الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي- تبسة –
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم علوم المادة

مذكرة ماستر

الميدان : علوم المادة

الشعبة : فيزياء

مقارنة بين الخصائص البصرية لبعض الاكاسيد الناقلة و الشفافة المحضرة باستخدام تقنية الرش مع الإنحلال الحراري

من إعـــداد الطالبتين:

بوتهلولة هبة

شنته عبير

حفظ الله عبد القادر	أستاذ محاضر أ	رئيسا
بوخالفة راضية	أستاذة محاضرة أ	مشرفا
جابري أمينة	أستاذة محاضرة ب	ممتحنا

تاريخ المناقشة:2025/06/10

Scanné avec CamScanner

شكر وتقدير

شكر وتقدير

الحمد لله الذي بنعمته تتمّ الصالحات، وبتوفيقه تتحقق الغايات، والصلاة والسلام على سيدنا محمد، خير من علّم وقدّم

بعد مشوار علمي مليء بالتحديات والتجارب، لا يسعنا في ختام هذه المرحلة إلا أن نتقدم بخالص الشكر والامتنان لكل من كان له أثر في إنجاح هذا العمل.

نتقدم بخالص الشكر وعظيم التقدير إلى الأستاذة الدكتورة الفاضلة **"بوخالفة راضية "** المشرفة على هذا العمل، لما قدمته من توجيه علمي دقيق، ومتابعة متواصلة، ونصائح ثمينة كان لها بالغ الأثر في إخراج هذا العمل بهذه الصورة. جزاها الله عني كل خير وبارك في علمها وعملها.

كما نتوجه بالشكر الجزيل إلى لجنة المناقشة الموقّرة بقسم علوم المادة، كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة، جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي-تبسة: الأستاذ الدكتور **"حفظ الله عبد القادر"** أستاذ محاضر أ على قبوله ترأس لجنة المناقشة، والأستاذة الدكتورة **"جابري أمينة"** أستاذة محاضرة ب على قراءة و مناقشة هذه المذكرة وعلى ملاحظاتهم البنّاءة التي أعتز بها كثيرًا.

ولا يفوتنا أن نعبر عن امتناننا الخالص للدكتورين" **خشبة مراد** و**حفظ الله عبد القادر"**، على كل ما قدموه لنا من دعم علمي وتربوي طيلة فترة الدراسة.

كذلك، نخص بالشكر للانسة **"موخر صورية"**، مسؤولة مخبر الفيزياء التي لم تبخل علينا بعونها وتفانيها في تسهيل العمل المخبري، فكان لجهودها الأثر الكبير في إنجاز الجانب التطبيقي من هذا العمل

فلكم جميعًا منا أسمى آيات الشكر والعرفان، سائلين الله أن يجعل هذا العمل في ميزان حسناتكم، وأن يوفقنا جميعًا لما فيه الخير والصلاح.

مع خالص التقدير والاحترام...

[شنته عبير] **[بوتهلولة هبة]**

الاهداء

اهداء بوتهلولة هبة

الى نفسي يا من سجدت تعبا وقمت إصرارا ، يا من قاومت حتى حين ظن الجميع انك لن تصلي ، شكرا لك لانك لم تخذليني، ولانك حين إنهار كل شيئ كنت البنيان لكي أعيش ما انا فيه اليوم .....

الى الذي غيبه عني الموت لكن ذكراه لازالت تعانق روحي جدي الحبيب "محمد العربي".....

الى من تقف الكلمات عاجزة أمام عظمة ما أحمله لهما من محبة.....الى أساس وجودي في الحياة، الأمن والأمان، راحة نفسي وسر نجاحي وتوفقي.

الى من لو لا وجودهما لكانت حياتي ناقصة ، الى من كانوا لي السند عند التعب و الضلع الثابت حين ملت ..

الى من لا يستطيع الشكر والتقدير أن يحيط بمقدار التضحية والتعب الذي يبذلانه من أجلي .....

الى من شكرا تبدوا كلمة سطحية دون معنى أمام كل ما يفعلانه لأجلي .....

الى أمي وأبي الحبيبين.....

*الى من شاركنني ذكريات الطفولة واحلام الشباب ، الى اللواتي يمسحن دمعتي وهن دائما سندي وعزوتي ....

*الى أخواتي الحبيبات : "نرجمان" "ونيا" "شيماء" "فاطمة الزهراء" .

الى الذي قال فيه عزوجل :"سَنَشُدُّ عَضُدَكَ بِأَخِيكَ" الى الذي كان الحضور الدائم في غياب عائلتنا الى وحيدنا "إبراهيم الخليل"

الى من وجودهم ينير ضياءا ونجحة :"نرجم" "رنيم" "رسيم" .....

الى من شاركتني صعوبات العمل حتى بلغنا ذروة النجاح معا صديقة المواقف لا السنين صديقتي الغالية :"عبير"....

الى نبراس أيامي ووهج حياتي، الى الذين ظلت دعواتهم تقارب إسمي، الى ضلعي الثابت وأماني الأبدي الى:" عائلتي و لكل من دعمني وساندني "

"وَآخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ" فالحمد لله على التمام و الكمال .....

اهداء شنته عبير

الحمدلله الذي يسر البدايات وأكمل النهايات وبلغنا الغايات

الحمد الله الذي بنعمته تتم الصالحات ها أنا اليوم أعيش شعور هذه الآية

"فرحين بما آتاهم الله من فضله"

لم تكن الرحلة قصيرة و لا ينبغي لها أن تكون لم يكن الحلم قريبا و لا الطريق محفوفا بالتسهيلات لكنني

فعلتها من قال أنا لها **"نالها"** و أنا لها إن أبت رغما عنها أتيت بها

أهدي تخرجي إلى الذي زين إسمي بأجمل الألقاب، من دعمني بلا حدود و أعطاني بلا مقابل إلى من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحها العلم والمعرفة، إلى من غرس في روحي مكارم الأخلاق داعمي الأول **(أبـــــــــــــــي)**

إلى من جعل الله الجنة تحت أقدامها وإحتضنني قلبها قبل يدها وسهلت لي الشدائد بدعائها إلى القلب الحنون والشمعة التي كانت لي في ليالي المظلمة سر قوتي ونجاحي ومصباح دربي

(أمـــــــــــــــي)

إلى ضلعي الثابت، وأمان أيامي، إلى ملهمي نجاحي، إلى من شددت عضدي بهم ، فكانو مصدر قوتي وينابيع أرتوي منها إلى خيرة أيامي وصفوتها

(أختي و أخواي)

إلى من شاركتني هذا العمل صديقة المواقف لا السنين، التي ساندتني طوال المشوار الدراسي

(صديقتي هبة)

لولا فضل الله وتوفيق منه ما كنت لأفعل الحمدلله شكرا وحبا وإمتنانا على البدء والختام

قائمة الجداول

قائمة الجداول

الجدول رقم	عنوان الجدول	صفحة
1-I	الأكاسيد البسيطة و المـــركبة	4
2-I	بعض أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة	6
3-I	يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة	7
4-I	يبين الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	10
5-**I**	ملخص لأهم الخواص الفيزيائية لأكسيد الـــــزنك	13
6-I	بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الــزنك	16
7-I	الخصائص الأساسية لأكسيد القصدير	19
8-I	يوضح بعض الخصائص الفيـزيائية والكيميائية لمعدن النيكل	22
9-I	بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل	23
10-I	بعض الخصائص الكهـربائية لأكسيد النيكل	24
11-I	بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل(**NiO**)	25
12-I	أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل(**NiO**)	25
1-II	إيجابيات وسلبيات تقنية الرش مع الإنحلال الحـــرا ري	32
2-II	الشروط التجريبية لتحضير الشـــــرائح الـــرقيقة	36
1-III	سمك الاكاسيد **ZnO** و **SnO_2** و **NiO**	43
2-III	قيم الفاصل الطاقي للأغشية المحضـــــرة	44
3-III	قيم طاقة أورباخ لأنواع مختلفة من الأكاسيد	45

قائمة الأشكال

قائمة الأشكال

الشكل رقم	عنوان الشكل	الصفحة
I-1	مخطط حزم الطاقة للمواد العازلة والموصلة وشبه موصل	5
I-2	الظواهر الثلاثة (الانعكاسية والنفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة	9
I-3	تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO)	11
I-4	أنواع البنى البلورية لأكسيد الزنك	12
I-5	رسم تخطيطي يبين خلية البنية السداسية للمركبZnO	13
I-6	بنية عصابات الطاقة في المركبZnO	14
I-7	طيف الامتصاص الضوئي لشريحة رقيقة	16
I-8	الهيكل الأساسي للخلية الشمسية	17
I-9	مبدأ عمل حساسات الغاز	18
I-10	الخلية الأساسية لأكسيد القصدير	20
I-11	رسم تخطيطي يوضح الإنتقالات المباشرة والغير مباشرة لأشباه النواقل	21
I-12	بنية فجوة الطاقة لأكسيد القصدير(SnO_2)	22
I-13	البنية البلورية لأكسيد النيكل	24
I-14	بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل	26
II-1	رسم تخطيطي يوضح مراحل النمو:(أ) توضع الذرات (ب) تكون الجزر (ج) الإلتحام (د) النمو	28
II-2	رسم تخطيطي يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة	29
II-3	مخطط يبين مختلف أنواع طرق ترسيب الأغشية الرقيقة	30
II-4	رسم تخطيطي يوضح منظومة الرش مع الإنحلال الكيميائي الحراري	31
II-5	التجهيز التجريبي المستخدم لتحضير الشرائح الرقيقة	33
II-6	القواعد الزجاجية المستعملة	34
II-7	مظهر محاليل الرش بعد عملية الخلط بالتأثير المغناطيسي	35
II-8	رسم تخطيطي لمبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية	38
II-9	منحنى تحديد الفاصل الطاقي	39
III-1	أطياف النفاذية لكل من ZnO وNiO وSnO_2	41

2-III	أطياف الإمتصاصية لكل من ZnO وNiO وSnO_2	43
3−III	منحنى تغيرات $(h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ لكل من ZnO وNiO وSnO_2	44
4-III	منحنى تغيرات الفاصل الطاقي و طاقة أورباخ لكل من ZnO وNiO وSnO_2	45

قائمة الرموز

قائمة الرموز

الرمز	المعنى الفيزيائي
TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة
ZnO	مركب اكسيد الزنك .
SnO_2	ثنائي اكسيد القصدير.
NiO	أكسيد النيكل .
Cnd_2	أكسيد الكادميوم القصديري .
Cds	كبريتيد الكادميوم .
CuO	أكسيد النحاس الثنائي .
BC	عصابة النقل **(eV)**.
BV	عصابة التكافؤ**(eV)**.
E_{00}	طاقة اورباخ **(eV)**
Eg	الفاصل الطاقي **(Ev)** (بمعنى آخر فجوة الطاقة).
σ	الناقلية الكهربائية**($cm^{-1}.\Omega^{-1}$)**
α	معامل الامتصاص **(cm-1)**.
R_s	المقاومة السطحية **(Ω)**.
T	النفاذية الكلية **(%)**.
R	الانعكاس الكلي **(%)**.
μ	الحركية الكهربائية**($cm^2/V.s$)**.
ρ	المقاومية **(Ω .cm)**.
q	شحنة حاملات الشحنة
n	كثافة حاملات الشحنة.
μ	حركية حاملات الشحنة.
τ	زمن الاسترخاء بين تصادمين.
d	سمك الغشاء **(nm)**.
m^*	الكتلة الفعالة للإلكترون
l	متوسط المسار
v	السرعة الحرارية للإلكترون
I_0	الشدة الابتدائية للإشعاع الساقط **(%)**.
I_T	شدة الشعاع النافذ **(%)**.
I_R	شدة الشعاع المنعكس **(%)**:
I_A	شدة الشعاع الممتص **(%)**.
K	معامل الخمود **(cm^{-1})**.
λ	الطول الموجي **(nm)**.
ITO	أكسيد الإنديوم
TeO_2	ثاني أكسيد التيلوريوم
PbO_2	ثاني أكسيد الرصاص

SOL- GEL	تقنية المحلول-الجل
CBD	الترسيب بالحمام الكيميائي
CVD	الترسيب الكيميائي بالبخار

الفهرس

الفهرس

قائمة الجداول i
قائمة الأشكال ii
قائمة الرموز iv
مقدمة عامة 1

الفصل الاول: عموميات حول الاكاسيد الناقلة الشفافة

1.I. مقدمة 3
2.I.مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO 3
3.I. أهم مميزات الاكاسيد الناقلة الشفافة 4
4.I.أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة 4
5.I. معايير اختيار الاكاسيد الناقلة الشفافة 5
6.I.الخصائص الضوئية والكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة 6
1.6.I.الخصائص الكهربائية 6
1.1.6.I. الناقلية الكهربائية 6
2.1.6.I.المقاومية السطحية 7
3.1.6.I.الحركية الكهربائية 7
2.6.I.الخصائص الضوئية 7
1.2.6.I.النفاذية 8
2.2.6.I.الإنعكاسية 8
3.6.I. الإمتصاصية 8
4.2.6.I.الفاصل الطاقي 8
5.2.6.I. معامل الامتصاص 9
6.2.6.I. معامل الخمود 9
7.I.تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة 9
8.I.خصائص و تطبيقات أكسيد الزنك ZnO 10
1.8.I. الخصائص العامة 10
2.8.I. الخصائص الفيزيائية للمركب ZnO 10
1.2.8.I.البنية البلورية 10
2.2.8.I.الخصائص الإلكترونية 12
3.2.8.I.الخصائص الكهربائية 12
4.2.8.I.الخصائص الضوئية 13
3.8.I.تطبيقات أغشية أكسيد الزنك 14
1.3.8.I.الخلايا الشمسية 14

I.2.3.8.حساسات الغاز 14
I.9.خصائص أكسيد القصدير SnO_2 وتطبيقاته 15
I.1.9.الخصائص العامة للمركب SnO_2..... 15
I.2.9.الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير..... 16
I.1.2.9.البنية البلورية 16
I.2.2.9.الخصائص الكهربائية 17
I.3.2.9. الخصائص الضوئية 17
I.4.2.9.الفاصل الطاقي 18
I.3.9.تطبيقات أغشية أكسيد القصدير SnO_2..... 19
I.10. خصائص أكسيد النيكل NiO وتطبيقاته..... 19
I.1.10.معدن النيكل 19
I.2.10.أكسيد النيكل 19
I.1.2.10.الخصائص العامة للمركب NiO..... 20
I.2.2.10.الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل 20
I.10. 2. 2. 1.البنية البلورية 20
I.10. 2. 2. 2. الخصائص الكهربائية..... 20
I.10. 2. 2. 3.الخصائص الضوئية 21
I.10. 2. 2. 4.الخصائص الكيميائية 21
I.10. 2. 2. 5.الفاصل الطاقي 22
I.3.10.تطبيقات أغشية أكسيد النيكل NiO..... 22

الفصل الثاني : تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة

II.1.تمهيد..... 23
II.2. مفهوم الأغشية الرقيقة..... 23
II.3. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة..... 23
II.4. آليات نمو الطبقات الرقيقة..... 24
II.1.4. مرحلة التنوية 24
II.2.4.مرحلة الإلتحام 24
II.3.4.مرحلة النمو 24
II.4.4.مرحلة النمو 25
II.5.تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة 25
II.6.تقنية الرش الكيميائي مع الإنحلال الحراري 26
II.1.6.مبدأ عمل تقنية الرش الكيميائي مع الإنحلال الحراري 27
II.2.6.منظومة الرش الكيميائي مع الإنحلال الحراري 27
II.1.2.6. وظائف وعناصر التركيب التجريبي 27
II.3.6.إيجابيات وسلبيات تقنية الرش الكيميائي مع الإنحلال الحراري..... 27
II.4.6.العوامل المؤثرة على تقنية الرش الكيميائي مع الإنحلال الحراري..... 28

II.7. الجانب التجريبي 28
II.7.1. وصف الجهاز التجريبي 28
II.7.2. مختلف مراحل تحضير العينات 28
II.7.2.1.إختيار وتحضير الركائز 29
II.7.2.1.1. تنظيف الركائز.....30
II. 7. 2. 2.تحضير المحاليل 30
II.7.2.3.شروط العمل التجريبي 35
II.7.2.4.عملية ترسيب الأغشية الرقيقة 32
II.8.تقنيات التحليل لدراسة الخصائص الضوئية 33
II.8.1.آلية عمل مطيافية الأشعة فوق بنفسجية والمرئية (Uv-Vis).....33
II.8.2.الوسائط الضوئية المدروسة 34
II. 8. 2. 1. الفاصل الطاقي (Eg).....34
II. 8. 2. 2. طاقة أورباخ (E_{00}).....34
II. 8. 2. 3. معامل الخمود (K).....35

الفصل الثالث : مناقشة النتائج التجريبية

III.1. مقدمة.....36
III.2. دراسة الشفافية للأكاسيد الناقلة الشفافة (NiO,SnO_2,ZnO).....36
III.3.تحديد سمك الطبقات الرقيقة 37
III.4.الإمتصاصية.....38
III.5. الفاصل الطاقي.....39
III.6. طاقة أورباخ 40
خاتمة عامة 42
المراجع.....44
ملخص.....51
Résumé.....52
Abstract.....53

المقدمة العامة

المقدمة العامة

حظيت الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO باهتمام واسع و إنجازات بارزة على مر السنين، وعلى نطاق واسع وذلك لما تمتلكه من خصائص فريدة كتنوعها وتوفرها، وتعددت استخداماتها في شتى الميادين بسبب الطبيعة التي تميزها عن غيرها فنجد من أبرز تطبيقاتها:الأقطاب الكهربائية الشفافة ، والخلايا الشمسية ايضا دون ان ننسى الأجهزة الإلكترونية المحمولة. ونظرا لأهميتها الكبيرة شهد هذا المجال تزايدا ملحوظا في الأبحاث العلمية و التطورات التقنية[1] .

ولقد عرف علم الأكاسيد الناقلة الشفافة منذ أكثر من قرن، فكانت إنطلاقته عام 1907 من قبل العالم karl Baedeker الذي عمل على أول غشاء من معدن الكادميوم (cd) [2] باستخدام تقنية الترذيذ ، فلاحظ ازدواج بين خاصيتي الناقلية الكهربائية والشفافية الضوئية على طبقة رقيقة من المركب الذي تم تصنيعه [3]. من بين المركبات المهمة التي تنتمي الى عائلة الأكاسيد الناقلة الشفافة: أكسيد الزنك،ثاني أكسيد القصدير،وأكسيد النيكل لامتلاكها خصائص فيزيائية و كيميائية بالاضافة الى خواص مغناطيسية و كهربائية مثيرة للاهتمام ، كما أنها متوفرة بكثرة في الطبيعة، وهو ما يساهم في اتساع نطاق استخداماتها. كما تتيح الخصائص المهمة لهذه المركبات تطبيقات واسعة في مجال الإلكترونيات والإلكترونيات الضوئية، مثل تصنيع الخلايا الشمسية، شاشات العرض السائلة، حساسات الغاز، والنوافذ الذكية. في السنوات الأخيرة أمكن تحضير شرائح رقيقة من هذه الأكاسيد بعدة طرق فعالة واقتصادية منها طريقة الرش والتبخير الحراري[4].

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو مقارنة بين الخصائص البصرية لهذه الأكاسيد الموصلة الشفافة (SnO_2,ZnO,NiO) المحصل عليها باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري عند درجة حرارة 450°م تحت الضغط الجوي و بتركيز 0.1 مول/لتر.

يتم تقسيم هذا العمل الى 3 فصول نعرضها في ما يلي:

الفصل1:سيتم التطرق فيه الى أهم المفاهيم و الدراسات النظرية حول الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO) و أبرز ما تتميز به، وذكر أهم تطبيقاتها،كذلك تسليط الضوء على بعض الأكاسيد منها (SnO_2,ZnO,NiO) وخواصهم المتعددة منها الفيزيائية، الضوئية، البنيوية، والكهربائية مع ذكر أهم تطبيقاتهم .

الفصل2: سنتطرق فيه الى مفهوم الأغشية الرقيقة ,وآليات ومراحل نموها بالإضافة إلى أهم طرق ترسيبها الفيزيائية والكيميائية خاصة طريقة الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري التي سنعتمدها في بحثنا، وكما سنعرض الجانب التجريبي للبحث القائم على ترسيب طبقات رقيقة من أكاسيد مختلفة

(SnO_2,ZnO ,NiO) ، وكذا تقنية التحليل المستعملة لتوصيف العينات ومعرفة خصائصها البصرية وهي مطيافية الأشعة فوق البنفسجية .

الفصل 3: سنعرض ونناقش ونفسر النتائج التجريبية لقياسات الخصائص البصرية للأكاسيد المستعملة (SnO2,ZnO,NiO)، مع ذكر أهم الإستنتاجات المنبثقة من هذا العمل .

الفصل الأول(I)

عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

1.I. مقدمة

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة من المواد الواعدة منذ مطلع القرن العشرين بعد اكتشاف خاصيتها المزدوجة في التوصيل الكهربائي والشفافية في المجال المرئي، وبفضل هذه الخصائص الفريدة أصبحت من الركائز الأساسية في صناعة الأغشية الرقيقة، ومع مرور الزمن شهدت هذه المواد تطورا ملحوظا من خلال الأبحاث والإكتشافات المستمرة، التي ساهمت في تحسين أدائها وتوسيع نطاق استخدامها في مختلف التطبيقات[5].

من أبرز هذه الأكاسيد و أكثرها إستعمالا نجد: **SnO_2،ZnO،NiO** حيث يعود تصنيفهم الى المواد التي تتمتع بشفافية ضوئية و ناقلية كهربائية عالية .

ولإبراز مدى إختلاف الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة باختلاف مركباتها سنتطرق إلى دراسة الخصائص الضوئية لثلاثة أكاسيد مختلفة وهي: أكسيد النيكل(NiO)، ثاني اكسيد القصدير(SnO_2)، أكسيد الزنك(ZnO) ، و بناءا على ذلك سنتعرف على مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة، وأبرز تطبيقاتها بالإضافة إلى إستعراض بعض من مميزاتها.

2.I.مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

كلمة TCO هي مختصر للعبارة الإنجليزية (Transparent Conductives Oxides) وهي عبارة عن مواد أكسيدية يرمز لها بالرمز M_xO_y ،حيث تمثل M ذرة معدنية متحدة مع ذرة اكسجين O و X-Y هما أعداد طبيعية[6]. وهي نوعان: قد تكون أكاسيد بسيطة أي تحتوي على معدن واحد أو مركبة تحتوي على أكثر من معدن، والجدول (I-1) يوضح بعض الأمثلة عن هذه الأكاسيد:

الجدول(I-1): الأكاسيد البسيطة و المركبة [7].

الأكاسيد البسيطة	ZnO	NiO	CuO
الأكاسيد المركبة	Cnd_2SnO_4	$CdIn_2O_4$	$BaTiO_3$

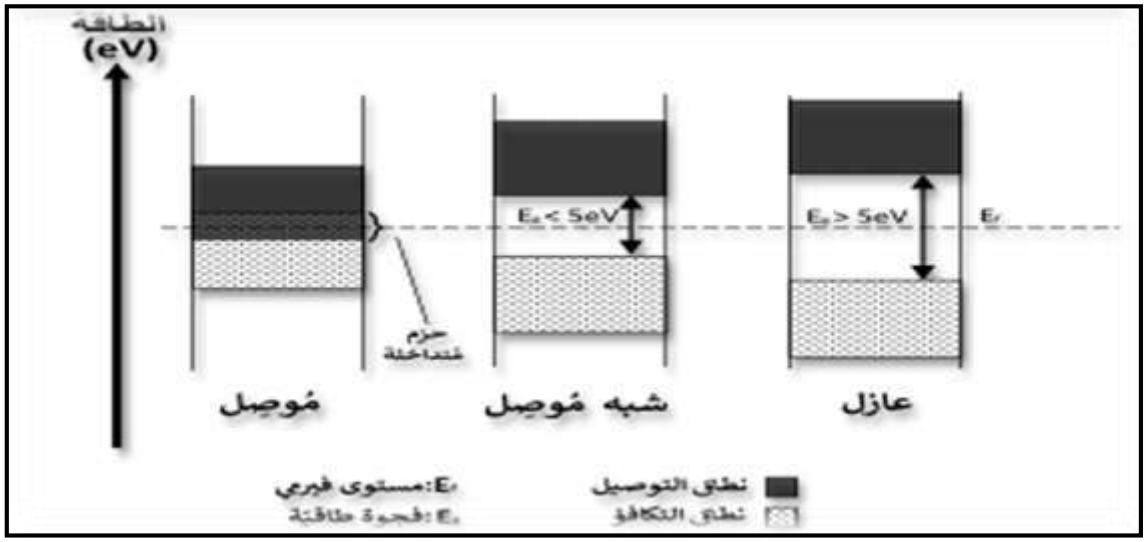
تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة فجوة نطاق واسعة تزيد عن 3,1 الكترون فولط ، مما يتوافق مع طول موجي يبلغ 400 نانومتر هذا ما يمنعها من امتصاص فوتونات ذات الطاقة الأقل من فجوة الطاقة مما يمنحها شفافية في نطاق الضوء المرئي[8].

تنقسم المواد بناءا على نظرية عصابات الطاقة إلى: ثلاثة أصناف كبرى كما هو موضح في الشكل (I-1) وهي: النواقل وأنصاف النواقل، والعوازل[9]:

- **الموصلات:** يكون هناك تداخل بين عصابة النقل(BC)وعصابة التكافؤ(BV)، وبالتالي تواجد فجوة الطاقة في المواد الموصلة، هذا ما يسمح بالحركة الحرة لإلكترونات التكافؤ.
- صابة النقل(BC)وعصابة التكافؤ(BV)، بفجوة طاقية

تصل قيمتها الى حوالي(5ev)، هذا ما يسمح كذلك بالحركة الحرة لإلكترونات التكافؤ.

- **انصاف النواقل:** يوجد بها شريط ممنوع يفصل بين عصابتي النقل والتكافؤ يسمى بفجوة **الشكل**



(I-1): مخطط حزم الطاقة للمواد العازلة والموصلة وشبه موصل[10]

I.3. أهم مميزات الاكاسيد الناقلة الشفافة

تتمتع الأكاسيد الناقلة الشفافة لكونها نصف ناقلة, بعدد كبير من المميزات التي تجعلها ذات أهمية كبيرة في التطبيقات العلمية منها[1]:

1. ناقليتها الكهربائية تزداد بزيادة درجة الحرارة مما يجعلها مختلفة عن المواد الناقلة الأخرى.
2. الشفافية العالية في الأطوال الموجية المرئية (400-800)nm والناقلية الكهربائية العالية.
3. تمتاز بحساسيتها الشديدة عند إحتوائها على شوائب أو إحداث بعض العيوب فيها.

I.4.أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة

يتم تصنيف الأكاسيد الناقلة الشفافة إلى نوعين n و P كما موضح في الجدول(I-2):

- **النوع n:** تمتاز هذه الفئة بأن حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات، وتعد الأكاسيد المنتمية الى هذا النوع الأكثر شيوعا و إنتشارا في التطبيقات العلمية، نظرا لكفاءتها العالية و سهولة الحصول عليها [11].
- **النوع P**: في المقابل، تعد الثقوب هي الحوامل الأغلبية للشحنة في هذا النوع. وعلى الرغم من قلة توفر الأكاسيد الناقلة الشفافة من هذه الفئة، إلا أن الأبحاث العلمية قد تكثفت في الآونة الأخيرة بهدف تطوير مواد من هذا النوع لما تحمله من آفاق واسعة في مجالات التكنولوجيا الحديثة[11].

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

n نوع منTCO	Pنوع منTCO
ZnO	NiO
SnO_2	CuO
TiO_2	PdO
Ln_2O_3	Ag_2O
Ta_2O_5	La_2O_3

5.I. معايير اختيار الاكاسيد الناقلة الشفافة

بالإضافة إلى خصائصها الكهربائية والضوئية الجيدة، تؤثر المعايير المختلفة على إختيار المواد و طرق الترسيب المتنوعة ومن بين هذه العوامل: تكلفة الإنتاج، مدى سمية المواد، مقاومتها الحرارية و الكيميائية، وجميع هذه العوامل تعد ذات أهمية كبيرة.

يعد التحكم في العوامل المختلفة لطرق الترسيب أمر بالغ الأهمية لضمان نمو وتطور أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة بجودة عالية، كما أن الخصائص الفيزيائية لهذه الأغشية ترتبط بشكل وثيق بترابط وثبات بنيتها من حيث التشكل والتركيب ، حيث تتأثر جميع هذه العوامل بظروف وطرق الترسيب المختلفة.

يجب أن تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بناقلية كهربائية مرتفعة و إمتصاصية منخفضة في المجال المرئي مما يستلزم إجراء تقييم كمي لجودة (TCO) ، وقد تم اقتراح صياغة لهذا التقييم تعتمد على معادلة غوردن"Gordon"[12].

$$\frac{\sigma}{\alpha}=-\frac{1}{Rsln(T+R)}$$

$[cm^{-1}\Omega^{-1}]\sigma$: الناقلية الكهربائية

$[cm^{-1}]\alpha$: معامل الإمتصاص

[Ω]Rs : المقاومة السطحية.

T [%] : النفاذية الكلية.

[%]R :الإنعكاس الكلي.

I.6.الخصائص الضوئية والكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة

تتمتع الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية وضوئية متميزة، مما جعلها محط إهتمام الباحثين لتطويرها. يعود ذلك الى شفافيتها العالية للضوء وكفاءتها الجيدة في النقل الكهربائي، بالإضافة إلى تقنيات الترسيب المستخدمة. حيث الخصائص الكهربائية والضوئية الأنسب ضمن القيم الموضحة في الجدول (I-3) [7]:

الجدول(I-3): يمثل خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة [7].

الخصائص	TCO
الفاصل الطاقي Eg(eV)	(3-4,2)
المقاومية ρ $(\Omega.cm)$	أقل من $(1,0\times10^{-4})$
المقاومة السطحية Rs (Ω)	من 10 الى بعض الآلاف
الحركية μ $(cm^2.V.s)$	حوالي50
كثافة حاملات الشحنة(cm^{-3})	أكبر من $(1,0\times10^{20})$
النفاذية T	اكبرمن (90%)
معامل الامتصاص α cm^{-1}	أقل من $(11,0\times10^{4})$

I.6.1. الخصائص الكهربائية

منذ سنة1970 بدأ الإهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة [13] تصنف هذه الأكاسيد وفقا لخصائصها الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفاصل طاقي كبير نسبيا، ومن هذه الخصائص نذكر: الناقلية الكهربائية، المقاومة السطحية، الحركية الكهربائية.

I.6.1.1. الناقلية الكهربائية

تعتبر الناقلية الكهربائية من أهم الخصائص التي تعكس السلوك الكهربائي لأشباه النواقل، ويرمز لها بالرمز (σ) تقاس بوحدة$(\Omega.cm^{-1})$ ، و تستخدم كمؤشر على مدى قدرة المادة على السماح بحركة الشحنات الكهربائية داخلها يعبر عنها بالعلاقة (I-1) [7]:

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

ρ: المقاومية الكهربائية وهي مقلوب الناقلية، تعبر عن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها ووحدتها (cm.Ω).

q: شحنة حاملات الشحنة ، n: كثافة حاملات الشحنة و μ: حركية حاملات الشحنة.

I.2.1.6.المقاومية السطحية

تحضر الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة، بحيث تعتبر المقاومة السطحية Rs ميزة كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، وهي عبارة على النسبة بين المقاومية الكهربائية ρ وسمك الطبقة الرقيقة d يرمز لها ب (Rs) ووحدتها (Ω) يعبر عنها بالعلاقة (I-2)[14]:

$$R_S = \frac{\rho}{d} \quad \text{.....(2.I)}$$

I.3.1.6.الحركية الكهربائية

تعتمد الحركية الكهربائية على إنتشار حاملات الشحنة داخل الشبكة البلورية للمادة، حيث يؤدي إرتفاع تركيز هذه الحاملات بشكل كبير إلى إنخفاض الحركية نتيجة زيادة التصادمات، مما يؤدي بدوره إلى تقليل الناقلية الكهربائية. وتعد الحركية عاملا أساسيا لضمان ناقلية جيدة، يرمز لها بالرمز μ ووحدته $(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$ تعطى بالعلاقة (I-3)[15]:

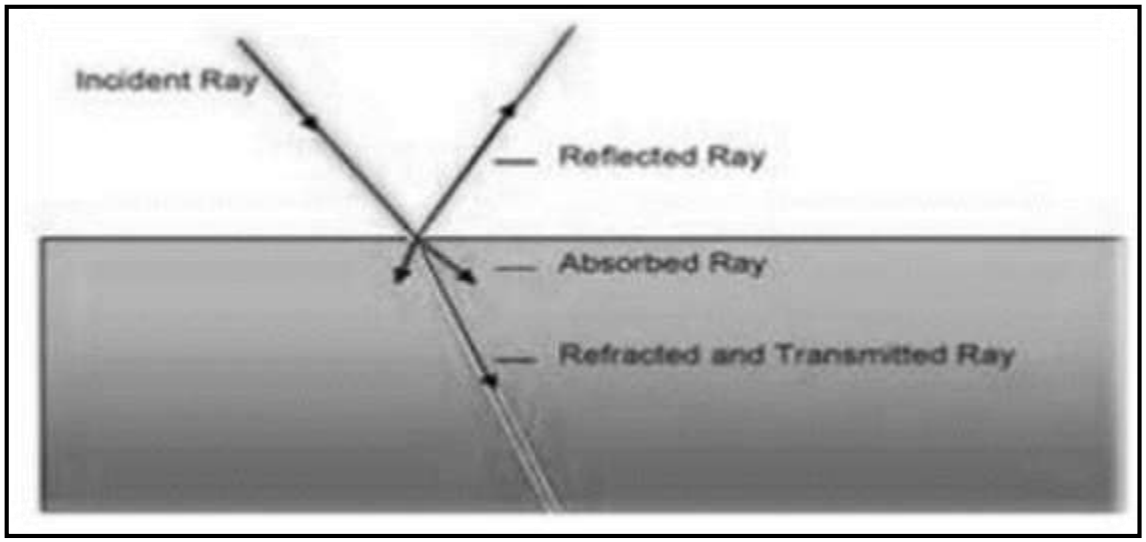
$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} = \frac{ql}{v.m^*} \quad \text{.....(3.I)}$$

q: شحنة الالكترون، τ: زمن الاسترخاء بين تصادمين ، m^*: الكتلة الفعالة للالكترون.

l: متوسط المسار الحر ، v: السرعة الحرارية للالكترون .

I.2.6.الخصائص الضوئية

تعتبر دراسة الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة أمرا بالغ الأهمية في العديد من التطبيقات الصناعية المختبرية، حيث توفر معلومات قيمة حول نوعية الإنتقالات الإلكترونية التي تحدث داخل المادة بالإضافة الى تكوين حزم الطاقة كما تساعد هذه الدراسة في فهم الخصائص المميزة التي تحدد كيفية تفاعل الضوء مع المادة [16]. و تتمثل في ثلاثة ظواهر أساسية هي النفاذية(T) ، الانكاسية (R)، ومعامل الامتصاص(A) [17] ، كما هو موضح في الشكل**(I-2):**



الشكل(I-2): الظواهر الثلاثة (الا نعكاسية والنفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة[18].

I.2.6.1.النفاذية

يرمز لها بـT وتعبر عن النسبة بين الشدة الإبتدائية للإشعاع الساقط I_0 على المادة وشدة الإشعاع الذي ينفذ عبره I_T (انظر العبارة (I-4)):

$$T(\%) = \frac{I_T}{I_0}.100 = \quad \text{.....(4.I)}$$

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على توزيع المستويات الطاقية، الذي يتحدد بناءا على التركيب الكيميائي والبنية البلورية للمادة، بالإضافة إلى تأثره بعوامل أخرى مثل سماكة العينة ومستوى التطعيم[19].

I.2.6.2.الإنعكاسية

يرمز لها بالرمزR وتعرف على أنها نسبة شدة الضوء المنعكس من سطح المادة I_R إلى شدة الضوء الساقط عليها I_0، و تعطى بالعلاقة (I-5)[7]:

$$R(\%) = \frac{I_R}{I_0}.100 \quad \text{.....(5.I)}$$

I.2.6.3. الامتصاصية

يرمز لها بالرمز A وتعرف على أنها النسبة بين شدة الضوء الذي تم إمتصاصه I_A بواسطة مادة معينة إلى شدة الضوء الساقط عليها I_0 و تعطى بالعلاقة (6.I) [20]:

$$A(\%) = \frac{I_A}{I_0}.100 = \quad \text{.....(6.I)}$$

I.2.6.4.الفاصل الطاقي

تتميز(TCO) بفاصل طاقي عريض (فجوة طاقة) تتغير من 3ev الى 4,2 ev[7] حيث يختلف عرض هذه الفجوة تبعا للتقنية المستخدمة في الترسيب, الظروف التجريبية ونوع المركب المستعمل والجدول (I-4) يبين الفاصل الطاقي لبعض الاكاسيد:

الجدول(I-4): يبين الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [7].

الأكاسيد الناقلة الشفافة	الفاصل الطاقي (Eg)
SnO_2	(3,6-4,3)eV
ZnO	(3,2 -3,3)eV
NiO	(3,6-4)eV

I.5.2.6. معامل الامتصاص

يعبر عنه بالرمزα، ويحسب بالاعتماد على علاقة(Ber-lumbert) التي توضح العلاقة بين تدفق الضوء النافذ ومعامل الامتصاص وتعطى بالعلاقة (I-7) [21].

$$\alpha(cm^{-1}) = \frac{1}{d}\ln(\frac{100}{T(\%)}) = \quad \text{.....(7.I)}$$

α : معامل الامتصاص (cm^{-1})، T : النفاذية و d :السمك (cm).

I.6.2.6. معامل الخمود

يعبر هذا المعامل عن كمية الطاقة التي تمتصها الكترونات المادة من طاقة فوتونات الاشعاع الساقطة عليها ويرتبط بمعامل الامتصاص αويعطى بالعلاقة(I-8) [22]:

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} = \quad \text{.....(8.I)}$$

λ : الطول الموجي للاشعة الساقطة

I.7.تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO) على نطاق واسع في التطبيقات التي تهدف إلى الجمع بين الشفافية البصرية و الناقلية الكهربائية، ومن بين هذه التطبيقات المبينة معظمها في الشكل (I-3) نضيف عليها [23]:

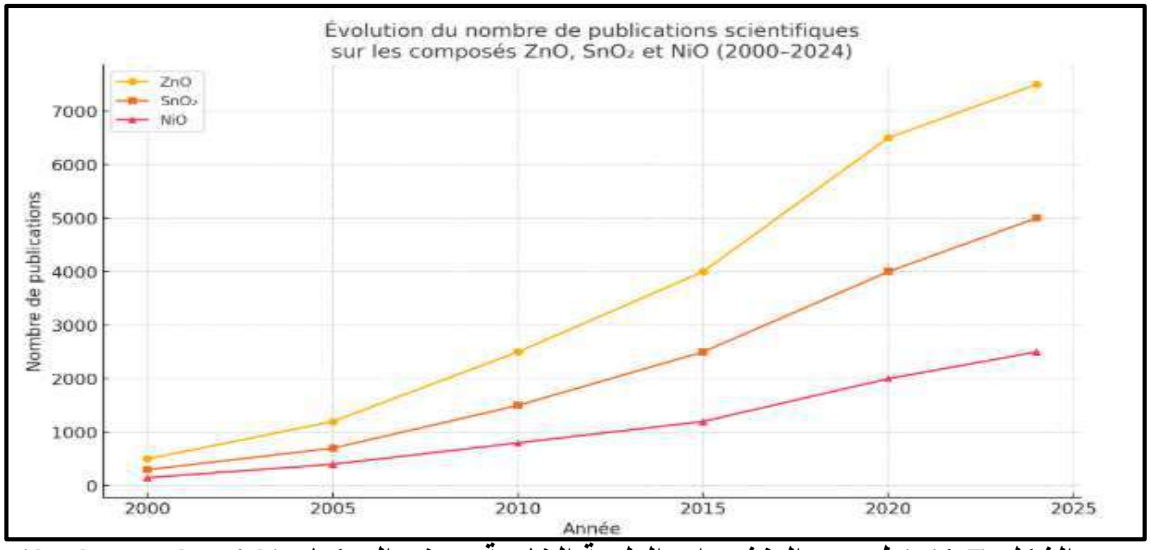
- الخلايا الشمسية ، الشاشات المسطحة ، صمامات باعثة للضوء ، نوافذ ذكية ، نوافذ عاكسة للحرارة.



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

I.8.خصائص و تطبيقات أكسيد الزنك ZnO

يعد أكسيد الزنك مركبا ثنائيا ينتمي إلى عناصر المجموعة $A^{II}B^{IV}$. يصنف هذا المركب ضمن الأكاسيد الناقلة الشفافة الأكثر شيوعا في التطبيقات التكنولوجية لما يتميز به من خصائص ضوئية وكهربائية مميزة. إكتسب (ZnO) أهمية بالغة في مجال البحث العلمي، وهو ما يتجلى من خلال الكم الكبير من الأبحاث والدراسات المنشورة حوله في المجلات العلمية (معدل نشر مرتفع) مقارنة بغيره من المركبات المشابهة الشكل(I-4).



الشكل (I-4):تطورعددالمنشورات العلمية الخاصة ببعض المركبات(SnO_2،ZnO،NiO)

I.8.1. الخصائص العامة

ومن بين أبرز مميزاته نذكر أنه [24]:

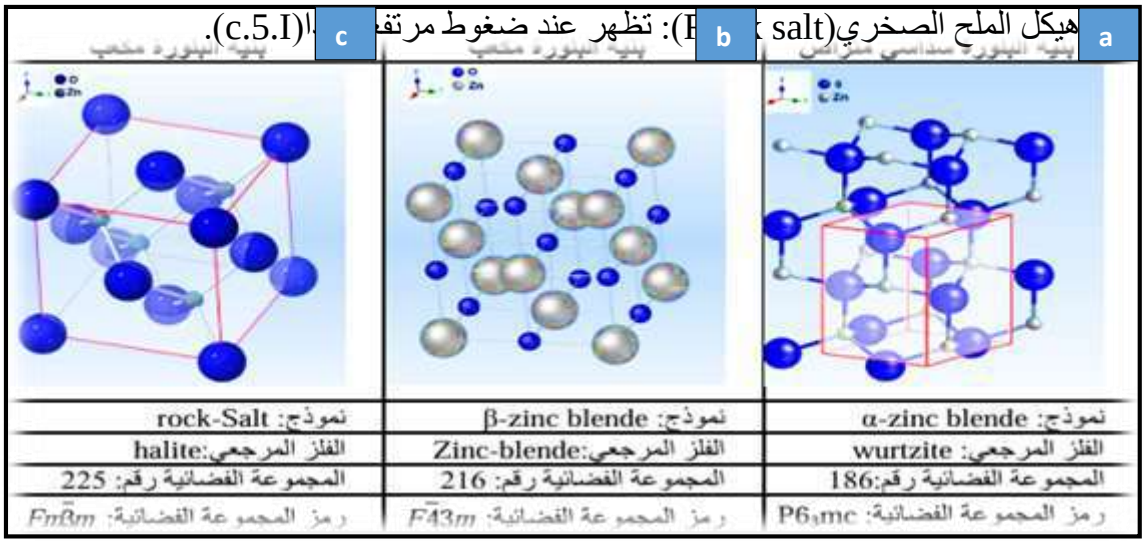
- مركب غير سام على عكس الإنديوم cds ، اي غير ملوث للبيئة.
- متوفر بكثرة على القشرة الارضية.
- يمتلك إستقرارية كيميائية عالية عند تعرضه لبلازما الهيدروجين مقارنة معITO وSnO_2 .
- تأثير كهروضغطي عالي .
- معامل قص كبير جدا 45,5Gpa.
- ناقلية حرارية كبيرة $0,54 W cm^{-1} k^{-1}$.

I.8.2. الخصائص الفيزيائية للمركب ZnO

I.8.2.1.البنية البلورية

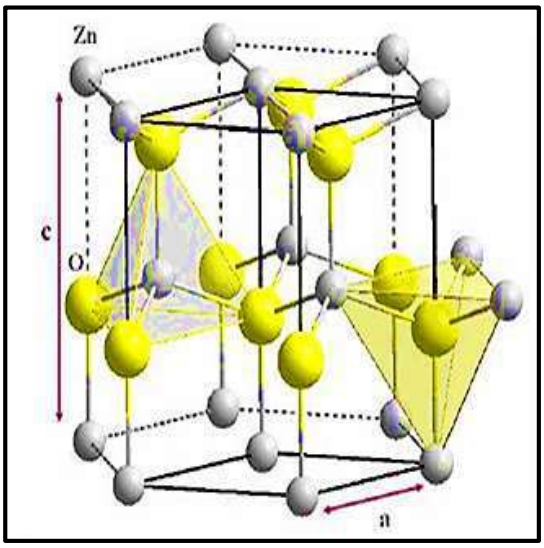
يتواجد أكسيد الزنك في الطبيعة إما على شكل مسحوق ناعم أو كبلورات صلبة، كما يتبلور تحت ظروف التحضير المختلفة في هياكل بلورية متنوعة كما يظهره الشكل(I-5) [22]:

- هيكل سداسي متراص(Hexagonal Wurtzite): من ناحية التمرموديناميك الحراري مستقرة في الشروط العادية (درجة حرارة الغرفة و الضغط الجوي) الشكل(I.5.a).
- هيكل المكعب(cubic zinc blend):بنية غير مستقرة وتظهر عند ضغوط مستقرة(I.5.b) .



الشكل(I-5): أنواع البنى البلورية لأكسيد الزنك[25]

الشكل(I-6) يبين خلية البنية السداسية لأكسيد الزنك [26]، حيث أيونات الأكسجين تتموضع في شبكة سداسية متراصة حيث أيونات الزنك تشغل نصف المواضع الإنغراسية في الهرم الرباعي لها نفس توزيع ذرات الأكسجين



الشكل(I-6):رسم تخطيطي يبين خلية البنية السداسية للمركب

$(\alpha = \beta = 90°)$,**ZnO**(a=b=3,24A°),$(\gamma = 120°)$.[27]

كما نلخص أهم المعطيات الفيزيائية والكيميائية له في الجدول(I-5):

الجدول(I-5): ملخص لأهم الخواص الفيزيائية لأكسيد الزنك.

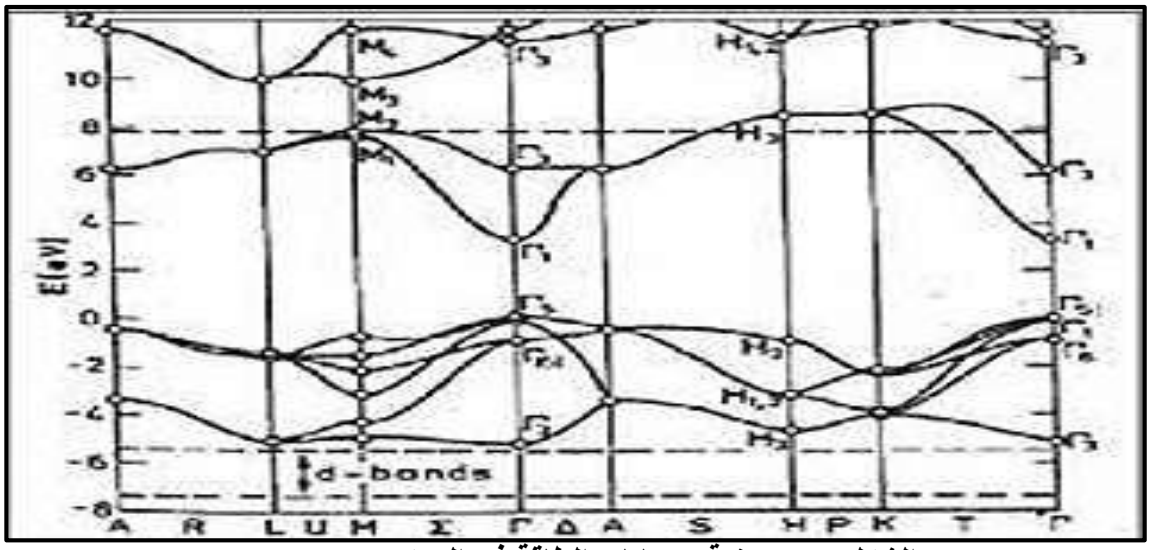
نقطة الانصهار	الكتلة المولية	نقطة الغليان	الكثافة	الذوبانية	الهيئة	اللون
1975°م	81,406غ/مول	23620°م	5,606غ/سم^3	0,0016غ/لتر	صلب	ابيض

I.2.2.8.الخصائص الإلكترونية

تكتب البنى الالكترونية لنطاق الأكسجين والزنك، تشكل الحالات(2p) للأكسجين نطاق التكافؤ وتشكل الحالات(4s) للزنك منطقة النقل(التوصيل)كالتالي :

$$O : 1s^2 2s^2 2p^4$$
$$Zn : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10} 4s^2$$

بينما نعرض في الشكل(I-7) تغيرات البنية الالكترونية لعصابات هذا المركب والتي تبين بأن ZnO هو نصف ناقل ذو فجوة مباشرة.حيث أن أدنى نقطة من عصابة النقل أو أعلى نقطة من عصابة التكافؤ يقعان في نفس النقطة(Γ) كما أن عرض العصابة الممنوعة رتبة 3,3ev.



الشكل(I-7): بنية عصابات الطاقة في المركبZnO[28].

I.3.2.8.الخصائص الكهربائية

أكسيد الزنك هو شبه ناقل ينتمي الى المجموعة $A^{II}B^{IV}$ يتميز بفاصل طاقي يقدر بحوالي 3,3ev ، مما يجعله من المواد التي تتمتع بفاصل طاقي عريض[29]، يمكن أن يختلف هذا الفاصل الطاقي وفقا لطرق التحضير ونسبة التطعيم المستخدمة بين(3,30-3,39). كما يتميز هذا المركب بخصائص كهروضغطية[30]، مما يفتح أمامه العديد من التطبيقات في مجالات متنوعة.

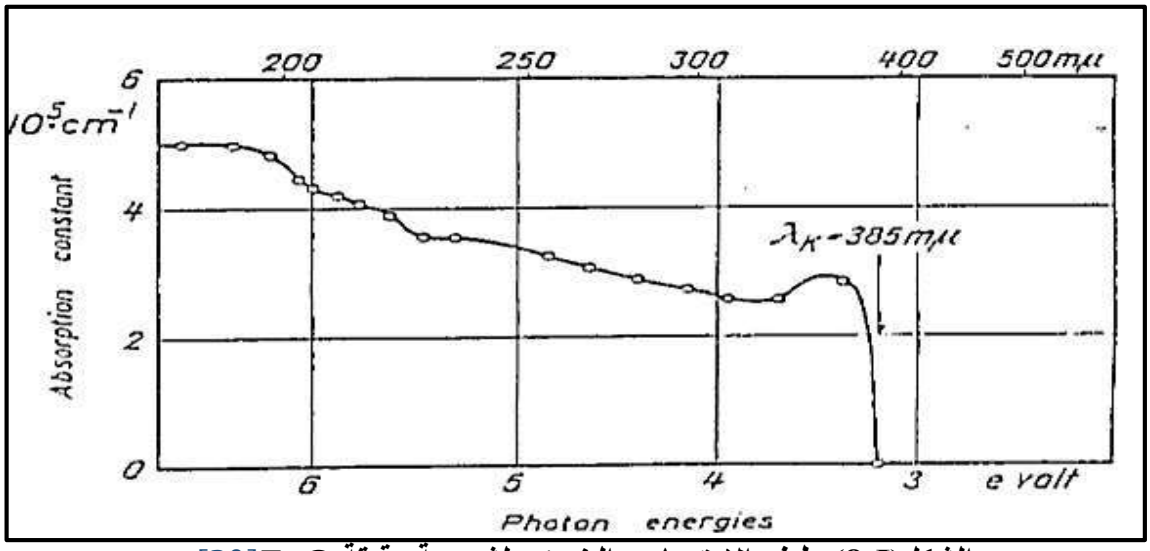
يتميز أكسيد الزنك بناقلية كهربائية طبيعية من النوع n ناتجة عن شواغر الأكسجين أو وجود ذرات الزنك البينية. تكون قيمة الناقلية لأكسيد الزنك النقي مرتفعة نظرا للتركيز العالي للإلكترونات الحرة يمكن أن تنسب هذه الناقلية العالية الى وجود عيوب في البنية البلورية للمركب[31].

حركية الإلكترونات في الشرائح الرقيقة من رتبة cm^2/v.s[30-20] بينما يمكن الحصول على حركية عظمى للإلكترونات في البلورات البسيطة لهذا المركب من رتبة $200\ cm^2 v.s$,200 وقد أظهرت الدراسات أن المعالجة الحرارية عند درجات حرارة مرتفعة يمكن أن تحدث تغييرات ملحوظة في الخواص الكهربائية للبلورات[32].

I.4.2.8.الخصائص الضوئية

أكسيد الزنك هو مادة شفافة له قرينة انكسار تساوي2 في حالته الصلبة، بينما في الأغشية الرقيقة يتراوح هذا المعامل بين 1,9و2,2. يتغير معامل الامتصاص و الانعكاس اعتمادا على ظروف تصنيع هذه الطبقات، يتمتع أكسيد الزنك بشفافية عالية في الطيف المرئي وإنعكاسية جيدة في الطيف تحت الأحمر حيث يكون معامل إمتصاصه في الطيف المرئي $(5 \times 10^3) cm^{-1}$ ويرجع ذلك إلى الفاصل الطاقي العريض الذي يصل إلى Eg=3,3ev، عتبة الإمتصاص الأساسي لZnO تكون في مجال الأشعة فوق البنفسجية .

الشكل(I-8) يبين صعود فجائي لمعامل الإمتصاص عند طول موجي λ=385nm و التي تمثل قيمة طول موجي في المجال فوق البنفسجية، و هذا ما يفسر قيمة الفاصل الطاقي العريض للشرائح الرقيقة لهذا المركب (Eg=3,3eV).



الشكل(I-8):طيف الامتصاص الضوئي لشريحة رقيقة ZnO[33].

يتغير معامل الإنكسار ومعامل الإمتصاص للأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك وفقا لشروط التحضير. يتراوح معامل الإنكسار في هذه الحالة من [1,7-2,2] [34]. الجدول التالي يعرض بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك.

الجدول(I-6): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك[35].

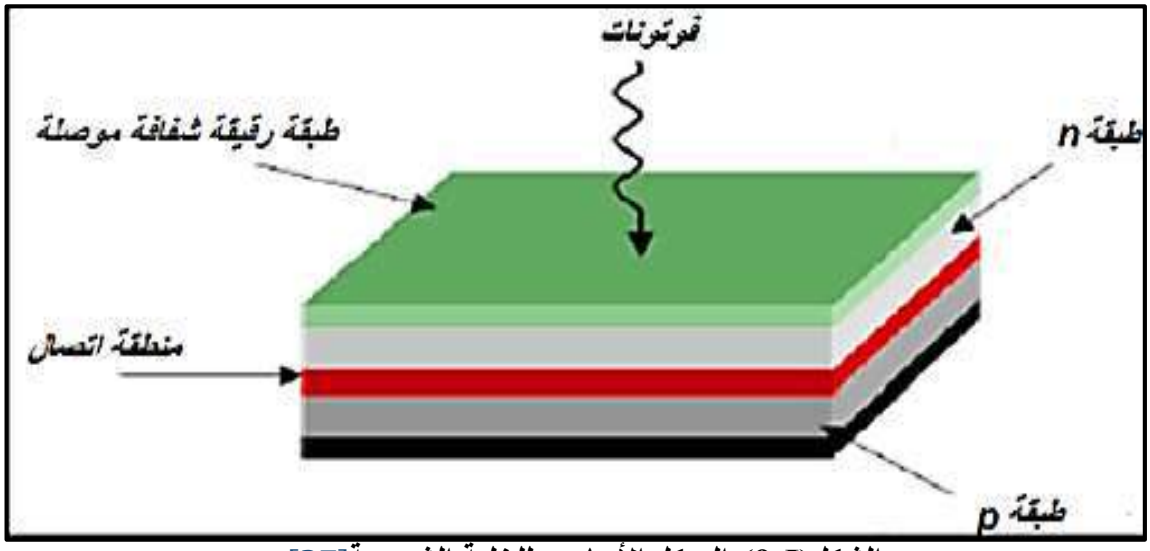
معامل الإمتصاص	10^4cm
معامل الإنكسار عند طول موجي λ=560nm	1,8-1,9
الشفافية (عند الضوء المرئي)	80%-90%
الفاصل الطاقي (eV)	3,30-3,39

I.3.8.تطبيقات أغشية أكسيد الزنك

حظيت أغشية أكسيد الزنك باهتمام واسع من قبل الباحثين بفضل خصائصها الفريدة، إذ يتميز هذا المركب بقدرته الجيدة على التوصيل الكهربائي وشفافيته العالية ضمن الطيف المرئي، إلى جانب كونه منخفض التكلفة نظرا لتوفره الطبيعي بكثرة. وقد ساهمت هذه المزايا في توسيع نطاق إستخداماته في مجالات متعددة، لاسيما في الالكترونيات والالكترونيات الضوئية، ومن أبرز هذه التطبيقات نذكر ما يلي:

I.1.3.8.الخلايا الشمسية

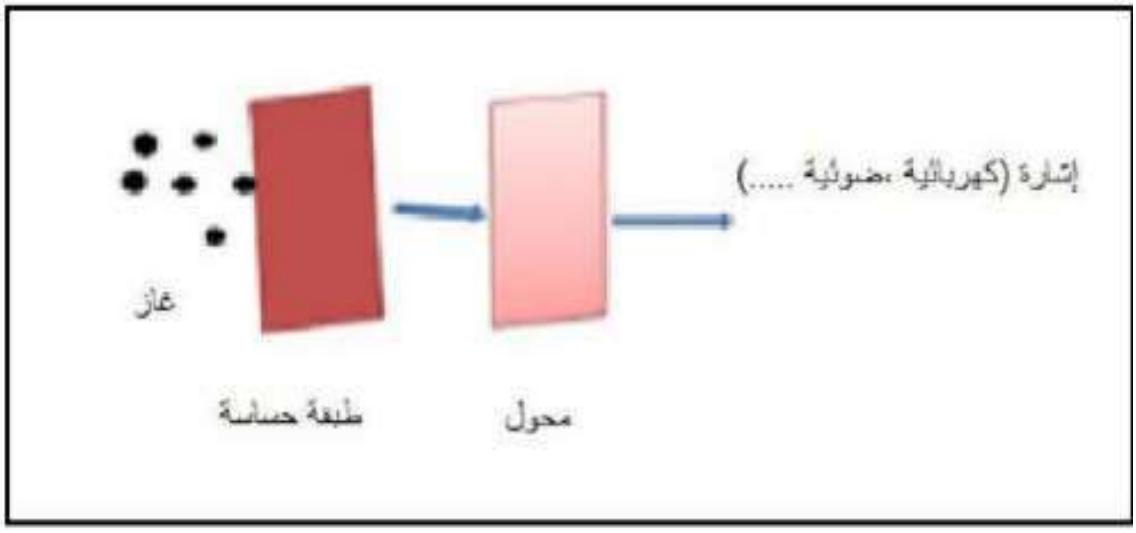
الخلايا الشمسية المعروفة أيضا بالخلية الكهروضوئية، كما هو موضح في **الشكل(I-9)**،وهي أنظمة تعتمد على مواد شبه ناقلة تمتلك القدرة على تحويل الطاقة الشمسية الى طاقة كهربائية عبر التأثير الكهروضوئي، عند سقوط الضوء على سطح هذه الخلايا تمتصه ذرات المادة، مما يؤدي إلى تحفيز الإلكترونات و إنتقالها من عصابة التكافؤ الى عصابة التوصيل، لتحسين كفاءة هذه الخلايا، يتم دمج أغشية رقيقة من مواد شبه موصلة من النوع n مما يساعد على زيادة مساحة التفاعل مع الضوء بالإضافة الى ذلك يمكن تحسين امتصاص الضوء من خلال تطعيم المادة بعناصر محددة ،مما يوسع نطاق الطيف الممتص و يزيد من كفاءة التحويل. كما يستخدم أكسيد الزنك كقطب شفاف في بعض أنواع الخلايا الشمسية، نظرا لخصائصه الكهربائية و البصرية المميزة مما يعزز أداء الخلية بشكل عام[36].



الشكل(I-9):الهيكل الأساسي للخلية الشمسية[37].

I.2.3.8.حساسات الغاز

هي أجهزة تتكون من أنصاف نواقل وتعمل على كشف الغازات من خلال تفاعلها مع الأسطح الحساسة، يؤدي إمتصاص جزيئات الغاز على السطح الحساس إلى تغيير في المقاومة الكهربائية أو الخصائص الضوئية للجهاز. تستخدم الحساسات المصنوعة من أكسيد الزنك للكشف عن غازات مثل ثاني أكسيد النتروجين(الأزوت) وأول أكسيد الكربون[38]. كما هو موضح في الشكل(I-10):



الشكل(I-10): مبدأ عمل حساسات الغاز[38].

I.9.خصائص ثاني اكسيد القصدير (SnO_2) وتطبيقاته

يعتبر ثاني أكسيد القصدير SnO_2 من أشباه الموصلات الأكثر إثارة و تميزا نظرا لإمتلاكه مقاومة كهربائية منخفضة إلى جانب نفاذية بصرية عالية في الطيف المرئي ، بالإضافة إلى قدرته على عكس الأشعة تحت الحمراء و إستقراره الكيميائي في البيئات الحمضية والقاعدية، ومقاومته للإنصهار وصولا الى درجة حرارة 1620C°، فضلا عن تكلفته المنخفضة تتيح هذه الخصائص المتفرقة إستخدامه في العديد من التطبيقات مثل الإلكترونيات الضوئية والخلايا الشمسية كما يستخدم ككاشف للغاز و كمادة أنود في بطارية الليثيوم [23].

I.1.9.الخصائص العامة للمركب SnO_2 :

يبين الجدول (I-7) الخصائص العامة لثاني اكسيد القصدير

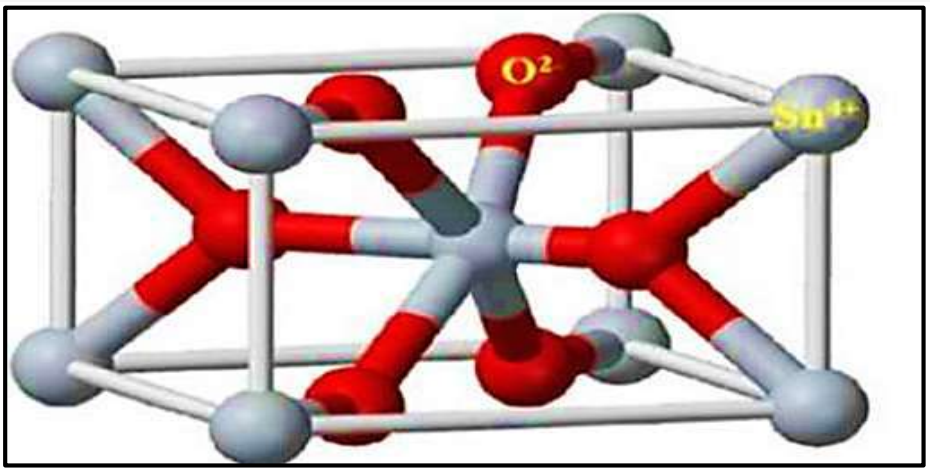
الجدول(I-7): الخصائص الأساسية لثنائي أكسيد القصدير

خصائص ثنائي أكسيد	القصدير(SnO_2)
الاسم المعدني	حجر القصدير
الصيغة الكيميائية	SnO_2
البنية البلورية	رباعي الزوايا
المظهر	صلب بلوري
الكتلة المولية	150,69g/mol
اللون	أبيض أو رمادي
الكثافة	$6.90g/cm^3$
الفاصل الطاقي	Eg=3.6-4.2 ev
الزمرة الفضائية	P42/mnmm
نقطة الإنصهار	1500-1630C°

I.2.9.الخصائص الفيزيائية لثنائي أكسيد القصدير

I.1.2.9.البنية البلورية

يمتلك ثاني أكسيد القصدير(SnO_2) حالة مستقرة واحدة عند الضغط الجوي ، ويعرف بإسم حجر القصدير. يتميز ببنية مفصلية رباعية الزوايا من نوع Rutile ، تنتمي الى الزمرة الفضائية P4/mnm ، وتحتوي وحدته الأساسية على ست ذرات: ذرتان من القصدير و أربع ذرات من الأكسجين. يتموضع كل أيون ($+Sn^4$) في مركز مجسم ثماني منتظم، تحيط به ست أيونات أكسجين($-O^2$) بينما تحيط بكل أيون أكسجين ثلاثة أيونات قصدير (Sn) ، مرتبة على رؤوس مثلث متساوي الساقين. تشترك عدة أكاسيد معدنية، مثلTiO_2،TeO_2،pbO_2، في هذه البنية .و يوضح الشكل(I-11)البنية الأساسية لثاني أكسيد القصدير ، حيث تشكل ذرات القصدير ترتيبا سداسيا، ويكون الأكسجين هو الجوار الأقرب.



الشكل(I-11):الخلية الأساسية لثاني أكسيد القصدير[39].

I.2.2.9.الخصائص الكهربائية

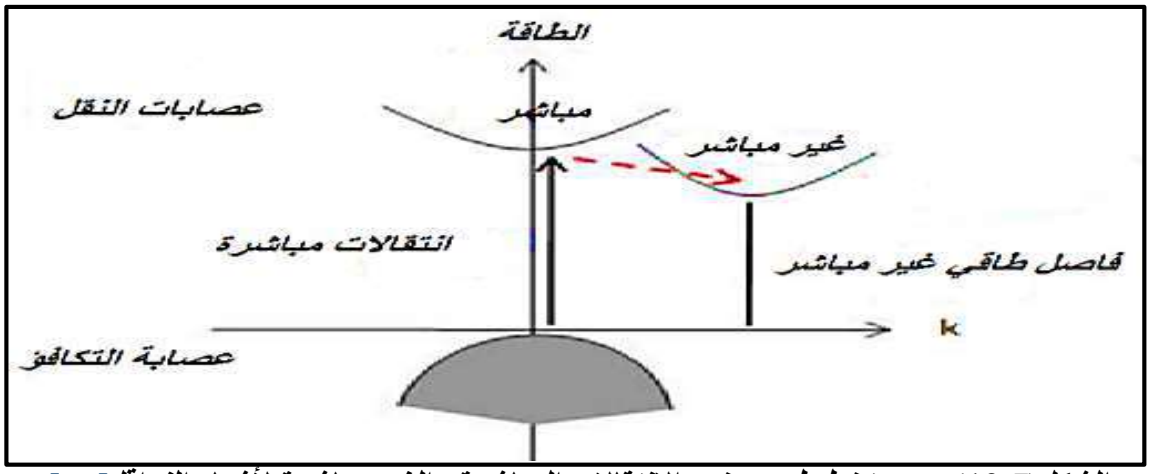
ثاني أكسيد القصدير في حالته النقية عبارة عن مادة شبه موصلة أحادية البلورة، ويتراوح عرض فجوتها الطاقية بين (3,6-4.2)ev عند درجة حرارة الغرفة, يعتبر SnO_2 ذاتيا مادة عازلة. لكن يمكن تحسين خصائصه الكهربائية بشكل ملحوظ عند ترسيبه كطبقة رقيقة في درجة حرارة تبلغ 480C°، حيث يتحول إلى مادة غير متكافئة في البنية(لاستوكيومترية)، ما يمنحه خصائص ناقلية أفضل[40].

I.3.2.9. الخصائص الضوئية

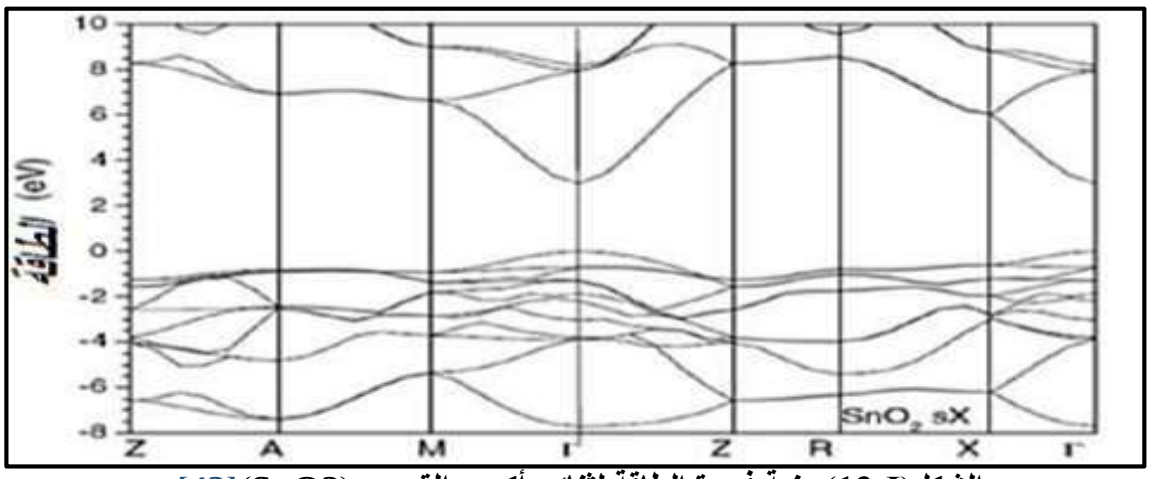
تعتمد الخصائص الضوئية لثاني أكسيد القصدير على تفاعل فوتونات الأمواج الكهرومغناطيسية مع إلكترونات المادة شبه الموصلة، فعندما تصطدم الفوتونات بهذه المادة ، يتم إمتصاصها بالكامل إذا كانت طاقتها كافية لنقل الالكترونات من نطاق التكافؤ الى نطاق التوصيل وهذا يعني أن طاقة الفوتونات يجب أن تكون مساوية على الأقل لعرض نطاق الطاقة الممنوعة(Eg). للحصول على مادة شفافة في المجال المرئي، يجب أن تكون فجوة الطاقة واسعة نسبيا بحيث تتجاوز طاقة الفوتونات التي تتوافق مع ترددات الضوء المرئي (حوالي 400نانومتر). وبفضل فجوة الطاقة التي تتراوح بين 3,6 الى4,2 إلكترون فولط ،يتميز ثاني أكسيد القصدير المحضر على شكل طبقات رقيقة بشفافية عالية عبر الطيف المرئي[41].

I.4.2.9.الفاصل الطاقي

تعد أغشية ثاني أكسيد القصدير ذات فاصل طاقي مباشر يتراوح بين 3,6 و4,2 يختلف هذا الفاصل تبعا لطريقة الترسيب المستخدمة. يحدد مفهوم الفاصل الطاقي، سواء كان مباشرا أو غير مباشر(المعروف أيضا بالعصابة الممنوعة)، بناءا على مواضع القيم القصوى لعصابة التكافؤ والقيم الدنيا لعصابة النقل. وفقا للشكل(I-12): تعرض هذه الطاقات بدلالة المتجه الموجي(k)، فإذا تطابقت عصابتا النقل والتكافؤ مع نفس المتجه الموجي(k)، يكون إنتقال الإلكترونات عموديا، مما يجعله فاصلا طاقيا مباشرا. أما إذا كانت القيم الدنيا لعصابة النقل مزاحة بحيث لا تتطابق مع القيم القصوى لعصابة التكافؤ، فإن الإنتقال يكون غير مباشر[42]. كما يبين الشكل(I-13) بنية فجوته الطاقية.



الشكل(I-12):رسم تخطيطي يوضح الإنتقالات المباشرة والغير مباشرة لأشباه النواقل[42].



الشكل(I-13):بنية فجوة الطاقة لثنائي أكسيد القصدير(SnO2)[42].

I.3.9. تطبيقات أغشية ثاني أكسيد القصدير SnO_2

يعد ثاني أكسيد القصدير أول ناقل شفاف يتم تسويقه على نطاق واسع بفضل خصائصه المميزة، مما يجعله مستخدما في عدة مجالات, سواء على شكل مساحيق أو شرائح رقيقة من بين أبرز تطبيقاته[43]:

- **الكشف عن الغاز:** يستخدم على نطاق واسع في إكتشاف الغازات السامة ومراقبة تلوث الهواء.
- **الخلايا الكهروضوئية:** يدخل في هذا المجال نظرا لتمتعه بناقلية كهربائية عالية.
- **التحفيز الضوئي:** يستخدم في معالجة الملوثات العضوية في المياه.
- **بطاريات الليثيوم:** يساهم في تحسين عمر استخدام الليثيوم وزيادة قدرة التخزين.
- **الأقطاب الكهربائية**: يعمل كمصعد (أنود)في العمليات الكهروكيميائية لأكسدة المركبات العضوية مثل الفينول.

I.10. خصائص أكسيد النيكل (NiO) و تطبيقاته

I.1.10.معدن النيكل

النيكل هو عنصر كيميائي يرمز له بالرمزNi، ويحتل العدد الذري 28 في الجدول الدوري. كتلته المولية تبلغ 58,6934g/mol. يتميز النيكل بلونه الفضي المائل قليلا إلى الذهبي، ويعد من بين العناصر الأربعة التي تظهر خصائص مغناطيسية في الظروف العادية من حرارة وضغط . النيكل معدن صلب، قابل للطرق، وغير قابل للذوبان في الماء[44]. نعرض في الجدول(I-8) بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل

الجدول(I-8):يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل[44].

البنية البلورية	مكعب محوري الوجه
الكثافةg/cm^3	8,908
نقطة الإنصهار C°	1455
نقطة الغليان C°	2730
الشكل	صلب
اللون	أبيض فضي بمظهر ذهبي

I.2.10.أكسيد النيكل

أكسيد النيكل ، المعروف باسم Bunsenite[45].هو مادة صلبة شبه موصلة تصنف ضمن أكاسيد المعادن الأساسية. يظهر عادة على شكل مسحوق بلوري بلون أخضر أو أسود، وتستخلص مصادره من النيترات، الكلوريد، و الأسيتات . يتميز بقابليته للذوبان في الكحول وبعض المحاليل الأخرى مما يعطي محلولا أخضر داكنا[46]، من مميزاته إنخفاض تكلفة تحضيره وصلابته العالية[7].

I.10.1.2.1.الخصائص العامة للمركب NiO

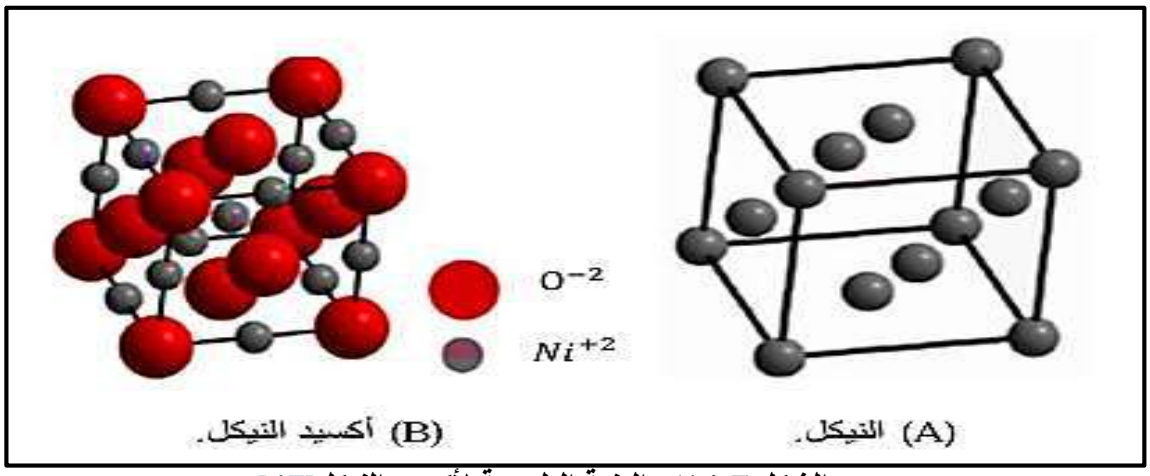
الجدول(I-9): بعض الخصائص العامة لأكسيد النيكل[47].

متوسط العدد الذري	18
متوسط الكتلة الذرية	28,35g
الكتلة الحجمية	6,72 g/cm^3
درجة حرارة الإنصهار	2363k
أنتالبي التشكيل في 298k	-240 Kj/mol a atome

I.10.2.2.الخصائص الفيزيائية لأكسيد النيكل

I.10.1. 2. 2 .1.البنية البلورية

أكسيد النيكل (NiO)هو مركب كيميائي يتميز بتركيبه البلوري المكعب متمركز الأوجه(CFC)،و هو مشابه في بنائه البلوري لتركيب كلوريد الصوديوم (NaCl)[7].في هذا المركب, يكون(Ni)ثنائي التكافؤ وكذلك الأكسجين(O^{2}-)، وتحتل أيونات النيكل والأكسجين المواقع الثمانية للأوجه ضمن الشبكة البلورية، كما هو موضح في الشكل(I-14):



الشكل(I-14): البنية البلورية لأكسيد النيكل[47].

تحتل ذرة الأكسجين الموقع البلوري(0,5,0,0)، بينما تقع ذرة النيكل في الموقع(0,0,0)، يعتبر المستوى البلوري (100)مستوى مشترك يضم نسبيا (50%) من Ni و(50%) من0، في حين يتميز المستوى(111) بأنه بالتناوب . الوجه البلوري(111)يعد قطبيا، مما يجعله مستقرا، بخلاف الوجه(100)الذي يعتبر غير قطبي وبالتالي أكثر إستقرار. يقدر نصف القطر الأيوني لكل من النيكل والأكسجين[7] على التوالي:R(Ni^{+2})=0,72 Å و R(O^{-2})=1,40 Å

I.10.1. 2. 2 .2. الخصائص الكهربائية

يعد أكسيد النيكل(NiO)، من أنصاف النواقل من النوع p،كما يتميز بخواصه الفيرومغناطيسية المضادة. ومن خصائصه الفريدة قدرته على تغير لونه عند تعرضه لمجال كهربائي[48]، مايجعله مناسبا لتطبيقات الأجهزة الكهروحرارية والبصرية. يتمتع كذلك بمقاومة كهربائية عالية تتجاوز

100أوم، مما يعزز من أهميته في المجالات الإلكترونية ، ويجعله يحتل مرتبة متقدمة بعد أكسيد التنغستن (wo_3).الجدول(I-10)يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل:

الجدول(I-10): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد النيكل[7].

الناقليةσ	أقل من $10(\Omega.Cm)^{-1}$
الحركيةμ	1-0,1(cm^2/VS)
الفاصل الطاقيEg	3.6-4(eV)
تركيز حاملات الشحنة N	(cm^{-3}) 10^{19}- 10^{18}
ثابت العزل الكهربائيϵ	11.9

I.10. 2. 2. 3.الخصائص الضوئية

يعتبر أكسيد النيكل من المواد شبه الموصلة الشفافة في نطاقات الأشعة فوق البنفسجية،الضوء المرئي، والأشعة تحت الحمراء القريبة[49]. و يعد من أبرز الأكاسيد الشفافة التي تستخدم في التطبيقات البصرية، نظرا لخصائصه المميزة. يوضح الجدول(I-11) بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل:

الجدول(I-11): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل(NiO)[44].

معامل الإنكسار	2,33
النفاذية(%)	40%_80%

I.10. 2. 2. 4.الخصائص الكيميائية

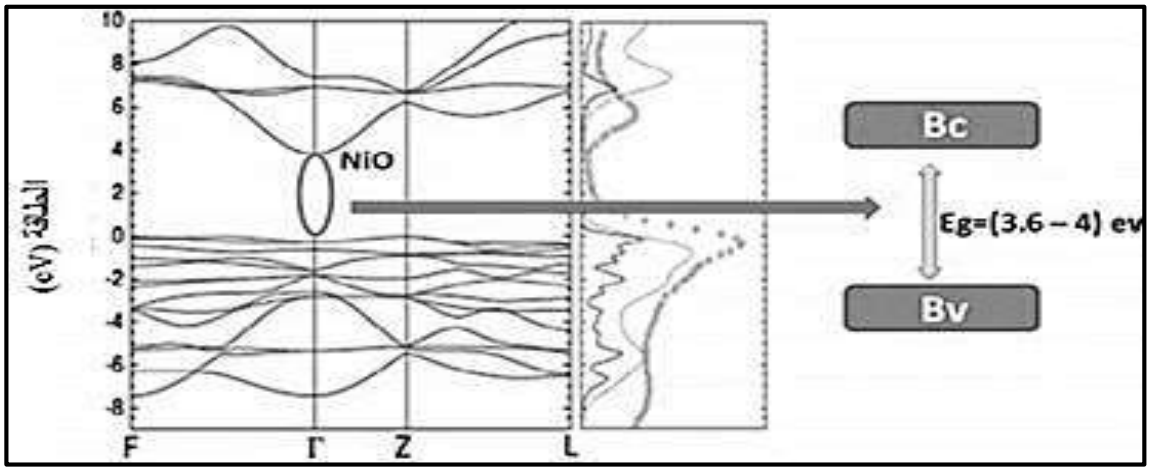
يعد أكسيد النيكل من الأكاسيد المستقرة كيميائيا، والجدول(I-12) يوضح أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل

الجدول(I-12):أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد النيكل(NiO)[20].

الإسم المعدني	أكسيد النيكل
الصيغة الكيميائية	NiO
الكتلة المولية	842.87g/mol
البنية البلورية	مكعبة
ثوابت الشبكة البلورية	a=b=c=4,1769 A°
المظهر	مسحوق بلوري
اللون	أخضر و أسود
الذوبان في الماء	قابل للذوبان في الماء

I.10. 2 .2 .5.الفاصل الطاقي

تمتلك أغشية أكسيد النيكل فاصل طاقي مباشر يتراوح بين(3,6-4,0ev)[50]، و يختلف هذا الفاصل حسب طريقة الترسيب المستخدمة، و يوضح الشكل(I-15) رسم تخطيطي للفاصل الطاقي لأكسيد NiO:



الشكل(I-15):بنية الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل[7].

I.10.3.تطبيقات أغشية أكسيد النيكل NiO

تظهر أغشية أكسيد النيكل(NiO)مزايا متعددة مقارنة بغيرها من أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة، ما يجعلها خيارا واعدا في العديد من التطبيقات التجارية. وتعود هذه الأفضلية إلى خصائصها المتميزة من حيث التوصيل الكهربائي، و الإستجابة الضوئية، و الإستقرار الفيزيائي والكيميائي. من أبرز التطبيقات التي تدخل فيها هذه الأغشية نذكر[48]:

- في صناعة الترمستورات.
- في الأقطاب الكهربائية للأجهزة البصرية الإلكترونية.
- يستعمل أكسيد النيكل الثنائي في أجهزة التلوين الكهربائي ومتحسسات للغاز في المحفزات.
- يستعمل أكسيد النيكل في النوافذ الذكية وفي مرايا السيارات الخلفية وفي أجهزة العرض المتحركة ذات الدقة العالية كورقة إلكترونية.
- في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضا ببطارية أديسون وقد تم في الأونة الأخيرة إستخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لإعادة الشحن.

الفصل الثاني

طريقة تحضير العينات وتقنية تحليل خصائصها الضوئية

1.II.تمهيد

يتناول هذا الفصل الجوانب العملية المتعلقة بتحضير ودراسة الخصائص البصرية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة وهي: أكسيد النيكل (Nio)، ثاني أكسيد القصدير(SnO_2)، وأكسيد الزنك (ZnO). والتي تم تحضيرها باستخدام تقنية: الرش الكيميائي مع الانحلال الحراري. حيث يهدف هذا الجزء من العمل الى توضيح مراحل التحضير، الأجهزة المستعملة، الشروط التجريبية المعتمدة، إضافة الى الطرق المستخدمة في تحليل الخصائص البصرية للأغشية الناتجة.

2.II. مفهوم الأغشية الرقيقة

يطلق مصطلح "الغشاء الرقيق " أو الشريحة الرقيقة على طبقة واحدة أو عدة طبقات من مادة ما، يكون سمكها صغير جدا لا يتجاوز($1\mu m$) أو حتى بضع نانومترات . ونظرا لكون هذه الطبقات رقيقة وهشة، فإنها ترسب عادة على دعامة صلبة مثل الزجاج أو السيليسيوم تسمى الركيزة، ويختار نوعها على حسب طبيعة المادة المستخدمة. تتكون هذه الأغشية من ترتيب ذري في بعدين فقط، بينما يكون البعد الثالث وهو السمك، ضئيلا للغاية ويختلف من مادة الى أخرى بحسب خصائصها الفيزيائية. يمنحها هذا السمك المتناهي في الصغر نسبة عالية من السطح إلى الحجم مما يضفي عليها خصائص فيزيائية متميزة قد تضاهي في بعض الاحيان خصائص البلورات الأحادية أو حتى تتفوق عليها.وتعد الأغشية الرقيقة من أبرز التقنيات التي ساهمت في تقدم مجال أشباه الموصلات[51].

3.II.مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة

لترسيب الأغشية الرقيقة على سطح ركيزة صلبة، يجب أولا نقل جسيمات المادة التي ستكون الغشاء عبر وسط ناقل يكون على إتصال مباشر مع سطح الركيزة، وعندما تصل هذه الجسيمات إلى السطح ، فإن جزءا منها يلتصق به بفعل قوى (Vander Waals) أو عبر تفاعلات كيميائية مباشرة، يمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات ،جزيئات أو أيونات . ويتم نقلها من خلال وسط قد يكون صلبا ، سائلا ، غازيا أو حتى في حالة الفراغ [41] .

- **في حالة النقل بالوسط الصلب** توضع الركيزة مباشرة على تماس مع المادة المراد ترسيبها، فتنتشر الجسيمات فوق السطح لتشكيل طبقة رقيقة. لكن هذا النوع من التماس المباشر يعد صعب التطبيق عمليا [52].
- **في حالة النقل بالوسط السائل** تعد هذه الطريقة من الأساليب السهلة نسبيا نظرا لتعدد تقنياتها، مثل طريقة (SOL GEL) أو الحمام الكيميائي (CBD) .
- **في حالة وسط غازي أو فراغي** تعتمد هذه الطريقة على ترسيب بالرش الكيمائي الحراري (CVD) ، ويكمن الإختلاف الأساسي في طبيعة الوسط ، سواء كان غازيا أو مفرغا من الهواء .

II.4. آليات نمو الطبقات الرقيقة

تمر عملية ترسيب الأغشية الرقيقة بثلاث مراحل أساسية تشكل الأساس لجميع تقنياتها[53]:

- تحضير المواد المناسبة للترسيب حسب نوع طريقة التحضير.
- نقل المواد المرسبة من المصدر إلى الركيزة.
- تكثيف المواد المرسبة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي، وهذه تنقسم بدورها إلى ثلاث مراحل:

II.4.1. مرحلة التنوية

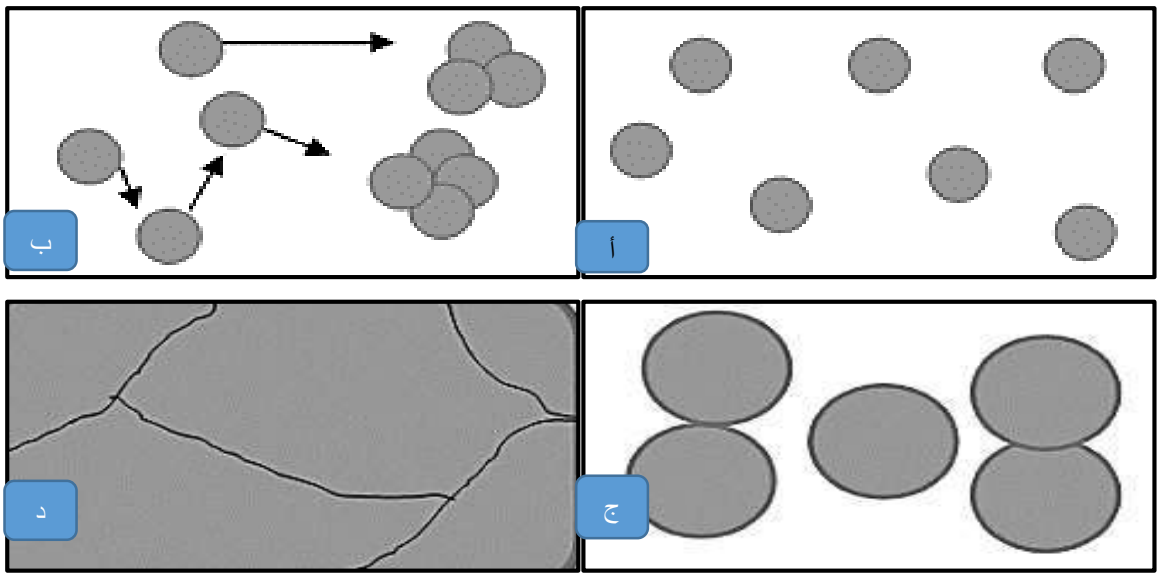
في هذه المرحلة، تبدأ الذرات المترسبة بالتجمع على السطح العلوي للركيزة مكونة تكتلات صغيرة وهو ما يوضحه الشكل (II-1- أ) ومع إستمرار ترسيب الذرات وتصادمها، تنمو هذه التكتلات تدريجيا، وعند بلوغها حجما معينا تصبح مستقرة من الناحية الديناميكية الحرارية وتسمى الجزر(îlots) الشكل (II-1- ب).

II.4.2.مرحلة الإلتحام

تتميز هذه المرحلة بإتحاد الجزر وتماسكها، بحيث تقترب من بعضها تاركة فراغات أو مسافات دقيقة بينهما. ومن العوامل التي تسرع هذا الإندماج و زيادة تكتل الجزر الشكل (II-1- ج) هو إرتفاع درجة حرارة الركيزة.

II.4.3. مرحلة النمو

تعتبر هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية تشكيل الأغشية الرقيقة، حيث تتجمع الجزر الصغيرة لتشكل طبقة متصلة. مع مرور الوقت، يزداد حجم هذه الجزر وتقترب من بعضها البعض حتى تتحد مكونة غشاء رقيق يغطي سطح الركيزة ، و تفصل بين الجزر المتجاورة حدود تعرف بحدود الحبيبات الشكل (II-1- د).



لشكل(II-1):رسم تخطيطي يوضح مراحل النمو:(أ) توضع الذرات (ب) تكون الجزر (ج) الإلتحام (د) النمو.

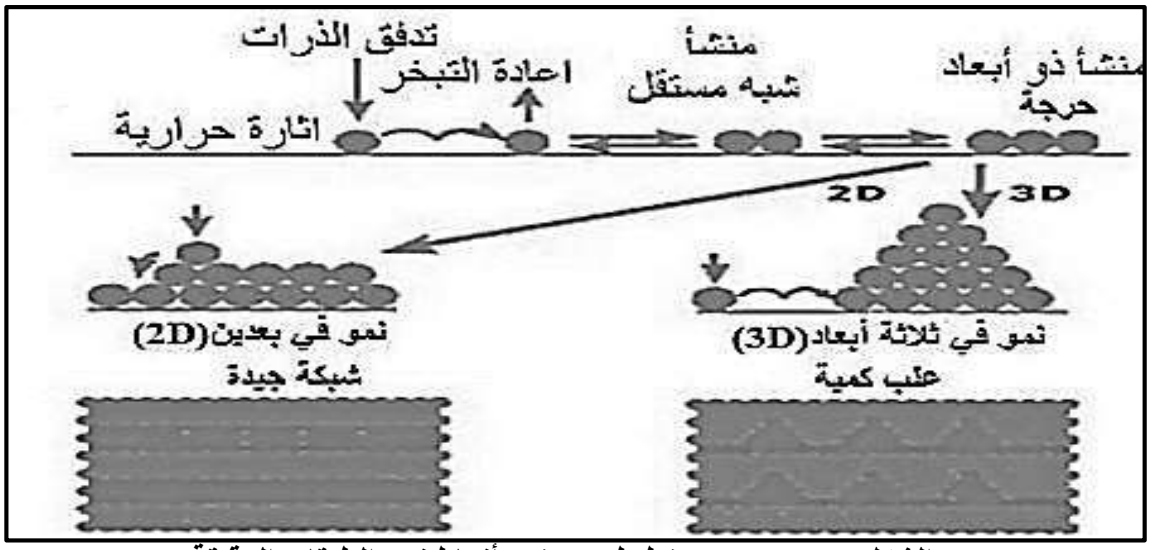
II.4.4. أنماط النمو

لقد تم التوصل تجريبيا إلى وجود ثلاثة أنماط رئيسية لنمو الطبقات الرقيقة، وهي:

النمط ثنائي الأبعاد(2D)، حيث تترسب الذرات بشكل منتظم طبقة تلو الأخرى على سطح الركيزة ، ويعرف هذا النمط بإسم(Frank-van der Merwe).

يليه النمط ثلاثي الأبعاد (3D)، حيث تتجمع الذرات على شكل جزر أو مجموعات صغيرة، ويطلق عليه(weber-volmer).

أما النمط الثالث فهو النمط المختلط المعروف ب(stranski-krastanov) وهو يجمع بين النمطين السابقين، حيث يبدأ النمو بشكل ثنائي الأبعاد ثم يتحول إلى ثلاثي الأبعاد. وتوضح كل هذه الأنماط في الشكل(II-2)[54].



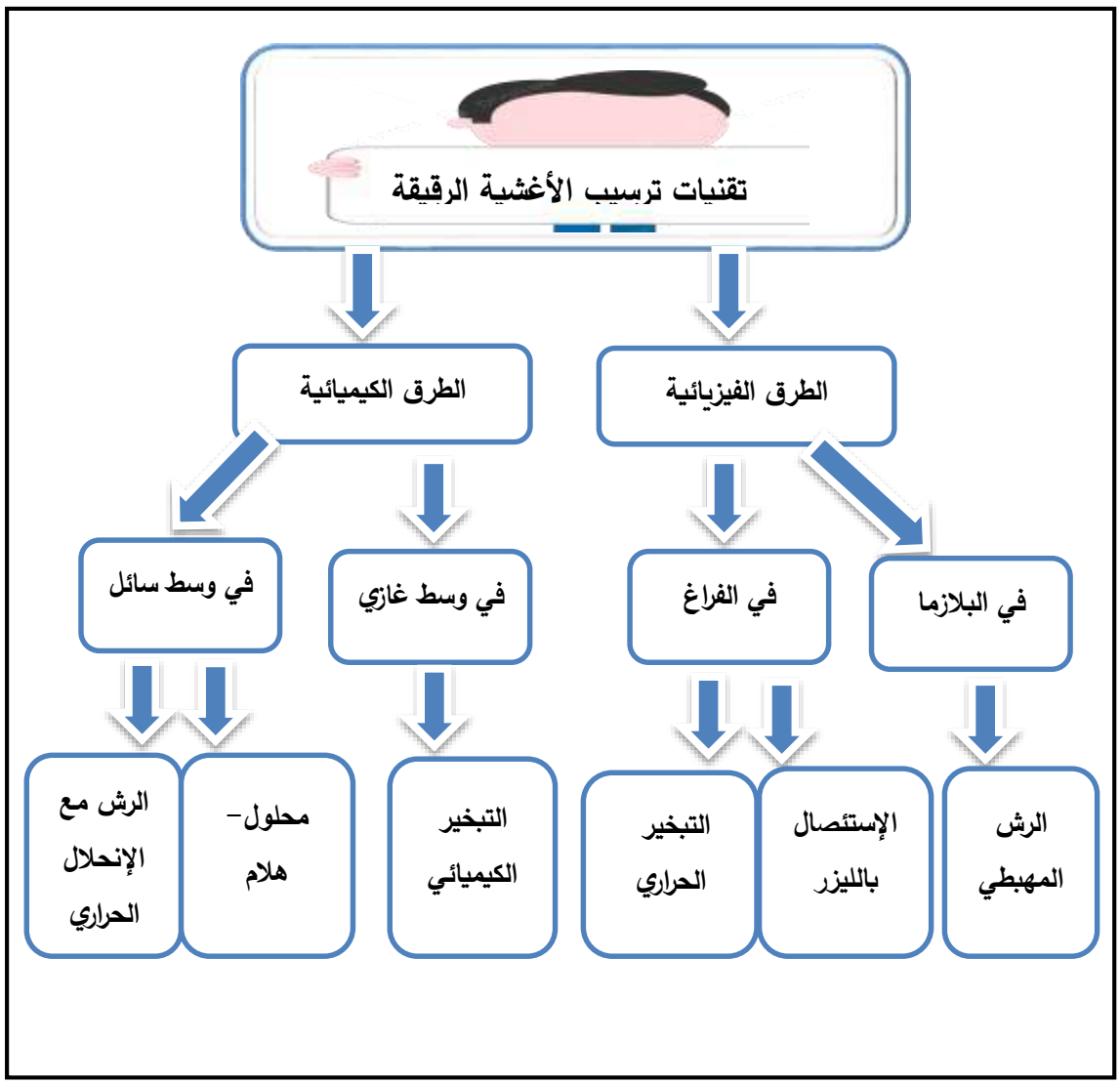
الشكل(II-2): رسم تخطيطي يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة[55].

II.5. تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة

بفضل التقدم العلمي شهدت تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة تطورا كبيرا، مما أتاح إمكانية التحكم بدقة عالية في سمك الغشاء وتجانسه. ويعتمد إختيار الطريقة المناسبة على مجموعة من العوامل، ومن أبرزها[56]:

- نوع المادة المستخدمة.
- تكلفة التحضير.
- مجال إستخدام الأغشية الرقيقة.

إذ أن بعض الطرق تكون ملائمة لأنواع معينة وغير مناسبة لأنواع أخرى، كما أن يتسم بالتعقيد في حين أن بعضها الآخر سهل التنفيذ. وبشكل عام، يمكن تصنيف طرق تحضير الأغشية الرقيقة إلى قسمين رئيسيين: فيزيائية وكيميائية كما موضح في الشكل(II-3).



الشكل(II-3):مخطط يبين مختلف أنواع طرق ترسيب الأغشية الرقيقة[57].

II.6. تقنية الرش الكيميائي مع الانحلال الحراري

يعتمد تحديد الطريقة الأنسب لتحضير الأغشية على عدة معايير، من بينها نوع التطبيق، سهولة التنفيذ، التكلفة، طبيعة المواد الأولية المستخدمة[58].

وتعد تقنية الرش مع الإنحلال الحراري واحدة من أكثر الطرق إستخداما في تحضير الأغشية الرقيقة، وذلك لبساطتها وإنخفاض تكلفتها، وهي التقنية التي تم إعتمادها في هذا البحث لتحضير الشرائح الرقيقة.

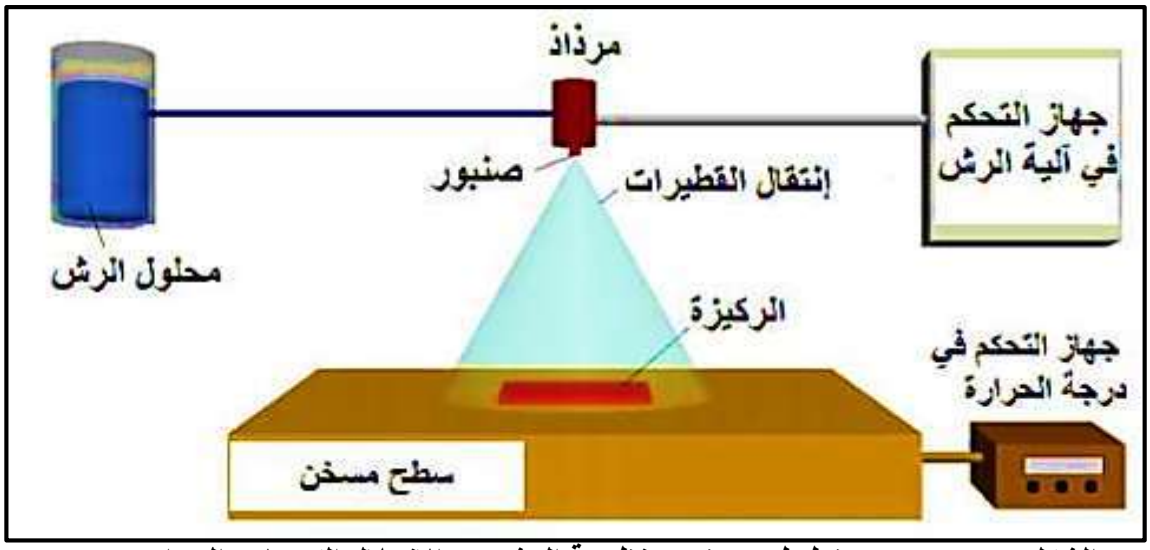
تنتمي هذه الطريقة إلى الطرق الكيميائية، وقد بدأ العمل بها منذ سيتينيات القرن العشرين، نتيجة الحاجة إلى تقنيات عملية ومنخفضة التكاليف لإنتاج طبقات رقيقة على مساحات واسعة, خاصة في التطبيقات الفوتوفولطية. وكان أول إستخدام لها من قبل الباحثينAuger وHotel عام 1959، حيث قاما بترسيب طبقة من النحاس الأسود على سطح من الألمنيوم بغرض إستخدامها كطبقة إنتقائية[59].

1.6.II. مبدأ عمل تقنية الرش الكيميائي مع الانحلال الحراري

تعتمد تقنية تحضير الأغشية بطريقة الرش مع الإنحلال الحراري على رش محلول المادة المراد ترسيبها على هيئة قطرات دقيقة جدا فوق ركائز مسخنة إلى درجة حرارة محددة، تختلف بإختلاف نوع المادة المستخدمة. عند ملامسة هذه القطرات للسطح الساخن، يحدث تفاعل كيميائي ناتج عن التحلل الحراري للمركبات المترسبة، حيث تتفاعل ذرات المادة مع الركيزة الساخنة، مما يؤدي في النهاية إلى تكوين طبقة رقيقة من الغشاء على سطح الركيزة [60].

2.6.II. منظومة تقنية الرش الكيميائي مع الانحلال الحراري

تتكون منظومة الرش مع الإنحلال الحراري من مجموعة أجهزة بسيطة تستخدم لتحضير الأغشية الرقيقة على أنواع مختلفة من الركائز كما هو موضح في الشكل(II-4):



الشكل(II-4): رسم تخطيطي يوضح منظومة الرش مع الإنحلال الكيميائي الحراري[20].

1.2.6.II. وظائف عناصر التركيب التجريبي [61]

1. **المرذاذ (جهاز الرش):** يستخدم لرش المحلول بشكل منتظم على سطح الركيزة.
2. **حامل المرذاذ:** يثبت عليه جهاز الرش ويضبط على مسافة محددة من الركيزة لضمان توزيع متساوي.
3. **سطح مسخن (السخان الكهربائي):** يستعمل لتسخين الركيزة أثناء عملية الترسيب لتحسين جودة الطبقة المترسبة.
4. **جهاز التحكم في درجة الحرارة الرقمي :**يستخدم لقياس درجة حرارة الركيزة الزجاجية الموضوع على السخان بدقة.

3.6.II. ايجابيات وسلبيات تقنية الرش الكيميائي مع الانحلال الحراري:

تلخص إيجابيات وسلبيات تقنية الرش مع الإنحلال الحراري في الجدول(1.II)

الجدول(1.II): إيجابيات وسلبيات تقنية الرش مع الإنحلال الحراري.

إيجابياتها [20]	سلبياتها[62]
• يمكن إنتاج أغشية متجانسة وواسعة الإمتداد • طريقة تصنيع منخفضة التكلفة تهدف إلى تقليص نفقات الأجهزة المعتمدة في تحضير الأغشية الرقيقة. • يمكن تحضير الأغشية من خلال مزج مادتين أو أكثر تختلفان في النسب و درجة الإنصهار. • يتم تحضير الأغشية في ظروف الجو الإعتيادية.	• تحتاج إلى مجهود ووقت كبيرين للحصول على أغشية ذات تجانس جيد. • تتم العملية بإستخدام المحاليل الكيميائية فقط, مما يعني أنه لايمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو بإستخدام السبائك. • لا يمكن السيطرة على ثبات حجم القطرة لكل فترة ترذيذ لازمة لتحضير الغشاء.

4.6.II. العوامل المؤثرة على تقنية الرش الكيميائي مع الانحلال الحراري

تعتمد هذه التقنية على مجموعة من العوامل بما في ذلك:

1. طبيعة المادة المستخدمة.
2. معدل الترسيب.
3. درجة حرارة سطح الركيزة.
4. المسافة بين الركيزة و جهاز الرش.
5. نوعية الركيزة الزجاجية.
6. حجم قطرات الرذاذ.

7.II. الجانب التجريبي

1.7.II.وصف الجهاز التجريبي

الجهاز التجريبي لتقنية الرش مع الانحلال الحراري الذي إستخدامناه لتحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد الناقلة الشفافة: ZnO ، SnO_2 ، NiO ، مركب من أدوات بسيطة جدا وغير مكلفة مبينة في الشكل(II-5) ، العناصر الرئيسية لهذا الجهاز هي :

- **أداة الرش:** قنينة زجاجية ذات حجم v=25 ml، دورها رش المحلول على شكل قطرات صغيرة رذاذ بإتجاه سطح الركيزة على بعد d=25cm بين الركيزة وأداة الرش.
- **الركيزة:** إستخدمنا شرائح زجاجية.
- **حامل الركيزة:** عبارة عن لوح تسخين يستخدم في تسخين الركيزة ويتم تحديد درجة حرارته باستخدام منظم حرارة رقمي متصل بمزدوجة حرارية.



الشكل(5.II): التجهيز التجريبي المستخدم لتحضير الشرائح الرقيقة.

2.7.II.مختلف مراحل تحضير العينات

نظرا لأن الشرائح الرقيقة تحضر بإستخدام تقنية الرش مع الإنحلال الحراري، فإن تنظيف الركائز وتحضير محلول الرش المناسب يعدان من الخطوات الأساسية والضرورية التي تسبق عملية تحضير العينات.

1.2.7.II. اختيار و تحضير الركائز

إستعملنا قواعد زجاجية من النوع ((CAT ,NO,7101 ,Microscopie ,SLIDES)) أبعادها (1mmX76.2mmX25.4mm) موضحة في الشكل(6-II)، ولقد تم إختيار الزجاج كركيزة يرجع للأسباب التالية : لشفافيته العالية و قلة تكلفته ، يستخدم بكفاءة في التحليل الضوئي للشرائح الرقيقة ، نقوم بتغطية 25.4mm من هذه الشريحة الزجاجية لتصبح المساحة المستعملة $0.00387mm^2$، ويعود إختيار هذه الركائز لترسيب الأغشية الرقيقة إلى الأسباب التالية[63]:

- تقارب معامل التمدد الحراري للزجاج $(\alpha_{verre} = 8{,}5 \times 10^{-6})K^{-1}$ والأكاسيد المستخدمة $(\alpha_{ZnO} \approx \alpha_{SnO2} = 4{,}5 \times 10^{-6})k^{-1}$، $(\alpha_{NiO} \approx 3{,}8 - 4{,}5 \times 10^{-6})$ وهذا ما يعزز الإلتصاق الجيد ويقلل الضغوط الحرارية في واجهة طبقة الركيزة[37].
- شفافية عالية تتناسب مع تحليل الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة المحضرة في المجال المرئي.
- متوفر وذو تكلفة منخفضة.



الشكل(6.II): القواعد الزجاجية المستعملة.

1.1.2.7.II. تنظيف الركائز

لضمان الحصول على شرائح ذات التصاق قوي مع الركائز وسمك منتظم نسبيا، من الضروري تنظيف الركائز جيدا لإزالة الشحوم والغبار وكل الشوائب الأخرى، مع التأكد من خلو الأسطح من العيوب، كما يمثل التنظيف خطوة أساسية لضمان السلامة وجودة النتائج.

وقد اعتمدنا طريقة تنظيف الركائز وفق الخطوات التالية:

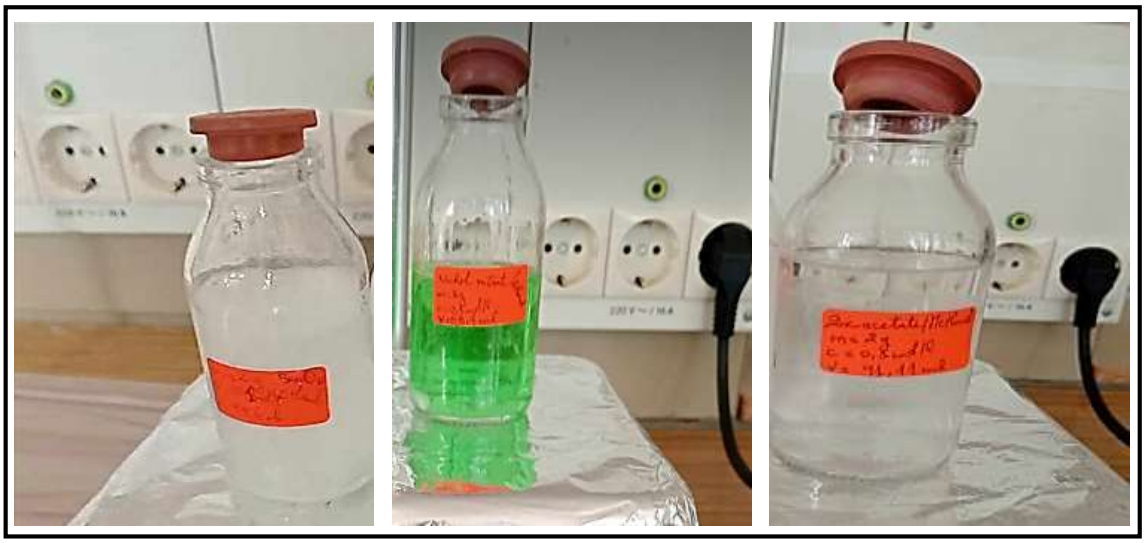
- حساب وزن كل ركيزة وتسجيله على الحافظة الخاصة به.
- نغمر الركائز الزجاجية في بيشر يحتوي على مادة الأستون لمدة 5 دقائق.
- توضع الركائز الزجاجية في محلول الإيثانول لمدة 5 دقائق.
- تغسل الركائز الزجاجية في الماء المقطر لمدة 10 دقائق.
- وأخيرا تجفيف الركائز بواسطة قطعة قماش ناعمة.
- بعدّ ذلك يتم حفظ الركائز النظيفة بالحافظات المناسبة.

2.2.7. II. تحضير المحاليل

تم تحضير ثلاث محاليل تجريبية تركيزها C= 0.1mol/L وحجم كل منها V=88ml باذابة كتلة معينة من مصادرها الاولية في الميثانول(CH4O) باستخدام الخلط بالتأثير المغناطيسي لمدة زمنية محددة في درجة حرارة الغرفة حتى يصبح المحلول متجانسا كما هو موضح في الشكل(II-7)، المصادر المستخدمة هي:

1. **أكسيد النيكل(NiO):** تم تحضيره باستخدام محلول أولي من كلورير النيكل المميه ($NiCl_2.6H_2O$).
2. **ثاني أكسيد القصدير(SnO2):** تم تحضيره باستخدام محلول أولي من كلورير القصدير المميه القصدير($Cl_2Sn.2H_2O$).

3. أكسيد الزنك(ZnO): تم تحضيره باستخدام محلول أولي من اسيتات الزنك المميه ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$).



الشكل(7.II): مظهر محاليل الرش بعد عملية الخلط بالتأثير المغناطيسي.

ولإيجاد حجم أي محلول من المحاليل الثلاثة يجب معرفة الكتلة المولية للمصدر و التركيز المراد التحصل عليه(0.1mol/L) ومن ثم يمكن استنتاج حجم المحلول المستخدم باستخدام المعادلة التالية :

$$V = \frac{m}{C*M} \quad \text{.....(1.II)}$$

حيث :

V: الحجم المستخدم من المحلول باللتر. m: الكتلة المستخدمة من المادة (بالغرام).

C: التركيز (بالمول/لتر). M: الكتلة المولية للمادة (بالغرام/المول) .

3.2.7.II.شروط العمل التجريبي

نختصر الشروط التجريبية المستخدمة لتحضير أغشية رقيقة من أكاسيد (SnO_2، ZnO، NiO) في الجدول(2.II):

الجدول(2.II): الشروط التجريبية لتحضير الشرائح الرقيقة

العينات	1	2	3
المادة المذابة	$(NiCl_2.6H_2O)$	$(Cl_2Sn.2H_2O)$	$(C_4H_6O_4Zn.2H_2O)$
المذيب	ميثانول		
تركيز المحلول Mol/l	0,1		
البعد فتحةالقنينة-الركيزة(cm)	25		
درجة حرارة الركيزة (C°)	450		
المدة(min)	5		

4.2.7.II.عملية ترسيب الأغشية الرقيقة

بعد تحضير المحاليل الأولية للمواد المراد ترسيبها وتنظيف الركائز نبدأ عملية الترسيب بإتباع الخطوات التالية:

- يتم وضع الركيزة فوق المسخن الكهربائي ونتركها تسخن إنطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا إلى درجة الحرارة المطلوبة ($450C^o$) لتجنب تعرض الركائز الزجاجية لصدمة حرارية.
- بعد تسخين الركيزة حتى درجة الحرارة المطلوبة نبدأ برش قطرات دقيقة جدا من المحلول بحجم 20ml على سطح الركيزة الساخنة، وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول فيتبخر المحلول وتتشكل طبقة رقيقة من الأكسيد.
- بعد إنتهاء عملية الترسيب نغلق السخان الكهربائي ونترك الركيزة فوقه حتى تنخفض درجة حرارتها إلى درجة حرارة الغرفة لتجنب إنكسارها وإكتمال عملية أكسدة الطبقة المحضرة.
- نكرر العملية في كل مرة بتغيير نوع المحلول ونفس الحجم حتى نتحصل على اغشية متجانسة.

8.II. تقنيات التحليل لدراسة الخصائص الضوئية

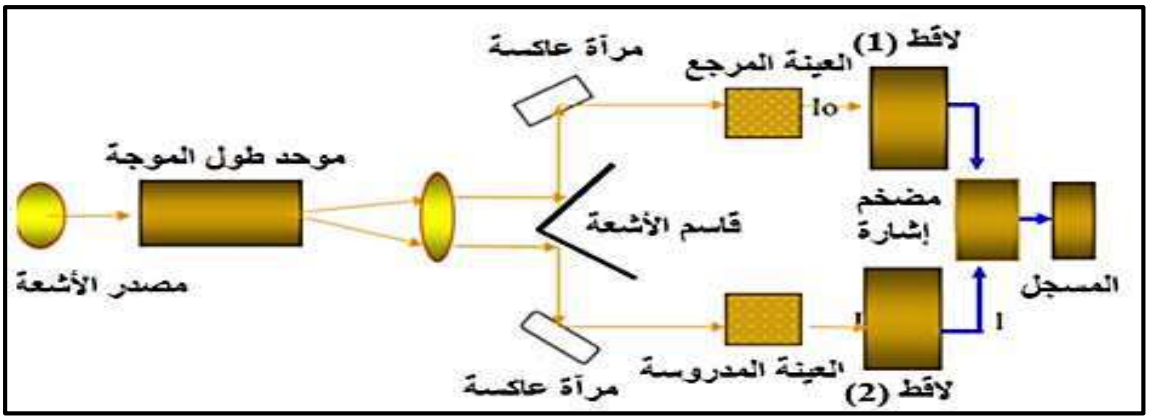
تعد تقنيات التحليل أداة أساسية لتحديد خصائص المواد ، والكشف عن العديد من الثوابت الفيزيائية المميزة لها. وتعتبر دراسة الخصائص الضوئية للمواد، مثل : (الشفافية ، الفاصل الطاقي ،

عدم الانتظام الشبكي) أمرا بالغ الأهمية لفهم سلوك الشرائح الرقيقة وتقييم جودتها الفيزيائية، مما يسمح بتحديد أنسب الشروط التجريبية لتحضيرها بطريقة فعالة تضمن جودة عالية . توجد عدة طرق تحليلية تعتمد على المجال الطيفي المستخدم . ومن أبرزها تقنية التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-vis) ، المستخدمة في عملنا هذا، وتعد هذه التقنية غير مؤذية لسطح العينات،وتستخدم على نطاق واسع لدراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة وتحديد سماكتها .

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينات المراد تحليلها وتهتم بالجزء الممتص من الطيف. فعندما تمتص العينة الضوء ضمن نطاق UV-Vis فإن الطاقة الممتصة تؤثر على البنية الإلكترونية للغشاء، حيث تعمل على إثارة الإلكترونات ونقلها من مداراتها ذات الطاقة المنخفضة الى أخرى ذات طاقة أعلى. ومن خلال تحليل هذه الإنتقالات الإلكترونية، يمكن إستخلاص معلومات مهمة حول الخصائص البصرية للمادة[64]. وفيما يلي سيتم التطرق الى ألية عمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية المستخدمة في عملنا لتحديد الخصائص الضوئية للشرائح الرقيقة.

II.1.8.آلية عمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)

تمر حزمة الضوء الناتجة أولا عبر موحد الطول الموجي، حيث تعالج وتحدد بدقة لتخرج منها كل مرة حزمة من الفوتونات ذات طول موجي معين.بعد ذلك، تقسم هذه الحزمة بواسطة قاسم شعاع (مرآة على شكل حرف V)، فينتج حزمتين متساويتين في الشدة . تسلك إحدى الحزمتين مسارا يمر عبر العينة المرجعية ، وهي في حالتنا ركيزة من الزجاج ، وصولا الى الكاشف الأول .أما الحزمة الثانية ، فتمر عبر العينة قيد الدراسة (شريحة SnO_2 ،ZnO ،NiO, + ركيزة من الزجاج في حالتنا) وتصل الى الكاشف الثاني يقوم كل من الكاشفين بتحويل الإشارات الضوئية الى إشارات كهربائية، تضخم لاحقا بواسطة مكبر قبل أن ترسل إلى جهاز التسجيل ،هناك تسجل وترسم النتائج على شكل منحنى كما هو موضح في الشكل (8.II)، والذي يوضح كيف تتغير شفافية العينة تبعا للطول الموجي [65] .



الشكل(8.II) :رسم تخطيطي لمبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية[65].

II.2.8.الوسائط الضوئية المدروسة

في هذا العمل قمنا بحساب بعض الوسائط، المرتبطة بالخصائص الكهربائية للشرائح (الفاصل الطاقي ، طاقة أورباخ) ،وذلك بإستغلال قيم تغيرات الشفافية بدلالة الطول الموجي .

II.1.2.8. الفاصل الطاقي(Eg)

يعرف الفاصل الطاقي بأنه الطاقة اللازمة لنقل إلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، حيث يعبر عن علاقة معامل الإمتصاص (α) مع الفاصل الطاقي بعلاقة 'Tauc' :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - Eg) \quad \text{.....(2.II)}$$

A: ثابت .

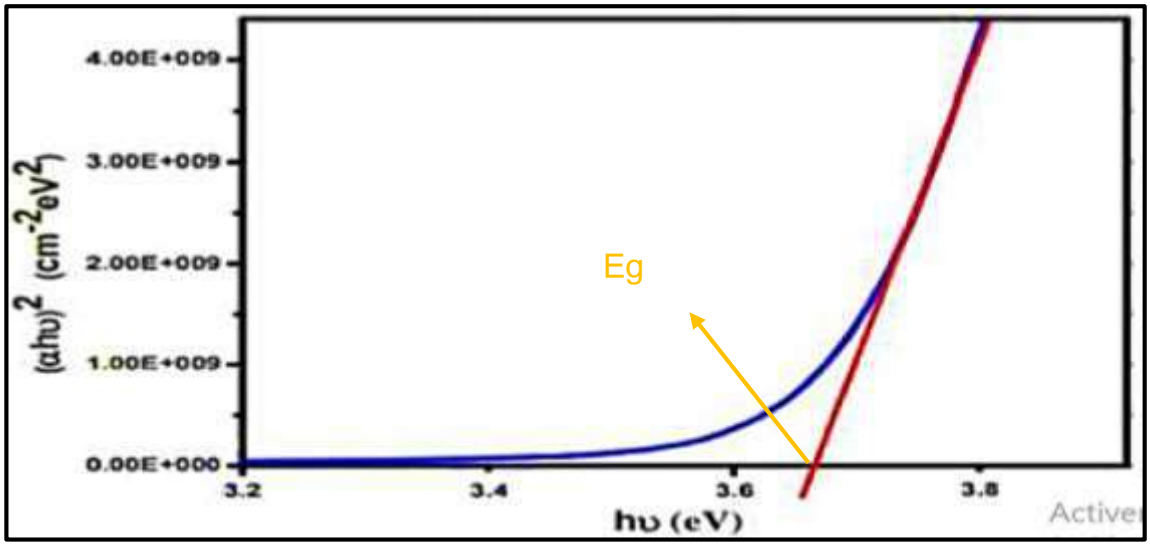
Eg:الفاصل الطاقي(ev).

$h\nu$:طاقة الفوتون(ev).

ويتم تحديد قيمة الفاصل الطاقي عن طريق رسم منحنى تغيرات$(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$ حيث :

$$h\nu(ev) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A)} \quad \text{.....(3-II)}$$

ثم رسم المماس للجزء المستقيم للمنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون $(h\nu)$ عند النقطة $(\alpha h\nu)^2=0$ فتمثل نقطة التقاطع هذه قيمة Eg شكل(II-9)



الشكل(II.9) :منحنى تحديد الفاصل الطاقي[66].

II.2.2.8. طاقة أورباخ (E_{00}):

في مجال دراسة الخصائص الضوئية، تعد طاقة أورباخ (E_{00}) وسيطا أساسيا و مهما يعكس درجة العشوائية في المادة، حيث ترتبط طاقة أورباخ بمعامل الإمتصاص وفق العلاقة التالية [67]:

$$\alpha = \alpha o\ exp.\ \left(\frac{h\nu}{Eu}\right) \quad \text{.....(4-II)}$$

و يمكننا كتابة هذه العلاقة على الشكل:

$$ln\alpha = ln\alpha o + \frac{h\nu}{Eu} \text{.....(5-II)}$$

بالتالي، ويمكننا تحديد طاقة اورباخ E_{00} من خلال رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية ln α بدلالة طاقة الفوتون hν عن طريق حساب ميل المنحنى الناتج $\frac{1}{E_{00}}$.

3.2.8.II. معامل الخمود(K)

يعرف معامل الخمود(K)على أنه مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية، نتيجة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية وجسيمات مادة الغشاء، أي تمثل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق، من الممكن حساب معامل الخمود يمكننا حسابه من العلاقة (I-8)المعطاة في الفصل الأول.

الفصل الثالث

مناقشة النتائج التجريبية

III.1. مقدمة

في هذا الجزء، سنعرض النتائج التجريبية للقياسات المتحصل عليها، مع تحليلها وتفسيرها بهدف توضيح الخصائص الضوئية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، المحضرة بتقنية الرش مع الانحلال الحراري.

من أجل دراسة الخصائص الضوئية، إستخدامنا مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية، التي مكنتنا من قياس شفافية العينات ضمن المجالين المرئي و فوق البنفسجي [300-900 نانومتر]، ومن تحليل منحنياتها إستنتجنا قيمة الفاصل الطاقي و الامتصاصية وكذلك طاقة أورباخ الخاصة لكل عينة.

III.2. دراسة الشفافية للأكاسيد الناقلة الشفافة (NiO, SnO_2, ZnO)

منحنى الشفافية للأكاسيد الثلاثة: أكسيد الزنك(ZnO)،ثاني أكسيد القصدير(SnO_2)، وأكسيد النيكل (NiO) في المجال الطيفي (300nm الى 900nm) موضحة في الشكل (III.1.)فمن خلاله يتبين أن طيف النفاذية لـجميع الأكاسيد تتغير مع الطول الموجي بنفس الطريقة، حيث يكون منخفضًا عند الأطوال الموجية المنخفضة جدًا ثم يزداد بشكل حاد في منطقة حافة الإمتصاص الأولية التي تختلف لكل أكسيد:حوالي 380nm لأكسيد الزنكZno،من 340-360 nm لثاني أكسيد القصديرSnO_2 ،و390nm لأكسيد النيكلNiO [68-45،69] وهذا يشير إلى أن جميع هذه الاكاسيد عبارة على أشباه موصلات ذات فجوة طاقة واسعة تختلف قيمتها باختلاف نوع الاكسيد**[29]**. يظهر لنا كذلك منطقتين متميزتين في طيف النفاذية للأكاسيد الثلاثة:

المنطقة فوق البنفسجية $\lambda < 400nm$: تتميز بإمتصاص أعظمي ناتج عن إنتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ الى عصابة النقل، وعندها تكون النفاذية منخفضة ثم ترتفع بشكل حاد عند حافة الامتصاص الأساسية، مما يؤكد أن NiO و SnO_2 و ZnO عبارة على أشباه موصلات ذات فجوة طاقة واسعة، وأن الفوتونات في نطاق النفاذية العالية لا تتعرض للامتصاص .

الشكل(III.1.) أطياف النفاذية لكل من ZnO وNiO وSnO_2 [29].

المنطقة المرئية $\lambda > 400nm$: نلاحظ أن جميع الأكاسيد المحضرة في هذا العمل شفافة، وهو ما يعني انخفاض عدد الإنتقالات الإلكترونية بين حزمتي النقل والتكافؤ ، حيث تكون الطاقة الضوئية أقل من حافة الإمتصاص، مما يؤدي إلى زيادة في النفاذية في كل منها.

إن قيمة الشفافية تتغير من أكسيد الى أخر: فبالنسبة إلى أكسيد الزنك فإنه يمتاز بأكبر قيمة للشفافية (~79%) مقارنة بثاني أكسيد القصدير و أكسيد النيكل، والتي سجلت الشفافية فيهما قيم أقل بكثير (67%، 55%) على التوالي، يمكن تفسير الانخفاض في قيمة الشفافية في هذه الأخيرة إلى إرتفاع قيمة سمك شرائحها وتشتت الفوتونات في الطبقات [70].

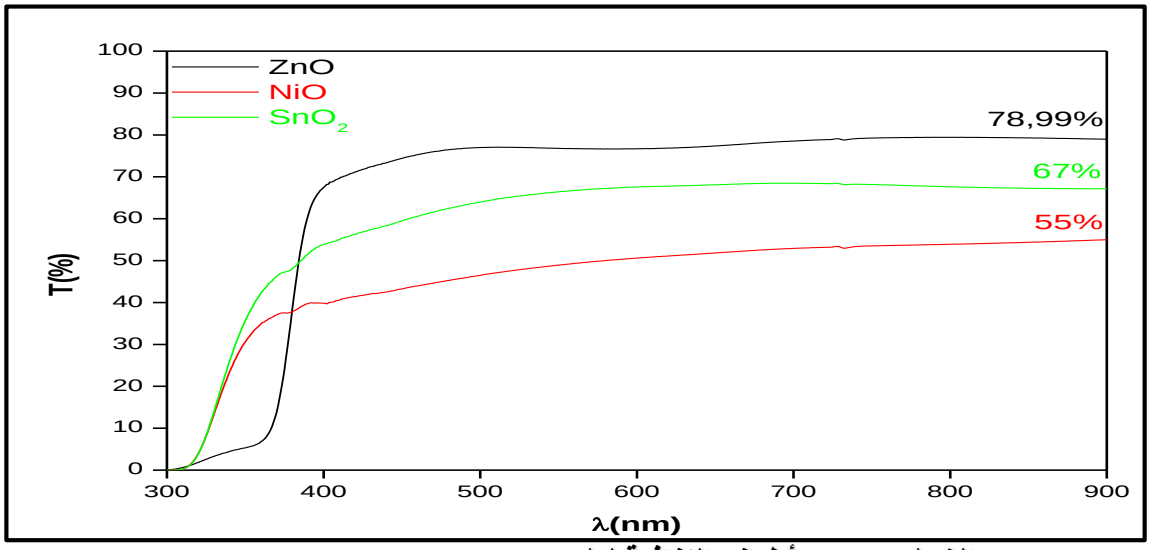
إن إرتفاع قيمة الشفافية في طبقات أكسيد الزنك ربما يعود إلى عدة عوامل منها: حجم الحبيبات الصغيرة، الذي يساعد على إنخفاض سمك الطبقات وهو ما يؤثر على إنتشار الضوء، حيث أن الضوء

يمكن أن يمر عبرها دون تناثر كبير، وهذا ما يزيد من الشفافية، ولربما يعود السبب كذلك إلى إنخفاض تركيز العيوب البلورية، التي قد تساهم هي بدورها من زيادة الشفافية.

نلاحظ كذلك أن منحنى الشفافية لغشاء أكسيد الزنك يميل إلى التشبع أي يبلغ أقصى شفافيته في المنطقة المرئية القريبة من الأشعة فوق البنفسجية وهذا مما يدل على أن هذا الغشاء يصلح كنافذة بصرية للخلايا الشمسية لأن المنطقة الفعالة فيها تقع في المنطقة المرئية، وكذلك للواقيات الشمسية وهذا ما يبرر الإهتمام المتزايد من قبل الباحثين في إستخدام أغشية أكسيد الزنك كنوافذ بصرية في الخلايا الشمسية وفي الإلكترونيات الضوئية.

الشفافية العظمى لأكسيد القصدير يكون في المجال المرئي أيضا لكن في منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة. و إمتصاصه القوي يكون في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، مما يجعله مادة ممتازة للتطبيقات البصرية مثل الأغشية الرقيقة الحساسة للضوء كما أنه يُستخدم في بعض تطبيقات واقيات الشمس، ولكنه قد لا يكون فعالًا بنفس القدر مثل أكسيد الزنك في حماية الجلد من الأشعة فوق البنفسجية. يستخدم كذلك في حساسات الغاز بفضل حساسيته العالية.

بالنسبة لأكسيد النيكل فهو أيضا شفاف في المنطقة المرئية من الطيف، و له إمتصاص قوي في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، ولكنه أقل شفافية من أكسيد الزنك وثاني أكسيد القصدير، لذلك يعتبر أكسيد النيكل مادة مهمة لشاشات العرض بسبب خصائصه الالكترونية. وفي الواقع تلعب هذه المواد الثلاثة دورا أساسيا في تطوير تقنيات حديثة بمختلف المجالات.



الشكل(III.1.) أطياف النفاذية لكل من ZnO وNiO وSnO_2 [29].

III.3.تحديد سمك الطبقات الرقيقة

اعتمدنا في قياس سمك الاغشية الرقيقة على Swanepoel إبتداءا من طيف الشفافية لكل أكسيد[71]. النتائج المحصل عليها موضحة في الجدول(III.1.). نلاحظ من الجدول أن هناك إختلاف في سمك أغشية كل أكسيد بالرغم من أن الظروف التجريبية هي نفسها حيث يتباين سمك الطبقات بين

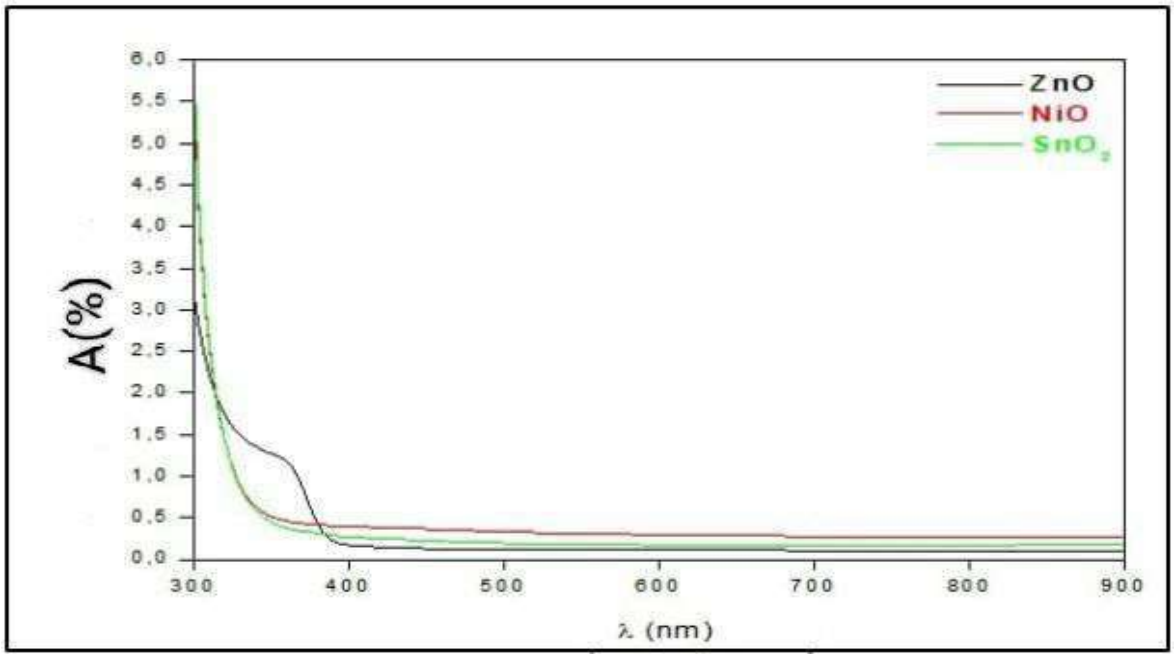
415.81nm لغشاء من أكسيد الزنك و437,80nm لثاني أكسيد القصدير و 446.60nm لغشاء أكسيد النيكل. يعود هذا التغير إلى عدة عوامل منها: الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعناصر الأولية المكونة لكل أكسيد: فالوزن الجزيئي للزنك يختلف عنه للنيكل ويختلف عنه للقصدير وهذا يؤثر على كثافة الغشاء النهائي وبالتالي على سمكه. كذلك التركيب البلوري فهو يختلف لهذه الأكاسيد. فأكسيد الزنك له تركيب سداسي، بينما أكسيد القصدير له تركيب رباعي، وأكسيد النيكل له تركيب مكعب. هذا يؤثر على طريقة نمو الغشاء وكثافته ومنه سمكه. تختلف طريقة التفاعل في كل نوع مع الأكسجين أو المواد الأخرى الموجودة في بيئة التفاعل.مما يؤثر على إستقرارية الغشاء النهائي لكل أكسيد. إنخفاض سمك أكسيد الزنك قد يكون سببه إنخفاض قوة التفاعل بين أكسيد الزنك وركيزة الزجاج بالنسبة لقوة التفاعل بين أكسيد القصدير أو النيكل والزجاج ، مما يؤدي إلى ترسب أقل كثافة وأقل سمكًا لأكسيد الزنك.

الجدول(1.III): سمك الأكاسيد ZnO و SnO_2 و NiO.

نوع الأكسيد	السمك(nm)
أكسيد الزنك(ZnO)	415,81
أكسيد القصدير(SnO2)	437,80
أكسيد النيكل(NiO)	446,60

4.III.الإمتصاصية

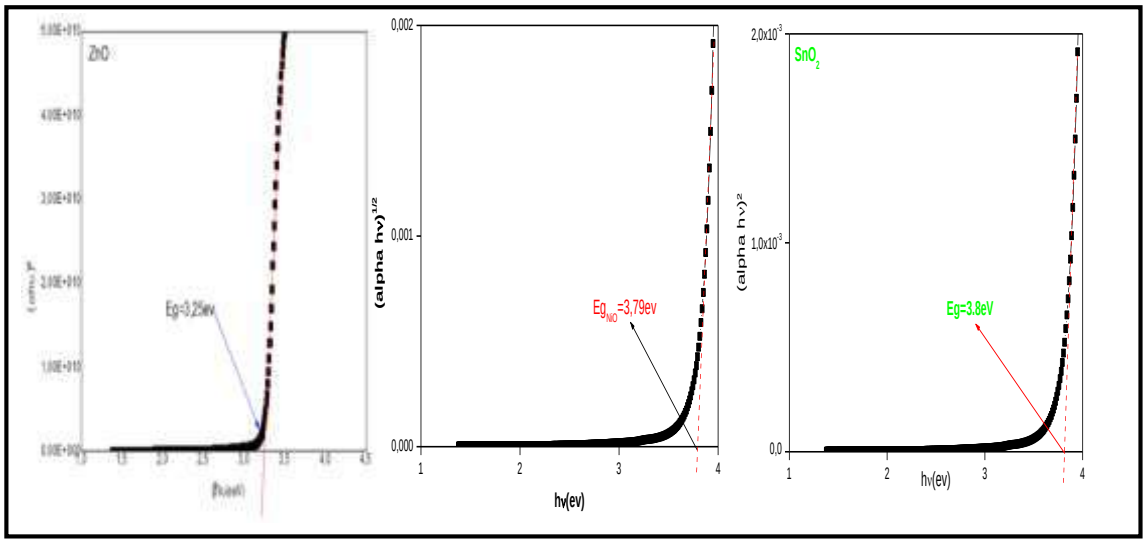
تمت دراسة أطياف الإمتصاصية بطريقة مماثلة للنفاذية، يمثل الشكل(2.III) منحنى تغيرات أطياف الإمتصاصية للأغشية الرقيقة المحضرة بثلاث أكاسيد مختلفة بدلالة الطول الموجي ضمن المدى: (900-300nm) , حيث نلاحظ أن منحنى الإمتصاصية لكل من هذه الأغشية يعكس الفاصل الطاقي الخاص بها، حيث تمتص ZnO,SnO2 بشكل أكبر في نطاق الأشعة فوق البنفسجية، بينما NiO يظهر إمتصاصا أكبر في النطاق المرئي، مما يؤثر على شفافية الأغشية الرقيقة و إستخداماتها في التطبيقات الإلكترونية و البصرية**[50, 72-73]**.



الشكل(III.2.) أطياف الامتصاصية لكل من ZnO وNiO وSnO_2 .

III.5.الفاصل الطاقي

الفاصل الطاقي يعرف على أنه الطاقة اللازمة لإنتقال الالكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، يمكن تحديد هذه الطاقة في حالة الإنتقالات المسموح بها ضمن الأغشية الرقيقة بإستخدام علاقة **Tauc** وذلك برسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$،حيث α هو معامل الإمتصاص يتم حسابه إنطلاقا من منحنى النفاذية . بعد ذلك نرسم مماسا للجزء الخطي من المنحنى و نمده حتى يقطع محور طاقة الفوتون $(\alpha h\nu)^n = 0$ التي تمثل قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للإنتقال المباشر المسموح [74]، كما هو موضح في الشكل(III.3.).



الشكل(III.3.) منحنى تغيرات $(h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hν) لكل من ZnO وNiO وSnO_2.

النتائج التجريبية لقيم الفاصل الطاقي لأغشية هذه الأكاسيد موضحة في الجدول(2.III.). وتظهر هذه النتائج أن قيمة الفاصل الطاقي تتغير بإختلاف نوع الأكسيد، لكنها دائما في مجال القيم النظرية الخاصة بكل نوع مما يدل أن الأكاسيد المحضرة في هذا العمل عبارة على أكاسيد ناقلة شفافة ذات خصائص فيزيائية جيدة. فلقد وجدنا قيمتها لأكسيد الزنك 3.25eV وهي في مجالها النظري [3,25eV-3,80eV] وتتوافق هذه القيم بشكل كبير مع قيم الفاصل الطاقي المذكورة في الدراسات الخاصة بالشرائح الرقيقة ZnO[15]. أما بالنسبة لثاني أكسيد القصدير (SnO_2) فلقد كانت 3,8OeV و غالبا ما تكون قيمة الفاصل الطاقي حوالي [3.7 -4eV] [20].وفيما يخص أغشية أكسيد النيكل (NiO) فلقد وجدنا Eg=3.79eV وهي تتراوح نظريا بين [3,6eV-4eV] [75]. يتغير الفاصل الطاقي (فجوة الطاقةEg) عند تغيير نوع الأكسيد بسبب إختلاف التركيب الذري والبنية البلورية لكل أكسيد،مما يؤثر على طاقة المستويات الإلكترونية لعصابة التكافؤ وعصابة النقل[20].

الجدول(2.III.): قيم الفاصل الطاقي للأغشية المحضرة.

نوع الأكسيد	قيم الفاصل الطاقي(eV)
أكسيد الزنك (ZnO)	3,25
أكسيد القصدير(SnO_2)	3,8O
أكسيد النيكل(NiO)	3,79

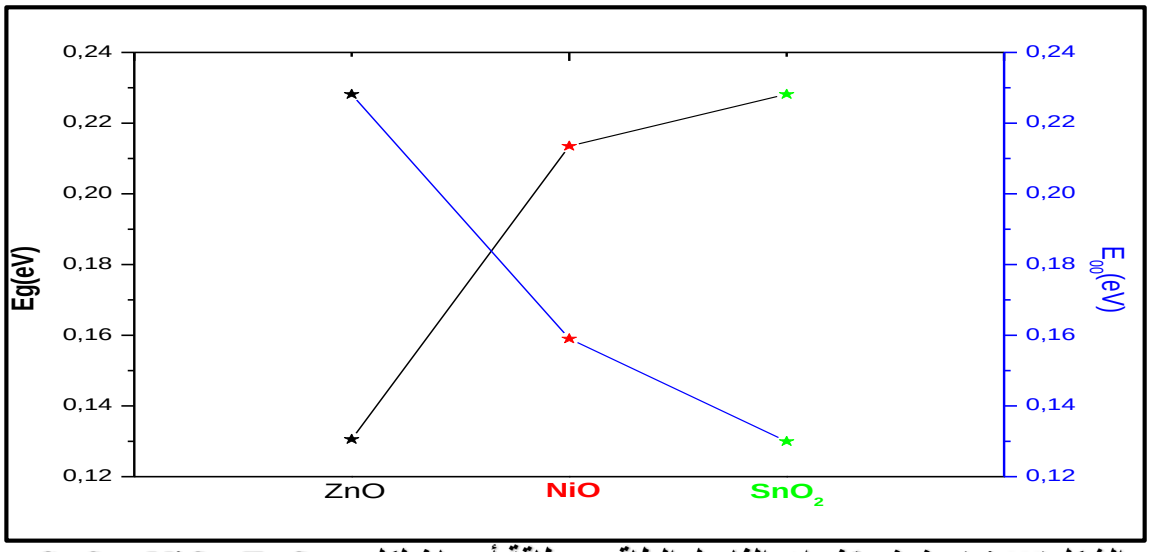
6.III. طاقة أورباخ

قمنا بتحديد قيمة طاقة أورباخ أو ما يعرف بعرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة وتتعلق بطيف الإمتصاص من خلال رسم منحنى تغيرات ($\ln \alpha$) بدلالة طاقة الفوتون ($h\vartheta$) معادلته موضحة في الفصل الثاني(II-5) حيث يمثل مقلوب ميل المنحنى الناتج قيم طاقة أورباخ

الشكل(4.III.) يوضح العلاقة بين طاقة أورباخ لأنواع مختلفة من الأكاسيد (ZnO,SnO_2,Nio) بتركيز ثابت(0,1mol/l)، حيث نلاحظ أن أغشية أكسيد الزنك(ZnO) تظهر قيمة أكبر لطاقة أورباخ مقارنة بأغشية ثاني أكسيد القصدير (SnO_2) وأكسيد النيكل (NiO).يشير هذا الإزدياد الملحوظ في E_{00} لأكسيد الزنك بزيادة عرض المستويات الموضعية مما يودي إلى إنخفاض في الفاصل الطاقي مقارنة بأكسيد القصدير و الزنك [22،38].

الجدول(III.3.): قيم طاقة أورباخ لأنواع مختلفة من الأكاسيد.

نوع الأكسيد	قيم طاقة أورباخ (meV)
ZnO	130,59
SnO_2	213,52
NiO	228,17



الشكل(III.4.) منحنى تغيرات الفاصل الطاقي و طاقة أورباخ لكل من ZnO وNiO وSnO_2.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تضمن هذا البحث مقارنة بين الخصائص البصرية لأكاسيد(ZnO, SnO_2, NiO)الناقلة الشفافة و التي تم تحضيرها باستخدام تقنية الرش مع الإنحلال الحراري، حيث تم التركيز على تأثير طريقة التحضير والظروف التجريبية على جودة و خصائص الأغشية الرقيقة الناتجة .

أظهرت النتائج أن جميع الأكاسيد الثلاثة تتميز بفجوات طاقة واسعة(wide Band Gap)، مما يضمن شفافية عالية في النطاق المرئي، وهي خاصية أساسية للأغشية الناقلة الشفافة المستخدمة في التطبيقات الإلكترونية و البصرية .أكسيد الزنك (ZnO) وثاني أكسيد القصدير(SnO_2) برزا بوضوح من حيث النفاذية الضوئية العالية و الإستقرار البصري، مع إختلافات طفيفة في القيم الدقيقة لفجوة الطاقة التي تعكس تأثير البنية البلورية والعيوب الناتجة عن عملية الترسيب. أما أكسيد النيكل (NiO)، فقد أظهر خصائص مختلفة نوعا ما، حيث يعمل كطبقة نصف ناقلة من النوع P،مما يجعله مكملا مهما في تصميم الأجهزة الإلكترونية التي تتطلب طبقات ذات نوعية ناقلية مختلفة.

وجدنا ان قيمة الشفافية تتغير من أكسيد الى أخر: فبالنسبة إلى أكسيد الزنك فإنه يمتاز بأكبر قيمة للشفافية (~79%) مقارنة بثاني أكسيد القصدير و أكسيد النيكل، والتي سجلت الشفافية فيهما قيم أقل بكثير (67%، 55%) على التوالي، يمكن تفسير الانخفاض في قيمة الشفافية في هذه الأخيرة إلى إرتفاع قيمة سمك شرائحها وتشتت الفوتونات في الطبقات. كما أن التحكم في ظروف التحضير مثل درجة حرار الركيزة، تركيز المحلول، وسرعة الرش كان له تأثير مباشر على البنية المجهرية للأغشية، مما إنعكس على تحسين الخصائص البصرية و الكهربائية ، وأدى الى تقليل العيوب والعيوب السطحية التي تؤثر سلبا على الأداء .

تقنية الرش مع الإنحلال الحراري أثبتت جدارتها كطريقة تحضير فعالة وبسيطة نسبيا، تسمح بالحصول على أغشية رقيقة متجانسة وذات جودة عالية، مع إمكانية التحكم في سمك الطبقة و خصائصها من خلال تعديل معايير العملية. هذا يجعلها تقنية مناسبة لتطبيقات صناعية مستقبلية في مجالات الطاقة المتجددة، الشاشات الالكترونية، أجهزة الاستشعار.

نستنتج مما سبق أن إختيار نوع الأكسيد المناسب و تقنية التحضير المثلى يلعبان دورا حاسما في تحسين أداء الأغشية الناقلة الشفافة.(ZnO, SnO_2) يبرزان كخيارين مفضلين لتطبيقات تتطلب توصيلا كهربائيا عاليا مع شفافية ممتازة. بينما(NiO) يضيف قيمة في التطبيقات التي تستفيد من خواصه كطبقة نصف ناقلة P-type بناءا على ذلك، فإن البحث المستمر في تحسين طرق التحضير ودراسة تأثير المعالجات يمكن أن يساهم في تطوير مواد أكسيدية ناقلة شفافة أكثر كفاءة و موثوقية، مما يعزز من إمكانيات إستخدامها في الأجهزة الإلكترونية الحديثة.

قائمة المراجع

قائمة المراجع

[1] N. ALLAG, BENHAOUA Boubaker, SAIED Chahnez, Title Deposition and characterization of n type Lanthanum-doped zinc oxide /p- .cuprous oxide layers, echahid hamma lakhdar university - el-oued.

[2] B. SALAH , Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse , Université de Frères Mentouri Constantine , Présenté pour obtenir le diplôme de magister en électronique ,2015.

[3] A.Dal-corso,M.posterenak,R.Resta,A.Baldererci,phys,Rev.10,50 1994.

[4] أ.النعيمي,أ, الزبيدي,مجلة الهندسة و التكنولوجيا,مجلد27,العدد14,2009

[5] أ.د. علية عبد المحسن شهاب, دراسة الخواص التركيبية والبصرية لاغشية Al:CdSe الرقيقة كدالة لنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين, مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم - جامعة بغداد وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء من قبل عباس حيدر حسين (بكالوريوس علوم فيزياء 199).

[6] بن عمر, فيصل دويمي ,أحمد سمينة يوسف,الدراسة الكهروكيميائية لمادة الجيلاتين, جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي, مذكرة نهاية الدراسة لنيل شهادة ماستر أكاديمي,2022.

[7] جهينة بوصبيع صالح - صفاء لبيهيات, دراسة الخصائص التركيبية والبصرية ألغشية أكسيد النيكل (NiO)المطعمة بالنحاس(Cu), جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي, مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي.

[8] BOUFAA NASSIMA, Elaboration et caractérisation des nano poudresd'oxyde d'étain (SnO2), universite mentouri constantine, presente pour obtenir le diplome de magister en physique,2012.

[9] M elle BRELLA Maroua, Transparents en Couches Minces Pour Applications Technologiques, Université Kasdi Merbah – OUARGLA, Thèse de Doctorat en 3éme Cycle ,2022.

[10] فرج الله منال, تحضير و دراسة تأثير تطعيم أكسيد القصدير (SnO2)على بعض الخصائص الفيزيائية,جامعة محمد خيضر بسكرة,مذكرة ماستر,2023.

[11] بساسي دليلة ,بن عطا الله نسيبة ,دراسة تأثير نوعية المذيب على الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري ,جامعة قاصدي مرباح ورقلة ,مذكرة ماستر 2017.

[12] Othmane Mohamed, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique, Université Mohamed kheider-Biskra, Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique,(2010).

[13] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karthikeyan "Li-SnO2 anodes for lithium rechargeable batteries " Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, (2000).

[14] يحياوي سامية, غولي زهرة , الدراسة البنيوية والكهربائية والضوئية ألكسيد القصدير (SnO 2) المطعم بالحديد (Fe),جامعة قاصدي مرباح ورقلة, مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي,2020.

[15] قمو نور الايمان,ميموني إيمان,دراسة وتحضير أغشية رقيقة لأكسيد الزنك النقي(ZnO)بتقنية الرذاذ الإنحلال الحراري,جامعة قاصدي مرباح ورقلة ,مذكرة ماستر أكاديمي,2020

[16] Lachgueur Abdellah, Etude des couches minces de ZnO dopées. Simulation des dopages par TRIM (Transport of Ions in Matter), universite abou bekr belkaid & tlemcen, en vue de l'obtention du diplôme de master 2 en physique,2015

[17] Fatma, L'effet de nombre des couches sur les caractéristiques des couches minces Bi2O3 élaborées par voie sol-gel (dip-coating), MÉMOIRE DE MASTER,2022

[18] P, DaeHoon, Optimization of nickel oxide-based electrochromic thin films, thése Docteur, L'Université Bordeaux 1, 2010

[19] إكرام ميموين و رحيانة حسيبي, تحضير ودراسة الخواص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد الكوبالت باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحراري: تأثير تركيز المحاليل, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, مذكرة ماستر أكادميي,2022.

[20] سقني ليلـى, تحديد خصائص أكسيد القصدير(SnO2)المطعم بالحديد(Fe), جامعة الشهيد حمه لخضر ـ الوادي ـمذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي,2016.

[21] منال محمودي, التحديد الطيفي للخصائص الكهروضوئية لشرائح أكسيد القصدير2 SnO المضاعفة التطعيم والموضوعة بطريقة الرش الحراري بواسطة فوهة تتحرك, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, أطروحة دكتوراه الطور الثالث D.M.L , 2021

[22] شدالة خديجة, دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك(ZnO)مطعمة بـ (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, مذكرة ماستر أكاديمي,2016

[23] S. Major, A. Banerjee, and K. Chopra, " Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", Thin Solid Films, vol. 108, no. 3, p 333–340,(1983).

[24] Mr. Said BENRAMACHE, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Université Mohamed Khider – Biskra, Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en sciences en : Physique,2012.

[25] زينب أولاد العربي,سهام قريدة, تأثير التطعيم الثنائي بالفلور والكوبالت على الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك مرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري, جامعة قاصدي مرباح ورقلة,مذكرة ماستر أكاديمي,2020.

[26] Mr. M. MAACHE, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie sol-gel, universite mohamed khider de biskra, these pour obtenir le diplôme de doctorat en sciences discipline: physique,2014

[27] H.Lekiket,Diplôme de Majister, Universite de constantine, Algérie (2008).

[28] Aurélie DUDEZERT, La valeur des connaissances en entreprise : recherche sur la conception de méthodes opératoires d'évaluation des connaissances en organisation, ecole centrale paris, thèse de doctorat , 2003.

[29] عويشات سميحة, دراسة تأثير المذيبات على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO), جامعة قاصدي مرباح ورقلة, ماستر أكاديمي,2020.

[30] A.Hafdallah, A. Ferdi, M. Aida, N Attaf and A. Amara, International Journal of Advanced Research, 3, 240-246 (2015).

[31] Bouaichi Fouad, Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par spray pyrolyse Ultrasonique, Université Mohamed kheider-Biskra, Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique,2010

[32] Mr TAABOUCHE Adel , Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique , Université Frères Mentouri Constantine , Présentée pour obtenir le Diplôme de Doctorat en Sciences en Physique ,2015 .

[33] B. Amrani, Thésede magister, universitédes science et de la technologie d'Oran, Algérie (2003).

[34] N. BOUHSSIRA, elaboration des films minces d'oxyde de zinc par evaporation et par pulverisation magnetron et etude de leurs propriete, universite constantine 1, these presentee pour obtenir le diplome de doctorat en sciences en physiqu.

[35] S. SAMMAR, Elaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins, badji мокнtar-annaba university, these présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat,2011 .

[36] A. Maroua et K. Bouthaina, Etude de l'impact de la qualité du sol et de l'eau sur les caractéristiques de la datte de Deglet Nour dans la région de Oued Righ, universite de kasdi merbah –ouargla, mémoire master academique,2017

[37] قلاعي ايمان, تحضير وتوصيف أغشية أكسيد الزنك الرقيقة النقية والمطعمة بالحديد بتقنية الرش االنحالل الحراري و أغشية أكسيد الزنك النانوية بالطريقة الكيميائية, جامعة محمد خيضر بسكرة, مذكرة ماستر,2021.

[38] خنفر حنان, دراسة الخواص الضوئية ألغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي(ZnO(المحضرة بتقنية رذاذ االنحالل الحراري, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, مذكرة ماستر أكاديمي,2020.

[39] Wael Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO2, universite de limoges, these pour obtenir le grade de docteur de l'universite de limoges,2009 .

[40] A. RAHAL, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires " , universite d'eloued, thèse de magister ,(2013).

[41]Robertson, J. Journal of physics C, 12, 4767, 1979.

[42] S. R. Shief, High pressure phases in SnO2 to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 014105 (2006).

[43] Atheer Yousef Saleh Abu-Yaqoub, Electrochromic Properties of Sol-gel NiO – based films, An-Najah National University, Nablus, Palestine, This Thesis is Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Physics,2012.

[44] Mr. C. ZAOUCHE, the role of ni and zn on diluted magnetic semiconductor ni1-x znx o thin films, university of mohamed khider, biskra, a thesis submitted to obtain the diploma of: doctorate of science in: physics option: physics of materials,2020.

[45] سقني ليلـى, تحديد خصائص أكسيد القصدير (2) SnOالمطعم بالحديد(Fe) ,جامعة الشهيد حمه لخضر ـ الوادي ـ, مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي,2016.

[46] Meftah Laloui, L'effet du dopage sur les propriétés électrique et optique des couches mince d'oxyde de fer, Université Med Khider Biskra, Mémoire de fin d'étude en Master,2018.

[47] عبدالسلام محمود حسن, دراسة تأثير التشعيع على بعض الخصائص للمركب (SnO2 :Fe,Mg (المحضر كيميائيا, جامعة ديالى, بكالوريوس علوم فيزياء, نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء,2010.

[48] A. Venter،Johannes R. Botha،Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications،Department of Physics,Nelson MandelaMetropolitan University, South Africa, 2011.

[49] حمية إكرام,دراسة تأثير التطعيم على الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالنحاس,جامعة قاصدي مرباح ورقلة, مذكرة ماستر أكاديمي,2021

[50] Laâlouche Salima , Bachar Linda , Élaboration et caractérisation physicochimique des couches minces de ZnO:Sn élaborées par spray ultrasonique, Université Mohamed Khider de Biskra , mémoire de master ,(2020) .

[51] SEKKAL Siham, Etude structurale et spectroscopique des dépôts de ZnO sur du verre préparé a différents conditions de température et de polyéthyleniemine , Université Mohamed Khider de Biskra, mémoire de master,(2020) .

[52] Rahmani souheila, hemier sabrina, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées par Fe et Al , Université Med Khider Biskra, mémoire de master,(2019) .

[53] S. BOULMELH, Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, Université de Frères Mentouri Constantine, Présenté pour obtenir le diplôme de magister en électronique, 2015.

[54] Fatima HADJERSI, Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit, Université Ferhat Abbas de Sétif, Pour l'obtention du diplôme de MAGISTE,2011.

[55] R.K.I.AL-ageedie,"Study the Effect of Thickness and Annealing on the Structural and Optical Properties of ZnFe2O4 Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method"University of Diyala in Partial Fulfillmentof the Degree of M.Sc. in Physics ,(2012)

[56] س. عقون., و أ. العربي, مذكرة ماستر, جامعة العربي التبسي-تبسة. الجزائر(2020).

[57] بن الضب فضيلة وحجاج رميساء, دراسة مقارنة بين زمن الترسيب وتركيز المحاليل على الخواص البصرية لاغشية رقيقة لأكسيد الكوبالت بواسطة رذاذ الانحلال الحراري, جامعة قاصدي مرابح ورقلة, مذكرة ماستر أكاديمي,2021.

[58] Kaïs daoudi, élaboration et caracterisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'etain obtenus par voie sol-gel, devant l'universite claude bernard – lyon 1, pour l'obtention du diplome de doctorat en cotutell ,2003.

[59] ج. بوصبيع, مذكرة ماستر, جامعة الواد, الجزائر(2018).

[60] Hanane BELHADJ, Etude de l'effet de l'aluminium sur le substrat de ZnO ainsi que sur la qualité des nanofils déposés, Université Mohamed Khider de Biskra,mémoire de master ,2019.

[61] K. L. Chopra, S. Major and D.K.panday, Thin solid film, 2011-46 (1983).

[62] HOUHOU HATEM, Etude théorique et expérimentale du séchage solaire de certains produits agro-alimentaires, Université Mohamed Khider – Biskra, Mémoire présenté en vue de l'obtention Du diplôme de Magister en génie mécanique.

[63] A.S. Hassanien, A. A. Akl, ,Journal of Alloys and Compounds (Elsevier), 648, 280-290 (2015).

[64] كتاب تقنية مختبرات كيميائية,المؤسسة العامة للتعليم الفني و التدريب المهني العربية السعودية.

[65] معلم رانية,بخوش منية,تأثير مذيبات مختلفة على الخصائص الضوئية لشرائح رقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش مع الانحلال الحراري,جامعة العربي التبسي-تبسة-مذكرة ماستر,2020.

[66] J. Tauc, A. Menthe, Non-Crystalline. Solids, 8, 569-585 (1972).

[67] BOUABIDA Hayette, Inventaire des moustiques de la région de Tébessa et bioactivité du spiromesifène sur la reproduction de culiseta longiareolata et culex, universite badji mokhtar [annaba, these en vue de l'obtention du diplome de doctorat,2014.

[68] عوامر وئام،اختبار أداء التحفيز الضوئي للأغشية الرقيقة متعددة الطبقات من ZnO وSnO_2 المرسبة بتقنية الرش الحراري،جامعة قاصدي مرباح ورقلة، مذكرة ماستر،2023.

[69] د.فريد نصور، دراسة بعض خصائص طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب أوكسيد الزنك،مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية-سلسلة العلوم الأساسية،2018.

[70] L. Herissi, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi, Algérie (2008).

[71] قريشي فاطمة الزهراء,خويلدي حنان,محاكاة طيف امتصاص أيونات العناصر الترابية النادرة,حالة الاربيوم Er^{+3},جامعة قاصدي مرباح ورقلة,مذكرة ماستر أكاديمي,2018.

[72] رحيم أحمد علي,تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية [Cd1-x Crx0] الرقيقة,جامعة ديالي جهورية العراق,نيل درجة الماجستير علوم في الفيزياء.

[73] ABDELMALEK Nadjate, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques et/ou piézoélectriques., Université Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi., Présentée pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en scienc,2017,.

[74] بوحفص فاطمة الزهراء,سعد الله خولة,دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل(NiO)المطعم بأيونات الليثيوم,جامعة قاصدي مرباح ورقلة,مذكرة ماستر أكاديمي,2021.

[75] شراحي محمد العيد,الدراسة الطيفية لطبقات أكسيد النحاس المتوضعة على ركائز من أكسيد الزنك(cu/ZnO)بالغمس, جامعة قاصدي مرباح ورقلة,مذكرة ماستر أكاديمي,2017.

ملخص

ملخص

قمنا في هذا العمل بدراسة مقارنة للخصائص البصرية لثلاثة أكاسيد ناقلة شفافة :أكسيد الزنك(ZnO)،ثاني أكسيد القصدير (SnO_2)،وأكسيد النيكل(NiO) تم تحضيرها بتقنية الرش مع الانحلال الحراري على ركائز زجاجية بدرجات حرارة مناسبة(450C°) وبنفس ظروف التحضير لجميع العينات.

تم دراسة الخصائص البصرية للشرائح باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية(uv-visible).

أظهرت شرائح Zno نقاوة عالية جدا مع نفاذية تصل إلى% 79في المجال المرئي، و فاصل طاقي حوالي3,25eV،مما يجعلها مناسبة بشكل خاص لتطبيقات الأجهزة الإلكترونية الشفافة مثل الألواح الشمسية .

بينما أظهرت شرائحSnO_2 نفاذية مرتفعة أيضا تصل إلى حوالي67% وفاصل طاقي أعلى حوالي3,80eV، مما يجعلها ملائمة لتطبيقات تتطلب استقرارية كهربائية و حرارية عالية من أبرز هذه التطبيقات مستشعرات الغاز.

أما شرائح NiO فقد سجلت نفاذية أقل نسبيا تقارب55% و فاصل طاقي حوالي3,79eV ، وهي مناسبة لتطبيقات تتطلب خصائص مغناطيسية و كهربائية خاصة مثل أجهزة التخزين و البطاريات.

تم أيضا تحليل طاقة أورباخ التي بينت و جود علاقة عكسية مع الفاصل الطاقي، مما يعكس تأثير جودة البلورة ومستوى العيوب في كل مادة.

توضح هذه الدراسة أهمية إختيار نوع الأكسيد بناء على الخصائص البصرية و الكهربائية لتحقيق أفضل أداء في التطبيقات التقنية المختلفة.

الكلمات المفتاحية: ZnO، SnO_2، NiO، TCO، الانحلال بالرش الحراري ، النفاذية، الفجوة الضوئية، الامتصاصية.

Résumé

Résumé

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude comparative des propriétés optiques de trois oxydes conducteur transparents : l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de nickel (NiO) préparés par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre à des températures appropriées (450C°) et avec les mêmes conditions de préparation pour tous les échantillons.

Les propriétés optiques des couches minces ont été étudiées par spectroscopie UV-visible.

Les films Zno ont montré une très grande pureté avec une transmittance allant jusqu'à 79% dans le domaine visible et un gap optique d'environ 3,25 eV, ce qui les rend particulièrement adaptés aux applications de dispositifs électroniques transparents tels que les cellules solaires.

Les films de SnO2 présentent également une transparence élevée d'environ 67 % et une énergie de bande interdite plus élevée d'environ 3,80 eV, ce qui les rend appropriés pour des applications nécessitant une stabilité électrique et thermique élevée, notamment pour les capteurs de gaz.

Les films de NiO ont une transparence relativement faible d'environ 55% et un gap optique d'environ 3,79 eV, ce qui convient aux applications qui nécessitent des propriétés magnétiques et électriques spéciales, telles que les dispositifs de stockage et les batteries.

L'énergie d'Urbach a également été analysée et a montré une relation inverse avec l'énergie de la bande interdite, reflétant l'influence de la qualité cristalline et du niveau de défauts dans chaque matériau.

Cette étude démontre l'importance du choix du type d'oxyde en fonction des propriétés optiques et électriques pour obtenir les meilleures performances dans différentes applications techniques.

Mots clés : ZnO, SnO_2, NiO, TCO, Spray pyrolyse, Transmittance, gap optique, Absorbance.

Abstract

Abstract

In this work, we carried out a comparative study of the optical properties of three transparent carrier oxides: zinc oxide (ZnO), tin oxide (SnO_2) and nickel oxide (NiO) prepared by spray pyrolysis technique on glass substrates at suitable temperatures (450C°) and with the same preparation conditions for all samples.

The optical properties of the slides were studied using UV-visible spectroscopy.

Zno films have shown very high purity with a transmittance of up to 79% in the visible range and an energy separation of about 3.25 eV, making them particularly suitable for transparent electronic device applications such as solar cells.

The SnO_2 films also showed a high transparency of about 67% and a higher band-gap energy of about 3.80 eV, making them suitable for applications that require high electrical and thermal stability, most notably gas sensors.

NiO films have a relatively lower transparence of about 55% and a gap optical energy of about 3.79 eV, suitable for applications that require special magnetic and electrical properties such as storage devices and batteries.

The Urbach energy was also analyzed which showed an inverse relationship with the band gap energy, reflecting the influence of crystal quality and the level of defects in each material.

This study demonstrates the importance of selecting the oxide type based on optical and electrical properties to achieve the best performance in different technical applications.

Key words: ZnO, SnO_2, NiO, TCO, Spray pyrolysis, Transmission, optical gap, Absorbance.

مذكرة ماستر فيزياءالمواد

بوتهلولة هبة و شنتة عبير

دفعة 2025/2024