



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي  
كلية التكنولوجيا  
قسم الهندسة الميكانيكية

## مشروع مذكرة تخرج

لنيل شهادة ماستر أكاديمي

ميدان: هندسة ميكانيكية

شعبة: هندسة ميكانيكية

تخصص: طاقات متجددة

الموضوع

إعداد أغشية رقيقة من أكسيد الزنك الغير مخدرة والمخدرة  
بالنحاس بواسطة تقنية رش الانحلال الحراري الشمسي

اشراف الدكتور

عون ياسين

من إعداد الطلبة

- عبد الرزاق الأسود

- صهيب سواكر

- مسعود ذويب

نوقشت يوم 2022/06/ من طرف لجنة المناقشة:

|                     |                 |        |              |
|---------------------|-----------------|--------|--------------|
| د. منصر نور الدين   | أستاذ محاضر (أ) | رئيسا  | جامعة الوادي |
| د. خشانة محمد       | أستاذ محاضر (ب) | مناقشا | جامعة الوادي |
| د. بوصبيح سيف الدين | أستاذ مساعد (أ) | مناقشا | جامعة الوادي |
| د. عون ياسين        | أستاذ محاضر (أ) | مؤطرا  | جامعة الوادي |

الموسم الجامعي: 2021-2022.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# شكر و عرفان

نشكر الله أولا وقبل كل شيء على وجودنا بالنظر إلى الإرادة والصبر الذي رزقنا  
يهما للقيام بهذا العمل المتواضع.

نود أن نعرب عن خالص شكرنا لوالدينا وكذلك لمشرفنا د. ياسين عون على  
الدعمه وتوجيهه ونصائحه التي كانت ذات قيمة كبيرة،

وكذلك نتقدم بخالص الشكر إلى د. نيد عبد الباقي على وقوفه معنا، وكما أنه لم  
يبخل علينا مما علمه الله من علوم.

نشكر جميع موظفي كلية التكنولوجيا والعلوم الدقيقة بجامعة الشهيد حمه لخضر  
بالوادي

نتقدم بخالص شكر للجميع مدرسين من قسم الهندسة الميكانيكية الذين ساهموا في  
تدريبتنا.

نشكر عائلاتنا وأصدقائنا من الجامعة وخارجها لمساعدتنا وتشجيعنا.

## فهرس المحتويات

|                 |        |
|-----------------|--------|
| شكر وعران       | .....  |
| فهرس المحتويات  | .....  |
| قائمة الأشكال   | .....  |
| قائمة الجداول   | .....  |
| قائمة المختصرات | .....  |
| قائمة الرموز    | .....  |
| الملخص:         | .....  |
| مقدمة           | 1..... |

### الجزء النظري

#### الفصل الأول: عموميات عن الطاقة المتجددة والطبقات الرقيقة

|                                           |         |
|-------------------------------------------|---------|
| تمهيد:                                    | 5.....  |
| I-1- الطاقة المتجددة :                    | 5.....  |
| I-1-1- تعريفها :                          | 5.....  |
| I-1-2- خصائصها :                          | 5.....  |
| I-1-3- مصادرها :                          | 5.....  |
| I-1-5- استخدامات الطاقة الشمسية:          | 8.....  |
| I-2- الأغشية الرقيقة :                    | 11..... |
| I-2-1- تعريف الأغشية الرقيقة :            | 11..... |
| I-2-2-1- أصناف أكسيد الناقلة الشفافة :    | 12..... |
| I-2-2-3- أنواع أكسيد الناقلة الشفافة :    | 12..... |
| I-2-2-4- تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة : | 12..... |
| I-2-5- الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO : | 14..... |
| خلاصة:                                    | 23..... |

#### الفصل الثاني: إعداد وتوصيف الأغشية الرقيقة بواسطة رش الانحلال الحراري الشمسي

|                                   |         |
|-----------------------------------|---------|
| تمهيد:                            | 25..... |
| II-1- وضع طبقات رقيقة من ZnO:Cu : | 25..... |
| II-1-1- التقنية المستخدمة :       | 25..... |
| II-2-1- مكونات القطع المكافئ :    | 26..... |
| II-3-1- اختيار وتحضير الركيزة :   | 29..... |

|         |                                   |
|---------|-----------------------------------|
| 30..... | II- 1-4- اعداد وضبط المعايير :    |
| 32..... | II- 1-5- ظروف التجربة :           |
| 32..... | II- 1-6- خطوات التجربة :          |
| 36..... | II- 1-7- المشاكل المصادفة :       |
| 37..... | II-2- طرق توصيف الطبقات :         |
| 40..... | II-2-2- تحديد الخصائص الإنشائية : |
| 42..... | II-2- 3-التوصيف البصري:           |
| 52..... | الخلاصة:                          |

### الفصل الثالث: مناقشة وتحليل النتائج

|         |                                                           |
|---------|-----------------------------------------------------------|
| 54..... | تمهيد:                                                    |
| 54..... | III-1- الخصائص البنيوية:                                  |
| 55..... | 1-1- الحجم الحبيبي:                                       |
| 56..... | 1-2- عرض الكامل عند نصف الحد الأقصى $\beta(\text{deg})$ : |
| 58..... | 1-3- المسافة بين المستويات $(d_{hkl})$ :                  |
| 58..... | 1-4- الكثافة $\delta \times 10^{15}(\text{line/m}^2)$ :   |
| 58..... | III-2- الخصائص الضوئية :                                  |
| 59..... | 1-2- النفاذية:                                            |
| 60..... | 2-2- فجوة الطاقة:                                         |
| 62..... | 2-3- طاقة اوريخ:                                          |
| 64..... | 2-4- تحديد السمك:                                         |
| 65..... | III-3- الخصائص الكهربائية:                                |
| 66..... | الخلاصة:                                                  |
| 67..... | الخاتمة                                                   |
| 70..... | قائمة المصادر والمراجع                                    |

## قائمة الأشكال

### الفصل الأول

- الشكل (1-I): يبين مكونات الإشعاع الشمسي الواصل إلى الأرض ..... 7
- الشكل (2-I): توزيع الطاقة الشمسية في الجزائر ..... 8
- الشكل (3-I): آلة التبريد الشمسي الامتزاز ..... 10
- الشكل (4-I): عاكس فريزل الخطي ..... 10
- الشكل (5-I): يبين طبق مكافئ وتوضع جهاز الاستقبال في نقطة التركيز ..... 11
- الشكل (6-I): شكل توضيحي لبنية العصابات على شكل قطع مكافئ ..... 14
- الشكل (7-I): الهياكل البلورية لـ ZnO ..... 15
- الشكل (8-I): هيكل السداسي لـ ZnO ..... 16
- الشكل (9-I): يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة ..... 19
- الشكل (10-I): رسم يوضح ترسيب الطبقات الرقيقة بطريقة التبخير ..... 20
- الشكل (11-I): رسم يوضح طريقة ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش ..... 20
- الشكل (12-I): يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي ..... 21
- الشكل (13-I): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري ..... 22
- الشكل (14-I): شكل عام لطبق مكافئ ..... 23

### الفصل الثاني

- الشكل (1-II): التجميع الكامل للفرن الشمسي المستخدم ..... 25
- الشكل (2-II): منظر عام للعاكس المستخدم ..... 26
- الشكل (3-II): صورة حقيقة لجهاز لاستقبال المستخدم ..... 27
- الشكل (4-II): قاعدة معدنية للجهاز المستخدم ..... 27
- الشكل (5-II): نظام التتبع الشمسي المستخدم ..... 28
- الشكل (6-II): جهاز المرذاذ المستخدم ..... 28
- الشكل (7-II): ضاغط المستخدم ..... 28
- الشكل (8-II): صورة الركائز الزجاج المستخدمة ..... 29
- الشكل (9-II): جهاز رقمي متعدد قياسات مع كاشف درجة الحرارة ..... 30
- الشكل (10-II): مقياس الضغط ..... 31
- الشكل (11-II): مقياس شدة الحرارة الرقمي المستخدم ..... 31
- الشكل (12-II): كلور الزنك الثنائي المستخدم ..... 33
- الشكل (13-II): كلوريد النحاس الثنائي ( $\text{CuCl}_2$ ) ..... 34

- الشكل (II-14): كيفية ضبط الفرن..... 35
- الشكل (II-15): يوضح كيفية الرش ..... 36
- الشكل (II-16): إيداع وحفظ طبقات الرقيقة (ZnO:Cu) المنجزة ..... 36
- الشكل (II-17): نمط  $X_{nO}$  لعينة المتكلسة عند درجة الحرارة 600°م لمدة ساعة..... 38
- الشكل (II-18): يوضح انعكاس اشعة السينية من قبل المستويات الذرية (d)تداخل بناء (حالة براغ) .. 39
- الشكل (II-19): منحني توضيحي يوضح  $\beta$  من المنحنى حيود الأشعة السينية..... 41
- الشكل (II-20): دالة توزيع حالات الطاقة في النطاقات ..... 46
- الشكل (II-21): شكل من أشكال الإشعاع يمر عبر طبقة رقيقة مرتكزة على طبقة شفافة سميكة ..... 47
- الشكل (II-22): تحديد السماكة باستعمال المنحنيات التداخل البصري..... 47

### الفصل الثالث

- الشكل (III-1): أطياف الانعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO:Cu)..... 55
- الشكل (III-2): منحني قيم حجم الحبوب وفجوة طاقي بدلالة نسب تطعيم ..... 56
- الشكل (III-3): تحديد قيمة  $\beta$  انطلاقا من انعراج (DRX) ..... 57
- الشكل (III-4):  $\beta$  بدلالة نسبة التطعيم (ZnO:Cu)..... 57
- الشكل (III-5): تغير الكثافة بدلالة نسبة التطعيم (ZnO:Cu)..... 58
- الشكل (III-6) أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النحاس (ZnO:Cu) بدلالة الطول الموجه..... 59
- الشكل (III-7): منحني يوضح تغير في النفاذية بدلالة نسبة التخدير ..... 60
- الشكل (III-8): عبارة على منحني يوضح تغير في الفجوة الطاقة بدلالة تركيز التخدير..... 61
- الشكل (III-9): منحني بياني يوضح تغير قيم فجوة الطاقة البصرية بدلالة نسبة التخدير ..... 62
- الشكل (III-10): منحني يبين طاقة أورباخ بدلالة طاقة الفوتون ..... 62
- الشكل (III-11): تغير طاقة أورباخ بدلالة نسب تخدير ZnO:Cu(%)..... 63
- الشكل (III-12): مقارنة بين فجوة البصرية وطاقة أورباخ..... 64
- الشكل (III-13): متغير سمك بدلالة تركيز التخدير ..... 65
- الشكل (III-14): تغير في الناقلية والسمك بدلالة تغير في نسبة تخدير بالنحاس ..... 65

## قائمة الجداول

### الفصل الأول

- الجدول (1-I): القدرة الشمسية الموجودة في الجزائر ..... 8
- الجدول (2-I): أصناف أكسيد الوصلة الشفافة ..... 12
- الجدول (3-I): يبين بعض الأكسيد الشفافة ..... 12
- الجدول (4-I): يبين بعض الخصائص بنيوية العامة لأكسيد الزنك (ZnO) ..... 16
- الجدول (5-I): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك (ZnO) ..... 17
- الجدول (6-I): الخصائص البصرية لأكسيد الزنك (ZnO) ..... 17
- الجدول (7-I): الخصائص الكهربائية الرئيسية لأكسيد الزنك (ZnO) ..... 18

### الفصل الثاني

- الجدول (1-II): يوضح نسبة التخدير مع الحجم الموافق له ..... 34
- الجدول (2-II): يبين معامل الجودة في بعض الموصلة الشفافة المتحصل عليها بطريقة CVD ..... 51

### الفصل الثالث

- الجدول (1-III): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطراف انعراج الأشعة السينية (DRX) ..... 55
- الجدول (2-III): يوضح قيم المتوسطة للنفاذية بدلالة تركيز التخدير ..... 60
- الجدول (3-III): الموالى يوضح قيم فجوة بصرية لأغشية (ZnO:Cu) لمختلف النسب ..... 61
- الجدول (4-III): يبين قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك النقية والمخدرة بالنحاس ..... 62
- الجدول (5-III): يوضح سمك الأغشية لأكسيد الزنك النقية والمخدرة بالنحاس (ZnO:Cu) ..... 64

## قائمة المختصرات

| الاختصار | الأصل انجليزي                          | الأصل عربي                            |
|----------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| TCO      | Transparent conductive Oxides          | أكسيد الناقلة الشفافة                 |
| ZnO      | Zinc Oxide                             | أكسيد الزنك                           |
| XRD      | X-Ray Diffraction                      | حيود أشعة السينية                     |
| UV       | Ultraviolet                            | الأشعة فوق البنفسجية                  |
| FWHM     | Full Width at Half Maximum             | العرض الكامل بنصف الحد الأقصى         |
| FTIR     | Fourier Transform of Infrared Spectrum | تحويل فورييه لطيف بالأشعة تحت الحمراء |
| EGS      | Enhanced Geothermal Systems            | النظم الحرارية الأرضية المعززة        |
| PVD      | Physical Vapor Deposition              | ترسيب البخار الفيزيائي                |
| CVD      | Chemical Vapor Deposition              | ترسيب البخار الكيميائي                |
| BV       | Band of valence                        | عصابة التكافؤ                         |
| BC       | Band of conduction                     | عصابة النقل                           |
| ASTM     | American Science of Testing Materials  | العلوم الأمريكية لاختبار المواد       |

## قائمة الرموز

| اسم                                       | وحدة                                            | رمز                    | اسم                                                   |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------|
| Mass                                      | g                                               | <b>m</b>               | كتلة                                                  |
| Transmittance                             | %                                               | <b>T</b>               | النفاذية                                              |
| Thickness                                 | cm                                              | <b>d</b>               | سمك                                                   |
| wavelength                                | Å                                               | <b>λ</b>               | طول الموجي                                            |
| Molar mass                                | g/mol                                           | <b>M</b>               | كتلة المولية                                          |
| Molar                                     | Mol/l                                           | <b>C</b>               | التركيز المولي                                        |
| Volume                                    | ml                                              | <b>V</b>               | حجم                                                   |
| Angle of incidence(angle of reflection)   | deg                                             | <b>θ</b>               | زاوية السقوط الأشعة السينية                           |
|                                           | %                                               | <b>R<sub>a</sub></b>   | متوسط الخشونة                                         |
| The intensity of the incoming radiation   | %                                               | <b>A</b>               | الامتصاصية                                            |
| The intensity of absorbed radiation       | A                                               | <b>I<sub>A</sub></b>   | شدة الشعاع الممتص                                     |
| The intensity of the incoming radiation   | A                                               | <b>I<sub>0</sub></b>   | شدة الشعاع الوارد                                     |
| The intensity of the reflected ray        | A                                               | <b>I<sub>R</sub></b>   | شدة الشعاع المنعكس                                    |
| Electrical conductivity                   | Ωcm <sup>-1</sup>                               | <b>σ</b>               | النفاذية الكهربائية                                   |
|                                           | %                                               | <b>R</b>               | لانعكاسية                                             |
| Absorption coefficient                    | cm <sup>-1</sup>                                | <b>α</b>               | معامل الامتصاص                                        |
| Inter-reticular distance                  | Å                                               | <b>d<sub>hkl</sub></b> | المسافة بين المستويات                                 |
| Band gap energy(optical gap)              | eV                                              | <b>E<sub>g</sub></b>   | فجوة الطاق (فجوة بصرية)                               |
| Energy votton                             | ev                                              | <b>hν</b>              | طاقة الفوتون                                          |
| Surface resistance                        | Ω                                               | <b>R<sub>s</sub></b>   | مقاومة سطحية                                          |
| Quality parameter                         | (Ω) <sup>-1</sup>                               | <b>Q</b>               | معامل الجودة                                          |
| Effective masse of the electron           | kg                                              | <b>m<sup>*</sup></b>   | كتلة الفعالة للإلكترون                                |
| Refractive index                          | -                                               | <b>n</b>               | معامل الانكسار                                        |
| Damping coefficient                       | -                                               | <b>k</b>               | معامل التخميد                                         |
| Planck constant                           | J.s                                             | <b>h</b>               | ثابت بلانك                                            |
| Space permittivity                        | F/m                                             | <b>ε<sub>0</sub></b>   | السماحية الفراغ                                       |
| The relative permittivity of the material | F/m                                             | <b>ε<sub>r</sub></b>   | السماحية النسبية للمادة                               |
| The electric charge of electron           | C                                               | <b>q</b>               | الشحنة الكهربائية للإلكترون                           |
| Relaxing time                             | s                                               | <b>τ</b>               | زمن استرخاء<br>(الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون) |
| the mean path between tow collisions      | m                                               | <b>l</b>               | المسار المتوسط الحر بين تصادمين                       |
| Electrokinetics                           | cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | <b>μ</b>               | الحركية الكهربائية                                    |
| Urbach energy                             | ev                                              | <b>E<sub>u</sub></b>   | طاقة أورباخ                                           |
| Resistivity                               | Ωcm                                             | <b>ρ</b>               | مقاومة النوعية للمادة                                 |
| Concentration of charge carriers          | (cm) <sup>-3</sup>                              | <b>n<sub>r</sub></b>   | تركيز حوامل الشحنة                                    |

## الملخص:

الهدف من هذا العمل هو استخدام الطاقة الشمسية من اجل إنتاج الطبقات الرقيقة لأوكسيد الزنك (ZnO) النقية والمخدرة بالنحاس بنسب مختلفة (0%، 1.5%، 3%، 5%، 8%) بواسطة تقنية الرش الحراري الشمسي، ثم دراسة تأثير التغيير في نسبة التخدير بالنحاس على الخصائص (البنوية، الضوئية والكهربائية)، حيث استخدم ثنائي هيدراتأسيتات الزنك  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  وكذا تم ترسيب الطبقات الرقيقة على ركائز زجاجية بحجم (5مل) وباستخدام فرن شمسي تحت درجات حرارة ثابتة (450 درجة مئوية). أجريت دراسة معاينة خصائص الطبقات الرقيقة بتقنية انعراج الأشعة السينية (الخصائص البنوية) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (الخصائص الضوئية) وكذا طريقة المسابر الأربعة (الخصائص الكهربائية). اظهر التحليل بالأشعة السينية ان عيناتنا تتبلور وفق بنية سداسية، تعتمد بلورات الطبقات الرقيقة اتجاهها مفضلا وفق الاتجاه (002) حيث يصل بعد الحبيبات إلى حد أقصى (36.8 نانومتر) عند (1.5 %) مع انخفاض سمك الطبقة. بينما اظهر التحليل بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية ان نفاذية الطبقة قد ازدادت في نسبة التركيز (8 %)، اظهر الحساب عموما ان طاقة URBACH تتناسب عكسيا مع الفجوة الضوئية المانعة (Eg) للشرائح في نسب المختلفة، وأظهر التحليل بواسطة تقنية المسابر الأربعة أن الموصلية الكهربائية ( $\sigma$ ) تصل إلى حد أقصى  $(2.246) \times 10^{15}$  عند (8 %).

**الكلمات المفتاحية:** الطاقة المتجددة، الطاقة الشمسية، الرش الحراري، الطبقات الرقيقة، تخدير بالنحاس، الفرن الشمسي، انعراج الأشعة السينية، الأشعة فوق البنفسجية المرئية، الفجوة الضوئية المانعة، تقنية المسابر الأربعة، الناقلية الكهربائية، أكسيد الزنك.

## Résumé :

L'objectif de ce travail est d'utiliser l'énergie solaire pour produire des couches minces d'oxyde de zinc pur (ZnO) et dopé au cuivre dans différentes proportions (0%, 1.5%, 3%, 5%, 8%) par technique Spray pyrolyse, puis étudier l'effet de différents taux de dopage Cuivre sur les propriétés (synthétique, optiques et électriques), où l'acétate de zinc d'hydraté ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a été utilisé, ainsi que le dépôt de couches minces sur des substrats de verre avec un volume de (5ml) à l'aide d'un four solaire à température constantes (450 degrés), Une étude a été menée pour examiner les propriétés des couches minces en utilisant la diffraction des rayons X (propriétés des structurelles), la spectroscopie UV et visible (propriétés optiques), ainsi que la méthode des quatre sondes (propriétés électriques), ont montré que nos échantillons cristallisent dans une structure hexagonale, la tendance (002) est celle où la taille des grains atteint un taux maximum de 36.8 nm à (1.5%) avec une épaisseur de couche décroissante, l'énergie URBACH est inversement proportionnelle à la bande interdite optique ( $E_g$ ) des tranches dans différentes a montré que la conductivité électrique ( $\sigma$ ) atteint un maximum de  $(2.246) \cdot 10^{15}(\text{line/m}^2)$  par (8%).

**Mots clés :** énergie renouvelable- énergie solaire- projection thermique- couches minces- dopage au cuivre- fours solaires- diffraction à rayons X- UV visible- gap optique ( $E_g$ )- Méthode des quatre sondes-Conductivité- Oxyde de Zinc.

**Abstract:**

The objective of this work is to use solar energy to produce thin layers of pure Zinc Oxide (ZnO) and doped with copper in different proportions (0%, 1.5%, 3%, 5% et 08% ) by spray pyrolysis technique, and then study the effect of doping rates the different properties of copper on the properties (synthetic, Optical and electrical), where hydrated Zinc acetate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) was used, as well as deposition of thin layers on glass substrates with a volume (5ml) was carried out using a solar oven at a constant temperature ( $450^\circ\text{C}$ ). A study to examine properties of thin films using X-Ray Diffraction (structural properties), UV and visible spectroscopy (optical properties), The four probe method (electrical properties) showed that our samples crystallize in a hexagonal structure, the trend(002) is that the grain size reaches a maximum rate of 36.8 nm at (1.5%) as the layer of decreasing thickness, the URBACH energy is sections appear if the electrical conductivity( $\sigma$ ) reaches a maximum  $(2.246)10_{15}$  (line/m<sup>2</sup>) equivalent(8%).

**Key words:** renewable energy- solar energy- thermal spraying- thin films- copper doping –solar furnaces- X-ray diffraction –UV visible- optical frequency range (for example)- four sensor method- conductivity- zinc oxide.

مقدمة

تعتبر الطاقة الشمسية من أبرز فروع الطاقات المتجددة وأكثرها وفرة وأوسعها استعمالاً في معظم بلدان العالم، وهذا ما ساعد في إيجاد تقنيات مختلفة لاستغلالها ومن بينها الأطباق المكافئة المكثفة التي بدورها لها استخدامات متعددة كإنتاج الأغشية الرقيقة.

تعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة هي مواد تمتاز بخصائص متعددة كالتوصيل الكهربائي والشفافية وهذا ما يجعلها الخيار الأول في العديد من التطبيقات (الإلكترونيات، خلايا الشمسية، نوافذ الكهروضوئية...)، ويجدر الذكر أن لها استعمالات أخرى كمستشعرات الغاز والملاسمات الضوئية وألبسة مقاومة الحريق وشاشات العرض واللمس.

يعد استخدام الأغشية الرقيقة غاية في الأهمية خاصة في الصناعات التي يتم فيها تقليص الحجم وتقليص ابعاد الأجهزة المطلوبة كصناعة الإلكترونيات الدقيقة.

من بين هذه المواد نجد أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) الذي حضي بالكثير من الاهتمام بسبب استقراره الكهروكيميائي الجيد ونشاطه التحفيزي الكهربائي، فضلاً عن تكلفته المنخفضة لتطبيقات موسعه مع استعمالات كثيرة في مختلف التقنيات مثل بطاريات  $Li^+$  والمكثفات الفائقة وأجهزة استشعار الغاز والمحفزات الضوئية والمواد الكهروضوئية، علاوة على ذلك فإن  $ZnO$  يدخل في أصناف أشباه الناقل فزاد في دقة عمل الأجهزة الإلكترونية الضوئية. والخواص الكهربائية لهذه الأغشية.

الهدف من هذه الرسالة هو تطبيق عملية رش الانحلال الحراري لتصنيع أفلام أكسيد الزنك وللتحقق من تأثير تغير نسب التخدير على خواصه الهيكلية والبصرية، وخواصه الكهربائية لهذه الأغشية باستخدام مكثفات الأطباق المكافئة الشمسية.

وعليه تم تنظيم الرسالة على النحو التالي بعد المقدمة:

- الفصل الأول: يتضمن الحديث عن الطاقة المتجددة ومصدرها وخاصة الطاقة الحرارية الشمسية وبعض استعمالاتها، ونتعرف كذلك على طبقات رقيقة وعلى بعض عمليات الترسيب.
- الفصل الثاني: نخصصه لطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ( $ZnO$ ) مع طريقة ترسيبها على ركائز زجاجية تم رشها بواسطة تقنية الانحلال الحراري الشمسي، بعد ذلك نتحدث عن تقنيات توصيف المختلفة المستخدمة لتحليل وتحديد الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية المختلفة للطبقات الرقيقة المنتجة من أكسيد الزنك (حيود الأشعة السينية، والأشعة فوق بنفسجية، وتقنية المسابر الأربعة).

- الفصل الثالث نتائج التوصيف التي حصلنا عليها في طبقاتنا ومناقشة النتائج التي تم الحصول عليها خلال هذه الدراسة.
- أخيرا استنتاج عام يوضح جوهر العمل البحثي الذي تم إجراؤه.

الجزء النظري

# الفصل الأول: عموميات عن الطاقة المتجددة والطبقات الرقيقة

## تمهيد:

قديمًا كان الإنسان يستفيد من الطاقة الشمسية حسب احتياجاته اليومية بطرق تقليدية كالتجفيف تحت أشعة الشمس مباشرة والطهي والتدفئة , وبمرور الوقت اكتشفت الطاقات الباطنية (الفحم، الغاز والنفط...) فقام باستثمارها وتوسع في استغلالها إلى أن اكتشف بأنها ملوثة ومضرة للبيئة على غرار ارتفاع تكلفة استخراجها من باطن الأرض ونفادها بمرور الوقت، فأخذ الباحثون في التفكير لإيجاد بديل عن طاقة نافذة ومدمرة للبيئة، فأجتهدهم في تطوير طرق استغلال الطاقة النظيفة والطاقة الشمسية بوجه خاص، لذلك اكتشفت عدة تقنيات من أهمها المكثفات الطبقة المكافئ.

في هذا الفصل سنناقش عموميات الطاقة المتجددة والطاقة الحرارية الشمسية وطرق استغلالها، بالإضافة لمناقشة العموميات المتعلقة بالأفلام الرقيقة وتقنيات ترسيبها.

## I-1- الطاقة المتجددة :

### I-1-1- تعريفها :

الطاقة المتجددة هي طاقة طبيعية متجددة باستمرار غير مدمرة للبيئة ولا ينتج عن استخدامها أي تلوث بيئي ولها عدة تسميات كالطاقة المتجددة أو الطاقة النظيفة أو الصديقة أو المستدامة ومن أبرزها الطاقة المتجددة.

### I-1-2- خصائصها :

أما عن خصائصها فتتمثل في تغطية نسبة مرتفعة من احتياجات الإنسان منها وهذا راجع إلى وفرتها، ولكن ما يعاب عليها تذبذبها في الكمية كإنتاج الكهرباء بواسطة الإشعاع الشمسي الذي يكون متذبذب على مدار اليوم، مما يحتم على الفرد توفير عدة أجهزة وبتكلفة باهظة وهو ما أعاق انتشار استغلالها.

### I-1-3- مصادرها :

تنوعت مصادر الطاقة المتجددة وتعددت أشكالها نذكر منها:

### 3-1-1- طاقة الكتلة الحيوية:

يتم استخراجها من تخمر المواد الخام بالكتلة الإحيائية بما فيها مخلفات الغابات والمخلفات الزراعية وبقايا الإنسان والحيوان ومن خلال سلسلة من العمليات يمكن استخدام هذه المواد مباشرة في إنتاج الكهرباء والحرارة أو استخدامها لإنتاج وقود غازي أو سائل مثل الإيثانول أو صلب.

### 3-2- طاقة الحرارة الأرضية:

هي طاقة مخزنة في باطن الأرض على شكل حرارة، منها ما يخرج بشكل تلقائي مثل الينابيع الحارة التي يتم الوصول إليها عن طريق حفر الآبار أو غمس أنابيب خاصة في عمق القشرة الأرضية وتستخرج الحرارة من مستودعات حرارية أرضية أو ما يسمى بمستودعات الهيدروحرارية، وما جرى عليها من تحسين بمحفز هيدروليكي فيطلق عليها النظم الحرارية الأرضية المعززة (EGS) التي يمكن استخدامها في توليد الكهرباء أو في تطبيقات تتطلب الطاقة الحرارية كالتدفئة والتبريد.

### 3-3- الطاقة المائية:

هي طاقة هيدروليكية ناتجة عن تحرك المياه من أماكن عالية إلى منخفضة لتدوير عنفه ميكانيكية للإنتاج الكهرباء وتشمل الطاقة الكهرومائية مشاريع السدود والخزانات والتدفق الطبيعي للأنهار ولها فوائد أخرى كالتحكم في تدفق مياه الري والفيضانات والجفاف والملاحة [1].

### 3-4- الطاقة البحرية:

إنتاج الكهرباء من الطاقة البحرية هي عملية تعتمد على حركة المياه الناتجة عن الأمواج أو المد والجزر ويتم ذلك بوضع عنفه تحت سطح الماء فتعمل هذه الأخير بتحويل الطاقة البحرية المتمثلة في الأمواج وحركة المد والجزر إلى حركة دورانية ثم تنقلها إلى مولد كهربائي لإنتاج الكهرباء.

### 3-5- طاقة الرياح:

هي طاقة ناتجة عن حركة الهواء أو كما تسمى بالطاقة الحركية أو الهواء المتحرك، تتم بوضع عنفات في أماكن تمتاز بتيارات هوائية دائمة فتقوم الرياح بتدوير شفرات المروحة ليتولد عزم دوران يتسبب بحركة دورانية للأجزاء الداخلية للعنفة، فتنتقل هذه الحركة بواسطة محور دوراني إلى المولد ليقوم هذا الأخير بإنتاج طاقة كهربائية [1].

### 3-6- الطاقة الشمسية:

هي طاقة مصدرها من الشمس يمكن الاستفادة منها بشكل مباشر أو بوسائل تكنولوجية كإنتاج الكهرباء وذلك باستخدام خلايا أشباه الموصلات الضوئية أو استعمال المركبات الضوئية للطاقة الشمسية للحصول على وسائل عالية الحرارة أو مواد لتشغيل المحركات الحرارية والمولدات الكهربائية.

### 3-6-1- الإشعاع الشمسي:

أهم نجم في الكون هو الشمس نظرا لأهميته في إنتاج الطاقة التي تتم بواسطة تفاعلات نووية معقدة انطلاقا من الهيدروجين الذي تتشكل منه الشمس ما يقارب ثلاث أرباع من كتلتها الإجمالية , والهليوم الذي تبلغ كتلته حوالي ربع كتلة الشمس [1] ويوجد فيه أقل من 2% من عناصر أخرى وهي أكثر من 50

عنصرًا، من بينها الكربون والنيتروجين والأكسجين والنيون والمغنسيوم والسيليكون والكبريت والحديد، حيث تبلغ درجة الحرارة سطح الشمس 5778 كلفن (5505 درجة مئوية) [2]، فتصدر الشمس طاقة تقدر بـ 1367 واط/م<sup>2</sup> [3]، عند اصطدامه بالغلاف الجوي، ينقسم إلى ثلاث أجزاء، جزء ينعكس إلى الفضاء الخارجي وجزء يمتصه الغلاف، وجزء يخترقه فتكون الطاقة التي تصل إلى مستوى الأرض تقدر بـ 1000 واط/متر مربع، وهذا الجزء الأخير ينشطر إلى ثلاث أشكال:

### 3-6-2- الإشعاع المباشر:

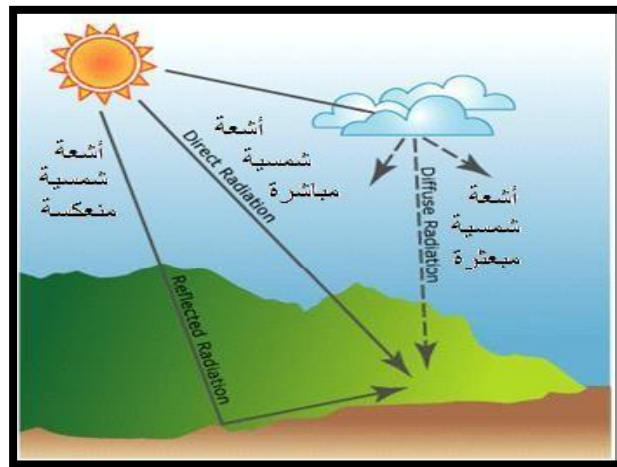
هو شعاع الذي يخترق الغلاف الجوي فيصل إلى الأرض مباشرة لا يحدث له انعكاس ولا تبعثر فيصل إلى الأرض بطاقة 340 واط/م<sup>2</sup>.

### 3-6-3- الإشعاع الشمسي المبعثر:

هو الشعاع الذي يتعرض إلى البعثرة والانتشار من طرف الغلاف الجوي فضلًا عن انعكاس وانتشارها بواسطة السحب والعوالق الجوية (بخار وقطرات ماء، غبار...). [4].

### 3-6-4- الإشعاع المنعكس:

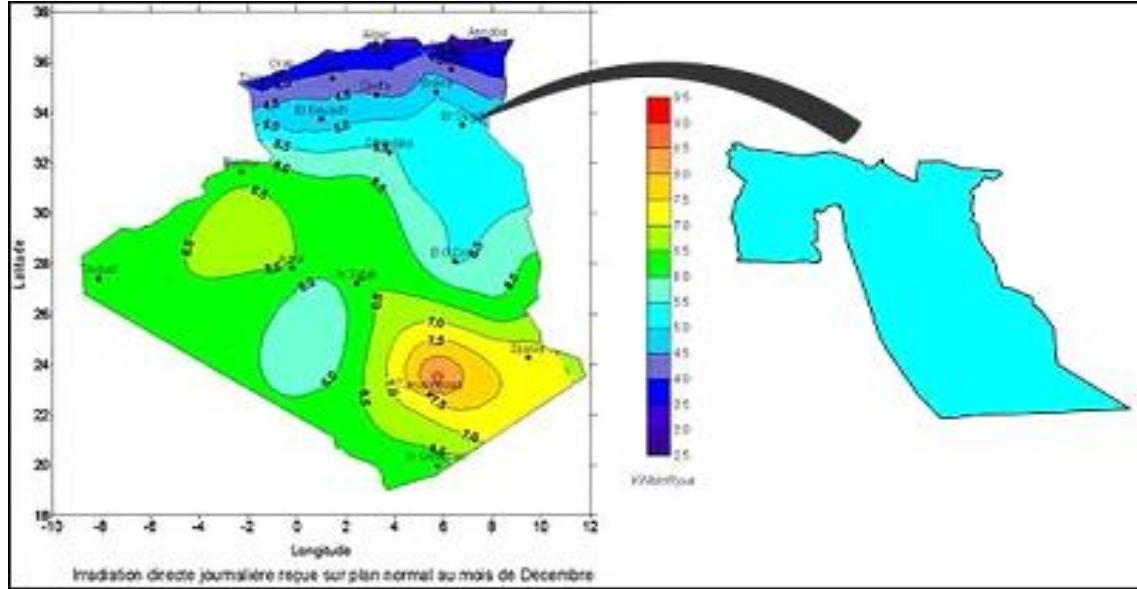
وهو مقدار الأشعة التي تعكسها الأرض والأشياء الموجودة على سطحها مثل (الثلج الماء إلى الفضاء...) من غير أن يتحول أي جزء منها إلى طاقة حرارية، فهي تعكس 2% [4]. ويطلق عليه اسم بياض الأرض. كما هو مبين في الشكل (1-I).



الشكل (1-I): يبين مكونات الإشعاع الشمسي الواصل إلى الأرض [5]

#### 1-I-4- الطاقة الشمسية في الجزائر :

تغطي الجزائر أكثر من 2.3 مليون كيلومتر مربع 80% منها صحراء يغلب عليها مناخ حار يجعلها غنية بمخزون الطاقة الشمسية كما هو مبين في الشكل (2-I).



الشكل (2-I): توزيع الطاقة الشمسية في الجزائر [6]

يسمح لها بتغطية 60 مرة من احتياجات أوروبا الغربية وأربع مرات الاستهلاك العالمي و5000 مرة من الاستهلاك الوطني من الكهرباء حسب وزارة الطاقة والمناجم الجزائرية [7] كما هو مبين في الجدول (1-I).

الجدول (1-I): القدرة الشمسية الموجودة في الجزائر [7]

| المناطق                                     | المناطق الساحلية | الهضاب العليا | الصحراء |
|---------------------------------------------|------------------|---------------|---------|
| المساحة %                                   | 4                | 10            | 86      |
| المدة المتوسطة للإشعاع الشمسي (ساعة/العام)  | 2640             | 3000          | 3500    |
| الطاقة المتوسطة (ك وسم/م <sup>2</sup> /سنة) | 1700             | 1900          | 2650    |

#### 1-I-5- استخدامات الطاقة الشمسية:

##### أ- توليد الكهرباء بالطاقة الشمسية:

توجد عدت تقنيات لإنتاج الطاقة الكهربائية بالطاقة الشمسية أبرزها التحويل عن طريق اللوح الكهروضوئي (الألواح الشمسية)، وهي عملية تحويل الإشعاع الشمسي إلى طاقة كهربائية بعدما تقوم هذه

الألواح بامتصاص الفوتونات الضوئية الساقطة عليها بواسطة هذا اللوح (خلايا الشمسية) الذي يتكون من بعض المواد والمركبات التي تصنف من أشباه الموصلات [8].

### ب- الطاقة الشمسية الحرارية:

هي الطاقة الشمسية يتم تحويلها إلى طاقة حرارية.

مثال إذا تعرض إي جسم إلى الإشعاع الشمسي فنلاحظ ارتفاع درجة حرارته، هذا بسبب امتصاصه الفوتونات الساقطة عليه عبر الإشعاع وكلما كان جسم أسود وشديد السواد ارتفعت حرارته أكثر، وبسبب احتياج الإنسان إلى درجات حرارة عالية اخترع تقنيات مختلفة كالفرن الشمسي.

### ج-الفرن الشمسي:

هي تقنية تعمل على رفع درجات الحرارة العالية، عن طريق تركيز أشعة الشمس على مادة أو جسم يمتص الأشعة كجسم أسود باستعمال عدد من المروحيات، يتم توجيه الحرارة الصادرة عن الجسم إلى الجسم المراد تسخينه لبحث خصائصه في المختبر.

### د-طهي الطعام:

يتم ذلك بوضع الطعام داخل جهاز وهو عبارة على صندوق معزول بيه غطاء علوي شفاف يتعامد مع أشعة الشمس، ثم يضع هذا الجهاز تحت أشعة الشمس مباشرة.

### هـ - تحلية المياه:

هي عملية فصل الأملاح عن الماء عن طريق التقطير الشمسي وهي عملية رفع درجة حرارة المياه المالحة إلى درجة التبخر ثم تكثيفها على سطح بارد [9].

### و-التجفيف الشمسي:

تستخدم في تجفيف بعض المؤن والمنتجات الفلاحة من أجل تصبيرها وإطالة عمر صلاحية استهلاكها.

### ي-التدفئة بالحرارة الشمسية:

تتم بضخ الحرارة الشمسية داخل الوسط المراد تدفئته بواسطة مائع (الهواء أو سائل) الذي يتم تسخينه مباشر من أشعة الشمس أو بصنع واجهات زجاجية شفافة.

### ز-التبريد الشمسي:

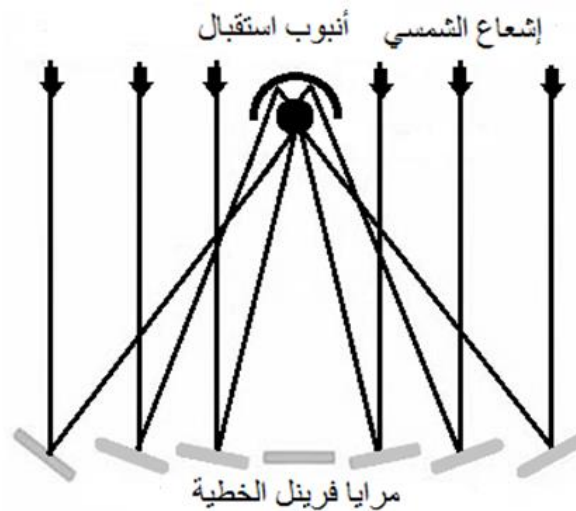
يعتمد على نظام تبريد يعمل بطاقة الحرارة الشمسية ويتم ذلك عن طريق استخدام نظام الامتزاز لتشغيل دورات التبريد كما هو مبين في الشكل (3-I).



الشكل (3-I): آلة التبريد الشمسي الامتزاز [10]

### ح-عاكس فريزل الخطي:

يستخدم بواسطة مرايا مسطحة تستقبل الأشعة الشمسية وتركزها على أنبوب الذي يمر عبر النقطة المحورية للعاكسات وذلك الأنبوب يتدفق داخله الماء فيتم توليد البخار واستخدامه لإنتاج طاقة كهربائية كما في الشكل (4-I).



الشكل (4-I): عاكس فريزل الخطي

## ر-إنتاج الأغشية الرقيقة:

إنتاج الأغشية الرقيقة يتم باستخدام الطاقة الشمسية ويعتبر من أحدث استخداماتها، ويكون ذلك بواسطة تقنية رش بالانحلال الحراري الشمسي وباستعمال الطبقة المكافئ الذي يعتبر من أفضل أنواع أجهزة التسخين بالطاقة الشمسية، يكمن سر قوته في شكله الهندسي، هو عبارة عن صحن قطع مكافئ يدور حول محوره، يقوم بتجميع الطاقة الشمسية في نقطة التركيز ومن ثم يتم امتصاصها على شكل طاقة حرارية بواسطة جهاز استقبال الذي يوضع في نقطة التركيز، كما هو موضح في الشكل (I-5)، وقد تصل درجة حرارته إلى 800 درجة مئوية، والطاقة التي يوفرها قد تصل إلى بضعة مئات من الواط. [11]



الشكل (I-5): يبين طبق مكافئ وتوضع جهاز الاستقبال في نقطة التركيز. [11]

طبق مكافئ المستخدم في مخبر 22 (جامعة شهيد حمه لخضر بالوادي).

يستخدم الطبقة العاكس لإنتاج طاقة حرارية عن طريق تركيز طاقة الشمسية على رقائق زجاجية المثبتة على المستقبل، ثم نقوم بعملية رش المحلول الكيميائي على السطح، وفي هذه الحالة يمكن أن نقول قد تمكنا من استبدال السخان الكهربائي بسخان آخر صديق للبيئة.

## I-2- الأغشية الرقيقة :

## I-2-1- تعريف الأغشية الرقيقة :

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة التي لا يتعدى سمكها مايكرو متر واحد أو عدة نانومتر، وتعرف كذلك بالأكسيد الموصل الشفافة أو بأشباه الناقل، لامتلاكها فاصل طاقي  $E_g$  أكبر من 4.3 إلكترون فولت ولديها ناقلية جيدة وخاصية ضوئية شفافة في مجال

الضوء المرئي [12]، ولها حزمة توصيل مليئة بالإلكترونات رغم كبر فجوة الطاقة الممنوعة وذلك بسبب شواغر الأكسجين الناتجة عن عدم توافق الجزئي [13].

## 2-2-I- أصناف أكسيد الناقلة الشفافة :

تصنف أكسيد الموصل الشفافة حسب عدد مركباتها

متعددة المركبات تسمى بالأكسيد المركبة.

تحتوي على معدن واحد تسمى بالأكسيد البسيطة [14].

### الجدول (2-I): أصناف أكسيد الموصل الشفافة [14]

|                                  |                    |             |
|----------------------------------|--------------------|-------------|
| NiO                              | CuO                | أكسيد بسيطة |
| CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | BaTiO <sub>3</sub> | أكسيد مركبة |

## 3-2-I- أنواع أكسيد الناقلة الشفافة :

يمكن أن نقسم أكسيد الناقلة الشفافة إلى مجموعتين كما هو مبين في الجدول (3-I) وذلك حسب حاملات الشحنة، كالتالي:

النوع n: في هذا النوع من الأكسيد الناقلة الشفافة الإلكترونات هي حاملات الشحنة، وهو النوع الأكثر استعمالاً في التطبيقات [15].

النوع p: في هذا النوع تكون الثقوب هي حاملات الشحنة [15].

### الجدول (3-I): يبين بعض الأكسيد الشفافة [14]

| أكسيد الموصل الشفافة (n)       | أكسيد الموصل الشفافة (p)       |
|--------------------------------|--------------------------------|
| SnO <sub>2</sub>               | NiO                            |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | PdO                            |
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| TiO <sub>2</sub>               | TeO <sub>2</sub>               |
| ZnO                            | Ag <sub>2</sub> O              |
| WO <sub>3</sub>                | BaTiO <sub>3</sub>             |

## 4-2-I- تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة :

تطعم الأكسيد الموصل الشفافة (TCO) حسب النوع (n) أو (p) وهي كالتالي:

### الأكسيد الناقلة الشفافة في حالة ذاتية (نقية):

الخصائص الذاتية لأكسيد الموصل الشفافة تجعل منها غالبا نصف ناقل من نوع (n)، تترسب هذه الأكسيد على شكل طبقات رقيقة فتعمل الفراغات على زيادة في عملية التوصيل بفعل تكوينها لمستويات تقع أدنى عصابة النقل متحصل على الكترونات والتي تتأين في الطبقات الضعيفة (25 ميكوفولت) [16]، يكون شبه ناقل ذاتي (النقي) عندما لا توجد أي ذرة مطعمة عندها يتحقق التوازن ( $n_i^2 = n = p$ )، حيث  $n_i^2$  هو التركيز الذاتي. ومن أجل تحسين ناقلية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع المانحات أو الأخذات، ونحصل على ناقلية من نوع n أو p [17].

لما تضاف نسب قليلة من الشوائب إلى بلورة نصف ناقلة تسمى هذه العملية بالتطعيم، وتعرف كمية الشوائب المضافة بمنسوب التطعيم تعمل هذه الشوائب على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقى بين حزمتي التوصيل والمكافئ.

### تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة نوع (n):

هذا النوع من التطعيم يتم باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين ويتعلق بحجم ذرات التطعيم وبدرجة ذروتها في الشبكة البلورية للأكسيد الموصل الشفافة.

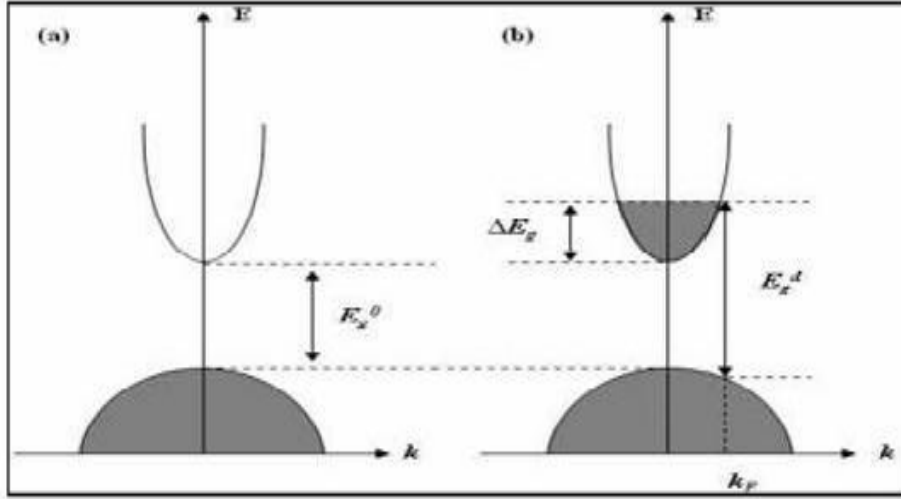
يمكن على سبيل المثال تطعيم أكسيد القصدير بأحد العناصر التالية: الفلور (F)، الأنتموان (Sb) أو النيوبيوم (NP) بالإضافة إلى بعض المعادن مثل النحاس (Cu) الحديد (Fe) والكوبالت (Co) والنيكل (Ni) أما ما يتعلق بأكسيد الزنك من نوع (n) فهو يطعم في الغالب بالألمنيوم (Al) وكذلك بالجاليوم (Ga) أو الانديوم (In). [18]

جميع المطعمات المذكورة سابقا تعزز (TCO شبه ناقل) من نوع n، بحيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين عصابة النقل بالتالي فان عدد كبير من الالكترونات تشارك في التوصيل، ومنه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم. [18]

### تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة نوع (p):

لازال التطعيم من نوع p موضوع بحث ففي السنوات الأخيرة أجريت دراسات تطعيم من نوع p على بعض الأكسيد الموصل الشفافة فكان أكسيد الزنك هو أكثر أنواع الأكاسيد الموصل الشفافة التي تجري عليه دراسة من هذا النوع من التطعيم. [18]

تتعلق الحالات المشغولة الأكثر تزودا بالطاقة بتركيز الحوامل  $n$ ، يمكن أن تكون بنية عصابة الأكاسيد الموصلة الشفافة مقربة لبنية عصابة القطع المكافئ كما هو مبين في الشكل (6-I)، حيث تمثل الأجزاء الرمادية الحالات المشغولة، حين يكون الحد الأقصى  $BV$  والحد الأدنى  $BC$  متوقعين في نفس القيمة ( $k=0$ ) فشبه ناقل موصوف بشبه ناقل بفجوة مباشرة، ومن أجل قيم مختلفة فشبه الناقل له فجوة غير مباشرة. [19]



الشكل (6-I): شكل توضيحي لبنية العصابات على شكل قطع مكافئ

(a): TCO غير مطعمة.

(p): TCO مطعمة لشبه ناقل ذي فجوة مباشرة حيث  $E_g^d$  قيمة فجوة الطاقة بعد التطعيم. [20]

## 5-2-I- الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO :

أ- تعريف أكسيد الزنك:

أكسيد الزنك يعرف كذلك باسم (زنسيت zincite) [21] هو مركب غير عضوي ذو صيغة كيميائية (ZnO)، صلب عديم الرائحة وغير سام وأبيض اللون يميل إلى الصفرة عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية، وهو مادة شبه موصلة ينتمي إلى عائلة أكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) من النوع (n)، غير قابل للاحتراق ولا للانفجار وقابل لذوبان في حامض الخليك أو الحوامض المعدنية و كربونات الامونيوم والهيدروكسيدات القلوية وهو بطيء الذوبان في الماء. [22] عند تعرضه للهواء يعطي طبقة واقية تحمي بقية المعادن [21]، تعتمد المختبرات في تحضير أكسيد الزنك كيميائيا على حرق عنصر الزنك في الهواء أو بواسطة التهشم الحراري لكاربوناته أو نترات. [23]

## ب- خصائص أكسيد الزنك:

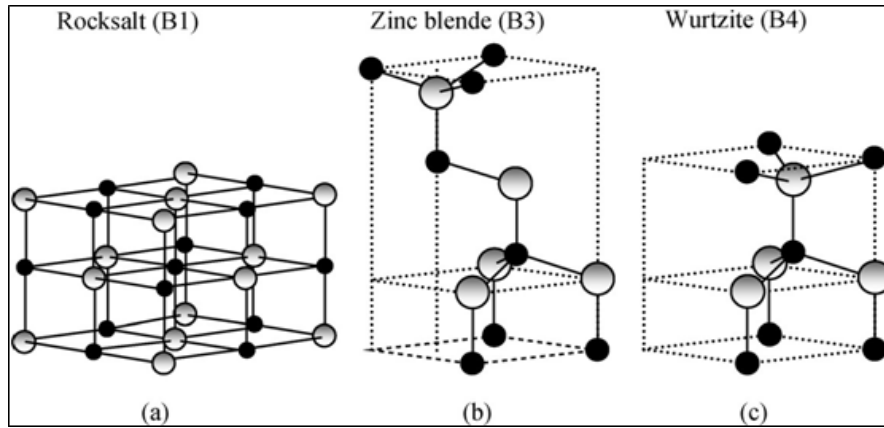
### • خصائص بنيوية:

تعود دراسات البلورية الأولى لأكسيد الزنك لثلاثينات القرن الماضي [24] بحيث يتبلور أكسيد الزنك في ثلاث أشكال من هياكل بلورية كما موضحة في الشكل (7-I).

بنية بلورية مكعبة تعرف باسم الروكسالت (rocksalt) أو بنية ملح الصخور أو كلوريد الصوديوم الطبيعي.

بنية بلورية مكعبة تعرف باسم زنكبالند (zincblende) أو (ركائز الزنك).

بنية بلورية على شكل بلورة سداسية تعرف باسم ورتزيت (wurtzite) أو كبريتيد زنك، وهي أكثر استقرار ديناميكية وأكثرها شيوعا. [25]



الشكل (7-I): الهياكل البلورية لـ ZnO

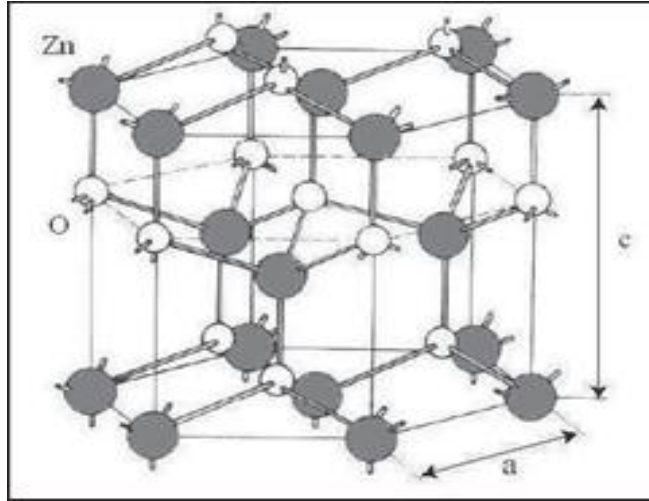
a : الملح الصخري المكعب، b: مزيج الزنك المكعب ، c: هيكل السداسي wurtzite

تظهر ذرات O على شكل كرات بيضاء كبيرة، وذرات Zn سوداء صغيرة المجالات [26]

يحتوي الهيكل السداسي (wurtzite) على تناظر 6 مم وتمتلك ثوابت شبكية ذات القيم

(a=3.249Å) و (c=5.207Å) وقيمة c/a = 1.60 Å وهي قيمة قريبة جدا من القيمة المثالية

للخلية السداسية والتي تساوي 1.633 Å [27]، كما هو موضح في الشكل (8-I).



الشكل (8-I): هيكل السداسي لـ ZnO [28]

ترتبط خصائصه ارتباطا وثيقا بطرق التحضير بحيث يجب تحكم في معايير التكنولوجيا من أجل الحصول على الخصائص المرجوة، مثلا فإن درجة الحرارة الترسيب تعدل الخصائص الهيكلية للطبقة المنتجة [29]، ويزداد حجم البلورات من 15 نانومتر إلى 23 نانومتر عندما يتغير سمك الطبقة من 139 نانومتر إلى 427 نانومتر. [30] والجدول (4-I) يلخص أهم الخصائص بنيوية لأكسيد الزنك.

الجدول (4-I): يبين بعض الخصائص بنيوية العامة لأكسيد الزنك (ZnO)

|         |                                                         |
|---------|---------------------------------------------------------|
| 5.67    | الكثافة ( $\text{g/cm}^3$ )                             |
| 4.5     | الصلابة (درجة على المقياس موس)                          |
| 1975    | نقطة الانصهار ( $^{\circ}\text{C}$ )                    |
| 83.17   | المحتوى الحراري للتكوين ( $\text{kcal/mole}$ )          |
| 0.00016 | الذوبان في الماء عند 29 درجة مئوية ( $\text{g/100ml}$ ) |

أكسيد زنك من المركبات لا عضوية ذات ناقلية كهربائية جيدة من نوع n.

#### • خصائص فيزيائية وكيميائية:

أكسيد الزنك يملك نفاذية شفافة عالية تمتد من المنطقة المرئية إلى المنطقة تحت الحمراء، والجدول (5-I) يبين بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك.

### الجدول (5-I): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك (ZnO) [31]

| البنية البلورية | الكتلة المولية (غ/مول) | نقطة الانصهار (°C) | نقطة الغليان (°C) | الكثافة (غ/سم <sup>3</sup> ) | الشكل | اللون |
|-----------------|------------------------|--------------------|-------------------|------------------------------|-------|-------|
| سداسي           | 81,37                  | 1970/110           | 2360              | 5,67                         | الصلب | أبيض  |

#### • خصائص بصرية:

أكسيد الزنك هو مادة شفافة يملك قرينة انكسار 2.0 في شكله الصلب أما في حالة الطبقات الرقيقة يتراوح معامل انكسار بين (1.9 و 2.2) نانومتر بحيث يختلف معامل انكسار والامتصاص حسب ظروف إنتاج الطبقات [33.32]، ويملك نفاذية عالية في مجال المرئي وانعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء إذ أن معامل امتصاصه في الطيف المرئي بحدود  $(5 \times 10^3)$  سم<sup>-1</sup> [34]، وله خاصية الإضاءة بتأثير طاقة الإشعاع الضوئي الأعلى من الفاصل الطاقى لأكسيد الزنك ZnO، يتم انبعاث لفوتونات من أكسيد الزنك والتي تكون عموماً في الطول الموجي 550 نانومتر القريبة من الضوء الأخضر [36.35]، والجدول (6-I) يبين الخصائص البصرية لأكسيد الزنك.

### الجدول (6-I): الخصائص البصرية لأكسيد الزنك (ZnO)

|                                          |                            |
|------------------------------------------|----------------------------|
| ثابت العزل الكهربائي                     | $\epsilon = 8.7$           |
| معامل الامتصاص                           | $\epsilon = 7.8$           |
| معامل الانكسار عند 560 (nm)              | $10^4$ (cm <sup>-1</sup> ) |
| معامل الانكسار عند 590 (nm)              | 1.9-1.8                    |
| عرض النطاق المثير                        | 2.029-2.013                |
| النفاذية ( $\lambda < 2500 > 500$ ) (nm) | 60 (mev)                   |
|                                          | ~90%                       |

#### • خصائص كهربائية:

يمتاز أكسيد الزنك بفجوة طاقة ممنوعة مباشرة وكبيرة نسبياً عند 3.4 إلكترون فولت، وتختلف هذه القيمة حسب درجة الحرارة وطريقة التحضير، بحيث تكون محصورة بين (3.1 و 3.3) إلكترون فولت وتتأثر كذلك بنسبة تطعيم وسمك العينة. [37]

يسرد الجدول (7-I) الخصائص الكهربائية الرئيسية لأكسيد الزنك (ZnO)

**الجدول (7-I): الخصائص الكهربائية الرئيسية لأكسيد الزنك (ZnO) [38]**

|                              |                                           |
|------------------------------|-------------------------------------------|
| طبيعة الفجوة الممنوعة        | مباشرة                                    |
| عرض فجوة النطاق عند 4.2 كلفن | 3.4 (ev)                                  |
| عرض فجوة النطاق عند 300 كلفن | 0.02±3.14 (ev)                            |
| نوع التوصيل                  | n                                         |
| أقصى تنقل للإلكترونات        | 200 (cm <sup>2</sup> /v.s)                |
| الكتلة الفعالة للإلكترونات   | 0.28 (m <sub>0</sub> )                    |
| كتلة ثقب فعالة               | 0.60 (m <sub>0</sub> )                    |
| كثافة                        | 3.71 10 <sup>18</sup> (cm <sup>-3</sup> ) |
| كثافة                        | 1.16 10 <sup>19</sup> (cm <sup>-3</sup> ) |
| سرعة الحرارية في الإلكترون   | 2.2 10 <sup>7</sup> (cm.s <sup>-1</sup> ) |
| سرعة الحرارية في ثقب         | 1.5 10 <sup>7</sup> (cm.s <sup>-1</sup> ) |
| المقاومة القصوى              | 1.5 (Ωcm)                                 |
| المقاومة الدنيا              | 10 <sup>-1</sup> (Ωcm)                    |

**ت- استخدامات أكسيد الزنك:**

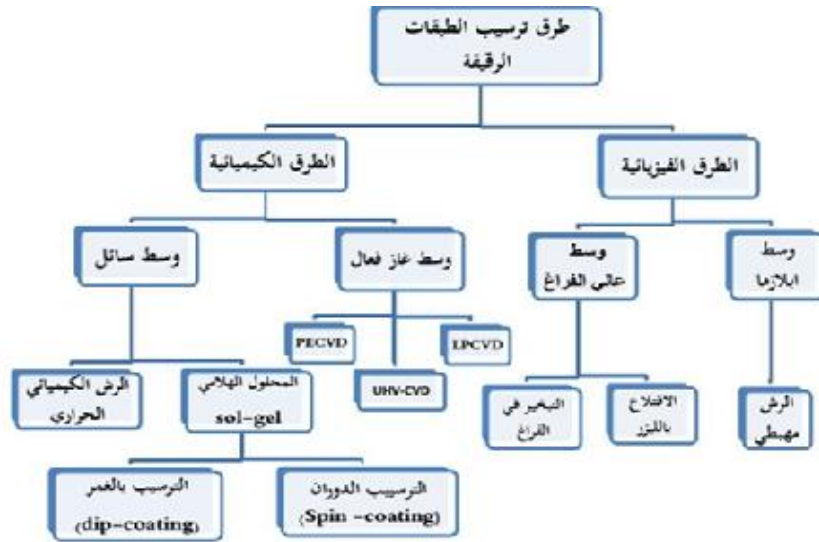
أكسيد الزنك متعدد الخصائص مما جعل الباحثين يعطونه أهمية كبيرة في عدة مجالات صناعية نذكر منها:

- عتاد يستخدم في صناعة الصباغات الدهنية.
- الخلايا الشمسية.
- عتاد مقاوم الحريق والانفجار.
- حساسات الغاز.
- العتاد الكهربائي.
- صناعة شاشات العرض والبصريات.

**• طرق تحضير الطبقات الرقيقة:**

إن استخدام الأكسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة وانسجامها مع كثير من تطبيقات مختلفة دفع الباحثين إلى إيجاد طرق مختلفة لتحضير هذه الطبقات الرقيقة، كما هو مبين في الشكل (9-I).

هذه الطرق تختلف عن بعضها البعض، منها تكون مناسبة لمواد وغير مناسبة لمواد أخرى، وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الأخر معقدة وأقل وفرة.



الشكل (9-I): يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة [39]

تنقسم طرق الترسيب إلى صنفين أساسيين حسب طريقة الترسيب:

#### أ- الطرق الفيزيائية:

هذه الطرق تتم على ثلاث مراحل:

- تحويل المادة المراد عمل الفيلم منها إلى بخار فيزيائياً.
- تنتقل الذرات من المادة وهي في حالة البخار إلى الركائز مباشرة.
- يتكاثف البخار على الركيزة لتكوين الفيلم.

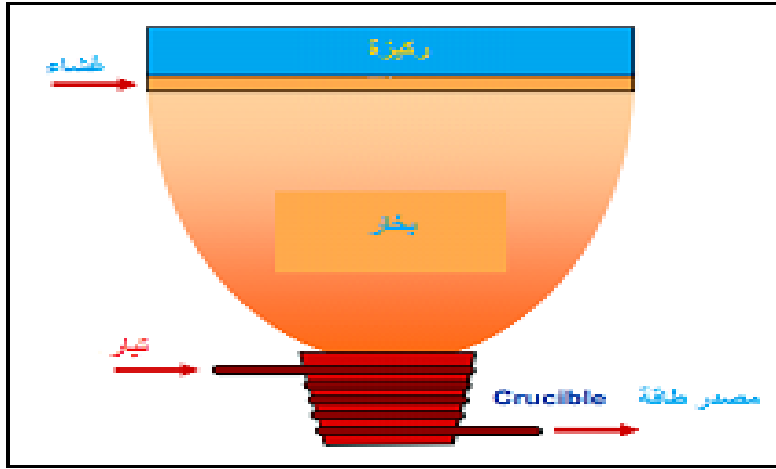
#### • الترسيب بالتبخير الفيزيائي (PVD):

تعتمد طريقة الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض، كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة، فهي تعد من التقنيات الغير الملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة، ومن بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالاً نجد طريقة التبخر تحت الفراغ والرش المهبط والاقتران (بالتفتيت) بالليزر. [40]

#### • طريقة التبخير الحراري في الفراغ:

يتم في هذه الطريقة وضع المادة المراد ترسيبها داخل بوتقة (boat) على شكل حويض ويربط الحويض مع قطبين متصلين بمصدر للتيار الكهربائي يصل إلى (80 أمبير) كما توضع الركائز التي تبخر عليها المادة أعلى الحوض مباشرة ثم يخفض ضغط البوتقة إلى ( $10^{-5}$  تور) (Torr) ويتم هذا التخفيض عن طريق مضختين، الأولى مضخة دوارة التي تتسبب في انخفاض في الضغط إلى ( $10^{-3}$  تور) والثانية

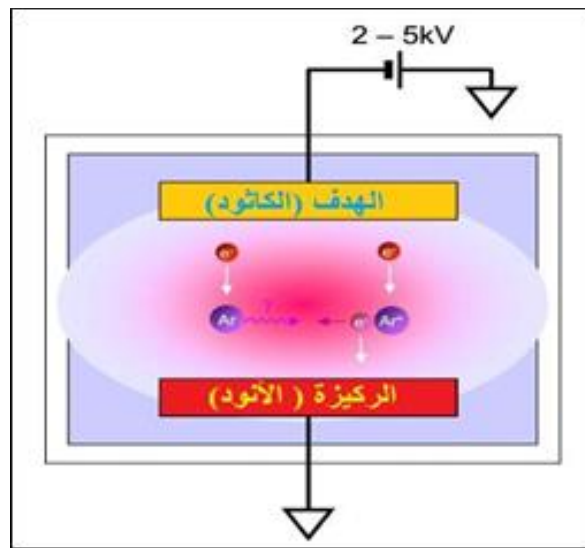
مضخة الزيت ويصل انخفاض الضغط إلى ( $10^{-5}$  تور) ويمكن في هذه المنظومة خفض الضغط أكثر من ذلك عن طريق استخدام الهليوم والهيدروجين السائل. [41] كما هو مبين في الشكل (10-I).



الشكل (10-I): رسم يوضح ترسيب الطبقات الرقيقة بطريقة التبخير [42]

#### • طريقة الرش:

تعتبر طريقة الرش من أكثر الطرق استخداماً لتصنيع الطبقات الرقيقة، والتي فيها يتم ترسيب المواد على ركائز بقذف المادة المراد تحضير الطبقة منها بجسيمات دقيقة ذات سرعة عالية جداً، هذه الجسيمات تؤدي إلى انطلاق الذرات بسرعة عالية واستقرارها على القاعدة مكونة بذلك طبقة رقيقة، ومن مميزات ان الطبقات المحضرة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة، ويمكن كذلك الحصول على طبقات رقيقة ذات مساحات أكبر وأكثر تجانساً. [43] كما هو مبين في الشكل (11-I).



الشكل (11-I): رسم يوضح طريقة ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش [43]

## أ- الطرق الكيميائية:

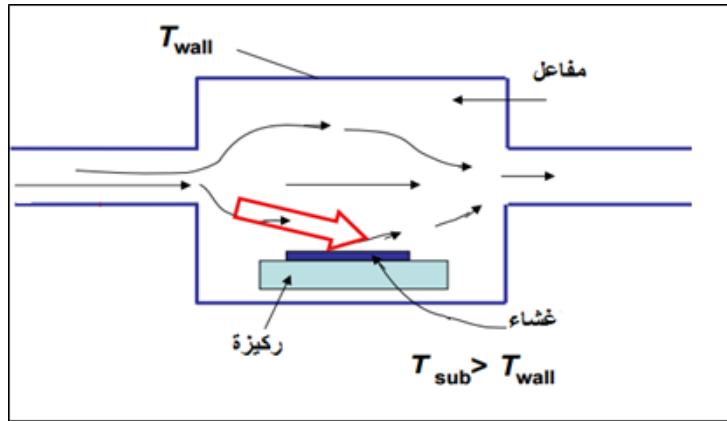
تعتمد الطرق الكيميائية على الخصائص الفيزيائية للمواد وتتنوع هذه الطرق في إنتاج الطبقات الرقيقة مختلفة التركيب والخصائص، وتعتمد كذلك على التفاعلات التي تحدث للمواد، تنقسم الطرق الكيميائية إلى قسمين:

القسم الأول معني بتشكيل الفيلم كيميائيا من الوسط.

القسم الثاني معني بتشكيل الفيلم من المكونات المضافة للوسط.

### • طريقة الترسيب الكيميائي بالبخر (CVD) :

هذه طريقة تستخدم للحصول على طبقة رقيقة نقية من المعادن وأشباه النواقل والعوازل وذلك من خلال تبخير المادة من المركب متطاير، ويتم تفاعل بخار الماء مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الطبقة عليها، وينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا (ذرة بعد ذرة) على القاعدة المكونة لطبقة الرقيقة [44]، كما هو موضح في الشكل (12-I).

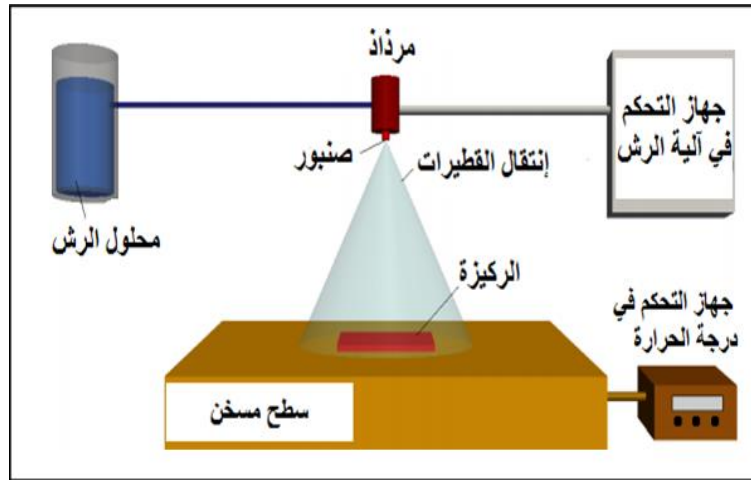


الشكل (12-I): يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي [42]

### • تقنية الرش بالانحلال الحراري:

تقنية الانحلال الحراري بالرش هي أسلوب معالجة مباشرة تعتمد على رش المحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد التحضير منها طبقة رقيقة بالاستعانة بضغط الهواء في شكل رذاذ على سطح الركيزة الساخنة، بحيث تتفاعل المواد الكيميائية المكونة من طبقة صلبة وتستخدم هذه التقنية لمعالجة السطوح، كما تستخدم في البحوث العلمية من أجل تحضير طبقات رقيقة متفاوتة السمك، تستخدم هذه التقنية لترسيب طبقات رقيقة كثيفة والطبقات المسامية وكذلك لإنتاج مسحوق أو طبقات متعددة فوق بعضها، وهي تقنية

معتمدة في صناعة بعض أنواع الزجاج وإنتاج البطاريات الشمسية. والشكل (I-13) يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري.



الشكل (I-13): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري [45]

مبدأ تكوين الأغشية الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري يعتمد على حجم قطرة المحلول النازلة من جهاز الرش، لأن القطرة إذا كانت كبيرة فإن الحرارة تكون غير كافية لتحويلها إلى بخار مما يؤدي إلى تكوين راسب صلب غير متجانس، أما إذا كانت صغيرة فإنها تجف قبل وصولها إلى قاعدة الترسيب، أما إذا كانت متوسطة وهي حالة مثالية للترسيب إذ يتبخر المذيب قبل الوصول إلى القاعدة، وبالتالي تصل إلى القاعدة الساخنة على هيئة بخار وبذلك يحصل التفاعل على القاعدة لتكوين الغشاء.

[46]

#### • تقنية الرش بالانحلال الحراري الشمسي:

تعتبر تقنية الانحلال الحراري الشمسي تقنية حديثة في إنتاج طبقات رقيقة، تقوم هذه التقنية بتسخين حامل الركيزة من خلال تركيز أشعة الشمس على الحامل بواسطة طبق مكافئ من أجل الحصول على درجة الحرارة المطلوبة، وعند الحصول على درجة الحرارة المطلوبة، يرش المحلول المراد ترسيبه على الركيزة مباشرة.

#### • مكونات الرئيسية لتقنية الرش بالانحلال الحراري الشمسي:

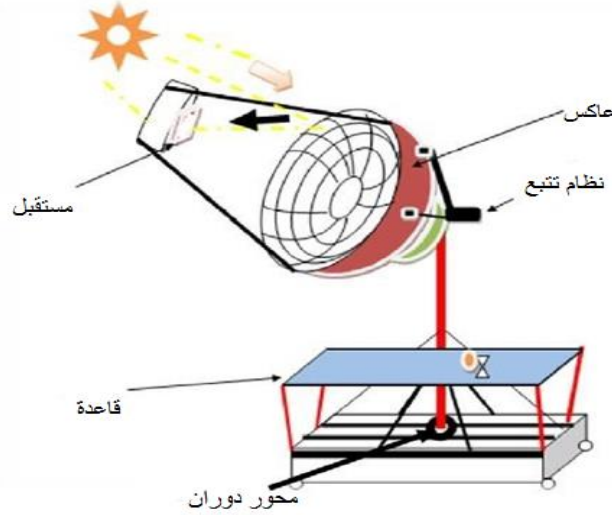
تتكون تقنية الرش بالانحلال الحراري الشمسي من معدات التالية:

**ضاغط:** يسمح بضغط الغاز الحامل، تحت ضغط يمكن التحكم فيه، مما يدفع المحلول إلى الفوهة.

**البخاخة:** على شكل علبة يوضع فيها المحلول، يوجد بها فتحتين الأولى متصلة بالضاغط تضمن

وصول هواء مضغوط، والأخرى عبارة عن جامع متصلة بالمنقار لطرده المحلول على شكل رذاذ.

**طبق مكافئ:** يعمل على تركيز أشعة الشمس على المستقبل. كما هو موضح في الشكل (14-I).



الشكل (14-I): شكل عام لطبق مكافئ

#### خلاصة:

في هذا الفصل تعرفنا على الطاقات المتجددة وعلى البنية الشمسية وخصائصها والطاقة التي يمكننا الحصول عليها، بالإضافة إلى تناولنا موضوع الطاقة الشمسية في الجزائر وتطبيقات الطاقات المتجددة والطاقة الحرارية الشمسية بصفة خاصة وكيفية الحصول عليها من الشمس عن طريق أطباق تجميع الطاقة الشمسية ووصف تفصيلي لطبق تجميع الطاقة الشمسية بأنه فرن عالي درجة الحرارة لإنتاج الأغشية الرقيقة.

ثانيا قدمنا مختلف الجوانب الإنشائية والإلكترونية والكهربائية والبصرية الأغشية الرقيقة ZnO وخصائصها، كذلك تحدثنا عن طرق ترسيب الأغشية الرقيقة ومبدأ الترسيب بالرش الانحلالي الحراري الشمسي.

في الفصل الثاني نتعمق أكثر في تقنية الترسيب بالرش الانحلالي الحراري الشمسي وطرق توصيف الأغشية الرقيقة (ZnO).

# الفصل الثاني: إعداد وتوصيف الأغشية الرقيقة بواسطة رش الانحلال الحراري الشمسي

## الفصل الثاني إعداد وتوصيف الأغشية الرقيقة بواسطة رش الانحلال الحراري الشمسي

تمهيد:

في هذا الفصل نقدم التفاصيل التجريبية لترسيب ZnO بما في ذلك وصف المعدات وإجراءات الترسيب المستخدمة، ثم يتم وصف تحضير الركيزة وحلول السلائف وتقنيات التوصيف المختلفة (1- حيود الأشعة السينية DRX، 2- تقنية اربعة نقط و3- التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية) المستخدمة لتحليل وتحديد البنية المختلفة بالإضافة إلى الخصائص البصرية والكهربائية للطبقات الرقيقة من ZnO.

### II- 1- وضع طبقات رقيقة من ZnO:Cu:

#### II- 1-1- التقنية المستخدمة :

تقنية الرش الانحلالي الحراري الشمسي تعتمد على تجميع الحرارة الشمسية في مكان الرش وهي تقنية بسيطة وسهلة الاستعمال وغير مكلفة، تسمح باستغلال الطاقة النظيفة.

قمنا بهذه التقنية في المختبر لتحضير طبقات رقيقة من ZnO:Cu. وهي تقنية يستخدم فيها طبق مكافئ متوازن التركيز كالفرن الشمسي حيث يوضع في نقطة تركيز الأشعة حامل الركيزة من أجل الحصول على الحرارة المطلوبة في التجربة.

وهو إطار مصنوع في المختبر 22 الهندسة الميكانيكية بجامعة الوادي، يتكون من عناصر بسيطة، كما هو مبين في الشكل (II-1).

قمنا بتعديله من أجل إنتاج طبقات رقيقة من أكسيد الزنك ZnO بتقنية جديدة.



الشكل (II-1): التجميع الكامل للفرن الشمسي المستخدم

### II-1-2- مكونات القطع المكافئ :

يتكون قطع مكافئ المستخدم لإنتاج طبقات رقيقة من أكسيد الزنك من المكونات التالية:

**العاكس:** وهو مكافئ متوازن التركيز ناتج عن تدوير منحنى حول محوره، يعرف بالمكثفات الشمسية ذو السطح العاكس او بالمكثفات المكافئة، يتكون العاكس من عدة مرايا تغطي السطح الداخلي للعاكس، كما هو مبين في الشكل (2-II).



الشكل (2-II): منظر عام للعاكس المستخدم

يجب أن تكون جوانب المرايا لامعة في مواجهة الشمس.

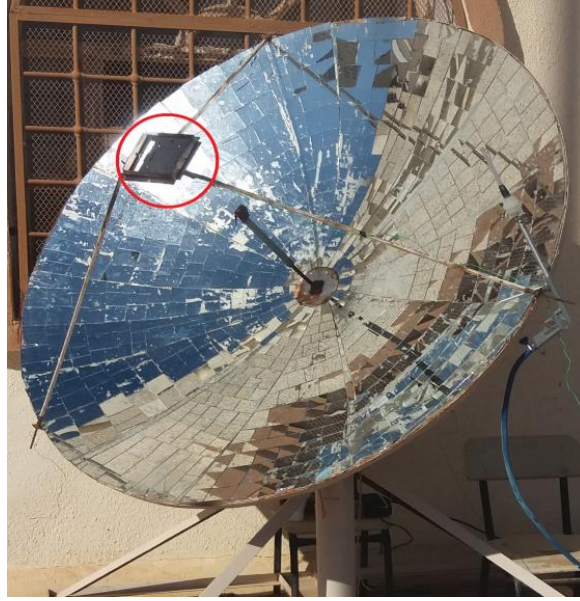
ويعتمد قطع المكافئ على قاعدة متحركة تسهل حركته بالإضافة إلى آلية تتبع الشمس تعمل باستخدام محورين.

**المستقبل:** يحول جهاز الاستقبال الشمسي الإشعاع الشمسي المركز إلى حرارة قابلة للاستخدام، وتكمن كفاءة جهاز استقبال الطاقة الشمسية قدرتها على نقل الحد الأقصى من الطاقة الإشعاعية الناتجة إلى لوحة التسخين عند درجة حرارة مع الحد الأدنى من الخسائر الحرارية، والعنصر النشط لجهاز الاستقبال هو لوحة التسخين.

يجب أن يتميز سطح المستقبل بالخصائص التالية:

- الناقلية الجيدة والانتشار الحراري.
- عامل امتصاص أقرب ما يكون إلى الوحدة.

**صفحة التسخين:** هي صفحة موضوعة في بؤرة الطبق المقابلة للعاكس كما هو موضح في الشكل (3-II) وتكون مربعة الشكل، طول ضلعها 0.15 متر، وسمكها 0.02 متر.



الشكل (II-3): صورة حقيقة لجهاز لاستقبال المستخدم

**القاعدة:** عنصر يثبت المكونات المذكورة أعلاه معا ويسمح للفرن بالدوران لمتابعة الشمس أثناء ميلانها والسماح بتنشيط لوحته في أفضل موقع كما في الشكل (II-4).



الشكل (II-4): قاعدة معدنية للجهاز المستخدم

**النظام التتبع الشمسي:** هو نظام يتبع مسار الشمس من زوايا متعددة وهذا يحسن كفاءة الألواح الشمسية بنسبة 30% إلى 40%.

اعتمد نظامنا آلية تتبع بسيطة للغاية تعتمد على (الرافعات ومحور الدوران) لتوجيه الفرن الشمسي إلى موضع الشمس في أي وقت، كما هو موضح في الشكل (II-5).



الشكل (5-II): نظام التتبع الشمسي المستخدم

**المرذاذ:** وهو عنصر يحول المحلول إلى رذاذ يتم وضعه على دعامة، وهذه الدعامة قابلة للتعديل من أجل التحكم في المسافة بين الركيزة ومنقار المرذاذ، والشكل (6-II) يبين جهاز المرذاذ المستخدم.



الشكل (6-II): جهاز المرذاذ المستخدم

**الضاغط:** جهاز يمد المرذاذ بالضغط المطلوب من أجل تشغيله، كما هو موضح في الشكل (7-II).



الشكل (7-II): ضاغط المستخدم

## الفصل الثاني إعداد وتوصيف الأغشية الرقيقة بواسطة رش الانحلال الحراري الشمسي

### II-1-3- اختيار وتحضير الركيزة :

إن خصائص الشرائح تعتمد على طبيعة الركيزة بشكل كبير، لذا يستخدم في اعداد السطح ركائز من شرائح زجاجية طراز (CITOPLUS-REF-0302-0004)، مستطيلة الشكل مساحتها  $(1.5 \times 1.9)$  سم<sup>2</sup> وسمكها 1 ملم تم تقسيمها طوليا بواسطة قلم (قص الألماس)، والشكل (8-II) يبين ركائز الزجاج المستخدمة.



الشكل (8-II): صورة الركائز الزجاج المستخدمة

### اختيار الزجاج كركيزة:

اخترنا الزجاج كركيزة لعدة أسباب منها:

تقارب معامل التمدد الحراري للزجاج  $K^{-1} (\alpha = 8,5 \times 10^{-6})$  وأكسيد الزنك  $K^{-1} (\alpha = 7,2 \times 10^{-6})$ .  
وذلك لتعزيز الالتصاق وتقليل الضغوط الحرارية في واجهة طبقة الركيزة.

يمتلك شفافية عالية من أجل الخصائص البصرية لطبقات في المجال المرئي كما انه أقل تكلفة وأكثر وفرة.

خطوات التنظيف: يتم التنظيف عبر مراحل وهي:

يغسل في حمام حامض لمدة 5 دقائق.

يغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون ( $CH_3COOH_3$ ) لمدة 15 دقيقة.

يغسل بالماء المقطر.

تجفيف الركيزة.

## الفصل الثاني إعداد وتوصيف الأغشية الرقيقة بواسطة رش الانحلال الحراري الشمسي

### II- 1-4- إعداد وضبط المعايير :

من أجل الحصول على طبقات رقيقة ذات جودة عالية يجب إعداد وضبط المعايير المختلفة التي تؤثر بشكل مباشر على ترسيب الطبقات الرقيقة، مثل درجة حرارة الركيزة.

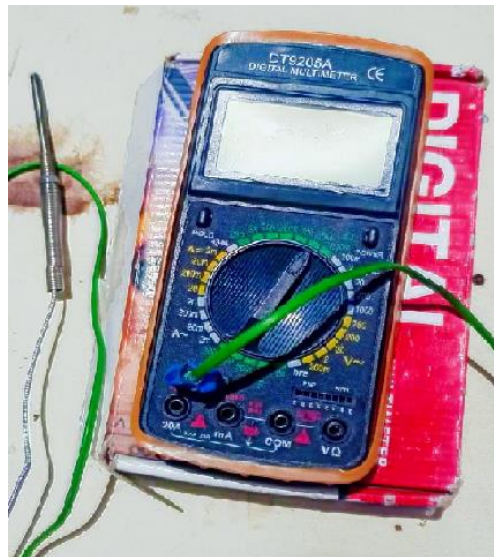
#### مقياس درجة الحرارة:

استخدمنا جهاز رقمي متعدد القياسات لقياس درجة الحرارة المبين في شكل (II-9) والذي يحمل خصائص التالية:

طراز: DT9205A .

نطاق التشغيل 0-1000 درجة مئوية.

ذات بطارية 9 فولت.



الشكل (II-9): جهاز رقمي متعدد قياسات مع كاشف درج الحرارة

#### قياس الضغط:

استخدمنا مقياس الضغط المبين في شكل (II-10)، وله خصائص التالية:

طراز: DDAC24.

نطاق تشغيل: 0 إلى 12 بار.



الشكل (10-II): مقياس الضغط

قياس سرعة الرياح:

استخدمنا مقاس شدة الحرارة الرقمي (AMPROBE) المبين في شكل (11-II) وله الخصائص

التالية:

- طراز: TMA5 .
- مدى سرعة الرياح: 0.5-44.7 ميل في الساعة (MPH).
- نطاق درجة الحرارة الهواء: 0-50 درجة مئوية.



الشكل (11-II): مقياس شدة الحرارة الرقمي المستخدم

### قياس الكتلة:

استخدمنا مقياس رقمي (MIHEE) يحمل خصائص التالية:

- طراز: MH-999.
- السعة: 600 جرام  $\times$  0.01 جرام.
- نطاق درجة الحرارة التشغيل: 10-30 درجة مئوية.

### II-1-5- ظروف التجربة :

كانت ظروف تجريبية كما يلي:

- حجم المحلول: 5 مل (5 عينات)
- نسبة التركيز النحاس في العينات ZnO:Cu (0، 1.5، 3، 5 و 8%).
- درجة الحرارة الركيزة 450 درجة مئوية.
- الضغط: 2 بار.
- المسافة بين الفوهة والركيزة: 30 ملم.

### II-1-6- خطوات التجربة :

في هذه التجربة صنعنا طبقات رقيقة من ZnO:Cu باستخدام طبق مكافئ وتمت العملية بعدة مراحل:

### اختيار المواد:

من أجل ترسيب الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك على ركائز الزجاج اعتمدنا على تقنية الرش الانحلاي الحراري الشمسي، كما اخترنا محلول ثنائي هيدرات أكتينات الزنك  $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$  ليكون مصدر للزنك.

الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكلور الزنك:

استخدمنا كلور الزنك كما مبين في الشكل (II-12) ويحمل خصائص التالية:

- الصيغة الجزيئية:  $(ZnCl_2)$
- المظهر الخارجي: صلب، أبيض
- الكتلة المولية: (136,28 g/mol).
- الكثافة الانصهار:  $510\text{ K}$ ,  $459\text{ }^\circ\text{F}$ ,  $237\text{ }^\circ\text{C}$ .



الشكل (II-12): كلور الزنك الثنائي المستخدم

### تحضير المحلول:

نقوم بإعداد 2.98 جرام من لأسيتات الزنك ونضعه في بيشر يحتوي على 100 مل من ماء المقطر، ثم نمزجه باستخدام خلاط مغناطيسي لمدة 30 دقيقة في درجة حرارة 20 درجة مئوية.

تم إعداد المحلول حسب العلاقة:

$$m = M \times C \times V \quad (\text{II-1})$$

m: كتلة ب (غ).

M: كتلة المولية لأكسيد الزنك.

C: التركيز المولي، يقدر 0.1 مول/ل.

V: حجم المحلول.

يرش المحلول على قاعدة الزجاجية الساخنة. بفعل عملية الرش الانحلال الحراري نحصل على طبقة من أكسيد الزنك (ZnO) وفق المعادلة التالية:



لتحضير طبقات (ZnO:Cu) تم إضافة كميات من المحلول كلوريد النحاس ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

بنسب مختلفة (0، 5، 8، 1.5%) في المحلول المحضر سابقا، تم قياس الأحجام الموافقة لنسب مختلف

تركيز التخدير كما موضحة في الجدول (II-1) باستخدام الصيغة التالية:

$$\frac{V_{\text{Cu}}}{V_{\text{Zn}}} = w\% \quad (\text{II-2})$$

## الفصل الثاني إعداد وتوصيف الأغشية الرقيقة بواسطة رش الانحلال الحراري الشمسي

$V_{Cu}$ : حجم النحاس المخدر.

$V_{Zn}$ : حجم أكسيد الزنك.

$W\%$ : نسبة التطعم.

الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكلور النحاس الثنائي:

استخدمنا محلول كلور النحاس الثنائي كما مبين في الشكل (II-13) ويحمل خصائص التالية:

- الصيغة الجزيئية:  $(CuCl_2)$ .
- المظهر الخارجي: بلورات زرقاء مخضرة.
- الكتلة المولية: 170.48 غ/مول.
- الكثافة: 3.386 غ/سم<sup>3</sup>.
- نقطة الانصهار: 498 درجة مئوية.



الشكل (II-13): كلوريد النحاس الثنائي ( $CuCl_2$ )

الجدول (II-1): يوضح نسبة التخدير مع الحجم الموافق له

| نسبة التخدير % بالنحاس | الحجم ( $CuCl_2$ ) مل (ml) |
|------------------------|----------------------------|
| 0                      | 0                          |
| 1.5                    | 0.075                      |
| 3                      | 0.15                       |
| 5                      | 0.25                       |
| 8                      | 0.4                        |

## الفصل الثاني إعداد وتوصيف الأغشية الرقيقة بواسطة رش الانحلال الحراري الشمسي

**اعداد الفرن:** التشغيل المثالي للفرن هو اللحظة التي يكون فيها الإشعاع الشمسي موازي لمحور حامل الركيزة، وذلك باستخدام نظام التتبع الشمسي المتحكم فيه لتوجيه الفرن إلى الشمس فتنعكس أشعة الشمس عند النقطة المحورية للقطع المكافئ لتشكيل البقعة الشمسية والتي يجب أن تظهر على مقدمة صفيحة التسخين، كما هو موضح في الشكل (14-II).



الشكل (14-II): كيفية ضبط الفرن

### تحضير الركيزة:

تتم عملية عن طريق غسل الركيزة بمحلول إيثانول ثم بالماء المقطر لإزالة الأثار العضوية التي قد تؤثر على نتائج التجربة.

### عملية الرش:

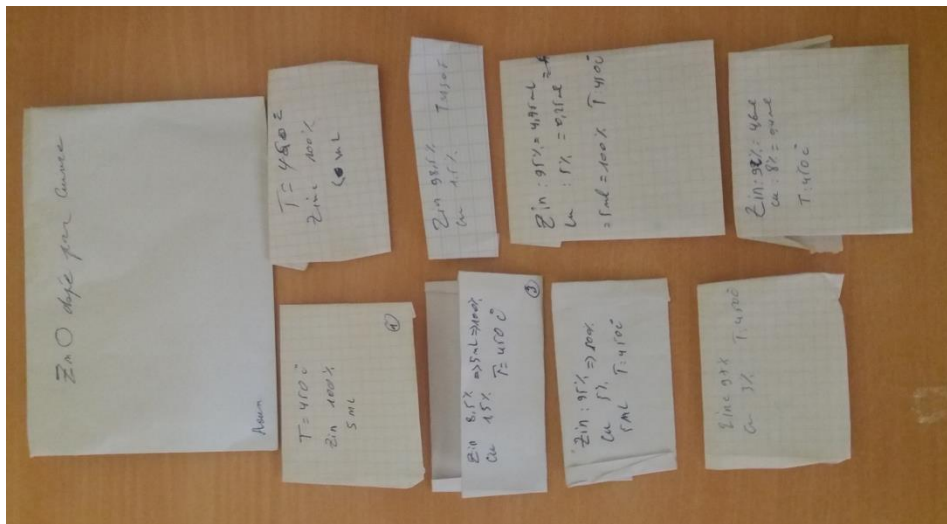
نأخذ 5 مل من المحلول باستخدام إبرة قياس ونسكبها في المرذاذ ثم نرشه على ركيزة عند بلوغ درجة الحرارة 450 درجة مئوية وتحت ظروف تجريبية والشكل (15-II) يوضح كيفية الرش.



الشكل (II-15): يوضح كيفية الرش

إيداع الطبقات الرقيقة المنجزة:

بعد إنجاز وإتمام هذا العمل بنجاح، قمنا بحفظ الطبقات الرقيقة الخمسة في أغلفة خاصة كل واحدة على حده لمنعها من التلف والتشوه كالدخوش والتصاق الغبار والبصمات، ثم عملنا على إرسالها إلى المخبر 13 كلية علوم دقيقة، ليتم توصيفها كما هو مبين في الشكل (II-16).



الشكل (II-16): إيداع وحفظ طبقات الرقيقة (ZnO:Cu) المنجزة

## II-7-1- المشاكل المصادفة :

المشاكل المصادفة في عملية إنتاج الطبقات الرقيقة باستخدام القطع المكافئ النموذج الأول للمكثف يمكن تلخيصها على النحو التالي:

- مشكلة قراءة درجة الحرارة فقيمتها تتغير بسرعة تحت تأثير الرياح.
- مشكلة تثبيت المجس المتعدد ونظام الرش (البخاخة) أمام حامل الزجاج.
- مشكلة عدم رش المحلول بالتساوي على الركيزة.

### II-2- طرق توصيف الطبقات :

الهدف من هذا التوصيف هو دراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية (ZnO:Cu) لمراقبة تأثيرات عديد من عوامل الترسيب مثل: درجة الحرارة، ووقت الترسيب.

في هذا السياق تم تحليل هذه الطبقات بواسطة تقنيات مختلفة.

تعتمد توصيفات الطبقات المنتجة على الطرق التالية:

حيود الأشعة السينية (DRX) لدراسة الهيكلية.

التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية لقياس النفاذية والانعكاس في مدى طول الموجة [2500-300] نانومتر واستنتاج الخصائص البصرية المختلفة.

النقاط الأربعة لقياسات المقاومة الكهربائية واستنتاج خصائص أخرى.

### II-2-1-1- التوصيف الهيكلي :

الهدف من هذه الدراسة التي يتم إجرائها عن طريق حياد الأشعة السينية هو تحديد هيكل واتجاهات النمو البلوري للطبقات ولقياس معلمات الشبكة والحجم البلوري للطبقات.

يتم ملاحظة الهيكل فقط عند ضغوط عالية نسبيا 10 جيكا باسكال (GPa). [47]

يمكن تثبيت الشكل (zicblende) عن طريق زيادة ZnO في ركائز البنية الشعرية ويكون في كالتا حالتي الزنك والأكسيد رباعي السطوح كالصخور الملحية من النوع كلوريد الصوديوم.

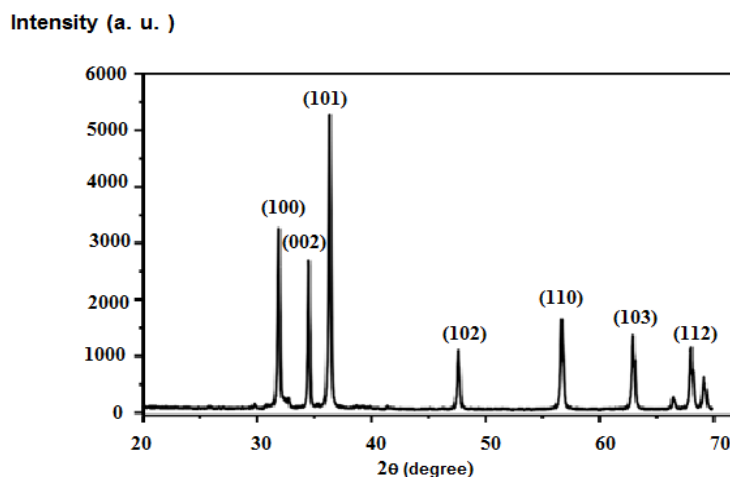
ترتبط خصائصه ارتباطا وثيقا بطرق التحضير بحيث يجب التحكم في المعلمات التكنولوجية من أجل الحصول على الخصائص المرجوة، مثلا درجة حرارة الترسيب تعدل الخصائص الهيكلية للطبقة المنتجة [48] ويزداد حجم البلورات من 15 نانومتر إلى 23 نانومتر عندما يتغير سمك الطبقة من 139 نانومتر إلى 427 نانومتر [49].

## II-2-1-2 حيود الأشعة السينية XRD :

حيود الأشعة السينية (XRD) هي التقنية الأساسية المستخدمة في دراسة علم البلورات للمواد الصلبة التي لها هياكل مرتبة (بلورات) على عكس الغازات والسوائل والمواد الصلبة غير المتبلورة التي يكون فيها سلوك الأشعة السينية في تشتت مستمر.

### أ- مبدأ تحليلي:

يتم إرسال حزم الأشعة السينية أحادية اللون التي ينتجها الجهاز حيود الأشعة السينية (XRD) عبر الأنبوب إلى العينة التي تنحرف فيها الذرات، تتداخل هذه الحزم المنعرجة مع بعضها البعض مما يؤدي إلى إنتاج إشارة مكثفة في مناطق معينة من الفضاء وهي التي يجمعها الكاشف. يتم رسمها في شكل منحني (حيود) الذي يقدم قممًا عند زوايا انعراج محددة للغاية، موقع هذه القمم هو توقيع حقيقي لترتيب الذرات داخل بلورة (المسافة بين الذرات، بين المستويات داخل البلورات)، كما مبين في الشكل (II-17).



الشكل (II-17): نمط XnO لعينة المتكلسة عند درجة الحرارة 600°م لمدة ساعة [50]

العلاقة التجريبية التي تربط بين الزوايا التي لوحظت المسافات بين القمم والمستويات الذرية هي قانون براغ.

### ب- قانون براغ:

عند سقوط حزمة من الأشعة السينية على سطح بلوري تتشكل سحابة إلكترونية تتحرك داخلها شحنات مثل حركة الموجات الكهرومغناطيسية فتشع من السطح موجات لها تردد مماثل لتردد الأشعة السينية الساقطة ويحدث لهذه الموجات تداخلًا مدمرًا أو تداخلًا بناءً.

## الفصل الثاني إعداد وتوصيف الأغشية الرقيقة بواسطة رش الانحلال الحراري الشمسي

إذا حدث تداخل بناء للموجات فإن زاوية سقوط الأشعة ( $\theta$ ) على السطح البلوري تساوي زاوية الانعكاس ( $\theta$ ) من السطح البلوري والفرق اختلاف المسار ( $d$ ) بين طبقات الأشعة المنعكسة عن الذرات الذي يساوي تقريبا طول الموجي للأشعة كما هو موضح في الشكل (II-18)، ويعبر عنه بقانون براغ. [51]

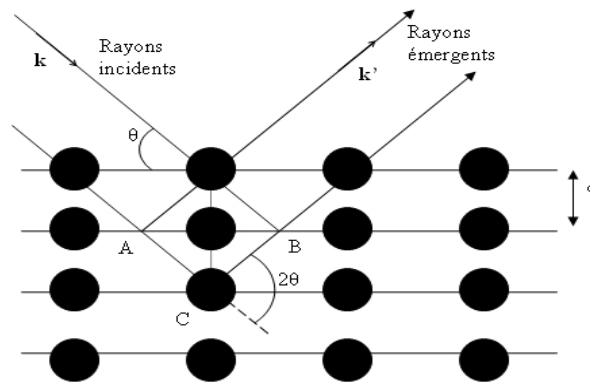
$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II-3})$$

$d_{hkl}$ : المسافة بين الخطوط (المسافة بين المستويات) أي المسافة التباعد بين طبقات البلورية (فرق طول المسار)  $hkl$  بوحدة المتر (م).

$\theta$ : زاوية حدوث الأشعة السينية على سطح المادة المدروسة (بدرجة).

$n$ : عدد صحيح يحدد درجة الحيود (رتبة الانكسار).

$\lambda$ : طول الموجة الشعاع الأشعة السينية ( $x$ ) بوحدة المتر (م).



الشكل (II-18): يوضح انعكاس اشعة السينية من قبل المستويات الذرية ( $d$ ) تداخل بناء (حالة براغ)

لتطبيق قانون براغ يمكن تحقيق شرط براغ لقيم معينة للمسافات  $d_{hkl}$  بضبط أحد المتغيران التجريبيان:

1- ( $\lambda$ ) الطول الموجي المستخدم للأشعة الساقطة.

2- ( $\theta$ ) اتجاه المستويات البلورية بالنسبة للأشعة الساقطة.

هناك مبدئين لتحقيق حيود الأشعة السينية في الحالة الصلبة عمليا:

مبدأ الأول: ثبوت زاوية سقوط الأشعة ( $\theta$ ) وتغير الطول الموجي للأشعة ( $\lambda$ )، طريقة لاوي (laue).

مبدأ الثاني: ثبوت الطول الموجي ( $\lambda$ ) وتغير زاوية سقوط الأشعة ( $\theta$ )، طريقة المسحوق. [52]

## II-2-2- تحديد الخصائص الإنشائية :

من أطيايف الانعراج يمكن حساب حجم البلورات، ويمكن أيضا أن تؤثر المعلومات بشكل كبير على عرض قمم الانحراف والقيود هو أحد هذه المعلومات.

### أ- معايير الشبكة والقيود:

في حالة وجود بنية سداسية فإن المسافة بين المستويات مرتبطة بمعايير الشبكة ومعاملات ميلر (hkl) بالعلاقة التالية:

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

$d_{hkl}$ : المسافة بين المستويات

hkl: معاملات ميلر

a و c: ثوابت الشبكة

من هذه العلاقة يمكننا تحديد معلمة الشبكة (c) عن طريق أخذ مستويات من أجل  $h = k = 0$  و  $2$   $I =$  والمعلمة (a) تأخذ المستويات  $h = 1$  و  $0 = I = k$ .

يعطي مقياس معيار الشبكة معلومات عن حالة ضغوط عيناتنا ومقارنتها بالقيم النظرية  $c_0$ .

حساب الضغوط الداخلية ثنائية المحور من خلال علاقة الهيكل السداسي

### ب- حساب حجم البلورات:

إن توزيع حجم البلورات يؤثر بشكل مباشر على الخصائص البصرية والميكانيكية والكهربائية والمغناطيسية والسطحية لطبقات الرقيقة.

يمكن حساب حجم البلورات باستخدام معادلة ديبيشيرر Debye-sherrer.

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II-5})$$

L: حجم بلورات (نانومتر)

$\beta$ : عرض الكامل عند نصف الحد الأقصى للذروة المعنية. تقاس ب (درجة deg)

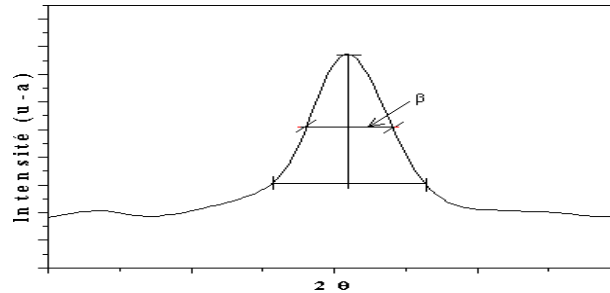
$\lambda$ : طول الموجي للأشعة السينية الساقطة يساوي 1.5418 نانومتر

## الفصل الثاني إعداد وتوصيف الأغشية الرقيقة بواسطة رش الانحلال الحراري الشمسي

K: ثابت شيرر (عامل الشكل) من متوسط البلورات اعتباره  $K=0.90$

$\theta$ : زاوية السقوط الأشعة السينية ب(درجة deg). [53]

الشكل (19-II) يوضح  $\beta$  من المنحنى حيود الأشعة السينية



الشكل (19-II): منحنى توضيحي يوضح  $\beta$  من المنحنى حيود الأشعة السينية [54]

ت- حساب الخشونة:

بزيادة سمك الطبقة تصبح بلورات أكبر وتبدأ بالتكتل وتشكيل مجموعات وتحسب بالعلاقة:

$$R_a = (1/N) \sum_{i=1}^n |z_m - z_i| \quad (II-6)$$

$R_a$ : متوسط الخشونة.

N: عدد الانحراف في الارتفاع ( $z_i$ ) عن قيمة المتوسطة ( $z_m$ ).

تتفاوت متوسط الخشونة السطح بين 35 نانومتر و 108 نانومتر باعتماد على سمك الطبقة.

هذا لا يأخذ في الاعتبار آثار التشوهات الدقيقة على عرض الذروة، يستخدم ببساطة لمراقبة تأثير

الظروف المثلى على السمك وحجم البلورات لمراحل الترسيبات. [55]

ث- اتجاه الحبوب  $L'$  orientation des grains:

يتم تحديد اتجاه الحبوب المفضل عن طريق حساب معامل النسيج بالعلاقة التالية:

$$T_c = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (II-7)$$

$T_c$ : معامل النسيج

بحيث  $I_0$  و  $I$  هما الكثافة بالنسبة إلى ورقة ASTM والشدة مقاسه على التوالي والتي تتوافق مع

مستوى معاملات ( $hkl$ ) و  $N$  هي القيم التي تم النظر فيها.

### II-2-3- التوصيف البصري:

التوصيف البصري مهم في الكشف عن عدد كبير من معلومات مادة متبلورة كأكسيد الزنك، تتميز بالأفضلية بطرق الكهربائية لأنها غير مدمرة وتتطلب فقط ركيزة شفافة في نطاق الطول الموجي المراد كشفه والطريقة التي تحلل الخصائص البصرية مثل، قياسات النفاذية، والانعكاس، تجعل من الممكن تحديد سمك المادة والفجوة الضوئية ومعامل الانكسار ويمكن تمييز نوعين من الطرق البصرية:

#### أ- التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق البنفسجية:

يمكن تمييز المجالات الطيفية بشكل عام وفقا للفواصل الزمني للأطوال الموجية التي يتم فيها إجراء القياسات ويمكننا التمييز بين المجالات الطيفية التالية: الأشعة فوق البنفسجية المرئية والأشعة تحت الحمراء والميكروويف. استخدمنا مقياس الطيف الضوئي الذي يمكن من خلاله رسم منحنيات تمثل تباين النفاذية، كدالة طول الموجي في المدى المرئي للأشعة فوق البنفسجية والقريبة من الأشعة تحت الحمراء (300-2500) نانومتر (nm).

من خلال استغلال هذه المنحنيات من الممكن تقدير سمك الطبقة وتحديد خصائصه البصرية وعتبة الامتصاص البصري ومعامل الامتصاص وعرض فجوة النطاق وكذا طاقة أور باخ ومعامل الانكسار.

#### ب- قياس الخواص البصرية:

التوصيف البصري يتكون من تحديد كميات البصرية الرئيسية: معامل الانكسار ومعامل انقراض الفجوة الضوئية وطاقة أور باخ.

استخدمنا طريقة Swanepoel [56] التي تسمح بتحديد الثوابت الضوئية من بيانات الإرسال في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. لهذا أجرينا القياسات باستخدام مقياس الطيف الضوئي للأشعة المرئية والفوق بنفسجية من نوع ((CARY 500(UDTS) و UV-VIS 2040 SHIMADZU (كلية علوم دقيقة)). في نطاق يتراوح طيف الطول الموجي ( $\lambda=300$  إلى 2500) نانومتر بدقة 4 نانومتر.

تعطي الأطياف التي تم الحصول عليها التباين النسبي للنفاذية  $T(\%)$  للطبقة كدالة للطول الموجي  $\lambda$  (nm).

#### 1-الامتصاصية:

تعرف الامتصاصية لمادة ما هي نسبة بين شدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة وشدة الشعاع الضوئي الوارد عليها ويكون بعلاقة التالية:

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad (II-8)$$

A: الامتصاصية (%)

$I_A$ : شدة الشعاع الممتص (A)

$I_0$ : شدة الشعاع الوارد ب (A)

تحديد معامل الامتصاص:

من طيف الإرسال للطبقة يمكننا حساب المعامل امتصاص  $\alpha$  ومعامل الانقراض للمادة التي تشكلها باستخدام علاقة (Bouguer- Lambert-Beer) وأو ما يسمى بقانون بير (Beer)

$$T = (1 - R)^2 \cdot e^{-\alpha d} \quad (II-9)$$

T: النفاذية.

R: الانعكاس.

$\alpha$ : معامل الامتصاص ( $\text{cm}^{-1}$ )

d: سماكة الطبقات. (cm)

k: معامل الانقراض (الخمود)

$\lambda$ : طول الموجي (cm)

إذا تم التعبير عن النفاذية (T) ب (%)، فإن معاملات الامتصاص والانقراض تكون معطى بواسطة العلاقات التاليتين:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad \text{و} \quad \alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T} \right) \quad (II-10)$$

نلاحظ أن الحساب يفترض أن (1-T) هو امتصاص الطبقة لذلك أن جزء من الضوء الساقط في الواقع لا يمتص ولا ينتقل وإنما ينعكس ويرجع ذلك الى أن سمك الطبقة أضعف لذا يجب توخي الحذر الشديد إذا أردنا مقارنة  $\alpha$  بالطبقات السميكة جدا.

## 2- الانعكاسية:

يعرف بأنه نسبة شدة الضوء المنعكس (شدة الشعاع المنعكس) على سطح المادة على شدة الضوء الساقط عليها، يعطى بالعلاقة التالية:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (II-11)$$

R: الانعكاسية ب(%)

$I_R$ : شدة الشعاع المنعكس (A)

$I_0$ : شدة الشعاع الوارد (الساقط) ب(A)

بالنسبة للشعاع الساقط العمودي على السطح فإن تأثير الانعكاس يعطى بالعلاقة التالية:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (II-12)$$

n: معامل الانكسار

k: معامل الخمود

إذا كان معامل الخمود يساوي صفر ( $k=0$ ) فإن معامل الانعكاس يعطى بالعلاقة التالية:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (II-13)$$

## 3- تحديد عرض فجوة النطاق والطاقة Urbach:

### أ- الفجوة الطاقة:

يعبر عن فجوة الطاقة على أنها الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل وقد عُبر عنها بالممنوعة على أنها مكان خالي من المستويات وهذه الفجوة تحدد نوع المادة الصلبة من أهم الثوابت البصرية التي يعتمد عليها في أشباه الموصلات لأنها ذات أهمية في تحديد إمكانية استعمال الغشية الرقيقة إذا أنها تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري، بحيث يكون الغشاء شفاف للإشعاع الذي تكون طاقته أقل من فجوة الطاقة ( $E_g > h\nu$ ) وماصاً للإشعاع الذي تكون طاقته أكبر من ( $E_g < h\nu$ ).

## الفصل الثاني إعداد وتوصيف الأغشية الرقيقة بواسطة رش الانحلال الحراري الشمسي

نوعية مادة الغشاء المحضر وطريقة ترسيب الأغشية تتأثر بشكل كبير بعمليتي الإشابة والتلدين، فضلا عن ذلك تتأثر فجوة الطاقة بظروف التحضير وطبيعة البنية التركيبية للأغشية ومدى الانتظام البلوري للغشاء.

في مجال الامتصاص القوي للفجوة المباشرة مثل تلك الخاصة بـ  $\alpha$  TCO يتم التعبير عنها كدالة للفجوة وفقا للمعادلة التالية: [57]

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \quad (II-14)$$

$\alpha$ : معامل الامتصاص

A: ثابت

$E_g$ : فجوة بصرية [ev]

$h\nu$ : طاقة الفوتون [ev]

من خلال كنس مجال الطاقة

$$h\nu(\text{ev}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda} \quad (II-15)$$

المعلمة الهامة الأخرى التي تميز اضطراب المادة هي الطاقة أورباخ وفقا لقانون أورباخ، ويكون التعبير عن معامل الامتصاص بالصيغة التالية: [58]

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (II-16)$$

$\alpha_0$ : معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص الدنيا

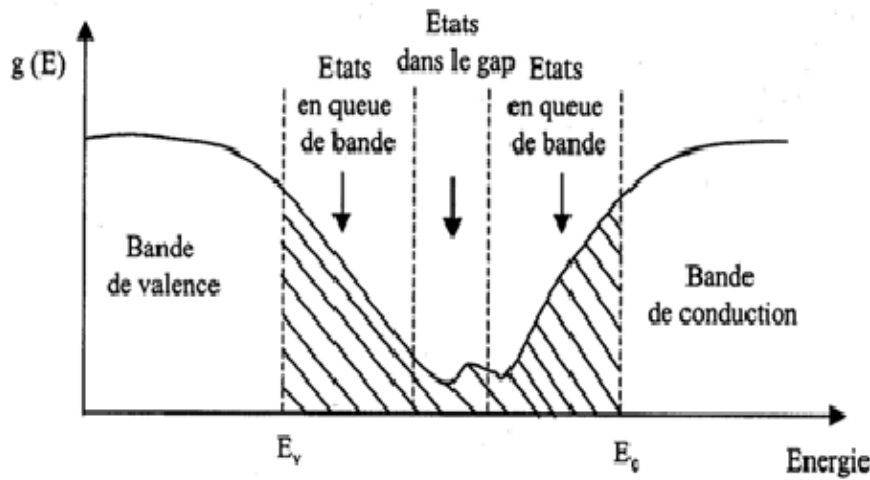
$E_u$ : طاقة أورباخ

يمكن تحديد قيمة  $E_{00}$  بواسطة رسم  $\ln(\alpha)$  كدالة  $h\nu$

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad (II-17)$$

ب- طاقة اورباخ (اضطراب):

الرذاذ هي طريق ترسيب يحدث بواسطتها نمو الطبقة عن طريق تفاعل الانحلال الحراري، في هذه الحالة يمكن للذرات التي تصل إلى الركيزة أن تلتصق ببعضها ببعض عند نقطة الهبوط لذلك فإن الذرات الموجودة في شعيرة الطبقة ليست في وضع المثالي، في هذه الحالة يتم تحديد حواف الشريط بواسطة  $E_V$  و  $E_C$  فيتم تمديد الشبكة البلورية. نلاحظ ما يسمى بالحالات المحلية مكونة على ذبول الشريط عند حدود فجوة النطاق في التكافؤ والتوصيل، بالنسبة للطاقة الأكبر من  $E_C$  وأقل من  $E_V$  توجد الحالات الممتدة كما في الشكل (20-II) الذي يظهر الدالة وتوزيع حالات الطاقة في النطاق.



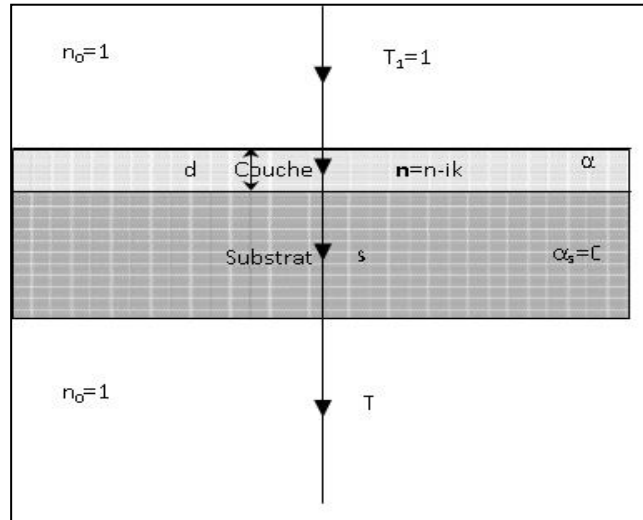
الشكل (20-II): دالة توزيع حالات الطاقة في النطاقات [58]

عندما يصبح الاضطراب كبير جدا مثل ظهور روابط المتعدلية أو شوائب في المادة قد تتداخل الذبول، لذا يمكن استنتاج الاضطراب من اختلاف معاملات الامتصاص.

1- قياس معامل الانكسار والسمك:

لقياس سمك العينة يكون بطريقة هامش التداخل، بحيث هذه التقنية تعتمد على معرفة التداخلات في أطيف الإرسال في الأشعة تحت الحمراء القريبة والمرئية.

قياسات وأساليب التحليل كما يلي: ثوابت فيزيائية المستخدمة في الحسابات معرفة في الشكل (21-II)



الشكل (21-II): شكل من أشكال الإشعاع يمر عبر طبقة رقيقة مرتكزة على طبقة شفافة سميكة

الركيزة الشفافة التي يكون سمكها أكبر من الطبقة (d) لها نفس مؤشر من الانكسار  $n_s$ .

معامل الامتصاص:  $0 = \alpha_s$

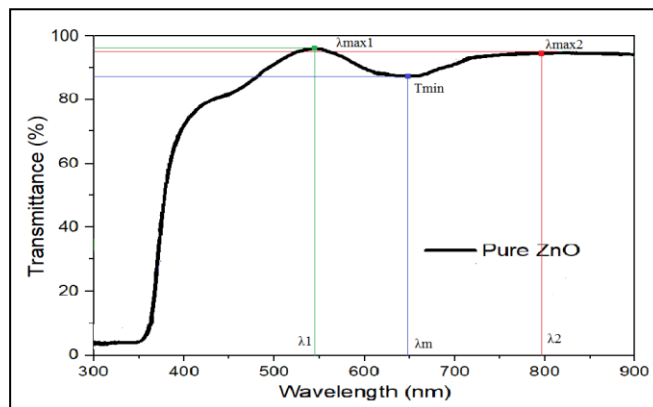
مؤشر الهواء:  $1 = n_0$

نفاذية: T

معامل امتصاص:  $\alpha$

معامل انكسار: N

السمك d المنتظم يؤدي إلى تداخل الأطياف التي تظهر على شكل تموجات كما في الشكل (22-II).



الشكل (22-II): تحديد السماكة باستعمال المنحنيات التداخل البصري

## الفصل الثاني إعداد وتوصيف الأغشية الرقيقة بواسطة رش الانحلال الحراري الشمسي

إذا كانت الطبقة سميكة من ناحية والسلسلة من ناحية أخرى فإن الانعكاسات يتم إجراء مضاعفات الضوء بين السطح السفلي الملامس للركيزة والسطح الحر للطبقة ينتج عن ذلك طيف الإرسال للأطراف من التداخل كما أشرنا بالفعل مع حد أقصى اعتمادا على طول الموجة.

ليكن أن  $n_1$  و  $n_2$  هما مؤشر الانكسار للطبقة لحد الأقصى متجاورين المقابلة للأطوال الموجية  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  يتم تحديد سمك المنحنى بواسطة العلاقة التالية:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (II-18)$$

من العلاقة التالية يتم أخذ  $n_1$  و  $n_2$  :

$$n_{1,2} = \left[ N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (II-19)$$

يمكن حساب  $N_{1,2}$  بالعلاقة التالية:

$$N_{1,2} = 2 n_s \cdot \left[ \frac{(T_{\max} - T_{\min 1,2})}{T_{\max} T_{\min 1,2}} \right] + \left( \frac{n_s^2 + 1}{2} \right) \quad (II-20)$$

يمكن استنتاج معامل الانكسار باستخدام العلاقة التالية:

$$R_{\max} = \left( \frac{n^2 - n_s}{n^2 + n_s} \right)^2 \quad (II-21)$$

وكذلك:

$$n = \sqrt{n_s \frac{1 + \sqrt{R_{\max}}}{1 - \sqrt{R_{\max}}}} \quad (II-22)$$

حساب سمك الطبقة ( $d$ ) بأخذ أقصى الحدين متتاليتين ( $p$ ) و ( $p+1$ ) من الطيف كما في العلاقة التالية:

$$d = \frac{\lambda_{\max}^p \cdot \lambda_{\max}^{p+1}}{\lambda_{\max}^p \cdot n_1 (\lambda_{\max}^{p+1}) - \lambda_{\max}^{p+1} \cdot n_1 (\lambda_{\max}^p)} \quad (II-23)$$

• التوصيف الكهربائي:

أ- المقاومة السطحية:

تحتسب المقاومة السطحية باستخدام جهاز أربع نقط، بحيث يحوي الجهاز على أربع مجسات، فتوضع هذه المجسات في خط مستقيم على سطح العينة، بحيث تكون المسافة بينهما متساوية وأكبر من سمك الطبقة، ثم يمرر التيار عبر المجسين على الطرفين ويتم قياس الجهد عبر المجسين الداخليين

$$R_s = 4.35 \cdot \frac{U}{I} \quad (II-24)$$

$R_s$ : مقاومة سطح ( $\Omega$ )

$U$ : فرق الكمون (جهد تيار) ب فولت v

$I$ : شدة تيار ب أمبير A

ويمكن استنتاج المقاومة بعلاقة التالية:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \Leftrightarrow \rho = R_s * d \quad (II-25)$$

$\rho$ : مقاومة النوعية المادة ( $\Omega\text{cm}$ )

$d$ : سمك الفيلم (cm)

ب- الناقلية الكهربائية:

يمكن أن نقول على أنها معيار لمدى قابلية لحركة الشحنة الكهربائية في الوسط وتتأثر الناقلية الكهربائية بعدة عوامل مثل التركيب الكيميائي للمواد وحالة إجهاد البنية البلورية [59] ويرمز لها ب  $\sigma$

$$\sigma = n_r \cdot \mu \cdot q = \frac{1}{\rho} \quad (II-26)$$

$\sigma$ : الناقلية الكهربائية<sup>-1</sup> ( $\Omega\text{cm}$ )

$q$ : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون ب (الكولمب C)

$n_r$ : تركيز حوامل الشحنة<sup>-3</sup> ( $\text{cm}^{-3}$ )

$\mu$ : الحركة الكهربائية ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )

$\rho$ : المقاومة ( $\Omega\text{cm}$ )

### ت- الحركة الكهربائية:

من أهم العوامل المؤثرة في ظاهرة التوصيل الكهربائي هي حركة حاملات الشحنة (الإلكترون والثقوب) بحيث زيادة في هذا العامل يؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف وتعتمد الحركة أساساً على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، بحيث زيادة الكبيرة في حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركة نتيجة التصادم بينها وبالتالي تنقص الناقلية [60].

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} = \frac{ql}{m^*v_f} \quad (II-27)$$

q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون ب (الكولمب C)

m\*: كتلة الفعالة للإلكترون ب (kg)

$\tau$ : زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون) ب (s)

l: المسار المتوسط الحر بين تصادمين ب (m)

$v_f$ : سرعة للإلكترون ب (m/s)

من أجل حصول على مادة ناقلة يجب الوصول إلى تركيز معين لحوامل الشحنة الذي يعرف بتركيز الحرج ويرمز له ب ( $n_c$ ) تحت هذا التركيز يمكن اعتبار المادة عازلة وأما فوقه تصنف المادة ناقلة حسب معيار (Mott) [61] الذي يكتب بالعلاقة التالية:

$$n_c^{1/3} a_0^* \approx 0.25 \quad (II-28)$$

$a_0^*$ : نصف قطر بور الفعال للمادة يعبر عنه ب:

$$a_0^* = \frac{h^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{\pi q^2 m^2} \quad (II-29)$$

h: ثابت بلانك (J.s)

$\epsilon_0$ : السماحية للفراغ (F/m)

$\epsilon_r$ : السماحية النسبية للمادة (F/m)

q: الشحنة الكهربائية للإلكترون ب (C)

• معامل الجودة:

توجد أعمال كثيرة تجري على تنمية ودراسة خصائص الأكسيد الموصل الشفاف (TCO) ذو فجوة ممنوعة عريضة، اختيار (TCO) يعتمد على عدة معايير بينها معامل الجودة [62] الذي يعرف على أنه النسبة بين الناقلية الكهربائية ( $\sigma$ ) ومعامل الامتصاص ( $\alpha$ ) في مجال المرئي ويعبر عنه بالعلاقة التالية [63].

$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = - \left( \frac{1}{R_s \ln(T+R)} \right) \quad (II-30)$$

Q: معامل الجودة ب ( $\Omega^{-1}$ )

$\sigma$ : الناقلية الكهربائية ب ( $\Omega\text{cm}^{-1}$ )

$\alpha$ : معامل الامتصاص ب ( $\text{cm}^{-1}$ ) في مجال المرئي

$R_s$ : المقاومة السطحية ب ( $\Omega$ ) في مجال المرئي

T: النفاذية في مجال المرئي

R: الانعكاسية في مجال المرئي

جدول (2-II) يبين معامل الجودة في بعض الموصلات الشفافة المتحصل عليها بطريقة CVD [64].

الجدول (2-II): يبين معامل الجودة في بعض الموصلات الشفافة المتحصل عليها بطريقة CVD.

| أوكسيد                             | المقاومة السطحية | معامل الامتصاص ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\alpha$ | معامل الجودة ( $\Omega^{-1}$ ) |
|------------------------------------|------------------|----------------------------------------------|--------------------------------|
| ZnO:F                              | 5                | 0.03                                         | 7                              |
| Cd <sub>2</sub> :SnO <sub>4</sub>  | 7.2              | 0.02                                         | 7                              |
| ZnO:Al                             | 3.8              | 0.05                                         | 5                              |
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn | 6                | 0.04                                         | 4                              |
| SnO <sub>2</sub> :Ga               | 3                | 0.12                                         | 3                              |
| ZnO <sub>2</sub> :F                | 8                | 0.04                                         | 3                              |
| ZnO:In                             | 20               | 0.2                                          | 2                              |

### الخلاصة:

تعرفنا في هذا الفصل علي مراحل وضع الطبقات الرقيقة (ZnO:Cu)، ونوعية المحلول الذي اعتمدنا عليه لإنتاج هذه الطبقات, ثم تطرقنا إلي طرق التوصيف التي اتبعناها لمعرفة خصائص الطبقات الرقيقة المنجزة , وإما في الفصل الموالي سنتطرق لمناقشة النتائج المتحصل عليها سابقا.

# الفصل الثالث: مناقشة وتحليل النتائج

### تمهيد:

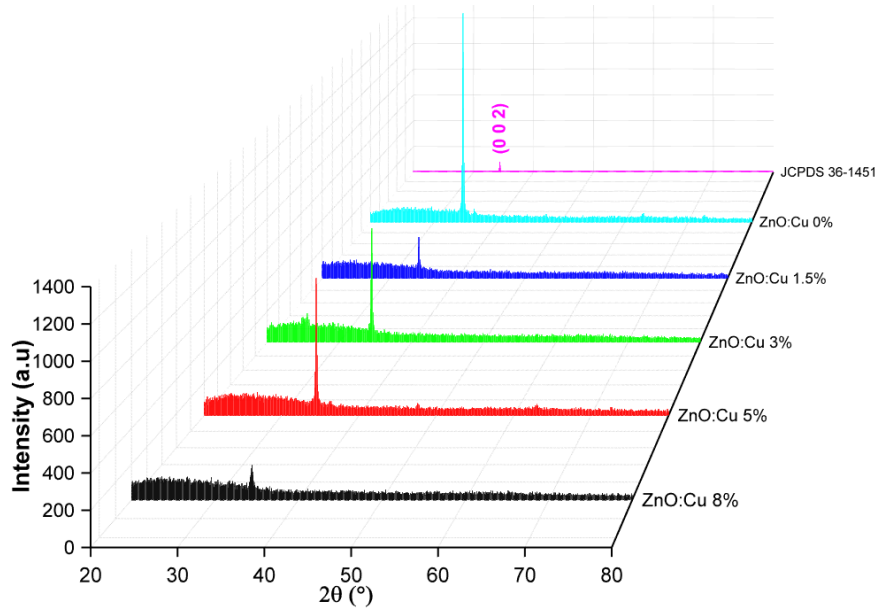
في هذا الفصل تم تشكيل أغشية رقيقة من ZnO:Cu على ركائز زجاجية ساخنة عند درجات حرارة ( 450 درجة مئوية) بنسب مختلفة من النحاس (0-1.5-3-5-8%) باستخدام عملية الانحلال الحراري بالرش. تمت دراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية ZnO:Cu الرقيقة المترسبة باستخدام مقياس حيود الأشعة السينية (XRD) ومقياس الطيف الضوئي UV-vis وتقنية أربعة مجسات.

### 1-III- الخصائص البنيوية:

قمنا بإجراء التوصيفات الهيكلية بواسطة الأشعة السينية (DRX) باستخدام مقياس حيود الأشعة السينية (BRUKER-AXS type D8) المزود بمصدر إشعاع بطول موجة يساوي  $1.540593 \text{ \AA}$  ونطاق المسح بين (20 و80 درجة).

توضح أطيف الأشعة السينية (DRX) يجمع الشكل (1-III) الأفلام المخدرة بالنحاس بتركيز مختلف والغير المخدرة بالنحاس والمحضرة بواسطة الفرن الشمسي، إنها تمتلك تركيبة بلورية من نوع السداسي Wurtzite وهو مطابق لما هو موجود في البطاقة (JCPDB 36-1451) الذي لها اتجاه تفضيلي على طول المحور (c) للاتجاه (002) عند 34 درجة، وهذا يرجع ربما إلى الشروط التجريبية المتبعة للحصول على طبقات من أكسيد الزنك، وعدم ظهور المستويات البلورية الخاصة بأطوار النحاس، يمكن تفسير ذلك بأن نسبة النحاس ضئيلة ولا يستطيع جهاز الأشعة رصدها، حيث يتداخل النحاس داخل الشبكة البلورية لأكسيد الزنك.

من خلال اطياف التوصيف الهيكلية بواسطة الأشعة السينية (DRX) نلاحظ تطور في شدة الذروة (002) ومعلمات الهيكلية المحسوبة من تحليلات (DRX) المبينة في الشكل (1-III)، عند الفيلم ذات أكسيد الزنك النقي تكون شدة الذرة (002) مرتفعة وفي الفيلم ذات نسبة (1.5%) تنخفض ثم تزداد بزيادة نسبة النحاس إلى أن تكون نسبة النحاس (5%) ثم تنخفض عند نسبة (8%)، فيمكن القول إن زيادة في تخدير بالنحاس تؤثر في نمو البلورة.



الشكل (1-III): أطياف الانعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO:Cu).

يمكن لنا تلخيص أهم النتائج المتحصل عليها من خلال انعراج الأشعة السينية (DRX) المسافة البلورية والكثافة والحجم الحبوب والسبك كما هو موضح في الجدول (1-III).

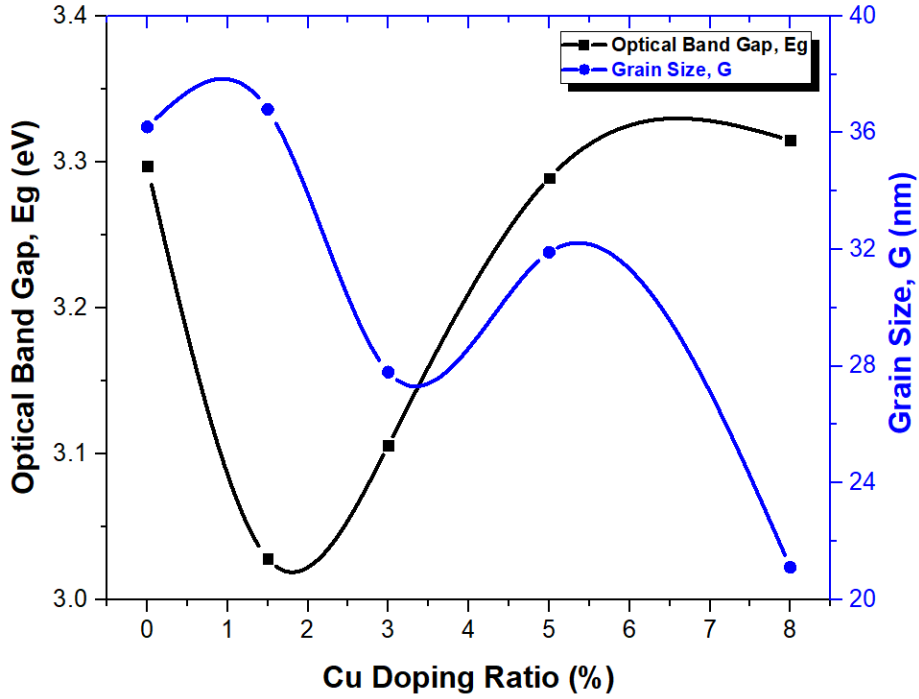
الجدول (1-III): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف انعراج الأشعة السينية (DRX)

| نسبة<br>التخدير<br>العينة | 2θ(deg)  | $d_{hk}(\text{Å})$ | $\beta(\text{deg})FWHM$ | D(nm)  | $\sigma \times 10^{15}(\text{lines/m}^2)$ |
|---------------------------|----------|--------------------|-------------------------|--------|-------------------------------------------|
| 0                         | 34.55423 | 2.594              | 0.238                   | 36.200 | 0.763                                     |
| 1.5                       | 34.31459 | 2.611              | 0.234                   | 36.800 | 0.738                                     |
| 3                         | 34.4930  | 2.598              | 0.307                   | 27.800 | 1.294                                     |
| 5                         | 34.48754 | 2.599              | 0.269                   | 31.900 | 0.983                                     |
| 8                         | 34.41123 | 2.604              | 0.403                   | 21.100 | 2.246                                     |

### 1-1- الحجم الحبيبي:

من أطياف الأشعة السينية التي تم إجراؤها على الأفلام لدينا حسابات متوسط حجم الحبوب باستخدام العلاقة (3-II) وهذه الأخيرة يتم تحديدها من خلال أعلى القمم (002).

يمثل الشكل (2-III) منحنى قيم حجم الحبوب وفجوة طاقي بدلالة نسب تطعيم.

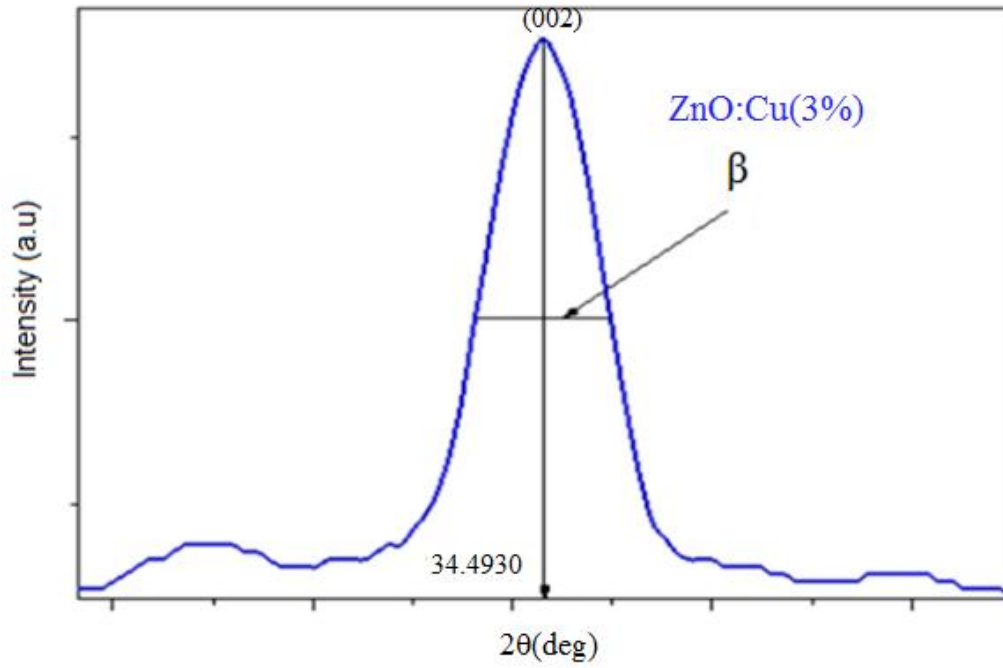


الشكل (2-III): منحنى قيم حجم الحبوب وفجوة طاقي بدلالة نسب تطعيم

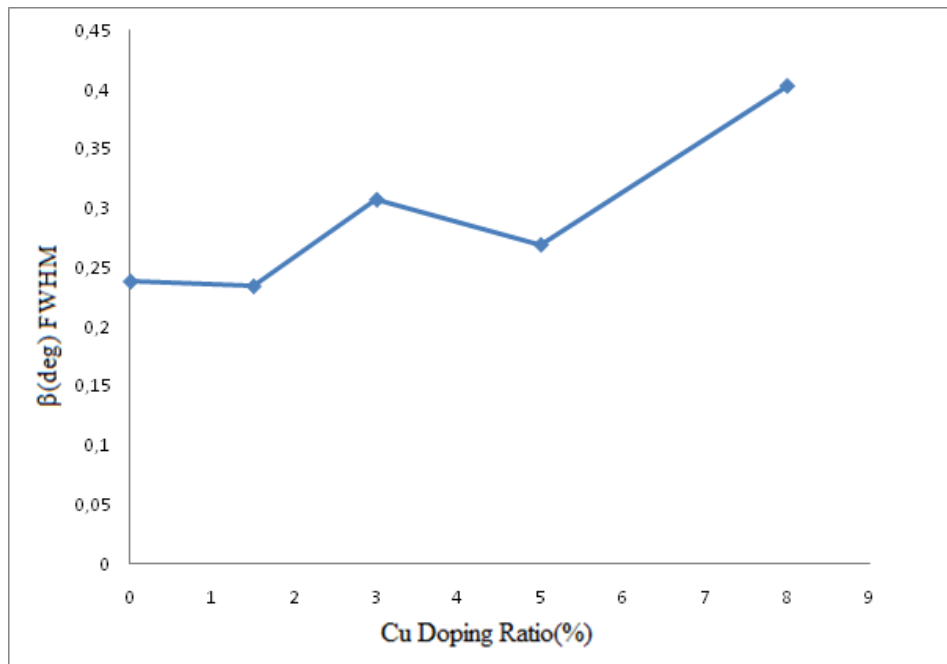
نلاحظ أنه في الأطياف التي على طول المستوى (002) في الشكل (2-III) يأخذ حجم الحبوب يتناقص وكلما زادت نسبة تركيز النحاس في الطبقات الرقيقة تتناقص من (36.200) نانومتر عند (0%) لتصل إلى (21.100) نانومتر عند نسبة (8%) وهذا راجع إلى زيادة كثافة الطاقة السطحية بسبب فصل ذرات النحاس في حدود الحبوب.

## 2-1- عرض الكامل عند نصف الحد الأقصى $\beta$ (deg):

من الشكل (3-III) نبين كيفية تعيين  $\beta$  انطلاقاً من طيف انعراج الأشعة السينية، فتبين لنا من المنحنى الذي يتمثل في الشكل (4-III) أن قيمته ترتفع مع ارتفاع نسبة التخمير وهذا تناسب عكسي مع حجم الحبوب يعنى نقصان في حجم الحبوب يؤدي إلى زيادة في  $\beta$ .



الشكل (3-III): تحديد قيمة  $\beta$  انطلاقاً من انعراج (DRX)



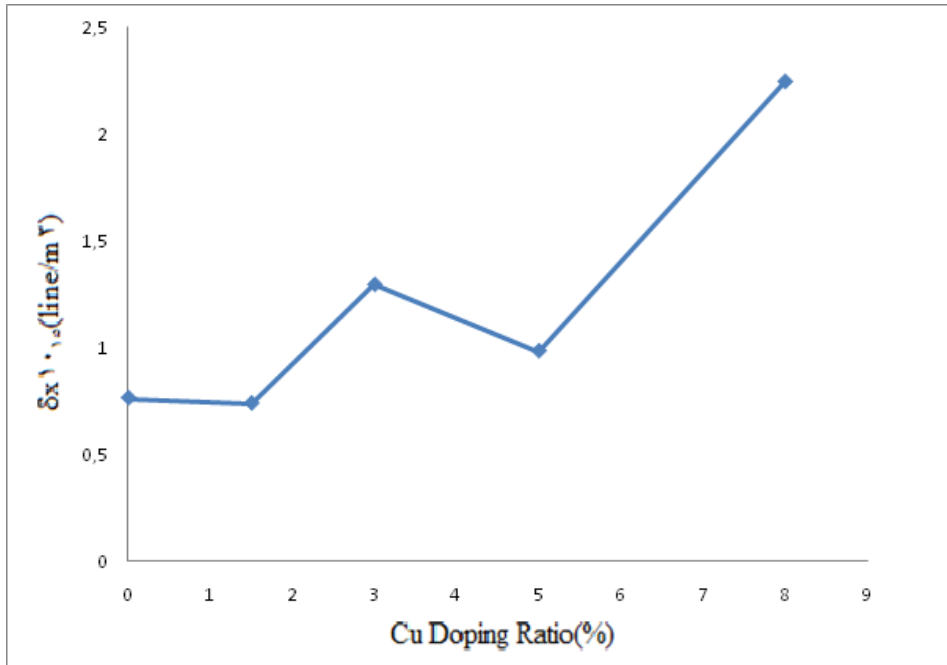
الشكل (4-III):  $\beta$  بدلالة نسبة التطعيم (ZnO:Cu).

### 3-1- المسافة بين المستويات ( $d_{hkl}$ ):

كما نلاحظ من خلال النتائج الموضوعة في الجدول (III-1) نجد بالنسبة للمسافة بين المستويات ( $d_{hkl}$ ) أن للأغشية ثلاثة وهي غشاء أكسيد الزنك النقي ومخدر ب (3 % و 5 %) بالنحاس تقريبا لها نفس المسافة بين المستويات في البلورة (2.594 و 2.598 و 2.599)  $^{\circ}A$ ، وأما بالنسبة لأغشية المخدرة بالنحاس بالنسب (1.5 % و 8 %) فتصل على توالي ( $2.611^{\circ}A$  و  $2.604^{\circ}A$ ).

### 4-1- الكثافة ( $\delta \times 10^{15}(\text{line}/\text{m}^2)$ ):

وكما لا حضا أن الكثافة متفاوتة بين الطبقات فتتراوح من قيمة (0.763) إلى (2.246) وبالمقارنة بين الشكل (III-4) والشكل (III-5) نجد أن منحنى الكثافة متشابهين.



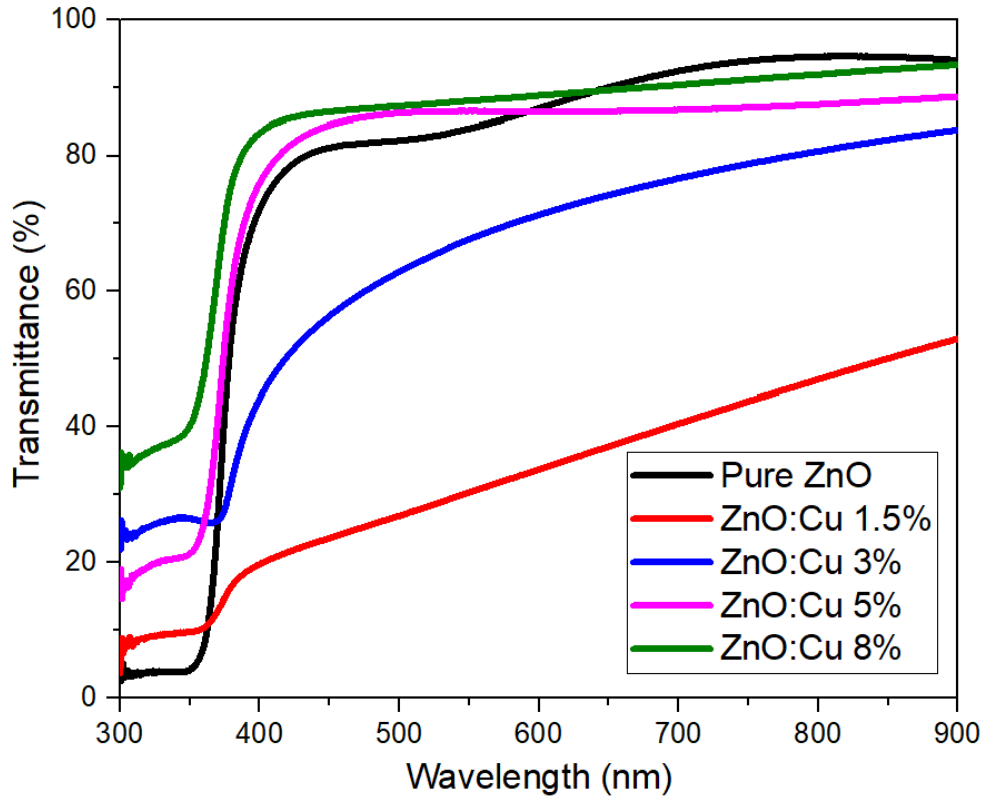
الشكل (III-5): تغير الكثافة بدلالة نسبة التطعيم (ZnO:Cu)

### III-2- الخصائص الضوئية :

تتضمن الخصائص البصرية دراسة تأثير تغير نسبة تركيز النحاس (ZnO:Cu) بالنسب المئوية (0-1.5-3-5-8 %) على خصائص البصرية لأغشية (ZnO) في دراسة مدى نفاذية لأغشية المحضرة وحساب فجوة الطاقة البصرية وكذلك طيف الامتصاص لحزمة (FTIR) نتيجة تأثير التخدير.

## 1-2- النفاذية:

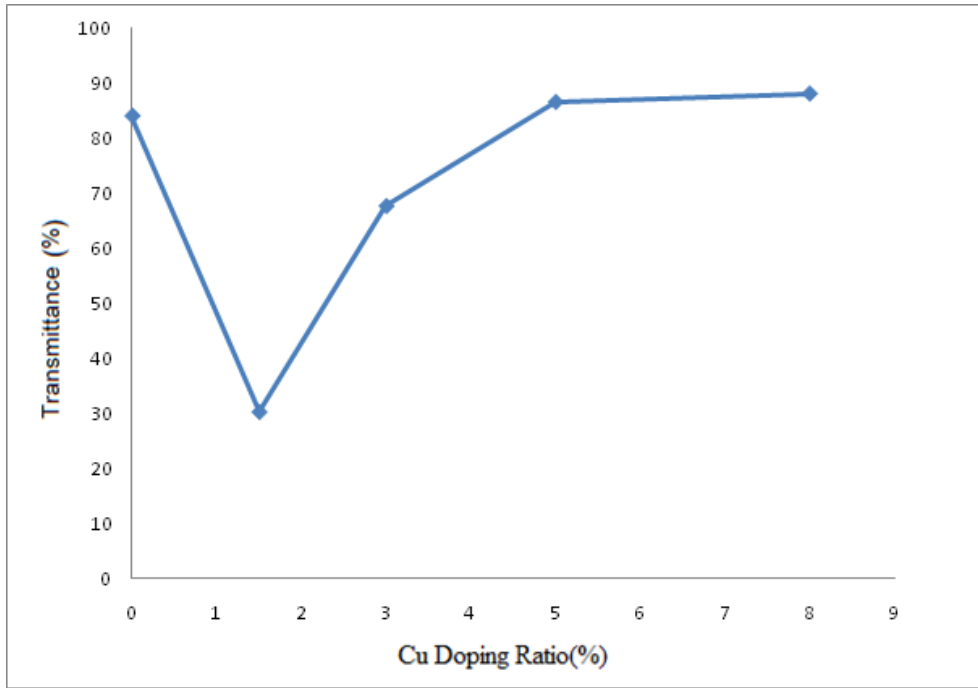
يوضح الشكل (6-III) مجموعة من أطياف النفاذية بدلالة طول الموجة ضمن الأطوال الموجية (300 إلى 900) نانومتر لأغشية أكسيد الزنك النقي (ZnO) والمخدر بالنحاس (Cu) حيث أظهرت هذه النتائج أن أكسيد الزنك النقي لديه نفاذية عالية تصل إلى (84 %) وتزايدت بزيادة نسب التخدير حتى تفوق (88%) وهذا راجع إلى وجود نقصان في انعكاس وامتصاص الطاقة الضوئية المرئية بحيث يفسر أن التخدير بالنحاس يولد عدد من الفجوات، أي نقصان في الإلكترونات الحرة، أي تقليل من التفاعل بين الإلكترونات والفوتونات الضوئية عكس ما يظهر التخدير بالنسبة (1.5 %) من النحاس والذي يظهر على أن لديه نفاذية ضعيفة جدا في حدود (30 %) كما هو موضح في شكل (7-III)، التي تفسر بان طبقات أكسيد الزنك المخدرة بالنسبة (1.5 %) من النحاس تقوم بامتصاص الفوتونات وانعكاسها وهذا راجع إلى خشونة السطح.



الشكل (6-III) أطياف النفاذية لأغشية أكسيد النحاس (ZnO:Cu) بدلالة الطول الموجة

الجدول (2-III): يوضح قيم المتوسطة للنفاذية بدلالة تركيز التخدير

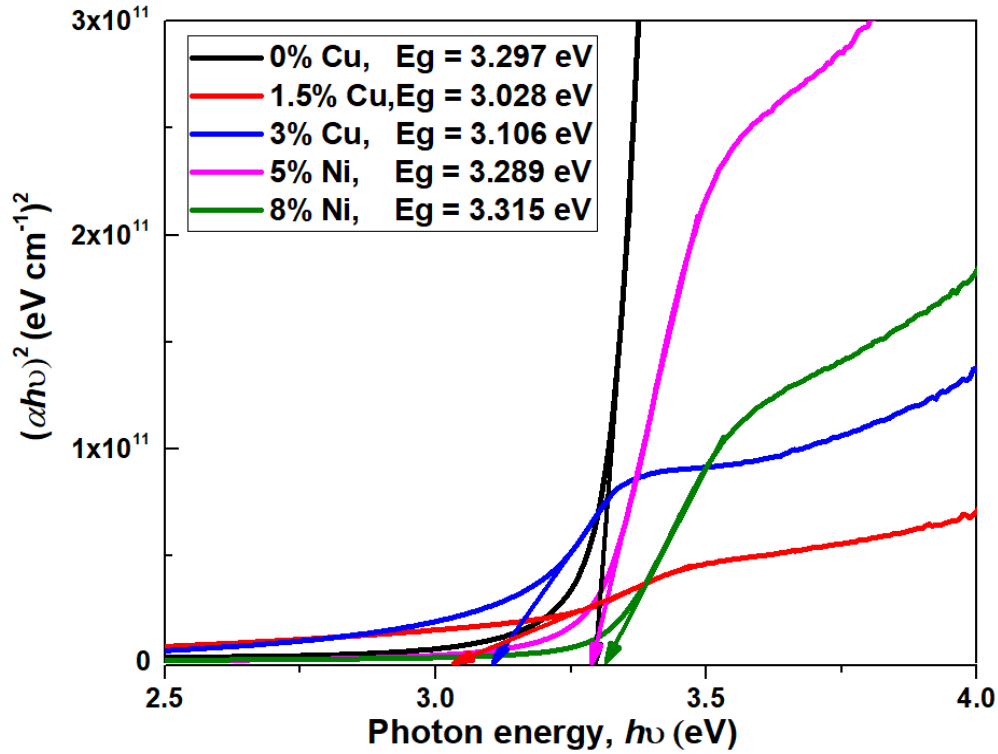
| Cu Doping (%) | النفاذية % (Transmittance) |
|---------------|----------------------------|
| 0             | 84.001                     |
| 1.5           | 30.345                     |
| 3             | 67.674                     |
| 5             | 86.523                     |
| 8             | 88.037                     |



الشكل (7-III): منحنى يوضح تغير في النفاذية بدلالة نسبة التخدير

## 2-2- فجوة الطاقة:

فجوة الطاقة هي طاقة لازمة لنقل الإلكترون من قمة عصابة التكافؤ إلى أسفل عصابة النقل، ويتم حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية لانتقال الإلكترون مباشرة مسموح لأغشية (ZnO:Cu) بالنسب المئوية (0-1.5-3-5-8%) باستعمال العلاقة (II-3) وذلك من خلال رسم المنحى للمتغيرات  $(\alpha h\nu)^2$  وفقاً لتغير  $(h\nu)$  لطاقة الفوتون الساقطة، وبرسم مماس للجزء المستقيم للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند  $(\alpha h\nu)^2=0$  بحيث تمثل نقطة تقاطع قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشرة المسموح، كما في الشكل (8-III).



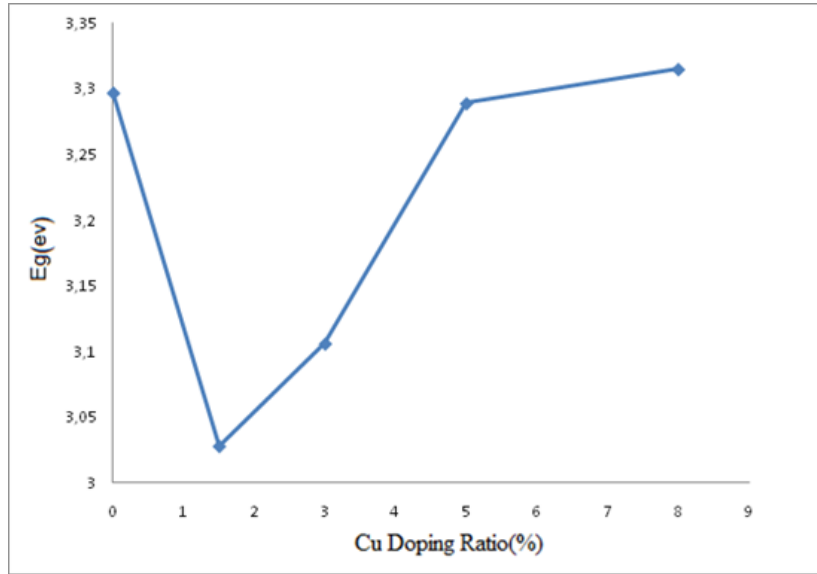
الشكل (III-8): عبارة على منحنى يوضح تغير في الفجوة الطاقة بدلالة تركيز التخدير

من خلال الجدول (III-3) نجد أن قيمة الطاقة تزداد بزيادة نسبة التخدير (Cu) فتصل (من  $ev3.297$  إلى  $ev3.315$ ) وهذا يدل على أن تخدير بالنحاس قام بإزاحة حافة الامتصاص الأساسية نحو الطاقة العالية بفعل إزاحة بروشتاين موس (Burstien Moss) والذي يدل على امتلاء أدنى عصابة النقل بالكترونات الذرات المانحة نتيجة التخدير، ولكن نلاحظ عند نسبت تخدير (1.5 % و 3%) تكون فجوة متناقصة وهذا النقصان يعود إلى فعل Roth.

الجدول (III-3): الموالى يوضح قيم فجوة بصرية لأغشية (ZnO:Cu) لمختلف النسب

| نسبة التخدير (ZnO:Cu) (%) | فجوة بصرية $E_g(eV)$ |
|---------------------------|----------------------|
| 0                         | 3.297                |
| 1.5                       | 3.028                |
| 3                         | 3.106                |
| 5                         | 3.289                |
| 8                         | 3.315                |

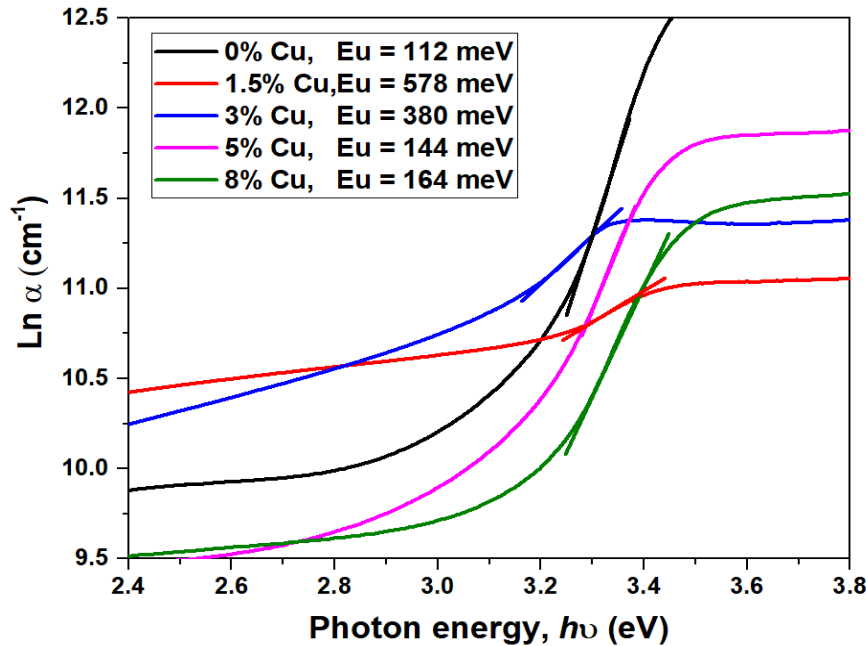
والشكل (III-9) منحنى بياني يوضح تغير قيم فجوة الطاقة البصرية بدلالة نسبة التخدير



الشكل (9-III): منحنى بياني يوضح تغير قيم فجوة الطاقة البصرية بدلالة نسبة التثدير

### 3-2- طاقة أورباخ:

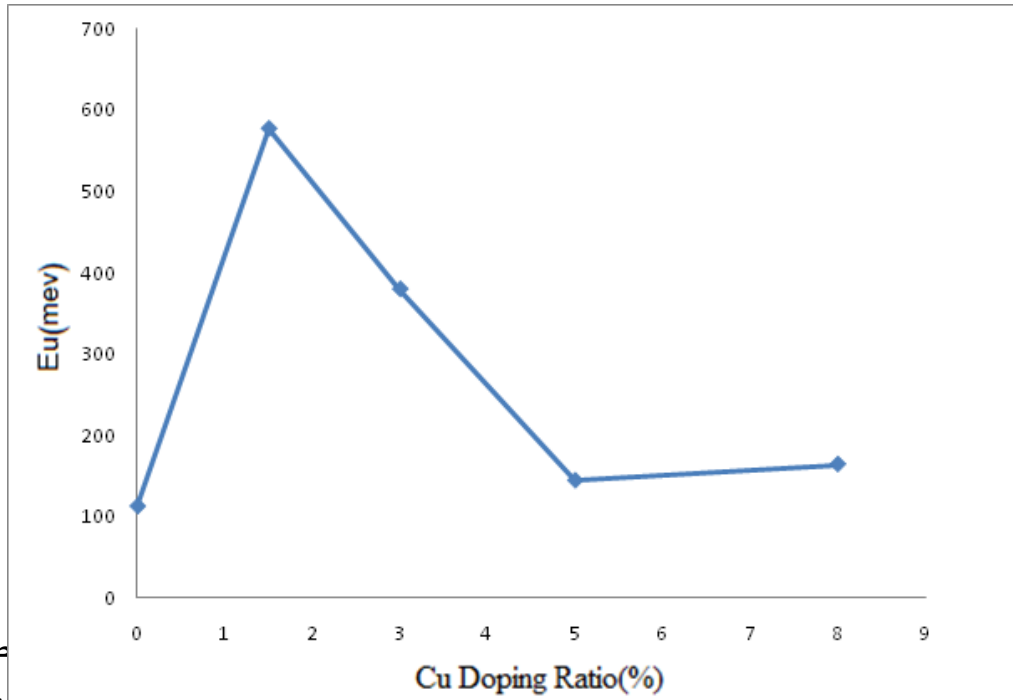
نعبر عن طاقة أورباخ بالمقدار الفيزيائي الذي يميز اضطراب المادة والذي يتعلق بطيف الامتصاص حسب استخدام العلاقة (II-13)، إذ تم حساب طاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك المخدرة بالنحاس (ZnO:Cu) بالنسب المئوية (0-1.5-3-5-8%) وهذا بأخذ مقلوب ميل الخط المستقيم للعلاقة البيانية المرسومة بين  $(h\nu)$  و  $(\ln \alpha)$  كما في هو موضح في شكل (10-III).



الشكل (10-III): منحنى يبين طاقة أورباخ بدلالة طاقة الفوتون

الجدول (4-III): يبين قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك النقية والمخدرة بالنحاس

| Eu(mev) | Zno:Cu(%) |
|---------|-----------|
| 112     | 0         |
| 578     | 1.5       |
| 380     | 3         |
| 144     | 5         |
| 164     | 8         |

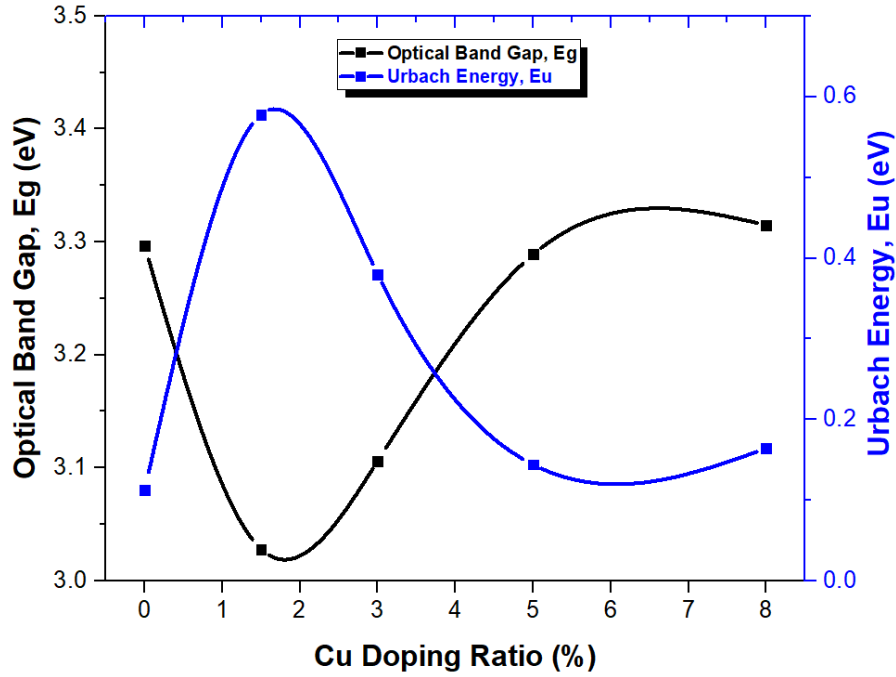


ص مع

يبين

زيادة في نسب التحدير من 1.5% إلى 5% وترداد عند 8%، يمكن أن تفسر هذا السلوك في قيمة طاقة أورباخ بأن عدد مستويات الطاقة في الفجوة البصرية تقل، فتقل طاقة أورباخ وهذا يؤدي إلى زيادة فجوة بصرية، لذلك فإن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ تسلك سلوك عكسي لسلوك قيمة فجوة بصرية وهذا يبين أن المادة متبلورة تبلور جيد، كما هو موضح في الشكل (11-III).

والشكل (12-III) يوضح قيمة طاقة أورباخ (Eu) بأنها تسلك سلوك عكسي مع فجوة البصرية (Eg) هذا يعود إلى نقص في العيوب البلورية، فتعطي شفافية جيدة.



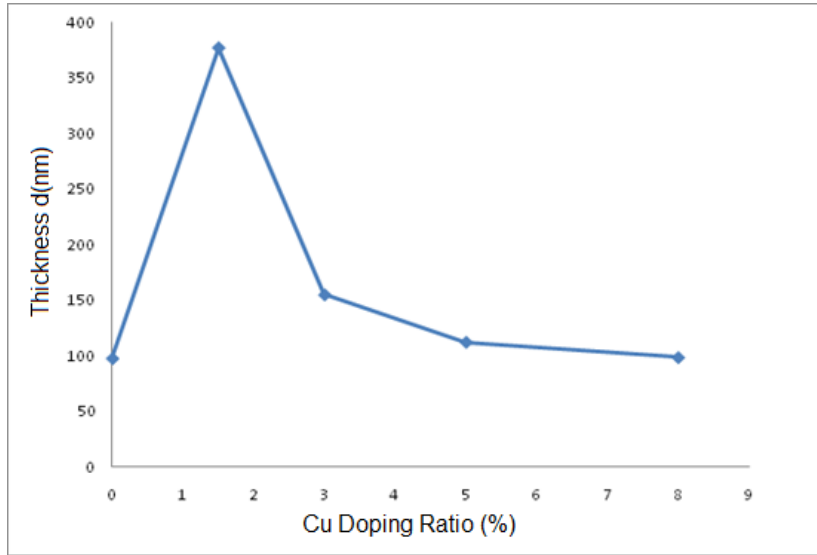
الشكل (III-12): مقارنة بين فجوة البصرية وطاقة أورباخ

#### 4-2- تحديد السمك:

يوجد عدة تقنيات لتحديد سمك الشرائح المترسبة لأكسيد النقي والمخدر بالنحاس وقد تم استخدام برنامج المحاكاة (Hebal Optics) انطلاقاً من قيم النفاذية لكل فيلم والقيم المتحصل عليها موضحة في الجدول (III-5) بحيث يبين الجدول أن الطبقة المترسبة بأكسيد الزنك النقي سمكها في حدود (97.339 nm) والطبقة المخدرة بـ 1.5% من النحاس يكون سمكها (377.266 nm) بحيث هذا السمك يتناقص كلما زاد تخدير، كما هو موضح في الشكل (III-13)، ويفسر هذا النقصان بنقصان في أبعاد خلية (a) للخلية البلورية.

الجدول (III-5): يوضح سمك الأغشية لأكسيد الزنك النقية والمخدرة بالنحاس (ZnO:Cu)

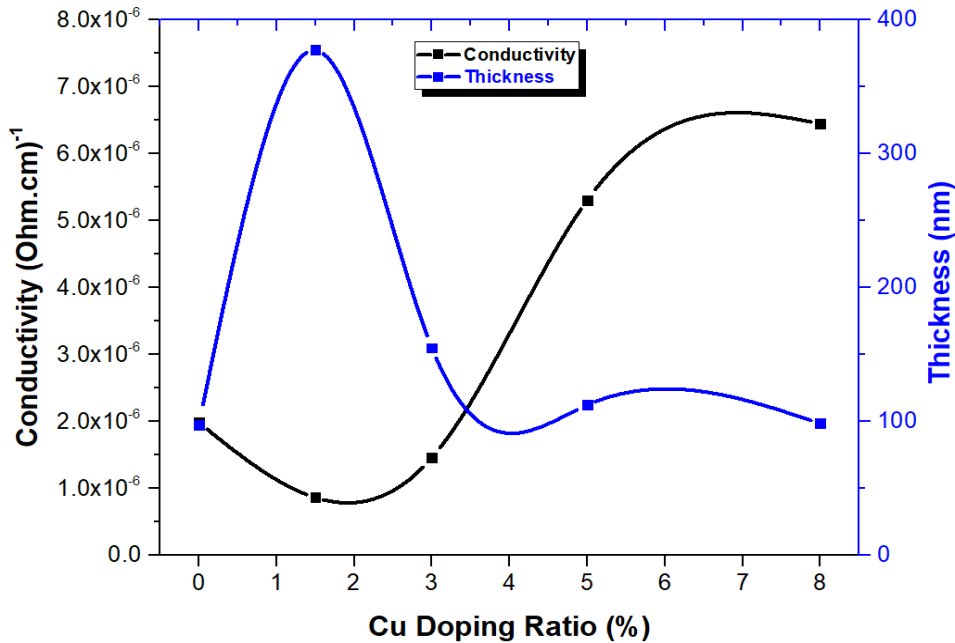
| سمك Thickness (nm) d | Zno:Cu(%) |
|----------------------|-----------|
| 97.339               | 0         |
| 377.266              | 1.5       |
| 154.713              | 3         |
| 112.055              | 5         |
| 98.262               | 8         |



الشكل (13-III): متغير سمك بدلالة تركيز التخدير

### 3-III- الخصائص الكهربائية:

تعتبر الناقلية الكهربائية من الخواص مهمة في الأكسيد الناقلة الشفافة التي جعلتها تمتلك خاصية كهربائية عالية فلذلك قمنا بقياس الناقلية ( $\sigma$ ) في أفلام أكسيد الزنك النقية والمخدرة بنحاس بنسب مختلفة (0-1.5-3-5-8 %)، والنتائج متمثلة في الشكل (14-III).



الشكل (14-III): تغير في الناقلية والسمك بدلالة تغير في نسبة تخدير بالنحاس

نلاحظ أن ناقلية تزداد بزيادة نسبة تخدير بالنحاس يمكن القول على أن الزيادة في ذرات النحاس هي زيادة في حاملات الشحنة (الإلكترون) الناتجة عن الأيونات المانحة والتي تحت الفراغات في البلورة.

### الخلاصة:

في هذا الفصل تم تكثيف جسيمات الأغشية الرقيقة أكسيد الزنك النقي والمخدر بالنحاس بنسب مئوية مختلفة (0-1.5-3-5-8%) في ركيزة عند درجات حرارة 450 درجة مئوية وتم استخدام تقنية الانحلال الحراري الشمسي، وهي سهلة الاستخدام وبأسعار معقولة (محلول غير عضوي). تم تطبيق الخصائص الكهروضوئية الهيكلية وأظهرت أنماط XRD أن فيلم (ZnO:Cu) له هيكل سداسي في الاتجاه المفضل (002) كان هذا ثابتاً في جميع نسب تركيز المختلفة.

أظهرت النتائج أفضل شكل سطح عند نسبة تخدير 0.5% تصل إلى 36.2 نانومتر، وكان هذا هو الحال بشكل خاص عند 1.5 درجة مئوية، كما أظهرت الدراسات التحليلية أن جميع الجزيئات تحتوي على الزنك والأكسجين، تم تغيير الفجوة البصرية بشكل ملحوظ (3.697 فولت إلى 3.315 فولت). كان لمعامل الانكسار ومعامل الانقراض ودرجة حرارة الركيزة تأثير على ثوابت العزل الحقيقية والفرضية، وكذلك أظهرت التحقيقات الكهربائية أن أغشية ZnO:Cu الرقيقة ذات طبيعة شبه موصلة.

الخاتمة

في هذا البحث تعرفنا على الطاقات المتجددة وعلى البنية الشمسية وخصائصها والطاقة التي يمكننا الحصول عليها بالإضافة إلى تحدث عن مجال الطاقة الشمسية في الجزائر وتطبيقات طاقة المتجددة والطاقة الحرارية الشمسية بصفة خاصة وكيف الحصول عليها من الشمس عن طريق أطباق تجميع الطاقة الشمسية، ووصف طبق التجميع الطاقة الشمسية بأنه فرن عالي درجة الحرارة، لإنتاج الأغشية الرقيقة.

ثانيا قدمنا مختلف الجوانب الإنشائية والإلكترونية والكهربائية والبصرية وخصائص الأغشية الرقيقة ZnO وكذلك تحدثنا عن طرق ترسيب الأغشية الرقيقة، وتناقشنا حول مبدأ الترسيب بالرش الانحلال الحراري الشمسي من أجل إنتاج الطبقات الرقيقة.

من أجل إتمام العملية إنتاج الطبقات الرقيقة اخترنا أكسيد الزنك (ZnO) تحت درجة حرارة (450 درجة مئوية)، واخترنا التخدير بالنحاس (Cu) بنسب التالية (0 و 1.5 و 3 و 5 و 8%).

في الفصل الثاني تطلعنا إلى مزيد من التفاصيل حول الترسيب الشمسي بالتحلل الحراري بالرش وتقنيات التفصيل وأجهزة توصيف الأغشية الرقيقة (ZnO).

من خلال هذا الفصل تطرقنا كذلك إلى كيفية مراحل ووضع الطبقات الرقيقة ل (ZnO:Cu)، كما ذكرنا نوعية المحلول التي اعتمدنا عليه لإنتاج هذه الطبقات، كما تطرقنا إلى الحديث عن طرق الوصف التي اتبعناها لمعرفة خصائص الطبقات الرقيقة الموضوعة ل (ZnO).

وفي المحور الأخير تطلعنا على النتيجة، وكما تعرفنا على تقنية الرش الانحلال الحراري الشمسي وكيفية استخدامها وإظهار مزايا وعيوبها وكذلك توصنا إلى معرفة الخصائص العامة المختلفة لأكسيد الموصل الشفافة وكذلك توصنا إلى معرفة خواص (البنوية والهيكلية، الكهربائية، الضوئية،...) لأكسيد الزنك الذي هو محل دراستنا. ووصفنا مختلف التقنيات التوصيف المستخدمة لتحليل وتحديد الخصائص الهيكلية المختلفة لغشاء أكسيد الزنك

هذا الفصل تم تكثيف جسيمات الأغشية الرقيقة أكسيد الزنك النقي والمخدرة بالنحاس بنسب مئوية مختلفة (0-1.5-3-5-8 %) في ركيزة عند درجات حرارة 450 درجة مئوية، تم استخدام تقنية الانحلال الحراري الشمسي، وهي سهلة الاستخدام وبأسعار معقولة (محلول غير عضوي). تم تطبيق الخصائص الكهروضوئية الهيكلية. أظهرت أنماط XRD أن فيلم (ZnO:Cu) له هيكل سداسي في الاتجاه المفضل (002). كان هذا ثابتاً في جميع نسب تركيز المختلفة.

أظهرت النتائج أفضل شكل سطح عند نسبة تخدير 0.5% تصل إلى 36.2 نانومتر. كان هذا هو الحال بشكل خاص عند 1.5 درجة مئوية كما هو موضح في الشكل. أظهرت الدراسات التحليلية أن جميع

جزيئات الزنك تحتوي على الزنك والأكسجين. تم تغيير الفجوة البصرية بشكل ملحوظ (3.697 فولت إلى 3.315). كان لمعامل الانكسار ومعامل الانقراض ودرجة حرارة الركيزة تأثير على ثوابت العزل الحقيقية والفرضية، وكذلك الموصلية الضوئية لأغشية ZnO:Cu، أظهرت التحقيقات الكهربائية أن أغشية ZnO:Cu الرقيقة ذات طبيعة شبه موصلة.

وفي الأخير نتطلع إلى إعادة تطبيق التجربة مرة أخرى، باستخدام معادن أخرى أو بتغيير نسبة التخدير.

# قائمة المصادر والمراجع

- [1] د خضر سلمان القهداوي "محاضرات في الطاقات المتجددة". جامعة الانبار. 1016.
- [3] د. سهيل فاضل، د. إلياس الكبة، "الطاقة الشمسية وتطبيقاتها"، دار الحداثة لطباعة والنشر والتوزيع، البصرة، العراق، 2010.
- [4] د. عبد العزيز طريح شرف، "الجغرافية المناخية والنباتية"، الطبعة الثامنة، دار الجامعات المصرية، الإسكندرية، ص. 49، 1978.
- [5] د. مهندس محمد مصطفى محمد الخياط، "الطاقة مصادرها - أنواعها - استخداماتها"، وزارة الكهرباء والطاقة، القاهرة، مصر، يوليو.
- [7] تقرير الوكالة الوطنية لتطوير الاستثمار، 2011.
- [8] وكاع فرمان، الطاقة الشمسية دعوة لاستغلالها قبل فوات الأوان، مجلة فيلادلفيا الثقافية، جامعة فيلادلفيا، الأردن.
- [9] محمد ساحل، محمد طالبي "أهمية الطاقة المتجددة في حماية البيئة لأجل التنمية المستدامة"، مجلة الباحث، العدد 06، ورقة، ص 203. 2008.
- [10] نشرات جهاز تخطيط الطاقة، الطاقة في مصر، القاهرة، 1996-2002.
- [12] م. بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية الأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، 2012.
- [21] م. ناجم الزكوم، "الكيمياء اللاعضوية" كتاب مترجم، الجزء الثاني، (1988).
- [23] بن كريمة نعيمة: دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية لعناقيد المعادن النبيلة  $Au_n$  و  $Ag_n$  ( $n=2_9$ ) المتوضعة على سطح نصف ناقل (0001) ZnO، مذكرة دكتوراه، جامعة ورقلة. (2017).
- [25] بوغزالة محمد علاء الدين. مراح عبد القادر. بن منصور حمزة. وضع طبقات رقيقة ZnO نقية ومخدرة بأيونات القصدير. دراسة وتوصيف. ماستر. جامعة حمة لخضر. الوادي. 2020.

- [31] بلحسن عقبة، خذري سميرة "تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات"، ماستر، جامعة محمد خيضر، بسكرة (2020).
- [39] قلاعي ايمان، "تحضير وتوصيف أغشية أكسيد الزنك الرقيقة النقية والمطعمة بالحديد بتقنية الرش الانحلال الحراري وأغشية أكسيد الزنك النانوية بالطريقة الكيميائية"، ماستر، جامعة بسكرة، 2021.
- [40] ح. منال، "دراسة الخواص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، شهادة ماستر، جامعة الوادي، (2017).
- [45] ل.سقني، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعم بالكوبالت (CO)", مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة لخضر، الوادي (2018).
- [50] أبوبر عيسى العمرابي فايز محمد البصير. "تحضير مسحوق أكسيد الخارصين بطريقة المحلول الجيلاتين كمضاد لبكتريا (cherichia)". جامعة سبها. 2020.
- [51] يسرى مصطفى أ. د. فيزياء الحالة الصلبة وتطبيقاتها- الاب الخامس -حيود الأشعة السينية في البلورات. جامعة منصور. أم القري.
- [60] راوية نوحه. "إرتباط الناقلية بترددات الحقول الكهرومغناطيسية في النواقل". ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2011).

#### قائمة مراجع باللغة الأجنبية

- [2] NASA, Sun Fact Sheet [Online] Available: <https://cutt.us/HE0RE> (August 4, 2015).
- [6] A. Messai, Y. Benkedda, S. Bouaichoui, and M. J. E. P. Benzerga, "Feasibility study of parabolic trough solar power plant under Algerian climate," vol. 42, pp. 73-82, 2013.
- [11] Y. Aoun, "Conception et développement d'un four solaire pour l'élaboration des oxydes métalliques-caractérisation des oxydes", PhD Thesis, University of Mohames Khider Biskra, (2017).

- [13] A, Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), These de doctorat,
- [14] N.Bouffa "Elaboration et Caractrisation des nano poudres
- [15] A. B, Azzoum "etude des couche minces du monoxyde nickel NiO", mémoire de magister, Université d'Oran, 2014
- [16] E. Fortunato, "Solar Energy & Solar Cells" ,Vol.92,N12, Pp1605-1610k(2008).
- [17] C. G. F FONSTAD , R. H. REDIKER, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals , Journal of Applied Physics , vol 42 No7, p2911-2918,(1971).
- [18] H.Benelmadjat," Elaboration Des Composites Dopés Par Des Agrégats Nanométriques De Semi Conducteurs", Mémoire De Magister Université Constantine.
- [19] A. RAHAL," Elaboration des verres Conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires ",Mémoire de Magister ,UNIVERSITE D'ELOUED,(2013).
- [20] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D. Schleich "Thin film crystalline SnO<sub>2</sub>-Lithium electrodes" Journal of the Electrochemical Society ,Vol145N°1,p.1,1998.
- [22] TAABOUCHE Adel":Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et chimique, Université frères Mentouri Constantine , These de Doctorat,(2015).
- [24] C.W. Bunn, The lattice-dimensions of zinc oxide, Proc. Phys. Soc. London 47 (1935) p.835.

- [26] Ozgur, U., Alivov, Y. I., Liu, C., et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of Applied Physics 98, 041301 (2005). Copyright © 2005 AIP Publishing LLC.
- [27] Jayanta Kumar Behera. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZnO NANO-PARTICLES. MASTER OF SCIENCE IN PHYSICS. DEPARTMENT OF PHYSICS. NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, ROURKELA-769008, ORISSA, INDIA.
- [28] M. Link, Etude et réalisation de résonateurs à ondes acoustique de volume (FBAR) montés sur miroir acoustique et exploitant le mode de cisaillement dans les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) à axe c incliné: application aux capteurs gravimétriques en milieux liquides, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy (2006) p. 27.
- [29] A. Fouchet, W. Prellier, B. Mercey, L. Méchin, V.N. Kulkarni, T. Venkatesan, Investigation of laser-ablated ZnO thin films grown with Zn metal target: A structural study, J. Appl. Phys. 96 (2004) pp. 3228-3233.
- [30] E. Tüzemen, S. Eker, H. Kavak, R. Esen, Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) pp. 6195- 6200.
- [32] E. M. Bouchari, G. Baud, Ben Amor, Jacquet, Thin solid film, Vol 348, (1999)
- [33] T.K Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol, Vol 35. (2000).
- [34] D. R. Lide, "Chemical Rubber Company", Hand book Of chemistry and physics, Crc press, Boca Raton, Florida, Use 7<sup>th</sup> Edition (1996).

- [35] A. Moustaghfir , "Elaboration Et Caraterisation De Couches Minces D'oxyde De Balaise Pascal, (2004).
- [36] S.larcheri ,C.Armellini , F. Rocca, A.Kuzmin , R Kalendarev, G. De Doctorat , Université Constantine.
- [37]. F.Kermiche. A. Taabouche. F. Hanini.S. Menakh. A. Bouabellou And Y.Bouachiba":Properties Of Al-Doped ZnO Thin Films Grown By Pulsed Laser Deposition On Si(100)Substrates",Int. J. Nanoparticles, Vol, Vol 6 , P 93, (2013).
- [38] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Academic Press, NewYork, (1966).
- [41] A. Tribble, "Electrical Engineering Materials and Devices", University of Iowa, (2002).
- [42] E. Chen,"Thin film Deposition", Applied physics 298r , Harvard University,(2004). Universite Mohammed V-AGDAL,2013.
- [43] E. Salonen, " Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon". Physical Review, vol. 63, no. 19, P. 195, (2001).
- [44] 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,PP.2868,(1994).
- [46] K. l. Chopra. S. Major and D. K. pandya" Transparent Conducteurs-Astatus Review", Thin Solid film. Vol.(102),pp.(1-46),(1983).
- [47] Jayanta Kumar Behera. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZnONANO-PARTICLES.MASTER OF SCIENCEINPHYSICS. DEPARTMENT OF PHYSICS.NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, ROURKELA-769008, ORISSA, INDIA.

- [48] C. Liang Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline/Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20Ghz), thèse de l'Université du littoral Côte d'Opale (2010)pp. 92-105.
- [49] E..Tüzemen, S. Eker, H. Kavak, R. Esen, Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) pp. 6195- 6200.
- [52].S.Hariech.<<Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)>>,Thèse de magister, université Constantine(2009).
- [53].A. Segmuller, M. Murakami, R. Rosenberg, Analytical Techniques for thin films, Academib,Boston, pp.143-200.
- [54].D.I.Rusu\*,G.G.Rusu and D.Luca, Structural Characteristics and Optical of Thermally Oxidized Zinc Films, University Romania ,Faculty of physics,Vol.119.2010.
- [55].T.K.Subranyam,B, Srinivasuluand S.Uthanna,"physical properties of zinc Oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at differing pressures", Crystal Reserch Technology,vol135,P1193-1202,(2000).
- [56] R. Swanepoel, J. Phys. E, 16, p.1214, (1983).
- [57] P. Kiréev. La physique des semiconducteurs, P.600 (1975).
- [58] F. Urbach Phys0 Rev. 92, pp. 1324, (1953).
- [59] A. Moustaghfir, Thèse de doctorat université Blaise pascal,(2004). d'oxydes (SnO<sub>2</sub>):thèse de magister, Université Meentouri Constantine, (2012).
- [61] N.F.Mott,"On the transition to metallic conduction in semiconductors", Can.J.phys,34,1356(1956).

- [62] P.S. Patil. And L.D.Kadan "Preparation and characterization of spray nickel films", Applied surface science, vol.199,P.211,(2002).
- [63] Khenatcha Fatima, Mémoire de magistère , "Etude des couches du trioxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  élaborées par la technique de pulvérisation chimique", Ecole Normale Supérieure de L'Enseignement Technologique d'Oran, 2011.
- [64] Kais. Daoudi, "Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope à l'étain obtenus par voie sol-gel potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux" 'thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon, 2003.