

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد بوضياف - المسيلة

ميدان: علوم المادة
فرع: فيزياء
تخصص: فيزياء تطبيقية



كلية العلوم
قسم الفيزياء
رقم:

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب: محدي عبدالقادر

تحت عنوان

دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية

Etude des couches minces à caractère magnétique

تمت المناقشة يوم 13 / 06 / 2017 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا
مشرفا و مقرا
مناقشا
مناقشا
مناقشا

جامعة المسيلة
جامعة المسيلة
جامعة المسيلة
جامعة المسيلة
جامعة المسيلة

دغفل البحري (بروفيسور)
إبرير ميلود (أ. مح. أ)
مقلالي عمر (أ. مح. ب)
محروق عبدالحفيظ (أ. مح. ب)
حمريط سمير (أ. مح. ب)

السنة الجامعية: 2017/2016

شكر وعرافان

الحمد لله رب العالمين والسلاة والسلام على نبي الرحمة وخاتم الانبياء والمرسلين محمد
ﷺ وعلى آله وصحبه أجمعين، وبعد.

لابد لي وأنا على أبواب نهاية رحلة طويلة لو تكن سهلة أبدا لولا ما أمدني الله عز وجل
من رعاية وصبر طويلين، إلا أن أتوجه بأسمى آيات الشكر والتقدير إلى كل الأيدي التي
إمتدت لتقديم العون لي خلال فترة الدراسة والبحث وأخص بداية بالذكر الدكتور المحترم بهير
ميلور لإقتراحه موضوع البحث وتوجيهاته العلمية القيمة طول هذه المدة كما أشكر الدكتور
المحترم عمر مقللي والشكر موصول إلى كل من أفادني بدعمه وأخص بالذكر صغيري كان وعلوي
منير ومهندسين مخبر البيولوجيا والعلوم الفلاحية والاستاذ المحترم محب مفدي عملا بقوله ﷺ من لا يشكر الناس لا يشكر
الله، كما أتقدم بجزيل الشكر لأعضاء لجنة المناقشة، البروفيسور وفهد بجري، الدكتور عبد الحفيظ محروق،
الدكتور مقللي عمر والدكتور حميد سمير.

إلى طلبة دفعة الفيزياء، 2017 كما لا يفوتني أن أشكر من ساعدني من قريب أو بعيد
وبالأخص زملائي في الدراسة،

إهداءات

إلى الوالدين الكريمين حفظهما الله ورعا هم

إلى الأخوة والأخوات كلا باسمه

إلى الأصدقاء والزملاء

لكل من نسيم قلبي و حفظتهم ذا كرتي

إيكم جميعا أهدي هذا العمل المتواضع

محمد عبد القادر

المفهرس

I	قائمة الأشكال
II	قائمة الجداول
1	مقدمة عامة

الفصل الأول: مفاهيم أساسية حول الطبقات الرقيقة وتقنيات التوضع

3	I. تمهيد
4	I.1. مقدمة
4	I.2. عموميات حول الطبقات الرقيقة
4	I.2.1. مراحل توضع الطبقات الرقيقة
6	I.2.1. عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
6	I.2.1.1. خصائص الأكاسيد الشفافة (Propriétés TCO)
6	I.2.1.1.1. الخصائص الإلكترونية (Propriétés électronique TCO)
9	I.2.1.1.2. الخواص الكهربائية (Propriétés électriques de TCO)
12	I.2.1.1.3. الخصائص الضوئية (Propriétés optiques de TCO)
14	I.2.1.1.4. الخصائص المغناطيسية (Propriétés magnétiques de TCO)
17	I.3. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة
17	I.3.1. الترسيب للطبقات الرقيقة بالطرق الفيزيائية
19	I.3.2. الترسيب للطبقات الرقيقة بالطرق الكيميائية
23	I.4. تطبيقات أكسيد الزنك
24	I.6. خاتمة

الفصل الثاني: تحضير الطبقات الرقيقة وتقنيات التطيل

25 II. تمهيد
26 II.1. تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك بتقنية هلام_ سائل بالطرد المركزي
26 II.1.2. التحضير الكيميائي للمحلول من أجل الحصول على سائل
30 II.2.2. تحضير المحلول خلات الزنك
31 II.3.2. تحضير الرقيقة
31 II.4.2. التوضع بطريقة الطرد المركزي
32 II.3. تقنيات تحليل الخصائص
32 II.1.3. الخصائص البنيوية
35 II.2.3. تقنية تحليل الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة
35 II.1.2.3. التحليل الطيفي لاشعة فوق البنفسجية (UV-Visible)
38 II.4. خاتمة

الفصل الثالث: الاستنتاجات والتحليل التجريبية

39 III.1. تمهيد
40 III.2. تحديد خصائص الطبقات
40 III.1.2. الخصائص البنيوية
41 III.1.1.2. حساب نسبة التبلور
46 III.2.1.2. المسافة بين المستويات البلورية
46 III.3.1.2. ثوابت الشبكة
48 III.4.1.2. معدل الحجم الحبيبي
49 III.2.2. الخصائص الضوئية
53 III.1.2.2. فجوة الطاقة الضوئية
54 III.2.2.2. تحديد طاقة أورباخ

55	3.III خاتمة
56	خلاصة عامة
58	المراجع

قائمة الأشكال

- 6 الشكل 1.I الانمط الثلاثة لنمو الطبقات الرقيقة.....
- 8 الشكل 2.I مختلف البني البلورية لأكسيد الزنك.....
- 9 الشكل 3.I البنية البلورية لأكسيد الزنك.....
- 10 الشكل 4.I بنية عصابة الطاقة لأكسيد الزنك.....
- 14 الشكل 5.I حالات تواجد السبين الإلكتروني.....
- 16 الشكل 6.I إختلاف أنصاف النواقل ذات العناصر المغناطيسية.....
- 19 الشكل 7.I يوضح عملية الإقتلاع بالليزر.....
- 20 الشكل 8.I التحولات الكيميائية من المحلول إلى غراء (Sol-Gel)
- 23 الشكل 9.I مراحل توضع الطبقات الرقيقة بالطرد المركزي.....
- 29 الشكل 1.II مختلف مراحل إعداد الطبقات الرقيقة.....
- 30 الشكل 2.II صورة للمحاليل بنسب مولية مختلفة.....
- 33 الشكل 3.II رسم توضيحي لإنعراج الأشعة السينية والمستويات البلورية.....
- 34 الشكل 4.II جزء من منحني الانعراج يبين فيه العرض عند منتصف الإرتفاع β
- 36 الشكل 5.II يوضح رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي.....
- 37 الشكل 6.II يوضح طيف فجوة الطاقة لاكسيد الزنك النقي
- 40 الشكل 1.III البنية البلورية لأكسيد الزنك.....
- 41 الشكل 2.III مخطط إنعراج الأشعة السينية للطبقات الرقيقة
- 42 الشكل 3.III إنعراج الأشعة السينية الناتج عن الطور البلوري والأمورفي و background ...
- 43 الشكل 4.III درجة التبلور بدلالة نسب التطعيم لأكسيد الزنك
- 44 الشكل 5.III مخطط إنعراج الأشعة السينية لعينات أكسيد الزنك
- 45 الشكل 6.III مخطط إنعراج الأشعة السينية لعينات أكسيد الزنك
- 47 الشكل 7.III قيم ثوابت الشبكة للعينة 5 طبقات لأكسيد الزنك
- 48 الشكل 8.III قيم ثوابت الشبكة للعينة 10 طبقات لأكسيد الزنك

- 49 الشكل III.9 تغيرات ثوابت الشبكة بدلالة نسب التطعيم.
- 50 الشكل III.10 طيف النفاذية لعينة ذات 5 طبقات لأكسيد الزنك.
- 50 الشكل III.11 طيف الإمتصاصية لعينة ذات 5 طبقات لأكسيد الزنك.
- 51 الشكل III.12 طيف النفاذية لعينات ذات 2 طبقات لأكسيد الزنك.
- 51 الشكل III.13 طيف الإمتصاصية لعينات ذات 2 طبقات لأكسيد الزنك.
- 52 الشكل III.14 طيف النفاذية لطبقات أكسيد الزنك.
- 53 الشكل III.15 قيم الفاصل الطاقى للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO).
- 54 الشكل III.16 عرض طاقة أورباخ للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) الذاتية والمطعمة...

قائمة الجداول

- الجدول 1.I يبين قيم الفاصل الطاقي الممنوع ل (TCO) 9
- الجدول 2.I يمثل عناصر DMS في الجدول الدوري..... 17
- الجدول 1.II المقادير الفيزيائية اللازمة لعملية تحضير المحلول النهائي..... 27
- الجدول 2.II المقادير الفيزيائية للعناصر اللازمة للتحضير المحلول النهائي..... 28

مقدمة عامة

تلعب المادة الصلبة دورا رئيسيا في حياتنا اليومية، حيث لا يمكن الإستغناء عنها، متنقلين من مادة إلى أخرى ومن إستعمال إلى آخر، ولربما تكون المادة هي صاحبة الفضل الأكبر في إثراء التكنولوجيا التي نعيشها. وتتسابق اليوم المخابر العالمية لإنتاج مواد جديدة ومعرفة كيف تتدخل للهيمنة على البنية الداخلية لها وإعادة صياغتها وتعديل هوية عناصرها عن طريق إضافة ذرات من عناصر أخرى إليها أو نزع ذرات مواد أخرى قد تكون متأصلة داخل هيكل المادة الأساسية، لذا فقد تم إدراك منذ اللحظة الأولى مدى الدور المهم الذي يؤدي هذا التدخل في تحسين المادة وتعظيم خواصها وإيجاد آفاق تطبيقية جديدة ومبتكرة. وقد قاد التطور السريع في علم المواد إلى ميلاد عائلات جديدة من المواد إتسعت وتباينت رقعة تطبيقاتها فدفعت البشرية نحو تحقيق ثورتها الصناعية الكبرى كتكنولوجيا المعلومات والإتصالات وتكنولوجيا النانو الذي يلقب به قرننا هذا. هذه الأخيرة قدمت الكثير من التقنيات المبتكرة والطرق الميسرة التي تمكننا من التحكم في البناء الذري الداخلي للمادة وتطوير نمط ترتيب الذرات بمواقع الشبكات البلورية مما أدى إلى ميلاد أنواع جديدة من المواد غير النمطية التي تختلف في خواصها عن أشباهها من المواد التقليدية. ومن بين الأنواع الجديدة نجد الطبقات الرقيقة، ويشترط في هذه الفئة من المواد أن تكون لها بعدين أما البعد الثالث فهو السمك الذي يكون صغير جدا أمام البعدين الآخرين وقد أنجزت دراسات كثيرة وإكتشافات مثيرة تتعلق بالخواص الفريدة لهذا النوع من المواد والتي تحتكر لنفسها عددا كبيرا من الخواص الكيميائية والضوئية والكهربائية... إلخ. ولم يكن غريبا أن ترشح الطبقات الرقيقة للأكاسيد الشفافة أن توظف كمواد في صناعة الإلكترونيات، مجالات الطاقة، الخلايا الشمسية، أجهزة الإستشعار، تخزين المعلومات... بدلا من المواد التقليدية ثلاثية الأبعاد والتي يكون إنتاجها مكلف مقارنة بالطبقات الرقيقة والتي توفر لنا سهولة التحضير والإقتصاد في المادة. وعلى الرغم من وجود العديد من الطرق المستخدمة في إنتاج الطبقات الرقيقة بمختلف فيئاتها وبدرجات تفاوتها من الجودة، السرعة والتكلفة فإن هذه الطرق يمكن إدراجها تحت إثنين من الأساليب التقنية يعرفان باسم الطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية. ومن أهم وأبسط الطرق المتبعة لإنتاج الطبقات الرقيقة هي طريقة سائل هلام Sol-gel بواسطة الطرد المركزي. وقد إختارنا هذه التقنية لإنتاج

طبقات رقيقة من أكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بعنصر الحديد وبنسب مختلفة نظرا لمرونتها وسهولة خطواتها. إذ تعد الطريقة الأقل تكلفة والأسرع في عمليات التحضير ينتج من خلالها طبقات رقيقة عند درجات حرارة غاية في الإنخفاض كما توظف أجهزة منخفضة السعر ومواد أولية سابقة التحضير ومتوفرة في السوق المحلية.

سنتهم في الفصل الأول بدراسة مفاهيم عامة حول الطبقات الرقيقة وخصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة وخصوصا خصائص أكسيد الزنك، وكذا طرق الترسيب المختلفة مع إبراز الطريقة المتبعة في هذا الموضوع سائل هلام بالطرد المركزي وأخيرا أهم التطبيقات لأكسيد الزنك .

أما الفصل الثاني سنعمل على توضيح مختلف مراحل طريقة التحضير للطبقات الرقيقة والتعريف بالطرق المتبعة في تحديد الخصائص المختلفة كالخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية والتعريف بالأجهزة المستعملة.

يتم في الفصل الثالث مناقشة النتائج التجريبية والتفسير العلمي الدقيق ومقارنتها مع النتائج السابقة والواردة بالجزء النظري.

نختم هذا العمل بملخص نذكر فيها أهم النتائج المتحصل عليها مع الآفاق المستقبلية.

الفصل الأول

مفاهيم أساسية حول الطبقات الرقيقة

وتقنيات تصنيعها

تعتمد كفاءة المركبات الإلكترونية الحديثة على تطوير المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها وعادة ما تكون الطبقات الرقيقة، خاصة الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مثل (أكسيد الزنك، أكسيد القصدير، أكسيد الأنديوم... الخ)، فقد حظيت هذه المواد في الآونة الأخيرة على اهتمام كبير من طرف الباحثين نظرا لأهميتها من حيث التنوع والوفرة والتركيب البنوي، وقد رجحت هذه العائلة لتكون من أفضل العائلات المدروسة، لما تحتويه من خصائص فيزيائية مختلفة، خاصة الكهربائية، الضوئية والبنوية، وذلك بعد تطعيم هذه الأكاسيد بعناصر ملائمة، فقد أصبح الحصول على مثل هذه المواد التي تملك أفضل شفافية للضوء المرئي وناقلية جيدة وخواصا أخرى كالخواص المغناطيسية تحدي بحثي وصناعي مهمين.

نركز في هذا الفصل على آليات تشكل الطبقات الرقيقة وبعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأكاسيد المعدنية (TCO) وكذا تطبيقاتها، ونركز أكثر على خصائص أكسيد الزنك (البنوية، الضوئية، الكهربائية والمغناطيسية...) موضوع بحثنا هذا.

2.I. عموميات حول الطبقات الرقيقة

تتكون الطبقات الرقيقة من ترتيب لعناصر مادة ما أو عدة مواد مرسبة في بعدين (مستوي)، بحيث أن البعد الثالث صغير جدا و الذي يعرف بالسلك، ويكمن الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة (ثلاث أبعاد) وحالة الطبقات الرقيقة، أنه في الحالة الأولى (الصلبة) عموما يتم إهمال دور الحدود الحبيبية وكذلك السطوح في الخصائص الفيزيائية والكيميائية، على العكس ففي حالة الطبقات الرقيقة فإن تأثير الحدود الحبيبية (السطح) على الخصائص يلعب دور كبير. والميزة الأساسية الثانية للطبقات الرقيقة عند التصنيع فإن مادة الطبقة الرقيقة تتكاثف دائما على الركيزة أو الحامل، ولهذا نأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيب الركيزة، حيث تؤثر بشكل مباشر على الخصائص الفيزيائية على المنتج النهائي [1]، ومع تواجد خصائص الحجم في الطبقات الرقيقة فإنه يمكن الإقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم.

1.2.I. مراحل توليد الطبقات الرقيقة

تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للغاية أثناء ترسيبها وكذلك الشروط التجريبية لكل مرحلة من مراحل الترسيب بحيث تخضع مجمل طرق الترسيب إلى ثلاث مراحل:

1. تحضير المواد المرسبة المناسبة على شكل أيونات، جزيئات، ذرات. .. كمحلول.
2. نقل هذه المواد المرسبة إلى الركيزة.
3. وأخيرا يتم تكثيف هذه المواد على الركيزة التي تكون في الغالب زجاج، إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات صلبة حسب المعايير الترموديناميكية ويحدث في هذه الخطوة الأخيرة المراحل الثلاثة الآتية: التوضع، الإلتحام والنمو [2].

1. مرحلة الترسب (nucléations)

يظهر، في هذه المرحلة، على الواجهة العلوية للركيزة تجمعات عناصر صغيرة من المادة المرسبة، ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور بنية المادة إلى بنية فيزيائية وكيميائية جديدة، تحول هذه المواد إلى رذاذ ورش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها

فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع السطح الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات أو نوى وتسمى أيضا بالأنوية المنشأة [2].

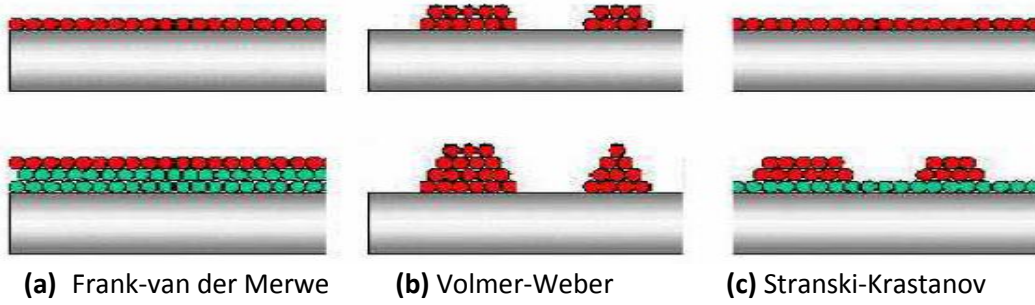
2. الإلتحام (Coalescence)

عند زيادة حجم النوى المشكلة في المرحلة السابقة تتكثف فيما بينها وتتقارب من بعضها تدريجيا مشكلة جزر على سطح الركيزة، بحيث تتميز هذه المرحلة بالإلتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي الركيزة [2].

3. النمو: (croissance)

مرحلة النمو هي المرحلة الاخيرة في تشكل الطبقات الرقيقة حيث يزداد حجم الجزر لتقترب من بعضها البعض لتصل إلى مرحلة الإلتحام مشكلة حبيبات التي بدورها تشكل الطبقة الرقيقة على سطح الركيزة ويفصل بين الجزر ما يسمى بحدود الحبيبات، فقد لوحظ تجريبا ظهور ثلاث انماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي:

- نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب الذرات طبقة على طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط (Frank-Van der Merwe) [3].
- نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة عموديا على سطح الركيزة على شكل مجموعات ويسمى نمط (Volmer-Weber) [3].
- نمط المختلط ويسمى عادة نمط (Stanski-krastanov)، وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين وتوضح كل هذه الانماط في الشكل 1.I [3].



الشكل (1.I) يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة [3].

3.I. عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

تملك الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) فجوة طاقة واسعة مقارنة بأشباه نواقل أخرى، والتي تتميز بشفافية عالية في الأطوال الموجية المرئية ($400 < \lambda < 800 \text{ nm}$)، أما ناقليتها الكهربائية فتقارب حد ناقلية المعادن [4].

أُكتشفت الأكاسيد الناقلة الشفافة في بداية القرن العشرين من طرف العالم Badeker، حيث قام بتشكيل طبقة من أكسيد الكاديوم (CdO) [5]، التي تتميز بالناقلية الكهربائية الجيدة والشفافية الكبيرة للضوء المرئي، وكانت هذه الخصائص أول ملاحظة يتم من خلالها ظهور موضوع جديد للبحث، أدى لإكتشافات جديدة وظهور العديد من مواد (TCO) نذكر منها: (ZnO، In_2O_3 ... إلخ)، حيث أصبح الحصول على مثل هذه المواد تحدي صناعي مهم [6]. وبالنسبة للطبقات رقيقة من أكسيد الزنك فقد تم تحضيره أول مرة في اليابان عام 1968، بعدها تم تحسين خواصها الفيزيائية [5].

1.3.I. خصائص الأكاسيد الشفافة (Propriétés TCO)

1.1.3.I. الخصائص الإلكترونية (Propriétés électronique)

تصنف المواد في الطبيعة إلى ثلاث أنواع وهي النواقل، العوازل وأشباه النواقل، ففي حالة المعادن تكون عصابة النقل (BC)، وعصابة التكافؤ (BV) متداخلتين، وهذا يسمح بحرية حركة الإلكترونات،

بينما في أشباه النواقل يوجد شريط ممنوع يفصل عصابة النقل والتكافؤ يسمى بفجوة الطاقة ويرمز له (Eg) في حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة قيمة (5eV) تصبح المادة عازلة.

وتعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة من المركبات الثنائية والثلاثية تحتوي على واحد أو اثنين من العناصر المعدنية وهي عبارة عن أشباه نواقل منحنطة (مستوى فارمي يقع في عصابة النقل أو عصابة التكافؤ).

وحسب تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة، يمكن تصنيف هذه المواد إلى ثلاث فئات رئيسية:

✓ مواد نقية للأكاسيد الناقلة الشفافة

غالباً ما تكون الخصائص النقية للأكاسيد الشفافة نصف ناقل منحنط من نوع (n)، حيث يكون شبه الناقل النقي (عندما لا توجد أي ذرة مطعمة)، يحقق التوازن $n_i = n = p$ ، ويمثل التركيز الذاتي، ومن أجل تحسين ناقليته يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعومات أو مواقع الزرع، المانحات أو الآخذات ونحصل على ناقلية من نوع n أو p [7].

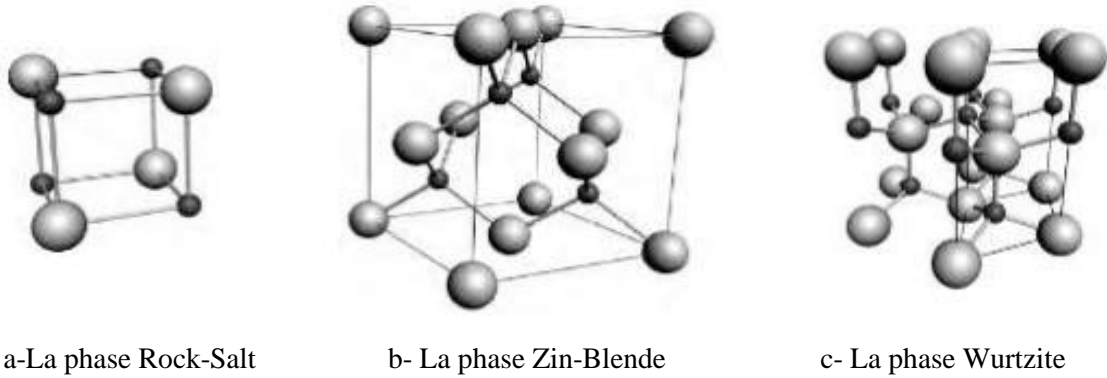
✓ التطعيم من النوع n للأكاسيد الشفافة (Doped type n)

يتم هذا النوع من التطعيم بإستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين بذرة أخرى، ويتعلق بحجم ذرات التطعيم والكمية المضافة في الشبكة البلورية للأكاسيد الناقلة الشفافة، بحيث يمكن على سبيل المثال تطعيم أكسيد الزنك بأحد العناصر التالية: الفلور (F) أو النيوبيوم (Nb) بالإضافة إلى بعض المعادن مثل: النحاس (Cu) الحديد والكوبالت (Co) والنيكل (Ni)، أما فيما يتعلق بأكسيد الزنك فهو يطعم في الغالب بالألمنيوم (Al)، الجاليوم (Ga) [8]، الأنديموم (In) [9] والحديد (Fe) [10]، حيث أن جميع المطعومات المذكورة أعلاه تعطي شبه ناقل من نوع (n)، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوى في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل، وتؤدي زيادة التطعيم إلى تطوير هذا المستوى الطاقوي ويمكن أن يتداخل مع عصابة النقل، ليصبح عدد كبير من الإلكترونات تشارك في التوصيل، ومنه تزداد الناقلية الكهربائية.

✓ التطعيم من نوع p للأكاسيد الناقلة الشفافة (Dopé type p)

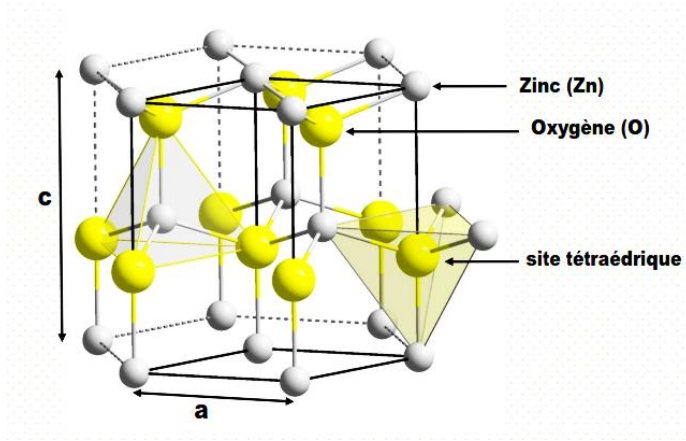
لا يزال التطعيم من نوع p موضوع بحث. حيث أجريت دراسات في السنوات الأخيرة لهذا النوع p على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث يعتبر أكسيد الزنك من أكثر أنواع الأكاسيد دراسة ويجري التطعيم عن طريق إستبدال الأكسجين بالأزوت (N) أو عن طريق التطعيم المزدوج (Al-N) [11].

يتبلور أكسيد الزنك في ثلاث بنى هيكلية معروفة، هي الملح الصخري (Rock-Salt)، مكعب (Cubic Zinc -blende) وسداسي متراص (Hexagonal wurtzite)، كما هو مبين في الشكل (2.I)، يعد النوع الأخير أكثر الأنواع إستقرارا ووجودا في الطبيعة من غيره [12].



الشكل (2.I) مختلف البنى البلورية لأكسيد الزنك [13].

يملك أكسيد الزنك ثوابت شبكية ذات القيم $(a=b=3.249\text{Å})$ و $(c=5.206\text{Å})$ و $\alpha=\beta=90^\circ$ و $\gamma=120^\circ$ حيث النسبة (c/a) قريبا جدا من القيمة المثالية للخلية السداسية والتي تساوي (1.602)، حيث تحتل ذرة الزنك مواقع الشبكة السداسية المتراسة بينما تحتل ذرة الأكسجين نصف المواقع الرباعية كما هو مبين في الشكل (3.I). وتكون طبقات أكسيد الزنك إما أحادية التبلور (Monocrystal) أو متعددة التبلور (PolyCrystal) أما التركيب العشوائي (Amorphe) فيمكن الحصول عليه إذا حضرت العينة عند درجة حرارة (180°C) [14].



الشكل (3.I) البنية البلورية لأكسيد الزنك [14].

2.1.3.I. الخواص الكهربائية (Propriétés électriques de TCO)

بدأ الإهتمام بالخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة منذ عام 1970 [15]، حيث أن هذه الأخيرة تصنف حسب الخواص الكهربائية على أنها أنصاف نواقل ذات فجوة طاقة كبيرة نسبياً.

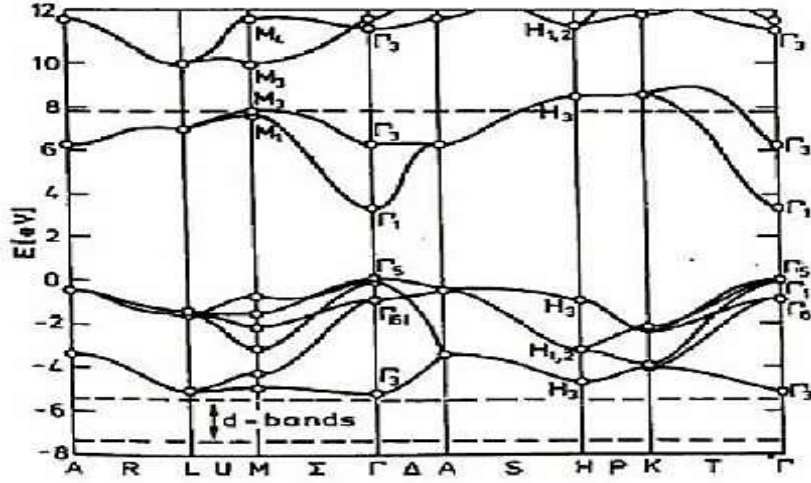
✓ عرض الفاصل الطاقي (Gap Energétique)

و يعتمد الشريط الممنوع للأكاسيد على مجموعة من العوامل نذكر منها: نوع مركبات المحلول وطريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب وقيم الفاصل الطاقي للأكاسيد الناقلة الشفافة مبينة في الجدول (1.I) والفاصل الطاقي لأكسيد الزنك موضح في الشكل (4.I).

الجدول (1.I) يبين قيم الفاصل الطاقي الممنوع ل (TCO) [16].

TCO	Gap(eV)
ZTO	> 3
ZnO	(3.2 – 3.3)
TiO2	(3 – 3.2)
SnO2	(3.6 – 4.2)
ITO	4.2

يمثل الشكل (4.I) بنية عصابة الطاقة لأوكسيد الزنك [17]. ويظهر من الشكل أن أكسيد الزنك له فجوة طاقة مباشرة من نوع $\Gamma-\Gamma$.



الشكل (4.I) يمثل الشكل بنية عصابة الطاقة لأوكسيد الزنك [17].

✓ الناقلية الكهربائية [σ (ΩCm)⁻¹ conductivité électrique]

تعبّر الناقلية عن قدرة حركة الشحنات داخل الشبكة البلورية ويرمز لها بالرمز σ ويعبر عنه بوحدة (Ω.cm⁻¹) توضح العلاقة (1.I) عبارة الناقلية في أشباه النواقل بالعلاقة [18].

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \dots\dots\dots (1.I)$$

σ: الناقلية الكهربائية

μ: الحركة الكهربائية.

n: تركيز حوامل الشحنة.

q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

✓ المقاومة الكهربائية السطحية (Résistance superficielle)

تعتبر المقاومة السطحية إحدى الخواص الكهربائية المهمة ويعبر عنها بالنسبة بين المقاومة على سمك الطبقة [18].

$$R_s = 1/\sigma d \dots\dots\dots(2.I)$$

σ : الناقلية الكهربائية.

d : سمك الطبقة الرقيقة.

✓ الحركة الكهربائية [μ (Cm²/V.S) Mobilité électrique]

تعتبر حركة حاملات الشحنة (الإلكترونات والثقوب) من العوامل المهمة والمؤثرة في ظاهرة النقل الكهربائي، حيث أنها تعتمد على إنتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة. في الواقع الزيادة الكبيرة لحاملات الشحنة تؤدي إلى إنخفاض قيمة الحركة نتيجة التصادم وبالتالي تقل الناقلية معها [19].

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \dots\dots\dots(3.I)$$

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

τ : زمن الإسترخاء وهو الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون.

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

إن أكسيد الزنك يعتبر شبه ناقل ينتمي إلى المجموعة الثانية السادسة في الجدول الدوري، وهي مواد كهرو-إجهادية، ذات فجوة طاقة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية (3.37 eV) في درجة حرارة الغرفة، وطاقة ربط (الكترن، فجوة) عالية تصل (60 meV) بالإضافة إلى إمتلاكه توصيلة كهربائية جيدة من النوع n (type-n) [19].

3.1.3.I الخصائص الضوئية (Propriétés optiques de TCO)

تتمثل الخصائص الضوئية في ثلاث ظواهر أساسية نتيجة تفاعلها مع الضوء، وهي الانعكاس R ، الإمتصاصية A ، وكذا النفاذية T . ومن خلال هذه الظواهر يمكن إستنتاج معاملات أخرى مثل معامل الإمتصاص α ، معامل الخمود K ومعامل الجودة... إلخ

✓ الانعكاسية R هي النسبة بين شدة الحزمة الضوئية المنعكسة وشدة الحزمة الضوئية الواردة والتي يعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$R = I_r / I_0 \dots\dots\dots(4.I)$$

✓ الإمتصاصية A : هي النسبة بين شدة الحزمة الضوئية الممتصة وشدة الحزمة الضوئية الواردة ويعبر عنها بالعلاقة.

$$A = I_A / I_0 \dots\dots\dots(5.I)$$

✓ النفاذية T : هي النسبة بين شدة الحزمة الضوئية النافذة من خلال المادة على شدة الحزمة الضوئية الواردة ويعبر عنه بالعلاقة التالية.

$$T = I_T / I_0 \dots\dots\dots(6.I)$$

ومنه أن مجموع الظواهر الثلاث يساوي 1.

$$T + A + R = 1 \dots\dots\dots(7.I)$$

• معامل الإمتصاص α (coefficient d'absorption)

تستخدم علاقة بير لومبير Beer-Lambert من أجل تحديد معامل الإمتصاص التي يربط R و T و سمك العينة d (cm) [19].

$$T = (1 - R) e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(8. I)$$

• معامل الخمود (Facteur d'amortissement)

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة من طرف المادة أي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية، بمعنى فقدان الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة والمادة وغيرها من العوامل التي تسبب فقدان في طاقة الموجة، يمكننا حساب معامل الخمود بالعلاقة التالية [20].

$$K = \alpha \lambda / 4\pi \dots\dots\dots (9.I)$$

• معامل الجودة (Facteur de qualité)

إقترح العالم G. Haacke عام 1976 هذا المعامل الذي يربط الخصائص الضوئية والكهربائية [20]، ويعرف هذا المعامل أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة في المجال المرئي (400nm-800nm)، على المقاومة السطحية.

$$I_{TC} = \frac{T_m}{R_s} \dots\dots\dots (10.I)$$

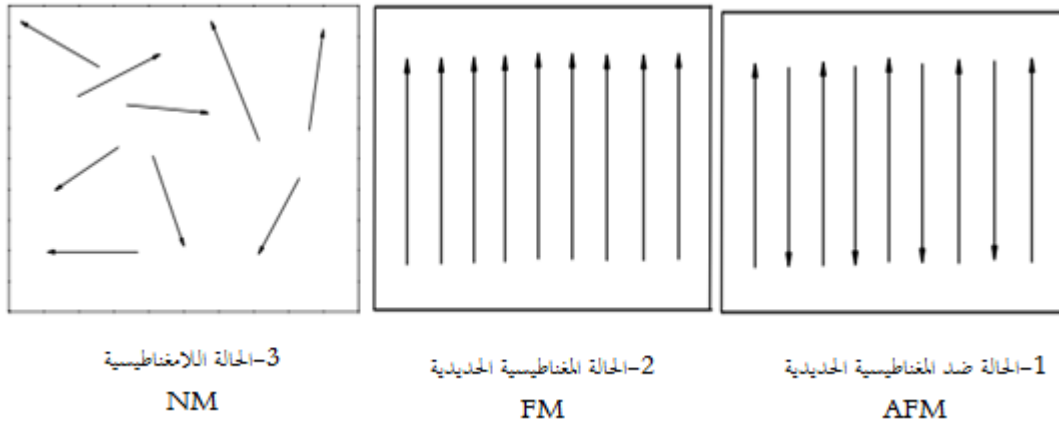
T_m النفاذية الضوئية. R_s المقاومة السطحية.

يعد أكسيد الزنك مادة نافذة شفافة تمتد من المنطقة المرئية ولغاية المنطقة فوق البنفسجية، وإنعكاسية في المنطقة تحت الحمراء، إذ أن معامل الإمتصاصية في الطيف المرئي بحدود (5.10^3 cm^{-1}) [22]، إن لأكسيد الزنك أهمية بالغة نظرا لاستعمالاته كغشاء توصيل شفاف فعال في المنطقة المرئية، تظهر هذه الخاصية بشدة في وجود التطعيم، كما يتأثر أكسيد الزنك بطبيعة الركيزة.

4.1.3.I الخصائص المغناطيسية (Propriétés magnétiques de TCO)

إن كثيرا من المواد الموجودة في الطبيعة هي مركبات لا مغناطيسية وعند تطبيق حقل مغناطيسي خارجي تكتسب البعض منها خاصية التمغنط، على المستوى الإلتكروني حيث تصطف الإلكترونات تحت تأثير الحقل المغناطيسي الخارجي بعدة طرق كما هو موضح في الشكل (3.I):

- الطريقة الأولى تسمى الحالة المغناطيسية الحديدية وتكون جهة الإلكترونات كلها في جهة الحقل سبين أعلى [21].
- الطريقة الثانية تسمى حالة ضد المغناطيسية الحديدية وتكون جهة الإلكترونات في جهة وعكس جهة الحقل، كما يجدر بالذكر أن هذه المواد يمكن ، تعبر من الحالة المغناطيسية وضد المغناطيسية إلى الحالة اللامغناطيسية إذ رفعا درجة الحرارة إلى حد معين تسمى درجة حرارة كوري [24].



الشكل (5.I) حالات تواجد السبين الإلكتروني.

تم دراسة الخصائص المغناطيسية للطبقات في مجال واسع للبحث ولاسيما أشباه النواقل المخففة المغناطيسية (DMS). يمكن الحصول عليها بزيادة كمية من ذرات مادة ما ذات خصائص مغناطيسية مثل الحديد، الكوبالت، المانغنيز... إلخ إلى المادة الأم نصف الناقلة. يمكن أن تجتمع الخصائص الكهربائية والضوئية في هاته المواد مع الخصائص المغناطيسية للمواد الحديدية، قد يصاحب هذا إرتفاع درجة حرارة كوري إلى درجة حرارة الغرفة، وقد تبين أن معظم هذه المواد يمكن إدراجها في أكسيد الزنك مثلا، مادة الكوبالت (Co)، يتم التطعيم بتقنية الإستئصال الليزري حيث أظهرت مغناطيسية ضعيفة في درجة حرارة كوري القريبة من درجة حرارة الغرفة، بينما التطعيم بمادة المغنيزيوم (Mn)، يحتوي على ترابط قوي مضاد

للإجذاب المغناطيسي (Antiferromagnétique) بعد تسليط الضوء ولوحظ أنه في حالة التطعيم بـ: (Mn)، يظهر شكلين مادة مضادة للمغناطيسية (Antiferromagnétique) في حالة أكسيد الزنك (ZnO-Type n) ومادة حديدية المغنطة (Ferromagnétisme) في حالة أكسيد الزنك (ZnO-Type p) [22].

1) أنصاف النواقل المغناطيسية المخففة (DMS)

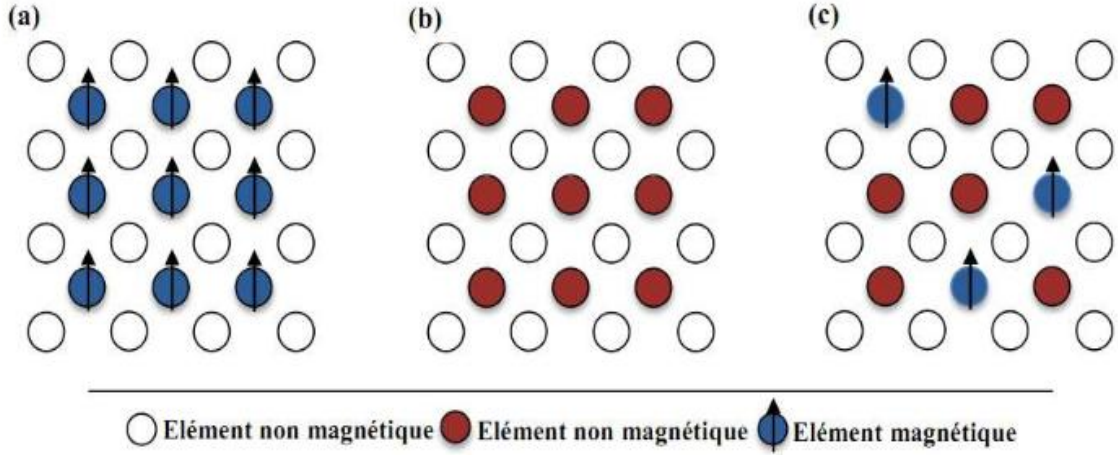
هي أنصاف النواقل يتم تعويض كمية من ذراتها بذرات لها عزم مغناطيسي. إتحاد الخصائص الإلكترونية والضوئية لأنصاف النواقل مع الخصائص المغناطيسية لمادة لها مغناطيسية حديدية (ferromagnétique) ينتج مركب واحد له عدة استعمالات ضوئية، إلكترونية ومغناطيسية في نفس الوقت، ويفتح لنا هذا التطبيق آفاق كبيرة في مجال الإلكترونيك السبيني [23].

2) عائلات أنصاف النواقل المغناطيسية

أنصاف النواقل المغناطيسية يمكن أن تنقسم إلى عائلتين كبيرتين هما: أنصاف النواقل حيث العناصر المغناطيسية تشكل شبكة دورية، وأنصاف النواقل المغناطيسية المخففة حيث العناصر المغناطيسية تكون موزعة داخل الشبكة في شكل عشوائي [23].

1. أنصاف النواقل مع العناصر المغناطيسية لها شبكة دورية

يتكون هذا القسم في المادة نصف ناقلة بحيث كمية كبيرة من العناصر المغناطيسية (عناصر إنتقالية، عناصر أرضية نادرة) تدخل في المادة لتنظم في شبكة دورية مع ذرات المادة الأم داخل الشبكة البلورية كما هو موضح في الشكل (6.I)، تسمى هذه المواد أنصاف النواقل المغناطيسية ذات التركيز العالي (Concentrated Magnetique Semiconductors) وعليه أن البنية البلورية لهذه المادة تختلف بشكل كبير عن المادة التقليدية وتكتسب أهمية كبيرة في المجالات الحالية في الميكروإلكترونيك مثل Si، Ge، GaAs والتي تبقى محدودة الاستعمال [23].



(a) أنصاف النواقل حيث العناصر المغناطيسية تشكل شبكة دورية.

(b) أنصاف نواقل التقليدية بدون عناصر مغناطيسية.

(c) أنصاف نواقل مغناطيسية مخففة حيث العناصر المغناطيسية تتوزع بشكل عشوائي.

الشكل (6.I) إختلاف أنصاف النواقل ذات العناصر المغناطيسية [23].

2. أنصاف النواقل مع العناصر المغناطيسية المخففة بشكل عشوائي

نميز من خلال المادة الأصلية النصف الناقلة، عدة أنواع ذات العناصر المغناطيسية المتوضعة بشكل عشوائي.

- نوع (III-V) حيث نجد بين عنصرين عنصر مغناطيسي
- نوع (IV) يعتمد على Ge، Si مطعم بعناصر Cr، Mn، Ni، Fe
- نوع (IV-VI) مثل العناصر $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$
- نوع (II-VI) مثل CdMTe و ZnMO (أيون من سلسلة المعادن الإنتقالية).
- أكاسيد نصف ناقلة HFO_2 ، SnO_2 ، TiO_2 .

يعطي الجدول التالي (2.I) مختلف عناصر (DMS).

الجدول (2.I) يمثل عناصر DMS في الجدول الدوري IV-IV III-V II-VI [23].

I	II	Valence mixte I, II, III...										III	IV	V	VI	VII	VIII	
H																	He	
Li	Be										B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl		Ar	
3d	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

IV-IV III-V II-VI

3.I. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة (Les techniques de déposition des couches minces)

إن التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى إستخدام طرق مختلفة لتحضيرها ونتيجة للتطور العلمي فقد تطور تحضير الطبقات وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة وتجانسه وعليه يمكن تقسيم طرق التحضير إلى نوعين أساسيين كيميائية وفيزيائية:

1.4.I الترسيب للطبقات الرقيقة بالطرق الفيزيائية (Déposition par voie physique)

تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة لديها مزايا أكثر من الترسيب الكيميائي، على سبيل المثال الطبقات تكون أكثر كثافة ومراقبة العينة تكون أسهل بالإضافة إلى أن العملية تكون غير ملوثة، بحيث تشمل هذه العملية التبخير والرش وكذلك الإستئصال الليزري.

✓ التبخر في الفراغ (Evaporation sous vide)

تعتمد هذه الطريقة على تبخر المادة المراد ترسيبها، نقوم بالتسخين داخل غرفة مفرغة من الهواء تحت درجة حرارة عالية [24]، فتترسب المواد المتبخرة على الركيزة، وتشكل طبقة رقيقة على السطح عن طريق تكثيف هذه المادة، حيث تعددت طرق التسخين منها إستخدام حزمة إلكترونات مكثفة

عالية الطاقة من (5-10KeV)، وباستخدم فعل جول، بحيث أن الطريقة الأولى تستخدم للمواد مقاومة للحرارة، أما الثانية فتستخدم للمواد سهلة الذوبان، فسرعة الترسيب تعتمد على درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المتبخرة والركيزة وتبقى هذه التقنية المفضلة وخاصة في تطوير مواد عالية النقاوة [25].

✓ الرش المهبطي (Pulviritation cathodique)

توضع في هذه الطريقة الركيزة داخل غرفة تحوي غاز حامل (الأرغون) في ضغط منخفض بسبب، هذا الضغط المنخفض تفريغ شحني، يلعب دورا كبير في تأين الغاز، تسرع الأيونات الناتجة بواسطة فرق الكمون لتصطدم بالكاتود بطاقة كبيرة ويسمى هذا الأخير بالهدف [26-27].

تقتلع أيونات الغاز المسرعة المصطدمة بالهدف ذراته وتتوضع على سطحه، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة إلى الأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكيل معها مركبات مرغوبة، تتوضع على الركيزة [28]، وتعتبر هذه الطريقة ذات تكلفة عالية وتمثل إيجابيتها في مراقبة أجواء الترسيب.

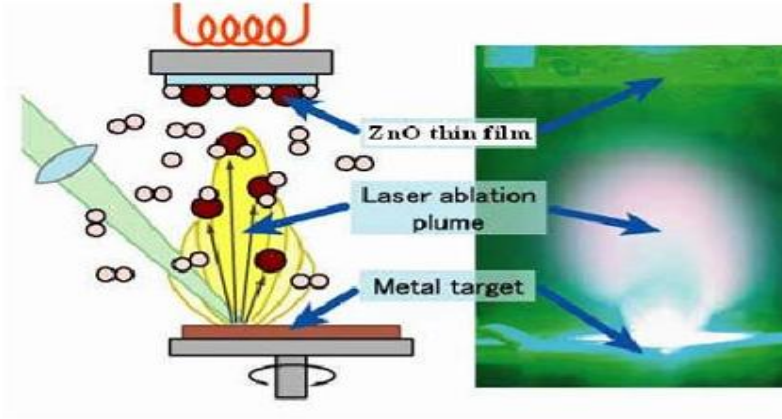
✓ الإستئصال الليزري (Ablation Laser)

تمثل تقنية الإقتلاع بالليزر في إرسال حزمة من الليزر على المادة المراد ترسيبها، وتكون إستطاعت الليزر عالية جدا بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي ترسب على الركيزة الساخنة وهذا من أجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة بحيث هذه الأخيرة تكون موضوعة على التوازي مع الهدف كما هو مبين في الشكل (7.1) [29-30].

ويمكننا وصف عملية الإستئصال بالليزر وفقا لأربع مراحل:

1. تفاعل المادة مع الليزر
2. تشكيل سحابة من البلازما
3. التوسع في السحابة

4. تفاعل البلازما مع الركيزة



الشكل (7.I) يوضح عملية الإقتلاع بالليزر [28].

2.4.I. الترسيب للطبقات الرقيقة بالطرق الكيميائية (déposition par la méthode Chimiques)

تستخدم هذه الطرق لإنتاج مواد صلبة عالية الأداء وعالية النقاوة حيث تعرض الركيزة إلى مجموعة متطايرة من الأبخرة والتي تتفاعل على سطح الركيزة لتعطي المادة المرغوب فيها. توجد مجموعة كبيرة من طرق الترسيب الكيميائية منها:

✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما: PACVD (Plasma Assisted CVD)

تستعمل البلازما لتنشيط وتحسين سرعة التفاعل الكيميائي للمجموعة المتطايرة حيث تسمح بترسيب المادة في درجات حرارة منخفضة نسبيا وبالتالي تقل العيوب البلورية الناتجة عن التبريد. ونحصل على طبقة غير متجانسة.

✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض

(LPCVD. Low-Pressure Chemical Vapor Deposition)

تجرى التفاعلات الكيميائية لهذه الطريقة في ضغط منخفض ينتمي للمجال (10^3-10) Pa [31].

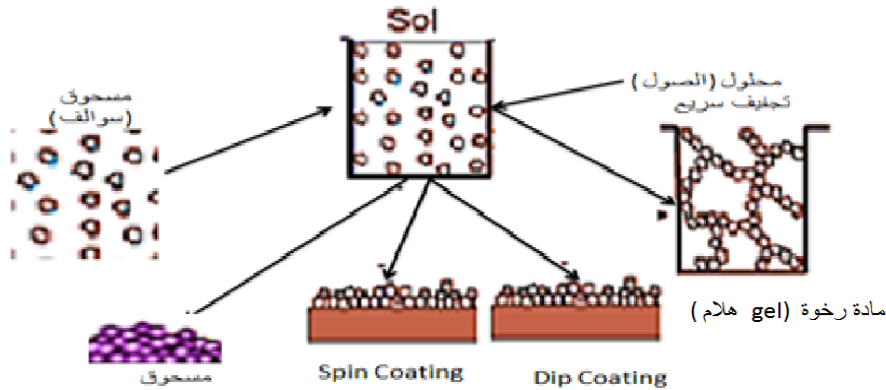
✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي

تعتمد هذه الطريقة على الترسيب للمادة تحت ضغط أقل من (10Pa) [31]، من حيث إيجابيات هذه الطريقة أنها تمكن من تبلور الطبقات الرقيقة دون اللجوء إلى عملية التلدين، والقدرة على التحكم في تركيبة المواد المرسبة خلال عملية الترسيب، ولإنتاج طبقات متجانسة. كما يمكن أن تكون لهذه الطريقة سلبيات حيث أن هذه الطريقة غالباً ماتعطي طبقات غير نقية لوجود بعض الغازات المتفاعلة كون درجة حرارة تنشيط التفاعل تكون عالية جداً.

✓ تقنية سائل هلام (Sol-Gel)

تعد تقنية المحلول الهلام من التقنيات المكتشفة قديماً لكن العمل بها بدأ في ستينيات القرن الماضي مع تزايد استخدام هذه التقنية لما فيها من مميزات لا تتواجد في الطرق الأخرى.

وتعد أحد تقنيات الكيمياء الرطبة تستخدم فيها سوائل خلال التحضير لإنتاج طائفة عريضة من المواد العضوية وغير العضوية، ومن أكاسيد المواد الفلزية. وتعتبر هذه الطريقة صديقة للبيئة حيث لا ينتج عنها أي منتجات ضارة بالبيئة. كمرحلة أولى يتم إذابة مساحيق حبيبات المواد الأولية سابقة التحضير والتي يطلق عليها السوالف Precursors ونتيجة التفاعلات المصاحبة لإذابة السوالف في المحلول الذي يكون إما حمض، قاعدة، ماء، كحول [32]، يتكون ما يعرف بإسم الصول Sol أو المحلول الغروي كما في الشكل (8.I).



الشكل (8.I) التحولات الكيميائية من السائل إلى هلام (Sol-Gel) [32].

و على النقيض مما هو مبين في هذا الشكل الخاص ب sol فإننا لا نرى العوالق نظرا لأبعادها النانوية إلا بواسطة الفحص بأجهزة التكبير العملاقة من ميكروسكوبات عالية التكبير والدقة.

و نستطيع إستخدام الصول الناتج لغمس أسطح لتشكيل منتجات فلزية وغير فلزية حيث تترسب جزيئات على الأسطح في صور طبقات ونستطيع التحكم في سمكها وفقا للغرض والإستخدام المطلوب كما يتم ترسيب طبقات رقيقة عن طريق الطرد المركزي وهي الطريقة التي تم استخدامها في دراستنا. إذ تعد هذه الأخيرة، من أبسط الطرق المستعملة لإنتاج الشرائح الإلكترونية وأقلها تكلفة كما يستخدم الصول الناتج في تغطية أسطح المعدات لحمايتها من التآكل والصدأ... إلخ كما يمكن توظيف الصول لإنتاج مساحيق الحبيبات النانوية فائقة النعومة.

وبعد نزع وإزالة الماء من الصول يتكون لنا الهلام gel الذي يجف تجفيفا سريعا للحصول على مواد هلامية، وهي عبارة عن جسيمات نانوية تشكل في تجمعاتها أشكال صلبة عالية النقاوة ولكنها غروية وغير متماسكة وتتمتع بلزوجة عالية.

1. طريقة الغمس: (Dip- Coating)

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول وتركها لمدة زمنية محددة لتترسب الطبقة. ومن العوامل التي تؤثر في المنتج النهائي من حيث النوع والشكل هي سرعة الغمس ووسرعة إخراج الركيزة.

2. طريقة الطرد المركزي: (Spin-Coating)

تعتبر تقنية الطرد المركزي من التقنيات التي يجرى تنفيذها بسهولة، كما تسمح هذه التقنية بتحقيق طبقات رقيقة متجانسة وذات سمك رقيق جدا وتعتبر هذه الطريقة من أسهل طرق الترسيب وتتم في أربع مراحل كما هو موضح في الشكل (9.I) [33].

• المرحلة الأولى (Déposition)

تنطوي هذه الخطوة على صب المحلول في وسط الركيزة بنفس الكمية لكل طبقة للحصول على طبقات متجانسة ذات سمك متساوي.

• المرحلة الثانية (Spin up)

و هي تسريع الركيزة في حركتها الدورانية لتبلغ سرعة الدوران (2700، 3000 دورة في الدقيقة) وتتميز هذه الخطوة بنشر المحلول وتغطية السطح والرش خارج الركيزة [34].

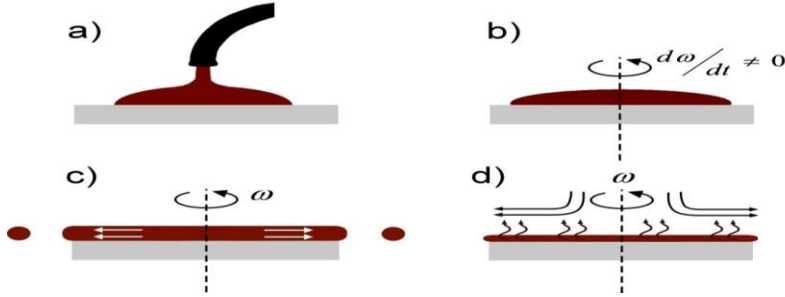
• المرحلة الثالثة (Spin Off)

يتم تدوير الركيزة بسرعة ثابتة بحيث تهيمن قوى اللزوجة على المحلول ورش المحلول الزائد نتيجة الطرد المركزي وتتم هذه العملية في بضع ثواني.

• المرحلة الرابعة (Evaporation)

في هذه الخطوة وهي الأخيرة، حيث يتم تبخر المذيبات [34].

يوضح الشكل (9.I) ملخص مراحل توضع الطبقات الرقيقة بالطرد المركزي.



الشكل (9.I) مراحل توضع الطبقات الرقيقة بالطرد المركزي.

5.I. تطبيقات أكسيد الزنك

تعتبر صناعة المطاط من أكبر مستهلك لأكسيد الزنك كمسحوق، حيث أنه يستعمل لتفعيل عمليات المعالجة والتفعيل الحراري، تستعمل كمادة مقاومة للتآكل وتستخدم كطلاء للحماية ضد الأشعة فوق البنفسجية، وذلك بقدرتها على إمتصاص هذا الأشعاع.

كما أنه يقلل من معامل التمدد وتحسين إستقرار التيار الكهربائي، لإحتواءه على خصائص جيدة ولإستخدامه على نطاق واسع في حماية الأجهزة الإلكترونية وخاصة في محطات توليد الكهرباء ذات الجهد العالي، وأخيرا يمكن أن نقول أن هذا المركب له مزايا جيدة وخاصة لتوفره في الطبيعة.

كما أن أكسيد الزنك كطبقات رقيقة له تطبيقات عديدة، لما له من خصائص ضوئية، كهروإجهادية وكهربائية، حيث تحتل مكانة هامة في صناعة الإلكترونيات ويمكن أن نستعملها في أجهزة الإستشعار الميكانيكية، والأجهزة الإلكترونية مثل المقاومات ومستقبلات الإتصال اللاسلكية ومعالجة الصور، كما يمكن إستخدامها في أجهزة الأمواج الضوئية السطحية، ويرجع ذلك إلى إرتفاع معامل الربط كهروميكانيكي، ويمكن أيضا إستعمال الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك في أجهزة الإستشعار الكيميائية الحساسة جدا للكشف عن الغازات، حيث تبين أن الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالألومنيوم لديها حساسية عالية جدا للغازات إيثيل أمين، ميثيل أمين، وتستخدم هذه الطبقات بفضل الخصائص الضوئية كأجهزة إستشعار للأمواج الضوئية، يمكن إستعمالها كقطب كهربائي شفاف في الأجهزة والخلايا الشمسية

لإنتاج النوافذ الذكية التي تعدل إنتقال الضوء، وقد أظهرت إمكانية الحصول على إستعمالات ضوئية مع الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك التي تنتجها الجزيئات بمساعدة البلازما وتطبيقاتها في الأجهزة الضوئية ، حيث تستعمل كطلاء على البوليمر وبالتالي يعمل على زيادة متانته ، وتستعمل في شاشات البلازما (LCD)، والترانزستور وخلايا شمسية وديودات (LED) ، كما أن أشباه النواقل المغناطيسية الخفيفة تستعمل كأقراص صلبة في أجهزة الكمبيوتر، وخطوط الميكروفين [36].

6.I. خاتمة

لقد تطرقنا في هذا الفصل إلى آلية نمو الطبقات الرقيقة ومختلف طرق الترسيب بحيث توضح لنا من خلال هذا العمل أن طرق التوضع عديدة ومختلفة إختلافا جوهريا لكن لا يمكن تفضيل واحدة عن الأخرى لأنه كل طريقة تملك إيجابيات وسلبيات وكل منها مناسبة دون غيرها لترسب طبقات بميزات معينة حيث يرجع إستخدام هذه الطرق إلى إمكانية توفرها، وتعتبر إستعمالاتها شديدة الإنتشار تنطلق من الصورة الفولطية إلى أنظمة التحري والإستكشاف وتشكل بذلك مادة مفتاحية لتنمية التكنولوجيا. إذ يعتبر أكسيد الزنك من الأكاسيد الناقلة الشفافة له خصائص هامة إذ تدخل في العديد من المكونات الصناعية، بالإضافة أنه مادة كهرو إجهادية وغير سام وغير مكلف ومتوفر بشكل كبير هذا دفعنا للبحث عن خواص جديدة واعدة لهذا المركب بإضافة عناصر أخرى عليه.

الفصل الثاني

تحضير الطبقات الرقيقة وتقنيات التحليل

سنهتم في هذا الفصل بكيفية تحضير الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك غير المطعمة والمطعمة بتراكيز مختلفة من عنصر الحديد بالتقنية الكيميائية (المحلول - الغروي Sol-gel مع الطرد - المركزي Spin-Coating) حيث سنتطرق لمختلف طرق العمل المتبعة وكذلك الأجهزة المستعملة في قياس وتحليل مختلف خصائص الطبقات الرقيقة كالخصائص البنيوية، الضوئية.

2.II. تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك بتقنية المحلول_ الغروي مع الطرد المركزي

لتحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك بتقنية المحلول - الغروي (Sol-Gel)، بالطرد المركزي (Spin- Coating)، إتبعنا الخطوات التالية.

- التحضير الكيميائي للمحلول من أجل الحصول على سائل.
- تحضير الركيمة و هي الزجاج .
- وضع المحلول على الركيمة (الزجاج) خلال ثواني بسرعة دوران عالية.
- المعالجة الحرارية.

1.2.II. التحضير الكيميائي للمحلول من أجل الحصول على سائل

لتحضير المحلول النهائي لابد من توفر مجموعة من العناصر الكيميائية يمكن تلخيص خصائصها في الجدول (1.II). بينما الجدول (2.II) يوضح المقادير اللازمة من المواد لتحضير 10ml من المحلول بتركيز نهائي قدره 0.5mol/l بنسب مختلفة من عنصر الحديد.

الجدول (1.II) خصائص المواد اللازمة لعملية تحضير المحلول النهائي.

نقطة الإنصهار (°C)	الذوبانية في الماء g/l	الكتلة الحجمية g/cm ³ .	الكتلة المولية g/mol	الشكل واللون	الصيغة الكيميائية	العنصر
237	430	1.74	219.49	صلب وذات لون ابيض	Zn(CH ₃ COO) ₂ • 2 H ₂ O	خلات الزنك ثنائي الهيدرات
237	430	1.74	270.30	صلب وذات لون بني	Fe Cl ₃ .6H ₂ O	الحديد ثلاثي الكلور سداسي الهدرات
82.2	-	0.786	60,1	سائل وذات عديم اللون	CH ₃ CH(OH) CH ₃ .	ثنائي البروبانول (2بروبانول)
170	-	1.01	61,08	سائل وذات لون شفاف	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH.	أحادي إيثانول أمين

الجدول (2.II) المقادير الفيزيائية للعناصر اللازمة لتحضير المحلول النهائي.

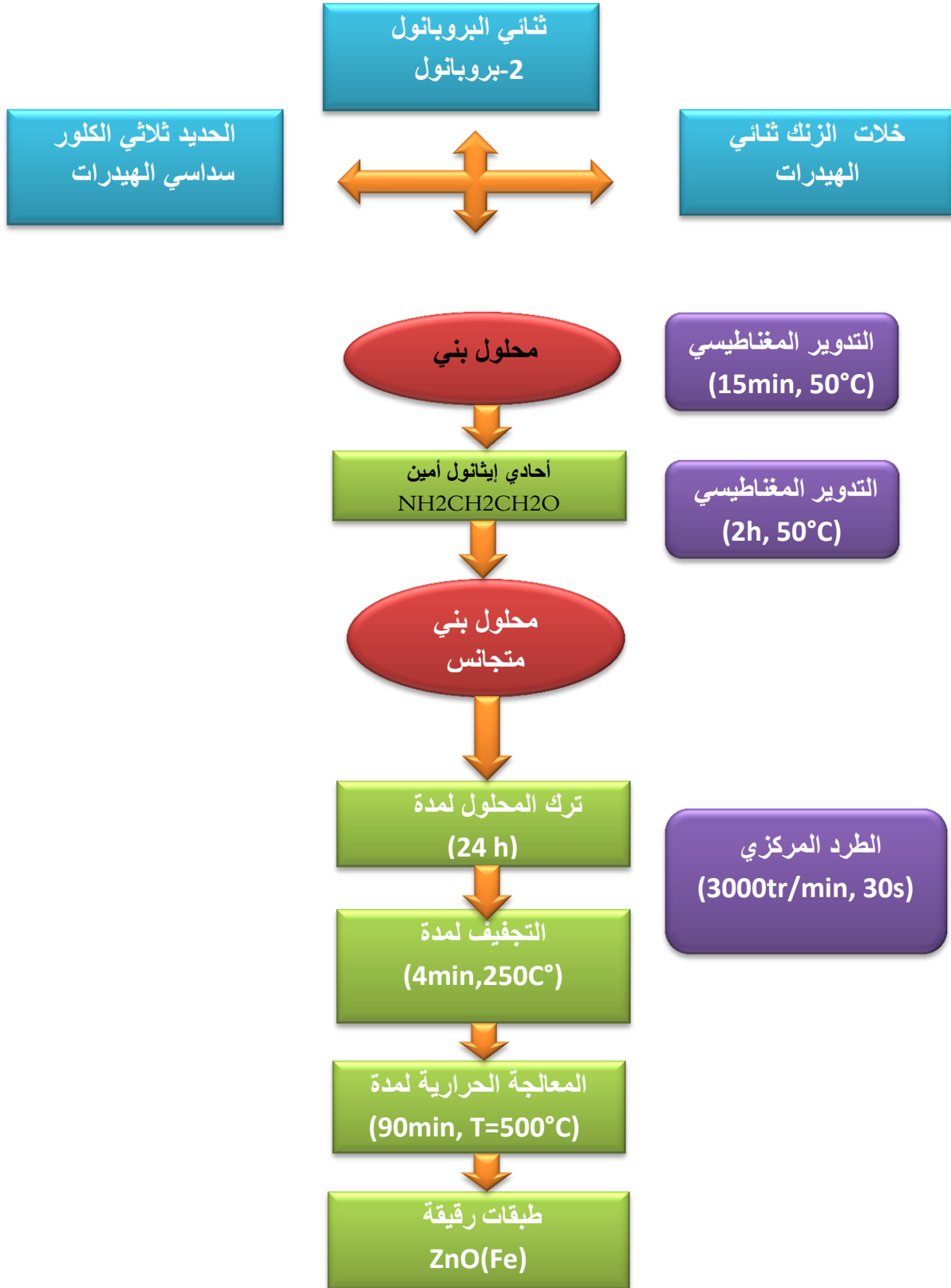
نسبة الحديد في المحلول	التركيز النهائي (mol/l)	كتلة خلات الزنك (g)	كتلة الحديد ثلاثي الكلور (g)	حجم أحادي إيثانول أمين (ml)	حجم ثنائي البروبانول (ml)	الحجم الكلي (ml)
0%	0.5	1.0975	0	0.3024	9.0669	10
1%	0.5	1.0865	0.0135	0.3024	9.0658	10
5%	0.5	1.0426	0.0676	0.3024	9.0613	10
10%	0.5	0.9878	0.1352	0.3024	9.0557	10

خلال هذا العمل يوجد مجموعة من العناصر التي يجب ضبطها من أجل الحصول على الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ذات نوعية جيدة، و هي:

- إستعمال خلات الزنك ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$) كمصدر للزنك ZnO
- إستعمال الحديد ثلاثي الكلور سداسي الهيدرات من أجل التطعيم ($Fe Cl_3 \cdot 6H_2O$) كمصدر للحديد Fe
- تركيز المحلول النهائي 0.5 M
- حجم المحلول النهائي 10 ml
- درجة الحرارة أثناء تحضير المحلول $50^\circ C$
- درجة الحرارة لتجفيف العينة $250^\circ C$ لمدة 4 دقائق لكل طبقة.
- درجة حرارة المعالجة الحرارية $500^\circ C$ لمدة ساعة ونصف ثم تبرد مباشرة في الهواء.

ونلخص مختلف المراحل لتحضير الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك غير المطعم والمطعم في

الشكل 1.II.

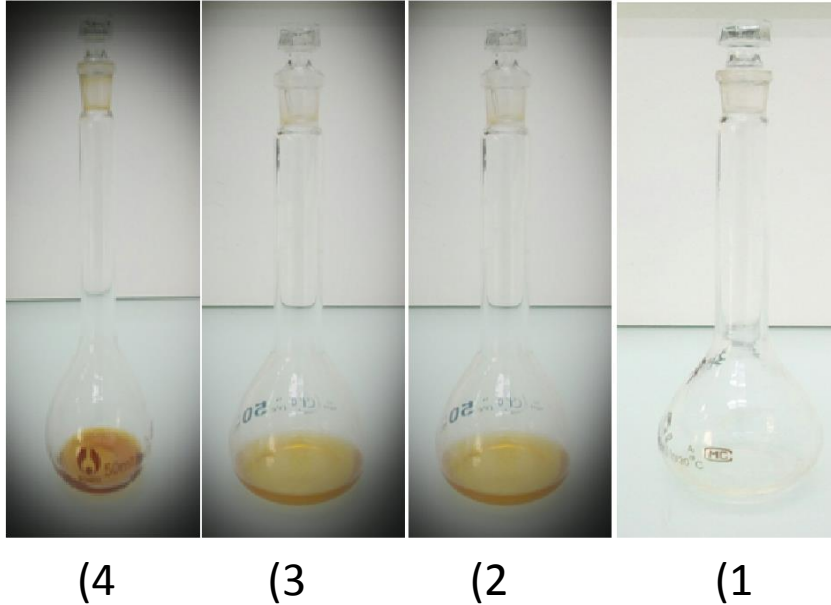


الشكل 1. II: مختلف مراحل إعداد الطبقات الرقيقة.

2.2.II. تحضير محلول خلات الزنك

نقوم بتحضير محلول للحصول على ZnO غير المطعم تركيزه ($C_F = 0.5 \text{ mol/L}$)، وحجمه ($V_F = 10 \text{ ml}$)، حيث نضع كتلة من خلات الزنك ثنائي الهيدرات $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ، ونذيبها في حجم من ثنائي البروبانول (2_ بروبانول) $(\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3)$ ، و نضع المحلول في المخلاط المغناطيسي لمدة 15 دقيقة وتحت درجة حرارة 50°C نلاحظ أن المحلول لونه أبيض، ثم نضع حجم من أحادي إيثانول MEA $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ بنسبة المولية $(n(\text{MEA})/n \text{ ZAD})=1$ فيتغير لون المحلول إلى شفاف وتتم عملية الخلط لمدة ساعتين وبعدها يترك لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة من أجل الإستقرار .

نستعمل نفس الطريقة السابقة للحصول على ZnO مطعم بالحديد حيث نضيف لخلات الزنك كتلة من الحديد ثلاثي الكلوريد سداسي الهيدرات $(\text{Fe Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ لتتحصل على نسب مولية مختلفة من مادة الحديد 1%، 5%، و10%، ودائما نستعمل النسبة المولية لأحادي إيثانول أمين $n(\text{MEA}) / n(\text{Zn}+\text{Fe})=1$. يوضح الشكل 2.II أنواع المحاليل المحضرة .



(1) بدون تطعيم. (2) مطعم بنسبة 1%. (3) مطعم بنسبة 5%. (4) مطعم بنسبة 10% .

الشكل 2.II: صورة للمحاليل بنسب مولية مختلفة.

II.3.2. تحضير الركييزة

إستعملنا ركييزة زجاجية عشوائية من النوع المقاوم للحرارة. تعتبر الركييزة عامل مهم في إنجاح عملية الترسيب للطبقات الرقيقة والحصول على خصائص متميزة حيث يسهل طرق التحليل الضوئي، فالخصائص الفيزيائية للطبقات حساسة جدا لنوع الركييزة، و كذلك معامل التمدد الحراري لها، حيث تكمن أهمية هذا المعامل في تقليل الإجهادات بين سطح الركييزة والطبقة المترسبة، بالإضافة إلى وفرة الزجاج وتكلفتها المنخفضة، كما يحافظ على الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي، كما تعتمد نوعية و دراسة خصائص الطبقات الرقيقة على نظافة وحالة سطح الركييزة، وتعد هذه الخطوة من المراحل المهمة التي تساعد في عملية الإلتصاق الجيد للمحلول على شكل طبقات رقيقة وبسمك موحد وهذا من خلال إزالة الدهون وأثار الغبار وخلوها من الخدوش، وتتم طريقة التنظيف على النحو التالي:

- يوضع الزجاج في حمام حمضي لمدة 5 دقائق .
- يسحب ويجفف بورق ضوئي.
- ثم يوضع في حمام من الماء المقطر.
- ثم حمام من (أسيتون).
- ثم يوضع في حمام من الماء المقطر.
- ثم يوضع في حمام من الكحول (الايثانول).
- وأخيرا تتم عملية التجفيف عن طريق فرن مخصص لهذا الغرض.

II.4.2. الترسيب بطريقة الطرد المركزي

بعد 24 ساعة من إستقرار المحلول وتنظيف الزجاج جيدا، يوضع المحلول فوق الركييزة في المركز، ثم نقوم بعملية التدوير بسرعة تقدر (3000دورة في الدقيقة) لمدة 30 ثانية، ثم توضع العينة في درجة حرارة 250°C لتتبخر المذيبات لمدة 4 دقائق، وتعاد العملية لكل طبقة، وبعد الوصول إلى العدد المرغوب فيه من الطبقات نقوم بالمعالجة الحرارية النهائية كآخر خطوة في تحضير الطبقات الرقيقة حيث تتم في درجة حرارة 500°C لمدة ساعة ونصف لتعمل على التخلص من جميع المذيبات ويتم عندها تشكل الطور البلوري.

الملاحظات

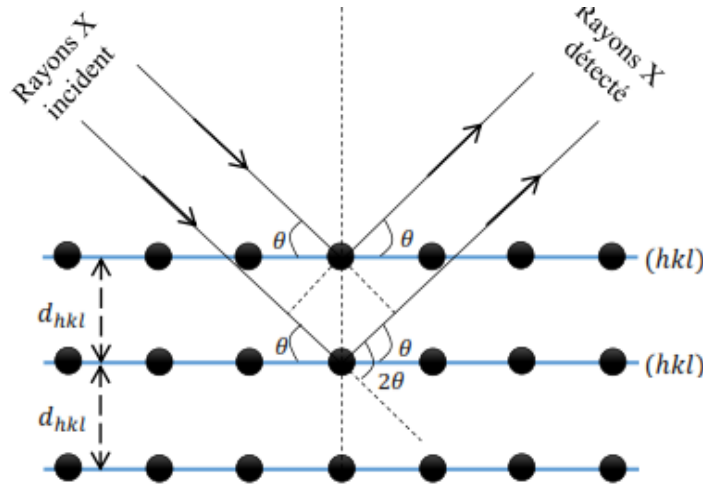
- تغير لون المحلول بعد إضافة أحادي إيثانول أمين في محلول خلات الزنك غير مطعم إلى محلول ذات لون شفاف.
- تغير لون المحلول بعد إضافة أحادي إيثانول أمين في محلول خلات الزنك المطعم من محلول بني إلى لون بني.
- جميع الطبقات بعد الترسيب تكون شفافة أكثر.

3.II. تقنيات التحليل

3.II.1. تقنية إنعراج الأشعة السينية

تستخدم تقنية إنعراج الأشعة السينية لمعرفة التركيب البلوري والأطوار البلورية والإتجاهات البلورية المفضلة للطبقات المحضرة عند ظروف معينة [1]. إذ يمكن التعرف على تركيب المواد البلورية و إعطاء معلومات ضمن جدول محدد يبين زاوية الحيود و المسافة بين المستويات البلورية، و أقصى عرض عند منتصف الارتفاع (Full Width at Half Maximum, FWHM) مع الشدات النسبية لكل ذروة، وهذا من خلال برنامج ملحق هو (PCPDFWIN) كونه يزودنا ببطاقة (JCPDScard) والتي تشبه من حيث المبدأ بطاقة (ASTM) ولكنها أحدث وأدق وتحتوي على عدد أوفر من المعلومات التي تحتاجها في عمليات التحليل، ومن خلال هذه المعلومات المهمة يمكن إجراء الكثير من الحسابات الفيزيائية في دراستنا الحالية.

فعند توجيه حزمة الأشعة السينية أحادية الطول الموجي نحو المادة المدروسة العينة، جزء من هذه الحزمة تنعرج بواسطة المستويات الذرية للعينة في إتجاهات معينة وبشدات مختلفة، و هذا تبعاً لتوجيه المستويات و عددها، في الواقع الأشعة المنعرجة عن نفس عائلة المستويات تتداخل مع بعضها تداخل بناء لتعطي أكبر شدة الشكل (3.II) [2].



الشكل (3.II) رسم توضيحي لإنعراج الأشعة السينية والمستويات البلورية.

و لقد إستطاع العالم الإنجليزي براغ (W. L. Bragg) في سنة 1913 من إيجاد علاقة رياضية لتعيين المسافة البينية للمستويات البلورية بإستخدام الأشعة السينية بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعرج بانتظام من المستويات البلورية المختلفة. بمعرفة الطول الموجي للأشعة السينية، و الرتبة n، و زاوية الإنعراج θ ، يمكن حساب المسافة بين المستويات d_{hkl} ، بالقانون التالي .

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

λ : الطول الموجي لحزمة الأشعة السينية.

θ : زاوية الانعراج.

d_{hkl} : المسافة بين المستويات البلورية.

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة لأي مادة و التي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمر مهما في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، و في حالة التركيب السداسي (Hexagonal) والذي يمثل النمط السائد لتراكيب (ZnO)، يتم حساب ثوابت الشبكة بإستعمال طيف (XRD)، بإستعمال العلاقة التالية.

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}\text{.....(2.II)}$$

و كذلك يمكن حساب معدل الحجم الحبيبي G بعلاقة شيرر:

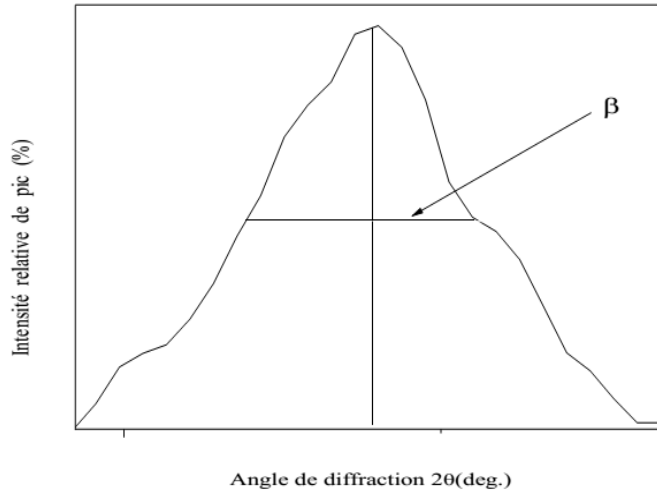
$$G = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \text{..... (3.II)}$$

حيث λ هو الطول الموجي المستعمل.

β قيمة العرض عند منتصف الإرتفاع و تقاس الزاوية بالراديان.

θ الزاوية التي يقع فيها التداخل البناء.

في الحقيقة ينتج العرض عند منتصف الإرتفاع الشكل 4.II من الجهاز المستعمل و العينة يمكن حساب العرض عند منتصف الإرتفاع للعينة فقط بإستعمال العلاقة 4.II.



الشكل 4.II: جزء من منحنى الانعراج يبين فيه العرض عند منتصف الإرتفاع β .

$$\beta = (\beta^2_{\text{exp}} - \beta^2_{\text{inst}})^{1/2} \dots\dots\dots(4.II)$$

و العلاقة تدخل في حساب معدل الحجم الحبيبي حيث β_{exp} القيمة التجريبية المقاسة β_{inst} القيمة التجريبية الناتجة عن الجهاز فقط، β القيمة المحسوبة للعينة فقط والتي تدخل في حساب معدل الحجم الحبيبي.

تمت قياسات الأشعة السينية بجهاز من نوع X'Pert SW له مهبط من النحاس ذو طول موجة $\lambda=1,54056\text{\AA}$ حيث تم استعمال المجال 20-100° بخطوة 0.02 على مستوى جامعة بومرداس.

II.3.2. تقنية تحليل الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة

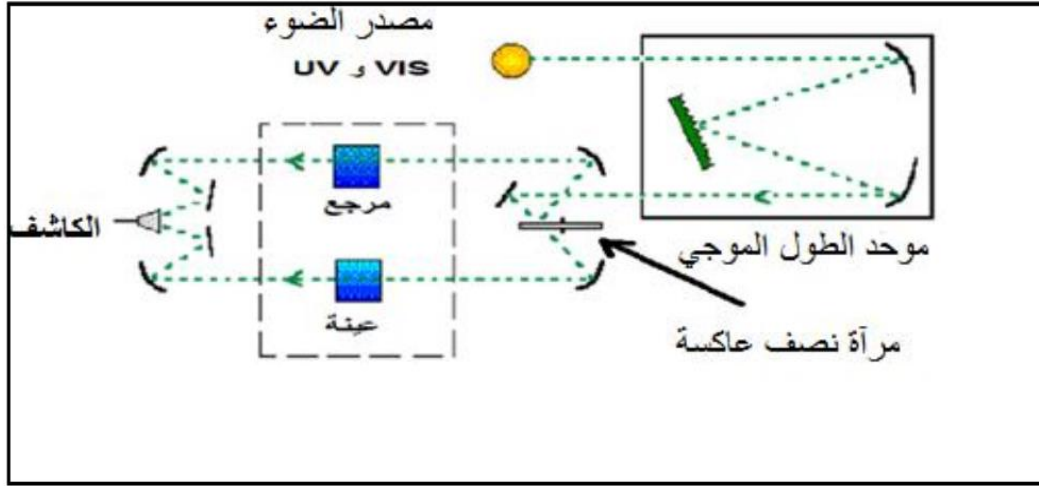
تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقات الرقيقة، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية كونها غير متلفة وحساسة، و لهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة منها النفاذية و الامتصاصية بحيث تسمح هذه القياسات بتحديد الفاصل الطاقى، معامل الانكسار...إلخ.

II.3.2.1. التحليل الطيفي لاشعة المرئية-فوق البنفسجية (UV-Visible)

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها والشعاع الساقط كما هو موضح في الشكل II.5 حيث يمتص أو ينفذ هذا العينة عبر العينة. إن الطاقة الممتصة للضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تسبب إضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها إنتقال الإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350، 800)nm، والأشعة فوق البنفسجية في المجال بين (200 - 350 nm) [3].

و لتحقيق هذه الدراسة إستخدمنا جهاز (Shimadzu 1800)، مزدوج الحزمة الذي يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين التنغستان -الديتريوم كما هو موضح في الشكل (II.6). بحيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي و هذا من أجل تحديد الطول الموجي، تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتتنقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة وواحدة تعتبر كمرجع .

من خلال نتائج التحليل الطيفي للطبقات الرقيقة تمكنا من تتبع المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية و الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يمكن من خلال هذه النتائج حساب الفاصل الطاقى (Eg)، ومجموعة أخرى من الخصائص، كمعامل الانكسار...إلخ .



الشكل 5.II رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي

1. تحديد الفاصل الطاقي (E_g)

توجد علاقة تربط بين معامل الامتصاص والفاصل الطاقي E_g المباشر تعطى بعلاقة T_{auc} [5-6] وهي:

$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) \dots\dots\dots (8.II)$$

حيث:

$h\nu$ (eV) طاقة الفوتون.

E_g (eV) الفاصل الطاقي.

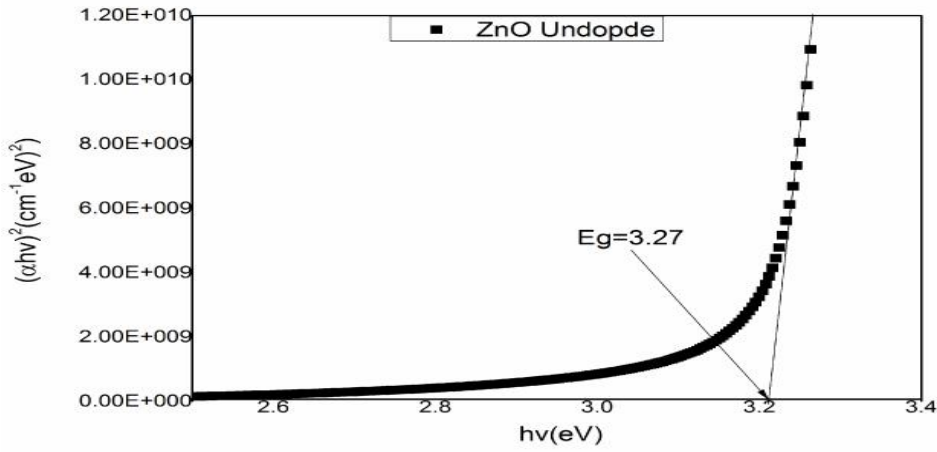
B ثابت.

α معامل الإمتصاص.

حيث يتم رسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ و $(h\nu)$ في الشكل 6.II بواسطة مد خط مستقيم يكون

إمتداده قاطعا لمحور طاقة الفوتون $(h\nu)$ ويتم تحديد قيمة فجوة الطاقة من نقطة تقاطع التي يكون عندها

$$(\alpha h\nu)^2 = 0 \text{ [7].}$$



الشكل 6.II: يوضح طيف فجوة الطاقة لأكسيد الزنك النقي.

2. طاقة أورباخ

تعد طاقة أورباخ Urbach من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص الضوئية و البنيوية للطبقات الرقيقة. تربط طاقة Urbach بمعامل الإمتصاص وفق العلاقة التالية [8].

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u) \dots\dots\dots (9.II)$$

حيث:

α_0 معامل الإمتصاص الأدنى.

E_u طاقة أورباخ.

h ثابت بلانك.

ν تردد الضوء.

يتم رسم البيان $\ln(\alpha)$ بدلالة $h\nu$ وبالتالي يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ E_u :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \dots\dots\dots (10.II)$$

و هذا بحساب ميل المنحنى الذي يحسب $\frac{1}{Eu}$ ، تكون قيمة طاقة أورباخ ضعيفة فهي على العموم قيمتها أقل من 140mev إذا كانت القيمة ضعيفة جدا فالبنية أقل عيوب بلورية [9].

4.II. خاتمة

تم التطرق في هذا الفصل إلى الخطوات الأساسية لترسيب الطبقات الرقيقة وباستعمال التقنية الكيميائية المحلول الغروي مع الطرد المركزي إذ تم تحضير أربع محاليل لأكسيد الزنك غير مطعم والمطعم بذرات الحديد بنسب مختلفة كما تطرقنا إلى طرق تحليل الخصائص البنيوية، الضوئية.

الفصل الثالث

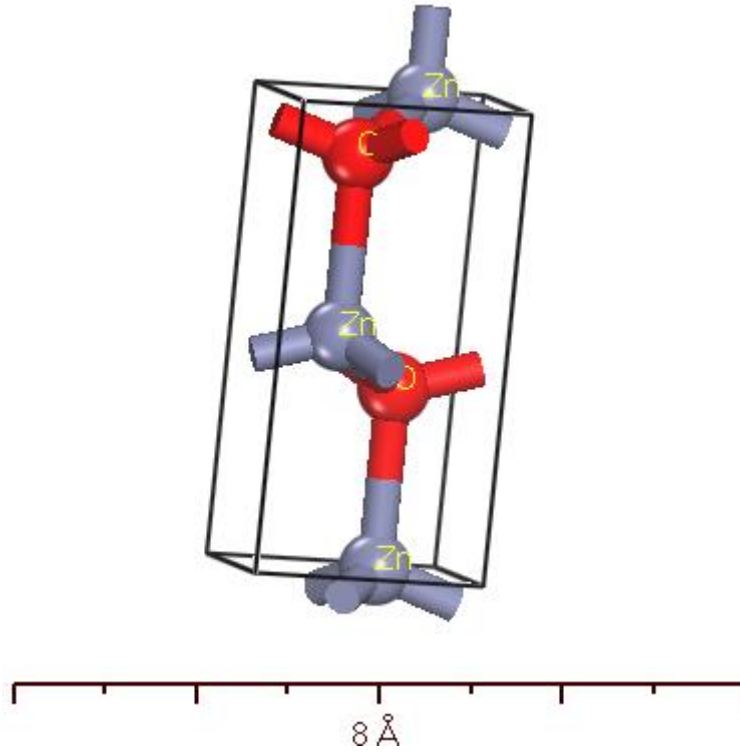
النتائج والمناقشات

سنتناول في هذا الفصل النتائج والمناقشات حيث سنعمل على شرح المنحنيات التجريبية وتفسير الإختلافات ودراسة تأثير نسب التطعيم لذرات الحديد على أكسيد الزنك وذلك لتحديد مختلف الخصائص للطبقات الرقيقة.

2.III. تحديد خصائص الطبقات

1.2.III. الخصائص البنيوية

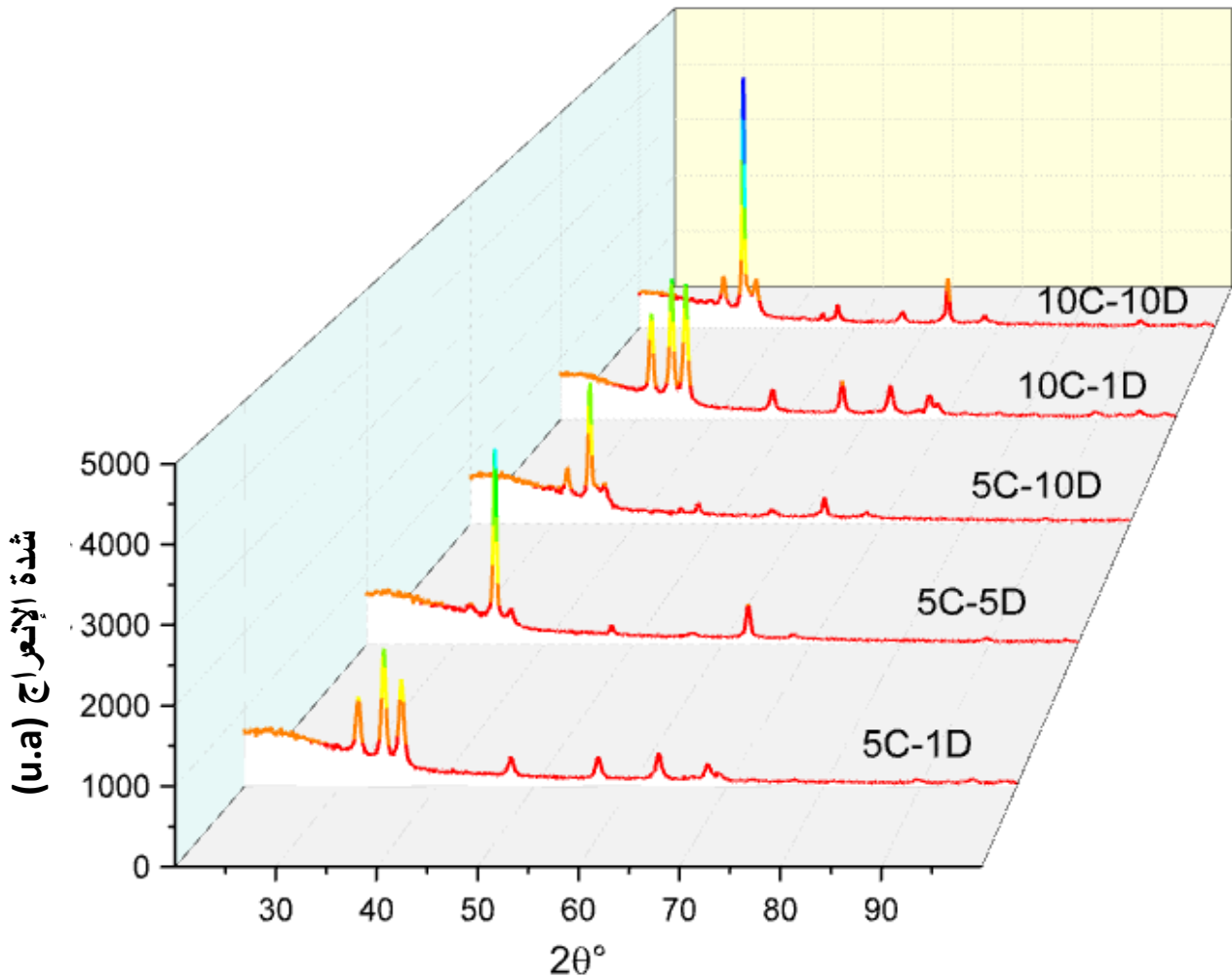
يعد أكسيد الزنك بالشكل السداسي المتراس (Hexagonal wurtzite) من أكثر الأنواع إستقرارا وكثرة تواجده في الطبيعة من غيره. يمتلك ثوابت شبكية ذات القيم $(a=3.249\text{\AA})$ و $(c=5.206\text{\AA})$ والنسبة (c/a) تساوي (1.6021) [1] حيث تحتل ذرة الأكسجين مواقع الشبكة السداسية المتراسة بينما تحتل ذرة الزنك نصف المواقع الرباعية كما هو مبين في الشكل 1.III.



الشكل 1.III: الخلية الأولية لأكسيد الزنك.

توضح نتائجنا التجريبية الأولية لانعراج الأشعة السينية لطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بعنصر الحديد الشكل 2.III (ذو تطعيم مختلف وعدد طبقات مختلف)، حيث نرسم D للنسبة المئوية المولية للتطعيم و C لعدد الطبقات المنجزة، والمخضر بطريقة سائل-هلام بواسطة الطرد المركزي أنه يحتوي على مجموعة من المساهمات والناجحة أساسا من المساهمة البلورية للعينة والمساهمة العشوائية الناجحة ربما عن العينة والركيزة (الحامل الزجاجي) ومساهمة Background الذي ينتج عموما عن التصادمات غير المرنة بين الأشعة

السنية والعينة وعن تصادمات الأشعة مع الهواء المحيط بالعينة... ولهذا قمنا بإجراء تحليل لهذه الأطياف للتخلص من الجزء العشوائي و Background وحساب نسبة التبلور للعينات المنجزة.



الشكل 2.III : مخطط إنعراج الأشعة السينية للطبقات الرقيقة ذات نسب تطعيم مختلفة وطبقات مختلفة.

1.1.1.III حساب نسبة التبلور

يتم حساب درجة أو نسبة التبلور بتحليل طيف الانعراج إلى مجموعة من المساهمات الناتجة من الطور البلوري والطور العشوائي ومساهمة background حيث:

$$I_m(2\theta) = I_{cr}(2\theta) + I_{am}(2\theta) + I_b(2\theta) \dots \dots \dots (1.III)$$

I_m الشدة المقاسة.

I_{cr} المساهمة الناتجة عن الطور البلوري.

I_b المساهمة الناتجة عن background.

Chen et al. (2000) أثبت عند توحيد أطيايف الانعراج أنه يمكن تحسين حساب درجة التبلور بحيث.

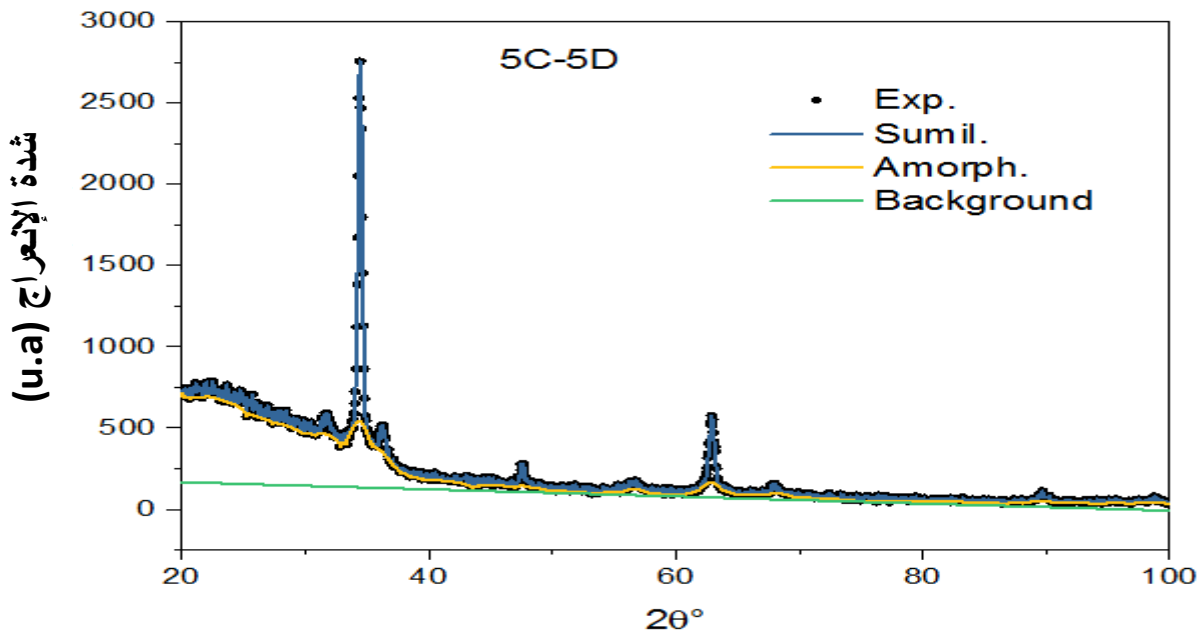
$$I_{cr}(2\theta) = P_{cr}I_{cr}^{norm}(2\theta) \dots\dots\dots (2.III)$$

$$I_{am}(2\theta) = P_{am}I_{am}^{norm}(2\theta) \dots\dots\dots (3.III)$$

ودرجة التبلور تعطى بالعلاقة التالية:

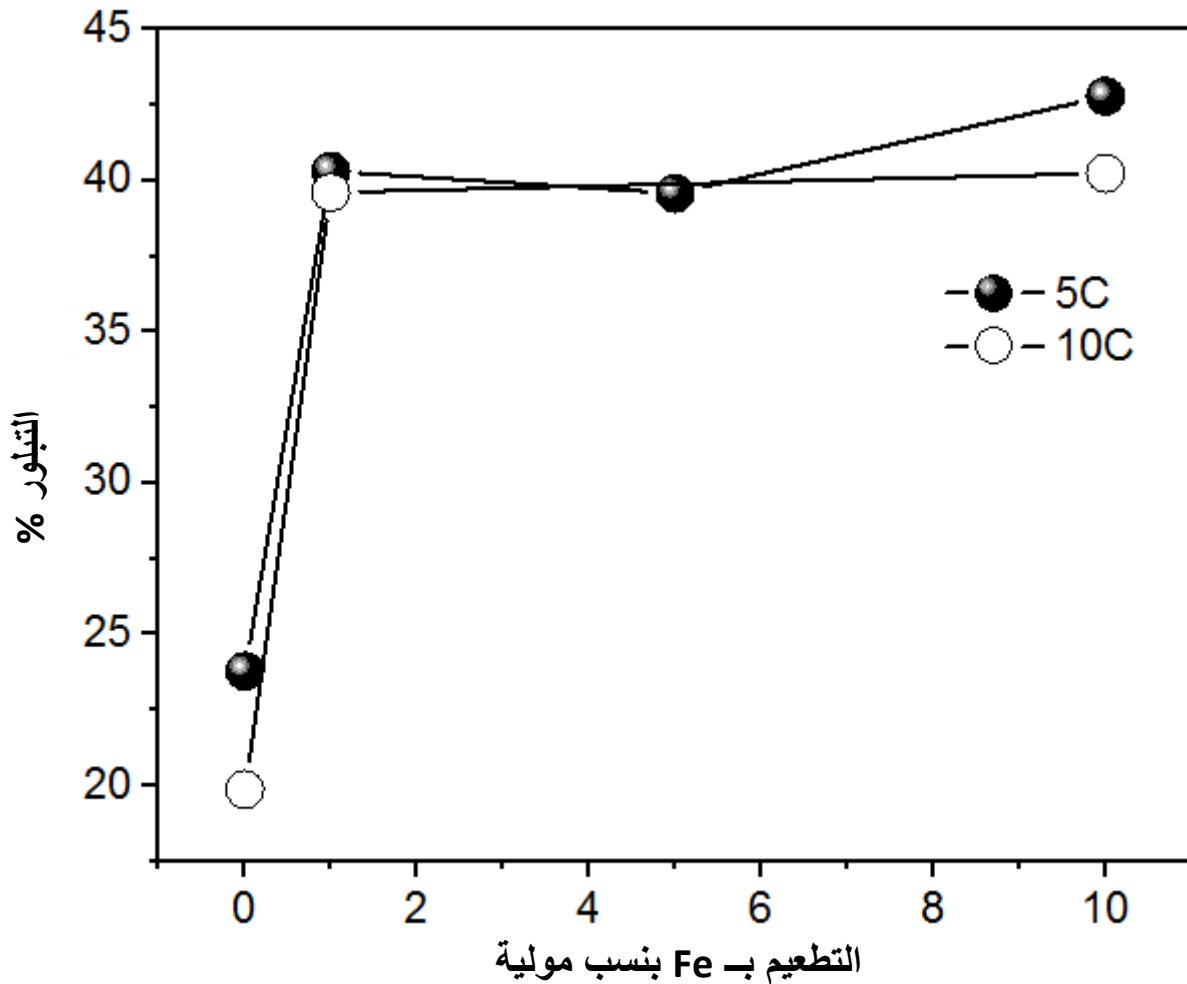
$$x_{cr} = \frac{P_{cr}}{P_{cr}+P_{am}} \dots\dots\dots (4.III)$$

يوضح الشكل 3.III مخطط إنعراج الأشعة السينية للطبق الرقيقة 5C-5D مع مختلف المساهمات. بعد إجراء هذا التحليل لمختلف مخططات أشعة السينية الخاصة بكل الطبقات الرقيقة المنجزة نتحصل على مخططات فيها المساهمة البلورية فقط (ملاحظة: كل الطبقات التي تقل عن 5 طبقات كان الجزء العشوائي غالب تماما عن الجزء البلوري).



الشكل 3.III : إنعراج الأشعة السينية الناتج عن الطور البلوري والعشوائي و background.

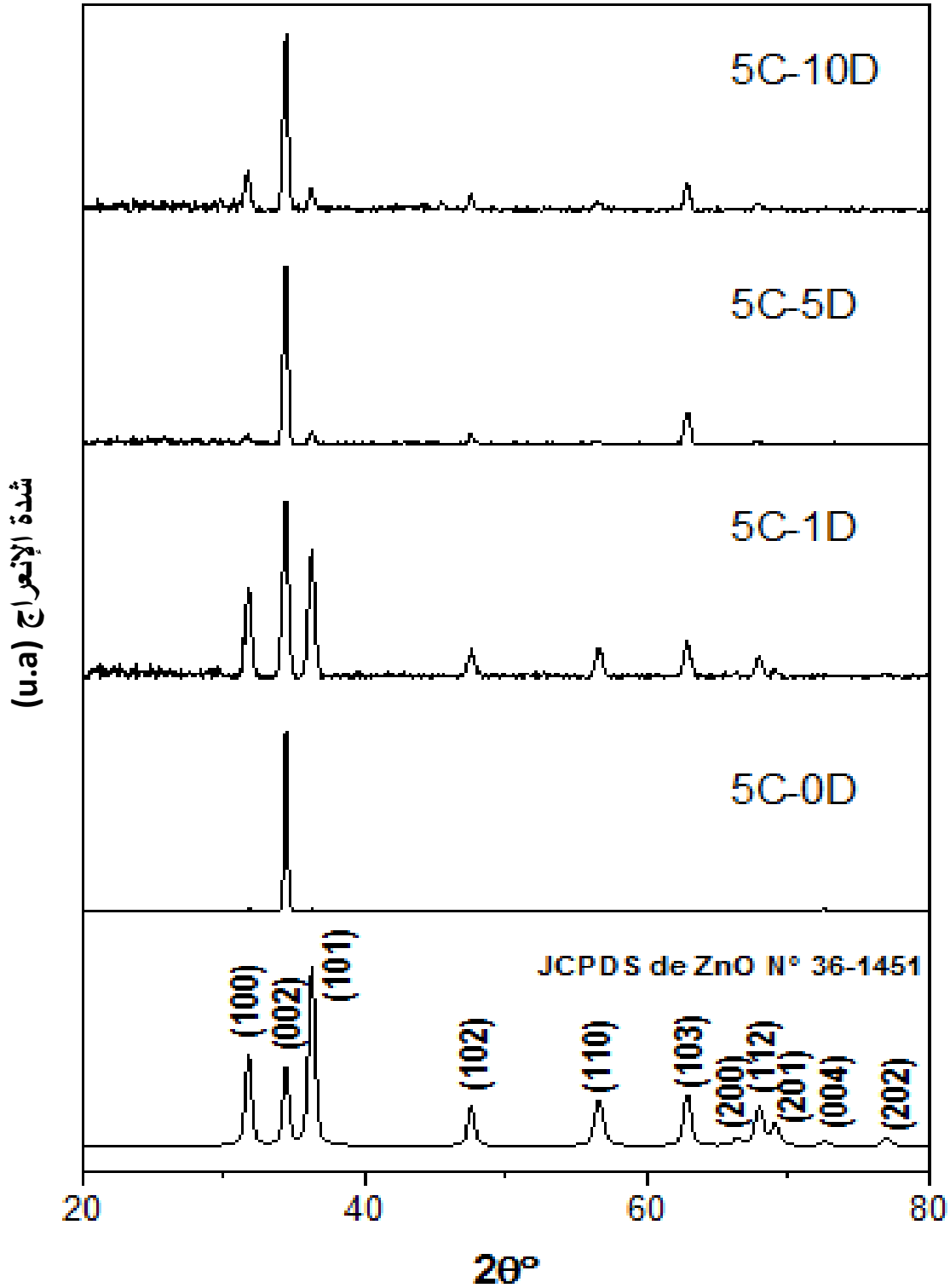
يوضح الشكل 4.III درجة التبلور الموجودة للعينات المحضرة ذات 5 طبقات و 10 طبقات مع نسب التعطيم، ونلاحظ أن درجة التبلور تكون صغيرة بالنسبة للأكسيد الزنك غير المطعم وتكون في حدود 20% بينما تزيد درجة التبلور لتصل تقريبا 40% وتكون تقريبا ثابتة مع زيادة التعطيم.



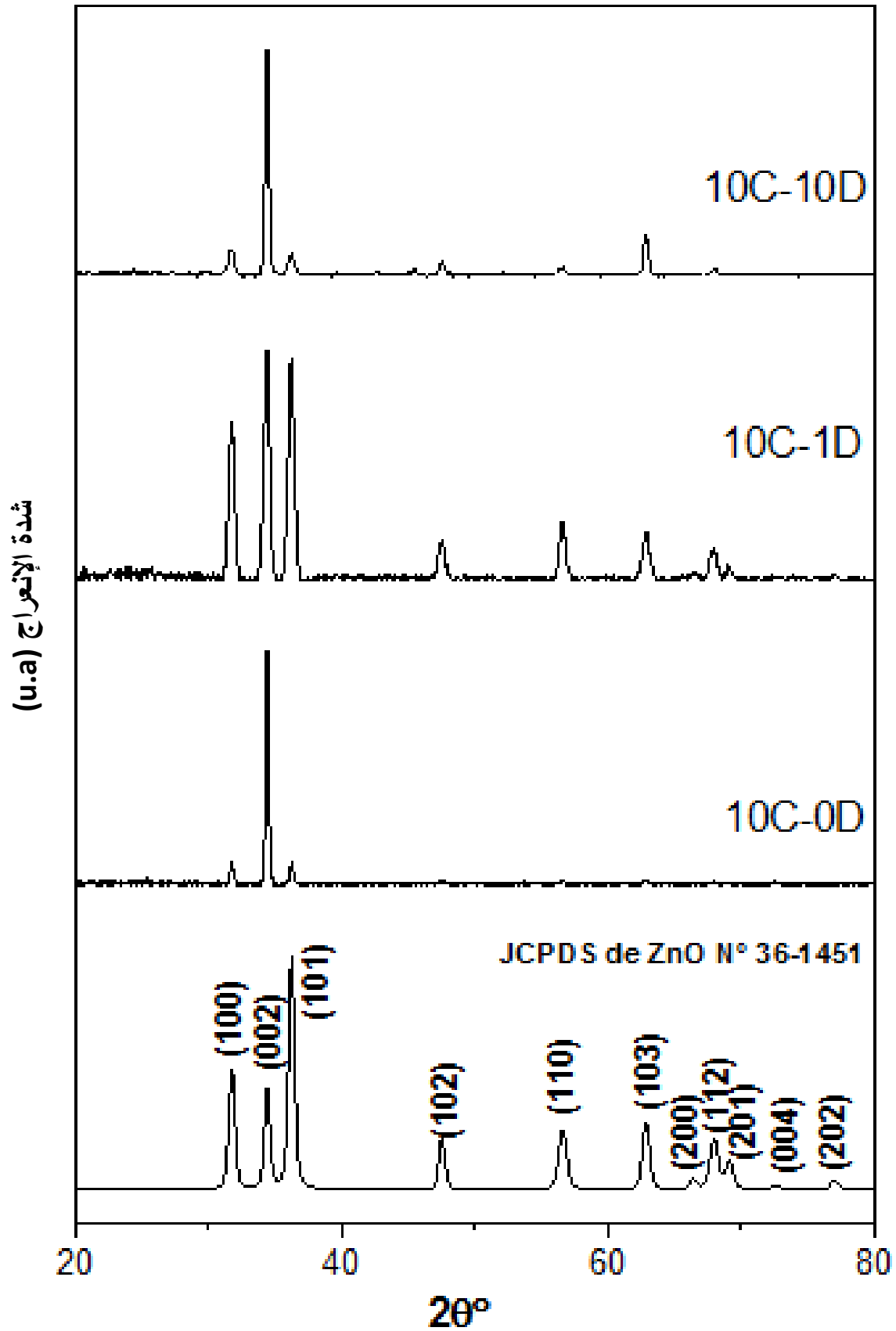
الشكل 4.III: درجة التبلور بدلالة نسب التعطيم لأكسيد الزنك ذو 5 طبقات و 10 طبقات.

يبين الشكل 5.III والشكل 6.III مخططات حيود الأشعة السينية (DRX)، لطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بذرات الحديد (Fe) والمحضر بواسطة طريقة صول-جل بالطرد المركزي أنه يمتلك تركيب من النوع السداسي المتراص (Hexagonal Wurtzite) وهو مطابق لما هو موجود في البطاقة JCPDS de ZnO N° 36-1451 غير أن النمو المفضل للمستويات البلورية يكون في الاتجاه (002)، وربما هذا راجع إلى الشروط التجريبية المتبعة للحصول على طبقات من أكسيد الزنك، أما عدم ظهور المستويات البلورية الخاصة بأطوار الحديد يرجع إلى أن نسبة الحديد ضئيلة جدا ولا يستطيع جهاز الأشعة

السينية الكشف عنها حيث يتوغل الحديد Fe^{+3} داخل الشبكة البلورية لـ ZnO ليحتل مواقع Zn^{+2} [2]، وهذا مايفسر الإنزياح الطفيف لقيم جميع زوايا الإنعراج نحو القيم الصغيرة بزيادة نسبة التطعيم.



الشكل 5.III : مخطط إنعراج الأشعة السينية لعينات أكسيد الزنك ذات 5 طبقات بإختلاف نسب التطعيم بذرات الحديد .



الشكل 6.III: مخطط إنعراج الأشعة السينية لعينات أكسيد الزنك ذات 10 طبقات باختلاف نسب التطعيم بذرات الحديد .

III.2.1.2. المسافة بين المستويات البلورية

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية بإستعمال قانون براغ وبالعلاقة التالية III.6:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \dots \dots \dots (5.III)$$

حيث θ زاوية الإنعراج λ الطول الموجي للأشعة الساقطة $h k l$ معاملات ميلر.

ووجد أن قيم المسافة بين المستويات البلورية ($d_{002}=2.6023\text{nm}$)، للعينة ذات 5 طبقات وهذا ما يوافق النتائج المنشورة من قبل ($d_{002}=2.6025\text{nm}$) [3]، وقيمة ($d_{002}=2.6016\text{nm}$) للعينات ذات 10 طبقات كما تتفق مع القيم التجريبية من قبل ($d_{002}=2.6018\text{nm}$) [3]، ومع قيم بطاقة (ZnO).

III.3.1.2. ثوابت الشبكة

تمكنا من حساب ثوابت الشبكة من العلاقات II.7 حيث تمكنا من استخراج القوانين التالية حسب اتجاهي النمو (100) (002).

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots (6.III)$$

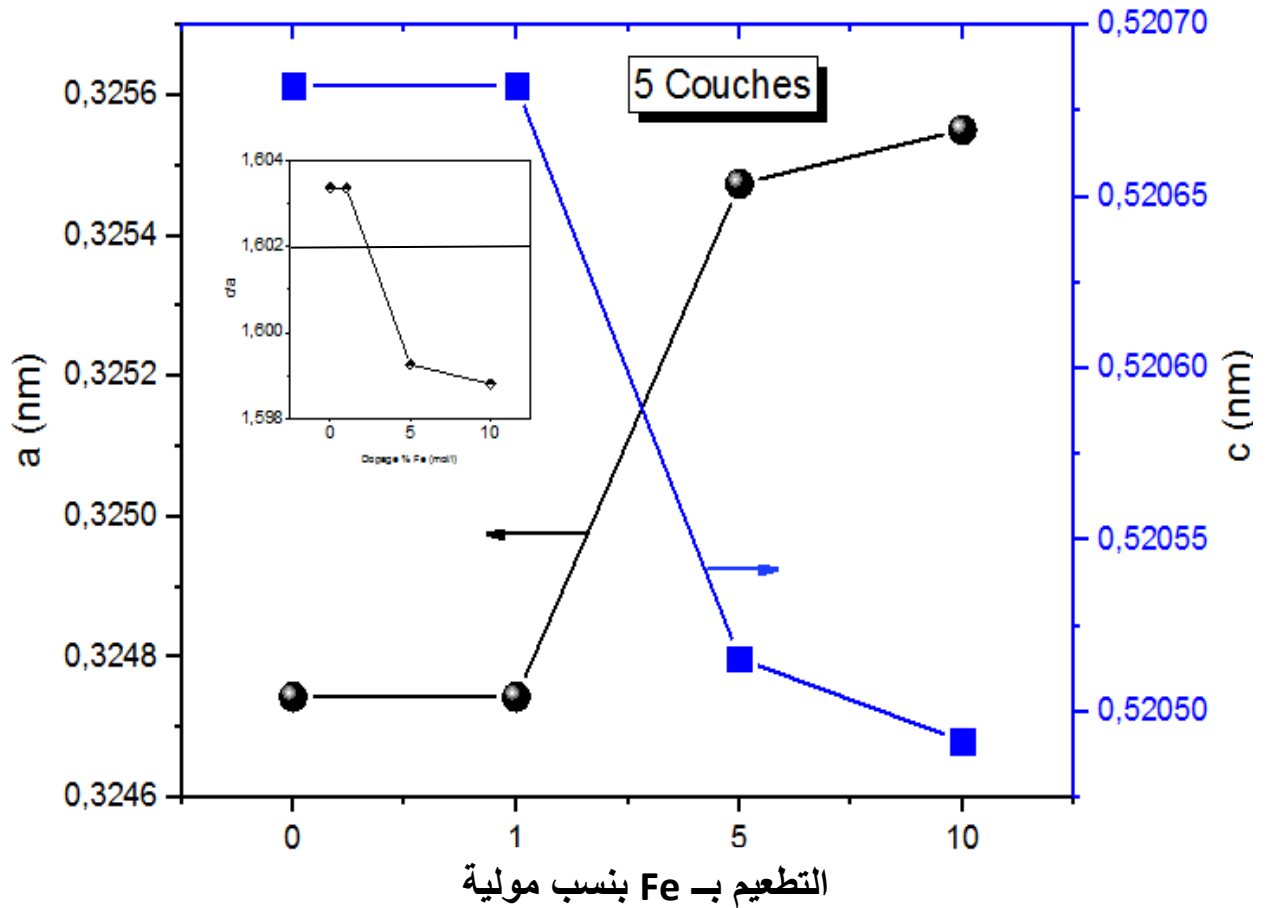
$$a = \lambda / \sqrt{3} \sin\theta_{100} \dots \dots \dots (7.III)$$

$$c = \lambda / \sin\theta_{002} \dots \dots \dots (8.III)$$

حيث θ زاوية الإنعراج λ الطول الموجي للأشعة الساقطة h, k, l معاملات ميلر .

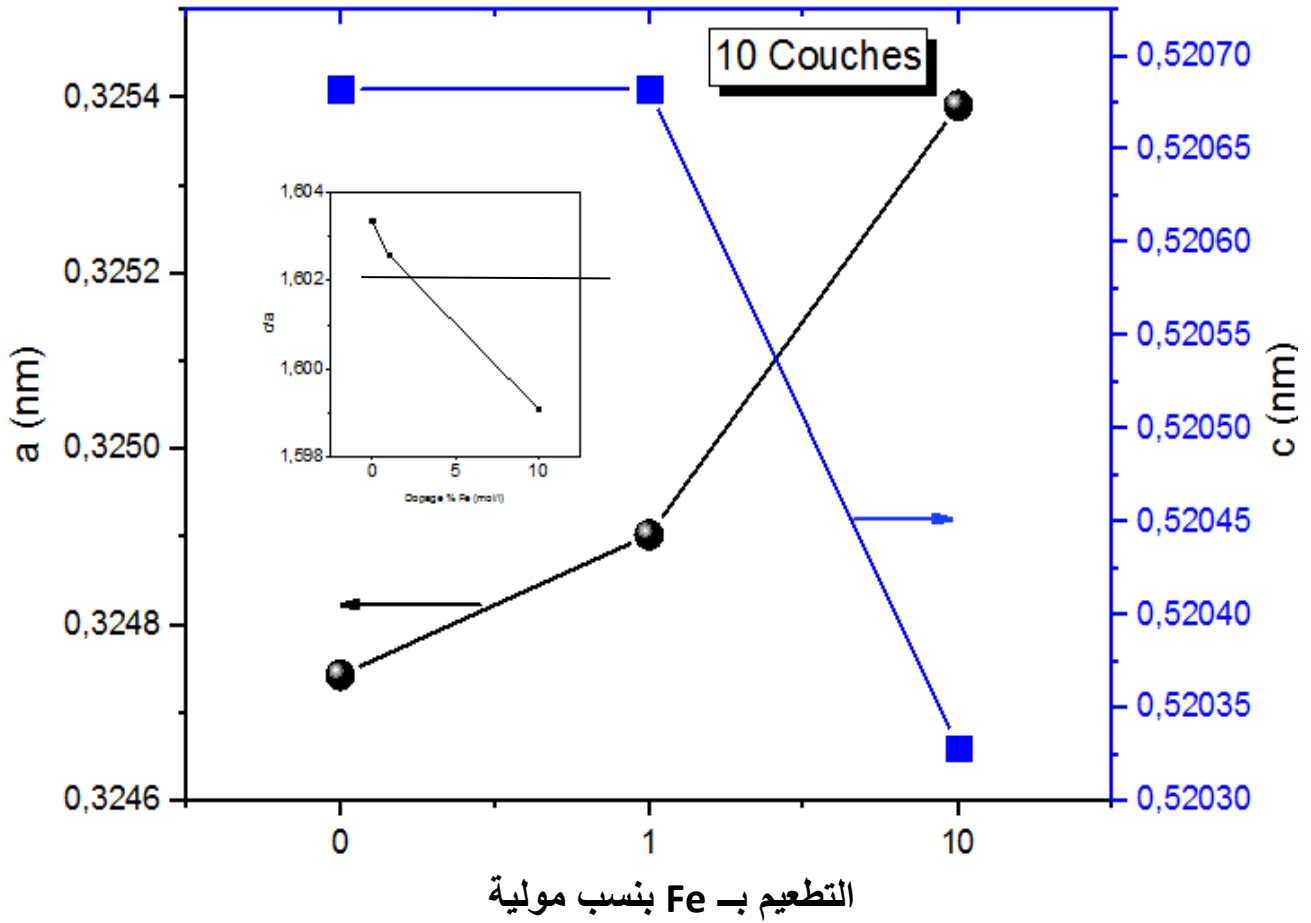
تم حساب ثوابت الشبكة (a)، (c)، للعينة ذات 5 و 10 طبقات. ووجدنا أن ثابت الشبكة (a)، في تزايد ملحوظ ويقابله نقصان في قيمة (c)، وكذلك نقصان في النسبة (c/a). وهذا ما يؤكد أن التطعيم

أثر في التركيب البلوري. ويوضح الشكل 7.III والشكل 8.III، الغيرات في ثوابت الشبكة ويمكن تفسير هذا -زيادة الثابت a ونقصان الثابت c - أنه تم إستبدال أيون الزنك Zn^{+2} التي تملك نصف قطر (74pm) بأيون الحديد Fe^{+3} ذات نصف القطر (55pm) $(r_{Fe}=55pm)$ [2].



الشكل 7.III قيم ثوابت الشبكة للعينة 5 طبقات لأكسيد الزنك بإختلاف نسب (Fe) .

والمنحنى المندمج يمثل تغير نسبة c/a بدلالة نسبة التطعيم.

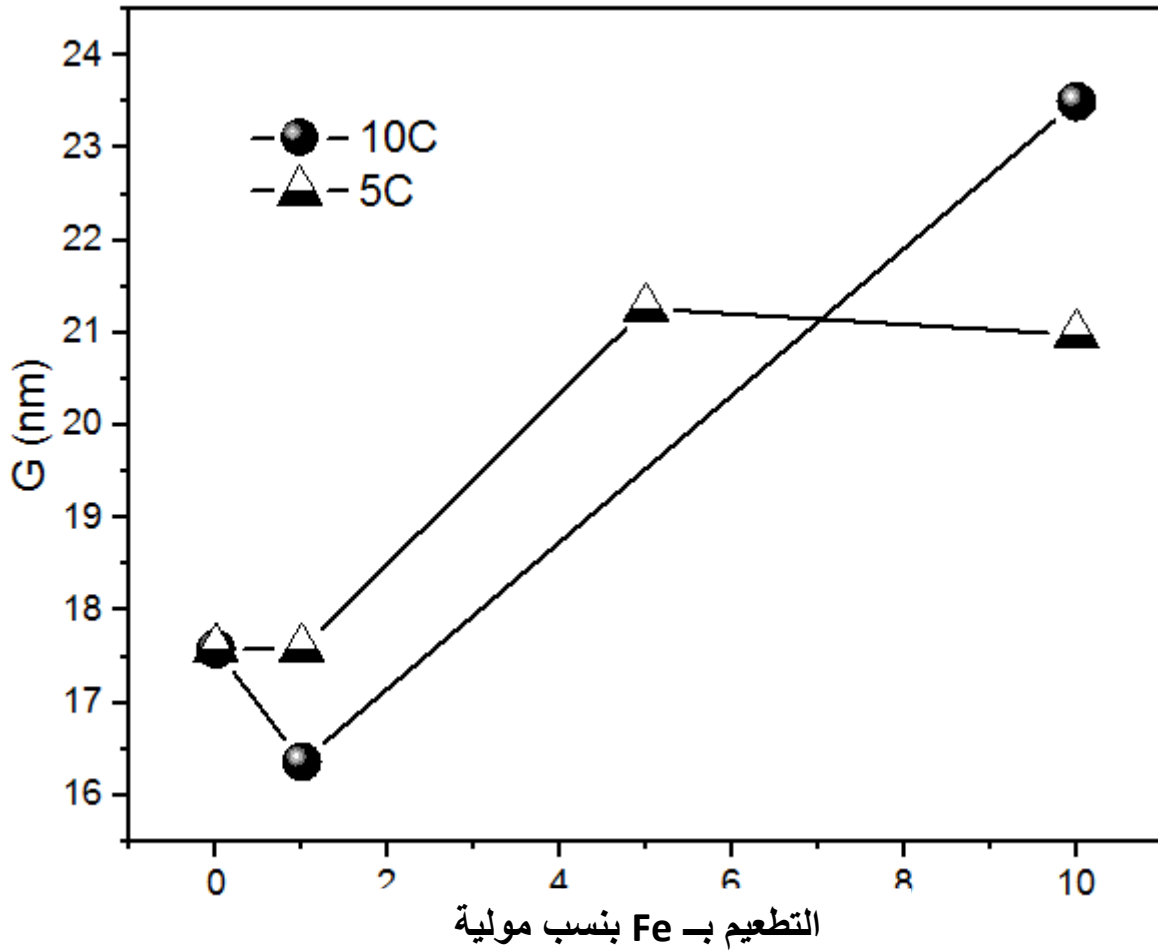


الشكل 8.III: قيم ثوابت الشبكة للعينة 10 طبقات لأوكسيد الزنك بإختلاف نسب (Fe).

والمنحنى المندمج يمثل تغير نسبة c/a بدلالة نسبة التطعيم.

III.4.1.2. معدل الحجم الحبيبي

يتم حساب معدل الحجم الحبيبي باستخدام علاقة شيرر (Scherrer) للاتجاه المفضل (002) كما هو مبين في الشكل 9.III حيث نلاحظ أن متوسط الحجم الحبيبي لأوكسيد الزنك يزيد مع زيادة التطعيم، ولكن تبقى المادة لها الصفة النانوية، وتبقى النتائج المتحصل عليها للعينات ذات 5 و 10 طبقات للأوكسيد الزنك غير المطعم مقارنة للقيم التجريبية المتحصل عليها من طرف باحثين آخرين ($G=16\text{nm}$) [3]. ونشير إلى أن الحجم الحبيبي يلعب دور مهم في الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة.

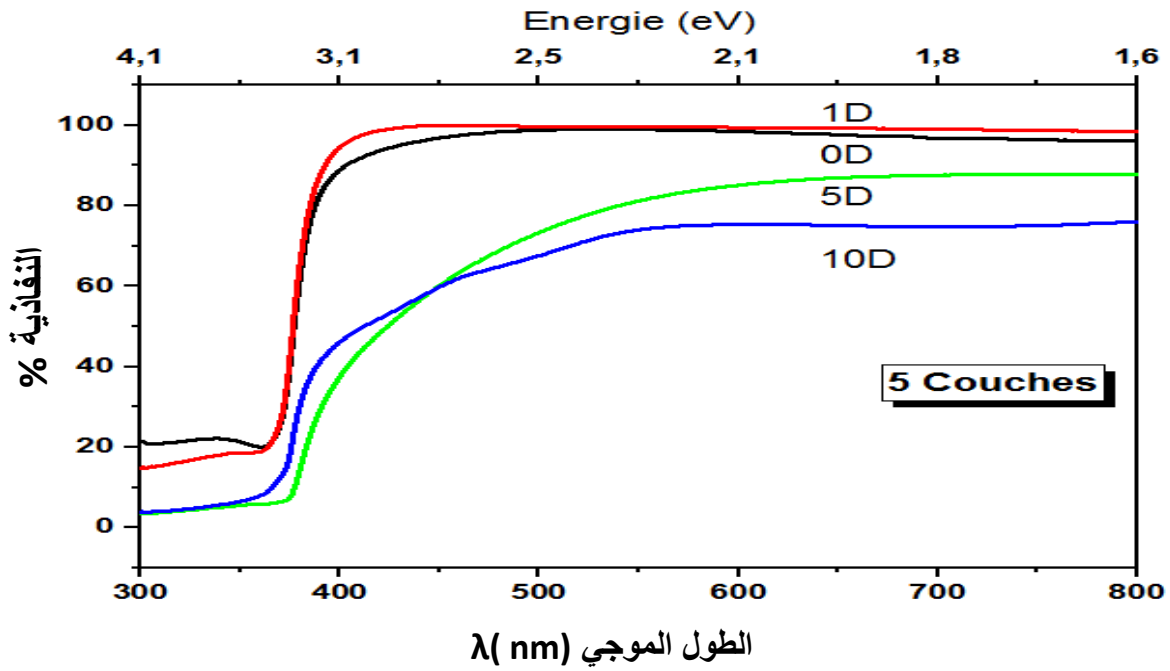


الشكل 9.III: تغيرات ثوابت الشبكة بدلالة نسب التطعيم.

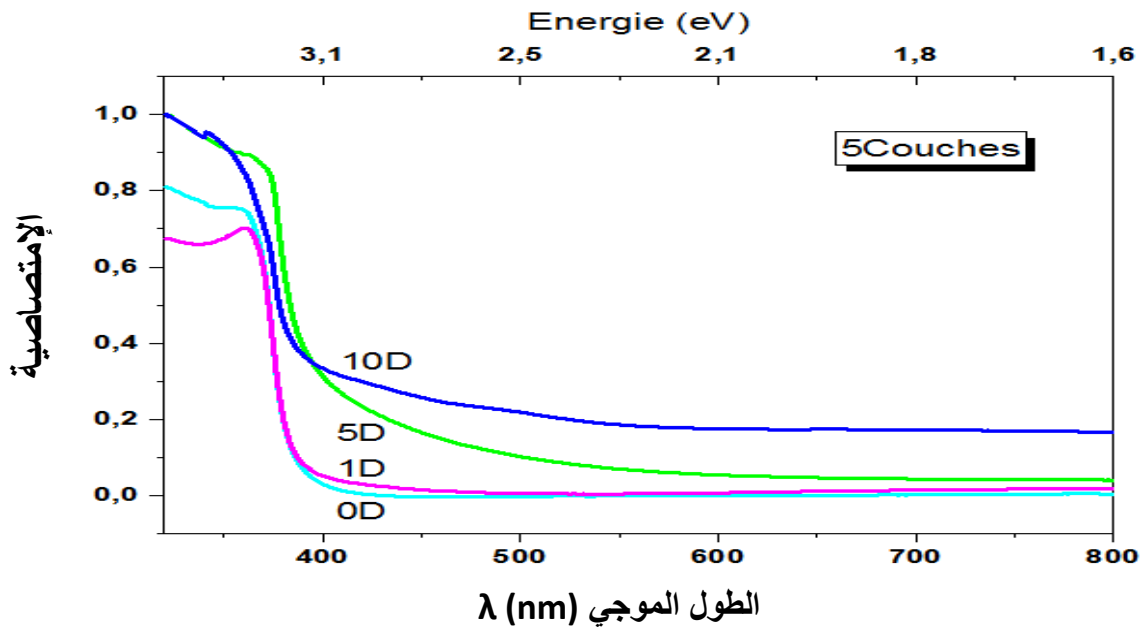
II.2.2. الخصائص الضوئية

تضمنت الخصائص الضوئية دراسة تأثير تركيز الحديد Fe، بالنسب المولية المنوية (0%. 1%. 5%. 10%) على الخصائص الضوئية للطبقات (ZnO)، تم قياس طيف النفاذية والإمتصاصية للطبقات ضمن الأطوال الموجية (300- 800nm) وقد أوضحت النتائج أن هناك زيادة واضحة في قيم النفاذية كدالة للطول الموجي مما يقابلها نقصان في قيم الإمتصاصية، إذ بينت هذه النتائج أن طبقات أكسيد الزنك تملك معدل نفاذية بما يقارب 90%، إذ تزداد قيمة الشفافية وتصل إلى ضمن منطقة الطيف المرئي القريبة مع وجود نفاذية قليلة في المنطقة فوق البنفسجية والتي تزداد بشكل حاد عند القيمة (380-400)، وتسمى هذه المنطقة بحافة الإمتصاص الأساسية، مع وجود إنحراف قليل في حافة الإمتصاص نحو الطاقات العليا وهذا بدوره يدل على أن المادة شبه ناقل ذات فجوة طاقة واسعة

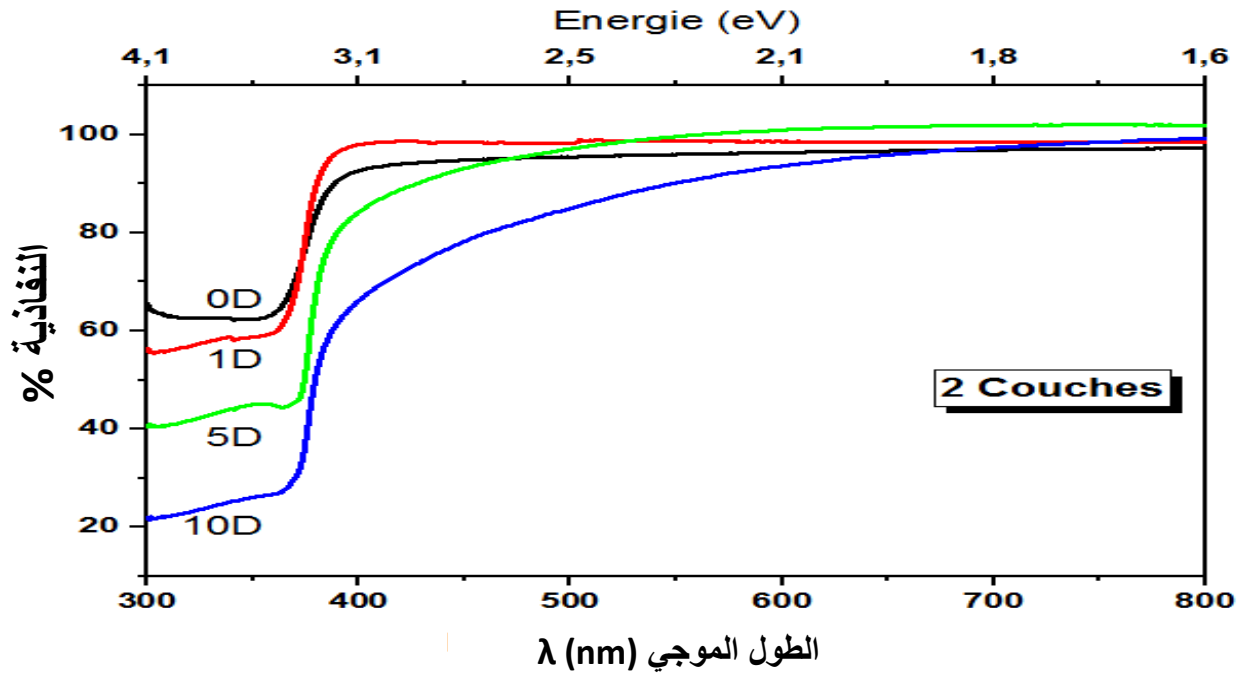
الأشكال 10.III، 11.III، 12.III، 13.III، 14.III يمكن أن نقول أن زيادة نسب التطعيم قد أدت إلى زيادة في عملية النمو الحبيبي أي زيادة حجم الحبيبات، مما أدى إلى قلة التشتت الضوئي.



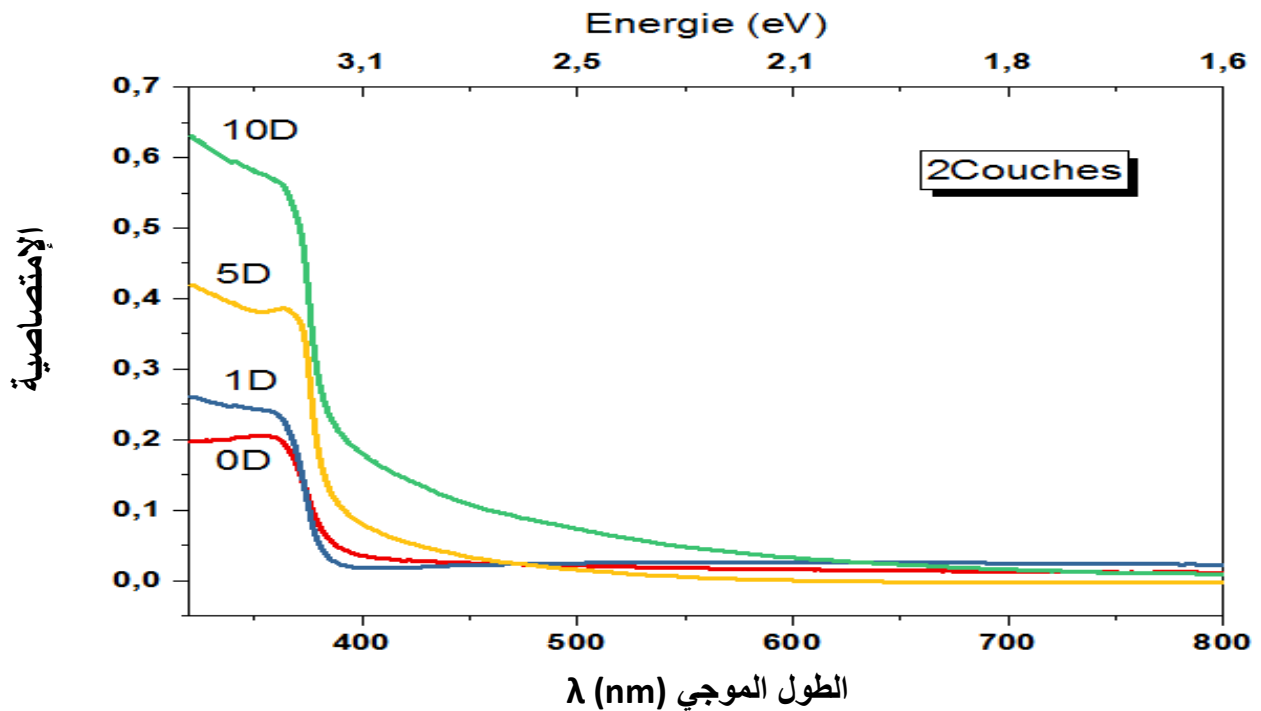
الشكل 10.III: طيف النفاذية لعينة ذات 5 طبقات لأوكسيد الزنك بإختلاف نسب التطعيم بدلالة الطول الموجي والطاقة.



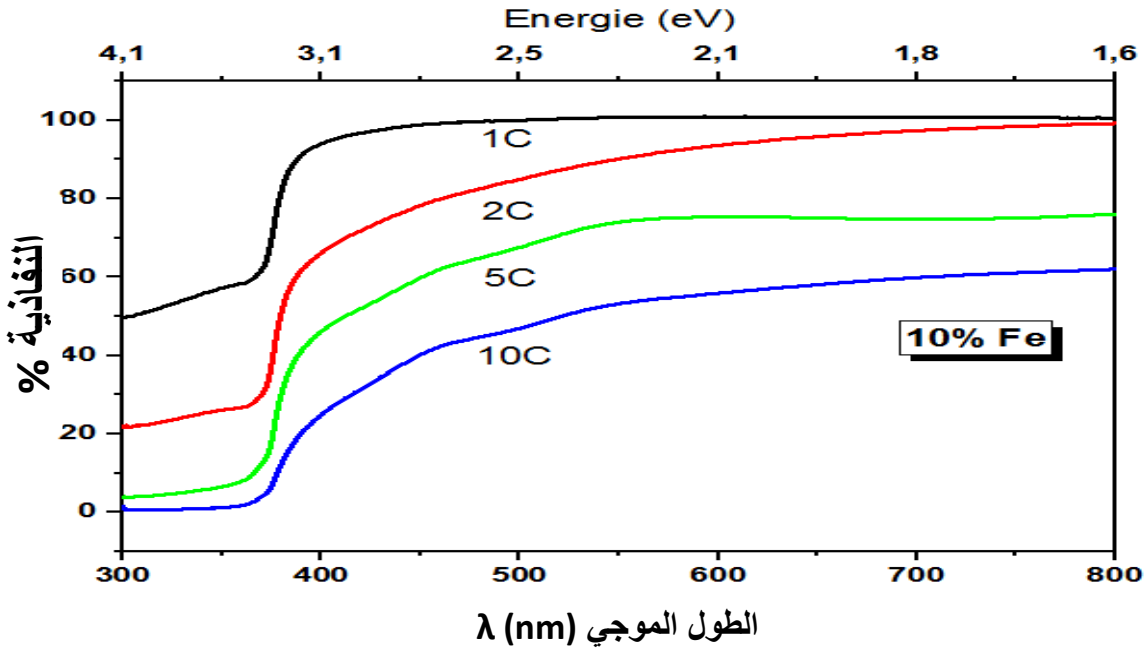
الشكل 11.III: طيف الإمتصاصية لعينة ذات 5 طبقات لأوكسيد الزنك بإختلاف نسب التطعيم بدلالة الطول الموجي والطاقة.



الشكل 12.III: طيف النفاذية لعينات ذات 2 طبقات لأوكسيد الزنك بإختلاف نسب التطعيم بدلالة الطول الموجي والطاقة.



الشكل 13.III: طيف الإمتصاصية لعينات ذات 2 طبقات لأوكسيد الزنك بإختلاف نسب التطعيم بدلالة الطول الموجي والطاقة.



الشكل 14.III: طيف النفاذية لطبقات أكسيد الزنك ذات نسبة تطعيم ب (Fe 10%) بإختلاف عدد الطبقات بدلالة الطول الموجي والطاقة.

تبين من منحنيات النفاذية والإمتصاصية أنه مع زيادة نسب التطعيم نلاحظ أن هناك نقصان في قيم النفاذية يقابله زيادة في قيم الإمتصاصية وإنحراف حافة الإمتصاص الأساسية نحو الأطوال الموجية الطويلة وهذا يدل على أن التطعيم بذرات الحديد قد أدى إلى زيادة المستويات المانحة بالقرب من عصابة النقل وبالتالي إن إمكانية إمتصاص الفوتونات ذات الطاقة الضعيفة ممكنة جدا والشكل 13.III، يبين إنخفاض قيم النفاذية وهذا بسبب زيادة سمك العينة كما يتناسب مع قانون بير لومبير أن النفاذية تتناسب عكسياً مع السمك كما هو مبين في العلاقة: $T=(1-R)e^{-\alpha d}$

تم حساب سمك العينات باستعمال طريقة الكتل، حيث يتم قياس كتلة الركيزة فارغة m_1 ، وكتلة الركيزة مع الطبقة المتشكلة m_2 . ونستعمل علاقة الكتلة الحجمية حيث السمك يعطى بالعلاقة:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho S} \dots \dots \dots (9.III)$$

وقد تحصلنا على نتائج تقريبية بحيث العينات ذات 2 طبقة لها سمك يقدر ب 200nm، أما ذات 5 طبقات فله 460nm أما ذات 10 طبقات فلها 950nm.

III.2.2.2. فجوة الطاقة الضوئية

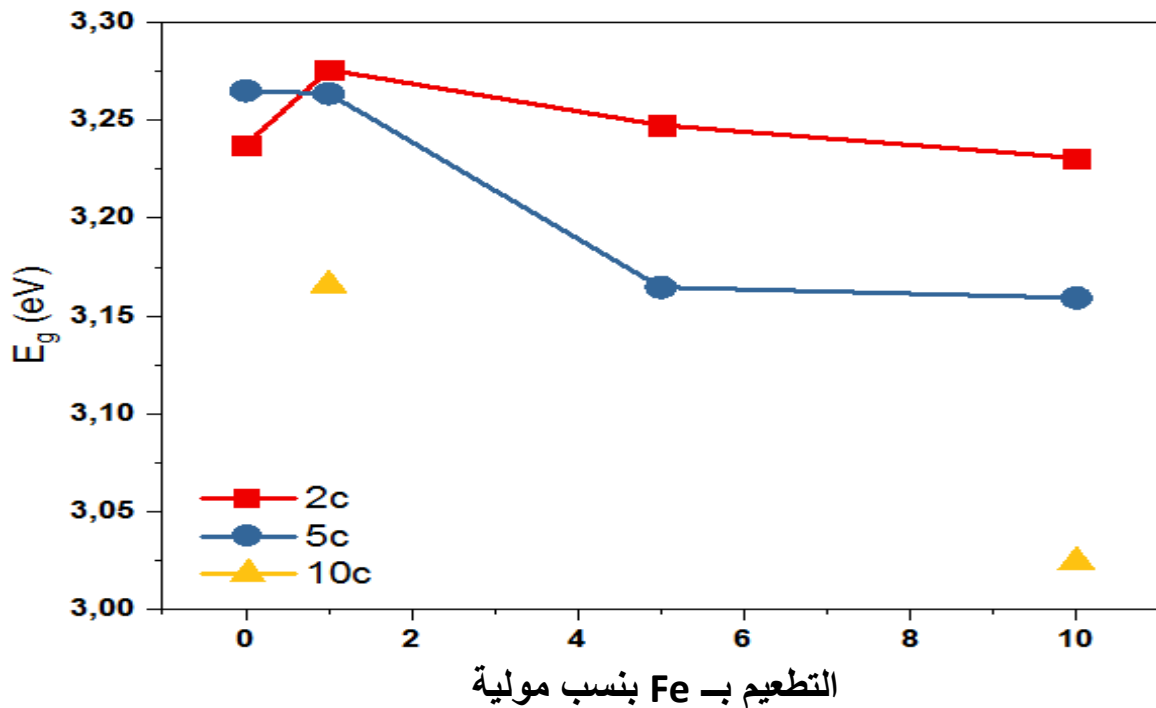
إن اقل طاقة لازمة لنقل الإلكترون من قمة عصابة التكافؤ إلى أسفل عصابة النقل يعرف بفجوة الطاقة الضوئية، حيث تم حساب قيمة فجوة الطاقة الضوئية للإنتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة للطبقات (ZnO-Fe) بالنسب المئوية (0% .1% .5% .10%)، بإستخدام العلاقة:

$$(\alpha hv)^2 = B(hv - E_g) \dots\dots\dots(10.III)$$

حيث α معامل الامتصاص .

B ثابت.

و من خلال رسم العلاقة بين $(\alpha hv)^2$ وطاقة الفوتون الساقطة hv ، يتم محاكاة الجزء الخطي برسم المماس الذي يقطع محور الفواصل عند قيمة فجوة الطاقة بالقيمة السالبة. يوضح الشكل 15.III تغير فجوة الطاقة بدلالة نسب التطعيم لمختلف الطبقات المحضرة.



الشكل 15.III: قيم الفاصل الطاقي للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) الذاتية والمطعمة بذرات الحديد.

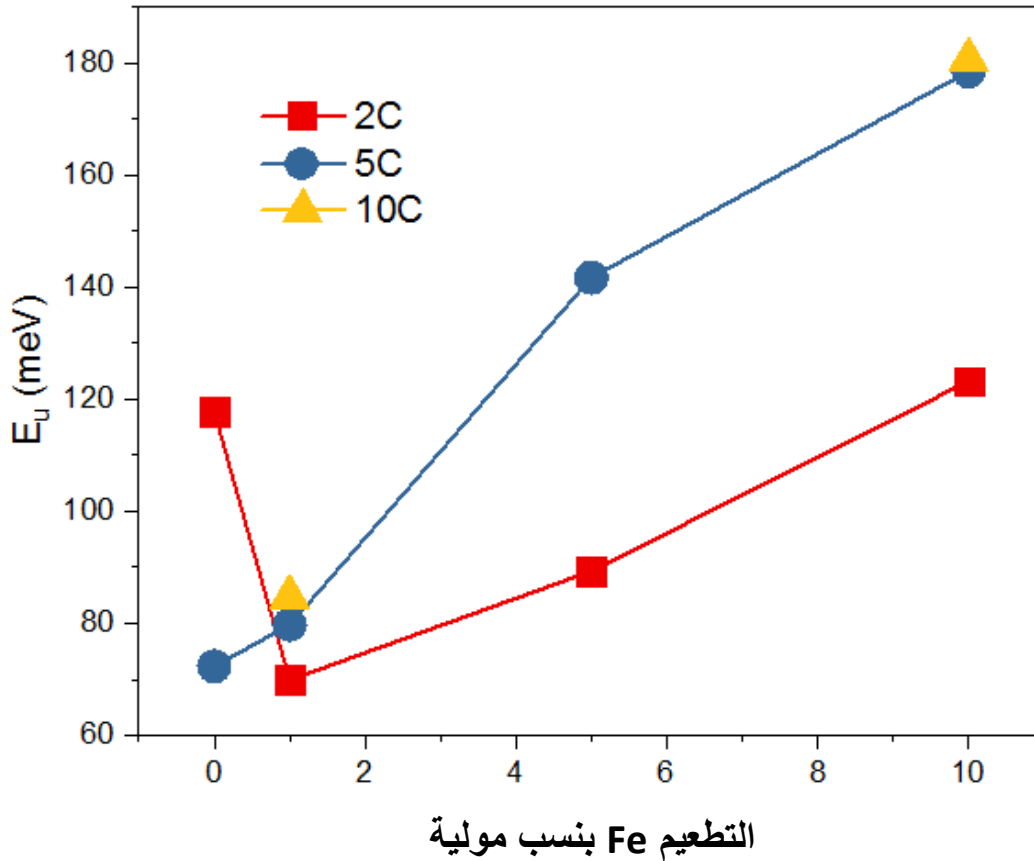
نلاحظ من المنحنيات أن قيمة الفاصل الطاقي تزيد عند نسبة التطعيم (1%) ويمكن أن يفسر على

أساس أن التطعيم أدى إلى إزاحة حافة الإمتصاص نحو الطاقة العليا ويدعى بإزاحة Burstien-Moss [4-5]. ثم تنقص مع نسبة التطعيم الذي يفسر عن طريق فعل Roth حيث يدخل سوي فارمي داخل عصابة النقل ويلتحم مع مستوي المانحات [6].

III.2.2.3. تحديد طاقة أورباخ

تم حساب قيم طاقة أورباخ لطبقات أكسيد الزنك غير المطعمة والمطعمة بذرات الحديد، ونلاحظ

أن قيم طاقة أورباخ تزداد بزيادة نسب التطعيم وأيضا بزيادة عدد الطبقات وهذا راجع إلى زيادة في نسبة العيوب البلورية والتي تمثلت في زيادة المستويات المانحة للحديد قرب عصابة النقل.



الشكل III.16: عرض طاقة أورباخ للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) الذاتية والمطعمة.

III.3. خاتمة

قمنا في هذا الفصل بدراسة الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة بإستعمال حيود الأشعة السينية، كما قمنا بحساب المسافة بين المستويات البلورية و ثوابت الشبكة و معدل الحجم الحبيبي، و درسنا الخصائص الضوئية و ذلك بإستعمال الأشعة المرئية- فوق البنفسجية و قمنا بحساب الفاصل الطاقي الممنوع و طاقة أورباخ.

خلاصة عامة

في هذا العمل تمت دراسة الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بتقنية سائل-هلام بالطرد المركزي المرسبة على الزجاج. في الفصل الأول تم التطرق إلى عمويات ومفاهيم أساسية حول الطبقات الرقيقة وطرق تحضيرها. وبالفعل فقد قادتنا الدراسة النظرية إلى أن تقنية سائل هلام بالطرد المركزي هي تقنية بسيطة وغير مكلفة وعليه تم صناعة هذه التقنية بمساعدة الأستاذ المشرف. تم ترسيب طبقات رقيقة متجانسة غير مطعمة ومطعمة بنسب مولية بذرات الحديد. أما الفصل الثاني فتطرقنا إلى الطرق العملية لتحضير وتوصيف الطبقات الرقيقة. أما الفصل الثالث فهو مخصص للنتائج التجريبية المتحصل عليها إذ قمنا بتحليل الخصائص البنيوية من خلال مخططات حيود الأشعة السينية والخصائص الضوئية من خلال قياسات الامتصاصية والنفاذية للأشعة المرئية وفوق البنفسجية وكذلك الخصائص الكهربائية باستعمال تأثير هول الذي لم نستطع إكماله بسبب إننا لم نستطع تأمين التلامس الأومي للطبقات الرقيقة وهذا لنقص بعض المواد الكيميائية.

وقد بينت النتائج الدراسية بواسطة حيود الأشعة السينية أن طبقات أكسيد الزنك المطعم بالحديد ذات بنية سداسية متراسة والإتجاه المفضل للنمو هو (002) ، وبينت النتائج أن نسب التطعيم بذرات الحديد تؤثر بشكل مباشر على ثوابت الشبكة البلورية.

كما بينت دراسة الخصائص الضوئية من خلال طيف النفاذية والامتصاصية أنه كلما زاد عدد الطبقات يوافق نقصان في قيم الشفافية. كما قمنا بحساب عرض الفاصل الطاقوي الممنوع، وأنه بزيادة نسبة التطعيم 1% يؤدي إلى زيادة الفاصل الطاقوي ثم الإنخفاض في قيم الفاصل الطاقوي في نسبة 5% و10% وذلك لزيادة المستويات المانحة تحت عصابة النقل، كما أن طاقة أورباخ تزيد بزيادة نسب التطعيم وذلك دلالة على زيادة العيوب البلورية.

وتبقى لدينا آفاق مستقبلية لاتمام هذا العمل نذكر منها

1. دراسة الخصائص المغناطيسية للطبقات الرقيقة المحضرة بتقنية سائل هلام بالطرد المركزي.
2. إتباع طرق أخر لتحضير الطبقات الرقيقة مثل طريقة سائل هلام بالغمس ومقارنتها مع الطريقة المتبعة في هذه الدراسة.
3. تشكيل الطبقات الرقيقة بالطرق الفيزيائية بالرش المهبطي.
4. إيجاد تطبيقات عملية للمنتجاتنا خاصة في اللواقط والكواشف والتطبيقات الكهربائية والضوئية.

- [1] B. Elidrissi, M. Addoua, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J.C. Bernède b-Materials Chemistry and Physics, 68 (2001)175–179.
- [2] A. NecmeddinYazici, O. Mustafa, ztas- MetinBed'ir, Journal of Luminescence 104(2003) 115.
- [3] L. Paawlowski. Dépôts physiques, techniques microstructures et propriétés Presse polytechniques, universitaires romandes, (2003).
- [4] B. Meriem . Structural and opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis(hom mad), for the Degree of Master.
- [5] G.M. Nam, M. S. Kwon, Al-doped ZnO via Sol-Gel Spin-coating as a Transparent Conducting Thin Film, Journal of Information Display, Vol. 10, N 1, March (2009).
- [6] P. F. GERHARDINGER, R. J. MCURDY, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc, Pittsburg, Vol. 426, p 399 (1996).
- [7] C. G. FONSTAD, R. H. REDIKER, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals, Journal of Applied Physics, vol. 42 No7, p 2911-2918 (1971).
- [8] J. WIENKE, B.VANDER ZANDEN, M. TIJSSEN, M. ZEMAN, “Performance of spray-deposited ZnO:In layers as front electrodes in thin-film silicon solar cells” , Solar Energy Materials & Soalr Cells, vol 92, p884-890, (2008).
- [9] K.S. SHAMALA, L.C. S. MURTHY, K. NARASIMHA, Studies on un doped and antimony doped tin oxide films prepared by electron beam evaporation and pyrolysis method, Bulltin of Material Science, vol. 27, p295- 301 (2004).
- [10] X. L. WANG, Z. X DAI, Z. ZENG, Search for ferromagnetism in SnO₂ doped with transition métal (V, Mn, Fe, and Co), Journal of Physical , Condensed Matter, vol. 20, 045214 (2008).
- [11] S. SHET, K.S. AHN, T. DEUTSCH, H. WANG, N. RAVINDRA, Y.YAN, J. TURNER and M. Al -JASSIM, Synthesis and Characterization of Band Gap-Reduced ZnO :N and ZnO : (Al, N) Films for Photoelectrochemical Water Splitting , J. Materials Research , vol. 25, p69-75, (2010).
- [12] X. HUAT, Synthesis of highly conductive and transparent ZnO nano whisker films using aqueous solution, Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 116, p384-388 (2008).
- [13] C. Jagadish, S. J. Pearton (eds), Zinc Oxide Bulk Thin Films and Nanostructures, Elsevier, Oxford (2006).

- [14] A. Mahroug, Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating, Application à la photo détection et au photocourant, thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine (2015).
- [15] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karttikeya, Li-SnO₂ anodes for lithium rechargeable batteries, Procédions of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto (2000).
- [16] A.N. Banerjee a, K.K. Chattopadhyay, Recent developments in the emerging field of crystalline type -p transparent conducting oxide thin films, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 50 52e105 (2005).
- [17] A. Onodera , M. Takesada, Materials Scienc , Advances in Ferroelectrics, chapite 11, Edition: Aimé Peliz Barranco (2012).
- [18] H .CHAREF, Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED (2012).
- [19] C.PAGES, Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2007).
- [20] A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. Neumann, K. Y. Rajpure, C. H. Bhosale, Electrical structural and optical properties of SnO₂:F thin films: Effect of the substrate temperature, Journal of Alloys and Compounds, vol . 488, p 350- 355 (2009).
- [21] I. Galanakis, K. Ozdogan, E. Sasioglu, B. Aktas, Phys. Rev. B 75 (2007) 172405.
- [22]- [http:// www.cn-zinc-oxide.eu/product.htm](http://www.cn-zinc-oxide.eu/product.htm).
- [23] A. TAABOUCHE, Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et ou chimique, Thèse de DOCTORAT, Université Frères Mentouri Constantine (2015).
- [24] D. TAINOFF, Influence des Défauts sur les Propriétés Optiques et Electroniques de Nanoparticules de ZnO thèse de doctorat, université de Claude Bernard-Lyon 1 (2009).
- [25] A. BENZAGOUTA, Effet de la stoechiométrie sur les propriétés structurales, dynamiques et électroniques des systèmes Si-C, étude par la dynamique moléculaire, Thèse de doctorat Université de Constantine (2004).
- [22] S. J. Chen and all, Journal of Crystal Growth 240, 467-472 (2002).
- [22] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur, traitement de surface M5,4 pp. 1655-1660 (1989).
- [28] D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W. L . Mc, Appl, Phys Lett, 51. 619 (1987).
- [29] S. TRICOT, Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces, Thèse de Doctorat, université d'Orléans (2008).

- [30] O. DARAFED, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique, thème de magister, université de Constantine.
- [31] L. BOMNSTEIN, Semi-conducteur quantum structures, Sub volume C Optical Prophéties part3, Vol . 3, springer (2004).
- [32] J. D. Wright and N.A.J.M. Sommerdijk. Sol-Gel Materials: chemistry and Application , Gordon and breach Science PUBLISHERS. Amsterdam, (2001).
- [33] Eero. Kontturi, présentation , Department of products technology, spin coating (2016).
- [34] S.RAHMANE, Elaboration et caractérisation des couche mince par spray pyrolise et pulvirisation magnitroun, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra (2008).

مراجع الفصل الثاني

[1] ردينة. صديق عبد الستار الدليمي. دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Ni.ZnO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري رسالة

بكالوريوس. علوم الفيزياء. كلية العلوم جامعة ديالي .

[2] رحيم أحمد علي تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية للأغشية (Cd-CrO) الرقيقة، كلية العلوم جامعة ديالي، رسالة مجستر .

[3]F. HADJERSI, Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF, Effet du recuit, Université Ferhat Abbas de Sétif, (2011).

[4]D.MENCARAGLIA, Influence de l'hydrogène sur les propriétés de transport électronique, la densité et la cinétique des états profonds dans le silicium amorphe élaboré par pulvérisation cathodique, Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque, Thèse de doctorat d'état, paris VI (1987).

[5]T. Gungor, H. Tolunay, Drift mobility measurements in a- SiN x: H .Journal of Non Crystalline Solids, vol. 282, 197-202 (2001).

[6] T. Gungor, H.Tolunay, Effects Of Substrate Temperature On Properties Of a-Si Nx : H Films, J Phys, Vol. 26, p. 269 – 275 (2002).

[7] G.D. Cody, Urbach edge of crystalline and amorphous silicon: a personal review, Journal of Non-Crystalline Solids, vol.141, p. 3-15 (1992).

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

[9] B. Benhamou, A. Rahal, S. Benramache, The Structural, optical And Electric al propriétés of nanocrystalline ZnO:Al thin films, journal home page: www.elsevier.com/locate/superlattices.

مراجع الفصل الثالث

- [1] L. Feng, A. Liu. Y. Ma, M. Liu and B. Man .Fabrication Structural Caractérisation and Optical Propretés of the Flower-Like ZnO Nanowires.Acta Physica Polonica A. 117. 3. (2010).
- [2] Xu. Linhua, Li. Xiangyi, Influence of Fe-doping on the structural and optical prophéties of ZnO thin films prepared by sol–gel method. Journal of Crystal Growth.312. 851-855 . (2010).
- [3] زياد طارق خيضر المجمعى .دراسة بعض الخواص الفيزيائية وظروف الترسيب للمركب (ZnO Fe) .جامعة بغداد العراق. (2011).
- [4] R. Ferro and. J. Phys. State. J. A. Rodriguez . Study of Some Optical Properties of CdO:F Thin Films. Sol. (b). vol. 220. P. 299.(2000).
- [5] M. K. Hudait . P. Modak, and S. B. Krupanidhi .Si incorporation and Burstein–Moss shift in n-type GaAs. Materials Science andEngineering .vol. 56. pp. 1-11. (1999).
- [6] Gao. Ren, Li.Xi-Hong, Lu.Wen-Xia, Zhao.Cheng-Yong Su .and Ye, Xiang Tong . Controllable Electrochemical Synthesis of Ce Doped ZnO Nanostrucyures from Nanotubes to Nanorods and Nanocages .Cryst.Growth Des .8.4.1276.1281.(2008).

الملخص :

خلال هذا العمل تم تحضير طبقات رقيقة من ZnO غير المطعم والمطعم بعنصر الحديد بنسب مولية مختلفة، على حوامل (ركيزة) من الزجاج بتقنية المحلول - الالامي بالطرد المركزي تركيز التطعيم كان 0، 1، 5 و 10 (% مولية). العناصر البنيوية والضوئية تم توصيفها عن طريق إنعراج الأشعة السينية ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية أثبتت النتائج البنيوية أن كل الطبقات الرقيقة المحضرة تتبلور في بنية Hexagonal wurtzite مع نمو مفضل وفق المستوى البلوري (002). أيضا لاحظنا أن ثابت الشبكة a يزداد بينما الثابت c ينقص بدلالة زيادة تركيز التطعيم. أيضا الحجم البلوري يزداد بزيادة التطعيم بعنصر Fe مع قيمة أعظمية قدرها 24nm ثابتة للعينة 10C-10D أما فيما يخص القياسات الضوئية بينت أن الفاصل الطاقي Eg ينقص وطاقة أورباغ تزيد بدلالة تركيز التطعيم Fe.

الكلمات المفتاحية : الطبقات الرقيقة ، الأكاسيد الناقلة الشفافة ، تقنية سائل هلام بالطرد المركزي ، الأشعة السينية ، الأشعة فوق البنفسجية المرئية .

Résumé

Dans ce travail, des couches minces de ZnO non dopé et dopé avec des concentration de Fer ont été déposées sur des substrats en verre par latechnique sol-gel spin coating. Les concentrations de dopage de Fe sont 0, 1, 5 et 10 (% molaire). Les propriétés structurales et optiques ont été caractérisées par la diffraction de rayon X (DRX) et par la spectrométrie UV-visible. Les résultats montrent que tous les couches minces cristallisées dans la structure Hexagonal wurtzite avec une orientation préférentielle suivant le plan atomique (002). Nous avons constaté que le paramètre de maille a augment alors que le paramètre c dimune en fonction de la concentration de Fe. Nous notons également que la taille de cristallite augmente avec la concentration de Fe, avec une taille maximale a été trouvé environ de 24nm pour la couche 10C-10D. En ce qui concerne les mesures optiques, nous avons constaté que l'énergé de gap (Eg) diminue mais l'énergie Urbach augmente avec l'augmentation de la concentration de Fe.

Mots clés : Couches minces, TCO, Sol-gel , Spin coating , DRX, UV-Visble.

abstract

In this work undoped, thin films and doped ZnO with iron concentrations were deposited on glass substrates by sol-gel spin coating. The doping concentrations of Fe are 0, 1, 5 and 10 (% mol). The structural and optical properties were characterized by X-ray diffraction (XDR) and by UV-visible spectrometry. The results show that all the thin films crystallized in the wrutzite hexagonal structure with a preferential orientation according to the atomic plane (002). The lattice parameter a has increased and the lattice parameter c decreased as a function of the Fe concentration. We also note that the crystallite size increases with the Fe concentration, with a maximum maximal size was found to be about 24 nm for the film of 10C-10D. As far as optical measurements are concerned, we have found that gap energy (Eg) decreases but Urbach energy increases with increasing Fe concentration.

key words: Thin films, TCO, Sol-gel, Spin coating, DRX, UV-Visible.