الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه الأخضر بالوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم: الفيزياء

رقم الترتيب: .....
رقم التسلسل: .....

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة

من إعداد:

نصرات اسلام - محلو مسعودة

الموضـــوع

تحضير ودراسة أغشية من ZnO المطعم بالفضة

نوقشت يوم: 07/06/2026

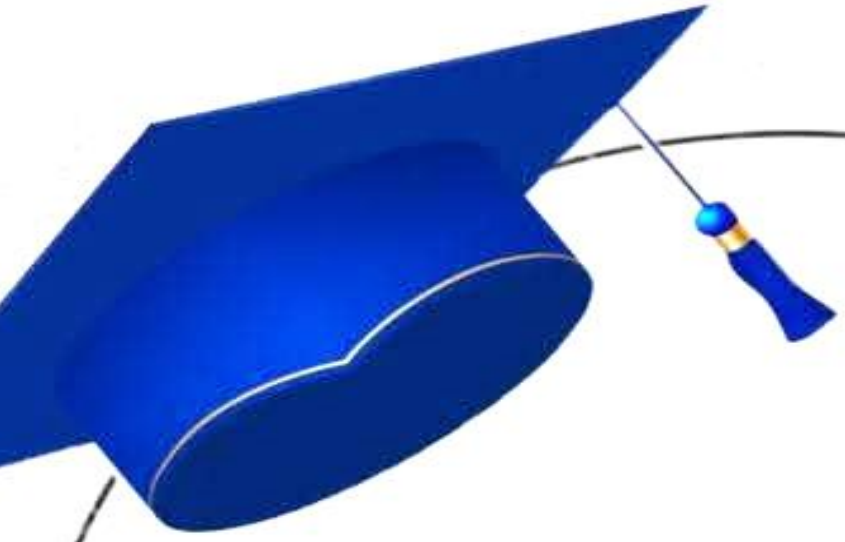
أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

غوقالي مبروك	أستاذ محاضر -أ-	رئيساً
خلفاوي فضيلة	أستاذ محاضر-ب-	مناقشاً
بقاص عزالدين	أستاذ تعليم عالي	مؤطرًا

أنجز هذا العمل بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

الموسم الجامعي: 2026 /2025

الإهـــداء



إلى نفسي

اليوم أحصد ثمرة تعب السنين، وأفتخر بكل خطوة، مهما كانت شاقة، أوصلتني إلى هذا الانجاز.

أسأل الله أن يفتح لي أبواب النجاح في ماهو قادم، وأقول لنفسي بكل فخر:

ألف مبروك يا أنا، شهادتك بين يديك.

إلى أعز صديقاتي

رميصاء، لبنة وأميمة

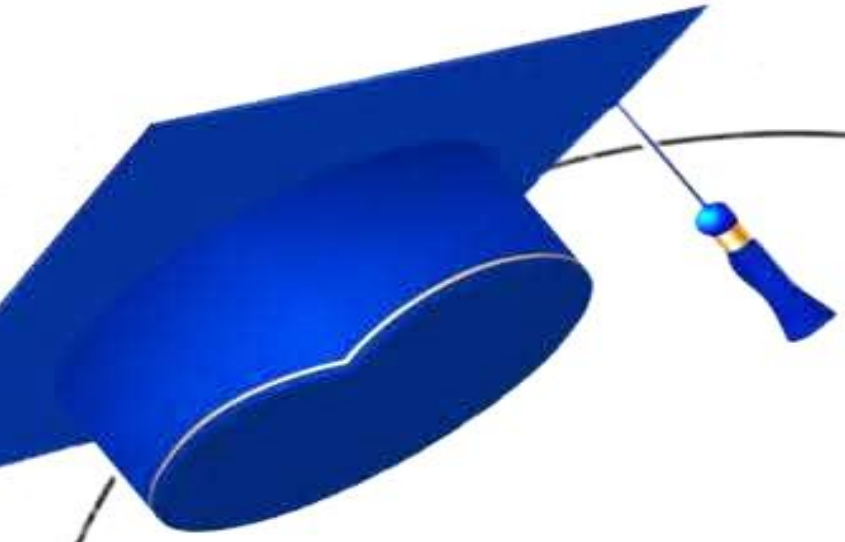
شكرا من القلب على تشجيعاتكن التي كانت كالماء للظمأ، ومساندتكن لي في كل لحظة احتجت فيها إلى كلمة طيبة أو وقفة صادقة.

وجودكن في حياتي جعل الرحلة أخف والأيام أجمل.

إسلام نصرات

2026

الإهـــداء



أهدي هذا العمل المتواضع

إلى كل الأهل والأصدقاء كل باسمه.

إلى كل من ساعدني على انجازه.

إلى تلاميذي و أساتذتي و زملائي.

إلى كل من ساهم ولو بكلمة أو أرشدني أو وجهني بنصيحة.

2026

محلو مسعودة

الشكر والعرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، وبفضله تتنزل الخيرات والبركات،

وبتوفيقه تتحقق المقاصد.

اللهم صل وسلم على سيدنا محمد وعلى أله وصحبه أجمعين.

نتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل إلى الأستاذ المشرف **بقاص عز الدين**

وللأستاذ **عياشي محمد لخضر** على نصائحهما وتوجيهاتهما المستمرة طيلة عملنا في هذه المذكرة

نسأل الله لهما دوام الصحة والعافية وأن يحفظهما في خدمة العلم.

ولكل من الأستاذ **غوقالي مبروك** والأستاذة **خلفاوي فضيلة** على قبولهم مناقشة مذكرتنا.

كما نتقدم بالشكر والامتنان لكل أعضاء مخبر استغال وتثمين المصادرالطاقوية الصحراوية (Levers).

إسلام - مسعودة

فـهـرس المـحـتـويـات

العنوان	الصفحة
الإهداء	
شكر والعرفان	
فهرس المحتويات	I
فهرس الأشكال	IV
فهرس الجداول	VI
قائمة الرموز والمصطلحات.....	VII
المقدمة العامة.....	2
مراجع المقدمة العامة.....	4
الفصل الأول : لمحة شاملة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة	
I.1. تمهيد.....	6
I.2. تصنيف المواد الصلبة.....	6
I.2.1. المواد الناقلة (Conductor Materials).....	6
I.2.2. المواد العازلة (Insulator Materials).....	**6**
I.2.3. أشباه الموصلات (Semiconductor Materials).....	7
I.2.3.1. أشباه الموصولات البسيطة.....	8
I.2.3.2. أشباه موصولات المركبة.....	8
I.3. لمحة تاريخية حول الأكاسيد الموصلة الشفافة.....	9
I.4. تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة.....	9
I.5. تصنيف الأكاسيد الشفافة الناقلة.....	10
I.6. خصائص الأكاسيد الموصلات الشفافة.....	12
I.6.1. الخصائص الكهربائية.....	12
I.6.2.الخصائص البصرية.....	13
I.7. تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCOs)	15
I.8. أكسيد الزنك	15
I.8.1. بنية البلورية لأكسيد الزنك.....	16
I.8.2. الخصائص البصرية لأكسيد الزنك	17
I.8.3. الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك.....	17
I.8.4. الخصائص االفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك.....	18
I.8.5. تطبيقات أكسيد الزنك.....	18
I.9. الخلاصة	20
مراجع الفصل الأول	21
الفصل الثاني : طرق الترسيب والمعاينة	
II.1. تمهيد	25
II.2. نبذة تاريخية عن الأغشية الرقيقة.....	25
II.3. مفهوم الأغشية الرقيقة.....	26

II.4. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة.....	26
II.5. آليات نمو الأغشية	27
II.5.1. مرحلة توضع الأيونات.....	27
II.5.2. مرحلة الالتحام	27
II.5.3. مرحلة النمو.....	28
II.6. معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة	28
II.7. طرق ترسيب الأغشية	29
II.7.1. الطرق الفيزيائية	30
II.7.1.1. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD).....	30
II.7.2. الطرق الكيميائية	33
II.7.2.1. الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD).....	33
II.7.2.2. تقنية سائل هلام	34
II.7.2.3. تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري (SPT).....	35
II.8. طرق معاينة الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة	37
II.8.1. الخصائص البنيوية	37
II.8.1.1. حيود الأشعة السينية XRD (X-Ray Diffraction).....	37
II.8.1.2. مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية	37
II.8.1.3. المستويات الشبكية.....	37
II.8.1.4. قانون براغ	38
II.8.1.5. جهاز الأشعة السينية	39
II.8.1.6. المعلومات البنيوية	40
II.8.2. الخصائص البصرية	42
II.8.2.1. مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية(UV-Visible)	42
II.8.2.2. تحديد السمك	43
II.8.2.3. تحديد الفاصل الطاقي E_g	43
II.8.2.4. تحديد طاقة أورباخ E_u	44
II.8.3. الخصائص التركيبية.....	45
II.8.3.1. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)	45
II.9. الخلاصة	46
مراجع الفصل الثاني	47
الفصل الثالث: العمل التجريبي وتحليل النتائج	
III.1. تمهيد	51
III.2. العمل التجريبي	51
III.2.1. تحضير أغشية أكسيد الزنك ZnO المطعمة بالفضة.....	51
III.2.2. التركيب التجريبي لتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري	51
III.2.3. تحضير المحلول المستخدم	52
III.2.4. تهيئة القواعد الزجاجية	54
III.3.5. خطوات ترسيب الأغشية على القواعد الزجاجية	55
III.3. تحديد خصائص الأغشية المحضرة	56

III.3.1. الخصائص البنيوية.....	56
III.3.1.1. انعراج الأشعة السينية (XRD)	56
III.3.1.2. ثوابت الشبكة البلورية.....	57
III.3.1.3. القدالحبيبي (Crystallite Size)	58
III.3.2. الخصائص الضوئية	60
III.3.2.1. النفاذية	60
III.3.2.2. السمك.....	61
III.3.2.3. الفاصل الطاقي	63
III.3.2.4. طاقة أورباخ	64
III.3.3. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).....	66
III.4. خلاصة	67
مراجع الفصل الثالث	69
الخاتمة العامة	72

فـهـرس الأشـكـال

شكل	العنوان	الصفحة
الفصل الأول : الأكاسيد الموصلة الشفافة وأكسيد الزنك		
الشكل (I-1)	الفاصل الطاقي في الموصلات (a) -عوازل (b) - أشباه الموصلات (c)	6
الشكل (I-2)	طيف النفاذ و الانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف	14
الشكل (I-3)	تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO_s)	15
الشكل (I-4)	مسحوق و بلور أكسيد الزنك	16
الشكل (I-5)	أنواع هياكل التبلور لأكسيد الزنك	16
الشكل (I-6)	بنية البلورية المتراصة لأكسيد الزنك	17
الشكل (I-7)	النفاذية لأكسيد الزنك بدرجات حرارة مختلفة	17
الشكل (I-8)	الهيكل الأساسي للخلية الشمسية	19
الشكل (I-9)	رسم تخطيطي على أساس طبقات من انصاف النواقل	19
الشكل (I-10)	(a) كاشف غازي تجاري، (b) مخطط مبدأ الكشف الغازي	20
الفصل الثاني : طرق الترسيب والمعاينة		
الشكل (II-1)	مخطط يبين بنية الطبقات الرقيقة	26
الشكل (II-2)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة	27
الشكل (II-3)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام	28
الشكل (II-4)	رسم تخطيطي يوضح مرحلتا النمو(a) والالتحام (b) من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة	28
الشكل (II-5)	مخطط يوضح طرق ترسيب الأغشية الرقيقة	30
الشكل (II-6)	رسم يوضح ترسب الأغشية بطريقة الرش المهبطي	31
الشكل (II-7)	رسم يوضح مبدأ عمل تقنية التبخير في الفراغ	31
الشكل (II-8)	رسم توضيحي لتقنية الإقتلاع بالليزر	32
الشكل (II-9)	رسم يمثل مبدأعمل تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة	33
الشكل (II-10)	رسم توضيحي لتقنية سائل –هلام	34
الشكل (II-11)	رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة	36
الشكل (II-12)	رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية	38
الشكل (II-13)	رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات في شروط براغ	38
الشكل (II-14)	جهاز انعراج الأشعة السينية المستخدم	39
الشكل (II-15)	مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينة	40
الشكل (II-16)	تحديد قيمة β انطلاقا من انعراج الأشعة السينية	41
الشكل (II-17)	جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية المستخدم	42
الشكل (II-18)	رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية	43

الشكل (II-19)	يمثل تغيرات $(ahυ)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hυ) لتحديد الفاصل الطاقي Eg	44
الشكل (II-20)	يمثل تغيرات (lnα)بدلالة طاقة الفوتون(hυ)لتحديد طاقة أورباخ Eu	45
الشكل (II-21)	مخطط عمل جهاز (FTIR)	46
الفصل الثالث : العمل التجريبي وتحليل النتائج		
الشكل (III-1)	التركيب التجريبي لمنظومة الرش المستعملة	52
الشكل (III-2)	مراحل تحضير محلول أسيتات الزنك المطعم بنترات الفضة	53
الشكل (III-3)	يوضح القواعد الزجاجية المستعملة	55
الشكل (III-4)	مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعم بالفضة	56
الشكل (III-5)	يمثل تغيرات كل من قيم القد الحبيبي وكثافة الانخلاعات بدلالة نسب التطعيم	60
الشكل (III-6)	تغيرات طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي	61
الشكل (III-7)	منحنى تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hυ) لأغشية أكسيد الزنك بنسب تطعيم مختلفة	64
الشكل (III-8)	منحنى تغير (ln(α)) بدلالة (hν) لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بنسب تطعيم مختلفة	65
الشكل (III-9)	تغيرات الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم للأغشية المحضرة	66
الشكل (III-10)	أطياف FTIR لجميع العينات العينة النقية والعينات المطعمة بالفضة.	67

فهرس الجداول

الترتيب	العنوان	الصفحة
الفصل الاول : لمحة شاملة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة		
الجدول (I-1)	أشباه الموصلات البسيطة وأشباه الموصلات المركبة	8
الجدول (I-2)	أمثلة عن أكاسيد الناقلة الشفافة	10
الجدول (I-3)	أهم الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع n	11
الجدول (I-4)	أهم الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع p	11
الجدول (I-5)	فجوة النطاق لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة	12
الجدول (I-6)	يمثل بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد الزنك	18
الفصل الثاني : طرق الترسيب والمعاينة		
الجدول (II-1)	مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة	29
الفصل الثالث : العمل التجريبي وتحليل النتائج		
الجدول (III-1)	الشروط التجريبية	54
الجدول (III-2)	ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف انعراج الأشعة السينية (XRD)	58
الجدول (III-3)	كثافة الانخلاعات والمطاوعة الماكروية لكل الأغشية المحضرة	60
الجدول (III-4)	قيم سمك العينة لأغشية المحضرة	62
الجدول (III-5)	قيم الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بنسب تطعيم مختلفة	65

قائمة الرموز و الاختصارات

قائمة الرموز والمصطلحات	
الحروف اللاتينية	
النفاذية (%)	T
شدة الشعاع النافذ (%)	I_t
شدة الشعاع الساقط (%)	I_0
الإنعكاسية (%)	R
شدة الشعاع المنعكس (%)	I_r
معامل الإنكسار	n
معامل الانكسار المعقد	n^*
معامل الخمود	K
سرعة الضوء	C
الامتصاصية (%)	A
شدة الضوء الممتصة (%)	I_a
الفاصل الطاقي (eV)	E_g
ثوابت الشبكة (nm)	a,b,c
المسافة بين المستويات البلورية (nm)	d_{hkl}
القد الحبيبي (nm)	D
طاقة أورباخ (eV)	E_u
المطاوعة الماكروية ()	S
الكتلة (g)	M
التركيز المولي (mol/L)	C
الكتلة المولية (g/mol)	M
الحجم (L)	V
الرموز اليونانية	
زمن الاسترخاء بين التصادمين (s)	τ
معامل الامتصاص (cm^{-1})	α
معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا	α_0
الطول الموجي ب cm	λ
زاوية براغ (°)	θ
قيمة منتصف عرض أعلى قمة (rad)	β
الطاقة الضوئية (eV)	$h\nu$
كثافة الانخلاعات ($Lines/m^2$)	δ
الاختصارات	
الأكاسيد الناقلة الشفافة	TCO_s
نطاق التكافؤ	BV
نطاق النقل	BC
أكسيد الزنك	ZnO
الصمام الثنائي الباعث للضوء	LED
قرائن مستويات ميلر	hkl

PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة
XRD	انعراج الأشعة السينية
UV	الفوق البنفسجية
VIS	المرئية
FWHM	قيمة العرض عند منتصف أعلى القمة
JCPDS	البطاقة الدولية القياسية

المصطلحات

English	العربية
Transmittance	النفاذية
Absorbance	الإمتصاصية
Absorbation coefficient	معامل الإمتصاصية
Réflectance	الإنعكاسية
Réfractive	معامل الإنكسار
Crystalline	متبلور
Density	الكثافة
DiractElectronic Transitions	الانتقالات الإلكترونية المباشرة
Electricalproperties	الخصائص الكهربائية
Energy gap	الفاصل الطاقي
Electronic Transitions	الإنتقالات الإلكترونية
Extinction Coefficient	معامل الخمود
Films	أغشية
Glass Substrat	ركيزة زجاجية
Indirect Transitions	الفاصل الطاقي غير المباشر
InterplannerSpacing	المسافة بين المستويات البلورية
Lattice Constants	ثابت الشبكة
Zinc Oxide	أكسيد الزنك
Joint Committe of Powder Diffraction Standards	البطاقة الدولية القياسية
Optical prospérités	الخصائص الضوئية
Peaks	قمة
Polycrystalline	متعدد التبلور
Semiconductors	أشباه النواقل
Spray Pyrolysis Technique	تقنية الرش بالإنحلال الحراري
Sprayer Nozzle	جهاز الرش
Structural properties	الخصائص البنيوية
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
Transparent Conducting Oxides	الأكاسيد الناقلة الشفافة

المقدمة العامة

مقدمة عامة

تعد المواد الصلبة ركيزة أساسية في تطور التقنيات الحديثة، إذ شكلت محورا رئيسيا للبحث العلمي منذ بدايات القرن التاسع عشر، خاصة في مجال أشباه الموصلات لما تتميز به من خصائص فريدة مثلا التوصيل الكهربائي والحراري، والاستجابة للضوء، والتفاعل مع المجالات الكهرومغناطيسية. هذه الخصائص الاستثنائية جعلت من أشباه الموصلات عنصرا جوهريا في التطبيقات التكنولوجية المعاصرة [1].

ومن بين أشكال المواد الصلبة، برزت الأغشية الرقيقة ذات البنية النانوية كوسيلة فعالة لتحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية، مما ساهم في تطوير تقنيات أشباه الموصلات، ولا سيما الأكاسيد الموصلة الشفافة [2] (Transparent Conductive Oxides -TCOs)، التي أصبحت مكونا أساسيا في العديد من التطبيقات الصناعية والتكنولوجية وذلك بسبب قدرتها الفريدة على الجمع بين خاصيتين تبدوان متناقضتين في معظم المواد التقليدية، وهما: الشفافية البصرية العالية في المجال المرئي، والناقلية الكهربائية الجيدة [3].

تتميز الأكاسيد الموصلة الشفافة بخصائص فيزيائية وكيميائية تجعلها مناسبة لمجالات متعددة [4]. يُعد أكسيد الزنك (ZnO) من أهم المواد شبه الموصلة التي حظيت باهتمام واسع في العقود الأخيرة، وذلك بسبب خصائصه الفيزيائية والكيميائية والبصرية المتميزة التي جعلته مادة واعدة في العديد من التطبيقات الإلكترونية والبصرية والكهروضوئية. وينتمي ZnO إلى عائلة الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conducting Oxides, TCOs)، حيث يجمع بين الشفافية العالية في المجال المرئي والناقلية الكهربائية الجيدة، مما يجعله مناسبا للاستخدام في الأجهزة الإلكترونية والضوئية الحديثة ذات الأداء العالي [5].

شهدت تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة تطورا ملحوظا في العقود الأخيرة، مما أتاح إمكانية التحكم الدقيق في سمك الطبقة وتجانسها [6]. إن الخصائص النهائية للأغشية الرقيقة تعتمد بدرجة كبيرة على تقنية الترسيب المستخدمة، حيث تؤثر طريقة التحضير بشكل مباشر على اهم الخصائص. ولهذا السبب أصبحت دراسة تقنيات الترسيب من المواضيع الأساسية في أبحاث المواد المتقدمة وتكنولوجيا النانو، من بين هذه التقنيات تقنية الرش الكيميائي الحراري (SPT) والتي تعتبر من أكثر الطرق فعالية واقتصادية لتحضير أغشية رقيقة ذات جودة عالية، حيث توفر توزيعا متجانسا للذرات وارتباطا قويا بالركيزة [7].

يعد أكسيد الزنك ZnO من أهم الأكاسيد شبه الموصلة والناقلة الشفافة بسبب خصائصه الفيزيائية والبصرية المتميزة، ما جعله مادة واعدة في العديد من التطبيقات الإلكترونية والبصرية والكهروضوئية. ومع ذلك، فإن تحسين خصائصه يتطلب غالبا إجراء عملية التطعيم بعناصر مختلفة. ومن بين المطعمات التي حظيت باهتمام كبير، تعتبر الفضة Ag من أكثر العناصر استخداما لتعديل وتحسين بعض الخصائص الفيزيائية لـ ZnO.

يهدف هذا البحث إلى تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالفضة بنسب مختلفة على ركائز زجاجية، ودراسة تأثير هذه النسب من التطعيم على الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية المحضرة.

إشكالية البحث:

ما هي التغيرات التي تطرأ على الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) عند تحضيرها بنسب مختلفة من التطعيم بالفضة؟

هيكل البحث:

يتضمن هذا العمل ثلاث فصول رئيسية:

- **الفصل الأول**

يعرض الإطار النظري للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)، من حيث تعريفها، تصنيفها، وخصائصها الأساسية، مع تركيز خاص على أكسيد الزنك (ZnO) وخصائصه البنيوية، الكهربائية، والضوئية، إضافة إلى أهم تطبيقاته.

- **الفصل الثاني**

يتناول دراسة معمقة للأغشية الرقيقة، بدءا من مفهومها وآليات تشكلها، مرورا بطرق ترسيبها الفيزيائية والكيميائية، مع تركيز خاص على تقنية الرش الكيميائي الحراري (SPT) المستعملة في هذا البحث. كما يتطرق إلى طرق تحليل الخصائص البنيوية والبصرية لهذه الأغشية.

- **الفصل الثالث:**

يمثل الجانب التجريبي، حيث تم شرح مراحل تحضيرطبقات رقيقة من أكسيد الزنك المطعم بالفضة بنسب مختلفة بواسطة تقنية الرش الكيميائي الحراري، ثم تحليل الخصائص البنيوية والبصرية باستخدام تقنيات معيارية مثل حيود الأشعة السينية (XRD)، مطياف الأشعة تحت الحمراء(FTIR)، ومطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis). ويختتم الفصل بعرض النتائج المستخلصة وتحليلها، وصولا إلى صياغة الاستنتاجات الأساسية حول تأثير نسب التطعيم على أغشية أكسيد الزنك.

مراجع مقدمة العامة

[1] ي. عابي، "دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة SnO2: In المحضر بواسطة الرش المحلولي"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف المسيلة، 2022.

[2] ك. عبد الواحد عادم، أ. هاني هادي، "تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكاديميوم"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 10، العدد 2، 2010.

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

[4] س. شرون، "تأثير التشويب بالبوتاسيوم (k) واللونثانيوم (La) على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بتقنية الطرد المركزي"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد خيضر، بسكرة، (2022).

Minéraux [5] F. Cesbron, P. Lebrun, le Cléach J.-M, Deville J. Quartz Et Autres De La Silice, Minéraux Et Fossiles, Hors-Série N°11, P100, (2000).

[6] غ. سرحان أحمد الدليمي، "تحضير أغشية رقيقة من صبغة ليزرية ومطعمة بالبوليمر وقياس سمكها"، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية، المجلد 25، العدد2، 2012.

[7] م. الحامض، م. علي، غ. معراتي، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأفلام أكسيد الإيريديوم المستعملة في النوافذ الذكية، دراسة العلوم الأساسية، المجلد 39، العدد1، 2013.

الفصل الأول

الأكاسيد الموصلة الشفافة

وأكسيد الزنك

1.I. تمهيد :

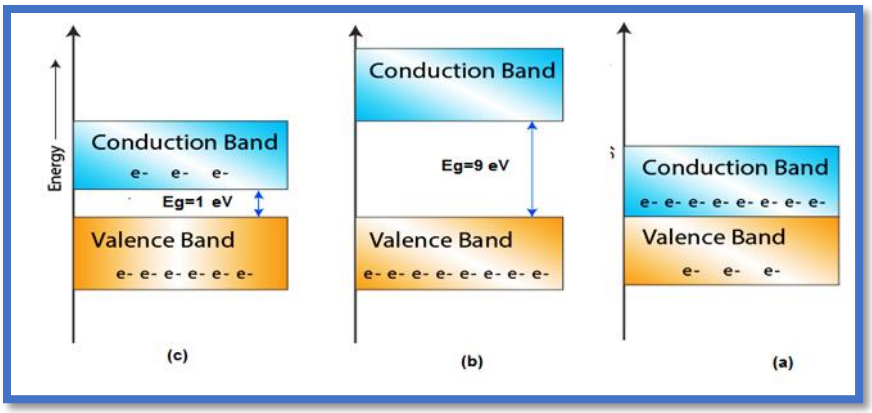
تعد فيزياء المواد من المجالات الأساسية التي تؤدي دورا محوريا في تطور التطبيقات التكنولوجية الحديثة، إذ شهدت تطورا ملحوظا في عدة مجالات، لاسيما في مجال المواد شبه الموصلة التي اكتسبت أهمية علمية وتقنية كبيرة. وتبرز أهمية هذه المواد بشكل خاص في مجال الإلكترونيات، حيث تعتمد عليها صناعة العديد من المكونات الأساسية مثل الترانزستورات، والصمامات الثنائية الكهروضوئية، والكواشف، والخلايا الشمسية. وتمتاز المواد شبه الموصلة بخصائص فريدة تجعلها ذات قيمة عالية في التطبيقات العلمية والتقنية، مما جعلها اليوم من أبرز محاور البحث والتطوير الصناعي، في ظل التنافس التكنولوجي المتزايد والسعي المستمر نحو ابتكار تقنيات أكثر كفاءة وتطورًا. من أهم هذه المواد الأكاسيد الناقلة الشفافة.

2.I. تصنيف المواد الصلبة:

يتم تصنيف المواد الصلبة من حيث ناقليتها الكهربائية اعتمادا على نظرية نطاقات الطاقة[1،2] إلى ثلاثة أنواع رئيسية، وذلك وفقا لطبيعة توزيع الإلكترونات داخل نطاقي التكافؤ والنقل والفجوة الطاقوية الفاصلة بينهما.

1.2.I. المواد الناقلة (Conductor Materials):

تعرف المواد الناقلة بأنها المواد التي تسمح بمرور التيار الكهربائي عبرها بسهولة، ويرجع ذلك إلى تداخل أو تراكب نطاق التكافؤ (VB) مع نطاق النقل (CB)، مما يؤدي إلى غياب فجوة الطاقة الممنوعة بينهما. ويعني انعدام هذه الفجوة في البلورات الناقلة أن إلكترونات التكافؤ تكون حرة الحركة وقادرة على الانتقال بين النطاقين دون الحاجة إلى طاقة إضافية، كما هو موضح في الشكل (I-a-1)[2].



الشكل (I-1): الفاصل الطاقي في الموصلات (a) - عوازل (b) - أشباه موصلات (c) [3].

وتتميز هذه المواد بموصلية كهربائية مرتفعة جدا، تتراوح عادة بين $(10^{3}\text{-}10^{8})(\Omega cm)^{-1}$[3]، وهو ما يجعل مقاومتها الكهربائية منخفضة للغاية عند درجة الحرارة العادية مقارنة بكل من المواد العازلة وأشباه الموصلات. ويوضح الشكل (I-2) هذا الاختلاف في السلوك الكهربائي بين هذه الأنواع المختلفة من المواد.

2.2.I. المواد العازلة (Insulator Materials):

تتميز هذه المواد بضعف شديد في قدرتها على توصيل التيار الكهربائي، حيث تقع قيم ناقليتها ضمن المجال $(10^{-18}$ - $10^{-8}\ (\Omega.cm)^{-1})$، في حين تتميز بمقاومة كهربائية مرتفعة جدًا[3]، الأمر الذي يحدّ بشكل كبير من

انتقال الشحنات الكهربائية خلالها. ويعود هذا السلوك إلى امتلاكها فجوة طاقية ممنوعة واسعة، إذ تتجاوز قيمة الفاصل الطاقي فيها 6eV [3،5]، كما هو موضح في الشكل (I-b-1). وبسبب هذا الاتساع الكبير في فجوة الطاقة، لا تستطيع إلكترونات نطاق التكافؤ الانتقال إلى نطاق النقل إلا إذا اكتسبت طاقة كافية تعادل على الأقل قيمة هذه الفجوة.

وعند درجات الحرارة العادية، لا تمتلك إلكترونات التكافؤ طاقة حرارية كافية لتحقيق هذا الانتقال، ولذلك يبقى نطاق التكافؤ ممتلئا بالكامل بالإلكترونات، في حين يظل نطاق النقل فارغا تماما. ويؤدي ذلك إلى غياب الشحنات الحرة القادرة على الحركة داخل المادة، إذ تبقى الإلكترونات مرتبطة بمواقعها، وهو ما يفسر الطبيعة العازلة لهذه المواد وعدم قابليتها لتوصيل التيار الكهربائي.

I.3.2. أشباه الموصلات (Semiconductor Materials):

تصنف أشباه الموصلات ضمن فئة وسطية بين المواد الناقلة والعازلة من حيث الناقلية الكهربائية، وتعرف أيضا بأنصاف النواقل. وتعد هذه المواد من أكثر المواد أهمية في الأبحاث العلمية والتطبيقات التكنولوجية الحديثة، لما تمتلكه من خصائص إلكترونية متميزة جعلتها أساسا في صناعة الأجهزة الإلكترونية المختلفة.

تقع الناقلية الكهربائية لأشباه الموصلات ضمن المجال $(10^{-8}\text{-}10^{3}\ (\Omega.cm)^{-1})$، كما هو موضح سابقا في الشكل (I-2). وتتميز هذه المواد بأن ناقليتها الكهربائية ترتبط ارتباطا وثيقا بدرجة الحرارة، وهي خاصية تميزها عن المعادن، إذ إنها عند درجة الصفر المطلق (0°K) تسلك سلوك المواد العازلة [5]، بينما تحتفظ المعادن بقدرتها على التوصيل حتى عند درجات الحرارة المنخفضة جدا.

وتعتمد الناقلية الكهربائية في أشباه الموصلات بشكل كبير على التركيب البلوري للمادة، ونوع وكمية الشوائب المضافة إليها، إضافة إلى تأثير العوامل الخارجية مثل درجة الحرارة أو التعرض لمصادر طاقة مختلفة كالإشعاع الضوئي أو الكهرومغناطيسي. فعندما تكتسب إلكترونات نطاق التكافؤ (VB) طاقة كافية، تنتقل إلى نطاق التوصيل(CB) ، مما يؤدي إلى توليد حاملات شحنة حرة تسهم في عملية التوصيل الكهربائي.

وتتميز أشباه الموصلات بامتلاكها فجوة طاقية ممنوعة متوسطة، تتراوح قيمتها عادة بين 0 و5eV [2]، كما هو موضح في الشكل (I-c-1). ويعرض الجدول (I-5) بعضا من أشهر المواد شبه الموصلة وقيم الفجوة الطاقية الخاصة بكل منها [2،3].

يصبح شبه الموصل النقي موصلا للكهرباء عند ارتفاع درجة حرارته، حيث تكتسب إلكتروناته طاقة حرارية كافية تمكنها من عبور فجوة الطاقة الممنوعة والانتقال من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل. أما عند انخفاض درجة الحرارة واقترابها من الصفر المطلق، فإنه يسلك سلوك المادة العازلة، وذلك نتيجة عدم توفر الطاقة الحرارية اللازمة لتحفيز الإلكترونات على هذا الانتقال.

ويمكن تلخيص أهم خصائص المواد شبه الموصلة فيما يلي:

- تتميز بحساسيتها العالية للضوء ودرجة الحرارة، مما يؤثر بشكل مباشر في سلوكها الكهربائي.
- تمتلك نوعين من حاملات الشحنة الكهربائية، هما الإلكترونات والفجوات، بخلاف المعادن التي تعتمد أساسا على الإلكترونات الحرة في عملية التوصيل.
- تؤدي الشوائب دورا أساسيا في تعديل خصائصها الكهربائية، حيث يسهم تطعيمها بعناصر مناسبة في تقليل مقاومتها الكهربائية وتحسين قابليتها للتوصيل.

تنقسم أشباه الموصلات بشكل عام إلى نوعين رئيسيين :أشباه موصلات بسيطة وأشباه موصلات مركبة، ويعتمد هذا التصنيف على طبيعة العناصر الكيميائية الداخلة في تركيبها.

I.1.3.2. أشباه الموصولات البسيطة:

تتكون من عنصر كيميائي واحد فقط، وتنتمي غالبا إلى عناصر المجموعة الرابعة (IV) في الجدول الدوري مثل السيليكون والجرمانيوم، كما هو موضح في الجدول (I-1). وتمتاز هذه المواد بتركيب بلوري منتظم يساهم في منحها خصائص إلكترونية مستقرة مما جعلها أساسا في صناعة المكونات الإلكترونية المختلفة. وتعد أشباه الموصلات البسيطة الأساس الذي انطلقت منه الأبحاث نحو تطوير أشباه الموصلات المركبة، من خلال دمج عناصر مختلفة للحصول على خصائص كهربائية وبصرية محسنة تلائم التطبيقات الحديثة في مجالي الإلكترونيات والضوئيات.

I.2.3.2. أشباه موصولات المركبة:

أشباه الموصلات المركبة تتكون من اتحاد عنصرين أو أكثر من مجموعات مختلفة، مثل مركبات (II-VI) و(III-V)، وتتميز بخصائص كهربائية وبصرية متقدمة تجعلها أكثر كفاءة في التطبيقات الإلكترونية والضوئية الحديثة. وقد أسهم تطوير هذه المواد في توسيع مجالات استخدامها في التقنيات المتطورة. كما توجد أيضا مركبات ثلاثية ورباعية التركيب [3،5]، ويعرض الجدول (I-1) بعضا من هذه المواد.

وتتميز أشباه الموصلات المركبة بخصائص كهربائية وبصرية فريدة، مما يجعلها أكثر ملاءمة وكفاءة في العديد من التطبيقات المتقدمة مقارنة بأشباه الموصلات البسيطة، مثل السيليكون، خاصة في الأجهزة البصرية والإلكترونية عالية الأداء.

الجدول (I-1): أشباه الموصلات البسيطة و أشباه الموصلات المركبة[3،5،6].

أشباه الموصلات النقية	أشباه الموصلات المركبة الثنائية			أشباه الموصلات المركبة الثلاثية
(IV)	(II -VI)	(III-V)	(IV-IV)	
Si	ZnO	AlAs	GeSi	AlGaAs
Ge	ZnS	AlSb	CSi	GaAsP
	ZnSe	GaN		HgCdTe
	CdO	GaAs		

تعد الأكاسيد الموصلة الشفافة (Transparent Conductive Oxides – TCO) فئة متقدمة من المواد المركبة التي تنشأ من اتحاد المعادن مع الأكسجين، مثل أكسيد الزنك (ZnO) التي تميزها عن غيرها، لا سيما من حيث تعدد أنواعها، انتظامها البلوري ووفرتها [7].

I.3. لمحة تاريخية حول الأكاسيد الموصلة الشفافة :

تعتمد كفاءة المركبات الإلكترونية بشكل كبير على تطوير وتحسين المواد الداخلة في تصنيع مكوناتها، والتي تكون في الغالب مواد شبه موصلة. ومن بين هذه المواد، حظي أكسيد الكادميوم(CdO) باهتمام علمي واسع بفضل الجمع الفريد بين خاصيتي الشفافية والناقلية الكهربائية، وهو ما شكل نقطة تحول مهمة في مجال المواد الإلكترونية. وقد بدأ الاهتمام بهذا المركب منذ سنة 1902، حين قام العالم (Franz Streintz) بتحضيره على شكل مسحوق يتميز بخصائص نوعية مميزة[8] . وفي سنة 1907، نجح العالم الألماني (Karl Baedeker) في ترسيب أول طبقة رقيقة من أكسيد الكادميوم باستخدام تقنية الأكسدة الحرارية لمعدن الكادميوم [2]. وقد اعتبرت هذه التجربة أول رصد لمادة تجمع بين الشفافية والناقلية الكهربائية، وهي ميزة كانت غير مألوفة في ذلك الوقت، مما مثل أول اكتشاف فعلي للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs).

ورغم الأهمية العلمية الكبيرة لأكسيد الكادميوم، فإن سميته العالية شكلت عائقا بيئيا وصحيا حد من استخدامه على نطاق واسع. ومع ذلك، فقد كان هذا الاكتشاف نقطة انطلاق لسلسلة من الأبحاث والتطورات التي أدت إلى اكتشاف أنواع أخرى من الأكاسيد الناقلة الشفافة، والتي تمتلك خصائص متميزة جعلتها تحتل مكانة بارزة في العديد من تطبيقات التكنولوجيا الحديثة [9،10].

I.4. تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة :

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conducting Oxides, TCOs) من أهم المواد الوظيفية المستخدمة في التكنولوجيا الحديثة، نظرا لقدرتها الفريدة على الجمع بين الشفافية البصرية العالية والناقلية الكهربائية الجيدة [7]، وهما خاصيتان نادرا ما تجتمعان في مادة واحدة. هذه الميزة جعلت منها عنصرا أساسيا في العديد من التطبيقات الإلكترونية والبصرية، مثل الخلايا الشمسية، شاشات العرض المسطحة، الثنائيات الباعثة للضوء، المستشعرات الضوئية، والنوافذ الذكية [5].

تنتمي هذه المواد غالبا إلى أشباه الموصلات واسعة فجوة الطاقة مثل zinc oxide، وtin dioxide، وindium tin oxide، حيث تتراوح فجوة الطاقة لديها عادة بين 3 و4eV ، وهو ما يسمح بمرور الضوء المرئي دون امتصاص كبير. وفي الوقت نفسه، يتم تحقيق التوصيل الكهربائي من خلال التطعيم بعناصر مناسبة أو عبر العيوب البنيوية، التي تؤدي إلى زيادة تركيز الإلكترونات الحرة داخل المادة.

في هذا الفصل سنتعرف على هذه الأكاسيد، مع تسليط الضوء على أبرز خصائصها ومجالات توظيفها التطبيقي. وسنعرج في الأخير إلى أكسيد الزنك الذي سيكون محور الدراسة في الفصول القادمة.

تصنف الأكاسيد الموصلة الشفافة ضمن فئة أشباه الموصلات الأكثر أهمية من الناحية التطبيقية، حيث تمثل مركبات كيميائية تنشأ من اتحاد معدن (أو أكثر) مع الأكسجين. وتنتمي هذه المواد إلى ما يعرف بأشباه الموصلات الأكسيدية، مثل أكسيد النحاس (CuO) وأكسيد النيكل (NiO)[11]. ويمكن التعبير عن تركيبها الكيميائي العام بالصيغة M_XO_Y، حيث يرمز M إلى العنصر المعدني، و O إلى الأكسجين، في حين يمثل x و y المعاملات التوزيعية (الاستوكيومترية) التي تحدد نسبة كل عنصر في المركب [8].

تتميز هذه المواد بخاصيتين أساسيتين هما: الشفافية العالية في نطاق الضوء المرئي، والتوصيل الكهربائي الجيد [7]. ومن الجدير بالذكر أن الأكاسيد الموصلة الشفافة قد تكون بسيطة، أي تحتوي على عنصر معدني واحد فقط، مثل أكسيد الزنك (ZnO) أو مركبة (معقدة) تتضمن أكثر من معدن في بنيتها، مثل $CdIn_2O_4$ ( ). ويعرض الجدول (I-2) بعض الأمثلة التوضيحية لهذه الأكاسيد.

الجدول(I-2): أمثلة على الأكاسيد الناقلة الشفافة [9،10].

المادة	الملاحظات	الصيغة الكيميائية
أكسيد الإنديوم القصديري	من أشهر TCOs ، كفاءة عالية لكن مكلف	ITO (In_2O_3:Sn)
أكسيد الزنك المشوب بالألمنيوم	بديل رخيص لـITO ، كفاءة جيدة	AZO (ZnO:Al)
أكسيد الزنك المشوب بالإنديوم	شفافية جيدة، توصيل معتدل	IZO (ZnO:In)
أكسيد القصدير المشوب بالفلور	مقاوم للحرارة، يستخدم في الخلايا الشمسية	FTO (SnO_2:F)
أكسيد الزنك	ناقل بعد التشويب، وفير وغير مكلف	ZnO

I.5. تصنيف الأكاسيد الشفافة الناقلة :

يمكن تصنيف الأكاسيد الشفافة الناقلة إلى فئتين رئيسيتين وفقا لنوع التوصيل الكهربائي: أكاسيد من النوع nوأكاسيد من النوع p.

✓ الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية:

تصنف الأكاسيد الناقلة الشفافة من حيث النوع الإلكتروني إلى صنفين حيث أن هذا التصنيف يستخدم تماما كما في أشباه الموصلات، ويحدد نوع الشحنة التي تحمل التيار الكهربائي: أكاسيد ناقلة شفافة ذات النوع السالب n وذات النوع الموجبp.

❖ الأكاسيد الناقلة الشفافة - النوع n:

تمتازالأكاسيد الموصلة الشفافة بخصائص ذاتية تجعل أغلب أكاسيد TCO المعروفة هي من النوع n-type، وهي الأكثر شيوعا في التطبيقات الالكترونية الشفافة [12،13]. من أشهر الأكاسيد الناقلة الشفافة بطبيعتها من نوع n بدون عملية التطعيم نذكر منها (In_2O_3 , SnO_2 , ZnO) [14]. التطعيم يتم غالبا عبر إدخال عنصر خارجي ليحل محل عنصر من الشبكة البلورية، مما يؤدي إلى توليد إلكترونات حرة في حزمة التوصيل. لتحسين الناقلية يلجأ إلى زيادة عدد حاملات الشحنة من خلال عملية التطعيم التي تعتمد على تكافؤ الذرات المطعمة أو مواقع الزرع، أو الفراغات الشبكية، مما يؤدي إلى الحصول على ناقلية من النوع n أوp [13].

الجدول(I-3): أهم الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع n [10].

المادة	المنشط (Dopant)	الوصف	ملاحظات
ITO (In_2O_3:Sn)	قصدير (Sn^{4+}) يحل محل In^{3+}	يضيف إلكترونات حرة	الأشهر، توصيلية عالية جدا
AZO (ZnO:Al)	ألومنيوم (Al^{3+}) يحل محل Zn^{2+}	تزداد الإلكترونات الحرة	بديل اقتصادي
FTO (SnO_2:F)	فلور (F^-) يحل محل O^{2-}	يزيد من الإلكترونات الحرة	مستقر حراريا

❖ الأكاسيد الناقلة الشفافة - النوع p:

أنصاف النواقل من النوع الموجب p تكون فيها الفجوات هي حاملات الشحنة الأغلبية والالكترونات هي حاملات الشحنة الأقلية، أقل شفافية وتوصيلية مقارنة بـ n-type وهي مركبات نادرة وصعبة التصنيع [12]. وصعوبتها تكمن في كون أغلب الأكاسيد تميل إلى تشكيل عيوب توفر إلكترونات حرة وليس فجوات، وان الفجوات في أكاسيد المعادن تميل إلى أن تكون مقيدة ولا تتحرك بسهولة وذلك بسبب الروابط القوية بين الاكسجين والمعدن [12،13].

الجدول(I-4): أهم الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع p [10].

المادة	المنشط أوالطبيعة	ملاحظات
$CuAlO_2$	يحتوي Cu^+ وAl^{3+}	أحد أول وأشهر الموادp-TCO
NiO	عيوب أو تنشيط بـLi^+	شائع كمادة p-type
$LaCuO_3$	يحتويCu^{2+} / Cu^{3+}	ناقلية جيدة نسبيا

✓ التطعيم:

تعرف عملية التطعيم بأنها إضافة نسب ضئيلة جدا ومحددة من الشوائب إلى بلورة شبه موصلة، ويطلق على كمية هذه الشوائب اسم "مستوى التطعيم". تؤدي هذه الشوائب إلى تكوين مستويات طاقة جديدة داخل الفجوة الطاقية بين حزمتي التوصيل والتكافؤ. وبناء على نوع الشوائب المضافة يصنف شبه الموصل المطعم إلى نوعين رئيسيين[15] :

- **تطعيم الأكاسيد الشفافة الناقلة من النوع n:**

يتم هذا النوع من التطعيم عن طريق استبدال ذرة المعدن أو ذرة الأكسجين في الشبكة البلورية. يعتمد نجاح هذه العملية على حجم الذرات المطعمة وموقعها داخل البنية البلورية للأكسيد. من الأمثلة على ذلك تطعيم أكسيد القصدير بعناصر مثل الفلور(F)، الأنتيموان (Sb)، بالإضافة إلى بعض المعادن الانتقالية كالنحاس (Cu)، والنيكل (Ni). أما بالنسبة لأكسيد الزنك من النوع n، فغالبا ما يطعم بعناصر مثل الألومنيوم (Al)، الغاليوم (Ga) أو الإنديوم (In) [16].

- **تطعيم الأكاسيد الشفافة الناقلة من النوع p:**

يعد الحصول على أكاسيد شفافة ناقلة من النوع p-type أحد أكبر التحديات في مجال الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)، وذلك بسبب الطبيعة الإلكترونية لهذه المواد التي تميل تلقائيا إلى التوصيلية من النوع n-type نتيجة وجود شواغر الأكسجين والعيوب المانحة للإلكترونات. وللحصول على النوع p يجب إدخال شوائب مستقبلة للإلكترونات(acceptors) ، بحيث تخلق مستويات طاقة تستقبل إلكترونات من حزمة التكافؤ، تاركة فجوات موجبة مسؤولة عن النقل الكهربائي. لكن عند إدخال شوائب مستقبلة تتولد تلقائيا عيوب مانحة مثل شواغر الاكسجين، وهذه العيوب تعطي الكترونات فتلغي تأثير التطعيم. أشهر عناصر التطعيم p-type ، هي (N, Ph, Ar, Ag, Cu) أن الحصول على أكاسيد شفافة من النوع p يسمح بتصنيع وصلات p-n شفافة [10].

6.I. خصائص الأكاسيد الموصلات الشفافة:

تتميز أكاسيد الموصلات الشفافة (TCOs) بخصائص كهربائية وبصرية فريدة جعلتها محورا رئيسيا للاهتمام في الأبحاث العلمية، وذلك نظرا للإمكانات التطبيقية الواعدة التي تقدمها. تنبع هذه الأهمية من عدة عوامل أساسية، أبرزها: الشفافية العالية التي تبديها هذه المواد في النطاق المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي، إلى جانب موصليتها الكهربائية الجيدة، بالإضافة إلى تنوع تقنيات الترسيب المستخدمة في تحضيرها.

1.6.I.الخصائص الكهربائية :

منذ سبعينيات القرن الماضي، بدأ الاهتمام العلمي يتجه بشكل متزايد نحو دراسة الخصائص الكهربائية لأكاسيد الموصلة الشفافة. تصنف هذه المواد، استنادا إلى خصائصها الكهربائية، ضمن فئة أشباه الموصلات ذات فجوة النطاق العريضة نسبيا. من أبرز هذه الخصائص:

- ✓ **فجوة النطاق Eg لـ (TCO):**

تمتلك أكاسيد الموصلات الشفافة فجوة نطاق ممنوع تتراوح قيمتها بين [4.6 eV- 3 eV]. تتأثر هذه القيمة بعدة عوامل، أبرزها تقنية الترسيب المستخدمة، الظروف التجريبية للتجربة، ونوع المركب المحضر [17]. يوضح الجدول (I-5) قيم فجوة النطاق لبعض نماذج هذه الأكاسيد.

الجدول (I-5): فجوة النطاق لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة [18].

Eg(eV)	TCOs
[3 - 4.2]	SnO_2
[3.2 - 3.3]	ZnO
4.2	ITO
أكبر من 2	ZTO
[3 - 3.2]	TiO_2
[3.6 - 4]	NiO

I.2.6.الخصائص البصرية :

تتمثل الخصائص البصرية للمواد في ثلاث ظواهر رئيسية تتفاعل بها مع الأمواج الضوئية، وهي: الانعكاس، الامتصاص والانفاذ. يمكن التعبير عن هذه الظواهر كميا من خلال ثلاث مقادير أساسية، وهي: النفاذية، الانعكاسية والامتصاصية بالإضافة إلى معامل الامتصاص (α).

✓ **النفاذية:**

يرمز لها بالرمز T ، وتعرف بأنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ I_t عبر المادة وشدة الإشعاع الساقط I_0عليها يتم التعبير عنها غالبا كنسبة مئوية وفقا للمعادلة (I-1) [19]:

$$T(\%) = (I_t/I_0) \times 100 \qquad (1\text{-}I)$$

✓ **الانعكاسية:**

يرمز لها بالرمز R ، وتعرف بأنها النسبة بين شدة الإشعاع المنعكسI_r عن سطح المادة وشدة الإشعاع الساقط I_0 بافتراض سقوط حزمة ضوئية بطول موجي محدد، تعطى بالعلاقة (I-2) [19]:

$$R(\%) = (I_r/I_0) \times 100 \qquad (2\text{-}I)$$

✓ **الامتصاصية:**

يرمز لها بالرمز A، وتعرف بأنها النسبة بين شدة الإشعاع الممتصI_a داخل المادة وشدة الإشعاع الساقط I_0تعطى بالعـــــــلاقة (I-3)[19]:

$$A(\%) = (I_a/I_0) \times 100 \qquad (3\text{-}I)$$

بناء على مبدأ حفظ الطاقة، فإن مجموع شدة الإشعاع الساقط يساوي مجموع شدات الإشعاع المنعكس والنافذ والممتص، مما ينتج عنه العلاقة (I-4):

$$I_0 = I_r + I_t + I_a \qquad (4\text{-}I)$$

وبقسمة هذه المعادلة على شدة الإشعاع الساقط ، نحصل على علاقة الترابط بين النسب الثلاث، كما هو موضح في المعادلة (I-5):

$$A + R + T = 1 \qquad (5\text{-}I)$$

✓ **معامل الامتصاص:**

يرمز له بالرمز α وحدته (cm^{-1})، ويعبر عن مقياس لقدرة المادة على امتصاص الضوء لكل وحدة طول. يمكن تحديد قيمته بالاعتماد على قانون بير-لامبرت ، الذي يربط بين النفاذية ومعامل الامتصاص، كما هو موضح في العلاقة (I-6) [20]:

$$\alpha = (1/d) \times \ln(100/T(\%)) \qquad (6\text{-}I)$$

حيث تمثل (d) سمك المادة (cm).

✓ **معامل الخمود :**

يرمز له بالرمزK ، ويمثل مقياسا لكمية الطاقة الضوئية الممتصة داخل الغشاء الرقيق أو المادة. بعبارة أخرى، هو يعبر عن مدى امتصاص إلكترونات المادة لطاقة الفوتونات الساقطة عليها. وبمثل الخمود أوالتوهين الحاصل للموجة الكهرومغناطسية داخل المادة ، ويعطى بالعلاقة (I-7) [21].

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad (7\text{-}I)$$

حيث:

λ: طول الموجي للأشعة الساقطة.

يمثل معامل الخمود (K) الجزء التخيلي من معامل الانكسار المعقد وفقا للمعادلة (I-8) :

$$n^* = Ki - n \qquad (8\text{-}I)$$

حيث أن:

n: الجزء الحقيقي.

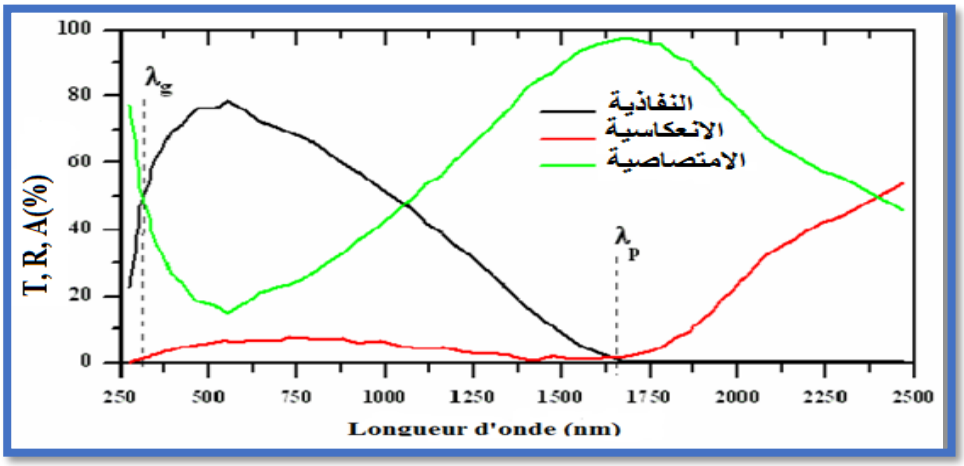
K: الجزء التخيلي.

✓ **معامل الانكسار:**

يرمز له بالرمزn ، ويعرف بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) وسرعته في الوسط المادي (v). يمثل هذا المعامل الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد، ويمكن حسابه باستخدام العلاقة (I-9) التي تربطه بكل من الانعكاسية (R) ومعامل الخمود (K) [20].

$$n = \frac{c}{V} = \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (k^2+1)\right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \qquad (9\text{-}I)$$

يعتمد معامل الانكسار على مجموعة من العوامل المرتبطة بالمادة، مثل نوعها وتركيبها البلوري. فحتى مع ثبات التركيب البلوري، يمكن أن تتغير قيمة معامل الانكسار تبعا للتغير في الحجم الحبيبي للمادة [21].



الشكل(I-2): طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأكسيد موصل شفاف [22].

I.7. تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة TCOs :

نظرا للخصائص الكهربائية والبصرية التي تملكها TCOs واستخدامها كأغشية رقيقة منحتها العديد من التطبيقات على النطاق واسع كما في الشكل نذكر منها [18-23]:

- أقطاب كهربائية شفافة لشاشات العرض المسطحة .
- أقطاب كهربائية شفافة للخلايا الشمسية الكهروضوئية.
- نوافذ ذكية منخفضة الانبعاثية.
- الطلاءات الزجاج المعماري.
- كواشف الغازية.
- ترانزستورات.
- الثنائيات الباعثة للضوء وأشباه موصلات الليزر.

ونظرًا لأهمية الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCOs) التي ترتبط خصائصها البصرية والكهربائية ارتباطا وثيقا، فلا بد من معالجة كل من معامل التوصيل الكهربائي ومعامل النفاذية البصرية بعناية وبشكل متكامل.

الشكل (I-3): تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)[24].

في السنوات الأخيرة، ازداد الاهتمام بتطوير بدائل منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة، مثل ZnO المشوب بعناصر مختلفة (Al، Ga، Ag)، بهدف تحسين الأداء البصري والكهربائي لهذه المواد، مما يفتح آفاقا جديدة لتطبيقاتها في تقنيات الطاقة المتجددة والإلكترونيات المتقدمة.

I.8. أكسيد الزنك:

أكسيد الزنك (ZnO) هو مركب كيميائي غير عضوي شبه ناقل من النوع n، يتميز ZnO بلونه الأبيض الذي يميل إلى الاصفرار بالتسخين نتيجة التشوهات الشبكية، وهو غير منحل في ماء أو الكحول [25]، كما

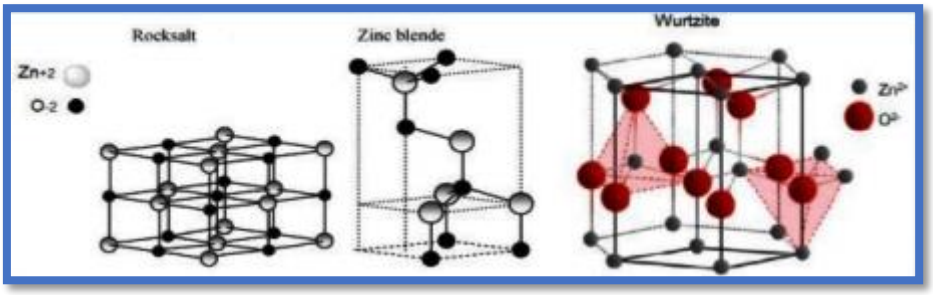
يعتبر أكسيد الزنك مادة غير سامة وغير ملوثة [26]، يتواجد في الطبيعة على شكل مسحوق أو بلورات صلبة تعرف باسم الزنكيت (Zincite). كما هو موضح في الشكل (I-4)[27 -28].

الشكل (I-4): مسحوق وبلور أكسيد الزنك.

I.8.1. البنية البلورية لأكسيد الزنك:

يتبلور أكسيد الزنك على شكل ثلاث هياكل بنيوية مختلفة كما موضح في الشكل (I-5) وهي [29]:

- بنية سداسية متراصة (Wurtzite hexagonal): مستقرة في الشروط العادية.
- بنية مكعبة (Cubic Zinc-blende) : هي شبه مستقرة وتظهر عند الضغط العالي جدا.
- بنية الملح الصخري (Rock-Salt) : هي بنية مكعبة ممركزة الوجوه نادرا ما توجد وهي غير مستقرة عند تسليط الضغط العالي [30].



الشكل (I-5): أنواع هياكل التبلور لأكسيد الزنك [27].

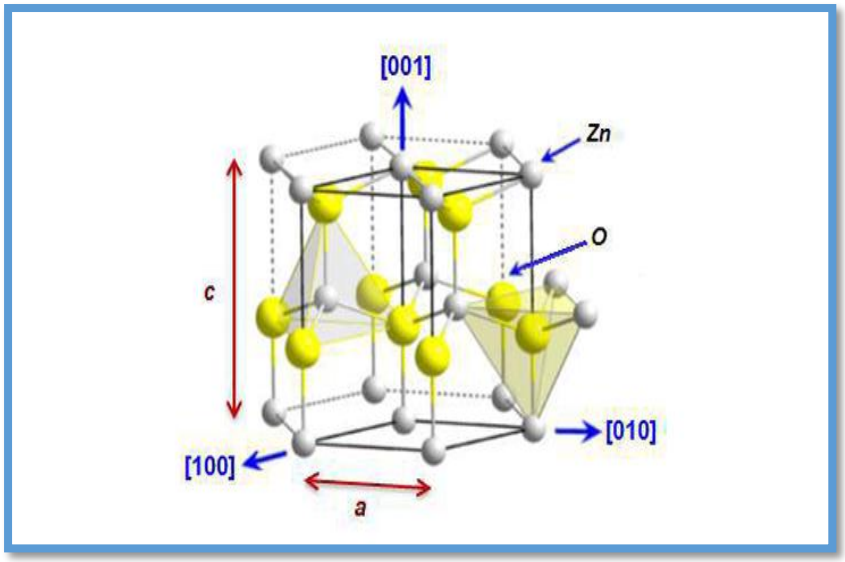
تعد البنية السداسية (wurtzite) الأكثر استقرارا وانتشارا في الطبيعة من بين التراكيب البلورية لأكسيد الزنك، وتتميز بثوابت شبكية حيث تقترب قيمها بشكل كبير من القيمة المثالية لهذا النمط البلوري [26].

تتوزع أيونات الزنك والأكسجين في هذه البنية وفق الإحداثيات الآتية [31]:

O^{-2}: (0,0,0) (2/3,1/3,1/2)

Z^{+2}: (0,0,3/2) (2/3,1/3,7/8)

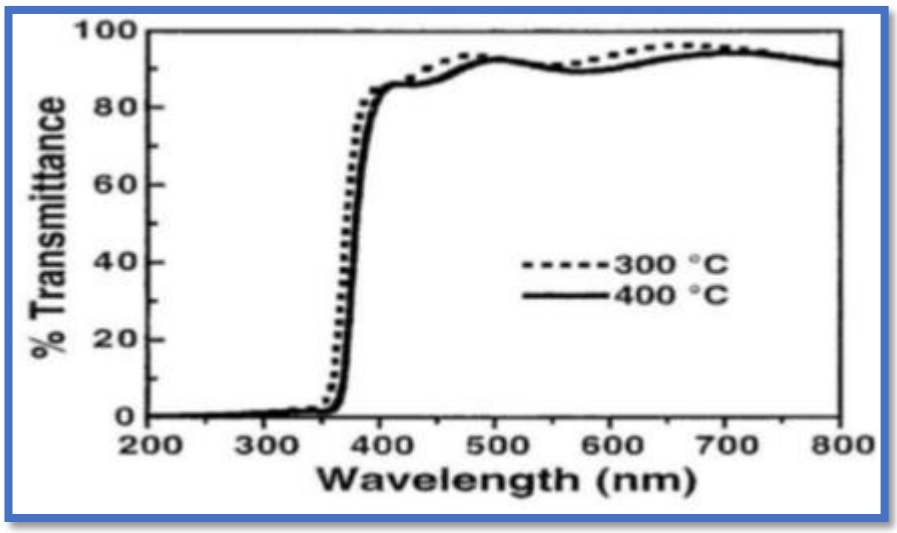
ويحيط بكل ذرة زنك أربع ذرات أكسجين، وبالعكس، مما يعرف بالتنسيق الرباعي (4:4)، وهو ما يحدد توزيع ذرات الزنك في البنية السداسية [26]، كما هو موضح في الشكل (I-6).



الشكل (I-6): بنية البلورية المتراصة لأكسيد الزنك[26].

I.2.8. الخصائص البصرية لأكسيد الزنك:

يتميز أكسيد الزنك (ZnO) بشفافية بصرية عالية، حيث تبلغ قيمة معامل انكساره 2.0 في الحالة الصلبة. أما عند ترسيبه على شكل أغشية رقيقة، فإن معامل انكساره يتراوح بين 1.9 و2.2 [32]، وتتحدد قيمته الدقيقة بظروف التحضير ومعايير الترسيب. يظهر هذا المركب نفاذية عالية في المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي، إلى جانب انعكاسية جيدة في منطقة الأشعة تحت الحمراء، مما يجعله مادة واعدة للعديد من التطبيقات البصرية. يقدر معامل امتصاصه في النطاق المرئي بحوالي $5\times10^{3}cm^{-1}$[32].



الشكل (I-7): النفاذية لأكسيد الزنك بدرجات حرارة مختلفة [33].

I.3.8. الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك:

يصنف أكسيد الزنك (ZnO) ضمن أشباه الموصلات من المجموعة (II-VI) في الجدول الدوري ذات فجوة النطاق العريض، حيث تُقدَّر طاقة فجوة النطاق (Eg) بأكثر من 3.3eV ، مما يجعله من أشباه الموصلات واسعة الفجوة. تتراوح قيمة هذه الفجوة بين 3.1 و3.4 إلكترون فولت، وذلك تبعا لطريقة التحضير ونسبة

الإشابة [34]. يمكن لهذه الخصائص أن تتغير بشكل ملحوظ بتغيير نسبة التطعيم، السمك، طريقة تحضير العينات، وعوامل أخرى عديدة [35]. يحدث انتقال الإلكترونات في أكسيد الزنك من قمة نطاق التكافؤ إلى قاع نطاق التوصيل بطريقة مباشرة [36]، كما هو موضح في الشكل (I-8). بالإضافة إلى ذلك، يتميز بطاقة ارتباط كبيرة 60 meV عند درجة حرارة الغرفة، واستقرارية كيميائية عالية [37].

I.4.8. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك:

يلخص الجدول (I-6) أدناه أبرز الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة أكسيد الزنك (ZnO).

الجدول (I-6): يمثل بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك (ZnO)[26-28].

الصيغة الكيميائية	ZnO
الكتلة المولية	81.406 g/mol
درجة الانصهار	1975 °C
درجة الغليان	2360 °C
الشكل	صلب
اللون	أبيض
الكثافة	5.67 g/cm^3
الذوبانية في الماء	0.0016 g/L
الرائحة	عديم الرائحة
نصف القطر الذري	Zn=1.31 Å O=0.66 Å
نصف قطر الأيوني	Zn^{+2}=0.74 Å O^{-2}=1.38 Å
المسافة بين Zn^{+2} وO^{-2}	d=1.96 Å (مع المحور c) d=1.98 Å (مع المحاورالأخرى)

I.5.8. تطبيقات أكسيد الزنك:

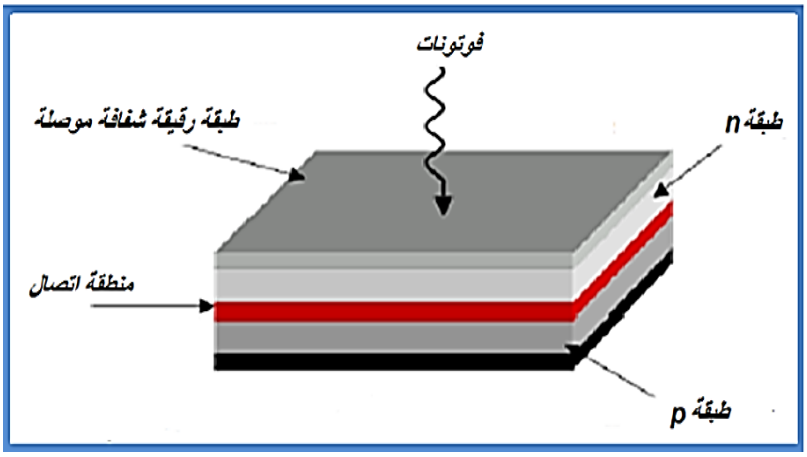
يتمتع أكسيد الزنك بخصائص مميزة جعلته محل اهتمام كبير في العديد من الاستخدامات، أبرزها:

- **الخلايا الشمسية:**

الخلايا الشمسية هي أجهزة تعتمد على مواد شبه موصلة لتحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية عبر التأثير الكهروضوئي. عند امتصاص الفوتونات، يتم تحرير الإلكترونات وانتقالها من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل، مما يؤدي إلى توليد تيار كهربائي. يتطلب هذا التحول وجود أقطاب كهربائية شفافة و موصلة تسمح بنفاذ الضوء داخل الخلية الشمسية، كما هو موضح في الشكل(I-9)[38].

تستخدم الأغشية الرقيقة من (ZnO) كأقطاب شفافة في الخلايا الشمسية، بديلا عن (TiO_2)، نظرًا لفجوة طاقية أعرض (3.44-3.37eV) مقارنة بـ3.2-3.0 eV لـ (TiO_2) تكلفة أقل وسهولة في التحضيره. توظف

أغشية ZnO بسمك (70-80nm) لتحسين كفاءة الخلايا الشمسية حيث تعمل كطبقة مضادة للانعكاس، مستفيدة من امتصاصها العالي للأشعة فوق البنفسجية وشفافيتها في المجال المرئي. كما تتميز هذه الأغشية بثبات ميكانيكي وكيميائي عالٍ، مما يعززمن متانة الخلايا وقدرتها على مقاومة العوامل البيئية كالرطوبة والأشعة فوق البنفسجية [28].

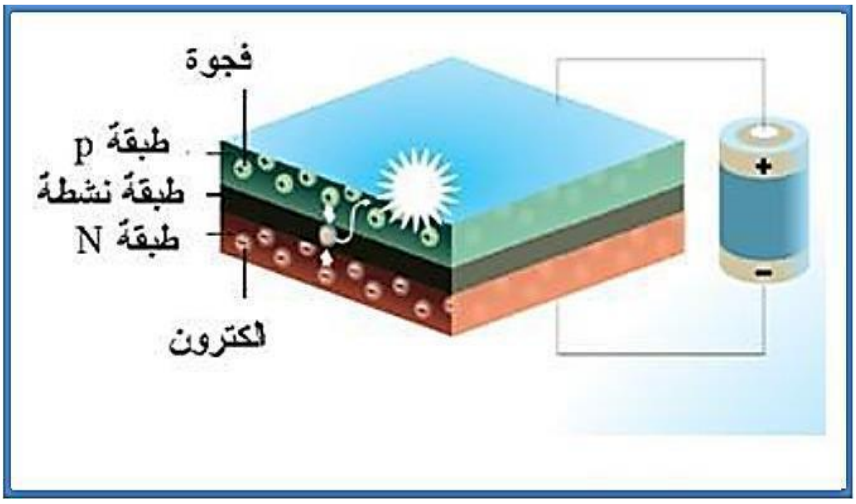


الشكل (I-9): هيكل الأساسي للخلية الشمسية [26].

- **الصمامات الثنائية الباعثة للضوء(LEDs):**

تعرف الصمامات الثنائية الباعثة للضوء (Light Emitting Diodes - LEDs) بأنها أجهزة شبه موصلة متعددة الطبقات، تعمل على تحويل الطاقة الكهربائية إلى ضوئية من خلال إعادة اتحاد الإلكترونات والثقوب في المنطقة النشطة تحت تأثير جهد كهربائي، بعكس آلية عمل الخلايا الشمسية[39]. كما هوموضح في الشكل(I-10).

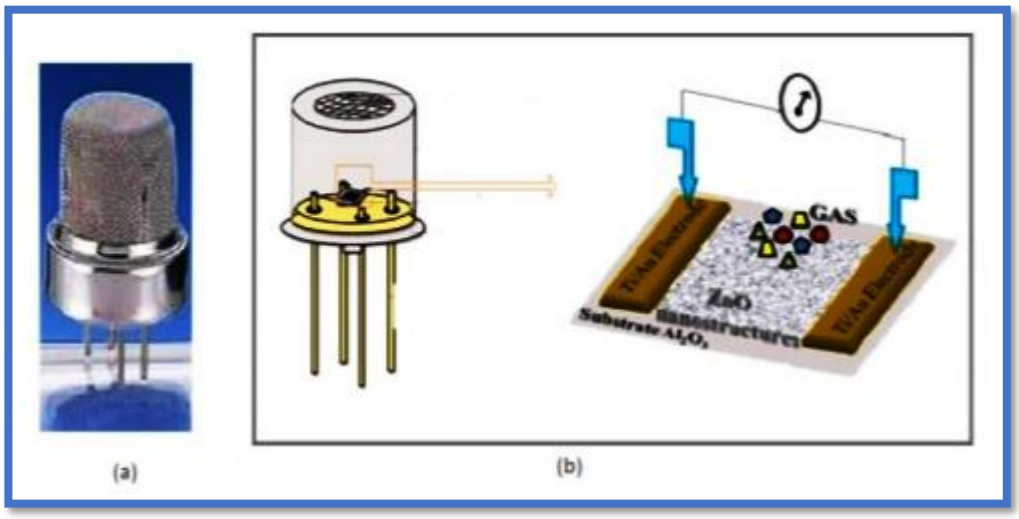
يستخدم أكسيد الزنك (ZnO) كبديل واعد لـ (GaN) في تطبيقات LEDs الزرقاء وفوق البنفسجية والزراعة والإلكترونات الشفافة والتي تعمل في درجات حرارة عالية ، لما يمتاز به من طاقة إثارة عالية (60 MeVمقابل 21 MeV لـ GaN)، أداء مرتفع، وتكلفته المنخفضة، فضلا عن استقراره الكيميائي والحراري، وسهولة تحضيره. ومع ذلك، لا تزال هناك تحديات تتعلق بإنتاج طبقات مستقرة من أكسيد الزنك من النوع p [40-41].



الشكل (I-10): رسم تخطيطي على أساس طبقات من أنصاف النواقل [26].

- **الحساسات الغازية :**

تعد حساسات الغاز أجهزة قائمة على أشباه الموصلات، وتعتمد في آلية كشفها للغازات على تأثير التفاعل بين الطور الغازي والطور الصلب، وبشكل خاص على ظاهرة امتصاص جزيئات الغاز على سطح الحساس، مما يؤدي إلى تغيّر في المقاومة الكهربائية أو في الخصائص البصرية (مثل قرينة الانكسار) للجهاز. فعند وجود غازات محددة، يمكن أن تتغير المقاومة الكهربائية بشكل ملحوظ تبعا لطبيعة الغاز المحيط. وتستخدم حساسات الغاز المصنعة من أكسيد الزنك للكشف عن غازي ثنائي أكسيد النيتروجين وأول أكسيد الكربون [26]، كما هو موضح في الشكل(I-11).



الشكل (I-11): (a) كاشف غازي تجاري، (b) مخطط مبدأ الكشف الغازي [42].

I.9.الخلاصة:

يقدم الفصل مفاهيم عامة حول الأكاسيد الموصلة الشفافة، متناولا تعريفها، تصنيفاتها الأساسية، معاييرإختيارها، وأبرز خصائصها البنيوية والضوئية، بالإضافة إلى تطبيقاتها التقنية. وقد تم تسليط الضوء على أكسيد الزنك في هذا الفصل الذي يشكل محور هذه الدراسة، من حيث المساهمة في تحسين خصائصه الفيزيائية للمادة كما تناول خصائصه المختلفة مثل البنيوية، والضوئية، وتم استعراض بعض تطبيقات أكسيد الزنك (ZnO) حيث تستخدم أغشية الرقيقة منه في تطبيقات متنوعة تشمل الخلايا الشمسية، والصمامات الثنائية الباعثة للضوء (LEDs)، وأجهزة كشف الغازات. وقد وجد أن أهم هذه الخصائص تتعلق بطريقة الترسيب وشروطها وبطبيعة التطعيم.

مراجع الفصل الأول

[1] ر. عبد هلا منيف، ر. عبد الوهاب إسماعيل، 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).

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

[3] M. Grundman, Karl Badeker (1877-1914) and discovery of transparent conductive materials, physical status solidi (a), 212(2015) 1409-1426.

[4] A. Douayar," contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électrique des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dope (fluor, indium, aluminium et néodyme)", thèse de doctorat, Université Mohammed Khider, Algérie, 2013.

[5] م. بن خليل، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد30، العدد6، جامعة بغداد، العراق، 2012.

[6] N. Boufaa, "Élaboration et caractérisation des nano poudre d'oxyde d'étain (SnO_2)", mémoire de magistère, université Mentouri Constantine, Algérie, 2012.

[7] S. Sharma et al, "Alternative transparent conducting electrode materials for flexible optoelectronic devices ", Opto-Electronics Review, Vol. 26, 223–235, (2018).

[8] B. Leila, " Elaboration and characterization of nanostructured thin films for photovoltaic applications, Thèse doctorate, University Eloued, Algeria, (2024).

[9] م. حريز بلقاسم، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلورالمتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2012.

[10] R. Gordon, "Criteria for Choosing Transparent Conductors", Materials Research Society MRS Bulletin, Vol. 25, No. 8, (2000), 52-57.

[11] Catarina P. Correia V. Bernardo et al, "A revision of the semiconductor theory from history to applications", Discover Applied Sciences, Vol. 6 – 316, (2024).

[12] Sebastian C. Dixon et al, "n-Type doped transparent conducting binary oxides: an overview", J. Mater. Chem. C, Vol. 4, 6946-6961, (2016).

[13] Lei Zhang et al, " Correlated metals as transparent conductors, "Nature Mat Materials T, Vol. 15, (2016).

[14] D. D. Ginley, "Handbook of Transparent Conductor", Springer Science & Business Media, 534, (2010).

[15] J. Wang, V. Sallet, F. Jomard, A. M. Bothelo, E. Elamurugu, R. Martins, E. Fortunato, "Influence of substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering", Thin Solid Films, vol. 515, (2007), 8785-8788.

[16] F. O. Hassani, " Couches minces d'oxydes spinelles et de nano composites spinelle-CuO a Propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de capteurs de gaz", thèses de doctorat, Université de Toulouse, France, 2009.

[17] ليلى سقني، "تحديد خصائص أكسيد القصدير(SnO_2) المطعم بالحديد(Fe)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي ،2017.

[18] G. Brahim, "Elaboration et caractérisation de films minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO)", Thèse de doctorat, Université de Ouargla, Algérie, (2022).

[19] ح.بن سالم، " دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصديرSnO_2 مطعم بالأنتموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2014.

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

[21] غ. جليل عبد السادة، س. عزازة حسين، 2018، " تأثير التشويب بالنحاس (Cu) على الخواص البصرية لأغشية فرايت الزنك $ZnFe_2O_4$ "، مجلة بابل، العلوم الصرفة والتطبيقية والعلوم الهندسية، المجلد 26، العدد 2، 2018.

[22] أ. عطية، عـ. بن خليفة، " دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لشرائح أكسيد النحاس CuO المطعم بالحديد Fe والمحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري "، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة الوادي، 2024.

[23] P. Gondoni, "Nanostructured Transparent Conducting Oxides for Advanced Photovoltaic Applications", Doctoral Thesis, University of Milano, (2014), Italy.

[24] S. H. Hiba Imane, " Evolution des propriétés électroniques et optiques de l'oxyde du zinc en fonction du dopage et en galium et en aluminium utilisés comme des oxydes conducteurs transparents", Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2017), Algérie.

[25] م. العيد شراحي، "الدراسة الطيفية لطبقات أكسيد النحاس المتوضعة على ركائز من أكسيد الزنك (ZnO/CuO)بالغمس"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2017.

[26] ش. دروج، س. خذري، "تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة بسكرة، 2020.

[27] أ. مزنر، "تحضير مسحوق أكسيد الزنك M-ZnO(M: Cu ,Ag) بأبعاد نانومترية واختيار نشاط التحفيز الضوئي له"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة جيجل، 2021.

[28] B. Khadidja, ‘Elaboration and characterization of thin films Cobalt Oxide’, Thèse doctorat, Université d’Eloued, Algeria, 2024.

[29] F. Ynineb, "Etude Et Réalisation De Structures A Base D'oxyde De Zinc ", Thèse doctorat, Université des Frères Mentouri, Constantine, Algérie, (2015).

[30] E. Y. Shaba et al, " A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment", Applied Water Science, Vol. 11, No. 48, (2021), 1- 42.

[31] B. Bhushan et al, " Handbook of Nanomaterials Properties ", Springer, (2014), USA.

[32] ب. صحراوي، "تحضير ودراسة الخواص الضوئية الأغشية الرقيقة أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد (Fe) باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2021.

[33] آ.باقي، ر.فايزي، ن.سلطاني، " دراسة الخائص البنيوية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك(ZnO) المحضرة بتراكيز مختلفة"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2025.

[34] Y. Liu et al, "ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance, and Processing", Journal of Nanomaterials, Vol. 2013, No. 3, (2013), 1-9.

[35] L. Youssef, "Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces Conductrices Et Transparentes Pour Les Cellules Solaire De Type TCO/ZnO/Cis", Mémoire De Magister, Université Des Sciences Et De La Technologie d'Oran, (2011).

[36] F. Kermiche, A. Taabouche, F. Hanini, S. Menakh, A. Bouabellou and Y. Bouachiba," Properties of Al-Doped ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition on Si (100) Substrates", Int. J. Nanoparticles, Vol, Vol 6, P93, (2013).

[37] ن. منصوري، " تحضير ودراسة خواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة عدد الطبقات وقياس سمكها"، مذكرة ماسترأكاديمي، جامعة محمد خيضربسكرة، 2022.

[38] C. H. Richard, M. White, "Solar Cells from Basics to Advanced Systems", McGraw-Hill Book Company, 1983, USA.

[39] T. Saidani, "Elaboration et Caractérisation de Couches Minces ZnO", Thèse doctorat, Université Oum El-Bouaghi, (2017), Alegria.

[40] F. Rahman, "Zinc oxide light-emitting diodes: a review", Optical Engineering, Vol. 58, No, 010901, (2019), 1-20.

[41] Y. Cho et al, "Recent Advances in ZnO-Based Light-Emitting Diodes", IEEE Transactions on Electron devices, Vol. 57, No. 1, (2010), 26-41.

[42] L. S. R. Rocha et al, "Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route", Ceramics International, Vol. 42, No. 3, (2016), 4539 – 4545.

الفصل الثاني

طرق التدريب والمعاينة

1.II. تمهيد:

تعد تقنية الأغشية الرقيقة إحدى التقنيات المحورية التي أسهمت بشكل بارز في تطوير أبحاث أشباه الموصلات، إذ أتاحت فهما دقيقا للعديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد التي يصعب تحقيقها في الظروف الطبيعية، نظرا لما تمتلكه هذه المواد من خصائص فيزيائية وكيميائية متميزة تختلف عن خصائص المادة في حالتها الضخمة (Bulk) .

شهد مجال الأغشية الرقيقة تطورًا كبيرًا خلال العقود الأخيرة بفضل التقدم المستمر في تقنيات الترسيب والتحضير، والتي لعبت دورًا أساسيًا في تحسين الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية للمواد. وتُعد تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة من العوامل الحاسمة التي تحدد جودة الطبقة، تجانسها، حجم حبيباتها، ودرجة تبلورها، وبالتالي تحدد كفاءة أدائها في التطبيقات المختلفة.

تعتمد عملية تحضير الأغشية الرقيقة على ترسيب طبقة رقيقة من المادة فوق ركيزة مناسبة، باستخدام تقنيات متنوعة تختلف من حيث المبدأ الفيزيائي أو الكيميائي، وكذلك من حيث التكلفة، سهولة التطبيق، ودقة التحكم في الخصائص النهائية للغشاء وكذا نوع المادة المستخدمة، ومجال تطبيق الطبقة المحضرة.

يتناول هذا الفصل مفهوم الأغشية الرقيقة، وأنواعها، بالإضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية المستخدمة في تصنيع الأكاسيد الشفافة على هيئة أغشية رقيقة. من أبرز هذه الطرق طريقة الرش الكيميائي الحراري التي سيتم تفصيلها في هذا الفصل لكونها الطريقة التي استعملت في عملنا هذا والمتمثل في تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالفضة.

2.II. نبذة تاريخية عن الأغشية الرقيقة:

شهد تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة تطورا ملحوظا منذ منتصف القرن التاسع عشر، نتيجة التقدم الكبير في علوم المواد وتزايد الحاجة إلى مواد ذات خصائص فيزيائية وكيميائية محسنة لتلبية متطلبات التطبيقات الإلكترونية والبصرية الحديثة. وقد ساهم هذا التطور في جعل الأغشية الرقيقة عنصرا أساسيا في العديد من المجالات، مثل الخلايا الشمسية، الأجهزة الإلكترونية، المستشعرات، والطلاءات الواقية. مما أسهم في تنوع الأبحاث المعنية بالخصائص الفيزيائية وتصنيع أغشية عالية الدقة والنقاوة باستخدام تقنيات منخفضة التكلفة وأجهزة أقل تعقيدا [1].

وفي هذا السياق، تعد التجارب الرائدة التي أجراها العالِم غروف (Grove) عام 1852 إنجازا مهما في تحضير أغشية معدنية رقيقة باستخدام تقنيات الترسيب الكيميائي والترسيب بالتوجيه الموجه. وفي عام 1857 نجح العالم فراداي (Faraday) في إنتاج أغشية رقيقة عبر تقنية الترسيب الحراري، وذلك من خلال تطبيق تأثير كهربائي على سلك معدني وتسخينه [1].

وفي إطار التطورات اللاحقة، نجح العالم آدامز (Adams) عام 1876 في ترسيب أغشية رقيقة من السيلينيوم على ركيزة من البلاتين، بينما حقق العالم كنت (Kent) عام 1887 تقدما مهما اخر وذلك باستخدام تقنية الترسيب في الفراغ [2].

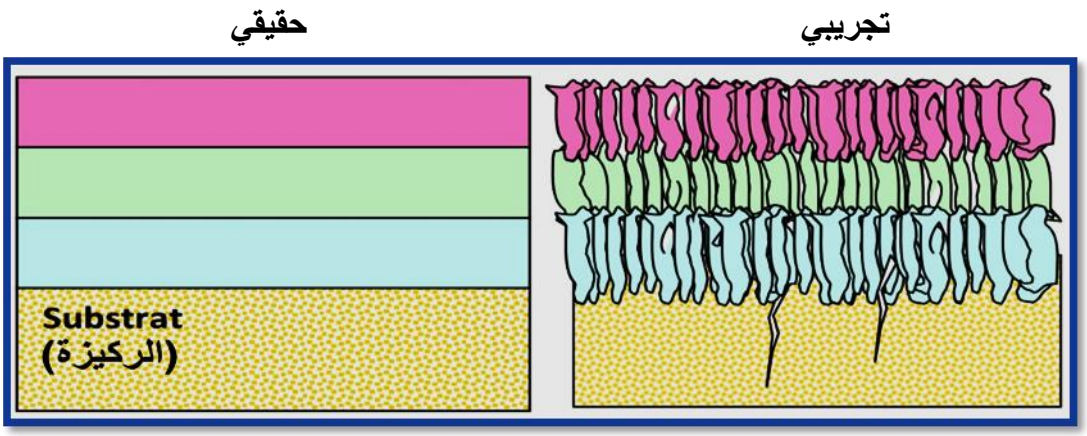
ومع مرور الزمن، تطورت تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة، حيث أدخل العالم هوكارت (Hockert) تقنية الترسيب الثنائي في الفراغ، في حين أسهمت الدراسات التجريبية التي أجراها كل من كوينك (Quink) و فيزو(Fizeau) وجامين (Jasmin) في تعميق فهم الأغشية الرقيقة. أما على الصعيد النظري، فقد تناولها العالم درود (Drudge) بالدراسة والتفصيل، ومع مطلع القرن العشرين، وضع العلماء نظريات جديدة للأغشية الرقيقة، مما مهد الطريق لانطلاق مرحلة متقدمة في هذا المجال[2].

II.3. مفهوم الأغشية الرقيقة:

يقصد بمصطلح الأغشية الرقيقة (Thin Films) طبقة واحدة أو عدة طبقات ناتجة عن ترتيب ذري أو جزيئي لمادة معينة على سطح ركيزة [3]، إذ ترتب عناصر هذه المادة في بعدين، بينما يكون البعد الثالث صغيرا للغاية لا يتجاوز بضعة ميكرومترات [4]، ويعرف هذا البعد بالسمك، وهو ما يجعل الخصائص الفيزيائية لهذه الطبقات الرقيقة حساسة للتفاعلات السطحية [5، 6].

تتطلب عملية ترسيب الأغشية الرقيقة وجود ركيزة مناسبة، تصنع عادة من مواد مثل الزجاج، السليكون، الألمنيوم أو الكوارتز مع إمكانية استخدام مواد أخرى وفقا لمتطلبات البحث أو التطبيق [7].

تتميز هذه الأغشية بخصائص بلورية وكهربائية وبصرية تختلف جوهريا عن خصائص المادة في حالتها الصلبة [3]، ففي المواد الصلبة غالبا ما تهمل التأثيرات السطحية في الخصائص الكلية، بينما تصبح هذه التأثيرات مهيمنة في حالة الأغشية الرقيقة. ويعود ذلك إلى النسبة العالية لمساحة السطح إلى الحجم التي تتميز بها هذه الأغشية، بالإضافة إلى طبيعة النمو البلوري أثناء عملية الترسيب. وهو ما يتيح إمكانية تحقيق خصائص المواد الضخمة على أسطح رقيقة جدا، مما يوفر ميزة اقتصادية كبيرة من خلال تقليل كمية المادة المستخدمة مع الحفاظ على الخصائص الفيزيائية المرغوبة [8].



الشكل (II-1): مخطط يبين بنية الطبقات الرقيقة [6].

II.4. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

تستند عملية ترسيب الأغشية الرقيقة على سطح ركيزة صلبة إلى انتقال جسيمات المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل، بشرط وجود تماس مباشر بين هذا الوسط وسطح الركيزة. وعند وصول الجسيمات (ذرات،

جزيئات، أو أيونات) إلى سطح الركيزة، يلتصق جزء منها بقوى فان دير فالس، في حين يتفاعل الجزء الآخر كيميائيا مع مادة الركيزة [9]. يمكن تصنيف الأوساط الناقلة على النحو التالي:

٠الوسط السائل:

يتميز هذا الأسلوب بسهولة نسبية في التطبيق، نظرا لتعدد تقنيات الترسيب المرتبطة به، مثل طريقة المحلول الهلامي (Sol-Gel) والترسيب بالحمام الكيميائي.

٠الوسط الصلب:

توضع الركيزة في تماس مباشر مع المادة المراد ترسيبها، حيث تنتشر الجسيمات على سطح الركيزة مكونة طبقة رقيقة. غير أن الحصول على أغشية بهذه الطريقة غالبا ما يكون بالغ الصعوبة.

٠الوسط الغازي أو التفريغ:

تعتمد هذه الطريقة على تقنيات الترسيب بالأبخرة الكيميائية، ويكون الاختيار بين الوسط الغازي والتفريغ معتمدا على متوسط المسار الحر للجسيمات (المسافة بين تصادمين متتاليين).

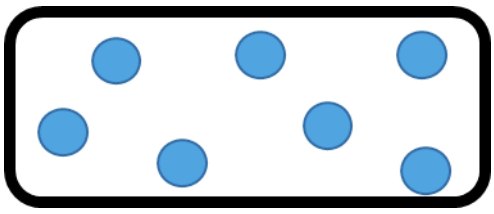
II .5. آليات نمو الأغشية :

تخضع عمليات ترسيب الأغشية الرقيقة لثلاث مراحل أساسية [10]:

1) إنتاج المواد المرسبة (أيونات، جزيئات، ذرات).
2) نقل المواد المرسبة من المصدر إلى الركيزة.
3) تكثيف المواد المرسبة على الركيزة، إما بشكل مباشر أو عبر تفاعل كيميائي، لتشكيل أغشية صلبة.
وتنقسم هذه المرحلة بدورها إلى ثلاث مراحل فرعية:

II.5.1. مرحلة توضع الأيونات:

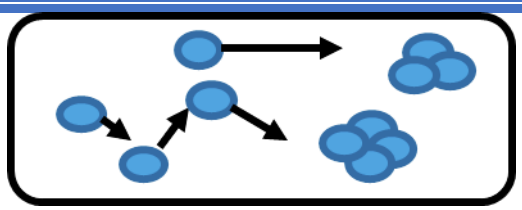
تتميز هذه المرحلة بتحول المادة من حالتها الأصلية إلى حالة جديدة، حيث تتشكل حبيبات متناهية الصغر تترسب على سطح الركيزة، وتخضع لعمليات تكثيف فيزيائي. يؤدي تفاعل أيونات المادة مع الركيزة إلى تكوين ما يعرف بالعناقيد(clusters)، ويشار إليها أيضا بالتأين المنشأ. يوضح الشكل (II-2) هذه المرحلة.



الشكل (II-2): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة.

II.5.2. مرحلة الالتحام:

تتميز هذه المرحلة بالتحام العناقيد فيما بينها، مما يؤدي إلى تكوين طبقة تغطي سطح الركيزة تدريجيا، كما هو موضح في الشكل(II-3).



الشكل (3-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام.

3.5.II. مرحلة النمو:

تمثل مرحلة النمو المرحلة النهائية في عملية الترسيب، حيث يكتمل تشكيل طبقة مستمرة من خلال ملء الفراغات (الفجوات) بين العناقيد، وذلك غالبا بزيادة درجة حرارة الركيزة. يوضح الشكل (4-II) هذه المرحلة.

(b) **(a)**

الشكل(4-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة النمو.

6.II. معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة:

شهدت الأبحاث العلمية في الآونة الأخيرة توجها متزايدا نحو توظيف تقنيات متعددة ومتطورة لترسيب أغشية الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCOs)، إذ تلعب ظروف النمو وآلياته دورا محوريا في تحديد الخصائص النهائية لهذه الأغشية. ويعود ذلك إلى أن استخدام تقنيات ترسيب مختلفة للمادة نفسها يؤدي غالبا إلى نتائج متباينة من حيث الخصائص الفيزيائية، حيث تعتمد الخصائص الكهربائية والضوئية للأغشية الرقيقة بشكل كبير على البيئة المحيطة، والبنية المجهرية، وطبيعة الشوائب الموجودة، وتعد تقنية التحضير من أهم العوامل التي تتحكم في جودة الأغشية الرقيقة [11].

هذا التفاوت في الخصائص يستلزم إجراء دراسات منهجية ومعمقة بهدف فهم العلاقة بين تقنية الترسيب وخصائص الأغشية الرقيقة، لا سيما في ظل تعدد التقنيات المستخدمة في تحضير أغشية الأكاسيد الموصلة الشفافة [11].

يعرض الجدول (1-II) مقارنة بين تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة للأكاسيد الموصلة الشفافة وفقا لمعايير الترسيب والخصائص الناتجه.

الجدول (II-1): مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [12].

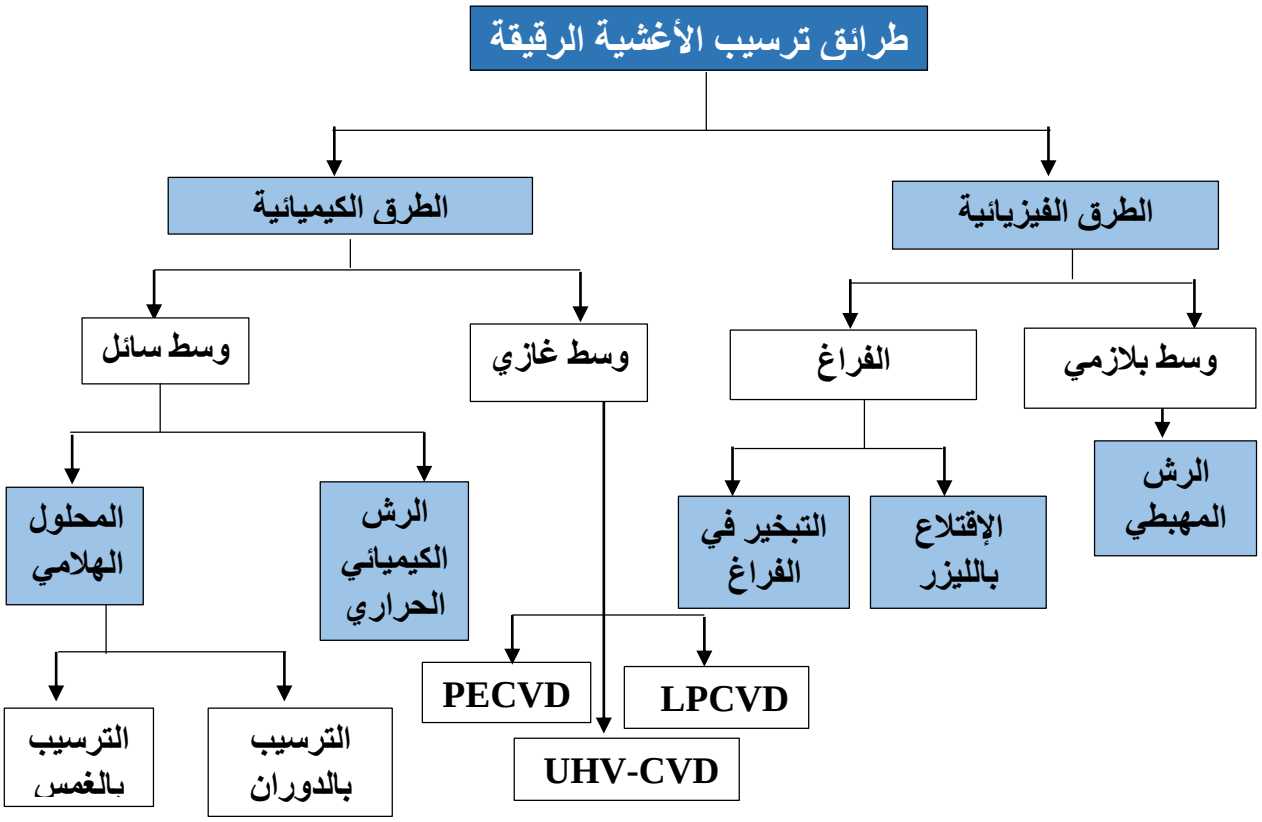
تقنيات الترسيب	(CVD)	الرش (Spray)	الرش بالطلي (Pulverization)	الترسيب الكهربائي (Plating)	التبخير (Evaporation)
درجة حرارة الركيزة	مرتفعة	مرتفعة	منخفضة	حرارة الغرفة	مرتفعة
معدل النمو	مرتفع	مرتفع	منخفض	منخفض	مرتفع
الانتظام	مرتفع	ضعيف	ممتاز	ممتاز	معتدل
التكرار	مرتفع	معتدل	ممتاز	ممتاز	معتدل
التكلفة	معتدلة	منخفضة	مرتفعة	مرتفعة	معتدلة
الناقلية الكهربائية	معتدلة- ممتازة	معتدلة- ممتازة	ممتازة	ممتازة	معتدلة- ممتازة
النفاذية	معتدلة- ممتازة	معتدلة- ممتازة	ممتازة	ممتازة	معتدلة

II.7. طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

شهدت منهجيات تحضير الأغشية الرقيقة تطورا بارزا على إثر التقدم المحرز في ميادين العلوم والتكنولوجيا، الأمر الذي أتاح تحقيق مستويات متقدمة من الدقة في التحكم بكل من سمك الغشاء ودرجة تجانسه ومختلف خصائصه. وقد تعددت هذه المنهجيات، وتميزت كل طريقة بخصائص فريدة ومزايا تتناسب مع الغرض التطبيقي المنشود [13]. ويعود اختيار تقنية بعينها لترسيب الأغشية الرقيقة إلى جملة من العوامل المحورية، أبرزها[14] :

- ✓ طبيعة المادة المستخدمة.
- ✓ المجال التطبيقي للأغشية المحضرة.
- ✓ التكلفة الاقتصادية لعملية التحضير.

ففي حين تكون بعض التقنيات ملائمة لمواد محددة، قد يثبت أنها غير فعالة أو حتى عديمة الجدوى عند تطبيقها على مواد أخرى. كما تتفاوت هذه الطرق من حيث سهولة الاستخدام، ودرجة التعقيد، ومدى توفر الإمكانات اللازمة لها. وبناء على ما تقدم، تصنف طرق الترسيب إلى فئتين رئيسيتين: طرق فيزيائية، وأخرى كيميائية، وذلك على النحو المبين في الشكل (II-5).



الشكل (II-5): مخطط يوضح طرق ترسيب الأغشية الرقيقة.

II.1.7. الطرق الفيزيائية:

يمكن ترسيب مجموعة واسعة من المواد، بما في ذلك الأكاسيد الموصلة الشفافة، باستخدام تقنيات فيزيائية متعددة، ومن أبرز هذه الطرق ما يلي:

II.1.1.7. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

يعد الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) من التقنيات الفعالة في تحضير الأغشية الرقيقة عالية الجودة. تتميز هذه التقنية بقدرتها الكبيرة على التحكم في ظروف العملية، إضافة إلى إمكانية ترسيب طيف واسع من المواد ذات الكثافة العالية. ورغم ذلك، قد تتسم هذه الطريقة ببطء نسبي في بعض التطبيقات الصناعية [15].

تعتمد آلية الترسيب الفيزيائي للأبخرة على تبخير المادة المراد ترسيبها داخل حجرة مفرغة تحت ضغط منخفض، ثم تكاثفها على سطح الركيزة لتكوين طبقة رقيقة. وتختلف هذه التقنية عن الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)في كونها لا تعتمد على تفاعلات كيميائية، مما يجعلها أكثر ملاءمة للحصول على أغشية نقية وسهلة التحكم [16].

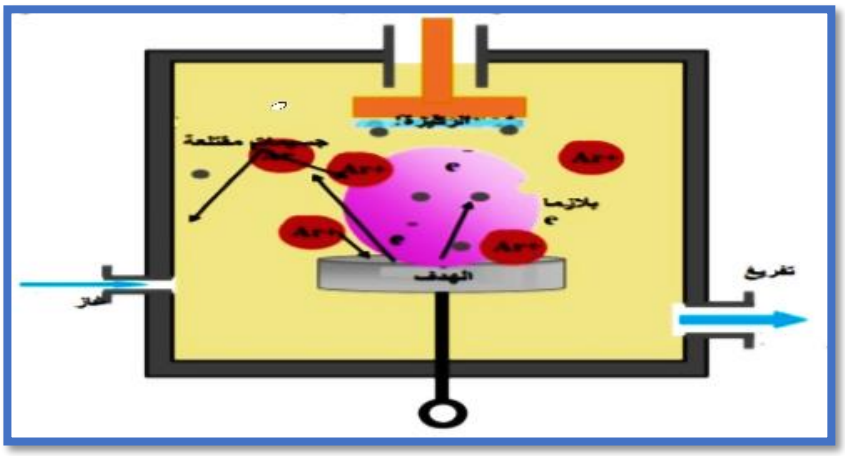
من بين الطرق الشائعة في هذا المجال: التبخير الحراري، الرش المهبطي والترسيب بالليزر، حيث تتميز كل طريقة بخصائصها التي تجعلها مناسبة لتطبيقات محددة في مجال المواد والأغشية الرقيقة.

❖ **الرشّ المهبطي:**

تعدّ تقنية الرش المهبطي إحدى الطرق الفيزيائية المستخدمة في ترسيب الأغشية الرقيقة، حيث توضع الركيزة داخل حجرة مفرغة تحتوي على غاز خامل، غالبا غاز الأرجون، عند ضغط منخفض. يؤدي تطبيق فرق جهد كهربائي إلى إحداث تفريغ كهربائي داخل الحجرة، مما يفضي إلى تأين الغاز وتشكل بلازما فعالة.

تتسارع الأيونات الموجبة المتولدة نحو المهبط تحت تأثير المجال الكهربائي، فتتصادم معه بطاقة حركية عالية، الأمر الذي يؤدي إلى قذف ذرات من مادة المهبط (المادة المراد ترسيبها). تنتقل هذه الذرات عبر الوسط الغازي لتترسب على سطح الركيزة، مشكّلة طبقة رقيقة متماسكة [17].

وفي بعض التطبيقات، يضاف غاز تفاعلي إلى الغاز الخامل، بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقذوفة لتكوين مركبات ترسب مباشرة على الركيزة. وتمتاز هذه التقنية بسهولة التطبيق وإمكانية ترسيب طيف واسع من المواد، غير أنها قد تعاني من انخفاض معدل الترسيب، إضافة إلى احتمال عدم تجانس سماكة الطبقة على كامل سطح الركيزة [15].



الشكل (II-6): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الرش المهبطي [15].

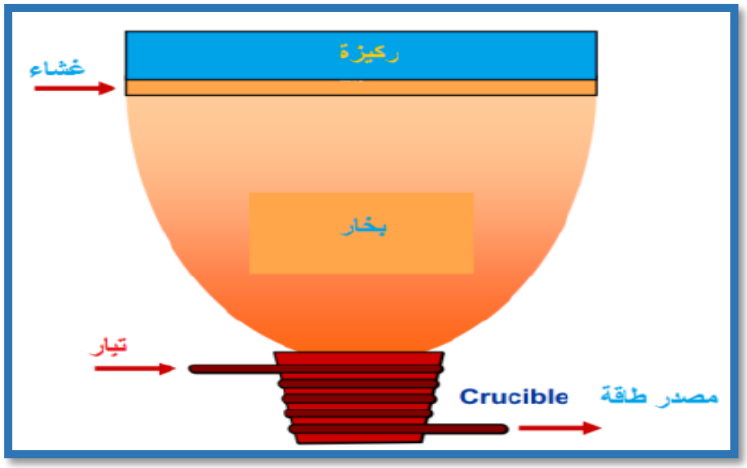
❖ **التبخير تحت الفراغ:**

تعد تقنية التبخير تحت الفراغ من الأساليب الفيزيائية المعتمدة في ترسيب الأغشية الرقيقة، حيث تقوم على تسخين المادة المراد ترسيبها إلى درجات حرارة مرتفعة تؤدي إلى تبخرها. وتجرى هذه العملية داخل حجرة مفرغة من الهواء، عند ضغوط منخفضة تتراوح عادة بين (10^{-3} Pa) و(10^{-4} Pa) [16]، بما يضمن تقليل تصادم الجسيمات المتبخرة مع جزيئات الغاز.

عند تبخر المادة، تنتقل الذرات أو الجزيئات في الوسط الفراغي لتتكاثف على سطح الركيزة، مكونة طبقة رقيقة. وتعتمد سرعة الترسيب وجودة الطبقة المتشكلة على عدة عوامل أساسية، من أبرزها درجة حرارة مصدر التبخير، والمسافة الفاصلة بين المصدر والركيزة.

تستخدم طرق متعددة لتسخين المادة، منها التسخين بفعل جول بالنسبة للمواد سهلة الانصهار، أو باستخدام حزم إلكترونية عالية الطاقة للمواد ذات درجات الانصهار المرتفعة. ولتحقيق أفضل جودة للطبقة المترسبة،

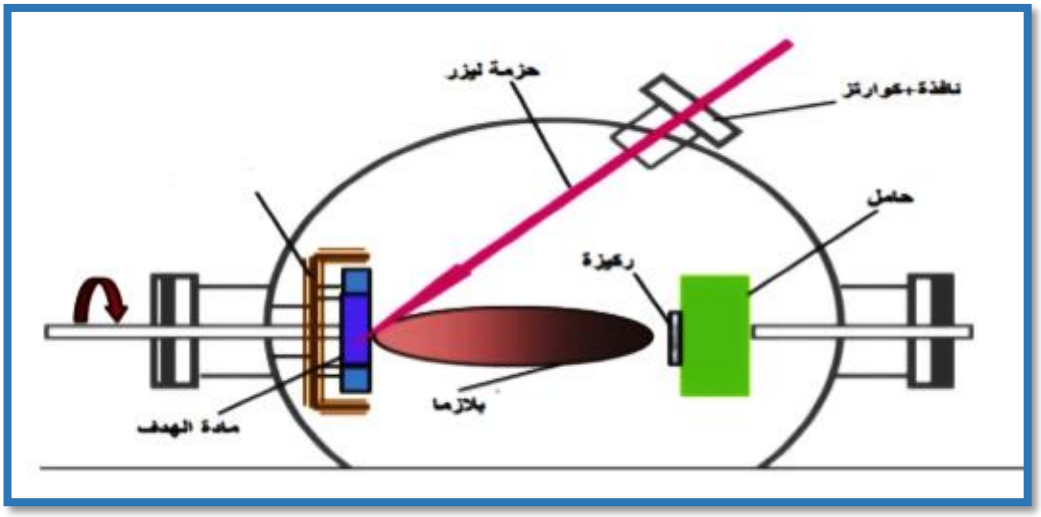
يشترط أن يكون سطح الركيزة موضوعا بشكل عمودي على اتجاه تدفق البخار [18]. يقدم الشكل (II-7) توضيحا مبسطا لمبدأ عمل هذا الجهاز.



الشكل (II-7): رسم يوضح مبدأ عمل تقنية التبخير في الفراغ [8].

❖ **الاقتلاع بالليزر:**

تعتمد هذه التقنية على تسليط حزمة ليزر عالية الشدة على نافذة الغرفة المفرغة نحو الهدف (المادة المراد ترسيبها)، فيمتص هذا الأخير جزءا من طاقة الشعاع نتيجة الكثافة المرتفعة مما يؤدي إلى تبخرها وتكوين سحابة بلازمية. وتخضع هذه العملية لتعبئة طاقية محددة تعتمد على خصائص كل من مادة الهدف ومصدر الليزر مثل الطول الموجي ومدة النبضة على جودة الترسيب [19]. توضع الركيزة على مسافة بضع سنتيمترات من الهدف وبوضعية موازية له، حيث تتكاثف المواد المقذوفة عليها تدريجيا لتشكل طبقة بعد عدة نبضات متتالية [20]. كما تسخن الركيزة أثناء عملية النمو لتوفير طاقة إضافية تعزز من تكاثف الجسيمات وتحسن تبلور الطبقة الرقيقة [19]. كما هو موضح في الشكل (II-8).



الشكل (II-8): رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر [19].

II.2.7. الطرق الكيميائية:

تعتمد الطرق الكيميائية في تحضير الأغشية الرقيقة على ترسيب المواد انطلاقا من محاليلها أو من مركباتها الأولية، وتستخدم هذه التقنيات بشكل واسع لترسيب مواد متنوعة، خاصة الأكاسيد والمواد ذات التطبيقات التكنولوجية المتقدمة.

II.2.7.1. الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):

تعد تقنية الترسيب الكيميائي للبخار من أبرز الأساليب المستخدمة لتكوين طبقات رقيقة من مواد مختلفة، سواء كانت عازلة أو شبه موصلة أو معدنية. تتم هذه العملية عبر تفاعلات كيميائية بين غازات متفاعلة على سطح الركيزة، حيث تلعب درجة الحرارة دورا حاسما في تحديد خصائص وجودة الطبقات الناتجة. وعلى الرغم من ارتفاع تكلفتها، فإن هذه التقنية تتميز بإنتاج طبقات عالية النقاوة وسهولة التحكم في شروط الترسيب، مما يجعلها واسعة الاستخدام [21].

- **الترسيب الكيميائي للأبخرة بمساعدة البلازما (PACD):**

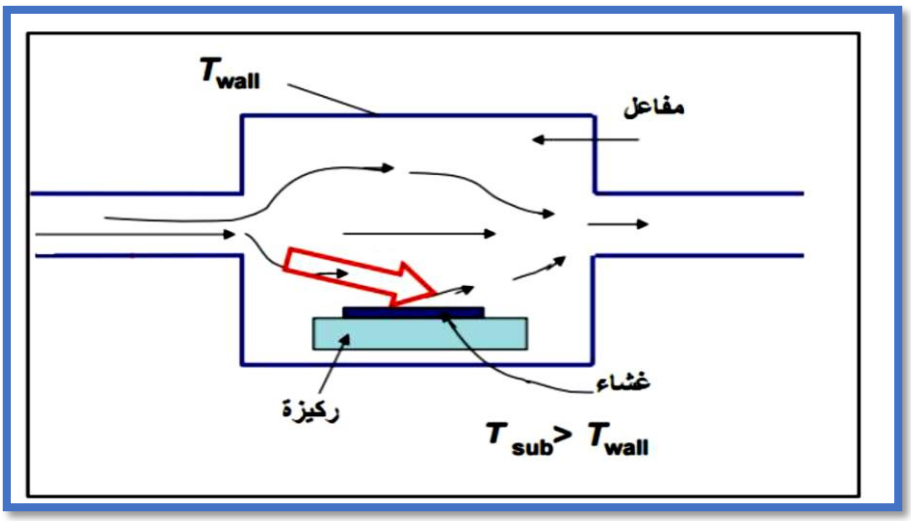
تعتمد على استخدام البلازما لتنشيط التفاعلات الكيميائية، مما يسمح بترسيب المواد عند درجات حرارة منخفضة مع تحسين الخصائص البنيوية للطبقات [21].

- **الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي جدا (UHVCVD):**

تجرى العملية تحت ضغط منخفض جدا، عادة أقل من 10^{-6} Pa، وذلك ما يقلل من الشوائب ويضمن استقرارا أفضل وجودة أعلى للأغشية [21].

- **الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD):**

تتم التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض، مما يؤدي إلى تكوين طبقات متجانسة نسبيا من حيث السمك [21].



الشكل (II-9): رسم يمثل مبدأ عمل تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة [22].

II.2.2.7. تقنية سائل هلام:

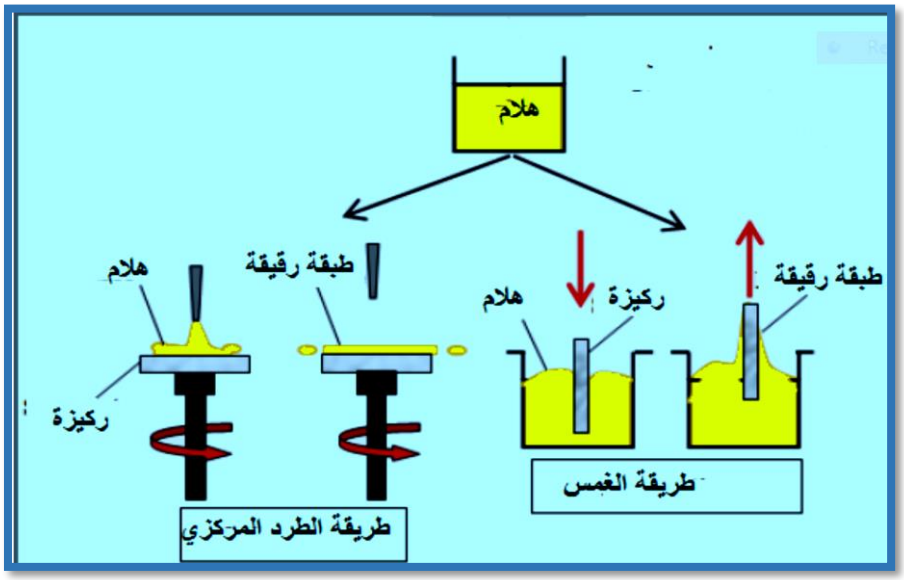
تعد تقنية المحلول-الهلامي (Sol-Gel) من الطرق القديمة نسبيا إذ تعود بداياتها إلى أكثر من قرنين من الزمن بفضل أعمال العالم Edelman. وقد شهدت هذه التقنية تطورا ملحوظا خلال العقود الثلاثة الأخيرة [14]، مما جعلها إحدى أهم الطرق المعتمدة في تحضير المواد. يقوم المبدأ الأساسي لهذه التقنية على تحويل المحلول إلى هلام عبر سلسلة من التفاعلات الكيميائية التي تتم غالبا عند درجة حرارة الغرفة. ولترسيب الهلام وتشكيل الطبقات الرقيقة، يمكن اعتماد أحد أسلوبين رئيسيين: إما الغمس حيث تغمس الركيزة في المحلول، أو الطرد المركزي الذي يعتمد على دوران الركيزة لتوزيع المحلول بشكل متجانس [22].

- ✓ **الغمس:**

تغمر الركيزة داخل المحلول الهلامي بحيث تتشكل طبقة رقيقة على سطحها، ويحدد سمك هذه الطبقة وفقا لسرعة السحب العمودية [22].

- ✓ **الطرد المركزي:**

حيث تدار الركيزة بسرعة عالية بينما يسكب المحلول الهلامي على شكل قطرات، فتعمل قوة الطرد المركزي على توزيع المادة بشكل متجانس على سطح الركيزة. يمكن التحكم في سمك الطبقة في هذه الحالة من خلال ضبط سرعة الدوران، والتسارع، وكذلك لزوجة المحلول [22].



الشكل (II-10): رسم توضيحي لطريقة الترسيب في تقنية سائل-هلام [15].

في كلا الطريقتين، تعد عملية الترسيب سريعة، وتشترك الخطوة النهائية في خضوع الطبقة لعملية المعالجة الحرارية، التي تهدف إلى إزالة المذيبات بشكل كامل. وتكمن أهمية هذه المعالجة في تقليل المسامية البلورية، مما ينعكس إيجابا على تحسين الخصائص الضوئية والبلورية للأغشية المحضرة [23].

3.2.7.II. تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري (SPT):

تعد تقنية الرش بالانحلال الحراري إحدى الطرائق الكيميائية المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة، وقد شهدت تطورا ملحوظا خلال ستينيات القرن الماضي نتيجة الحاجة إلى وسيلة أقل تكلفة لإنتاج أغشية واسعة المساحة في الصناعات الفوتوفولتائية [24]. ويعتبر الباحثان Auger و Hotel أول من طبق هذه التقنية سنة 1959، حيث قاما بتحضير غشاء من أكسيد النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم مستخدمين سطحا انتقائيا [25].

تقوم هذه الطريقة على رش محلول المادة المراد ترسيبها على قواعد مسخنة إلى درجات حرارة محددة، تكون أقل من درجة تطاير المادة. وتعتمد آلية الترسيب على حدوث التفاعل الكيميائي مباشرة على سطح الركيزة، مما يستلزم منع تفكك المادة قبل اكتمال التفاعل. ويتم ذلك عبر إذابة المادة الأولية في مذيب مناسب ثم رشها على شكل قطرات دقيقة محمولة بواسطة غاز، بهدف الحصول على غشاء ذي تركيب كيميائي متجانس.

وتتأثر جودة الأغشية المحضرة بعدة عوامل أساسية، من أبرزها [26]:

- طبيعة المادة الأولية.
- حجم قطرات الرذاذ.
- المسافة بين الركيزة وجهاز الرش.
- معدل الترسيب.
- درجة حرارة الركيزة والوسط المحيط بها.
- نوع الركيزة ومجال استخدامها.

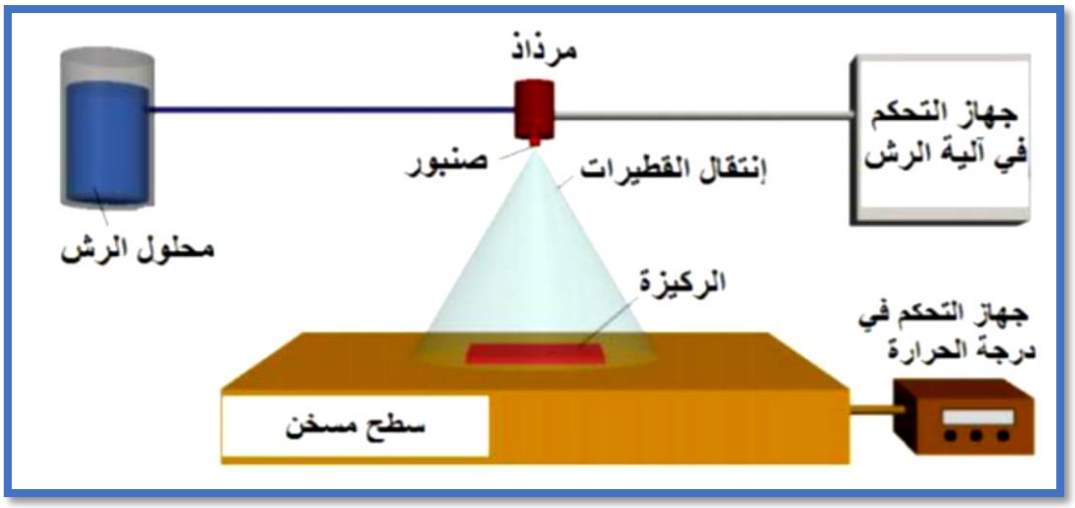
من مميزات هذه الطريقة ما يلي [25]:

- ✓ اقتصادية نظرا لبساطة الأجهزة وعدم حاجتها إلى منظومات معقدة أو مكلفة.
- ✓ إمكانية ترسيب الأغشية على مساحات واسعة مع التصاقية جيدة واستقرار في الخصائص الفيزيائية بمرور الزمن.
- ✓ سهولة التحكم في ظروف الترسيب للحصول على أغشية بخصائص تركيبية وبصرية وكهربائية متنوعة، وذلك عبر مزج مواد مختلفة أو تعديل تراكيز العناصر أو تغيير درجة حرارة القاعدة.
- ✓ القدرة على تحضير أغشية لمواد ذات درجات انصهار مرتفعة يصعب التعامل معها بطرائق أخرى.
- ✓ إمكانية طلاء ركائز ذات هندسة معقدة.
- ✓ ترسيب متجانس نسبيًا مع جودة عالية دون الحاجة إلى درجات حرارة مرتفعة أثناء عملية الرش.
- ✓ استخدام فعال لترسيب الأغشية الرقيقة على الزجاج.

في المقابل، تظهر بعض التحديات التقنية، منها:

- تطلب فترات زمنية طويلة نسبيا للتحكم في معايير التحضير وضمان استقرار النتائج[25].
- الاعتماد الحصري على المحاليل الكيميائية، مما يحد من إمكانية الترسيب المباشر للمساحيق أو السبائك [27].

تتكون المنظومة المستعملة في هذا البحث من مجموعة أجهزة مترابطة ومرتبة بشكل يهدف إلى تسهيل عملية تحضير وترسيب الأغشية الرقيقة، حيث تم تصميمها لتحقيق الكفاءة المطلوبة في مختلف مراحل العملية. ويوضح الشكل (II-11) المبدأ الأساسي لهذه المنظومة، بما يعكس تكامل عناصرها لتحقيق الأداء الأمثل.



الشكل (II-11): رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة [25].

وتشمل هذه المنظومة العناصر التالية:

- **الضاغط:** يستخدم لضغط الغاز الحامل (في هذه الحالة الهواء) تحت ضغط مضبوط، مما يسمح بدفع المحلول نحو الفوهة.
- **الحامل:** عبارة عن وعاء مزود بفتحتين؛ الأولى متصلة بالضاغط لضمان وصول الهواء، والثانية تعمل كجامع متصل بفوهة رش الرذاذ.
- **المصعد القابل للتعديل:** يوظف للتحكم في المسافة الفاصلة بين الفوهة والركيزة، بما يتيح ضبط ظروف الترسيب بدقة.
- **البخاخة:** تحت تأثير الضغط، تقوم بتحويل محلول البداية إلى نفاثة من قطرات دقيقة جدا، ترش مباشرة على سطح الركيزة.
- **مقياس الحرارة:** يستخدم لقياس درجة الحرارة أثناء العملية.
- **منظم الحرارة:** يحدد ويضبط درجة حرارة التشغيل بما يتوافق مع متطلبات التجربة.
- **حامل الركيزة:** يتكون من لوح تسخين يعتمد على مقاومة كهربائية، وتضبط درجة حرارته بواسطة منظم الحرارة والمستشعر الحراري لضمان استقرار الظروف الحرارية أثناء الترسيب.

تتم عملية ترسيب الأغشية الرقيقة وفق سلسلة من المراحل المتتابعة، يمكن تلخيصها كما يلي:

- انحلال القطرات الأولية للمحلول، حيث تبدأ المادة الفعالة بالتحرر من المحلول لتشكيل قطرات دقيقة.
- انتقال القطرات عبر الوسط الهوائي، تتحرك القطرات في الهواء باتجاه سطح الركيزة، مع المحافظة على خصائصها الفيزيائية والكيميائية.
- ترسيب القطيرات وتحللها على سطح الركيزة، عند وصول القطرات إلى الركيزة، تبدأ عملية التحلل والتفاعل، مما يؤدي إلى انطلاق مرحلة نمو الغشاء الرقيق وتطوره بشكل تدريجي ومنظم.

8.II طرق معاينة الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة :

إن اختيار تقنية المعاينة المناسبة يعتمد على نوع المعلومات المراد الحصول عليها، لذلك غالبا ما يتم الاعتماد على أكثر من تقنية للحصول على دراسة شاملة ودقيقة للأغشية الرقيقة وفهم خصائصها البنيوية والسطحية والبصرية والكهربائية المختلفة. وتبرز أهمية هذه التقنيات في دراسة الخواص التركيبية وتحديد هوية وجودة الأغشية المنتجة بالاعتماد على ثوابتها المميزة [28]. من أبرز هذه التقنيات:

- ❖ حيود الأشعة السينية (XRD): لدراسة الخواص البنيوية.
- ❖ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis): لدراسة الخواص البصرية.
- ❖ مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR): لدراسة الخصائص التركيبية.

1.8.II. الخصائص البنيوية:

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

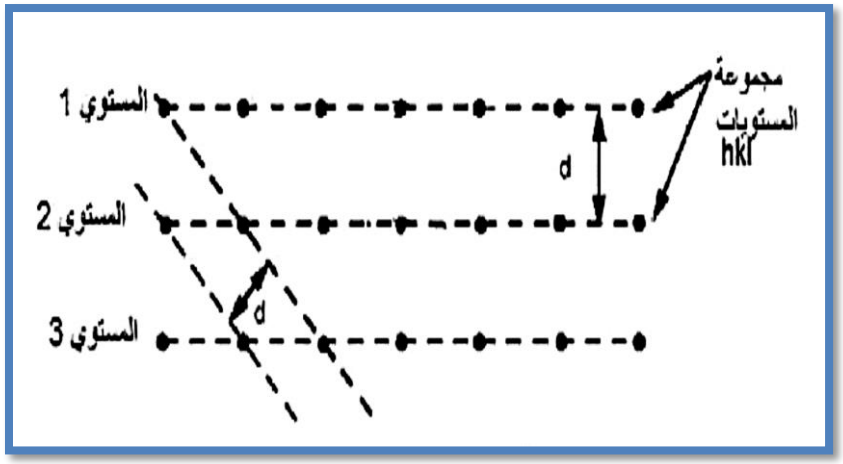
تمثل تقنية حيود الأشعة السينية أداة تحليلية رئيسية غير متلفة لدراسة خواص المواد الصلبة، إذ تتيح الحصول على معلومات دقيقة حول البنية البلورية، منها: دراسة التوافق الشبكي مع الركيزة، والبنية المجهرية كاتجاهات النمو البلوري، وحجم البلورة، وثوابت الشبكة. تستخلص هذه المعلومات من منحنيات الحيود [29].

2.1.8.II. مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية:

تتكون المواد الصلبة عموما من أجسام متعددة البلورات، كل منها يتألف من عدد كبير من الحبيبات تسمى كل حبيبة بـ "بلورة مفردة"، وهي تمثل تراصا منتظما للذرات يمكن وصفه بمستويات بلورية. وعند تعريض مادة بلورية للأشعة السينية، ينتج نمط حيود يعد بصمة مميزة للمادة. تهدف التقنية إلى تحديد البنية الشبكية واتجاهات النمو البلوري، وذلك بحساب ثوابت الشبكة، والأبعاد الشبكية (d_{hkl}) ، ومؤشرات ميلر (hkl) بالاستناد إلى قانون براغ الذي يفسر حيود الأشعة السينية على البلورات [23].

3.1.8.II. المستويات الشبكية:

تتوزع الذرات في البلورة وفق ثلاثة اتجاهات، ويسمى هذا التنظيم بالشبكة البلورية، التي تتسم بترتيب منتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات في مستويات متوازية تفصل بينها مسافات متساوية، وتعرف هذه المسافات بالمستويات الشبكية [30]، كما هو موضح في الشكل (II-12).



الشكل(II-12): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [30].

4.1.8.II. قانون براغ:

تمكن براغ من وضع نموذج بسيط للتركيب البلوري يسمح بتحديد اتجاه حيود الأشعة السينية على البلورة، إذ تقوم هذه النظرية على التوزيع الدوري للذرات، والذي يمكن حصره ضمن عائلة من المستويات الشبكية الشكل (II-13). افترض براغ أن المستويات المختلفة المكونة من ذرات البلورة قادرة على عكس الأشعة السينية، وقد صاغ هذه الفرضية رياضيا في العلاقة المعروفة بقانون براغ [8]:

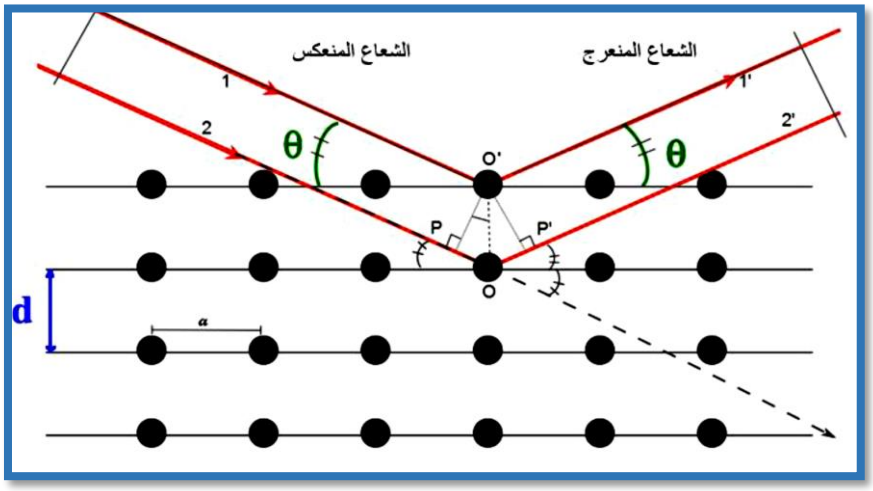
$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \qquad (1\text{-II})$$

حيث:

θ: زاوية السقوط (أو الانعكاس).

n :رتبة الحيود (عدد صحيح).

d_{hkl} :المسافة البينية لمجموعة المستويات البلورية ذات مؤشرات ميلر(hkl) .



الشكل (II-13): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات في شروط براغ [23].

ويشترط لحدوث انعكاسات براغ أن يكون الطول الموجي للأشعة المستخدمة أصغر أو يساوي ضعف المسافة البينية بين مستويين بلوريين متعاقبين؛ ولهذا لا يمكن استخدام الضوء المرئي في دراسة البنى البلورية [8]:

أي أن:

$$\lambda \leq 2d_{hkl} \qquad (2\text{-II})$$

5.1.8.II جهاز انعراج الأشعة السينية :

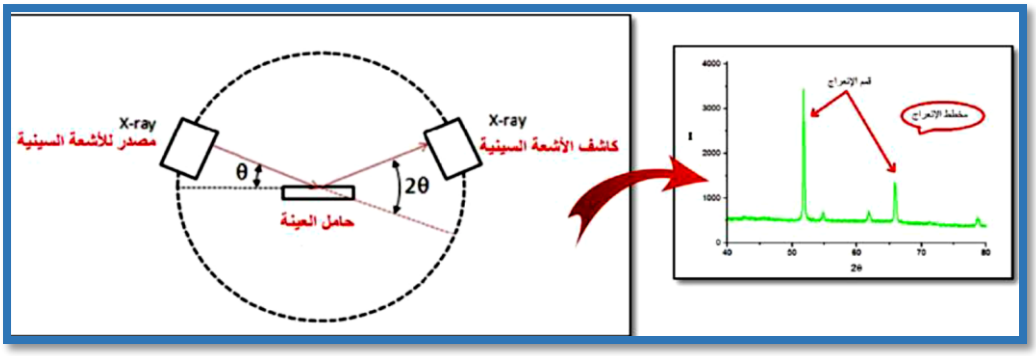
يتكون جهاز حيود الأشعة السينية أحادي اللون من حامل العينة، وكاشف للأشعة السينية، ومقياس زاوية يتحرك عليه الكاشف. تنبعث الأشعة السينية من المصدر، وعند مرورها بالعينة يحدث الحيود، ثم يقيس الكاشف شدة الإشعاع الناتج بدلالة الزاوية (الزاوية المحصورة بين الحزمة الساقطة والحزمة النافذة). تعرض النتائج على شكل مخطط حيود يسمى[31] "Diffractogramme" .

تنشأ قمم حيود الأشعة السينية نتيجة التداخلات البناءة لحزمة أحادية الطول الموجي المنعكسة عند زوايا محددة من مجموعة من المستويات البلورية للمادة قيد الدراسة [8].

في هذه الدراسة تم استخدام جهاز من نوع (XRD, Bruker AXS - 8D)، (λ=0.15406nm) الموجود في مخبر LEVRES بجامعة الوادي .

الشكل(II-14): جهاز انعراج الأشعة السينية المستخدم.

يتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف 2θ، وهذا ما يوضحه الشكل(II-15) تستند هذه الطريقة على قانون براغ [8].



الشكل (II-15): مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية [31].

6.1.8.II. المعلومات البنيوية:

الخصائص البنيوية لأي مادة هي الخصائص التي تصف البنية الداخلية والترتيب الذري للمادة، دراستها تعتمد بشكل أساسي على طيف حيود الأشعة السينية، والذي يعد أداة مهمة في تفسير العديد من الخصائص الفيزيائية للمادة وتأثير التطعيم على هذه الخصائص. إذ يمكن من حساب الطيف من حساب ثوابت الشبكة البلورية باستخدام العلاقة الرياضية المناسبة المستخلصة من بيانات حيود الأشعة السينية [21]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\frac{(h^2+k^2+hk)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (3\text{-II})$$

ثم يتم استعمال قيم (d_{hkl}) لحساب ثوابت الشبكة البلورية "a" و"c" الخاصة بالبنية السداسية. وبالنسبة لـ ذي البنية السداسية فإن أشهر المستويات هي: (100)، (002) و (101) حيث:

- المستوي (100) يستخدم لحساب (a).
- المستوي (002) يستخدم لحساب (c).

❖ **القد الحبيبي:**

يعد القد الحبيبي (D) للأغشية عاملًا أساسيًا يرتبط بشكل مباشر بالخواص البنيوية والميكانيكية للمادة. ويتم التعبير عنه باستخدام معادلة شيرر التي تُستخدم لتقدير حجم الحبيبات البلورية اعتمادًا على بيانات حيود الأشعة السينية [32]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (4\text{-II})$$

حيث:

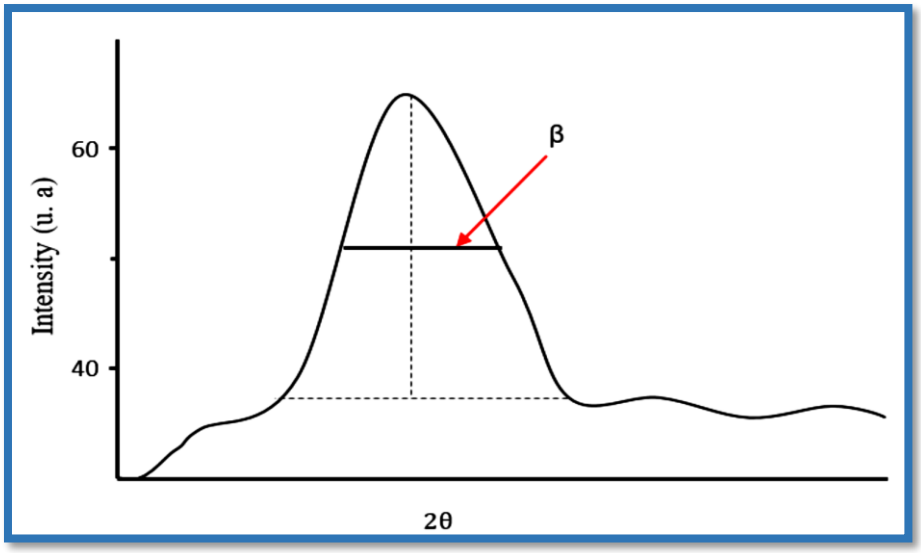
D : القد الحبيبي (nm).

k: ثابت قيمته 0.9.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

β : قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة (قيمة FWHM) (rad).

θ : زاوية براغ.



الشكل (II-16): تحديد قيمة β انطلاق من الاشعة السينية [23].

❖ **كثافة الانخلاع:**

يعد الانخلاع البلوري أحد العيوب الخطية في البنية البلورية، وينشأ نتيجة خلل ذري بين جزء من البلورة وآخر. وعلى خلاف العيوب النقطية مثل الشواغر والذرات البينية، فإن الانخلاع لا يعتبر حالة توازن ترموديناميكي، الأمر الذي يجعل الاعتبارات الديناميكية الحرارية غير كافية لتفسير نشأته [33].

تعرف كثافة الانخلاع (δ) بأنها عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة المساحة في البلورة، وتمثل النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاع ومربع القطر الحبيبي. وتُحسب هذه الكثافة وفق العلاقة التي وضعها(Williamson and Smallmans) [34]:

$$\delta = \frac{1}{D_{av}^2} \qquad (5\text{-II})$$

حيث:

D_{av}^2: القد الحبيبي المتوسط.

❖ **المطاوعة الماكروية:**

المطاوعة الماكروية أو الاجهاد الماكروي هي التشوهات التي تحدث على مستوى البنية البلورية للمادة نتيجة تأثيرات خارجية أو داخلية مثل التطعيم أو ظروف الترسيب ... وتؤدي هذه التشوهات إلى تغير في المسافات البينية بين المستويات البلورية أي أن (d_{hkl}) لا تكون هي نفسها في كل جزء من أجزاء البلورة، مما يؤدي إلى انزياح قمم حيود الاشعة السينية. يمكن حساب المطاوعة الماكروية والتي يرمز لها بالرمز (S) من المعادلة [34]:

$$S = \frac{\beta \cos\theta}{4} \qquad (6\text{-II})$$

2.8.II. الخصائص البصرية:

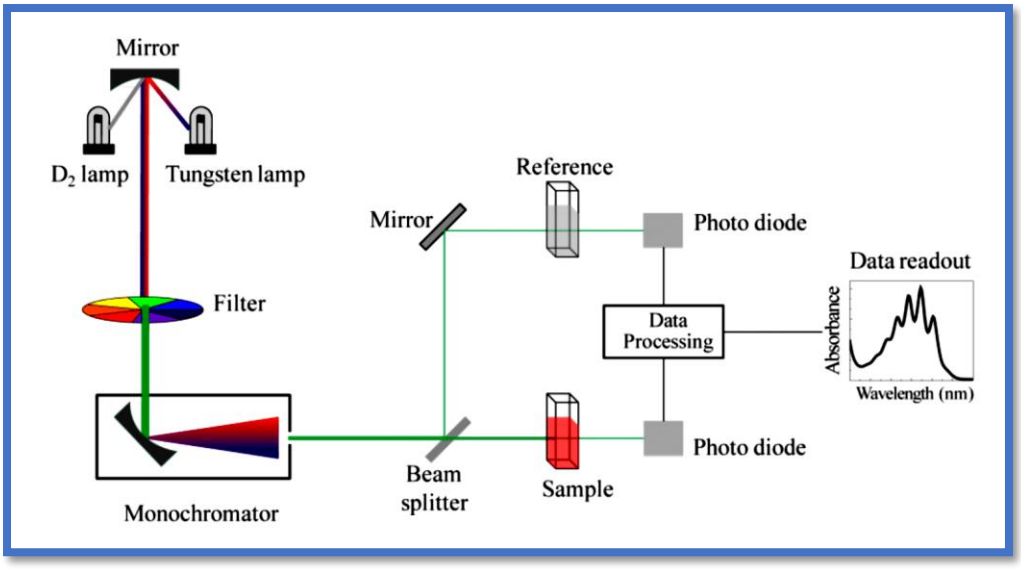
1.2.8.II. مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية(UV-Visible):

تعد مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible) أداة تحليلية فعالة لتحديد الخصائص البصرية للعينات، مثل الشفافية، معامل الامتصاص، فجوة النطاق، وطاقة أورباخ. ترتكز هذه التقنية على مبدأ تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة، إذ يمتص جزء من الضوء الساقط (A) وينفذ جزء آخر(T) ، في حين يعكّس الجزء المتبقي (R). يؤدي امتصاص الفوتونات إلى إثارة الإلكترونات من مستويات الطاقة المنخفضة (المشغولة) إلى مستويات أعلى (غير مشغولة) [35].

يعتمد الجهاز على مصدرين ضوئيين: مصباح التنجستين للإصدار في المجال المرئي(Vis) ، ومصباح الديتريوم أو الهيدروجين للإصدار في مجال الأشعة فوق البنفسجية (UV). يمر الضوء الصادر أولا عبر مرشح (Filter) لتوحيد الأطوال الموجية، ثم يصل إلى مرآة نصف عاكسة (Half Mirror) حيث ينقسم إلى حزمتين متطابقتين: الحزمة الأولى تعبر العينة المدروسة، والثانية تعبر عينة مرجعية. يتم توجيه الحزمتين إلى كاشف ضوئي بهدف مقارنة شدتيهما، وتُستخلص الثوابت البصرية من طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي والشكل (II-18) يوضح مبدأ عمل هذه التقنية [36].

في هذا العمل، تم استخدام جهاز مطياف مزدوج الحزمة (Shimadzu -UV1800) المتوفر في مخبر LEVRESبجامعة الوادي الموضح في الشكل (II-17).

الشكل (II-17): جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية المستعمل.



الشكل (II-18): مخطط مطيافية التحليل الطيفي لأشعة فوق البنفسجية والمرئية [37].

II.2.2.8. تحديد سمك الغشاء:

يؤثر سمك الأغشية الرقيقة تأثيرا جوهريا في الخواص البنيوية والبصرية والكهربائية للعينة، مثل فجوة النطاق المحسوبة بطريقة Tauc وقيم المقاومة الكهربائية والمعلمات البنيوية. تتعدد طرق قياس السمك، منها الطرق التجريبية كاستخدام مقياس البروفيلومتر، والطريقة الوزنية(Gravimetric Method) التي تعتمد على حساب الفرق في الكتلة قبل الترسيب وبعده، والطرق النظرية كطريقة أهداب التداخل الذي اعتمدناه في هذا العمل أو باستخدام برامج محاكاة رقمية مثل برنامج Hebal Optic [38، 39].

II.3.2.8. تحديد الفاصل الطاقي(Eg):

يعرف الفاصل الطاقي E_g بأنه مقدار الطاقة الضرورية لانتقال الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، ويعد من الثوابت البصرية الأساسية التي تميز المواد شبه الناقلة. وتجدر الإشارة إلى أن قيمته تختلف باختلاف طبيعة المادة، حيث قد تكون كبيرة نسبيا في بعض أشباه الموصلات وصغيرة في أخرى تبعا لبنيتها الإلكترونية. ويمكن تحديد قيمة هذا الفاصل الطاقي بالاعتماد على نموذج Tauc [24]، وذلك وفق العلاقة (7-II) التالية:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \qquad (7\text{-II})$$

حيث:

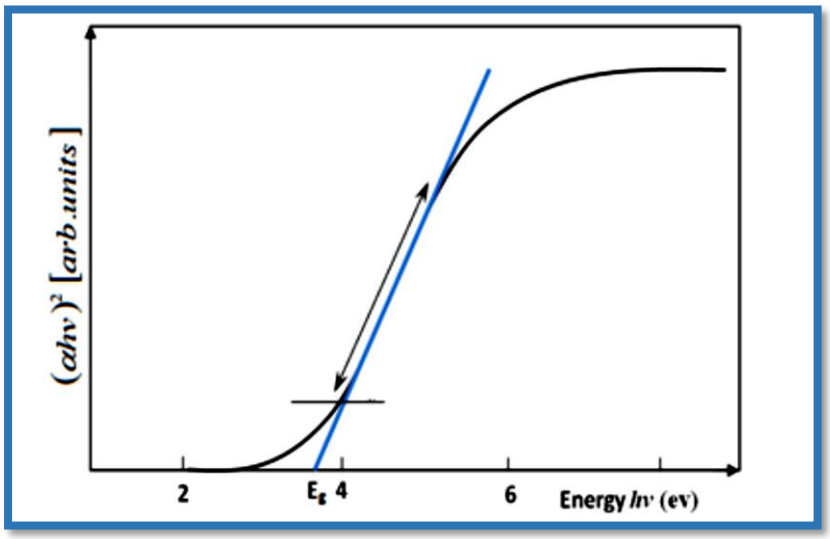
α: معامل الامتصاص.

$h\nu$: طاقة الفوتون الساقط (eV).

E_g: الفاصل الطاقي(eV).

A : ثابت يعتمد على خصائص المادة.

يتم تحديد قيمة الفاصل الطاقي من خلال تمثيل العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون $(h\nu)$ في حالة الانتقال المباشر المسموح، حيث يظهر جزء خطي في المنحنى الناتج. ومن خلال استقراء هذا الجزء الخطي (برسم مماس له) إلى أن يتقاطع مع محور طاقة الفوتون عند النقطة التي يكون فيها $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ، يتم الحصول على قيمة Eg. وتمثل هذه النقطة قيمة الفاصل الطاقي للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة التقاطع مع محور الطاقة تعبر عن قيمة Eg [24]. كما هو موضح في الشكل (II-19) التالي:



الشكل (II-19): يمثل تغيرات $(ah\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ لتحديد الفاصل الطاقي E_g[40].

4.2.8.II.تحديد طاقة اورباخ :

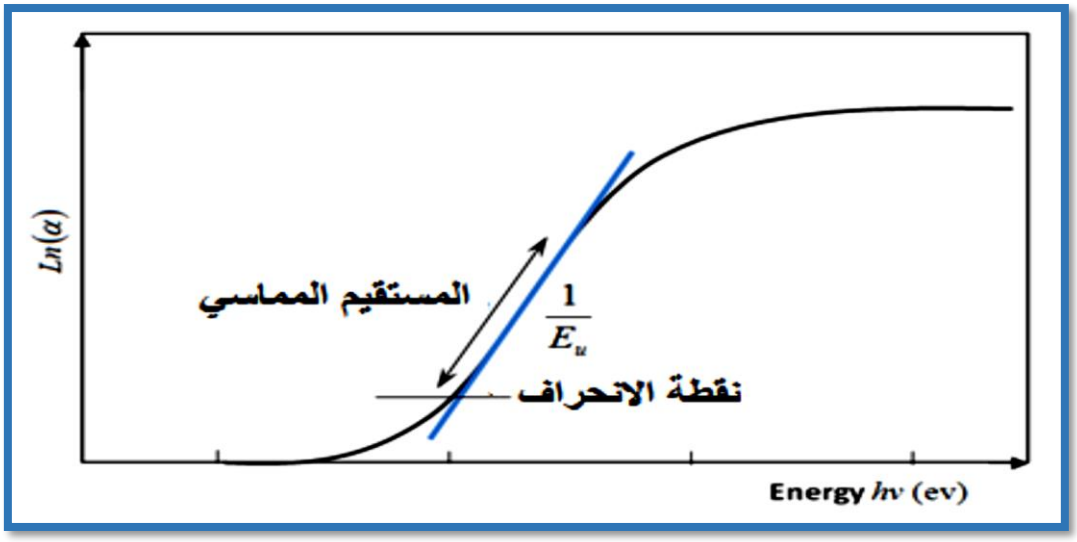
تعرف طاقة أورباخ (E_u) على أنها مقياس لدرجة العشوائية والاضطراب البنيوي داخل المادة، والناشئة عن التغيرات في أطوال الروابط، والزوايا بين الذرات، وكذلك المسافات البينية. وفي المجال الأسي من طيف الامتصاص، المعروف بمنطقة ذيل أورباخ، يظهر معامل الامتصاص (α) سلوكا أسيا مع طاقة الفوتون $(h\nu)$[41]، وذلك وفق العلاقة التالية:

$$\alpha = \alpha_0 e^{h\nu/E_u} \qquad (8\text{-II})$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة التالية:

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \qquad (9\text{-II})$$

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u) من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $(\ln(\alpha))$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ وهذا عن طريق حساب ميل المنحنى الناتج، مقلوب ميل المنحني يمثل طاقة أورباخ [14]. كما يوضحه الشكل (II-20) التالي:



الشكل (II-20): يمثل تغيرات ($\ln(\alpha)$) بدلالة طاقة الفوتون ($h\upsilon$) لتحديد طاقة أورباخ E_u[40].

3.8.II. الخصائص التركيبية:

1.3.8.II. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR):

تعد مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) تقنية تحليلية دقيقة لقياس ترددات الاهتزازات الجزيئية، وتُستخدم بشكل خاص طيف الأشعة تحت الحمراء المتوسطة للكشف عن الروابط والمجاميع الوظيفية في المادة. يعتمد المبدأ على امتصاص الجزيئات لإشعاع كهرومغناطيسي بتردد يكافئ تردد اهتزازها، مما يؤدي إلى تغير في أطوال الروابط وزواياها [42]. تقسم الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاثة مجالات رئيسية:

- تحت الحمراء القريبة $(4000\text{-}13300)cm^{-1}$:

ترتبط أساسًا بظهور التوافقيات الاهتزازية (Overtones) والانتقالات ذات الرتب العليا، نتيجة إثارة أنماط اهتزازية للجزيئات.

- تحت الحمراء المتوسطة $(4000\text{-}400)cm^{-1}$:

تُعد الأكثر استخدامًا في التحليل الطيفي، حيث تُستغل في تعيين وتحديد المجاميع الوظيفية داخل المركبات، نظرًا لارتباطها بالاهتزازات الأساسية للروابط الكيميائية.

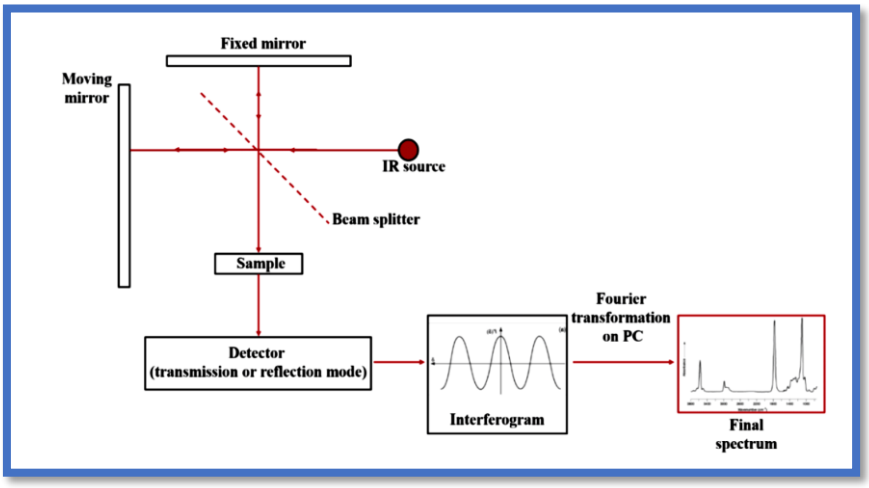
- تحت الحمراء البعيدة $(400\text{-}10)cm^{-1}$:

ترتبط باهتزازات الشبكة البلورية (Lattice Vibrations)، وتستخدم في دراسة الخصائص البنيوية للمواد الصلبة.

يعتمد مبدأ عمل مطياف الاشعة تحت الحمراء على استخدام تحويل فورييه FTIR على دراسة تفاعل الأشعة تحت الحمراء مع المادة من خلال امتصاص الجزيئات لترددات معينه تتوافق مع اهتزاز الروابط الكيميائية داخلها. فعند سقوط الاشعة تحت الحمراء على العينة تمتص الروابط الكيميائية طاقات محددة مميزة لكل نوع من الروابط الكيميائية تؤدي الى اهتزاز الذرات بينما تمر باقي الاشعة دون امتصاص [28]. يتكوّن الجهاز أساسا من مصدر للأشعة تحت الحمراء، مقياس ميكلسون وحجرة توضع فيها العينة وكاشف للإشارة

وحاسوب لمعالجة البيانات. في البداية يرسل المصدر حزمة من الاشعة تحت الحمراء متعددة الاطوال الموجية نحو مقياس التداخل، حيث تمر الحزمة الضوئية عبر مُقسِّم الشعاع (Beam splitter) فتُجزَّأ إلى شعاعين؛ يتفاعل أحدهما مع العيّنة، ثم يُعاد تجميعهما ليتوجها نحو الكاشف الذي يقوم بتسجيل شدة الإشارة الناتجة. بعد ذلك، تُحوَّل الإشارة من صيغة تناظرية إلى رقمية، ويُطبَّق عليها تحويل فوريه لاستخلاص طيف الامتصاص بدلالة عدد الموجات (cm^{-1}) [38].

في هذه الدراسة، تم تسجيل أطياف FTIR باستخدام جهاز Shimadzu IR Affinity-1.



الشكل(II-21): مخطط عمل جهاز (FTIR)[38].

II.9. الخلاصة:

تناول الفصل الحالي دراسة الأغشية الرقيقة انطلاقاً من تحديد مفهومها ومبدأ ترسيبها، مروراً بآليات تشكلها، ووصولاً إلى مناقشة تقنيات ترسيبها بشقيها الفيزيائي والكيميائي، مع تسليط الضوء بوجه خاص على طريقة الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis) المعتمدة في هذا البحث. فضلاً عن ذلك، تم استعراض تقنيات التحليل المختلفة المستخدمة في دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة، إلى جانب التطرق إلى الأجهزة المعتمدة في المعاينة ومبادئ عملها.

يشكّل هذا الفصل الأساس النظري والتطبيقي اللازم لفهم كيفية تحضير وتحليل الأغشية الرقيقة، وبخاصة الأغشية المحضّرة من أكاسيد المعادن مثل أكسيد الزنك(ZnO) ، مما ينعكس إيجاباً على استجلاء النتائج التي سيتم عرضها ومناقشتها في الفصل الموالي.

مراجع الفصل الثاني

[1] ص. جاسم محمد، أ. سعد حمدي، "دراسة تأثير التشويب بالنحاس على الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة " كلية التربية جامعة تكريت، العراق، 2013.

[2] هاني. هاني أحمد، ك. عبد الواحد عادم، "تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكاديميوم" مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد 15 -العدد- 2 ، العراق، 2010.

[3] K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, "Thin Solid Films ", Vol (1), (1983).

[5] P. A. SAVALE, physical vapor deposition (PVD) methods for synthesis of thin films: a comparative study, Arch. Appl. Sci. res, 8(5),1-6, 2016.

[6] A. TABET, "optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces des ZnO par spray", mémoire de magister, université Biskra, 2013.

[7] J. R. SON," Thin film Technologies", 2nd, (1986).

[8] د. دعاء، ش. شيماء، "استخدام أكسيد القصدير SnO_2 الناقل الشفاف كموجه للأشعة تحت الحمراء "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2023.

[9] ح. بن سالم، دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصديرSnO_2 مطعم بالأنتموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.

[10] I. Guesmi, Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère de formes complexes par Pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur, thèse de doctorat, Université Paris Sud – XI, 2003.

[11] F. Yineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes transparents conducteurs (TCO)", Thèse de magistère en Physique, Université M'entourai Constantine, (2010).

[12] T. Maruyama, T. Kanagawa, "Electrochromic Properties of Niobium Oxide Thin Films Prepared by C. V. Deposition", Journal of the Electrochemical Society, vol. 141, no. 10, PP. 2868, (1994).

[13] ج. محمد صالح،ع. س. إبراهيم، "دراسة تأثير التلدين على الخصائص البصرية لأغشية $CuAlS_2$ الرقيقة "، مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة، المجلد3، العدد2، العراق، 2009.

[14] ح. رجاء، " دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019.

[15] ف. خلفاوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير(SnO_2) المطعم بالكوبالت (CO)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.

[16] D. Tainoff, " Influence des défauts Sur Les Propriétés Optiques et Electroniques de Nanoparticules de ZnO", Thèse de Doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon 1, (2009).

[17] S. Benramache, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium ", Université Mohamed KH eider, Biskra, (2012).

[18] A. Benzagouta, " Effet De la Stœchiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques et Électroniques des Systèmes Sic, Etude par la dynamique moléculaire", Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2004).

[23] H. J. Mathieu, E. Bergmanm, "Traité des matériaux 4 Analyse et Technologie des surfaces", Presses polytechnique et universitaires romandes, Lausanne 1ére édition, 2003.

[21] آ. باقي، ر. فايزي، ن. سلطاني، " تحضير ودراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بتراكيز مختلفة"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2025.

[22] س.خذري، ش.دروج، " تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة بسكرة، 2020.

[23] ج. ب. صالح، ص . لبيهيات، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO)المطعمة بالنحاس (Cu)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.

[25] م. فريجات، ه. تريكي، "دراسة خصائص أغشية أكسيد الباريوم (BaO) المحضرة بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2021.

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

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

[26] م. بن خالد، "دراسة بعض الخواص البصرية الأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، 2012.

[27] ع. ح .عمران، ص. حسون عبود، "بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، مقال 2، رقم مجلة كلية العلوم، جامعة الكوفة، العراق، 2010.

[28] م. فريجات، ه. تريكي، "دراسة خصائص أغشية أكسيد الباريوم (BaO) المحضرة بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2021.

[29] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", mémoire de magister, université d'El oued, 2013.

[30] ن. م. غيث، م .م. كرى، "حيود الأشعة السينية في البنية البلورية"، بكالوريس، جامعة ليبيا، 2016.

[31] ن. منصوري، "تحضير ودراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بدلالة عدد الطبقات وقياس سمكها"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة بسكرة، 2022.

[32] أ. عطية، ع. بن خليفة، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لشرائح أكسيد النحاس (CuO) المطعم بالحديد(Fe) والمحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماسترأكاديمي، جامعة الوادي، 2024.

[33] A. F. Saleh, "Structural and morphological studies of NiO thin films prepared by Rapid thermal oxidation method, I. J. Application or Innovation in Engineering & Management", Vol. 2, No. 1, p.16-21, 2013.

[34] ر. احمد علي، تحضير و دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية [Cd_{1-x} Cr_xO] الرقيقة، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، 2014.

[35] P. Fuchs, "Chemical Bath Deposition of Transparent Conductive Zinc Oxide Thin Films for Solar Cell Applications", Doctoral Thesis, Zürich University, (2017), Switzerland.

[36] T. Nimalan et al, "Physical and Chemical Methods: A Review on the Analysis of Deposition Parameters of Thin Film Preparation Methods", International Journal of Thin Films Science and Technology, Vol. 13, No. 1, (2024), 59-66.

[37] C. Venkat et al, "Synthesis of Strongly Correlated Oxides and Investigation of Their Electrical and Optical Properties", doctoral thesis, University of Toulouse, (2017), France.

[38] ل. بوراس، " تحضيروتوصيف أغشية نانوية البنية من أجل تطبيقات كهروضوئية"، أطروحة دوكتوراه، جامعة الوادي، 2025.

[39] M. Ghougali, "Elaboration and characterization of Nano structuring NiO thin films for gas sensing applications", doctoral thesis, Mohamed Khider University, (2019), Algeria.

[40] ع. عمیار،" تحضير و دراسة خصائص أغشية رقيقة لبعض الأكاسيد ثنائية التركيب صالحة التطبيق في مجال الالكترونيات الضوئية"، أطروحة دكتوراه، جامعة الوادي، 2024.

[41] L. herissi, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'Oxides métalliques destinées à des applications optoélectroniques", thèse de doctorat, université Larbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi, 2016.

[42] A. Beggas, "Elaboration and Characterization of Chalcogenide Thin Films by Chemical Bath Deposition Technique", doctoral thesis, Biskra University, (2018), Algeria.

الفصل الثالث

العمل التجريبي و نتائج التحليل

1.III. تمهيد:

يستعرض هذا الفصل الجانب التجريبي للدراسة والنتائج المتحصل عليها، حيث يتضمن الخطوات المنهجية المعتمدة في تحضير وترسيب أغشية أكسيد الزنك (ZnO) المطعمة بنسب مختلفة من الفضة باستخدام تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري. كما يشمل هذا الفصل تحليل الخصائص البنيوية، الضوئية والتركيبية لهذه الأغشية من خلال توظيف مجموعة من التقنيات، أبرزها:

- جهاز انعراج الأشعة السينية XRD.
- جهاز تشخيص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-VIS.
- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR.

وقد أفضت هذه الإجراءات إلى الحصول على نتائج دقيقة توضح الخصائص البنيوية، الضوئية والتركيبية للأغشية المحضّرة. بما يساهم في فهم تأثير نسب التطعيم على أداء وخواص أكسيد الزنك.

2.III. العمل التجريبي:

1.2.III. تحضير أغشية أكسيد الزنك ZnO المطعمة بالفضة:

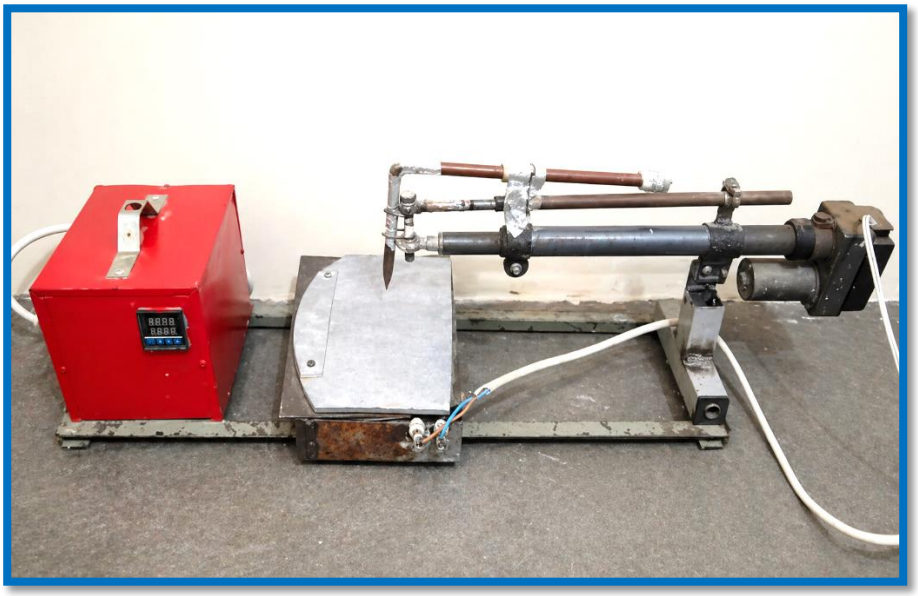
تم ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري، حيث استُخدمت أسيتات الزنك ($C_4H_6O_4Zn{\cdot}2H_2O$) كمصدر للزنك، وهي مادة صلبة بيضاء كما هو موضح في الشكل (III-2). استخدمت نترات الفضة ($AgNO_3$) كمصدر للفضة. تعتمد هذه التقنية على مجموعة من العوامل الأساسية التي تحدد جودة الأغشية المحضّرة، من أهمها:

- أنواع المواد الأولية.
- نوع الركيزة.
- معدل الترسيب.
- درجة حرارة الركيزة.
- بعد الركيزة عن جهاز الرش.

ويقوم مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة على تفاعل أيونات الزنك الموجودة في المحلول مع الأكسجين الجوي، مما يؤدي إلى تكوين طبقة رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) على سطح الركيزة هذا في الحالة النقية، أما في الحالة المطعمة فانه يتم تفاعل أيونات الزنك المرتبط بالفضة مع الأكسجين المتواجد في الهواء،هذه الآلية تتيح الحصول على أغشية ذات خصائص بنيوية وضوئية مميزة، يمكن التحكم فيها من خلال ضبط العوامل السابقة بما يتناسب مع أهداف الدراسة.

2.2.III. التركيب التجريبي لتقنية الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري :

تم إنجاز عملية ترسيب الأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) المطعمة بالفضة على مستوى مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES) بجامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي. يوضح الشكل (III-1) المنظومة التجريبية المستعملة في تحضير هذه الأغشية، والتي تم تصميمها بما يضمن التحكم في مختلف المتغيرات المؤثرة على جودة الترسيب.



الشكل(III-1): التركيب التجريبي لمنظومة الرش المستعملة.

اعتماد هذه المنظومة مكّن من تنفيذ خطوات التحضير وفق منهجية دقيقة، تسمح بالحصول على أغشية رقيقة ذات خصائص بنيوية وضوئية ملائمة لأهداف الدراسة، وذلك من خلال ضبط ظروف التشغيل ومراقبة العوامل الأساسية أثناء عملية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.

3.2.III. تحضير المحلول المستخدم :

✓ **العينة النقية:**

تم تحضير محلول أكسيد الزنك ZnO من مسحوق أسيتات الزنك ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$) ، ثم حساب الكتلة m اللازم إذابتها في حجم 50 mL من الماء المقطر باستخدام العلاقة (1-III) قصد الحصول على تركيز c=0.25mol/L حيث تم وزنها بميزان إلكتروني حساس. تم استخدام مخلاط مغناطيسي لخلط المحلول وذلك لضمان الذوبان التام للمسحوق وعدم وجود رواسب.

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

m : كتلة العينة المحضرة بـوحدة (g).

C : التركيز المولي للمحلول بوحدة (mol/L).

M : الكتلة المولية بوحدة (g/mol).

✓ **العينة المطعمة:**

لتطعيم أكسيد الزنك تم استعمال حجوم مختلفة بين محلول التطعيم V_{S2} ذو تركيز C=0.25mol/L و المحلول الأساسي V_{S1} بالعلاقة التالية :

$$W\% = \frac{V_{S2}}{V_{S1}+V_{S2}} \times 100 \qquad (2\text{-III})$$

V_{S1}: حجم محلول الأساسي.

V_{S2}: حجم محلول المطعم.

W: نسبة المئوية الحجمية للتطعيم.

إن مصدر الفضة أخذ من مسحوق نترات الفضة على شكل مسحوق ذات الصيغة ($AgNO_3$) كتلته المولية $M=169.87g/mol$ ولتحضير محلول حجمه $5mL$ تم وزن كتلة باستخدام العلاقة (III-1).

الشكل (III-2): مراحل تحضير محلول أسيتات الزنك المطعم بنترات الفضة.

الجدول(III-1) يلخص الشروط التجريبية للتجربة المعتمدة في تحضير العينات.

الجدول(III-1): الشروط التجريبية.

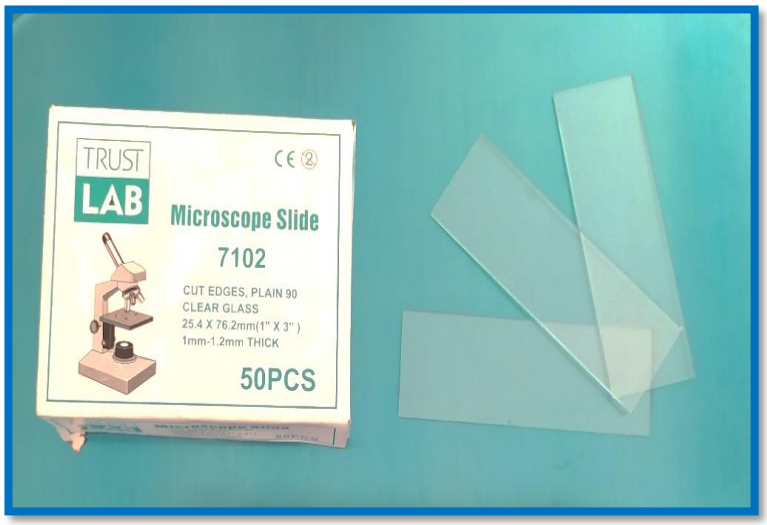
العينات	نسب التطعيم بالفضة (%)	الحجم (mL)	الضغط (bar)	درجة الحرارة (°C)	مسافة الرش (cm)	التركيز (مولاري)
S_1	0	V=50	P=1	T=370	d=3	C=0. 25
S_2	0.5					
S_3	1					
S_4	1.5					
S_5	2					

4.2.III. تهيئة القواعد الزجاجية :

تم استخدام ركائز زجاجية من نوع Microscope Slide بأبعاد 25.4×76.2 mm، كما هو موضح في الشكل (3-III). ويُعد تنظيف الركيزة خطوة أساسية في عملية التحضير، إذ إن وجود أي شوائب أو ملوثات على سطحها يؤثر سلبًا على جودة الأغشية الرقيقة المترسبة. لذلك، تمر عملية تهيئة وتنظيف الركائز بعدة مراحل متتابعة تهدف إلى إزالة الأوساخ والملوثات السطحية وضمان الحصول على سطح نقي وملائم لترسيب أغشية أكسيد الزنك(ZnO).

- غمر الركائز الزجاجية في حمض كلور الماء (HCl) ، ثم في محلول الايثانول.
- غسل الركائز بالماء المقطر لضمان جودة التنظيف.
- تجفيف الركائز باستخدام المجفف وتجنب اللمس المباشر للركيزة لعدم تلويثها.

إن هذه المراحل التحضيرية تساهم بشكل مباشر في تحسين خصائص الأغشية من حيث التجانس، الالتصاق بالركيزة، والبنية البلورية، مما يجعلها خطوة محورية في المنهجية التجريبية المعتمدة.



الشكل (III-3): يوضح القواعد الزجاجية المستعملة.

5.2.III. خطوات ترسيب الأغشية على القواعد الزجاجية:

بعد تحضير المحاليل المراد ترسيبها وتنظيف الركائز الزجاجية وتجهيز جهاز الرش، تبدأ عملية الترسيب وفق خطوات منهجية دقيقة.

- في البداية، توضع الركيزة على حاملها وتُسخّن تدريجيًا انطلاقًا من درجة حرارة الغرفة وصولًا إلى 370°C، وذلك لتفادي حدوث صدمات حرارية قد تؤدي إلى تحطم الركيزة نتيجة التغير المفاجئ في درجة الحرارة.
- عند بلوغ درجة الحرارة المطلوبة، يتم رش المحلول المحضر مسبقًا على سطح الركيزة الساخنة باستخدام جهاز الرش. تؤدي الحرارة المرتفعة إلى تنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول والأكسجين الجوي، حيث يتبخر المذيب ويتأكسد الزنك مكوّنًا طبقة رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالفضة على سطح الركيزة، وفق المعادلة التالية:

$$C_4H_6O_4Zn.2H_2O)_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow ZnO_{\downarrow(s)} + 2H_2O^{\uparrow}_{(g)} + 2CH_3COOH^{\uparrow}_{(g)}$$

$$AgNO_{3(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow AgOH_{(s)} \downarrow + HNO_3 \uparrow_{(aq)}$$

- تتم عملية الرش على دفعات متقطعة لتجنب انخفاض درجة حرارة الركيزة، حيث تُترك فترة زمنية بين كل دفعة وأخرى حتى تستعيد الركيزة حرارتها المطلوبة، مما يضمن استمرار التفاعل الكيميائي ونمو البنية البلورية بشكل متجانس.
- بعد استهلاك كامل كمية المحلول، تُوقف عملية التسخين وتُترك الركيزة لتبرد تدريجيًا حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة، وذلك لتفادي الصدمات الحرارية التي قد تسبب تشقق أو كسر الركيزة.

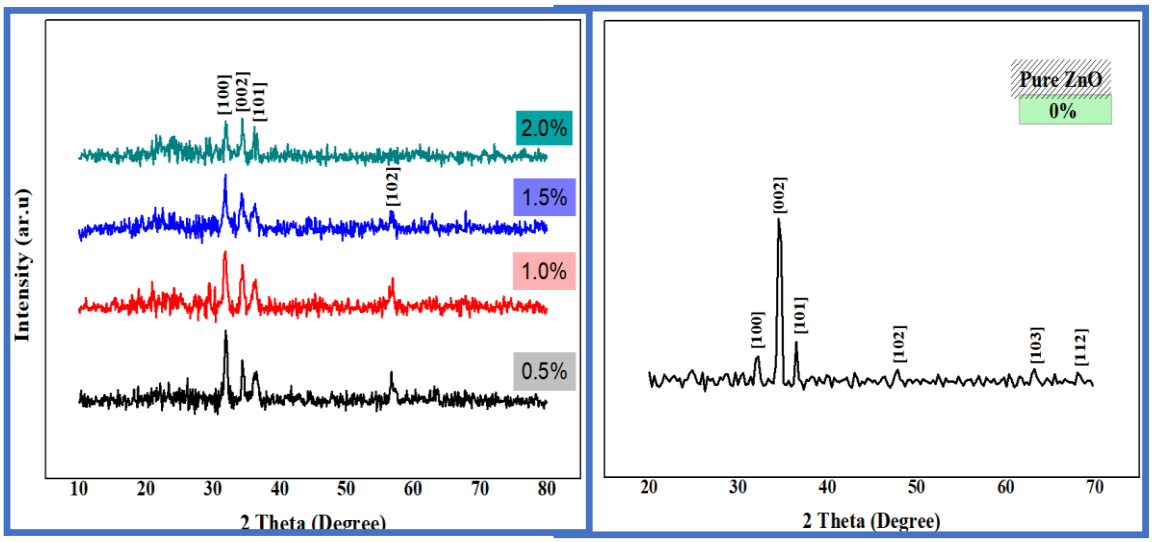
إن اتباع هذه الخطوات بدقة يضمن الحصول على أغشية رقيقة ذات بنية بلورية متجانسة وخالية من العيوب، مع المحافظة على سلامة الركيزة طوال مراحل الترسيب.

3.III. تحديد الخصائص لأغشية المحضرة:

1.3.III. الخصائص البنيوية:

يعد أكسيد الزنك من أهم أشباه الموصلات غير العضوية التي حظيت باهتمام كبير في مجال الأغشية الرقيقة والتطبيقات الإلكترونية والبصرية، وذلك لما يتميز به من خصائص بنيوية وفيزيائية فريدة. وتلعب الخصائص البنيوية لأكسيد الزنك دورا محوريا في تحديد كفاءته وأدائه في مختلف التطبيقات، حيث تؤثر معلمات الشبكة البلورية، وحجم البلورات، والاتجاه التفضيلي للنمو، إضافة إلى كثافة العيوب البلورية، تأثيرا مباشرا على خصائصه البنيوية والبصرية. ومن هذا المنطلق، تعد دراسة هذه المعلمات وتحليلها خطوة أساسية لفهم سلوك المادة وتحسين أدائها الوظيفي.

يستعرض هذا الفصل نتائج الفحوصات التركيبية والبصرية ومناقشة هذه النتائج لكافة أغشية أكسيد الزنك غير المطعم (النقي) والمطعم بالفضة (ZnO :Ag) بنسب حجمية مختلفة (0، 0.5، 1.0، 1.5، 2.0)%، وإبراز مدى تأثير التطعيم بالفضة على قيم كل من المعلمات التركيبية والثوابت البصرية للأغشية المحضرة التي تم تقديرها في هذه الدراسة ومناقشتها، مع بعض الاستنتاجات العلمية.



الشكل (III-4): مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعم بالفضة.

1.1.3.II. انعراج الأشعة السينية (XRD):

يتم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية لدراسة التركيب البلوري للأغشية الرقيقة المحضرة، ومن خلالها يتم التأكد من نوع المادة ومختلف خواصها البنيوية وذلك بمقارنة طيف الحيود الناتج من فحص الشرائح مع البطاقة المرجعية القياسية JCPDS الخاصة بالمادة المحضرة ألا وهي أكسيد الزنك في حالتنا هذه.

يبين الشكل (1.III) منحنيات حيود الأشعة السينية للعينات المحضرة لأغشية أكسيد الزنك غير المطعمة (ZnO) (النقي) والمطعمة بالفضة (ZnO:Ag). من خلال تحليل هذه المنحنيات تم معرفة مواقع القمم الظاهرة عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلا بناء بين الموجات المنعكسة من مستويات الذرات البلورية وذلك عند توفر شروط براغ.

بينت نتائج الفحص بالأشعة السينية (XRD) باستخدام البرنامجين (Origin Pro 9.1) و (High Score Plus) المبين في الشكل (III-1) لغشاء أكسيد الزنك غير المطعمة (ZnO) (النقي) والمطعمة بالفضة (ZnO:Ag) أن القمم الثلاثة الأعلى شدة في طيف (XRD) تقع عند الزوايا (2θ) التالية: °31.7، °34.4، °36.6 الموافقة للمستويات البلورية التالية على الترتيب (100)، (002) ، (101)، وبعد المقارنة مع البطاقة الدولية لمادة ZnO (JCPDS:36-1451)، اتضح ان هذه النتائج تتوافق بشكل جيد مع البطاقة سالفة الذكر، مما يثبت أن الأغشية المحضرة هي لأكسيد الزنك النقي ZnO والمطعم بالفضة وأنها تمتلك تركيبا متعدد التبلور وذات بنية بلورية سداسية متراصة (Hexagonal-wurtzite). الملاحظ ان الاتجاه السائد للتبلور هو (002) بالنسبة لأكسيد الزنك النقي وهذا يشير إلى أن البلورات نمت عموديا على سطح الركيزة بشكل رئيسي وهو ما يتفق مع دراسات سابقة [1]، ولكافة الاغشية المطعمة فقد كان الاتجاه السائد للتبلور هو (100) أي انه حدث تغير للاتجاه المفضل للنمو من المستوي (002) الى المستوي البلوري (100) بتأثير التطعيم، ويفسر هذا الاختلاف بنموذج البقاء للأسرع (Survival of the fastest) [3,2] ، اذ يفترض هذا النموذج ان عملية تكون النوى تأخذ اتجاهات عدة في المراحل الأولى من تبلور الغشاء اذ تتبلور النوى ذات النمو الأسرع باتجاه بلوري معين أكثر من بقية اتجاهات التبلور للنوى الأخرى ذات النمو الأبطأ. وان هذه المستوي هو الأقل طاقة، كما أظهرت النتائج ان التركيب البلوري لأغشية أكسيد الزنك تتأثر بعملية التطعيم بالفضة بشكل واضح مع محافظة كافة الأغشية المطعمة على بنيتها السداسية المتراصة وعدم ظهور قمم غريبة عن قمم ZnO النقي أي قمم لـ AgO أو Ag_2O. كما يلاحظ انزياح طفيف لمواقع القمم (2θ) نحو الزوايا الأقل في كل المستويات البلورية مما يدل على زيادة المسافة البينية وبالتالي تمدد الشبكة البلورية. الجدول (III-1) يلخص مواقع وشدة القمم وقيم المسافات البينية للمستويات البلورية لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعمة. ويلاحظ أيضا ان شدة القمم تتناقص بزيادة نسب التطعيم وتكون عند اقل قيمة في نسبة التطعيم 2% وهذا بسبب العيوب والتشوهات وهي الملاحظة التي تمت ملاحظتها من قبل [4]. وان الأغشية التي تكون فيها نسبة التطعيم صغيرة من Ag تمتلك قمم ذات شدة أكبر وأكثر انتظاما وبالتالي تحسن في درجة التبلور وهذا يتفق مع البحوث المنشورة [5].

III.3.1.2. ثوابت الشبكة البلورية :

لأجل تحديد ثوابت الشبكة البلورية وحساب المعاملات البنيوية للأغشية المحضرة تم اعتماد المعادلات والقيم المستخلصة من تحليل منحنيات حيود الأشعة السينية (XRD) والقيم مدونة في الجدول (III-1).

❖ **المسافة البينية:**

تم حساب المسافة البينية بين المستويات البلورية (d_{hkl}) انطلاقا من قانون براغ (II-1). ووجد ان قيم (d_{hkl}) متقاربة وتتفق تقريبا من القيم المعبر عنها في البطاقة الدولية لمادة (ZnO) كما هو مبين في الجدول (III-1).

نلاحظ من قيم المسافة البينية d_{hkl} في الجدول (III-2) بعد التطعيم بالفضة ازدياد طفيف في قيمتها وهذا يعني تمدد في الشبكة البلورية وهذا يعود سببه الى الاختلاف بين انصاف اقطار كل من الفضة والزنك، أي ان احتلال ذرات الفضة بنصف قطر ($0.126\ nm=Ag^{+}$) محل ذرات الزنك بنصف قطر ($0.074\ nm=Zn^{2+}$) يؤدي الى الزيادة الطفيفة في المسافة البينية [6].

❖ **ثوابت الشبكة:**

يتم حساب ثوابت الشبكة a و c لكل الاغشية المحضرة، النقي والمطعمة بالفضة اعتمادا على معادلة الشبكة السداسية (II-3)، وجد ان هذه القيم متقاربة وتتفق تقريبا مع تلك المدونة في البطاقة المرجعية الدولية بالنسبة للعينة النقية وأكبر قليلا بالنسبة للعينات المطعمة ويعزى ذلك الى الاختلاف بين انصاف اقطار كل من

الفضة والزنك كما رأينا في حساب المسافات البينية وكما وجد في المنشور[7] . هذه القيم مدونة في الجدول (1-III).

ما يلاحظ أيضا هنا هو ان النسبة (c/a) تقريبا ثابتة ومساوية بالتقريب للقيمة النظرية (المرجعية) c/a≈ 1.60212 ، إن ثبات النسبة c/a يدل على الحفاظ على البنية السداسية المستقرة لـ ZnO بعد التطعيم بالفضة، مما يشير إلى حدوث تشوه متجانس في الشبكة دون تدهور ملحوظ في البنية البلورية حتى بالنسبة للتطعيم الأعلى 2%.

3.1.3.III. القد الحبيبي (Crystallite Size) :

تم تحديد معدل القد الحبيبي (D) لكل الأغشية المحضرة النقية والمطعمة بالفضة للثلاث قمم الأعلى الممثلة للمستويات (100)، (002) ، (101) من خلال علاقة شيرر (4-II) وذلك بعد تحديد قيم العرض عند منتصف الشدة العظمى FWHM (β) . القيم المتحصل عليها مدونة في الجدول (1-III)، نلاحظ أن قيم FWHM ازدادت بعد التطعيم وبالتالي ينخفض القد الحبيبي (علاقة عكسية). يظهر كذلك من النتائج المتحصل عليها أن متوسط القد الحبيبي للأغشية المطعمة يقل مع زيادة نسبة التطعيم بالفضة مقارنة مع قيمتها للغشاء النقي ولكنه يزداد عند نسبة التطعيم 2% . بينما يتناقص القد الحبيبي من (20.91 nm) للغشاء النقي إلى غاية (12.91 nm) عند نسبة التطعيم 1.5 % ثم تزداد قيمته إلى 23.47 nm عند نسبة التطعيم 2%. يعود هذا التناقص إلى وجود الفضة اثناء الترسيب والتي تتسبب في زيادة عدد مراكز التنويه الأولية، فتتكون اعداد أكبر من البلورات في المراحل الأولى للنمو، وان عدد أكبر من النويات يؤدي إلى تنافس أكبر على المادة المترسبة وبالتالي نمو محدود لكل بلورة والنتيجة حبيبات أصغر. وبزيادة نسبة الفضة يزداد عدد مراكز التنويه مما يؤدي إلى نقصان القد الحبيبي نفس الظاهرة وجدت في المنشور [4]. بالنسبة لزيادة القد الحبيبي عند نسبة التطعيم الأعلى يمكن ان يعزى ذلك الى إمكانية أن يؤدي وجود الفضة بنسبة عالية الى تقليل طاقة حدود الحبيبات مما يسهل اندماج الحبيبات الصغيرة مع بعضها البعض وتكوين حبيبات أكبر[7].

الجدول (2-III): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف انعراج الأشعة السينية (XRD).

D_m (nm)	D (nm)	c/a	c (Å)	a (Å)	FWHM (°)	d_{hkl} (Å)	I (ar. U)	Hkl	2θ (°)	
-	-	1.60212	5.2066	3.2498	-	2.8143	57	(100)	31.77	ZnO (JCPDS:36-1451)
					-	2.6033	44	(002)	34.42	
					-	2.4759	100	(101)	36.25	
20.91	22.56	1.60214	5.2068	3.2499	0.366	2.8145	35	(100)	31.76	ZnO (Pure)
	20.04				0.415	2.6034	100	(002)	34.41	
	20.14				0.415	2.479	36	(101)	36.23	
16.10	17.14	1.60210	5.2070	3.2501	0.482	2.8147	100	(100)	31.73	ZnO: Ag (0.5%)
	17.77				0.468	2.6035	70	(002)	34.40	
	13.41				0.623	2.482	53	(101)	36.22	

13.74	11.74	1.60215	5.2073	3.2502	0.703	2.8148	100	(100)	31.70	ZnO: Ag (1%)
	14.19				0.586	2.6037	83	(002)	34.39	
	15.30				0.546	2.485	63	(101)	36.19	
12.91	8.88	1.60211	5.2075	3.2504	0.930	2.8150	100	(100)	31.69	ZnO: Ag (1.5%)
	18.44				0.451	2.6038	97	(002)	34.37	
	11.42				0.732	2.486	78	(101)	36.18	
23.47	21.22	1.60211	5.2080	3.2507	0.389	2.8152	100	(100)	31.65	ZnO: Ag (2%)
	27.81				0.299	2.6040	78	(002)	34.34	
	21.38				0.391	2.489	62	(101)	36.14	

❖ كثافة الانخلاعات:

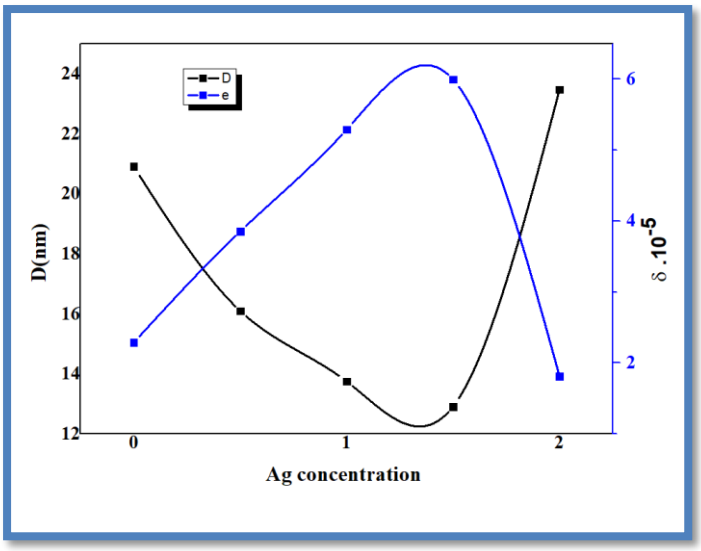
لكافة الأغشية المحضرة النقية والمطعمة بالفضة تم حساب كثافة الانخلاعات باستخدام العلاقة (II-5). القيم التي تم الحصول عليها مدونة في الجدول (III-2)، نلاحظ ان قيمة كثافة الانخلاعات للأغشية المطعمة تزداد بزيادة نسبة التطعيم مقارنة بقيمتها للعينة النقية وهذا لان كثافة الانخلاعات تتناسب عكسيا مع مربع القد الحبيبي. بالنسبة للعينة ذات نسبة التطعيم 2% تقل كثافة الانخلاعات فيها بسبب الزيادة في الحجم الحبيبي وسمك الغشاء. والسبب في ذلك هو ان البلورات الأكبر تكون عادة أكثر انتظاما واقل احتواء للعيوب البلورية، بينما البلورات الصغيرة تحتوي على عدد أكبر من العيوب وحدود الحبيبات.

❖ المطاوعة الماكروية:

لكافة الأغشية المحضرة النقية والمطعمة بـالـ (Ag) تم حساب المطاوعة الماكروية باستخدام العلاقة (II-6). القيم التي تم الحصول عليها مدونة في الجدول(III-2)، نلاحظ ان قيمة المطاوعة الماكروية للأغشية المطعمة تزداد بزيادة نسبة التطعيم مقارنة بقيمتها للعينة النقية بسبب الزيادة في تشوهات الشبكة مع زيادة الاجهادات الماكروية الناتجة عن عملية التطعيم عدا بالنسبة للعينة ذات نسبة التطعيم 2% تكون المطاوعة الماكروية فيها أصغر.

الجدول (3-III): كثافة الانخلاعات والمطاوعة الماكروية لكل الاغشية المحضرة.

	ZnO (Pure)	ZnO:Ag (0.5%)	ZnO:Ag (1%)	ZnO:Ag (1.5%)	ZnO:Ag (2%)
كثافة الانخلاعات $lines/nm^2$ 10^{-3}	2.286	3.854	5.290	5.998	1.815
المطاوعة الماكروية 10^{-5}	1.535	2.022	2.949	3.902	1.632



الشكل (5-III): يمثل تغيرات كل من القد الحبيبي وكثافة الانخلاعات بدلالة نسبة التطعيم.

2.3.III. الخصائص الضوئية :

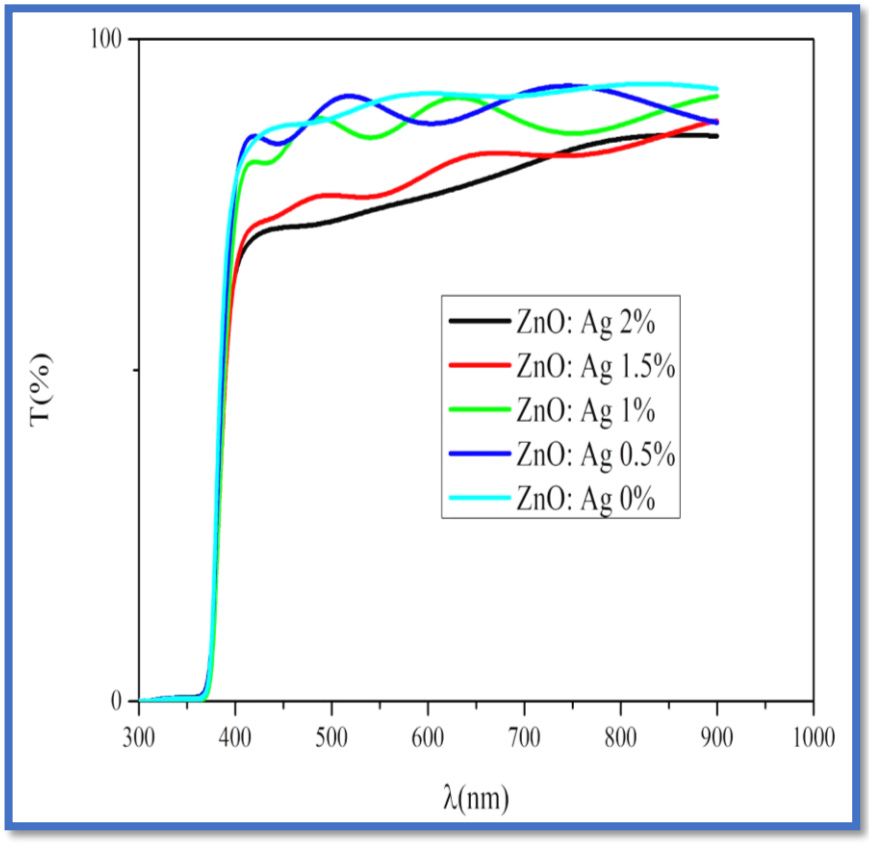
إن دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصائص بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات، ومن أهم هذه الخصائص النفاذية، الفاصل الطاقي، طاقة أورباخ وسمك الغشاء.

1.2.3.III. النفاذية :

يوضح الشكل (2-III) تغيرات طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) غير مطعم والمطعم بالفضة بتراكيز مختلفة %(0-0.5-1-1.5-2) ضمن مدى الأطوال الموجية nm (300-900). إذ تبين النتائج المتحصل عليها أن النفاذية تكون شبه منعدمة في مجال nm (370-390)، وهذا راجع إلى أن الامتصاص يكون عاليا للفوتونات التي تملك طاقة أكبر من فجوة الطاقة لأكسيد الزنك.

بينت هذه النتائج أن أغشية أكسيد الزنك عند الأطوال الموجية الطويلة تتميز بشفافية عالية أي نقصان في عدد الانتقالات الإلكترونية بين نطاق التكافؤ ونطاق التوصيل، إذ أن الطاقة الضوئية أقل من حافة الامتصاص وهذا ما يؤدي إلى زيادة النفاذية [8]. يلاحظ أن النفاذية تزداد بشكل حاد في منطقة حافة الامتصاص الأساسية بجوار λ=370nm، وهذا يدل على أن المادة هي شبه ناقلة ذات فاصل طاقي واسع[9]. كما يلاحظ حدوث تموجات طفيفة في بعض المنحنيات، خاصة عند التراكيز المنخفضة من التطعيم، ويعود ذلك إلى السماكة الرقيقة للأغشية المحضرة مما يحدث تداخلا بصريا بين الأشعة المنعكسة من أعلى وأسفل الغشاء، وهي مؤشر على تجانس جيد للطبقات المحضرة، وقد تراوحت قيمها بين %[95-75] في المجال المرئي، مما أكسب العينات شفافية عالية تؤهلها للتطبيقات الضوئية.

يتضح أن العينة النقية أظهرت أعلى قيمة لنفاذية، حيث بلغت نحو%94-95، بينما أدى التطعيم بالفضة إلى تغير ملحوظ في النفاذية حسب نسب التطعيم، فقد سجلت العينة المطعمة بنسبة 0.5% نفاذية مرتفعة جدا وقريبة من العينة النقية، مما يشير أن هذه النسبة لاتؤثر سلبا على الشفافية. أما عند زيادة تركيز الفضة إلى 1%، 1.5% و2%، فقد انخفضت النفاذية تدريجيا، وكانت أقل قيمة للنفاذية للعينة المطعمة بنسبة 2%.



الشكل (III-6): تغيرات طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي.

III.2.2.3. السمك:

يمكن استخراج تقدير جيد لسمك الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمشوب بالفضة باستخدام مخطط النفاذية الناتج عن مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (Uv-Vis) اعتمادا على ظاهرة التداخل الضوئي (Optical Interference) حيث نلاحظ تموجات (interference fringes) في طيف النفاذية للطبقات

الرقيقة (التموجات موجودة بين 450 و800nm)، وتحديدا بالاعتماد على تذبذبات النفاذية باستخدام طريقة التداخل أو حواف التداخل في المجال المذكور سابقا.

- **طريقة الحساب:**

مخطط النفاذية مقابل الطول الموجي يظهر تذبذبات (قمم وقيعان) ناتجة عن تداخل الضوء المنعكس من السطح العلوي والسفلي للغشاء.

- نختار قمتين متتاليتين (أو قاعين متتاليين) لضمان دقة الحساب.
- نحدد الأطوال الموجية المناظرة لهاتين القمتين، ولتكن λ_1 وλ_2 حيث $(\lambda_2 > \lambda_1)$.
- يحسب السمك (d) باستخدام الصيغة التالية:

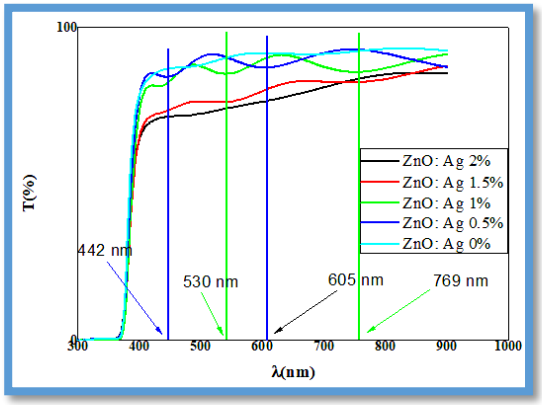
$$d = \frac{\lambda_2.\lambda_1}{2n(\lambda_2-\lambda_1)} \qquad (3\text{-III})$$

حيث:

d : سمك الغشاء

λ_1 وλ_2 : الأطوال الموجية لقمتين (أو قاعين) متتاليتين في المخطط.

n : معامل الانكسار ثابتا تقريبا ($n = 2$ بالنسبة لـ ZnO).



- نأخذ كمثال للحساب المنحنى الأزرق الذي يمثل (ZnO: Ag 0.5%):

قمة أولى: $\lambda_1 = 442\ nm$ ، قمة ثانية: $\lambda_2 = 605\ nm$ ، ونأخذ $n = 2$ فنجد أن:

$$d = \frac{\lambda_2.\lambda_1}{2n(\lambda_2-\lambda_1)} = \frac{605.442}{2.2(605-442)} \simeq 410\ nm$$

بنفس الطريقة بقية العينات ونجد ان سمك الطبقات يقع في المجال من 400 الى 460 nm تقريبا.

الجدول (4-II): قيم سمك العينة لأغشية المحضرة.

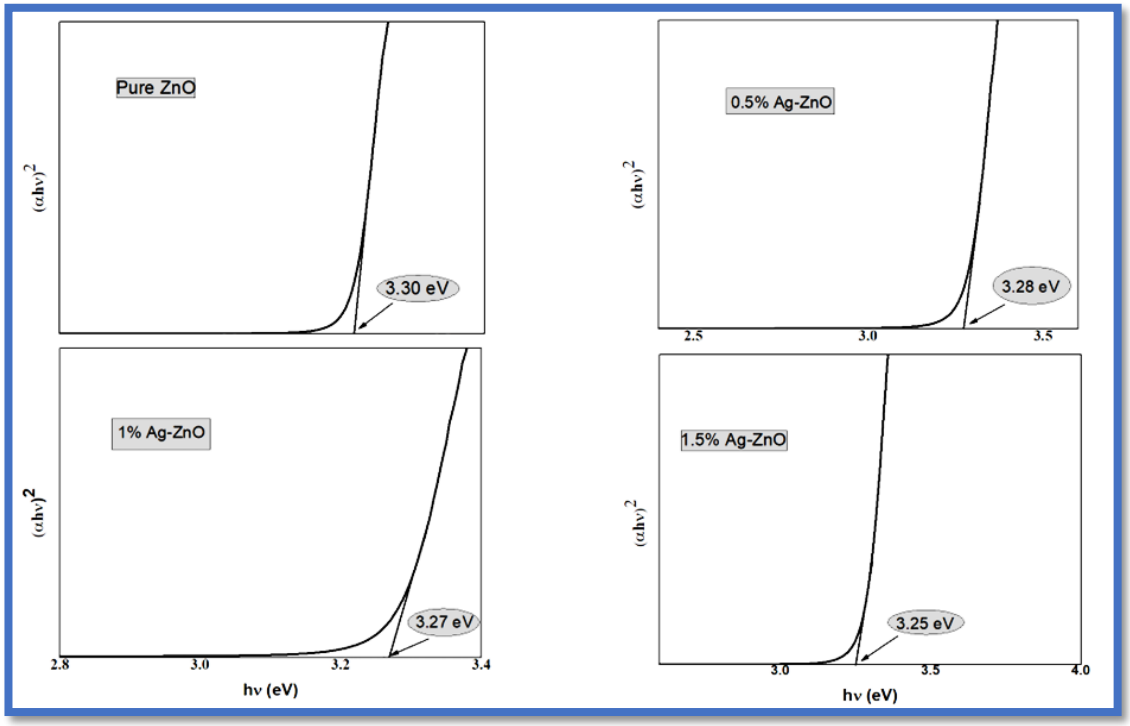
	ZnO	ZnO:Ag (0.5%)	ZnO:Ag (1%)	ZnO:Ag (1.5%)	ZnO:Ag (2%)
سمك العينة (nm)	401	410	426	459	/

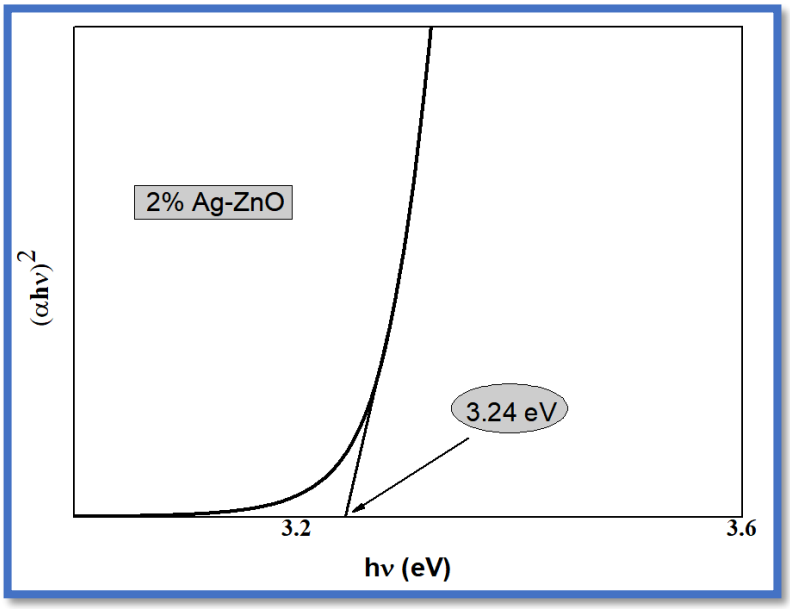
الملاحظ ان بزيادة نسبة التطعيم يزداد سمك الاغشية، ولو ان الاختلاف في السمك بين العينات يبدو غير كبير جدا. ويعود سبب الزيادة في السمك مع زيادة نسبة التطعيم السبب الى زيادة عدد مراكز التنوية وبالتالي تكوين عدد كبير من البلورات الصغيرة. ما يزيد من كمية المادة المترسبة في نفس زمن الترسيب ويؤدي إلى نمو غشاء أكثر سماكة.

III.3.2.3. الفاصل الطاقي :

تم حساب الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعم بالفضة بتراكيز مختلفة، وذلك بالاعتماد على العلاقة (II-7) حيث تم رسم المنحنيات الممثلة لتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ ثم رسم المماسات في الأجزاء المستقيمة منها بالقرب من حافة الامتصاص الأساسية وتحديد قيم الفاصل الطاقي من نقاط التقاطع مع محور الفواصل. الجدول (III-3) يلخص النتائج المحصل عليها.

تظهر النتائج أن الفاصل الطاقي ينقص تناقص تدريجي ومستمر كلما زادت نسبة التطعيم بالفضة، حيث انخفضت القيمة من 3.30 eV لأكسيد الزنك النقي إلى 3.24eV عند نسبة التطعيم 2%. يمكن تفسير هذا التناقص بتداخل المدارات الذرية للشوائب (Ag) مع حزم الطاقة للمادة شبه موصلة الأصلية (ZnO) مما يؤدي إلى ظهور مستويات طاقة جديدة ضمن الفجوة المحظورة بالقرب من حافة حزمة التكافؤ أو التوصيل.



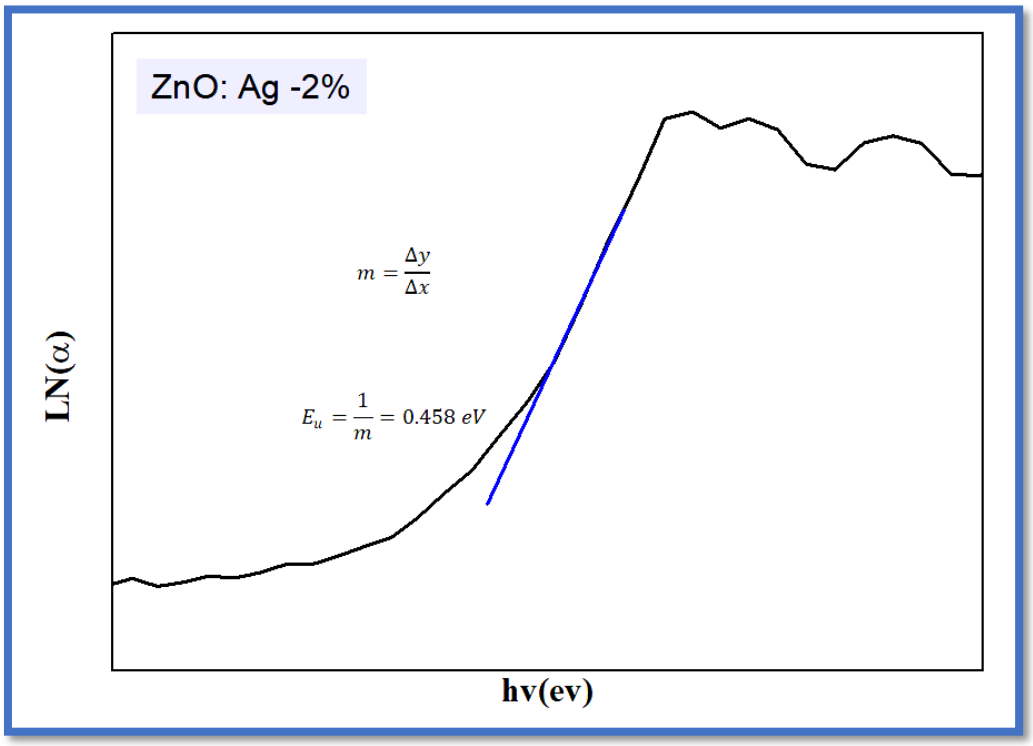


الشكل (III-7): منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بنسب تطعيم مختلفة.

III.4.2.3. طاقة أورباخ:

طاقة أورباخ هي أحد الثوابت البصرية المهمة التي تستخدم في وصف الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة وهي تعبر عن عرض المستويات الموضعية داخل المادة وغالبًا ما ترتبط بتأثيرات الاضطراب التركيبي، وبالتالي فهي مؤشر على جودة التبلور ونقاوة الأغشية.

يمكن تحديد طاقة أورباخ E_U من العلاقة (II-9) وهذا برسم المنحنى الموضح في الشكل الممثل لتغير $(\ln(\alpha))$ بدلالة طاقة الفوتون$(h\nu)$ لأغشية أكسيد الزنك المحضرة ثم استخدام ميل الجزء المستقيم منها في حساب طاقة أورباخ، حيث يشير المسار التصاعدي للمنحنى عند العينة (ZnO:Ag-2%) إلى وجود ذيول طاقية ممتدة داخل فجوة النطاق نتيجة الاضطرابات الهيكلية والعيوب البلورية الناتجة عن عملية التطعيم، فكلما زاد اتساع هذا المنحنى (أي زادت قيمة E_u لتصل إلى 0.458eV)، دل على زيادة كثافة المستويات الموضعية الناتجة عن عدم الانتظام الذري.

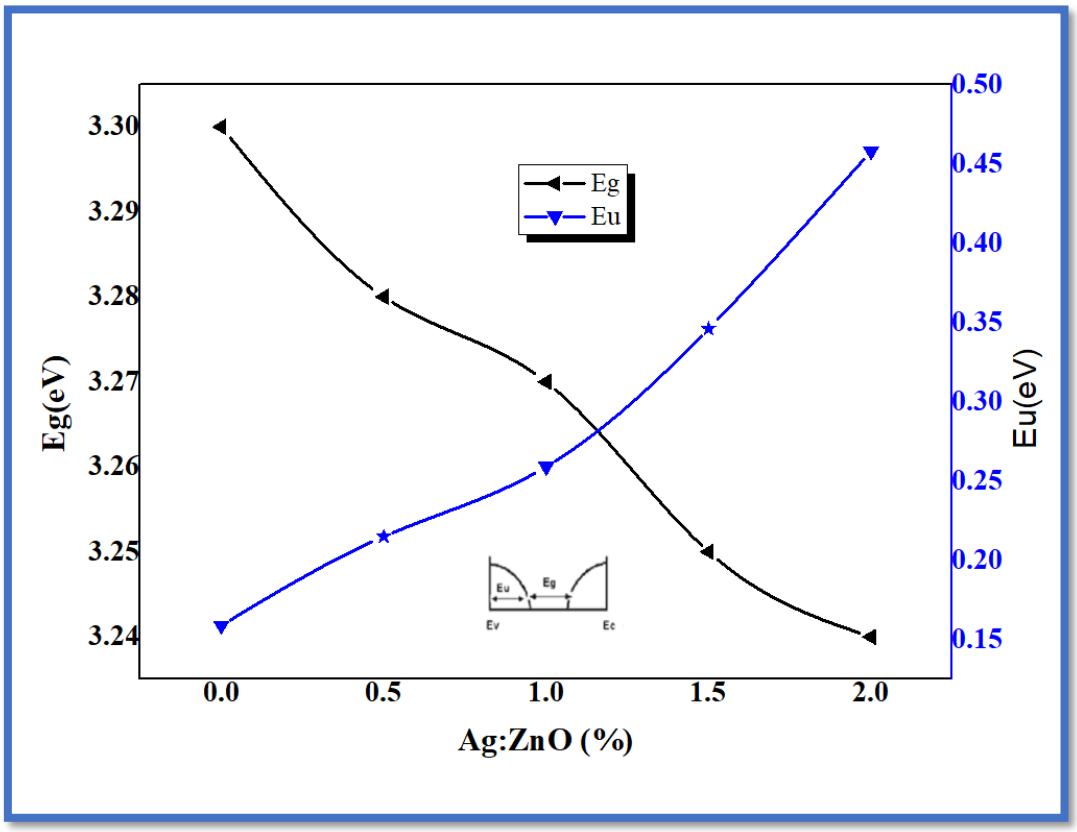


الشكل (8-III): منحنى تغير ($\ln(\alpha)$) بدلالة ($h\nu$)لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بنسب تطعيم مختلفة.

الجدول (5-III): قيم الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بنسب تطعيم مختلفة.

	Pure ZnO	ZnO:Ag-0.5%	ZnO:Ag-1%	ZnO:Ag-1.5%	ZnO:Ag-2%
Eg (eV)	**3.30**	**3.28**	**3.27**	**3.25**	**3.24**
Eu (eV)	**0.159**	**0.215**	**0.259**	**0.346**	**0.458**

تعتبر علاقة طاقة الفاصل الطاقي بطاقة أورباخ في الأغشية الرقيقة من العوامل المهمة في تحديد فهم نوعية التبلور والعيوب البلورية المتكونة داخل المادة، فكلما زادت طاقة أورباخ يعني وجود عيوب واضطرابات أكثر في الشبكة البلورية مما يولد مستويات طاقية موضعية داخل الفاصل الطاقي تعمل على تيسير الانتقالات الالكترونية طاقيا وبالتالي تصغير الفاصل الطاقي.



الشكل (III-9): تغيرات الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم للأغشية المحضرة.

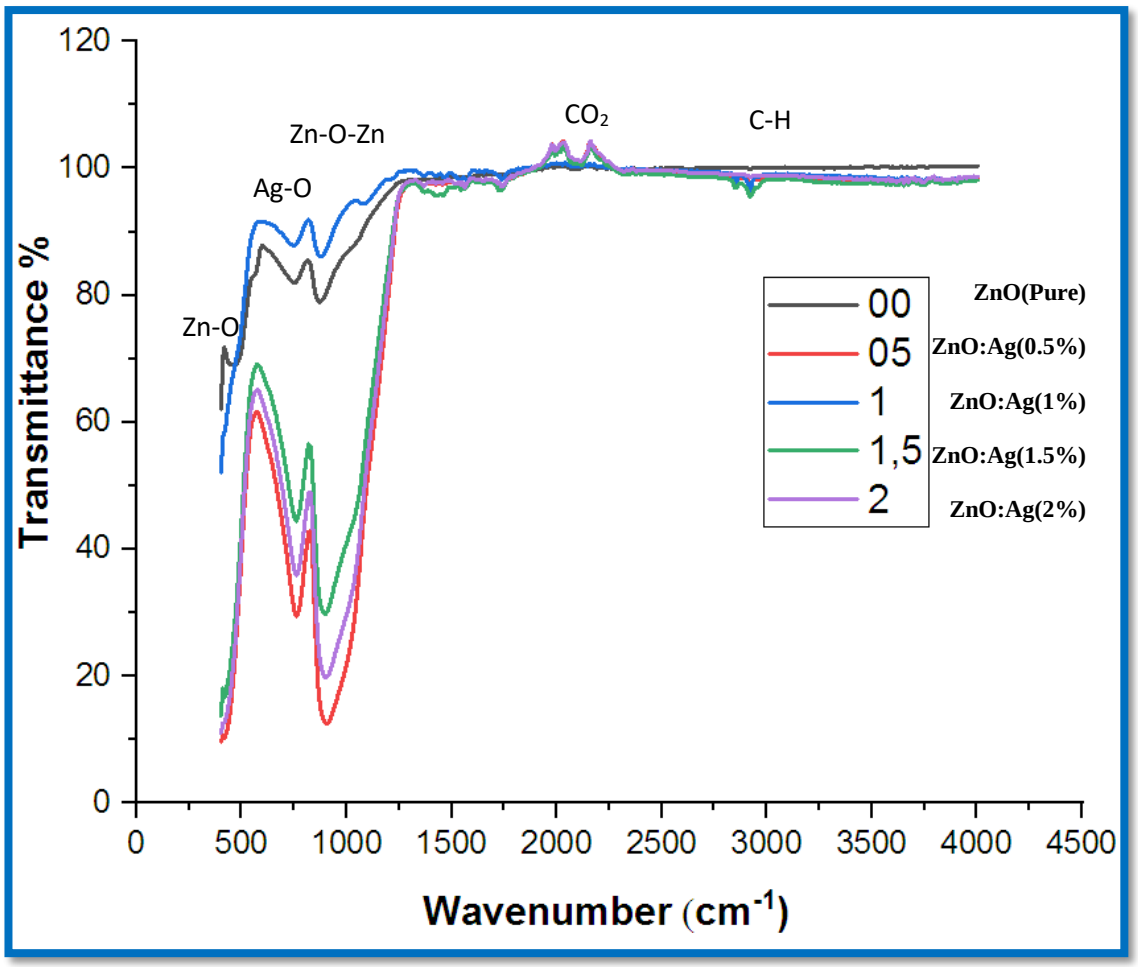
يبين الشكل (III-9) وجود علاقة عكسية بين طاقة الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ لعينات أكسيد الزنك المطعمة بالفضة، حيث نلاحظ أنه مع زيادة تركيز الفضة من 0 إلى 2% تنخفض قيمة الفاصل الطاقي تدريجيا من 3.30 إلى3.24eV، ويقابل ذلك ارتفاع ملحوظ في طاقة أورباخ من 0.159 إلى0.458eV، ويعزى هذا إلى أن إدخال أيونات الفضة في شبكة ZnO يولد مستويات طاقة موضعية تمتد من حواف حزم التوصيل والتكافؤ إلى داخل الفجوة الطاقية، مما يؤدي إلى تضيق المسافة الفعالة بين الحزمتين. وبما أن طاقة أورباخ تعد مقياسا مباشر لدرجة الاضطراب البنيوي والعيوب البلورية الناتجة عن عملية التطعيم، فإن الزيادة المفرطة في قيمتها تؤكد تنامي العشوائية الذرية والاجهاد داخل الشبكة، وهوما يفسر ظهور ذيول أورباخ الأكثر اتساعا عند التراكيز العالية.

3.3.III. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

يستخدم التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فوري (FTIR) لتحديد طبيعة الروابط الكيميائية داخل البنية البلورية للأغشية المترسبة، وذلك من خلال مواقع قمم الامتصاص التي تتوافق مع الاهتزازات النوعية للمجموعات الكيميائية المختلفة كما موضح في الشكل (III-) أطياف FTIR لجميع العينات العينة النقية والعينات المطعمة بالفضة.

أظهر طيف FTIR نطاق امتصاص مميزا عند حوالي $450\text{-}500cm^{-1}$ ينسب إلى اهتزازات روابط [10] Zn–O، مما يؤكد تكون البنية البلورية لأكسيد الزنك. كما لوحظت نطاقات امتصاص في المجال 700-1000 cm^{-1}مرتبطة باهتزازات Zn–O–Zn [11] و $723cm^{-1}$ مرتبطة باهتزازات (Ag-O) في الشبكة البلورية [4].إضافة إلى ذلك، ظهرت قمم ضعيفة عند $2000–2200\ cm^{-1}$تعود إلى CO_2 [12] و$2900\ cm^{-1}$ يمكن

إرجاعها يمكن ربطها باهتزازات C–H [13] وإلى جزيئات الأنواع الكيميائية الممتصة من الغلاف الجوي والجزيئات الممتصة من الوسط المحيط وبقايا المركبات العضوية الناتجة عن عملية التحضير.



الشكل(III-10): أطياف FTIR لجميع العينات العينة النقية والعينات المطعمة بالفضة.

4.III. الخلاصة:

أظهرت الدراسة تأثير تركيز التطعيم بالفضة (Ag) بنسب حجمية مختلفة (0%، 0.5%، 1%، 1.5%، 2%) على الخصائص البنيوية، الضوئية والتركيبية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري عند درجة حرارة ركيزة ثابتة بلغت 370°C.

من خلال تحليل نمط حيود الأشعة السينية(XRD)، تبين أن جميع العينات تمتلك بنية بلورية سداسية من نوع Wurtzite دون ظهور أطوار غريبة لأكاسيد الفضة. وقد سُجّل تحول في اتجاه النمو البلوري المفضل من المستوي العمودي (002) في الغشاء النقي نحو المستوي الفراغي (100) في الأغشية المطعمة تَبَعاً لنموذج البقاء للأسرع. كما أدى التطعيم إلى حدوث تمدد طفيف في الشبكة البلورية، متزامناً مع تناقصٍ مطرد في متوسط القد الحبيبي من 20.91 إلى غاية 12.91nm بفعل زيادة مراكز التنويه، قبل أن يعود للارتفاع مجدداً عند النسبة 2% نتيجة اندماج الحبيبات. وتسبب هذا التشويب في رفع التشوه الداخلي وكثافة الانخلاعات نتيجة الإجهادات الميكانيكية داخل الشبكة البلورية للـ ZnO.

وأما من الناحية الضوئية، فقد سجلت الأغشية شفافية عالية في المجال المرئي تراوحت بين 75 و 95%، مع تسجيل زيادة تدريجية في سُمك الأغشية تراوحت بين 400 و460nm. أظهرت النتائج وجود علاقة عكسية واضحة بين الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ؛ حيث تناقص الفاصل الطاقي (E_g) بزيادة نسب التطعيم من 3.24eV إلى 3.30eV نتيجة تداخل مدارات الفضة وظهور مستويات طاقة جديدة داخل الفجوة المحظورة، وهو ما عززه الارتفاع المطرد في طاقة أورباخ (E_u) من 0.159eV إلى 0.458eV، كدليل مباشر على زيادة الكثافة الموضعية للعيوب والاضطراب البنيوي داخل الشبكة.

وفيما يتعلق بالخصائص التركيبية، أكد تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء(FTIR) نجاح آلية التطعيم والترسيب؛ حيث ظهرت حزم الامتصاص الرئيسية المميزة لروابط Zn-O عند المجال 450-500cm^{-1} مدعومةً بظهور اهتزازات روابط Ag-O عند 723cm^{-1}. بشكل عام، أظهرت الدراسة فاعلية تشويب الفضة كوسيلة حاسمة لتعديل البنية البلورية والخصائص الضوئية لأغشية أكسيد الزنك بما يتوافق مع متطلبات التطبيقات الإلكترونية والبصرية المتقدمة.

مراجع الفصل الثالث

[1] Phillips, J. W. Bowen, E. Cagin, W. Wang, "Electronic and Optoelectronic Devices Based on Semiconducting Zinc Oxide", Comprehensive Semiconductor Science and Technology, Vol. 6, P. 101-127, 2011.

[2] A. D. Philips, “Crystals growth of Zinc Oxide thin films”, Research, 22, (1968), 267

[3] K. M. Kadhem, “Structural and Optical Properties of (ZnO:V) Thin Films”, Doctorat thesis in Physics, Diyala University, Iraq, 2001.

[4] A. Hussain, S. Fiaz, A. Almohammedi, A. Waqar, “Optimizing photocatalytic performance with Ag doped ZnO nanoparticles: Synthesis and characterization”, Heliyon, 10, (2024), e35725.

[5] R. Kumar, N. Khare, Thin Solid Films, 516, (2008), 1302.

[6] C. Karunakaran, V. Rajeswari, P. Gomathisankar, “Combustion synthesis of ZnO and Ag-doped ZnO and their bactericidal and photocatalytic activities”, Superlatt. Microstruct, 50 (3), (2011), 234–241.

[7] S. M. Hosseini, I. A. Sarsari, P. Kameli, H. Salamati, «Effect of Ag doping on structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles”, Journal of Alloys and Compounds, 640, (2015), 408–415.

[8] G. Sanchez, E. E. Martinez-Landeros, V. H. Garcia, « Ag-doped ZnO thin films prepared by silar method and their application in photocatalytic degradation of methylene blue”, MRS Advances 9, 1793-1797, (2024).

[9] F. Lekoui, R. Amrani, A. Benalia, A. Belbahi, I. Zitouni, « Ag-doped ZnO nanostructured thin films for transparent antibacterial surfaces: Effect of Ag content, Inorganic Chemistry Communications, 173, 113831, 2025.

[10] S. Kumaresan, K. Vallalperuman, S. Sathishkumar, "A Novel one-step synthesis o
J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28, (2017), 5872–5879.

[11] Z. N. Kayani, F. Mansoor, A. Z. Zafar, « Impact of Ag doping on structural, optical, morphological, optical and photoluminescent properties of ZnO nanoparticles, Opt. Quant Electron 52, 344, (2020).

[12] S.A. Sandford, F. Salama, L.J. Allamandola, L.M. Trafton, D.F. Lester, T.F. Ramseyer, Icarus 91 (1991) 125–144.

[13] S. Zandi, P. Kameli, H. Salamati, H. Ahmadvand, M. Hakimi, “Microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a simple method”, Phys. B: Conden. Matter, 406 (17), (2011), 3215–3218.

الخاتمة العامة

خاتمة عامة

تناول هذا البحث دراسة شاملة لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) الرقيقة المحضرة بتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري على ركائز زجاجية ، مع التركيز على تأثير نسب التطعيم بالفضة (Ag) بتركيز مولي ثابت للمحلول الأساسي يساوي 0.25mol/L على مختلف الخصائص البنيوية، والتركيبية، والضوئية للأغشية.

ابتدأ البحث بمقدمة نظرية حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، حيث تم التعرض لمميزاتها الفريدة، ومعايير اختيارها، وأبرز تطبيقاتها في عدة مجالات مثل الخلايا الشمسية وأجهزة العرض والحساسات. كما تم تسليط الضوء على خصائص أكسيد الزنك كمثال لهذه الفئة من المواد، لما يتمتع به من شفافية عالية، إضافة إلى توافره واستقراره الكيميائي.

في الفصل الثاني، تم تقديم أساس نظري حول الأغشية الرقيقة، بما في ذلك مبادئ ترسيبها وتقنياتها المختلفة، مع التركيز على طريقة الرش الكيميائي الحراري المستخدمة في هذا العمل. كما تم عرض أهم التقنيات التجريبية المستخدمة لتحليل خصائص هذه الأغشية، مثل حيود الأشعة السينية (XRD) ، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) ، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).

تم في الفصل الثالث تقديم النتائج التجريبية التي أظهرت أن لنسبة التطعيم بالفضة تأثيراً كبيراً على خصائص أغشية ZnO. وأكد تحليل XRD أن جميع العينات المحضرة (النقية والمطعمة) تمتلك بنية بلورية سداسية متراصة من نوع Wurtzite. وفي حين أظهر الغشاء النقي نمواً مفضلاً عمودياً عند المستوي البلوري (002)، أدى التطعيم بالفضة إلى تحول الاتجاه السائد للنمو نحو المستوي (100) وفقاً لنموذج البقاء للأسرع. كما لوحظ حدوث انزياح طفيف في مواقع القمم نحو الزوايا الأقل، مما يشير إلى تمدد الشبكة البلورية نتيجة احتلال أيونات الفضة ذات النصف القطر الأكبر محل أيونات الزنك.

بينت النتائج البنيوية أن متوسط القد الحبيبي يتناقص تدريجياً بزيادة نسبة التطعيم من 20.91nm للعينة النقية ليصل إلى أقل قيمة له 12.91 nm عند نسبة تطعيم 1.5%نتيجة زيادة مراكز التنويه الأولية ، متبوعاً بارتفاع عكسي عند النسبة 2% ليصل إلى 23.47 nm بسبب اندماج الحبيبات الصغيرة .ووفقاً لذلك، سجلت كثافة الانخلاعات والمطاوعة الماكروية سلوكاً طردياً معيقاً للتبلور؛ حيث ارتفعت قيمها مع زيادة نسبة التطعيم قبل أن تنخفض عند النسبة الأعلى 2%. من الناحية البصرية، أظهرت الأغشية سمكاً يتراوح في المجال [400-459] nm، وحافظت على شفافية ونفاذية مرتفعة جداً في المنطقة المرئية تراوحت بين [75-95]%. وتأكيداً على التأثير الهيكلي للشوائب، أظهر الفاصل الطاقي (E_g) تناقصاً مستمراً من 3.30 eV للغشاء النقي إلى 3.24 eVعند نسبة التطعيم 2%، وتزامن هذا التناقص بعلاقة عكسية واضحة مع ارتفاع طاقة أورباخ (E_u) من 0.159 eV إلى 0.458 eV، وهو مؤشر دقيق على ظهور ذيول طاقية ومستويات موضعية داخل الفجوة المحظورة ناتجة عن الاضطرابات الهيكلية والعيوب البلورية التي أحدثها التطعيم بالفضة. كما بين تحليل أطياف FTIR تكوّن البنية البلورية لأكسيد الزنك من خلال ظهور نطاقات الامتصاص المميزة لروابط Zn–O، إضافة إلى رصد اهتزازاتZn–O–Zn ووجود إشارات مرتبطة بالفضة (Ag–O) داخل الشبكة البلورية. كما أن القمم الثانوية المرتبطة بجزيئات CO_2 واهتزازات C–H تعكس تأثير الوسط المحيط وبقايا المركبات العضوية الناتجة عن عملية التحضير. وبذلك فإن التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء أثبت فعاليته كأداة دقيقة لتحديد طبيعة الروابط الكيميائية وتأكيد نجاح عملية التطعيم بالفضة، مما يعزز فهم الخصائص البنيوية والسطحية للأغشية المترسبة ويمهد لتوظيفها في تطبيقات وظيفية مستقبلية.

آفاق مستقبلية للبحث:

- دراسة تأثير التلدين الحراري تحت أجواء مختلفة (مثل الأكسجين، النيتروجين، أو الفراغ) لتقليل العيوب البلورية والاضطرابات الهيكلية الناتجة عن التطعيم بالفضة، بهدف تحسين جودة التبلور وخفض طاقة أورباخ.
- إدخال عناصر مانحة إضافية من المجموعة الثالثة مثل الألمنيوم (Al) أو الإنديوم (In) لتشكيل أغشية مطعمة مشتركاً(ZnO: Ag-Al) ، مما يسهم في رفع الموصلية الكهربائية وحركة حاملات الشحنة مع الحفاظ على جودة الشفافية البصرية في المجال المرئي.
- دراسة وتحضير خلاية تراكبية أو غشائية تجمع بين أكسيد الزنك المطور (شبه موصل من النوع n) مع أكاسيد أخرى مميزة بناقليتها من النوع p (مثل أكسيد النحاس CuO أو أكسيد النيكل NiO)، والتحقق من الخصائص الكهروضوئية التي تطرأ عند الحافة الفاصلة بينهما.

الملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير تطعيم أكسيد الزنك (ZnO) بعنصر الفضة (Ag) على خصائصه البنيوية والبصرية، وذلك من خلال تحضير أغشية رقيقة باستعمال تقنية الرش الحراري. وقد تم تحليل البنية البلورية للأغشية باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية(XRD) ، بهدف تحديد التركيب البلوري، وحساب حجم البلورات اعتمادًا على معادلة شيرر، بالإضافة إلى تتبع التغيرات الناتجة عن زيادة تركيز الفضة. كما تمت دراسة الخواص البصرية للأغشية بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–Vis) لتقييم تأثير التطعيم على النفاذية الضوئية والفاصل الطاقي وطاقة أورباخ. أظهرت النتائج أن سمك أغشية ZnO يزداد مع ارتفاع نسبة التطعيم بالفضة، ويُعزى ذلك إلى زيادة عدد الأيونات أو الجسيمات الواصلة إلى سطح الركيزة أثناء عملية النمو، مما يؤدي إلى ترسيب كمية أكبر من المادة خلال نفس زمن الترسيب. كما لوحظت تغيرات طفيفة في قيم المسافات البينية (d-spacing) ومواقع قمم الحيود، وهو ما يشير إلى حدوث تشوهات محدودة في الشبكة البلورية نتيجة إحلال أيونات الفضة محل أيونات الزنك. بينت نتائج حيود الأشعة السينية أن جميع الأغشية، سواء النقية أو المشوبة بالفضة، تحتفظ بالبنية السداسية من نوع وورتزيت، مع ظهور قمم الحيود المميزة للمستويات (100) و(002) و(101)، مما يدل على جودة التبلور. كما أدى إدخال الفضة إلى تغير الاتجاه المفضل للنمو من المستوى (002) إلى المستوى (100). وأظهرت حسابات حجم البلورات انخفاضًا تدريجيًا مع زيادة نسبة التطعيم حتى 1.5%، ثم ارتفاعًا عند نسبة 2%. في المقابل، لوحظ انخفاض كل من كثافة الانخلاعات والمطاوعة الماكروية مع زيادة تركيز الفضة، مما يشير إلى تحسن نسبي في جودة البنية البلورية. أما فيما يتعلق بالخواص البصرية، فقد بينت النتائج أن زيادة نسبة التطعيم بالفضة تؤدي إلى انخفاض النفاذية الضوئية، كما ينخفض الفاصل الطاقي من 3.30ev إلى 3.24eV. وفي المقابل، ترتفع طاقة أورباخ من 0.159eV إلى 0.458eV ، مما يعكس زيادة مستويات العيوب والاضطرابات البنيوية داخل الأغشية.

الكلمات المفتاحية :أكسيد الزنك(ZnO)، الأغشية الرقيقة، التطعيم بالفضة، الرش الحراري، حيود الأشعة السينية (XRD)، الخواص البصرية.

Abstract

This work aims to investigate the effect of silver (Ag) doping on the structural and optical properties of zinc oxide (ZnO) thin films prepared by the spray pyrolysis technique. The crystalline structure of the films was analyzed using X-ray diffraction (XRD) in order to identify the crystal structure, estimate the crystallite size using the Scherrer equation, and monitor the structural changes induced by increasing Ag concentration. In addition, the optical properties of the films were studied using UV–Vis spectroscopy to evaluate the influence of Ag doping on optical transmittance, optical band gap, and Urbach energy. The results revealed that the thickness of the ZnO films increases with increasing Ag doping concentration. This behavior can be attributed to the higher number of ions or particles reaching the substrate surface during the growth process, resulting in a greater amount of deposited material within the same deposition time. Slight variations in the interplanar spacing (d-spacing) and diffraction peak positions were also observed, indicating minor lattice distortions caused by the substitution of Zn ions with Ag ions. The XRD analysis showed that both undoped and Ag-doped ZnO thin films retain the hexagonal wurtzite structure, with the characteristic diffraction peaks corresponding to the (100), (002), and (101) planes, confirming good crystallinity. Furthermore, the preferred growth orientation changed from the (002) plane to the (100) plane upon Ag incorporation. The crystallite size was found to decrease progressively with increasing Ag concentration up to 1.5%, followed by an increase at 2% doping. In contrast, both dislocation density and microstrain decreased with increasing Ag content, indicating a relative improvement in the crystalline quality of the films. Regarding the optical properties, the results showed that increasing the Ag doping concentration leads to a reduction in optical transmittance and a decrease in the optical band gap from 3.30 eV to 3.24 eV. Conversely, the Urbach energy increased from 0.159 eV to 0.458 eV, suggesting an increase in the density of defects and structural disorder within the films.

Keywords: Zinc oxide (ZnO), thin films, silver doping, spray pyrolysis, X-ray diffraction (XRD), optical properties.