

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة

فرع: الفيزياء

تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم

قسم: الفيزياء

رقم: Ph/MAT/01/2020

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبة: لعشاش شهرة

تحت عنوان

تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية لأكسيد الزنك المطعم بالكوبالت

بتقنية Sol- gel /spin- coating

تمت المناقشة يوم .. /10/2020 أمام اللجنة المكونة من :

رئيسا

مشرفا

مناقشا

جامعة مسيلة

جامعة مسيلة

جامعة مسيلة

بري السعدي

إبرير ميلود

مقاق نفيسة

السنة الجامعية: 2021/2020

شكر وعرفان

أول من يشكر ويحمد آناء الليل وأطرافه النهار، هو العلي القهار،

الأول والآخر والظاهر والباطن، الذي أغرقنا بنعمه التي لا تحصى، وأنقذ علينا برزقه الذي لا يقنى، وأنار دروبنا، فله جزيل الحمد والثناء العظيم، هو الذي أنعم علينا و أرسل فينا عبده ورسوله "محمد ابن عبد الله" عليه أزكى الصلوات وأطهر التسليم، أرسله بقرآنه المبين فعلمنا ما لم نعلم، وحثنا على طلب العلم أينما وجد.

لله الحمد كله والشكر كله أن وفقنا وأهمننا الصبر على المشاق التي واجهتنا لإنجاز هذا العمل المتواضع.

يسرني أن أتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل إلى أستاذي المشرف الدكتور إبراهيم ميلود لأقتراحه موضوع هذا البحث وتوجيهاته العلمية التي لا تقدر بثمن ولما قدمه لي من إرشادات وتوجيهات ودعمه المتواصل لي طيلة مدة البحث، كما أشكر الدكتور مقاللي عمر والدكتور محمدي عبد القادر لتوجيهاتهم القيمة كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى أعضاء اللجنة المناقشة.

كما أتوجه بخالص شكري وتقديري إلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد على إنجاز وإتمام هذا العمل

إهداء

أحمد الله عز وجل على منه و عونہ لإتمام هذا البحث.
أهدي ثمرة جهدي إلى الذي وهبني كل ما يملك حتى أحقق له آماله، إلى من كان
يدفعني قدما نحو الأمام لنيل المبتغى، إلى مدرستي الأولى في الحياة،
أبي الغالي حفظه الله وأطال في عمره .
أهدي ثمرة جهدي إلى أعز وأغلى إنسانة في حياتي، التي أنارت دربي
بنصائحها، وكانت لي بحرا كافيا يجري و يفيض بالحبه والبسمة
إلى من زينته حياتي بضياء البدر، وشموع الفرح، إلى من منحتني القوة والعزيمة
لمواصلة الدرب، وكانت سببا في مواصلة دراستي
إلى من علمتني الصبر والاجتهاد، إلى الغالية على قلبي
أمي الغالية حفظها الله وأطال في عمرها .
إلى أخي الغالي العياشي حفظه الله، وزوجته
إلى من تقاسمت الحياة معهم أخواتي: فوزية وفايزة وحنان
إلى أزواج أخواتي حمزة وعبد الباسط
إلى ابنتي خالتي شيما و دنيا.
إلى أنوار البيت: عيسى وموسى وأسيل والكتكوتة الصغيرة رؤى هدايات
إلى صديقاتي: ريمياء وحسنا وسهير وفاطمة الزهراء
كما أهدي ثمرة جهدي إلى كل الأصدقاء والزلاء وكل أساتذة قسم الفيزياء
إلى كل خريجي دفعة 2020

شجرة



الفهرس

- I..... قائمة الأشكال
- IV قائمة الجداول
- 1..... مقدمة عامة

الفصل الأول: دراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

- 1.I تمهيد
- 2.I نبذة تاريخية حول الأكاسيد الناقلة الشفافة
- 3.I مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة
- 4.I شرح بنية الأكاسيد الناقلة الشفافة
- 5.I مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة
- 6.I خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
- 1.6.I الخصائص الكهربائية
- 2.6.I الخصائص الالكترونية
- 3.6.I الخصائص الضوئية
- 7.I أكسيد الزنك

- 14.....1.7.I الخصائص البنيوية.
- 15.....2.7.I الخصائص الكهربائية.
- 17.....3.7.I الخصائص الضوئية.
- 18.....4.7.I تطبيقات أكسيد الزنك.
- 18.....1.4.7.I الخلايا الشمسية.
- 19.....2.4.7.I حساسات الغاز.
- 20.....3.4.7.I الصمامات الباعثة للضوء.
- 21.....8.I الكوبالت.
- 24.....9.I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة.
- 25.....10.I الخاتمة.

الفصل الثاني: عموميات حول الطبقات الرقيقة وتقنيات التحليل

- 26.....1.II تمهيد.
- 26.....2.II مفهوم الطبقات الرقيقة.
- 27.....3.II طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.
- 32.....1.3.II ترسيب الطبقات الرقيقة بالطرق الفيزيائية.
- 38.....2.3.II ترسيب الطبقات الرقيقة بالطرق الكيميائية.
- 39.....4.II آليات نمو الطبقات الرقيقة.

- 40.....II.5. تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم والمطعم بالكوبالت
- 41.....II.1.5. الأجهزة المستعملة في التجربة.....
- 41.....II.2.5. المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد الزنك الغير مطعم والمطعم بالكوبالت.....
- 42.....II.3.5. الركيزة.....
- 43.....II.4.5. تحضير المحاليل.....
- 43.....II.1.4.5. تحضير محلول الزنك غير المطعم.....
- 44.....II.2.4.5. تحضير محلول الزنك المطعم بالكوبالت.....
- 45.....II.5.5. ترسيب الطبقات الرقيقة بتقنية الطرد المركزي.....
- 46.....II.6. تقنيات التحليل.....
- 46.....II.1.6. الخصائص البنيوية.....
- 46.....II.1.1.6. انعراج الأشعة السينية (DRX).....
- 48.....II.2.1.6. تحديد الخصائص البنيوية باستعمال الأشعة السينية.....
- 50.....II.2.6. الخصائص الضوئية.....
- 50.....II.1.2.6. التحليل الطبقي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VI).....
- 51.....II.2.2.6. معامل الامتصاص.....
- 52.....II.3.2.6. الفاصل الطاقى.....

53.....II.4.2.6. طاقة أورباخ.

54.....II.7. الخاتمة.

الفصل الثالث: النتائج والمناقشات

55.....III.1. تمهيد.

55.....III.2. الخصائص البنيوية.

61.....III.3. الخصائص الضوئية.

63.....III.4. الخاتمة.

64.....خلاصة عامة.

66.....المراجع.

قائمة الأشكال

- الشكل (1.I) بنية عصابات الطاقة، (a) بالنسبة ل TCO غير مطعم، (b) بالنسبة ل TCO مطعم.....8
- الشكل (2.I) الظواهر الثلاثة (الانعكاسية والنفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة.....9
- الشكل (3.I) طيف النفاذية والانعكاس والامتصاص لأوكسيد ناقل شفاف.....11
- الشكل (4.I) مختلف البني البلورية لأوكسيد الزنك.....14
- الشكل (5.I) البنية البلورية لأوكسيد الزنك.....15
- الشكل (6.I) يوضح فجوة الطاقة المباشرة لأوكسيد الزنك.....16
- الشكل (7.I) الانتقالات الالكترونية: (a) الانتقال المباشر (b) الانتقال غير مباشر.....16
- الشكل (8 .I) الهيكل الأساسي للخيلة الشمسية.....19
- الشكل (9.I) مبدأ عمل حساسات الغاز.....20
- الشكل (10.I) رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من أنصاف النواقل.....20
- الشكل (11.I) بنية الكوبالت.....21
- الشكل (12.I) بنية أكسيد الكوبالت Co_3O_423
- الشكل (13.I) تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).....25
- الشكل (1 .II) مخطط يوضح بنية الطبقة الرقيقة.....27
- الشكل (2. II) يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.....28
- الشكل (3 .II) رسم تخطيطي لتقنية التبخير في الفراغ.....30

قائمة الأشكال

- الشكل (II . 4) رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي.....31
- الشكل (II . 5) رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر.....32
- الشكل (II . 6) الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD.....33
- الشكل (II . 7) مخطط يوضح منظومة الرش الكيميائي الحراري.....35
- الشكل (II . 8) مخطط يوضح طريقة الترسيب بالغمر.....36
- الشكل (II . 9) مراحل توضع الطبقات الرقيقة بالتردد المركزي.....37
- الشكل (II . 10) رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأنوية للطبقات الرقيقة.....38
- الشكل (II . 11) رسم تخطيطي يوضح الالتحام.....39
- الشكل (II . 12) رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة.....39
- الشكل (II . 13) أنماط نمو الطبقات رقيقة.....40
- الشكل (II . 14) صورة توضح منظومة التردد المركزي المستخدمة في التجربة.....41
- الشكل (II . 15) صورة للمحاليل بنسب مولية مختلفة.....45
- الشكل (II . 16) مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية.....47
- الشكل (II . 17) جزء من منحنى الانعراج بين فيه العرض عند منتصف الارتفاع β49
- الشكل (II . 18) رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة المرئية فوق البنفسجية.....51
- الشكل (II . 19) يوضح طيف فجوة الطاقة لأكسيد الزنك النقي.....53
- الشكل (III . 1) مخططات انعراج الأشعة السينية لطبقات الرقيقة ZnO بدلالة تركيز الكوبالت.....56
- الشكل (III . 2) الذروة الموافقة لمستوي البلوري (002) لطبقات الرقيقة ZnO المطعمة الكوبالت.....57

قائمة الأشكال

- الشكل (3.III) تغيرات ثابت زاوية الانعراج ل (002) وثابت الشبكة c لطبقات الرقيقة ZnO المطعمة بالكوبالت.....58
- الشكل (4.III) تغيرات FWHM والحجم البلوري D الطبقات الرقيقة ZnO المطعمة بالكوبالت.....59
- الشكل (5.III) تغيرات التشوه و الاجهاد لطبقات الرقيقة ZnO المطعمة بالكوبالت....60
- الشكل (6.III) النفاذية الضوئية لطبقات الرقيقة ZnO.....61
- الشكل (7.III) المنحنى $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة الطاقة (hv) في مجال الامتصاص.....62
- الشكل (8.III) فجوة الطاقة ل ZnO المطعم الكوبالت.....63

قائمة الجداول

- الجدول (1.I) يبين قيم الفاصل الطاقي الممنوع ل (TCO).....4
- الجدول (2.I) بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.....6
- الجدول (3.I) يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة.....8
- الجدول (4.I) يبين قيم معامل الجودة لبعض الأكاسيد الشفافة الناقلة.....13
- الجدول (5.I) بعض الخصائص الرئيسية لأكسيد الزنك.....14
- الجدول (6.I) بعض الخصائص الكهربائية المميزة لأكسيد الزنك.....17
- الجدول (7.I) الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك.....18
- الجدول (8.I) خصائص البنية البلورية للكوبالت (CO).....21
- الجدول (9.I) بعض خصائص الكوبالت.....22
- الجدول (10.I) خصائص الرئيسية لأكسيد الكوبالت.....23
- الجدول (1.II) المقادير الفيزيائية المستعملة في تحضير المحاليل.....44
- الجدول (1.III) تغيرات 2θ و FWHM بدلالة نسب تركيز الكوبالت.....60

مقدمة عامة

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة من أهم الفروع في فيزياء الحالة الصلبة، حيث تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل طبقات رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يمكن تطبيقها في العديد من التطبيقات المختلفة [1]، حيث لقيت الأكاسيد الناقلة الشفافة أهمية لدى الباحثين بفضل خاصيتها المزدوجة لكونها تملك شفافية عالية في المجال المرئي بالإضافة إلى تميزها بناقلية كهربائية جيدة، حيث تركزت الأبحاث العلمية حول دراسة وتحضير الطبقات الرقيقة من الأكاسيد الناقلة الشفافة الثنائية والثلاثية منها: أكسيد القصدير والزنك (ZnO)، (SnO_2) [2]، كما أن التوسعات في استخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة دفعت الباحثين إلى وجود العديد من الطرق المستخدمة في إنتاج الطبقات الرقيقة بمختلفة فيئاتها وبدرجات نقاوتها من الجودة، السرعة، التكلفة، فإن هذه الطرق يمكن إدراجها تحت اثنين 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 ($spin coating$) وقد تم اختيار هذه التقنية لإنتاج طبقات رقيقة من أكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بعنصر الكوبالت وبنسب مختلفة نظرا لمرونتها وسهولة خطواتها، إذ تعد الطريقة الأقل تكلفة والأسرع في عملية التحضير. يهدف هذا العمل إلى تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بالكوبالت وهذا لدراسة تأثير مختلفة نسب التطعيم على الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة.

سنتطرق في الفصل الأول إلى دراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة، ثم تطرقنا بصفة خاصة إلى أكسيد الزنك ووصف خصائصه. أما الفصل الثاني فتطرقنا فيه إلى عموميات حول الطبقات الرقيقة وذلك انطلاقا من مفهوم الطبقة الرقيقة وآليات تشكلها وتوضيح مختلف مراحل طريقة التحضير بواسطة الطرد المركزي وفي الأخير تطرقنا إلى طرق التحليل المتبعة في تحديد الخصائص البنيوية والضوئية إذ أن هذه الطرق تسمح بتشخيص المادة المدروسة

في الفصل الثالث تمت مناقشة النتائج التجريبية المتحصل عليها والتفسير العلمي ومقارنتها مع النتائج أخرى. وفي الأخير نختتم هذا العمل بخلاصة نذكر فيها أهم النتائج المتحصل عليها.

دراسة عامة حول

الأحاسيد الناقلة

الشفافة

الفصل الأول

1.1. تمهيد

إن كفاءة المركبات الحديثة تعتمد على تطوير المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها وعادة ما تكون الطبقات الرقيقة تعتمد على المواد الداخلة في تركيبها والتي تعرف بالأكاسيد الناقلة الشفافة مثل (أكسيد الزنك، أكسيد القصدير، أكسيد الأنديوم... الخ) وهي مواد تستعمل في الكثير من التطبيقات الإلكترونية (كشاشات النوافذ المسطحة، الترانزستورات) حيث حظت هذه المواد في الآونة الأخيرة بإهتمام كبير من طرف الباحثين نظراً لأهميتها من حيث التنوع، الوفرة والتركيبية البنيوية وقد رجحت هذه العائلة لأن تكون من أفضل العائلات المدروسة لما تحويه من خصائص فيزيائية مختلفة وخاصة الكهربائية و البنيوية وعلى الرغم من شفافتها في الضوء المرئي إلا أنها عاكسة لضوء الأشعة تحت الحمراء هذه الخاصية هي المسؤولة اليوم عن إستخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة كمادة تحافظ على الطاقة.

❖ يركز هذا الفصل على بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بإضافة إلى مختلف تطبيقاته و سنعرج في الأخير خصائص أكسيد الزنك وتطبيقاته الذي سيكون محل الدراسة.

2.1. نبذة تاريخية عن الأكاسيد الناقلة الشفافة :

أكتشفت الأكاسيد الناقلة الشفافة في بداية القرن العشرين من طرف العالم Badeker سنة 1907، حيث قام بتشكيل طبقة من أكسيد الكاديوم (CdO) [1]، و لاحظ بعد تعرض غشاء أكسيد الكاديوم (CdO) للضوء يصبح مظهرها شفاف مع الحفاظ على ناقليتها الكهربائية [2] وكانت هذه الخصائص أول ملاحظة يتم من خلالها ظهور موضوع جديد للبحث، أدى لإكتشافات جديدة وظهر العديد من مواد (TCO) نذكر منها (ZnO، Cd₂Sn، In₂O₃.... الخ) ، حيث أصبح الحصول على مثل هذه المواد تحدي صناعي مهم [3]. لقد ظهر تقدم في مجال الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تجتمع فيها خاصيتا الناقلية والشفافية في السنوات 1930-1940 [4]، وبالنسبة للطبقات رقيقة من أكسيد الزنك تم تحضيره أول مرة في اليابان في عام 1968 وبعدها تم التحسين في الخواص المجهرية والكهربائية [1].

I.3. مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة (Les Oxydes Transparen Conducteurs)

الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه موصلات أكسيدية [5]، ذات فجوة واسعة حيث تم التعرف على أن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) لديها شفافية عالية في الأطوال الموجية المرئية $400 < \lambda < 800 \text{ nm}$ و الناقلية الكهربائية تقارب ناقلية المعادن [6]

I.4. شرح بنية الأكاسيد الناقلة الشفافة

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) هي أشباه الموصلات الشفافة لديها نفاذية ضوئية عالية في الأطوال الموجية المرئية $(400 < \lambda < 800) \text{ nm}$ [7] ويمكن تصنيف جميع أشباه النواقل إلى فئتين نوع n و النوع p ، هي عبارة مركبات ثنائية أو ثلاثية ، تحتوي على واحد أو اثنين من العناصر المعدنية وهي عبارة أيضا على أشباه نواقل منحطة بفجوة طاقة تساوي أو تفوق 3 eV تكون ناقليتها جيدة في حدود $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ بالإضافة الى شفافية عالية 80% [8].

أكسيد الزنك هو من أشباه الموصلات من نوع n ذات فجوة طاقة معتدلة عموما (على الرغم من أن أشباه الموصلات النوع p هي الآن التي يجري تطويرها) مع تركيز عالي نسبيا من الإلكترونات الحرة في نطاق التوصيل [9].

I.5. مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة

للأكاسيد الناقلة الشفافة مميزات عديدة جعلت لها أهمية بالغة في التطبيقات العلمية، نذكر منها:
 ✓ حساسيتها الشديدة عند احتوائها على شوائب أو إحداث بعض العيوب فيها، حيث مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الآخر [10].

✓ الشفافية العالية في الأطوال الموجية $(400-800 \text{ nm})$ [11].
 ✓ مقاومتها ذات معامل حراري سالب (Négative Thermal Coefficient) مما يؤدي إلى زيادة توصيلته الكهربائية بزيادة درجة الحرارة، وتعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن المواد الموصلة [10].

✓ يظهر حساسية للضوء عند تعرضه له، وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغير في مقاومتها [10].

6.I. خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO

1.6.I. الخصائص الكهربائية (Propriétés électriques de TCO)

بدأ الاهتمام بدراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة منذ سنة 1970 [12]، حيث صنف هذه الأكاسيد على حسب خواصها الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفجوة طاقة كبيرة نسبياً.

• عرض الفاصل الطاقي (Gap Energétique)

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفجوة طاقة تتغير من 3ev الى 5ev حيث يعتمد الشريط الممنوع على عدة عوامل نذكر منها: نوع مركبات المحلول و طريقة الترسيب و الشروط التجريبية لترسيب.

الجدول (1.I): يبين قيم الفاصل الطاقي الممنوع ل(TCO) [13]

TCO	Gap(eV)
ZTO	> 3
ZnO	(3.2 - 3.3)
TiO ₂	(3 - 3.2)
SnO ₂	(3.6 - 4.2)
ITO	4.2

• الناقلية الكهربائية: (conductivité électrique) σ (ΩCm)⁻¹

تعتبر الناقلية أهم مقدار دال على الخصائص الفيزيائية التي يعبر عنها بالرمز σ ووحدتها ($\Omega\text{.Cm}$)⁻¹ و يعبر عن الناقلية في حالة اشباه النواقل المنحطة بالعلاقة (1. I) [14].

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

σ : الناقلية الكهربائية.

μ : الحركة الكهربائية.

n : تركيز حوامل الشحنة.

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

تعرف المقاومة الكهربائية على أنها مقلوب الناقلية يرمز لها بـ (ρ) ووحدتها هي $(\Omega.cm)$ ، و يعبر عنها بالعلاقة (2.I) [15].

$$\rho = 1/\sigma \quad (2.I)$$

• المقاومة الكهربائية السطحية (*Résistance superficielle*)

تعتبر المقاومة السطحية أحد الخواص الكهربائية المهمة التي تميز الأكاسيد الناقلة الشفافة ويعبر عنها بالنسبة بين المقاومة على سمك الطبقة، يرمز لها بـ (R_s) ووحدتها هي (Ω) ويعبر عنها بالعلاقة (3.I) [15].

$$R_s = 1/\sigma d \quad (3.I)$$

σ : الناقلية الكهربائية.

d : سمك الطبقة الرقيقة.

• الحركة الكهربائية: *La mobilité électrique* μ ($Cm^2/V.S$)

تعبّر الحركة الكهربائية بشكل أساسي عن مدى تأثير حاملات الشحنة بالمجال الكهربائي في الشبكة البلورية للمادة وتعتبر من المقادير التي تؤثر بشدة على الناقلية الكهربائية. وتكمن أهمية تزايد هذه الخاصية في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة ووحدتها $(cm^2.v^{-1}.s^{-1})$ يعبر عنها بالعلاقة (4.I) [16].

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V} \quad (4.I)$$

q : شحنة الإلكترون.

τ : زمن الإسترخاء وهو الزمن بين تصادمين متتالين للإلكترون.

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

l : متوسط المسير الحر.

V : سرعة الحرارة للإلكترون.

يوضح الجدول (2.I) بعض الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة

الجدول (2.I): بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة [17].

الخصائص	TCO
المقاومية ρ	أقل من $10^{-4} \times 1.0 \Omega \cdot \text{cm}$
المقاومة السطحية RS	10Ω
كثافة حاملات الشحنة nv	أكبر من $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
معامل الإمتصاص α	أقل من $11.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
فاصل الطاقي E_g	$4 - 3.1$
النفاذية T	أكبر من 90 %
الحركية μ	$50 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$

2.6.I. الخصائص الإلكترونية (Propriétés électronique)

تصنف المواد في الطبيعة إلى ثلاث أنواع وهي النواقل، العوازل و أشباه 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 (E_g) 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 منحطة (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 الناقلة الشفافة نصف ناقل منحط من نوع (n) ، حيث يكون شبه الناقل النقي (عندما لا توجد أي ذرة مطعمة) ، يتحقق التوازن $n_i = n = p$ ، ويمثل التركيز الذاتي، ومن أجل تحسين ناقليته يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع، المانحات أو الآخذات ونحصل على ناقلية من نوع n أو p [18].

✓ تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع (Dopé type n)

يتم هذا النوع من التطعيم باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين، ويتعلق هذا التطعيم بحجم ذرات و كذلك بدرجة ذروتها في الشبكة البلورية للأكاسيد الناقلة الشفافة بحيث يمكن على سبيل المثال تطعيم أكسيد القصدير بأحد العناصر التالية: الفلور (F) أو الانتيمون (Sb) أو النيوبيوم (Nb) بالإضافة الى بعض المعادن مثل: النحاس (Cu) الحديد (Fe) و النيكل (Ni) أما في ما يتعلق بأكسيد الزنك فهو يطعم في الغالب بالألمنيوم (Al) و كذلك بالجاليوم (Ga) أو الانديوم (In) والكوبالت (Co) [19] ، حيث أن جميع المطعمات المذكورة أعلاه تعطي شبه ناقل من (نوع n) حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوى في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل و زيادة التطعيم يؤدي إلى تطوير هذا المسوي وتداخله مع عصابة النقل، بالتالي فان عدد كبير من الالكترونات تشارك في التوصيل، و منه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [19].

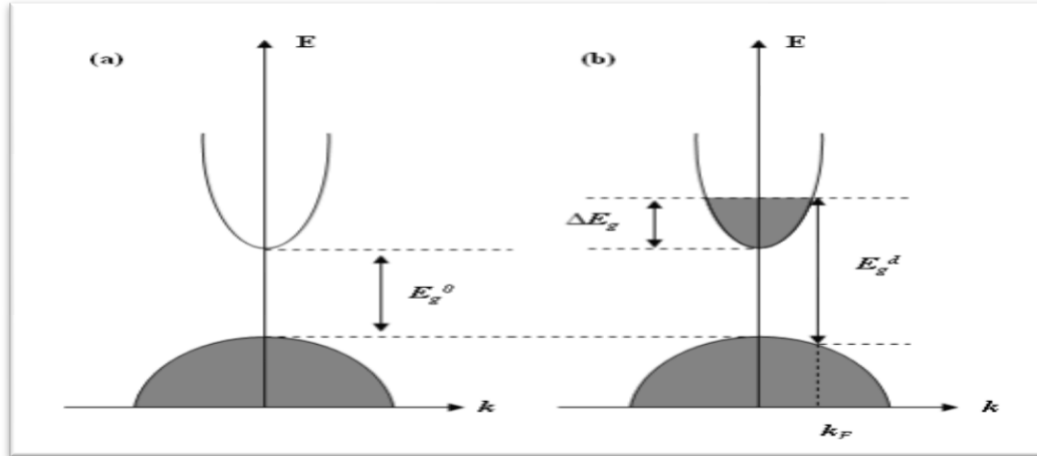
✓ تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع (Dopé type p)

تتواجد الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الطبيعية على شكل نصف ناقل من نوع n في حين لا يزال تطعيم هذه الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع p قيد الدراسة [20] حيث تم في السنوات الأخيرة إجراء دراسات على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة من نوع p ويعد أكسيد الزنك من أكثر الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة لهذا النوع من التطعيم [21]، ويجرى التطعيم عن طريق إستبدال الأكسجين بالآزوت (N) [22]، ويمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج ألمنيوم - نتروجين (NAl) [23].

الجدول (3.I): يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة [13].

Types of TCO		
intrinsic TCO	doping TCO	
	n-type	p-type
CdO, SnO ₂ , ZnO, In ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , MgIn ₂ O ₄ , CdGa ₂ O ₄ , Cd ₂ SnO ₄ , CdSnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃ , Zn ₂ In ₂ O ₅ , ZnGa ₂ O ₄ , In ₄ Sn ₃ O ₁₂ , GaInO ₃	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl, CO In ₂ O ₃ : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO ₂ : Sb, As, P, F, Cl CdSb ₂ O ₆ :y	CuMO ₂ (M = Al, Ga, Sr, and Ln = lanthanides); in which Cu acts as dopant Or M ₂ O ₃ : Cu In ₂ O ₃ A: g -ZnO: (Ga and N) (codoped).

حيث يوضح الشكل (1.I) بنية عصابة الطاقة



شكل (1.I): بنية عصابات الطاقة، (a) بالنسبة ل TCO غير مطعم، (b) بالنسبة ل

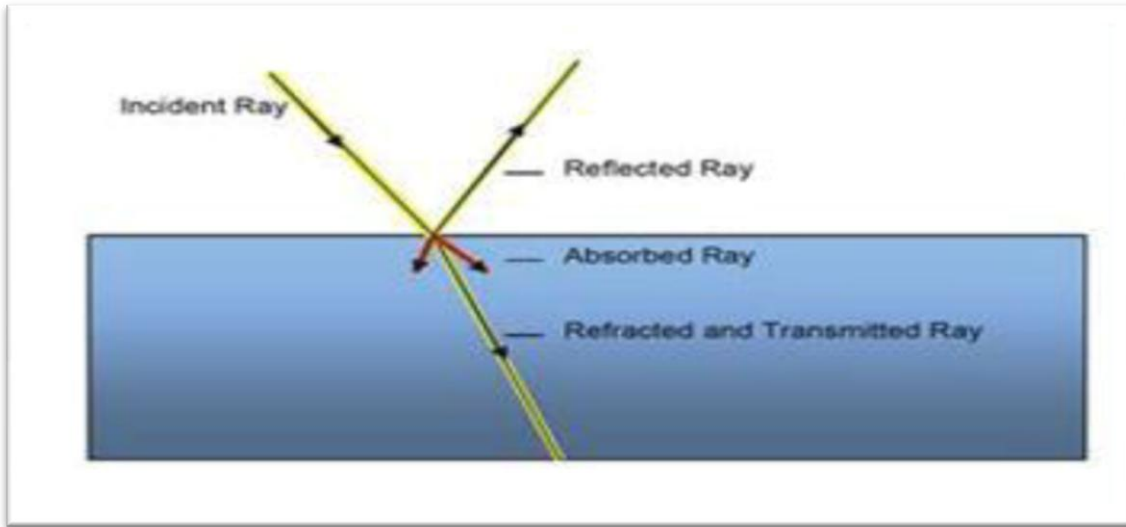
TCO مطعم

حيث:

E_g^0 فجوة الطاقة الذاتية و E_g^d فجوة الطاقة بعد التطعيم [24].

3.6.I. الخصائص الضوئية (Propriétés optiques de TCO)

عند سقوط شعاع من الضوء على مادة شبه ناقلة فإن جزء من هذا الشعاع الضوئي سينعكس (R) وجزء آخر منه سينفذ (T) وجزء يحدث له امتصاص (A) داخل المادة، ومن خلال هذه الظواهر يمكن استنتاج معاملات أخرى مثل معامل الامتصاص α ، معامل الخمود K ومعامل الجودة... الخ. كما هو موضح في شكل (2.I):



شكل (2.I): الظواهر الثلاثة (الانعكاسية والنفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة.

✓ الانعكاسية (R)

الانعكاسية هي النسبة بن شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى سطح المادة و شدة الضوء الوارد عليها ، و يعبر عنها بالعلاقة التالية [25]:

$$R = I_r / I_0 \dots\dots\dots(5.I)$$

بحيث:

I_r : شدة الشعاع المنعكس.

I_0 : شدة الشعاع الساقط.

✓ النفاذية T

تعرف النفاذية على أنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر المادة وشدة الضوء الساقط على سطحها و يعبر عنها بالعلاقة التالية [26].

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

حيث :

I_T : شدة الشعاع النافذ.

I_0 : شدة الشعاع الساقط.

✓ الإمتصاصية A

هي النسبة بين شدة الحزمة الضوئية الممتصة وشدة الحزمة الضوئية الواردة ويعبر عنها بالعلاقة التالية [27].

$$A = I_A / I_0 \dots\dots\dots(7.I)$$

حيث:

I_A : شدة الشعاع الممتص.

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \dots\dots\dots(8.I)$$

$$I_0 = A I_0 + R I_0 + T I_0 \dots\dots\dots(9.I)$$

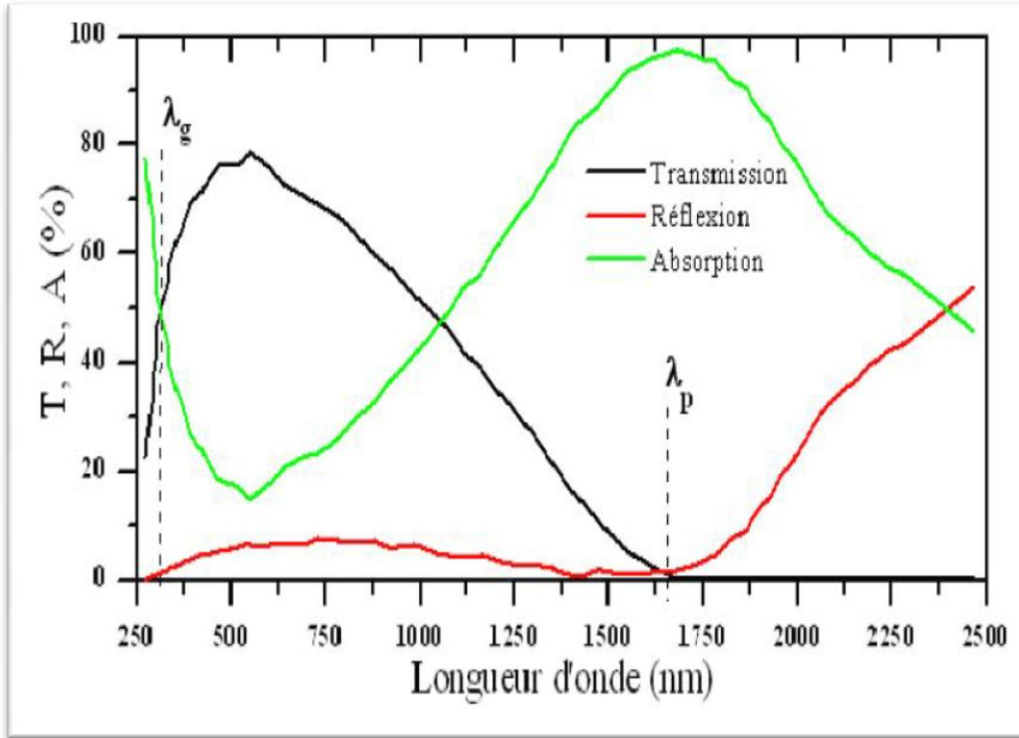
ومنه أن مجموع الظواهر الثلاث يساوي 1

$$A + R + T = 1 \dots\dots\dots(10.I)$$

بعدها نقوم بقياس الامتصاصية و النفاذية وسمك العينة سنستنتج من خلالها الفاصل الطاقي E_g و معامل الخمود k وكذلك معامل الانكسار n الخ.

شكل (3.I): يبين طيف النفاذ والانعكاس والامتصاص لأحد الأكاسيد الناقلة الشفافة، من أعمال

(E.Elangovan).



شكل (3.I): طيف النفاذية والانعكاس والامتصاص لأوكسيد ناقل شفاف [33].

▪ معامل الامتصاص α (coefficient d'absorption) (cm^{-1})

من أجل تحديد هذا المعامل نستخدم علاقة بير لامبير Beer-Lambert التي تربط معامل

الامتصاص مع R و T ، سمك العينة $d(\text{cm})$ [28].

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \dots\dots\dots (11. I)$$

α : معامل الامتصاص.

R : معامل الانعكاس.

d : سمك الشريحة.

▪ معامل الخمود (Facteur d'amortissement)

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة في المادة أي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية، وبمعنى آخر هو فقدان الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة والمادة وغيرها من العوامل التي تسبب فقدان في طاقة الموجة، ويمكن حساب معامل الخمود بالعلاقة التالية [29].

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots (12. I)$$

حيث:

α : الطول الموجي بـ (cm).

λ : معامل الإمتصاص بـ (cm⁻¹).

ويمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار.

$$N = n + ik$$

حيث:

n : الجزء الحقيقي.

K : الجزء التخيلي.

▪ معامل الجودة (Facteur de qualité) (Ω^{-1})

هو معامل يمثل النسبة بين الخصائص الضوئية والخصائص الكهربائية اقترحه العالم G. Haacke و ذلك في سنة 1976 [30]، يمثل هذا المعامل العلاقة بين الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكسيد الناقلة الشفافة و يعرف هذا المعامل على انه النسبة بين النفاذية المتوسطة في المجال المرئي (400nm - 800nm) على المقاومة السطحية [20].

$$I_{TC} = \frac{Tm}{Rs} \dots\dots\dots (13.I)$$

حيث:

Tm : النفاذية الضوئية.

Rs: المقاومة السطحية.

الجدول (4.I): يبين قيم معامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [31].

معامل الجودة	المواد
7	ZnO:F
5	ZnO:Al
4	In ₂ O ₃ :Sn
3	SnO:F
2	ZnO:B
0.4	SO ₂ :Sb
0.2	ZnO : In

7.I. أكسيد الزنك

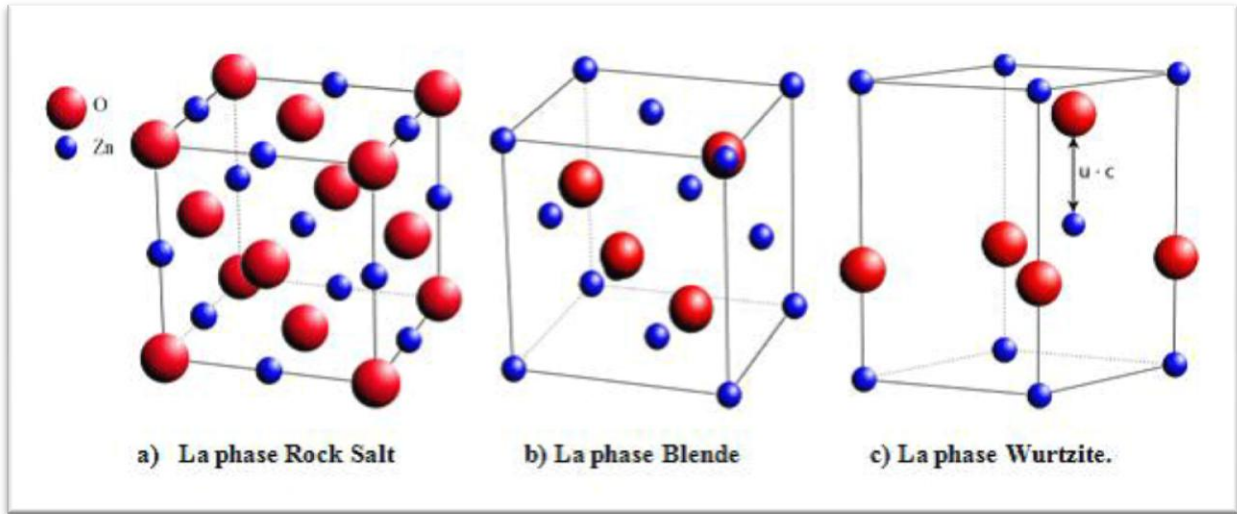
أكسيد الزنك هو مركب نقي صلب أبيض اللون يصفر عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية ، كما أنه مادة غير سامة بعكس مركبات الكاديوم ، يذوب في الكحول و حامض الخليك والحوامض المعدنية و كربونات الأمونيوم والهيدروكسيدات القلوية لذا فهو أوكسيد أمفوتيري ولا يذوب بسرعة في الماء ، يتم تحضير أوكسيد الزنك (ZnO) كيميائيا عن طريق حرق الزنك (Zn) في الهواء أو بواسطة التهشم الحراري لكاربوناته أو نتراتة والجدول (5.I) يعرض بعض خصائصه [32].

الجدول (5.I) : بعض الخصائص الرئيسية لأكسيد الزنك [33]

البنية السداسية	الخصائص
81.37	الكتلة المولية (g/mol)
5.67	الكثافة (g/cm ³)
1970	نقطة الانصهار (°C)
2360	نقطة الغليان (°C)

1.7.I. الخصائص البنيوية

يتبلور أكسيد الزنك في ثلاث بني هيكلية معروفة، هي الملح الصخري (Rock-Salt) مكعب (Cubic Zinc -blende) وسداسي متراس (Hexagonal wurtzite) ، كما هو مبين في الشكل (4.I) .



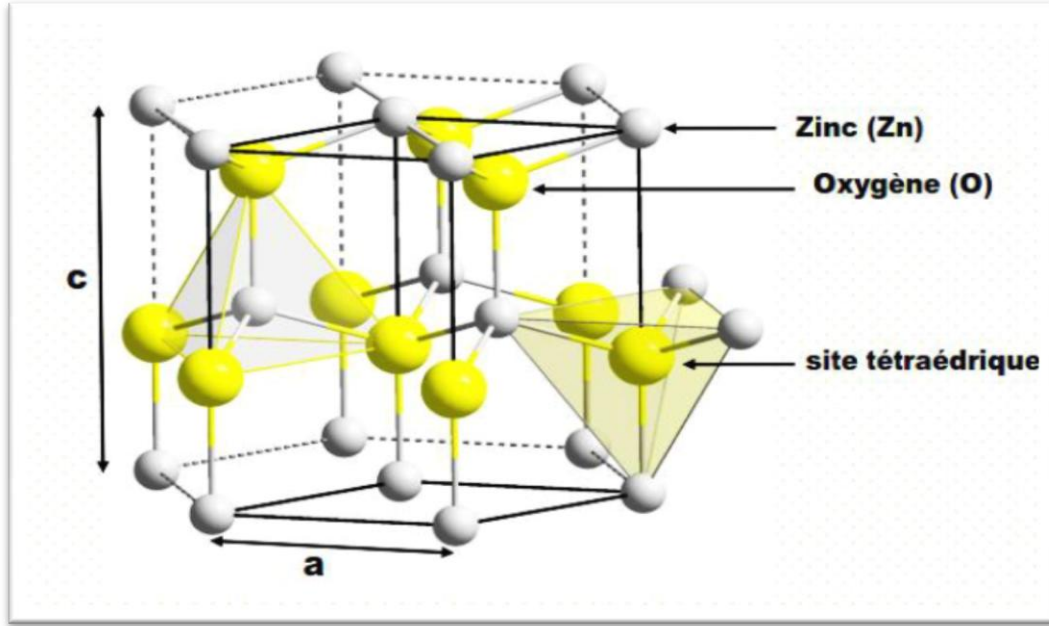
الشكل (4.I) : مختلف البني البلورية لأكسيد الزنك [34]

و يمتلك أكسيد الزنك ثوابت شبكية ذات القيم (a=b=3.249Å) و (c=5.206Å) و $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ 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 (5.I) وتكون طبقات أكسيد الزنك إما

أحادية التبلور (Monocrystal) أو متعددة التبلور (Poly Cristal) أما التركيب العشوائي (Amorphe) فيمكن الحصول عليه إذا حضرت العينة عند درجة حرارة (180°C) [35].
و في الظروف العادية ، تكون البنية السداسية هي الأكثر استقرار تيرموديناميكيا التي تنتمي إلى مجموعة الفضاء P63mc . و تتموضع ذرات الزنك و الأكسجين في البنية السداسية كالتالي [36]:

$$\text{Zn}^{2+} : (0 ; 0 ; \frac{3}{8}) ; (\frac{2}{3} ; \frac{1}{3} ; \frac{7}{8})$$

$$\text{O}^{2-} : (0 ; 0 ; 0) ; (\frac{2}{3} ; \frac{1}{3} ; \frac{1}{2})$$



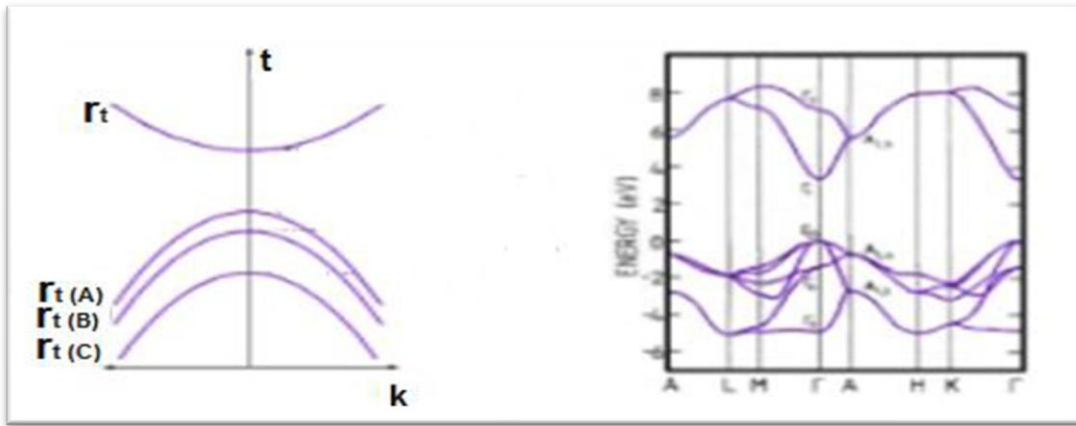
الشكل (5.I): البنية البلورية لأكسيد الزنك [37].

2.7.I. الخصائص الكهربائية

يعتبر أكسيد الزنك شبه ناقل ينتمي إلى المجموعة الثانية السادسة (II-VI) في الجدول الدوري، وهي مواد كهرو- إجهادية، التي لديها فاصل طاقي واسع الذي يقدر بـ $(E_g > 3.3\text{eV})$ ، و تختلف قيم أصناف النواقل ذات الفاصل الواسعة تبعا لطريقة السخضير و معدل التطعيم بين

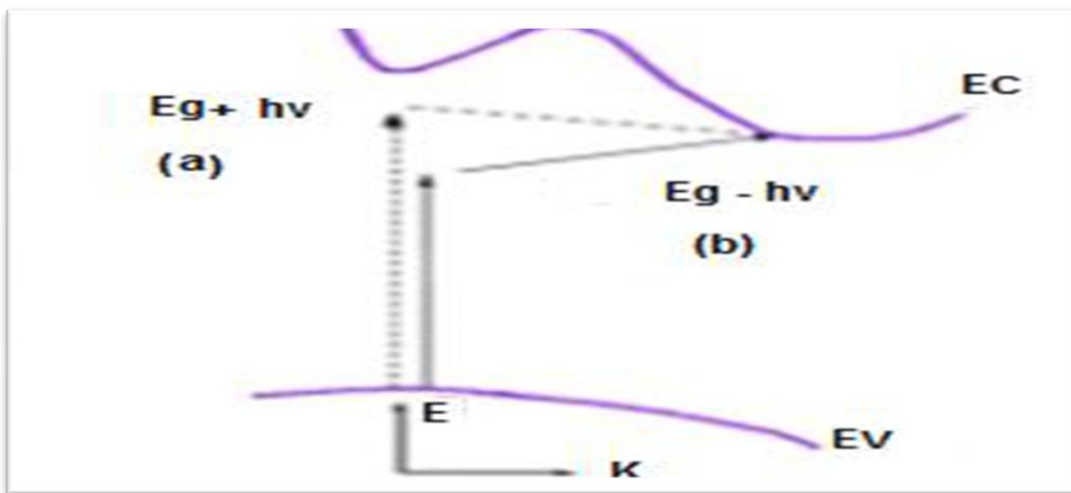
3.1–3.4eV ويمكن أن تتغير هذه الخصائص بشكل واسع عن طريق تغيير نسبة التطعيم أو السمك أو طريقة تحضير العينات والعديد من المعايير الأخرى بالإضافة إلى امتلاكه توصيلية كهربائية جيدة من نوع n (type n) [38].

و يتم انتقال الإلكترونات في أكسيد الزنك من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل بطريقة مباشرة [39] ، كما هو موضح (6.I).



الشكل (6.I) : يوضح فجوة الطاقة المباشرة لأكسيد الزنك [40].

ويحصل الانتقال الغير مباشر للإلكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل كما هو موضح في الشكل (7.I).



الشكل (7.I): الانتقالات الالكترونية: (a) الانتقال المباشر (b) الانتقال غير مباشر [41].

يملك أكسيد الزنك طاقة ارتباط كبيرة تقدر بـ 60MeV في درجة حرارة الغرفة و ذو استقرارية

كيميائية عالية [42]، ويحتوي ايضا على العديد من الخصائص موضحة في الجدول (6.I):

الجدول (6.I): بعض الخصائص الكهربائية المميزة لأكسيد الزنك [43].

طبيعة الفاصل الطاقي	مباشرة
عرض الفاصل الطاقي	3.4 eV
عرض الفاصل الطاقي عند 300K^0	$3.34\text{ eV} \pm 0.02$
نوع التوصيل	N
الكتلة الفعالة للإلكترونات	$0.28 m_0$
كتلة الفعالة لثقوب	$0.6 m_0$
الكثافة عند BC	$3,71.10^{18}\text{ Cm}^{-3}$
الكثافة عند BV	$1,16.10^{19}\text{ cm}^{-3}$
السرعة الحرارية للإلكترونات	$2,2. 10^7\text{ cm.s}^{-1}$
السرعة الحرارية لثقوب	$1,5. 10^7\text{ cm.s}^{-1}$
المقاومية القصوى	$10^6\ \Omega .\text{Cm}$

3.7.I. الخصائص الضوئية

يعتبر أكسيد الزنك مادة شفافة يمتد من المنطقة المرئية لغاية المنطقة فوق البنفسجية وانعكاسية في

المنطقة تحت الحمراء، إذ أن معامل الامتصاصية في الطيف المرئي محدود (5.10^3 cm^{-1}) [44]

وهو ذات قرينة انكسار 2.0 في شكله الصلب ، أما في حالة الطبقات الرقيقة فيتراوح معامل

انكساره بين 1.9 و 2.2 ويختلف معامل الانكسار والامتصاص تبعاً لظروف إنتاج هذه الطبقات

[45]، ولأكسيد الزنك أهمية بالغة نظراً لاستعمالاته كغشاء توصيل شفاف فعال في المنطقة المرئية

وتظهر هذه الخاصية بشدة في وجود التطعيم وتتاثر خصائص أكسيد الزنك بطبيعة القاعدة

المستخدمة ويمكن تلخيص هذه الخصائص في الجدول التالي:

الجدول (7.I): الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك [46]

$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$	ثابت العزل
10^4 cm^{-1}	معامل الامتصاص
1.8-1.9	معامل الانكسار 560 nm
2.013-2.029	معامل الانكسار 590 nm
90% <	النفذية ($500 < \lambda < 2500$)
$5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$	معامل الامتصاص في الطيف المرئي

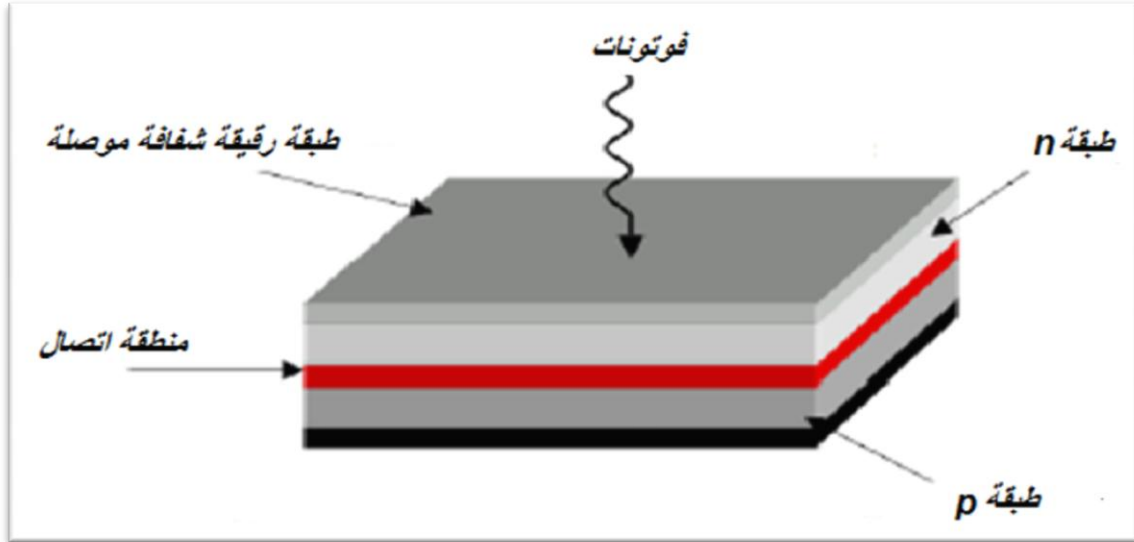
4.7.I. تطبيقات أكسيد الزنك

يعتبر أكسيد الزنك من الخصائص المميزة وذو تكلفة منخفضة لتوفيره في الطبيعة ولقد تلقى هذا النوع من الأكاسيد قدرا كبيرا من الاهتمام، حيث انه يعتبر أكسيد الزنك من أكثر مستهلك في صناعة المطاط كمسحوق لتفعيل عمليات المعالجة والتفعيل الحراري ويستعمل أيضا كمادة مقاومة للتآكل ، ويستخدم كطلاء للحماية ضد الأشعة فوق البنفسجية، ويستخدم في تقليل من معامل التمدد وتحسين استقرار التيار الكهربائي كما انه يحتوي على خصائص جيدة ويستخدم على نطاق واسع في حماية الأجهزة الإلكترونية وخاصة في محطات توليد الكهرباء ويستخدم في الخلايا الشمسية، حساسات الغاز و الصمامات الباعثة للضوء....

1.4.7.I. الخلايا الشمسية

تعتبر الخلايا الشمسية أنظمة تتكون من مواد شبه موصلة تملك القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية ويعود ذلك إلى تأثير الضوء على هذه المواد، وذلك عن طريق إمتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتعمل هذه الطاقة على إثارة الإلكترونات الحرة في

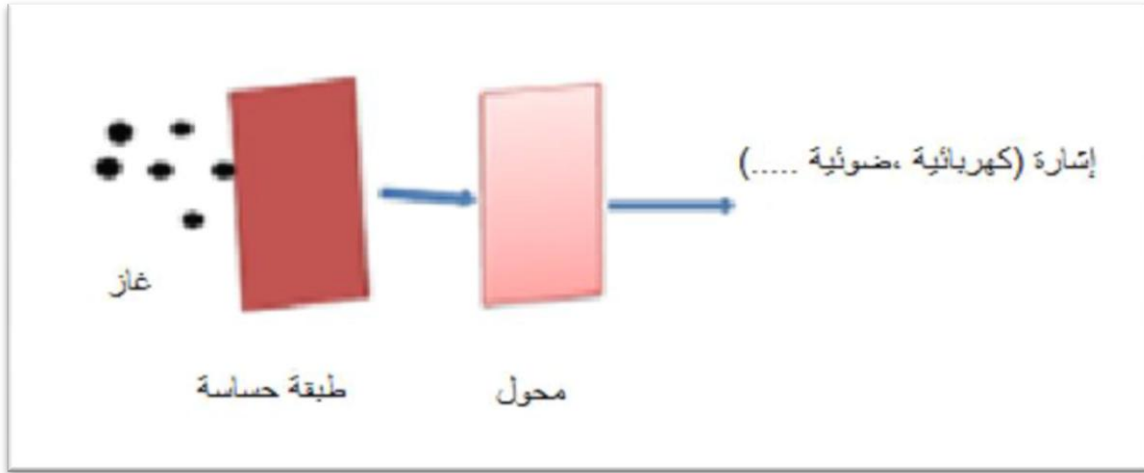
المادة فتنقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل كما هو موضح في الشكل (8.I) وتحسن كفاءة أو مردود هذه الخلايا من خلال دمج الأفلام الرقيقة كشبه موصل من نوع n بغرض توسيع مساحة السطح الفعال وزيادة التفاعل مع الضوء، ويمكن توسيع طيف الامتصاص للضوء من خلال تطعيمه بالمواد [47].



الشكل (8.I): الهيكل الأساسي للخلايا الشمسية [48].

2.4.7.I حساسات الغاز

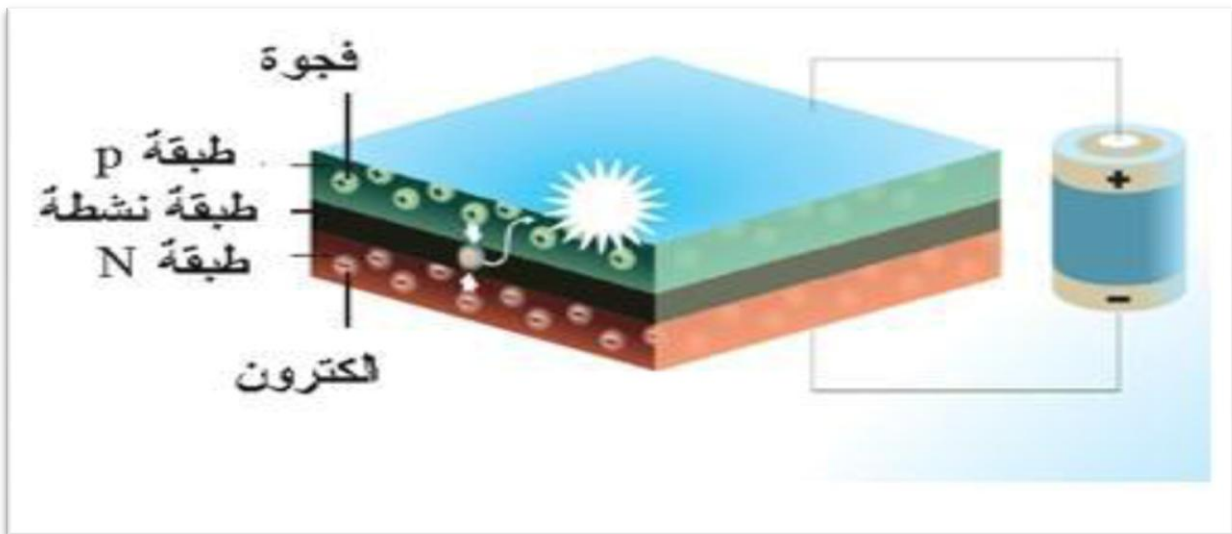
هي أجهزة تتكون من أنصاف نواقل تقوم بالكشف على الغازات وذلك استنادا على تأثير التفاعل (غاز - صلب)، ويؤدي تكاثف هذه الجزئيات إلى حدوث تفاعلات أكسدة واختزال على السطح متسببة في تغيير المقاومة الكهربائية أو الخصائص الضوئية للجهاز [47-49]. وتستخدم أجهزة كشف الغازات المركبة المصنوعة من أكسيد الزنك على ثنائي أكسيد النيتروين و أول أكسيد الكربون [50]، كما هو موضح في الشكل (9.I).



الشكل (9.I): مبدأ عمل حساسات الغاز [51].

3.4.6.I. الصمامات الباعثة للضوء

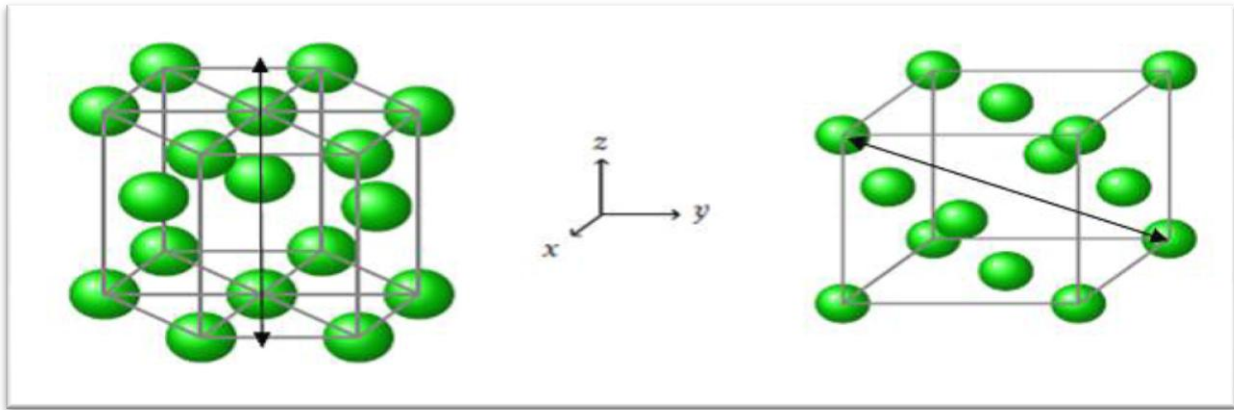
يرمز لها بـ LED اختصاراً لـ "Diodes electroluminescent" و يتكون من عدت طبقات من الأكاسيد الشفافة التي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى جزيئات الضوء حيث يدخل أكسيد الزنك في تطبيقات LED الباعثة للون الأزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة إثارة عالية 60MeV و مبدأ انبعاث الضوء في هذا LED هو انتقال الإلكترونات من الطبقة n والفجوات من الطبقة p إلى الطبقة النشطة بفعل تطبيق جهد كهربائي فيتحدان وينبعث الضوء [50] كما هو موضح في الشكل (10.I).



الشكل (10.I): رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من أنصاف النواقل.

8.I الكوبالت

تم إكتشاف الكوبالت في عام 1735 من طرف العالم (G.Brandt) و هو معدن صلب له بنية سداسية في درجة حرارة الغرفة و يعتبر اول معدن ناقل للمجموعة (VIII B) في الجدول الدوري، و توزيعه الإلكتروني الخارجي $3d^7 4s^2$ ، حيث يمكن أن يتبلور الكوبالت في بنية سداسية أو مكعبة كما هو موضح في الشكل (11.I) [52-53].



الشكل (11.I): بنية الكوبالت [52]

ويمكن تلخيص الخصائص البنوية للكوبالت في الجدول (8.I)

الجدول (8.I): خصائص البنية البلورية للكوبالت (Co)

	البنية	a (Å)	c (Å)	c/a
الكوبالت	Cfc	3,55	-	-
	Hcp	2,51	4,07	1,62

✓ الخصائص العامة للكوبالت

يوضح الجدول (9.I) بعض خصائص الكوبالت

القيم	الخصائص الكوبالت
8,83 (g/cm ³)	الكثافة
1495 ° C	درجة الانصهار
2 927 ° C	درجة الغليان
1530 ° C	درجة التبخر
58,9332 g/mol	الكتلة الذرية
ferromagnétique/paramagnétique	الاتجاه المغناطيسي
$\mu_{\text{ferro}} = 1,72 \mu_B$ (hcp) $\mu_{\text{ferro}} = 1,85 \mu_B$ (cfc) $\mu_{\text{para}} = 3,13 \mu_B$ (T > TC)	القيمة المغناطيسية
0.745 Å	نصف القطر الذري
62.4 nΩ.m (عند T=20°C)	المقاومة الكهربائية

✓ أكسيد الكوبالت

يمكن أن يتواجد أكسيد الكوبالت في ثلاثة أشكال: CoO (II) ، Co₂O₃ (II) ،

Co₃O₄ (II, III) حيث تم تلخيص خصائص أكسيد الكوبالت في

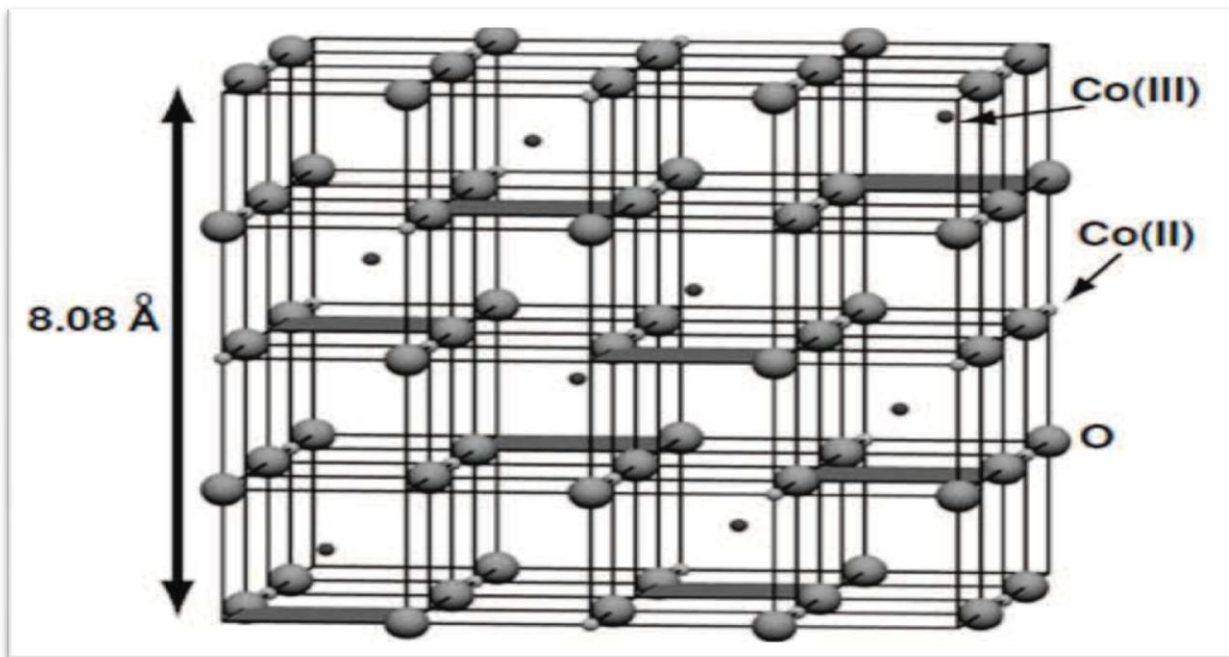
الجدول (10.I) [53-54].

الجدول (10.I) الخصائص الرئيسية لأكسيد الكوبالت [54-55].

درجة الانصهار (°C)	الكتلة الجزيئية (g / mol)	الكثافة (g / cm ³)	ثابت الشبكة (Å)	البنية	الأكاسيد
1935	74,9326	6,45	4,260	Cfc	CoO
895	165.863	5.2	a=4.640 c=5.750	Hcp	Co ₂ O ₃
900 - 950	250.80	6.2	8,084	Spinelle	Co ₃ O ₄

❖ البنية من نوع Co₃O₄

يتبلور أكسيد الكوبالت Co₃O₄ في بنية الإسبينيل المكعب، يمتلك ثوابت شبكية ذات قيم $a=8.08\text{Å}$ ، حيث تعتبر بنية الإسبينيل هذه أكثر تعقيدا من CoO و يحتوي Co₃O₄ على نوعين من الأيونات (II) Co²⁺ في شكل رباعي السطوح و (III) Co³⁺ في شكل ثماني السطوح و ينتمي إلى مجموعة الفضاء Fd3m [56]، كما هو موضح في الشكل (12.I)



الشكل (12.I): بنية أكسيد الكوبالت Co₃O₄ [56].

يتميز Co_3O_4 ليس فقط بإظهار paramagnétique حيث يظهر أيضا صفة أشباه الموصلات، ويأخذ Co_3O_4 في درجة حرارة الغرفة سلوك من نوع paramagnétique.

▪ تطبيقات أكسيد الكوبالت Co_3O_4

أكسيد الكوبالت Co_3O_4 هو أحد أشباه الموصلات المغناطيسية المهمة من النوع p حيث حظت في السنوات الأخيرة بإهتمام كبير لإمكانية استخدامه في العديد من المجالات مثل: الأجهزة الكهربائية، ماصات الطاقة الشمسية... إلخ [57]، وتعتمد خواصه الفيزيائية و الكيميائية بشكل كبير على حجمه وشكله.

9.I. تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة

تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة في العديد من التطبيقات المهمة نذكر منها [58]:

- ✓ الشاشات المسطحة.
- ✓ تجويف الليزر.
- ✓ شاشات التحكم التي تعمل باللمس.
- ✓ الحماية الكهرومغناطيسية.
- ✓ جهاز استشعار الغاز.
- ✓ تبديد الرسوم الإلكترونية.

يوضح الشكل (13.I) بعض تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة



الشكل (13.I) : تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [58].

10.I. الخاتمة

تطرقنا في هذا الفصل إلى بعض الخصائص للأكاسيد الناقلة الشفافة والتي تعد من المواد التي تحظى بأهمية بالغة في التكنولوجيا الحديثة حيث تم التعرف على أبرز خصائصها البنيوية والكهربائية، الضوئية ثم خصصت الدراسة بصفة خاصة لأكسيد الزنك الذي يعتبر من الأكاسيد الناقلة الشفافة و له خصائص هامة إذ تدخل في العديد من المكونات الصناعية، بالإضافة أنه مادة كهرو إجهادية وغير سام وغير مكلف ومتوفر بشكل كبير والذي هو محل الدراسة حيث تم عرض أهم خصائصه بالإضافة إلى تطبيقاته الواسعة ومن ثم تم التعرف على أهم خصائص الكوبالت وأكاسيده.

عموميات حول الطبقات

الرقيقة و تقنيات التحليل

الفصل الثاني

1.1. تمهيد

إن التطبيقات الواسعة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة، لتحضير هذه الأغشية يرجع هذا الاختلاف إلى تنوع مجالات استخدام هذه الطبقات و تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب مواد أخرى فقد تطورت طرق تحضير هذه الطبقات وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة وتجانسها [1] و تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات و أعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية [2].

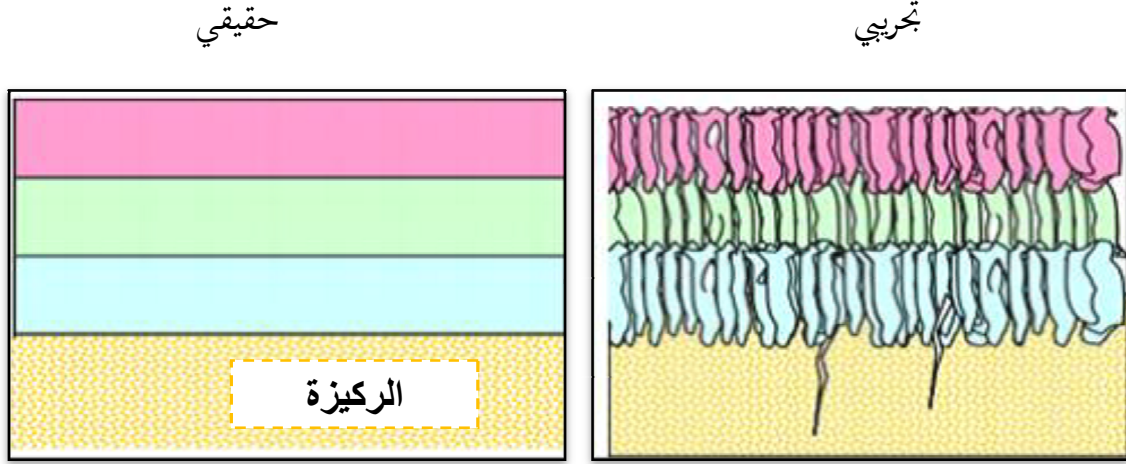
❖ سنتطرق في هذا الفصل إلى شرح مفهوم الطبقات الرقيقة وآليات نموها وطرق ترسيبها بالإضافة إلى تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بتراكيز مختلفة من عنصر الكوبالت بالتقنية الكيميائية (المحلول - الغروي Sol-gel مع الطرد - المركزي Spin-Coating) حيث سنتطرق لمختلف طرق العمل المتبعة وكذلك الأجهزة المستعملة في قياس وتحليل مختلف خصائص الطبقات الرقيقة كالخصائص البنيوية، الضوئية.

2. مفهوم الطبقات الرقيقة

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرو مترا واحدا أو عدة نانومترات، ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة (الركيزة) مثل الزجاج أو السيلكون أو بعض الأملاح أو البوليميرات بحسب طبيعة الدراسة، تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الطبيعية [3] ، والميزة الأساسية الثانية للطبقات الرقيقة عند التصنيع أن 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 [4]

ساهمت الطبقات الرقيقة في تطوير دراسة أشباه الموصلات و أعطت فكرة واضحة عن العديد

من خواصها بالإضافة إلى الاقتصاد في استخدام المواد [1].

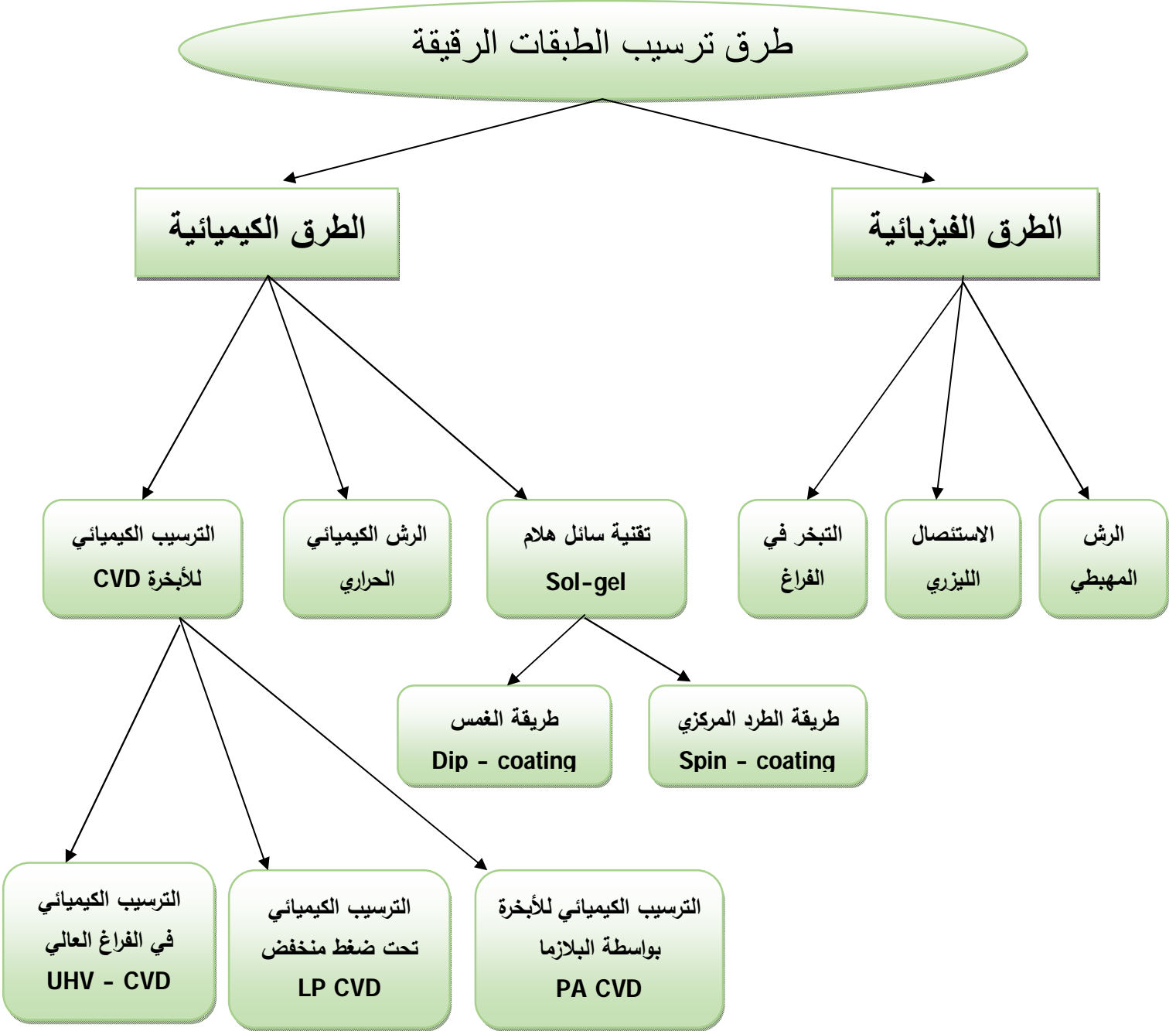


الشكل (1. II): مخطط يوضح بنية الطبقة الرقيقة [5]

3. II. طرق ترسيب الطبقات الرقيقة:

(Les techniques de déposition des couches minces)

مع زيادة التقدم العلمي والتكنولوجي تطورت طرق تحضير الأغشية الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، تعددت طرائقها و أصبح لكل طريقة خصوصياتها ومميزاتها [6]، وعليه يتم تصنيف طرق الترسيب إلى صنفين أساسيين وهما طرق فيزيائية و طرق كيميائية كما هو موضح في الشكل (2. II)



الشكل (2. II): يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة

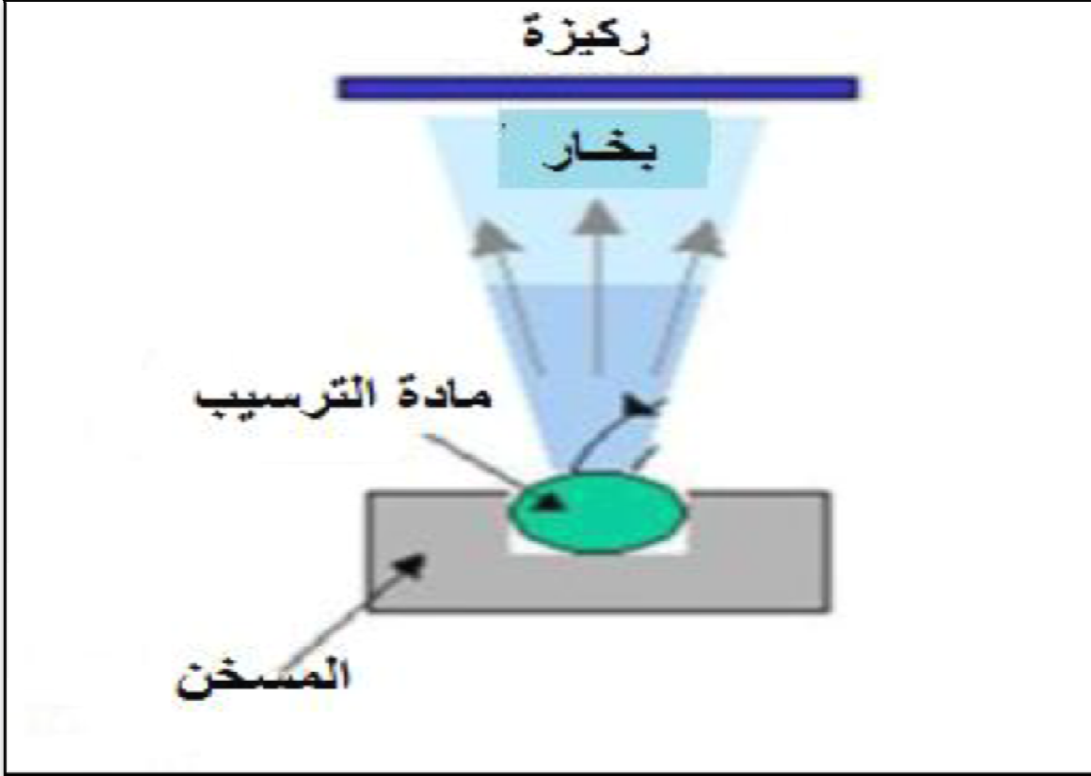
1.3.11 ترسيب الطبقات الرقيقة بالطرق الفيزيائية

Déposition par voie physique (PVD)

تعتبر تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة أكثر مزايا من الترسيب الكيميائي حيث تكون الطبقات أكثر كثافة وتكون مراقبة العينة أسهل وتعتبر عملية غير ملوثة، بحيث تشمل هذه العملية التبخر و الرش وكذلك الاستئصال الليزري [7].

✓ التبخر في الفراغ (Evaporation sous vide)

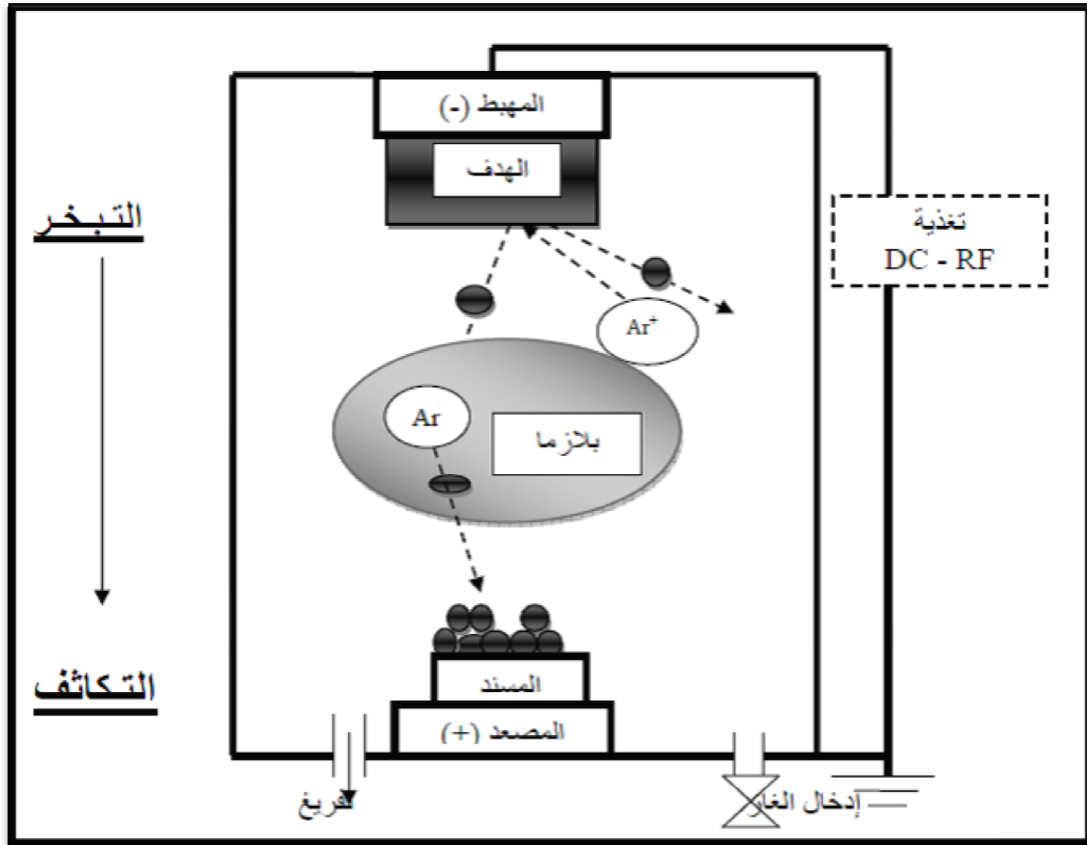
تعتمد هذه الطريقة على التسخين تحت الفراغ بحيث يتم تبخير أو تسامي المادة التي يتم ترسيبها تحت درجة حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء [8]، فتترسب المواد المتبخرة على سطح الركيزة عن طريق عملية التكثيف، وهناك طرق للتسخين منها التسخين باستخدام حزمة الالكترونات مكثفة عالية الطاقة من (5-10 KeV) أو باستخدام فعل جول، حيث الطريقة الأولى تستخدم للمواد المقاومة للحرارة أما الطريقة الثانية تستخدم للمواد سهلة الذوبان، يكون الترسيب قليل التماسك عندما يكون الضغط ليس منخفض، وتعتمد سرعة الترسيب على درجة حرارة المصدر و المسافة بين المادة المتبخرة والركيزة لكن تبقى هذه التقنية المفضلة وخاصة في تطوير مواد عالية النقاوة [9]، حيث يتم الحصول على أفضل النتائج عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخارة و من سلبيات هذه التقنية تحتاج إلى طاقات عالية و عند ارتفاع درجة الحرارة يتم تفكك الأكاسيد.



الشكل (II .3): رسم تخطيطي لتقنية التبخير في الفراغ [10]

✓ الرش المهبطي (Pulviritation cathodique)

بدأ ظهور هذه الطريقة في عام 1852 من طرف Grove ثم Pluker [11]، حيث توضع الركيزة في هذه الطريقة داخل غرفة تحتوي على غاز حامل (الأرغون) في ضغط منخفض، حيث يسبب هذا الضغط المنخفض تفريغ شحني، ويلعب هذا التفريغ دور في تأين ذرات الغاز، تسرع الأيونات النافذة بواسطة فرق الكمون لتصطدم بالكاتود بطاقة كبيرة ويسمى هذا الأخير بالهدف [12-13]، تقتلع أيونات الغاز المسرعة المصطدمة بهدف ذراته وتتوضع على سطحه، وفي بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة إلى الأرغون بحيث يتفاعل كيميائياً مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة وتوضع على الركيزة، ومن إيجابياتها أن الترسيب يتم تحت أجواء مراقبة، أما سلبياتها هو التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي وبطء عملية الترسيب [14].



الشكل (II . 4): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي [15].

✓ الإستئصال الليزري (Ablation Laser)

هي تقنية تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة بحيث أن الهدف مصنوع من المادة المراد ترسيبها و تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تترسب 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 (5.11) [16].

و من إيجابيات هذه الطريقة بساطة تنفيذها، الالتصاق الجيد، إمكانية استخدام أهداف صغيرة لا تتطلب أي مصدر للحرارة المسببة للتلوث داخل الغرفة، أما سلبياتها تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر، التكلفة العالية [17].

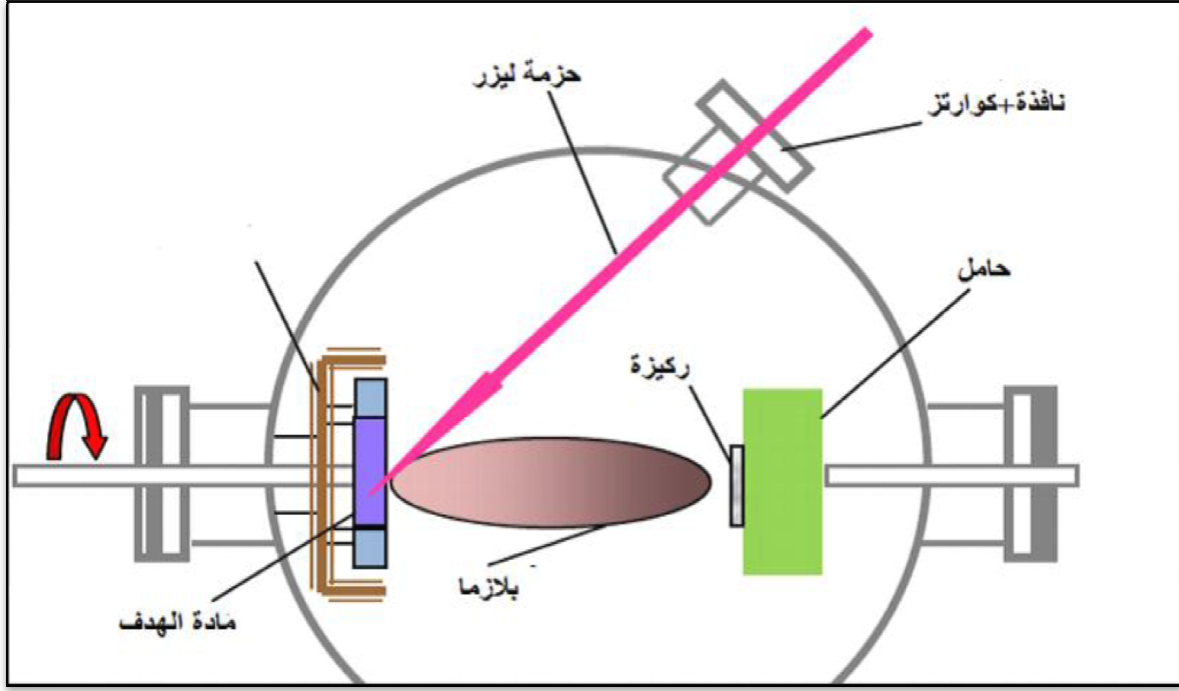
ويمكننا وصف عملية الإستئصال بالليزر وفقا لأربع مراحل:

1. تفاعل المادة مع الليزر.

2. تشكيل سحابة من البلازما.

3. التوسع في السحابة.

4. تفاعل البلازما مع الركيزة.



الشكل (II . 5): رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر [18].

II . 2.3. ترسيب الطبقات الرقيقة بالطرق الكيميائية

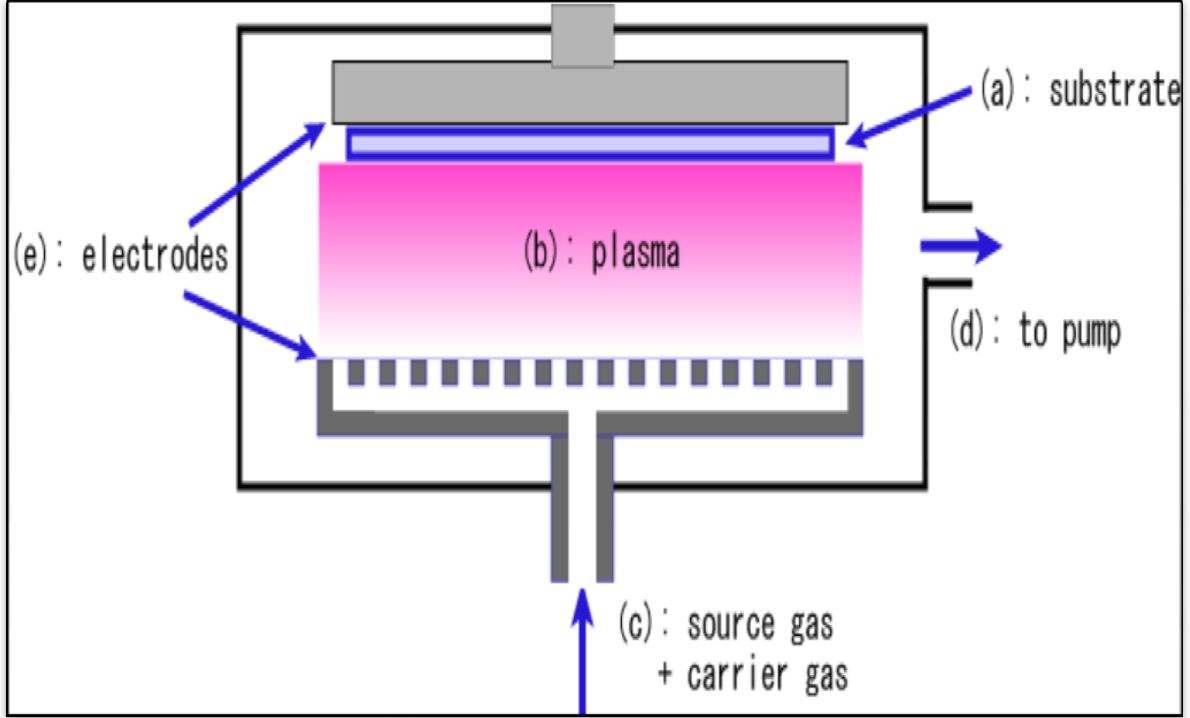
(dépôt par la méthode Chimiques)

تستخدم طرق الترسيب هذه لإنتاج مواد صلبة عالية الأداء وعالية النقاوة حيث تتعرض 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 (C.V.D)

تستخدم طريقة CVD في تحضير الكثير من المواد التي تستعمل في مجالات مختلفة، حيث تتطلب هذه الطريقة درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل بينما التوجهات الصناعية تفضل

درجات الحرارة المنخفضة، لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة و نذكر منها:



الشكل (6 . 11) : الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD

• الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما: PACVD

(Plasma Assisted CVD)

تستخدم طريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي وهذا يسمح بترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبيا أقل من ($300^{\circ} C$) و بالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد و من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة وبالتالي الحصول على طبقة غير متجانس على طول الركيزة [19].

- الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض

(LPCVD.Low-PressureChemical Vapor Deposition)

تجرى التفاعلات الكيميائية في هذه الحالة تحت ضغط منخفض ينتمي للمجال $(10^3-10)Pa$ [20].

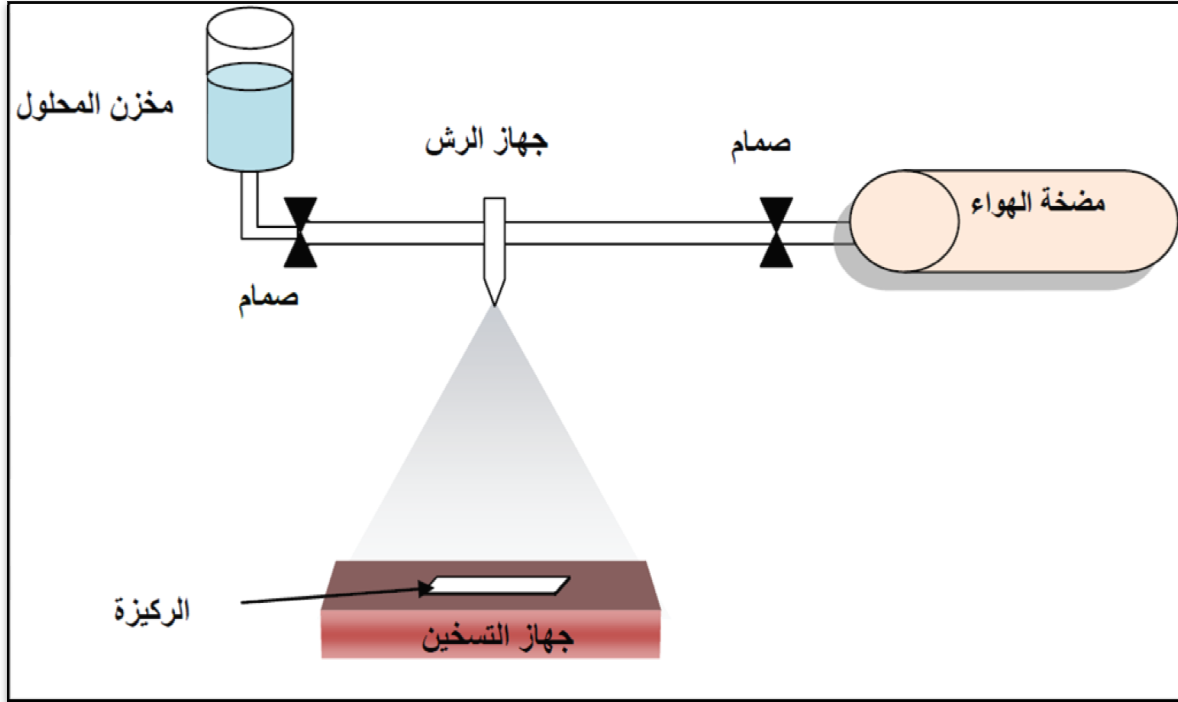
- الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي

ultra -high vacuum CVD (UHV-CVD)

تعتمد هذه التقنية على ترسيب الطبقات تحت ضغط أقل من $10pa$ [20] ومن إيجابيات هذه التقنية أنها تمكن من تبلور الطبقات الرقيقة دون اللجوء إلى عملية التلدين، قدرتها في التحكم خلال عملية الترسيب، إنتاج شريحة موحدة السمك وجيدة الالتصاق كما يمكن أن تكون لهذه التقنية سلبيات حيث يمكن أن تعطي طبقات غير نقية وهذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للطبقات السابقة لكون درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية [21].

✓ الرش الكيميائي الحراري Spray Pyrolyse

تعتبر طريقة الرش الكيميائي الحراري من الطرق المهمة والمعتمدة في تحضير الأغشية الرقيقة وخاصة في التطبيقات التكنولوجية، وتمتاز هذه الطريقة عن الطرق الأخرى بأنها اقتصادية لقلّة تكاليفها وبساطة الأجهزة المستخدمة [22]، وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger-Hotle) وذلك سنة 1989 إذ قام بترسيب غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا [23]، و من إيجابيات هذه الطريقة أنه يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى، ومن سلبياتها أنها تتطلب الكثير من الجهد و الوقت للحصول على أغشية متجانسة، و تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط.



الشكل (7 . II): مخطط يوضح منظومة الرش الكيميائي الحراري

✓ تقنية سائل هلام: (Sol-Gel)

تعتبر هذه الطريقة من أكثر الطرق شيوعاً و اقتصاداً في إنتاج الأغشية، حيث تم إكتشاف هذه الطريقة بفضل أعمال العالم Ebelmen منذ أكثر من 150 عام [7] و بدأ العمل بها في ستينيات القرن الماضي مع تزايد إستخدام هذه التقنية في السنوات الأخيرة لما فيها من مميزات لا تتواجد في الطرق الأخرى، حيث تعتمد هذه التقنية على وضع محلول مستقر مكون من مركبات كيميائية مذابة بواسطة الكحول في أغلب الأحيان، هذا المحلول يتطور إلى مرحلة هلامية نتيجة حدوث تفاعلات بين أنواع المحلول [1]، حيث تتم هذه التقنية بطريقتين هما:

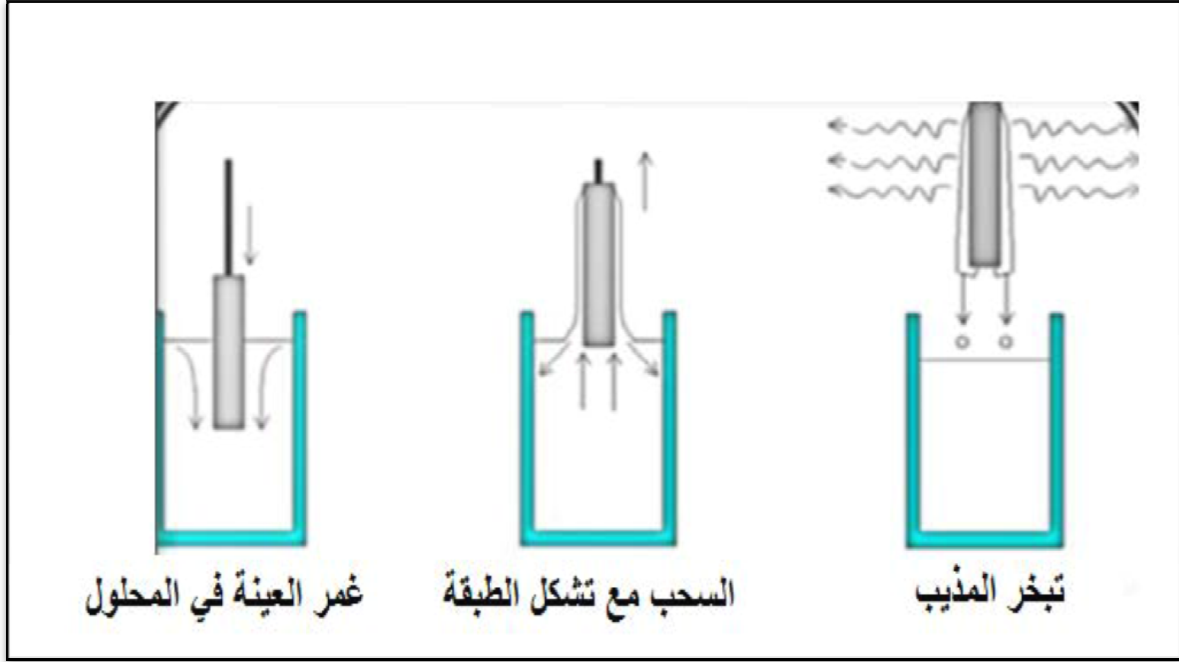
➤ طريقة الغمس: (Dip- Coatin)

تعتمد هذه الطريقة على غمر الركيزة في محلول حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها ومن العوامل التي تؤثر في المنتج النهائي من حيث النوع والشكل هي سرعة الغمس وسرعة إخراج الركيزة كما أن للزوجة السائل دور في تحديد الخواص المورفولوجية و سمك الطبقة المرسبة [24]، يمكن شرح هذه الطريقة في ثلاثة خطوات أساسية هي:

1. غمر الركيزة.

2. سحب الركيزة بسرعة.

3. تبخر المركبات المتطايرة.



الشكل (8 . II) : مخطط يوضح طريقة الترسيب بالغمر.

➤ طريقة الطرد المركزي (Spin-Coating)

في هذه الطريقة يتم وضع قطرات من المحلول بشكل موحد على سطح الركيزة من خلال تطبيق سرعة متناوبة لإخراج السائل الزائد بطريقة الدوران المستمر، ومنه تصبح الطبقة متجانسة، و الهدف من هذه التقنية الحصول على طبقات متجانسة جدا مع سمك ثابت حيث يكون سمك الطبقة أكبر من (200 نانو متر) ومن إيجابيات هذه التقنية أنها كمية صغيرة من سائل الترسيب تكفي لمسح سطح العينة بالكامل أما سلبياتها تتطلب خواص محددة للمذيب وتعتبر هذه الطريقة من أسهل طرق الترسيب وتتم في أربع مراحل كما هو موضح في الشكل (6 . II) والتي سنستعملها في تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك غير مطعم و المطعم بالكوبالت.

المرحلة الأولى (Déposition)

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

المرحلة الثانية (Spin up)

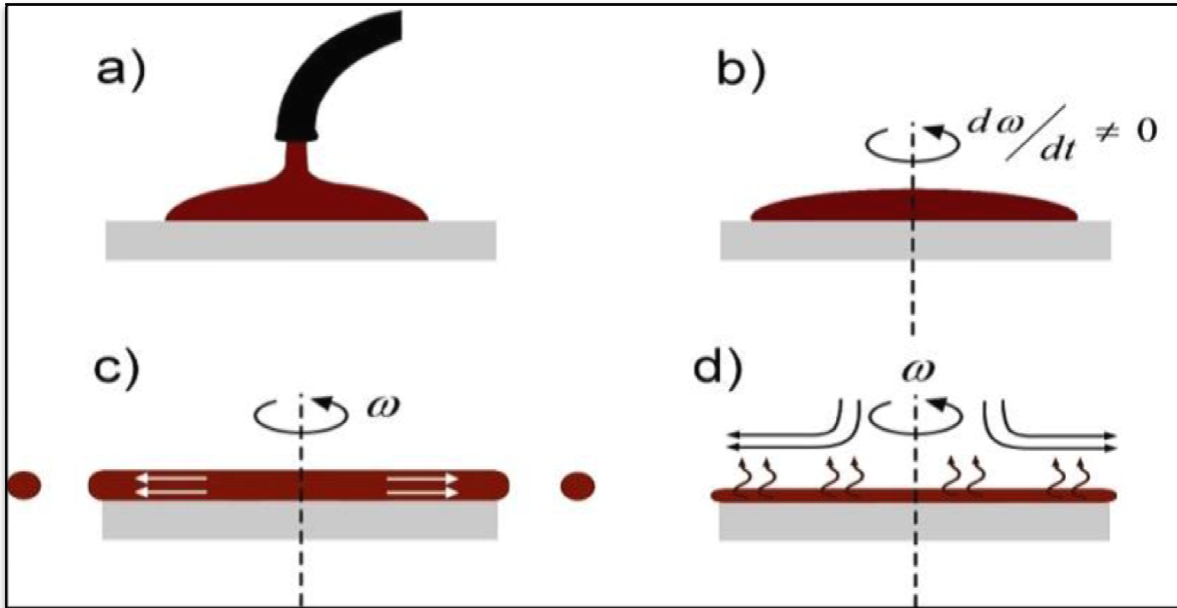
يتم فيها تسريع الركيزة في حركتها الدورانية لتبلغ سرعة الدوران (2700، 3000 دورة في الدقيقة) وتتميز هذه الخطوة بنشر المحلول وتغطية السطح و الرش خارج الركيزة [25].

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 الخطوة الأخيرة يتم تبخر المذيبات وتشكل طبقة رقيقة [25].



الشكل (9 . II) : مراحل توضع الطبقات الرقيقة بالطرد المركزي.

4. II آليات نمو الطبقات الرقيقة الرقيقة

تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية لترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة [26] بحيث تخضع مجمل طرق تركيب الطبقات الرقيقة إلى ثلاث المراحل وهي:

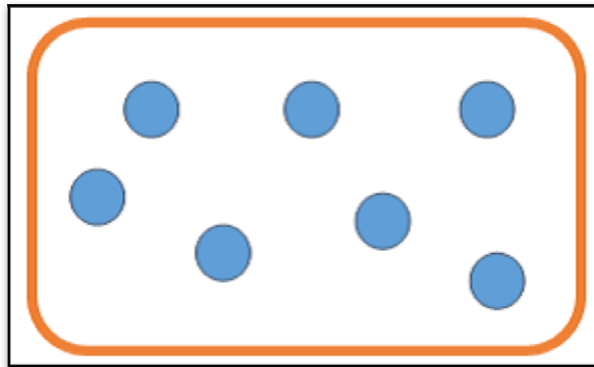
1. تحضير المواد المرسبة المناسبة على شكل أيونات، جزيئات، ذرات .. كمحلول.

2. نقل هذه الأيونات، الجزيئات و الذرات إلى الركيزة.

3. بعد نقل المواد إلى سطح الركيزة يتم تكثيفها إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة عن طريق ثلاث خطوات أساسية هي التوضع، الإلتحام والنمو [27]:

• مرحلة الترسب (nucléations)

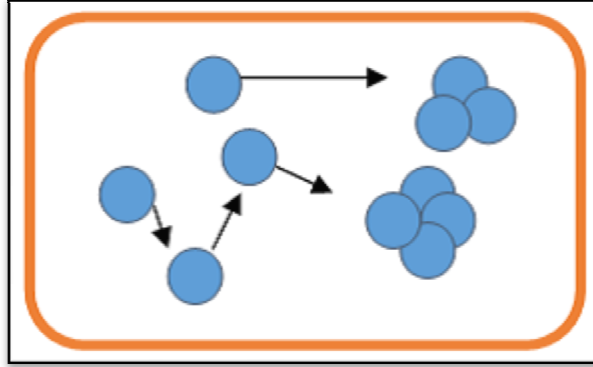
هذه المرحلة تظهر على الركيزة بجمعات عناصر صغيرة من المادة المرسبة، ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور بنية المادة إلى بنية فيزيائية و كيميائية جديدة، ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع السطح الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات أو نوى وتسمى أيضا بالأنوية المنشأة [28].



الشكل (II. 10): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الأنوية للطبقات الرقيقة [29].

• الإلتحام (Coalescence)

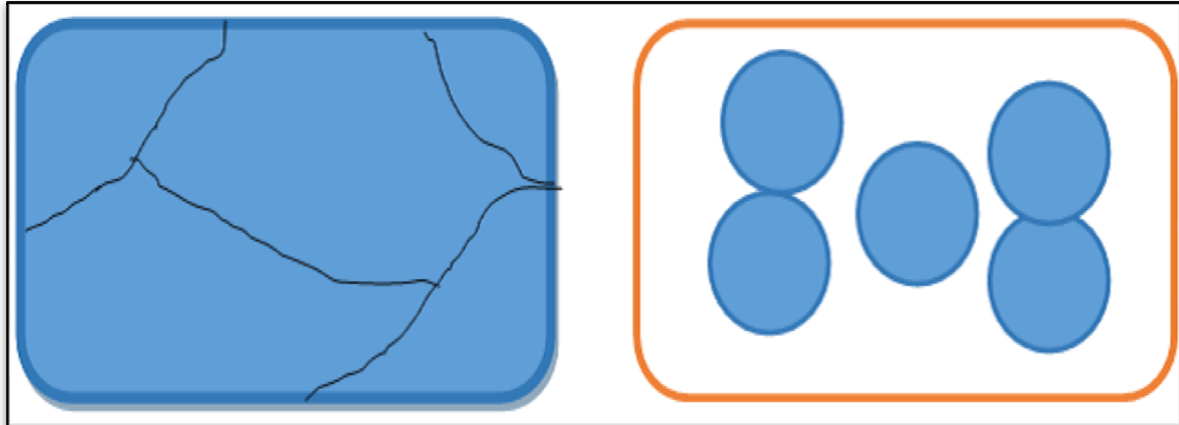
هي الخطوة الثانية لعملية تشكل الطبقة الرقيقة حيث عند زيادة حجم التجمعات المشكلة في المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها وتقترب من بعضها تدريجيا لتغطية سطح الركيزة [30].



الشكل (11. II): رسم تخطيطي يوضح الإلتحام [29].

• النمو (croissance)

هذه المرحلة هي الأخيرة في تشكل الطبقة حيث يزيد حجم الجزر و يزداد اقترابها من بعضها لتلتحم الجزر مشكلة طبقة رقيقة على سطح الشريحة و يفصل بين الجزر ما يسمى بمحدود الحبيبات [31].

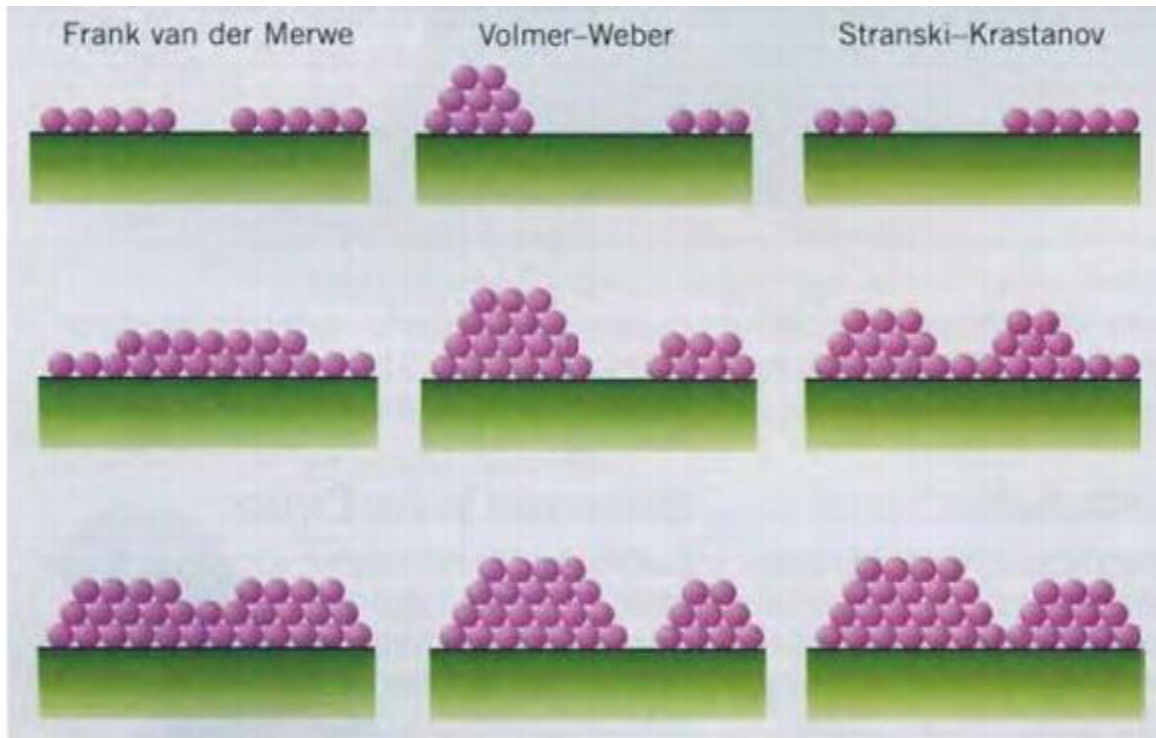


الشكل (12. II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة [29].

حيث: (a) الخطوة الأخيرة لمرحلة للإلتحام، (b) مرحلة نمو الأغشية الرقيقة.

فقد لوحظ تجريبيا 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) [32].
- نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة عموديا على سطح الركيزة على شكل مجموعات ويسمى نمط (Volmer-Weber) [32].
- نمط المختلط ويسمى عادة نمط (Stranski-Krastanov)، وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين وتوضح كل هذه الانماط في الشكل (II. 13) [32].



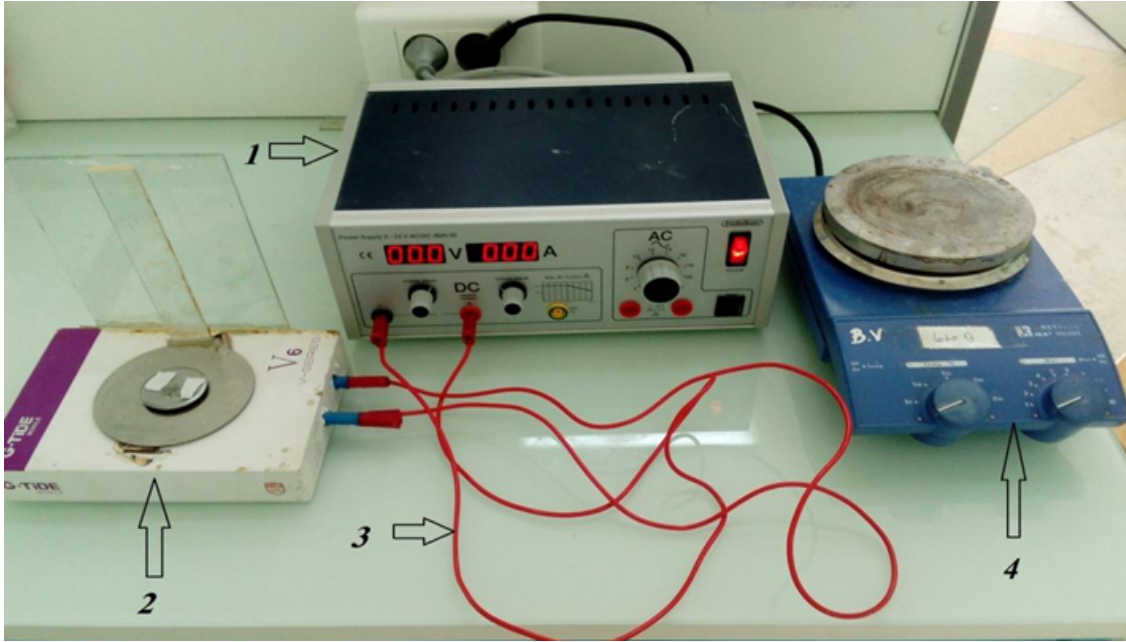
الشكل (II. 13): أنماط نمو الطبقات رقيقة [3].

5.11. تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم والمطعم بالكوبالت

في هذا الجزء سنتعرف على الخطوات المتبعة في تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بالكوبالت بتراكيز مختلفة بالتقنية الكيميائية (المحلول-الغروي Sol-Gel مع الطرد-المركز Spin-Coating)

1.5.II. الأجهزة المستعملة في التجربة

يتكون الطرد المركزي من عدة أجهزة بسيطة (مولد كهربائي، جهاز الطرد المركزي، أسلاك توصيل، لوح التسخين)، الشكل يوضح منظومة الطرد المركزي التي استعملت في تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم و غير المطعم.



الشكل (II. 14): صورة توضح منظومة الطرد المركزي المستخدمة في التجربة.

حيث: 1- مولد كهربائي 2- جهاز الطرد المركزي 3- أسلاك كهربائية 4- لوح التسخين.

2.5.II. المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد الزنك غير المطعم

والمطعم بالكوبالت



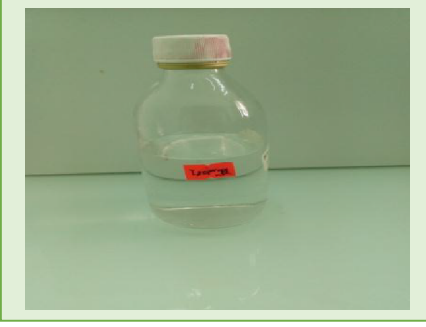
خلات الزنك ثنائي الهيدرات: zinc acetate

dehydrate

الصيغة الجزيئية: $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

الكتلة المولية: 219.49 g/mol

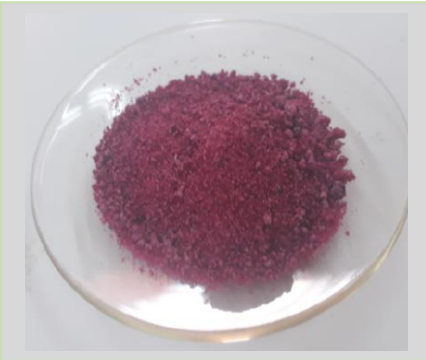
الكثافة: 1.74 g/cm^3



ثنائي البروبانول: isopropanole
 الصيغة الجزيئية: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
 الكتلة المولية: 60.1 g/mol
 الكثافة: 0.786 g/cm^3



أحادي إيثانول أمين: monoéthanolamine
 (MEA)
 الصيغة الجزيئية: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 الكتلة المولية: 61,08 g/mol
 الكثافة: 1.01 g/cm^3



كلوريد الكوبالت ثنائي الهيدرات: (المستعمل في التطعيم)
 الصيغة الجزيئية: $\text{CoCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$
 الكتلة المولية: 237 g/mol
 الكثافة: 8.90 g/cm^3

3.5.11. الرقيقة

تعتبر الرقيقة عامل مهم في إنجاح عملية الترسيب للطبقات الرقيقة والحصول على خصائص متميزة حيث يسهل طرق التحليل الضوئي.

❖ اختيار الرقيقة

لتحضير طبقات رقيقة لأكسيد الزنك نستخدم ركائز زجاجية أمورفية وقد تم إختيار الزجاج بسبب تلاؤم بعض خصائصه مع أكسيد الزنك ومن بين هذه الخصائص:

- يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي.

- يحافظ على الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة.
- وفرة الزجاج وتكلفته المنخفضة.

❖ تنظيف الركيزة

يتم تنظيف الركائز الزجاجية للتخلص من الشوائب و المواد العالقة و إزالة الدهون و آثار الغبار و خلوها من الخدوش لأنها تؤثر على خصائص الطبقات الرقيقة، ولتنظيف الركائز الزجاجية نتبع الخطوات التالية:

1. وضع الركائز الزجاجية في الماء المقطر ثم تسحب وتجفف بورق صحي.
2. بعد التجفيف توضع في محلول حمضي (HCl) لمدة 10 دقائق ثم تسحب وتجفف بورق صحي، توضع مرة أخرى في الماء المقطر و تسحب وتجفف بورق صحي.
3. بعد التجفيف توضع في محلول الأستون لمدة 10 دقائق ثم تسحب وتجفف بورق صحي، بعدها توضع مرة أخرى في الماء المقطر و تسحب وتجفف بورق صحي.
4. وأخير يتم تجفيف الركائز الزجاجية في فرن مخصص للتجفيف.

4.5.11. تحضير المحاليل

عند تحضير المحاليل يجب ضبط عدة شروط من أجل الحصول على طبقات رقيقة لأكسيد الزنك، تتمثل هذه الشروط:

- ◆ حجم المحلول النهائي: 10 ml.
- ◆ تركيز المحلول النهائي: 0.5 M.
- ◆ درجة الحرارة أثناء تحضير المحلول: 50 °C.

1.4.5.11. تحضير محلول أكسيد الزنك غير المطعم

لتحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك غير المطعم ذو الحجم النهائي $V_F = 10\text{ml}$ والتركيز النهائي ($C_F=0.5 \text{ mol/l}$) عن طريق أربع خطوات أساسية:

✓ اولاً: نقوم بوزن كتلة من خلات الزنك ثنائي الهيدرات $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$

- ✓ **ثانيا:** وضع الكتلة الموزونة في حجم من محلول ثنائي البروبانول $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)$ ، ونقوم بخلط المحلول في الخلاط المغناطيسي لمدة ربع ساعة تحت درجة حرارة 50°C حيث نلاحظ أن المحلول لونه أبيض.
- ✓ **ثالثا:** بعد مرور ربع ساعة نضيف للمحلول حجم من أحادي إيثانول أمين $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ بنسبة المولية $(n(\text{MEA}) / n \text{ZAD})=1$ ونتركه يتجانس مع المحلول في الخلاط المغناطيسي لمدة ساعتان، بعدها يصبح المحلول لونه شفاف.
- ✓ **رابعا:** بعد مرور ساعتان نوقف عملية الخلط ونترك المحلول لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة لضمان التجانس والتأكد من عدم وجود رواسب أو عوالق.

2.4.5.11. تحضير محلول أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت

نستعمل نفس الطريقة السابقة للحصول على أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت حيث نضيف خللات الزنك كتلة من كلوريد الكوبالت ثنائي الهيدرات $(\text{COCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O}))$ للحصول على نسب مولية مختلفة من مادة الكوبالت 0، 1، 2% ويمكن تلخيص كل هذا في

الجدول (1.11)

الجدول (1.11): المقادير الفيزيائية المستعملة في تحضير المحاليل.

الحجم الكلي (ml)	حجم ثنائي البروبانول (ml)	حجم أحادي إيثانول أمين (ml)	كتلة الكوبالت ثلاثي الكلور (g)	كتلة خللات الزنك (g)	التركيز النهائي (mol/l)	نسبة الكوبالت في المحلول
10	9.0669	0.3024	0	1.0975	0.5	0%
10	9.0696	0.3024	0.011	1.0864	0.5	1%
10	9.0724	0.3024	0.0237	1.0755	0.5	2%

نتحصل في الأخير على ثلاث محاليل بنسب مولية وألوان مختلفة كما هو موضح في الشكل (15.11) التالي:



(1)

(2)

(3)

(1) أكسيد الزنك بدون تطعيم، (2،3) أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت بنسب مختلفة

(%1 ، %2)

الشكل (15.11): صورة للمحاليل بنسب مولية مختلفة.

5.5.11. ترسيب الطبقات الرقيقة بتقنية الطرد المركزي

بعد 24 ساعة من استقرار المحلول وتنظيف الزجاج والتأكد من عدم وجود رواسب أو عوالق، يوضع المحلول فوق الركيزة في المركز حيث نقوم بعملية التدوير بسرعة تقدر (3000 دورة في الدقيقة) لمدة 30 ثانية، ثم توضع العينة في درجة حرارة 250°C لتبخّر المذيبات لمدة 4

دقائق وتكرر العملية في كل 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 تعمل على التخلص من جميع المذيبات ويتم عندها تشكل الطور البلوري ثم تبرد مباشرة في الهواء.

6.11. تقنيات التحليل

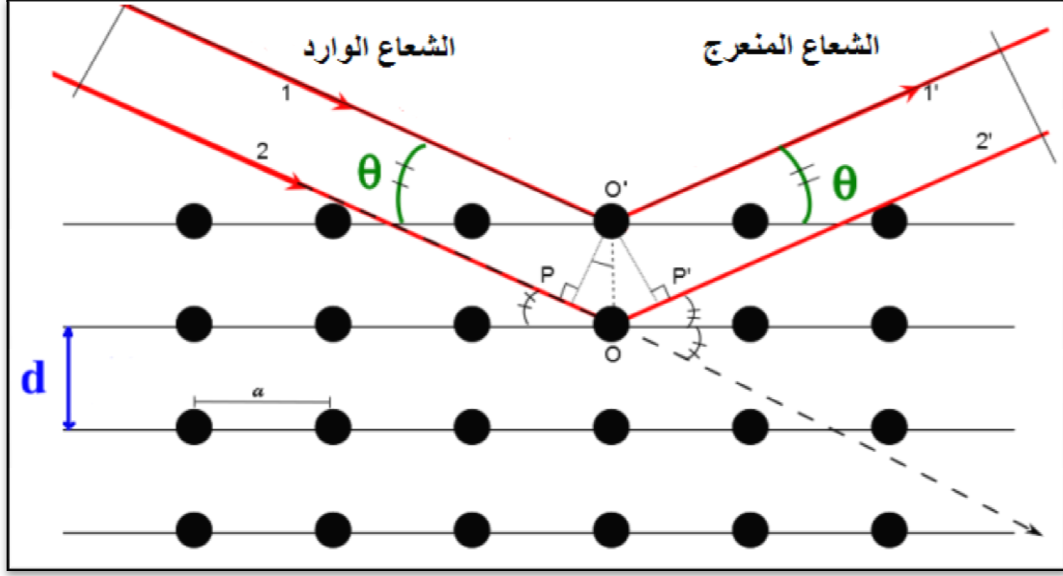
تعتبر تقنيات التحليل مهمة في تحديد خصائص المواد ومعرفة العديد من الثوابت المميزة لها

1.6.11. الخصائص البنيوية

تساهم دراسة الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، ثوابت البنية وكذلك المستويات البلورية كما تساعد على تفسير النتائج المتباينة تبعاً لتغير ظروف التحضير وذلك عن طريق انعراج الأشعة السينية [4].

1.1.6.11 انعراج الأشعة السينية (DRX)

تستخدم تقنية انعراج الأشعة السينية بشكل واسع في تحديد خواص الأجسام الصلبة كونها طريقة غير مدمرة للعينة، بحيث تتيح الحصول على معلومات حول البنية فعندما تتفاعل الأشعة السينية مع المادة البلورية النقية نحصل على نمط الانعراج الذي يمثل بصمة مميزة للمادة [33]، يمكن التعرف على تركيب المواد البلورية و إعطاء معلومات ضمن جدول محدد يبين زاوية الحيود و المسافة بين المستويات البلورية 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 فعند توجيه حزمة الأشعة السينية أحادية الطول الموجي نحو المادة المدروسة، جزء من هذه الأشعة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة و بشدات مختلفة ، فيتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف (2θ) للشعاع [34]، كما هو موضح في الشكل (16.11):



الشكل (16.11): مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية [35].

ولقد تم الحصول في سنة 1913 على علاقة رياضية من قبل العالم الإنجليزي براغ (W. L. Bragg) لتعين المسافة البينية للمستويات البلورية باستخدام الأشعة السينية بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعرج بانتظام من المستويات البلورية المختلفة. بمعرفة الطول الموجي للأشعة السينية، و الرتبة n ، زاوية الانعراج θ ، يمكن حساب المسافة بين المستويات d_{hkl} ، بالقانون التالي:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \dots\dots\dots (1.11)$$

λ : الطول الدوجي لحزمة الأشعة السينية.

θ : زاوية الانعراج.

d_{hkl} : المسافة بين المستويات البلورية.

n : رتبة الحيود ($n=1, 2, 3$).

الشرط الواجب توفره لحدوث الحيود عند الزاوية 2θ (الزاوية بين شعاع الحيود و الشعاع النافذ)

$$\lambda \leq d_{hkl}$$

2.1.6.II. تحديد الخصائص البنيوية باستعمال الأشعة السينية

✓ ثوابت الشبكة

إن معرفة العوامل البنيوية لأي مادة نعلم على طيف حيود الأشعة السينية الذي يعد مهما في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية و في حالة التركيب السداسي (Hexagonal) والذي يمثل النمط السائد لتراكيب (ZnO) يمكن حساب ثوابت الشبكة بإستعمال طيف (DRX)، بإستعمال العلاقة التالية:

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

نستنتج المعاملات:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin(100)} = \frac{2 \times d_{100}}{\sqrt{3}} \dots\dots\dots (3.II)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin(002)} = 2 \times d_{002} \dots\dots\dots (4.II)$$

بحيث:

hkl : معاملات ميلر.

في التركيب السداسي المعامل a يساوي المعامل b (a = b).

✓ معدل الحجم البلوري:

يزودنا نمط حيود الأشعة السينية بمعدل الذي نمت به البلورات داخل الشبكة البلورية ، فنجد

معدل الحجم البلوري C_s (nm) باستخدام علاقة شيرر (Scherrer) [36]:

$$C_s = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (5.II)$$

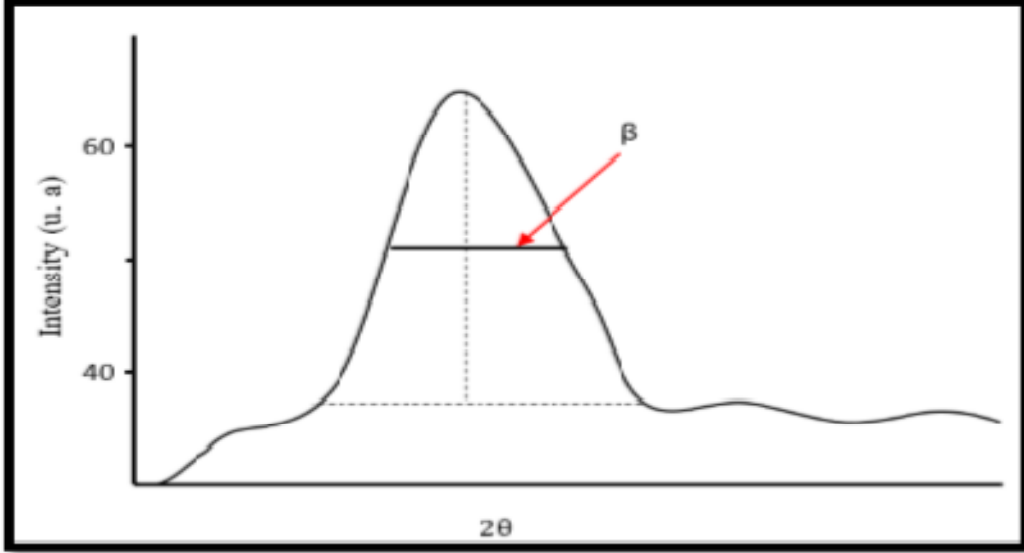
بحيث:

λ : الطول الموجي (قيمه حسب جهاز الأشعة السينية المستعمل).

θ : الزاوية التي يقع فيها التداخل البناء.

β : قيمة العرض عند منتصف الارتفاع تقاس بالراديان (rad).

و يمكن حساب العرض عند منتصف الإرتفاع للعينة فقط بإستعمال العلاقة (6.11)، حيث يمثل الشكل (17.11) العرض عند منتصف الإرتفاع



الشكل (17.11): جزء من منحنى الانعراج بين فيه العرض عند منتصف الإرتفاع β.

$$\beta = \sqrt{\beta_{ext}^2 - \beta_{inst}^2} \dots \dots \dots (6.11)$$

بحيث:

β_{exp} : قيمة العرض عند منتصف الارتفاع المقاسة تجريبيا.

β_{inst} : قيمة العرض عند منتصف الارتفاع الناتجة من الجهاز.

✓ كثافة الانخلاعات:

هي عدد الخطوط التي يظهر بها الانحلاع داخل التركيب البلوري للمادة، ويعبر عنها بالعلاقة التالية [37]:

$$\delta = \frac{1}{c_s^2} \dots \dots \dots (7.11)$$

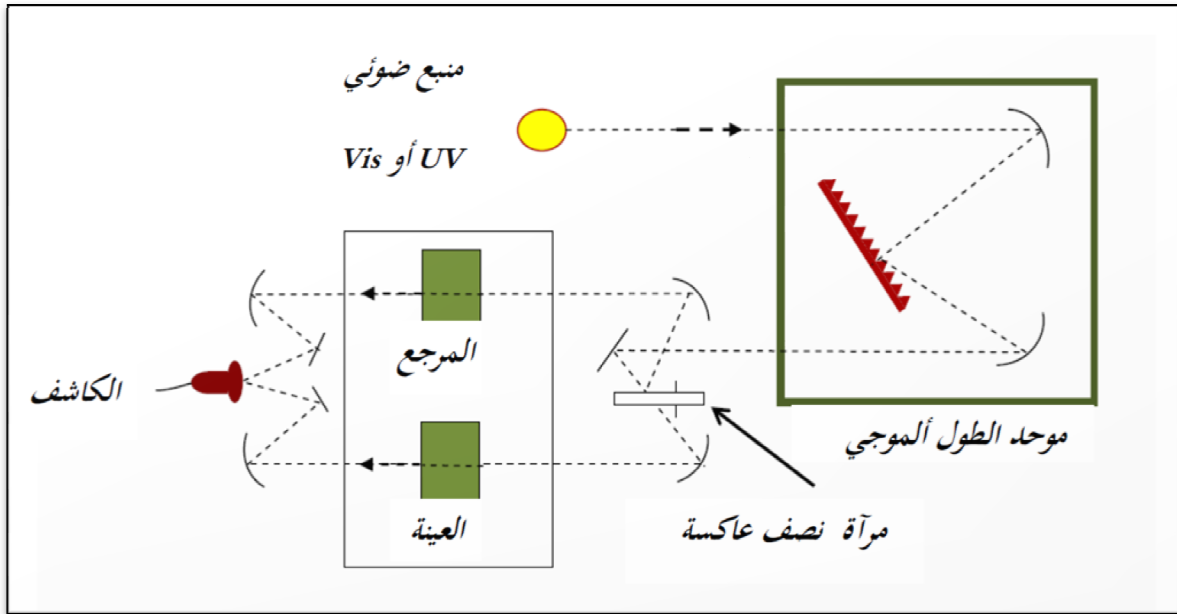
2.6.11 الخصائص الضوئية

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... الخ.

1.2.6.ii. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Vi)

قصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة يستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي [38]، حيث يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها كما هو موضح في الشكل (18.ii)، بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة ، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة المرئية فوق البنفسجية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقالات الإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى، هذه التحولات الإلكترونية تقع في المجال المرئي (350، 800) nm والأشعة فوق البنفسجية في المجال بين (200، 350) nm.



الشكل (18.ii): رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة المرئية فوق البنفسجية

و لتحقيق هذه الدراسة استخدمنا جهاز (Shimadzu 1800)، مزدوج الحزمة الذي يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين التنغستان -الديتريوم بحيث تمر حزمة

الضوء النافذة عبر موحد الطول الموجي الذي يقوم بمعالجة هذه الموجة فنتج عنها في كل مرة حزمة من الفوتونات التي لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة و الأخرى تمر عبر المرجع وبعد ذلك توجه الحزمتان لضوء الكاشف لمقارنة النتائج [39].

2.2.6.II. معامل الامتصاص

من خلال طيف النفاذية يمكن تحديد معامل الامتصاص وكذلك معامل الإخماد للطبقات الرقيقة وذلك باستخدام علاقة (Beer-Lambert-Bouguer) أو ما يسمى بقانون (Beer) والذي يعطى بالمعادلة (8.II) [26]:

$$T = (1-R) \exp(-\alpha \cdot d) \dots \dots \dots (8.II)$$

α : معامل الامتصاص.

d : سمك الطبقة الرقيقة.

و من خلال عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (8.II) فإن معامل الامتصاص يكون بالعلاقة التالية:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \dots \dots \dots (9.II)$$

أما معامل الإخماد يعطى بالعلاقة:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (10.II)$$

هذه العلاقات تقريبية ناتجة بإهمال تفاعلات الضوء (الانعكاس).

3.2.6.II. الفاصل الطاقى:

تعد فجوة الطاقة من الثوابت البصرية المهمة، إذ تزداد قيمة فجوة الطاقة في بعض أشباه الموصلات، في حين تقل في بعضها الآخر حيث تكون فجوة الطاقة لشبه الناقل النقي غير خالية تماما [4]، ويمكن حساب فجوة الطاقة من خلال نموذج توك (Tauc)

$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) \dots\dots\dots (11.II)$$

حيث:

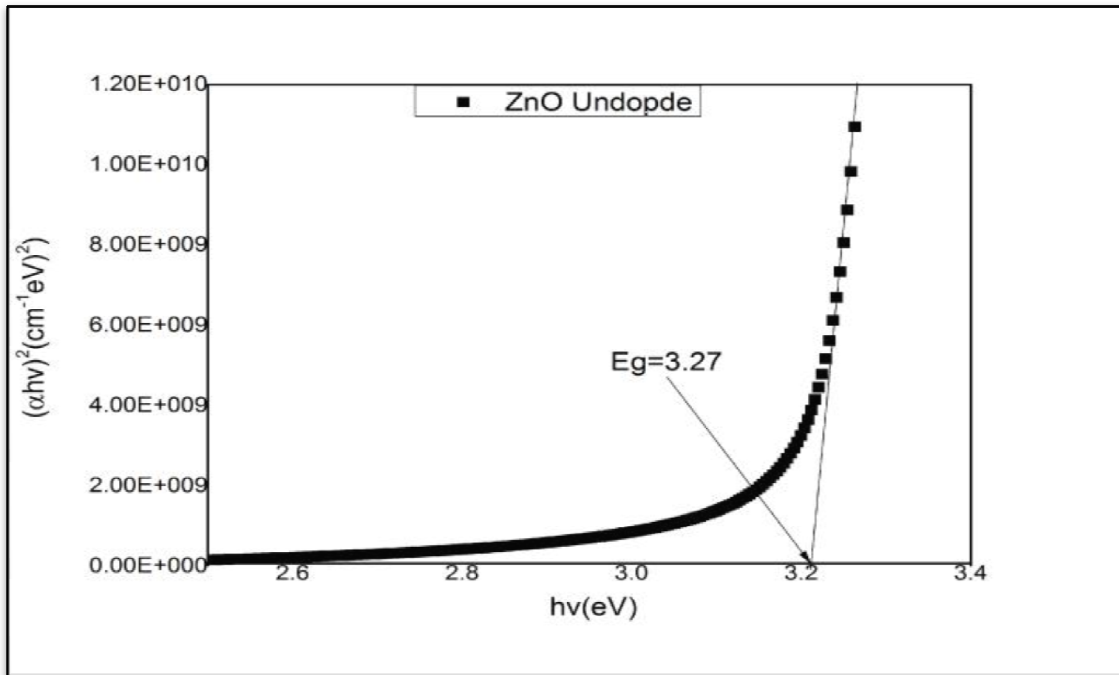
$h\nu$ (eV) طاقة الفوتون.

E_g (eV) الفاصل الطاقي.

B ثابت.

α : معامل الإمتصاص.

حيث يتم رسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ و $(h\nu)$ في الشكل (19.II) بواسطة مد خط مستقيم يكون إمتداده قاطعا لمحور طاقة الفوتون $(h\nu)$ ويتم تحديد قيمة فجوة الطاقة من نقطة تقاطع التي يكون عندها $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [40].



الشكل (19.II): يوضح طيف فجوة الطاقة لأكسيد الزنك النقي.

وقيمة فجوة الطاقة التي تم الحصول عليها لأكسيد الزنك النقي من هذا العمل في حدود

$$E_g = 3.27 \text{ eV}$$

4.2.6.II. طاقة أورباخ:

تعد طاقة أورباخ Urbach من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص الضوئية و البنيوية للطبقات الرقيقة. تربط طاقة Urbach بمعامل الامتصاص وفق العلاقة التالية [30]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/Eu) \dots\dots\dots(11.II)$$

حيث:

α_0 : معامل الامتصاص الأدنى.

Eu : طاقة أورباخ.

h : ثابت بلانك.

ν : تردد الضوء.

من اجل رسم البيان $\ln \alpha$ بدلالة $h\nu$ وبالتالي يمكن تحديد قيمة طاقة اورباخ Eu [41]:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{Eu} \right) \dots\dots\dots(12.II)$$

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

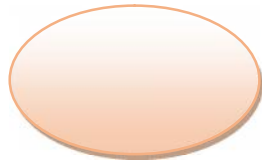
بلورية [42].

7.11. الخاتمة:

تطرقنا في هذا الفصل إلى إلى آلية نمو الطبقات الرقيقة ومختلف طرق الترسيب بحيث توضح لنا من خلال هذا العمل أن طرق التوضع عديدة ومختلفة اختلافا جوهريا لكن لا يمكن تفضيل واحدة عن الأخرى لأن كل طريقة تملك إيجابيات وسلبيات وكل منها مناسبة دون غيرها لترسب طبقات بميزات معينة حيث يرجع استخدام هذه الطرق إلى إمكانية توفرها، وتعتبر استعمالاتها شديدة الانتشار تنطلق من الصورة الفولطية إلى أنظمة التحري والاستكشاف وتشكل بذلك مادة مفتاحية لتنمية التكنولوجيا ثم نتطرق بصفة خاصة إلى طريقة تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك غير المطعم و المطعم بنسب مختلفة من عنصر الكوبالت بواسطة الطرد المركزي المتبعة في تجربتنا ، وفي الأخير تعرفنا على التقنيات المستخدمة في تحليل هذه الطبقات المتمثلة في انعراج الأشعة السينية لتحديد خصائص البنيوية واستخدام الأشعة المرئية فوق البنفسجية لتحديد الخصائص الضوئية.

النتائج و

المناقشات



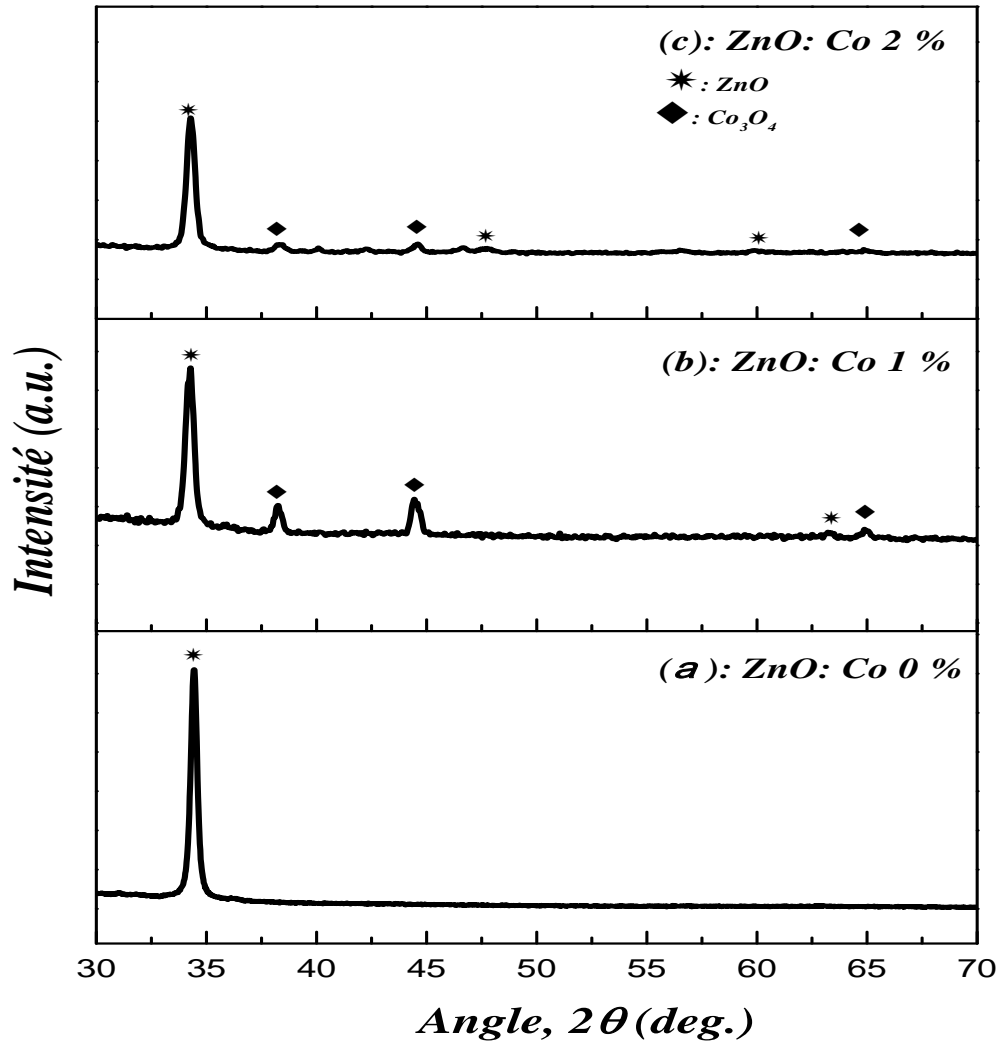
الفصل الثالث

1.III. تمهيد

سنتهم في هذا الفصل بأهم النتائج المتحصل من خلال دراسة تأثير نسب تركيز الكوبالت على خصائص أكسيد الزنك المحضر بتقنية سائل الهلامي والمدعم بالطرود المركزي.

2.III. الخصائص البنيوية

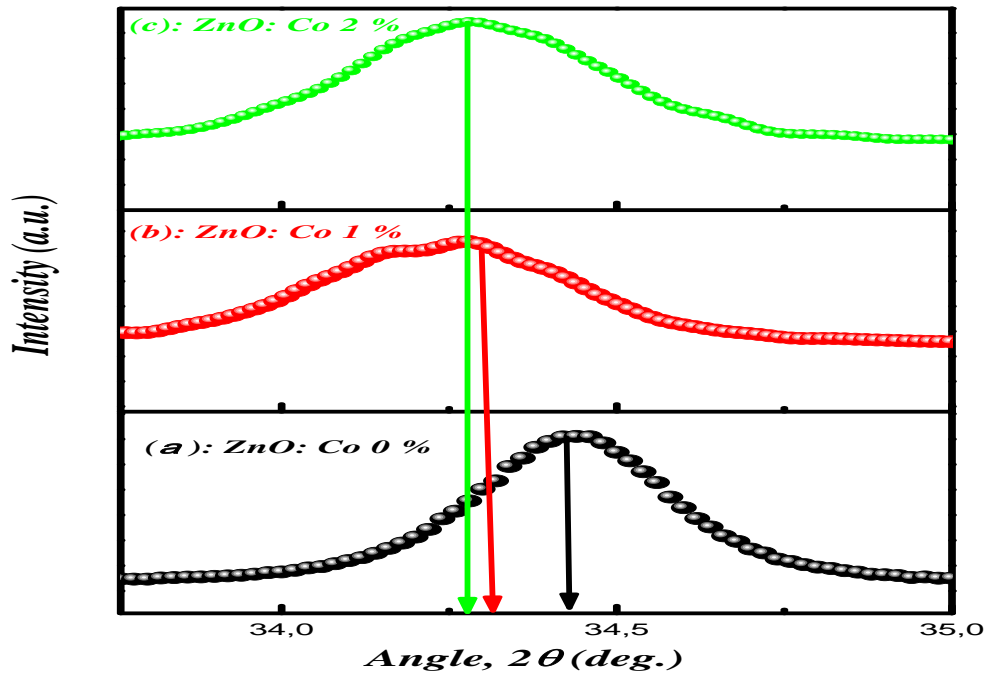
توضح نتائجنا التجريبية الأولية لانعراج الأشعة السينية لطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بعنصر الكوبالت بنسب مختلفة وعدد طبقات ثابتة الموضحة في الشكل (1.III)، يبين لنا مخطط الأشعة السينية ZnO غير المطعم أن هناك قيمة واحدة توافق المستوى البلوري (002) أما زيادة نسبة الكوبالت فتؤدي إلى أن الطبقات المحضرة تصبح متعددة البلورات حيث تتوافق مع القيم (002)، (102)، (110) و (103) ذات زوايا انعراج $34,216^\circ$ ، $47,802^\circ$ ، $56,623^\circ$ و $63,584^\circ$ على التوالي هذه المخططات التجريبية تتطابق مع حيود الأشعة السينية لأكسيد الزنك ذات البنية السداسية (wurtzite) المعطاة في البطاقة (JCPDS No,36 -1451) كما نلاحظ أن جميع الطبقات المحضرة لها اتجاه بلوري مفضل عمودي على المستوى البلوري (002) وهذا نتيجة لتقليل الطاقة السطحية والضغط الداخلي أثناء النمو في الاتجاه البلوري المفضل (002)[1]، بالإضافة إلى القمم الملاحظة لأكسيد الزنك فقد لاحظنا قيم لأطوار ثانوية يمكن أن تنسب لأكسيد الكوبالت Co_3O_4 ذلك أن قابلية ذوبان Co في مصفوفة ZnO يكون بشكل بطيء مما يسبب في تشكل هذه الأطوار الثانوية أو ربما يكون السبب للظروف التجريبية أثناء تشكل الطبقات. هذه الأطوار الثانوية تم ملاحظتها من طرف Jianlong Fu et al. عند تحضير ZnO المطعمة بـ Co_2 [2]. وجود هذه الأطوار الثانوية يساهم بشكل كبير في التأثير على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة خاصة منها الخصائص المغناطيسية حيث الكوبالت يعطي للبلورة صفة الفيرومغناطيسية بينما هذه الأطوار ذات البنية المكعبة تكون فيرومغناطيسية مضادة [3,4].



الشكل (1.III): مخططات انعراج الأشعة السينية لطبقات الرقيقة ZnO بدلالة تركيز

الكوبالت.

من خلال النتائج المبينة وبتكبير ذروة (002) نلاحظ أن هناك تغير في موضع 2θ وكذلك العرض عند منتصف الارتفاع FWHM وكذلك شكل الذروة، يوضح الجدول (1.III) تغيرات 2θ وFWHM بدلالة نسب تركيز الكوبالت، نلاحظ أن زاوية الانعراج الموافقة للمستوى البلوري (002) تنزاح نحو الزوايا الصغيرة بينما العرض عند منتصف الارتفاع يتزاي.

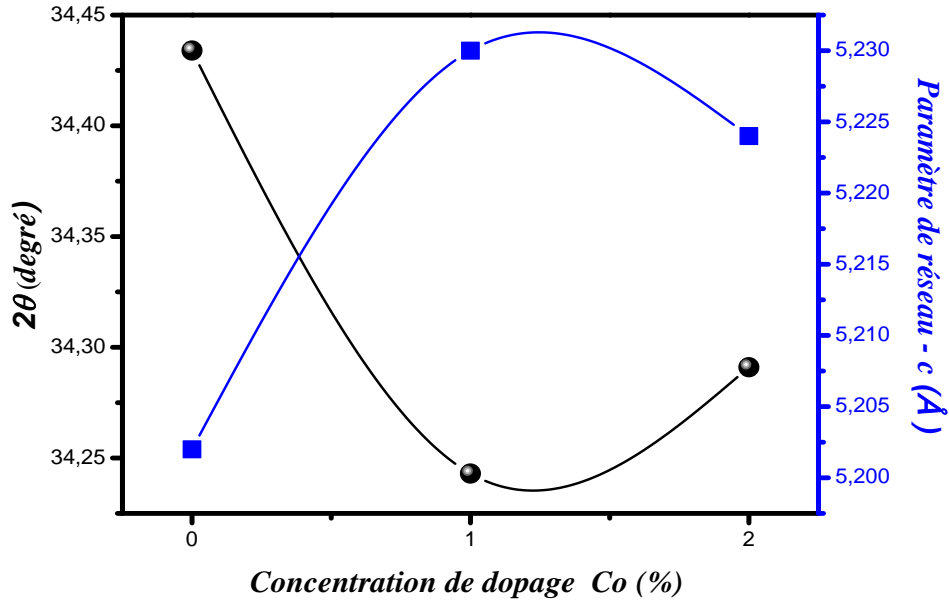


الشكل (2.III): الذروة الموافقة لمستوي البلوري (002) لطبقات الرقيقة ZnO المطعمة بالكوبالت.

لحساب ثابت الشبكة البلورية (c) [5] والنتائج موضحة في الشكل (3.III).

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \dots \dots \dots (1)$$

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



الشكل (3.III): تغيرات ثابت زاوية الانعراج ل (002) وثابت الشبكة c لطبقات الرقيقة ZnO المطعمة بالكوبالت.

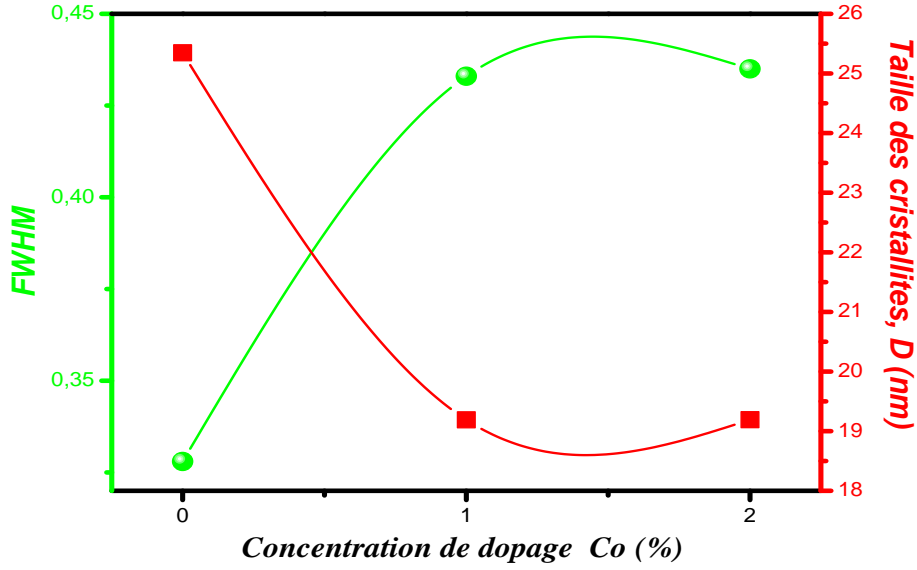
تم حساب ثابت الشبكة (c) ، للعينات المحضرة. ووجدنا أن ثابت الشبكة c، في تزايد ملحوظ ويقابله نقصان في قيمة الزاوية 2θ وهذا ما يؤكد أن التطعيم أثر في التركيب البلوري. ويمكن تفسير هذه التغيرات c أنه تم استبدال الأيون الزنك Zn²⁺ التي تملك نصف قطر (74pm) بأيون الكوبالت Co²⁺ ذات نصف القطر (72pm) [6, 7].

كما تم حساب الحجم البلوري (D) [8]، كثافة الانخلاعات (δ) [9] والنتائج موضحة في الشكل (4.III).

$$D = \frac{0.9\lambda}{(\beta_{obs}^2 - \beta_{ins}^2)^{1/2} \cos\theta_{\beta}} \dots \dots \dots (3)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots \dots \dots (4)$$

حيث λ, β و θ هي طول الموجي المستعمل للأشعة السينية ($\lambda_{CuK\alpha}=1,5418\text{\AA}$)،
 $\beta=(\beta_{exp}^2-\beta_{inst}^2)^{1/2}$ العرض عند منتصف الارتفاع عند زاوية الانعراج بعد التصحيح بالراديان
 (التصحيح يكون بحذف عرض الناتج عن الجهاز) وزاوية الانعراج براغ للطبقات المحضرة على
 التوالي:



الشكل (4.III): تغيرات FWHM والحجم البلوري D لطبقات الرقيقة ZnO المطعمة بالكوبالت.

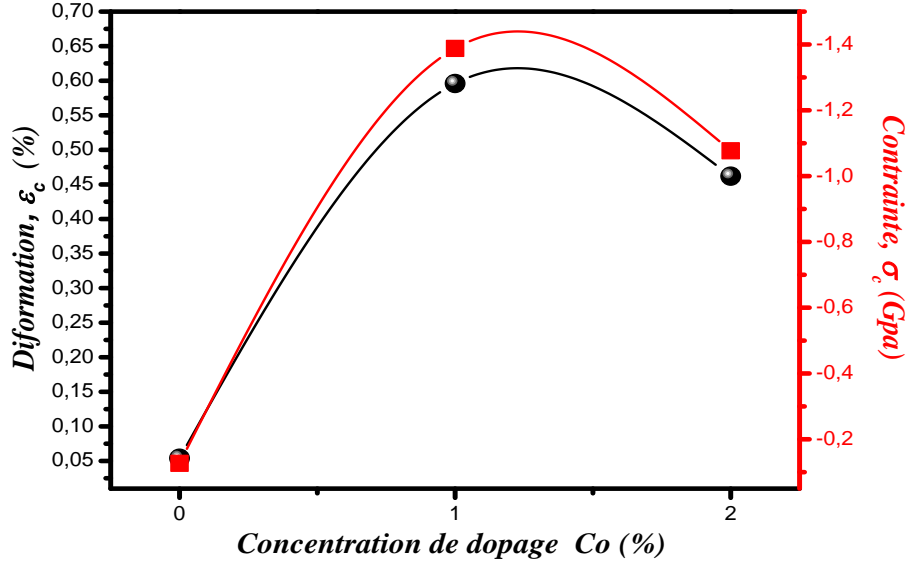
نلاحظ نقصان الحجم البلوري من 25,346 إلى 19,190nm يقابله زيادة في كثافة الانحلاعات δ ، وربما يمكن تفسير نقصان الحجم الحبيبي إلى زيادة نسبة الكوبالت التي تعمل على تعطيل تكتل حبيبات ZnO وهذا يؤدي إلى تشكل حبيبات أكثر بتكتل اقل [10].

تم حساب التشوه البلوري ϵ_c والإجهاد (σ_c) على المحور (c) [11, 12]، النتائج موضحة في الشكل (5.III) تم حسابها وفق العلاقات التالية:

$$\epsilon_c = \frac{C_{film}-C_{bulk}}{C_{bulk}} 100\% \dots \dots \dots (5)$$

$$\sigma_c = -2.33 \times 10^{11} \left(\frac{C_{film}-C_{bulk}}{C_{bulk}} \right) \dots \dots \dots (6)$$

حيث C_{bulk} ، C_{flim} هي ثوابت الشبكة البلورية للطبقات ZnO المحضرة والمأخوذ بالبطاقة على التوالي.



الشكل (III.5): تغيرات التشوه والاجهاد لطبقات الرقيقة ZnO المطعمة بالكوبالت.

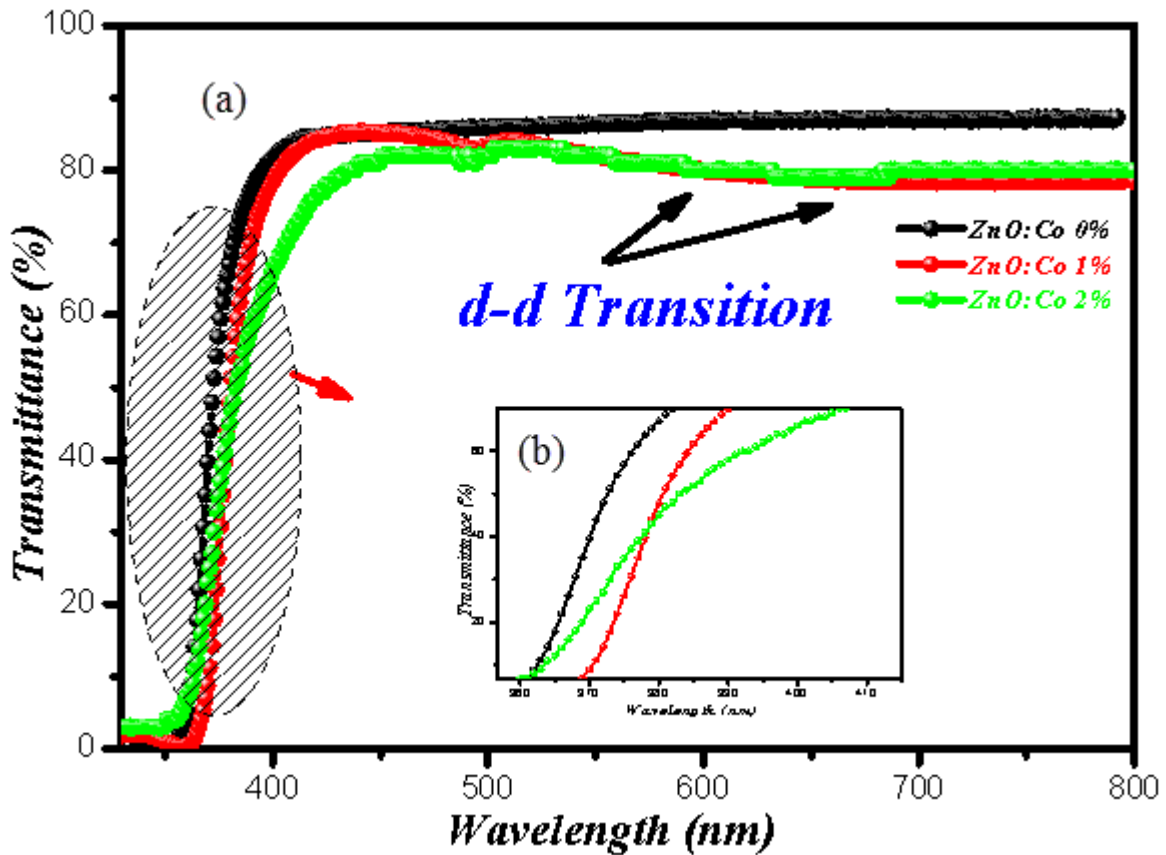
أما زيادة التشوه البلوري بزيادة نسب التطعيم بـ Co، فتعود إلى دخول عنصر Co إلى مصفوفة ZnO واحتلال عنصر Co مواضع Zn [13]، أما القيم السالبة لقيم الإجهاد فتعود بدرجة الأولى إلى عدم تطابق معامل التمدد الحراري للركيزة الزجاجية والطبقات المرسبة [14].

الجدول (III.1): تغيرات 2θ و FWHM بدلالة نسب تركيز الكوبالت.

Sample	2θ (deg.)	FWHM (deg.)	C (nm)	D (nm)	δ ($10^3/nm^2$)	ϵ_c (%)	σ_c (GPa)
Co-doped ZnO 0%	34,434	0,328	5,202	25,346	1,556	0,054	-0,127
Co-doped ZnO 1%	34,243	0,433	5,230	19,190	2,715	0,596	-1,388
Co-doped ZnO 2%	34,291	0,435	5,224	19,192	2,714	0,462	-1,077

III.3. الخصائص الضوئية

يوضح الشكل (III.6 : (a)) تغير النفاذية الضوئية بدلالة الطول الموجي من 300 إلى 800nm لمختلف الطبقات المحضرة 0 ، 1 و 2% حيث نلاحظ أن ZnO النقي يمتلك نفاذية عالية في المجال المرئي تقدر بحوالي 85% وطاقة امتصاص في المجال فوق البنفسجي حوالي 385nm وهذا راجع إلى أن ZnO يمتلك فجوة طاقة كبيرة نوعا ما تسمح بمرور الضوء المرئي وامتصاص قوي للأشعة فوق البنفسجية وبزيادة نسبة التطعيم بعنصر الكوبالت نلاحظ أن هناك تغير طفيف في نفاذية الطبقات حيث أنها تنقص قليلا لتصبح في حدود 80% في المجال المرئي إضافة إلى انزياح طفيف في طاقة الامتصاص في المجال فوق البنفسجي كما هو موضح في الشكل (III.6 : (b)).



الشكل (III.6): النفاذية الضوئية لطبقات الرقيقة لـ ZnO المطعم بالكوبالت

(a) في المجال UV-Vis (b) في المجال UV.

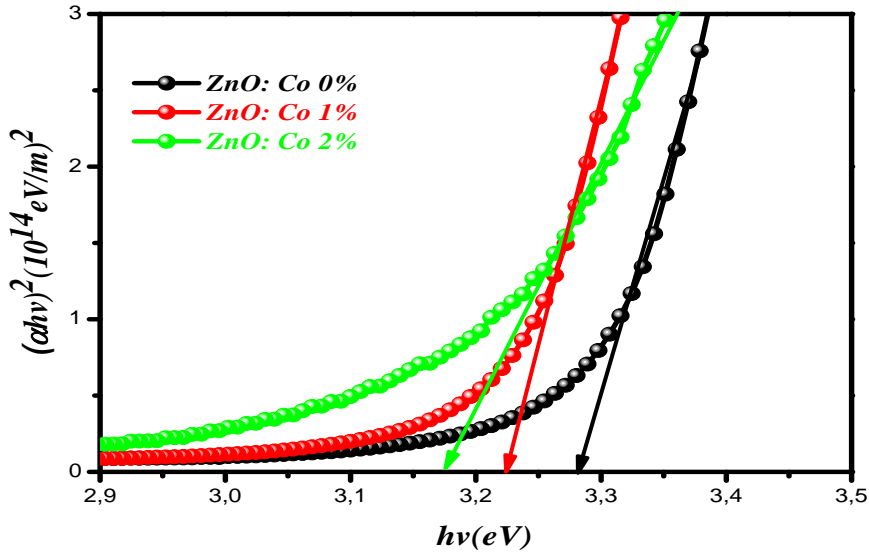
ومن خلال هذا المنحنى الأخير يمكن حساب فجوة عصابة الطاقة (E_g) باستعمال نموذج Tauc's [15] باستعمال المعادلة التالية:

$$(\alpha h\nu)^n = B (h\nu - E_g) \dots\dots\dots (7)$$

حيث α معامل الامتصاص [16] الذي يعطي بالعلاقة التالية:

$$\alpha = \frac{\ln(\frac{1}{T})}{t} \dots\dots\dots (8)$$

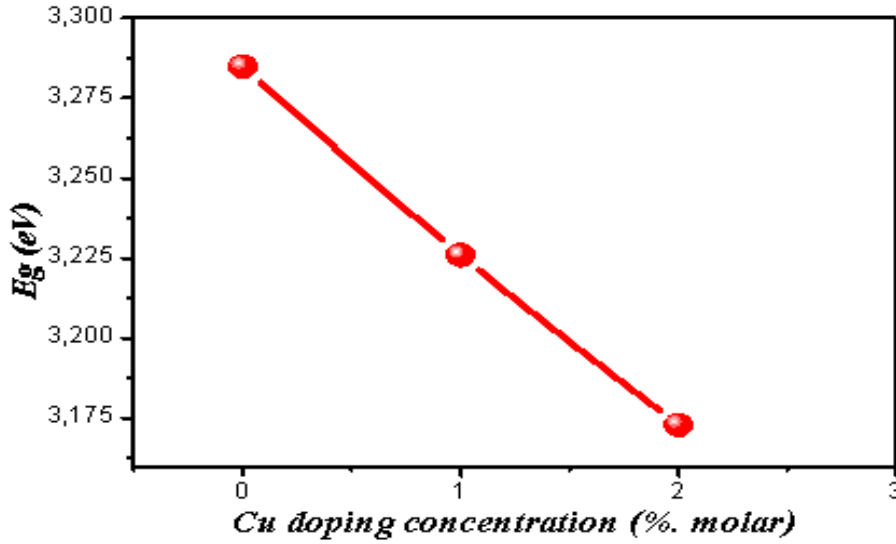
حيث T تمثل النفاذية الضوئية، t سمك الطبقة، B ثابت و $n=2$ في حالة فجوة عصابة الطاقة المباشرة و برسم المنحنى $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة الطاقة $(h\nu)$ في مجال الامتصاص يتم استنتاج E_g من خلال التقاطع من محور الفواصل الشكل (7.III).



الشكل (7.III): المنحنى $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة الطاقة $(h\nu)$ في مجال الامتصاص.

ونلاحظ من خلال الشكل (8.III) أن فجوة الطاقة تتناقص بشكل خطي مع زيادة نسبة التطعيم Co ويرجع هذا النقصان لفجوة الطاقة ذلك أن Co^{+2} يعوض Zn^{+2} في مصفوفة ZnO

فيحدث هناك تفاعل بين الكترولونات الطبقة d لأيونات الكوبالت والكترولونات الاكسجين لطبقة sp يؤدي إلى انخفاض عصابة النقل ورفع عصابة التكافؤ وهذا يؤدي إلى تقلص في فجوة عصابة الطاقة ل ZnO المطعم بـ [6]Co.



الشكل (8.III): فجوة الطاقة ل ZnO المطعم بالكوبالت.

4.III. الخاتمة

قمنا في هذا الفصل بدراسة الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة باستعمال حيود الأشعة السينية (DRX) حيث تبين لنا أن أكسيد الزنك ذو تركيب سداسي متراس وينمو في الاتجاه (002) و أن ثابت الشبكة c و التشوه البلوري يزداد بزيادة تركيز التطعيم و نقصان في الحجم البلوري بزيادة التطعيم بعنصر الكوبالت و ظهور قيم سالبة للإجهاد . كما قمنا أيضا بدراسة الخصائص الضوئية باستعمال الأشعة المرئية-فوق البنفسجية التي أثبتت أن أكسيد الزنك النقي يمتلك نفاذية عالية في المجال المرئي تقدر بحوالي 85% و طاقة امتصاص في المجال فوق البنفسجي تقدر بحوالي 385nm و نقصان فجوة الطاقة بزيادة التطعيم ومنه نستنتج أن أكسيد الزنك يمتلك فجوة طاقة كبيرة تسمح بمرور الضوء المرئي وامتصاص قوي للأشعة فوق البنفسجية.

خلاصة عامة

من خلال هذا العمل تمت دراسة الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك غير المطعم و المطعم بالكوبالت بتراكيز مختلفة والمحضر بتقنية الطرد المركزي المرسبة على الزجاج، حيث تم التطرق في الفصل الأول إلى دراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وخصصنا الدراسة على أكسيد الزنك، أما في الفصل الثاني فقد تطرقنا إلى عموميات حول الطبقات الرقيقة بتقنية الترسيب، ومن خلال دراستنا النظرية تبينا لنا تقنية سائل هلام بالطرد المركزي هي تقنية بسيطة وغير مكلفة التي اعتمدنا عليها في دراستنا، حيث تم ترسيب طبقات رقيقة غير مطعمة ومطعمة بنسب مولية بذرات الكوبالت وفي نهاية هذا الفصل تحدثنا عن طرق تحليل التي اعتمدنا عليها في تحديد الخصائص البنيوية والضوئية، أما الفصل الثالث فهو مخصص للنتائج التجريبية إذ قمنا بتحليل الخصائص البنيوية من خلال مخططات حيود الأشعة السينية والخصائص الضوئية من خلال قياسات الامتصاصية والنفاذية لأشعة المرئية وفوق البنفسجية، وقد بينت النتائج الدراسية بواسطة حيود الأشعة السينية أن طبقات أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت ذات بنية سداسية متراسة و الاتجاه المفضل للنمو هو (002) وبينت النتائج أيضا أن نسب تطعيم بذرات الكوبالت تؤثر بشكل مباشر على ثوابت الشبكة البلورية و الحجم البلوري، التشوه البلوري و وجود قيم سالبة للإجهاد تعود إلى عدم تطابق التمدد الحراري للركيزة و الطبقات المرسية، كما بينت دراسة الخصائص الضوئية من خلال طيف النفاذية و الامتصاصية لمدى الأطوال الموجية 300nm إلى 800nm قد وجد أن النفاذية تزداد بزيادة نسبة التطعيم بالكوبالت بمعدل 85% و أعلى قيمة لها كانت عند نسبة التطعيم 2% حيث تم حساب فجوة الطاقة E_g باستخدام قانون $Tauc's$ و وجدنا أيضا أن بزيادة نسبة التطعيم تنقص فجوة الطاقة التي تؤدي إلى انخفاض عصابة النقل و رفع عصابة التكافؤ.

خلاصة عامة

- وبعد إتمام هذه الدراسة فإننا نسجل الآفاق المستقبلية لتكون مجال بحث و دراسة في المستقبل من أجل تحسين و تدعيم النتائج المتحصل عليه:
- ✓ دراسة الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك المطعم بالكوبالت المحضرة بتقنية سائل هلام بالطرد المركزي.
 - ✓ دراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص البنيوية و الضوئية لأكسيد الزنك المطعم بالكوبالت و المحضرة بتقنية الطرد المركزي.
 - ✓ تحضير طبقات رقيقة بالطرق الفيزيائية التبخر في الفراغ.
 - ✓ إتباع طرق أخرى لتحضير طبقات الرقيقة مثل طريقة سائل هلام بالغمس و مقارنة النتائج مع الطريقة المتبعة في دراستنا (الطرد المركزي).

مراجع المقدمة العامة

- [1] س. عزارة حسين، غ. جليل عبد السادة، تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص التركيبية لأغشية فرايت الخارصين ZnFe₂O₄ ، مجلة جامعة كربلاء العلمية، المجلد 11، العدد 1، ص 58-66، 2018.
- [2] T. Erslev، Q. Chiang, H .David, F. Wager, J. Cohen, Electronic properties of amorphous zinc tin oxide films by junction capacitance methods. Journal of Non-Crystalline Solids , Vol. 354 ، N° 19-25 , p. 2801,2008.

مراجع الفصل الأول

- [1] 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
- [2] K.Baedeker, Ann. Phys. Vol 22,P749 , (1907) .
- [3] P. F. GERHARDINGER, R. J. MCURDY, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc, Pittsburg, Vol. 426, p 399.
- [4] M. Yilmaz , " Characteristic Properties Of Spin Coated Zno Thin Films: The Effect Of Ni Doping ",Iopscience .The Royal Swedish Academy Of Sciences ,Vol89,Pp7,(2014) .
- [5] ص. ردينة ، " دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية Ni(1-x)ZnxO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، شهادة ماجستير، جامعة ديالى العراق، ص 22، 2011.
- [6] Meriem BOUHENNI "Structural and opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis(hom mad).for the Degree of Master.
- [7] Clark I Bright, Chapter 7, 50 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters, SVC (2007) 42.
- [8] K. BADEKER," Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds" , Ann. Phys.vol 22, p749 , (1907).
- [9] T.H. Vlasenflin and M. Tanaka, Solid State Commun, 141 (2007) 292–294.
- [10] أ.زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO ، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.
- [11] ج. بوصبيح صالح، ص. لبيبات، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu) ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018 .
- [12] T.J. STANIMIROVA," Investigation on the structural and optical properties of tin oxide films grown by pulsed laser deposition" , Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol 7, p1335- 1340, (2005).
- [13] 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).

- [14] S. Boulmelh, "Elaboration Et Caractérisation D'un Dépôt De Couches Minces D'oxyde De Zinc Par Spray Pyrolyse", Mémoire De Magister, Univ. Frères Mentouri Constantine(2015).
- [15] El.H.Charef, "Détermination De Caractéristiques Optiques Des Couches Mines Du Zno Elaborées Par Spray Ultrasonique" ,Centre Universit Aire D'el-Oued (2012).
- [16] م. حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.
- [17] 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), Thèse de doctorat, Université Mohamed V-AGDAL, 2013.
- [18] 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).
- [19] ب . حمصي" دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصدير SnO₂ المطعم الانتومان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية .مذكرة ماستر فرع فيزياء،جامعة الوادي.
- [20] A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des Verres ordinaires", Memoire de Magiter ,UNIVERSITE D'ELOUED , (2013).
- [21] J. ZHAO, X.J. ZHAO, J.M. NI, H.Z. TAO, " Structural, electrical and optical properties of p-type transparent conducting SnO₂:Al film derived from thermal diffusion of Al/SnO₂/Al multilayer thin films" , Acta Materialia, vol 58, p6243- 6248, (2010).
- [22] O. MAKSIMOV, "Recent Advances and Novel Approaches of p-Type Doping of Zinc Oxide", Revue of Advanced Materials Science, vol 24, p 26-34, (2010).
- [23] 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).
- [24] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D. Schleich "Thin film crystalline SnO₂-Lithium electrodes "Journal of the Electrochemical Society, Vol. 145 N°1, p. 1, 1998.
- [25] S.Ben" Solid States Electronic Devises ",Hall International ,Inc,Usa, (1990) .
- [26] J.I.Pankove, " Optical Processes In Semiconductors" By Prentice-Hall,Inc,(1971).
- [27] O.Stenzel"The Physics Of Thin Film Optical Spectra ",Printed In Germmany ,(2005).
- [28] C.PAGES, Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2007).
- [29] X. HUAT, Synthesis of highly conductive and transparent ZnO nanowhisker films using aqueous solution , Journal of the Ceramic Society of Japan, vol 116, p384-388 , (2008)
- [30] 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).
- [31] E . ELANGO VAN, K . RAMAMURTHI, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films , Applied Surface Science, vol 249, p183– 196, (2005).

- [32] م. ناجم الزكوم، "الكيمياء اللاعضوية"، كتاب مترجم، الجزء الثاني، (1988)
- [33] R. C. Weast And M. J. Astle, "Hand Book Of Chemistry And Physics", Crc Press, (1979).
- [34] C. Jagadish, S. J. Pearton (eds), Zinc Oxide Bulk Thin Films and Nanostructures, Elsevier, Oxford (2006).
- [35] 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).
- [36] K. H. Hellwege And O. Madelung, Landolt-Bornstein New Serie, Group Iii ,17a (Springer, Berlin, 1982).
- [37] F. Ynineb , "Etude Et Realisation De Structures A Base D'oxyde De Zinc ", These De Doctorat , Universite Des Freres Mentouri Constantine , (2015).
- [38] 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).
- [39] ع. عباس إبراهيم ، ه. متى عبد الأحد ، " الكترولونات أشباه الدوصلات " ، الجامعة الدستتصرية ، (1990).
- [40] T. K. Subramanyam , B. Srinivasulu, and S. Uthanna , "Physical Propertie of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures", Crystal Research and Technology, vol. 35, no. 10, p. 1193, (2000).
- [41] زياد طارق خضير المجمعى " تصميم وتصنيع التراكيب النانوية المنماة بتقنية APCVD ودراسة بعض الخواص الفيزيائية وظروف الترسيب للمركب (ZnO: Fe) كلية التربية ابن الهيثم- جامعة بغداد.
- [42] A. Hafdallah, "Etude Du Dopage Des Couches Minces De Zno Elaborées Par Spray Ultrasonique ", Thèse De Magister, Université De Constantine, (2007) .
- [43] P. Sagar, M. Kumar, And R. M. Mehra, "Electrical And Optical Properties Of Sol-Gel Derived Zn:Al Thin Films", Material Science-Poland, Vol. 23, No. 3, P. 685, (2005).
- [44] - [http:// www.cn-zinc-oxide.eu/product.htm](http://www.cn-zinc-oxide.eu/product.htm).
- [45] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, vol 348, (1999).
- [46] L. Youssef , "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces Conductrices Et Transparentes Pour Les Cellules Solaire De Type Tco/Zns/Cis" , Memoire De Magister, Universite Des Sciences Et De La Technologie D'oran ,(2011) .
- [47] N. Bouhssira, "Elaboration Des Films Minces D'oxyde De Zinc Par Evaporation Et Par Pulverisation Magnetron Et Etude De Leurs Proprietes", Thèse De Doctorat, Universite Constantine 1, (2013).
- [48] H. Sefardjella , " Propriétés Opto-Electriques Des Films Minces Du Dioxyde D'étain", These De Doctort, Université 20 Aout 1955- Skikda, (2015).
- [49] K. Ramamoorthy, M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, C. Sanjeeviraja, "Materials Chemistry And Physics", Vol 85 , P 257, (2004).

- [50] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, Y. C. Lee, O. K. Tan, L. Vayssieres , Nanotechnology, Vol 17 , (2006).
- [51] C. Tropis, " Couches Minces D'oxydes Spinelles Et De Nanocomposites Spinelle - Cuo A Propriétés Semi-Conductrices Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gaz ", Thèse De Doctorat, Université Toulouse Iii - Paul Abatier, (2009).
- [52] M.Tinouche, « Élaboration et caractérisations de couches minces à base de cobalt », Mémoire de Master, Univ- Ferhat Abbas-Sétif, (2010).
- [53] H.Souici, « L'influence du temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de Co₃O₄ élaborée par spray pneumatique », Mémoire de Master, Univ-Med Khider – Biskra, (2018).
- [54] Kh.Habchi, « Effect of substrate temperature on the properties of Co₃O₄ thin films elaborated by spray pneumatic», Mémoire de Master, Univ-Med Khider –Biskra, (2017).
- [55] N.Guesmia, « L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de Co₃O₄ élaborées par spray pneumatique », Mémoire de Master, Univ-Med Khider – Biskra, (2017).
- [56] Bhawana, Preparation and characterization of Cobalt Oxide thin films, Master of thechnology , Indian institute of technology Roorkee, 2006.
- [57] P.N. Shelke, Y.B. Kholam, K.R. Patil, S.D. Gunjal, S.R. Jadkar, M.G. Takwale, K.C. Mohite, J. Nano-Electron. Phys. 3(1), 486–498 (2011).
- [58] A. Tabet, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat distancebec-substrat) des films minces de ZnO par spray. Mémoire de Magistère Université Mohamed Khider, Biskra, 2013.

مراجع الفصل الثاني

- [1] F.Kermiche, "Elaboration De Couches Minces ZnO Par Ablation Laser Et Caractérisation Physique " , Thèse Doctorat En Sciences En Physique , Université Frères Mentouri Constantine , (2015).
- [2] A.MOUSTAGHFIR , " laboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc", université BLAISE PASCAL, p19, (novembre 2004).
- [3] ع. مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [4] 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.
- [5] T. Abdelaziz, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray. Mémoire de Magistère, Université Mohamed Kheider, Biskra, 2013.
- [6] J. Ebothé, A. El Hichou, P. Vautrot, M. Addou, "Flow Rate and Interface Roughness Of Zinc Oxide Thin Films Deposition By Spray Pyrolysis Technique", Journal of Applied Physics, **93**, 632-637, (2003)
- [7] W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, thèse de doctorat, Université de limoges, 2009.
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] J. Garnier, Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques, thèse de doctorat, l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [11] P. M. Bellan , "Fundamentals Of Plasma Physics " , Pasadena; California , (2004).
- [12] B . J . Lokhande , P.S PATIL, M.D UPLANE," Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization", Materials Letters , vol57, p573-579, (2002).

- [13] P. ROCA, " Science des materiaux et techniques du reacteur dans le depot par procede plasma rf de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogene", Thèse de Doctorat, Paris 7, (1988).
- [14] خ. بن ساسي، ن. مبروكي، دراسة تأثير مصدر النيكل على الخصائص البصرية والكهربائية لطبقات رقيقة لأكسيد النيكل، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017.
- [15] F.Ynineb, " Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco)", Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, (2009).
- [16] حمصي بن سالم" دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنية لشرائح أكسيد القصدير SnO₂ المطعم بالانتيموان Sb موضع بطريقة الامواج فوق الصوتية. مذكرة ماستر فرع فيزياء، جامعة الوادي.
- [17] H . Benelmadjat , " Elaboration Et Caractérisation Des Composites Dopés Par Des Agrégats Nanométriques De Semi Conducteurs", Mémoire De Magister , Université Constantine,(2007).
- [18] ف. خلفاوي، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير SnO₂ المطعم بالكوبالت (Co) ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.
- [19] S . MENAKH , " Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, thème de magister , université de Constantine , (2010).
- [20] L. BOMNSTEIN, Semi-conducteur quantum structures, Sub volume C Optical Prophéties part3, Vol . 3-34, springer (2004).
- [21] El .H .CHAREF, " Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED , (2012).
- [22] س. مذكرة .رحماني، ج. واسع، تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الحراري، ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2017 .
- [23] ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe) ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017 .
- [24] F. Cesbron , P. Lebrun , Le Cléach J.-M., Deville J. Quartz Et Autres Minéraux De La Silice, Minéraux Et Fossiles, Hors Série N°11, P100, (2000).
- [25] S.RAHMANE, Elaboration et caractérisation des couche mince par spray pyrolyse et pulvirisation magnitroun, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra (2008).
- [26] حريز بلقاسم منال" دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الامواج فوق الصوتية" مذكرة ماستر، فرع فيزياء، جامعة الوادي.

- [27] I. Guesmi, "Dépôt De Couches Minces De Cuivre Sur Substrats Polymère De Formes Complexes Par Pulvérisation Cathodique Magnétron Avec Ionisation De La Vapeur", Thèse De Doctorat, Université Paris Sud – Xi,(2011).
- [28] A. NecmeddinYazici, O. Mustafa, ztas- MetinBed'ir, Journal of Luminescence 104, 115, (2003).
- [29] ج. يوصبيح صالح، ص. لبيها، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.
- [30] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires". Université d'El oued (2013).
- [31] O. Daranfad, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", Memoire de Magister, université de Constantine,(2010).
- [32] L. Paawlowski. Dépôts physiques, techniques microstructures et propriétés Presse polytechniques, universitaires romandes, (2003).
- [33] P. Iman, Synthes is and characterization of Fe-Ni-Co doped ZnO diluted magnetic semiconductor, doctorate thesis, University Shimla-171005, 2012.
- [34] رحيم أحمد علي تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية للأغشية (Cd-CrO) الرقيقة، كلية العلوم جامعة دالي، رسالة ماجستير.
- [35] Salah YAHIAOUI , " L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés descouches minces d'oxyde d'étain SnO2 élaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire pour obtenir le diplôme de Magister , Université Mohamed Khider – Biskra 2014.
- [36] A.A. Yadava, E.U. Masumdar, A.V. Moholkar, M. Neumann-Spallart , 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 , Vol488 , 350–355 , (2009).
- [37] Syed Mansoor Ali , W.A. Farooq , M.R. Baig , M.A. Shar, M. Atif , S.S. Alghamdi, M.S. Algarawi, Naeem-Ur-Rehman, M. Hammad Aziz " Structural And Optical Properties Of Pure And Ag Doped Zno Thin Films Obtained By Sol Gel Spin Coating Technique ",Materials Science-Poland ,Vol 33(3), 601-605, (2015).

- [38] B. Hakim, Etude de l'effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pour application photovoltaïque, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdas, 2010.
- [39] R. Jurgen, Meyer-Arendt "Introduction To Classical And Modern Optics", Fourth Edition, Published By Prentice-Hall Inc, (1995).
- [40] G.D. Cody, Urbach edge of crystalline and amorphous silicon: a personal review, Journal of Non-Crystalline Solids, vol.141, p. 3-15 (1992).
- [41] A. Taabouch, Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, thèse magister Université, Mentouri Constantine, 2010.
- [42] 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] D. Aryanto, W. Jannah, S.T. Masturi, A. Wismogroho, P. Sebayang, M.P. Sugianto, Preparation and structural characterization of ZnO thin films by sol-gel method, in: J. Phys. Conf. Ser, 2017.
- [2] J. Fu, X. Ren, S. Yan, Y. Gong, Y. Tan, K. Liang, R. Du ,X. Xing, G. Mo, Z. Chen, Synthesis and structural characterization of ZnO doped with Co, Journal of alloys and compounds, 558 (2013) 212-221.
- [3] H.-T. Zhang, X.-H. Chen, Controlled synthesis and anomalous magnetic properties of relatively monodisperse CoO nanocrystals, Nanotechnology, 16 (2005) 2288.
- [4] Y. Ichiyanagi, Y. Kimishima, S. Yamada, Magnetic study on Co₃O₄ nanoparticles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272 (2004) E1245-E1246.
- [5] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L. Ono, B.R. Cuenya, H. Heinrich, Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium, Applied Surface Science, 256 (2010) 1895-1907.
- [6] R. Baghdad, N. Lemée, G. Lamura, A. Zeinert, N. Hadj-Zoubir, M. Bousmaha, M. Bezzerrouk, H. Bouyanfif, B. Allouche, K. Zellama, Structural and magnetic properties of Co-doped ZnO thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis method, Superlattices and Microstructures, 104 (2017) 553-569.
- [7] G. Vijayaprasath ,R. Murugan, G. Ravi, T. Mahalingam, Y. Hayakawa, Characterization of dilute magnetic semiconducting transition metal doped ZnO thin films by sol-gel spin coating method, Applied surface science, 313 (2014) 870-876.
- [8] J. Sengupta, A. Ahmed, R. Labar, Structural and optical properties of post annealed Mg doped ZnO thin films deposited by the sol-gel method, Materials Letters, 109 (2013) 265-268.
- [9] G. Williamson, R. Smallman, III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, Philosophical Magazine, 1 (1956) 34-46.
- [10] D. Guruvammal, S. Selvaraj, S.M. Sundar, Structural, optical and magnetic properties of Co doped ZnO DMS nanoparticles by microwave irradiation method, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 452 (2018) 335-342.

- [11] M.N.H. Mia, M.F. Pervez, M.K. Hossain, M.R. Rahman, M.J. Uddin, M.A. Al Mashud, H.K. Ghosh, M. Hoq, Influence of Mg content on tailoring optical bandgap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method, *Results in physics*, 7 (2017) 2683-2691.
- [12] E. Muchuweni, T. Sathiaraj, H. Nyakoty, Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications, *Heliyon*, 3 (2017) e00285.
- [13] A. Moreh, M. Momoh, H. Yahya, B. Hamza, I. Saidu, S. Abdullahi, Effect of Thickness on Structural and Electrical Properties of CuAlS₂ Thin Films Grown by Two Stage Vacuum Thermal Evaporation Technique, *Int. J. Phys. Math. Sci.*, 8 (2014) 1084-1088.
- [14] G.H. Mhlongo, K. Shingange, Z.P. Tshabalala, B.P. Dhonge, F.A. Mahmoud, B.W. Mwakikunga, D.E. Motaung, Room temperature ferromagnetism and gas sensing in ZnO nanostructures: Influence of intrinsic defects and Mn, Co, Cu doping, *Applied Surface Science*, 390 (2016) 804-815.
- [15] A. Kaphle, P. Hari, Enhancement in power conversion efficiency of silicon solar cells with cobalt doped ZnO nanoparticle thin film layers, *Thin Solid Films*, 657 (2018) 76-87.
- [16] C. Gumus, O. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe, Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method, *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 8 (2006) 299.

الملخص

يهدف هذا العمل إلى تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك ZnO غير المطعم و المطعم بعنصر الكوبالت بنسب مولية مختلفة (1% ، 2% ، 3%) على ركيزة من الزجاج بتقنية المحلول الهلامي بالطرد المركزي. تم الكشف عن الخصائص البنيوية والضوئية عن طريق انعراج الأشعة السينية ومطيافية الأشعة المرئية -فوق البنفسجية. من خلال النتائج البنيوية المتحصل عليها تبين أن كل الطبقات الرقيقة المحضرة تتبلور في بنية Hexagonal wurtzite مع نمو مفضل وفق المستوى البلوري (002) حيث لاحظنا أن ثابت الشبكة c يزداد بزيادة تركيز التطعيم أيضا نقصان في الحجم البلوري و زيادة في التشوه البلوري بزيادة التطعيم بعنصر الكوبالت و ظهور قيم سالبة للإجهاد. أثبتت النتائج الضوئية المتحصل عليها أن أكسيد الزنك النقي (ZnO) يمتلك نفاذية عالية في المجال المرئي تقدر بحوالي 85% و طاقة إمتصاص في المجال البنفسجي تقدر بحوالي 385 nm كما أن الفاصل الطاقي E_g ينقص بزيادة التطعيم.

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة، الأكاسيد الناقلة الشفافة، تقنية سائل هلام بطرد المركزي، أكسيد الزنك، الخصائص البنيوية والضوئية.

Résumé

L'objectif de ce travail est de déposer des couches minces de ZnO non dopé et dopé avec des concentrations molaires différents de cobalt (0% , 1% , 2 mol%) sur des substrats en verre par la technique sol-gel/spin coating. Les propriétés structurales et optiques ont été obtenues respectivement par diffraction des rayons X et spectroscopie UV-visible. Les résultats structuraux montrent que tous les couches minces cristallisées dans la structure Hexagonal wurtzite avec une orientation préférentielle suivant le plan atomique (002). On remarque que une augmentation de paramètre de réseau c, une diminution de taille cristallite, une augmentation de la déformation cristalline et des valeurs négatives de stress avec l'augmentation de la concentration de dopage de Co. Les résultats optiques obtenus montrent que l'oxyde de zinc pur (ZnO) présente une transmittance élevée dans le domaine visible, estimée à environ 85%, et une énergie d'absorption dans le domaine violet, estimée à environ 385 nm, et une diminution de gap d'énergie E_g avec l'augmentation de dopage.

Mots clés : Couches minces, Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Sol-gel/Spin coating, Oxyde de zinc, les propriétés structurales et optiques.

Abstract

The objective of this work is to deposit thin films of undoped and doped ZnO with different molar concentrations of cobalt (0% , 1% , 2 mol%) on glass substrates by the sol-gel/spin coating technique. The structural and optical properties were obtained respectively by X-ray diffraction and UV-visible spectroscopy. The structural results show that all thin films crystallized in the Hexagonal wurtzite structure with a preferential orientation along the atomic plane (002). It is noted that an increase in lattice parameter c, a decrease in crystallite size, an increase in crystal

deformation and negative stress values with increasing Co doping concentration. The optical results obtained show that pure zinc oxide (ZnO) has a high transmittance in the visible range, estimated at about 85%, and an absorption energy in the violet range, estimated at about 385 nm, and a decrease in energy gap E_g with increasing doping.

Keywords: Thin films, Transparent Conductive Oxides(TCO), Sol-gel/Spin coating, Zinc oxide, structural and optical properties.