الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي
كلية العلوم والتكنولوجيا

رقم الترتيب :
رقم التسلسل :

مذكرة تخرج لنيل شهادة
ليســـــــــانس أكـــــــــاديمي
مجال :علوم المادة
فرع :فيزياء
تخصص: فيزياء - إشعاع

من إعداد: - لبة مباركة
- العقون فاطمة الزهراء

الموضوع

دراسة الخصائص الضوئية والبنيوية لأكسيد الزنك ZnO

نوقشت يوم: 2015/06/07

المؤطر: بن حوة بوبكر
المناقش: رحال عاشور

السنـــــة الـــــدراســـــيـــة:2015/2014

الـفهـــرس

مقدمة عامة	
الجزء النظري	
الفصل الأول : عموميات حول الأكاسيد الشفافة الناقلة	
I. الأكاسيد الشفافة	2
1.I مفهوم الأكاسيد الشفافة الناقلة	2
2.I الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة	2
1.2.Iعرض الفاصل الطاقي للأكاسيد الشفافة الناقلة	2
2.2.I الناقلية الكهربائية	3
3.2.Iالأكاسيد الشفافة الناقلة في الحالة الذاتية	4
3.I الخصائص الضوئية للأكاسيد الشفافة الناقلة	4
4.I أكسيد الزنك	6
1.4.Iالخصائص البنيوية	7
1.1.4.I الخصائص البنيوية لأكسيد الزنك ZnO	7
2.4.I الخصائص الكهربائية	8
3.4.I الخصائص الضوئية	8
4.4.I تطبيقات أكسيد الزنك	9
5.I طرق تحليل و دراسة الشرائح الرقيقة	9
1.5.I مطياف الأشعة فوق البنفسجية (UV-Spectrophotometer)	9
6.I خاتمة	10
الفصل الثاني : تقنيات ترسيب الأكاسيد الشفافة الناقلة	
II. تقنيات ترسيب الأكاسيد الشفافة الناقلة	11
1.II مفهوم طبقة الرقيقة	11
2.II مبدأ ترسيب الطبقة الرقيقة	11
3.II آليات تشكل الطبقات الرقيقة	12
4.II تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة	13
1.4.IIالتحليل الكهربائي الكيميائي(الرش)	13
5.II الخاتمة	15
الجزء العملي	
الفصل الثالث :	
III. تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها	16
1.III تحضير الطبقات الرقيقة المكونة من ZnO	16
1.1.III اختيار المواد لتحضير طبقة رقيقة من ZnO	16
2.1.III الشروط التجريبية لتحضير طبقة رقيقة من ZnO	16
3.1.III تحضير المحلول	16
4.1.III اختيار الركيزة وتحضيرها	17
5.1.III تحضير الطبقة الرقيقة لأكسيد الزنك بتقنية الانحلال الحراري الكيميائي (الرش)	17
2.III تحديد خصائص الطبقات الرقيقة	17
1.2.IIIالخصائص البنيوية	17
1.1.2.IIIأطياف الأشعة السينية	17
2.2.III تحديد حجم البلورات	18
3.2.III تحديد المسافة الشبكية	19

3.III الخصائص الضوئية	19
4.III تحديد قرينة الانكسار n	20
5.III تحديد الفاصل الطاقي لطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك	21
6.III الخصائص الكهربائية	21
7.III تحديد طاقة اورباخ	21
8.III خاتمة	22
خاتمة عامة	
قائمة المصادر والمراجع	
ملخص	

قـــائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
(1.I)	عرض الفاصل الطاقي Eg للطبقات الرقيقة	5
(2.I)	خلية الوحدة لـ ZnO .	7
(3.I)	مطياف حيود الأشعة السينية BRUKER - AXS type D8	7
(4.I)	عرض الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك.	8
(5.I)	أطياف النفاذية للطبقات الرقيقة	9
(6.I)	مطياف UV-visible لنحدد طيف النفاذ للشرائح واستنتاج الفجوة E_g .	9
(1.II)	أنماط النمو لطبقات الرقيقة	12
(2-II)	تقنيات التوضع للطبقات الرقيقة.	13
(3.II)	جهاز رذاذ الانحلال الحراري .	14
(1.III)	مخطط انعراج الأشعة السينية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بتقنية الرش	18
(2.III)	أطياف النفاذية للطبقات الرقيقة لاكسيد الزنك	20
(3.III)	قرينة الانكسار بدلالة الطول الموجي	20
(4.III)	عرض الفاصل الطاقي Eg للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك	21
(5.III)	تحديد طاقة ارباخ Eu.	22

قـــائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
(1.I)	عرض الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الشفافة الناقلة.	3
(2.I)	معاملات الجودة لمختلف أكاسيد الشفافة الناقلة.	6
(1.II)	العناصر المكونة للجهاز.	14
(1.III)	نتائج الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك	19

قـــائمة الرموز

A	الامتصاصية
C	التركيز المولي
c	سرعة الضوء
D	المسافة
d	سمك الطبقة الرقيقة
E	الطاقة
h	ثابت بلانك
I	التيار
L	متوسط المسير الحر
M	الكتلة المولية
m^*	الكتلة الفعالة
N	تركيز حاملات الشحنة
q	الشحنة الكهربائية
R	المقاومة
T	معامل النفاذية
U	الجهد
V	حجم المحلول
w	نبضات البلازما وذلك لطول موجي معين
α	معامل الامتصاص
θ	زاوية سقوط الاشعة
ε	السماحية النسبية الكهربائية
υ	تواتر موجة الضوء
μ	حركية
ρ	المقاومية
σ	الناقلية
τ	زمن الاسترخاء بين تصادمين
λ	طول الموجة
E_{g0}	الفاصل الطاقي الذاتي
d_{hkl}	المسافة البينية بين المستويات الشبكية
K_{ch}	ثابت شيرر
R_{sh}	المقاومة السطحية للطبقة الرقيقة
λ_p	طول موجة البلازما
λ_0	طول الموجي الادنى للانعكاس
V_F	سرعة الإلكترون
ε_∞	سماحية في التردد عالي
Φ_T	شدة الضوء النافذة
Φ_0	شدة الضوء الوارد
Φ_R	شدة الضوء المنعكسة
TCO	الأكاسيد الشفافة الناقلة
Bc	عصابة النقل
Bv	عصابة التكافؤ
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة

PVD الترسيب الفيزيائي للأبخرة

مقدمة عامة

مـقـدمــة عامـــــــة

تلعب تكنولوجيا أشباه النواقل دورا بالغ الأهمية في حياتنا اليومية ويرجع ذلك إلى خواصها المميزة التي جعلتها واحدة من أهم المواد. ومن أهم أشباه النواقل نذكر على وجه الخصوص الأكاسيد الشفافة الناقلة التي تعد من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الطبقات الرقيقة، حيث جذبت هذه الأخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية وبحثية نذكر منها: مجال الإلكترونيك، الإلكترونيات البصرية، ومجال البطاريات.

تعتمد الدراسات التي تقوم على أساس مواد الشبه ناقلة بصفة كبيرة على الأكاسيد الشفافة الناقلة وهذا بفضل خصائصها المميزة بالإضافة إلى قلة تكلفتها. ويعد الزنك من ضمن الأكاسيد الشفافة الناقلة التي لقيت أهمية لدى الكثير من الباحثين وخاصة في السنوات الأخيرة وهذا بفضل خاصيته المزدوجة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي بالإضافة إلى امتيازه بناقلية كهربائية جيدة، حيث تم تسجيل براءة اختراع لاكتشافه وكان ذلك في سنة 1935م.

كما أنّ التوسعات الكبيرة في استخدامات الأكاسيد الشفافة الناقلة كالطبقات الرقيقة على اختلاف أنواع المواد ومواصفتها أوجدت الحاجة الماسة إلى ظهور تقنيات تحضير تلائم خصائص تلك الطبقات ومجالات تطبيقاتها، لذا شهدت تقنيات الترسيب تطورا كبيرا هي الأخرى فاستحدثت العديد من الطرق التي لم تكن معهودة كطريقة انحلال الحراري (الرش) التي سيتم عرضها في هذا العمل كتكملة للأبحاث السابقة وهذا من أجل تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك وذلك قصد دراسة الخصائص الضوئية والبنيوية لهذه الطبقات ومن هذا المنطلق كان فحوة دراستنا للموضوع : دراسة الخصائص الضوية والبنيوية لاكسيد الزنك ZnO التي سيتم تحضيرها على شكل طبقات رقيقة .

وينقسم هذا الموضوع الدراسي الى ثلاثة فصول. الفصل الأول سيتم التطرق فيه إلى عموميات حول الأكاسيد الشفافة الناقلة حيث تستهل الدراسة بمفهوم هذه المواد تليها دراسة الخصائص الكهربائية المتمثلة في الناقلية وعرض فاصلها الطاقي، بالإضافة إلى معرفة طبيعة هذه المواد، تتبعها دراسة الخصائص الضوئية المميزة لها، مع التعرف على معامل الجودة الذي يربط بين الخاصيتين السابقتين. ثم نخصص الدراسة على أحد الأكاسيد الشفافة الناقلة المتمثلة في أكسيد الزنك ووصف خصائصه البنيوية و الضوئية والكهربائية وفي الأخير ذكر بعض مجالات استخداماته.

أما بالنسبة للفصل الثاني فيدرس تقنيات ترسيب الأكاسيد الشفافة الناقلة و ذلك من خلال مفهوم الطبقة الرقيقة يليها مبدأ ترسيبها و آليات تشكلها بالإضافة إلى الطرق التجريبية المستعملة في ترسيب الطبقات الرقيقة حيث قمنا بتلخيصها في مخطط يذكر اهم الطرق الكيميائية والفيزيائية أما فيما يخص طريقة الترسيب المستخدمة فهي ستتجسد في دراسة نظام الترسيب بالانحلال الحراري (الرش) الذي سيتضمن التركيب التجريبي لهذه التقنية بالإضافة إلى ذكر عناصر هذا التركيب. ويضم ايضا معرفة التقنيات المستعملة في وصف الطبقات الرقيقة وطريقة الترسيب المستخدمة بداية ستكون مع الطرق المستعملة لمعرفة مميزات الطبقات الرقيقة التي نستهلها بتقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية لوصف خصائصها الضوئية يليها انعراج الأشعة السينية على هذه الطبقات لمعرفة خصائصها البنيوية.

أما الفصل الثالث فيتضمن دراسة تجريبية لتحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك وتحديد خصائص هذه الطبقات بداية ستكون مع الدراسة التجريبية. أما تحديد خصائص هذه الطبقات ستتمثل في حساب حجم حبيبات الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك وكذلك المسافة الشبكية الفاصلة بين مستوياتها بالإضافة إلى حساب وسائط خلية وحدتها وذلك تحت عنوان الخصائص البنيوية. وأيضا في تحديد الفاصل الطاقي لهذه الطبقات ويندرج ذلك ضمن الخصائص الضوئية.

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد

الشفافة الناقلة

I. الأكاسيد الشفافة :

إن كفاءة المركبات الالكترونية الحديثة تعتمد على تطوير المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها وعادة تكون من الشرائح الرقيقة وتعتمد هذه الأخيرة على المواد الداخلة في تركيبها والتي تعرف الأكاسيد الشفافة الناقلة منها : أكسيد الزنك ، أكسيد القصدير...الخ، فلقد حظيت هذه المواد في الآونة الأخيرة باهتمام كبير من طرف الباحثين نظرا لأهميتها من حيث التنوع، الوفرة، والتركيبة البنيوية، وقد رجحت هذه العائلة لأن تكون من أفضل العائلات المدروسة لما تحويه من خصائص فيزيائية مختلفة وخاصة الكهربائية والبصرية والبنيوية، وعلى هذا الأساس سوف يتم التطرق في هذا الفصل إلى مفهوم الأكاسيد الشفافة الناقلة التي يترتب عليها مجموعة من الأكاسيد من ضمنها: أكسيد القصدير، أكسيد الزنك، وهذا الأخير هو محل موضوعنا في هذا البحث المتمثل في دراسة خصائصه البصرية والكهربائية والبنيوية وبعض تطبيقاته.

1.I مفهوم الأكاسيد الشفافة الناقلة

انطلاقا من نظرية عصابات الطاقة تصنف المواد إلى ثلاث حالات ممكنة وذلك حسب نقلها للتيار الكهربائي إلى: نواقل وعوازل وأنصاف النواقل. حيث في النواقل تتداخل عصابة النقل (BC) مع عصابة التكافؤ (BV) مما يتيح للالكترونات الحركة بحرية. أما في حالة العوازل فهي تختلف عن سابقتها لكونها تمتلك فاصل طاقي (شريط ممنوع) يسمى عادة بفجوة الطاقة ويرمز لها بـ E_g وعموما تكون $E_g > 4$ eV بحيث هذه الأخيرة تفصل شريط النقل (BC) عن شريط التكافؤ (BV) وكذلك تكون فيها عصابة التكافؤ ممتلئة تماما وعصابة النقل فارغة تماما. وفي أنصاف النواقل فهي مثل حالة العوازل إلا أن الفاصل الطاقي E_g يكون صغيرا ($E_g < 4$ eV)حسب المفهوم القديم في هذه الحالة الإلكترونات لا يمكن أن تأخذ الطاقات الواقعة في هذا النطاق وبالتالي يجب أن تكتسب طاقة أكبر من E_g لتنتقل إلى شريط النقل أي: $E>E_g$. كما تتأثر أنصاف النواقل أيضا بدرجة الحرارة فعند درجات الحرارة الأكبر من صفر يمكن للإلكترونات أن تكتسب طاقة حرارية وتنتقل إلى شريط التكافؤ لتشارك في النقل وذلك بوجود حالات شاغرة ضمن شريط النقل.

تعد الأكاسيد الشفافة الناقلة أو التي تعرف بـ TCO (Transparant conducteur Oxide) من ضمن المواد نصف ناقلة المنحلة أو قريبة من الانحلال من نوع n عموما، بمعنى مستوي فرمي لديها يقع قريب جدا من شريط النقل(BC) حيث الدرجة الحرارية العادية تمكن من اثارة المستويات الطاقوية المانحة فيصبح هذا الاخير ناقلا على الرغم ان هذه المواد تمتلك فاصل طاقيا ($E_g \geq 3eV$) وتمتاز هذه المواد بالخاصية المزدوجة لكونها نواقل جيدة للكهرباء وشفافة في المجال المرئي[1].

2.I الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة

تمت دراسة الخصائص الكهربائية لأكاسيد الشفافة الناقلة منذ عام1970، حيث تم وصف هذه الخصائص الكهربائية عن طريق أنصاف النواقل ذات فاصل طاقي كبير.

1.2.I عرض الفاصل الطاقي للأكاسيد الشفافة الناقلة

تتميز الأكاسيد الشفافة الناقلة بوجود فاصل طاقي (E_g) يتراوح مابين (3.2-3.3 eV) كما هو موضح في الجدول(1.I)، و يتغير عرض الفاصل الطاقي للأكاسيد الشفافة الناقلة حسب طريقة المستعملة لترسيبهم[2].

الجدول (1.I): عرض الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الشفافة الناقلة.

الأكاسيد الشفافة الناقلة	الفاصل الطاقي(Eg (eV
ZnO	(3.3 -3.2)
SnO_2	(4.2 -3.6)
In-Sn-O(ITO)	4.2
Zn-Sn-O(ZTO)	3 <
TiO_2	(3.2 -3)

2.2.I الناقلية الكهربائية :

تصف فيزياء أنصاف النواقل ذات الفاصل الطاقي الكبير نوعا ما الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة. و تعد الناقلية σ أهم مقدار دال على هذه الخصائص كما تعطى وحدتها بـ $(\Omega.cm)^{-1}$، و نظرا لظهور هذه المواد كأنصاف نواقل منحلة من نوع n فإن ناقليتها تعطى بـ:

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

حيث q، و μ هم على الترتيب الشحنة الكهربائية، تركيز حاملات الشحنة وحركية هذه الأخيرة.

وكذلك المقاومية ρ هي عبارة عن مقلوب الناقلية، وتعطى وحدتها بـ Ω.cm.

- **المقاومة السطحية**

بالإضافة إلى ذلك تمتاز الأكاسيد الشفافة الناقلة بخاصية كهربائية مهمة تدعى المقاومة السطحية وهي عبارة عن النسبة بين المقاومية وسمك طبقة الرقيقة وتسمى أيضا بالمقاومة مربع حيث يعبر عنها بـ Ω وتعطى هذه الخاصية وفقا للعلاقة التالية :

$$R_{Sh} = \frac{\rho}{e} \qquad (2.I)$$

- حيث ρ هي المقاومية و e هي سمك الشريحة.

- **الحركية**

تعتبر حركية حاملات الشحنة من المقادير التي تؤثر على ناقلية الكهربائية، وتكمن أهمية زيادة هذه الخاصية في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة. كما تعتمد الحركية بشكل أساسي على انتشار حاملات الشحنة في شبكة المادة وطبيعة الآليات بشكل عام وهذه الأخيرة تحد من الحركية كلما زاد تركيز حاملات الشحنة، و يعبر عن الحركية بـ $(cm^2v^{-1}s^{-1})$.

وتعطى عبارة الحركية بهذه العلاقة:

$$\boldsymbol{\mu = \frac{q.\tau}{m^*} = \frac{q.l}{m^* V_F}} \qquad (3.I)$$

حيث:

τ: زمن الاسترخاء بين تصادمين.

l: متوسط المسير الحر.

V_F: سرعة الإلكترون.

m^* : الكتلة الفعالة في العصابات.[3]

3.2.I الأكاسيد الشفافة الناقلة في الحالة الذاتية :

- **الأكاسيد الشفافة الناقلة الذاتية**

تعد الأكاسيد الشفافة الناقلة من أنصاف النواقل المنحلة على العموم من نوع n كما ذكرنا سابقا. حيث تترسب هذه الأكاسيد على شكل طبقات رقيقة محدثتا مكوناتها ناقلية كهربائية سببها الأساسي عدم التكافؤ في بنية هذه المواد، والتي تظهر فراغات من الأوكسجين أثناء تكون هذه الطبقات الرقيقة حيث تعمل هذه الفراغات على زيادة في عملية التوصيل بفعل تكوينها لمستويات تقع أدنى عصابة النقل متحصلة على الكترونات والتي تتأين حتى عند طاقات ضعيفة (25meV)، أما في حالة أكسيد الزنك لديه طاقة التأين الأولى عند60 meV تحت شريط النقل كما تشارك الذرات الذاتية أيضا في عملية التوصيل والتي تحقق هذه الذرات في حالة توازن نصف ناقل متزن وتعطى $p = n = n_i$ حيث n_i يمثل تركيز الذاتي. ومن أجل تحسين ناقلية أنصاف النواقل يتم ذلك من خلال زيادة عدد حاملات الشحنة عن طريق عملية التطعيم التي تعتمد على ذرات المانحة أو الآخذة التي تحفز على الناقلية من نوع n أو p[4].

3.I الخصائص الضوئية للأكاسيد الشفافة الناقلة :

تتميز الخصائص البصرية للمواد بثلاثة ظواهر أساسية هي النفاذية والانعكاس والامتصاص وتتميز هذه الظواهر بواسطة هذه المقادير T (النفاذية أو معامل النفاذ) R (الانعكاس أو معامل الانعكاس) A (الامتصاصية) و α (معامل الامتصاص).

- **معامل النفاذية T**

وتعرف هذه الكمية الضوئية بالنسبة بين شدة الضوء النافذة (Φ_T) من خلال المادة الى شدة الضوء الواردة على سطحها (Φ_0).

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \quad \text{و} \quad T_{\%} = 100 * T \tag{4.I}$$

- **معامل الانعكاس R**

معامل الانعكاس هو بالتعريف شدة الضوء (Φ_R) التي تنعكس على مستوى سطح المادة بالنسبة لشدة الضوء الوارد (Φ_0).

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \quad \text{و} \quad R_{\%} = 100 * R \tag{5.I}$$

- **الامتصاصية A**

إن الامتصاصية لمادة معينة هي عبارة عن شدة الضوء الممتصة من طرفها بالنسبة لشدة الضوء الوارد.

$$A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \quad \text{و} \quad A_{\%} = 100 * A \tag{6.I}$$

ويعطى التدفق الكلي بالعلاقة (7.I) و (8.I)

$$\Phi_0 = \Phi_T + \Phi_R + \Phi_A \tag{7.I}$$

$$A + R + T = 1 \qquad (8.I)$$

- **معامل الامتصاص α**

يسمح قانون Beer-lambert بربط بين تدفق الضوء النافذ والمسافة d وكذلك معامل الامتصاص α عن طريق المعادلة التالية:

$$T = (1 - R)exp(-\alpha \cdot d) \qquad (9.I)$$

حيث T و R يمثلان على التوالي النفاذية ومعامل انعكاس شريحة TCO وكذلك α هي عبارة عن معامل الامتصاص الذي يرتبط بمعامل الإخماد $\boldsymbol{k}$ عن طريق العلاقة (10.I):

$$\boldsymbol{k} = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad (10.I)$$

يسمح قياس النفاذية وكذلك معامل الانعكاس وسمك الأكسيد الشفاف الناقل باستنتاج معامل الانكسار، معامل الإخماد $\boldsymbol{k}$ والفاصل الطاقي لأكسيد معين E_g.

يتغير الفاصل الطاقي للأكاسيد الشفافة الناقلة من 3.6 إلى4.3eV ووهو عبارة عن امتصاص كلي للطيف و في حالة ZnO (400-380nm) و يمكن الكشف عليه و ذلك باستخدام التمثيل البياني للعلاقة التالية.

$$(\alpha h\upsilon)^2 \propto \left(h\upsilon - \mathrm{E_g}\right) \qquad (11.I)$$

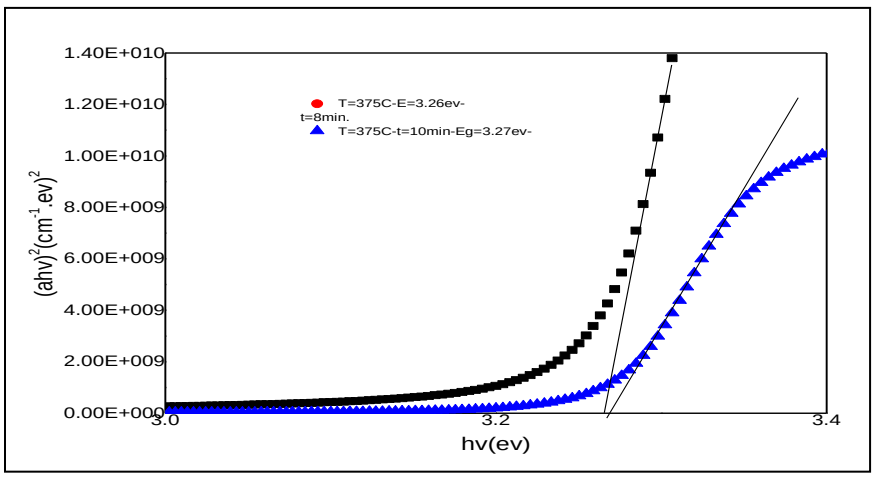
حيث:

α: معامل الامتصاص.

h: ثابت بلانك.

υ:تواتر موجة الضوء.

الفاصل الطاقي E_g .



الشكل(1.I): عرض الفاصل الطاقي Eg للطبقات الرقيقة(من عملنا)

- **عامل الجودة**

تتأثر الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة بالخصائص الضوئية. حيث اقترح العالم G.haacke في عام 1976 مقدار يسمى معامل الجودة حيث يربط هذا الأخير بين الخصائص الكهربائية والضوئية لـ TCO ويعرف هذا المعامل النسبة بين النفاذية المتوسطة T في المجال المرئي (800nm – 400) والمقاومة السطحية R_{sh} لطبقة الأكسيد الشفاف الناقل كما يعبر عن معامل الجودة بـ Ω

و يعطى بـ:

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{Sh}} \qquad (12.I)$$

وكذلك قام العالم G.R Gordon بمقارنة الأكاسيد الشفافة الناقلة وفقا لمعامل الجودة لكل مادة كما هو موضح في الجدول (2.I)[5].

الجدول (2.I): يوضح معاملات الجودة لمختلف أكاسيد الشفافة الناقلة [5].

المواد	معامل الجودة(Ω^{-1})
ZnO مطعم F	7
Cnd_2 SnO_4	7
ZnO مطعم بـ Al	5
In_2O_3	4
SnO_2 مطعم بـ F	3
ZnO مطعم بـ Ga	3
ZnO مطعم بـ B	2
SnO_2 مطعم بـ Sb	0.4
ZnO مطعم بـ In	0.2

4.I أكسيد الزنك :

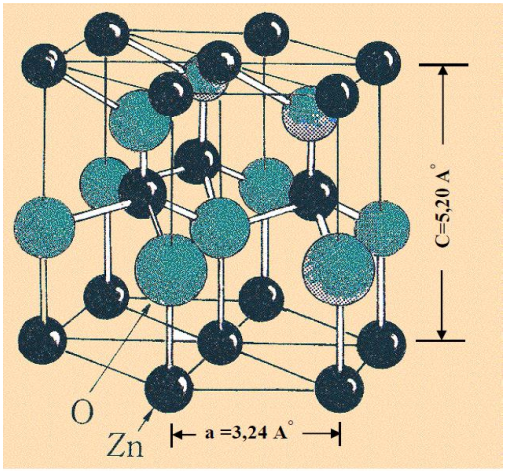
يعد أكسيد الزنك ZnO من المركبات الموصلة الشفافة (TCO) المهمة ،حيث انه يتكون من عنصرين من المجموعة II وهو الخارصين Zn^{30} وعنصر من المجموعة VI وهو الأكسجين O^8 كما ان Zn يمتلك خمسة نظائر مشعة مستقرة وله ترتيب الكتروني: ($1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$ $4s^2$) بينما الأكسجين له ترتيب الكتروني: ($1s^2$ $2s^2$ $2p^4$) و لأكسيد الخارصين ZnO مزايا عديدة تميزه عن غيره من المركبات ومن ضمن هذه المميزات إن له طورين بلوريين على الأقل وهما: الملح الصخري و السداسي المتراص، والأخير هو المألوف أكثر في الطبيعة، ويتميز بنفاذيته العالية في منطقة طيف الأشعة المرئية وتحت الحمراء القريبة .كلفته المنخفضة، و توصيليته العالية، وسهولة تطعيمه، ومادته غير السامة وكذلك وفرته في الطبيعة.

1.4.I الخصائص البنيوية :

1.1.4.I الخصائص البنيوية لأكسيد الزنك ZnO :

أكسيد الزنك، والمعروفة باسم zincite في الحالة الطبيعية يبلور وفقا لبنية سداسية متراصة . مجموعة الفضاء له هو mc63P كما هو مبين في الشكل (2.I)، مع ابعاد الخيلية العنصرية على النحو التالي:

$$a = b = 3,252 \text{ Å} \text{ ، } c = 5, 219 \text{ Å}.$$



الشكل (2.I): خلية الوحدة لـ ZnO .

- **حيود الأشعة السينية (x):**

تحدد البنية البلورية بواسطة انعراج الأشعة السينية والتي تحصلنا عليها بواسطة مطياف الأشعة السينية من نوع (BRUKER AXS type d8) الشكل (3.I). هذه العملية لا تفسد العينات وهي الأكثر استعمالا في بنية الطبقات الرقيقة.

في حالة أكسيد الزنك (شبكة سداسية)، تمكنا من حساب المعاملات الشبكية a,b,c، استخدمنا الصيغة التالية: $\alpha = \beta = \pi/2, \gamma=120°, a = b \neq c$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \qquad (13.I)$$

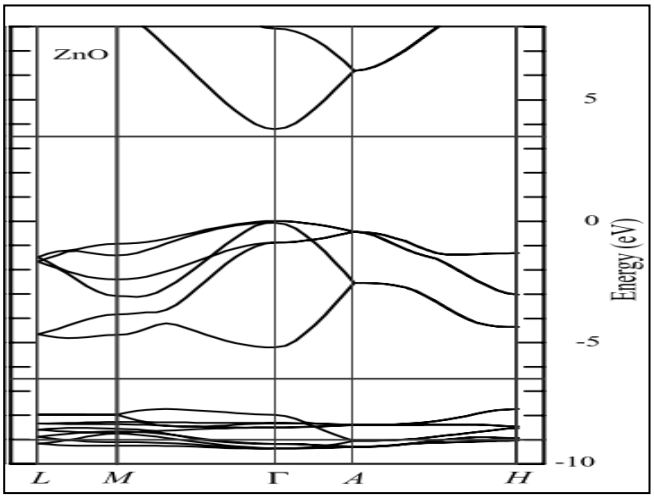
الشكل(3.I): مطياف حيود الأشعة السينية BRUKER - AXS type D8.

2.4.I.الخصائص الكهربائية :

تتفاوت تركيز الإلكترونات الحرة في أكسيد الزنك من 10^{18}إلى 10^{19} cm^{-3}. ولذلك يمكن تطعيمه لتحسين خصائصه الكهربائية.ومن بين العناصر الكيميائية الملائمة لتطعيم أكسيد الزنك: الفوسفور(P) الأنتموان (Sb) الزرنيخ(As) بحيث يعمل الفوسفور على زيادة ناقلية أكسيد الزنك بالإضافة إلى ذلك لا يؤثر على نفاذية في المجال المرئي وهذا بفضل نصف قطر المطعمات القريب من نصف قطر الزنك الا انه لن نتطرق في دراستنا هذه للتطعيم.

- **الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك :**

يتغير الفاصل الطاقي لطبقة رقيقة من أكسيد الزنك ما بين eV (3.2 - 3.3) ، حيث ترتبط هذه التباينات بالتقنيات المستخدمة لتحضيرها. يوضح الشكل (4.I) قيم الطاقة القصوى لعصابة التكافؤ وعصابة النقل التي تكون على نفس محور شعاع k الذي يمثل شعاع الموجة في منطقة بريلوان. حيث تتم الانتقالات الإلكترونية عموديا من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، في هذه الحالة يقال عن أكسيد االزنك مباشر الفاصل الطاقي.

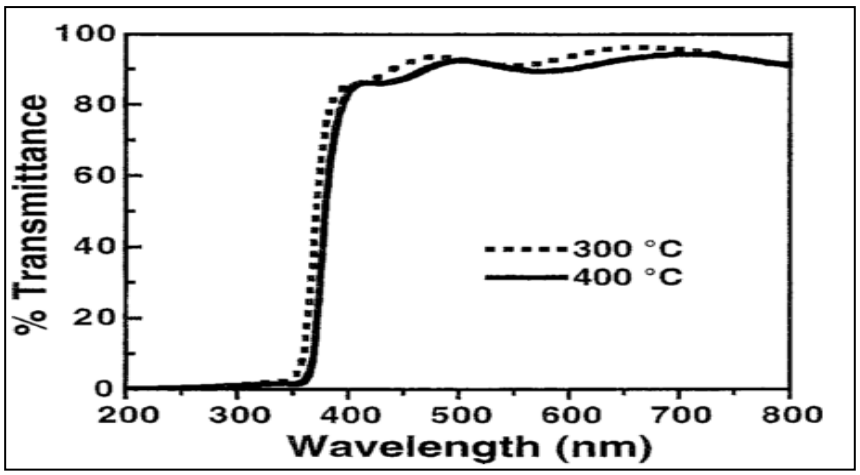


الشكل(4.I): عرض الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك.

3.4.I الخصائص الضوئية :

أكسيد الزنك هو مادة شفافة، يتراوح معامل انكساره بين (1.9-2.2). كما انه له معامل امتصاص قدره 360nm ، الطول الموجي في الأشعة فوق البنفسجية، والتي توضح قيمة الفجوة للأفلام الرقيقة لهذه المواد. و من سلبياته، انه شفاف في طيف الأشعة المرئية و القريبة من تحت الحمراء كما هو مبين في الشكل (5.I).

بالإضافة إلى ان لأكسيد الزنك له خصائص شفافة، لديه أيضا خاصية التألق. تحت تأثير شعاع ضوء من الطاقة أكبر من الفجوة من أكسيد الزنك، تتبعث الفوتونات. هذه الفوتونات عموما لها طول موجة حوالي 550 نانومتر وهي الموافق للضوء الأخضر.



الشكل (5.I): أطياف النفاذية للطبقات الرقيقة

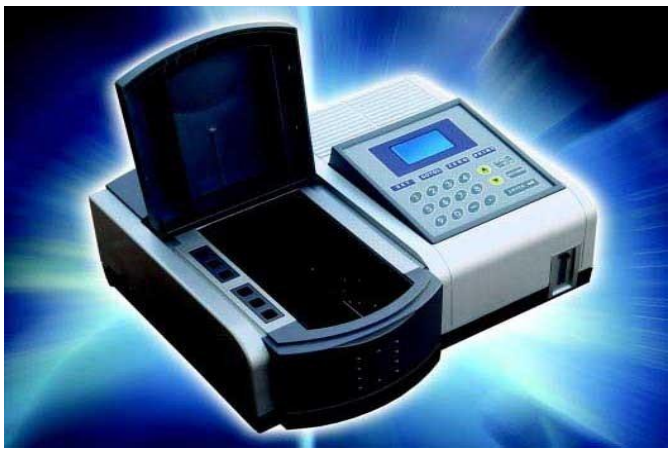
4.4.I تطبيقات أكسيد الزنك :

قد استعمل بشكل واسع في صناعة الكثير من :الأجهزة الألكتروبصرية، الخلايا الشمسية طلاء مضاد للانعكاس،المرايا الحرارية ، متحسسات -غاز، أجهزة الموجة السمعية السطحى[6].

5.I طرق تحليل و دراسة الشرائح الرقيقة :

1.5.I مطياف الأشعة فوق البنفسجية (UV-Spectrophotometer) :

هو جهاز يستعمل لاستنتاج الخواص الضوئية عبر نطاق معين من طيف الموجات الكهرومغناطيسية، وهو يقوم بقياس طول الموجات الضوئية حيث تتناسب طول الموجة تناسبا عكسيا مع طاقة الفوتون. ويمكن كتابة طاقة الفوتون أو طاقة شعاع الضوء بوحدة إلكترون فولت، وعادة يعبر عن طاقة شعاع الضوء بطول الموجة أي بوحدة (nm).في القياسات التي قمنا بها ، استنتجنا الخصائص في المجال UV-Visible باستعمال مطياف من صنف uv-1800 shirmadzu المصنع من طرف شركة shirmadzu، ويحتوي هذا المطياف على منبعين للضوء (تنغستن- ديتريوم) وخليتين شمسيتين مفصولتين بغرفة تحوي موضعين للعينات بحيث أحدهما يحمل العينة المرجع والأخر توضع به العينة المدروسة كما به مادة السليكون لامتصاص الرطوبة، وموصول بجهاز الكمبيوتر لرسم طيف النفاذ بدلالة الطول الموجي و الذي يؤدي إلى معرفة معامل الامتصاص و العصابة الممنوعة. هذا الجهاز ممثل في الشكل أدناه**[7].**



الشكل (6.I): مطياف UV-visible لنحدد طيف النفاذ للشرائح واستنتاج الفجوة E_g.

6.I خاتمة

تم التطرق في هذا الفصل و لو بشكل مختصر على الأكاسيد الشفافة الناقلة التي تعتبر من أنصاف نواقل المنحلة من نوع n عموما و التي تمتلك فاصل طاقي يتراوح مابين 3.2 إلى 4.3eV و بالخصوص أكسيد الزنك (eV3.3-3.2) بالإضافة إلى تميز هذه المواد بشفافية عالية بمعدل.95% حيث اختصت الدراسة على أكسيد الزنك وخصائصه الفيزيائية المتمثلة في البنيوية، الضوئية، الكهربائية مع ذكر بعض تطبيقاته التي تعمد على تقنيات ترسيبه على شكل طبقات رقيقة التي ستكون محل الدراسة في الفصل القادم.

الفصل الثاني

تقنيات ترسيب الأكاسيد الشفافة الناقلة

II. تقنيات ترسيب الأكاسيد الشفافة الناقلة

تسمح تقنيات الترسيب المتعددة بإنتاج المواد على شكل طبقات رقيقة.حيث تطورت أساليب ترسيب الطبقات الرقيقة بشكل كبير منذ الستينات. هذا ويمكن تفسير ذلك التطور في الطلب الصناعي للمواد على هيئة طبقات رقيقة.

تعد طرق الترسيب الطبقات الرقيقة خطوة أساسية لكون الخصائص الفيزيائية لهذه المواد الناتجة تعتمد اعتمادا أساسيا على طرق التوضع. ومن هذا المنطلق سيتم التعقيب في هذا الفصل على مفهوم الطبقة الرقيقة و مبدأ ترسيبها و كذلك آليات تشكلها (نموها) بالإضافة إلى مختلف طرق ترسيبها.

1.II مفهوم طبقة الرقيقة

الطبقة الرقيقة لمادة معينة عبارة عن عناصر هذه المادة التي تترسب بسمك صغير جدا يعبر عنه بالنانومتر على حامل يسمى الركيزة حيث تسبب المسافة الفاصلة بين مستويات عناصر هذه المادة اضطراب لأغلبية الخصائص الفيزيائية لها (الناقلية الكهربائية والشفافية). في الواقع يكمن الاختلاف الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة وفي حالة الطبقات الرقيقة إلى حقيقة أنه في الحالة الصلبة نهمل عموما دور المسافة الفاصلة بين مستويات هذه المادة في حين تتأثر الطبقات الرقيقة بهذه المسافة الفاصلة، وبالتالي كلما نقص سمك الطبقة الرقيقة زاد تأثير المسافة الفاصلة بين المستويات بوضوح، في المقابل عندما يتجاوز سمك طبقة رقيقة عتبة معينة فإن تأثير المسافات الفاصلة على هذه الطبقات يكون غير معتبر وبالتالي تؤول خصائصها إلى خصائص المادة الصلبة، و تتمثل الميزة الأساسية الثانية لطبقة رقيقة أنه مهما كانت الطريقة المستخدمة في تركيبها، يتم تكاثف طبقة رقيقة دائما على الركيزة. وبناء على ذلك يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيب الركيزة بحيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة حيث أثبتت الدراسات التي قام بها العالم Yusta و آخرون على تأثير تشكل وتكوين الركيزة التي بينت أن أكسيد الزنك الغير مشوب المترسب على ركيزة من الزجاج لديه مقاوميه ضعيفة جدا بالمقارنة مع ركيزة مكونة من السلسيوم.

2.II مبدأ ترسيب الطبقة الرقيقة

تتمثل عملية تشكل الطبقات الرقيقة من مادة معينة بتوضع جسيمات هذه الأخيرة على الركيزة ، وبفضل قوى Van der Waals تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة أو تتفاعل كيميائيا مع الركيزة.

ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات أو أيونات وقد تكون وسيلة نقل المواد إلى الركيزة إما عن طريق المواد السائلة، غازية أو في الفراغ.

1. وسط سائل: تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، و يرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل: طريقة المحلول الهلامي.

2. وسط غازي أو فراغ:
وتتمثل هذه الطريقة في أساليب ترسيب بالأبخرة الكيميائية ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات.

ومن المثير للاهتمام أن نلاحظ أنه لا يوجد أسلوب قياسي لترسيب طبقة رقيقة التي يمكن استخدامها في حالات مختلفة. وغالبا ما يكون إعداد الركيزة خطوة هامة جدا لترسب طبقة رقيقة للحصول على التصاق جيد. وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض.

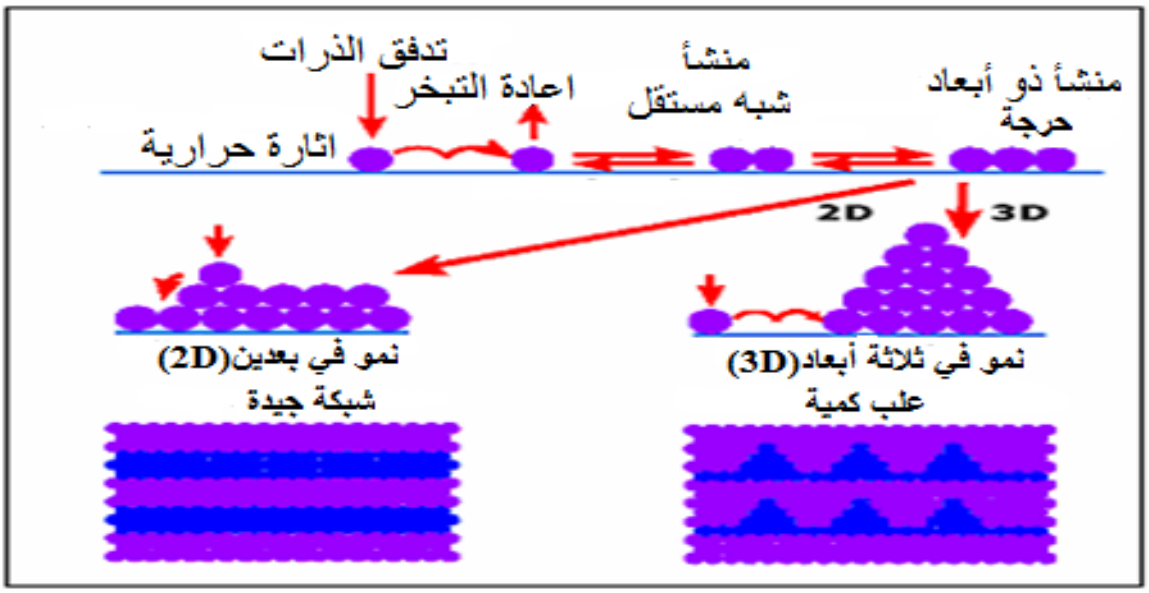
3.II آليات تشكل الطبقات الرقيقة

تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية لترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة بحيث تخضع مجمل طرق إلى تركيب الطبقات الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي :

- إنتاج الأنواع الأيونية، الجزيئية ، الذرية المناسبة.
- نقل هذه الأيونات، الجزيئات، الذرات إلى الركيزة.
- يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة. و غالبا ما يحدث في هذه الخطوة الأخيرة المراحل الثلاث الآتية وهي:

1- مرحلة توضع الذرات.
2- مرحلة الالتحام.
3- مرحلة النمو.

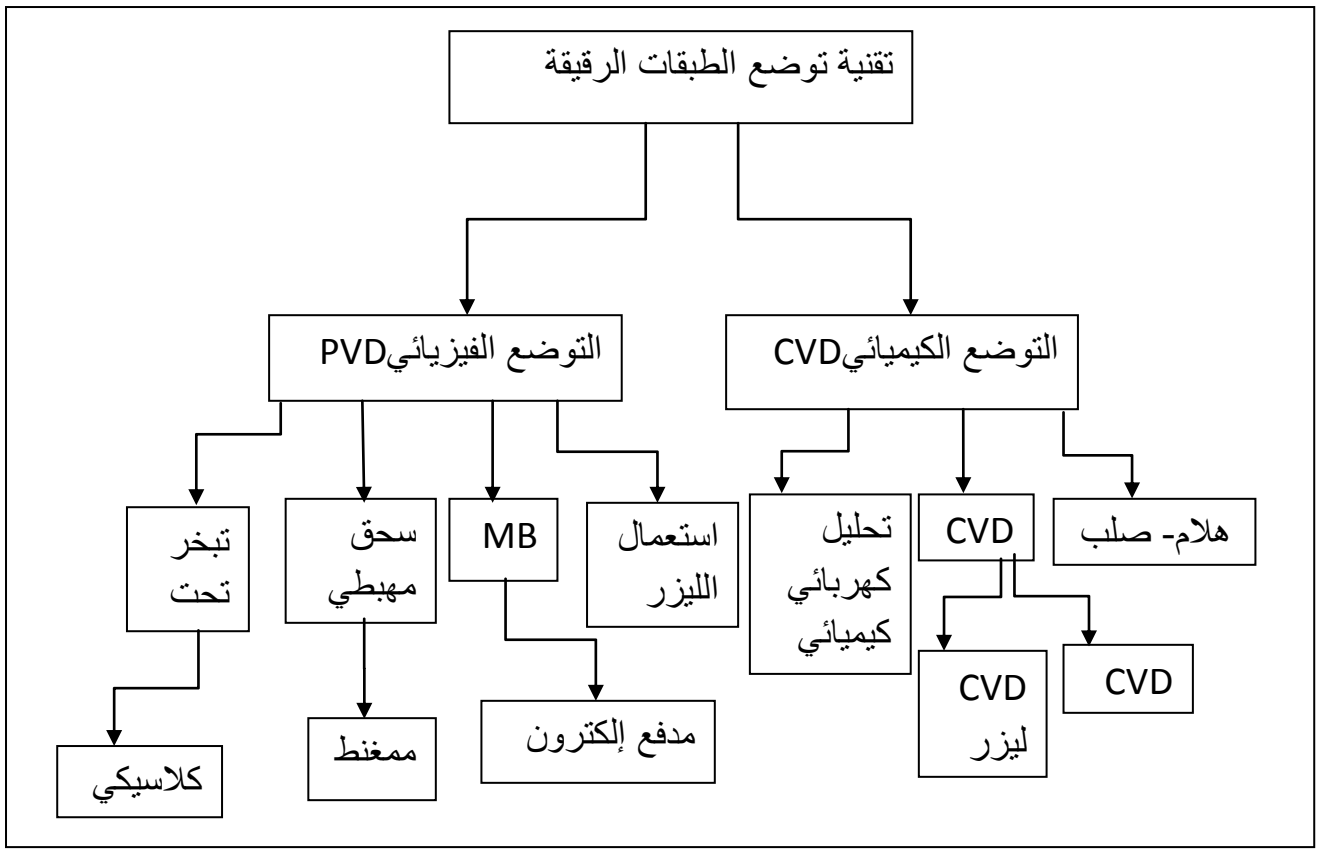
فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي: نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط Frank-Van der Merwe ثم يليه نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات ويسمى نمط Weber-Volmer وأخيرا نمط المختلط و يسمى عادة نمط Stranski-Krastanov وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين.و توضح كل هذه الأنماط في الشكل (1.II) [5].



الشكل (1.II): أنماط النمو لطبقات الرقيقة[5].

4.II تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة

تنوعت الأساليب المستخدمة في عملية تحضير الطبقات الرقيقة، وهذا راجع إلى الاستعمالات المميزة والكثيرة لهذه الطبقات، وتصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسين حسب طريقة الترسيب، سواء كانت طرق فيزيائية، أو طرق كيميائية ونلخصها كالتالي :

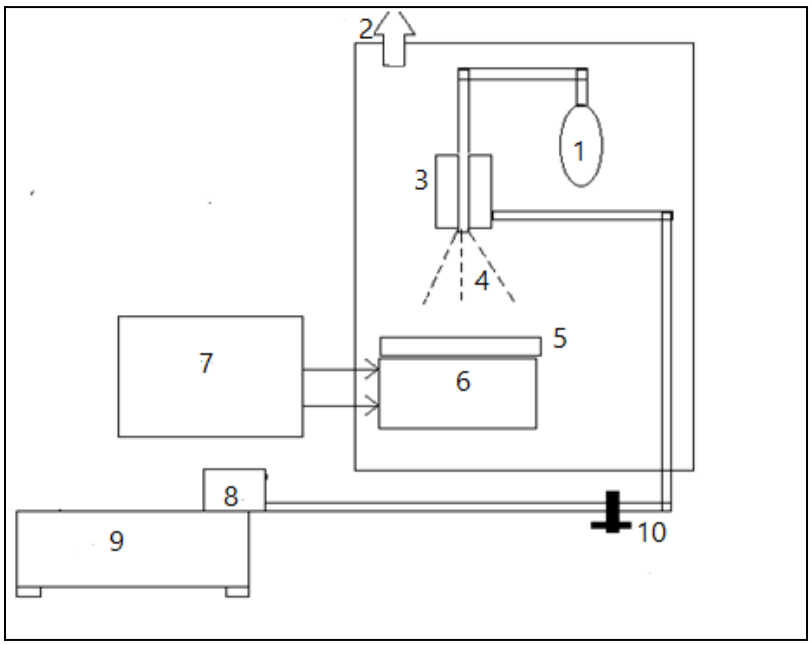


الشكل(II-2):تقنيات التوضع للطبقات الرقيقة.

وهنا نختص بشرح لطريقة المتبعة في دراستنا والتي تصنف من النوع الكيميائي (CVD)

1.4.II التحليل الحراري الكيميائي(الرش):

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



الشكل (3.II): جهاز رذاذ الانحلال الحراري.

الجدول (1.II) يوضح العناصر المكونة للجهاز:

الرقم	مكونات الجهاز
1	موضع المحلول
2	العادم
3	بندقية الرذاذ
4	الرذاذ
5	الركيزة
6	صفيحة مسخنة
7	مراقب درجة الحرارة
8	حامل الرش
9	ضاغط الهواء
10	صمام دخول الهواء

الطبقة الرقيقة المتحصل عليها بواسطة هذه الطريقة يمكن أن تكون عشوائية البنية، متعددة البلورات أو أحادية البلورات وهذا يعتمد على الخصائص التالية :

- الضغط ، التدفق و تركيب المزيج المستخدم.
- الركيزة: نوعيتها الكيميائية، المعالجة التي خضعت لها قبل الترسيب لها أثر كبير على تطور عملية الترسيب.
- درجة الحرارة المستعملة أثناء عملية التحضير[7].

5.II الخاتمة:

في هذا الفصل قمنا بالتذكير بأكثر تقنيات الترسيب استعمالا لإعداد الطبقات الرقيقة، وخصوصا تقنية رذاذ الانحلال الحراري (الرش) والتي اعتمدنا عليها لتحضير عملنا التجريبي والتي سنناقش نتائجها في الفصل المقبل.

الجزء العملي

الفصل الثالث

تحضير الطبقات الرقيقة
وتحديد خصائصها

III. تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها :

تعتمد خصائص الطبقات الرقيقة على اختيار المواد التي تدخل في تحضيرها وعلى التقنية المستعملة في ترسيب هذه المواد بالإضافة إلى التقنيات الملائمة لتحديد خصائصها وذلك من أجل إعطاء فكرة على المجالات الصناعية المتاحة لهذه الطبقات، وعلى هذا الأساس سوف نتناول في هذا الفصل تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك بطريقة التحليل الكيميائي (الرش) ثم دراستها بواسطة تقنيات تسمح بتحديد خصائصها البنيوية، الضوئية دون التطرق إلى الخصائص الكهربائية.

1.III تحضير الطبقات الرقيقة المكونة من ZnO :

تتجسد عملية تحضير الطبقات الرقيقة المكونة من أكسيد الزنك في عدة عوامل نذكر منها اختيار المواد الأولية في تحضير هذه الطبقات، شروط التجريبية الملائمة، طريقة تحضير المحلول، التقنية المستعملة في ترسيب هذه المواد. والتي سنقوم بذكرها بالتفصيل في الفقرات الموالية.

1.1.III اختيار المواد لتحضير طبقة رقيقة من ZnO :

عادة ما تحضر الطبقات الرقيقة المشكلة من أكسيد الزنك انطلاقا من مركبي ملح الزنك و الميثانول و الماء المقطر . ويتم ذلك من خلال إذابة كلورالزنك مثلا في مزيج متساوي من الميثانول والماء المقطر للحصول على محلول بتركيز مولارية معينة من Zn.

2.1.III الشروط التجريبية لتحضير طبقة رقيقة من ZnO :

تعتمد نوعية وجودة الطبقات الرقيقة المشكلة من أكسيد الزنك على ظروف التجريبية الملائمة بالإضافة إلى مجموعة من الشروط لتحضير مثل هذه الطبقات، وتتمثل هذه الشروط التجريبية في:

- تثبت درجة حرارة الركيزة في حدود 375 C°.
- دراسة بدلالة مدة الترسيب.
- حجم المحلول الابتدائي 20 ml في هذا العمل التجريبي.
- تركيز المحلول يكون في هذا العمل التجريبي 0.5mol/l .

3.1.III تحضير المحلول

تعد مرحلة تحضير المحلول خطوة أساسية للحصول على طبقات رقيقة ذات نوعية جيدة، وفي حالة دراستنا سوف نقوم بتحضير محلول غني بشوارد الزنك انطلاقا من محلول غني اسيتات الزنك ($Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O$) و ذلك من خلال إذابة كتلة من قدرها m=2.19g في مزيج مكون من محلول الميثانول والماء المقطر قدره 20ml.

حيث قدرت كتلة الاسيتات المضافة في تحضير المحلول وفقا للعلاقة التالية:

$$m = MCV \qquad (1.III)$$

حيث:

M: تمثل الكتلة المولية لـ($Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O$) وتعطى بـ 219.39g/mol.

C: التركيز المولي و يقدر بـ 0.5mol/l.

V: حجم المحلول ويعطى بـ 20ml.

4.1.III اختيار الركيزة وتحضيرها

يعد اختيار نوعية الركيزة من بين العوامل التي تساهم في نجاح عملية ترسيب المحلول على شكل طبقات رقيقة، بحيث اعتمدنا في دراستنا هذه على استخدام ركائز زجاجية من نوع (REF 217102) في تحقيق هذه الطبقات. و تم اختيار هذا النوع من الركائز بسبب تلاؤم بعض خصائص الزجاج مع أكسيد الزنك ومن بين هذه الخصائص نذكر على سبيل المثال معامل التمدد الحراري الذي تكمن أهميته في تقليل قيمة الاجهادات بين سطح الركيزة والطبقة الرقيقة. بالإضافة إلى وفرة الزجاج وتكلفته المنخفضة، كما يحافظ على الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي.

كما تعتمد نوعية وجودة ودراسة خصائص الطبقات الرقيقة على نظافة وحالة سطح الركيزة، إذ تعد خطوة التنظيف من المراحل المهمة التي تساعد في عملية الالتصاق الجيد للمحلول على شكل طبقات رقيقة وبسمك موحد، وذلك من خلال إزالة الدهون وأثار الغبار وخلوها من الخدوش.

وتتمثل عملية تنظيف الركيزة في الخطوات التالية:

- تنظيف الركيزة باستخدام مادة الأسيتون لمدة دقيقة-15دقيقة.
- غسل الركيزة في محلول الميثانول وذلك من أجل إزالة آثار الدهون والشوائب العالقة على سطح الركيزة.
- وأخيرا تجفف الركيزة بواسطة مجفف خاص مع التجنب اللمس المباشر للركيزة لعدم تلويثها.

5.1.III تحضير الطبقة الرقيقة لأكسيد الزنك بتقنية الانحلال الحراري الكيميائي (الرش):

تتمثل عملية تحضير الطبقة الرقيقة المكونة من أكسيد الزنك بتقنية الرش من خلال وضع الركيزة على صفيحة مسخنة موصولة بجهاز منظم لدرجة الحرارة، فترتفع درجة حرارة الصفيحة تدريجيا انطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا لدرجة الحرارة المحددة وهذا لتجنب تأثر الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة، عند الوصول لدرجة الحرارة المرغوبة يثبت تدفق المحلول، ويشغل الجهاز ويثبت عند ضغط معين بهدف تحويل المحلول إلى رذاذ (حبيبات يتراوح قطرها 7µm) حسب قاعدة فانتوري، فتبدأ عملية رش المحلول على الركيزة الساخنة وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول، يتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية وتشكل الطبقة على سطح الركيزة وهذا تبعا لوقت الترسيب المختار ثم تخرج الركيزة وتترك بضع دقائق في درجة الحرارة العادية لتبريد وبهذا يكون اكتمال تشكل الطبقة قد حصل. وتطبق هذه العملية من أجل الحصول على طبقات رقيقة نقية.

2.III تحديد خصائص الطبقات الرقيقة

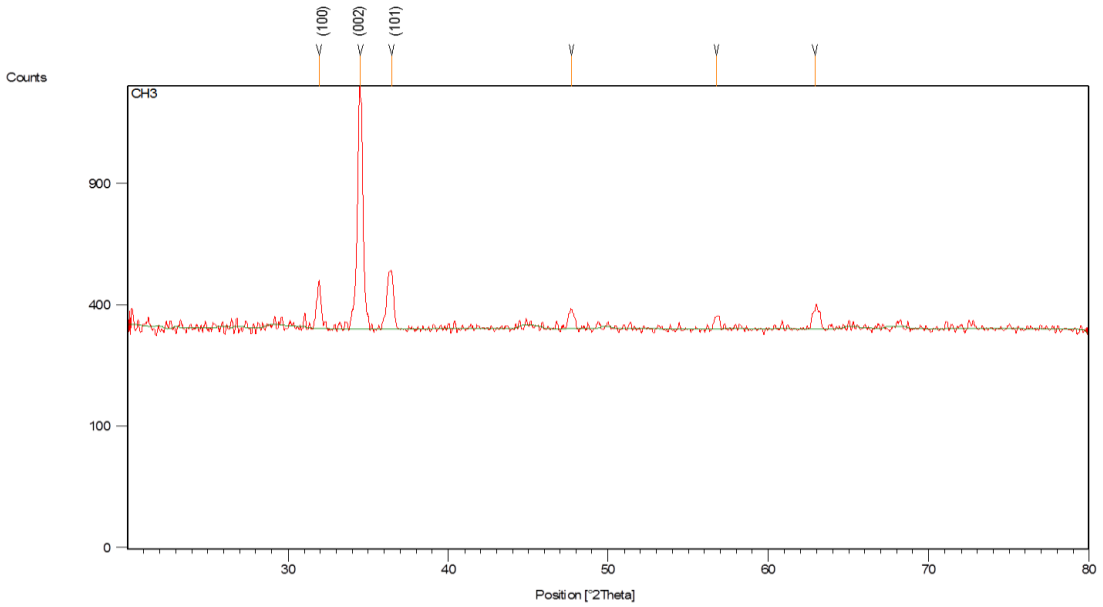
1.2.III الخصائص البنيوية

تتمثل دراسة الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة المكونة من أكسيد الزنك عن طريق جهاز انعراج الأشعة السينية الذي يسمح لنا بمعرفة الكثير من المقادير البنيوية منها؛ حجم الحبيبات، المسافة الشبكية متجهات السطوع (قرائن ملر)...الخ.

1.1.2.III أطياف الأشعة السينية

يتم تسجيل بيانات انعراج الأشعة السينية للطبقات الرقيقة المكونة من أكسيد الزنك المحضر بتقنية الانحلال الحراري الكيميائي (الرش) عن طريق إدخال هذه الطبقات في جهاز الانعراج من نوع(Brukers Advance type D8)، حيث يتم إسقاط أشعة سينية أحادية الطول الموجي (أحادية اللون) $\lambda= 1.5405A$ على هذه الطبقات الرقيقة لتنعرج من خلالها، بعد ذلك تلتقط هذه الأشعة بواسطة كاشف الذي يسجل قيم

الزوايا 2θ. هذا الأخير يكون مربوطا بجهاز الحاسب ليسجل النتائج، لتتم معالجتها ببرنامج خاص، حيث تحصلنا على الشكل المبين ادناه بعد الانعراج انظر الشكل (1.III).



الشكل(1.III): مخطط انعراج الأشعة السينية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بتقنية الرش.

يبين لنا الشكل (1.III) انعراج الأشعة السينية على الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك، حيث تم رسم هذه المنحى بواسطة برنامج(Hightscort). فمن خلال هذه البيانات نلاحظ أن أكسيد الزنك له طبيعة بلورية (متعددة البلورات) وأنه يمتلك بنية سداسية من نوع wurtzite معينة على طول المتجهات(hkl) ذات زمرة الفضائيةmc63P وأن المتجه (002) هو المتجه المفضل في الطبقة الرقيقة لأكسيد الزنك بالإضافة إلى ظهور عدة متجهات بشدد متفاوتة وضعيفة نسبيا بالمقارنة بالمتجه (002) منها؛ (100), (101), (103), كما هو مبين في الشكل (1.III.).

2.2.III تحديد حجم البلورات

يستخدم كثيرا عرض خطوط أشعة الحيود لتعيين حجم الحبيبات(متوسط حجم البلورات) و تعرّف العلاقة بين عرض الخطوط و حجم البلورات D من خلال علاقة شيرر كما يلي:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta cos\theta} \qquad (3.III)$$

حيث:

β: تمثل قيمة العرض عند منتصف الارتفاع ويعبر عنها بوحدة الرديان.

λ: يمثل الطول الموجي للأشعة السينية الواردة على العينة وتساوي1.5405A.

θ: تمثل الزاوية القمة ذات الشدة الأعظمية.

حيث استنتجنا من المتجه (002) ان D=34.06 nm .

3.2.III تحديد المسافة الشبكية

في الواقع تسمح لنا الثنائيات المعطاة في بيانات الانعراج المتمثلة في قيم زوايا حيود الأشعة السينية عن طريق متجهات المستويات الشبكية البلورية (hkl) وشدة هذه المتجهات (θ_{hkl}, I) في تحديد المسافة الشبكية الفاصلة بين مستويات البلور وكذلك تعيين ثوابت الخلية البلورية وذلك حسب علاقة براغ التي سنتطرق من خلالها لحساب المسافات بين المستويات d_{hkl} ، حيث نعلم أن لكل بنية بلورية توجد علاقة تربط بين المسافة الشبكية ووسائط الشبكة البلورية.

وبما أن دراستنا متمحورة على أكسيد الزنك الذي يمتلك بنية سداسية معينة فإن العلاقة التي تربط بين مسافته الشبكية ووسائط الشبكة البلورية تعطى بالعلاقة التالية:

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

$$\alpha = \beta = \pi/2,\ \gamma = 120°,\ a = b \neq c$$

حيث:

a و c يمثلان وسائط الشبكة الأساسية .

l,k,h: قرائن ميلر .

يتمثل تعيين المسافة الشبكية ووسائط الشبكة a و c لأكسيد الزنك من خلال المتجهات (002) و(100), (101), (103) ونتائج هذه الثوابت مدونة في الجدول (1.III).

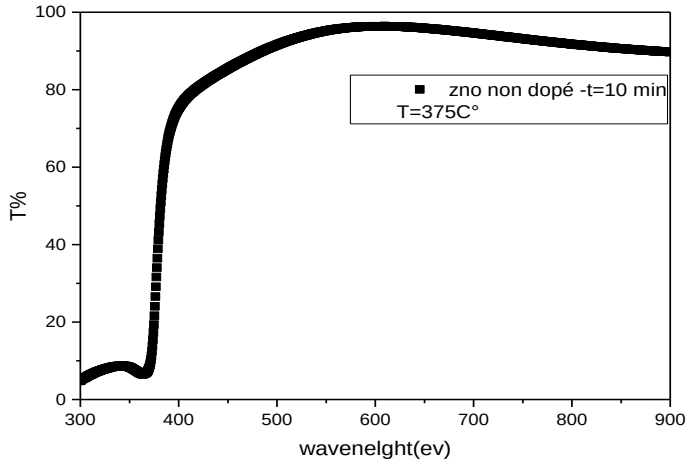
الجدول(1.III): نتائج الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك.

C(Å)	**a**(Å)	$\mathbf{d_{hkl}}$**(Å)**	**(hkl)**
	3.23	2.8	(100)
5.196		2.59	_(002)
34.06nm	34.06nm	34.06nm	D

يبين الجدول (1.III) نتائج الخصائص البلورية لأكسيد الزنك. وتتمثل هذه الخصائص في المسافة الشبكية الفاصلة بين المستويات البلورية و وسائط خليته البلورية. وحجم البلورات.

3.III الخصائص الضوئية

تعتمد دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصائص بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات. وتحدد الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة بقياس تغيرات النفاذية تبعا لتغيرات الطول الموجي كما هو موضح في الشكل (2.III).

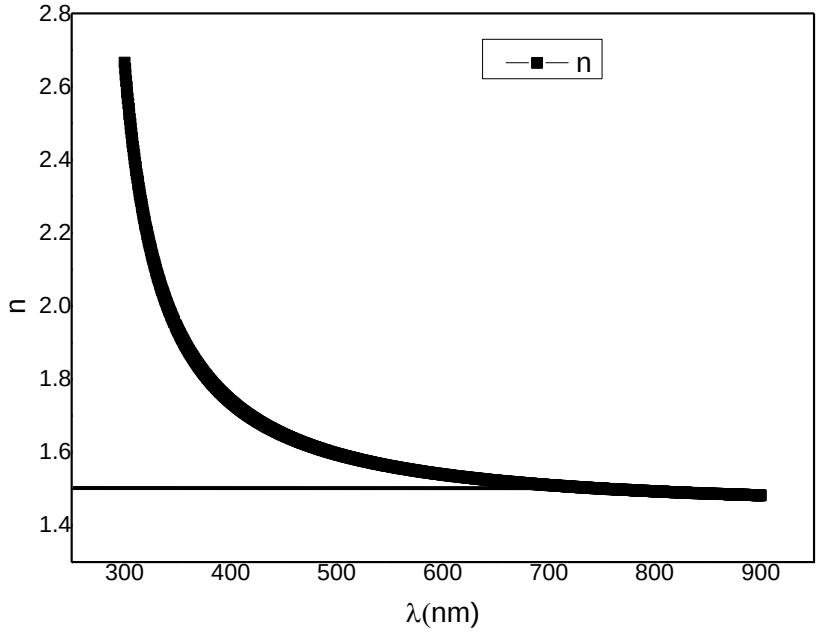


الشكل (2.III): أطياف النفاذية للطبقات الرقيقة لاكسيد الزنك.

يمثل الشكل (2.III) طيف النفاذية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك. حيث نلاحظ من خلال هذه الأطياف أن الطبقة الرقيقة المكونة من أكسيد الزنك تتميز بشفافية عالية في المجال المرئي(400- 800nm) تقدر بمعدل 95 % ومنطقة امتصاصها الأساسية (انتقال الالكترونات من عصابة النقل إلى عصابة التكافؤ) تقع عند الطول الموجي 380nm ،كما سنحددها في الفقرة التالية.

4.III تحديد قرينة الانكسار n :

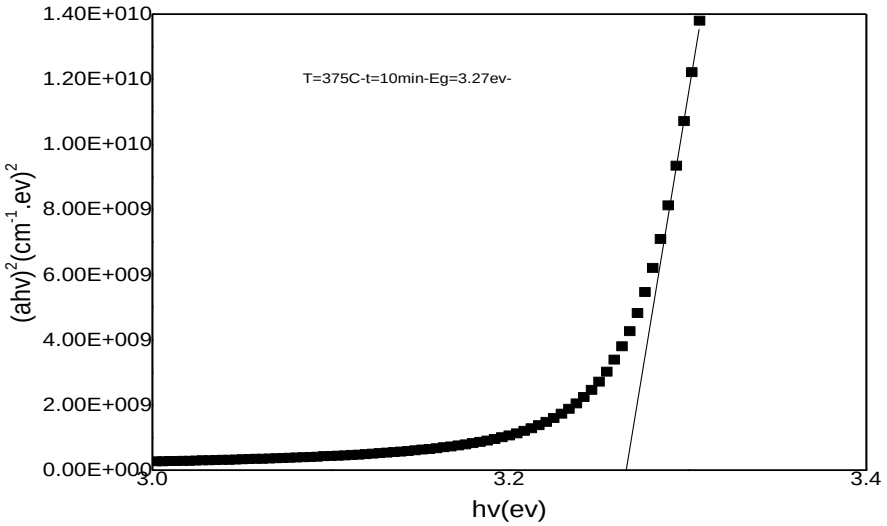
من خلال تجربتنا تمكنا من معرفة قيم قرينة الانكسار بدلالة الطول الموجي وذلك بمحاكاة منحنى النفاذية T بواسطة برنامج Hebal Opticتحصلنا على المنحنى التالي:



الشكل (3.III):قرينة الانكسار بدلالة الطول الموجي

5.III تحديد الفاصل الطاقي لطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك :

يتم تحديد الفاصل الطاقي للطبقات الرقيقة عن طريق علاقة Tauc (11.I) حيث تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ وفقا للتغير $(h\upsilon)$ كما هو موضح في الشكل(4.III).



الشكل (4.III): عرض الفاصل الطاقي Eg للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك

يعرض الشكل (4.III) تحديد الفاصل الطاقي للطبقات الرقيقة المكونة من أكسيد الزنك كما هو موضح في الشكل(4.III)، حيث نلاحظ من خلال هذا البيان أن قيمة الفاصل الطاقي بـ 3.3 eV. الذي يفسر نجاعة هذه الطريقة في توضع الطبقات و ذلك لقروب الطاقة التجريبية بالطاقة النطرية.

6.III الخصائص الكهربائية:

تحظى الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك في الآونة الأخيرة باهتمام كبير من طرف العلماء والباحثين وذلك لما تحمله هذه الطبقات من خصائص كهربائية جيدة، التي تستغل في العديد من التطبيقات الصناعية منها؛ الخلايا الشمسية، شاشات العرض المسطحة. ومن بين هذه الخصائص نذكر على وجه الخصوص الناقلية الكهربائية، المقاومية الكهربائية.والتي سوف لا نتطرق إليها في هذه الدراسة[8].

7.III تحديد طاقة اورباخ:

تعرف باضطراب في الشبكة البلورية والتي تمثل كذلك مؤشر لوجود أنواع مختلفة من الحالات العشوائية و العيوب البلورية حسب طريقة التحضير المستخدمة ، ووفقا لقانون اورباخ يعبر عن معامل الامتصاص كالتالي[6]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\upsilon / \mathbf{E_u}) \qquad (5.III)$$

A_0 معامل الامتصاص للذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

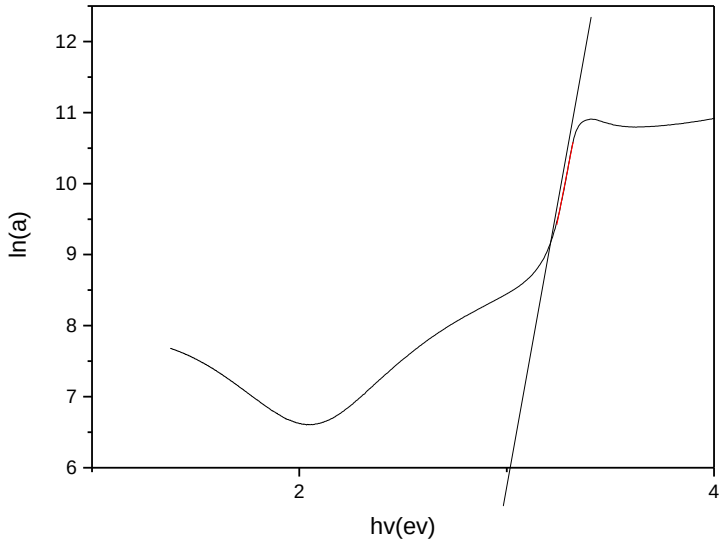
Eu طاقة ارباخ

h ثابت بلانك و v تردد الضوء

نرسم البيان $\ln\alpha$ بدلالة hv وبالتالي نحصل على طاقة ارباخ Eu

$$\ln\alpha = \ln \alpha_0 + (h\upsilon / \mathbf{E_u}) \quad (6.III)$$

و هذا عن طريق حساب ميل المنحنى 1/Eu



الشكل (5.III) تحديد طاقة ارباخ Eu.

يتبين من المنحنى ان طاقة ارباخ تقدر بـ 3.2 eV وهي ضعيفة جدا مما يدل على ان البناء البلوري بهذه الطريقة جيد.

8.III خاتمة

تجسدت دراستنا في هذا الفصل حول الإجراءات التجريبية المستعملة في تحضير طبقة الرقيقة لأكسيد الزنك بتقنية الانحلال الحراري الكيميائي(الرش) وكذلك التقنيات المستخدمة في تحديد خصائص هذه الطبقات والمتمثلة في البنيوية والضوئية والكهربائية. فمن خلال دراستنا البنيوية المتمثلة في انعراج الأشعة السينية على هذه الطبقات الرقيقة تبين لنا أن أكسيد الزنك ذات طبيعة بلورية (متعدد البلورات) وأنه يمتلك بنية سداسية معينة على طول المتجه (002) ذات زمرة فضائية mc63P، أما دراستنا الضوئية فتوضح لنا من خلال أطياف النفاذية للطبقات الرقيقة أن هذه الأخيرة تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي.

خاتمة عامة

خـــــاتمة عـــامة

تم في هذا العمل إعطاء عموميات حول الأكاسيد الشفافة الناقلة التي تعتبر من أشباه نواقل المنحلة أو قريبة من الانحلال من نوع n عموما، والتي تمتلك فاصل طاقي يتغير ما بين 3.6 إلى 4.3 eV بالإضافة إلى تميزها بشفافية عالية بمعدل 85%، حيث خصصنا الدراسة على أكسيد الزنك الذي يندرج من ضمن عائلة الأكاسيد الشفافة الناقلة من نوع n، وتم هذا في الفصل الأول.

أما في الفصل الثاني فقمنا بتوضيح تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة للأكاسيد الشفافة الناقلة بنوعيها الفيزيائيةوالكيميائية والتي تندرج من خلال هذه التقنيات تقنية التحليل الحراري(الرش) التي اعتمدناها في دراستنا من أجل تحضير طبقات رقيقة انطلاقا من محلول غني بشوارد الزنك.

ثم تطرقنا إلى التقنيات التي تصف مميزات هذه الطبقات والتي كانت من ضمنها جهاز انعراج الأشعة السينية من نوع (Brukers Advance type D8)، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية .بالإضافة إلى التركيب التجريبي المعتمد في عملنا اللذان كانا من ضمن دراستنا في الفصل الثالث من هذه المذكرة. انتقلنا فيما بعد إلى تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك بتقنية الترسيب الانحلالالحراري (الرش) وذلك لتحديد خصائصها البنيوية باستعمال جهاز انعراج الأشعة السينية حيث بينت لنا مخططات انعراج الأشعة السينية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك أنها ذات طبيعة متعددة البلورات وأنها تمتلك زمرة فضائية من نوعmc63Pالتي تنتمي للفئة السداسيةالمعينة وفقا للمتجه(002)، كما تمكنا من خلال هذه المخططات من استنتاج الوسائط البنيوية لهذه الطبقات وكذلك المسافة الشبكية الفاصلة بين مستوياتها البلورية بالإضافة إلى تقدير حجم حبيبات هذه الطبقات. تجسدت دراسة الخصائص الضوئية لهذه الطبقات في جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية لها حيث سمحت لنا هذه المطيافية من تحديد طيف النفاذية لهذه الطبقات وتبين لنا من خلالها أن لهذه الطبقات شفافية عالية في المجال المرئي ، كما قمنا بتحديد الفاصل الطاقي لهذه الطبقات وذلك من خلال بيان تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ وفقا لمتغيرات $(h\upsilon)$حيث قدرت قيمة الفاصل الطاقي في حالة الطبقة الرقيقة لأكسيد الزنك بـ 3.3eV.

نأمل في المستقبل العمل على العديد من الطبقات الرقيقة ذات الأكاسيد الشفافة الناقلة لتكوين فكرة أكثر دقة على الموصلية والشفافية في المواد والتي مازالت تسبب الكثير من الغموض. والأعمال البحثية التي يقوم بها العلماء مجرد افتراضات ونماذج يضعونها للمساعدة على تفسيرودراسة هذه الظواهر، ولكن تبقى التجربة خير برهان.

قائمة المصادر والمراجع

[1] J. Nishino and Y. Nosaka, Low temperature preparation of ZnO by a nearby vaporizing chemical vapor deposition method, Journal of Crystal Growth, Vol.268, 2004.

[2] K. L. Menouer, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO2-SnO2-ZnO par APCVD, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU,2011.

[3] K.S. Ramaiah, V.S. Raja, Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique, Applied Surface Science, Vol 253 2006.

[4] E. Fortunato, Solar Energy & Solar cells, Vol.92,N12, (2008) 1605-1610.

[5] حريزبلقاسم منال, " دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية ", ماستر اكاديمي, جامعة الوادي 2014.

[6] A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Memoire de Magiter ,UNIVERSITE D'ELOUED , (2013).

[7] El Hadda Charef, " Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", Master Academique, Centre Universitaire D'EL-OUED 2012.

[8] Clark I Bright, Chapter 7, 50 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters, SVC (2007) 42.

ملخص

في هذا العمل حضرنا شرائح ZnO وذلك بطريقة الانحلال الحراري الكيميائي (الرش) على ركائز من الزجاج مسخنة حتى 375C° وذلك باذابة كلوريد الزنك في الميثانول بتركيز 0.5 مولاري .الهدف من عملنا هو دراسة الخصائص الضوئية والبنيوية لاكسيد الزنك ZnO ،كما استخدمنا طريقتين لتحليل العينات ،انعراج الاشعة السينية التي بينت ان ZnO يمتلك بنية سداسية اما الخصائص الضوئية التي حددت بمطيافية UV-VIS في المجال 900-300 nm بحيث اظهرت شفافية العينة من رتبة 80% في المجال المرئي وعرض العصابة الممنوعة هو eV3.3 وقد استنتجنا ان سمك الشرائح من خلال برنامج Hebal Optic حيث وجدناه 460nm.

الكلمات المفتاحية : الشرائح الرقيقة ،اكسيد الزنك ZnO ،الاشعة السينة ،مطيافية UV-VIS .