



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي



كلية التكنولوجيا

مذكرة مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان: علوم وتكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق

التخصص: هندسة كيميائية

من إعداد الطلبة:

بوغزاله محمد علاء الدين

مراح عبد القادر

بن منصور حمزة

الموضوع

وضع طبقات رقيقة ZnO نقية ومخلوطة بأيونات القصدير. دراسة وتوصيف

نوقشت: //2020 أمام اللجنة:

مؤطرا	جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي	أستاذ محاضر أ	شعيبية ناصر
رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي	أستاذ محاضر	
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي	أستاذ محاضر	

2020/2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إهداء

إلى من زرع في نفسي حب العلم إلى والدي الحبيب
حفظه الله تعالى.

إلى من كان رضاها دافعا للنجاح إلى أمي الغالية
حفظها الله.

إلى أخوتي وأخواتي رعاهم الله
إلى أفراد عائلتي الكبيرة أعمامي وعماتي وأخوالي وخالاتي وإلى كل أصدقائي الذين
عرفتهم والذين كانوا عوناً لي وسنداً.

إلى طلبة قسم هندسة طرائق والبتر وكيمياء
وكل طلبة العلم الذين همهم خدمة الوطن بالعلم النافع.

إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل المتواضع

علاء الدين-عبد القادر-حمزة

الشكر

الحمد لله على إحسانه والشكر له على توفيقه وامتنانه ونشهد أن لا إله إلا الله وحده لا شريك له تعظيما لشأنه ونشهد أن سيدنا ونبينا محمد عبده ورسوله الداعي إلى رضوانه صلى الله عليه وعلى إله وأصحابه وأتباعه وسلم.

هي خطوات كتبت علينا فمشيناها، ومن كتبت عليه خطوات مشاها وها نحن نصل إلى ضوء آخر النفق إلى خاتمة المشوار، ونهاية المطاف وعندما نكون عن عتبات مسك الختام يعجز اللسان عن الكلام، ولكن الواجب يقتضي أن تنزل الناس منازلهم ونقول للمحسن أحسنت وللمسيء غفر الله لك، ونحن الحمد لله لم نجد في طريقنا إلا المحسنين الذين يجودون بالنفس والنفيس من أجل غاية نبيلة وهدف عظيم كريم.

وبمناسبة تخرجنا هذا، لا يسعنا إلا أن نقول شكرا جزيلا لكل من علمنا حرفا وأثار طريقنا بالعلم نافع ووقف إلى جانبنا معلما وناصحا وأغلى عبارات الامتنان لما قدمه لنا من مجهودات إلى شيخنا الفاضل "شعبية ناصر" وفائق الشكر للجنة المناقشة.

فهرس المحتويات

الاهداء

الشكر

قائمة الاشكال

قائمة الجداول

قائمة الاختصارات والرموز

1.....مقدمة عامة.

3.....مراجع المقدمة.

الفصل الأول: عموميات على أشباه النواقل

4.....1.1 عموميات على أشباه الموصلات.

4.....2.1 تعريف أشباه الموصلات.

5.....3.1 العناصر المكونة لأشباه الموصلات.

5.....4.1 أهم استخدامات أشباه النواقل.

6.....5.1 الأكسيد الناقلة الشفافة.

7.....1.5.1 تطعيم من النوع (p).

7.....2.5.1 تطعيم من النوع (n).

7.....6.1 أكسيد الزنك.

7.....1.6.1 التعريف بأكسيد الزنك.

9.....2.6.1 خصائص أكسيد الزنك.

9.....	1.2.6.1 الخصائص البنيوية.....
10.....	2.2.6.1 الخصائص الضوئية.....
10.....	3.2.6.1 الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك (ZnO).....
12.....	3.6.1 تطبيقات أكسيد الزنك.....
13.....	4.6.1 مختلف العيوب لأكسيد الزنك.....
13.....	خلاصة.....
14.....	المراجع.....

الفصل الثاني: طرق ترسيب ومعاينة الطبقة الرقيقة

17.....	تمهيد.....
17.....	نبذة التاريخية.....
17.....	1.1.1 الطبقات الرقيقة للأكسيد الناقلة الشفافة وطرق الترسيب.....
17.....	1.1.1 مفهوم الطبقة الرقيقة.....
18.....	2.1.1 طرق الترسيب الطبقة الرقيقة.....
19.....	1.2.1.1 طرق الفيزيائية.....
20.....	2.2.1.1 طرق الكيميائية.....
22.....	3.1.1 معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة.....
24.....	4.1.1 آليات نمو الأغشية الرقيقة.....
26.....	2.2.1.2 التقنيات الكهرو كيميائية المستخدمة.....
26.....	1.2.1.2 الفولتامترى الحثلي.....

27.....	2.2.2. الكرونوامبيرو متري.....
27.....	3.2.2. الأجهزة الكهروكيميائية المستخدمة.....
27.....	1.3.2.2. الخلية الكهروكيميائية.....
28.....	2.3.2.2. الأقطاب.....
28.....	1.2.3.2.2. قطب المساعد.....
28.....	2.2.3.2.2. قطب المرجع.....
29.....	3.2.3.2.2. قطب العمل.....
30.....	3.2. تقنيات تحليل الأغشية الرقيقة.....
30.....	1.3.2.2. انعراج الأشعة السينية.....
30.....	1.1.3.2.2. جهاز الأشعة السينية.....
31.....	2.1.3.2.2. مبدأ عمل الأشعة السينية.....
33.....	2.3.2.2. الأشعة فوق الحمراء.....
34.....	3.3.2.2. الأشعة فوق البنفسجية.....
35.....	1.3.3.2.2. فجوة الطاقة البصرية.....
36.....	2.3.3.2.2. طاقة أورباخ.....
36.....	خلاصة.....
37.....	المراجع.....

الفصل الثالث: الأغشية الرقيقة دراسة وتحليل

39.....	1.1.1. تحضير المحاليل.....
39.....	1.1.1.1. تحضير محاليل بطريقة الكهروكيميائية.....

40.....	2.1.III تحضير المحاليل بطريقة كيميائية.....
41.....	2.III تحضير الأقطاب المعدلة.....
41.....	1.2.III طريقة لكترونوميتر.....
44.....	3.III الدراسة الضوئية.....
44.....	1.3.III النفاذية.....
45.....	2.3.III الفاصل الطاقى للطبقة الرقيقة ZnO.....
46.....	4.III دراسة المجموعات الوظيفية.....
48.....	5.III دراسة الخصائص البنيوية.....
49.....	خلاصة.....
50.....	المراجع.....

قائمة الأشكال

الفصل الأول

- الشكل (1-1): أكسيد الزنك (ZnO) على شكل مسحوق وشكله البلوري.....8
- الشكل (2-1): الأشكال الثلاثة لبنية أكسيد الزنك.....9
- الشكل (3-1): نفاذية أكسيد الزنك للأفلام مطعمة باختلاف درجات الحرارة.....10
- الشكل (4-1): بنية عصابات الطاقة لأكسيد الزنك. ($E=0$)12

الفصل الثاني

- الشكل (1-II): الطرق الفيزيائية والكيميائية والكهرو كيميائية لترسيب الطبقة الرقيقة.....18
- الشكل (2-II): طريقة الرش المهبطي.....19
- الشكل (3-II): تقنية الإقلاع بالليزر.....20
- الشكل (4-II): طريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD).....21
- الشكل (5-II): تقنية الرش بالانحلال الحراري.....21
- الشكل (6-II): رسم تخطيطي يوضح طريقة الغمس والطرء المركزي.....22
- الشكل (7-II): يمثل مرحلة التنويه لطبقات الرقيقة.....24
- الشكل (8-II): مرحلة الالتحام.....25
- الشكل (9-II): مرحلة نمو الطبقة الرقيقة.....25
- الشكل (10-II): منحنى الفولطامتري الحقلي.....26
- الشكل (11-II): الخلية الكهروكيميائية.....27

- الشكل (II-12): قطب البلاتين المساعد (AE).....28
- الشكل (II-13): قطب المرجع (ER).....29
- الشكل (II-14): قطب العمل (ITO).....29
- الشكل (II-15): جهاز (VOLTABAL PGZ 301).....30
- الشكل (II-16): مخطط وظيفي لجهاز الأشعة السينية.....31
- الشكل (II-17): مخطط انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة المستويات ضمن شريط براغ.....32
- الشكل (II-18): جهاز الأشعة تحت الحمراء.....33
- الشكل (II-19): التمثيل التخطيطي لتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي والمرئي.....34
- الشكل (II-20): مخطط توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الجزمة.....35
- الشكل (II-21): منحني يبين تحديد قيمة طاقة اورياخ لأكسيد الزنك.....36

الفصل الثالث

- الشكل (II-1): طريقة تحضير المحلول شوارد الزنك بطريقة كهروكيميائية.....40
- الشكل (III-2): شكل منحني لكرونوامبيرومترى.....42
- الشكل (III-3): منحني الفولتامترى الحلقي لترسيب الكهروكيميائي ل ZnO على ITO.....42
- الشكل (III-4): شكل منحني لكرونوامبيرومترى بطريقة الكيميائية.....43
- الشكل (III-5): منحني الفولتامترى الحلقي بطريقة الكيميائية.....43
- الشكل (III-6): يمثل توضع أكسيد الزنك على ITO.....44
- الشكل (III-7): أطيايف نفاذية العمل الأول.....44
- الشكل (III-8): أطيايف نفاذية العمل الثاني.....44

- 46..... الشكل (III-9): الفاصل الطاقي للعمل (1)
- 46..... الشكل (III-10): الفاصل الطاقي للعمل (2)
- 47..... الشكل (III-12): أطياف (IR) للقطب ITO /ZnO/D.Fe.
- 47..... الشكل (III-12): طيف (IR) للقطب (ITO/Zn-O)
- 47..... الشكل (III-13): طيف الأشعة (IR) للعمل الأول
- 47..... الشكل (III-14): طيف الأشعة (IR) للعمل الثاني
- 48.... الشكل (III-15): مخطط انعراج قطب معدل ITO /ZnO/ D.Fe بالمقارنة مع القطب ITO
- 49..... الشكل (III-16): مخطط انعراج DRX للعمل (1)
- 49..... الشكل (III-17): مخطط انعراج DRX للعمل (2)

قائمة الجداول

الفصل الاول

الجدول (1-1): يوضح بعض الخصائص الفيزيوكيميائية لأكسيد الزنك.....8

الفصل الثاني

الجدول (1-2): مقارنة بين تقنيات الترسيب الأغشية الرقيقة.....23

الفصل الثالث

الجدول (1-3): متوسط قيم النفاذية لطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك للعلمين.....45

الجدول (2-3): قيم الفاصل الطاقي من خلال المنحنى للعلمين.....46

قائمة الاختصارات والرموز

TCO : الأكاسيد الناقلة الشفافة.

ZnO : أكسيد الزنك

ITO : أكسيد الانديوم المطعم بالقصدير

BC : عصابة النقل.

BV : عصابة التكافؤ.

CVD : التوضع الكيميائي للأبخرة

PVD : الترسيب الفيزيائي للأبخرة

DRX : انعراج الأشعة السينية.

UV-Vis : الأشعة فوق البنفسجية - المرئية

IR : الأشعة تحت الحمراء

ECS : قطب كالومال المشبع

ESH : القطب الهيدروجيني القياسي.

RE : قطب المرجع.

AE : قطب المساعد.

WE : قطب العمل

I : شدة التيار

E : الجهد

T : النفاذية

A : الامتصاصية

h : ثابت بلانك

d : سمك الشريحة

n : عدد صحيح يمثل رتبة الأشعة المحادة

q : الشحنة الكهربائية للإلكترون

d : الحجم الحبيبي المتوسط

d_{hkl} : المسافة البلورية

E_g : الفاصل الطاقي

الحروف اليونانية:

θ : زاوية براغ أو زاوية الانعكاس الناتجة عن المستويات البلورية.

λ : طول الموجة.

hkl : قرأين ميلر .

α : معامل الامتصاص

νh : طاقة الفوتون الممتص

المقدمة العامة

مقدمة عامة

حظيت الأكسيد الناقلة الشفافة (TCO) بتاريخ حافل بالإنجازات وبالاهتمام الكبير نطاق واسع، لما تتمتع به من استخدامات في شتى الميادين ومن أبرز تطبيقاتها الأقطاب الكهربائية الشفافة، الخلايا الشمسية والأجهزة الإلكترونية المحمولة [1]، وذلك للطبيعة التي تتسم بها الأكاسيد الناقلة الشفافة عن غيرها. ونظرا للأهمية البالغة لهذه الأكاسيد فقد تزايد النشاط العلمي في هذا المجال.

عرفت الأكسيد الناقلة الشفافة انطلاقتها سنة 1907 من قبل العالم (Badeker) حيث لاحظ أول ازدواج بين خاصيتي الناقلية الكهربائية والشفافية الضوئية على طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) الذي تم تصنيعه، فلاحظ انه أصبح شفاف بعد تعرضه للهواء مع حفاظ على خاصية الناقلية. بعد هذا توالى الأبحاث في هذا المجال وكانت تتضمن مواد أخرى مثل أكسيد القصدير SnO_2 النقي والذي حصل على أول براءة اختراع سنة 1931 [2] [3].

تعد أكاسيد التوصيل الشفافة من أهم أشباه الموصلات التي هي عبارة عن أشباه نواقل مركبة من معدن والأكسجين مثل (SnO, ZnO ...) وتتميز بارتفاع توصيلتها ونفاذيتها البصرية مما يجعلها تأخذ مكانا بارزا في البحوث النظرية والتطبيقية [4].

وقد اهتم الباحثون بأكسيد الزنك لأنه ذو تركيب بلوري سداسي (Hexagonal)، كما يعد أحد أشباه النواقل الواسعة استخداما لكونه يمتاز بفجوة طاقة مباشرة (3.37 eV) عند درجة حرارة الغرفة وطاقة ربط عالية تصل قيمتها إلى (60 meV)، وينتمي إلى المجاميع (II-IV) في الجدول الدوري ومن النوع السالب (n)، ذو توصيلة عالية ناتجة من وجود فراغات الأكسجين، ونظرا لنفاذيته العالية في المنطقة المرئية وتحت الحمراء فقد صنف ضمن الأكاسيد الشفافة ذات التطبيقات الواسعة [5].

الهدف من هذا العمل هو دراسة نظرية لتحضير اقطاب معدلة باعتماد على توضع مادة أكسيد الزنك على قطب العمل (ITO) بطريقة الكهروكيميائية، ولتحقيق هدف سيتم عرض هذا العمل في ثلاث فصول.

الفصل الأول:

الفصل الأول يندرج تحت عنوان أشباه الموصلات بحيث تم تطرق فيه إلى عموميات حول أشباه النواقل من حيث تعريف بيها وأهم استخداماتها، كما تطرقنا إلى الاكاسيد الناقلة الشفافة أكسيد الزنك وخصاصة وكذلك تطبيقاته.

الفصل الثاني:

بالنسبة للفصل الثاني فكان تحت عنوان طرق معاينة وترسيب الطبقة الرقيقة حيث تطرقنا إلى مفهوم الطبقة الرقيقة وطرق توضع واليات نموها مرورا بالأجهزة وتقنيات الكهرو كيميائية ووصولاً إلى تقنيات التحليل الأغشية الرقيقة المستعملة في الدراسة (الأشعة السينية، الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء).

الفصل الثالث:

يهدف الفصل الثالث الي دراسة نظرية لأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك على الزجاج الناقل من خلال عمليين حيث العمل الأول بعنوان:

"Elaboration et caractérisation d'une électrode modifiée ITO/ZnO par voie électrochimique".

العمل الثاني بعنوان:

"Préparation d'électrodes modifiées par voie électrochimique".

مراجع المقدمة العامة

- [1] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors", Springer Science, (2010).
- [2] A.THELEN, H .KONIG, "Elektrische Leitfähigkeit aufgestaubter Indium –Oxydschichten ", Naturwissenschaften, vol 43, p297, (1956).
- [3] D.LAMBE ,Y.Y. PROSKURYAKOV,K.DUROSE,J. MAJOR, M.AL TURKESTANI, V.BARRIOZ, " Near infrared transparent conducting cadmium oxide deposited by MOCVD " Thin Solid films , vol 518, p1222–1224,(2009).
- [4] B.A Abbas, the effect of annealing on the Structural and Optical Properties of (ZnO) the films, M.Sc. Thesis, University of Baghdad, (2009).
- [5] أ.د.النعمي، أ.م.د.م.ف.الزبيدي، ز.ح.حياة، دراسة خواص البصرية لأغشية ستانيت كاديوم (Cd_2SnO_4) الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، مجلة 27، العدد 14، (2009).

الفصل الأول:

عموميات على أشباه

النواقل

1.1 عموميات على اشباه النواقل:

تم اكتشاف أشباه النواقل في القرن التاسع عشر ولكن تطبيقاتها العملية بدأت في عام 1947 [1]. تعتبر أشباه النواقل النقية (مثل الجرمانيوم، السليكون) مواد ليست جيدة التوصيل للكهرباء كما أنها ليست رديئة التوصيل للكهرباء. وتتوزع الإلكترونات في أشباه النواقل حول أنويتها في مدار ولكن تتميز أشباه النواقل النقية بوجود أربعة إلكترونات فقط في المدار الخارجي مما يجعلها مستقرة. أي أنها لا تنقل الكهرباء إلا بعد تحرير إلكترون من الأربعة عن طريق الحرارة أو عن طريق إضافة شوائب. كما أنها تتحول لعوازل عندما نجبرها على استقبال إلكترونات أخرى في مدارها الأخير (بإضافة شوائب أيضا) [2].

2.1 تعريف أشباه النواقل :

تُعرف أشباه النواقل بأنها مجموعة من المواد الصلبة البلورية، التي تمتلك قدرة متوسطة على توصيل الكهرباء، بحيث لا توصل الكهرباء بكفاءة المواد الموصلة لكنها ليست أيضاً مواداً عازلة ، وتمتاز أشباه الموصلات بكفاءتها في مجال الطاقة، وبانخفاض أسعارها؛ لذلك فهي تستخدم على نطاق واسع في مجال صناعة الأجهزة الإلكترونية، بما في ذلك الديودات (Diodes) ، والترانزستورات (Transistors) ، والدوائر المتكامل (Integrated circuits).

عند خفض درجة حرارة أشباه الموصلات يؤدي إلى جعلها غير موصلة للتيار لأن الإلكترونات تصبح أكثر ترابطاً بالنواة. وعند درجة الصفر المطلق يكون ارتباط الإلكترونات بالنواة أكبر ما يمكن وعند ازدياد درجة الحرارة تحصل بعض الإلكترونات على طاقة تكفي للتغلب على طاقة الارتباط ويؤدي تحرر الإلكترون إلى

تحركه حرا داخل النواة تاركا خلفه فراغ يسمى الفجوة. ولجعل المواد شبه موصلة يضاف إليها مواد أخرى تسمى الشوائب.

الشوائب هي مواد ثلاثية التكافؤ أو خماسية التكافؤ تضاف إلى المواد شبه الموصلة لجعلها موصلة للتيار. وأشهر أنواع الشوائب الثلاثية البورون والشوائب الخماسية الانتيمون [3].

3.1 العناصر المكونة لأشباه النواقل :

تتألف مواد أشباه الموصلات بشكل أساسي من عنصر السيليكون والجرمانيوم، كما أنها تتألف من مركب كبريتيد الرصاص، أو فوسفيد الإنديوم وهناك العديد من المواد الأخرى التي يمكن أن تستخدم كأشباه موصلات، حتى أن بعض أنواع البلاستيك تُصنع كأشباه الموصلات، وتُستخدم لتصنيع الصمامات الثنائية الباعثة للضوء والتي تُعرف اختصاراً بـ(LEDs)، وذلك لأن البلاستيك عبارة عن مادة مرنة قابلة للتشكل بأشكال مختلفة [4].

4.1 أهم استخدامات أشباه النواقل :

تتعدد تطبيقات أشباه الموصلات في صناعة الأجهزة الإلكترونية على مختلف وظائفها. ومنها الدارات المتكاملة، والمعالج الدقيق Micro processor والضابط الصغير Micro Controller وغيرها. وهو يعتبر من الأدوات الأساسية في صناعة الإلكترونيات.

كما لديها حالياً اهتماماً كبيراً في مجال استغلال الأشعة الشمسية لتوليد الطاقة الكهربائية بواسطة الألواح والخلايا الضوئية. وتستخدم أيضاً كعدادات وكشافات لقياس الأشعة السينية وأشعة غاما وعدادات الضوئية، الجسيمات الأولية المستخدمة في فيزياء، ونظراً للتقنية الرفيعة في إنتاجها فهي تشكل الجزء الحساس في

الكاميرات الرقمية، حيث يمكن صناعة عدة ملايين منها في 1 سنتيمتر مربع. واستطاع العلماء استغلالها في الحواسيب والهواتف الجواله، وأجهزة تحديد الموقع (نظام التموضع العالمي). ويستخدم النوع المنتج للضوء منها في لوحات الإعلانات الضوئية[4].

5.1 الأكاسيد الناقلة الشفافة :

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) تنتمي إلى أشباه الموصلات ولها خاصيتين هما التوصيلية الكهربائية والشفافية البصرية، وهذه المجموعة لديها العديد من الخصائص المفيدة في التطبيقات الالكترونية مثل الخلايا الشمسية، أجهزة الاستشعار، شاشات العرض.

المواد الناقلة مثل المعادن لديها شفافية ضعيفة في حين ان الأكاسيد الشفافة تكون ذات ناقلية ضعيفة بسبب امتلاكها للخاصيتين الكهربائيتين والضوئية.

(TCOs) لديها فجوة طاقة أكبر من (3eV) [5] كبيرة بما يكفي للشفافية الضوئية وصغيرة التوصيلية الكهربائية لذلك تركزت الأبحاث الحديثة للأكسيد الناقلة الشفافة (TCOs) على تطوير الطبقات الرقيقة من هذه المواد بخصائص مرغوبة وخاصة، مثل الناقلية الكهربائية والبصرية اعتمادا على طرق التبلور والترسيب.

تصنف جميع الأكاسيد الناقلة الشفافة الى نوعين هما النوع (n) والنوع (p) [6]، حيث يتم التغيير بين نوعين عن طريق التطعيم[7].

1.5.1 التطعيم من النوع (p) :

تتواجد الاكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الطبيعية على شكل نصف ناقل من النوع (n) في حين لا يزال تطعيم هذه الاكاسيد الناقلة الشفافة من نوع (p) قيد الدراسة حيث تم في السنوات الاخيرة اجراء دراسات على بعض الاكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة من النوع (p) ويعد الاكثر دراسة لهذا النوع من التطعيم [8].

2.5.1 التطعيم من النوع (n) :

ويتم هذا النوع من التطعيم عن طريق استبدال ذرات المعدن او الاكسجين بذرات مرغوب فيها. ويعتمد هذا النوع من التطعيم على حجم الذرات المطعمة ومدى ذوبانها في شبكة الاكسيد الناقل الشفاف وعلى سبيل المثال من بين العناصر المناسبة لتطعيم أكسيد الزنك: الانديوم وكذلك الالمنيوم [8].

6.1 أكسيد الزنك :**1.6.1 التعريف بأكسيد الزنك (ZnO) :**

أكسيد الزنك هو عبارة عن مركب شائع، ويتشكل عندما يتعرض الزنك المعدني للهواء فيعطي طبقة واقية تحمي بقية المعادن، وهو عبارة مركب لا عضوي ذو الصيغة الكيميائية (ZnO). ويكون على شكل مسحوق ابيض (شكل 1) غير قابل للذوبانية في الماء. يستخدم هذا المسحوق على نحو واسع كمادة مضافة الى العديد من المواد والمنتجات بما فيها اللدائن، والسيراميك و الزجاج، الإسمنت والمطاط و البطاريات الكهربائية، إلخ... .

يتوفر أكسيد الزنك في القشرة الأرضية كفلو يعرف بالزنكيت وهو اكسيد الزنك الأحمر (الشكل 2) ، ولكن معظم أكسيد الزنك المستخدم تجاريا يصنع تركيبيا ، ويعد كذلك من المركبات نصف الموصلية الشفافة

(TCO) المهمة بسبب إمتلاكه فجوة طاقة واسعة تقدر ب 3.3ev و طاقة ربط أكسيتون كبيرة (60 mev) عند درجة حرارة الغرفة ، وأهميته تأتي من كثرة تطبيقاته فهو يستخدم في النبائط الإلكترونية مثل باعث الضوء الأزرق وثنائيات الليزر ذات الأطوال الموجية القصيرة. من المعروف أنه من الصعب تصنيع ZnO من النوع (p). وهذه الصعوبة راجعة من كونه مطعم ذاتيا كنوع (n) أثناء تحضيره .



الشكل (1-1): أكسيد الزنك (ZnO) على شكل مسحوق وشكل البلوري.

اللون	الشكل	نقطة الغليان (°C)	نقطة الانصهار (°C)	الكثافة (g/cm ³)	الكتلة المولية (g/mol)	البنية البلورية
ابيض	صلب	2360	1970	5.67	81.37	سداسي

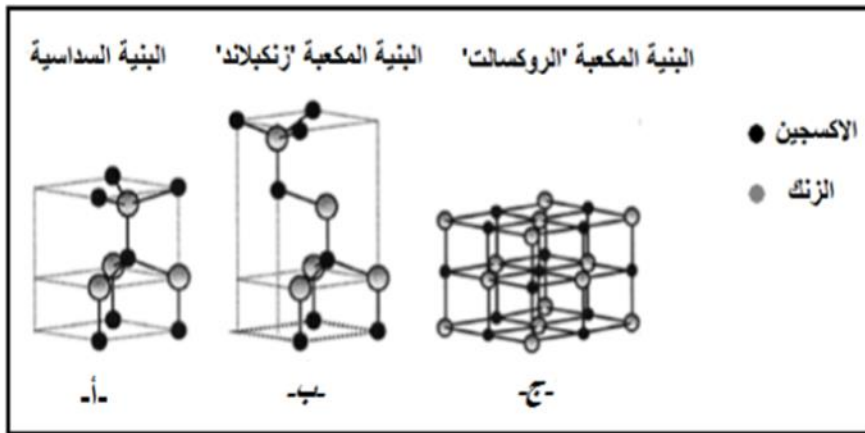
الجدول (1-1): يوضح بعض الخصائص الفيزيوكيميائية لأكسيد الزنك [9].

2.6.1 خصائص أكسيد الزنك :

1.2.6.1 الخصائص البنيوية :

يتبلور أكسيد الزنك وفق ثلاث بنى بلورية:

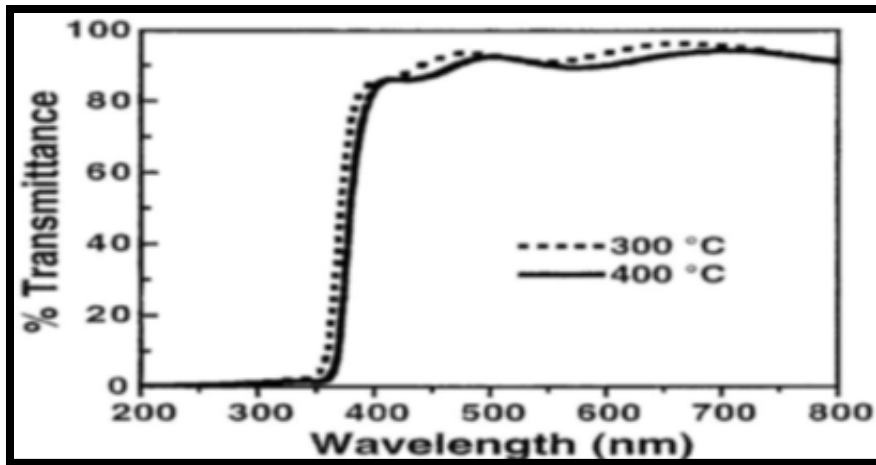
- بنية مكعبة تعرف باللاتينية بإسم الروكسالت أي بنية ملح الصخور أو كلوريد الصوديوم الطبيعي.
- بنية مكعبة تعرف بإسم زنكلاند أو ركاز الزنك.
- بنية سداسية تعرف بإسم الورتزيت أو كبريتيد الزنك. وهي الأكثر استقرارا ديناميكيا [10][11].
بلوريا تنتمي الى القسم (6mm) هذه البنية تتكون من طبقات لذرات الزنك بالتناوب مع طبقات لذرات الاكسجين. نموها البلوري يكون وفق المحور C (الشكل-3). ثوابت الشبكة a, b, c و لأكسيد الزنك السداسي هي: $a = b = 3.252 \text{ \AA}$ و $c = 5 \text{ \AA}$ [12-13].



الشكل (1-2): الأشكال الثلاثة لبنية أكسيد الزنك [14].

2.2.6.1 الخصائص الضوئية:

يعد أكسيد الزنك مادة نافذة شفافة تمتد من المنطقة المرئية الي غاية المنطقة تحت الحمراء القريبة وانعكاسية في المنطقة تحت الحمراء، إذ إن معامل امتصاصه في الطيف المرئي بحدود $(5 \times 10^3 \text{cm})$ بالإضافة إلى امتلاكه توصيلية كهربائية جيدة [15]. لأكسيد الزنك اهمية بالغة كمادة مضافة في أغشية التوصيل الشفافة، لأن اوكسيد الزنك يظهر شفافية عالية فوق (90 %) في المنطقة المرئية ومقاومة ضعيفة بحدود $(5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm})$ وتتأثر خصائص أكسيد الزنك بطبيعة القاعدة المستخدمة.



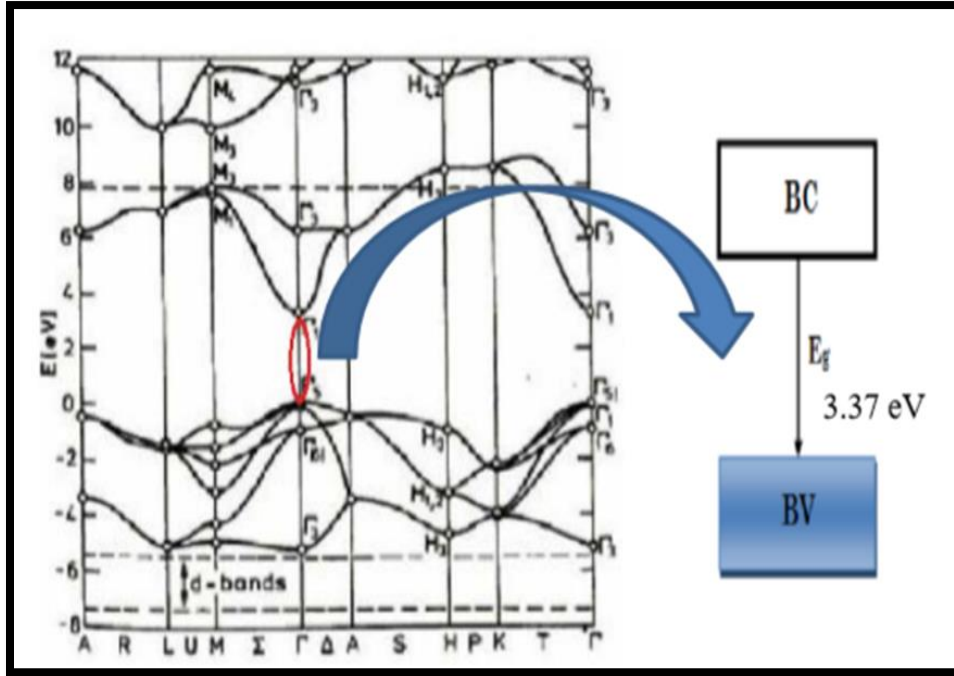
الشكل (1-3): نفاذية أكسيد الزنك للأفلام مطعمة باختلاف درجات الحرارة [16].

3.2.6.1 الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك (ZnO) :

يعتبر أكسيد الزنك منضبط التركيب (في الحالة المثالية) عازلا كهربائيا، ولكن بوجود العيوب النظامية مثل فجوات الأكسجين وذرات الزنك الإنغراسية يصبح منحط من النوع السالب (p) في الحالة العامة أو غير المثالية يعتبر أكسيد الزنك من أنصاف النواقل. وينظر إلى موقع عنصر الزنك والأكسجين في الجدول الدوري للعناصر فإنه يصنف ضمن المجموعة (VI-II) من الجدول الدوري.

عند درجة الحرارة العادية، يقدر عرض الفجوة الطاقوية بـ [17-18] (3.37 إلكترون فولط). هذه الفجوة توافق الطاقة اللازمة لانتقال إلكترون من عصابة التكافؤ الى عصابة النقل. العناصر المستعملة كشوائب لتطعيم أكسيد الزنك تنتمي غالبا الى العمودين الثالث (III) والرابع (VI) من الجدول الدوري للعناصر وفي هذه الحالة الذرات المضافة تحتل مواقع ذرات الزنك في الشبكة البلورية. في حال التطعيم بعناصر من العمود السابع (VII) من الجدول الدوري للعناصر، تحتل الذرات المضافة مواقع ذرات الأكسجين في الشبكة. يتميز أكسيد الزنك بناقلية كهربائية طبيعية من النوع السالب ناتجة عن ذرات الزنك البينية. يمكن تغير القيم الناقلية لـ (ZnO) في حالة تطعيمه بشوائب، بحيث يمكن أن تكون قيمة العصابة (الفجوة) بين (3.9 eV و 33.3 eV) [13].

حركية الإلكترونات في الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك من رتبة ($20-30 \text{ cm}^2 \cdot \text{v/s}$)، في حين تصل قيمة البلورات البسيطة لأكسيد الزنك إلى رتبة ($200 \text{ cm}^2 \cdot \text{v/s}$). وفي البنية السداسية لأكسيد الزنك يوجد 6 عصابات من النوع « Γ » تمثل الحالات « p_2 » للأكسجين، وعصابة النقل الدنيا تمثل الحالات « s_4 » لزنك [19]. من خلال (الشكل-4) يتضح لنا أن أكسيد الزنك هو نصف ناقل ذو عصابة ممنوعة مباشرة، بسبب أن القيمة الصغرى لعصابة التوصيل والقيمة العظمى لعصابة التكافؤ موجودة بنفس النقطة « Γ ».



الشكل (1-4): عصابات الطاقة لأكسيد الزنك. ($E=0$) توافق القيمة العظمى لعصابة التكافؤ [14]

يمكن تغيير توصيلة كهربائية ل (ZnO) من النوع n إلى النوع p عن طريق عملية التطعيم وزيادة طاقة الفجوة من 3.30 eV إلى 3.39 eV. حيث أظهرت النتائج أن التطعيم يؤثر على خصائص الطبقات الرقيقة وبشكل رئيسي على الخصائص الكهربائية التي يستعمل لتحسينها [20].

3.6.1 تطبيقات أكسيد الزنك :

يستعمل أكسيد الزنك (ZnO) في مجالات صناعية متعددة [21-22-23] نذكر منها مايلي:

- 1- صناعة الطلاء والمطاط والآلات الناسخة.
- 2- يدخل ضمن الصناعة الخزفية وصناعة الزجاج لأنه ذو تكلفة منخفضة مقارنة مع الأكاسيد الأخرى.
- 3- يضاف أكسيد الزنك إلى المنتجات الغذائية كمصدر من الزنك الذي يعتبر من المواد الغذائية

الضرورية كما أنها تساعد في أداء مختلف الأنشطة الفسيولوجية مثل النمو.

4- أكسيد الزنك يحتل مكانة مهمة في صناعة الإلكترونيات بسبب الخصائص الكهروضغطية لأفلام

Zeno وأيضا يمكن أن تستعمل كحساسات ميكانيكية.

5- صناعة المقاومات الواقية لأجهزة الإلكترونية من التلف.

6- يستخدم سائلا أو كريم للتجميل، بالإضافة إلى استعماله مرهما طبيا في تعجيل التئام الجروح.

7- يدخل ضمن صناعة الألواح الشمسية (الكتروودات شفافة) وأجهزة الاستشعار.

4.6.1 مختلف العيوب لأكسيد الزنك (ZnO) :

تنتج العيوب في أكسيد الزنك على شروط وكيفية إعداد هذه المادة، يمكننا تعداد العيوب التالية:

- عيوب نقطية: (الثغرات، الفراغات، ذرات الأجنبية).
- عيوب خطية: (الإنخلاعات وحدود الحبوب الفرعية).
- عيوب مستوي: (حدود الحبوب).
- وهناك أنواع أخرى من العيوب: الحرارية (فتونات)، كهربائية (إلكترونات، ثقوب...)

الخلاصة:

في هذا الفصل نكون قد قمنا بإطلالة شاملة حول أشباه الموصلات بما فيها الأكاسيد الناقلة الشفافة وكذلك

كيفية تشكل الطبقة الرقيقة، مع عرض بعض الخواص لأكسيد الزنك وتطبيقاته الواسعة في مختلف المجالات

وخصوصا التكنولوجيا.

مراجع الفصل الاول

- [1] A. Atyaoui, Élaboration De Tio₂ sous forme de couche mince dopée etnanotubulaire : Caractérisation Electrochimique et Performance Photocatalytique, Paris: Université Pierre Et Marie Curie,2013,p 45.
- [2] K. Tomkouani, Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteursnanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution deseaux, Togo : L'Université de LOME, 2011
- [3] K. Daoudi, Élaboration et Caractérisation de films minces d'oxyde d'indiumdope a l'étain obtenus par voie sol-gel potentialité pour la réalisation d'électrodesur silicium poreux, lyon : l'Université Claude Bernard – lyon 1, 2003.
- [4] G. Legeay, Couches minces amorphes d'ITO : caractérisation, structure, Évolution et fonctionnalisation sous rayonnements UV, Français : Université Rennes 1, 2011
- [5] J. Y. Kim, Nanostructured Transparent ConductingOxides via Blockcopolymer Patterning, PhDthesis, Sidney Sussex College Cambridge 2012.
- [6] R. Li and H. Meng. Organic Light-emittingMaterials and Devices. CRC Press, USA, 2007, p 86.
- [7] T.H. Vlasenflin and M. Tanaka, Solid State Commun. 141, 292–294, (2007)
- [8] S. Yahiaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les Propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique, Biskra : Université Mohamed Khider, 2014.
- [9] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish, "Semiconducting Transparent Thin Films", Institute of PhysicsPublishing, Bristol, (1995).

- [10] S. Desgreniers, Phys. Rev. B, (1998), 58, 14102.
- [11] J.E. Jaffe, A.C. Hess, Phys. Rev. B, (1993), 48, 7903.
- [12] –S. Benramache, B. Benhaoua, Superlattices and Microstructures 52807–815. (2012)
- [13] D. Raoufi, T. Raoufi, Applied Surface Science 255 (2009) 5812–5817.
- [14] K.T.R. Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. And Coat. Techn. 151–152 (2002) 110–113.
- [15] D. R. Lide, "ChemicalRubberCompany", Hand Book of Chemistry and Physics, USA, 7th edition, (1996).
- [16] W.J. Shen; Wang, J.; Wang, Q. Y.; Duan, Y.; Zeng, Y. P/ Journal of Physics. D AppliedPhysics, 39 (2006) 269–273
- [17] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau, Surface Science, 373 (1997) 409.
- [18] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers–Université d'Ibn Tofail .(2003) .(2007)
- [19] Z. R. Li and H. Meng. Organic Light-emittingMaterials and Devices. CRC Press, USA, 2007.
- [20] "Zinc Oxide Nanostructures and Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition" NorwegianUniversity of Science and Technology, Mathematics and Electrical Engineering Department of Electronics and Telecommunications.
- [21] "Zinc Oxide Nanostructures Synthesized by Oxidization of Zinc."A Thesis Submitted in Partial FulfillmentMetallurgical&Materials Engineering by MANISH

KUMAR (10604026) and SHAKTI SWARUP SAHU (10604041) 2010.

[22] LilieBaghriche, thèse de Magister, université Mentouri–Constantine (2006).

[23] M. Mitsuya, S. Imazeki, —Metalcoating of organictin films for thickness

Measurements by a stylusmethod, Rev. Sci. Instrum, American Institute of Physics, Vol 61, (1990)

[24] Benamra, H. (2013). L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les Propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique. Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider–Biskra

[25] Ouarda, D. (2007). Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique. Thèse de magister, université de Constantine.

[26] R. Achour, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des Verres Ordinaries, université d'el–oued, 2013.

[27] A. SIHEM, Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse, Université MENTOURI – CONSTANTINE(2005)

[28] C.M. Lampert. Energy Mater,p. 6–11, (1981).

الفصل الثاني:

طرق معاينة وترسيب الطبقة الرقيقة

تمهيد:

تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى والتي صارت محط اهتمام كبير من طرف الباحثين مما دفع إلي استحداث طرق مختلفة لتحضير هذه الطبقات.

تحسنت طرق تحضير هذه الطبقات وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة وتجانسها إذ تكون بعض الطرق مناسبة لمادة معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر يكون معقد[1].

سنتطرق من خلال هذا الفصل إلي شرح الطبقات الرقيقة وطرق ترسيبها وكذلك آليات نموها.

نبذة تاريخية:

شهد مجال الأغشية الرقيقة تقدما كبيرا على يد عدد من العلماء (Bunsen and Grove) الذين حضروا الأغشية المعدنية الرقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي سنة (1852). في حين تمكن العالم (Faraday) سنة (1857) من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري، وفي سنة (1876) فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، وفي سنة (1887) تم التوصيل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ والتي استخدمت من قبل العالم (Kentt)[2].

1.1 الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة وطرق الترسيب:

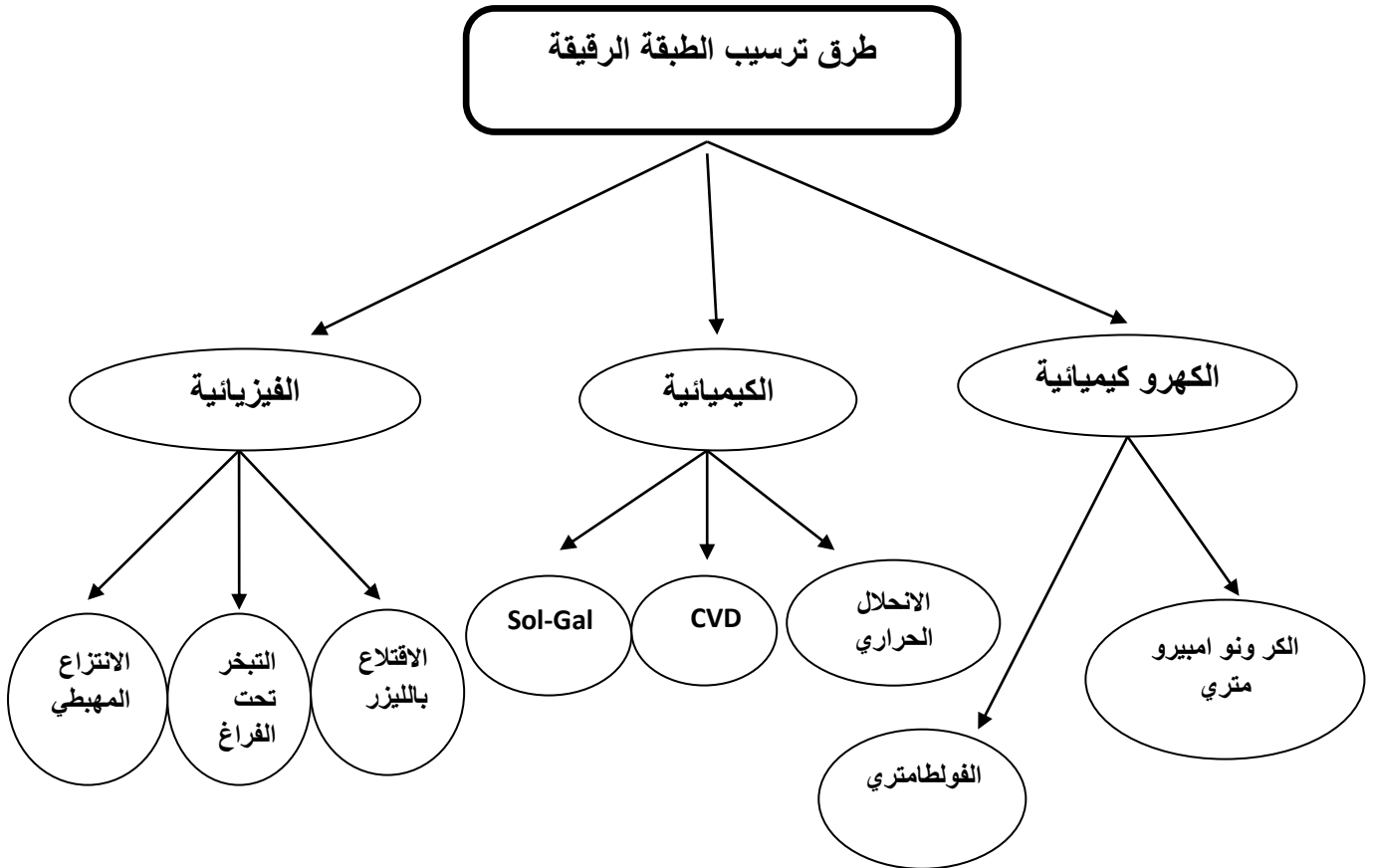
1.1.1 مفهوم الطبقة الرقيقة:

من حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا يعرف هذا البعد بالسمك ويكون السمك صغير ويعبر عنه من رتبة النانومتر هذا السمك يتغير من مادة لأخرى وهذا في الغالب يكون تابعا للخواص الفيزيائية لهذه المواد، والفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة وفي حالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه، في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص ولكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك، تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [3].

أما الميزة الثانية الأساسية للطبقات الرقيقة هي الآلية المتبعة لتصنيعها بحيث تترسب الأغشية الرقيقة دائماً على ركيزة تستند إليها، ووفقاً لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تصميم الشريحة وهي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنيوية للشريحة الرقيقة المرسبة عليها [4].

2.1.11 طرق ترسيب الطبقة الرقيقة:

إن التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرق مختلفة لتحضيرها ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه.



الشكل (1-11): الطرق الفيزيائية والكيميائية والكهروكيميائية لترسيب الطبقة الرقيقة.

1.2.1.1. طرق الفيزيائية:

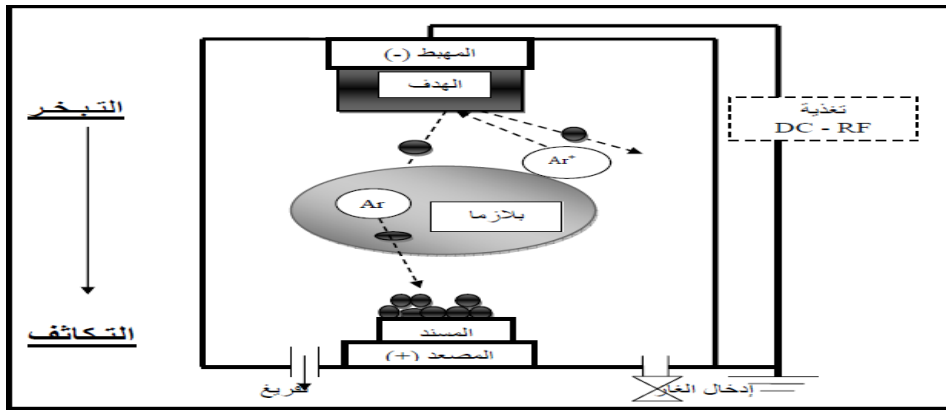
❖ التبخير الحراري في الفراغ (Thermal Vacuum Evaporation)

تعتبر هذه الطريقة من الطرق المناسبة التي يمكن من خلالها الحصول على خصائص مميزة للغشاء المتكون، إذ تحضر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض (Boat) وتحت ضغط منخفض جدا. يتم في هذه الطريقة تسخين المادة إلى درجة الانصهار وذلك بتمرير تيار كهربائي عالي الشدة ونتيجة لذلك تتبخر المادة وترسب على القاعدة المكونة للغشاء الرقيق، وتعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير معظم المعادن وأشباه النواقل [6].

❖ الرش المهبطي:

في هذه الطريقة توضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز (عموما يكون غاز الأرجون) في ضغط منخفض، هذا الأخير يسبب تفريغ شحني، هذا التفريغ يلعب دور في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفارق الجهد لتصطدم بالمهبط بطاقة كبيرة (المهبط يكون مكون من المادة المراد ترسيبها) بحيث يسمى المهبط بالهدف. تحت تأثير الأيونات، الغاز المسرع المصطدم بالمهبط تقتلع منه ذرات وتتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة إلى الأرجون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معا مركبات مرغوبة وتتوضع على الركيزة كما هو مبين في الشكل (II-2) [7].

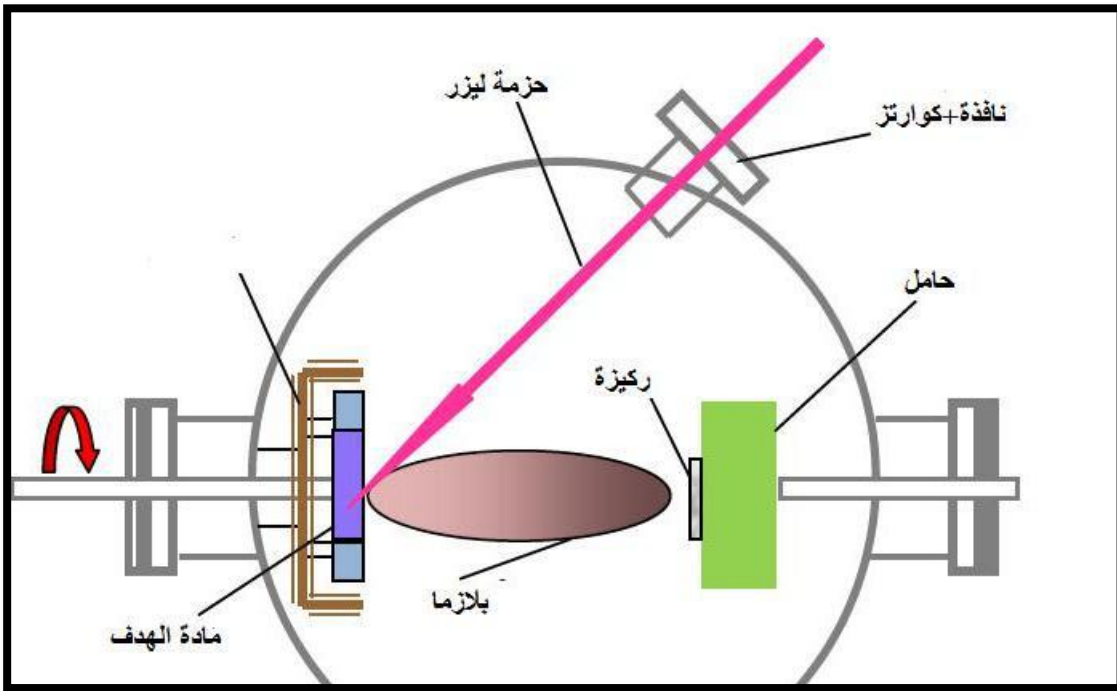
ومن بين أهم مميزات هذه الآلية سهولة تنفيذها، السماح بترسيب كل أنواع المواد الصلبة، وبالمقابل تظهر سرعة بطيئة لتكوين الطبقات مع عدم تجانس في السمك على كامل مساحة السطح [6].



الشكل (II-2): طريقة الرش المهبطي [8].

❖ الإقلاع بالليزر:

وهي تقنية تتمثل في إرسال حزمة مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة (بحيث يتم ترسيبها) وتكون استطاعتها عالية تمكنها من إخراج كمية من المادة الهدف، التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقطلة التي تترسب على الركيزة الساخنة وهذا من أجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة بحيث هذه الأخيرة موضوعة على التوازي مع الهدف [9].

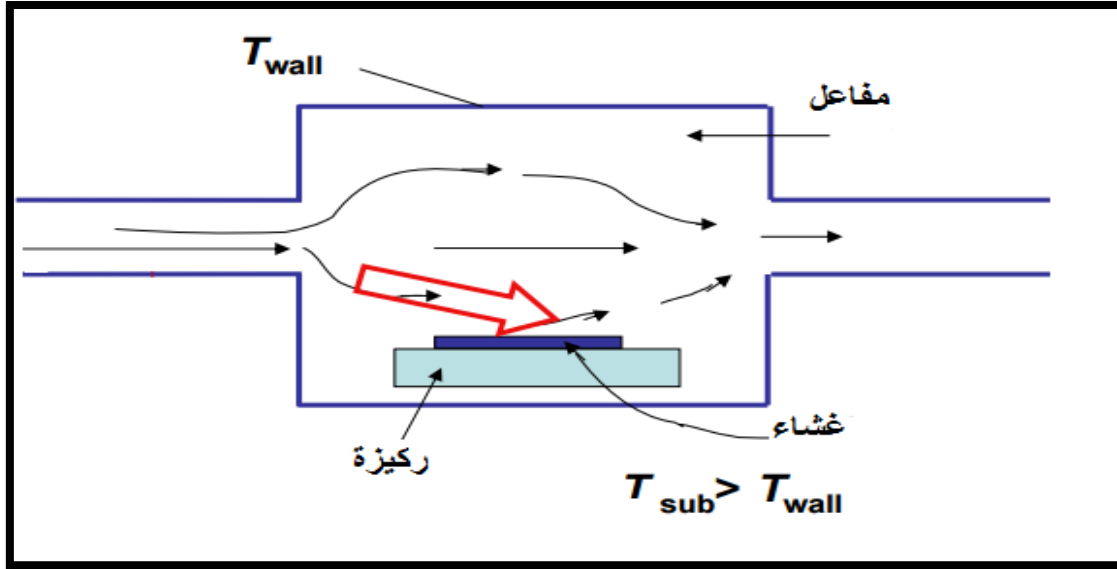


الشكل (II-3): تقنية الإقلاع بالليزر [10].

2.2.1.11 الطرق الكيميائية:

❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):

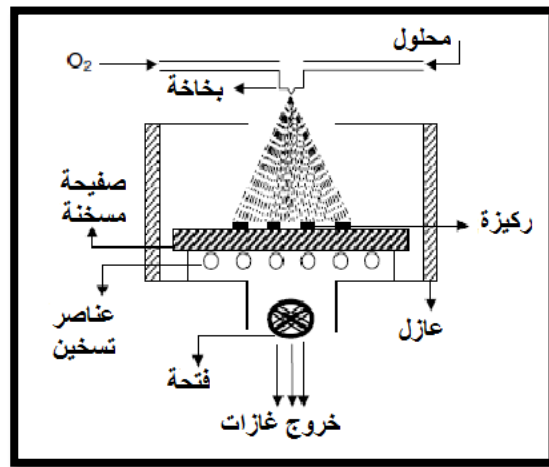
تستخدم طريقة ترسيب كيميائي للأبخرة (CVD) في عدد كبير من المجالات نذكر منها الاستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل، بحيث تمكن هذه الطريقة من تشكيل ترسيب على الركيزة (الحامل) ناتج عن الغازات المتفاعلة، والتي تتفاعل كيميائياً مع سطح الركيزة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة المسخنة بحيث توفر درجة الحرارة (أكبر من 300) [11] طاقة التنشيط اللازمة لبدء التفاعل الكيميائي [4] [12].



الشكل (II-4): طريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) [13].

❖ طريقة الرش بالانحلال الحراري:

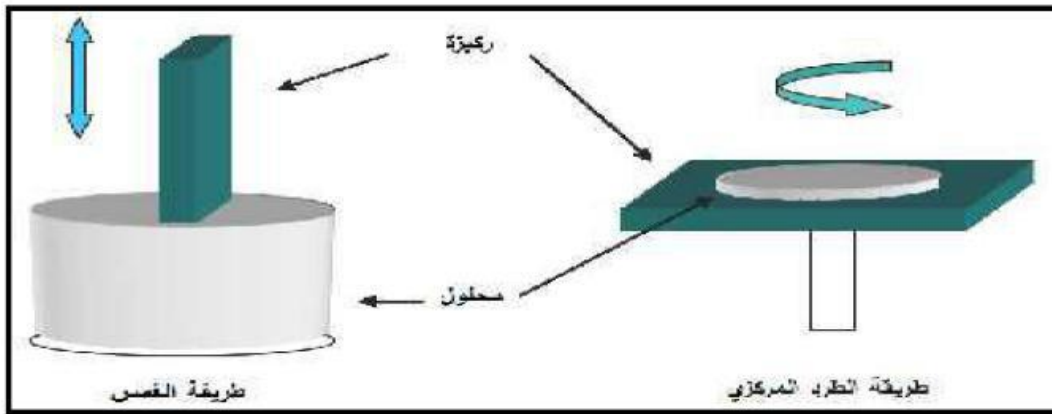
هي تقنية تعتمد على رش المحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد تحضير منها الطبقة الرقيقة بالاستعانة بضغط الهواء على شكل رذاذ على سطح الركيزة الساخنة، بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة وتستخدم هذه التقنية لمعالجة السطوح، كما تستخدم في البحوث العلمية من أجل تحضير طبقات رقيقة متفاوتة السمك، كما تعتبر أيضا طريقة إنتاجها بسيطة وغير مكلفة. وتستخدم هذه الطريقة لترسيب طبقات رقيقة كثيفة، طبقات مسامية، وكذلك لإنتاج مسحوق أو طبقات متعددة فوق بعضها، حيث استخدمت هذه التقنية المرنة لعدة عقود في صناعة الزجاج وإنتاج البطاريات الشمسية [14].



الشكل (II-5): تقنية الرش بالانحلال الحراري [15].

❖ تقنية Sol-Gel:

تعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية، وقد عرفت منذ أكثر من 150 سنة من قبل العالم Ebelmen [14]. وتم تطويرها خلال العقود الثلاثة الأخيرة [16]، تستخدم تقنية Sol-Gel على نطاق واسع في علوم المواد والعلوم الكيميائية، إذ تتحكم في هذه التقنية عدة عوامل كطبيعة المادة المذابة، المعالجة الحرارية واحتمال إضافة بعض الشوائب. وهي واحدة من طرق التصنيع [17] [18]. حيث أن الكيمياء الأساسية لعملية Sol-Gel هي عملية معقدة نظرا الأنشطة الكيميائية المختلفة للشبكة المتكونة.



الشكل (II-6): رسم تخطيطي يوضح طريقة الغمس والطرد المركزي [19].

- طريقة الغمس: تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول حتى تتشكل طبقة رقيقة على سطح الركيزة.

- طريقة الطرد المركزي: يوضع المحلول فوق الركيزة فتترسب الشريحة على كامل سطح الركيزة نتيجة للتحكم في سرعة الدوران.

في كلا الطريقتين بعد تحضير الشريحة تترك ليتبخر المذيب ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب [16].

3.1.11 معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة:

اعتمدت الدراسة في الآونة الأخيرة بشكل واسع على استخدام التقنيات المختلفة لترسيب أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، فآلية النمو والتطور تلعب دورا مهما في التأثير على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة، وذلك لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين يقدم نتائج مختلفة وعادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية [20].

انطلاقاً من معايير الترسيب المختلفة والخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة تم تقديم مقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب كما هو موضح في الجدول (1-11):

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

الجدول (1-11): مقارنة بين تقنيات الترسيب الأغشية الرقيقة [21].

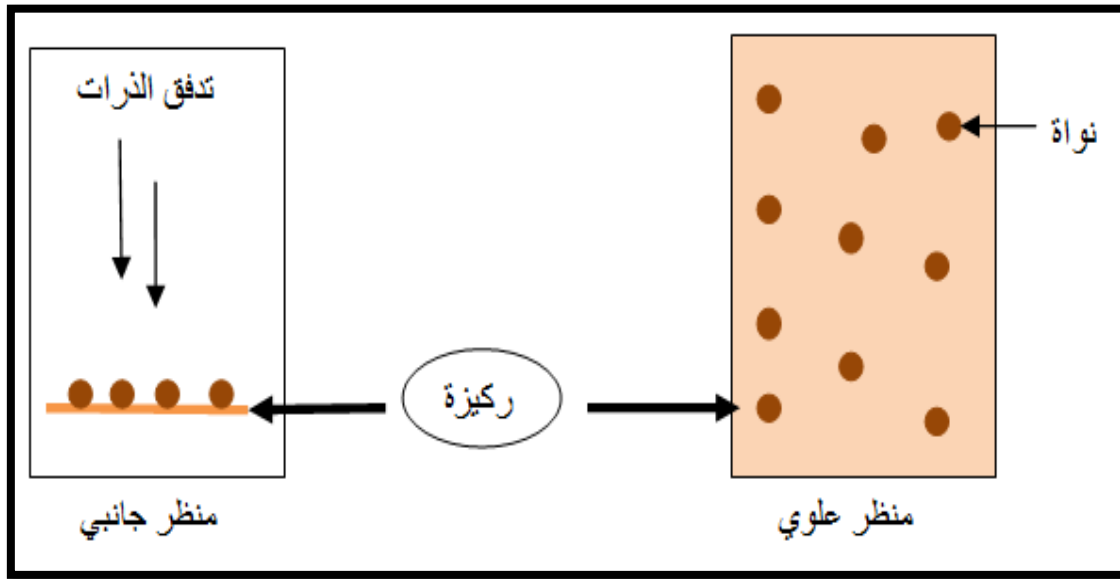
4.1.1 آليات نمو الأغشية الرقيقة:

تخضع جميع الطرق الترسيب إلى ثلاث مراحل:

- إنتاج المواد المراد ترسيبها (الأيونات، الجزيئات، الذرات).
- نقل المواد التي تم ترسيبها إلى الركيزة.
- بعد نقل المواد إلى سطح الركيزة يتم تكثيفها إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة [22].
وتتمثل في ثلاث خطوات أساسية هي:

1. التنويه (Nucléation):

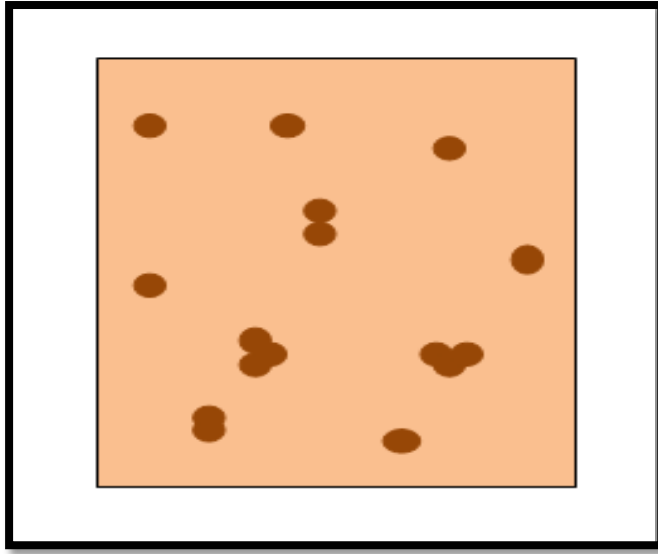
في هذه المرحلة نلاحظ ظهور تجمعات ذرية على سطح الركيزة تسمى بالمجموعات، هذه المجموعات تكون مستقرة وتوسع إلى الاستقرار (تحت شروط معينة لتوضع).



الشكل (II-7): يمثل مرحلة التنويه لطبقات الرقيقة [23].

2. الالتحام (Aggregation):

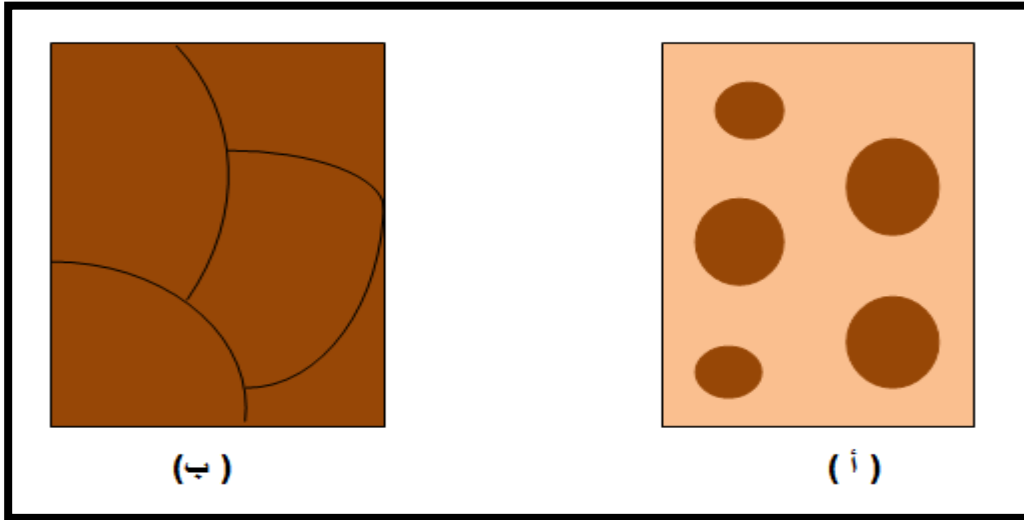
في هذه المرحلة تبدأ المجموعات في الالتحام فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجياً الركيزة:



الشكل (II-8): مرحلة الالتحام [23].

3. النمو (Croissance):

تعد هذه المرحلة تكملة لعملية الالتحام بحيث يزيد نمو الجزر مما يجعلها متقاربة من بعضها البعض إلى غاية أن يغطي سطح الركيزة كليا مشكلا بذلك غشاء رقيق.



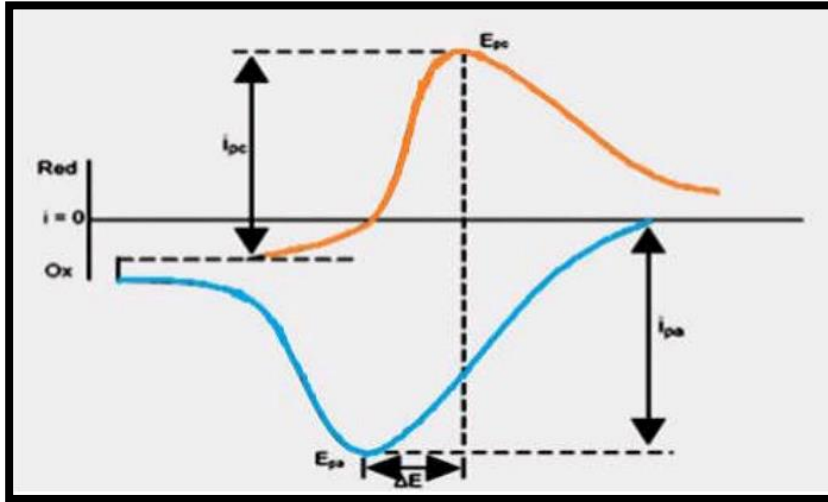
الشكل (II-9): مرحلة النمو الطبقات الرقيقة [23].

2.11 التقنيات الكهروكيميائية المستخدمة:

1.2.11 الفولطامتري الحلقي (voltamètres cyclique):

تعد طريقة الفولطامتري الحلقي من طرق التحليل الكهروكيميائية، وفيها تقاس منحنيات التيار الجهد الذي يتم على القطب الصلب، وتسمح هذه الطريقة بتحديد الشروط التي ينجز فيها تفاعل الأكسدة والإرجاع وكذا تقدير درجة [24] الساكن مثل البلاطين كيميائي في نقل الالكترونات فلآلية إما أن تكون الكتروكيميائي، الكتروكيميائي EE، الكتروكيميائي عكوسيه الجملة (أكسدة . إرجاع)، كما تسمح أحيانا بتحديد آلية التفاعل عند الألكترود خاصة عندما تشترك بتفاعلات الكتروكيميائية ECE، الكترو كيميائي . كيميائي EC، ويظهر المخطط الفولطامتري على هيئة قمم مصعديه ومهبطيه متعاكسة [25] تقريبا والتي تمثل عمليتي الأكسدة والإرجاع.

وتعتبر الطريقة الفولطامتري واحدة من أكثر الوسائل الحديثة المستخدمة لقياس نشاط مضادات الأكسدة [26] والشكل العام لمنحنيات الفولطامتري الحلقي موضحة في الشكل (II-7):



الشكل (II-10): منحنى الفولطامتري الحلقي [27].

حيث:

i_{pa} ، i_{pc} : تيارات النتوءات المصعدية والمهبطية.

E_{pa} ، E_{pc} : كمون النتوءات المصعدية والمهبطية.

ΔEP : التغير في الكمونات بين i_{pa} و i_{pc} [27].

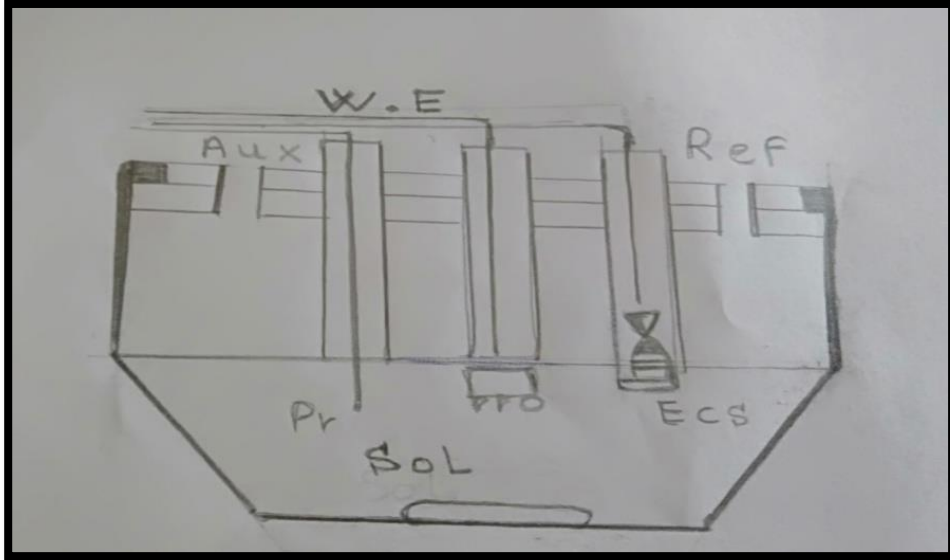
2.2.11 الكرونوأمبيرومترية (Chronoampérométrie).

الكرونوأمبيرومترية هي تقنية تعتمد على متابعة التغير في التيار الكهربائي بدلالة الزمن وذلك بتقنية الجهد عند قيمة محددة. هذه التقنية استخدمت لترتيب أكسيد الزنك على قطب العمل الانديوم، والحصول على منحنى كثافة التيار بدلالة الزمن $i=f(t)$ من خلال عملية الترسيب، تهتم هذه الطريقة بشكل أساسي بتشكيل أطوار جديدة على القطب وبالتالي فهي تسلط الضوء على ظاهرة التشكل والنمو البلوري بالترسيب حيث تتم الاستجابة في وجود أنماط نشطة كهربائياً والتي تخضع لتفاعل الانتقال الإلكتروني عند معدل تحكم الانتشار في ظل هذه الشروط يتم التعبير عن التيار بدلالة الزمن وفق الدالة [28].

3.2.11 الأجهزة الكهروكيميائية المستخدمة:

1.3.2.11 الخلية الكهروكيميائية المستخدمة:

تتم دراسة السلوك الكهروكيميائي داخل خلية زجاجية غطاءها يحتوي على خمس ثقوب ثلاث منها تسمح بدخول (الكتروود العمل، الكتروود المرجع، الكتروود المساعد) أما الثقبان الآخران فأحدهما يسمح بتزويد الوسط بالأكسجين، والثقب الآخر يكون لإضافة المواد.



الشكل (11-11): الخلية الكهروكيميائية.

2.3.2.11 الأقطاب:

1.2.3.2.11 قطب المساعد:

هو عبارة عن الكترود مصنوع من البلاتين يضمن مرور التيار الكهربائي حيث يوضع بالتوازي مع قطب العمل للحصول على التجانس في المجال الكهربائي [29].



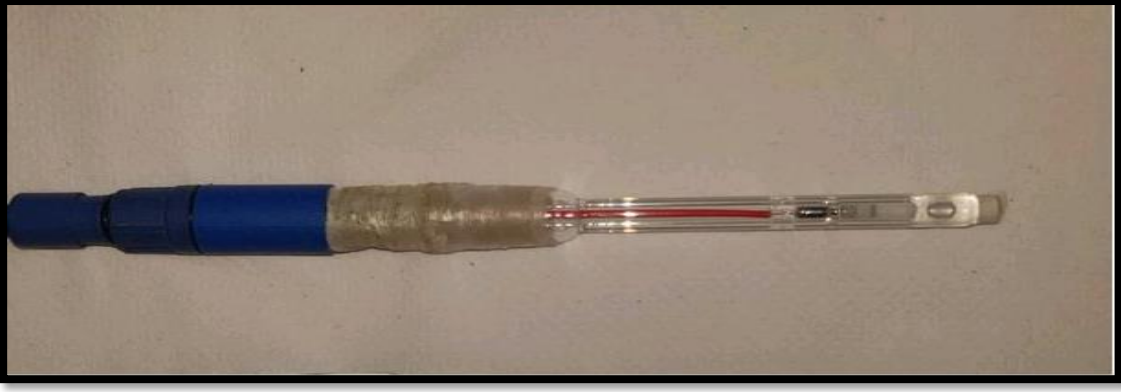
الشكل (12-11): قطب البلاتين المساعد (AE).

2.2.3.2.11 قطب المرجع:

يعتبر قطب المرجع من أهم مكونات الخلية الكهروكيميائية، هذا القطب يجب ان تكون له قيم ثابتة ومحددة، كما يسمح بتحديد جهد قطب العمل، وهذا مهم كونه يسمح بالتحقق من الفرق في الجهد بين القطبين. لوحظ أيضا انه من الضروري الإشارة إلى طبيعة القطب المستخدم، مقارنة بقطب الهيدروجين القياسي ($E=0$) [30].

وهو اليوم النظام التجاري الأكثر (ECS) والقطب المستعمل هو قطب كالومال المشبع.

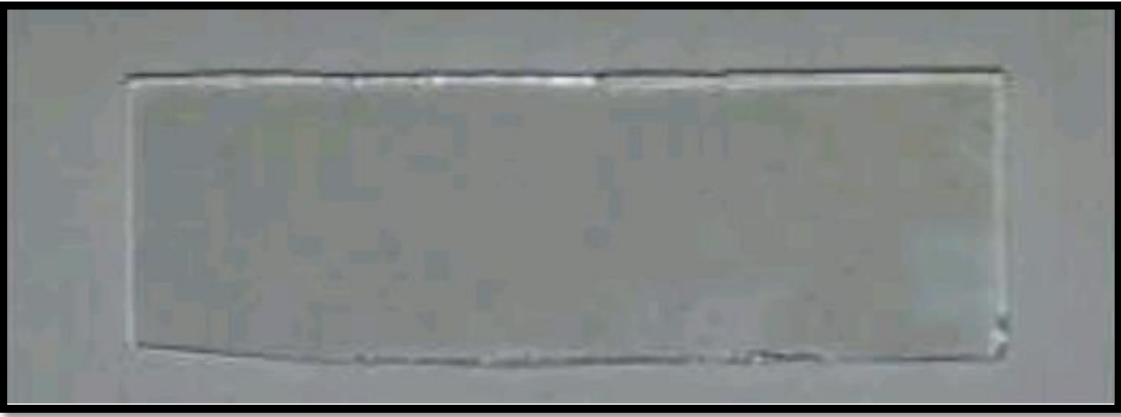
انتشارا لقياسات الجهد الكهروكيميائي وقيمة الجهد عند 25 درجة مئوية $E_{ECS}=241\text{mv/ESH}$



الشكل (II-13): قطب المرجع (Eref).

3.2.3.2. II قطب العمل (WE):

تم الاعتماد في هذه التجربة على قطب العمل من قطعه زجاجيه مسطحة مغطاة من جانب واحد بأكسيد الانديوم المطعم بالقصدير (ITO) حيث يترسب عليه أكسيد الزنك [31].

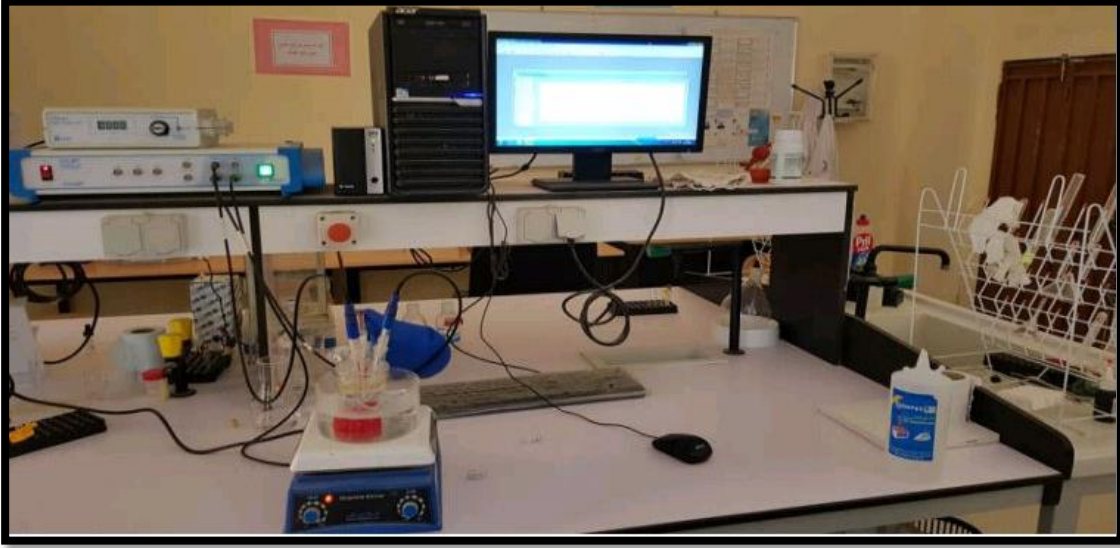


الشكل (II-14): قطب العمل (ITO).

من اجل الترسيب الكهروكيميائي لأكسيد الزنك تم استعمال أكسيد الانديوم المطعم بالقصدير على قطعة الزجاج، ITO، لكن قبل استخدام قطعة الزجاج يتوجب علينا تنظيفها وتخلص من الشوائب وبذلك قمنا باستعمال:

- الأسيتون
- الماء المقطر

تم انجاز التجربة الكهروكيميائية باستعمال Voltabal PGZ 301 (potentiostat/galvanostat) موصول بجهاز كمبيوتر لتسجيل البيانات وذلك باستعمال برنامج Volta Master 4 والذي يمكن من رسم منحني الترسيب الكهروكيميائي. هذه المعدات توصل بالخلية الكهروكيميائية مكونة من ثلاثة أقطاب [31].



الشكل (II-15): جهاز Voltabal 01 PGZ 3.

3. II تقنيات تحليل الأغشية الرقيقة:

1.3. II انعراج الأشعة السينية (DRx):

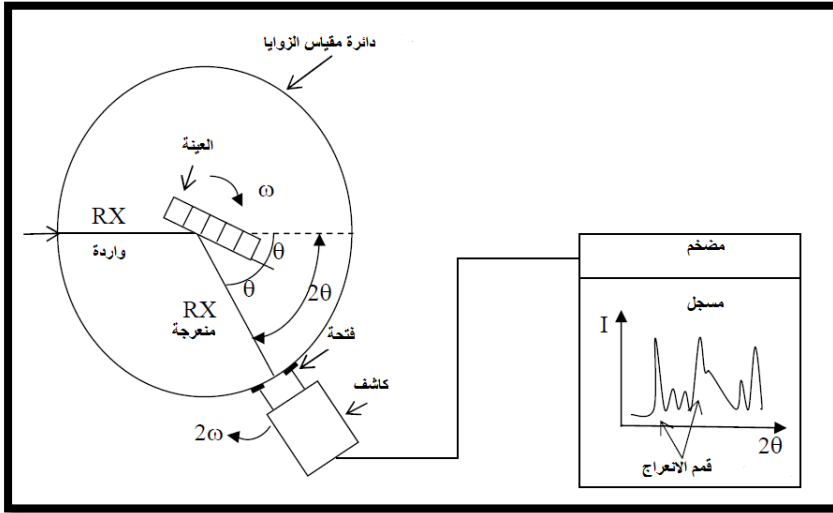
تستخدم تقنيه انعراج الأشعة السينية بشكل واسع في تحديد خواص البنيوية للأجسام الصلبة [4]، هذه التقنية لا تخرب المادة، وهي الأكثر استعمالاً في بنية الطبقات الرقيقة [32]. بحيث تتيح الحصول على معلومات حول البنية مثل دراسة حالة الجهد المطبقة على الشريحة بالإضافة إلى البنية المجهرية. مثل اتجاهات النمو البلوري للطبقات، قياس ثوابت الشبكة وتحديد حجم البلورة. وللوصول إلى كل هذه المعلومات يجب الاستعانة بمنحنيات الانعراج الناتجة [33].

1.1.3. II جهاز الأشعة السينية (DRx):

يقوم الجهاز الكاشف بتسجيل الزاوية التي تنعرج عندها الأشعة السينية على المستويات البلورية. ولكي يتمكن الكاشف من كشف كل الأشعة المنعرجة يتحرك على دائرة ليمسح كل الزوايا الممكنة (عاده يكتفي بمجال محدد منها)، حيث تولد مواضع الزاوية وشدة القمم المنعرجة مخططاً ثنائي البعد يدعى مخطط

الأشعة السينية، تمثل القمة على هذا المخطط حزمة الأشعة السينية على مجموعة من المستويات الشبكية (hkl)، ويعتبر هذا المخطط مميزاً للمادة المقاسة.

يمكن تحديد شكل الخلية الواحدة ومعاملاتها من خلال المواضع الزاوية لقسم الانعراج بين ما يتم تحديد موضع الذرات ضمن الخلية الواحدة من شدة هذه القيم ثم الطرق الرياضية وبرامج عدة تخصص لتفسير مخطط الانعراج [34].

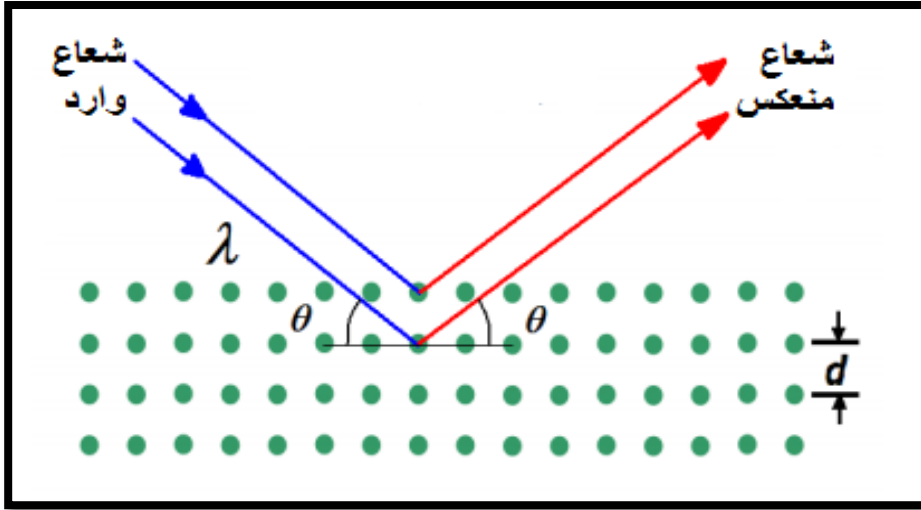


الشكل (II-16): مخطط وظيفي لجهاز الأشعة السينية [35]

2.1.3. II مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية (DRx):

عند توجيه الحزم أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة (العينة) تعمل هذه الأخيرة على انعكاس جزء من هذه الأشعة من قبل المستويات الذرية [21].

تتألف البلورات الحقيقية من ذرات مرتبة بشكل منتظم تلعب هذه الذرات دور مراكز تبعثر الأشعة السينية ونتيجة لتداخل الأشعة المتبعثة المتبعثرة يكون هذا التداخل خدماًما ويحصل في معظم اتجاهات التبعثر أو بناءً ويحصل في بعض اتجاهات القليلة، يلعب التداخل البناء دوراً أساسياً في تشكيل الأشعة المنعرجة [36].



الشكل (17-11): مخطط انعكاس أشعة السينية عبر عائلة المستويات ضمن شريط براغ [37].

• الحجم الحبيبي:

ان الحجم الحبيبي للأغشية والذي يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة. ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية [38]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1-11)$$

بحيث:

يأخذ k ثابت قيمته 0.9.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية (1.54056 \AA).

β : قيمة منتصف عرض أعلى قمة.

• قانون براغ:

استطاع العالم الانجليزي براغ (W.L.Bragg) في سنة 1913 من إيجاد علاقة رياضية مهمة لتعيين المسافة لبنية المستويات البلورية باستخدام الأشعة السينية [39].

فمن خلال هذا القانون وجد براغ أنه يمكن تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط حيث أفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة الذرات في البلورة

[14]. التداخل يعطي في شكل قانون براغ والذي يعطي بالعلاقة (2-11)

$$2dhklsin\theta = n\lambda \quad (2-11)$$

حيث أن:

الشرط اللازم للانعكاس هو $(\lambda \leq 2dhkl)$.

$dhkl$: تمثل مسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة من قبل قرائن ميلر hkl .

θ : زاوية ورود الحزمة وكذلك تعبر عن زاوية الانعكاس عبر المستويات الذرية.

λ : الطول الموجي للأشعة.

n : عدد صحيح يمثل رتبة الأشعة المحادة.

3.3.11 الأشعة تحت الحمراء (IR):

الأشعة تحت الحمراء هي تقنية التحليل الفيزيائي الكيميائي التي تحقق الروابط بين الذرة وترتيبهم الشكلي، توفر هذه الطريقة الوصول المباشر إلى المعلومات الجزيئية والطبيعة الكيميائية والتنظيم الهيكلي للمواد التحليل تحت تأثير الأشعة تحت الحمراء سوف تخضع جزيئات العينة التي تم تحليلها إلى تغييرات في حالة الاهتزاز، في الترددات الاهتزازية المميزة لكل منها التجمع الجزيئي طريقة التحليل الذبذبة هذه غير مدمرة النوعية، ويمكن أن تكون كمية قياس الطيف أعداد الموجة ب cm^{-1} وتخفيف طاقة الإشعاع الذي تمتصه العينة، مما يسمح بتحديد المجموعات الكيميائية [40].

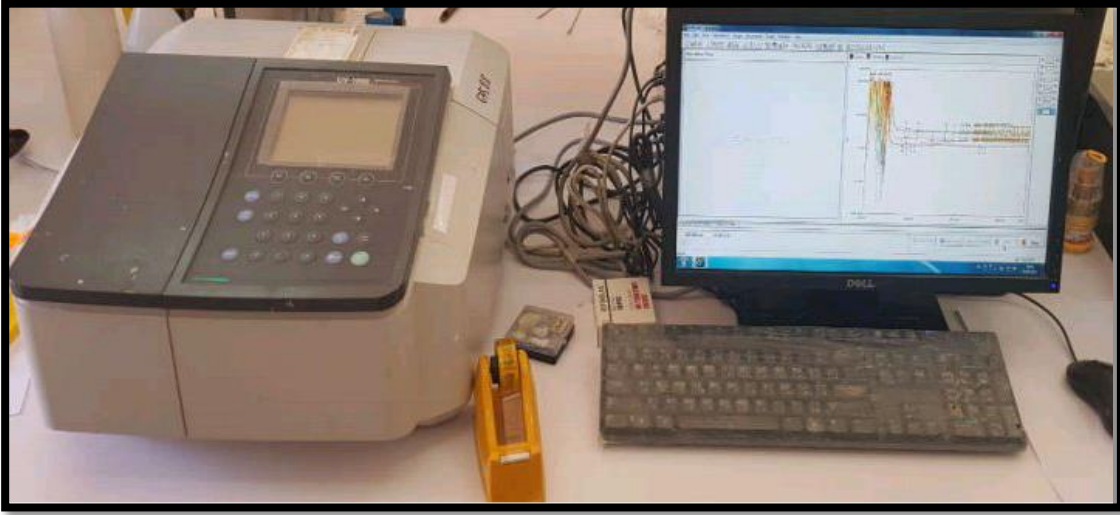


الشكل (18-11): جهاز الأشعة تحت الحمراء [31].

4.3.11 الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis):

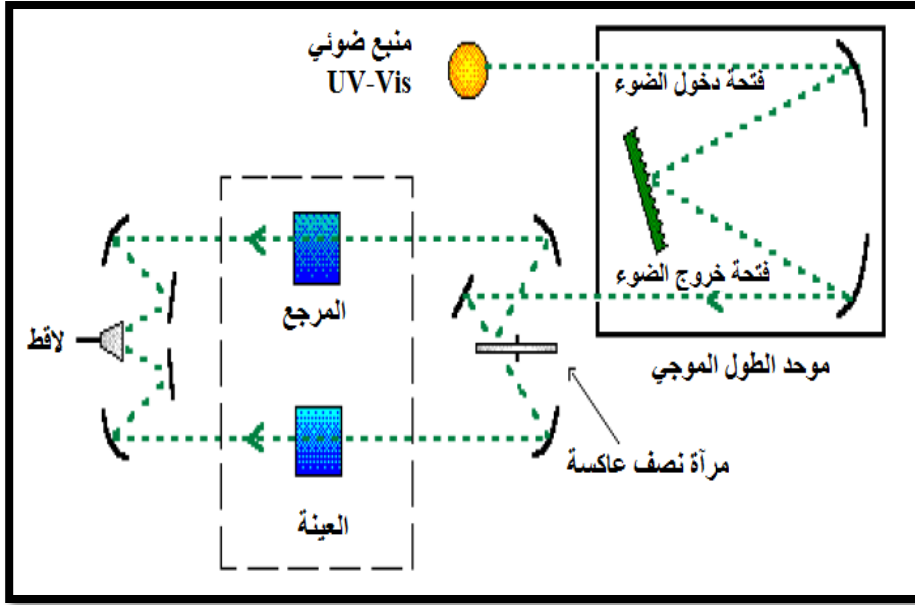
تبعاً لأطول الموجات يقسم الطيف الضوئي الي مجالات فوق البنفسجية والمرئية، تحت الحمراء والميكرويف وفي هذه الدراسة نستخدم تقنية قياس طيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي بحيث تعتمد هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها.

إذ أن جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحولات في المجال المرئي 350nm-800nm والأشعة فوق البنفسجية 200nm-350nm [23].



الشكل (19-11): يوضح التمثيل التخطيطي في المجال فوق البنفسجي والمرئي [31].

تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد الطول الموجي لتحديد الطول الموجي بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي هذه الحزمة توجه نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) والأخرى تمر عبر مرجع يكون من الزجاج، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو لاقط لمقارنة النتائج ورسمها [41] [42].



الشكل (II-20): رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة [43].

1.4.3. II فجوة الطاقة البصرية:

تعد فجوة الطاقة البصرية ذات أهمية كبيرة في تحديد إمكانية استعمال الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية والخلايا الضوئية وشاشات العرض والاستعمالات الأخرى، إذ أنها تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري، إذ يكون الغشاء شفافاً للإشعاع الذي تكون طاقتها أكبر منها ($h\nu > E_g$) وهناك الكثير من العوامل التي تؤثر في فجوة الطاقة منها نوع مادة الغشاء المحضر وطريقة الترسيب الأغشية وكذلك تتأثر بشكل كبير بعملية الإثابة والتلدين، فضلاً عن ذلك تتأثر فجوة الطاقة بظروف التحضير للغشاء. ويمكن حساب فجوة طاقة الانتقالات المباشرة المسموحة من خلال المعادلة التالية [44].

$$(ah\nu) = B(h\nu - E_g)^r \quad (3-II)$$

حيث:

E_g : فجوة الطاقة البصرية بوحدة (eV).

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

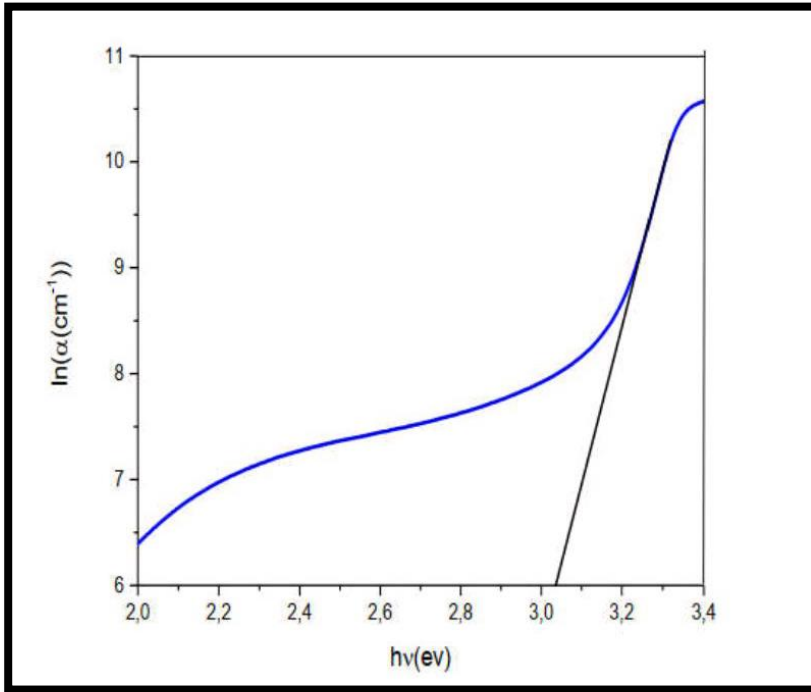
r : معامل أسي يحدد نوع الانتقال.

B : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

2.4.3.11 طاقة أورباخ:

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة رقيقة وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة (II-2) [39].

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{Eu}} \quad (4-II)$$



الشكل (II-21): منحني يبين تحديد قيمة طاقة أورباخ لأوكسيد الزنك [31].

خلاصة :

تطرقنا في هذا الفصل الثاني إلى الطبقة الرقيقة من حيث مفهومها وآليات نموها وطرق الترسيب الأغشية الرقيقة بأنواعها الفيزيائية والكيميائية وتقديم عرض لطرق معاينة الطبقة الرقيقة المحضرة من الأشعة السينية (DRx) والأشعة تحت الحمراء (IR) والأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis).

مراجع الفصل الثاني

- [1] F.Kermiche, " Elaboration De Couche Minces ZnO Par Ablation Laser Et Cratérisation Physique ", Thèse Doctorat En physique Sciences En Physique, Université Frères Mentouri Constantine, (2015).
- [2] م-حريز بلقاسم. دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية. مذكرة ماستر أكاديمي. جامعة الوادي (2014).
- [3] B. KHEIRA °Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des Films minces de ZnO par spray° UNIVERSITE MOHAMMED KHEIDER–BISKRA (2013).
- [4] A HAFDALLAH, °Etude du dopage des couches Minces de ZnO Elaborées par spray Ultra- asonique°.Mémoire de magister. UNIVERSITE DCONSTANTINE (2007).
- [5] K.L., Chopra, .S, Major and D.K .Panday,"Thinsolid Films ", Vol (1), (1983).
- [6] F.J. Yusta, M. L. Hitchman and S .H. Shamlan, "Cvd Preparation and Characterizationof Tin Dioxide Filme for Electro–Chemical Applications", J. Mater. Chem., Vol7, P1421, (1997).
- [7] S. BENRAMACHE, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium", University Mohamed Khider – Biskra, (2012).
- [8] عبيد سعيدة' دراسة ثلاثة الأبعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المنعطروني باستعمال طريقة الحجم المنتهية. مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرياح ورقلة، 2012.
- [9] حمصي سالم " دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصدير SnO2 المطعم بالانتومان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية. مذكرة ماستر فرع الفيزياء، جامعة الوادي.
- [10] ف. خلفاوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير SnO2 المطعم بالكوبالت CO". مذكرة ماستر أكاديمي. جامعة حمة لخضر، الوادي(2018).
- [11] H.J.MATHIEU, E.BERGMANM, Traite des matériaux 4 Analyse et Technologie des surfaces. Presses polytechnique et universitaires romandes. Lausanne 1ere édition. (2003).
- [12] J.GAMIER. Elaboration de couches Minces d'oxydes transparents et Conducteurs par Spray CVD Assiste par radiation infrarouge pour application photovoltaïque. Thèse de doctorat, École nationale supérieure d'arts et métiers, (2009).

- [13] E. Chen, "Thin Film Deposition", Applied Physics 2985, Harvard Université, (2004).
- [14] El.H.CHREF, Détermination des Caractéristiques Optique des Couches Minces di ZnO Elaborées par Spray Ultrasoniques CENTRE UNIVERSITAIRE D-ELOUED, (2012).
- [15] Mohammed-Mehdi Bagheri- Mohagheghi and Mehrdad Shokooh- Saremi. Electrical, optical and structural properties of Li- doped SnO₂ transparent conducting films deposited by the spay pyrolysis technique: a carrier – type conversion study, IOP Science, P (764-769). 2004.
- [16] F. Ynineb, 'Contribution à l'élaboration des couches minces d oxydes transparents conducteurs (TCO)', Mémoire de Magistère. UNIVERSITE DE CONSANTINE. (2010).
- [17] Douglas A. Loy, Sol-Gel Processing, Sandia National Laboratories 2001.
- [18] C.J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-Gel Science – The Physics and chemistry of Sol-Gel Processing, New York, Academic Press, 1990.
- [19] K.T.R. Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. And Coat. Techn. 151-152 (2002) 110-113.
- [20] ح مهى. ع ايمان. دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف (Spin Coating). مذكرة ماستر أكاديمي. جامعة الوادي (2018).
- [21] Pooja Dhiman, "Synthesis and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor", Department Of Physics, Himachal Pradesh University, SHIMLA-171005, (2012).
- [22] J. Garnier, "Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques", Thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [23] ي. قادي، ز. حريز عبد القادر، "دراسة تأثير السترونتيوم على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك" مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمة لخضر، الوادي 2018
- [24] غياية زينب. دراسة تحليله للبيدات وفينولات ومكونات أخرى لبعض الأصناف نخيل التمر المحلي. رسالة دكتوراء. ورقلة: جامعة قاصدي مرياح. (2015).
- [25] لقميري سهيلة. تحضير ودراسة الكتروكيميائية وبنوية للأمينات فيروسينيل مثل أمين-2-(3,4)-نتروبنزين. مذكرة ماجستير. ورقلة. جامعة قاصدي مرياح. (2008).
- [26] N.MOUATS. Etude électrochimique des dérives de 1 acide 2-Nitrophenyl sulfonyl Acétique. Mémoire de Magister. Skikda : Université De 20 Aout 1955.

- [27] بن ساسي حمزة. تصنيع ودراسة كهروكيميائية لبعض المشتقات الفينيل هيدرازيد الفيروسينية. مذكرة ماجستير. ورقلة. جامعة قاصدي مرباح. (2013).
- [28] J. Wang. ANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY. John Wilay & sons Hoboken. New Jersey. United State. (2006).
- [29] A Lounas. Préparation de l'électrode fer sous forme de couche mince. Etude de l'oxydation et de la réduction du fer dans différents milieux. These de Doctor at. Universite BADJI MOKHTAR-ANNABA. (2011).
- [30] A. J. Bard. L. R. Faulkner. ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications. John Wiley & sons, (2001).
- [31] k. Abdo el Ali. G.Hossam. Préparation d'électrodes modifiant par voie électrochimique. , Mémoire de Mastère. UNIVERSITAIRE D-ELOUED, (2018).
- [32] إ. زنو. دراسة خصائص البنيوية والضوئية للأفلام الرقيقة المحضرة بطريقة. مذكرة ماستر أكاديمي. جامعة الوادي (2016).
- [33] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des Verres ordinaires. Univers ite d'El oued. (2013).
- [34] ج. بولص الزكيمي، تحضير وتوصيف طلاء من أكسيد الألمنيوم للحماية من الأكسدة بتقنية المحلول - هلام، أطروحة أعدت لنيل درجة الماجستير في علوم وهندسة المواد. المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنو لوجيا (2014).
- [35] S. CHELOUCHE, " Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules Solaires en couches minces à base de CIGS ", Mémoire de Magistère, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF, (2012).
- [36] A.K .Mohammed, "Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn_{1-x}Fe_xO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method "University of Diyala in Partial Fulfillmentof the Degree of M.Sc. in Physics (2006).
- [37] د. عبد الفتاح أحمد الشاذلي، فيزياء الجوامد الجزء الأول، مصر، عين شمس.
- [38] Cullity B.D, "Elements of X-raf Diffraction", Second Edition, Additin Wasely, London, (1978).
- [39] ر.أحمد علي "تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (Cd-CrO) الرقيقة جامعة ديالي، رسالة ماجستير.
- [40] B. Bideau ; (Elaboration d'un composite conducteur a base de poly pyrrole et de nanofibres de cellulose). Thèse doctorat. Université du Québec(2012).
- [41] Frouk A. Settle. Prentice Hall. Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry USA. (1997).

[42] R. JURGEN. MEYER–ARENDRT–Introduction to Classical and Modern Optics Fourth edition. Published by Prentice–Hall Inc. (1995).

[43]– A. FRANK, “Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry” , Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997).

[44] T. Gungor. H.Tolunay .effects of Substrate Temperature on Properties of a– SiNx Films. J Phys. Vol .26.p.269–275. (2002).

الفصل الثالث:

الأغشية الرقيقة دراسة وتحليل

تمهيد:

سيتم خلال هذا الفصل دراسة نظرية لأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك على شريحة من الزجاج الناقل، حيث تعتمد دراستنا على مقارنة بين عمليتين يتمحور الحديث فيهما حول تحضير المحاليل للحصول على شوارد الزنك، ثم من بعد تتم عملية ترسيب أكسيد الزنك على ITO بواسطة طرق كهروكيميائية حيث فالعمل الأول سيتم الترسيب بطريقة لكترونوميترية بالإضافة الي الفولتامترية الحلقية والعمل الثاني يكون بالكترونوميترية ثم يتم دراسة خصائص هذا القطب المعدل ITO/ZnO اعتمادا على عدة تقنيات تستعمل لهذا الغرض ومن أهم التقنيات نذكر الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) والأشعة السينية (DRX)، كما تم مقارنة دراسة المجموعة الوظيفية عبر تقنية الأشعة فوق الحمراء (IR).

العمل (1): لطالب حريز بالقاسم عيسى تحت عنوان المذكرة [1]:

"Elaboration et caractérisation d'une électrode modifiée ITO/ZnO par voie électrochimique"

جامعة الوادي -كلية العلوم الدقيقة (2017).

العمل (2): لطالب خلايفة عبد العالي وطالب قيطوبي حسام تحت عنوان المذكرة [2]:

"Préparation d'électrodes modifiées par voie électrochimique"

جامعة الوادي -كلية العلوم وتكنولوجيا (2018).

1.1.1.1 تحضير المحاليل:**1.1.1.1.1 تحضير محاليل بطريقة الكهروكيميائية:**

الهدف من الطريقة الكهرو كيميائية هو تحضير محلول شوارد الزنك.

في طريقة الكهرو كيميائية ومن خلال العمل الأول تم اجراء تجربة عند جهد 1.8 فولط.

تم في هذه التجربة غمس قطبين من الزنك في محلول (1M) H_2SO_4 من اجل نزع كامل الشوائب على القطب ثمتم الغمس في المحلول (KCl (C=1M ; V=25ml في مدة زمنية تقدر ب 15 دقيقة عند جهد .E=1.8 eV

في العمل الثاني تم عرض عدة تجارب عند جهود مختلفة (2)، (4)، (6) فولط.

من أجل تحضير محلول شوارد الزنك ومن خلال العمل الثاني تم اجراء تجرية عند الجهد 2 فولط، حيث تم في تجرية الأولى غمس قطبين من الزنك في محلول متكون من (HCl (0.5M) =2ml) و 50 ml من H_2O و pH=5 في مدة زمنية قدرت بحوالي ساعة من الزمن.

اما عند الجهد 4 فولط تم في تجرية الاولى غمس قطبين من الزنك عند pH=4 وفي محلول متكون من (HCl (0.5M) =2ml) في 50 ml من الماء خلال t=60min.

عند الانتهاء من تحضير محلول شوارد الزنك عند 4 فولط تم تحضير محلول اخر عند 6 فولط، حيث تم استخدام في التجربة الاولى غمس قطبين لزنك في 50 ml من الماء ممزوجة مع حمض لكلور (0.5M) (V=2ml) عند توتر 6 فولط، تم هذه التجربة خلال 60 دقيقة.



الشكل (III-1): طريقة تحضير المحلول شوارد الزنك بطريقة كهروكيميائية.

III.1.2 تحضير المحاليل بطريقة كيميائية:

في العمل الأول تم اجراء تجرية عند الشروط التالية:

تم في هذه التجربة تحضير المحلول (V=25ml) يحوي KCl(C=0.5M) فيوجود $ZnCl_2$ (m=0.4g)

في الطريقة الكيميائية ومن خلال العمل الثاني تم إجراء تجربة نذكرها كالتالي:

في تجربة ثانية تم مزج 0.25g من كبريتات الزنك $ZnSO_4$ مع 2ml من حمض كلور الماء في الماء (V = 25ml) عند pH = 5.6.

خلاصة:

من خلال تحضير المحاليل بطريقة الكهروكيميائية لكلا العاملين استخدم في العمل الأول مادة KCl عند الجهد 1.8 فولط، أما العمل الثاني استخدم حمض كلور الماء HCl في جهود مختلفة مع اختيار الوسط الحمضي كوسط مناسب.

أما في طريقة الكيميائية، استعمل في العمل الأول مادة كلور الزنك $ZnCl_2$ ، وفي العمل الثاني استخدمت كبريتات الزنك $ZnSO_4$.

2.1.11 تحضير الأقطاب المعدلة:

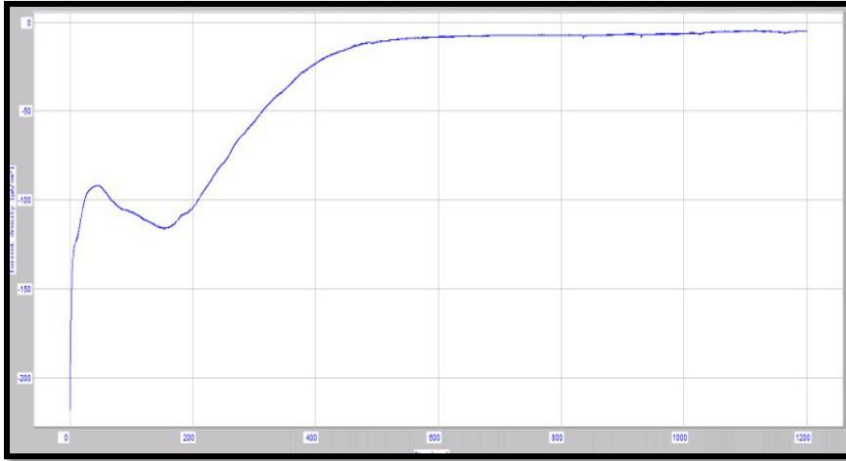
من أجل تحضير قطب معدل ITO/ZnO حيث استخدم في العمل الأول طريقة لكترونوميترية بالإضافة الي الفولطامتري الحلقي.

أما في العمل الثاني فقد تم استعمال طريقة لكترونوميترية.

1.2.11 طريقة لكترونوميترية:

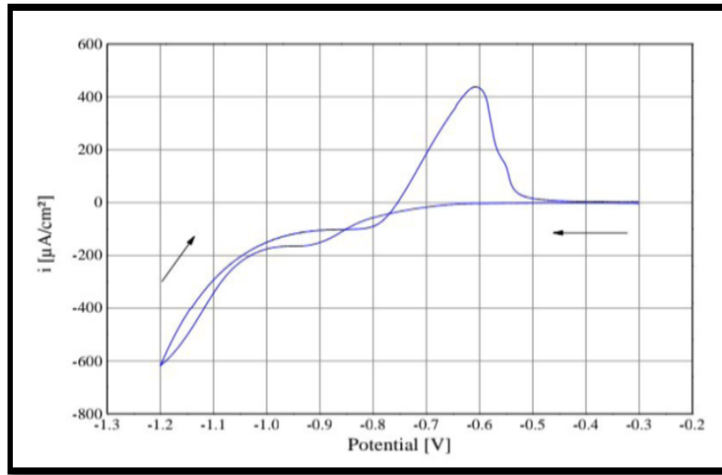
في العمل الأول تم استخدام جهد بقيمة $E = -1000$ mV وفي زمن 10 دقائق، حيث لوحظ تغير في قيمة التيار بدلالة الزمن وهذا راجع إلبداية تشكل طبقة رقيقة.

أما العمل الثاني وعند قيمة جهد $E = -1000$ mV لوحظ تغير في تيار بسبب ترسب مادة أكسيد الزنك على قطب العمل حتى الترسيب التام وتشكل طبقة رقيقة لأكسيد الزنك عند تمام استقرار المنحنى.



الشكل (III-2): شكل منحنى لكترونوميترى.

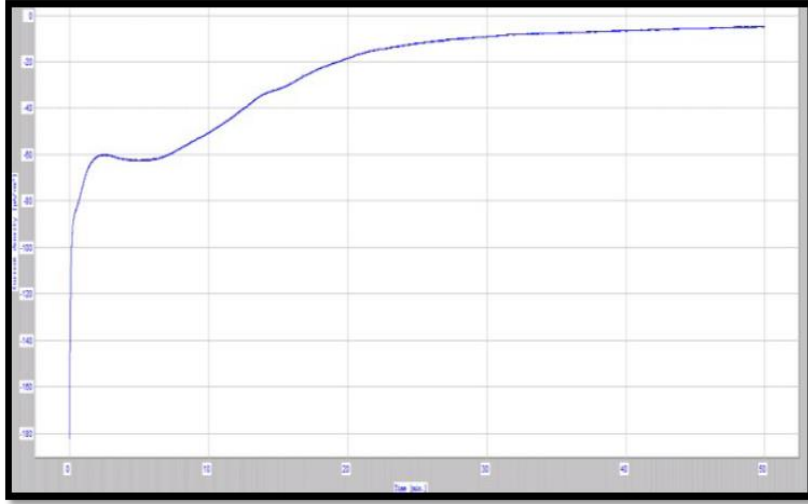
في العمل الأول وبعد تسجيل لكترونوميترى تم تسجيل منحنى الفولطامترى الحلقى حيث تمت الدراسة في مجال $V [-0.3-1.3]$ كما هو موضح في الشكل (III-3)



الشكل (III-3): منحنى الفولطامترى الحلقى لترسيب الكهروكيميائي ZnO على ITO (العمل 1).

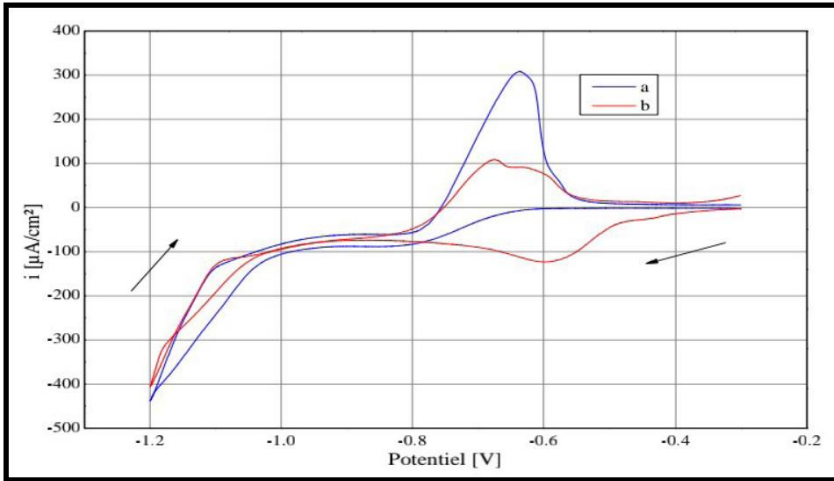
في العمل الأول تم أخذ الجهد عند $E = -900 \text{ mV}$ في زمن قدره 45 دقيقة، حيث لوحظ استقرار في كثافة التيار عند وهذا ما يدل على بداية ترسب الطبقة الرقيقة.

من خلال العمل الثاني كانت قيمة الجهد $E = -1000 \text{ mV}$ وعند منحنى $i = f(t)$ لوحظ تغير في تيار بسبب بداية ترسب مادة أكسيد الزنك على قطب العمل.



الشكل (III-4): شكل منحى لكترونوميترى بطريقة الكيمائية.

بعد تسجيل المنحى لكترونوميترى للعمل الأول بطريقة الكيمائية تم تسجيل منحى الفولطامترى



الشكل (III-5): منحى الفولطامترى الحلقى بطريقة الكيمائية.

حيث:

(a): منحى الفولطامترى الحلقى قبل لكترونوميترى مترى.

(b): منحى الفولطامترى الحلقى بعد لكترونوميترى مترى.

من خلال الشكل (III-5) لوحظ انه قد انخفضت قيمة كثافة التيار، وهذا أن دل على شي فإنما يدل على تغير في القطب ويقابله تناقص في ناقلية، وهذا راجع إلي ترسب هيدروكسيد الزنك.



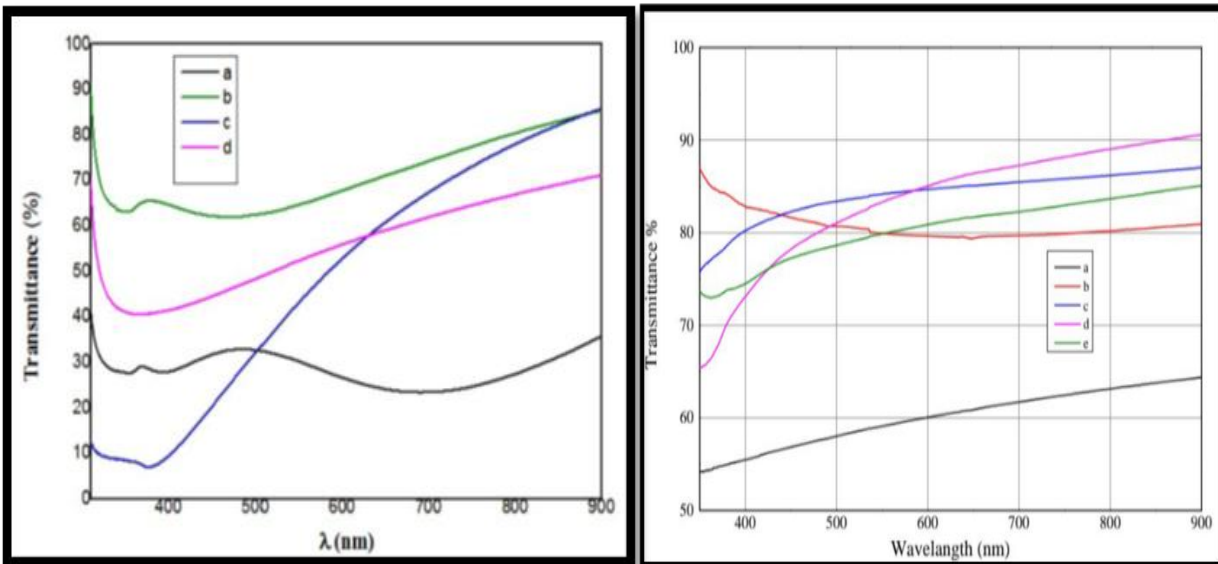
الشكل (III-6): يمثل توضع أكسيد الزنك على ITO.

خلاصة:

من خلال عملية توضع أكسيد الزنك على ITO نلاحظ تغير التيار لكل من المحاليل المحضرة بطريقتين الكهروكيميائية والكيميائية بدلالة الزمن في جهد قيمته $E = -1000 \text{ mV}$ و $E = -900 \text{ mV}$.

3.III الدراسة الضوئية:

1.3.III النفاذية:



الشكل (III-7): أطيايف نفاذية العمل الأول الشكل (III-8): أطيايف نفاذية العمل الثاني

القطب	(1)T _{moy} %	(2) T _{moy} %
A	59.2835	37.5
B	83.889	87.67
C	81.4635	48.38
D	78.034	70.23
E	79.308	-

الجدول (1-III): متوسط قيم النفاذية لطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك للعمليين.

▪ خلاصة:

من خلال دراسة الضوئية نلاحظ أن العمل الأول تميز بنفاذية ممتازة فالمجال [350-900]nm حيث قدرت ب 59%، بينما قدرت نفاذية العمل الثاني في المجال [310-900] nm ب 37.5%. وفي المجال [400-700]nm للعمل الأول فقد شهد نفاذية عالية تجاوزت 65%. أما الثاني فكانت 50% في المجال [600 – 700] nm.

2.3.III الفاصل الطاقى للطبقة الرقيقة ZnO:

من خلال الدراسة الأولى والثانية للعمليين سيتم تحديد الفاصل الطاقى بالعلاقة التالية:

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

هذا القانون يعتمد على تمثيل البياني $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ كما هو في الشكلين (9-III) و(10-III):

حيث تقاطع البيان مع محور الفواصل يعطي قيمة الفاصل الطاقى E_g.

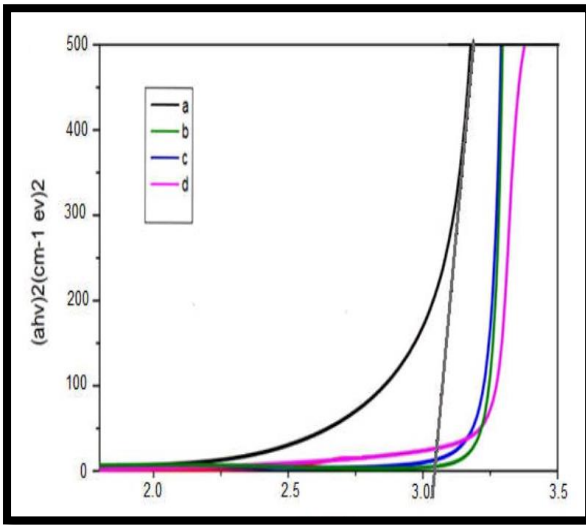
من الملاحظ تناقص تدريجي في قيمة الفاصل الطاقى من (a) إلى (d) في العمل الأول، حيث أدى ترسيب إلى نقصان في طاقة الفجوة، بالنسبة للقطب (a) حيث بلغت قيمته (4.1 eV). أما عندما نقارن بين القطبين (b) و (c) فنستنتج إن حامضية الالكتروليت قد أثرت على الخصائص الضوئية والبنية [3].

من خلال الجدول (2-III) وشكل (10-III) نلاحظ زيادة في الفاصل الطاقى للعمل (2) من قطب (a) إلى القطب (d)، هذه الزيادة راجعة إلى زيادة في تركيز (ITO) ومما يجعل أكسيد الزنك أقل ناقلية، أي كلما زاد الفاصل الطاقى تحسنت النفاذية.

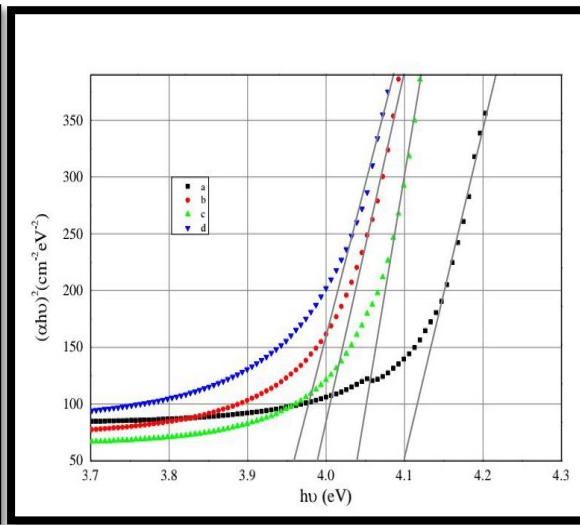
تم تحديد قيمة الفاصل الطاقي لكل قطب من الأقطاب لكلا العمليين، ونعرض النتائج في الجدول التالي:

الفاصل الطاقي (2) Eg(ev)	الفاصل الطاقي (1) Eg(ev)	القطب
3.077	4.1	A
3.148	4.03	B
3.165	3.98	C
3.224	3.95	D

الجدول (III-2): قيم الفاصل الطاقي من خلال منحني للعمليين.



الشكل (10-III): الفاصل الطاقي للعمل (2).



الشكل (9-III): الفاصل الطاقي للعمل (1).

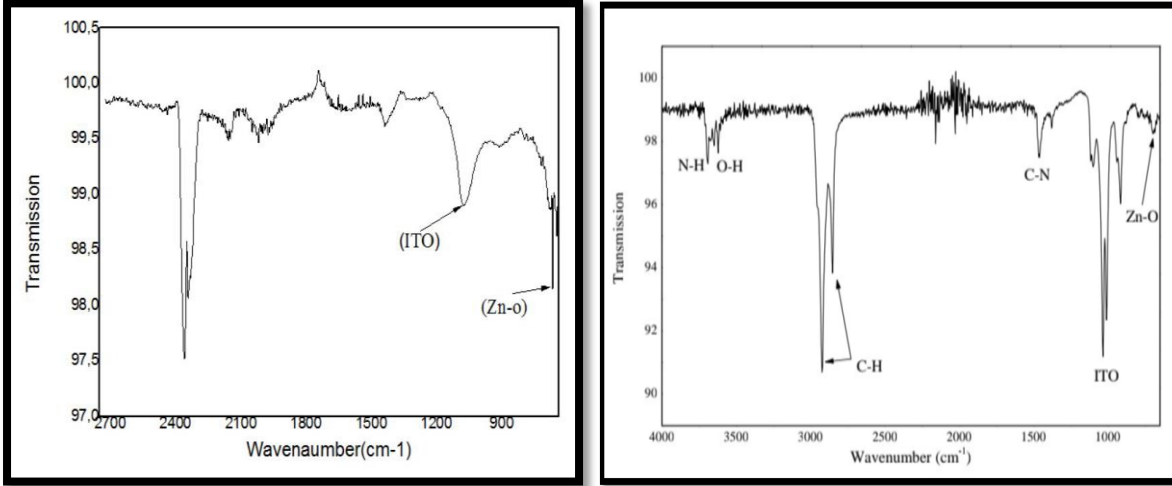
■ خلاصة:

يمكن أن نفسر تغيرات الفاصل الطاقي بتشوه الشبكة البلورية لأكسيد الزنك الناتج عن إدخال الشوائب، هذه الأخيرة تسمح بتشكيل ما يطلق عليه بالفجوة داخل الفجوة الممنوعة.

4. III دراسة المجموعات الوظيفية:

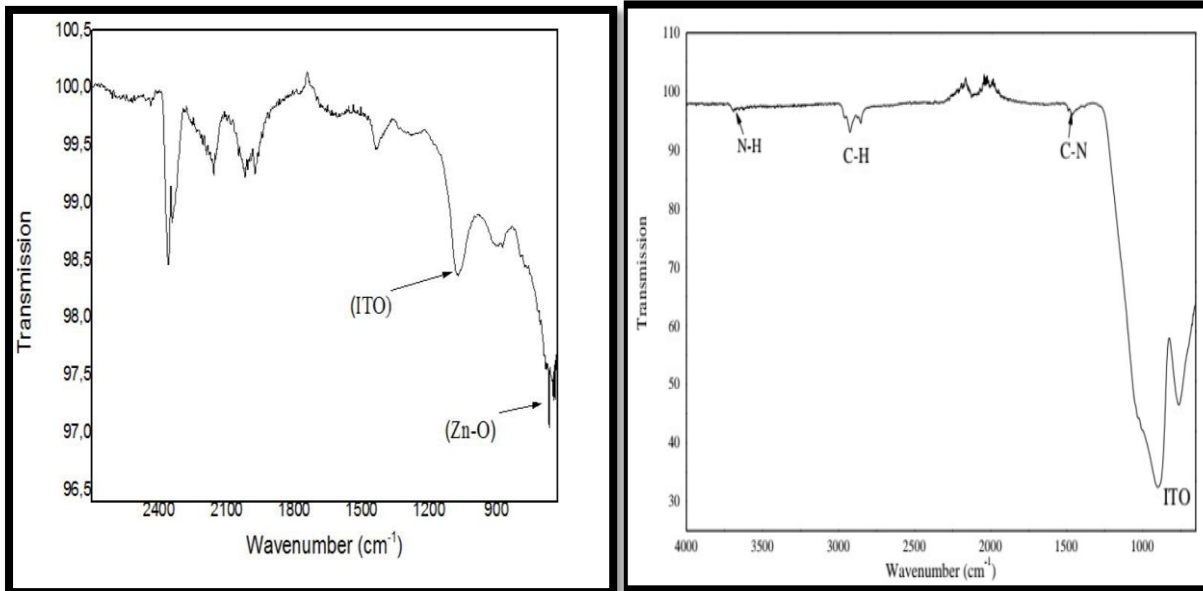
في العمل الأول تمت دراسة القطب المعدل ITO/ZnO و ITO /ZnO/D.Fe باستعمال الأشعة تحت الحمراء في المجال $(4000-650)cm^{-1}$ حيث لوحظ تمدد لكلا المجموعتين (C-H) و (C-N) وظهور قمم قوية تتوافق مع مشتق فيروسان، وتمدد (O-H) يتوافق مع هيدروكسيد الزنك ثم ظهور المجموعة (Zn-O).

أما في العمل الثاني تمت دراسة القطب المعدل (ITO/ZnO) المحضر بطريقة الكهروكيميائية باستعمال الأشعة تحت الحمراء (IR) في المجال $[2700-600]cm^{-1}$. لوحظ لكلا المجموعتين (ITO) و (Zn-O) قمم قوية.



الشكل (11-III): أطياف (IR) قطب ITO /ZnO/D.Fe. الشكل (12-III): طيف (IR) (ITO/Zn-O)

في العمل (1) ومن خلال الشكل (13-III) من الملاحظ ظهور قمم ضعيفة لكل من (C-H) و (C-N) و (N-H) وقمة قوية للقطب ITO. وفي العمل (2) من خلال الشكل (14-III) لوحظ ظهور قمم قوية (ITO) وقمم أقل قوة ل (Zn-O) [4].



الشكل (13-III): طيف الأشعة (IR) للعمل الأول الشكل (14-III): طيف الأشعة (IR) للعمل الثاني

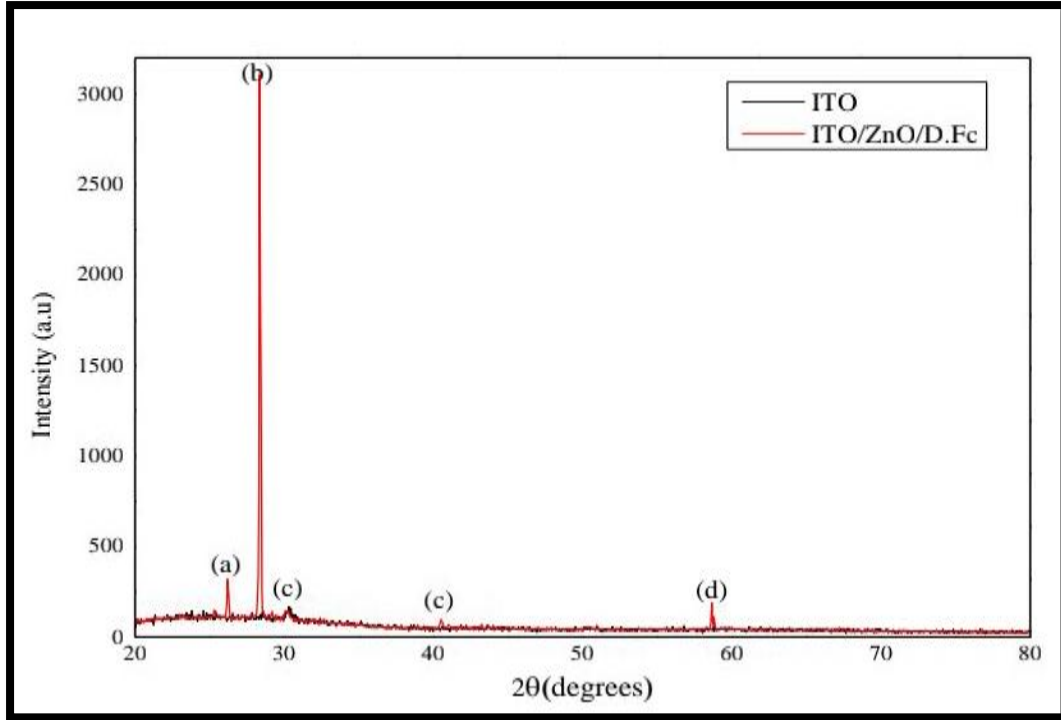
■ خلاصة:

من خلال نتائج نجد أن الطريقة الكهروكيميائية تميزت بقمم قوية لدى كل من المجموعة (ITO) والمجموعة (Zn-O) وان طريقة الكيمياء كانت عكس ذلك مع (Zn-O) و (ITO) أي أقل قوة.

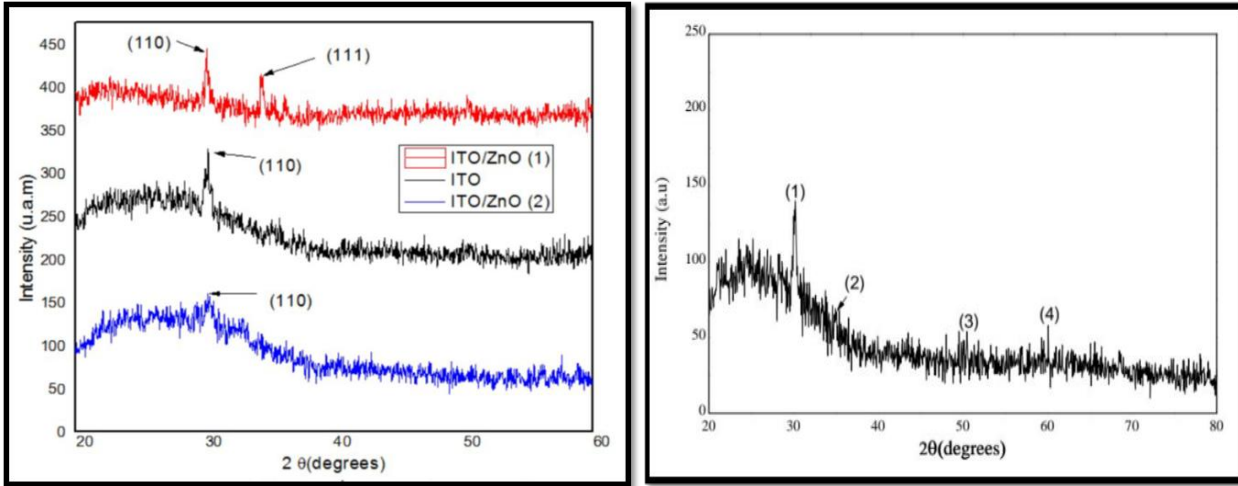
5.111 دراسة الخصائص البنيوية:

في العمل الأول و من خلال الشكل (15-III) و (16-III) لوحظ أن قيمة انعراج (a) عند $2\theta = 28.20^\circ$ الذي يوافق مشتق الفيروسان في اتجاه (111) [5]، والقيمة الأعظمية كانت عند (b) $2\theta = 28.37^\circ$ توافق هيدروكسيد الزنك وأظهرت قيمتان (c) صغيرتين تتوافق مع العينة المرجعية ITO، وأما بالنسبة لأكسيد الزنك فقد ظهر عند القمة (d) في الاتجاه (110) حسب (JCPDS 36-1451).

في العمل الثاني ومن خلال منحنى الشكل (17-III) الأشعة السينية لأغشية (ZnO) ظهور عدة قمم (110) و (111) والتي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء.



الشكل (15-III): مخطط انعراج قطب المعدل ITO /ZnO/ D.Fe بالمقارنة مع القطب ITO .



الشكل (III-16): مخطط انعراج (DRX) للعمل (1). الشكل (III-17): طيف (DRX) للعمل (2).

حيث أن:

ITO : قطب الانديوم المرجعي.

ITO/ZnO (1) : المحلول بطريقة الكهرو كيميائية.

ITO/ZnO (2) : المحلول بطريقة الكيميائية.

خلاصة:

من خلال العملين ومنحنيات أطراف الأشعة السينية (DRX)، أظهرت نتائج أن غشاء أكسيد الزنك (ZnO) النقي والمطعم ظهر في عدة قمم وهذا يعني أنه متعدد التبلور ويمتلك تركيب سداسي متراس [6].

خلاصة عامة:

من خلال دراستنا للعملين تمت دراسة ترسيب الأغشية الرقيقة على أكسيد الانديوم المطعم بالقصدير، حيث استخدمت الترسيب بطريقة الكهروكيميائية في كلا العملين فقد تم استعمال في العمل الأول تقنية لكترونوميترية بالإضافة الي الفولطامتري الحلقي أما في العمل الثاني فقد اكتفاء بالكرونوميترية، بعد ترسيب الطبقة الرقيقة تم دراسة الخواص الضوئية والمجموعة الوظيفية.

مراجع الفصل الثالث

- [1] H. B. Aissa. Elaboration et caractérisation d'une électrode modifiée ITO/ZnO par voie électrochimique. Mémoire de Mastère. UNIVERSITAIRE D-ELOUED, (2017).
- [2] k. Abdo el Ali. G.Hossam. Préparation d'électrodes modifiées par voie électrochimique. , Mémoire de Mastère. UNIVERSITAIRE D-ELOUED, (2018).
- [3] P. U. Londhe, N. B. Chaurse, effect of pH on electrodeposited ZnO thin films, AIP Conference Proceedings 1447, 1, (2012).
- [4] S. Yedurkar, C. Maurya, and P. Mahanwar, Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Ixora Coccinea* Leaf Extract – A Green Approach. Open Journal of Synthesis Theory and Applications, 5, 1–14. (2016).
- [5] K. Y. A. Lin et al, Heterogeneous catalytic activation of percarbonate by ferrocene for degradation of toxic amaranth dye in water, journal of the Taiwan institute of chemical engineers (2007)
- [6] J. W. Kim, J. Choi, S. J. Hong, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 57 No.6, pp. 1977–1798 (2010).

الخاتمة العامة

خاتمة عامة

كخلاصة لهاته الدراسة النظرية للأقطاب المعدلة ITO/ZnO لعملين تجريبين نقشا كمذكرات تخرج
 ماستر أكاديمي نستخلص:

- دراسة لعموميات حول اشباه النواقل وهذا من خلال تعريفها واهم استخداماتها، وأيضا دراسة عامة حول أكسيد الزنك من حيث الخصائص (البنوية، الضوئية، الكهربائية).
- دراسة اليات نمو الطبقة الرقيقة وطرق ترسيبها بأنواعها (الفيزيائية، الكيميائية والكهركيميائية) مع تقديم عرض لمعاينة الاغشية الرقيقة، وتطرقنا أيضا في هذا الفصل الى ذكر بعض التقنيات التي تدخل في تحديد خصائص الطبقة الرقيقة مثل الأشعة فوق البنفسجية والتي من خلالها تحدد الخصائص البصرية (النفاذية، الفاصل الطاقى). والأشعة تحت الحمراء والتي بدورها يتم تحديد المجموعة الوظيفية، وأيضا الأشعة السينية تحدد الخصائص البنوية.
- دراسة توضع أكسيد الزنك (ZnO) على ITO للعملين بطريقة كهروكيميائية.
- دراسة خصائص البصرية للأقطاب المعدلة بطريفة الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) وتحديد المجموعة الوظيفية من خلال (IR) والبنوية بالأشعة السينية (DRX).

الملخص:

من خلال هذا العمل تطرقنا إلى دراسة حول تحضير الأغشية الرقيقة لمادة أكسيد الزنك (ZnO) على قطب العمل (ITO) بطريقة الكهرو كيميائية حيث تم المقارنة بين عمليتين من حيث الخصائص البنيوية السطحية والضوئية، وذلك باستعمال لعدة تقنيات في المجال الطيفي الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) والأشعة تحت الحمراء (IR)، وكذلك إلى تقنية انعراج الأشعة السينية (DRX).

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك (ZnO)، الأقطاب، الأغشية الرقيقة، الأكاسيد الناقلة الشفافة، الأشعة السينية (DRX).

Résume :

A travers ce travail, nous avons traité une étude sur la préparation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) sur le pôle travail (ITO) par la méthode électrochimique, où deux travaux ont été comparés en termes de propriétés structurales superficielles et optiques, en utilisant plusieurs techniques dans le domaine spectral rayons ultraviolets (UV- Vis) et infrarouges (IR), ainsi qu'à la technologie de diffraction des rayons X (DRX).

Mots clés : Oxyde de zinc (ZnO), électrodes, couches minces, oxydes de transport, diffraction des rayons X (DRX).

Abstract:

This study deals with preparing thin films of zinc oxide material on the electrode by electrochemical method, where the comparison between surface and optical structural properties was done by using several techniques such as ultraviolet (UV- Vis), irradiation (IR) and X-ray diffraction technique (DRX).

Key words: Zinc oxide (ZnO), the electrodes, thin films, Transparent transporting oxide, Diffraction de rayons X (DRX).