

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

ميدان: علوم المادة  
فرع: الفيزياء  
تخصص: فيزياء تطبيقية



كلية العلوم  
قسم الفيزياء  
رقم: ...../2018.....

## مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): طيب أرفيس

تحت عنوان

الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك  
المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي

تمت المناقشة يوم 27 / 06 / 2018 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	مقلالي عمر
مشرفا و مقررا	جامعة المسيلة	إبرير ميلود
مناقشا	جامعة المسيلة	حمريط سمير
مناقشا	جامعة المسيلة	محروق عبدالحفيظ

السنة الجامعية: 2017/2018

شكر و عرفان:

قال رسول الله صلى الله عليه و سلم:

"من لم يشكر الناس لم يشكر الله"

صدق رسول الله صلى الله عليه و سلم

الحمد لله على إحسانه و الشكر له على توفيقه و امتنانه و نشهد أن لا إله إلا الله وحده لا شريك له تعظيما لشأنه و نشهد أن سيدنا و نبينا محمد عبده و رسوله الداعي إلى رضوانه صلى الله عليه و على آله و أصحابه و أتباعه و سلم.

بعد شكر الله سبحانه و تعالى على توفيقه لنا لإتمام هذا البحث المتواضع أتقدم بجزيل الشكر إلى الوالدين العزيزين الذين أحانوني و شجعوني على الاستمرار في مسيرة العلم ، و إكمال الدراسة الجامعية ؛ كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى من شرفني بإشرافه على مذكرة بحثي الأستاذ الدكتور " إبرير ميلود " لتوجيهاته العلمية التي لا تقدر بثمن ، كما أشكر الدكتور المحترم " عمر مقلالي " الذي ساهم في إتمام هذا العمل ؛ كما أتقدم بجزيل الشكر لأعضاء اللجنة المناقشة الدكتور " حمريط سمير " و الدكتور " محروق عبد الحفيظ " والشكر موصول إلى كل من أفاضني بدعمه وأخص بالذكر الزملاء بن رزقة الحاج و امحمدي عبد القادر و بن ناصر عبد الباقي ؛ كما أتوجه بخالص شكري و تقديري إلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد على إنجاز و إتمام هذا العمل.

"رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي و على والدي و أن أعمل صالحا ترضاه و أحظني برحمتك في عبادك الصالحين"

الطالب : أرفيس طيب

## إهداء

أحمد الله عز وجل على منه و عونه لإتمام هذا البحث.  
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 أطل الله في عمره ؛  
إلى التي وهبت فلذة كبدها كل العطاء و الحنان، إلى التي صبرت على كل شيء،  
إلى من ارتدت كلما تذكرت ابتسامتها في وجهي تبع الحنان  
أمي أعز ملاك على القلب و العين جزاها الله عني خير الجزاء في الدارين؛  
إليهما أهدي هذا العمل المتواضع ليك أدخل على قلوبهما شيئا من السعادة  
إلى إخوتي و أخواتي الذين تقاسموا معي حبهء الحياة ؛  
كما أهدي ثمرة جهدي إلى كل الأصدقاء والزلاء وكل أساتذة قسم الفيزياء

الطالب : أرفيس طيب

الفهرس :

I.....	قائمة الجداول.....
II .....	قائمة الأشكال.....
1.....	المقدمة العامة .....
2.....	مراجع المقدمة .....
<b>الفصل الأول : عموميات حول الأكاسيد الموصلية الشفافة</b>	
3.....	1.1. نبذة تاريخية عن الأكاسيد الموصلية الشفافة .....
3.....	2.1. مفهوم الأكاسيد الموصلية الشفافة .....
5.....	3. I. شرح بنية الأكاسيد الموصلية الشفافة.....
6.....	4. I. الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلية الشفافة.....
6.....	1.4.I. الناقلية الكهربائية.....
7.....	2.4.I. المقاومة السطحية.....
8.....	3.4.I. الحركة الكهربائية .....
8.....	4.4.I. الأكاسيد الشفافة الناقلة في الحالة الذاتية والمطعمة .....
10.....	5. I. الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة .....
11.....	1.5.I. الانعكاسية.....
12.....	2.5.I. النفاذية.....
12.....	3.5.I. الامتصاصية .....
13.....	6. I. معامل الجودة للأكاسيد الموصلية الشفافة.....

14.....	7.I خصائص أكسيد الزنك و تطبيقاته
15.....	1.7.I الخصائص البنيوية
17.....	2.7. I الخصائص الضوئية
18.....	3.7. I الخصائص الكهربائية
20.....	4.7.I تطبيقات أكسيد الزنك
20.....	1.4.7.I الخلايا الشمسية
21.....	2.4.7.I حساسات الغاز
22.....	3.4.7.I الصمام الباعثة للضوء
22 .....	7.I الخلاصة

### الفصل الثاني : عموميات حول الطبقات الرقيقة وتقنيات التحليل

28.....	II تمهيد
28.....	1.II مفهوم الطبقات الرقيقة
28.....	2.II طرق ترسيب الطبقات الرقيقة
29.....	1.2.II الطرق الفيزيائية
29.....	1.1.2.II الرش المهبطي
30.....	2.1.2.II الاقتلاع بالليزر
32.....	3.1.2.II التبخر في الفراغ
33.....	2.2.II الطرق الكيميائية
33.....	1.2.2.II الرش الكيميائي الحراري
34.....	2.2.2.II الترسيب الكيميائي للأبخرة
34.....	1.2.2.2.II الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض

- 34..... 2.2.2.2.II. الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما
- 34..... 3.2.2.2.II. الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي
- 34..... 3.2.2.II. تقنية المحلول الهلامي
- 35..... 1.3.2.2.II. طريقة الترسيب بالغمس
- 36..... 2.3.2.2.II. طريقة الترسيب بالدوران
- 37..... 3.II. آليات نمو الأغشية الرقيقة
- 37..... 1.3.II. التنويه
- 37..... 2.3.II. الالتحام
- 37..... 3.3.II. النمو
- 39..... 4.II. تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم والمطعم بالنيكل
- 39..... 1.4.II. الأجهزة المستعملة في التجربة
- 40..... 2.4.II. المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بالنيكل
- 41..... 3.4.II. الركيزة
- 41..... 1.3.4.II. اختيار الركيزة
- 41..... 2.3.4.II. تنظيف الركيزة
- 41..... 4.4.II. تحضير المحاليل
- 42..... 1.4.4.II. تحضير محلول أكسيد الزنك غير المطعم
- 42..... 2.4.4.II. تحضير محلول أكسيد الزنك المطعم بالنيكل
- 44..... 5.4.II. ترسيب الطبقات الرقيقة بتقنية الطرد المركزي

45.....	5.II. تقنيات التحليل
45.....	1.5.II. الخصائص البنيوية
45.....	1.1.5.II. انعراج الأشعة السينية (DRX)
46.....	2.1.5.II. مبدأ انعراج الأشعة السينية (DRX)
46.....	3.1.5.II. تحديد الخصائص البنيوية باستعمال الأشعة السينية
46.....	1.3.1.5.II. ثوابت الشبكة
47 .....	2.3.1.5.II. معدل الحجم البلوري
47.....	3.3.1.5.II. كثافة الانخلاعات و عدد الحبيبات
48.....	4.3.1.5.II. معامل التشكيل
48.....	2.5.II. الخصائص الضوئية
48.....	1.2.5.II. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vi)
49.....	2.2.5.II. معامل الامتصاص
50.....	3.2.5.II. معامل الخمود
50.....	4.2.5.II. الفاصل الطاقي
51.....	5.2.5.II. طاقة أورياخ
52.....	6.II. الخلاصة

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة والإستنتاجات

57.....	III. تمهيد
57.....	III.1. حساب سمك الطبقات الرقيقة
58.....	III.2. الخصائص البنيوية
58.....	III.2.1. حيود الأشعة السينية ( DRX )
62.....	III.2.2. المسافة بين المستويات البلورية والثوابت الشبكية.
64.....	III.2.3. حجم البنية السداسية
64.....	III.2.4. معدل الحجم البلوري ( Cs )
66.....	III.2.5. كثافة الانخلاعات وعدد البلورات
67.....	III.2.6. معامل التشكيل
68.....	III.3. الخصائص الضوئية
68.....	III.3.1. النفاذية
72.....	III.3.2. فجوة الطاقة الضوئية
74.....	III.3.3. طاقة أورباخ
79.....	خلاصة عامة

قائمة الأشكال :

- الشكل ( 1.I ) : مخطط حزم الطاقة في درجة حرارة الصفر المطلق .....5
- الشكل ( 2.I ) : يوضح حزمي التكافؤ و التوصيل في أشباه الموصلات ..... 10
- الشكل ( 3.I ) : رسم تخطيطي يوضح الانعكاسية والامتصاصية والنفاذية في المادة.....10
- الشكل ( 4.I ) : مختلف أنواع البنية البلورية لأكسيد الزنك.....15
- الشكل ( 5.I ) : التركيب البلوري المتراص لأكسيد الزنك.....17
- الشكل ( 6.I ) : رسم تخطيطي لعصابات الطاقة لأكسيد الزنك.....20
- الشكل ( 7.I ) : الهيكل الأساسي للخلية الشمسية .....21
- الشكل ( 8.I ) : مبدأ عمل حساسات الغاز .....21
- الشكل ( 9.I ) : رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من أنصاف النواقل.....22
- الشكل ( 1.II ) : يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة .....29
- الشكل ( 2. II ) : رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي .....30
- الشكل ( 3. II ) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر.....31
- الشكل ( 4. II ) : يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ.....32
- الشكل ( 5. II ) : مخطط يوضح منظومة الرش الكيميائي الحراري.....33
- الشكل ( 6. II ) : مخطط يوضح طريقة الترسيب بالغمس.....35
- الشكل ( 7. II ) : خطوات تقنية الترسيب بالدوران.....36
- الشكل ( 8.II ) : أنماط نمو الطبقات الرقيقة.....38
- الشكل ( 9.II ) : صورة توضح منظومة الطرد المركزي المستخدمة في التجرية.....39
- الشكل ( 10.II ) : صورة للمحاليل المحضرة بنسب مولية مختلفة.....43

- 44..... الشكل ( 11.II ) : صورة للركائز الزجاجية بمختلف الطبقات الرقيقة.
- 45..... الشكل ( 12.II ) : مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية.
- 49..... الشكل ( 13.II ) : رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئي.
- 51..... الشكل ( 14.II ) : منحني يوضح تحديد الفاصل الطاقي.
- 60..... الشكل ( 1.III ) : حيود الأشعة السينية ( DRX )
- 61..... الشكل ( 2.III ) : تغير مواضع الذروة (002).
- الشكل ( 3.III ) : تغير قيم ثوابت الشبكة للعينات ذات 10 طبقات لأكسيد الزنك غير  
المطعم والمطعم.....
- 63.....
- 64..... الشكل ( 4.III ) : تغير حجم البنية السداسية لأكسيد الزنك للعينات ذات 10 طبقات.....
- 65..... الشكل ( 5.III ) : تغير معدل الحجم البلوري بدلالة نسبة التطعيم.....
- 66..... الشكل ( 6.III ) : تغير كثافة الانخلاعات بدلالة نسبة التطعيم.....
- 67..... الشكل ( 7.III ) : تغير عدد البلورات بدلالة نسبة التطعيم.....
- 70..... الشكل ( 8.III ) : نفاذية العينات ذات 5 طبقات و 10 طبقات لأكسيد الزنك النقي والمطعم..
- 73..... الشكل ( 9.III ) : طريقة تحديد قيم الفاصل الطاقي.....
- 74..... الشكل ( 10.III ) : حساب يوضح قيم طاقة أورباخ للعينات ذات 5 طبقات.....
- 75..... الشكل ( 11.III ) : حساب يوضح طاقة أورباخ للعينات ذات 10 طبقات.....
- 76..... الشكل ( 12.III ) : تغير قيم طاقة أورباخ والفاصل الطاقي للعينات ذات 5 طبقات.....
- 76..... الشكل ( 13.III ) : تغير قيم طاقة أورباخ والفاصل الطاقي للعينات ذات 10 طبقات.....

قائمة الجداول :

- الجدول (1.I) : أهم الأكاسيد الموصلة الشفافة مع سنة اكتشافها وتقنية ترسيبها ..... 4
- الجدول (2.I) : بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة مرفقة بقيمة الفاصل الطاقى ..... 6
- الجدول (3.I) : معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة..... 14
- الجدول (4.I) : بعض الخصائص الرئيسية لأكسيد الزنك..... 16
- الجدول (5.I) : تلخيص الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك ..... 18
- الجدول (6.I) : بعض الخصائص الكهربائية المميزة لأكسيد الزنك..... 19
- الجدول (1. II) : المقادير الفيزيائية المستعملة في تحضير المحاليل..... 43
- الجدول (1.III) : قيم المسافة بين المستويات البلورية والثوابت الشبكية لأكسيد الزنك غير المطعم  
والمطعم بالنيكل..... 62
- الجدول (2.III) : العرض عند منتصف الارتفاع (FWHM) بدلالة نسبة التطعيم..... 65
- الجدول (3.III) : قيم معامل التشكيل لأكسيد الزنك للعينات ذات 10 طبقات بدلالة نسبة  
التطعيم..... 68
- الجدول (4.III) : القيمة العظمى للنفاذية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة وغير المطعمة..... 71
- الجدول (5.III) : قيم الفاصل الطاقى لمختلف الطبقات مقارنة مع أعمال أخرى ..... 73
- الجدول (6.III) : قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك المطعمة وغير مطعمة..... 75

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة

تلعب تكنولوجيا أشباه الموصلات دورا بالغ الأهمية في حياتنا اليومية ويرجع ذلك إلى خواصها المميزة التي جعلتها واحدة من أهم المواد، ومن أهم أشباه الموصلات نذكر على وجه الخصوص الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) كأكسيد الزنك و أكسيد القصدير... الخ ، التي تعد من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الطبقات الرقيقة حيث جذبت هذه الأخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية وبحثية نذكر منها : مجال الالكترونيات البصرية ، و مجال البطاريات و الكواشف و المحفزات الضوئية [1-2].

كما أن التوسعات الكبيرة في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كالتبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرق تحضير تكون فيها الأجهزة أقل تعقيدا و كلفة تحضير منخفضة [3] ، و من بين طرق التحضير التي أثبتت نجاحها في هذا المجال هي طريقة السائل الهلامي (Sol-gel) بواسطة الطرد المركزي ، وقد اخترنا هذه التقنية لإنتاج طبقات رقيقة من أكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بنسب مختلفة بعنصر النيكل (Ni) نظرا لسهولة خطواتها ، إذ تعد الطريقة الأقل تكلفة والأسرع في عمليات التحضير طبقات رقيقة .

الهدف من هذا العمل هو تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بالنسب (2% ، 5%) وهذا لدراسة تأثير مختلف نسب التطعيم على الخصائص البنيوية والضوئية لهذه الطبقات .

حيث ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول :

✓ الفصل الأول نتطرق فيه إلى عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة ، وشرح الخصائص الفيزيائية (البنيوية والكهربائية والضوئية) لهذه المواد ، ثم تطرقنا بصفة خاصة إلى أكسيد الزنك مع ذكر خصائصه وتطبيقاته.

✓ أما في الفصل الثاني فتطرقنا إلى عموميات حول الطبقات الرقيقة وكذا طرق تحضيرها مع شرح مبدأ عمل كل طريقة ثم نتطرق بصفة خاصة إلى طريقة التحضير بواسطة الطرد المركزي وفي الأخير تطرقنا إلى طرق التحليل المتبعة في تحديد الخصائص البنيوية والضوئية .

✓ في الفصل الثالث تمت مناقشة النتائج التجريبية ومقارنتها مع النتائج السابقة .

## مراجع المقدمة

- [1] A. Douayar , " Contribution A L'étude Des Proprietes Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dope(Fluor, Indium,Aluminium Et Neodyme) "These De Doctorat, Universite Mohammed V – Agdal , (2013).
- [2]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).
- [3] M . C. Benachour , " Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De Tio<sub>2</sub> Dopées A L'erbium ,A Différentes Températures Et Epaisseurs ", Memoir Magistere , Universite Mentouri-Constantine, (2011).

# الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد الموصلة

الشفافة

## 1.I. نبذة تاريخية عن الأكاسيد الموصلة الشفافة :

اكتشفت ازدواجية الناقلية الكهربائية والشفافية الضوئية في المجال المرئي لأول مرة على أغشية الكاديوم عام 1907 من طرف Karl. BADEAKER ، حيث لاحظ بعد تعرض غشاء أكسيد الكاديوم (CdO) للضوء يصبح مظهرها شفاف مع الحفاظ على ناقليتها الكهربائية [1]

وقد ظهر التقدم في مجال الأكاسيد الموصلة الشفافة التي تجتمع فيها خاصيتا التوصيلية والشفافية في المجال المرئي في السنوات (1930-1940) [2] ، بما في ذلك اثنين من براءة اختراع على أكسيد القصدير غير المطعم والمطعم التي أودعت في السنوات على التوالي سنة

(1931) ، سنة (1942) [3] وفي عام 1951 قام J.M.MOCHEL بترسيب أكسيد الكاديوم المطعم بالقصدير بتقنية pulvérisation [4] وفي عام 1971 أعدت أغشية أكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم (ZnO: Al) من طرف M. Matsuoka [5] وخلال السنوات العشرين الماضية ظهرت أكاسيد موصلة شفافة معقدة بما في ذلك أكاسيد مختلطة في اثنين أو ثلاثة من الكاتيونات (Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> ، In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ، MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ، Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> ، ..... ) وفي عام 1997 درس KAWAZONE و آخرون أغشية (CuAlO<sub>2</sub>) التي تميزت عن الأكاسيد الموصلة الشفافة بنوع التوصيل (توصيلية من نوع p) [6]

## 2.I. مفهوم الأكاسيد الموصلة الشفافة: (Les Oxydes Transparent Conducteurs)

الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأكسجين أي أنها أشباه موصلات أكسيدية [7] ، تم اكتشافها في أوائل القرن العشرين من طرف العالم Badeker سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) والتي

تمتاز بكونها موصلة وشفافة [8] كانت هذه أول ملاحظة ساهمت في ظهور العديد من مواد TCO

مثل أكسيد الزنك (ZnO) ، وأكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) ، وأكسيد النيكل (NiO) التي تتميز بارتفاع ناقليتها الكهربائية و شفائيتها الضوئية العالية في الأطوال الموجية المرئية

[9] هذه الخاصية المزدوجة التي تتميز بها هذه الأكاسيد جعلها تدخل في الصناعات المهمة [10]

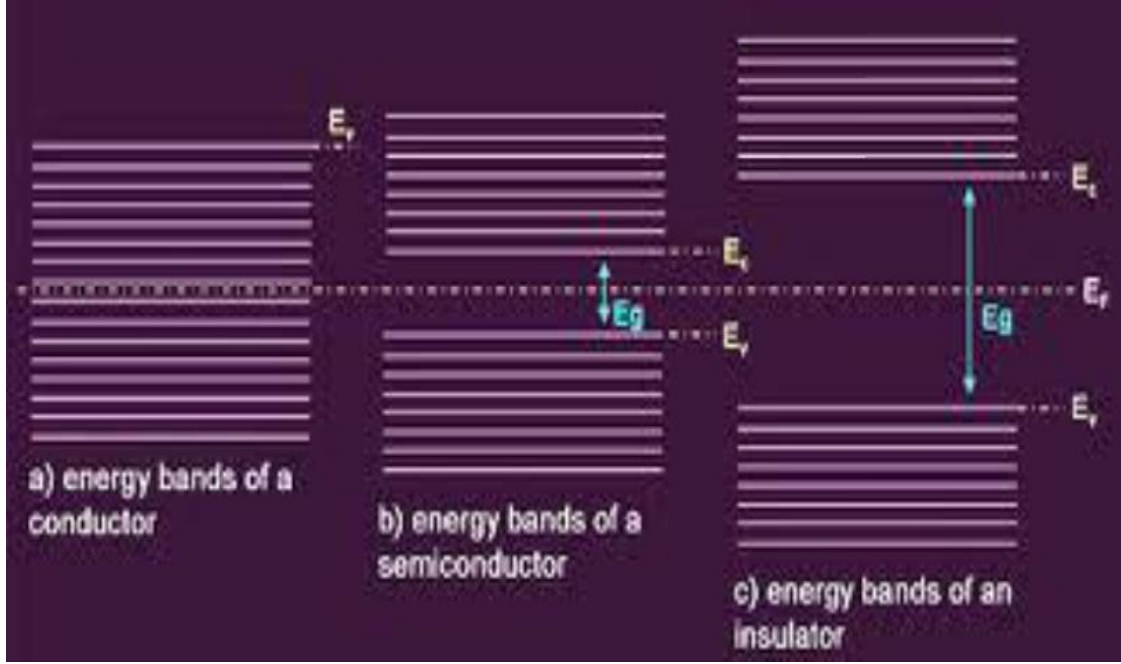
يوضح الجدول ( 1.I ) : أهم الأكاسيد الموصلة الشفافة مع سنة إكتشافها وتقنية ترسيبها [11]

السنة	المادة	تقنية الترسيب
1931	SnO <sub>2</sub>	الرش الكيميائي
1946	SnO <sub>2</sub> : Sb	الرش الكيميائي
1947	SnO <sub>2</sub> :Cl	الرش الكيميائي
1950	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	الرش الكيميائي
1951	SnO <sub>2</sub> :F	الرش الكيميائي
1953	ZnO	CVD
1971	ZnO:Al	الرداذ
1981	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	التبخير الحراري
1985	ITO	e-beam
1990	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :F	CVD
1990	ZnO	التبخير الحراري بوجود الغاز
1992	ZnO:Al	CVD
1994	GaInSnO	الاستئصال الليزري
1995	ZITO	الاستئصال الليزري
1998	ZnO:Al	Sol-gel
2000	ZnO:Al	الاستئصال الليزري
2000	ITO	IBAD
2002	ITO	الاستئصال الليزري
2003	ITO	Sol-gel

### 3.I. البنية الإلكترونية للأكاسيد الموصلة الشفافة:

صنف المواد بالنسبة لعصابات الطاقة إلى ثلاثة أنواع ممكنة : عازل وناقل ونصف ناقل

كما هو موضح في الشكل ( 1.I )



الشكل ( 1.I ) : مخطط الفاصل الطاقي في درجة حرارة الصفر المطلق لكل من

a ( ناقل ) - b ( نصف ناقل ) - c (عازل) [12]

في الناقل يكون هناك تداخل بين عصابة النقل ( BC ) وعصابة التكافؤ ( BV ) الذي يسمح

بالحركة الحرة للإلكترونات بينما في أشباه النواقل يوجد شريط ممنوع يفصل عصابة النقل ( BC ) عن

عصابة التكافؤ ( BV ) يسمى بفجوة الطاقة أو الفاصل الطاقي ويرمز لها ب ( Eg ) ، في حالة ما إذا

فاقت فجوة الطاقة 5eV تصبح المادة عازلة [13] ، بالنسبة TCO هي أنصاف نواقل منحطة

(مستوي فرمي يقع في عصابة النقل أو عصابة التكافؤ) بفاصل طاقي يساوي أو يفوق 3eV ، تكون

الناقلية فيه جيدة في حدود  $10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  بالإضافة إلى شفافية عالية 80% [8].

#### I. 4. الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة:

بدأ منذ سنة 1970 الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة [14] ،

حيث تم تصنيف هذه الأكاسيد حسب خواصها الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفواصل طاقي يتغير

(من 3eV إلى 4.2 eV) كما هو موضح في الجدول (2.I) ، حيث يتغير عرض الفاصل الطاقي

(TCO) حسب طريقة المستعملة لترسيبهم .

الجدول (2.I) : بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة مرفقة بقيمة الفاصل الطاقي [15]

TCO	قيمة الفاصل الطاقي Eg (eV)
SnO <sub>2</sub>	( 4.2 - 3.6 )
ZnO	( 3.3 - 3.2 )
In-Sn-O(ITO)	4.2
Zn-Sn-O(ZTO)	3 <
TiO <sub>2</sub>	( 3.2 - 3 )

#### La conductivité électrique

#### I. 1.4. الناقلية الكهربائية:

تصف فيزياء نصف الناقل ذات فاصل الطاقي الكبير لنا الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة

الناقلة وتعد الناقلية أهم مقدار دال على هذه الخصائص التي يعبر عنها بالرمز  $\sigma$  ووحدتها  $\Omega \text{ cm}^{-1}$

و نظرا لظهور هذه المواد كأنها أنصاف نواقل منحطة من نوع n فإن ناقليتها تعطى بالعلاقة (1.I)

: [16]

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

بحيث :

$\sigma$  : الناقلية الكهربائية

q : الشحنة الكهربائية.

n : تركيز حاملات الشحنة .

$\mu$  : حركية حاملات الشحنة .

أما المقاومة الكهربائية معرّفة على أنّها مقلوب الناقلية يرمز لها ب ( $\rho$ ) ووحدتها هي ( $\Omega.cm$ ) ، و يعبر عنها بالعلاقة (2.I) [17] :

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

#### La résistance surfacique

#### 2.4.I . المقاومة السطحية :

تعتبر المقاومة السطحية أحد الخواص الكهربائية المهمة التي تميز الأكاسيد الموصلة الشفافة والتي تعرف بالنسبة بين المقاومة الكهربائية و سمك الطبقة الرقيقة ، يرمز لها برمز ( $R_s$ ) ووحدتها هي ( $\Omega$ ) ويعبر عنها بالعلاقة (3.I) [17]:

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

بحيث :

$\rho$  : المقاومة الكهربائية ( $\Omega.cm$ ) .

d : سمك الطبقة (cm) .

La mobilité électrique

3.4.I. الحركة الكهربائية :

تعتبر حركة حاملات الشحنة من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية ، وتكمن أهمية زيادة هذه الخاصية في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة ، تعتمد الحركة بشكل أساسي على انتشار حاملات الشحنة في شبكة المادة ففي حالة زيادة تركيز حاملات الشحنة تنخفض قيمة الحركة نتيجة التصادمات وبالتالي تنقص قيمة الناقلية الكهربائية، حيث يعبر عن الحركة بالرمز  $\mu$

ووحدها  $(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1})$  وتعطى بالعلاقة التالية [18] :

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

بحيث :

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

$q$ : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون .

$l$  : المسار المتوسط الحر بين تصادمين .

$m^*$ : الكتلة الفعالة للإلكترون .

$V_f$ : سرعة فرمي للإلكترون .

4.4.I. الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة :

✓ الأكاسيد الموصلة الشفافة في الحالة الذاتية :

تعد (TCO) من أنصاف النواقل المنحلة على العموم من نوع n ، بحيث تترسب هذه الأكاسيد على شكل طبقات رقيقة ، تعمل الفراغات على زيادة في عملية التوصيل بفعل تكوينها لمستويات تقع أدنى عصابة النقل متحصلة على الكثرونات والتي تتأين في الطاقات الضعيفة (25meV) [19]

نقول عن شبه الناقل أنه ذاتي أو نقي عندما لا توجد أي ذرة مطعمة وعليه يتحقق هذا التوازن

$$p = n = n_i$$

، يمثل  $n_i$  التركيز الذاتي.

من أجل تحسين ناقلية أنصاف النواقل نقوم بزيادة عدد حاملات الشحنة عن طريق عملية التطعيم التي تعتمد على الذرات المانحة أو الآخذة التي تحفز على الناقلية من نوع n أو p [20].

### ✓ التطعيم :

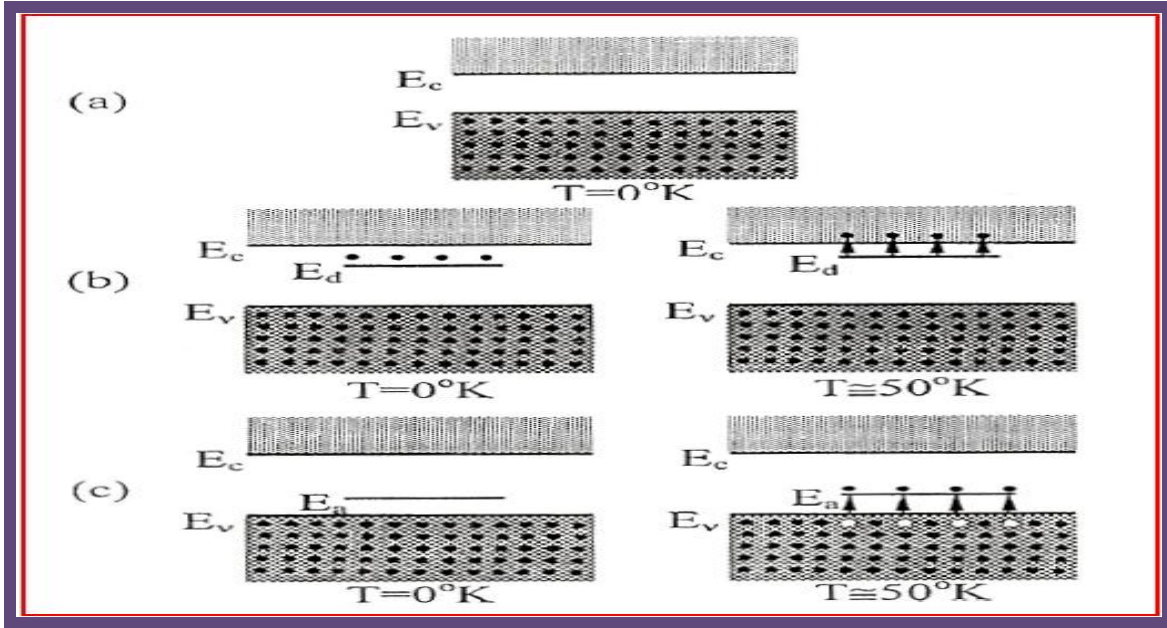
عندما تضاف نسب قليلة ومحدودة من الشوائب إلى بلورة نصف ناقلة تدعى هذه العملية بالتطعيم (Dopage) ، وتعرف كمية الشوائب المضافة بمنسوب التطعيم تعمل هذه الشوائب على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقي بين حزمتي التوصيل والتكافؤ ، ولذلك تم تصنيف شبه الناقل المطعم إلى نوعين رئيسيين حسب نوع الشوائب المضافة إليه [21]

### - تطعيم الأكاسيد الموصلة الشفافة من النوع n :

تتواجد الأكاسيد الموصلة الشفافة في حالتها الطبيعية على شكل نصف ناقل من نوع n ، حيث يتعلق هذا التطعيم بتوزيع الإلكترونات للذرات التي تقوم بتكوين مستويات في الفاصل الطاقي تحت عصابة النقل ، فزيادة نسبة التطعيم يحدث تداخل لهذه المستويات مع عصابة النقل وبالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات تشارك في التوصيل مما ينجم عنه زيادة في قيمة الناقلية الكهربائية ويمكن على سبيل المثال تطعيم أكسيد الزنك بالعناصر التالية : الألمنيوم (Al) [22] ، وكذلك الأنديموم (In) [23] أو النيكل (Ni) الذي هو محل دراستنا [24]..... الخ ،

### - تطعيم الأكاسيد الموصلة الشفافة من النوع p :

لازال تطعيم الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع p قيد الدراسة [25] ، حيث أجريت دراسات تطعيم على بعض الأكاسيد الموصلة الشفافة و يعتبر أكسيد الزنك من أكثر الأنواع دراسة [26] ، حيث يجرى هذا التطعيم عن طريق إستبدال ذرة الأكسجين بالآزوت (N) [27] ، ويمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج (Al-N) [28]



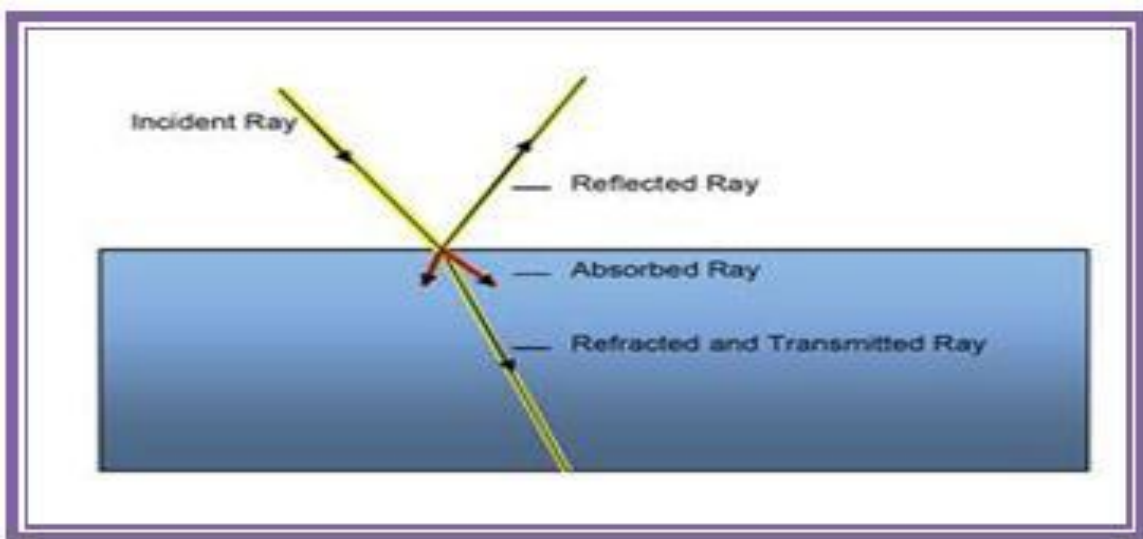
الشكل (2.I): يوضح عصابة التكافؤ و التوصيل في أنصاف النواقل [29]

(a) النقية \_ (b) المطعمة (type - n) \_ (c) المطعمة (type - p)

### 5.I. الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة: Les propriétés optiques

عند سقوط شعاع من الضوء على مادة شبه ناقلة فإن جزء من هذا الشعاع الضوئي سينعكس وجزء

آخر منه سينفذ وجزء يحدث له امتصاص داخل المادة ، كما هو موضح في شكل (3 .I)



الشكل (3 .I) : الظواهر الثلاثة ( الانعكاسية والنفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة.

Reflectance

1.5.I. الانعكاسية (R):

تعرف الانعكاسية على أنها النسبة بين شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى سطح المادة و شدة الضوء الوارد عليها ، و يعبر عنها بالعلاقة التالية [30]:

$$R = I_R / I_0 \quad (5.I)$$

$$(R \% = R \cdot 100)$$

بحيث :

$I_R$  : شدة الشعاع المنعكس .

R : الانعكاسية ويعبر عنها بالنسبة المئوية ( % )

أما بالنسبة للشعاع الذي يسقط عموديا على مستوى سطح المادة فان الانعكاسية تعطى بالعلاقة التالية [31]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (6.I)$$

حيث :

$n$ : معامل الانكسار

$k$ : معامل الخمود

أما في حالة معامل الخمود يساوي الصفر ( $k=0$ ) تصبح العلاقة كما يلي :

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (7.I)$$

**Transmittance** : 2.5.I النفاذية (T) :

تعرف النفاذية على أنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر المادة وشدة الضوء الساقط على سطحها

و يعبر عنها بالعلاقة التالية [31] :

$$T = I_T / I_0 \quad (8.I)$$

$$( T \% = T \cdot 100 )$$

حيث :

$I_T$  : شدة الشعاع النافذ.

$I_0$  : شدة الشعاع الساقط (A)

T : النفاذية ويعبر عنها بالنسبة المئوية (%)

**Absorbance** : 3.5.I الامتصاصية (A) :

إن الامتصاصية لمادة معينة هي النسبة بين شدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة وشدة

الشعاع الضوئي الوارد عليها و يعبر عنها بالعلاقة التالية [32] :

$$A = I_A / I_0 \quad (9.I)$$

$$( A \% = A \cdot 100 )$$

حيث :

$I_A$  : شدة الشعاع الممتص .

R : الامتصاصية ويعبر عنها بالنسبة المئوية (%)

وعليه فإن :

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \quad (10.I)$$

$$I_0 = A I_0 + R I_0 + T I_0 \quad (11.I)$$

بجد العلاقة التالية :

$$A + R + T = 1 \quad (12.I)$$

بعدها نقوم بقياس الامتصاصية و النفاذية و ستمك العينة سنستنتج من خلالها الفاصل الطاقي  $E_g$

و معامل الخمود  $k$  وكذلك معامل الانكسار  $n, \dots$  الخ

### 6.I. معامل الجودة للأكاسيد الموصلة الشفافة:

تم اقتراح هذا المعامل من طرف العالم ( G. Haacke ) عام 1976 [33] ، حيث يربط بين الخصائص الكهربائية و الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة ، ويعرف على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة ( $T$ ) في المجال المرئي و المقاومة السطحية ( $R_s$ ) لطبقة الأكسيد الناقل الشفاف و وحدته ( $\Omega^{-1}$ ) ، ويعبر عنه بالعلاقة التالية [34] :

$$\Phi_{TC} = \frac{T}{R_s} \quad (17. I)$$

بجيث :

$T$ : النفاذية الضوئية للطبقة .

$R_s$ : المقاومة السطحية للطبقة .

تم استخدام معامل الجودة لمقارنة مختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة من قبل (G.R Gordon) [4]

و نتائج هذه المقارنة موضحة في الجدول التالي :

الجدول (3.I) : معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة [4]

معامل الجودة ( $\Omega^{-1}$ )	المواد
7	ZnO : F
7	Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
5	ZnO : Al
4	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn
3	Sn O <sub>2</sub> : F
3	ZnO : Ga
2	ZnO : B
0.4	Sn O <sub>2</sub> : Sb
0.2	ZnO : In

### I. 7. خصائص أكسيد الزنك و تطبيقاته :

أكسيد الزنك النقي مركب 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، وكربونات الأمونيوم و الهيدروكسيدات القلوية لذا فهو أكسيد أمفوتيري ولا يذوب بسرعة في الماء ، يتم تحضير أكسيد الزنك ( ZnO ) كيميائيا عن طريق حرق الزنك (Zn) في الهواء أو بواسطة التهشم الحراري لكاربوناته أو نتراتة [35].

I. 1.7. الخصائص البنيوية :

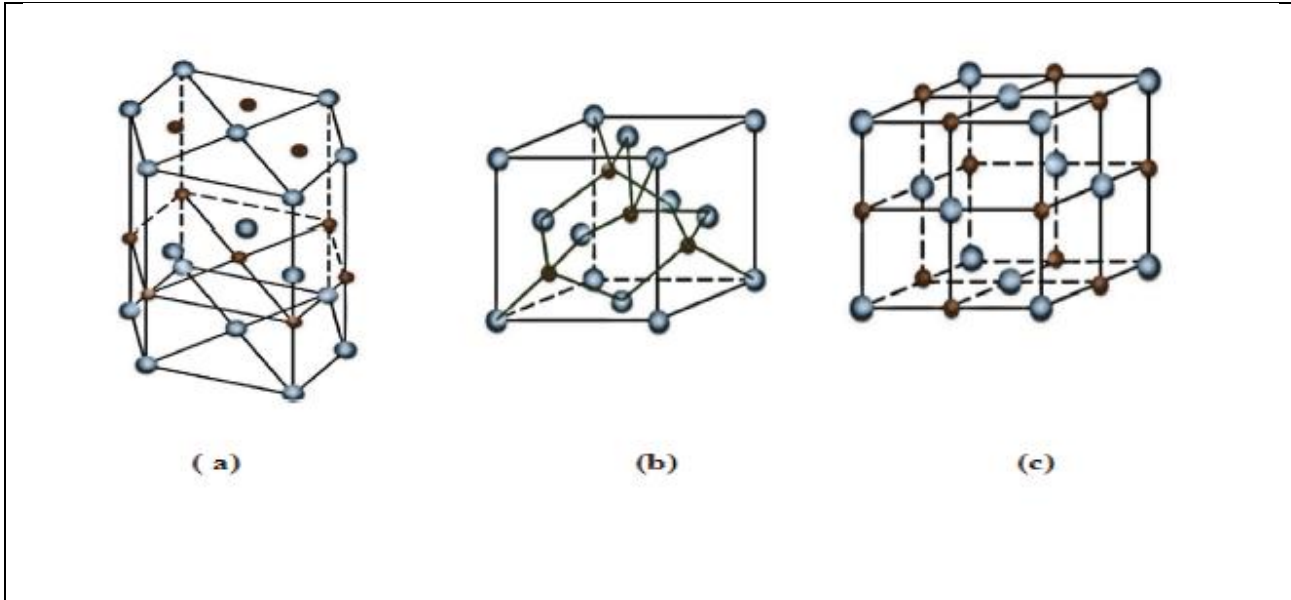
تبلور أنصاف النواقل المجموعة الثانية- السادسة (II-VI) في الجدول الدوري بصفة عامة إما في بنية (CFC) أو في بنية Wurtzite (HC) ، ويمكن أن يوجد أكسيد الزنك (ZnO) في الطبيعة على شكل مسحوق (poudre) أو بلور صلب (crystal massif) [36] وتبعاً لشروط التحضير يكون التركيب البلوري لأكسيد الزنك على شكل ثلاثة تراكيب مختلفة :

1- سداسي متراص (Hexagonal Wurtzite) .

2- مكعب (Cubic Zinc-Blend) .

3- ملح صخري (Rock Salt) [37] .

كما هو موضح في الشكل (I. 4) :



الشكل (I. 4) : مختلف أنواع البنية البلورية لأكسيد الزنك [37]

Rock Salt : (c) - Cubic Zinc-Blend : (b) - Hexagonal Wurtzite : (a)

( ● : ذرة الأوكسجين - ● : ذرة الزنك )

في الظروف العادية ، تكون البنية السداسية هي الأكثر استقراراً تيرموديناميكياً التي تنتمي إلى مجموعة الفضاء  $P6_{3mc}$  .

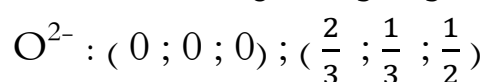
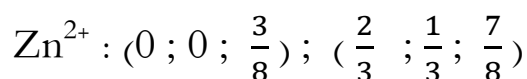
في حين يتم الحصول على شكل "Zinc blende" في حالة نمو الطبقات فوق ركائز ذات تماثل مكعبي، أما في الحالة الأخيرة فنحصل على "Rock salt" تحت ضغوط عالية نسبياً [38] .

من بين هذه الأنواع تعد البنية السداسية البنية الأكثر استقرارا ووجودا في الطبيعة من غيرها ،  
تمتلك هذه البنية ثوابت شبكية ذات القيم  $(a=3.249 \text{ \AA}^0)$  و  $(c=5.207 \text{ \AA}^0)$  و القيمة  
 $(c/a)$  قريبة جدا من القيمة المثالية للخلية السداسية والتي تساوي  $(1.633 \text{ \AA})$  [39]

الجدول (4.I) : بعض الخصائص الرئيسية لأكسيد الزنك [40]

البنية السداسية	الخصائص
81.37	الكتلة المولية (g/mol)
5.67	الكثافة ( $\text{g/cm}^3$ )
1970	نقطة الانصهار ( $^{\circ}\text{C}$ )
2360	نقطة الغليان ( $^{\circ}\text{C}$ )

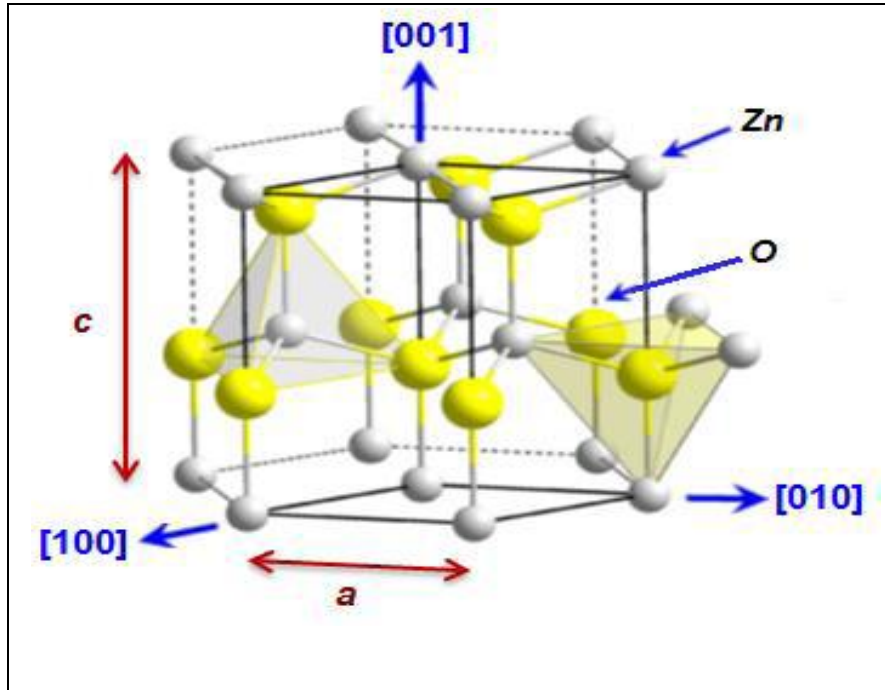
تموضع ذرات الزنك و الأكسجين في البنية السداسية كالتالي [41]:



بحيث يحيط بكل ذرة زنك (Zn) 4 ذرات أكسجين (O) و العكس بالعكس و يعطي هذا تنسيق

4:4 توزيع الذرات (Zn) و (O) في البنية السداسية (Wurtzite)

كما يظهر في الشكل (5.I) :



الشكل (5.I) : التركيب البلوري المتراس لأكسيد الزنك [37]

من جهة أخرى تحتل ذرات الزنك (Zn) و ذرات الأوكسجين (O) نسبة 44 % من حجم البلورة و تترك فراغ بنصف قطر ( $0.95A^0$ ) [41] .

### 2.7.I. الخصائص الضوئية :

أكسيد الزنك هو مادة شفافة ذات قرينة انكسار 2.0 في شكله الصلب ، أما في حالة الطبقات الرقيقة فيتراوح معامل إنكساره بين 1.9 و 2.2 ، بحيث يختلف معامل الانكسار والامتصاص تبعاً لظروف إنتاج هذه الطبقات [43-44] ، كما أنه يمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية وإنعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء ، إذ أن معامل إمتصاصه في الطيف المرئي محدود ( $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) [45] . بالإضافة إلى خاصية الشفافية لأكسيد الزنك تظهر هذه المادة أيضاً خاصية الإضاءة بتأثير طاقة الشعاع الضوئي الأعلى من الفاصل الطاقي لأكسيد الزنك ZnO حيث يتم إنبعاث للفوتونات من أكسيد الزنك هذه الفوتونات عموماً تكون في الطول الموجي 550 nm القريب من الضوء الأخضر [46-47] ويمكن تلخيص هذه الخصائص في الجدول التالي :

الجدول (5.I) : الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك [13]

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

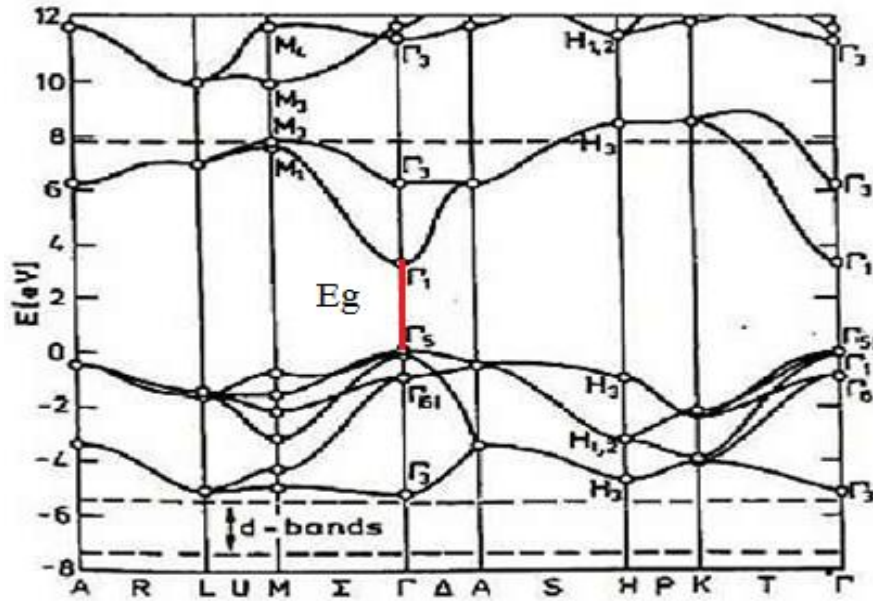
### I. 3.7. الخصائص الكهربائية :

أكسيد الزنك هو شبه ناقل من المجموعة (II-VI) التي لديها فاصل طاقي واسع الذي يقدر ( $E_g > 3.3 \text{ eV}$ ) وعليه فهو يصنف من أنصاف النواقل ذات الفاصل الواسعة، بحيث تختلف قيمة هذا الفاصل تبعاً لطريقة التحضير و معدل التطعيم بين  $3.1-3.4 \text{ eV}$  ، فمن الممكن أن تتغير هذه الخصائص بشكل واسع عن طريق تغيير نسبة التطعيم أو السمك أو طريقة تحضير العينات و العديد من المعايير الأخرى [48] .

يتم انتقال الالكترونات في أكسيد الزنك من قمة حزمة التكافؤ إلى فعر حزمة التوصيل بطريقة مباشرة (انتقال مباشر للالكترونات) [49] ، كما هو موضح في الشكل (6.I) ، بالإضافة لذلك فهو يمتلك طاقة ارتباط كبيرة تقدر ب ( $60 \text{ meV}$ ) في درجة حرارة الغرفة و ذو استقرارية كيميائية عالية [9] ، بالإضافة إلى ذلك فهو يحتوي على العديد من الخصائص موضحة في الجدول (6.I) :

الجدول (6.I): بعض الخصائص الكهربائية المميزة لأكسيد الزنك [50].

مباشرة	طبيعة الفاصل الطاقي
3.4eV	عرض الفاصل الطاقي
3,34 eV $\pm$ 0,02	عرض الفاصل الطاقي عند 300 K <sup>0</sup>
n	نوع التوصيل
0,28 m <sub>0</sub>	الكتلة الفعالة للإلكترونات
0,6 m <sub>0</sub>	الكتلة الفعالة لثقوب
3,71.10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>	الكثافة عند BC
1,16.10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>	الكثافة عند BV
2,2. 10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup>	السرعة الحرارية للإلكترونات
1,5. 10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup>	السرعة الحرارية لثقوب
10 <sup>6</sup> Ω.cm	المقاومية القصوى



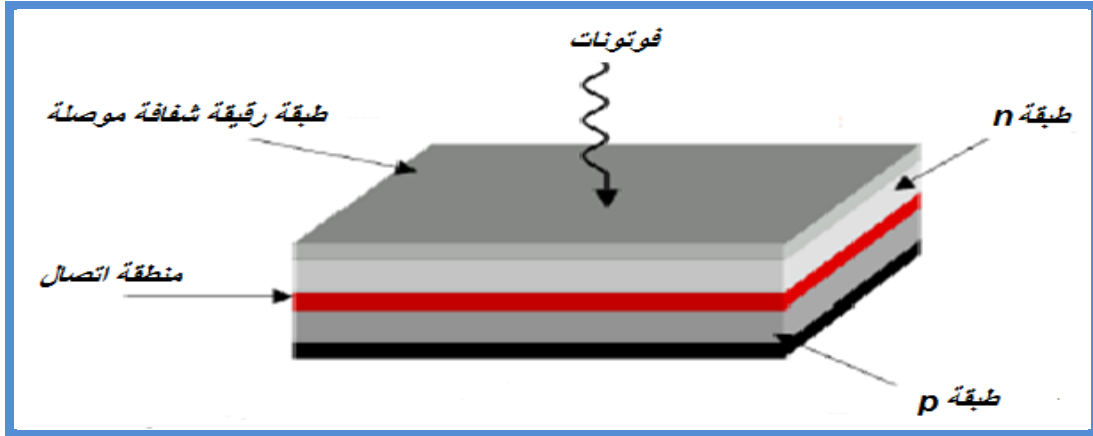
الشكل (6.I) : رسم تخطيطي لعصابات الطاقة لأكسيد الزنك [25]

#### 4.7.I. تطبيقات أكسيد الزنك :

بما أن أكسيد الزنك ZnO من الأكاسيد التي لديها خصائص متميزة وذو تكلفة منخفضة لوفرتة في الطبيعة فقد لقي هذا النوع من الأكاسيد قدرا كبيرا من الاهتمام ، ومن بين التطبيقات الصناعية والتكنولوجيا لأكسيد الزنك نذكر منها :

#### 1.4.7.I. الخلايا الشمسية :

الخلايا الشمسية هي أنظمة تتكون من مواد شبه موصلة تملك القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية و يعود ذلك إلى تأثير الضوء على هذه المواد، حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتعمل هذه الطاقة على إثارة الإلكترونات الحرة في المادة فتنتقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل كما هو موضح في الشكل (7.I) ، بحيث تتحسن كفاءة أو مردود هذه الخلايا من خلال دمج الأفلام الرقيقة كشبه موصل من النوع n وذلك لتوسيع مساحة السطح الفعال وزيادة التفاعل مع الضوء ،وعلاوة على ذلك يمكننا توسيع طيف الامتصاص للضوء من خلال تطعيمه بالمواد، وبالتالي يمكننا التحسين في مردود هذه الخلايا [51]

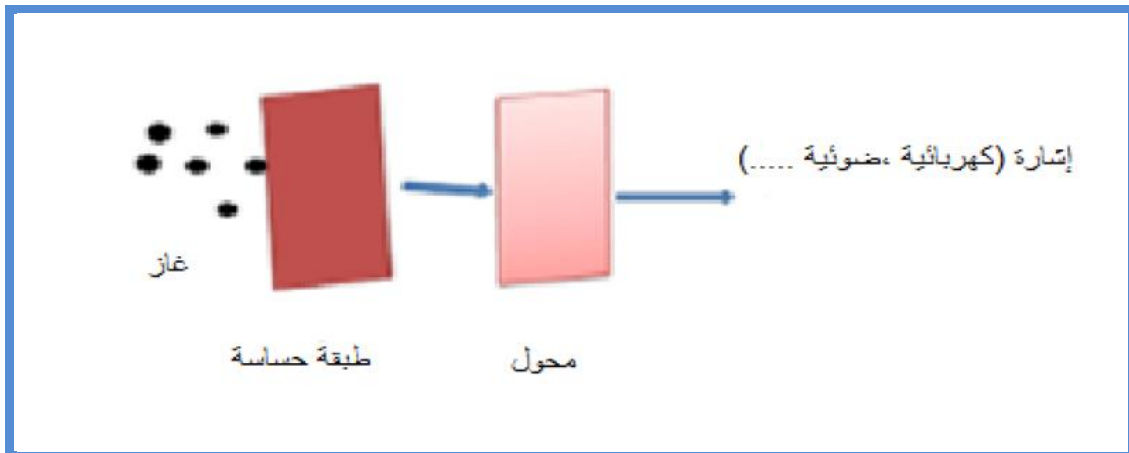


الشكل (7.I) : الهيكل الأساسي للخلية الشمسية [52]

### 2.4.7.I. حساسات الغاز :

هي أجهزة تتكون من أنصاف نواقل تقوم بالكشف على الغازات وذلك استنادا على تأثير التفاعل (غاز-صلب) ، و بشكل خاص على امتصاص جزيئات الغاز المكثفة على السطح الحساس بحيث يؤدي تكاثف هذه الجزيئات إلى حدوث تفاعلات أكسدة و اختزال على السطح متسببة في تغير المقاومة الكهربائية أو خصائص ضوئية للجهاز ( قرينة الانكسار) [51- 53] .

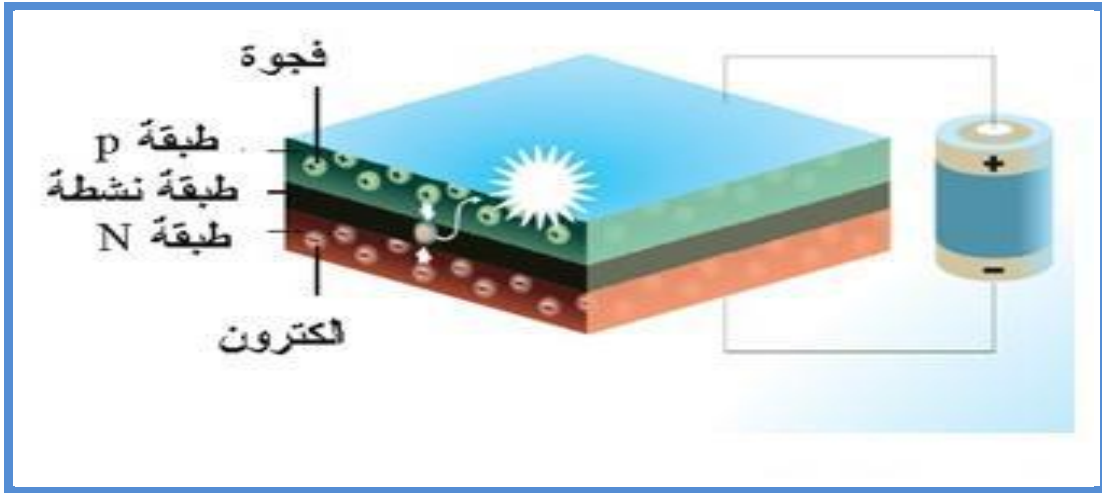
في حالة وجود غازات معينة يمكن أن تتغير المقاومة الكهربائية بشكل كبير بطبيعة الغاز المحيطة و تستخدم أجهزة كشف الغازات المركبة المصنوعة من أكسيد الزنك على غاز ثنائي أكسيد النتراين و أول أكسيد الكربون [54] كما هو موضح في الشكل (8.I)



الشكل (8.I) : مبدأ عمل حساسات الغاز [55]

### 3.4.6.I الصمامات الباعثة للضوء :

يرمز لها ب LED اختصار ل "Diodes electroluminesortie" ، يتكون من عدت طبقات من الأكاسيد الشفافة التي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى جزيئات الضوء ( الفوتونات) حيث يدخل أكسيد الزنك في تطبيقات LED الباعثة للون الأزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة إثارة عالية  $60 \text{ meV}$  ، مبدأ انبعاث الضوء في هذا LED هو انتقال الالكترونات من الطبقة n والفجوات من الطبقة p إلى الطبقة النشطة بفعل تطبيق جهد كهربائي فيتحدان وينبعث الضوء كما هو موضح في الشكل (9.I) [34]



الشكل (9.I) : رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من أنصاف النواقل.

### 7.I. الخلاصة:

تطرقنا في هذا الفصل إلى بعض الخصائص للأكاسيد الموصلة الشفافة وذلك من حيث البنية و الخصائص الكهربائية و الضوئية كما تطرقنا بالخصوص إلى أكسيد الزنك نظرا لأهمية البالغة من حيث الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية وكذا استخداماتها المتعددة في العديد من التطبيقات الصناعية والتكنولوجيا كما له آفاق واعدة لتحسين هذه الخصائص.

## مراجع الفصل الأول

- [1] K..Baedeker, Ann. Phys. Vol 22,P749 , (1907) .
- [2] 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) .
- [3] J.T. Littleton, Us Patent, Vol 211 , Pp87-95 ,(1938).
- [4] G. Gordon," Criteria For Choosing Transparent Conductors", Mrs Bulletin, Vol 25, P52-57,(2000).
- [5] M. Matsuoka, Japanese Journal Of Applied Physics ,Vol 10 , Pp736-746 , (1971) .
- [6] M.Lalane, "Etude De Phase Delafossite Cufe1-Xcrxo2: Vers De Nouveaux Tco De Type P", Université Toulouse Iii-Paul Sabatier,( 2010).
- [7] ص. ردينة ، " دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية  $Ni_{(1-x)}Zn_xO$  المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري" ، شهادة ماجستير، جامعة ديالى العراق، ص22 ، (2011) .
- [8] K. Badeker, " Electrical Conductivity And Thermo-Electromotive Force Of Some Metallic Compounds" , Ann. Phys.Vol 22, P749 , (1907).
- [9]A.Hafdallah,"Etude Du Dopage Des Couches Minces De Zno Elaborées Par Spray Ultrasonique " , Thèse De Magister,Université De Constantine,(2007) .
- [10] 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, Vol 93 , Pp 632-637, (2003).
- [11]A. El Hajj , " Elaboration Et Caractérisation D'électrodes Tri-Couches Sans Indium Appliquées Aux Dispositifs Photovoltaïques Organiques ",These Doctort, Université De Limoges, (2013) .
- [12] M. G. Yousif, "Solid State Physics", Baghdad University, Vol. 2, (1989).
- [13] L. Youssef , "Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces Conductrices Et Transparentes Pour Les Cellules Solaires De Type Tco/Zns/Cis" , Memoire De Magister , Université Des Sciences Et De La Technologie D'oran ,(2011) .

- [14] 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, Pp 1335- 1340, (2005).
- [15] K. L. Menouer, "Etude Et Réalisation D'une Cellule Solaire Multicouches Du Type Si-Sio<sub>2</sub>-Sno<sub>2</sub>-Zno Par Apcvd", Thèse De Doctorat, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, (2011).
- [16] 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).
- [16] K.S. Ramaiah, V.S. Raja, "Structural And Electrical Properties Of Fluorine Doped Tin Oxide Films Prepared By Spray-Pyrolysis Technique", Applied Surface Science, Vol 253 (2006).
- [17] El.H.Charef, "Détermination De Caractéristiques Optiques Des Couches Mines Du Zno Elaborées Par Spray Ultrasonique" ,Centre Universit Aire D'el-Oued (2012).
- [18] T. K. Subramanyam, B . Srinivasulu And S. Uthanna, " Physical Properties Of Zinc Oxide Films Prepared By Dc Reactive Magnetron Sputtering At Different Sputtering Pressures" , Crystal Reserch Technology, Vol 35, Pp1193-1202, (2000).
- [19] E. Fortunato, " Solar Energy & Solar Cells " , Vol.92, N12 , Pp 1605-1610 ,(2008).
- [20] 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).
- [21] نور محمد علي الكرخي ، " دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية ( Z nO :Sn ) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري " ، شهادة ماجستير، جامعة ديالى العراق، ص19 ، (2012) .
- [22] K.H. Kim, K.C. Park, And D.Y. Ma, "Structural, Electrical And Optical Properties Of Aluminum Doped Zinc Oxide Films Prepared By Radio Frequency Magnetron Sputtering", Journal Of Applied Physics, Vol 81, N 12, Pp 7764-7772 , (1997).
- [23] J. Wienke, B.Vander Zanden, M. Tijssen, M. Zeman, "Performance Of Spray-Deposited Zno:In Layers As Front Electrodes In Thin-Film Silicon Solar Cells" , Solar Energy Materials & Soalr Cells, Vol 92, P884-890, (2008).

- [24] A.A.M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu, F.M. Amanullah , "Photoluminescence And Optical Properties Of Nanostructure Ni Doped ZnO Thin Films Prepared By Sol–Gel Spin Coating Technique " , Journal Of Alloys And Compounds ,( 2011).
- [25] A. Rahal, "Elaboration Des Verres Conducteurs Par Deposition De ZnO Sur Des Verres Ordinaires", Memoire De Magister ,Universite D'eloued , (2013).
- [26] J. Zhao, X.J. Zhao, J.M. Ni, H.Z. Tao, " Structural, Electrical And Optical Properties Of P-Type Transparent Conducting SnO<sub>2</sub>:Al Film Derived From Thermal Diffusion Of Al/SnO<sub>2</sub>/Al Multilayer Thin Films" , Acta Materialia, Vol 58, P 6243- 6248, (2010)
- [27] J. Wang , V. Sallet, F. Jomard, A.M. Botelho, E. Elamurugu, R.Martins, E.Fortunato, " Influence Of Substrate Temperature On N-Doped ZnO Films Deposited By Rf Magnetron Sputtering " , Thin Solid Films, Vol515, P 8785-8788, (2007).
- [28] 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)
- [29] J. Garnier, " Elaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Et Conducteurs Par Spray Cvd Assiste Par Radiation Infrarouge Pour Applications Photovoltaïques", These De Doctorat , Ecole Nationale Supérieure D'arts Et Metiers, Paris, (2009).
- [30] S.Ben" Solid States Electronic Devises " ,Hall International ,Inc,Usa, (1990) .
- [31] J.I.Pankove," Optical Processes In Semiconductors" By Prentice-Hall,Inc,(1971).
- [32] O.Stenzel"The Physics Of Thin Film Optical Spectra " ,Printed In Germany ,(2005).
- [33] G. Haacke, Journal Of Applied Physics , Vol 47 ,P 4086 , (1976)
- [34] A. Douayar , " Contribution A L'etude Des Proprietes Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (ZnO) Dope(Fluor, Indium,Aluminium Et Neodyme) "These De Doctorat, Universite Mohammed V – Agdal , (2013).
- [35] م. ناجم الزكوم ، "الكيمياء اللاعضوية " ، كتاب مترجم ، الجزء الثاني ، (1988) .
- [36] N.A. Goryunova,"The Chemistry Of Diamand-Like Semiconductors", M.I.T Press (1965).
- [37] F.Ynineb , "Etude Et Realisation De Structures A Base D'oxyde De Zinc " , These De Doctorat , Universite Des Freres Mentouri Constantine , (2015).

- [38] Fang-Guang Kuang, Xiao-Yu Kuang, Shu-Ying Kang, Ming-Min Zhong, Xiao-Wei Sun , "Materials Science In Semiconductor Processing" ,Vol 31, (2015).
- [39] J. K. Behera, "Synthesis And Characterization Of Zno Nanoparticles", M.Sc. Thesis, National Institute Of Technology, India, (2005).
- [40] R. C. Weast And M. J. Astle, "Hand Book Of Chemistry And Physics" , Crc Press, (1979).
- [41] K. H. Hellwege And O. Madelung, Landolt-Bornstein New Serie, Group Iii , 17a (Springer, Berlin, 1982).
- [42] J. Jousot-Dubien, "Nouveau Traite De Chimie Minerale", Masson & Cie. Paris, Vol.7, (1962).
- [43] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, vol 348, (1999).
- [44] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol ,Vol 35, (2000).
- [45] D. R. Lide, "Chemical Rubber Company", Hand Book Of Chemistry And Physics, Crc Press, Boca Raton, Florida, Usa ,7th Edition, (1996).
- [46] A. Moustaghfir , "Elaboration Et Caracterisation De Couches Minces D'oxyde De Zinc. Application A La Photoprotection Du Polycarbonate", These , Universite Blaise Pascal , ( 2004).
- [47] S. Larcheri , C. Armellini, F. Rocca, A. Kuzmin, R. Kalendarev, G. Dalba" Superlattices And Microstructures", Vol , P 267-274, (2006) .
- [48] 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).
- [49] ع. عباس إبراهيم ، هـ. متى عبد الأحد ، " الكترولونيات أشباه الموصلات " ، الجامعة المستنصرية ، (1990).
- [50] P. Sagar, M. Kumar, And R. M. Mehra, "Electrical And Optical Properties Of Sol-Gel Derived Zno:Al Thin Films", Material Science-Poland, Vol. 23, No. 3, P. 685, (2005).
- [51] 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).

- 
- [52] H. Sefardjella , " Propriétés Opto-Electriques Des Films Minces Du Dioxyde D'étain", These De Doctort, Université 20 Aout 1955- Skikda, (2015).
- [53] K. Ramamoorthy, M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, C. Sanjeeviraja, "Materials Chemistry And Physics", Vol 85 , P 257, (2004).
- [54] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, Y. C. Lee, O. K. Tan, L. Vayssieres , Nanotechnology, Vol 17 , (2006).
- [55] C. Tropis," Couches Minces D'oxydes Spinelles Et De Nanocomposites Spinnelle - Cuo A Propriétés Semi-Conductrices Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gaz ", Thèse De Doctorat, Université Toulouse Iii - Paul Abatier, (2009).

# الفصل الثاني

عموميات حول الطبقات الرقيقة

وتقنيات التحليل

تمهيد :

تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص و مميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى هذا الذي جعلها محط اهتمام كبير من طرف الباحثين مما دفع إلى استحداث طرق مختلفة لتحضير هذه الطبقات ، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق تحضير هذه الطبقات وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة وتجانسها، إذ تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الأخر يكون معقد [1].

سنشرح في هذا الفصل إلى شرح مفهوم الطبقات الرقيقة وآليات نموها وطرق ترسيبها

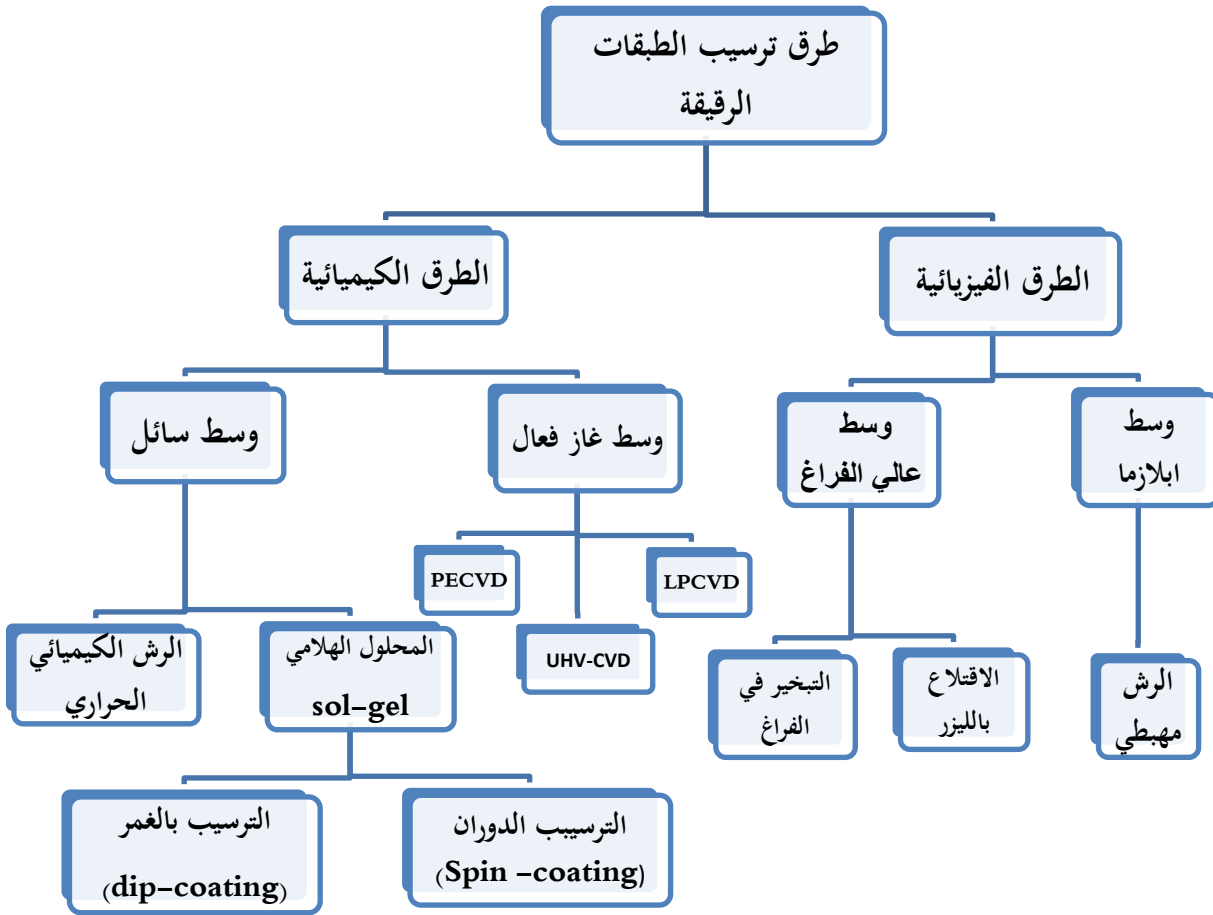
## 1.II. مفهوم الطبقات الرقيقة:

يطلق عادة مصطلح الطبقات الرقيقة على طبقة أو عدة طبقات من ذرات معينة ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات على الركيزة ، بحيث تمتلك هذه الطبقات خصائص بلورية و كهربائية و ضوئية ومميزات هامة تختلف عما إذا كانت المادة في الحالة الصلبة [2] ، يتم ترتيب عناصر هذه المادة على بعدين ( مستوى ) بحيث يكون البعد الثالث المعروف بسمك الطبقة صغير جدا أي ما يقارب ميكرومتر واحد أو عدة نانومترات لكن هذا السمك يتغير بتغير الخصائص الفيزيائية للمادة [3] ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر ) يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل الزجاج أو السليكون أو بعض الأملاح أو البوليميرات [4].

ساهمت الطبقات الرقيقة في تطوير دراسة أشباه الموصلات و أعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها بالإضافة إلى الاقتصاد في استخدام المواد [1].

## 2.II. طرق ترسيب الطبقات الرقيقة :

تعددت طرق تحضير الطبقات الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه ، هذا التعدد راجع إلى التطبيقات الكثيرة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة ، وعليه يتم تصنيف طرق الترسيب إلى صنفين أساسيين وهما طرق فيزيائية و طرق كيميائية كما هو موضح في الشكل (1. II)



الشكل (1.II) : يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة

### Méthodes physiques

1.2.II. الطرق الفيزيائية :

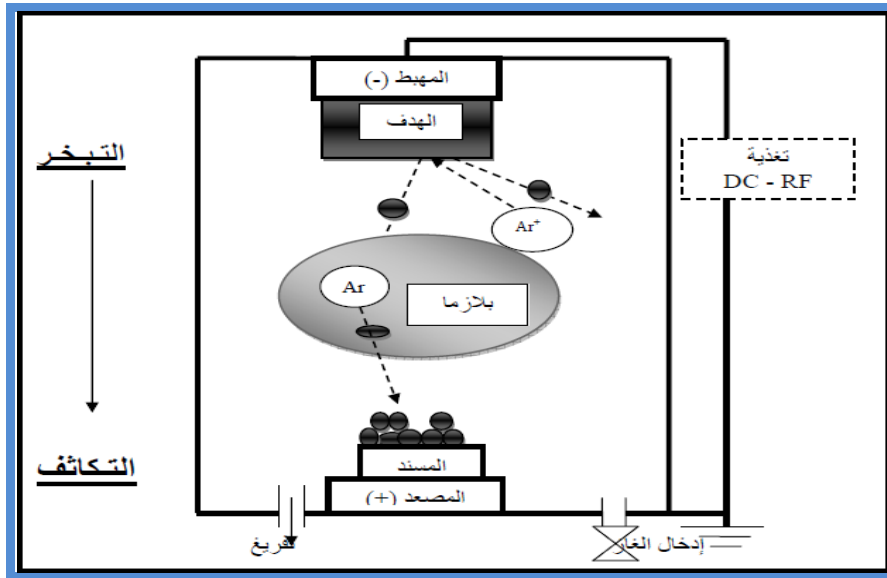
### La pulvérisation cathodique

1.1.2.II. الرش المهبطي :

ظهرت هذه الطريقة منذ عام 1852 من طرف Grove ثم Pluker [6] ، بحيث تعتمد هذه الطريقة على استخدام التفريغ الكهربائي بين الكاثودين ناقلين (المصعد و المهبط) بينهما فراغ يحتوي على غاز حامل في ضغط منخفض ( كغاز الأرجون لأنه أكبر حجما و متعادلا كهربائيا) [7] ، يتم تثبيت مادة الركيزة على المهبط الذي يحمل جهدا سالبا ( 3 KV إلى 5 KV) أما بالنسبة للمصعد يكون موازيا للمهبط حيث تفصل بينهما مسافة تقدر بالسنتيمتر ( بين 3 cm و 5 cm ) ، إذا كان الضغط

المطبق بين اللبوسين منخفض يتسبب في تفرغ للشحن مما يؤدي إلى تأين لذرات الغاز ، تتسارع الأيونات الناتجة تحت تأثير الحقل الكهربائي متجهة نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف [8] في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائياً مع الذرات المقتلعة لتشكيل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة [9] .

- مبدأ عمل الرش المهبطي :



الشكل (II. 2) : رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي [10].

من ايجابيات هذه الطريقة:

- الترسيب تحت أجواء مراقبة.

أما سلبياتها فتمثل في:

- التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي .

- بطئ عملية الترسيب [9] .

### Ablation laser

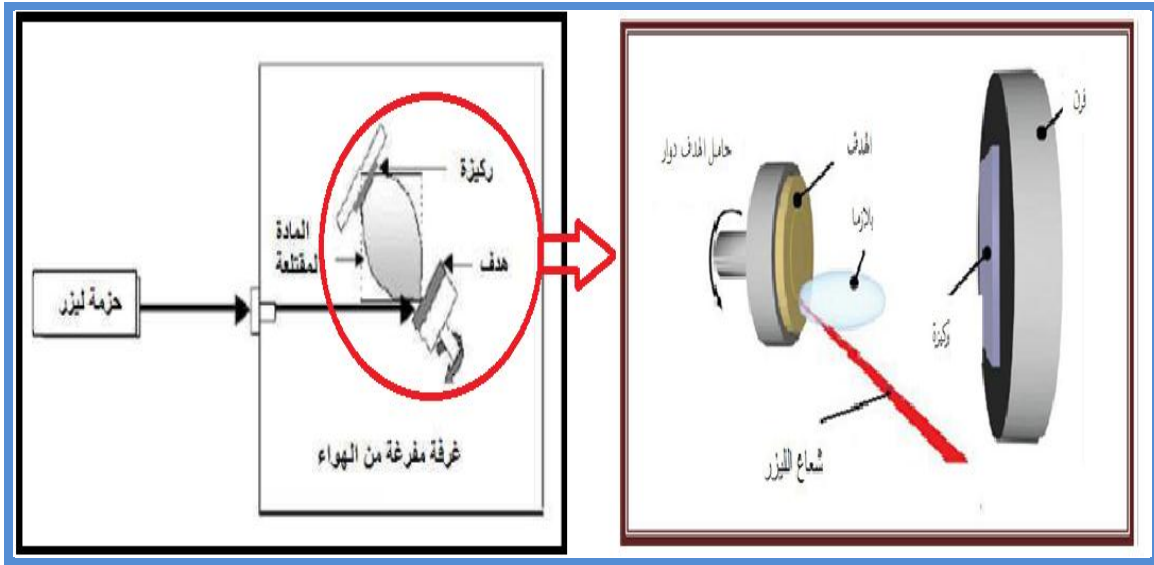
### II.1.2.2. الاقتلاع بالليزر :

تعتمد على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على الهدف (المادة المراد

الترسيب عليها ) فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئياً ، انطلاقاً من كثافة الطاقة الموجهة على الركيزة

فيحدث تبخر كثيف و مضيء لكمية كبيرة من المواد فتتشكل سحابة ( بلازما ) بحيث تعتمد عتبة كثافة طاقة هذه الأخيرة على مادة الرقيقة وخصائص مادة الليزر مثل الطول الموجي ومدة النبض ، تبعد الرقيقة بضع سنتيمترات من مادة الهدف وبوضعية موازية له، عندما تتكاثف المواد المنتزعة على الرقيقة نتحصل على طبقة بعد عدة نبضات متتالية ، كما يمكن تسخين الرقيقة أيضا أثناء النمو لجلب طاقة إضافية للمواد المكثفة وبالتالي يتم تحفيز لتبلور الطبقة الرقيقة [10]

- مبدأ عمل الاقتلاع بالليزر:



الشكل (II. 3): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر [10-11]

من ايجابيات هذه الطريقة:

- بساطة تنفيذها .
- الالتصاق الجيد .
- إمكانية استخدام أهداف صغيرة .
- لا تتطلب أي مصدر للحرارة المسببة للتلوث داخل الغرفة [12] .

أما سلبياتها :

- تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر .

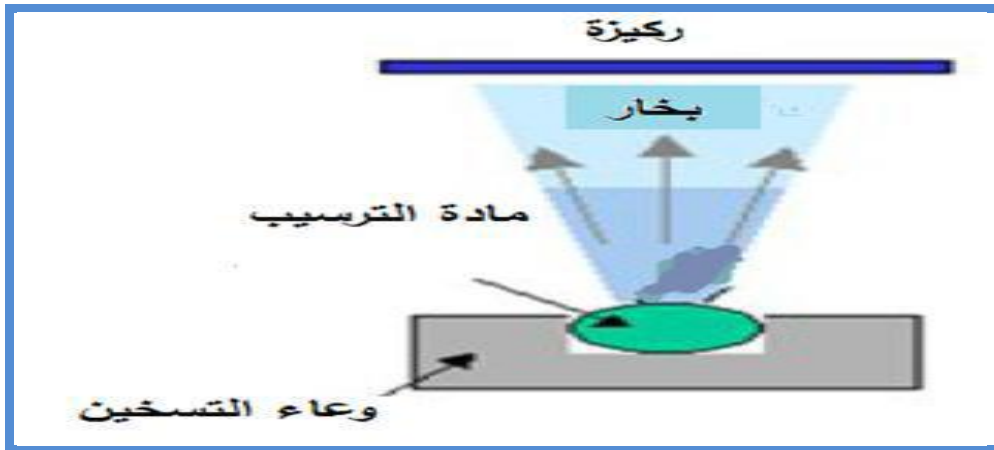
- التكلفة العالية [12] .

### Evaporation sous vide

### II.1.2.3. التبخر في الفراغ :

تعتمد هذه التقنية على تبخر المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح بين ( $10^{-3}$  Pa و  $10^{-4}$  Pa) [13] ، عند تبخر هذه المادة يحدث لها تكاثف وتترسب على سطح الركيزة على شكل طبقة رقيقة ، سرعة ترسيب هذه المواد تعتمد على عاملين أساسيين وهما درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة . يتم تسخين هذه المواد بعدة طرق منها التسخين باستخدام فعل جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان، أو التسخين باستخدام حزمة الالكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة ، ومن أجل الحصول على أفضل النتائج لا بد أن يكون السطح عمودي على تدفق البخار [14] .

- مبدأ عمل التبخر في الفراغ :



الشكل (II. 4) : يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخر في الفراغ [15]

من سلبيات هذه التقنية:

- تحتاج إلى طاقات عالية .
- نتيجة درجة الحرارة العالية يتم تفكك الأكاسيد.
- عندما يكون الضغط ليس منخفضا بما فيه الكفاية فإن الترسيب يكون قليل التماسك .
- التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها [16] .

Méthodes chimiques

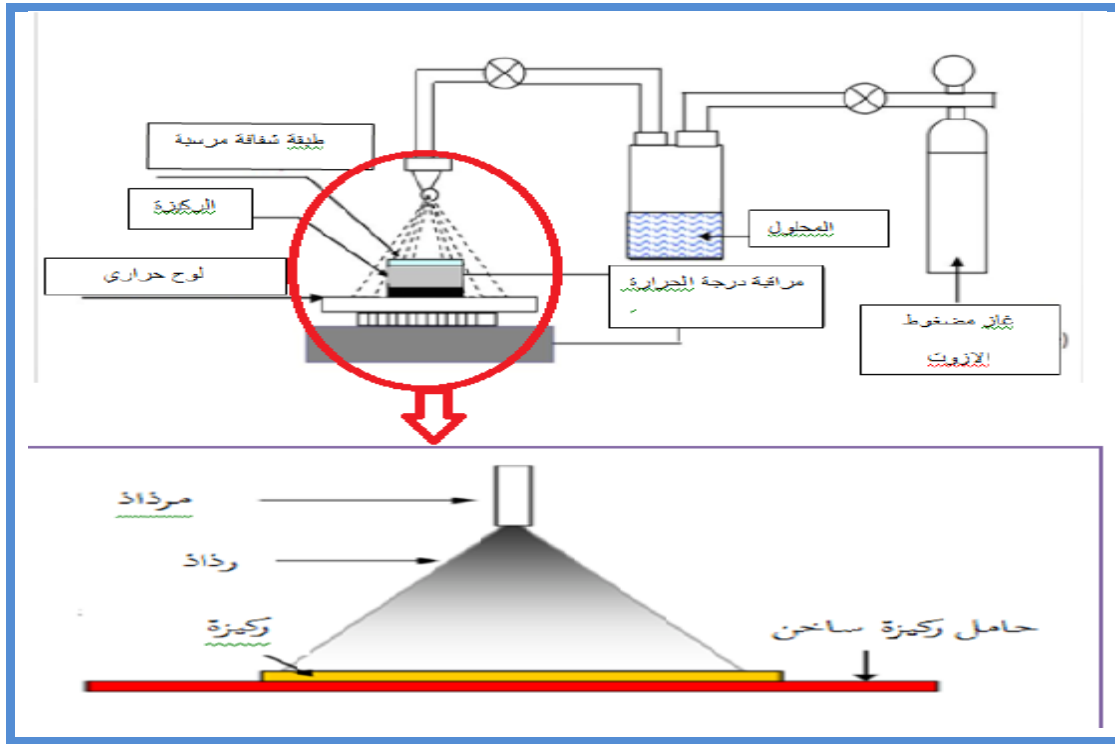
2.2.II. الطرق الكيميائية :

Spray Pyrolyse

1.2.2.II. الرش الكيميائي الحراري :

أول من استخدم هذه الطريقة الباحثان Hottel و Unger عام 1959 إذ قاما بترسيب غشاء أكسيد النحاس الأسود على قاعدة من الألمونيوم [17] تعتمد هذه التقنية على رش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على شكل قطرات دقيقة جدا ( بضع عشرات الميكرومتر للقطرة الواحدة) على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة ، بعد الرش يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة و القاعدة الساخنة ونتيجة هذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق [18].

- مبدأ عمل الرش الكيميائي الحراري:



الشكل (II. 5) : مخطط يوضح منظومة الرش الكيميائي الحراري [19]

من ايجابيات هذه الطريقة :

- يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاق.
- يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة [20] .

أما سلبيات هذه الطريقة :

- تتطلب الكثير من الجهد و الوقت للحصول على أغشية متجانسة .

- لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك لأنها تستخدم المحاليل الكيميائية فقط [21].

## II.2.2.2. الترسيب الكيميائي للأبخرة : Chemical vapor deposition (CVD)

تقنية (CVD) تشير لنا من خلال اسمها على أنها تشكيل طبقة رقيقة على سطح الركيزة انطلاقاً من التفاعلات الكيميائية للمكونات المستخدمة في أشكالها الغازية تحت درجة حرارة أكبر من  $300^{\circ}\text{C}$  حيث توفر لنا هذه الأخيرة طاقة التنشيط اللازمة لإنطلاق التفاعل الكيميائي ، تستخدم هذه الطريقة في العديد من المجالات أغلبها صناعة أشباه النواقل [22-23] من أجل حدوث التفاعل ( طاقة التنشيط ) لابد من توفر درجة حرارة عالية ، لهذه الطريقة عدة تحسينات نذكر منها:

### 1- الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض : LPCVD

التفاعلات الكيميائية في هذا الترسيب تتم في ضغط منخفض يتراوح بين (  $10^{-3}$  -  $10$  Pa ) [24].

### 2- الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما : PECVD

يتم تنشيط التفاعل الكيميائي في هذه الطريقة باستخدام البلازما مما يسمح بالترسيب في درجات الحرارة المنخفضة نسبياً ( أقل من  $300^{\circ}\text{C}$  ) وبالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد [25].

### 3- الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي : UHV-CVD

ترسيب الطبقات الرقيقة في هذه الحالة يكون تحت ضغط أقل من (  $10$  Pa ) [26].

## II.3.2.2. تقنية المحلول الهلامي : Methode de Sol-gel

تم اكتشاف هذه التقنية بفضل أعمال العالم Ebelmen منذ أكثر من 150 عام [27] ،

فقد أخذت هذه الطريقة موضعها في الصناعة منذ ستينات القرن الماضي ، وقد تزايد استخدامها في

السنوات الأخيرة لما تقدمه من ميزات في الطبقات الرقيقة لا تملكها الطرق الأخرى .

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

(المذيب والمذيب) [1]

تم هذه التقنية بطريقتين هما :

### 1.3.2.2.II . طريقة الترسيب بالغمس : dip-coating

مبدأ هذه الطريقة يتمثل في غمر الركيزة في محلول حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها بحيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية لسحب الركيزة .

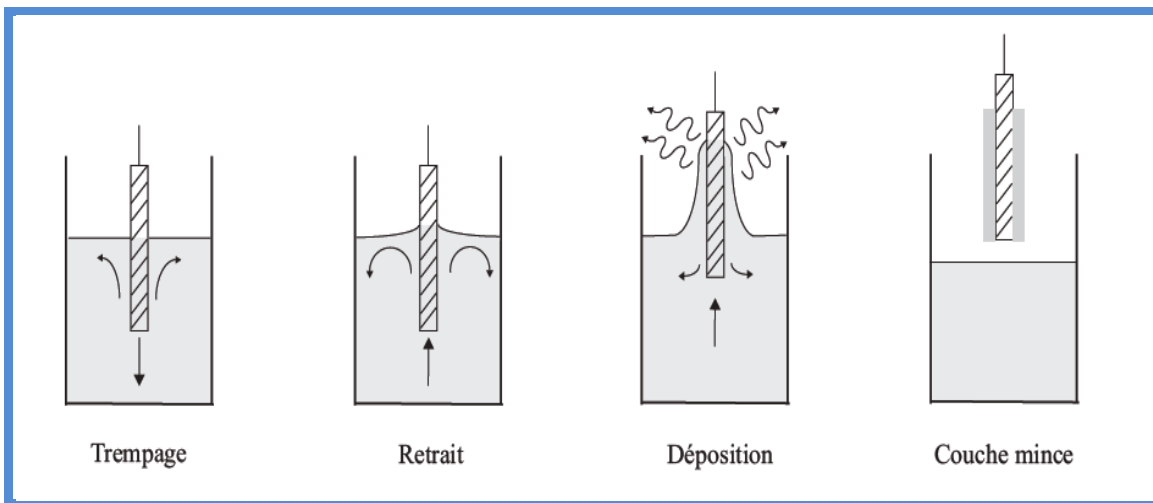
يتحدد سمك و نظامية الطبقة المرسبة بسرعة السحب و درجة الاهتزازات كما أنه للزوج السائل دور في تحديد الخواص المورفولوجية و سمك الطبقة المرسبة [28] ، حيث يتم الحصول على هذا السمك نتيجة وجود 6 قوى هي : لزوجة المحلول ، الضغط ، قوة السحب ، قوة الجاذبية ، التوتر السطحي والتدرج في التوتر السطحي [29] ، يمكن شرح هذه الطريقة في ثلاثة خطوات أساسية هي:

1. غمر الركيزة

2. سحب الركيزة بسرعة

3. تبخر المركبات المتطايرة

- مراحل طريقة الترسيب بالغمس :



الشكل (II 6) : مخطط يوضح طريقة الترسيب بالغمس [30]

## Spin-Coating

### II.2.3.2.2. طريقة الترسيب بالدوران :

مبدأ هذه الطريقة يعتمد على صب المحلول قطرة قطرة على ركيزة تدور بسرعة عالية ( عدة آلاف

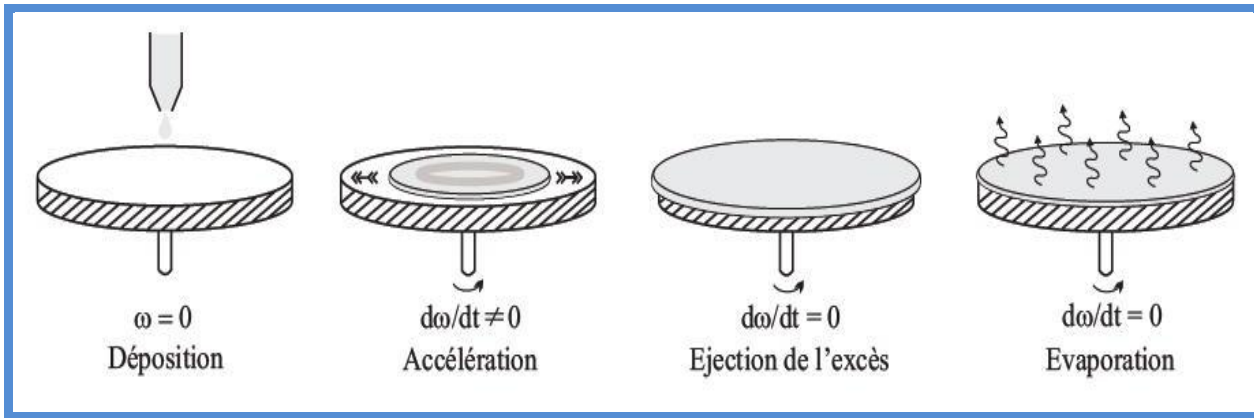
دورة في الدقيقة ) فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي بعدها تترك ليتبخر المذيب ثم

تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب [11-31]

لهذه الطريقة أربعة خطوات أساسية:

- 1- صب محلول الترسيب على الركيزة قطرة قطرة ، ويتم توزيع المحلول على كامل سطح الركيزة .
- 2- تدوير الركيزة إلى غاية السرعة القصوى المطلوبة حيث يتجانس توزيع المحلول بفعل قوة الطارد المركزي.
- 3- في هذه الخطوة يتم إخراج فائض السائل الموضع و تثبيت سرعة الركيزة للتحكم في سمك الطبقة.
- 4- في الخطوة الأخيرة يتم تبخير المذيبات وتشكل طبقة الرقيقة [30] .

كما هو موضح في الشكل (II. 7) :



الشكل (II. 7) : خطوات تقنية الترسيب بالدوران [30]

ايجابيات الترسيب بالدوران :

- كمية صغيرة من سائل الترسيب تكفي لمسح سطح العينة بالكامل .
- تستعمل لترسيب طبقات متوالية على نفس الركيزة .

أما سلبياتها :

- تتطلب خواص محددة للمذيب .
- تظهر إشكالية انتظام السمك في الركائز الكبيرة .

### II.3. آليات نمو الأغشية الرقيقة :

تخضع جميع طرق الترسيب إلى ثلاث مراحل وهي :

- إنتاج المواد المراد ترسيبها ( الأيونات ، الجزيئات ، الذرات ) .
- نقل المواد التي تم ترسيبها ( الأيونات، الجزيئات، الذرات ) إلى الركيزة.
- بعد نقل المواد إلى سطح الركيزة يتم تكثيفها إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة [32] عن طريق ثلاث خطوات أساسية هي :

#### II.3.1. التنويه ( Nucleation ) :

في هذه المرحلة نلاحظ ظهور تجمعات ذرية على سطح الركيزة تسمى بالمجموعات ، هذه المجموعات تكون غير مستقرة وتسعى إلى الاستقرار ( تحت شروط معينة للتوضع ) [33] .

#### II.3.2. الالتحام ( Aggregation ) :

في هذه المرحلة تبدأ المجموعات في الالتحام فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة [15] .

#### II.3.3. النمو ( Croissance ) :

تعد هذه المرحلة تكملة لعملية الالتحام بحيث يزيد نمو الجزر مما يجعلها متقاربة من بعضها البعض إلى غاية أن يغطي سطح الركيزة كليا مشكلا بذلك غشاء رقيق [15] .

وقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي :

- نمو للطبقة ( Frank-Vander Merwe ) :

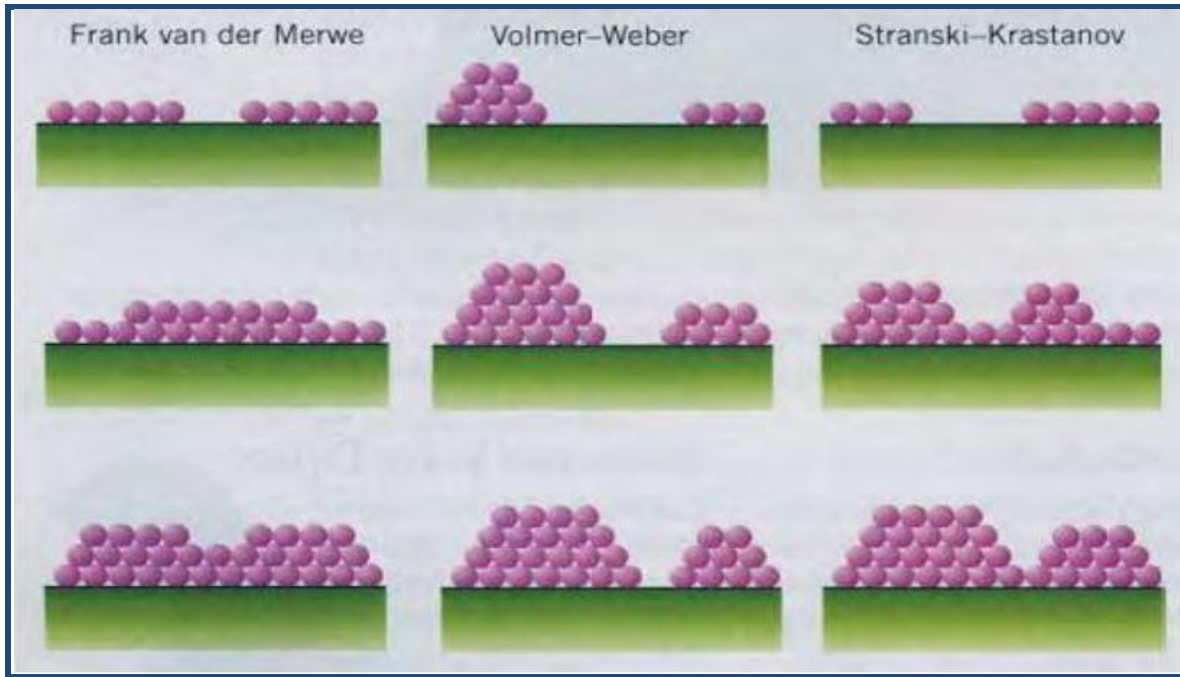
نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب للذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ، يحدث هذا النمو عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل من أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة و الركيزة [5] .

- نمو للجزر ( Weber-Volmer ) :

نمو ثلاثي الأبعاد (3D) في هذا النمط تنمو الاغشية الرقيقة على شكل مجموعات [5] .

- نمو مختلط ( Stranski -Krastanov ) :

هذا النمط من النمو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين ، تتشكل طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الأبعاد ولكن بعد انخفاض طاقة التفاعل بين الذرات المتوضعة على سطح الركيزة يميل إلى أن يصبح ثلاثي الأبعاد لتشكيل الجزر [5]



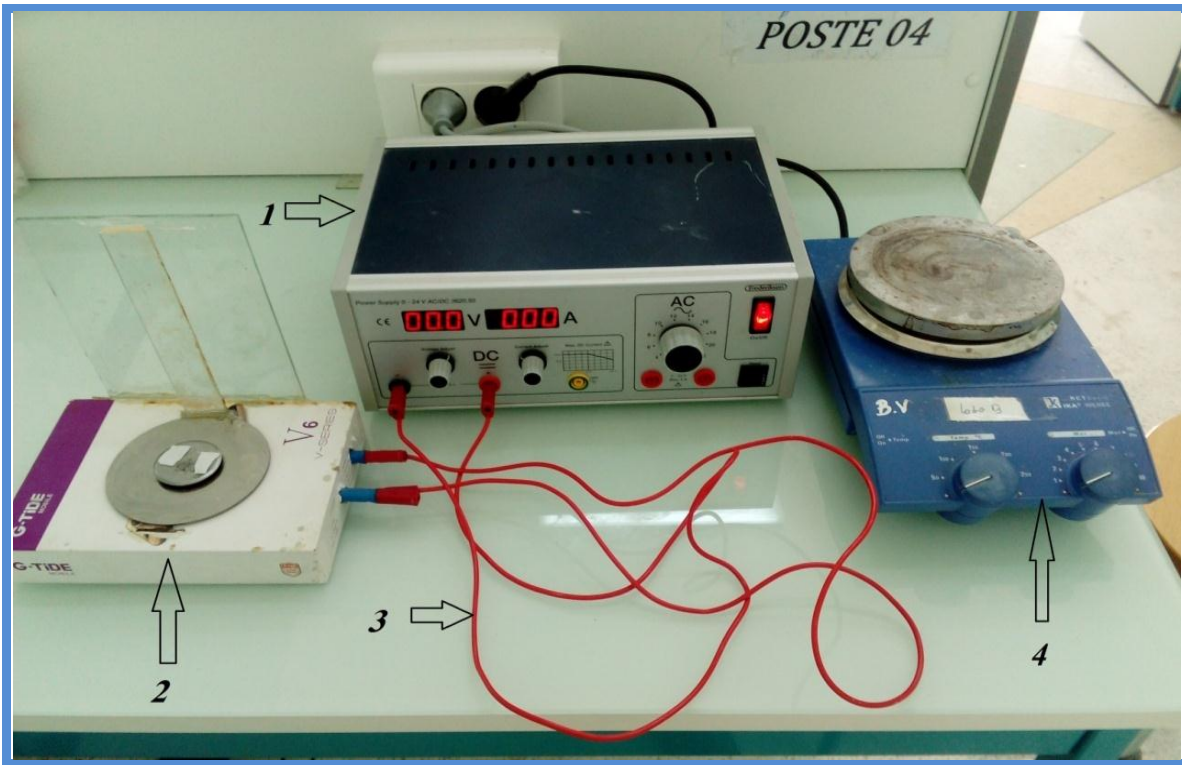
الشكل ( 8.II ) : أنماط نمو الطبقات الرقيقة [5]

## 4.II. تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بالنيكل :

في هذا الجزء سنتعرف على الخطوات المتبعة في تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بتراكيز مختلفة من النيكل بتقنية الطرد المركزي .

### 1.4.II. الأجهزة المستعملة في التجربة :





تتألف منظومة الطرد المركزي من عدة أجهزة بسيطة بعضها مصنوع محليا (مولد كهربائي - جهاز الطرد المركزي - أسلاك كهربائية - لوح التسخين ) ، والشكل ( 9.II ) يوضح منظومة الطرد المركزي التي تم استعمالها لتحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم وغير المطعم .



الشكل (9.II) :صورة توضح منظومة الطرد المركزي المستخدمة في التجربة

1- مولد كهربائي . 2- جهاز الطرد المركزي . 3- أسلاك كهربائية . 4- لوح تسخين

II.2.4. المواد الكيميائية المستعملة في تحضير محلول أكسيد الزنك الغير مطعم والمطعم بالنيكل :

	<p>1- خللات الزنك ثنائي الهيدرات : zinc acetate dehydrate</p> <p>✓ الصيغة الجزيئية : <math>Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O</math></p> <p>✓ الكتلة المولية : <math>219.49 \text{ g/mol}</math></p> <p>✓ الكثافة : <math>1.74 \text{ g/cm}^3</math></p> <p>✓ نقطة الإنصهار: <math>237 \text{ C}^\circ</math></p>
	<p>2- ثنائي البروبانول: isopropanole</p> <p>✓ الصيغة الجزيئية : <math>CH_3CH(OH)CH_3</math></p> <p>✓ الكتلة المولية : <math>60,1 \text{ g/mol}</math></p> <p>✓ الكثافة : <math>0.786 \text{ g/cm}^3</math></p>
	<p>3- أحادي إيثانول أمين: monoéthanolamine (MEA)</p> <p>✓ الصيغة الجزيئية : <math>NH_2CH_2CH_2OH</math></p> <p>✓ الكتلة المولية : <math>61,08 \text{ g/mol}</math></p> <p>✓ الكثافة : <math>1.01 \text{ g/cm}^3</math></p> <p>✓ نقطة الإنصهار: <math>170 \text{ C}^\circ</math></p>
	<p>4- كلوريد النيكل سداسي الهيدرات : ( المستعمل في التطعيم ) nickel chloride hexahydrate</p> <p>✓ الصيغة الجزيئية : <math>NiCl_2 \cdot 6(H_2O)</math></p> <p>✓ الكتلة المولية : <math>237.69 \text{ g/mol}</math></p> <p>✓ الكثافة : <math>1.92 \text{ g/cm}^3</math></p>

### II.3.4. الرقيقة :

#### II.1.3.4. اختيار الرقيقة :

- لإعداد الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك اعتمدنا في دراستنا هذه على استخدام ركائز زجاجية أمورفية ، وقد تم اختيار الزجاج بسبب تلاؤم بعض خصائصه مع أكسيد الزنك من بين هذه الخصائص :
- ✓ امتلاكه شفافية عالية في المجال المرئي مما يسمح في الحفاظ على الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة .
  - ✓ وفرة الزجاج وتكلفته المنخفضة .

#### II.2.3.4. تنظيف الرقيقة :

يتم تنظيف الركائز الزجاجية للتخلص من الشوائب و المواد العالقة عليه لأن وجود هذه الشوائب يؤثر على خصائص الطبقات الرقيقة ، ولتنظيف هذه الركائز الزجاجية تتبع هذه الخطوات :

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

#### II.4.4. تحضير المحاليل :

خلال تحضير المحاليل لابد من ضبط عدة شروط من أجل الحصول على طبقات رقيقة لأكسيد الزنك، تتمثل هذه الشروط في :

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

### 1.4.4.II. تحضير محلول أكسيد الزنك غير المطعم :

يتم تحضير المحلول المستخدم في تحضير 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 :

✓ أولاً نقوم بوزن كتلة من خلاات الزنك ثنائي الهيدرات  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  كمصدر للزنك عن طريق العلاقة التالية :

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

بحيث :

M : الكتلة المولية لخلاات الزنك ثنائي الهيدرات  $[219.49 \text{ g/mol}]$  .

C : تركيز المحلول  $[0.5 \text{ mol/l}]$  .

V : حجم المحلول  $[V_F = 10 \text{ ml} = 0.01 \text{ l}]$  .

✓ وضع الكتلة الموزونة في حجم من محلول ثنائي البروبانول  $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]$  ، ونقوم بمخلط المحلول في الخلاط المغناطيسي لمدة ربع ساعة تحت درجة حرارة  $50 \text{ C}^\circ$  .

✓ بعد مرور ربع ساعة نضيف للمحلول حجم من أحادي إيثانول أمين  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$

بالنسبة المولية  $\frac{n(\text{MEA})}{n(\text{ZAD})} = 1$  ، ونتركه يتجانس مع المحلول في الخلاط المغناطيسي لمدة ساعتان .

✓ بعد مرور ساعتان نوقف عملية الخلط ونترك المحلول لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة لضمان

التجانس والتأكد من عدم وجود رواسب أو عوالق .

### 2.4.4.II. تحضير محلول أكسيد الزنك المطعم بالنيكل :

لتحضير المحلول المستخدم في تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالنيكل نستعمل النفس

الطريقة الأولى لكن بإضافة كتلة من كلوريد النيكل سداسي الهيدرات  $[\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$  كمصدر

للنيكل إلى كتلة خلاات الزنك ثنائي الهيدرات ووضعهما في المحلول لنتحصل على نسب مختلفة من النيكل

ويمكن تلخيص كل هذا في الجدول (1.II) .

الجدول (1. II) : المقادير الفيزيائية المستعملة في تحضير المحاليل

المحلول الثالث	المحلول الثاني	المحلول الأول	
5%	2%	0%	نسب النيكل في المحلول
0.5	0.5	0.5	التركيز النهائي $mol/l$
10	10	10	الحجم النهائي (ml)
1.042577	1.075501	1.097450	كتلة خلات الزنك (g)
0.059422	0.023769	0	كتلة كلوريد النيكل (g)
0.302376	0.302376	0.302376	حجم من أحادي إيثانول أمين (ml)
9.067492	9.067140	9.066905	حجم محلول ثنائي البروبانول (ml)

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



الشكل (10.II) : صور للمحاليل المحضرة . 1- أكسيد الزنك غير المطعم

(2-3) أكسيد الزنك مطعم بنسب (2%-5%) على الترتيب .

## II.4.5. ترسيب الطبقات الرقيقة بتقنية الطرد المركزي :

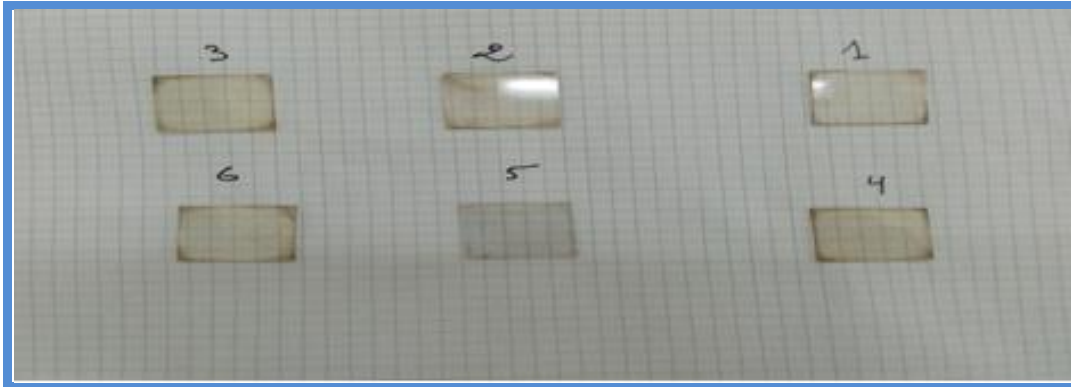
خلال عملية الترسيب لابد من ضبط عدة شروط وهي :

- ✓ تثبيت سرعة دوران جهاز الطرد المركزي على السرعة 3000 دورة في الدقيقة .
- ✓ تثبيت درجة حرارة لوح التسخين لتجفيف العينات على القيمة  $250^{\circ}\text{C}$  .
- ✓ تثبيت درجة حرارة فرن المعالجة الحرارية لتلدين العينات على القيمة  $500^{\circ}\text{C}$  .

بعد انتهاء مدة 24 ساعة التي يتم فيها تجانس المحلول والتأكد من عدم وجود رواسب أو عوالق فيه تبدأ عملية الترسيب عبر عدة خطوات وهي :

1. تثبيت الركيزة الزجاجية على جهاز الطرد المركزي .
2. تقطير المحلول قطرة قطرة فوق الركيزة الزجاجية وتشغيل جهاز الطرد المركزي لمدة 30 ثانية .
3. وضع الركيزة الزجاجية فوق لوح التسخين في درجة حرارة  $250^{\circ}\text{C}$  لمدة 4 دقائق ليحدث تبخر وتجفيف للطبقة الرقيقة .

تعاد نفس الخطوات لكل طبقة رقيقة ، لنتحصل في الأخير على طبقات رقيقة مثبتة على ركائز زجاجية كما هو موضح في الشكل التالي :



الشكل ( II.11 ) : صورة للركائز الزجاجية بمختلف الطبقات الرقيقة

(1-2-6) : 5 طبقات / (3-4) : 10 طبقات / (5) : طبقتان

بعد انتهاء عملية الترسيب توضع العينات في فرن المعالجة الحرارية لمدة 90 دقيقة في درجة حرارة  $500^{\circ}\text{C}$  ليتم تشكل الطور البلوري ثم تبرد مباشرة في هواء .

## 5.II . تقنيات التحليل :

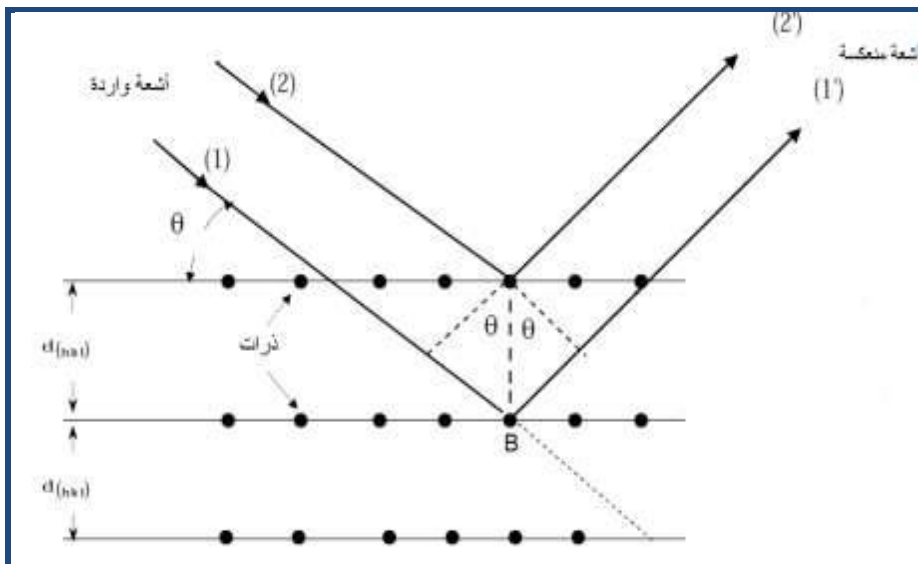
تكمن أهمية تقنيات التحليل في تحديد خصائص المواد ومعرفة العديد من الثوابت المميزة لها ، لذلك سنتطرق إلى ذكر التقنيات المستخدمة في عملنا لتحديد الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة .

### 1.5.II . الخصائص البنيوية :

تم دراسة الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة عن طريق انعراج الأشعة السينية ، هذه الدراسة تساهم في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها كطبيعة الأطوار الموجودة ونظم رصفها و نوع المستويات البلورية التي يمتلكها هذا الغشاء [34] .

### 1.1.5.II . انعراج الأشعة السينية (DRX) :

تعتمد هذه التقنية على تعريض العينة إلى أشعة سينية أحادية الطول الموجي ، جزء من هذه الأشعة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة و بشدات مختلفة ، فيتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف ( $2\theta$ ) للشعاع ، كما هو موضح في الشكل التالي :



الشكل ( 12.II ) : مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية

### 2.1.5.II. مبدأ انعراج الأشعة السينية (DRX) :

يستند مبدأ هذه الطريقة إلى قانون براغ [35] :

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

بحيث :

$d$  : المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين (hkl)

$\theta$  : زاوية الحيود

$n$  : رتبة الحيود ( $n=1, 2, 3, \dots$ )

$\lambda$  : الطول الموجي

من خلال قانون براغ نستطيع استنتاج الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لكل المستويات التي تفصل بينها مسافة بينية  $d_{hkl}$  ، وبما أن قيمة  $\sin \theta$  لا تزيد قيمتها على الواحد الصحيح فان قانون براغ يوضح أن القيمة  $n \lambda$  لا بد أن تكون اقل من  $2d_{hkl}$  ، و بالإضافة إلى أن أقل قيمة للعدد  $n$  هي الواحد الصحيح على هذا يكون الشرط الواجب توافره لحدوث الحيود عند الزاوية  $2\theta$  ( الزاوية بين شعاع الحيود و الشعاع النافذ ) هو  $\lambda \leq d_{hkl}$  [36]

### 3.1.5.II. تحديد الخصائص البنيوية باستعمال الأشعة السينية :

#### 1.3.1.5.II. ثوابت الشبكة :

يسمح لنا طيف حيود الأشعة السينية بمعرفة العوامل البنيوية للمادة بمختلف بنائها البلورية ( سداسية ، مكعبة ، رباعية ، ..... ) ، ففي حالة أكسيد الزنك الذي يكون في الظروف العادية على شكل بنية سداسية يمكننا حساب الثوابت الشبكية (  $a, b, c$  ) من خلال العلاقة التالية [35] :

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

نستنتج المعاملات :

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

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

بحيث :

$hkl$  : معاملات ميلر

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

### II.2.3.1.5. معدل الحجم البلوري :

من المعلومات التي يزودنا بها نمط حيود الأشعة السينية هو معدل الذي نمت به البلورات داخل الشبكة البلورية ، فنجد معدل الحجم البلوري  $Cs(nm)$  باستخدام علاقة شيرر (Scherrer) [37] :

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

بحيث :

$\lambda$  : الطول الموجي ( قيمته حسب جهاز الأشعة السينية المستعمل )

$\theta$  : زاوية الانعراج

$\beta$  : قيمة العرض عند منتصف الارتفاع بالراديان (rad) المحسوبة بالعلاقة التالية :

$$\beta = \sqrt{\beta_{ext}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (6. II)$$

بحيث :

$\beta_{exp}$  : قيمة العرض عند منتصف الارتفاع المقاسة تجريبيا

$\beta_{inst}$  : قيمة العرض عند منتصف الارتفاع الناتجة من الجهاز

### 3.3.1.5.II. كثافة الانخلاعات و عدد البلورات :

كثافة الانخلاعات ( $\delta$ ) هو مصطلح يطلق على عدد الخطوط التي يظهر بها الانخلاع داخل التركيب البلوري للمادة ، وهو مؤشر لجودة التركيب البلوري الذي يعبر عنه بالعلاقة التالية [38]:

$$\delta = \frac{1}{C_s^2} \quad (7. II)$$

أما عدد البلورات ( $N$ ) في وحدة المساحة فيتم حسابه من العلاقة الآتية :

$$N = \frac{d}{C_s^3} \quad (8. II)$$

بحيث :

$d$  : سمك الطبقة الرقيقة .

$C_s$ : معدل الحجم البلوري .

### 4.3.1.5.II. معامل التشكيل :

يمكن معرفة الاتجاه المفضل لمستوى البلوري ( $hkl$ ) في الأغشية متعددة التبلور بالعلاقة التالية [39] :

$$R_{I(hkl)} = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}} \quad (9. II)$$

بحيث :

$I_{hkl}$  : شدة الذروة التي تتوافق مع المستويات .

### 2.5.II. الخصائص الضوئية :

تم دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية

هذه الأخيرة تسمح لنا بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة .

## 1.2.5.II. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) :

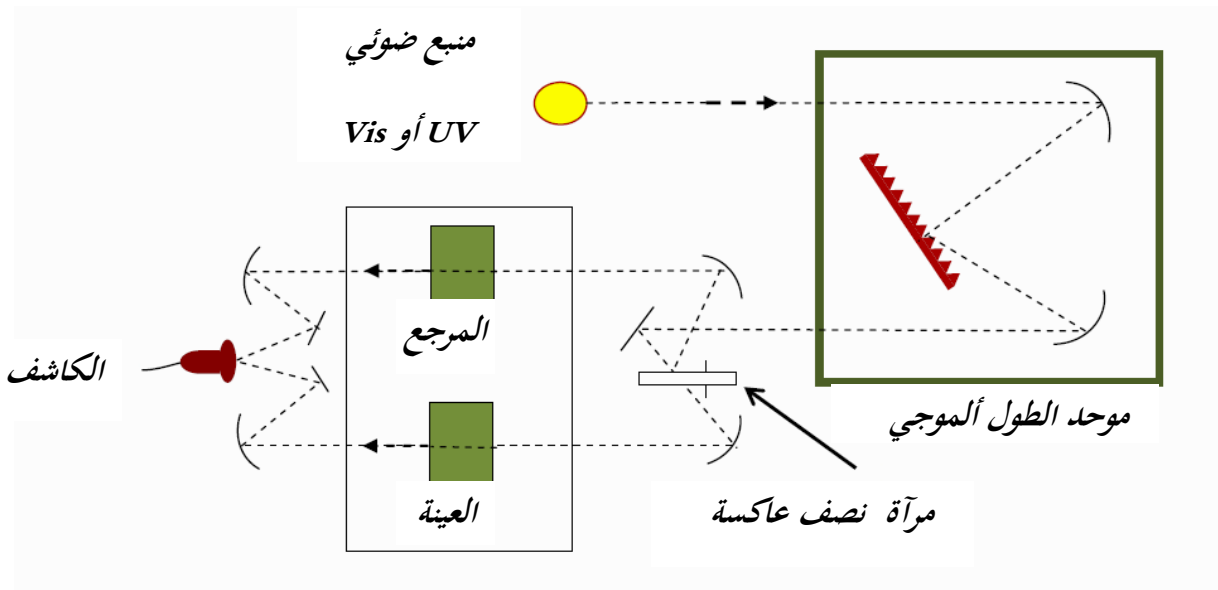
يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة ، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقالات الإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى ، هذه التحولات الإلكترونية تقع في المجال المرئي (800 nm-350) والأشعة فوق البنفسجية ( 200 – 350 nm ) [40] .

حيث يتكون مطياف UV-Vis من مصدر ضوء مكون من مصباحين :

- مصباح الديتريوم الذي ينبعث منه أطوال موجية من 180 nm إلى 400 nm (فوق البنفسجي) .

- مصباح التنغستين الذي يسمح بتحديد موجات من 400 nm إلى 800 nm (المرئي) [40].

مبدأ هذه التقنية موضح في الشكل التالي :



الشكل (13.II) : رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية .

تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحّد الطول الموجي الذي يقوم بمعالجة هذه الموجة فتننتج 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 [41].

### II.2.2.5. معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) :

يتم تحديد معامل الامتصاص للطبقات الرقيقة عن طريق طيف النفاذية و ذلك باستخدام علاقة بيير لامبرت (Bouguer-Lambert) الذي يعبر عنه بالعلاقة التالية [1] :

$$T = (1 - R)^2 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (8. II)$$

علاقة معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) :

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

$d$  : سمك الطبقة الرقيقة.

### II.3.2.5. معامل الخمود ( $k$ ) :

يعرف بأنه كمية الطاقة التي تمتصها الكترونات حزمة التكافؤ عند سقوط الأشعة الكهرومغناطيسية على المادة، أي مقدار الطاقة التي أخذتها هذه الالكترونات من الأشعة الساقطة [42] ، وهو يعتمد على مقدار الطول الموجي للأشعة الساقطة وعلى قيمة معامل الامتصاص وفقا للعلاقة التالية [43] :

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

### II.4.2.5. الفاصل الطاقي ( $E_g$ ) :

الفاصل الطاقي للمواد الشبه الموصلة هو مقدار الطاقة التي يحتاجها الإلكترون للانتقال من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل أو المستوى الموضعي الأقرب للانتقال [42] في مجال الامتصاص العالي ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) لما يكون الفاصل الطاقي مباشر كما في الأكاسيد الشفافة الموصلة يعبر عن علاقة الفاصل الطاقي ( $E_g$ ) من خلال علاقة توك (Tauc) [1] الموضحة في العلاقة (11.II) :

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (11. II)$$

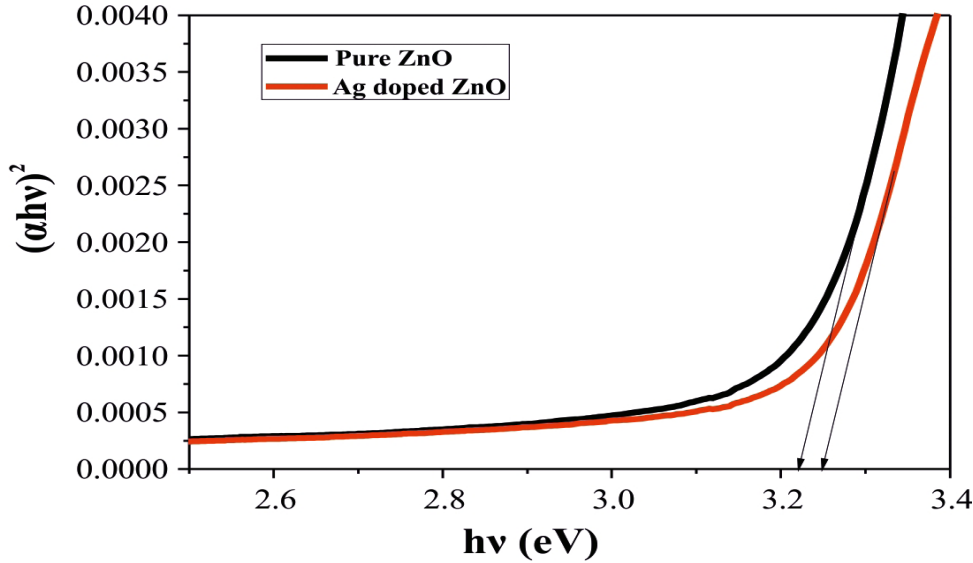
A : ثابت

$$hv : \text{طاقة الفوتون} \quad (hv[\text{eV}] = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda})$$

من خلال رسم العلاقة  $(\alpha hv)^2$  كدالة لطاقة الفوتون ( $hv$ ) واخذ المماس للخط المستقيم للمنحني

نحصل على قيمة الفاصل الطاقي ( $E_g$ ) [38].

مبدأ حساب الفاصل الطاقي ( $E_g$ ) موضح في الشكل التالي :



الشكل (14.II) : منحني يوضح تحديد الفاصل الطاقي [38]

## 5.2.5.II. طاقة أورباخ ( $E_u$ ):

تعد طاقة أورباخ (Urbach) من أحد المقادير التي تميز اضطراب المادة ويعبر عنها بالعلاقة التي

تربطها بمعامل الامتصاص بواسطة العلاقة التالية [44] :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot e^{\left(\frac{hv}{E_u}\right)} \quad (12. II)$$

حيث :

$\alpha$  : معامل الامتصاص .

$\alpha_0$  : معامل الامتصاص الأدنى .

$h$  : ثابت بلانك .

$U$  : تردد الضوء .

يتم تحديد قيمة طاقة أورباخ (Eu) عن طريق حساب ميل المنحنى  $(\frac{1}{Eu})$  الناتج عن رسم الدالة  $ln(\alpha)$  بدلالة  $h\nu$  بواسطة العلاقة التالية [44] :

$$ln(\alpha) = ln(\alpha_0) + (\frac{h\nu}{Eu}) \quad (13. II)$$

## 6.II. الخلاصة :

تطرقنا في هذا الفصل إلى عموميات حول الطبقات الرقيقة وكذا طرق تحضيرها مع شرح مبدأ عمل كل طريقة مع معرفة إيجابيات وسلبيات كل طريقة وكذلك آليات نمو هذه الطبقات ثم نتطرق بصفة خاصة إلى طريقة التحضير 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 فوق البنفسجية - المرئية لتحديد الخصائص الضوئية .

## مراجع الفصل الثاني

- [1] F.Kerniche, "Elaboration De Couches Minces Zno Par Ablation Laser Et Caractérisation Physique " , Thèse Doctorat En Sciences En Physique , Université Frères Mentouri Constantine , (2015) .
- [2] K.L., Chopra ,. S, Major And D .K . Pandya, "Thin Solid Films " , Vol (1), , (1983) .
- [3]F. J. Yusta, M. L. Hitchman And S. H. Shamlan, "Cvd Preparation And Characterization Of Tin Dioxide Films For Electro-Chemical Applications" , J. Mater. Chem., Vol7, P1421, (1997).
- [4]J.I.Ponkove, " Optical Processes In Semiconductors" 1sted, Prentice- Hall, Inc, New Jersey, Pp.(34-36) ,(1971) .
- [5] A. Douayar , " Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dopé(Fluor, Indium, Aluminium Et Néodyme) " , These De Doctorat, Université Mohammed V – Agdal , (2013) .
- [6]P. M. Bellan , "Fundamentals Of Plasma Physics " , Pasadena; California , (2004).
- [7] C. Pedonssat, Doctorat Es Science, Uni. Pan Sabbatines Tôlons ,(1999) .
- [8] F. O. Hassani, "Couches Minces D'oxydes Spinelles Et Nano Composites Spinelles-Cou A Propriétés Semi-Conductrice Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gaz", Thèse De Doctorat, Université De Toulouse, (2009).
- [9] Y-M. Jiang , "Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur", Thèse De Doctorat, Université De Paris-Sud , (1992)..
- [10]F.Ynineb, " Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco)" ,Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, (2009).
- [11] E. Charef, " Détermination Des Caractéristiques Optiques Des Couches Minces Du Zno Elaborées Par Spray Ultrasonique " , Centre Universitaire D'el- Oued, (2012).
- [12] H . Benelmadjat , " Elaboration Et Caractérisation Des Composites Dopés Par Des Agrégats Nanométriques De Semi Conducteurs", Mémoire De Magister , Université Constantine,(2007).

- [13] 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).
- [14] A. Benzagouta, "Effet De La Stœchiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire" , Thèse De Doctorat , Université De Constantine (2004).
- [15] A. Rahal , "Elaboration Des Verres Conducteurs Par Déposition De Zno Sur Des Verres Ordinaries". Université D'el Oued , (2013).
- [16] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques De L'ingénieur; Traitement De Surface M5, 1655-1660, (1989) .
- [17] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev, A. Shopov, "Structure And Morphology Of Thin SnO<sub>2</sub> Thin Solid Films", Elsevier . Vol 186, P259-262 , (1990).
- [18] H. Moualkia, "Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces De Sulfure De Cadmium (Cds) " ,Thèse De Doctorat, Université Constantine, (2010).
- [19] H. Belkhalifa , "Etude De L'effet Du Recuit A Haute Température Sur Les Propriétés Des Couches Minces De Zno Déposées Par Spray Pyrolyse Pour Application Photovoltaïque", Thèse De Magister, Université M'hamed Bougara- Boumerdes , (2010) .
- [20] D. S. Albin, S. H. Risbud, "Nucleation And Growth Characteristics Of Spray Pyrolyzed Cds Thin Films", Thin Solid Films ,p 203-212, (1987) .
- [21] H. J. Mathieu, E. Bergmanm, " Traité Des Matériaux 4 Analyse Et Technologie Des Surfaces " , Presses Polytechniques Et Universitaires Romandes. Lausanne 1<sup>ère</sup> Edition(2003).
- [22] A. Moustaghfir, " Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces D'oxyde De Zinc " , Université Blaise Pascal, Novembre, (2004).
- [23] A. Hafdallah, " Etude Du Dopage Des Couches Minces De Zno Elaborées Par Spray Ultrasonique " , Thème De Magister, Université De Constantine,( 2007).
- [24] H. Zhu, H. Jia, D. Liu, Y. Feng, L. Zhang, B. Lai, T. He, Y. Ma, Y. Wang, J. Yin, Y. Huang, Y. Mai, "Applied Surface Science", p 6018– 6023 , (2012) .
- [25] J. Panigrahi , D. Behera, I. Mohanty, U. Subudhi, B. B. Nayak, B. S. Acharya, "Applied Surface Science", 304–311, (2011).
- [26] J. Mathews, R. Roucka, J. Xie, S.-Q. Yu, J. Menéndez And J. Kouvetakis, "Applied Physics Letters", 133506, 1-3 , (2009) .

- [27] W.Hamd "Elaboration Par Voie Sol-Gel Et Etude Microstructurale De Gels Et De Couches Minces De  $\text{SnO}_2$ ", Thèse De Doctorat, Université De Limoges , (2009).
- [28] 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).
- [29] C.J. Brinker, A.J Hurd, K.J. Ward And U.Mackenzie, " Fundamentals Of Sol-Gel Thin Films Formation" , Wiley, New York, (1988) .
- [30] M . C. Benachour , " Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De  $\text{TiO}_2$  Dopées A L'erbium ,A Différentes Températures Et Epaisseurs ", Memoir Magistere , Universite Mentouri-Constantine, (2011).
- [31] M. Guth, "Propriétés De Transport De Jonction Tunnels Magnétique Utilisant Un Composé Ii- Vi De Zns Comme Barrière Tunnel" ,Thèse De Doctorat ,Université Louis Pasteur De Srarsbourg, (2003) .
- [32] 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).
- [33] O.Daranfad,"Elaboration Et Caractérisation Des Couches Mincesde Sulfure De Zinc Préparées Par Spray Ultrasonique", Mémoire De Magister ,Universite Mentouri De Constantine ,(2009).
- [34] El-H. Benyahia , " Caractérisation Structurale Et Optique De Couches Minces Formées Par Des Agrégats Des Nanocristaux De Zno " Mémoire Magister ,Universite Mentouri Constantine ,(2007).
- [35] K. F. Konan, B. Hartiti1, B. Aka, A. Ridah, K. Dakhsi , Y. Arba Et P. Thevenin , "Propriétés Structurales Et Optiques De Couches Minces D'oxyde De Zinc (Zno) Texturées (002) Par Voie Sol-Gel Via Spin-Coating", Afrique Science ,Vol 06(1) ,29 – 37 , (2010).
- [36] ن . عبد القادر احمد، م. أمين سليمان ، " كتاب علم البلورات والأشعة السينية " ، سلسلة الفكر العربي ، الطبعة الأولى (2005) .
- [37] A.A. Yadava, E.U. Masumdar, A.V. Moholkar, M. Neumann-Spallart , K.Y. Rajpure , C.H. Bhosale , "Electrical, Structural And Optical Properties Of  $\text{SnO}_2$ :F Thin Films: Effect Of The Substrate Temperature ",Journal Of Alloys And Compounds , Vol488 , 350–355 , (2009).

- [38] 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).
- [39] J.Muller, J.Nowoczin, H. Schmitt, Thin Solid Films , (2006).
- [40] A.Taabouche , "Etude Structurale Et Optique De Films Minces ZnO Elaborés Par Voie Physique Et/Ou Chimique ",Thèse Doctorat , Université Frères Mentouri Constantine , ( 2015).
- [41] R. Jurgen, Meyer-Arendt "Introduction To Classical And Modern Optics", Fourth Edition, Published By Prentice-Hall Inc, (1995).
- [42] س. حميد فياض ،تحضير ودراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية CdTe:Cu ،شهادة ماجستير، ابن الهيثم - جامعة بغداد ، (2015) .
- [43] S. Rajeh, A. Barhoumi , A. Mhamdi , G. Leroy , B. Duponchel , M. Amlouk And S. Guermazi , " Structural, Morphological, Optical And Opto-Thermal Properties Of Ni-Doped ZnO Thin Films Using Spray Pyrolysis Chemical Technique " , Bull. Mater. Sci, Vol. 39, p177–186, ( 2016) .
- [44] M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilcan , " The Determination Of The Thickness And Optical Constants Of The ZnO Crystalline Thin Film By Using Envelope Method" , Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials, Vol.8 , P 1410 – 1413 ,( 2006) .

# الفصل الثالث

النتائج التجريبية والاستنتاجات

تمهيد :

سنهتم في هذا الفصل بالنتائج والتحليل التجريبية حيث نعمل على شرح المنحنيات التجريبية وتفسير الاختلافات ودراسة تأثير نسب التطعيم بذرات النيكل على أكسيد الزنك من أجل تحديد الخصائص المختلفة للطبقات الرقيقة .

### 1.III. حساب سمك الطبقات الرقيقة :

من بين طرق قياس سمك الطبقات الرقيقة سنعمل بطريقة قياس الوزن ، حيث يتم وزن الركيزة وهي فارغة ووزنها بعد وضع الطبقات الرقيقة الفرق في الوزن بينهما هو وزن الطبقة الرقيقة المرسبة وعليه فإن سمك الطبقة الرقيقة (d) يعطى بالعلاقة التالية :

$$d = \frac{m_2 - m_1}{\rho \cdot s} = \frac{\Delta m}{\rho \times s} \quad (1.III)$$

بحيث :

- $m_2$  : كتلة الركيزة بعد توضع الطبقة (g).
- $m_1$  : كتلة الركيزة وهي فارغة (g).
- $\Delta m$  : وزن الطبقة الرقيقة (g).
- $S$  : مساحة الطبقة الرقيقة ( $cm^2$ ).
- $\rho$  : كثافة المادة المرسبة ( $g/cm^3$ ).

وقد تحصلنا على نتائج التالية :

- العينات ذات 5 طبقات لها سمك يقدر ب : 311.9 nm

- العينات ذات 10 طبقات لها سمك يقدر ب : 802.1nm .

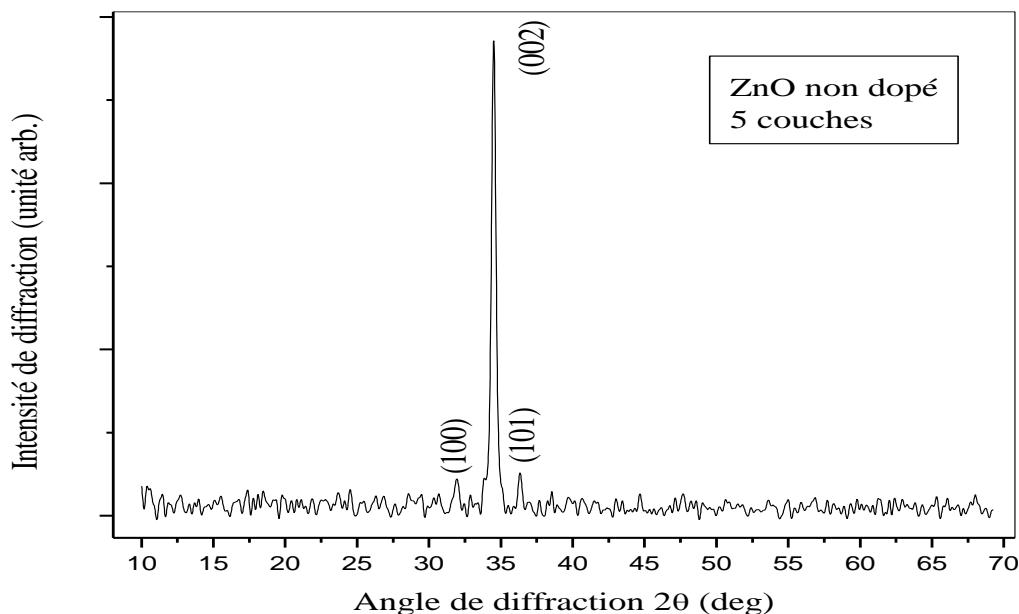
## 2.III. الخصائص البنيوية :

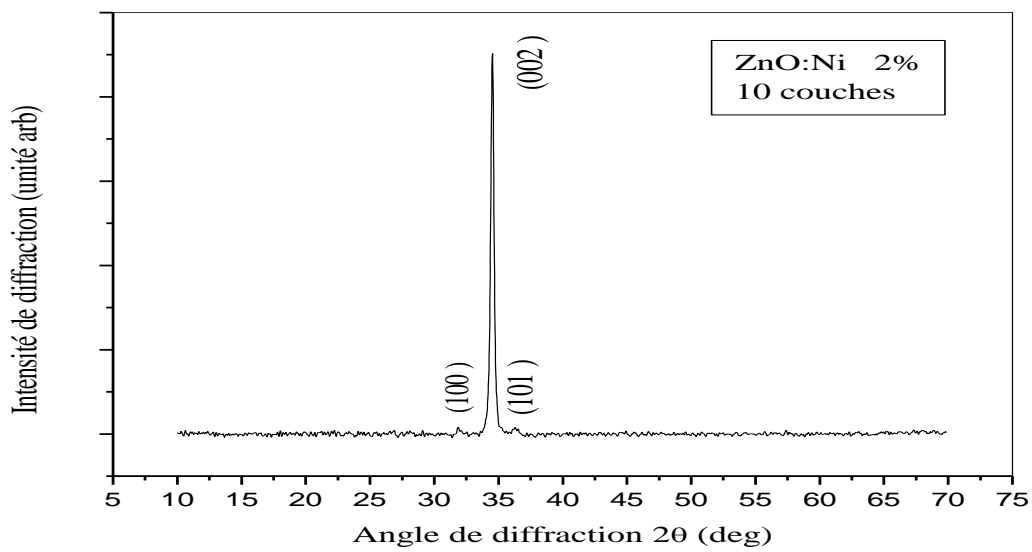
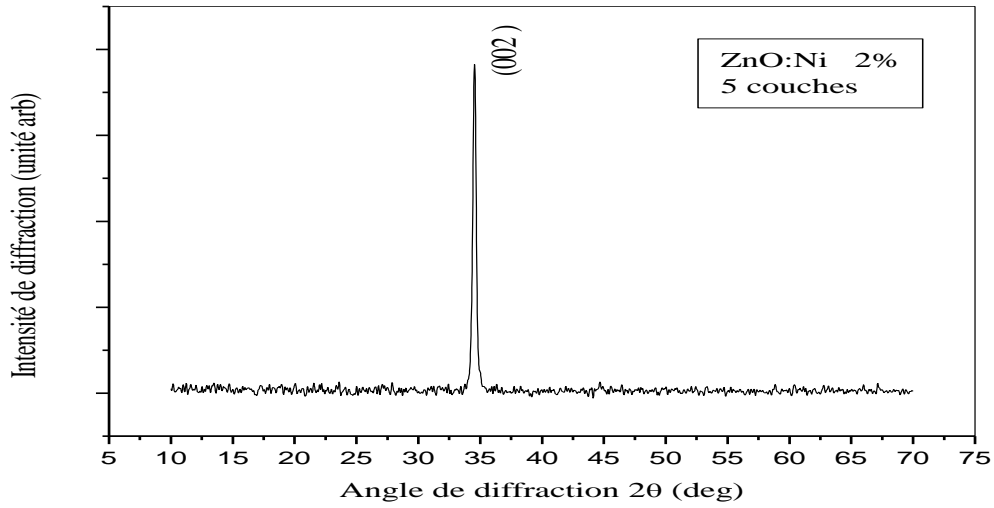
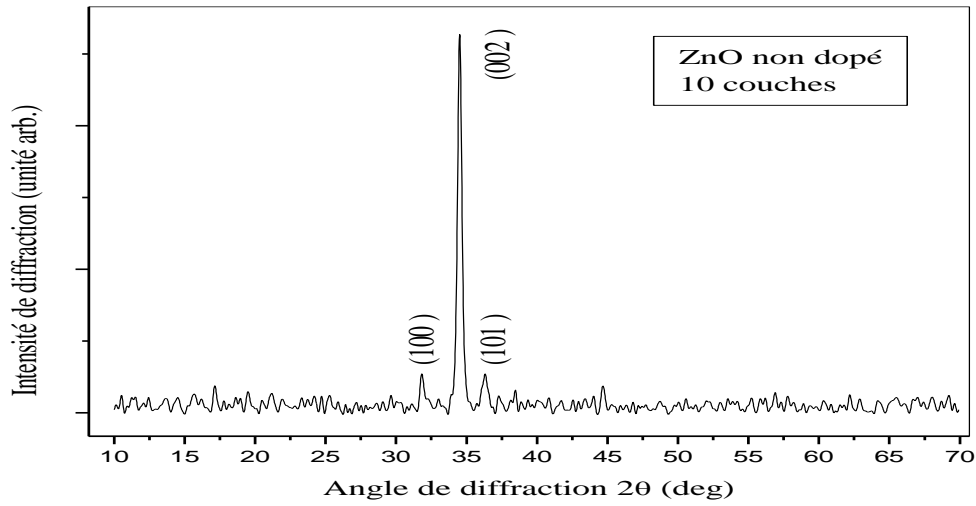
لدراسة الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة استعملنا جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) من نوع

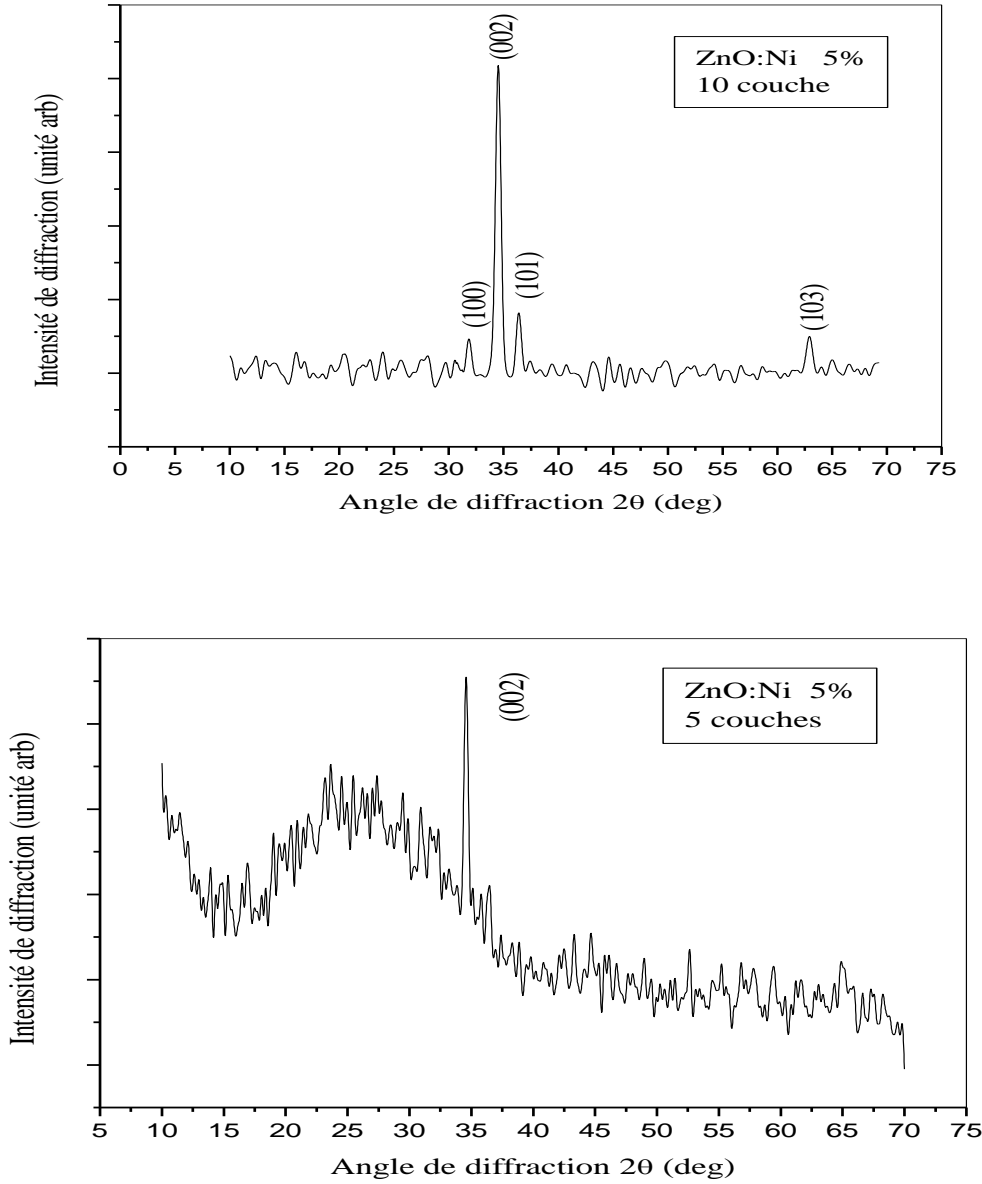
Panalytical X'Pert pro ، الأشعة X المستخدمة في هذا الجهاز تم توليدها انطلاقا من مصدر الإشعاع  $CuK\alpha$  ذات طول موجي ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) ، ولدراسة تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية قمنا بتحضير عدت عينات بطبقات مختلفة لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بنسب (2% و 5%) من النيكل .

## 1.2.III. حيود الأشعة السينية ( DRX ) :

من خلال مخططات حيود الأشعة السينية للطبقات الرقيقة ذات السمك المختلف لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بنسب مختلفة بعنصر النيكل والموضحة في الشكل (1.III) ، نلاحظ نمو البلوري المفضل للمستويات البلوري كان بالاتجاه (002) ، وهذا ما يتفق مع نتائج الدراسات العلمية [4-3-2-1] .

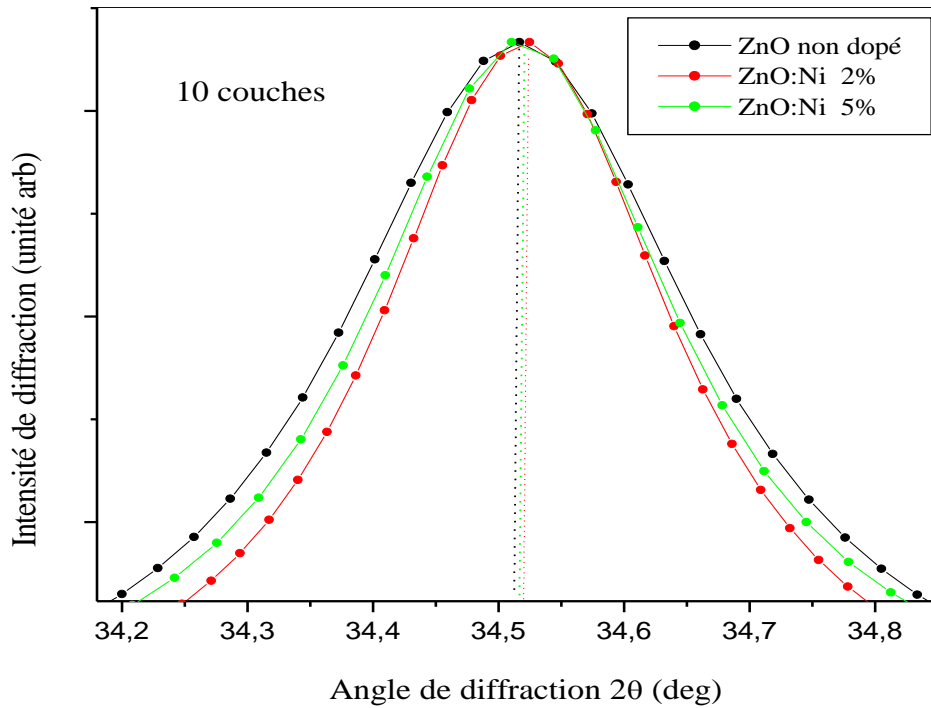
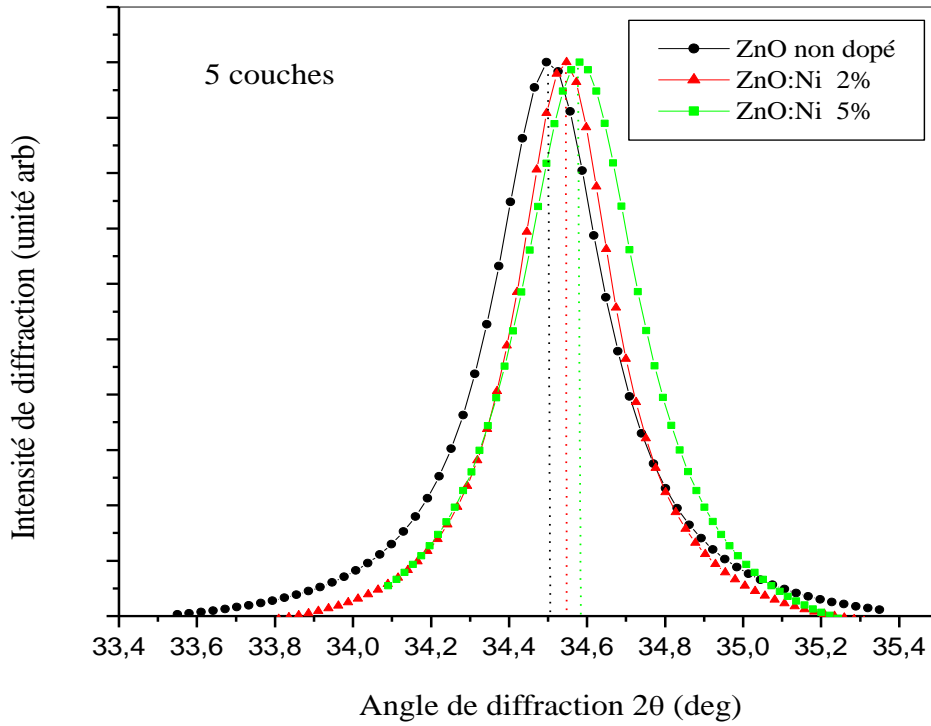






الشكل (1.III): حيود الأشعة السينية (DRX) للعينات ذات 5 و 10 طبقات لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بنسبة 2% و 5% من النيكل .

عند التدقيق أكثر في مخططات حيود الأشعة السينية نلاحظ تغير مواضع الذروة (002) ، حيث تنحرف نحو الزوايا الكبيرة ( $2\theta$ ) بزيادة نسبة التطعيم في عينات ذات 5 طبقات مقارنة مع أكسيد الزنك الغير مطعم ، أما بالنسبة للعينات ذات 10 طبقات نلاحظ انحراف نحو الزوايا الكبيرة ( $2\theta$ ) عند التطعيم بالنسبة 2% ثم تنحرف نحو الزوايا الصغيرة عند التطعيم بالنسبة 5% ، كما هو موضح في الشكل (2.III)



الشكل (2.III): تغير مواضع الذروة (002) للعينات ذات 5 و 10 طبقات لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بنسبة 2% و 5% من النيكل .

2.2.III. المسافة بين المستويات البلورية والثوابت الشبكية :

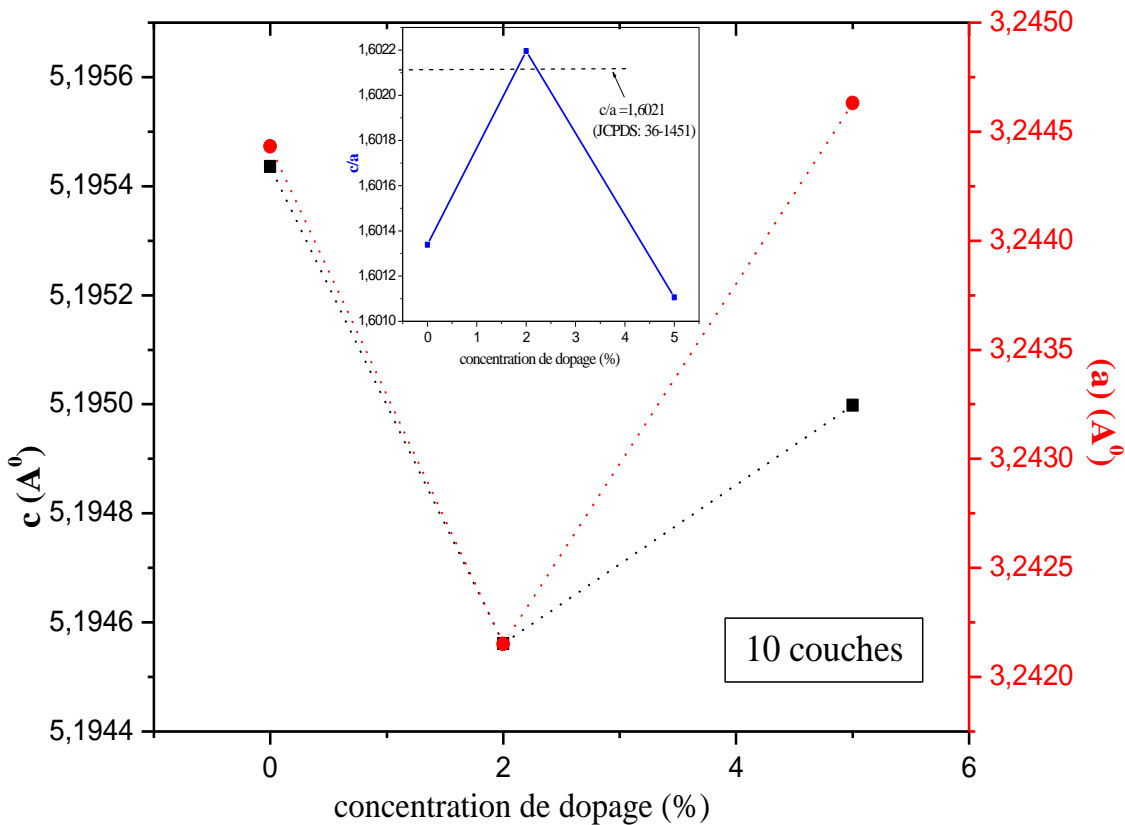
قمنا بحساب المسافة  $d_{hkl}$  التي تفصل بين المستويات البلورية من علاقة براغ (II. 1) والثوابت الشبكية  $a$  و  $c$  من خلال العلاقتين (II. 3) و (II. 4) على التوالي ، والنتائج موضحة في الجدول (1.III) .

الجدول (1.III) : قيم المسافة بين المستويات البلورية والثوابت الشبكية لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بالنيكل .

$c/a$	$c$ ( $A^\circ$ )	$a$ ( $A^\circ$ )	$d_{hkl}$	$hkl$	$2\theta$ (deg)	عدد الطبقات	نسبة التطعيم (%)	
1,60575	5,19733	3,23671	2,80307	100	31.917	5	0	
			2,59867	002	34.503			
			2,47147	101	36.339			
1,60134	5,19544	3,24443	2,80976	100	31.839	10		
			2,59772	002	34.516			
			2,47371	101	36.305			
/	5,19135	/	2,59568	002	34.544	5		
1,60220	5,19456	3,24215	2,80779	100	31.862	10		2
			2,59728	002	34.522			
			2,47285	101	36.318			
/	5,18597	/	2,59298	002	34.581	5		
1,60111	5,19500	3,24463	2,81088	100	31.837	10	5	
			2,59750	002	34.519			
			2,46786	101	36.394			
			1,47659	002	62,921			

من خلال قيم الجدول نلاحظ نقصان في قيمة الثابتين  $a$  و  $c$  يرافقهما ارتفاع في قيمة  $(c/a)$  بعد عملية التطعيم بنسبة 2% ، أما في حالة التطعيم بنسبة 5% نلاحظ زيادة بنسبة قليلة في قيمة الثابت  $a$  ونقصان في قيمة الثابت  $c$  ، هذه القيم تتناسب مع ثابتي الشبكة ( $a = 3.249 \text{ \AA}$ ) و ( $c = 5.206 \text{ \AA}$ ) النظرية الموجودة في البطاقة (JCPDS No. 36-1451) ، و تتفق أيضا مع نتائج الدراسات العلمية [6,5].

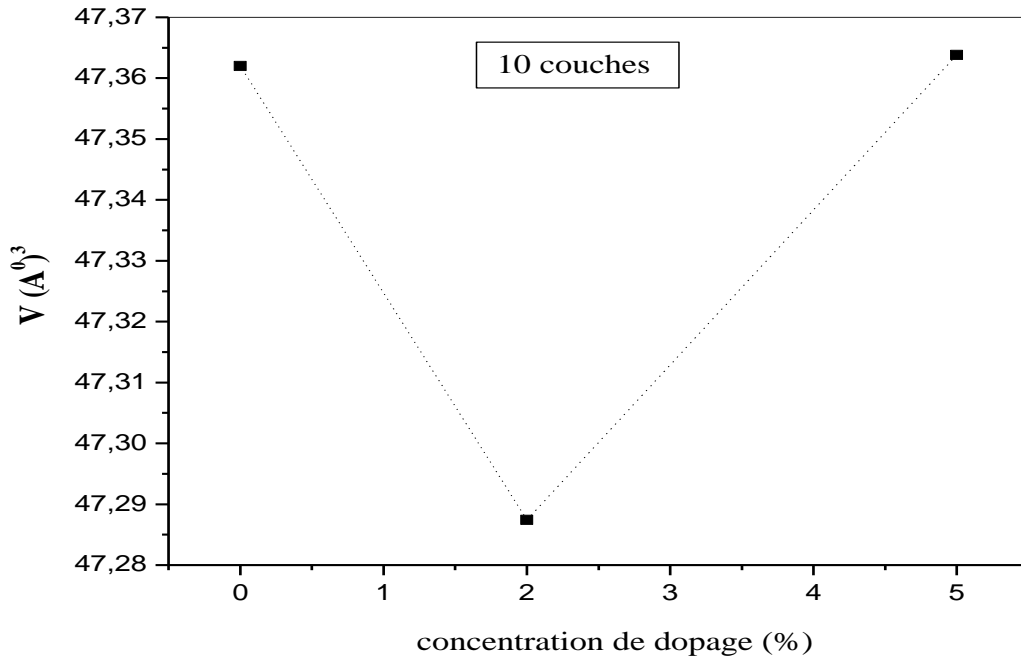
نفسر نقصان قيمة الثابت  $c$  بدخول شوارد النيكل ( $\text{Ni}^{+2}$ ) مكان شوارد الزنك ( $\text{Zn}^{+2}$ ) [5] ، لأن نصف قطر شاردة النيكل ( $r_{\text{Ni}^{+2}} = 0.69 \text{ \AA}$ ) أقل من نصف قطر شاردة الزنك ( $r_{\text{Zn}^{+2}} = 0.74 \text{ \AA}$ ) مما أثر في التركيب البلوري .



الشكل (3.III) : تغير قيم ثوابت الشبكة للعينات ذات 10 طبقات لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بنسبة 2% و 5% من النيكل بالإضافة إلى تغير نسبة  $(c/a)$  .

### III.2.3. حجم البنية السداسية :

من خلال العلاقة  $V = \frac{\sqrt{3}}{2} (a^2 \cdot c)$  تم حساب حجم البنية السداسية لأكسيد الزنك المطعم وغير المطعم ووجدنا أنه بعد التطعيم بنسبة 2% حدث تناقص في قيمة الحجم ، أما بعد التطعيم بنسبة 5% حدث تزايد طفيف في قيمة الحجم كما هو موضح في الجدول (4.III).



الشكل (4.III) : تغير حجم البنية السداسية لأكسيد الزنك للعينات ذات 10 طبقات غير المطعم والمطعم بنسبة 2% و 5% من النيكل .

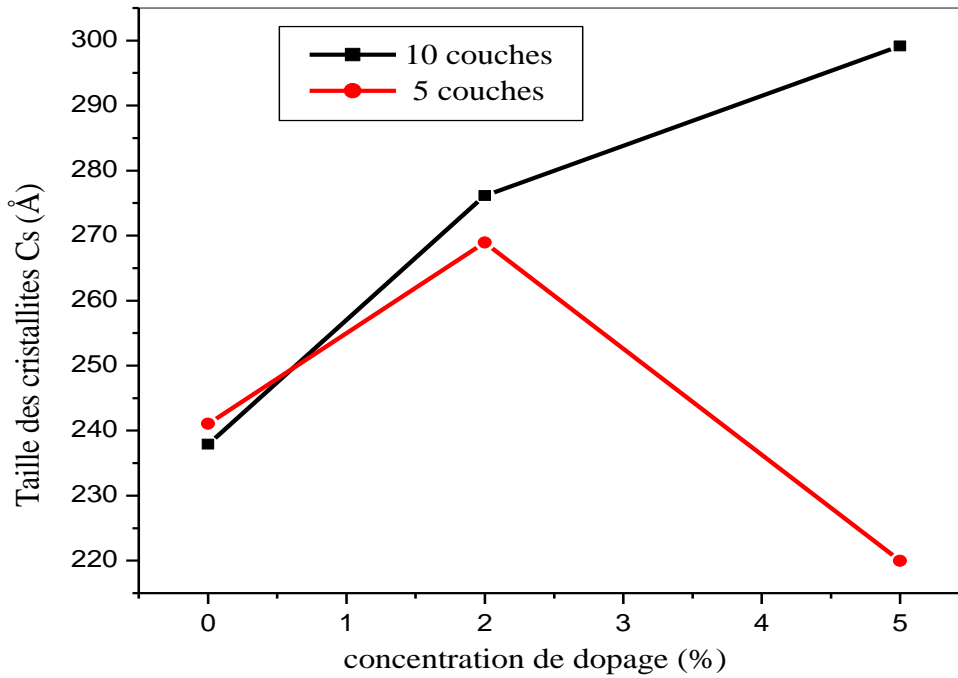
### III.2.4. معدل الحجم البلوري ( Cs ) :

من خلال Fit Lorentzian لمخططات حيود الأشعة السينية تحصلنا على العرض عند منتصف الارتفاع (FWHM) ونتائج موضحة الجدول (3.III) .

الجدول (2.III) : العرض عند منتصف الارتفاع (FWHM) بدلالة نسبة التطعيم

(FWHM) (deg)	$2\theta$ (deg)	نسبة التطعيم (%)	عدد الطبقات
0,34526	34,503	0	5
0,30953	34,544	2	
0,37843	34,581	5	
0,34986	34,516	0	10
0,30139	34,522	2	
0,59274	34,519	5	

و باستخدام علاقة شيرر (Scherrer) الموضحة في العلاقة (II. 5) للاتجاه المفضل (002) تم حساب معدل الحجم البلوري لأكسيد الزنك المطعم وغير المطعم ، ونتائج موضحة في الشكل (5.III).

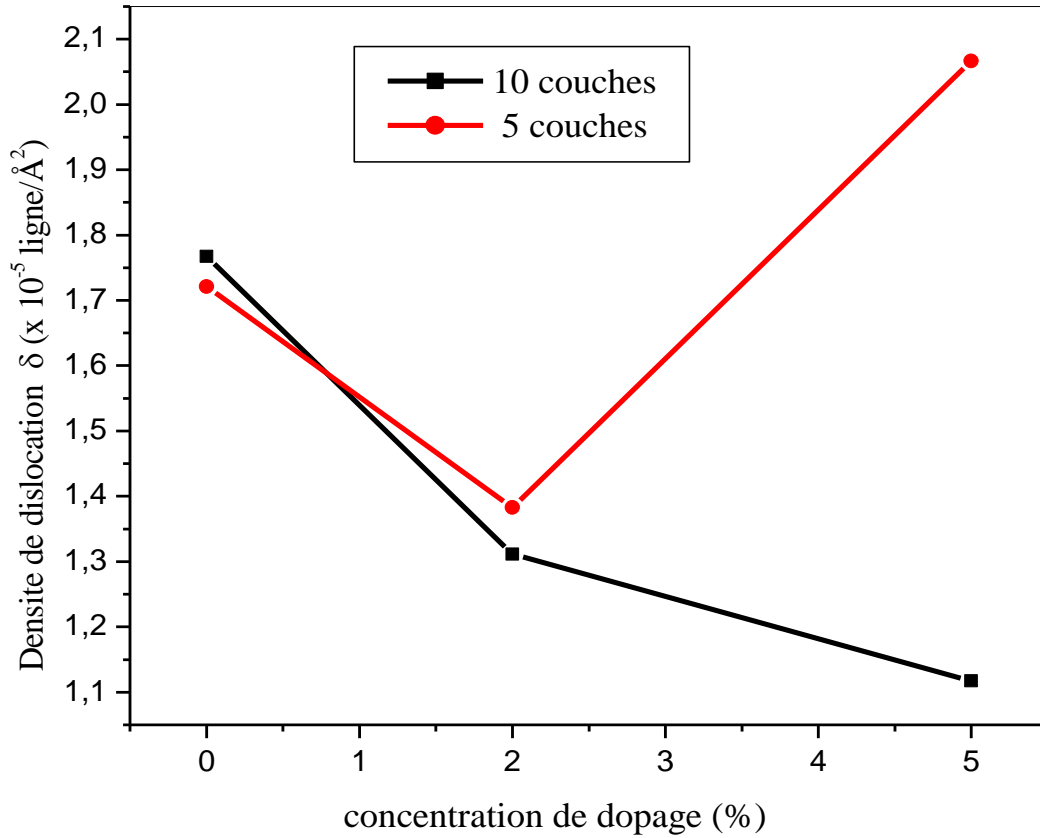


الشكل (5.III) : تغير معدل الحجم البلوري بدلالة نسبة التطعيم

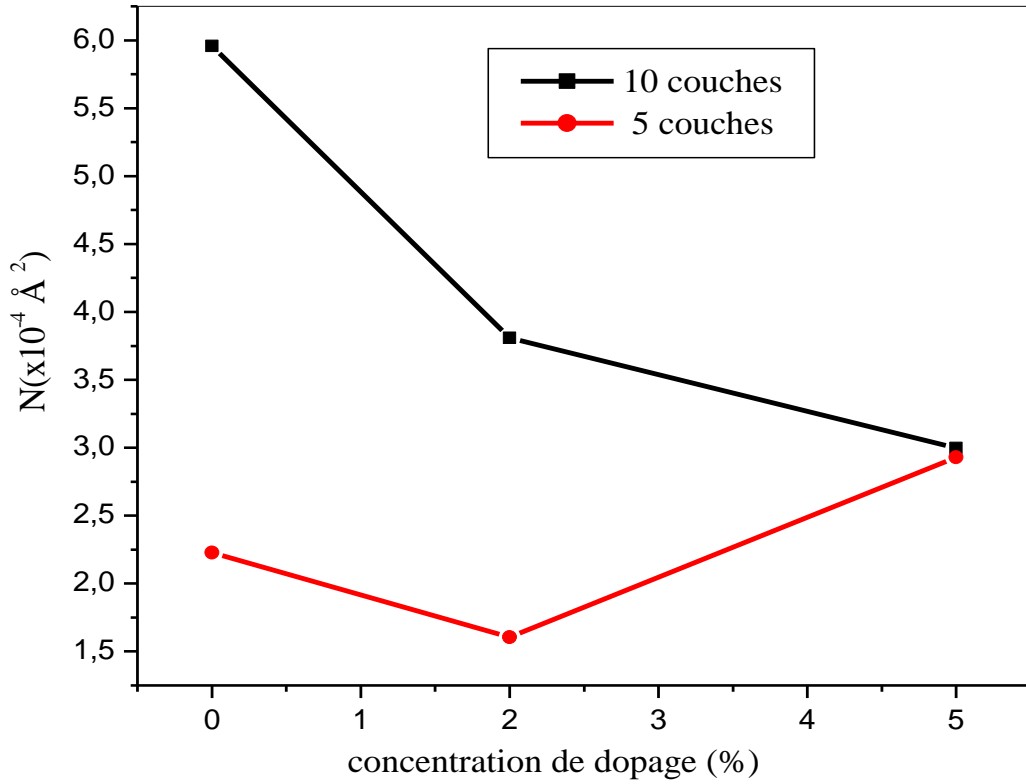
من خلال القيم نلاحظ أن معدل الحجم البلوري لأكسيد الزنك يزيد مع زيادة نسبة التطعيم في العينات ذات 10 طبقات ، أما بالنسبة للعينات ذات 5 طبقات نلاحظ زيادة في معدل الحجم البلوري في نسبة التطعيم 2% ونقصان في نسبة التطعيم 5% ولكن تبقى الطبقات الرقيقة محافظة على صفتها النانوية .

### 5.2.III. كثافة الانخلاعات ( $\delta$ ) وعدد البلورات (N) :

باستخدام العلاقتين (7.II) و (8.II) تم حساب كثافة الانخلاعات وعدد البلورات لأكسيد الزنك المطعم وغير المطعم ، ونتائج موضحة في الشكلين (5.III) و (6.III) .



الشكل (6.III) : تغير كثافة الانخلاعات بدلالة نسبة التطعيم .



الشكل (7.III) : تغير عدد البلورات بدلالة نسبة التطعيم .

من خلال القيم نلاحظ أن كثافة الانخلاعات وعدد البلورات لأكسيد الزنك تنقصان مع زيادة نسبة التطعيم في العينات ذات 10 طبقات ، أما بالنسبة للعينات ذات 5 طبقات نلاحظ أنهما تنقصان عند نسبة التطعيم 2% وتزدان عند نسبة التطعيم 5% ، هذا التناقص والزيادة في قيمة كثافة الانخلاعات وعدد البلورات راجع إلى التناسب العكسي مع معدل الحجم البلوري .

### 6.2.III . معامل التشكيل ( $R_I$ ) :

باستخدام العلاقة (9.II) تم حساب معامل التشكيل لأكسيد الزنك المطعم وغير المطعم وجدنا أنه يتغير مع تغير نسبة التطعيم وتكون أدنى قيمة له تساوي 0.67 عند التطعيم بنسبة 5% وهذا يعني أن الاتجاه المفضل هو (002) كما هو موضحة في الجدول (4.III) .

الجدول (3.III) : قيم معامل التشكيل لأكسيد الزنك للعينات ذات 10 طبقات بدلالة نسبة التطعيم

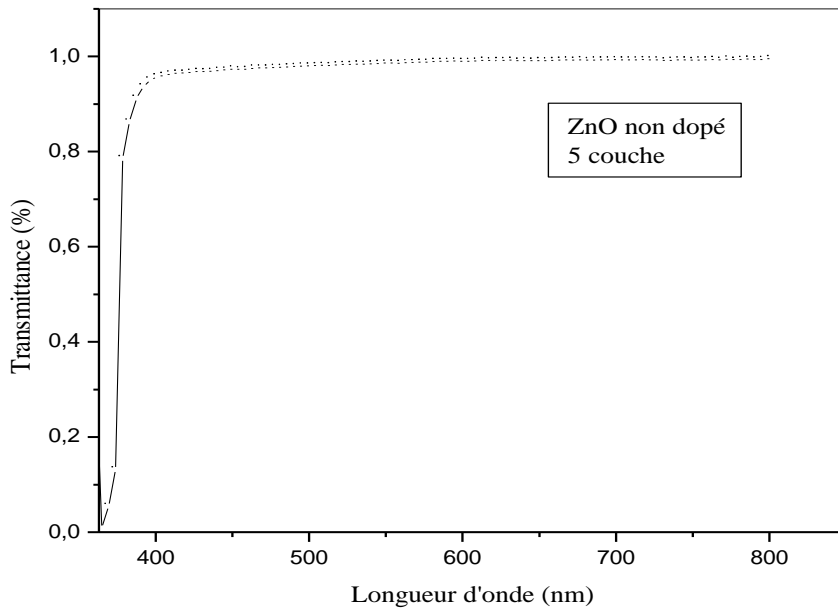
نسبة التطعيم (%)	0	2	5
معامل التشكيل ( $R_I$ )	0,82962	0,96625	0,67285

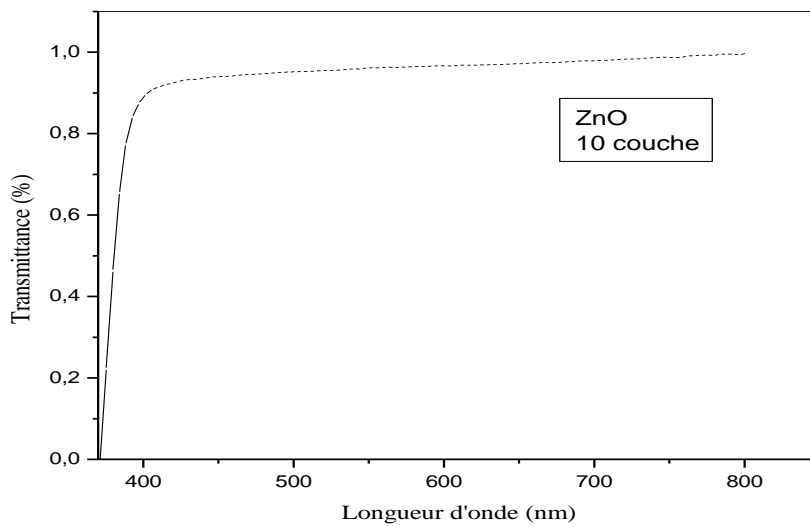
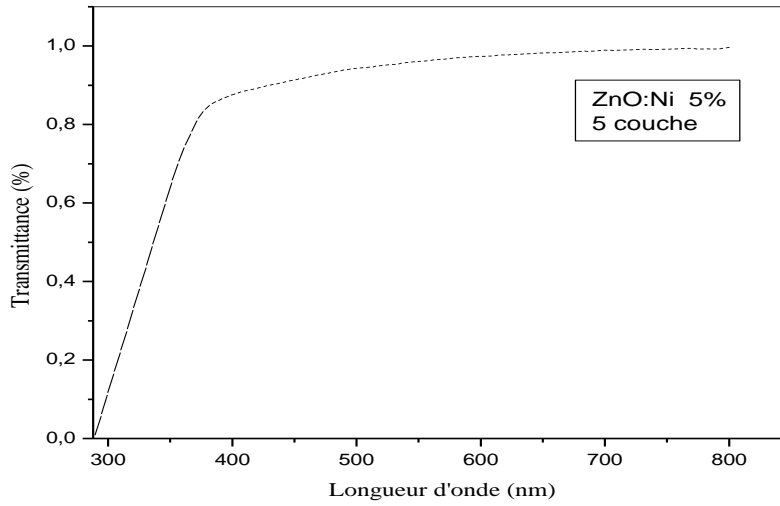
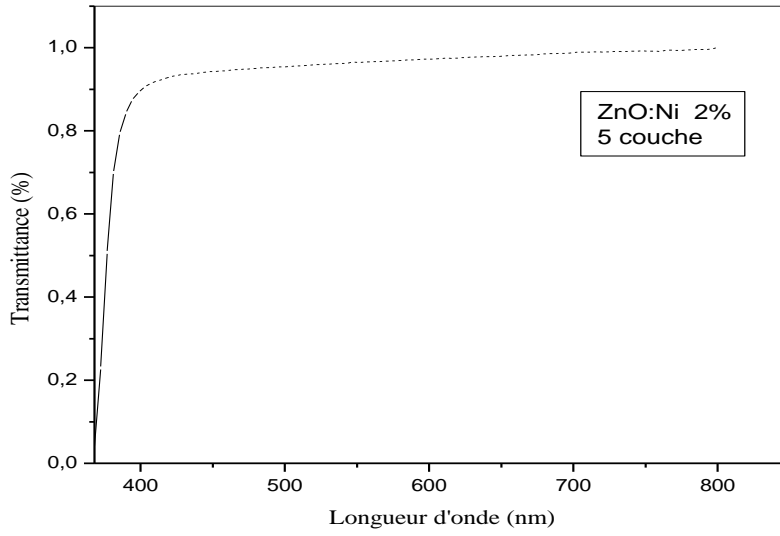
### 3.III. الخصائص الضوئية :

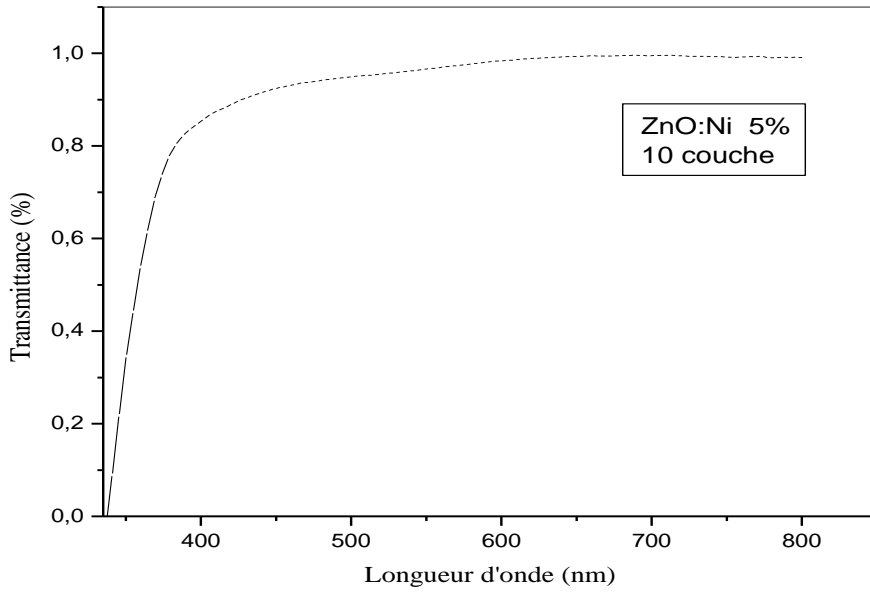
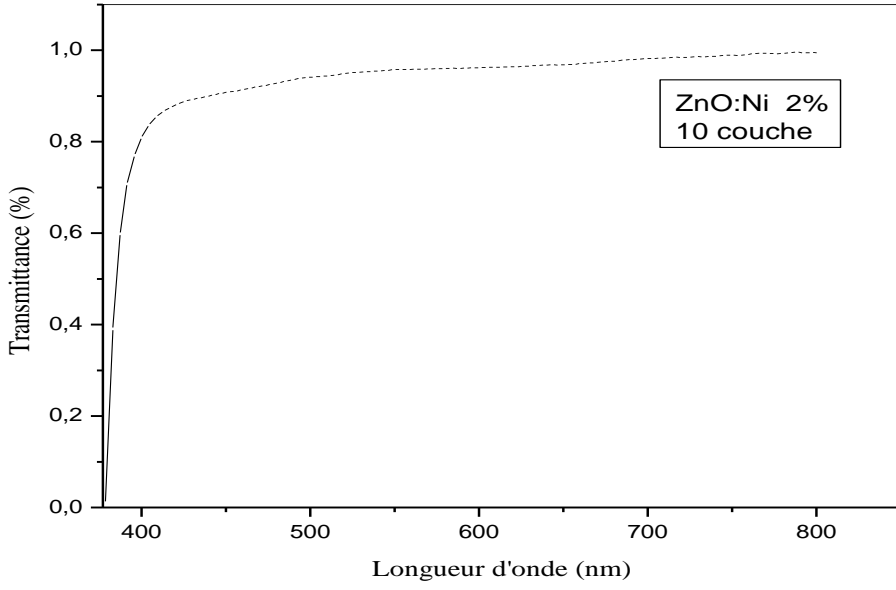
إن دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية ، ولدراسة تأثير التطعيم على الخصائص الضوئية قمنا بتحضير عدة عينات بطبقات مختلفة لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بنسب (2% و 5%) من النيكل ، ومن خلال طيفي النفاذية و الامتصاصية المسجلين للعينات ضمن مدى الأطوال الموجية (300nm - 800nm ) تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة و حساب طاقة أوريخ .

### 1.3.III. النفاذية:

يوضح في الشكل (7.III) قياس نفاذية مختلف الطبقات الرقيقة المحضرة بدلالة الطول الموجي ضمن الأطوال الموجية (300nm - 800nm )







الشكل (8.III) : نفاذية العينات ذات 5 طبقات و 10 طبقات لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بنسبة 2% و 5% من النيكل بدلالة الطول الموجي .

يمكن تلخيص المنحنيات السابقة في الجدول (5.III):

الجدول (4.III) : القيمة العظمى للنفاذية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة وغير المطعمة

القيمة العظمى للنفاذية T(%)		نسبة التطعيم (%)
10 طبقات	5 طبقات	
87.86	93.98	0
83.89	89.32	2
82.48	87.62	5

من خلال قيم الجدول نلاحظ أن طبقات أكسيد الزنك النقية و المطعمة تمتلك نفاذية عالية تقارب

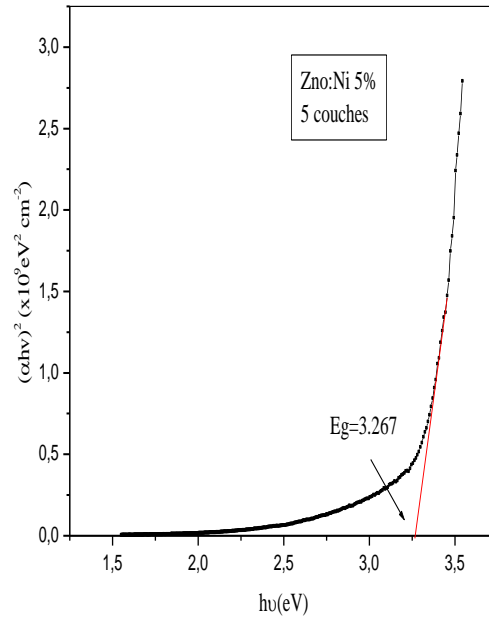
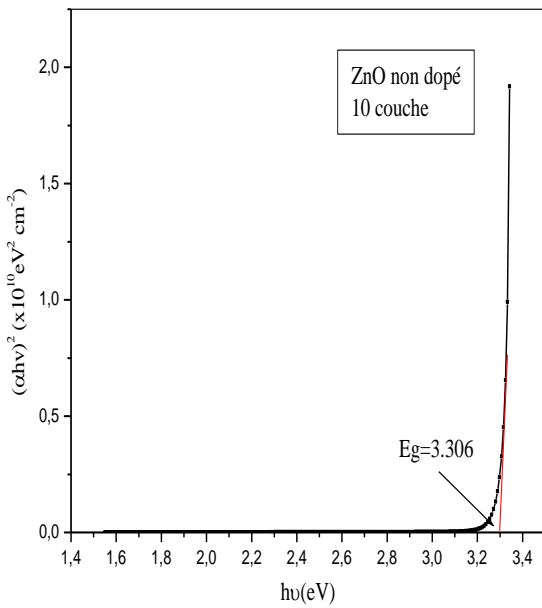
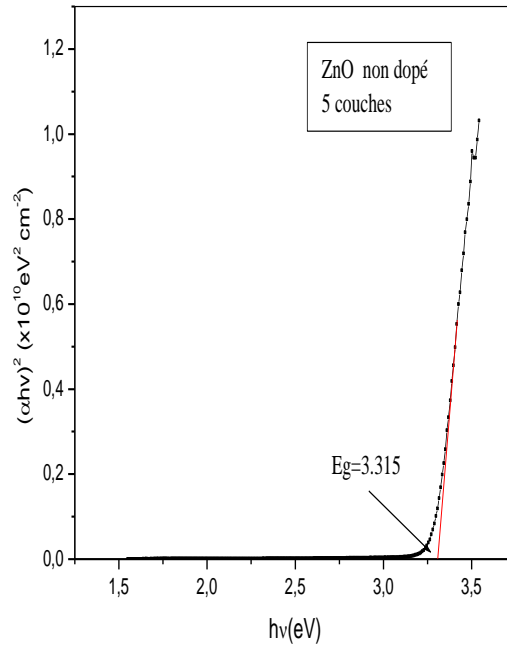
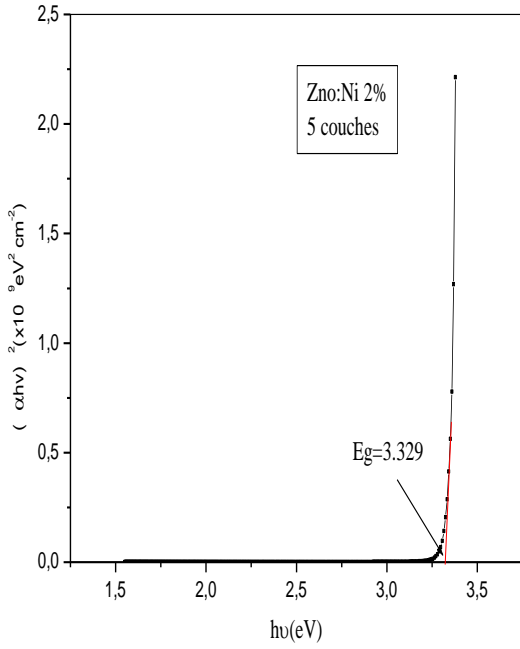
96 % في المجال ( 800-400 nm ) .

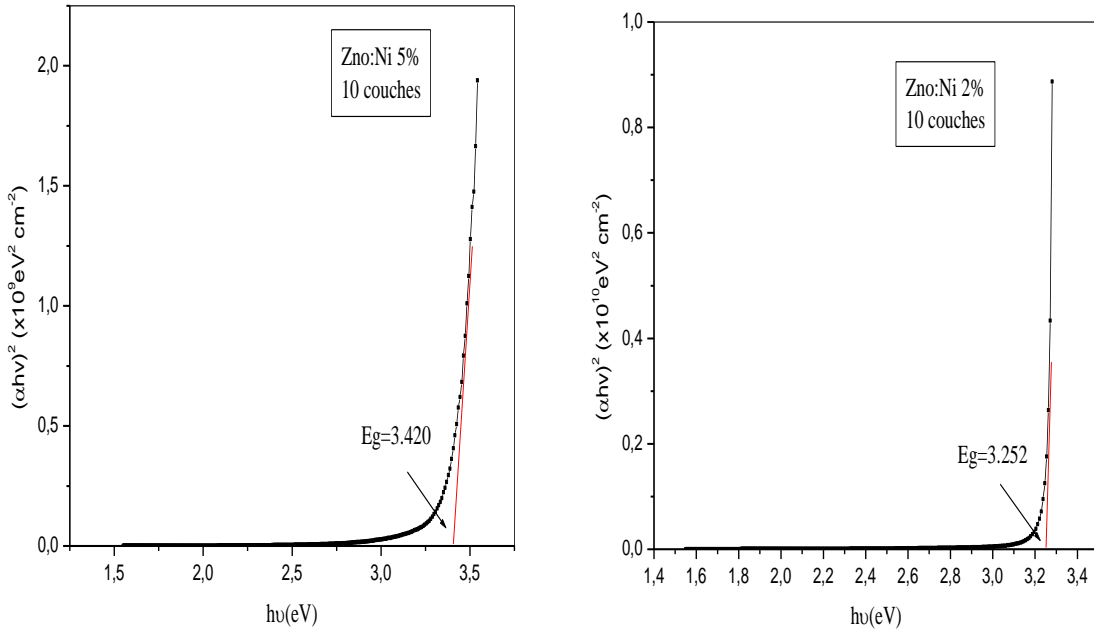
أما في المنطقة فوق البنفسجية ( 400-350 nm ) تكون فيها النفاذية قليلة ثم تزداد بشكل حاد في منطقة حافة الامتصاص الأساسية ، وهذا يدل على أن المادة هي نصف ناقل ذو فاصل طاقي واسع [7]. حيث نلاحظ أنه بزيادة عدد الطبقات تتناقص قيمة النفاذية وهذا راجع إلى زيادة سمك الطبقات مما يؤدي إلى زيادة الامتصاص وهذا يتناسب مع قانون بيير لامبرت ( Bouguer-Lambert ) الذي يعبر عنه بالعلاقة (8. II) [8]

كما نلاحظ أنه بزيادة نسبة التطعيم تتناقص قيمة النفاذية وهذا يدل على أن التطعيم بذرات النيكل قد أدى إلى زيادة المستويات المانحة بالقرب من عصابة النقل وبالتالي الزيادة في عدد إلكترونات الحرة التي تعمل على امتصاص الفوتونات لتنتقل من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى.

III.2.3. الفاصل الطاقي ( $E_g$ ) :

تم حساب قيمة الفاصل الطاقي للانتقالات الالكترونية المباشرة المسبوحه لطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بنسبة ( 2% و 5% ) من النيكل من خلال رسم العلاقة  $(\alpha h\nu)^2$  كدالة لطاقة الفوتون ( $h\nu$ ) حسب علاقة توك (II. 11) ، كما هو موضح الشكل (III.8) :





الشكل (9.III): طريقة تحديد قيمة الفاصل الطاقي للعينات ذات 5 طبقات و 10 طبقات لأوكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بنسبة 2% و 5% من النيكل .

بعد مقارنة هذه القيم مع قيم سابقة وجدنا أن الفاصل الطاقي لأغشية الزنك تتوافق بتقريب مع القيم المثبتة في المراجع العلمية [9,10,6,3]

حيث يوضح الجدول (5.III) قيم الفاصل الطاقي لمختلف الطبقات مقارنة مع أعمال أخرى

الفاصل الطاقي (E <sub>g</sub> (eV))		نسبة التطعيم (%)
10 طبقات	5 طبقات	
( [6] 3.29) 3.306	( [9] 3.31) 3.315	<b>0</b>
( [3] 3.25) 3.252	3.329	<b>2</b>
3.420	( [10] 3.26) 3.267	<b>5</b>

من خلال قيم الجدول نلاحظ أن هناك زيادة في قيمة الفاصل الطاقي للعينات ذات 5 طبقات عند نسبة التطعيم 2% ثم نقصان عند نسبة التطعيم 5% والعكس بالنسبة للعينات ذات 10 طبقات ، حيث يمكننا تفسير زيادة الفاصل الطاقي بحدوث إزاحة لحافة الامتصاص نحو الطاقة العالية وترجع هذه الزيادة في قيمة

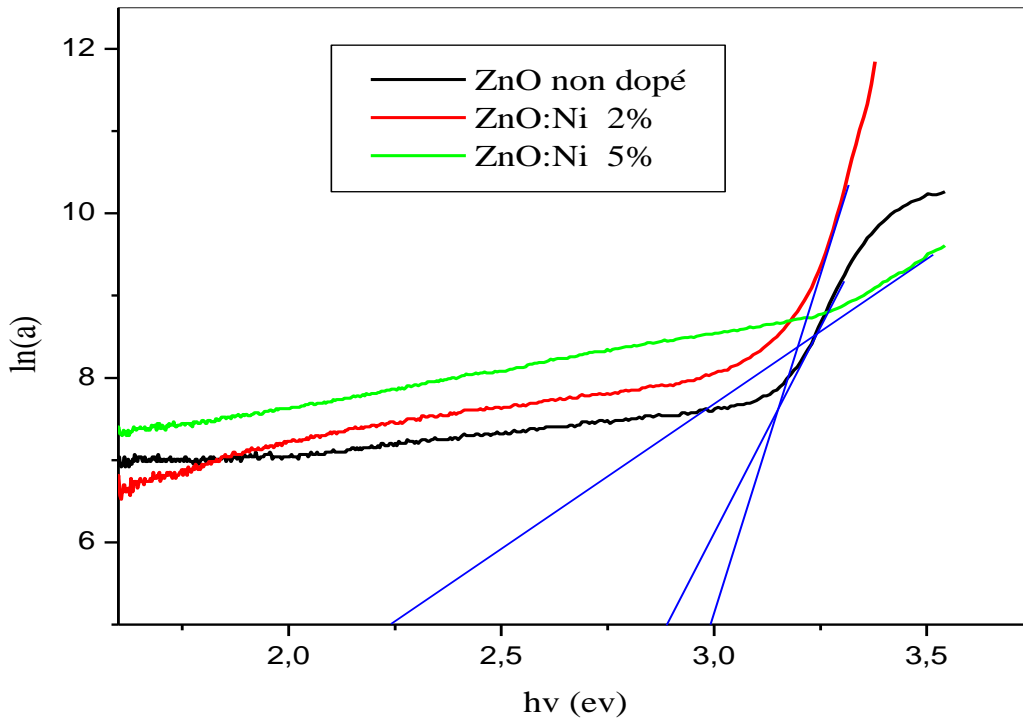
الفاصل الطاقي إلى فعل انزياح (Burstien-Moss)، إذ أن المستويات القريبة من حزمة التوصيل تكون ممتلئة بالالكترونات مما يجعل الالكترونات تحتاج لطاقة أكبر للانتقال فيبدو وكأن الفاصل الطاقي يزداد [11].

أما النقصان في قيمة الفاصل الطاقي تفسر بحدوث إزاحة لحافة الامتصاص نحو الطاقات الأقل ويرجع هذا النقصان في قيمة الفاصل الطاقي إلى فعل (Roth) الذي يظهر عند التراكيز العالية حيث يدخل مستوي فيرمي داخل عصابة النقل ويلتحم سوي المنحآت مع عصابة النقل فيضيق الفاصل الطاقي [12].

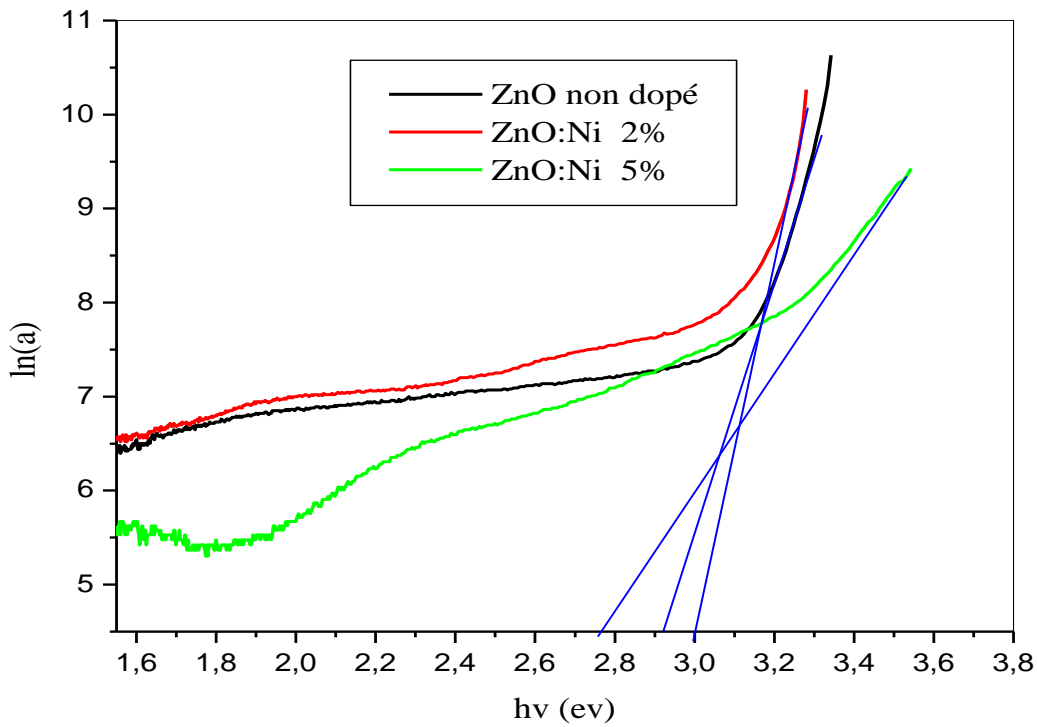
### III.3.3. طاقة أورباخ (Eu) :

تم حساب قيمة طاقة أورباخ للعينات ذات (5 و 10 طبقات) لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بنسبة (2% و 5%) من عنصر النيكل من خلال حساب ميل المنحنى من العلاقة (II. 13)،

كما هو موضح في المنحنيات التالية :



الشكل (10.III) : حساب يوضح قيم طاقة أورباخ للعينات ذات 5 طبقات



الشكل (11.III) : حساب يوضح طاقة أورباخ للعينات ذات 10 طبقات

يوضح الجدول (6.III) : قيم طاقة أورباخ لطبقات أكسيد الزنك المطعم وغير المطعم

طاقة أورباخ (eV)		نسبة التطعيم (%)
10 طبقات	5 طبقات	
63.56	99.97	0
51.09	64.20	2
142.11	261.49	5

من خلال قيم الجدول نلاحظ نقصان في قيمة طاقة أورباخ في نسبة التطعيم 2% ، وزيادة في نسبة التطعيم 5% .

## مراجع الفصل الثالث

- [1] Kyoung-Tae Kim, Gwan-Ha Kim, Jong-Chang Woo, Chang-Il Kim, "Characteristics Of Nickel-Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared By Sol–Gel Method" , Surface & Coatings Technology, Pp. 5650–5653 , (2008) .
- [2] S. Rajeh , A. Mhamdi , K. Khirouni , M. Amlouk , S. Guerhazi , " Experiments On Zn:Ni Thin Films Withunder1%Nickelcontent" , Optics & Laser Technology , Pp 113–121 ,(2015).
- [3] D. Iskenderoglu , H. Guney," Synthesis And Characterization Of Zn:Ni Thin Films Grown By Spray-Deposition " ,Author’s Accepted Manuscript,(2017).
- [4] M. Yilmaz , " Characteristic Properties Of Spin Coated Zn Thin Films: The Effect Of Ni Doping " ,Iopscience .The Royal Swedish Academy Of Sciences ,Vol89,P7,(2014) .
- [5] D. Hu, Y. J. Liu, H. S. Li, X. Y. Cai , X. L. Yan And Y. D. Wang," Effect Of Nickel Doping On Structural, Morphological And Optical Properties Of Sol– Gel Spin Coated Zn Films", Materials Technology , Vol 27 ,P 243 ,(2012) .
- [6] S .Rajeh, A .Barhoumi, A .Mhamdi, G .Leroy, B .Duponchel, M .Amlouk And S. Guerhazi," Structural, Morphological, Optical And Opto-Thermal Properties Of Ni-Doped Zn Thin Films Using Spray Pyrolysis Chemical Technique " , Indian Academy Of Sciences, Vol. 39 , Pp. 177–186 ,(2016) .
- [7] S.Hariech , "Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De Suleure De Cadmium(Cds)Préparées Par Bain Chimique (Cbd)",Mémoire De Magister, Université Constantine ,(2009).
- [8] F.Kermiche, "Elaboration De Couches Minces Zn Par Ablation Laser Et Caractérisation Physique " , Thèse Doctorat En Sciences En Physique , Université Frères Mentouri Constantine , (2015) .
- [9] A.A.M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu, F.M. Amanullah , "Photoluminescence And Optical Properties Of Nanostructure Ni Doped Zn Thin Films Prepared By Sol– Gel Spin Coating Technique" , Journal Of Alloys And Compounds ,Pp7900-7908, (2011) .

- [10] A. F. Zafaran , "Synthesis And Characterization Of Nickel Doped Zinc Oxide Nanoparticles By Sol – Gel Method",International Journal Of Engineering Sciences & Research Technology,(2016).
- [11] M. K. Hudait, P. Modak, And S. B. Krupanidhi, "Si Incorporation And Burstein– Moss Shift In N-Type Gaas", Materials Science And Engineering, Vol.56,Pp.1-11, (1999).
- [12] A. P. Roth And D. F. Williams, Journal Of Applied Physics 52/11 , Pp.6685- 6692, (1981) .

خلاصة عامة

## خلاصة عامة

تم في هذا العمل دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالنيكل و المحضر بتقنية الطرد- المركزي المرسبة على الزجاج .

في الفصل الأول تم التطرق إلى عموميات حول الأكاسيد الموصلية الشفافة التي تعتبر من أنصاف النواقل المنحلة على العموم من نوع  $n$  ، والتي تمتلك فاصل طاقي يتغير (من 3ev إلى 4.6ev) وقد خصصنا الدراسة على أكسيد الزنك ، أما في الفصل الثاني فقد تطرقنا إلى الطرق العملية لتحضير الطبقات الرقيقة بنوعها الفيزيائية والكيميائية و تندرج من خلال هذه الطرق طريقة الترسيب بالطرد المركزي التي اعتمدنا عليها في دراستنا ، حيث تم ترسيب طبقات رقيقة متجانسة لأكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بنسب (2% ، 5%) بذرات النيكل وفي الأخير تحدثنا عن طرق التحليل التي اعتمدنا عليها في تحديد الخصائص البنيوية والضوئية ، وأخيرا خصصنا الفصل الثالث للنتائج التجريبية المتحصل عليها إذ قمنا بتحليل الخصائص البنيوية من خلال مخططات حيود الأشعة السينية والخصائص الضوئية من خلال قياسات النفاذية للأشعة فوق البنفسجية - المرئية ، وقد بينت النتائج الدراسية بواسطة حيود الأشعة السينية أن طبقات أكسيد الزنك المطعم بالنيكل ذات بنية سداسية متراسة وأنها ذات اتجاه مفضل للنمو وهو (002) ، وبينت النتائج أيضا أن نسب التطعيم بذرات النيكل تؤثر بشكل مباشر على ثوابت الشبكة البلورية ، كما أنها تؤثر على معدل الحجم البلوري .

ودراسة الخصائص الضوئية من خلال طيف النفاذية بينت لنا أنه كلما زادت نسبة التطعيم وعدد الطبقات يرافقه نقصان في قيم الشفافية ، وأن قيمة الفاصل الطاقي ( $E_g$ ) تتراوح ما بين (3.25، 3.42) eV هذه نتائج بين لنا أن نسبة التطعيم تؤثر في قيمة الفاصل الطاقي وذلك بإزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الأعلى أو الطاقات الأقل، و قيم طاقة أورباخ (Eu) التي تتراوح ما بين (333 ، 448) meV وضحت لنا أنها معاكسة لقيم الفاصل الطاقي بسبب النقص والزيادة في عدد مستويات الطاقة .

## الملخص

خلال هذا العمل تم تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك ZnO غير المطعم والمطعم بعنصر النيكل بنسب مولية مختلفة على حوامل (ركيزة) من الزجاج بتقنية الطرد المركزي، تركيز التطعيم كان (0، 2، 5 % مولية). الخصائص البنيوية والضوئية تم توصيفها عن طريق انعراج الأشعة السينية ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية. أثبتت النتائج البنيوية أن كل الطبقات الرقيقة المحضرة لديها نمو مفضل وفق المستوى البلوري (002). أيضا لاحظنا أن ثابت الشبكة a يزداد بينما الثابت c ينقص في نسبة التطعيم 5% وينقصان معا عند نسبة التطعيم 2%، بينما يزداد معدل الحجم البلوري عند نسبة التطعيم 2%. بينت القياسات الضوئية أن قيمة الفاصل الطاقى  $E_g$  تتراوح ما بين (3.25-3.42 eV)، ووجدنا أن طاقة أورباخ تتراوح ما بين (333-448 meV) حيث أنها تتناسب عكسيا مع قيمة الفاصل الطاقى.

**الكلمات المفتاحية:** الطبقات الرقيقة، أكسيد الزنك، تقنية الطرد المركزي، الأشعة السينية، الأشعة فوق البنفسجية المرئية.

## Résumé

Dans ce travail, des couches minces de ZnO non dopé et dopé avec des concentrations différentes de nickel ont été déposées sur des substrats en verre par spin coating. Les concentrations de dopage de Ni sont (0, 2, 5 % molaire). Les propriétés structurales et optiques ont été caractérisées par la diffraction de rayon X (DRX) et par la spectrométrie UV-visible. Les résultats montrent que tous les couches minces ayant une orientation préférentielle suivant le plan atomique (002). Nous avons constaté que le paramètre de maille a augment avec le concentration de Ni, alors que le paramètre c diminue quand concentration de dopage 5% et diminue quand concentration de dopage est 2%, avec une taille cristallites augmente quand le concentration de dopage est 2%. En ce qui concerne les mesures optiques, l'énergie de gap des couches élaborées varie entre (3.25 - 3.42 eV), Ainsi que l'énergie de Urbach varie entre (333-448 meV).

Mots clés : Couches minces, ZnO, Spin coating, DRX, UV-Visible.

## Abstract

In this work, thin films undoped and doped ZnO with Ni concentrations were deposited on glass substrates by sol-gel spin coating. The doping concentrations of Ni are (0, 2, 5 % mol). The structural and optical properties were characterized by X-ray diffraction (XDR) and UV-visible spectrometry. The results show that all the thin films with a preferential orientation according to the atomic plane (002). The lattice parameter a increased and the lattice parameter c decreased in 5% doping concentration and decreased together in 2% doping concentration, whereas the crystallite size increases in 2% doping concentration.

As far as optical measurements are concerned, the band gap energy of the elaborated thin film varies between (3.25 - 3.42 eV), and Urbach energy varies between (333-448 meV).

key words: Thin films, ZnO, Spin coating, DRX, UV-Visible.