الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيدالشيخ العربي التبسي –تبسة-

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم: علوم المادة

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة الماستر

الميدان: علوم المادة

الشعبة: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

العنوان

تحضير ودراسة الخصائص الضوئية لشرائح رقيقة لأكسيد الزنك(ZnO)

من اعداد الطالب

مناس عادل

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

حفظ الله عبد القادر	أستاذ محاضر - أ-	جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي - تبسة-	رئيسا
فردي عبد الحميد	أستاذ محاضر - أ-	جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي - تبسة-	مؤطرا
زواي سهيلة	أستاذ محاضر - أ-	جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي - تبسة-	ممتحنا

تاريخ المناقشة : 2025/06/11

ملخص

يرتكز الهدف من هذا العمل على دراسة تأثير تركيز محلول الرش ونسبة التطعيم بالألمنيوم على الخصائص الضوئية لشرائح رقيقة لأكسيد الزنك ZnO هذه الشرائح قد تم تحضيرها بطريقة الرش مع الانحلال الحراري. الخصائص الضوئية درست بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. الشرائح المحضرة تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي . الفاصل الطاقي يزداد بزيادة تركيز محلول الرش من 3.19 الكترون فولط إلى 3.26 الكترون فولط ويتناسب عكسيا مع طاقة أورباخ. فيما يخص دراسة تأثير التطعيم فإن الفاصل الطاقي يتناقص بزيادة نسبة التطعيم عند 2.5 % و هذا ناتج أساسا من التشوه في الشبكة البلورية للشريحة بسبب ادخال ذرات التطعيم في الشبكة والذي يؤدي الى زيادة العشوائية في العينة .لقد وجدنا أيضا أن الفاصل الطاقي يزداد بزيادة نسبة التطعيم عند 7.5% وهذا يمكن أن يفسر بظهور طور Al_2O_3

كلمات مفتاحية : ZnO، شرائح رقيقة،التطعيم بالألمنيوم، الرش مع الانحلال الحراري، الخصائص الضوئية.

Résumé

L'objectif de ce travail consiste à étudier l'effet de la concentration de la solution (0.03, 0.06, 0.09 et 0.12 M) et le taux du dopage en Al (2.5% et 7.5%) sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO). Ces couches ont été élaborées par la méthode de spray pyrolyse. Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie UV-Visible. Les couches élaborées ont une transparence élevée dans le domaine du visible. Le gap optique augmente avec la concentration de la solution de 3.19 à 3.26 eV et inversement proportionnel avec l'énergie d'Urbach. En ce qui concerne l'étude de l'effet de dopage, le gap optique diminue avec l'augmentation du taux de dopage à 2.5% et ceci dû à la déformation du réseau de la couche à cause de l'insertion des atomes de dopage dans le réseau, ce qui augmente le désordre dans l'échantillon. On a trouvé aussi que le gap optique augmente avec l'accroissement du taux de dopage (7.5%), et ceci peut s'expliquer par l'existence de la phase Al_2O_3.

Mots clés: ZnO, Couches minces, dopage en aluminium, Spray pyrolyse, Propriétés optiques

Abstract

The objective of this work is to study the effect of the solution concentration (0.03, 0.06, 0.09 and 0.12 M) and the doping rate (2.5% and 7.5%) with Al on the optical properties of zinc oxide thin films (ZnO). These films were prepared by spray pyrolysis method. The optical properties were studied using UV-Visible spectroscopy. The films have a high transparency in the visible range. The optical gap increases with the increase in the solution concentration from 3.19 to 3.26 eV and inversely proportional to the Urbach energy. As regards the study of the effect of the doping rate, the optical gap decreases with increasing doping rate to 2.5%, due to the deformation of the layer lattice as a result of the insertion of doping atoms into the lattice, which increases disorder in the sample. It was also found that the optical gap increases with increasing doping (7.5%), and this can be explained by the existence of the Al_2O_3 phase.

Keywords: ZnO, Thin films, aluminum doping, Spray pyrolysis, Optical properties

إهداء

الحمد لله الذي تتم بنعمته الصالحات

إلى من غرسا في قلبي حب العلم ..... الى من سهرا من أجل نجاحي إلى أمي وأبي.

أهدي لكما هذا العمل المتواضع عربون وفاء وامتنان.

إلى اخوتي وأخواتي الذين تجمعني بهم أسمى المشاعر وأوثق الروابط

إلى أستاذي المشرف " فردي عبد الحميد" صاحب الفضل الكبير

إلى زملائي في الدراسة الذين كان لهم الأثر الطيب في مشواري الدراسي

إلى كل أصدقائي الكرام وأحبابي الأعزاء ... إلى كل من كانت له يد من قريب أو من بعيد .... .

أهديكم جميعا ثمرة جهدي

فأنتم شركاء النجاح

شكر و تقدير

الحمد الله الذي يسر أمرنا ووفقنا في عملنا وحقق أمانينا، و الصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد وآله و صحبه أجمعين

نتقدم بالشكر الجزيل و العرفان الجميل إلى أستاذنا المشرف على المذكرة " فردي عبد الحميد" لما قدمه لنا من متابعة و نصح و توجيه فجزاه الله خير الجزاء، ووفقه لما يرضاه وأبلغه غايته ومبتغاه إن شاء الله.

كما نخص بالذكر أعضاء لجنة المناقشة بقسم علوم المادة ،كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعية والحياة ، جامعة العربي التبسي-تبسة: الأستاذ"حفظ الله عبد القادر " أستاذ محاضر أ، على قبوله ترأس لجنة المناقشة، و الأستاذة " زاوي سهيلة " أستاذة محاضرة أ على قراءة و مناقشة هذه المذكرة.

كما نتقدم بخالص الشكر و التقدير إلى كل من مد لنا يد العون والمساعدة من أساتذة و مخبريين و زملائنا في الدراسة و كل من نعرفهم.

الفهرس

مقدمة عامة.....1

الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة والشفافة و الاغشية الرقيقة

1.I الأكاسيد الناقلة و الشفافة 3

1.1.I لمحة تاريخية 3

2.1.I تعريف الأكاسيد الناقلة و الشفافة 3

3.1.I تصنيف المواد 4

4.1.I مميزات و خصائص الأكاسيد الناقلة و الشفافة 5

أ . الخصائص الكهربائية 6

ب . الخصائص الضوئية 8

5.1.I تطبيقات الأكاسيد الشفافة و الناقلة 9

2.I الأغشية أو الشرائح الرقيقة 10

1.2.I مفهوم الأغشية الرقيقة 10

2.2.I مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة 10

3.2.I آليات نمو الأغشية الرقيقة 11

4.2.I أنماط نمو الأغشية الرقيقة 13

5.2.I تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة 14

أ-الطرق الفيزيائية 15

ب-الطرق الكيميائية 17

3.I المركب أكسيد الزنك **ZnO** 23

1.3.I الخصائص الفيزيائية للمركب **ZnO** 24
أ-البنية البلورية 23
ب- البنية الإلكترونية 23
ج - الخصائص الكهربائية 25
ه - الخصائص الضوئية 25
2.3.I العيوب البلورية في**ZnO** 26
3.3.I التطعيم 27
4.I تطبيقات الشرائح الرقيقة 28

الفصل الثاني : تحضير العينات وتقنية التحليل المستعملة

1. II مقدمة 33
2. II عناصر تركيب تقنية الرش مع الانحلال الحراري 33
3. II مبدأ عمل تقنية الرش مع الانحلال الحراري 34
4. IIالمراحل العملية لتحضير الشرائح 35
1.4. II تحضير محاليل الرش 35
2.4. II تحضير ركائز الشرائح 37
5. IIالخصائص الفيزيائية والكيميائية 38
6. II شروط العمل التجريبي لترسيب الشرائح 40
7. II دراسة الخصائص الضوئية 41
1.7.I مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية 42
2.7.I تحديد قيمة الفاصل الطاقي للشرائح 43
3.7.I تحديد قيمة طاقة اورباخ (دراسة العشوائية) 44
4.7.I قياس سمك الشرائح 45

الفصل الثالث: النتائج التجريبية ومناقشتها

III .1 دراسة تأثير تركيز محلول الرش 47

III .1.1 حركية نمو الشرائح 47

III .2.1 شفافية (نفاذية) الشرائح 48

III .3.1 الفاصل الطاقي 49

III .4.1 طاقة أورباخ (العشوائية) 50

III .2دراسة تأثير تطعيم الشرائح بالألمنيوم 51

III .1.2 شفافية الشرائح 51

III .2.2 الفاصل الطاقي 52

III .3.2 طاقة أورباخ (العشوائية 53

خلاصة عامة 33

قائمة المراجع 34

قائمة الجداول

جدول رقم	العنوان	الصفحة
الفصل الأول : عموميات حول الاكاسيد الناقلة والشفافة و الاغشية الرقيقة		
1.I	بعض أنواع الأكاسيد الناقلة والشفافة	5
2.I	بعض خصائص الأكاسيد الناقلة والشفافة	5
3.I	قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الناقلة والشفافة	6
4.I	الايجابيات والسلبيات لتقنية الرش مع الانحلال الحراري	22
5.I	بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمركب	23
6.I	بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك	26
7.I	يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة	28
الفصل الثاني:تحضير العينات وتقنية التحليل المستعملة		
1. II	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لخلات الزنك ثنائي الهيدرات	38
2. II	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لنترات الألمنيوم	39
3. II	الشروط التجريبية لتحضير الشرائح الرقيقة ZnO(السلسلة 1من الشرائح المحضرة)	40
4. II	الشروط التجريبية لتحضير الشرائح الرقيقة ZnO(السلسلة 2من الشرائح المحضرة)	41
الفصل الثالث: النتائج التجريبية ومناقشتها		
1. III	تغير قيمة سمك شرائح أكسيد الزنك بدلالة تركيز المحلول	49

قائمة الأشكال

شكل رقم:	العنوان	الصفحة
الفصل الأول: عموميات حول الشرائح الرقيقة و مركب أكسيد الزنك		
1.I	رسم تخطيطي يوضح حزم الطاقة عند الصفر المطلق لكل من ناقل، نصف ناقل و عازل	4
2.I	مخطط لمراحل تكوين شريحة رقيقة	11
3.I	مخطط آلية التنوي لتدفق الذرات على سطح الركيزة	11
4.I	مخطط يوضح مرحة الالتحام بين النوى	12
5.I	مخطط يوضح مرحة نمو الأغشية	12
6.I	مخطط يوضح أنماط نمو الأغشية	13
7.I	مخطط يبين مختلف أنواع طرق ترسيب الأغشية الرقيقة	14
8.I	رسم توضيحي لطريقة التبخير في الفراغ	15
9.I	رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر	16
10.I	رسم توضيحي لتقنية الرش المهبطي	17
11.I	رسم تخطيطي لطريقة ترسيب البخار الكيميائي	18
12.I	رسم تخطيطي يوضح الترسيب بالدوران والترسيب بالغمس	19
13.I	رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل وترسيب جزيئات المادة بواسطة تقنية الرش الحراري	20
14.I	رسم تخطيطي يوضح منظومة الرش مع الانحلال الكيميائي الحراري	21
15.I	أنواع البنى البلورية لمركب ZnO . (اللون الأزرق :ذرات الزنك , اللون الأخضر : ذرات الأكسجين)	24
16.I	رسم تخطيطي يبين خلية البنية السداسية للمركبZnO	24

17.I	يوضح فجوة الطاقة المباشرة لZnO	25
18.I	مخطط عصابات لأشباه النواقل بوجود عيوب في هذه المادة	27
19.I	شكل عام يوضح مختلف الطبقات الشرائح الرقيقة(المكونة لخلية شمسية)	29
20.I	لوحة الكترونية تحتوي على شرائح الكترونية	30
21.I	يوضح آلية عمل خلية كهروضوئية كيميائية	30
22.I	يمثل صورة لعدسة الكترونية	31
23.I	صورة لشاشة عرض الكترونية	31
24.I	صورة لمستشعر غاز	23

الفصل الثاني: تحضير العينات وتقنية التحليل المستعملة

1. II	عناصر التركيب المكونة لتقنية الرش مع الانحلال الحراري لترسيب الشرائح	33
2. II	مظهر محلول الرش (إذابة خلات أكسيد الزنك في الميثانول بعد عملية الخلط بالتأثير المغناطيسي)	36
3. II	خلات الزنك ثنائي الهيدرات	38
4. II	نترات الألمنيوم	39
5. II	جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية	42
6. II	رسم تخطيطي يبين مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية	43
7. II	الطريقة البيانية لتحديدقيمة الفاصل الطاقي(Eg)	44
8. II	الطريقة البيانية لتحديد قيمة طاقة**E00**(أورباخ)	45
9. II	حساب سمك شريحة رقيقة انطلاقا من تغيرات الشفافية شريحة محضرة(ZnO)	46

الفصل الثالث: النتائج التجريبية ومناقشتها

1. III	تغيرسرعة نمو الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة تركيزمحلول الرش	47
2. III	تغيرشفافية الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة تركيزمحلول الرش	48
3. III	الفاصل الطاقي بدلالة تركيز المحلول لشرائح أكسيد الزنك قيمة تغير	49

III. 4 تركيز المحلول تغير قيمة طاقة أورباخ في الشرائح بدلالة 50

III. 5 تركيز المحلول مقارنة بين قيم الفاصل الطاقي و قيم طاقة أورباخ في الشرائح بدلالة 51

III. 6 تغير شفافية الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة نسبة التطعيم بالألمنيوم 52

III. 7 الفاصل الطاقي بدلالة نسبة التطعيم بالألمنيوم لشرائح أكسيد الزنك قيمة تغير 53

III. 8 نسبة التطعيم بالألمنيوم تغير قيمة طاقة أورباخ في الشرائح بدلالة 53

III. 9 نسبة التطعيم مقارنة بين قيم الفاصل الطاقي و قيم طاقة أورباخ في الشرائح بدلالة بالألمنيوم 54

قائمة ارموز

TCO : الأكاسيد الناقلة والشفافة

ZnO : مركب أكسيد الزنك

Al(NO3).9H2O: نترات الالمنيوم

σ: الناقلية الكهربائية

3d: ثلاثي البعد

2d: ثنائي البعد

CVD: ترسيب كيميائي في الطور البخاري

PLCVD: الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما

LPCVD: الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض

E_g: الفاصل الطاقي

E_{00}: طاقة أورباخ

α : معامل الامتصاص

T : الشفافية

λ: الطول الموجي

hυ : طاقة الفوتون

UV : فوق البنفسجي.

n : معامل الانعكاس

مقدمة عامة

لقد اهتم الباحثون كثيرا منذ بداية القرن التاسع عشر بدراسة الخصائص الفيزيائية لأشباه النواقل نتيجة لما تمتلكه من خصائص جيدة كتغير ناقليتها الكهربائية عند تعرضها للحرارة أوالضوء مما يستخدم في العديد من التطبيقات الصناعية [1] . تعتبر الأكاسيد الناقلة والشفافة (TCO) من بين أهم أشباه النواقل التي تدخل في صناعة الشرائح الرقيقة التي جذبت اهتمام الكثير من الباحثين لتطوير عدة مجالات وتطبيقات صناعية من بينها مجال الالكترونيات الضوئية ومستشعرات الغاز و التطبيقات الكهروضغطية و الخلايا الشمسية[2]. ان استخدام الشرائح الرقيقة للأكاسيد الناقلة والشفافة في مجالات متنوعة ومميزة فرضت على الباحثين استحداث عدة طرق كيميائية وفيزيائية لترسيب الشرائح بأقل تكلفة و بأجهزة أقل تعقيدا [3]. واضافة لذلك فإنه مع التقدم العلمي والتكنولوجي أصبح من الممكن تحضير شرائح بنوعية وخصائص فيزيائية جيدة ومتجانسة السمك وكذلك يمكن قياس سمكها وتحديده بدقة عالية .

من بين الأكاسيد الناقلة والشفافة نذكر أكسيد الزنك الذي يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي وناقلية كهربائية جيدة اضافة لوفرته في الطبيعة وغير سام وليس مضر بالبيئة ، هذه الخصائص جعلته يستخدم في العديد من التطبيقات الصناعية كالالكترونيات الضوئية وفي مجال بحوث تطوير صناعة الخلايا الشمسية ومستشعرات الغاز [4].

يتمثل الهدف الاساسي من هذا العمل في هذه المذكرة دراسة تأثير تركيز محلول الرش وكذلك تأثير نسبة التطعيم بالألمنيوم على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش مع الانحلال الحراري . اعتمدنا في هذه دراستنا لانجاز هذه المذكرة على ثلاثة فصول إضافة إلى المقدمة العامة والخلاصة كما يلي :

الفصل الأول : نتطرق فيه لعموميات حول الأكاسيد الناقلة والشفافة ومفاهيم عن الشرئح الرقيقة من حيث تعريفها وطرق ترسيبها مع التركيز على الخصائص الفيزيائية لأكسيد الزنك وبعض تطبيقاته الصناعية كشرائح رقيقة .

الفصل الثاني : نستعرض في هذا الفصل كيفية تحضير شرائح أكسيد الزنك النقي والمطعم بالألمنيوم بطريقة الرش مع الانحلال الحراري والشروط التجريبية الموافقة لذلك ، بالاضافة لتقديم وصف لكيفية عمل تقنية مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية المستخدمة لتحليل الخصائص الضوئية للشرائح المدروسة .

الفصل الثالث : يرتكز على تقديم تفسير ومناقشة النتائج التجريبية للخصائص الضوئية للشرائح ومقارنتها مع نتائج بحوث سابقة.

مراجع المقدمة العامة

[1] غ. جليل عبد السادة ، س. عزارة حسين ، تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص البصرية لأغشية فرايت الزنك $ZnFe_2O_4$ ، مجلة جامعة بابل ، مجلة جامعة كربلاء العلميه ، المجلد 16 ، العدد 1،2018.

[2] F.Khediri, Etude expérimentale des propriétés physiques des couches minces de ZnO,Thèse de doctorat , Université de Tébessa, 2022.

[3] M . C. Benachour ," Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces De Tio2 Dopées A L'erbium ,A Différentes Températures Et Epaisseurs ", Mémoire de Magistère , Université Mentouri-Constantine (2011).

[4] 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) .

الفصل الأول

عموميات حول الاكاسيد الناقلة والشفافة و الأغشية الرقيقة

يعد اهتمام الباحثين في مجال المواد شبه الموصلة في بدايات القرن العشرين انطلاقة بالغة الأهمية حيث شهد هذا المجال العديد من التطورات نتيجة وفرة الدراسات المتعلقة به، وتجلت أهميته خاصة بعد تصنيع أول صمام ثنائي واكتشاف الأكاسيد الناقلة الشفافة وتصنيع أغشية شفافة وناقلة للتيار الكهربائي [5] . هذا أدى إلى تطور العديد من تقنيات لترسيب الشرائح أهمها شرائح أوكسيد الزنك (ZnO) التي هي محل دراستنا.

في هذا الفصل سنتطرق إلى نظرة عامة حول الأكاسيد الناقلة والشفافة بالإضافة إلى أهم مميزاتها وخصائصها ، مفهوم الشرائح الرقيقة ومبدأ ترسيبها، وأنواعها بالإضافة إلى التقنيات الفيزيائية والكيميائية لتشكيلها، وسنتطرق في الأخير إلى مجال تطبيقات الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك والخصائص الفيزيائية لهذا المركب.

I.1. الأكاسيد الناقلة الشفافة

I.1.1 لمحة تاريخية

بدأت اكتشافات الأكاسيد الناقلة والشفافة (Transparent Conductives Oxides : TCO) في مطلع القرن 20 على يد العالم Badeker ، في سنة1902 قام بتشكيل طبقات رقيقة من أوكسيد الكاديوم (CdO) [6]. حيث تم ملاحظة ولأول مرة الجمع بين خاصية الناقلية الكهربائية و الشفافية الضوئية [7]. ومن هنا انطلقت الابحاث ليتم بعدها اكتشاف العديد من المواد (TCO) منها الثنائية مثل : (أكسيد النيكلNiO ، أكسيد الزنكZnO ، أكسيد القصديرSnO2) ، والثلاثية مثل : (Cd_2SnO_4، $CdIn_2O_4$) [8].

I.1.2. تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة

إن الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conductives Oxides : TCO) عبارة عن أكاسيد معادن ويرمز لها بـ M_XO_Y حيث M تمثل الرمز الكيميائي للمعدن وO الرمز الكيميائي للأكسجين ،x و y أعداد طبيعية.

أكاسيد المعادن قد تكون بسيطة والتي تحتوي على معدن واحد مثل(SnO_2، ZnO، CuO، NiO،...) و أخرى مركبة تحتوي على أكثر من معدن والتي نذكر من بينها: (Cd_2SnO_4، $CdIn_2O_4$) [9].

إن الأكاسيد الناقلة الشفافة تمتلك فاصل طاقي عريض يتراوح في المجال eV [4 - 3] ويتغير حسب الطريقة المستعملة في ترسيبهم. بما أن هذه الأكاسيد تمتلك فاصل طاقي عريض من هذه الرتبة فإنها شفافة للضوء المرئي [10].

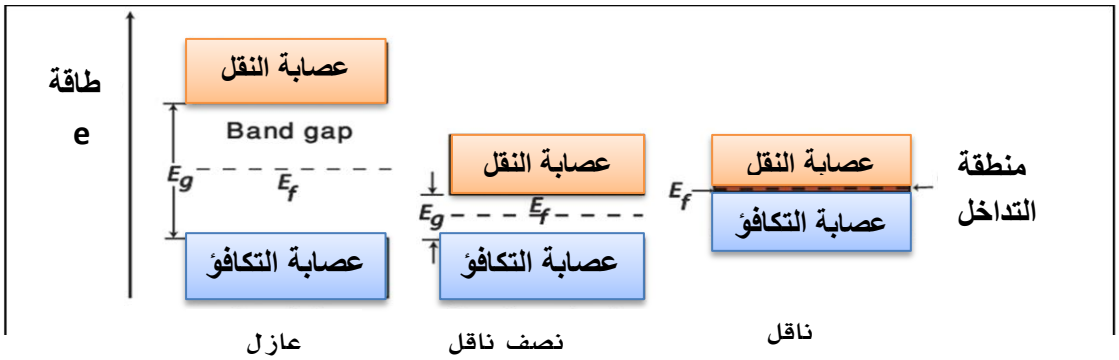
الأكاسيد الناقلة الشفافة هي أشباه نواقل تمتلك عدد كبير من المميزات التي تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية منها:

- ✓ تزايد ناقليتها الكهربائية بزيادة درجة الحرارة.
- ✓ تمتاز بحساسيتها الشديدة.
- ✓ الشفافية العالية في الأطوال الموجية المرئية والناقلية الكهربائية العالية[11].

3.1.I. تصنيف المواد

حسب نظرية عصابات الطاقة يمكن تصنيف المواد إلى ثلاث أنواع (**شكل.1.I**) [12]:

- ✓ النواقل: يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC)و عصابة التكافؤ(BV)الذي يسمح بالحركة الحرة للالكترونات .
- ✓ أنصاف النواقل : يوجد الشريط ممنوع يفصل بين عصابتي التكافؤ و النقل يسمى بفجوة الطاقة او الفاصل الطاقي رمزه(E_g).
- ✓ العوازل: له نطاق طاقوي أكبر من 5ev [13].



شكل.1.I. رسم تخطيطي يوضح حزم الطاقة عند الصفرالمطلق لكل من ناقل، نصف ناقل و عازل [12].

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي عبارة عن أنصاف نواقل حيث تنقسم إلى نوعين :

- نوعn :يكون فيه تركيز الالكترونات أعلى بكثير من تركيز الثقوب(الالكترونات حاملات أغلب الشحنة) .

- نوعp: تركيز الثقوب أعلى بكثير من تركيز الالكترونات(الثقوب حاملات أغلب الشحنة) .

TCO (نوع n)	ZnO	SnO_2	TiO_2	Ln_2O_3	Ta_2OS
TCO (نوع p)	NiO	CuO	PbO	Ag_2O	La_2O_3

جدول .1.I. بعض أنواع الأكاسيد الناقلة والشفافة [14].

4.1.I. مميزات وخصائص الأكاسيد الناقلة والشفافة

تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخصائص مما جعل لها تطبيقات واسعة في مجال أشباه النواقل والأكاسيد، و جميع هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بنوع تقنية الترسيب المتبعة، فهي لا تتعلق بالتركيبةالكيميائية فقط [15] و الجدول(I-3) يوضح بعض هذه الخصائص:

جدول .2.I. بعض خصائص الأكاسيد الناقلة والشفافة [16].

الخصائص	**الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)**
الفاصل الطاقي	أكبر من 3.1eV (380nm)
الشفافية (550 nm)	أكبر من 90% (نوع n) و أكبر من85% (نوع p)
المقاومية	$10^{-4}\Omega cm$(نوع n) و $10^{-3}\Omega cm$ (نوع p)
تركيز حاملات الشحنة	أكبر من $10^{20}\ cm^{-3}$ لكل من النوع (n و p)
الحركية	أكبر من $40\ cm^2(Vs)^{-1}$ (نوع n) و أكبر من $20\ cm^2(Vs)^{-1}$ (نوع p)

أ . الخصائص الكهربائية

بداية من سنة 1970 توصل الباحثون إلى معرفة الخصائص الكهربائية الأكاسيد الناقلة والشفافة التي تميزها عن غيرها من المواد الأخرى [17]. ومن بين هذه الخصائص :

- **عرض الفاصل الطاقوي Eg:**

وجد أن للأكاسيد الناقلة الشفافة فاصل طاقوي قيمته محصورة بين (3.1eV و 4.6ev)، يتغير حسب نوع مركبات المحلول، تقنية الترسيب المستعملة و الشروط التجريبية للترسيب، و الجدول(I-3) يوضح قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة[18]:

الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO)	SnO_2	ZnO	TiO_2
الفاصل الطاقي Eg (eV)	(4.2 - 3.6)	(3.3 - 3.2)	(3.2 - 3)

جدول .3.I. قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الناقلة والشفافة [18].

- **الناقلية σ و المقاومية ρ:**

يرمز لها ب σ، ووحدتها ($\Omega.cm^{-1}$) وتعطى بالعلاقة التالية [19]:

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

q: الشحنة الكهربائية (C).

n: كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3}).

μ: حركية حاملات الشحنة ($cm^2/V.s$).

ρ: المقاومية الكهربائية وهي عبارة عن مقلوب الناقلية، تعبرعن مقاومة المادة لسريان التيار الكهربائي عبرها و وحدتها($\Omega.cm$) ، فالمواد ذات مقاومية منخفضة تعتبر نواقل جيدة بينما المواد ذات مقاومية عالية تعتبر عوازل جيدة [20].

- **المقاومة السطحية Rs:**

تعتبر المقاومة السطحية R_S ميزة كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تستخدم على شكل طبقات رقيقة، وهي عبارة عن النسبة بين المقاومية و سمك الطبقة الرقيقة و تسمى أيضا بالمقاومة مربع حيث يعبر عنها بوحدة (Ω) و تعطى عبارتها على الشكل التالي [21] :

$$Rs = \frac{\rho}{d} \qquad \textbf{(2-I)}$$

ρ: المقاومية الكهربائية (Ω.cm).

d: سمك الطبقة (cm).

$$R_s = 4.532\left(\frac{V}{i}\right) \qquad \textbf{(3-I)}$$

V: فرق الجهد.

i: شدة التيار.

- **الحركية μ:**

تتعلق الحركية بإنتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، حيث الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم و بالتالي تقل الناقلية، كما أن الحركية عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة. يرمز لها بالرمز μ ووحدتها $cm^2V^{-1}s^{-1}$ ، تعطى بالعلاقة التالية [21]:

$$\mu = \frac{q.\tau}{m^*} = \frac{q.l}{m^* V_f} \qquad \textbf{(4-I)}$$

: شحنة الإلكترون.q

τ: زمن الاسترخاء بين تصادمين.

*m: الكتلة الفعالة للإلكترون.

l: متوسط المسار الحر.

V_f: سرعة الإلكترون الحر .

ب . الخصائص الضوئية:

تعد دراسة الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ذات أهمية كبيرة لتطبيقاتها الإلكترونية، لكونها تزودنا بالكثير من المعلومات عن نوعية الإنتقالات الإلكترونية التي تحدث في المادة بالإضافة إلى تركيب حزم الطاقة و كذلك تصف الخواص المميزة التي تحدد تفاعل الضوء مع المادة [22]. و تتجسد في ثلاث ظواهر أساسية هي النفاذية، الإنعكاسية و الإمتصاصية.

- **النفاذية T:**

عندما يسقط ضوء على المادة فإن جزءا من الأشعة الساقطة سوف تنعكس و الأخر يمتص داخل المادة و الجزء المتبقي سوف ينفذ، لذلك يمكن تعريف النفاذية على أنها النسبة بين شدة الأشعة النافذة و شدة الأشعة الساقطة(الواردة) ويرمز لها ب T، وتحسب وفق العلاقة التالية [22]:

$T=I_T/I_0$ و $T\%=100.T$ **(5-I)**

I_0،I_T : شدة الضوء الوارد و النافذ على التوالي.

- **الإنعكاسية R:**

تعرف الإنعكاسية بأنها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس أثناء سقوط حزمة ضوئية ذو طول موجي معين على سطح ما إلى شدة الشعاع الساقط، و تحسب من العلاقة الاتية [23] :

$R=I_R/I_0$ $R\%=100.R$ **(6-I)**

ترتبط الإنعكاسية مع النفاذية بالعلاقة التالية [24]:

$T=(1-R)\ e^{-\alpha d}$ **(7-I)**

α: معامل الإمتصاص (cm^{-1}).

d: السمك (cm).

- **الإمتصاصية A:**

تعرف الإمتصاصية A بأنها النسبة بين شدة الإشعاع الممتص الذي يمتصه الغشاء I_A إلى شدة الإشعاع الساقط عليهI_0 ، و تكون الإمتصاصية كمية خالية من الوحدات،

و تعطى بالعلاقة التالية:

$$A=I_A/I_0 \qquad A\%=100.A \qquad (8\text{-I})$$

ترتبط الإمتصاصية مع النفاذية بالعلاقة التالية [24]:

$$A= \text{Log}\left(\frac{1}{T}\right) \qquad (9\text{-I})$$

I.5.1. تطبيقات الأكاسيد الناقلة والشفافة

الخصائص المهمة لTCO تسمح باستخدامها في العديد من التطبيقات. نذكر بعض الاستخدامات الرئيسية لهذه المواد [25] :

- صناعة الخلايا الشمسية.

- صناعة الثنائيات الضوئية و الترانزستورات.

- طلاء النوافذ لإنعكاسيتها العالية للأشعة تحت الحمراء.

- شاشات التحكم التي تعمل باللمس.

- الشاشات المسطحة.

2.I. الأغشية أو الشرائح الرقيقة

المادة على شكل طبقات أو شرائح رقيقة تعطينا خصائص متغيرة تماما عن حالتها الحجمية ، ولأجل التحكم في هذه الخصائص لغرض استخداماتها المتنوعة و التطبيقات الواسعة في مجال الطبقات الرقيقة توصل الباحثين الى استحداث طرائق مختلفة، لتحضير هذه الاغشية ،لتناسب بشكل كبير مجالات هذه الطبقات وكيفية استعمالها.

1.2.I مفهوم الأغشية الرقيقة

يمكن وصف الأغشية الرقيقة بأنها طبقة أو عدة طبقات من مادة واحدة أو اكثر لا يتجاوز سمكها (1µm) أو عدة نانومترات يتم ترسيبها عل سطح صلب (من الزجاج أو سيليسيوم ، .....)يسمى بالركيزة ويتم اختيارها حسب خصائص المادة المراد ترسيبها . [14].

2.2.I مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة

تعتمد عملية ترسيب مادة معينة لتشكيل الشرائح الرقيقة على تموضع جسيمات هذه الأخيرة على ركيزة ومع تفاعلها كيميائيا وبسبب قوى فاندر والز(Vander Waals) تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات أو قد تكون ذرات.

الوسط الذي تتم خلاله عملية الترسيب قد يكون صلب أو سائل أو غاز أو في الفراغ[26].

- **حالة وسط النقل الصلب**

تكون الركيزة في تماسك مع المادة المراد ترسيبها. تنتشر فقط على الركيزة لتشكل غشاءا رقيقا وغالبا ما يكون عن طريق الإتصال بين الجسيمات صعب جدا.

- **حالة وسط النقل السائل**

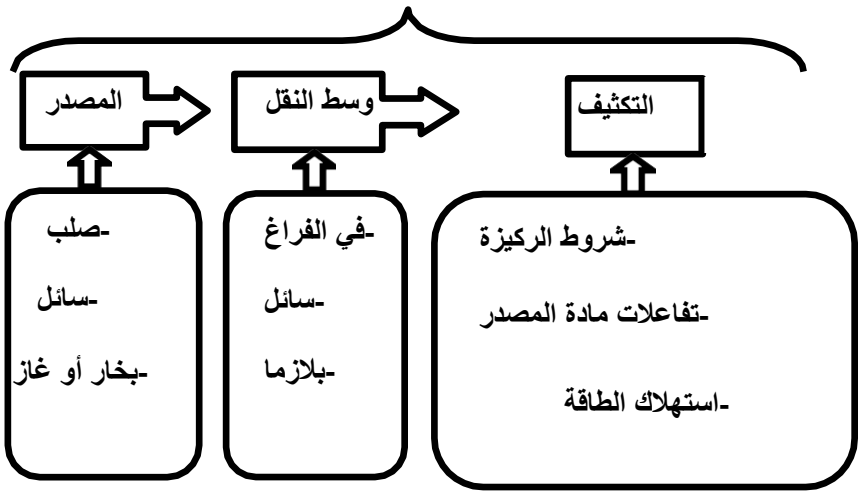
تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا وذلك لتنوع طرق الترسيب وكمثال على ذلك طريقة محلول-هلام.

- **حالة وسط النقل الغازي أو الفراغ**

وهو الوسط الأكثر إستخداما مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) و يختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر.

3.2.I آليات نمو الأغشية الرقيقة

مختلف طرق الترسيب المستخدمة تتضمن ثلاث مراحل أساسية **شكل.2.I**[27].:

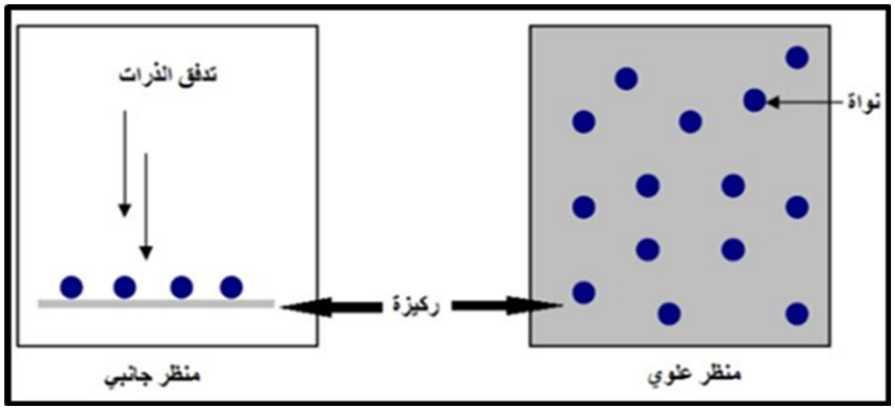


شكل.2.I. مخطط لمراحل تكوين شريحة رقيقة[27].

- التكثيف علي الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي، وهذه المرحلة تنقسم بدورها إلى ثلاث مراحل:

أ- مرحلة التنوي

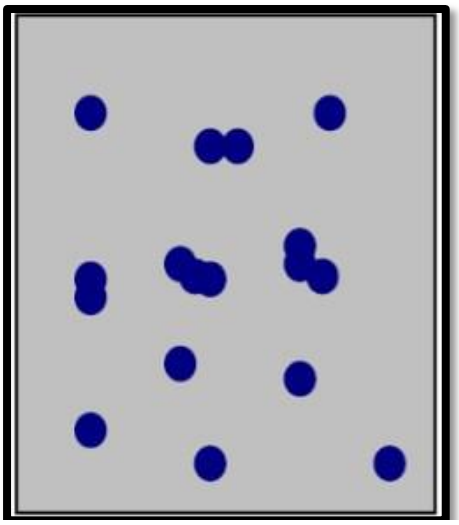
في هذه المرحلة تظهر علي الواجهة العلوية للركيزة تجمعات أو جزر عناصر صغيرة من المادة المرسبة، أي تصطدم الذرات مع بعضها البعض عندما تصل حجم معين تصبح جزر مستقرة ديناميكيا حراريا. **شكل.3.I.** [28].



شكل.3.I. مخطط آلية التنوي لتدفق الذرات على سطح الركيزة[28].

ب- مرحلة الإلتحام

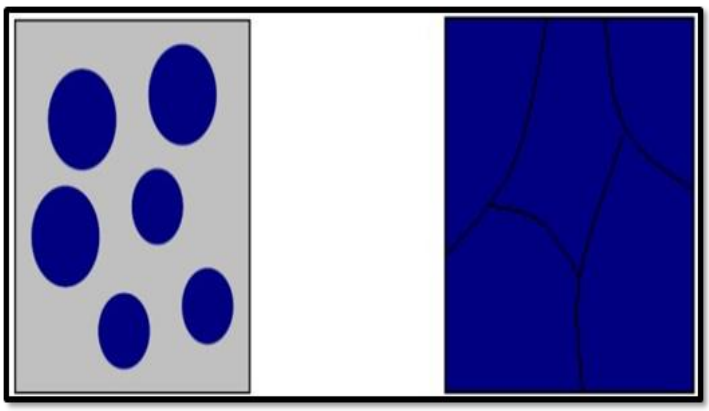
تتميز هذه المرحلة بإلتحام الجزر مع بعضها البعض تاركة ثقوبا أو أبعاد صغيرة بينهما ومن العوامل التي تسرع الإلتحام وتكتل الجزر مع بعضها البعض زيادة درجة حرارة الركيزة.



شكل.4.I. مخطط يوضح مرحة الالتحام بين النوى[28].

ج- مرحلة النمو

تعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية تشكيل الأغشية الرقيقة. يتم تشكيل طبقة مستمرة عن طريق تجمع جزر بحيث تزداد حجم الجزر ويزداد إقترابها من بعضها مشكلة غشاء رقيق على سطح الركيزة ويفصل بينهما مايسمى بحدود الحبيبات.

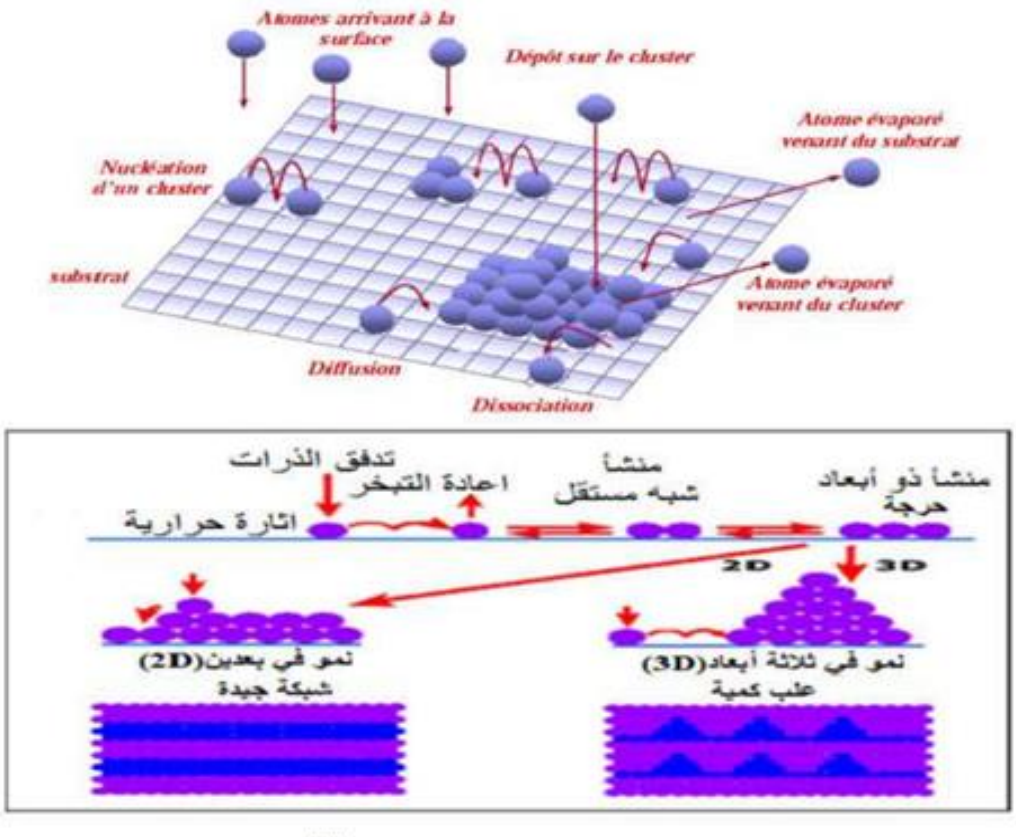


شكل.5.I. مخطط يوضح مرحة نمو الأغشية [28].

4.2.I أنماط نمو الأغشية الرقيقة

أما في ما يخص تصنيف أنماط النمو فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة [29]:

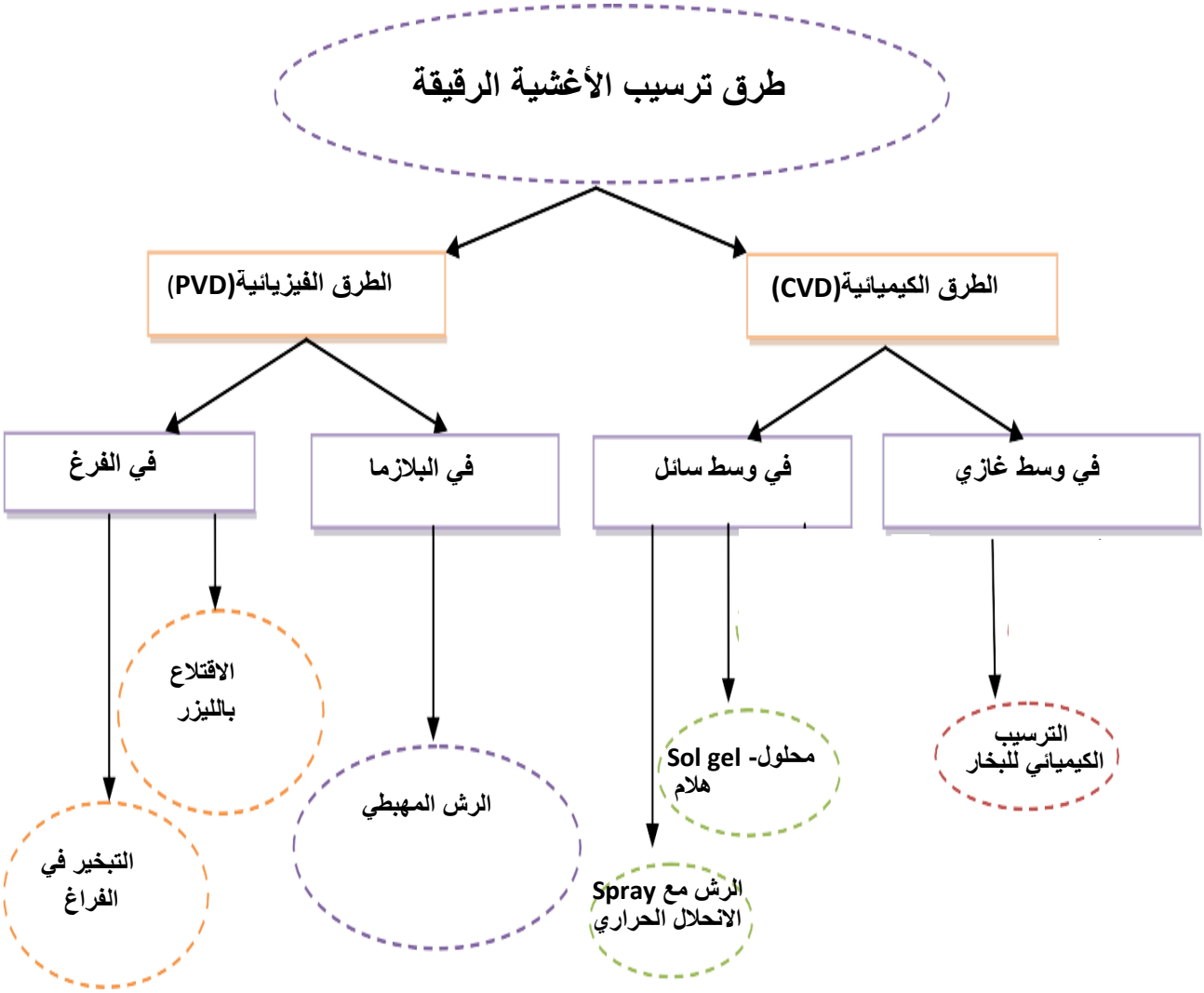
- ✓ نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب الذرات طبقة فوق أخرى على الركيزة ويدعى عادة بنمط (Frank-van der Merw) .
- ✓ نمط نمو ثلاثي الأبعاد (D3) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة عموديا فوق سطح الركيزة على شكل مجموعات ويسمى نمط(Volmer-Weber).
- ✓ نمط مختلط و يسمي عادة نمط(Stranski-Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين وتوضح هذه الأنماط في الشكل I.6.



شكل.6.I. مخطط يوضح أنماط نمو الأغشية [30] .

5.2.I تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة

نظرا لتعدد مجالات استخدام الشرائح الرقيقة مع التطورالتكنولجي الدائم ، كانت الحاجة إلى تحسين خصائص وجودة الشرائح الرقيقة محل اهتام العديد من العلماء وقد تعددت طرق تحضير الأغشية الرقيقة المستخدمة في تحضيرها وأصبحت لكل طريقة من طرق تحضير الأغشية مميزاتها الخاصة لتؤدي الغرض المطلوب. وتم تصنيف طرق ترسيب الأغشية الرقيقة وتصنف إلى نوعين وهما الطرق الفيزيائية و الطرق الكيميائية. كما هوموضح بالشكل:



شكل.7.I مخطط يبين مختلف أنواع طرق ترسيب الأغشية الرقيقة[27].

أ- الطرق الفيزيائية

➢ التبخير في الفراغ

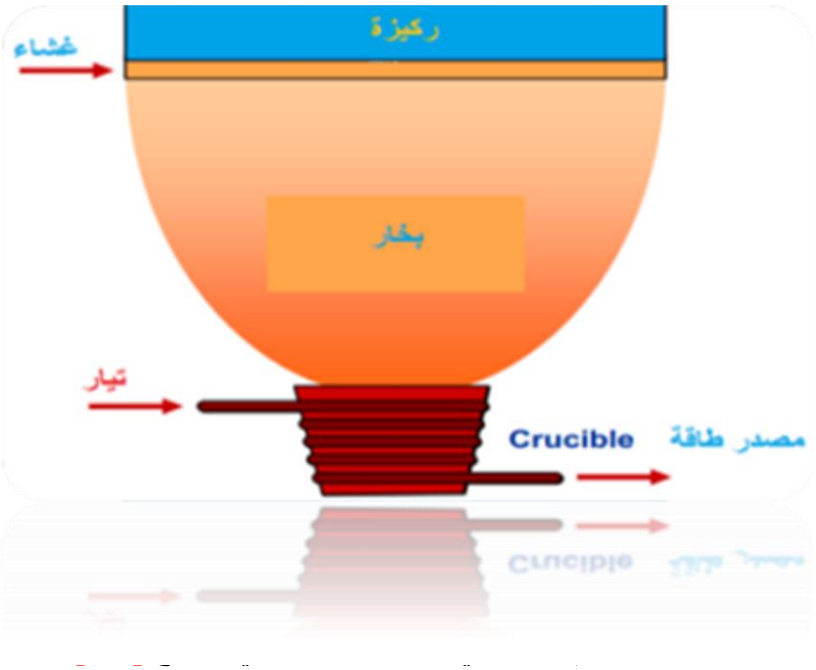
تعتمد هذه الطريقة على تبخير وتسامي المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها إلى درجة حرارة عالية داخل غرفة مفرغة من الهواء تحت ضغط منخفض جدا 10^{-2} Tor (بواسطة مضخة ثانوية)هذه الطريقة من الطرق المناسبة التي يمكن بواسطتها الحصول على خواص جيدة للغشاء المتكون.

- توضع المادة المراد ترسيبها في حامل يكون مقاوم للحرارة و درجة تبخره أكبر بكثير من درجة تبخر المادة

-يتم تسخين المادة حتى تصل إلى درجة التبخر بواسعة فعل جول أو باستخدام حزمة من الالكترونات عالية الطاقة من 5 إلى 10 Kev.

- عن طريق عملية التكثيف تترسب المواد المتبخرة على الركيزة وتشكل طبقة رقيقة [31].

كما هو موضح في الشكل .3.I. تعد هذه الطريقة ملائمة أكثر لتبخير المعادن و أشباه النواقل.



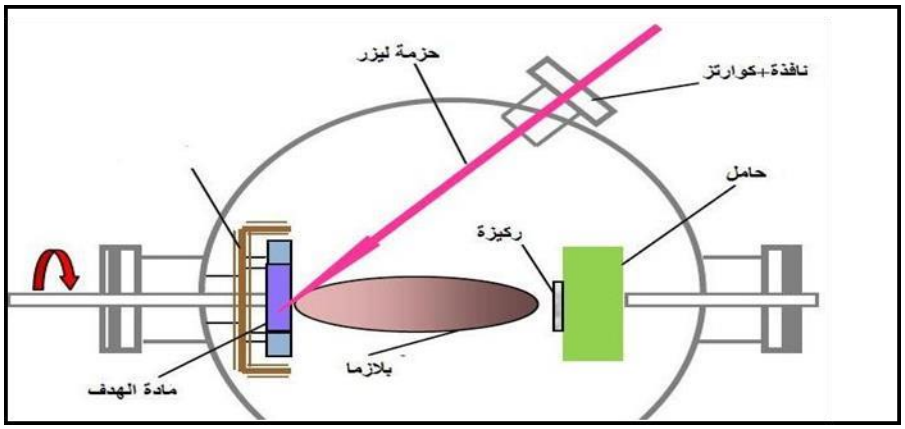
شكل8.I.رسم توضيحي لطريقة التبخير في الفراغ [32].

➢ **الإقتلاع بالليزر**

يعتمد مبدأ عمل هذه التقنية في ترسيب طبقات رقيقة على أشعة الليزر ، حيث يوضع الهدف (المادة المراد ترسيبها) في حاوية ذات فراغ عال ،ومن خلال منفذ الغرفة يتم توجيه حزمة من أشعة الليزر عالي الطاقة على مادة الهدف ، مما يؤدي الى اقتلاع الذرات من المادة مع تتشكل البلازما .

- يتم ترسيب المادة على الركيزة الموضوعة على التوازي مع حامل مادة الهدف فتشكل طبقة رقيقة [33] .

- ✓ يتعلق الطول الموجي لليزر على نوع مادة الهدف
- ✓ الشرائح المحضرة بهذه التقنية لها تبلور و خصائص بنيوية و ضوئية جيدة ويرجع ذلك إلى انخفاض وجود العيوب وزيادة حجم الحبيبات [34]
- ✓ تعتبر التكلفة الكبيرة هي السبب الرئيسي الذي يحد من استعمال هذه التقنية بكثرة.



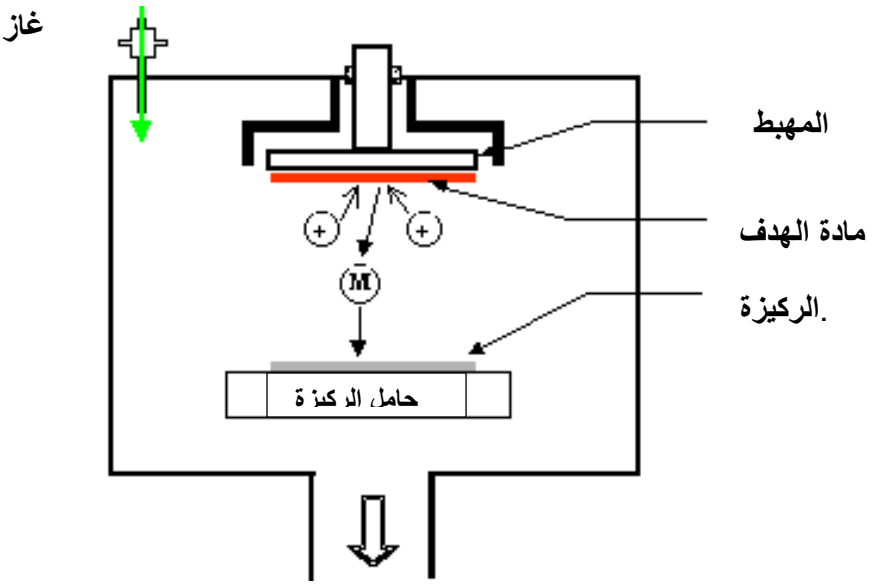
شكل.9.I رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر[35].

➢ **الرش المهبطي**

في هذه التقنية يتم داخل غرفة مغلقة قذف سطح المادة المراد ترسيبها (المهبط) بأيونات غير متفاعلة و تكون عموما غاز أرجون (Ar+) ،

- بتطبيق فرق جهد كهربائي معين بين القطبين (المهبط والمصعد)،و بوجود ضغط منخفض (10-6torr) يتم تأين ذرات الغاز و إنشاء بلازما تفريغ .

- يتم تسريع الايونات المنشأة بفعل فرق الجهد و تكون باتجاه المهبط (مادة الهدف) فتقتلع منه الذرات لتتموضع وتتكثف على سطح الركيزة المسخنة في درجات حرارة عالية مكونة طبقة رقيقة[36].



شكلI.10. رسم توضيحي لتقنية الرش المهبطي[37].

ب- الطرق الكيميائية

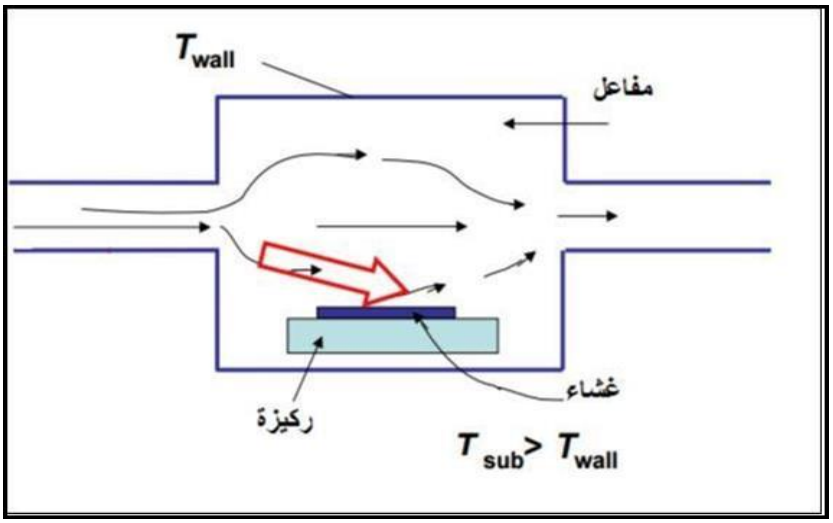
توجد عدة طرق كيميائية لترسيب الأغشية الرقيقة ونذكر من بينها:

- **تقنية الترسيب الكيميائي للبخار**

تعتمد هذه التقنية على التحولات الكيميائية التي تستخدم لترسيب مواد صلبة على شكل شرائح رقيقة حيث يتم تعريض الركيزة الى مركب أو عدة مركبات فيحدث تفاعل أو تفكك على سطح الركيزة مشكلة الغشاء الرقيق [38] .

تتميز هذه التقنية بعدة أنواع تختلف حسب وسائط التفاعل الكيميائي .من أبرزها[39]:

- الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما(PLCVD).
- الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض(LPCVD)



الشكلI.11 رسم تخطيطي لطريقة ترسيب البخار الكيميائي [40].

➢ **تقنية محلول-هلام**

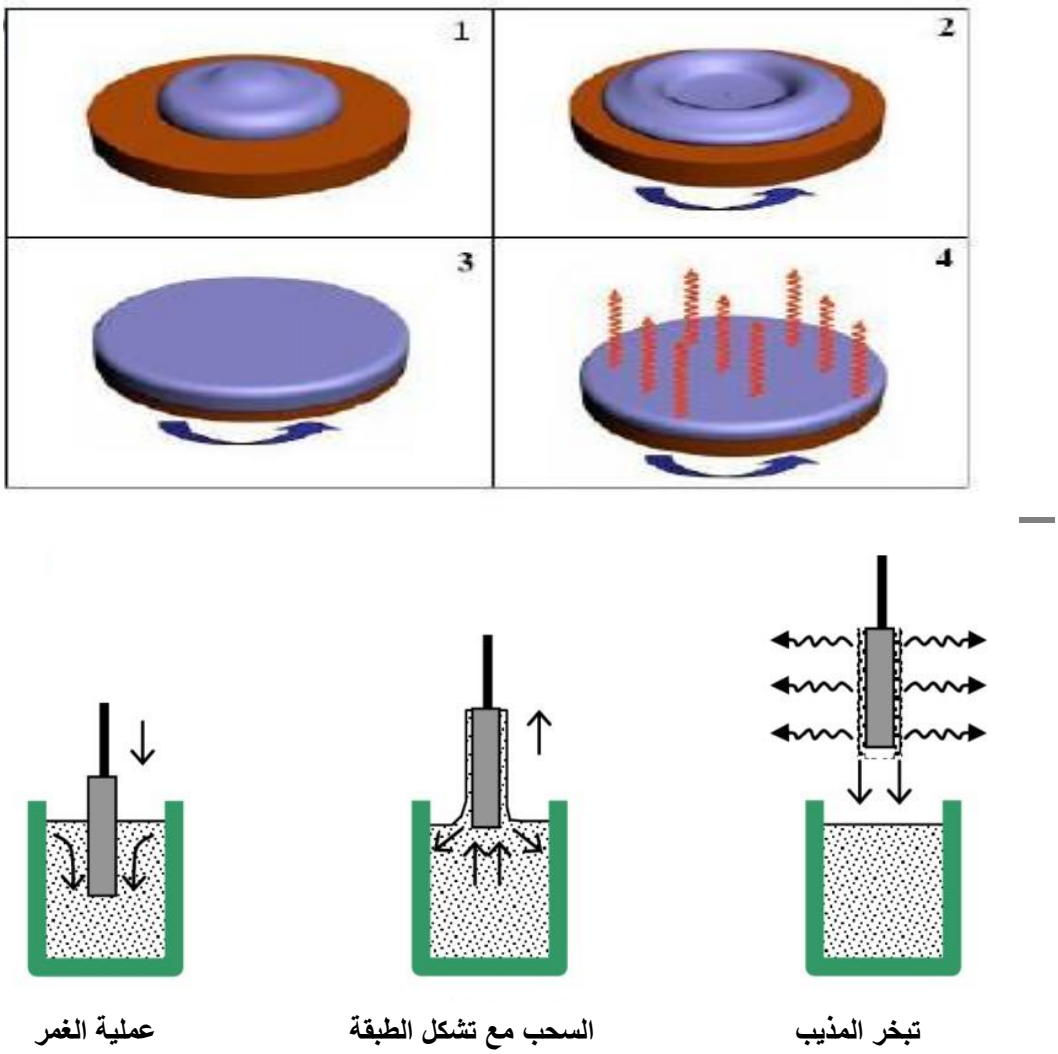
في هذه التقنية يمكن تشكيل الشرائح الرقيقة إنطلاقا من محلول(عادة تستخدم أملاح لاعضوية) يحتوي على متفاعلات بإحدى الطريقتين[41].

- **طريقة الغمس**

في هذه الطريقة ثلاث خطوات أساسية يوضحها الشكل (**الشكلI.12 b**) حيث يتم غمر الركيزة في المحلول لمدة معينة حتى يتم تغطيتها في المحلول ثم تسحب الشريحة بسرعة ثابتة حتى تترسب شريحة رقيقة على سطحها من كلا الوجهين، ثم يتم تبخر العناصر المتطايرة (المذيب)

- **طريقة الدوران (الطرد المركزي)**

في هذا النوع يتم وضع المحلول(على شكل قطرات) فوق الركيزة المثبتة على محور دوار متعامد مع سطحها حيث تتوزع مادة الترسيب على سطح الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي. يمكن التحكم في سمك الشريحة من خلال التحكم في سرعة الدوران (**الشكلI.12**) يوضح هذه الطريقة.



شكل**12.I**. رسم تخطيطي يوضح الترسيب بالدوران والترسيب بالغمس [42].

➢ تقنية الرش مع الانحلال الحراري

تعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية ، و قد تطورت في السيتنيات من القرن الماضي و ذلك بسبب الحاجة الملحة الى تقنية أقل تكلفة لتحضير الطبقات الرقيقة ذات مساحات كبيرة من الصناعات الفوتوفولطية بحيث أول من استخدم هذه الطريقة الباحثان(Hotle وAuger) سنة 1959 ، اذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا[43].

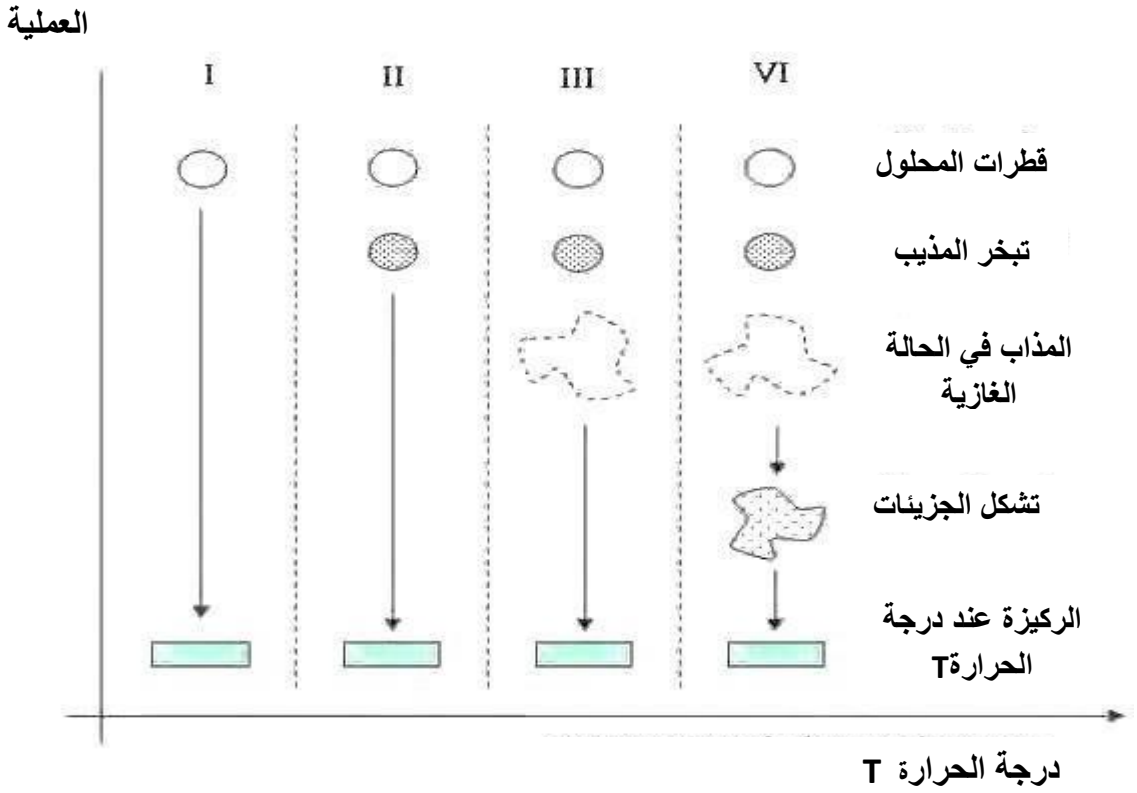
تعتبر طريقة الرش مع الإنحلال الحراري من أكثر الطرق شيوعا لتحضير الأغشية الرقيقة وذلك لأنها سهلة وأقل تكلفة، وهي الطريقة المتبعة لتحضير الشرائح الرقيقة في دراستنا.

تتم عملية الترسيب في تقنية الرش بالانحلال الحراري بثلاثة مراحل اساسية :

- تحضير المحلول (محلول الرش)
- توصيل المحلول من خلال وسط النقل الى الركيزة
- ترسيب الشريحة على الركيزة الساخنة

- **مبدأ عمل تقنية الرش مع الإنحلال الحراري**

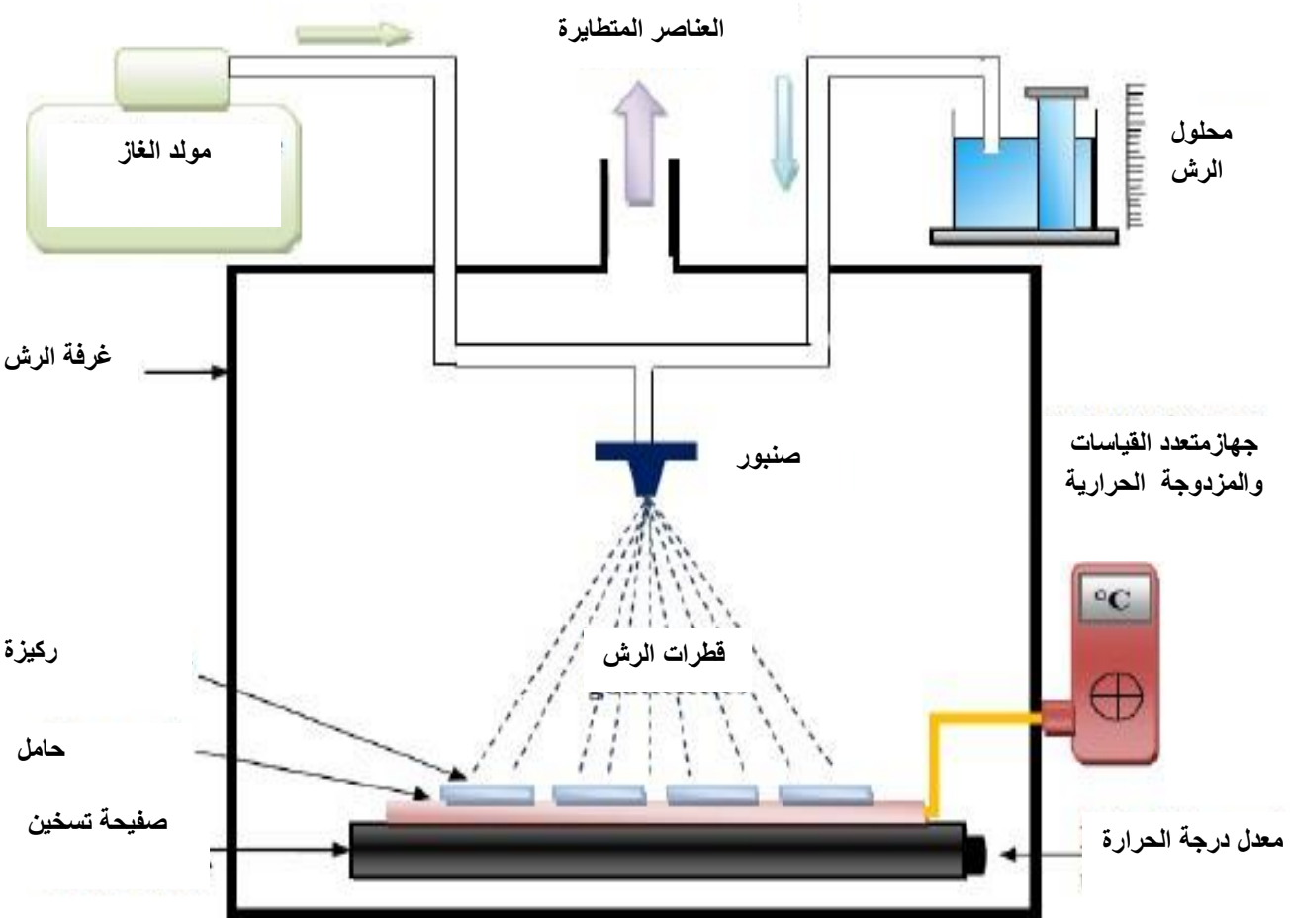
تتم عملية تكوين الشرائح الرقيقة في تقنية الرش بالانحلال الحراري عن طريق تقسيم محلول الرش في جهاز الترذيذ الى حبيبات رقيقة جدا ومتجانسة حتى يتم تبخير المذيب كعملية أولى قبل وصوله الى الركيزة على هيئة بخار ليحدث بذلك تفاعل كيميائي حراري بين ذرات المادة والركيزة الساخنة ونتيجة لهذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق [44] . كما موضح في الشكل المقابل



شكل**13.I**. رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل وترسيب جزيئات المادة بواسطة تقنية الرش الحراري.

- **منظومة الرش مع الانحلال الحراري**

تتألف منظومة الرش مع الإنحلال الحراري من عدة أجهزة بسيطة يمكن من خلالها تحضير الأغشية الرقيقة على ركائز مختلفة شكل**I.14**:



الشكل**I. 14**رسم تخطيطي يوضح منظومة الرش مع الانحلال الكيميائي الحراري[44].

◆ وظائف عناصر التركيب التجريبي [45].:

✓ **جهاز الرش:** وبه يتم رش المحلول على الركيزة

✓ **حامل جهاز الرش**: يتم عليه تثبيت جهاز الرش على بعد معين

✓ **السخان الكهربائي:** وذلك لغرض تسخين الركيزة

- ✓ **جهاز متعدد القياسات الرقمي**: لمعرفة درجة حرارة الركيزة الزجاجية الموضوعة على السخان الكهربائي.
- ✓ **صندوق زجاجي** :لحماية المنظومة من المؤثرات الخارجية
- ✓ **جهاز تفريغ من الهواء** : للتخلص من الغازات الناتجة

- **إيجابيات وسلبيات تقنية الرش مع الإنحلال الحراري**

الجدول التالي يلخص أهم الايجابيات والسلبيات لتقنية الرش مع الانحلال الحراري.

جدول .4.I. الايجابيات والسلبيات لتقنية الرش مع الانحلال الحراري [46].

إيجابياتها	سلبياتها
- يمكن تحضير أغشية ذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة - طريقة سهلة و إقتصادية قليلة تكلفة الأجهزة المصنعة والمستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة - يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر وبنسب مختلفة - يتم تحضير الأغشية في ظروف الجو الإعتيادية	- ترسيب شرائح أقل جودة مقارنة بتقنيات أخرى - صعوبة التحكم في حجم قطرات الرذاذ أي الحصول على شرائح أقل تجانسا.

◆ تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل منها:

- طبيعة المادة المستخدمة
- حجم قطرات الرذاذ
- المسافة بين الركيزة وجهاز الرش
- معدل الترسيب
- درجة حرارة الركيزة
- نوع الركيزة ومجالات التطبيق
- ضغط الهواء

I.3.المركب أكسيد الزنكZnO

هو عبارة عن شبه موصل ذات فجوة كبيرة و له شفافية عالية في أطوال الموجات المرئية و تحت الحمراء، و يتكون من المجموعة(II - VI) و عادة ما يكون من النوع n و هو مركب غير عضوي من الصيغة ZnO غير ملوثة و غير سامة و متوفرة. تعتبر هذه المادة من بين الأكاسيد الناقلة الشفافة الأكثر استخدامًا في التطبيقات التكنولوجية نظرًا لمزاياها وخصائصها الضوئية والكهربائية المهمة.

من بين ايجابيات المركب ZnO يمكننا أن نذكر[47]:

- هذا المركب غير سام وغير ملوث للبيئة ومتوفر كثيرا في الطبيعة
-

نبين في الجدول الموالي بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لهذا المركب.

جدول.I.5. بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمركب ZnO [48] .

درجة الانصهار (°C)	1975
الكتلة المولية ($g.mol^{-1}$)	81.38
الكتلة الحجمية ($g.cm^{-3}$)	5.6
انتالبي التكوين (kcal/mol)	83.17

I.3.1. الخصائص الفيزيائية للمركب ZnO

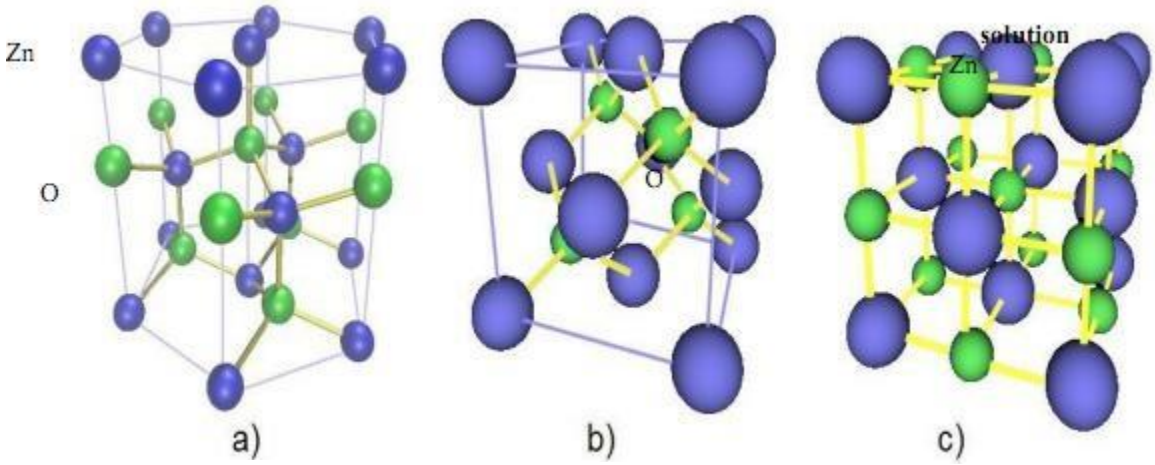
أ. البنية البلورية

دراسات عديدة بينت بأن أكسيد الزنك ZnO يمكن أن يتواجد في ثلاث أطوار بلورية حسب شروط التحضير[49].

- ✓ البنية ويرتزايت (Wurtzite) هي بنية بلورية سداسية و من ناحية

الترموديناميك الحراري مستقرة في الشروط العادية درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي

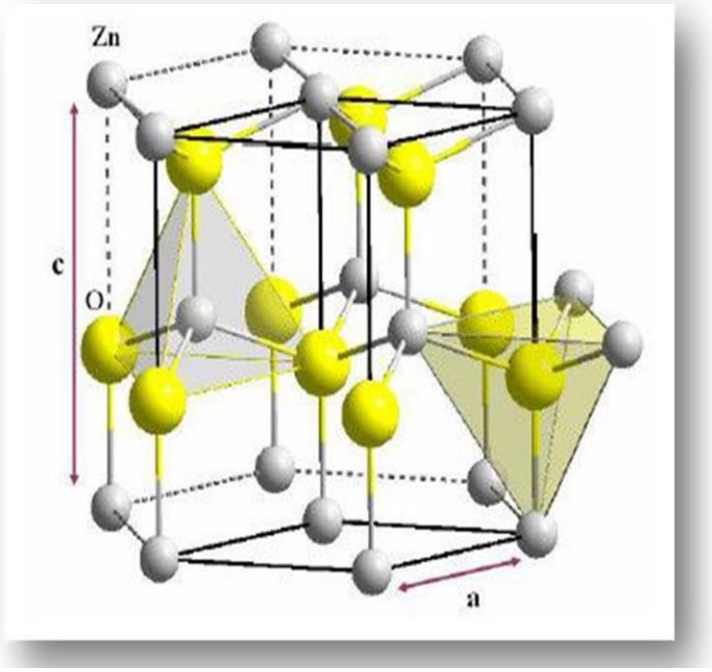
- ✓ البنية المكعبة (Zinc Blnide) وهي بنية غير مستقرة وتظهر عند ضغوط مرتفعة
- ✓ البنية روك سالت(Rock Salt)"NaCl" التي تظهر عند ضغوط مرتفعة جدا.



البنية ويرتزايت البنية المكعبة البنية روك سالت

شكل.15.I. أنواع البنى البلورية لمركب ZnO .(اللون الأزرق :ذرات الزنك ، اللون الأخضر : ذرات الأكسجين) [50].

الشكل.**I**.16 يبين خلية البنية السداسية ويرتزايت للمركب ZnO. أيونات الأوكسجين تتموضع في شبكة سداسية متراصة حيث أيونات الزنك تشغل نصف المواضع الانغراسية في الهرم الرباعي لها نفس توزيع ذرات الأوكسجين.



شكل.16.I . رسم تخطيطي يبين خلية البنية السداسية للمركب ZnO[50].

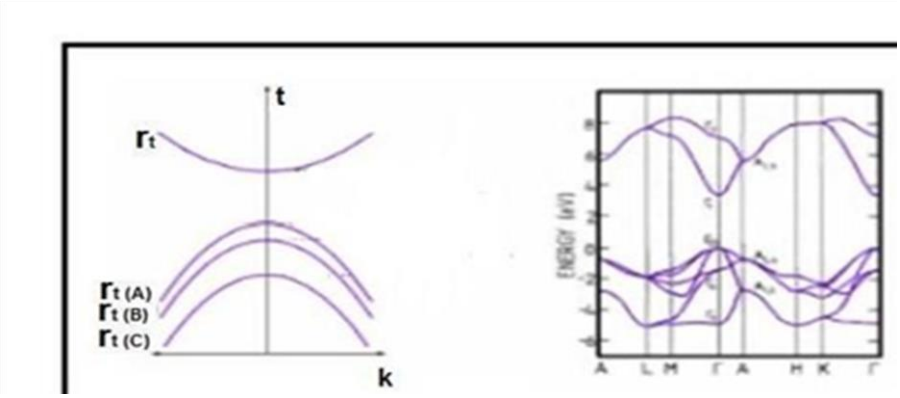
ب - البنية الإلكترونية

البنية الإلكترونية للأوكسجين والزنك التي هي العناصر المكونة للمركب ZnO كالتالي:

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

$O:1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

الحالات 2p للأوكسجين تشكل عصابة التكافؤ بينما الحالات 4s للزنك تشكل منطقة أو عصابة النقل للمركب ZnO. الشكل يبين تغيرات البنية الإلكترونية لعصابات هذا المركب والتي تبين بأن ZnO هو شبه ناقل ذو فاصل طاقي مباشر.



شكل.17.I. يوضح فجوة الطاقة المباشرة لZnO[51].

ج- الخصائص الكهربائية

أكسيد الزنك هو شبه ناقل يمتلك فاصل طاقي مباشر و عريض حوالي(3.3eV). قيمة الفاصل الطاقي لهذا المركب يمكن أن تتغير حسب طريقة التحضير ونسبة التطعيم [52].

في الحالة العامة يكون هذا المركب شبه ناقل ذاتي من نوع n. النوع p لهذا المركب من الصعب الحصول عليه.

قيمة الناقلية كبيرة لشرائح الرقيقة أكسيد الزنك النقي ترجع إلى تركيز حوامل الشحنة(إلكترونات). وهذا التركيب الكبير للإلكترونات يسند إلى الفرق بالنسبة إلى (ستيكيومترية)أو عيوب في البنية. يمكن الحصول على ناقلية كبيرة في ZnO من نوع n بسبب العيوب الذاتية وعناصر التطعيم)…..B،Ga،In،Al([53].

حركية الإلكترونات في الشرائح الرقيقة ZnO هي من رتبة [20-30cm^2 /v.s]، إضافة إلى ذلك يمكن الحصول على حركية عظمى في البلورات البسيطة ل ZnO من رتبة 200 cm^2 /V.s.

دراسات عديدة بينت بأن المعالجة الحرارية المناسبة في درجةحرارة عالية يمكن أن تغير بصفة معتبرة الخواص الكهربائية للبلورات[54].

د. الخصائص الضوئية

يمكن لموجة كهرومغناطسية إلى أن تمتص كليا من شبه ناقل إذا كانت طاقة هذه الموجة لها القدرة على نقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل أي إذا كانت هذه الطاقة أكبر أو تساوي قيمة الفاصل الطاقي لشبه الناقل.

الشفافية الضوئية الكبيرة للمركب ZnO في المجال المرئي أوالقريب من تحت الحمراء للطيف الضوئي بسبب الفاصل الطاقي العريض لهذا المركب. عتبة الإمتصاص الأساسي لZnO تكون في مجال الأشعة الفوق بنفسجية

الشكل 14.I يبين صعود فجائي لمعامل الإمتصاص عند طول موجة $\lambda \approx 385nm$ التى تمثل قيمة طول موجي في المجال فوق البفسجية وهذا ما يفسر قيمة الفاصل الطاقي العريض للشرائح الرقيقة لهذا المركب ($Eg \approx 3.3$ eV) .

جدول.I.6. بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك [55].

معامل الإمتصاص	10^4 cm^{-1}
معامل الإنكسار عند طول موجي λ=560nm|	1.8-1.9
الشفافية (مرئي)	80%-90%
الفاصل الطاقي (eV)	3.3

I.2.3.العيوب البلورية في ZnO

المواد الصلبة البلورية ليست مثالية أبداً وهي تحتوي دائمًا على عيوب يمكن أن تظهر في الشبكة البلورية بأنواع مختلفة)فجوات، ذرات في موقع بيني أو انغراسي، شوائب)ذرات غريبة(، ...(. تؤدي هذه العيوب إلى انشاء مستويات طاقة منفصلة)حالات طاقة محلية في العصابة الممنوعة لهذه المواد(كما يبينه الشكل.I.15. مثلما هو الحال في جميع أشباه النواقل فإن العيوب تؤثربصفة معتبرة على الخصائص الفيزيائية

(الضوئية والكهربائية،...) للمركب ZnO. يعتمد وجود أنواع العيوب في المادة على طريقة النمو والشروط التجريبية لتحضير هذه المواد.

من ناحية أخرى يتعلق تركيز العيوب في البلورة على طاقة تكوينها. في الحالة العامة فإن الأنواع المختلفة من العيوب التي قد توجد في المواد هي:

- عيوب نقطية (ذرات انغراسية ، فجوات ، ذرات غريبة)
- عيوب خطية(انخلاعات...،) .
- عيوب سطحية(حدود حبيبية.... ،) .



شكل.I. 18.مخطط عصابات لأشباه النواقل بوجود عيوب في هذه المادة.

I.3.3.التطعيم :

تعرف عملية التطعيم أو التشويب بأنها إضافة متعمدة للشوائب معينة إلى أشباه الموصلات النقية، تعمل هذه الشوائب على زيادة التوصيل الكهربائي للمادة و على ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة و تضاؤل و إختفاء النوع الأخر و يوجد نوعان من التطعيم[56].

- ✓ **من نوع n:**

يسمى هذا النوع من التطعيم بالنوع السالب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الإلكترونات بينما حاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات و يتم الحصول على هذا النوع بإضافة ذرات من المجموعة الخامسة في الجدول الدوري يطلق عليها بالعناصر المانحة)Doner(مثل الفوسفور، الزرنيخ و الانتيمون [57]. كما أنه يتم عن طريق استبدال ذرات المعدن أو الأكسجين بذرات مرغوب فيها،

✓ **من نوع p:**

يسمى هذا النوع من التطعيم بالنوع الموجب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الفجوات بينما حاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات عكس ما هو عليه في النوع n، و يتم الحصول على هذا النوع بإضافة ذرات من المجموعة الثالثة في الجدول الدوري يطلق عليها بالعناصر الأخذة)Acceptor(مثل الأنديوم، الألمنيوم و الكالسيوم [22]. لا يزال التطعيم من نوع p للأكاسيد الناقلة الشفافة موضوع بحث، و قد أجريت في السنوات الأخيرة دراسات عن هذا النوع، حيث أن أكسيد الزنك هو أكثر الأكاسيد دراسة في هذا النوع من التطعيم، و يجرى التطعيم باستبدال ذرات الأكسجين بذرات الأزوت) N(و كذلك عن طريق التطعيم المزدوج المنيوم – نيتروجين) Al-N([57].

الجدول التالي يوضح تطعيم الأكاسيد الناقلة وأنواعها :

نوع الـ (TCO)		
TCO النقية	TCO المطعمة	
	نوع n	نوع p
CdO, SnO_2 , ZNO, In_2O_3, $MgIn_2O_4$ $CdGa_2O_4$ Cd_2SnO_4 , $CdSnO_2$ Zn_2SnO_4, $ZnSnO_3$, $Zn_2In_2O_5$, $ZnGa_2O_4$ $In_4Sn_3O_{12}$, $GaInO_3$.	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In_2O_3 : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO_2 : Sb, As, P, F, Cl $CdSb_2O_6$: y	$CuMO_2$ (M - Al, Ga, Sr, and Ln - lanthanides); in which Cu acts as dopant Or M_2O_3:Cu In_2O_3A: g - ZnO:(Ga and N) (codoped).

جدول.I.7. يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة [57].

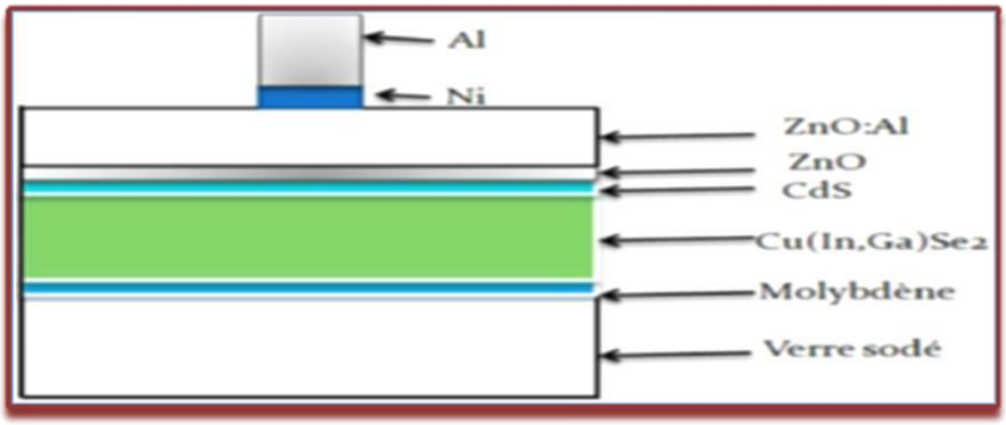
I.4 . تطبيقات الشرائح الرقيقة

❖ **الخلايا الشمسية**

الخلية الشمسية أو الخلية الكهروضوئية هي مكون إلكتروني مصنوع من مواد شبه ناقلة ترتكز على تحويل الطاقة الشمسية إلى تيار كهربائي بفعل التأثير الكهروضوئي. يتطلب ذلك وجود أقطاب كهربائية شفافة وناقلة في المجال المرئي ، من أجل ضمان مرور التيار الكهربائي المتولد من خلال المكون وذلك مع السماح بمرور الضوء.

التطور المحقق في السنوات الأخيرة في مجال الخلايا الشمسية المكونة من الشرائح الرقيقة التي أساسها المركب ZnO يعتبر تطورا مهما و ملحوظا. هذا المجال يتطلب وجود أقطاب شفافة وناقلة في نطاق الضوء المرئي وذلك من أجل ضمان مرور التيار الكهربائي المتولد من خلال المكون وذلك مع السماح بمرور الضوء كما سبق و أن ذكرنا.

أكسيد الزنك يمكن أن يستغل كقطب شفاف في الخلايا الشمسية أو الخلايا الكهروضوئية وذلك للخصائص الكهربائية و الضوئية الجيدة التي يمتلكها هذا المركب.

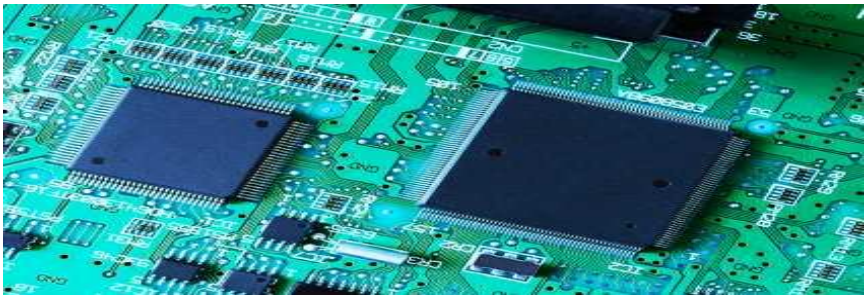


شكل.19.I. شكل عام يوضح مختلف الطبقات الشرائح الرقيقة(المكونة لخلية شمسية) [58].

❖ الدوائر الكهربائية

تاريخياً اعتمدت صناعة أشباه الموصلات علي شرائح رقيقة ثنائية الأبعاد ومسطحة والتي بدورها تستخدم في الدوائر الالكترونية لجميع الأجهزة الالكترونية والكمبيوتر. وهذا الغشاء الرقيق جداً (يصل سمكه إلى بضع مئات من النانومترات) تصنع من المواد الزجاجية أو البلاستيكية المرنة فتح مجالاً واسعاً أمام صناعة الالكترونيات.

وبالإضافة لذلك رقة هذه المواد جعلت منها مكاناً مناسباً لترسيب مواد أخرى عليها مما يضاعف عدد الدوائر الالكترونية في حجم صغير جداً مثل الدوائر المتكاملة والتي لا يتعدى حجمها إلى بضع سنتيمترات وبها آلاف الدوائر الالكترونية. وصغر حجمها يجعلها منخفضة استهلاك الطاقة ويتيح تصنيعها في ثلاثة أبعاد.

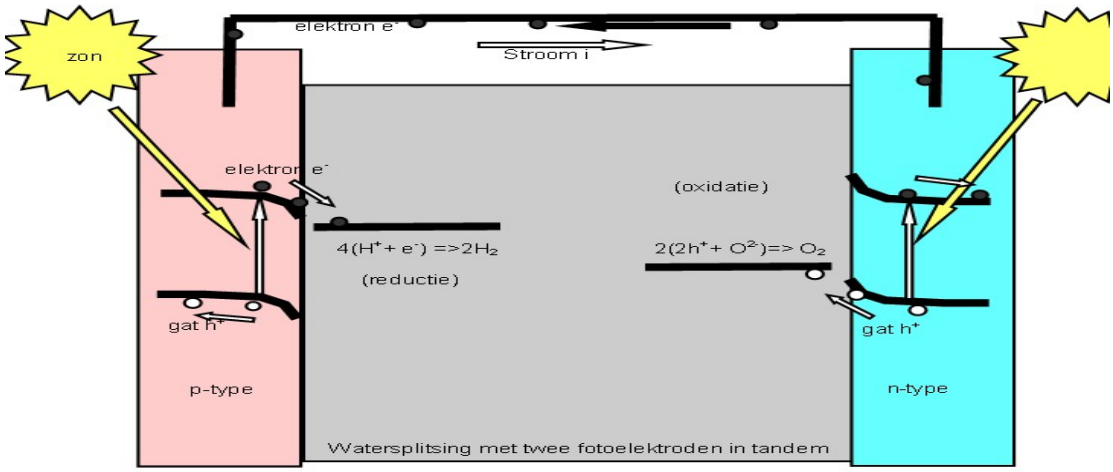


شكل.I. 20.لوحة الكترونية تحتوي على شرائح الكترونية.

❖ الخلايا الكهروضوئية الكيميائية

يتم تشعيع الالكترون بالضوء مما يجعل المادة تمتص الضوء وتعطي تيارا كهربائيا .

واعتماد هذا التيار الكهربي على الطول الموجي للضوء الساقط وعلى فرق الجهد بين الاقطاب وعلى محلول التوصيل وتتم عملية التحلل الضوئي على سطح الأقطاب الكهربية. وبذلك تتحول الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربية ويمكن الاستفادة منها في التطبيقات العملية.



شكل.I. 21.يوضح آلية عمل خلية كهروضوئية كيميائية

❖ العدسات الالكترونية

هذه العدسات مصممة بحيث أنها تعمل في مدى جزء صغير من الطيف الكهرومغناطيسي ولا تسمح لبقية الطيف بالنفاذ وهي عبارة عن شرائح رقيقة من مادة يكون معامل انكسارها مناسب في المدى المطلوب العمل به.



شكل.I.22.يمثل صورة لعدسة الكترونية

❖ **شاشات العرض المسطحة**

هي شاشات عرض تعمل بتقنية متقدمة جداً عن الشاشات القديمة حيث أنها أعلى في النقاء وصفاء الصورة وأعلى في الأداء من غيرها حيث أنها لا تستهلك طاقة عالية كما أنها لا تلوث الطبيعة مثل باقي الشاشات ولها تكلفة أقل حيث أن بيئة تصنيعها أقل تلوث عن بيئة تصنيع شاشات العرض القديمة.



شكل.I. 23.صورة لشاشة عرض الكترونية .

❖ **تخزين البيانات**

تخزن البيانات في هذه الأدوات حيث أنها تكتب ميكانيكياً بمقياس النانو وتقرأ بواسطة حافة رقيقة جداً وتمسح حرارياً ومثال على هذه الأجهزة (IBM) والتي تستخدم فيها أفلام رقيقة جداً من البوليمر كوسط تخزين وفي بعض الأحيان تستخدم سبائك من Ni-Ti (SMA) كذاكرة.

❖**المكثفات الفائقة**

كانت أول فكرة لتخزين الشحنة عام 1950م وحازت على براءة اختراع وكانت عبارة عن موصلين كهربيين بينهما عازل أحدهما يحمل شحنة موجبة والآخر يحمل شحنة سالبة.

ثم تطورت صناعة المكثفات بعد ذلك حتى وصلت إلى المكثفات الفائقة حيث أن المكثفات الفائقة هي أجهزة تخزين للطاقة كهروكيميائياً.

❖ **مستشعر الغاز**

في وجود غازات معينة فإن الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة و الشفافة يمكن أن تتغير. يتم امتصاص الغاز على سطح الشريحة الرقيقة أو على حدود حبيباتها. يمكن للجزيء الممتز التقاط إلكترون حر وبالتالي يؤدي هذا إلى نقص في الناقلية الكهربائية للشريحة.النسبة بين المقاومية الكهربائية قبل وبعد ملامسة الغاز تسمى بحساسية المستشعر. الغاز المكشف عنه ليف بالضرورة يمكن أن يمتز على سطح المستشعر وهذا يمكن له أن يساهم في اضطراب الأصناف المؤكسجة الموجودة على السطح ويكون سبب في عدم انتظام للمقاومية.

يرتبط أداء مستشعر الغاز)الحساسية والانتقائية والاستقرار،...(ارتباطًا وثيقاً بالمواد المستخدمة، سواء تعلق الأمر بتركيبها ، حالة سطحها. نظرًا لخصائصه الكيميائية فإن أكسيد الزنك هو من المواد المهمة في صناعة الكواشف عن الغازات حيث تم استخدام مستشعرات غاز أساس تركيبها أكسيد الزنك للكشف عن ثاني أكسيد الأزوت أو أول أكسيد الكربون.



شكل.I. 24.صورة لمستشعر غاز.

الفصل الثاني

تحضير العينات وتقنية التحليل المستعملة

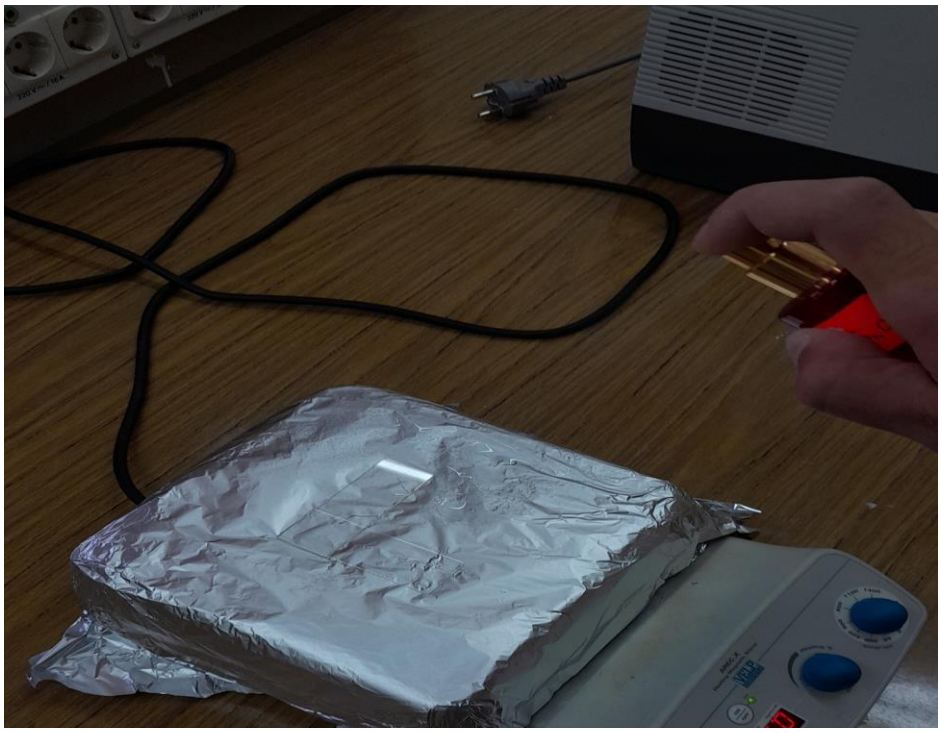
1.II. مقدمة

في هذا الفصل سنقوم بعرض المراحل العملية المتبعة لتحضير شرائح رقيقة لأكسيد الزنك النقي وكذلك المطعم بالألمنيوم ودراسة خصائصها الضوئية . هذه الشرائح قد تم ترسيبها بتقنية الرش مع الانحلال الحراري على ركائز من الزجاج ، استخدمنا تقنية التحليل الضوئي لمطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لدراسة الخصائص الضوئية ، يرتكز الهدف الأساسي لهذا العمل على دراسة تأثير نسبة التطعيم بالألمنيوم وكذلك تأثير نسبة تركيز محلول الرش على الخصائص الضوئية لشرائح هذا المركب .

2.II. عناصر تركيب تقنية الرش مع الانحلال الحراري

عناصر التركيب المكونة لتقنية الرش مع الانحلال الحراري المستخدمة لتحضير الشرائح مبينة في (شكل.II .1) وتتمثل في :

- مرذاذ في شكل قنينة زجاجية شفافة تحتوي على محلول الرش .
- جهاز التسخين لركائز الشرائح حيث يتم التحكم في درجة الحرارة وتحديدها بدقة باستخدام منظم درجة حرارة رقمي متصل بمزدوجة حرارية .
- شرائح من الزجاج كركائز لشرائح الترسيب .
- لتحضير سلسلة شرائح أكسيد الزنك النقي استخدمنا محلول الرش المتكون من مسحوق خلات الزنك ثنائي الهيدرات $Zn(C_2H_3O_2)_2{\cdot}2H_2O$ مذابا في الميثانول (CH_3OH) ، اضافة لذلك لتحضير سلسلة شرائح أكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم استخدمنا مسحوق نترات الألمنيوم $(Al(NO_3).9H_2O)$ كمصدر للتطعيم.



شكل II .1. عناصر التركيب المكونة لتقنية الرش مع الانحلال الحراري لترسيب الشرائح

3.II. مبدأ عمل تقنية الرش مع الانحلال الحراري

إن طريقة الرش مع الانحلال الحراري تعتبر من بين تقنيات الترسيب الكيميائي المفضلة لتحضير شرائح رقيقة ذات نوعية جيدة من حيث الخصائص الفيزيائية (ضوئية ، كهربائية ، ....) من أجل استخدامها في عدة ميادين صناعية وبصفة خاصة في مجال الخلايا الشمسية والالكترونيات الضوئية[4] .

مبدأ عمل هذه التقنية يرتكز على عملية رش ميكانيكي لمحلول يحتوي على العناصر الكيميائية التي يتم اختيارها لترسيب المركب المطلوب (خلات الزنك مذابة في الميثانول في دراستنا) . محلول الرش يخرج من فتحة صنبور المرذاذ على شكل قطرات رقيقة وشبه متماثلة باتجاه سطح ركيزة الترسيب (ركيزة من الزجاج) تكون مسخنة في درجة حرارة عالية (400 مئوية في حالتنا)

تسخين الركيزة في درجة حرارة عالية ومناسبة ضروري لتكوين المركب بنوعية وخصائص فيزيائية جيدة فهي تساهم بصفة أساسية في عملية تحلل العناصر المذابة في محلول الرش وتنشيط التفاعلات الكيميائية لتكوين المركب المراد ترسيبه بعد تبخر العناصر التي لا تدخل في تكوينه . عند الانتهاء من عملية الرش يتم ايقاف تسخين الركيزة بتناقص تدريجي لدرجة الحرارة الى غاية درجة حرارة الغرفة حيث تترك العينة مدة كافية على سطح صفيحة التسخين للسماح باكتمال عملية الأكسدة والنمو البلوري للشريحة وكذلك لتفدي حدوث تشققات على سطح الشريحة أو انكسارها.

التقنية بعدة ايجابيات نذكر منها [41]:

- تتميز هذه تقنية الترسيب للشرائح اقتصادية وغير مكلفة وذلك لأن الجهاز لا يحتوي على نظام تفريغ أو أنظمة معقدة ومكلفة مقارنة بالكثير من تقنيات الترسيب الأخرى .
- تقنية ترسيب بسيطة وغير معقدة من حيث طريقة تشغيل جهاز الرش .
- يمكن ترسيب شرائح على ركائز ذات مساحات كبيرة مع التصاق جيد واستقرار كبير في خصائصها الفيزيائية مع مرور الزمن .
- تقنية فعالة لتحضير شرائح بسرعة ترسيب عالية .

- طريقة تم تطويرها بصفة خاصة لترسيب شرائح الأكاسيد الناقلة والشفافة لاستخدامها في تطبيقات صناعية من بينها الخلايا الشمسية .
- من بين سلبيات هذه الطريقة :
- استخدام المحاليل الكيميائية فقط لترسيب الشرائح أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة المكونة للشريحة بشكل مباشر .
- ضياع قسم من محلول الرش أثناء عملية ترسيب الشرائح .

II.4. المراحل العملية لتحضير الشرائح

توجد مراحل أساسية يجب انجازها تسبق عملية ترسيب الشرائح ، تتمثل هذه المراحل في تحضير محلول الرش المناسب من حيث الحجم والتركيز وحساب الكتلة الموافقة من مسحوق خلات الزنك ومسحوق نترات الألمنيوم وكذلك اعداد وتنظيف ركائز الترسيب (الشرائح).

II.4.1 تحضير محاليل الرش

محلول الرش يتكون من مسحوق خلات الزنك $Zn(C_2H_3O_2)_2{\cdot}2H_2O$ كمصدرللزنك يتم اذابته في الميثانول بتراكيز محددة حسب الشروط العملية لتحضير الشرائح في هذه الدراسة (سلسلة شرائح أكسيد الزنك النقي) .لقد قمنا كذلك كما ذكرنا سابقا بتحضير سلسلة أخرى من شرائح أكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم (ZnO :Al) حيث استخدمنا نترات الألمنيوم كمصدر للتطعيم $(Al(NO_3).9H_2O)$. بعد اعداد محلول الرش فإنه يتم خلطه بالتأثير المغناطيسي (**شكل.II .2**)

في درجة حرارة الغرفة الى غاية الانحلال التام للمسحوق في الميثانول حيث يكون المحلول بمظهر شفاف ومتجانس (حوالي عشر دقائق).

الشكل التالي يوضح مظهر محلول الرش بعد عملية الخلط بالتأثير المغناطيسي



شكل 2.II. مظهر محلول الرش (إذابة خلات أكسيد الزنك في الميثانول بعد عملية الخلط بالتأثير المغناطيسي).

كتلة مسحوق خلات الزنك المذابة في الميثانول لتحضير شرائح أكسيد الزنك النقي بتراكيز مولية مختلفة قد تم حسابها بالعلاقة:

$$m = M.C.V \qquad (II.1)$$

m : كتلة خلات الزنك ثنائي الهيدرات (g)،

M : الكتلة المولية لخلات الزنكثنائي الهيدرات (g/mol)،

C : تركيز المحلول (mol/l)،

V : حجم المحلول (المذيب)(ml).

تحضير سلسلة شرائح أكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم أنجزت بإذابة كتلة مناسبة من خلات الزنك مذابة في الميثانول محسوبة بالعلاقة السابقة بتركيز مولي (0.1mol/l) مع اضافة كتلة من مسحوق نترات الألمنيوم الموافقة لنسبة التطعيم المختارة في هذه الدراسة .

II.4. 2. تحضير ركائز الشرائح

لقد قمنا باختيار ركائز ترسيب من زجاج على شكل شرائح مساحتها (1.5*2)cm2 بسمك 0.1cm وتم تقطيعها بقلم ماسي . تتمثل أهمية اختيار الزجاج كركائز في عدة ايجابيات :

- شفافية عالية تناسب اجراء القياسات الخاصة بالتحليل الضوئي للشرائح .

قيمة التمدد الحراري للزجاج متقاربة جدا مع قيمة التمدد الحراري لأكسيد الزنك مما يساعد في الالتصاق الجيد للترسيب وكذلك يمكنه أن ينقص من تأثير الاجهادات على السطح البيني شريحة- ركيزة.

- (α (زجاج) = 8. 5 x $10^{-6}K^{-1}$ ،α (ZnO) = 7.2 x 10^{-6} K^{-1}) [59]

- متوفر وغير مكلف من الناحية الاقتصادية .

إن تنظيف الركائز (غبار ، شحوم ، رواسب أخرى) ضروري لتحضير وتبلور شرائح ذات التصاق جيد بالركائز وبسمك منتظم ومتجانس ، يجب أن تكون الركائز كذلك خالية من العيوب السطحية (تشققات ، تشوه سطحي في عدم تجانس السمك ، .....)

لقد قمنا بتنظيف الركائز وفقا للمراحل العملية التالية :

- تنظيف بالماء المقطر
- تنظيف بالميثانول
- تجفيف باستخدام ورق خاص

5.II.الخصائص الفيزيائية والكيميائية

يمكننا أن نوضح في الجدول**1.II** و الجدول**2.II** الخصائص الفيزيائية والكيميائية الأساسية لخلات الزنك ونترات الألمنيوم المستخدمين كمصدر لتحضير شرائح أكسيد الزنك النقي وأكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم.
بالاضافة الى ذلك نبين في الشكل 3.II و الشكل 4.II المظهر الخارجي لهما.

المظهر الخارجي	مسحوق بلوري ذو لون أبيض
الصيغة الكيميائية	$Zn(C_2H_3O_2)_2\ 2H_2O$
الكتلة المولية	49 g/mol،219
الكتلة الحجمية	47 g/cm^3،1
درجة حرارة الإنصهار	237 °C
الذوبانية	قابل للذوبان في الماء وفي الميثانول،...

جدول1.II. بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لخلات الزنك ثنائي الهيدرات.



شكل. 3.II . خلات الزنك ثنائي الهيدرات.

المظهر الخارجي	مسحوق بلوري ذو لون أبيض
الصيغة الكيميائية	$Al(NO_3).9H_2O$
الكتلة المولية	13 g/mol،375
الكتلة الحجمية	72 g/cm^3،1
درجة حرارة الإنصهار	73 °C
الذوبانية	قابل للذوبان في الماء وفي الميثانول،...

جدول**II..2.**بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لنترات الألمنيوم.



شكلII.4 . نترات الألمنيوم.

II.6. شروط العمل التجريبي لترسيب الشرائح

شروط العمل التجريبي التي اخترناها في هذه الدراسة لتحضير سلسلة شرائح أكسيد الزنك النقي(ZnO) وكذلك سلسلة شرائح أكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم (ZnO :Al) مفصلة في الجدول **(3.II)** و الجدول **(4.II)** على التوالي. مناقشة نتائج قياسات الخصائص الضوئية للشرائح وفق هذه الشروط التجريبية ستبين بصفة مفصلة في الفصل الموالي .

العينات	تركيز المحلول (mol/l)	المدة الزمنية للرش (mn)	درجة حرارة الركيزة (°C)	البعد فتحة الصنبور- ركيزة (cm)
1	0.03	5	400	25
2	0.06			
3	0.09			
4	0.12			

جدول II.3 . الشروط التجريبية لتحضير الشرائح الرقيقةZnO

(السلسلة الأولى من الشرائح المحضرة).

العينات	تركيز التطعيم (% وزنا)	المدة الزمنية للرش (mn)	تركيز المحلول (mol/l)	درجة حرارة الركيزة (°C)	البعد فتحة المنبور-ركيزة (cm)
1	0	5	0.1	400	25
2	2.5				
3	7.5				

جدول. 4.II. الشروط التجريبية لتحضير الشرائح الرقيقة ZnO (السلسلة الثانية من الشرائح

7.II. دراسة الخصائص الضوئية

دراسة الخصائص الضوئية للشرائح (الشفافية ، الفاصل الطاقي ، طاقة أورباخ ، قرينة الانكسار ، ...) هي قياسات ضرورية لمعرفة الشروط التجريبية الفضلى لتحضير شرائح بنوعية ومردود جيد لاستخدامها في تطبيقات صناعية متعددة نذكر منها بصفة خاصة مجال الخلايا الشمسية والالكترونيات الضوئية .

من بين طرق تحليل الخصائص الضوئية للشرائح استخدمنا تقنية مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية **(شكل.5.II)** . القياسات الطيفية للشفافية (النفاذية) في هذه التقنية تسمح بتحديد قيم الفاصل الطاقي ، سمك الشرائح ، ... .



شكل II.5. جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية

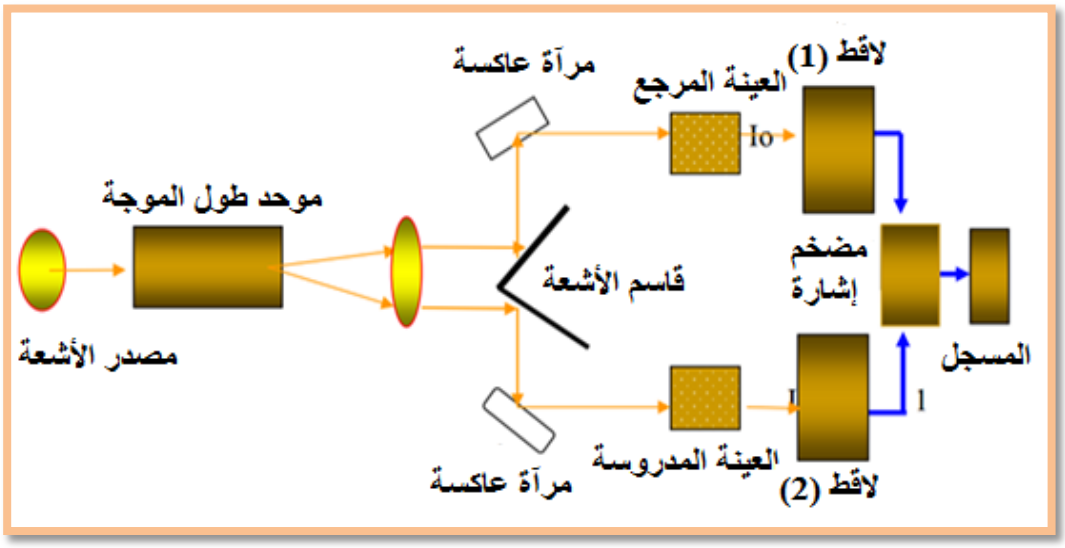
(مخبر الفيزياء بقسم علوم المادة ، جامعة العربي التبسي- تبسة).

II.1.7.مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

يمكننا أن نصف المبدأ العام لعمل جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV- VIS)

بأنه يرتكز على على مرور حزمة الضوء من مصدر الأشعة عبر موحد طول الموجة من اجل معالجتها وتحديد الطول الموجي الموافق لذلك . بعد انجاز عملية المعالجة باصدار حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فإن حزمة الموجة توجه نحو مرآة نصف عاكسة فتنقسم الى حزمتي موجتين متساويتين في الشدة وتنعكسان عبر مرآتين لتمر بعد ذلك احداهما عبر عينة المرجع (شريحة الزجاج الذي تمثل ركيزة الترسيب) لتصل الى الكاشف الأول أما الحزمة الأخرى فتعبر من خلال العينة المراد دراستها الى الكاشف الثاني (ركيزة الزجاج مترسب عليها شريحة أكسيد الزنك) . يعطي الكاشفان في المرحلة الموالية اشارة كهربائية ويتم تضخيمها بواسطة مضخم الإشارة لتصل بعد ذلك إلى المسجل الذي يقوم بحفظ النتائج (**شكل. II.6**) .

يمكننا أن ندرس بهذه النتائج تغيرات طيف الشفافية بدلالة طول الموجة الموافق لها واستغلال ذلك لاستنتاج قيم سمك الشرائح وكذلك الخصائص الضوئية كالفاصل الطاقوي ، معامل الانكسار ،... .



شكل6.II. رسم تخطيطي يبين مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية [60].

2.7.II. تحديد قيمة الفاصل الطاقي للشرائح

يمثل الفاصل الطاقي في أشباه النواقل أقل طاقة امتصاص اللازمة (طاقة فوتونات ، طاقة حرارية ،..) لنقل الالكترونات من قمة عصابة التكافؤ إلى قعر عصابة النقل . تزدادا قيمة الفاصل الطاقي في بعض أشباه النواقل بينما تنقص في بعضها الآخر .

بما أن المركب (ZnO) يتميز بفاصل طاقي مباشر فإن معامل الامتصاص

بدلالة الفاصل الطاقي يكتب بالعلاقة [61] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E\,\mathrm{g}) \qquad \textbf{(II.2)}$$

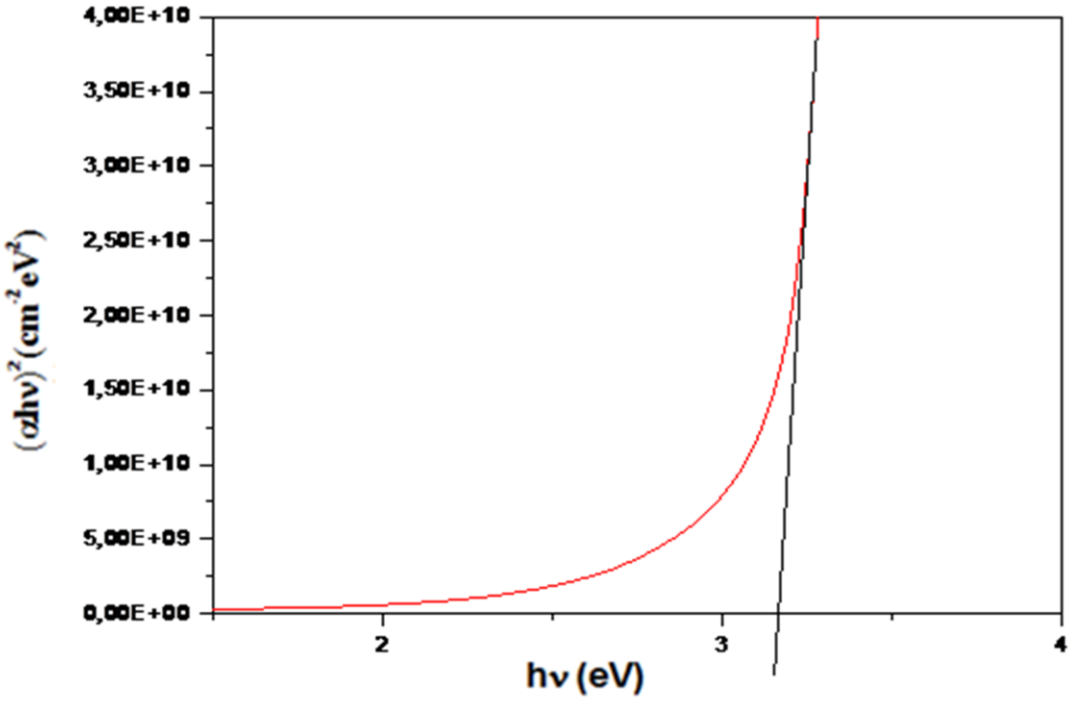
A:ثابت

Eg:الفاصل الطاقي (eV)

hν:طاقة الفوتون(eV)

الفاصل الطاقي من هذه العلاقة يتمثل في رسم المنحنى البياني لتغيرات الدالة $(\alpha h\nu)^2$بدلالة $h\nu$ثم رسم المماس للجزء الخطي من هذا البيان وتحديد نقطة تقاطعه مع محول الفواصل (المحور الذي يمثل طاقة الفوتونات $((\alpha h\nu)^2 = 0)$ كما هوموضح في الشكل **(7.II)**.

نقطة التقاطع مع محور الفواصل تمثل قيمة الفاصل الطاقي التي تحقق المعادلة $(h\nu = \mathrm{Eg})$.



شكل II.7. الطريقة البيانية لتحديد قيمة الفاصل الطاقي (E_g).

3.7.II. تحديد قيمة طاقة اورباخ (دراسة العشوائية)

طاقة أورباخ (Urbach) هي من الخصائص الضوئية تميز العشوائية في المادة . معرفة طاقة اورباخ هي أيضا من الوسائط المهمة التي يجب دراستها لمعرفة الشروط التجريبية الفضلى لترسيب شرائح بنوعية وخصائص ضوئية جيدة .

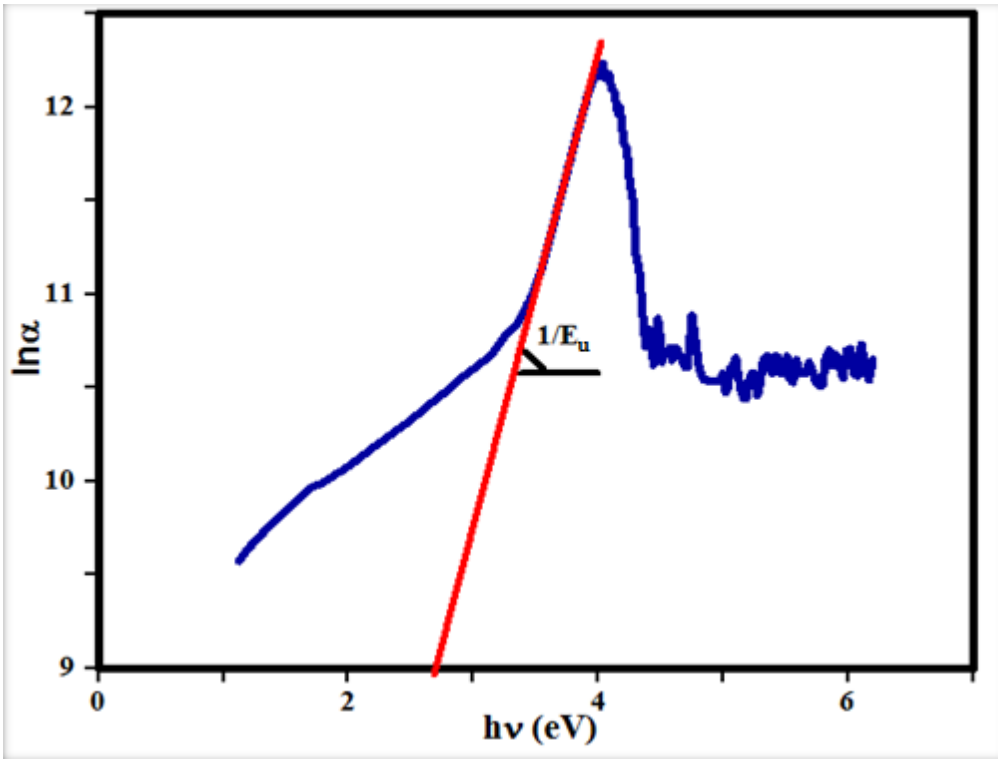
تربط بين طاقة اورباخ (E_u) ومعامل الامتصاص (α) تعطى بالعلاقة التالية [62]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \qquad \textbf{(II.3)}$$

يمكننا صياغتها أيضا بالعلاقة :

$$ln\alpha = ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \qquad \textbf{(II.4)}$$

من خلال رسم المنحنى البياني $ln\alpha$ بدلالة $h\nu$ يمكننا تحديد قيمة طاقة اورباخ (**شكل.II.8**) التي يمكن استنتاجها من مقلوب الميل (مقلوب ظل الزاوية من المنحنى البياني).

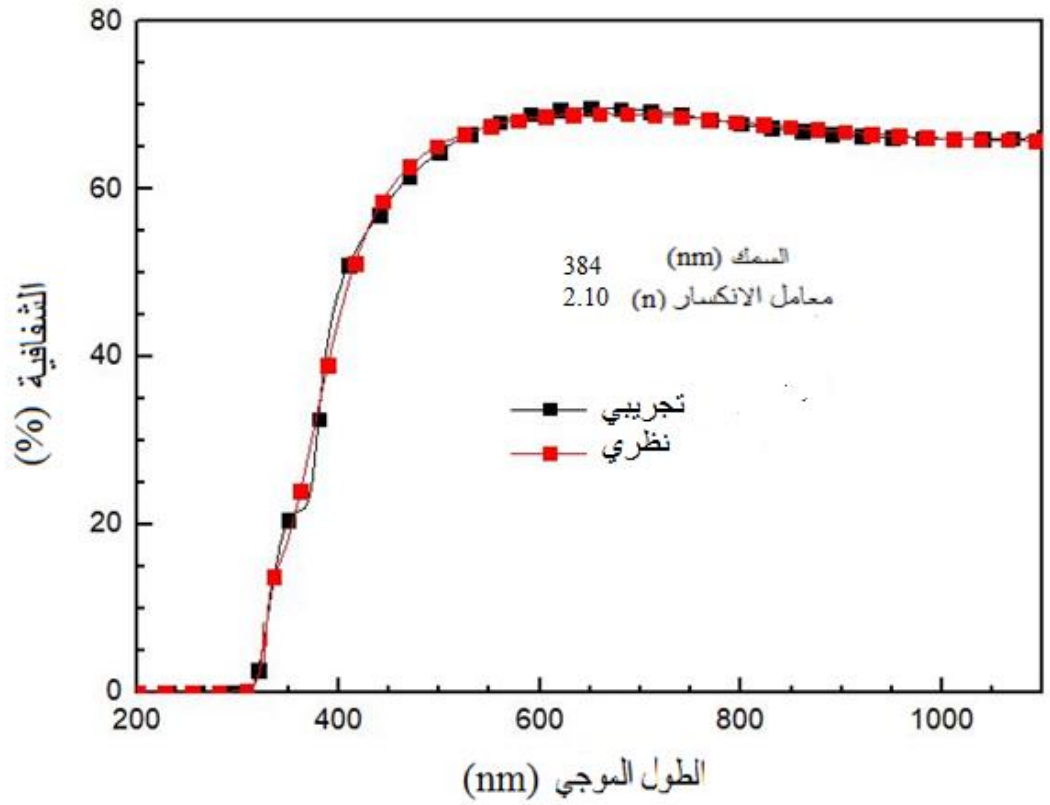


شكل II.8. الطريقة البيانية لتحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u).

II.4.7. قياس سمك الشرائح

توجد عدة طرق لتحديد سمك الشرائح من بينها تقنيات تجريبية وبرامج محاكاة وكذلك طريقة تحديد السمك من تغيرات شفافية الشرائح بدلالة طول الموجة (أهداب التداخل) . في هذه الدراسة قمنا بحساب سمك الشرائح المحضرة باستخدام برنامج محاكاة خاص [27 ، 63].

هذا البرنامج يرتكز على استغلال تغيرات قيم الشفافية والاعتماد على تغيير عدد معين من الوسائط مثل سمك الشرائح ومعامل الانكسار والفاصل الطاقي واستخدام طريقة المربعات الصغرى أو الدنيا من أجل ان يتوافق منحنى الشفافية المحاكى مع منحنى الشفافية للشرائح المحضرة التي تم قياسها **(شكل.II.9)**.



شكلII.9. حساب سمك شريحة رقيقة ZnO انطلاقا من تغيرات الشفافية .

الفصل الثالث

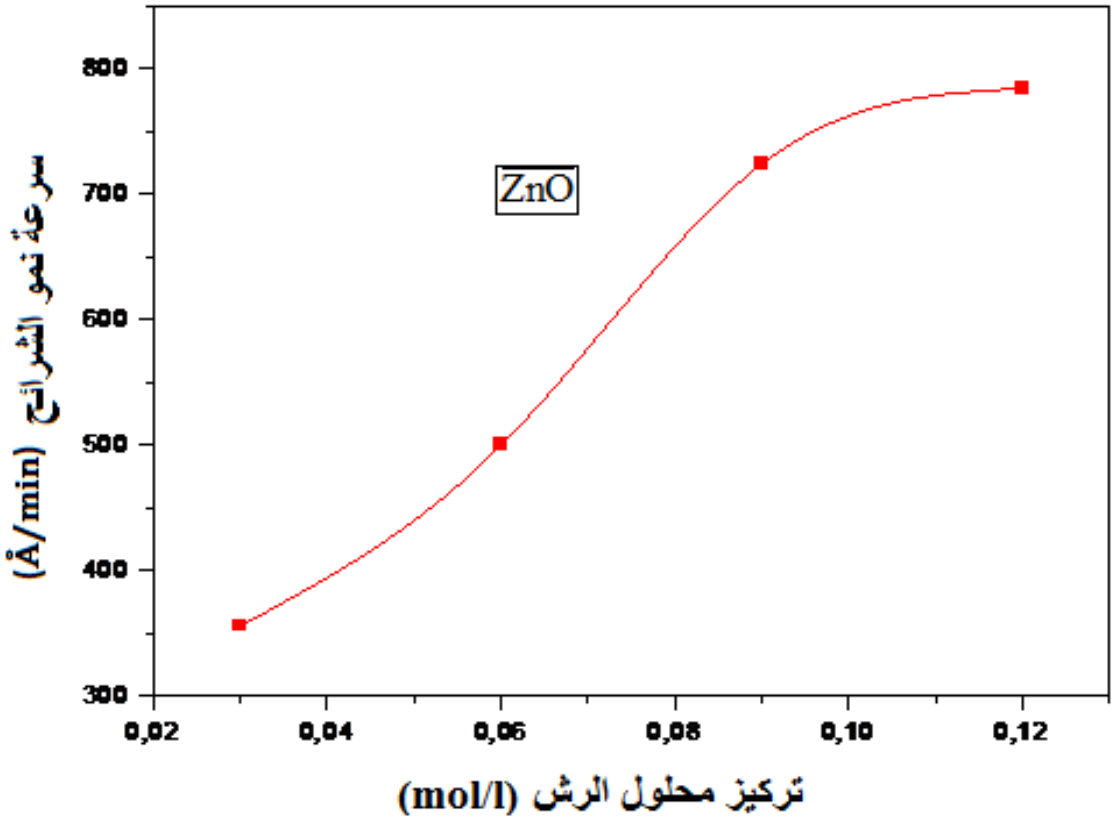
النتائج التجريبية و مناقشتها

في هذا الفصل نستعرض نتائج دراستنا التجريبية ومناقشتها وذلك بتقديم التفسيرات الممكنة لتغيرات الخصائص الضوئية للشرائح . الهدف الأساسي من هذا العمل هو دراسة تأثير تركيز محلول الرش وكذلك نسبة التطعيم بالألمنيوم على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش مع الانحلال الحراري وفق الشروط التجريبية التي ذكرناها سابقا في الفصل الثاني .

III.1. دراسة تأثير تركيز محلول الرش

III.1.1 حركية نمو الشرائح

شكلIII.1 يبين سرعة نمو الشرائح بدلالة تركيز محلول الرش . نلاحظ زيادة سرعة نمو الشرائح بزيادة تركيز المحلول ويمكن أن يفسر ذلك باحتمال زيادة الترابط (Zn- O) التي تكون الشريحة بسبب زيادة تركيز الزنك في المحلول وبالتالي زيادة عدد الجزيئات مما ينتج عنه زيادة في سمك الشريحة (حركية نمو الشريحة تزداد).نلاحظ كذلك من المنحنى بأن تسارع حركية النمو للشريحة عند تركيز المحلول 0.12 مول/ل تتناقص مقارنة بتسارع حركية النمو للشرائح المحضرة عند التراكيز الأخرى وهذا يمكن ان يفسر بحالة تشبع الشريحة بذرات الزنك عند هذا التركيز.



شكلIII.1تغيرسرعة نمو الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة تركيزمحلول الرش

2.1.III شفافية (نفاذية) الشرائح

أكسيد الزنك كما سبق وذكرنا يمتلك خصائص فيزيائية جيدة (كهربائية ، ضوئية ، ....) التي ساهمت باستخدامه في العديد من التطبيقات الصناعية أبرزها في مجال الالكترونيات الضوئية وكذلك صناعة الخلايا الشمسية حيث يمكن استخدامه كأقطاب كهربائية شفافة وناقلة[4].

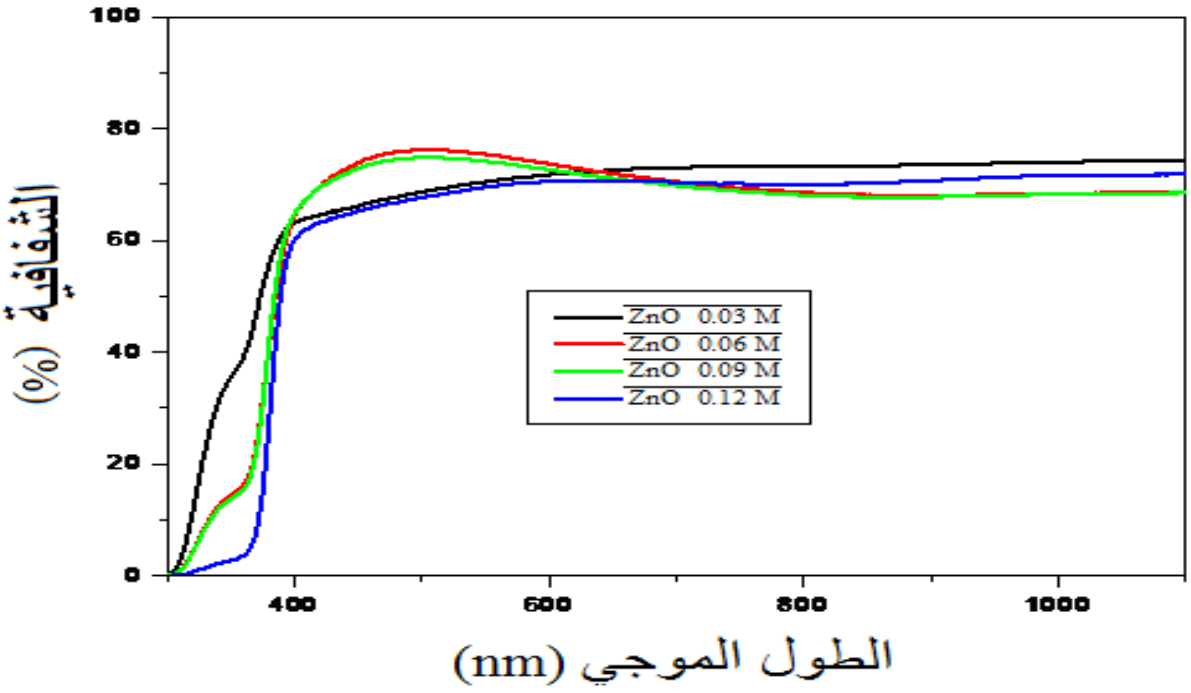
شكلIII. 2. يبين تغير شفافية شرائح أكسيد الزنك بدلالة تركيز محلول الرش (0.03 و 0.06 و 0.09 و 0.12 مول / لتر) وفق الطول الموجي المستخدم . يمكننا أن نلاحظ من سلوك تغير شفافية الشرائح بأن الشكل العام متشابه حيث نميز منطقتين :

المنطقة الأولى ($\lambda<400$ nm) : تتميز هذه المنطقة بشفافية دنيا حيث امتصاص الالكترونات للفوتونات يوافق الامتصاص الأساسي (امتصاص أعظمي). هذا الامتصاص يوافق انتقال الالكترونات من عصابة التكافؤ الى عصابة النقل .

قيمة الفاصل الطاقي للشرائح تستنتج من استغلال تغير الشفافية في هذا المجال من الطول الموجي .

المنطقة الثانية (λ:(400- 800) nm) : نلاحظ بأن شفافية الشرائح في هذه المنطقة تتميز بشفافية كبيرة . حزمة الفوتونات المرسلة للضوء ليس لها طاقة كافية لاثارة الالكترونات من عصابة التكافؤ الى عصابة النقل .

تمتلك الشرائح شفافية متوسطة تتراوح بين 65% و 70% .



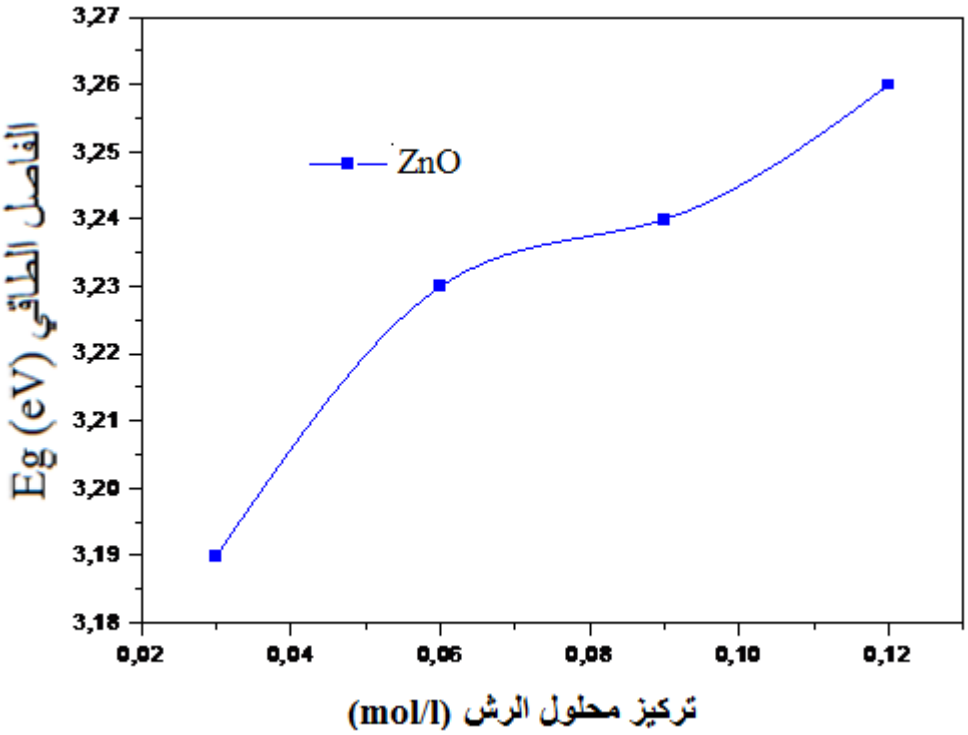
شكلIII.2 . تغيرشفافية الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة تركيزمحلول الرش

3.1.III الفاصل الطاقي

في أشباه النواقل يمثل الفاصل الطاقي أقل طاقة ممكنة لنقل الكترون من قمة عصابة التكافؤ إلى قاع عصابة النقل .مركب أكسيد الزنك يمتلك فاصل طاقي مباشر .

شكلIII. 3. بين تغير قيم الفاصل الطاقي لشرائح أكسيد الزنك بدلالة تركيز محلول الرش . نلاحظ من المنحنى بأن الفاصل الطاقي يزداد بزيادة تركيز المحلول . هذاالسلوك يمكن أن يفسر بتناقص العشوائية في الشرائح

(**شكلIII. 4).** . هذايمكن أن يدل على اعادة تموضع الذرات في مواضعها الأصلية الموافقة لتكوين مركب أكسيد الزنك (ZnO) . اضافة الى ذلك زيادة الفاصل يمكن أن يستند إلى زيادة سمك الشرائح (**جدولIII.1)**



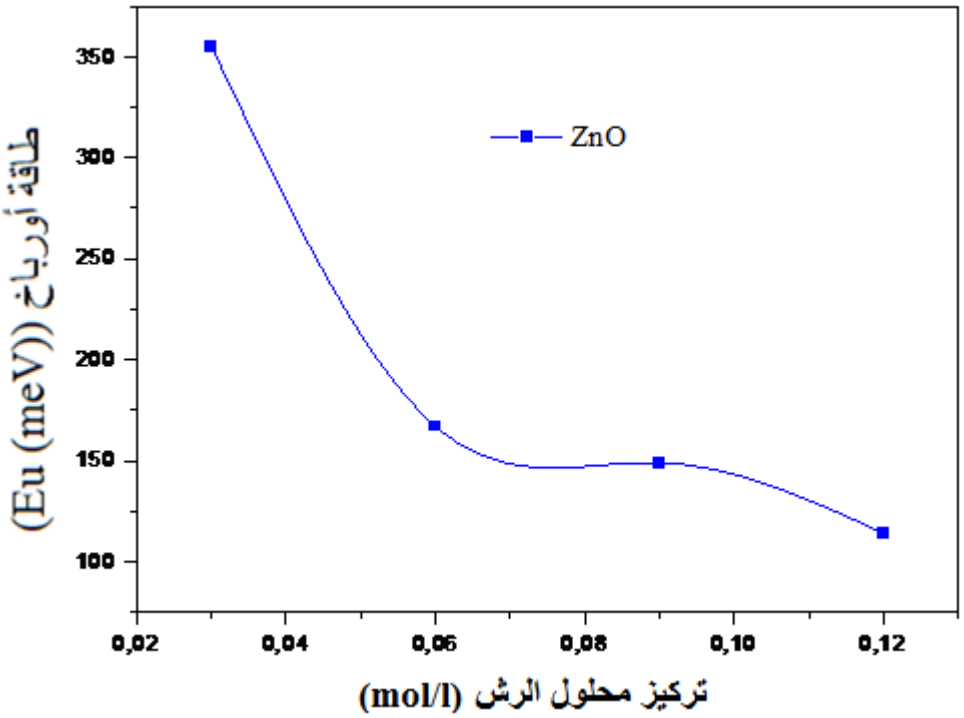
شكل 3.III. تغير قيمة الفاصل الطاقي بدلالة تركيز المحلول لشرائح أكسيد الزنك.

تركيز المحلول (mol/l)	0.03	0.06	0.09	0.12
سمك الشرائح (nm)	178	250	361	392

(**جدولIII.1)** تغير قيمة سمك شرائح أكسيد الزنك بدلالة تركيز المحلول

4.1.III طاقة اورباخ (العشوائية)

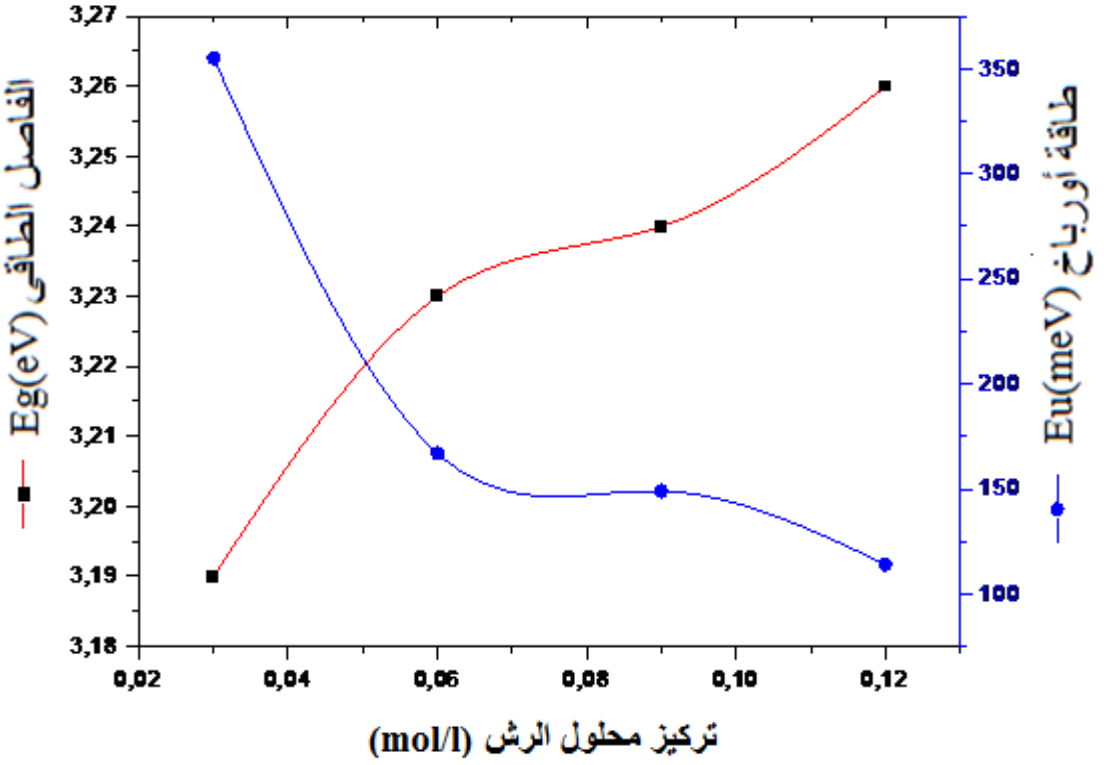
حساب قيم طاقة اورباخ يساهم في معرفة درجة العشوائية في العينات . تغير طاقة اورباخ بدلالة تركيز المحلول مبينة في الشكل **(4 .III)** . يمكننا أن نلاحظ بأن قيم طاقة أورباخ تتناقص مع زيادة تركيز المحلول . هذا السلوك راجع الى النمو البلوري للشرائح أثناء عملية رش المحلول حيث يستند الى اعادة تموضع الذرات في مواضعها الأصلية . تناقص قيم طاقة أورباخ يدل على تناقص درجة العشوائية في الشرائح . هذا يبين اعادة تموضع وتنظيم الذرات أثناء تكوين المركب وبالتالي تحسين التبلور في الشرائح .



شكلIII.4. تغير قيمة طاقة أورباخ في الشرائح بدلالة تركيز المحلول.

الشكلIII.5 يبين مقارنة بين قيم الفاصل الطاقي وقيم طاقة اورباخ في الشرائح بدلالة تركيز المحلول .

سلوك تغير الفاصل الطاقي يتناسب عكسيا مع طاقة اورباخ في الشرائح. نفس هذاالسلوك لتغير الفاصل الطاقي وطاقة اورباخ قد لوحظت من طرف باحثين اخرين عند التراكيز(0.05 ، 0.1 ، 0.15)مول/لتر. [64]



شكل 5.III. مقارنة بين قيم الفاصل الطاقي و قيم طاقة أورباخ في الشرائح بدلالة تركيز المحلول.

2.III. دراسة تأثير تطعيم الشرائح بالألمنيوم

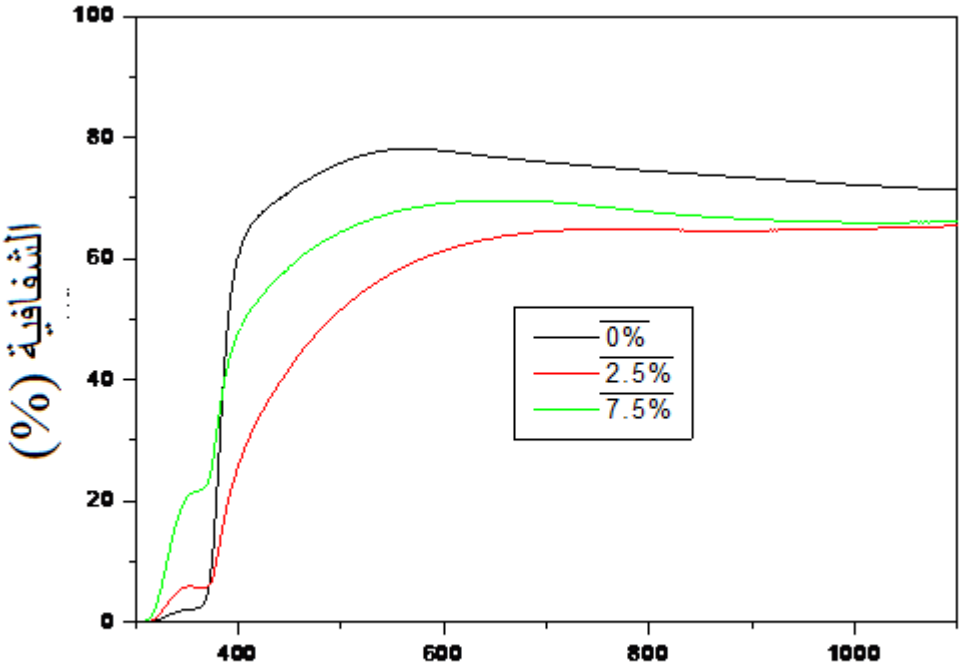
1.2.III شفافية الشرائح

منحنيات تغير شفافية شرائح أكسيد الزنك بدلالة نسبة التطعيم بالألمنيوم مبينة في الشكل **(6 .III)** . سلوك تغير الشفافية متشابه ويمكن أن يقسم الى منطقتين كما لاحظناه في الدراسة السابقة لتغير تركيز المحلول :

- منطقة الامتصاص العالي $(\lambda<400)\ nm$: هذا المجال يوافق الامتصاص الأساسي للالكترونات

في الشرائح (انتقال الالكترونات من عصابة التكافؤ الى عصابة النقل). يمكننا تحديد قيمة الفاصل الطاقي انطلاقا من تغير الشفافية في هذا المجال من الطول الموجي .

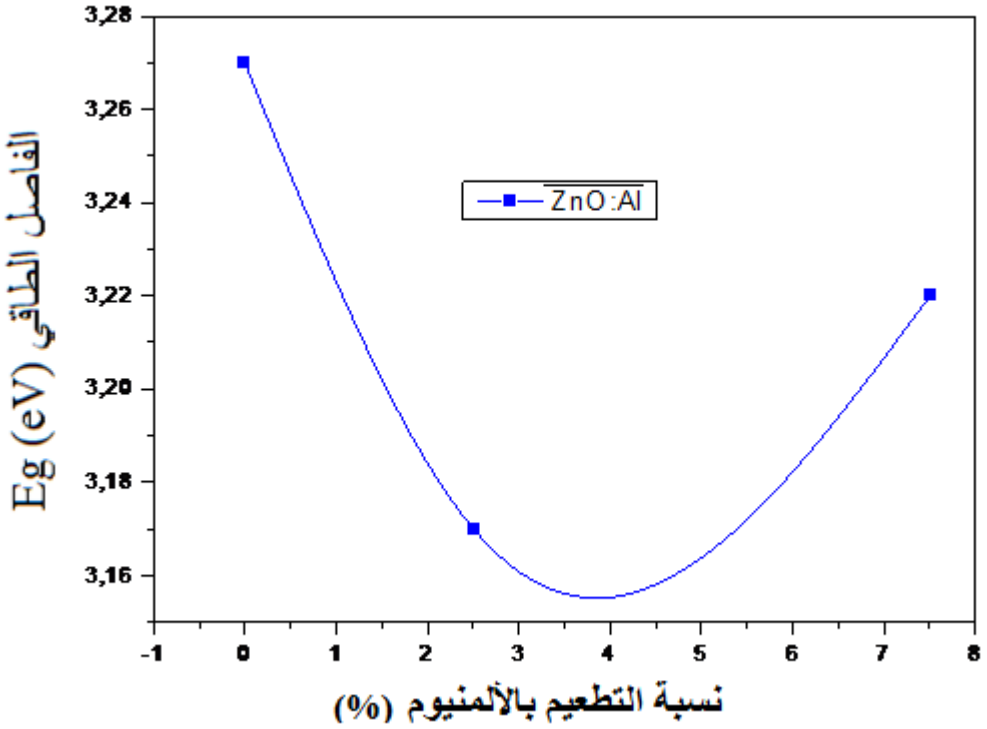
- منطقة الشفافية العالية λ:(400- 1100) nm : تتميز الشرائح في هذه المنطقة بشفافية عالية . قيم شفافية الشرائح تتراوح ما بين 60%و 78% .عدم ظهور أهداب التداخل في منحنيات الشفافية يدل على صفة المظهر الخشن للشرائح [65].



شكل III.6. : تغير شفافية الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة نسبة التطعيم بالألمنيوم.

III.2.2 الفاصل الطاقي

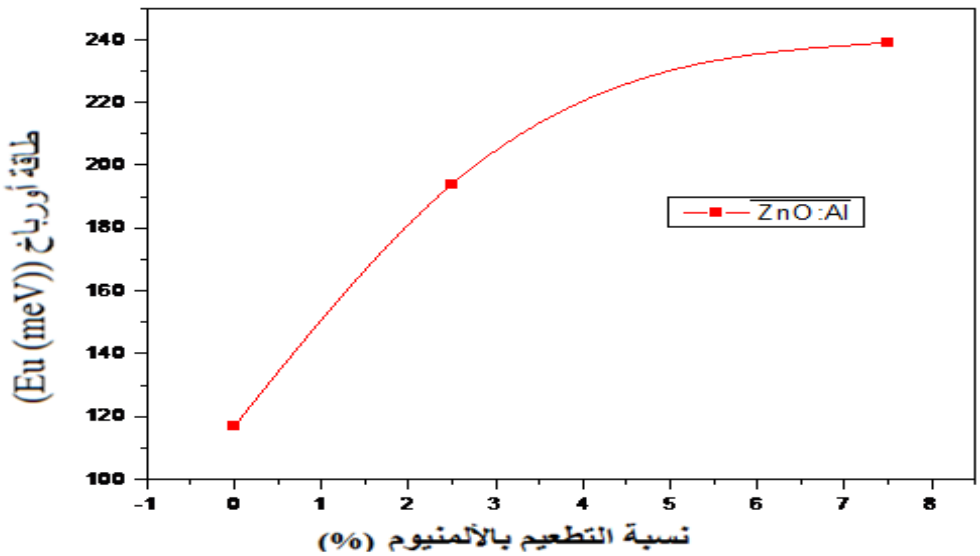
الشكل **(III .7)** يمثل تغير قيمة الفاصل الطاقي لشرائح أكسيد الزنك بدلالة نسبة التطعيم بالألمنيوم . قيمة الفاصل الطاقي تتناقص بزيادة نسبة التطعيم عند 2.5 % و هذا ناتج أساسا من التشوه في الشبكة البلورية لشرائح أكسيد الزنك بسبب الادخال المتزايد لشوائب التطعيم والذي يؤدي الى زيادة العشوائية في العينات . تناقص الفاصل الطاقي بزيادة نسبة التطعيم ناتج عن زيادة تركيز الالكترونات الحرة ويمكن أن يكون بسبب تموضع ذرات الألمنيوم في المواقع الانغراسية [47].نلاحظ بعد ذلك زيادة الفاصل الطاقي عند زيادة نسبة التطعيم 7.5% وهذا بسبب ظهور طور Al_2O_3الذي يبينه منحنى الشفافية.



شكل III.7. : تغير قيمة الفاصل الطاقي بدلالة نسبة التطعيم بالألمنيوم لشرائح أكسيد الزنك.

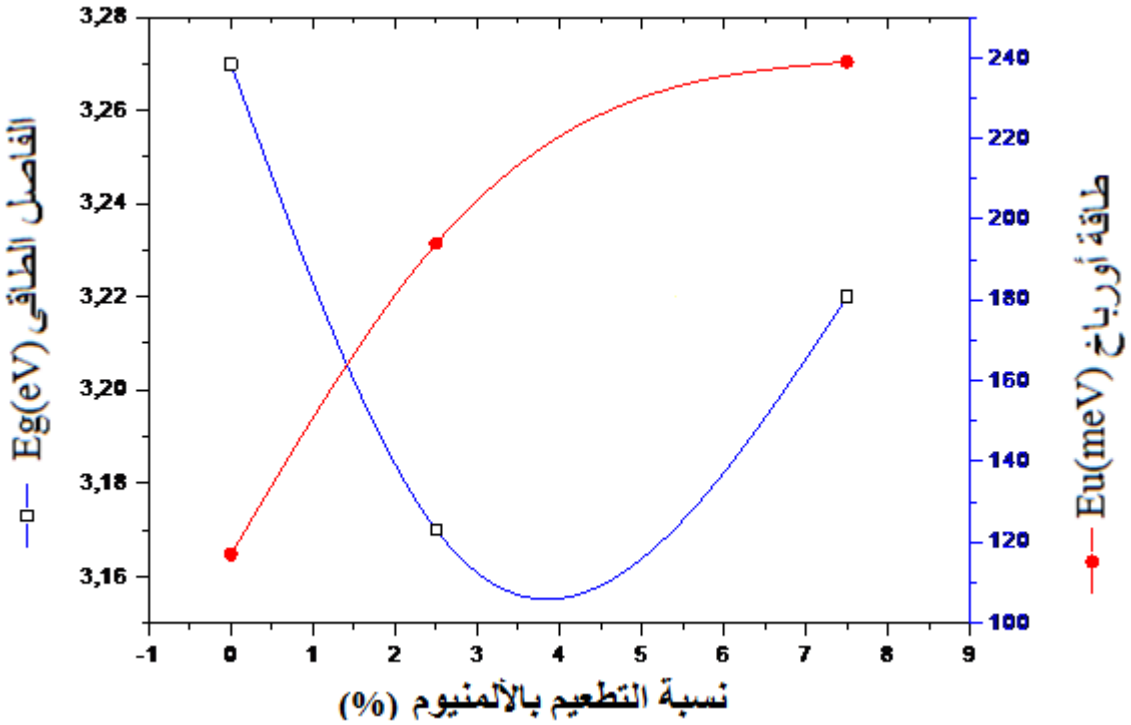
3.2.III طاقة اورباخ (العشوائية)

الشكل **(III .8)** يبين تغير قيم طاقة اورباخ بزيادة نسبة التطعيم . نلاحظ بأن قيم طاقة اورباخ تزداد وبالتالي فإن درجة العشوائية تزداد وهذا يفسر بالادخال المتزايد لذرات الالمنيوم في الشبكة عند زيادة نسبة التطعيم وبالتالي يحدث زيادة في تشوه الشبكة البلورية للشرائح (عيوب بلورية).



شكل III.8. : تغير قيمة طاقة أورباخ في الشرائح بدلالة نسبة التطعيم بالألمنيوم.

نبين في الشكل **(9 .III)** مقارنة بين ا لفاصل الطاقي وطاقة اورباخ بدلالة نسبة التطعيم . .



شكل III.9. : مقارنة بين قيم الفاصل الطاقي و قيم طاقة أورباخ في الشرائح بدلالة نسبة التطعيم بالألمنيوم.

خلاصة عامة

خلاصة عامة

يعتبر أكسيد الزنك **ZnO** من بين مواد الأكاسيد الناقلة والشفافة المهمة وذلك لما تمتلكه من خصائص فيزيائية جيدة (كهربائية ، ضوئية ، ....). هذه الميزات جعلته يستخدم في العديد من تطبيقات الشرائح الرقيقة نذكر

من بينها مجال الالكترونيات الضوئية والخلايا الشمسية .

الهدف الأساسي من هذا العمل يرتكز على دراسة تأثير تركيز محلول الرش(0.03 و0.06و 0.09و 0.12 مول/ل) وكذلك تأثير التطعيم بالألمنيوم (2.5 % و 7.5%)على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك . هذه الشرائح قد تم تحضيرها بطريقة الرش مع الانحلال الحراري.

تقنية مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية استخدمت لتحليل الخصائص الضوئية للشرائح . بينت الدراسة بأن الشرائح تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي .قيم الفاصل الطاقي تزداد بزيادة تركيز المحلول وهذا راجع لتناقص العشوائية في الشرائح . اعادة تموضع الذرات في مواضعها الأصلية أثناء النمو البلوري لشرائح اكسيد الزنك يحسن من التنظيم البلوري مما ينتج عنه تناقص في درجة العشوائية .

فيما يخص دراسة تأثير نسبة التطعيم بالألمنيوم على الخصائص الضوئية وجدنا أيضا أن الشرائح المحضرة لها شفافية عالية. الفاصل الطاقي يتناقص بزيادة نسبة التطعيم عند 2.5 % و هذا ناتج أساسا من التشوه في الشبكة البلورية لشريحة أكسيد الزنك بسبب الادخال المتزايد لذرات التطعيم والذي يؤدي الى زيادة العشوائية في العينات . تناقص الفاصل الطاقي بزيادة نسبة التطعيم ناتج عن زيادة تركيز الالكترونات الحرة ويمكن أن يكون بسبب تموضع ذرات الألمنيوم في المواقع الانغراسية.وجدنا أيضا زيادة الفاصل الطاقي عند زيادة نسبة التطعيم 7.5% وهذا

بسبب ظهور طور Al_2O_3في الشريحة .

قائمة المراجع

[5] G.M. Nam, M. S. Kwon," Al-doped ZnO via Sol-Gel Spin-coating as a Transparent Conducting Thin Film, Journal of Information Display" ,Vol 10

(2009).

[6]G.M.NAM,M.S.Kown,JournalofInformationDisplay,Vol.10,N^{o} 1,March2009.

[7]:ن.العقون ",,مذكرة ماستر ,جامعة الوادي .الجزائر (2018)

[8]: P. F .GERHARDINGER and R . J , Mater . Res. Soc. Symp .Proc, Pittsburg , 426 , 339 (1996).

[9]N. Boufa, Mémoire de Magistère, Université Mentouri Constantine, Algérie (2012).

[10]S.H. Jeong, J.W.Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, Thin solid films, 435, 78-82 (2003).

[11] أ. زيد، رسالة ماجستر، جامعة ديالي، العراق (2012).

[12]A. Shaheen, W. zia, M. Sabieh Anwar, LUMS School of Science and Engineering, (2010).

[13]K. Badeker, Ann.Phys. 22, 749 (1907).

[14]A. Douayar, Thèse de doctorat, Universite Mohamed V-AGDAL (2013).

[15]Dr. David S. Ginley, Springer Science & Business Media,p 534, (2010).

[16] H. Ben Jbara, mémoire de master, « Synthèse et étude des propriétés optiques et électriques des couches minces CuxO déposées par la technique GLAD (Glancing angle deposition) » (2016).

[17] T.J. Stanimirova ; Journal of optoélectronics And Advanced Materials, 7, 1335-1340 (2005).

[18]A. Abdelkrim, Thèse de doctorat, Universite Mohamed Khider, Biskra (2014).

[19] T. K. Subramanyam; B.Srinivasulu and S.Uthanna , Crystal

ReserchTechnology, 35, 1193-1202 (2000).

[20]ص. محمد، خ. رزيخوم. مرعي، مجلة جامعة تكريت، المجلد 3، العدد 7، ص.175-183 (2007).

[21] K. S. Ramaiah; V. S. Raja; Applied Surface science; Vol 253 (2006).

[22] R. Z. Hadi ,A. S. Salih, Kirkuk Université Journal, vol 12, N^{o} 1 (2017).

[23]K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, Mc. Graw-Hill, New York, (1985).

[24]J. Workman Jr, The Handbook of Organic Compounds, , Academic Press, p1493, (2000).

[25]D-K Min and S-Y. Kim, Yonsei University, (2002).

[26]A. Rahal, Thèse de magister, Université d'El oued, Algérie (2013).

[27]L.Herissi, Thèse de magister, Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi (2008).

[28] ه . آمنة 'تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير المطعم بالليثيوم , مذكرة ماستر , جامعة الوادي (2016)

[29]L. Paawlowski, Universitaire sromandes, (2003).

[30]A. M. Soleimanpour, Doctoral Thesis, Toledo University, U.S.A (2013)

[31]: ع. مريم، ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة،الجزائر (2017).

[32]: D. Tainoff, Thèse De Doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon 1 , France (2009).

[33]J. Workman Jr, The Handbook of Organic Compounds, Academic Press, p1493 (2000).

[34]S.Tricot, Thése de Doctorat, Université d'Orléans,France (2008).

[35] ف. خلفاوي، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر ، الوادي،الجزائر (2018).

[36] B.Amrani, Mémoire de Magister, Université des sciences et de la technologie Oran, Algérie (2003) .

[37] F. Khediri, Thése de Doctorat, Université de Tébessa, Tébessa , Algérie (2022).

[38] M. Mohamed, Mémoire de magister, Université Mohamed Kheider, Biskra,Algérie (2010).

[39]A. S. Lo, Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint, Etienne, France (2004).

[40]ل.سقني، مذكرة ماستر ، جامعة الوادي،الجزائر (2016).

[41]م.الحامض، م.علي، غ.معراتي ،دراسات العلوم الأساسية، المجلد39، العدد1 (2013).

[42]T. Leoni, Thèse de Doctorat, Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, Français (2009).

[43]A.RAHAL, Mémoire de Magister , Université de d ' Eloued , Algérie (2013).

[44]ج.بوصبيع ، مذكرة ماستر، جامعة الواد، الجزائر (2018)

[45]Y. LARBAH, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf, Algérie (2011).

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

[47]A Hafdallah,Mémoire de Magister,UniversitéMentouri-Constantine, Algérie (2007).

[48]H .Benelmadjat, Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine, Algérie (2007).

[49]A. Hafdallah, F. Ynineb, M.S. Aida and N. Attaf, Journal of Alloys and Compounds. 509,7267–7270 (2011).

[50]N.Boukhenoufa, contribution à l'étude des propriétés des films minces à base de ZnO, thèse de Doctorat, Université de Batna 2, Algérie (2017).

[51]Z.Sofiani, Thésede Doctorat, universitéIbenTofail, Maroc (2007)

[52]V.Srikant, D.R.Clarke, J.App.Phys, 83, 5447 (1998).

[53]K.I.Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films, 1, 102 (1986).

[54]S.Menakh, Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, Algérie (2007).

[55]W.Li, D. Mao,F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, Nucl.

Instrum. Méthode. Phys. Res, 59, 169(2000).

[56] H. CHAREF , Mémoire de master ,Centre univeritsaire D'El-Oued, Algérie (2012).

[57] أ. صلاح ر مهدي ، ز بابكر ، جامعة السودان للعلوم و التكنولوجيا.

[58]G. Ferblantier, A. Foucaran, CEM2-CNRS.Université Montpellier II, France (2002).

[59] S. Lamri, Mémoire de magister, Université Mohamed Kheider-Biskra,

Algérie (2012).

[60] م. نجاح، مذكرة ماستر، جامعة حمة لخضر، الوادي، ،الجزائر(2019).

[61]F.Yakuphanoglu, S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, , J. Optoelectronics and Advanced material, Vol. 9, No. 7, p. 2180-2185 (2007).

[62] F. Ynineb, A. Hafdallah, M. S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, Materials Science in Semiconductor Processing, 16, 2021–2027 (2013).

[63] R. Swanepoel, J. Phps. E.Sci. Instrum, 1983, 16.

[64]M. N. Amroun, K. Salim and A. H. Kacha. International Journal of Thin Film Science and Technology. V10, N^{o} 1, 67-73 (2021).

[65] M. Theelen, S. Dasgupta, Z. Vroon B. Kniknie, N. Barreau, J. Berkum, M. Zeman,Thin Solid Films,565, 149 -154 (2014).