الجمهورية الجزائرية الديموقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

رقم الترتيب:.....

رقم التسلسل:.....

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة

من إعداد:

ربيعي سليمة

طيار أميرة عالية

الموضوع

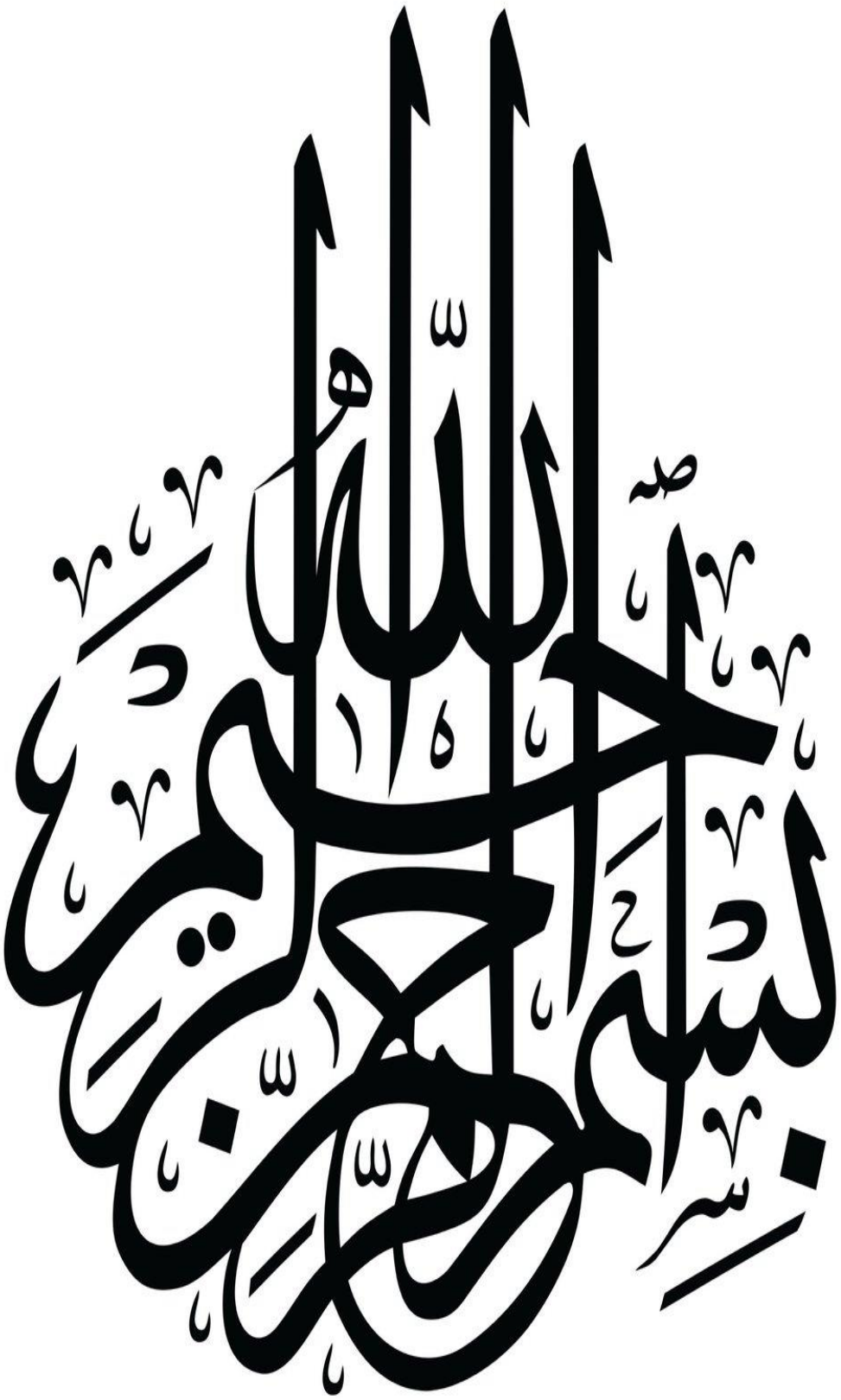
تحضير ودراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري

نوقشت يوم: 10 / 09 / 2020

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

لعجايلية فاروق	أستاذ مساعد -أ-	رئيسا
رحال عاشور	أستاذ محاضر-ب-	مناقشا
قحطار عبد الوهاب	أستاذ مساعد -أ-	مؤطرا

الموسم الجامعي:2020/2019


بسم الله الرحمن الرحيم

الإهداء

الحمدلله رب العالمين. والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين. اما بعد

اهدي ثمرة جهدي هذا إلى من لو جاز السجود لغير الله لسجدت لها، إلى اول من رات عيني ونطق لساني ونبع حناني التي اسعى لرضاها واطمع في دعائها إلى من جنتي تحت قدميها إلى من ساهمت في تربيتي وسعت جاهدة من اجل ان اكون في اعلى وافضل المراتب إلى التي كانت وراء كل خطوة خطوتها في طريق العلم،

" امي الحنونة الغالية" حفظها الله

إلى من رحلوا عني ولم يرحلوا مني، ليسوا معي ولكنهم في قلبي وفي دعائي وفي كل تفاصيل حياتي

" جدي وجدتي " رحمة الله الواسعة عليهما

إلى من احمل اسمه بكل فخر

"ابي العزيز" حفظه الله

إلى من تقاسمت معهم حلو الحياة ومرها، إخوتي الأعزاء

" صفاء وإدريس العراقي" انار الله دربهم

إلى كل افراد عائلتي كبيرا وصغيرا، ادام الله محبتكم في قلبي ومحبتي في قلوبكم

إلى من اضاء والي ظلمة الجهل، وانار والي دروب الحياة، اساتذتي الأعزاء واخص بالذكر معلمي

"شيخ اعمارة" حفظه الله

إلى من تذوقت معهم اجمل اللحظات، إلى رفيقات دربي في مشواري الجامعي كل واحدة باسمها ادام الله المحبة بيننا

أميرة عالية

الإهداء

إلى منارة العلم إلى الأمي الذي علم المتعلمين. إلى سيد الخلق اجمعين. إلى رسولنا الكريم سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

اهدي ثمرة جهدي هذا إلى من كلله الله بالهيبة والوقار إلى من علمني العطاء بدون إنتظار إلى سراج الضياء في دربي "والدي الغالي" رعاه الله والبسه ثوب الصحة والعافية.

إلى نبض الحياة ونعمة ربي إلى معنى الحنان والتفاني إلى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي "امي الحبيبة" حفظها الله.

إلى من ارى التفاؤل باعينهم إلى ينابيع الصدق الصافي إلى من تقاسمت الحياة معهم كل باسمه "اخوتي".

إلى رفقاء الدراسة إلى الأخوات اللواتي لم تلدهن امي إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير "صديقاتي".

سلمية

شكر وعرفان

الحمد لله الذي تتم بنعمته الصالحات اللهم لك الحمد حتى ترضى ولك الحمد بعد الرضى ولك الحمد إذا رضيت نشكر الله عز وجل على توفيقه لنا في إعداد هذه المذكرة وبتحقيقه امالنا في إكمال مشوارنا والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد ﷺ وعلى اله وصحبه الطاهرين.

اولا و قبل كل شيء نتقدم باسمى عبارات الشكر والإمتنان والتقدير إلى استاذنا ومشرفنا الفاضل الدكتور "قحطار عبد الوهاب" لما قدمه لنا من متابعة ونصح وتوجيه طيلة عملنا هذا كما نسال الله له دوام الصحة والعافية وان يحفظه في خدمة العلم.

كما نتقدم بفائق الشكر لأعضاء لجنة المناقشة على قبولهم لمناقشة هذا العمل بداية بداية برئيس اللجنة الأستاذ "لعجايلية فاروق" والأستاذ المناقش "رحال عاشور".

كما نتقدم بالشكر الجزيل لكل من اسهم في تقديم يد العون لإنجاز هذا البحث، وإلى الذين كانوا عونا لنا في بحثنا هذا ونخص بالذكر نائب رئيس قسم الكيمياء الأستاذ "ربيعي عبد الكريم" ومسؤول مخبر الكيمياء على مستوى جامعة الشهيد حمه لخضر الأستاذ "طلية علي".

وفي نهاية هذا العمل لا يسعنا إلا ان نشكر كل اساتذة مشوارنا الدراسي.

أميرة عالية وسليمة

فهرس المحتويات

الإهداء..... I
الإهداء..... II
شكر وعرفان..... III
فهرس المحتويات..... IV
فهرس الأشكال والصور VIII
فهرس الجداول X
قائمة الرموز و المصطلحات XI
المقدمة العامة 2
مراجع المقدمة العامة 4

I.الفصل الأول : عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

1.I. مقدمة 6
2.I. لمحة تاريخية 6
3.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) 7
4.I. أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة 8
5.I. الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة 8
1.5.I. الخصائص الكهربائية 8
2.5.I. الخصائص الضوئية 11
6.I. معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة 19
7.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية والمطعمة 20
1.7.I. الحالة النقية..... 20
2.7.I. الحالة المطعمة 21
8.I. الانتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل 22
1.8.I. الانتقالات الإلكترونية المباشرة 22
2.8.I. الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة 23

9.I.أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة 24
10.I. أكسيد الزنك (ZnO)..... 25
1.10.I. تعريف أكسيد الزنك..... 25
2.10.I. خصائص أكسيد الزنك..... 26
3.10.I. تطبيقات أغشية أكسيد الزنك..... 29
11.I. خلاصة..... 29
مراجع الفصل الأول..... 30

II. الفصل الثاني : طرق ترسيب الأغشية الرقيقة ومعاينتها

1.II.المقدمة..... 34
2.II. لمحة تاريخية..... 34
3.II. مفهوم الأغشية الرقيقة..... 34
4.II. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة..... 35
5.II. آليات نمو الأغشية الرقيقة..... 35
6.II. طرق تحضير الأغشية الرقيقة..... 38
1.6.II. الطرق الفيزيائية..... 38
1.1.6.II. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)..... 38
2.1.6.II. الترذيذ..... 40
2.6.II. الطرق الكيميائية..... 40
1.2.6.II. الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)..... 40
2.2.6.II. المحلول الهلامي (Sol-gel)..... 41
3.2.6.II. الرش الكيميائي الحراري (CSP)..... 42
7.II. وصف لأهم عناصر منظومة الترسيب بالرش الكيميائي الحراري..... 43
8.II. تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة..... 44
1.8.II. قياس سمك الأغشية..... 44
2.8.II. الخصائص البنيوية..... 44

1.2.8.II. حيود الأشعة السينية "XRD"(X-Ray Diffraction)..... 44
2.2.8.II. مبدأ حيود الأشعة السينية..... 45
3.2.8.II. المستويات الشبكية..... 45
4.2.8.II. قانون براغ..... 46
5.2.8.II. جهاز انعراج الأشعة السينية..... 47
6.2.8.II. المعلومات البنيوية..... 48
3.8.II. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)..... 49
4.8.II. الخصائص الضوئية..... 50
1.4.8.II. التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق البنفسجية..... 50
2.4.8.II. تحديد معامل الإمتصاص..... 51
3.4.8.II. تحديد الفاصل الطاقي..... 52
4.4.8.II. تحديد طاقة أورباخ..... 53
5.4.8.II. تحديد معامل الإنكسار..... 53
5.8.II. مطيافية الأشعة تحت الحمراء..... 53
9.II. خلاصة..... 55
مراجع الفصل الثاني..... 56

III. الفصل الثالث: تحليل النتائج ومناقشتها

1.III. مقدمة..... 59
2.III. ترسيب الأغشية بتقنية الرش الكيميائي الحراري..... 59
1.2.III. التركيب التجريبي لمنظومة الرش الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis)..... 59
2.2.III. تحضير الأغشية الرقيقة..... 61
3.III. الخصائص الضوئية..... 64
1.3.III. النفاذية..... 64
2.3.III. الإمتصاصية..... 65
3.3.III. معامل الإمتصاص..... 66

4.3.III. الفاصل الطاقي 67
5.3.III. طاقة أورباخ 69
6.3.III. معامل الخمود 70
7.3.III. معامل الإنكسار 71
8.3.III. التوصيلية البصرية 71
9.3.III. ثابت العزل الكهربائي الحقيقي $\boldsymbol{\varepsilon_1}$ والخيالي $\boldsymbol{\varepsilon_2}$ 72
4.III. خلاصة 74
مراجع الفصل الثالث 75
الخلاصة العامة 77

فهرس الأشكال والصور

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصل الأول	
(1.I)	يوضح موضع الحزم الثلاثة للطاقة في كل من الموصلات وأشباه الموصلات والعوازل	7
(2.I)	طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف	15
(3.I)	طيف المواد (TCO) (النفاذية، الامتصاص، الانعكاس)	15
(4.I)	تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b)	22
(5.I)	أنواع الانتقالات الإلكترونية	24
(6.I)	تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	25
(7.I)	رسم يوضح البنية البلورية ل(ZnO)	26
(8.I)	صور المجهرية (SEM) لأغشية ZnO الرقيقة النقية والمطعمة بـNa أعدت في درجات حرارة مختلفة (400,450,500°C)	27
	الفصل الثاني	
(1.II)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة	36
(2.II)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام	36
(3.II)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة	37
(4.II)	أنماط نمو طبقة رقيقة	37
(5.II)	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ	39
(6.II)	رسم يوضح تقنية الرش المهبطي	39
(7.II)	رسم يوضح تقنية الاقتلاع بالليزر	40
(8.II)	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيذ (D.C. Sputtering)	40
(9.II)	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD)	41
(10.II)	رسم تخطيطي لطريقة الترسيب بواسطة الغمس و دوران الركيزة	42
(11.II)	مخطط وصفي لمنظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري	43
(12.II)	رسم تخطيطي يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ	45
(13.II)	رسم تخطيطي يوضح المستويات البلورية	46
(14.II)	رسم تخطيطي لقانون براغ يوضح المسافة بين مستويين	46
(15.II)	مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية	47
(16.II)	طريقة تحديد عرض منتصف القمة	48
(17.II)	رسم تخطيطي يوضح مكونات المجهر الإلكتروني الماسح	50
(18.II)	جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS)	51
(19.II)	رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة	51
(20.II)	منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك النقي	53
(21.II)	رسم تخطيطي يوضح امتصاص الأشعة تحت الحمراء	54
(22.II)	رسم تخطيطي لأحد نماذج مطياف IR الحديثة	55

الفصل الثالث

(1.III)	التركيب التجريبي لمنظومة الترسيب بالرش الكيميائي الحراري	60
(2.III)	صورة مقربة لمكونات جهاز الرش	61
(3.III)	القواعد الزجاجية المستعملة	62
(4.III)	خطوات تحضير المحلول	63
(5.III)	مادة أسيتات الزنك المستعملة	63
(6.III)	منحنى أطياف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة الطول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة	65
(7.III)	منحنى أطياف الإمتصاصية لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة الطول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة	66
(8.III)	منحنى تغيرات معامل الإمتصاص لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة طاقة الفوتون عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة	67
(9.III)	منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة طاقة الفوتون عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة	68
(10.III)	منحنى تغيرات $(\ln \alpha)$ لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة طاقة الفوتون عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة	69
(11.III)	منحنى تغيرات معامل الخمود لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة طاقة الفوتون عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة	70
(12.III)	منحنى تغيرات معامل الإنكسار لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة الطول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة	71
(13.III)	منحنى تغيرات التوصيلية البصرية لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة طاقة الفوتون عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة	72
(14.III)	منحنى تغيرات ثابت العزل الكهربائي الحقيقي لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة الطول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة	73
(15.III)	منحنى تغيرات ثابت العزل الكهربائي الخيالي لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة الطول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة	74

فهرس الجداول

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
	الفصل الأول	
(1-I)	بعض أكاسيد المعادن	8
(2-I)	يبين الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	9
(3-I)	بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة	19
(4-I)	معامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	20
(5-I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك	26
(6-I)	بعض الخصائص الكهربائية ل ZnO	28
(7-I)	بعض الخصائص الضوئية ل ZnO	29
	الفصل الثالث	
(1.III)	قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد الزنك المحضرة	68
(2.III)	قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك المحضرة	70

قائمة الرموز والمصطلحات

الحروف اللاتينية

F_{TC}	معامل الجودة (Ω^{-1})
T	النفاذية (%)
R_S	المقاومة السطحية (Ω)
d	سمك الطبقة (nm)
c'	معامل التصحيح (يساوي 4.532)
ν	فرق الجهد (v)
i	شدة التيار(A)
q	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (C)
N	كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})
m^*	الكتلة الفعالة للإلكترون (Kg)
l	المسار المتوسط الحر بين تصادمين (m)
V_f	سرعة فيرمي للإلكترون (m/s)
I_T	شدة الشعاع النافذ (A)
I_0	شدة الشعاع الساقط (A)
R	الانعكاسية (%)
I_R	شدة الشعاع المنعكس (A)
n	معامل الانكسار
K	معامل الخمود
A	الامتصاصية(%)
I_A	شدة الشعاع الممتص (A)
h	ثابت بلانك(j.s)
c	سرعة الضوء في الفراغ (3.10^8 m/s)
N_e	تركيز الإلكترونات الحرة (cm^{-3})
E_g	الفاصل الطاقي(eV)
E_{g0}	الفاصل الطاقي الأساسي للمادة (eV)
E_p	طاقة فونون
ΔE_g	مقدار انزياح الفاصل الطاقي (eV)
$\overrightarrow{k_i}$	متجه الموجة الابتدائي للإلكترون في حزمة التكافؤ (cm^{-1})
$\overrightarrow{k_f}$	متجه الموجة النهائي للإلكترون في حزمة التوصيل (cm^{-1})
E_F	طاقة مستوى فيرمي (eV)

E_V طاقة مستوى التكافؤ (eV)
E_C طاقة مستوى التوصيل (eV)
A ثابت الشبكة (Å)
c'' ثابت الشبكة (Å)
d_{hkl} المسافة بين المستويات البلورية (Å)
D القد الحبيبي (nm)
E_u طاقة أورباخ (eV)
Tc عامل التشكيل
ΔW الفرق في وزن القاعدة قبل وبعد الرش (g)
M الكتلة المولية (g/mol)
C التركيز المولي (mol/L)
V الحجم (L)

الرموز اليونانية

ρ المقاومة الكهربائية للمادة (Ω.cm)
μ الحركية الكهربائية ($cm^2/V.s$)
τ زمن الاسترخاء بين التصادمين للإلكترون (s)
α معامل الامتصاص (cm^{-1})
σ االناقلية الكهربائية ($\Omega^{-1}. cm^{-1}$)
λ الطول الموجي للأشعة الساقطة (cm)
λ_g طول موجة امتصاص الفاصل الطاقي (nm)
λ_p طول موجة امتصاص بلازما الإلكترونات الحرة (nm)
λ_0 الطول الموجي الذي يوافق القيمة الدنيا للإنعكاس (nm)
ε_r السماحية الكهربائية النسبية
ε_0 سماحية الفراغ
ε_∞ سماحية عند الترددات العالية جدا
ε_1 الجزءالحقيقي لثابت العزل الكهربائي
ε_2 الجزءالخيالي لثابت العزل الكهربائي
ρ الكتلة الحجمية ($g.cm^{-3}$)
υ تواتر موجة الضوء (s^{-1})
υ_p تواتر اهتزاز بلازما الإلكترونات (s^{-1})
$h\upsilon$ الطاقة الضوئية (eV)
θ زاوية براغ (°)
β قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة قيمة (FWHM) (rad)
δ كثافة الإنخلاعات (cm^{-2})
ε الانفعال المتوسط

الاختصارات

TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة
BV	عصابة التكافؤ
BC	عصابة النقل
PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة
PACVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما
LPCVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض
UHVCVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ
CSP	الترسيب بالرش الكيميائي الحراري
UV-Vis	الأشعة المرئية- فوق البنفسجية
JCPDS	البطاقة الدولية للقياسات
XRD	انعراج الأشعة السينية
hkl	قرائن ميلر للمستويات
IR	الأشعة تحت الحمراء
SEM	المجهر الإلكتروني الماسح
FWHM	قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة

المصطلحات

English	**العربية**
Transmittance	النفاذية
Absorbance	الامتصاصية
Absorption Coefficient	معامل الإمتصاص
Reflectance	الانعكاسية
Refractive	معامل الإنكسار
Extinction Coefficient	معامل الخمود
Crystalline	متبلور
Transparent ConductingOxides	الأكاسيد الناقلة الشفافة
Density	الكثافة
Dielectric Constant	ثابت العزل
Diract Electronic Transitions	الانتقالات الإكترونية المباشرة
Doping	التطعيم
Electrical Conductivity	الناقلية الكهربائية

Electrical Mobility	الحركية الكهربائية
Electrical properties	الخصائص الكهربائية
Energy gap	الفاصل الطاقي
Electronic Transitions	الانتقالات الإلكترونية
Films	أغشية
Indirect Transitions	الفاصل الطاقي الغير مباشر
Interplanner Spacing	المسافة بين المستويات البلورية
Lattice Constants	ثابت الشبكة
Near Infraredregion	تحت الحمراء القريبة
Zinc oxide	أكسيد الزنك
Joint Committe of Powder Diffraction Standards	البطاقة الدولية للقياسات
Optical properties	الخصائص الضوئية
Peaks	قمة
Polycrystalline	متعدد التبلور
Pure	نقي
Resistance	المقاومة
Resistivity	المقاومية
Optical Conductivity	التوصيلية البصرية
Semiconductors	أنصاف نواقل
Spray Pyrolysis Technique	تقنية الرش بالإنحلال الحراري
Sprayer Nozzle	أنبوب الرش
Structural properties	الخصائص البنيوية
Average grain size	معدل القد الحبيبي
Wavelength	الطول الموجي
X-rays	الأشعة السينية
Diffraction	إنعراج
Visible Region	المجال المرئي
Thin Film Deposition	ترسيب الأغشية الرقيقة
Time of Sprayer	مدة الرش
Thickness	السمك
Thin	رقيق
Dislocations Density	كثافة الإنخلاعات
Texture Coefficient	عامل التشكيل

المقدمة العامة

المقدمة العامة

لقد أنصب اهتمام الباحثين في بداية القرن التاسع عشر على دراسة أشباه الموصلات وذلك لما تمتلكه من مميزات جيدة مثل تغير ناقليتها بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي. وبسبب هذه الخواص كان للمواد الشبه الموصلة أهمية بالغة في التطبيقات التكنولوجية [1]، تعد فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعاً قائماً بحد ذاته، إذ يتعامل هذا الفرع مع نبائط دقيقة (Micro Devices) تتصف جميعها بأنها ذات سمك صغير جداً قد لا يتعدى 1µm ، إذ أن تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي يتعذر دراستها وهي في حالتها الحجمية [2]. يستعمل مصطلح الغشاء الرقيق (Thin film) لوصف طبقة أوعدة طبقات من ذرات مادة معينة لا يتعدى سمكها مايكرونا واحدا، وترسب الأغشية على مواد صلبة تعرف بالقواعد (Substrate) والتي تعتمد على طبيعة الدراسة ومن هذه المواد الزجاج، الكوارتز، السليكون، الألمنيوم [3].

للأغشية الرقيقة أهمية صناعية وتكنولوجية فهي تدخل في أكثر التطبيقات الإلكترونية، إذ تم استخدامها في نبائط الذاكرة المغناطيسية وفي الدوائر المتكاملة وكذلك في دوائر الفتح والغلق وفي صناعة الترانزستورات والكواشف الضوئية والخلايا الشمسية، بالإضافة إلى هذه التطبيقات المتعددة فقد استخدمت الأغشية الرقيقة في التطبيقات البصرية كما في عملية التصوير الفوتوغرافي، وفي تصنيع المرايا الاعتيادية والحرارية [2] .

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الأغشية الرقيقة، حيث جذبت هذه الأخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية وبحثية نذكر منها مجال الإلكترونيات، الإلكترونيات البصرية، مجال البطاريات، الكواشف والمحفزات الضوئية [4]، حيث عرف علم الأكاسيد الناقلة الشفافة إنطلاقته منذ سنة 1907 م من قبل العالم (Badeker) الذي عمل على أول غشاء من معدن الكادميوم [5]. ومن أهم الخصائص المميزة لـ (TCO): الناقلية الكهربائية والشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء [6]، وهي عبارة عن أشباه نواقل مركبة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه نواقل أكسيدية مثل (ZnO, NiO, SnO_2, In_2O_3) حيث كانت معظم استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة في شكل أغشية رقيقة محضرة بطرق مختلفة [7]. حيث أن أغشية هذه الأكاسيد تمتلك نفاذية بصرية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء ولها توصيلية كهربائية من النوع السالب (n-type) وهي تمتلك فجوة طاقة بصرية واسعة [8].

إن التوسعات الكبيرة في أستخدامات (TCO) كأغشية رقيقة على اختلاف أنواع المواد ومواصفاتها أوجدت الحاجة الماسة إلى ظهور تقنيات تحضير تلائم خصائص تلك الأغشية ومجالات تطبيقاتها، لذا شهدت تقنيات التحضير تطورات كبيرة هي الأخرى فاستحدثت العديد من الطرائق التي لم تكن معهودة منذ زمن قريب [9]، ومع زيادة التقدم العلمي والتكنولوجي تطورت طرق تحضير الأغشية الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، وقد تعددت طرق تحضيرالأغشية وأصبح لكل طريقة خصوصيتها لتؤدي الغرض الذي أنشأت من أجله، ويتم تحضير الأغشية الرقيقة بالطرق الكيميائية والفيزيائية [3]، ومن بين أهم هذه الطرق طريقة الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري التي سيتم عرضها في هذا العمل، حيث أن الأغشية المحضرة بهذه الطريقة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة وتمتاز بمواصفات فيزيائية وكيميائية جيدة [10].

يعتبر غشاء أكسيد الزنك مادة شبه موصلة من مجموعة أكاسيد التوصيل الشفافة (TCO) التي تمتاز بنفاذية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية في المنطقة تحت الحمراء، بالإضافة إلى امتلاكها توصيلية كهربائية جيدة من النوع السالب (n-type)، تركيبه في الغالب سداسي ويمتلك فجوة طاقة كبيرة نسبيا مباشرة تتراوح بين (2.8-3.4eV) بالاضافة إلى امتلاكه لطاقة ربط اكسيتون (الكترون-فجوة) كبيرة بحدود (60 meV) [12]، حيث استعمل أكسيد الزنك في صناعة الخلايا الشمسية ومتحسسات الغاز فضلا عن استخدامه في تطبيقات الأجهزة الكهرواجهادية، المرايا الحرارية، المقاومات المتغيرة، خطوط المايكروف وأجهزة تحسس الغازات[13].

من خلال هذا العمل سيعمل على ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقي والمحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بدرجات الحرارة (325, 350, 375, 400 °C)، حيث سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير درجة الحرارة على الخصائص البنيوية، الكهربائية والبصرية لأغشية (ZnO) النقي.

سيتم بسط هذا العمل في فصول ثلاث نعرضها في مايلي:

- الفصل الأول :

سنعرض فيه دراسة نظرية لأهم المعلومات والمفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وأبرز ما تتميز به هذه المواد من خصائص كهربائية التي تشمل (عرض الفاصل الطاقي، المقاومة السطحية، الناقلية الكهربائية...) ثم معرفة الخصائص الضوئية لها التي تتمثل في (النفاذية، الإمتصاصية والإنعكاسية ومعامل الإمتصاص، معامل الخمود،...)، كما تم التطرق إلى معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة وأهم تطبيقاتها في مجال الصناعة العلمية، كذلك سنخصص دراسة لأكسيد الزنك (ZnO) وخواصه الفيزيائية، الكيميائية، البصرية (الضوئية) والبنيوية وفي الأخيرسنتطرق إلى أهم تطبيقاته.

- الفصل الثاني :

سنقدم فيه تعريفا عاما للأغشية الرقيقة ومبدأ ترسيبها و آلية نموها و أهم طرق الترسيب الفيزيائية والكيميائية للأغشية الرقيقة، كما سيتم التطرق فيه إلى شرح موجز لبعض طرق و أجهزة المعاينة و التوصيف المستعملة في تعيين خصائص الأغشية الرقيقة كطيف انعراج الأشعة السينية (XRD) وطيف نفاذية الأشعة الفوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS spectroscopy)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

- الفصل الثالث :

فيه سنعرض أهم النتائج التجريبية المحصل عليها والتي تخص الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الزنك النقية بهدف معرفة مدى تأثير درجة حرارة قاعدة الترسيب المختلفة على هذه الأغشية.

مراجع المقدمة العامة

مراجع باللغة العربية:

[1] غ.جليل عبد السادة، س.عزارة حسين، تأثيرالتشويب بالنحاس Cu على الخواص البصرية لأغشية فرايت الزنك $ZnFe_2O_4$ ،مجلة جامعة بابل ،مجلة جامعة كربلاء العلمية، المجلد16،العدد.1، 2018.

[2] ك. مصطفى كاظم، الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :V)، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق،2012.

[3] ن.محمد علي الكرخي ، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق،2012.

[4] م. عدائكة،دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل(NiO) المطعمة بالكوبالت(Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019.

[8] ن. فاضل حبوبي، ص. أنور سلمان، ك. مصطفى كاظم، تأثير التشويب بالفناديوم على المعلمات التركيبية وبعض الخواص البصرية لأغشية أوكسيد الخارصين المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري، مجلة كلية التربية الأساسية، العدد 77، جامعة ديالى، العراق، 2013.

[9] م.بان خالد محمد، دراسة بعض الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية (ZnO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة كلية التربية الأساسية، العدد 76، جامعة التكنولوجية، العراق، 2012.

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

[12] إ.أكرم عباس،ن.فاضل حبوبي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :Bi) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة كلية التربية ، جامعة المستنصرية، العدد 1،العراق،2015.

مراجع باللغة الأجنبية:

[5] K. Badeker, Ann Phys. (Leipzig)22 (1907) p. 749.

[6] O. Caporaletti, Electrical and optical properties of sputtering ZnO thin films solar energy material, Vol. 7, 1982, p. 65.

[7] R. Barnum, Biotevhnology, An introduction, 2nd Edition, Thomson Brooks, 10, Davis drive, Belmont CA 94002, USA, 2005.

[13] M.D.Olvera, H.Gomez, A.Maldonald, Doping vacuum Annealing and thickness effect on the physical properties of zinc oxide films deposited by spray pyrolysis,Solar Energy Materials and Solar celles 91(2007) 1449.

الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

I. الفصل الأول:عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

1.I. مقدمة:

تعد اليوم دراسة المواد المسربة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي، ويستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكروناً واحداً [1] .

إن أحد أهم أشباه الموصلات هي ما يسمى بأكاسيد التوصيل الشفافة (TCO) وهي مختصر لمصطلح Transparent Conductive Oxides والتي هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين أي أنها أشباه موصلات أوكسيدية مثل:ZnO,In_2O_3 , SnO_2. حيث تتميز هذه المواد بارتفاع توصيليتها ونفاذيتها البصرية، فيمتد طيف النفاذية فيها ما بين (400-1500nm) وتكون حزمة التوصيل فيها مليئة بالإلكترونات بالرغم من كبر فجوة الطاقة الممنوعة وذلك بسبب الشواغر الأكسيجينية الناتجة عن عدم التوافق الجزيئي [2] . وهي مواد تستعمل في الكثير من التطبيقات الإلكترونية (كشاشات النوافذ المسطحة، الترانزستورات) والبصرية (الخلايا الشمسية). وهذه المواد تحضر على شكل شرائح رقيقة بسمك النانومتر بتقنيات متعددة مثل تقنية الرش الكيميائي الحراري التي تعد من أسهل وابسط الطرق [3] . يعتبر أكسيد الزنك أحد أكاسيد التوصيل الشفافة ذات الاستخدامات الواسعة وهو مادة غير سامة قليل الذوبان بالماء وذات نفاذية عالية للضوء المرئي وانعكاسية في المنطقة تحت الحمراء وامتلاكه توصيلية كهربائية جيدة من النوع السالب (n-type) فضلا عن أنه متوفر في الطبيعة وذو استقراريه كيميائية عالية [2].

إن الهدف الرئيسي من هذا الفصل هو دراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة وأبرز تطبيقاتها وأهم خصائصها الكهربائية والضوئية ومن بينها أكسيد الزنك الذي سيكون محل الدراسة.

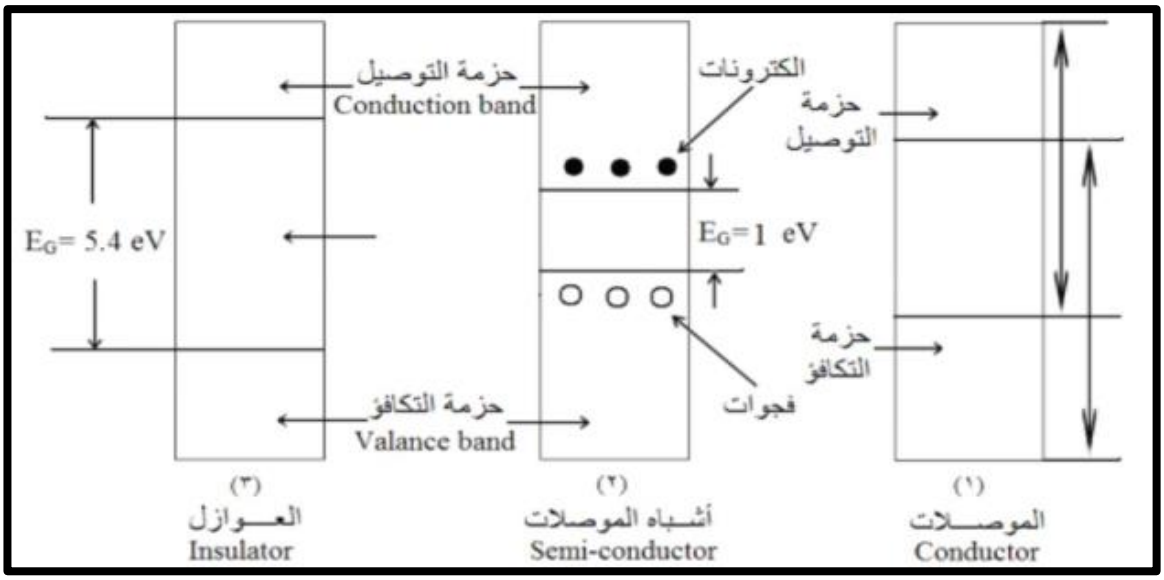
2.I. لمحة تاريخية:

تم اكتشاف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) في عام (1907) على يد العالم (Karl Baedeker)، وذلك باكتشافه أكسيد الكادميوم (CdO) في شكل أغشية رقيقة، الذي اعتبره أكسيد ناقل شفاف ذو فاصل طاقي ضعيف وشفافية للضوء ضعيفة أيضا، ولم يحضى باستعماله في التطبيقات العملية. وأول استعمال للأكاسيد الناقلة الشفافة كان بعد اكتشاف أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير(ITO أوIn_2O_3:Sn) وذلك في عام (1954) من طرف (G.Rupprecht) ، وفي عام (1960) ظهرت المركبات الثنائية مثل (ZnO, SnO_2, In_2O_3) واكتشف أنها أكاسيد ناقلة شفافة جيدة. وبعد عام (1980) ظهرت المركبات الثلاثية مثل ($CdIn_2O_4,Cd_2,SnO_4$) وأيضا متعددة المركبات، وفي أغلب مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة كانت جلها أنصاف نواقل من نوع n . أما النوع p لوحظ عام (1993) من طرف الباحث (H.sato) مع معاونيه المتمثل في أكسيد النيكل الذي تكون فيه حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات. ومنذ عام (1995) حضت (TCO) باهتمام كبير من طرف الباحثين بدراستها على شكل شرائح رقيقة، في السنوات الأخيرة تزايد نشر المقالات العلمية بنسبة كبير حول هذا الموضوع [4].

3.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تصنف المواد في الطبيعة بالاعتماد على مقدار فجوة الطاقة إلى ثلاث أنواع (الموصلات، العوازل، أشباه الموصلات) [5]. انظر الشكل (1.I)

- **الموصلات:** تكون حزمة التكافؤ متداخلة مع حزمة التوصيل وبالتالي لا توجد فجوة طاقة في المواد الموصلة يعني أن أي إلكترون التكافؤ سوف يكون حرا في التجوال.
- **العوازل:** تكون حزمة التكافؤ مفصولة عن حزمة التوصيل بفجوة طاقية كبيرة تصل قيمتها حوالي 5ev وبالتالي فإن الإلكترونات في حزمة التكافؤ لا يمكنها الانتقال إلى حزمة التوصيل إلا عند استلامها الطاقة الكافية المساوية لفجوة الطاقة.
- **أشباه الموصلات:** لا يختلف مخطط الطاقة لأشباه الموصلات عن نظيره في العوازل إلا في سعة فجوة الطاقة التي تكون أقل بكثير من قيمة فجوة الطاقة في المواد العازلة، وتتميز هذه المواد بكونها عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق بحيث تكون حزمة التوصيل فارغة أي لا توجد طاقة كافية عند أي إلكترون لكي ينتقل إلى حزمة التوصيل، وتكون موصلة عند درجات الحرارة العالية من جهة أخرى عند درجة حرارة الغرفة ($T=27°$) يكتسب عدد من الإلكترونات الطاقة الكافية لكي ينتقل إلى حزمة التوصيل، إلا أن التيار الناتج يكون صغيرا بحيث لا يمكن الاستفادة منه في معظم التطبيقات، وعند هذه الدرجة لا تكون المادة شبه الموصلة عازلا جيدا كما لا تكون موصلا جيدا ولهذا تدعى شبه موصل.



الشكل (1.I): يوضح موضع الحزم الثلاثة للطاقة في كل من الموصلات وأشباه الموصلات والعوازل [6].

من بين المواد الشبه موصلة توجد مجموعة مميزة لها فجوة واسعة تساوي أو تفوق 3ev وهي شفافة بصريا في المجال المرئي ($400<\lambda<800$) بشفافية قد تفوق 80% ولها ناقلية كهربائية قريبة لناقلية المعادن، تدعى بالأكاسيد الموصلة الشفافة [7]، وهي عبارة عن مركبات ثنائية أو ثلاثية مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين أي أنها أشباه موصلات أوكسيجينية ، وعلى الرغم من كبر فجوة طاقتها تكون حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات الحرة بسبب فراغات الأوكسجين الناتجة عن عدم التكافؤ

الكيميائي وهي نوعان: الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع(n) والأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع (p) [5]. والجدول (1.I) يوضح بعض أنواع الأكاسيد الشفافة.

الجدول (1.I): بعض أكاسيد المعادن [3].

TCO (نوع p)	TCO (نوع n)
NiO	SnO_2
PdO	Ta_2O_5
La_2O_3	In_2O_3
TeO_2	TiO_2
Ag_2O	ZnO
$BaTiO_3$	WO_3

4.I. أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

للأكاسيد الناقلة الشفافة مميزات عديدة جعلت لها أهمية بالغة في التطبيقات العلمية، نذكر منها:

- ✓ حساسيتها الشديدة عند احتوائها على شوائب أو إحداث بعض العيوب فيها، إن مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الآخر[8].
- ✓ مقاومتها ذات معامل حراري سالب(Negative Thermal Coefficient) مما يؤدي إلى زيادة توصيليته الكهربائية بزيادة درجة الحرارة، وتعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن المواد الموصلة [8].
- ✓ يظهر حساسية للضوء عند تعرضها له، وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغير في مقاومتها [8].
- ✓ الشفافية العالية في الأطوال الموجية (400-800 nm) [9].

5.I. الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية وضوئية مهمة وهذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها والاستفادة منها، وذلك لشفافيتها العالية للضوء والناقلية الكهربائية الجيدة وتقنية الترسيب المتبعة [9].

1.5.I. الخصائص الكهربائية:

تمت دراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة منذ 1970م بحيث تصنف هذه الأكاسيد على حسب خواصها الكهربائية ونبين فيما يلي أبرز هذه الخصائص [3].

1.1.5.I. عرض الشريط الممنوع ل TCO:

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بشريط ممنوع عريض تتغير من (3.01-4.6eV)، يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها:

نوع مركبات المحلول، طريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب. الجدول (2.I) يوضح بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة مرفقة بقيمة الفجوة [6].

الجدول (2.I): يبين الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [10].

TCO	الفاصل الطاقي (eV)
SnO_2	4.2-3.6
ZnO	3.3-3.2
ITO	4.2
ZTO	أكبر من 3
TiO_2	3.2-3
NiO	4-3.6

2.1.5.I. المقاومة السطحية (R_S):

بما أن الأكاسيد الشفافة الناقلة تستخدم على شكل طبقات رقيقة إذن يتم تعريف أحد خواصها الكهربائية المهمة وهي المقاومة السطحية وهي عبارة عن النسبة بين المقاومية الكهربائية للمادة وسمك الطبقة [5]. فالمقاومية تعبر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها [11]. فالمواد التي لديها مقاومية منخفضة هي نواقل جيدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومية العالية عوازل جيدة [8].

ويرمز للمقاومية بـ (R_S) ووحدتها هي **(Ω)** ويعبر عنها بالعلاقة التالية (1.I) [5]:

$$\mathbf{R_S = \frac{\rho}{d}} \qquad (1.I)$$

حيث:

ρ : المقاومية الكهربائية للمادة بـ (Ω.cm)

d : سمك الطبقة بـ **(nm)**

كما تعرف بالعلاقة التالية (2.I) [10]:

$$\mathbf{R_S = c.\left(\frac{\nu}{i}\right)} \qquad (2.I)$$

حيث:

c : معامل التصحيح ويساوي 4.532

ν : فرق الجهد.

i : شدة التيار.

I.3.1.5. الناقلية الكهربائية (σ):

تتميز أشباه الموصلات بفاصل طاقي كبير كما أنها تتميز بناقلية كهربائية يرمز لها ب σ ويعبر عنها بوحدة $(\Omega.cm)^{-1}$ وهي من أهم هذه الخصائص الكهربائية، وتعرف على أنها جداء كثافة حاملات الشحنة N_V بوحدة (cm^{-3}) والتي تقاس بفعل جول [10]. وهي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله ويعبر عن بالعلاقة التالية (3.I) [11] :

$$\sigma = qn\mu = \frac{1}{\rho} \qquad (3.I)$$

حيث:

q : الشحنة الكهربائية بـ (C).

n : كثافة حاملات الشحنة بـ (cm^{-3}).

μ : حركية حاملات الشحنة بـ $(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$.

I.4.1.5. الحركية الكهربائية (μ):

تعتبر حركية حاملات الشحنة من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية، و تعد من بين العوامل التي تساعد في تحسين الخصائص الكهربائية للأكا سيد الشفافة الناقلة، بحيث ترتبط حركية حاملات الشحنة بشكل أساسي على انتشارها في الشبكة البلورية للمادة، في الواقع الزيادة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم بالتالي تنقص الناقلية و يرمز لها بالرمز ووحدتها $(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$ [12].
تعطى عبارة الحركية بالعلاقة التالية (4.I) [5]:

$$\mu = \frac{q.\tau}{m^*} = \frac{q.l}{m^*.V_f} \qquad (4.I)$$

حيث:

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون بـ (C)

τ : زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون) بـ (s)

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون بـ (Kg)

V_f : سرعة فيرمي للإلكترون بـ (m/s)

l : المسار المتوسط الحر بين تصادمين بـ (m)

I.2.5. الخصائص الضوئية:

تعتمد دراسة الخصائص البصرية للشرائح على مجموعة من الوسائط المهمة التي من خلالها ندرس تغيرات أطياف هذه الوسائط بدلالة الطول الموجي، حيث تعد هذه الخصائص ذات أهمية في عديد المجالات الصناعية والمختبرية، وتتجسد الخصائص البصرية للمواد في ثلاث ظواهر أساسية هي: النفاذية، الانعكاسية والامتصاصية وباستغلال هذه الأخيرة نتحصل على المزيد من الخواص البصرية (معامل الامتصاص، معامل الانكسار ومعامل الخمود) [3].

I.2.5.1. النفاذية (T):

النفاذية هي النسبة بين شدة الضوء النافذ I_T وشدة الضوء الساقط I_0 ويرمز للنفاذية بالرمز T . وتعطى بالعلاقة التالية (5.I) [10]:

$$\mathbf{T}(\%) = \frac{\mathbf{I_T}}{\mathbf{I_0}} \cdot \mathbf{100} \qquad (5.I)$$

حيث:

I_T : هي شدة الشعاع النافذ وحدتها الأمبير (A)

I_0 : هي شدة الشعاع الساقط بـ (A)

T : هي النفاذية ويعبر عنها بـ (%)

والنفاذية T تعتمد على عوامل عدة منها سمك الشريحة ودرجة الحرارة والتطعيم.

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيمياوي والبلوري للمادة، ويعتمد طيف النفاذية كذلك على عامل السمك إذ يلعب دورا كبيرا وفعالا فبزيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء، ويرجع سبب ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الإمتصاص البصري وبذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء، هناك عامل آخر مهم وهو وجود العيوب السطحية وخشونة السطح فإنهما يعملان على زيادة تشتت الإشعاع الساقط وبالتالي نقصان نفاذية الأغشية المحضرة [5].

I.2.5.2. الإنعكاسية (R) :

تعرف الانعكاسية R بأنها النسبة بين شدة الضوء المنعكس I_R أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما ، و شدة الضوء الساقط I_0. وتعطى بالعلاقة التالية (6.I) [10]:

$$\mathbf{R}(\%) = \frac{\mathbf{I_R}}{\mathbf{I_0}} \cdot \mathbf{100} \qquad (6.I)$$

حيث:

I_R : شدة الشعاع المنعكس بـ (A)

R : الانعكاسية ويعبر عنها بـ (%)

بالنسبة للشعاع الساقط عموديا على السطح فإن تأثير الانعكاس على شدة الشعاع المنعكس يعطى بالعلاقة (7.I)

$$\mathbf{R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2}} \qquad (7.I)$$

حيث:

n : معامل الانكسار

k : معامل الخمود

وعند $K = 0$ فإن :

$$\mathbf{R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}} \qquad (8.I)$$

3.2.5.I. الإمتصاصية (A) :

الامتصاصية A للمادة هي النسبة بين شدة الضوء الممتصة I_A وشدة الضوء الساقط I_0 وتعطي بالعلاقة التالية (9.I) [10]:

$$\mathbf{A(\%) = \frac{I_A}{I_0} \cdot 100} \qquad (9.I)$$

حيث:

I_A : شدة الشعاع الممتص بـ (A)

A : الامتصاصية ويعبر عنها بـ (%)

وبما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب العلاقة (10.I):

$$\mathbf{I_T + I_R + I_A = I_0} \qquad (10.I)$$

و

$$\mathbf{T + R + A = 1} \qquad (11.I)$$

I.4.2.5. معامل الإمتصاص (α):

ويرمز له بالرمز α ومن أجل تحديده نستخدم علاقة (Ber- Lumber) التي تربط بين تدفق الضوء النافذ ومعامل الامتصاص وتعطى بالعلاقة (I.12) [13]:

$$\boldsymbol{\alpha(cm^{-1}) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right)} \qquad (I.12)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص يقدر بـ (cm^{-1})

T : النفاذية ويعبر عنها بـ (%)

d : السمك بـ (cm)

I.5.2.5. معامل الخمود(k):

يعبر هذا المعامل عن كمية الطاقة التي تمتصها إلكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقطة عليها ويرتبط بمعامل الامتصاص α، يعطى بالعلاقة (I.13) [14]:

$$\boldsymbol{k = \frac{\alpha.\lambda}{4\pi}} \qquad (I.13)$$

حيث:

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة.

يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد (n^*) (Complex Refractive Index) وفق العلاقة (I.14):

$$\boldsymbol{n^* = n - ik} \qquad (I.14)$$

حيث:

n : الجزء الحقيقي.

K : الجزء الخيالي.

I.6.2.5. معامل الانكسار (n):

يعرف معامل الإنكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في الوسط (v) وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (n^*)، ويمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة الآتية (I.15) [1]:

$$\mathbf{n = \frac{c}{v} = \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (K^2+1)\right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R}} \qquad (15.I)$$

حيث:

k : معامل الخمود.

R : الانعكاسية.

للحصول على العلاقة التي تربط معامل الانكسار والطول الموجي يمكن تطبيق علاقتي (Cauchy) و(Sellmeier)، ويمكن من خلالها حساب قيمة معامل الانكسار السكوني باستعمال المعادلتين الآتيتين:

1- نموذج (Cauchy) : توصف علاقة التفريق (Dispersion Relation) حسب هذا النموذج بالمعادلة الآتية (16.I):

$$\mathbf{n = a + \frac{b}{\lambda^2}} \qquad (16.I)$$

حيث:

a , b : ثوابت.

n : معامل الانكسار.

λ : الطول الموجي.

2- نموذج (Sellmeier) : و توصف علاقة التفريق في هذا النموذج بالمعادلة الآتية (17.I) :

$$\mathbf{n^2 = 1 + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C}} \qquad (17.I)$$

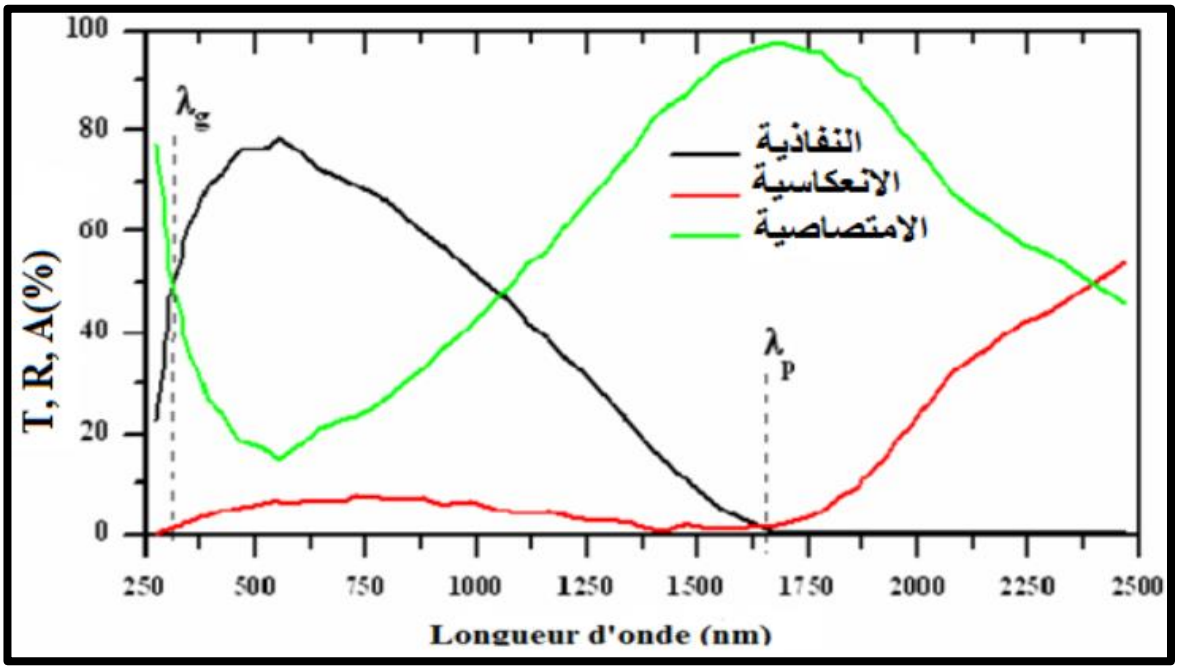
حيث:

B, C : ثوابت.

يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها إذ يتغير تبعا لتغير القد الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري نفسه للمادة [15].

إن قياس النفاذية والانعكاسية والسمك للأكاسيد الناقلة الشفافة يسمح باستنتاج كل من معامل الإخماد (K) ومعامل الانكسار(n) والفاصل الطاقي (E_g).

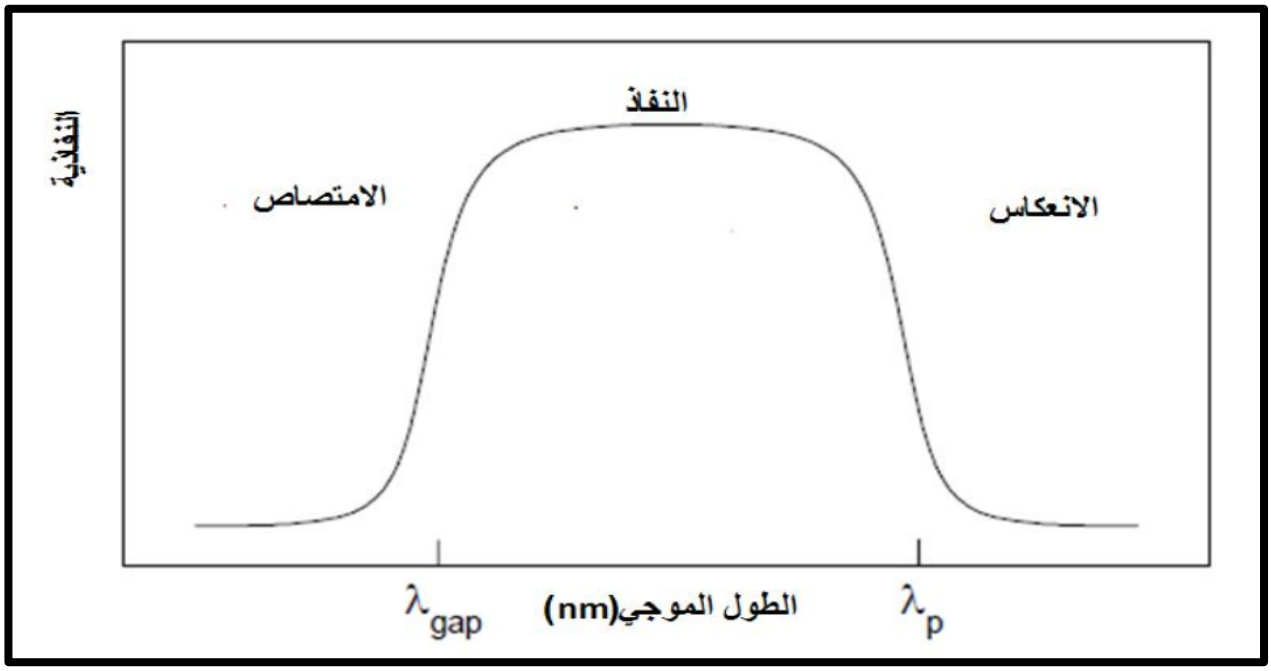
والشكل (2.I) يبين طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأحد الأكاسيد الناقلة الشفافة، من أعمال (E. Elangovan) ومساعديه [16].



الشكل(2.I): طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف [16].

يبين المنحنى أن طيفي الانعكاس والنفاذ لأكسيد ناقل شفاف محصور بين طولي الموجة λ_g وλ_p، يمكن تسمية المجال [λ_g - λ_p] بالنافذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة [18.17].

يمثل الشكل (3.I) تعلق طيف النفاذية للمواد (TCO) بكل من λ_g ،λ_p التي تمثل امتصاص الفاصل الطاقي وامتصاص بلازما الإلكترونات الحرة على التوالي.



الشكل(3.I): طيف المواد (TCO) (النفاذية، الامتصاص، الانعكاس) [10].

في المجال الطيفي أين $\lambda < \lambda_{gap}$ الذي يمثل نطاق الأشعة الفوق البنفسجية وتكون عندها طاقة الفوتون اكبر أو تساوي من الفاصل الطاقي حيث تمتص الالكترونات المتواجدة في عصابة التكافؤ هذه الطاقة لتنتقل إلى عصابة النقل [10].

يتغير الفاصل الطاقي للأكاسيد الناقلة الشفافة من (3.6-4.3 eV) ويتوافق هذا الفاصل الطاقي مع أطوال موجات الفوتونات التي تتراوح ما بين 300 nm إلى 400 nm نطاق (UV). حيث تستغل الطاقة الناجمة عن هذه الفوتونات لانتقال الالكترونات من (BV) إلى (BC) كما يمكن في هذا النطاق الموجي تقدير الفاصل الطاقي وذلك باستخدام التمثيل البياني للعلاقة التالية (18.I)[10] :

$$\boldsymbol{\alpha^2 \propto (h\upsilon - E_g)} \qquad (18.I)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص.

υ : تواتر موجة الضوء.

h : ثابت بلانك.

E_g : الفاصل الطاقي.

وفي المجال الطيفي أين $\lambda_p < \lambda < \lambda_{gap}$ يكون الأكسيد الناقل شفاف في جميع أنحاء هذا النطاق والذي يشمل أطوال الموجات المرئية والقريبة من تحت الحمراء حيث يعمل الأكسيد الشفاف الناقل في هذه الحالة كطبقة موصلة مضادة للانعكاس [10] .

وفي أطوال الموجات أين $\lambda > \lambda_p$ يكون في نطاق الأشعة تحت الحمراء حيث تنقص نفاذية الأكسيد الناقل الشفاف بالمقابل يزيد امتصاصه للضوء ضمن هذا النطاق . ويمكن تفسير انخفاض النفاذية عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة. في هذا النموذج يتم التعامل مع الالكترونات الحرة كبلازما تهتز بتواتر υ_p يتعلق بطول الموجة λ_p والذي يعطى بالعلاقة التالية (19.I)[10] :

$$\boldsymbol{\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}}} \qquad (19.I)$$

حيث:

ε : السماحية الكهربائية النسبية.

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

إن الالكترونات الحرة من قبل طبقة الأكسيد الناقل الشفاف تزيد من قيمة الامتصاص عند طول الموجي λ_p. حيث تعطى عبارة تواتر البلازما الموضحة في المعادلة (20.I) والذي يتعلق بتركيز

الالكترونات الحرة N_e ، السماحية الكهربائية للمادة ε_1 والسماحية في الفراغ ε_0 وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترون m^* كالتالي [10] :

$$\upsilon_p = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{N_e q^2}{m^* \varepsilon_0 \varepsilon_1}} \qquad (20.I)$$

وتعطى العلاقة بين الطول الموجي λ_p وتردد البلازما υ_p كالتالي (21.I):

$$\lambda_p = \frac{c}{\upsilon_p} = 2\pi c\sqrt{\frac{m^* \varepsilon_0 \varepsilon_1}{N_e q^2}} \qquad (21.I)$$

ترتبط السماحية الكهربائية بمعامل الانكسار(n) والخمود (K) بواسطة المعادلة التالية (22.I):

$$\varepsilon = (n - ik)^2 \qquad (22.I)$$

وتتغير قيم (n) و(K) وفقا لمدى ضوء الطيف.

- إذا كان $\lambda > \lambda_P$ أو $\upsilon < \upsilon_P$ فان الجزء التخيلي للسماحية ε يصبح كبيرا والجزء الحقيقي يكون سالبا، هذا يعطي معاملا للانكسار(n) أكبر.
- إذا كان $\lambda < \lambda_P$ أو $\upsilon > \upsilon_P$ في هذه الحالة الجزء التخيلي للسماحية ε يؤول إلى الصفر، بالإضافة إلى أن الامتصاص من قبل(TCO) يكون ضعيفا.

ويعطى معامل الانكسار (n) بالعلاقة التالية (23.I):

$$n = \sqrt{\varepsilon_\infty\left(1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2\right)} \qquad (23.I)$$

حيث:

ε_∞ : السماحية عند الترددات العالية جدا.

ω ، ω_p : هما تردد البلازما والقطع من أجل طول موجي معين.

I.7.2.5. ثابت العزل الكهربائي (ε):

يمثل ثابت العزل قابلية المادة على الاستقطاب، اذ يمثل استجابة المادة لترددات مختلفة وبسلوك معقد، وعند الترددات البصرية الممثلة بالموجات الضوئية تكون الاستقطابية الالكترونية هي السائدة فقط على بقية أنواع الاستقطاب الأخرى، وأن درجة الاستقطاب للمادة لا تعتمد على المجال الكهربائي فقط بل تعتمد أيضا على الخصائص الجزيئية للمادة التي تجعل منها مادة عازلة. وعادة يوصف التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط وما ينتج عنه من استقطاب لشحنات ذلك الوسط بثابت العزل المعقد للوسط الذي يعبر عنه بالمعادلة التالية (24.I) [1] :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \qquad (24.I)$$

حيث:

ε : ثابت العزل المعقد.

ε_1 : الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي.

ε_2 : الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي.

ويمكن حساب ثابت العزل بواسطة حساب معامل الانكسار، اذ يرتبط ثابت العزل المعقد بمعامل الانكسار المعقد (n^*) بالعلاقة التالية (25.I) [1]:

$$\boldsymbol{\varepsilon = (n^*)^2} \qquad (25.I)$$

ومن المعادلات (14.I)، (24.I) و(25.I) يمكن أن نستنتج:

$$\boldsymbol{\varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = (n - ik)^2} \qquad (26.I)$$

ومن المعادلة (26.I) يمكن كتابة جزئي ثابت العزل المعقد الحقيقي والخيالي على النحو الآتي:

$$\boldsymbol{\varepsilon_1 = n^2 - k^2} \qquad (27.I)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon_2 = 2nk} \qquad (28.I)$$

8.2.5.I. التوصيلية الضوئية (σ):

تعرف التوصيلية البصرية بأنها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الالكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الموصل وقد تم حساب التوصيلية البصرية في هذه الدراسة باستخدام العلاقة الآتية (29.I):

$$\boldsymbol{\sigma = \frac{\alpha nc}{4\pi}} \qquad (29.I)$$

حيث:

c : تمثل سرعة الضوء في الفراغ.

σ : التوصيلية الضوئية بـ (s^{-1}).

يوضح الجدول (3.I) بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الجدول (3.I): بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة [4].

الخصائص	TCO
المقاومية $\boldsymbol{\rho}$	أكبر من 1.0×10^{-4} Ω.cm
المقاومة السطحية $\mathbf{R_S}$	10 Ω
كثافة حاملات الشحنة $\mathbf{N_V}$	1.0×10^{20} cm^{-3}
معامل الامتصاص $\boldsymbol{\alpha}$	أقل من 1.0×10^{4} cm^{-1}
الفاصل الطاقي $\mathbf{E_g}$	أكبر من 3.1 eV
النفاذية **T**	أكبر من 90%
الحركية $\boldsymbol{\mu}$	50 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$

6.I. معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة:

بالنسبة لكل تطبيق يكون الأكسيد الناقل الأكثر ملائمة هو الذي لديه شفافية بصرية جيدة في المجال المرئي والتوصيلية الكهربائية مرتفعة. يعتبر السمك، درجة حرارة الترسب، السمة والتكلفة من العوامل التي قد تؤثر أيضا على اختيار المادة الموصلة الشفافة لتطبيقات معينة على سبيل المثال، يرجع الاستخدام المحدود لـ (ITO) في الكهروضوئية المرنة إلى هشاشة الطبقات الرفيعة من (ITO) [4].

وفي هذا السياق تم اقتراح مقدار يربط بين الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد (TCO) من طرف العالم (G.ekcaah) سنة (1976) [10]،و يعرف بالنسبة بين النفاذية (T) و المقاومة السطحية R_s ويسمى بمعامل الجودة ووحدته (Ω^{-1}) ويرمز له بالرمز F_{TC} ويعطى بالعلاقة (30.I)[4]:

$$\mathbf{F_{TC}} = \frac{\mathbf{T^{10}}}{\mathbf{R_S}} \qquad (30.I)$$

حيث:

F_{TC}: عامل الجودة Ω^{-1}

T: النفاذية

R_s: المقاومة السطحية Ω

باستخدام المعادلة (30.I) يمكن مقارنة العديد من (TCO)، إذا كان امتصاص (TCO) مرتفعا جدا تكون التوصيلية منخفضة جدا. أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة يكون لديه توصيلية عالية وامتصاص منخفض للعيان ومعامل جودة عالي بين (Ω^{-1} 7-0) [19].

يوضح الجدول (4.I) معامل الجودة لبعض للأكاسيد الناقلة الشفافة المتحصل عليها بطريقة (CVD) [5].

الجدول (4.I): معامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [5].

الأكسيد	معامل الجودة(Ω^{-1})
ZnO:F	7
Cd_2:SnO_4	7
ZnO:Al	5
In_2O_3:Sn	4
SnO_2:F	3
ZnO:Ga	3
ZnO: In	2

I.7. الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية والمطعمة:

I.7.1. الحالة النقية:

أشباه الموصلات النقية والخالية من الشوائب تدعى بأشباه الموصلات الذاتية، وفيها تكون حزمة التكافؤ مملوءة كلياً بالإلكترونات في حين ستكون حزمة التوصيل فارغة كليا من الإلكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق (0 k)، ولهذا تعد المواد شبه الموصلة عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق. عند رفع درجة حرارة المادة شبه الموصلة الذاتية إلى درجات حرارة عالية فان عدداً معيناً من الإلكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ يمكن أن تتأثر حرارياً وتنتقل إلى حزمة التوصيل تاركة خلفها عدداً من الفجوات. إن الإلكترونات التي تصل إلى حزمة التوصيل ستملأ هذه الحزمة جزئيا وستكون جاهزة للتوصيل الكهربائي عند تسليط مجال كهربائي عليها، أما الفجوات المتكونة في حزم التكافؤ فإنها ستحمل شحنة موجبة وإن وجود هذه الفجوات يسهل للإلكترون التحرك لشغلها تاركا فجوة أخرى في مكانها الأصلي وبالتالي تظهر الفجوات وكأنها تتحرك باتجاه المجال وبعكس اتجاه الإلكترونات الحرة [20].

مثل هذه المواد تدعى بأشباه الموصلات الذاتية أو النقية والتي تملك أعدادا متساوية من حاملات الشحنة السالبة والموجبة (الإلكترونات والفجوات) أي أن كثافة الإلكترونات في حزمة التوصيل تساوي كثافة الفجوات في حزمة التكافؤ [1].

إن مستوى فيرمي يقع في منتصف فجوة الطاقة عند درجة حرارة الصفر المطلق كما في العبارة (31.I) [1]:

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} \qquad (31.I)$$

E_F: طاقة سوي فيرمي E_C : طاقة سوي النقل E_V : طاقة سوي التكافؤ

2.7.I. الحالة المطعمة:

يمكن زيادة موصلية أشباه الموصلات النقية وذلك بإضافة شوائب ثلاثية أو خماسية التكافؤ إلى مادة شبه الموصل النقي بعناية وبمعدل مسيطر عليه [6]. تدعى هذه العملية بالتطعيم (Doping)، تعمل هذه الشوائب على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقي بين حزمتي التوصيل والتكافؤ لذا من الضروري التعرف على الأسلوب الذي تتشكل به هذه المستويات الجديدة لطاقة الشوائب، لهذا فإن شبه الناقل (TCO) ينقسم إلى نوعين رئيسيين وذلك بحسب نوع الشوائب المضاف إليه [10].

- **التطعيم من نوع n:**

هذا النوع من التطعيم يسمى بالنوع السالب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الإلكترونات بينما حاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة إلى شبه الناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقي تحت عصابة النقل [9].

في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة يجرى التطعيم من النوع (n) باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين إذ يرتبط هذا التطعيم بالخصائص الفيزيوكيميائية للذرات الوافدة، مثل التطعيم بذرات النحاس (Cu) أو الحديد (Fe) أو الفلور (F) ، فهي تعزز الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع (n) ، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوي في الفاصل الطاقي تحت عصابة النقل، وزيادة التطعيم تؤدي إلى تطوير هذا المستوي بتداخله مع عصابة النقل أو بفارق طاقي ضعيف وبالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات سوف تشارك في التوصيل، وعليه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [9].

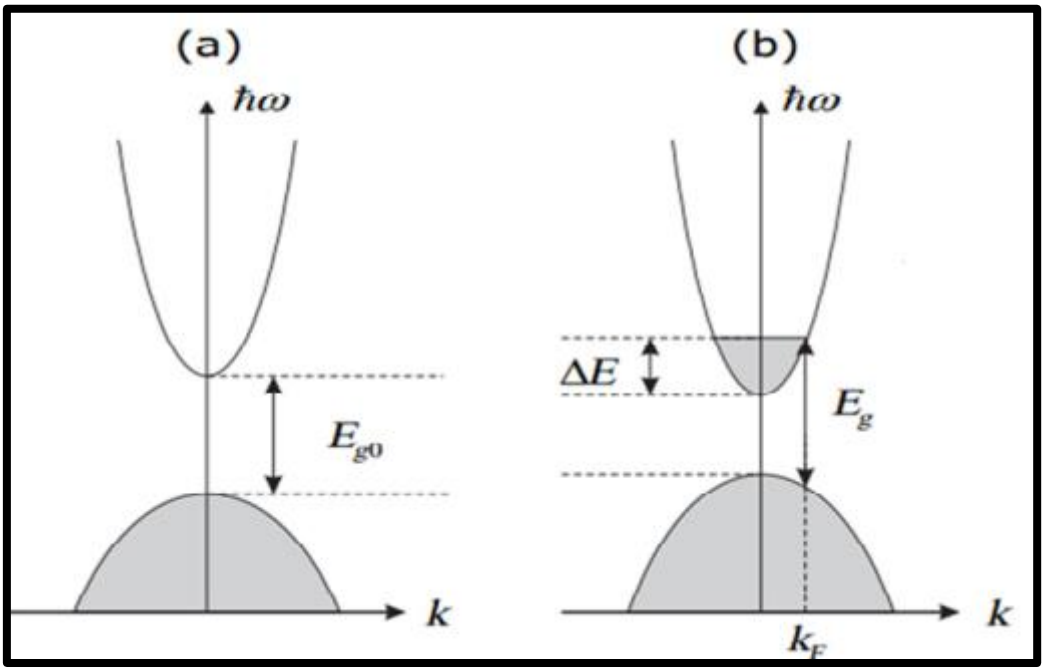
- **التطعيم من نوع p:**

في أشباه النواقل تكون في هذا النوع حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات عكس ما هو عليه في النوع (n) من أشباه النواقل ويسمى هذا النوع بالنوع (p). وتكوّن الشوائب القابلة (Acceptor) مستويات طاقة جديدة ضمن الحزمة وعلى مسافة قريبة جدا من عصابة التكافؤ [10].

وفي حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة التطعيم من النوع (p) لا يزال موضوع بحث، وفي السنوات الأخيرة أجريت دراسات تطعيم من نوع (p) على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث أن أكسيد الزنك هو أكثر أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم، ويجري التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالأزوت(N) ويمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج ألمنيوم- نيتروجين (Al-N) [10].

الشكل (4.I) يوضح البنية الموافقة لعصابات الطاقة لأكاسيد ناقلة شفافة نقية ومطعمة، فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة. حيث E_{g0} يمثل الفاصل الطاقي الأساسي للمادة وE_g يمثل قيمة الفاصل الطاقي بعد التطعيم. ويعطى مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي بالعلاقة (32.I) وتكون قيمته موجبة ناتجة عن فعل (Burstein-Moss)[10].

$$\Delta E_g = E_g - E_{g0} \qquad (32.I)$$



الشكل(4.I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) [10].

8.I. الانتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل:

هناك نوعان من الانتقالات الإلكترونية في أشباه النواقل، وهي الانتقالات المباشرة والانتقالات غير المباشرة.

1.8.I. الانتقالات الإلكترونية المباشرة Direct Electronic Transitions:

في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة هنالك نوعان من الانتقالات الإلكترونية، فعندما ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة (k) ضمن الشرط ($\Delta k = 0$) ، سيصاحب هذا الانتقال تفاعل بين الفوتون الساقط وإلكترون حزمة التكافؤ فقط بحيث يكون كل من قانوني حفظ الطاقة والزخم محفوظين، كما في الصيغة التالية (33.I) [1] :

$$\mathbf{E_f - E_i = h\upsilon} \qquad (33.I)$$

$$\mathbf{\overrightarrow{k_f} - \overrightarrow{k_i} = \vec{q}} \qquad (34.I)$$

حيث:

hυ: طاقة الفوتون الممتص بـ (eV).

E_f. E_i: الطاقة الابتدائية والنهائية للإلكترون في كل من حزمة التكافؤ والتوصيل على التوالي.

$\overrightarrow{k_f}$. $\overrightarrow{k_i}$: متجه الموجة الابتدائي والنهائي للإلكترون في كل من حزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي.

$\vec{q}$: متجه الموجة للفوتون الممتص.

ولكون متجه الموجة للفوتون الممتص صغيراً جداً مقارنة مع متجه الإلكترون فإنه يهمل وبذلك تصبح العلاقة (35.I) على النحو التالي:

$$\overrightarrow{k_f} = \overrightarrow{k_i} \qquad (35.I)$$

وهذا النوع من الانتقال يسمى بالانتقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition).

وعندما يكون انتقال الإلكترون من المناطق المجاورة لمناطق الانتقال المباشر المسموح مع بقاء شرط عدم تغير قيمة متجه الموجة (k) عندها يسمى هذا الانتقال بالانتقال المباشر الممنوع (Direct Forbidden Transition) ، وفي هذا النوع من أشباه الموصلات تعطى معادلة الامتصاص بالعلاقة التالية (36.I) [1] :

$$\alpha h\upsilon = P\left(h\upsilon - E_g\right)^r \qquad (36.I)$$

حيث:

E_g : فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر بـ (eV).

$h\upsilon$: طاقة الفوتون الساقط بـ (eV).

P : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

r : معامل أسي يحدد نوع الانتقال

المعادلة (36.I) تحدد نوعية الانتقال في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة، فعندما تكون (r=1/2) يكون الانتقال مباشراً مسموحاً، وعندما تكون (r=3/2) يكون الانتقال مباشراً ممنوعاً [1].

2.8.I. الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة Indirect Electronic Transitions:

يحصل الانتقال غير المباشر للإلكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة (k)، بحيث يكون الانتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ وأية نقطة في حزمة التوصيل وبصورة غير عمودية وبذلك ستكون قيمة متجه الموجة $(\Delta k \neq 0)$ [1] ، وهذا النوع من الانتقالات يحدث بمساعدة الفونون من أجل حفظ الزخم الناتج عن تغير متجه الموجه للإلكترون، وهناك نوعان من الانتقالات غير المباشرة، فعندما تكون الانتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة من حزمة التوصيل والموجودة في مناطق مختلفة لفضاء (k) فانه يسمى الانتقال غير المباشر المسموح، أما إذا كان الانتقال بين نقاط مجاورة لأعلى وأوطأ نقطة في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل فانه يسمى الانتقال غير المباشر الممنوع [8] .

وتدعى أشباه الموصلات التي تمتلك هذه الانتقالات بأشباه الموصلات ذات الفجوة غير المباشرة وفيها تعطى معادلة الامتصاص بالعلاقة (37.I) الآتية [1]:

$$\alpha h\upsilon = P'\left(h\upsilon - E'_g \pm E_p\right)^r \qquad (37.I)$$

حيث:

E'_g : فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر بـ (eV).

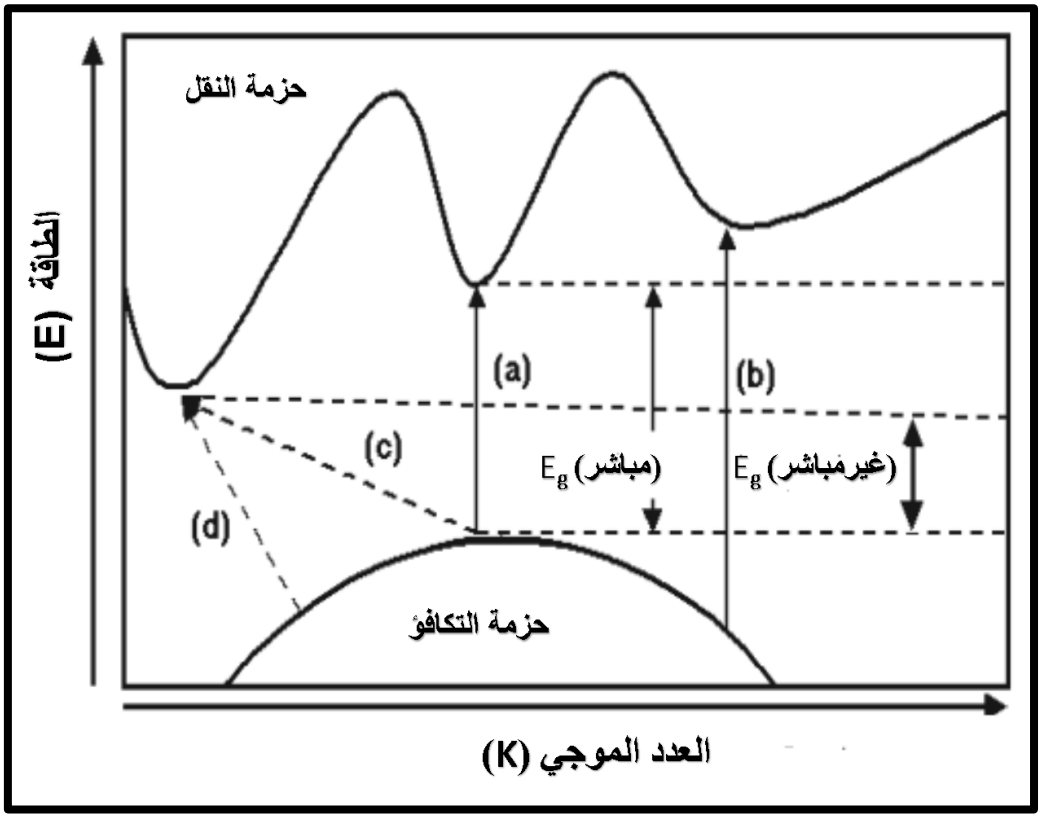
P' : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

r : معامل أسي يحدد نوع الانتقال

$(+E_p)$: عملية امتصاص فونون. $(-E_p)$: عملية انبعاث فونون.

من المعادلة (37.I) (r=2) في الانتقالات غير المباشرة المسموحة، و (r=3) في الانتقالات غير المباشرة الممنوعة [8] .

الشكل (5.I) يبين أنوع الانتقالات الإلكترونية المباشرة وغير المباشرة.



الشكل(5.I): أنواع الانتقالات الإلكترونية [1] .

(a) :مباشر مسموح، (b) :مباشر ممنوع ، (c) :غير مباشر مسموح، (d) :غير مباشر ممنوع

9.I.أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

الخصائص المهمة لـ (TCO) تسمح باستخدامها في العديد من التطبيقات. الشكل (6.I) يوضح بعض تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة، نذكر بعض الاستخدامات الرئيسية لهذه المواد [21] :

- ✓ الشاشات المسطحة.
- ✓ تجويف الليزر.
- ✓ نوافذ مضادة للتجمد.
- ✓ النوافذ التي تعكس الحرارة (المباني، الأفران، ...).
- ✓ المرايا والكهروضوئية الكهربائية.

- ✓ شاشات التحكم التي تعمل باللمس.
- ✓ الحماية الكهرومغناطيسية.
- ✓ جهاز استشعار الغاز.
- ✓ تبديد الرسوم الإلكتروستاتيكية.
- ✓ خلايا التربة: نفس الاتصال الأمامي الذي يمر الضوء من خلاله من أجل دخول الخلية الشمسية.

الشكل(6.I): تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [9].

10.I. أكسيد الزنك (ZnO):

1.10.I. تعريف أكسيد الزنك:

أكسيد الزنك النقي (ZnO) مركب صلب أبيض، يصفر عند التسخين بسبب التشوهات الشبيكية وهو مادة غير سامة بعكس مركبات الكادميوم، لا يذوب في الماء والكحول ويذوب في (حامض الخليك، الحوامض المعدنية، الامونيا، كربونات الامونيوم والهيدروكسيدات القلوية) لذا فهو أكسيد أمفوتيري [22].

تعتمد المختبرات في تحضير (ZnO) كيميائياً على حرق عنصر الزنك في الهواء أو بواسطة التهشم الحراري لكاربوناته أو نتراته [22].

يبين الجدول (5.I) الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك.

الجدول (5.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك [1].

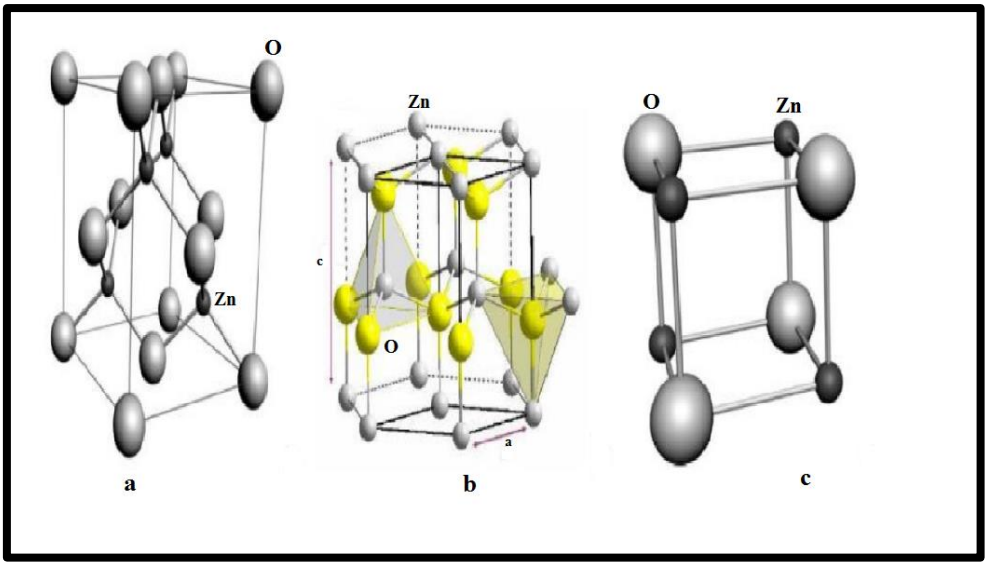
اللون	الشكل	البنية البلورية	الكتلة المولية (g/mol)	الكثافة (g/cm^3)	نقطة الانصهار (°C)
أبيض	صلب	سداسي	81.37	5.67	1970

2.10.I. خصائص أكسيد الزنك:

1.2.10.I. الخصائص البنيوية:

يتبلور أكسيد الزنك في ثلاثة أنواع معروفة كما في الشكل (7.I) وهي [22]:

- مكعب ركائز الزنك أو خلطة السلاسل (Cubic Zinc-Blend).
- سداسي محكم (Hexagonal Wurtzite).
- مكعب ملح صخري (Cubic Rock Salt).



الشكل(7.I): رسم يوضح البنية البلورية ل(ZnO) [23].

a) الهيكل المكعب، وهو غير مستقر ويظهر تحت الضغط العالي.
b) بنية سداسية مستقرة، في ظل الظروف العادية.
c) هيكل الملح الصخري، الذي يظهر تحت ضغوط عالية جدا [23].

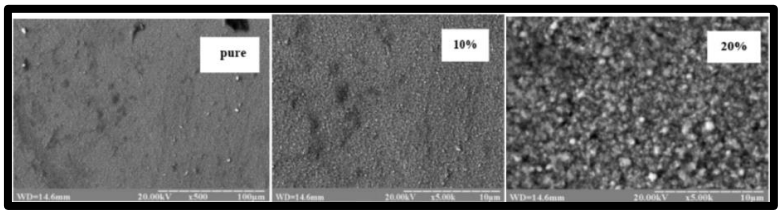
يمتلك أكسيد الزنك ثوابت شبكية ذات القيم (**a=b=3.249** Å) و (**c=5.206** Å) وزوايا ($\alpha = \beta = 90°$)و($\gamma = 120°$) حيث النسبة (**c/a**) تكون قريبة من القيمة المثالية للخلية السداسية و التي تساوي **(1.602)** ، حيث تحتل ذرة الزنك مواقع الشبكة السداسية المتراصة بينما تحتل ذرة الأكسجين نصف المواقع الرباعية كما هو مبين في الشكل **(7.I)**. وتكون أغشية أكسيد الزنك إما أحادية التبلور (Monocristal) ،أو متعددة التبلور(Polycristal) أما في حالة التركيب العشوائي (Amorphe) فيمكن الحصول عليه إذا حضرت العينة عند درجة حرارة تقدر ب (**180**˚C) [12].

2.2.10.I. الخصائص المجهرية:

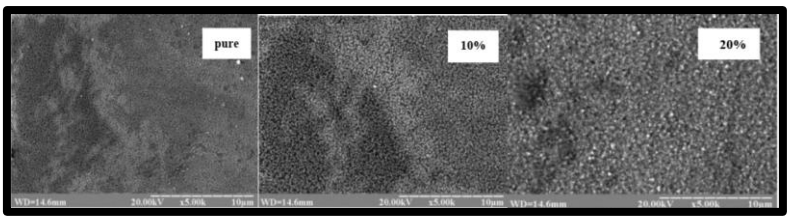
تعتمد خواص الغشاء المرسب على العوامل المؤثرة على الترسيب وهي درجة حرارة الأرضية، سرعة تدفق الغاز، زمن الترسيب، الشكل الهندسي لحجرة الترسيب والمادة الأساسية المستخدمة.[23]

حضرت أغشية (ZnO)الرقيقة المطعمة (Na) بالصوديوم بواسطة تقنية ترسيب البخار الكيميائي (CVD)على أرضية من الزجاج عند درجات حرارة مختلفة (400،450،500˚C) لمدة 20 دقيقة .عند زيادة التطعيم من (% 20-0) في أغشية ZnO الرقيقة وجد حصول تغييرات واضحة في التركيب البلوري . من الخواص البصرية وجد أن فجوة الطاقة لأغشيةZnO المطعمة بـNa تتأثر بزيادة درجات حرارة الأرضية وبنسب التطعيم بـNa . تبين صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) إن أغشية ZnO المطعمة بـ Na تكون ذات حالة بلورية أفضل بزيادة درجة حرارة الأرضية عند 500˚C [25].

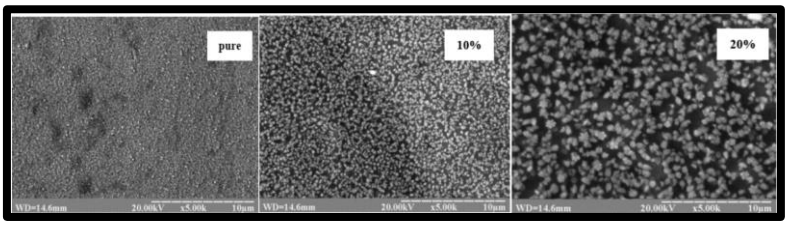
إن أغشية ZnO ذات تركيب سطحي يتميز بمظهر حلقي مع وجود ثقوب أنبوبية ويظهر أيضا أن سطح الأغشية ناعمة وذات لونه داكن كما تظهر تشققات سطحية على سطح الأغشية [26].تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لدراسة التغيرات المورفولوجية السطحية لأغشية (ZnO) الرقيقة النقية والمطعمة بـNa أعدت في درجات حرارة مختلفة. يعرض الشكل (8.I) صور (SEM) لأغشية الرقيقة ZnO النقية والمطعمة بـNa أعدت في درجات حرارة مختلفة (400,450,500°C)[25].



عند درجة الحرارة(400°C)



عند درجة الحرارة(450°C)



عند درجة الحرارة (500°C)

الشكل(8.I):صور المجهرية (SEM) لأغشية ZnO الرقيقة النقية والمطعمة بـ Na أعدت في درجات حرارة مختلفة [24].

I.3.2.10. الخصائص الكهربائية:

يمتاز الغشاء الرقيق المحضر من مركب أكسيد الزنك بامتلاكه فجوة طاقة مباشرة عالية تتراوح بين (2.8-3.4 eV) وامتلاكه لطاقة ربط (الكترون- فجوة) كبيرة بحدود (60 meV) [22].

والجدول (I.6) يبين بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك.

الجدول (I.6): بعض الخصائص الكهربائية ل ZnO [7].

طبيعة فجوة الطاقة الممنوعة	مباشرة
قيمة فجوة الطاقة الممنوعة عند 300k	3.34 ± 0.02 eV
نوع الناقلية الكهربائية	N
الحركية القصوى للإلكترونات	200 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
الكتلة الفعالة للإلكترونات	0.28 m_0
الكتلة الفعالة للثقوب	0.60 m_0
كثافة عصابة التكافؤ	1.16×10^{19} cm^{-3}
كثافة عصابة النقل	3.71×10^{18} 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} Ω.cm
المقاومية الدنيا	10^{-1} Ω.cm

I.4.2.10. الخصائص الضوئية:

يعد أكسيد الزنك مادة شفافة ذات قرينة انكسار في حدود 2 في شكله الصلب، أما في حالة الأغشية الرقيقة فيتراوح بين 1.9 حتى 2.2، ويعود هذا الاختلاف في قرينة الإنكسار تبعا للظروف التجريبية لتحضير هذه الأغشية، كما أنه يمتلك نفاذية عالية في منطقة الطيف المرئي و انعكاسية جيدة في منطقة الطيف تحت الحمراء، بالإضافة إلى خاصية الشفافية يمتلك أكسيد الزنك خاصية الإضاءة بتأثير طاقة الإشعاع الضوئي حيث يتم انبعاث للفوتونات من مادة أكسيد الزنك هذه الفوتونات تكون عند الطول الموجي 550nm القريب من الضوء الأخضر[12]. الجدول (I.7) يلخص أهم الخواص الضوئية لأكسيد الزنك.

الجدول (7.I): بعض الخصائص الضوئية ل ZnO [7].

السماحية الكهربائية μ	$\varepsilon_{\parallel} = 8.7 \quad \varepsilon_{\perp} = 7.8$
معامل الامتصاص(cm^{-1}) α	10^4
قرينة الانكسار عند 560 nm	1.8-1.9
قرينة الانكسار عند 590 nm	2.013-2.029
النفاذية	أكبر من 90%

3.10.I.تطبيقات أغشية أكسيد الزنك:

هناك تطبيقات عدة لأكسيد الزنك [1]، منها استخدامه في:

- ✓ الأقطاب الشفافة للصمامات الثنائية الليزرية.
- ✓ الترانزستورات.
- ✓ الأقطاب الكهربائية الشفافة في لوحات العرض المستوية (البلورة السائلة، (LCD) شاشات البلازما، التألق الكهربائي).
- ✓ مجاميع الخلايا الشمسية الحرارية.
- ✓ الزجاج المخفض لقوة الاشعاع.
- ✓ أشباه الموصلات المغناطيسية الخفيفة.
- ✓ يستخدم كعامل مساعد بصري ذي فعالية كيميائية عالية.
- ✓ خطوط المايكرويف.

11.I. خلاصة:

في هذا الفصل تمت دراسة عامة للأكاسيد الناقلة الشفافة والتي تعد من المواد التي تحظى بأهمية بالغة في التكنولوجيا الحديثة حيث تم التعرف على أبرز خصائصها الكهربائية والضوئية،ثم تطرقنا إلى معايير اختيار هذه المواد و كذا أهميتها و تطبيقاتها في شتى المجالات ثم خصصت الدراسة حول أكسيد الزنك والذي هو محل الدراسة حيث تم التطرق إلى أهم خصائصه (الفيزيائية والبنيوية ،الضوئية و الكهربائية) بالإضافة إلى تطبيقاته الواسعة.

مراجع الفصل الأول

مراجع باللغة العربية:

[1] ر. صديق عبد الستار الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2013.

[2] ر. عبد الله منيف، ر. عبد الوهاب اسماعيل، ص. جاسم محمد، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد .18، العدد.1 ،جامعة تكريت، العراق، 2013.

[3] م. عدائكة،دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل(NiO) المطعمة بالكوبالت(Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019.

[5] م. عقون،دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي ،جامعة قاصدي مرباح، ورقلة،2017.

[6] خ. بن ساسي، ن. مبروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة،2017.

[8] أ. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (NiO) ،رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق،2012.

[9] ج. بوصبيع صالح، ص.لبيهات، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل(NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2018.

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

[12] إ. بالطيب،دراسة الخواص البنيوية،المورفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة،2019.

[13] س.الجواد،أ.صابر،ع.الطيف،تأثير التشويب على الخواص التركيبية،البصرية والتحسيسية لأغشية ثنائي أكسيد القصدير نانوية التبلور،مجلة الهندسة والتكنولوجيا،العدد34،الجزء(B)،العدد.5، جامعة بغداد، 2016.

[14] م. عيسى منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :Cu) المحضرة بطريقة APCVD، المجلة الأردنية للفيزياء، المجلد.5،العدد.2،جامعة الموصل،العراق ،2012.

[17] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير(SnO_2) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2016.

[18] ح. بن سالم، دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير (SnO_2) مطعم بالأنتموان (Sb) موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2014.

[20] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق،2012.

[22] ك. مصطفى كاظم، الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :V)، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق،2012.

[23] ي. قادي، ز. حريزعبد القادر،دراسة تأثير السترونتيوم (Sr) على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2018.

[24] م. عيسى منصور، ي.حسين محمد، تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية(ZnO) المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD)،مجلة التربية والعلم، المجلد.23 ،العدد.2، جامعة الموصل، العراق، 2010 .

[26] م.بان خالد محمد، دراسة بعض الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية (ZnO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة كلية التربية الأساسية، العدد 76، جامعة التكنولوجية، العراق، 2012.

مراجع باللغة الأجنبية:

[4] A. Douayar, Contribution à l’étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l’oxyde de Zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium,et néodyme)Thèse de doctorat, Université Mohamed V-AGDAL, 2013.

[7] A. Hafdallah, Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université de Constantine1, Constantine, 2007.

[11] F.Oudrhiri Hassani, couches minces d’oxydes Spinelles et de Nanocomposites Spinelle-CuO A Proprietes Semi-Conductrices Destinees a la Realisation de capteurs de Gaz, These de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, 2009.

[15] M. H. Suhail, Study the Optical Properties of the Thin Films of Gold CopperAlloys, M. Sc. Thesis, Al-Mustansiriyal University, 1984.

[16] M. I. B. Bernardri, N. E Soledade, I. A Santos, E. R Leite, E Longo, J. A Varela,Influence of the concentration of Sb_2O_3 and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO_2 thin films produced by the pechini method Thin Solid Films, Vol. 405, 2002, P. 228-233.
[19] H. Benzarouk, Synthèse d’un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO,NiO), Mémoire de magister, universite Badji mokhtar,Annaba,2008.

[21] A. Tabet, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray. Mémoire de Magistère Universite Mohamed Khider, Biskra, 2013.

[25] S. Najim, Effect of Substrate Temperatures on the Structural and Optical Properties of Na-Doped ZnO Thin Films, Vol.27, No.2, pp.82-92, University of Mosul,2018.

الفصل الثاني

طرق ترسيب الأغشية الرقيقة و معاينتها

II. الفصل الثاني : طرق ترسيب الأغشية الرقيقة ومعاينتها

1.II. مقدمة:

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة واحدة من الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة التي تتعامل مع أغشية ذات سمك قليل جدا يتراوح بين عشرات النانومترات وبضعة مايكرونات. حيث أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة إسهاما كبيرا في دراسة أشباه الموصلات والتي بدأ الاهتمام فيها منذ أوائل القرن التاسع عشر، وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي تختلف عن خواص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية [1].

على مر السنين تنوعت وتعددت طرائق تحضير الأغشية الرقيقة ولكل طريقة مميزاتها وصفاتها التي تميزها عن غيرها للحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة إذ تتلائم والتطبيقات العملية المختلفة [2].

سيتم التعرف في هذا الفصل على مفهوم الأغشية الرقيقة، مبدأ ترسيبها وكذلك آليات نمو هذه الأغشية، بالإضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية المعتمدة في ترسيب الأكاسيد الناقلة الشفافة، ومن أهم هذه الطرق طريقة الرش الكيميائي الحراري التي استخدمت في هذه الدراسة.

2.II. لمحة تاريخية:

إن فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعا قائما بحد ذاته، إذ يتعامل هذا الفرع مع نبائط دقيقة (Micro Devices) تتصف جميعها بأنها ذات سمك صغير جدا قد لا يتعدى (1 µm). أن تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات، وقد شهد مجال الأغشية الرقيقة تقدما كبيرا على يد عدد من العلماء أمثال (Bunsen and Grove) اللذين حضرا أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي عام (1852) في حين تمكن العالم (Faraday) عام (1857) من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري، أما في عام (1876) فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، وفي عام (1887) تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ والتي استخدمت من قبل العالم (Kentt)، وتقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من (Jamin) و(Fizeau) و(Qunik)، وبالنسبة إلى الجانب النظري فقد درس من قبل العالم (Drude)، أما الصفات الفيزيائية فقد بدأت دراستها مع بداية القرن العشرين وحققت البحوث قفزة سريعة في هذا المجال [3].

3.II. مفهوم الأغشية الرقيقة:

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرومترا واحدا أو عدة نانومترات، ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة (الركيزة) مثل الزجاج أو السيلكون أو بعض الأملاح بحسب طبيعة الدراسة. تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوافرة في تركيب المواد الأخرى فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحتها تركيبا فيزيائيا فريدا يضاهي تركيب أحادي البلورة أحيانا ويفوقها أحيانا أخرى، وتتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الطبيعية [4]، حيث الفرق الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل

دور الحدود (السطوح) في الخصائص، ولكن في حالة ألغشية الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب [5].

أما الميزة الثانية للأغشية الرقيقة تتمثل في الطريقة المتبعة لتصنيعها، و بناء على ذلك يجب أن نأخذ بعني الاعتبار أهمية تركيب الركيزة، حيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنيوية ،الضوئية و كذلك الكهربائية للغشاء الرقيق، بحيث أثبتت الدراسات التي قام بها العالم (Yusta) و آخرون على سبيل المثال في تأثير و تكوين الركيزة على خصائص الأغشية الرقيقة المرسبة، بحيث نجد أن شريحة من SnO_2 غير المطعم و المرسب على ركيزة من بريكس (Pyrex) لديها مقاومية ضعيفة جدا مقارنة مع شريحة من نفس المادة SnO_2 غير المطعم و لكن مرسب على ركيزة من السيلسيوم [6]، وهكذا قد تكون أغشية رقيقة بنفس السمك ومن نفس المواد ولكن تختلف إلى حد كبير في الخصائص الفيزيائية إذا تمكنت الأغشية الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة، وبالتالي تمكن من الاقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم [7].

4.II. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

بغرض ترسيب أغشية رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للأغشية عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة. بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals) أو تتفاعل كيميائيا معها .ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات ، جزيئات أو أيونات وقد تكون وسيلة نقل المواد إلى الركيزة إما عن طريق المواد (الصلبة، السائلة، الغازية أو في الفراغ) [8].

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

5.II. آليات نمو الأغشية الرقيقة:

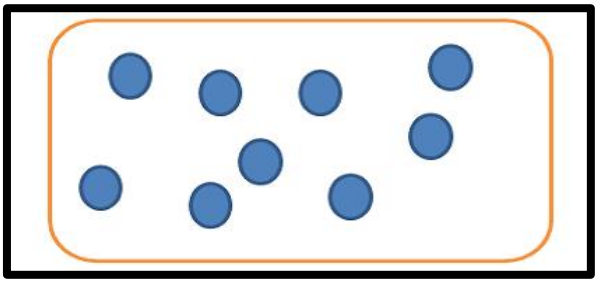
تعد البنية المجهرية للأغشية الرقيقة حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور للغشاء الرقيق بحيث تخضع مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي :

- ✓ إنتاج الأنواع الأيونية، الجزيئية و الذرية المناسبة.
- ✓ نقل هذه الأيونات، الجزيئات و الذرات إلى الركيزة.

- ✓ يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة. و غالبا ما يحدث في هذه المرحلة الأخيرة المراحل الثلاث الآتية وهي : الأنوية المنشأة، الالتحام و النمو [5].

❖ **مرحلة توضع الذرات:**

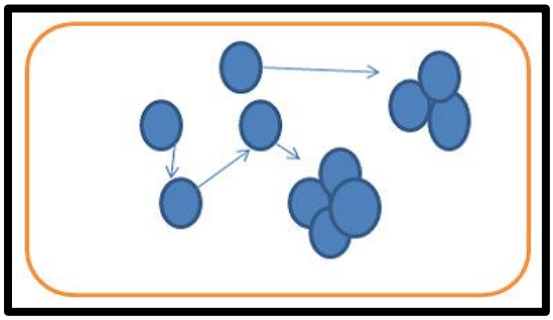
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة و تتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة. تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضا بالتنوي [5]، كما هو موضح في الشكل (1.II).



الشكل (1.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة [5].

❖ **مرحلة الإلتحام:**

هي الخطوة الثانية لعملية تشكل الطبقة الرقيقة حيث توافق نمو جزر مستقرة وذلك عن طريق زيادة حجم النوى المشكلة في المرحلة السابقة و التحامها ببعضها البعض. يمكن تسريع الإلتحام عن طريق زيادة حركة المواد المكثفة على السطح (مثال زيادة درجة حرارة الركيزة). عند وصول هذه الجزر إلى كثافة معينة تتسطح لزيادة التغطية والانضمام إلى بعضها البعض، إذا كان احتمال أن جميع الجزر على الركيزة منخفضة من نفس الإتجاه ينتج عن هذا الإلتحام توضع متعدد التبلور، في الحالة المعاكسة طبقة رقيقة أحادية التبلور[4]، كما هو موضح في الشكل (2.II).



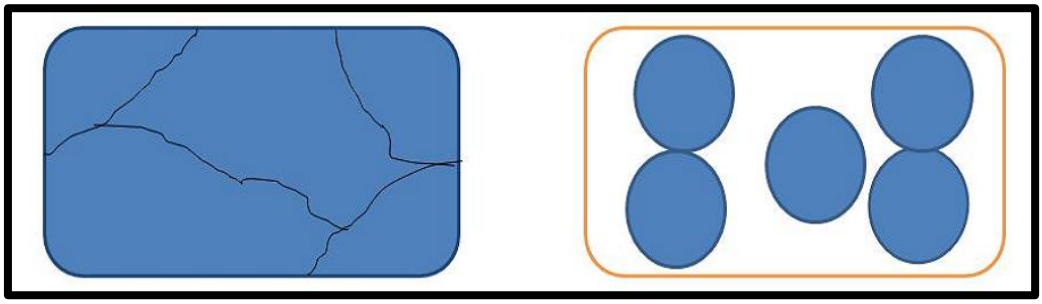
الشكل (2.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام [4].

❖ **مرحلة النمو:**

تعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية تشكل طبقة رقيقة، كما تعد هذه الظاهرة تكملة لعملية الإلتحام، حيث يزيد نمو الجزر ويزيد اقترابها من بعضها (الزيادة في هذا النمو نحصل عليها عن طريق زيادة درجة حرارة الركيزة) تاركة فجوات على الركيزة. تكون بنية الطبقة في هذه المرحلة بشكل

جزر غير متواصلة ثم إلى شبكة مسامية يتم بعدها تشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملئ الفجوات (الفراغات) [4]، حيث يوضح الشكل (3.II) مرحلة النمو.

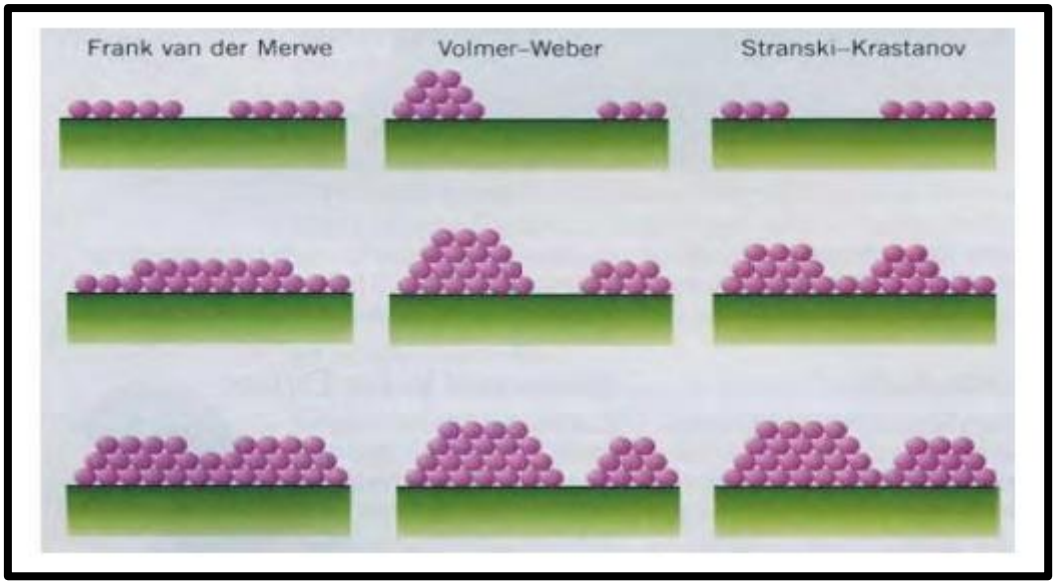
(b) **(a)**



الشكل (3.II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة [4].

(a) الخطوة الأخيرة لمرحلة الإلتحام، (b) مرحلة نمو الأغشية الرقيقة

تم تصنيف أنماط النمو من قبل إرنيست موير عام 1958إلى ثلاث أقسام كما هو موضح في الشكل (4.II) [9].



الشكل(4.II): أنماط نمو طبقة رقيقة [9].

1. نمو ثنائي الأبعاد (2D) طبقة طبقة أو نمو (Frank-Vander Merwe)، يحدث عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل من أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة والركيزة. الذرات الأولى التي تصل إلى سطح الركيزة تتكثف وتشكل طبقة أحادية التي تغطي كامل السطح وبعد ذلك نمو طبقة طبقة [9].
2. نمو ثلاثي الأبعاد (3D) أو نمو (Volmer-Weber) في هذا النمط من النمو أنوية صغيرة تتشكل على سطح الركيزة ثم تنمو لتشكل الجزر ثم تلتحم لتعطي طبقة مستمرة. هذا النمط من النمو عادة ما يفضل لأن الذرات التي تشكل الطبقة المتوضعة تكون شديدة الالتصاق مع الركيزة مثل نمو طبقة من معدن على ركيزة عازلة [9].

3. النمو المختلط ويسمى (Stranski-Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، النمو الأول ثنائي الأبعاد لتشكيل الطبقة الأولى أو الطبقات، ومع ذلك بما أن طاقة التفاعل بين الذرات المتوضعة على السطح والركيزة تنخفض تدريجيا النمو يميل إلى أن يصبح ثلاثي الأبعاد مع تشكيل الجزر [9].

II.6. طرق تحضير الأغشية الرقيقة:

إن التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، وإن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها نوع المادة المستخدمة وجال استخدام الأغشية المحضرة وكلفة التحضير، إذ تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر تكون معقدة [3]، وبشكل عام يمكن تقسيم طرائق التحضير إلى نوعين أساسيين:

II.6.1. الطرق الفيزيائية:

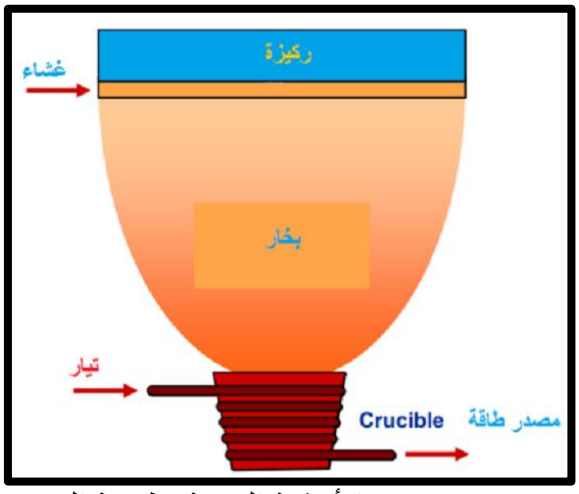
الطرق الفيزيائية للترسيب هي تقنية تسمح بتحويل الذرات من مصدر ما إلى سطح الركيزة وتتمثل في الترسيب الفيزيائي للأبخرة، الترذيذ وغيرها من الطرق [5].

II.6.1.1. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

هذه التقنية تعتمد على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة. ومن بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالا نجد طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الاقتلاع (التفتيت) بالليزر [4].

- **التبخير الحراري في الفراغ:**

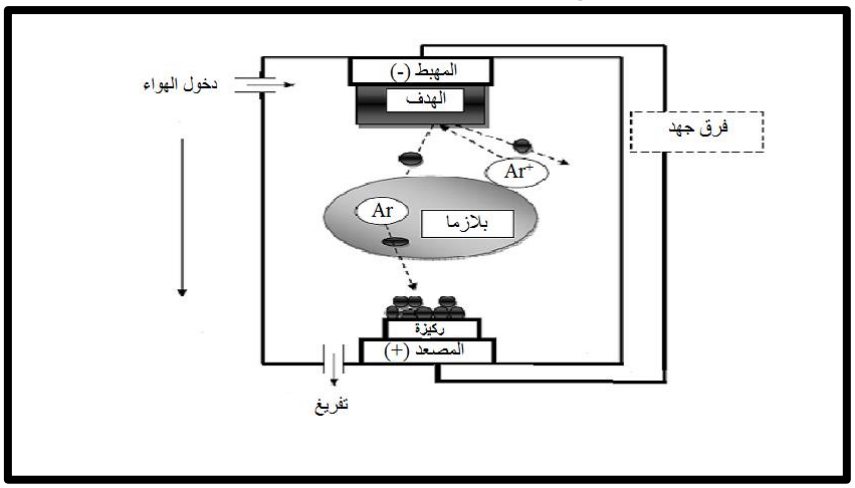
تعد هذه الطريقة من الطرائق المناسبة التي يمكن بواسطتها الحصول على خواص جيدة للغشاء المتكون، إذ تحضر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حويض (Boat) وتحت ضغط واطئ جدا أقل من (10^{-2} Torr) ويصل أحيانا إلى (10^{-9} Torr) إذ تختلف هذه الظغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، ثم تسخن المادة إلى درجة الانصهار وذلك بامرار تيار كهربائي عالي الشدة ونتيجة لذلك تتبخر المادة وتترسب على القاعدة مكونة الغشاء الرقيق، وتعد هذه الطريقة ملائمة أكثر لتبخير المعادن وأشباه الموصلات [3].



الشكل(5.II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ [10].

- **الرش المهبطي:**

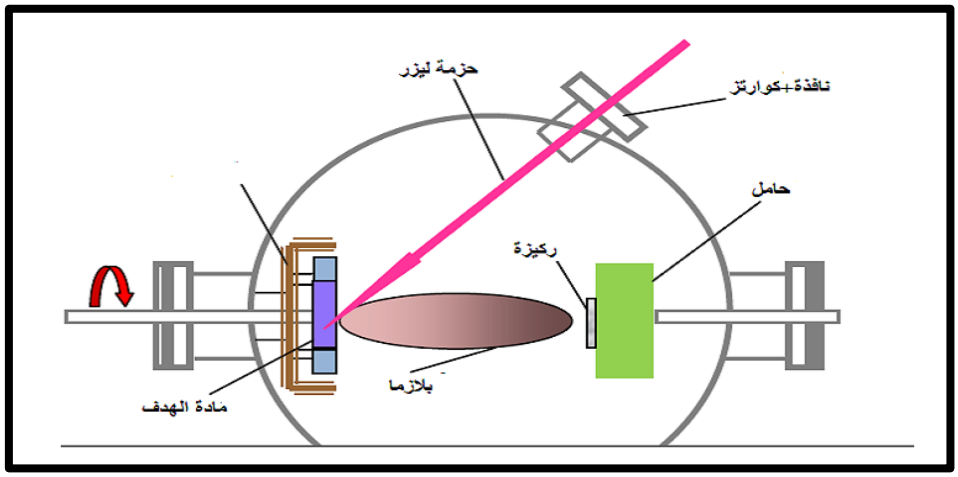
تتمثل هذه التقنية في توضع الركيزة داخل غرفة تحوي غاز (عموما يكون غاز الأرغون) تحت ضغط منخفض، هذا الأخير يلعب دورا في تأين ذرات الغاز .الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد يتراوح ما بين (3-5kV) لتسقط على الكاثود بطاقة كبيرة (الكاثود يكون مكون من المادة المراد ترسيبها) تحت تأثير أيونات الغاز المسرعة الساقطة على الكاثود تقتلع منه ذرات و تتوضع على سطح الركيزة . في بعض الحالات يتم ادخال غاز ثاني بالإضافة إلى الأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة وتوضع على الركيزة [11].



الشكل(6.II): رسم يوضح تقنية الرش المهبطي [11].

- **الاقتلاع بالليزر:**

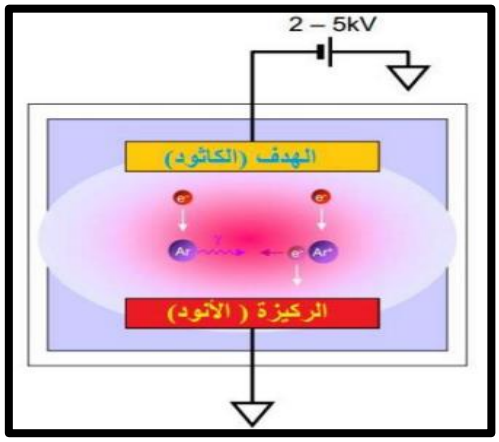
تعتمد التقنية على تركيز حزمة ليزر ذات طاقة كبيرة على الهدف الذي يمثل المادة المراد ترسيها ما يتسبب في اقتلاع ذرات من مادة الهدف وتحويلها إلى بلازما اعتمادا على كثافة طاقة المادة المستهدفة، مصدر الليزر ومدة القصف، تحدث هذه العملية سواء في فراغ عال أو في وجود غازات مثل الأكسجين خاصة عند ترسيب طبقات من الأكاسيد، بعد اقتلاع ذرات الهدف تستقبلها ركيزة ساخنة وضعت مقابلة له مباشرة لتتشكل الأغشية الرقيقة [12].



الشكل(7.II): رسم يوضح تقنية الاقتلاع بالليزر [12].

2.1.6.II. الترذيذ:

في هذه الطريقة تقصف المادة المراد تحضير الغشاء منها بجسيمات دقيقة ذات سرع عالية، إذ أن السرع العالية لهذه الجسيمات تؤدي إلى انطلاق الذرات بسرعة عالية واستقرارها على القاعدة مكونة بذلك الغشاء الرقيق، وعندما تكون الجسيمات القاصفة أيونات موجبة فالطريقة عندئذ تعرف بطريقة الترذيذ السالبة (D.C. Sputtering) [13].

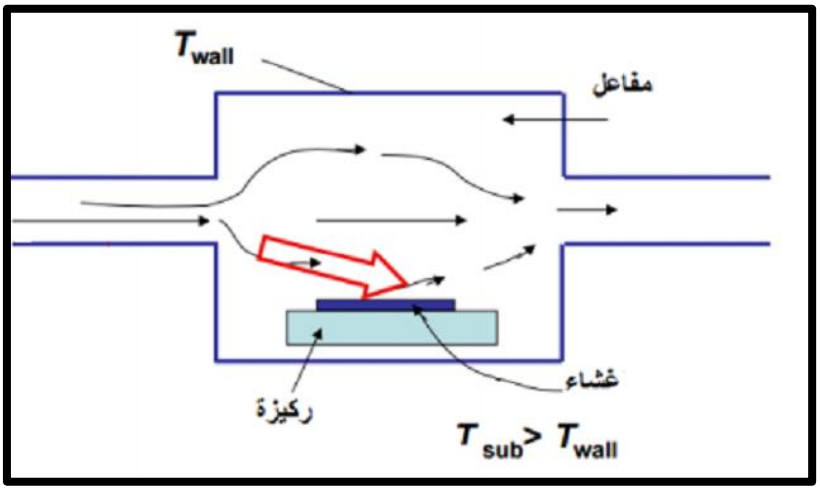


الشكل(8.II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيذ (D.C. Sputtering) [10].

2.6.II. الطرق الكيمائية:

1.2.6.II. الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):

تستخدم هذه الطريقة للحصول عاى أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه الموصلات والعوازل وذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير (Volatile Compound)، ويتفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى عاى القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، وينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا (ذرة بعد ذرة) عاى القاعدة مكونة غشاء رقيقا [3].



الشكل(9.II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [10].

تتطلب هذه الطريقة درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل بينما التوجهات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة. لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة و نذكر منها:

- ✓ **الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما PACVD:**

تستخدم في هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي وهذا يسمح بترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبيا، أقل من 300 درجة، وبالتالي تنقص العيوب البلورية بسبب التبريد .من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة، وبالتالي الحصول على طبقة رقيقة غير متجانسة على طول الركيزة [4].

- ✓ **الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض LPCVD:**

في هاته الحالة تجرى التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض (الضغط المستخدم في هاته الحالة يكون في المجال ($10-10^3$Pa)) [4].

- ✓ **الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي ultra-high vacuum CVD:**

في هذه الحالة ترسيب الطبقات الرقيقة يكون تحت ضغط أقل من 10 Pa [4].

2.2.6.II. المحلول الهلامي (Sol-gel):

عُرفت عملية محلول-هلام منذ أكثر من 150 عامًا بفضل أعمال العالم (Ebelmen) الذي كان أول من وصف وصف تركيب السيليكا من ألكوكسيد السيليكون، وقد تطورت هذه العملية بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية [14]. تتضمن آلية المحلول-هلام عملية تحلل مائي لجزيئات المواد الأولية تقود إلى تكوين دقائق صلبة عالقة في السائل، وهذه الدقائق تحتوي مجاميع فعالة نشطة على سطوحها، وفي عملية لاحقة تدعى التكثيف المتعدد يحدث تشابك عرضي لتكوين شبكات ثلاثية الأبعاد عشوائية التنظيم تدعى الهلام، وربما يكون أهم ما يميز هذه الطريقة أن المكونات تخلط على المستوى الذري أو الجزيئي مما يؤدي بالضرورة إلى زيادة معدل التفاعل بشكل ملحوظ وهذا مفضل عندما يكون المطلوب هو تكوين بلورات نانوية [15].

يمكن استخدام أسلوبين لتشكل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة):

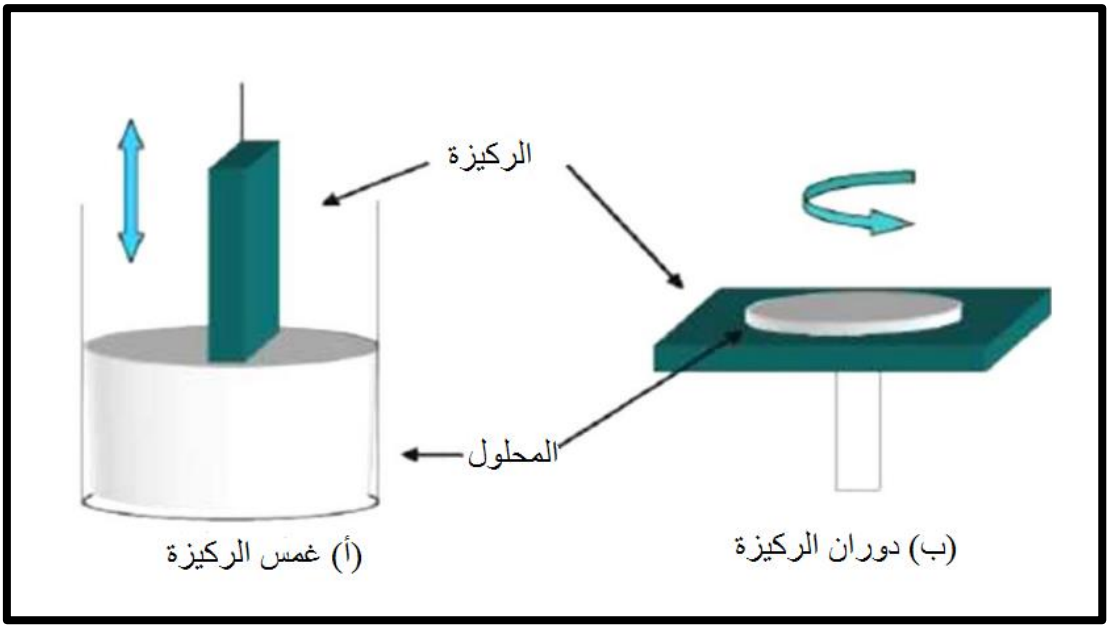
- **الترسيب بالغمس (Dip-coating):**

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول الهلامي ثم سحبها بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة في الهواء فنتحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس، وأخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة، الشكل (II.10.أ) يوضح طريقة الترسيب بالغمس [10].

- **الترسيب بالطرد المركزي (Spain-coating):**

تعتمد هذه الطريقة على دوران الركيزة بسرعة عالية مع صب المحلول الهلامي قطرة قطرة فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي، ويمكن التعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران والتسارع ولزوجة المحلول الهلامي، الشكل (II.10.ب) يوضح طريقة الترسيب بالطرد المركزي [10].

في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريع جدا والخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها، بحيث تتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان الإزالة الكاملة للمذيب، ويتمثل الدور الأساسي لهذه المعالجة في خفض العيوب البلورية وبالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية والتبلورية [10].



الشكل(II.10): رسم تخطيطي لطريقة الترسيب بواسطة الغمس و دوران الركيزة [10].

II.3.2.6. الرش الكيميائي الحراري (CSP):

وهي الطريقة المتبعة في هذا العمل وتعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت في الستينات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة إلى تقنية أقل كلفة لتحضير النبائط ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولطائية، وأول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger & Hotle) عام 1959 إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود عاى قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا [3].

تحضر الأغشية الرقيقة بهذه الطريقة عن طريق رش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على قاعدة ساخنة بدرجة حرارة مناسبة تكون أقل من درجة حرارة تطاير المادة، ويتكون الغشاء بالتفاعل الكيميائي

بين المادة ودرجة الحرارة، ويمكن التحكم بسمك الغشاء عن طريق السيطرة على مدة الترسيب وعدد الرشات، وتمتاز الأغشية المحضرة بهذه الطريقة بالتصاقها القوي مع القاعدة [1].

وتمتاز هذه الطريقة عن طرائق التحضير الأخرى بما يأتي [1]:

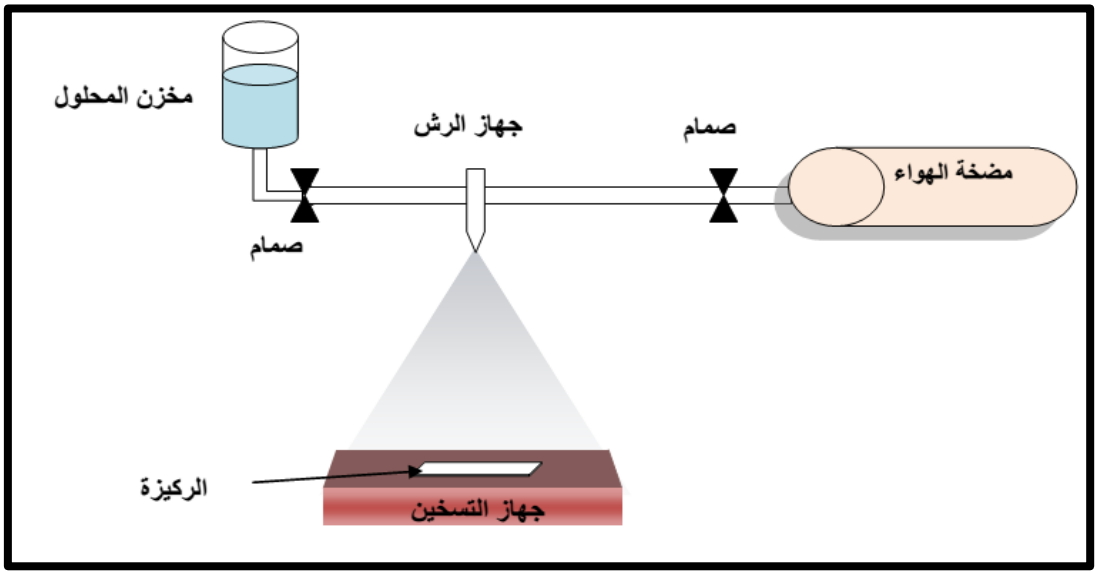
- ✓ بساطة وقلة تكاليف الأجهزة المصنعة والمستخدمة لتحضير الأغشية مقارنة بتكاليف الأجهزة المستخدمة في الطرائق الأخرى.
- ✓ يمكن تحضير أغشية رقيقة ذات تجانس مقبول وبمساحات واسعة.
- ✓ يمكن تحضير أغشية رقيقى لمواد معينة أو مزيج من المواد أو تشويب المواد للحصول على أغشية ذات مواصفات منتخبة، إن الحصول على غشاء مكون من مزج مادتين أو أكثر قد يصعب الحصول عليه باستخدام الطرائق الأخرى.
- ✓ تعد هذه الطريقة ملائمة لتحضير أغشية رقيقة لمركبات ذات مواد يتعذر تحضيرها بالطرائق الأخرى وهي مناسبة لتحضير أغشية العديد من المركبات لاسيما الأكاسيد والكبريتات.
- ✓ تستخدم هذه الطريقة في تطبيقات عدة تحتاج إلى النقاوة العالية ولا تعتمد كثيرا على التجانس العالي في طبيعة الغشاء مثل المجمعات الشمسية.

ومن مساوئها [2]:

- تحتاج إلى وقت طويل وجهد كبير للحصول على أغشية جيدة.
- لا يمكن تحضير أغشية بشكل مباشر من مادة صلبة.
- يجب أن تكون المادة المراد تحضير الغشاء منها بهيئة سائل.
- لا يمكن السيطرة على ثبات حجم القطرة لكل فترة ترذيذ لازمة لتحضير الغشاء.

II.7. وصف لأهم عناصر منظومة الترسيب بالرش الكيميائي الحراري:

تتألف منظومة الرش الكيميائي الحراري من عدة أجهزة رتبت بحيث يتم الاستفادة منها في تحضير وترسيب الأغشية الرقيقة لركائز مختلفة [4]، الشكل (II.11) يوضح أهم عناصر المنظومة.



الشكل (II.11): مخطط وصفي لمنظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري [4].

تتكون المنظومة من الأجهزة التالية [4]:

1- **مخزن المحلول:** يحوي محلول الترسيب.
2- **جهاز التحكم في تدفق المحلول:** يسمح بالتحكم في تدفق المحلول.
3- **جهاز التسخين:** يتم استخدامه بغرض تسخين الركيزة والتحكم بدرجة حرارته.
4- **جهاز الرش:** ومن خلاله يتم تحويل المحلول إلى رذاذ ورشه على الركيزة.
5- **حامل جهاز الرش:** يتم بواسطته حمل جهاز الرش والذي يسمح بالتحكم في البعد بين الركيزة وجهاز الترسيب.
6- **الضاغط الهوائي:** يزود جهاز الرش بالهواء المضغوط من أجل تحويل المحلول إلى رذاذ.
7- **جهاز التحكم في ضغط الهواء:** ويعمل على التحكم في ضغط الهواء.

II.8. تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة:

يعد إختيار التقنية المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة عملا أساسيا في صناعة أغشية دقيقة ومثالية، كما تعتبر تقنيات تشخيص الأغشية الرقيقة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الأغشية نذكر منها جهاز الأشعة السينية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة التحت الحمراء، جهاز قياس المقاومية(الناقلية) ذو النقاط الأربعة..إلخ [5] .

II.8.1. قياس سمك الأغشية:

يعد السمك أحد أهم معلمات الغشاء الرقيق المهمة لهذا توجد طرائق كثيرة لقياس سمك الأغشية الرقيقة، وفي هذه الدراسة تم استخدام الطريقة الوزنية إذ توزن القاعدة الزجاجية النظيفة بميزان كهربائي حساس، إذ أن وزن القاعدة قبل الرش يرمز له (W_1) وبعد الرش (W_2) ويكون فرق الوزن (ΔW) عبارة عن وزن مادة الغشاء المترسبة على القاعدة [3]، ويمكن حساب سمك الغشاء بتطبيق العلاقة الآتية (1.II) [16]:

$$\mathbf{d} = \frac{\Delta \mathbf{W}}{\boldsymbol{\rho} \mathbf{A}} \qquad (1.II)$$

حيث: **d** يمثل السمك، $\Delta \mathbf{W}$ الفرق في الوزن، $\boldsymbol{\rho}$ الكثافة، **A** هي المساحة.

II.8.2. الخصائص البنيوية:

تسهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من طبيعة ونظم رصفها ونوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء. كما تساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة للأغشية تبعا لتغير ظروف التحضير وغيرها من المؤثرات الأخرى. حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة إحدى التقنيات المختلفة لحيود الأشعة السينية [3].

II.8.2.1. حيود الأشعة السينية "XRD" (X-Ray Diffraction):

في عام 1895م اكتشف رونتجن (William Conrad Roentegen) سر الأشعة التي تستطيع اختراق جسم الانسان وسماها الأشعة X؛ لأنه لم يعلم شيئا عن طبيعتها آنذاك، فهي تعتبر أحد أنواع الأمواج

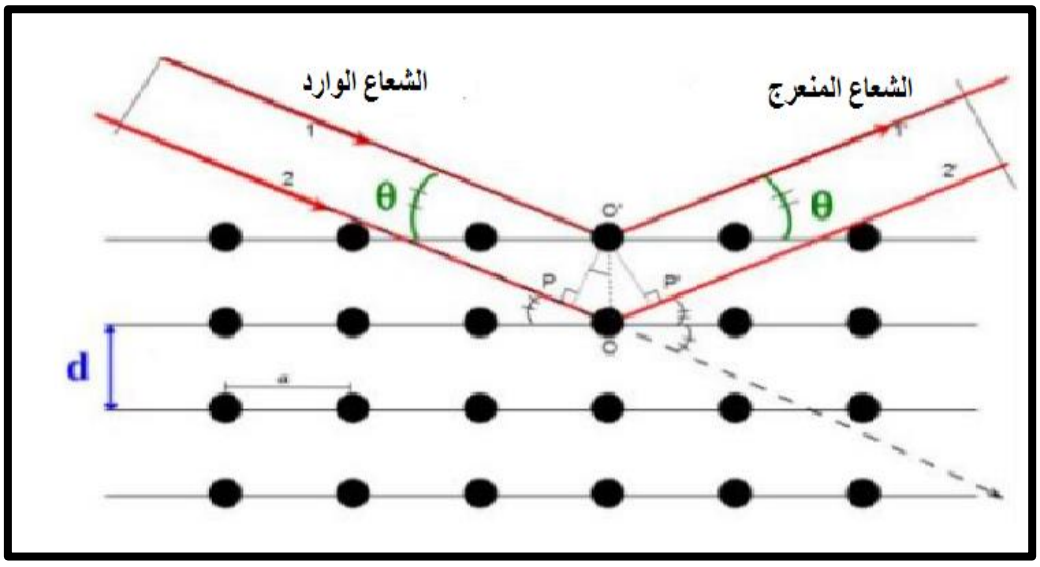
الكهرومغناطيسية تقع بين الأشعة غاما (γ) والأشعة فوق البنفسجية من الطيف، طولها الموجي من رتبة أنغستروم ($\approx 0.1nm$) [12].

من التقنيات التحليلية التي تعطي معلومات حول البنية البلورية والتركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية للشرائح الرقيقة هي تقنية حيود الأشعة السينية وتسمح هذه التقنية بتحديد الخصائص البلورية (التركيب البلوري، الاتجاهات البلورية، ثوابت الخلية وحجم البلورات) للعينات المدروسة [4]. تطور العمل وازدادت طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة، حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة 1912م طول موجة الإشعاعات (X) انطلاقا من شبكة بلورية، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة [10].

II.2.2.8. مبدأ حيود الأشعة السينية:

يعتمد مبدأ تحليل هذه التقنية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة، حيث تعمل هذه الأخيرة على إنعكاس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها الذرية ويعتمد مبدأ قياس حيود هذه الأشعة على علاقة براغ [17].

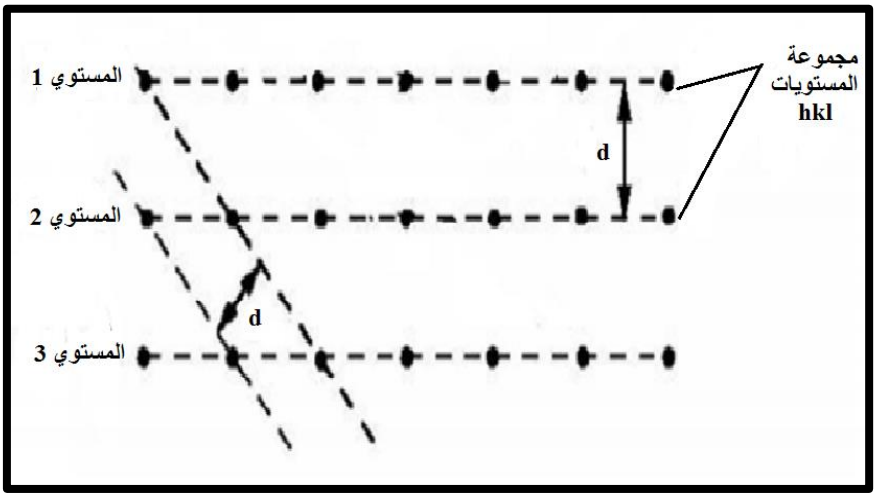
فمن خلال هذا القانون وجد براغ أنه يمكن تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط ، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بإنتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخل بناء كما يوضحها الشكل (12.II) [17].



الشكل(12.II): رسم تخطيطي يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ [17].

II.3.2.8. المستويات الشبكية:

إن الذرات تنتظم في البلور علي ثلاث اتجاهات، ويطلق علي هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة علي أنها التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات، وتتمثل على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية وتسمى بالمستويات الشبكية [5]، الشكل(13.II) يوضح ذلك.



الشكل(13.II): رسم تخطيطي يوضح المستويات البلورية [5].

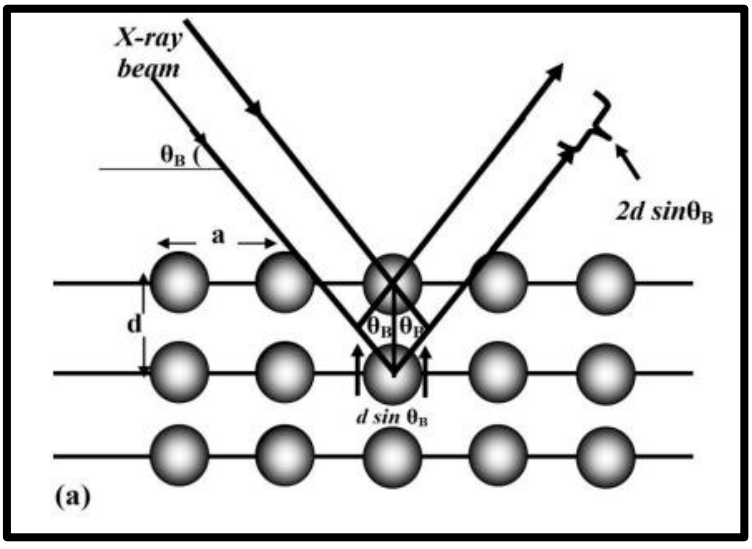
وهناك عدة طرق يمكن من خلالها اختيار المستويات الشبكية، وكل طريقة تشكل فيها تسمى عائلة مستويات وتسمى المسافة الفاصلة بين مستويات نفس العائلة بالمسافة الشبكية [5].

4.2.8.II. قانون براغ:

تتأثر الشبكية البلورية التي تكون فيها الذرات أو الجزيئات متباعدة بانتظام بسقوط الأشعة عليها، وتعاني الأشعة الساقطة حيودا أو انحرافا عن مسارها نتيجة لتفاعلها مع المادة فإذا فقد الجسيم أو الفوتون المشتت قسما من طاقته الحركية يدعى بالتشتت غير المرن وإن لم يحدث تغيير في الطاقة فالتشتت يدعى بالتشتت المرن. وقد تمكن العالم براغ من استنتاج قانونه المبني على أساس أن فرق المسار للأشعة الساقطة والمنعكسة مساو لطول موجة واحدة أو عدد كامل من الأطوال الموجية [3]. قانون براغ يصف هذا الحيود بالمعادلة (2.II) [18] والشكل (14.II) يوضح رسم تخطيطي لقانون براغ [1].

$$\mathbf{2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda} \qquad (2.II)$$

حيث: $\mathbf{d_{hkl}}$ المسافة بين المستويات البلورية (Å)، $\mathbf{n}$ رتبة الانعراج، $\boldsymbol{\theta}$ زاوية الانعراج مقدرة بالدرجات.



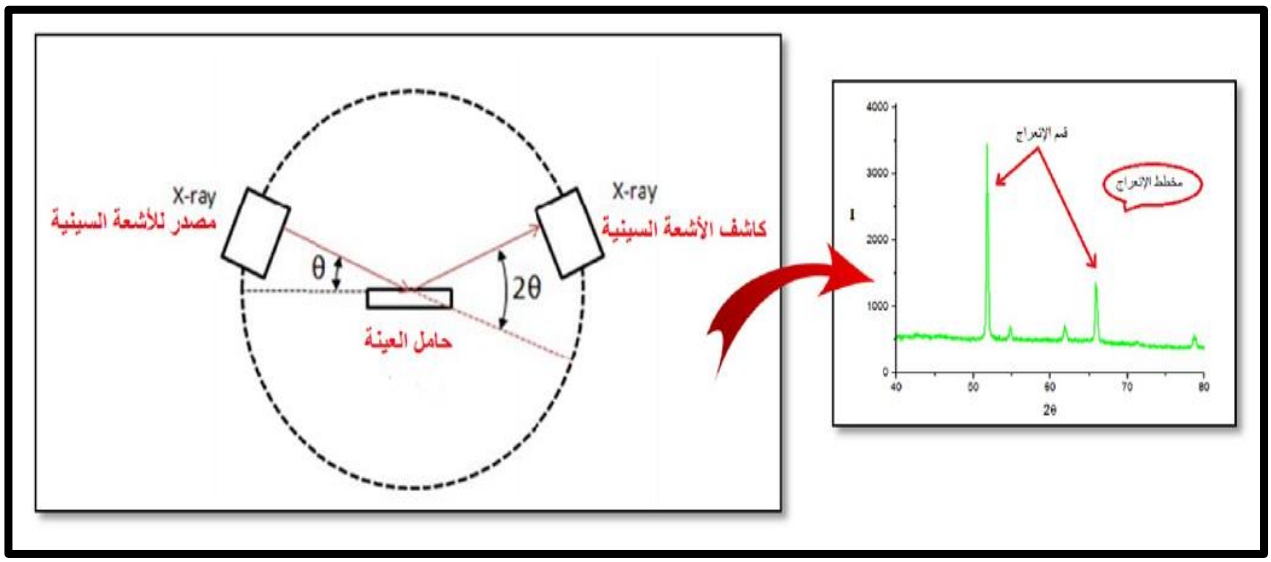
الشكل(14.II): رسم تخطيطي لقانون براغ يوضح المسافة بين مستويين [1].

إذا كانت n تساوي واحد فإن حيود الأشعة يكون من الرتبة الأولى وكلما ازدادت رتبة الحيود فإن الشدة تقل، ويحدث الحيود للأشعة السينية ذات طول موجي معين فقط عند زاوية θ خاصة (تعين من خلال d) ويمكن تعيين قيم الزاوية من خلال تدوير النموذج وتقاس زوايا الحيود مقارنة بزوايا السقوط ومن ثم يمكن قياس المسافة بين المستويات، كما يشترط أن يكون الطول الموجي مساوياً أو أقل من ضعف هذه المسافة أي أن [5]:

$$\lambda \leq 2d_{hkl} \qquad (3.II)$$

5.2.8.II. جهاز انعراج الأشعة السينية:

يوجد عدة تركيبات مع تكوينات هندسية مختلفة الأكثر إستعمالا هي طريقة (Bragg-Brentano).



الشكل(15.II): رسم تخطيطي لكيفية عمل جهاز انعراج الأشعة السينية [5].

يمثل هذا التركيب مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون، ويتكون من حامل العينة كاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عن طريق العينة، يقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة مع حزمة هذه الأشعة بدلالة مخططات انعراج تدعى (Diffractogramme)، والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ)، وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M)، يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [5].

حيث توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق و كذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة [5] .

6.2.8.II. المعلومات البنيوية:

- **ثوابت الشبكة (a,c):**

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأية مادة والتي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمرا مهما في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية، ففي حالة التركيب السداسي والذي يمثل النمط السائد لتراكيب Z_nO، فإن (a, b, c) تمثل الأبعاد الشبكية إذ أن (a=b) وبذلك يمكن حساب (a, c) واللذين يرتبطان ب $\mathbf{d_{hkl}}$ وقرائن ميلر[19]، وتعطى علاقة أبعاد الخلية السداسية مع البعد بين مستويين بالعلاقة (4.II) [20]:

$$\mathbf{d_{hkl}} = \frac{\mathbf{a}}{\sqrt{\frac{4}{3}(\mathbf{h^2} + \mathbf{k^2} + \mathbf{hk}) + \mathbf{l^2}\frac{\mathbf{a^2}}{\mathbf{c^2}}}} \qquad (4.II)$$

- **القد الحبيبي (D):**

القد الحبيبي للأغشية يتعلق بكل من الخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة، حيث سمحت عبارة ديباي- شيرر(Scherrer) بتقدير حجم الحبيبات بالاستعانة بحيود الأشعة X [12]، التي تعطى بحسب العالقة التالية (5.II) [21]:

$$\mathbf{D} = \frac{\mathbf{k\lambda}}{\boldsymbol{\beta}\,\mathbf{\cos\theta}} \qquad (5.II)$$

حيث:

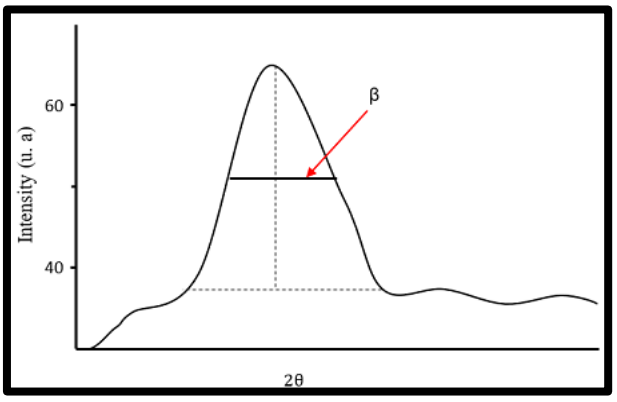
D: قد الحبيبة.

λ : طول موجة الأشعة X الواردة.

β : العرض الأعظمي عند منتصف الشدة العظمى (FWHM).

θ : زاوية براغ.

k : هو عامل شكل وعادة ما يأخذ القيمة 0.94.



الشكل(16.II): طريقة تحديد عرض منتصف القمة [4].

- **كثافة الإنخلاعات (δ):**

الإنخلاع هو عيب خطي داخل البلورة مرتبط بخلل ذري في جزء من البلورة مع جزء آخر .على خلاف العيوب النقطية كالشواغر و الذرات الخلالية، فإن الإنخلاع ليس خللا في التوازن الترموديناميكي وعليه فإن اعتبارات الديناميكا الحرارية غير كافية لتفسير التسبب في الإنخلاع [4]. تمثل كثافة الإنخلاع (δ) عدد خطوط الإنخلاع التي تقطع وحدة المساحة في تلك البلورة، وهي النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الإنخلاع ومربع القد الحبيبي (D) [1]، ويتم حساب كثافة الإنخلاعات باستخدام علاقة (Williamson and Smallmans) [22]:

$$\boldsymbol{\delta = \frac{1}{D^2}} \qquad (6.II)$$

- **الإنفعال المتوسط (ε):**

يعبر الإنفعال عن التشوه الحاصل في الشبكة البلورية نتيجة للإجهادات الداخلية الناتجة بين سطح الركيزة والغشاء المرسب عليها [4]. يحسب انطلاقا من العلاقة (6.II) التي تظهر ارتباط الإنفعال بزاوية ورود الأشعة X على المستوى البلوري المدروس [22]:

$$\boldsymbol{\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}} \qquad (7.II)$$

β : العرض الأعظمي عند منتصف الشدة العظمى (FWHM).

- **عامل التشكيل (T_C):**

يستخدم عامل التشكيل لوصف الاتجاه السائد للأغشية الرقيقة، إذ أن قيمته الأعلى من واحد أو أكثر تؤكد أن النمو البلوري للمستويات المفضلة (الأغلب) تكون ضمن هذا الاتجاه، أما الأقل من واحد فهي متعددة التبلور ولكن باتجاهات غير موحدة و يمكن حساب عامل التشكيل وفق العلاقة التالية [23]:

$$\boldsymbol{Tc(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0\,(hkl)}{N^{-1}\sum_N I(hkl)/I_0(hkl)}} \qquad (8.II)$$

حيث:

N : عدد القمم الظاهرة في حيود الأشعة السينية (XRD).

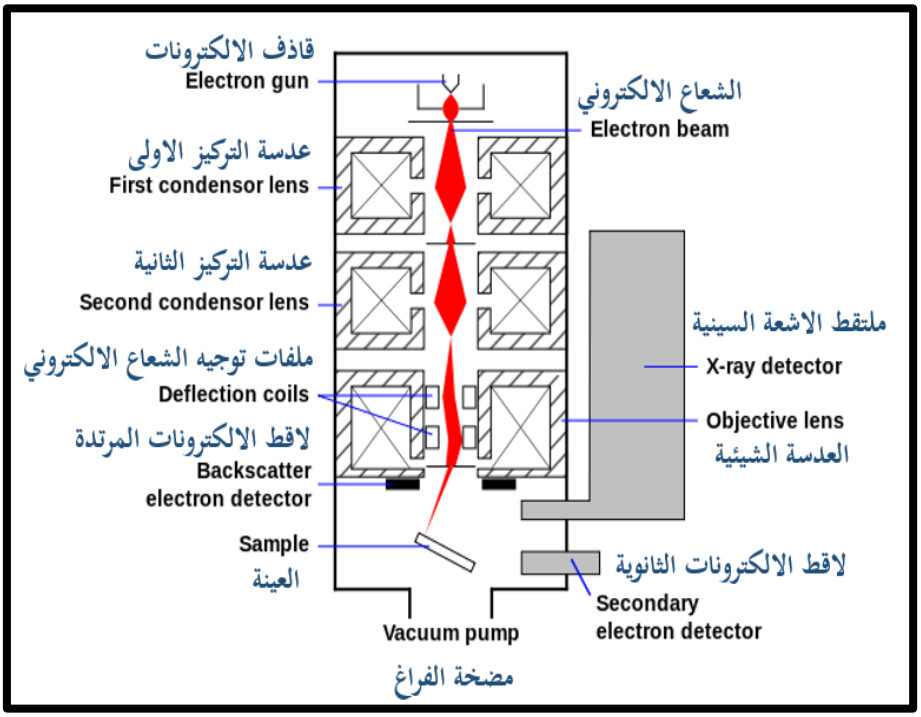
I(hkl) : الشدة النسية المقاسة للمستوي (hkl).

I_0(hkl) : الشدة القياسية للمستوي (hkl) المأخوذة من بطاقة (JCPDS).

3.8.II. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB):

المجهر الإلكتروني الماسح هو نوع من أنواع المجاهر الإلكترونية التي تنتج صور عينة عن طريق مسح ذلك السطح مع شعاع مركز من الإلكترونات. تتفاعل الإلكترونات مع الذرات في العينة وتنتج إشارات مختلفة تحتوي على معلومات حول تضاريس السطح وتكوينه. يتم مسح شعاع الإلكترون بشكل عام باستخدام

المسح النقطي ويتم الجمع بين موقع الشعاع مع الإشارة لإنتاج صورة. كما يمكن الحصول على صور من رتبة 1 نانومتر، ويمكن مشاهدة العينات في فراغ عالي، في فراغ منخفض، وفي مجموعة واسعة من درجات الحرارة المنخفضة جدا أو المرتفعة. إن أسلوب المجهر الإلكتروني الماسح الأكثر شيوعا هو الكشف عن الإلكترونات الثانوية المنبعثة من ذرات مثارة بواسطة شعاع الإلكترون ثم يتم إنشاء صورة تعرض تضاريس السطح [6].



الشكل(17.II): رسم تخطيطي يوضح مكونات المجهر الإلكتروني الماسح [6].

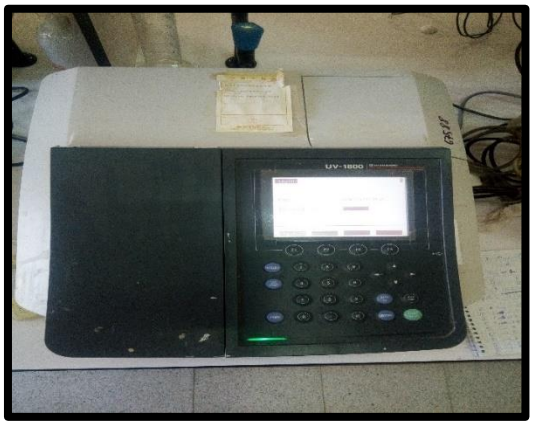
4.8.II. الخصائص الضوئية:

تسمح أساليب التحليل الطيفي بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للأغشية الرقيقة، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة، و لهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة منها: قياسات النفاذية والانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار، سمك الأغشية الرقيقة و الفاصل الطاقي [5].

1.4.8.II. التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق البنفسجية:

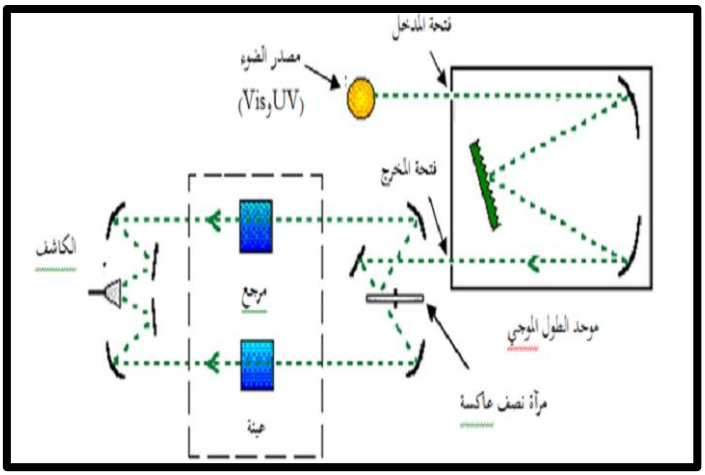
قصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة تستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي، حيث يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة. عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للالكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحولات الإكترونية في المجال المرئي (350-800 nm)، الأشعة فوق البنفسجية مجالها بين (200-350 nm) [4].

لتحقيق هذه الدراسة نستخدم جهاز من نوع (SHIMADZU UV Spectrophotometer) يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغسن- الديتيريوم) كما هو موضح في الشكل (18.II).



الشكل(18.II): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).

حيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي وهذا من أجل تحديد الطول الموجي. بعد عملية معالجة الموجة تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتنقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) والأخرى عبر عينة مرجعية يكون عادة من الزجاج (كونه يمتص الضوء المرئي)، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها يوضح الشكل (19.II) رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال الفوق البنفسجي والمجال المرئي [4].



الشكل (19.II): رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة [9].

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرقيق تمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يكمن إستغلال هذه المنحنيات لحساب سمك الأغشية الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها الفاصل الطاقي، معامل الإنكسار...إلخ [5].

2.4.8.II. تحديد معامل الإمتصاص:

من خلال طيف النفاذية يمكننا حساب معامل الإمتصاص (α) وكذلك معامل الخمود (k) للأغشية الرقيقة وذلك باستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) وتسمى اختصارا بعلاقة (Beer) ويعطى بالعلاقة (9.II) [20]:

$$\mathbf{T = e^{-\alpha d}} \qquad (9.II)$$

d: سمك الغشاء الرقيق.

في حالة أخذنا النفاذية (%)T يعطى معامل الإمتصاص بالعلاقة (10.II) [20]:

$$\boldsymbol{\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right)} \qquad (10.II)$$

أما معامل الخمود يعطى بالعلاقة (11.II) [24]:

$$\boldsymbol{K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}} \qquad (11.II)$$

3.4.8.II. تحديد الفاصل الطاقي:

يعد الفاصل الطاقي من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، وتقل في بعضها الآخر[6]. يعرف الفاصل الطاقي E_g بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، وقد سميت بالمحضورة أو الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه النواقل النقية وإنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة [4]. والمعادلة التي تربط بين معامل الإمتصاص (α) والفاصل الطاقي E_g تعطى بعلاقة (Tauc) كالآتي [21]:

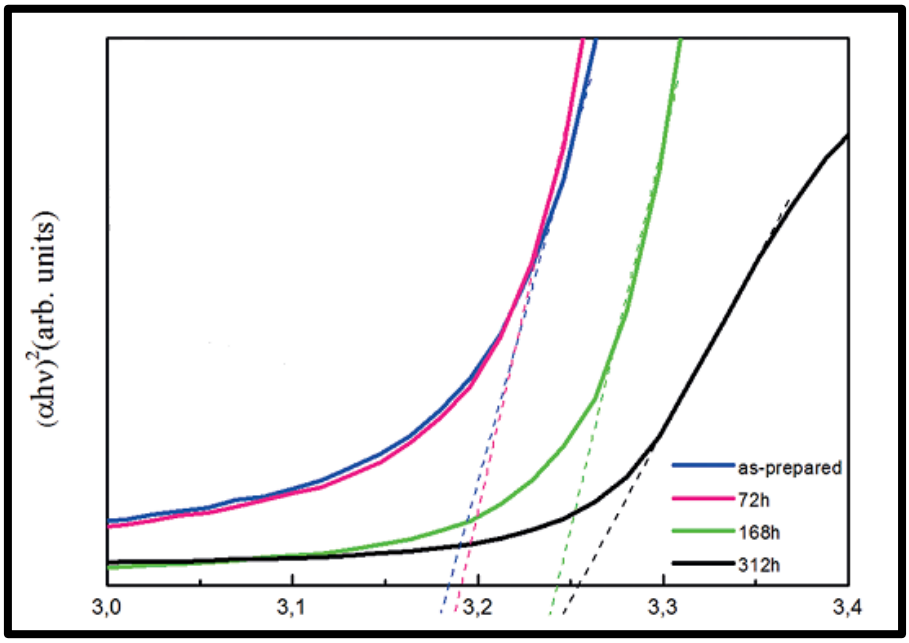
$$\boldsymbol{(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)} \qquad (12.II)$$

A: ثابت.

E_g: الفاصل الطاقي ووحدته (eV).

$h\nu$: طاقة الفوتون ووحدتها (eV).

برسم منحنى بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون $(h\nu)$ وبمد المستقيم أو المماس للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $((\alpha h\nu)^2 = 0)$ التي تمثل قيمة الفاصل الطاقي وهذا ما يحقق المعادلة $(h\nu = E_g)$ ويمثل الفاصل الطاقي البصري الممنوع للإنتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقي للإنتقال المباشر المسموح [5].



الشكل(20.II):منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك النقي [21].

4.4.8.II. تحديد طاقة أورباخ:

عند تغير البنية الإلكترونية لمادة فإنها تسبب اضطراب في مستويات طاقتها فينجر عنها تذبذب في قيمة عرض الفجوة الطاقية (E_g) [12]، ما يمكن تفسيره ووصفه غبر طاقة أورباخ (E_u) حسب العلاقة الآتية [25]:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)} \qquad (13.II)$$

α_0: ثابت.

بتبسيط العلاقة الأخيرة يظهر أن ($1/E_u$) ماهو إلا ميل للمنحنى ($\ln \alpha$) بدلالة ($h\nu$):

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \qquad (14.II)$$

5.4.8.II. تحديد معامل الإنكسار:

يمكن حساب معامل الإنكسار لعينات الأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام العلاقة (15.I).

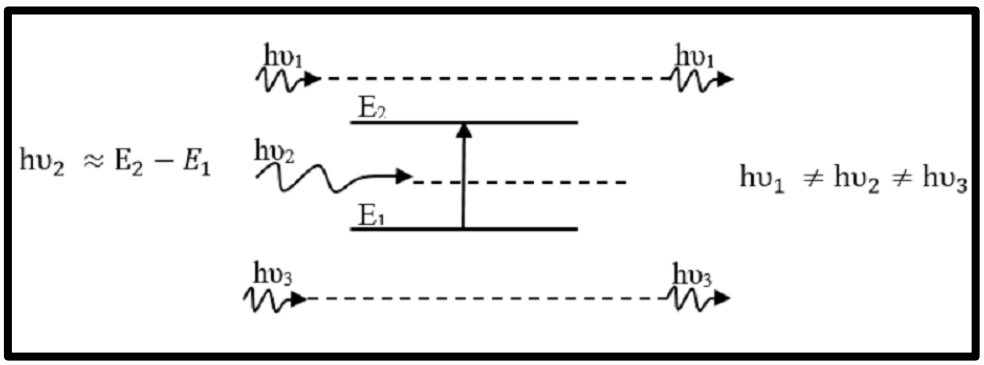
5.8.II. مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

في عام 1800م اكتشف William Herschel الأشعة تحت الحمراء غير المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي [12]، طاقة الأشعة تحت الحمراء لا تكفي لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات مطاطية وانثناءات في الروابط داخل البلورات .جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها اهتزاز لذلك تمتص في المنطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الإمتصاص إلى

تغير في العزم القطبي، وهذه الإهتزازات مكممة وحدوثها يعني أن المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف. وينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق وهي [4] :

1) الأشعة تحت الحمراء القريبة: ($4000\text{-}14000\ cm^{-1}$).
2) الأشعة تحت الحمراء المتوسطة: ($650\text{-}4000\ cm^{-1}$).
3) الأشعة تحت الحمراء البعيدة: ($20\text{-}650\ cm^{-1}$).

إن أغلب التحليلات تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة.

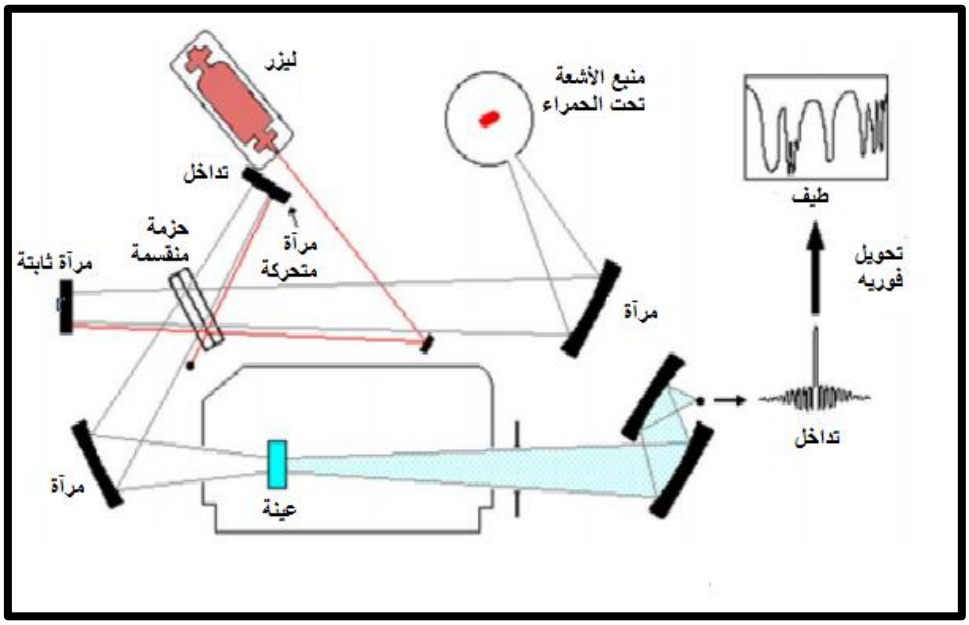


الشكل(21.II): رسم تخطيطي يوضح امتصاص الأشعة تحت الحمراء [10].

الفوتون الذي طاقته ($h\nu$) المساوية لفارق الطاقة (E_2-E_1) هو الذي يمتص فقط، وبالتالي يختفي الفوتون الممتص من الإشعاع الصادر، ويؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافقها في منحنى طيف الأشعة ما تحت الحمراء للجزيئات، يميز هذا الإمتصاص الروابط الذرية أو الجزيئية. بما أن كل نمط إهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بينه وبين الإشعاع الممتص [10].

❖ كيفية عمل جهاز مطيافية (IR):

يستعمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أجل الحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة، بحيث يحتوي على مصدر للضوء متعدد الألوان، تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرايا عاكسة، يمكن لواحدة من بين المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية، بالإضافة إلى احتوائه كاشف (عادة يكون حراريا) يقوم بقياس شدة انتقال المرآة فتتحصل على إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [4]. يتم رسم البيان المتمثل في نسبة الإشعاع المرسل كدالة للعدد الموجي مع إظهار الجزء الممتص من قبل الجزيئات على شكل حزم (قمم دنيا) من الطيف، لتطابق مع المعطيات البيانية النظرية لأطياف الأشعة تحت الحمراء قصد تعيين أنواع الروابط والمواقع المشتركة لها في المركبات المدروسة [12].



الشكل(22.II): رسم تخطيطي لأحد نماذج مطياف IR الحديثة [12].

9.II. خلاصة:

تم التطرق في هذا الفصل إلى الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها و آلية نموها وكذلك مختلف طرق ترسيبها حيث ان استخدام تقنية معينة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل منها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة، بالإضافة إلى ذكر بعض طرق معاينة الأغشية الرقيقة من أشعة سينية (XRD) وكذلك (UV-VIS)،(IR)، (MEB) التي تمكن من معرفة الخصائص البنيوية، الضوئية، المورفولوجية للأغشية الرقيقة المحضرة.

مراجع الفصل الثاني

مراجع باللغة العربية:

[1] أ. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (NiO) ،رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق،2012.

[2] ر. احمد علي، تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية [$Cd_{1-x}Cr_xO$] الرقيقة، جامعة ديالى، العراق، 2014.

[3] ر. صديق عبد الستار الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2013.

[4] م. عدائكة،دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل(NiO) المطعمة بالكوبالت(Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019.

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

[6] إ. بالطيب،دراسة الخواص البنيوية،المورفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة،2019.

[9] م. عقون،دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي ،جامعة قاصدي مرباح، ورقلة،2017.

[10] ج. بوصبيع صالح، ص.لبيهات، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل(NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2018.

[11] خ. بن ساسي، ن. مبروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة،2017.

[12] ف. خلفاوي، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2018.

[13] ك. مصطفى كاظم، الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :V) ، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق،2012.

[15] ع. عدي، أ. حسان، س. سعد، توصيف الخصائص التركيبية لأكاسيد موصلة شفافة محضرة بطريقة المحلول هلام، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد34، الجزء(B) العدد.6، جامعة بغداد، العراق، 2016.

[16] ر. عبد الله منيف، ر. عبد الوهاب اسماعيل، ص. جاسم محمد، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد .18، العدد.1 ،جامعة تكريت، العراق، 2013.

[17] ي. قادي، ز. حريزعبد القادر،دراسة تأثير السترونتيوم (Sr) على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2018.

[18] د. طلال خلاص، دراسة الخصائص البنيوية لأفلام رقيقة من أكسيد القصدير SnO_2 المشابة بالمنغنيز والمحضرة بطريقة البخ الحراري، مجلة جامعة البعث. المجلد39 .العدد5، سوريا، 2017.

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

[23] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق،2012.

[24] م. عيسى منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :Cu) المحضرة بطريقة APCVD، المجلة الأردنية للفيزياء، المجلد.5،العدد.2،جامعة الموصل،العراق ،2012.

مراجع باللغة الأجنبية:

[7] A. Hafdallah, Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université de Constantine1, Constantine, 2007.

[8] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Mémoire de Magister, Université d'Eloued, 2013.

[14] W. Hamd, Elaboration par vois sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO_2, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2009.

[20] L. Baghriche, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri, 2015.

[21] S. Marouf, A. Beniaiche, H. Guessas, A. Azizi, Morphological, Structural and optical properties of ZnO Thin films deposited by dip coating method, Materials Research, Vol.20, No.1, 2017.

[22] V. P. Deshpande, S. D. Sartale, A. N. Vyas, A. U. Ubale, Temperature dependent properties of spray deposited nanostructured ZnO Thin films, International Journal of Materials and Chemistry, Vol.7, No.2, 2017.

[25] R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, R. Gheriani, Effect of Precursor Concentration on Structural Optical and Electrical Properties of NiO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis, Journal of Nanomaterials, 2017.

الفصل الثالث

العمل التجريبي و النتائج

III. الفصل الثالث: العمل التجريبي والنتائج

1.III. مقدمة:

نعرض في هذا الفصل الجانب التجريبي لهذا البحث، حيث نقدم وصفا موجزا لجهاز الرش الكيميائي الحراري المستعمل لتحضير أغشية أكسيد الزنك النقية والمحضرة تحت درجات حرارة أرضية مختلفة (325, 350, 375, 400°C) والتي أختيرت اعتمادا على دراسات سابقة. كما يتضمن هذا الفصل عرض نتائج المعاينة وتحليل الخصائص الضوئية (النفاذية، الإمتصاصية الفاصل الطاقي، طاقة أورباخ، معامل الإمتصاص...إلخ) لهذه الأغشية باستعمال جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS).

2.III. ترسيب الأغشية بتقنية الرش الكيميائي الحراري:

بهدف دراسة الخواص البصرية والبنيوية لأغشية أكسيد الزنك النقية (ZnO) يتم ترسيب هذه الأخيرة على قواعد زجاجية باستخدام منظومة الرش الكيميائي الحراري وباستخدام أسيتات الزنك ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$) كمصدر للزنك.

تعتمد منظومة الرش الكيميائي الحراري على عدة عوامل أهمها:

- نوع المواد الأولية.
- نوعية الركيزة الزجاجية.
- معدل الترسيب.
- درجة حرارة الأرضية (أي درجة حرارة الركيزة).
- الضغط.
- بعد الركيزة عن جهاز الرش.

إن مبدأ ترسيب الأغشية يعتمد على تفاعل شوارد الزنك المتواجدة في المحلول مع الأكسجين الذي مصدره الهواء مشكلة طبقة رقيقة من أكسيد الزنك.

1.2.III. التركيب التجريبي لمنظومة الرش الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis):

الشكل (1.III) يوضح التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري المستعمل، حيث تستخدم وسائل وأدوات بسيطة وغير مكلفة أغلبها مصنوعة محليا. إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد الزنك النقية (ZnO) تم إنجازه على مستوى مخبر الأستاذ المشرف بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي.

الشكل(1.III): التركيب التجريبي لمنظومة الترسيب بالرش الكيميائي الحراري.

حيث يحوي التركيب على العناصر الأساسية التالية:

1. **خزان المحلول:** وهو عبارة عن خزان زجاجي بسعة (100 mL) مفتوح من الأعلى توضع فيه المواد المراد رشها.
2. **السخان الكهربائي:** يتم استخدام السخان الكهربائي بغرض رفع درجة حرارة الركيزة إلى درجة حرارية معينة، حيث يعمل في مدى حراري يتراوح بين (0-400 °C) به عداد رقمي يشير لمقدار درجة الحرارة . ومن الجدير بالذكر أن الركيزة الزجاجية يجب أن توضع على السخان الكهربائي قبل تشغيله، إذ أن وضع الركيزة الزجاجية على السخان الكهربائي وهو ساخن يؤدي إلى انكسارها، ويعود السبب في ذلك إلى الصدم الحراري إذ الفرق بين درجات الحرارة لكل من السخان الكهربائي والقاعدة الزجاجية كبير.
3. **جهاز الرش:** هو جهاز به ثلاث فتحات الفتحة الأولى هي فتحة المحلول و تكون موصولة بالخزان عن طريق أنبوب رقيق، والفتحة الثانية للهواء حيث تسمح بدخول الهواء المضغوط القادم من ضاغط الهواء ليخرج المحلول على شكل رذاذ من الفتحة الرئيسية. يمكن لهذا الجهاز التحكم في تدفق المحلول بواسطة صمام في فتحة المحلول.
4. **حامل جهاز الرش:** هو عبارة عن أنبوب معدني يثبت عليه جهاز الرش، مما يسمح بالتحكم في ارتفاع جهاز الرش عن سطح السخان الكهربائي الموضوع تحته، والتحكم في وضعية جهاز الرش بحيث تكون نهايته السفلى التي يخرج منها رذاذ المحلول بوضع عمودي على الركيزة المراد الترسيب عليها الموضوعة على السخان الكهربائي.
5. **ضاغط الهواء:** يتم استخدام ضاغط الهواء لدفع الهواء المضغوط داخل جهاز الرش، حيث يحتوي على صمام مزود بمقياس ضغط الهواء يتم من خلاله التحكم بضغط الهواء الخارج منه بإتجاه جهاز الرش وذلك لضمان نزول المحلول على الركيزة في شكل رذاذ دقيق جدا.

الشكل(2.III): صورة مقربة لمكونات جهاز الرش.

2.2.III. تحضير الأغشية الرقيقة:

1.2.2.III. الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد الزنك:

خلال هذا العمل التجريبي تم استعمال محلول أسيتات الزنك ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$) كمصدر للزنك، ومن أجل الحصول على أغشية رقيقة ذات جودة جيدة تم تطبيق عدة شروط تجريبية أهمها:

- ضبط درجة حرارة الركيزة في كل مرة على أحد الدرجات المبرمجة في هذا العمل (325, 350, 375, 400 °C).
- معدل رش المحلول (5 mL/min).
- الرش لمدة 10 دقائق متقطعة، حيث لا يمكن الرش على القواعد دفعة واحدة تجنبا لبرودتها.
- المسافة العمودية بين نهاية جهاز الرش والقاعدة الزجاجية تقريبا (30 cm).
- ضغط الهواء (2 bar).

2.2.2.III. تهيئة القواعد الزجاجية:

القواعد الزجاجية المستعملة في هذا العمل من نوع (CITOPLUS-REF-0302-0004) لها أبعاد (25×75 mm)، للحصول على أغشية جيدة تم تنظيف هذه القواعد للتخلص من الشوائب لأن وجود الشوائب يؤثر على جودة الأغشية المحضرة. يمر التنظيف عبر عدة مراحل حيث تغسل جيدا بالماء المقطر ثم توضع في محلول الإيثانول ثم محلول الميثانول وفي الأخير تغسل جيدا بالماء المقطر لضمان جودة التنظيف ثم تجفف باستعمال المناديل الورقية. الشكل (3.III) يوضح نوع القواعد الزجاجية المستخدمة.

الشكل(3.III): القواعد الزجاجية المستعملة.

3.2.2.III. تحضير المحلول المستخدم:

تم ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) إنطلاقا من محلول أسيتات الزنك ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$) كتلته المولية (M=219.5 g/mol)، إن وزن أستيات الزنك الواجب خلطها في (V=100 mL) من الماء المقطر لتحضير محلول ذو تركيز (C=0.1 mol/L) يمكن معرفتها باستخدام العلاقة (1.III):

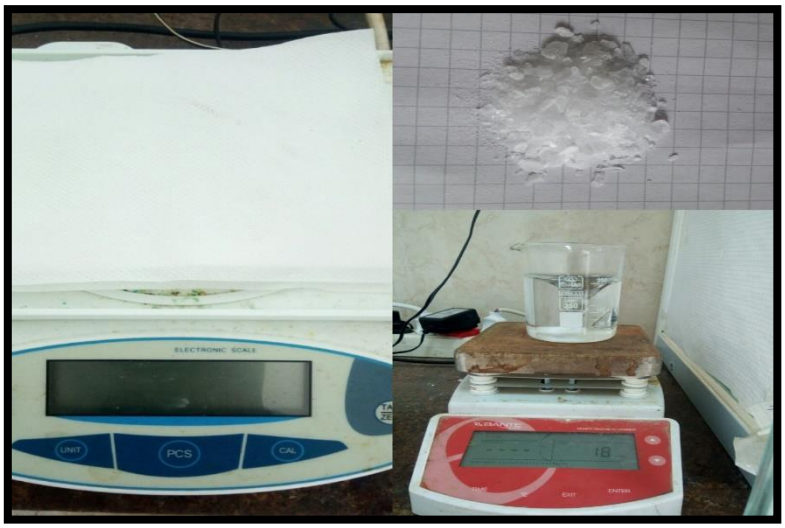
$$\mathbf{m = C.V.M} \qquad (1.III)$$

C : التركيز المولي (mol/L).

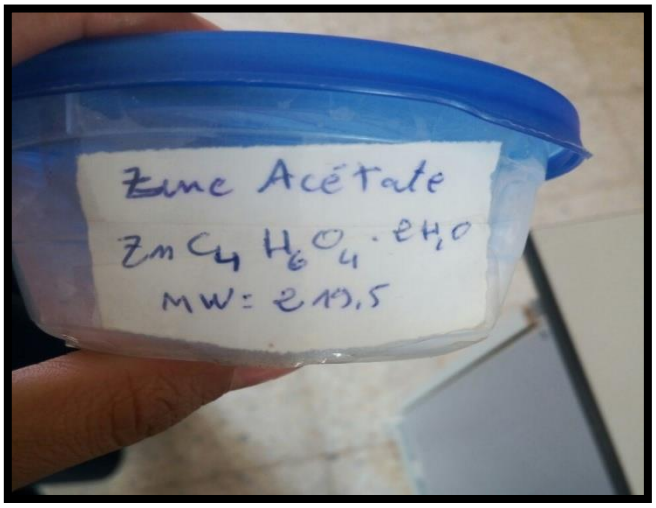
V : حجم المحلول (L).

M : الكتلة المولية (g/mol).

ولضمان ذوبان المحلول بشكل جيد تم استعمال خلاط مغناطيسي لخلط المحلول لمدة زمنية كافية (30 min) تضمن عدم وجود رواسب، الشكل (4.III) يوضح خطوات تحضير المحلول.



الشكل(4.III): خطوات تحضير المحلول.



الشكل(5.III): مادة أسيتات الزنك المستعملة.

4.2.2.III. ترسيب الأغشية الرقيقة:

بعد تحضير المحلول المراد ترسيبه وتنظيف الركائز وتجهيز منظومة الرش نبدأ عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري حيث تمر بمجموعة من الخطوات وهي:

- ✓ توضع الركائز فوق السخان الكهربائي وتسخن تدريجيا إنطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا لدرجة الحرارة المطلوبة (325°C) وهذا لتجنب تأثر الركائز بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة.
- ✓ بعدما يتم التسخين، بإستخدام جهاز الرش ترش قطرات دقيقة جدا من المحلول على الركيزة الساخنة وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، ويتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية وتتشكل طبقة أكسيد الزنك على سطح الركيزة وفق المعادلة الكيميائية التالية:

$$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O + H_2O \xrightarrow{(325°C)} ZnO\downarrow + 2H_2O\uparrow + 2CH_3COOH\uparrow$$

- ✓ لا يكون الرش على الركيزة دفعة واحدة تجنبا لبرودتها بل نترك في كل مرة فترة زمنية حتى تستعيد الشريحة الزجاجية درجة حرارتها المطلوبة وذلك لتجنب كسرها، وهكذا يتم استئناف الرش حتى الوصول إلى السمك المطلوب.
- ✓ بعد انتهاء عملية الرش يغلق السخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة والنماء البلوري وعدم انكسارها بسبب الفروق في درجة الحرارة.
- ✓ تكرر نفس الخطوات مع بقية درجات الحرارة (350, 375, 400°C).

3.III. الخصائص الضوئية:

تعتمد دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة الفوق البنفسجية والمرئية، حيث هذه الخصائص تسمح بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات. ومن هذه الخصائص النفاذية، الفاصل الطاقي، طاقة أورباخ.....إلخ.

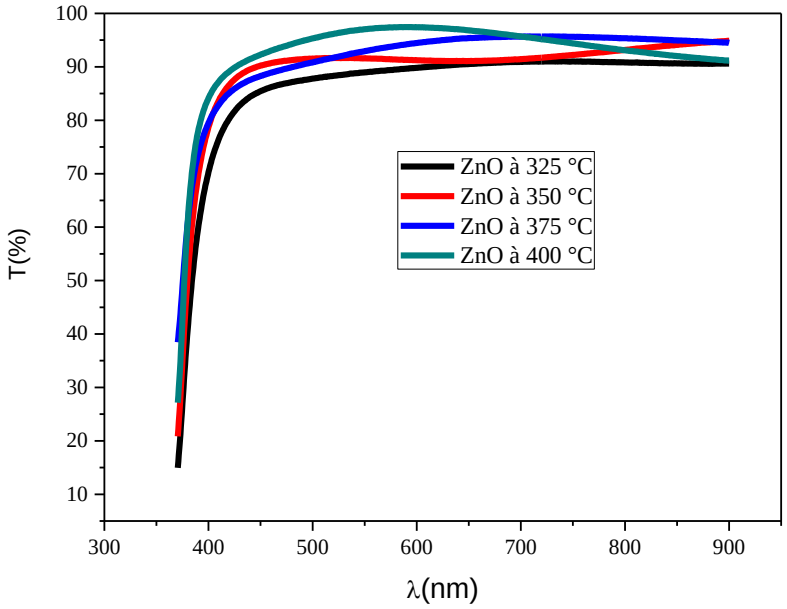
1.3.III. النفاذية:

تمت دراسة قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900 nm) لجميع أغشية أكسيد الزنك والمحضرة عند درجة حرارة الأرضيات المختلفة. يوضح الشكل (6.III) العلاقة البيانية للنفاذية كدالة للطول الموجي، حيث تبين النتائج المتحصل عليها أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية.

توضح النتائج أن النفاذية تأخذ أقل قيمة لها في منطقة الأطوال الموجية فوق البنفسجية من الطيف ضمن المدى (300-350 nm) وهذا يدل على الامتصاص العالي للفوتونات الساقطة على الغشاء، ومن ثم تبدأ تدريجيا في الزيادة تبعا لزيادة الطول الموجي في المنطقة المرئية. بينت هذه النتائج أن أغشية أكسيد الزنك النقية تمتلك نفاذية عالية معدلها حوالي (90%) في منطقة الطيف المرئي والمنطقة تحت الحمراء القريبة مع نفاذية قليلة في المنطقة فوق البنفسجية تزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية (380-400 nm) وتسمى هذه المنطقة بحافة الامتصاص الأساسية، وهذا يدل على أن المادة هي شبه موصل ذو فجوة طاقة واسعة وأن طاقة الفوتونات في المنطقة عالية و أن النفاذية لا تعاني من امتصاص عالي [1] .

نلاحظ من الشكل أن النفاذية ازدادت بصورة ملحوظة عند زيادة درجة حرارة الترسيب من (325°C) إلى (350°C) ، إذ كانت قيم النفاذية على التوالي في حدود **(86.65%)** وازدادت إلى حوالي **(89.65%)** ضمن مدى الأطوال الموجية في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة، ثم عند زيادة درجة حرارة الترسيب من (375°C) إلى (400°C) زادت قيم النفاذية لتبلغ **(91.62%)** عند (375°C) ثم استمرت في الزيادة حتى عند الدرجة (400°C) لتبلغ الذروة بقيمة **(92.70%)** ضمن منطقة الطيف المرئي.

إن قيمة النفاذية التي حصلنا عليها والتي تعد عالية مقارنة ببقية أغشية الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) يمكن أن تفسر إلى نعومة وتجانس نسبي لسطح الأغشية ونعومة سطح الغشاء يقلل من تشتت الضوء الساقط عليه [2].

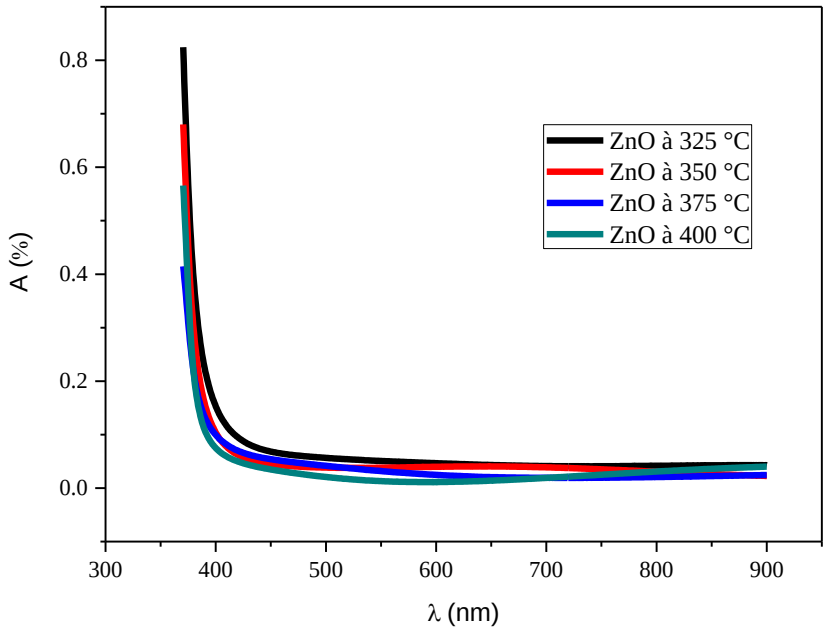


الشكل(6.III): منحنى أطياف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة الطول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة.

2.3.III. الإمتصاصية:

تمت دراسة قياسات الإمتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900 nm) لجميع أغشية أكسيد الزنك والمحضرة عند درجة حرارة الأرضيات المختلفة. يوضح الشكل (7.III) العلاقة البيانية للإمتصاصية كدالة للطول الموجي.

أبدى طيف الإمتصاصية سلوكا معاكسا للنفاذية حيث أن الإمتصاصية لكافة الأغشية تكون أعظم ما يمكن عند حافة الإمتصاص الأساسية (الأطوال الموجية القصيرة) أي أن الأغشية المحضرة تمتاز بإمتصاصية عالية عند الأطوال الموجية القصيرة ونلاحظ أنها تقع ضمن المنطقة المرئية وبذلك يمكن استخدامها في تطبيقات الخلايا الشمسية، ثم تقل مع زيادة الطول الموجي ويعني هذا فيزيائيا أن الفوتون الساقط لم يستطع أن يهيج الإلكترون وينقله من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل ولهذا أصبحت الإمتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي [3]، أما الزيادة المفاجئة في قيم الإمتصاصية عند الطاقات العالية تعود إلى عمليات الإمتصاص الأساسية الناشئة عن إنتقال الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل [4]، ومن الملاحظ أيضا أن الإمتصاصية تقل كلما ازدادت درجة حرارة الترسيب في المنطقتين تحت الحمراء والمرئية، حيث من خلال مقارنة القيم المتوسطة للإمتصاصية نلاحظ أنها تتناقص مع زيادة درجة حرارة القاعدة حيث تتراوح قيمتها ما بين **(0.068-0.036%)** وذلك عند زيادة درجة الحرارة من (325°C) إلى غاية (400°C)، في حين تناقصت قليلا عند (350°C) حوالي **(0.051%)** ثم تقل عند (375°C) لتصبح **(0.04%)**.

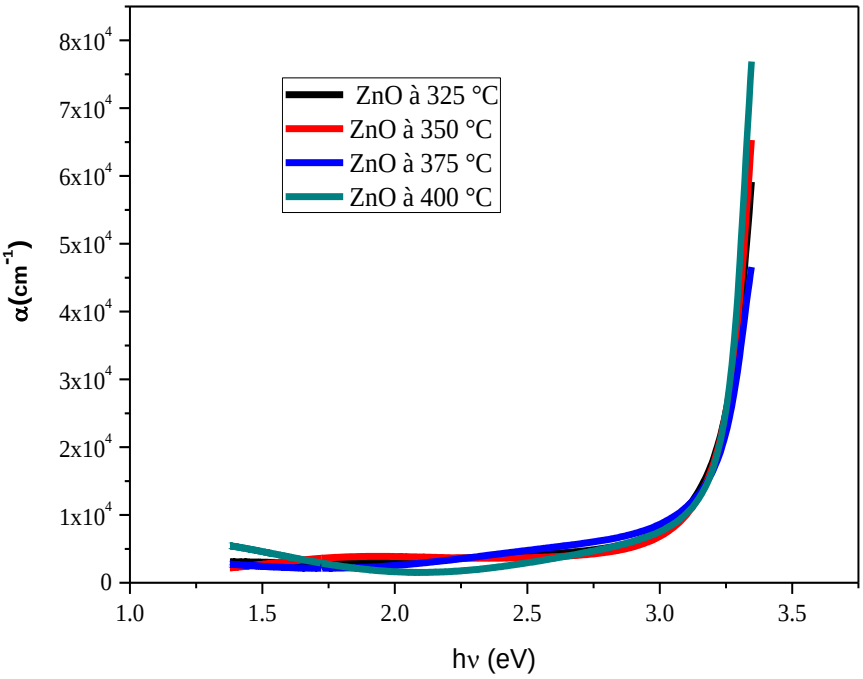


الشكل(7.III): منحنى أطياف الإمتصاصية لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة الطول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة.

3.3.III. معامل الإمتصاص:

تم حساب معامل الإمتصاص باستخدام العلاقة (10.II) إنطلاقا من أطياف النفاذية لأغشية أكسيد الزنك النقي والمحضرة عند درجة حرارة الأرضية المختلفة، ورسمت العلاقة البيانية لمعامل الإمتصاص كدالة لطاقة الفوتون كما يوضحه الشكل (8.III).

نلاحظ من الشكل تشابه سلوك منحنى معامل الإمتصاص ولجميع الأغشية المحضرة إذ يكون قليلا عند الطاقات الفوتونية الواطئة وفيها تكون احتمالية الانتقالات الإلكترونية قليلة وتزداد قيم معامل الامتصاص عند حافة الإمتصاص الأساسية باتجاه الطاقات الفوتونية العالية حيث أن معامل الإمتصاص عند هذه الطاقات يمتلك قيمة أكبر من **(10^4 cm^{-1})** مما يرجح حدوث انتقالات إلكترونية مباشرة مسموحة [5]، كما نلاحظ من الشكل أن زيادة درجة الحرارة قد أدت إلى زيادة في قيم معامل الإمتصاص وخاصة عند الطاقات العالية، حيث من خلال مقارنة القيم المتوسطة لمعامل الإمتصاص عند درجات الحرارة المختلفة تم تسجيل أعلى قيمة متوسطة لمعامل الإمتصاص عند درجتي الحرارة (325°C،350°C)، حيث تتراوح قيمته عند (325°C) **(4878.95 cm^{-1})** وازدادت قيمته بزيادة درجة الحرارة حيث عند (350°C) تكون قيمة معامل الإمتصاص **(4914.529 cm^{-1})**، وعند زيادة درجة حرارة القاعدة نلاحظ أن القيمة المتوسطة لمعامل الإمتصاص تناقصت قليلا حيث عند الدرجة (400°C) يكون **(4823.527 cm^{-1})** أما عند (375°C) كانت قيمته **(4449.733 cm^{-1})**.

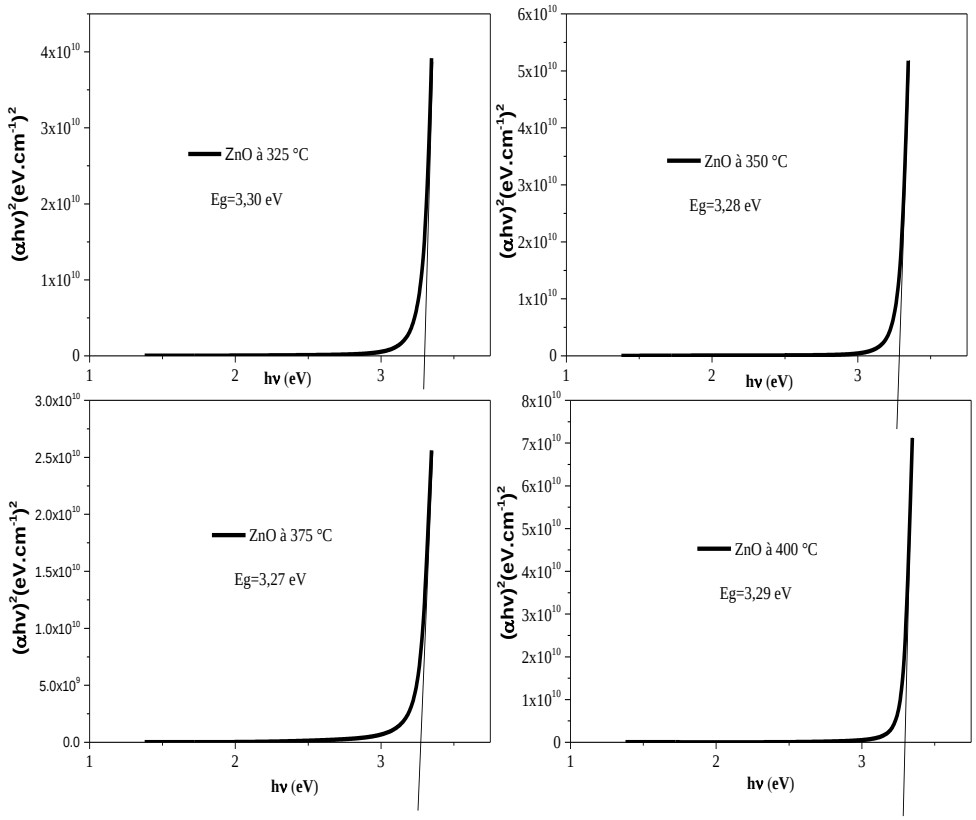


الشكل(8.III): منحنى تغيرات معامل الإمتصاص لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة طاقة الفوتون عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة.

4.3.III. الفاصل الطاقي:

إن الفاصل الطاقي يعطي فكرة واضحة عن الإمتصاص البصري حيث يكون الغشاء شفافا للإشعاع الذي تكون طاقته أقل من الفاصل الطاقي $(h\nu < E_g)$ وماصا للإشعاع الذي تكون طاقته أكبر منها $(h\nu > E_g)$ [6]. تم تحديد الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة من خلال علاقة **(Tauc)** انطلاقا من رسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لطاقة الفوتون $(h\nu)$ ومن امتداد الجزء المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $((\alpha h\nu)^2 = 0)$، تعبر نقطة التقاطع هذه على قيمة الفاصل الطاقي للإنتقال المباشر المسموح كما يوضح الشكل (9.III). تم تحديد قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد الزنك النقي والمحضرة عند درجة حرارة الأرضية المختلفة والنتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (1.III).

نلاحظ من خلال قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها أنها تتناقص بمقدار قليل مع زيادة درجة الحرارة حيث تراوحت قيمتها بين **(3.30eV)** إلى غاية **(3.27eV)** وذلك عند زيادة درجة حرارة القاعدة من (325-375°C)، في المقابل تزداد قيمة الفاصل الطاقي عند درجة الحرارة (400°C) حيث وصلت قيمته إلى **(3.29 eV)**، السبب في ذلك يعود إلى أن المعاملات الحرارية لأشباه الموصلات لاتساوي صفرا ولذا فإن فجوة الطاقة فيها تعتمد على درجة الحرارة، إذ تؤثر في الفراغ الذري ومن ثم تغيرفي فجوة الطاقة كما أن فجوة الطاقة لشبه الموصل الذاتي لا تكون خالية تماما من العيوب إذ توجد فيها مستويات موضعية ناتجة عن العيوب التركيبية [7].



الشكل(9.III): منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة طاقة الفوتون عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة.

الجدول(1.III): قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد الزنك المحضرة.

T(°C)	325	350	375	400
E_g(eV)	3 .30	3.28	3.27	3.29

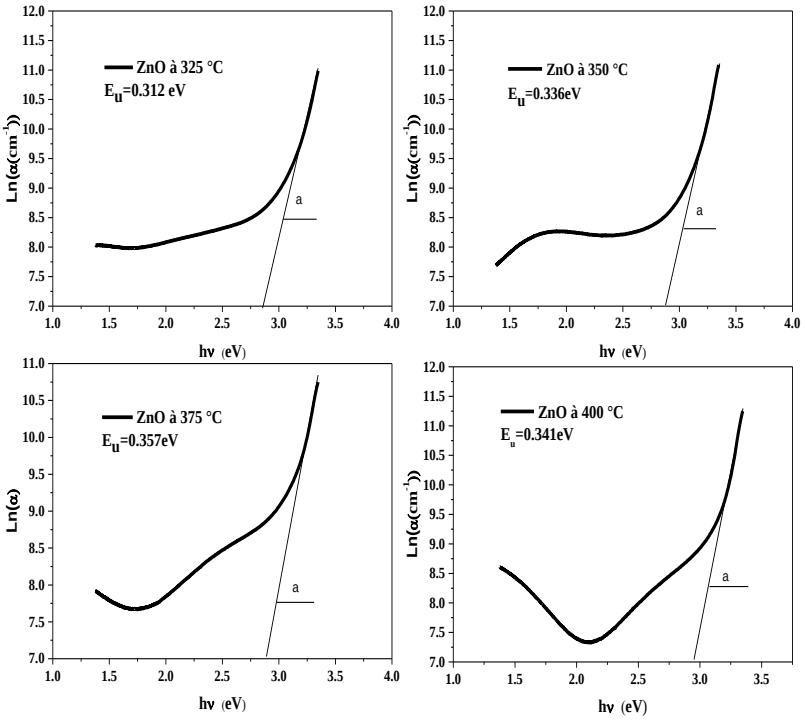
5.3.III. طاقة أورباخ:

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، وتتعلق بطيف الإمتصاص [8] وفق المعادلة (2.III):

$$\alpha = \alpha_0 . e^{\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)} \qquad (2.III)$$

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u) انطلاقا من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $(\ln \alpha)$ بدلالة التغير في طاقة الفوتون $(h\nu)$ للأغشية المحضرة كما هو موضح في الشكل (10.III)، حيث طاقة أورباخ تمثل مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحنى بجوار حافة الإمتصاص.

يظهر الجدول (2.III) قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك النقي والمحضرة عند درجة حرارة الأرضية المختلفة، من خلال الجدول وجد أن قيمة طاقة أورباخ تزداد بزيادة درجة الحرارة، حيث تتراوح قيمتها مابين **(0.312-0.341 eV)** وذلك عند درجات الحرارة (325-400°C)، حيث عند درجة الحرارة (350°C) تكون قيمة طاقة أورباخ **(0.336 eV)** أما عند (375°C) زادت قيمة الطاقة لتصبح **(0.357 eV)**، إن الزيادة في قيمة طاقة أورباخ تدل على أن عرض المستويات الموضعية قد ازداد بزيادة درجة الحرارة، إذ وجد أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكسا للسلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقي ولكافة الأغشية [9].



الشكل(10.III): منحنى تغيرات $(\ln \alpha)$ لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة طاقة الفوتون عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة.

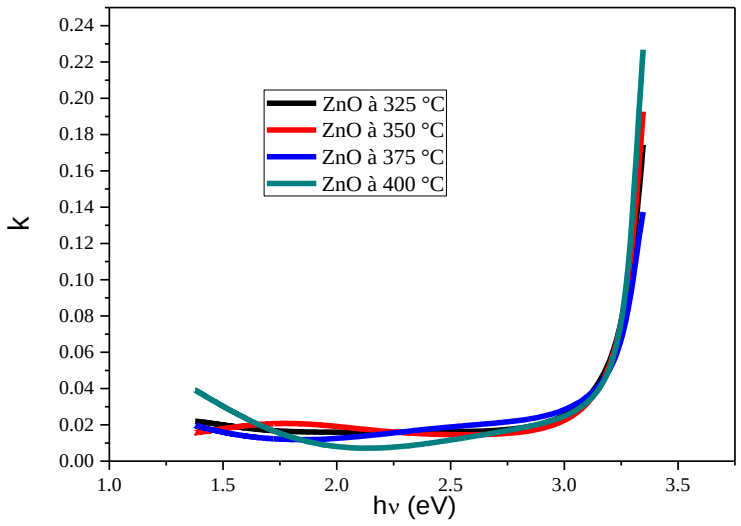
الجدول (2.III): قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك المحضرة.

400	375	350	325	T(C)
0.341	0.357	0.336	0.312	E_u(eV)

6.3.III. معامل الخمود:

معامل الخمود هو مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية، ومن ثم فهو يمثل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق [1]. الشكل (11.III) يوضح تغير معامل الخمود بدلالة طاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك، حيث تم حساب معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة وفق العلاقة (11.II).

نلاحظ من الشكل أن سلوك منحنى معامل الخمود للأغشية المحضرة يقل بنسبة قليلة عند الطاقات الفوتونية الواطئة ثم يزداد بشكل سريع ومفاجئ في مدى الطاقات المقابلة لحافة الإمتصاص الأساسية (الطاقات الفوتونية العالية) وهذه الزيادة تكون ناتجة عن الزيادة السريعة لمعامل الإمتصاص عند هذه الطاقات والتي تدل على حدوث انتقالات إلكترونية مباشرة، كما نلاحظ أن هناك تشابها في منحنى معامل الخمود مع منحنى معامل الإمتصاص وذلك لأن قيم معامل الخمود تعتمد على قيم معامل الإمتصاص وفق العلاقة (11.II) [3]، كما نلاحظ من الشكل أن قيم معامل الخمود تزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة حيث كان سلوك القيمة المتوسطة لمعامل الخمود في زيادة تدريجية تبعا لزيادة درجة الحرارة حيث تتراوح قيمته ما بين **(0.0212-0.0217)** وذلك عند درجات الحرارة من (325°C) إلى غاية (400°C).

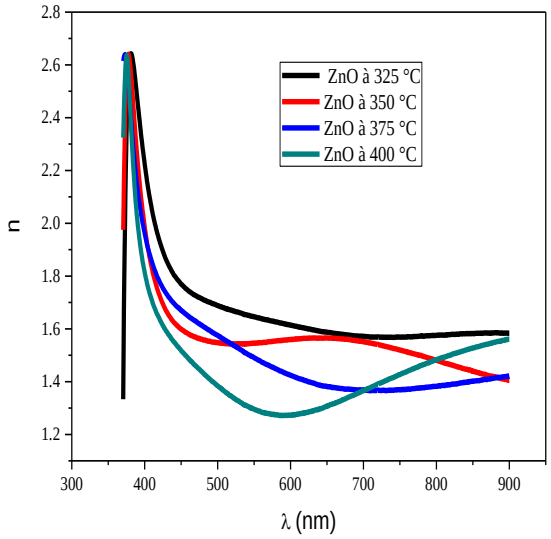


الشكل(11.III): منحنى تغيرات معامل الخمود لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة طاقة الفوتون عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة.

III.7.3. معامل الإنكسار:

الشكل (12.III) يوضح تغير معامل الإنكسار بدلالة طاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك النقي والمحضرة عند درجة حرارة الأرضيات المختلفة، تم حساب معامل الإنكسار وفق العلاقة (15.I).

نلاحظ من خلال المنحنى أن معامل الانكساريزداد تدريجيا مع زيادة الطول الموجي ضمن مدى الطاقات المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية في المجال (370-400 nm) لمنطقة الطيف المرئي (الطاقات العالية) لتصل إلى أقصى ذروة لديه ثم يبدأ في التناقص في المنطقتين المرئية وتحت الحمراء القريبة ضمن المدى (400-900 nm) ولكافة الأغشية (الطاقات الواطئة)، بالمقابل كان سلوك القيمة المتوسطة لمعامل الإنكسار في انخفاض عند زيادة درجة حرارة القاعدة حيث تراوحت قيمته مابين **(1.683-1.465)** عند درجة الحرارة (325°C) إلى غاية (400°C) هذا الانخفاض ناتج عن زيادة الانتقالات الإلكترونية المباشرة عند تلك الطاقات [10].

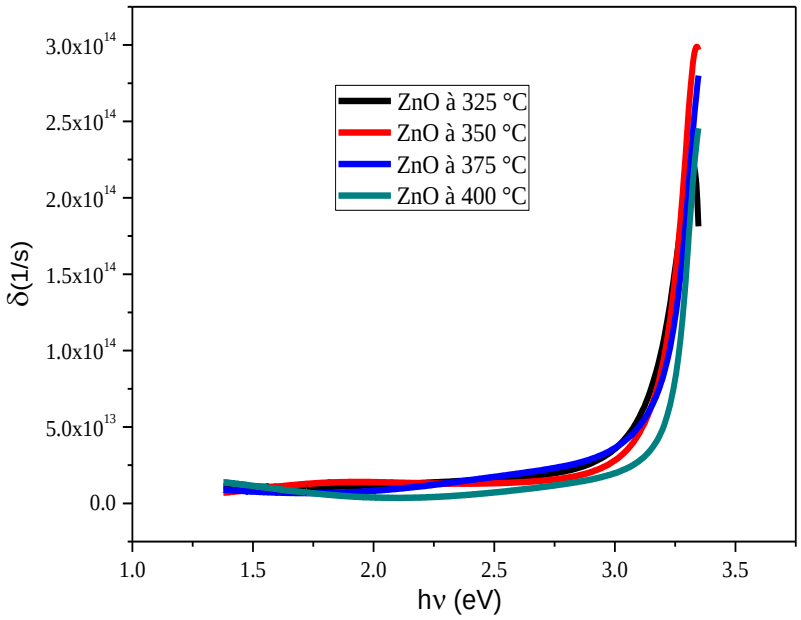


الشكل(12.III): منحنى تغيرات معامل الإنكسار لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة الطول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة.

III.8.3. التوصيلية البصرية:

تعرف التوصيلية البصرية بأنها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (إلكترونات أو فجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الموصل [5]، وقد تم حساب التوصيلية وفق العلاقة (29.I). يبين الشكل (13.III) تغيرات التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لجميع الأغشية المحضرة.

نلاحظ من الشكل أن التوصيلية لكافة الأغشية تزداد مع زيادة طاقة الفوتون، بالمقابل تقل القيمة المتوسطة للتوصيلية مع زيادة درجة الحرارة حيث تتراوح قيمتها مابين **(2.087×10^{13}-1.310×10^{13} s^{-1})** وذلك عند زيادة درجة الحرارة من (325°C) إلى غاية (400°C)، ويفسر سبب تناقص التوصيلية أنها مرتبطة بمعامل الإنكسار والذي سجل قيم متوسطة تتناسب عكسيا مع زيادة درجة حرارة الأرضية.



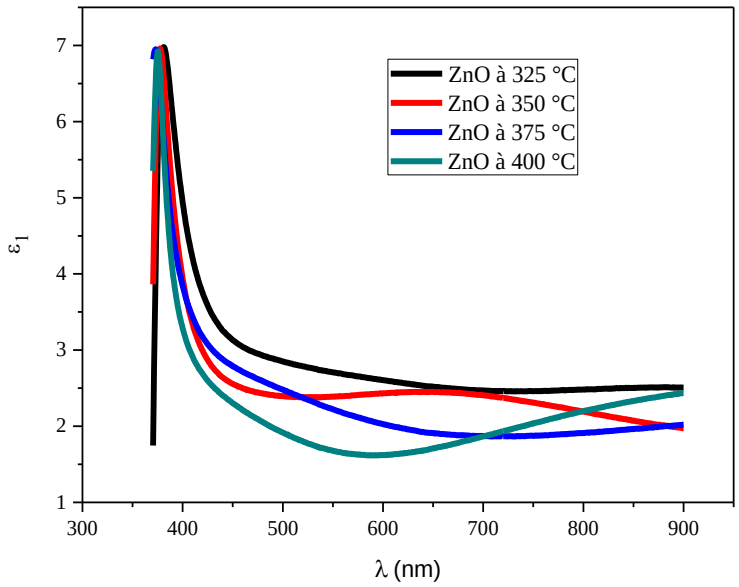
الشكل(13.III): منحنى تغيرات التوصيلية البصرية لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة طاقة الفوتون عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة.

9.3.III. ثابت العزل الكهربائي الحقيقي ε_1 والخيالي ε_2:

يبين الشكل (14.III) منحنى تغيرات ثابت العزل الكهربائي الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون الساقط حيث تم حساب قيمه وفق العلاقة (3.III):

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \qquad (3.III)$$

يتبين من الشكل أن سلوك منحنى الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي يشبه إلى حد ما سلوك منحنى معامل الإنكسار ونرى أن تأثير معامل الخمود يكون قليلا جدا مقارنة مع معامل الإنكسار لذلك يمكن اهماله خاصة عند الأطوال الموجية الطويلة، حيث نلاحظ أن المنحنى يزداد تدريجيا مع نقصان الطول الموجي في المنطقتين تحت الحمراء والمرئية في مدى المجال (450-900 nm) ثم يبدأ بالأرتفاع السريع عند قيم الأطوال الموجية المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية للأغشية المحضرة ضمن مدى الأطوال الموجية (370-400 nm)، كما أن الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي يزداد مع زيادة معامل الإنكسارولكافة الأغشية المحضرة [4]، ومن الملاحظ أيضا أن الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي يقل كلما ازدادت درجة حرارة الأرضية حيث كانت قيمته عند درجة حرارة الأرضية (325 °C) **(2,880)** ليقل و يصبح **(2,197)** عند درجة حرارة الأرضية (400 °C) وذلك لارتباطه بمعامل الإنكسار.

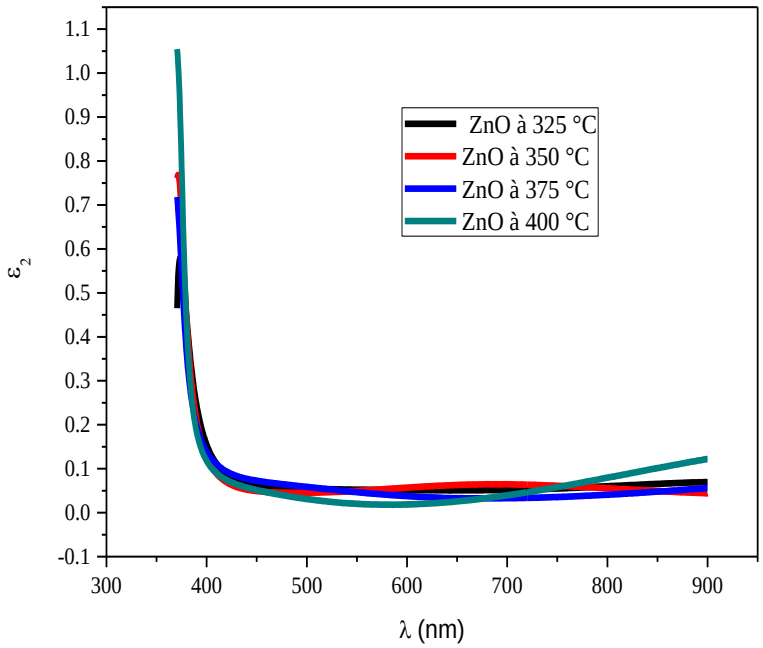


الشكل(14.III): منحنى تغيرات ثابت العزل الكهربائي الحقيقي لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة الطول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة.

كما تم رسم الجزء الخيالي من ثابت العزل الهربائي كدالة لطاقة الفوتون الساقط وفق العلاقة (4.III) كما هو موضح في الشكل (15.III).

$$\varepsilon_2 = 2nk \qquad (4.III)$$

نلاحظ من خلال الشكل أن ثابت العزل الكهربائي الخيالي يكون في أقصى قيمة له وذلك عند الأطول الموجية القصيرة ضمن المدى (370-400 nm) بسبب زيادة المستويات الموضعية الذي أدى إلى زيادة معامل الإمتصاص ومعامل الخمود وبالتالي زيادة ثابت العزل الكهربائي الخيالي [10]، ثم يبدأ في التناقص مع زيادة الطول الموجي ضمن المدى (400-900 nm)، كما نلاحظ أيضا أن ثابت العزل الكهربائي الخيالي يتناقص مع زيادة درجة حرارة الأرضية، فمن خلال مقارنة القيمة المتوسطة للجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي نجد أن قيمته تتراوح ما بين **(0.0759-0.0722)** وذلك عند زيادة درجة الحرارة من (325°C) إلى غاية (400°C).



الشكل(15.III): منحنى تغيرات ثابت العزل الكهربائي الخيالي لأغشية أكسيد الزنك النقي بدلالة الطول الموجي عند درجات حرارة الأرضيات المختلفة.

4.III. خلاصة:

في هذا الفصل تم التعرف على التركيب التجريبي المستخدم لتحضير أغشية أكسيد الزنك النقي (ZnO) والمحضرة عند درجة حرارة الأرضيات المختلفة بطريقة الرش الكيميائي الحراري حيث تم استخدام وسائل وأدوات بسيطة وغير مكلفة أغلبها مصنوعة محليا، ثم تمت معاينة الأغشية المحضرة عن طريق جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS)، وقد تبين أن الزيادة في درجة حرارة الأرضية تؤثر على الخصائص الضوئية للأغشية، بحيث تزايدت قيم النفاذية الضوئية في منطقة الطيف المرئي مع زيادة درجة حرارة الترسيب حتى فاقت **(%90)**، بالاضافة إلى تناقص قيم الفاصل الطاقي تبعا لزيادة درجة حرارة الأرضية إذ تراوحت قيمته بين **(3.30-27.3 eV)**.

مراجع الفصل الثالث

[1] م. عيسى منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :Cu) المحضرة بطريقة APCVD، المجلة الأردنية للفيزياء، المجلد.5، العدد.2، جامعة الموصل، العراق ،2012.

[2] م. عيسى منصور، ي. حسين محمد، تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD)، مجلة التربية والعلم، المجلد. 23، العدد. 2، جامعة الموصل، العراق، 2010.

[3] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق،2012.

[4] ك. مصطفى كاظم، الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :V) ، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق،2012.

[5] ر. صديق عبد الستار الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2013.

[6] ج. بوصبيع صالح، ص.لبيهات، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل(NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.

[7] خ. عباس مشجل، أ. احمد كامل، أ. نصيف جاسم، دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص البصرية لأغشية أوكسيد الحديد (Fe_2O_3) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة ديالى للعلوم الصرفة، المجلد. 10، العدد. 4، جامعة ديالى، العراق، 2014.

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

[9] ا. اكرام عباس، ن. فاضل حبوبي، الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Bi) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة كلية التربية، العدد. 1، جامعة المستنصرية، العراق، 2015.

[10] ن. علي حسين، دراسة الخواص البصرية لأغشية أوكسيد النحاس CuO المحضرة بطريقة الرش الكيمياوي الحراري وتأثير إشعاع كاما عليها، مجلة علوم المستنصرية، المجلد. 23 ،العدد. 2، جامعة المستنصرية، العراق، 2012.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

إن أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) تعد إحدى أهم أشباه الموصلات وذلك تطبيقاتها الواسعة في المجالات العلمية والتقنية، فقد أسهمت في التطور الحالي في مجال الحاسبات الرقمية ونظرا لصغر حجمها وخفة وزنها فقد تم استعمالها في الدوائر المتكاملة وصناعة القطع الإلكترونية الدقيقة وأجهزة الذاكرة المغناطيسية، كما استعملت أيضا في الخلايا الشمسية، متحسسات الغاز، المرشحات الضوئية والمرايا الذكية. ومع زيادة التقدم العلمي والتكنولوجي تطورت طرق تحضير الأغشية الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، وقد تعددت طرائق تحضير هذه الأغشية ولكل طريقة خصوصياتها ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله، ومن أبرز هذه الطرق طريقة الرش الكيميائي الحراري المستخدمة في هذا العمل.

تم تحضير أغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقي بطريقة الرش الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية وذلك عند درجة حرارة الأرضيات المختلفة (325, 350, 375, 400 °C)، حيث تم استعمال محلول أسيتات الزنك ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$) مصدرا للزنك وبتركيز مولي (C=0.1 mol/L) وقد تمت دراسة تأثير درجة حرارة الأرضية (درجة حرارة الترسيب) على الخصائص الضوئية للأغشية المحضرة، إن الأغشية التي تم الحصول عليها كانت شديدة الالتصاق بالقاعدة ذات تجانس جيد وخالية من التشققات وذات أسماك مختلفة.

تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال منحنى طيف النفاذية في مجال الأطوال الموجية (300-900 nm) وقد وجدنا أن النفاذية تزداد بزيادة درجة حرارة الأرضية حتى فاقت **(90%)** في منطقة الطيف المرئي والمنطقة تحت الحمراء القريبة عند درجة (400°C) و يعود ذلك إلى زيادة نعومة سطح للغشاء،كما تعتمد الزياة والنقصان في نفاذية الأغشية على التشوهات الشبيكية ومراكز الاستطارة وطاقة الفوتون الساقط ، كما تم تحديد الفاصل الطاقي لكافة الأغشية المحضرة من خلال علاقة (Tauc) وقد وجدنا أن قيمه تتناقص تبعا لزيادة درجة حرارة الأرضية فقد تراوحت مابين **(3.27-3.30 eV)** كما تم إيجاد أن زيادة درجة الحرارة قد أدت إلى زيادة في قيم معامل الإمتصاص وخاصة عند الطاقات العالية ويكمن السبب في ذلك إلى أن زيادة درجة الحرارة أدت إلى نقصان في الفاصل الطاقي مما أدى إلى زيادة قيم معامل الإمتصاص عند حافة الإمتصاص الأساسية باتجاه الطاقات الفوتونية العالية وأن معامل الامتصاص عند هذه الطاقات يمتلك قيمة أكبر من **(10^4 cm^{-1})** مما يرجح حدوث انتقالات إلكترونية مباشرة مسموحة. أما بالنسبة لطاقة أورباخ فقد تزايدت قيمها مع زيادة درجة حرارة الترسيب حيث تراوحت قيمها ما بين **(0.312-0.341 eV)** حيث نلاحظ وجود علاقة تناسب عكسي بين طاقة أورباخ والفاصل الطاقي وهذا عند زيادة درجة حرارة الأرضية.

من خلال هذا العمل تبين أنه عند زيادة درجة حرارة الأرضية (درجة حرارة الترسيب) تتغير خواص المادة، فقد أدت هذه الزيادة إلى تحسين الخصائص الضوئية وذلك بزيادة شفافية أغشية أكسيد الزنك ونقصان الفاصل الطاقي مما يعني أن درجة حرارة الترسيب العالية تعطي أغشية ذات خصائص أحسن.

إهتم هذا العمل بدراسة مدى تأثير درجة حرارة الأرضية على مختلف خصائص أغشية أكسيد الزنك، في حين أنه يوجد العديد من العوامل التي تؤثر على خواص هذه الأغشية نذكر منها: طبيعة مادة الركيزة، مدة الترسيب، التطعيم، تركيز ونوع الشوائب المضافة وغيرها حيث يمكن لكل واحد من هذه العوامل أن يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال.

الملخص:

تضمن هذا العمل تحضير ودراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقي (ZnO)، حيث تم ترسيب الأغشية المحضرة على ركائز زجاجية نظيفة عند درجات حرارة مختلفة للأرضية (325, 350, 375, 400°C) بواسطة تقنية الرش الكيميائي الحراري. تمت الدراسة في مدى الأطوال الموجية (300-900 nm) وذلك باستخدام جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS)، فقد أظهرت النتائج تأثر جميع الخصائص البصرية للأغشية بزيادة درجة حرارة الأرضية حيث شهدت النفاذية تزايدا ملحوظا حتى وصلت إلى حوالي (92.70%) ضمن منطقة الطيف المرئي عند درجة الحرارة (400°C)، أما الفاصل الطاقي فقد تناقصت قيمه تبعا لزيادة درجة الحرارة على عكس طاقة أورباخ التي تزايدت قيمها مع تزايد درجة حرارة الأرضية.

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة، أكسيد الزنك، درجة الحرارة، تقنية الرش الكيميائي الحراري، (UV-VIS).

Abstract:

This work included the preparation and study of optical properties of pure zinc oxide thin films (ZnO), the prepared films were deposited on clean glass substrates at different temperatures (325, 350, 375, 400 °C) by chemical pyrolytic spray technique. The study is done in the range of wavelengths (300-900 nm) by using a spectroscopic apparatus for visible and ultraviolet rays (UV-VIS), the results showed that all the optical properties of the films were affected by the increase in temperature where the transmittance witnessed a remarkable increase until it reached about (92.70%) within the region of the visible spectrum at temperature (400 °C), as for the energy gap its values decreased with increasing temperature in contrast, the Urbach energy values increase with increasing temperature.

Keywords: thin films, zinc oxide, temperature, chemical pyrolytic spray technique, (UV-VIS).