

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الأخوة منتوري قسنطينة
كلية العلوم الدقيقة
قسم الفيزياء

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مذكرة:

مقدمة لنيل شهادة الدكتوراه في الفيزياء

إختصاص: علوم المادة

تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لأوكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بعنصر الرصاص (Pb)

من إعداد:

بومعيزة عيسى

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

جامعة الأخوة منتوري	أستاذ التعليم العالي	سبايس ميلود	رئيس:
جامعة الأخوة منتوري	أستاذ التعليم العالي	بودين بوبكر	مقرر:
جامعة الأخوة منتوري	أستاذ التعليم العالي	حليمي وهيبة	ممتحنا:
جامعة أم البواقي	أستاذ التعليم العالي	زعباط مراد	
المدرسة العليا للأساتذة قسنطينة	أستاذ	العيدودي مولود	
جامعة البويرة	أستاذ محاضر	توكة نسيم	

شكر وتقدير

الحمد لله الذي منّ علي فأفضل، والحمد لله الذي اعطاني فاجزل، والحمد لله على كل حال. أشكر ربي مولاي القدير ذي الجود والفضل الكبير اولا على توفيقه لي لإتمام هذا العمل فهو المان ابتداء وادامتا.

كما يسرني ويشرفني ان أتقدم بوافر الشكر والتقدير الى كل من علمني ولو حرفا ابتداء بمعلمي الأول أيام الابتدائي بوزيان محمد رحمه الله مرورا بأساتذة المتوسط، الثانوي والجامعة واخرهم الاستاذ المشرف على هذا البحث بوبكر. اقول له شكرا لك على نصائحك وتوجيهاتك وكل جهد ومساعدة قدمتها لنا.

كما أخص بالشكر لجميع أساتذة قسم الفيزياء جامعة منتوري بقسنطينة وبالأخص الأستاذ جمال رحمه الله، الأستاذة كنزاي، الأستاذ عاشوري، الأستاذ عايدة. كذلك الشكر موصول للأستاذ سبايس ميلود لقبوله ترأس لجنة المناقشة، وكل أساتذة لجنة المناقشة.

كما أتقدم بجزيل الشكر الى كل من شارك في هذا البحث من قريب أو بعيد. والحمد لله رب العالمين.

الاهداء

الحمد لله كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه وله الشكر
على نعمه التي لا تعد ولا تحصى والصلاة والسلام على سيدنا
محمد وعلى آله وصحبه ومن تبعهم بإحسان الى يوم الدين.

الى من نذرت عمرها في أداء رسالة صنعتها من أوراق الصبر
وطرزتها في ظلام الدهر على سراج الامل بلا فتور أو كلال اليك
امي الجميلة أهدي هذه الرسالة ولا مقارنة بين رسالتك وهذه
الرسالة

أقول لك شكرا وجزاك الله خيرا وأمد الله في عمرك
بالأعمال الصالحة فأنت عندي الجمال كله.

كما أهدي هذا العمل الى والدي وأولادي واخوتي جميعا
والى كل موحد في هذا العالم.

فهرس المحتويات

فهرس المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
1	المقدمة العامة	-
1	مشكلة البحث	-
2	هدف البحث	-
3	أقسام البحث	-
الفصل الأول: أنصاف النواقل		
5	المقدمة	(1-I)
5	مفهوم أشباه الموصلات	(2-I)
5	أنواع أشباه الموصلات	(3-I)
5	أنواع تراكيب أشباه الموصلات	(1-3-I)
6	المواد شبه الموصلة البلورية	(1-1-3-I)
6	أشباه الموصلات أحادية التبلور	(1-1-1-3-I)
6	أشباه الموصلات متعددة البلور	(2-1-1-3-I)
6	أشباه الموصلات ذات البنية العنقودية	(2-1-3-I)
7	أشباه الموصلات النقية والمشوبة	(2-3-I)
7	المواد شبه الموصلة النقية	(1-2-3-I)
8	المواد شبه الموصلة المشوبة	(2-2-3-I)
9	طرق تشويب المواد شبه الموصلة	(4-I)
9	الاشابة بالليزر	(1-4-I)
9	الاشابة بالخط	(2-4-I)
9	الاشابة بالإذابة في المحلول	(3-4-I)
9	الاشابة بالتبخير الثنائي	(4-4-I)
10	الاشابة بالانتشار الحراري	(5-4-I)
10	الاشابة بالزرع الايوني	(6-4-I)
10	أنواع الانتشار	(5-I)
11	العيوب البلورية	(6-I)
11	العيوب النقطة	(1-6-I)
12	العيوب الخطية	(2-6-I)
13	العيوب السطحية	(3-6-I)

13	العيوب الحجمية	(4-6-I)
13	الخواص الفيزيائية لأنصاف النواقل	(7-I)
13	الخصائص التركيبية	(1-7-I)
13	حيود الأشعة السينية	(1-1-7-I)
14	العوامل التركيبية	(2-1-7-I)
14	أبعاد الشبكة (a,b,c)	(1-2-1-7-I)
15	معدل الحجم الحبيبي	(2-2-1-7-I)
15	معامل التشكيل	(3-2-1-7-I)
16	كثافة الانخلاعات	(4-2-1-7-I)
16	عدد الحبيبات	(5-2-1-7-I)
16	الاجهاد والمطاوعة	(6-2-1-7-I)
17	الخصائص الضوئية لأشباه الموصلات	(2-7-I)
18	منطقة الامتصاص العالي	(1-2-7-I)
18	منطقة الامتصاص الاسية	(2-2-7-I)
18	منطقة الامتصاص الضعيف	(3-2-7-I)
19	الانتقالات الالكترونية	(1-2-7-I)
19	الانتقالات المباشرة	(1-1-2-7-I)
20	الانتقالات غير المباشرة	(2-1-2-7-I)
20	الثوابت الضوئية	(2-2-7-I)
20	الامتصاصية	(1-2-2-7-I)
20	النفاذية	(2-2-2-7-I)
21	الانعكاسية	(3-2-2-7-I)
21	معامل الامتصاص	(4-2-2-7-I)
21	طاقة أورباخ	(5-2-2-7-I)
22	فجوة الطاقة الضوئية	(6-2-2-7-I)
22	معامل الخمود	(7-5-2-7-I)
23	معامل الانكسار	(8-5-2-7-I)
23	ثابت العزل	(9-5-2-I)
24	التوصيلية الضوئية	(10-5-2-7-I)
24	الخواص الكهربائية	(3-7-I)
24	تأثير هول	(1-3-7-I)

25	الخواص التحسسية	(4-7-I)
25	التحسسية	(1-4-7-I)
الفصل الثاني: أوكسيد الزنك وطرق ترسيب الاغشية		
27	مقدمة	(1-II)
27	التعريف بأوكسيد الزنك	(2-II)
30	الأغشية الرقيقة	(3-II)
30	التطبيقات الضوئية	(1-3-II)
30	التطبيقات الالكترونية	(2-3-II)
30	التطبيقات المغناطيسية	(3-3-II)
30	طرق ترسيب الاغشية الرقيقة	(4-II)
31	الطرق الفيزيائية	(1-4-II)
31	طرق التبخير الحراري	(1-1-4-II)
31	طرق التريذ	(2-1-4-II)
31	الطرق الكيميائية	(2-4-II)
32	طريقة المحلول الهلامي (SOL-GEL)	(1-2-4-II)
33	الترسيب بالغمر	(1-2-4-II)
34	الرصاص	(5-II)
الفصل الثالث: العمل التجريبي ومناقشة نتائجه		
36	المقدمة	(1- III)
36	العمل التجريبي	(2-III)
36	هدف العمل التجريبي	(1-2-III)
36	مكونات المحلول	(2-2-III)
37	الوسائل	(3-2-III)
37	شروط ترسيب الاغشية	(4-2-III)
37	خطوات العمل التجريبي	(5-2-III)
37	مرحلة تهيئة الركائز	(1-5-2-III)
38	مرحلة تحضير المحلول	(2-5-2-III)
39	مرحلة ترسيب الاغشية	(3-5-2-III)
39	مرحلة تجفيف العينات	(4-5-2-III)
39	مرحلة بلورة العينات	(5-5-2-III)

40	القياسات	(3-III)
40	أجهزة القياس	(1-3-III)
40	قياس سمك الاغشية الرقيقة	(2-3-III)
41	القياسات التركيبية	(3-3-III)
42	نتائج حيود الاشعة السينية	(1-3-3-III)
49	نتائج المعاملات التركيبية	(2-3-3-III)
59	قياسات مطياف رامان (Raman)	(4-3-III)
60	قياسات FTIR	(5-3-III)
61	الفحص بالمجهر الالكتروني الماسح (SEM)	(6-3-III)
69	الفحص بمجهر القوة الذرية (AFM)	(7-3-III)
74	القياسات الضوئية	(8-3-III)
74	الامتصاصية (A)	(1-8-3-III)
75	معامل الامتصاص (α)	(2-8-3-III)
76	النفاذية (T)	(3-8-3-III)
77	الانعكاسية (R)	(4-8-3-III)
78	فجوة الطاقة الضوئية (E_g)	(5-8-3-III)
80	طاقة أورباخ (Eu)	(6-8-3-III)
82	معامل الخمود	(7-8-3-III)
83	الإصدار الضوئي المتسلسل (PL)	(9-3-III)
83	أهمية الإصدار المتسلسل الضوئي	(1-9-3-III)
83	تحديد مقدار فجوة الطاقة (E_g)	(2-9-3-III)
84	كشف العيوب وتحديد مستويات الشوائب	(3-9-3-III)
84	البنية التركيبية للسطح والمستويات المثارة	(4-9-3-III)
86	الاستنتاجات	-
87	المشاريع المستقبلية	-
89	خاتمة عامة	-
92	المصادر	-

مقدمة عامة

- ان أحد أهم أشباه الموصلات تلك التي تسمى بأكاسيد التوصيل الشفافة والتي يعبر عنها عادة بالرمز المختصر (TCO). وهي عبارة عن أشباه موصلات مركبة تتكون من فلز متحد مع أكسجين. يطلق عليها كذلك أكسيد الفلزات شبه الموصلة مثل أكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد القصدير (SnO₂) وغيرهما.

- تزايد الاهتمام بدراسة أكاسيد الفلزات شبه الموصلة في الآونة الأخيرة بسبب ما تمتلكه من مميزات أهمها.

1- أنها رخيصة الثمن.

2- أنها تمتلك خواص كهربائية مميزة نسبة لارتفاع موصليتها الكهربائية [2،1].

3- أنها أنصاف نواقل متعددة الاستعمال فهي تدخل في صناعة الشاشات السائلة، الغازات، الصمامات الباعثة للضوء والمقاومات المتغيرة .

- ان دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة احدى الوسائل والتقنيات المناسبة لمعرفة العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد التي يصعب الحصول عليها في صورتها الطبيعية، كما أن التطور الذي عرفه مجال تحضير الأغشية الرقيقة أدى الى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية للمواد شبه الموصلة بصفة خاصة ومساهمتها في تطوير دراسة أشباه الموصلات بصفة عامة [4،3].

- ظهرت في الآونة الأخيرة تقنيات عديدة في ترسيب الاغشية الرقيقة مثل الترسيب باليزر، الترسيب بطريقة الحمام الكيميائي والترسيب بشعاع الحزمة الايونية وغيرهم، غير أن العديد من هذه الطرق تتطلب شروطا خاصة من تخلية وضغط وشروط تشكيل مسيطرا عليها بدقة إضافة الى التكلفة المرتفعة.

- بالمقابل هناك تقنية غير مكلفة وبسيطة التطبيق بإمكاننا ان نحصل من خلال اعتمادها في الحصول على أغشية ذات طبقات متعددة، سمك متغيرو أغشية على سطوح كبيرة تعرف بطريقة المحلول الهلامي وهي التي سوف نعتمدها في بحثنا هذا.

مشكلة البحث:

ما هو مدى تأثير التطعيم بعنصر الرصاص (Pb) بنسب كتلية (0%, 0.5%, 1%, 2%, 5%, 10%) على الخواص التركيبية ، المرفلوجية و الضوئية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بطريقة المحلول الهلامي و تقنية الترسيب غطس- سحب.

هدف البحث:

يهدف بحثنا الى:

- 1- تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقية والمشوبة بعنصر الرصاص بنسب معينة.
- 2- دراسة الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة باستخدام (XRD) من أجل:
 - تحديد شكل التبلور وحجم الحبيبات.
 - تأثير بعض الخواص الميكانيكية مثل كثافة الانخلاعات وانفعال الشبكة على حبيبات مادة الغشاء.
- 3- محاولة تفحص تضاريس سطح الاغشية المحضرة باستعمال تصوير مجهر القوة الذرية (AFM) ومعرفة سلوك تغير قيم خشونة السطح (RMS).
- 4- إجراء فحوصات المجهر الإلكتروني (SEM) وتحليل طيف تشتت الطاقة (EDS) من أجل إمكانية معرفة شكل التراكيب النانوية وكذلك اظهار وجود العنصرين المكونين لأكسيد الزنك (ZnO) مع وجود عنصر التطعيم وهو الرصاص (Pb).
- 5- دراسة مجموعة من الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة المحضرة يأتي على رأسها :
 - معرفة شكل تغير فجوة الطاقة البصرية.
 - معرفة شكل تغير طاقة ذبول أوريباخ.
- 6- قياس الإصدار المتسلسل الضوئي (PL) لمعرفة ان كان هناك عيوب في الشبكة البلورية لمادة الأغشية الرقيقة المحضرة.
- 7- قياس (FTIR) لمعرفة نوعية الروابط الموجودة على مستوى مادة الأغشية الرقيقة المحضرة.
- 8- قياس (Raman) للكشف عن وجود الروابط الكيميائية والبنى البلورية وكذلك التأكد من دخول عنصر التطعيم (Pb) في بلورة أكسيد الزنك (ZnO).

أقسام البحث:

قد قسم هذا البحث الى:

- 1- مقدمة عامة للبحث أشرنا فيها الى غاية البحث والطريق الموصل اليها.
- 2- الفصل الأول جمعنا فيه مجموعة من الموارد المعرفية حول أنصاف النواقل.
- 3- الفصل الثاني خصصناه للحديث حول أكسيد الزنك وطرق ترسيب الاغشية مع اشارة بسيطة لخواص عنصر الرصاص.
- 4- الفصل الثالث خصصناه للعمل التجريبي واجراء القياسات وتحليل النتائج والاستنتاجات.
- 5- خاتمة عامة أجبنا فيها عن بعض تساؤلاتنا التي طرحناها في المقدمة والمتعلقة بالأثر الذي ممكن أن يحدثه تشويب عنصر الرصاص بنسب معينة على أغشية أكسيد الزنك.

الفصل الأول:

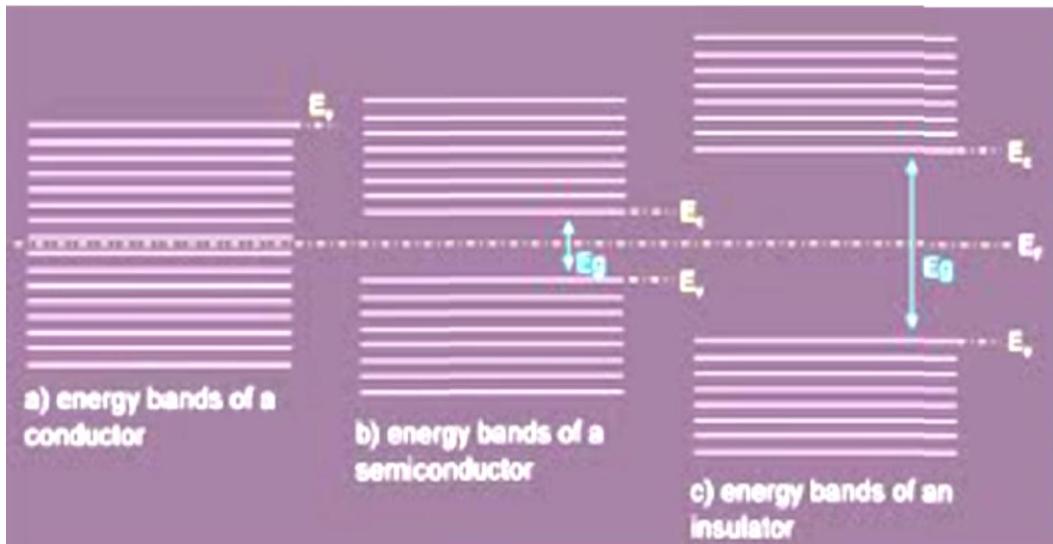
أنصاف النواقل

(1-I) مقدمة :

في هذا الفصل سوف نعلم الى عرض مجموعة من الموارد المعرفية ذات الصلة بموضوع البحث والمتعلقة أساسا بأنصاف النواقل، ومفهومها وأنوعها وتراكيبها بالإضافة الى بعض خواصها كالخواص البلورية والضوئية مع التعرض للعلاقات الرياضية التي تضبط هذه الخواص وغير ذلك.

(2-I) مفهوم أشباه الموصلات:

يشير مصطلح أشباه الموصلات الى مواد تتصف بصفات تقع ما بين الموصلات والعوازل من حيث خواصها الفيزيائية الكهربائية، فعند درجات الحرارة القريبة من درجة حرارة الصفر المطلق تكون صفاتها تشبه صفات العوازل، وعند رفع درجة حرارتها لتقارب درجة حرارة الغرفة أو أكثر بقليل تبدأ صفاتها تقترب من صفات المواد الموصلة، فتزداد توصيلتها للكهرباء ويرتفع مقدار التيار الكهربائي الذي يمر من خلالها، كما يمكن أن يحصل ذلك أيضا إذا ما تم تسليط مجال كهربائي خارجي عليه [5].



الشكل (1-1): بين ثلاثة حالات الكترونية (a) ناقل (b) شبه ناقل (c) عازل [56].

(3-I) أنواع أشباه الموصلات:

- تصنف أشباه الموصلات بطرق شتى سنذكر فقط ما نحتاج اليه في هذا البحث وهما:
- التصنيف على أساس التركيب البلوري.
 - التصنيف على أساس عدد عناصرها.

(1-3-I) أنواع تراكيب أشباه الموصلات:

صنفت أشباه الموصلات اعتمادا على تركيبها البلوري الذي بدوره يختلف باختلاف قيمة فجوة الطاقة، التي يمكن التحكم في قيمها عن طريق ظروف وطرق التحضير، لذلك نجدها أي أنصاف الموصلات تصنف الى [6]:

1. Crystalline Semiconductors

1- المواد شبه الموصلة البلورية

2. Amorphous Semiconductors

2- المواد شبه الموصلة ذات البنية العنقودية

(1-1-3-I) المواد شبه الموصلة البلورية:

يمكن تصنيف المواد شبه الموصلة البلورية الى قسمين وهذا بسبب خواصها الفيزيائية:

1- أشباه الموصلات أحادية التبلور:

تتجمع المواد في هذا النوع من أشباه الموصلات في شكل صفوف دورية ثلاثية الابعاد وتمائل متكرر، وبذلك يكون تركيبها البلوري ناتجا من تكرر وحدة الخلية بأبعادها الثلاثية، يسمى هذا التركيب بنظام المدى الطويل (Long Range Structure Order)، حيث يكون تشكيلها بأقل طاقة داخلية ممكنة لنظام تركيبها البلوي [7].

2- أشباه الموصلات متعددة البلورات:

الصفة المميزة لذرات هذه المواد هي تركيبها بهيئة بلورات متعددة (Polycrystalline)، فلا تكون في شكل بلورة أحادية (Single Crystal). وبهذا تشكل وتؤلف تركيبا يسمى الحبيبية (Grain)، فتكون على هذا الأساس متماثلة الخواص في جميع الاتجاهات (Isotropic)، عندها تمثل الحبيبية (Grain) بلورة أحادية (Single Crystal) صغيرة بذاتها، فنظام المدى الطويل يتواجد في ترتيب ذراتها الداخلية وليس في النموذج البلوري للمادة جميعها والذي يتكون من مجموعة هذه الحبيبات بنظام المدى القصير (Structure Short Range Order) في تركيبه لذرات مادته، فيستهلك حينها طاقة أكبر من طاقة النظام ذي التركيب أحادي التبلور [7].

الحد الفاصل بين كل حبيبية وحبيبية أخرى يدعى الحد البلوري والذي يعتبر عيبا سطحيا غير متزن بسبب انقطاع الترتيب البلوري للذرات، فالذرات في هذا الموضع تمتلك طاقة كبيرة يتراوح مقدارها بين $1.25-6.25$ eV، فتلجأ بلورات هذه المواد الى التقليل من مساحة الحدود بين الحبيبات من أجل ان تنقص قيمة الطاقة الحرة الداخلية [8].

(2-1-3-I) أشباه الموصلات ذات البنية العنقودية:

- تتجمع الذرات في هذه المواد وتتقارب مع بعضها البعض بصورة عنقودية وبنحو لا يمتلك أي صفة من الدورية، بحيث لا يكون تركيبها ناتجا من تكرر أي نموذج لخلية الوحدة مكونة بذلك تشكيلة معقدة لا يمكن اعتباره تبلور منتظما، لذلك سميت بالمواد غير المتبلورة (Non Crystalline Material)، حيث من الأمثلة عن ذلك الزجاج العادي [9].

- إذا أردنا ان نعرف بصورة ادق يمكن ان نعتبر الترتيب الذري بشكله العام غير مفقود بصفة عامة، ولكن قد يظهر ضمن عدد محدود من مناطق التركيب البلوري للمادة او في مجموعة محدودة من الذرات خاصة تلك الذرات التي تحيط بذرة في مكان ما من التركيب لو اعتبرنا تلك الذرة مركز تترتب الذرات حولها، وكلما ابتعدنا عن هذه الذرة يظهر التوزيع العشوائي للذرات بصورة واضحة تماما، لذلك يمكننا ان نقول ان المادة في ترتيب ذراتها تمتلك نظام قصير المدى ضمن حيز محدود، بالقابل يمكن ان تكون متماثلة

الصفات في الاتجاهات بأبعادها الثلاثة (Isotropic) أي تماثل بذلك أشباه الموصلات متعددة البلورات و مختلفة عن أحادية البلورة ذات الخواص المتباينة (Anisotropic) [10].

- يطلق كذلك على اشباه الموصلات العشوائية تسمية السوائل فائقة التبريد (Super Cooled Liquid) لكونها تمتلك عشوائية تركيب ذرات السوائل [11].

- ان طرق تحضير المواد شبه الموصلة لها الأثر الكبير في تحديد تركيب المواد، فعندما نستعمل طريقة تتيح للذرات ان تترتب بأقل طاقة ممكنة فان المادة تتبلور وتصبح ذات تركيب بلوري احادي او متعدد. بالمقابل عندما تكون طريقة التحضير تتم بسرعة بحيث لا يتاح للذرات ان تنتظم بشكل منتظم ينتج التركيب العشوائي الذي يستهلك طاقة أكثر مقارنة بالتركيب البلوري، لهذا نجد الحالة العشوائية من الحالات غير المستقرة ترموديناميكيا بمعنى ادق تتبلور عندما يتاح لها الفرصة من اجل فقدان الطاقة الزائدة لديها، بعدها تسترخي الذرات بحالة أقل طاقة.

- قد نجد صورتان لبعض أشباه الموصلات صورة متبلورة وصورة أخرى غير متبلورة على غرار مادة السليكون والجرمانيوم وغيرهما [12].

- يمكننا التكهّن بتركيب المادة ان كانت بلورية او أحادية التبلور او متعددة التبلور او عشوائية التركيب اذا استعملنا حيود الأشعة السينية للنموذج المحضّر، فالأحادي التبلور يعطينا نقاط مضيئة، اما المتعدد فيظهر على هيئة حلقات متداخلة مع بعضها البعض و متحدة المركز، اما العشوائية فتظهر على شكل هالات عريضة و ضعيفة الإضاءة [13].

(2-3-I) أشباه الموصلات النقية و المشوبة:

- نعتمد في تصنيفنا للمواد شبه الموصلة الى كونها نقية او مطعمة على احتواء التركيب البلوري او عدم احتوائه للشوائب الغريبة سواءا أكانت ذرات او جزيئات او مركبات تختلف عن المادة الاصلية للتركيب البلوري الى [14].

(1-2-3-I) المواد شبه الموصلة النقية:

التركيب البلوري لأشباه الموصلات النقية يخلو تماما من الذرات او الجزيئات الغريبة التي لم يتم إدخالها خلال عملية التحضير للتركيب البلوري، ونسميها كذلك بالمواد شبه الموصلة ذات التوصيلية الذاتية (Semiconductor Intrinsic)، حيث ان التوصيل في هذه المواد ينتج من اصطياح فجوة الطاقة لإلكترونات او ظهور فجوة نتيجة انتقال الكترولون الى حزمة التوصيل، بمعنى ان التوصيل الكهربائي ناتج من تولد زوج (الكترولون-فجوة) الذي يسبب ظهور تيار متولد من هذه العملية، وهذا يحدث نتيجة تسليط طاقة تسبب هذا الانتقال والذي بدوره يحدث اما نتيجة رفع درجة حرارة المادة ذاتية التوصيل او بسبب تسليط مجال كهربائي خارجي او تعرضها لإشعاع كهرومغناطيسي بتردد مناسب [14].

في أشباه الموصلات الذاتية يقع مستوى فيرمي (E_F) في منتصف فجوة الطاقة المحظورة أي بين حزمة التوصيل و حزمة التكافؤ، هذا يعني أن عدد الالكترولونات المنتقلة من حزمة التكافؤ نحو حزمة التوصيل تساوي عدد الفجوات الباقية فيها المتولدة نتيجة عملية الانتقال هذه ويكون لدينا [7]:

$$n=p=n_i \dots \dots \dots (1-1)$$

حيث:

- n: هو تركيز الإلكترونات.

- p: هو تركيز الفجوات.

- n_i : هو تركيز حاملات الشحنة في المواد النقية.

عملية توليد الزوج (الكترن-فجوة) هي ناتجة عن زيادة درجة الحرارة التي بسببها يظهر تيار التوصيلية الذاتية الناشئ من تحطم الروابط التساهمية بين الإلكترونات والذرات، هذه العملية تسمى بالتأين الحراري (Thermal ionization) [15].

ولأجل حساب عدد الإلكترونات المتنقلة من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل عند رفع درجة الحرارة بمقدار $T(K)$ في المواد ذات التوصيلية الذاتية نستخدم العلاقة الرياضية الاتية [5]:

$$n_c = n e^{-(E_g/2K_B T)} \quad (2-1)$$

حيث:

- n_c : هو رقم عدد الإلكترونات في حزمة التوصيل عند درجة الحرارة $T(K)$.

- n: هو رقم عدد الإلكترونات في حزمة التكافؤ عند درجة حرارة الصفر المطلق.

- K_B : هو ثابت بولتزمان ($K_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$).

من خلال العلاقة السابقة (2-1) يتبين لنا ان عدد حاملات الشحنة سوف يزداد بزيادة درجة الحرارة ويتناقص بزيادة فجوة الطاقة (E_g) لأشبه الموصلات النقية عند درجة الحرارة $T(K)$ ، ولهذا السبب نجد عدد الإلكترونات في حزمة التوصيل للمواد العازلة أقل من عدد الإلكترونات في حزمة التكافؤ للمواد شبه الموصلة [5].

(2-2-3-I) المواد شبه الموصلة المشوبة:

ان أفضل طريقة للتحكم في توصيلية المواد شبه الموصلة وأكفأها في تحسين خواصها هي طريقة التشويب (Doping)، والتي تعني إضافة ذرات عناصر او جزيئات مركبات تعمل على زيادة توصيلية المادة شبه الموصلة بالاعتماد على نوع واحد من حاملات الشحنة ذات الوفرة الأغلبية، وهذا بسبب ان التحكم في توصيلية شبه الموصل عن طريق رفع درجة الحرارة أمر معقد جدا وغير متاح عمليا ولكن من التطبيقات العلمية [15].

إذا أضفنا نسبة معينة من الشوائب (Impurity) الى المادة شبه الموصلة، فإنها تعمل على خلق مستويات طاقة موضعية وسطية داخل فجوة الطاقة تجعل من قمة حزمة التكافؤ أقرب الى قعر حزمة التوصيل، وهذه العملية تتم باستعمال نوعين من ذرات التشويب، النوع الأول من الشوائب ثلاثي التكافؤ يعمل على تكوين المستوى القابل (Acceptor level) الأقرب الى حزمة التوصيل ليزيح مستوى فيرمي باتجاه حزمة التكافؤ مكونا بذلك شبه موصل من النوع الموجب (p-type) الذي يعتمد في توصيلته على الفجوات (holes).

النوع الثاني من الشوائب خماسي التكافؤ يعمل على تكوين المستوى المانح (Donor level) بالقرب من حزمة التكافؤ يجعل مستوى فيرمي أقرب الى حزمة التوصيل وتكون المادة في هذه الحالة شبه موصلة من النوع السالب (n-type) الذي يعتمد على الالكترونات (electrons) في التوصيل الكهربائي لها [16].

(4-I) طرق تشويب المواد شبه الموصلة.

يقصد بالتشويب إضافة العناصر الغريبة الى المواد شبه الموصلة لغرض الحصول على شبه موصل ذو خواص توافق التطبيقات العلمية والعملية التي نحتاجها، هذه العملية الغاية منها التأثير بشدة في خواص المواد كالأغشية الرقيقة مثلاً. هذا التأثير دوماً يتم في اتجاه تحسين الخواص فمثلاً عند إضافة الشوائب الى المادة شبه الموصلة فإنها تعمل على زيادة توصيلية المادة وهذا بزيادة نوع واحد من حاملات الشحنة على حساب النوع الآخر بحيث يتغلب نوع شحنة الاغلبية [17].

سوف نورد في العنصر ستة طرق تستخدم في اشابة المواد شبه الموصلة وهي:

(1-4-I) الاشابة بالليزر:

بهذه الطريقة يمكن التحكم بنسبة التشويب عن طريق تحديد قدرة الحزمة الليزرية المستعملة لصهر المادة المشوبة ذات القطر الذري المحدد لإدخالها ضمن المادة المراد تطعيمها ذات القطر الذري المحدد كذلك والمعروف طبيعة تركيبها البلوري. ان التحكم بالطول الموجي للحزمة الليزرية المستعملة يسمح لنا بالتحكم في العمق الذي تصله الذرات الشائبة [18].

(2-4-I) الاشابة بالخلط:

تتم عملية التشويب بطريقة الخلط عن طريق مزج المادة المراد اشابتها مع المادة الشائبة بنسب وزنية محددة في حالة تقارب درجتي الحرارة لانصهارهما، تم نقوم بصهرهما معا لتتم عملية التشويب [19].

(3-4-I) الاشابة بالإذابة في المحلول:

طريقة الاشابة بالإذابة بالمحلول نصنفها ضمن الطرق الكيميائية، حيث تكون مادة الغشاء المراد تحضيرها وكذلك مادة التشويب على هيئة محلول ذائب مخلوط بنسب حجمية محددة اعتماداً على الوزن الجزيئي لكل منهما وهذا من اجل السيطرة على سمك الغشاء المراد تحضيره وكمية الشوائب المراد تشويبه بها [20].

(4-4-I) الاشابة بالتبخير الثنائي:

- عند وجود فارق بين درجتي حرارة الانصهار لكل من المادة المشابة والمادة الشائبة نلجأ الى الاشابة بطريقة التبخير الثنائي (Co-evaporation Method). ونستعمل عند ذلك حوضين للتبخير أحدهما للمادة المراد اشابتها والآخر للمادة الشائبة، حيث يتم التحكم بدرجة الحرارة لكل حوض باستعمال محدد فولتية (varices) الذي يعمل على التحكم بقيمة الفولتية والتيار المار في كل حوض وهذا من أجل الوصول الى درجة حرارة الانصهار لكلتا المادتين في الوقت نفسه لكي تتم عملية الاشابة [21].

(5-4-I) الاشابة بالانتشار الحراري:

تعد طريقة الاشابة بالانتشار الحراري طريقة فعالة في السيطرة على نوع المادة شبه الموصلة (n-type) او (p-type)، حيث ترسب المادة المراد اشابتها على سطح الغشاء المراد اشابته بالنسب الوزنية المحددة للتشويب. عند التحكم في درجة الحرارة والتي تكون غالبا مرتفعة والزمن المحدد لانتشار المادة الشائبة نحصل بذلك على النسبة المحددة التشويب [21].

(6-4-I) الاشابة بالزرع الايوني:

بهذه الطريقة يمكن التحكم بتوزيع المادة الشائبة عند درجات الحرارة المنخفضة، فهي أكثر دقة من عملية الاشابة بالانتشار الحراري، حيث أولاً تتم عملية التحكم بالاشابة وهذا بزرع الايونات ذات الكتلة المحددة للمادة الشائبة، ثم تسليط حزمة ايونية بطاقة عالية. وهذان العاملان هما المحددان لقيمة التركيز الأعظم داخل المادة المراد اشابتها [14].

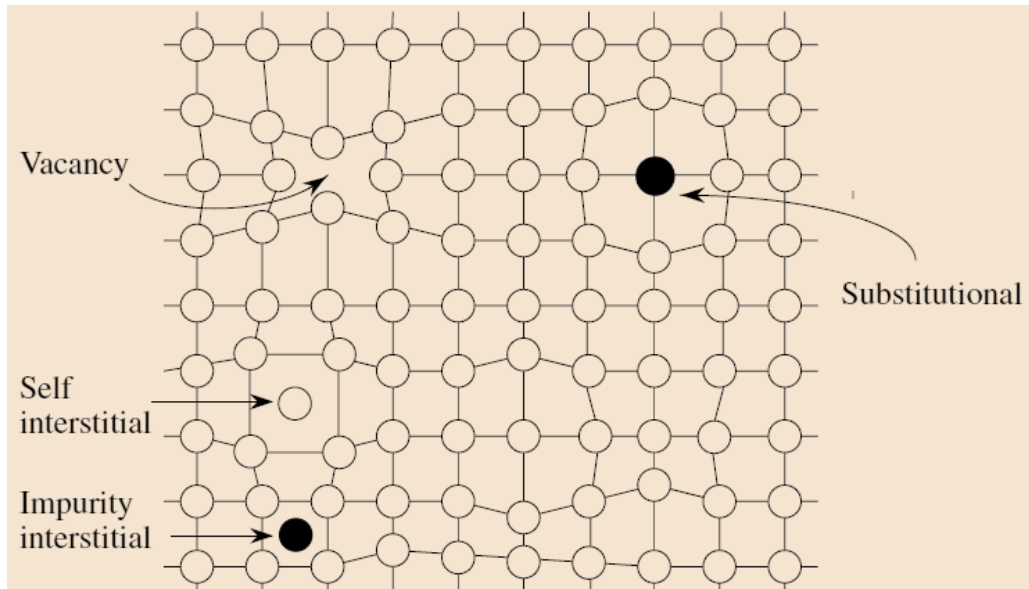
(5-I) أنواع الانتشار:

عملية التشويب والتي يقصد بها انتشار المادة الشائبة في المادة المشوبة تتم باليتين هما:

- الأولى: عملية ملء الفجوات التركيبية (Vacancies filling).

- الثانية: عملية الاقحام الذري البيني (Interstitial atoms).

ان عملية ملأ الفجوات التركيبية والاقحام الذري البيني يوضحه الشكل (2-1).



الشكل (2-1): يوضح ميكانيكيات الانتشار [22].

- مواقع ذرات المادة المشوبة تكون مستقرة في مواقعها ومنتزعة داخل التركيب البلوري، فعند وجود عيوب بلورية فإنها تترك ذرات المادة الشائبة تشغل فجوات هي بالأصل لذرات المادة المشوبة بعملية انتشار تعويضية تسمى ملء الفجوات التركيبية (Vacancies Fitting).

- وقد تدخل المادة الشائبة في أماكن بين المستويات البلورية للمادة المشوبة كذرات بمستويات بينية في عملية تسمى الانتشار بالإقحام البيني (Interstitial atoms) [22].

- تتناسب عملية الانتشار للمادة الشائبة في المادة المشوبة مع درجة الحرارة ومقدار العيوب البلورية طرديا من جهة وعكسيا من جهة أخرى مع معدل التركيز للمادة الشائبة، فان كان الفرق كبيرا بين أنصاف أقطار المادة الشائبة من جهة والمشوبة من جهة أخرى يرفع ذلك نسبة الانتشار البيني والعكس يرفع نسبة ملاء الفجوات [23].

(6-I) العيوب البلوية:

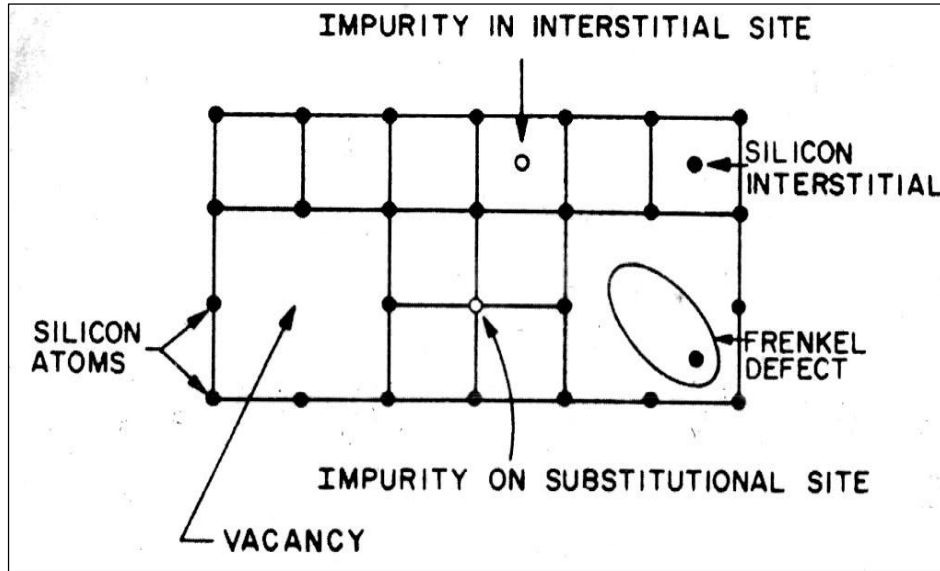
نقصد بالعيوب البلوية ذلك الانقطاع (Discontinuity) في ترتيب الذرات او الايونات المنتظم في نظام الشبكة البلورية الذي يشمل جميع الأنواع الأربعة وهي [24].

(1-6-I) العيوب النقطية:

تقسم العيوب النقطية الى نوعين هما:

النوع الأول: عيب شوتكي (Schottky Deefect) هو الفراغ المتولد من إزاحة أحد ذرات البلورية الايونية عن موضعها نحو سطح في موضع تعويضي (Substitution Site).

النوع الثاني: عيب فرنكل (Frenkel Defect) هو الفراغ المتولد من إزاحة أحد الذرات لبلورة شبه الموصل الى موقع بيني (Interstitial Site) داخل بين الذرات.



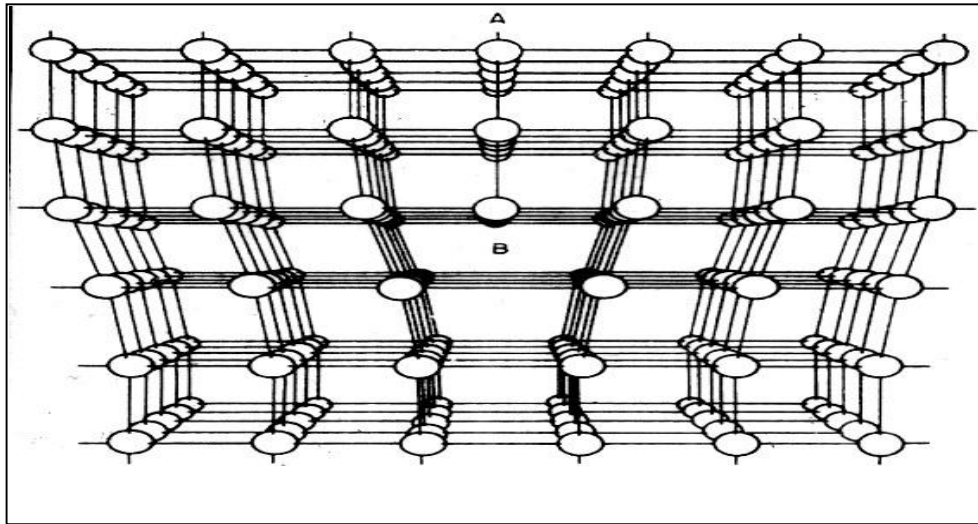
الشكل (1-3): العيوب النقطية [25]

عند دخول ذرة مختلفة عن ذرات البلورة لا يعني ذلك بالضرورة أمر غير مرغوب فيه، بل ان التحكم في خواص أشباه الموصلات هو نتيجة لإدخال ذرات غريبة الى التركيب البلوري فيجعل مادة التركيب البلوري اما مانحة (Donors) او مستقبلة (Acceptor)، فمظم البلورات تعاني من عدم اكتمال تركيبها البلوري [25].

(2-6-I) العيوب الخطية:

العيوب الخطية هي عيوب تمتد على شكل صفوف تعرف بالإنخالات (Dislocations) وتنقسم الى نوعين هما [9].

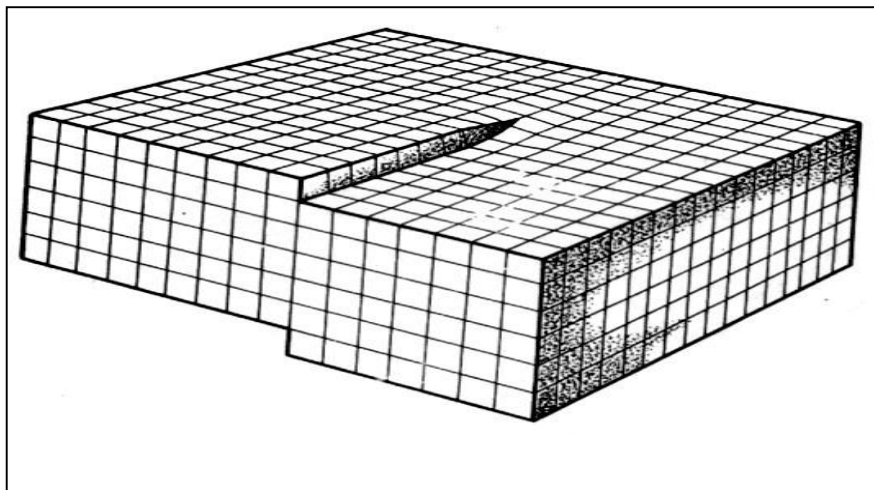
النوع الأول: الانخال الحافي (Edge Dislocations) وهو حافة جزء من مستوى ممتد خارج حدود البلورة.



(a)

الشكل (4-1): يبين الانخال الحافي [25].

النوع الثاني: الانخال البريمي (Screw Dislocations) وهو صف من الذرات حول محور معين تتجمع بشكل لولبي.



(b)

الشكل (5-1): يبين الانخال اللولبي [25].

(3-6-I) العيوب السطحية:

العيوب السطحية هي تجمع العديد من العيوب النقطية والخطية بشكل مستوي تنشأ على سطح البلورة او داخل العمق مثل الحدود الحبيبية (Grain Boundaries) للحبيبات المكونة للبلورات وكذلك الحال بالنسبة الى عيوب ارس (Stacking Fault)، وكذلك بالنسبة للعيوب الناتجة من عدم دورية الشبكة والتي تسمى بالتوائم (Twins) [26].

(4-6-I) العيوب الحجمية:

العيوب الحجمية هي العيوب التي تملأ حجما داخل التركيب البلوري للمادة والتي تعتبر عدم انتظام أو عشوائية محدودة داخل النظام البلوري، وتنتج العيوب الحجمية نتيجة عدم إعطاء البلورة الوقت الكافي لتصل الى حالة الانتظام او ناتجة من دخول شوائب بكمية داخل النظام البلوري [26].

(7-I) الخواص الفيزيائية لأنصاف النواقل:

الخصائص الفيزيائية لأنصاف النواقل كثيرة ومتعددة، لذا سوف نستقر في بحثنا هذا على دراسة الخواص التركيبية والضوئية لتعلقها بموضوع البحث.

(1-7-I) الخصائص التركيبية:

تدرس الخصائص التركيبية لأنصاف النواقل بعدة تقنيات يأتي على رأسها تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)، وهي التي اعتمدت في بحثنا هذا لذلك سوف نأتي على شرحها بشيء من التفصيل [27].

(1-1-7-I) حيود الأشعة السينية:

تعد تقنية حيود الاشعة السينية مصدرا أساسيا للمعلومات الدقيقة عن البنية البلورية، اذ يعتمد المبدأ العام للحيود على ظاهرة التداخل التي تحدث عندما تنتشلت حركة أية موجة عند عدد من المراكز ونتيجة ذلك اما تداخلا بناء (Constructive Interference) أو تداخلا هداما (Destructive Interference). لقد تمكن العالمين Bragg.L.W and Bragg.W.H من فرض نموذج بسيط للتركيب البلوي يمكن من خلاله معرفة اتجاه حيود الاشعة السينية من البلورة بعد سقوطها عليها، وينص هذا النموذج على أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الاشعة السينية [28].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \dots\dots\dots(3-1)$$

حيث:

n : عدد صحيح يمثل درجة الإنعراج.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

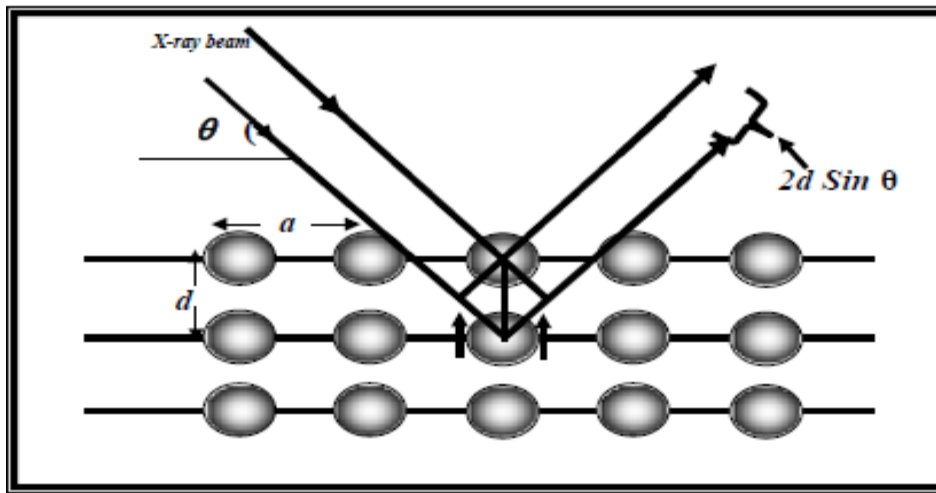
d_{hkl} : المسافة البنية للمستويات (hkl).

θ : زاوية سقوط الاشعة السينية.

انعكاس Bragg يمكن أن يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي (λ) في (3-1) المستعمل للحصول على انعكاس من مستوى ما له معاملات ميلر (hkl) أصغر أو يساوي ضعف المسافة البينية (d_{hkl}) بين مستويين متعاقبين في البلورة، أي أن شرط Bragg اللازم للانعكاس هو [29].

$$\lambda \leq 2d_{hkl} \dots \dots \dots (4-1)$$

ان الزوايا المسجلة على شكل مخطط الحيود تمثل ضعف الزوايا في قانون Bragg، لأنه عند دوران العينة بزاوية (θ) يكون الكاشف قد دار بزاوية (2θ) على شرط أن تكون الاشعة السينية أحادية الطول الموجي، وبهذا يمكن حساب قيمة (d_{hkl}) من المعادلة (3-1) إذا علمت (θ) و (λ).



الشكل (6-1): يبين نمط الحيود وفسحة بين السطوح (d_{hkl}) وثابت الشبكة (a) [29].

(2-1-7-I) عوامل البنية:

(1-2-1-7-I) أبعاد الشبكة (a,b,c):

ان معرفة عوامل البنية الخاصة بأية مادة والتي تعتمد على طيف حيود الاشعة السينية يعتبر امرا مهما جدا في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، فمثلا لو أخذنا المركب أكسيد الزنك (ZnO) والذي نمطه السائد هو التركيب السداسي (Hexagonal)، فإن (a, b, c) تمثل أبعاد الشبكة حيث ($a=b$)، يمكن بذلك حساب ثوابت الشبكة (a_0) و (c_0) باستعمال طيف (XRD) باستعمال العلاقة الرياضية التالية [30].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots (5-1)$$

انطلاقا من العلاقتين (4-1) و (5-1) نحصل على الرياضية الخاصة بحساب كل من (a) و (c).

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta} \dots\dots\dots(6-1)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \dots\dots\dots(7-1)$$

كذلك يمكننا الاعتماد على العلاقة الرياضية التالية لحساب نسبة الخطأ المئوية للثابت (d_{hkl}) [31].

$$d\%error = \frac{|Z_H-Z|}{Z} \times 100 \dots\dots\dots(8-1)$$

(2-2-1-7-I) معدل الحجم الحبيبي:

لحساب معدل الحجم الحبيبي (D_{av}) نعتمد على العلاقة الرياضية لشيرر [32].

$$D_{av} = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \dots\dots\dots(9-1)$$

حيث:

λ : الطول الموجي المستعمل في جهاز الأشعة السينية.

β : قيمة (FWHM) المحسوبة بالزاوية نصف قطرية.

(3-2-1-7-I) معامل التشكيل:

يمكن وصف التوجيه التفضيلي لمستوى معين داخل البلورة في التركيب البلوري متعدد التبلور بما يسمى عامل التشكيل (Tc) اذ ان قيمته الأعلى من الواحد او أكثر تؤكد ان اتجاه النمو البلوري للمستويات المفضلة تكون ضمن هذا الاتجاه، اما الأقل من الواحد فهي متعددة التبلور ولكن باتجاهات غير موحدة، وبالتالي فان تحسن النمو البلوري للمادة مرتبط بقيمة هذا العامل [29].

تم وصف عامل التشكيل بالاعتماد على علاقة كل من العالمين (Barret and Massalski) [33] الاتية:

$$Tc(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n I(hkl)/I_0(hkl)} \dots\dots\dots(10-1)$$

حيث:

I(hkl) : الشدة المقاسة عمليا.

I₀(hkl) : الشدة القياسية الموجودة في بطاقة (JCPDS).

N : تمثل عدد الذرات الواضحة في مخطط الحيود.

(4-2-1-7-I) كثافة الانخلاعات:

تمثل كثافة الانخلاعات عدد خطوط الانخلاعات التي تقطع وحدة مسافة في تلك البلورة، وهي النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاعات وحجم البلورة، وتحسب كثافة الانخلاعات بالاعتماد على علاقة (Williamson and Smallmans) [33] التالية:

$$\delta = \frac{1}{D_{av}^2} \dots \dots \dots (11-1)$$

(5-2-1-7-I) عدد الحبيبات:

لحساب عدد الحبيبات لوحدة المساحة نعتمد على العلاقة الرياضية [34] التالية:

$$No = \frac{t}{D_{av}^3} \dots \dots \dots (12-1)$$

حيث:

No : عدد الحبيبات لوحدة المساحة.

t : السمك.

(6-2-1-7-I) الاجهاد و المطاوعة:

من المعاملات ذات الأهمية أيضا في وصف التغير الطفيف في البنية البلورية مع تغير طرق التحضير وظروفها عاملا الاجهاد (Stress) و المطاوعة (Strain)، فتغير المسافة بين السطوح الذرية يعني أن قيمة (d_{hkl}) لا تكون متساوية في كل نقطة من نقاط البلورة يؤدي ذلك الى حصول اتساع او انضغاط داخل الشبكة البلورية، فحصول الانضغاط يعني ان الشبكة البلورية مجهددة، أما المطاوعة فهي مقياس لمقدار تشوه المادة نتيجة الاجهاد، فهي تزداد بزيادة الاجهاد وتنقص بنقصانه وتسبب انحرافا في ثابت الشبكة للتركيب السداسي عن قيمته في بطاقة (JCPDS) [35].

يعتمد في حساب قيمة الاجهاد (Stress) على العلاقة الرياضية [36] التالية:

$$\sigma = \frac{-232.75(C-C_0)}{C_0} [GPa] \dots \dots \dots (13-1)$$

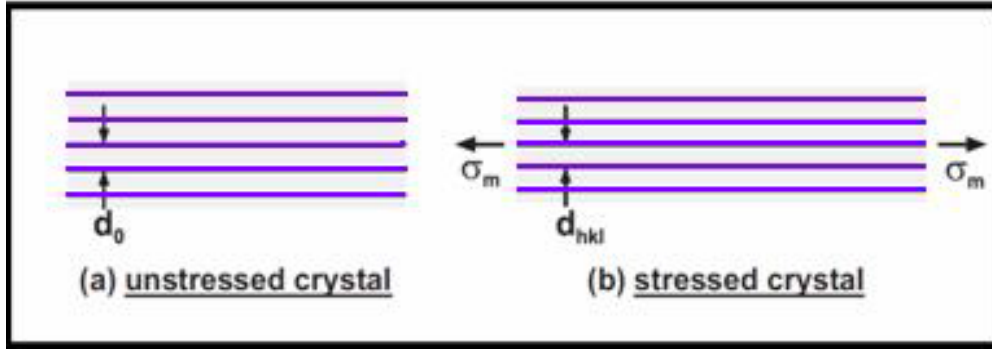
حيث:

C : ثابت الشبكة المحسوب عمليا.

C₀ : ثابت الشبكة حسب بطاقة (JCPDS).

أما المطاوعة فيعتمد في حساب قيمها على العلاقة الرياضية [36] الآتية:

$$Stain = \frac{|C-C_0|}{C_0} \times 100 \dots \dots \dots (14-1)$$



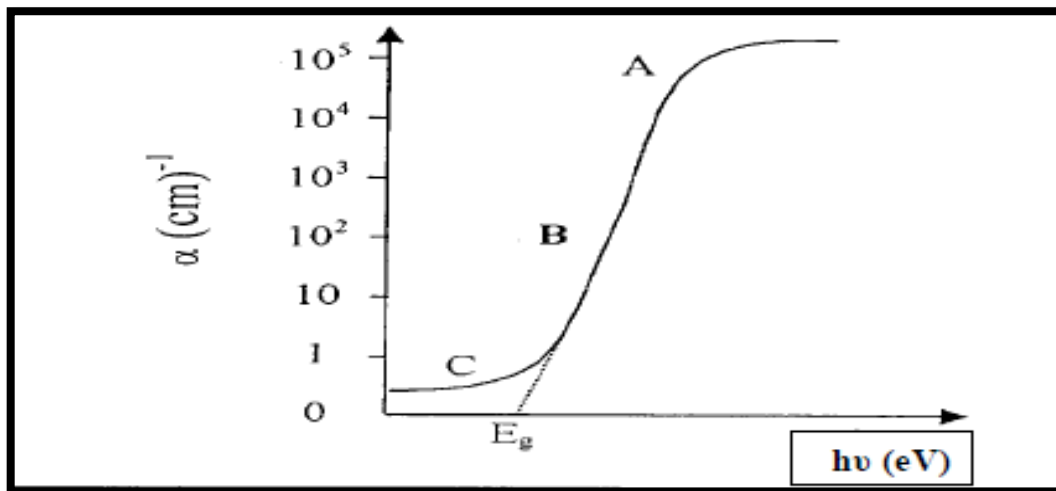
الشكل (7-1): مخطط يعبر عن نوع الاجهاد داخل شبكية البلورة [36].

(2-7-I) الخصائص الضوئية لأشباه الموصلات:

ان دراسة الخصائص الضوئية لأشباه الموصلات تعطي إشارة واضحة في تحديد طبيعة استخدام مادة شبه الموصل، ولفهم الية الانتقالات الالكترونية بين حزم الطاقة من خلال قياس امتصاص الأشعة للمادة شبه الموصل ونفاذيتها، وان جميع المواد شبه الموصل تشترك بصفة مهمة ومميزة في مخطط الامتصاصية، وهي الزيادة الحاصلة في الامتصاصية عندما تصبح طاقة الاشعاع الممتصة مساوية تقريبا الى طاقة الفجوة التي تفصل بين حزمتي التكافؤ والتوصيل والتي تسمى بحافة الامتصاص الأساسية (Fundamental Absorption Edge) [37].

تمتاز حافة الامتصاص في أشباه الموصلات بثلاثة مناطق هي:

- منطقة الامتصاص العالي (A) (High Absorption Region).
- منطقة الامتصاص الاسية (B) (Exponential Absorption Region).
- منطقة الامتصاص الضعيف (C) (Low Absorption Region).



الشكل (8-1): يبين المناطق الثلاثة الرئيسية لحافة الامتصاص الضوئي [37].

(1-2-7-I) منطقة الامتصاص العالي:

يكون معامل الامتصاص في هذه المنطقة أكبر او يساوي ($\alpha \geq 10^4 \text{cm}^{-1}$) ويعود هذا الامتصاص العالي الى الانتقالات الالكترونية من المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل كم هو موضح في الجزء A من الشكل (8-1) حيث يمكن من خلال هذه المنطقة التعرف على فجوة الطاقة الضوئية الممنوعة (E_g)، ويحسب معامل الامتصاص (α) في المنطقة A بالاعتماد على العلاقة الرياضية [38] التالية:

$$\alpha h\nu = \beta_0 (h\nu - E_g^{opt})^r \dots\dots\dots(15-1)$$

حيث:

β_0 : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

$h\nu$: طاقة الفوتون بوحدة (eV).

E_g^{opt} : فجوة الطاقة الضوئية (eV).

r : معامل اسي يأخذ القيم (3, 2, 3/2, 1/2) اعتمادا على نوع المادة و نوع الانتقال الالكتروني.

(2-2-7-I) منطقة الامتصاص الأسيية:

في هذه المنطقة تكون قيمة معامل الامتصاص محصورة بين ($1 < \alpha < 10^4 \text{cm}^{-1}$) حيث تتم الانتقالات الالكترونية في هذه المنطقة من المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ الى المستويات الموضعية في فعر حزمة التوصيل، وكذلك الانتقالات الالكترونية من المستويات الموضعية في حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل.

في هذه المنطقة يعبر عن معامل الامتصاص على وفق علاقة أورباخ (Urbach) الرياضية:

$$\alpha = \alpha_0 e^{(h\nu/E_t)} \dots\dots\dots(16-1)$$

حيث:

α_0 : ثابت يعتمد على نوع المادة.

E_t : تمثل عرض الذيل للحالات الموضعية [39] وتتمثل هذه المنطقة في الجزء B من الشكل (8-1).

(3-2-7-I) منطقة الامتصاص الضعيف:

في هذه المنطقة يكون معامل الامتصاص قليل القيمة ($\alpha < 1 \text{cm}^{-1}$)، وتعود الانتقالات بين نطاقات الطاقة في هذه المنطقة الى كثافة الحالات داخل الفسحة الحركية الناتجة من العيوب التركيبية كما يوضحها الجزء (C) من الشكل (8-1) [40]:

(4-2-7-I) الانتقالات الالكترونية:

تنقسم الانتقالات الالكترونية الى نوعين [41].

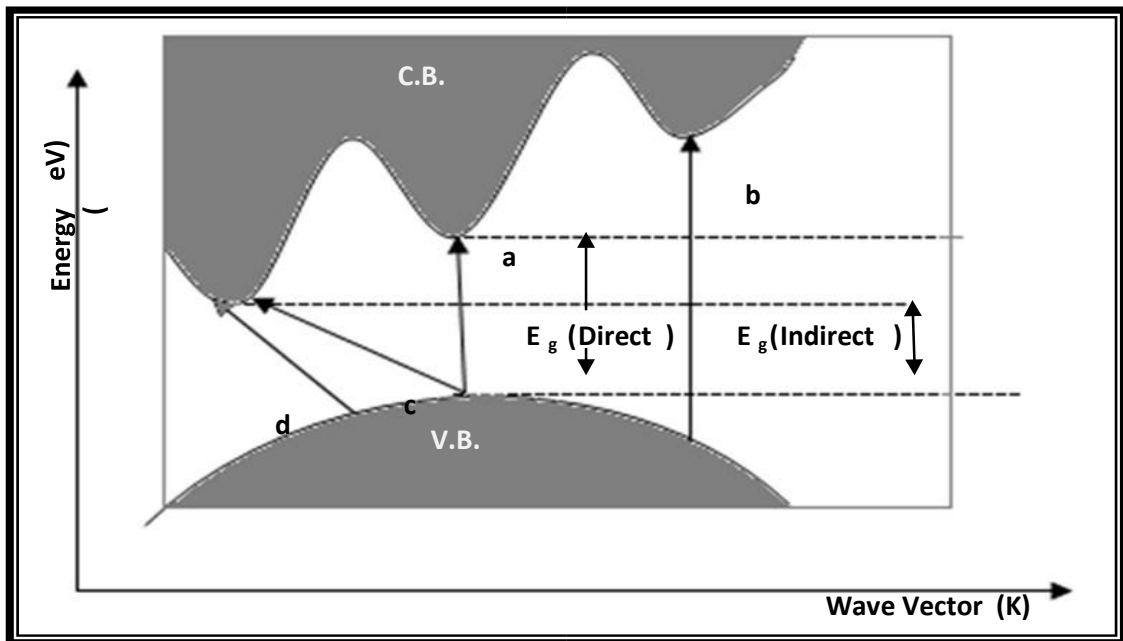
- الانتقالات المباشرة (Direct Transitions).
- الانتقالات غير المباشرة (Indirect Transitions).

(1-4-2-7-I) الانتقالات المباشرة:

يكون فيها قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في فضاء الموجة عند النقطة نفسها ($\Delta K = 0$)، في هذه الحالة يظهر الامتصاص عند ($h\nu = E_g$) وهذا النوع يحدث دون تغيير ملحوظ في الزخم، وهناك نوعان من الانتقالات المباشرة، فعند حدوث الانتقال بين أعلى نقطة وأخفضها لحزمتي التكافؤ والتوصيل فإنه يسمى الانتقال المباشر المسموح (Allowed Direct Transition)، أما عند حدوث الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى نقطة وأخفضها فإنه يسمى الانتقال المباشر الممنوع (Forbidden Direct Transition).

لحساب معامل الامتصاص لهذا النوع من الانتقالات الالكترونية نعتمد على المعادلة (1-15) حيث:

- 1- إذا كان ($r=1/2$) يكون الانتقال المباشر مسموح (Allowed Direct Transition).
- 2- إذا كان ($r=3/2$) يكون الانتقال المباشر ممنوعا (Forbidden Direct Transition).



الشكل (9-1): يبين أنواع الانتقالات الالكترونية [42].

(I-7-2-4-2) الانتقالات غير المباشرة:

الانتقالات الالكترونية غير المباشرة يكون فيها قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في مناطق مختلفة لفضاء (K)، وهذا النوع من الانتقالات تحدث بمساعدة الفونون من أجل حفظ الزخم الناتج من تغير متجه الالكترون.

هناك نوعان من الانتقالات غير المباشرة:

1- عندما تكون الانتقالات تتم بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأخفض نقطة من حزمة التوصيل الموجودة في مناطق مختلفة لفضاء (K) فإنها تسمى الانتقالات غير المباشرة المسموحة الشكل (9-1).

2- عندما تكون الانتقالات الالكترونية تتم بين نقاط مجاورة لأعلى نقطة وأخفضها في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل فإنها تسمى الانتقالات غير المباشرة الممنوعة الشكل (9-1).

معامل الامتصاص في هذا النوع من الانتقالات يمكن الحصول عليه من المعادلة التالية:

$$(\alpha h\nu) = \beta(h\nu - E_g \mp E_{ph})^r \dots\dots\dots(17-1)$$

حيث:

- في الانتقالات غير المباشرة المسموحة يكون (r=2).

- في الانتقالات غير المباشرة الممنوعة يكون (r=3).

- E_{ph} : طاقة الفونون المساعد.

- (+): امتصاص الفونون.

- (-): انبعاث الفونون.

(I-7-2-5) الثوابت الضوئية:

(I-7-2-5-1) الامتصاصية

تعرف الامتصاصية (A) بأنها النسبة بين شدة الاشعاع الممتص الذي يمتصه الغشاء (I_A) الى الشدة الاصلية للإشعاع الساقط عليه (I_0)، وتكون الامتصاصية (A) كمية ليس لها وحدة.

لحساب الامتصاصية نعتمد على العلاقة الرياضية [43] التالية:

$$A = \frac{I_A}{I_0} \dots\dots\dots(18-1)$$

(I-7-2-5-2) النفاذية:

تعرف النفاذية (T) على أنها النسبة بين شدة الاشعاع النافذ عبر الغشاء (I_T) الى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه (I_0)، وهي أيضا كمية ليس لها وحدة [44].

لحساب النفاذية نعتمد على العلاقة الرياضية [45] التالية:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \dots\dots\dots(19-1)$$

(3-5-2-7-I) الانعكاسية:

تعرف الانعكاسية (R) على أنها النسبة بين شدة الاشعاع المنعكس عن الغشاء باتجاه معين الى الشدة الاصلية للاشعاع الساقط عليه.

لحساب الانعكاسية نعتد على العلاقة الرياضية [46] التالية.

$$R = \frac{I_R}{I_0} \dots\dots\dots(20-1)$$

الامتصاصية (A) والنفاذية (T) والانعكاسية (R) يرتبطون جميعا بالعلاقة الرياضية [47] التالية:

$$A + R + T = 1 \dots\dots\dots(21-1)$$

(4-5-2-7-I) معامل الامتصاص:

يعرف معامل الامتصاص (α) على أنه نسبة النقصان في فيض طاقات الاشعاع الساقط بالنسبة الى وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل.

يمكن معرفة طبيعة الانتقالات الالكترونية ان كانت مباشرة او غير مباشرة من خلال قيم معامل الامتصاص [48]. ولحساب قيم معامل الامتصاص يعتمد على العلاقة الرياضية [49] التالية:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \dots\dots\dots(22-1)$$

حيث:

I : شدة الاشعاع النافذ .

I_0 : شدة الاشعاع الساقط .

α : معامل الامتصاص .

t : سمك الغشاء .

العلاقة الرياضية (22-1) يمكن صياغتها بالشكل التالي:

$$\alpha = 2.3.03A/t \dots\dots\dots(23-1)$$

(5-5-2-7-I) طاقة أورباخ:

تمثل طاقة أورباخ عدد المستويات داخل فجوة الطاقة الضوئية والتي تساوي مقلوب الميل الناتج من رسم العلاقة بين $(\ln \alpha)$ و (hv) ، حيث يلاحظ تناقص قيمتها عند الدرجات الحرارية العالية [50].

طاقة ذبول أورباخ تقيم من منطقة الامتصاص الاسية ففي هذه المنطقة يكون $(1 < \alpha < 10^4) cm^{-1}$ اذ ان حافة الامتصاص تزداد اسيا وهذا نتيجة حدوث زيادة تدريجية في الامتصاص تمتد لبضعة (الكترن-فولت) (eV) وهذه الحافة تسمى حافة اورباخ (Urbach edge).

ولحساب طاقة أورباخ نعلم على العلاقة الرياضية [51] التالية:

$$\alpha = \alpha_0 e^{(hv/Eu)} \dots\dots\dots(24-1)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص.

α_0 : معامل التناسب .

Eu : طاقة أورباخ.

عند هذه المنطقة تكون الانتقالات من المستويات الممتدة في قمة حزمة التكافؤ الى المستويات الموضعية في حزمة التوصيل وكذلك من المستويات الموضعية في حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في قعر حزمة التوصيل [52].

العلاقة الرياضية أعلاه (24-1) تصف الانتقالات البصرية بين المستويات المشغولة في ذبول حزمة التكافؤ الى المستويات غير المشغولة لحافة حزمة التوصيل [53].

(6-5-2-7-I) فجوة الطاقة الضوئية:

فجوة الطاقة البصرية للمواد شبه الموصلة هي مقدار الطاقة التي يحتاج اليها الكترن للانتقال من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل او المستوى الموضعي الأقرب للانتقال، ويتأثر عرض هذه الفجوة بنسب التشويب المضافة للمادة شبه الموصلة وكذلك بدرجة الحرارة، هذا التأثير يظهر زيادة او نقصان تبعا لنوع المادة شبه الموصلة فتزداد في بعضها وتقل في بعضها الاخر [54].

ولحساب قيمة فجوة الطاقة لجميع الانتقالات المسموحة والغير مسموحة والمباشرة والغير مباشرة نعلم على العلاقة الرياضية (17-1) [54]. فيتم رسم علاقة بيانية بين مقدار طاقة الفوتونات الساقطة (hv) و $(\alpha hv)^2$ ، ومقدار قيم فجوة الطاقة تحدد بإسقاط أفص خط تماس للمنحني يقطع محور طاقة الفوتون (hv)، اذ يتم تحديد قيمة فجوة الطاقة عند نقطة التقاطع والتي يكون عندها $(\alpha hv)^2 = 0$ وهذا ما يسمى بنموذج توك (Tauc).

(7-5-2-7-I) معامل الخمود :

يعرف معامل الخمود بأنه كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة فوتونات الاشعاع الساقط عليها. ويرتبط معامل الخمود بمعامل الامتصاص بالعلاقة التالية [54].

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(25-1)$$

حيث:

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة.

(8-5-2-7-I) معامل الانكسار:

هو النسبة بين سرعة الضوء في الفضاء الحر (c) الى سرعته في الوسط (v)، وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (n^*) [55]. يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها اذ يتغير تبعاً لتغير الحجم الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري نفسه للمادة [55].

يعبر عن معامل الانكسار بالعلاقة الرياضية الآتية:

$$n^* = c/v \dots\dots\dots (26-1)$$

حيث:

c : سرعة الضوء في الفضاء الحر.

v : سرعة الضوء في الوسط.

(9-5-2-7-I) ثابت العزل:

ان عملية فقدان الطاقة في المادة تحدث بسبب التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط نتيجة امتصاص هذه الشحنات طاقة الحزمة الضوئية الساقطة عليها، وما ينتج عنه من استقطاب لشحنات ذلك الوسط وهذا الاستقطاب يوصف بثابت العزل الكهربائي المعقد للوسط (ϵ) وهو يمثل من الناحية الفيزيائية استجابة الكثرونات المادة للمجال المغناطيسي الساقط ويعطي وفقاً للعلاقة الآتية [56].

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 = (n - iK)^2 \dots\dots\dots (27-1)$$

حيث:

ϵ : ثابت العزل المعقد.

ϵ_1 : الجزء الحقيقي لتأبت العزل.

ϵ_2 : الجزء الخيالي لتأبت العزل.

n : معامل الانكسار.

K : معامل الخمود.

انطلاقاً من المعادلة السابقة (27-1) يمكن كتابة جزئي ثابت العزل المعقد الحقيقي والخيالي على النحو التالي:

$$\epsilon_1 = n^2 - K^2 \dots\dots\dots (28-1)$$

$$\epsilon_2 = 2nK \dots\dots\dots (29-1)$$

(I-7-2-10) الناقلية الضوئية:

تعرف الناقلية الضوئية على أنها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الالكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الموصل.

يمكن حساب التوصيلية البصرية وفق العلاقة التالية [57].

$$\sigma = \alpha n c / 4\pi \dots \dots \dots (30-1)$$

حيث:

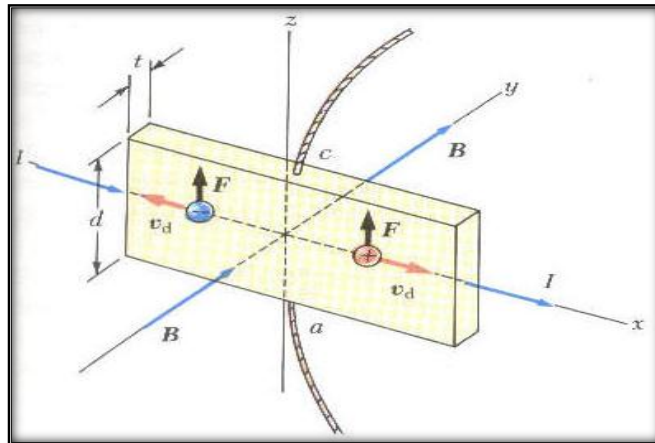
c: تمثل سرعة الضوء في الفراغ.

(I-7-3) الخواص الكهربائية:

(I-7-3-1) تأثير هول:

تعتبر تجربة تأثير هول من أكثر الطرق التي يعتمد عليها في قياس كثافة حاملات الشحنة بصورة مباشرة وتعتبر الطريقة المقننة في اثبات وجود الفجوات كحاملات للشحنة.

يعرف تأثير هول على أنه مقدار انحراف التيار في شريحة معدنية بفعل مجال مغناطيسي (Bz) على شبه موصل باتجاه عمودي على اتجاه سريان التيار الكهربائي Ix إذ تميل حاملات الشحنة الى الانحراف جانبا وتسبب قوة دافعة كهربائية عبر شبه الموصل باتجاه عمودي على كل من التيار والمجال المغناطيسي، وعند تسليط مجال كهربائي على شبه موصل نوع n-type باتجاه X ومجالا مغناطيسيا متعامدا عليه باتجاه Z فان هذا المجال سوف ينحرف عن مساره الأصلي بحسب قاعدة اليد اليمنى بسبب تولد قوة لورنتز FL التي تغير من اتجاه حاملات الشحنة مما يؤدي الى تراكم حاملات الشحنة السالبة (الالكترونات) وتجمعها عند الجهة السفلى لشبه الموصل و تجمع حاملات الشحنة الموجبة (الفجوات) عند الجهة العليا حيث بتراكمهما ينشأ فرق جهد كهربائي يسمى فرق جهد هول VH مصحوب بمجال كهربائي يسمى مجال هول EH.



الشكل (10-1): مخطط توضيحي لظاهرة هول [58].

للحصول على حركية هول (الشحنة الغالبة) μ_H من خلال توصيلية هول (σ) ومعامل هول R_H نعتمد على العلاقة الرياضية التالية [58].

$$\mu_H = |R_H|\sigma \dots \dots \dots (31-1)$$

حيث:

σ : توصيلية هول.

R_H : معامل هول.

(4-7-I) الخواص التحسسية:

(1-4-7-I) التحسسية:

تعرف التحسسية (S) على أنها نسبة التغير في مقاومة الغشاء الرقيق في وجود الغاز وعدم وجوده حيث تتأثر الحساسية بمجموعة من العوامل منها: درة حرارة أجهزة التحسس، زمن الاستجابة للتحسس، الرطوبة النسبية، زمن تعرض الأغشية للغاز، سمك الغشاء.

للحصول على التحسسية (S) نعتد على العلاقة الرياضية التالية [59].

$$S = \frac{|\Delta R|}{R_0} \cdot 100\% = \frac{R_{gas} - R_{air}}{R_{air}} \cdot 100\% \dots \dots \dots (32 - 1)$$

حيث:

ΔR : التغير الحاصل في المقاومة الكهربائية.

R_{air} : قيمة المقاومة في الهواء الجاف.

R_{gas} : قيمة المقاومة في وجود الغاز.

الفصل الثاني:

الأغشية الرقيقة

(1-II) مقدمة:

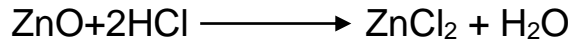
خصصنا هذا الفصل للحديث عن الأغشية الرقيقة، في البداية سوف نعرض مجموعة من الموارد المعرفية حول أكسيد الزنك الذي ينتمي الى عائلة الأكاسيد الشفافة نصف الناقلة، ونعدد أهم خصائصه البنيوية، الضوئية، الكهربائية، المغناطيسية والكهروإجهادية التي تميز هذا الأوكسيد.

ثم ننهي باستعراض مجموعة من المعارف حول الأغشية الرقيقة بصفة عامة وأغشية أكسيد الزنك بصفة خاصة لكونه موضوع الدراسة، ومجالات تطبيق هذه الأغشية.

في الأخير نعرض على بعض طرق تحضير الأغشية الرقيقة لأوكسيد الزنك مع ذكر شيء موجز حول طريقة المحلول الهلامي وتقنية الطلاء بالغطس لكونهما المستخدمتين في هذا البحث، وأخيرا تعريفا بسيط لعنصر الرصاص (Pb) بصفته الشائبة التي نريد ان ندرس أثر التطعيم بها على خواص الأغشية الرقيقة لأوكسيد الزنك (ZnO).

(2-II) التعريف بأوكسيد الزنك:

أوكسيد الزنك هو مركب من المركبات غير العضوية وهو مادة شبه موصلة رمزه الكيميائي ZnO ذو لون أبيض، عند تسخينه يميل الى الصفرة بسبب التشوهات الشبكية ثم يعود الى اللون الأبيض عندما يبرد، يعد أكسيد الزنك مادة غير سامة [60]. أكسيد الزنك غير قابل للذوبان في الماء ولكنه قابل للذوبان في أكثر الأحماض مثل حمض كلور الماء [61].



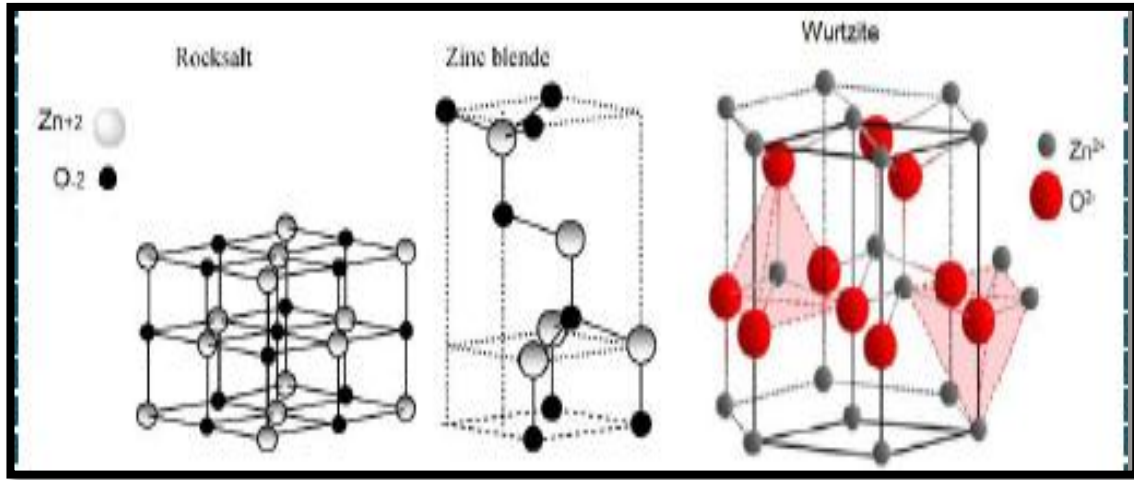
من الخواص التي جعلت أكسيد الزنك مادة ذات أهمية واستقطبت الباحثين الى دراسته بصورة واسعة كونه من المواد الرخيصة والغير سامة، وكذلك خواصه الكيميائية والحرارية الثابتة. ان ZnO مادة مركبة من اتحاد عنصرين من المجموعة السادسة من الجدول الدوري فهو ينتمي الى المجموعة [62].

الجدول (1-2): يستعرض بعضا من الخصائص الفيزيائية لأوكسيد الزنك.

Density	Melting Point	Molecular Weight	Solubility In Water	Shape
الكثافة	درجة الانصهار	الوزن الجزيئي	الانحلالية	النوع
5.67g/cm ³	1975C ⁰	81.408g/mol	0.16mg/100ml (30C ⁰)	صلب

ينتمي أكسيد الزنك (ZnO) الى مجموعة الأكاسيد نصف الناقلة الشفافة (TCO) ذات المجال المحظور (فجوة الطاقة) العريض والمباشر اذ تبلغ قيمته حوالي (Eg = 3.37eV) عند درجة حرارة الغرفة، ويمتلك طاقة ربط عالية للاكسيتون (Exciton) قيمتها (60meV) مما يؤدي الى تنشيط الليزر بالأشعة فوق البنفسجية والانبعاث الضوئي حتى فوق درجة حرارة الغرفة [63].

أوكسيد الزنك من النوع n السالب (n-type)، له ناقلية عالية وذلك لأن عصابة الناقلية تكون مليئة بالإلكترونات بالرغم من كبر المجال المحظور (فجوة الطاقة الضوئية) بسبب وجود فراغات الأكسجين (Oxygen Vacancies) الناتجة عن عدم التوافق الجزيئي. يتبلور أكسيد الزنك وفق طورين بلوريين هما الأول سداسي (Hexagonal) من نوع (Wurzite)، والثاني مكعبي متمركز الوجوه (FCC).



الشكل (2-1): الأشكال الثلاثة لبنية أكسيد الزنك وفق طورين [64].

أكسيد الزنك يملك شفافية عالية (High Transparency) في منطقة المجال المرئي من الطيف فقد صنف ضمن الأكاسيد الشفافة الناقلة (Transparent Conducting Oxides) والانعكاسية العالية في مجال الأشعة تحت الحمراء من الطيف، هذه المميزات جعلت هذا الأكسيد مفيد في تطبيقات واسعة النطاق مثل الخلايا الشمسية، الأقطاب الشفافة، شاشات العرض المسطحة ونوافذ حفظ الطاقة.... الخ [65].

يحتل أكسيد الزنك (ZnO) مكانة خاصة بين أنصاف النواقل ذات المجال المحظور العريض (-GaN ZnS)، حيث تعود الأبحاث حول أكسيد الزنك لعام 1929م ولكن خلال السنوات الأخيرة ازداد الاهتمام بالبحث حوله لإمكانية تطبيقه في الأجهزة الضوئية في المجال الأزرق وUV. في عام 2007 أصبح أكسيد الزنك (ZnO) ثاني أهم المواد النصف ناقلة [66].

بامتلاك أكسيد الزنك لهذا المجال المحظور العريض سمح ذلك باستخدامه في العديد من التطبيقات في المجالين البنفسجي والأزرق من الطيف، بالإضافة إلى طاقة التأين للأكسجين التي تعتبر هي الأعلى الأمر الذي يؤدي إلى أقوى تفاعل بين مدارات (Zn 3d) و (O 2p). كما يعتبر أكسيد الزنك (ZnO) من المواد المقاومة للإشعاع لذلك تم استخدامه كمادة مفضلة في المحيط الإشعاعي خاصة عندما تكون مدارات الأقمار الصناعية قريبة من الأرض في حزام فان الن [67].

الجدول (2-2): يحتوي على بعض خصائص أكسيد الزنك.

ثابت الشبكة	طاقة الفونونات الطولية	قطر الاكسيتون	ثابت العزل للتواتر العالي	ثابت العزل للتواتر المنخفض
a=3.25Å c=5.027Å	72meV	2nm	$\epsilon^{00}=3.75$ (I) $\epsilon^{00}=3.70$ (⊥)	$\epsilon^0= 8.75$ (I) $\epsilon^0= 7.80$ (⊥)

يمكن أن تختلف الثوابت الشبكية لأوكسيد الزنك قليلا بسبب العيوب النقطية وفراغات الاكسجين وتوسع العيوب كالإنخلاعات اللولبية لذلك نجد النسبة (c/a) للبنية السداسية (Wurtzite) تتراوح بين القيمتين (1.593-1.604).

لتقليل الانعكاس العالي عن الطبقة المعدنية المرآتية العاكسة تماما للضوء (التي تكون عاتمة في الضوء المرئي) نحتاج لطبقة ذات قرينة انكسار عالية لذلك تم اختيار المركب أوكسيد الزنك بسبب قيمة n العالية له والتي تقارب (2.0041)، بمعنى أن الطبقة المعدنية تكون محصورة بين طبقتين عازلتين (عازل/معدن/عازل) تعملان كطبقات مانعة للانعكاس في المجال المرئي وبهذا تزداد النفاذية المرئية [68]. لهذا السبب اعتبر أوكسيد الزنك المرشح الأفضل لتطبيقات الأغشية الناقلة الشفافة [69].

تنتج العيوب في أوكسيد الزنك على شروط وكيفية اعداد هذه المادة، اذ يمكن أن نحصى العيوب التالية: عيوب خطية (الإنخلاعات وحدود الحبوب الفرعية)، عيوب مستو (حدود الحبيبات)، عيوب نقطية (الفراغات، الثغرات، ذرات غريبة) بالإضافة الى عيوب أخرى مثل العيوب الحرارية (الفنونات) والعيوب الكهربائية (ثقوب، الكترولونات....).

تنتج البنية البلورية لأوكسيد الزنك (ZnO) من تكديس سلسلة السطوح المستوية المتراسة بالتناوب لأزواج Zn^{+2} و O^{-2} على طول المحور c. كذلك يمكن أن تظهر من خلال الربط المشترك للشبكات الفرعية لكل من Zn^{+2} و O^{-2} حيث كل أيون Zn محاط بأيونات O تقع على زوايا رباعي السطوح والعكس بالعكس. هذا التناسق رباعي السطوح في بلورة أوكسيد الزنك يشكل بنية غير متناظرة مركزيا مع تناظر قطبي على طول المحور السداسي.

الجدول (2-3): يحتوي بعضا من الثوابت الفيزيائية الأساسية لأوكسيد الزنك [68].

الثوابت الفيزيائية	القيمة
الطور المستقر عند الدرجة 300K	Wurtzite
ثابت العزل الكهربائي	8.656
تركيز الحوامل الذاتية	$< 10^6 cm^{-3}$
طاقة ربط الاكسيتون	60meV
المجال المحظور (فجوة الطاقة الضوئية)	3.37eV, Direct
الكتلة الفعالة للإلكترون	0.24 m_e
حركية هول للالكترونات عند 300K	200cm ² /Vs
حركية هول للثقوب	5-5 cm ² /Vs

(3-II) الأغشية الرقيقة:

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيضاء الحالة الصلبة والتي تبلورت عنها وأصبحت فرعاً قائماً بحد ذاته، حيث أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة اسهاماً كبيراً في دراسة أشباه الموصلات التي بدأ الاهتمام بها منذ أوائل القرن التاسع عشر، وأعطت فكرة بيضاء واضحة عن الكثير من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي تختلف عن خواص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (Bulk) [1].

تعرف الأغشية الرقيقة على أنها مواد تحضر على شكل طبقة أو عدة طبقات رقيقة بالترسيب المسيطر للجزيئات أو الذرات أو الأيونات على ركيزة صلبة (Substrate) ويشترط ألا يتجاوز سمك الأغشية الرقيقة الميكرون الواحد [2].

في العادة ترسب الأغشية الرقيقة على ركائز من الزجاج أو الألمنيوم أو السيلكون وغيرها وهذا اعتماداً على طبيعة الدراسة أو الحاجة العلمية [3]. وقد استخدمت الأغشية الرقيقة في عديد المجالات العلمية والتقنية وكانت للتطبيقات العملية المختلفة أثراً واضحاً، من بين هذه التطبيقات [4].

(1-3-II) التطبيقات الضوئية:

لقد استعملت الأغشية الرقيقة بصفة عامة في صناعة الخلايا الشمسية وصناعة الألياف الضوئية المستخدمة في نقل المعلومات والاتصالات، وصناعة المرشحات الضوئية والطلاءات المضادة للانعكاس لتقليل الخسائر المصاحبة لانعكاس الضوء من سطوح هذه الخلايا. كذلك تم استعمالها في صناعة الكواشف الضوئية، فضلاً عن ذلك استعمالها في بصريات الليزر كطلاءات فلزية عاكسة لها القابلية على تحمل شدة عالية من الأشعاع.

(2-3-II) التطبيقات الإلكترونية:

تم توظيف الأغشية الرقيقة في صناعة المتسعات والثنائيات والدوائر المتكاملة والمقاومات وأقطاب التوصيل. كذلك استخدمت الأغشية الرقيقة في صناعة الثنائيات الباعثة للضوء ولوحات العرض البلازمية.

(3-3-II) التطبيقات المغناطيسية:

تم استثمار الأغشية الرقيقة في صناعة نبائط خزان البيانات في الحاسب الإلكتروني، فمن المعروف أن أوساط الخزن هذه قد بلغت ساعاتها الخزنية قيمة كبيرة من المعلومات ضمن أحجام صغيرة للنبائط المصنعة. كذلك تم استعمال الأغشية الرقيقة في صناعة الأقراص الليزرية المدمجة.

(4-II) طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

تحضر الأغشية الرقيقة بصفة عامة وأغشية أكسيد الزنك بصفة خاصة بطرق فيزيائية وكيميائية عديدة ومتنوعة نذكر منها شيء من الأيجاز مع التركيز على الطريقة الكيميائية المعروفة باسم طريقة المحلول الهلامي (Sol-Gel) بصفقتها الطريقة المستخدمة في إنتاج الأغشية الرقيقة الخاصة بهذا البحث.

لقد تم التأكد بالتجربة أن اختلاف الطرق المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة يؤدي إلى حدوث اختلاف في بعض خواص الأغشية [70]. أن عملية ترسيب الأغشية الرقيقة تتضمن ثلاث خطوات أساسية [71] هي:

1- توليد النوع المناسب من الذرات أو الجزيئات أو الأيونات.

2- نقل هذه الأنواع إلى الركيزة خلال الوسط.

3- تكثيف هذه الأنواع على الركيزة اما مباشرة و اما كيميائيا واما بعملية كهروكيميائية لتشكيل المادة الصلبة على الركيزة.

(1-4-II) الطرق الفيزيائية:

يمكن تقسيم الطرق الفيزيائية الى قسمين رئيسيين هما:

(1-1-4-II) طرق التبخير الحراري:

يتم فيها تسخين الحويض (Boat) الحاوي على المادة تحت الفراغ حتى تتحول المادة الى بخار ساخن فيصطدم بالركيزة فتترسب المادة عليها، ويمكن تحديد طرق التبخير الحراري بحسب نوع أسلوب التبخير كالتالي:

- التبخير بالليزر. (Laser Evaporation)
- التبخير بالقوس. (Arc Evaporation)
- التبخير بالوميض. (Flash Evaporation)
- التسخين بالمقاومة. (Resistive Heating)

(2-1-4-II) طرق التريذ:

يحدث فيها انطلاق ذرات من سطح المادة الى سطح الركيزة المراد الترسيب عليها بواسطة قصف سطح المادة بجسيمات سريعة ومن هذه الطرق [72] نذكر:

- التريذ بالتيار المستمر. (D.C Sputtering)
- التريذ المكنتروني. (Magnetron Sputtering)
- التريذ بالترددات الراديوية. (R.F Sputtering)

(2-4-II) الطرق الكيميائية:

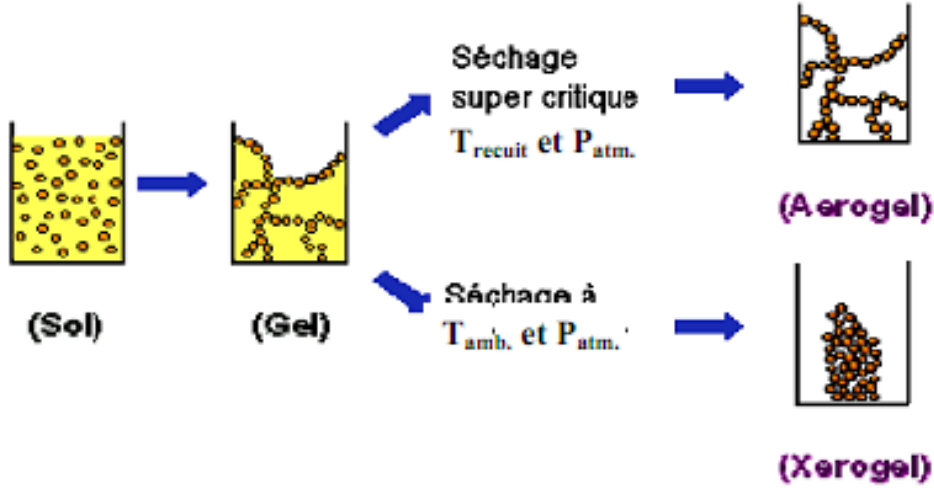
تعتمد الطرق الكيميائية في تحضير الأغشية الرقيقة للمواد على محاليل مركبات هذه المواد، ومن هذه الطرق [73] نذكر:

- الترسيب الكيميائي الكهربائي. (Electrochemical Deposition)
- الترسيب بالحمام الكيميائي. (Chemical Bath Deposition)
- الرش الكيميائي الحراري. (Chemical Spray pyrolysis)
- الانماء من الاملاح المذابة. (Growth from melted Salts)

ومن الطرق الكيميائية طريقة ترسيب بالمحاليل الغروية (Sol-Gel deposition) وهي التي اعتمدت في هذا البحث لتحضير أغشية أكسيد الزنك النقية والمشوبة وفيها تقنيتان هما تقنية الطلاء بالتدوير (Spin-Coating) وتقنية الطلاء بالغمر (Dip-Coating) وهي التقنية التي تم بها ترسيب أغشية هذا البحث لذلك سوف نتحدث عنها بشيء من التفصيل.

(1-2-4-II) طريقة المحلول الهلامي (SOL-GEL):

تهدف عملية الصول جال (SOL-GEL) الى تكوين شبكة من الأكسيد من خلال تكثيف متعدد للجزيئات في السائل. بعبارة أخرى تعرف عملية SOL-GEL على أنها الطريقة المناسبة للتركيب الكيميائي التي يمكن استخدامها لتوليد جزيئات من رتبة النانو بالتكثيف، الترسيب والمعاملة الحرارية .



الشكل (2-2): المراحل الأساسية لعملية SOL-GEL [67].

تستخدم طريقة الصول جال على نطاق واسع في علوم المواد والعلوم الكيميائية إذ تتحكم في العملية عدة عوامل كطبيعة المادة المذابة [75]، المعالجة الحرارية [76] واحتمال إضافة بعض الشوائب [77]. طريقة SOL-GEL هي عملية معقدة نظرا للنشاط الكيميائي المختلف للشبكة المتكونة بمختلف المركبات وبتشكيلة واسعة من العوامل [78]. عموما هي عملية انتقال من نظام الحالة السائلة SOL الى الحالة الصلبة GEL.

عملية SOL-GEL تؤدي الى تشكيل مواد هلامية من خليط سائل في درجة الغرفة. تمر هذه الطريقة بعدة خطوات تتمثل في تشكيل الشبكات غير العضوية، تشكيل الجسيمات الغروية العالقة (SOL) ثم تكثيف المواد الهلامية لتشكيل الشبكة في الطور السائل المستمر (GEL) وهذا في درجة حرارة الغرفة. تمر عملية تحضير الأغشية الرقيقة باستخدام طريقة المحلول الهلامي بعدة خطوات هي:

- 1- المرحلة الفيزيائية الكيميائية والتي تغلب فيها المتغيرات الكيميائية، وهي خطوة من خطوات اعداد محلول الترسيب.
- 2- خطوة ترسيب الطبقات الرقيقة: حيث المتغيرات الفيزيائية والكيميائية تلعب دورا هاما في هذه المرحلة التي تتشكل فيها طبقة رقيقة من GEL.
- 3- خطوة التجفيف: في هذه المرحلة تلعب درجة الحرارة دورا مهما حيث تتشكل طبقة رقيقة من Xérogel غير متبلور.
- 4- مرحلة التكثيف: في هذه المرحلة تأثر المتغيرات الفيزيائية والكيميائية الى حد كبير على أداء الطبقة النهائية حيث تتم خلالها المعالجة الحرارية تشكل المواد البلورية واكتساب الخصائص النهائية.

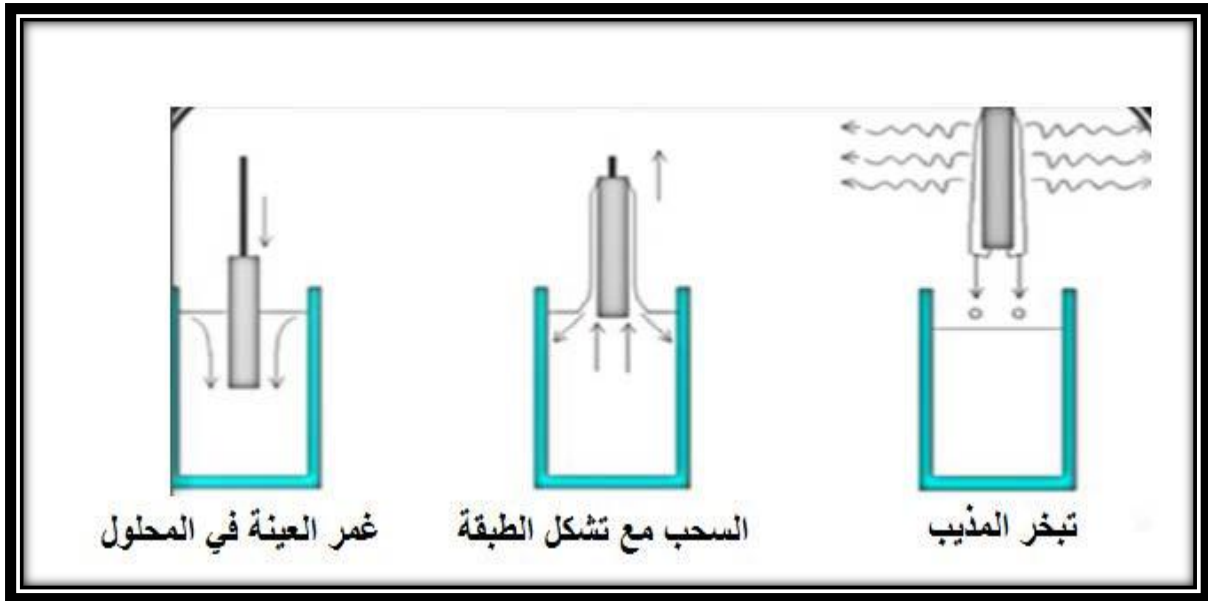
استعملت تقنية SOL-GEL في دراسة معمقة لتطوير الكواشف الكيميائية خلال السنوات الأخيرة. المواد المنتجة بهذه التقنية استعملت في عدة تطبيقات لمختلف المجالات مثل صناعة الزجاج، السيراميك ومختلف الكواشف البيولوجية والكيميائية. الاستعمال الرئيسي لهذه التقنية كانت في مجال الكواشف الضوئية والالتروكيميائية والكواشف البيولوجية [79].

أصبحت طريقة SOL-GEL تستخدم على نحو متزايد في مختلف المجالات وذلك لأنها توفر العديد من الميزات أكثر من الطرق التقليدية نذكر منها:

- بساطة المعدات وسهولة تحضير المواد.
- سهولة التطعيم بنسب كبيرة تصل الى 10%.
- اللزوجة العالية ل Gel تسمح لنا بوضع المواد مباشرة وبأشكال متنوعة: طبقات رقيقة، مرشحات.....
- تعديل خواص المواد وهذا وفقا لاحتياجات الاستخدام والحصول على مواد نقية ومتجانسة.

(2-2-4-II) الترسيب بالغمر:

تعتمد هذه التقنية على غمس الركيزة في المحلول وسحبها في شروط محددة وثابتة لأجل الحصول على عينة رقيقة ذات سمك منتظم، بحيث يغطي السائل الشريحة ويون طبقة رقيقة منتظمة.



الشكل (2-2): خطوات تقنية الترسيب بالغمر [80].

الحصول على الأغشية الرقيقة بتقنية الطلاء بالغمر مفضلة عند الكثير من الباحثين في هذا المجال لكونها منخفضة التكلفة وملائمتها للسطوح الواسعة، كما يمكن التحكم في عدم اضاءة المادة المترسبة وتمر بتلاته خطوات أساسية هي:

1- غمر الركيزة.

2- سحب الرقيقة.

3- تبخر المركبات المتطايرة.

ان لتقنية الترسيب بالغمر Dip-Coating إيجابيات كثيرة أهمها:

- الحصول على طبقة رقيقة ومتجانسة وذات نقاوة عالية.

- تطبيق عملية ترسيب الأغشية في درجات حرارة منخفضة.

- إمكانية التحكم في نسبة التطعيم بسهولة.

بالمقابل توجد بعض السلبيات لتقنية الترسيب بالغمر نذكر منها:

- ارتفاع ثمن المواد الأولية.

- مشكل تحضير كميات كبيرة من المذيبات العضوية.

(5-II) الرصاص:

الرصاص فلز ذو لون رمادي مزرق ينتمي الى عناصر الزمرة الرابعة (الكربون، السيلكون، الجرمانيوم، القصدير، الرصاص). يوجد في الطبيعة على شكل الخام (PbS) والذي يحضر منه الرصاص بحرق الكبريتيد الخام في الهواء الى أن يتحول كليا الى الأوكسيد الذي يختزل ونحصل على الرصاص.

المركبات الشائعة للرصاص تعود الى التكافؤ الثنائي الموجب للعنصر اذ يسمى البلومز (Pb^{+2}) قطره الايوني (0.119nm)، والمركب الأساسي ذو التكافؤ الرباعي الموجب (Pb^{+4}) قطره الايوني (0.078nm) [81].

الجدول (4-2): يبين بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للرصاص [82].

Properties	Pb
Atome number	82
Crystal Structure	Fcc
Melting point	327C ⁰
Boiling point	1735C ⁰
Atome Weight	207.2
Density (g/cm ⁺³)	11.3

الفصل الثالث:

العمل التجريبي و مناقشة
نتائجه

(1-III) المقدمة:

يتضمن هذا الفصل عرض مختصر للعمل التجريبي المنجز ثم نتائج الفحوصات التركيبية ،
المورفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بمعدن الرصاص بنسب تشويب مختلفة
وتحليلها ومناقشتها، وكذلك الاشكال البيانية التي تم الوصول اليها من خلال العلاقات الرياضية.

(2-III) العمل التجريبي:

(1-2-III) هدف العمل التجريبي:

- نهدف في هذا العمل الى:

- الخطوة الاولى:

خاصة بإنتاج أغشية رقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بمعدن الرصاص (Pb) بالطريقة
المعتمدة المحلول الهلامي أما الاسلوب المعتمد في ترسيب الاغشية فهو الترسيب ب: غمس-سحب.

- الخطوة الثانية:

إجراء القياسات ثم دراسة نتائج القياسات وتحليلها من أجل معرفة:

- شكل التبلور، حجم الحبيبات والبعد البلوري.

- بعض الخواص الميكانيكية للأغشية المرسبة مثل كثافة الانخلاعات وانفعال الشبكة.

- خشونة السطح للأغشية المرسبة.

- بعض الخصائص الضوئية للأغشية المرسبة مثل الامتصاصية، النفاذية، فجوة الطاقة وطاقة إرباخ.

- التلألؤ الضوئي والاشعة تحت الحمراء.

- سلوك أغشية أكسيد الزنك بعد تطعيمها بالرصاص.

- ماذا تغير في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك.

- ماهي الإضافات التي أتى بها التطعيم بشائبة الرصاص.

- مجالات استخدام الأغشية المحضرة.

وغيرها من التساؤلات التي يمكن طرحها.

(2-2-III) مكونات المحلول:

نعتمد في تحقيق الهدف على الطريقة الكيميائية هلام-سائل من أجل الحصول على مجموعة من المحاليل
المتجانسة مكوناتها مدونة في الجول (1-3) التالي:

العينة	الاولى	الثانية	الثالثة	الرابعة	الخامسة	السادسة
AC ₂ Zn	0.75g	0.75g	0.75g	0.75g	0.75g	0.75g
Pb	0g	0.00575g	0.0075g	0.015g	0.0375g	0.075g
2-methoxyethanol	20ml	20ml	20ml	20ml	20ml	20ml
Monoethanolamine (MEA)	0.3ml	0.3ml	0.3ml	0.3ml	0.3ml	0.3ml

حيث:

- 1- المحل (المذيب) هو: 2- methoxyethanol
- 2- المنحل (المذاب) هو: أسيتات الزنك (AC₂Zn)
- 3- الشائبة: معدن الرصاص (Pb) .
- 4- الوسيط (المساعد) هو: MEA.

(3-2-III) الوسائل:

ركائز زجاجية.

- بياشر ذات ساعات مختلفة.
- ميزان حساس.
- خلط مغنطيسي.
- فرن كهربائي.
- التجفيف والتنشيف بالهواء.
- حقن.

(4-2-III) شروط ترسيب الاغشية:

لترسيب الاغشية يشترط صلاحية المحلول الهلامي المحضر لذلك:

- يترك المحلول الهلامي بعد تحضيره لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة والضغط قبل ترسيب الاغشية.
- المحلول الصالح لترسيب الاغشية هو الذي يبقى متجانس ولا تحدث له ترسبات للمادة بداخله.

(5-2-III) خطوات العمل التجريبي:

يمر العمل التجريبي بخمسة مراحل هي:

(1-5-2-III) مرحلة تهيئة الركائز:

الركيزة هي موقع التحلل للمادة اذ تكون على شكل غشاء رقيق على تلك القاعدة لأجل دراسة الخواص التركيبية والضوئية لها لذلك اعتمدنا في عملنا على ركائز زجاجية عالية الجودة ورغم ذلك قمنا بتنظيفها وتطهيرها من الغبار وبعض الدهون العالقة وكذلك قد تكون بعض الخدوش والشوائب عليها لان ذلك يؤثر

سلبا في تركيب مادة الغشاء المحضر، ولقد هيأت وحضرت بخطوات متتابعة ومرتبطة مع بعضها البعض وهي:

- 1- قطع الشرائح الزجاجية الى مربعات صغيرة.
- 2- غسل القواعد جيدا بماء الحنفية للتخلص من بعض ما علق بها ثم تجفيفها بمجفف الشعر.
- 3- مسك الركيزة بملقط خاص وغمرها في دورق به ماء مقطر لمدة حوالي عشرة دقائق ثم تجفيفها بمجفف الشعر.
- 4- مسك القاعدة الزجاجية بملقط وغمرها بعد ذلك في دورق به الاسيتون النقي لإزالة اية عوالق دهنية متبقية على سطحها لمدة حوالي عشرة دقائق ثم تجفيفها بمجفف الشعر.
- 5- تحفظ الركائز الزجاجية بعد ذلك داخل حافظات مناسبة.

(2-5-2-III) مرحلة تحضير المحلول:

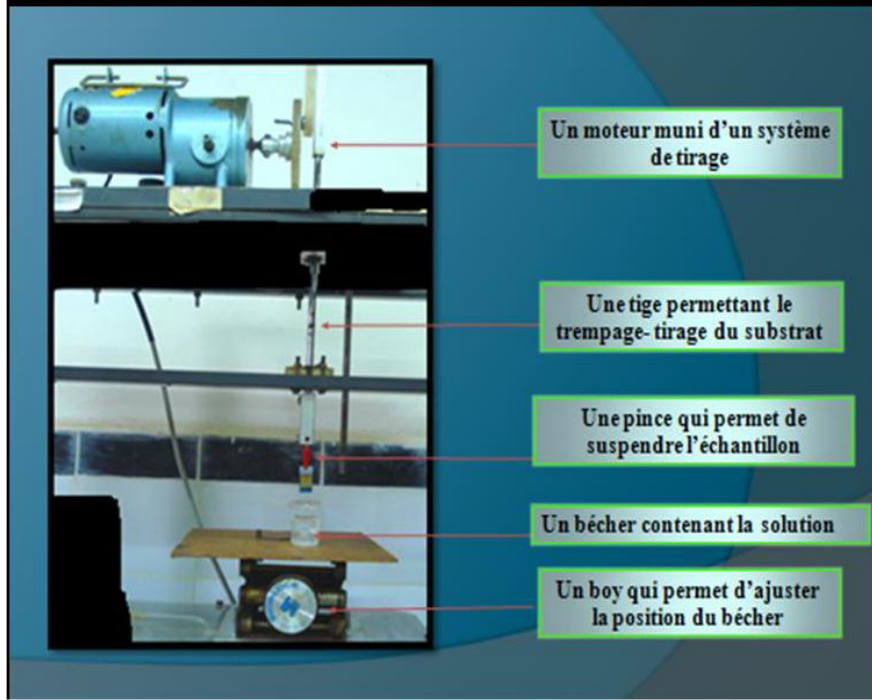
- لتحضير محلول رائق خال من العوالق ومتجانس خاص لترسيب الاغشية النقية لأكسيد الزنك نقوم بوضع (20ml) من المذيب (2- methoxyethano) داخل وعاء ثم نضيف اليه (0.75g) من أسيتات الزنك بعدها نضع داخل الوعاء على سطح الخلاط المغنطيسي (Magnetic Stirrer) لمدة خمسة دقائق وجعل الخلاط خلالها يدور بسرعة 500 دورة في الدقيقة. تعتمد عملية الخلط على وضع قطعة مغناطيسية (Baromètre) مغطاة بمادة لا تتفاعل مع المركبات الكيميائية الموجودة داخل الوعاء. نضيف بعدها (0.3ml) من الوسيط (MEA) الى المحلول. نترك المحلول يخلط جيدا لمدة ساعة كاملة مع جعل درجة حرارة المحلول طيلة مدة الخلط (60c⁰) والتأكد من ذلك ومراقبتها من حين لآخر.
- أما تحضير الاغشية المطعمة فإننا نعيد ما فعلناه سابقا مع إضافة في كل مرة كتلة معينة من معدن الرصاص (Pb) الى المحلول الجدول (1-3).



الشكل(1-3): الخلاط المغنطيسي المستعمل.

(2-5-2-III) مرحلة ترسيب الاغشية:

تم استخدام جهاز ترسيب الاغشية (غطس-سحب) (Dip-Coating) الموجود على مستوى وحدة البحث شعبة الرصاص جامعة الاخوة منتوري بقسنطينة. اثناء ترسيبنا للعينات قمنا بضبط سرعة حركة الركائز صعودا وهبوطا والدخول الى المحلول والخروج منه عند القيمة ($v=6.5\text{cm/min}$) وهي قيمة صغيرة وهذا لهدف التقليل من التموجات على السطح الحر للمحلول فإنها قد تؤثر سلبا على نوعية الاغشية المحضرة هذا من جهة. من جهة أخرى حتى لا نجد صعوبة في مراقبة حركة الركائز وكذلك للحفاظ على المحلول.



الشكل(2-3): جهاز ترسيب الأغشية (Dip-Coating).

(3-5-2-III) مرحلة تجفيف العينات:

بعد ترسيب كل طبقة على الركائز نقوم ب:

- إبقاء الركائز لوقت وجيز في الهواء الطلق معلقة.
- لتجفيف الاغشية و تثبيتها على سطح الركائز نضبط درجة حرارة الفرن عند 350°C .
- ندخل الاغشية الى الفرن ونتركها بداخله مدة عشر دقائق كاملة.
- بعد اخراج الاغشية من الفرن نتركها تبرد في الهواء الطلق قبل إضافة طبقة أخرى.

(4-5-2-III) مرحلة بلورة العينات:

بعد الانتهاء من ترسيب الاغشية يأتي الدور على الخطوة الأخيرة وهي عملية بلورة العينات لذلك نقوم ب:

- ادخل كل العينات المنجزة الى داخل الفرن دفعة واحدة.

- لبلورة العينات ضبط درجة حرارة الفرن عند الدرجة المئوية 500°C.
- ضبط زمن بلورة العينات ساعتين كاملتين.

(3-III) القياسات:

بعد الانتهاء من انتاج الاغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقية (ZnO) والمطعمة بالرصاص (Pb) والذي مر بعدة مراحل، يأتي الدور الان على اجراء القياسات وهي خطوات متتالية نستعمل فيها الأجهزة الاتية الذكر.

(1-3-III) أجهزة القياس:

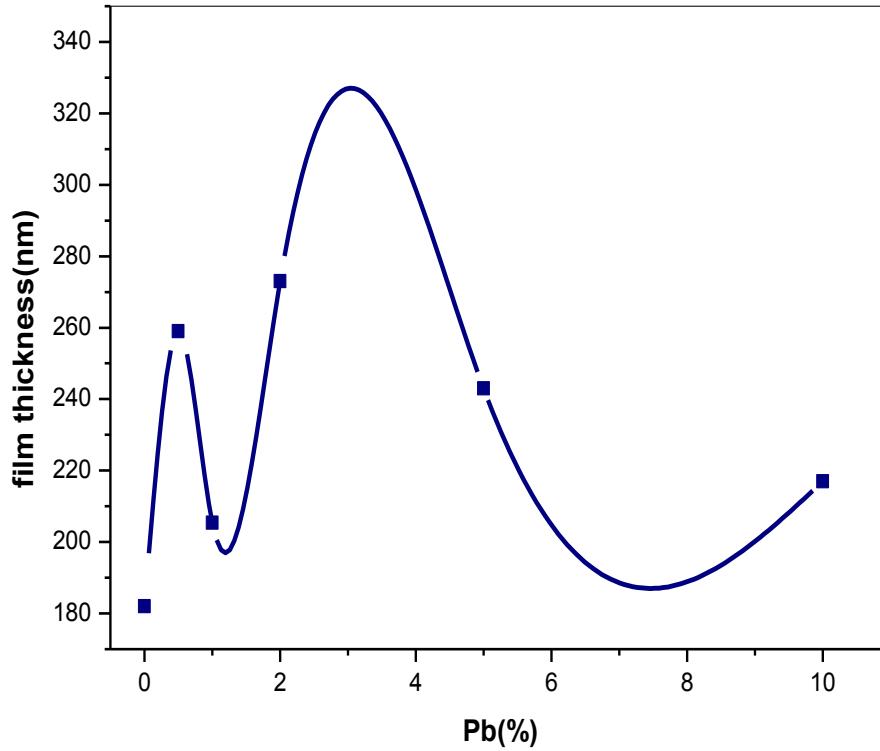
- 1- البروفيلومتر (Profilo-metre): لقياس سمك الأغشية المحضرة.
- 2- جهاز انعراج الاشعة السينية (X-Ray Diffraction Measurements): لقياس أبعاد البلورة وبعض قوى الشد و عيوب الشبكة المؤثرة في تمدد هذه الابعاد او تقلصها.
- 3- جهاز المجهر الالكتروني (SEM) وتحليل طيف تشتت الطاقة (EDX).
- 4- مجهر القوة الذرية (AFM): فحص سطح العينات وقياس خشونته.
- 5- جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS): قياس الامتصاصية والنفذية.
- 6- جهاز قياس التلألؤ الضوئي (PL): قياس طيف التلألؤ الضوئي في المجال المرئي.
- 7- جهاز مطيافية الاشعة الحمراء بتحويل فورييه (FTIR): قياس أطيايف الامتصاص للأغشية المحضرة.
- 8- جهاز مطياف رامان (Raman) للكشف عن وجود الروابط الكيميائية والبنى البلورية وكذلك التأكد من دخول عنصر التطعيم (Pb) في بلورة أكسيد الزنك (ZnO).

(2-3-III) قياس سمك الاغشية الرقيقة:

يعد السمك (t) أحد أهم معاملات الغشاء الرقيق. لهذا تنوعت طرق قياس السمك منها طريقة الوزن الدقيق والطرق الكهربائية. في هذا العمل اعتمدنا في قياس سمك أغشية أكسيد الزنك النقية (ZnO) والمطعمة بمعدن الرصاص (Pb) على جهاز البروفيلومتر. النتائج المتحصل عليها تتراوح ما بين (182-273nm) موضحة في الجدول (2-3).

الجدول (2-3): قيم سمك أغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالرصاص بنسب وزنية مختلفة.

ZnO :Pb (%)	0%	0.5%	1%	2%	5%	10%
t (nm)	182	259	205.4	273	242	217



الشكل(3-3): تغير سمك الاغشية (t) بدلالة تغير نسب الشائبة.

الاجشية المحضرة كلها تحتوي على عشرة طبقات. نسجل تزايد في سمك الاغشية المرسبة على القواعد الزجاجية، حيث تحصلنا على سمك 182nm خاص بالغشاء النقي. الأغشية المطعمة سمكها يتراوح ما بين 205.4 و 273nm. هذه الزيادة في سمك الاغشية ربما راجعة لشائبة الرصاص.

(3-3-III) القياسات التركيبية:

تمت دراسة الخصائص التركيبية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بمعدن الرصاص (ZnO:Pb) من خلال استخدام تقنية حيود الاشعة السينية (X-Ray Diffraction). القياسات تمت باستخدام الجهاز الموجود على مستوى جامعة الاخوة منتوري بقسنطينة.



الشكل (3-4): جهاز ال (XRD) المستخدم.

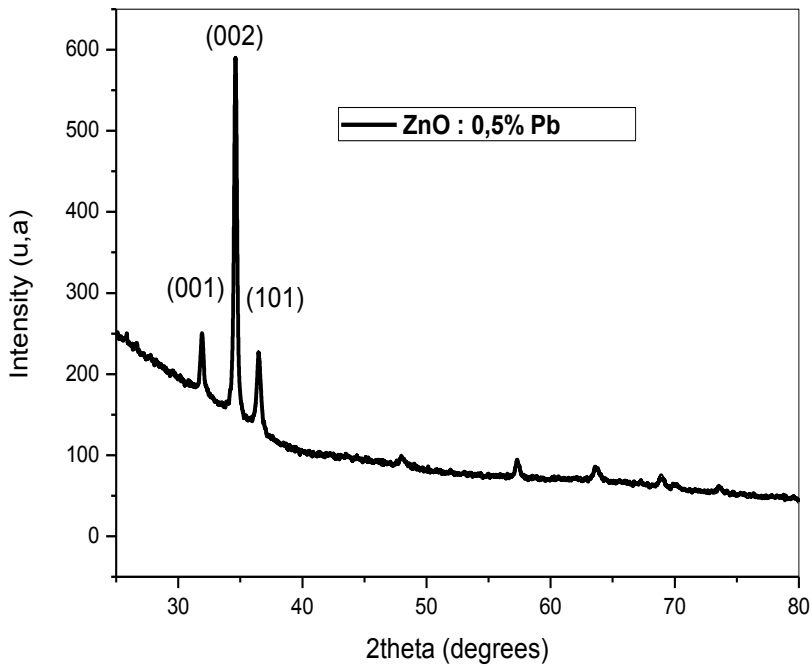
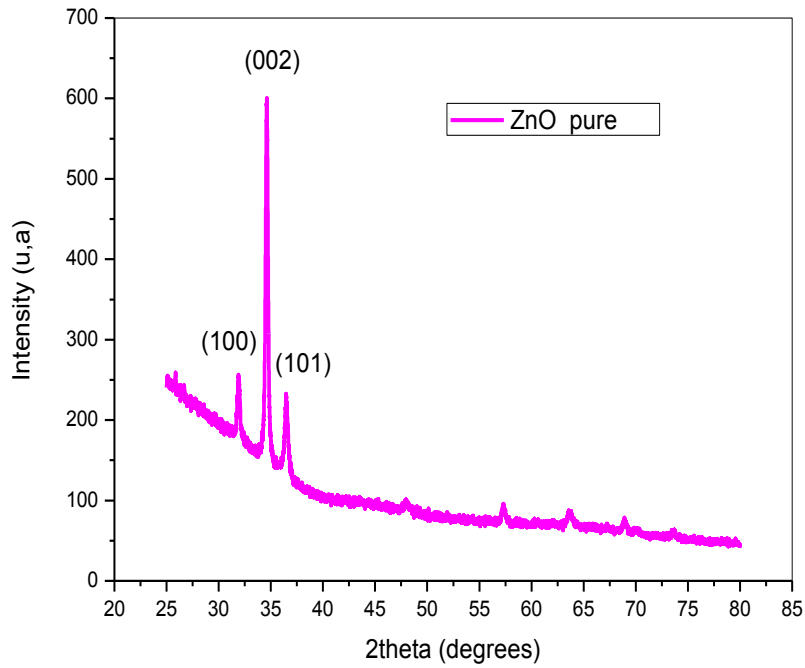
III-3-3-1) نتائج حيود الاشعة السينية:

أظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية للأغشية المحضرة غير المطعمة والمطعمة بالرصااص بنسب تشويب مختلف (10%، 5%، 2%، 1%، 0 %) انها ذات تركيب متعدد البلورات (Polycrystalline) ومن النوع السداسي المتراص (Hexagonal Wurtzite) وهذا يتفق مع نتائج البحوث المنشورة [83].

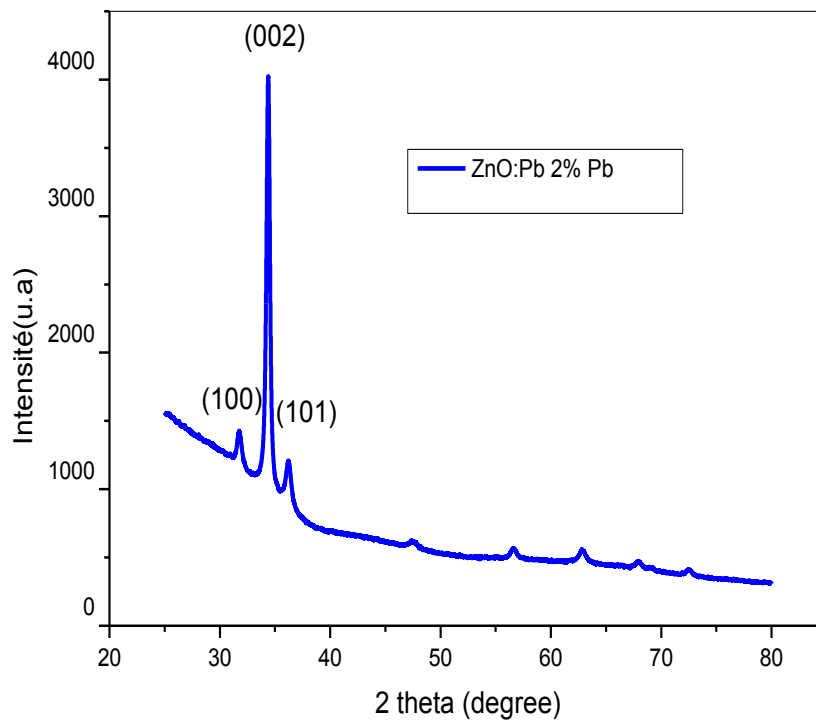
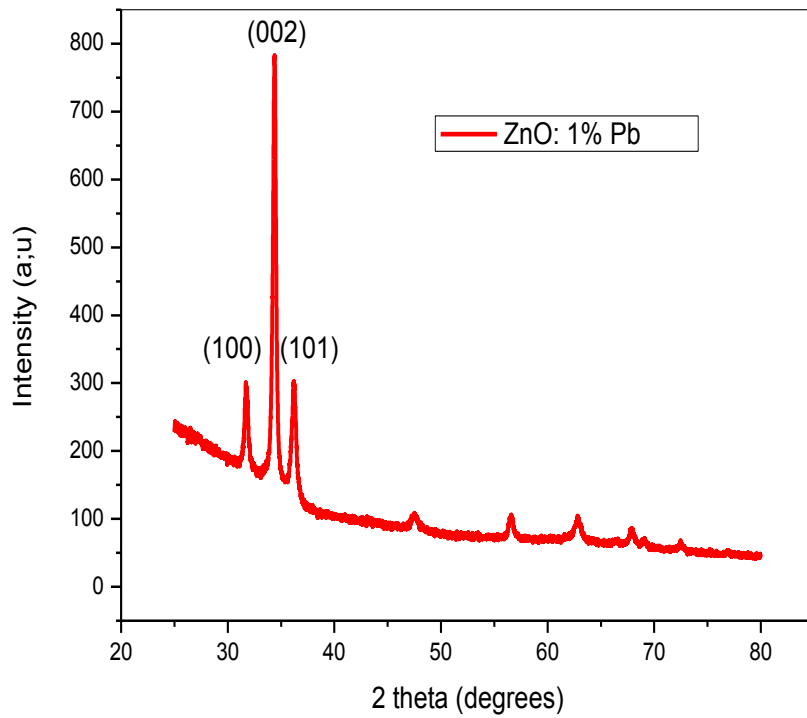
الاشكال ((3-5)، (3-6)، (3-7)) تبين منحنيات حيود الاشعة السينية للأغشية المحضرة كافة، و من خلال دراسة حيد الاشعة السينية تم معرفة القمم (Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الاشعة بزوايا مختلفة على الغشاء فتتولد لعدة مستويات الواضحة منها (002)، (101)، (100) بحيث يتاح لها ان تتداخل تداخلا بناءا عند توفر شروط براغ ونلاحظ أن الاتجاه السائد للنمو هو (002) ولا يتغير هذا الاتجاه رغم التطعيم بمعدن الرصااص و استمرار زيادة التطعيم وهذا يتفق مع نتائج البحوث [83] ، وأن هذه النتائج متفقة و مطابقة تماما مع بطاقة (JCPDS). كما نسجل تناقص في شدة قمم المستويات كلما زادة نسبة التطعيم حيث تختفي كلها تماما عند التطعيم بنسبة 10% ولا يبقى سوى المستوي (002) بارزا وهو المستوى المفضل للنمو لدى اغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة وهذا يعني أن التطعيم بالرصااص يقلل من درجة تبلور الأغشية المحضرة.

<u>Name and formula</u>		<u>Peak list</u>						
Reference code:	00-036-1451	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
Mineral name:	Zincite, syn	1	1	0	0	2,81430	31,770	57,0
Common name:	chinese white	2	0	0	2	2,60332	34,422	44,0
PDF index name:	Zinc Oxide	3	1	0	1	2,47592	36,253	100,0
Empirical formula:	OZn	4	1	0	2	1,91114	47,539	23,0
Chemical formula:	ZnO	5	1	1	0	1,62472	56,603	32,0
		6	1	0	3	1,47712	62,864	29,0
		7	2	0	0	1,40715	66,380	4,0
		8	1	1	2	1,37818	67,963	23,0
		9	2	0	1	1,35825	69,100	11,0
<u>Crystallographic parameters</u>		10	0	0	4	1,30174	72,562	2,0
Crystal system:	Hexagonal	11	2	0	2	1,23801	76,955	4,0
Space group:	P63mc	12	1	0	4	1,18162	81,370	1,0
Space group number:	186	13	2	0	3	1,09312	89,607	7,0
		14	2	1	0	1,06384	92,784	3,0
a (Å):	3,2498	15	2	1	1	1,04226	95,304	6,0
b (Å):	3,2498	16	1	1	4	1,01595	98,613	4,0
c (Å):	5,2066	17	2	1	2	0,98464	102,946	2,0
Alpha (°):	90,0000	18	1	0	5	0,97663	104,134	5,0
Beta (°):	90,0000	19	2	0	4	0,95561	107,430	1,0
Gamma (°):	120,0000	20	3	0	0	0,93812	110,392	3,0
		21	2	1	3	0,90694	116,279	8,0
		22	3	0	2	0,88256	121,572	4,0
		23	0	0	6	0,86768	125,188	1,0
		24	2	0	5	0,83703	133,932	3,0
		25	1	0	6	0,82928	136,521	1,0

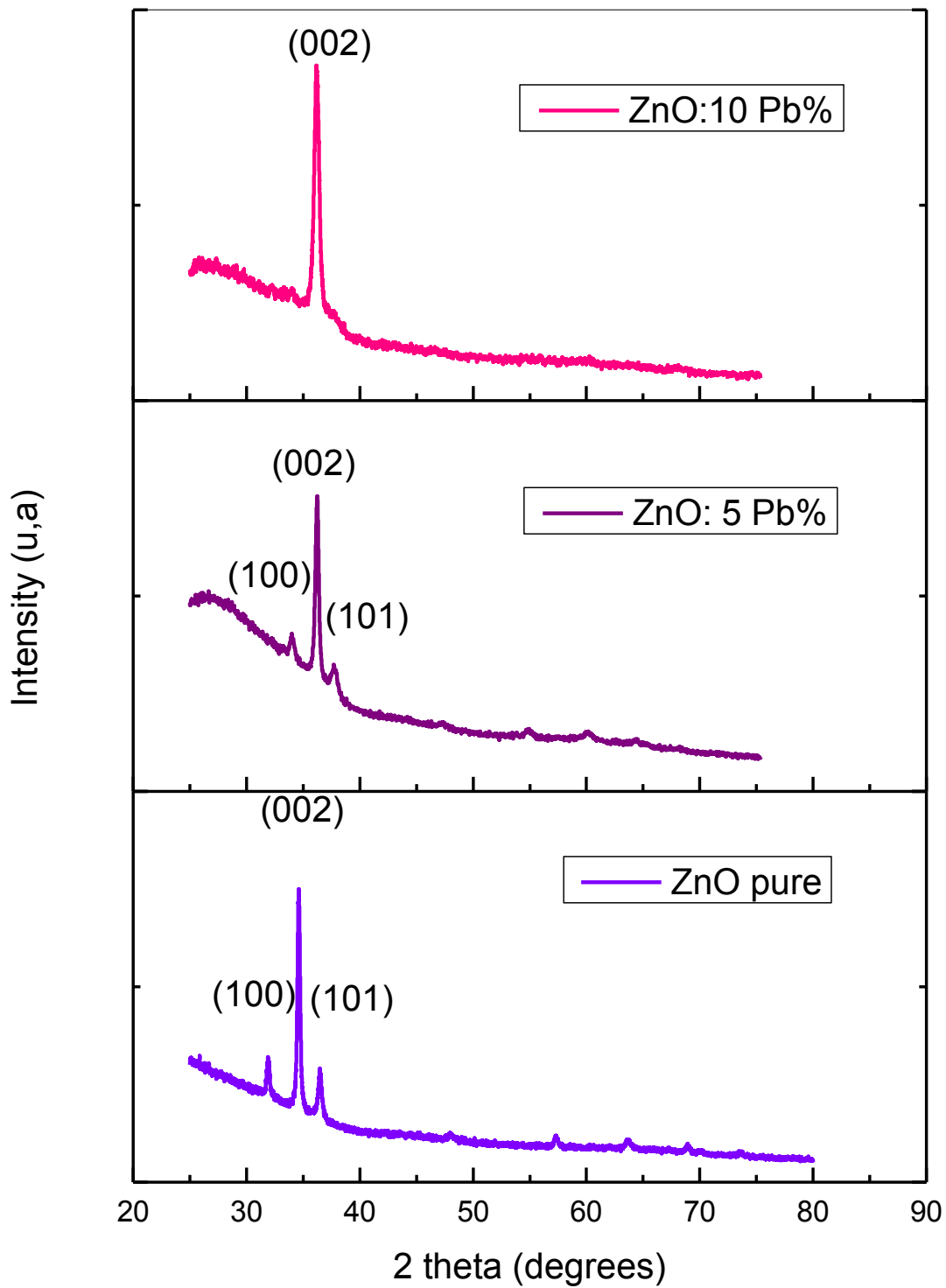
بطاقة:(JCPDS)



الشكل (3-5): طيف XRD لأغشية (ZnO) و (ZnO :0.5 % Pb).



الشكل (6-3): طيف XRD لأغشية (ZnO :1 % Pb) و (ZnO :2 % Pb).



الشكل(7-3): طيف XRD لأغشية ZnO : (0%,5%,10%)Pb

Sample name	Phase	2 θ (deg)	hKL	Fwhm	d _{hkl} (Å)	a=b (Å)	C (Å)	Dav (nm)	Tc
ZnO : 0% Pb	ZnO	31.913	(100)	0.265	2.801	3.235	5.604	31.15	0.367
		34.613	(002)	0.252	2.589	2.989	5.178	33.01	2.279
		36.481	(101)	0.259	2.200	2.840	4.920	32.31	0.358
ZnO : 0.5% Pb	ZnO	31.911	(100)	0.279	2.802	3.236	5.604	30.18	0.357
		34.612	(002)	0.265	2.589	2.990	5.178	31.03	2.199
		36.484	(101)	0.356	2.201	2.841	4.921	24.26	0.443
ZnO : 1% Pb	ZnO	31.382	(100)	0.336	2.817	3.253	5.634	23.64	0.392
		34.382	(002)	0.332	2.756	3.010	5.513	24.19	2.097
		36.202	(101)	0.432	2.217	2.862	4.958	20.75	0.510
ZnO : 2% Pb	ZnO	31.753	(100)	0.404	2.821	3.258	5.643	20.46	0.187
		34.382	(002)	0.371	2.606	3.010	5.215	22.43	2.610
		36.204	(101)	0.404	2.217	2.862	4.958	20.69	0.202
ZnO : 5% Pb	ZnO	31.716	(100)	0.806	2.817	3.254	5.637	11.75	0.364
		34.379	(002)	0.414	2.608	3.009	5.212	21.51	2.076
		36.144	(101)	1.217	2.221	2.867	4.966	14.02	0.559
ZnO : 10% Pb	ZnO	34.339	(002)	0.562	2.608	3.012	5.218	14.80	1

الجدول(3-3): يظهر بعض النتائج المحصل عليها من حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بمعدن الرصاص (Pb).

Sample name	a=b (Å)	C (Å)	D _{moy} (nm)	Volume ϑ (Å) ³	NO (x10 ¹⁵ m ⁻²)	δ (x10 ¹⁵ lines/m ²)	e _{zz} (%)	C ₃₃ ^{Film}	Б (Gla)
ZnO : 0% Pb	3.021	5.234	32.15	41.368	0.530	0.96	0.526	213.24	-2.445
ZnO : 05.% Pb	3.022	5.234	28.49	41.395	11.193	1.23	0.543	213.39	-2.508
ZnO : 1% Pb	3.042	5.368	22.86	43.019	17.178	1.91	3.117	232.32	-16.241
ZnO : 2% Pb	3.043	5.271	21.19	42.269	28.658	2.25	1.250	219.568	-6.012
ZnO : 5% Pb	3.043	5.271	15.76	42.269	61.822	4.02	1.236	219.44	-5.938
ZnO : 10% Pb	3.012	5.218	14.80	40.996	66.938	4.56	0.218	210.62	-0.9869

الجدول(3-4): يظهر بعض النتائج المحصل عليها من حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بمعدن الرصاص (Pb).

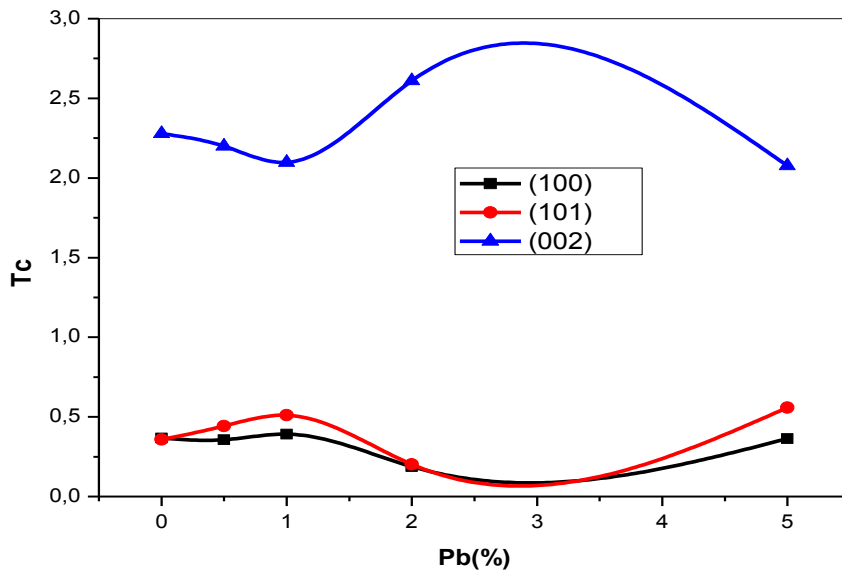
(2-3-3-III) نتائج المعاملات التركيبية:

قد تم:

- 1- التأكيد في البداية على أن قطر الايون المستضيف Zn^{+2} هو (0.074nm) اقل من قطر عنصر الرصاص عندما يتأين الى Pb^{+2} (0.119nm) او الى Pb^{+4} (0.078nm).
- 2- التأكد من أن طيف XRD لجميع أغشية أكسيد الزنك المطعمة بعنصر الرصاص لم تظهر لنا قمم خاصة بعنصر الرصاص.
- 3- التأكد من ان جميع الاغشية المحضرة النقية والمطعمة ذات تبلور جيد وذات بنية سداسية (Hexagonal Wurtzite) مع تفضيلها للمستوي (002) للنمو يظهر ذلك جليا لما نحسب عامل التشكيل (Tc).
- 4- حساب عامل التشكيل (Tc): عامل التشكيل يصف لنا الاتجاه السائد لمستوى التبلور (hkl) في الأغشية متعددة التبلور. اعتمدنا في حساب عامل التشكيل على العلاقة الرياضية التالية (10-1):

$$Tc = \frac{I_{hkl}/I_{0hkl}}{\sum \frac{I_{hkl}/I_{0hkl}}{M}}$$

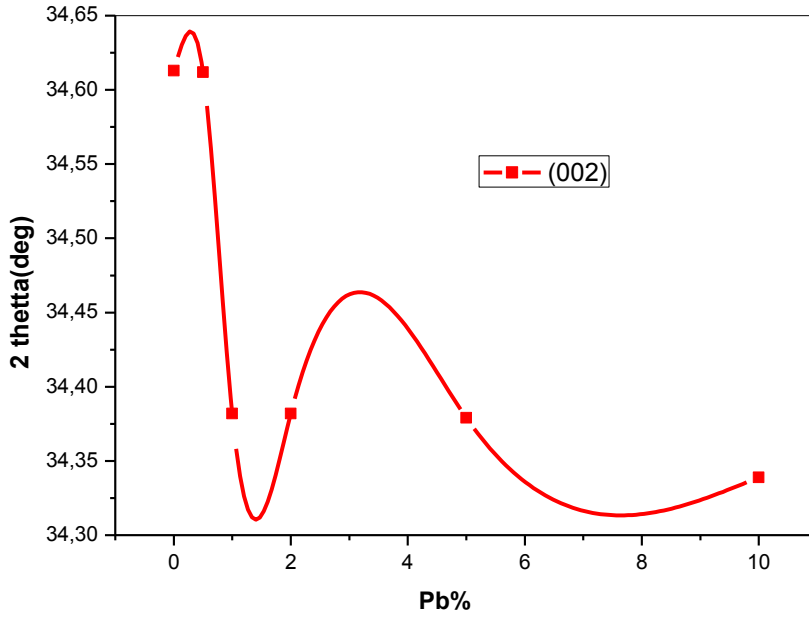
وقد وجدنا ان قيم عامل التشكيل تتغير بتغير نسب التطعيم كما هو موضح في الجدول (2-3). الاغشية النقية والمطعمة ذات اتجاه واحد سائد هو (002) لأن $(Tc > 1)$. الاتجاهين (100) و (101) معمل التشكيل فيهما أقل من الواحد $(0 < Tc < 1)$ وهذا يشير الى قلة الحبيبات الموجودة ضمن هذين الاتجاهين [84] لا يوجد تغير في الاتجاه السائد بزيادة نسب التطعيم بالرصاص لأغشية أكسيد الزنك (ZnO).



الشكل (8-3): تغير عامل التشكيل (Tc) مع تغير نسب التطعيم.

- 5- تحديد زوايا القمم (2θ): تبين من خلال النتائج أن التطعيم بالرصاص أدى الى تغير واضح في مواقع زوايا القمم لمادة الاغشية المحضرة ولجميع المستويات البلورية (100)، (200) و (101) نحو القيم الأقل. في الاتجاه (100) زوايا القمم محصورة بين 31.382 و 31.913. في الاتجاه (200) زوايا

القمم محصورة بين 34.339 و 34.613. في الاتجاه (101) زوايا القمم محصورة بين 36.144 و 36.481. يمكن تفسير هذه الازاحة القليلة في مواقع القمم الى قيم أصغر وجود اجهاد داخل التركيب البلوري ناشئ عن دخول ذرات شائبة الرصاص في المادة المشابة أو أكسيد الزنك واحتلالها مواقع في تركيبها البلوري اما موقع احتلالي حيث تحتل شائبة الرصاص مكان أيون الزنك في بلورة أكسيد الزنك (ZnO) أو مقحمة ضمن النمط البلوري في مواقع بينية وبالتالي زيادة فراغات الأكسجين [85]. هذه الازاحة تبدو واضحة وبينة في تغير قيم ثابتي الشبكة (a)، (c) لاعتمادهما على قيم زوايا القمم وكذلك قيم المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}).



الشكل (3-9): يوضح تغير زوايا القمم (2θ) مع تغير نسب التطعيم

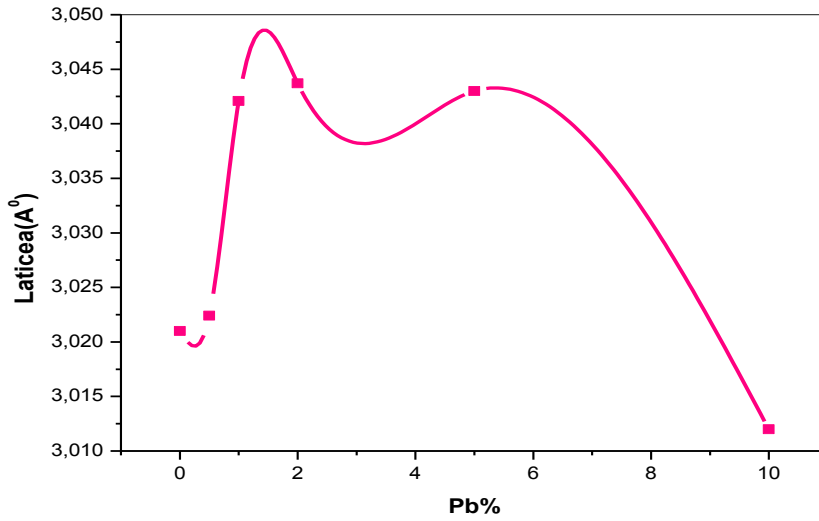
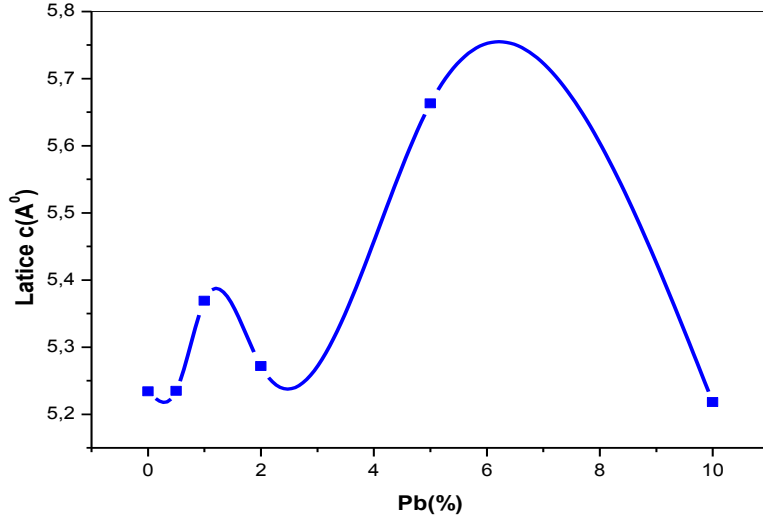
6- حساب ثابتي الشبكة (a) و (c): تم حسابهما كما مبين في الجدول (3-2) من تحليل أنماط حيود الاشعة السينية باستخدام العلاقتين الرياضيتين (6-1) و (7-1).

$$C = \frac{\lambda}{\sin\theta}$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\lambda}{\sin\theta}$$

وقد وجدنا ان قيمة ثابت الشبكة (a) العملية تتراوح بين 3.021 و 3.043Å و هي قيم اقل من قيمة ثابت الشبكة المرجعي والذي يساوي 3.249Å. هذا التقلص في الاتجاه (a) للحبيبات نرجعه كما أشرنا سابقا الى زيادة الشد في هذا الاتجاه للتركيب البلوري. أما ثابت الشبكة (c) فتتراوح قيمه العملية بين 5.218 و 5.663Å وهي قيم أكبر من قيمة (c) المرجعية والتي تساوي 5.206 Å. هذا التمدد في الاتجاه (c) للحبيبات نرجعه كذلك الى وجود تراخي وضعف الشد في هذا الاتجاه للتركيب البلوري. كما نسجل أيضا أن قيمتي كل من (a) و (c) تتزايدان مع زيادة نسب التطعيم بالرصاص. هذه الزيادة نفسرها

بوجود تمدد حجم الحبيبات ناتج من وجود شائبة الرصاص داخل بلورة (ZnO)، أي أن شائبة الرصاص جعلت من حبيبة أكسيد الزنك أكثر مقاومة للضغوط الميكانيكية الخارجية والمتمثلة في قوى الشد وكثافة الانخلاعات. تمدد حجم الحبيبات يساعد على التصاق بعضها ببعض.



الشكل (3-10): تغير ثابتي الشبكة (a) و(c) مع نسب التطعيم.

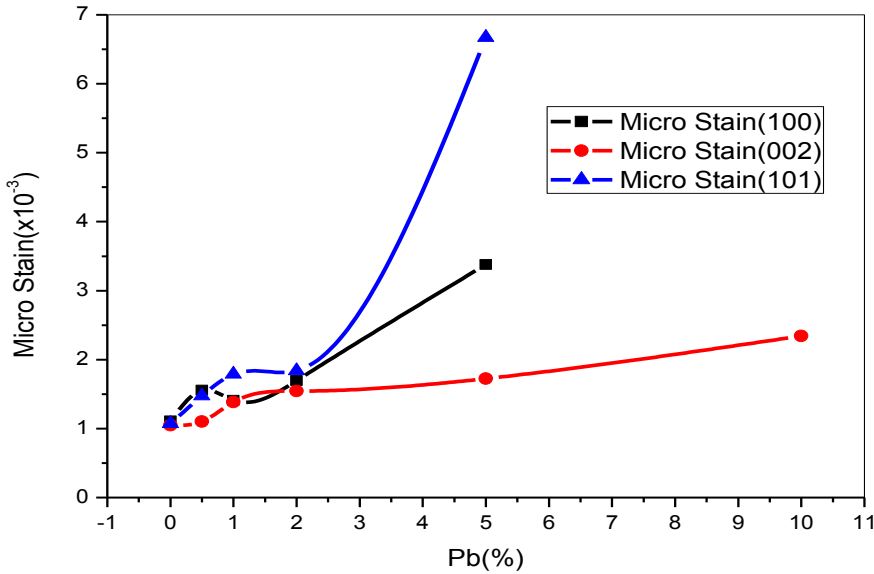
7- المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}): تم حساب المسافة بين المستويات البلورية كما هو مبين في الجدول (2-3) باستخدام العلاقة الرياضية الآتية (5-1).

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

وقد وجدنا ان قيم (d) العملية تتراوح بين 2.201 و 2.8175(Å) وهي قيم غير متساوية رغم أنها قريبة من قيم بطاقة (JCPDSO4-0835) المرجعية. عدم التساوي في قيم (d_{hkl}) يشير الى وجود

تشوه في البلورة يؤدي الى إزاحة الذرات عن موقعها الأصلي وهذا بسبب وجود انضغاط في الشبكة البلورية. ان حسابنا للتشوهات الميكروية (Micro stain) انطلاقا من العلاقة الرياضية التالية يوضح ما لاحظناه ويبينه.

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$$



الشكل (3-11): تغير (ε) مع تغير نسب التطعيم.

8- عرض منتصف الشدة (FWHM): تبين من خلال النتائج الموجودة والمبينة في الجدول أن قيم منتصف الشدة في المستويات الثلاثة (100)، (002) و(101) تزداد بزيادة نسب التطعيم بالرصاص. في الاتجاه (100) سجلنا القيمة 0.256 لغشاء أكسيد الزنك النقي ثم يبدأ عرض منتصف الشدة في الزيادة مع زيادة نسب التطعيم بالرصاص لتبلغ أعلى قيمة له 0.804 عند التطعيم بنسبة 5% في الاتجاه (002) سجلنا القيمة 0.252 لغشاء أكسيد الزنك النقي ثم يبدأ عرض منتصف الشدة في الزيادة مع زيادة نسب التطعيم بالرصاص لتبلغ أعلى قيمة له 0.562 عند التطعيم بنسبة 10% في الاتجاه (002) سجلنا القيمة 0.259 لغشاء أكسيد الزنك النقي ثم يبدأ عرض منتصف الشدة في الزيادة مع زيادة نسب التطعيم بالرصاص لتبلغ أعلى قيمة له 1.217 عند التطعيم بنسبة 5% في الاتجاه (002). هذه الزياد في قيم عرض منتصف الشدة (FWHM) ستؤدي الى تناقص في قيم معدل الحجم الحبيبي (D_{av}) بسبب العلاقة الرياضية التي تربطهما.

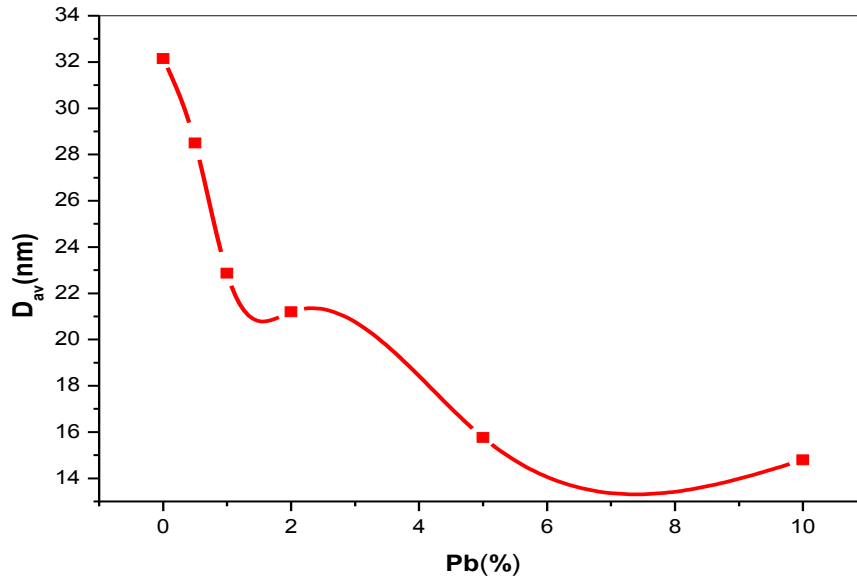
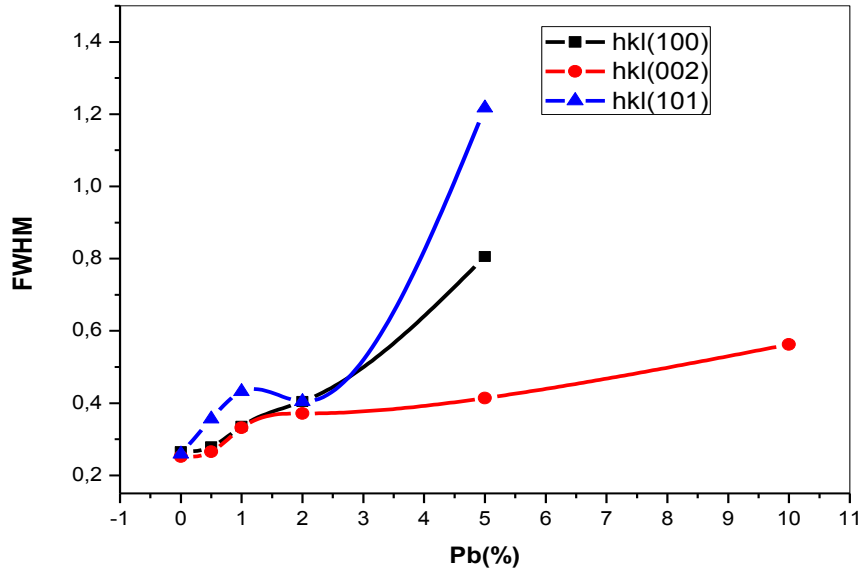
9-معدل الحجم الحبيبي (D_{av}): تم حسابه باستخدام علاقة شيرر (9-1).

$$D_{av} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

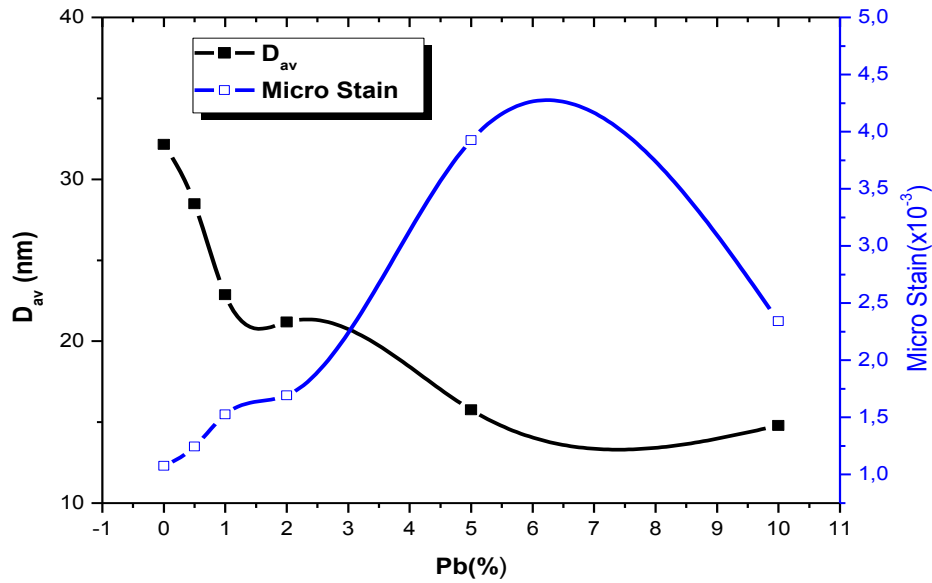
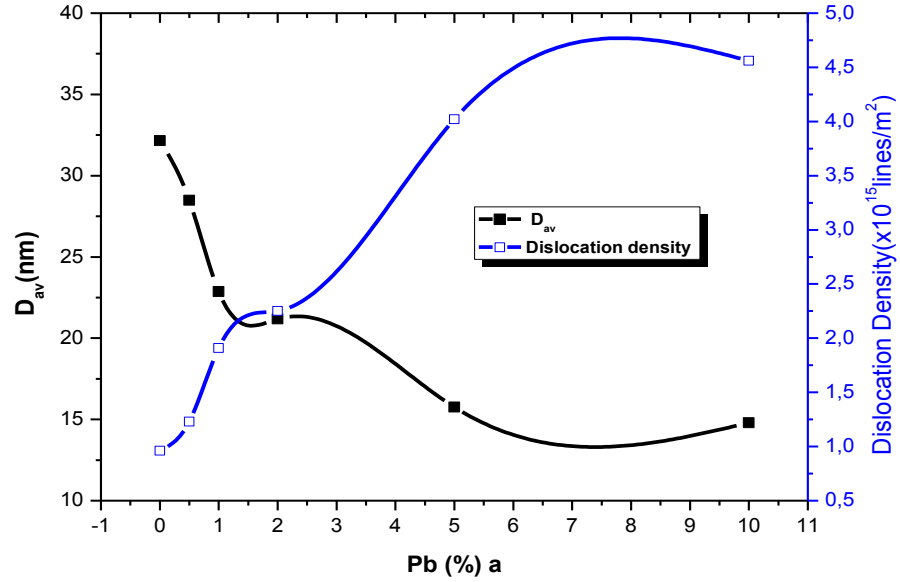
وقد وجدنا ان قيم (D_{av}) العملية تتراوح بين 32.15 و 14.80nm. معدل الحجم الحبيبي لأغشية أكسيد الزنك النقية يساوي $D = 32.15\text{nm}$ ثم يتناقص الى 28.49nm عند التطعيم بنسبة 0.5% بمعدن

الرصاص، ويستمر التناقص في قيمة الحجم الحبيبي ليبلغ 22.86nm عند التطعيم بنسبة 1%، بعدها تصل الى القيمة 21.19nm عند التطعيم بنسبة 2% وهكذا لتصل قيمة معدل الحجم الحبيبي الى ادنى قيمة لها 14.80nm عند التطعيم بنسبة 10%. هذا التناقص في قيمة معدل الحجم الحبيبي نرجعه كذلك الى تغير قيم انفعال الشبكة (ϵ) التي اشرنا سابقا الى تزايد في قيمها مع زيادة نسب التطعيم وكذلك هناك عامل ميكانيكي اخر يؤثر في تناقص قيم معدل الحجم الحبيبي هو زيادة كثافة الانخلاعات (δ).

الشكلين (12-3) و (13-3): يبينان ويوضحان علاقة معدل الحجم الحبيبي (D) بتغير قيم منتصف القمة ($FWHM$) وكذلك العاملين الميكانيكيين كثافة الانخلاعات (δ) وانفعال الشبكة (ϵ).



الشكل (12-3): تغير (D_{av}) و ($FWHM$) مع نسب التطعيم



الشكل (3-13): (a) تغير (D_{av}) و (δ) مع تغير نسب التشويب، (b) تغير (D_{av}) و (ϵ) مع تغير نسب التطعيم.

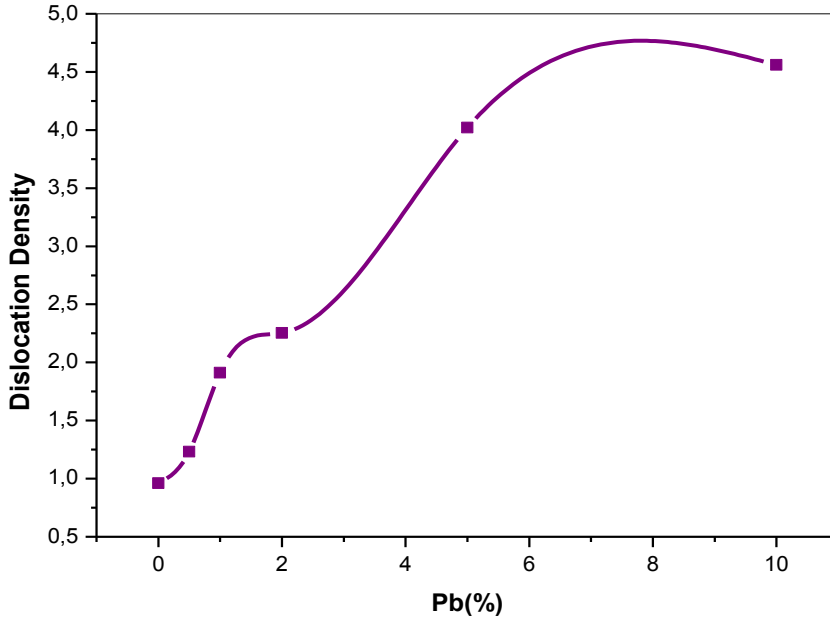
10- كثافة الانخلاعات (δ): كثافة الانخلاعات تعني طول خط الانخلاع وعدده في واحدة حجم البلورة للمادة او عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة مساحة في البلورة [85]. هو مؤشر على جودة التركيب البلوري

كلما قلت قيمه زادة جودة التركيب البلوري. تنتج الانخلاعات أثناء عملية تحضير لعينات أوكسيد الزنك النقية والمطعمة.

تم حساب كثافة الانخلاعات باستخدام العلاقة الرياضية (11-1) .

$$\delta = \frac{1}{D_{av}^2}$$

وقد تبين بأن كثافة الانخلاعات لو احدة حجم البلورة تزداد مع زيادة التطعيم بسبب تعلق العلاقة الرياضية التي تحسب بها بقيم معدل الحجم الحبيبي (D_{av}) والذي تبين سابقا أن قيمه تقل مع زيادة التطعيم بالرصاص. هذا التطور يدل على تناقص جودة التركيب البلوي مع زيادة التطعيم. يظهر ذلك جليا في تناقص قمم المستويات البلوية واختفائها مع زيادة التطعيم بالرصاص.

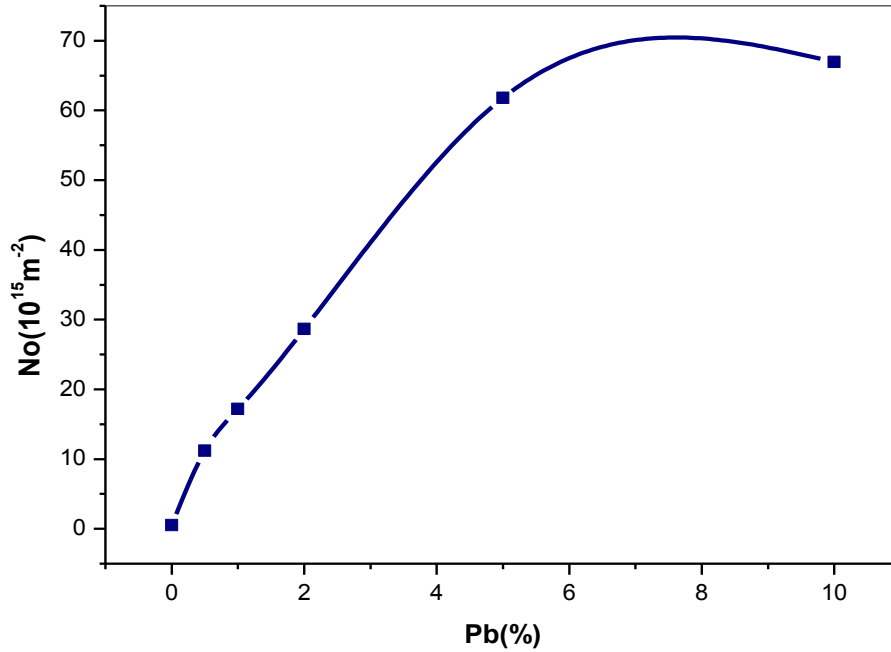


الشكل (14-3): تغير كثافة الانخلاعات (δ) مع تغير التطعيم.

11- عدد الحبيبات لوحدة المساحة (No): تم حسابه عدد الحبيبات لوحدة المساحة (No) كما هو مبين في الجدول (3-4) باستخدام العلاقة الرياضية الاتية (12-1):

$$No = \frac{t}{D_{av}^3}$$

وقد تبين بان عدد الحبيبات لوحدة المساحة (No) يتزايد مع زيادة نسبة التطعيم بالرصاص بسبب تعلق العلاقة الرياضية التي تحسب بها عدد الحبيبات لوحدة المساحة بقيم معدل الحجم الحبيبي والذي تبين سابقا بأنه يتناقص مع زيادة التطعيم بالرصاص. يمكن أن نقول كذلك زيادة عدد الحبيبات لوحدة الحجم (No) على حساب معدل الحجم الحبيبي أي تناسب عكسي.

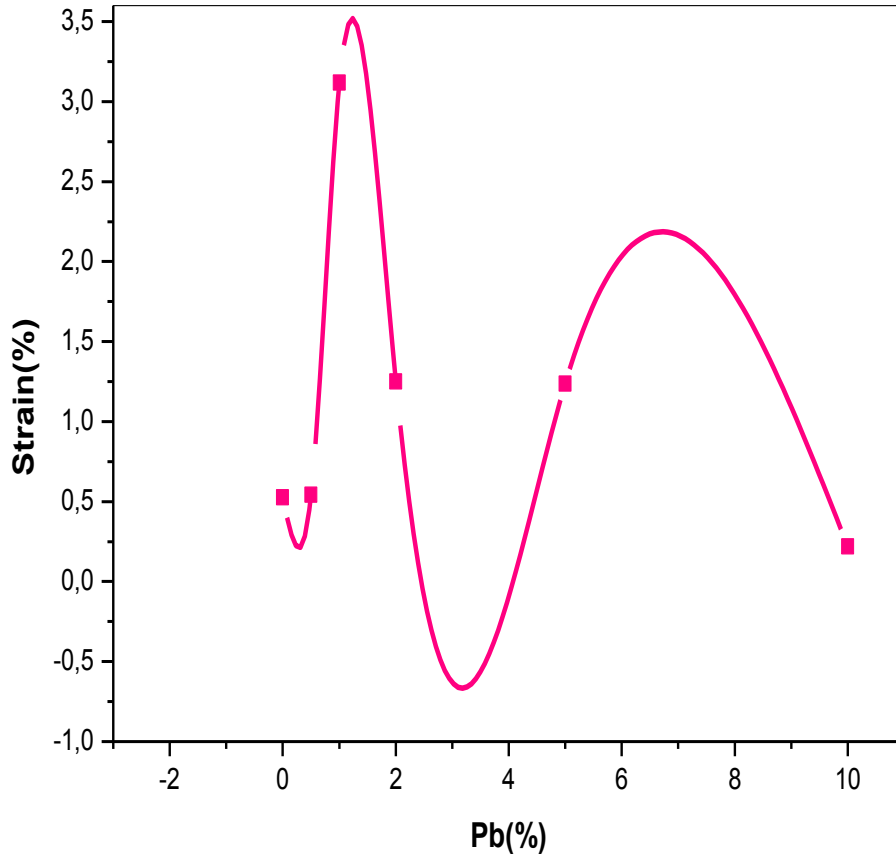


الشكل(3-14): تغير عدد الحبيبات لوحدة المساحة (No) مع تغير التطعيم.

12- التشوه (e_{zz} %)(Strain): تم حساب التشوه (e_{33} %) كما هو مبين في الجدول (3-4) باستخدام العلاقة الرياضية الاتية (1-14):

$$e_{zz}\% = \frac{|c - c_0|}{c_0} \times 100\%$$

من خلال القيم المتحصل عليها في الجدول (3-3) تبين أن التشوه (e_{33} %) النسبية تتزايد مع تزايد نسبة تشويب أغشية أكسيد الزنك بالرصاص. تحصلنا على قيمة التشوه النسبية للأغشية النقية 0.526 ثم تبدأ في الزيادة فعند التطعيم 0.5 %Pb زادت قيمة التشوه النسبية لتصل الى 0.543، بعدها نسجل زيادة كبيرة حيث بلغت القيمة 3.117 عند التطعيم 1%Pb، تتناقص بعدها الى 1.25 عند التطعيم 2%Pb. يستمر التناقص حيث نسجل أدنى قيمة للتشوه النسبي عند التطعيم بنسبة 10 %Pb. هذا التغير المتمثل في التزايد ثم التناقص مرده الى تغير في قيم ثابت الشبكة (c) لاعتماد العلاقة الرياضية (7) عليه.

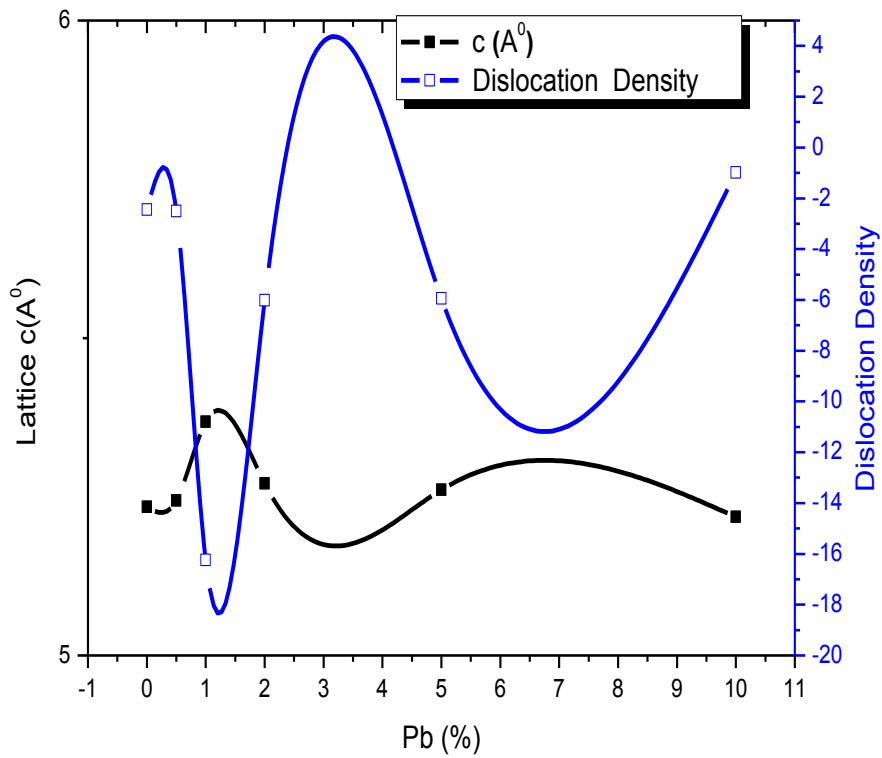
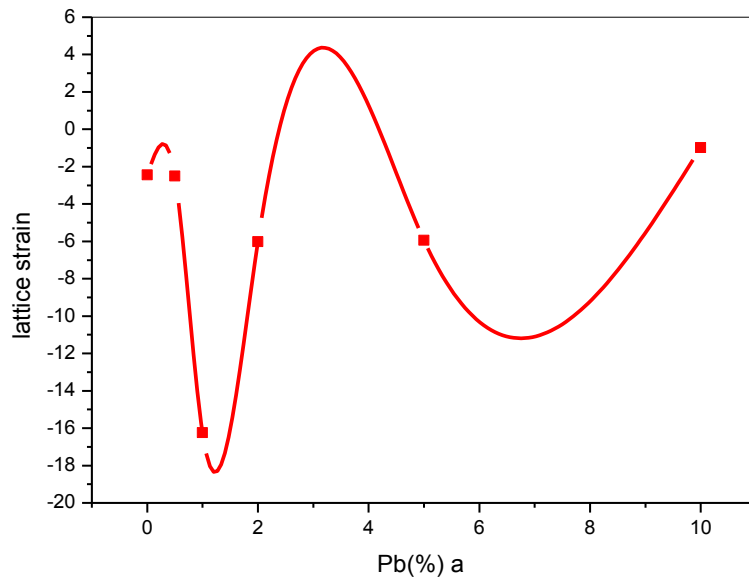


الشكل (3-15): تغير التشوه (e_{zz} %) مع تغير التطعيم.

16- الاجهاد (σ): تم حساب الاجهاد (σ) كما هو مبين في الجدول (3-4) باستخدام العلاقة الرياضية التالية (1-13):

$$\sigma = -232.75 \frac{(c - c_0)}{c_0} [GPa]$$

قيم الاجهاد (σ) المبينة في الجدول (3-3): تظهر لنا أن قيم (σ) تتغير بتغير نسب التطعيم. حصلنا على قيمة الاجهاد للأغشية النقية تساوي -2.445. عند التطعيم بنسبة 0.5% حصلنا على قيمة للاجهاد قدرها -2.508. أما التطعيم بنسبة 1% فأعطانا قيمة للاجهاد قدرها -16.241. التطعيم بـ 2% و 5% و 10% أعطانا قيم (σ) على التوالي -2 6.01، -5.939، -0.986. هذا التغير في قيم الاجهاد مرده الى تغير قيم (c) التي اعتمدنا في حسابه عليها.



الشكل (3-16): (a) تغير الاجهاد (σ) مع تغير نسب التطعيم. (b) تغير $a(A^0)$ و (σ) مع تغير نسب التطعيم.

(4-3-III) قياسات مطياف رامان (Raman):

تعتبر تقنية التحليل بواسطة طيف رامان من بين أحدث الطرق المستخدمة في الوقت الحالي والتي تطبق على نطاق واسع وهذا من أجل توصيف الأنظمة ذات الأبعاد النانوية مثل الأغشية الرقيقة والبلورات النانوية حيث يتم استخدامه للكشف عن وجود الروابط الكيميائية والبنى البلورية وكذلك لمعرفة الذرات الدخيلة في البلورة، كما يمكن التعرف عن طريق التحليل الطيفي عن وجود العيوب السطحية وحالات الاجهاد وغيرهما وكذلك الكشف عن التحولات التي تطرأ على المادة من الحالة الغير متبلورة الى الحالة المتبلورة.

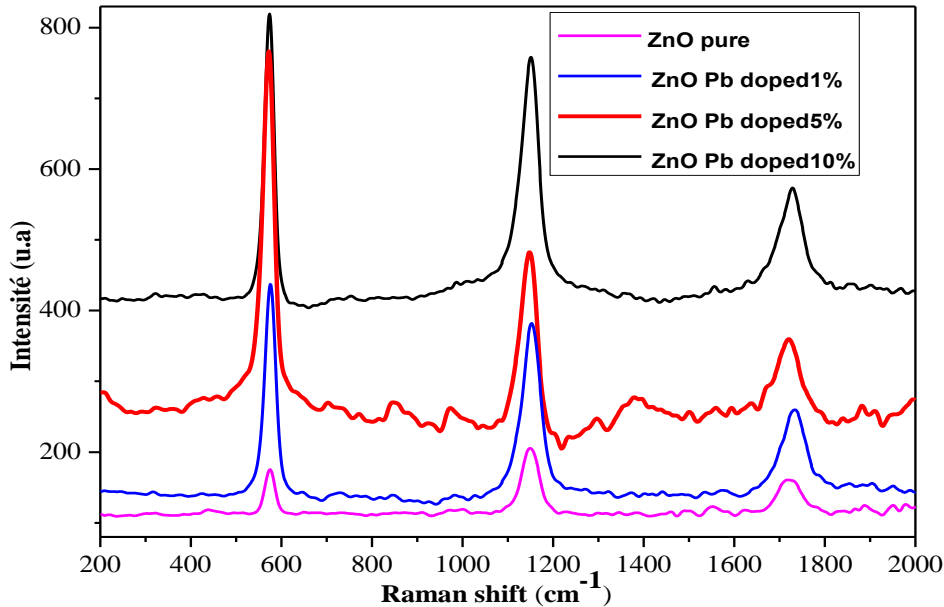
تعرف أفعال رامان (Raman) على أنها تأثيرات متبادلة تحدث أساسا بين الحقل الكهربائي لإشعاع وحيد الموجة في الغالب ضوء الليزر والمادة تنشأ عنه تغيرات على استقطاب جزيئات المادة ويترتب عنه ظهور أطيف رامان للانتشار أو التشتت [99].

تتنبأ نظرية المجموعات بالنسبة لأكسيد الزنك (ZnO) بوجود ما يعرف بالفونونات الضوئية في المنطقة Γ من منطقة بريلوان (Brillouin zone) وفق التمثيل الغير قابل للاختزال وهي تعرف بالعلاقة التالية [100].

$$\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \dots \dots \dots (1-3)$$

حيث A_1, E_1, E_2, B_1 و E_2 تمثل أنماط اهتزاز الفونونات الضوئية في الشبكة البلورية لأكسيد الزنك.

الشكل (3-44) يمثل أطيف رامان لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بعنصر الرصاص بنسب وزنية مختلفة، حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها وجود 3 خطوط طيفية رئيسية بشدات مختلفة تم ملاحظتها في جميع الأغشية النقية والمطعمة.



الشكل (3-17): يمثل أطيف رامان لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة

بعنصر الرصاص بنسب وزنية مختلفة.

يتبين لنا من تحليل النتائج أن هذه الخطوط تثبت وجود أنماط اهتزازات للفونونات الضوئية للرابطة Zn-O، حيث سجلنا الشدة الأولى عند الطول الموجي 574.38cm^{-1} تمثل النمط (LO), A1(LO), E1(LO)، أما الشدة الثانية فتم تسجيلها عند الطول الموجي 1149.58cm^{-1} تمثل النمط (LO), E1(LO)، و الشدة الثالثة تم تسجيلها عند الطول الموجي 1720.33cm^{-1} تمثل النمط (LO), E1(LO). هذه النتائج متقاربة مع النتائج النظرية وهي على التوالي 565.02cm^{-1} [94]، 1138.06cm^{-1} [95]، 1710.11cm^{-1} [101].

كما يتضح لنا من خلال تحليل النتائج أن شدة الخطوط الطيفية تزداد بزيادة نسب التطعيم بعنصر الرصاص (Pb). هذا التزايد في شدة خطوط الطيف يدل على وجود عيوب بلوري مختلفة مثل العيوب البينية لذرات الزنك (Zn) أو عيوب بأماكن شاغرة لذرات الأكسجين (O) وغيرهما.

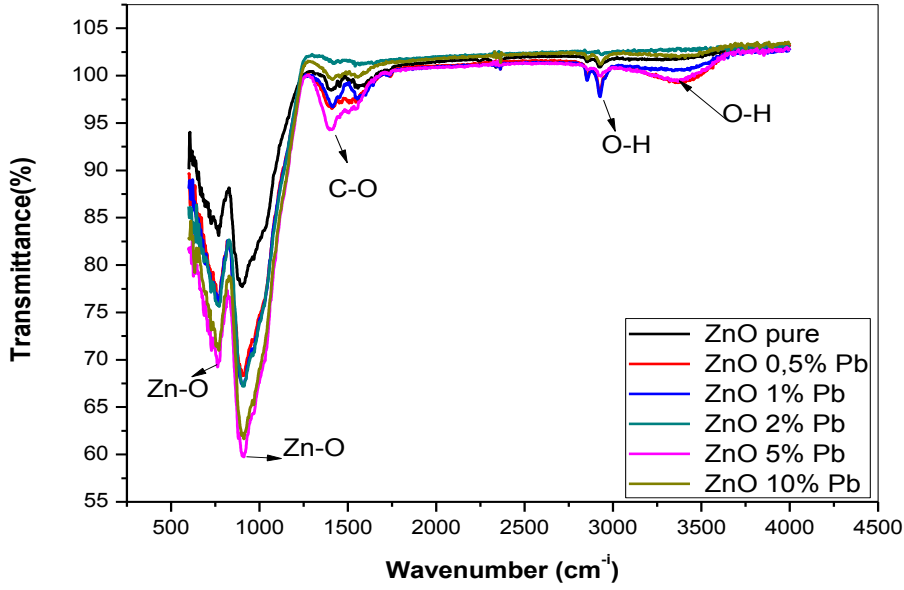
كذلك سجلنا وجود إنزياح في خطوط الطيف نحو قيم الطول الموجي الكبيرة مع وجود تعريض في الخطوط الطيفية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة مقارنة بالخطوط الطيفية لأغشية أكسيد الزنك النقية، وقد نرجع سبب هذا التعريض الى حدوث زيادة في عدد الروابط الكيميائية بعنصر الرصاص، حيث ستظهر روابط جديدة ويزداد عددها بمجرد زيادة التطعيم بعنصر الرصاص (Pb) [102].

FTIR قياسات (5-3-III)

- تم مسح مجال الترددات $(400-4000)\text{cm}^{-1}$ من خلال الجهاز المتواجد على مستوى جامعة الاخوة منتوري بقسنطينة. هذا الجهاز بين لنا أن أي تردد ممتص هو يميز نوع اهتزاز رابطة كيميائية معينة. يتم استخدام هذه الخاصية لتتبع ودراسة خصائص الروابط الكيميائية للأغشية المرسبة. الدراسات بينت أن أغلب حزم الامتصاص [98]:

- التي تقع ما بين $(400-800\text{cm}^{-1})$ تعود لرابطة (Zn-O).
- التي تقع ما بين $(800-1100\text{cm}^{-1})$ تعود لرابطة (CH₃).
- التي تقع ما بين $(1400-1600\text{cm}^{-1})$ تعود لرابطة (C-O).
- التي تقع ما بين $(2900-3500\text{cm}^{-1})$ تعود لرابطة (O-H).

منحنى طيف (FTIR) لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالرصاص (Pb) أظهر لنا وجود ثلاثة أنواع من الروابط الكيميائية. رابطتين من نوع (Zn-O) الأولى تقع عند القيمة (700.25cm^{-1}) والثانية تقع عند القيمة 894.28cm^{-1} ولكنهما مزاحتان قليلا باتجاه القيم الأعلى لطيف $(400-800\text{cm}^{-1})$ لان التطعيم يغير من بنية ونمط الاهتزاز. رابطة أخرى بارزة من نوع (C-O) تقع عند القيمة 1415.15cm^{-1} .¹ رابطتين بارزتين من نوع (O-H) الأولى تقع عند القيمة 2934.15cm^{-1} والثانية تقع عند القيمة 3419.19cm^{-1} .



الشكل (3-18): طيف (FTIR) لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالرصاص.

(6-3-III) الفحص بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

من أجل التعرف على طبيعة ومرفولوجية سطح الأغشية المحضرة وكذلك التركيب الداخلي لمادة الغشاء من خلال صور عالية الدقة والتكبير وكذلك التأكد من وجود العناصر الداخلة في تركيبه والمتمثلة في عنصر الرصاص وهذا من خلال تحليل طيف طاقة الأشعة السينية المتشتتة (EDX). استخدمنا جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) الموجود على مستوى مخبر بجامعة البليدة 1.

(Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquee)

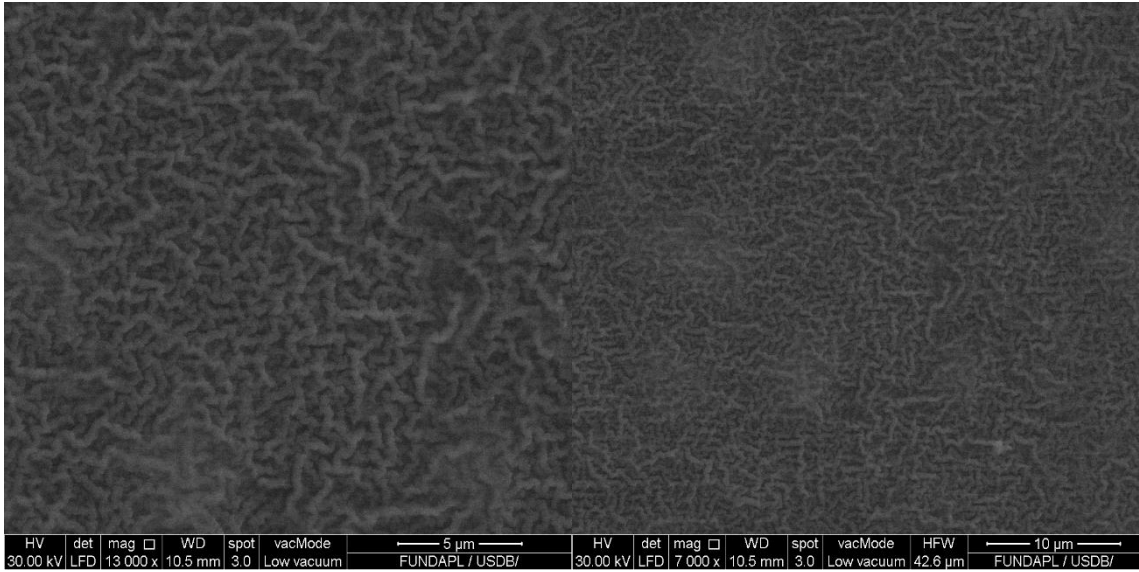
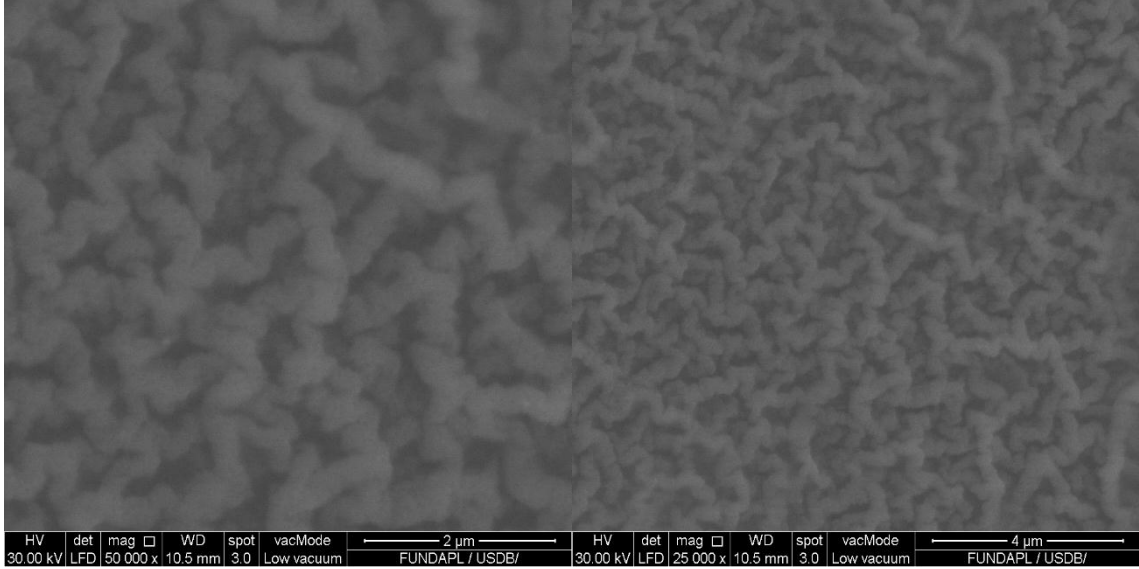
من خلال نتائج التشخيص بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للأغشية الرقيقة لأوكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بعنصر الرصاص (Pb) بنسب معينة والمرسبة على قواعد زجاجية وبتكبيرات مختلفة نجد أن جميع أسطح الأغشية النقية والمطعمة تمتلك أسطح متجانسة وناعمة وممتلئة وكثيفة بالحبيبات المتلاصقة وخالية من الجزر والفراغات والتشققات والثقوب مما يدل على أن جميع الأغشية ذات التصاقية جيدة لمادة الأغشية مع أسطح القواعد الزجاجية. عند زيادة التطعيم سجلنا ظهور حبيبات مختلفة الأحجام على سطح الأغشية حيث يزداد عددها بزيادة التطعيم بعنصر الرصاص، ويرجع سبب ذلك إلى كبر نصف قطر أيون الرصاص مقارنة بنصف قطر أيون الزنك حيث يؤدي ذلك إلى ظهور عيوب و تشوهات على مستوى الشبكة البلورية مما يؤثر على سطوح الأغشية [86].

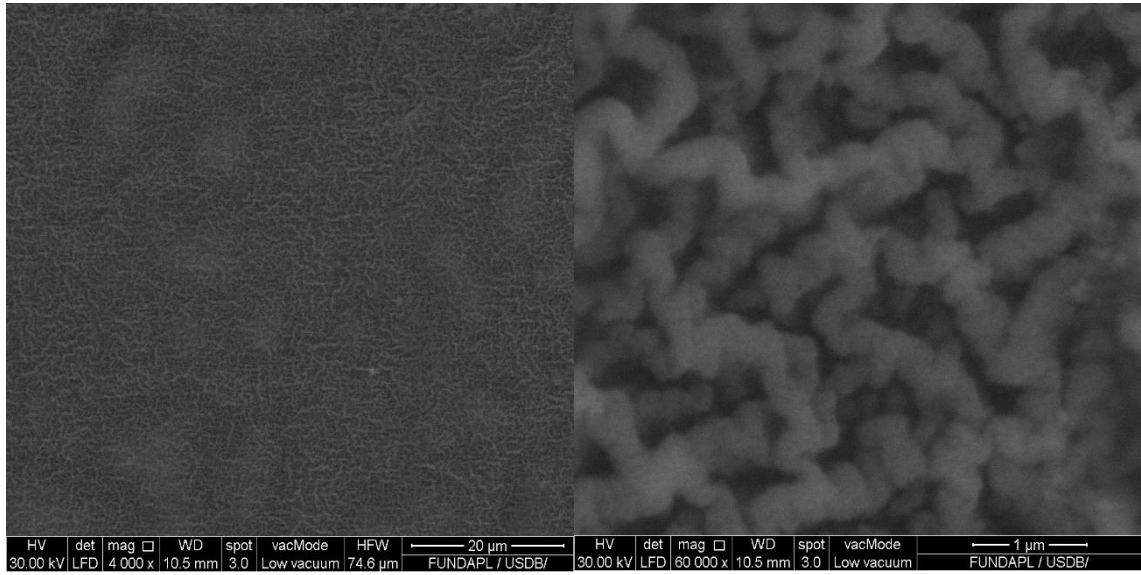
التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX) يتضمن طيف الأشعة السينية المتولدة في المنطقة المسوحة بالحزمة الإلكترونية للمجهر الإلكتروني الماسح والتي تستلم من قبل الكاشف، حيث يتم التعرف على العناصر المكونة للعينة من خلال الربط بين مستويات طاقة الأشعة السينية المتولدة مع العناصر المولدة لها والتي تؤكد وجود العناصر المكونة لبنية الأغشية المرسبة لأوكسيد الزنك النقية والمطعمة.

وقد أظهرت نتائج (EDX) لجميع الأغشية وجود العناصر المكونة له والمتمثلة في عنصر الزنك (Zn) والأكسجين (O) مما يدل على وجود مركب أكسيد الزنك (ZnO) وكذلك عنصر الرصاص (Pb)

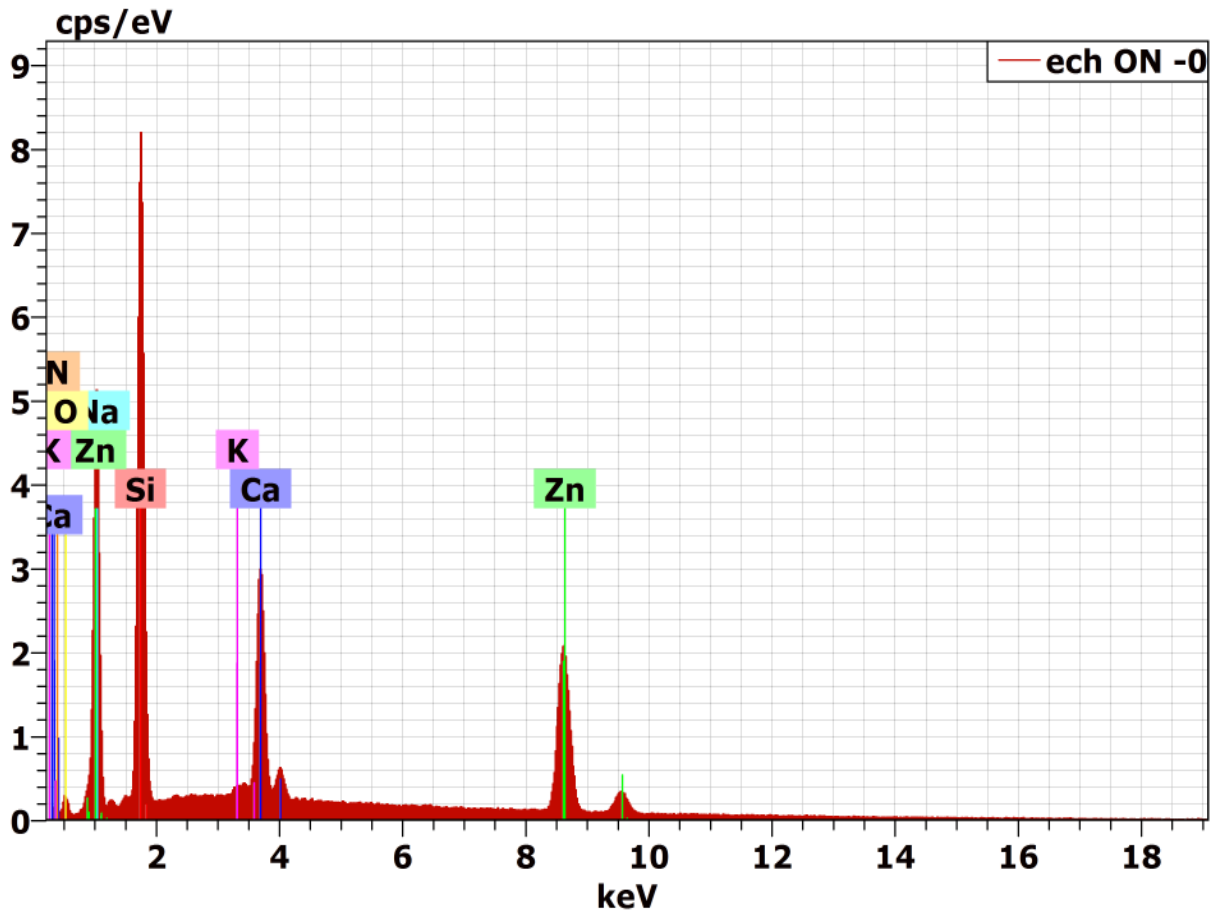
بصفته المادة الشائبة، أما ظهور العناصر الأخرى المتمثلة في السيليوم (Si) والكالسيوم (K) والصوديوم (Ca) فنرجعه الى القاعدة الزجاجية المستعملة [87].

الأشكال (17-3)، (18-3)، (19-3)، (20-3)، (21-3)، (22-3)، (23-3)، (24-3) تبين لنا صور (SEM) ومخططات (EDX) لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بعنصر الرصاص بنسب (0%، 1%، 5%، 10%).

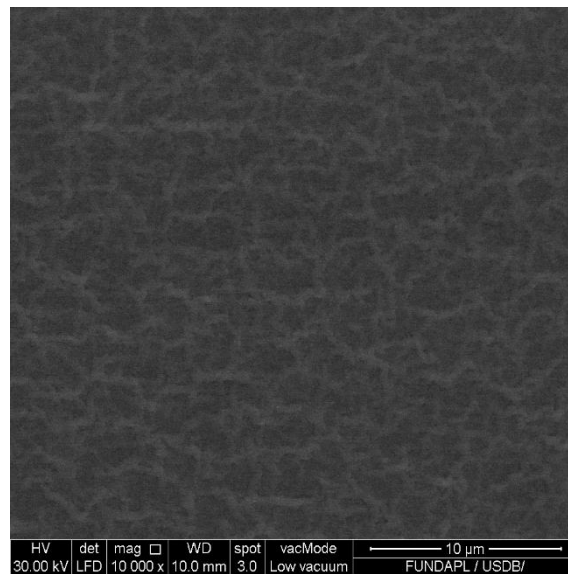
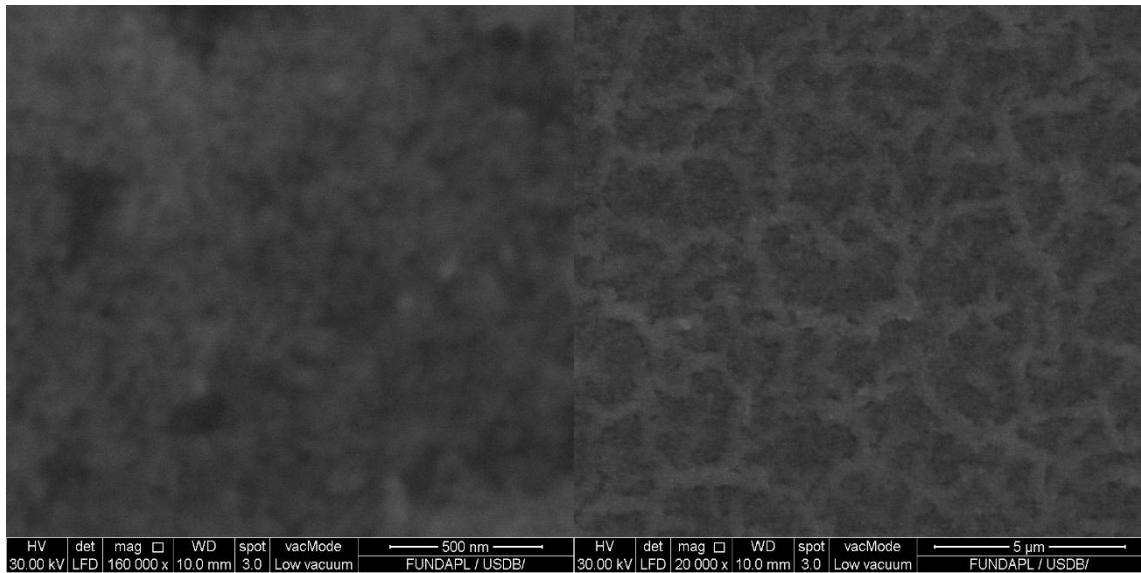
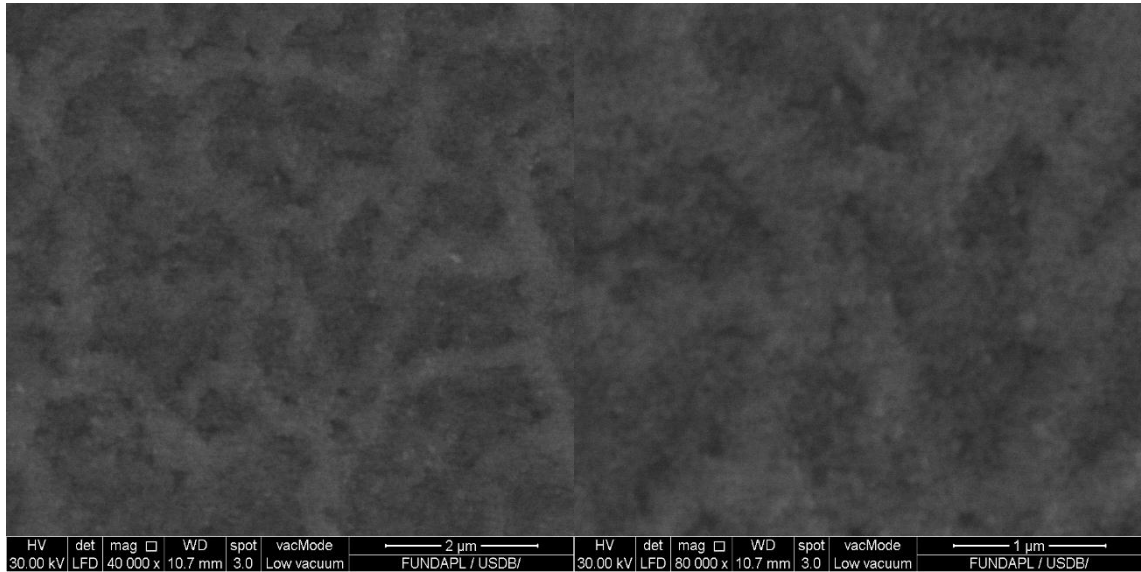




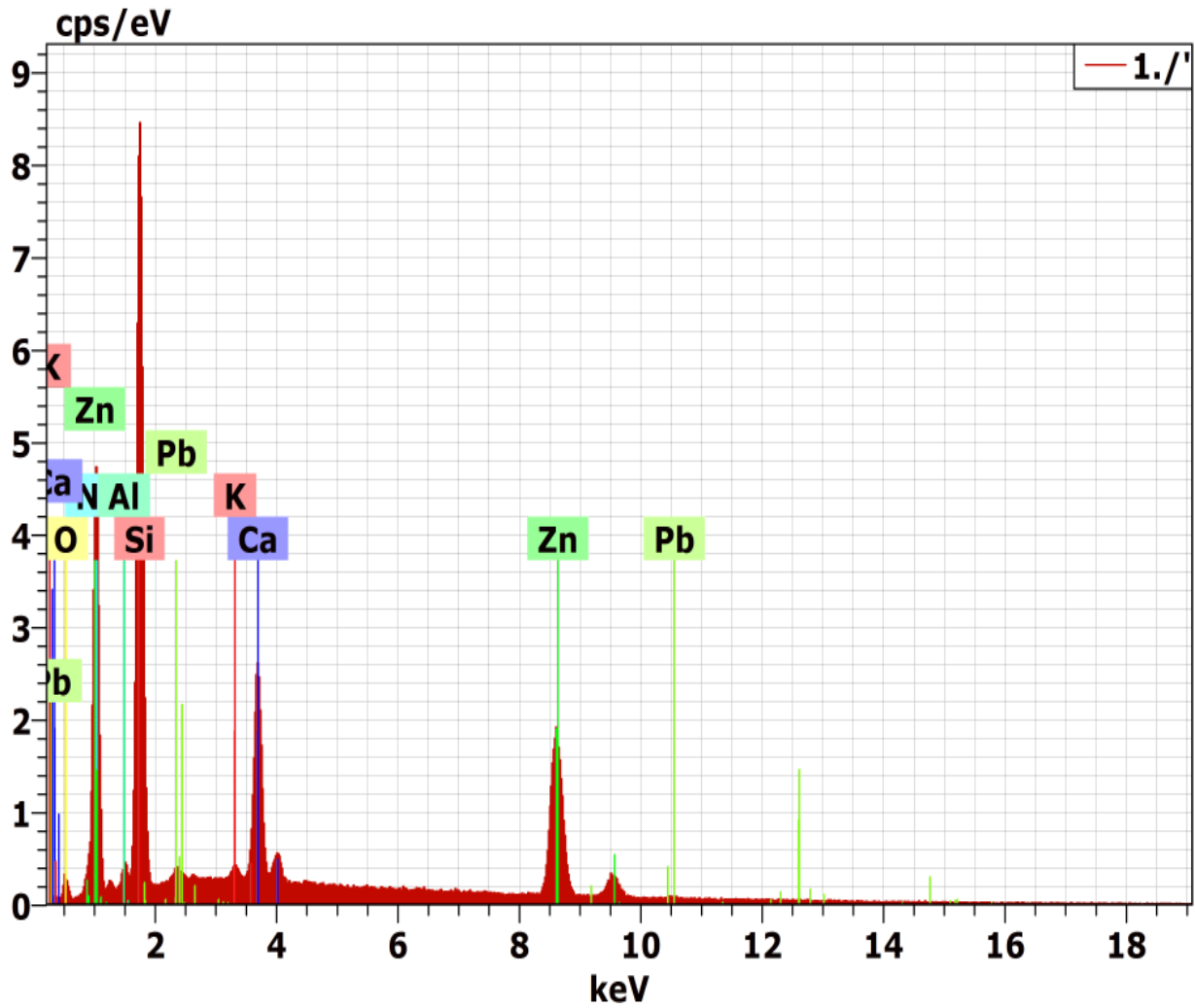
الشكل (19-3): يوضح صور (SEM) لأغشية أكسيد الزنك النقية بتكبيرات مختلفة



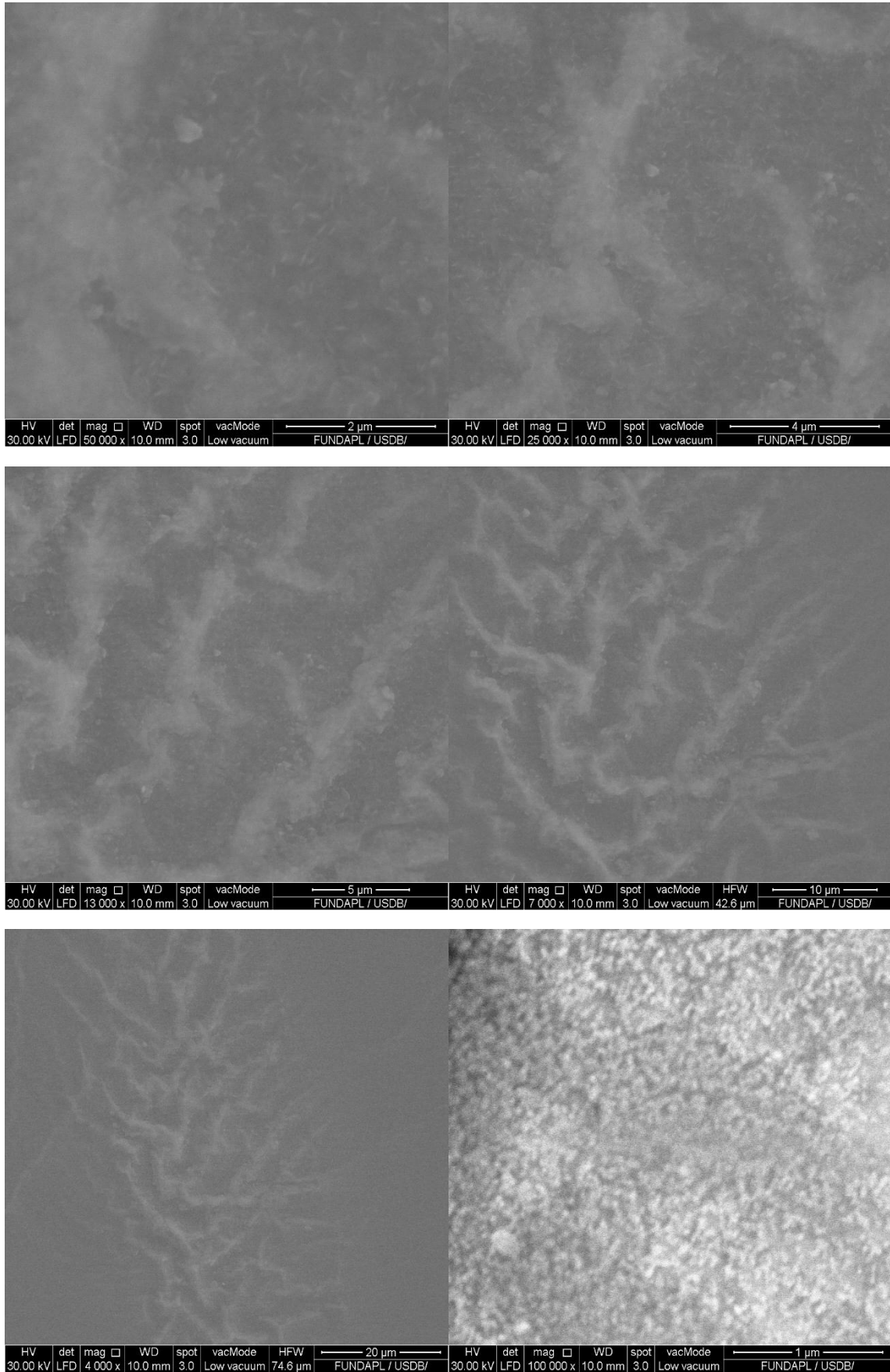
الشكل (20-3): يوضح التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX) لأغشية أكسيد الزنك النقية.



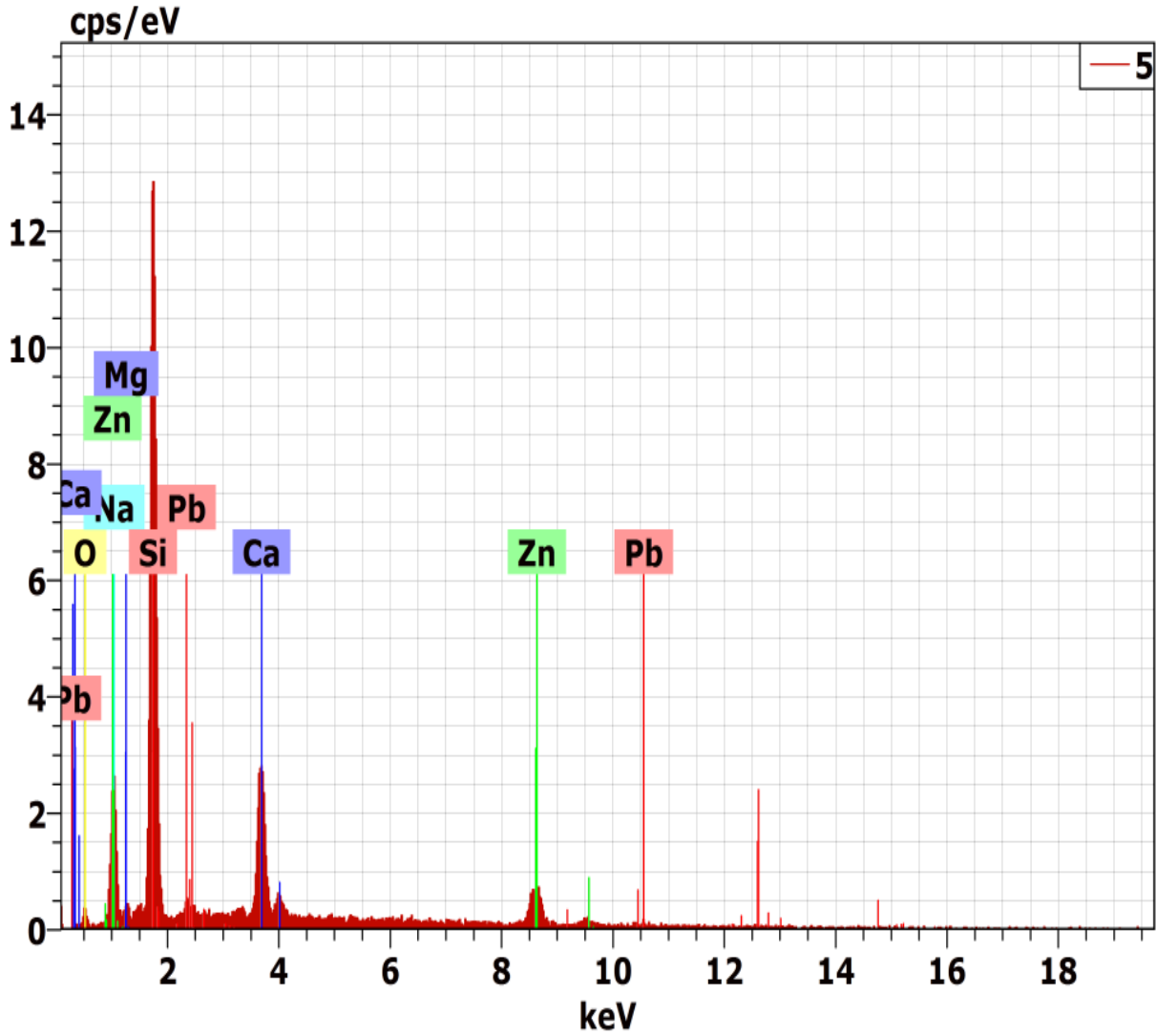
الشكل (21-3): يوضح صور (SEM) لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بنسبة (1%) بتكبيرات مختلفة.



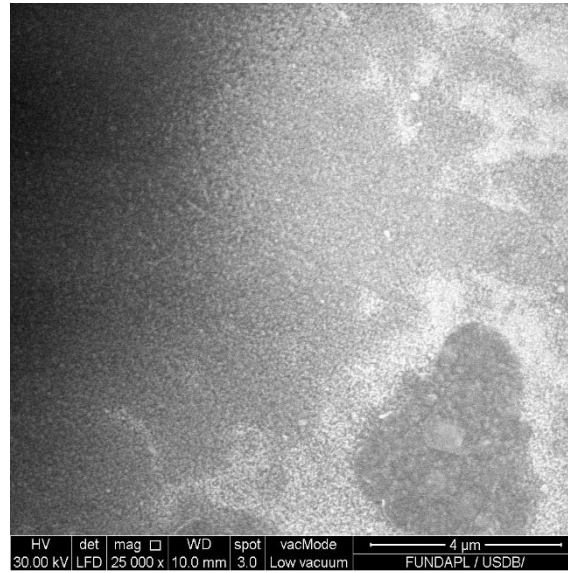
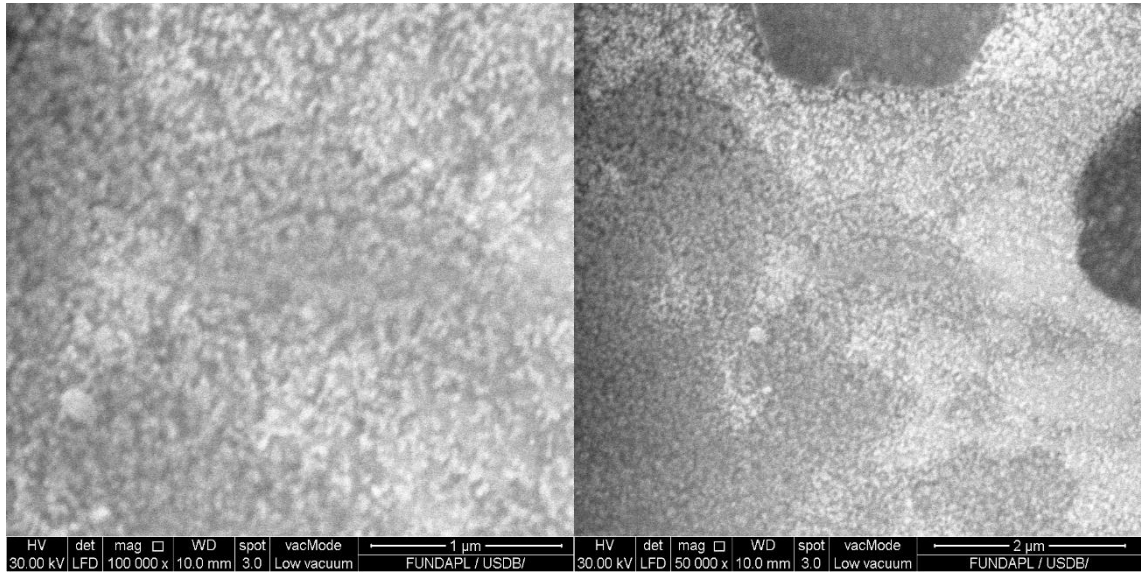
الشكل (3-22): يوضح التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX) لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بنسبة (1%).



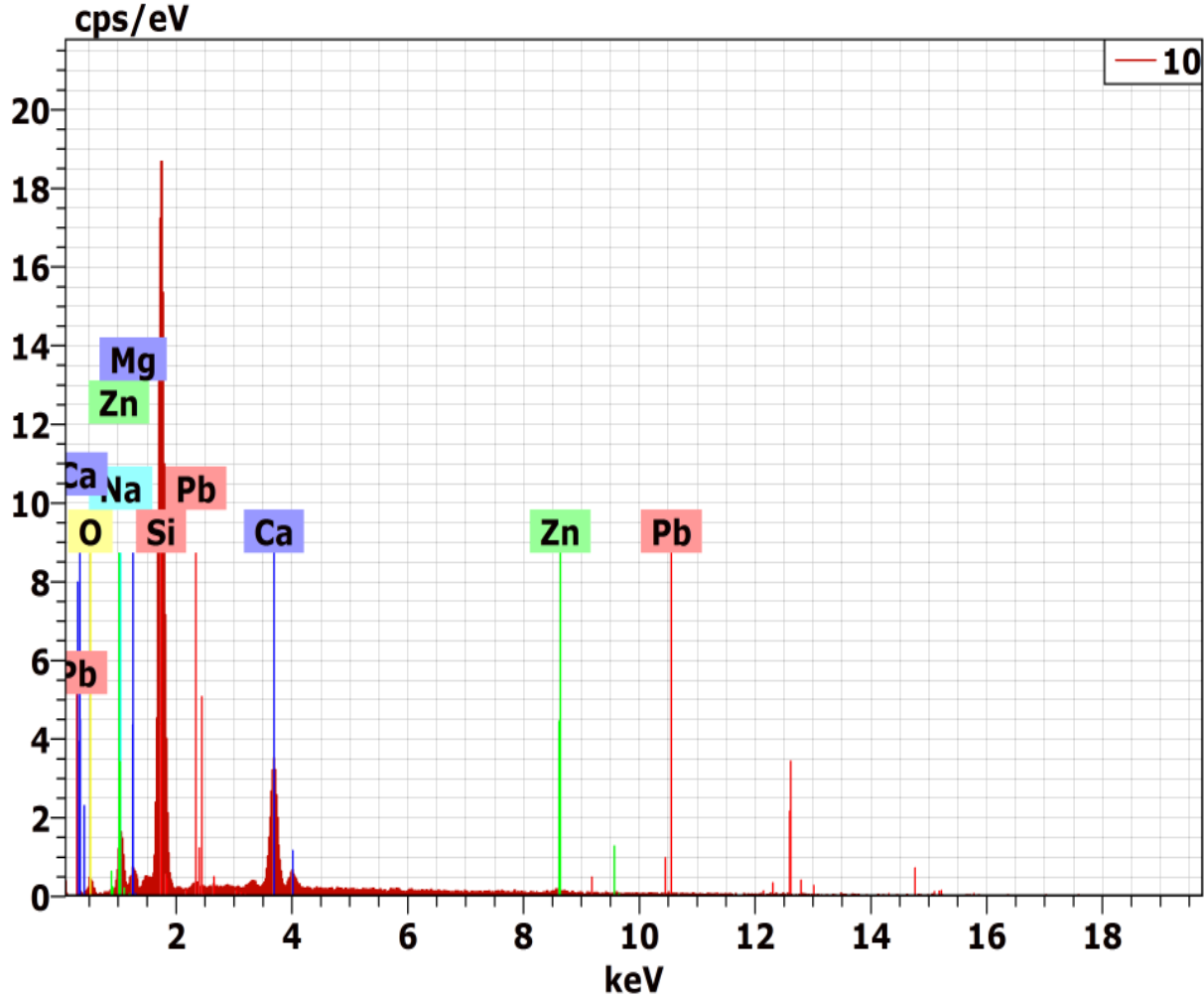
الشكل (23-3): يوضح صور (SEM) لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بنسبة (5%) بتكبيرات مختلفة.



الشكل (3-24): يوضح التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX) لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بنسبة (5%).



الشكل (25-3): يوضح صور (SEM) لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بنسبة (10%) بتكبيرات مختلفة.



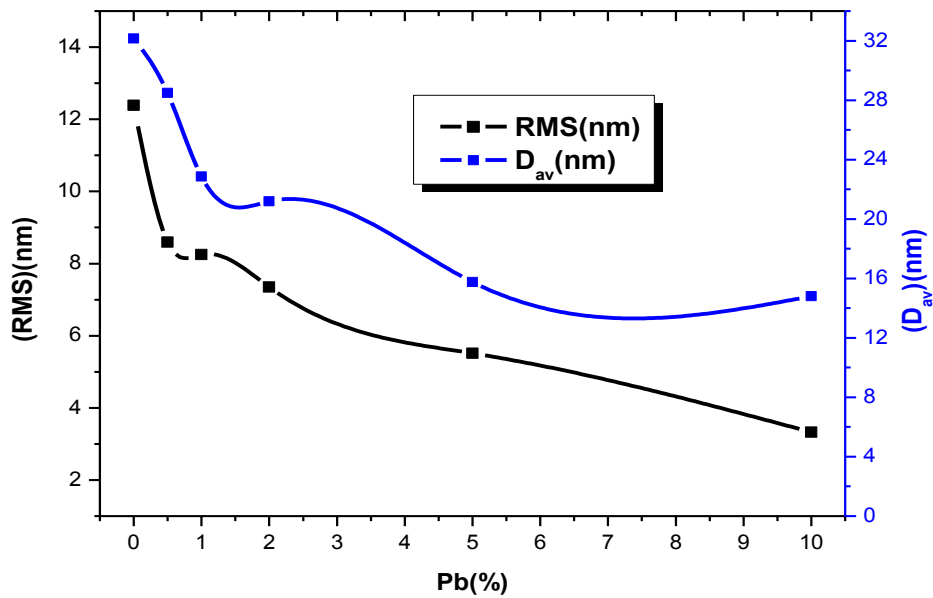
الشكل (3-26): يوضح التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX) لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بنسبة (10%).

(7-3-III) الفحص بمجهر القوة الذرية (AFM):

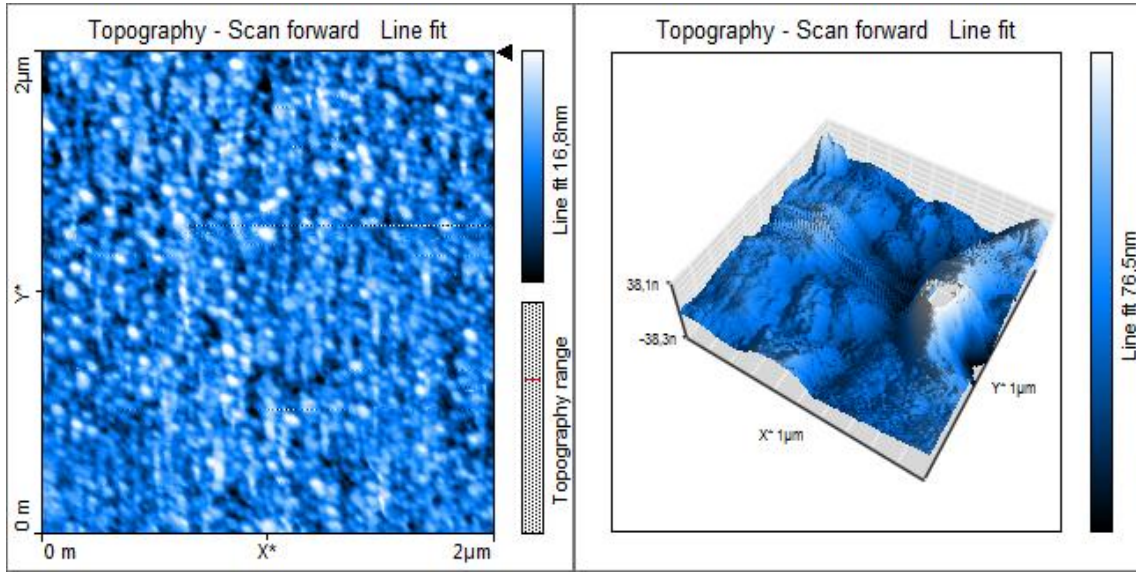
لقد تم دراسة طوبوغرافية سطوح المواد المرسبة باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM) ذي القدرة على تصوير هذه السطوح وتحليلها عند مقياس المسح $(10 \times 10) \mu m$ ، يبين الشكل (3-15) صور (AFM) لأغشية أكسيد الزنك غير المطعمة و المطعمة بالرصااص و بنسب تشويب مختلفة اذ ان قيم معدل مربع الجذر (RMS) لجميع الاغشية المحضرة يتناقص بزيادة نسب التطعيم بالرصااص، وبما ان معدل مربع الجذر (RMS) يتناسب مع معدل الحجم الحبيبي فالنتائج تؤكد نقصان معدل الحجم الحبيبي وتتفق هذه النتائج مع نتائج حيود الاشعة السينية المتضمنة حساب معدل الحجم الحبيبي [87]. كما نسجل من خلال تفحصنا لسطح أغشية أكسيد الزنك النقية و المطعمة بالرصااص ظهور وبروز بشكل واضح جدا للحبيبات النانوية لأكسيد الزنك.

Sample	(RMS)(nm)	(D _{av})(nm)
ZnO : Pb(0%)	12.39	32.15
ZnO : Pb (0.5%)	8.59	28.49
ZnO : Pb(1%)	8.25	22.86
ZnO : Pb(2%)	7.35	21.19
ZnO : Pb(5%)	5.51	15.76
ZnO : Pb(10%)	3.33	14.80

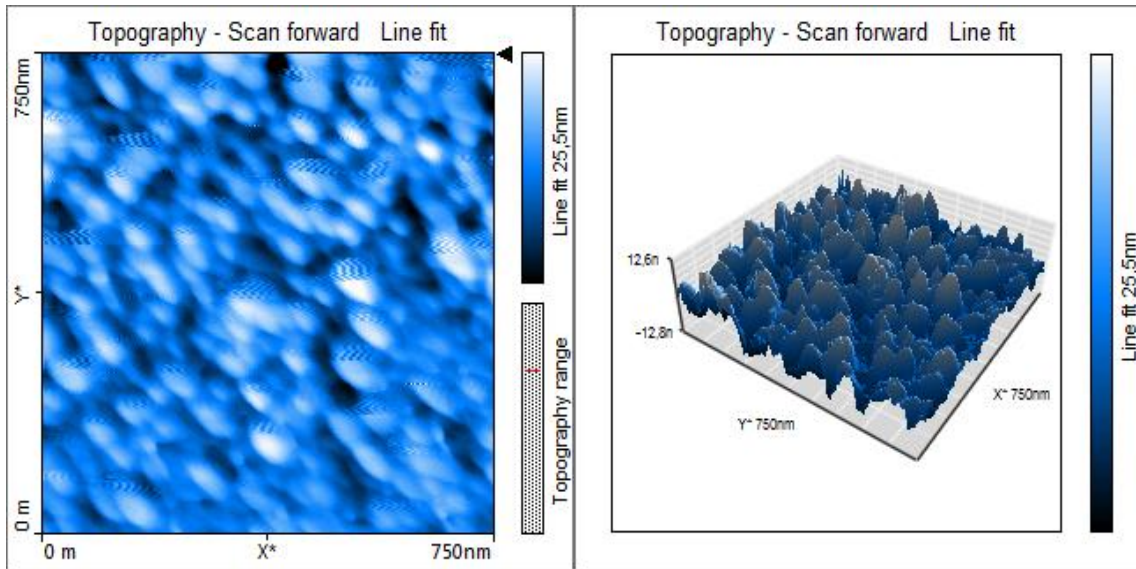
الجدول (3-5): يبين قيم معدل مربع الجذر (RMS) ومعها قيم الحجم الحبيبي (D_{av}) لجميع الاغشية المحضرة.



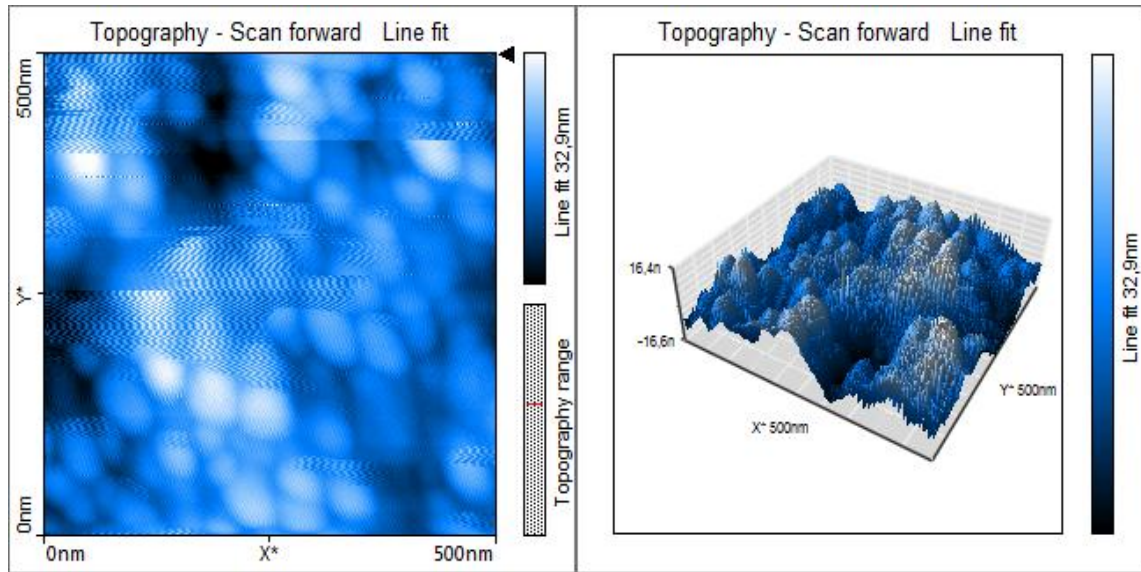
الشكل (3-27): يبين تغير (RMS) و (D_{av}) مع نسب التطعيم.



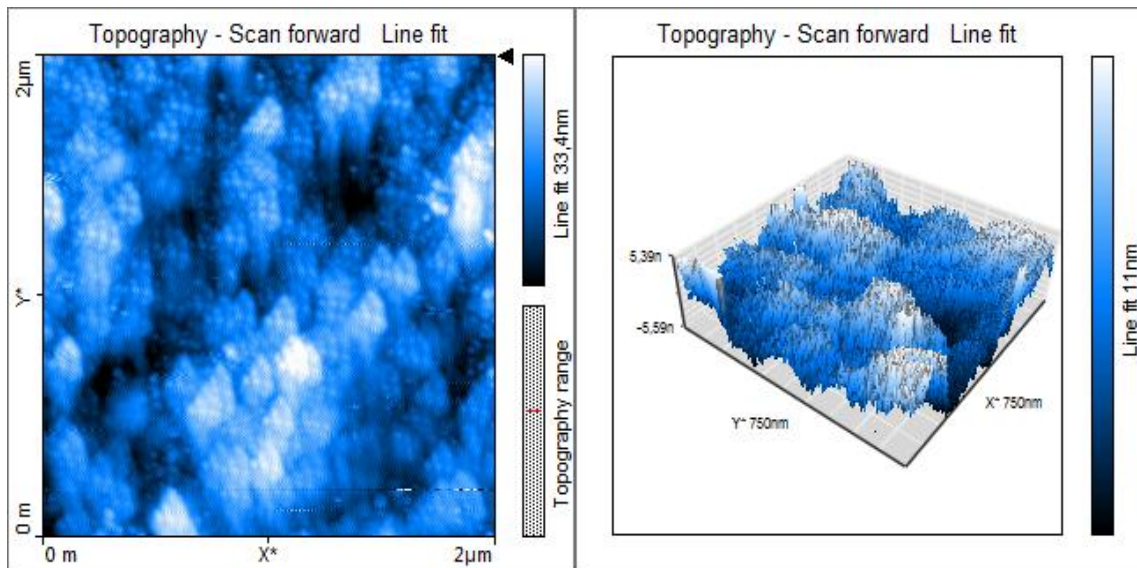
الشكل (28-3): صور مجهر القوة الذرية (AFM) ذات بعدين وثلاثة ابعاد لأغشية أكسيد الزنك النقية (ZnO).



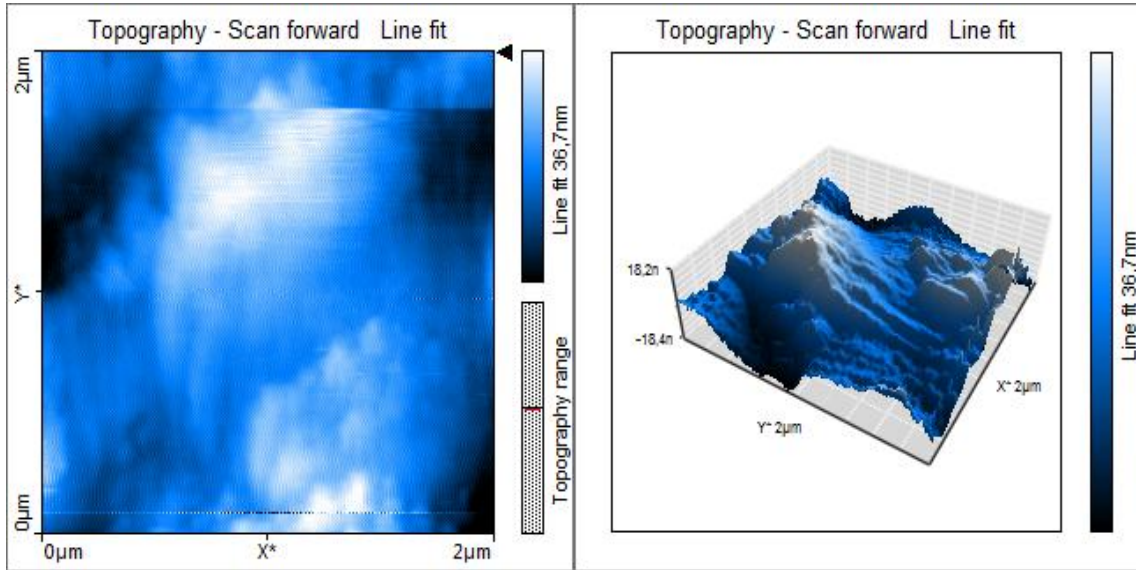
الحببات النانوية الشكل (29-3): صور مجهر القوة الذرية (AFM) ذات بعدين وثلاثة ابعاد لأغشية أكسيد الزنك المطعمة (0.5%) ZnO:Pb .



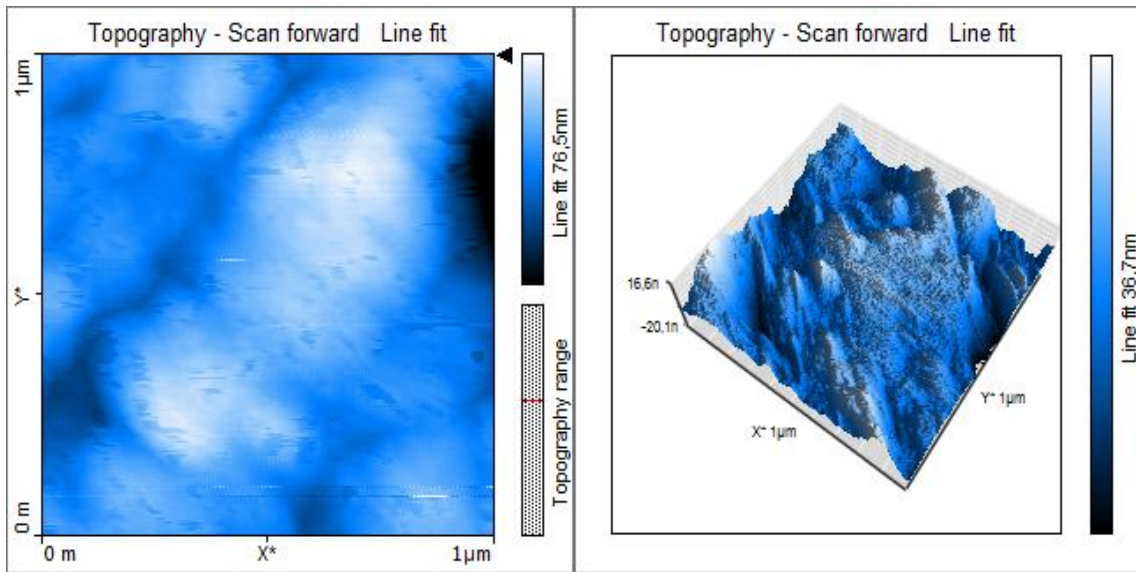
الشكل (30-3): صور مجهر القوة الذرية (AFM) ذات بعدين و ثلاثة ابعاد لأغشية أكسيد الزنك المطعمة (1%) ZnO: Pb.



الشكل (31-3): صور مجهر القوة الذرية (AFM) ذات بعدين و ثلاثة ابعاد لأغشية أكسيد الزنك المطعمة (2%) ZnO:Pb.



الشكل (32-3): صور مجهر القوة الذرية (AFM) ذات بعدين و ثلاثة ابعاد لأغشية أكسيد الزنك المطعمة (5%) ZnO:Pb.



الشكل (33-3): صور مجهر القوة الذرية (AFM) ذات بعدين و ثلاثة ابعاد لأغشية أكسيد الزنك المطعمة (10%) ZnO:Pb.

(8-3-III) القياسات الضوئية :

- ان معرفة الخواص الضوئية لأشباه الموصلات يزودنا بالكثير من المعلومات عن نوعية الانتقالات الالكترونية التي تحدث في المادة بالإضافة الى تركيب حزم الطاقة وكذلك تصف الخواص المميزة التي تحدد تفاعل الضوء مع المادة [88].

- تمت دراسة الخصائص الضوئية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالرصاص (Pb) وبنسب تشويب مختلفة (10%, 5%, 2%, 1%, 0.5%)، ومن خلال طيفي النفاذية والامتصاصية المسجلين للعينات ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900) nm تم حساب:

- معامل الامتصاص (α).
- فجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة E_g باستخدام معادلة (Tauc).
- طاقة أورباخ E_u .

قياس النفاذية والامتصاصية تم باستعمال جهاز (UV-Visible) الموجود على مستوى وحدة البحث شعبة الرصاص جامعة الاخوة منتوري بقسنطينة.



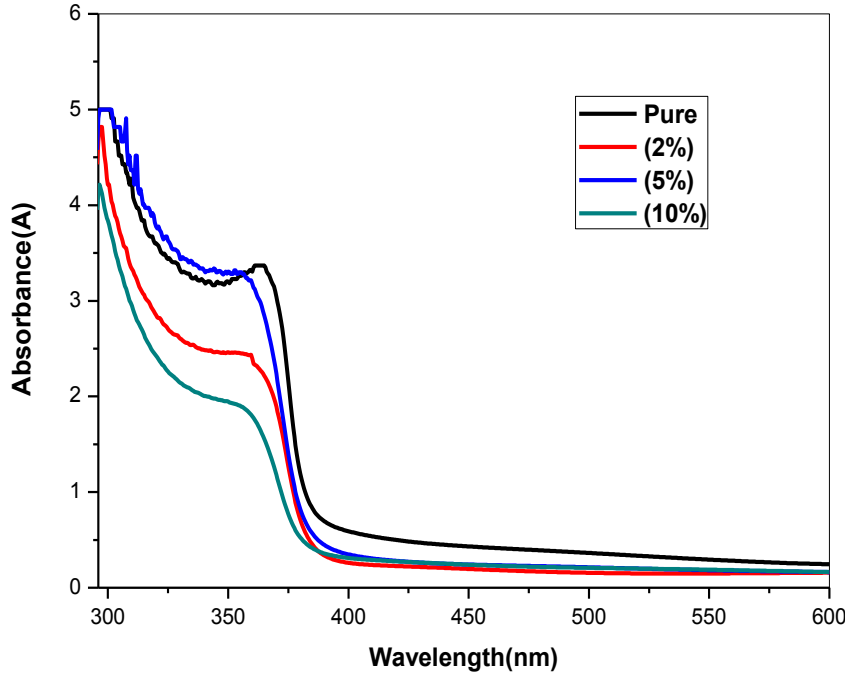
الشكل (34-3): جهاز (UV-Visible) وحدة البحث شعبة الرصاص

جامعة الاخوة منتوري- قسنطينة.

(1-8-3-III) الامتصاصية (A) :

- تعرف الامتصاصية على أنها النسبة بين الشدة الممتصة (I_A) الى الشدة الساقطة (I_0) [89].
لقد أجريت قياسات الامتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900) nm لجميع الأغشية النقية و المطعمة بالرصاص بنسب مختلفة (10%, 5%, 2%, 1%, 0.5%)، الشكل (3-14) يبين تغير طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي اذ ان الامتصاصية للأغشية كافة تكون أعظم ما يكون عند الاطوال الموجية القصيرة ثم تقل تدريجيا مع زيادة الطول الموجي لتصل اقل قيم لها في المنطقة المرئية من الطيف و بذلك يمكن ان نقول أن هذه الأغشية صالحة للاستخدام كنوافذ في تطبيقات الخلايا الشمسية، ويرجع ذلك الى أن الفوتون الساقط لا يستطيع أن يهيج الالكترون و ينقله من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل و لهذا فان الامتصاصية تقل بزيادة الطول

الموجي [90]. كما نسجل أيضا أن الامتصاصية تقل كلما ازدادت نسبة التطعيم بالرصاص (Pb) مقارنة بالأغشية النقية ويرجع ذلك الى الامتصاصية القليلة لأكسيد الزنك (ZnO) في منطقة الطيف المرئي [91].



الشكل(3-35): تغير الامتصاصية (A) لأكسيد الزنك النقي والمطعم مع الطول الموجي.

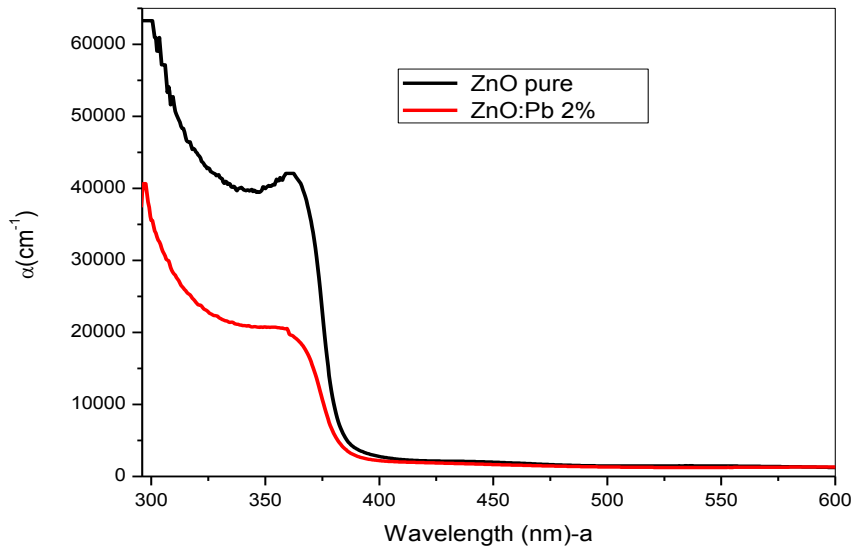
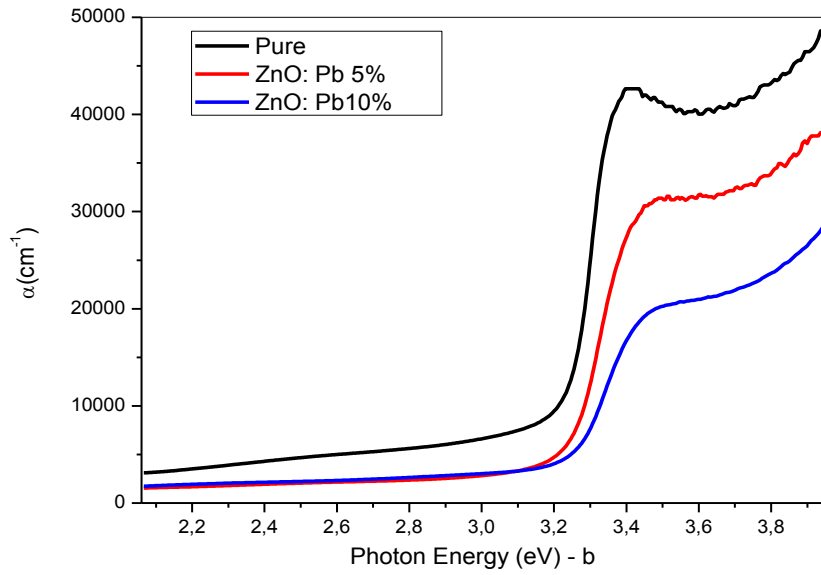
(2-8-3-III) معامل الامتصاص (α):

- يعرف معامل الامتصاص على أنه نسبة النقصان في فيض طاقة الأشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه جهة انتشار الموجة داخل الوسط.

- اعتمدنا في حساب معامل الامتصاص على العلاقة الرياضية (1-23):

$$\alpha = \frac{2.303A}{t}$$

يبين الشكل (3-15): تغير معامل الامتصاص (α) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالرصاص (Pb). يتبين لنا من خلال الملاحظة تشابه سلوك منحنى معامل الامتصاص (α) ولجميع الأغشية المحضرة حيث يكون قليلا عند الطاقات الفوتونية المنخفضة (الواطئة) وفيها تكون احتمالية الانتقالات الالكترونية قليلة. نسجل كذلك تزايد قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص الأساسية باتجاه الطاقات الفوتونية العالية وان معامل الامتصاص (α) عند هذه الطاقات يمتلك قيمة أكبر من (10^4 cm^{-1}) مما يرجح حدوث انتقالات الكترونية مباشرة مسموحة [92]. نسجل كذلك أن التطعيم بالرصاص أدى الى تناقص معامل الامتصاص لأنه يعتمد على الامتصاصية والتي قلنا بشأنها انها تقل مع زيادة التطعيم بالرصاص.



الشكل (3-36): تغير معامل الامتصاص (α) لأكسيد الزنك النقي والمطعم

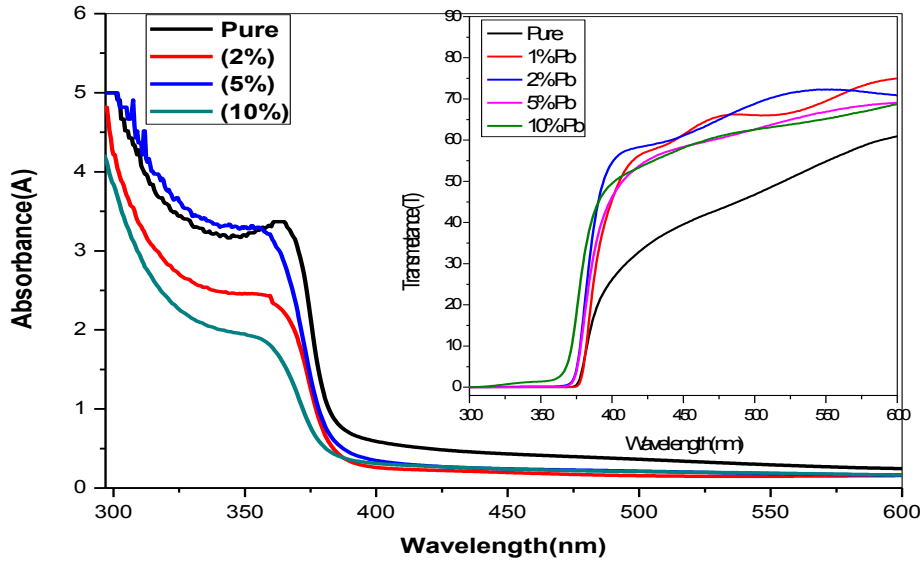
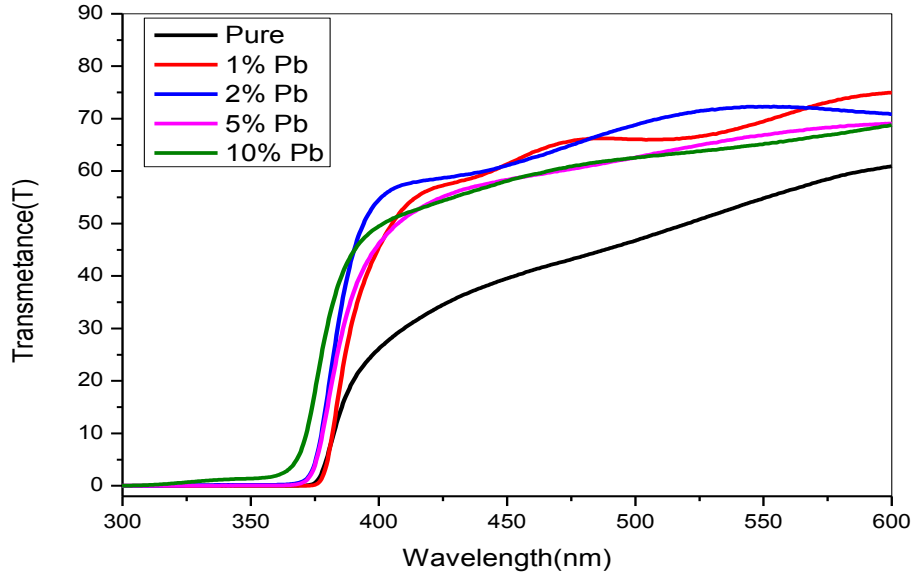
(a) مع تغير الطول الموجي و (b) مع طاقة الفوتون.

(III-3-8-3) النفاذية (T) :

- تعرف النفاذية على أنها النسبة بين الضوء النافذ (I_t) الى شدة الضوء الساقط (I_0) على الأغشية.

من خلال الشكل (3-16): والذي يمثل تغير طيف نفاذية أغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالرصاص. طيف النفاذية يبدي سلوكا معاكسا للامتصاصية، إذ أن نفاذية أغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالرصاص (Pb) تكون أقل ما يمكن عند حافة الامتصاص الأساسية (الاطوال الموجية القصيرة). تبدأ النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي ثم تبدي زيادة مفاجئة وقوية الى أن تثبت بعد الطول الموجي (450nm) في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة. نسجل كذلك أن التطعيم بالرصاص بنسب

متغيرة أدى الى زيادة النفاذية العالية لأغشية أكسيد الزنك في منطقة الطيف المرئي وأيضا نلاحظ أن طيف النفاذية يظهر سلوكا بصريا متشابها كما هو في مجموعة أكاسيد التوصيل الشفافة (TCO) مما يدل على أن الأغشية تصلح لتطبيقات الخلايا الشمسية لأن المنطقة الطيفية الفعالة في الخلايا الشمسية تقع في المنطقة المرئية [93].



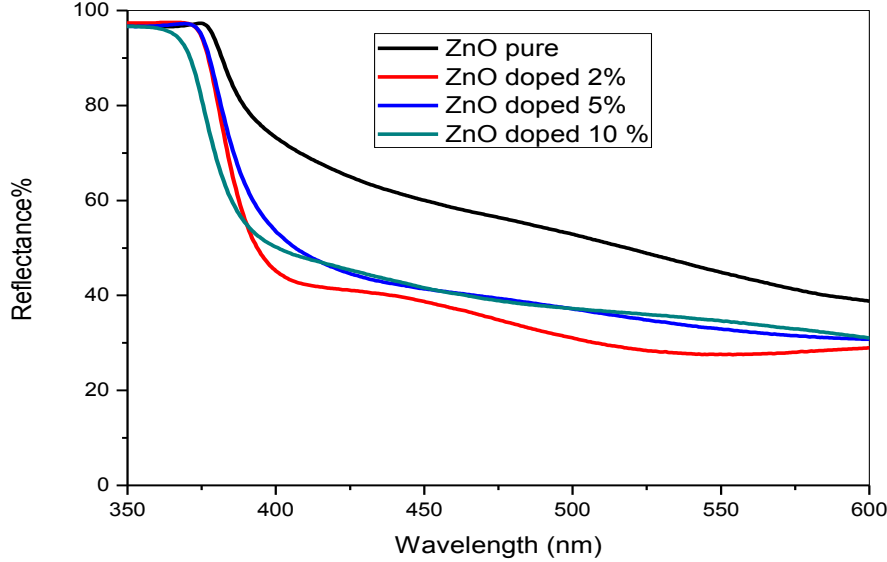
الشكل (3-37): تغير النفاذية (T) لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة مع الطول الموجي.

(4-8-3-III) الانعكاسية (R):

تم حساب الانعكاسية من طيف الامتصاصية والنفاذية بموجب قانون حفظ الطاقة والذي توضحه العلاقة الرياضية التالية (1-21):

$$R=100-(T+A)$$

يبين الشكل (3-36) الانعكاسية كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة، إذ أن سلوك منحنى الانعكاسية لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بعنصر الرصاص ينخفض مع زيادة قيم الطول الموجي (8). كما نسجل كذلك تناقص في قيم الانعكاسية بزيادة نسب التطعيم بعنصر الرصاص.



الشكل(3-38): تغير النفاذية (R) لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة مع الطول الموجي.

(III-3-8-5) فجوة الطاقة الضوئية (E_g):

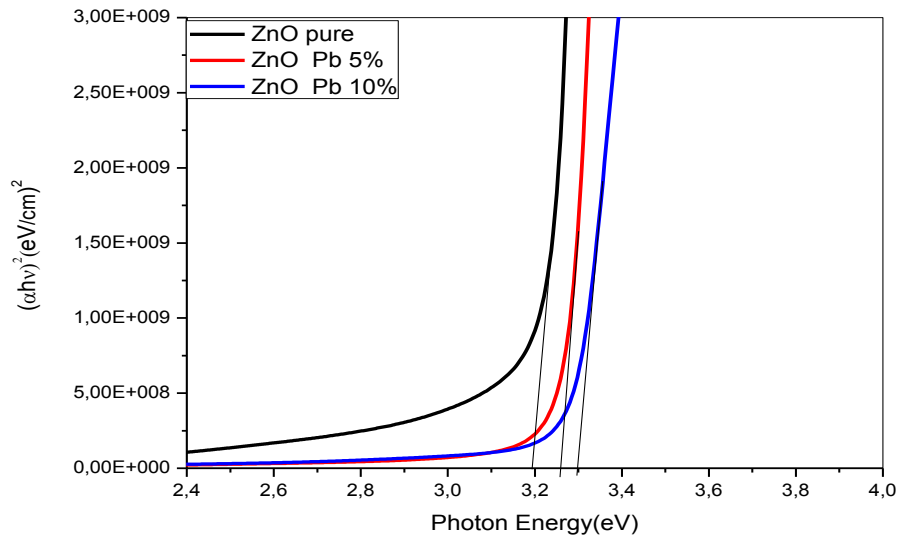
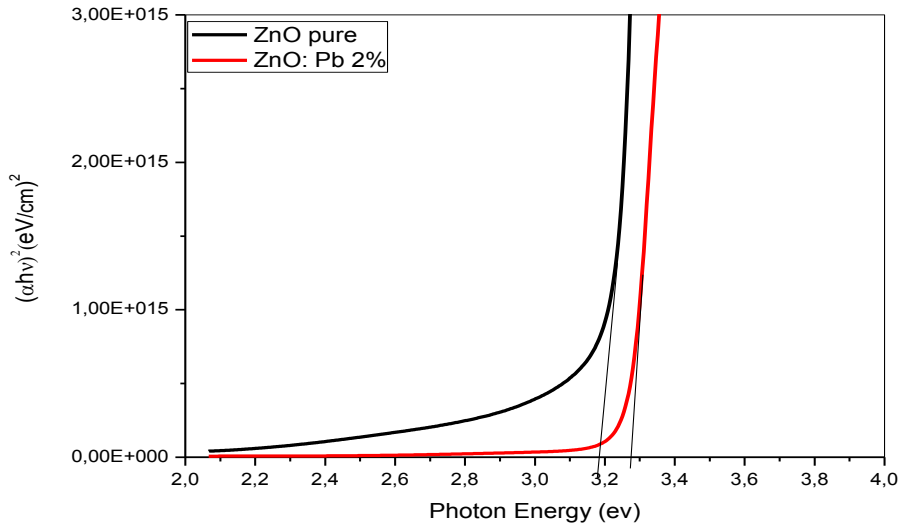
- تعرف فجوة الطاقة على أنها مقدار الطاقة التي يحتاج اليها الإلكترون للانتقال من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل أو أقرب مستوى يمكن أن تنتقل اليه.

- لحساب فجوة الطاقة الضوئية للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالرصاص (Pb) استخدمنا العلاقة الرياضية الآتية (1-17):

$$ah\nu = (h\nu - E_g)^r$$

نأخذ قيمة ($r=1/2$) ونقوم برسم العلاقة الخطية بين $(ah\nu)^2$ وبين طاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) وبأخذ أفضل خط موائم (fitting) للجزء المستقيم من المنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقط $(ah\nu)^2 = 0$ تكون عندئذ نقطة التقاطع تمثل قيمة فجوة الطاقة الضوئية (E_g) للانتقال المباشر المسموح. الشكل (3-16) يوضح أن تشويب أكسيد الزنك بالرصاص بنسب مختلفة أدى الى زيادة قيم فجوة الطاقة الضوئية للانتقالات المباشرة المسموحة. تشويب أكسيد الزنك بالرصاص أدى الى الزيادة في قيم فجوة الطاقة الضوئية ولجميع نسب التطعيم هذا يعني أن التطعيم أدى الى إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات العالية وهذه الزيادة يمكن أن تفسر بوصفها نتيجة لما يسمى بإزاحة بورشتاين-موس (-Bureshtain Moss Shift) [94] وذلك بسبب ان المستويات القريبة من حزمة التوصيل تكون ممتلئة بالإلكترونات لذلك فان الإلكترونات تحتاج الى طاقة أكبر للانتقال فيبدو وكأن فجوة الطاقة تزداد. أو أن زيادة ذرات مادة شائبة الرصاص (Pb) داخل التركيب البلوري أدت الى تكوين عيوب في التركيب البلوري الامر الذي أدى الى صعوبة انتقال الإلكترونات بين الحزمتين مؤديا بذلك الى زيادة في قيمة فجوة الطاقة. نشير

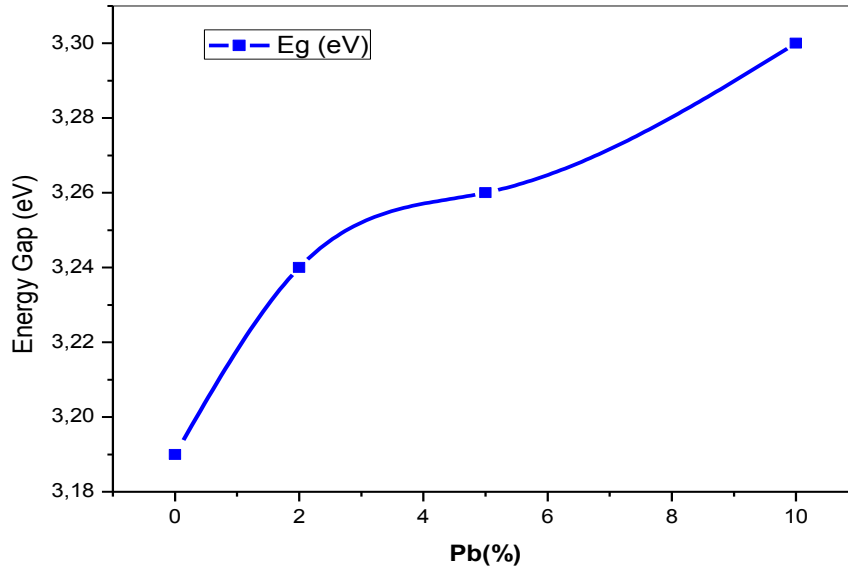
الى ان زيادة قيمة فجوة الطاقة الضوئية لاغشية أكسيد الزنك المطعمة بالرصاص (Pb) دلالة على توقف عملية تحسين الخواص التركيبية والتي اشرنا لها سابقا، و هذا يتفق مع [95].



الشكل (3-39): تغير فجوة الطاقة الضوئية للانتقال المسموح (E_g) مع تغير طاقة الفوتون.

Sample	E_g (eV)
ZnO	3.19
ZnO : Pb 2%	3.24
ZnO : Pb 5%	3.26
ZnO : Pb 10%	3.3

الجدول (3-6) يستعرض قيم فجوة الطاقة الضوئية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالرصاص (Pb) والمتحصل عليها باستخدام أنموذج (Tauc).



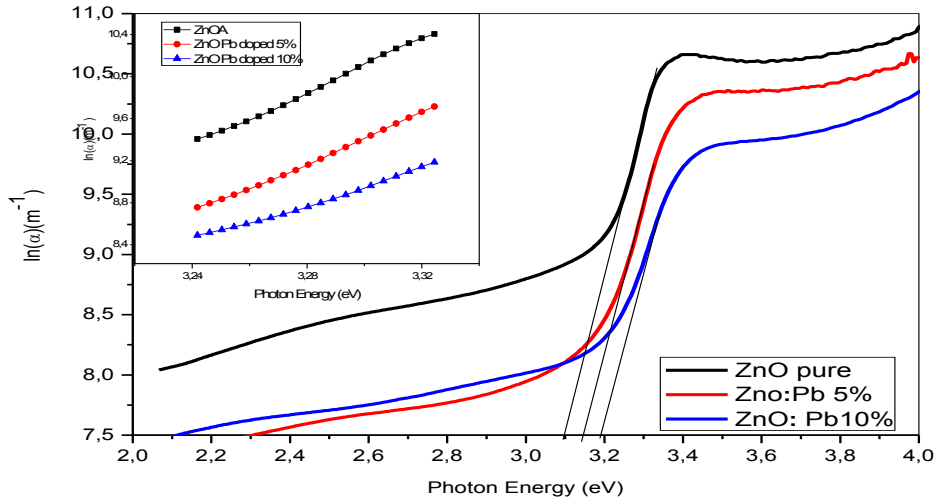
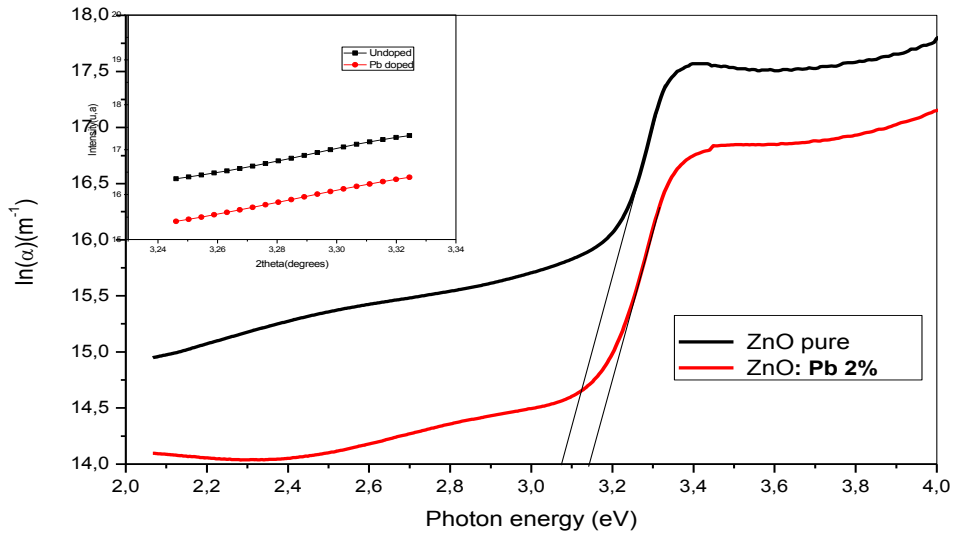
الشكل (3-40): يبين تغير (Eg) قيم فجوة الطاقة الضوئية مع تغير نسب التطعيم.

(6-8-3-III) طاقة أورباخ (E_u):

- تعرف طاقة ذبول أورباخ على أنها عدد المستويات داخل فجوة الطاقة الضوئية والتي تساوي مقلوب الميل الناتج من رسم العلاقة بين $(Ln\alpha)$ و $(h\nu)$.
- تم حساب طاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالرصاص باستخدام العلاقة الرياضية التالية (1-24):

$$\alpha = \alpha_0 e^{(h\nu/E_u)}$$

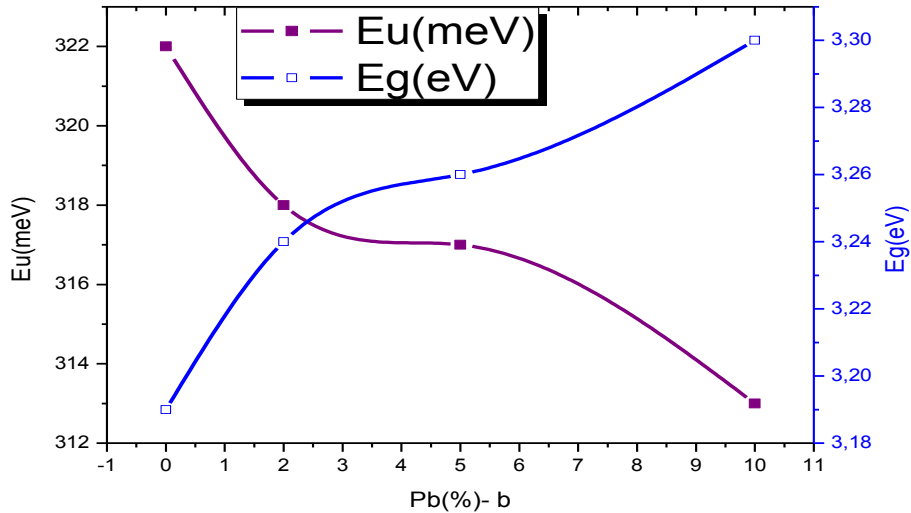
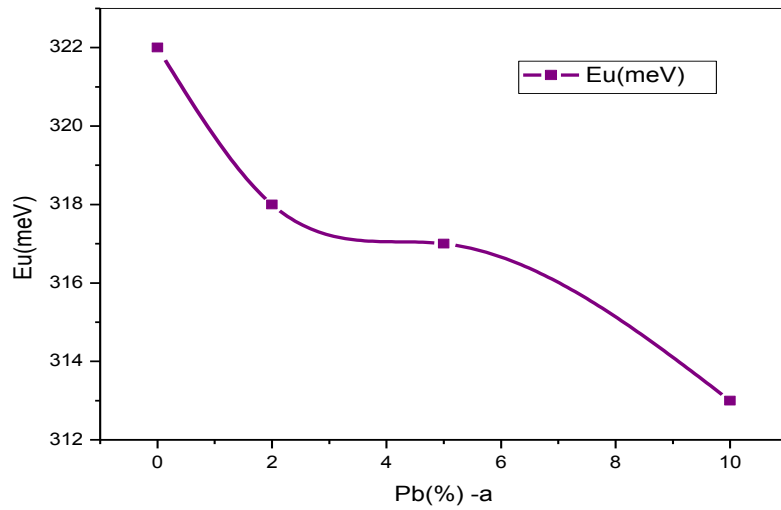
الشكل (3-18): يبين أن تشويب أكسيد الزنك بالرصاص بنسب مختلفة أدى الى نقصان طاقة ذبول أورباخ و ذلك لان عدد مستويات الطاقة الموضعية في فجوة الطاقة الضوئية تقل و بذلك تقل عدد ذبول أورباخ و هذا يؤدي الى زيادة فجوة الطاقة الضوئية، و هذا يدل على أن السلوك البصري لقيمة ذبول أورباخ يكون معاكسا للسلوك الضوئي لقيمة فجوة الطاقة الضوئية [96].



الشكل (3-41): تغير طاقة أورباخ (E_u) مع طاقة الفوتون.

Sample	E_u (meV)
ZnO : Pb 0%	322
ZnO : Pb 2%	318
ZnO : Pb 5%	317
ZnO : Pb 10%	313

الجدول (3-7): يبين ويستعرض قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالرصاص (Pb) المتحصل عليها.



الشكل (3-42): (a) تغير (E_u) مع تغير نسب التطعيم، (b) تغير (E_u) و (E_g) مع تغير نسب التطعيم.

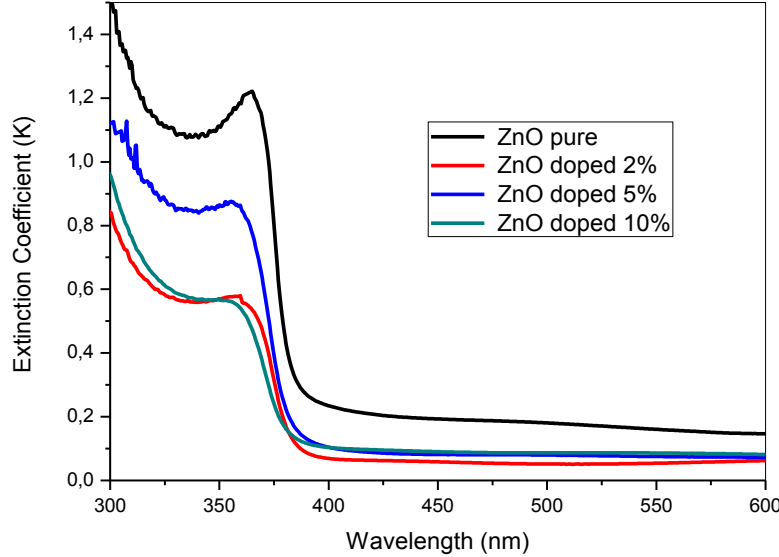
(7-8-3-III): معامل الخمود:

تم حساب معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة لأوكسيد الزنك النقية (ZnO) والمطعمة بعنصر الرصاص (Pb) باستعمال العلاقة الرياضية التالية (1-25):

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$$

الشكل (3-41) يمثل تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لجميع الأغشية المحضرة النقية والمطعمة، ونلاحظ من الشكل أن معامل الخمود للأغشية النقية والمطعمة يتناقص تدريجياً مع زيادة مع زيادة قيم الطول الموجي ويكون التناقص أعظم ما يكون عند الطول الموجي المقابل لحافة الامتصاص. كما نلاحظ أيضاً تشابهاً بين منحنى معامل الخمود ومنحنى معامل الامتصاص وذلك لأن قيم معامل الخمود

تعتمد على قيم معامل الامتصاص (α)، أما بالنسبة للتشويب فان قيم معامل الخمود تقل مع زيادة نسبة التطعيم بالرصاص.



الشكل (3-43): تغير معامل الخمود (K) لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالرصاص.

(9-3-III) الإصدار الضوئي المتسلسل (PL):

تعد عملية الإصدار الضوئي (التوهج الضوئي) وسيلة لاستشعار البنية التركيبية الإلكترونية للمواد من خلال دراسة وتحليل الإشعاع الضوئي الناتج المتفلور (Fluorescence). وتتم العملية بتوجيه الضوء على العينة المراد دراستها وفحصها. يمتص جزء من الضوء والجزء الآخر يكسب المادة طاقة في عملية تعرف باسم الإثارة الضوئية (photo-exciton). تتخلص المادة من هذه الطاقة عن طريق الانبعاث الضوئي في عملية تعرف باسم الإصدار Luminescence. عندما تكون الإثارة بواسطة الضوء فإننا نطلق على عملية تخلص المادة من الطاقة باسم الإصدار الضوئي المتسلسل Photoluminescence. تتسبب عملية الإثارة الضوئية للإلكترونات داخل المادة بان تتحرك في مستويات طاقة أعلى. عندما تعود الإلكترونات الى حالتها العادية فان الطاقة الإضافية تتحرر في صورة ضوء وهي عملية تطلق عليها اشعاعية وفي أحيان أخرى تتخلص المادة من الطاقة في عملية غير اشعاعية لا ينتج عنها ضوء. ترتبط طاقة الضوء المنبعث في عملية الإصدار الضوئي بفرق الطاقة التي حدث بينها الانتقال الإلكتروني أي بين مستوى الطاقة المنار ومستوى الطاقة الأرضي في حالة الاتزان.

(1-9-3-III) أهمية الإصدار الضوئي المتسلسل:

توفر تقنية الإصدار الضوئي المتسلسل طريقة ممتازة لدراسة خواص الإصدار للمواد الفوسفورية ولها العديد من التطبيقات في مختلف المجالات وهذه بعض منها.

(2-9-3-III) تحديد مقدار فجوة الطاق (E_g):

فجوة الطاقة (E_g) هي الفرق بين حزمة التوصيل وحزمة التكافؤ للانتقالات الإشعاعية في المواد شبه الموصلة. ان توزيع طيف الإصدار الضوئي المتسلسل الناتج عن المواد شبه الموصلة يمكن تحليله لتحديد

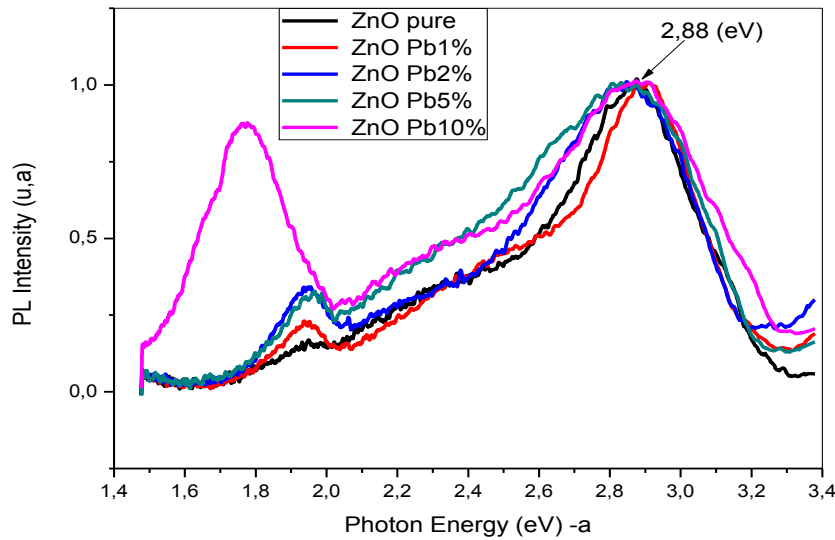
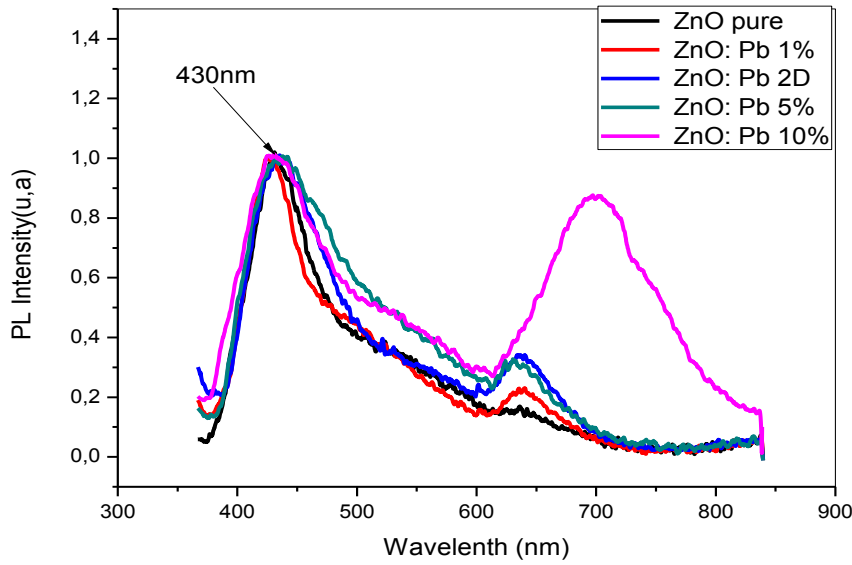
مقدار فجوة الطاقة (Eg) الالكترونية. هذا يزودنا بطريقة لتعيين تركيب العناصر المكونة للمواد شبه الموصلة وهذا هام جدا في تقنيات زيادة كفاءة الخلايا الشمسية.

(3-9-3-III) كشف العيوب وتحديد مستويات الشوائب:

تتضمن الانتقالات الاشعاعية في المواد شبه الموصلة تحديد مستويات العيوب المتمركزة فيها. ويمكن استخدام طاقة الإصدار الضوئي المتسلسل المرتبطة مع هذه المستويات في التعرف على عيوب محددة، ومن مقدار الإصدار الضوئي يمكن معرفة تركيزها أيضا. طيف الإصدار الضوئي عند درجات حرارة منخفضة للعينة يكشف في الاغلب عن قمم طيفية مرتبطة مع الشوائب الموجودة في المادة المضيئة. ومع استخدامنا لتحويلات فورييه للإصدار الضوئي المتسلسل يمكن ان يوفر لنا أداة حساسة جدا لتعريف التراكيز المنخفضة من الشوائب التي تلعب دورا كبيرا في تحديد جودة المواد و تأثيرها على جودة الأجهزة التقنية المصنعة منها.

(4-9-3-III) البنية التركيبية للسطح والمستويات المثارة:

ان الطرق التقليدية المستخدمة بكثرة مثل طيف رامان، XRD وغيرهما ليست حساسة بما فيه الكفاية لبعض المواد التي تحتوي على تراكيز منخفضة من الاكسيد المعدني. لكن تقنية الإصدار الضوئي حساسة جدا للتأثيرات السطحية او الانصاف الممتازة للجسيمات شبه الموصلة وبالتالي يمكن ان تستخدم كمجس لعمليات ارتباط الالكترونات مع الفجوات على السطح.



الشكل (3-44): تغير الإصدار الضوئي (PL) مع تغير طاقة الفوتون (a) ومع تغير الطول الموجي (b).

منحني الإصدار الضوئي (PL) أظهر لنا ان كل أغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالرصاص ترسل لنا انبعاثين. الاول قمة ذات ضوء بنفسجي اللون حول نقطة الطول الموجي 430 nm في المجال المرئي تعبر عن وجود عيوب شبكية [97]. الثاني نطاق أحمر يزداد اتساعا بزيادة التطعيم بالرصاص.

الاستنتاجات:

نوجز الاستنتاجات التي حصلنا عليها بعد دراسة أغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالرصاص (Pb) بالنسب (10% , 5%, 2%, 1%, 0.5%) واستحصلنا النتائج ومناقشتها في ضوء البحوث والدراسات في هذا المجال.

- ✓ بينت الدراسة بان الطريقة الكيميائية المستخدمة المحلول الهلامي وتقنية الترسيب غطس-سحب على بساطتها وقلة تكاليفها هي تقنية ناجحة في تحضير أغشية رقيقة لأكسيد الزنك النقية والمطعمة بمواصفات تركيبية وبصرية جيدة يمكن استخدامها في عديد التطبيقات.
- ✓ أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن أغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمطعمة بالرصاص (Pb) والمرسبة على قواعد زجاجية والمحضرة بطريقة المحلول الهلامي وتقنية غطس-سحب ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع السداسي المتراص (Hexagonal Wurtzite) مع اتجاه مفضل للنمو عند جميع الاغشية (002).
- ✓ ان زيادة التطعيم بالرصاص أدى الى تناقص درجة التبلور عند جميع الاغشية حيث تبدأ القمم في التناقص حتى تختفي تماما عند التطعيم بنسبة 10% ولا يبقى الا الاتجاه المفضل للنمو (002) بارزا.
- ✓ ان التطعيم بعنصر الرصاص أدى الى:

- زيادة كثافة الانخلاعات (σ) وانفعال الشبكة (ϵ).

- وجود شائبة الرصاص داخل حبيبة أكسيد الزنك جعلها تتمدد في الاتجاه ($a=b$) وكذلك في الاتجاه (c) إذا قورنت بحبيبة أكسيد الزنك النقية المضرة في نفس الشروط.

- تناقص معدل الحجم الحبيبي (Dav).

- تزايد في عدد الحبيبات في واحدة المساحة (No).

✓ بينت نتائج الخطوط الطيفية بواسطة تقنية التحليل الطيفي لرامان وجود أنماط اهتزاز للفونونات الضوئية في جميع أغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة والتي تأكد تشكل أغشية نانوية لبلورات أكسيد الزنك ZnO ذات تبلور متعدد على شكل مكعب سداسي متراص (Hexagonal wurtzite). وقد سجلنا أيضا تزايد في شدات الخطوط الطيفية ناتج عن زيادة التطعيم بالرصاص مع وجود انزياح في خطوط الطيف نحو الأطول الموجية الكبيرة.

✓ قياسات (FTIR) بينت وجود حزم امتصاص واضحة لثلاثة أنواع من الروابط:

- رابطة (Zn-O).

- رابطة (C-O).

- رابطة (O-H).

✓ أظهرت صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) أن أغشية أكسيد الزنك ZnO النقية والمطعمة تمتلك أسطح متجانسة وناعمة وممتلئة. كما أظهرت نتائج (EDX) لجميع الاغشية وجود العناصر المكونة له والمتمثلة في عنصر الزنك (Zn) والأكسجين (O) مما يدل على وجود مركب أكسيد الزنك (ZnO) وكذلك عنصر الرصاص (Pb) بصفته المادة الشائبة.

✓ الفحص بمجهر القوة الذرية (AFM) لسطوح الأغشية الرقيقة أظهر بوضوح:

- الحبيبات النانوية.

- تناقص في قيم خشونة السطح (RMS) وهذا يتناسب مع معدل الحجم الحبيبي (D_{av}) في تناقصه.
- ✓ دلت نتائج القياسات الضوئية لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالرصااص على أن:
- تناقص في الامتصاصية (A) مع زيادة التطعيم بالرصااص.
- عكس الامتصاصية نسجل تزايد في نفاذية الاغشية (T) مع زيادة التطعيم بالرصااص.
- طبيعة الانتقالات الالكترونية هي انتقالات الكترونية مباشرة مسموحة.
- تزايد في قيم فجوة الطاقة الضوئية (E_g) ضمن المدى (3.19-3.3) eV بالمقابل نسجل تناقص في قيم ذبول اورباخ بزيادة نسب التطعيم.
- ✓ قياس الإصدار الضوئي التسلسلي (PL) لأغشية أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالرصااص أظهر لنا بوضوح:
- كل الاغشية المحضرة النقية والمطعمة بالرصااص أرسلت لنا ضوء بنفسي اللون حول الطول الموجي (430nm).
- التطعيم بالرصااص ظهر بوضوح في نطاق أحمر يزداد اتساعا بزيادة التطعيم بالرصااص.

المشاريع المستقبلية:

- 1- دراسة الخصائص الكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالرصااص والمحضرة بطريقة المحلول الهلامي وتقنية الترسيب غطس-سحب.
- 2- تأثير التطعيم بالرصااص على الاغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة المحلول الهلامي والمرسبة بتقنية لف-دوران.
- 3- دراسة تأثير استعمال ارضيات مثل السليكون، الالمنيوم وزجاج الكوارتز بدل الزجاج العادي في خواص الاغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المطعمة بالرصااص.
- 4- دراسة تأثير السمك على خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقية والمطعمة بالرصااص والمحضرة بطريقة المحلول الهلامي.

خاتمة عامة

خاتمة عامة:

- بعد انتاجنا للأغشية الرقيقة لأوكسيد الزنك (ZnO) النقية والمشوبة بمعدن الرصاص (Pb) بنسب معينة وإجراء بعض القياسات عليها. تبين لنا من خلال تحليل النتائج المحصل عليها أن كل الاغشية المحضرة لها تركيب سداسي (Hexagonal) مع نمو سائد مفضل لديها هو (002). كما تبين لنا أن التشويب بمعدن الرصاص يعمل على توقيف النمو البلوري تدريجيا في الاتجاهين (001) و (101) حيث كلما زدنا في نسبة التشويب تناقصت قيم قمم الاتجاهين الا النمو في الاتجاه السائد (002)، ويظهر ذلك جليا عند التشويب بنسبة 10% حيث يبقى وحده بارزا واضحا وهذا ما يؤكد ان التشويب بالرصاص بنسب معينة أدى الى تناقص تبلور مادة الغشاء. كذلك بينت النتائج أن التشويب بالرصاص أثر في أبعاد الشبكة (a=b) و (c) فلاحظنا تمدا في الاتجاه (a=b) وتمددا في الاتجاه (c)، ورافق ذلك تناقص في معدل الحجم الحبيبي (D_{av}) بالمقابل سجلنا تزايد في عدد الحبيبات في واحدة المساحة (No) وهذا بسبب زيادة القوى الميكانيكية المؤثرة في الحبيبية والمتمثلة في الشد والانخلاعات المتكونة نتيجة التطعيم بالرصاص.

- أما قياسات رامان (Raman) فقد أظهرت وجود أنماط اهتزاز للفونونات الضوئية في جميع أغشية أوكسيد الزنك النقية والمشوبة والتي تؤكد تشكل أغشية نانوية لبلورات أوكسيد الزنك ZnO ذات تبلور متعدد على شكل مكعب سداسي متراس (Hexagonal wurtzite). وقد سجلنا أيضا تزايد في شدات الخطوط الطيفية ناتج عن زيادة التشويب بالرصاص مع وجود انزياح في خطوط الطيف نحو الأطول الموجية الكبيرة.

- قياسات (FTIR) أظهرت لنا قمم و ترددات الروابط الكيميائية الموجودة في مادة الغشاء و هي على ثلاثة أنواع رابطة (Zn-O)، رابطة (C-O) و رابطة (O-H).

- عملية التصوير بالمجهر الالكتروني الماسح (SEM) للأغشية الرقيقة لأوكسيد الزنك (ZnO) النقية والمشوبة بعنصر الرصاص (Pb) بنسب معينة والمرسبة على قواعد زجاجية وبتكبيرات مختلفة أظهرت أن جميع أسطح الأغشية النقية والمشوبة تمتلك أسطح متجانسة وناعمة وممتلئة وكتيفة بالحبيبات وخالية من الجزر والفراغات. أما نتائج (EDX) لجميع الاغشية والمرافق لعملية التصوير بالمجهر الضوئي الماسح (SEM) فقد أظهرت وجود العناصر المكونة له والمتمثلة في عنصر الزنك (Zn) والأكسجين (O) مما يدل على وجود مركب أوكسيد الزنك (ZnO) وكذلك عنصر الرصاص (Pb) بصفته المادة الشائبة.

- أما على مستوى القياسات الضوئية فقد تبين لنا ان معظم الاغشية تبدي امتصاصية (A) عالية في المجال المرئي مما يؤهلها للاستعمال كخلايا شمسية. نسجل كذلك زيادة النفاذية (T) مع زيادة نسب التشويب بالرصاص. كما دلت نتائج القياسات الضوئية على ان طبيعة الانتقالات الالكترونية هي انتقالات مباشرة مسموحة، وان فجوة الطاقة الضوئية (E_g) تزداد بزيادة نسبة التشويب بالرصاص. عكس تغير فجوة الطاقة الضوئية فان ذبول اورباخ تقل بزيادة نسب التشويب بالرصاص.

- قياسات الإصدار المتسلسل الضوئي لجميع الاغشية المحضرة أبدت نفس السلوك حيث سجلنا انبعائين في جميع الاغشية المحضرة. الانبعات الأول عبارة عن قمة بنفسجية حول الطول الموجي (430nm) والذي يعبر عن وجود عيوب على مستوى الشبكة البلورية كغياب بعض ذرات الزنك او الاكسجين عن

اماكنها. الانبعاث الثاني عبارة عن نطاق احمر يزداد اتساعا بزيادة نسب التشويب بالرصاص وهو يعبر عن وجود مادة الرصاص داخل الشبكة البلورية.

- في الختام أقول بكل بساطة اننا أجبنا ولو بشكل بسيط عن السؤال الكبير الذي طرحناه في مقدمة البحث والمتمثل في أثر التشويب بالرصاص على سلوك أغشية أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بطريقة المحلول الهلامي وتقنية غطس-سحب.

المصادر

- [1] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Academic Press, New York (1966).
- [2] K.L.Chopra and I.Kaur, "Thin Film Devices Applications", Plenum Press NewYork, (1983).
- [3] J.R.Son, "Thin Film Technology", 2nd Ed., (1986).
- [4] A. S. Jabbar, "A Study of Some Physical Properties of (Cd) Films deposited by locally fabricated D.C. Sputtering" University of Technology, thesis, (2006).
- [5] S. S. Al- Rawi , J. S. Jaber, Y. M. Hassan "Solid State Physics " Al-Mousul University , Arabic Version ,(1988) .
- [6] S. S. Al- Rawi , J. S. Jaber, Y. M. Hassan "Solid State Physics " Al-Mousul University , Arabic Version ,(1988).
- [6] M. G. Yousif " Solid State Physics "Vol.1, Baghdad University Arabic Version, (1989).
- [7] J.S.Blakmore " Solid State Physics " Cambridge Press, 2nd Edition(1986).
- [8] Y.N.Al-Jammal" Solid State Physics "Al-Mousul University ,Arabic Version , (1990)
- [9] A. Kinbara , S. Baba , and N. Matuta " Mechanical Properties of Metal and Component Films " Journal of Thin Solid Films , Vol. 141, P. 222, (1986)
- [10] M. N. Makadsi" Materials Science " High Education Publishing Baghdad , Arabic Version , (1990) .
- [11] K. Alexander" X-Ray Diffraction Procedures For Poly Crystalline Material "John Wiley and Sons, (1974).
- [12] K. Alexander" X-Ray Diffraction Procedures For Poly Crystalline Material "John Wiley and Sons, (1974).
- [13] S.M. Sze" Semiconductors Devices Physics and Technology " Translated to Arabic by F. G. Hayaty and H. A. Ahmed, Baghdad , (1990).
- [14] S.K.Tewksbury"Semiconductors Materials" West Virginia University, (1995).
- [15] Tribble " Electrical Engineering Materials and Devices "University of Iowa , (2002) .
- [16] عامر عباس إبراهيم و هنا مكي عبد الاحد (الالكترونيات أشباه الموصلات) الجزء الأول، مطبعة الجامعة المستنصرية 1990.
- [17] A. G. Nilens "DeepImpurity in Semiconductors " Wiley-Inter Science Publication, (1973).
- [18] S. Dimitriev " Under Standing Semiconductor Devices "GriffthUniversity , New York , Oxford , (2000) .

- [19] M.Popescu, F. Sava, Al orizczi, R. Savatru, D. Savastru, R. Radvan, I. N. Mihailescu, G.Socol "Chalcojenide Letters" Vol. 1,No.9,Septemper(2004).
- [20]D. W. Palmer"Properties of II-VI Compound Semiconductors"Semiconductors-Inf. , (2008).
- [21] W. D. Callister" Materials Science and Engineering" (1997).
- [22] J. T. Moon and H.B.IM "Effects of Copper doping on the Electronic Properties of CdS FilmsSinteredwith CdCl₂"Journalof Materials Science, Vol.23, No.10,pp34-45. (1988)
- [23] J.L. Vossen "Materials Science of Thin Films "2ndPed., (1999).
- [24] A. A. M. Shehab" CdTe Solar Cells " M. Sc. Thesis , College of Science , University of Baghdad , (1985).
- [25] N. A. Baker "Effect of Thermal Annealing on Zinc Diffused-CdTe Thin Film" Egypt. J. Sol., Vol.(23), No. (2), (2000).
- [26] J. P. Enriquez and X. Mathew"The effect of annealing on the structure of CdTe films electrodeposited on metallicsubstrate"J. of Crystal Growth No. 259, pp215-222, (2003).
- [27] S. Chandra, S. T.Sundari, G. Raghavan and A. K. Tyagi"Opticl properties of CdTe nanoparticle thin films studied by spectroscopic ellipsometry"J. Phys. D: Appl. Phys . No. 36pp 1212-2129, (2003).
- [28] S. Lalitha, R. Sathyamoorthy, S. Senthilarasu,A. SubbarayanandK.Natarajan"CharacterizationofCdTe thin film –dependence of structural and optical properties on temperature and thickness"SolarEnergyMaterials and Solar Cells,Vol. 82,No. 187, (2004).
- [29] A. U. Ubale, R. J. Dhokne, P. S. Chikhlikar, V. S. Sangawar and D. K. Kulkarni "Characterization of nanocrystalline cadmium telluride thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method" Indian Academy of Sciences,Bull. Mater. Sci.,Vol.29,No.2l, pp165–168(2006).
- [30] S. K. Pandey, U. Tiwari, R. Raman, C. Prakash, V. Krishna, V. Dutt and K. Zimik"Growthofcubicand hexagonal CdTe thin films by pulsed laser deposition" Thin Solid Films, No.473, pp54-57 (2005).
- [31] M. R. Ebeid, M. F. Ahmed, A. A. Ramadan and K. Abdel-Hady, "Thickness and Deposition Rate -Dependence of Structural Characteristics of Evaporated CdTe Films" Egypt, J. Solids, Vol.28, No2,pp 231 (2005).
- [32] R. A. Abdulah "Study of Photovoltaic Characteristic of CdS/CdTe Heterojunction" M. Sc. Thesis, College of Science, Univ. of Baghdad, (2006).
- [33] B. Zengir, M.Bayhan and S. Kavasoglu "Optical Absorption in Polycrystalline CdTe Thin Films"

- Journal of Arts and Science Sayi: No.5, Mayis (2006).
- [34] G.G. RUSU "Structural, electronic transport and optical properties of Zn-doped CdTe thin films"
- Journal Of Opt. And Advanced Materials Vol. 8, No. 3 , pp 931 –935 (2006).
- [35] Li Jin , Yang Linyu , Jian Jikang , Zou Hua , and Sun Yanfei " Effects of Sn-doping on morphology and optical properties Of CdTe polycrystalline films" Journal of Semiconductors, Vol. 30, No. 11 , (2008).
- [36] D.K. Dwivedi, Dayashankar, Maheshwar Dubey "Effect Of Annealing On The Structural And Electrical Properties Of Cdte/Znte Heterojunction Thin Films" Rom. Journal. Phys., Vol. 55, No. 34, pp 352–359, (2010).
- [37] S.S. Babkair "Charge Transport Mechanisms and Device Parameters of CdS/CdTe Solar Cells Fabricated by Thermal Evaporation" Sci. ,Vol. 22 ,No. 1, pp 21-33 , (2010).
- [38] S.M.Ali "Studies Structure and optical properties of CdTe thin films dopant of Zn " Baghdad University , 2011
- [39] Nam-Hoon Kim, Kuk Do Myung, Geum-Bae Cho, Woo-Sun Lee "Laser-induced doping of aluminum into a cadmium telluride thin film: Electrical and optical properties" Journal of the Korean Physical Society, Vol.60, Issue3, pp 425-429 February (2012)
- [40] A. B. Phillips, R. R. Khanal, Z. Song , R. M. Zartman , J. L. DeWitt , J. M. Stone , Paul J. Roland , V. V. Plotnikov , C. W. Carter , J. M. Stayancho, R. J. Ellingson , A. D. Compaan, and M. J. Heben "Wiring-up Carbon Single Wall Nanotubes to Polycrystalline Inorganic Semiconductor Thin Films: Low
- -Barrier, Copper-Free Back Contact to CdTe Solar Cells "American Chemical Society, Vol. 13, No 11, pp 5224–5232, (2013)
- [41] S. S. Al- Rawi , J. S. Jaber, Y. M. Hassan "Solid State Physics " Al-Mousul University , Arabic Version ,(1988) .
- [42] M. G. Yousif " Solid State Physics " Vol.1 , Baghdad University Arabic Version ,(1989)
- [43] J.S. Blakmore " Solid State Physics " Cambridge Press, 2nd Edition (1986) .
- [44] Y.N. Al-Jammal " Solid State Physics " Al-Mousul University , Arabic Version , (1990)
- [45] A. Kinbara , S. Baba , and N. Matuta " Mechanical Properties of Metal and Component Films "
- Journal of Thin Solid Films , Vol. 141 , P. 222 , (1986)
- [46] M. N. Makadsi " Materials Science " High Education Publishing Baghdad , Arabic Version , (1990) .
- [47] K. Alexander " X-Ray Diffraction Procedures For Poly Crystalline Material " John Wiley and Sons , (1974) .

- [48] S.M. Sze" Semiconductors Devices Physics and Technology " Translated to Arabic by F. G. Hayaty and H. A. Ahmed, Baghdad , (1990).
- [49] S.K.Tewksbury"Semiconductors Materials" West Virginia University, (1995)
- [50] Tribble " Electrical Engineering Materials and Devices "University of Iowa , (2002) .
- [51] A. G. Nilens "DeepImpurity in Semiconductors " Wiley-Inter Science Publication , (1973) .
- [52] S. Dimitriev " Under Standing Semiconductor Devices "GriffthUniversity , New York , Oxford , (2000) .
- [53] K. V. Ravi " Imperfection and Impurities in Semiconductor Silicon " John Wiley and Sons , Ins , (1981) .
- [54] K.V.Ravi"Imperfections and Impurities in semiconductor Silicon " John Wiley & Sons , Ins. ,(1981)
- [55] S. A. Tawfiq " A study of optical and electrical properties of the cadmium stannate material using the Co - Evaporation method "PH.D. Thesis , Al –Mustansiriya University, (1996) .
- [56] M. S. Dresselhaus ,“Optical Properties of Solids”,Part II , (1998).
- [57] I.C.Ndukwe"solution growth characterization and applications of zinc sulphide thin films",solar Energy Materials and solar cells, ٤٠,(١٩٩٦),P.١٢٣.
- [58] Sara Abdelazeem Hassan Abass“Van der Pauw Measurements Of The Hall Effect In Nanoparticulate Silicon Layers”Diploma at AIMS,University of Cape Town, South Africa,(2008).
- [59]G.Korotcenkov , "Handbook of Gas Sensor Materials", Springer LLC,New York(2013).
- [60] S. M. Sze" Semiconductors Devices Physics and Technology " Translated to Arabic by F. G. Hayaty and H. A. Ahmed, Baghdad, (1990).
- [61] J. C. C. Tsai" Diffusion " McGraw – Hill , New York , (1983) .
- [62] H. C. Casey and G. L. Pearson" Diffusion in Semiconductors "Plenum, New York , (1975) .
- [63] J. Crank " Mathematics of Diffusion " 2 nd Edition ,Oxford University, (1975) .
- [64] H. Mehrer " Diffusion in Solid Metals and Alloys "Springer Verlag ,Berlin , (1990).
- [65] K. L. Chopra , " Thin Film Phenomena " , Mc Graw –Hill , New York , (1969) .
- [66] F. H. Ibraheem"Study of Some Structural and ElectricalProperties of Doped with In of ZnSe Thin Films Prepared by Thermal Evaporation" M. Sc. Thesis, College of Science, University of Baghdad, (2007).
- [67] N. F. Mott and E. A. Davis"Electronic Processes in Non-Crystalline Materials"Clarendon Press, Oxford, (1979)

- [68] W. D. Callister “ Materials Science and Engineering” 4th Edition , (1997).
- [69] C. Kittel "Introduction to solid state physics" John Wiley and sons ,5th edition, (1986).
- [70] A. Beiser " Concepts of Modern Physics " Mc Graw –Hill Kogakusha , Ltd , 2nd Edition , (1980) .
- [71] L. Pawlowski “The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings", John Wiley and sons , 2nd. Edition, France , book, (2007)
- [72] Y.N.AL-Jammal " Soild state physics" AL- Mousul University ,Arabic version , (1990).
- [73] J. Pattar , S. N. Sawant , M. Nagaraja , N. Shashank , K. M. Balakrishna, G. Sanjeev & H. M. Mahesh ” Structural Optical and Electrical Properties of Vacuum Evaporated Indium Doped Zinc Telluride Thin Films” Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 4,pp369-376 , (2009).
- [74] C.J.Brinker,K.D.Keefer,D.W.Schaefer,and C.S.Ashley,J.Non crystalline Solids, 48(1982) 47.
- [75] Kyprianidou-Leodidou T.,Caseri W. and Suter W.U.-Size Variation of PbS Paticls in high-Refractive-Index Nanocomposites. J.Phys.Chen.1994, 98(36),8992-8997.
- [76] Wrang C.C.,Zhang Z. and Ting J.Y. –Photocatalytique decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titania. Nanostructuct.Mater.1997, 9(1-8), 583-586.
- [77] Gacoin T.,Mailer L. and Boilot J.P. –Sol-gel transition in CdS colloids. Chem. Mater. 1997, 7(6), 859-860.
- [78] Schmidt H.-Chemistry of material preparation by the sol-gel process. J. Non-Cryst. Solids. 1988. 100(1-3), 51-64.
- [79] Mujahid A., Peter A.L. and Dickert F.L. –Chemical sensors Based on Molecularly Imprinted Sol-Gel Materials.2010, 3(4), 2196-2217.
- [80] F. Scholz “Compound Semiconductors” book, (2009).
- [81] K.L.Chopra " Thin Film Phenomena " Mc Graw – Hill , New York (1969).
- [82] J. I. Pankove "Optical Processes in Semiconductors"Prentice-Hall, New Jersey, (1971) .
- [83] A. H. Clark"Optical properties of polycrystalline and amorphous thin films and devices "edited by Laurece. L. Kazemerki, Academic press, (1960).
- [84] S. Ben “Solid State Electronic Devices” Hall International , Inc ,U. S. A. ,(1990).
- [85] Y. Sirotin ,Y. M. Shaskolskaya "Fundamentals of crystal physics ", Mir Publishers , Moscow, (1982).
- [86] K. Ho Kim, Z. Jin, Y. Abe, M. Kawamura, A comparative study on the structural properties of ZnO and Ni-doped ZnO nanostructures, Materials Letters, 149, 8-11(2015).

- [87] Mejda Ajili, Neila Jebbari, Najoua Kamoun Turki , Michel Castagné “Study of physical properties of aluminum doped ZnO sprayed thin layers” International Renewable Energy Congress, 5, 7, 305-309, (2010).
- [88] M. Kobayashi, Z. anerg. Chem, "Alloy with 52-97.3 at Te % were analyzed" Vol, 69, No. 1911, pp1-6 , (1960)
- [89] K. S. Sree Harsha “Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films” , Science Direct , 1st. Edition , (2006).
- [90] P. Joseph , C. Charles and J. Igor "Pump Handbook" 3rd Edition , Mc Graw – Hill , New York ,(2001) .
- [91] S. Franssila “Introduction to Microfabrication” , West Sussex , England , John Wiley & Sons Ltd , (2004).
- [92] D. Cornejo Monroy and J. F. Sanchez-Ramirez “Effects of deposition parameters on the optical and microstructural characteristics of sputtered deposited nanocrystalline ZnO thin films” Revista Mexicana de fisca, 53, 5, 23-28, (2007).
- [93] M. Funaki, Y. Ando, R. Jinnai, A. Tachibana and R. Ohno, “Development of CdTe detectors in Acrorad”, Acrorad Co. Ltd ,(2006).
- [94] S. Ilcan, Y. Caglar, M. Caglar, B. Demirci “Polycrystalline indium-doped ZnO thin films preparation and characterization” Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 10, 10, 2592-2598, (2008).
- [95] A. Jacquilinereginamary, S. Arunugm, indium doped zinc oxide thin film: effect on structural, optical and electrical characteristics, international research of engineering and technology, 2017.
- [96] S. Benramache, A. Rahal, B. Benhaoua, The effects of solvent nature on spray-deposited ZnO thin film prepared from Zn(CH₃COO)₂·2H₂O Optik 125, 2014.
- [97] B. Rahal, B. Boudine, Y. Larbah, L. Guerbous, M. Sebais, O. Halimi, M. Siad, Sol-gel synthesis and nanostructured semicon-ductor analysis of undoped and Cd-doped ZnO thin films. Optik 169, 303–313 (2018)
- [98] C. Liewhiran, S. Seraphin, S. Phanichphant “Synthesis of nano-sized ZnO powders by thermal decomposition of zinc acetate using Broussonetia papyrifera (L.) Ventpulp as a dispersant” Current Applied Physics 6, 499-502, (2006).
- [99] P. K. Giri, . Bhattacharyya, D. K. Singh, R. Kesavamoorthy, B. K. Panigrahi, et al., Correlation between microstructure and optical properties of ZnO nanostructures synthesized by ball milling. J. Appl Phy 102: 0935151.
- [100] A. B. Lavand, Y. S. Malghe, Visible light photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using C/ZnO/CdS nanocomposite. J Saudi Chem Society 19: 471. (2015).
- [101] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, M. Shamsa, A. A. Balandin, Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. Journal of Applied Physics, 97 1-5, (2005).

- [102] R.K. Pandey, S.Mishra, R.Tiwari, M.P. Sharma, P.K. Bajpai, Raman Analysis of Ni Doped ZnO (Ni:ZnO) Thin Films By Sol Gel Spin Coating System For Device Applications, International Journal of Electrical and Electronics Research, Vol. 3, 4 (27-31 (2015)).

ملخص:

في هذا البحث، تم تحضير أغشية رقيقة لأوكسيد الزنك النقية والمشوبة بالرصاص بطريقة المحلول الهلامي وتقنية ترسيب غطس-سحب. تم دراسة الخواص التركيبية، المرفولوجية والضوئية للأغشية المحضرة. القياسات التركيبية بينت أن كل الأغشية المحضرة ذات تركيب سداسي مع اتجاه مفضل للنمو (002). معدل الحجم الحبيبي للأغشية المحضرة تناقص مع زيادة نسب التشويب بالرصاص، لكن قوى الشد والانخلاعات زادت مع زيادة نسب التشويب بالرصاص. بينت صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن كل أغشية أوكسيد الزنك النقية والمشوبة بعنصر الرصاص تمتلك سطوحاً متجانسة وناعمة وممتلئة. تصوير (AFM) أظهر لنا تناقص في معدل خشونة السطح (RMS) مع زيادة نسب التشويب بالرصاص. فجوة الطاقة البصرية للأغشية المحضرة تزداد من 3.19eV إلى 3.30eV ، أما ذبول اوريباخ فتتناقص من 322meV إلى 313meV . قياسات التلألؤ الضوئي (PL) للأغشية المحضرة أظهرت لنا انبعاثين الأول عبارة عن قمة بنفسجية حول (430nm) ، والثانية عبارة عن نطاق أحمر يزداد اتساعاً بزيادة نسب التشويب بالرصاص. أشارت نتائج التحليل الطيفي لرامان (Raman) تشكل أغشية نانوية لبلورة أوكسيد الزنك ZnO ذات تبلور متعدد على شكل مكعب سداسي متراس (Hexagonal wurtzite).

الكلمات المفتاحية: أوكسيد الزنك، الرصاص، التشويب، غطس-سحب، أغشية رقيقة، التلألؤ الضوئي، طيف رامان.

Résumé :

Ce travail consiste à l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc ZnO pure et dopées par l'élément Pb préparées par la méthode sol-gel. Les couches minces de ZnO pures et dopées par Pb ont été déposées sur substrat du verre par la technique Dip-coating. L'investigation a été réalisée par : la diffraction des rayons X, MEB, AFM, UV-visible, PL et FTIR. La caractérisation structurale par la diffraction des rayons X nous montre que les couches minces du ZnO non dopé et dopé ont une structure polycristalline avec une structure hexagonale de type wurtzite et une orientation préférentielle suivant les plans (002). La tailles des grains et diminue quand la concentration du dopant est augmenté, mais les valeurs de la densité de la dislocation et le stain augmente. Le SEM montrent bien que les couches minces de ZnO pur et dopé sont homogène et compact. La AFM nous a montré que la (RMS) et diminue avec l'augmentation du dopant. L'analyse par UV-visible nous a informé que le Gap et augmente avec l'augmentation du dopant, par contre l'énergie d'urbach et diminue. Nous marquants par l'analyse du PL une émission violée à 430 nm et une large band rouge du probablement aux défauts provoqués dans la structure de ZnO dopé et non dopé. Les caractérisations par Raman montrent que les couches minces du ZnO pur et dopé ont une structure hexagonale.

Mots-Clefs : ZnO,Pb , Dio-coeting , couches minces, Raman, PL,SEM,AFM,UV-Vis,dopé.

ABSTRACT :

In this Work, undoped and Pb-doped ZnO thin films have been prepared by sol gel method and deposited on glass substrate using dip-coating technique. The structural, morphological, and optical properties of the films were investigated as a function of Pb doping. The results of the structural tests showed that these films are of a polycrystalline hexagonal structure with a preferred orientation in the (002) direction. The grain size values of Pb-doped films were lower than that of pure ZnO, but the stain and dislocation density values increase with increase Pb doping ratio. Scanning electron microscopy (SEM) images showed that all zinc oxide films become homogeneous. The AFM images showed that the particle size (RMS) of ZnO decrease with increasing Pb doping. The optical band gap values were found to increase from (3.19 to 3.30eV) and Urbach energy decrease from (322 to 313 meV). PL spectra exhibit an increased amount of defects with increasing Pb, which leads to a red shift in the UV region. The results of Raman spectroscopy indicated the formation of zinc oxide ZnO nanoparticles with polycrystalline structure in the form of hexagonal wurtzite.

Keywords: ZnO , Pb-doped , dip-coating , crystalline , PL, Thin Films, Raman spectroscopy, SEM, AFM, UV-VIS.