorochov. « p-type doping with N and Li acceptors of ZnS grown by metalorganic vapor phase epitaxy ». Applied Physics Letters 76 (2000) 1695.
- [28] E. Elangovan, Applied Surface Science, "A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films", Vol. 249, N°.1-4, p. 183-196, (2005).
- [30] Chopra K.L., Thin Film Phenomena. McGraw-Hill, 1969. 0882757466

- [31] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par deposition de ZnO sur des verres ordinaries . Université d'El oued, (2013).
- [32] M. Mesrouk, Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [33] R. Zhang, P. G. Yin, N. Wang, and L. Guo, "Photoluminescence and Ramanscattering of ZnO nanorods", Solid State Sciences, vol. 11, no. 4, pp. 865–869(2009).
- [36] H. L. Hartnagel ; A. L. Dawar ; A. K. Jain ; and C. Jagadish; « Semiconducting Transparent Thin Films » ; Institute of physics publishing; Bristol; (1995).
- [37] Fang-Guang Kuang, Xiao-Yu Kuang, Shu-Ying Kang, Ming-Min Zhong, Xiao-Wei Sun, Materials Science in Semiconductor Processing, 31 (2015) 700.
- [39] K. H. Hellwege And O. Madelung, Landolt-Bornstein New Serie, Group Iii, 17a
(Springer, Berlin,1982) .
- [40] E. M. Bachari ; G. Baud ; S. Bn Amor ; M. Jacquet ; Thin Solid Films ; Vol 348 ; (1999).
- [41] T. K. Subramanyam ; B. Srinivaslu Naidu ; S. Uthanna ; Cryst. Res. Technol; Vol 35;(2000) .
- [42] D. R. Lide; «Chemical Rubber Company» ; Hand Book Of Chemistry And physics; Crc press; Boca Raton; Florida; Usa; 7th Edition; (1996) .

[43] A. Moustaghfir ; «Elaboration Et Caracterisation De Couches Minces D'oxyde De Zinc. Application A La Photoprotection Du Polycarbonate » ; These Docteur ; Universite Blaise pascal (2004).

[44] S. Larcheri ; C. Armellini ; F. Rocca ; A. Kuzmin ; R. Kalendarev ; G. Dalba ; «Superlattices And Microstructures» ; Vol ; p 267-274 ; (2006).

[46] Hafdallah Abdlkader, Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, le diplôme de Magister, Universite mentouri-constantine(2007).

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

[49] SEFARDJELLA HOCINE, propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, Thèse de Doctort, Université 20 aout 1955-Skikda, (2015).

[50] C. Tropis ; «Couches Minces D'oxydes Spinelles Et De Nanocomposites Spinelles-Cou A Propriétés Semi-Conductrices Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gaz» ; Thèse De Doctorat ; Université Toulous Iii-Paul Abatier , (2009).

مراجع الفصل الثاني:

مراجع العربية:

[11] ع. صالح هادي ،دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد النحاس المحضرة بطريقة الانحلال

بالرش الكيميائي لنيل درجة الماجستير في العلوم الفيزيائية ،جامعة القادسية(2017).

[12] ح .مهى .ع. إيمان ، دراسة اكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف (Spin Coating)، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي 2019.

[14]س بن عمر ،دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري ،مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة (2016)

[17] ف منال ،ت هناء ، دراسة خصائص أغشية أكسيد الباريوم (BaO) المحضرة بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري (CSP) مذكرة ماستر أكاديمي ، كلية العلوم الدقيقة، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي (2021).

[18] م. محمودي، التحديد الطيفي للخصائص الكهروضوئية لشرائح اكسيد القصدير (SnO_2) المضاعفة التطعيم والموضوعة بطريقة الرش الحراري بواسطة فوهة تتحرك، اطروحة دكتوراه L.M.D، جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2021)

[21] ط. أرفيس، الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف المسيلة (2018)

[22]ع. وئام، اختبار أداء التحفيز الضوئي للأغشية متعددة الطبقات من ZnO و SnO_2 المرسبة بتقنية الرش الحراري، مذكرة ماستر اكاديمي ، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2023).

[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] خ. سمية .ش. دروج (تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة التركيز وعدد الطبقات)

مذكرة ماستر أكاديمي جامعة بسكرة(2020)

[28] ع. ج. عبد الدين، ا. حسن، ن. س. سعد، توصيف الخصائص التركيبية لأكاسيد موصلية شفافة

محاضرة بطريقة المحلول الهلامي، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 34، الجزء (B)، العدد 6، العراق،

2012.

[29] ر. عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (NiO)، رسالة ماجستير، جامعة ديالى،

العراق، 2012.

[30] ب. جهنية .ل. صفاء، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية اكسيد النيكل (NiO) المطعمة

بالنحاس (Cu)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة بالوادي (2018).

[38] ع. علي، تحضير ودراسة خصائص أغشية رقيقة لبعض الأكاسيد ثنائية التركيب صالحة التطبيق في

مجال الإلكترونيات الضوئية، أطروحة دكتوراه، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، (2024) .

[39] ر. صديق، عبد س. الدليمي " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Ni:ZnO) والمحضرة

بطريقة التحلل الكيميائي الحراري" ، رسالة بكالوريوس علوم الفيزياء بكلية العلوم-جامعة ديالى.

[41] ر. احمد علي، "تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (Cd - CrO) الرقيقة - كلية

العلوم - جامعة ديالى، رسالة ماجستير.

[42] س. بوضياف، "دراسة التركيب الجزئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية"، جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية العلوم التكنولوجيا وعلوم المادة، قسم علوم المادة (2012).

[48] ن. صيني، دراسة البنى النانوية لأكسيد التيتانيوم بتطبيق الكهروكيميائية الضوئية، مذكرة ماستر، جامعة الإخوة منتوري قسنطينة، 2015.

[49] بن ع. زهرة، مولاي نصيرة، مساهمة في دراسة فيزيوكيميائية لرمال منطقة تينزروفت (الجزء الفيزيائي للمواد)، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2022.

مراجع الأجنبية:

[2] G. Hass and R. E. Thun, Physics of Thin Films, Academic Press, New York, 1966.

[3] K. L. Chopra and I. Kaur, Thin Film Device Applications, Plenum Press, New York, 1983.

[4] N. Guechi, élaboration et caractérisation structural, électrique et magnétique des couches minces de $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ déposé sur Si(100), université Ferhat Abbas Sétif, (2010).

[5] L. Pavlovski, Dépôts Physiques : technique, microstructures et propriétés, Presses polytechniques et universitaires romandes, (2003).

[6] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, thèse de magister, Université d'El Oued, Algeria, (2013).

- [7] O. Daranfad, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique, thèse de magister, université de Constantine, (2010).
- [8] S. SAKKA, Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Kluwer Academic Publishers, New York, USA, (1995).
- [9] A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf and M. S. Aida, Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath, Elsevier Optik, 127, P. 8423–8430 (2016).
- [10] H. FREY and H. R. KHAN, Handbook of Thin-Film Technology, Springer, Germany, P. 225–251 (2015).
- [11] I. Guesmi, Depot de Couches Minces de Cuivre sur Substrats Polymere de Formes Complexes par Pulverisation Cathodique Magnetron avec Ionisation de Vapeur, These de Doctorat, Universite Paris-Sud XI, (2011).
- [13] M . MAACHE , " Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol- Gel" , Thèse de doctorat , UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA ,(2014).
- [15]M. Awskhawwam, Studying the Effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Lxx Zn Fe O) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, A thesis submitted to the Council of the College of Science, University of Diyala, in partial fulfillment of the requirements for the degree of M.Sc. in Physics, 2014.
- [16]A. Douayar, "Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (ZnO) Dope (Fluor, Indium,

Aluminium Et Neodyme)", These De Doctorat, Universite Mohammed V – Agdal, 2013.

[19] K. Seeger, Semiconductors Physics, 2nd ed., New York, USA, (1980)

[20] E. Chen, Thin Film Deposition, Applied Physics 298r, Harvard University, (2004)

[23] : F Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titane pur.Labrèche, " et dopes Nd et Ag", thèse Doctorat, université de jijel,(2018).

[26] W. Hamd, Elaboration par vois sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.

[27]J. Garnier, Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assiste par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques, thèse de doctorat, l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Metiers, 2009.

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

[32] L. B. Freund, S. Suresh. Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution, Cambridge University, 2003.

[33] Seshan, K., *Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Editon.* 2002: CRC Press.

- [34] Patil, P.S., *Versatility of chemical spray pyrolysis technique*. Materials Chemistry and physics, 1999. 59(3): p. 185-198.
- [35] Perednis, D. and L.J. Gauckler, *Thin film deposition using spray pyrolysis*. Journal of electroceramics, 2005. 14(2): p. 103-111.
- [36] D. S. Albin, S. H. Risbud, "Nucleation and growth characteristics of spray pyrolyzed CdS thin films", Thin Solid Films, 147, (1987) 203-212.
- [37] H. J. MATHIEU, E. BERGMANM," *Traité des matériaux 4 Analyse et Technologies des surfaces* ", Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne 1ère édition(2003).
- [40] Barir, R.B, Benhaoua, S. Benhamida, A .Rahal, T., Sahraoui, and, R. Gheriani Effect of precursor concentration on structural, optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis. Journal of Nanomaterials, 2017.
- [43] L. D. S. Yadav, Organic Spectroscopy, Springer, Netherlands, (2005).
- [44] Frank A. Settle, Prentice Hall, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, U.S.A, (1997).
- [45] S. Sagadevan, J. Podder, Optical and electrical properties of nanocrystalline SnO₂ thin films synthesized by chemical bath deposition method, Soft Nanoscience Letters, vol. 5, pp. 55–64, (2015).
- [46] S. Benhamida, J. Podder, Caractérisation des couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) élaborées par spray pyrolyse, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, (2018).

[47] A. Derbali , L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), Thèse de Magister, Université Mohamed Khider, Biskra, (2011).

مراجع الفصل الثالث:

[1] إ. بالطيب، دراسة الخواص البنيوية المورفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2019).

[2] ن. حمروني، ع. بليلة، الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنيحاس، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2017).

[3] س. بن عمر، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).