الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الوادي

كلية العلوم الدقيقة

مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

أطروحة دكتوراه

مقدمة لنيل شهادة دكتوراه علوم

الشعبة: فيزياء

التخصص: مادة/إشعاع

تحضير وتوصيف أغشية رقيقة نانوية البنية من أجل تطبيقات كهروضوئية

Elaboration and characterization of nanostructured thin films for photovoltaic applications

إعداد الطالبة: بوراس ليلى

إشـراف:أ.د. بقاص عزالدين

نوقشت أمام لجنة المناقشة:

الاسم واللقب	الرتبة	الجامعة	الصفة
رحومة فرحات	أستاذ التعليم العالي	جامعة الوادي	رئيسًا
بقاص عزالدين	أستاذ التعليم العالي	جامعة الوادي	مشرفًا
غوقالي مبروك	أستاذ محاضر-أ-	جامعة الوادي	مشرفًا مساعدا
بلحسن عقبة	أستاذ التعليم العالي	جامعة بسكرة	مناقشًا
بن طويلة عمر	أستاذ التعليم العالي	جامعة ورقلة	مناقشًا
عاشوري عبد الرحيم	أستاذ التعليم العالي	جامعة ورقلة	مناقشًا

السنة الجامعية: 1446-1447 هـ / 2024-2025 م

شكر وعرفـــان

بسم الله الرحمان الرحيم

﴿وَقُلِ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ ۖ وَسَتُرَدُّونَ إِلَىٰ عَالِمِ الْغَيْبِ وَالشَّهَادَةِ فَيُنَبِّئُكُم بِمَا كُنتُمْ تَعْمَلُونَ﴾

[التوبة: 105]

في البداية ... الحمد والشكر لله أولا و آخراً، فإليه ينسب الفضل كله في إتمام هذا العمل

يقول سيدنا وحبيبنا وقدوتنا محمد عليه أفضل الصلاة وأزكى التسليم: "من لا يشكر الناس لا يشكر الله"

من هنا أتقدم بأخلص عبارات الشكر والامتنان إلى المشرف ومساعد المشرف على هذا العمل

الأستاذ البروفيسور "بقاص عز الدين" و الأستاذ الدكتور "غوقالى مبروك"

اللذان لم يبخلا علي بنصائحهما القيمة وعلى مساعدتها ومدهم يد العون ما استطاعوا إلى ذلك سبيلاً

وتوجيهاتهما الصائبة التي مهدت لي الطريق لإتمام هذا العمل.

أعبر بخالص الامتنان لجامعة الوادي بما فيها لدعمها وتوفير جميع المتطلبات وخاصة مخبر فيزياء استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES) في مدة إنجاز الأطروحة

إلى كل الأساتذة الزملاء الذين تكرموا علي بنصائحهم

كما أتقدم بجزيل الشكر إلى رئيس لجنة المناقشة:

أ. البروفيسور رحومة فرحات أستاذ التعليم العالي جامعة الوادي

والأعضاء اللجنة لقبولها المناقشة والمتمثلة في:

أ. البروفيسور عقبة بلحسن أستاذ التعليم العالي جامعة بسكرة

أ. البروفيسور عاشوري عبد الرحيم أستاذ التعليم العالي ورقلة

أ. البروفيسور عمار بن طويلة أستاذ التعليم العالي جامعة ورقلة

والشكر الجزيل إلى كل من ساهم بصدق في تقديم يد المساعدة لإعداد هذه الأطروحة نسأل الله أن يجعلها في ميزان حسناتكم.

الإهداء

إلى روح والدي "محمد الصالح" – عليه رحمة الله–

إلى والدتي الغالية -أسأل الله أن يطيل في عمرها ويمدها بموفور الصحة والعافية

إلى رفيق دربي و عشير عمري وأفضل أرزاقي زوجي

إلى قرة عيني وزينة حياتي أولادي: أمير – أحمد أمين – محمد – عبد المؤمن

إلى سندي ومسندي ، وضلعي الثابت الذي لا يميل.... إخوتي كل باسمه

إلى عائلتي "بوراس" و "حمادي"

إلى كل طالب علم مر على هذا العمل في رحلة بحثه العلمية

إلى كل من جمعتنا بهم الأقدار في طلب العلم

بوراس ليلي

الفهرس

شكر وعرفـــان I

الإهداء II

الفهرس III

قائمة الأشكال VIII

قائمة الجداول XI

قائمة المصطلحات XV

المقدمة العامة 1

المراجـع 4

الجزء النظري

الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وأكسيد الزنك (ZnO)

تمـــهيد 8

1.I تصنيف المواد الصلبة 8

1.1.I المواد الناقلة 8

2.1.I العوازل 9

3.1.I أشباه الموصلات 9

2.I أنواع أشباه الموصلات 12

1.2.I أشباه الموصلات الذاتية 12

2.2.I أشباه الموصلات المطعمة (اللاذاتية) 12

3.I الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) 16

1.3.I تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) 17

2.3.I أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCOs) 18

1.2.3.I الأكاسيد الناقلة الشفافة (n-type) 18

I.2.2.3الأكاسيد الناقلة الشفافة (p-type)..... 18
I.4 الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة(TCOs)..... 19
I.4.1 الفاصل الطاقي (Eg)..... 19
I.4.2 الحركية الكهربائية μ 24
I.4.3 الناقلية الكهربائية σ 24

I.4.4 المقاومة السطحية Rs 21
I.5 الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة..... 21
I.5.1 الامتصاصية الضوئية (A)..... 24
I.5.2 الانعكاسية الضوئية (R)..... 24
I.5.3 النفاذية الضوئية (T)..... 20
I.5.4 معامل الامتصاص (α)..... 25
I.5.5 معامل الخمود (k)..... 25
I.5.6 قرينة الانكسار(n)..... 25
I.5.7 عامل الجودة (Φ_{TC})..... 26
I.6 تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة TCOs..... 27
I.7 أكسيد الزنك ZnO 28
I.7.1 البنية البلورية لأكسيد الزنك ZnO..... 31
I.7.2 البنية البلورية السداسية المتراصة..... 32
I.7.3 البنية الالكترونية لاكسيد الزنك 33
I.7.4 الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنكZnO..... 34
I.7.5 الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك ZnO..... 35
I.7.6 الخصائص الكهروإجهادية (piezoelectricity)..... 38
I.7.7 الخصائص الحرارية لأكسيد الزنك ZnO 38
I.7.8 الخصائص المورفولوجية لأكسيد ZnO 39
I.8 تطبيقات أكسيد الزنك ZnO:..... 40
I.8.1 الخلايا الشمسية 41
I.8.2 الصمامات الباعثة للضوء..... 42
I.8.3 الحساسات (الكواشف) الغازية 43

خلاصة 45
المراجـــع 46

الفصل الثاني: الأغشية الرقيقة وطرائق الترسيب والتوصيف

1.II مقدمة 53
2.II تعريف الأغشية الرقيقة 54
1.2.II آلية نمو الأغشية الرقيقة 55
1.1.2.II التنوية (nucleation) 56
2.1.2.II تكوين الجزر(Islands) 56
3.1.2.II مرحلة الالتحام والنمو (Coalescence) 56
3.II طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة: 58
1.3.II الترسيب الفيزيائي للأبخرة(PVD) 59
1.1.3.II تقنية التبخير الحراري 61
2.1.3.II تقنية الترسيب بالليزر النبضي 62
3.1.3.II الترسيب بالترذيذ المهبطي 63
2.3.II الترسيب الكيمائي للأبخرة(CVD) 64
3.3.II الترسيب القائم على المحاليل 65
4.II تقنية الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis Technique) 67
1.4.II مراحل الرش بالانحلال الحراري (SPT) 68
1.1.4.II تحضير المحلول 68
2.1.4.II توليد الرذاذ 69
3.1.4.II عملية الترسيب 70
2.4.II مبدأ تقنية الرش بالانحلال الحراري(SPT) 71
3.4.II منظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري(SPT) 73
1.3.4.II السخان الكهربائي (Haeter) 73
2.3.4.II مضخة الهواء (Compressed air) 74

3.3.4.II جهاز الرش (Atomizer) 74
4.4.II المعاملات المؤثرة على خواص الأغشية الرقيقة 75
5.4.II القوي المؤثرة على القطرة المتنقلة في تقنية (SPT) 75
5.II طرائق توصيف الأغشية الرقيقة 76
1.5.II طرائق التوصيف البنيوية 77
1.1.5.II انعراج الأشعة السينية (X-Rays Diffraction XRD) 77
2.5.II طرائق التوصيف المورفولوجية 81
1.2.5.II الماسح المجهري الالكتروني (SEM) 81
2.2.5.II مجهر القوة الذرية (AFM) 83
3.5.II طرائق التوصيف الضوئي 84
1.3.5.II التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible) 84
1.1.3.5.II حساب سمك الغشاء 85
2.1.3.5.II الفاصل الطاقي (Eg) 86
3.1.3.5.II طاقة ذيول أورباخ (Urbach energy) 87
II. 2.3.5 مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) 88
4.5.II طريقة التوصيف الكهربائي 89
1.4.5.II تقنية المسابر الأربعة (Four-Point) 89
خلاصة 91
قائمة المراجع 92

الجزء التطبيقي: النتائج والمناقشة

الفصل الثالث: تحضير وتوصيف الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقي (ZnO)

تمهيد 100
1. III منظومة الرش بالانحلال الحراري(SPT) 100
1.1.III المعاملات التجريبية المؤثرة على خواص الأغشية الرقيقة 102
2. III خطوات العمل التجريبي 103
1.2. III تهيئة الركائز الزجاجية 103
2.2. III المحاليل الابتدائية 105
1.2.2. III الأجهزة والأدوات 106
2.2.2. III تحضير المحاليل 106

3.2.III الخطوات التجريبية لتحضير المحلول 109
3. 2.III الخطوات التجريبية لعملية ترسيب الأغشية الرقيقة..... 107
4. 2 III تحضير العينات لسلسة معامل ارتفاع فوهة الرش 108
5. 2 III تحضير العينات لسلسة معامل درجة حرارة الركيزة 109
6. 2 III تحضير العينات لسلسة معامل درجة حموضة المحلول 110

3.III النتـائج والمناقشة..... 112
1.3. III معامل ارتفاع فوهة الرش (h)..... 112
1.1.3. III الخصائص البنيوية 112
1.1.1.3. III انعراج الأشعة السينية (XRD) 112
2.1.1.3. III معامل التشكيل (Tc)..... 114
3.1.1.3. III ثوابت الشبكة البلورية..... 115
4.1.1.3. III القد الحبيبيD 116
5.1.1.3. III كثافة الانخلاع (δ) ومتوسط الانفعال (ε)..... 117
2.1.3. III الخصائص الضوئية..... 118
1.2.1.3. III النفاذية الضوئية..... 119
2.2.1.3. III الفاصل الطاقيE_g 120
3.1.3. III طاقة أروباخ..... 122
4.1.3. III علاقة الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ والقد الحبيبي..... 123
2.3. III تأثير درجة حرارة الركيزة (T)..... 125
2.2.3. III الخصائص البنيوية..... 125
1.2.2.3.III انعراج الأشعة السينية (XRD)..... 125
2.2.2.3.III حساب ثوابت الشبكة..... 126
3.2.2.3.III القد الحبيبي 127
4.2.2.3.III كثافة الانخلاع ومتوسط الانفعال..... 129
3.2.3. III الخصائص الضوئية..... 130
1.3.2.3. III النفاذية..... 130
2.3.2.3. III حساب الفاصل الطاقي..... 132
3.3.2.3. III حساب طاقة أورباخ 133

III .4.3.2.3 علاقة الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ 134
III .3.3 معامل درجة حموضة المحلول (pH) 135
III .2.3.3 الخصائص البنيوية 135
III .1.2.3.3 حيود الأشعة السينية (XRD) 135
III .2.2.3.3 ثوابت الشبكة البلورية 136
III .3.3.3 الخصائص المورفولوجية 138
III .1.3.3.3 المجهر الماسح الالكتروني (SEM) 138
III .2.3.3.3 مجهر القوة الذرية (AFM) 140
III .4.3.3 الخصائص الضوئية 142
III .1.4.3.3 النفاذية 142
III .2.4.3.3 الفاصل الطاقي 143
III .3.4.3.3 طاقة أورباخ 146
III .4.4.3.3 العلاقة بين الفاصل الطاقي وطاقة اروباخ 147
III .5.3.3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) 148
III.6.3.3 الخصائص الكهربائية 149
III .1.6.3.3 المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية 149
المراجع: 151
الخاتمــة العامة 155
الافاق و الاعمال المستقبلية 157
الملاحق 158
ملخص 168

قائمة الأشكال

الشكل (1.I): الفاصل الطاقي لـ (a) النواقل - (b) العوازل -(c) أشباه موصلات. 8
الشكل (2.I): الناقلية الكهربائية للنواقل والعوازل وأشباه الموصلات 9
الشكل (3.I): أنواع التطعيم لذرة السيلكون Si النقية 12
الشكل (4.I): مستويات الطاقة في أشباه الموصلات النقية والمطعمة عند (T> 0K) 13
الشكل (5.I): تطور عدد المنشورات العلمية للأكاسيد الشفافة خلال العقديين الماضيين 16

الشكل (6.I): طيف النفاذية للأكاسيد الناقلة الشفافة. 21
الشكل (7.I): طيف الانعكاس والامتصاص والنفاذية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور 21
الشكل (8.I): بعض تطبيقات الاكاسيد الشفافة الناقلة TCOs 27
الشكل (9.I): تطور عدد الأوراق العلمية لأكسيد الزنك والأغشية الرقيقة أكسيد الزنك المنشورة بين عامي 1980 و2022 المصدر(Scopus). 28
الشكل (10.I): أكسيد الزنك الخام الموجود في الطبيعة. 29
الشكل (11.I): مسحوق أكسيد الزنك(ZnO). 30
الشكل (12.I): أنواع هياكل التبلور لأكسيد الزنك(ZnO) 32
الشكل (13.I): البنية البلورية السداسية المتراصة لاكسيد الزنك(ZnO). 33
الشكل (14.I): البنية الالكترونية لعصابات الطاقة لاكسيد الزنك عند.T=300 K 34
الشكل (15.I): أنواع الانتقالات المشعة لأغشيةأكسيد الزنك(ZnO). 38
الشكل (16.I): (0D) جسيمات نانوية (1D) قضبان نانوية (2D) صفائح نانوية (3D) الزهور النانوية 39
الشكل (17.I): صور SEM لأغشية (ZnO: Al) عند درجات حرارة مختلفة 40
الشكل (18.I): تطبيقات أغشية أكسيد الزنك في مختلف المجالات 41
الشكل (19.I): تطبيقات أغشية أكسيد الزنك (ZnO) في الخلايا الشمسية 42
الشكل (20.I): تطبيقات أغشية أكسيد الزنك في LEDs 43
الشكل (21.I): تطبيقات أكسيد الزنك في الكواشف الغازية 44
الشكل (1.II): (a) المادة في حالتها الحجمية (bluk) (b) الأغشية الرقيقة (c) الأغشية الرقيقة التجارية. 54
الشكل (2.II): أنواع البنية البلورية للأغشية الرقيقة المترسبة. 55
الشكل (3.II): رسم تخطيطي يوضح آلية نمو الأغشية الرقيقة. 56
الشكل (4.II): أنماط النمو للأغشية الرقيقة. 57
الشكل (5.II): مخطط تصنيف طرق الترسيب للأغشية الرقيقة. 59
الشكل (6.II): مراحل الترسيب الفيزيائي للأبخرة للأغشية الرقيقة. 61
الشكل (7.II): مخطط تقنية التبخير الحراري 62
الشكل (8.II): مخطط تقنية الترسيب بالليزر النبضي(PLD). 63
الشكل (9.II): مخطط تقنية الترسيب بالترذيذ 64
الشكل (10.II): مخطط الترسيب القائم على المحاليل. 66

الشكل (II.11): مخطط لأهم تقنيات الترسيب الكيمائي القائم على للمحاليل(SBC) 67
الشكل (II.12): (a)- شكل الرذاذ من فوهة الرش (b)- التدرج الحراري للرذاذ 70
الشكل (II.13): عملية ترسيب الرذاذ المتنقل في تقنيةSPT 71
الشكل (II.14): المسارات المحتلمة للقطرة المتنقلة عند تزايد درجة الحرارة T. 72
الشكل (II.15): مخطط تقنية الرش بالانحلال الحراري(SPT) 74
الشكل (II.16): مخطط يوضح القوي المطبقة على القطرة المتنقلة نحو الركيزة 76
الشكل (II.17): مخطط توضيحي لمطياف انعراج الأشعة السينية 77
الشكل (II.18): جهاز الأشعة السينية المستعمل. 78
الشكل (II.19): (a) طيف الانعراج أكسيد الزنك النقي(ZnO) المنمذج من خلال البطاقة المرجعية (JCPDS 36-1451) 79
الشكل (II.20): نمط شرط براغ لانعراج الأشعة السينة..... 79
الشكل (II.21): مخطط كيفية تحديد عرض المنحي عند منتصف الشدة (FWHM)..... 80
الشكل (II.22): مخطط لجهاز الماسح المجهري الالكتروني (SEM) 82
الشكل (II.23): مبدأ عمل المجهر 83
الشكل (II.24): مخطط لجهاز مجهر القوة الذرية (AFM) 84
الشكل (II.25): مخطط مطيافية التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية..... 85
الشكل (II.26): تحديد الفاصل الطاقي بطريقة Tauc 86
الشكل (II.27): مخطط ذيول أروباخ لأكسيد الزنك(ZnO) النقي والمطعم (ZnO:X). 87
الشكل (II.28): كيفية تحديد طاقة أورباخ بيانيا 88
الشكل (II.29): مخطط عمل جهاز(FTIR) 89
الشكل (II.30): مخطط تقنية المسابر الأربعة 90
الشكل (III.1): منظومة الرش بالانحلال الحراري 101
الشكل (III.2): جهاز الرش المستعمل في العمل التجريبي 102
الشكل (III.3): الركائز الزجاجية المستعملة..... 104
الشكل (III.4): مركب أسيتات الزنك المخبري. 105
الشكل (III.5): (a) الميزان الالكتروني، (b) الخلاط المغناطيسي..... 107
الشكل (III.6): منحنيات حيود الأشعة السينية للعينات المحضرة عند قيم مختلفة لارتفاع الفوهة..... 114
الشكل (III.7): البطاقة المرجعية لمسحوق أكسيد الزنك النقي (ZnO:JCPDS : 36-1451)..... 116
الشكل (III.8): العلاقة بين معامل التشكيل والقد الحبيبي بدلالة ارتفاع فوهة الرش..... 117

الشكل (III.9): العلاقة بين القد الحبيبي وكثافة الانخلاع والانفعال المتوسط للعينات المحضرة لأكسيد (ZnO) 118
الشكل (III.10): أطياف النفاذية للعينات المحضرة عند قيم مختلفة ارتفاع فوهة الرش. 120
الشكل (III.11): تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ لمختلف العينات. 121
الشكل (III.12): تغيرات $(\ln\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ لجميع العينات المحضر 122
الشكل (III.13): علاقة طاقة أورباخ بدلالة ارتفاع الفوهة..... 123
الشكل (III.14): العلاقة بين القد الحبيبي والفاصل الطاقي وطاقة أورباخ بدلالة ارتفاع الفوهة. 124
الشكل (III.15): منحنيات أطياف (XRD) للعينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة. 126
الشكل (III.16): علاقة القد الحبيبي بدلالة درجة حرارة الركيزة. 128
الشكل (III.17): العلاقة بين القد الحبيبي و(FWHM). 128
الشكل (III.18): العلاقة بين القد الحبيبي وكثافة الانخلاع ومتوسط الانفعال..... 129
الشكل (III.19): طيف النفاذية للعينات المحضرة بدلالة الطول الموجي..... 131
الشكل(III.20): يمثل تغييرات$(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ للعينات المحضرة..... 132
الشكل(III.21): تغييرات $(\ln\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون الساقطة $(h\upsilon)$ للعينات المحضرة. 133
الشكل (III.22): علاقة الفاصل الطاقي وطاقة اروباخ بتغيرات درجة حرارة الركيزة 134
الشكل(III.23): منحنيات أطياف (XRD) للعينات المحضرة عند قيم مختلفةpH. 136
الشكل(III.24): علاقة القد الحبيبي بدرجة الحموضة للعينات المحضرة pH..... 138
الشكل(III.25): صور بالمجهر الماسح الالكتروني للعينات المحضرة عند قيم مختلفة لدرجة حموضة. 139
الشكل (III.26): صور مجهر القوة الذرية (AFM) للعينات المحضرة عند قيم pH مختلفة. 140
الشكل (III.27): العلاقة بين(D) و(RMS) بدلالة (pH)..... 141
الشكل (III.28): طيف النفاذية للعينات المحضرة عند قيم مختلفة pH. 143
الشكل (III.29): منحي تغييرات $(h\upsilon\alpha)^2$ بدلالة طاقة الفوتون الساقطة $(h\upsilon)$ للعينات المحضرة عند قيم مختلفة لدرجة حموضة المحلول. 144
الشكل (III.30): تغييرات قيم الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك(ZnO)لجميع العينات المحضرة. 145
الشكل (III.31): تمثيل طاقة أروباخ لجميع العينات من أجل قيم مختلفةpH. 146
الشكل (III.32): العلاقة بين طاقة أورباخ E_u والفاصل الطاقي E_g. 147
الشكل (III.33): طيف(FTIR) للأغشية المحضرة(ZnO)عند قيم مختلفةpH 148

الشكل (34.III): العلاقة بين الناقلية(σ) والمقاومة السطحية (Rs)والسمك (D) بدلالة درجة حموضة المحلول. 150

قائمة الجداول

الجدول (1.I): قيم الفاصل الطاقي لبعض أشباه الموصلات..... 10
الجدول (2.I): أهم أشباه الموصلات البسيطة والمركبة..... 11
الجدول (3.I): الخصائص الكهربائية لبعض أشباه الموصلات عند(300K) 11
الجدول (4.I): الفاصل الطاقي لبعض أشباه الموصلات عند(0K) و(300K)..... 15
الجدول (5.I): بعض أنواع الأكاسيد الشفافة (TCOs)..... 17
الجدول (6.I): أهم الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع n-type 18
الجدول (7.I): بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع p-type 19
الجدول (8.I): قيمة الفاصل الطاقي ومجال الشفافية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة. 19
الجدول (9.I): عامل الجودة لبعض الاكاسيد الناقلة الشفافة 26
الجدول (10.I): الخصائص الفيزيائية والكيمائية لأكسيد الزنكZnO..... 30
الجدول (11.I): الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك عند 300 K..... 35
الجدول (12.I): النفاذية والمقاومية الكهربائة لأكسيد (ZnO) بتغيير نوع التطعيم..... 36
الجدول (13.I): الخصائص الضوئية لأكسيد (ZnO) لبعض من تقنيات الترسيب 36
الجدول (1.II): مواد الحوض ونقطة الانصهار..... 62
الجدول (2.II): سرعة القطرة ونصف قطرها لمختلف أنواع تقنيات الرش..... 70
الجدول (1.III): مجال القيم التقريبية المثلى للمعاملات التجريبية لتقنية (SPT) حسب أعمال سابقة. 103
الجدول (2.III): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب أسيتات الزنك 105
الجدول (3.III): القيم التقريبية المثلى للمعاملات التجريبية في تقنية(SPT) لاجل متغير h..... 109
الجدول (4.III): القيم التجريبية لارتفاع فوهة الرش..... 109
الجدول (5.III): القيم التقريبية المثلى للمعاملات التجريبية في تقنية(SPT) لاجل متغير T 110
الجدول (6.III): القيم التجريبية لدرجة حرارة الركيزة..... 110
الجدول (7.III): القيم التقريبية المثلى للمعاملات التجريبية في تقنية (SPT)لاجل متغير pH 111
الجدول (8.III): القيم التجريبية لدرجة حموضة المحلول..... 111

الجدول (III.9): النتائج المتحصل عليها للمعاملات البنيوية للعينات المحضرة لمختلف قيم الارتفاع. 115
الجدول (III.10): نتائج كثافة الانخلاع والانفعال المتوسط..... 117
الجدول (III.11): قيم السمك للعينات المحضرة. 119
الجدول (III.12): النفاذية والفاصل الطاقي وطاقة اروباخ لمختلف العينات..... 121
الجدول (III.13): المعاملات البنيوية للعينات المحضرة عند قيم مختلفة لدرجات حرارة الركيزة..... 127
الجدول (III.14): قيم كثافة الانخلاع ومتوسط الانفعال عند قيم مختلفة لدرجة حرارة الركيزة..... 129
الجدول (III.15): قيم السمك لمختلف العينات..... 130
الجدول (III.16): قيم الفاصل الطاقي للعينات المحضرة..... 132
الجدول (III.17): القيم التجريبية لطاقة اروباخ لكافة العينات..... 133
الجدول (III.18): نتائج المعاملات البنيوية للاتجاه (002) للعينات عند قيم لدرجة الحموضة مختلفة 137
الجدول (III.19): قيم سمك للعينات المحضرة بدلالة درجة حموضة المحلول..... 142
الجدول (III.20): قيم الفاصل الطاقي لجميع العيناتعند قيم مختلفة pH..... 144
الجدول (III.21): قيم طاقة أورباخ للعينات المحضرة بدلالة درجة حموضة المحلولpH. 146
الجدول (III.22): قيم المقاومة السطحية والناقلية والمقاومية للعينات المحضرة..... 149

قائمة المصطلحات و الرموز

العربية	الإنجليزية
المواد الناقلة	Conductor Materials
المواد العازلة	Insulator Materials
أشباه الموصلات	Semiconductors
أشباه الموصلات النقية	Intrinsic Semiconductor
أشباه الموصلات المطعمة	doped semiconductors
الفجوات	Holes
الالكترونات	Electrons
الفاصل الطاقي	Band gap energy
نطاق التكافؤ	Valence band VB
نطاق النقل	Conductor band CB
مطعم (مشوب)	Doped
الأكاسيد الناقلة الشفافة	Transparent Conductive Oxides TCOs
التفلور(التألق الضوئي)	Fluorescence
شواغر الاكسجين	Oxygen Vacancies
الخلالية (البينية)	Interstitial
الأغشية الرقيقة	Thin films
التنوية	Nucleations
الالتحام	Coalescence
النمو	Growth
الحدود الحبيبة	Grain boundaries
التبخير الحراري	Thermal Evaporation
الشبكة البلورية	Crystalline lattice
متعدد البلورات	Polycrystalline
الانخلاعات	Dislocations
التشوه	Strain
الإجهاد	Stress
حيود الأشعة السينة	X-Rays Diffraction XRD
اللجنة المشتركة لمعايير حيود الاشعة السينية على المسحوق	Joint Committee on PowderDiffraction Standards JCPDS
طول موجي أحادي اللون	Monochromatic-X-ray
تداخل بناء	Constructive Interference
الماسح المجهري الالكتروني	Scanning Electron Microscope SEM
مجهر القوة الذرية	Atomic Force Microscope AFM
مطيافية الاشعة تحت الحمراء بتحويل فوري	Fourier transform infrared spectroscopy FTIR
منظقة الامتصاص العالي	High Apsorption Region
منطقة الامتصاص الآسية	Exponential Apsorption Region
حافة الامتصاص الاساسية	Fundamental Absorption Edge
الانتقال المباشر المسموح	Allowed Direct Transition

Forbidden Direct Transition	الانتقال المباشر الممنوع
High Transparency	شفافية عالية
Gas sensors	الحساسات الغازية
Spin coating	الطلاء بالتدوير(الطرد المركزي)
Dip coating	الطلاء بالغمس
The precursors	السلائف
Chemical Vapour Deposition CVD	الترسيب الكيميائي للبخار
Radio frequency sputtering RF	الترذيذ بالامواج الردايوية
Direct current sputtering DC	الترذيذ المهبطي
Magnetron sputtering	الترذيذ بالمنغطرون
Physical Vapour Deposition PVD	الترسيب الفيزيائي للبخار
Solution-based deposition SBD	الترسيب القائم على المحاليل
Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)	تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة للمعادن العضوية
Atmospheric-Pressure Chemical Vapor Deposition (APCVD)	تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت الضغط الجوي
Low-Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD)	تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض
Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)	تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة بالبلازما

الرمز	**الوحدة**
h ثابت بلانك ($6.2.10^{-34}$)	J.s
ϑ تواتر الموجة.	(Hz)
N_e تركيز حاملات الشحنة	(cm^{-3})
ε السماحية في المادة.	(F/m)
ε_0 السماحية في الفراغ ($8.854.10^{-12}$).	(F/m)
I_0 الشدة الضوئية الواردة	(W/m^2)
C سرعة الضوء في الفراغ 3.10^8	(m/s)
E_U طاقة ذيول أورباخ	(meV)
a_0 ثابت الشبكة	(Å)

مقدمـــة عامـــة

مقدمــة عامة

تلعب الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conductive Oxides TCOs) دورا حيويا في العديد من التطبيقات الحديثة وذلك بفضل خاصيتها المزدوجة لكونها تملك نفاذية عالية في مجال الضوء المرئي تفوق 80% بالإضافة إلى تميزها بناقلية كهربائية جيدة. تتميز معظم الأكاسيد TCOs بفاصل طاقي E_g عريض يفوق قيمته (Eg>3 eV) مما جعلها مواد مثيرة للاهتمام وأساسا للبحث والتطبيقات التكنولوجية على حد سواء [1]. لقد ساهم هذا النوع في تطوير مجالات متعددة في الالكترونيات والالكترونيات البصرية والطاقة[3-1]. تسمي TCOs بأكاسيد المعادن وهي أشباه نواقل مركبة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه نواقل أكسيدية [4] من أبرزها: أكسيد الزنك(ZnO)، أكسيد القصدير(SnO_2)، أكسيد الانديوم(In_2O_3)، أين يؤدي تطعيم هذه الأكاسيد إلى تحسين الناقلية الكهربائية دون تدهور خاصية النفاذية الضوئية و من أبرز انواعها [4]:(FTO-SnO_2:F) (ITO- In_2O_3:Sn) (AZO-ZnO:Al)، تجدر الإشارة إلى أن معظم استخداماته يكون على شكل أغشية رقيقة [5]. تملك أغشية أكاسيد المعادن العديد من التطبيقات نذكر أهمها: صناعة شاشات العرض، الخلايا الشمسية، النوافذ الذكية، الأجهزة الإلكترونية(LED)، بالإضافة إلى الكواشف الغازية [7-6]

يعد أكسيد الإنديوم القصديري(ITO) من أكثر أنواع TCOs شيوعا نظرا لمزاياه المتعددة كمقاومية كهربائية منخفضة أقل من (10^{-5} (Ω.cm)) ومتوسط النفاذية يتجاوز 90% في مجال الضوء المرئي، بالإضافة إلى تركيز عالي لحاملات الشحنة يصل (2.5×10^{21} (cm^{-3}))[5]. بالرغم من المزايا المتعددة إلا أن تكلفته العالية وندرة مكونه الرئيسي الإنديوم (In) وعدم استقراره الحراري [22,8-7] أثرت بشكل كبيرعلى انتشاره وتطبيقه، ومع توسع سوق الأجهزة الإلكترونية والبصرية أصبح الحصول على إمدادات مستقرة من (ITOs) أمرا صعبا مما دفع الباحثين إلى التفكير في مواد بديلة لهذا الاكسيد [5-4].

أكسيد الزنك من بين أحد الاكاسيد البديلة لأغشية أكسيد(ITOs) في تطبيقات عديدة وذلك نظرا للخصائص المتميزة التي يمتلكها كالانعكاسية العالية للأشعة تحت الحمراء و امتصاص عالي للأشعة فوق البنفسجية و نفاذية ضوئية ممتازة في نطاق الضوء المرئي ، إضافة إلى الناقلية الكهربائية عالية، [9]، مما جعله محل اهتمام كبير من طرف العديد من الباحثين على مدار السنوات القليلة الماضية، الأمر الذي ساهم في تطويره بشكل متسارع [7, 5].

أكسيد الزنك (ZnO) هو شبه ناقل من نوع-n ويملك فاصل طاقي تقدر قيمته بـE_g=3.37eV وطاقة ارتباط كبيرة (60meV) عند درجة حرارة الغرفة 300K. يتميز بالعديد من الخصائص النوعية والتي من بينها: ، استقرار كيمائي و حراري عالي بالإضافة إلى عدم سميته، وفرته وانخفاض تكلفة

تصنيعه، وكذا مرونته في التطعيم [10-11, 22] كل هذه الخصائص جعلته مرشحا مثاليا لتطبيقات واسعة كالخلايا الشمسية، الكواشف الضوئية، الكواشف الغازية والحيوية، التحفيز الضوئي وكذلك المجالات البيولوجية [9-12, 22].

لقد تعددت طرق ترسيب أغشية أكاسيد المعادن و أصبحت لكل منها خصائصها التي تميزها عن غيرها، وقد تكون بعض الطرق تتناسب مع ترسيب مواد معينة وغير ملائمة لترسيب مواد أخرى، وقد تم التأكد بالتجربة بأن اختلاف الطرائق المستخدمة في التحضير تسبب اختلاف في بعض خــواص الأغشية المحضرة. حيث استخدمت تقنيات مختلفة للترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد (ZnO) كتقنية الترسيب الكيميائي للبخار (Chemical Vapour Deposition CVD)[13]، تقنية الترسيب بالحمام الكيميائى [14]، تقنية الطلاء الدوراني [15]، تقنية الترسيب بالليزر النبضي [16]، تقنية الترذيذ بالترددات الراديوية [17] ، تقنية الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis Technique SPT) [20, 17].

تعد تقنية (SPT) من أكثر التقنيات فعالية لترسيب أغشية أكاسيد المعادن[19, 21]. تتلخص تقنية (SPT) في ترسيب أغشية رقيقة على مجموعة متنوعة من الركائز كالزجاج أو السيراميك أو المعادن، ذلك بواسطة رش محلول معدني على ركيزة ساخنة فعند ملامسة الرذاذ سطح الركيزة يتبخر المذيب وتتحلل المواد المذابة حراريا بينما تتبخر النواتج الثانوية المتطايرة بعيدا عن السطح مما ينتج عنه غشاء رقيق صلب[21]. في هذا البحث تم اعتماد تقنية (SPT) ذلك للعديد من المزايا أبرزها: بساطة التركيب، التكلفة المنخفضة وتتميز كذلك بترسيب متجانس على أسطح واسعة وقدرتها على إنتاج أغشية رقيقة عالية التبلور بالإضافة إلى معدل ترسيب عالي كما تتميز بتحكم جيد في معدل التطعيم ولا تتطلب معدات كبيرة وأجهزة دقيقة مقارنة بطرق الترسيب الأخرى، كل هذه المزايا جعلتها تقنية واعدة لتحضير أغشية رقيقة ذات جودة عالية [20-21].

في هذا السياق يتضمن هذا البحث تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي (ZnO) بواسطة تقنية (SPT) وذلك من خلال تحسين و التحكم في معاملات منظومة الرش المستخدمة، أين يجب تحقيق عملية ترسيب قابلة للتكرار و ناجحة. في هذا البحث تم تقديم مساهمة تبين تأثير معاملات عديدة على خواص الأغشية المحضرة بحيث تكون مناسبة في تطبيقات مختلفة.

أنجز العمل التطبيقي على مستوى مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (Laboratoire d'exploitation et de Valorisation des ressources Energétiques Sahariennes LEVRES) بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، وتهدف هذه الدراسة إلى:

- ✓ تصميم وتحسين الشروط التجريبية لمنظومة الرش بالانحلال الحراري.

✓ دراسة تأثير بعض المعاملات التجريبية على خواص الأغشية المحضرة لأكسيد الزنك النقي.

✓ تحديد الخواص الفيزيائية للأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام تقنيات التوصيف المختلفة وانتقاء المعاملات المثلى حسب التطبيقات المتاحة لها.

قسمت هذه الأطروحة إلى ثلاثة فصول:

❖ الفصل الأول: تتضمن عموميات حول أنصاف النواقل وبالأخص الأكاسيد الناقلة الشفافةTCOs بما في ذلك خواصها الضوئية والكهربائية، ثم التطرق إلى دراسة الخصائص الفيزيائية لأكسيد الزنك وأهم تطبيقاته.

❖ الفصل الثاني: تتضمن طرائق تحضير وتوصيف الأغشية الرقيقة، تم التطرق مفاهيم عامة حول الأغشية الرقيقة وآلية وطرائق ترسيبها، ثم يلي ذلك عرض تفصيلي لمنظومة الرش بالانحلال الحراري، يتبعه دراسة لتقنيات التوصيف المستخدمة في القياسات البنيوية والضوئية والكهربائية.

❖ الفصل الثالث: تتضمن الجانب التطبيقي لهذا البحث العلمي، حيث تم تصميم منظومة تجريبية محلية الصنع وتم القيام بتحسين ظروف التحضير، تليها دراسة تأثير معاملات ارتفاع فوهة الرش، درجة حرارة الركيزة، درجة حموضة المحلول على خواص الأغشية المرسبة، بعد ذلك تم القيام بإجراء القياسات باستعمال تقنيات التوصيف ومعالجتها وصولا إلى تحليل النتائج ومناقشتها.

في الأخير الخاتمة التي تم عرض النتائج التفصيلية لتوصيف أغشية أكسيد الزنك الرقيقة وسلوكها مع المعاملات المدروسة وبهذا نكون قد حددنا القيم المثلى لظروف الترسيب والتطبيقات المتاحة والمناسبة لأغشية ZnO المحضرة في الكهروضوئية، وأخيرا الأفاق والأعمال المستقبلية التي استخلصت من خلال دراسة هذا البحث.

المراجع

[1] Gregory J. Exarhos et al, "Discovery-Based Design Of Transparent Conducting Oxide Films", Thin Solid Films, Vol. 515, No. 18, (2007), 7025–7052.

[2] Rakesh A. Afre et al, "Transparent Conducting Oxide Films For Various Applications: A Review", Reviews on Advanced Materials Science, Vol. 53, No.1, (2018), 79-89.

[3] A.N. Banerjee et al, "Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, Vol. 50, No.1-3, (2005), 52-105.

[4] Luca Rebecchi et al, "Transparent Conducting Metal Oxides Nanoparticles For Solution-Processed Thin Films Optoelectronic ", Optical Materials, Vol. 19, No.100247, (2023), 1-7.

[5] Dominic Potter, " Zinc-Based Thin Films for Transparent ConductingOxide Applications", Doctoral Thesis, University College London, (2017) England.

[6] Abdelhamid Bounegab**,** "Study realization and characterization of thin films based on TCO for micro-technology applications", Doctoral Thesis, Ouargla University, (2024) , Algeria.

[7] Himadri Sekhar Das et al, "Transparent Conducting Gallium-Doped Zinc Oxide Thin Films on Glass Substrate for Optoelectronic Device Applications", ES Materials and Manufacturing, Vol. 22, No. 841, (2023), 1-7.

[8] B. Sadia, " Élaboration et caractérisation des films multicouches nanostructures destinées à des applications photodégradation", Thèse de Doctorat, Université de Ouargla, (2024), Algérie.

[9] hazlina Johari et al, "Study of zinc oxide thin film characteristics", EPJ Web of Conferences, Vol. 162, No. 01054, (2017), 1-4.

[10] Suddhasattya Dey et al, " A critical review on zinc oxide nanoparticles: Synthesis, properties and biomedical applications", Intelligent Pharmacy, Vol. 3, No. 1, (2025), 53–70.

[11] U. Ozgur et al, " A comprehensive review of ZnO materials and devices", Journal of Applied Physics, Vol. 98, No. 041301, (2005), 1-103.

[12] J. G. Cuadra et al, " Functional properties of transparent ZnO thin films synthetized by using spray pyrolysis for environmental and biomedical applications", Ceramics International, Vol. 49, No. 20, (2023), 32779-32788.

[13] Joachim D Pedersen et al, "Direct Synthesis and Characterization of Optically Transparent Conformal Zinc Oxide Nanocrystalline Thin Films by Rapid Thermal Plasma CVD", Nanoscale Research Letters, Vol. 6, No. 568, (2021), 1-11.

[14] M.A. Vicencio Garrido et al, " Low cost chemical bath deposition synthesis of Zinc Oxide/Zinc sulfide composite and Zinc hydrozincite for methylene blue degradation", Inorganic Chemistry Communications, Vol. 164, No. 112484, (2024), 1-9.

[15] Hongxia Li et al, " Zinc oxide films prepared by sol–gel method ", Journal of Crystal Growth, Vol. 275, No. 1-2, (2005), 943–946

[16] M. A. Ciolan et al, " Pulsed Laser Ablation: A Facile and Low-Temperature Fabrication of Highly Oriented n-Type Zinc Oxide Thin Films", Applied Sciences, Vol. 12, No. 917, (2022), 1-10.

[17] T. Prasada Rao et al, " Physical properties of Ga-doped ZnO thin films by spray pyrolysis", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 506, No. 1, (2010), 788–793.

[18] Vuong Son et al, " Development of the Spray pyrolysis System for Deposition of the Nano-Materials ", Communications in Physics, Vol. 25, No.2, (2015), 133-138.

[19] Olusegun J, " Spray Pyrolysis Deposition of Single and Mixed Oxide Thin Films", Materials Sciences and Applications, Vol. 8, No. 2, (2017), 153-169.

[20] Dainius Perednis et al, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis", Journal of Electroceramics, Vol. 14 , No. 2, (2005), 103–111.

[21] R. Krishnakumar et al, "Thin Film Preparation by Spray Pyrolysis for Solar Cells", Materials Chemistry and Physics, Vol. 15, No. 5-6, (1987), 385-395.

[22] Bharat Bhushan et al," Handbook of Nanomaterials Properties ", Springer-Verlag, (2014) , the USA.

الجزء النظري

الفصل الأول:

الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO) و أكسيد الزنك (ZnO)

تمـــهيد

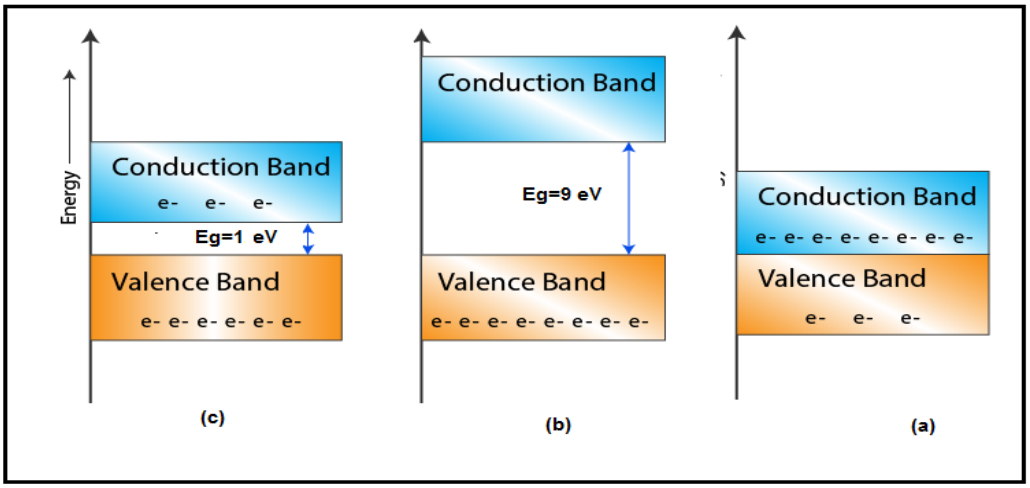
إن فيزياء المواد لها دور مهم في التطبيقات التكنولوجية الحديثة، بحيث تطورت في العديد من المجالات خاصة المواد النصف ناقلة أو ما تسمى بأشباه الموصلات، التي أصبحت ذات أهمية تكنولوجية وتقنية عالية تحديدا في مجال الالكترونيات التي تعتمد في صناعتها أساسا على أشباه الموصلات مثل الترانزستورات، الصمامات الثنائية الكهروضوئية، الكواشف، الخلايا الشمسية [1]. تمتلك هذه المواد عدد كبير من المميزات التي تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية حيث أصبحت اليوم التحدي الصناعي الأهم في ظل التطور التكنولوجي المتسارع.

1.I تصنيف المواد الصلبة

تصنف الناقلية الكهربائية للمواد الصلبة بالاعتماد على نظرية عصابات أو نطاقات الطاقة إلى ثلاث أنواع [2-3]:

1.1.I المواد الناقلة(Conductor Materials)

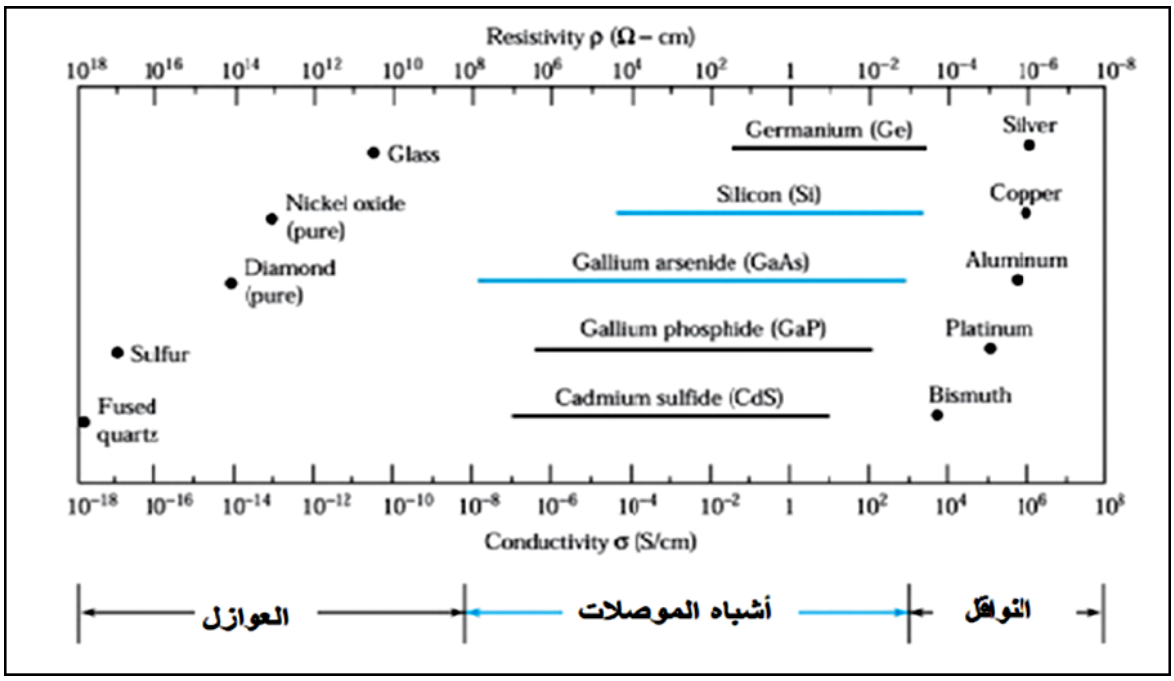
النواقل هي المواد التي تسمح بمرور التيار الكهربائي من خلالها وذلك نتيجة تداخل وتراكب نطاق التكافؤ(Valence band VB) ونطاق النقل(Conductor band CB) مع بعضهما وبالتالي لا يوجد فاصل طاقي. إن اختفاء الفاصل الطاقي في المواد الناقلة يعني أي إلكترون تكافؤ سيكون حرا في التجوال بين الحزمتين [3] كما في الشكل(a.1.I)، تكون قيمة الناقلية الكهربائية في النواقل مرتفعة، حيث تتراوح في المجال $(10^3 - 10^8 (S.cm^{-1}))$ [4].



الشكل(1.I): الفاصل الطاقي (a) النواقل، (b) العوازل، (c) أشباه موصلات [3].

2.1.I العوازل(Insulator Materials)

في المواد العازلة تبقى الشحنات مقيدة في أماكنها ويكون نطاق التكافؤ ممتلئ بإلكترونات بينما يكون نطاق التوصيل فيها خاليا تماما كما في الشكل (b.1.I)[1,3]. تتميز العوازل بناقلية كهربائية ضعيفة جدا تتراوح بين (10^{-18} – 10^{-8}(S.cm^{-1})) كما في الشكل (2.I) بينما تكون مقاومتها عالية جدا مما يمنع انتقال الشحنات الكهربائية خلالها [2-4] و فاصل طاقي كبير يفوق E_g> 6eV ، نتيجة لذلك فان الالكترونات في نطاق التكافؤ لا يمكنها الانتقال إلي نطاق النقل إلا عند اكتسابها الطاقة الكافية التي تساوي على الأقل قيمة الفاصل الطاقي.



الشكل(2.I): الناقلية الكهربائية: النواقل، العوازل، أشباه الموصلات [4].

3.1.I أشباه الموصلات (Semiconductors)

أشباه الموصلات هي مواد غاية في الأهمية في التكنولوجيا الحديثة، حيث تصنف بين المواد الناقلة والعازلة من حيث ناقليتها الكهربائية وتعرف أيضا بأنصاف النواقل، تتروح قيمة الناقلية الكهربائية بين (10^{-8}–10^{3}(S.cm^{-1}))[4]. تتأثر الناقلية الكهربائية في أشباه الموصلات بمعاملات متعددة من بينها التركيب البلوري للمادة، نوع وكمية الشوائب، بالإضافة إلى العوامل الخارجية مثل درجة الحرارة أو التعرض لمصادر طاقة مختلفة (كالضوء، أو الأشعة الكهرومغناطيسية)، ففي الأجهزة الالكترونية يجب التحكم في قيمة الناقلية الكهربائية لتؤدي الدور المناسب وذلك من خلال عملية التطعيم لأشباه الموصلات النقية، هذه الحساسية الأخيرة تجعلها من أهم المواد المستعملة في التطبيقات الالكترونية [2].

عند درجة حرارة الصفر المطلق(0K) تسلك هذه المواد سلوك العوازل الكهربائية، بينما تحافظ المعادن على ناقليتها حتى في درجات الحرارة المنخفضة، فعند اكتساب الكترونات نطاق التكافؤ (VB) طاقة كافية فتنتقل إلى نطاق التوصيل (CB) مما يجعل الفاصل الطاقي متغير نسبيا حيث تتراوح قيمته من 5eV—1eV [5-1] كما موضح في الشكل (c.1. I) . يوضح الجدول (1.I) ابرز أشباه الموصلات الشائعة والفاصل الطاقي ، حيث يمكننا إيجاز بعض خصائص أشباه الموصلات في ما يلي:

- ✓ حساسة للضوء والحرارة
- ✓ نوعين من حاملات الشحنة هما الالكترونات والفجوات خلافا لما هو عليه في المعادن.
- ✓ تؤدي الشوائب دورا كبيرا في تقليل مقاومة شبه الموصل.

الجدول (1.I): قيم الفاصل الطاقي لبعض أشباه الموصلات [5].

اشباه الموصلات	E_g(eV)	اشباه الموصلات	E_g(eV)
CdS	2.5	ZnS	3.6
ZnO	3.2	Cu_2O	2.2
SnO_2	3.5	CdSe	1.7
CeO_2	2.94	WO_3	2.8
SiC	3	TiO_2 **(rutile)** TiO_2 **(anatase)**	3 3.2

تنقسم أشباه الموصلات إلى نوعين: أشباه موصلات بسيطة وأشباه موصلات مركبة:

➢ **أشباه الموصلات البسيطة**: تحتوي على عنصر كيميائي واحد فقط وهي تقع في العمود الرابع (IV) من الجدول الدوري للعناصر وهي موضحه في الجدول (2.I)، تتميز بتركيب بلوري منتظم ومن أبرزها [5]:

❖ **السيليكون (Si)** من أهم مميزاته:

- أكثر استخداما في صناعة الدوائر المتكاملة والترانزستورات.
- يتمتع بفاصل طاقي تبلغ حوالي 1.12eV عند درجة حرارة الغرفة.
- يستخدم في تصنيع الخلايا الشمسية وأجهزة الاستشعار.

❖ **الجرمانيوم (Ge)** من أبرز مميزاته:

- يستخدم سابقا في تصنيع الترانزستورات، لكنه استبدل إلى حد كبير بالسيليكون.
- يتميز بفاصل طاقي أصغر تبلغ حوالي 0.67eV [11]، مما يجعله أكثر حساسية لدرجة الحرارة.
- يستخدم في بعض التطبيقات المتخصصة مثل الكواشف الضوئية وأجهزة الأشعة تحت الحمراء.

➢ **أشباه موصلات مركبة**: تنتج هذه المواد عن ارتباط عنصرين أو أكثر من مجموعات مختلفة، مثل ارتباط عنصر من العمود الثاني (II) مع عنصر من العمود(VI) لينتج مركب ثنائي (II-VI)، كذلك يمكن تركيبها من عنصر من العمود الثاني (III) مع عنصر من العمود (V) ليتشكل مركب ثنائي(III-V) وهناك كذلك مركبات ثلاثية ورباعية [5-2] والجدول (2.I) أدناه يوضح بعض منها.

الجدول (2.I): أهم أشباه الموصلات البسيطة والمركبة [3 ,4]

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

حيث تتميز هذه المواد بخصائص كهربائية تجعلها أكثر كفاءة في بعض التطبيقات مقارنة بأشباه الموصلات البسيطة كما موضح في الجدول(3.I) ، حيث تمتلك فجوات طاقة متنوعة تناسب التطبيقات المختلفة مثل الليزر، الخلايا الشمسية، أجهزة الاتصالات إضافة إلى توفر كفاءة أعلى في تحويل الطاقة مقارنة بالسيليكون، مما يجعلها مناسبة لتقنيات الطاقة المتجددة والإلكترونيات المتطورة.

الجدول(3.I):الخصائص الكهربائية لبعض أنواع أشباه الموصلات عند درجة حرارة (300K) [73]

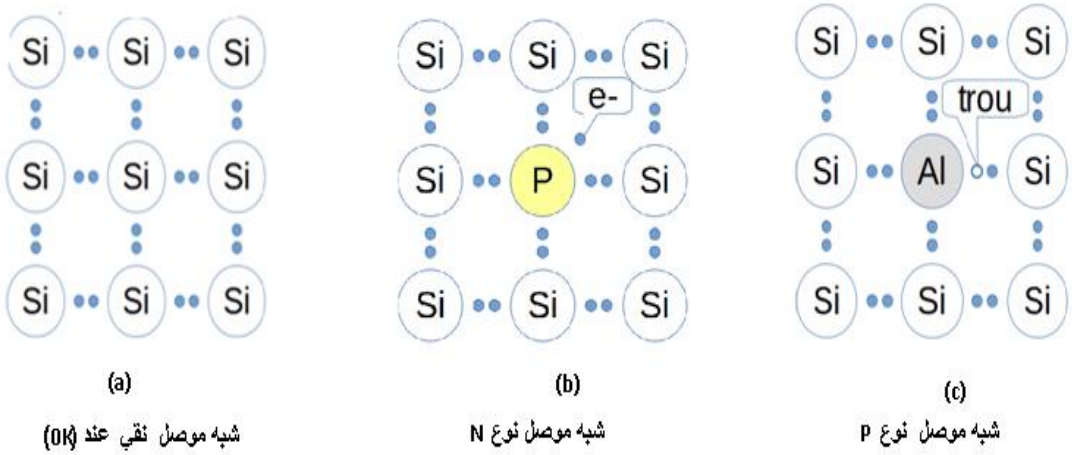
Material	Eg(eV)	μ_n ($m^2/V.s$)	μ_p (($m^2/V.s$))	σ((Intrinsic) ($S.m^{-1}$)
Ge	0.67	0.39	0.19	2.2
Si	1.11	0.145	0.05	$3.4.10^{-4}$
GaAs	1.42	0.8	0.04	$3. 10^{-7}$
InSb	0.17	8	0.125	2.10^{4}

2.I أنواع أشباه الموصلات

يعتمد تصنيف أشباه الموصلات على خلوها أو احتواءها لشوائب غريبة في البنية البلورية ووفقا لذلك تصنف إلى نوعين:

1.2.I أشباه الموصلات الذاتية

أشباه الموصلات النقية أو الذاتية هي مواد خالية من الشوائب ومن العيوب البلورية، بحيث تكون عازلة عند درجة حرارة(0K) ولكنها تمتلك قدرا من الناقلية الكهربائية عند ارتفاع درجة حرارتها أو بإضافة شوائب أو إحداث عيوب في تركيبها البلوري مثل السيليكون Si والجرمانيوم Ge التي تمتلك أربعة الالكترونات في مدارها الخارجي لذلك فانه يحتاج إلى أربعة الكترونات أخرى لكي يتشبع وتكون الذرة في اقل طاقة ممكنة،فتساهم كل ذرة بأربع الالكترونات مع أربع ذرات مجاورة، فتظهر كل ذرة وكأنها تمتلك ثمانية الالكترونات في مدارها الخارجي وتسمي بالروابط التساهمية المكونة للشبكة البلورية الموضحة في الشكل(a.3.I)[3, 4]



الشكل (3.I): أنواع التطعيم لذرة السيليكون Si النقية [3].

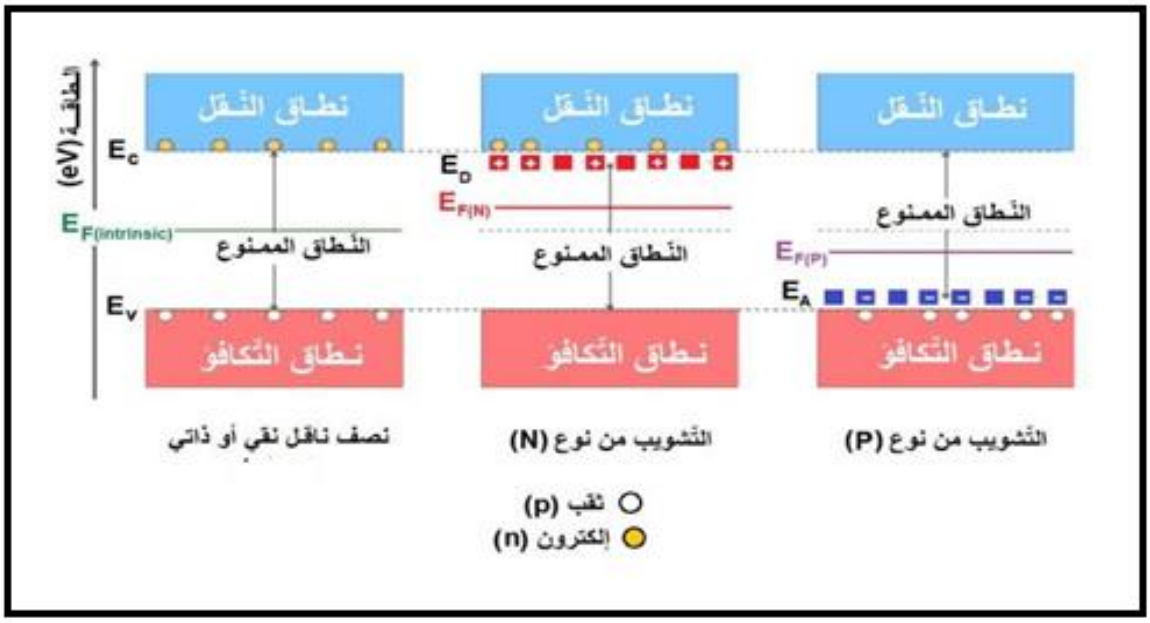
2.2.Iأشباه الموصلات المطعمة

هي عبارة عن مواد شبه موصلة نقية تكون مطعمة بذرات مادة أخرى تسمى الشوائب، ويعرف التطعيم على انه إضافة ذرات معينة وبنسب قليلة جدا إلى المادة شبه الموصلة النقية بهدف تحسين الناقلية الكهربائية وتنقسم إلي نوعين:

- **أشباه موصلات نوع-n** : يتم الحصول على هذا النوع بإضافة ذرات عنصر من المجموعة الخامسة من الجدول الدوري (لها خمسة الكترونات تكافؤ) إلى شبه الموصل النقي مثل إضافة عنصر الفسفورP إلى السليكون Si فتتكون روابط تساهمية بسيطة مع الذرات الأربع المحيطة بكل منها ويبقي إلكترون حر ويسمي بالإلكترون المانح أو الشوائب المانحة كما في الشكل(b.3.I). قد تكون أشباه

الموصلات النقية تحمل صفة من نوع-n من صميم طبيعتها بدون عملية التطعيم مثل أكسيد الزنك (ZnO)، أكسيد القصدير (SnO_2) وأكسيد الانديوم(In_2O_3) [4-2]. فعند درجة حرارة الغرفة تتحرر الكترونات التكافؤ فتكون أزواجا من حاملات الشحنة (إلكترون- فجوة) ويؤدي ذلك إلى ظهور شبه مستوي طاقة يقع أسفل نطاق التوصيل مباشرة يسمي المستوي الطاقي المانح (E_D) وبالتالي تقل الطاقة اللازمة للإلكترون للانتقال من نطاق التكافؤ الي نطاق التوصيل كما في الشكل (I .4)[11 ,6].

➢ **أشباه موصلات نوع-p**: يتم الحصول عليها بإضافة كمية من ذرات عنصر من المجموعة الثالثة (لها ثلاثة الكترونات تكافؤ) إلى شبة الموصل النقي مثل البورون Bإلى السليكون Si، فتتكون روابط تساهمية مع الثلاث ذرات المحيطة بالبورون وتبقي رابطة تساهمية واحدة تحتاج الى الإلكترون لاستكمال البنية البلورية فيسمي الفراغ الالكتروني بالفجوة، وبالتالي ذرة البورن (B) تتقبل إلكترون ضمن التركيب البلوري لاستكماله فتسمي الشوائب المستقبلة كما في الشكل (c.3.I). تؤدي عملية التطعيم بذرات مستقبلة للإلكترونات إلى ظهور شبه مستوي طاقي يقع أعلى نطاق التكافؤ مباشرة مما يقلل من فجوة الطاقة يسمى المستوي الطاقي المستقبل (E_A) كما في الشكل (4.I) [11 ,6 ,3].



الشكل (4.I): مستويات الطاقة في أشباه الموصلات النقية والمطعمة عند (T> 0K) [3] .

يعرف مستوي فيرمي بأنه أعلى قيمة للطاقة يمكن أن يمتلكها الإلكترون عند 0K (الاتزان الحراري) . يقع مستوي فيرمي في منتصف الفاصل الطاقي في أشباه الموصلات النقية فتسلك سلوك العوازل أما عند (300K) تكتسب بعض الإلكترونات طاقة كافية فتكسر الرابطة فيحدث توليد أزواج

الإلكترون- فجوة وذلك بسبب التأين الحراري فتنتقل هذه الالكترونات من نطاق التكافؤ(VB) إلى نطاق التوصيل(CB) وبالتالي تساهم في زيادة الناقلية الكهربائية فتصبح أشباه الموصلات مواد ناقلة [4, 1] كما يوضحه الجدول(4.I). تصف دالة فيرمي ديراك احتمالية وجود الالكترون في مستوي طاقي عند درجة حرارة T و يمكن التعبير عنها رياضيا كما يلي[3]:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\,(E - E_F)/k_B T)} \qquad (1.\mathrm{I})$$

لحساب تركيز الالكترونات n_0 في نطاق التوصيل تعطي العلاقة[3]:

$$n_0 = N_C exp - \frac{E_C - E_F}{K_B T} \qquad (2.\mathrm{I})$$

N_c الكثافة الفعالة لحالات نطاق التوصيل BC وتعطى بالعلاقة[3]::

$$\mathrm{N_C} = 2\left[\frac{2\mathrm{m_n K_B T}}{\mathrm{h^2}}\right]^{3/2} \qquad (3.\mathrm{I})$$

حيث:

E_F:طاقة مستوى فيرمي

K_B: ثابت بولتزمان $KB = 1.38 * 10{-}23J/\mathrm{K}$

E_Cمستوى نطاق التوصيل

m_n: الكتلة الفعالة لإللكترون بKg.

h: ثابت بلانك

T: درجة الحرارة المطلقة

يؤدي نقص الالكترونات في نطاق التوصيل إلى تكوين حاملات الشحنة الثقوب و منه نكتب تركيز الثقوب بالعلاقة[3]::

$$\mathrm{p_0} = \mathrm{N_V exp} - \frac{\mathrm{E_F} - \mathrm{E_V}}{\mathrm{K_B T}} \qquad (4.\mathrm{I})$$

N_c الكثافة الفعالة لحالات نطاق التكافؤ BV وتعطى بالعلاقة[3]::

$$\mathrm{N_V} = 2\left[\frac{2\mathrm{m_P K_B T}}{\mathrm{h^2}}\right]^{3/2} \qquad (5.\mathrm{I})$$

E_Vمستوى نطاق التوصيل.

m_P: الكتلة الفعالة للثقوب بKg.

في أشباه الموصلات النقية يكون تركيز الالكترونات يساوي تركيز الثقوب و منه يكون تركيز حاملات الشحنة للشبه موصل النقي كما يلي[3]::

$$n_i^2 = n_0 p_0 \qquad (6.I)$$

$$n_i = \exp\left(-\frac{E_g}{2K_B T}\right)\sqrt{N_C N_V} \qquad (7.I)$$

تعطي الصيغة الرياضية للناقلية الكهربائية لشبه ناقل نقي كما يلي [3,73]:

$$\sigma = n_i q_e(\mu_n + \mu_p) \qquad (8.I)$$

حيث:

σ: الناقلية الكهربائية ووحدتها ($S.cm^{-1}$).

μ_n: الحركية الكهربائية للاكترونات وحدتها($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)

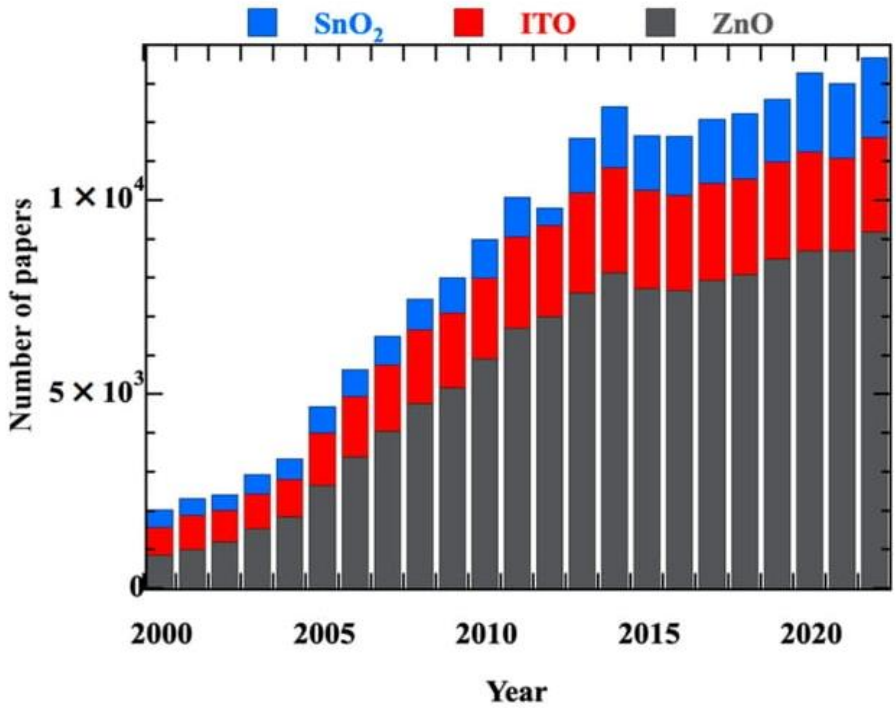
μ_P: الحركية الكهربائية للثقوب وحدتها($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)

الجدول (4.I): الفاصل الطاقي لبعض أشباه الموصلات عند(0K) و(300K)[6]

Eg (eV)		
Crystal	0K	300K
Diamond	5.4	–
Si	1.17	1.11
Ge	0744	0.66
α-Sn	0.00	0.00
InSb	0.23	0.17
InAs	0.43	0.36
InP	1.42	1.27
GaP	2.32	2.25
GaAs	1.52	1.43
GaSb	0.81	0.68
AlSb	1.65	1.6

3.I الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conductive Oxides TCOs)

تعتمد كفاءة المركبات الالكترونية على تطوير العناصر المكونة لها في التصنيع وغالبا ما تكون مواد شبه موصلة. إن صدفة التركيب التي جمعت بين النفاذية والناقلية الكهربائية لأكسيد الكادميوم (CdO) أثار قدرا كبيرا من الاهتمام العلمي منذ اكتشافه سنة 1902 من قبل (Franz.Streintz)، حيث تم تحضير أكسيد الكادميوم (CdO) على شكل مسحوق يملك خصائص نوعية، في سنة 1907 تم ترسيب أول طبقة رقيقة من أكسيد الكادميوم (CdO) من طرف العالم الألماني (K. Bädeker) باستخدام الأكسدة الحرارية لمعدن الكادميوم، هذه التجربة وصفت كأول رصد لمادة تجمع بين النفاذية والناقلية هي خاصية فريدة من نوعها ويعد هذا أول اكتشاف للأكاسيد الناقلة الشفافة(TCOs)، لكن نظرا إلى السمية الشديدة لأكسيد الكادميوم والتي تمثل تحديا بيئيا وصحيا، فقد كانت عقبة رئيسية لاستخدامه على نطاق واسع من التطبيقات [7-8]. هذا الاكتشاف كان ميلاد لبحوث واكتشافات جديدة لأنواع من الأكاسيد (TCOs)أبرزها (ZnO، In_2O_3، SnO_2)، وهذا ما تظهره الدراسات الموضحة في الشكل (5.I) الذي يمثل تطور المنشورات العلمية المتعلقة بألاكاسيد ZnO، In_2O_3، SnO_2 خلال العقديين الماضيين، حيث يعد أكسيد ZnO الأكثر دراسة في الأبحاث العلمية مقارنة بالاكاسيد المعدنية الشفافة الأخرى نظرا لخصائصه المتميزة[28].



الشكل(5.I): تطور عدد المنشورات للأكاسيد (TCOs) الثلاث خلال العقدين الماضيين[74].

تملك أكاسيد المعادن خصائص مكنتها أن تكون الرائدة في عالم التكنولوجيا الحديثة والجدول(5.I) أدناه يوضح بعض أنواعها وخواصها.

الجدول (5.I): بعض أنواع الأكاسيد الشفافة (TCOs)[8].

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

1.3.I تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)

TCOs مختصر للعبارة (Transparent Conductive Oxides) وتعني الأكاسيد الناقلة الشفافة، تتميز هذه مواد بخاصيتين متزامنتين: النفاذية البصرية في النطاق المرئي، والناقلية الكهربائية العالية و تحظى بأهمية كبيرة في التطبيقات الإلكترونية والبصرية مثل الخلايا الشمسية، الكواشف، الثنائيات الباعثة للضوء، الشاشات الحساسة للمس، شاشات العرض المسطحة [8]. الأكاسيد TCOs عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه موصلات أكسيديه ويرمز لها بالرمز (M_xO_y) حيث M تمثل الرمز الكيميائي للمعدن وO هو رمز الأكسجين أما x وy فهي أعداد طبيعية. تمتلك TCOs فاصل طاقي عريض يفوق (3.1 eV) ناقلية عالية تقارب قيمتها (10^4($S.cm^{-1}$) كذلك الشفافية العالية للضوء في المجال المرئي تفوق(80%)، بالإضافة إلى الانعكاس الكبير للأشعة تحت الحمراء الحرارية[15, 9]، هذه الخصائص تجعلها مثالية للاستخدام في التطبيقات الكهروضوئية. نظرا لأهمية خصائص هذه الأكاسيد فإنها تستعمل كأغشية رقيقة في الأنظمة الالكترونية خصوصا. ولا تزال TCOs محورا أساسيا في أبحاث المواد المتقدمة، وخصوصا في الطاقة المتجددة، الشاشات الذكية، والإلكترونيات المرنة[10] والتحدي الرئيسي اليوم في اختيار الاكسيد المناسب الذي يحقق التوازن بين الأداء العالي والتكلفة والاستدامة وسنذكر أبرز الخصائص المطلوبة في TCOs الجيدة:

- ✓نفاذية بصرية عالية (> 80%)في النطاق المرئي.
- ✓ناقلية كهربائية عالية (مقاومة منخفضة).
- ✓ثبات كيميائي وحراري.
- ✓سهولة التحضير بطرق منخفضة التكلفة.
- ✓توفر عناصرها وانخفاض كلفتها.

I.2.3 أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCOs)

تصنف الأكاسيد الناقلة الشفافة من حيث النوع الإلكتروني إلى صنفين حيث أن هذا التصنيف يستخدم تماما كما في أشباه الموصلات، ويحدد نوع الشحنة التي تحمل التيار الكهربائي: أكاسيد ناقلة شفافة ذات النوع السالب **(N-type)** و ذات النوع الموجب **(P-type).**

I.2.3.1 الأكاسيد الناقلة الشفافة (N-type)

TCOs ذات النوع السالب N تكون الالكترونات هي حاملات الشحنة الأغلبية والفجوات هي حاملات الشحنة الأقلية وهي أكثر استقرارا وذات توصيلية أعلى من (P-type). وتجدر الإشارة إلى أن معظم أكاسيد TCO المعروفة هي من النوع N-type، وهي الأكثر شيوعا في التطبيقات الالكترونية الشفافة[11-10]. من أشهرها بطبيعتها بدون عملية التطعيم نذكر منها (ZnO SnO_2, In_2O_3) [12-9]. يتم التطعيم غالبا عبر إدخال عنصر خارجي ليحل محل عنصر من الشبكة البلورية مما يؤدي إلى توليد إلكترونات حرة في حزمة التوصيل ونذكر أهم الأمثلة الموضحة في الجدول (6.I).

الجدول (6.I): أهم الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع N-type[17 ,12].

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

I.2.3.2الأكاسيد الناقلة الشفافة (P-type)

TCOs من النوع الموجب P تكون فيها الفجوات هي حاملات الشحنة الأغلبية والالكترونات هي حاملات الشحنة الأقلية و تعد أقل نفاذية و ناقلية مقارنة بـ N-type . مركبات نادرة وصعبة التصنيع[10]، تكمن صعوبتها في كون معظم الأكاسيد تميل إلى تكوين عيوب تمنح إلكترونات حرة وليس فجوات، الجدول (7.I) يوضح بعض الأمثلة TCOs من النوع P-type .

الجدول (7.I): بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع P-type [20, 17, 13].

المادة	المنشط أو الطبيعة	ملاحظات
$CuAlO_2$	يحتوي Cu^{+} و Al^{3+}	أحد أول وأشهر المواد P-TCO
NiO	عيوب أو تنشيط بـ Li^{+}	شائع كمادة P-type
$LaCuO_2$	يحتوي Cu^{2+} / Cu^{3+}	ناقلية جيدة نسبيا

4.I الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة

1.4.I الفاصل الطاقي (E_g)

هي الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ (VB) ونقلها الى حزمة التوصيل (CB)، وسميت بفجوة الطاقة الممنوعة لأنها خالية تقريبا من سويات الطاقة ورمزها E_g تعطي بالعلاقة التالية [21]:

$$E_g = E_C - E_V \qquad (9.\ I)$$

E_C: أدني مستوي طاقة للعصابة النقل (eV). E_V: أعلى مستوي طاقة للعصابة التكافؤ(eV).

تتميز الأكاسيد TCOs بفاصل طاقي عريض و نفاذية بصرية عالية في المجال المرئي التي يقابلها طاقة الفوتون (1.75–3.1 eV) [20]. تتحكم عوامل عديدة في قيمة عرض الفاصل الطاقي لـ TCOs منها الشروط التجريبية لعملية الترسيب، نوع التقنية المستعملة للترسيب، نوع وتركيز المحلول المرسب، كذلك يؤثر معدل التطعيم ونوع المادة المضافة في تغير قيمة الفاصل الطاقي، كمثال لبعض الأكاسيد الموضحة في الجدول(8.I) الذي يبين قيم الفاصل الطاقي والنفاذية لبعض الأكاسيد TCOs

الجدول (8.I): قيم الفاصل الطاقي ومجال النفاذية لبعض الأكاسيد TCOs [24].

TCOs	T %	E_g(eV)
SnO_2: F (FTO)	(80-90%)	3.5-4eV
In2O3:Sn(ITO)	(80-90%)	3.5-4eV
ZnO: In(IZO)	(80-90%)	3.5-4eV
ZnO	(80-90%)	3.3eV
ZnO:Al (AZO)	(80-90%)	3.3eV
	(80-90%)	3.5-4eV

ZnO:G (GZO)	(80-90%)	3.3eV
In2O3	(80-90%)	2.8-3eV
TiO2	(60-80%)	3-3.2eV anatase 3.7eV rutile

2.4.I الحركية الكهربائية μ

تعتبر حركية حاملات الشحنة μ من أهم المقادير الفيزيائية التي تساهم في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد TCOsخاصة الحركية الكهربائية. تعتمد الحركية الكهربائية أساسا على انتشار حاملات الشحنة قي الشبكة البلورية للمادة، فعندما تخضع المادة إلي حقل كهربائي فيتم تسريع حاملات الشحنة (الالكترونات- ثقوب) فتتبادل الأفعال مع ذرات المادة (التصادم) مما يجعلها تفقد جزء من سرعتها إلي قيمة الحركية التي تعطى بالعلاقة التالية [21]:

$$\mu = \frac{q.\tau}{m_n} = \frac{q.l}{m_n.V_f} \qquad (10.\ I)$$

حيث:

q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون ووحدتها (C).

τ: زمن الاسترخاء وهو الزمن بين تصادمين متتاليين ووحدته (s).

m_n: الكتلة الفعالة للإلكترونات ووحدتها (kg).

l: المسار المتوسط الحر بين تصادمين ووحدته (m).

V_f: سرعة فيرمي لحاملات الشحنة(الالكترونات) ووحدتها (m/s).

3.4.I الناقلية الكهربائية σ

وهي مقدار فيزيائي يصف قدرة المادة للسماح بمرور التيار الكهربائي من خلالها، وتعد أهم مقدار فيزيائي يصف لنا الخصائص الكهربائية للأكاسيد TCOs. إن معظم أنواع هذه الأكاسيد هي من نوع N تتراوح قيمة الناقلية الكهربائية في المجال $(S.cm^{-1})$ $(10^2 — 1.2.10^6)$ هذا ناتج على نوع المعدن وتركيز الشوائب عن عملية التطعيم أو وجود عيوب بلورية أصلية، حيث تعتمد على تركيز حاملات الشحنة (الالكترونات و الفجوات) n وحركية الشحنات μ، ويعرف مقلوب الناقلية الكهربائية بالمقاومية ورمزها ρ وتعطي كما يلي[19-20]:

$$\sigma = q.n.\mu = \frac{1}{\rho} \qquad (11.\ I)$$

حيث:

ρ: وحدتها (Ω.cm).

4.4.I المقاومة السطحية R_s :

تستخدم الأكاسيد TCOsعلى شكل طبقة رقيقة ذات سمك معين، تعرف المقاومة السطحية على أنها النسبة بين المقاومية ρ وسمك الطبقة الرقيقة d وتعطي كما يلي[21, 18]:

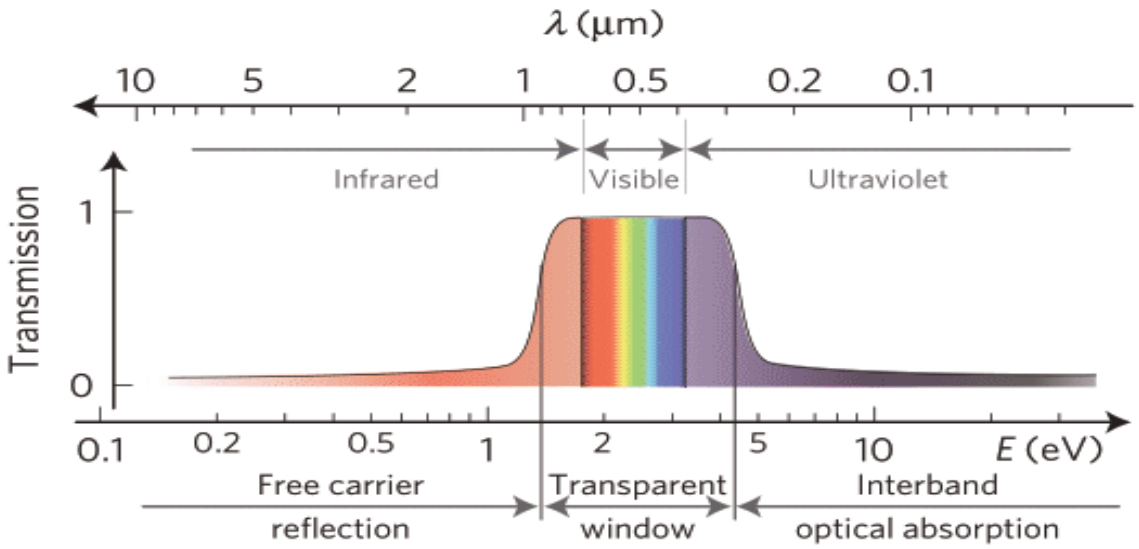
$$R_S = \frac{\rho}{d} = \frac{1}{\sigma.d} \qquad (12.I)$$

R_s: يمثل المقاومة السطحية ووحدته (Ω)

5.I الخصائص الضوئية للأكاسيد TCOs

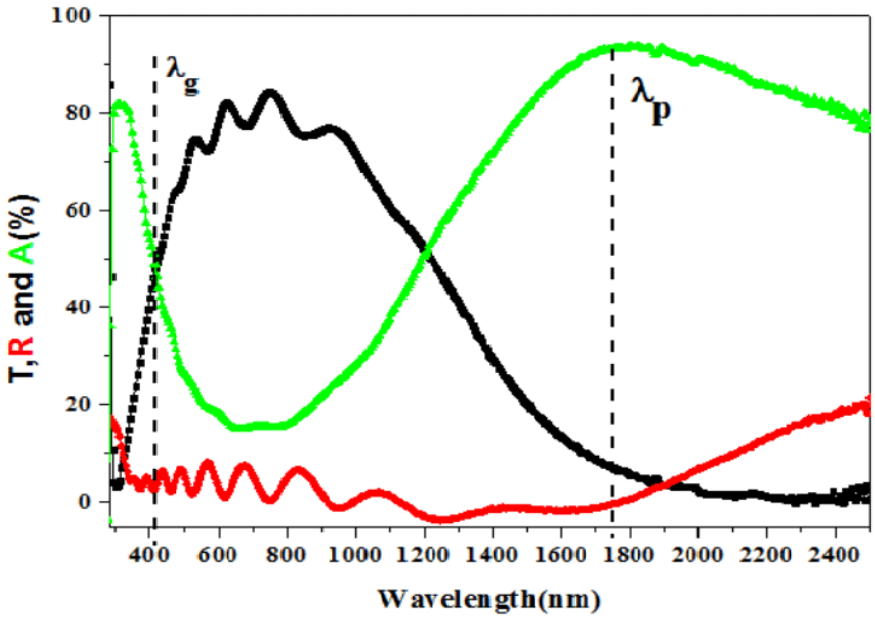
إن دراسة الخصائص الضوئية للأكاسيد TCOs غاية في الأهمية حيث تعطى إشارة واضحة في تحديد مجال التطبيقات المخبرية والصناعية لهذه المواد. تتفاعل الأمواج الضوئية(الأشعة الكهرومغناطيسية) مع المادة وفق الظواهر الثلاث وهي ظاهرة الانعكاس والامتصاص والشفافية نرمز للمعاملات التالية: معامل الانعكاس بـ (R) ومعامل الامتصاصية بـ (A) ومعامل النفاذية ب(T). يمثل الشكل (6.I) طيف النفاذية البصرية التي تشترك فيه جميع الأكاسيد TCOsفي خاصية النافذة الضوئية الشفافة في المنطقة المرئية عند الأطوال الموجية (380 –750 nm).

تتميزTCOs في المجال المرئي بنفاذية كبيرة وناقلية كهربائية عالية، حيث الجمع بين هاتين الميزتين أمر صعب يتطلب تقليل امتصاص الفوتونات وانعكاسها مع تركيز عالي لحاملات الشحنة. من الناحية المثالية تكون حافة الانعكاس لحاملات الشحنة الحرة أقل من (1.75 eV) أما حافة الامتصاص بسبب الانتقالات الطاقوية بين النطاقات تكون أكبر من (3.3eV) مما يفتح نافذة ضوئية شفافة على الطيف المرئي بالكامل كما موضح في الشكل (6.I) [20 ,16 ,15 ,14].



الشكل(6.I): طيف النفاذية للأكاسيد الناقلة الشفافة[14].

لأجل دراسة تغيرات طيف الانعكاس والنفاذية والامتصاصية بدلالة الأطوال الموجية للطيف الكهرومغناطيسي للأغشية أكسيد القصدير المطعم بالفلور(SnO_2: F) الموضح في الشكل(7.I) الذي يعتبر كمرجع لدراسة الخصائص الضوئية للأكاسيد (TCOs)التي قام بها العالم E.Elongovan[15].



الشكل (7.I): طيف الانعكاس والامتصاص والنفاذية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور [16].

يقسم هذا المنحى إلى ثلاث مناطق:

➢ **المنطقة الأولى($\lambda_g>\lambda$):** يمثل مجال الأطول الموجية فوق البنفسجية تكون طاقة الفوتونات أكبر أو يساوي لمقدار فجوة الطاقة E_g فتمتصها الالكترونات و تنتقل من نطاق التكافؤ إلي نطاق النقل وتسمي بمنطقة الامتصاص (A). يوافق هذا المجال الأطوال الموجية فوق البنفسجية($10nm<\lambda<400nm$) ما يقابله من قيمة الفاصل الطاقي للأكاسيد الناقلة الشفافة ($E_g>3.3$ eV) [6] ويمكن حساب الفاصل الطاقي بالعلاقة الرياضية التالية [8]:

$$\alpha h\vartheta \propto A\left(h\vartheta - E_g\right)^r \qquad (13\ .I)$$

حيث:

λ_g: الطول الموجي لحافة الامتصاص(nm). α: يمثل معامل الامتصاص(cm^{-1}).

h: ثابت بلانك . ϑ: تواتر الموجة (Hz).

r: ثابت يمثل نوع الانتقال الضوئي.

من المعادلة (13.I) يمكن تحديد نوعية الانتقال في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة فعندما تكون r=1/2 يكون الانتقال انتقالا مباشرا مسموحا،وr=3/2 يكون الانتقال مباشرا ممنوعا[42].

➢ **المنطقة الثانية($\lambda_g<\lambda<\lambda_p$):** يكون الأكسيد الناقل شفاف عند الأطول الموجية المرئية ($400nm\leq\lambda\leq740nm$) وتقابله قيم الفاصل الطاقي ($1.7eV\leq Eg\leq3.3$ eV)، كذلك عند الأطوال الموجية القريبة من تحت الحمراء أقل من (1200 nm)، حيث تكون الانعكاسية أقل ما يمكن فيصبح الأكسيد كطبقة مضادة للانعكاس[16, 14, 21]، حيث λ_p يمثل الطول الموجي للبلازما.

➢ **المنطقة الثالثة ($\lambda_p<\lambda$):** مجال الأطوال الموجية تحت الحمراء (فوق 1200 nm) تمتلك الأكاسيد خاصية امتصاص قوية بعكس الشفافية ، يفسر هذا بنموذج درود (Drude model) يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترون الحر، تكون الزيادة في قيمة الامتصاص عند الطول الموجي λp من طرف طبقة الأكسيد المرسبة نتيجة للإلكترونيات الحرة التي تهتز بتواتر ω_pالمتعلق بالطول الموجي للبلازما λ_pبالعلاقة التالية [16]:

$$\lambda_p = \frac{2\pi C}{\omega_p} \qquad (14.I)$$

قيمة تواتر البلازما ω_p ليست ثابتة وتعطي كدالة لعدة متغيرات وهم تركيز الالكترونات الحرة كذلك السماحية الخاصة بمادة الأكسيد الناقل الشفاف، بالإضافة إلى السماحية الفراغ وأخيرا الكتلة الفعالة للإلكترون ويعطي بالعلاقة التالية [16, 17, 20]:

$$\omega_p = \sqrt{q^2 \ N_e/\varepsilon\varepsilon_0 m_n} \qquad (15.I)$$

حيث:

ε: السماحية في المادة (F/m).

ε_0: السماحية في الفراغ .

1.4.I الامتصاصية الضوئية (A)

معامل الامتصاص (A) هو النسبة بين الشدة الضوئية الممتصة (I_A) من طرف المادة والشدة الضوئية الواردة (I_0) وتعطي بالعلاقة التالية [21]:

$$A = \left(\frac{I_A}{I_0}\right).100 \qquad [\%] \qquad (16.I)$$

2.4.I الانعكاسية الضوئية (R)

معامل الانعكاس (R) هو النسبة بين الشدة الضوئية المنعكسة(I_R)على سطح المادة والشدة الضوئية الواردة (I_0) وتعطي بالعلاقة التالية [21]:

$$R = \left(\frac{I_R}{I_0}\right).100 \quad [\%] \qquad (17.I)$$

3.4.I النفاذية البصرية(T)

معامل النفاذ (T) هو النسبة بين الشدة الضوئية الممتصة (I_T) من طرف المادة والشدة الضوئية الواردة (I_0) وتعطي بالعلاقة التالية[21]:

$$T = \left(\frac{I_T}{I_0}\right).100 = e^{-\alpha d} \quad [\%] \quad (18.I)$$

وتتعلق الامتصاصية(A) والنفاذية (T) والانعكاسية (R) بالعلاقة التالية:

$$A+R+T=1 \qquad (19.I)$$

4.4.I معامل الامتصاص(α)

يعرف بنسبة النقصان في الشدة الضوئية الواردة بالنسبة الى وحدة المسافة في جهة انتشار الأمواج داخل المادة، ويحدد بعلاقة بيرلومبيرت (**Beer-Lambert**)التي تربط بين الشدة الضوئية النافذة ومعامل الامتصاص،معامل الامتصاص رمزه (α) بالعلاقة [19, 20]:

$$I=I_0e^{-\alpha d} \qquad (20.I)$$

$$\alpha=\frac{1}{d}\ln\left(\frac{1}{T}\right) \qquad (21.I)$$

حيث تمثل:

α: معامل الامتصاص (cm^{-1})

d: سمك الطبقة الرقيقة (cm)

5.4.I معامل الخمود (k)

هو مقدار التخامد أو التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية، نتيجة تفاعل إشعاع مع ذرات المادة (الطبقة الرقيقة) ورمزه (k) ويحسب بالعلاقة التالية [21]:

$$k=\frac{\alpha.\lambda}{4\pi} \qquad (22.I)$$

λ: الطول الموجي وحدته (cm)

6.4.I قرينة الانكسار(n)

هي النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ C إلى سرعة الضوء في المادة V، يمثل الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المركب n*، هو مرتبط بانعكاسية الغشاء ويعطي بالعلاقة [21]:

$$n=\frac{1+R}{1-R}+\left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2-(k^2)^2\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (23.I)$$

7.4.I عامل الجودة (Φ_{TC})

يعتبر عامل الجودة معيار مهم لاختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة TCOs، حيث يربط هذا العامل بالعلاقة بين الخصائص الضوئية والخصائص الكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف، اقترحه العالم Ghanck سنة 1976. ويمثل النسبة بين الناقلية الكهربائية σ إلى معامل الامتصاص في المجال المرئي ورمزه (Φ_{TC}) ووحدته (Ω^{-1}) ويعطي بالعلاقة حسب اقتراح صياغة (Gorden) [20-19,75]:

$$\phi_{TC} = \frac{\sigma}{\alpha} = -[R_s \ln (T + R)]^{-1} \qquad (24.I)$$

أما العلاقة حسب اقتراح صياغة (Haacke)[19].

$$\phi_{TC} = \frac{T_{\lambda}^{10}}{R_S} = \qquad (25.I)$$

يوضح الجدول (9.I) أدناه بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة TCOs وما يقابلها من المقاومة السطحية ومعامل الامتصاص ومعامل الجودة، تظهر نتائج الجدول أن الاكاسيد المطعمة الاتية:

(ZnO:F)،($Cd_2:SnO_4$) لديهما أفضل معامل جودة

الجدول (9.I): عامل الجودة لبعض الاكاسيد الناقلة الشفافة [18].

TCO	Rs(Ω/□)	α	$\Phi_{TC}(\Omega^{-1})$
ZnO:F	5	0.03	**7**
Cd2SnO4	7.2	0.02	**7**
ZnO:Al	3.8	0.05	**5**
In2O3:Sn	6	0.04	**4**
SnO2:F	8	0.04	**3**
ZnO:Ga	3	0.12	**3**
ZnO:B	8	0.06	**2**
SnO2:Sb	20	0.12	**0.4**
ZnO:In	20	0.20	**0.2**

6.I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة TCOs

نظرا للخصائص الكهربائية والبصرية التي تملكها TCOs واستخدامها كأغشية رقيقة منحتها العديد من التطبيقات على نطاق واسع كما في الشكل (I. 8) نذكر منها [25-21]:

- ✓ أقطاب كهربائية شفافة لشاشات العرض المسطحة.
- ✓ أقطاب كهربائية شفافة للخلايا الشمسية الكهروضوئية.
- ✓ نوافذ ذكية ذات انبعاث منخفضة.
- ✓ ترانزستورات.
- ✓ الثنائيات الباعثة للضوء، ليزر أشباه الموصلات.
- ✓ الطلاءات على الزجاج المعماري.
- ✓ الكواشف الغازية.

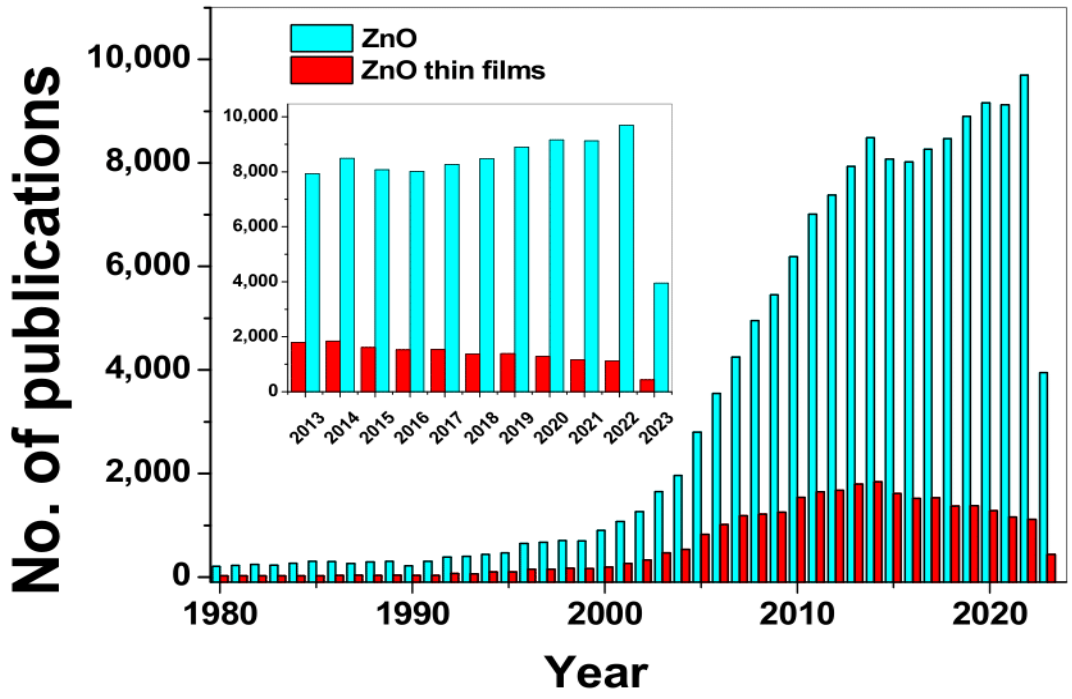
ونظرا لأهمية الأكاسيد الناقلة الشفافة TCOs التي تعتمد على خواصها البصرية والكهربائية فيجب النظر بحذر في كلا المعامِلين الناقلية الكهربائية و النفاذية البصرية جنبا إلى جنب.

الشكل (8.I): بعض تطبيقات الاكاسيد الشفافة الناقلة **TCOs**[29].

7.I أكسيد الزنك ZnO

يعد أكسيد الزنك ZnO شبه موصل في الغالب ذي صلة بالتطبيقات الإلكترونية البصرية، إلا أنه الجدير بالذكر في تاريخ الحضارة الإنسانية كانت هذه التطبيقات هامشية مقارنة بالاستخدامات الأخرى لأكسيد ZnO. فمنذ ألفي عام قبل الميلاد استخدم من طرف المصريين والرومان في المراهم لعلاج الحالات الجلدية الضارة، وفي القرن الثامن عشر استخدم كصبغة لتطبيقات الألوان المائية، ومع المزيد من التطورات في إنتاج ZnO اكتسب تطبيقه في صناعة المطاط يليه صناعة السيراميك ومراهم البشرة وكريمات الوقاية من الشمس، والأغذية (كمصدر للزنك) والأصباغ وصناعة الدواء [26].

يعد أكسيد الزنك ZnO من بين أهم الأكاسيد TCOs حاليا ذلك نظرا لخواصه المزدوجة الناقلية الكهربائية الجيدة والنفاذية العالية في الطيف المرئي التي تجعله مرشحا مثاليا للتطبيقات البصرية الإلكترونية [27] . ولتوضيح التقدم المستمر والاهتمام البحثي المتزايد بأكسيد الزنكZnO ، أُدرج رسم بياني يوضح العدد السنوي للمنشورات العلمية حول أكسيد الزنك وأغشية أكسيد الزنك الرقيقة من عام 1980 إلى عام 2022 كما موضح في الشكل(I. 9) تم الحصول عليه من المصدر SCOPUS[72]. يبرز هذا الرسم البياني نموا ملحوظا في أعداد المنشورات مما يؤكد اهتماما مستمرا بهذه المادة الرائدة في العديد من المجالات على مدار العقد الماضي.

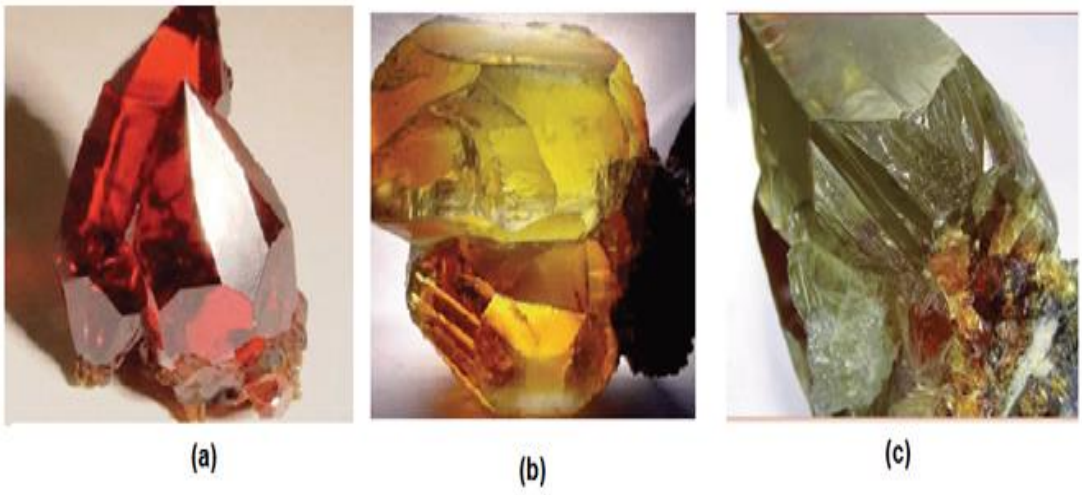


الشكل (I. 9): تطور عدد المنشورات لأكسيد الزنك المنشورة بين عامي 1980 و2022 المصدر(Scopus) [72].

إن الخواص الفيزيائية الجيدة لأكسيد الإنديوم القصديري(ITO) تجعله المادة الأكثر استخداما بين جميع مواد TCOs . مع ذلك يعد الإنديوم عنصرا يجعل من أكسيد (ITO) باهظ التكلفة نظرا لعدم انتشاره على نطاق واسع في قشرة الأرض مقارنةً بالزنك أو القصدير مما يحد من استعماله صناعيا حيث تبلغ النسب الطبيعية لهذه العناصر في قشرة الأرض:

(In: 250µg/kg , Sn: 2 300 µg/kg, Zn: 70 000 µg/kg) [29]، مما سمح للعديد من الدراسات بشكل مكثف للبحث عن بديل اقتصادي، ونظرا للخواص النوعية للأكسيد الزنك(ZnO) جعلته من بين أهم المواد البديلة لأكسيد (ITO) [30 ,28].

يوجد أكسيد ZnO في الطبيعية بصورته الخام بشكل فلز ويسمي بالزنكيت (Zincite) [30]، تظهر بلورات الزنكيت الطبيعية بدرجات مختلفة اللون الأحمر وذلك بسبب وجود أيونات المنغزيوم (Mn^{+2}) وأيونات الحديد (Fe^{+3}) فيصبح لونه أحمر داكن كما الشكل (a.10.I) أما بلورات أكسيد الزنك المعالجة فهي ذات لون أحمر برتقالي (لون العنبر) كما في الشكل (b.10.I) والبعض الآخر فيكون لون البلورات أخضر نتيجة لدمج مجموعة من الشوائب الغير معروفة كما موضح في الشكل (c.10.I) [31].



الشكل (10.I): أكسيد الزنك الخام الموجود في الطبيعة [31].

يعد الزنك الأبيض المنتج صناعيًا مهمًا للعديد من التطبيقات فيتم استهلاك معظمه في صناعات المطاط والأصباغ والسيراميك والأدوية[31].على المستوى الصناعي يتم إنتاج معظم أكسيد الزنك النقي كيمائيا عن طريق المعالجة الحرارية المائية (Hydrothermal Method). يمكن أيضا إنتاج أكسيد الزنك كمنتج ثانوي لبعض التفاعلات الكيميائية، يكون على شكل مسحوق أبيض اللون أو كريستال صلب كما في الشكل (11.I) عديم الرائحة، يتحول لونه الى الأصفر الليموني عند التسخين ويعود إلى لونه الأصلي الأبيض عندما يبرد، غير قابل للذوبان في الماء والكحول، لكنه سريع الانحلال في الأحماض

المعدنية كحمض الكلور(HcL) كذلك في الهيدروكسيد القلوية، يتحلل أكسيد الزنك فقط عند حوالي 1975°C إلى بخار الزنك والأكسجين ما يدل على استقراره الهائل[32-30].

الشكل(11.I): مسحوق أكسيد الزنك(ZnO).

أكسيد الزنك هو مركب كيمائي غير عضوي يتكون من الزنك والأكسجين وصيغته الكيمائية هي (ZnO). يعد من أهم الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع السالب N الواسعة الاستخدام في التطبيقات الكهروضوئية، وهو شبه ناقل مركب من المجموعة (II-VI) من الجدول الدوري وهي المجوعة التي تشمل على المركبات الثنائية (Zn, Cd, Hg) مع (O, S, Se, Te) وسبائكها الثلاثية والرباعية. يملك أكسيد الزنك مزايا عديدة منها: مادة غير سامة وغير قابلة للاشتعال والانفجار في حال نشوب حريق فضلا على أنه متوفر في الطبيعة وذو استقراري حراري وكيمائي و ميكانيكي عال[32-30]، يمكن تلخيص أهم الخصائص الفيزيائية والكيمائية في الجدول أدناه (10.I).

الجدول (10.I): الخصائص الفيزيائية والكيمائية لأكسيد الزنكZnO[36 - 32].

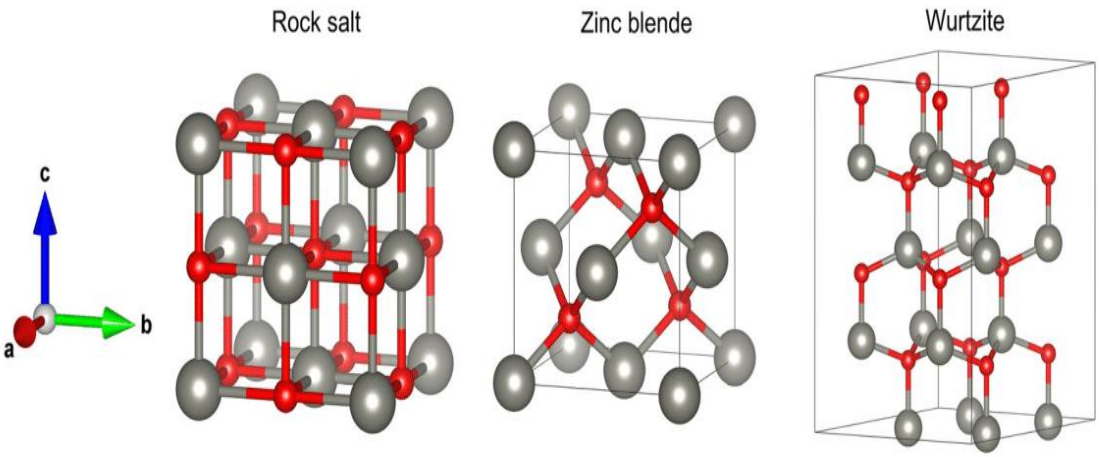
رمز المجموعة الفضائية	$P6_{3/mmc}$
الفاصل الطاقي	3.37 eV
الكثافة الحجمية عند T=300 K	5.606 g/cm^3
البنية البلورية	Wurtzite, Rock salt, Zinc blend
البنية المستقرة عندT=300 K	Wurtzite
نقطة الانصهار	1975°C
الكتلة المولية	81.406 g/mol

الناقلية الحرارية عند T=300 K	100 mW/cm.K
ثوابت الشبكة البلورية عند T=300 K	a=b=3.2495 Å c=5.2069 Å
ثابت العزل النسبي	8.66
قرينة الانكسار	2.0041
الذوبانية في الماء	0.0016 g/ L
طاقة الارتباط الاكستونية	60 meV
نصف القطر الايوني	Zn^{2+}=0.74 Å O^{-2}=1.38 Å
نصف القطر الذري	Zn=1.31 Å O=0.66 Å
المسافة بين Zn^{2+} و O^{-2}	d =1.96 Å (مع المحور c) d =1.98 Å (مع المحاور الاخري)

1.7.I البنية البلورية لأكسيد الزنك ZnO:

يتبلور أكسيد الزنك على شكل ثلاث هياكل بنيوية وذلك اعتمادا على العديد من العوامل التجريبية لتقنيات الترسيب [32-34, 36] كما موضح في الشكل(12.I):

- بنية الملح الصخري (Rock-Salt): الطور(B_1) هي بنية مكعبة ممركزة الوجوه نادرا ما توجد وهي غير مستقرة وتظهر عند تسليط الضغط العالي يقارب (10 GPa<) حالة البنية البلورية لـ نيتريد الغاليومGaN(gallium nitride).
- البنية المكعبة (Cubic Zinc-blende): الطور(B_3)هي شبه مستقرة ويمكن الحصول عليها عن طريق النمو الموجه للأغشية على ركائز ذات شبكة بلورية مكعبة.
- البنية البلورية السداسية المتراصة(Wirtizite hexagonal)الطور(B_4) يعد هذا الأخير الأكثر شيوعا واستقرارا في الطبيعة من غيره.

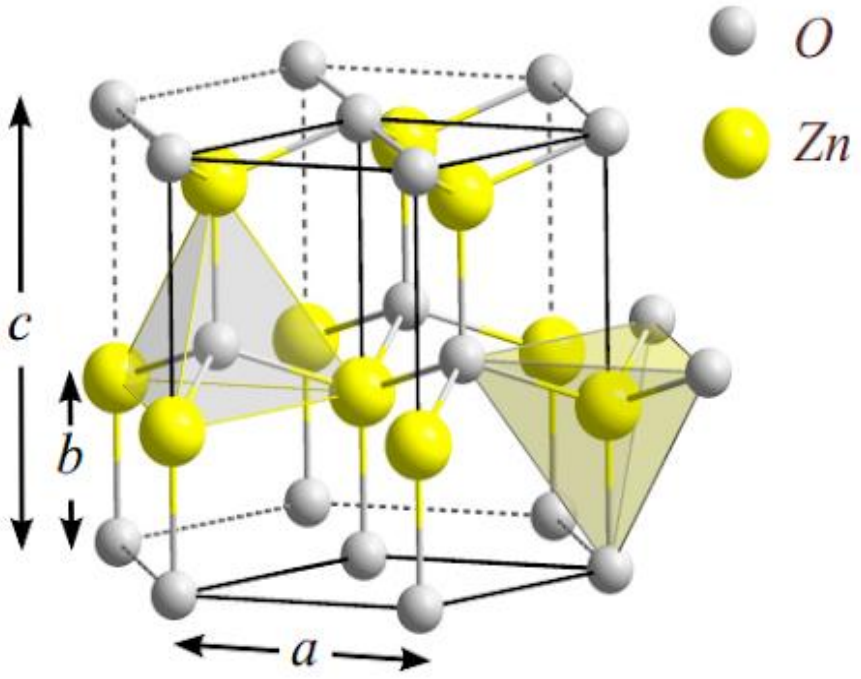


الشكل(12.I): أنواع هياكل التبلور لأكسيد الزنك(ZnO) [52].

2.7.Iالبنية البلورية السداسية المتراصة

هو تركيب بلوري سداسي(Wirtizite hexagonal) مستقر في الشروط العادية (درجة الحرارة والضغط الجوي). يتميز بثوابت الشبكة البلورية (a=b=3.249 Å) و(c=5.206 Å) و(α=90° = β)(γ=120°)، تكون النسبة (1.602) لأكسيد الزنك قريبة من القيمة المثالية (c/a=$\sqrt{8/3}$=1.633) للخلية السداسية كما في البطاقة الدوليةJCPDS [34, 37]. تنتج البنية البلورية لأكسيد الزنك ZnO من تكديس سلسلة السطوح المستوية المتراصة بالتناوب لأزواج Zn^{+2}و O^{-2}على طول المحور. حيث كل أيون Zn محاط بأيونات بأربعة أيونات أكسجين O تقع على زوايا رباعي السطوح والعكس بالعكس كما موضح في الشكل (13.I).هذا التناسق رباعي السطوح في بلورة أكسيد الزنك يشكل بنية غير متناظرة مركزيا مع تناظر قطبي على طول المحور السداسي. يحتل مواقع رباعي الأسطح بين شوارد الأكسجينO^{-2} والمراكز المشغولة بشوارد الزنكZn^{+2} حيث تتوضع في المواقع التالية [35]:

- Zn^{+2}: (0,0,3/2) (2/3,1/3,7/8)
- O^{-2}: (0,0,0) (2/3,1/3,1/2)



الشكل (13.I): البنية البلورية السداسية المتراصة لاكسيد الزنك(ZnO) [35].

3.7.I البنية الالكترونية لاكسيد الزنك

البنية الالكترونية للأكسجين(O) والزنك (Zn) هي العناصر المكونة لاكسيد الزنك(ZnO)حيث يكون التوزيع الالكتروني لهما [37]:

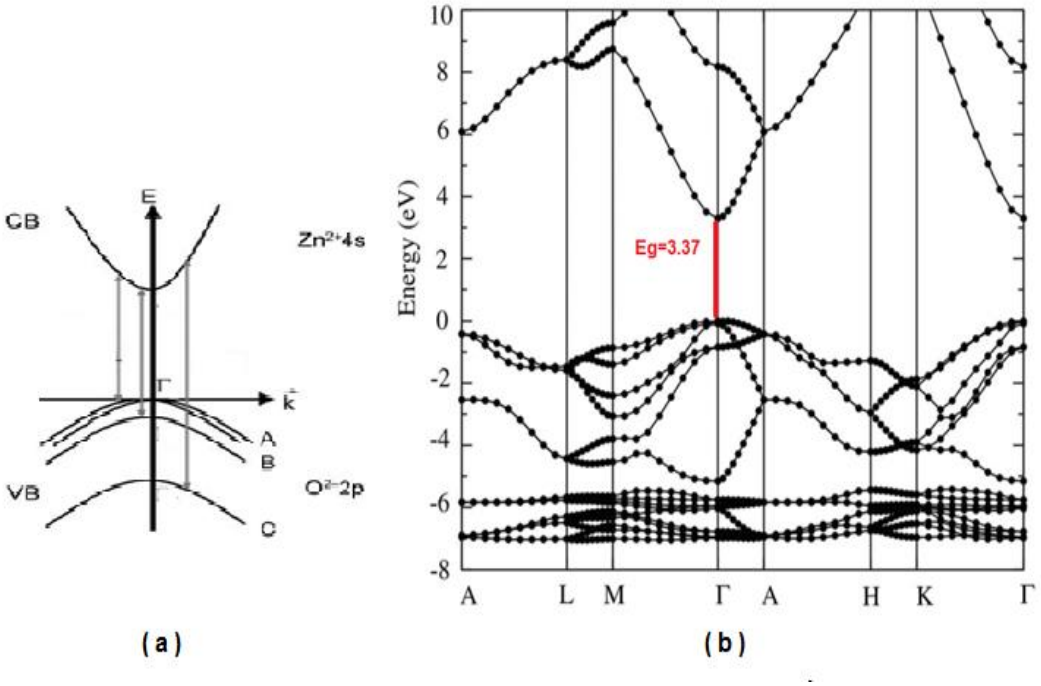
- البنية الالكترونية للأكسجين $O: 1s^2 2s^2 2p^4$
- البنية الالكترونية للزنك $Zn: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

تشكل الحالات **2p** للاكسجين نطاق التكافؤ وتشكل الحالات **4s** للزنك نطاق توصيل كما سابقا.حتى تتشكل الرابطة الأيونية، تنقل ذرةالزنك(Zn)هذين الإلكترونين من المدار **4s** إلى ذرةالأكسجين والتي سيكون لها فيما بعد مدارممتلئ **2p** مع 6 إلكترونات، معادلة ارتباط ZnO، تعطي كالتالي [40]:

$$Zn^{+2} + 2e^- + (1/2)O_2 \rightarrow ZnO \quad (I\text{-}16)$$

تكون الانتقالات الاكترونية مباشرة في البنية الالكترونية لعصابات الطاقة أونطاقات الطاقة كما موضح في الشكل(14.I) التي تبين أن اكسيد الزنك (ZnO) هو شبه ناقل ذوفاصل طاقي مباشر، حيث توجد ستة مستويات للطاقة(Γ) ناتجة عن حالات الاكسجين 2p وأدنى مستويات نطاق التوصيل لديها مساهمة قوية لحالات الزنك 4s. نجد أن قمة او ذروة نطاق التكافؤ وقاع نطاق التوصيل يقعان عند نفس

النقطة Γ في منطقةBrillouin (أي عندk =0) تكون الانتقالات الالكترونية مباشرة [38 ,34]. يكون عرض الفاصل الطاقي بينهما قيمته (3.37eV) عند درجة حرارة الغرفة(300 K) وهي الطاقة اللازمة لنقل الالكترون من نطاق التكافؤ الي نطاق النقل وهو ما يتوافق مع عتبة الامتصاص في الأشعة فوق البنفسجية القريبة حوالي 380 nm. يمكن أن تتغير قيمة الفاصل الطاقي بنسبة التطعيم وشروط التحضيرفي المجال (3.3 - 3.39 e V) [50].



الشكل(14.I): البنية الالكترونية لعصابات الطاقة لاكسيد الزنك عند T=300 K. [38 , 34].

4.7.I الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنكZnO

يعتبر أكسيد الزنك(ZnO) من أشباه الموصلات ذات النوع Nمن المجوعة(II-VI) ومن الصعب الحصول على النوع P، يملك طاقة اكسيتون أي ارتباط إلكترون-فجوة قوية جدا وتقدر بـ60 meV في درجة حرارة الغرفة. الناقلية الكهربائية لأكسيدZnO من النوع N عالية تفوق ($5.10^3 S.cm^{-1}$<) وذلك بسبب العيوب الذاتية في البنية البلورية [28]، التي تحتوي على عيوب تظهر بأشكال متعددة منها عيوب خطية (الانخلاع وحدود الحبيبية الفرعية) وعيوب نقطية (الفراغات، الثغرات) وعيوب مستوية (حدود الحبيبات). يمكن أن تنشأ هذه العيوب عن طريق النمو وشروط تحضير وكذلك المعالجة الحرارية.

تؤثر العيوب النقطية والشوائب الأصلية في ناقلية أكسيد الزنك من النوع N فتؤدي إلى إنشاء مستويات طاقة منفصلة (حالات طاقة داخلية أو محلية في العصابة الممنوعة للطاقة) تزيد من الناقلية

الكهربائية وهي المسببة في طبيعة أكسيد الزنك (ZnO) من النوع N الناتجة عن شواغر الأكسجين والمواضع البينية للزنك [39]، والجدول (11.I) أدناه يلخص أهم الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك.

الجدول (11.I): الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك عند 300 K[40].

طبيعة الفاصل الطاقي	مباشرة
قيمة الفاصل الطاقي	3.4±0.02 eV
نوعية الناقلية الكهربائية	N ,P
الكتلة الفعالة للالكترونات	0.28 .m_0
الكتلة الفعالة للالكترونات	0.6. m_0
كثافة عصابة التكافؤ	$3.71.10^{18}$ cm^{-3}
كثافة عصابة النقل	$1.16.10^{19}$ cm^{-3}
السرعة الحرارية للالكترونات	$2.2.10^{7}$ $cm.s^{-1}$
السرعة الحرارية للثقوب	$1.5.10^{7}$ $cm.s^{-1}$
المقاومية القصوى	10^{6} Ω.cm
المقاومية الدنيا	10^{-1} Ω.cm

يتم تحسين الخصائص الكهربائية لأكسيد (ZnO) بعملية التطعيم، للحصول على النوع (N) يكون ذلك باستبدال ذرات الزنك (Zn) أو ذرات الأكسجين (O)بذرات مرغوب فيها من عناصر العمود الثالث (III) مثل: البورن (B) والالمنيوم(Al) والغاليوم(Ga)أو عناصر العمود الرابع مثل السيلينيوم (Se) والكربون (C) [41].

يمثل أكسيد الزنك من النوع (P) تحديا كبيرا في تطوير التطبيقات المستخدمة لهذا النوع، يتم الحصول على هذا النوع ذلك يكون باستبدال ذرات الزنك (Zn) بعناصر العمود (IA) والعمود (BI) مثل الهيدروجين والنحاس والفضة أو يكون باستبدال ذرات الاكسجين (O) بعناصر العمود(IV) والعمود (VA) والعمود(VB) كالنتروجين (N) و الفسفور(P) يكون من الصعب الحصول على هذا النوع [42 ,39].

5.7.I الخصائص الضوئية لأكسيد الزنكZnO

أكسيد الزنك هو مادة شفافة ذات قرينة الانكسار2.0 في شكله الصلب، أما عندما يكون على شكل أغشية رقيقة يكون نافذا و شفافا في مجال الموجات الكهرومغاطيسية المرئية و تحت الحمراء القريبة تتراوح قرينة الانكسار(1.9—2.2) [40] . يتمتع بمعامل امتصاص كبير يفوق $\alpha=10^{4}$ cm^{-1} وبنفاذية

بصرية عالية تفوق 80% في المجال المرئي وحافة الامتصاص تكون قريبة من الطول الموجي 375nm [40-42] . تعتمد الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة بشكل كبير على الظروف التجريبية للتحضير مثل نوع تقنية الترسيب والمعالجة الحرارية المطبقة ونوع وتركيز المادة المضافة كما موضح في الجدول(I-12) الذي يمثل قيم النفاذية وأيضا المقاومية وذلك بتغير نوع التطعيم لأغشية أكسيد الزنك.(ZnO) [38].

الجدول (12.I): النفاذية والمقاومية الكهربائية لأكسيد (ZnO) بتغيير نوع التطعيم [43] .

العناصر المطعمة	ρ(Ω.cm)	T(%)
Al	$4.5.10^{-4}$	88%
Ga	$8.12.10^{-4}$	>90%
In	$4.02.10^{-4}$	>85%
F	$4.83.10^{-4}$	>90%
Si	$6.2.10^{-4}$	80%

تختلف الخصائص الضوئية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) باختلاف بتقنيات ترسيب، فتتغير عدة معاملات كالسمك الأغشية الرقيقة والنفاذية وقيم الفاصل الطاقي والجدول(I-13) أدناه يوضح بعض من هذه التقنيات.

الجدول (13.I): الخصائص الضوئية لأكسيد (ZnO) لبعض تقنيات الترسيب [42].

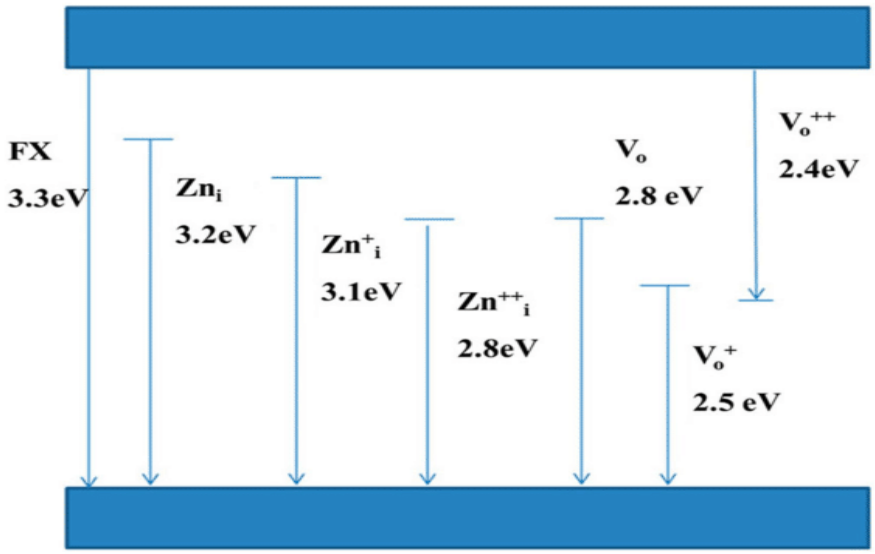
تقنية الترسيب	d(nm)	N	T (%)	E_g(eV)
الترسيبب المحاليل الغروية (Sol- gel)	129.3	2.27	90 %	-
االترذيذ بترددات الراديوية (RFS)	494	1.85	85 %	3.29
الترذيذ المهبطي (DCS)	94—181	2.06—2.14	70-80%	3.29—3.32
الرش بالانحلال الحراري(SP)	100—300	1.6—2.2	—	—
الطلاء الدوراني(SC)	100—300	-	90-98%	3.21—3.31
الترسيب بالليزر النبضي(PLD)	370	—	70%	3.23

تظهر أغشية أكسيد (ZnO) خاصية التفلور(fluorescence) وتسمي كذلك التألق الضوئي فعند امتصاص طاقة تفوق طاقة الفاصل الطاقي فيحدث انبعاث لأطوال موجية مختلفة بسبب تولد مستويات طاقة داخل فجوة الطاقة وذلك نتيجة العيوب البلورية الأصلية (الداخلية). تحدث تغيرات داخل الشبكة البلورية للعناصر المكونة للأكسيد فيمكن أن تهاجر أو يحدث انحراف أو اختلال من موقع الشبكة الأصلي، فيؤدي إلى عيوب في البلورة تُعرف باسم العيوب الأصلية فنجد ثلاث عيوب بلورية [44, 33]:

- الشواغر أو الفراغات (vacancy) عندما تكون الذرة مفقودة أو تمت إزالتها من شبكتها الأصلية، فإنها تخلق فراغات مثل فراغ الزنك (V_{Zn}) وفراغ الأكسجين(V_O) .
- والمواضع البينية (interstitial) إذا كان من المحتمل انغراس ذرة إضافية في موضع بيني أي بين الذرات فإن هذه تُعرف باسم العيوب البينية، مثل عيب الزنك الخلالي (Zn_i) والأكسجين الخلالي (Oi) [25].
- المواقع المضادة (antisite) عندما تقع ذرة في موقع الشبكة الأصلي لذرة أخرى، تعرف هذه العيوب بعيوب الموقع المضاد مثل وضع ذرة الأكسجين في موقع الزنك والعكس.

تتحكم العيوب الأصلية في الخصائص الكهربائية والضوئية فتولد مستويات طاقة لكل نوع من العيوب وتتسبب في انبعاث الأطوال الموجية في المجال(400-539 nm)وهي تتوافق مع الألوان الأزرق والأخضر والأصفر كما في في الشكل(15.I) وسنحدد الفاصل الطاقي لكل عيب[45-44]:

- (3.3-3.4 eV)انبعاث من الإكسيتون الحر ويعزى انبعاث حافة النطاق القريب في منطقة الأشعة فوق البنفسجية إلى إعادة التركيب المباشر للإثارة الحرة.
- الانبعاث (3.1–3.22 eV) نتيجة المواضع البينية للزنك (Zni).
- الانبعاث (3.03 eV) نتيجة شواغر الزنك(ZnV).
- الانبعاث (2.45–2.6 eV) نتيجة المواضع البينية لشوارد الأكسجين وشواغر الأكسجين(V_O)(O^+i).
- الانبعاث (2.29-2.37 eV) يكون نتيجة المواضع البينية لشوارد الأكسجين ($O^{++}i$).



الشكل(15.I): أنواع الانتقالات المشعة لأغشيةأكسيد الزنك(ZnO) [44].

6.7.I الخصائص الكهروإجهادية (piezoelectricity)

تعتمد هذه الخاصية بتطبيق ضغط ميكانيكي على المادة لتوليد جهد كهربائي، حيث يتميز أكسيد الزنك بفعل كهر وإجهادي الأكبر من بين كل أنصاف النواقل (ثابت العزل النسبي يساوي 8.75)[46] ، ينشا هذا الفعل عن البنية البلورية لأكسيد الزنك بفعل التكوين رباعي السطوح وبما أن ذرات الزنك والأكسجين تشكل بنية ثمانية الأوجه غير متناظرة مركزيا ناتجة عن قوى خارجية كقوى الضغط ، مما يسبب إزاحة في مركز الشحنة، وبالتالي ظهور ثنائي قطب، هذا الاستقطاب ينتشر في كل البلورة بسبب الخاصية الدورية للشبكة البلورية، وبالتالي يشكل فرق في الكمون بين الأوجه [40].

7.7.I الخصائص الحرارية لأكسيد الزنك ZnO

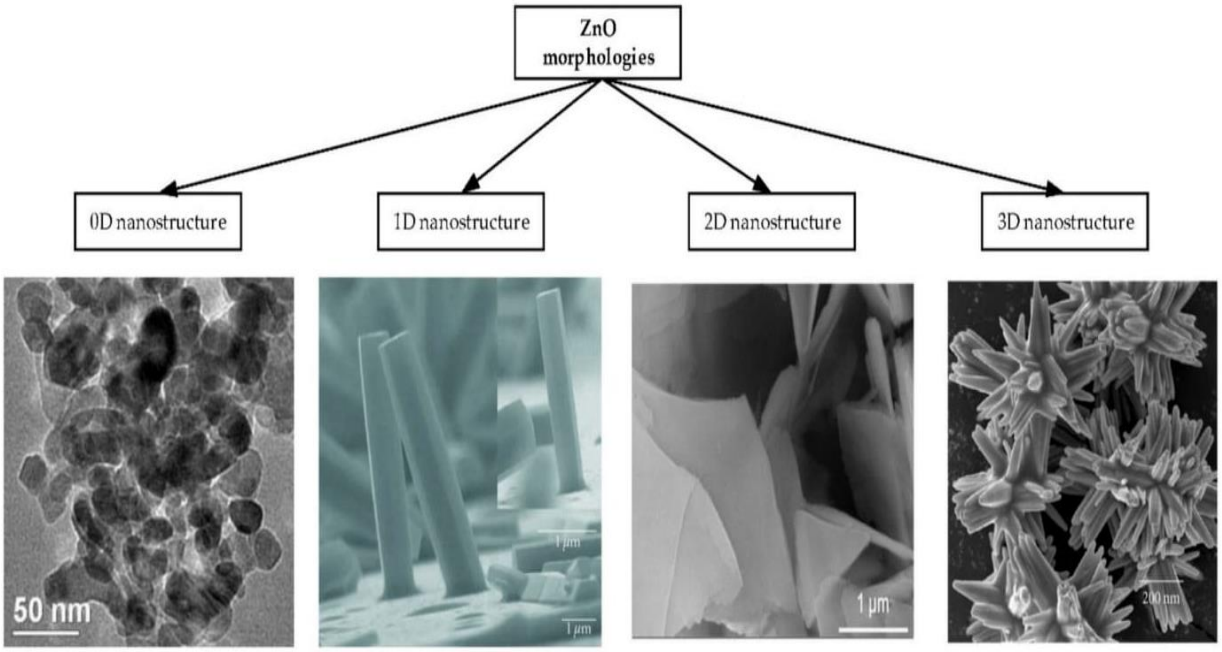
تؤثرالمعالجة الحرارية بشكل كبير على الخصائص المجهرية والكهربائية والضوئية ومن المهم معرفة المعاملات الحرارية للمادة التي تحدد سلوكها كدالة لدرجة الحرارة [47]:

- معامل التمدد الحراري الذي رمزه (αij)هو التمدد الحجمي للمادة بعد التسخين عند ضغط ثابت. بالنسبة لأكسيد الزنك في بنية سداسية الشكل فإن معامل التمدد مختلف في جميع الاتجاهات، حيث يكون $\alpha_{11}=6.05.10^{-6}\ °C^{-1}$ و $\alpha_{33}=3.53.10^{-6}°C^{-1}$ عند 0°C بينما $\alpha_{11}=3.25.10^{-6}\ °C^{-1}$ و $\alpha_{33}=3.9.10^{-6}°C^{-1}$ عند 40°C.
- الناقلية الحرارية بدرجة الحرية للمساهمات الاهتزازية والدورانية للالكترون، وهي عامل مهم عند الاجهزة الالكترونية والالكتررضوئية ذات استطاعة عالية وتصل لـ قيمة الناقلية الحرارية لاغشية أكسيد الزنك ($15\ W.m^{-1}.K^{-1}$).

I.8.7الخصائص المورفولوجية لأكسيد ZnO

تتأثر الخواص الفيزوكيمائية لأكسيد الزنك ZnO بتغير الخصائص المورفولوجية وذلك نتيجة معاملات تجريبية عديدة أبرزها، درجة حرارة الركيزة، درجة حموضة الوسط، حيث يمكن تصنيف الهياكل النانوية لأكسيد الزنكZnO حسب أشكالها إلى أربعة فئات كما في الشكل(I.16) [48-51]:

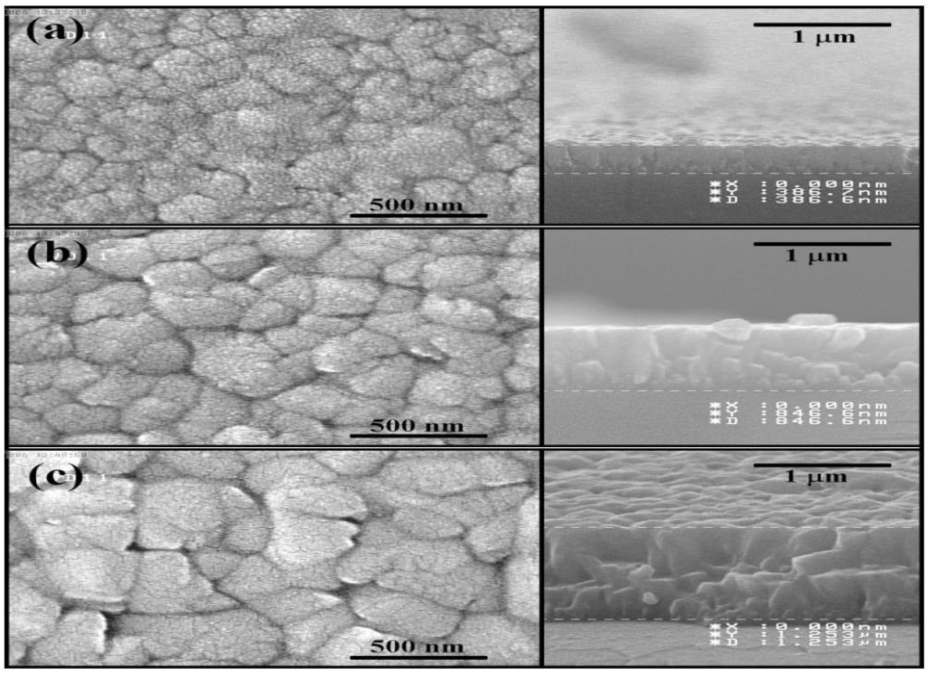
- هياكل أكسيد الزنك النانوية صفرية (**0D**): مثل الجسيمات النانوية.
- هياكل أكسيد الزنك النانوية أحادية البعد (**1D**): مثل الحلقات النانوية، الحلزون النانوي، المشط النانوي، الأسلاك النانوية.
- هياكل أكسيد الزنك النانوية ثنائية البعد (**2D**): مثل الصفائح النانوية، الأغشية الرقيقة.
- هياكل أكسيد الزنك النانوية ثلاثية الأبعاد (**3D**): الزهور النانوية، القواقع النانوية، الحبيبات الكروية النانوية.



الشكل(I.16): (0D)جسيمات نانوية-(1D) قضبان نانوية - (2D) صفائح نانوية- (3D) الزهور النانوية [47].

يتغير حجم الهياكل النانوية لأكسيد الزنك نتيجة متغيرات كدرجة الحرارة ونوع المذيب ونوع وكمية ذرات الشوائب المضافة وعملية التلدين أو المعالجة الحرارية. حسب أبحاث علمية سابقة فان زيادة

درجة الحرارة لأكسيد (ZnO:Al) المحضرة بتقنية الترذيذ المهبطي تسبب زيادة في حجم للحبيبات النانوية لكنه يحافظ علي التجانس والتماثل كما يوضحه الشكل أدناه (17.I) [52].



الشكل (17.I): صور SEM لأغشية(ZnO: Al) عند درجات حرارة مختلفة [52].

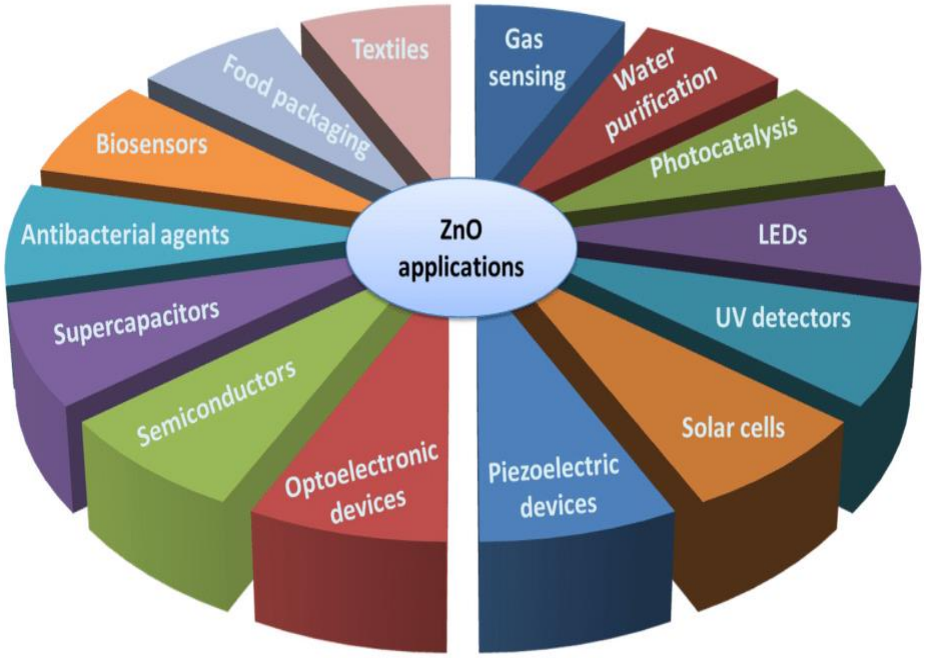
8.I تطبيقات أكسيد الزنك ZnO:

يستخدم أكسيد الزنك (ZnO)على نطاق واسع من التطبيقات ذلك نظرا لوفرته واستقراره الكيمائي عند درجة الحرارة العادية، كما أنه مادة أمنة وغير سامة وأيضا متوفر في الطبيعة بشكل كبير. وقد أصبح أكسيد الزنك (ZnO) مؤخرا في دائرة الضوء وذلك بفضل التكلفة المنخفضة والكفاءة العالية في العديد من الميادين.

- **تطبيقات أكسيد الزنك على شكل مسحوق**: نذكر بعض الاستخدامات
  - يدخل في صناعة المطاط والأصباغ والطلاء (العجلات والكوابل الكهربائية)[53].
  - عامل مضاد للبكتريا حيث أظهرت الجسيمات النانوية ZnO: Al نشاط مضاد للبكتيريا واضح ضد المكورات العنقودية، حيث كانت سابقا تطلي المواد البولمرية المستخدمة في المجال الطبي بالفضة لامتلاكها خاصية مضادة لنمو البكتيريا، حاليا تم استخدام أكسيد الزنك لهذا الغرض الذي يعتبر من المواد الممتازة نظرا لعدم سميته وتوافقه الحيوي العالي مع الأعضاء البشرية [54, 56].

- في مجال طب الأسنان تستخدم جسيمات النانوية لأكسيد الزنك في طب الأسنان النانوي، بما في ذلك مجالات الترميم، علاج لب الأسنان، زراعة الأسنان، أمراض اللثة، تقويم الأسنان[55] ، كذلك يستخدم في صناعة مستحضرات التجميل.

➢ **الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنكZnO** : تحظي بتطبيقات في العديد من المجالات كما موضح في الشكل (18.I) أبرزها: الخلايا الشمسية، أجهزة الانبعاث الضوئيLED ، الكواشف الغازية والحيوية، أشباه الموصلات، تنقية المياه، المكثفات الفائقة القدرة، الأجهزة الكهرواجهادية، تغليف المواد الغذائية، المواد المضادة للبكتريا.



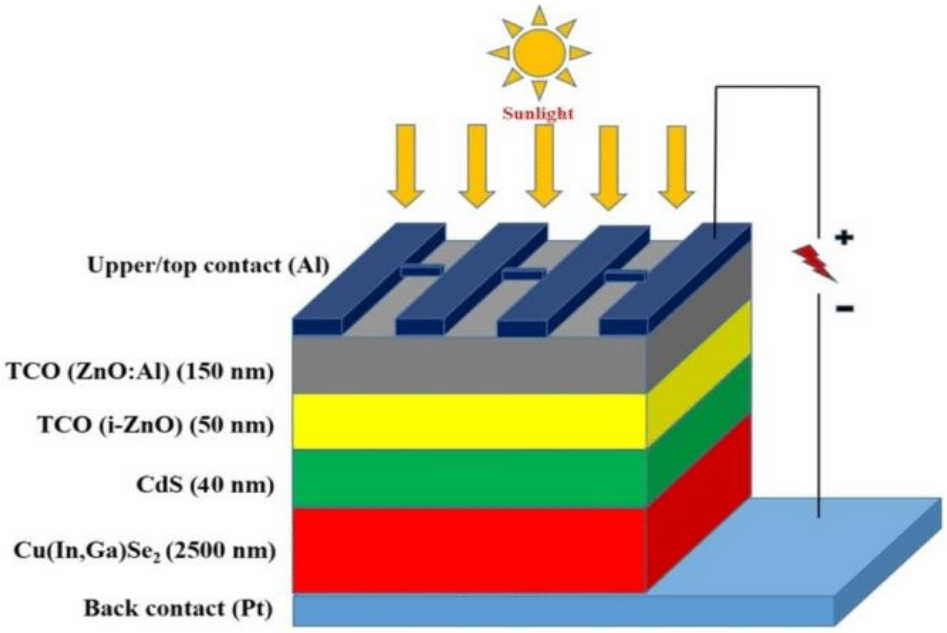
الشكل (18.I): تطبيقات أغشية أكسيد الزنك في مختلف المجالات [72].

1.8.I الخلايا الشمسية:

الخلايا الشمسية هي تركيب الكتروني يتكون من مواد شبه موصلة لها القدرة على تحويل الطاقة الضوئية (الشمسية) إلى طاقة كهربائية بواسطة التأثير الكهروضوئي، حيث يتم امتصاص الفوتونات الواردة على سطح الخلية من طرف الذرات فتعمل على إثارة الالكترونات الحرة فتنتقل من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل. هذا التحويل في الطاقة يتطلب أقطاب كهربائية شفافة وناقلة في المجال المرئي، هذا من أجل تحقيق مرور تيار كهربائي والسماح بمرور الضوء في الخلية الشمسية كما موضح في الشكل (19.I) [57].

تستخدم الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO كأقطاب شفافة في الخلايا الشمسية كبديل لأكسيد التيتانيوم (TiO_2) لأنه يملك فاصل طاقي عريض (3.37– 3.44eV) لأكسيدZnO مقارنة بقيمة الفاصل

الطاقي لـ (TiO_2) (3.0– 3.2eV) وأقل تكلفة تحضير منه ووفرته في الطبيعة [58]، يتم دمج أغشية رقيقة لأكسيد الزنك من نوع Nلأجل تحسين مردودية الخلايا الشمسية وذلك لتوسيع مساحة السطح الفعال وزيادة التفاعل مع الضوء. يستخدم أغشية أكسيد الزنك في الخلايا الشمسية بسمك (70-80 nm) كطبقة مضادة (مانعة) للانعكاس وذلك بسبب الامتصاص العالية في المجال فوق البنفسجي القريب والشفافية في المجال المرئي [59, 61]. تتمتع الطبقات بثبات ميكانيكي وكيميائي قوي، مما يزيد من متانتها ومقاومتها لتأثيرات البيئة كمقاومة للرطوبة أو الأشعة فوق البنفسجية أو الظروف القاسية الأخرى التي تتسبب في تدهورها [62].



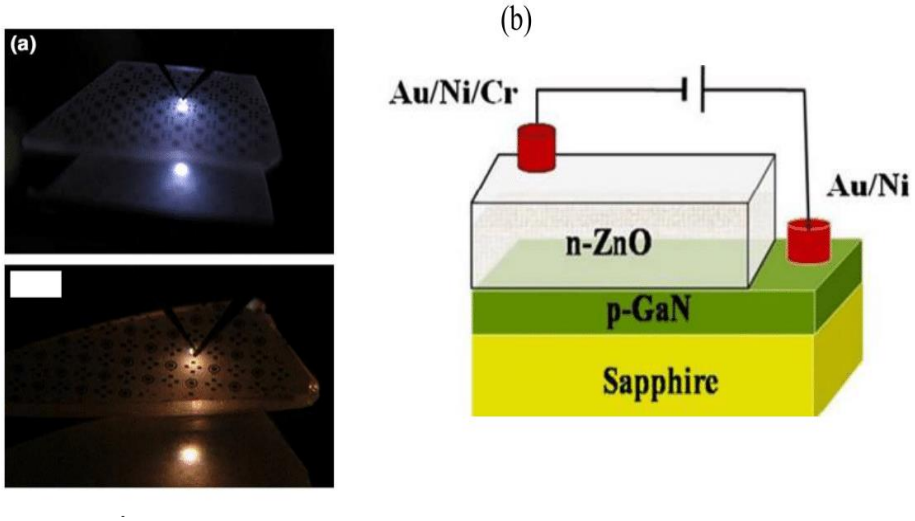
الشكل (19.I): تطبيقات أغشية أكسيد الزنك (ZnO) في الخلايا الشمسية [60].

2.8.I الصمامات الباعثة للضوءLEDs

LEDs تعني" Light Emitting Diodes" الصمامات الباعثة للضوء وتتكون من مجموعة الطبقات من الأغشية الناقلة الشفافة(TCO) مثل نتريد الغاليوم (GaN)، مبدأ انبعاث الضوء في الصمام الضوئي(LED) هو عكس مبدأ عمل الخلايا الشمسية حيث يتم انتقال الالكترونات من الطبقة ذات شبه موصل من نوع Nوالفجوات من الطبقة ذات شبه موصل من نوع Pإلى الطبقة النشطة بفعل تطبيق جهد كهربائي فيتحدان وينبعث الضوء حيث يتم تحويل الطاقة الكهربائية إلى ضوء كما موضح في الشكل (20.I) [62].

يدخل أكسيد الزنك في تطبيقات LEDs الباعثة للون الأزرق كبديل لـأغشية نتريد الغاليوم GaN بشكل خاص لان أكسيد الزنك يتميز بطاقة إثارة عالية (60 MeV بالمقابل طاقة GaN تصل 21 MeV)

كذلك اداء عالي وتكلفة أقل وغير سام ومتوفر نسبيا، إضافة الي الاستقرار الكيمائي والحراري وسهولة التحضير، هذه المزايا جعلت من أكسيد(ZnO) مادة جذابة جدا لمصابيح LEDs الزرقاء/فوق البنفسجية، وللإلكترونيات الشفافة/عالية الحرارة، لكن تبقي توجد صعوبات في إنتاج طبقات مستقرة أكسيد الزنك (ZnO) من النوع p [63, 64].



الشكل (20.I): تطبيقات أغشية أكسيد الزنك في **LEDs** [62, 68].

3.8.I الحساسات (الكواشف) الغازية:

أصبح الكشف عن الغاز أداة مهمة للغاية سواء في الصناعة وفي مجال في الحياة اليومية، تم استخدام أكاسيد المعادن من بينها (SnO_2 -In_2O_3-WO_3-ZnO-CuO TiO_2). للكشف عن الغازات على نطاق واسع كطبقة نشطة في أجهزة استشعار الغاز المقاومة الكيميائية، نظرًا لحساسيتها العالية للمحللات الغازية وسهولة إنتاجها و منخفضة التكلفة [65, 66].

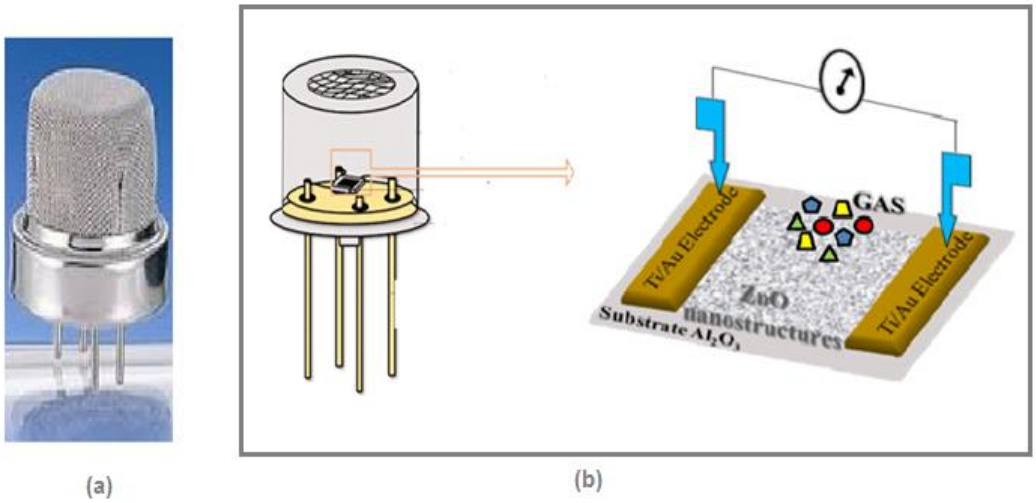
تظهر هاته الأخيرة تغير في الخصائص الكهربائية وذلك من خلال تغيير في الناقلية الكهربائية في وجود الغازات مثل (CO , H_2 , C_2H_5OH , O_2,NH_3 , CH_4) الايثانول و الاسيتون [67].

الكواشف الغازية هي أجهزة استشعار تكشف عن الغازات في الغالب هي غازات سامة تضر بالبيئة والصحة، تتكون من مواد نصف ناقلة تستعمل كطبقة محولة وتقوم بتحويل التغييرات الفيزوكيمائية إلى أشارات كهربائية أو ضوئية استنادا على التفاعل الحادث بين (غاز-صلب)، فيحدث امتزاز الغاز أي تثبيت جزيئات الغاز على السطح المستقبل الحساس فيؤدي ذلك إلى حدوث تفاعلات أكسدة واختزال مسببة في تغيير الخصائص كهربائية وضوئية (قرينة الانكسار) للجهاز كما موضح في الشكل (21.I) [68] تستعمل الكواشف أغشية أكسيد الزنك للكشف عن أنواع الغازات الآتية ذكرها[69]:

. $(CO, O_3 , H_2 ,NO_X ,CH_4 NH_3)$

تمت دراسة مقارنة بحثية للكشف عن الغاز السام أحادي أكسيد الكربونCO باستعمال أغشية الزنك المطعمة بعناصر المعادن الانتقالية مثل (Cu ,Mn ,Ni) التي أعطت حساسية استجابة أفضل خصوصا للأكسيد (ZnO: Ni) من الأغشية المطعمة بعناصرالمجموعة الثانية(المعادن القلوية الترابية) مثل (Ca , Sr)[70].

قيمة حساسية استشعار هذه الكواشف بالخصائص المورفولوجية للسطح، حيث يعمل الباحثون على مورفولوجيا المواد (الهياكل النانوية) مثل الجسيمات النانوية، الأسلاك النانوية، الأقطاب النانوية، التي تقدم حساسيات أفضل حيث أعطيت أغشية أكسيد الزنك ZnO للهيكل القضبان النانوية استجابة جيدة تجاه(NO_2) للأمونيا عكس الكريات النانوية الذي كانت استجابة الاستشعار سيئة [71].



الشكل (21.I): (a)الكاشف الغازي التجاري ، (b) مخطط مبدأ الكاشف الغازي[67].

الخلاصة

في هذا الفصل تم تناول مفاهيم عامة حول أشباه الموصلات النقية و المطعمة و كذلك أهم أنواعها الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)، تم التطرق الى الخصائص الاكاسيد -TCOs من حيث البنية البلورية و الخصائص الكهربائية و الضوئية. تجدر الإشارة أن معظم استخدامات هذه الأكاسيد يكون على شكل أغشية رقيقة، أيضا تم عرض بعض تطبيقاتها و أهمتها في العديد من مجالات الالكترونات و البصريات و الطاقة المتجددة. حيث تم تسليط الضوء في هذا البحث على أكسيد الزنك (ZnO) الذي يعتبر محور دراستنا من حيث المساهمة في تحسين خصائصه الفيزيائية. تم التطرق إلى العديد من خواصه منها البنيوية ،الالكترونية، الكهربائية، الضوئية، الحرارية، الكهرواجهادية، المورفولوجية، و أخيرا تعرضنا إلى بعض تطبيقات لأكسيد الزنك (ZnO) على شكل مسحوق و أغشية رقيقة، حيث تحظي الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك في تطبيقات مختلفة مثل الخلايا الشمسية والصمام الضوئي الثنائي(LEDs) و الكواشف الغازية.

المراجـــع

[1] Thomas L. Floyd, "Electronic devices: electron flow version", Ninth Edition, Pearson Education, New Jersey, (1999) the USA .

[2] Peter Y. Yu Manuel Cardona, " Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties", Fourth Edition, Springer , (2010), the USA.

[3] Donald A. Neamen, "Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles" , Fourth Edition, McGraw-Hill Companies, (2012), the USA.

[4] S. M. Sze et al, "Semiconductor Devices Physics and Technology", 3rd Edition, John Wiley & Sons, (2012), the USA.

[5] G. Mamba et al, "Graphitic carbon nitride (g-C3N4) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation", Applied Catalysis B: Environmental, Vol .198, No. 198, (2016), 347–377.

[6] Charles Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Eighth Edition, John Wiley & Sons Inc, (2005), the USA.

[7] Jack E. N. Swallow, "Physics of Existing and Novel Transparent Conducting Oxide Semiconductors", Doctoral Thesis, University of Liverpool, (2019), England.

[8] S. Sharma et al, "Alternative transparent conducting electrode materials for flexible optoelectronic devices ", Opto-Electronics Review, Vol. 26, No. 3, (2018), 223–235.

[9] Guillaume Brunin et al, " Transparent conducting materials discovery using high-throughput computing", NPJ Computational Materials, Vol. 63, No. 5, (2019), 1-12.

[10] Kang Hoon Yim et al, "Computational discovery of p-type transparent oxide semiconductors using hydrogen descriptor ", NPJ Computational Materials, Vol. 17, No. 4, (2018), 1-7.

[11] Catarina. P et al, "A revision of the semiconductor theory from history to applications", Discover Applied Sciences, Vol. 6, No. 316, (2024), 1-59.

[12] Sebastian C. Dixon et al, " n-Type doped transparent conducting binary oxides: an overview", J. Mater. Chem. C, Vol. 4, No. 29, (2016) , 6946-6961.

[13] Jarnail Singh et al, "Progress in Developing Highly Efficient p-type TCOs for Transparent Electronics: A Comprehensive Review", Journal of Electronic Materials, Vol. 53, No. 12, (2024), 7179-7210.

[14] Lei Zhang et al, "Correlated metals as transparent conductors ", Nature Mat Materials, Vol . 15, No. 2, (2016), 204-210.

[15] E. Elangovan, et al, "A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films", Applied Surface Science, Vol. 249, No. 1–4, (2005), 183–196.

[16] Allag Abdlekrim, "Optimization of elaboration conditions of tin oxide $Sn0_2$ thin films by spray", Doctoral Thesis, Biskra University, (2017), Algeria.

[17] Maeva Lalanne, " Etude de phase delafossite CuFe1-x-CrxO2: vers de TCO de type p", Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2010), France.

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

[19] G. Haacke, "New figure of merit for transparent conductors", J. Appl. Phys , Vol. 47, No. 9, (1976) , 4086–4089.

[20] L. Hu et al, "Design strategy for p-type transparent conducting oxides", J. Appl. Phys, Vol. 128, No. 140902, (2020), 1-11.

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

[22] Said Benramache et al," Preparation of transparent, conductive ZnO: Co and ZnO: In thin films by ultrasonic spray method, "Nanostructure in Chemistry, Vol. 3, No. 54, (2013) , 1-7.

[23] Rakesh A. Afre et al, "Transparent Conducting Oxide films for various applications: a review ", Rev.Adv. Mater. Sci, Vol. 53, No. 1, (2018), 79-89.

[24] He Wen et al, "Advancements in Transparent Conductive Oxides for Photo-electrochemical Applications", Nanomaterials, Vol. 14, No. 591, (2024), 1-21.

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

[26] Michał A. Borysiewicz, " Review ZnO as a Functional Material, a Review", Crystals, Vol. 9, No. 505, (2019), 2-29.

[27] Ming-Jie Zhao et al, " Suppression of Oxygen Vacancy Defects in sALD-ZnO Films Annealed in Different Conditions ", Materials, Vol. 13, No. 3910, (2020), 1-14.

[28] Fayssal Ynineb, "Etude Et Realisation De Structures A Base D'oxyde De Zinc", Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2015), Algérie.

[29] Sari Hassoun Hiba Imane, " Evolution des propriétés électroniques et optiques de l'oxyde du zinc en fonction du dopage et ducodopage en galium et en aluminium utilisés comme des oxydes conducteurs transparents", Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2017), Algérie

[30] Sauvik Raha et al, "ZnO nanostructured materials and their potential appli-cations: progress, challenges and perspectives", Nanoscale Adv. Vol. 4, No. 8, (2022), 1868-1925.

[31] John W. Nowak et al, "Formation of large synthetic zincite (ZnO) crystals during production of zinc white", J. Gemm, Vol. 30, No. 5-6, , (2007), 257-356.

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

[33] Hritika Ravi et al, "A review on defect related emissions in un-doped ZnO nanostructures", Materials Today, Vol.48, No. 5, (2022), 1320-1324.

[34] C. Klingshirn, "ZnO: Material, Physics and Applications", Chem Phys Chem , Vol. 8, No. 6, (2007), 782 – 803.

[35] Bharat Bhushan et al, " Handbook of Nanomaterials Properties ", Springer, (2014), the USA.

[36] T. MUNIR et al, "First Principles study of structural and electronic properties of Ti doped ZnO ", Journal of Ovonic Research, Vol. 14, No. 5, (2018), 333-337

[37] Li Honglin et al, "First-principles study of p-type conductivity of N-Al/Ga/In co-doped ZnO", Phys. Scr, Vol. 90, No. 2, (2015), 1-7.

[38] Anderson Janotti et al, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor", Rep. Prog. Phys, Vol. 72, No. 126501, (2009), 1-29.

[39] Jayathilake Dsy et al, "Overview on Transparent Conducting Oxides and the Art of Low-cost Doped ZnO Systems" , SF Journal of Material and Chemical Engineering, Vol. 1, No. 1004, (2018), 1-7.

[40] Toubane Mahdia, "Etude des Propriétés Physiques des Couches Minces d'Oxcide Zinc (ZnO) Elaboré par La Méthode Sol-Gel", Thèse de Doctorat, Université de Boumerdes, (2017), Algérie

[41] Lameche Nor El Houda, "Effet du Laser et du milieu environnant de dépôt sur les performances des films des oxydes transparents", Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2017), Algérie

[42] D. P. Norton, "ZnO: growth, doping & processing", Materials Today, Vol. 7, No. 6, (2004), 34-40.

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

[44] Yunfei Han et al, " Solution-Processable Zinc Oxide for Printed Photovoltaics: Progress, Challenges, and Prospect", Adv Energy Sustainability Res, Vol. 4, No. 10, (2023), 2-43.

[45] Anshuman Sahai et al, " Probing the dominance of interstitial oxygen defects in ZnO nanoparticles through structural and optical characterizations", Ceramics International, Vol. 40, No. 9, (2014), 14569–14578.

[46]Ghomri Rim, "Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé", Thèse de doctorat, Université d'Annaba, (2017), Algérie.

[47] Liu Yang, "Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu", Thèse de doctorat, Université Littoral Côte d'Opale, (2012), Français.

[48] Liguo Qin et al, "Economic Friendly ZnO-Based UV Sensors Using Hydrothermal Growth: A Review", Materials , Vol. 14, No. 4083, (2021) ,1-26.

[49] Ayesha Naveed Ul Haq et al, "Synthesis Approaches of Zinc Oxide Nanoparticles: The Dilemma of Ecotoxicity", Journal of Nanomaterials, Vol. 12, No. 1, (2017), 1-14.

[50] Seyyed Mojtaba Mousavi, "Shape-controlled synthesis of zinc nanostructures mediating macromolecules for biomedical applications", Biomaterials Research, , Vol. 26, No. 4, (2022), 2-20.

[51] Jianping Zhan et al, "Hydrothermal synthesis and growth mechanisms of different ZnO nanostructures and their gas-sensing properties", J Mater Sci: Mater Electron, Vol. 26, No. 4, (2015), 1347–1353.

[52] Z. Ghorannevis et al, "Effect of substrate temperature on structural, morphological and optical properties of deposited Al/ZnO films", J Theor Appl Phys, Vol. 9, No. 1, (2015) , 33–38.

[53] Md Najib Alam, "Advances in Rubber Compounds Using ZnO and MgO as Co-Cure Activators", Polymers, Vol. 14, No. 5289, (2022), 1-15.

[54] Vinda Puspasari et al, " ZnO-based antimicrobial coatings for biomedical applications", Bioprocess and Biosystems Engineering, Vol. 45, No. 9, (2022), 1421–1445.

[55] Hedaiat Moradpoor, " An overview of recent progress in dental applications of zinc oxide nanoparticles", RSC Adv, Vol. 11, No. 34, (2021), 21189–21206

[56] C. Manoharan et al, "Characterization and study of antibacterial activity of spray pyrolysed ZnO: Al thin films, " , Appl Nanosci, Vol. 6, No. 6, (2016), 815–825.

[57]Chenming Hu Richard M. White , "Solar Cells From Basics to Advanced Systems", McGraw-Hill Book Company, 1983, the USA.

[58] D. Parajuli et al, " Numerical assessment of optoelectrical properties of ZnSe–CdSe solar cell-based with ZnO antirefection coating layer", Scientifc Reports , Vol. 13, No. 12193, (2023), 1-13 .

[59] G.D.K.Mahanama et al, " Effect of Zinc Oxide Antireflective Coatings on Crystalline Silicon Solar Cells", International Journal of Engineering Technology, Management and Applied Sciences, Vol. 3, No. 7, (2015), 51-56.

[60] Md. Shihab Uddin et al, "Photovoltaic performance enhancement of Al/ZnO: Al/i-ZnO/CdS /CIGS/Pt solar cell using SCAPS-1D software", Next Energy, Vol. 2 , No. 100080, (2024), 1-11.

[61]Walid Allag, " Study of thin films for photovoltaic solar cells", Doctoral Thesis, Setif -1 University, (2022), Algeria.

[62]Tarek Saidani, "Elaboration et Caractérisation de Couches Minces ZnO", Doctoral Thesis, Oum El Bouaghi University, (2017), Algeria.

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

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

[65]N'Goran Pamela Yoboue, "Etude technologique pour l'amélioration des performances d'un capteur de gaz à oxyde métallique: développement d'une plateforme chauffante haute température et intégration de couche", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2010), Français.

[66] Elena Dilonardo et al, "Evaluation of gas-sensing properties of ZnO nanostructures electrochemically doped with Au nanophases", Beilstein J. Nanotechnol, Vol. 7, No. 1, (2016), 22–31.

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

[68] Mr. Amari Rabie, " Etude l'effet de dopage sur les propriétés physiques et chimiques des semiconducteurs à base d'oxyde synthétisées par la technique sol- gel spin coating ", Thèse de doctorat, Université de Ṁsila, (2019), Algérie.

[69] Salvatore Gianluca Leonardi, "Two-Dimensional Zinc Oxide Nanostructures for Gas Sensor Applications", Chemosensors, Vol. 5, No. 17, (2017), 1-28.

[70] Ana María Pineda-Reyes," Recent Advances in ZnO-Based Carbon Monoxide Sensors: Role of Doping", Sensors, Vol. 21, No. 4425, (2021), 1-17.

[71] T. Pustelny, " Gas sensors based on nanostructures of semiconductors ZnO and TiO2 ", Bull. Pol. Ac. Tech, Vol. 60, No. 4, (2012), 853-859.

[72] Mariuca Gartner et al, "Various Applications of ZnO Thin Films Obtained by Chemical Routes in the Last Decade", Molecules, Vol. 28, No. 4674, (2023), 1-27.

[73] William D.Callister, " Materials science and engineering : an introduction ", 10th edition, NJ Wiley , (2018), the USA.

[74] Aomar Hadjadj et al, " Recent Advances in Functional Transparent Semiconductor Films and Coatings", Coatings, Vol. 13, No.307, (2023), 1-4.

[75] Kingsley Bediako Owusu et al," A novel multidimensional figure of merit for the evaluation of transparent electrode materials in optoelectronic devices", Next Research, Vol. 2 , No.100172, (2025), 1-16.

الفصل الثاني:

الأغشية الرقيقة وطرائق الترسيب والتوصيف

1.II مقدمة

تلعب تكنولوجيا الأغشية الرقيقة دورا حيويا في تحسين وتطوير الأجهزة المستخدمة في مجالات الحياة اليومية لما توفره من مزايا وظيفية عالية، حيث أثارت اهتمام و فضول الباحثين تلك الخصائص الفيزيائية والكيميائية الفريدة والمتميزة التي تظهرها المواد النانوية عند أبعاد متناهية الصغر، مما فتح آفاقا جديدة في تطوير أجهزة إلكترونية وطاقوية ذات كفاءة أعلى وحجم أقل. قد ساهم هذا التقدم في ولادة فرع جديد من علوم فيزياء المواد الصلبة يهتم بدراسة سلوك المواد على المستوى النانومتري، يعرف بعلم الأغشية الرقيقة (Thin Films). تتمثل هذه الأغشية في طبقات صلبة رقيقة يتراوح سمكها بضع النانومترات إلى عدة ميكرومترات، ترسب على أسطح مختلفة بهدف تحسين الخصائص السطحية. تعود بدايات استخدام الأغشية الرقيقة إلى أكثر من 5000 عام، حيث استعمل المصريون القدماء طبقات رقيقة من الذهب بسماكة تصل إلى (Å)3000 في تزيين التماثيل والأضرحة والأهرامات[2-1]، قد شهد القرن العشرون قفزة نوعية في هذا المجال، خاصة مع ابتكار تقنيات الترسيب الحديثة، التي مكّنت من تصنيع أغشية عالية الجودة تُستخدم في مجموعة واسعة من التطبيقات كالأجهزة الإلكترونية الدقيقة، الخلايا الشمسية، أجهزة الاستشعار و الطلاءات المقاومة للتآكل، الشاشات، التطبيقات الطبية، الطلاءات، تنقية المياه [3-2]. تتميز الأغشية الرقيقة بخصائص سطحية فريدة ما يجعلها خيارا مثاليا في تصميم الأجهزة الذكية والتقنيات المتقدمة التي تتطلب دقة عالية وأداء فائق.

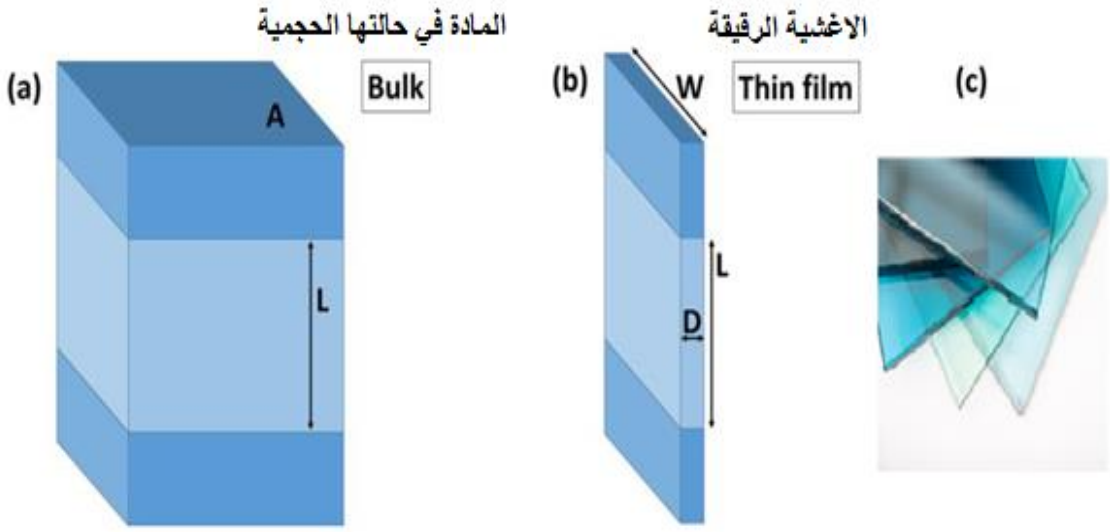
يوجد العديد من أنواع الأغشية الرقيقة التي تستخدم بحسب طبيعة التطبيقات المتاحة لها، إذ تختلف المواد والتركيبات تبعا للوظيفة المطلوبة، سواء كانت بصرية، إلكترونية، حرارية أو كيميائية. إذ تعد أغشية أكاسيد المعادن من بين أكثر هذه الأنواع شيوعا واستخداما [4]، ذلك نظرًا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية الممتازة، إلى جانب استقرارها الحراري العالي ومقاومتها الجيدة للتآكل، كما تتميز هذه الأغشية بقدرتها على توفير توازن مثالي بين الناقلية الكهربائي والنفاذية البصرية ومن أبرزها[5]: أكسيد الزنك(ZnO) ، أكسيد القصدير(SnO_2)، أكسيد التيتانيوم(TiO_2)، أكسيد الإنديوم (In_2O_3)

تستخدم أغشية أكاسيد المعادن في مجالات متنوعة مثل الخلايا الشمسية حيث تعمل كطبقات شفافة موصلة للكهرباء، وكذلك في تصنيع المستشعرات الغازية نظرا لقدرتها على التفاعل مع الغازات المحيطة وتغيير خصائصها الكهربائية، كما تستعمل في الطلاءات البصرية كطبقات مضادة للانعكاس في العدسات والمرايا البصرية، بالإضافة إلى استخدامها في التطبيقات المضادة للبكتيريا ومعالجة المياه خصوصًا أغشية ZnO و TiO_2 نظرا لخواصهما الفوتو-تحفيزية [6]. إن تنوع وتعدد تطبيقات أغشية أكاسيد المعادن

يعكس أهميتها الإستراتيجية في تطوير تقنيات مستدامة وفعالة، ويجعل منها أحد العناصر الأساسية في منظومة الابتكار العلمي والتكنولوجي في القرن الحادي والعشرين.

2.II الأغشية الرقيقة(Thin films)

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة صلبة مترسبة أو عدة طبقات لا يتعدى سمكها بعض ميكرومترات (mμ). يتم ترسيب الأغشية الرقيقة على قواعد مختلفة ذرة بذرة أو جزيء بجزيء أو أيون بأيون [5]. تعتبر هذه الطبقات رقيقة جدا مقارنة بالمادة في حالتها الحجمية(Bulk) بحيث يكون تأثير السمك (d) مهملاً في التحليل الهندسي والفيزيائي مقارنة ببعدي الطول L والعرضW ويعبر عنه بالعلاقة التالية: (d<< L,W) [7] كما هو موضح في الشكل (1.II)، حيث يمنح هذا التباين في أبعاد الأغشية الرقيقة طابعًا ثنائي الأبعاد ويجعل الخصائص السطحية هي المسيطرة على سلوكها الفيزيائي ونتيجة لذلك تختلف هذه الخصائص بشكل جذري عن تلك الخاصة بالمادة نفسها في حالتها (Bulk)، و بالتالي فإن السمك المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحتها تركيبا فريدا من نوعه ويعتبر دور الحدود الفرق الجوهري، فكلما انخفض السمك زاد تأثير السطوح وعلى العكس فزيادة السمك ستعود المادة إلى خصائصها المعروفة [8].



الشكل (1.II): (a) المادة في حالتها الحجمية (bluk) [7]، (b) الأغشية الرقيقة[7]

(c) الأغشية الرقيقة التجارية.

من بين الخواص الأساسية للأغشية الرقيقة هي التركيب البلوري الذي يعتمد على طريقة التحضير فتكون الطبقة المترسبة إما أحادية التبلور أو متعددة التبلور أو عشوائية كما يوضحه الشكل(2.II) ويؤثر نوع التركيب البلوري للأغشية على الخواص الفيزيائية والكيمائية.

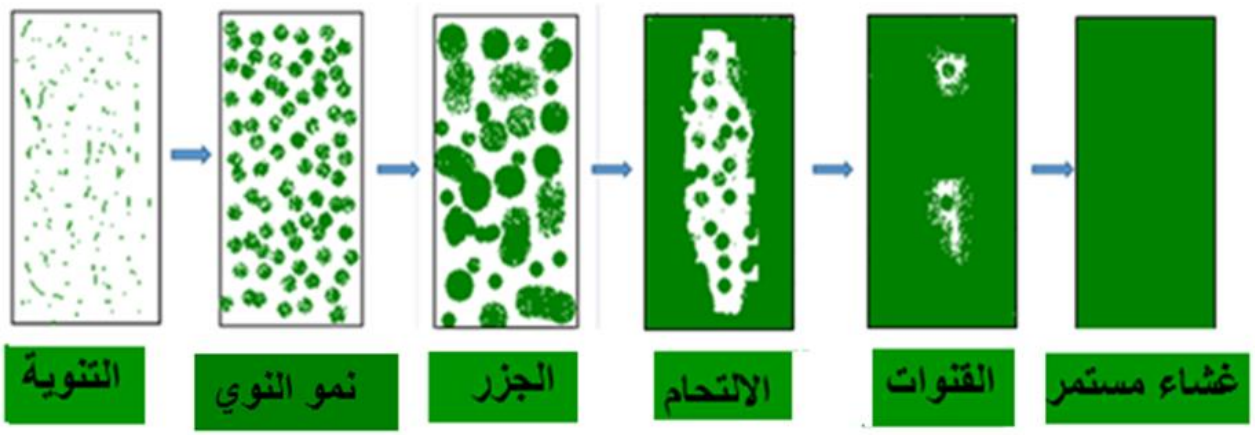
الشكل(2.II): أنواع البنية البلورية للأغشية الرقيقة المترسبة.

تتم عملية ترسيب الأغشية على ركيزة صلبة (substrate) تستند عليها وغالبا تكون مصنوعة من الزجاج أو سيليكون أو المعدن أو الكوارتز، السيراميك، البلاستيك [8، 45]، حيث أظهرت العديد من الدراسات والبحوث العلمية السابقة أن طبيعة الركيزة لها تأثير كبير على الخصائص البنيوية و المورفولوجية للأغشية المحضرة، لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار طبيعة الركيزة أثناء تحضيرها [8-9]، فحسب دراسات سابقة وجد أن الخصائص الفيزيائية تختلف لأغشية الرقيقة المحضرة بتقنية الطلاء الدوراني باختلاف طبيعة الركائز (السليس، الزجاج، الألمنيوم، الكوارتز) [9].

1.2.II آلية نمو الأغشية الرقيقة:

تمر آلية ترسيب عناصر المادة على السطح الساخن للركيزة في مجمل طرق التحضير للأغشية الرقيقة بسلسلة من المراحل الأساسية[13-10]:

- ✓ توليد وإنتاج عناصر المادة والتي تكون إما ذرات أو أيونات أو جزئيات.
- ✓ نقل العناصر المنتجة من المصدر إلى سطح الركيزة.
- ✓ تكثيف العناصر المنتجة على سطح الركيزة بطريقة مباشرة أو بواسطة تفاعل كيمائي وذلك لتشكيل ترسبات صلبة، وتمر هذه العملية الأخيرة بعدة مراحل أساسية كما في الشكل (3.II):



الشكل (3.II): رسم تخطيطي يوضح آلية نمو الأغشية الرقيقة [8]

1.1.2.II التنوية(nucleation)

تنتشر العناصر المنتجة للمادة الهدف عشوائيا على سطح الركيزة مشكلة ثنائيا، فينمو أكثر فأكثر مع ارتباط المزيد من العناصر فتظهر على شكل تجمعات أو عناقيد صغيرة (Clusters) مستقرة وتسمي بألانوية وتكون غير مستقرة [8، 63].

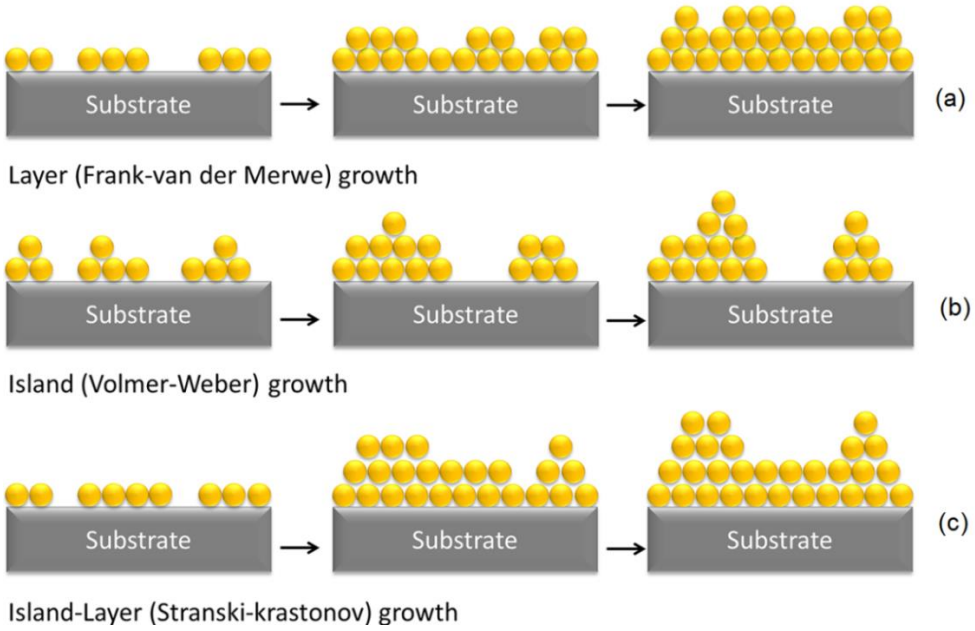
2.1.2.II تكوين الجزر(Islands)

تحدث في هذه المرحلة عملية نمو النوي تدريجيا وذلك نتيجة تصادمات جديدة للعناصر المنتجة وتأخذ مناحي انتشار جديدة، فتشكل الجزر(Islands) أو عناقيد كبيرة وتنمو تاركة فجوات كبيرة[8، 63].

3.1.2.II مرحلة الالتحام والنمو (Coalescence)

يتم مغادرة الجزر الصغيرة التي تتحرك بحركة عشوائية باتجاه الجزر الكبيرة لابتلاعها،وعن طريق استمرار عملية اتحاد والتحام الجزر تملأ القنوات (the channeles) والفراغات المكشوفة، بحيث يزداد حجم الجزر بازدياد الاقتراب من بعضها البعض وتنمو الجزر الأكبر والأكثر استقرارا على حساب الأصغر لتتشكل طبقة مستمرة تغطى تدريجا الركيزة، ويفصل بين الجزر ما يسمي بالحدود الحبيبية[8، 63].

تظهر تجريبيا ثلاث أنماط لنمو الأغشية الرقيقة كما موضح في الشكل(4.II)اعتمادًا على التفاعل بين العناصر المنتج لمادة الهدف وسطح الركيزة [13-15]:



الشكل (4.II): أنماط النمو للأغشية الرقيقة [15].

✓ نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D): يسمي بنمط نمو(Frank-van der Merw)، توضع العناصر المنتجة على شكل طبقة فوق أخري بشكل أفقي مع سطح الركيزة كما في الشكل (a.4.II)، تكون قوة الترابط والالتصاق بين العناصر وسطح الركيزة أكبر من قوة الالتصاق بين العناصر المنتجة فيما بينها، فينمو الغشاء طبقة تلو الأخرى على سطح الركيزة وينتج عنه غشاء ناعم ومتجانس يمتد على سطح الركيزة.

✓ نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D): يسمي بنمط نمو(Volmer-Weber)، تنمو العناصر المنتجة بشكل عمودي علي سطح الركيزة على شكل عناقيد وتسمي جزركما موضح في الشكل(b.4.II)، يمكن ملاحظة هذا النمو عندما يكون قوة الترابط بين العناصر فيما بينها أكبر من الترابط بين الركيزة، حيث تتراكم مجموعة من العناصر المستقرة وتندمج على السطح وتنمو في ثلاثة أبعاد لتكوين جزيرة، غالبا ما تكون الأغشية غير متجانسة في هذا النمط.

✓ نمط نمو مختلط: يسمي بنمط نمو(Stranski-Krastanov) هو مزيج بين نمط ثنائي الأبعاد (2D) ونمط ثلاثي الأبعاد (3D) وكما موضح في الشكل(c.4.II) حيث تبدأ العناصر المنتجة في التراكم وتكوين الجزر وذلك بعد نمو الطبقة السطحية الأولية.

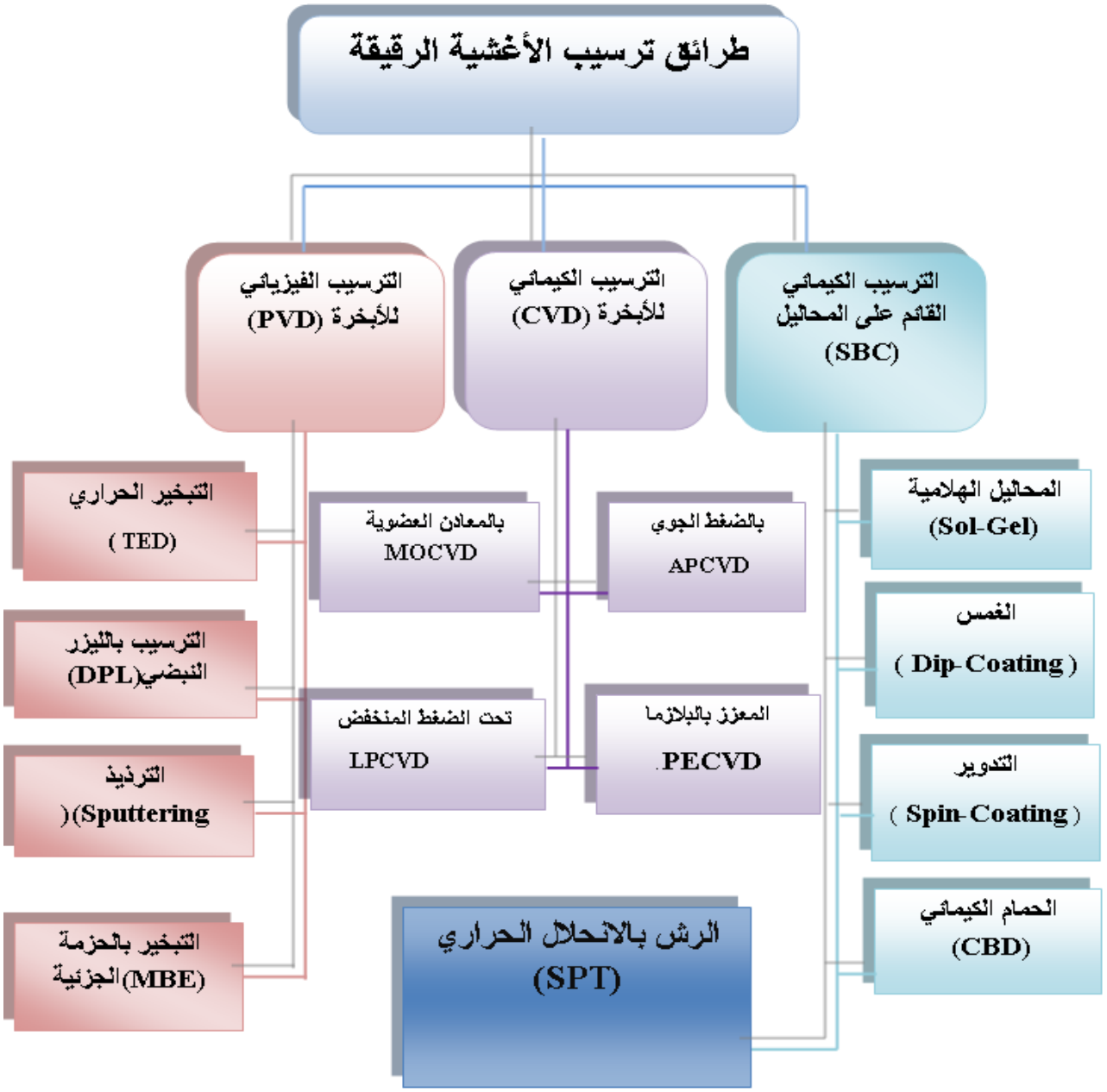
3.II طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة:

تتميز الأغشية الرقيقة بخصائص فريدة ونوعية تختلف عن المواد في حالتها (Bluk) مما جعلها مواد واعدة ورائدة في العديد من التطبيقات المتطورة لاسيما في مجالات الإلكترونيات والبصريات والطاقة المتجددة، وقد أدى هذا الاهتمام المتزايد إلى تطوير وتنوع طرق تحضير الأغشية الرقيقة بما يتماشي مع متطلبات كل تطبيق.لأجل تحضير أغشية رقيقة ذات موصفات عالية من النقاوة والدقة والتجانس والالتصاق الجيد يتطلب ذلك معدات وأجهزة دقيقة ومعقدة وعالية التكلفة، هو ما شكل تحديا في مجال البحث العلمي مما دفع العلماء والباحثين إلى استحداث وتطوير طرق بديلة لتحضير للأغشية الرقيقة بأقل تكلفة وتركيب أكثر بساطة مع الحفاظ على كفاءة الأداء، حيث يخضع اختيار طريقة التحضير المناسبة لعدة عوامل أساسية أبرزها:

- نوع المادة المرسبة: نظرا لاختلاف الخصائص من مادة إلى أخرى.
- مجال التطبيق المناسب مثل التطبيقات الالكترونية والبصرية ومجال الطاقة.
- تكلفة التحضير بما في ذلك كلفة التجهيزات والأدوات المستعملة.

ومع تطور هذا المجال تعددت طرق تحضير الأغشية الرقيقة وأصبحت لكل منها خصوصيتها وامتيازاته التي تميزها عن غيرها والغرض الذي صممت من اجله، بحيث تصنف طرق الترسيب إلي عدة طرق كما موضح في الشكل (5.II):

- الترسيب الفيزيائي للأبخرة(PVD).
- الترسيب الكيميائي للأبخرة(CVD).
- الترسيب الكيمائي القائم على المحاليل(SBC).



الشكل (5.II): مخطط تصنيف طرائق الترسيب للأغشية الرقيقة.

1.3.II الترسيب الفيزيائي للأبخرة(Physical Vapour Deposition PVD)

يتم تحويل مادة الهدف من حالتها الأصلية الصلبة إلى الطور البخاري قبل عملية الترسيب وذلك وفق ثلاث مراحل رئيسة [15] كما في الشكل (6.II):

➢ **الإنشاء (creation)**

يؤدي تطبيق الطاقة إلى تحويل المادة من حالتها الصلبة إلى الحالة البخارية، تأخذ هذه الطاقة المطبقة لمادة الهدف عدة أشكال الطاقة كهربائية، حرارية، أو ضوئية وذلك وفقا لنوع التقنية المستخدمة بحيث تكون على شكل جزيئات أو أيونات أو ذرات منفردة وذلك استعدادا لترسيبها على سطح الركيزة.

➢ **النقل (transportation)**

تعد طبيعة وسط النقل عاملا مهما في تحديد كفاءة انتقال الجسيمات وترابطها على سطح الركيزة بحيث ينتقل البخار الناتج عن تبخير مادة الهدف باتجاه الركيزة بوسائط مختلفة وذلك حسب تقنية التحضير المستعملة، ففي تقنيات الترسيب البخاري يتم نقل المادة المتبخرة إما في وسط مفرغ من الهواء (فراغ عالي) مثل تقنية التبخير الحراري أو عبر وسط غازي مؤين (بلازما) كما في تقنية الترذيذ المهبطي .

➢ **التكثيف (condensation)**

عند درجة حرارة مناسبة تكون الركيزة مهيأة لالتقاط البخار فتتجمع و تتكثف عناصر مادة الهدف على سطح الساخن ثم تبدأ بعملية النمو مباشرة أو بواسطة تفاعل كيمائي لتشكل ترسبات صلبة على السطح. تأخذ الأغشية المترسبة عدة أطوار مختلفة فتكون بلورية أو عشوائية.

تستخدم تقنيةPVD مع مجموعة متنوعة من المواد مثل المعادن وأشباه الموصلات ولها مزايا عدة منها [15-30،17].

✓ تحسين الخصائص الفيزو-كيمائية كمقاومة الأكسدة والصلابة في درجات حرارة مرتفعة.

✓ تنتج أغشيةً كثيفة وعالية النقاء ذات سمك وتركيب متجانسين مما يحسن أداء امن الخصائص الميكانيكية، بالاضافة أنها مقاومة للتآكل.

✓ يمكن ترسيب مجموعة متنوعة من المواد مثل المعادن وأكاسيد المعادن والسبائك.

لكن من ضمن سلبياتها:

✓ تتطلب طاقة عالية ومنظومة وأجهزة دقيقة ومعقدة وصيانة مستمرة لأجهزة وتتطلب نظام تبريد مما يرفع من التكلفة.

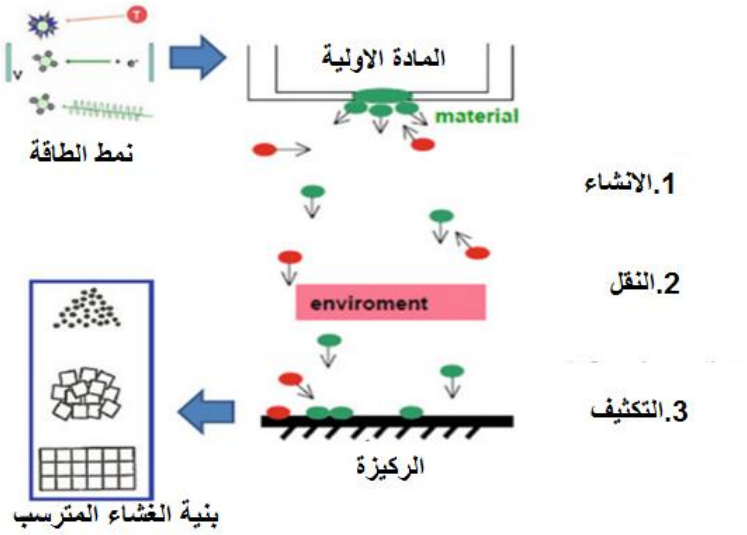
✓ معدل الترسيب بطئ وصعوبة تشكل الأغشية المتكونة من مزيج من مادتين لاختلاف درجة انصهارهما.

✓ صعوبة التحكم في السمك لأن عملية الترسيب تتواصل حتى بعد غلق الجهاز

من بين التقنيات التي تندرج تحت (PVD)[17-19] نجد:

- التبخير الحراري (Thermal Evaporation)
- الترسيب بالليزر النبضي (Deposition byPulsed Laser)

- الترذيذ (Sputtering)
- التبخير بالحزمة الجزئية (MolecularBeamEvaporation)



الشكل (6.II):مراحل الترسيب الفيزيائي للأبخرة للأغشية الرقيقة.

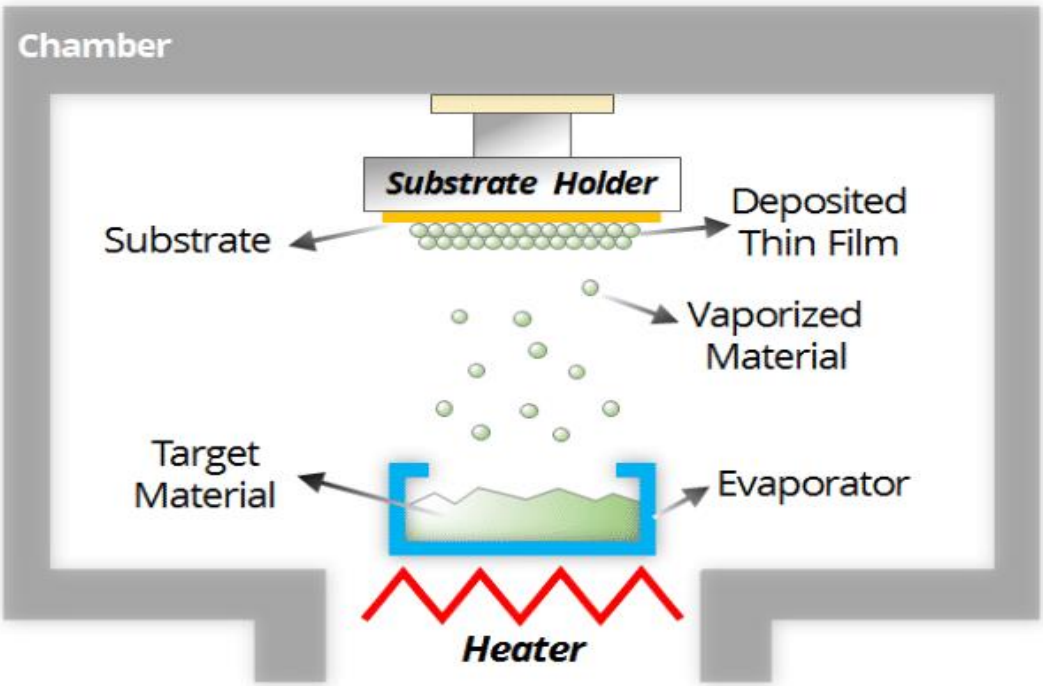
1.1.3.II تقنية التبخير الحراري(Thermal Evaporation)

يتم في هذه التقنية وضع مادة الهدف (Target) في حوض المبخر(Evaporator) الذي يصنع من مادة درجة حرارة انصهارها كبيرة مقارنة بمادة الهدف المراد ترسيبها إلى درجة الانصهار، كما يوضح الجدول(II-1) بعض المواد التي يصنع منها الحوض .

في حجرة تحت ضغط منخفض جدا أقل من (10^{-2} Torr) ويصل أحيانا إلى(10^{-5} Torr) تتم عملية التسخين العالي للحوض بواسطة حزمة إلكترونية أوبفعل جول حيث يمرر تيار كهربائي عالى الشدة يتراوح بين (100-10A) مكونةً بخارًا ينتقل عبر الحجرة حيث تضمن بيئة التفريغ العالية عدم إعاقة تيار البخار فيتكثف على سطح للركيزة كغشاء رقيق [17، 21-21] كما في الشكل (7.II).

الجدول (1.II):مواد الحوض ونقطة انصهارها [62].

مادة الحوض	درجة الانصهار(°C)
التنغستينW(Tungsten)	3410 °C
التنتاليومTa(Tantalum)	2996 °C
الموليبديومMo(Molybdenum)	2622±10 °C
الكربون الجرافيتي(C) (GraphiticCarbon)	3799 °C

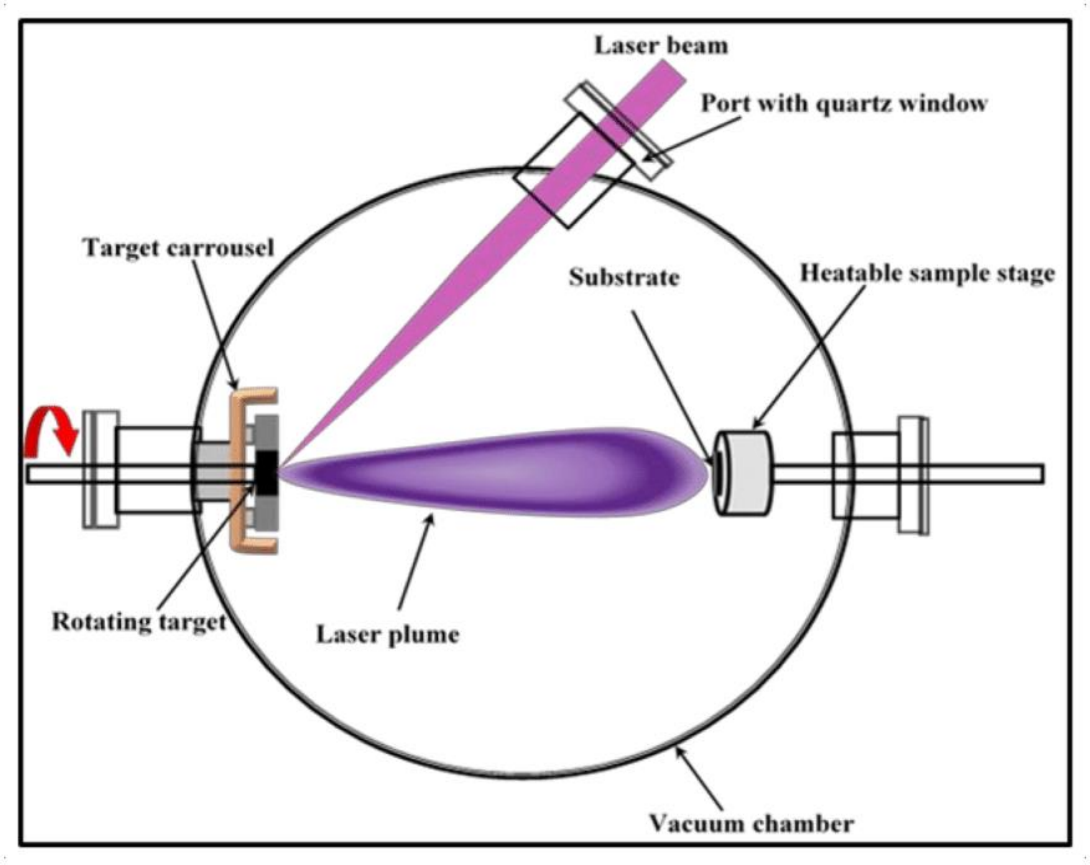


الشكل (7.II):مخطط تقنية التبخير الحراري [35].

2.1.3.II تقنية الترسيب بالليزر النبضي (Deposition by Pulsed Laser)

تسمي أيضا تقنية التذرية الليزرية (Laser Ablation)، من بين الليزرات الأكثر استخدامًا Nd^{3+}:YAG. يتم وضع مادة الهدف في حجرة تفريغ عالية جدا بزاوية 45° مع منحى الشعاع الليزر يكون سطح الهدف موازيا لسطح القاعدة بواسطة امتصاص المادة المراد ترسيبها لشعاع الليزر فيحدث لها عملية تسخين بسرعة كبيرة يسبب ذلك تحولها الي الطور الغازي فيتشكل بخار كثيفا ومضيئا يسمي البلازما كما في الشكل(8.II)، تمتد البلازما بالقرب من سطح الركيزة فتتكثف ويتشكل الغشاء. تعتمد جودة الأغشية على معاملات عديدة منها: طاقة الليزر ومدة النبضة والمسافة بين الهدف والركيزة.من

مزايا هذه التقنية أنها تعتبر مناسبة لترسيب المواد ذات نقطة الانصهار عالية، من عيوبها عالية التكلفة وتتطلب الدقة في التعامل مع شعاع الليزر [17، 23-24].



الشكل (8.II):مخطط تقنية الترسيب بالليزر النبضي(PLD) [24].

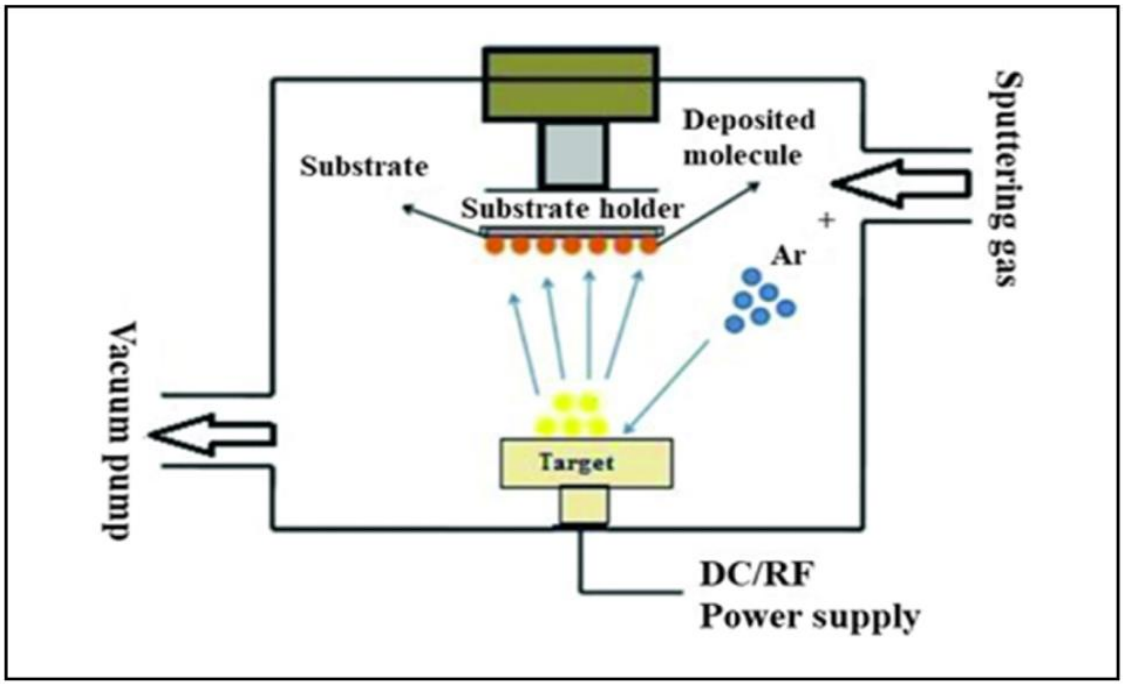
3.1.3.II تقنية الترذيذ المهبطي (Sputtering DC)

تسمي كذلك الرشرشة هي طريقة تبخير غير حرارية، حيث يتم اقتلاع الذرات من السطح المستهدف للمادة المراد ترسيبها وذلك عن طريق قصف أيونات عالية الطاقة، يكون داخل حجرة مملوءة بغاز خامل (غاز الأرغونAr)، يطبق فرق جهد مستمر(DC) عال على اللبوسين في حدود الكيلو فولط فتتسارع الإلكترونات الحرة وتصطدم بذرات الأرغون فتتأين هذه الأخيرة وتتجه نحو الركيزة فتقصف مادة الهدف بجسيمات ذرية عالية الطاقة (أيوناتAr^+) مسببة في اقتلاع ذرات الهدف بطريقة عشوائية، أين تتوضع بدورها على الركيزة مشكلة الغشاء كما في الشكل(9.II) من عيوبها التكلفة العالية ومعدل ترسيبها بطئي، نسبة شوائب عالية[17، 25-26].

توجد ثلاث أنواع لهذه التقنية[56]:

- الترذيذ المهبطي (DC).
- الترذيذ بالترددات الراديوية (RF) .

- الترذيذ بمساعدة المنغنطرون.



الشكل (9.II):مخطط تقنية الترسيب بالترذيذ [26].

2.3.II الترسيب الكيمائي للبخار(CVD)

هي تقنية ترسيب بواسطة الأبخرة الكيمائية، حيث تتضمن العملية ترسيب طبقة رقيقة على ركيزة عبر تفاعل كيميائي غازي، يملك طريقة CVD العديد من المزايا لإنتاج أغشية رقيقة من بينها[30، 56]:

✓ معدل ترسيب سريع وتشكيل أغشية رقيقة كثيفة ومتجانسة.

✓ الترسيب الكيميائي للبخار في الفراغ مما يضمن خلو الطبقة المترسبة من الشوائب وكذلك التحكم في سمك الغشاء.

إلا أن له أيضًا بعض العيوب منها:

✓ الحاجة إلى الضغط البخاري العالي للمواد الأولية والتي تكون خطرة وسامة.

✓ يتطلب تشغيل CVD معدات وخبرة فنية معقدة

✓ استخدام غازات خطرة وقابلة للاشتعال والتي قد تكون خطيرة إذا لم يتم التعامل معها بشكل مناسب.

✓ تتطلب بعض المواد درجات حرارة عالية للترسيب .

تصنف طريقة (CVD) إلى تقنيات متعددة أكثرها شيوعا[17، 19-22]:

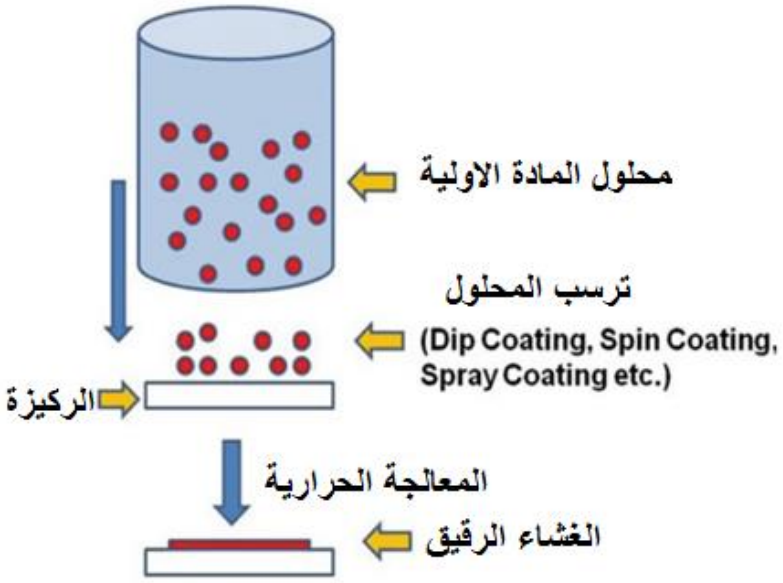
- تقنية الترسيب الكيميائي للمعادن العضوية(MOCVD).
- تقنية الترسيب الكيميائي للبخار الضغط (APCVD)

- تقنية الترسيب الكيميائي للبخار تحت ضغط منخفض(LPCVD)
- تقنية الترسيب الكيميائي للبخار المعزز بالبلازما (PECVD).

3.3.II الترسيب القائم على المحاليل(SBD)

يعد الترسيب القائم على المحاليل (SBD) من الطرق البسيطة والفعّالة في تحضير الأغشية الرقيقة على ركائز مختلفة، بحيث يعتمد الترسيب (SBD) على استخدام محاليل السلائف(Precursors) وهي عبارة عن أملاح أو مركبات معدنية تذاب في الماء أو الكحول أو في مزيج منهما أو محاليل معدنية عضوية (هلام)، حيث يتم تحويل محلول المادة الأولية مباشرة إلى غشاء رقيق أو جسيمات نانوية [45]. حيث تتيح هذه الطريقة تحقيق اتصال مباشر بين سطح الركيزة والمحلول السائل مما يسمح بحدوث تفاعلات كيميائية تؤدي إلى ترسيب المادة الفعالة على السطح، كتقنية الغمس والتدوير وتقنية الحمام الكيميائي(CBD) حيث تغمر الركيزة في حمام كيميائي تفاعلي يحتوي على محلول السلائف[56]، تحدث عملية الترسيب من خلال تفاعل كيميائي مضبوط بشروط حرارية وزمنية معينة. بالإضافة إلى تقنية SILAR هي طريقة لترسيب الأغشية الرقيقة من خلال الترسيب المتتالي للأيونات وتفاعلها، حيث تعتمد على غمس الركيزة بشكل متكرر في محاليل أيونات مختلفة مع غسلها بالماء بين كل مرحلة، مما يؤدي إلى تكوين طبقات رقيقة من المادة المرغوبة كما موضح في الشكل (10.II) [27،29].

تخضع الأغشية المرسبة عقب عملية الترسيب عادة إلى مرحلة المعالجة الحرارية وهي خطوة أساسية لتحسين التبلور وإزالة بقايا المذيب وتثبيت البنية النهائية للغشاء. تشير معظم الدراسات والأبحاث أن تقنية الرش بالانحلال الحراري على الرغم من استخدام مصدر سائل لمحلول المادة الأولية، إلا أن تكوين الأغشية الرقيقة تتم بترسيب البخار على سطح الركيزة بواسطة تفاعلات الانحلال الحراري (تفاعل غير متجانس)، فهي تقنية مشتركة بين نوعي الترسيب الفيزيائي للبخار و الترسيب القائم على المحاليل[28].



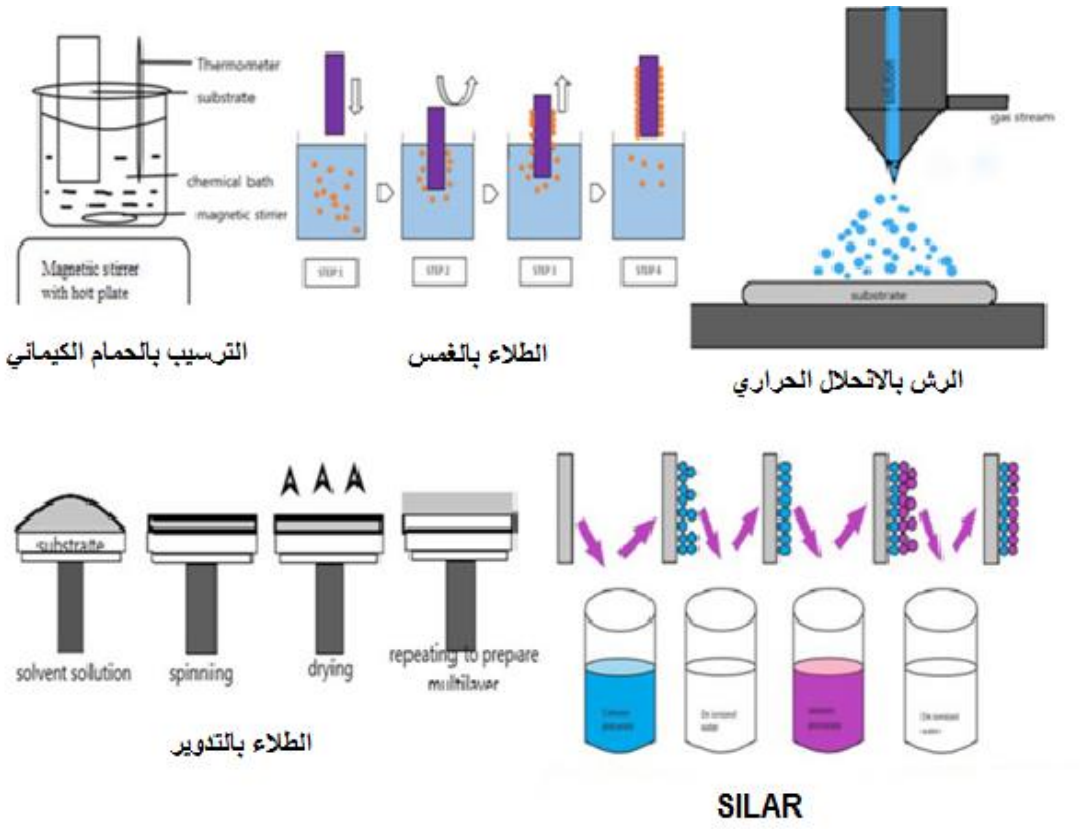
الشكل (10.II):مخطط الترسيب القائم على المحاليل.

تتضمن تقنية (**SBC**)عدة طرق شائعة كما هو موضح في المخطط السابق [17،19، 20]:

- الترسيب بالمحاليل الهلامية (Sol-Gel Deposition) .
- الطلاء الغمس(Dip-Coating)
- الطلاء التدوير(Spin-Coating)
- الترسيب بالحمام الكيمائي (CBD)(Chemical Bath Deposition)
- الترسيب بالرش بالانحلال الحراري(Spray Pyrolysis) (SPT)

تعبير طريقة (SBC) من أهم وأبسط الطرق المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة لأنها تملك مميزات عديدة منها [30-31]:

- ✓ المواد الكيميائية الأولية منخفضة التكلفة وعادة ما تكون متاحة.
- ✓ متطلبات وأجهزة التجربة بسيطة ومتوفرة.
- ✓ سهولة تنفيذها وتحضير أغشية رقيقة متعددة الطبقات
- ✓ لا تحتاج إلى معدات حديثة ومنخفضة التكلفة وذات كفاءة جيدة.
- ✓ التحكم بدقة في سمك الطبقة المترسبة



الشكل (11.II): مخطط لأهم تقنيات الترسيب الكيمائي القائم على للمحاليل(SBC) [29].

4.II تقنية الرش بالانحلال الحراري(Spray Pyrolysis Technique)

شهدت SPT تقنية اهتماما متزايدا في السنوات الأخيرة وذلك نظرا لقدرتها على تحضير أغشية رقيقة ذات خصائص نوعية ومميزة مقارنة بغيرها من طرق الترسيب. تعد تقنيةSPT من أكثر التقنيات شيوعا في تحضير الجسيمات النانوية وأنواع متعددة من الأغشية الرقيقة لأشباه الموصلات بما في ذلك الأكاسيد البسيطة، الأكاسيد المختلطة الثنائية والثلاثية وأكاسيد المعادن، ذلك لأنها طريقة غير مكلفة ومرنة واقتصادية وعملية للغاية [32، 36]. كان أول استخدام لتقنية SPT من قِبل العالمينSkarman وChamberlin عام 1966 لتحضير أغشية كبرتيد الكادميوم CdS المرسبة على ركائز زجاجية ساخنة من اجل تطبيقات الخلايا الشمسية [33]، منذ ذلك الحين تواصلت باستخدام تقنيةSPT لتحضير مواد مختلفة من أغشية رقيقة أبرزها: In_2O_3، ZnO، ZnS، SnO_2، ZrO_2 غيرها التي استعملت لأجل تطبيقات إلكترونية متعددة [32-33]، ومع تطور استخدام هذه التقنية أصبح بالإمكان تحضير بسهولة بالغة الأغشية المطعمة والمختلطة مثل (In_2O_3:Sn)، (In_2O_3:Zn)، (SnO_2:F). تتضمن عملية الرش بالانحلال الحراري رش محلول يحتوي على أملاح قابلة للذوبان التي تتكون من المركبات المراد ترسيبها على الركائز الساخنة يتبخر المذيب قبل وصولها إلى الركيزة ، ثم تحدث عملية التحلل الحراري للمركب الكيميائي على السطح

الساخن لتشكيل راسب أو طبقة رقيقة من مواد مستقرة [34]. تعد أكاسيد المعادن من المواد المثالية الذي يمكن الحصول عليه باستعمال تقنية لان عادة ما تكون نواتج التفاعل بسبب عمليات الأكسدة بوجود الهواء ودرجات الحرارة العالية في آن واحد، أو نتيجة الاحتراق المباشر للرش[53]. نظرا لأهمية أكاسيد المعادن المتزايدة في التطبيقات المتقدمة خاصة الإلكترونيات والبصريات ومجال الطاقة المتجددة، تركزت العديد من الأبحاث والدراسات العلمية من أجل تحسين الخصائص الفيزيائية لهذا النوع من الاكاسيد. تملك تقنية SPT العديد من المزايا جعلتها واعدة في ترسيب أنواع مختلفة من الأغشية الرقيقة نذكر منها [32-36، 45]:

- ✓ تكلفة قليلة مع بساطة التركيب التجريبي وأقل تعقيدا وتتطلب القليل من الصيانة للمعدات.
- ✓ يمكن استخدامها في الظروف الجوية الاعتيادية ولا تتطلب الفراغ في أي مرحلة.
- ✓ سهولة الترسيب وسهولة عملية التطعيم.
- ✓ ترسيب أغشية متعددة الطبقات بسهولة.
- ✓ تحضير أغشية رقيقة بمساحات كبيرة مما يزيد من أهميتها الصناعية.
- ✓ إلتصاق جيد للأغشية بالركيزة ومقاومة كبيرة للظروف الخارجية مثل الرطوبة والحرارة.
- ✓ اسقرارية عالية في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن.
- ✓ يمكن ترسيب أغشية ذات كثافة عالية جدًا أي إمكانية التحكم في السمك.
- ✓ لا تستهلك الكثير من الطاقة مقارنة بمعدات الترسيب الفيزيائي بالتبخير،حيث تعمل هذه التقنية في درجات حرارة تتراوح بين (600°C-200°C).

على الرغم من هذه المزايا إلا أنها لها بعض العيوب:

- ✓ تستخدم المواد القابلة للذوبان في الماء أو المذيبات فقط.
- ✓ تحتاج الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- ✓ تكرار التجربة نظرا لصعوبة ترسيب الغشاء المنشود.

1.4.II مراحل الرش بالانحلال الحراري(SPT)

تتضمن تقنية SPT رش محلول السلائف على شكل قطرات دقيقة على سطح ساخن فتحدث عدة عمليات متتابعة ومتزامنة، اعتمادا على درجة حرارة الركيزة يتبخر المذيب بالكامل أثناء انطلاقه قبل الوصول إلى السطح الساخن، عند الاصطدام ينتشر البخار وتحلل المادة الأولية مما يؤدي إلى تكوين أغشية رقيقة [48] يحدث ذلك وفق ثلاث مراحل رئيسية:

1.1.4.II تحضير المحلول:

يتم اختيار المذيب وخصائصه الفيزيائية مثل الكثافة واللزوجة مع مراعاة قابلية ذوبان المادة المراد ترسيبها في المذيب، لذلك يعد اختيار المتفاعلات الكيميائية المناسبة أمرا مهما حتى تتبخر النواتج الغير

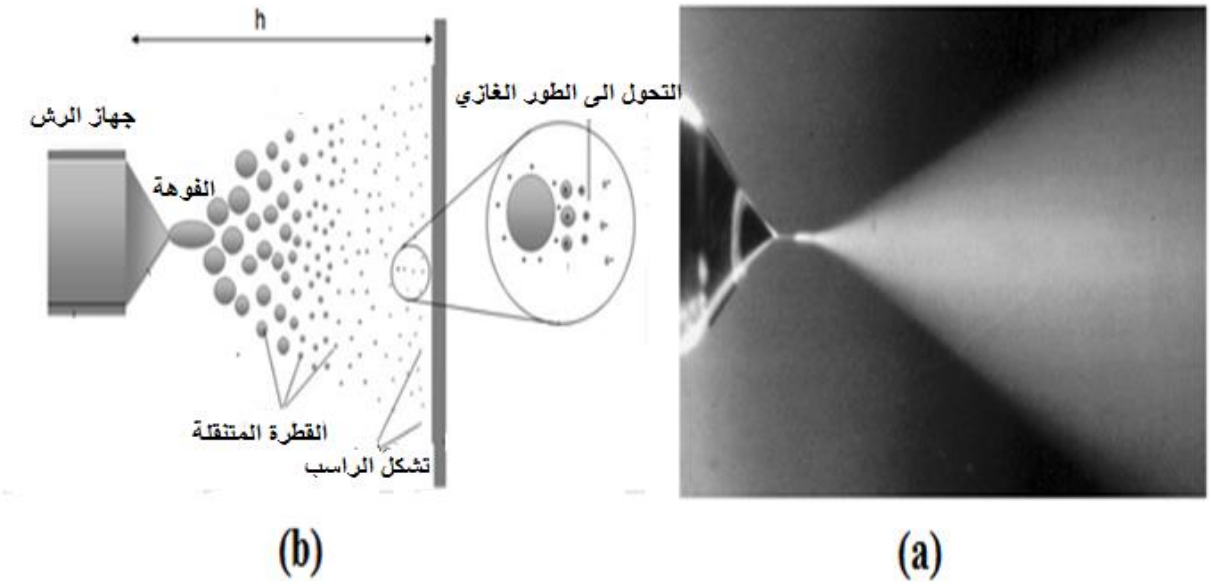
مرغوب فيها عند درجة حرارة الترسيب [51] الاختيار المفضل للمذيب هو الماء المقطر أو الكحول أو مزيج منهما. يعتبر استخدام السلائف في تقنية (SPT) أمرا أساسيا فهي تمثل المركبات الكيميائية التي تحوي المعدن المطلوب وعادة تكون أملاحا معدنية (نترات، كلوريد، أسيتات) فهي قابلة للذوبان في الماء والكحول (الايثانول والميثانول). للحصول على محلول متجانس يجب القضاء على مشاكل الذوبان والرواسب العالقة وذلك بإضافة قطرات من وسيط كيميائي مثل حمض النتريك أو حمض الكلور كمحفز للتفاعل، أما لتسريع عملية الذوبان فتجري عملية تسخين متزامنة مع عملية الخلط [40-39].

2.1.4.II توليد الرذاذ

تعد عملية توليد الرذاذ خطوة حاسمة لأنها تؤثر بشكل مباشر على جودة وتجانس الأغشية الرقيقة وتصنف إلى ثلاث أنظمة [40-37، 50]:

- الرش بالهواء المضغوط(Air Spray) يتم ذلك باستعمال غاز مضغوط (الهواء والنتروجين)، حيث يضخ الهواء إلى فوهة الرش ويحول المحلول إلى رذاذ دقيق جدًا.
- الرش بالموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Spray) حيث تستخدم موجات فوق الصوتية عالية التردد لتوليد رذاذ دقيق ومتجانس.
- الرش الكهروستاتيكي أي الكهرباء الساكنة(Electrostatic Spray) حسب دراسة(2005) من طرفPerednis&Gauckler يتم تطبيق جهد كهربائي عالي على المحلول لتوليد حقل كهربائي يشحن قطرات الرذاذ عند خروجها من الفوهة بينما يكون السطح المستهدف بشحنة معاكسة مما يجعلها تنجذب نحو الركيزة الموصولة كهربائيا [38، 52].

يتم في نظام الهواء المضغوط تحويل المحلول إلى قطرات متناهية في الصغر تسمى الرذاذ أو الهباء الجوي (aerosol) بواسطة جهاز الرش، وذلك من خلال الفوهة (Jet) وتسمى كذلك النفاثة، يأخذ الرذاذ شكل مخروط رأسه فتحة الفوهة وقاعدته باتجاه الركيزة كما في الشكل (II.12. a). ينتقل الرذاذ نحو الركيزة تحت تأثير القوى الخارجية فتصطدم بسطح الركيزة وتسقط بشكل مخروط وتنتشر على شكل قرص، تأخذ القطرات المتنقلة أحجام مختلفة حسب التدرج الحراري أثناء رحلتها متجهة نحو الركيزة كما في الشكل (II.12.b).



الشكل (12.II):(a) شكل الرذاذ من فوهة الرش (b) التدرج الحراري للرذاذ[37].

تأخذ القطرة الشكل الكروي عند خروجها من فوهة الرش، حيث تعتمد كتلة القطرة على كثافتها ρ ونصف قطرها r وتعطي بالعلاقة التالية[49]:

$$m = \frac{4\pi}{3}\rho r^3 \qquad (1.II)$$

تعد سرعة مغادرة القطرة الابتدائية عاملا مهما يحدد معدل وصول القطرات إلى سطح الركيزة ومدة بقائها في بيئة التحلل الحراري، يلخص الجدول (2.II) خصائص القطرات لمختلف نظام الرش المطبق في تقنية SPT.

الجدول (2.II): سرعة القطرة ونصف قطرها لمختلف أنواع تقنيات الرش [49].

نوع جهاز الرش	r(µm)	v(m/s)
الهواء المضغوط (Pressure)	5—50	**5—20**
الأمواج الفوق صوتية (Ultrasonic)	1—100	**0.2—0.4**
الكهرباء الساكنة (Electrostatic)	5—70	**1—4**

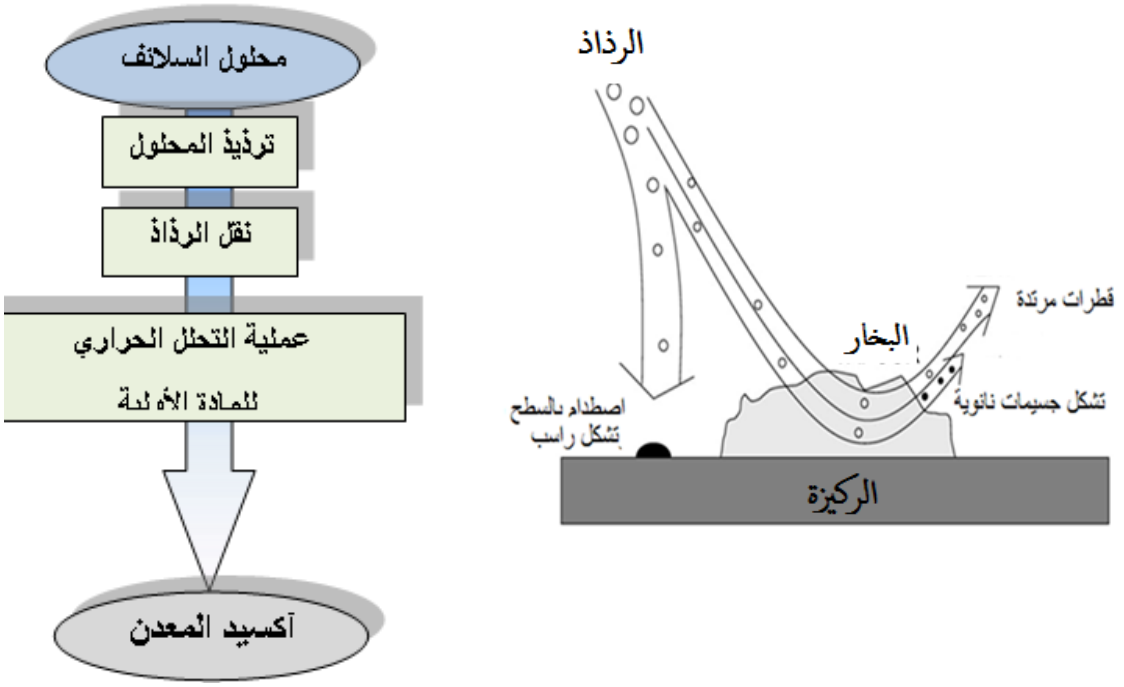
3.1.4.II عملية الترسيب

تسخن الركيزة عند درجة الحرارة المناسبة حسب نوع المادة المرسبة غالبا تكون في المجال(200°C-600°C) وذلك لتفكيك المركبات الكيميائية وتكوين الغشاء، تشير الدراسات أن اكسيد

الزنك يتبلور بشكل أفضل عند درجات حرارة الركيزة تفوق 300°C[45]. بشكل عام تكون الأغشية المُنمّاة عند درجة حرارة ركيزة أقل من 300 درجة مئوية غير متبلورة بطبيعتها [52]. فعند ملامسة الرذاذ لسطح الركيزة يتم تبخر المذيب ثم يذوب الراسب ويتبخر (يتسامى) إلى الطور الغازي، على الركيزة ينتشر البخار ويخضع لتفاعل الانحلال الحراري للمركب الكيميائي لتكوين أكسيد المعدن ويتم في هذا التفاعل تحرير غازات مختلفة لا تدخل في التفاعل فتتشكل ترسبات صلبة، مع تكرار نبضات الرش أو الاستمرار بالرش تترسّب طبقات فوق بعضها، وتزداد سماكة الفيلم تدريجيا فيتكون ما يسمى بالأغشية الرقيقة. يتم عادة تحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية عن طريق المعالجة الحرارية. هناك معاملات عديدة توثر في جودة الغشاء النهائي منها حجم القطرات ودرجة حرارة الركيزة التي يجب ضبطها والتحكم فيها [39،40،42،52].

2.4.II مبدأ تقنية الرش بالانحلال الحراري(SPT)

تعتمد تقنية SPT على مبدأ الانحلال الحراري للمحلول، حيث يتم تفتيت محلول أملاح المعادن إلى رذاذ بواسطة غاز خامل (O_2 , N_2) ثم يتم رشه على سطح ساخن لتكوين أغشية رقيقة [52]. حيث تعد السيطرة على تبخر الرذاذ في المكان والزمن المناسب من بين أكثر المشاكل التجريبية الصعبة وتودي إلى تفاعلات غير مرغوبة كتشكل راسب جاف نتيجة التبخر البطيء أو تكوين جسيمات نانوية نتيجة التبخر المبكر، ويمكن تلخيص مبدأ التقنية في الخطوات الثلاث التي تصف العمليات التي تحدث أثناء الترسيب [37- 38، 49،50] كما موضح في الشكل(13.II):

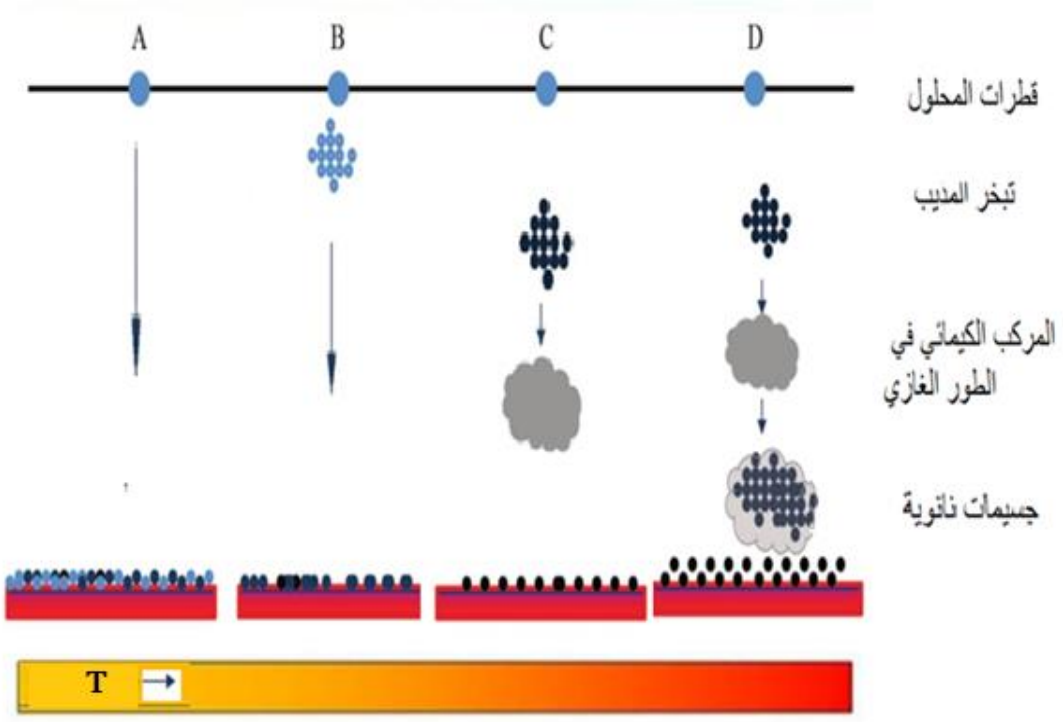


الشكل(13.II): عملية ترسيب الرذاذ المتنقل في تقنية**SPT** [37، 38].

1. ترذيذ المحلول: يتم تفتيت محلول المادة الأولية (السلائف) بواسطة جهاز الرش إلى قطرات دقيقة وناعمة تسمي الرذاذ[50، 54].

2. نقل الرذاذ: ينقل الغاز الرذاذ إلى ركيزة ساخنة عند درجة حرارة محددة، حيث تتعرض القطرة خلال الوسط المحيط أثناء رحلتها متجهة نحو الركيزة تحت تأثير عدة قوى، عند درجة حرارة مناسبة للمادة الأولية، يحدث تبخر المذيب مما يؤدي إلى تقلص حجمها وانكماشها[50، 54].

3. عملية التحلل الحراري للمادة الأولية: للحصول على أغشية رقيقة ذات جودة عالية (1µm<) تتطلب العملية ترسيبا تسلسليا، فعند مغادرة القطرة المتنقلة فوهة الرش تسلك عدة مسارات محتملة كما موضح في الشكل(14.II) وذلك بالاعتماد على درجة حرارة الركيزة . وفي جميع المسارات فان عند الاقتراب من سطح الركيزة ستحدث عدة عمليات متتابعة ومتزامنة للقطرة المتنقلة في منطقة التفاعل القريبة من الركيزة (بعض الملمترات عن سطح الركيزة) [51]. الفرق بينهم مكان وزمن حدوثها، لكن يعتبر المسارC هو المسار المطلوب والأمثل لترسيب الأغشية ويخضع لتفاعل غير متجانس وسنوضح الآليات المحتملة للقطرة المتنقلة عند درجات حرارة مختلفة للركيزة للمسارت الأربعة[8، 42، 43، 45،47، 51]:



الشكل(14.II): المسارات المحتملة للقطرة المتنقلة عند تزايد درجة الحرارة **T**.

- **الآلية (A) درجة حرارة منخفضة:**

عندما تصطدم القطرة السائلة مباشرة على سطح الركيزة ولا يحدث تبخر المذيب، فعند ملامستها السطح الساخن تتبخر ويتحلل الملح تاركة راسبا أبيضا ملحيا جافا على شكل حلقة وذلك لأن درجة الحرارة للركيزة غير كافية لتبخير المذيب بالكامل فتعطي أغشية خشنة مسامية وقد تظهر شقوق.

- **الآلية (B) درجة حرارة منخفضة إلى متوسطة**

عند زيادة درجة الحرارة فانه يحدث تبخر للمذيب قبل الوصول إلى السطح الساخن، وعند الاصطدام تتحلل الرواسب على السطح ويخضع لتفاعلات كيمائية ويتشكل راسب جاف.

- **الآلية (C) درجة حرارة متوسطة إلى مرتفعة**

تمر القطرة المتنقلة أثناء رحلتها نحو الركيزة بعمليات متسلسلة ومتزامنة، فعند اقتراب القطرة المتنقلة من سطح الركيزة يتبخر المذيب (ماء أو إيثانول) من سطح القطرة يتبعه تشكل راسب ثم يتحول المركب الكيمائي (المادة الأولية) إلى الطور الغازي(التسامي) بالقرب من سطح الركيزة وتصل إلى السطح كبخار، فيتم امتصاص بخار السلائف وينتشر على سطح الركيزة ثم يتفاعل عن طريق عملية التحلل الحراري مع تحرير غازات مختلفة وذلك لتشكيل المنتج النهائي، فتنمو البلورات وتتراكب لتشكيل الفيلم الرقيق المطلوب من أكسيد المعدن. تميل هذه العملية إلى إنتاج أغشية كثيفة مع التصاق ممتاز وتعطى أغشية ذات جودة عالية.

- **الآلية (D) درجة حرارة مرتفعة جدا**

عندما تكون درجة حرارة الركيزة عالية جداً تنتقل العملية بالكامل تقريباً من الطور السائل إلى الطور الغازي قبل أن تصل إلى سطح الركيزة، حيث تتبخر القطرة مبكرا فور خروجها من فوهة الرش فيحدث يتبخر المذيب، ويتبخر المذاب أو يتسامى، ويكتمل تفاعل الترسيب المتجانس قبل الاقتراب من الركيزة لأن الجسيمات الصلبة الدقيقة المترسبة من بخار المذاب تصل إلى الركيزة في الطور الصلب، فيتم تكوين جسيمات نانوية متناهية في الصغر منتشرة في الهواء قبل ترسبها على الركيزة ويملك الغشاء المتشكل طابع مسامي والتصاق منخفض للغاية.

II.3.4.1 منظومة الرش بالانحلال الحراري(SPT)

تتألف منظومة الرش من عدة أجهزة أساسية: جهاز الرش، مضخة الهواء، السخان الكهربائي، كما موضح في الشكل(II.15) سنعرضها بكل أجزائها بالتفصيل بالإضافة إلى محلول المادة الابتدائية والركيزة [38-39، 50].

II.3.4.1.1 السخان الكهربائي (Haeter)

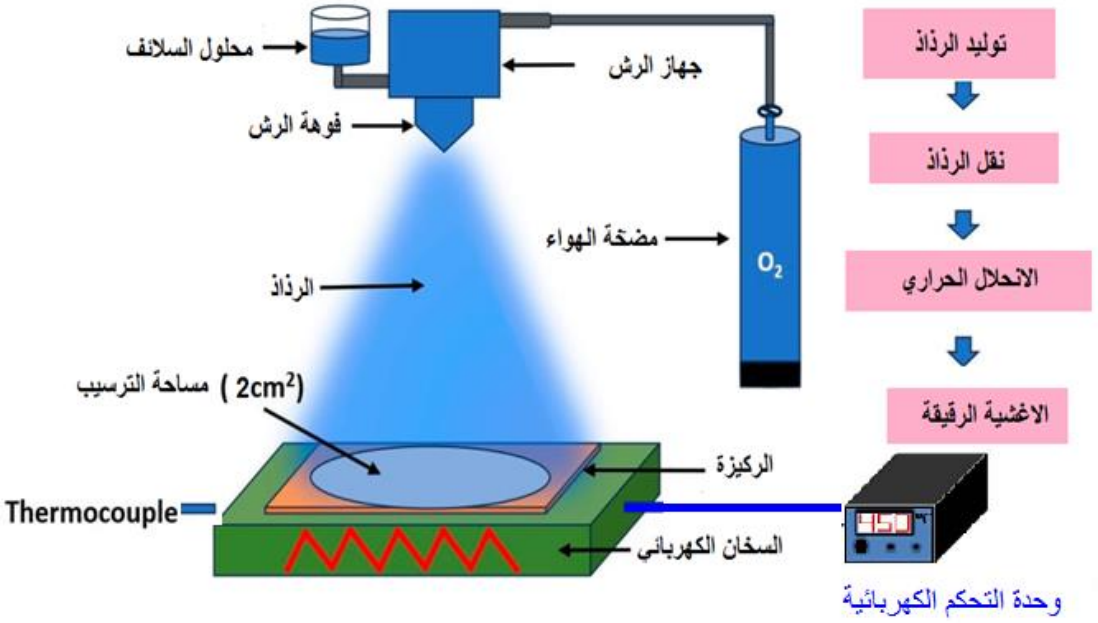
يستخدم السخان الكهربائي للتحكم في درجة حرارة الركيزة وهو متصل بجهاز وحدة تحكم كهربائية يسمح بضبط درجة حرارة الركيزة و مراقبتها، في هذا البحث تم صنع السخان محليا وهو يتكون من صفيحة معدنية (20×10) مصنوعة من الفولاذ (القاعدة) بارتياب مقبول (±5°C) وتوفير توزيع حراري متجانس على كامل الركيزة. يجب الأخذ بعين الاعتبار وضع الركيزة على القاعدة قبل تشغيل السخان لكي لا تتكسر بسبب الفرق في درجة الحرارة، بشكل عام يجب ضبط درجة الحرارة المناسبة، حسب دراسات سابقة فان الأغشية المرسبة عند درجة حرارة ركيزة أقل من 300°Cغير متبلورة بطبيعتها [48].

2.3.4.II مضخة الهواء(Compressed air)

تعمل مضخة الهواء على ضخ الهواء المضغوط داخل جهاز الرش بشكل مستمر عبر الأنبوب الشعري المتصل عبر فتحة لجهاز الرش حيث يساعد على توجيه الرذاذ نحو الركيزة، نستطيع التحكم في ضغط الهواء بواسطة منظم الضغط ذلك لضمان نزول المحلول على الركيزة بشكل رذاذ دقيق جدا.

3.3.4.II جهاز الرش (Atomizer)

جهاز الرش (البخاخ) يقوم بتحويل المحلول إلى رذاذ ناعم، يحتوي على ثلاثة فتحات الفتحة الأولى متصلة بأنبوب رقيق في نهايته خزان يستوعب حجم محدد من المحلول ومرفق بالفتحة الثانية المتصلة بأنبوب يمر عبره الهواء المضغوط القادم من مضخة الهواء ليخرج كل من المحلول والهواء المضغوط على شكل رذاذ من الفتحة الرئيسية التي تقع أسفل جهاز الرش ويمكن التحكم في تغير قطر الفوهة.



الشكل (15.II):مخطط تقنية الرش بالانحلال الحراري(SPT)[28].

5.4.II المعاملات المؤثرة على خواص الأغشية الرقيقة

تعتمد جودة الأغشية الرقيقة على معاملات عديدة التي ترافق عملية التحضير، فتؤثر بشكل مباشر على خصائصها الفيزيائية والكيمائية مثل السماكة، التجانس، البنية البلورية، التوصيلية الكهربائية، الشفافية الضوئية ومن أبرزها [48-37،39،45]:

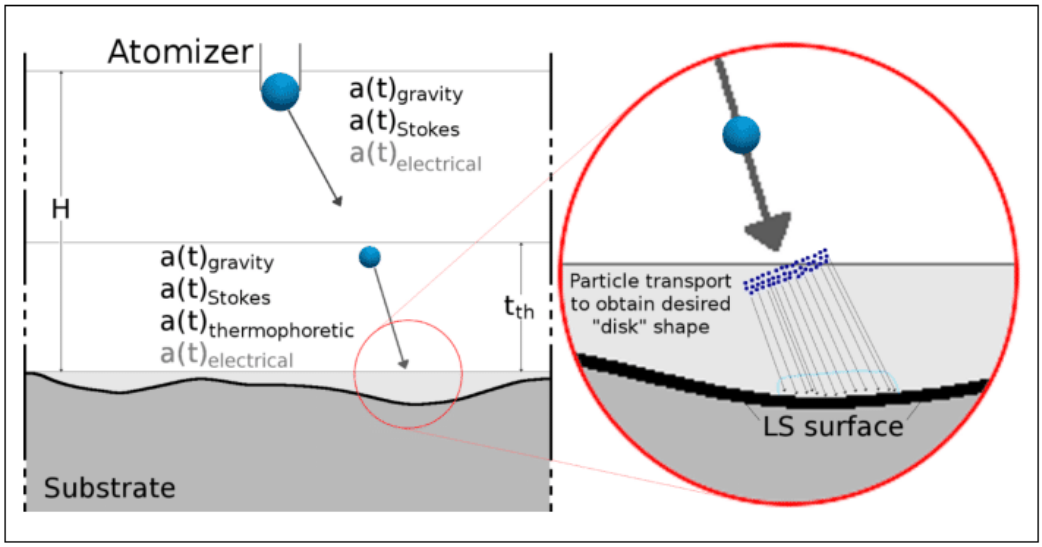
1. **درجة حرارة الركيزة:** تؤدي درجة الحرارة المناسبة إلى تبخر سريع ومنتظم للمذيب مما يساهم في تكوين طبقة متجانسة.
2. **طريقة تحضير المحلول**: تتأثر جودة الغشاء بخصائص المحلول مثل تركيز المحلول(C) ودرجة حموضة المحلول(pH) و ذوبانية المحلول ونوع المذيب المستعمل[71]، كل هذه الخصائص تؤثر على الخصائص البنيوية و المورفولوجية للغشاء.
3. معدل تدفق ضغط الهواء.
4. المسافة بين فوهة جهاز الرش والركيزة[46].
5. المعالجة الحرارية للأغشية الرقيقة لأجل تحسين التبلور.
6. معدل الترسيب وزمن الترسيب: يمكن ضبط سمك الغشاء من خلال التحكم في هذين العاملين.
7. طبيعة المادة الأولية للسلائف (كلوريد، نترات، أستينات): تختلف قابلية الانحلال وسلوك التفاعل الحراري بين هذه المركبات.
8. طبيعة الركيزة المستعملة
9. نوع تقنية التحضير المستخدمة.
10. عملية التطعيم .

6.4.II القوي المؤثرة على القطرة المتنقلة في تقنية SPT

تتعرض القطرات المتنقلة في تقنيةSPT أثناء حركتها وتفاعلها في المحيط الساخن بعدة قوي فيزيائية وحرارية، تؤثر هذه الأخيرة على مسارها وترسيبها على سطح الركيزة الساخن كما موضح في الشكل(II-16)، ومن أهم القوي المؤثرة في هذه العملية كالتالي:

- **قوة الجاذبية (Gravitational Force)**: هي القوة التي تسحب القطرة المتنقلة للأسفل بفعل الثقل وتعتمد هذه القوة على كتلة القطرة، إذا كانت القطرة كبيرة الحجم فان قوة الجذب تزداد وبالتالي تسقط بشكل أسرع والعكس فإن قوة الجاذبية المؤثرة تكون ضعيفة [8،49].
- **القوة الكهربائية(Electrical Force):**هذه القوة لها تأثير فقط على الطرق التي تعتمد على مصدر كهربائي لترذيذ المحلول، أما تقنية الرش بالهواء المضغوط لا تتأثر بالقوى الكهربائية [8،49].

- **قوة ستوكس(Stokes Force)**:هي قوة مقاومة المائع لحركة القطرات المتنقلة تحدث نتيجة قوى الاحتكاك اللزوجي بين القطرة وجزئيات الهواء المحيطة بها وتتناسب طردياً مع معامل لزوجة هذا المائع وقطر وسرعة القطرة، وبالتالي القطرات ذات الحجم الأكبر والسرعة الأعلى تخضع وإلى قوة أكبر، فتعمل قوّة ستوكس على تباطؤ قطرات المحلول أو الجسيمات المنبعثة، مما يؤثر على زمن بقائها في منطقة التسخين وطول مسار ترسبها على الركيزة [8،49]
- **القوة الحرارية(Thermophoretic Force):** تدفع القوة الحراريةً القطرات بعيدا عن السطح الساخن فالحمل الحراري في حالة وجودالقطرات أعلى الركيزة يعمل على إبعادها عن سطح الساخن باتجاه المناطق الأقل درجة حرارة، وهي قوة معرقلة تعمل على خفض سرعة القطرة في منطقة التدرج الحراري فتعمل القوى الحرارية على إبقاء معظم القطرات بعيدا عن السطح[8،49].



الشكل (16.II): القوي المطبقة على القطرة المتنقلة نحو الركيزة [8].

5.II طرائق توصيف الأغشية الرقيقة

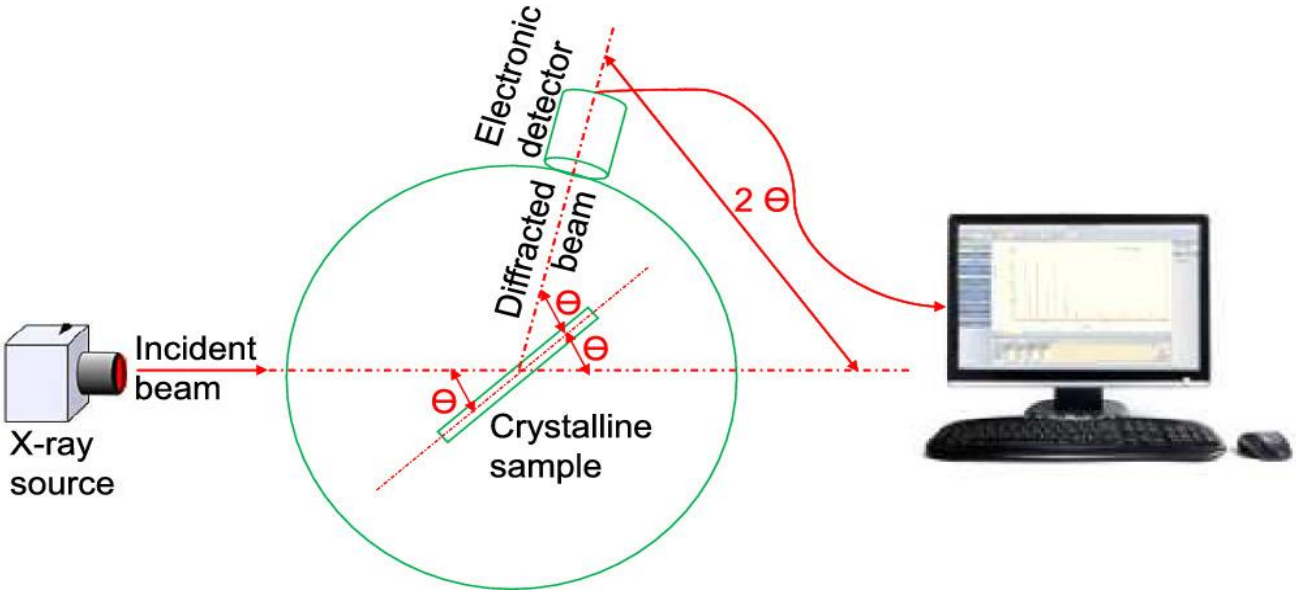
يعد توصيف الأغشية الرقيقة خطوة حاسمة في فهم خصائص وأداء الأغشية الرقيقة التي تستخدم على نطاق واسع في صناعات مثل الإلكترونيات والبصريات، يمكن تصنيف طرائق توصيف الأغشية الرقيقة إلى طرائق توصيف بنيوية لأجل تحديد هوية الأغشية المحضرة تجريبا وحساب ثوابت الشبكة البلورية وشكل السطح مثل تقنية انعراج الأشعة السينية(XRD) وتقنية الماسح المجهري الالكتروني (SEM) وتقنية مجهر القوة الذرية(AFM). كذلك توجد طرائق توصيف ضوئية لأجل قياس النفاذية وتحديد الثوابت البصرية والتركيب الكيميائي مثل تقنية التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible) و مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوري(FTIR) وبالإضافة إلي وجود طرائق توصيف كهربائية التي تمكننا بدورها من حساب المقاومية الكهربائية للأغشية الرقيقة منها تقنية طريقة

المسابر الأربعة (Four-Point). من خلال استخدام مجموعة من هذه التقنيات يمكن للباحثين التأكد من أن الأغشية الرقيقة تلبي المواصفات المطلوبة للتطبيقات المقصودة.

II.1.5 طرائق التوصيف البنيوية

II.1.1.5 انعراج الأشعة السينية(X-Rays Diffraction XRD)

تعتبر تقنية انعراج (حيود) الأشعة السينية (XRD)عملية أساسية لتوصيف المواد فهي طريقة حديثة ومتطورة وتستخدم بشكل واسع في الأجسام الصلبة لأجل تحديد الخواص البنيوية الدقيقة للمادة المدروسة، فالأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية محددة تقع في المجال (Å 10 - 0.01)لكن المجال المستخدم لتوصيف المواد هو(Å 10 - 0.1). طريقة عمل الجهاز تجريبيا تتم بواسطة تثبيت العينة (Sample) التي تكون على شكل شرائح أو مسحوق في مركز قاعدة الحامل، حيث يجب أن تكون المسافة متساوية بين مصدر الأشعة السينية (Source) والعينة وبين الكاشف(Detector)والعينة. إن مبدأ عمل جهازXRD يتم بواسطة تعريض العينة لشعاع أحادى اللون فتدور العينة بسرعة ثابتة حول محورها بينما يدور الكاشف حول مركز العينة بزاوية مضاعفة(θ2)، تركز الأشعة المنعرجة (DiffractedBeam)على سطح العينة عند فتحة الكاشف لتدخل أخيرا إلى جهاز العداد (Counter) لكي يتم تسجيل الشدة كدالة لزاوية الحيود الأشعةθ2كما في الشكل(II-17)، حيث تتغير زاوية سقوط الأشعة الورادة (IncidentBeam) أثناء القياس خطوة بخطوة وفي كل خطوة تسجل الشدة الفعلية للأشعة المنعرجة فعندما يتحقق شرط براغ تظهر قمم لشدة الضوئية [57، 65]. تسمح تقنية (XRD) بتحديد معلومات مهمة حول البنية البلورية واتجاهات النمو البلوري للطبقات والاجهادات المطبقة على الشريحة، يتم الحصول على المعلومات بالاستعانة بتحليل منحيات الانعراج (شدة الأشعة-زاوية براغθ2).



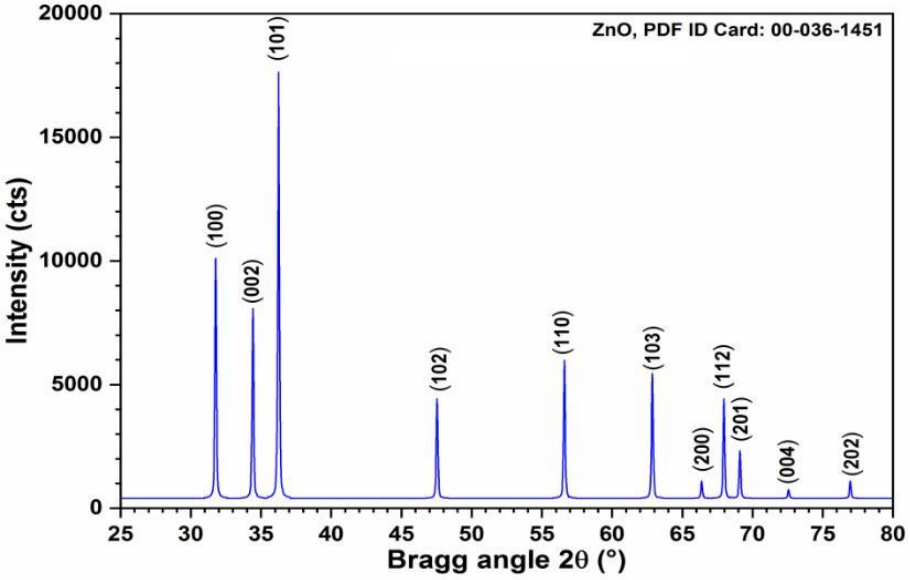
الشكل (II.17):مخطط توضيحي لمطيافية انعراج الأشعة السينية [51].

تمت تسجيل القياسات لطيف الانعراج للأشعة السينية بجهاز من نوع(AXRD-PRO) BenchtopPowder Diffraction System الموجود على مستوى مخبر(LEVRES) جامعة الوادي كما هو موضح في الشكل(II-18).

الشكل (18.II): جهاز الأشعة السينية المستعمل.

يتم توليد الأشعة السينية في الجهاز الموسوم أعلاه من مهبط نحاسي ($K_{\alpha}Cu$) بطول موجي(λ=0.154056nm) تم توفيرها بواسطة مولد تيار جهد-40 KV-40 mA وتسجل منحيات الانعراج في المجال الزاوي (°20-°80).

يتم تحديد هوية المركبات وطبيعتها للعينة المدروسة بمقارنة النتائج التجريبية المتحصل عليها من منحي طيف الانعراج مع نتائج قاعدة البيانات في البطاقة الدولية (JCPDS) التي تقدمها مراجع انعراج الأشعة السينية المتوفرة مع برنامج المعالجة والتحليلHighScore Plus ver.3.0.5. يبين الشكل(II-19) طيف الانعراج لمسحوق أكسيد الزنك النقي(ZnO) وفقا لقاعدة البيانات في البطاقة JCPDS 36-1451الذي تم الاعتماد عليه للعينات المحضرة ZnO.



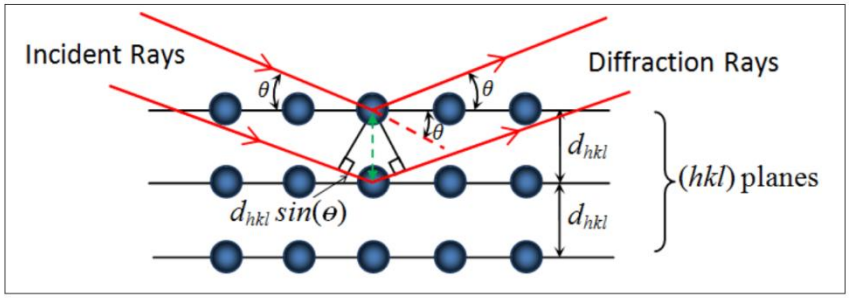
الشكل (19.II):(a) طيف الانعراج أكسيد الزنك النقي(ZnO) المنمذج من خلال البطاقة المرجعية (JCPDS 36-1451) [71].

عند تسليط أشعة سينية ذات طول موجي أحادي(Monochromatic-X-ray) على سطح العينة فإن جزء من الأشعة الواردة ينعرج بواسطة المستويات البلورية في اتجاهات معينة و بشدّات مختلفة، الأشعة المنعكسة من نفس عائلة المستويات البلورية ستظهر توافقا في الطور وقمم انعكاسات براغ (Bragg)على السطوح البلورية المتوازية ويحدث عندها التداخل البناء. تمكن العالم براغ (Bragg) من استنتاج قانونه الأساسي بأن طول فرق المسار للأشعة الساقطة والمنعكسة يساوي عدد صحيح من الطول الموجي(λ)كما في الشكل(20-II)، تربط علاقة براغ (Bragg's Law) بين الطول الموجي الساقط (λ)وزاوية براغ (θ_B) والمسافة البينية بين مستويين متتاليين d_{hkl} بالعلاقة التالية كما يلي[58 ،8]:

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

n: رتبة الانعراج

$$(n = 1,2,3\ldots) \qquad (3.II)$$



الشكل (20.II): نمط شرط براغ لانعراج الأشعة السينة [8].

تمكننا تقنية (XRD) من إيجاد معاملات الشبكة منها معامل التشكيل،الحجم الحبيبي وتحليل العيوب الهيكلية في الأغشية المتبلورة منها المطاوعية، كثافة الانخلاع، متوسط الإجهاد، وتُعد معرفة هذه المعاملات أمرا بالغ الأهمية لمعرفة جودة الأغشية الرقيقة.

معامل التشكيل يمكننا من معرفة الاتجاه التفضيلي وهو الاتجاه السائد والمفضل لنمو الحبيبات النانوية المكونة للأغشية المرسبة ويحسب بمعادلة (Joseph and Manoj) كما يلي [67،69]:

$$T_C = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{M}\sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \qquad (4.II)$$

$I_{(hkl)}$:الشدة المقاسة تجريبا.

$I_{0(hkl)}$:الشدة في البطاقة المرجعية (JCPDS:00-36-1415)

M:عدد القمم في نمط انعراج الأشعة السينية.

نستطيع حساب القد الحبيبي باستخدام علاقة (Debye-Scherer' s Formula) كما يلي [60،69،68]:

$$D=\frac{k.\lambda}{\beta\cos\theta_B} \qquad (5.II)$$

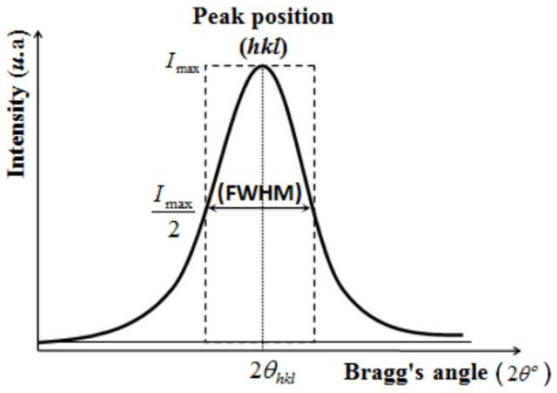
حيث:

θ_B:زاوية براغ (radian).

λ:الطول الموجي (nm).

k : ثابت شيرر (يعتمد على شكل البلورة وقيمته 0.94)

حيث β (radian) يمثل زاوية براغ لعرض المنحي عند منتصف الشدة(FWHM) ويمكن تحديده عند كل قمة انعراج من المنحي الموضح في الشكل(21.II).



الشكل (21.II):مخطط كيفية تحديد عرض المنحي عند منتصف الشدة (FWHM) [70].

يملك أكسيد الزنك (ZnO)تركيب سداسي متراص، لحساب ثوابت الشبكة البلورية (a,b,c) للتركيب المتراص حيث يكون (a=b) نستخدم العلاقة الآتية [60 ،69،70]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{l^2}{c^2}+\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) \qquad (6.II)$$

(hkl):تمثل معاملات ميلر.

كثافة الانخلاع ورمزها δ وهي تمثل عدد خطوط الانخلاع التى تقطع وحدة المساحة في البلورة باستخدام علاقة (Williamson and Smallmans)تعطي بالعلاقة التالية [60 ،68 ،70]:

$$\delta=\frac{1}{D^2}(lines/m^2) \qquad (7.II)$$

المطاوعية (Micro Strain) رمزهاεوهي تمثل مقدار تشوه المادة نتيجة الإجهاد،وتسبب انحرافا في ثابت الشبكة للتركيب السداسي المقاس تعطي بالعلاقة التالية[60،70،69]:

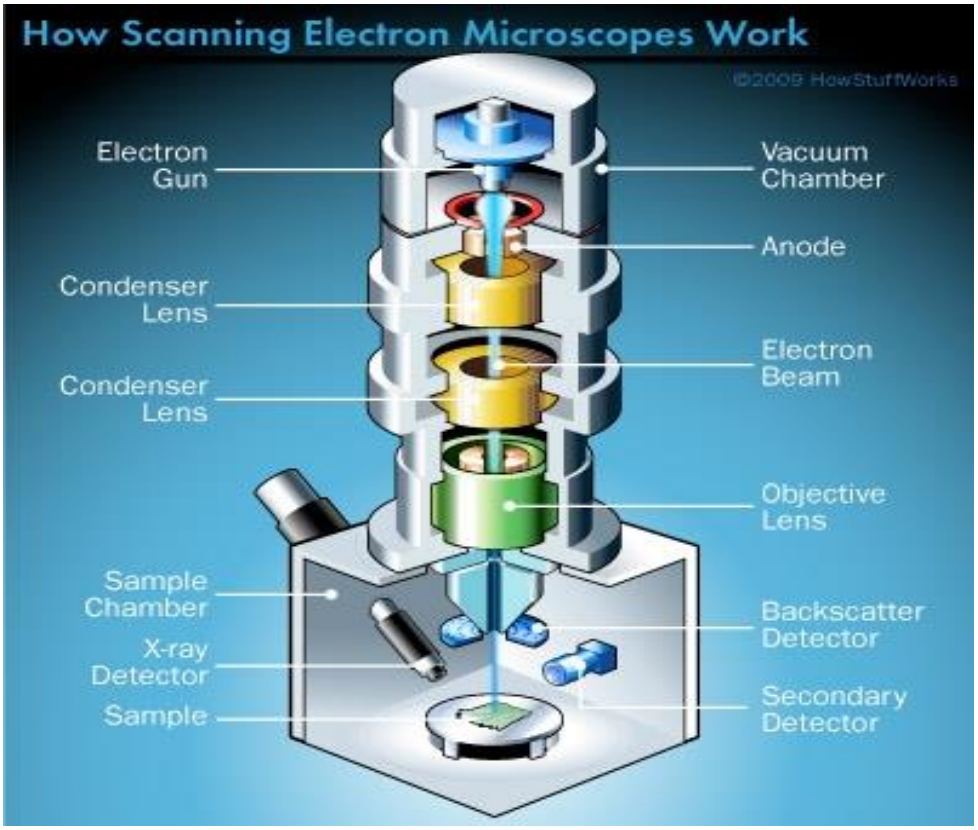
$$\varepsilon=\frac{\beta\cos\theta}{4} \qquad (8.II)$$

2.5.IIطرائق التوصيف المورفولوجية

1.2.5.IIالماسح المجهري الالكتروني(Scanning Electron Microscope)

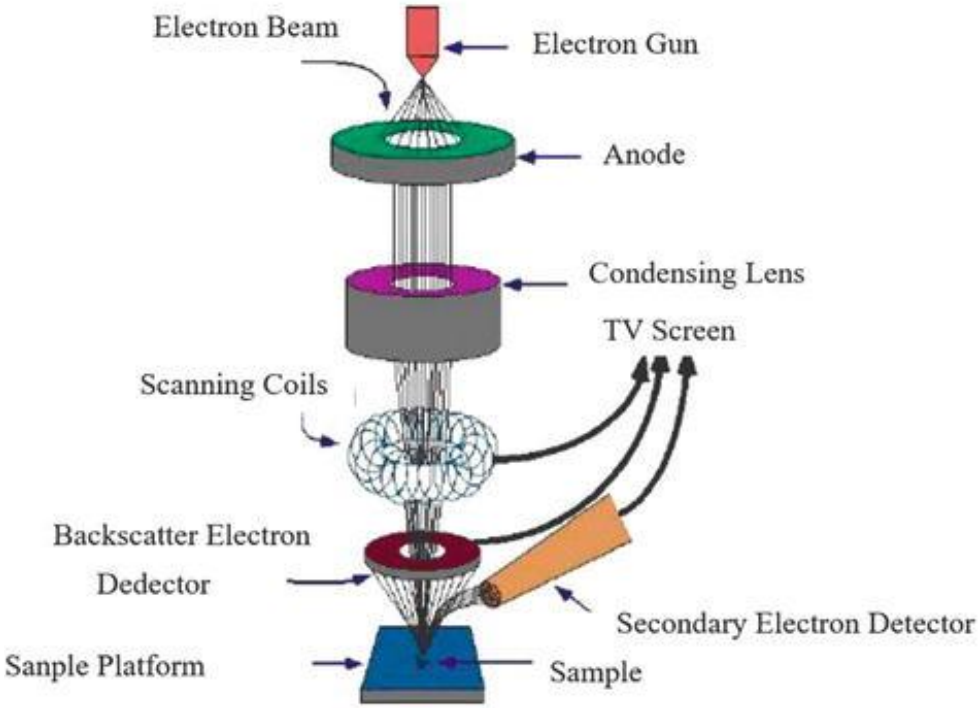
من أجل التعرف على الطبيعة المورفولوجية لسطح الأغشية المحضرة وكذلك التركيب الداخلي لمادة الغشاء من خلال صور عالية الدقة والتكبير يتم استخدام جهازSEM لدراسة تضاريس أسطح المواد، يتكون جهازSEM من أربعة أجزاء رئيسية كما موضح في الشكل(22.II) [55].

- **المدفع الإلكتروني(Electron Gun):** عبارة عن سيل من الإلكترونات اللازمة لعمل جهاز يكون أحد النوعين المدفع الحراري ومدفع المجال الكهربائي. حيث يقوم بإطلاق سيل الإلكترونات على العينة المراد فحصها.
- **العدسات (Lenses):**تقوم هذه العدسات المغناطيسية بتوجيه مسار الإلكترونات، مما يضمن وصول الإلكترونات إلى المكان المطلوب بدقة.
- **غرفة العينة (SampleChamber):** هو المكان الذي يتم فيه وضع العينة المراد فحصها، ولها دور أساسي في تحريك العينة بزوايا محددة لفحص أجزاء مختلفة من العينة.أجهزة SEM حساسة للغاية ولهذا يتم تركيبها وتثبيتها في الطابق الأرضي في المخابر.
- **الكواشف (Detectors):** الكواشف المستخدمة ترصد تفاعل سيلا لالكترونات مع العينة.



الشكل (22.II):مخطط لجهاز الماسح المجهري الالكتروني (SEM) [69].

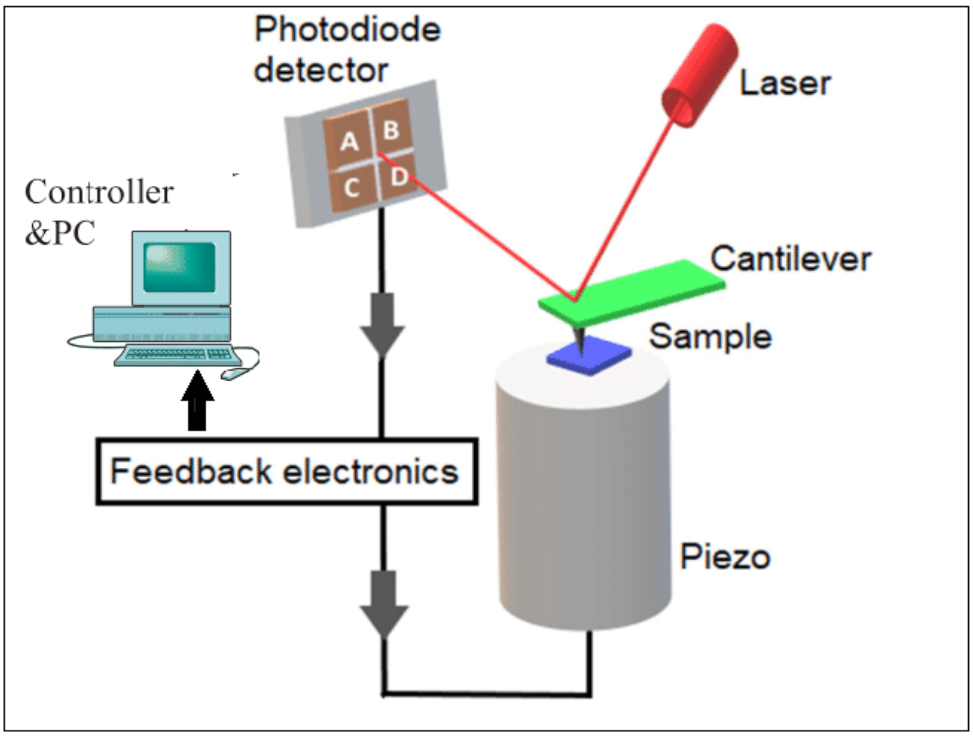
يتم توليد الحزمة الإلكترونية عالية الطاقة في الجزء العلوي من الجهاز باستخدام مدفع إلكتروني في عمود مفرغ من الهواء فتتشكل حزمة إلكترونية أولية وتتبع مسارا رأسيا في عمود المجهر فتصطدم بالعينة وتتفاعل مع السطح حيث تنتزع إلكترونات من سطحها بشكل محدد مسببة في انبعاث الإلكترونات الثانوية وهي تلك الإلكترونات المتحررة من السطح الخارجي من العينة حيث يتم الكشف عن جميع الإشارات المنعكسة (الإلكترونات الثانوية،الأشعة السينية) من سطح العينة بواسطة كواشف متصلة بالشاشة، يتراوح قطر الحزمة من 30 إلى 200 اعتمادا على جهد التسارع المطبق على الإلكترونات. إن الصفة الرئيسية المميزة فـي جهـاز SEM تستخدم فيه حزمة إلكترونية ضيقة لمسح النموذج السطح وذلك بواسطة نظام عدسات إلكتروني يتم مسح سطح العينة سطرا بسطر بواسطة الشعاع الالكتروني فيتم تضخيمها وتحويلها إلى إشارة كهربائية وتتم هذه العملية في كل نقطة من العينة ونحصل على صورة عن طريق مسح كامل للسطح، تصل القدرة التكبيرية إلى أكثر من نصف مليون مرة، وإذا أراد الباحث أن يزيد قوة التكبير فإنه يعمل على جعل الشعاع الإلكتروني يقوم بمسح منطقة أصغر على العينة [55 ،58].



الشكل(23.II):مبدأ عمل المجهر [58].

2.2.5.II مجهر القوة الذرية (Atomic Force Microscope AFM)

يسمح مجهر القوة الذرية AFM بالتوصيف ثلاثي الأبعاد بدقة تصل إلى أقل من النانومترو يعتبر من أهم الأجهزة الحديثة الأكثر تطورا. وقد اخترع العالمين Quate وGevbar جهاز(AFM) وتم أول استخدام له في المختبرات العلمية سنة1986 ويعتبر الأكثر شهرة كأداة لتكبير وقياس وتحريك ذرات على مستوى النانو ومعرفة تضاريس السطوح ذات الأبعاد النانوية و الميكرونية، ويتميز بقدرته العالية على التحليل والتي تصل إلى(0.1-1 nm) وقوة تكبير تتروح بين (5.10^{2}-10^{8}). يتركب الجهاز من ذراع (Cantilever) في نهايته مجس(Probe) يكون ذو رأس حاد مصنوع من مادة السليكون (Si) أو نتريد السليكون (Si_3N_4) بنصف قطر في حدود بعض النانومترات [61]. حيث يقوم بالمرور على السطح المراد مسحه وتكون مثبتة إلى حامل أفقي كما هو موضح في الشكل(II-24)[56].عند الاقتراب من سطح العينة تتولد قوة متبادلة (قوة ميكانيكية، كهروستاتيكية، مغناطيسية) تؤدي إلى انحراف الذراع ويتم قياس هذا الانحراف بالاعتماد على انعكاس لشعاع ليزري عن مرآة مثبتة على الذراع، حيث يتبع الشعاع الليزري الساقط على الحامل حركة الإبرة ارتفاعا وانخفاضا ويتم التقاط ورصد شعاع الليزر المنعكس على مصفوفة خطية من الكواشف الضوئية (Photodiodes)، أثناء الفحص يتم تثبيت العينة على قاعدة مصنوعة من مادة كهرو-اجهادية تعمل على تحريك العينة على المحور (Z) وكذلك على المستوي العمودي عليه (X,Y) لتكوين صورة ثلاثية الأبعاد للسطح [55 ،59].

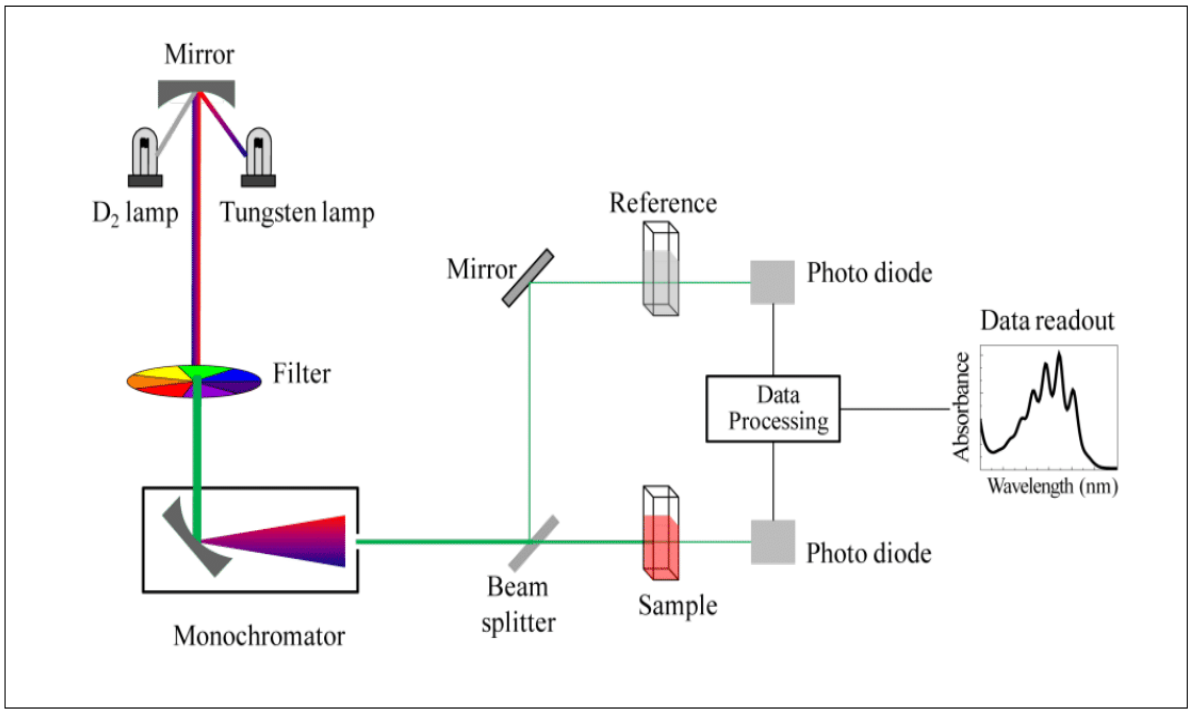


الشكل(24.II):مخطط لجهاز مجهر القوة الذرية**(AFM)** [59].

3.5.II طرائق التوصيف الضوئي

1.3.5.II التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible)

تسمح القياسات بواسطة التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible) لمعرفة العديد من الخصائص للعينة المدروسة مثل الشفافية، معامل الامتصاص، معامل التخامد، الفاصل الطاقي، طاقة اورباخ. تعتبر ظاهرة تفاعل إشعاع-مادة أساسا لهذه التقنية فيحدث تفاعل الضوء الساقط مع العينة فجزء منه يمتص(A) أو ينفد عبر العينة (T)أما الجزء الأخر فيحدث له انعكاس (R)، حيث تسبب الطاقة الممتصة في إثارة الإلكترونات فتنتقل إلى مستويات طاقة أعلى غير مشغولة. يعتمد مبدأ عمله على مصدرين للضوءالأول يعطي انبعاث في المجال المرئي(Vis) (مصباح التنغستن) والمصدر الثاني للضوء يعطي انبعاث في مجال الأشعة فوق البنفسجية (UV)(مصباح الديتريوم أو الهيدروجين)، فتمر الحزمة الناتجة عن موحد الأطوال الموجية (Filter) فتنتجع عنه حزمة من الفوتونات، حيث أنه في كل مرة نحصل على طول موجي معين يمر عبر مرآة نصف عاكسة (Half Mirror) فتنقسم إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة المدروسة وثانية تمر عبر العينة المرجعية، ثم توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها كما في الشكل (II-25)، يتم تحديد الثوابت الضوئية من خلال طيف النفاذية بدلالة الأطوال الموجية[28،56]. لقد قمنا في هذه الدراسة باستعمال جهاز مطياف ضوئي مزدوج الحزمة Shimadzuالنوع UV-1800على مستوى مخبر (LEVRES) بجامعة الوادي.



الشكل (25.II):مخطط مطيافية التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية [58].

1.1.3.5.II حساب سمك الغشاء

يلعب سمك الأغشية الرقيقة دورا هاما في تحديد بعض الخصائص الضوئية والكهربائية للعينة المدروسة مثل عرض النطاق الممنوع بطريقة (Tauc) وقياس المقاومية الكهربائية، أين يتم قياس سمك الغشاء المرسب بعدة طرائق منها التجريبية وذلك باستخدام مقياس البروفيلومتر ذوالمجس الميكانيكي [66]، كذلك توجد الطريقة الوزنية المعتمدة على الفرق بين كتلة الركيزة قبل وبعد ترسيب الغشاء، بالإضافة إلى الطريقة النظرية التي تعتمد على الحساب كطريقة أهداب التداخل[46، 57]، أو طرق عددية ذلك باستعمال برامج عددية كبرنامج HebalOptic الذي استعملناه في عملنا هذا لتحديد سمك الغشاء.

تعد الطريقة الوزنية (Gravimetric Method) من بين أبسط الأساليب المستخدمة لقياس سمك الغشاء، حيث تعتمد هذه الطريقة على حساب الفرق بين كتلة الركيزة قبل ترسيب الطبقة الرقيقة وكتلتها بعد عملية الترسيب،وبما أن أبعاد الركيزة تكون معروفة مسبقًا (الطول، العرض، والكثافة)، يمكن التعبير عن سمك الغشاء بواسطة العلاقة الرياضية التالية [8، 69]:

$$d=\Delta m/(A.\rho) \qquad (9\text{-II})$$

d:سمك الغشاء (cm)

A: المساحة السطحية للغشاء(cm^2)

Δm:الفرق في الكتلة بين الركيزة قبل وبعد الترسيب (g).

ρ: كثافة المادة في حالتها الحجمية (g/cm^3).

II.2.1.3.5 الفاصل الطاقي (Eg)

يعد الفاصل الطاقي (Eg) في المواد خاصية جوهرية لمعرفة مدى جودة العينات لاسيما في المواد شبه الموصلة والمستخدمة في التطبيقات البصرية والإلكترونية،وتعتبر طريقة Taucمن أكثر الطرق شيوعًا لتحديد عرض النطاق الممنوع(Band Gap) نظرًا لبساطتها ودقتها في تحليل منحنيات الامتصاص الطيفي. ففي منطقة الامتصاص العالي يكون معامل الامتصاص كبير جدا($\alpha \geq 10^4$) بحيث يمكن تمثيل الجزء المتزايد من منحنى الامتصاص بخط مستقيم باستخدام علاقة Tauc، كما في الشكل(26.II) والذي يبين العلاقة بين طاقة الفوتون الساقط وتابع الامتصاص$(\alpha h\upsilon)^2$ وتعطي بالصيغة التالية [67، 68، 69]:

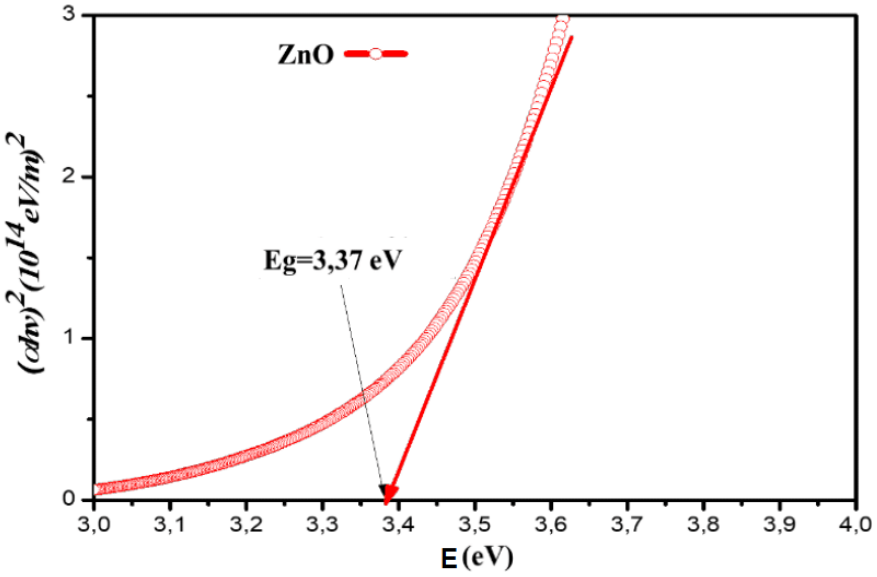
$$(\alpha h\upsilon) = A\left(h\upsilon - E_g\right)^{1/2} \qquad (10.II)$$

حيث:

α:معامل الامتصاص hν : طاقة الفوتون الساقط(eV) .

A :ثابت يعتمد على خصائص المادة Eg: الفاصل الطاقي (eV).

تمثل نقطة تقاطع المستقيم مع محور طاقة الفوتون (hν) قيمة الفاصل الطاقي E_g الممثلة بيانيا أي عند انعدام $(\alpha h\upsilon = 0)$ فإن: $E_g = h\upsilon$



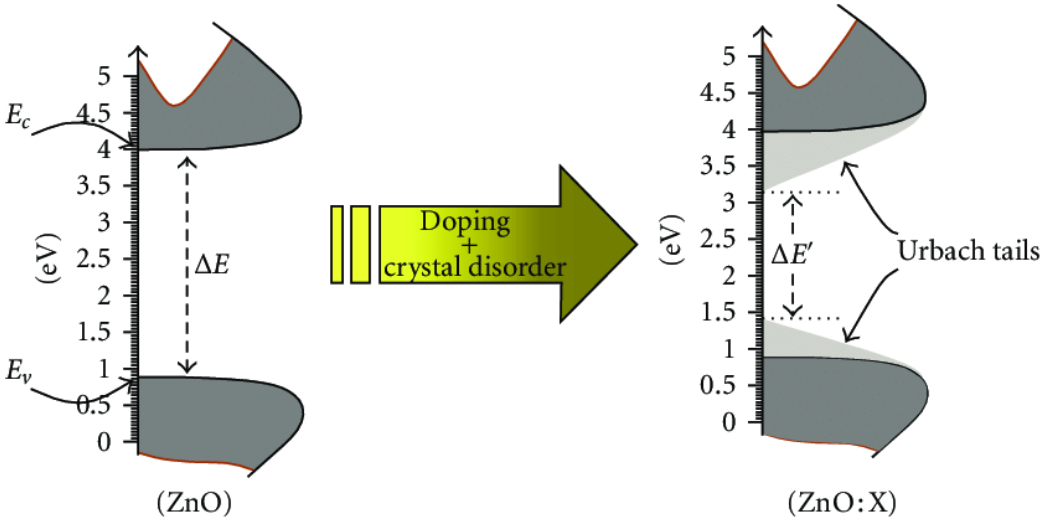
الشكل(26.II):تحديد الفاصل الطاقي بطريقة **Tauc**[69].

II.3.1.3.5طاقة ذيول أورباخ(Urbach energy)

تمثل طاقة أورباخ (Urbach) حالة الفوضى عند عملية امتصاص الضوئي وتعني الاضطرابات التي تحدث داخل المادة وينتج عنها تغيير في أطوال الروابط أو الزوايا أو المسافة بين الذرات، ففي المنطقة الآسية($\alpha \geq 10^4$) والتي تسمي منطقة الذيل الآسي لأورباخ يكون معامل الامتصاص α تابعا أسيا لطاقة الفوتون(hν) ويعطي بالعلاقة التالية [8، 69،73]:

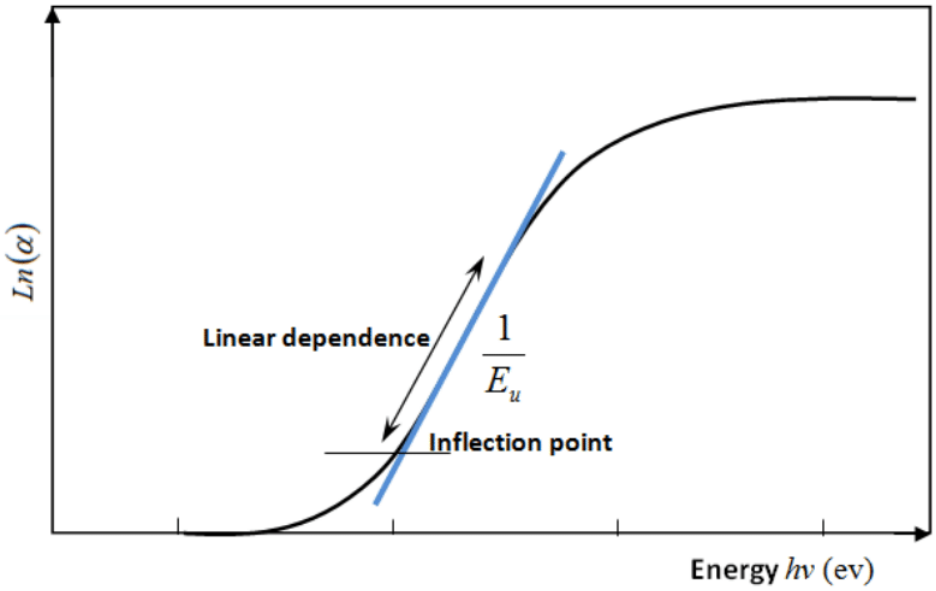
$$\alpha = \alpha e^{\frac{h\upsilon}{E_U}} \qquad (11.II)$$

تعبر طاقة أورباخ(Eu) عن عرض ذيل الحزمة المعروف باسم ذيل أورباخ(Urbach Tail)والذي يمثل المنطقة التي تمتد فيها الحالات المتوضعة (Localized States) من حافة نطاق التكافؤ إلى الحالات الممتدة في نطاق التوصيل، أو العكس من حافة نطاق التوصيل إلى الحالات الممتدة أسفل نطاق التكافؤ. وتشير هذه المنطقة إلى الانتقالات البصرية غير المباشرة داخل البنية الإلكترونية كما هو موضح في الشكل الموالي، وغالبًا ما تظهر في المواد الغير متبلورة أو التي تحتوي على اضطرابات بلورية أو المواد المطعمة وتُعرف هذه المنطقة بـمنطقة أورباخ (27.II) [64 ،69].



الشكل (27.II): مخطط ذيول أروباخ لأكسيد الزنك(ZnO) النقي والمطعم **(ZnO:X)** [64 ،8].

يتم حساب طاقة أورباخ بأخذ مقلوب ميل الخط المستقيم للعلاقة البيانية الخطية المرسومة بين (lnα) و(hυ)حيث يوضح الشكل (28.II) كيفية تحديدها بياني[38].



الشكل (28.II): كيفية تحديد طاقة أورباخ بيانيا [69].

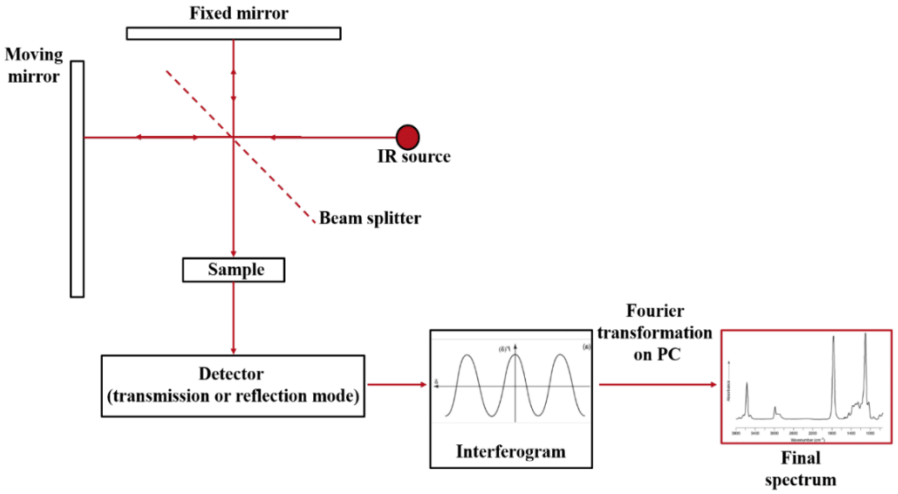
4.1.3.5.II مطيافية الأشعة تحت الحمراء (Fourier transform infrared spectroscopy FTIR)

مطيافية (FTIR) أو التحليل الطيفي الاهتزازي هو تقنية تحليلية لقياس ترددات اهتزازت الروابط الجزئية. يفيد طيف الأشعة تحت الحمراء المتوسطة في تحديد وكشف الروابط والوظائف الكيميائية للمادة مما يسهم في تحديد هوتها. عندما تمتص جزئيات المادة أشعة كهرومغناطيسية موافقة لها في التردد فإنها تثار في صورة اهتزازية ينتج عنه تغير في أطوال الروابط الكيمائية أو في زواياها. بناءا على ما سبق وبتحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء الناتج يمكن معرفة الترددات الممتصة ومنها معرفة نوع الذرات والروابط الجزيئية [70]،حيث تقسم الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مجالات:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة(cm^{-1} 4000-13300).
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة (cm^{-1} 400-4000)وهي توافق مجال طاقة اهتزاز جزئيات المادة.
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة(cm^{-1} 20-400).

تعتمد مطيافية الأشعة تحت الحمراء على تحويل فوريه وهو عملية رياضية تحول الإشارة من دالة في الزمن إلى دالة في التردد[28]. يعتمد مبدأ عمل تقنية (FTIR) على مصدر للضوء في المجال(400- cm^{-1} 4000) تسقط الفوتونات على منصف الحزمة (Beamsplitter) فتنقسم الحزمة إلى نصفين إحداهما توجه إلى مرآة مثبتة (Fixedmirror) والأخرى توجه إلى مرآة متحركة (Movablemirror) مما يولد فرقا في المسير بين الحزمتين الضوئين، يعاد دمج الحزمتين لتتداخل ثم تجتازان العينة فتمتص ترددات موجية معينة تتناسب مع خصائصها الكيميائية بعدها تصل إلى الكاشف الذي يسمح بتسجيل شدة الإشارات

المستقبلة من العينة المدروسة وتحويلها إلى إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الامتصاص كما هو موضح في الشكل(29.II) [55]. في هذه الدراسة تم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء للعينات المدروسة بواسطة جهاز من صنع شركة (Shimadzu) من نوع (IR Affinity-1).



الشكل (II-29):مخطط عمل جهاز(FTIR)[63].

4.5.II طريقة التوصيف الكهربائي

1.4.5.II تقنية المسابر الأربعة (Four-Point)

تعتبر هذه التقنية من الطرق السهلة لقياس المقاومية الكهربائية للأغشية الرقيقة، طريقة المسابر الأربعة هي طريقة تجريبية شائعة الاستخدام حيث تصنع المسابر من مادة ضعيفة المقاومية مثل الذهب وتوضع هذه المسابر بوضعية اصطفاف على خط مستقيم واحد، بحيث تكون المسافة الفاصلة بين مسريين متتاليين متساوين(s) وحيث أن هذه المسافة صغيرة مقارنة بمساحة العينة المدروسة أو توضع بوضعية على شكل مربع ثم نطبق تيار كهربائي I في الطرفين ونقيس التوتر الكهربائي V في الأطراف الأخرى كما موضح في الشكل(30.II).

تحسب المقاومة الكهربائية R من خلال قانون أوم [8، 58، 69، 73]:

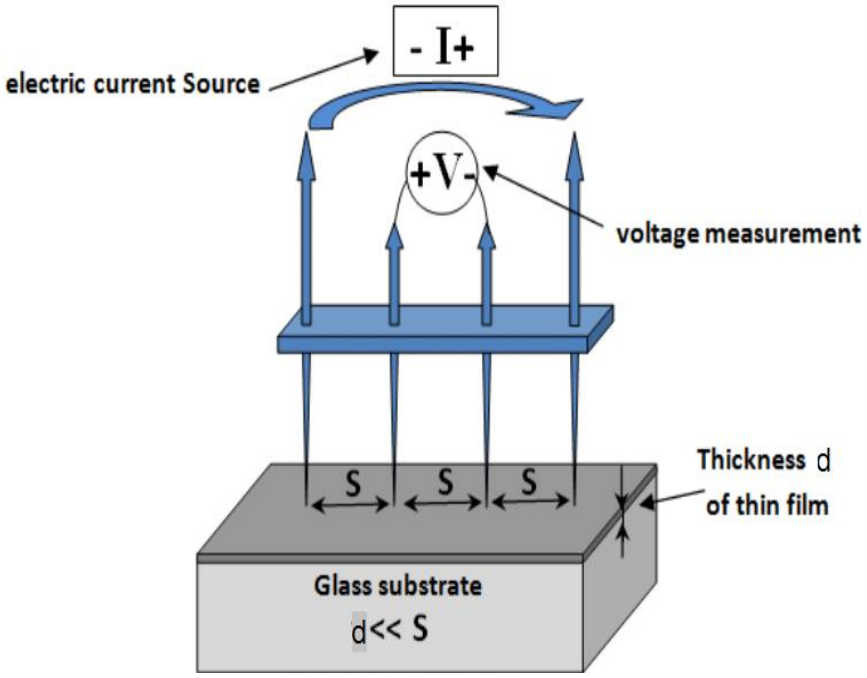
$$R = c_f \frac{V}{I} \qquad (.12.II)$$

حيث:

$c_f = 4.532$: ثابت يعتمد على هندسة وأبعاد الخطوطالنقاط الأربعة (المسابر) تشكل مستقيم.

نعرف المقاومية الكهربائيةρ ووحدتها (Ω.cm)بالعلاقة التالية [69،73،58]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{\pi}{\ln 2} d \frac{V}{I} = 4.53236 d \frac{V}{I} \qquad (13\text{-II})$$



الشكل(30.II): مخطط تقنية المسابر الأربعة[8].

الخلاصة

في هذا الفصل تم تناول مفهوم الأغشية الرقيقة و آلية نموها و أهم تقنيات تحضيرها الأكثر شيوعا بأنواعها الفيزيائية و الكيمائية، إضافة إلى مميزات و أهمية كل تقنية مع تفصيل لبعض طرق الترسيب. تم تسليط الضوء على تقنية الرش بالانحلال الحراري(SPT) من خلال مبدأها ومراحلها و المكونات الأساسية لهذه المنظومة. حيث تم اعتمادنا في هذا البحث لتقنية (SPT) ذلك للعديد من المزايا التي تتميز بها منها تكلفة منخفضة و مرنة للغاية و اقتصادية و كذلك استعمال معدات و أجهزة بسيطة و متوفرة، و أخيرا تم تقديم عرض تفصيلي للتقنيات التوصيف و المعاينة التي تم استخدامها في هذا العمل كتقنية انعراج الأشعة السينية (XRD)، التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Visible)، المجهر الماسح الالكتروني(SEM)، مجهر القوة الذرية (AFM)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريي(FTIR) وتقنية المسابر الأربعة، تمكننا هذه التقنيات من معرفة الخواص البنيوية و المورفولوجية و البصرية و التركيبية والكهربائية للأغشية الرقيقة و مدى جودتها، حيث سنتناول في الفصل الأخير تحضير و توصيف أغشية رقيقة لأكسيد الزنك محضرة بتقنية(SPT) وسنقوم بعرض مفصل للنتائج ومدي مساهمتنا في تحسين خواص هذه الأغشية .

قائمة المراجع

[1] Kingsley Ukoba et al," Thin Films, Atomic Layer Deposition, and 3D Printing",1st edition, CRC Press, (2024), the USA..

[2] J. E. Greene, "Review Article: Tracing the Recorded History of Thin-Film Sputter Deposition: From the", Vol. 35, No. 5, (2017), 1-61.

[3] Xu Long et al, "Dimensionless Analysis to Determine Elastoplastic Properties of Thin Films by Indentation", Coatings, Vol. 12, No.1768, (2022), 1-14.

[4] Yunchae Jeon et al, "Recent Advances in Metal-Oxide Thin-Film Transistors: Flexible/Stretchable Devices, Integrated Circuits, Biosensors, and Neuromorphic Applications", Coatings , Vol. 12, No. 204, (2022), 1-25.

[5] M. C. Rao, " Basic Properties of Thin Films for Device Application", Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser, Vol. 45, No. 40, (2013), 576–582.

[6]Marius Stoian et al, "Techniques of Preparation of Thin Films: Catalytic Combustion", Catalysts , Vol. 11, No. 1530, (2021), 1-34.

[7]S. Alagha et al, " Space-charge-limited Current in Nanowires" , J. Appl. Phys, Vol. 121, No. 174301, (2017), 1-10.

[8] M. Ghougali , "Elaboration and Characterization of Nanostructuring NiO Thin Films for Gas Sensing Applications", Doctoral Thesis, Mohamed Khider University, (2019), Algeria.

[9]Bilal Ahmad Bhat et al, " Role of Substrate Effects on the Morphological, Structural, Electrical and Thermo Electrical Properties of V_2O_5 thin films", RSC Adv, Vol. 5, No. 65, (2015), , 52602-52611.

[10] Wang-ping et al, "Iridium Coating: Processes, Properties and Application" , Johnson Matthey Technol, Rev, Vol. 61, No. 2, (2017), 93–110.

[11]P. Asanithi et al, "Growth of Silver Nanoparticles by DC Magnetron Sputtering", Journal of Nanomaterials, Vol. 2012, No. 2-3, (2012), 1-8.

[12]Kristine Bakken et al, "In Situ Characterisation for Studying Nucleation and Growth of Nanostructured Materials and Thin Films during Liquid-based Synthesis", Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 105, No. 2, (2023) , 596–605.

[13]Samsuddin Sakrani et al, "Studies of the Self-Assembled Growth Mechanism on Nano-Crystalline Silicon Nanodots ", Journal of Fundamental Sciences Vol. 6, No. 2, (2010) 137-142.

[14] Geonwoo Kim et al, " New Approaches to Produce Large-Area Single Crystal Thin Films", Adv. Mater, Vol. 35, No. 4, (2023), 1-29.

[15] Olayinka Oluwatosin et al, "Overview of Thin Film Deposition Techniques", AIMS Materials Science, Vol.6, No. 2,(2019), 174–199 .

[16] Dler Adil Jameel, " Thin Film Deposition Processes", International Journal of Modern Physics and Applications, Vol. 1, No. 4, (2015), 193-199.

[17] Krishna Seshan, "Thin-Film Deposition Processes and Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications", Second Edition, Noyes Publications , (2002), the USA.

[18] R.S. Pedanekar et al, "Thin Film Photocatalysis for Environmental Remediation: A Status Review", Current Applied Physics, Vol. 20, No. 8, (2020), 931–952.

[19] Ayesha Sharif et al, " Ultrashort Laser Sintering of Metal Nanoparticles: A Review", Results in Engineering, Vol. 16, No. 100731, (2022), 1-12.

[20] Alina-Gabriela Negrea , "Chemical Vapour Deposition of Titania Thin Films for Glass Bottles", Doctoral Thesis, University College London, (2023), England.

[21] Fatema Tuz Zohora Toma et al, "A Review of Recent Advances in ZnO Nanostructured Thin Flms by Various Deposition Techniques", Discover Materials, Vol.5, No. 60, (2025), 1-31.

[22] Eberechukwu Victoria Amadi et al, "Nanoscale Self-Assembly: Concepts, Applications and Challenges", Nanotechnology, Vol. 33, No. 132001, (2022). 1- 66.

[23] Simon N. Ogugua et al, " Latest Development on Pulsed Laser Deposited Thin Films for Advanced Luminescence Applications", Coatings, Vol. 10, No. 1078, (2020), 1-22.

[24] Ho Soonmin et al, " A Review of Nanostructured Thin Films for Gas Sensing And Corrosion Protection", Mediterranean Journal of Chemistry, Vol. 7, No. 6, (2019), 433-451.

[25] Stephen Daniels et al, " Pvd Process Modelling And Deposition Into Sub-Micron Features", Doctoral Thesis, Dublin City University, (1999), Cameron.

[26] J.A. Oke et al, "Atomic Layer Deposition And Other Thin Film Deposition Techniques: From Principles To Film Properties", Journal Of Materials Research And Technology, Vol. 21, No. C, (2022), 2481 -2514.

[27] Colm Glynn et al, "Solution Processable Metal Oxide Thin Film Deposition And Material Growth For Electronic And Photonic Devices", Adv. Mater. Interfaces, Vol.4, No. 2, (2017), 1 -36.

[28]Peter Fuchs, "Chemical Bath Deposition Of Transparent Conductive Zinc Oxide Thin Films For Solar Cell Applications", Doctoral Thesis, Zürich University, (2017), Switzerland.

[29] Sourav M et al, "Solution Based Process Of Zno Nanostructured Thin Films: A Review", International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 1219, No, 012014, (2022).

[30] Muhammad Yaseen et al, " State-Of-The-Art Electrochromic Thin Films Devices, Fabrication Techniques And Applications: A Review", Nanocomposites, Vol. 10, No. 1, (2024), 1-40.

[31] Pavan Pujar et al, "Trends in Low-Temperature Combustion Derived Thin Films for Solution-Processed Electronics", Advanced Electronic Materials, Vol. 6, No. 10, (2020), 1- 25.

[32] Dr. Ramesh Baburao Bhise et al, "Thin Film Technology and it's Novelties in Material Science", Bhumi Publishing, (2022), India.

[33] Lado Filipovic et al, " Methods Of Simulating Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis Techniques", Microelectronic Engineering, Vol. 117, No. C, (2014), 57–66.

[34] Mandakini N. Chaudhari et al, "Thin film Deposition Methods: A Critical Review", Vol. 9, No. VI, (2021), 2321-9653.

[35] Vadim Morari et al, " Interrelationships Between Topology and Wettability of Nanostructured Composite Wide Bandgap Metal Oxide Films Prepared by Spray Pyrolysis", Appl. Sci, Vol. 15, No. 5, 2381, (2025), 1-17.

[36] H. Serrar et al, " Effect Of Water And Methanol Solvents On The Properties Of Cuo Thin Films Deposited By Spray Pyrolysis ", Vol. 686, No. 137282, (2019).

[37] Dainius Perdnis, "Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells", Doctoral Thesis, Swiss Frderal Institute of Technology, (2003), Switzerland.

[38] D. Perednis et al , "Solid Oxide Fuel Cells With Ysz Films Prepared Using Spray Pyrolysis", Electrochemical Society Proceedings Vol. 7, (2003), 970-975.

[39] Annasaheb V. Moholkar, " Transparent Conductors: Studies On Sprayed Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) and Tin Doped Indium Oxide (ITO) thin films", LAMBERT Academic Publishing, (2011), India.

[40] M. Messaoudi et al, " Sns Thin Films Deposition By Spray Pyrolysis: Solvent Influence", Chalcogenide Letters, Vol. 16, No. 4, (2019), 157 - 162.

[41] Eric Nguwuo Petuenju, "Elaboration Et Caracterisation De Couches Minces De CuInS2 Deposees Par La Pyrolyse Par Pluverisation Ultrasonique A Base De Transducteur ", Thèse de doctorat, Université de Montréal, (2015), Canada

[42] Raymond Taziwa et al, " Fabrication Of Tio_2 Nanoparticles And Thin Films By Ultrasonic Spray Pyrolysis: Design And Optimization", IntechOpen, book: Pyrolysis, (2017).

[43] A. Nakaruk, C et al, "Conceptual Model For Spray Pyrolysis Mechanism: Fabrication And Annealing Of Titania Thin Films", J. Coat. Technol. Res, Vol. 7, No. 5, (2010), 665–676.

[44] Lado Filipovic et al, " Modeling and Analysis of Spray Pyrolysis Deposited SnO2 Films for Gas Sensors", Springer, book: Transactions on Engineering Technologies, (2014) .

[45] Seyed Mohammad Navid Khatami, "Modeling And Spray-Pyrolysis Processing Of Mixed Metal Oxide Nano-Composite Gas Sensor Films", Doctoral Thesis University of Central Florida Orlando, (2014), the USA.

[46] E. Güneri , "Studies On Properties Of Sprayed Sno2 Thin Films As A Function Of Substrate-Nozzle Distance And Substrate Temperature", Optoelectronics And Advanced Materials – Rapid Communications, Vol. 3, No. 4, (2009), 383 - 389

[47] Issei Suzuki et al, "Growth Of B-Nagao2 Thin Films Using Ultrasonic Spray Pyrolysis" , Journal of Asian Ceramic Societies, 2022, Vol. 10, No. 2, 2022, 520–529.

[48]Alejandra López Suárez, " The Influence of Different Solvents on the Physical Properties of ZnO Thin Films", J. Compos. Sci, Vol.8, No. 332, (2024).

[49] Lado Filipovic et al, " A Method for Simulating Spray Pyrolysis Deposition in the Level Set Framework", Engineering Letters, Vol. 21, No.8, (2013).

[50] Dainius Perednis, " Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells", Doctoral Thesis, Swiss Federal Institute Of Technology Zurich, (2003), Switzerland .

[51] Ciro Falcony et al, " Spray Pyrolysis Technique; High-K Dielectric Films and Luminescent Materials", Micromachines, Vol. 9, No. 414, (2018), 1-33.

[52] R. H. Bari, " Nanostructured CdO Thin Films For LPG And CO2 Gas Sensor Prepared By Spray Pyrolisis Technique", International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy Vol. 37, (2014), 31-46.

[53] S. Kozhukharov et al, "Spray Pyrolysis Equipment For Various Applications " Journal of Chemical Technology and Metallurgy, Vol. 48, No. 1, (2013), 111-118.

[54] A. Nakaruk, "Conceptual Model For Spray Pyrolysis Mechanism: Fabrication And Annealing Of Titania Thin Films", J. Coat. Technol. Res, Vol.7, No, 5, (2010),665-676.

[55] Rai Dhirendra Prasad et al, "A Review on Thin Film Technology and Nanomaterial Characterization Techniques", ES Materials and Manufacturing, Vol. 25, No. 1198, (2024),1-47.

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

[57] Rasel Das et al, "Current Applications Of X-Ray Powder Diffraction A Review ", Rev.Adv.Mater. Sci, Vol. 38, No. 2, (2014), 95-109.

[58] Channam Venkat et al, "Synthesis Of Strongly Correlated Oxides And Investigation Of Their Electrical And Optical Properties", Doctoral Thesis, University of Toulouse, (2017) France

[59] TeaMiši´cRadi´C et al, "Insights into the Morphology and Surface Properties of Microalgae at the Nanoscale by Atomic Force Microscopy (AFM): A Review", Water, Vol. 15, No. 1983, (2023), 1-21.

[60] K. Girija, " Structural, Morphological And Optical Studies Of Cdse Thin Films From Ammonia Bath", Chalcogenide Letters, Vol. 6, No. 8, (2009) , 351 – 357.

[61] Sajal K. Das et al, " Improvement of Alternative Non-Raster Scanning Methods for High Speed Atomic Force Microscopy: A Review", IEEE Access ,Vol. 7,(2019), 115603-115624.

[62] R. Syre, "Niobium, Molybdenum, Tantalum and Tungsten", North Atlantic Treaty Organization, (1961), France.

[63]Zacharoula Zavvou, " Initiated Chemical Vapor Deposition of Polymer Thin Films for Power Electronics", Doctoral Thesis, Grenoble Alpes University, (2023), England.

[64] A. Boukhachem et al, "Quantum Effects of Indium/Ytterbium Doping on ZnO-Like Nano-Condensed Matter in terms of Urbach-Martienssen and Wemple-Di Domenico Single Oscillator Models Parameters", International Scholarly Research NetworkISRN Condensed Matter Physics, Vol. 2012, No. 11a, (2012), 1-10.

[65] George F. Harrington, "Back-To-Basics Tutorial: X-Ray Diffraction Of Thin Films", journal of Electroceramics, Vol. 47, No. 4, (2021),141–163.

[66] Siderov et al, "Film Thickness Measurement By Optical Profilometer microprof® Frt", Bulgarian Chemical Communications, Vol. 45, No. B, (2013), 194-197.

[67] M. Saleem et al,"Effect Of Zinc Acetate Concentration On The Structural And Optical Properties Of Zno Thin Films Deposited By Sol-Gel Method", International Journal of Physical Sciences, Vol. 7, No. 23, (2012), 2971-2979

[68] Rajendra S. et al, "Effect Of Concentration Of Precursor On Intrinsic Zno Thin Films By Spray Pyrolysis", Asian Journal of Multidisciplinary Studies, Vol. 2, No. 5, (2014), 2321-8819.

[69] Bennaceur Kheira, "Elaboration And Characterization Of Sno2:In Thin Films Deposited By Spray Pyrolysis Technique", Doctoral Thesis, University of Mohamed Khider, (2020), Algérie.

[70] A. Beggas, "Elaboration And Characterization Of Chalcogenide Thin Films By Chemical Bath Deposition Technique", Doctoral Thesis, Biskra University, (2018), Algeria.

[71] P. Bindu et al, "Estimation Of Lattice Strain In Zno Nanoparticles: X-Ray Peak profile Analysis", J Theor Appl Phys, Vol. 8, No. 4, (2014) , 123–134

[72] N. Lehraki , et al, "Zno Thin Films Deposition By Spray Pyrolysis: Influence Of Precursor Solution properties", Current Applied Physics,Vol. 12, No. 5, (2012), 1283-1287.

[73] N. Lehraki, " Dépôt Et Caractérisation Des Couches Minces De Zno Par Spray Ultrasonique", Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2021), Algérie.

الجزء التطبيقي

النتائج والمناقشة

الفصل الثالث

تحضير وتوصيف الأغشية الرقيقة

لأكسيد الزنك النقي(ZnO)

تمهيـد

يتناول هذا الفصل الجانب التطبيقي لهذا البحث، حيث سيتم عرض تفصيلي لمراحل تحضير وتوصيف الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقي (ZnO) المترسبة على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري (SPT)، ينقسم العمل التجريبي إلى قسمين: الجزء الأول يتضمن شرحا تفصيليا للمكونات الأساسية لمنظومة الرش بالانحلال الحراري (SPT) المستخدمة في هذا البحث، متبوعا بعرض الخطوات التجريبية المعتمدة في تنظيف الركيزة وتحضير المحلول الابتدائي لجميع العينات المدروسة. أما الجزء الثاني فيتناول دراسة تأثير المعاملات التجريبية على خواص الأغشية المحضرة تحت شروط مضبوطة وتتمثل هذه المعاملات فيما يلي:

- ارتفاع فوهة الرش(h)
- درجة حرارة الركيزة(T)
- درجة حموضة المحلول(pH)

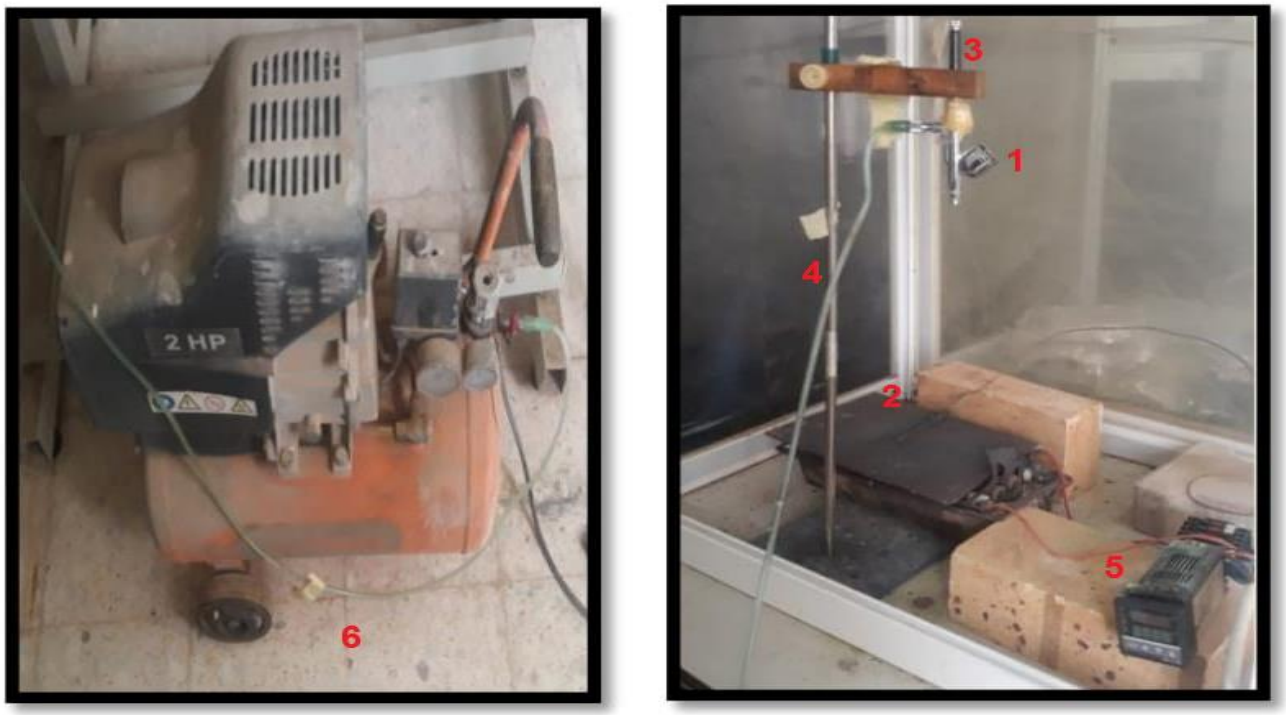
بعد إجراء عملية ترسيب الأغشية يتم تحليل النتائج ومناقشتها باستعمال تقنيات التوصيف المختلفة وذلك بفحص تركيبها البلوري وتقييم مدى جودة الأغشية الرقيقة المحضرة، تشمل دارسة الخصائص البنيوية باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) وتقنية مجهر الماسح الالكتروني(SEM) ومجهر القوة الذرية (AFM) للتعرف على التفاصيل الدقيقة لمورفولوجي السطح للعينات المحضرة. أما الخصائص الضوئية فتتم دراستها باستعمال كل من التحليل الطيفي (UV-Visible) و مطيافية (FTIR) وأخيرا دراسة الخصائص الكهربائية وذلك بواسطة تقنية المسابر الأربعة Four-point ، تجرى جميع هذه القياسات في درجة حرارة الغرفة.

1.III منظومة الرش بالانحلال الحراري(SPT)

تعد تقنية الرش بالانحلال الحراري(SPT) من بين ابسط الطرق الكيمائية نسبيا المعتمدة في تحضير الأغشية الرقيقة نظرا لاعتمادها على أدوات وتجهيزات محلية وقدرتها على ترسيب أغشية ذات تجانس جيد، تم اختيار هذه التقنية في هذا البحث لعدة أسباب من أبرزها:

- ✓ وفرة الأجهزة والأدوات التجريبية اللازمة لتصميم التركيب التجريبي وتحقيق شروط التحضير.
- ✓ إمكانية ترسيب موحد ومتجانس للأغشية الرقيقة، بالإضافة إلى سرعة معدل الترسيب.
- ✓ بساطة التقنية وانخفاض تكلفتها مما يجعلها خيارا اقتصاديا مناسبا.
- ✓ توفر أغشية ذات خصائص فيزيائية جيدة تلائم مختلف التطبيقات البصرية والكهربائية.
- ✓ القدرة على تحضير أغشية بمساحات كبيرة، مقارنةً بالعديد من تقنيات التحضير الأخرى.

تم تحضير العينات بواسطة تقنية (SPT) باستعمال تركيب تجريبي محلى الصنع يتكون من مجموعة من الأجهزة والمعدات البسيطة. تم إنجاز هذا التركيب على مستوى مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي (LEVRES)، يوضح الشكل(1.III) الهيكل العام لمنظومة الرش التي تم تصنيعها يدويا، حيث وضعت داخل صندوق زجاجي مزود بمفرغة هوائية بهدف التخلص من الغازات الناتجة أثناء عملية الترسيب وتتكون من عدة أجزاء رئيسية سيتم تفصيلها لاحقا.



الشكل(1.III):منظومة الرش بالانحلال الحراري(SPT).

تتكون منظومة الرش المستعملة في هذا العمل من عدة مكونات رئيسية تؤدي وظائف متكاملة وهي كالتالي:

1. **خزان المحلول :** يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيزة .
2. **السخان الكهربائي**: يتكون من مقاومة كهربائية يعلوها قاعدة فولاذية، حيث يتم تسخينها بتأثير فعل جول. يتم مراقبة وتنظيم درجة حرارتها من خلال وحدة تحكم رقمية تضمن استقرار الحرارة المطلوبة أثناء عملية الترسيب.
3. **جهاز الرش(المرذاذ)**: يسمح جهاز الرش بتحويل المحلول الكيميائي إلى رذاذ ناعم، يتكون من فتحتين جانبيتين وفتحة مركزية كما موضح في الشكل (2.III).

- الفتحة الجانبية الأولى متصلة بالمضخة عبر أنبوب مرن دقيق يدخل من خلاله الهواء المضغوط.

- الفتحة الجانبية الثانية متصلة بخزان سعته (5mL) يوضع فيه المحلول الكيميائي.
- الفوهة المركزية تمثل الفوهة الرئيسة في نظام الرش التي تسمح بخروج الرذاذ على شكل قطرات دقيقة وناعمة لتغطية سطح الركيزة بشكل منتظم، يمكن التحكم في تدفق المحلول وحجم القطرات الناتجة من خلال أزرار تحكم مدمجة في الجهاز، مما يسمح بضبط ظروف الرش بدقة حسب متطلبات الترسيب.

الشكل(2.III): جهاز الرش المستعمل في العمل التجريبي.

4. **حامل جهاز الرش :**هو عبارة عن أنبوب معدني وماسكة خشبية يثبت عليها الجهاز . يعمل على تثبيت جهاز الرش في مستوى معين مع إمكانية التحكم في المسافة العمودية بين فوهة الرش وسطح الركيزة، مما يتيح ضبط الارتفاع بدقة حسب متطلبات التجربة.
5. **المضخة الهوائية:** تستخدم المضخة الهوائية لضخ الهواء المضغوط إلى جهاز الرش عبر فتحة جانبية، وذلك من خلال أنبوب دقيق غير قابل للتمدد. بحيث يتم ربط المضخة بوحدة ترشيح الهواء التي تعمل على تنقية الهواء من الغبار والشوائب قبل دخوله إلى نظام الرش مما يضمن استقرار عملية الرش وجودة الأغشية المرسبة.
6. **وحدة التحكم الكهربائية**: تتحكم هذه الوحدة في قيمة درجة الحرارة بدقة وهي متصلة بمزدوج حراري (Thermocouple) يستعمل لقياس درجة الحرارة الفعلية على سطح الركيزة. تضمن هذه الوحدة توزيعا حراريا متجانسا نسبيا على كامل القاعدة

1.1.III المعاملات التجريبية المؤثرة على خواص الأغشية الرقيقة

تعد تقنية الرش بالانحلال الحراري (SPT) من الطرق الفعالة والمناسبة لترسيب أغشية رقيقة من أكاسد المعادن وغيرها، وتعتمد البنية البلورية وخصائص الأغشية المحضرة بشكل كبير على مجموعة

من المعاملات والمتغيرات التي يجب ضبطها بدقة من أجل الحصول على أغشية ذات جودة عالية ويمكن تصنيف هذه المعاملات التجريبية كما يلي:

- معاملات مرتبطة بمنظومة الرش ونذكر منها: ارتفاع فوهة الرش، ضغط الهواء، درجة حرارة الركيزة، ومعدل تدفق المحلول.
- معاملات متعلقة بالمحلول الابتدائي مثل: تركيز وحجم المحلول، درجة الحموضة (pH)، نوع المذيب، مصدر المادة الأولية وعنصر التطعيم.
- طبيعة الركيزة حيث تلعب دورا حاسما في تحديد جودة البنية وتجانس و التصاق الطبقة الرقيقة.

من أجل دراسة تأثير أحد المعاملات المذكورة أعلاه على خصائص الأغشية المحضرة لأكسيد الزنك (ZnO) تم تثبيت باقي المعاملات عند قيم محددة لضمان ثبات الشروط التجريبية. قد تم ضبط هذه القيم وفقا لمعايير تقريبية مناسبة لطبيعة التركيب التجريبي المستخدم، حيث تم اعتمادها بناء على مراجعة لأبحاث ودراسات سابقة [1-15]، بالإضافة إلى تنفيذ عدد من التجارب المتكررة من أجل الحصول على أغشية رقيقة ذات خصائص جيدة كما موضح في الجدول(1.III).

الجدول(1.III): مجال القيم التقريبية المثلى للمعاملات التجريبية في تقنية (SPT) حسب أعمال سابقة [1-15].

المعاملات	القيمة المثلى
درجة حرارة الركيزة (T)	300-450 °C
تركيز المحلول (C)	0.1-0.2 mol/L
ارتفاع الفوهة(h)	25-30 cm
معدل تدفق المحلول (F)	1-1.5 mL/min
حجم المحلول (V)	10 mL<
ضغط الهواء (P)	0.5-2-bar
زمن الترسيب (t)	10-20 min

2.III خطوات العمل التجريبي

1.2.III تهيئة الركائز الزجاجية

تم اعتماد الركائز الزجاجية لترسيب الأغشية الرقيقة عليها وذلك نظرا للتوافق الجيد بين معامل التمدد الحراري للزجاج وأكسيد الزنك($\alpha_{ZnO}=4\times10^{-6}\ K^{-1}$, $\alpha_{verre}=9\times10^{-6}\ K^{-1}$) مما يساعد على تقليل الضغط و الإجهاد الحراري خلال عملية الترسيب [14-13, 5]. الركائز المستخدمة في هذا العمل من نوع Glass Slide Microscopic REF217102، ($25.4\times76.2\times1.2\ mm^3$)، كما موضح في الشكل(3.III)، وتتميز هذه الركائز بعدة خصائص تجعلها مناسبة أبرزها [16 ,13]:

- مقاومة كبيرة للحرارة.
- تملك شفافية عالية في المجال المرئي.
- منخفضة التكلفة ومتوفرة في المخبر.

تعتبر عملية تنظيف الركائز الزجاجية خطوة ضرورية لإزالة الشوائب والعوالق السطحية التي قد تؤثر سلبا على خصائص الأغشية المترسبة، وقد تم إتباع البروتوكول التالي:

1. الفحص البصري أي التأكد من خلو سطح الركيزة من الخدوش أو العيوب المرئية.
2. غمر الركائز في محلول مخفف من حمض كلور الماء (HCl) والماء المقطر (H_2O) بنسبة ($10ml\ (HCl)+100ml\ (H_2O)$) لمدة تمتد من خمس إلى عشر دقائق.
3. غسل الركائز جيدا بالماء المقطر للتخلص من العوالق الناتجة عن العوامل الجوية.
4. باستخدام ملقط خاص توضع الركائز في حمام يتكون من مزيج من محلول الأسيتون (CH_3COCH_3) والإيثانول (C_2H_6O) لمدة 5 دقائق لإزالة الدهون السطحية.
5. عند الانتهاء من حمام المذيب تشطف الركائز مرة أخرى بالماء المقطر ثم تجفف باستخدام هواء ساخن ناتج عن مجفف شعر. يجب الحرص على عدم لمس سطح الركيزة مباشرة أثناء هذه العملية وذلك لتفادي تلويثها وينصح باستخدام ملقط خاص لهذا الغرض.
6. بعد تجفيف الركائز يتم حفظها داخل حافظات مناسبة ونظيفة لحمايتها من التلوث أو التعرض للغبار حتى لحظة استخدامها في عملية الترسيب.

الشكل(3.III): الركائز الزجاجية المستعملة.

2.2.III المحـاليل الابتدائية

تم استخدام المواد الكيميائية التالية في تحضير المحاليل الابتدائية اللازمة لترسيب أغشية أكسيد الزنك:

1. المذيب: تم استخدام الماء المقطر مرتين (Double Distilled Water H_2O) كمذيب وذلك لزيادة درجة النقاوة وتقليل احتمالية وجود شوائب قد تؤثر على جودة الأغشية المحضرة.

2. الوسيط (المحفز): استخدم حمض النتريك (Nitric Acid HNO_3) كوسيط تفاعلي لتحفيز عملية التحلل الكيميائي خلال الترسيب.

3. المادة الأولية: مركب أسيتات الزنك ثنائي الهيدرات ($Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O$) كمصدر للزنك نظرا لتوفره في المخبر وسهولة التعامل معه. يتميز هذا المركب بمظهر بلوري صلب ولون أبيض، كما هو موضح في الشكل(4.III) ويملك خصائص الفيزيائية والكيميائية الموضحة في الجدول(2.III).

الجدول (2.III): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب أسيتات الزنك [16].

الخصائص	القيمة
الحالة الفيزيائية	صلب
الصيغة الجزئية	$Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O$
الكتلة المولية الجزئية	219.51 g/mol
الكتلة الحجمية	$1.735 g/cm^3$ عند 20°C
الانحلالية في الماء	434.78 g/l عند 20°C
درجة حرارة الانصهار	273°C

الشكل(4.III): مركب أسيتات الزنك المخبري.

III .1.2.2 الأجهزة والأدوات

في إطار تحضير المحلول الابتدائي للمادة المراد ترسيبها على الركيزة الزجاجية، تم استخدام مجموعة من الأجهزة والأدوات الضرورية نذكرها فيما يلي:

- معدات الوقاية الشخصية: تشمل مناديل ورقية، قفازات طبية، كمامات، وذلك لضمان الوقاية والنظافة أثناء التحضير وتفادي أي تلوث.
- خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) ذلك لضمان ذوبان متجانس للمادة في المحلول.
- مجفف شعر لأجل تجفيف الركائز الزجاجية بعد تنظيفها.
- بيشر وأنابيب مدرجة لتحضير لقياس كميات المحاليل بدقة.
- ميزان إلكتروني (Electronic Balance) لوزن الكميات الدقيقة من المواد الكيميائية.
- حقنة وماصة عيارية لنقل وقياس المحاليل بدقة.

III .2.2.2 تحضير المحاليل

تحضر أغشية أكسيد الزنك(ZnO) المترسبة على ركائز زجاجية انطلاقا من مركب أسيتات الزنك ثنائي الهيدرات ($Zn\ (CH_3COO)_2,\ 2H_2O$)، ذلك من خلال إذابة كتلة محددة (m) من المركب الكيميائي في حجم معين V من الماء ثنائي التقطير، يتم حساب الكتلة المطلوبة من أسيتات الزنك بالاعتماد على العلاقات التالية [17]:

$$m=MCV \quad (3\text{-III})$$

حيث:

m:كتلة اسيتات الزنك (g).

M:الكتلة المولية الجزئية لأسيتات الزنك (219.5 g/mole).

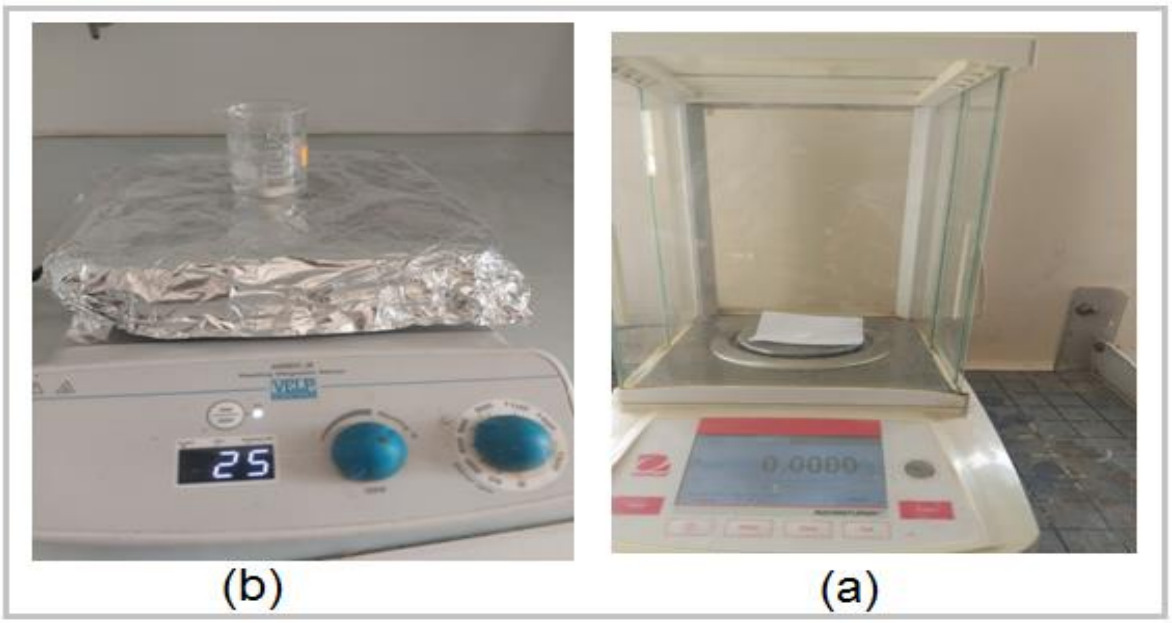
V:حجم المحلول (L).

C:التركيز المولي للمحلول (mol/L).

لتحضير محلول ملحي بتركيز مولي معين تم إتباع الخطوات التجريبية التالية:

- توزن الكتلة اللازمة (m) من أسيتات الزنك بدقة بواسطة الميزان الالكتروني الموضح في الشكل (a.5.III) .
- توضع الكتلة الموزونة داخل كأس بيشر ثم يضاف إليها حجم مناسب من الماء المقطر.
- تضاف بضع قطرات من حمض النتريك (الوسيط المحفز للتفاعل) إلى المحلول لتحفيز عملية الانحلال.
- يوضع البيشر على الخلاط المغناطيسي المزود بوحدة تسخين ثم نضع المغناطيس النطاط برفق داخله، ويشغّل الخلاط بسرعة متوسطة لضمان مزج متجانس كما هو موضح في الشكل(b.5.III)

- تستمر عملية التحريك والتسخين لمدة ساعة تقريبا مع رفع درجة الحرارة تدريجيا حتى تصل إلى(60°C) إلى حين ملاحظة شفافية تامة للمحلول.
- بعد انتهاء عملية التحريك والتسخين يترك المحلول لمدة 24 ساعة قبل استخدامه في عمليات الترسيب.



الشكل(5.III): (a) الميزان الالكتروني، (b) الخلاط المغناطيسي.

III .2 .3 الخطوات التجريبية لعملية ترسيب الأغشية الرقيقة

عند الانتهاء من مرحلتي تهيئة الركائز الزجاجية وتحضير المحاليل الابتدائية تباشر عملية ترسيب الأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) وفق الخطوات التالية:

1. ضبط المعاملات الأولية منها ارتفاع فوهة الرش عن سطح الركيزة، كذلك ضبط قيمة تدفق ضغط الهواء باستخدام مقياس الضغط، ثم يعدل معدل تدفق المحلول عبر الزر المدمج في جهاز الرش.

2. وضع حجم محدد من المحلول المحضر في الخزان المتصل بجهاز الرش.

3. توضع الركيزة على القاعدة ثم ترفع درجة حرارتها تدريجيا بدءا من درجة حرارة الغرفة حتى الوصول إلى الدرجة المستهدفة وبمجرد بلوغ درجة الحرارة المطلوبة تبدأ عملية الرش. ينبغي تجنب رش المحلول دفعة واحدة وذلك لتفادي انخفاض مفاجئ في درجة حرارة الركيزة بسبب التبريد اللحظي الناتج عن تلامس الرذاذ مع السطح الساخن، لذلك يرش المحلول بطريقة متقطعة بمعدل 30 ثانية لكل دفعة مما يتيح للسخان الكهربائي إعادة ضبط الحرارة بسرعة والحفاظ على الاستقرار الحراري أثناء الترسيب.

4. يؤدي تفاعل التحلل الحراري بين الرذاذ والهواء الساخن إلى تكوين طبقة رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) على سطح الركيزة، أثناء هذا التفاعل يتبخر المذيب(الماء) وتنطلق غازات ثانوية أخرى لا تشارك في ترسيب المادة الفعالة.

يعد هذا التفاعل من النوع الماص للحرارة إذ يتطلب امتصاص كمية من الطاقة الحرارية لتفكيك المركبات الكيميائية وتحويلها إلى مكونات جديدة ويمكن تمثيل معادلة التفاعل لترسيب أغشية أكسيد الزنك على النحو التالي[30,18-17]:

$$Zn(CH_3COO)_2 .2H_2O(aq) \xrightarrow{\text{Heat 300-450°C}} \begin{cases} ZnO(s)\downarrow \\ + \\ 2H_2O(g)\uparrow + CH_4(g)\uparrow + CO_2(g)\uparrow \end{cases}$$

عند انتهاء عملية الرش يتم إيقاف التسخين وتترك الركائز لتبرد تدريجيا على القاعدة حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة، وذلك لتفادي الصدمات الحرارية التي قد تنشأ نتيجة الفروق المفاجئة في درجات الحرارة وينتج عنها تشقق أو كسر الركائز الزجاجية. أثناء مرحلة التبريد تستمر المواد المترسبة في إعادة ترتيب ذراتها على السطح وهو ما يساهم في استكمال عملية التبلور وتثبيت البنية البلورية للغشاء الرقيق. هذا التطور التدريجي في البنية يحسن من انتظام الطبقة وخصائصها الفيزيائية خلال هذه المرحلة حيث يكتمل نمو وتبلور الطبقة مما ينتج عنه غشاء رقيق وصلب من أكسيد الزنك يتميز بلون أبيض شبه شفاف.

4.2.II تحضير العينات لمعامل ارتفاع فوهة الرش (h)

لدراسة تأثير ارتفاع فوهة الرش تم تحضير عدة عينات باستخدام تقنية (SPT)على ركائز زجاجية عالية النقاوة. تم إذابة كتلة مقدارها 0.439 g من أسيتات الزنك ($Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$) في الماء المقطر، بعد ذلك أُضيفت بضع قطرات من حمض النتريك لتسريع عملية الذوبان. تم خلط المحلول على الخلاط المغناطيسي عند درجة حرارة من 30°C إلى 60°C لمدة ساعة حتى تم الحصول على محلول شفاف ومتجانس. تتم عملية رش المحول بشكل متقطع على الركائز الساخنة، وبعد الانتهاء تترك لتبرد تدريجيا حتى درجة حرارة الغرفة لتفادي أي صدمة حرارية قد تؤثر على سلامة الطبقة أو الركيزة.

تم ضبط المعاملات التجريبية الخاصة بمنظومة الترسيب والمحلول الابتدائي بناء على نتائج أعمال سابقة وتجارب متكررة أُجريت ضمن نفس الإطار البحثي. وقد ساهم هذا الضبط والتحكم في المعاملات في تحسين نمو الأغشية البلورية واستقرار خصائصها البصرية والفيزيائية والجدول(3.III) التالي يوضح القيم التقريبية المثلى للمعاملات المعتمدة خلال تنفيذ التجارب ومجال تغيير ارتفاع فوهة الرش بتقنية (SPT).

الجدول(3.III):القيم التقريبية المثلى للمعاملات التجريبية في تقنية (SPT) لأجل تغير h.

المعاملات	القيمة التجريبية
درجة حرارة الركيزة (T)	375°C
تركيز المحلول(C)	0.1 mol/L
معدل تدفق المحلول(F)	1.5 ml/min
حجم المحلول (V)	20 ml
ضغط الهواء (P)	1bar
زمن الترسيب (t)	10-20 min
ارتفاع فوهة الرش	متغير
درجة الحموضةpH	4.4

تم وضع فوهة جهاز الرش في مواضع محددة على الحامل وذلك بتغيير المسافة العمودية بين سطح الركيزة وفوهة الرش، هذا التغيير هو أحد محاور الدراسة الحالية لمتعلقة بتأثير المعامل **h** على الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية والقيم موضحة في الجدول(4.III).

الجدول(4.III): القيم التجريبية لارتفاع فوهة الرش.

العينة	h_1	h_2	h_3	h_4	h_5
h(cm)	20	24	26	30	**34**

III .5.2 تحضير العينات لمعامل درجة حرارة الركيزة(T)

في الجزء الثاني من الجانب التجريبي لهذا البحث يتم التركيز على تحضير أغشية رقيقة من (ZnO)عند درجات حرارة مختلفة للركيزة يتضمن هذا الجزء تحليلا دقيقا للنتائج التجريبية من حيث الخصائص البنيوية والضوئية. تم تحضير العينات من (ZnO) على ركائز زجاجية باستخدام تقنية (SPT)، حيث تمت إذابة كتلة m=0.439g من $(Zn\ (CH_3COO)_2, 2H_2O)$ في حجم من الماء المقطر 20mL مع إضافة قطرات من مساعد التفاعل حمض النتريك ثم نحرك جيدا المحلول الناتج في الخلاط المغناطيسي عند درجة حرارة(60°C) لمدة ساعة تقريبا. في هذه الجزء من البحث تم تغيير درجة حرارة الركيزة تدريجيا كما هو موضح في الجدول(5.III).

الجدول(5.III): قيم درجة الحرارة التجريبية للعينات المحضرة.

العينة	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
T(°C)	250	300	350	400	450

مع الحفاظ على ثبات بقية المعاملات التجريبية المستخدمة في الجزء الأول من الدراسة، كما تم تثبيت ارتفاع فوهة الرش عند القيمة المثلى التي تم التوصل إليها سابقا في دراسة تأثير هذا المتغير. الجدول(6.III) يوضح القيم التجريبية المستعملة.

الجدول(6.III):القيم المثلى للمعاملات التجريبية في تقنية (SPT) لأجل تغير T.

المعاملات	القيمة التجريبية
المسافة بين الركيزة وفوهة الرش (h)	30 cm
تركيز المحلول (C)	0.1 mol/L
معدل تدفق المحلول (F)	1.5 ml/min
حجم المحلول (V)	20 ml
ضغط الهواء (P)	1bar
زمن الترسيب (t)	10 min
درجة حرارة الركيزة	متغير
درجة الحموضةpH	4.4

6.2. III تحضير العينات لمعامل درجة حموضة المحلول (pH)

في إطار هذه الدراسة التجريبية تم العمل على التحكم لبعض المعاملات لمنظومة (SPT) وذلك من خلال تثبيت كل من ارتفاع فوهة الرش عند القيمة المثلى 30 cm و درجة حرارة الركيزة عند 400°C تبعا لما تم استخلاصه من الدراسة السابقة، وعلى ضوء هذه الشروط المحسنة سيتم دراسة تأثير درجة حموضة المحلول الابتدائي (pH) على خصائص أغشية أكسيد الزنك النقي (ZnO) المحضرة باستخدام تقنية (SPT) ذلك لتحديد الظروف المثلى للحصول على أغشية عالية الجودة تلائم التطبيقات الوظيفية.

تم تحضير المحلول انطلاقا من مركب أسيتات الزنك ثنائي الهيدرات $Zn(CH_3COO)_2H_2O$ وذلك بإذابة كتلة مقدارها m=0.439g في v=20ml من الماء النقي (ثنائي التقطير)، ثم وضع المحلول على الخلاط المغناطيسي لمدة تفوق 30 دقيقة للحصول على محلول متجانس وشفاف. لتعديل pHللمحلول الابتدائي تم إضافة قطرات من حمض النيتريك (HNO_3) بشكل تدريجي (قطرة بقطرة) مع قياس قيم pH باستخدام جهاز قياس (pH-meter) بعد كل إضافة.تجدر الإشارة إلى أن العينة (a) تم تحضيرها دون أي

إضافة من حمض HNO_3 وبالتالي درجة الحموضة متعادلة والجدول أدناه (7.III) يوضح قيم pH المقاسة لمجموعة العينات المحضرة ضمن هذه الدراسة.

الجدول(7.III):قيم pH المقاسة لجميع العينات المحضرة.

العينة	A	b	c	d	e	f
pH	6.8	4.6	4.4	4.1	3.8	**2.9**

أما بقية المعاملات التجريبية فهي مطابقة للمعاملات في الجزء الأول والثاني من الدراسة، وذلك لضمان ثبات الظروف التجريبية والجدول(8.III) أدناه يوضح ذلك.

الجدول(8.III): القيم المثلى للمعاملات التجريبية في تقنية (SPT) لاجل تغير pH..

المعاملات	القيمة التجريبية
درجة حرارة الركيزة (T)	400°C
تركيز المحلول(C)	0.1 mol/L
معدل تدفق المحلول(F)	1.5 ml/min
حجم المحلول (V)	20 ml
ضغط الهواء (P)	1bar
زمن الترسيب (t)	10-20 min
درجة الحموضةpH	متغير
ارتفاع فوهة الرش	30cm

3.III النتـــائج والمناقشة

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير مجموعة من المعاملات على خواص الأغشية المحضرة لأكسيد الزنك النقية (ZnO)، وذلك لأجل تحسين خواصها الفيزيائية والكيميائية بما يتيح استخدامها في تطبيقات متعددة وفقا للحاجات العلمية والتقنية. يشمل هذا العمل التجريبي تحليل تأثير بعض المتغيرات كدرجة حرارة الركيزة والمسافة العمودية الفاصلة بين فوهة الرش وسطح الركيزة ودرجة حموضة المحلول (pH) وأخيرا سيتم توصيف الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية للعينات المحضرة وذلك باستخدام تقنيات التوصيف الموضحة سابقا بغرض تقييم جودة الأغشية.

1.3. III معامل ارتفاع فوهة الرش (h)

يعرف ارتفاع فوهة الرش على أنه المسافة العمودية بين فوهة جهاز الرش وسطح الركيزة المراد ترسيب الأغشية عليها ويعد من بين أهم المعاملات التجريبية في منظومة الرش بالانحلال الحراري (SPT) حيث يؤثر بشكل مباشر على الخصائص الفيزيائية والبصرية أبرزها سمك الغشاء حيث تتغير كمية المادة المترسبة على الركيزة حسب كمية الرذاذ التي تصل إليها، كذلك تجانس الغشاء الذي يتأثر بتوزيع القطرات على السطح.

تشير الدراسات السابقة [23, 21-19] إلى أن ارتفاع فوهة الرش يعد من العوامل الأساسية في ضبط معدلات نمو البلورات، ما يجعله حاسما في تطبيقات مختلفة إذ يحدد هذا المعامل درجة تبخر القطرات قبل وصولها إلى الركيزة عند ارتفاعات مختلفة، فعند ارتفاع كبير تتطاير القطرات في الهواء قبل أن تصل إلى الركيزة وتزيد مساحة التشتت للعناصر المنتجة مما يسبب ترسيبا غير فعال وضعفا في التصاق الغشاء، بالمقابل من أجل ارتفاع صغير فان القطرات تصل بحجم كبير إلى الركيزة لأن المذيب لم يتبخر كليا ما يؤدي إلى تكدس تركز المادة في مناطق محددة من السطح وظهور غشاء غير متجانس

1.1.3. III الخصائص البنيوية

تمت معالجة العينات المحضرة باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) المتوفر على مستوي مخبر LEVRES بجامعة الوادي، وذلك بهدف تحليل الخواص البنيوية لهاته العينات منها تحديد نوع البنية البلورية وحساب ثوابت الشبكة البلورية وتقدير الاتجاه التفضيلي للنمو البلوري والقد الحبيبي وتحديد قيم التشوه والانخلاع والإجهاد الداخلي للأغشية الرقيقة.

1.1.1.3. III انعراج الأشعة السينية (XRD)

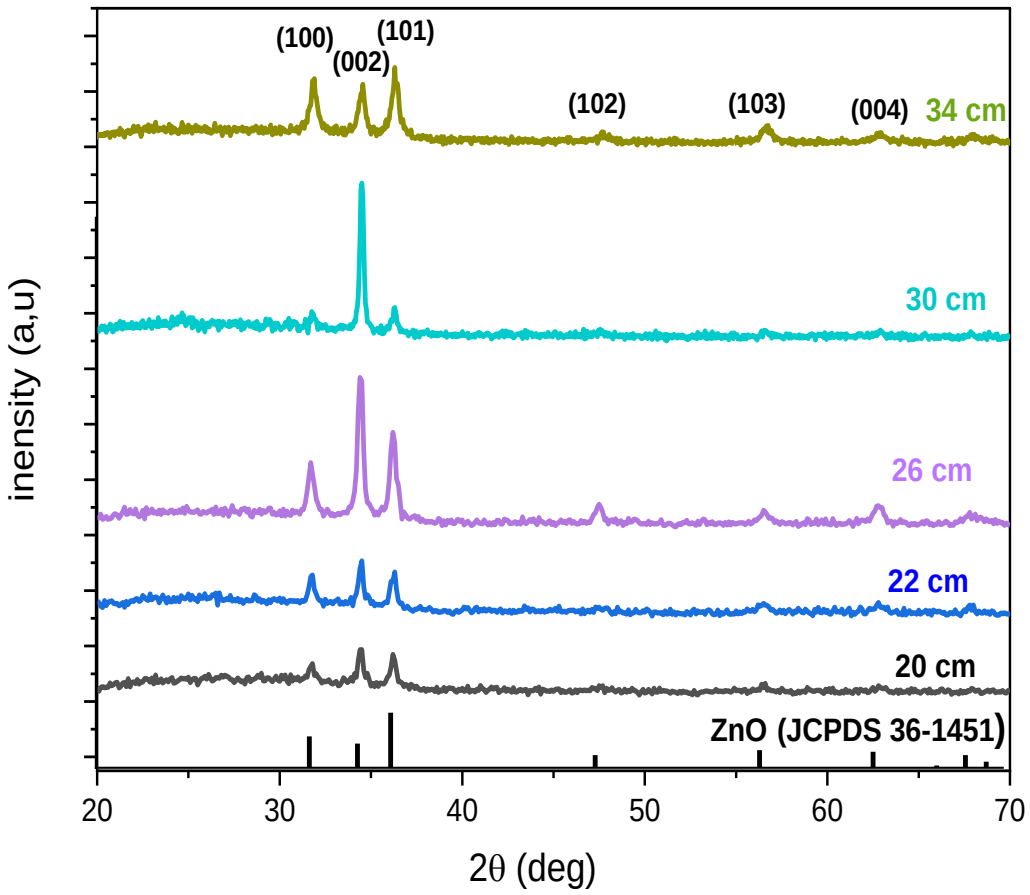
يبين الشكل (6.III) منحنيات حيود الأشعة السينية للعينات المحضرة لأغشية أكسيد الزنك النقي (ZnO) عند قيم مختلفة لارتفاع فوهة الرش. من خلال تحليل هذه المنحنيات تم معرفة مواقع القمم الظاهرة عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا معينة على سطح العينة، بحيث تظهر هذه القمم بشكل حاد

كنتيجة للتداخل البناء (Constructive Interference) بين الموجات المنعكسة من مستويات الذرات البلورية وذلك عندما يتحقق شرط براغ.

تم تحليل طيف (XRD) باستخدام برامج (Origin Pro 9.1) و (High Score Plus)، حيث أظهرت نتائج التحليل أن القمم الأعلى شدة في طيف XRD تم تسجيلها ضمن المجال الزاوي[30°-40°] والتي تتوافق بشكل جيد مع البطاقة المرجعية (JCPDS: 36-1451) لأكسيد الزنك مما يثبت أن الأغشية المترسبة هي لأكسيد الزنك النقي ZnO ذات البنية البلورية السداسية المتراصة (Hexagonal-wurtzite). يتضح من المنحنيات أن جميع العينات متعددة التبلور ووجود ثلاث قمم رئيسية موافقة للمستويات البلورية:المستوي(100) المجال الزاوي2θ (31.72°-31.75°)، المستوي(101) في المجال الزاوي 2θ (36.36°-36.19°) والمستوي (002) في المجال الزاوي2θ (34.48°-34.4°).

بينت النتائج أن شدة الانعراج في الاتجاه (002) تزداد بزيادة الارتفاع وتكون أعظمية عند قيمة (30 cm) مما يشير إلى أفضلية النمو والتبلور في هذا الاتجاه.

يعد المستوي (002) اتجاه نمو مفضل لأجل العينات عدا العينة (h_5)، مع نمو ضعيف نسبيا بالنسبة لبقية الاتجاهات، وهذا يشير إلى أن البلورات نمت عموديا على سطح الركيزة بشكل رئيسي، وهو أمر مرغوب فيه في التطبيقات الكهروضوئية لان النمو العمودي يقلل من فقدان الضوء ويُحسّن من مسار الإلكترونات مما يعزز أداء وكفاءة الأجهزة الكهروضوئي. تشير النتائج إلى أن ارتفاع فوهة الرش(h) يؤثر بشكل مباشر على زمن بقاء القطرات في الهواء، ومن ثم على معدل تبخر المذيب قبل وصول القطرة إلى سطح الركيزة فعند(h_1,h_2) تصل القطرات إلى الركيزة بسرعة قبل أن يتبخر المذيب بشكل كامل هذا يؤدي إلى ترسيب مركز للمادة في مناطق محددة وتوزيع غير متجانس على السطح قد يؤدي ذلك إلى تكور وتجمع قطيرات المذيب أثناء ملامستها لسطح الركيزة الساخن ثم تبخرها. بالمقابل نجد عند المسافات الكبيرة (h_5) يحدث تبخر مبكر (جزئي أو كلي) للقطرة أثناء انتقالها في الهواء الساخن قبل أن تصل إلى سطح الركيزة مما يؤدي إلى نقص كمية المادة الفعالة التي تصل إلى الركيزة وضعف التصاق وترابط جزيئات الغشاء مع سطح الركيزة [22-23].



الشكل(6.III): منحنيات حيود الأشعة السينية للعينات المحضرة عند قيم مختلفة لارتفاع الفوهة.

III .2.1.1.3 معامل التشكيل (Tc)

يصف لنا معامل التشكيل الاتجاه السائد لمستوى التبلور (hkl). لقد بينا سابقا أن جميع العينات المحضرة ذات بنية سداسية مع نمو تفضيلي للاتجاه (002) الذي يمثل الاتجاه العمودي لسطح الركيزة حيث اعتمدنا في حساب عامل قيم التشكيل على العلاقة (4-II) الموصوفة في الفصل السابق.

من خلال النتائج المدرجة في الجدول(9.III) واضح أن قيم معامل التشكيل أكبر من الواحد بالنسبة للعينات المحضرة عند ($h \leq 30cm$) أي أن:

(T_c (002)> 1) مما يشير إلى أن الاتجاه(002) هو الاتجاه التفضيلي المهيمن. في المقابل كان تقيم معامل التشكيل أقل من الواحد بالنسبة للاتجاهات الأخرى مما يدل على أن النمو في هذه الاتجاهات محدود، وأن نسبة الحبيبات المتبلورة وفقها منخفضة.

III .3.1.1.3 ثوابت الشبكة البلورية

لأجل تحديد ثوابت الشبكة البلورية وحساب المعاملات البنيوية للأغشية المحضرة تم اعتماد المعادلات والقيم المستخلصة من تحليل منحنيات حيود الأشعة السينية(XRD) مدونة في الجدول(9.III).

الجدول(9.III): النتائج المتحصل عليها للمعاملات البنيوية للعينات المحضرة لمختلف قيم الارتفاع

h(cm)	(hkl)	2θ (deg)	d_{hkl}(Å)	FWHM radians	a(nm)	c(nm)	D_{av}(nm)	Tc(hkl)
20	(100)	31,75	2,866	0,401	3.2501	5.196	21.6	0.955
	(002)	34,49	2,598	0,401				1,20
	(101)	36,19	2,480	0,401				0,99
24	(100)	31,76	2,815	0,377	3.250	5.204	22.05	0,56
	(002)	34,44	2,602	0,377				1,27
	(101)	36,29	2,473	0,377				0,94
26	(100)	31,78	2,813	0,302	3.248	5.198	27.04	0,53
	(002)	34,48	2,599	0,288				1,51
	(101)	36,39	2,467	0,302				0,95
30	(100)	31,75	2,816	0,202	3.251	5.202	40.16	0,19
	(002)	34,48	2,601	0,2081				2,02
	(101)	36,39	2,466	0,211				0,34
34	(100)	31,85	2,807	0,403	3.241	5.195	20.62	0,88
	(002)	34,51	2,598	0,408				0,98
	(101)	36,31	2,473	0,403				1,18

تم حساب المسافة البينية بين المستويات البلورية d_{hkl} انطلاقا من قانون براغ الموضحة سابقا من العلاقة (2-II)، سجلت قيم d_{hk} في الاتجاه (002) التي تتراوح بين (2.598Å-2.602Å) هذا ما يتفق إلى حد كبير مع القيمة الموجودة في البطاقة المرجعية (2.603Å) الموضحة في الشكل (7.III) مما يدل على أن ارتفاع فوهة الرش يؤثر بشكل ملحوظ على المسافة البينية بين الذرات.

بمقارنة القيم التجريبية المحسوبة لثوابت الشبكة (a=b, c) باستعمال المعادلة السابقة (6-II) بالقيم الموجودة في البطاقة المرجعية نلاحظ أن القيم متقاربة معها، يمكن ملاحظة أن قيم ثابت الشبكة a للأغشية المحضرة تراوحت بين(3.241-3.251Å) لجميع العينات وهي موافقة تقريبا لثابت الشبكة القياسية. أما قيم ثابت الشبكة(c) فقد تراوحت بين (5.196-5.204Å) وهي قيم موافقة لقيم البطاقة المرجعية 5.2066Å.

ويعزى الاختلاف الطفيف في القيم إلى تأثير إجهادات الشد الداخلية التي قد تنشأ بسبب الاختلاف في الخصائص الفيزيوكيميائية بين الغشاء والركيزة أهمها معامل التمدد الحراري.

Name and formula

Reference code:	00-036-1451
Mineral name:	Zincite, syn
Common name:	chinese white
PDF index name:	Zinc Oxide
Empirical formula:	OZn
Chemical formula:	ZnO

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63mc
Space group number:	186
a (Å):	3,2498
b (Å):	3,2498
c (Å):	5,2066
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000

Peak list

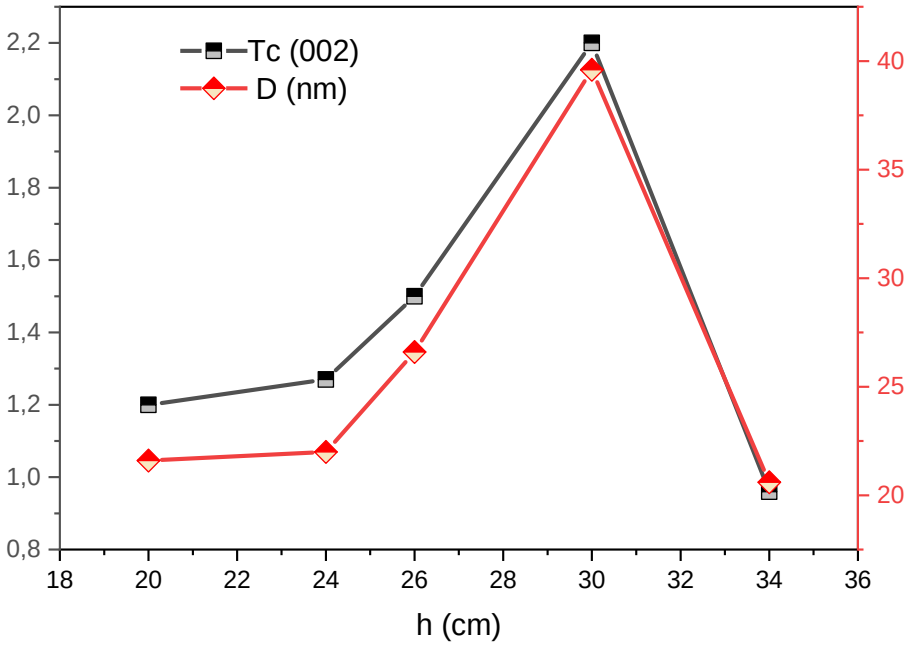
No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2,81430	31,770	57,0
2	0	0	2	2,60332	34,422	44,0
3	1	0	1	2,47592	36,253	100,0
4	1	0	2	1,91114	47,539	23,0
5	1	1	0	1,62472	56,603	32,0
6	1	0	3	1,47712	62,864	29,0
7	2	0	0	1,40715	66,380	4,0
8	1	1	2	1,37818	67,963	23,0
9	2	0	1	1,35825	69,100	11,0
10	0	0	4	1,30174	72,562	2,0
11	2	0	2	1,23801	76,955	4,0
12	1	0	4	1,18162	81,370	1,0
13	2	0	3	1,09312	89,607	7,0
14	2	1	0	1,06384	92,784	3,0
15	2	1	1	1,04226	95,304	6,0
16	1	1	4	1,01595	98,613	4,0
17	2	1	2	0,98464	102,946	2,0
18	1	0	5	0,97663	104,134	5,0
19	2	0	4	0,95561	107,430	1,0
20	3	0	0	0,93812	110,392	3,0
21	2	1	3	0,90694	116,279	8,0
22	3	0	2	0,88256	121,572	4,0
23	0	0	6	0,86768	125,188	1,0
24	2	0	5	0,83703	133,932	3,0
25	1	0	6	0.82928	136.521	1.0

الشكل(7.III): البطاقة المرجعية لمسحوق أكسيد الزنك النقي (ZnO :JCPDS : 36-1451).

III. 4.1.1.3 القد الحبيبي D

يلعب القد الحبيبي دورا هاما في تحديد خصائص المادة، حيث يتم حساب قيم القد الحبيبي باستخدام قيم العرض عند منتصف الارتفاع (FWHM) وصيغة شيرر(Scherrer Law) المذكورة سابقا من العلاقة (5-II). تبين نتائج الجدول (5.III) أن قيم (FWHM) تتناقص تدريجيا مع زيادة ارتفاع فوهة الرش، مما يؤدي إلى زيادة القد الحبيبي، حيث تتراوح قيمته بين (21-40.1 nm)، مما يؤكد وجود علاقة عكسية بين FWHMوالقد الحبيبي فكلما نقص عرض القمة زاد حجم البلورة. تم تسجيل قيمة أكبر لـ D (40.1 nm) عند ارتفاع فوهة الرش (30cm) وهي القيمة التي تتوافق مع أعلى درجة تبلور وشدة للاتجاه

(002)بالتالي تحسين الخواص البنيوية للغشاء. عند الارتفاع (h_5) تراجع الحجم الحبيبي مجددا إلى (20nm) مما يدل على تدهور في نمو البلورات نتيجة تبخر القطرات قبل وصولها إلى الركيزة، والملاحظ أن هناك تناسب طردي بين الاتجاه التفضيلي السائد والقد الحبيبي كما هو موضح في الشكل(8.III)[24-22].



الشكل(8.III): العلاقة بين معامل التشكيل والقد الحبيبي بدلالة ارتفاع فوهة الرش.

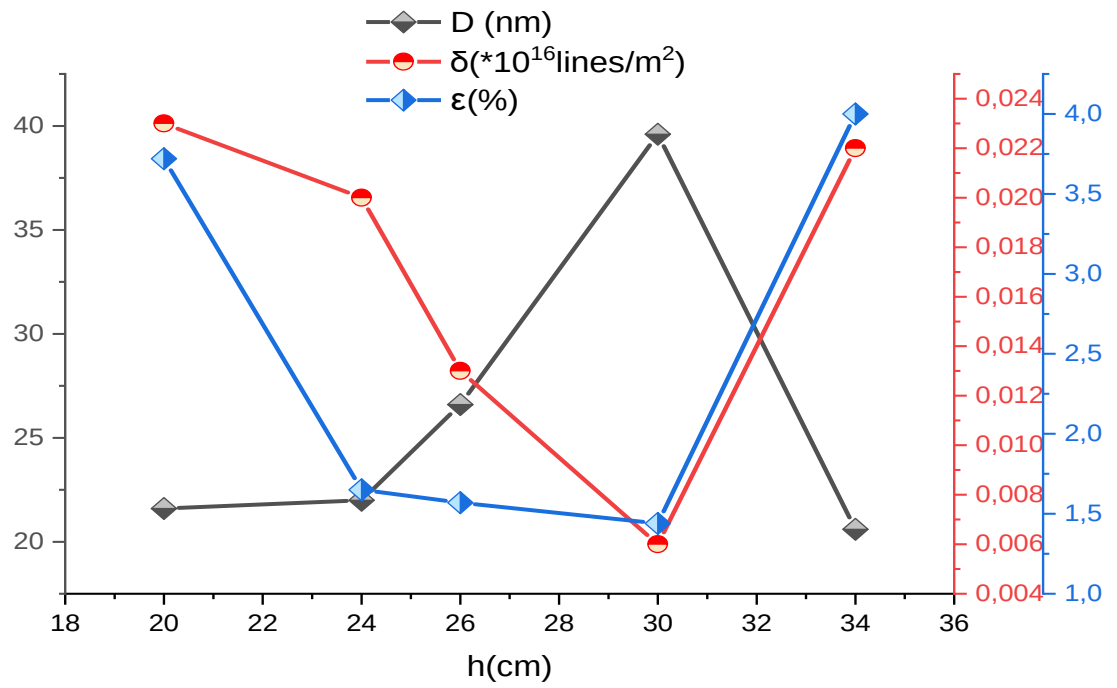
III .5.1.1.3كثافةالانخلاع (δ) ومتوسط الانفعال (ε)

يعبر المقداران الفيزيائيان كثافة الانخلاع (δ) ومتوسط الانفعال (ε) عن نسبة العيوب داخل الشبكة البلورية، مما يعطي إشارة واضحة عن جودة أو رداءة تبلور المادة. تم حساب مقدار كثافة الانخلاع ومقدار الانفعال حسب العلاقات الرياضية (II-7) و(II-8)المذكورة سابقا والجدول (10.III) يلخص النتائج المتحصل عليها.

الجدول(10.III): كثافة الانخلاع ومتوسط الانفعال

h(cm)	D moy(nm)	δ(x10^{16}lines/m^2)	ε (×10^{-3})
20	**21.6**	**0.023**	3,72
24	**22**	**0.020**	1,65
26	**27.6**	**0.013**	1,57
30	**40.16**	**0.006**	1,44
34	**20.6**	**0.022**	4

يظهر الشكل (9.III) العلاقة بين القد الحبيبي (D) ومتوسط الانفعال البلوري (ε) وكثافة الانخلاع (δ) للعينات المحضرة عند ارتفاعات مختلفة لفوهة الرش، لوحظ أن هناك ارتباطا وطيدا بين المقدارين (ε) و(δ) من جهة، ومن جهة أخري لوحظ تناسب عكسي واضح بين القد الحبيبي(D) وكل من المقدارين (ε) و(δ).يعزى ذلك إلى أن البلورات الأكبر حجما تحتوي على عدد أقل من والعيوب والفراغات في البنية البلورية مما يؤدي إلى تقليل الإجهادات الداخلية ضمن البنية الشبكية. تم تسجيل أقل قيم لكل من(ε) و(δ) عند الارتفاع (30cm) والذي سجل أيضًا أكبر حجم حبيبي هذا يشير إلى أن هذا الارتفاع هو الأمثل لترسيب أغشية ZnO ذات تبلور عالي وعيوب بلورية منخفضة وشبكة بلورية منتظمة ومرصوصة.



الشكل(9.III): العلاقة بين القد الحبيبي وكثافة الانخلاع والانفعال المتوسط للعينات المحضرة لأكسيد (ZnO).

III .2.1.3الخصائص الضوئية

تمكننا تقنية التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible) من دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقية (ZnO) ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900 nm)، مما يسمح لنا بإعطاء معلومات حول التطبيقات المتاحة لهاته الأغشية، من بين هذه الخواص الضوئية المهمة هما قيمة الفاصل الطاقي (E_g) وقيمة طاقة اروباخ (E_u). تم تحديد سمك العينات باستعمال برنامج عددي والنتائج مدرجة في الجدول(11.III) أدناه

الجدول(11.III): قيم السمك للعينات المحضرة.

h(cm)	**34**	**30**	**26**	**24**	**20**
d(nm)	122	245	252	288	**323**

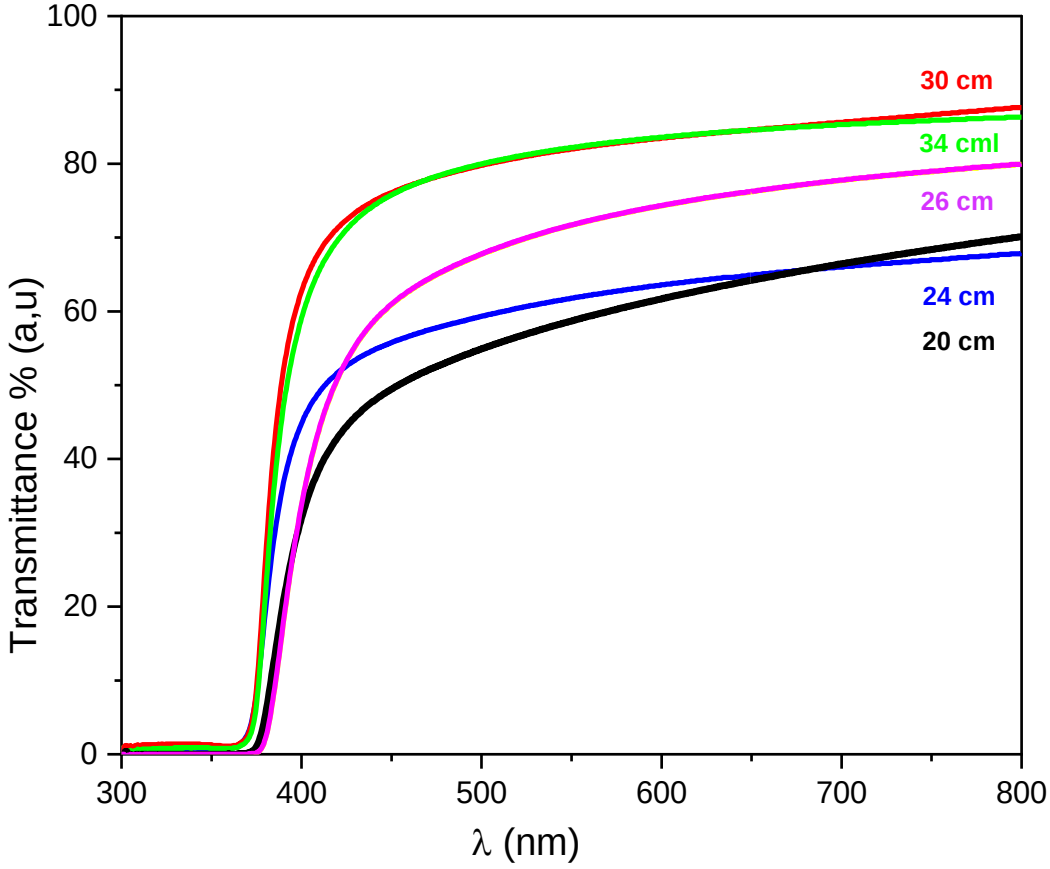
يلاحظ من نتائج الموضحة في الجدول أن السمك يزداد مع تناقص المسافة بين الفوهة والركيزة ويبلغ أقصاه عند أقرب مسافة بين فوهة الرش والركيزة (20cm) وذلك نتيجة وصول القطرات مباشرة إلى الركيزة مما أدى تراكم كمية أكبر من المادة على السطح وبالتالي تكوين غشاء أكبر سمكا. بالمقابل ينخفض السمك تدريجيا مع زيادة المسافة ثم يتناقص تدريجيا مع زيادة الارتفاع بالفوهة عند (34cm) يتراجع إلى أقل قيمة له تصل (122nm) وهذا راجع لزيادة مساحة التبعثر وتطاير الرذاذ قبل وصوله إلى سطح الركيزة مما ينتج عنه غشاء رقيق.

III .1. 2.1.3 النفاذية الضوئية

خضعت العينات المحضرة لأغشية (ZnO) إلى معالجة ضوئية بالأشعة (UV-Visible) مما سمح لنا بتحليل طيف النفاذية الضوئية. يبين الشكل(10.III)أطياف النفاذية الضوئية لأغشية (ZnO) لجميع العينات المحضرة لقيم مختلفة لارتفاع فوهة الرش، تجدر الإشارة إلى أن منحنيات النفاذية لجميع العينات تسلك سلوكا متشابها تماما، حيث نميز منطقتين أساسيتين:

- **منطقة الأمواج فوق البنفسجية:** تقع ضمن مدي الأطوال الموجية (300nm-400nm)، نلاحظ أن قيمة النفاذية تكون منعدمة عند(300-350nm) وهذا ما يدل على الامتصاص العالي للفوتونات المسلطة على الأغشية المحضرة أي أن طاقة الفوتونات أكبر أو يساوي قيمة الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك(ZnO) وبالتالي تنتقل الالكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل. بزيادة الطول الموجي ضمن المجال(370-400 nm) نلاحظ أنقيم النفاذية تزداد بشكل حاد عند منطقة حافة الامتصاص الأساسية بجوار الطول الموجي (380nm)، مما يدل على أن المادة هي شبه موصل ذو فاصل طاقي واسع.كما نلاحظ إزاحة لحافة الامتصاص نحو الطاقات العالية كلما زاد ارتفاع فوهة الرش، قد يعزي ذلك إلى زيادة نعومة السطح وبالتالي زيادة التبلور.
- **منطقة الأمواج المرئية:** أظهرت جميع الأغشية المترسبة عند قيم مختلفة لارتفاع فوهة الرش شفافية جيدة في المنطقة المرئية تتراوح قيم نفاذية في المجال [63%-88%] من الواضح تزايد النفاذية بزيادة ارتفاع فوهة الرش وذلك نتيجة زيادة التبلور ونقصان الخشونة. نلاحظ انخفاض قيمة النفاذية عند أقل ارتفاع (20cm) حتى القيمة63% وذلك نتيجة زيادة سمك الغشاء حسب قانون لامبرت-بيير، فعند أقرب مسافة للرش يتشكل غشاء غير متجانس مما يؤدي إلى التكتل للمادة في مناطق معينة على الركيزة وبالتالي خشونة السطح وزيادة التشتت. تزداد قيمة النفاذية تدرجيا إلى أن تصل أعلى قيمة 88% عند

الارتفاع (30cm) ويعزي ذلك إلى نعومة والتجانس النسبي للسطح مما يقلل من التشتت الضوئي وذلك نتيجة لزيادة التبلور واكتمال عملية التحلل الحراري للمادة الأولية بشكل تام وبالتالي سمحت مسافة الرش الأعلى للمذيب بالتبخر التام والحصول على أغشية ذات شفافة جيدة وهذا ما يتيح تطبيقات مختلفة للأغشية المحضرة مثل الخلايا الشمسية، والمستشعرات [22-24].



الشكل(10.III): أطياف النفاذية للعينات المحضرة عند قيم مختلفة ارتفاع فوهة الرش.

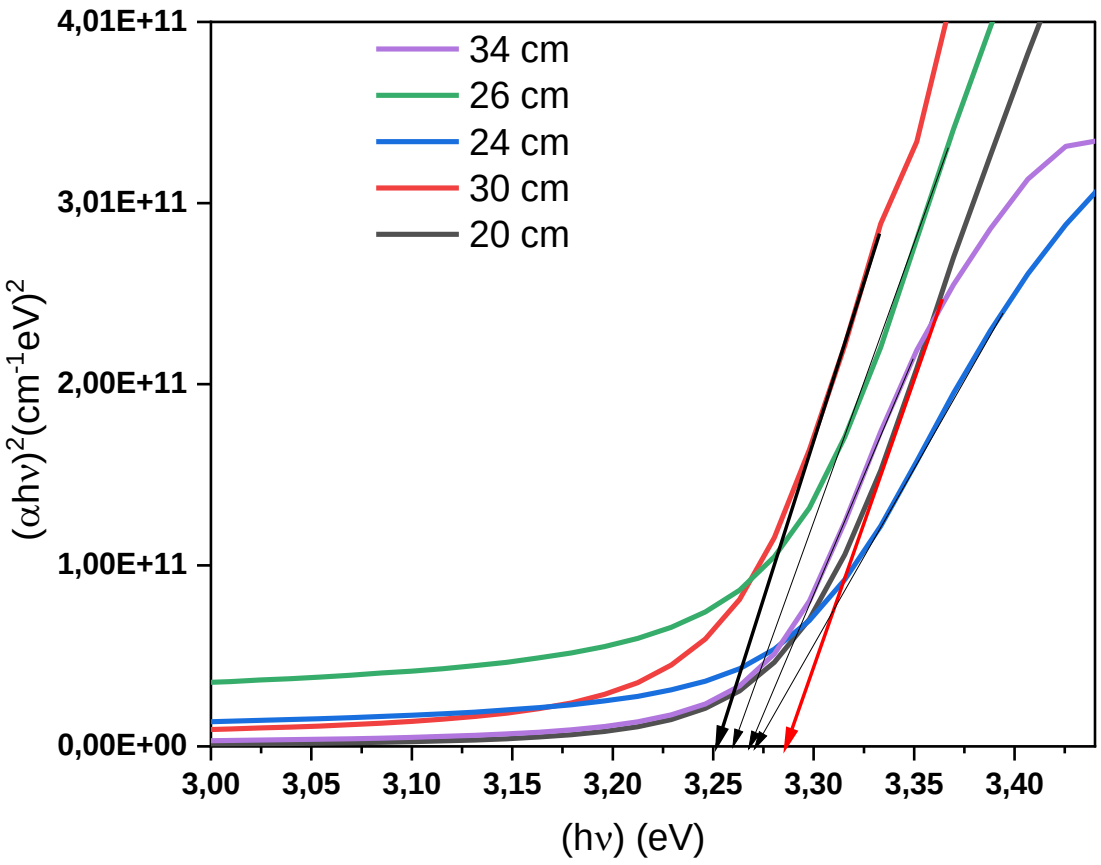
2.2.1.3. III الفاصل الطاقي E_g

يعرف الفاصل الطاقي بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل، يتم حساب الفاصل الطاقي للأغشية المترسبة انطلاقا من علاقة (Tauc) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغير $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ وبمد الخط المستقيم أو المماس للمحني ليقطع محور الطاقة عند النقطة $(\alpha h\upsilon^2=0)$ التي تمثل قيمة الفاصل الطاقي $(E_g=h\upsilon)$ للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة يبين الشكل(11.III) تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ والنتائج المتحصل عليها موضحة الجدول الموالي(12.III).

الجدول(12.III): قيم النفاذية والفاصل الطاقي وطاقة اروباخ لمختلف العينات.

h (cm)	**20**	**24**	**26**	**30**	**34**
T(%)	60%	65%	70%	88%	**85%**
E_g (eV)	3.246	3.262	3.27	3.291	**3.28**
E_U (eV)	0.651	0.582	0.502	0.402	**0.598**

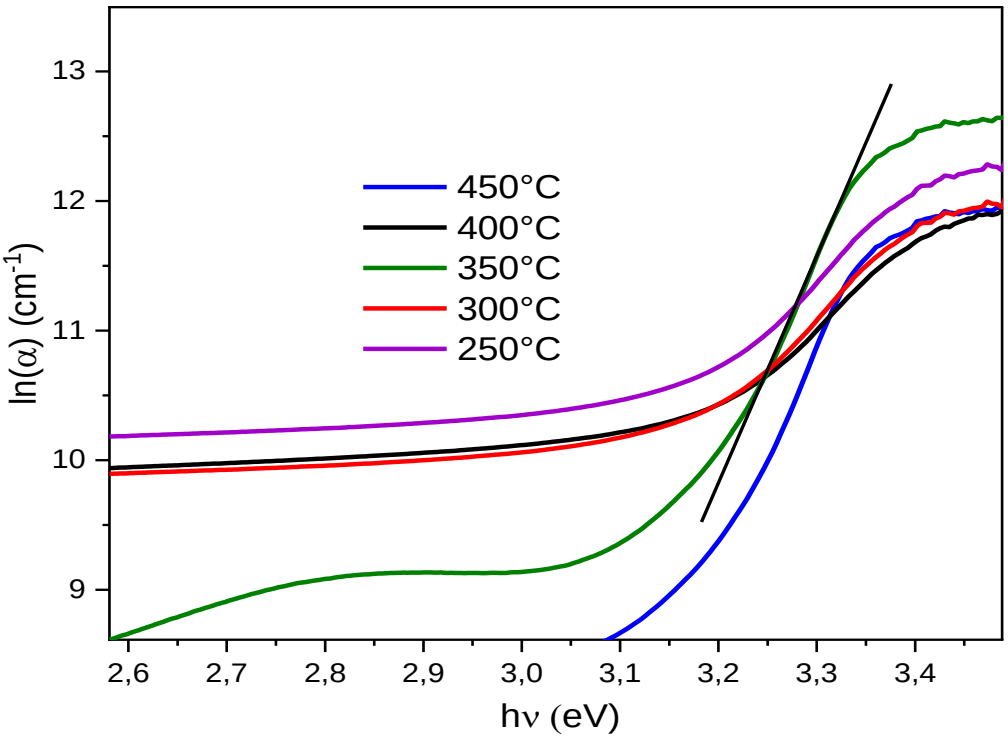
نلاحظ من نتائج الجدول(8.III) أن ارتفاع فوهة الرش له تأثير بين على قيمة الفاصل الطاقي، حيث سجلت تزايد لقيمة للفاصل الطاقي بتزايد الارتفاع، عند الارتفاع الأدنى (20cm) كانت قيمة E_g (3.246eV)، بالمقابل أعلى قيمة للفاصل الطاقي (3.291eV) عند ارتفاع (30cm) يعزي ذلك تحسين النمو بلوري وقلة العيوب. أما عند ارتفاع (34cm) تراجعت قيمة الفاصل الطاقي عند (3.28eV) يشير إلى زيادة الاضطراب المطبق على العينة المحضرة وتكوين مستويات طاقة بينية داخل منطقة الفاصل الطاقي [24-22].



الشكل (11.III): تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ لمختلف العينات.

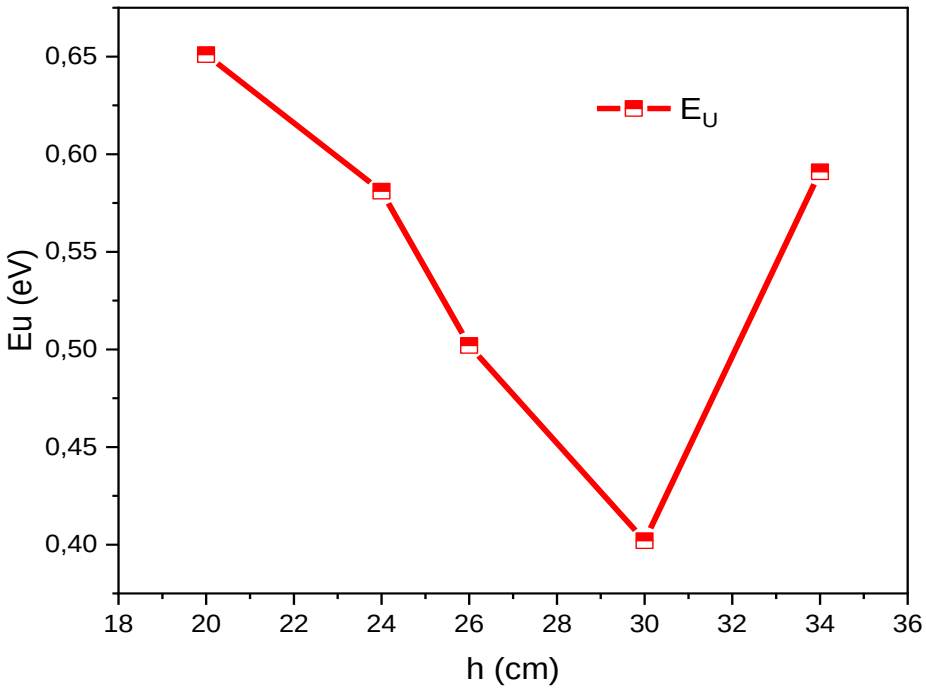
III 3.1.3. طاقة أروباخ

يميز مقدار طاقة ارو باخ اضطراب المادة، حيث يتم حساب طاقة أورباخ بأخذ مقلوب ميل الخط المستقيم للعلاقة البيانية الخطية المرسومة انطلاقا من تغيرات التابع (lnα) بدلالة طاقة الفوتون (hυ) الموضحة سابقا كما في الشكل(12.III). النتائج المتحصل عليها لطاقة موضحة في الجدول(8-III).



الشكل (12.III): تغيرات (lnα) بدلالة طاقة الفوتون (hυ) لجميع العينات المحضرة.

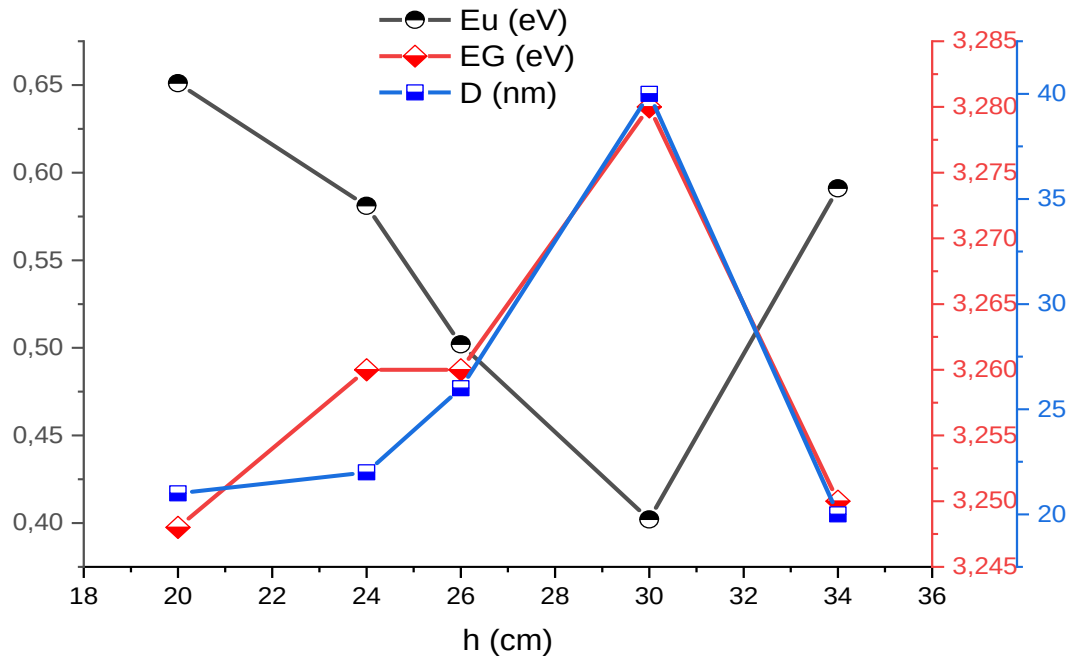
يوضح الشكل(13.III) العلاقة بين طاقة أورباخ وارتفاع فوهة الرش، تبين النتائج أن Eu تتناقص تدريجيا مع زيادة الارتفاع لتصل إلى أدنى قيمة (0.402eV) عند قيمة الارتفاع المثلى (30cm) ثم تعود إلى الارتفاع مجددا عند زيادات أكبر في الارتفاع فوهة الرش. يشير انخفاض طاقة E_u إلى تناقص العيوب الهيكلية وتحسن نوعي في درجة التبلور والانتظام الشبكي. عند مسافة أكبر من (30cm) يؤدي ذلك إلى زيادة الفوضى البلورية (Disorder) وخلق مستويات طاقة غير منتظمة داخل الفجوة الطاقة لأن الذرات مترسبة عشوائيا على السطح[23].



الشكل(13.III): علاقة طاقة أورباخ بدلالة ارتفاع الفوهة.

4.1.3. III علاقة الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ والقد الحبيبي

يمثل الشكل (14.III) العلاقة بين كل من طاقة أورباخ والفاصل الطاقي والقد الحبيبي بدلالة ارتفاع فوهة الرش للأغشية المحضرة، نلاحظ وجود علاقة عكسية بين الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ بحيث كلما تزداد طاقة أورباخ يتناقص الفاصل الطاقي بالمقابل يوجد توافق واضح بين القد الحبيبي والفاصل الطاقي، فكلما يزداد القد الحبيبي تقل طاقة اروباخ وتصبح المادة متبلورة بصورة جيدة. فنجد أن الارتفاع الأمثل (h=30cm) نمو بلوري منتظم مما يؤدي إلى زيادة القد الحبيبي وشفافية عالية في منطقة الضوء المرئي تؤهل الأغشية المحضرة لأن تكون مثالية لتطبيقات الخلايا الشمسية.



الشكل(14.III):العلاقة بين القد الحبيبي والفاصل الطاقي وطاقة أورباخ بدلالة ارتفاع الفوهة.

مما سبق واعتمادا على النتائج التي تحصلنا عليها تبين انه للحصول على أغشية رقيقة لأكسيد الزنك ذات خواص جيدة يجب التحكم في المعاملات التجريبية لظروف التحضير، وعند تحليل النتائج تبين أن قيمة الارتفاع المثالية بين فوهة الرش والركيزة الزجاجية هي (30cm)، هذا الارتفاع يكون مناسبا ومتوافقا مع المعاملات التجريبية الثابتة أثناء التحضير، حيث يكون الرذاذ المحمول غير متجمع في بقعة واحدة وغير متطاير بعيدا عن الركيزة الزجاجية بالإضافة إلى ذلك اكتمال تفاعل الانحلال الحراري. لكن بزيادة المسافة العمودية المثالية فإنها تسبب في تطاير الرذاذ المحمول بعيدا عن الركيزة، كذلك يؤدي إلى التبخر المبكر للقطرة المتنقلة وبالتالي زيادة مساحة الرش مما يؤثر على الالتصاق والتجانس للأغشية المترسبة. أما تناقص قيمة الارتفاع يؤدي إلى كثافة رش عالية ضمن منطقة صغيرة مما يؤدي إلى تبريد الركيزة بشكل كبير والابتعاد عن درجة حرارة الترسيب المناسبة والتوزيع الرش بشكل غير متجانس وبالتالي التباين في قيمة السمك الغشاء من منطقة إلى أخرى.

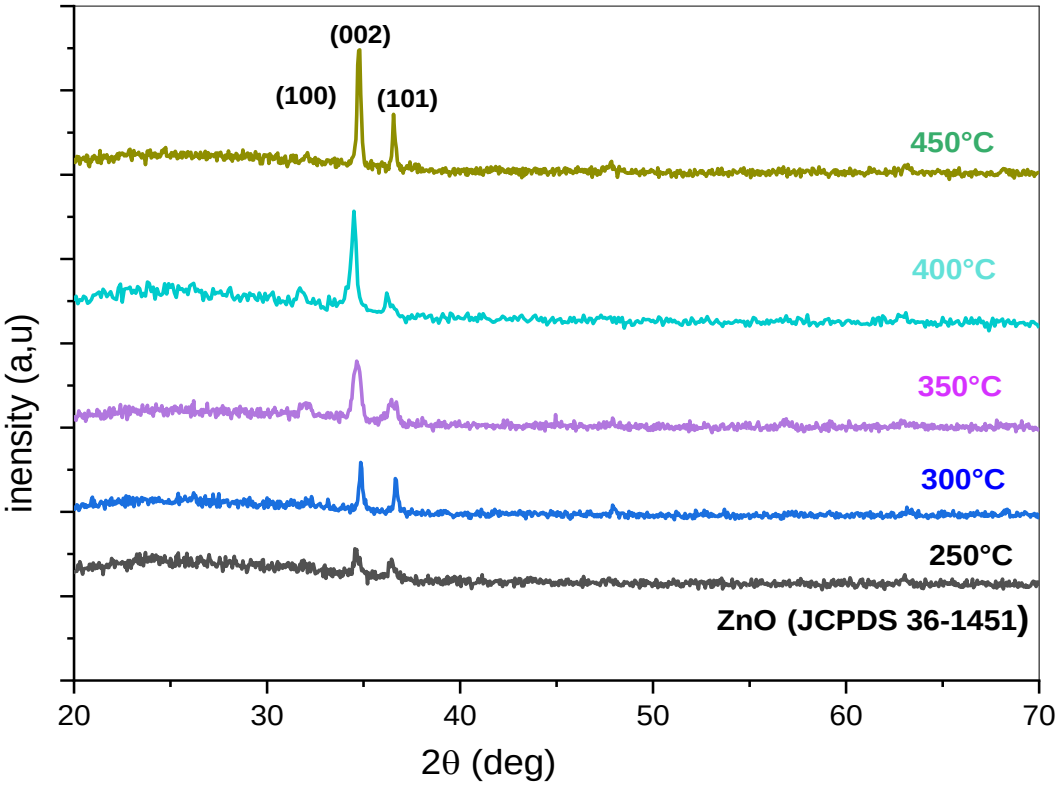
III .2.3معامل درجة حرارة الركيزة (T)

تعد دراسة درجة حرارة الركيزة أثناء عملية الترسيب من أهم المعاملات التجريبية المؤثرة في تقنية (SPT)، حيث تلعب دورا محوريا في التحكم النمو البلوري وتحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأغشية الرقيقة. تشير العديد من الأبحاث والدراسات [34-31] أن ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك في تقنية (SPT) تتم بواسطة عملية الانحلال الحراري التي تحدث بشكل تام تقريبا عند درجة حرارة الركيزة تتراوح بين (300°C- 450°C)، فنجد عند درجة حرارة ترسيب أقل من 300°C يسبب ذلك شوائب وتراكم لمواد غير مرغوبة وتكوين أغشية غير متبلورة وغير مستقرة. وبالتالي فان كل من الانخفاض أو الارتفاع المفرط في درجة حرارة ا يؤثر سلبا على جودة الأغشية المحضرة. لضمان الحصول على أغشية رقيقة عالية الجودة من الضروري اختيار درجة حرارة مناسبة للركيزة مع الأخذ بعين الاعتبار عوامل أخرى مثل نوع المذيب، طبيعة الركيزة ذلك لأن متغيرات شروط التحضير لا تعمل بشكل منفصل بل تتفاعل بصورة متكاملة ومترابطة، حيث يؤثر كل متغير على الآخر مما ينعكس مباشرة على جودة الأغشية المحضرة من حيث التجانس، التبلور، والخصائص الفيزيائية والبصرية ..

III2.2.3الخصائص البنيوية

III 1.2.2.3. انعراج الأشعة السينية (XRD)

يوضح الشكل(III.15)مخططات حيود الأشعة السينية (XRD) للعينات المحضرة لأغشية أكسيد الزنك النقي(ZnO) المترسبة عند درجات حرارة مختلفة (T_1,T_2,T_3,T_4,T_5). من خلال تحليل العينات أظهرت وجود ثلاث قمم (100) و(002) و(101) جميعها مطابقة للبطاقة المرجعية رقم (1451-036)لأكسيد الزنك ذي البنية البلورية السداسية المتراصة (Hexagonal wurtzite). تظهر الأغشية المرسبة قمم انعراج مختلفة الشدة للاتجاه (002) وتناقص تدريجي للاتجاه (101)، مع نمو ضعيف جدا للاتجاه (100)، حيث كان (002) الاتجاه المفضل للنمو في جميع العينات. يبين الشكل(III.15) أيضا أنه مع زيادة درجة حرارة الركيزة تكبر قمة الاتجاه(002)وتصبح أكثر شدة ووضوحا وبالتالي تزداد هيمنة هذا الاتجاه على النمو البلوري وفق المحور c العمودي على الركيزة مما يؤدي لتحسين درجة التبلور الأغشية، بشكل عام فان تزايد درجة حرارة الركيزة تحسين البنية البلورية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك [34, 31, 26, 2]. يمكن تلخيص أهم النتائج البنيوية لانعراج الأشعة السينية XRD) في الجدول(III.13).



الشكل(15.III): منحنيات أطياف (XRD) للعينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة.

2.2.2.3.III حساب ثوابت الشبكة

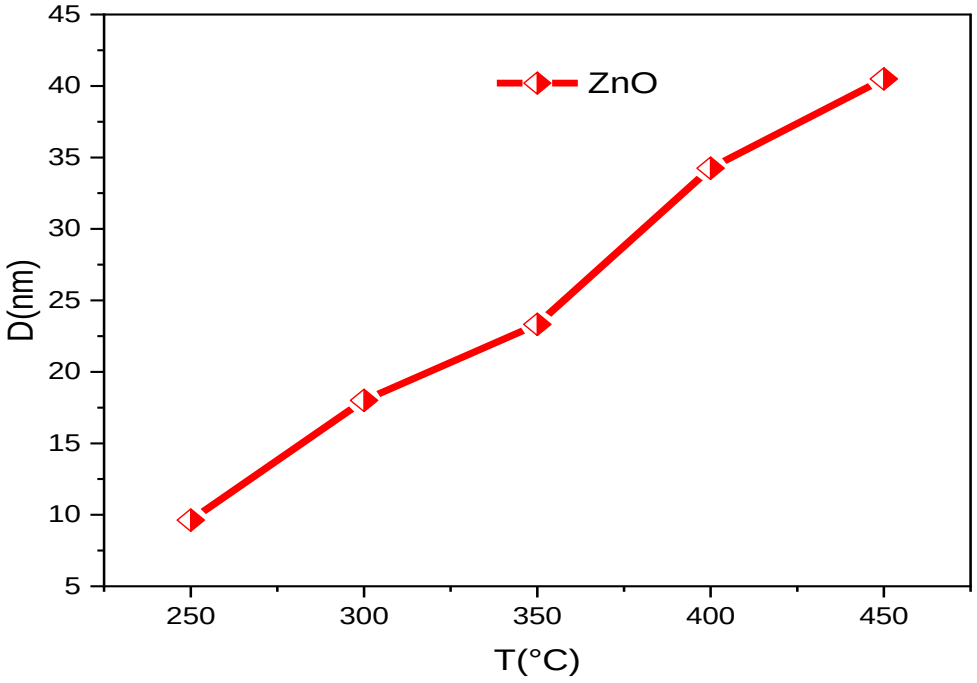
توضح القيم المدرجة في الجدول(13.III) أن جميع العينات المحضّرة لأغشية أكسيد(ZnO) تظهر اتجاها تفضيليا واحدا هو الاتجاه البلوري (002)، وذلك استنادا إلى قيمة معامل الشكل T_c، حيث تبين أن$T_c(002)>1$ في جميع الحالات مما يدل على أن التبلور يتم بوضوح وفق هذا الاتجاه العمودي على سطح الركيزة. أما فيما يخص المسافة البينية بين المستويات البلورية (d_{hkl}) فقد تبين أن القيم الموافقة للاتجاه(002) تتراوح بين (2.447-2.465Å)وهي قريبة من القيمة المرجعية المذكورة في بطاقة JCPDS رقم 36-1451، مما يدل على أن الأغشية تتمتع بترتيب بلوري منتظم، رغم تسجيل نقص طفيف في المسافة البينية، يعزى إلى انضغاط الشبكة البلورية الناتج عن الإجهادات الداخلية خلال عملية الترسيب. فيما يتعلق بثوابت الشبكة البلورية (c) و(a)المحسوبة فهي مقاربة للقيم الموجودة في البطاقة لأكسيد الزنك حيث يشير هذا التقارب إلى أن الأغشية المحضرة تتبع نفس التركيب البلوري المرجعي، مع تسجيل تغيّرات طفيفة في ثوابت الشبكة مما يؤكد على أن درجة حرارة الركيزة لها تأثير في الخصائص البنيوية.

الجدول(13.III): المعاملات البنيوية للعينات عند قيم مختلفة لدرجات حرارة الركيزة.

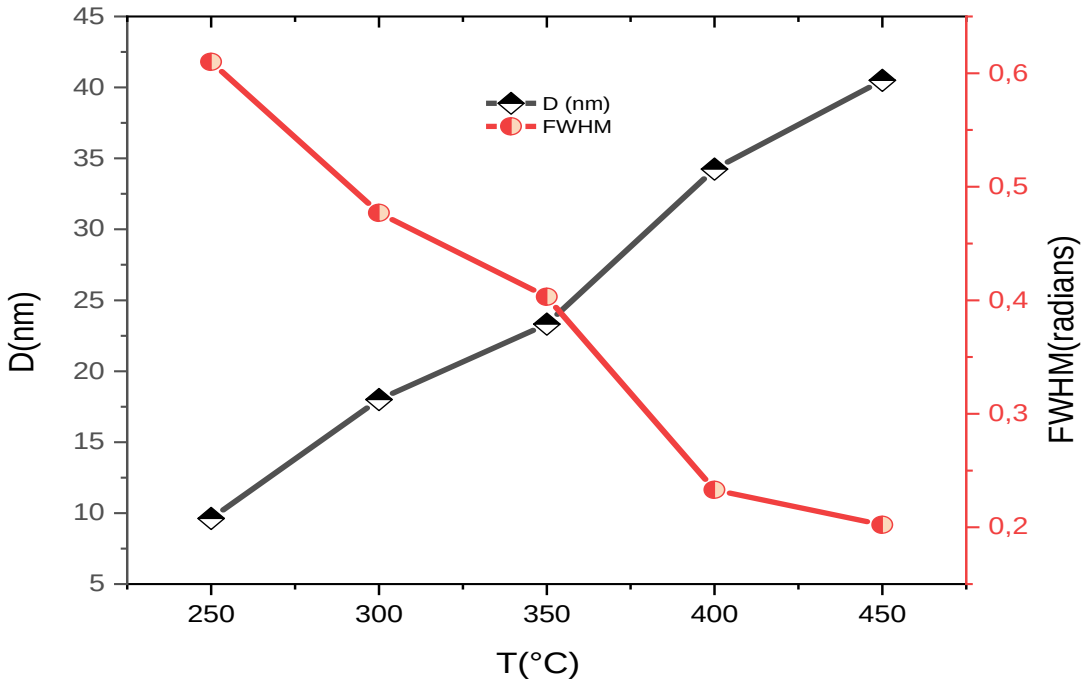
T (°C)	(hkl)	θ2 (deg)	d_{hkl} (Å)	FWHM (radians)	a=b (Å)	c (Å)	c/a	D_{av} (nm)	Tc (hkl)
250	(200)	**34,94**	**2,566**	**0,331**	**3,214**	**5,132**		**9.39**	1,647
	(101)	**3670**	**2,447**	**0,612**			**1,596**		0,131
300	(200)	**34,61**	**2,590**	**0,387**	**3.233**	**5,179**			1,755
	(101)	**36,45**	**2,463**	**0,477**			**1,601**	**18,5**	0,245
350	(200)	**34,808**	**2,575**	**0,403**	**3.21**	**5,151**			1,597
	(101)	**36,64**	**2,451**	**0,441**			**1,6009**	**23,32**	0,227
400	(200)	**34,66**	**2,590**	**0,233**	**3,238**	**5,172**		**34.24**	1,725
	(101)	**36,42**	**2,465**	**0,255**			**1,597**		0,275
450	(200)	**34,72**	**2,582**	**0,201**	**3.213**	**5,163**		**40.5**	1,775
	(101)	**36,54**	**2,457**	**0,303**			**1,6009**		0,225

3.2.2.3.III القد الحبيبي

تم حساب القد الحبيبي باستعمال معادلة شرير(Scherrer formula)كما هو موضح في الشكل (16.III)، يلاحظ أن زيادة درجة حرارة الركيزة تؤدي إلى زيادة تدريجية في القد الحبيبي حيث يسجل أعلى قيمة (40nm) عند درجة حرارة توافق القيمة(450°C)، بالمقابل بزيادة درجة حرارة الركيزة تتناقص قيمة العرض (FWHM) ويزداد القد الحبيبي، العلاقة العكسية بين FWHM والقد الحبيبي موضحة في الشكل(17.III)، حيث يؤدي الارتفاع في درجة حرارة الركيزة إلى تقليل الحدود الحبيبية وتكوين بلورات أكبر حجما وبالتالي يتم إعادة ترتيب للحبيبات البلورية وتحسين نمو الأغشية الرقيقة وهذا ما أكدته الأبحاث [,29-26, 234,31,].



الشكل(16.III): علاقة القد الحبيبي بدلالة درجة حرارة الركيزة.



الشكل(17.III): العلاقة بين القد الحبيبي و(FWHM).

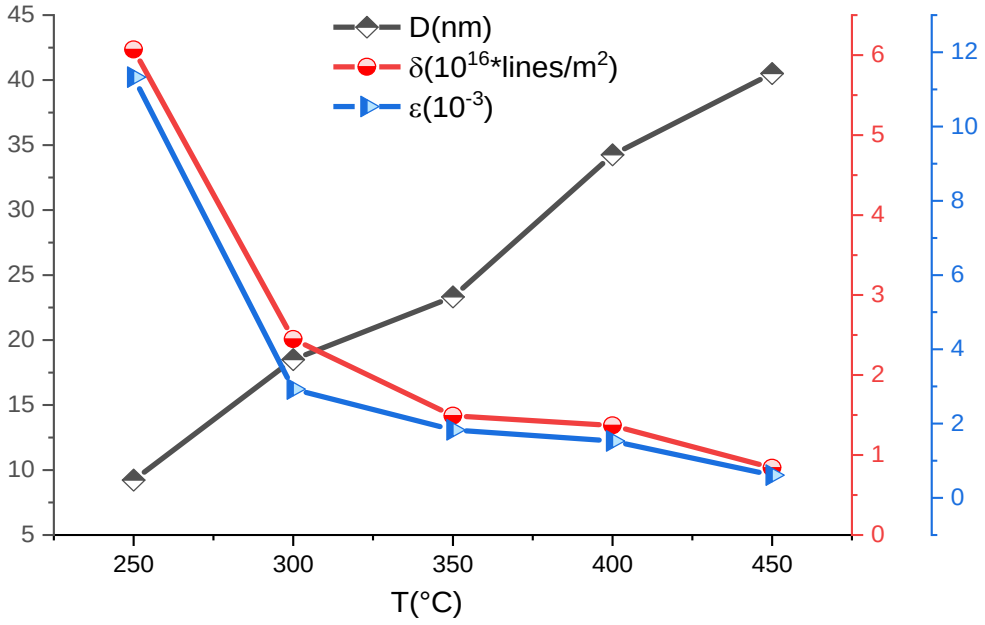
4.2.2.3.III كثافة الانخلاع ومتوسط الانفعال

قمنا بحساب كثافة الانخلاع ومتوسط الانفعال باستعمال العلاقات الرياضية الموضحة سابقا والنتائج موضحة في الجدول(14.III).

الجدول(14.III):قيم كثافة الانخلاع ومتوسط الانفعال عند قيم مختلفة لدرجة حرارة الركيزة.

T(°C)	$\delta(10^{16}.lines/m^2)$	$\varepsilon.10^{-3}$	D_{av} (nm)
250	11.33	6.07	**9.23**
300	2.93	2.45	**18.50**
350	1.83	1.49	**23.32**
400	1.53	1.37	**34.25**
450	0.61	0.84	**40.50**

يُظهر المنحنى الموضّح في الشكل(18.III) وجود علاقة عكسية واضحة بين كل من كثافة الانخلاع ومتوسط الانفعال من جهة والقد الحبيبي من جهة أخرى. حيث نلاحظ أنه مع زيادة درجة حرارة الركيزة يزداد القد الحبيبي تدريجيا بينما تنخفض كل من كثافة الانخلاع والانفعال. هذا السلوك يشير بوضوح إلى أن درجة حرارة الركيزة تلعب دورا محوريا في تحسين التبلور وتقليل العيوب البلورية للأغشية[34-31] .



الشكل(18.III): العلاقة بين القد الحبيبي وكثافة الانخلاع ومتوسط الانفعال.

III .3.2.3 الخصائص الضوئية

تضمنت دراسة الخصائص الضوئية للعينات المحضرة عند درجات حرارة ركيزة مختلفة تحليل طيف النفاذية وذلك بهدف حساب كل من الفاصل الطاقي المباشر وطاقة أورباخ. تم أيضا قياس سمك الأغشية الرقيقة بالاعتماد على الطرق العددية انطلاقًا من منحنيات النفاذية تعرض النتائج المفصلة لقيم السمك للعينات المحضرة في الجدول (15.III).

الجدول(15.III): قيم السمك لمختلف العينات.

T(°C)	250	300	350	400	450
d(nm)	120	189	259	266	311

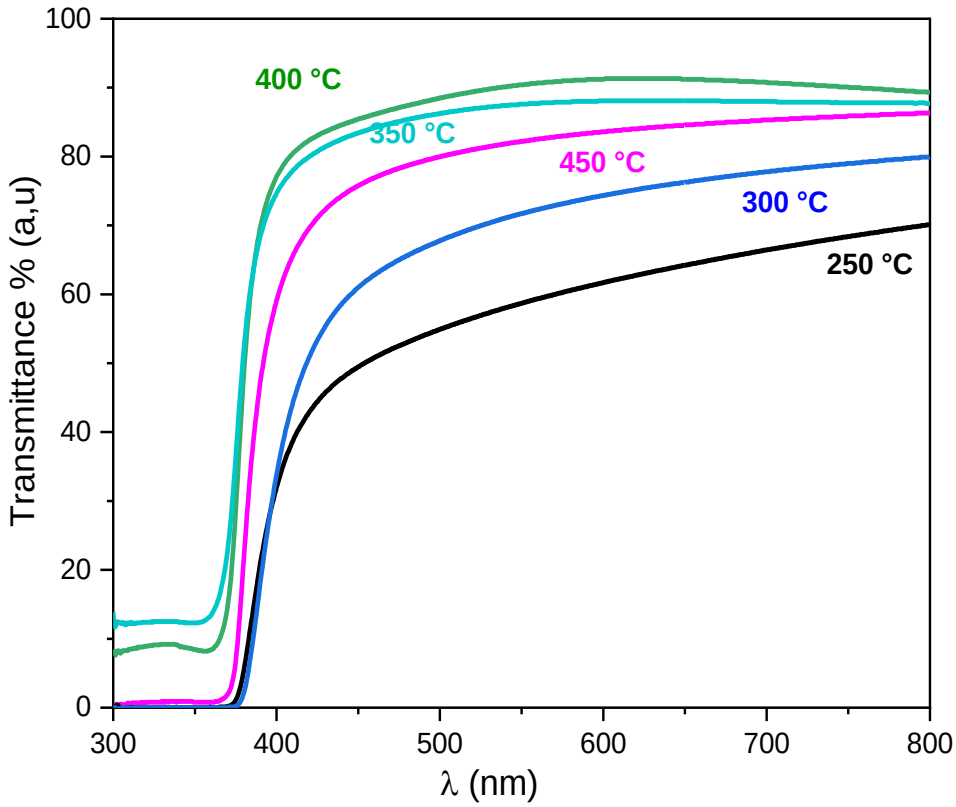
توضح نتائج الجدول أن عند درجة حرارة منخفضة (250°C) يكون السمك أقل ما يمكن وهذا راجع أن درجة حرارة الترسيب غير كافية لتفاعل الانحلال الحراري وبالتالي توزيع عشوائي للذرات، بالمقابل نجد بزيادة درجة حرارة الترسيب يزداد السمك تدريجيا ويعزي ذلك إلى زيادة الطاقة الحركية للذرات مما يزيد من معدل التفاعل وتعبئة الفراغات حيث تسمح درجة الحرارة المناسبة لتبخر المذيب والبقايا الغير مرغوبة مما يسمح بترسيب ذري أكثر إحكاما وسمكا.

III .1.3.2.3 النفاذية

في هذه الدراسة تم التركيز على ضبط الظروف التجريبية لتحضير الأغشية الرقيقة من (ZnO) النقي وذلك بهدف فهم تأثير درجة حرارة الركيزة على الخصائص الضوئية للأغشية المحضرة.يبين الشكل(19.III) العلاقة بين النفاذية الضوئية والأطوال الموجية للعينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة للركيزة ومن خلال تحليل المنحنيات البيانية الموضحة يمكن ملاحظة أن جميع أطياف النفاذية تتكوّن بوضوح من منطقتين رئيسيتين:

- في المنطقة فوق بنفسجية ضمن المجال (300-370nm) تظهر النتائج الخاصة بأطياف النفاذية أن جميع العينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة للركيزة تسجل انخفاضا حادا في النفاذية الضوئية عند الأطوال الموجية القصيرة، تليها زيادة حادة في المجال(375-400nm) والتي تعرف باسم حافة الامتصاص الأساسية. يشير هذا السلوك إلى أن الأغشية تمتص الفوتونات ذات الطاقة العالية ما يسبب انتقال الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل وهو ما يعد سلوك مميزا لمواد أشباه الموصلات ذات الفاصل الطاقي الواسع مثل أكسيد الزنك (ZnO). كما لوحظت إزاحة لحافة الامتصاص نحو الأطوال الموجية الأقصر (أي نحو طاقات فوتونية أعلى) مع زيادة درجة حرارة الركيزة ويعزى هذا التغير إلى تحسن بلورة الغشاء وانخفاض العيوب البنيوية وهذا متفق مع الأعمال.[34,31,29,25]

في منطقة الطيف المرئي (400-800nm) أظهرت العينات المحضرة قيما عالية للنفاذية الضوئية، حيث تراوحت النسبة في المجال [70%-90%]، لوحظ ارتفاع واضح في متوسط النفاذية بزيادة درجة حرارة الركيزة من(250°C-400°C) تصل إلى (90%) عند الدرجة (400°C) ضمن منطقة الطيف المرئي، يعزى هذا التحسن إلى زيادة نعومة وتجانس سطح الأغشية الرقيقة المحضّرة بتقنية (SPT) الأمر الذي يساهم في تقليل التشتت الضوئي. عند زيادة درجة الحرارة إلى 450°C لوحظ تراجع طفيف في متوسط النفاذية إلى حوالي 84%، وهو ما يمكن تفسيره بـزيادة سمك الغشاء، مما يؤدي إلى امتصاص أكبر للضوء وفقا لـقانون بيرلامبرت BeerLambert بشكل عام تظهر أطياف النفاذية للعينات المدروسة سلوكا بصريا نموذجيا يشبه سلوك الأكاسيد TCO، مما يجعلها مرشحة قوية للاستخدام في تطبيقات الخلايا الشمسية، حيث يعد تحقيق نفاذية عالية وتبلور جيد من المتطلبات الأساسية لهذه التطبيقات. وتؤكد نتائج الامتصاص والانعكاس المنخفضين في مجال الضوء المرئي أن أغشية ZnO الرقيقة الناتجة يمكن استخدامها كطبقة مضادة للانعكاس في الخلايا الشمسية التي تعمل بشكل رئيسي في المنطقة المرئية كخلايا شمسية [29-25].



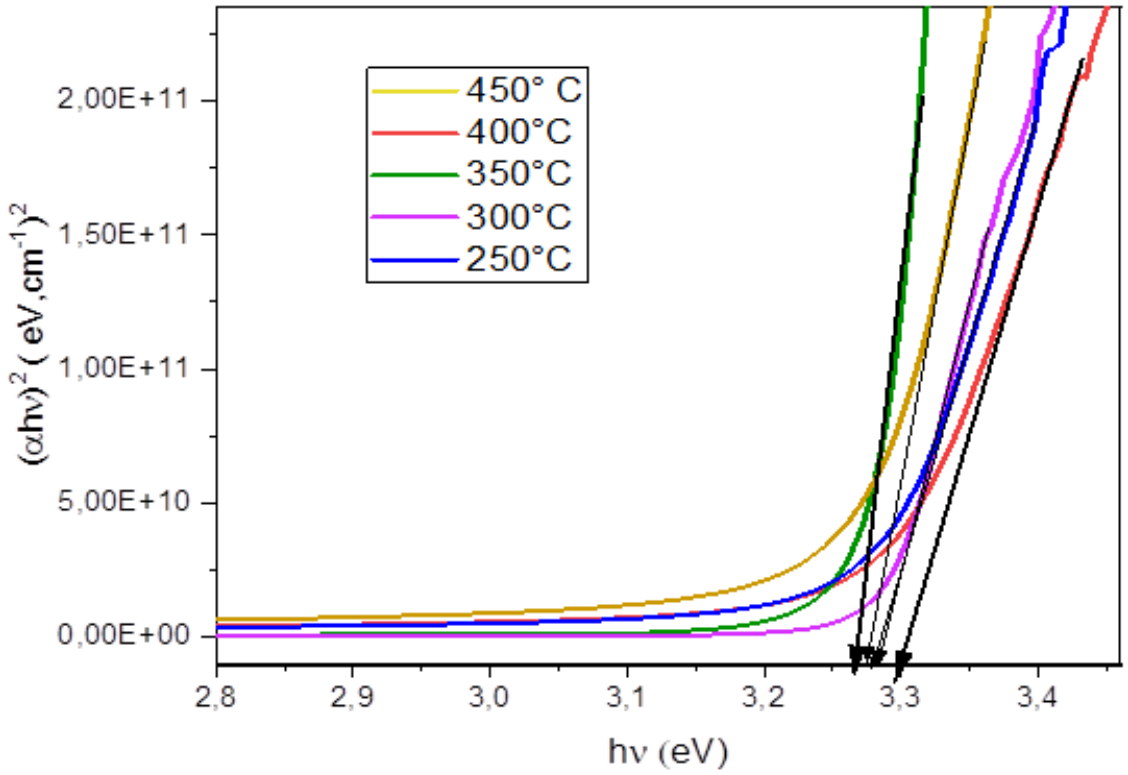
الشكل(19.III): طيف الشفافية للعينات المحضرة بدلالة الطول الموجي.

III .2.3.2.3 حساب الفاصل الطاقي

يعرف الفاصل الطاقي على أنه أقل طاقة لازمة لتحفيز انتقال الالكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل، ويتم تحديد قيمته كما ذكر سابقا.من خلال رسم العلاقة بين$(\alpha h\upsilon)^2$ وطاقة الفوتون الساقطة $(h\upsilon)$ يتم تحديد قيمة E_gكما هو موضح في الشكل (20.III) والجدول(16.III) يوضح النتائج المتحصل عليها. تظهر هذه النتائج أن قيمة الفاصل الطاقي (E_g) تتأثر بوضوح بدرجة حرارة الركيزة أثناء عملية ترسيب أغشية ZnO، نسجل ارتفاع قيمة(E_g) عند زيادة درجة حرارة الركيزة وهذا متفق مع الأعمال والأبحاث [15,25, 29, 31].

الجدول(16.III): قيم الفاصل الطاقي للعينات المحضرة.

T(°C)	**250**	**300**	**350**	**400**	**450**
T(%)	70	78	85	90	**87**
Eg(eV)	3.25	3.27	3.285	3.30	**3.27**



الشكل(20.III):يمثل تغييرات$(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ للعينات المحضرة.

عند(250°C) نلاحظ أن قيمة (E_g) تصل إلى أقل قيمة لها (3.25eV) ويعزي ذلك إلى زيادة الحدود الحبيبة الناتج عن الترسيب الغير المنتظم الناتج عن انخفاض فعالية تفاعل التحلل الحراري مما أدى لتكوين مستويات طاقة بينية داخل الفاصل. عند زيادة درجة الحرارة تزداد قيمة الفاصل الطاقي لتصل إلى قيمتها القصوى(3.30 eV)عند(400°C) يدل على تحسن في التبلور وتقليل في كثافة العيوب.[25]. كما

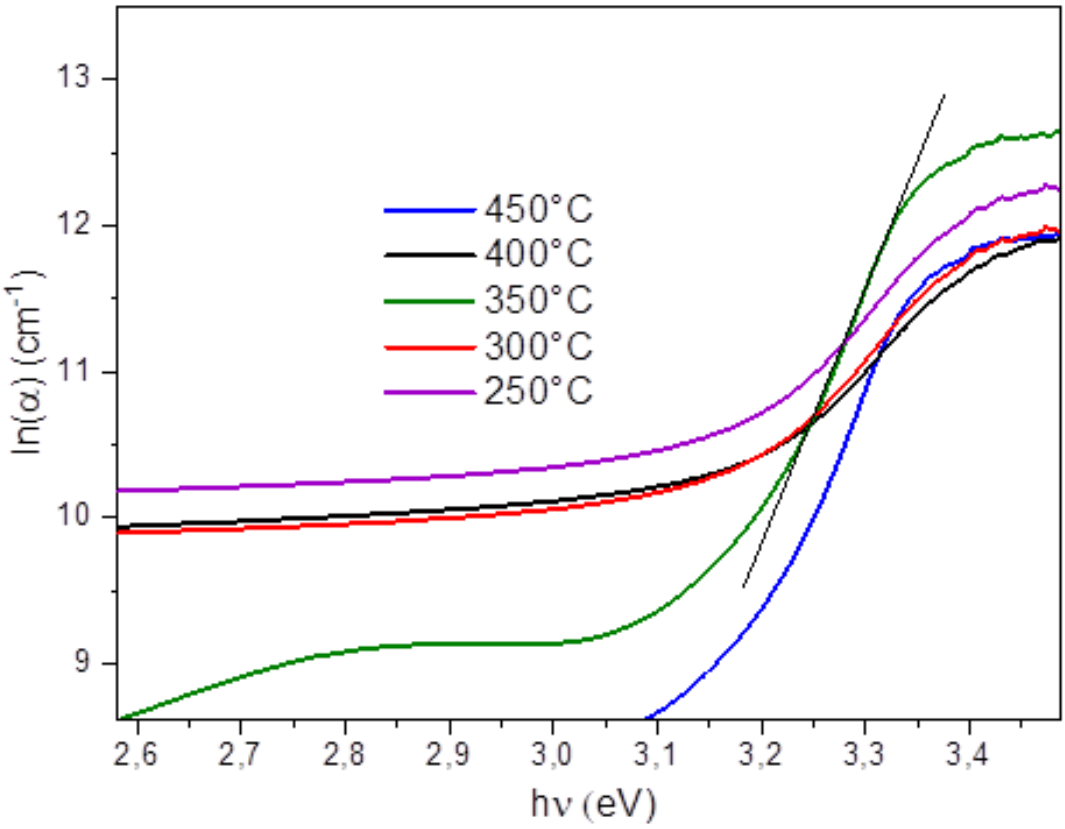
يلاحظ إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الأعلى (Blue Shift) التي يمكن تفسيرها بظاهرة Burstein–Moss حيث تؤدي زيادة تركيز الإلكترونات في نطاق التوصيل إلى ملء المستويات الدنيا، مما يجعل الامتصاص يحدث عند طاقات أعلى .عند 450 °C تراجعت قيمة الفاصل الطاقي (3.27eV) نتيجة ظهور عيوب جديدة (فجوات الأكسجين أو شواغر الزنك) أو اجهادات داخلية التي أدت إلى خلق مستويات طاقة داخل نطاق التكافؤ مما قلل من الفاصل الطاقي.

III .3.3.2.3 حساب طاقة أورباخ

تم في هذه الجزء تحديد طاقة للعينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة وذلك بهدف تحليل مدى تأثير درجة حرارة الترسيب على ترتيب البنية البلورية وتعكس مدى الاضطراب داخلها. وقد تم حساب (E_u) من خلال رسم العلاقة بين ln(α)وطاقة الفوتون (hν)، حيث تستخرج من مقلوب الميل للجزء الخطي في هذه العلاقة كما هو موضح في الشكل(21.III) القيم المحسوبة مدرجة في الجدول (17.III):

الجدول(17.III):القيم التجريبية لطاقة اروباخ لكافة العينات.

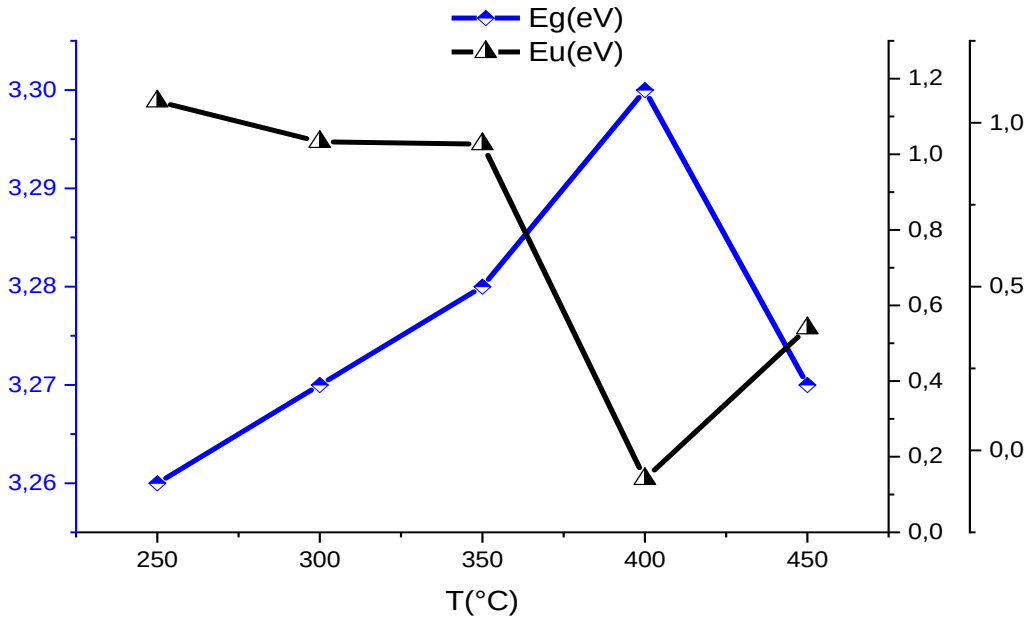
T(°C)	**250**	**300**	**350**	**400**	**450**
Eu(eV)	1.14	1.033	1.021	0.141	**0.572**



الشكل(21-III): تغييرات (lnα) بدلالة طاقة الفوتون الساقطة (hυ) للعينات المحضرة.

III .4.3.2.3علاقة الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ

يظهر الشكل(22.III)أن هناك علاقة عكسية واضحة بين قيمة الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ لأغشية ZnO المحضرة عند درجات حرارة مختلفة، فكلما ازدادت قيمة الفاصل الطاقي قلت طاقة أورباخ وهو ما يشير إلى تحسن في الترتيب البنيوي وانخفاض في كثافة العيوب البنيوية وهذا ما يؤكده انخفاض قيمة طاقة أورباخ الذي يعكس درجة أعلى من التبلور وتقليل في مستويات الاضطراب مما يساهم في زيادة شفافية ونقاء الأغشية.هذه الخصائص المثالية سجلت عند درجة الحرارة (400°C) والتي تحقق أفضل توازن بين النمو البلوري المنتظم وشفافية البنية وبالتالي تُعتبر الأمثل لتحضير أغشيةZnOعالية الجودة ، تتوافق هذه القيم بشكل جيد مع قيم الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك التي ذكرها في الأعمال [34, 29, 25, 15].



الشكل(22.III): علاقة الفاصل الطاقي وطاقة اروباخ بتغيرات درجة حرارة الركيزة.

مما سبق يمكن أن نقول انه عند وصول الجسيمات المراد ترسيبها على سطح الركيزة تتعرض هذه الأخيرة إلى عدد من العمليات كالاهتزاز والتطاير والتنويه وإعادة التبخر عند درجات حرارة مرتفعة جدا يوفر ذلك سطح غير أملس لأنه يزيد من عميلة التنويه ويمكن أن يسبب في إعادة تبخر الغشاء المشكل، فضلا عن عدم اكتمال التفاعل الكيميائي بين المادة الابتدائية المكونة للغشاء عند درجات جرارة منخفضة. أما التسخين عند درجات حرارة مناسبة عند درجة الحرارة المناسبة فان الجسيمات تملك طاقة حركية كافية لتعديل موقعها على سطح الركيزة وبالتالي الحصول على غشاء متجانس وهذا ما تحقق عند درجة الحرارة المثلي(400°C).

III .3.3 معامل درجة حموضة المحلول (pH)

تلعب درجة حموضة المحلول الابتدائي (pH) دورا محوريا في تحديد الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة المحضرة وبالتالي فان التحكم الدقيق في قيمة pH أثناء تحضير المحلول يتيح تحسين جودة الأغشية وبالتالي رفع كفاءتها في تطبيقات متقدمة مثل الخلايا الشمسية، الإلكترونيات، والبصريات. أثبتت العديد من الدراسات والأبحاث العلمية [36-38] أن درجة الحموضة تؤثر بشكل جوهري على الخصائص البنيوية والمورفولوجية والبصرية والكهربائية للأغشية الرقيقة، حيث يعد هذا المعامل من العوامل الحاسمة التي تحدد آليات النمو البلوري، فتؤثر على شكل الحبيبات وحجمها وتوزيعها على سطح الركيزة، مما ينعكس ذلك بوضوح على تجانس السطح و النفاذية البصرية، إضافة إلى تأثيره على خصائص التوصيل الكهربائي.

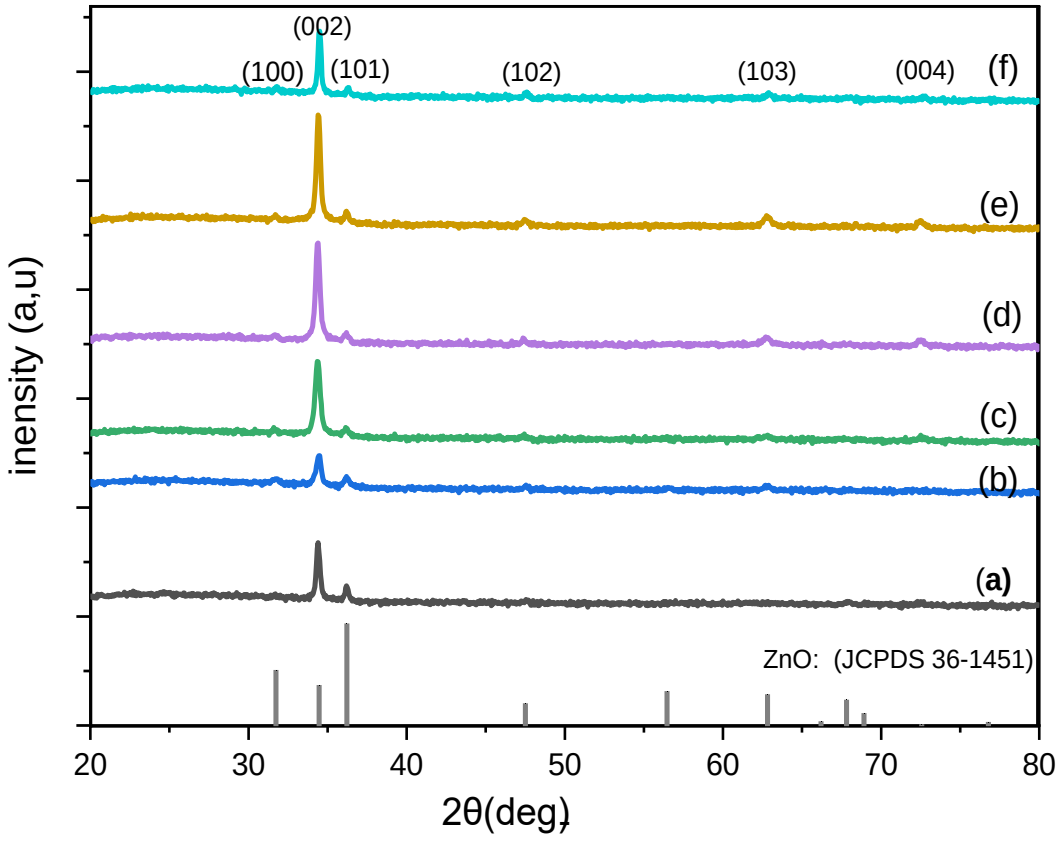
في هذا الجزء الأخير من العمل تم الاعتماد على تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD) لتوصيف البنية البلورية، استخدام المجهر الإلكتروني الماسح(SEM) لدراسة البنية السطحية للأغشية الذي يسمح بالحصول على صور عالية الدقة لسطح الغشاء على المستويات النانوية، كذلك استخدم تقنية مجهر القوة الذرية (AFM) لتحليل الخشونة النانوية لسطح الأغشية.

III .1.2.3.3 حيود الأشعة السينية (XRD)

تم الحصول على منحنيات (XRD) في المجال الزاوي المحصور لزاوية براغ بين°20 و°80 للعينات المحضرة من أغشية أكسيد الزنك النقي كما هو موضح في الشكل(23.III). أظهرت نتائج فحوصات(XRD) أن الأغشية المحضرة كافة تتميز بتركيب متعدد التبلور من النوع السداسي المتراص ونمو تفضيلي وفق الاتجاه (002) عند الموضع °34.4 = 2θ وهذا ما يتوافق مع البطاقة المرجعية لأكسيد الزنك(JSPDS No :36-1451). تؤكد القمم الضيقة أن الأغشية تتمتع بتبلور ممتاز، ولديها ميل قوي للتوجيه على طول المستوى (002) شدتها مرتبطة بشكل أساسي بقيمة الـpH.

لوحظ أن تناقص درجة الحموضة (pH) للمحلول الابتدائي من 4.6 إلى 3.8أدى إلى زيادة ملحوظة في شدة القمة البلورية الموافقة للاتجاه (002) ما يعكس تحسنا واضحا في التبلور (زادت شدة هذه الذروة وحدتها) ليصل إلى ذروته عند الـ pH = 3.8، كما سجلت قمم إضافية عند المستويات(101) و(012) و(013) و(004) لكنها بشدات ضعيفة جدا، وهذا يؤكد أن درجة التبلور قد زادت للأغشية المترسبة ويفسر ذلك بأن قيم الـ pH لا تقع ضمن النطاق الذي يمكن أن تتشكل فيه رواسب الهيدروكسيد. لكن عند (pH=2.9) لوحظ نقص شدة القمة الموافقة للاتجاه (002) مما يؤدي إلى نقص درجة التبلور، قد يفسر ذلك بحدوث تفاعلات الانحلال الحراري بشكل أسرع وبالتالي تبخر سريع للمذيب وإطلاق غازات ثانوية مما يسبب تكوين مسامات وترسيب غير متجانس على سطح الركيزة لأن الوسط أصبح شديد الحموضة. أفادت دراسة سابقة أن معدل الترسيب مهم في الحالة التي يكون فيها $3.5 \geq pH \geq 4.3$، مما يؤدي إلى

زيادة سمك الغشاء وحجم البلورة وان عند قيم الـ pH الأقل من 2.6 لا يحدث تشكل للغشاء إطلاقا [35]نلاحظ أن أطياف XRD الخاصة بـ ZnO لا تحتوي على قمم حيود أخرى غير ZnO، مما يشير إلى عدم وجود أي طور شوائب، مما يدل عن نقاوة وجودة الأفلام المحضرة.



الشكل(23.III): منحنيات أطياف (XRD) للعينات المحضرة عند قيم مختلفةpH.

III .2.2.3.3 ثوابت الشبكة البلورية

تم حساب عديد المعاملات البنيوية منها المسافة البلورية البينية d_{hkl} وثوابت الشبكة a و c بالإضافة إلى النسبة c/a وقيمة القد الحبيبي . تم تلخيص النتائج في الجدول(18.III).أظهرت النتائج أن قيمة المسافة البينية للاتجاه (002) تقع في المجال(2.59-2.605 Å) وهي قريبة جدا من القيمة المرجعية المأخوذة من بطاقة البيانات القياسية لأكسيد الزنك النقي مما يدل على بنية بلورية جيدة للأغشية المحضرة مع انحراف بسيط ناتج عن العوامل التجريبية .

لوحظ أن قيمة ثابت الشبكة aتتغير بشكل طفيف للعينات، حيث تقع قيمة (a) لجميع العينات في المجال(3.25-3.26Å)، أما الثابت c فتقع قيمته في المجال(5.19-5.21 Å)، هذا التقارب مع القيم المرجعية يعكس دقة الشروط التجريبية.

كما لوحظ أيضا أن نسبة التمدد (c/a=1.598) للعينات أقل من القيمة المرجعية (c/a≈1.602)وهذا الفرق يبدو طفيف جدا ويشير إلى انحراف طفيف في البنية البلورية ووجود انضغاط طفيف في الاتجاه العمودي نتيجة الشد السطحي [36].

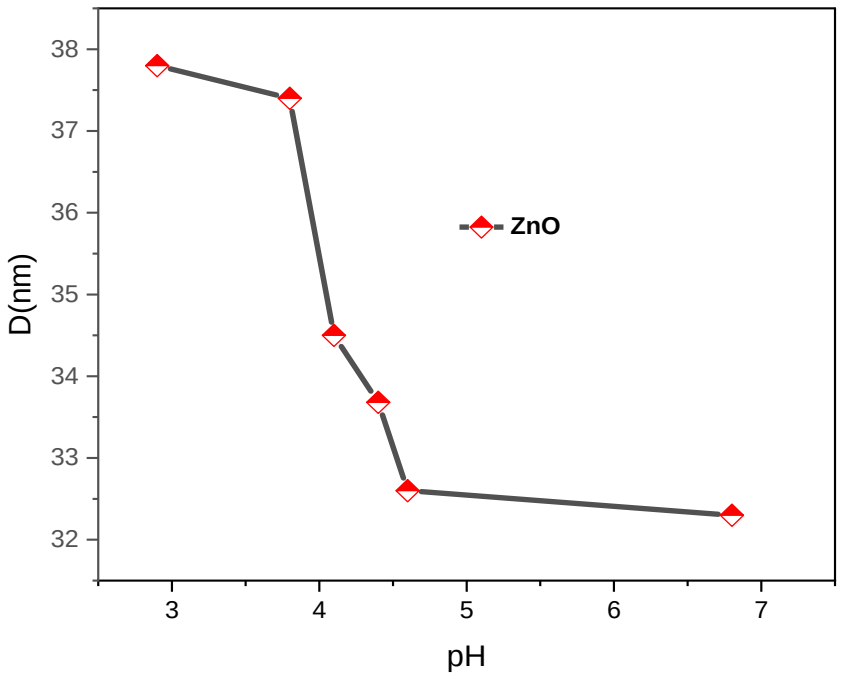
الجدول(18.III): نتائج المعاملات البنيوية للاتجاه (002) للعينات عند قيم لدرجة الحموضة مختلفة

ph	2θ	d (nm)	FWHM (rabians)	a (nm)	c (nm)	c/a	D (nm)	$\delta*10^{-3}$
6.8	34,4	0,2601	0,256	0,325	0,521	1,603	32.38	0.95
4,6	34,43	0,2601	0,255	0,326	0,521	1,598	32.61	0.95
4,4	34,4	0,2605	0,244	0,326	0,521	1,598	33.67	0.88
4,1	34,41	0,2605	0,241	0,326	0,521	1,598	34,5	0,83
3,8	34,42	0,2604	0,222	0,326	0,521	1,598	37,8	0,71
2,9	34,48	0,259	0,219	0,325	0,519	1,596	37.4	0,69

III .3.2.3.3 القد الحبيبي

أظهرت نتائج التحليل البنيوي أن متوسط الحجم الحبيبي D يأخذ قيمه ضمن المجال 32.38 إلى 37.8nm ذلك عند انخفاض درجة الحموضة للمحلول الابتدائي من 6.8 إلى 2.9 كما هو موضح في الشكل (24.III) [37]. تظهر النتائج أن فيلم ZnO الذي تم الحصول عليه عند درجة حموضة 6.8 له أصغر حجم بلوري (32.38nm)، بينما أظهر الفيلم المحضر عند درجة حموضة 2.9 أكبر حجم بلوري (37.8nm)، قد تم تسجيل ملاحظات مماثلة مع أبحاث وهذا متفق مع دراسات سابقة [37]. نظرا لأن حجم البلورة يتناسب عكسيا مع (FWHM) فإن حجم البلورة يزداد مع انخفاض (FWHM)، ويلاحظ أن شدة قمم (002) ترتفع مع انخفاض قيم (FWHM) الخاصة بها مما يشير إلى تحسن في تبلور الفيلم وقد تم توافق مع الدراسات اخري [38].

تعزي هذه الزيادة في قيمة D إلى عدة عوامل مترابطة منها ارتفاع معدل ذوبان المركب(أسيتات الزنك في الوسط الحمضي و بالتالي يسهم في زيادة تركيز شوارد (Zn^{2+}) في المحلول مما يزيد من معدل وسرعة الترسيب.عند انخفاض درجة الحموضة بشكل مفرط (pH = 2.9)، فقد تظهر تأثيرات جانبية مثل زيادة المسامية أو التبخر السريع رغم زيادة القد الحبيبي لذا فإن اختيار قيمة pH المثلى ضروري لتحقيق توازن بين حجم الحبيبات وتجانس الغشاء.



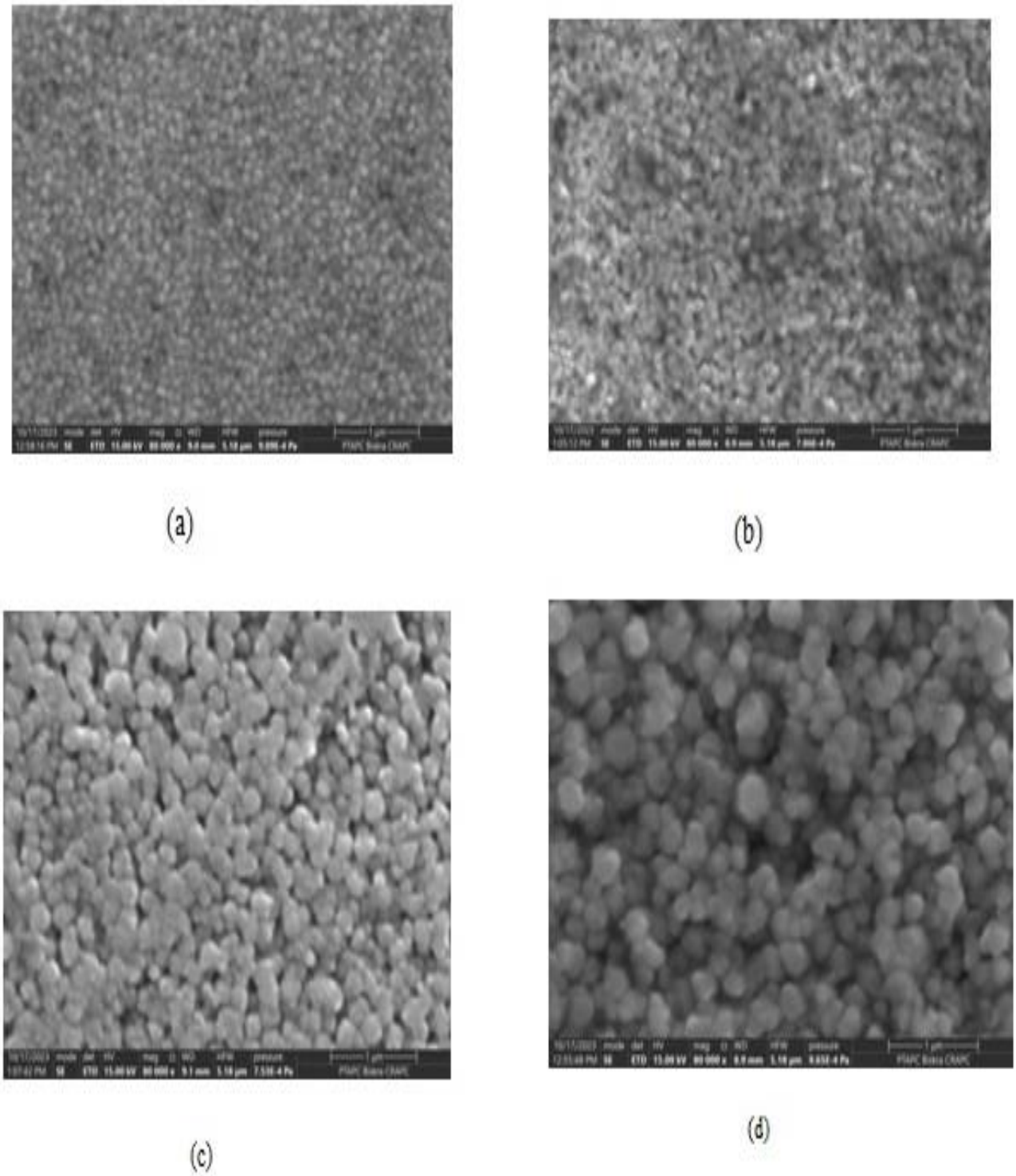
الشكل(24.III): علاقة القد الحبيبي بدرجة الحموضة للعينات المحضرة pH.

III .3.3.3 الخصائص المورفولوجية

III .1.3.3.3 المجهر الماسح الالكتروني (SEM)

سمحت تقنية التوصيف بالمجهر الماسح الالكتروني(SEM) بإظهار مورفولوجية سطح الأغشيةالرقيقة لأكسيد (ZnO) عند درجة حرارة ثابتة 400°C من أجل قيم مختلفة لدرجة حموضة المحلول.((a) pH=6.8, (b) pH=4.6, (c) pH=4.1, (d) pH=3.8).

تأكد من خلال الصور ثنائية الأبعاد(1µm×1µm) الموضحة في الشكل (25.III) أن حجم الحبيبات لكافة العينات تقع في منطقة المقياس النانومتري وتمتلك حبيبات ذات شكل كروي ومتجانس بأحجام تزداد بشكل تدريجي مع تناقص درجة الحموضة المحلول وهذا يتوافق مع نفس السلوك مع R. Wahab et al[39]. لوحظ كذلك عند العينة المتعادلة ((a) pH=6.8) أن الحبيبات تبدو متجانسة وناعمة وذات حجم أقل بالمقابل يزداد حجم حبيبات الأغشية بشكل واضح عند قيم درجة حموضة(pH=3.8 ,(c) pH=4.1 ,(c)). يظهر(SEM) للأغشية المرسبة عند درجة حموضة((c) pH=3.8) حبيبات كبيرة موزعة بالتساوي وأكثر كثافة يعزي ذلك بزيادة الذوبانية وسرعة التفاعل بالتالي وفرة شوارد الزنك مما يسمح بتراكم الجسيمات النانوية لتكوين حبيبات أو عناقيد مع زيادة درجة الحموضة تكبر هذه العناقيد مما ينتج عنه غشاء أكثر سمكا وتبلورا.

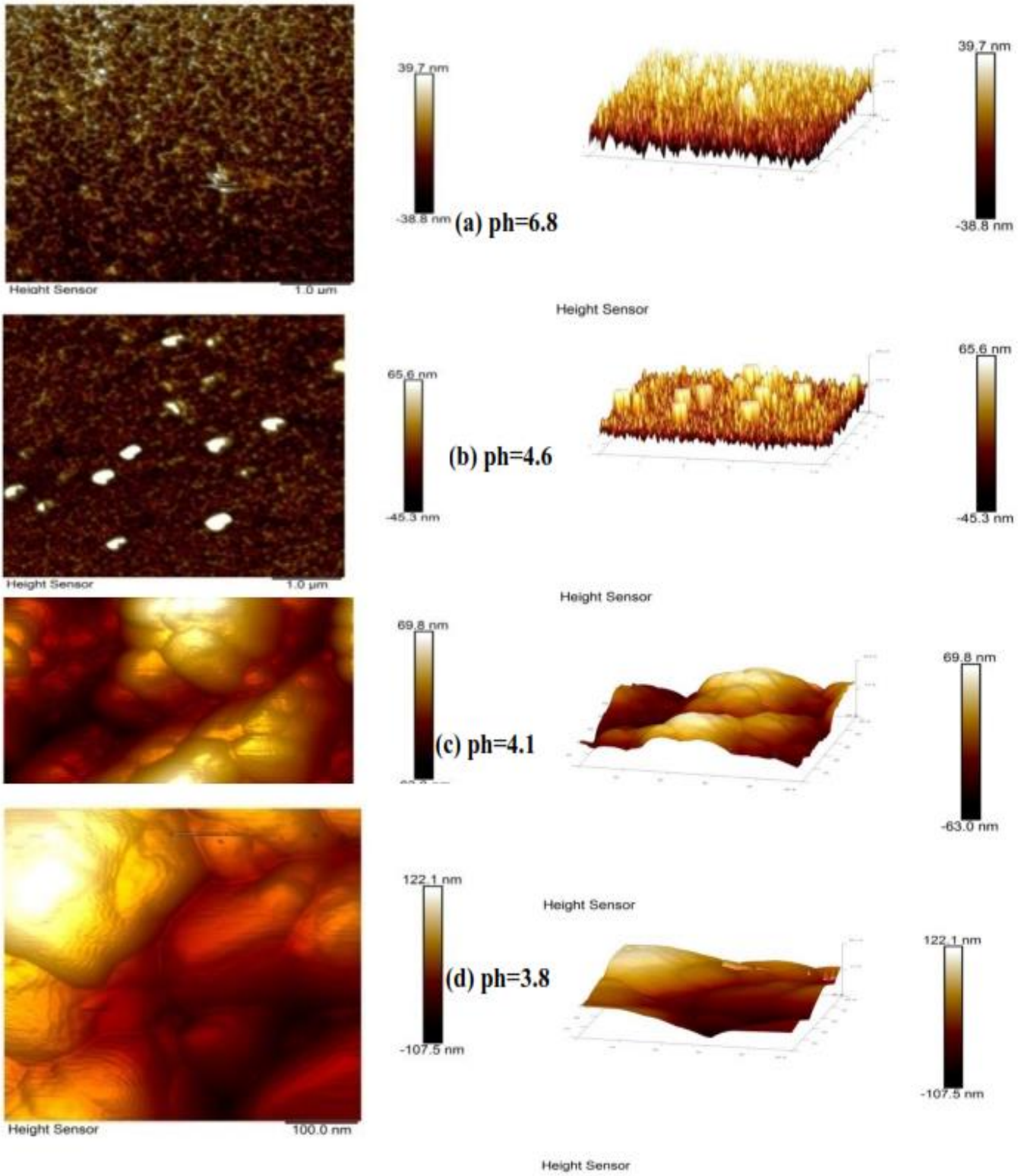


الشكل(25.III):صور بالمجهر الماسح الالكتروني للعينات المحضرة عند قيم مختلفة لدرجة حموضة (a-pH=6.8, b-pH=4.6, c-pH=4.1, d-pH=3.8).

III .2.3.3.3مجهر القوة الذرية (AFM)

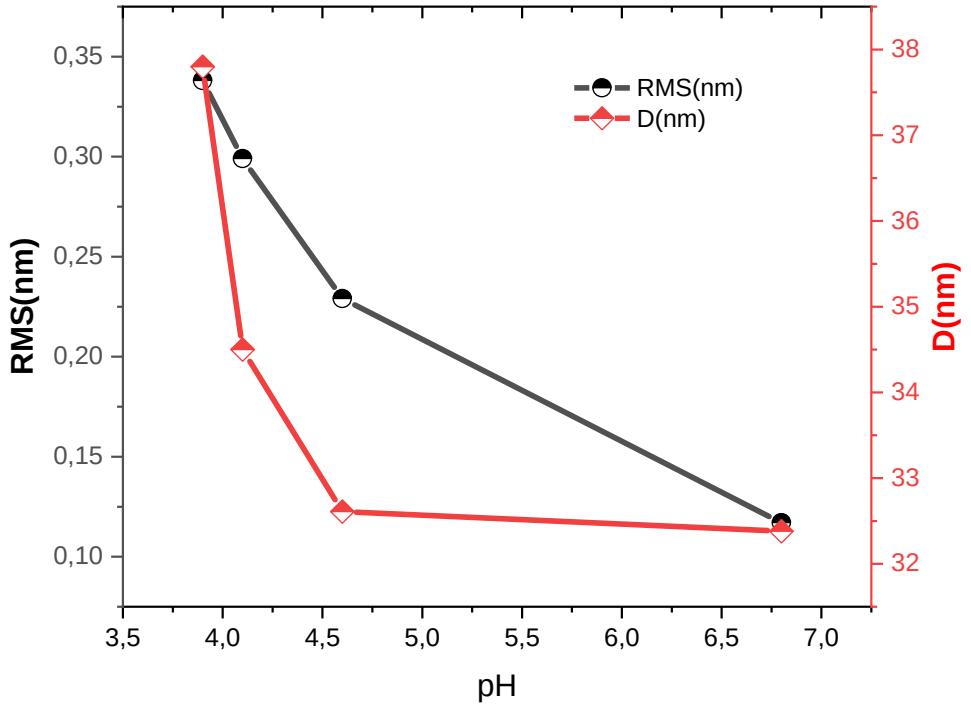
تعتبر تقنية (AFM) مكملة لتقنية المجهر الماسح الإلكتروني (SEM) و الأكثر تنوعًا وقوة لتحليل العينات على مستوى النانو[40]. تستخدم هذه التقنية لدراسة طبيعة الغشاء الرقيق المترسب مثل الخشونة

وحجم وشكل الحبيبات المترسبة. تبين صور (AFM) ثنائية وثلاثية الإبعاد (5µm×5µm)الموضحة في الشكل(26.III) طبوغرافيا السطح للأغشية (ZnO)عند قيم pH((a) pH=6.8, (b) pH=4.6, (c) pH=4.1, (c) pH=3.8).



الشكل(26.III): صور مجهر القوة الذرية (AFM) للعينات المحضرة عند قيم pHمختلفة.

أظهرت الصور تشكل حبيبات كروية الشكل بأبعاد نانوية ومتجانسة، من الواضح أنه كلما قلت درجة حموضة المحلول زاد معدل الترسيب الحبيبي مما يؤكد أن انخفاض الرقم الهيدروجيني(pH) يؤثر على حجم الحبيبات حيث يزداد حجمها وتكون أكثر تجانسا. باستخدام برنامج عددي تمت معالجة الصور لتحديد الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (Root Mean Square -RMS) تبين أنه كلما تناقصت درجة حموضة المحلول تزايد معدل خشونة السطح (RMS) كما موضح في الشكل(27.III) مما يدل على زيادة حجم الحبيبات وتقليل الحدود الحبيبية وظهور بني بلورية نامية أكبر حجما وأكثر ارتفاعا حيث يظهر أن هذا الحبيبات تفضل النمو في الاتجاه العمودي بدلا من النمو الجانبي مما يدل على أن الوسط الحمضي المعتدل يفضي إلى تحسين في التبلور والنمو الهيكلي وهذا يتوافق مع النتائج المتحصل عليها من الفحص (XRD). كما يتضح جليا عند العينة المتعادلة (a-pH=6.8) أن متوسط حجم حبيبات أقل وارتفاع وانخفاض أصغر ينفي خشونة السطح مقارنة بالأغشية الأخرى وهو ما تؤكده أيضًا صور (SEM).



الشكل(27.III): العلاقة بين(D) و(RMS) بدلالة (pH).

III .4.3.3الخصائص الضوئية

في دراسة الخصائص الضوئية اعتمادنا على التحليل الطيفي(UV-Visible)، حيث تسمح لنا هذه الدراسة بإعطاء فكرة عن مجال التطبيقات المتاحة للأغشية المحضرة. قمنا بقياس السمك للعينات من أجل قيم مختلفة لدرجة حموضة المحلول والجدول(19.III) التالي يوضح ذلك:

الجدول (19.III): قيم سمك للعينات المحضرة بدلالة درجة حموضة المحلول.

pH	6.8	4.6	4.4	4.1	3.8	2.9
d(nm)	234	252	251	254	258	217

نلاحظ يزداد السمك تدريجيا بتناقص درجة حموضة المحلول من 6.8 إلى 3.8 يعزي ذلك إلى زيادة سرعة التفاعل نتيجة إضافة المحفز حمض النتريك، تتراجع قيمة السمك عند (pH=2.9) وذلك لان الوسط أصبح شديد الحموضة.

III .1.4.3.3 النفاذية

يظهر الشكل (28.III) أطياف النفاذية بدلالة الأطوال الموجية الساقطة على العينات المحضرة في نطاق الأطوال الموجية (300-900nm) وذلك من أجل قيم مختلفة لدرجة حموضة المحلول (pH).

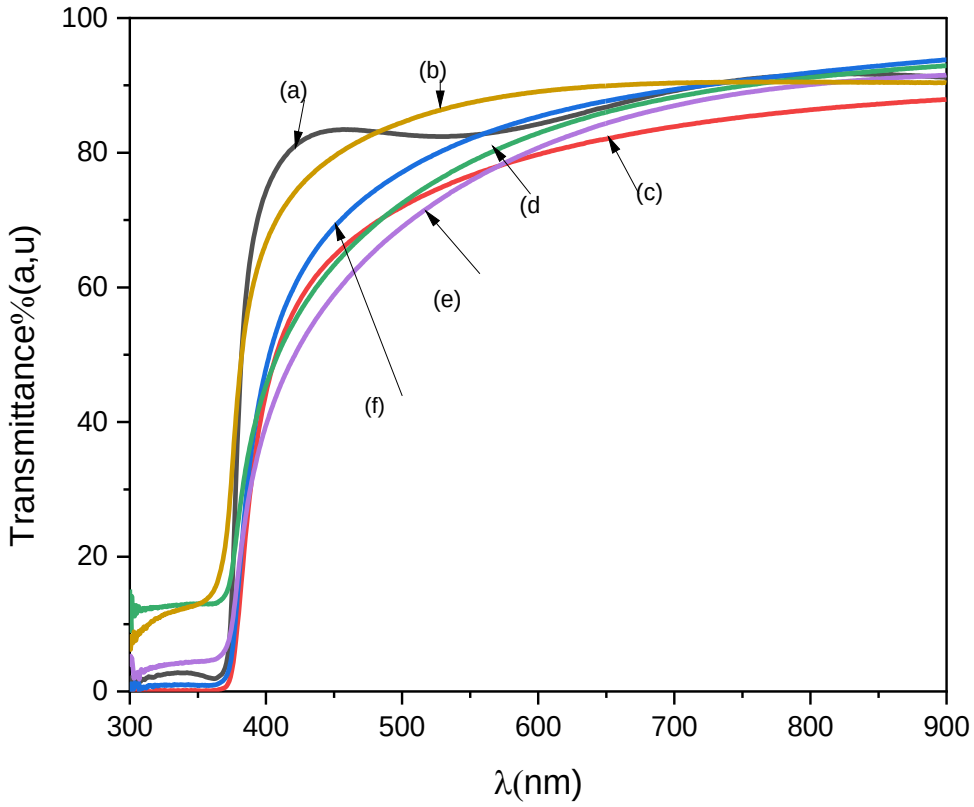
أظهرت جميع العينات نفاذية عالية داخل المنطقة المرئية تتراوح قيمتها بين (83%-92%) مما يجعلها مادة جيدة للتطبيقات الكهروضوئية. بينما نلاحظ نفاذية ضعيفة في المنطقة فوق بنفسجية تزداد بشكل حاد عند الأطوال الموجية ما بين (375-400nm) وتعرف بحافة الامتصاص، ربما يعزى ذلك إلى التغير السريع في معامل الامتصاص الضوئي، وهو مؤشر على نشوء بعض الحالات في المنطقة بين نطاق التوصيل ونطاق التكافؤ[41] وهذا ما يدل أن المادة هي شبه موصل ذات فاصل طاقي واسع.

من خلال تحليل أطياف النفاذية الضوئية نلاحظ بوضوح أن قيمة النفاذية تزداد تدريجيا مع زيادة الطول الموجي الساقط على سطح الغشاء. كما يلاحظ انزياح حافة الامتصاص نحو الأطوال الموجية العالية (أي نحو الطاقات المنخفضة) يسمي بالانزياح الأحمر(Red Shift) ، يمكن أن يعزي ذلك إلى تكوين مستويات طاقة مانحة داخل الفاصل الطاقي وبالقرب من نطاق التوصيل أدت إلى امتصاص الفوتونات ذات الطاقات الواطئة وبالتالي زيادة في معامل الامتصاص وهذا ما أدي الى إزاحة حافة الامتصاص.

في المنطقة المرئية (400-800) لوحظ تناقص قيمة النفاذية تدريجيا كلما نقصت درجة الحموضةمن 6.8 إلى 2.9 .من أجل درجة حموضة للمحلول (pH=6.8)أي في وسط متعادل تقريبا تصل قيمة النفاذية عند أقصي قيمة (92%) تظهر أكثر استقراريه وثبات في المنطقة المرئية مما يدل على تجانس سطح الغشاء وتجانسه، بينما تظهر العينات ذات درجة الحموضة (pH≤4.4) تتراجع قيمة النفاذية نسبيا

نحو(83%)، يعزى هذا الاختلاف في قيمة النفاذية إلى سماكة الغشاء نتيجة كثافة الترسيب في الأوساط الحمضية وإلى زيادة خشونة السطح وقد لوحظ بشكل مماثل من قبل الدراسة [42] بالإضافة إلى العيوب البلورية التي ترافق عملية التحضير والتي تمثل مناطق توهين للأشعة الكهرومغناطيسية وتزيد من عملية التشتت الضوئي.

أما في المنطقة تحت الحمراء القريبة (800nm-900nm)، فتظهر كل العينات استقرارا نسبيا في النفاذية، مما يشير إلى أن تأثير درجة الحموضة على النفاذية يكون أكثر وضوحا في المجال المرئي مقارنة بالأطوال الموجية الأطول.



الشكل(28.III): طيف النفاذية للعينات المحضرة عند قيم مختلفة pH.

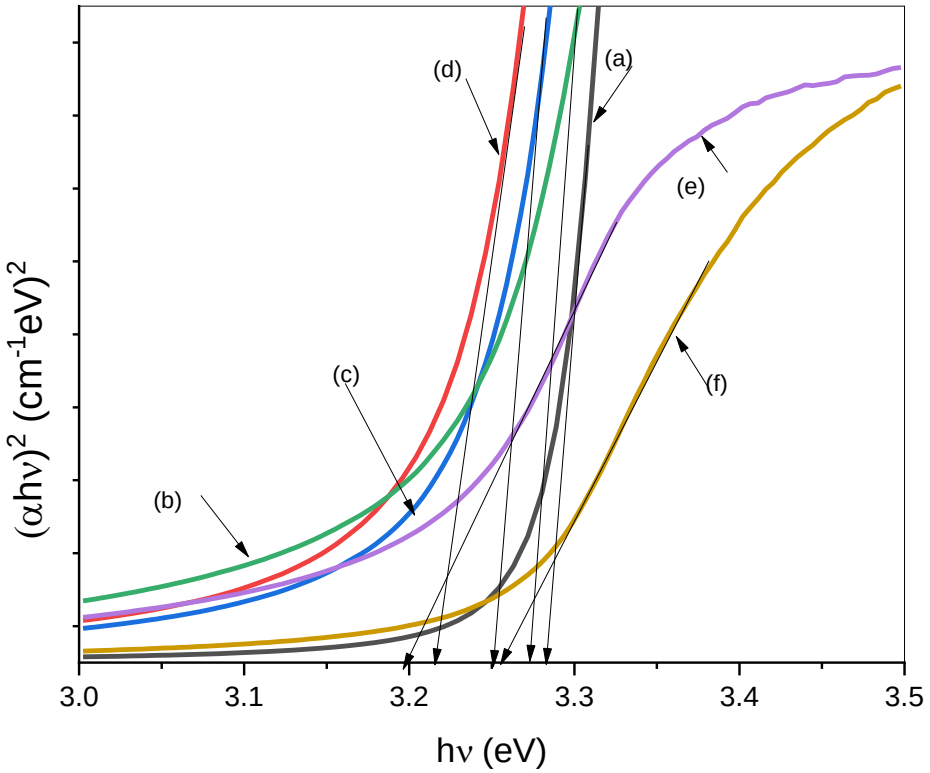
III .2.4.3.3الفاصل الطاقي

يتم حساب قيمة الفاصل الطاقي باستعمال علاقة Tauc حيث يمثل الشكل (29.III) والشكل(30.III) منحي تغييرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون الساقطة $(h\upsilon)$ للعينات المحضرة عند قيم مختلفة pH. تم حساب قيم الفاصل الطاقي(E_g) للعينات والنتائج مسجلة في الجدول أدناه.

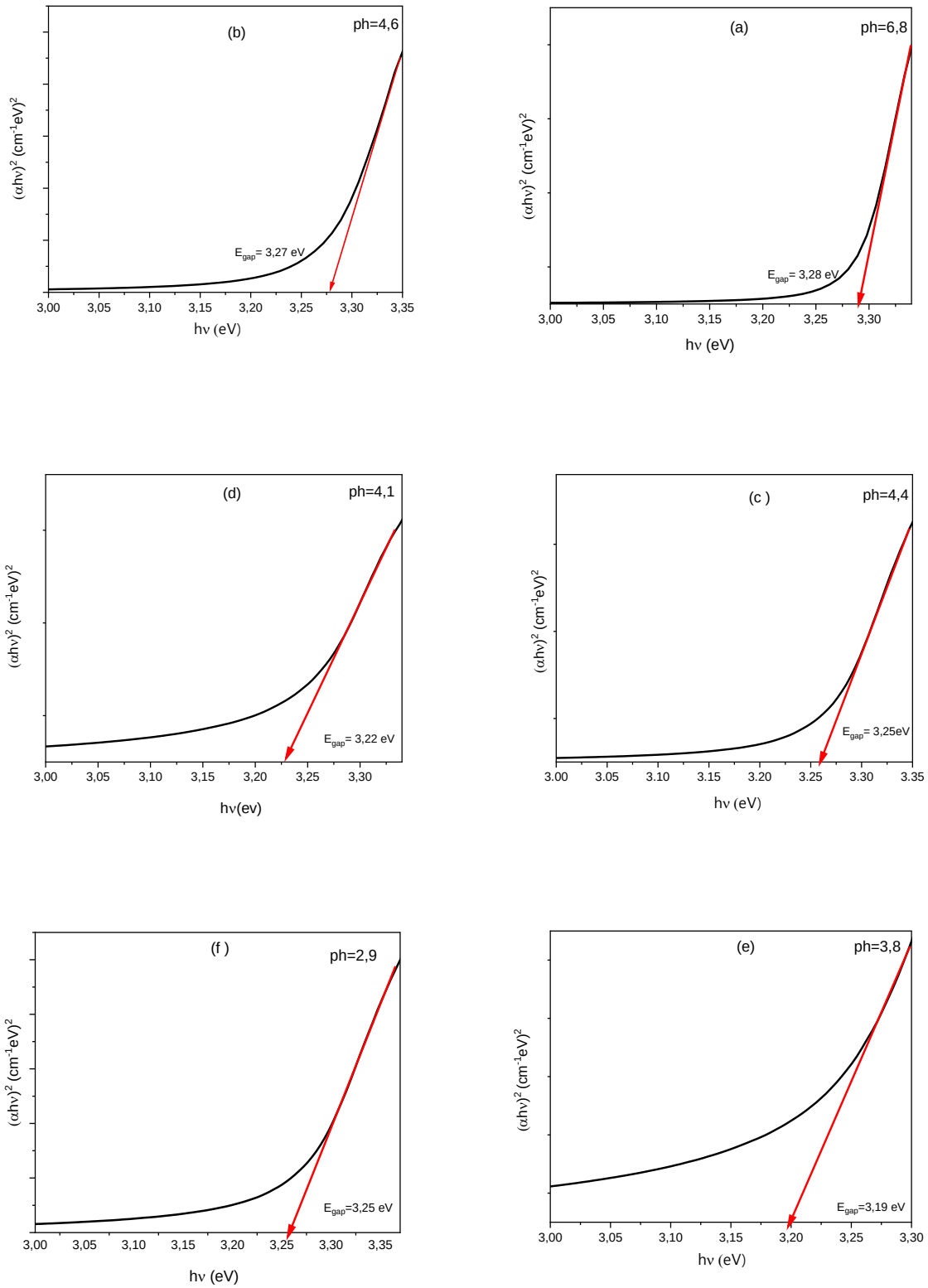
الجدول(20.III): قيم الفاصل الطاقي لجميع العيناتعند قيم مختلفة pH.

pH	**6.8**	**4.6**	**4.4**	**4.1**	**3.8**	**2.9**
E_g(eV)	3.28	3.27	3.25	3.22	3.19	**3.25**

أظهرت النتائج أن قيم الفاصل الطاقي في تناقص تدريجي من القيمة 3.28 eV إلى القيمة 3.19 eV مع انخفاض درجة الحموضةpH من القيمة 6.8 إلى القيمة 3.8 وهذا يتفق مع دراسة سابقة أي أن الفاصل الطاقي تتسع عندما ينخفض القد الحبيبي[43]. يعزي هذا النقصان إلى تكوين مستويات موضعية جديدة تقع داخل الفاصل الطاقي والقريبة من نطاق التوصيل نتيجة الاضطرابات البنيوية أو الشواغر البلورية الناجمة عن الحموضة العالية مما يقلص الفاصل الطاقي البصري. بالإضافة إلى ذلك وجدت دراسة سابقة أن فجوة النطاق تتسع عند انخفاض حجم الحبيبات، بالمقابل لوحظ عند درجة الحموضة(pH = 2.9) تزداد قيمة الفاصل الطاقي(3.25eV) وتعزي هذا الزيادة في قيمة الفاصل الطاقي إلى نقص تركيز الناقلات وزيادة قيم الانخلاع.



الشكل(29.III): منحي تغييرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون الساقطة (hυ) للعينات المحضرة عند قيم مختلفة لدرجة حموضة المحلول.



الشكل(30.III):تغييرات قيم الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك(ZnO)لجميع العينات المحضرة.

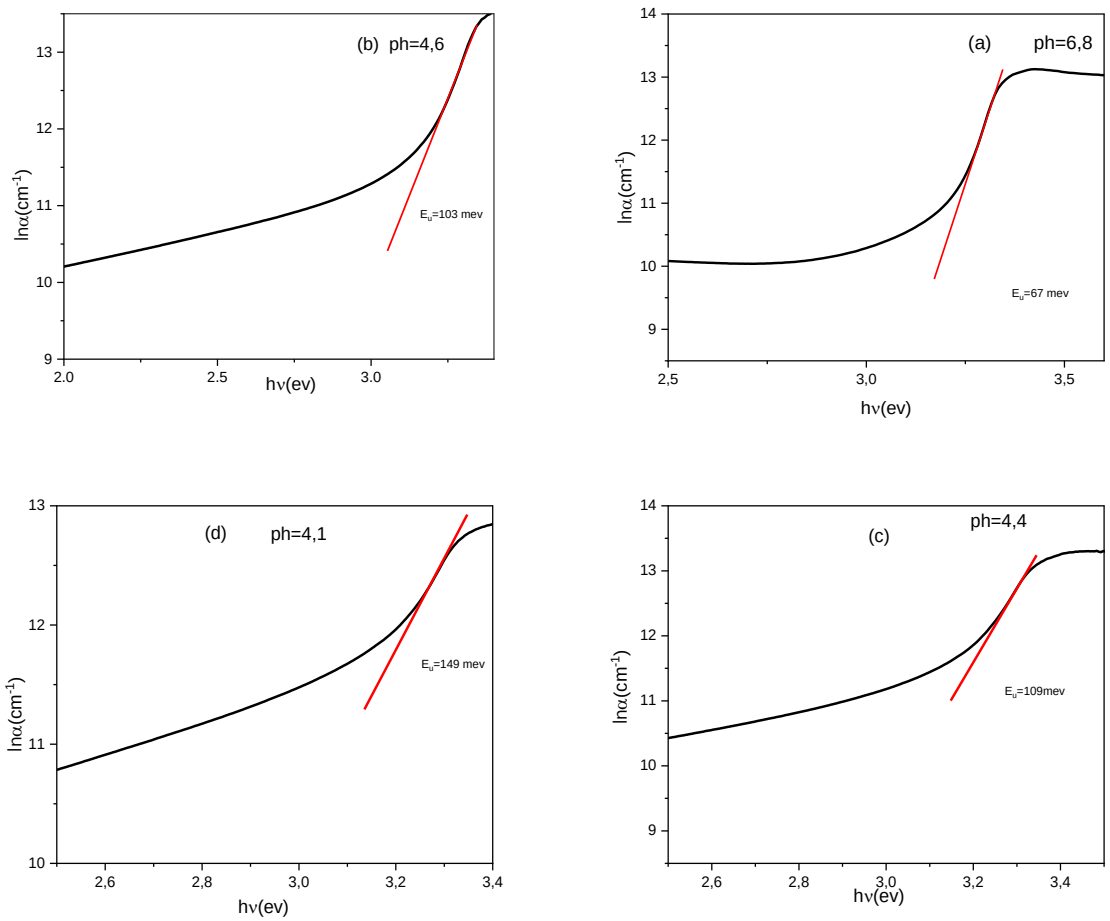
III .3.4.3.3طاقة أورباخ

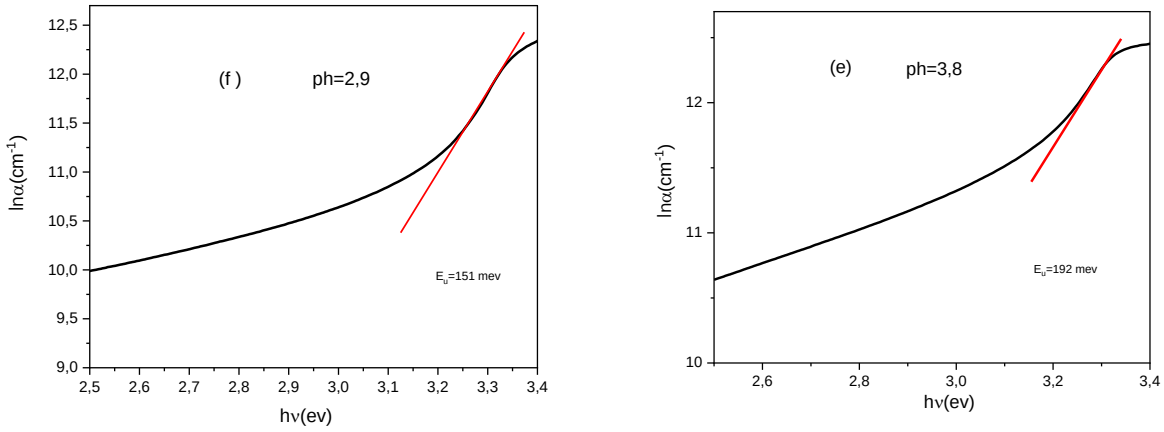
من خلال رسم تغييرات (lnα) بدلالة طاقة الفوتون الساقطة (hυ) كما موضح في الشكل (31.III).
تم تحديد قيم طاقة أورباخ والقيم مسجلة في الجدول(21.III) التالي:

الجدول(21.III):قيم طاقة أورباخ للعينات المحضرة بدلالة درجة حموضة المحلولpH.

pH	6.8	4.6	4.4	4.1	3.8	2.9
E_u(meV)	67	103	107	149	192	151

أظهرت النتائج أن طاقة أورباخ (E_u) تزداد تدريجيا كلما انخفضت درجة حموضة المحلول(pH) كما هو موضح في الجدول وتشير ذلك إلى أن الوسط الأكثر حموضة يؤدي إلى زيادة في الاضطراب البنيوي ووجود عيوب بلورية في الأغشية المحضرة، مما ينعكس في اتساع ما يعرف بذيول أورباخ في الحافة البصرية لطيف الامتصاص [44].

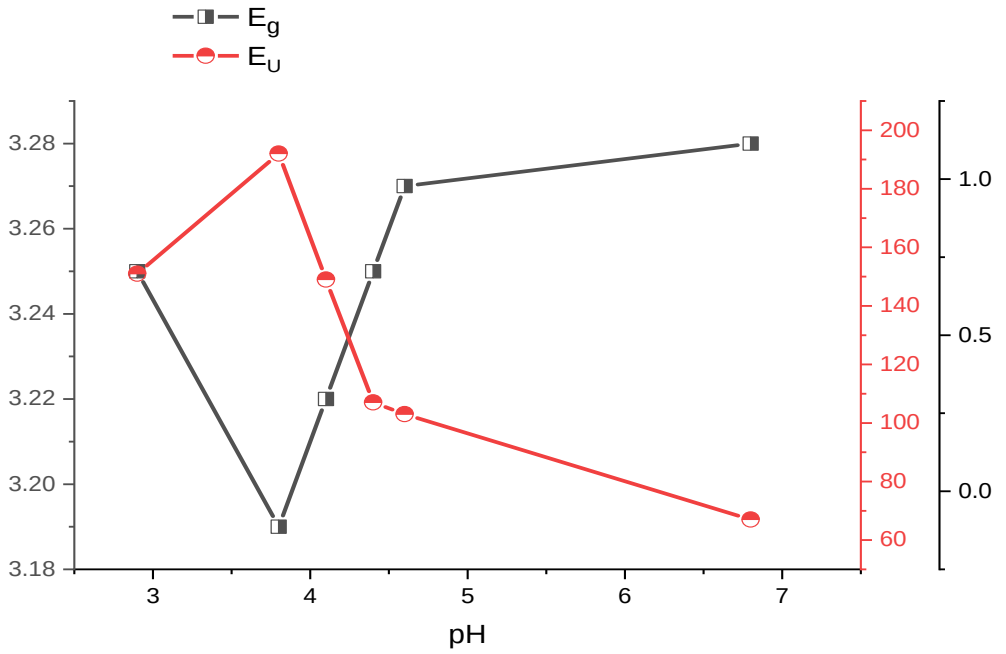




الشكل (31.III):تمثيل طاقة أروباخ لجميع العينات من أجل قيم مختلفةpH.

4.4.3.3. IIIالعلاقة بين الفاصل الطاقي وطاقة اروباخ

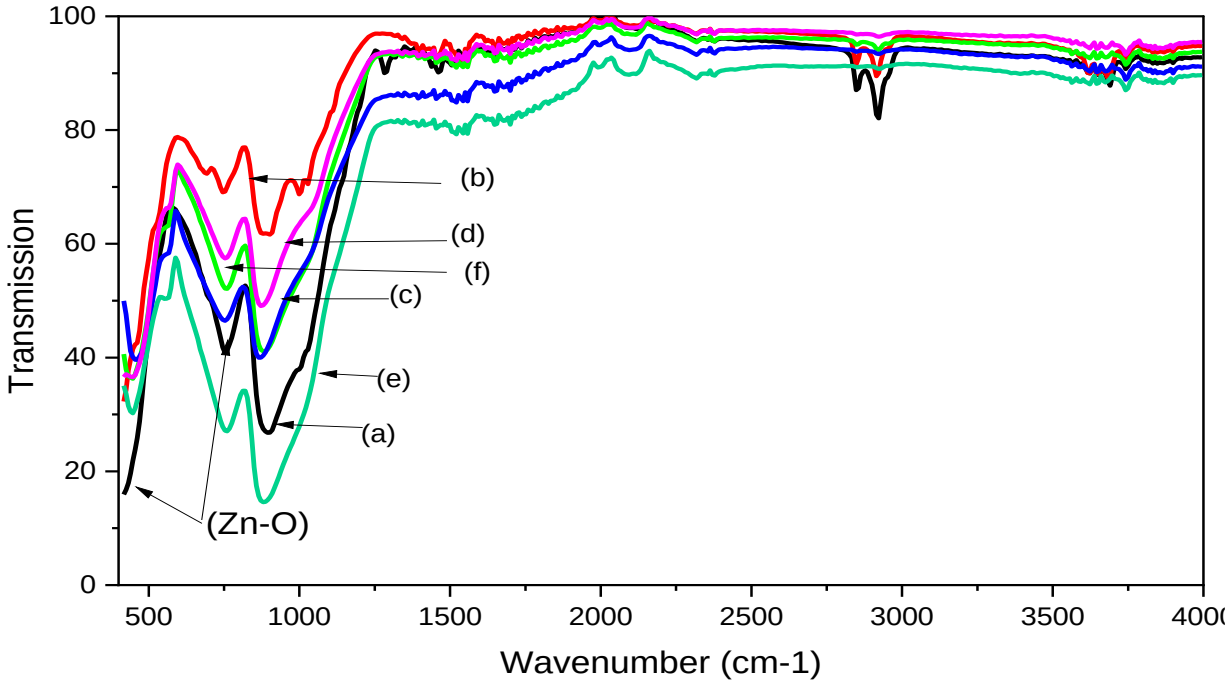
يظهر الشكل (32.III) العلاقة بين طاقة أورباخ E_uوالفاصل الطاقي E_gطابع عكسيا، يمكن أن يفسر ذلك بأنه عند انخفاضpH يزداد تركيز شوارد الهيدروجين (H^+) في المحلول، مما يؤدي إلى تفاعلات ترسيب سريعة وغير متجانسة ويتشكل غشاء يحتوي على عدد أكبر من المواقع غير المنتظمة(disorder states)، وبالتالي ترتفع طاقة أورباخ E_uهذا الاضطراب في البنية الذرية يؤدي إلى تكوين مستويات طاقة وسطية داخل الفاصل الطاقي وبالتالي تناقص فعلي في قيمةE_g بسبب الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة من هذه المستويات.



الشكل (32.III): العلاقة بين طاقة أورباخ E_u والفاصل الطاقي E_g.

III .5.3.3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

يستخدم التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فوري (FTIR) لتحديد طبيعة الروابط الكيميائية داخل البنية البلورية للأغشية المترسبة، ذلك من خلال مواقع قمم الامتصاص التي تتوافق مع الاهتزازات النوعية للمجموعات الكيميائية المختلفة كما موضح في الشكل (33.III) أطياف FTIR لجميع العينات عند قيم مختلفة لدرجة حموضة المحلول.



الشكل (33.III):طيف(FTIR) للأغشية المحضرة(ZnO)عند قيم مختلفةpH .

أجريت القياسات ضمن نطاق الأطوال الموجية في المجال (cm^{-1} 400-4000) لأغشية (ZnO)المحضرة بتقنية (SPT) وذلك عند قيم مختلفة لدرجة حموضة المحلول(pH) بهدف تحديد الروابط الكيميائية داخل الغشاء الرقيق. يحتوي الطيف(FTIR) على مجموعة من القمم المميزة التي تمثل اهتزازات جزيئية مختلفة كما يلي:

- الترددات المنخفضة التي تقع ضمن النطاق($400\text{-}700cm^{-1}$):توجد قمة رئيسية عند($443cm^{-1}$, $446cm^{-1}$, $449cm^{-1}$) تمثل اهتزازات التمدد (stretching vibrations) وتعود للرابطة(Zn-O) والتي تؤكد على تشكل أكسيد الزنك ZnO[45] ويشير الانزياح الطفيف في موقع هذه القمة إلى وجود إجهادات داخلية في الشبكة البلورية.

- النطاق($800\text{-}1100 cm^{-1}$): توجد قمم امتصاص عند الترددات ($1023 cm^{-1}$, $879 cm^{-1}$)تشير إلى وجود المجموعة الوظيفية تعود للرابطة(C-OH) و(C - O) ربما ناتجة عن بقايا من خلات الزنك

- النطاق($1400\text{-}1600 cm^{-1}$): توجد قمة امتصاص عند ($1380 cm^{-1}$) تعود وجود روابط بين الكربون والهيدروجين C–H، كذلك قمة عند ($1600–1550 cm^{-1}$)تشير الى اهتزازات C=Oغير متماثلة ومتماثلة تعود للرابطة.

- النطاق($3200\text{-}3500 cm^{-1}$) : ظهور قمم الامتصاص العريضة تعود للرابطة(O-H)الذي يمثل وجود مجموعة (هيدروكسيل) الموجودة في جزيئات ماء الممتصة على سطح الغشاء.

III.3.3.6 الخصائص الكهربائية

III .3.3.6.1المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية

تم قياس قيم المقاومة السطحية (Rs) بتقنية المسابر الأربعة انطلاقا من قياسات فرق الجهد والتيار الكهربائي للعينات المحضرة لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) عند قيم مختلفة لدرجة حموضة المحلول. قمنا بحساب المقاومة السطحية (Rs) والناقلية الكهربائية (σ) انطلاقا من العلاقات الموضحة في الفصل السابق(II-13) (II-14) . الجدول (III.22) يوضح النتائج المتحصل عليها:

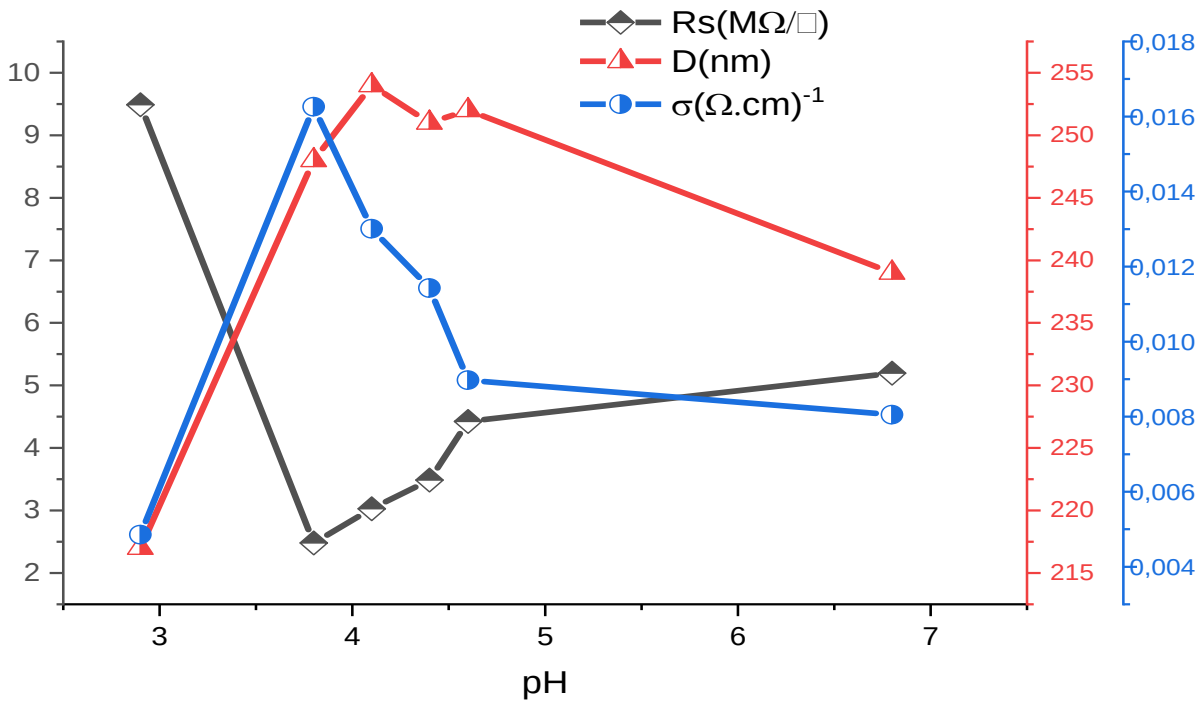
الجدول(III.22):قيم المقاومة السطحية، الناقلية، المقاومية للعينات المحضرة.

pH	Rs(Mohm/sheet)	d(nm)	$\sigma(\Omega,cm)^{-1}\times10^{-3}$	ρ(Ω,cm)
2,9	9,490	217	4,85	205,93
3,8	2,480	248	16,25	61,50
4,1	3,027	254	13,00	76,88
4,4	3,487	251	11,42	87,52
4,6	4,423	252	8,971	111,46
6,8	5,195	239	8,054	124,16

القيم المشار إليها في الجدول (III.23) للناقلية الكهربائيةσ للأغشية الرقيقة المحضرة(ZnO) الغير مطعمة تعتبر قيم صغيرة مقارنة بقيم الناقلية الكهربائية للأغشية الرقيقة المطعمة وهذا متوافق جدا مع القيم المسجلة لأغشية أكسيد الزنك الغير مطعم والمحضر بتقنيات تحضير مختلفة في الدراسة [46] .

لوحظ من خلال دراسات سابقة أن هناك علاقة عكسية بين المقاومية الكهربائية ρوالسمك [47]، حيث نجد كلما قلت المقاومة السطحية Rs تزداد الناقلية الكهربائية بزيادة السمك وتتراوح قيمها من$(0.0080(\Omega.cm)^{-1})$ إلى $(0.0162 (\Omega.cm)^{-1})$ وذلك بتناقص درجة حموضة المحلول من (pH=6.8) إلى (pH=3.8)، يمكن تفسير هذا زيادة في حموضة المحلول أدى إلى زيادة تركيز حاملات الشحنة. بينما نجد

بالمقابل عندpH = 2.9 ترتفع المقاومة النوعية من جديد، مما يعكس تدهورا في البنية البلورية بسبب التفاعل السريع والمسامية الزائدة. سجل أفضل أداء كهربائي عند pH=3.8 الذي يوافق أقل مقاومة سطحية ونوعية وأعلى توصيلية كهربائية..



الشكل(34.III): العلاقة بين الناقلية(σ) والمقاومة السطحية (Rs)والسمك (D) بدلالة درجة حموضة المحلول.

وأخيرا نخلص في هذه الدراسة من خلال النتائج المتحصل عنها، أن الشروط التجريبية عند درجة الحموضة pH = 3.8 تمثل أفضل توازن بين الخصائص الكهربائية البصرية، البنيوية، مما يجعلها الأنسب لتحضير أغشية ZnOعالية الأداء في التطبيقات الكهروضوئية والإلكترونية.

المراجع:

[1] C. Gümü, "Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method", Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials, Vol. 8, No. 1, (2006), 299 - 303.

[2]y.larbah et al, " Effect of substrate temperature on structural and optical properties of spray deposited ZnO thin films", Materials Science-Poland, Vol.33, No. 3, (2015), 491-496

[3] Andrzej Maciąg et al, " Zinc oxide films prepared by spray pyrolysis", EPJ Web of Conferences, Vol. 133, No. 03004, (2017).

[4] Bouaichi Fouad, "Deposition and analysis of Zinc Oxide thin films elaborated using spray pyrolysis for photovoltaic applications", Doctoral Thesis, University of Biskra, (2019), Algeria.

[5]Loubna Hafsa, " Elaboration by spray pyrolysis and characterization of thin films of zinc oxide (ZnO) and study of the doping effect onphotocatalytic efficiency for water depollution", Doctoral Thesis, University of Oum El Bouaghi, (2024), Algeria..

[6] Johannes Lodewikus van Heerden, "Material Properties Of Zno Thin Films Prepared By Spray Pyrolysis", Doctoral Thesis, Rand Afrikaans University, (1996), South African .

[7] F.A. Garcés, " Highly doped ZnO films deposited by spray-pyrolysis. Design parameters for optoelectronic application", Thin Solid Films, Vol. 605, (2016), 149–156.

[8] M. Junaid Bushiri, "Structural And Surface Morphological Investigation Of Formation Stages Of Highly (002) Oriented Zno Films On Glass Substrates By Spray Pyrolysis Method", Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials, Vol. 5, No. 1, (2013), 1 - 7.

[9]Sulhadi Sulhadi, "Optical properties of zinc oxide thin film fabricated by spraying deposition method", journal of Physics: Conference Series, Vol. 1819, No. 2, (2021), 1-4.

[10] Kasim Ibrahim Mohammed, "Preparation and Characterisation of ZnO Thin Films by Spray Pyrolysis Method", International Journal of Research in Engineering and Applied Sciences, Vol. 8, No. 1, (2018), 1-5.

[11] J. Ebothé, " Flow rate and interface roughness of zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique", J. Appl. Phys., Vol. 93, No. 1, (2003), 632-640.

[12]Nina Winkler et al, "Rapid Processing of In-Doped ZnO by Spray Pyrolysis from Environment-Friendly Precursor Solutions", Coatings, Vol. 9, No. 245, (2019), 2-9.

[13] Labidi Herissi et al, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques ", Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2016), Algérie

[14] E. Bacaksiz et al, " The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films", J. Alloy. Compd, Vol. 466, No. 1-2, (2008), 447–450 .

[15] A. Bedia et al, " Morphological and Optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell", Energy Procedia, Vol. 74, (2015), 529 – 538.

[16]Said Benramache, " Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium", Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2012), Algérie

[17] Victor Adewale Owoeye et al," Effect of precursor concentration on corrosion resistance and microstructure of ZnO thin films using spray pyrolysis method" , Scientific African, Vol. 15, No. e01073, (2022), 1-12.

[18] M. R. Islam et al, "Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor" , Cryst. Res. Technol, Vol. 44, No. 3, (2009), 286 – 292 .

[19] E. Güneri et al, "Studies on properties of sprayed SnO2 thin films as a function of substrate-nozzle distance and substrate temperature", Optoelectronics And Advanced Materials – Rapid Communications, Vol. 3, No. 4, (2009), 383 - 389.

[20] Sofea Nabila Hazmin et al, " Effect of Nozzle-Substrate Distance on the Structural and Optical Properties of AZO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Techniqu", 4th International Sciences, Technology & Engineering, Vol. 2332, No. 1, (2020), 1-7.

[21] R.J. Deokate et al, " Studies on the effect of nozzle-to-substrate distance on the structural, electrical and optical properties of spray deposited CdIn2O4 thin films", Applied Surface Science, Vol. 256, No. 11, (2010), 3522–3530.

[22]Halo Dalshad Omar, " Substrate To Nozzle Distance Influence On The Properties Of Zinc Oxide Films Formed With Chemical Spray Pyrolysis Technique", Journal of Engineering Technology and Applied Sciences, Vol. 4, No. 1, (2019), 1-10 .

[23]Madani Bdirina, " Synthesis And Characterization Of Zinc Oxide Thin Films For The Optimization Of A Spray Deposition System", Magister Thesis, University of Biskra, (2012), Algeria..

[24] Abdelkader Hafdallah et al, "Effect of the Nozzle-Substrate Distance on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis

Technique", American Journal of Nano Research and Applications , Vol. 5, No. 6, (2017), 87-90.

[25] Preetam Singh et al, " Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis", Journal of Crystal Growth, Vol. 306, No. 2, (2007), 303–310.

[26] K. Dakhsi et al, " Contribution to the study of ZnO films properties prepared by spray pyrolysis ", Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials, Vol. 15, No. 11 , (2013), 1217 - 1221.

[27] M. Sudha et al, " Synthesis of zinc oxide thin films by spray pyrolysis technique" , Journal of Ovonic Research, Vol. 20, No. 2, (2024), 267-272.

[28] A. Zaier et al, " Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural opto-electric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis", Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 12, No. 6, (2009), 207-211.

[29]Othmane Mohamed, "Synthesis and characterization of Zinc Oxide (ZnO) Thin films deposited by spray pyrolysis for applying: electronics and photonics", Doctoral Thesis, University of Biskra, (2018), Algeria.

[30]Yacine Aoun et al, "Structural, optical and electrical properties of zinc oxide (ZnO) thin films deposited by a spray pyrolysis technique", Journal of Semiconductors , Vol. 36, No. 1 , (2015), 1-5.

[31] B. Amudhavalli et al, " Low-cost nebulizer spray deposited conduction mechanism of thin film ZnO nanoparticles", Journal of Ovonic Research, Vol. 19, No. 1, (2023), 53-63.

[32]S. Golshahi et al, "Effect of substrate temperature on the properties of pyrolytically deposited nitrogen-doped zinc oxide thin films" , Materials Science and Engineering B, Vol. 178 , No. 1, (2013), 103–108.

[33] L. Herissi et al, " Réalisation et étude de couches minces de ZnO transparentes et conductrices", Algerian Journal Of Advanced Materials, Vol. 4, No. 415,(2008), 415-418.

[34]Abdelkader Hafdallah et al, " Effect of substrate temperature studies on spray pyrolysis deposited ZnO thin films", International Journal of Advanced Research, Vol. 3, No. 12, (2015), 240 – 246.

[35] F. Caillaud et al, "Effect of pH of the Solution on the Deposition of Zinc Oxide Films by Spray Pyrolysis ", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 76, No. 4, (1993), 998-1002.

[36]W. R. Saleh et al, "Synthesis Sol-Gel Derived Highly Transparent ZnO Thin Films for Optoelectronic Applications", Advances in Materials Physics and Chemistry, Vol. 2, No. 1, (2012), 11-16.

[37] B. Gherbet al, "Effect of pH Value on the Bandgap Energy and Particles Size for Biosynthesis of ZnO Nanoparticles: Efficiency for Photocatalytic Adsorption of Methyl Orange", Sustainability, Vol. 14, No. 18, (2022), 1-14.

[38] S. Benramache, B. Benhaoua et al, " Effect of substrate temperature on the stability of transparent conducting cobalt doped ZnO thin films ", Journal of Semiconductors, Vol. 33, No. 9, (2012) , 1-4.

[39]R. Wahab et al, " The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures", Applied Surface Science, Vol. 255, No. 9, (2009), 4891-4896.

[40] A. Ashok et al, "Comparative studies of CdS thin films by chemical bath deposition techniques as a buffer layer for solar cell applications", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 31, No. 10, (2020), 7499-7518.

[41] T. Kamal, F. A. Sohaly, "Investigation of Structural and Optical Properties of CdS, ZnO, ZnS Thin Film for Heterojunction Solar Cell", International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology ,Vol. 6, No. X, (2018), 720-725.

[42] H. Onoda, M. Chemel, "Influence of pH-control in phosphoric acid treatment of zinc oxide", Cerâmica, Vol. 63, No. 366, (2017), 197-202.

[43] A. Sakthivelu et al, "Effect of pH on SILAR Deposited ZnO Thin Films" ,Int. J. Chem. Sci, Vol. 7, No. 4, (2009), 2463-2469.

[44] S. A. Kulkarni, "Effect of synthesis route on the structural, optical and magnetic properties of Fe3O4 nanoparticles", Ceram. Int, Vol. 40, No. 1, (2014), 1945–1949.

[45] Zohra Nazir Kayani et al, " Fabrication and properties of zinc oxide thin film prepared by sol-gel dip coating method", Materials Science-Poland, Vol. 33, No. 3, (2015), 515-520.

[46] Navid Najafi et al, " Resistivity Reduction of Nanostructured Undoped Zinc Oxide thin Films for Ag/ZnO Bilayers Using APCVD and Sputtering Techniques", Materials Research, Vol.21, No. 3, (2018), 1-9.

[47] S. S. Shariffudin et al, "Effect of Film Thickness on Structural, Electrical, and Optical Properties of Sol-Gel Deposited Layer-by-layerZnO Nanoparticles", Trans. Electr. Electron. Mater, Vol. 13, No. 2, (2012), 102-105.

[48] E. Muchuweni et al, "Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications", Heliyon, Vol. 3, No. 4, (2017), 1-18.

[49] Arokiyadoss Rayerfrancis et al, "Effect of pH on the morphology of ZnO nanostructures and its influence on structural and optical properties", Physica B, Vol. 457, (2015),96–102.

الخاتمــة العامة

الخاتمــة العامة

في هذا البحث تم تحضير أغشية رقيقة نانوية البنية لأكسيد الزنك النقي (ZnO) على ركائز زجاجية باستعمال أسيتات الزنك المائية كمادة أولية ($Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O$) بواسطة تقنية الرش بالانحلال الحراري (SPT) باستعمال تجهيز محلي الصنع. وعليه تم القيام بتصميم وتحسين الشروط التجريبية لمنظومة الرش (SPT)، أين تمت دراسة تأثير عوامل تجريبية عديدة على الخواص الفيزيائية والكيمائية لأغشية أكسيد الزنك النقي، ثم القيام بتحليل وتوصيف الأغشية المحضرة باستخدام تقنيات متعددة نذكر منها: تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)،المجهر الماسح الالكتروني (SEM)، مجهر القوة الذرية (AFM)، التحليل الطيفي (UV-Visible) ومطيافية (FTIR)، تقنية المسابر الأربعة(Four-Point).لقد بينت نتائج دراسة المعاملات التالية معامل ارتفاع فوهة الرش(h) ومعامل درجة حرارة الركيزة (T) ومعامل درجة حموضة المحلول (pH) تأثيرها على خواص أغشية أكسيد الزنك النقي (ZnO)، حيث توصلنا من خلال دراسة تأثير هذه العوامل إلى تحسين خواص الأغشية المحضرة وهذا بالتحكم فيها وضبط الشروط التجريبية الأمثل. أظهرت النتائج المتحصل عليها باستعمال تقنية(XRD)درجة التبلور العالية لكل الأغشية المحضرة لأكسيد ZnO، حيث تملك بنية بلورية سداسية متراصة (Hexagonal-Wurtzite) مع نمو سائد للمستوي البلوري (002).

من أجل دراسة تأثير ارتفاع فوهة الرش على الخواص البنيوية والضوئية للأغشية المحضرة عند قيم مختلفة (20cm, 24cm, 26cm, 30cm, 34cm)، حيث لاحظنا أن القد الحبيبي يتزايد مع تزايد قيم الارتفاع من (21.6 nm) إلى أن يصل إلى الذروة (40.1 nm) عند الارتفاع (30cm)،كما لاحظنا تناقص سمك العينات عند زيادة ارتفاع فوهة الرشو هذا راجع لزيادة مساحة تبعثر وتطاير الرذاذ وكذلك جفاف المحلول قبل وصوله إلى سطح الركيزة مما ينتج عنه غشاء رقيق. ولقد أظهرت جميع الأغشية نفاذية عالية تتجاوز (88%) في المجال المرئي مما يدل أن الأغشية المحضرة تملك نافذة ضوئية في المنطقة المرئية، مما أدي إلى زيادة قيمة الفاصل الطاقي (E_g) ليصل إلى أعلى قيمة(3.291eV) يعزي ذلك بتحسين النمو بلوري وقلة العيوب، بينما تناقص تطاقة اروباخ (E_u)إلى أقل قيمة للاضطراب (0.402eV) عند قيمة (30cm)لأن هذه المسافة تسمح للذرات بإيجاد موقع جيد، أي تنظيم أفضل لطبقة أكسيد الزنك وبالتالي الطبقات تصبح متجانسة ومتبلورة جيدا. وتخلص هذه النتائج إلى أن جودة الأغشية المحضرة عند القيمة المثلى لارتفاع فوهة الرش هو(30cm) تتصف بخواص بنيوية وضوئية جيدة، يكون الرذاذ غير متجمع في بقعة واحدة وغير متطاير بعيدا عن الركيزة وفضلا على ذلك اكتمال التفاعل الانحلال الحراري. حيث تم تحسين الخواص البنيوية لأغشة أكسيد الزنك مقارنة مع دراسة Abdelkader [24] Hafdallah et al. لكن الزيادة في الارتفاع أدت إلى التراجع في جودة الخصائص.

لأجل دراسة تأثير درجة حرارة الركيزة على الخواص البنيوية والضوئية للأغشية المحضرة(ZnO) عند قيم مختلفة (250°C, 300°C, 350°C,400°C, 450°C). بينت النتائج البنيوية نمو تفضيلي للأغشية عند المستوي البلوري (002) وكما لاحظنا نمو ضعيف جدا للمستوي البلوري(101)مما يدل على تحسين درجة التبلور ويعزي ذلك بالتحلل الحراري شبه تام للمركب المعدني للمحلول وتحوله إلى أكسيد المعدن مما يدل على تحسن تبلور الأغشية، حيث تزداد قيمة القد الحبيبي بزيادة درجة الحرارة من (9.5nm) إلى أعلى قيمة(40.5nm).تبين أيضا زيادة سمك العينات بزيادة درجة حرارة الركيزة، كما أظهرت كافة العينات نفاذية عالية تقارب (90%) في المجال المرئي تعزي هذه الزيادة للنفاذية بنعومة وتجانس نسبي لسطح الأغشية الرقيقة المحضرة بتقنية (SPT)الذي من شأنه تقليل التشتت الضوئي. كما لوحظ أن زيادة درجة حرارة الركيزة أدت بدورها إلى زيادة قيمة فاصل طاقي لتصل إلى(3.30eV) عند (400°C)، بينما تتراجع قيمة الفاصل الطاقي إلى(3.27eV) عند (450°C) ذلك نتيجة التأثيرات السلبية لدرجة الحرارة، مما يقودنا إلى أن درجة حرارة الركيزة المثلي هي (400°C)، حيث ساهمت دراستنا التجريبية في تحسين الخصائص البنيوية و الضوئية للأغشية الرقيقة مقارنة مع دراسات و ابحاث E. Muchuweni et al [48] وAbdelkader Hafdallah et al [34].

لأجل دراسة تأثير درجة حموضة المحلول على الخواص الفيزيائية والكيمائية للأغشية المحضرة عند قيم مختلفة (pH=6.8, pH=4.6, pH=4.4, pH=4.1, pH=3.8, pH=2.9,)بينت نتائج حيود الأشعة السينية درجة التبلور العالية عند العينات (pH=4.1, pH=3.8) مع نمو تفضيلي (002) ونمو شبه منعدم تقريبا عند الاتجاهين(001) و(101)، كذلك بنقصان درجة حموضة المحلول نلاحظ تزايد قيمة القد الحبيبي ليصل إلى أعلى قيمة(37.4nm)تعزي هذه الزيادةفي القد الحبيبي بزيادة إذابة المركب الملحي وبالتالي وفرة ايونات المعدن (Zn^{+}) مما يزيد من معدل وسرعة الترسيب. تأكد من خلال الصور ثنائية الأبعاد(1µm×1µm) بواسطة تقنية (SEM) أن حجم الحبيبات لكافة العينات تقع في منطقة المقياس النانومتري وتمتلك حبيبات ذات شكل كروي ومتجانس بأحجام تزداد مع تناقص درجة الحموضة للمحلول. نلاحظ كذلك عند العينة المتعادلة (pH=6.8)الحبيبات تبدو متجانسة وناعمة وذات حجم صغير بالمقابل يزداد حجم حبيبات بشكلو اضح عند تناقص pH (pH=4.1, pH=3.8). بينت النتائج تقنية (AFM) أنه كلما تناقصت درجة حموضة المحلول تزايد معدل خشونة السطح (RMS) مما يدل على زيادة حجم الحبيبات ونقصان الحدود الحبيبية، هذا يتوافق مع النتائج المتحصل عليها من الفحص بانعراج الأشعة السينية (XRD).

بينت الدراسة الضوئية للأغشية المحضرة بأنها تملك نفاذية ضوئية عاليةعند درجة حموضة للمحلول (pH=6.8) (بدون إضافة حمض النتريكHNO_3) تقارب قيمة (91%) وتظهر أكثر استقراريه وثبات في المنطقة المرئية، بينما تظهر العينات ذات درجة الحموضة (pH≤4.4) نفاذية منخفضة نسبيا

تصل الي(90%) يمكن أن تفسر هذا التناقص إلى زيادة السمك وكثافة الغشاء وذلك حسب قانون (Beer-Lambert) بالإضافة الى العيوب البلورية الى ترافق عملية التحضير ، كذلك بينت النتائج أن قيم الفاصل الطاقي في تناقص تدريجي وتتراوح بين (3.28 eVإلى3.19eV) من أجل درجة حموضة المحلول (6.8≥pH>2.9) يمكن أن يعزي ذلك إلى تكوين مستويات طاقة مانحة داخل الفاصل الطاقي وبالقرب من نطاق التوصيل أدت إلى امتصاص الفوتونات ذات الطاقات الواطئة وبالتالي زيادة في معامل الامتصاص وهذا ما أدي الى إزاحة حافة الامتصاص.أظهرت مطيافية(FTIR) ظهور روابط كيمائية تقع في مجال الترددات($400\text{-}800cm^{-1}$) نطاقًا عريضًا بين($400\text{-}552cm^{-1}$) والذي يوافق اهتزاز تمدد لربطة (Zn-O) مما يثبت تشكل أكسيد الزنك. بينت دراسة الخصائص الكهربائية باستعمال تقنية المسابر الأربعة أنتزايد قيمة الناقلية الكهربائية من($0.0080(\Omega.cm)^{-1}$) الى ($0.0162\ (\Omega.cm)^{-1}$) وذلك بتناقص درجة حموضة المحلول من (pH=6.8) الى(pH=3.8)، يمكن تفسير هذا لكون زيادة في حموضة المحلول أدى إلى زيادة تركيز حاملات الشحنة. في هذا الجزء من العمل التجريبي تم تقديم مساهمة في انتقاء الشروط الامثل و تحسين الخصائص البنيوية و الضوئية للأغشية الرقيقة مقارنة مع دراسات و ابحاث Arokiyadoss [49] Rayerfrancis et al.

تعد هذه النتائج واعدة لتطبيقات الأغشية الرقيقة المحضرة لأكسيد الزنك (ZnO) و ذلك من خلال المساهمة في تحسين الخواص الفيزيائية لأكسيد الزنك سعيا للحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة وتحسين خواصها و البنيوية و البصرية والكهربائية في منطقة الطيف المرئي نظرا للأهمية البالغة لهذه المنطقة في تطبيقات الخلايا الشمسية وغيرها كطبقة عازلة لتحسين من كفاءة الخلايا الشمسية وكذلك في تطبيقات أجهزة الاستشعار الغازية والبيولوجية، بالإضافة في استعمالها كشرائح مثبطة للبكتيريا.

بعد إتمام هذه العمل قمنا بطرح الآفاق المستقبلية لتكون مجال بحث ودراسة في المستقبل و هذا من اجل تحسين وتدعيم النتائج المتحصل:

الآفاق والمشاريع المستقبلية

1. دراسة تأثير استعمال أرضيات مختلفة مثل السليكون، الألمنيوم وزجاج الكوارتز بدل الزجاج العادي فيخواص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقي المطعم.

2. تأثير التطعيم بعناصر مختلفة على الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش بالانحلال الحراري.

3. تأثير التطعيم الثنائي والثلاثي والخلط لأغشية أكسيد الزنك.

4. دراسة مقارنة لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة المحضرة بتقنية الرش بالانحلال الحراري الثابت وتقنية الرش بالانحلال الحراري الماسح(المتحرك).

5. تحضير مركبات واكاسيد أخري بتقنية الرش بالانحلال الحراري.

استعمال الأغشية الرقيقة في تطبيقات عديدة كالتحفيز الضوئي والمكثفات الفائقة التخزين والكواشف.

Chalcogenide Letters Vol. 21, No. 11, November 2024, p. 917 - 926

High optimization of crystallization experimental conditions of ZnO nano thin films prepared by spray pyrolysis technique for optoelectronic applications

L. Bouras [a], A. Beggas [a,*], D. Sahnoune [b], M. Ghougali [a], R. Ferhat [a]
[a] *LEVRES Laboratory, University of El Oued, 39000 El Oued, Algeria*
[b] *Plateau technique en analyses physico-chimiques PTAPC.CRAPC-Biskra 07000 Algeria*

The present study intends to provide the impact of nitric acid on the structural and optical characteristics of thin films of ZnO. The latter was grown on substrates of glass via spray pyrolysis with 400°C, using Zinc acetate aqueous solution acidified by different amounts of nitric acid to obtain a pH ranging from 6.8 to 2.9. The film properties were analyzed as a function of pH. In the light of the XRD analysis, all the films have a preferential direction along the (002) plane. Depending on pH conditions, the crystal size increased from 32.38 to 37.4 nm, with a decrease in pH from 6.8 to 2.9, according to the X-ray diffraction analysis. It can be observed from the transmission spectra of the 300-900 nm wavelengths range that the optical transmission of the films is on average above 90%, and band gap values were found in the range 3.28 - 3.19 eV. The ZnO film's FTIR spectrum in the wavenumber range (400-4000 cm^{-1}) displayed a wide band between 400 and 552 cm^{-1}, which was assigned to the Zn-O stretching mode.

(Received July 21, 2024; Accepted November 11, 2024)

Keywords: ZnO films, pH, Spray pyrolysis deposition, Optical and structural properties

1. Introduction

The chemical spray pyrolysis method is one of the major techniques used to deposit various categories of materials such as metals and alloy oxides. Zinc oxide is a multipurpose compound semiconductor material known for its outstanding characteristics and wide range of applications in electronics, optoelectronics, photonics, catalysis, sensors, and biological fields [1-3]. ZnO thin films have gained considerable attention for their capability to be tailored for high infrared reflectance, superior electrical conductivity, and excellent visible transmittance using various coating methods [4]. The noticeable properties of ZnO are due to its high transmission in the visible range and wide direct bandgap of 3.37 eV, ZnO films are capable of replacing ITO and SnO_2 due to their optical and electrical properties and proven stability as previously mentioned [5]. Metal-organic chemical vapor deposition [6], radio frequency sputtering [7], spin-coating [8], pulsed laser deposition [9], physical vapor deposition [10], hydrothermal [11], and spray pyrolysis [12] are amongst the techniques used for depositing ZnO films. However, some of these methods require very expensive and complex experimental equipment. So, a lower-charge and facilitated production way to deposit ZnO films using spray pyrolysis has been developed. The use of the latter method brings numerous benefits regarding repeatability, trustworthiness, and ease of controlling compounds. The properties of ZnO thin films, including their structural, optical, and chemical aspects, are greatly impacted by variables like temperature, solvents, time, and precursors, etc. Thus, it's important to study the impact of the deposition solution pH on the structural, morphological, and optical characteristics of ZnO samples. Former investigators have discussed the impact of various solvents, isopropyl alcohol (IPA), methanol (MeOH), 2-methoxy ethanol (2-ME), and ethanol (EtOH) on the ZnO samples characteristics fabricated using sol-gel spin-coating technique. It was noticed that ZnO film prepared with 2-ME has elevated transmittance (more than 90%), a wide bandgap of 3.28 eV, and 3.131nm as surface roughness [13]. The growth of Wurtzite ZnO nanostructures is achieved under different pH values ranging from 1-12 (acidic to basic) via a hydrothermal method, accompanied by post-

* Corresponding author: azzeddine-beggas@univ-eloued.dz
https://doi.org/10.15251/CL.2024.2111.917

annealing to alleviate defects arising from processing at low temperatures, the ZnO nanostructures morphology varied from nanopompons, nanorods, and nano-flowers while raising at acidic, neutral, and basic solutions, in the order indicated [11]. ZnO samples prepared by spray pyrolysis under pH conditions from pH=2 to pH=5 at 400°C, films prepared at higher pH values were found to be less compact compared with those prepared at lower values, all the films were zincite-like with preferred structural orientation (0 0 2) [12]. A few works have been published on the influence of the acidity gradient of undoped ZnO (drop by drop) on the optical properties. In this work, the spray pyrolysis approach was used for preparing ZnO samples on a glass substrate using a deposition solution with different pH values (pH=6.8 to pH=2.9). This work intents to research the impact of the acidity on the chemical composition, structural, and optical characteristics of these samples.

2. Experimental procedure

Zinc oxide samples were fabricated on a standard glass substrate in a homemade system using spray pyrolysis. The temperature was fixed at 400°C, the flow orientation was perpendicular to the horizontal face of the substrate, the space from the nozzle to the substrate was fixed at 30 Cm, and the air pressure of 0.5 bar, the solution flow rate was adjusted to be 10 ml/min. Zinc acetate Zn $(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$ was utilized as a source substance to prepare Zn-solutions. The spray solution was obtained by solving (0.1M) of zinc acetate dihydrate in 20 ml of bi-distilled water, the mixture was agitated by magnetic agitate for 1h at 30°C. Consequently, a transparent and homogeneous solution was obtained. Eq (1) gives the chemical reaction that occurs in spray pyrolyzed liquid zinc acetate precursor.

$$[Zn(CH_3COO)_2.2H_2O] + 2H_2O_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} ZnO_{(l)} + 2CO_{2_{(g)}} + 2CH_{4_{(g)}} + H_2O_{(g)}$$

The pH of the obtained solution was 6.8, and then nitric acid (HNO_3) with different volumes was appended to the former solution to get spray solutions together with various pH values (4.6, 4.4, 4.1, 3.8, and 2.9). The pH values were measured and controlled using a pH meter. To prevent any kind of contamination, before each reading the pH meter should be cleaned.

2.1. Sample preparation

Ordinary slide glasses were employed as substrates. In this technique, substrate purifying plays a substantial part in the deposition of thin films and the well-adherence of the film on the substrate surface. For these reasons, the substrates were initially cleaned with detergent, then rinsed in an ethanol solution, after that scoured with acetone, and finally rinsed with deionized water for more than 15 min before the procedure of deposition. The slides were dried with a dryer to eliminate the moisture from the substrate surface, avoiding touching the substrate surface to avert any contamination.

2.2. Characterization techniques

The structural characterization was executed by X-ray diffraction (XRD, Bruker D 8 advance X-ray diffractometer) with CuK_(α) (λ=1.5418Å). The angle of scanning (2θ) value was between (20 and 80°). The optical transmittance was studied using a UV-visible (Spectrophotometer, Shimadzu, Model 1800) working within 300-900 nm. The surface roughness and morphology were defined with the use of scanning electron microscopy. Atomic force microscopy (AFM, Park Scientific Instrument Auto Probe model CP) analysis was carried out utilizing the force constant mode to investigate the deposited film's topographical information. Fourier transform infrared (FTIR) spectrum were registered utilizing (Shimadzu spectrometer IR affinity type-1) functioning in the range (400-4000) cm^{-1}.

3. Results and discussion

3.1. X-ray diffraction analysis

XRD spectra of ZnO films are presented in Figure 1. The X-ray diffraction data was recorded over 2θ domain from 20 to 80°. All the prepared ZnO films are extremely textured, together with the c-axis perpendicularly on the film surface. The outcomes prove that all the films have a wurtzite hexagonal structure and a preferential growing along (0 0 2) direction at the position of 2θ=34,4° with a little grown peak at 2θ=36,3° which attributed to the crystal plane (101) according to the standard JCPDS card of the wurtzite hexagonal structure. The tight peaks confirm that the films have excellent crystallinity, have a strong predilection to be oriented along the (002) plane, and their intensity is fundamentally related to the pH value. It is worth noting that the crystallinity increased (peak intensity) as the pH decreased from 4.6 to 3.8 to reach its maximum at pH=3.8 and then, decreased at pH=2.9. In other words, the intensity and sharpening of this peak increased, which is induced by an amelioration in the crystallinity of the film if 3.8≤pH≤4.6. A previous study reported that the deposition rate is important in the case that 3.5≤pH≤4.3, which gives rise to an enlargement in the thickness of the film and the crystallite size [14]. Furthermore, it is noticed the appearance of small peaks at 2θ=31.68°, 47.47°, 62.70°, and 72.48° correspond to the following planes (100), (102), (103), (004) as reported in the literature [15] for pH values ranging from 4,4 to 2,9. All the diffraction peak positions follow the standard card (JCPDS card: No 36-1451). The XRD spectra of ZnO have no diffraction peaks other than ZnO, which indicates the absence of any impurity phase, revealing the best quality of the films.

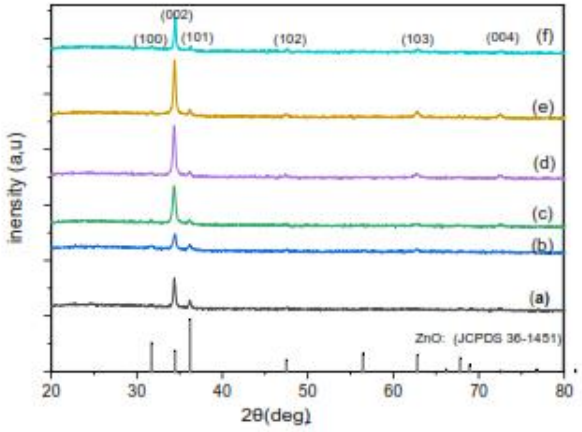


Fig. 1. XRD Patterns of ZnO films at diverse pH values at substrate temperature of 400°C.

The crystallite size $\boldsymbol{D}$ of all the films along c-axis was figured using the Debye–Scherrer formula:

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

The Scherrer constant $\boldsymbol{k}$=0.9, while λ represents the incident X-ray radiation wavelength ($\boldsymbol{\lambda}$ = 1.5406 nm). $\boldsymbol{\beta}$ represents the (FWHM), and $\boldsymbol{\theta}$ is the diffraction angle of Bragg. The estimated crystallite sizes, utilizing Equation 1, are summarized in Table 1. The crystal sizes range from 32.38 to 37.8 nm. The results show that the ZnO film obtained at pH=6.8 has the littlest crystallite size (32.38 nm), while film prepared at pH=2.92 presented the largest crystalline size (37.8 nm), that phenomenon was reported [16], the results follow the SEM and AFM findings, as we will see later. Since the crystallite size is conversely proportional to the (FWHM), the crystallite size is raised as

the (FWHM) is reduced. It is noticed that the intensities of the (002) peaks rise as their FWHM values constrict, which indicates an amelioration in the film crystallinity. The augmentation of the size of crystallite has been mentioned by the crystallinity improvement and c-axis direction of ZnO films [17].

By applying the Bragg condition (Eq.2), it is possible to make an estimation of the inter-planar spacing $\boldsymbol{d_{hkl}}$based on the X-ray diffraction profiles.

$$2d_{hkl}sin\theta = n\lambda \tag{2}$$

where $\boldsymbol{n}$ is the diffraction order, whereas ($\boldsymbol{hkl}$) are the Miller planes indices, and $\boldsymbol{\theta}$ is the Bragg angle. The predestined values of $\boldsymbol{d_{hkl}}$ spacing are summarized in Table 1. These obtained values matched very much with those of the (JCPDS card: No 36-1451) data for hexagonal ZnO.

The lattice constant '$\boldsymbol{a}$' and '$\boldsymbol{c}$', for the hexagonal phase are estimated by the following equation [18]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{l^2}{c^2} + \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) \tag{3}$$

Lattice parameters of the unit cell were calculated at the (002) plane and listed in Table 1. As can be observed, the $\boldsymbol{c}$ '' and $\boldsymbol{a}$ of the unit cell are almost constant and give a $\boldsymbol{c/a}$ ratio nearly equal to 1.60. It is close to an ideal hexagonal structure ratio, which is recorded as 1.63. It reflects the best compactness of the films [15].

To give more information about detailed structure, dislocation densities for all the samples were estimated, using the relation below and are given in Table 1.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{4}$$

where $\boldsymbol{\delta}$ is the dislocation density. It is clear that larger $\boldsymbol{D}$ values correspond to smaller $\boldsymbol{\delta}$ values. These values exhibit that the solution pH affects the dislocation density of the ZnO samples. Increasing the acidity of the solution (decrease of pH value) resulted in a reduce in dislocation density, which shows that decreasing pH reduced the crystal lattice defects.

Table 1. Micro-structural parameters of Zinc Oxide films obtained by different pH values.

pH	2θ	(hkl)	d (nm)	FWHM	a (nm)	c (nm)	c/a	D (nm)	$\delta*10^{-3}$
pH=6.8	34,4	(002)	0,26	0,256	0,3231	0,5173	1,603	32,38	0.950
pH=4,6	34,43	(002)	0,2601	0,255	0,3237	0,5176	1,599	32.61	0.947
pH=4,4	34,4	(002)	0,2605	0,244	0,3238	0,5175	1,598	33.67	0.880
pH=4,1	34,41	(002)	0,2605	0,241	0,3239	0,5176	1,598	34,5	0,831
pH=3,8	34,42	(002)	0,2604	0,222	0,3239	0,5176	1,598	37,4	0,712
pH=2,9	34,48	(002)	0,259	0,219	0,3239	0,5178	1,600	37.8	0,690

The difference between the estimated lattice parameter '$\boldsymbol{c}$' and the standard one of the bulk sample ($\boldsymbol{c_0} = 0.5206\ nm$) shows that the prepared films were under strain. The strain along the c-axis for all the films was estimated from the relation underneath [19]:

$$\epsilon = \frac{\beta cos\theta}{4} \tag{4}$$

where $\boldsymbol{\beta}$ represents the (FWHM) of a defined diffraction peak and $\boldsymbol{\theta}$ is the angle of Bragg. It is marked that the micro-strain ϵ shows a gradually decreasing tendency with a decrease in pH. The

reduction in the strain as film thickness grows indicates a decrease in the coherent force amidst film and substrate, reflecting an enlargement in crystallite size and a lowering in lattice imperfections.

3.2. SEM results

The prepared thin films surface morphology was examined by SEM micrographs. Figure 2. presents the surface topography SEM micrographs of the films prepared at diverse pH values. The latter confirms that the thin films microstructure changes with the starting solution pH values. The obtained images from scanning electron microscopy show that the grain size grows and its homogeneity rises when the acidity of the deposition solution is raised (pH decreased). The same behavior was reported by R. Wahab et al. [20]. Rounded grains are observed in all the micrographs. It's worth noting that above the entire glass substrate, all the films have a uniform surface morphology.

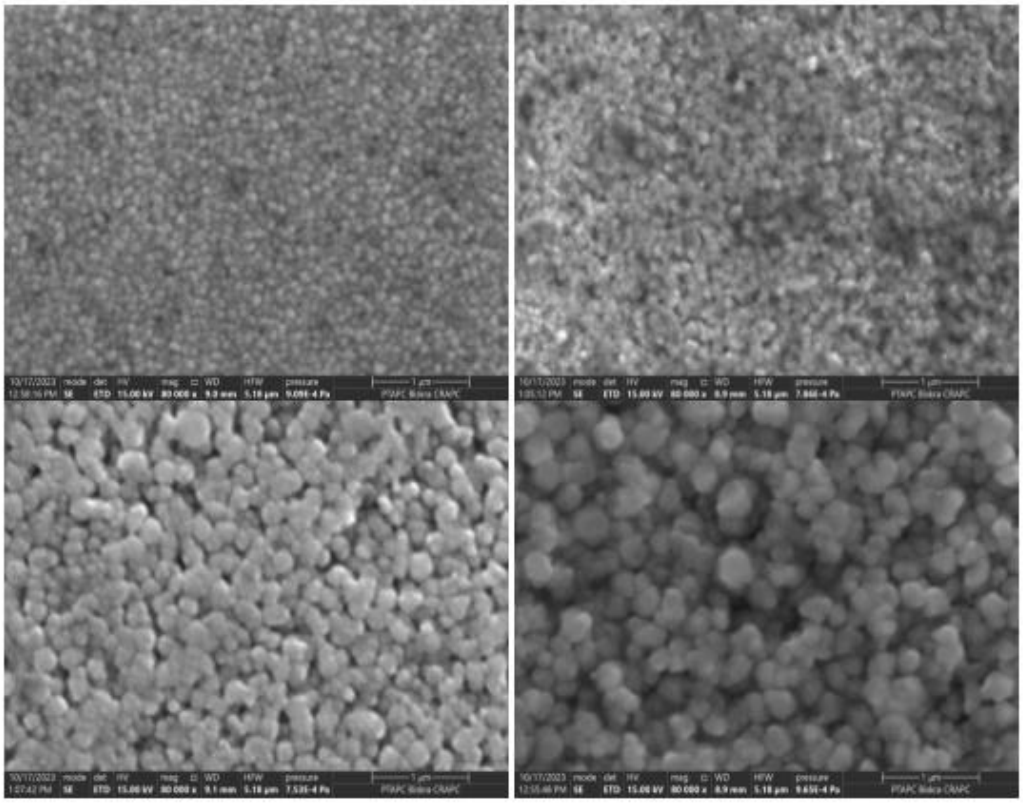


Fig. 3. Scanning electron micrographs of ZnO films for: (a). pH=6.8, (b). pH=4.6, (c). pH=4.4, (d). pH=3.8.

3.3. AFM results

Atomic force microscopy offers the most diverse and powerful method for analyzing samples at the nanoscale level [21]. An AFM generates images by scanning a cantilever over the surface of a sample. Two-dimensional AFM pictures of ZnO films, scanning a region of the film surface prepared with different pH of starting solutions, are shown in Fig. 4. The surface presents a recognizable grain distribution with compact granular topography. It also confirms the impact of the starting solution pH on the crystallite size. The latter decreases when the pH increases. The grain presents the sphere shape with homogenous and uniform distribution on the surface. In higher pH, a lot of grains' random distribution on the surface is observed, which leads to a higher roughness.

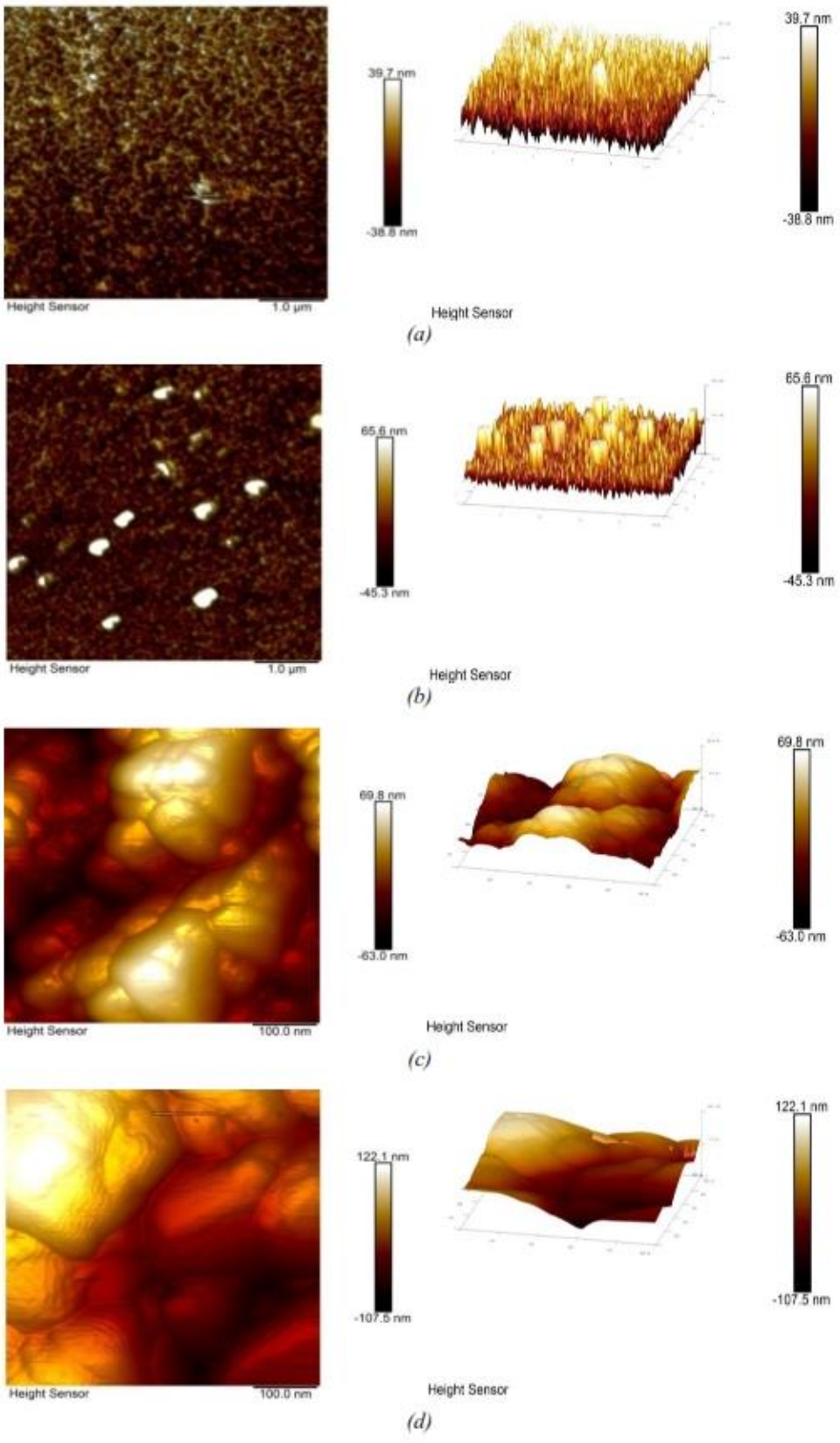


Fig. 4. 2D AFM images of ZnO samples for: (a). pH=6.8, (b). pH=4.6, (c). pH=4.1, (d). pH=3.8.

3.4. Optical properties

UV-Vis spectroscopy has been utilized to investigate the impact of different pH values on optical characteristics, such as energy band gap, transmittance, and band tail width. The optical transmission curves of ZnO samples recorded as a function of wavelength on the spectrum from 300 to 900 nm are presented in Figure. 5. It is clear that the Transmission characteristics were dependent on the acidity of the spray solution (pH value) for the set samples studied. All the films show more than 80% transmission for wavelengths longer than 400 nm. It is observed that the transmission for the case of pH=6.8 and pH=4.6-based films is better than other films. As one can see in Figure. 5, that transmittance rises rapidly above 80% for wavelengths above 400 nm. While below 400 nm, there is an acute drop-down in the transmittance proportion of the films, indicating a strong absorption in this range. That may be due to rapid change in the optical absorption coefficient, indicating that some states have been formed in the zone between the two bands valence and conduction.[22]. The transmittance reduction at smaller pH values may be referred to as the augmented scattering of photons by expanding the surface morphology roughness. In addition, the transmission values decrease with pH values, which may be due to the increased surface roughness. A similar observation was reported [23].

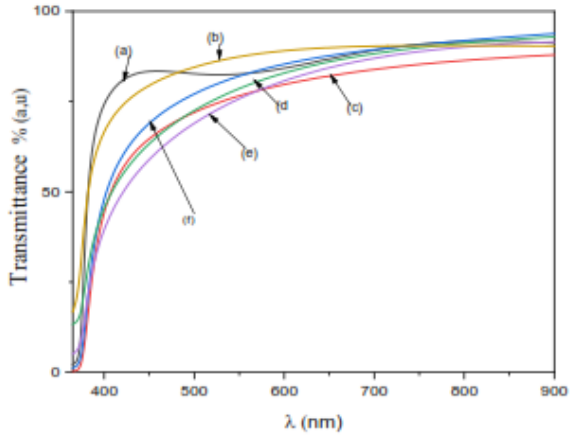


Fig. 5. Optical transmittance of ZnO films for:
(a) pH=6.8, (b) pH=4.6, (c) pH=4.4, (d) pH=4.1, (e) pH=3.8, (f) pH=2.9.

The band gap of semiconductor materials is considered one of the more valuable parameters for optical and electrical applications. Analyzing the optical transmittance data versus wavelength can provide significant insights including band gap. Corresponding to Tauc's equation for direct band gap semi-conductors [20], the latter can be estimated from the plot of $(\alpha h\nu)^2$versus $(h\nu)$as shown in Figure 6.

With a decrease in pH from pH=6.8 to pH=3.8, the band gap decreased from 3,28 to 3,19 eV. The lowering in the bandgap energy with a rise in acidity may be due to an addition in carrier concentration or a reduction in strain values. The relation between the compressive stress of the ZnO films and the direct bandgap has been reported in the literature. In addition, a prior study found that the bandgap enlarges when particle size reduces [24]. Urbach energy can be calculated from the plot of log(α) versus (hυ). The latter is a consequence of the disorder in the sample. The Urbach energy of the ZnO film increases somewhat from 67 to 192 meV when the pH values reduced from 6.8 to 3.8, then decreases to 151meV at pH=2.9, as shown in Table 2. As can be seen, the variation of the disorder is opposed to the band gap ones. This attitude shows clearly that the band gap in the deposited films is ruled by the disorder variation. Moreover, Urbach energy findings are referred to as result of thermal instabilities and structural flaws. The variation in the band tail characteristic underscores the importance of solution concentration as a defect source inside the ZnO lattice [25].

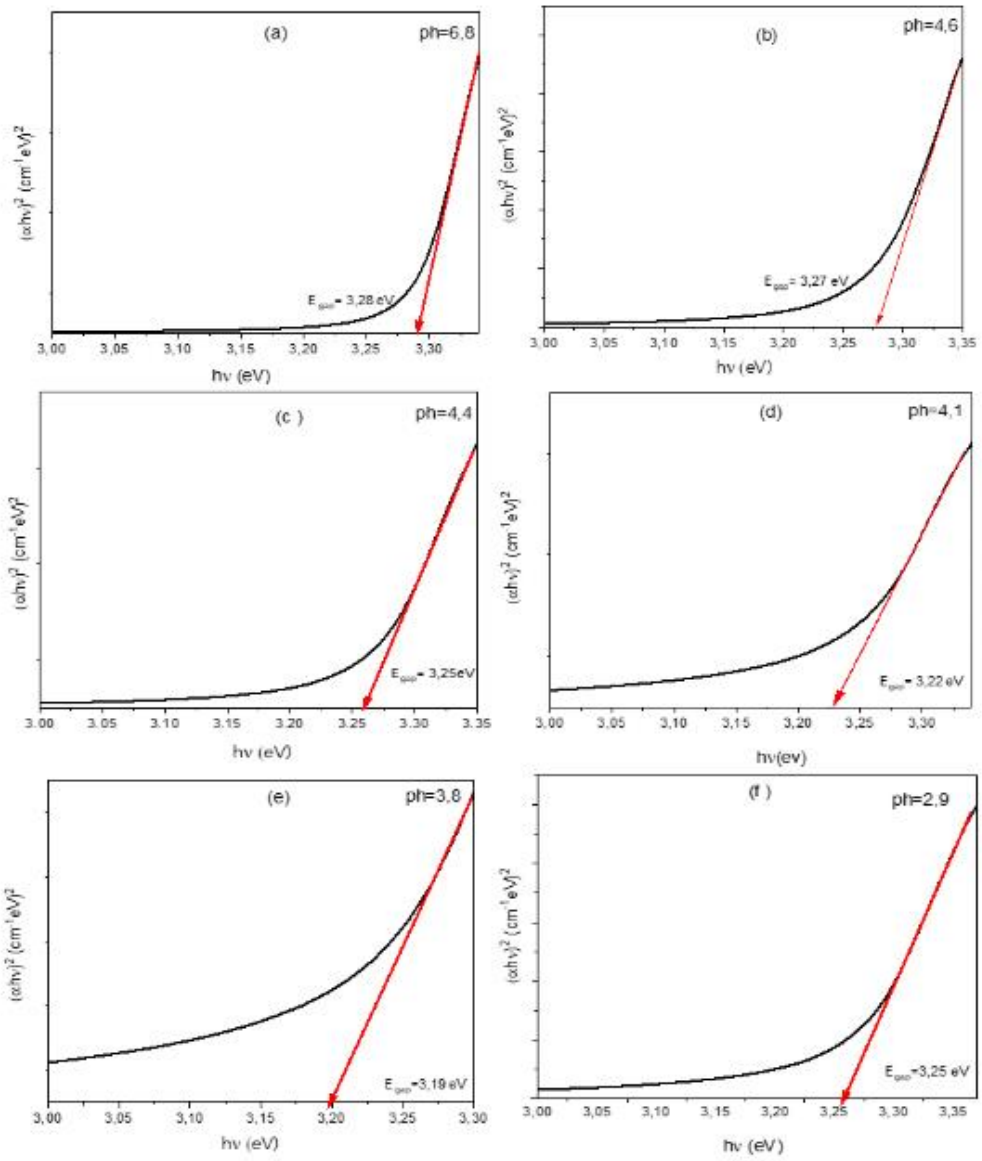


Fig. 6. Tauc's plot of ZnO films.

Table 2. Shows the values of band gap and Urbach energies of ZnO films.

pH	Eg Band gap (eV)	EU (meV)
pH=6.8	E_g=3.28 eV	E_U=67 meV
pH=4.6	E_g=3.27 eV	E_U=103 meV
pH=4.4	E_g=3.25 eV	E_U=107 meV
pH=4.1	E_g=3.22 eV	E_U=149 meV
pH=3.8	E_g=3.19 eV	E_U=192meV
pH=2.9	E_g=3.25 eV	E_U=151 meV

3.5. FTIR measurement

FTIR spectral analysis was utilized to determine the functional groups of the prepared nanostructured ZnO films. Fig. 8 shows the FTIR spectra of all the ZnO samples over 400 Cm^{-1} to 4000 Cm^{-1}. The absorption peaks at 443, 446, and 449 Cm^{-1} in different films grown at various pH

values are assigned to the Zn–O stretching mode of vibration. The change in characteristic peak locus may be due to variance in crystallinity, shape, or particle size. It's noticed that as the solution pH decreases, there is a tiny shift of the peak at higher frequencies. This change is analogous to SEM and AFM observations. While the vibrational peaks appeared in a range from 1700 to 600 Cm^{-1} are imputed to C=O, C-O, and C-H vibrations. Peaks at 742 Cm^{-1} is imputed to C–C stretching. The absorption peak at 879 Cm^{-1} indicates the presence of C = C functional group. Moreover, absorption peaks at 2847 Cm^{-1} and 2922 Cm^{-1} bands imply the presence of symmetrical and asymmetrical C–H bond. Additionally, the wide absorption peak band at around 3400 Cm^{-1} is assigned to the O–H (hydroxyl) stretching vibrations.

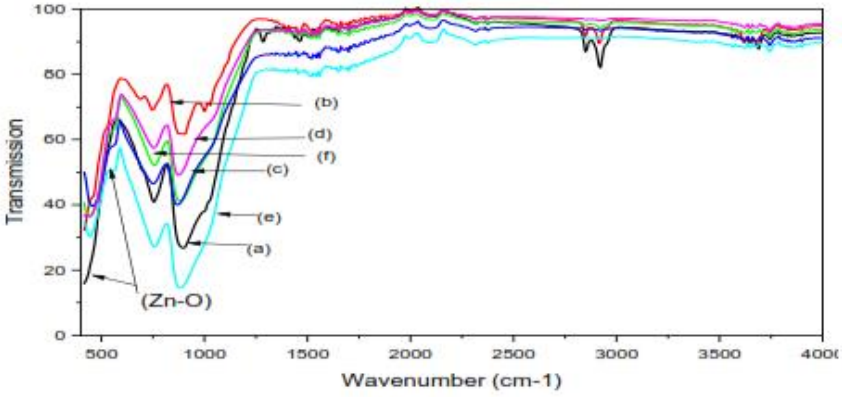


Fig. 8. Typical FTIR spectra of ZnO thin films at different pH values.

4. Conclusions

Samples of ZnO were successfully fabricated on a substrate of glass using spray pyrolysis with different values of the initial solution pH and 400°C. Zinc acetate $Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$ was used as source of zinc, while nitric acid solution served as a modification agent to modify the pH of the solution. The XDR data indicates that ZnO thin films have a hexagonally wurtzite structure, that has a predilected orientation along the (002) axis. The distribution of ZnO crystallites is uniform and increases with a decrease in pH. Optical properties were extensively investigated in the wavelength domain (300 to1100) nm. The transmittance decreases slightly when the value of pH decreases, and it's high than 80% for all the samples. The bandgap energy was estimated and was found in the range of 3.29 - 3.19 eV. The results show that pH has a notable impact on both structural and optical properties. XRD analysis showed an excellent crystallinity of the ZnO samples deposited for $3.8 \leq pH \leq 4.6$.

References

[1] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, J. Appl. Phys, **98**(4), 041301, (2005); https://doi.org/10.1063/1.1992666
[2] N. Karak, P. K. Samanta, T. K. Kundu, Optik, **124** (23), 6227–6230, (2013); https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.05.019
[3] J. G. Cuadra, A. C. Estrada, C. Oliveira, L. A. Abderrahim, S. Porcar, D. Fraga, T. Trindade, M. P. Seabra, J. Labrincha, J. B. Carda, Ceramics International, **49** (20), 32779-32788, (2023) ; https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.246
[4] N. A. Sultanov, Z. X. Mirzajonov, F. T. Yusupov, & T. I. Rakhmonov, East European Journal of Physics, **2**, 309-314, (2024) ; https://doi.org/10.26565/2312-4334-2024-2-35

[5] C. Gumu, O. M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktpe, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **8** (1), 299 - 303 (2006); https://www.researchgate.net/publication/280137343
[6] P. H. Lei, C-H. Cheng, Materials Science in Semiconductor Processing, **57**, 220-226, (2017); https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.09.039
[7] E. Sener, O. Bayram, U. Hasar, O. Simsek, Physica B: Condensed Matter, **605**, 412-421, (2021); https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412421
[8] A. Zaidi, K. Tiwari, R. R. Awasthi, K. C. Dubey, Chalcogenide Letters, **20** (1), 33-41, (2023); https://doi.org/10.15251/CL.2023.201.33
[9] H. S. Kim, J. M. Erie, S. J. Pearton, D. P. Norton, F. Ren, Appl. Phys. A ,**91**, 251–254, (2008); https://doi.org/10.1007/s00339-008-4426-1
[10] A. Krzesinski, Thin Solid Films, **138**(1), 111-120, (1986); https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90221-X
[11] A. Rayerfrancis, P. B. Bhargav, N. Ahmed, B. Chandra, S. Dhara, Physica. B, **457**, 96–102, (2015); http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.09.044
[12] M. Quintana, E. Ricra, J. Rodrıguez, W. Estrada, Catalysis Today, **76**, 141–148, (2002) ; https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00214-6
[13] K. L. Foon, M. Kashif, U. Hashim, W. W. Liu, Ceramics International, **40**, 753-761, (2014); https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.065
[14] F. Caillaud, A. Smith, J. F. Baumard, J. of the American Ceramic Society, **76**(4), 998-1002, (1993); https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb05325.x
[15] W. R. Saleh, N. M. Saeed, W. A. Twej, M. Alwan, Advances in Materials Physics and Chemistry, **2**(1), 11-16, (2012); https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=17891
[16] B. Gherbi, S. E. Laouini, S. Meneceur, A. Bouafia, H. Hemmami, M. L. Tedjani, G. Thiripuranathar, A. Barhoum, and F. Menaa, Sustainability, **14**(18), (2022), 11300; https://doi.org/10.3390/su141811300
[17] S. Benramache, B. Benhaoua, and F. Chabane, Journal of Semiconductors, **33**(9), (2012). https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1674-4926/33/9/093001
[18] A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf, M. S. Aida, Optik **127**(20), 8423–8430, (2016); https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.06.030
[19] A. Beggas, Z. Becer, R. Ahmim, M. S. AIDA, Defect and Diffusion Forum, **397**, 125-140 (2019); https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.397.125
[20] R. Wahab, S. G. Ansari, Y. S. Kim, M. Song, H. S. Shin, Applied Surface Science, **255**(9), 4891- 4896 (2009); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.12.037
[21] A. Ashok, G. Regmi, A. Romero Nunez, M. Solis Lopez, S. Velumani, H. Castaneda, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, **31**, 7499-7518, (2020); https://doi.org/10.1007/s10854-020-03024-3
[22] T. Kamal, F. A. Sohaly, International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET), **6**, 720-725, (2018); https://www.researchgate.net/publication/328902607
[23] H. Onoda, M. Chemel, Cerâmica, **63**, 197-202, (2017); http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633662149
[24] A. Sakthivelu, S. Valanarasu, and J. J. Prince, Int. J. Chem. Sci, 7(4), 2463-2469, (2009); https://www.tsijournals.com/articles
[25] S. A. Kulkarni, P. S. Sawadh, P. K. Palei, K. K Kokate, Ceram. Int, **40**(1), 1945–1949, (2014) ; http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.103

تحضير وتوصيف أغشية رقيقة نانوية البنية من أجل تطبيقات كهروضوئي

ملخص

نهدف في هذا العمل إلى تحضير أغشية رقيقة لأكسيد ZnO النقي مرسبة على ركائز زجاجية بواسطة تقنية الرش بالانحلال الحراري(SPT) ذلك باستخدام ($Zn(C_2H_3O_2)_2$, $2H_2O$) كمادة أولية. تم دراسة تأثيرعدة متغيرات منها: ارتفاع فوهة الرش(h)، درجة حرارة الركيزة (T) ودرجة حموضة المحلول (pH)،. تم توصيف العينات باستخدام تقنيات: تقنية (XRD)، التحليل الطيفي (UV−Visible)، المجهر (SEM)، مجهر (AFM)، مطيافية (FTIR) وتقنية المسابر الأربعة. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن جميع الأغشية تبلورت وفق البنية السداسية المتراصة و اتجاها تفضيليا (002). من اجل تأثير (h) للقيم (20—34cm)، لوحظ تزايد D بزيادة ارتفاع فوهة الرش من 21.6 nm إلى40.1 nm ، كذلك تبين أن متوسط النفاذية في المجال المرئي تفوق (88%). من اجل تأثير(T) للقيم (250°C—450°C) تبين تزايد Dبارتفاع درجة الحرارة ، حيث بلغت متوسط النفاذية في المجال المرئي (90%)، تبين عند h=30cm و T=400°Cهما الأمثل للحصول أغشية ذات خصائص بنيوية وضوئية جيدة. تمت دراسة تأثير (pH) للقيم(2.9—6.8=pH) ذلك بإضافة حمض النتريك (HNO_3) قطرة بقطرة للمحلول الابتدائي. أظهر تحليل (XRD) أن D يزداد من 32.3nm إلى 37.4nm بانخفاض.pH تأكد بواسطة (SEM) أن حجم الحبيبات للعينات في منطقة المقياس النانومتري وتملك شكل كروي ومتجانس بأحجام يزداد مع تناقص pH للمحلول. بينت نتائج تقنية (AFM)أنه كلما تناقصت pH المحلول تزايد معدل خشونة السطح RMS مما يدل على زيادة حجم الحبيبات. لوحظ أن متوسط النفاذية للعينات يفوق 90%، قيمة E_gيتناقص من3.28 eVإلى3.19 eV بانخفاض pH. أظهرت مطيافية (FTIR) نطاقا عريضا يتراوح بين (400− $552cm^{-1}$) والذي يوافق اهتزاز تمدد الربطة (Zn−O) مما يثبت تشكل أكسيد الزنك. أظهرت الخصائص الكهربائية أن الناقلية الكهربائية للعينات تزداد بتناقص(pH)المحلول، تسجل أعلى قيمة تصل ($16.10^{-3}(S.cm^{-1})$ عند قيمة (pH=3.8). بفضل الخصائص الممتازة المتحصل عليها للأغشية الرقيقة المحضرة منها نمو موحد وفق الاتجاه (002) والشفافية العالية في المجال المرئي فإنه يمكن استخدامها في تطبيقات مختلفة كنافذة ضوئية في الخلايا الشمسية و في الكواشف الغازية والضوئية و شرائح مثبطة للبكتيريا.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك، تقنية الرش بالانحلال الحراري(SPT) ، الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية .ZnO

Elaboration and characterization of nanostructured thin films for photovoltaic application

Abstract

The aim of this study is to synthesize undoped ZnO thin films on glass substrates using the spray pyrolysis technique (SPT).ZnO using ($Zn(C_2H_3O_2)_2\ 2H_2O$) as the primary precursor. The effect of deposition parameters, such as the distance between the nozzle and substrate h, substrate temperature T, and pH of the solution. In order to analyze of our produced films were used such as XRD, SEM, AFM, UV-visible, and FTIR, as well as four-probe point measurements. The results demonstrated that our ZnO films crystallized according to the wurtzite hexagonal structure with a preferred orientation in the (002) direction. For thin films with a (h) from (20─34cm), D increased from 21.6 nm to 40.1 nm, and the optical transparency was approximately 88%. For thin films prepared at different (T) from(250°C─450°C), D was to increase form 21.6 nm to 40.1 nm, and the optical transparency was about 90%. the best structural and optical properties were obtained with a h=30 cm and T= 400 °C. This study examines the impact of pH solutions from(pH=6.8─2.9) using different amounts of (HNO_3) drop by drop. According to the XRD analysis, D increased from 32.38 to 37.4nm with a decrease in pH. SEM images revealed that the membranes are crystalline and have a uniform, nanoscale surface. AFM images showed that ZnO surface roughness (RMS) increases with decreasing pH. It can be observed the optical transmission of the films is on average above 90%; E_g were found to decrease from (3.28 to 3.19eV).The FTIR spectrum displayed a broad band (400 to 552 cm^{-1}), which was assigned to the Zn-O stretching mode. Due to the excellent properties of the synthesized films, such as single (002) orientation and high transparency, they can be used as optical windows in solar cells, gas sensing and antibacterial applications.

<u>Keywords</u>: ZnO films, Spray Pyrolysis Deposition, Optical and Structural Properties of thin films ZnO.