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

رقم الترتيب: .....
رقم التسلسل: .....

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة

من إعداد:

باقي آية ـ فايزي رميصاء ـ سلطاني نهلة

الموضـــوع

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بتراكيز مختلفة

نوقشت يوم: 29/05/2025

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

غوقالي مبروك	أستاذ محاضر -أ-	رئيساً
رحال عاشور	أستاذ محاضر -أ-	مناقشاً
باقي محمد	أستاذ محاضر -أ-	مؤطرًا

الموسم الجامعي: 2024 /2025

الإهـــــــــداء

إلى من كلله الله بالهيبة والوقار، إلى من علمني العطاء دون انتظار، إلى من أحمل اسمه بكل فخر، إلى من يرتعش قلبي لذكره **أبي الغالي.**

إلى ينبوع الصبر والتفاؤل والأمل، إلى من أسبح في بحر حنانها ليخفف آلامي إلى أغلى من في الوجود بعد الله ورسوله عليه الصلاة والسلام **أمي الغالية.**

إلى من بهم أكبر وعليهم اعتمد إلى من بوجودهم أكتسب قوة ومحبة لا حدود لها إخوتي:

صهيب ـ معاذ ـ أنس.

إلى أختي وحيدتي ومؤنستي: **وئام.**

إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات وإلى من معهم سعدت وبرفقتهم في دروب الحياة الحلوة والمرة سرت، إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير صديقاتي.

إلى كل من علمني حرفاً أساتذتي الأفاضل، إلى كل من كان له بصمة خير في حياتي.

آيــة باقـي

الإهـــــــــداء

الحمد الله ربي العالمين والصلاة والسلام على أشرف المرسلين

أهدي ثمرة جهدي هذا....

إلى من رباني وعلمني، إلى من أعطاني من نبض حبه حتى أرضاني، إلى منبع العطف والحنان، إلى من أحمل اسمه بكل فخر **والدي العزيز**.

إلى ملاكي في هذه الحياة، إلى معنى الحب والحنان، إلى بسمة وسر الوجود إلى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي، إلى أغلى ما أملك **أمي الحبيبة**.

إلى من هم سندي وقوتي في الحياة إخوتي:

رشاد ـ صلاح الدين ـ عبد المنعم ـ أدهم.

إلى النور الذي يضيء حياتي بعد الله إلى من أثروني على نفسهم إلى من أظهروا لي ما هو أجمل ما في الحياة أخواتي:

صبرينة ـ هناء ـ ريتاج.

إلى فرحة البيت إلى البراعم:

شفاء ـ رؤيه ـ عبد الرزاق.

إلى من ضاقت بهم السطور فوسعهم قلبي إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالعطاء إلى ريحان الحب والوفاء **صديقاتي**.

إلى كل من علمني حرفاً أساتذتي الذين لم يبخلوا عليا بالمساعدة والتوجيه إلى كل من ساعدني من قريب أو بعيد ولو بكلمة.

رميصاء فايزي

الإهـــــــــداء

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات على أن وفقنا لتثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد، ومهما حمدنا فلن نستوفي حمدك، والصلاة والسلام على أشرف الخلق نبينا محمد صلى الله عليه وسلم.

إلى روح **والدي الغالي** رحمه الله، الذي زرع في داخلي حب العلم والاجتهاد، أهدي ثمرة هذا الجهد لروحه الطاهرة التي دفعتني لمزيد من الإصرار والنجاح، سائلا الله أن يجعل هذا العمل في ميزان حسناته.

إلى نبع الحنان والدعاء، إلى من حرمت عينيها لذة النوم لتخطو معي كل خطوة بحلوها ومرها والتي لولاها بعد الله، إلى التي رافقتني دعواتها في كل خطوة من خطواتي حياتي، **أمي الغاليـــة** أطال الله في عمرها.

إلى أخي **عبد القادر** وأخواتي **كريمة ـ نعمة الله ـ ريحان** الذين أحاطوني بالدعم والتشجيع في كل خطوة، أدام الله عزَّهم.

إلى كل الأصدقاء والزملاء وكل من ساعدنا من قريب أو من بعيد.

نـهلة سلطاني

الشكر والعرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، وبفضله تتنزل الخيرات والبركات، وبتوفيقه تتحقق المقاصد.

اللهم صل وسلم على سيدنا محمد وعلى أله وصحبه أجمعين.

نتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل إلى الأستاذ المشرف **باقي محمد** وللأستاذ **غوقالي مبروك** على نصائحهما وتوجيهاتهما المستمرة طيلة عملنا على هذه المذكرة

كما نتقدم بالشكر للأستاذ **عاشور رحال** على قبوله مناقشة هذا العمل.

نسأل الله لهم جميعا دوام الصحة والعافية وأن يحفظهم في خدمة العلم.

كما لا يفوتنا أن نقدم شكرنا وامتناننا لكل من رئيس وأعضاء مخبر استغال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (Levers)بجامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي.

آيـة ـ رميصاء ـ نـهلة.

فـهـرس المـحـتـويـات

العنوان	الصفحة

الإهداء

شكر والعرفان

فهرس المحتويات I
فهرس الأشكال IV
فهرس الجداول VI
قائمة الرموزوالمصطلحات..... VII
المقدمة العامة..... 2
مراجع المقدمة العامة..... 4

الفصل الأول : لمحة شاملة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

1.I.تمهيد..... 6
2.I. نبذة تارخية حول الأكاسيد الناقلة 6
3.I. تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 6
4.I. أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة(من حيث الناقلية)..... **7**
5.I.أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 8
6.I. معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 8
7.I. الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة..... 9

1.7.I. الخصائص الكهربائية..... 10
2.7.I.الخصائص الضوئية..... 12
8.I. تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 14
9.I. أكسيد الزنك 15
1.9.I. بنية البلورية لأكسيد الزنك..... 15
2.9.I. الفاصل الطاقوي لأكسيد الزنك 16
3.9.I. الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك..... 17
4.9.I. الخصائص االفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك..... 17
5.9.I. الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك..... 18
6.9.I. تطبيقات أكسيد الزنك..... 18
10.I. الخلاصة 20
مراجع الفصل الأول 21

الفصل الثاني : طرق الترسيب والمعاينة

1.II. تمهيد 25
2.II.نبذة تاريخية عن الأغشية الرقيقة..... 25
3.II. مفهوم الأغشية الرقيقة..... 25
4.II. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة..... 26
5.II. آليات نمو الأغشية 27

II.1.5. مرحلة توضع الأيونات..... 27
II.2.5. مرحلة الالتحام 27
II.3.5. مرحلة النمو..... 27
II.6. معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة 28
II.7. طرق ترسيب الأغشية 29
II.1.7. الطرق الفيزيائية 29
II.1.1.7. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)..... 29
II.2.7. الطرق الكيميائية 32
II.1.2.7. الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)..... 32
II.2.2.7. تقنية سائل – هلام (Sol - Gel) 33
II.3.2.7. تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري (SPT)..... 34
II.8. طرق معاينة الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة 36
II.1.8. الخصائص البنيوية 36
II.1.1.8. حيود الأشعة السينية XRD (X-Ray Diffraction)..... 36
II.2.1.8. مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية 36
II.3.1.8. المستويات الشبكية..... 36
II.4.1.8. قانون براغ 37
II.5.1.8. جهاز الأشعة السينية 37
II.6.1.8. المعلومات البنيوية 38
II.2.8. الخصائص الضوئية 40
II.1.2.8. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية 40
II.2.2.8. تحديد معامل الامتصاص 41
II.3.2.8. تحديد الفاصل الطاقي 42
II.4.2.8. تحديد طاقة أورباخ E_u 42
II.5.2.8. تحديد السمك 43
II.3.8. الخصائص الكهربائية 44
II.1.3.8. تقنية المسابر الأربعة 44
II.9. الخلاصة 45
مراجع الفصل الثاني 46

الفصل الثالث: العمل التجريبي وتحليل النتائج

III.1. تمهيد 50
III.2 . العمل التجريبي 50
III.1.2. تحضير أغشية أكسيد الزنك ZnO 50
III.2.2. التركيب التجريبي لتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري 50
III.3.2. تحضير المحلول المستخدم 50
III.4.2. تهئية القواعد الزجاجية 52
III.5.3. خطوات ترسيب الأغشية على القواعد الزجاجية 53
III.3. تحديد خصائص الأغشية المحضرة 53
III.1.3. تحديد السمك الأغشية 53
III.2.3. الخصائص البنيوية 53
III.1.2.3. انعراج الأشعة السينية (XRD) 53

III.2.2.3. تحديد ثوابت الشبكة (a) و (c) 54
III.2.3.3. القدالحبيبي (Crystallite Size) 55
III.2.4.3. الشوه المتوسط (Average Scrain) 55
III.2.5.3. كثافة الإنخلاع (Dislocation Density) 55
III.3.3. الخصائص الضوئية 56
III.3.1.3. النفاذية 56
III.3.2.3. الامتصاصية 57
III.3.3.3. الفاصل الطاقي 58
III.3.4.3. طاقة أورباخ 58
III.4.3. قياس المقاومية الكهربائية 60
III.4. خلاصة 61
مراجع الفصل الثالث 62
الخاتمة العامة 64

فـهـرس الأشـكـال

شكل	العنوان	الصفحة
	الفصل الأول : لمحة شاملة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة	
الشكل (I-1)	مخطط حزم الطاقة في درجة الحرارة صفر مطلق لكل من ناقل (a) وشبه ناقل (b) وعازل(c)	7
الشكل (I-2)	طيف النفاذ و الانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف	14
الشكل (I-3)	تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO_s)	15
الشكل (I-4)	مسحوق و بلور أكسيد الزنك	15
الشكل (I-5)	التركيب البلوري لأكسيد الزنك	16
الشكل (I-6)	التركيب البلوري المتراص لأكسيد الزنك	16
الشكل (I-7)	يوضح بنية الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك	17
الشكل (I-8)	النفاذية لأكسيد الزنك بدرجات حرارة مختلفة	18
الشكل (I-9)	الهيكل الأساسي للخلية الشمسية	19
الشكل (I-10)	رسم تخطيطي على أساس طبقات من انصاف النواقل	20
	الفصل الثاني : طرق الترسيب والمعاينة	
الشكل (II-1)	مخطط يبين بنية الطبقات الرقيقة	26
الشكل (II-2)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأيونات للطبقات الرقيقة	27
الشكل (II-3)	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام	27
الشكل (II-4)	رسم تخطيطي يوضح مرحلتا النمو(a) والالتحام (b) من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة	28
الشكل (II-5)	مخطط يوضح طرق ترسيب الأغشية الرقيقة	29
الشكل (II-6)	رسم يوضح ترسب الأغشية بطريقة لبرش المهبطي	30
الشكل (II-7)	رسم يوضح مبدأ عمل تقنية التبخير في الفراغ	31
الشكل (II-8)	رسم توضيحي لتقنية الإقتلاع بالليزر	31
الشكل (II-9)	رسم يمثل مبدأعمل تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة	33
الشكل (II-10)	رسم توضيحي لتقنية سائل –هلام	33
الشكل (II-11)	رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة	35
الشكل (II-12)	رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية	37
الشكل (II-13)	رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات في شروط براغ	37
الشكل (II-14)	جهاز انعراج الأشعة السينية المستخدم	38
الشكل (II-15)	مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينة	39
الشكل (II-16)	تحديد قيمة β انطلاقا من انعراج الأشعة السينية	40
الشكل (II-17)	جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية المستخدم	41
الشكل (II-18)	رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية	42
الشكل (II-19)	يمثل تغيرات $(ah\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\upsilon$) لتحديد الفاصل الطاقي Eg	43

الشكل (II-20)	يمثل تغيرات $(\ln\alpha)$بدلالة طاقة الفوتون$(h\upsilon)$لتحديد طاقة أورباخ Eu	44
الشكل (II-21)	رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة	45
	الفصل الثالث : العمل التجريبي وتحليل النتائج	
الشكل (III-1)	التركيب التجريبي لجهازالرش بالانحلال الكيميائي الحراري	53
الشكل (III-2)	مراحل تحضير محلول أسيتات الزنك	53
الشكل (III-3)	يوضح القواعد الزجاجية المستعملة	54
الشكل (III-4)	مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنكالمحضرة بتراكيز مختلفة	56
الشكل (III-5)	تغيرات قيم القد الحبيبي ، التشوه وكثافة الانخلاع بدلالة تغير نسبة التركيز	58
الشكل (III-6)	تغيرات طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي	59
الشكل (III-7)	تغيراتطيف الامتصاصية بدلالة الطول الموجي	59
الشكل (III-8)	منحنى تغيرات $(Ah\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ لأغشية أكسيد الزنكالمحضرة بتراكيز مختلفة	60
الشكل (III-9)	منحنى تغيرات $(Ah\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ لأغشية أكسيد الزنكالمحضرة بتراكيز مختلفة	61
الشكل (III-10)	تغيرات الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ بدلالة التراكيز المولي للأغشية المحضرة	62
الشكل (III-11)	تغيرات المقاومية والسمك بدلالة التركيز المولي	62

فهرس الجداول

الترتيب	العنوان	الصفحة
الفصل الاول : لمحة شاملة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة		
الجدول (I-1)	الأكاسيد البسيطة والمركبة	7
الجدول (I-2)	بعض أنواع الأكاسيد الشفافة	8
الجدول (I-3)	معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	9
الجدول (I-4)	يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة	10
الجدول (I-5)	الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	10
الجدول (I-6)	يمثل بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد الزنك	17
الجدول (I-7)	يمثل بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك	18
الفصل الثاني : طرق الترسيب والمعاينة		
الجدول (II-1)	مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة	28
الفصل الثالث : العمل التجريبي وتحليل النتائج		
الجدول (III-1)	الشروط التجريبية	52
الجدول (III-2)	قيم ثوابت الشبكة (a) و(c) بدلالة تغير التركيز	54
الجدول (III-3)	قيم (القد الحبيبي -التشوه - كثافة الانخلاع - السمك) بدلالة تغير التركيز	55
الجدول (III-4)	قيم الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بتراكيز مختلفة	59
الجدول (III-5)	قيم المقاومية الكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بتراكيز مختلفة	60

قائمة الرموز والمصطلحات

الحروف اللاتينية

Φ	معامل الجودة (Ω^{-1})
T	النفاذية (%)
R_s	المقاومة السطحية (Ω)
d	سمك الطبقة (nm)
U	فرق الجهد(V)
I	شدة التيار(A)
q	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (C)
N	كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})
m^*	الكتلة الفعالة للإلكترون (kg)
ℓ	متوسط المسير الحر
V	سرعة الحرارية للإلكترون (m /s)
I_t	شدة الشعاع النافذ (%)
I_0	شدة الشعاع الساقط (%)
R	الإنعكاسية (%)
I_r	شدة الشعاع المنعكس (%)
N	معامل الإنكسار
n^*	معامل الانكسار المعقد
K	معامل الخمود
A	الامتصاصية (%)
I_a	شدة الضوء الممتصة (%)
c	سرعة الضوء(3.10^8 m/s)
E_g	الفاصل الطاقي (eV)
a,b,c	ثوابت الشبكة (nm)
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية (nm)
D	القد الحبيبي (nm)
E_u	طاقة أورباخ (eV)
m	الكتلة (g)
C	التركيز المولي (mol/L)
M	الكتلة المولية (g/mol)
V	الحجم (L)

الرموز اليونانية

ρ	المقاومية الكهربائية للمادة (Ω.cm)
μ	حركية الكهربائية ($cm^2/V.s$)
τ	زمن الاسترخاء بين التصادمين (s)
α	معامل الامتصاص (cm^{-1})
α_0	معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا
σ	الناقلية ($cm^{-1}.\Omega^{-1}$)
λ	الطول الموجي ب cm

θ	زاوية براغ (°)
β	قيمة منتصف عرض أعلى قمة (rad)
hν	الطاقة الضوئية (eV)
ε	التشوه (%)
δ	كثافة الانخلاعات (Lines/m^2)

الاختصارات

TCO_s	الأكاسيد الناقلة الشفافة
BV	نطاق التكافؤ
BC	نطاق النقل
ZnO	أكسيد الزنك
LED	الصمام الثنائي الباعث للضوء
hkl	قرائن مستويات ميلر
PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة
XRD	انعراج الأشعة السينية
UV	الفوق البنفسجية
VIS	المرئية
FWHM	قيمة العرض عند منتصف أعلى القمة
JCPDS	البطاقة الدولية القياسية

المصطلحات

English	العربية
Transmittance	النفاذية
Absorbance	الإمتصاصية
Absorbation coefficient	معامل الإمتصاصية
Réflectance	الإنعكاسية
Réfractive	معامل الإنكسار
Crystalline	متبلور
Density	الكثافة
DiractElectronic Transitions	الانتقالات الإلكترونية المباشرة
ElectricalConductivity	الناقلية الكهربائية
ElectricalMobility	الحركية الكهربائية
Electricalproperties	الخصائص الكهربائية
Energy gap	الفاصل الطاقي
Electronic Transitions	الإنتقالات الإلكترونية
Extinction Coefficient	معامل الخمود
Films	أغشية
Glass Substrat	ركيزة زجاجية
Indirect Transitions	الفاصل الطاقي الغير مباشر
InterplannerSpacing	المسافة بين المستويات البلورية
Lattice Constants	ثابت الشبكة
Zinc Oxide	أكسيد الزنك
Joint Committe of Powder Diffraction	البطاقة الدولية القياسية

Standards	
Optical prospérités	الخصائص الضوئية
Peaks	قمة
Polycrystalline	متعدد التبلور
Résistance	المقاومة
Resistivity	المقاومية
Semiconductors	أشباه النواقل
Spray Pyrolysis Technique	تقنية الرش بالإنحلال الحراري
Sprayer Nozzle	جهاز الرش
Structural properties	الخصائص البنيوية
Wavelength	الطول الموجي
X-rays	الأشعة السينية
Diffraction	إنعراج
Visible Region	المجال المرئي
Thin Film Deposition	ترسيب الأغشية الرقيقة
Time of Sprayer	مدة الرش
Thickness	السمك
Thin	رقيق
Transparent Conducting Oxides	الأكاسيد الناقلة الشفافة

المقدمة العامة

المقدمة العـامـة:

تُعد المواد الصلبة من العناصر الأساسية في الحياة الحديثة، حيث تمثل حجر الأساس لتطوير التقنيات المتقدمة. ومع بداية القرن التاسع عشر، بدأ الباحثون بالاهتمام بدراسة خصائص المواد الصلبة، وخاصة أشباه النواقل، نظرًا لأهميتها الكبيرة وخصائصها الفريدة مثل التوصيل الكهربائي والحراري، الاستجابة للضوء والتفاعل مع المجالات الكهرومغناطيسية، وقد أدت هذه الخصائص الاستثنائية إلى جعل أشباه النواقل محور اهتمام رئيسي في التطبيقات التكنولوجية الحديثة[1].

ومن بين أشكال هذه المواد، برزت الأغشية الرقيقة ذات البنية النانوية كوسيلة فعّالة لتعزيز الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، مما ساهم بشكل كبير في تطور تقنيات أشباه النواقل، ولا سيما الأكاسيد الناقلة الشفافة[2] (Transparent Conductive Oxides – TCOs) ، والتي أصبحت عنصرًا أساسيًا في العديد من التطبيقات الصناعية والتكنولوجية[3].

تُعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة من المواد الحيوية المستخدمة في تصنيع الأغشية الرقيقة، وذلك لامتلاكها مجموعة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية المميزة التي تجعلها مناسبة لمجالات متعددة [4]. ومن بين هذه الأكاسيد، يحظى أكسيد الزنك (ZnO) باهتمام واسع من طرف الباحثين في السنوات الأخيرة، نظرًا لخصائصه الفريدة.

فأكسيد الزنك (ZnO) يتميز بخصائص بصرية وكهربائية ممتازة، مما يجعله مادة رئيسية في العديد من التطبيقات الإلكترونية والضوئية[5].

شهدت تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة تطورًا ملحوظًا في السنوات الأخيرة، مما مكّن من تحقيق تحكم دقيق في سمك الطبقة وتجانسها [6]. ومن بين هذه التقنيات، تبرز تقنية الرش الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis Technique - SPT) كطريقة فعّالة واقتصادية لتحضير أغشية رقيقة ذات جودة عالية، وهي الطريقة المعتمدة في هذا البحث. وتتميز الأغشية المحضرة بهذه التقنية بتوزيع متجانس للذرات وارتباط قوي بالركيزة[7].

يهدف هذا البحث إلى تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) بنسب مختلفة من التراكيز على ركائز زجاجية، ومن ثم دراسة تأثير تركيز الزنك على الخصائص البنيوية والضوئية لهذه الأغشية.

إشكالية البحث:

ما هي التغيرات التي تطرأ على الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) عندما يتم تحضيرها بتراكيز مختلفة؟

هيكل البحث:

يتضمن هذا البحث ثلاثة فصول رئيسية، فصلان منها نظريان وآخر تجريبي:

الفصل الأول:

يقدم معلومات نظرية شاملة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO_s)، بما في ذلك تعريفها، تصنيفها، خصائصها الأساسية، بالإضافة إلى التركيز على أكسيد الزنك(ZnO)، مع عرض تفصيلي لخصائصه البنيوية، الكهربائية، والضوئية، إلى جانب أهم تطبيقاته.

الفصل الثاني:

يتناول دراسة معمقة حول الأغشية الرقيقة ، بدءًا من مفهومها وآليات تشكلها، مرورًا بطرق ترسيبها (سواءً الفيزيائية أو الكيميائية)، مع تركيز خاص على تقنية الرش الكيميائي الحراري (SPT)المستخدمة في هذا البحث. كما يتطرق الفصل إلى طرق تحليل خصائص هذه الأغشية، سواء البنيوية، البصرية، أو الكهربائية.

الفصل الثالث:

يمثل الفصل التجريبي للبحث، حيث تم فيه شرح مراحل تحضير الأغشية الرقيقة لـ ZnO بنسب مختلفة من التراكيز باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري، تبعًا لذلك تم إجراء تحليل الخصائص البنيوية والضوئية لهذه الأغشية باستخدام تقنيات معيارية مثل حيود الأشعة السينية (XRD)، مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئي(UV-Vis) . كما تم تقديم أهم النتائج المستخلصة وتحليلها ، واستخلاص الاستنتاجات الرئيسية لهذا العمل.

مراجع المقدمة العامة:

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

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

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

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

[5] F. Cesbron, P. Lebrun, Le Cléach J.-M, J. Deville, J. Quartz Et Auters, "Minéraux De La Silice, Minéraux Et Fossiles", Hors-Série N°11, 100, (2000).

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

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

الفصل الأول

لمحة شاملة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

1.I. تمهيد:

تُعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، اختصارًا لمصطلح (Transparent Conductive Oxides)، وهي عبارة عن أشباه موصلات مركبة تتكون من معادن متحدة مع الأكسجين مثل: CuO، ZnO ... إلخ. وقد ساعدت خصائصها الفريدة في تمييزها عن غيرها من المواد من حيث التنوع، الوفرة، والبنية البلورية[1].

يهدف هذا الفصل إلى دراسة مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، بالإضافة إلى استعراض أبرز خصائصها وأهم تطبيقاتها. كما يتضمن الفصل دراسة خاصة لأهم الخصائص والتطبيقات المميزة لأكسيد الزنك.

2.I. نبذة تاريخية حول الأكاسيد الناقلة الشفافة :

تعود بدايات الأبحاث حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO_s) إلى أكثر من قرن مضى، حيث تم في عام 1902تحضير أكسيد الكاديوم بصورته الحجمية(Bulk) ، وهو ما شكّل نقطة البداية لدراسة خصائص هذه الفئة من المواد [2]، ثم في سنة 1907عندما تمكن العالم كارل باديكر KARL BADEKERمن تحضير هذا الأكسيد على شكل أغشية رقيقة [3]، ويمكن اعتباره بذلك أول أكسيد ناقل شفاف تم تصنيعه.

منذ ذلك الحين، حظيت الأكاسيد الناقلة الشفافة باهتمامٍ كبيرمن الباحثين. وقد شهدت السنوات الأخيرة زيادة ملحوظة في عدد الأبحاث والدراسات والمنشورات العلمية المتعلقة بهذه المواد[4]، مما يعكس الاهتمام المتزايد بتطويرها واستخداماتها الواسعة في مختلف التطبيقات التكنولوجية.

3.I. تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة:

في ظل نظريات نطاقات الطاقة، يمكن تصنيف المواد الصلبة الموجودة في الطبيعة إلى ثلاثة أصناف رئيسية هي: النواقل، أشباه النواقل، والعوازل.

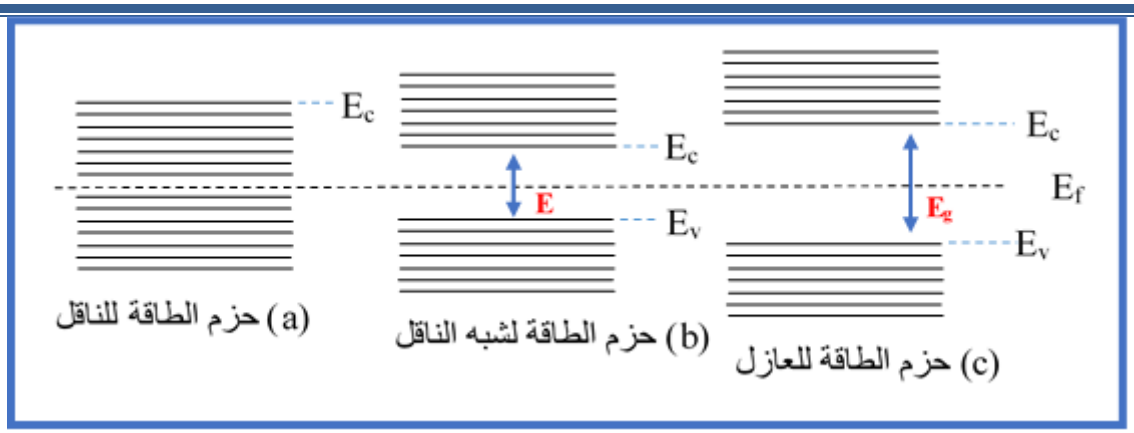
- في النواقل، يتداخل نطاق التكافؤ (BV) مع نطاق التوصيل (BC)، مما يسمح بحركة حرة للإلكترونات وبالتالي خاصية التوصيل الكهربائي العالية.

- أما في أشباه النواقل، فإن هناك نطاقًا ممنوعًا للإلكترونات يفصل بين نطاق التوصيل ونطاق التكافؤ، ويُعرف هذا الفارق باسم فجوة الطاقة أو الفاصل الطاقي (Eg).

- إذا كانت قيمة فجوة الطاقة أكبر من 5 إلكترون فولت (eV)، تُصنَّف المادة على أنها عازل[5].

وتتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بأنها مواد تجمع بين خاصيتين أساسيتين:

- التوصيل الكهربائي الجيد، مثل أشباه النواقل المعالجة أو المدعمة.
- الشفافية البصرية العالية في نطاق الضوء المرئي، نتيجة لفجوة الطاقة العريضة التي لا تسمح بامتصاص الضوء المرئي.



الشكل (I-1): مخطط حزم الطاقة في درجة الحرارة صفر مطلق لكل من ناقل(a) وشبه ناقل(b) وعازل (c).

تُعد الأكاسيد الناقلة الشفافة من بين أشباه الموصلات الأكثر أهمية. وهي عبارة عن مركبات تتكون من معدن متحد مع الأكسجين، مما يجعلها تنتمي إلى فئة أشباه النواقل الأكسيديّة، مثل: أكسيد النحاس (CuO) وأكسيد النيكل (NiO)[6]، غالبًا ما يُشار إلى صيغتها الكيميائية العامة بـ M_XO_Y، حيث:

M هو الرمز الكيميائي للمعدن، O هو الرمز الكيميائي للأكسجين، x، y هي الأعداد الاستوكيومترية التي تعبر عن نسبة كل عنصر في المركب [7].

تمتاز هذه المواد بامتزاج خاصيتين أساسيتين: الشفافية في المجال المرئي والتوصيل الكهربائي[1]، وتجدر الإشارة إلى أن هذه الأكاسيد قد تكون: أكاسيد معدنية بسيطة، تحتوي على عنصر معدني واحد فقط، مثل CuO، أو أكاسيد مركبة، تحتوي على أكثر من معدن في تركيبها، مثل $BaTiO_3$. يعرض الجدول (I-1) فيما يلي بعض الأمثلة على هذه الأكاسيد:

الجدول (I-1): الأكاسيد البسيطة والمركبة [8].

أكاسيد بسيطة	ZnO	CuO	NiO
أكاسيد مركبة	**Cnd_2SnO_4**	**$BaTiO_3$**	**$CdIn_2O_4$**

4.I. أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة (من حيث الناقلية):

تُصنَّف الأكاسيد الناقلة الشفافة من حيث الناقلية إلى نوعين رئيسيين، بناءً على طبيعة حاملات الشحنة السائدة فيها:

- النوع n (n-type TCO): وفيه تكون الإلكترونات هي حاملات الشحنة الرئيسية (ذات الغلبة)، وتكون مسؤولة عن عملية التوصيل الكهربائي داخل المادة [9].
- النوع p (p-type TCO): وفيه تكون الثقوب (Holes) هي حاملات الشحنة الرئيسية (ذات الغلبة)، وتكون مسؤولة عن عملية التوصيل الكهربائي داخل المادة [10].

يعرض الجدول (I -2) فيما يلي بعض الأمثلة على هذين النوعين من الأكاسيد:

الجدول (I-2): بعض أنواع الأكاسيد الشفافة [11].

(TCO) من النوع p	(TCO) من النوع n
CuO	**SnO_2**
La_2O_3	**Ta_2OS_3**
Ag_2O	**Ln_2O_3**
$BaTiO_3$	**TiO_2**
NiO	**ZnO**
PdO	**WO_3**

I.5. أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة :

تُعد الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من المواد المركبة ذات الخصائص الفريدة التي جعلتها محور اهتمام واسع في مجالات الإلكترونيات البصرية والطاقة. وتتميز هذه المواد بعدد من الخصائص الأساسية التي تميزها عن غيرها من المواد التقليدية، وهي:

❖ الحساسية العالية للشوائب والعِيوب البنيوية:

تتميز أشباه الموصلات بشكل عام بحساسيتها الكبيرة تجاه الشوائب والعِيوب البنيوية، حيث يمكن أن تؤدي إضافة كميات ضئيلة من الشوائب (Doping) إلى تحسين كبير في الناقلية الكهربائية للمادة. كما تسهم هذه الشوائب في تعزيز وجود نوع واحد من حاملات الشحنة (إما إلكترونات أو ثقوب)، مما يسمح بالتحكم الدقيق في خصائص المادة الكهربائية [12].

❖ زيادة الناقلية الكهربائية مع ارتفاع درجة الحرارة:

على عكس الموصلات المعدنية، فإن ناقلية أشباه الموصلات مثل الأكاسيد الناقلة الشفافة تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة. هذا السلوك يعود إلى زيادة عدد الإلكترونات الحرة في نطاق التوصيل. أما عند درجات الحرارة المنخفضة، فإن حركة الإلكترونات تقل، مما يجعل المادة تتصرف كشبه عازل[13].

❖ الشفافية البصرية العالية في النطاق المرئي:

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بشفافية عالية في نطاق الضوء المرئي، والذي يمتد غالبًا بين 400 - 800 نانومتر، وذلك نتيجة لقيمة فجوة الطاقة (Energy Band gap) العريضة لهذه المواد. وفي الوقت نفسه، تحتفظ هذه المواد بمستوى جيد من التوصيل الكهربائي، مما يجعلها مناسبة لتطبيقات مثل الشاشات اللمسية، الخلايا الشمسية شبه الشفافة، وأجهزة العرض OLED [12].

I.6. معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة :

لاختيار أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة وتقييم أدائها، يعتمد على عدة معايير نذكر منها الإستقرارية (الحرارية، الكيميائية، الميكانيكية) والإجهاد بالإضافة الى انخفاض التكلفة وعامل الجودة [13]، حيث قام العالم **G.HAACKE** بتقديم هذا المفهوم لأول مرة سنة 1976 كمعيار أساسي، ويربط هذا المقدار بين الخصائص الضوئية والخصائص الكهربائية، ويمثل النسبة بين النفاذية T في المجال المرئي على المقاومة السطحية R_s لأكسيد ناقل شفاف ووحدته Ω^{-1} [14]، ويعطى بالعلاقة (I-1) [8]:

$$\Phi = T^{10}/R_s \qquad (1\text{-I})$$

حيث:

Φ : عامل الجودة.

T : النفاذية.

R_s : المقاومة السطحية.

ولضمان كفاءة أكسيد ناقل شفاف عالية، يجب أن تتراوح قيمته بين (0 و7) [13]، الجدول (I-3) يبين مقارنة الأكاسيد الناقلة الشفافة وفقا لمعامل الجودة لكل مادة.

الجدول (I-3): معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة[15].

المواد	معامل الجودة
ZnO المطعم ب F	**7**
Cd2 Sn o4	**7**
ZnO المطعم ب Al	**5**
In_2o_3	**4**
Sno_2 المطعم ب F	**3**
ZnO المطعم ب Ga	**3**
ZnO المطعم ب B	**2**
SnO_2 المطعم ب Sb	**0.4**

I.7. الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

تتمتع الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية وضوئية فريدة، مما جعلها محط اهتمام واسع في الأبحاث العلمية نظرا لتطبيقاتها الواعدة، وتعزى هذه الأهمية إلى عدة عوامل منها: الشفافية العالية في النطاق المرئي والناقلية الكهربائية الجيدة، بالإضافة الى تقنيات الترسيب المستخدمة في تحضيرها. وتعد الخصائص الكهربائية والضوئية المثلى لهذه المواد في حدود المقادير الموضحة في الجدول (I-4) حيث معامل الامتصاص بالنسبة للطيف المرئي [8].

الجدول (I-4): يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الخصائص	TCO
الفاصل الطاقي Eg (eV)	(3-4.2)
المقاومية (Ω.cm)	أقل من (1.0×10^{-4})
المقاومة السطحية R_s (Ω)	من 10 إلى بعض الآلاف
الحركية μ ($cm^2/V.s$)	حوالي 50
كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})	أكبر من (1.0×10^{20})
النفاذية T	أكبر من (90%)
معامل الإمتصاص α (cm^{-1})	أقل من (11.0×10^{4})

1.7.I. الخصائص الكهربائية :

منذ عام 1970 بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة، والتي تصنف بناء على خصائصها الكهربائية ضمن فئة أنصاف نواقل بفاصل طاقي كبير نسبيا. ومن أبرز هذه الخصائص:

الفاصل الطاقي، الناقلية الكهربائية، المقاومة السطحية، الحركية الكهربائية.

✓ **الفاصل الطاقي Eg لـ (TCO):**

تتمتع الأكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طاقي ممنوع تتراوح قيمته بين [3 ev - 4.6 ev] حيث تتأثر هذه القيمة بحسب التقنية المستعملة في الترسيب، الشروط التجريبية ونوع المركب المستعمل[16]. والجدول(I-5) يبين الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة .

الجدول (I-5): الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [17].

الأكاسيد الناقلة الشفافة	الفاصل الطاقي ev
SnO_2	[3.6 - 4.2]
ZnO	[3.2 – 3.3]
ITO	4.2
ZTO	اكبر من 2
TiO_2	[3 – 3.2]
NiO	[3.6 – 4]

✓ **الناقلية الكهربائية والمقاومية :**

هي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله يرمز للناقلية الكهربائية بـ(σ) ووحدتها $(\Omega.cm)^{-1}$ ويعبر عنها بالعلاقة (2-I)[18].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q.n.\mu \qquad (2\text{-I})$$

حيث :

q : شحنة حاملات الشحنة (C).

N : كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3}).

μ: حركية الشحنات ($cm^2/V.s$).

يرمز للمقاومية الكهربائية بـ ρ:وهي تعبر عن مقاومة المادة لسريان التيارالكهربائي عبرها ووحدتها (Ω.cm) [19].

✓ **المقاومة السطحية R_s** :

تُعد الأكاسيد الناقلة الشفافة من المواد التي تُستخدم غالبًا على شكل أغشية رقيقة. ومن بين الخصائص الكهربائية الأساسية لهذه المواد، تأتي المقاومة السطحية في مقدمة المؤشرات التي تُستخدم لتقدير جودة الطبقة من حيث التوصيل الكهربائي. تعرف المقاومة السطحية بأنها النسبة بين المقاومية الكهربائية (ρ) وسمك الطبقة (d)، ويرمز لها بالرمز (R_s) ووحدتها (Ω) ويعبر عنها بالعلاقة (3-I)[20].

$$R_s = \frac{\rho}{d} \qquad (3\text{-I})$$

حيث :

ρ: المقاومية الكهربائية .

d : سمك الطبقة .

✓ **الحركية الكهربائية μ**:

يرمز للحركية الكهربائية بـ (μ)، وهي تمثل بشكل أساسي قابيلية حاملات الشحنة على الانتقال ضمن الشبكة البلورية للمادة، وتعد هذه الكمية الفيزيائية من العوامل المؤثرة بشكل مباشر في قيمة الناقلية الكهربائية، وتكمن أهمية تزايد هذه الخاصية في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة.

وحدتها($cm^2v^{-1}s^{-1}$)، يعبر عنها بالعلاقة (4-I)[14].

$$\mu = \frac{q.\tau}{m^*} = \frac{q.\ell}{m^*.V} \qquad (4\text{-I})$$

حيث:

q : شحنة الالكترونات.

τ : زمن الاسترخاء بين التصادم.

m^* : الكتلة الفعالة للالكترون.

ℓ : متوسط المسير الحر.

v : سرعة الحرارية للالكترون.

I.2.7. الخصائص الضوئية :

تتمثل الخصائص الضوئية في ثلاثة ظواهر أساسية تجاه الأمواج الضوئية وهي الانعكاس، الامتصاص و النفاذ بحيث تتمثل هذه الظواهر في ثلاث متغيرات النفاذية T، الانعكاسية R والامتصاصية A وكذلك معامل الامتصاص α.

✓ **النفاذيةT:**

يرمز لها بالرمزT وتعرف على أنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر المادة I_t وشدة الإشعاع الساقط على المادة I_o ،وتعطى بالعلاقة(I-5) [21].

$$T(\%) = (I_t/I_0) \times 100 \qquad (5\text{-}I)$$

✓ **الانعكاسية R:**

يرمز لها بالرمز R وتعرف على أنها شدة الإشعاع المنعكس I_r أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما وشدة الإشعاع الوارد I_o، وتعطى بالعلاقة (I-6) [22].

$$R(\%) = (I_r/I_0) \times 100 \qquad (6\text{-}I)$$

✓ **الإمتصاصية A:**

يرمز لها بالرمز **A** وتعرف على أنها شدة الإشعاع الممتص I_a من طرف المادة وشدة الإشعاع الوارد I_o، وتعطى بالعلاقة (I-7) [22].

$$A(\%) = (I_a/I_0) \times 100 \qquad (7\text{-}I)$$

و بما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب:

$$I_0 = I_r + I_t + I_a \qquad (8\text{-}I)$$

إذن:

$$A + R + T = 1 \qquad (9\text{-}I)$$

✓ **معامل الامتصاصية α:**

يرمز له بالرمز α ، ويمكن تحديده من خلال العلاقة (Ber-Lumber) التي تربط بين النفاذية ومعامل الامتصاص ووحدته (cm^{-1}) ويعطى بالعلاقة (I-10) [12].

$$\alpha = (1/d) \times \ln(100/T(\%)) \qquad (10\text{-}I)$$

حيث:

α: معامل الامتصاصية.

T: النفاذية.

d : السمك (cm) .

✓ **معامل الخمود:**

يرمز له بالرمزK و يمثل معامل الخمود كمية الطاقة التي يتم امتصاصها في الغشاء الرقيق أوالمادة، أوبمعنى آخرالكمية التي تمتصها إلكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقط عليها، ويمثل الخمود أوالتوهين الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة، ويعطى بالعلاقة (I-11) [23].

$$K = \frac{a\lambda}{4\pi} \qquad (11\text{-}I)$$

حيث:

λ: طول الموجي للأشعة الساقطة.

a : معامل الامتصاص.

معامل الخمود يمثل الجزء الخيالي من معامل الانكسارالمعقد(n*) وفق المعادلة(I-12) :

$$n^* = Ki - n \qquad (12\text{-}I)$$

حيث:

n: الجزء الحقيقي.

K: الجزء الخيالي.

✓ **معامل الانكسار:**

يرمز له بالرمز n و يعرف على أنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ c و سرعته في الوسط v، و يمثل الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد و يعطى بالعلاقة (I-13)[12].

$$n = \frac{c}{v} = \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (k^2+1)\right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \qquad (13\text{-}I)$$

حيث:

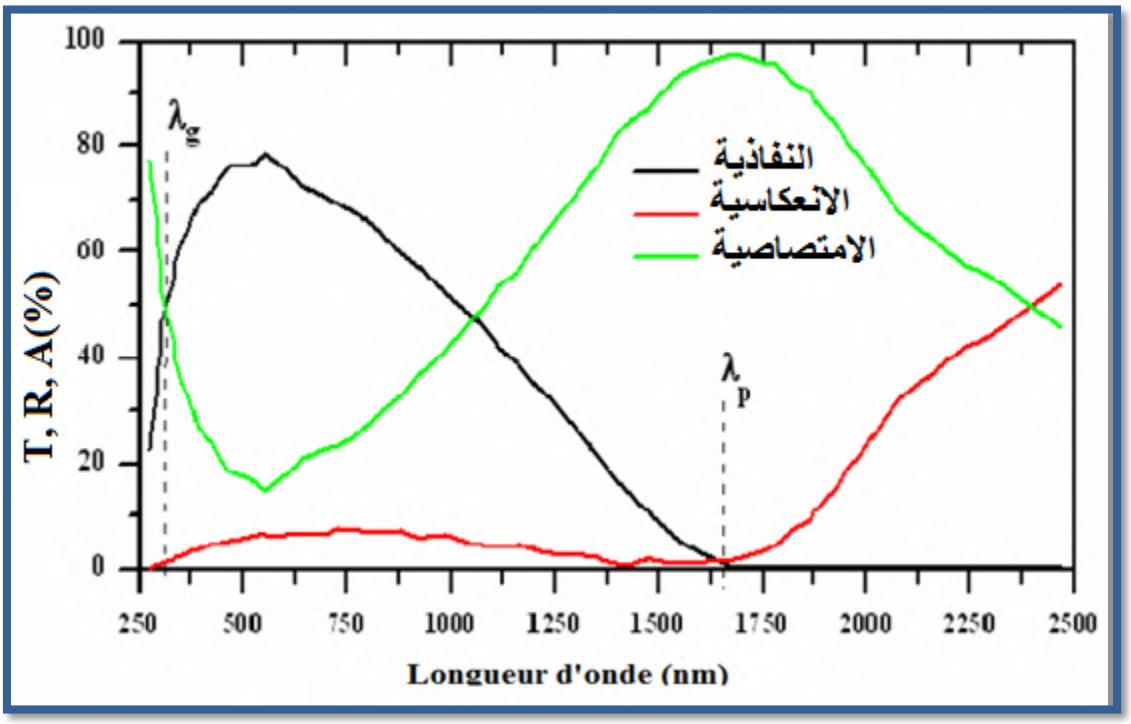
c: سرعة الضوء في الفراغ.

v: سرعة الضوء في الوسط.

R: الانعكاسية.

k: معامل الخمود.

يعتمد معامل الانكسار على مجموعة من العوامل، بما في ذلك نوع المادة وتركيبها البلوري، حيث يتغير معامل الانكسار وفقا لتغير القد الحبيبي للمادة، حتى ولو كان التركيب البلوري نفسه للمادة [23].



الشكل(I-2): طيف النفاذ و الانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف [9].

I.8. تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

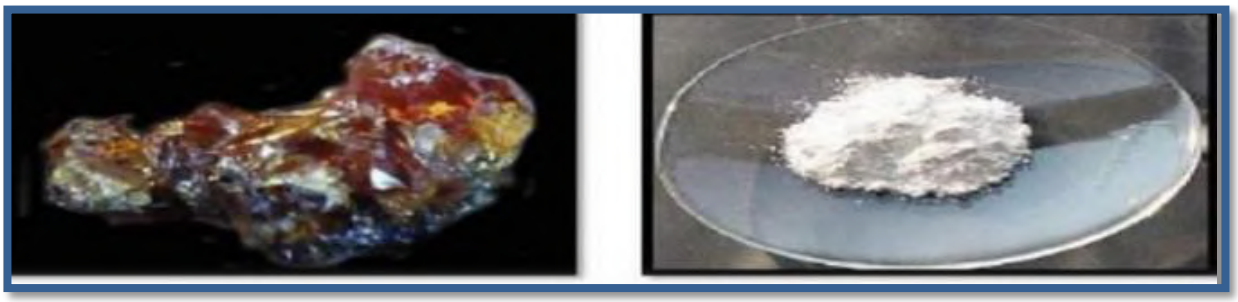
بفضل الخصائص الكهربائية والضوئية الفريدة التي تتمتع بها، تُستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة في مجموعة واسعة من التطبيقات التقنية والصناعية. ومن أبرز هذه التطبيقات ما يلي [24]:

- النوافذ العاكسة للحرارة المستخدمة في المباني والأفران، حيث تسمح بمرور الضوء المرئي مع منع انتقال الحرارة.
- المرايا والنوافذ الكهروكيميائية، والتي تُستخدم في نظم التحكم في الإضاءة والحرارة.
- أجهزة التحكم التي تعمل باللمس (Touch screens)، حيث تُستخدم كطبقات موصلة شفافة لتسجيل نقاط اللمس.
- الشاشات المسطحة مثل شاشات LCD وOLED، حيث تعتمد على TCO في إنشاء طبقات شفافة موصلة كهربائيًا.
- الخلايا الشمسية، وخاصة الخلايا الشمسية الشفافة أو شبه الشفافة، حيث تُستخدم TCO كأقطاب أمامية لجمع الشحنات دون حجب الضوء.
- الحساسات الغازية، حيث يمكن استخدامها كطبقة نشيطة أو داعمة للكشف عن الغازات في الظروف المختلفة.
- كفاءة أفضل في عمليات الشحن والتفريغ.

الشكل (I-3): تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).

I.9. أكسيد الزنك:

أكسيد الزنك (ZnO) هو مادة شبه ناقلة تنتمي إلى عائلة الأكاسيد الناقلة الشفافة ذات النوع n (type-n) من المجموعة (II-VI) [25]. وهو عبارة عن مركب أبيض اللون يصفر عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية، لا يذوب في الماء أو الكحول [26]، و يعتبر مادة غير سامة وغير ملوثة [27]. ويتواجد أكسيد الزنك على شكل مسحوق أو على شكل بلور صلب في حالته الطبيعية ويعرف باسم الزنكيت (Zincite) كما هو موضح في الشكل (I-4) [28].



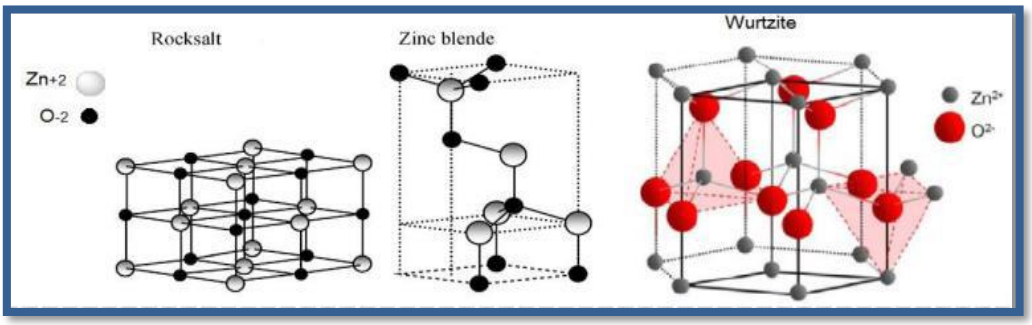
الشكل(I-4): مسحوق وبلور أكسيد الزنك.

I.9.1. البنية البلورية لأكسيد الزنك :

يتبلورأكسيد الزنك ZnO بوجود ثلاثة تراكيب بلورية مختلفة، وهي:

1. **تركيب سداسي متراص(Wurtizite Hexagonal):** المستقر في الظروف العادية.
2. **تركيب الملح الصخري(Rock salt):** الغير مستقر و يظهر تحت الضغوط العالية.
3. **تركيب مكعب(Cubic Zinc-Blend):** الغير مستقر و يظهر في الضغوط العالية جدا[29].

كما هو موضح في الشكل(I-5) [28].



الشكل(I-5): التركيب البلوري لأكسيد الزنك.

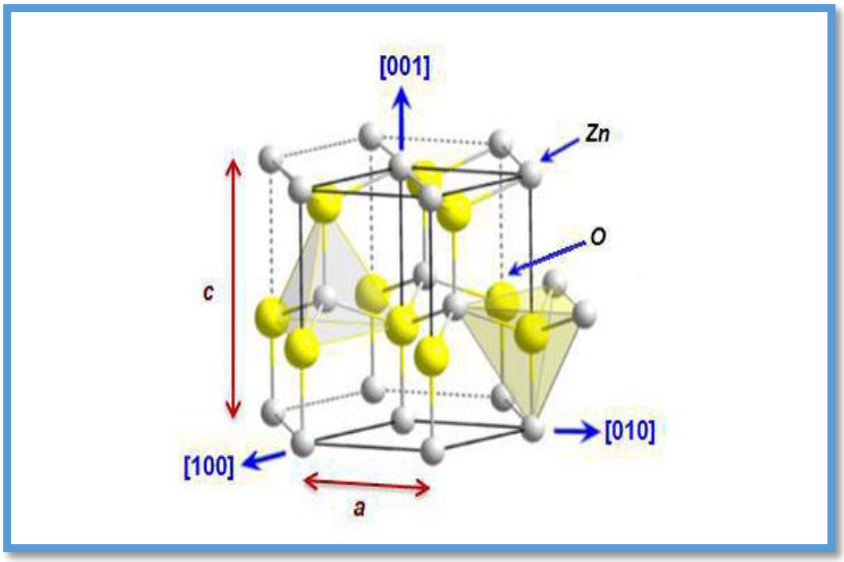
من بين هذه الأنواع تعد البنية السداسية هي الأكثر استقرارًا ووجودا في الطبيعة، حيث تمتلك هذه البنية ثوابت شبكية ذات القيم ($a=3.249A^{\circ}$) و ($c=5.207\ A^{\circ}$) والقيمة (c/a) قريبة جدا من القيمة المثالية للخلية السداسية والتي تساوي ($10633A^{\circ}$) [27].

تتموضع ذرات الزنك والأكسجين في البنية السداسية كالتالي [27]:

O^{2-} :(0;0;3/8) ; (2/3;1/3;7/8)

ZnO^{2+} :(0;0;0) ; (2/3;1/3;1/2)

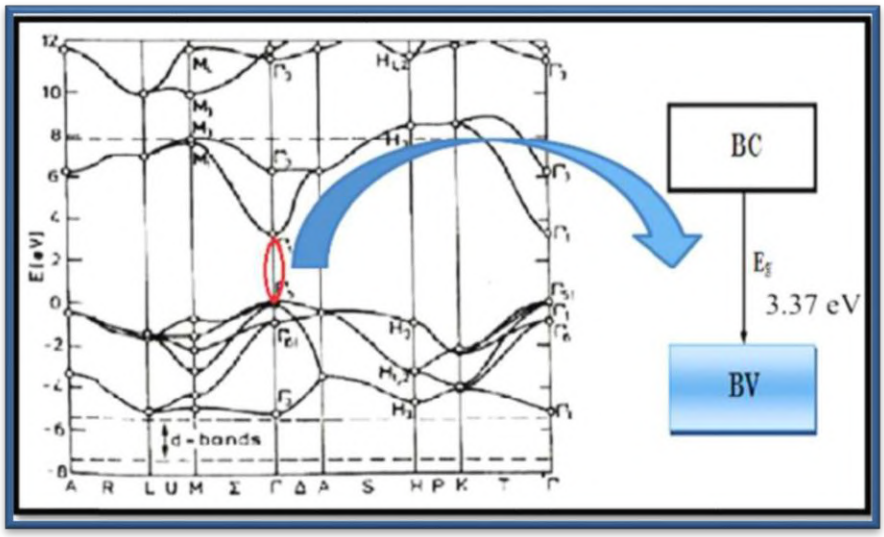
بحيث يحيط بكل ذرة زنك (Zn)4 ذرات أكسجين (O) والعكس صحيح ويعطي هذا التنسيق 4:4 توزيع الذرات (Zn) و (O) في البنية السداسية [27]. كما هو موضح في الشكل(I-6):



الشكل(I-6): التركيب البلوري المتراص لأكسيد الزنك [27].

I.2.9. الفاصل الطاقوي لأكسيد الزنك :

تتميز أغشية أكسيد الزنك بفجوة طاقية مباشرة تتراوح بين eV (3.1-3.4)، مما يجعله يصنف ضمن أشباه النواقل ذات الفجوة الطاقية الواسعة، وقيمة الفاصل الطاقي تختلف من مركب الى آخر حسب طريقة التحضير، الترسيب ودرجة الحرارة [30]، والشكل(I-7) يوضح بنية الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك.



الشكل(I-7): يوضح بنية الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك [28].

I.3.9. الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك :

يعتبرأكسيد الزنك في الحالة المثالية عازلا كهربائيا من أشباه النواقل [31]، ذات مقاومية قصوى تبلغ حوالي 10^6 Ω.cm [32]، بالإضافة إلى حركية الإلكترونات في الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO التي تتراوح بين (cm^2/ V.s) [20-30]، حيث يمكن أن تصل إلى حوالي (cm^2/V.s) 200 في البلورات البسيطة لـ ZnO[30].

I.4.9. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك :

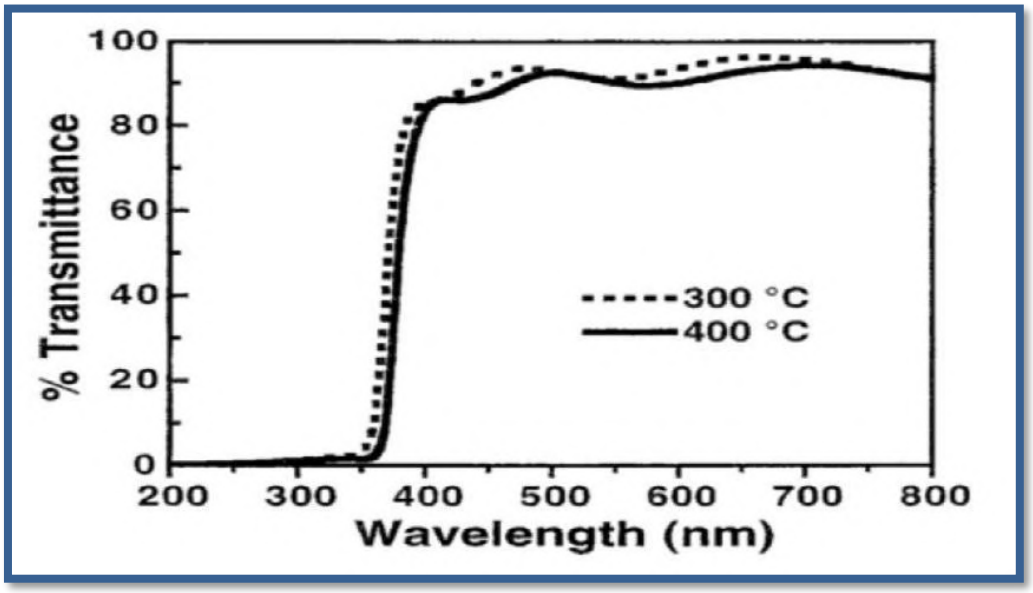
تتلخص الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك في الجدول التالي :

الجدول(I-6): يمثل بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك [27].

الصيغة الكيميائية	ZnO
البنية البلورية	سداسي
الرائحة	عديم الرائحة
الشكل	صلب
اللون	الأبيض
الكتلة المولية(mol/g)	81.37
الكثافة(g/cm^3)	5.67
درجة الانصهار(c°)	1970
درجة الغليان(c°)	2360
الذوبان في الماء عند درجة حرارة 17.8°c	0.0004%

I.5.9. الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك:

يتميز أكسيد الزنك بشفافية عالية ومعامل انكسار يبلغ 2 في حالته الصلبة، وفي حالة الطبقات الرقيقة يتراوح معامل انكساره بين(1.9 و 2.2)، يختلف هذا المعامل بظروف التحضير والإنتاج لهذه الطبقات، كما أنه يملك نفاذية عالية في المنطقة الطيفية المرئية وانعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء مما يجعله مناسبا للتطبيقات البصرية إذ أن معامل امتصاصه في الطيف المرئي يصل حوالي إلى 5×10^{3} cm^{-1} [33].



الشكل (I-8): النفاذية لأكسيد الزنك بدرجات حرارة مختلفة [34].

الجدول(I-7): يمثل بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك [35].

ثابت العزل	$\varepsilon \perp =7.8$ $\varepsilon // =8.7$
معامل الامتصاص cm^{-1}	10^{4}
معامل الانكسار عند nm560	1.8-1.9
معامل الانكسار عند nm590	2.029-2.013
النفاذية	أقل من90%

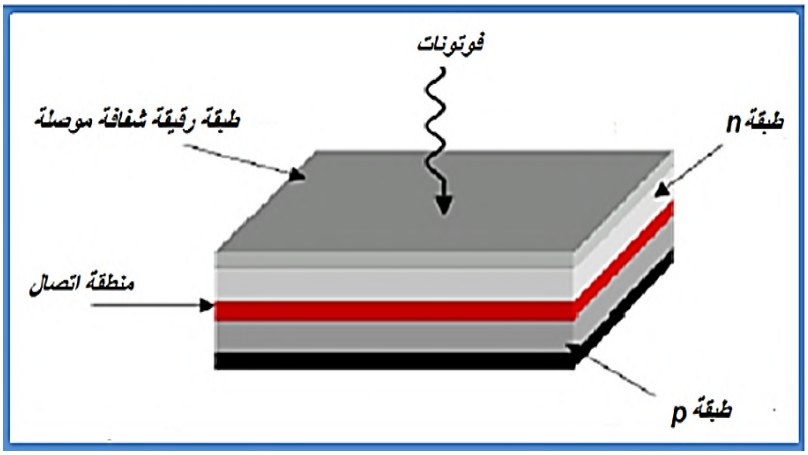
I.6.9. تطبيقات أكسيد الزنك:

يتمتع أكسيد الزنك بخصائص متميزة جعلته محط اهتمام كبير في العديد من الاستخدامات، ومن أبرزها:

- **الخلايا الشمسية:**

الخلايا الشمسية هي أنظمة تتكون من مواد شبه ناقلة لها القدرة على تحويل ضوء الشمس إلى طاقة كهربائية ويعود ذلك إلى تأثير الضوء على هذه المواد، حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا

فتنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل كما هو موضح في الشكل(I-9)، تتحسن كفاءة أو مردودية هذه الخلايا من خلال دمج الأغشية الرقيقة كشبه ناقل من النوع n وذلك لتوسيع مساحة السطح الفعال وزيادة التفاعل مع الضوء، علاوة على ذلك يمكننا توسيع طيف الامتصاص من خلال التطعيم بعناصر مناسبة وبالتالي يمكن تحسين مردود هذه الخلايا [27].



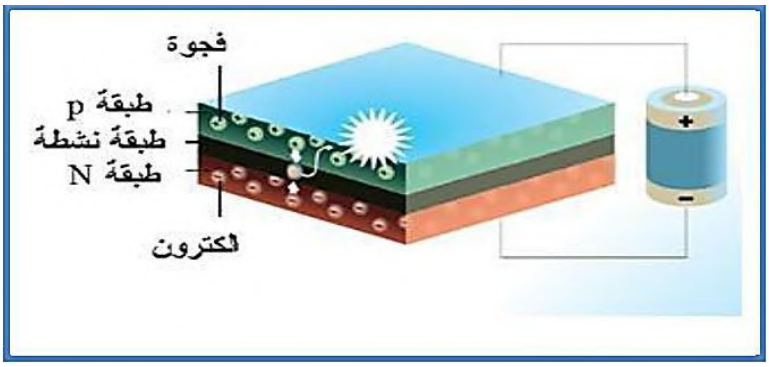
الشكل(I-9): الهيكل الأساسي للخلية الشمسية [27].

- حساسات الغاز:

هي أجهزة تتكون أساسا من أشباه النواقل تقوم بالكشف على الغازات وذلك اعتمادا على تأثير التفاعل (غاز- صلب) وبشكل خاص على امتصاص جزيئات الغازالمكثفة على السطح مسببة تغيرًا في المقاومة الكهربائية أو خصائص ضوئية للجهاز أي قرينة الانكسار. في وجود غازات معينة يمكن أن تتغير المقاومية الكهربائية بشكل كبير بسبب طبيعة الغاز المحيط حيث تُستخدم أجهزة كشف الغازات تامصنوعة من أكسيد الزنك للكشف عن غازثاني أكسيد النتروين وأول أكسيد الكربون[27].

- الثنائيات الباعثة للضوء:

يتكون الثنائي الباعث للضوء من عدة طبقات من الأكاسيد الشفافة التي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى ضوء حيث يدخل أكسيد الزنك في تطبيقات الثنائيات الباعثة في اللون الأزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة إثارة عالية، مبدأ انبعاث الضوء في هذا LED هو انتقال الالكترونات والفجوات إلى الطبقة النشطة بفعل تطبيق جهد كهربائي وتلتحم هذه الجسيمات مشعة ضوء بطول موجي معين [27]، كما هو موضح في الشكل(I-10).



الشكل (I-10): رسم تخطيطي على أساس طبقات من انصاف النواقل [27].

10.I. الخلاصة:

تناول هذا الفصل لمحة شاملة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conductive Oxides – TCO)، ابتداءً من تعريفها العام وأنواعها الرئيسية، مرورًا بـمميزاتها الفريدة والمعايير المستخدمة في اختيارها، وانتهاءً بعرض لأهم خصائصها الكهربائية والضوئية وأبرز تطبيقاتها التقنية.

وقد تم التركيز في هذا السياق على دراسة نوع ممثل من هذه الفئة من المواد، وهو: أكسيد الزنك (ZnO). حيث تم استعراض مجموعة من خصائصه الأساسية مثل:

الخصائص البنيوية (التركيب البلوري)، الخصائص الكهربائية، الخصائص الفيزيوكيميائية، والخصائص الضوئية. كما تم تسليط الضوء على التطبيقات الواسعة التي تُستخدم فيها هذه المواد، نظرًا لجمعها بين الشفافية البصرية العالية والتوصيل الكهربائي الجيد، مما يجعلها مواد أساسية في العديد من التطبيقات الحديثة مثل الخلايا الشمسية، الشاشات اللمسية، أجهزة العرض OLED، والحساسات المختلفة.

مراجع الفصل الأول:

[1] ر. عبد هللا منيف ، ر. عبد الوهاب إ سماعيل ، ص. جاسم محمد ، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة ،المجلد 18، العدد 1، جامعة تكريت ، العراق (2013).

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

[3] M. Grundman, Karl Badekerand "discovery of transparent conductive materials physica status solidi (a)" ,212,1409-1426, (2015).

[4] A.Douayar," contrivution a l'étude des propiétés structurales, optiques et électrique des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dope (fluo, indium, aluminium et néodyme)", thése de doctorat, université Mohammed V-AGDAL, 2013.

[5] S. MENAKH, " contribution à l'Etude des propriétés de Films ZnO ", Thème de magister, Université de Constantine ,2010.

[6] م. بن خليل، "دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري "، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد6، جامعة بغداد، العراق، 2012.

[7] N. BOUFAA, "Élaboration et caractérisation des nano poudre d'oxyde d'étain (SnO2)", MÉMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI Constantine,2012.

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

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

[10] D. Vaufrey, "Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de ITO / semiconducteurs organiques", thèses de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).

[11] ر. عبد هللا منيف ، ر. عبد الوهاب إ سماعيل ، ص. جاسم محمد ، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي "،2012.

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

[13] H. BENZAROUK, "Synthèse d'un oxyde transparent conducteur par Pulvérisation chimique (ZnO, NiO) ", mémoire de magistère, université D'Annaba, 2008.

[14] م. حريز بلقاسم ،"دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية" ،مذكرة ماستر أكاديمي ،جامعة الوادي ،2012.

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

[16] Dr. David. Ginley, "Handbook of Transparent Conductor", Springer Science & Business Media, 534, (2010).

[17] A. A. Yadav, Et all, "Electrical and Optical properties of SnO_2 <Sud> 2\Sud>: thin films effect of the substart", journal of Alloys and Compounds, N°1, 350-355 (2009).

[18] F. O Hassani, " couches minces d'oxydes spinelles et de nano composites spinell-CuO a Propriétés semi-Conductrices destinées à la réalisation de capteurs de gazé", thésis de doctorat, Université de Toulouse, 2009.

[19] ل. سقني، " تحديد خصائص أكسيد القصدير(SnO) المطعم بالحديد(Fe)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي ،2017.

[20] ح. بن سالم ،"دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير SnO2 مطعم بالأنتموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية "،مذكرة ماستر،جامعة الوادي،2014.

[21] ر. حامدي ،م. سالمه ،"أكسيد القصدير(SnO2) المطعم بالنحاس (Cu) أغشية رقيقة "،مذكرة ماستر أكاديمي ،جامعة الوادي، 2020.

[22] ف. مناصري، م. خلاوي،" دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل(NiO) تحت تأثير حجم المذيب (ماء ثنائي التقطير)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2017.

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

[24] M. Lalane "Étude de phase delafossite $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$: vers de nouveaux TCO de type p", université Toulouse III -Paul Sabatier,2010.

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

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

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

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

[29] F.ynineb," Etude et Realisation de structures a base d'oxyde de zinc", thése de Doctorat, universite de constantine, 2015.

[30] م.معلم ، د. بخوش ،"تأثير مذيبات مختلفة على الخصائص الضوئية لشرائح رقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش مع انحلال الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي ،جامعة العربي التبسي، تبسة، 2020.

[31] أ. بن هدية،ج. قاسمي، "دراسة مقارنة الخصائص البصرية لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالكوبالت (Co)و الحديد (Fe) "،مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، 2021.

[32] L.herissi, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxides métalliques destinées à des applications optoélectroniques", thése de Doctorat, universite Larbi Ben M'hidi – oum El Bouaghi, 2016.

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

[34] V. Mohammad, U. Ahmad, H. Yoon-Bong,"Chapter 4, ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications ", 1Chonbuk National University, chonju 561-756, south korea, 2 Najran University, P. O. Box 1988, Najran 11001, King dom of Saudi Arabia.

[35] A.amri," Elaboration des couches minces à base de ZnO pour transistors couches minces TFTS", thése de Doctorat, universite Biskra, 2024.

الفصل الثاني

طرق الترسيب و المعاينة

1.II. تمهيد :

تُعَد تقنية الأغشية الرقيقة إحدى التقنيات الأساسية التي أسهمت بشكلٍ كبير في تطور أبحاث أشباه النواقل، وأعطت فكرة دقيقة حول العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، التي يصعب الحصول عليها في حالتها الطبيعية.

تُظهر تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة اختلاف واضح ويرجع ذلك إلى تنوع تطبيقاتها، تنقسم هذه التقنيات أساسًا إلى صنفين بعضها فيزيائية والأخرى كيميائية، يعتمد اختيار التقنية المناسبة على عدة معايير ومن أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الطبقة المحضرة وكلفة التحضير وتجدر الإشارة إلى أن التقنيات منخفضة التكلفة قد حظيت باهتمام واسع، كما تختلف ملاءمة كل تقنية حسب نوع المادة المستخدمة حيث تتفاوت هذه التقنيات في درجة تعقيدها.

سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الأغشية الرقيقة وآليات نموها ومبدأ ترسيبها بالإضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لصناعة الأكاسيد الشفافة على شكل أغشية رقيقة من أهم الطرق المتبعة طريقة الرش الكيميائي الحراري التي سيتم عرضها في هذا الفصل.

2.II. نبذة تاريخية عن الأغشية الرقيقة :

شهد مجال تحضير الأغشية الرقيقة تطورا ملحوظًا منذ منتصف القرن التاسع عشر، مما أسهم في تنوع الأبحاث المتعلقة بدراسة الخصائص الفيزيائية وتصنيع أغشية عالية الدقة والنقاوة، باستخدام تقنيات مخفضة التكلفة وأجهزة أقل تعقيدًا[1].

في هذا السياق، تعد التجارب الرائدة التي أجراها العالمان (Bunsen) و(Grove) عام 1852 إنجازا مهما تمثل في تحضير أغشية رقيقة معدنية باستخدام تقنيتي التفاعل الكيميائي والترذيذ بالتفريغ التوهجي. وفي عام 1857 نجح العالم (Faraday) في إنتاج أغشية رقيقة عبر تقنية التبخر الحراري وذلك بتمرير تيار كهربائي في سلك معدني وتسخينه.

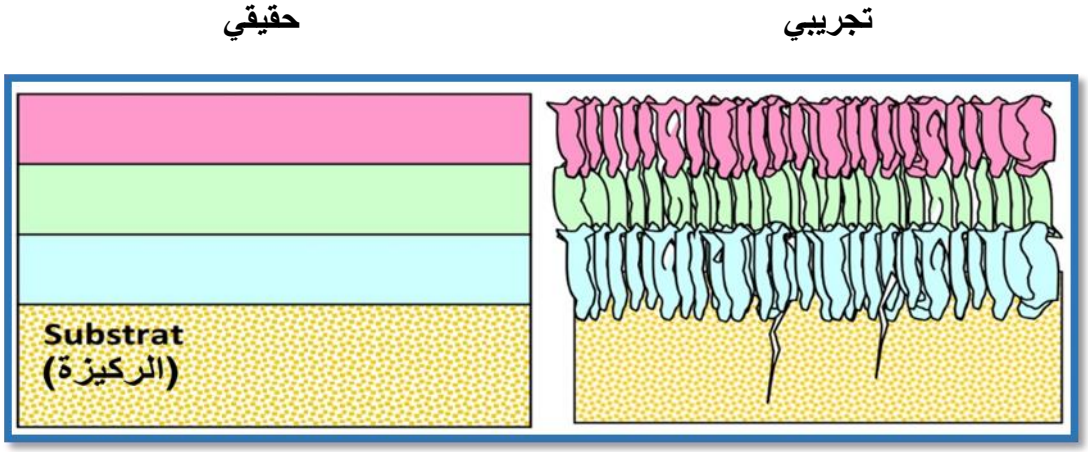
وفي إطار التطورات اللاحقة نجح العالم (Adams) عام 1876في ترسيب أغشية رقيقة من السيلينيوم على ركيزة البلاتين، بينما حقق العالم (Kentt) عام 1887 تقدما مهما باستخدام تقنية التبخر في الفراغ.

ومع مرور السنين طور العلماء تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة، حيث أدخل العالم (Hockart)، تقنية التبخير الثنائي في الفراغ، بينما أسهمت الدراسات التجريبية لكل من (Jamin) و(Fizeau) و(Qunik) في تقدم دراسة الأغشية الرقيقة، وبالنسبة الى الجانب النظري فقد درس من قبل العالم (Drude)، وبدأً من مطلع القرن العشرين اتسع نطاق دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة مما أدى الى قفزة نوعية في هذا المجال[2].

3.II. مفهوم الأغشية الرقيقة :

يُعرف مصطلح الأغشية الرقيقة (thin Films) على شرائح تصف طبقة واحدة او عدة طبقات ناتجة عن ترسيب ذري أو جزيئي لمادة معينة على سطح ركيزة [3]، يتم ترتيب عناصر هذه المادة في بعدين (مستوين) بحيث يكون البعد الثالث صغير جدا لا يتعدى ميكرو متر واحد [4]، يعرف هذا البعد بالسمك وهو ما يجعل الخصائص الفيزيائية لهذه الطبقات الرقيقة حساسة للتفاعلات السطحية [5][6].

تتطلب عملية ترسيب الأغشية الرقيقة وجود ركيزة مناسبة، والتي عادة ما تكون مصنوعة من مواد مثل الزجاج، السيليكون، الألمنيوم، أو الكوارتز، مع إمكانية استخدام مواد أخرى تبعًا للمتطلبات البحثية أو التطبيقية[7]. وتتميز هذه الأغشية بخصائص بلورية كهربائية وضوئية فريدة تختلف جوهريا عن خصائص المادة في الحالة الصلبة [3]، في المواد الصلبة غالبا ما يتم اهمال تأثير السطوح في الخصائص بينما تصبح هذه التأثيرات مهيمنة في حالة الأغشية الرقيقة. ويعود ذلك إلى النسبة العالية لمساحة السطح إلى الحجم التي تتميز به هذه الأغشية هذه الخاصية تمكن من تحقيق خصائص المواد الضخمة على أسطح رقيقة جدا، مما يوفر ميزة اقتصادية كبيرة من خلال تقليل كمية المادة المستخدمة مع الحفاظ على الخصائص الفيزيائية المطلوبة[8].



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

4.II. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة :

يتطلب ترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة انتقال جسيمات المادة المشكلة للشريحة عبر وسط ناقل مع ضرورة وجود تماس مباشر بين هذا الوسط وسطح الركيزة، عند وصول الجسيمات (ذرات، جزيئات أو أيونات) الى سطح الركيزة فإن جزءًا منها يلتصق بالسطح عبر قوى (Van der Waals) بينما يتفاعل الجزء الآخر كيميائيا مع مادة الركيزة، يمكن أن يكون وسط نقل المواد إلى الركيزة إما وسطا سائلا أو غازا أو صلباً[9].

- **وسط سائل:**

تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبياً ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب فيها مثل طريقة المحلول الهلامي (Sol-gel) أو الحمام الكيميائي.

- **وسط صلب:**

في هذه الحالة توضع الركيزة في تماس مباشر مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكيل طبقة رقيقة غالبًا ما يكون الحصول على شريحة رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعباً للغاية.

- **وسط غازي أو فراغ:**

تتمثل هذه الطريقة في تقنيات الترسيب بالأبخرة الكيميائية ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين).

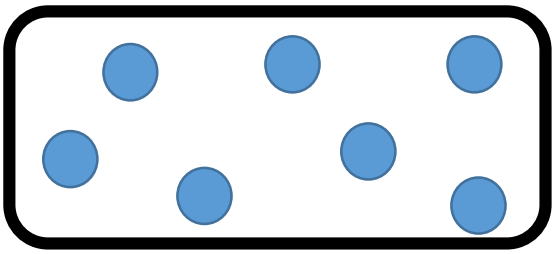
II.5. آليات نمو الأغشية :

تخضع جميع عمليات ترسيب الأغشية الرقيقة الى ثلاث خطوات [10]:

1) إنتاج المواد المرسبة (أيونات، جزيئات، ذرات).
2) نقل المواد المرسبة من المصدر الى الركيزة.
3) تكثيف المواد المرسبة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أوعن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل أغشية صلبة على هذه الركيزة، وهذه المرحلة بدورها تنقسم إلى ثلاث مراحل الآتية:

II.5.1. مرحلة توضع الأيونات :

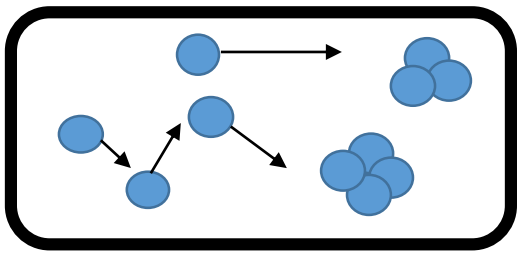
تتميز هذه الظاهرة بمرافقتها للتحوُّلات التي تطرأ على حالة المادة، حيث تبرز نقطة تحوُّل تؤدي إلى تطوّر بنيتها نحو حالة فيزيائية أو كيميائية جديدة. خلال هذه الآلية، تتحوّل المادة إلى حبيبات متناهية الصغر يتم ترسيبها على سطح الركيزة، حيث تخضع لعملية تكثيف فيزيائي من قبل سطح الركيزة. يُفضي هذا التفاعل إلى اتحاد أيونات هذه المادة مع الركيزة، مما يؤدي إلى تشكّل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضا بالأنوية المنشأة، الشكل (II-2) يوضح مرحلة توضع الأيونات.



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

II.5.2. مرحلة الالتحام:

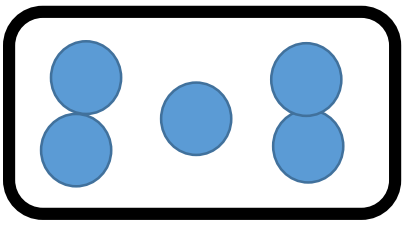
تتميز هذه المرحلة بالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة، الشكل (II-3) يوضح هذه المرحلة.



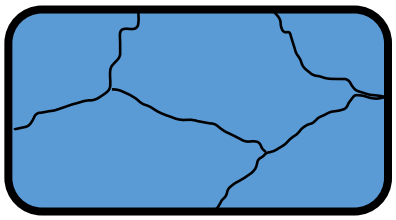
الشكل (II-3): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام.

II.5.3. مرحلة النمو:

تُعَدُّ مرحلة النمو المرحلةَ النهائية في عملية ترسيب الأغشية الرقيقة، حيث تُكمِل ظاهرة النمو عمليةَ الالتحام من خلال تكوين طبقة مستمرة يتم ذلك عبر تعبئة (الفراغات) الفجوات وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة، الشكل (II-4) يوضح مرحلة النمو.



(a)



(b)

الشكل (II-4): رسم تخطيطي يوضح مرحلتا النمو(a) والالتحام (b) من مرحلة نمو الأغشية الرقيقة.

6.II. معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة :

في الآونة الأخيرة شهدت الأبحاث العلمية توجها متزايدًا نحو استخدام تقنيات متعددة ومتطورة لترسيب أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، حيث تلعب ظروف النمو وآلياته دورا محوريًا في تحديد الخصائص لهذه الأغشية. ويعزى ذلك إلى حقيقة أن استخدام تقنيات ترسيب مختلفة لنفس المادة غالبًا ما يؤدي إلى نتائج متباينة من حيث الخصائص الفيزيائية ويعود ذلك إلى كون الخصائص الكهربائية والضوئية لهذه الأغشية الرقيقة يعتمد بشكل كبير على البنية والتشكل وكذلك طبيعية الشوائب الموجودة، هذا التفاوت في الخصائص يستلزم إجراء دراسات منهجية معمقة لفهم العلاقة بين تقنيات الترسيب وخصائص الأغشية الرقيقة، خاصة في ظل تعدد التقنيات المستخدمة في تحضير أغشية (TCO)[11].

الجدول (II-1) يوضح مقارنة بين تقنيات ترسيب أغشية رقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة بناءً على معايير الترسيب والخصائص.

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

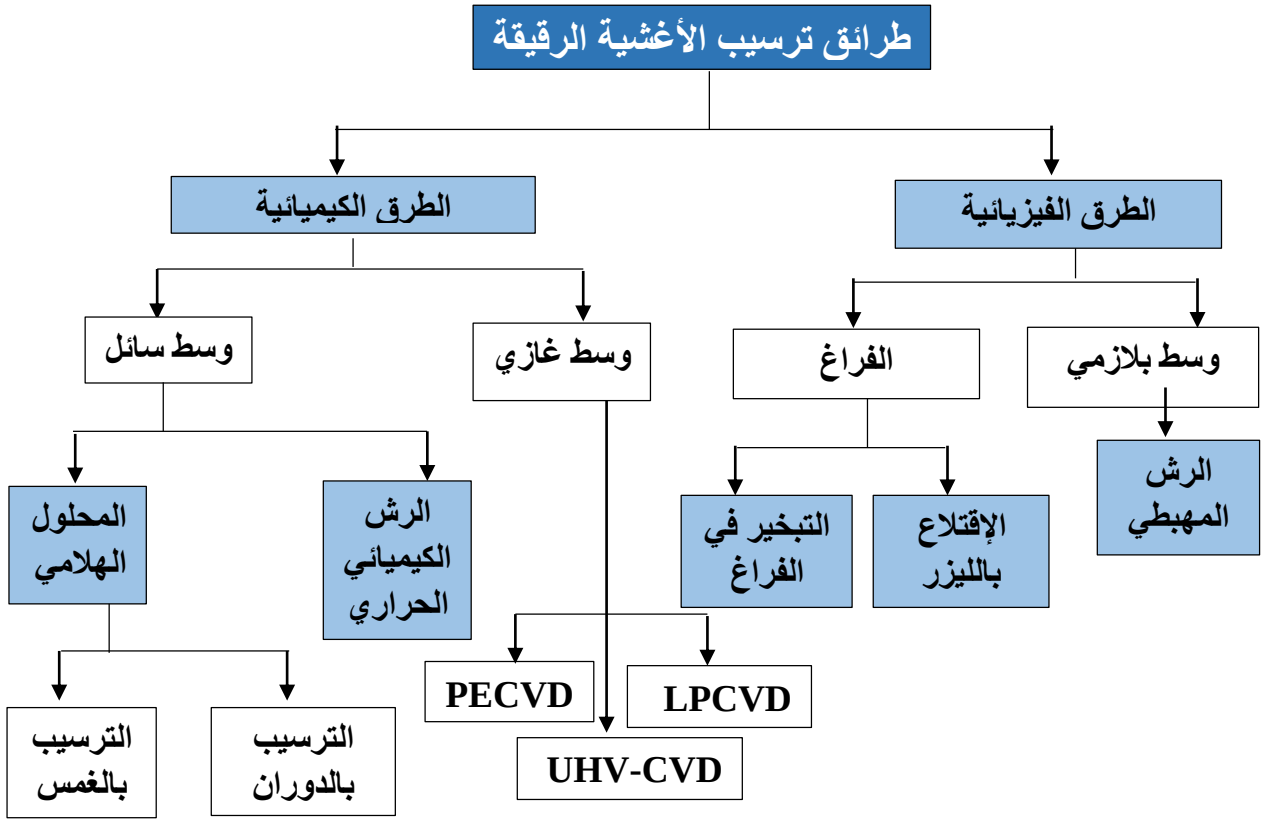
تقنيات الترسيب	(CVD)	الرش (Spray)	الرش بالطلي (Pulverization)	الترسيب الكهربائي (Plating)	التبخير (Evaporation)
درجة حرارة الركيزة	مرتفعة	مرتفعة	منخفضة	حرارة الغرفة	مرتفعة
معدل النمو	مرتفع	مرتفع	منخفض	منخفض	مرتفع
الانتظام	مرتفع	ضعيف	ممتاز	ممتاز	معتدل
التكرار	مرتفع	معتدل	ممتاز	ممتاز	معتدل
التكلفة	معتدلة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

II.7. طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

شهدت طرق تحضير الأغشية الرقيقة تطورًا ملحوظًا بفضل التقدم العلوم والتكنولوجيا، مما أدى إلى تحقيق مستويات عالية من الدقة في التحكم بسمك الغشاء ودرجة تجانسه. وقد تعددت هذه الطرق، حيث تمتلك كل منها خصائص فريدة ومميزات تتناسب مع الغرض المطلوب من تطبيقها [13]. ويعتمد اختيار طريقة معينة لترسيب الأغشية على عدة عوامل أهمها [14]:

- ✓ نوع المادة المستخدمة.
- ✓ مجال استخدام الأغشية المحضرة.
- ✓ كلفة التحضير.

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد محددة بينما قد تكون غير فعالة أو حتى ضارةً عند تطبيقها على مواد أخرى. كما تتفاوت من حيث سهولة الاستخدام، التعقيد، ومدى توفرها. وعليه يتم تصنيف طرق الترسيب إلى صنفين أساسين وهما طرق فيزيائية وطرق كيميائية كما هو موضح في الشكل(II-5).



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

II.7.1. الطرق الفيزيائية:

II.7.1.1. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

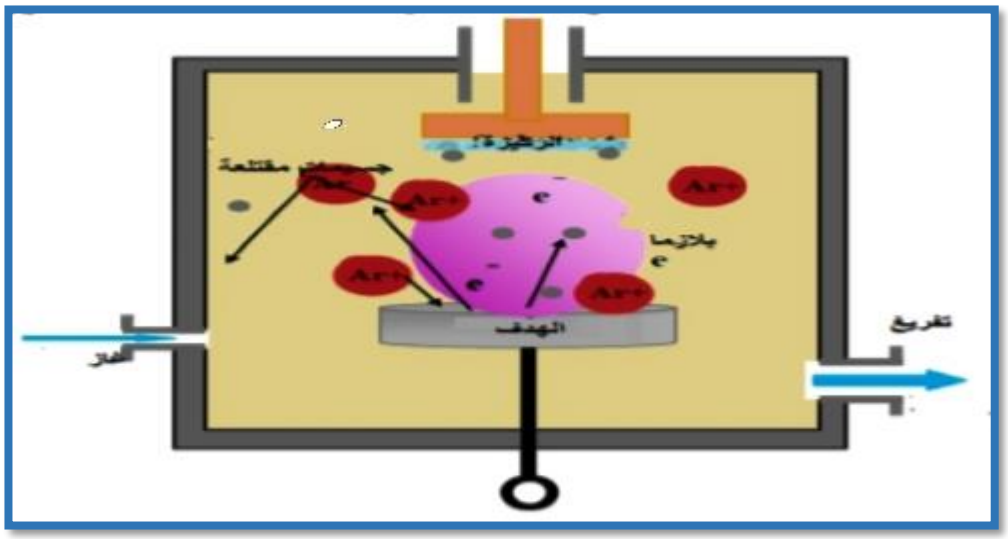
يُعد الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) من الطرق الفعالة في إنتاج أغشية رقيقة ذات نقاء عالٍ، حيث يتميز بقدرة كبيرة على التحكم في العملية وإمكانية ترسيب مجموعة واسعة من المواد بكثافة عالية، وإن كان ذلك بسرعات بطيئة في بعض الأحيان[15].

تتمثل آلية الترسيب الفيزيائي للبخار في تبخير المواد تحت ضغط منخفض (فراغ)، وهي طريقة تختلف جذريًا عن الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) من حيث عدم استخدامها للمواد الكيميائية الملوثة، مما يجعل الأغشية المنتجة عالية الجودة وسهلة المراقبة [16]. تعتبر طريقة التبخير الحراري من أكثر الطرق ملاءمة للحصول على أغشية ذات خصائص مميزة، حيث يتم وضع المادة المراد تبخيرها في حوض تحت ضغط منخفض جدًا يصل إلى أقل من 10^{-2}Pa، مع اختلاف الضغط باختلاف نوع المادة. بعد ذلك، تُسخن المادة إلى درجة الانصهار باستخدام تيار كهربائي عالي الشدة، مما يؤدي إلى تبخرها وترسبها على القاعدة لتشكيل الغشاء الرقيق. هذه الطريقة مناسبة لتبخير معظم المعادن وسبائكها [17].

من بين الطرق الأكثر استخدامًا في الترسيب الفيزيائي للأبخرة نجد: التبخير تحت الفراغ، والرش المهبطي، والاقتلاع بالليزر، حيث توفر كل منها مزايا فريدة تتناسب مع التطبيقات المختلفة في مجال الأغشية الرقيقة.

أ. الرش المهبطي:

اكتُشِفَت هذه الطريقة من طرف العالم (William Robert Grove) في عام 1952م [18]. تعتمد هذه التقنية على مبدأ التفريغ الكهربائي بين قطبين، وهما المصعد (الأنود) والمهبط (الكاتود)، حيث يتم وضعها في فراغ يحتوي على غاز خامل مثل الأرغون (Ar)عند ضغط منخفض. يُفضَّل استخدام غاز الأرغون نظرًا لحياده الكهربائي وكبر حجمه [8]. يؤدي تطبيق الضغط المنخفض بين القطبين إلى تفريغ الشحنات الكهربائية، مما يتسبب في تأين ذرات الأرغون وتحولها إلى أيونات موجبة(Ar^+) تُسرَّع هذه الأيونات تحت تأثير المجال الكهربائي لتتصادم مع سطح المهبط [19]. نتيجة لهذا التصادم تتناثر ذرات المادة الهدف المثبتة على المهبط، لتترسب لاحقًا على الركيزة الموضوعة مقابل المهبط، والتي تعمل كمصعد [20][21].

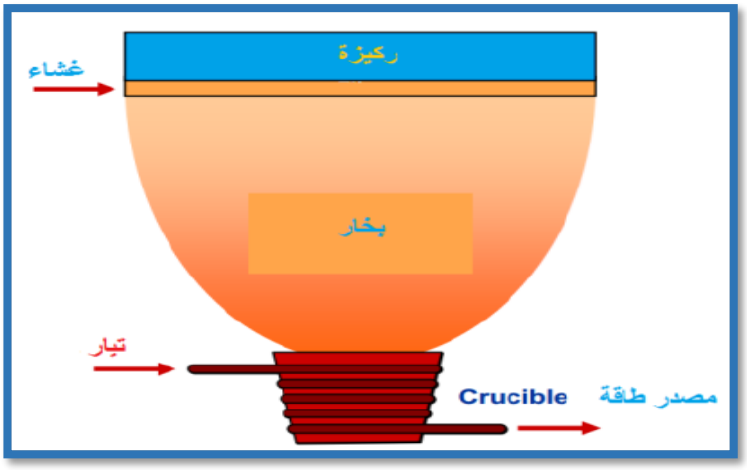


الشكل (II-6): رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الرش المهبطي[22].

ب. التبخير في الفراغ :

تعد هذه التقنية من الأساليب الفعّالة لتحضير الغشاء بخصائص مميزة، حيث تعتمد على تبخير المادة المراد ترسيبها عن طريق تسخينها تحت درجات حرارة مرتفعة باستخدام تيار كهربائي. تجري هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء، حيث يتراوح الضغط بين 10^{-3}Pa و10^{-4}Pa [8]، مع اختلاف هذه القيم تبعًا للمواد المستخدمة في تحضير الأغشية.

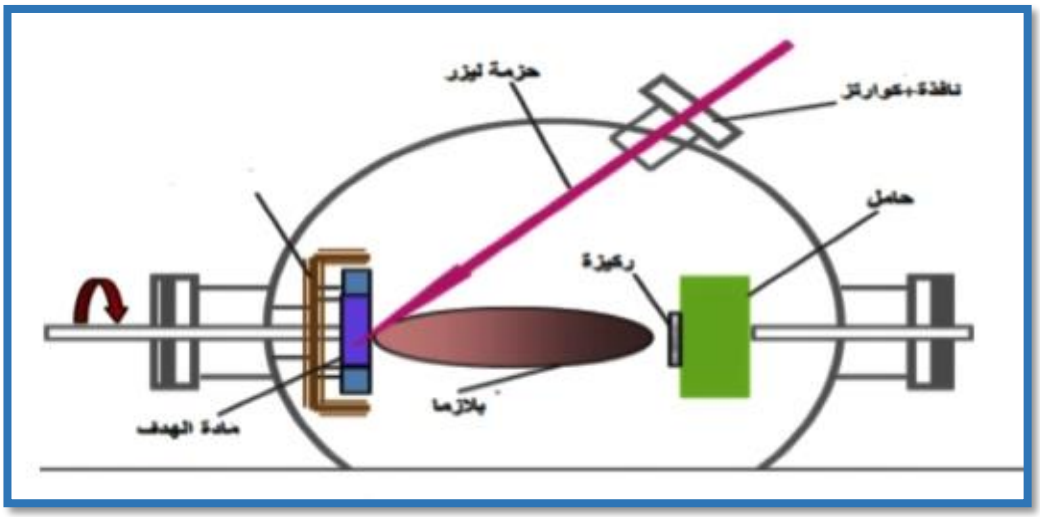
إلى جانب ذلك، تتوفر طرق بديلة للتسخين، مثل استخدام تأثير جول للمواد القابلة للذوبان، أو استعمال حزمة إلكترونات مكثفة عالية الطاقة للمواد ذات المقاومة الحرارية العالية. ولضمان الحصول على نتائج مثالية، يجب أن يكون السطح المستهدف للترسيب عموديًا على اتجاه انتشار البخار[8]. يقدم الشكل (II-7) توضيحًا مبسطًا لمبدأ عمل هذا الجهاز.



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

ج. الإقتلاع بالليزر:

تعتمد هذه التقنية على تركيز حزمة ليزر عالية الكثافة من خلال نافذة غرفة مفرغة على المادة المستهدفة (المادة المراد ترسيبها). يؤدي امتصاص الشعاع الجزئي إلى زيادة كثافة الطاقة على الركيزة، حيث تعتمد كمية الطاقة الممتصة على خصائص الركيزة ومواصفات الليزر، مثل الطول الموجي ومدة النبض [23]. عند وصول كثافة الطاقة إلى مستوى معين، يحدث تبخر سريع ومضيء للمادة، مما يؤدي إلى تكوين سحابة بلازما. توضع الركيزة على بعد بضع سنتيمترات من المادة المستهدفة وبشكل موازٍ لها، وعندما تترسب المواد المتبخرة على الركيزة، تتشكل طبقة رقيقة بعد عدة نبضات متتالية [24]، عادةً ما تُسخَّن الركيزة أثناء عملية النمو لزيادة طاقة الذرات المترسِّبة، مما يعزز تبلور الطبقة الرقيقة ويحسّن خصائصها [23]. كما هو موضح في الشكل (II-8).



الشكل (II-8): رسم توضيحي لتقنية الإقتلاع بالليزر[22].

II.2.7. الطرق الكيميائية:

تعتمد هذه التقنيات على تحضير الأغشية الرقيقة للمواد انطلاقًا من محاليلها أو محاليل مركباتها الأولية، وتجذر الإشارة إلى أن هناك طيفًا واسعًا من هذه الطرق الكيميائية التي يمكن استخدامها لترسيب مختلف المواد لا سيما الأكاسيد الناقلة الشفافة نذكر منها ما يلي :

II.1.2.7. الترسيب الكيميائي للأبخرة(CVD):

تتيح تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) تكوين طبقات رقيقة من مواد متنوعة (أشباه النواقل، معادن، مواد متبلورة أو لا بلورية) من خلال التفاعلات الكيميائية بين المواد المراد ترسيبها وغازات متفاعلة مناسبة، حيث تلعب درجة حرارة الركيزة دورًا حاسمًا في تحديد الخصائص النوعية للطبقات الناتجة[15]. تتم هذه العملية عادةً في بيئة مفرغة من الهواء[15]. تتميز هذه التقنية بقدرتها على إنتاج طبقات عالية النقاوة، على الرغم من ارتفاع تكاليف تنفيذها، كما أنها سهلة التطبيق وسريعة نسبيًا[15]. وقد خضعت هذه الطريقة للعديد من التطورات لتقليل سلبياتها، ومن أبرزها:

- **الترسيب الكيميائي للأبخرة بمساعدة البلازما PACVD:**

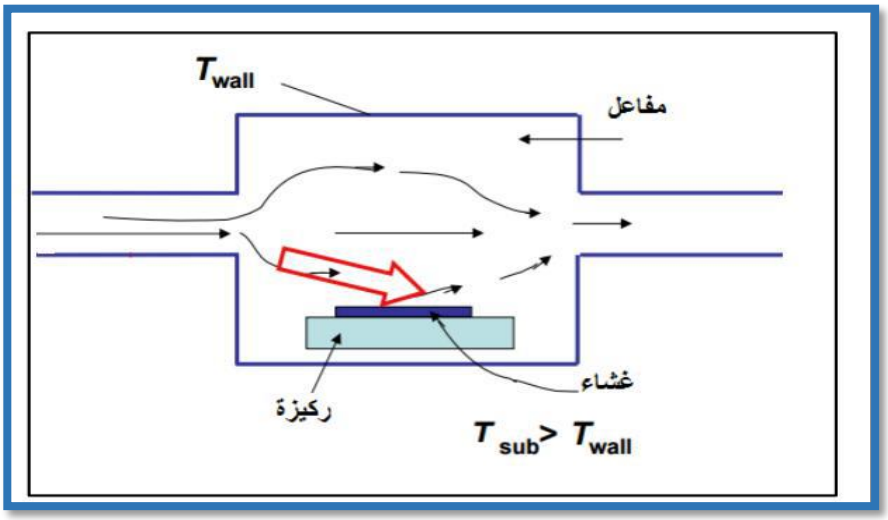
تعتمد هذه الطريقة على استخدام البلازما لتعزيز التفاعلات الكيميائية وتنشيطها، مما يتيح ترسيب المواد على أسطح الركائز عند درجات حرارة منخفضة، بهدف تحسين البنية البلورية للطبقات المُركبة [25][22].

- **الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي UHVCVD:**

يتم تنفيذ عملية الترسيب في ظروف فراغ عالٍ جداً، عادةً أقل من 10^{-6} Pa [25]، وذلك لضمان استقرار الطبقات الرقيقة وتقليل تأثير الغازات الموجودة في محيط التجربة [15].

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

في هذه التقنية، يتم الترسيب عبر تفاعلات كيميائية تحت ضغط منخفض جداً، مما يؤدي إلى تكوين طبقات ذات توزيع غير متجانس من حيث السمك [25].



الشكل (II-9): رسم يمثل مبدأ عمل تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة[26].

II.2.2.7. تقنية سائل -هلام (Sol - Gel):

تُعد طريقة سائل-هلام ((Sol-Gel) أحد الأساليب الكيميائية المستخدمة في ترسيب الأغشية الرقيقة، حيث يعود تاريخها إلى أكثر من 150 عامًا، وقد شهدت تطورًا ملحوظًا خلال العقود الثلاثة الماضية [14]. يعتمد المبدأ الأساسي لهذه التقنية على تحويل المحلول إلى هلام من خلال سلسلة من التفاعلات الكيميائية، والتي تتم في معظم الأحيان عند درجة حرارة الغرفة. لترسيب الهلام، يمكن استخدام أسلوبين رئيسيين لتشكيل الطبقات الرقيقة: إما طريقة الغمس التي تتضمن غمر الركيزة في المحلول، أو طريقة الطرد المركزي التي تعتمد على دوران الركيزة [25].

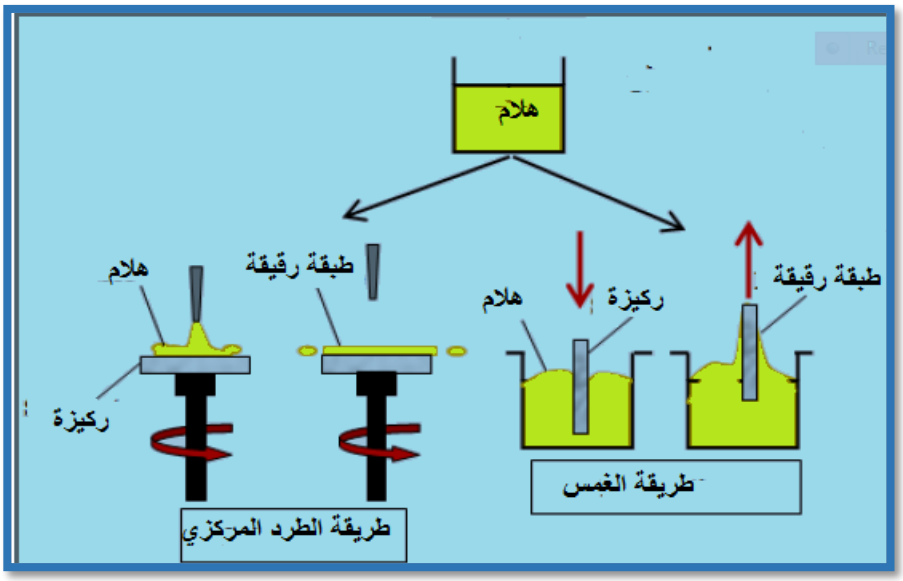
- **طريقة الغمس:**

يتم غمر الركيزة في المحلول الهلامي حتى تتشكل طبقة رقيقة على سطحها، حيث يتحدد سمك الطبقة بناءً على سرعة السحب العمودية[27].

- **الترسيب بالطرد المركزي :**

في هذه الطريقة، يتم تدوير الركيزة بسرعة عالية بينما يُصب المحلول الهلامي على شكل قطرات، حيث تعمل قوة الطرد المركزي على توزيع المادة بشكل متجانس على سطح الركيزة. يمكن التحكم في سمك الطبقة من خلال ضبط سرعة الدوران والتسارع ولزوجة المحلول [24].

يوضح الشكل (II-10) مبدأ عمل هذه التقنية.



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

في كلا الأسلوبين، تكون عملية الترسيب سريعة جدًا، وتشترك الخطوة النهائية في كليهما، حيث تخضع الطبقة للمعالجة الحرارية لضمان إزالة المذيبات بالكامل. تكمُن أهمية هذه المعالجة في تقليل المسامية البلورية، مما يؤدي إلى تحسين الخصائص الضوئية والتبلورية للأغشية المُصنعة [26].

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

في هذا البحث، تم اعتماد تقنية الرش الكيميائي الحراري كإحدى أكثر الطرق الكيميائية شيوعًا لتحضير الأغشية الرقيقة خاصةً في التطبيقات التكنولوجيا. وقد شهدت هذه التقنية تطوراً ملحوظًا خلال الستينيات من القرن الماضي، وتتميز عن غيرها من الطرق بكونها اقتصادية ومنخفضة التكلفة، بالإضافة إلى بساطة الأجهزة المستخدمة. كما تتيح هذه التقنية تحضير أغشية لمواد ذات درجات انصهار عالية يصعب الحصول عليها بالطرق التقليدية، يعود الفضل في تطوير هذه الطريقة إلى الباحثين (Auger و Hotele) عام 1959م، حيث نجحا في تحضير غشاء من النحاس الأسود على ركيزة من الألمنيوم باستخدامها كسطح انتقائي [28].

تتلخص هذه التقنية برش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على ركائز مسخنة إلى درجة حرارة محددة تتناسب مع خصائص المادة المستخدمة. يؤدي ذلك إلى حدوث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة والركيزة الساخنة، حيث يتطلب تحضير هذه التقنية إذابة المادة الأولية في مذيب مناسب، ثم رشها على شكل رذاذ دقيق محمول بغاز ناقل، مما يساهم في الحصول على غشاء ذي تركيب كيميائي متجانس. وتتأثر جودة الأغشية الناتجة بعدة عوامل رئيسية، منها [28]:

- طبيعة المادة الأولية.
- حجم قطرات الرذاذ.
- بعد الركيزة عن جهاز الرش.
- معدل الترسيب.
- درجة حرارة الركيزة والمحيط المجاور لها.
- نوع الركيزة ومجالات التطبيق.

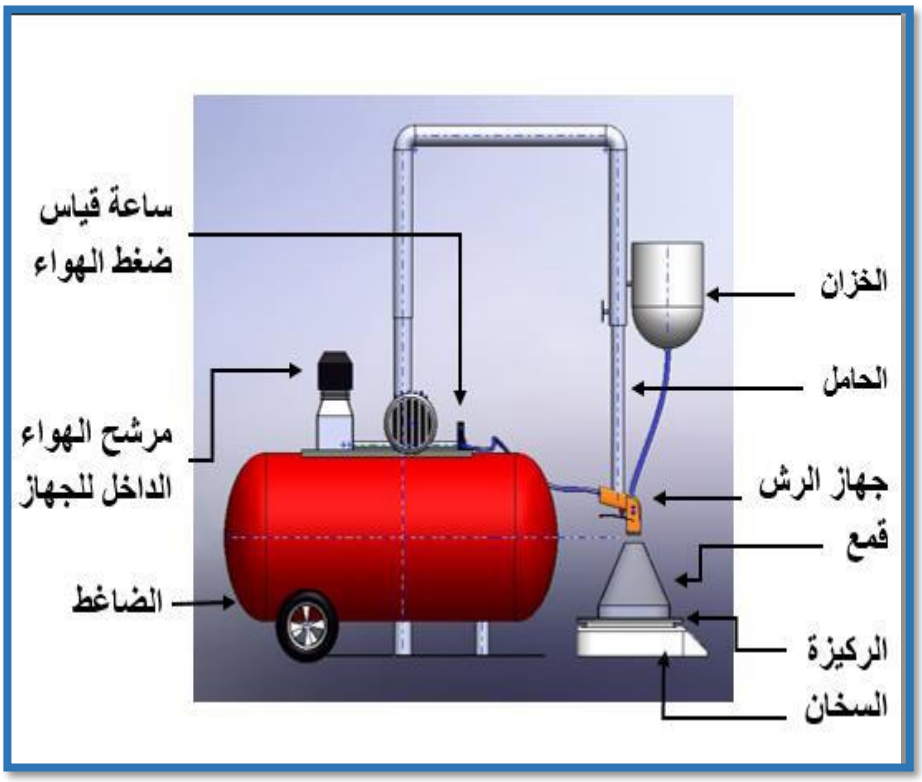
وتمتاز هذه التقنية بمايلي [26]:

- ✓ اقتصادية، نظراً لانخفاض تكلفة المواد والأجهزة المستخدمة.
- ✓ إنتاج أغشية متجانسة وذات مساحات كبيرة.
- ✓ إمكانية تحضير أغشية من مزيج مواد متعددة بدرجات انصهار مختلفة.

أما عيوب هذه التقنية هي:

- تتطلب عمليات تحضير طويلة للحصول على النتائج المطلوبة.
- تستعمل محاليل كيميائية فقط، لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.

تتكون المنظومة المستخدمة في هذا البحث من مجموعة أجهزة مُرتَّبة لتسهيل عملية تحضير وترسيب الأغشية الرقيقة، حيث تم تصميمها لتحقيق الكفاءة المطلوبة في جميع مراحل الترسيب والشكل (II-11) يوضح المبدأ الأساسي لهذه المنظومة.



الشكل (11-II): رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة [26].

وتتكون هذه المنظومة من العناصر التالية:

- **جهاز الرش:** يتم من خلاله رش المحلول على الركيزة ويحتوي على الفتحة الرئيسية وخزان المحلول.
- **خزان المحلول:** يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيزة.
- **حامل جهاز الرش:** يتم بواسطته تثبيت جهاز الرش على ارتفاع معين بواسطة ماسك مثبت على حامل معدني
- **ضاغط الهواء:** يتم استخدامه لدفع الهواء المضغوط داخل جهاز الرش من أجل تحويل المحلول إلى رذاذ.
- **السخان الكهربائي:** يتم استخدام المسخن الكهربائي لغرض لتسخين الركيزة والتحكم في درجة حرارتها المراد ترسيب الغشاء عليها.
- **حامل الركيزة:** وهو عبارة عن صفيحة مسخنة بمقاومة كهربائية.

لهذه التقنية عدة مزايا أهمها:

- ✓ يتم استخدام هذه التقنية لترسيب الأغشية الرقيقة على الزجاج.
- ✓ عملية الترسيب تكون موحدة نسبيا وذات جودة عالية.

تتم عملية الترسيب وفق المراحل التالية:

- انحلال القطرات الأولى للمحلول.
- انتقال القطرات في الهواء.
- ترسيب وتحليل القطيرات على الركيزة للانطلاق في عملية نمو وتطوير الغشاء الرقيق.

8.II طرق معاينة الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة :

في عملية تحضير الأغشية الرقيقة يعتبر اختيار التقنية المستعملة عاملا أساسيا في تصنيع أغشية الرقيقة ذات خصائص مثالية، حيث تعد هذه التقنيات ذات أهمية في دراسة الخواص التركيبية وتحديد هوية الأغشية الناتجة، وذلك بالاعتماد على الثوابت المميزة لها [28]. ومن أبرز هذه التقنيات:

- ✓ جهاز الأشعة السينية (XRD) تستعمل لدراسة الخصائص البنيوية.
- ✓ جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV) الذي يستعمل لدراسة الخصائص الضوئية.
- ✓ جهاز قياس المقاومية (الناقلية) ذو النقاط الأربعة.

1.8.II. الخصائص البنيوية:

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

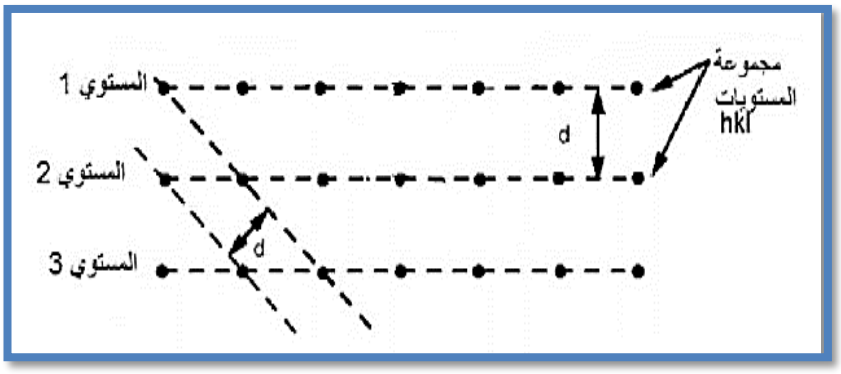
تعد تقنية انعراج الأشعة السينية أداة تحليلية رئيسية في دراسة خواص المواد الصلبة، وذلك نظرا لكونها غير مدمرة تسمح بالحصول على معلومات دقيقة لبنية المواد مثل دراسة الإجهاد المطبق على الشرائح، بالإضافة الى البنية المجهرية مثل اتجاهات النمو البلوري للأغشية، تحديد حجم البلوة، وثوابت الشبكة، للوصول إلى كل هذه المعلومات يتم الاستعانة بمنحنيات الانعراج الناتجة [29].

2.1.8.II. مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية:

عموما إن المواد الصلبة عبارة عن جسيم متعدد البلورات مكون من عدد كبير من الحبيبات كل منهما يسمى بالبلور الأحادي، وهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية، عندما تتفاعل المادة البلورية مع الأشعة السينية نحصل على نمط الانعراج والذي يمثل بصمة مميزة للمادة، تهدف هذه التقنية لتحديد الطور من أجل معرفة بنية الشبكة البلورية واتجاه نمو البلورات حيث تعين ثوابت الشبكة والأبعاد الشبكية(d_{hkl}) وقرائن ميلر(hkl) وذلك باستخدام قانون براغ المفسر لحيود الأشعة السينية من البلورات[26].

3.1.8.II. المستويات الشبكية:

تُنتظم الذرات في البلور على ثلاث اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، هذه الأخيرة تتميز بتوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات في مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية وتسمى بالمستويات الشبكية [30]. والشكل (II-12) يوضح ذللك.



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

II.8.1.4. قانون براغ:

تمكَّن براغ من فرض نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه حيود الأشعة السينية من البلورة، إذ تتميز الحالة البلورية بالتوزيع الدوري للذرات التي يمكن تجميعها في عائلة من مستويات الشبكة. كما هو موضح في الشكل (II-13)، وذلك بعد سقوط الشعاع عليها. حيث افترض أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية، لخص براغ هذه الفرضية رياضيًا في قانونه [8]:

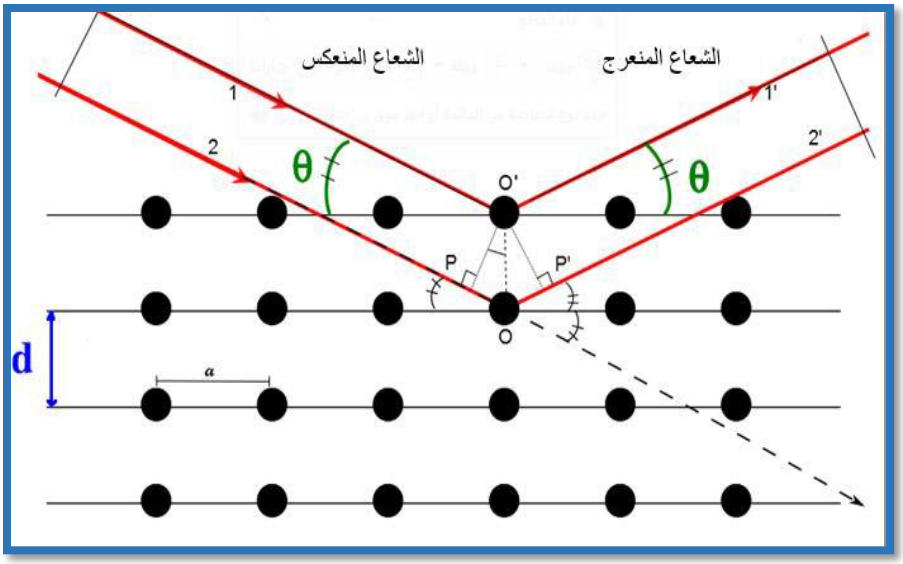
$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\,\lambda \qquad (1\text{-II})$$

حيث:

θ: زاوية سقوط الأشعة.

n: رتبة الانعراج.

d_{hkl}: المسافة البينية لمجموعة المستويات (hkl).



الشكل (II-13): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات في شروط براغ [26].

يشترط لحدوث انعكاسات براغ أن يكون الطول الموجي المستخدم في المعادلة أصغر أو مساوي لضعف المسافة البينية بين مستويين بلوريين متعاقبين، ولهذا السبب لا يمكن استخدام الضوء المرئي للدراسة البينية البلورية [8].

أي أن :

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

II.8.1.5. جهاز انعراج الأشعة السينية :

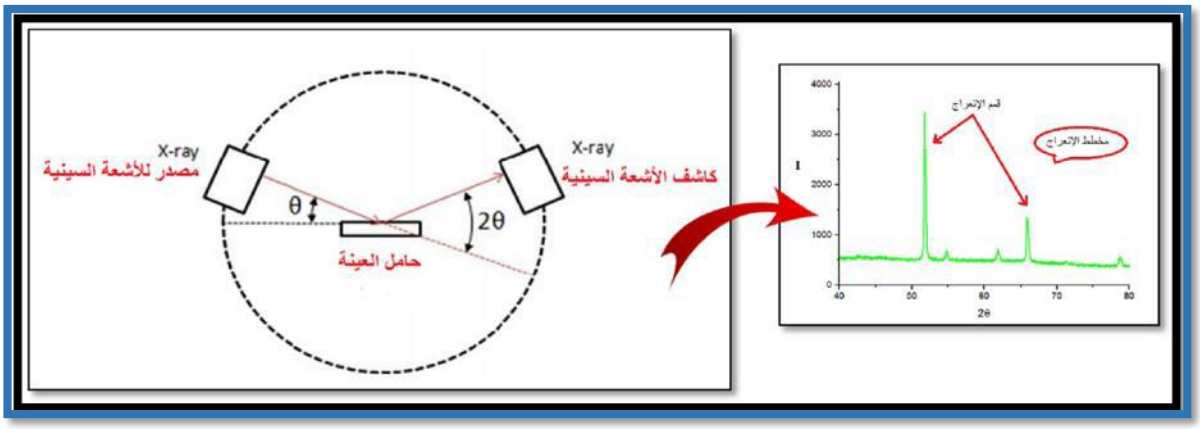
يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية أحادية اللون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الاشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (θ_2)المتشكلة من حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط الانعراج يدعى (Diffractogramme) [31].

قمم الحيود للأشعة السينية تنتج من التداخلات البناءة لحزمة الأشعة السينية أحادية الطول الموجي المنعكسة عند زوايا محددة من مجموعة من المستويات البلورية للمادة المعينة [8].

في هذه الدراسة تم استخدام جهاز من نوع (XRD, Bruker AXS–8D)، (λ=0.15406nm).

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

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



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

6.1.8.II. المعلومات البنيوية:

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأي مادة تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية ويعد هذا الأخير مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، والتي تمكن من حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف الأشعة السينية بالعلاقة التالية [32]:

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

- **القد الحبيبي (Crystallite Size)**

إن القد الحبيبي (D) للأغشية يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة، ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية [33]:

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

حيث:

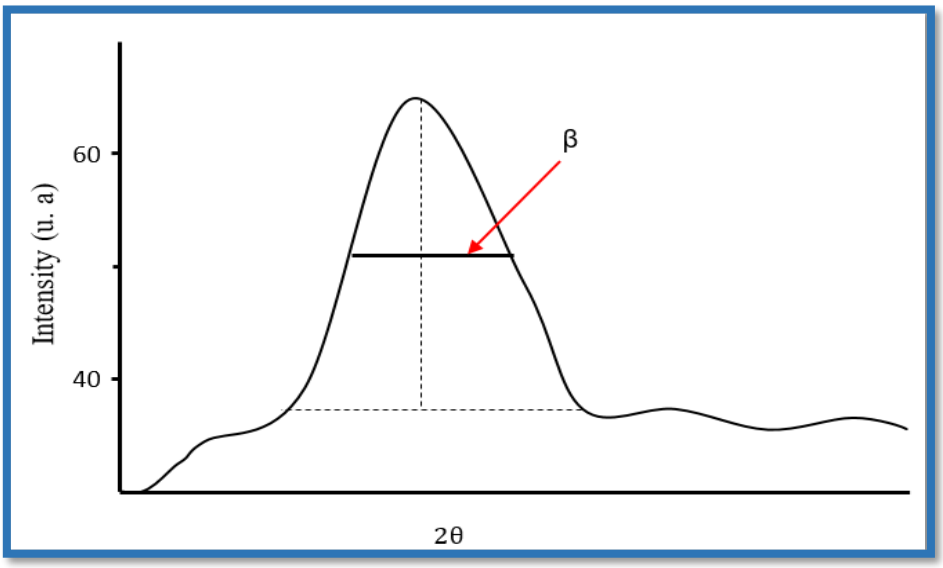
D : القد الحبيبي (nm).

k: ثابت قيمته 0.9.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

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

θ : زاوية براغ.



الشكل(II-16): تحديد قيمة β انطلاقا من انعراج الأشعة السينية [26].

- **كثافة الانخلاعات(Dislocation Density):**

الانخلاع هو عيب خطي داخل البلورة مرتبط بخلل ذري في جزء من البلورة مع جزء آخر. على خلاف العيوب النقطية كالشواغر والذرات البينية، فإن الانخلاع ليس خالا في التوازن التيرموديناميكي وعليه فإن اعتبارات الديناميكا الحرارية غير كافية لتفسير التسبب في الانخلاع [34]. تمثل كثافة الانخلاع (δ) عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة المساحة في تلك البلورة وهي تمثل النسبة بين الطول الموجي الكلي لجميع خطوط الانخلاع ومربع القد الحبيبي، وتحسب باستخدام علاقة (Williamson and Smallmans)[35]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5\text{-II})$$

- **التشوه المتوسط (Average Strain):**

التشوه هو التغير الحاصل في الشبكة البلورية نتيجة للإجهادات الداخلية بين سطح الركيزة والغشاء المرسب عليه. يحسب بالعلاقة (6-II) [36]:

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

2.8.II. الخصائص الضوئية:

تساهم دراسة التحليل الطيفي للخصائص الضوئية لأغشية الرقيقة بالتعرف على عدد كبير من الثوابت المميزة لها. ومن أبرزها:

- ✓ النفاذية T أو الامتصاصيةَA.
- ✓ معامل الامتصاصα .
- ✓ فجوة الطاقة E_g .
- ✓ طاقة أورباخE_u .

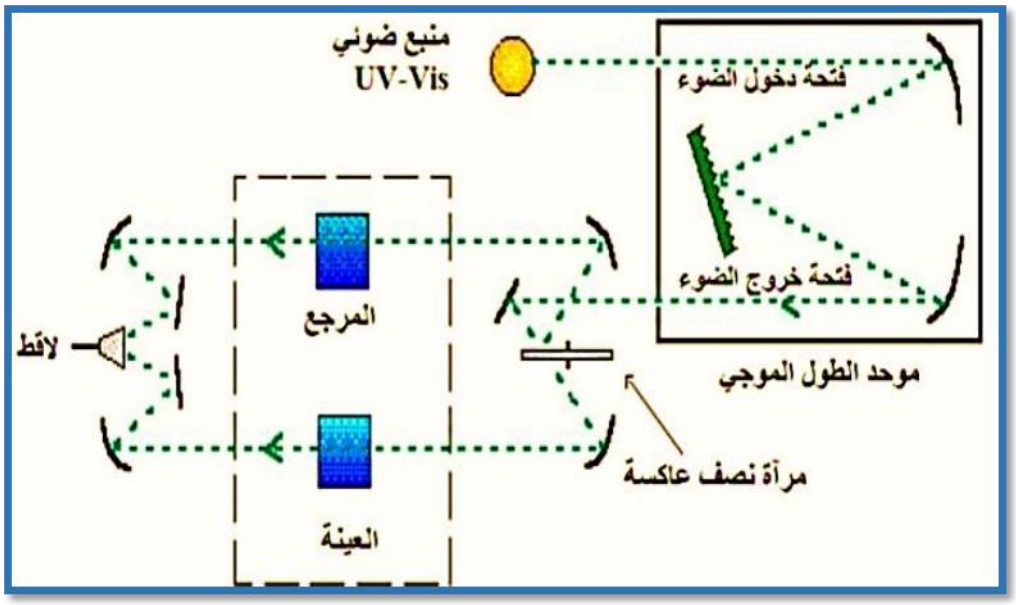
1.2.8.II. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية:

ينقسم الطيف الكهرومغناطيسي إلى عدة مجالات منها الأشعة فوق البنفسجية والطيف المرئي والأشعة تحت الحمراء، وفي هذه التقنيات يتم التركيز على قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي. ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع العينة المراد تحليلها، جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، فعند امتصاص المادة لهذه الطاقة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية يؤدي إلى إثارة الإلكترونات وانتقالها من مستوى أدنى إلى مستوى طاقة أعلى ،حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال الطيفي nm(350-800) و الأشعة فوق البنفسجية nm(200-350)[37].

ولهذا الغرض يستعمل مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية كما هو مبين في الشكل (17-II).

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

تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد الطول الموجي الذي يقوم بمعالجة هذه الموجة فتنتج عنها في كل مرة حزمة من الفوتونات التي لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمين واحدة تمر عبر العينة والأخرى تمر عبر المرجع، وبعد توجه الحزمتان لضوء الكاشف لمقارنة النتائج المتحصل عليها ورسمها عبر برنامج حاسوبي يمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، كما موضح في الشكل (II-18) [37].



الشكل(II-18): رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية [37].

II.2.2.8. تحديد معامل الامتصاص:

يمكن تحديد معامل الامتصاص وكذلك معامل الخمود للأغشية الرقيقة من خلال طيف النفاذية وذلك باستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) أوما يسمى بقانون (Beer)ويعطى بالعلاقة (II-7) [38]:

$$T = e^{(-\alpha.d)} \qquad (7\text{-II})$$

حيث:

T : النفاذية.

α:معامل الامتصاص.

d: سمك الغشاء الرقيق.

ويعطى معامل الخمود بالعلاقة (II-8):

$$K = \frac{\alpha.\lambda}{4.\pi} \qquad (8\text{-II})$$

من خلال عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (1) فإن معامل الامتصاص يمكننا من كتابة المعادلتين التاليتين:

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln(\frac{100}{T(\%)}) \qquad (9\text{-II})$$

$$\alpha = 2.303\frac{A}{d} \qquad (10\text{-II})$$

حيث:

A: الامتصاصية.

II.3.2.8. تحديد الفاصل الطاقي:

يعرف الفاصل الطاقي E_g بأنه الطاقة اللازمة لنقل الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل، حيث يعتبر من الثوابت البصرية المهمة، إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل في حين تقل في بعضها الآخر. ويمكن حساب قيمته من خلال نموذج (Tuac) [38] بالعلاقة(II-11) التالية:

$$(\alpha h\upsilon)^2 = B(h\upsilon - E_g) \qquad (11\text{-II})$$

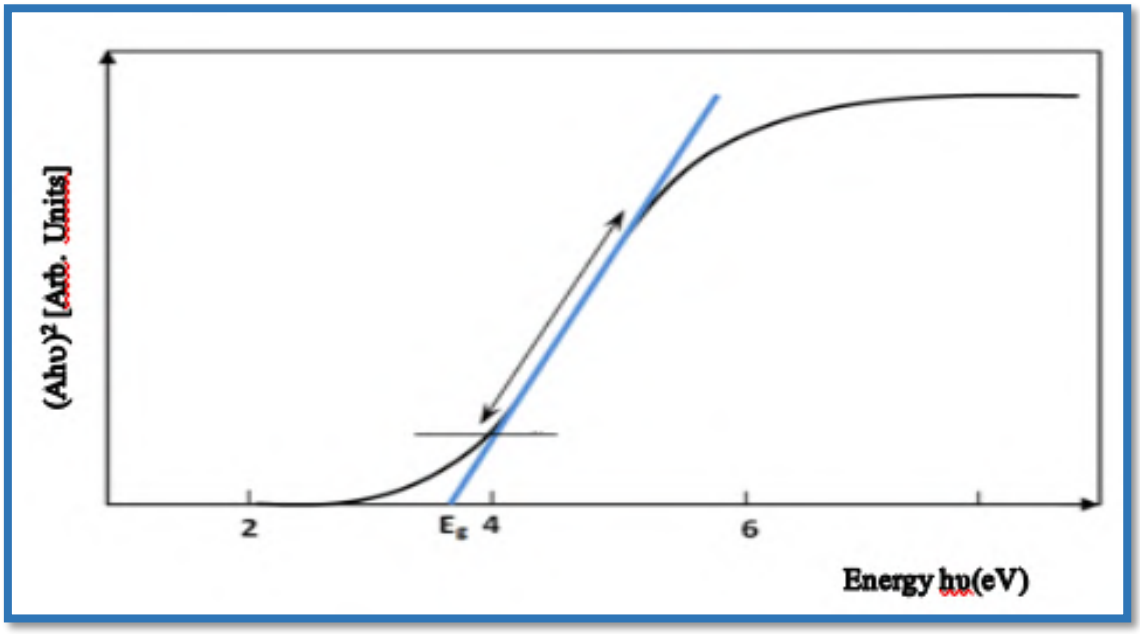
حيث:

B: ثابت.

E_g : الفاصل الطاقي وحدته (eV).

$h\upsilon$: طاقة الفوتون وحدته (eV).

برسم العلاقة بين $(Ah\upsilon)^2$ وطاقة الفوتون $(h\upsilon)$ وبمد الجزء المستقيم أو رسم المماس للمنحنى الناتج ليقطع محور طاقة الفوتون عند ($(Ah\upsilon)^2 = 0$) هذه النقطة التي إحداثياتها $(E_g = h\upsilon, 0)$ فنحصل على قيمة الفاصل الطاقي E_g للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة التقاطع تمثل قيمة الفاصل الطاقي للانتقال المباشر المسموح [38].كما يوضحه الشكل (II-19)التالي:



الشكل(II-19): يمثل تغيرات $(Ah\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون$(h\upsilon)$ لتحديد الفاصل الطاقي E_g[39].

II.4.2.8. تحديد طاقة أورباخ E_u:

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة، وفقا لقانون أورباخ الذي يعبر عن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ و معامل الامتصاص [40] بالعلاقة (II-10):

$$\alpha = \alpha_0 \, e^{\left(\frac{h\upsilon}{E_u}\right)} \qquad (12\text{-II})$$

و يمكن كتابتها بالعلاقة التالية (13-II):

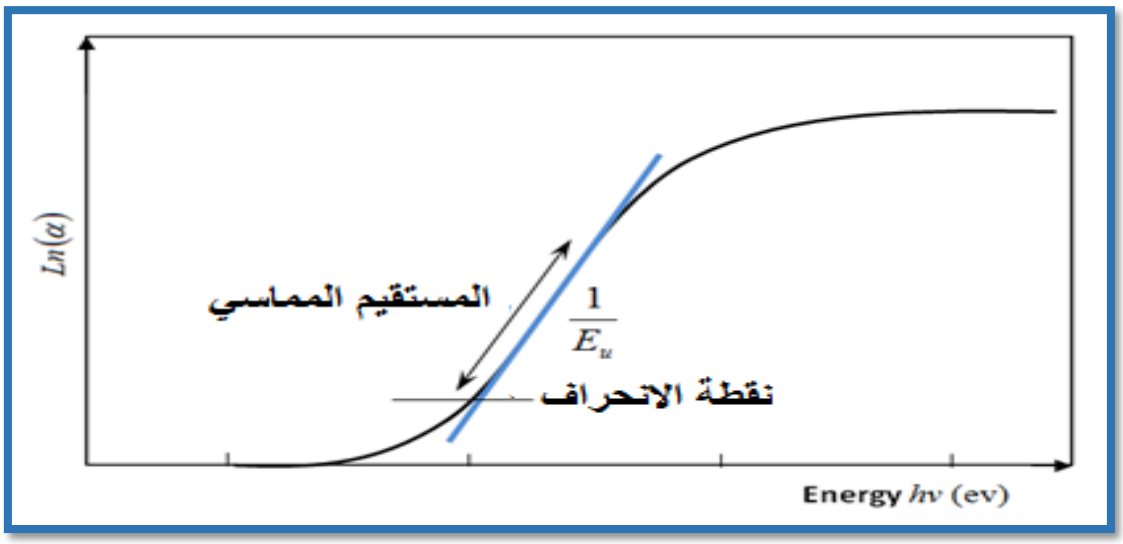
$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\upsilon}{E_u} \qquad (13\text{-II})$$

حيث

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

E_u : طاقة أورباخ.

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



الشكل (20-II): يمثل تغيرات ($\ln(\alpha)$) بدلالة طاقة الفوتون ($h\upsilon$) لتحديد طاقة أورباخ E_u[39].

5.2.8.II. تحديد السمك:

تتعدد الطرق المستعملة في قياس سمك الطبقات الرقيقة ومنها نذكر:

- **الطريقة الوزنية:**

تعتبر هذه التقنية غير دقيقة نوعا ما إذ تعتمد على وزن الركيزة وهذا باستعمال ميزان حساس قبل الترسيب وبعد الترسيب وحساب الفرق، ويمكن حساب السمك بالعلاقة (14-II) التالية [14]:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \, . \, A} \qquad (14\text{-II})$$

حيث:

Δm :الفرق في وزن الركيزة.

ρ :كثافة الطبقة الرقيقة.

A: مساحة الركيزة.

- كما يمكن استخدام طرق أخرى تعتمد على الخصائص الضوئية (قيم النفاذية مثلا) تسمح بتحديد سمك العينة مثل برنامج (Hebal optic) انطلاقا من وهي الطريقة المستعملة في هذا البحث.

II.3.8. الخصائص الكهربائية:

تم دراسة الخصائص الكهربائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك باستخدام تقنية المسابر الأربعة، وذلك بهدف قياس المقاومية والناقلية الكهربائية للعينة.

II.3.8.1. تقنية المسابر الأربعة:

تُستخدم هذه التقنية لتحديد المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة ومن ثم حساب الناقلية الكهربائية. يعتمد الجهاز على أربع مسابر موزعة بشكل خطي على سطح الغشاء الرقيق، مع تباعد محسوب بينها، يتم تطبيق تيار كهربائي (I) بين المسابرين الخارجيين، بينما يُقاس فرق الجهد (U)بين المسابرين الداخليين. تتميز هذه الطريقة بأن المسافة s بين النقاط أكبر بكثير من سمك العينة (d)، مما يسمح بحساب المقاومة باستخدام العلاقة (II-15) التالية [26]:

$$\frac{U}{I} = K\frac{\rho}{d} \qquad \text{(II-15)}$$

حيث :

ρ: مقاومية الغشاء الرقيق.

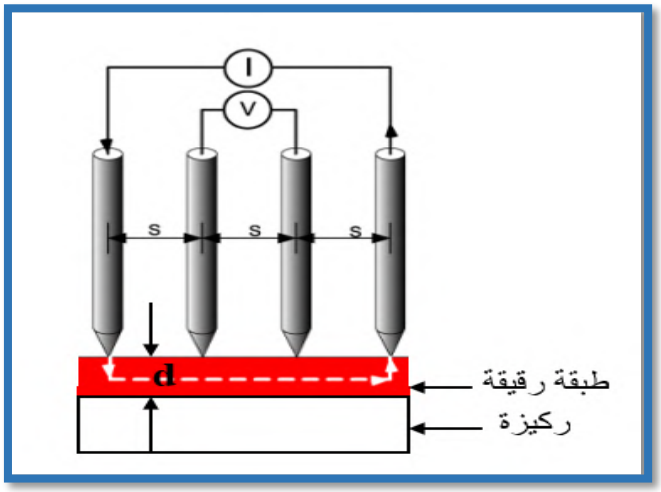
d :سمك الغشاء الرقيق.

$\frac{\rho}{d}$: تمثل هذه النسبة خاصية الغشاء الرقيق، وتُقاس المقاومة بوحدة (Ω).

K: معامل التناسب، ويُعطى بالعلاقة $(ln2/\pi)$.

باستبدال قيمة K في العلاقة (II-15)، نحصل على العلاقة (II-16) التي تُستخدم لحساب المقاومة:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\left(\frac{U}{I}\right)\right).d \qquad \text{(II-16)}$$



الشكل(II-21): رسم تخطيطي يوضح جهاز المسابر الأربعة [26].

II.9. الخلاصة:

تناول هذا الفصل دراسة الأغشية الرقيقة بدءاً بمفهومها ومبدأ ترسيبها إلى آليات تشكلها، كما ناقش طرق ترسيبها سواء الفيزيائية منها أو الكيميائية، مع التركيز على طريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري المعتمدة في هذا العمل. بالإضافة إلى ذكر تقنيات تحليل الأغشية الرقيقة لدراسة خصائصها البنيوية، الضوئية والكهربائية، والتطرق إلى الأجهزة المستخدمة في المعاينة وكيفية عملها.

يمثل هذا الفصل الأساس النظري والتطبيقي لفهم كيفية تحضير وتحليل الأغشية الرقيقة، وخاصة لأكاسيد المعادن مثل أكسيد الزنك (ZnO)، وهو ما يساعد على فهم أفضل للنتائج التي سيتم تقديمها في الفصل اللاحق.

مراجع الفصل الثاني

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

[2] هاني. هاني أحمد، ك. عبد الواحد عادم، "تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكاديميوم "مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد-15العدد2-، العراق،2010.

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

[4] R. Kareem Ismail AL-ageedie," study the Effect of Thickness and Annealing on the Structural and Optical Properties of ZnFe2O4 Films Prepared by chemical Spray Pyrolysis Method", A Thesis Submitted to the Council of College of Science University of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc.in Physics,2012.

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

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

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

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

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

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

[11] F. Yineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Presente Pour Obtenir Le Diplôme De Magister En Physique, Université Mentouri Constantine, 2010.

[12] T. Maruyama, and T. Kanagawa, "Electrochromic Properties of Niobiu Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", Journal of the Electrochemical Society, vol. 141, no. 10, 2868, (1994).

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

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

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

[16] D. Tainoff, " Influence Des Défauts Sur Les Propriétés Optiques Et Electroniques De Nanoparticules De Zno", Thèse De Doctorat, Université De Claude Bernard-Lyon 1, 2009.

[17] A. Benzagouta, " Effet De La Stoechiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire". Thèse De Doctorat, Université De Constantine 2004.

[18] P. M. Bellan, "Fundamentals of Plasma Physics ", Pasadena, California, (2004).

[19] F. O. Hassani, "Couches Minces D'oxydes Spinelles Et Nano Composites Spinelles- Cou A Propriétés Semi-Conductrice Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gaz", Thèse De Doctorat, Université De Toulouse, 2009.

[20] S. UMNON, O. ASAINON, V. TEMENKOV, "modification of optical and electrical properties of SnO2 under the influence of argon ion beam", J. phys. conf. ser, (830) (1), (2017).

[21] A. MOUSTAGHFIR, "élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc application du polycarbonate", thèse de doctorat, université de Blaise Pascal, (2004).

[22] K. MELLEDJNOUN, "étude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dopé Vanadium et oxyde de Vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques", thèse de doctorat, université de Tizi-Ouzou, (2015).

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

[24] ش. دروج، س. خذ ري، " تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات "، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2022.

[25] P. M. MARTIN," Introduction to surface engineering and functionally

engineered materials", Scrivener-WILEY, Canada, 91-102(2011).

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

[27] C. VIAZZI," élaboration parle procède sol-gel de reventements de Zircone yttriée sur substrats metallique pour l'appliquation barriere thermique", thése de doctorat, université Toulouse III-Paul sabtier, 2007.

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

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

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

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

[32] A. Rahal et al. Engineering Journal, 2014, 18, 81–88. doi.org/10.4186/ej.2014.

18.2.81

[33] ا. عطية ، ع. بن خليفة ، " دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لشرائح أكسيد النحاسCuO المطعم بالحديد Fe والمحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2024.

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

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

[36] س. ربيعي، أ. عالية طيار، "تحضير و دراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2020.

[37] د. تامة، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية و الكهربائية لأغشية النيكل المطعم بالمغنيزيوم بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي ،جامعة الوادي، 2024.

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

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

[40] L.herissi, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxides métalliques destinées à des applications optoélectroniques", thése de Doctorat, universite Larbi Ben M'hidi – oum El Bouaghi, 2016.

الفصل الثالث

العمل التجريبي وتحليل النتائج

1.III. تمهيد:

يستعرض هذا الفصل الجانب التجريبي ونتائج الدراسة، ويتضمن الخطوات المنهجية لتحضير وترسيب أغشية أكسيد الزنك (ZnO) بتراكيز مختلفة وذلك باستخدام تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري، إلى جانب تحليل خصائص هذه الأغشية باستخدام عدة تقنيات ومن أهمها:

- جهاز انعراج الأشعة السينية XRD.
- جهاز تشخيص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-VIS.
- تقنية المسابر الأربعة.

ومن خلال هذا العمل تم الحصول على مجموعة من النتائج توضح الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية لهذه الأغشية.

2.III. العمل التجريبي:

1.2.III. تحضير أغشية أكسيد الزنك ZnO:

تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد الزنك ZnO على ركائز زجاجية باستعمال تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري، حيث استعملت أسيتات الزنك ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$) كمصدر للزنك وهي بشكل مسحوق أبيض كما يوضحه الشكل (III-2).

تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل أهمها:

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

يعتمد مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة على تفاعل يتم بين أيونات الزنك المتواجدة في المحلول مع أكسجين الهواء لتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الزنك ZnO.

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

إن ترسيب الأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك ZnO تم إنجازه على مستوى مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (**Levres**) بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، الشكل (III-1) يوضح المنظومة التي تم استعمالها لتحضير هذه الأغشية:

3.2.III . تحضير المحلول المستخدم :

تم تحضير أربعة محاليل من أكسيد الزنك ZnO بتراكيز مختلفة مبينة في الجدول (III-1)، وذلك بإذابة كتل معينة من مسحوق أسيتات الزنك ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$) في حجم 30 mL من الماء المقطر لكل عينة.

تم استخدام مخلاط مغناطيسي لخلط كل محلول عند درجة حرارة 50°C وهذا لمدة 2h وذلك لضمان الذوبان التام للمسحوق وعدم وجود رواسب.

قمنا بحساب الكتل m لأسيتات الزنك باستخدام العلاقة (1-III) حيث تم وزن الكتل المطلوبة بميزان إلكتروني حساس.

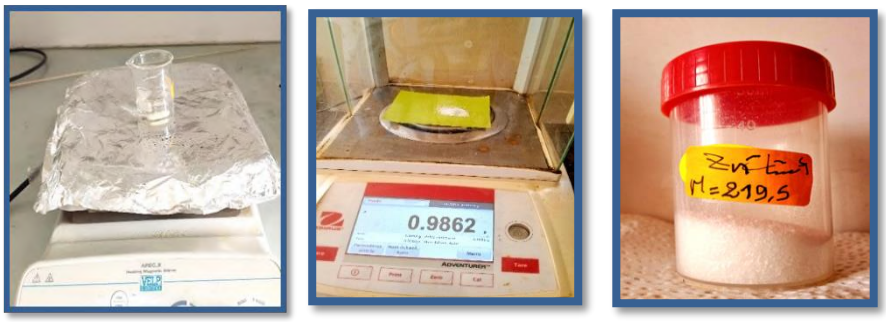
$$m = C.V.M \qquad (1\text{-III})$$

m : كتلة العينة المحضرة بـوحدة (g).

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

M : الكتلة المولية بوحدة (g/mol).

الشكل (1-III): التركيب التجريبي لجهاز الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.



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

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

الجدول(III-1): الشروط التجريبية.

العينات	التركيز لكل عينة (mol/L)	الكتلة (g)	الحجم (mL)	الضغط (bar)	درجة الحرارة (°C)	مسافة الرش (cm)
S_1	C=0.15	m =0.987	V=30	P=1	T= 500	d=30
S_2	C=0.20	m =1.317				
S_3	C=0.25	m =1.646				
S_4	C=0.30	m =1.975				

4.2.III . تهيئة القواعد الزجاجية :

تم استعمال ركائز زجاجية من نوع Microscope Slide ذات أبعاد (25.4×76.2)mm كما يوضحه الشكل (III-3). يعتبر تنظيف الركيزة مهم جدًا، ووجود الشوائب على سطح الركيزة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي تم ترسيبه. تمر عملية تهيئة وتنظيف الركائز بمراحل وهي:

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

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

5.2.III. خطوات ترسيب الأغشية على القواعد الزجاجية:

بعد تحضير المحاليل المراد ترسيبها وتنظيف الركائز الزجاجية وتحضير جهاز الرش نبدأ عملية الترسيب باتباع الخطوات التالية:

- توضع الركيزة فوق حاملها وتسخن تدريجيا انطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا لدرجة الحرارة المطلوبة (500°C)، وهذا لتجنب تحطم الركيزة بالصدم الحراري الناجم عن التغير المفاجئ لدرجة الحرارة.
- بعد الوصول لدرجة الحرارة المطلوبة تتم عملية رش المحلول المحضر سابقا على سطح الركيزة الساخنة باستخدام جهاز الرش. تعمل الحرارة على تنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول و الهواء حيث يتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية و تتأكسد أيونات الزنك مشكلة طبقة من أكسيد الزنك على سطح الركيزة وفق المعادلة التالية:

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

- تتم عملية الرش عبر دفعات تجنبا لبرودة الركيزة لذا تترك في كل مرة فترة زمنية حتى تستعيد درجة حرارتها المطلوبة، وذلك للحفاظ على درجة حرارة الترسيب والسماح بإكمال عملية التفاعل والنمو البلوري للحصول على غشاء أكثر تجانسا وأقل عيوبا بلورية.
- بعد نفاذ محلول الرش نوقف عملية التسخين ونترك الركيزة على حاملها حتى تبرد وتصل لدرجة حرارة الغرفة وذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي إلى كسرها أو تشققها.

هذه الخطوات تضمن الحصول على أغشية ذات بنية بلورية متجانسة وخالية من العيوب، مع الحفاظ على سلامة الركيزة طول عملية الترسيب.

3.III. تحديد خصائص الأغشية المحضرة:

1.3.III. تحديد سمك الأغشية:

تم قياس سمك العينات المحضرة باستخدام برمجية (Hebal Optic) التي تعتمد على الخصائص الضوئية والنتائج موضحة في الجدول (III-3)، نلاحظ أن السمك يزداد بزيادة التركيز، حيث كلما زاد التركيز زاد عدد الأيونات المتفاعلة في كل قطيرة من المحلول وبذلك تزيد كمية المادة المترسبة وبالتالي يزيد سمك الغشاء[1].

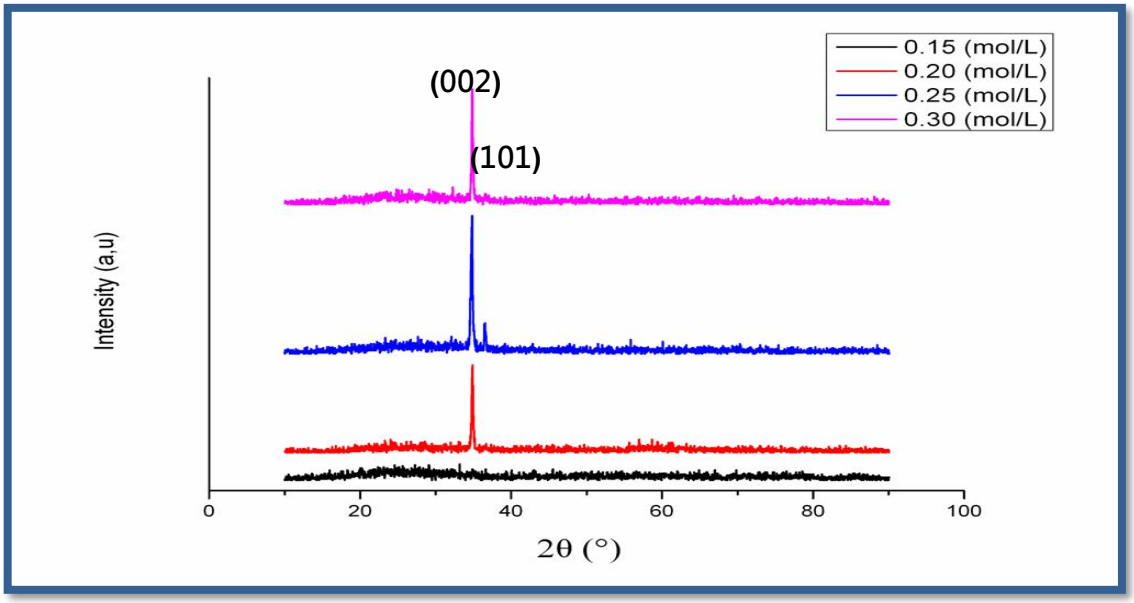
2.3.III. الخصائص البنيوية:

1.2.3.III. انعراج الاشعة السينية (XRD):

يبين الشكل (III-4) أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية ZnO المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis Technique - SPT) ، ومن خلال تحليل نمط الحيود ومقارنته بالبطاقة المرجعية القياسية JCPDS (Card No. 36-1451)، يتضح أن هذه الأغشية تتميز ببنية بلورية سداسية من نوع (Wurtzite)، وهي البنية البلورية الشائعة لأكسيد الزنك. تم تحديد مواقع القمم (Peaks) التي تعكس الاتجاهات البلورية المهيمنة في العينات (تظهر القمم بشكل واضح نتيجة التداخل البناء للأشعة X عند تحقق شرط براغ). وقد لوحظ أن الاتجاه البلوري (002) هو المهيمن في جميع العينات، مما يشير إلى أن البلورات

تنمو بشكل مفضل عموديًا على سطح الركيزة. تظهر هذه القمة في جميع العينات عند الزاوية (34.66° =2θ).

من الجدير بالذكر أن العينتين ذواتا التركيز mol/L (0.25-0.30) أظهرتا قمة ثانوية أقل شدة عند الاتجاه (101) وهذا عند الزاوية (36.33° =2θ). وبشكل عام، فإن ارتفاع شدة القمة (002) مع زيادة التركيز حتى التركيز المولي 0.25 mol/L، يُعتبر دليلًا على تحسن درجة التبلور، مما يعني أن بنية الشبكة البلورية أصبحت أكثر استقرارًا وأقل عيوبا. ويمكن اعتبار هذه العينة (0.25 mol/L) ذات جودة بلورية عالية مقارنة بباقي العينات.



الشكل (III-4): مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بتراكيز مختلفة.

III.2.2.3. تحديد ثوابت الشبكة(a)و(c):

تم حساب ثوابت الشبكة (a) و(c) لأغشية ZnO المحضرة باستعمال العلاقة (II-3) والنتائج موضحة في الجدول (III-2) وبمقارنة القيم المحسوبة مع القيم المرجعية الواردة في البطاقة الدولية لأكسيد الزنك (JCPDS Card No. 36- 1451) نجد أن القيم المتحصل عليها لـ (a=b) و (c) قريبة من القيم النظرية.

الجدول (III-2): قيم ثوابت الشبكة (a) و(c) بدلالة تغير التركيز.

التركيز المولي (mol/l)	hkl	d_{hkl}	a = b (nm)	c (nm)	JCPDS Card No. 36- 1451	
0.15	002	0.2595	0.3179	0.5191	a=b=0.3249 nm	c=0.5207nm
0.20	002	0.2571	0.3149	0.5142		
0.25	002	0.2575	0.3154	0.5150		
	101	-	-	-		
0.30	002	0.2572	0.3150	0.5145		
	101	-	-	-		

III.3.2.3. القد الحبيبي (Crystallite Size) :

إن للقد الحبيبي للمادة المتبلورة دور مهم في تحديد خصائصها البنيوية، البصرية، والكهربائية. وقد تم حسابه باستخدام علاقة شيرر (Scherrer's Formula) (II-4) لكافة العينات، النتائج موضحة في الجدول (III-3). لوحظ أن العينة ذات التركيز الأدنى (0.15 mol/L) سجلت أقل قيمة للقد الحبيبي(28.90nm) مقارنة بالعينات الأخرى ويمكن تفسير ذلك بأن انخفاض تركيز محلول الرش يؤدي إلى ضعف النمو البلوري، مما ينتج عنه زيادة في العيوب البلورية أو التشوهات داخل الشبكة البلورية، وبالتالي تقليل قد الحبيبات البلورية. أما بالنسبة للعينات ذات التراكيز الأعلى (0.30 – 0.20 mol/L) ، فإن قيم القد الحبيبي تظل متقاربة حوالي (47nm)، مما يدل على تحسن درجة التبلور واستقرار البنية البلورية مع زيادة التركيز[2][3].

III.3.2.4. التشوه المتوسط (Average Strain) :

تم استخدام العلاقة (II-6) لحساب قيم التشوه المتوسط، وقد تم تلخيص النتائج في الجدول (III-3). نلاحظ أن العينة ذات التركيز (0.15mol/L) عانت تشوها أكبر لتعرضها لإجهادات داخلية أكبر مقارنة بباقي العينات. أما بالنسبة للعينات ذات السمك الأكبر فقد سجلت قيم تشوه أقل مما يشير إلى تحسن في درجة تبلورها وانخفاض في عيوبها البنيوية مع زيادة سمكها. ويمكن تفسير ذلك بأن زيادة السمك تساهم في تخفيف الإجهادات الداخلية داخل الطبقة الرقيقة، إما عبر ارتخاء البنية أو تحسين ترتيب الذرات أثناء عملية التبريد بعد الترسيب.

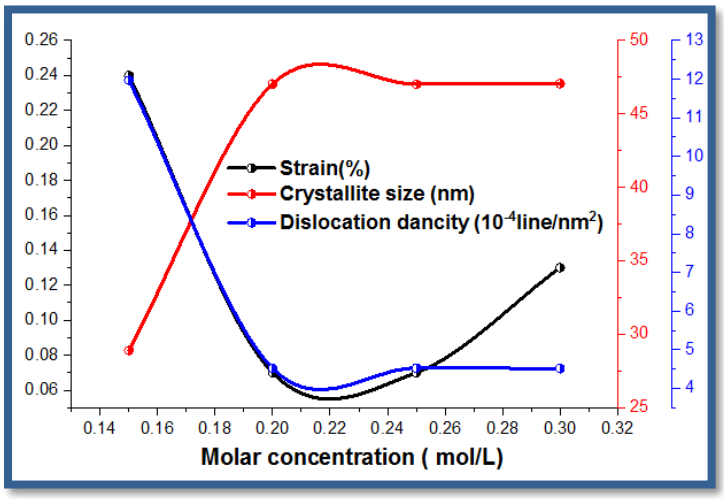
III.3.2.5. كثافة الانخلاع (Dislocation Density) :

أشير في الفصل السابق إلى أن الانخلاع يعد عيبًا خطيًا في البنية البلورية، ناتجًا عن خلل ذري بين جزأين من البلورة، وهو ما يعكس مدى جودة أو ضعف تبلور الشبكة البلورية. وقد تم استخدام العلاقة (II-5) لحسابه كما هو موضح في الجدول (III-3). ومن خلال النتائج، تبين أن التغيرات في كثافة الانخلاع تتبع نمطًا مشابهًا لتغيرات التشوه المتوسط وهو ما يمكن تفسيره بالأسباب ذاتها.

الجدول (III-3): قيم (القد الحبيبي -التشوه - كثافة الانخلاع - السمك) بدلالة تغير التركيز.

التركيز(mol/L)	السمك (nm)	القد الحبيبي (nm)	التشوه المتوسط (%)	كثافة الانخلاعات (10^{-4}line/nm^2)
0.15	70	28.90	0.24	11.973
0.20	98	47.04	0.07	4.519
0.25	103	47.02	0.07	4.523
0.30	139	47.07	0.13	4.513

الشكل (III-5) يظهر تغيرات كل من القد الحبيبي، التشوه وكثافة الانخلاع بدلالة قيم التركيز حيث تبدو جليًا العلاقة العكسية بين القد الحبيبي وكل من التشوه وكثافة الانخلاع وهو مؤشر على أن العيوب البلورية تتناقص مع زيادة القد الحبيبي وهذا في جميع العينات.



الشكل (III-5): تغيرات قيم القد الحبيبي، التشوه وكثافة الانخلاع بدلالة التركيز المولي.

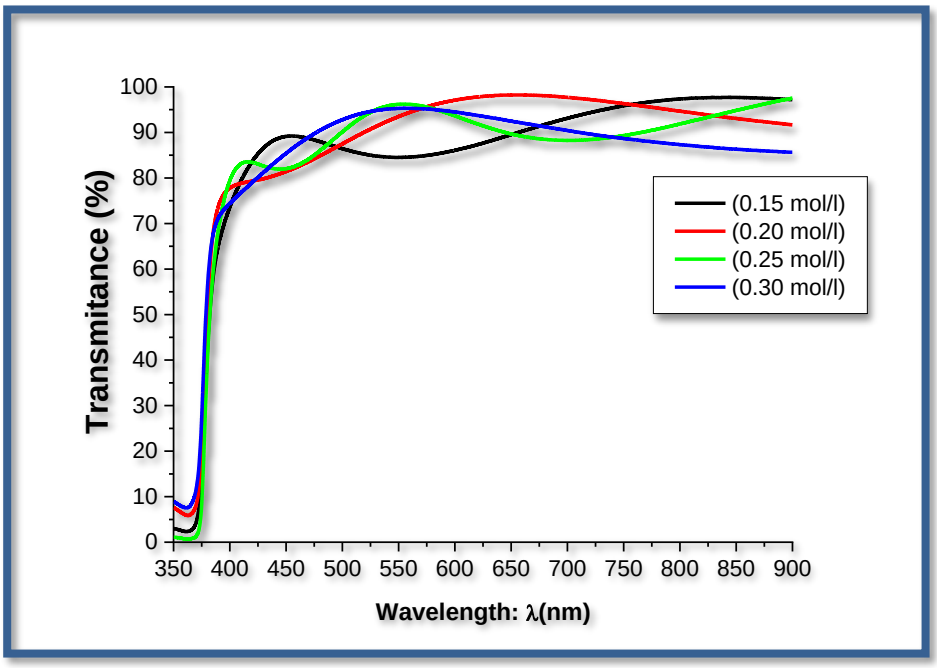
III.3.3. الخصائص الضوئية :

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

III.3.3.1. النفاذية :

يوضح الشكل (III-6) تغيرات طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي لجميع أغشية أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بتراكيز مختلفة ضمن مدى الأطوال الموجية (350-900)nm، إذ تبين النتائج المتحصل عليها أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية. و توضح أيضا أن النفاذية عند الأطوال الموجية القصيرة تكون ضعيفة وهذا راجع إلى أن الامتصاص يكون عاليا في هذا المجال (350-400)nm، وذلك لأن طاقة الفوتونات المنبعثة تكون مقاربة لحافة الامتصاص الأساسي (قيمة فجوة الطاقة الممنوعة) لهذه الأغشية.

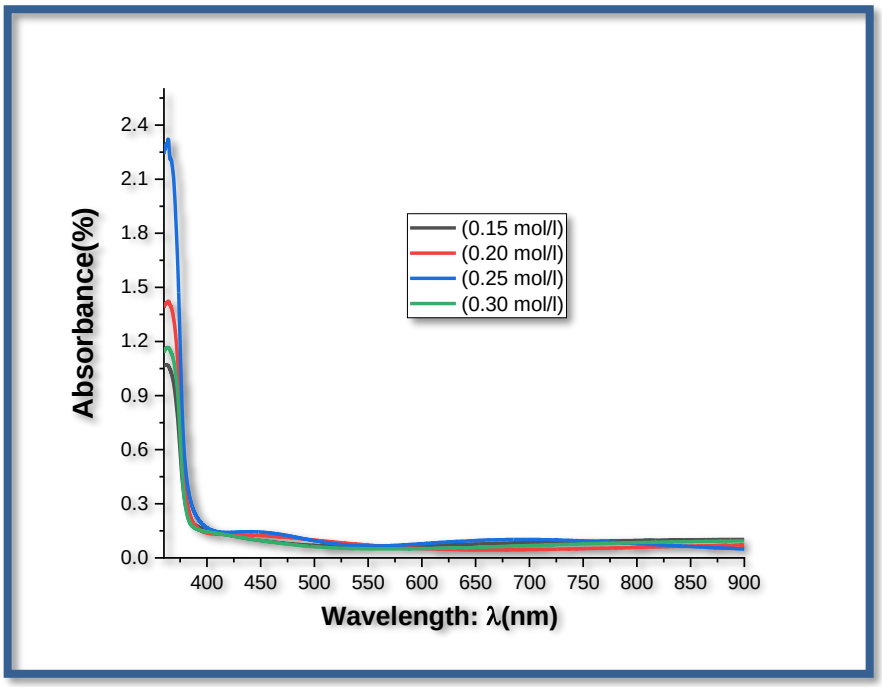
بينت هذه النتائج أن أغشية أكسيد الزنك عند الأطوال الموجية الطويلة تتميز بشفافية عالية أي نقصان في عدد الانتقالات الإلكترونية بين نطاق التكافؤ ونطاق التوصيل، إذ أن الطاقة الضوئية أقل من حافة الامتصاص وهذا ما يؤدي إلى زيادة النفاذية[4]. يلاحظ أن النفاذية تزداد بشكل حاد في منطقة حافة الامتصاص الأساسية بجوار λ=375nm ، وهذا يدل على أن المادة هي شبه ناقلة ذات فاصل طاقي واسع[5]. بينما تذبذب النفاذية في المجال المرئي من الطيف فقد يعود إلى السماكة الرقيقة للأغشية المحضرة مما يحدث تداخلا بصريا بين الأشعة المنعكسة من أعلى وأسفل الغشاء، كما يمكن أن تعزى إلى تغيرات محلية في معامل الانكسار الضوئي (n) المرتبط بمراكز التشتت (الحد الحبيبي، الشوائب، الفجوات ، خشونة السطح.....). وقد تراوحت قيمها بين [75-98]% في المجال المرئي، مما أكسب العينات شفافية عالية تؤهلها للتطبيقات الضوئية.



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

III.2.3.3. الامتصاصية:

تم قياس الامتصاصية لأغشية أكيسد الزنك (ZnO) ضمن مدى الأطوال الموجية من (350-900)nm كما هو موضح في الشكل (III-7)، حيث لوحظ أن الامتصاصية تسلك سلوكا معاكسا للنفاذية وتكون أعظم ما يمكن بجوار حافة الامتصاص الأساسية λ=375nm. وهو مؤشر على وجود امتصاص ضوئي قوي ناتج عن انتقالات إلكترونية مباشرة عبر الفاصل الطاقي، وبعد هذه المنطقة تنخفض الامتصاصية تدريجيا بزيادة الطول الموجي وهو ما يفسر بانخفاض احتمالية امتصاص الفوتونات من قبل إلكترونات التكافؤ.

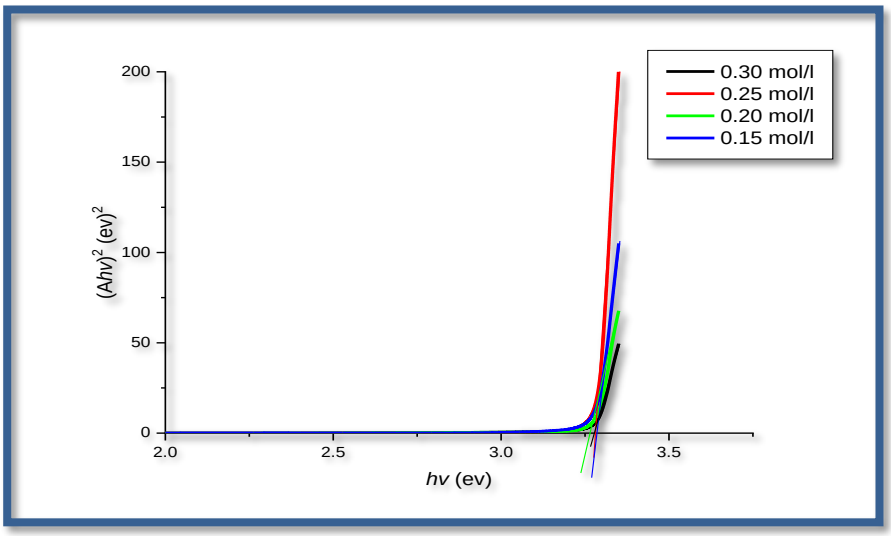


الشكل (III-7): تغيرات طيف الامتصاصية بدلالة الطول الموجي.

3.3.3.III . الفاصل الطاقي :

تم حساب الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد الزنك بتطبيق العلاقة (II-11) حيث تم رسم المنحنيات الممثلة لتغيرات $(Ahυ)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hυ) ثم رسم المماسات في الأجزاء المستقيمة منها بالقرب من حافة الامتصاص الأساسية وتحديد قيم الفاصل الطاقي من نقاط التقاطع مع محور الفواصل. الجدول (III-4) يلخص النتائج المحصل عليها.

تظهر النتائج أن الفاصل الطاقي يزداد بزيادة التركيز والسمك، مما أدى إلى تحسن التبلور ونقص العيوب وهذا بدوره يشير إلى نقص في كثافة المستويات الموضعية الوسطية داخل الفاصل الطاقي مما يؤدي إلى زيادته.



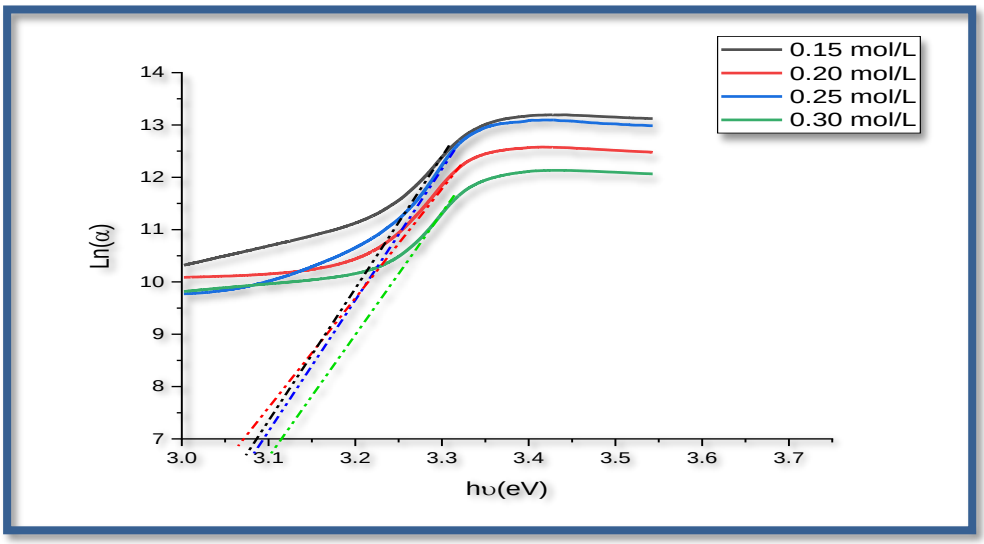
الشكل (III-8): منحنى تغيرات $(Ahυ)^2$ بدلالة (hυ) لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بتراكيز مختلفة.

4.3.3.III. طاقة أورباخ:

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

يمكن تحديد طاقة أورباخ E_U من العلاقة (II-13) وهذا برسم المنحنيات الموضحة في الشكل(III-9) الممثل لتغيرات $(\ln(\alpha))$ بدلالة طاقة الفوتون (hυ) لأغشية أكسيد الزنك المحضرة ثم استخدام ميل الجزء المستقيم منها في حساب طاقة أور باخ.

تم تلخيص النتائج في الجدول (III-4). حيث وجد أن قيم طاقة أورباخ تزداد بزيادة التركيز العينات، وتتراوح قيمها بين[0.0357-0.0522]eV، و يفسر ذلك بزيادة عرض المستويات الموضعية التي قد تنشؤها العيوب والتشوهات المحلية [6].

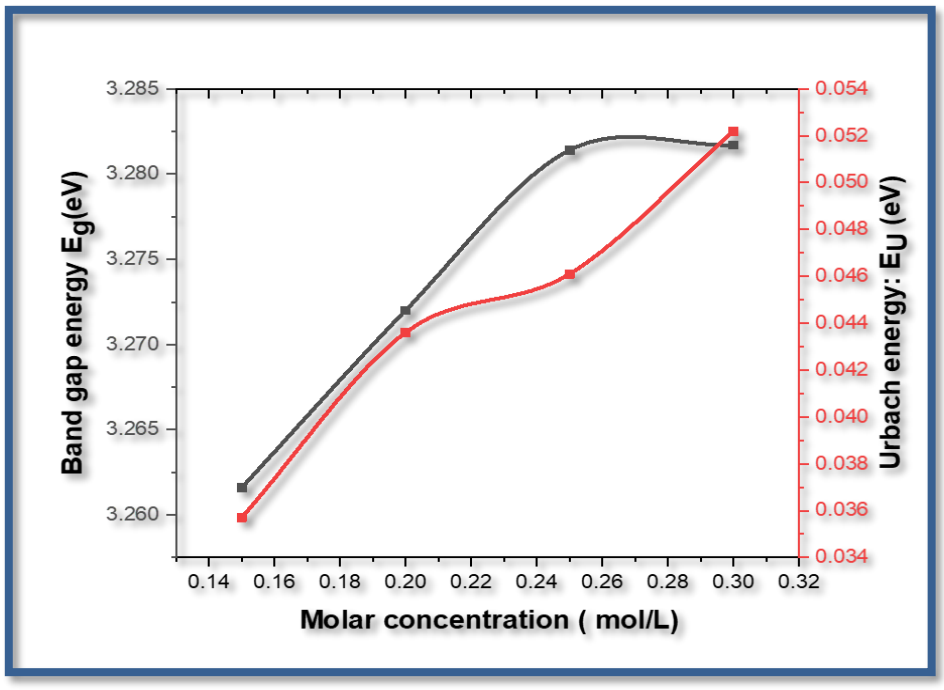


الشكل (III-9): منحنى تغيرات ($\ln(\alpha)$) بدلالة ($h\upsilon$)لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بتراكيز مختلفة.

الجدول(III-4):قيم الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بتراكيز مختلفة.

التركيزالمولي	(0.15mol/L)	(0.20mol/L)	(0.25mol/L)	(0.30mol/L)
Eg (eV)	3.2616	3.2720	3.2814	3.2817
(Eu (eV)	0.0357	0.0436	0.0461	0.0522

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



الشكل (III-10): تغيرات الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ بدلالة التراكيز المولي للأغشية المحضرة.

تمت ملاحظة زيادة متزامنة في قيم كل من الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ ما يشير إلى تأثير الاحتجاز الكمي نتيجة لقلة القد الحبيبي وسمك العينات، رغم وجود اضطرابات في التركيب البلوري تؤدي إلى زيادة عرض المستويات الموضعية. الاحتجاز الكمي لهذه المواد يجعلها ذات أهمية كبيرة في العديد من التطبيقات في مجال الإلكترونيات الضوئية، وأجهزة الاستشعار، والطلاءات البصرية، والخلايا الشمسية [7].

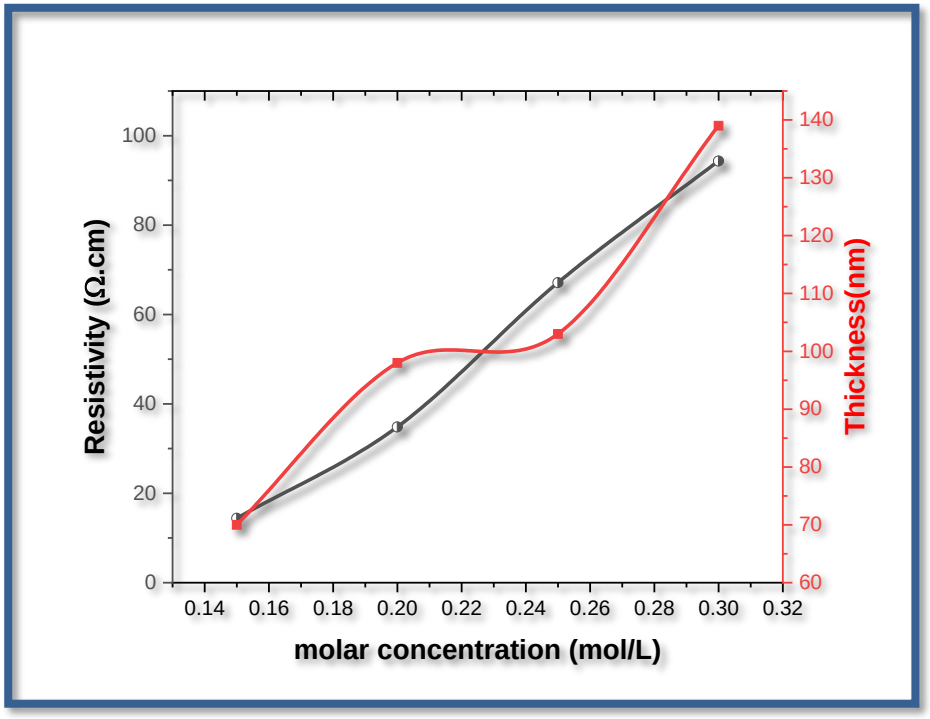
III. 3. 4. قياس المقاومية الكهربائية:

تم قياس المقاومية الكهربائية للأغشية المحضرة باستخدام تقنية المسابر الأربعة وقد لخصت النتائج المحصل عليها في الجدول (III-5)، ومن خلاله يتبين أن قيم المقاومية الكهربائية تزداد بزيادة التركيز.

الشكل (III-11) يبين تغيرات المقاومية والسمك بدلالة التراكيز المولية للأغشية المحضرة، حيث يبدو عموما أن المقاومية الكهربائية للأغشية المدروسة تزداد بزيادة السمك والقد الحبيبي، ويعزى ذلك إلى تحسين التبلور وتقليل كثافة حدود الحبيبات مما يعمل على تقليل التشتت.

الجدول(III-5): قيم المقاومية الكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بتراكيز مختلفة.

التركيز المولي	(0.15mol/L)	(0.20mol/L)	(0.25mol/L)	(0.30mol/L)
المقاومية الكهربائية (Ω.cm)	14.388	34.843	67.114	94.339



الشكل (III-11) يبين تغيرات المقاومية والسمك بدلالة التراكيز المولية للأغشية المحضرة

4.III. الخلاصة:

أظهرت الدراسة تأثير تركيز محلول الرش على الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

من خلال تحليل نمط حيود الأشعة السينية (XRD) تبين أن جميع العينات تمتلك بنية بلورية سداسية من نوعWurtzite ، مع هيمنة القمة (002)، مما يدل على نمو مفضل عموديًا على سطح الركيزة. تحسنت جودة التبلور مع زيادة التركيز حتى 0.25 mol/L، كما ظهرت ارتفاع شدة القمة الرئيسية وزيادة قد الحبيبي إلى حوالي 47.07nm. النتائج أظهرت أيضًا انخفاض التشوه الداخلي وكثافة الانخلاع مع زيادة التركيز، وهو مؤشر على تقليل العيوب البلورية. وأما من الناحية الضوئية، سجلت الأغشية شفافية عالية في المجال المرئي تتراوح بين 75% و98%. وزاد الفاصل الطاقي (E_g) بزيادة التركيز، وهو دليل على تحسن البنية البلورية وتقليل مستويات العيوب داخل الفاصل الطاقي. في المقابل زادت طاقة أورباخ (E_u) ، مما يشير إلى وجود عيوب أو تشوهات محلية أكثر في العينات ذات التركيز العالي. العلاقة المتزامنة بين زيادة الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ تُعزى إلى تأثير الحبس الكمي الناتج عن الصغر النسبي للقد الحبيبي والسمك.

أما من حيث الخصائص الكهربائية، فقد زادت المقاومة النوعية للأغشية بزيادة التركيز، وهو أمر غير متوقع، ويفسر بزيادة الاجهاد الداخلي أو تطور الحدود الحبيبية التي تعيق حركة الحاملات. بشكل عام أظهرت العينة ذات التركيز 0.25mol/L أفضل خصائص توازنية بين الترتيب البلوري والخصائص الضوئية والكهربائية.

مراجع الفصل الثالث:

[1] K. Radhi Devi, et all," role of solution concentration on ZnO thin films prepared by silar method", Journal of Applied Chemical Science International,7(1): 25-30, 2016.

[2] Mohana F. Attia1, "Effect of Annealing and Thickness on Some Physical Characteristics of ZnO Films", Journal of Materials Science Research and Reviews 2(2): 176-183, 2019.

[3] M.F.A.Alias, et all," Investigation the Effect of Thickness on the Structural and Optical Properties of Nano ZnO Films Prepared by d.c Magnetron Sputtering", International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEM), Volume 2, Issue 7, July 2013

[4] م. عيسى منصور ، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (Cu:ZnO) المحضرة بطريقة APCVD"، المجلة الأردنية للفيزياء، المجلد 2، العدد 0، 98-123، 2010.

[5] S. Hariech,"Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces De Suleure De Cadnium (Cds) Préparées Par Bain Chimique (Cbd)", Mémoire, Universite Contantine, (2009).

[6] Byunggu Kim & Jae-Young Leem,"Effects of Doping Concentration on the Structural and Optical Properties of Spin-Coated In-doped ZnO Thin Films Grown on Thermally Oxidized ZnO Film/ZnO Buffer Layer/Mica Substrate", (Korean J.Met. Mater.)55(1), 67-71,2017.

[7] A. H. H. Asal, S. N. T. Al-Rashid, " Study of the impact of quantum confinement energy on the energy gap and activation energy of indium phosphide (InP) and indium arsenide (InAs)", Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 18, No. 2,703-711, April - June 2023.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

تناول هذا البحث دراسة شاملة لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) الرقيقة المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري مع التركيز على تأثير تركيز محلول الرش على الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية.

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

في الفصل الثاني تم تقديم أساس نظري حول الأغشية الرقيقة، بما في ذلك مبادئ ترسيبها وتقنياتها المختلفة، مع التركيز على طريقة الرش الكيميائي الحراري المستخدمة في هذا العمل. كما تم عرض لأهم التقنيات التجريبية المستخدمة لتحليل خصائص هذه الأغشية، مثل حيود الأشعة السينية (XRD)، الامتصاصية والنفاذية البصرية، وقياس المقاومة النوعية باستخدام تقنية المسابر الأربعة.

تم في الفصل الثالث فقد تقديم النتائج التجريبية التي أظهرت أن تركيز محلول الرش له تأثير كبير على خصائص أغشية ZnO أكد تحليل XRD أن جميع العينات تمتلك بنية بلورية سداسية من نوع Wurtzite، مع هيمنة القمة (002)، مما يدل على نمو مفضل عموديًا على سطح الركيزة. لوحظ أن السمك يزداد بزيادة التركيز ، تحسنت جودة التبلور مع زيادة التركيز حتى 0.25 mol/L ، كما ظهر زيادة في قيمة القد الحبيبي من nm[28.90-47.07]وانخفاض التشوه الداخلي وكثافة الانخلاع.من الناحية البصرية، أظهرت الأغشية شفافية مرتفعة في المنطقة المرئية، وزاد الفاصل الطاقيEg مع زيادة التركيز في المجالeV[3.26-3.28]، بينما زادت أيضًا طاقة أورباخ Eu من eV[0.052-0.035]، وهو مؤشر على وجود تشوهات أو عيوب محلية أكثر في العينات ذات التركيز العالي. العلاقة المتزامنة بين الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ تعزى الى تأثير الحبس الكمي الناتج عن الصغر النسبي للقد الحبيبي. من حيث الخصائص الكهربائية زادت المقاومة النوعية للأغشية بزيادة التركيز، وهو سلوك غير متوقع عزونا ذلك بزيادة الإجهاد الداخلي أو تطور الحدود الحبيبية التي تعيق حركة الحاملات.

آفاق مستقبلية للبحث:

- تحسين الخصائص الكهربائية من خلال إجراء معالجة حرارية (Annealing) لتقليل العيوب البلورية وتحسين الموصلية.
- القيام بعملية التطعيم (Doping) لإدخال عناصر مثل الألمونيوم أو الإنديوم لتحسين التوصيل الكهربائي دون التأثير على الشفافية.
- اجراء تطبيقات عملية للأغشية الرقيقة في مجالات مختلفة مثل الخلايا الشمسية أو المستشعرات الضوئية، لاختبار أدائها.
- دراسة وتحضير خلائط من أكسيد الزنك مع أكاسيد أخرى من النوع p مثل النحاس وتحديد الخصائص التي تطرأ على كل منهما.

الملخص:

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري عند درجة حرارة 500°C. تم دراسة تأثير التغير في التركيز المولي للمحلول على الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية المحضرة. أظهرت نتائج تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) أن جميع العينات تمتلك بنية بلورية سداسية من نوع Wurtzite، مع هيمنة واضحة للاتجاه البلوري (002)، وهو دليل على نمو مفضل عموديًا على سطح الركيزة. كما لوحظ تحسن جودة التبلور مع زيادة التركيز، وزيادة القد الحبيبي. من الناحية الضوئية أظهرت الأغشية شفافية عالية في المجال المرئي تتراوح بين 75% و98%، حيث زادت النفاذية بزيادة التركيز. كما لوحظ ارتفاع الفاصل الطاقي مع زيادة التركيز، وهو مؤشر على تقليل مستويات العيوب داخل الشبكة البلورية. من ناحية أخرى، أظهرت قياسات المقاومة النوعية باستخدام تقنية المسابر الأربعة زيادة في المقاومية مع زيادة السمك.

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة من ZnO – الخصائص البنيوية – الخصائص الضوئية – حيود الأشعة السينية – الرش الكيميائي الحراري.

Abstract:

Thin films of zinc oxide (ZnO) were deposited on glass substrates using the spray pyrolysis technique at a substrate temperature of 500°C. The effect of varying the molar concentration of the precursor solution on the structural and optical properties of the prepared films was investigated. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that all samples exhibit a hexagonal wurtzite crystalline structure, with a dominant (002) crystallographic orientation, indicating a preferred vertical growth on the substrate surface. An improvement in crystallinity and an increase in crystallite size were observed with increasing concentration. From the optical perspective, the films exhibited high transparency in the visible range, between 75% and 98%, with transmittance increasing as concentration increased. A rise in the optical band gap was also observed with higher concentrations, which indicates a reduction in defect states within the crystalline network. On the other hand, electrical resistivity measurements using the four-point probe technique showed an increase in resistivity with increasing film thickness.

Keywords: ZnO thin films – Structural properties – Optical properties – X-ray diffraction – Spray pyrolysis technique.