



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

رقم الترتيب:.....
رقم التسلسل:.....

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان: علوم المادة

تخصص: فيزياء الإشعاعات

من أعداد الطالبة: غالب يمينة

الموضوع

دراسة الخصائص التركيبية و البصرية للأغشية أكسيد الزنك ZnO
المطعمة بالحديد Fe

نوقشت يوم: 2025/05/28

امام لجنة المناقشة المكونة من:

مفتاح نسيمة	استاذ تعليم عالي	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	رئيسا
قحطار عبد الوهاب	استاذ محاضر - أ-	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	مناقشا
تواتي طليبة مريم	استاذ محاضر - ب-	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	مؤطرا

الموسم الجامعي : 2025/2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الإهداء

إلى روح أمي الطاهرة، أسأل الله أن يجعل قبرك روضة من رياض الجنة، وأن يجمعني بك
في دار الخلود.

إلى سندي ودعمي في كل مراحل

حياتي...أبي الغالي

إلى رفاق حياتي والمحبة

والعطاء... إخوتي وأخواتي

إلى مدير مدرسة سعد بن أبي وقاص، على دعمه المتواصل وتشجيعه الدائم لمواصلة
دراستي،

فله جزيل الشكر والتقدير..... ملوح محمد

إلى زميلتي أستاذة علوم الطبيعة والحياة، على تعاونها وتفهمها لظروفي وتحملها أعباء

غيابي بكل صبر ومسؤولية....ك.مباركة

وإلى تلاميذي الأعزاء، على صبرهم وتقديرهم وتحملهم مشقة غيابي خلال فترة الدراسة.

عالب يمينة

شكر و تقدير

وَقَالُوا الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي هَدَانَا لِهَذَا وَمَا كُنَّا لِنَهْتَدِيَ لَوْلَا أَنْ هَدَانَا اللَّهُ

بداية، الحمد لله سبحانه وتعالى على توفيقه لي في إعداد هذه المذكرة.

كما أتقدم ببالغ الشكر والتقدير للأستاذ المشرف تواتي طليبة مريم على ما بذلته من

جهد وعطاء في سبيل إنجاز هذا البحث.

كما أتقدم بالشكر الجزيل لأعضاء لجنة المناقشة لقبولهم مناقشة هذه المذكرة، بداية

برئيس اللجنة الأستاذ مفتاح نسيمة، والمناقشة الأستاذ قحطار عبد الوهاب.

وفي نهاية هذا العمل، لا يسعني إلا أن أتقدم بالشكر إلى كل من علمني حرفاً.

عالب يمينة

فهرس المحتويات

I.....	الإهداء
II.....	شكر و تقدير
III.....	فهرس المحتويات
VI.....	فهرس الأشكال
VIII.....	فهرس الجداول
IX.....	فهرس الرموز
XI.....	فهرس الإختصارات
2.....	مقدمة عامة
3.....	مراجع المقدمة
الفصل الأول الأكاسيد الموصلة الشفافة	
5.....	1.1.I. مقدمة :
5.....	1.2.I. الأكاسيد الموصلة الشفافة:
6.....	1.3.I. شرح بنية الأكاسيد الموصلة الشفافة :
6.....	1.3.I.1. الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة:
6.....	1.3.I.1.1. الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية :
7.....	1.3.I.2. الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة المطعمة :
9.....	1.4.I. الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد الموصلة الشفافة :
9.....	1.4.I.1. الخصائص الكهربائية :
9.....	1.4.I.1.1. عرض الشريط الممنوع :
9.....	1.4.I.2. الناقلية الكهربائية σ و المقاومة ρ :
10.....	1.4.I.3. المقاومة السطحية R_s :
10.....	1.4.I.4. الحركة الكهربائية μ :
11.....	1.4.I.2. الخصائص الضوئية :
11.....	1.4.I.2.1. النفاذية T:
11.....	1.4.I.2.2. الإنعكاسية R:
12.....	1.4.I.2.3. الامتصاصية A:
12.....	1.4.I.2.4. معامل الامتصاصية α :
12.....	1.4.I.2.5. معامل الخمود :
14.....	5.I. تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة :
15.....	6.I. خصائص أكسيد الزنك:

15	I. 1.6 بنية أكسيد الزنك:.....
16	I. 2.6 الخصائص الفيزيائية و الكيميائية:.....
17	I. 3.6 الخصائص الضوئية لـ ZnO:.....
17	I. 4.6 الخصائص الكهربائية لـ ZnO:.....
18	I. 5.6 حافة الامتصاص فجوة الطاقة لأكسيد الزنك:.....
19	I. 6.6 تطبيقات أكسيد الزنك:.....
20	I. 7. الخصائص الفيزيائية للحديد (Fe):.....
20	I. 8. الخلاصة :
21	المراجع:

الفصل الثاني تقنيات الترسيب و طرق التحليل

26	II. 1. مقدمة :
26	II. 2. الطبقات الرقيقة (الأغشية الرقيقة) :
26	II. 3. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة :
27	II. 4. مراحل تشكل الطبقات الرقيقة :
28	II. 5. طرق ترسيب الطبقات الرقيقة :
29	II. 1.5. الطرق الكيميائية :
29	II. 1.1.5. تقنية المحلول الهلامي (Sol-gel) :
30	II. 2.1.5. الرش بالانحلال الحراري :
32	II. 2.5. الطرق الفيزيائية :
32	II. 2.5.1. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):.....
34	II. 6. التقنيات المستعملة :
34	II. 6.1. طرق تحديد الخصائص البنيوية :
34	II. 6.1.1. انعراج الأشعة السينية.....
34	II. 2.1.6. مبدأ انعراج الأشعة السينية DRX :
34	II. 3.1.6. جهاز انعراج الأشعة السينية.....
35	II. 4.1.6. المعلومات البنيوية :
36	II. 2.6. طرق تحديد الخصائص البصرية :
36	II. 2.6. 1. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Visible) :
38	II. 2.2.6. تحديد معامل الإمتصاص :
38	II. 3.2.6. تحديد عرض الفاصل الطاقى :
39	II. 4.2.6. تحديد طاقة أورياخ :
40	II. 7. الخلاصة :

39.....	
	الفصل الثالث تحضير الطبقات الرقيقة و تحديد خصائصها
45	1.III المقدمة:
45	2.III منظومة الرش الكيميائي الحراري:
46	3.III تحضير القواعد الزجاجية :
46	4.III الشروط التجريبية لتحضير أغشية ZnO:
47	5.III تحضير المحلول لعينات أكسيد الزنك النقية والمطعمة :
48	6. III . ترسيب الأغشية الرقيقة :
48	7. III . تحليل النتائج ومناقشتها:
48	1.7. III الخصائص البصرية:
49	1.1.7.III طيف النفاذية الضوئية:
49	2. 1.7.III فجوة الطاقة البصرية E_g :
50	3. 1.7.III طاقة ذبول أورباخ
52	2. 7.III الخصائص البنيوية:
52	1.2.7.III حيود الأشعة السينية :
52	1.1.2.7.III المعلومات البنيوية:
54	8.III الخلاصة :
55	المراجع :
58	الخاتمة العامة.....
59	الملخص

فهرس الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	ترتيب الشكل
الفصل الأول		
6	مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق لكل من (a) ناقل (b) نصف ناقل (c) عازل	الشكل (1.I)
8	تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و المطعمة (b)	الشكل (2.I)
11	رسم تخطيطي يبين طيف المواد ل (TCO) (النفاذية، الامتصاص، الانعكاس)	الشكل (3.I)
13	طيف النفاذية و الانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف	الشكل (4.I)
19	أنواع الانتقالات الإلكترونية: (a) مباشر مسموح، (b) مباشر ممنوع، (c) غير مباشر مسموح، (d) غير مباشر ممنوع	الشكل (5.I)
الفصل الثاني		
27	مخطط تركيبى يبين خطوات تحضير الأغشية الرقيقة	الشكل (1.II)
28	رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الطبقات	الشكل (2.II)
28	طرق ترسيب الأغشية الرقيقة	الشكل (3. II)
29	مخطط لطريقة الترسيب بواسطة الغمس و الطرد المركزي	الشكل (4- II)
30	ترسيب الأغشية بطريقة الرش الكيميائي الحراري	الشكل (5. II)
31	رسم يوضح ترسيب الاغشية بطريقة التبخير	الشكل (6. II)
32	رسم يوضح عملية الاقتلاع بالليزر	الشكل (7. II)
32	رسم يوضح عملية الرش المهبطي	الشكل (8. II)
34	حيود الأشعة السينية من مجموعة من المستويات الذرية	الشكل (9. II)
34	مخطط يظهر انعراج الأشعة السينية	الشكل (10 . II)

- 35 : تحديد قيمة β انطلاقا من انعراج الأشعة السينية الشكل (11. II)
- 36 رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطبقي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية الشكل (12. II)
- 36 طيف النفاذية ل ZnO الغير مطعم بدلالة الطول الموجي الشكل (13. II)
- 37 منحني تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة تغير طاقة الفوتونات hv الشكل (14. II)
- الفصل الثالث**
- 44 رسم تخطيطي لمنظومة الرش الكيميائي الحراري الشكل (1. III)
- 45 الركائز الزجاجية المستعملة في عملنا الشكل (2. III)
- 46 صورة للمواد اسيتات الزنك و كلوريد الحديد الشكل (3. III)
- 48 أطياف النفاذية لأغشية ZnO النقية والمطعمة بالحديد Fe الشكل (4. III)
- 49 منحني تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة hv لطبقات أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالحديد Fe الشكل (5. III)
- 50 منحني تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة hv لطبقات أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالحديد Fe الشكل (6. III)
- 51 مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية ZnO المطعم بالحديد وغير المطعم الشكل (7. III)
- 52 تغيرات حجم الحبيبات (D) مع مختلف تراكيز التطعيم بالحديد 0-5 (Wt%) الشكل (8. III)

فهرس الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	ترتيب الجدول
الفصل الأول		
6	الأكاسيد البسيطة و المركبة	الجدول (1.I)
8	تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة	الجدول (2.I)
9	قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد	الجدول (3.I)
16	أنواع البنى البلورية لأكسيد الزنك	الجدول (4.I)
16	بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد الزنك	الجدول (5.I)
17	بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك	الجدول (6.I)
20	بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للحديد	الجدول (7.I)
الفصل الثالث		
47	كميات كلوريد الحديد المحضرة حسب نسب التطعيم.	الجدول (1.III)
50	قيم نتائج الخصائص الضوئية المتحصل عليها لأغشية ZnO المطعمة بالحديد وغير المطعمة .	الجدول (2.III)
53	قيم النتائج المتحصل عليها من حيود الأشعة السينية لأغشية ZnO المطعمة بالحديد والغير المطعمة.	الجدول (3.III)

فهرس الرموز

Latin caractères

❖ الحروف اللاتينية

المصطلح بالإنجليزية	الوحدة	المصطلح	الحرف
Electrostatic charge of electron	(C)	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون	Q
Sheet resistance	(Ω)	المقاومة السطحية	Rs
Voltage difference	(V)	فرق الكمون	U
Current intensity	(A)	شدة التيار	I
Velocity	(m/s)	سرعة الإلكترون	V _f
Effective mass	(kg)	الكتلة الفعالة	M ^o
Plank's constant	(J.s)	ثابت بلانك	H
Refractive index	-	معامل الانكسار	N
Extinction Coefficient	-	معامل الإخماد	K
Absorbance	(%)	الإمتصاص	A
Reflectance	(%)	الانعكاسية	R
Transmittance	(%)	النفاذية	T
Thickness	(nm)	السماك	D
Velocity of light	(m/s)	سرعة الضوء	C
Mass	(g)	الكتلة	M
Band –gap of energy	(eV)	الفاصل الطاقى	E _g
Band –gap of the undoped	(eV)	الفاصل الطاقى للمادة الأساسية	E _{go}

The amount of displacement in the power separator	(eV)	مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقى	ΔE_g
Crystallite size	(nm)	الحجم الحبيبي	D
Concentration of free electrons	(cm ⁻³)	كثافة حاملات الشحنة	n _e
Average free path	(m)	متوسط مسار الحر	L
Molar concentration	(mol/L)	التركيز المولى	C
Molar mass	(g/mol)	الكتلة المولية	M
Volume	(L)	الحجم	V

Greek symbols

❖ فهرس الرموز اليونانية

المصطلح بالإنجليزية	الوحدة	المصطلح	الحرف
Mobility	(cm.v ⁻¹ .s ⁻¹)	الحركية	μ
Resistivity	(Ω.cm)	المقاومية	ρ
Wavelength	(nm)	الطول الموجى	λ
Conductivity	(cm ⁻¹)	الناقلية	σ
Wavelength of plasma	(nm)	طول الموجى لبلازما	λ
Carrier life time between two collisions	(s)	زمن الاسترخاء بين تصادمين	τ
Wavelength of band gap energy	(nm)	طول الموجى للفاصل الطاقى	gapλ
Frequency	(s ⁻¹)	تردد الموجات الضوئية	ν
Absorption coefficient	(cm ⁻¹)	معامل الإمتصاصية	A

فهرس الإختصارات

Abbreviations

❖ الإختصارات

المصطلح بالإنجليزية	المصطلح بالعربية	الرمز
Transparent Conductive Oxides	الأكاسيد الناقلة الشفافة	TCO
Valence Band	عصابة التكافؤ	VB
Conduction Band	عصابة النقل	CB
Ultraviolet	فوق البنفسجية	UV
Visible	المرئية	Vis
Joint Committee on Powder Diffraction Standards	اللجنة المشتركة لمعايير حيود المساحيق	JCPDS

المقدمة العامة

مقدمة عامة

تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة، من انجع الطرق المستخدمة لمعرفة و تحديد العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول على هذه الخواص بشكلها الطبيعي [1]. وتستخدم هذه الأغشية في صناعات متعددة مثل الإلكترونيات الدقيقة، أجهزة الاستشعار، الطلاءات الواقية، والخلايا الشمسية، نظرًا لقدرتها على تحسين التوصيل الكهربائي، النفاذية، والمقاومة للتآكل [2]، [3].

من بين ما توصلت له تقنيات الأغشية الرقيقة ظهور ما يعرف الأكاسيد الموصلية الشفافة "TCOs" و هي من أشباه الموصلات ذات فجوة واسعة النطاق لها خاصية مزدوجة كونها موصلات كهربائية جيدة وشفافة في المنطقة المرئية مما أدى إلى زيادة اهتمام الباحثين بهذه الأكاسيد ، حيث استغلت واستعملت هذه المواد في العديد من المجالات التطبيقية الإلكترونية.....

لترسيب الطبقات الرقيقة تستخدم عدة طرق وتقنيات ، ونتيجة لتطورات العلمية و التكنولوجية فقد تطورت هذه الطرق وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة وتجانسها. تعتمد خصائص الأغشية الرقيقة بشكل كبير على تقنيات التحضير والظروف التجريبية ، ومن بين انجع وانسب الطرق المستخدمة في إنتاج الأغشية هي طريقة الرش الكيميائي والتي سيتم التطرق إليها في هاته المذكرة .

يُعد أكسيد الزنك (ZnO) من أشباه الموصلات واسعة الفجوة ($\sim 3.3 \text{ eV}$)، و هذا ما يجعله مناسبًا لتطبيقات الإلكترونيات والضوئيات، خصوصًا ضمن نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية [4]. بفضل شفافيته وتوصيله الجيد، كما يُستخدم ZnO كأكسيد موصل شفاف (TCO) في الخلايا الشمسية والمستشعرات والشاشات. حيث يمكن تحسين خصائصه عن طريق تطعيمه بعناصر مثل الحديد أو الألمنيوم، مما يعزز أداءه الإلكتروني والبصري [4].

يهدف هذا البحث إلى تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بنسب مختلفة من عنصر الحديد (Fe) ، حيث سيتم تقديم دراسة تجريبية تهدف إلى تحليل تأثير تركيز الحديد على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية ZnO المحضرة باستعمال تقنية الرش الكيميائي الحراري. وذلك للإجابة على الاشكالية التالية:

"ما مدى تأثير تطعيم أكسيد الزنك (ZnO) بنسب مختلفة من عنصر الحديد (Fe) ، باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري، على خصائصه التركيبية والبصرية؟"

و يتكون هذا البحث من ثلاث فصول :

الفصل الاول: في هذا الفصل، سنتناول عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)، مع التركيز على خصائصها العامة وأهميتها في التطبيقات التكنولوجية. بعد ذلك، سنتطرق بشكل خاص إلى أكسيد الزنك (ZnO) باعتباره أحد أبرز هذه الأكاسيد، حيث نستعرض خصائصه الكهربائية والبصرية، إلى جانب أبرز استخداماته العملية. كما سنتناول معدن الحديد (Fe) باعتباره عنصر التطعيم المعتمد في هذا البحث.

الفصل الثاني: سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الأغشية الرقيقة. و مبدأ ترسيبها وآليات نموها، مع التركيز على أبرز تقنيات التحضير المعتمدة، سواء الفيزيائية منها أو الكيميائية. إضافة إلى ذلك، سيتم التطرق إلى بعض من تقنيات التحليل والتوصيف المعتمدة لدراسة الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية المحضرة.

الفصل الثالث: يتناول هذا الفصل العمل التجريبي المتعلق بموضوع الدراسة، حيث سيتم استعراض طريقة الترسيب المعتمدة لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي والمطعم بنسب مختلفة من الحديد. بعد ذلك، سيتم عرض العينات المحضرة على تقنيات المعاينة المناسبة، ثم تلخيص أهم النتائج التي تم الحصول عليها وتحليلها.

مراجع المقدمة

[1] س. عزازة حسين، غ. جليل عبد السادة، تأثير التشويب بالنحاس على الخواص التركيبية لأغشية فرايت الخارصين، مجلة كربلاء العلمية، المجلد 16، العدد 1، ص 115-118.

[2] K. K. Schuegraf, Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications, 2nd ed. Norwich, NY, USA: William Andrew Publishing, 2002

[3] K. N. Chopra and A. K. Maini, Thin Films and Their Applications in Military and Civil Sectors, DRDO Monographs/Special Publications Series. New Delhi, India: Defence Research & Development Organisation, 2010. ISBN: 978-81-86514-32-0.

[4] J. D. S. Y. Jayathilake and T. A. N. Peiris, "Overview on Transparent Conducting Oxides and State of the Art of Low-cost Doped ZnO Systems," *SF Journal of Material and Chemical Engineering*, vol. 1, no. 1, Jan. 2018. [Online]. Available: ScienceForecast

الفصل الأول

الأكاسيد الموصلة

الشفافة

1.I. مقدمة :

تناول هذا الفصل دراسة موجزة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ، و هي عبارة عن أشباه نواقل مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي إنها أشباه نواقل أكسيدية ، مع تسليط الضوء على خصائصها البنيوية والكهربية والضوئية. تم التركيز بشكل خاص على أكسيد الزنك، حيث شملت الدراسة تحليل خواصه البنيوية والفيزيائية والكهربائية، بالإضافة إلى استعراض بعض تطبيقاته. ثم الانتقال إلى دراسة أهم خصائص عنصر الحديد (Fe).

I. 2. الأكاسيد الموصلة الشفافة:

ظهرت الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) لأول مرة عام 1907، باكتشاف العالم (Karl Baedeker) طبقات رقيقة من أكسيد الكاديوم. ومنذ ذلك الوقت، اكتسبت هذه المواد اهتمامًا كبيرًا نظرًا لأهميتها في مختلف التطبيقات [1]. تصنف المواد الصلبة من حيث توصيلتها الكهربائية إلى ثلاث أنواع [2,3]:

- ✓ الموصلات ، تكون نطاقات الطاقة متداخلة ، مما يسمح للإلكترونات بالحركة بحرية.
 - ✓ العوازل، تكون فجوة الطاقة كبيرة جدا ، مما يمنع انتقال الإلكترونات إلى نطاق التوصيل.
 - ✓ أشباه الموصلات، تكون فجوة الطاقة صغيرة نسبياً ، مما يسمح بإثارة الإلكترونات بسهولة أكبر مقارنة بالعوازل
- تعد الأكاسيد الموصلة الشفافة من أهم أنصاف النواقل، حيث تتكون من اتحاد معدن مع الأكسجين، و تنقسم إلى نوعين رئيسيين: بسيطة و مركبة، و يرمز لها بالصيغة الكيميائية: (M_xO_y) [4].

حيث:

M: الرمز الكيميائي للمعدن.

O: الرمز الكيميائي للأكسجين.

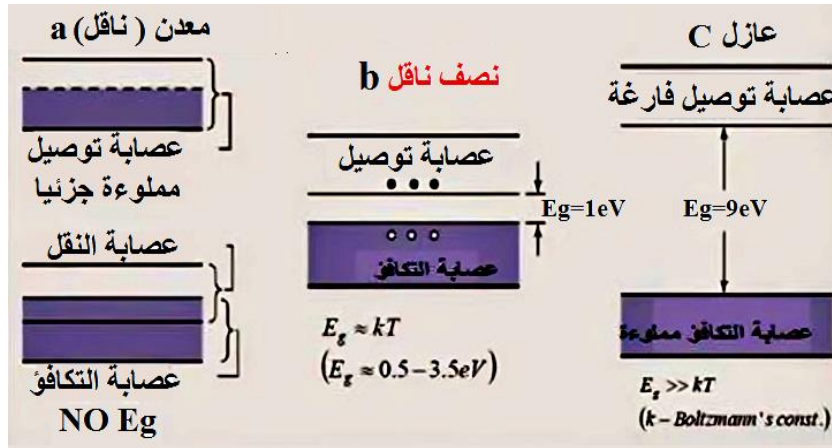
يمثل الجدول (1.I) بعض الأكاسيد البسيطة و الأكاسيد المركبة:

الجدول (1.I): الأكاسيد البسيطة و المركبة [5].

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

3.I. شرح بنية الأكاسيد الموصلة الشفافة :

الأكاسيد الموصلة الشفافة هي مركبات ثنائية أو ثلاثية تضم عنصرًا معدنيًا واحدًا أو اثنين. تُصنّف أيضًا ضمن أشباه الموصلات المنحطة، حيث يقع مستوى فيرمي في عصابة التكافؤ، وتتميز بفجوة طاقة تساوي أو تقوفاً 3eV. تتميز هذه الأكاسيد بناقلية عالية ضمن حدود $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ، إضافةً إلى شفافية عالية تصل إلى 80% في المجال المرئي، أي معامل إخماد K يقارب 0.0001 [6]. يوضح الشكل (1.I) حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلقة لكل من ناقل، نصف ناقل و عازل.



الشكل (1. I): مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق لكل من (a) ناقل (b) نصف ناقل (c) عازل [6].

1.3.I الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية و المطعمة:

1.1.3.I الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية :

تعد الأكاسيد الناقلة أنصاف النواقل من نوع n، حيث تترسب هذه الأكاسيد (مثلاً أكسيد القصدير SnO) على شكل طبقات رقيقة محدثة ناقلية كهربائية سببها الأساسي عدم التكافؤ في بنية المادة (البنية الستوكيومترية)، حيث تظهر شواغر

الأكسجين أثناء عملية الترسيب، الشيء الذي ينتج عنه مستويات تقع مباشرة تحت شريط التوصيل، تأين هذا المستوي يؤدي إلى تحرير إلكترونات إلى نطاق التوصيل وبالتالي زيادة الناقلية [7].

I. 2.1.3. الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة المطعمة :

لتحسين خصائص أشباه النواقل والتحكم في تركيز حاملات الشحنة، يتم إدخال شوائب تُعرف بالمطعمات إلى بنيتها البلورية، مما يؤدي إلى تكوين أشباه نواقل مطعمة. يُصنّف هذا النوع إلى قسمين رئيسيين [9]:

• التطعيم من نوع n

ويتم هذا النوع من التطعيم عن طريق استبدال ذرات المعدن أو الأكسجين بذرات المرغوب فيها، ويعتمد هذا النوع من التطعيم على حجم ذرات المطعمة ومدى ذوبانها في شبكة الأكسيد الناقل الشفاف، فعلى سبيل المثال من بين المعادن الملائمة لتطعيم أكسيد الزنك: النحاس (Cu)، الحديد (Fe)، الكوبالت (Co) ..، أما في ما يتعلق بأكسيد الزنك فهو يطعم في الغالب بالألمنيوم (Al)، الجاليوم (Ga).... ومن ضمن الأكاسيد الأخرى مثلا أكسيد القصدير فيمكن تطعيمه ببعض العناصر مثل الفلور (F)، الأنتيمون (Sb)، النيوبيوم (Nb) [10].

• التطعيم من نوع p

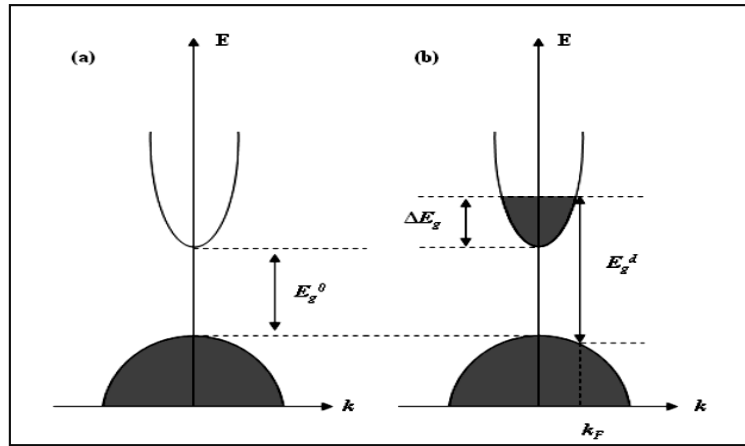
تتواجد الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الطبيعية على شكل نصف ناقل من نوع n في حين لا يزال التطعيم هذه الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع P قيد الدراسة والبحث حيث تم في سنوات الأخيرة إجراء دراسات على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة من نوع P، ويعد أكسيد الزنك المطعم من أكثر الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة لهذا النوع من التطعيم. ويجري التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالازوت (N) و يمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج الألمنيوم - نيتروجين [10].

الجدول (I. 2) يمثل تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة:

الجدول (2.I) : تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة [11]

Types of TCO		
Intrinsic TCO	doping TCO	
	n-type	p-type
CdO- SnO ₂ – ZNO – In ₂ O ₃ – Ga ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃ – MgIn ₂ O ₄ - CdGa ₂ O ₄ – Cd ₂ SnO ₄ - CdSnO ₂ – Zn ₂ SnO ₄ - ZnSnO ₃ – Zn ₂ In ₂ O ₅ - ZnGnO ₄ - InSn ₃ O ₁₂ - GaInO ₃	ZnO B-Al-In-Ga-Si-Sn-F-Cl In ₂ O ₃ Sn-Ti-Zr-F-Cl SnO ₂ Sb-As-P-F-Cl CdSb ₂ O _{6y}	CuMO ₂ (M-Al-Ga – Sr- and Ln –lanthanides) in which Cu acte as dopant Or M ₂ O ₃ Cu- InO ₃ A g ZnO (Ga and N) (codoped)

تعلق الحالات المشغولة الأكثر تزودا بالطاقة بتركيز الحوامل n_v . يمكن أن تكون بنية عصابة الأكاسيد الشفافة الناقلة TCO مقربة لبنية عصابة القطع المكافئ كما هو موضح في الشكل (2.1) أين تمثل الأجزاء الرمادية الحالات المشغولة. حينما يكون الحد الأقصى BV و الحد الأدنى BC عند نفس القيمة ($K=0$) فشبه الناقل موصوف بشبه ناقل بفجوة مباشرة. ومن اجل قيم مختلفة فشبه الناقل له فجوة غير مباشر [12]. يوضح الشكل (2.I) حزمتي التكافؤ و النقل في الحالة النقية (a) و المطعمة (b).



الشكل (2.I) : تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و المطعمة (b) [13].

I.4. الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكاسيد الموصلة الشفافة :

I.4.1. الخصائص الكهربائية :

بدأ الاهتمام بالخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة في عام 1970 ، حيث تصنف حسب خواصها الكهربائية على أنها انصاف نواقل بفاصل طاقي كبير نسبيا [14].

I.1.4.1. عرض الشريط الممنوع :

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بشريط ممنوع عريض (فجوة طاقة) تتغير من 3eV إلى 5eV يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها: نوع مركبات المحلول والشروط التجريبية و كذلك طريقة الترسيب [14]. الجدول (3.I) يعرض علاض الشريط الممنوع لبعض الأكاسيد الموصلة الشفافة.

الجدول (3 - I) : قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد [15].

الفاصل الطاقي Eg(eV)	الأكاسيد الموصلة الشفافة
(4.2-3.6)	SnO ₂
(3.3-3.2)	ZnO
4.2	ITO
أكبر من 3	ZTO
(3.2-3)	TiO ₂

I.1.4.2. الناقلية الكهربائية σ و المقاومة ρ :

تصف فيزياء أشباه النواقل ذات الفاصل الطاقوي الكبير نوعا ما الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة. وتُعتبر

الناقلية σ من أهم هذه الخصائص ، حيث تقاس بوحدتها $(\Omega.m)^{-1}$ و يعبر عنها بالعلاقة التالية [16]:

$$\sigma = nq\mu \quad (1.I)$$

حيث:

q: الشحنة العنصرية (C)

n: كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})

μ : حركية الشحنات (cm/v.s)

وتعرف المقاومة ρ بمقلوب الناقلية σ ، حيث تقاس بوحدته ($\Omega \cdot m$) و يعبر عنها بالعلاقة [17]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.I)$$

I. 1.4. 3. المقاومة السطحية R_s :

تُحضَّر الأكاسيد الناقلة الشفافة عادةً على شكل شرائح رقيقة، وتُعد المقاومة السطحية R_s خاصية كهربائية مهمة للغاية. تُعرَّف هذه المقاومة على أنها النسبة بين المقاومة ρ و سمك الطبقة الرقيقة d ، وتقاس بوحدته الأوم Ω ، حيث يُعبر عنها بالعلاقة [18]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (3.I)$$

حيث:

ρ : المقاومة.

d : سمك الطبقة الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة.

I. 1.4. 4 الحركية الكهربائية μ :

تعبّر الناقلية الكهربائية للـ TCOs عن مدى حركية الإلكترونات، ويمكن تحديدها باستخدام العلاقة التالية [19]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V} \quad (4.I)$$

حيث:

q : الشحنة العنصرية للإلكترون.

τ : زمن الاسترخاء بين التصادمين.

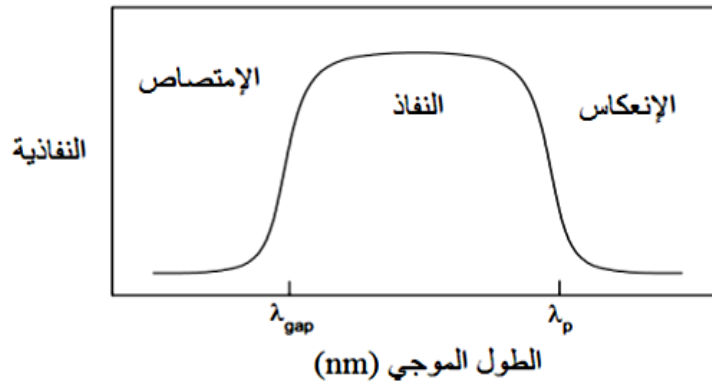
m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

V_f : سرعة الإلكترون الحر (سرعة فرمي).

l : المسار المتوسط الحر بين التصادمين.

2.4.I. الخصائص الضوئية :

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص مميزة، أبرزها قدرتها على تكوين نافذة تغطي كل المجال الضوئي المرئي. وتُعرف الانتقالات الضوئية من خلال العلاقة بين شدة الضوء الوارد وشدة الضوء النافذ عبر المادة، والتي تتراوح في المتوسط ضمن المجال (λ = 400–700 nm) بالإضافة إلى ذلك، يسمح طيف الامتصاص باستخلاص كل من طيفي النفاذية والانعكاس [20].



الشكل (I. 3): رسم تخطيطي يبين طيف المواد لـ (TC) (النفاذية، الامتصاص، الانعكاس) [20].

1.2.4.I النفاذية T:

تُعرف النفاذية البصرية على أنها النسبة بين شدة الضوء النافذ I_T عبر المادة وشدة الضوء الوارد I_0 على المادة المدروسة تعطى بالعلاقة [20]:

$$T\% = I_T / I_0 \cdot 100 \quad (5. I)$$

تتأثر النفاذية بشكل كبير بالبنية البلورية والتركيب الكيميائي للمادة، بالإضافة إلى درجة الحرارة، والعيوب السطحية، وسمك الأغشية [21].

2.2.4.I الانعكاسية R:

تُعرف الانعكاسية بأنها نسبة شدة الضوء المنعكس عند سطح المادة I_R وشدة الضوء الوارد على المادة I_0 ، وتُعطى بالعلاقة [21]:

$$R\% = I_R / I_0 \cdot 100 \quad (6. I)$$

3.2.4.I الامتصاصية A:

تُعرف الامتصاصية بأنها النسبة بين شدة الضوء الممتص من طرف المادة I_A و شدة الضوء الوارد على المادة I_0 و تعطى

العلاقة [21]:

$$A\% = I_A/I_0 \cdot 100 \quad (7. I)$$

و بما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب:

$$I_0 = I_{OT} + I_{OR} + I_{OA} \quad (8. I)$$

4.2.4.I معامل الامتصاصية α :

يمكن حساب معامل الامتصاصية باستخدام علاقة (Beer-Lambert)، التي تعبر عن العلاقة بين النفاذية،

الانعكاسية، والامتصاصية الضوئية، وتكتب على النحو التالي [22]:

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (9.I)$$

حيث:

T: نفاذية أغشية الأكاسيد الموصلة الشفافة.

R: انعكاسية أغشية الأكاسيد الموصلة الشفافة.

α : معامل امتصاص الأغشية.

d: سمك الغشاء.

5.2.4.I معامل الخمود:

يرتبط معامل الامتصاص α بمعامل إخماد المادة، وهو ثابت ضوئي خاص بالأكاسيد الموصلة الشفافة، ويُعبر عنه بالعلاقة

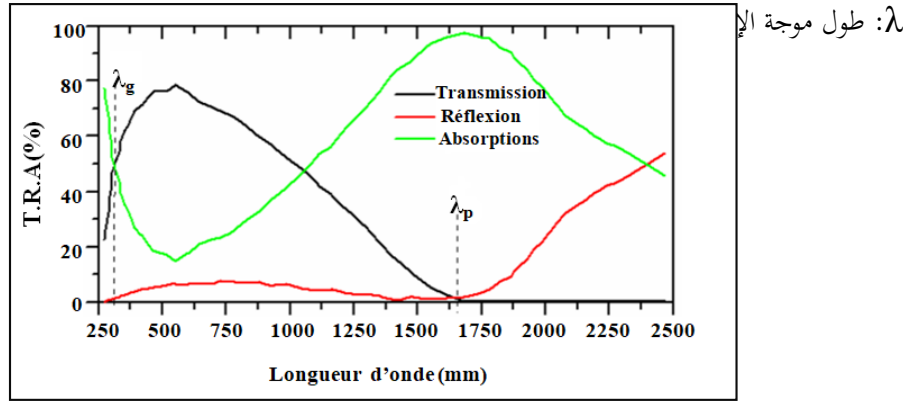
التالية [23]:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (10.I)$$

حيث:

K: معامل الإخماد.

α : معامل الإمتصاص.



الشكل (4.I) : طيف النفاذية و الانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف [19].

يُظهر المنحنى الذي قدمه E. Elangovn ومساعديه أن طيفي الانعكاس والنفاذية لهذا الأكسيد محدودان بطولين موجيين مميزين هما λ_p و λ_g ، حيث عند هذا الاخير ، تصل نفاذية الطبقة الرقيقة للأكسيد المدروس إلى الحد الأدنى. يُطلق على المجال $[\lambda_p, \lambda_g]$, اسم "النفاذية الضوئية" ، نظرًا لكونه النطاق الذي تمر من خلاله الأمواج الضوئية عبر الشريحة [1].

في المجال $\lambda < \lambda_g$ ، والذي يمثل نطاق الأشعة فوق البنفسجية، تكون طاقة الفوتونات مساوية أو تفوق فجوة الطاقة الخاصة بالأكسيد. ونتيجة لذلك، تمتص الإلكترونات الموجودة في عصابة التكافؤ هذه الطاقة، مما يؤدي إلى انتقالها نحو عصابة النقل. تتراوح فجوة الطاقة (الشريط الممنوع) للأكاسيد الموصلية الشفافة بين 3.6 و 4.3 eV ، وهو ما يتوافق مع الأطوال الموجية للفوتونات الممتدة بين 300 و 400 نانومتر ضمن نطاق الأشعة فوق البنفسجية (UV) . تستغل الطاقة الناتجة عن هذه الفوتونات لتحفيز انتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ [1].

في المجال $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$ ، الذي يشمل الأطوال الموجية المرئية بالإضافة إلى الأطوال الموجية تحت الحمراء القريبة من مجال الرؤية، يعمل الأكسيد الناقل الشفاف دور طبقة مضادة للانعكاس ويُظهر موصلية كهربائية كذلك [1].

في المجال $\lambda \geq \lambda_p$ ، الأكسيد الناقل الشفاف يعد منفذًا للضوء، مع امتلاكه خاصية امتصاص قوية في الوقت نفسه ، ما يؤدي إلى انخفاض في النفاذية. ويمكن تفسير هذا الانخفاض بالاستعانة بنموذج درود الذي يصف النظرية الكلاسيكية

للإلكترونات الحرة ؛ و التي تعتبر الإلكترونات الحرة بوصفها بلازما إلكترونية مهتزة بالتوتر ω_p المرتبط بالطول الموجي λ_p ، وفقاً للمعادلة [1]:

$$\lambda_p = \lambda_o \sqrt{\frac{\epsilon}{1-\epsilon}} \quad (11.I)$$

حيث:

λ_p : الطول الموجي الذي تكون من اجله قيمة الانعكاس دنيا.

ϵ : السماحية الكهربائية.

الزيادة في قيمة الامتصاص عند الطول الموجي λ_p في الطبقة الرقيقة للأكاسيد الناقلة يسمح بإنتاج الكترونات حرة بالإضافة إلى تردد للبلازما ω_p الذي يعتبر مقدار فيزيائي يتعلق بكثافة الالكترونات الحرة N_e ، وكذلك سماحية المادة ϵ_1 ، بالإضافة إلى سماحية الفراغ ϵ_0 و الكتلة الفعالة للالكترون m^* يعطي بالعلاقة [24]:

$$\omega_p = \frac{1}{2\pi} \frac{N_e q^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*} \quad (12.I)$$

حيث:

N_e : تركيز الالكترونات الحرة.

ϵ_1 : السماحية الكهربائية الخاصة بالمادة.

ϵ_0 : السماحية الكهربائية الخاصة بالفراغ.

m^* : الكتلة الفعالة للالكترون.

العلاقة بين الطول الموجي و تواتر البلازما ω_p تكون بالعلاقة [18]:

$$\lambda_p = \frac{2\pi.c}{\omega_p} \quad (13.I)$$

5.I تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة :

تُستخدم المواد الناقلة الشفافة (TCOs) حاليًا في العديد من التطبيقات التي تستفيد من تداخل خصائصها الكهربائية والبصرية الفريدة. فمن بين التطبيقات الخاصة لهذه المواد نجد استخدامها في مجالات السيارات، الأجهزة المنزلية، و المباني، فضلاً

عن تطبيقات الحماية الكهرومغناطيسية و الطلاءات المضادة للكهرباء الساكنة. بالإضافة إلى ذلك، هناك العديد من التطبيقات الأخرى في مجال الأجهزة النشطة وتشمل [19]:

- تستعمل في صناعة شاشات العرض المسطحة (LCD) الخاصة بالتلفاز وغيره.
- النوافذ العاكسة للحرارة.
- الخلايا الشمسية.
- الصمامات الباعثة للضوء.
- جهاز استشعار الغاز.
- المرايا و الخلايا الكهروضوئية الكهربائية.
- شاشات التحكم باللمس.
- نوافذ مضادة للتجمد.

I.6. خصائص أكسيد الزنك:

أكسيد الزنك (ZnO) مركب غير عضوي يظهر كمسحوق أبيض ويتغير لونه إلى الأصفر عند التسخين، وينصهر عند درجات حرارة عالية. يتميز بخصائص كهربائية وحرارية تجعله شبه موصل من النوع n ، وله فجوة طاقة واسعة ، يستخدم في تطبيقات نظراً لخصائصه الفريدة مثل الاستقرار الحراري، والنقل الإلكتروني العالي، ومقاومته الكهربائية المتغيرة [25].

I. 1.6 بنية أكسيد الزنك:

يُعدُّ أكسيد الزنك (ZnO) أحد أهم المركبات نصف الموصلة الشفافة (TCO) نظراً لامتلاكه فجوة طاقة واسعة تتراوح بين (2.8-3.4eV) ، بالإضافة إلى طاقة ربط إكسيتونية (إلكترون- فجوة) مرتفعة بحدود (60meV). يتميز أكسيد الزنك بثلاثة أنواع من التراكيب البلورية، وهي [26]:

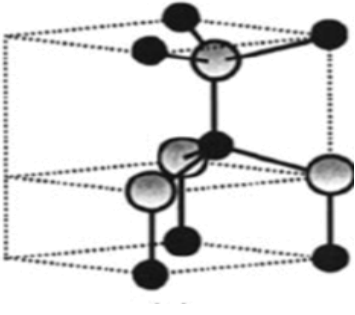
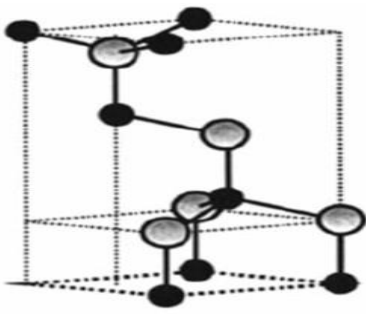
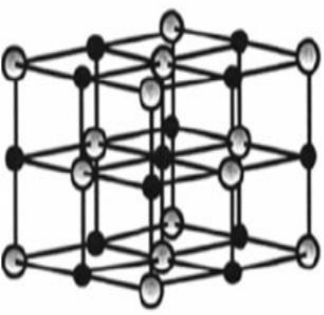
1- سداسي متراس (Wurtzite hexagonal).

2- ملح صخري (Rock Salt)

3- مكعب (Cubic Zinc-Blend)

يُعدُّ النوع الأول الأكثر استقرارًا وانتشارًا في الطبيعة مقارنةً بالأنواع الأخرى، كما هو موضح في الشكل. يتميز هذا النوع بثوابت شبكية ذات القيم ($a=3.249\text{\AA}$) و ($c=5.207\text{\AA}$) [26]، حيث تُظهر النسبة (c/a) قريبة جدًا من القيمة المثالية للخلية السداسية و التي تساوي (1.633\AA) [27]. الجدول (4.I) يوضح أنواع البنى البلورية للأكسيد الزنك.

الجدول (4-I): أنواع البنى البلورية لأكسيد الزنك [28-29].

بنية البلورة سداسي متراص	بنية البلورة مكعب	بنية البلورة مكعب
		
نموذج: α -Zinc blende	نموذج: β -Zinc blende	نموذج: rock-Salt
الفلز المرجعي: wurtzite	الفلز المرجعي: Zinc-blende	الفلز المرجعي: halite
شبكة برافي للبلورة: hp	شبكة برافي للبلورة: cf	شبكة برافي للبلورة: cf

I. 2.6 الخصائص الفيزيائية و الكيميائية:

يعد أكسيد الزنك (ZnO) من الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث يتميز بنفاذية عالية في الطيف المرئي وانعكاسية جيدة في نطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة، إضافةً إلى تمتعه بتوصيلية كهربائية من النوع السالب [30]. الجدول (5.I) يمثل بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد الزنك.

الجدول (5-I): بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد الزنك [30].

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

3.6.I الخصائص الضوئية لـ ZnO:

أكسيد الزنك مادة شفافة ذات قرينة انكسار تبلغ 0.2 في حالته الصلبة، بينما يتراوح معامل انكساره في الطبقات الرقيقة بين 2.2 و 2.3، حيث يختلف كل من معامل الانكسار والامتصاص وفقاً لظروف التجربة. كما يتميز بنفاذية عالية في نطاق الضوء المرئي وانعكاسية جيدة في نطاق الأشعة تحت الحمراء [31].

4.6. I الخصائص الكهربائية لـ ZnO:

يُصنّف أكسيد الزنك (ZnO) من أشباه الموصلات المنتمية إلى المجموعة II-VI ، حيث يتميّز بفجوة طاقة واسعة تزيد عن (3.3 eV) ، وهذا يجعله من أنصاف النواقل ذات الفاصل الطاقي الواسع، يتم انتقال الإلكترونات فيه بشكل مباشر من قمة حزمة التكافؤ إلى قاع حزمة التوصيل.. كما يتميز ZnO بطاقة ارتباط مرتفعة تبلغ حوالي (60 meV) عند درجة حرارة الغرفة، بالإضافة إلى استقراره الكيميائي العالي. ويمكن تعديل خصائصه من خلال التحكم في عدة عوامل مثل: نسبة التطعيم، سماكة الطبقة، وتقنيات التحضير، مما يجعله مادة واعدة في العديد من التطبيقات التقنية بالإضافة إلى ذلك فهو يتميز بالعديد من الخصائص الكهربائية الموضحة في الجدول (6.I) [32]. يوضح الجدول (6.I) بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك.

الجدول (6. I): يُبين الجدول بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك [32]

طبيعة فجوة الطاقة الممنوعة	مباشرة
عرض الفاصل الطاقي	2.8-3. 4eV
عرض الفاصل الطاقي عند 300K°	3.34eV+- 0.02
نوع التوصيل	N
الكتلة الفعالة للإلكترونات	0.28m ₀
الكتلة الفعالة للثقوب	0.60m ₀
الكثافة عند BV	1.16*10 ¹⁹ cm ⁻³
الكثافة عند BC	3.71*10 ¹⁸ cm ⁻³
السرعة الحرارية للإلكترونات	2.2*10 ⁷ cm.S ⁻¹

$1.5 \cdot 10^7 \text{cm.S}^{-1}$	السرعة الحرارية للثقوب
$10^6 \Omega.\text{cm}$	المقاومية القصوى

I. 5.6 حافة الامتصاص فجوة الطاقة لأكسيد الزنك:

يعرف الزيادة السريعة في الامتصاص، التي تحدث عندما تقترب طاقة الإشعاع الممتص من فجوة الطاقة، باسم حافة الامتصاص الأساسية، وهي خاصية مميزة لجميع المواد شبه الموصلة. بالنسبة لأكسيد الزنك، تتراوح فجوة الطاقة بين 2.8 eV و 3.4 eV ، وفي بعض المواد قد لا تظهر حافة الامتصاص عند قيمة فجوة الطاقة ، مما يؤدي إلى نوعين من الانتقالات بين حزم الطاقة في أشباه الموصلات [1,33].

الانتقالات المباشرة:

عندما ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند نفس النقطة في الفضاء (K-space) عند الشرط ($\Delta K=0$) ، يُعرف هذا النوع من الانتقال بالانتقال المباشر المسموح. أما عندما ينتقل الإلكترون من المناطق المجاورة إلى مناطق الانتقال المباشر المسموح دون تغيير قيمة المتجه (K) ، فإن هذا الانتقال يُسمى بالانتقال المباشر الممنوع. في هذا النوع من أشباه الموصلات، يتم التعبير عن معادلة الامتصاص بالعلاقة التالية [1,33]:

$$(14. I) (\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$$

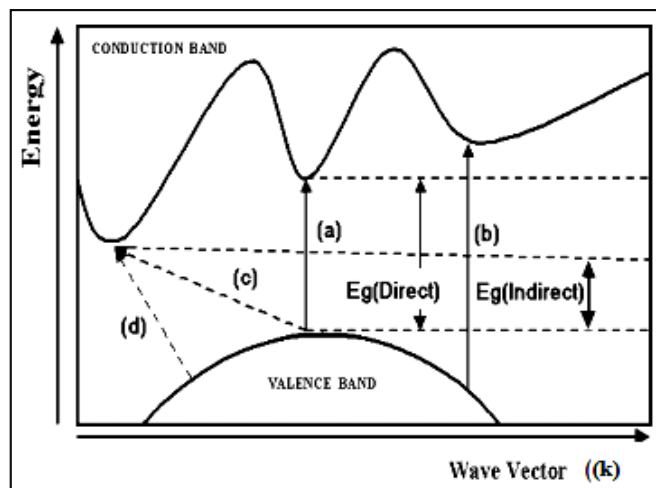
من خلال هذه المعادلة يمكن تحديد نوعية الانتقال في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة عندما تكون :

$$\Gamma=1/2 \text{ : الانتقال مباشر مسموح .}$$

$$\Gamma=2/3 \text{ : الانتقال مباشر ممنوع.}$$

الانتقالات غير المباشرة:

يحدث الانتقال غير المباشر للإلكترونات عندما لا تتطابق قمة حزمة التكافؤ مع قعر حزمة التوصيل في فضاء الموجة (K)، حيث يتم الانتقال بين نقطتين في حزمة التكافؤ وأي حزمة توصيل بطريقة غير عمودية، و بذلك تكون قيمة المتجه ($\Delta K \neq 0$) [1,33]. الشكل (5.I) يوضح أنواع الإنتقالات الالكترونية .



الشكل (I - 5): أنواع الانتقالات الإلكترونية [33]

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

6.6.I. تطبيقات أكسيد الزنك:

يعتبر أكسيد الزنك مادة واحدة مناسبة لمجموعة متنوعة من التطبيقات الإلكترونية الحديثة من هذه التطبيقات [34,35]:

- الأقطاب الشفافة للصمامات الثنائية الليزرية.
- الترانزستورات.
- الأقطاب الكهربائية الشفافة في لوحة العرض المستوية
- مجاميع الخلايا الشمسية الحرارية.
- الزجاج المنخفض لقوة الإشعاع.
- أشباه الموصلات المغناطيسية الخفيفة.
- خطوط المايكرويف.

I. 7. الخصائص الفيزيائية للحديد (Fe):

يعد الحديد أحد العناصر الكيميائية المعدنية المهمة في الطبيعة، و غالباً ما يتواجد على شكل أكاسيد تكافؤية متمثلة في الحديد ثنائي التكافؤ (Fe^{2+}) وكذلك الحديد ثلاثي التكافؤ (Fe^{3+})، كما أنه يتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد كالاتي [36]:

✓ أكسيد الحديد الأحمر هيماتيت (Fe_2O_3)

✓ أكسيد الحديد الأسود ماغنيتيت (Fe_3O_4)

يوضح الجدول (7.I) بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للحديد.

الجدول (7 .I) : بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للحديد [37]

خصائص الحديد (Fe)	
Fe	الصيغة الكيميائية
26	العدد الذري
55.847g/mol	الكتلة المولية
1536°C	درجة الانصهار
3000°C	درجة الغليان
7.86g/Cm ³	الكتلة الحجمية
a=0.2866nm (عند درجة الحرارة العادية)	البعد البلوري

I.8 الخلاصة :

تناول هذا الفصل دراسة موجزة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة، والتي تُعد من أشباه الموصلات من النوع n، مع تسليط الضوء على خصائصها البنيوية والكهربية والضوئية. تم التركيز بشكل خاص على أكسيد الزنك، حيث شملت الدراسة تحليل خواصه البنيوية والفيزيائية والكهربائية، بالإضافة إلى استعراض بعض تطبيقاته. ثم الانتقال إلى دراسة أهم خصائص عنصر الحديد (Fe).

المراجع:

- [1] ش. خديجة، " دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة بـ (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي فرع فيزياء، جامعة ورقلة، (2016).
- [2] ح. أ. عثمان، "دراسة بعض الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد الخارصين المشوب بنسب مختلفة من الألومنيوم"، المجلة العربية للعلوم ونشر الأبحاث، المجلد 2، العدد 1، (2017).
- [3] م. ب. خالد محمد، "دراسة بعض الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية ZnO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، الجامعة التكنولوجية، العراق، (2021).
- [4] م. خليل، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة و التكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، جامعة بغداد، العراق (2012).
- [5] ع. أحلام، " تحضير و دراسة أفلام رقيقة لأكسيد النحاس النقي (CuO) و المطعم بالسترونتيوم (Sr)"، ما ستر أكاديمي، جامعة جيجل، (2022).
- [6] ل. يسرى، س. فاطمة الزهراء، " دراسة تأثير الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل على بعض الخصائص الفيزيائية"، مذكرة ماستر أكاديمي فرع فيزياء، جامعة بسكرة. (2022).
- [7] ش. مصري، ع. الزغبى، ب. عباس، " تحضير بودرة وأغشية رقيقة من مادة (YIG) بتقنية (SOL-GEL) ، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية المجلد 31 العدد الثاني - 2014.
- [8] م. الحامض، م. علي، غ. معراتي، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأفلام أكسيد الايريديوم المستعملة في النوافذ الذكية"، دراسات ، العلوم الأساسية، المجلد 39 العدد 1-2013.
- [9] M. Grundmann, " The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications ", 3rd ed. Cham, Switzerland: Springer, (2016).

- [10] ب. حمصي "دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنية لشرايح أكسيد القصدير SnO_2 المطعم الانتعوان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة الوادي
- [11] ن. نريمان، "دراسة الخصائص البنية والكهربائية و الضوئية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمه بالنيكل (Ni) والمرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ليسانس، جامعة الوادي، (2018).
- [12] ن. مصباحي، "الدراسة البنية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالألومنيوم (Al) بطريقة الرش الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2019)
- [13] J.Garnier, "Élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques", Doctoral dissertation, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [14] م. يمينة، ح، حسية، "الدراسة البنية والكهربائية و الضوئية لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe)", ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2020).
- [15] خ. حنان، "دراسة الخواص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي (ZnO) المحضرة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، (2020).
- [16] م. فطيمة، خ. مريم، "دراسة تأثير بعض الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) تحت تأثير حجم المذيب (ماء ثنائي التقطير)"، ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، (2017).
- [17] F. Slimani and N. Tour, 'L'effet du cuivre sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium (In_2O_3) élaborées par spray ultrasonique", Master thesis, Université de Biskra, (2021).
- [18] ب. إبراهيم، "دراسة الخواص البنية، المورفولوجية و الضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمه بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، (2019).

- [19] K. Khelaifa, "Structural and opto-electrical study of SnO₂ thin films elaborated by spray pyrolysis (home made)", Degree of Master, University of El-oued, (2015).
- [20] ب. سعيدة، "دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية رقيقة من أكسيد القصدير (SnO₂) المطعمة بالحديد (Fe) و المرسة بتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري، ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، (2018).
- [21] A. Ababou, " Étude des différentes propriétés électroniques et optiques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO) de type delafossite ", Doctoral Thesis, universite Sidi Bel ABBes,(2021).
- [22] A. Abdlekrim, "Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray ", Doctorat LMD, Physique des matériaux, Université Biskra.
- [23] ع. حيدر حسين، "دراسة الخواص التركيبية و البصرية لاغشية CdSe:Al الرقيقة كدالة لنسب التشويب و درجة حرارة التليدن"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد (1998).
- [24] A.N. Banerjee a, K.K. Chattopadhyay, Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 50 (2005) 52e105.
- [25] إ. ص. محمد، "تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية والميكانيكية لمتراكب بوليمري مدعم بجزيئات (ZnO) وألياف النخيل المقطع"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى العراق، (2001).
- [26] K. Mustafa, " Structural and Optical Properties of (ZnO:V) Thin Films", Degree of M.Sc. In physics, Diyala University, Iraq(2012).
- [27] S. Arjun, A. B. Krishna, R. Vamadevan, and J. S. Babu, "Morphological, structural and electronic properties of zinc oxide nano structures deposited on ZnO substrate layer – A theoretical perspective," Materials Today Communications, vol. 39, p. 109231, June 202.
- [28] O. Kerivel, Dopage des films minces de ZnO:étude de l insertion d Al par spectroscopie d absorption X et de l interaction du Mg avec des couches ultra-minces épitaxiées sur Ag(111), These de doctorat, Sorbonne universite,(2023).

- [29] أ. زينب، ق. سهام، "تأثير التطعيم الثنائي بالفلور و الكوبالت على الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك مرسبة بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري"، جامعة ورقلة، (2020).
- [30] ر. سليمة، ط. أميرة عالية، "تحضير و دراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2020).
- [31] س. مروة، ح. فردوس، "تحضير و معاينة الأغشية الرقيقة متعددة الطبقات (Ag-ZnO/SnO₂) و إختبار فعاليتها بتقنية التحفيز الضوئي"، ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، (2023).
- [32] م. نور الدين، "تحضير الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بدلالة عدد الطبقات و قياس سمكها"، ماستر أكاديمي، جامعة بسكرة، (2022).
- [33] ر. صديق عبد الستار الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية Ni_(1-x)Zn_xO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، ماجستير، جامعة ديالى، العراق، (2013).
- [34] ش. محمد العيد، "الدراسة الطيفية لطبقات أكسيد النحاس المتموضعة على ركائز من أكسيد الزنك (CuO/ZnO) بالغمس"، ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة (2017).
- [35] M. Shakeri Shamsi, M. Ahmadi, and M. Sabet, "Al Doped ZnO Thin Films; Preparation and Characterization," *J. Nanostruct.*, vol. 8, no. 4, pp. 404–407, Autumn (2018).
- [36] ب. أمال، ق. حفصة، "دراسة مقارنة الخصائص البصرية لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالكوبالت (Co)، و الحديد (Fe)"، ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، (2021).
- [37] ع. أحمد، ب. عبد الكامل، "دراسة الخصائص البنيوية لشرائح أكسيد النحاس CuO المطعمة بالحديد المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2024).

الفصل الثاني

تقنيات الترسيب

و طرق التحليل

1.II. مقدمة :

تمتلك الطبقات الرقيقة مميزات و خصائص فريدة من نوعها، بحيث لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى هذا الذي جعلها محط اهتمام كبير من طرف الباحثين ،مما دفع بهم إلى استحداث طرق مختلفة لتحضير هذه الأغشية ، ونتيجة لتطورات العلمية فقد تطورت طرق تحضير هذه الطبقات وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة وتجانسها. و يمكن تقسيم الطرق ترسيبها إلى طريقتين رئيسيتين :فيزيائية و كيميائية . سنتطرق في هذا الفصل إلى شرح مفهوم الطبقات الرقيقة و طرق نموها و مبدأ ترسيبها إضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية و الكيميائية لصناعة هذه الأكاسيد (TCO).

2.II.الطبقات الرقيقة (الأغشية الرقيقة) :

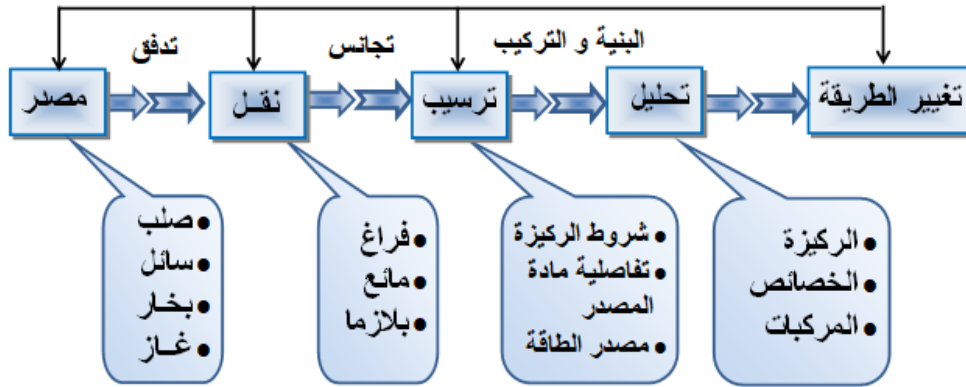
تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة أحد الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذراتها التي لا يتعدى سمكها مايكرونا واحدا.

إن فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعاً قائماً بحد ذاته [1] حيث يتم ترسيبها على قواعد صلبة (Substrates) تكون من الزجاج او السيليكون أو الألمنيوم بحسب طبيعة الدراسة . تتميز الأغشية الرقيقة بمساحة سطحية كبيرة، وأن خواصها الفيزيائية والكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (Bulk) ، فضلا عن ذلك إمكانية تغير خصائصها البصرية والكهربائية اعتمادا على طرق تحضيرها وظروفها، كتغير نوع الشوائب المضافة إليها أو تغير في درجة حرارة القاعدة [2].

3.II.مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة :

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط الناقل بحيث يكون هذا الوسط على اتصال مباشر مع الركيزة. بمجرد وصولها إلى الركيزة، جزء منها يتمسك بالسطح بفعل قوى Van der Waals أو تتفاعل كيميائياً معها. ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات أو جزيئات أو أيونات. أما بالنسبة لوسط الناقل، فيمكن أن يكون صلباً أو سائلاً أو غازياً أو فراغاً [3].

1. حالة وسط صلب: في هذه الحالة تكون الركيزة الصلبة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل أغشية رقيقة، غالباً ما يتم الحصول على هذه الأغشية عن طريق التماس بين الجسيمات الصلبة.
2. حالة وسط سائل: هذه الطريقة سهلة نسبياً و نذكر منها طريقة المحلول الهلامي.
3. حالة وسط غازي - فراغ: هذه الطريقة هي الأكثر استخداماً في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات ، و بصفة عامة لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة و إضافة إلى ذلك، تحضير الركائز جزء مهم للحصول على أغشية جيدة. الشكل التالي يبين مختلف خطوات تحضير الأغشية الرقيقة [4].



الشكل (1. II): مخطط تخطيطي يبين خطوات تحضير الأغشية الرقيقة [5]

4. II. مراحل تشكل الطبقات الرقيقة :

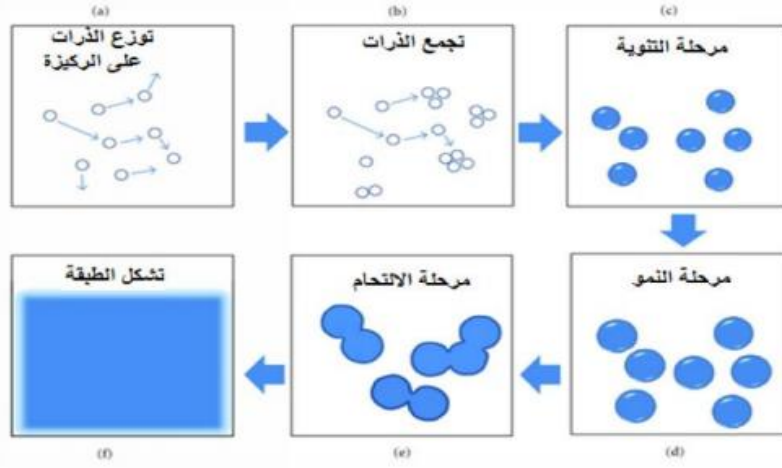
تعد البنية المجهرية للأغشية الرقيقة حساسة في الخصائص الكيميائية و الفيزيائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك

الشروط

الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الأغشية الرقيقة [6] بحيث تخضع طرق الترسيب إلى ثلاث مراحل كما هو

مبين في الشكل (2. II):

- مرحلة التنوية.
- مرحلة الإلتحام .

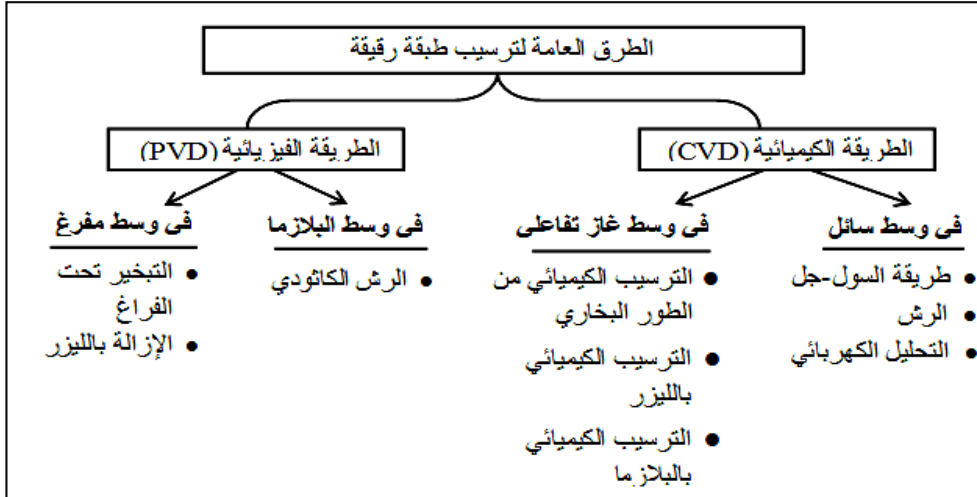


• مرحلة النمو .

الشكل (II . 2) : رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الطبقات [7]

5.II. طرق ترسيب الطبقات الرقيقة :

هناك طرق كثيرة للترسيب وهذا راجع إلى تنوع تطبيقات المواد المترسبة، ويمكن تصنيف طرق إنتاج الأغشية الرقيقة إلى نوعين: طرق فيزيائية و كيميائية ، [8] ويتم التوجه دوماً إلى الطرق البسيطة وغير المكلفة التي يمكن أن تجرى في الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة، وتعطي في نفس الوقت نتائج ذات دقة عالية مقارنة مع طرق أخرى تستخدم فيها أجهزة ذات تقنيات حديثة و باهضة الثمن ومعقدة [9]. يبين الشكل (3.II) مخططاً لبعض الطرق لتحضير الأغشية الرقيقة



الشكل (II . 3) : طرق ترسيب الأغشية الرقيقة [10]

1.5.II. الطرق الكيميائية :

1.1.5.II. تقنية المحلول الهلامي (Sol-gel) :

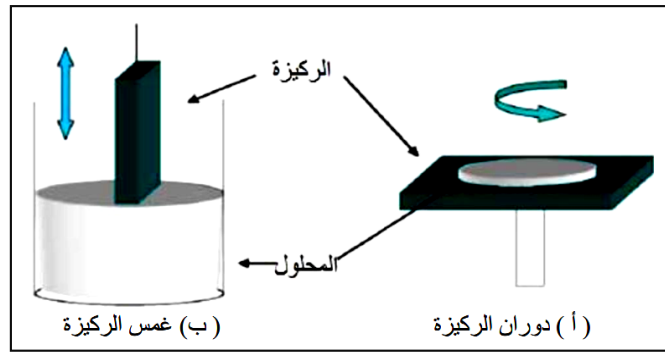
اكتشفت هذه التقنية أزيد من 232 سنة سابقة من قبل العالم، Ebelme [11] فقد أخذت هذه الطريقة موضعها في الصناعة منذ ستينات القرن الماضي، حيث تم تطويرها بشكل كبير خلال ثلاثة العقود الماضية ، تعتمد هذه تقنية على محلول مكون من مركبات كيميائية مذابة في كحول في أغلب الأحيان، هذا المحلول يتطور إلى مرحلة هلامية نتيجة حدوث تفاعلات بين أنواع المحلول (المذيب، المذاب) [12] . يمكننا تشكيل الطبقات الرقيقة باستخدام طريقتين الترسيب بالغمس ، الترسيب بالدوران.

• الترسيب بالغمس (Dip-Coating)

يُعتبر الطلاء بالغمس إحدى التقنيات الفعالة والمجدية اقتصاديًا لترسيب الأغشية الرقيقة على المستوى الصناعي، تبدأ العملية بغمر الركيزة في محلول الطلاء بسرعة ثابتة، حيث تبقى داخل المحلول لفترة محددة قبل سحبها تدريجيًا إلى الأعلى. خلال عملية السحب المنتظمة، يتكوّن الغشاء الرقيق على سطح الركيزة. بعد ذلك يتم تعريض الركيزة المسحوبة للهواء، مما يسمح بتبخر المذيب وتشكيل الغشاء النهائي، الشكل (II.4-أ) يوضح طريقة الترسيب بالغمس [13].

• الترسيب بالطرد المركزي (Spin-Coating)

تعتمد تقنية الطلاء الدوراني (Spin Coating) على توزيع المحلول الفائض فوق الركيزة من خلال الطرد المركزي. يتم الحفاظ على السطح المستوي للركيزة في وضع أفقي، مما يسمح له بالدوران حول محور عمودي. تمتاز هذه التقنية بسهولة التطبيق، إلى جانب تكلفتها المعتدلة، مما يجعلها خيارًا فعالًا. كما توفر نتائج جيدة عند استخدامها مع الركائز المسطحة التي تتراوح أبعادها في حدود السنتيمتر المربع. الشكل (II.4-ب) يوضح طريقة الترسيب بالطرد المركزي [14].



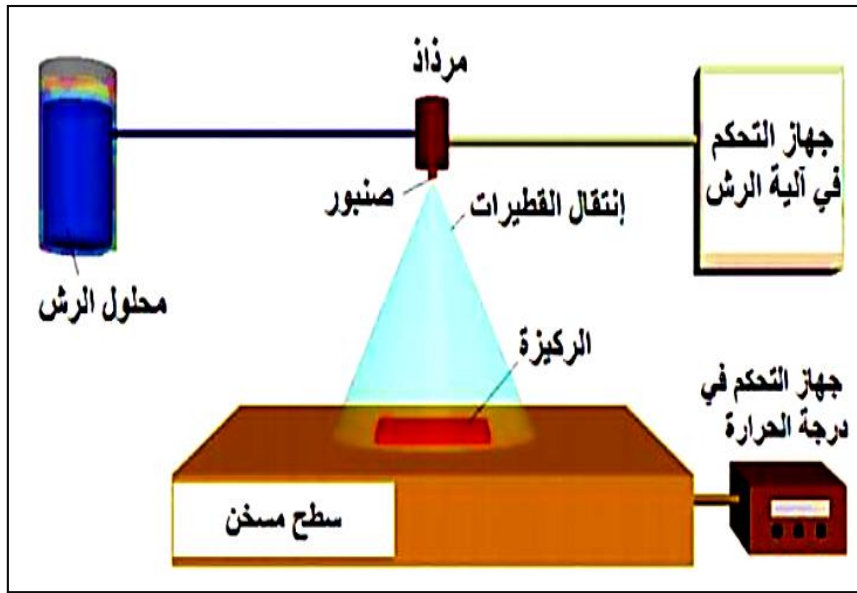
الشكل (II . 4): مخطط لطريقة الترسيب بواسطة الغمس و الطرد المركزي [15]

II.2.1.5.2. الرش بالانحلال الحراري :

تعتمد هذه التقنية على إيصال المادة إلى ركيزة ساخنة عند درجة حرارة معينة، وفقاً لنوع المادة المستخدمة، حيث يحدث تفاعل كيميائي بين المادة والركيزة الساخنة أثناء الترسيب، مما يسمح بتكوين الغشاء دون الحاجة إلى تفكك المادة قبل أو أثناء التفاعل، و يتم ذلك بإذابة المادة الأولية في مذيب ثم ترذيدها بشكل قطرات محمولة بالغاز، مما يساهم في الحصول على غشاء رقيق بتركيب كيميائي متجانس. يمكن تنفيذ هذه العملية في الهواء أو تحت ضغط منخفض يكون في حدود (50torr)[16].

و تمتاز هذه التقنية بعدة ايجابيات و مزايا نذكر منها[16]:

- ✓ تغطية مساحات سطوح كبيرة و ذات التركيبة المعقدة.
- ✓ عملية الترسيب تكون موحدة نسبياً و الأفلام المنتجة رقيقة و متجانسة.
- ✓ تقنية اقتصادية و غير باهضة الثمن و ذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى منظومات معقدة و مكلفة.
- ✓ يمكن التحكم في عوامل الترسيب للحصول على أغشية ذات جودة عالية عن طريق مزج عدة مواد أو تغيير تركيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.



الشكل (II . 5): ترسيب الأغشية بطريقة الرش الكيميائي الحراري [17].

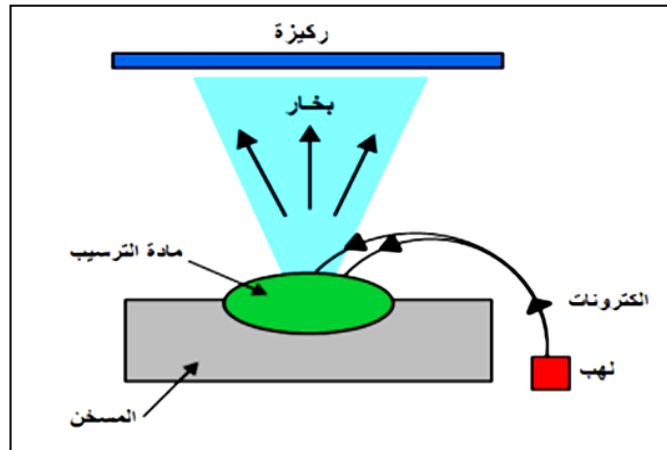
II. 2.5. الطرق الفيزيائية :

II. 2.5.1. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

تعتمد هذه طريقة على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض، كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة. ومن بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالا نجد طريقة التبخر تحت الفراغ، الرش المهبطي، الاقتلاع بالليزر [18].

أ. التبخر الحراري في الفراغ:

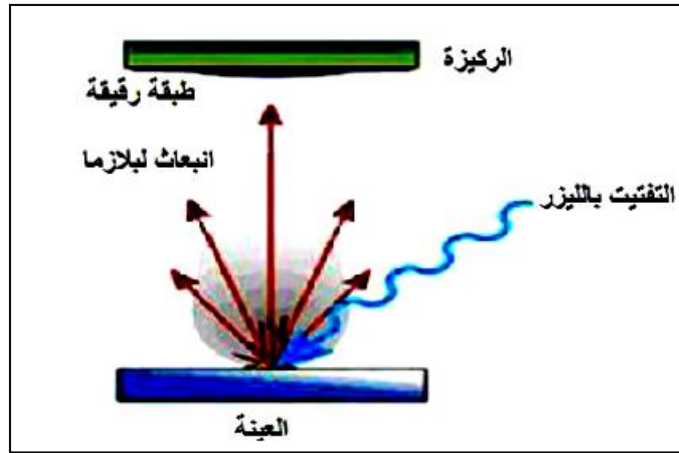
تعتمد هذه التقنية على تبخير المادة المراد ترسيبها وذلك برفع درجة حرارتها عن طريق التسخين، وكل هذا يحدث داخل غرفة مفرغة من الهواء، فتتكثف المواد لترسيبها على الركيزة التي تشكل على سطحها طبقة رقيقة من المادة المبخرة. تتفكك الأكاسيد نتيجة درجة الحرارة العالية الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها [19].



الشكل (II . 6): رسم يوضح ترسيب الاغشية بطريقة التبخر [20].

ب. الاقتلاع بالليزر :

تتمثل هذه التقنية في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة (بحيث أن الهدف مصنوع من المادة المراد ترسيبها) و تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي ترسب على الركيزة الساخنة وهذا من أجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة بحيث هذه الأخيرة تكون موضوعة على التوازي مع الهدف ، كما هو موضح في الشكل (II . 7) [21].

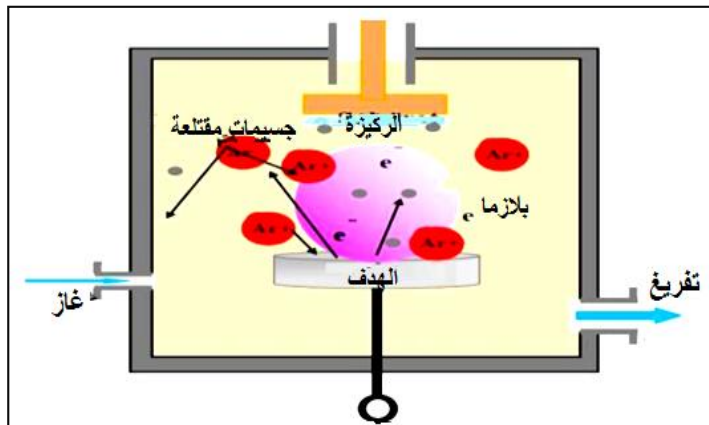


الشكل (II - 7): رسم يوضح عملية الاقتلاع بالليزر [20].

ج. الرش المهبطي :

تعتمد هذه الطريقة على استخدام التفريغ الكهربائي بين الكترودين ناقلين (مساعد ومهبط) بينهما فراغ يحتوي على غاز خامل عادة ما يكون غاز الأرجون في ضغط منخفض فيعمل على تفريغ للشحن مما يؤدي إلى تأين ذرات الغاز، تتسارع الأيونات الناتجة تحت تأثير الحقل الكهربائي متجهة نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف . في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني مع الأرجون لتفاعل كيميائيا مع الذرات المقطوعة وتشكل معها مركبات مرغوبة وترسب على الركيزة. [22].

من بين أهم مميزات هذه الآلية سهولة التنفيذ، السماح بترسيب كل أنواع المواد الصلبة، بالمقابل تظهر سرعة بطيئة لتكوين الطبقات مع عدم تجانس السمك في كامل مساحة السطح [23].



الشكل (II - 8) : رسم يوضح عملية الرش المهبطي [24].

6.II. التقنيات المستعملة :

يوجد عدة طرق لمعاينة الأغشية المرسبة، وذلك لتحديد الخواص البنيوية و الضوئية وكذلك الكهربائية لهذه الأغشية سنذكر منها:

6.II.1. طرق تحديد الخصائص البنيوية :

6.II.1.1. انعراج الأشعة السينية

تُستخدم تقنية حيود الأشعة السينية لدراسة البنية الهيكلية للمواد البلورية أو شبه البلورية، مما يتيح استكشاف خصائصها الفيزيائية الأساسية. يُعد فهم التركيب البلوري للمادة أمرًا ضروريًا نظرًا لعلاقته الوثيقة بخصائصها الفيزيائية الأخرى، مثل الخصائص الميكانيكية والبصرية [24].

6.II.2.1.6. مبدأ انعراج الأشعة السينية DRX :

عند تسليط حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على مادة جزء من هذه الحزمة تنعكس بواسطة المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة. حيث من أجل قياس حيود فوتونات الأشعة السينية، يجب أن يحدث انعكاس الحزمة بالنسبة للمستويات الذرية بزوايا معينة، حيث يعتمد مبدأ قياس حيود هذه الأشعة على قانون براغ [26]:

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

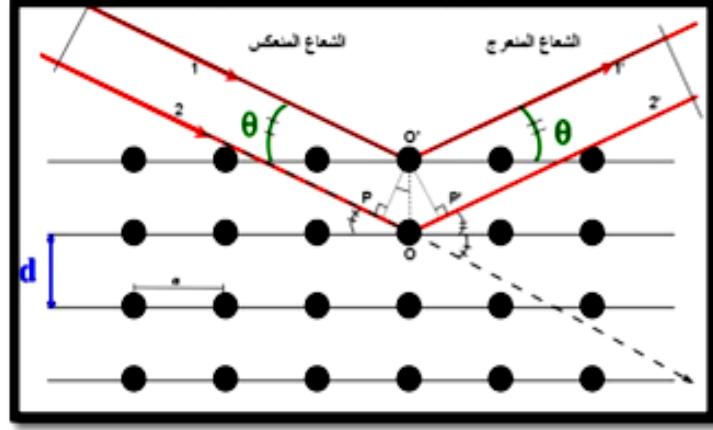
حيث:

λ : الطول الموجي أحادي اللون للأشعة السينية ($\lambda=1.54056\text{\AA}$).

d_{hkl} : المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين .

θ : زاوية الحيود.

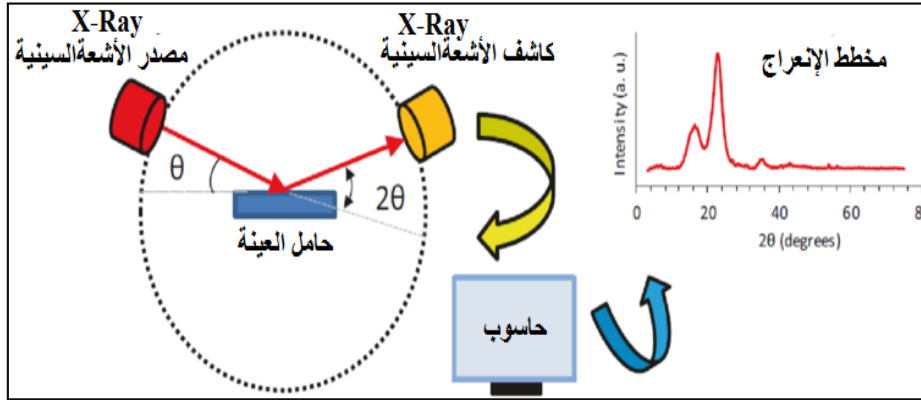
يبين الشكل (8.II) الأشعة الساقطة بزوايا θ على عدد من المستويات المتوازية ذات الإحداثيات (hkl) و التي تنفصل عن بعضها بمسافة d_{hkl} ، و كذلك بين الأشعة الممكنة عن تلك المستويات و بنفس زاوية السقوط θ



الشكل (II . 9) : حيود الأشعة السينية من مجموعة من المستويات الذرية [27].

II 3.1.6 جهاز انعراج الأشعة السينية:

يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية من حامل العينة، كاشف الأشعة السينية ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف بتسجيل شدة الأشعة المخرجة بدلالة الزاوية، 2θ حيث تولد مواضع الزاوية 2θ و شدات القمم المنعرجة مخططاً ثنائي البعد يدعى مخطط الأشعة السينية المنعرجة، كما هو موضح في الشكل (II.10) :



الشكل (II. 10): مخطط توضيحي لجهاز لانعراج الأشعة السينية [28]

حيث توجد عدة طرق لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق، وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة [28]

II 4.1.6 المعلومات البنيوية :

إن معرفة المعلومات البنيوية الخاصة بأي مادة و التي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير

من الخصائص الفيزيائية للمادة، في حالة التركيب السداسي والذي يمثل النمط السائد لتراكيب (ZnO) ،

فإن (a ,b ,c) تمثل الأبعاد الشبكية، إذ أن (a=b) وبذلك يمكن حساب ثوابت الشبك (a₀) و (c₀) باستعمال

طيف

(XRD) باستعمال الصيغة الآتية [26]:

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

كما يتم حساب القد الحبيبي للطبقات (D) بعلاقة شيرر [29]:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (3 . II)$$

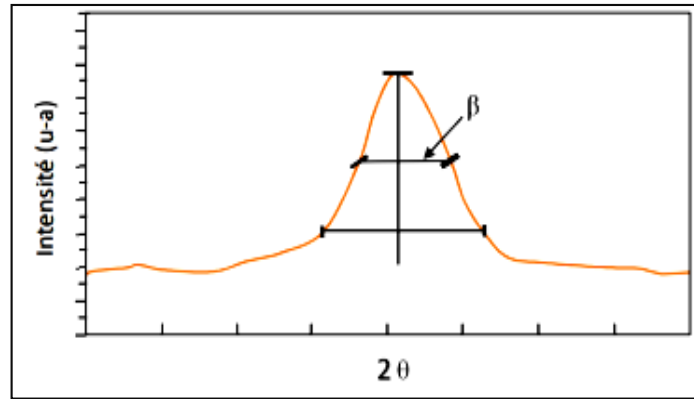
حيث:

λ : الطول الموجي المستعمل في جهاز الاشعة السينية.

B: قيمة (FWHM) المحسوبة بالزاوية نصف قطرية.

θ : زاوية براغ.

الشكل (11.II) يوضح كيفية تحيدي القيمة B.

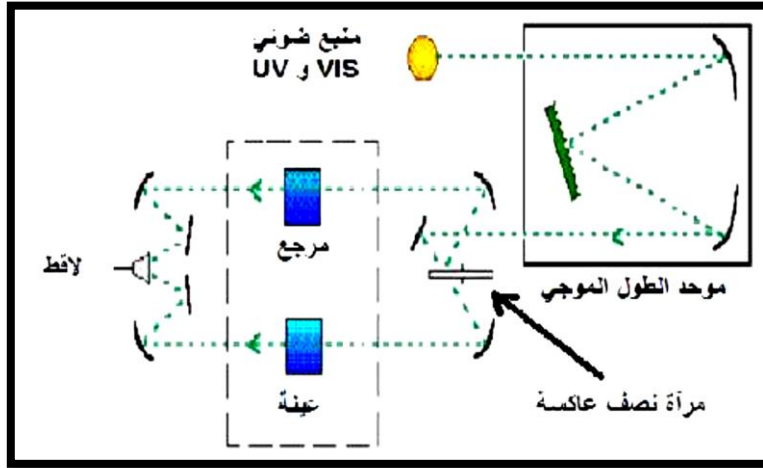


الشكل (11. II) : تحديد قيمة β انطلاقا من انعراج الاشعة السينية [30]

II.2.6. طرق تحديد الخصائص البصرية :

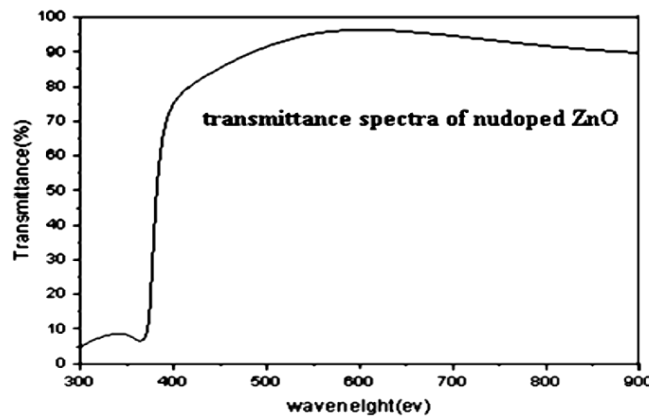
II.2.6. 1. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Visible) :

ينقسم الطيف الضوئي لمجالات و هذا تبعاً لأطوال الأمواج بحيث يوجد أطوال أمواج تفصل بين مختلف المجالات الطيفية، تستخدم تقنية التحليل الطيفي في المجال فوق بنفسجي- المرئي في تحديد الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة مثل النفاذية الضوئية، الامتصاصية الضوئية، حساب فجوة الطاقة الممنوعة و طاقة اوريباخ [31].



الشكل (II - 12): رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية [32].

بحيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي وهذا من أجل تحديد هذا الأخير، بعد عملية معالجة الموجة بموحّد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه طبقة من المادة) والأخرى تمر عبر مرجع يكون عادة من الزجاج (يستخدم الزجاج لأنه لا يمتص الضوء في المجال الطيفي)، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها [3,33].



الشكل (II - 13) : طيف النفاذية ل ZnO الغير مطعم بدلالة الطول

2.2.6.II تحديد معامل الإمتصاص :

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص (α) وكذلك معامل الإخماد (K) للطبقات الرقيقة و ذلك باستخدام

علاقة Bouguer-Lambert-Beer أو ما يسمى بقانون Beer و الذي يعطى كآلاتي [36].

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (4.II)$$

حيث: T: نفاذية الغشاء

R: انعكاسية الغشاء

d: سُمك الغشاء

α : معامل الإمتصاص

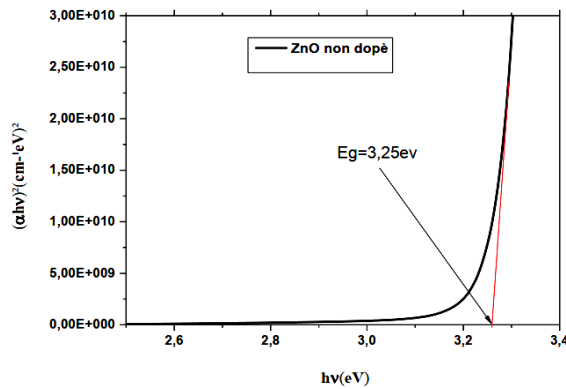
في حالة أخذنا النفاذية ($T\%$) هذا يعني أن معامل الامتصاص ينتج بالشكل [37] :

$$\alpha(cm^{-1}) = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T\%} \quad (5 .II)$$

3.2.6.II تحديد عرض الفاصل الطاقى :

عند كل قيمة للنفاذية و التي توافق طاقة $h\nu$ عبر كامل مجال الطول الموجي للجهاز، نستطيع رسم تغيرات $(\alpha h\nu)^2$

بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$ فينتج بيان كما بالشكل (المنحنى خاص بطبقة ZnO غير المطعمة):



الشكل (II .14): منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة تغير طاقة الفوتونات $h\nu$ [36].

مجال الامتصاص العالي يشير إلى وجود فاصل طاقي مباشرة ، يعبر في هذه الحالة عن (α) بدلالة الفاصل الطاقي (E_g) بالعلاقة التالية [37]:

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

تقاطع الخط الرقيق مع محور الفواصل أي $(\alpha h\nu)^2$ يعطي قيمة E_g :

حيث : B ثابت و E_g يحدد عتبة الامتصاص

4.2.6.II تحديد طاقة أورباخ :

مقدار آخر مهم يميز اضطراب المادة يتمثل في طاقة أورباخ، ووفقا لقانون أورباخ يعبر عن معامل الامتصاص كالتالي [38]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (7.II)$$

حيث : α_0 : معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

E_u : طاقة أورباخ.

h : ثابت بلانك و ν : تردد الضوء.

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة Urbach وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة (8.II) [39] :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (8.II)$$

7.II. الخلاصة :

تناول هذا الفصل مفهوم الطبقات الرقيقة، وآليات تشكلها ونموها، إضافة إلى استعراض طرق ترسيبها الفيزيائية والكيميائية، مع تسليط الضوء على مميزات كل تقنية وأهميتها في إنتاج شرائح ذات خصائص متميزة عند توفر الشروط الملائمة. كما تم التطرق إلى بعض تقنيات التحليل والمعاينة المستخدمة لدراسة الخصائص البنيوية، والبصرية للطبقات الرقيقة.

المراجع

- [1] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Academic Press, New York, (1966)
- [2] K. L. Chopra, I. Kaur, "Thin Film Device Applications", Plenum press, New York,(1983)
- [3]B. Asma, "Elaboration et Caractérisation optique des couches d'oxydes et Applications," Master thesis, Université - Tlemcen, Algeria, (2018).
- [4] A. Rahal , "Elaboration des verres conducteurs par dépôt de ZnO sur des verres ordinaires", Mémoire de magister, UNIVERSITE D'EL OUED, (2013) .
- [5] د. اشواق طارق دحام، " الاغشية الرقيقة"، قسم الفيزياء ، جامعة بغداد.
- [6] حريز بلقاسم منال "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الامواج فوق الصوتية "مذكرة ماستر، فرع فيزياء، جامعة الوادي.

[7] ي.سامية، غ. زهرة، " الدراسة البنوية و الكهربائي و الضوئية لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe)" مذكرة ماستر أكاديمي . جامعة ورقلة، (2020).

[12] M. Bekkouche, " Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO pures et dopées en Bi par voie Sol-gel", memoire de master, université de biskra, (2014).

[9] خ. قنجرأوي، " تحضير أفلام رقيقة نقية من بولي فينيل كلورايد PVC و دراسة تأثير سرعة الدوران على الثوابت الضوئية " مجلة جامعة تشرين للبحوث و الدراسات العلنية، المجلد 37، العدد 4، (2015).

[10] K. Rania , Z. Amel " Elaboration des couches mines zns par la méthode spin coating pour application en photocatalyse des polluants organiques", mémoire de master, Université de Ouargla,(2020).

[11] Fatima BENSMAIN ,"Etude théorique sur les applicationsactuelles du ZnO et les Dopages possiblessur" , Mémoire de Master2 , Universitaire d'ELOued, pp (36-37),2015.

[12] F. Kermiche , "Elaboration De Couches Minces ZnO Par Ablation Laser Et Caractérisation Physique " , Thèse Doctorat En Sciences En Physique , Université Frères Mentour Constantine , (2015).

[13] D. H. Park," Optimization of Nickel Oxide-Based Electrochromic Thin Films", Ph.D. dissertation, École Doctorale des Sciences Chimiques, Université Bordeaux 1, (2010).

[14] R. Boulkroune, "Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS", Magister thesis, Universite de Constantine, (2008).

[15] ح. بن سالم، دراسة الخصائص البنوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير SnO_2 مطعم بالأتيمان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق صوتية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،(2014).

[16] ح.إكرام، " دراسة التطعيم على الخواص الضوئية للاغشية الرقيقة الأكسيد النيكل المطعم بالنحاس" ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة،(2021).

[17] د. شيماء، خ. سمية، " تحضير و دراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز و عدد الطبقات" ماستر أكاديمي، جامعة بسكرة،(2020).

[18] ع.سعدية، "دراسة ثلاثية الابعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطوني باستعمال طريقة الحجم المنتهية"، مذطرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة ، (2012).

- [19] ط. أفريس، " الخصائص البنيوية و الضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل و المحضرة بطريقة الطرد المركزي"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف المسيلة، (2018).
- [20] غ. بسمة، " تأثير الطبقات على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضرة بتقنية سائل - هلام (طلاء بالدوران)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة بسكرة،(2022).
- [21] A. Hafdallah, "Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", thème de magister, université de Constantine, (2007).
- [22] S. Wafa, "Etude des couches minces SnO_2 pures et dopées au Bismuth", memoire de master, Université de jizel, (2018).
- [23] ف. خلفاوي، " تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (CO)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،(2018).
- [24] ن. منصور، "تحضير ودراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بدلالة عدد الطبقات وقياس سمكها"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة بسكرة، (2022).
- [25] س. م. علي، "تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية للمركب البوليمري CMC:PVA المدعم بجسيمات CuO النانوية المحضرة بالبلازما"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، (2017).
- [26] J.H. Wakelin, H.S. Virgin, E. Crystal, Journal of Applied Physics **30**, 1654 (1959).
- [27] M. L. Djeddou, Influence de température de propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique, Mémoire de magister, Université Med Khider Biskra, (2017).
- [28] N. Al-Harbi and N. K. Abd-Elrahman, "Physical methods for preparation of nanomaterials, their characterization and applications: a review," J. Umm Al-Qura Univ. Appl. Sci., May 2024, doi: 10.1007/s41959.
- [29] P. Scherrer, Göttinger Nachrichten **2**, 98 (1918).
- [30] ي. سلمى، " دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية للشرائح الرقيقة لأكسيد الكوبالت المطعم"، ماستر أكاديمي، جامعة بسكرة،(2024).

- [31] ب.إبراهيم، " دراسة الخواص البنيوية و المورفولوجية و الضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري " ماجستير أكاديمي، جامعة الوادي،(2019).
- [32]M. MOHAMMEDI،A. TAYOUB, "Elaboration, caractérisation et optimisation des couches minces d'oxyde de zinc pour des applications photovoltaïques," Mémoire de Master Académique, Université M'sila, Année (2019).
- [33] Frank A. Settle, Prentice Hall," Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry ", U.S.A,(1997).
- [34] R. JURGEN, MEYER-ARENDRT," Introduction to Classical and Modern Optics ", Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, (1995).
- [35] ب.ع. سارة، " دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد، المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري " جامعة قاصدي مرباح ورقلة،(2016).
- [36] م. شهاب أحمد، " تأثير السمك و التلدين على الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية ZnO :Al "، مجلة علوم الرافدين، المجلد 27، العدد 1، ص 290-306، (2018).
- [37] S. HARIECH, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Thèse de magister, Université Constantine (2009).
- [38] F.Ynineb,"Contribution A L'élaboration De Couches Minces D oxydes Transparents Conducteurs (TCO)",Mémoire De Magister, Université Mentouri de Costantine,(2009).
- [39] A.Taabouch,"Contribution a l etude structurale et microstructurale de films (ZnO) obtenus par ablation laser", these magister Universite Mentouri Constantine,(2010).

الفصل الثالث

تحضير الطبقات الرقيقة

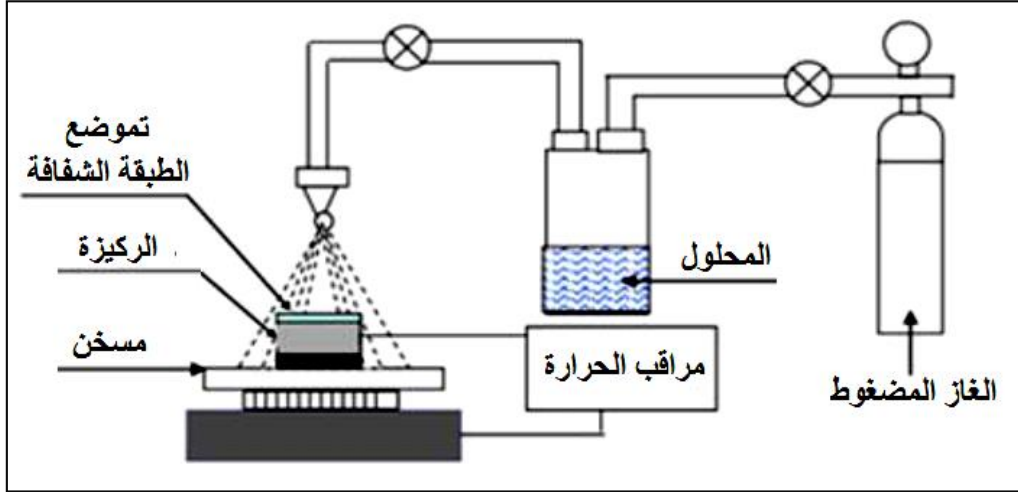
و تحديد خصائصها

1.III المقدمة:

في هذا الفصل سنركز على الخطوات التجريبية المتبعة في تحضير العينات بهدف ترسيبها على شكل طبقات رقيقة من أكسيد الزنك ZnO النقية والمطعمة بالحديد Fe (0, 2, 3, 4, 5 wt. %) باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري . كما سنقوم بتحليل النتائج المتحصل عليها بعد اجراء جميع القياسات التجريبية ، وذلك اعتمادا على تقنيات التوصيف والتحليل التي سبق أن أشرنا إليها في الفصل الثاني، و التي تمكننا من تحديد بعض الخواص الضوئية و البنيوية لهذه الأغشية ، ومعرفة مدى تأثير هذا التشويب على تغيير هذه الخواص.

2.III منظومة الرش الكيميائي الحراري:

تم إنجاز هذا العمل التجريبي في مختبر (بجامعة الوادي)، مخطط التركيب التجريبي لترسيب طبقات رقيقة من أكسيد الزنك بتقنية الرش الكيميائي الحراري مبين في الشكل (1.III) .



الشكل (III . 1) :رسم تخطيطي لمنظومة الرش الكيميائي الحراري[1].

3.III تحضير القواعد الزجاجية :

في عملنا هذا تم استخدام قواعد زجاجية من نوع (Microscopic glass slide R217102) ذات الأبعاد (75×25×1.1mm³) كما هي موضحة في الشكل (2.III) ، مع ضرورة تنظيفها جيداً بالماء المقطر ثم تجفيفها لإزالة الشوائب و المواد العالقة، لأن وجود هذه الشوائب على سطح الركيزة الزجاجية يؤثر سلباً على جودة الأغشية الرقيقة ودراستها



الشكل (III . 2): الركائز الزجاجية المستعملة في عملنا.

4.III الشروط التجريبية لتحضير أغشية ZnO:

تعتمد جودة الطبقات الرقيقة المتشكلة من أكسيد الزنك على الظروف التجريبية المناسبة، إلى جانب مجموعة من العوامل التي تؤثر على عملية تحضيرها، والتي تشمل الشروط التالية:

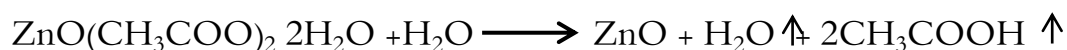
- تثبيت درجة حرارة الركيزة عند 375°C.
- مصدر الزنك هو (Zn(CHOO)₂, 2H₂O).
- زمن الترسيب 12 دقائق.
- حجم المحلول الابتدائي المستعمل 20 mL .
- تركيز المحلول 0.5 M.
- مصدر المادة المطعمة هو كلوريد الحديد (FeCl₃).



الشكل(III.3): صورة للمواد اسيتات الزنك و كلوريد الحديد.

III.5. تحضير المحلول لعينات أكسيد الزنك النقية والمطعمة :

نقوم بتحضير محلول بتركيز 0.5M و ذلك بانحلال كتلة قدرها 2.19g من أسيتات الزنك المائية $(Zn(CHOO)_2, 2H_2O)$ كمصدر للزنك، في مزيج مكون من الماء المقطر و الميثانول بحجم كلي : $V = 20\text{mL}$ ، تُضاف بعض قطرات من حمض الخليك (CH_3COOH) ، ولضمان تجانس الخليط والتأكد من الانحلال الكامل للمادة في الماء المقطر، يُستخدم الخلاط المغناطيسي لمدة (20min) . وبعد انتهاء عملية الإذابة، يتم الحصول على محلول (ZnO) متجانس و عديم اللون ؛ .و بعد ذلك يُرش المحلول المحضر على قواعد زجاجية ساخنة $375C^\circ$ ، مما يؤدي إلى حدوث عملية التحلل الكيميائي، لينتج غشاء (ZnO) وفقاً للمعادلة الكيميائية التالية:



وقد استخدمت العلاقة (III-1) للحصول على الكتلة المراد إذابتها:

$$m = MCV \quad (III-1)$$

حيث M : الكتلة المولية ZnO (219.49g/mol).

و لتحضير أغشية (ZnO) المطعمة بالحديد Fe ، فقد تم استخدام مادة كلوريد الحديد $FeCl_3$ كمصدر للتطعيم ، بحيث تم حساب النسب الوزنية (0, 2, 3, 4, 5 wt. %) للحديد انطلاقاً من العلاقة التالية:

$$\frac{m_{Fe}}{m_{Zn}} = \text{wt}\% \quad (III-2)$$

ثم تم حساب كتلة كلوريد الحديد m_{FeCl_3} وفقاً للنسب الوزنية المطلوبة انطلاقاً من المعادلة التالية :

$$\frac{m_{Fe}}{M_{Fe}} = \frac{m_{FeCl_3}}{M_{FeCl_3}} \quad (3-III)$$

نتائج حسابات النسب الوزنية لتطعيم أغشية أكسيد الزنك بذرات الحديد مبينة في الجدول التالي

الجدول (III - 1): يوضح كميات كلوريد الحديد المحضرة حسب نسب التطعيم

5%	4%	3%	2%	0%	Fe(wt %)
0.0327	0.0262	0.0197	0.0131	0	Fe(g)
0.0947	0.0758	0.0569	0.0379	0	FeCl ₃ (g)
375°C	375°C	375°C	375°C	375°C	T(C°)

III. 6. ترسيب الأغشية الرقيقة :

توضع القواعد الزجاجية فوق حامل الركيزة وتسخن تدريجياً حتى تصل إلى درجة الحرارة المطلوبة 375 C° ، ثم يبدأ المرذاذ بعملية الرش والحركة في نفس الوقت ليقوم بمسح كل سطح القاعدة الزجاجية ذهاباً وإياباً لمدة (12 دقائق). وهذا لكي يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، بحيث يتبخّر المذيب نتيجة الحرارة العالية وترسب طبقة من أكسيد الزنك على سطح القاعدة الزجاجية، بعد انتهاء من عملية الترسيب و الرش نوقف عملية التسخين و نُترك هذه الركائز على حامل الركيزة تبرّد تدريجياً حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة، مما يسمح للأغشية المحضرة بإكمال عملية الأكسدة والنمو البلوري و لتجنب انكسار الزجاج وتشققه .

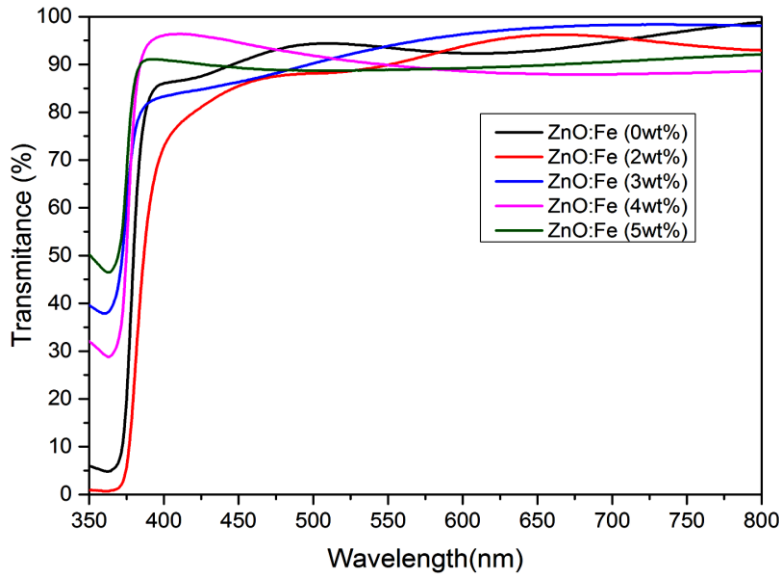
III. 7. تحليل النتائج ومناقشتها:

III. 1.7. الخصائص البصرية:

تعتمد دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة على تحليل طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث توفر لنا هذه الدراسة نظرة شاملة حول التطبيقات المحتملة لهذه الطبقات. يتم تحديد الخصائص الضوئية من خلال قياس تغيرات النفاذية تبعاً لتغيرات الطول الموجي، كما هو موضحة في الشكل(III.4).

III.1.1.7 طيف النفاذية الضوئية:

يوضح الشكل (4.III) أطيايف النفاذية بدلالة الطول الموجي المتغير ضمن المجال (300-800 nm) لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) المطعمة بالحديد و الغير المطعمة، تُظهر النتائج أن جميع الأغشية ذو نفاذية عالية ما بين 83-92% عند المجال المرئي (400-800nm) ، مما يشير إلى جودة جيدة للأغشية الرقيقة، و بينت النتائج أيضا أن الغشاء الغير المطعم هو الأكثر نفاذية مقارنة مع الأغشية المطعمة الأخرى، يمكن أن يُعزى إلى الاختلاف في سمك العينات إذ تقل نسبة النفاذية بزيادة سمك الأغشية المحضرة، إضافة إلى ذلك وجود أطوار مختلطة ، و خشونة سطحية كبيرة للأغشية [2-4]. بينما نلاحظ نفاذية منخفضة في المنطقة فوق البنفسجية تزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية ما بين (380-400 nm) والمعروفة بحافة الامتصاص الأساسية، وهذا ما يثبت أن المادة هي شبه موصل ذو فجوة طاقة واسعة وأن طاقة الفوتونات في المنطقة عالية النفاذية لا تعاني من امتصاص .

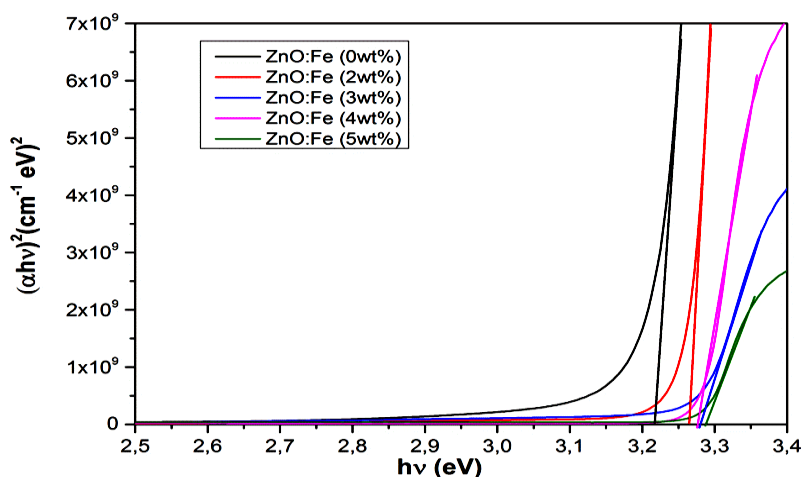


الشكل (4.III): أطيايف النفاذية لأغشية ZnO النقية والمطعمة بالحديد Fe .

III.1.7.2. فجوة الطاقة البصرية E_g :

تُعرّف فجوة الطاقة البصرية بأنها الحد الأدنى للطاقة اللازمة لانتقال الإلكترون من قمة عصابة التكافؤ إلى قاع عصابة النقل. وقد تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالحديد

بنسب وزنية مختلفة (5، 4، 3، 2، 0wt%) بالاعتماد على علاقة T_{auc} ، و ذلك من خلال رسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ و طاقة الفوتون الساقطة $(h\nu)$ ، ثم رسم مماس للجزء المستقيم من المنحنى، بحيث يقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ، حيث تمثل نقطة التقاطع هذه قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات المباشرة المسموحة ، و كما هو مبين في الشكل (5.III).



الشكل (III - 5) :ر منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالحديد Fe .

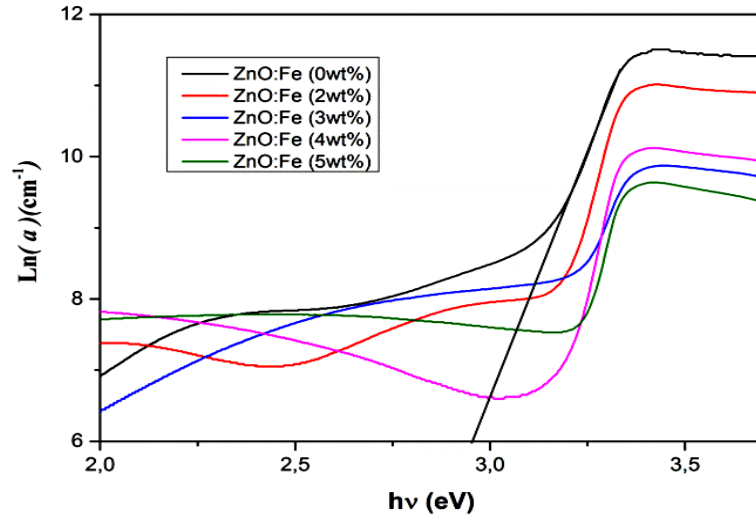
حيث بينت النتائج المتحصل عليها أن قيمة فجوة الطاقة تزداد بزيادة نسبة التطعيم بالحديد كما هي موضحة في الجدول (2.III)، إذ تتراوح قيمتها ما بين (3.2728–3.2811 eV) و هذا يعني أن التطعيم بذرات الحديد أدى إلى إزاحة حافة الامتصاص الأساسية نحو الطاقة العالية ، و هذه الزيادة يمكن تفسيرها بفعل تأثير بروسطين-موس [5]، حيث يؤدي التطعيم إلى نشوء مستويات مانحة قريبة من عصابة النقل، فتكفي درجة الحرارة العادية لرفع الإلكترونات لعصابة النقل فيمتلئ أسفل عصابة النقل وتزداد قيمة فجوة الطاقة.

III.1.7.3 طاقة ذبول أورباخ

تم حساب عرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة البصرية، و المعروفة بطاقة ذبول أورباخ باستخدام المعادلة (II-7) حيث تم تحديد طاقة أورباخ لأغشية (ZnO - Fe) ذات النسب المئوية (wt% = 0, 2, 3, 4, 5) من خلال أخذ مقلوب قيمة ميل الخط المستقيم للعلاقة البيانية الخطية المرسومة بين $(h\nu)$ و $(\ln\alpha)$ كما هو موضح في الشكل (III. 6)،

توضح النتائج المتحصل عليها أن قيمة طاقة أورباخ تنخفض بعد التطعيم (Fe) ، يمكن أن يعزى هذا إلى نقصان في نسبة

العيوب البلورية في الأغشية [6]. قيم طاقة اورباخ مدونة في الجدول (2.III).



الشكل (III . 6) . منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة $h\nu$ لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالحديد Fe .

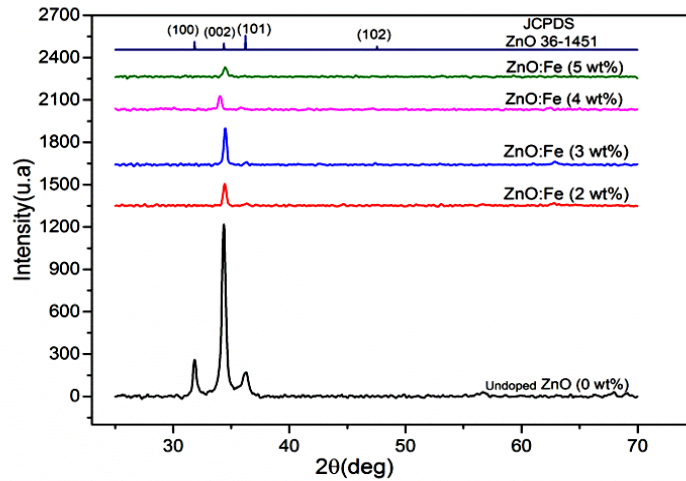
الجدول (2 . III): قيم نتائج الخصائص الضوئية المتحصل عليها لأغشية ZnO المطعمة بالحديد وغير المطعمة .

Fe/Zn (wt.%)	T _{moy} (%)	E _g (eV)	E _u (meV)
0.00	92.49	3.2728	95.98
2.00	83.11	3.2759	53.42
3.00	90.56	3.2776	80.47
4.00	92.04	3.2793	49.22
5.00	91.40	3.2811	58.20

III.7.2 الخصائص البنيوية:

III.7.2.1 حيود الأشعة السينية :

الشكل (III.7) يوضح منحنيات حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالحديد Fe المحضرة في درجة حرارة 375°C بتقنية الرش الكيميائي الحراري ، من خلال تحليل هذه المنحنيات تم التعرف على مواقع القمم التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلا بناءا عند توفر شرط براغ، نلاحظ أن الاتجاه السائد والمفضل للنمو لجميع الأغشية هو (002) وهذا ما يتفق مع ما جاء في البحوث المنشورة [7-9]، كذلك نلاحظ تأثير نسب التطعيم بالحديد على شدة الاتجاه السائد (002) حيث يتبين أن الشدة بدأت بالتناقص بعد التطعيم. ما يدل على تغيرات طفيفة في التبلور و معلمات الشبكة كما نلاحظ أن هناك انزياح بسيط في مواضع القمم للأغشية المحضرة بعد التطعيم و يمكن تفسير هذه الإزاحة بسبب الاجهاد الناشئ عن دخول ذرات الحديد في المادة المشابهة و احتلالها مواقع داخل التركيب البلوري لها. هذه النتائج تظهر تطابق جيد مع البطاقة القياسية لـ ZnO (JCPDS) المرقمة (1451-36) [10].



الشكل (III.7) : مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية ZnO المطعمة بالحديد وغير المطعمة .

III.7.2.1.1 المعلومات البنيوية:

وقد تم حساب مايلي :

1-المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}) :

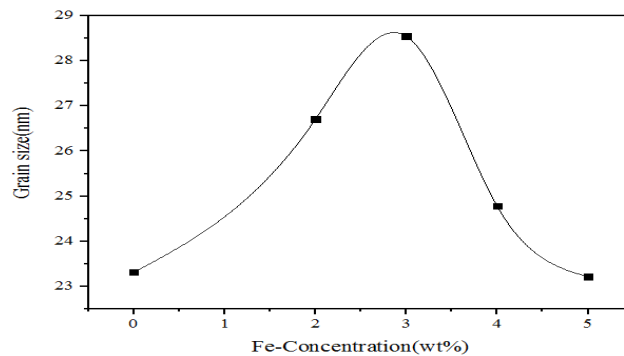
تم حساب المسافة البينية بين المستويات البلورية باستعمال قانون براغ من العلاقة (II-1) ، و وجد أن قيم (d) للأغشية النقية والمطعمة بالحديد تتفق مع البطاقة الدولية للقياسات (JCPDS) لأوكسيد الزنك. إذ نلاحظ من الجدول (3.III) أن التغيير في نسب التطعيم يؤدي إلى تغيير في قيمة المسافة البلورية (d) وهذا يدل على أن التطعيم يؤثر على المسافة الشبكية بين الذرات.

2- ثابت الشبكة (c) :

فقد تم حسابها باستخدام العلاقة (II-2) و وجد أن قيمة ثابت الشبكة مقارنة لقيمة c النظرية الموجودة في البطاقة (JCPDS (No.36-1451) ($c_0 = 0.5206 \text{ nm}$) ، و وجد أنه يتغير بشكل طفيف بعد التطعيم، يفسر ذلك بأن هناك استبدال شوارد الزنك Zn^{2+} بشوارد الحديد Fe^{3+} ، حيث أن الحديد يمتلك نصف قطر أيوني مختلف عن الزنك، مما يؤثر على توازن الشبكة البلورية، وهذا ما يتفق مع الدراسات المنشورة سابقة [11].

3- الحجم الحبيبي D :

تم حسابه باستخدام علاقة شيرر (II-3) في الإتجاه السائد (002) لكافة الاغشية المحضرة، و الشكل (III. 8) يوضح تغيرات حجم الحبيبات بدلالة مختلف تراكيز التطعيم بالحديد، حيث نلاحظ أن قيمة الحجم الحبيبي لأوكسيد الزنك النقي هي 23.308 nm ثم زادة تدريجيًا إلى 28.547 nm عند النسبة 3%، هذه الزيادة في حجم الحبيبات، يمكن ان يعزى إلى أن التطعيم بالحديد يحسن في عملية نمو التبلور [12]. وقد يكون ذلك بسبب اندماج او التحام البلورات ذات الأحجام الصغيرة معا. ثم انخفضت بعد ذلك إلى 23.209 nm عند النسبة 5% ، يمكن تفسير هذا الانخفاض إلى أن التطعيم يثبط و يقلل من نمو البلورات [13، 14]. قيم جميع النتائج المتحصل عليها من حيود الأشعة السينية للأغشية مدونة في الجدول (3.III).



(3.III)

الشكل (8. III) :تغيرات حجم الحبيبات (D) مع مختلف تراكيز التطعيم بالحديد 0-5 (Wt%)

الجدول (III . 3) : قيم النتائج المتحصل عليها من حيود الأشعة السينية لأغشية ZnO المطعمة بالحديد والغير المطعمة.

Fe/Zn (wt%)	hkl	2θ(deg)	d _{hkl} (Å)	D(nm)	c(nm)
0.0	(002)	34.357	2.609	23.308	0.5218
2.00	(002)	34.437	2.603	26.708	0.5206
3.00	(002)	34.479	2.600	28.547	0.5200
4.00	(002)	34.031	2.633	24.775	0.5267
5.00	(002)	34.477	2.600	23.209	0.5201

8.III. الخلاصة :

من خلال هذا الفصل قمنا بترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بذرات الحديد على قواعد الزجاجية ساخنة 375 C° باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري. بينت دراسة الخصائص الضوئية أن أغشية أكسيد الزنك تمتلك نفاذية عالية ما بين 83-92% في المجال المرئي. أما فجوة الطاقة لجميع الأغشية تراوحت ما بين $\approx (3.27\text{eV})$ (3.28). بينما لحظنا أيضا تغير واضح في حساب الثوابت البنوية بعد عملية التطعيم بالحديد Fe ، إذ جميع أغشية ZnO تظهر نمو الحبيبات البلورية في الاتجاه المفضل (002) ، أما قيم حجم البلورات كانت ما بين $\approx (28-23\text{ nm})$.

المراجع :

- [1] J. Melsheimer, D. Ziegler, "Thin Tin Oxide films of low Conductivity Prepared By Chemical Vapour Deposition", *Thin solid films*, **109**, (1983) 71-83
- [2] K.-T. Kim, G.-H. Kim, J.-C. Woo, C.-I. Kim, Characteristics of nickel-doped zinc oxide thin films prepared by sol-gel method, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5650–5653.
- [3] C. Wang, Z. Ji, J. Xi, J. Du, Z. Ye, Fabrication and characteristics of the low-resistive p-type ZnO thin films by DC reactive magnetron sputtering, *Mater. Lett.* 60 (2006) 912–914.
- [4] T. Prasada Rao, M.C. Santhoshkumar, Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4579–4584
- [5] E. Burstein, *Physical Review* **93**, 632 (1954).
- [6] B. Benhaoua, A. Rahal, S. Benramache, *Superlattices and Microstructures* **68**, 38(2014).
- [7] I. Soumahoro, R. Moubah, G. Schmerber, S. Colis, M.A. Aouaj, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, A. Dinia, Structural, optical, and magnetic properties of Fe-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis method, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4593-4596.
- [8] M. Tortosa, M. Mollar, B. Marí, F. Lloret, Optical and magnetic properties of ZnCoO thin films synthesized by electrodeposition, *Journal of Applied Physics*, 104 (2008) 033901.
- [9] M. Mollar, M. Tortosa, R. Casasús, B. Marí, Electrodepositing Zn_xMn_yO_z alloys from zinc oxide to manganese oxide, *Microelectronics journal*, 40 (2009) 276-279.
- [10] H.F. McMurdie, M.C. Morris, E.H. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, L. Ettliger and C.R. Hubbard, *Powder Diffraction* **1**, 64 (1986).
- [11] A. Goktas, I.H. Mutlu, Y. Yamada Influence of Fe-doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Superlattices and Microstructures* 57 (2013) 139–149
- [12] F. Gao, X.Y. Liu, L.Y. Zheng, M.X. Li, Y.M. Bai, J. Xie, Microstructure and optical properties of Fe-doped ZnO thin films prepared by DC magnetron sputtering, *Journal of crystal growth*, 371 (2013) 126-129.
- [13] L.B. Duan, G.H. Rao, J. Yu, Y.C. Wang, W.G. Chu, L.N. Zhang, *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 103907

[14] J. Hays, K.M. Reddy, N.Y. Graces, M.H. Engelhard, V. Shutthanandan, M. Luo, C. Xu, N.C. Giles, C. Wang, S. Thevuthasan, A. Punnoose, Journal of Physics: Condensed Matter 19 (2007)1.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

إن أغشية الأكاسيد الموصلية الشفافة "TCOs" هي من أشباه الموصلات ذات فجوة واسعة النطاق لها خاصية مزدوجة كونها موصلات كهربائية جيدة وشفافة في المنطقة المرئية مما أدى إلى زيادة اهتمام الباحثين بهذه الأكاسيد. هنالك طرق عديدة لتحضير هذه الأكاسيد من بين انجع وانسب الطرق هي طريقة الرش الكيميائي الحراري المستعملة في دراستنا .

في هذا العمل قمنا بترسيب الأغشية الرقيقة **ZnO** النقية و المطعمة بالحديد بنسب وزنية مختلفة (0, 2, 3, 4, 5 wt.%)، على ركائز زجاجية ساخنة تحت درجة حرارة **357C°** باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري حيث استخدمنا مادة أسيتات الزنك ($Zn(CHOO)_2, 2H_2O$) الذي يكون على شكل مسحوق ذو لون أبيض كمصدر لذرات لزنك، بتركيز محلولي **0.5mol/L** و كلوريد الحديد ($FeCl_3$) كمصدر للمادة المطعمة .

تمت دراسة الخصائص الضوئية للأغشية بواسطة (UV-VIS) في مجال الأطوال الموجية (350-800 nm) ، وجد أن جميع الأغشية تُظهر نفاذية عالية ما بين 83-92%، كذلك تم التوصل الى أن فجوة الطاقة E_g تزداد قيمتها بزيادة نسبة التطعيم الحديد مقارنة مع العينة النقية، إذ تتراوح ما بين (3.2728-3.2811 eV) . كما توصلنا الى أن طاقة أورياخ E_{UH} تنخفض بعد التطعيم بال (Fe) .

تمت دراسة الخصائص البنية البلورية لأغشية ZnO باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية، التي اظهرت أن جميع العينات تمتلك الاتجاه السائد للنمو لجميع الأغشية هو (002) . كما تم التوصل الى ان معامل الشبكة c أظهر تغيراً طفيفاً بين (0.5200-0.5267nm) . في حين لاحظنا أن الحجم الحبيبي لأكسيد الزنك النقي هي 23.308nm ثم زادة تدريجياً إلى 28.547 nm عند النسبة 3%، ثم انخفضت إلى 23.209nm عند النسبة 5%.

لهذا العمل أفاق واعدة نتطلع إليها مثل معاينة العينات بتقنيات أخرى كمطيافية الأشعة تحت الحمراء، الماسح الإلكتروني الضوئي و غيرها من طرق المعاينة. كما يمكن دراسة تأثير تغير الشروط التجريبية لعملية الترسيب على خصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد الزنك المطعم بالحديد مثل دراسة تأثير تغير درجة الحرارة ومقارنة نتائجها بتلك المتحصل عليها في هذا العمل.

الملخص

حُضرت طبقات رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالحديد (Fe) بنسب تطعيم مختلفة تراوحت بين 0% و5%، باستخدام تقنية الرش الانحلال الحراري. حيث تم ترسيب الطبقات على قواعد زجاجية درجة ساخنة حرارتها $^{\circ}\text{C}$ 375 وقد كان تركيز جميع المحاليل المستخدمة مساوياً لـ: 0.5M. يهدف عملنا هذا إلى دراسة تأثير التطعيم بالحديد على الخصائص البصرية و البنيوية لأغشية ZnO المحضرة. تم تحديد الخصائص الضوئية باستخدام مطيافية UV-Vis في المجال (300-900nm) حيث أظهرت نتائج التحليل أن الأغشية المحضرة تتميز بنفاذية ضوئية عالية في المجال المرئي تراوحت بين 83% و92%، أما فجوة الطاقة البصرية فتراوحت ما بين (3.26-3.28 eV). أما دراسة الخصائص البنيوية فقد تمت باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD)، حيث بينت أن جميع الأغشية تنمو في الاتجاه البلوري المفضل (002)، مع تسجيل تغيرات واضحة في الثوابت الشبكية نتيجة التطعيم. كما تراوح حجم البلورات المحسوب بين (23-28nm).

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة، أكسيد الزنك، مطيافية UV-Vis، XRD.

Abstract

Thin films of pure zinc oxide (ZnO) and iron (Fe) -doped ZnO with varying doping concentrations (0% - 5%) were deposited using the spray pyrolysis technique. The films were grown on glass substrates heated to 375°C , with all precursor solutions maintained at concentration of 0.5M.. This work aimed to investigate the structural and optical properties of the prepared ZnO films and evaluate the effect of iron doping on these properties to enhance the quality of the films. The optical properties were characterized using UV-Vis spectroscopy in the range of 300-900 nm. The results revealed that prepared films exhibited high optical transmittance in the visible rangion, , ranging between 83% - 92%, while the optical bandgap energy varied between 3.26 eV - 3.28 eV. The structural properties were studied using X-ray diffraction (XRD), which showed that all films grew preferentially along the (002) crystal plane, Clear variation in lattice parameters were observed due to doping, and the calculated crystallite size ranged between 23 - 28 nm.

Keywords: Thin films, zinc oxide(ZnO), UV-Vis spectroscopy, XRD.