



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى

كلية العلوم

الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:V)

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء

من قبل

كاظم مصطفى كاظم

بكالوريوس علوم فيزياء – ٢٠٠١

إشراف

د. نادر فاضل حبوبي

أستاذ

د. صباح أنور سلمان

أستاذ مساعد

تموز ٢٠١٢ م

شعبان ١٤٣٣ هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

أَقْرَأُ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ ﴿١﴾
خَلَقَ الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ ﴿٢﴾ أَقْرَأُ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ ﴿٣﴾
الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ ﴿٤﴾
عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمِ ﴿٥﴾

صدق الله العظيم

سورة العلق ٩٦

الآيات ﴿١-٥﴾

الإهداء

المقدس وحب من الإيمان.... العراق وطني

سارية العلم والعلمى.... أساتذتي

سراج الضياء في دربي.... روح أبي

نبض الحياة ونعمة ربي.... أمي

فخري وعوني وسندي.... إخوتي

من ساعدتني وصبرت معي.... زوجتي

كل صديق أراو في النجاح.... ووجاهي

زينة الحياة والأمل.... محروفاطمة

عاطفم

إقرار الأستاذين المشرفين

نشهدُ أنّ إعداد الرسالة الموسومة بـ(الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:V)) قد جرى تحت إشرافنا في قسم الفيزياء/ كلية العلوم / جامعة ديالى، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في (علوم الفيزياء) للطالب (كاظم مصطفى كاظم).

التوقيع:

الاسم: أ.م.د. صباح أنور سلمان

مكان العمل: كلية العلوم/جامعة ديالى

التاريخ: / / ٢٠١٢

التوقيع:

الاسم: أ.د. نادر فاضل حبوبى

مكان العمل: كلية التربية/الجامعة المستنصرية

التاريخ: / / ٢٠١٢

توصية رئيس قسم الفيزياء

بناءً على التوصيات المتوافرة أُحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لبيان الرأي فيها.

التوقيع:

الاسم: أ.م.د. صباح أنور سلمان

التاريخ: / / ٢٠١٢

إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين أدناه، نشهد بأننا اطلعنا على الرسالة الموسومة
بـ(الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:V))، للطالب (كاظم مصطفى كاظم) وهي جزء
من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء، وبعد إجراء المناقشة وجدت اللجنة إن الرسالة
مستوفية لمتطلبات نيل الشهادة المذكورة، وعليه توصي اللجنة بقبول الرسالة بتقدير (جيد جداً).

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ.م.د. رامز أحمد محمد

مكان العمل: كلية العلوم للبنات/جامعة بغداد

التاريخ: / / ٢٠١٢

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ.م.د. نبيل علي بكر

مكان العمل: كلية العلوم/جامعة ديالى

التاريخ: / / ٢٠١٢

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: أ.د. نادر فاضل حبوبى

مكان العمل: كلية التربية/الجامعة المستنصرية

التاريخ: / / ٢٠١٢

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ. خضير عباس مشجل

مكان العمل: كلية التربية/الجامعة المستنصرية

التاريخ: / / ٢٠١٢

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: أ.م.د. صباح أنور سلمان

مكان العمل: كلية العلوم/جامعة ديالى

التاريخ: / / ٢٠١٢

مصادقة عميد كلية العلوم/جامعة ديالى

أصادق على ما جاء بقرار اللجنة أعلاه.

التوقيع:

الاسم: أ.م.د. تحسين حسين مبارك

التاريخ: / / ٢٠١٢

قائمة المحتويات

الصفحة	المحتوى	الفقرة
I	قائمة المحتويات	
III	قائمة الجداول	
IV	قائمة الأشكال	
VI	قائمة الرموز	
1-19	مقدمة عامة	الفصل الأول
1	مقدمة	(1-1)
3	أكاسيد التوصيل الشفافة	(2-1)
4	طرائق تحضير الأغشية الرقيقة	(3-1)
4	الطرائق الفيزيائية	(1-3-1)
5	الطرائق الكيميائية	(2-3-1)
6	الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستخدمة	(4-1)
6	أكسيد الخارصين (ZnO)	(1-4-1)
8	تطبيقات أغشية (ZnO)	(1-1-4-1)
8	العناصر الانتقالية	(2-4-1)
10	عنصر الفناديوم (V)	(1-2-4-1)
11	الدراسات السابقة	(5-1)
19	هدف الدراسة	(6-1)
20-53	الجزء النظري	الفصل الثاني
20	مقدمة	(1-2)
20	نظرية حزم الطاقة في المواد الصلبة	(2-2)
21	أشباه الموصلات	(3-2)
23	مركبات (II-VI) وبعض التطبيقات	(4-2)
23	أنواع أشباه الموصلات	(5-2)
23	أشباه الموصلات الذاتية	(1-5-2)
25	مستوى فيرمي في أشباه الموصلات الذاتية	(1-1-5-2)
26	أشباه الموصلات غير الذاتية	(2-5-2)
27	الشوائب السطحية	(1-2-5-2)
29	الشوائب العميقة	(2-2-5-2)
29	مستوى فيرمي في أشباه الموصلات غير الذاتية	(3-5-2)
30	التركيب البلوري لأشباه الموصلات	(6-2)
30	أشباه الموصلات البلورية	(1-6-2)
31	أشباه الموصلات العشوائية	(2-6-2)
32	حيود الأشعة السينية وقانون براك	(7-2)
35	العوامل التركيبية	(8-2)

الصفحة	المحتوى	الفقرة
39	الخواص البصرية لأشباه الموصلات البلورية	(9-2)
39	تفاعل الضوء مع شبه الموصل	(1-9-2)
40	الخواص البصرية لأشباه الموصلات المتعددة التبلور	(10-2)
40	حافة الامتصاص الأساسية	(1-10-2)
42	معامل الامتصاص	(2-10-2)
44	أنواع الانتقالات الالكترونية	(11-2)
44	الانتقالات الإلكترونية المباشرة	(1-11-2)
45	الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة	(2-11-2)
47	النفاذية	(12-2)
47	الانعكاسية	(13-2)
48	الثوابت البصرية	(14-2)
52	مجهر القوة الذرية (AFM)	(15-2)
54-62	الجزء العملي	الفصل الثالث
54	مقدمة	(1-3)
55	منظومة التحلل الكيميائي الحراري	(2-3)
57	تحضير الأغشية الرقيقة	(3-3)
59	الظروف المثلى لتحضير الأغشية الرقيقة	(4-3)
60	قياس سُمك الأغشية الرقيقة	(5-3)
61	فحص وتشخيص الأغشية المحضرة	(6-3)
63-85	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
63	مقدمة	(1-4)
63	نتائج الفحوصات التركيبية	(2-4)
63	نتائج فحص الأشعة السينية (XRD)	(1-2-4)
67	حساب المعلمات التركيبية	(2-2-4)
70	نتائج فحص مجهر القوة الذرية (AFM)	(3-2-4)
72	نتائج الفحوصات البصرية	(3-4)
72	النفاذية (T)	(1-3-4)
73	الامتصاصية (A)	(2-3-4)
74	معامل الامتصاص (α)	(3-3-4)
75	الانتقالات الالكترونية	(4-3-4)
79	الانعكاسية (R)	(5-3-4)
80	حساب الثوابت البصرية	(6-3-4)
85	الاستنتاجات	(4-4)
85	المشاريع المستقبلية	(5-4)
86-95	المصادر	

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	الرقم
8	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد الخارصين	(1-1)
9	مجموعة من العناصر الانتقالية	(2-1)
10	بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الفناديوم	(3-1)
58	النسب الحجمية لمحاليل تحضير أغشية (ZnO:V)	(1-3)
66	مواقع وشدة القمم في نمط حيود الأشعة السينية والمسافة البينية للمستويات البلورية للأغشية المحضرة	(1-4)
67	قيم ثوابت الشبكة والمسافة بين المستويات البلورية لكافة الأغشية المحضرة	(2-4)
68	قيم (معدل الحجم الحبيبي، عامل التشكيل، زوايا براك، العرض الكامل لقمم الحيود عند منتصف الذروة العظمى) لكافة الأغشية المحضرة	(3-4)
69	قيم (المطاوعة المايكروية، كثافة الانخلاعات، عدد البلورات لوحدة المساحة) لكافة الأغشية المحضرة	(4-4)
70	قيم معدل خشونة السطوح وقيم الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة حسب قياس (AFM) لكافة الأغشية المحضرة	(5-4)
77	قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لأغشية أوكسيد الخارصين المحضرة بطرائق مختلفة لبعض الدراسات المنشورة	(6-4)
78	قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح وقيم طاقة ذبول اورباخ لكافة الأغشية المحضرة	(7-4)

قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	الرقم
2	مخطط لترانزستور سيليكوني من نوع (FET)	(1-1)
2	رسم توضيحي لخلية شمسية من نوع (Cu ₂ S/Zn _x Cd _{1-x} S)	(2-1)
3	مخطط توضيحي لمجموعة من أكاسيد التوصيل الشفافة	(3-1)
7	التركيب البلوري لأوكسيد الخارصين (ZnO)	(4-1)
21	تكون حزم الطاقة في الماس	(1-2)
21	مخطط حزم الطاقة في المواد	(2-2)
22	مديات التوصيلية في بعض المواد العازلة والموصلة وشبه الموصلة	(3-2)
24	حزم الطاقة للمواد شبه الموصلة النقية (الذاتية)	(4-2)
24	حركة حاملات الشحنة في شبه موصل ذاتي (بلورة السيلكون) تحت تأثير مجال كهربائي خارجي	(5-2)
28	الشوائب السطحية	(6-2)
29	تكون حالات الطاقة الموضعية داخل فجوة الطاقة نتيجة إضافة الشوائب لأشباه الموصلات	(7-2)
31	تركيب المواد الصلبة تبعاً لترتيب ذراتها	(8-2)
32	حيود الأشعة السينية (XRD) لأغشية رقيقة	(9-2)
33	المستويات البلورية وقانون براك	(10-2)
34	التشخيص بالأشعة السينية	(11-2)
34	نمط حيود الأشعة السينية لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالفناديوم (ZnO:V) والمحضرة بطريقة التريزيد الماكنيتروني	(12-2)
35	تغير قيم ثوابت الشبكة نتيجة التشويب بالكوبلت لأغشية أوكسيد الخارصين المحضرة بطريقة المحلول الغروي	(13-2)
36	تغير عامل التشكيل مع درجة حرارة القاعدة لأغشية أوكسيد الخارصين المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري	(14-2)
37	تغير الحجم الحبيبي مع تغير السمك لأغشية (ZnO:Cu) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري	(15-2)
38	المطاوعة المايكروية كدالة للسمك لأغشية (ZnO:Cu) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ولدرجاتي حرارة تحلل	(16-2)
40	الشكل العام لحافة الامتصاص الأساسية في أشباه الموصلات	(17-2)
42	السلوك البصري لحافة الامتصاص الأساسية لأغشية (ZnO)	(18-2)
43	معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لأغشية (Zn _{1-x} Mn _x O) المرسبة بالتحلل الكيميائي الحراري وبدرجة حرارة (400 °C)	(19-2)
43	الامتصاصية كدالة للطول الموجي لبلورات أوكسيد الخارصين النانوية المشوبة بالكروم (ZnO:Cr) والمحضرة بطريقة المحلول الغروي	(20-2)

الصفحة	عنوان الشكل	الرقم
45	تغير $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون ($h\nu$) وتغير قيم فجوة الطاقة كدالة لتركيز التشويب بالحديد لأغشية ($Zn_{1-x}Fe_xO$) المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري وبدرجة حرارة ($450^\circ C$)	(21-2)
46	أنواع الانتقالات الإلكترونية	(22-2)
47	النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم ($ZnO:V$) المحضرة بالترديد الماكنتروني	(23-2)
48	الانعكاسية كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالكوبلت ($ZnO:Co$) والمحضرة بتقنية النمو المحلولي	(24-2)
49	معامل الانكسار ومعامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية ($ZnO:V$) المحضرة بالترديد الماكنتروني	(25-2)
51	ثابت العزل الحقيقي والخيالي كدالة للطول الموجي لأغشية ($ZnO:Sc$) المحضرة بطريقة الترديد الماكنتروني الراديوي	(26-2)
52	القوة المتبادلة بين رأس مجس (AFM) وسطح العينة	(27-2)
53	تركيب مجهر القوة الذرية (AFM) وآلية فحص العينات	(28-2)
54	مخطط القياسات التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة	(1-3)
55	منظومة التحلل الكيميائي الحراري	(2-3)
64	مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة والمشوبة بالفناديوم ولنسب التشويب $(1,3)\%$	(1-4 a,b,c)
65	مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم ولنسب التشويب $(5,7)\%$	(1-4 d,e)
71	صور تراكيب السطوح لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة والمشوبة بالفناديوم بنسب مختلفة حسب قياس (AFM)	(2-4)
72	النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة والمشوبة بالفناديوم	(3-4)
73	الامتصاصية كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة	(4-4)
74	معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة	(5-4)
76	قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة والمشوبة بالفناديوم ولنسب تشويب مختلفة	(6-4)
78	لوغاريتم معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لكافة الأغشية المحضرة	(7-4)
79	الانعكاسية كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة	(8-4)
80	معامل الخمود كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة	(9-4)
81	معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة	(10-4)
83	ثابت العزل الحقيقي كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة	(11-4)
83	ثابت العزل الخيالي كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة	(12-4)
84	التوصيلية البصرية كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة	(13-4)

قائمة الرموز

الوحدة	المعنى	الرمز
-	احتمالية إشغال الإلكترون لمستوى معين	$f_{(E)}$
-	الامتصاصية	A
-	الانعكاسية	R
Hz	التردد	ν
mol/l	التركيز المولاري	M_o
1/s	التوصيلية البصرية	σ
nm	الجزر التربيعي لمربع متوسط الخشونة	RMS
-	الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي المعقد	ϵ_1
-	الجزء الحقيقي لمعامل الانكسار المعقد	n_o
-	الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي المعقد	ϵ_2
ml	الحجم	V
eV	الطاقة الابتدائية للإلكترون في حزمة التكافؤ	E_i
eV	الطاقة النهائية للإلكترون في حزمة التوصيل	E_f
Å	الطول الموجي	λ
Å	القيمة المحسوبة عمليا لثابت الشبكة (c_o)	$c_o(XRD)$
Å	القيمة النظرية لثابت الشبكة (c_o)	$c_o(ICDD)$
Kg	الكتلة الفعالة للإلكترون	m_n^*
Kg	الكتلة الفعالة للفجوة	m_p^*
cm ⁻³	الكثافة الفعالة لمستويات الطاقة في حزمة التكافؤ	N_V
cm ⁻³	الكثافة الفعالة لمستويات الطاقة في حزمة التوصيل	N_C
g/cm ³	الكثافة الكلية للمواد المكونة الغشاء	ρ_{total}
cm ⁻¹	المتجه الموجي الابتدائي للإلكترون في حزمة التكافؤ	\vec{K}_i
cm ⁻¹	المتجه الموجي النهائي للإلكترون في حزمة التوصيل	\vec{K}_f
cm ⁻¹	المتجه الموجي للفوتون الساقط	\vec{q}
cm ⁻¹	المتجه الموجي للفونون	\vec{K}_p
Å	المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين	d_{hkl}
-	المطاوعة المايكروية	S
-	النفاذية	T

الوحدة	المعنى	الرمز
g/mol	الوزن الجزيئي للمادة	M_{Wt}
cm^{-3}	تركيز القابلات	N_A
cm^{-3}	تركيز المانحات	N_D
Å	ثابت الشبيكة	a_o
Å	ثابت الشبيكة	c_o
-	ثابت العزل الكهربائي المعقد	ϵ
J.s	ثابت بلانك	h
J/K	ثابت بولتزمان	k_B
-	ثابت يعتمد على نوع المادة للانتقالات الالكترونية المباشرة	P
-	ثابت يعتمد على نوع المادة للانتقالات الالكترونية غير المباشرة	P^{\prime}
-	رتبة الانعكاس	n_r
degree	زاوية براك	θ
m/s	سرعة الضوء في الفراغ	c
m/s	سرعة الضوء في الوسط	v
F/m	سماحية الفراغ	ϵ_o
μm	سمك الغشاء	t
C	شحنة الإلكترون	e
-	شدة الأشعة السينية المقاسة	$I_{(hkl)}$
-	شدة الأشعة السينية في بطاقة (ICDD)	$I_{o(hkl)}$
$eV/m^2.s$	شدة الضوء الساقط	I_i
$eV/m^2.s$	شدة الضوء النافذ	I_t
eV	طاقة الفوتون	$h\nu$
eV	طاقة الفونون	E_p
eV	طاقة تأين القابلات	ΔE_A
eV	طاقة تأين المانحات	ΔE_D
meV	طاقة ذبول اورباخ	ΔE_U
eV	طاقة مستوى التكافؤ	E_V
eV	طاقة مستوى التوصيل	E_C
eV	طاقة مستوى فيرمي	E_F
-	عامل التشكيل	$Tc_{(hkl)}$
cm^{-3}	عدد الإلكترونات لوحدة الحجم	n

الوحدة	المعنى	الرمز
cm ⁻²	عدد البلورات لوحدة المساحة	N _o
cm ⁻³	عدد الفجوات لوحدة الحجم	p
-	عدد القمم في نمط الحيود	M
Radian	عرض المنحنى لمنتصف الذروة العظمى (FWHM)	B
eV	فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر	E _g
eV	فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر	E _g [\]
g	كتلة مادة الغشاء	m
cm ⁻²	كثافة الإخلاعات	δ
cm ⁻³	كثافة الحاملات في شبه الموصل النقي	n _i
g/cm ³	كثافة مادة الغشاء	ρ
cm ²	مساحة الغشاء	A _S
-	معامل أسي يحدد نوع الانتقال الإلكتروني	r
cm ⁻¹	معامل الامتصاص	α
-	معامل الانكسار المعقد	N
-	معامل الخمود	K _o
-	معاملات ميلر	hkl
nm	معدل الحجم الحبيبي	D _{av}
g	وزن المادة	W _t

شكر وثناء

الحمد لله الذي يسر أمري ووفقني في عملي وحقق لي أمني، والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد وآله الطاهرين وصحبه الميامين.

أتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل إلى أستاذي المُشرفين "الأستاذ الدكتور نادر فاضل حبوبي والأستاذ المساعد الدكتور صباح أنور سلمان" لاقتراحهما موضوع البحث ولما قدما لي من رعاية أخوية وعلمية ومتابعة ونصح وإرشاد وتوجيه ولم يدخرا معي جهداً أو عملاً طيلة مُدة البحث.

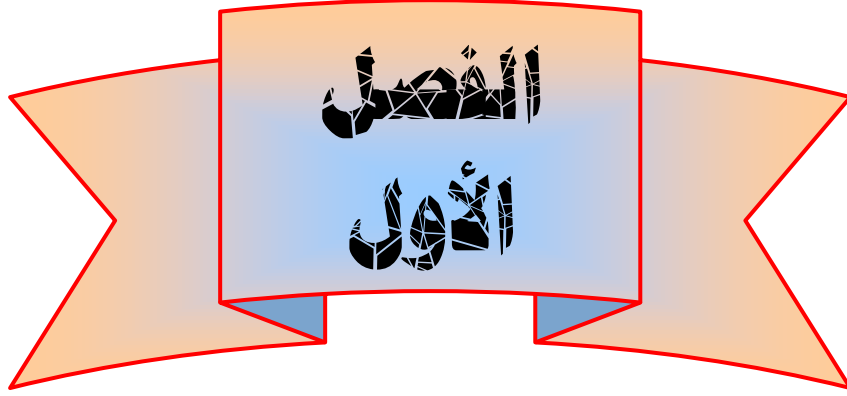
كما أتقدم بالشكر والثناء إلى عمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الفيزياء/ جامعة كربلاء لإتاحة الفرصة لي لإكمال دراستي وإلى عمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الفيزياء ومقرية الدراسات العليا/ جامعة ديالى لتذليل الصعوبات وتوفير كافة المتطلبات الأساسية للدراسة وإلى عمادة كلية التربية ورئاسة قسم الفيزياء/الجامعة المستنصرية لتسهيل مهمتي في إكمال الجزء العملي من البحث.

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى الدكتور تحسين حسين مبارك والدكتور كريم هنيكش حسن والأستاذ خضير عباس مشجل والدكتور زياد عدنان والدكتور سامي سلمان والدكتور زياد طارق خضير والأستاذ اسعد احمد كامل والأستاذ جاسم محمد منصور والأستاذ محمد حميد عبدالله والأستاذ مهدي حاتم ديوان والأستاذ محمود موفق لمدهم يد العون لي ومساعدتي، وإلى جميع زملائي في الدراسات العليا لما أبدوه من تعاون علمي متميز.

وأجد أن الوفاء يلزمني أن أقدم شكري وعرفاني بالجميل لجميع أفراد عائلتي وبالخصوص إخواني (ثامر وعلي ومثنى) لما منحوه لي من رعاية وتشجيع وتوفير الجو الدراسي الملائم في هذه الظروف الصعبة جداً طيلة مُدة الدراسة.

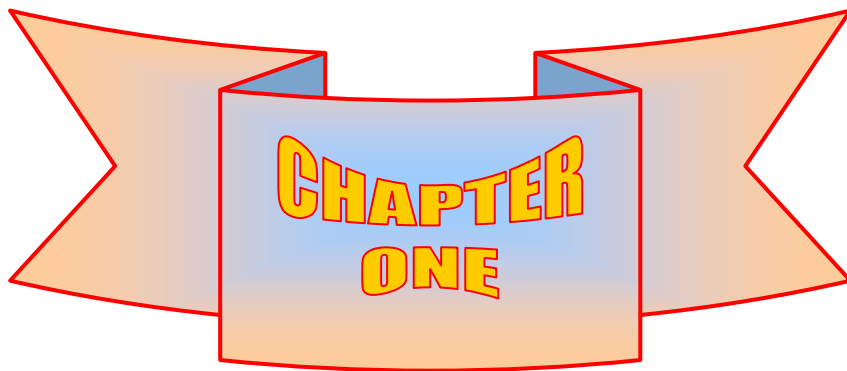
وأخيراً أتقدم بالشكر إلى جميع منتسبي قسم الفيزياء/كلية العلوم/جامعة ديالى وإلى كل من ساعدني في إنجاز هذه الرسالة...ومن الله التوفيق.

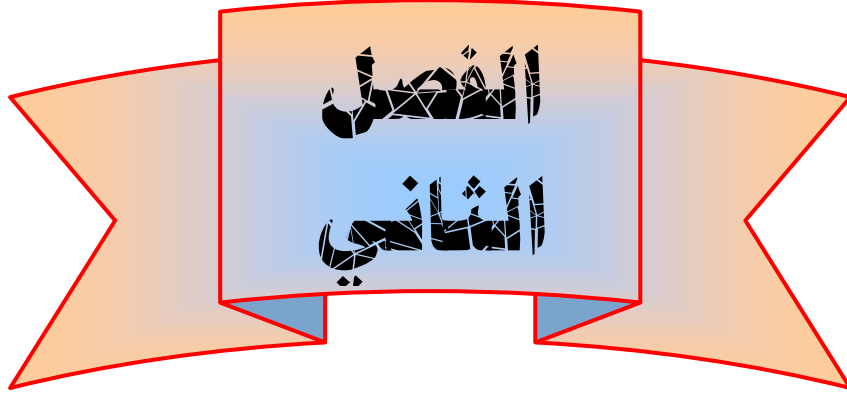
سماخ



مقدمة عامة

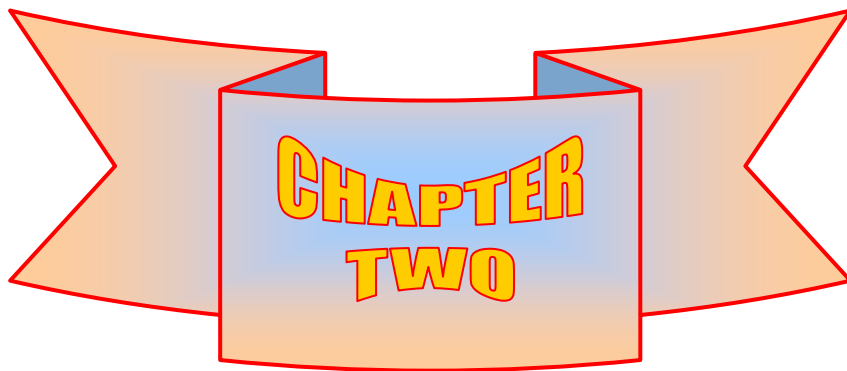
General Introduction

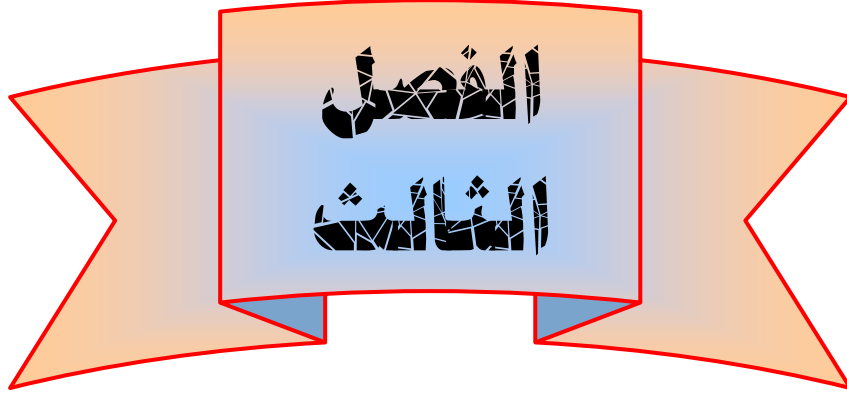




الجزء النظري

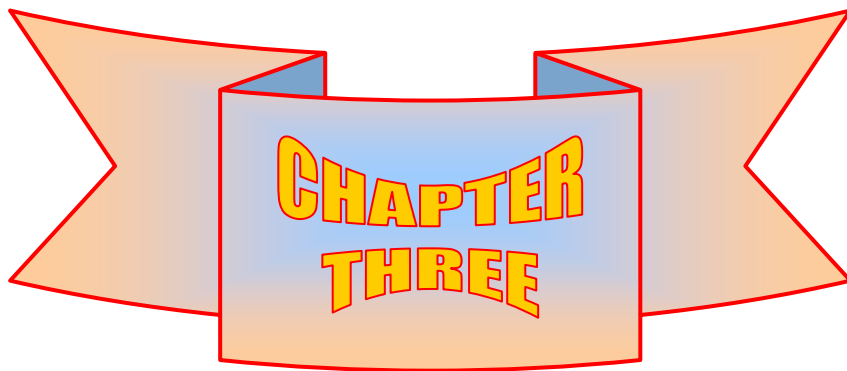
Theoretical Part

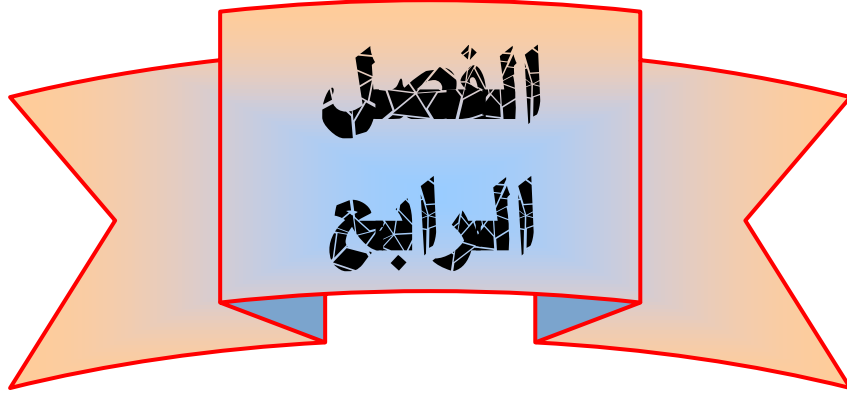




الجزء العملي

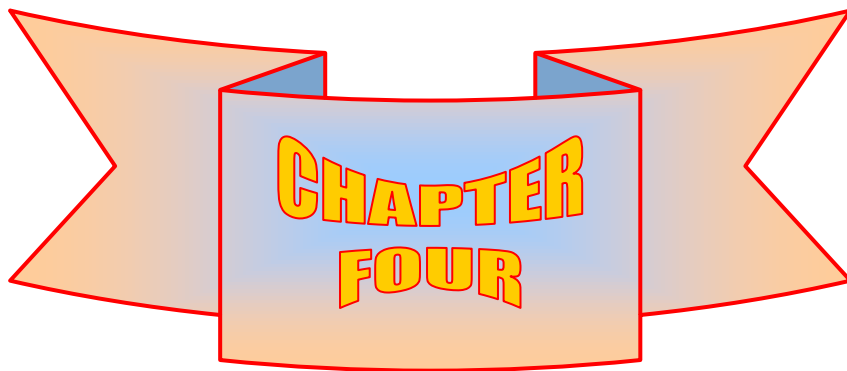
Experimental Part

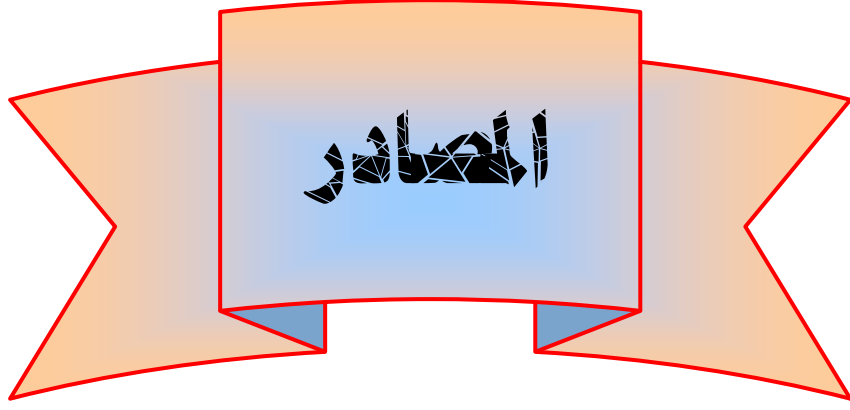




النتائج والمناقشة

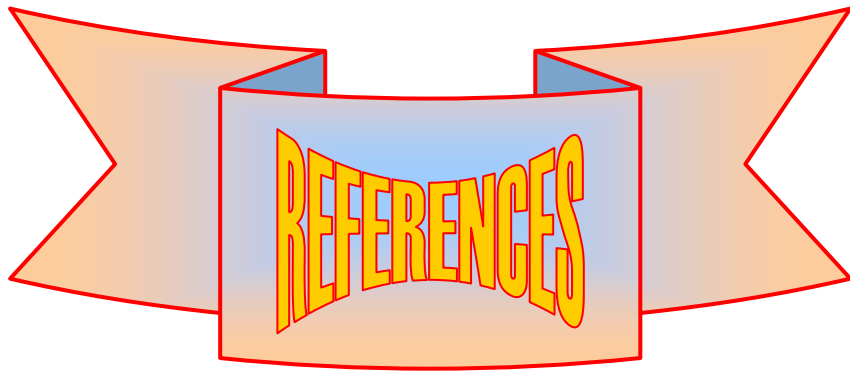
Results and Discussion





المصادر

References



Abstract

Thin films of zinc oxide have been prepared by the chemical spray pyrolysis technique. These thin films were deposited on the glass substrates heated at (450 °C) and the average thickness was about (450±20 nm). The effect of vanadium doping with different ratios (1,3,5,7)% on the structural and optical properties of the ZnO films has been studied. The study showed that the addition of vanadium changed the structural and optical properties values for the prepared thin films.

The (XRD) results showed that all the prepared films have a polycrystalline single phase and the structure was hexagonal wurtzite with a preferred orientation along (002) plane, except the films at 3% V doping percentage showed a preferred orientation along (101) plane .

The average grain size decreased from (31 nm) to (13 nm) by increasing the doping percentage, also, the (AFM) images show different surface morphologies for the prepared films.

The nature and type of electronic transitions have been studied by calculation the energy gap value and Urbach tails energy value (which represents the allowed localized states inside the optical energy gap) for the prepared films. The direct allowed electronic transition has been observed to be dominant for all the prepared films. The direct allowed energy gap for ZnO films was about (3.21 eV) and decreased as the doping percentage increased, then show an increase at 7% V doping percentage, while the energy value of Urbach tails was increased as the doping percentage increased, then show a decrease at 7% V doping percentage.

The optical constants such as (reflective, absorption coefficient, extinction coefficient, refractive index, real and imaginary part of dielectric constant and optical conductivity) are calculated from transmittance and absorbance spectrum. The addition of vanadium cause to decrease the optical constants values of (ZnO) thin films in visible and infrared regions in the wave lengths range (600-900 nm), then it show a little increase at (1,3,5)% V doping percentage in visible region in range (400-600 nm), while the optical constants values show a decrease at 7% V doping in the both region.

**Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and Scientific Research
Diyala University
College of Science**



Structural and Optical Properties of (ZnO:V) Thin Films

**A Thesis
Submitted To The Council of College of Science of
Diyala University In Partial Fulfillment
of The Degree of M.Sc. In Physics**

By

Kadhem Mustafa Kadhem

B.Sc. In Physics-2001

Supervisions

Dr. Sabah A. Salman

Assist. Professor

Shaaban 1433 A. H.

Dr. Nadir F. Habubi

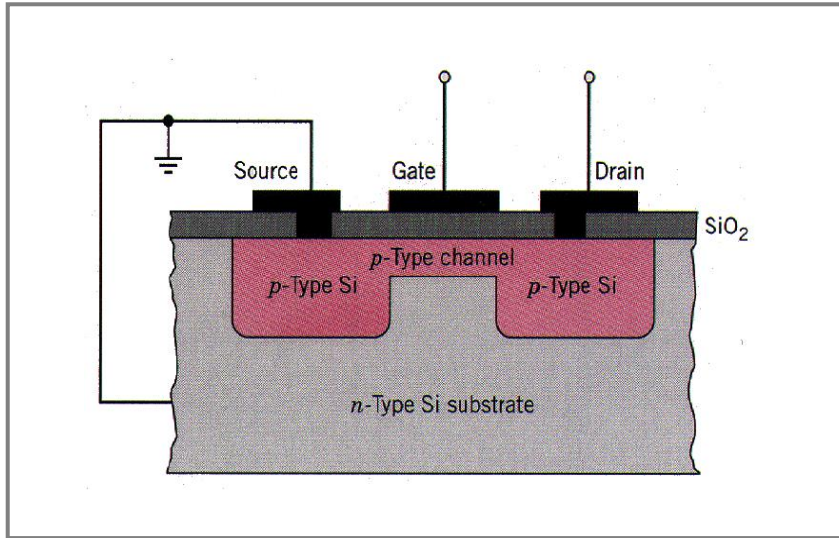
Professor

July 2012 A. D.

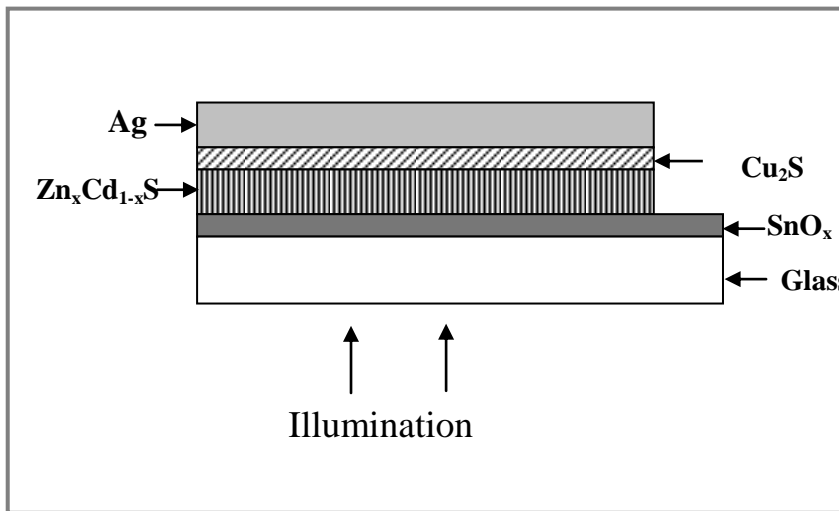
(1-1) مقدمة**(Introduction)**

تُصنف المواد الصلبة من حيث قابليتها للتوصيل الكهربائي إلى مواد موصلة (Conductors) ومواد عازلة (Insulators) ومواد شبه موصلة (Semiconductors)، بالاعتماد على أساس تركيب الحزم للمادة وعلى مقدار فجوة الطاقة (Energy Gap) التي تفصل حزمة التوصيل (Conduction Band) عن حزمة التكافؤ (Valence Band). وتعد أشباه الموصلات مواد عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق (0 K)، وتصبح جيدة التوصيل الكهربائي عند رفع درجة حرارتها، وتستخدم أشباه الموصلات بشكل واسع في الصناعات الإلكترونية وتطبيقاتها، وذلك لتوفرها بكميات كبيرة وتأثر خواصها بالحرارة والضوء والمجالات المغناطيسية [1,2].

تُعد فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعاً قائماً بحد ذاته، وهذا الفرع يتعامل مع نبائط دقيقة (Micro Devices) تتصف بأنها ذات سمك صغير جداً لا يتجاوز (1µm)، إذ تُعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات، وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي يتعذر دراستها وهي في حالتها الحجمية (Bulk) [3,4]. إن دراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة المُحضَّرة بتقنية الأغشية الرقيقة قد أثار انتباه الفيزيائيين منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر، إذ أُجريت العديد من البحوث النظرية في هذا المجال، ثم تطورت دراسة الجانب العملي في بداية القرن التاسع عشر عندما دخلت أشباه الموصلات حيز التطبيق العملي، وفي بداية القرن العشرين تم البدء بدراسة الصفات الكهربائية لظاهرة التوصيل الفائق (Superconductivity)، وكذلك ظاهرة انبعاث الإلكترونات من الأغشية الرقيقة، وبهذا حققت هذه البحوث قفزة سريعة في هذا المجال [5,6]. للأغشية الرقيقة أهمية صناعية وتكنولوجية، فهي تدخل في أكثر التطبيقات الإلكترونية، إذ تم استخدامها في نبائط الذاكرة المغناطيسية (Magnetic Memory Devices) وفي الدوائر المتكاملة (Integrated Circuits) وكذلك في دوائر الفتح والغلق وفي صناعة الترانزستورات (Transistors) [كما في الشكل (1-1)] والكواشف (Detectors) والخلايا الشمسية (Solar Cells) [كما في الشكل (2-1)].



الشكل (1-1): مخطط لترانزستور سليكوني من نوع (FET) [7].



الشكل (2-1): مخطط لخلية شمسية من نوع (Cu₂S/Zn_xCd_{1-x}S) [8].

وبالإضافة إلى هذه التطبيقات المتعددة فقد استُخدمت الأغشية الرقيقة في التطبيقات البصرية (Optical Applications) كما في عملية التصوير الفوتوغرافي، وفي تصنيع المرايا الاعتيادية والحرارية، والطلاءات العاكسة وغير العاكسة [7-9]. ونظراً لأهمية الأغشية الرقيقة فقد تعددت طرائق تحضيرها لغرض الحصول على أغشية ذات خصائص مختلفة لمواد عديدة، إلا أن أغلب هذه الطرائق تتطلب توفر أجهزة معقدة وذات تكاليف باهظة، ومن هنا تولدت الحاجة لدى الباحثين للبحث عن طرائق جديدة ذات كُلف أقل

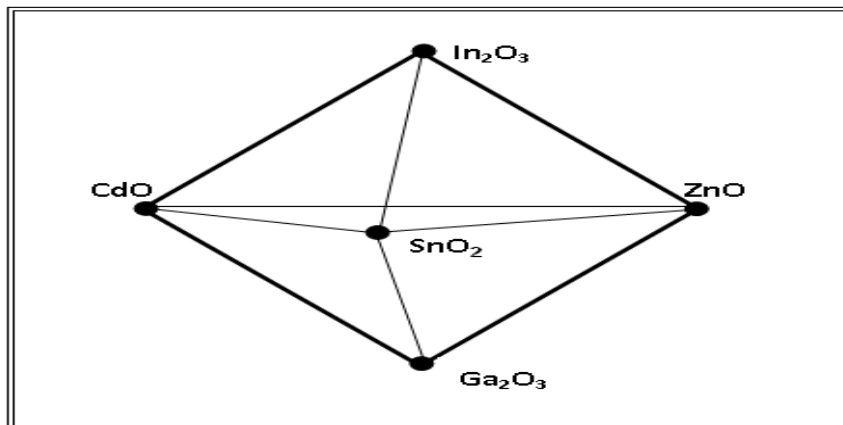
وسهولة الاستعمال، ولكل ما تقدم ذكره عن أهمية الأغشية الرقيقة في الكثير من التطبيقات وفي العديد من المجالات تم اختيار موضوع البحث وطريقة التحضير.

(2-1) أكاسيد التوصيل الشفافة (Transparent Conducting Oxides)

نالت أكاسيد التوصيل الشفافة (TCOs) قدرا كبيرا من اهتمام الباحثين لما تملكه هذه المواد من صفات فريدة ميزتها عن غيرها من المواد، إذ تمتلك أغشية هذه الأكاسيد نفاذية بصرية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية عالية في المنطقة تحت الحمراء [10,11]، وهذه الأكاسيد كانت معروفة منذ أكثر من قرن، ففي عام (1902) تم تحضير أكسيد الكاديوم (CdO) بشكل حتمي، وحتى عام (1907) استطاع (Badeker) تحضير هذا الأكسيد بشكل أغشية رقيقة باستخدام تقنية الترديد، وفي عام (1942) أُستعمل الزجاج كقواعد لترسيب أغشية (SnO₂)، وشهدت العقود الأخيرة تطور (TCOs) وتحسناً في خواصها الكهربائية والبصرية، ففي عام (1977) قام (Kawazoe) وآخرون بتحضير أكاسيد توصيل شفافة نوع (p-type) في معهد طوكيو وذلك بتحضير غشاء أكسيد النحاس المشوب بالألومنيوم بصفات كهربائية وبصرية عالية.

تُعد أكاسيد التوصيل الشفافة أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين أي إنها أشباه موصلات أوكسيدية والمبينة في الشكل (1-3)، وهي ذات فجوة طاقة واسعة إذ تمتلك تركيزا عاليا من الالكترونات الحرة في حزمة التوصيل، ولأكاسيد التوصيل الشفافة تطبيقات واسعة منها [12,13] :-

- ▶ تستعمل في منظومات الخلايا الشمسية كنوافذ وكطاء مانع للانعكاس .
- ▶ تُرسب على زجاج نوافذ الأبنية لتأمين الإنبعائية الواطئة للزجاج.
- ▶ يستخدم بعضها في صناعة متحسسات الغازات.
- ▶ تستعمل كأقطاب أساسية في الخلايا ذات المفرك المتباين مع السليكون .
- ▶ تستعمل في صناعة شاشات العرض المسطحة (LCD) الخاصة بالتلفزيون والحاسبات.



الشكل (3-1): مخطط توضيحي لمجموعة من أكاسيد التوصيل الشفافة [14].

(Thin Films Preparing Methods) طرائق تحضير الأغشية الرقيقة

إنَّ التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء، وان استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المُحضَّرة وكلفة التحضير، إذ تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر تكون معقدة . وبشكل عام يمكن تقسيم طرائق التحضير إلى نوعين أساسيين:-

(Physical Methods) الطرائق الفيزيائية

(Thermal Vacuum Evaporation) 1- التبخير الحراري في الفراغ

تعد هذه الطريقة من الطرق المناسبة التي يمكن بواسطتها الحصول على خواص جيدة للغشاء المتكون، إذ تُحضَّر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حويض (Boat) وتحت ضغط واطئ جداً أقل من (10^{-2} torr) ويصل أحياناً إلى (10^{-9} torr) إذ تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، ثم تسخن المادة إلى درجة الانصهار وذلك بإمرار تيار كهربائي عالي الشدة ونتيجة لذلك تتبخر المادة وتترسب على القاعدة مكونة الغشاء الرقيق، وتعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير أكثر المعادن وأشباه الموصلات [3,7].

(Sputtering) 2- التريذ

في هذه الطريقة تُقصف المادة المراد تحضير الغشاء منها بجسيمات دقيقة ذات سرعة عالية، إذ إنَّ السُّرع العالية لهذه الجسيمات تؤدي إلى انطلاق الدُّرَّات بسرعة عالية واستقرارها على القاعدة مكونة بذلك الغشاء الرقيق، وعندما تكون الجسيمات القاصفة أيونات موجبة فالطريقة عندئذ تعرف بطريقة التريذ السالبة (D.C. Sputtering). ومن مميزات هذه الطريقة إنَّ الأغشية المُحضَّرة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة وبالإمكان الحصول على أغشية رقيقة ذات مساحات كبيرة ومتجانسة [9,15].

(Chemical Methods)**2-3-1) الطرائق الكيميائية****(Electro - Deposition)****1- الترسيب الكهربائي****(Cathodic Films)****◀ أغشية الكاثود**

تتضمن هذه الطريقة إمرار تيار كهربائي داخل المحلول الإلكتروليتي للمادة المراد تحضير الغشاء منها، إذ تتحرر أيونات المحلول وتلتصق بالقطب السالب (Cathode) مكونة الغشاء الرقيق، في هذه الطريقة يمكن السيطرة على سمك الغشاء من خلال السيطرة على التيار المار في المحلول، وتمتاز الأغشية المُحضَّرة بهذا الطريقة بالتصاقها القوي بالقاعدة، إلا أنها ضعيفة التجانس [4].

(Anodization Films)**◀ أغشية الأنود**

تُستخدم هذه الطريقة لتحضير أغشية أكاسيد المعادن، وذلك بجعل المعدن المراد تحضير الأغشية من أكسيده قطباً موجباً، فعند إمرار تيار كهربائي داخل المحلول الإلكتروليتي تبدأ طبقات أكسيد المعدن بالنمو على القطب الموجب، والأغشية المتكونة بهذه الطريقة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة [16].

(Electroless Deposition)**2- الترسيب اللاكهربائي**

تستخدم هذه الطريقة لتحضير أغشية المعادن وأشباه الموصلات، إذ يتم إدخال المادة المراد طلائها في حوض يحتوي على محلول أيونات الفلز المراد ترسيبه مع عدم وجود تيار كهربائي، ونتيجة لعمليات التأكسد والاختزال ووجود المواد الوسيطة تتم عملية الترسيب [16].

(Chemical Vapor Deposition -C.V.D-)**3- ترسيب البخار الكيميائي**

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه الموصلات والعوازل وذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير (Volatile Compound)، ويتفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، وينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجياً (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاءً رقيقاً [17].

4- التحلل الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis)

تُعد هذه الطريقة الأكثر شيوعاً من بين الطرائق الكيميائية، وتتلخص هذه الطريقة بترديد محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة، إذ يحدث تفاعل كيميائي حراري بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة، ونتيجة لهذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق [16].

ويمكن التحكم بمعدل الترسيب الذي يحدد (سمك الغشاء) من خلال التحكم بعدد التريديزات، وعند توفر الظروف المثلى للتحضير فإن الأغشية الرقيقة المُحضَّرة بهذه الطريقة تمتاز بالتصاقها القوي بالقاعدة، وتكون ذات مواصفات جيدة بحيث يمكن استخدامها في دراسة العديد من الصفات الفيزيائية، وكذلك تُستخدم في تطبيقات الخلايا الشمسية والمتحسسات، وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Hottel and Hnger) عام (1959) لتحضير غشاء من النحاس الأسود مرسب على قاعدة من الألمنيوم [18].

في هذه الدراسة أُستُخدمت طريقة التحلل الكيميائي الحراري لتحضير أغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة (ZnO) والمشوبة بالفناديوم (ZnO:V). ومن مميزات هذه الطريقة:-

- ◀ تعد اقتصادية، نظراً لقلّة تكلفة الأجهزة المصنعة والمستخدمّة لتحضير الأغشية.
- ◀ يمكن استخدامها في الظروف الجوية الاعتيادية.
- ◀ يمكن تحضير أغشية لمواد ذات درجات انصهار عالية.
- ◀ يمكن تحضير أغشية ذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة.
- ◀ تعد الطريقة ملائمة لتحضير أكاسيد وكبريتات المواد.

(4-1) الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستخدمة

(Chemical and Physical Properties of Used Materials)

(1-4-1) أكسيد الخارصين (ZnO)

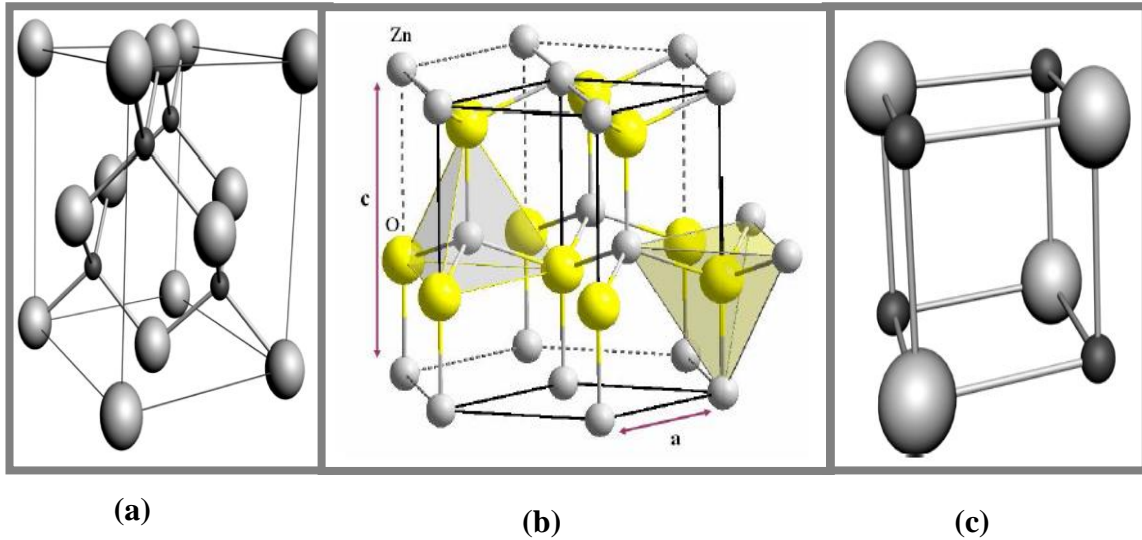
◀ أكسيد الخارصين النقي (ZnO) مركب صلب أبيض، يصفر عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية وهو مادة غير سامة بعكس مركبات الكاديوم، لا يذوب في الماء والكحول ويزوب في (حامض الخليك، الحوامض المعدنية، الامونيا، كربونات الامونيوم والهيدروكسيدات القلوية) لذا فهو أكسيد أمفوتيري [19].

◀ تعتمد المختبرات في تحضير (ZnO) كيميائياً على حرق عنصر الخارصين في الهواء أو بواسطة التهشم الحراري لكاربوناته أو نتراتيه [19].

◀ يمتاز الغشاء الرقيق المحضر من مركب أكسيد الخارصين بامتلاكه فجوة طاقة مباشرة عالية تتراوح بين (2.8-3.4 eV) وامتلاكه لطاقة ربط أكسيتون (الكترن- فجوة) كبيرة بحدود (60 meV) [20,21].

◀ يتبلور أكسيد الخارصين في ثلاثة أنواع معروفة كما في الشكل (1-4) وهي [22] :-

- مكعب ركانز الخارصين أو خلطة السلاسل (Cubic Zinc-Blend).
- سداسي مُحكم (Hexagonal Wurtzite).
- مكعب ملح صخري (Cubic Rock Salt).



الشكل (1-4): التركيب البلوري لأكسيد الخارصين (ZnO) [22].

(a) مكعب ركانز الخارصين . (b) سداسي مُحكم . (c) مكعب ملح صخري .

◀ إنَّ أغشية أكسيد الخارصين قد تكون أحادية التبلور (Single Crystal) أو متعددة التبلور (Polycrystalline)، أمَّا التركيب العشوائي (Amorphous) فيمكن الحصول عليه إذا كانت الأغشية منماة عند درجة حرارة (180 °C) أو أقل من ذلك، إذ تُعد هذه الدرجة درجة حرارية حرجة لهذه المادة لغرض تحضيرها بطريقة التحلل الكيميائي الحراري [21,23].

◀ تتميز بلورات أكسيد الخارصين بأنها بلورات كهرواجهادية (Piezoelectric) ذات عامل ازدواجي كهروميكانيكي عالي، وثابت عزل واطئ.

ويُبين الجدول (1-1) بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية المهمة لهذا المركب.

الجدول (1-1): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد الزنك [24].

اللون Colour	نصف القطر الأيوني Ionic Radius(Å)	الكثافة Density (g/cm ³)	نقطة الانصهار Melting Point (°C)	التركيب البلوري Crystal Structure	الوزن الذري Atomic Weight (g/mol)
White	0.74	5.60	1975	Hexagonal & Cubic	81.38

(1-1-4-1) تطبيقات أغشية (ZnO) (ZnO Thin Films Applications)

جذبت أغشية (ZnO) اهتمام الكثير من الباحثين في مجال تكنولوجيا الإلكترونيات البصرية (Optoelectronics) نظراً لخواصها التي تجعلها مناسبة للنبائط الكهرو بصرية (Optoelectronic Devices)، ومنها نبائط الفولتائية الضوئية (Photovoltaic Devices) والدايودات العضوية الباعثة الضوء (Organic Light-Emitting Diodes-OLED-) وكطبقات نافذة في المفرد المتباين (Heterojunction) في الخلايا الشمسية ونبائط الكروم الكهربائية (Electrical Chrome Devices) ومتحسسات الغاز (Gas Sensors)، ويمتاز (ZnO) بالاستقرار الكيميائي العالي في وجود بلازما الهيدروجين وهذه الميزة جعلته مهما في صناعة الخلايا السيليكونية العشوائية (Amorphous Silicon Solar Cell) والتي تُحضر باستخدام البلازما [25].

(2-4-1) العناصر الانتقالية (Transition Metals)

يُطلق مصطلح عنصر إنتقالي على العناصر التي تحوي أغلفة ثانوية من نوع "d" أو "f" مملوءة جزئياً بالالكترونات (Partially Filled) [26,27]، وتظهر هذه العناصر في الدورات الرابعة والخامسة والسادسة من الجدول الدوري وتتوزع على ثلاث سلاسل اعتماداً على رقم المستوى الفرعي (3d, 4d, 5d) والمبينة بالجدول (2-1).

الجدول (2-1): مجموعة من العناصر الإنتقالية [27].

4	$^{21}_{Sc} 44.9559$ $-3d^1 4s^2$	$^{22}_{Ti} 47.9$ $-3d^2 4s^2$	$^{23}_{V} 50.941$ $-3d^3 4s^2$	$^{24}_{Cr} 51.996$ $-3d^5 4s^1$	$^{25}_{Mn} 54.938$ $-3d^5 4s^2$	$^{26}_{Fe} 55.847$ $-3d^6 4s^2$	$^{27}_{Co} 58.933$ $-3d^7 4s^2$	$^{28}_{Ni} 58.7$ $-3d^8 4s^2$
5	$^{39}_{Y} 88.905$ $-4d^1 5s^2$	$^{40}_{Zr} 91.22$ $-4d^2 5s^2$	$^{42}_{Nb} 92.906$ $-4d^4 5s^1$	$^{42}_{Mo} 95.94$ $-4d^5 5s^1$	$^{43}_{Tc} 98$ $-4d^5 5s^2$	$^{44}_{Ru} 101.07$ $-4d^7 5s^1$	$^{45}_{Rh} 102.9$ $-4d^8 5s^1$	$^{46}_{Pd} 106.4$ $4d^{10}$
6	$^{71}_{Lu} 174.9$ $-5d^1 6s^2$	$^{72}_{Hf} 178.49$ $-4f^{14} 5d^2 6s^2$	$^{73}_{Ta} 180.947$ $-4f^{14} 5d^3 6s^2$	$^{74}_{W} 183.85$ $-4f^{14} 5d^4 6s^2$	$^{76}_{Re} 186.207$ $-4f^{14} 5d^5 6s^2$	$^{76}_{Os} 190.2$ $-4f^{14} 5d^6 6s^2$	$^{77}_{Ir} 192.22$ $-4f^{14} 5d^7 6s^2$	$^{78}_{Pt} 195.09$ $-4f^{14} 5d^9 6s^1$

وتنفرد العناصر الانتقالية بصفات تعطيها سلوكاً مميزاً عن سلوك أي نوع آخر من العناصر وإن امتلاكها لهذه الصفات يعطيها أهمية تقنية فريدة من نوعها، نذكر من هذه الصفات ما يأتي [28,29]:-

◀ جميعها فلزات وهي صلدة وقوية وتمتلك درجات انصهار و غليان عالية كما تمتاز بقابلية توصيل حراري وكهربائي عالٍ.

◀ لها قدرة كبيرة على الاتحاد وتكوين سبائك مع بعضها البعض ومع الفلزات الأخرى.

◀ لها القابلية على تكوين بعض المركبات البارامغناطيسية بسبب الامتلاء الجزئي لأوربيتالات الأغلفة الثانوية "d" و "f".

◀ من الصفات المميزة للفلزات الانتقالية قابليتها على إظهار عدة حالات تأكسد، إذ تعتمد درجة الاستقرار لحالات التأكسد المختلفة على طبيعة العناصر المتحدة مع هذه الفلزات وتظهر أعلى حالات التأكسد عندما يحصل التفاعل مع كل من الفلور والاكسجين أو كليهما حيث إنهما أكثر العناصر سالبية كهربائية.

إنّ التقدم العلمي في دراسة أكاسيد التوصيل الشفافة ذات فجوة الطاقة الواسعة ومنها أكسيد الخارصين (ZnO)، قد حث على عمل الاختبارات الواسعة في هذا المجال، فقد عُتبت العديد من البحوث وبشكل واسع مؤخراً بدراسة تأثير التشويب بالعناصر الانتقالية على الخصائص الفيزيائية لأوكسيد الخارصين.

(1-2-4-1) عنصر الفناديوم (V)

يُصنف عنصر الفناديوم كفلز انتقالي، رمزه الكيميائي (V)، عدده الذري (23)، له العديد من حالات التأكسد وهو خماسي التكافؤ، وهو عنصر نادر لين مطاوع ذو لون فضي مائل للبياض، ويتواجد مختلطاً بأملاح معينة ويُستعمل لإنتاج سبائك معينة.

والفناديوم واحد من (26) عنصر متواجدين في الكائنات الحية ولا يوجد منفرداً في الطبيعة ولكنه يوجد متحداً مع أكثر من (60) معدناً، فمثلاً يوجد الفناديوم مشتركاً مع اليورانيوم في معدن الكرنوتيت الإشعاعي ومع الكبريت في معدن الباترونيت ومع الرصاص في الفنادينيت، ومن أهم مصادر الفناديوم هو خام حديد يدعى بالمجنتيت التيتانومي.

يُستخدم الفناديوم بشكل رئيسي في صناعة الفولاذ حيث يخلط بالحديد فيما يعرف بسبيكة حديد الفناديوم، إذ يقوي الفناديوم الفولاذ ويحسن صلابته عند درجات الحرارة العالية، كما يحسن من مقاومته للصدمات والتآكل، وتستخدم هذه السبيكة المقاومة للصدأ في صناعة التروس ومحاور العجلات وزنبركات الطائرات والسيارات والمحركات، وكذلك في صناعة أدوات القطع السريعة، ولمركبات الفناديوم أيضاً استخدامات كثيرة، إذ يستخدم خامس أو أكسيد الفناديوم وأكسيد ثلاثي كلوريد الفناديوم بمثابة محفزين في التفاعلات الكيميائية، وكمواد مساعدة في إنتاج المواد الكيميائية الصناعية، وكذلك يستخدم خامس أو أكسيد الفناديوم ومركبات الفناديوم الأخرى في مواد الصباغة وتلوين الزجاج [30,31]. والجدول (3-1) يُبين بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية المهمة لهذا العنصر.

الجدول (3-1): بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الفناديوم [31].

الوزن الذري Atomic Weight (g/mol)	التركيب البلوري Crystal Structure	نقطة الانصهار Melting Point (°C)	الكثافة Density (g/cm ³)	نصف القطر الأيوني Ionic Radius (Å)	اللون Colour
50.94	Body Centre Cube	1910	6.00	0.76	Silver

(5-1) الدراسات السابقة**(Preceding Studies)**

◀ درس الباحث (Ansari,2002) وآخرون [32] تأثير التشويب بالكروم وبتراكيز تشويب مختلفة % (0,0.5,1,3,5) على الخصائص التركيبية والبصرية لبلورات أكسيد الخارصين النانوية المُحضّرة بطريقة المحلول الغروي (Sol-Gel Method).

بيّنت نتائج حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction) أنّ كافة العينات تمتلك تركيباً متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع السداسي المحكم (Hexagonal Wurtzite) وذات طور تبلور واحد وباتجاه سائد (101) عند الزاوية ($2\theta=36^\circ$)، وإنّ عملية التشويب بالكروم تقلل من درجة التبلور للمادة المُحضّرة، وكذلك يقل الحجم الحبيبي (Grain Size) للبلورات مع زيادة نسب التشويب بالكروم للنسب % (0-5) ويتراوح بين (30-23 nm) نتيجة زيادة حدود الحبيبات.

وإنّ طيف الامتصاص ينحرف نحو الأطوال الموجية الطويلة مع زيادة نسب التشويب بالكروم، وكانت قيمة فجوة الطاقة البصرية (Optical Energy Gap) لبلورات (ZnO) النانوية بحدود (3.9 eV) وتقل بزيادة نسب التشويب بالكروم إلى أن تبلغ (3.35 eV) لنسبة التشويب (5%).

◀ قام الباحث (Fitzgerald,2005) وآخرون [33] بترسيب أغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالكوبلت (ZnO:Co) على قواعد من الياقوت الأزرق (Sapphire) وبطريقة الليزر النبضي (Pulsed Laser)، إذ بيّنت نتائج الفحوصات التركيبية بتقنية حيود الأشعة السينية (XRD) أنّ الأغشية المُحضّرة أحادية الطور وذات تركيب من النوع السداسي المحكم والاتجاه السائد للتبلور هو (110)، وبيّنت الفحوصات البصرية أنّ الأغشية تمتلك نفاذية بحدود (70%)، وقد أدّى التشويب بالكوبلت إلى تقليل فجوة الطاقة بانحراف حافة الامتصاص نحو الأطوال الموجية الطويلة.

◀ درس الباحثان (Mi and Bai,2007) [34] أغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالمنغنيز (ZnO:Mn) وبنسب تشويب مختلفة والمرسبة على قواعد من السيلكون بدرجة حرارة الغرفة بطريقة التريذ الماكنيتروني (Magnetron Sputtering Method)، أظهرت نتائج

الفحص بتقنية (XRD) أنّ التركيب الدقيق للأغشية يتحول تدريجياً إلى التركيب العشوائي بزيادة نسب التشويب بالمنغنيز وكان الاتجاه السائد للتبلور هو (002)، وإنّ فجوة الطاقة البصرية للأغشية غير المشوبة كانت بحدود (3.12 eV) وهي تزداد مع زيادة نسبة التشويب بالمنغنيز إلى أن تبلغ (3.16 eV) عند النسبة (7.5%)، مع نقصان قيم النفاذية مع زيادة نسبة التشويب بالمنغنيز.

◀ درس الباحثان (Öztas And bedir,2008) [35] تأثير التشويب بالنحاس وتأثير تغيير السمك على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) المُحضّرة بالتحلل الكيميائي الحراري وبدرجة حرارة تحلل مختلفة (450 °C, 500 °C)، إذ أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أنّ كافة الأغشية المُحضّرة تمتلك تركيباً متعدد التبلور من النوع السداسي المحكم والاتجاه السائد لتبلور الأغشية هو (002)، وإنّ قيم فجوة الطاقة البصرية تتغير ضمن المدى (3.29-3.46) eV، إذ تقل فجوة الطاقة مع زيادة السمك بثبوت درجة الحرارة وتزداد مع زيادة درجة الحرارة، وكانت قيم كل من النفاذية والحجم الحبيبي (73%) و(60 nm) على التوالي وهي تقل مع زيادة سمك الأغشية ومع زيادة نسب التشويب بالنحاس.

◀ درس الباحث (Wang,2008) وآخرون [36] أغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم (ZnO:V) وبتركيز تشويب (0.8%) والمحضرة بطريقة التريذ الماكنيتروني التفاعلي بالتيار المستمر (Direct Current Reactive Magnetron Sputtering) على قواعد من الزجاج و بدرجة حرارة الغرفة وباستخدام ضغوط تريذ مختلفة لغاز الاوكسجين تتراوح بين ($3 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-3}$ mbar)، وقد بيّنت نتائج الأشعة السينية أنّ كافة الأغشية المُحضّرة تمتلك تركيباً متعدد التبلور ومن النوع السداسي المحكم، وإنّ قيم كل من الحجم الحبيبي وثوابت الشبكة للأغشية المشوبة (ZnO:V) تكون أكبر من قيمها القياسية لمادة (ZnO)، وقد بيّنت الفحوصات البصرية أنّ أغشية (ZnO:V) تمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية بحدود (80%)، وتمتلك فجوة طاقة بصرية بحدود (3.31 eV) عند ضغط تريذ (5×10^{-3} mbar)، وإنّ قيمة معامل الانكسار لأغشية (ZnO:V) تكون أقل من قيمتها القياسية لمادة (ZnO)، وإنّ

زيادة ضغط التريذ لغاز الاوكسجين يؤدي إلى نقصان قيم كل من [النفاذية، الحجم الحبيبي، معامل الانكسار ومعامل الخمود]، بينما تزداد قيم كل من فجوة الطاقة البصرية وثوابت الشبيكة، وكذلك بيّنت الدراسة بأن أفضل تبلور لأغشية (ZnO:V) يكون عند ضغط تريذ بحدود (3×10^{-3} mbar)، إذ كانت فجوة الطاقة بحدود (3.30 eV).

◀ درس الباحث (Wang, 2009) وآخرون [37] الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد الخارصين غير المشوبة (ZnO) والمشوبة بالفناديوم (ZnO:V) وبتركيز تشويب مختلفة (1.8,3.9,5.8,6.8,10,13%) والمحضرة بطريقة التريذ الماكنيتروني التفاعلي بالتيار المستمر وعلى قواعد من الزجاج وبدرجة حرارة الغرفة، إذ بيّنت الدراسة طبقاً لنتائج حيود الأشعة السينية، أنّ الأغشية ذات تركيز التشويب الأقل من (6.8%) تمتلك تركيباً متعدد التبلور من النوع السداسي المحكم وذات اتجاه سائد (002)، وإنّ الأغشية ذات تركيز تشويب (13%) فما فوق تُظهر تركيباً عشوائياً، وإنّ فجوة الطاقة البصرية قد تغيرت ضمن المدى (3.12-3.60 eV) مع زيادة تركيز التشويب، إذ بلغت أعلى قيمة لها عند تركيز التشويب (13%)، بينما يقل الحجم الحبيبي مع زيادة تركيز التشويب، وكانت نفاذية الأغشية بحدود (80%) في المنطقة المرئية من الطيف.

◀ درس الباحث (Li-Wei,2009) وآخرون [38] أغشية أوكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم (ZnO:V) وبتركيز تشويب مختلفة (0.5,0.9,1.3,1.7,2.1%) والمرسبة على قواعد من الزجاج بطريقة التريذ الماكنيتروني التفاعلي بالتيار المستمر، إذ أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أنّ كافة الأغشية المُحضرة تمتلك تركيباً متعدد التبلور من النوع السداسي المحكم وباتجاه سائد (002)، وإنّ معدل الحجم الحبيبي يزداد مع زيادة تركيز التشويب بالفناديوم لقيمتي التركيز (0.5,0.9%) بعدها يأخذ بالنقصان مع زيادة تركيز التشويب.

◀ درس الباحث (Wang,2009) وآخرون [39] تأثير التشويب بالفناديوم وتأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد الخارصين المُحضرة بطريقة التريذ الماكنيتروني بالتيار المستمر وعلى قواعد من الزجاج، إذ بيّنت نتائج (XRD)

أنَّ كافة الأغشية المُحضَّرة تمتلك تركيباً متعدد التبلور من النوع السداسي المحكم والاتجاه السائد للتبلور هو (002)، وأنَّ عملية التشويب بالفناديوم لا تُغيّر من التركيب المحكم لأغشية أكسيد الخارصين، وتبلور الأغشية بطور تبلور واحد، وأنَّ تغيير درجة حرارة القاعدة يؤدي إلى ظهور طور تبلور ثاني في نمط الحيود للأغشية يمثل طور تبلور أكسيد الفناديوم في شبكة أكسيد الخارصين.

◀ درس الباحث (Das,2009) وآخرون [40] تأثير التشويب بالنحاس وبتراكيز تشويب مختلفة (1,3,5) mol% على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين والمحضرة بطريقة المحلول الغروي على قواعد من الكوارتز بدرجة حرارة الغرفة، إذ بيّنت نتائج (XRD) أنَّ كافة الأغشية تمتلك تركيباً متعدد التبلور من النوع السداسي المحكم وذات طور تبلور واحد وباتجاه سائد (002) عند الزاوية ($2\theta=34.13^\circ$) وأنَّ عملية التشويب بالنحاس قد قللت من درجة تبلور الأغشية، وان شدة قمم الحيود وقيمة الحجم الحبيبي تقلان مع زيادة تركيز التشويب بالنحاس نتيجة الزيادة في حدود الحبيبات، وإنَّ طيف الامتصاص ينحرف نحو الأطوال الموجية الطويلة مع زيادة نسب التشويب بالنحاس، وكانت قيمة فجوة الطاقة البصرية لأغشية (ZnO:Cu) بحدود (3.38 eV) وتقل قيمتها بنسبة قليلة مع زيادة نسبة التشويب بالنحاس، كما بيّنت نتائج الفحص لتراكيب سطوح الأغشية غير المشوبة باستخدام مجهر القوة الذرية (-Atomic Force Microscopy-AFM) أنَّ معدل خشونة السطوح كان بحدود (6 nm) ويزداد مع زيادة تركيز التشويب إلى القيمة (20 nm)، أمّا الفحوصات البصرية فقد بيّنت أنَّ كافة الأغشية تظهر نفاذية عالية في المنطقة المرئية وتزداد مع زيادة نسب التشويب للنسب % (1,3).

◀ حضّر الباحث (Nupur,2010) وآخرون [41] أغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة (ZnO) والمشوبة بالكوبلت بالنسب (x=0,0.02,0.035,0.05,0.075,0.10) ($Zn_{1-x}Co_xO$) بتقنية الطلاء بالبرم للمحلول الغروي (Sol-Gel Spin Coating Technique) وعلى قواعد من الزجاج، بيّنت الدراسة تأثير كل من التشويب بالكوبلت والتلدين بدرجة حرارة ($600^\circ C$) على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين، إذ بيّنت نتائج حيود

الأشعة السينية أن الأغشية المشوبة بنسب التشويب ($x < 0.05$) تمتلك تركيباً متعدد التبلور من النوع السداسي المحكم والاتجاه السائد للتبلور هو (002).

وإن قيمة كل من (فجوة الطاقة، معدل الحجم الحبيبي، معامل الانكسار ومعامل الخمود) تقل مع زيادة نسبة التشويب بالكوبلت، وإن قيم ثوابت الشبكة (Lattice Constants) لأغشية (ZnO:Co) تزداد بنسبة قليلة عن قيمها لأغشية (ZnO) غير المشوبة نتيجة تأثير التشويب بالكوبلت.

أما الأغشية المشوبة بنسب التشويب ($x \geq 0.05$) فإن الأغشية المشوبة تظهر طوراً ثانياً للتبلور يمثل طور تبلور أكسيد الكوبلت في شبكة أكسيد الخارصين مما يؤدي إلى تحول التركيب السداسي المحكم للأغشية إلى التركيب من نوع المكعب.

◀ حَضَرَ الباحث (Soumahoro,2010) وآخرون [42] أغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالحديد وبنسب تشويب مختلفة ($x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15$) ($Zn_{1-x}Fe_xO$) والمرسبة بالتحلل الكيميائي الحراري على قواعد من الزجاج وبدرجة حرارة تحلل ($450^\circ C$)، وبيّنت الدراسة تأثير التشويب بالحديد على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين، إذ أظهرت نتائج فحص (XRD) أن كافة الأغشية المُحضَّرة تمتلك تركيباً متعدد التبلور من النوع السداسي المحكم وذات تجانس جيد والتصاق عالٍ مع القاعدة، وإن قيمة الحجم الحبيبي بحدود (70 nm) وهي تزداد مع زيادة تركيز التشويب، بينما تتناقص قيمة فجوة الطاقة مع زيادة نسبة التشويب ضمن المدى (3.27-3.25 eV)، أما نفاذية الأغشية فقد كانت بحدود (80%) في المنطقة المرئية وهي تقل مع زيادة تركيز التشويب بالحديد.

◀ حَضَّرَت الباحثة (Caglar,2010) وآخرون [43] أغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالمنغنيز بتقنية الطلاء بالبرم للمطول الغروي وعلى قواعد من الزجاج وبسمك (0.4 μm) وبدرجة حرارة الغرفة، إذ بيّنت فحوصات الخصائص التركيبية بتقنية (XRD)، أن كافة الأغشية المُحضَّرة ذات تركيب بلوري من النوع السداسي المحكم وإن اتجاهات التبلور للأغشية تظهر بشدة متساوية في نمط الحيود للمستويات (101)، (002)، (100) وتتبلور الأغشية بطور واحد، ويتحسن تبلورها مع زيادة نسبة التشويب بالمنغنيز، كما أظهر فحص المجهر الإلكتروني

الماسح (Scanning Electron Microscopy) لسطوح الأغشية المُحضَّرة أنَّ معدل الحجم الحبيبي لأغشية (ZnO) بحدود (18 nm) ويقل إلى (12 nm) بزيادة تركيز التشويب بالمنغنيز مما أدى إلى زيادة في انتظام سطوح الأغشية وتحسن جودتها.

وبيَّنت نتائج الفحوصات البصرية أنَّ معدل نفاذية أغشية (ZnO) بحدود (80%) وللأغشية المشوبة (ZnO:Mn) بحدود (63%) وهي تقل مع زيادة نسبة التشويب، وإنَّ قيمة فجوة الطاقة لأغشية (ZnO) بحدود (3.22 eV) وتقل مع زيادة تركيز التشويب بالمنغنيز إلى القيمة (3.19 eV)، وإنَّ قيم عرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة والتي تمثل (طاقة أوريباخ) لأغشية (ZnO) و (ZnO:Mn) كانت على التوالي (0.10 eV) و (0.23 eV) وهي تزداد مع زيادة تركيز التشويب، وإنَّ قيم الانعكاسية للأغشية المُحضَّرة أيضا تقل مع زيادة نسب التشويب بالمنغنيز وضمن المدى (14-19%)، أمَّا قيمة معامل الانكسار للأغشية المشوبة فهي اقل من قيمها للأغشية غير المشوبة، وكذلك تقل قيم كل من الجزء الخيالي لثابت العزل ومعامل الخمود مع زيادة نسب التشويب بالمنغنيز.

◀ درس الباحث (Xing,2010) وآخرون [44] الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد الخارصين المشوب بالسكندايوم (ZnO:Sc) والمحضرة بطريقة التريذ الماكنيتروني الراديوي (R.F.Sputtring) وعلى قواعد من الكوارتز وبدرجات حرارة قاعدة مختلفة .
بيَّنت نتائج (XRD) أنَّ الأغشية المُحضَّرة تمتلك تركيبا متعدد التبلور من النوع السداسي المحكم والاتجاه السائد للتبلور هو (002) في مدى درجة حرارة تحلل (250-300 °C)، وإنَّ فجوة الطاقة تزداد ضمن المدى (3.18 -3.24 eV) مع زيادة درجة حرارة القاعدة، اما لمدى درجة حرارة القاعدة دون (250 °C) فكان الاتجاه السائد لتبلور الأغشية هو (100)، وبيَّنت الفحوصات البصرية أنَّ كافة الأغشية تمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية بحدود (90%) وتزداد نفاذية الأغشية بزيادة درجة حرارة القاعدة وتهبط بحدة في المنطقة فوق البنفسجية بسبب وجود حافة الامتصاص البصرية لمادة الأغشية في هذه المنطقة.

◀ حضَّر الباحث (Chang,2010) [45] جسيمات نانوية لمادة أوكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم (ZnO:V) بطريقة التحلل الحراري باللهب (Flame Spray Pyrolysis-FSP)، إذ بيَّنت نتائج (XRD) أنَّ جسيمات (ZnO:V) ذات تركيب بلوري من النوع السداسي المحكم،

كما أظهر فحص طبوغرافية السطوح (Topography Surfaces) لمسحوق المادة المُحضَّرة باستخدام تقنية (SEM)، أنَّ الجسيمات تمتلك تركيباً نانويّاً على شكل متعدد السطوح خالي من الفجوات وإنَّ معدل قطر الحبيبات بحدود (11.7 nm) عندما تكون نسبة المولارية لـ (V/Zn) تساوي (0.1M).

◀ درس الباحث (Lovchinov, 2010) وآخرون [46] الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم (ZnO:V) والمحضرة بطريقة التريذ الماكنيتروني الراديوي، والمرسبة على قواعد من الزجاج ودرجات حرارة تتراوح بين (150-500 °C) وبتركيز تشويب يتراوح بين (0.86-0.89)%، إذ بيّنت نتائج الفحص بالأشعة السينية أنَّ الأغشية المُحضَّرة ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع السداسي المحكم وتنمو باتجاه سائد (002)، أمّا معدل الحجم الحبيبي فيقل مع زيادة تركيز التشويب ضمن المدى (29-21 nm)، وإنَّ قيمة فجوة الطاقة للأغشية المُحضَّرة تتراوح بين (3.44-3.47 eV). وبيّنت الدراسة البصرية أنَّ كافة الأغشية تظهر نفاذية بحدود (85%) ضمن مدى الأطوال الموجية (500-1000 nm).

◀ حضّر الباحث (Wang,2010) [47] أغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم وبتركييزات تشويب مختلفة % (0,1.8,3.9,10,13) بتقنية التريذ الماكنيتروني بالتيار المستمر وعلى قواعد من الزجاج، بيّنت الفحوصات التركيبية أنَّ الأغشية المُحضَّرة ذات تركيب بلوري من النوع السداسي المحكم وإنَّ عملية التشويب لا تسبب فصلاً في أنماط حيود الأشعة السينية مما يدل على بقاء التركيب البلوري للأغشية المشوبة وعدم تحوله إلى التركيب غير البلوري (عشوائي).

◀ درست الباحثة (Slama,2010) وآخرون [48] الضيائية الفوتونية والخواص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين النانوية المشوبة بالفناديوم (ZnO:V) والمحضرة بطريقة المحلول الغروي، إذ كان الحجم الحبيبي للأغشية المُحضَّرة بحدود (25 nm)، وقد أظهرت النتائج بأنَّ التوهين الضوئي يزداد مع زيادة تركيز التشويب بالفناديوم.

◀ درس الباحث (Wu,2011) وآخرون [49] الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالتيتانيوم (ZnO:Ti) والمحضرة على قواعد من الزجاج وفي درجة حرارة الغرفة بتقنية القوس الكاثودي في الفراغ (Cathode Arc in Vacuum) وبسمك بحدود (0.2 μm) وكذلك درس تأثير التلدين بدرجة حرارة (500 °C) في ظروف مختلفة [باستخدام خليط من غاز الاوكسجين والنايتروجين، باستخدام غاز النايتروجين، باستخدام غاز الأركون، وفي الفراغ] ، إذ بيّنت نتائج (XRD) أنّ كافة الأغشية المُحضّرة تمتلك تركيباً متعدد التبلور والاتجاه السائد للتبلور هو (002)، وكانت قيمة فجوة الطاقة بحدود (3.35 eV)، وكانت قيمة معدل الحجم الحبيبي للأغشية المُحضّرة حسب قياس (AFM) بحدود (7.7 nm)، وإنّ عمليات التلدين المتكررة أدت إلى تحول تركيب الأغشية إلى التركيب العشوائي.

◀ درس الباحث (Okay,2011) وآخرون [50] تأثير التشويب بالنيكل وتأثير التلدين بدرجة حرارة (1000 °C) على الخصائص التركيبية لأغشية أكسيد الخارصين المُحضّرة بطريقة التريز بالتردد الراديوي على قواعد من الياقوت الأزرق وبسمك بحدود (0.1 μm)، إذ شُوبت أغشية أكسيد الخارصين الاحادية التبلور بواسطة زرع أيونات النيكل بنسب مختلفة تتراوح بين (0.25×10^{17} - 1.25×10^{17} ion/cm²).

بيّنت نتائج الفحوصات التركيبية بتقنية (XRD) أنّ كافة الأغشية المُحضّرة تمتلك تركيباً متعدد التبلور ومن النوع السداسي المحكم وذات طور تبلور واحد، كما أظهر فحص الأغشية المُحضّرة بتقنية (SEM) قبل عملية التشويب ان سطوح الأغشية تكون ناعمة جداً ومتجانسة وخالية من التشققات، وإنّ عملية زرع ايونات النيكل في شبكة (ZnO) قد تسببت ببعض الانخلاعات المايكروية لسطوح الأغشية والتي تزداد كثافتها بزيادة نسب التشويب بالنيكل، وإنّ عملية التلدين بدرجة حرارة (1000 °C) أدت إلى تقليل التشققات في سطوح الأغشية وإلى ظهور طور آخر في نمط الحيود للأغشية والذي يمثل طور تبلور أكسيد النيكل (NiO) في شبكة أكسيد الخارصين.

(6-1) هدف الدراسة**(The Aim of Study)**

تهدف الدراسة الحالية إلى:-

◀ تحضير أغشية رقيقة من مادة (ZnO) بتقنية التحلل الكيميائي الحراري ودراسة تأثير التشويب بالفناديوم على الخصائص التركيبية لهذه الأغشية والتي تشمل (المسافة بين المستويات البلورية، ثابت الشبكة، عامل التشكيل، المطاوعة المايكروية، معدل الحجم الحبيبي، كثافة الإنخالات، عدد البلورات لوحدة المساحة وخشونة السطح).

◀ معرفة طبيعة ونوع الانتقالات الالكترونية للأغشية المُحضَّرة من خلال حساب قيم فجوة الطاقة البصرية وطاقة ذبول اورباخ التي تمثل عرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة البصرية.

◀ معرفة مدى تأثير التشويب بالفناديوم على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) والتي تشمل (النفاذية، الأمتصاصية، الأنعكاسية، معامل الأمتصاص، معامل الخمود، معامل الانكسار، ثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي والخيالي والتوصيلية البصرية) ، ومدى الاستفادة من الخصائص الجديدة للأغشية المشوبة في التطبيقات الكهرو بصرية ونوافذ الخلايا الشمسية.

(1-2) مقدمة**(Introduction)**

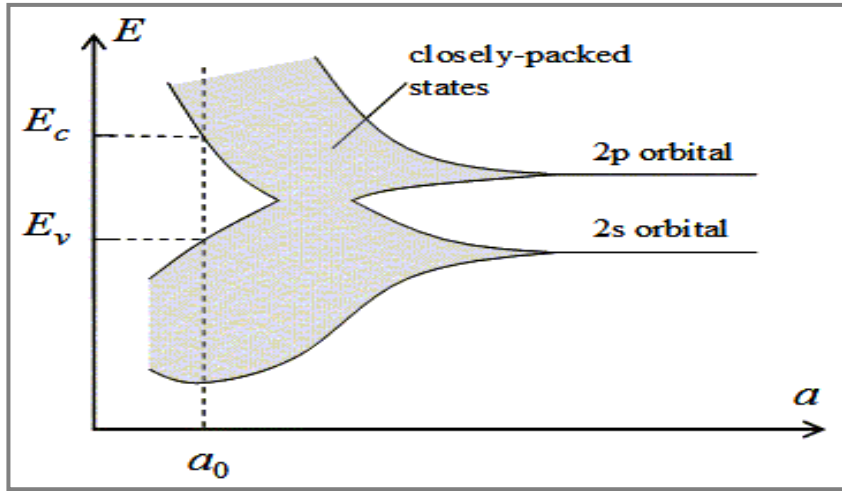
يتضمن هذا الفصل وصفاً عاماً للجانب النظري لموضوع الدراسة الحالية، من حيث الأفكار والمفاهيم الفيزيائية النظرية والإيضاحات العلمية والعلاقات والقوانين الرياضية.

(2-2) نظرية حزم الطاقة في المواد الصلبة**(Energy Band Theory in Solid Materials)**

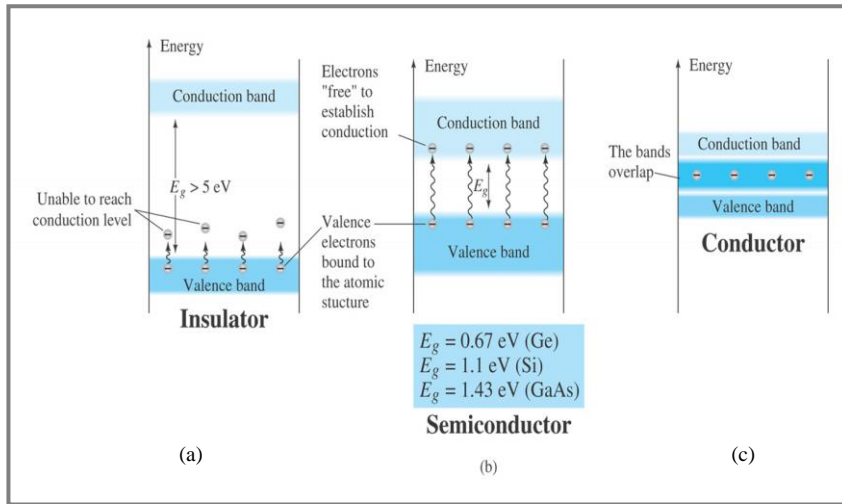
تحدد الخواص البصرية والكهربائية لأيّة مادة صلبة في ضوء تركيب حزم الطاقة لها ومدى إشغالها بالإلكترونات، فالذرات في المواد الصلبة متقاربة جداً بحيث أن إلكتروناتها التساهمية تشكل نظاماً واحداً مشتركاً بين كافة الذرات في البلورة، واستناداً إلى نظرية الحزم في المواد الصلبة فإنه إذا التقى (N) من الذرات في مادة ما فإن كل مستوى يجب أن ينشطر إلى (N) من المستويات الصغيرة جداً، مما يجعل المستويات تبدو وكأنها متصلة الواحدة بالأخرى، ومن ثمّ تفقد كل حزمة ناشئة عن مستوى منفصل هويتها [51]، وفي الحالة التي تقترب فيها الذرات من المسافة المساوية لثابت الشبكة (Lattice Constant)، فإن الحزمة الواحدة المتصلة ستنشطر مرة ثانية إلى حزمتين يفصلهما فاصل لا يمكن للإلكترونات أن تتواجد ضمنه، وتدعى هذه المنطقة بالفجوة الممنوعة (Forbidden Gap)، وتسمى الحزمة التي تعلو الفجوة بحزمة التوصيل (Conduction Band) في حين تدعى الحزمة التي أسفلها بحزمة التكافؤ (Valence Band)، والشكل (1-2) يبيّن حزم الطاقة لمادة الماس (Diamond) الصلبة، وعلى أساس تركيب حزم الطاقة يتم تصنيف المواد إلى مواد موصلة وعازلة وشبه موصلة، أي أنّ هذا التصنيف يرتبط بالتوصيل الكهربائي والذي يتم عن طريق انتقال الإلكترونات ضمن المادة، ولما كان لا بد للإلكترون أن يحتل مرتبة من الطاقة في الحزمة فإنّ انتقاله يجب أن يتم من مرتبة إلى أخرى [52].

فالمواد الموصلة كالمعادن مثلاً تكون فيها حزمة التوصيل أما مشغولة جزئياً بالإلكترونات أو أنّ تكون متداخلة مع حزمة التكافؤ بحيث تختفي فجوة الطاقة، وفي العوازل كثنائي أكسيد السليكون (SiO₂) مثلاً، تكون فجوة الطاقة كبيرة وتكون كافة مستويات الطاقة في حزمة التوصيل شاغرة ولذلك لا يمكن للطاقة الحرارية ولا المجال الكهربائي أن يرفع الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، أما المواد شبه الموصلة فالأواصر الموجودة بين ذراتها تكون متينة بعض الشيء وبذلك فإن الطاقة الحرارية تكسر بعض هذه الأواصر وعندها يتحرر الإلكترون تاركاً فجوة طليقة، وكما مبين في الشكل (2-2)، وإنّ مقدار فجوة الطاقة في المواد

شبه الموصله أقل مما هي عليه في العوازل لذلك يسهل على الإلكترون الانتقال إلى حزمة التوصيل عند وجود الطاقة اللازمة لذلك [2,53].



الشكل (1-2): تكون حزم الطاقة في الماس [54].



الشكل (2-2): مخطط حزم الطاقة في المواد [55].

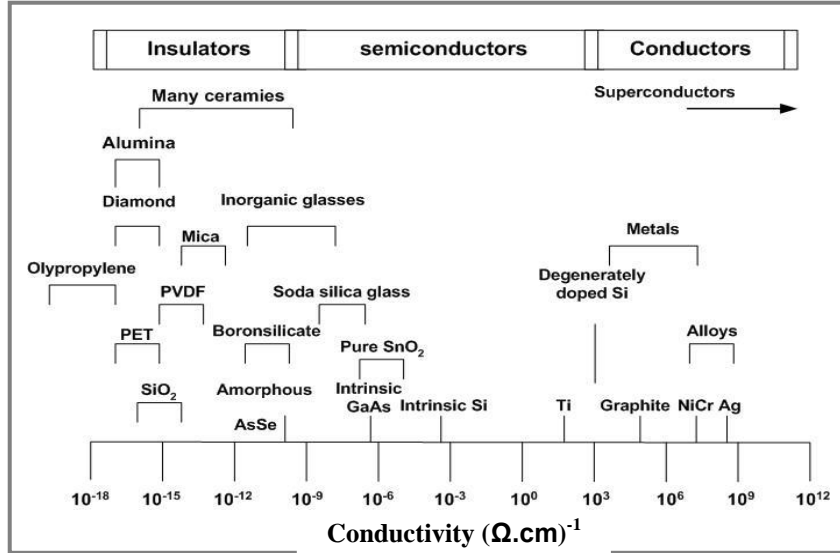
(a) عازل (b) شبه موصل (c) موصل

(Semiconductors)

(3-2) أشباه التوصيلات

بدأ الاهتمام بدراسة المواد شبه الموصله في أوائل القرن التاسع عشر وبعد السبب الرئيس لهذا الاهتمام هو وجود هذه المواد بشكل كبير جداً في الطبيعة، فالسليكون مثلاً مادة شبه موصله وهو المادة الأكثر توفراً في العالم بعد الأوكسجين، إذ تكون مركبات السليكا (الرمال) (25%) من مكونات القشرة الأرضية [56]، وبشكل عام يمكن تقسيم المواد الصلبة من حيث توصيليتها الكهربائية إلى مواد عازلة كالزجاج والكوارتز والتي لها توصيلية واطئة جداً بحدود $(10^{-18}-10^{-8}) (\Omega\text{-cm})^{-1}$ ، ومواد موصله كالمعادن مثل الألمنيوم والفضة التي تكون توصيليتها

عالية جداً في حدود $(10^3-10^8) \text{ } (\Omega\text{-cm})^{-1}$ ، وهناك مواد تقع توصيليتها بين هاتين المجموعتين بحدود $(10^3-10^8) \text{ } (\Omega\text{-cm})^{-1}$ تدعى بالمواد شبه الموصلة [53]، ويُبيّن الشكل (2-3) مديات التوصيلية في المواد العازلة وشبه الموصلة والموصلة لعدد من المواد ذات الأهمية والواقعة ضمن هذه الأصناف [57].



الشكل (2-3): مديات التوصيلية في بعض المواد

العازلة وشبه الموصلة والموصلة.

إنّ حساسية شبه الموصل نتيجة تأثره بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي جعلت منه مادة بالغة الأهمية في التطبيقات الإلكترونية [58]، وأنه يصبح عازلاً عند اقتراب درجة حرارته من الصفر المطلق في حين يصبح موصلاً عند رفع درجة حرارته، وبصورة عامة يمكن إيجاز ميزات أشباه الموصلات بالنقاط الآتية [59,60]:-

- ◀ تمتلك مقاومة ذات معامل حراري سالب.
- ◀ تتأثر توصيليتها بالمجال المغناطيسي.
- ◀ حساسة للضوء من خلال الظاهرة الكهروضوئية.
- ◀ تمتلك نوعين من حاملات الشحنة وهي الإلكترونات (Electrons) والفجوات (Holes) خلافاً لما هو عليه في المعادن.

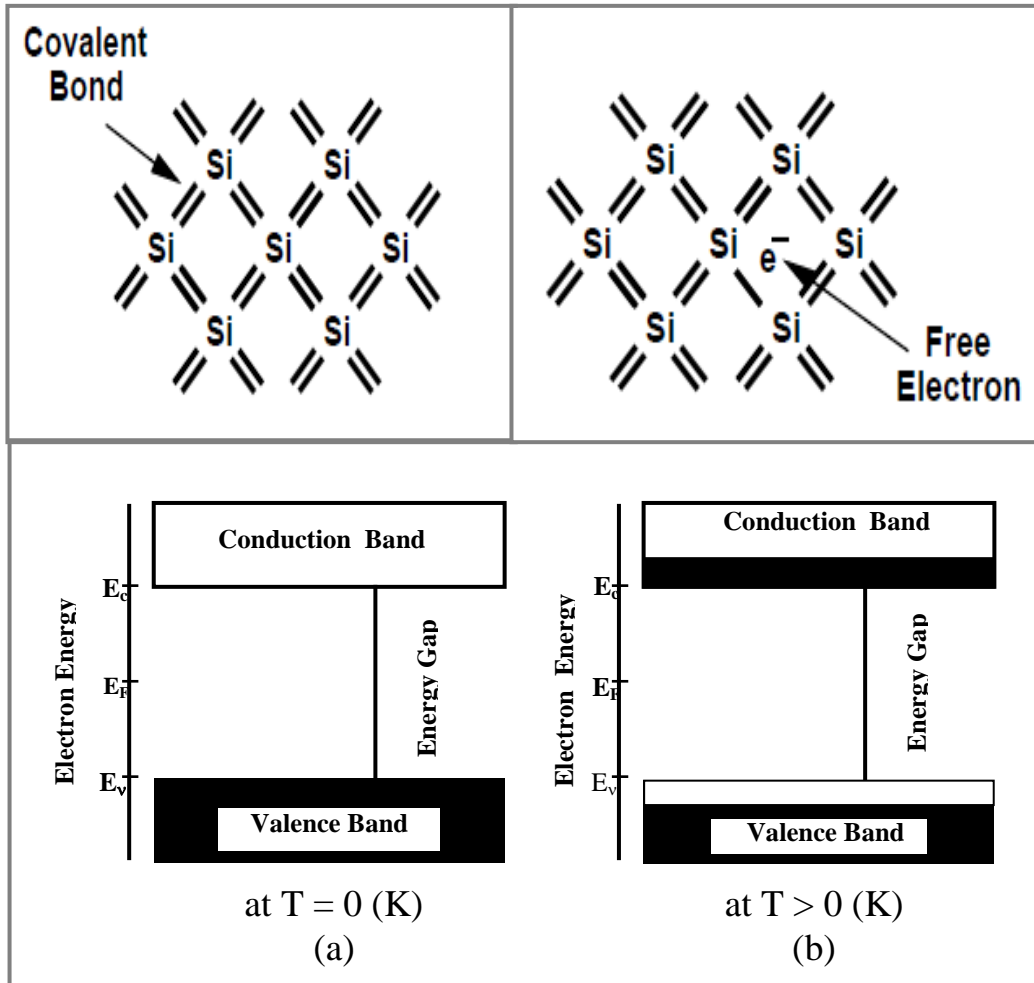
(4-2) مركبات (II-VI) وبعض التطبيقات**(Compounds (II-VI) and Some Applications)**

تتكون هذه المركبات من عنصرين أحدهما من المجموعة الثانية والآخر من المجموعة السادسة من الجدول الدوري مثل (CdS, ZnSe, HgTe)، والأصرة التساهمية تكون الأكثر شيوعاً لهذه المركبات، وتُعد اليوم هذه المركبات ذات فوائد عملية لاستخداماتها الآتية في [61,62]:-

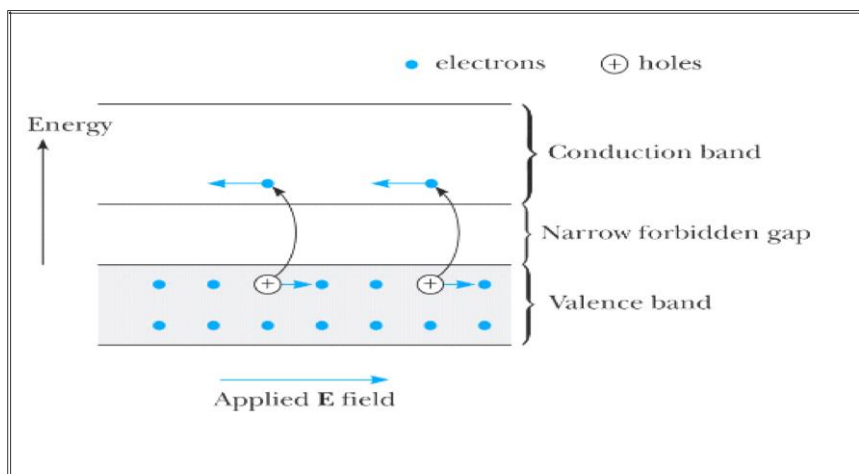
- ◀ متحسسات الغاز (Gas Sensors).
- ◀ الدايودات باعثة الضوء (LED).
- ◀ أنبوبة الأشعة الكاثودية وفسفرة شاشة التلفزيون.
- ◀ المجهر الإلكتروني وشاشة جهاز الأشعة السينية.
- ◀ طبقات نافذة في منظومات الخلايا الشمسية.
- ◀ صناعة الخلايا الشمسية متعددة الطبقات والتي تمتاز بالكلفة الواطئة والكفاءة الجيدة.

(Semiconductors Types)**(5-2) أنواع أشباه الموصلات****(Intrinsic Semiconductors)****(1-5-2) أشباه الموصلات الذاتية**

تدعى أشباه الموصلات النقية والخالية من الشوائب بأشباه الموصلات الذاتية، وفيها تكون حزمة التكافؤ مملوءة كلياً بالإلكترونات في حين تكون حزمة التوصيل فارغة عند درجة حرارة الصفر المطلق [53]، ويوضح الشكل (4-2) تركيب بلورة السليكون (Si) مع مخطط فجوة الطاقة (E_g) عند درجة الصفر المطلق، وعند رفع درجة حرارة المادة شبه الموصلة الذاتية إلى درجات حرارة عالية نوعاً ما، فإن عدداً معيناً من الإلكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ يمكن أن تُثار حرارياً وتنتقل إلى حزمة التوصيل تاركة خلفها عدداً من الفجوات، إنَّ الإلكترونات التي تصل حزمة التوصيل ستملاً هذه الحزمة جزئياً وستكون جاهزة للتوصيل الكهربائي عند تسليط مجال كهربائي عليها، أما الفجوات المتكونة في حزمة التكافؤ فأنها ستحمل شحنة موجبة، وإنَّ وجود هذه الفجوات يُسهل للإلكترون التحرك لشغلها تاركاً فجوة أخرى في مكانها الأصلي ومن ثمَّ تظهر الفجوات وكأنها تتحرك باتجاه المجال وبعكس اتجاه الإلكترونات الحرة [2,59]، وكما مُبيّن في الشكل (5-2).



الشكل (4-2): حزم الطاقة للمواد شبه الموصلة النقية (الذاتية) [2].
 (a) في درجة الصفر المطلق. (b) عند ارتفاع درجة الحرارة.



الشكل (2-5): حركة حاملات الشحنة في شبه موصل ذاتي (بلورة السيلكون) تحت تأثير مجال كهربائي خارجي [63].

(1-1-5-2) مستوى فيرمي في أشباه الموصلات الذاتية

(Fermi Level in Intrinsic Semiconductors)

في شبه الموصل النقي يمكن حساب تغير تركيز أو (كثافة) الإلكترونات في حزمة التوصيل مع درجة الحرارة على وفق العلاقة الآتية:-

$$n = N_C e^{-(E_C - E_F)/k_B T} \dots\dots\dots (1-2)$$

إذ تمثل :

E_F : طاقة مستوى فيرمي. T : درجة الحرارة المطلقة.

k_B : ثابت بولتزمان E_C : طاقة مستوى التوصيل.

N_C : الكثافة الفعّالة (Effective Density) لمستويات الطاقة في حزمة التوصيل وهي تعتمد على الكتلة الفعّالة للحامل في حزمة التوصيل وعلى درجة الحرارة وعلى النحو الآتي [1,7]:

$$N_C = 2 \left[\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2} \right]^{3/2} \dots\dots\dots (2-2)$$

إذ تمثل :

h : ثابت بلانك m_n^* : الكتلة الفعّالة للإلكترون :

ويمكن حساب تغير تركيز الفجوات مع درجة الحرارة بحسب العلاقة الآتية:

$$p = N_V e^{-(E_F - E_V)/k_B T} \dots\dots\dots (3-2)$$

إذ تمثل :

E_V : طاقة مستوى التكافؤ.

N_V : الكثافة الفعّالة لمستويات الطاقة في حزمة التكافؤ وقيمتها تساوي :

$$N_V = 2 \left[\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2} \right]^{3/2} \dots\dots\dots (4-2)$$

إذ تمثل : m_p^* الكتلة الفعّالة للفجوات.

ومن المعروف أن تركيز الإلكترونات يكون مساوياً لتركيز الفجوات في شبه الموصل الذاتي أي أن:

$$n = p = n_i$$

إذ تمثل: n_i كثافة حاملات في شبه الموصل النقي.

وبمساواة المعادلتين (1-2) و(3-2) وإجراء الحل اللازم نحصل على:

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} - \frac{1}{2} k_B T \ln\left(\frac{N_C}{N_V}\right) \dots\dots (5-2)$$

وإذا ما تساوت N_C و N_V فإن:

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} \dots\dots\dots (6-2)$$

وهكذا يظهر من المعادلة (6-2) أن مستوى فيرمي يكون في وسط فجوة الطاقة التي تفصل بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل، ونلاحظ أيضاً من المعادلة (5-2) أن مستوى فيرمي يقع في منتصف فجوة الطاقة عند درجة حرارة الصفر المطلق، وكما في الشكل (4-2)، وفي كل الأحوال فإن ارتفاع درجة الحرارة أو اختلاف (m_n^*) و (m_p^*) لن يؤثر على موقع مستوى فيرمي إلا بدرجة قليلة جداً.

ولتغير درجة الحرارة أثر كبير في تغير تركيز حاملات وزيادة أو نقصان فجوة الطاقة، فبتعويض المعادلة (6-2) في (1-2) نحصل على:

$$n = N_C e^{-E_g/2k_B T} \dots\dots\dots (7-2)$$

$$E_g = E_C - E_V \dots\dots\dots (8-2)$$

ومن المعادلة (7-2) نلاحظ أن عدد الإلكترونات في حزمة التوصيل يتناسب مع $e^{-E_g/2k_B T}$ ، لذلك فإن تركيز حاملات سوف يزداد بازدياد درجة الحرارة ويقل بثبوت درجة الحرارة وزيادة فجوة الطاقة، على اعتبار أن موقع مستوى فيرمي لم يتأثر بتغير درجة الحرارة [59,64].

(2-5-2) أشباه الموصلات غير الذاتية (Extrinsic Semiconductors)

تُعد عملية التحكم بتوصيل أشباه الموصلات عن طريق الحرارة أمراً غير مرغوب فيه بالنسبة للنبائط المصنعة من أشباه الموصلات الذاتية، لذلك وجدت طريقة أخرى وهي إضافة نسب قليلة ومحدودة من الشوائب (Impurities) إلى بلورة شبه الموصل.

وتدعى هذه العملية بالتطعيم (Doping)، وتعرف كمية الشوائب المضافة بمنسوب التطعيم (Doping Level)، وتسمى أشباه الموصلات في هذه الحالة بأشباه الموصلات غير الذاتية (المطعمة)، كما أنّ إضافة الشوائب لأشباه الموصلات يعمل على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفجوة الممنوعة بين حزمتي التوصيل والتكافؤ [63]، لذا فمن الضروري التعرف على الأسلوب الذي تتشكل به هذه المستويات الجديدة لطاقة الشوائب.

(Shallow Impurities) الشوائب السطحية (1-2-5-2)

يحدث التشويب السطحي عند تطعيم عناصر المجموعة الرابعة (IV) بشوائب خماسية التكافؤ أو ثلاثية التكافؤ وينتج مانحات سطحية (Shallow Donors) أو قابلات سطحية (Shallow Acceptors) على التوالي [65]، وقد عرّف (Seegar) الشوائب السطحية على إنها تلك الشوائب التي تعطي مانحات أو قابلات سطحية ولها فسحة طاقة بحدود (0.01 eV) [66]، وثبت عملياً أنّ مستويات الشوائب المانحة تقع أسفل قليلاً من حزمة التوصيل ومستويات الشوائب القابلة تقع أعلى قليلاً من حزمة التكافؤ [53]، وكما في الشكل (6-2a,b) [7]، فعند إضافة شوائب خماسية التكافؤ مثل الزرنيخ (As) إلى شبه موصل نقي رباعي التكافؤ مثل السليكون (Si) فسوف تتحد الإلكترونات الأربعة للذرة الشائبة مع الإلكترونات الأربعة للسليكون مكونة أوامر تساهمية، وإنّ كل ذرة شائبة تولد إلكترونات زائداً وبذلك يتكون عدد من الإلكترونات في شبه الموصل، تعمل هذه الإلكترونات على تكوين مستويات طاقة سطحية تقع مباشرة أسفل حزمة التوصيل وتنتقل الإلكترونات من هذه المستويات إلى حزمة التوصيل عند اكتسابها الطاقة الكافية دون أن تخلف ثقباً في حزمة التكافؤ، تدعى هذه المستويات السطحية بالمستويات المانحة (Donor Levels) وتدعى الذرة الشائبة بالذرة المانحة (Donor Atom) ويكون شبه الموصل من النوع السالب (n-type) [59]، كما في الشكل (6-2 a)، وتُعطى طاقة تأين المانحات (ΔE_D) بالعلاقة الآتية [53]:

$$\Delta E_D = \frac{m_n^* e^4}{8 (\epsilon_1 \epsilon_0 h)^2} \dots \dots \dots (9-2)$$

إذ إنّ :

e : شحنة الإلكترون. ϵ_0 : سماحية الفراغ.

ϵ_1 : الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي.

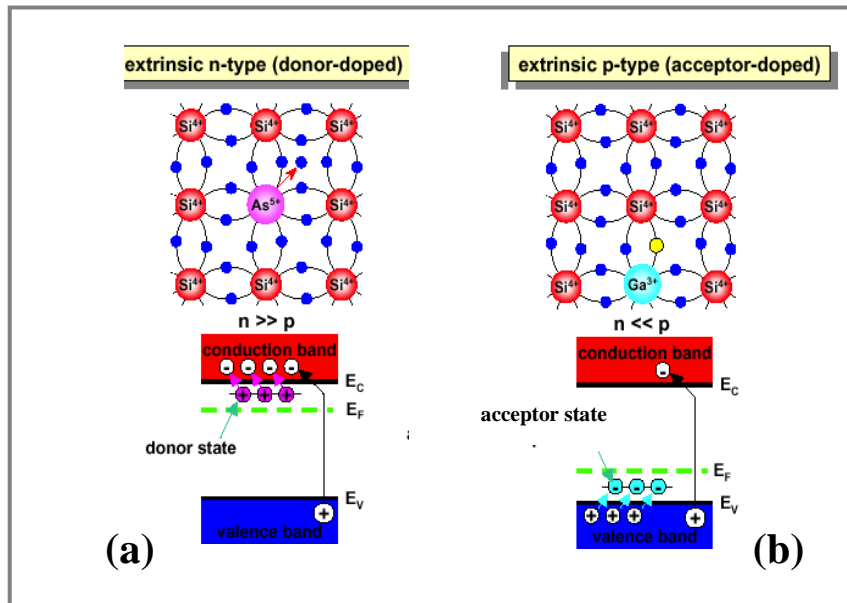
ويتضح من المعادلة (9-2) أنّ طاقة الذرة المانحة تتأثر بالجزء الحقيقي لثابت العزل للبلورة.

أما عند إضافة شائبة ثلاثية التكافؤ مثل الغاليوم (Ga) إلى ذرّة السليكون الرباعية التكافؤ فإنّ الإلكترونات الثلاثة للذرّة الشائبة تشترك في تكوين الأواصر التساهمية مع ذرّة السليكون، وإنّ هذه الأواصر تحتاج إلى إلكترون واحد لكي تكتمل، حيث ينتقل هذا الإلكترون من الأواصر المجاورة، عندئذ تكتمل أواصرها تاركة فراغاً في الأصرة التي فقدت إلكترونها، وبذلك يكون عدد كافي من الفجوات تعمل على تكوين مستويات طاقة سطحية تقع مباشرة فوق حزمة التكافؤ، تدعى المستويات السطحية هذه بالمستويات القابلة (Acceptor Levels)، أما الذرّة الشائبة فتدعى بالذرّة القابلة (Acceptor Atom) ويكون شبه الموصل من النوع الموجب (p-type) [59] وكما في الشكل (b-2-6)، وتُعطى طاقة تأين القابلات ΔE_A () بالعلاقة الآتية [53]:

$$\Delta E_A = \frac{m_p^* e^4}{8 (\epsilon_1 \epsilon_0 h)^2} \dots \dots \dots (10-2)$$

إذ إنّ:

m_p^* : الكتلة الفعّالة للفجوات.



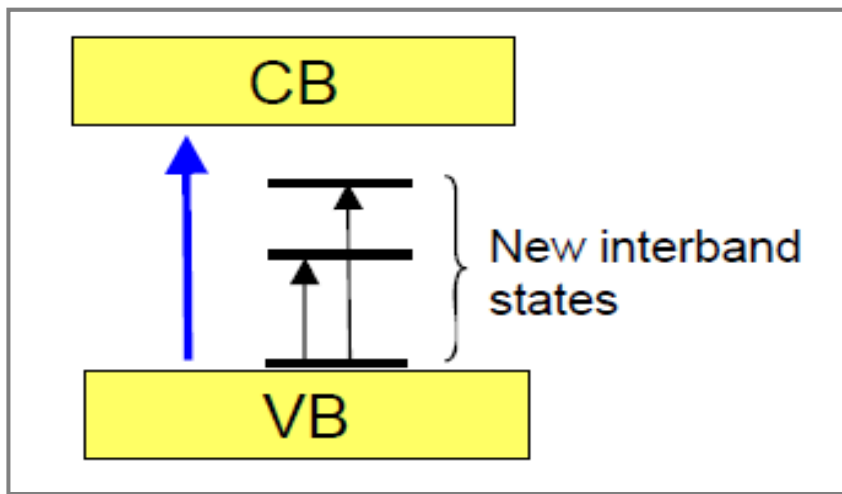
الشكل (6-2): الشوائب السطحية [7].

(a) شوائب سطحية مانحة. (b) شوائب سطحية قابلة.

(2-2-5-2) الشوائب العميقة

(Deep Impurities)

يحدث التشويب العميق بصورة طبيعية عن طريق إضافة الشوائب في أثناء عملية إنماء البلورة وانتشارها، إذ تعمل هذه الشوائب على نمو مستويات طاقة تقع بين حزمتي التوصيل والتكافؤ وتتكون في البلورة ذرات وسطية (Interstitial Atoms) طاقة تأينها مساوية أو أكبر من فجوة الطاقة [67]، وإن هذه المجاميع المفرغة ليس لها دور كبير في انتشار الكترونات حرة أو فجوات ولكنها تميل إلى تكوين فخاخ (Traps) في مستويات طاقة منزوعة من حزمتي التوصيل والتكافؤ كما في الشكل (7-2).



الشكل (7-2): تكوّن حالات الطاقة الموضعية داخل فجوة الطاقة

نتيجة إضافة الشوائب لأشباه الموصلات [51].

(3-5-2) مستوى فيرمي في أشباه الموصلات غير الذاتية

(Fermi Level in Extrinsic Semiconductors)

لإيجاد مستوى فيرمي في أشباه الموصلات ذات النوع السالب، نجد أولاً عدد الذرات المتأينة باستخدام المعادلة (1-2) وبوضع (n) مساوية لعدد ذرات الشوائب المانحة (N_D) وعلى النحو الآتي:

$$n = N_D = N_C e^{-(E_C - E_F)/k_B T} \dots\dots\dots(11-2)$$

وبعد تبسيط المعادلة نحصل على:

$$E_F = E_C - K_B T \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \dots\dots\dots(12-2)$$

وتُستخدم أيضاً معادلة (2-5) لإيجاد مستوى فيرمي في أشباه الموصلات ذات النوع الموجب وذلك بالتعويض عن (P) بعدد ذرات الشوائب القابلة (N_A) وكما يأتي:

$$p = N_A = N_V e^{-(E_F - E_V)/k_B T} \dots (13-2)$$

وبعد التبسيط نحصل على:

$$E_F = E_V + k_B T \ln \left(\frac{N_V}{N_A} \right) \dots (14-2)$$

ومن المعادلتين أعلاه نلاحظ أنه عند زيادة التطعيم في شبه الموصل من النوع السالب فإن مستوى فيرمي سوف يزحف مبتعداً عن وسط الفجوة الممنوعة مقترباً من حزمة التوصيل، أما عند زيادة التطعيم في شبه الموصل من النوع الموجب فإن مستوى فيرمي سوف يزحف مبتعداً عن وسط الفجوة الممنوعة مقترباً من حزمة التكافؤ كما في الشكل (6-2 a,b). ويتأثر مستوى فيرمي أيضاً بدرجة الحرارة فهو يهبط بارتفاع درجة الحرارة ويستمر بالهبوط في شبه الموصل السالب حتى يصل إلى وسط فجوة الطاقة التي تمثل حالة شبه الموصل الذاتي [2,59,68].

(6-2) التركيب البلوري لأشباه الموصلات

(Crystalline Structure for Semiconductors)

تُقسم أشباه الموصلات من حيث التركيب البلوري إلى [69]:

(1-6-2) أشباه الموصلات البلورية (Crystalline Semiconductors)

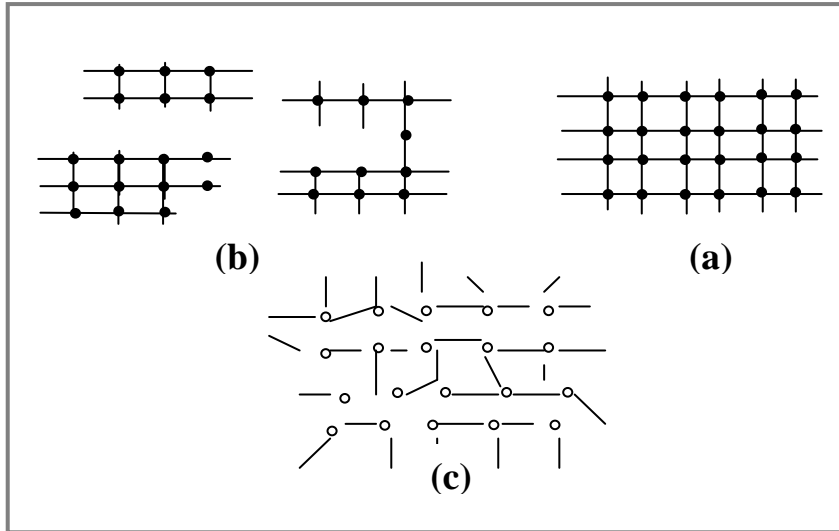
تكون ذراتها مرتبة بشكل منتظم في الشبكة البلورية، أي تكون ذراتها مرتبة بشكل دوري مكونة تشكياً ثلاثي الأبعاد ويسمى هذا الترتيب بالترتيب طويل المدى (Long-range order) ولهذا فهي تمتلك نوعاً من التماثل البلوري ويمكن عدها أنموذجاً هندسياً معيناً يسمى بوحدة الخلية (Unit Cell)، وهناك نوعان من هذه البلورات:-

◀▶ البلورات أحادية التبلور (المفردة) (Single Crystal)

وتمتد فيها دورية الأنموذج البلوري بالأبعاد الثلاثة خلال البلورة بأكملها، وكما مبين في الشكل (8-2 a).

◀▶ البلورات متعددة التبلور (Polycrystalline)

وفيها لا تمتد دورية الأنموذج البلوري خلال البلورة، بل تنتهي عند حدود داخل البلورة تدعى حدود الحبيبات (Grain-Boundaries)، كما في الشكل (8-2 b).



الشكل (8-2): تركيب المواد الصلبة تبعاً لترتيب ذراتها [69].

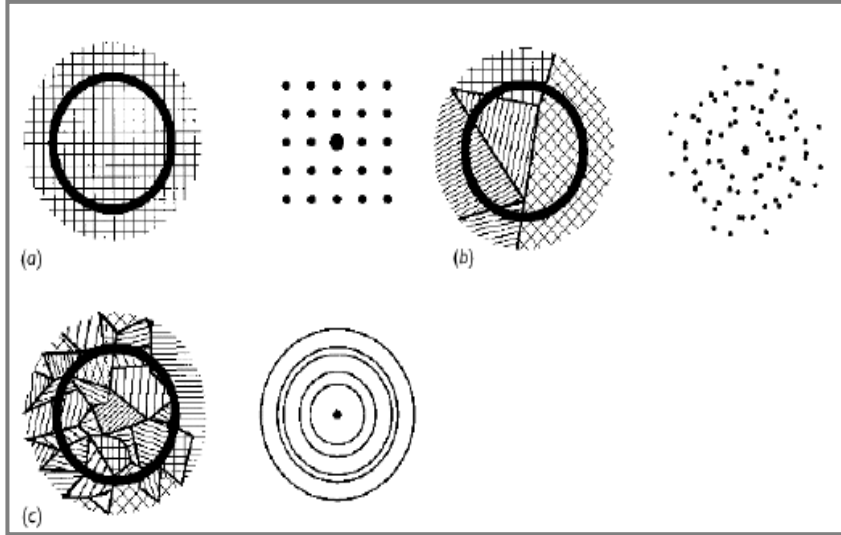
(a) أحادية التبلور (b) متعددة التبلور (c) عشوائية

(2-6-2) أشباه الموصلات العشوائية (Amorphous Semiconductors)

تترتب ذراتها بترتيب دوري قصير المدى (Short-range order)، وبشكل عشوائي مكونة تشكيلة معقدة، ولا يعد تركيبها تكراراً لأي وحدة خلية، أي أنّ ذراتها لا تعيد ترتيب نفسها بنظام معين وبشكل دوري بالأبعاد الثلاثة كما هو الحال في المواد البلورية، وتفقد ترتيبها الدوري على بعد مسافات أكبر من اثنين أو ثلاثة أنصاف أقطار ذرية مع احتمالية تحقق الانتظام ضمن مديات قصيرة فقط، كما في الشكل (8-2c).

أمّا سبب وجود هاتين الحالتين (المتبلورة وغير المتبلورة) فيعود إلى الطريقة التي تحضر بها المواد والكيفية التي تتكون بها، فعندما تسنح الفرصة للذرات لكي ترتب نفسها وتكون طاقتها أقل ما يمكن تنتج عنها مادة بلورية، وعندما لا تُتاح الفرصة لها لترتيب نفسها فأنها تتجمع عشوائياً وتكون طاقتها أكبر من حالة الذرات المتجمعة بانتظام فينتج عنها مادة صلبة غير متبلورة [56,69].

إنّ نمط حيود الأشعة السينية للمواد الصلبة (التي يكون فيها الاعتماد على اعتبار أنّ الذرات تمثل مراكز التشتت) يظهر بشكل بقع مضيئة متميزة ومنفصلة بعضها عن بعض للمواد أحادية التبلور وبشكل حلقات مضيئة حادة متركزة بالنسبة للمواد متعددة البلورات، أمّا المواد العشوائية فإنّ نمط الحيود لها يظهر بشكل حلقات عريضة متداخلة ومتحدة المركز، وإنّ شدة أضائها تخفت سريعاً مع زيادة زاوية الحيود [70]، وكما مبيّن في الشكل (9-2).



الشكل (9-2): حيود الأشعة السينية (XRD) لأغشية رقيقة [70]
(a) أحادية التبلور (b) متعددة التبلور (c) عشوائية

(7-2) حيود الأشعة السينية وقانون براك

(X-Ray Diffraction and Bragg's Law)

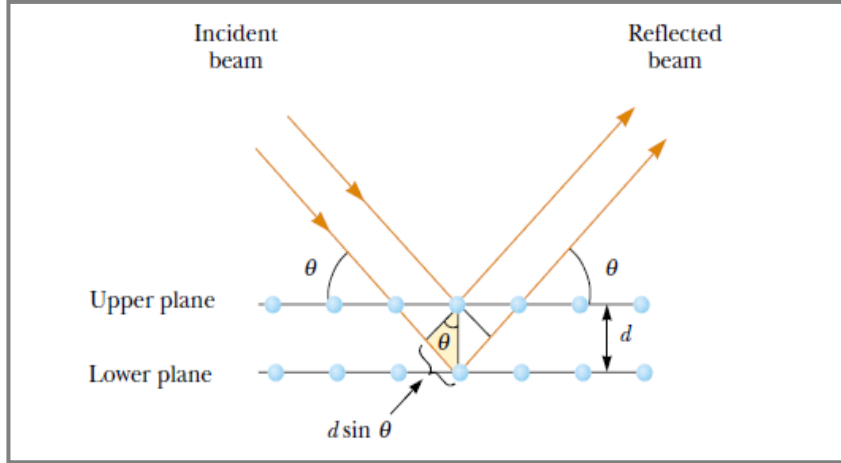
الأشعة السينية عبارة عن موجات كهرومغناطيسية تقع في منطقة الطيف المحصورة بين منطقة طيف الأشعة فوق البنفسجية ومنطقة طيف أشعة غاما، وتتراوح أطوالها الموجية ما بين $(0.1-100) \text{ \AA}$ وهذا المدى لأطوالها الموجية من مرتبة المسافة البينية للذرات في المادة لذلك تستخدم في تجارب الحيود البلوري للتعرف على التركيب البلوري لمادة ما، ودراسة الترتيب الذري في الشبكة أو حتى تصويره وذلك بإسقاط حزمة من الأشعة السينية بزاوية (θ) على المستويات البلورية.

إذ تُعد تقنية حيود الأشعة السينية مصدراً أساسياً للمعلومات الدقيقة عن البنية البلورية، حيث يعتمد المبدأ العام للحيود على ظاهرة التداخل التي تحدث عندما تنتشر حركة أيّة موجة عند عدد من المراكز ونتيجة ذلك إما تداخلاً بناءً (Constructive Interference) أو تداخلاً أتلافياً (Destructive Interference)، لقد تمكن العالم الإنكليزي (W.L. Bragg) من فرض أنموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه حيود الأشعة السينية من البلورة بعد سقوطها عليها، وينص هذا الأنموذج على أن المستويات المختلفة التي تكونها ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية، ويبيّن الشكل (10-2) الطريقة التي استنتج بها (براك) قانونه على الصورة الآتية [64,71]:

$$n_r \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots (15-2)$$

إذ إنَّ:

- n_r : مرتبة الإنعكاس.
- θ : زاوية سقوط الأشعة السينية أو زاوية براك.
- λ : الطول الموجي.
- d_{hkl} : المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين.



الشكل (10-2): المستويات البلورية وقانون براك [73].

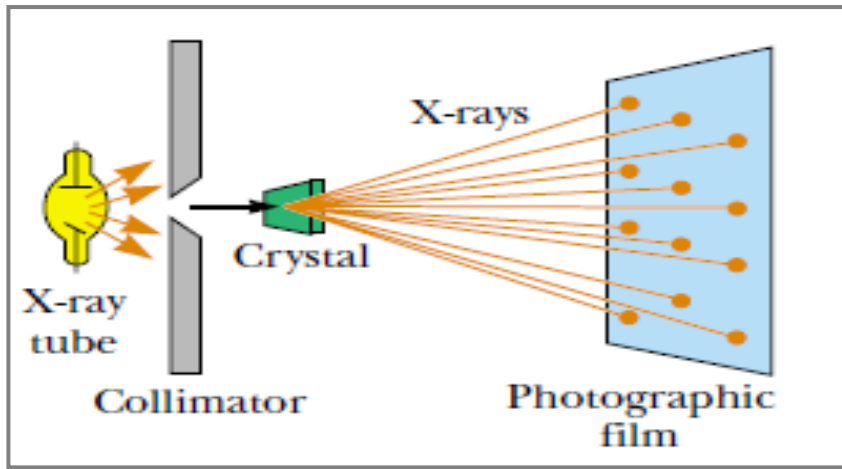
إنَّ انعكاس (براك) يمكن أن يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة للحصول على انعكاس من مستوى بلوري معين له إحداثيات ميلر (hkl)، أصغر أو مساوي لضعف المسافة البينية (d_{hkl}) بين مستويين متعاقبين في البلورة، أي أنَّ شرط (براك) اللازم للانعكاس هو [71]:

$$\lambda \leq 2d_{hkl} \dots\dots\dots (16-2)$$

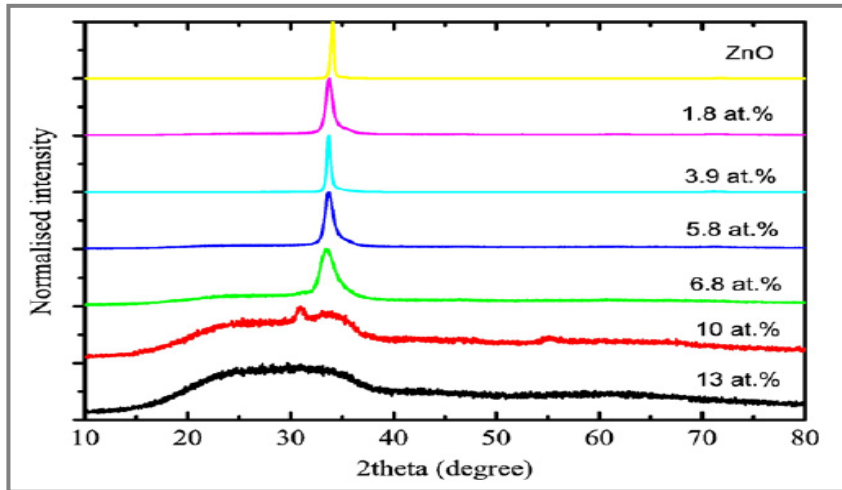
ولغرض الحصول على نمط حيود الأشعة السينية الذي ينطبق عنده هذا القانون تم تصميم بعض الطرائق التجريبية ومنها [72]:-

- ◀ طريقة لاوي (Laue Method) .
- ◀ طريقة تدوير البلورة (Rotating-Crystal Method) .
- ◀ طريقة تذبذب البلورة (Oscillating-Crystal) .
- ◀ طريقة المسحوق (Powder Method) .

إنَّ كافة الطرائق مبنية على أساس تغير قيمة الزاوية (θ) بشكل مستمر أو تغير قيمة (λ) في أثناء إجراء عملية التشخيص، ويبيّن الشكل (11-2) طريقة تشخيص المادة من حيث بناؤها البلوري بواسطة حيود الأشعة السينية، فعند دوران العينة بزاوية (θ) يكون الكاشف قد دار بزاوية (2θ) و عليه فإنّ الزوايا المسجلة على شريط الورق تمثل ضعف الزاوية في قانون براك، على شرط أن تكون الأشعة السينية أحادية الطول الموجي، وبذلك يمكن حساب قيمة (d_{hkl}) من المعادلة (15-2) إذا عُلمت (λ) و (θ)، كما يُبيّن الشكل (12-2) مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة (ZnO) والمشوبة بالفناديوم ($ZnO:V$) ولنسب تشويب مختلفة والمحضرة بطريقة التريز الماكنيتروني.



الشكل (11-2): التشخيص بالأشعة السينية [73].



الشكل (12-2): نمط حيود الأشعة السينية لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالفناديوم

($ZnO:V$) والمحضرة بالتريز الماكنيتروني [37].

(Structural Factors)

8-2) العوامل التركيبية

(Interplaner Distance)

1- المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl})

تُحسب المسافة بين المستويات البلورية باستخدام قانون براك وبموجب العلاقة (2-15).

(Lattice Constants)

2- ثوابت الشبكة (a_0, c_0)

هنالك ثابتي شبكة بالنسبة للتركيب السداسي وهما (a_0, c_0)، ويتم حسابهما بموجب العلاقة

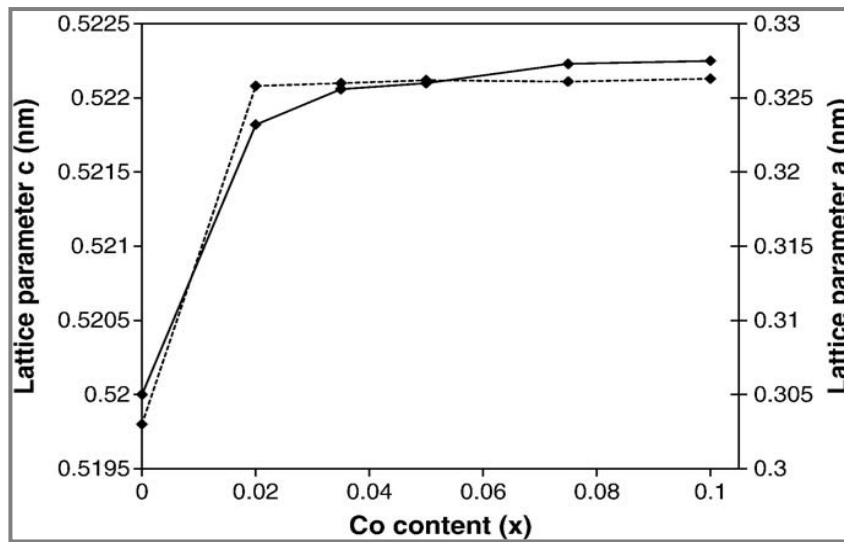
الآتية [74]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} \right) + \frac{l^2}{c_0^2} \dots\dots(17-2)$$

إذ إنَّ hkl تمثل معاملات ميلر.

ويُبيّن الشكل (2-13) تأثير التشويب بالكوبلت على قيم ثوابت الشبكة لأغشية أكسيد

الخاصين المحضرة بطريقة المحلول الغروي.



الشكل (2-13): تغير قيم ثوابت الشبكة نتيجة التشويب بالكوبلت لأغشية أكسيد الخاصين

المحضرة بطريقة المحلول الغروي [41].

(Texture Coefficient)

3- عامل التشكيل ($T_{c(hkl)}$)

يمكن وصف الاتجاه السائد لمستوى البلورة (hkl) في الأغشية متعددة التبلور بمعادلة

: [75] (Joseph and Manoj)

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}}{\frac{1}{M} \sum I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}} \dots\dots\dots(18-2)$$

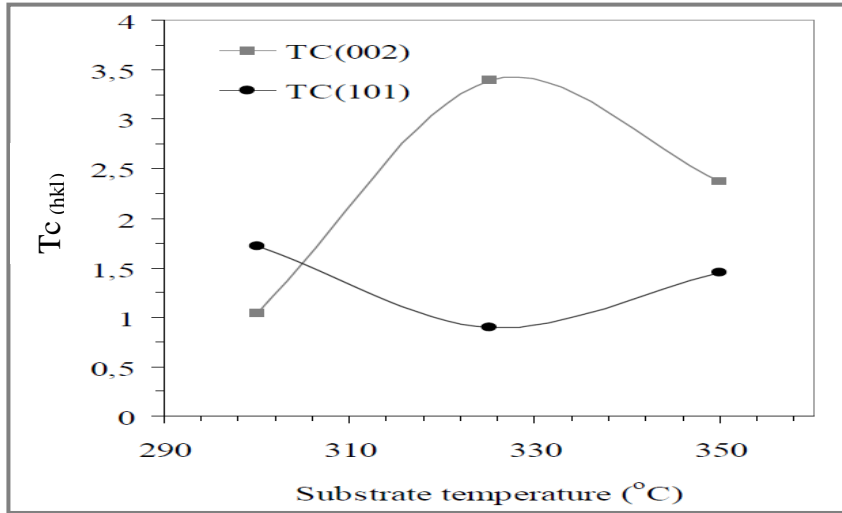
إذ إنَّ :

$I_{(hkl)}$: الشدة المُقاسة.

$I_{o(hkl)}$: الشدة في البطاقة القياسية (ICDD).

M : تمثل عدد القمم في نمط حيود الأشعة السينية.

ويُبيّن الشكل (14-2) تأثير درجة حرارة القاعدة على قيم عامل التشكيل لأغشية أكسيد الخارصين المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.



الشكل (14-2): تغير عامل التشكيل مع درجة حرارة القاعدة لأغشية أكسيد الخارصين المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري [76].

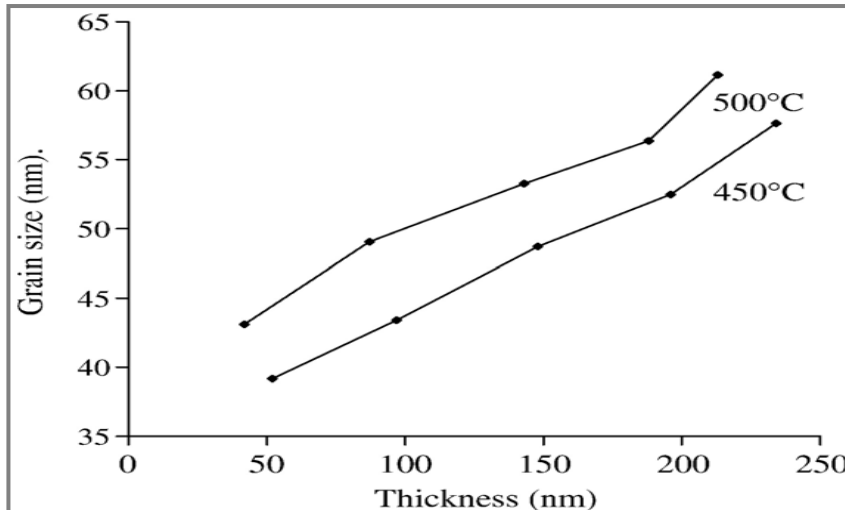
4- معدل الحجم الحبيبي (D_{av}) (Average Grain Size)

يُحسب معدل الحجم الحبيبي من علاقة شيرر [77]:

$$D_{av} = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \dots\dots\dots(19-2)$$

إذ إنَّ: B هي عرض المنحنى عند منتصف الذروة العظمى (FWHM).

والشكل (15-2) يُبيّن علاقة الحجم الحبيبي مع السمك لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالنحاس والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ولدرجتي حرارة تحلل.



الشكل (15-2): تغير الحجم الحبيبي مع تغير السمك لأغشية (ZnO:Cu) المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري [35].

5- المطاوعة المايكروية (S) (Micro Strain)

تنتج المطاوعة المايكروية عن الإجهادات المايكروية والشد المايكروي في الشبكة والتي تسبب انحراف ثابت الشبكة (C_o) للتركيب السداسي عن قيمته في البطاقة القياسية (ICDD) ويُحسب هذا الانحراف على وفق العلاقة الآتية [78]:

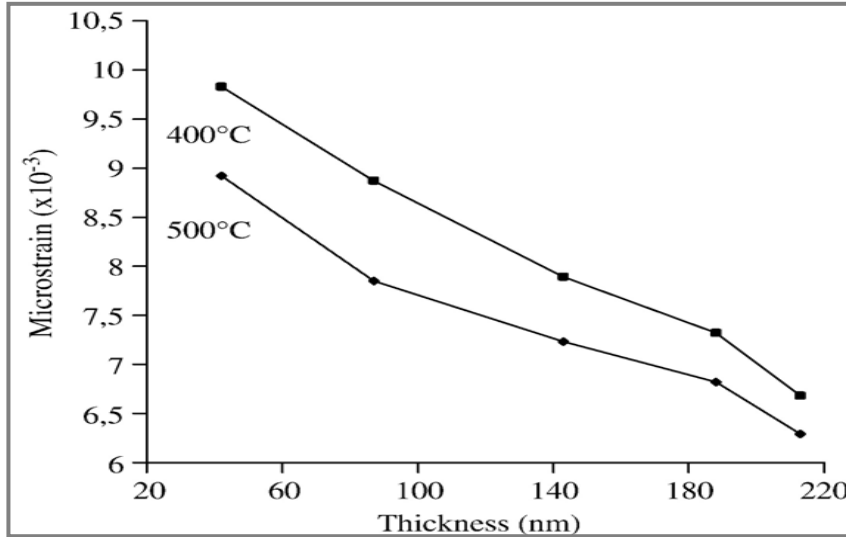
$$S = \frac{|C_{o(ICDD)} - C_{o(XRD)}|}{C_{o(ICDD)}} \times 100\% \dots\dots(20-2)$$

إذ إنَّ :

$C_{o(ICDD)}$: قيمة ثابت الشبكة (C_o) في البطاقة القياسية (ICDD).

$C_{o(XRD)}$: القيمة المحسوبة لثابت الشبكة (C_o).

ويُبيّن الشكل (16-2) تأثير تغير السمك على قيم المطاوعة المايكروية لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالنحاس المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ودرجاتي حرارة تحلل.



الشكل (2-16): المطاوعة المايكروية كدالة للسلك لأغشية (ZnO:Cu) المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري ولدرجتي حرارة تحلل [35].

(Dislocations Density)

6- كثافة الانخلاعات (δ)

تمثل كثافة الانخلاعات عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة المساحة في تلك البلورة وهي النسبة بين الطول الكلي لكافة خطوط الانخلاع وحجم البلورة وتحسب كثافة الانخلاعات باستخدام علاقة (Williamson and Smallmans) [79].

$$\delta = \frac{1}{D_{av}^2} \dots \dots \dots (21 - 2)$$

(Number of Crystals)

7- عدد البلورات (N_o)

يتم حساب عدد البلورات لوحدة المساحة على وفق العلاقة الآتية [80]:

$$N_o = \frac{t}{D_{av}^3} \dots \dots \dots (22 - 2)$$

إذ إنَّ t تمثل سمك الغشاء الرقيق.

(9-2) الخواص البصرية لأشباه الموصلات البلورية**(Optical Properties Of Crystalline Semiconductors)**

تُعد دراسة الخواص البصرية لأشباه الموصلات ذات أهمية علمية كبيرة لكونها تزودنا بالكثير من المعلومات عن نوعية الانتقالات الإلكترونية التي تحدث في المادة وعن قيمة فجوة الطاقة البصرية وقيم الثوابت البصرية الأخرى.

(1-9-2) تفاعل الضوء مع شبه الموصل**(Interaction of Light with Semiconductor)**

عند سقوط شعاع من ضوء أحادي اللون عمودياً على مقطع من سطح شبه موصل فإن جزءاً من هذا الشعاع سينعكس، وينفذ الجزء المتبقي، وإنَّ شعاع الضوء النافذ يُمتص في داخل البلورة وذلك لأن طاقته كافية لإثارة الإلكترونات وتحويلها من مراتب الطاقة الواطئة المشغولة إلى مراتب الطاقة العالية غير المشغولة، وبما أنَّ هناك عدداً كبيراً من المراتب المشغولة بالإلكترونات في حزمة التكافؤ وعدداً كبيراً أيضاً من المراتب الفارغة في حزمة التوصيل يفصلها عن بعضها الفجوة الممنوعة، فإنَّ احتمالية الامتصاص تكون كبيرة جداً عندما تكون طاقة فوتونات الضوء الساقط أكبر من طاقة الفجوة الممنوعة (E_g) لشبه موصل، وإنَّ نسبة امتصاص الضوء الداخل يتناسب طردياً مع شدة الضوء الساقط (تدفق الفوتونات) عند طول موجي معين [81,82]، وهذه الظاهرة الفيزيائية شائعة الحدوث وتؤدي إلى اضمحلال في شدة الضوء أحادي اللون أُسيّاً عند مروره خلال شبه الموصل، ويُعبر عنها رياضياً على النحو الآتي [53,83]:

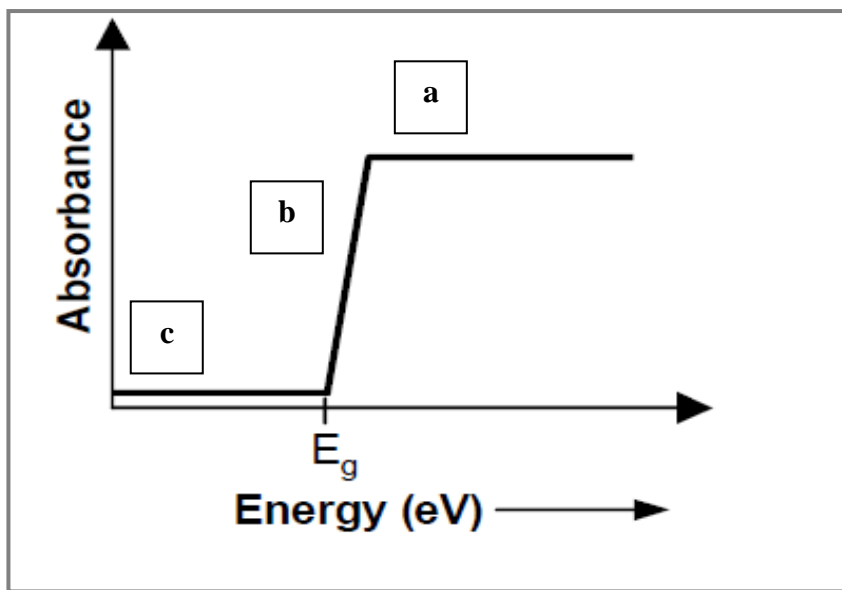
$$I_t = I_i e^{-\alpha t} \dots\dots\dots (23-2)$$

إذ إنَّ :

(α) : تُعرف بمعامل الامتصاص (Absorption Coefficient) وهي صفة من صفات المادة، وإنَّ النسبة بين الشدة النافذة إلى الشدة الساقطة (I_t/I_i) تتناسب عكسياً مع سمك المادة (t) وتسمى بالنفادية.

(10-2) الخواص البصرية لأشباه الموصلات المتعددة التبلور**(Optical Properties for Polycrystalline Semiconductors)****(1-10-2) حافة الامتصاص الأساسية (Fundamental Absorption Edge)**

تُعرف بأنها الزيادة السريعة الحاصلة في الامتصاص عندما تكون طاقة الإشعاع الممتص مساوية تقريباً لفجوة الطاقة البصرية، و عليه فإن حافة الامتصاص الأساسية تمثل أقل فرقاً في الطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل [83,84]، والشكل (17-2) يُمثل الشكل العام لحافة الامتصاص الأساسية في أشباه الموصلات.



الشكل (17-2): الشكل العام لحافة الامتصاص الأساسية في أشباه الموصلات [85].

(a) منطقة الامتصاص العالي (b) منطقة الامتصاص الأساسي (c) منطقة الامتصاص الواطئ

تُعد عملية الامتصاص الأساسية من أهم عمليات الامتصاص داخل المادة، إذ يتم فيها انتقال الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل بامتصاص فوتون من الإشعاع الساقط على المادة، إنَّ طاقة الفوتون الممتص يجب أن تكون أكبر أو مساوية لقيمة فجوة الطاقة البصرية لتلك المادة [68].

ومن خلال الشكل (17-2)، يتضح أنَّ منطقة الامتصاص في أشباه الموصلات تقسم إلى

ثلاثة مناطق متميزة، وهذه المناطق هي:

(High Absorption Region)**/a منطقة الامتصاص العالي**

في هذه المنطقة يكون ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$)، وتحدث الانتقالات بين المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل، والمعادلة المستخدمة في هذه المنطقة هي [86]:-

$$\alpha h\nu = P(h\nu - E_g)^r \dots\dots\dots(24-2)$$

إذ إنَّ :

P : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.
 E_g : فجوة الطاقة البصرية.
 r : معامل أسّي يعتمد على طبيعة الانتقال.

(Exponential Absorption Region)**/b منطقة الامتصاص الأسّي**

في هذه المنطقة تكون ($1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) إذ إنَّ حافة الامتصاص تزداد أسّيّاً ، وذلك نتيجة حدوث زيادة تدريجية في الامتصاص تمتد لبضعة إلكترون فولت، وهذه الحافة تدعى بحافة أورباخ (Urbach Edge)، والمعادلة المستخدمة في هذه المنطقة هي :

$$\alpha = D \exp(h\nu / \Delta E_U) \dots\dots\dots(25-2)$$

إذ إنَّ :

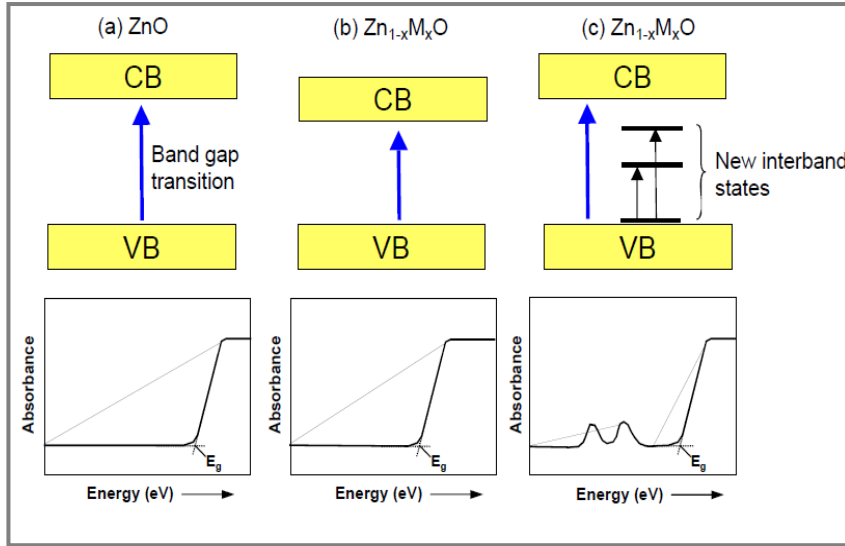
D : ثابت التناسب.

ΔE_U : عرض الذبول للحالات الموضعية في منطقة الفجوة البصرية (طاقة ذبول أورباخ)، وتُعطى هذه الطاقة بمقلوب ميل المستقيم ($\ln \alpha$) مقابل طاقة الفوتون ($h\nu$) [87].
 أي أنّ الانتقالات في منطقة الامتصاص الأسّي تحدث من المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ إلى المستويات الموضعية في حزمة التوصيل، وكذلك من المستويات الموضعية في قمة حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل [88].

(Low Absorption Region)**/c منطقة الامتصاص الواطئ**

في هذه المنطقة تكون ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$) وتعزى إلى الانتقالات بين المستويات في الذيلين داخل الحزمة ويلاحظ في هذا الجزء ذيل امتصاص (Absorption Tail) ومن الصعب دراسته نظراً للمستوى الواطئ من الامتصاص [66,87].

ويُبيّن الشكل (2-18) السلوك البصري لحافة الامتصاص الأساسية لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة والمشوبة بنسب تشويب واطئة وعالية بمجموعة من العناصر الانتقالية مثل (Co, Ni, Fe, Mn, Cu).



الشكل (2-18): السلوك البصري لحافة الامتصاص الأساسية لأغشية (ZnO)[85].

(a) غير المشوبة (b) المشوبة بنسب واطئة (c) المشوبة بنسب عالية

(Absorption Coefficient)

(2-10-2) معامل الامتصاص (α)

يُعرف معامل الامتصاص بأنه نسبة النقصان الحاصل في فيض طاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط [89]، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون الساقط وعلى خواص شبه الموصل [90]. فعند سقوط حزمة ضوئية على غشاء رقيق فإن كمية كل من الطاقة المنعكسة والنافذة والممتصة تعتمد على طبيعة مادة الغشاء الرقيق وسطحه والطول الموجي للحزمة الضوئية الساقطة، إنَّ معظم الامتصاص (63%) يحدث عند المسافة $(1/\alpha)$ والتي تدعى بعمق الاختراق (Penetration Depth) [91].

إنَّ تحديد قيمة معامل الامتصاص يساعد على معرفة طبيعة الانتقالات الالكترونية فإذا كانت قيمة (α) عالية، أي أنَّ $(\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1})$ ، فذلك يعني احتمالية حدوث انتقال الكتروني مباشر، في حين تدل قيمة (α) القليلة، أي أنَّ $(\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1})$ على احتمالية حدوث انتقال الكتروني غير مباشر [92]، وكذلك فإن قيمة معامل الامتصاص تدل على قابلية مادة الغشاء لامتصاص طاقة الإشعاع الساقط.

ومن القانون الخاص بامتصاص الإشعاع المعادلة (2-23) وبعد حل المعادلة نحصل على:

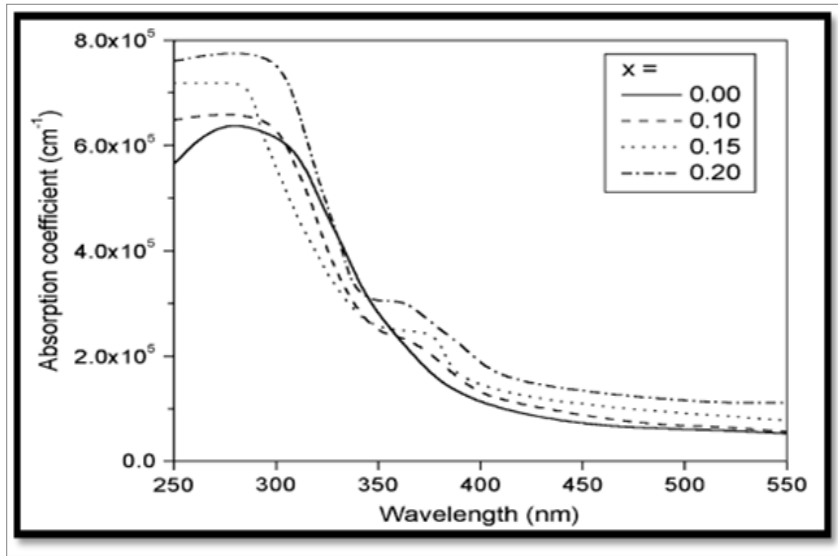
$$\alpha t = 2.303 \log(I_i/I_t) \dots\dots (26-2)$$

إذ إنَّ المقدار $[\log(I_i/I_t)]$ يمثل امتصاصية الغشاء الرقيق، ويرمز للامتصاصية بالرمز (A)، وإنَّ شدة الأشعة الساقطة تتناقص بشكل أُسِّي $(e^{-\alpha t})$ خلال المادة، إذ إنَّ (α) هي معامل

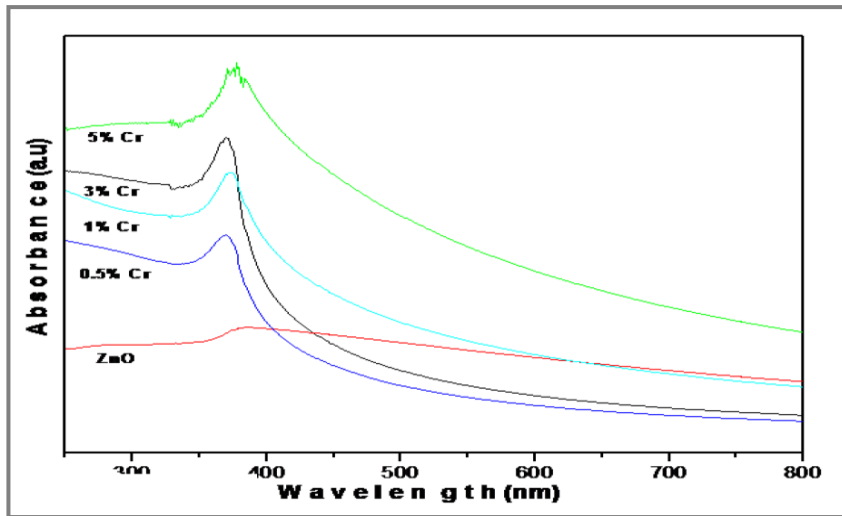
الامتصاص والذي يمثل نسبة التناقص في طاقة الإشعاع خلال المادة [93]، وبذلك يمكن كتابة المعادلة (26-2) بالشكل الآتي:

$$\alpha = 2.303 A/t \dots\dots\dots(27-2)$$

ويُبيّن الشكل (19-2) تأثير التشويب بالمنغنيز وبنسب مختلفة على معامل الامتصاص لأغشية أكسيد الخارصين المرسبة عند درجة حرارة قاعدة (400 °C) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري. وكذلك يُبيّن الشكل (20-2) تأثير التشويب بالكروم وبنسب مختلفة على الامتصاصية لبلورات أكسيد الخارصين النانوية المحضرة بطريقة المحلول الغروي.



الشكل (19-2): معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لأغشية (Zn_{1-x}Mn_xO) المرسبة بالتحلل الكيميائي الحراري وبدرجة حرارة (400 °C) [94].



الشكل (20-2): الامتصاصية كدالة للطول الموجي لبلورات أكسيد الخارصين النانوية المشوبة بالكروم (ZnO:Cr) والمحضرة بطريقة المحلول الغروي [32].

(Types of Electronic Transitions) **أنواع الانتقالات الإلكترونية (11-2)**

(Direct Electronic Transitions) **الانتقالات الإلكترونية المباشرة (1-11-2)**

في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة (Direct-Band Gap) هنالك نوعين من الانتقالات الإلكترونية، فعندما ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة (\mathbf{k} -Space) ضمن الشرط ($\Delta\mathbf{k}=0$) [95]، سيصاحب هذا الانتقال تفاعل بين الفوتون الساقط وإلكترون حزمة التكافؤ فقط بحيث يكون كل من قانوني حفظ الطاقة والزخم محفوظين [81]، وكما في الصيغة الآتية:

$$E_f - E_i = hv \dots\dots\dots(28-2)$$

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = q \dots\dots\dots(29-2)$$

إذ إنَّ :

hv : طاقة الفوتون الممتص.

E_f, E_i : الطاقة الابتدائية والنهائية للإلكترون في كل من حزمة التكافؤ والتوصيل على التوالي.
 \vec{k}_f, \vec{k}_i : متجه الموجة الابتدائي والنهائي للإلكترون في كل من حزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي.

q : متجه الموجة للفوتون الممتص.

ولكون متجه الموجة للفوتون الممتص صغيراً جداً مقارنة مع متجه الإلكترون فإنه يُهمل وبذلك تصبح العلاقة أعلاه على النحو الآتي:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \dots\dots\dots(30-2)$$

وهذا النوع من الانتقال يسمى بالانتقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition). وعندما يكون انتقال الإلكترون من المناطق المجاورة لمناطق الانتقال المباشر المسموح مع بقاء شرط عدم تغير قيمة متجه الموجة (\mathbf{k}) عندها يسمى هذا الانتقال بالانتقال المباشر الممنوع (Direct Forbidden Transition)، وفي هذا النوع من أشباه الموصلات تُعطى معادلة الامتصاص بالعلاقة الآتية [96,97]:

$$\alpha hv = \alpha E = P(hv - E_g)^r \dots\dots\dots(31-2)$$

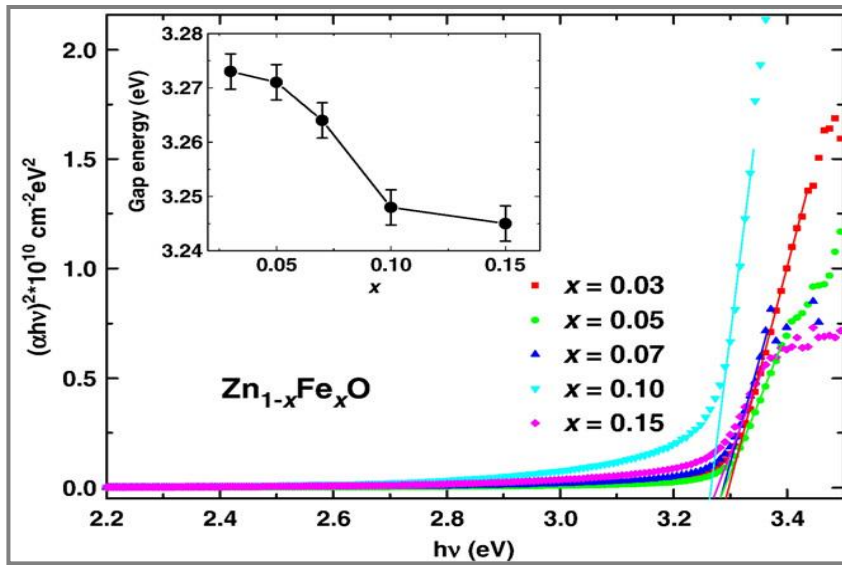
إذ إنَّ :

E_g : فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر.

E : طاقة الفوتون الساقط.

ومن هنا فإنّ المعادلة (2-31) تُحدد نوعية الانتقال في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة، فعندما تكون قيمة (r) مساوية إلى (1/2) يكون الانتقال مباشراً مسموحاً، وعندما تكون (3/2) يكون الانتقال مباشراً ممنوعاً [98].

ويُبين الشكل (2-21) اعتماد قيمة $(\alpha hv)^2$ على طاقة الفوتون الساقط (hv) لأغشية أكسيد الخارصين المشوب بالحديد وبنسب تشويب مختلفة والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وبدرجة حرارة تحلل (450 °C)، وكذلك يُبين تغير قيم فجوة الطاقة البصرية لأغشية أكسيد الخارصين كدالة لتركيز التشويب بالحديد.



الشكل (2-21): تغير $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون (hv) وتغير قيم فجوة الطاقة البصرية كدالة لتركيز التشويب بالحديد لأغشية (Zn_{1-x}Fe_xO) المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري وبدرجة حرارة (450 °C) [42].

(Indirect Transitions)

(2-11-2) الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة

يحصل الانتقال غير المباشر للإلكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة (**k**)، بحيث يكون الانتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ وأية نقطة في حزمة التوصيل وبصورة غير عمودية وبذلك ستكون قيمة متجه الموجة $(\Delta \mathbf{k} \neq 0)$ [81,95]، وإنّ هذا الانتقال يصاحبه تغير في زخم البلورة بسبب تغير زخم الإلكترون المنتقل، وهذا التغير في زخم البلورة يُعوض من قبل الشبكة أما عن طريق امتصاص فونون زخمه $[-\hbar(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v)]$ أو عن طريق إنبعاث فونون زخمه $[\hbar(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v)]$ وهذا بدوره يُعد ضرورياً لتحقيق قانون حفظ الزخم [99] أي أن:

$$\vec{k}_i + q = \vec{k}_f \pm \vec{k}_p \dots\dots\dots(32-2)$$

إذ إنَّ: \vec{k}_p يمثل متجه موجة الفونون المنبعث أو الممتص.

وبإهمال متجه موجة الفوتون لصغره تصبح المعادلة (32-2) على النحو الآتي:

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f \pm \vec{k}_p \dots\dots\dots(33-2)$$

وتدعى أشباه الموصلات التي تمتلك هذه الانتقالات بأشباه الموصلات ذات الفجوة غير المباشرة (Indirect-Band Gap) وفيها تعطى معادلة الامتصاص بالعلاقة الآتية [100,101]:

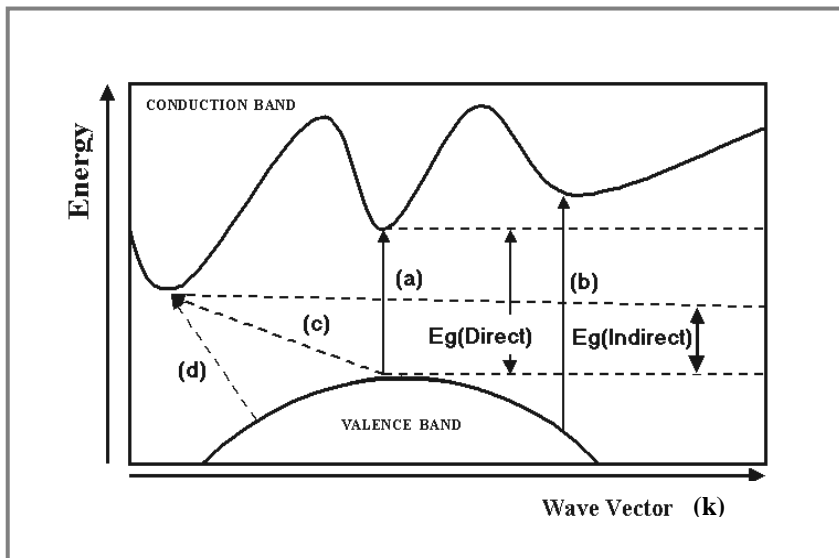
$$\alpha h\nu = \alpha E = P^{\downarrow}(h\nu - E_g^{\downarrow} \pm E_p)^r \dots\dots (34-2)$$

إذ إنَّ:

E_g^{\downarrow} : فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر. P^{\downarrow} : ثابت

$(+E_p)$: عملية امتصاص فونون. $(-E_p)$: عملية انبعاث فونون.

وهذه الانتقالات على نوعين أيضاً، فالنوع الأول يكون عندما ينتقل الإلكترون بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل وبصورة غير عمودية ويسمى عندها بالانتقال غير المباشر المسموح (Indirect Allowed Transitions) والذي عنده تكون قيمة (r) في المعادلة (34-2) مساوية إلى (2)، أما النوع الثاني فيكون عندما ينتقل الإلكترون من المناطق المجاورة لأعلى نقطة في حزمة التكافؤ إلى أوطأ نقطة في حزمة التوصيل وبصورة غير عمودية ويسمى بالانتقال غير المباشر الممنوع (Indirect Forbidden Transitions) وقيمة (r) عنده مساوية إلى (3) في المعادلة (34-2)، وتكون عملية الانبعاث أو الامتصاص في هذه الانتقالات معتمدة على درجة الحرارة عكس ما هو عليه في الانتقالات المباشرة [51,72]. والشكل (22-2) يُبيِّن أنواع الانتقالات الإلكترونية المباشرة وغير المباشرة.



الشكل (22-2): أنواع الانتقالات الإلكترونية [102].

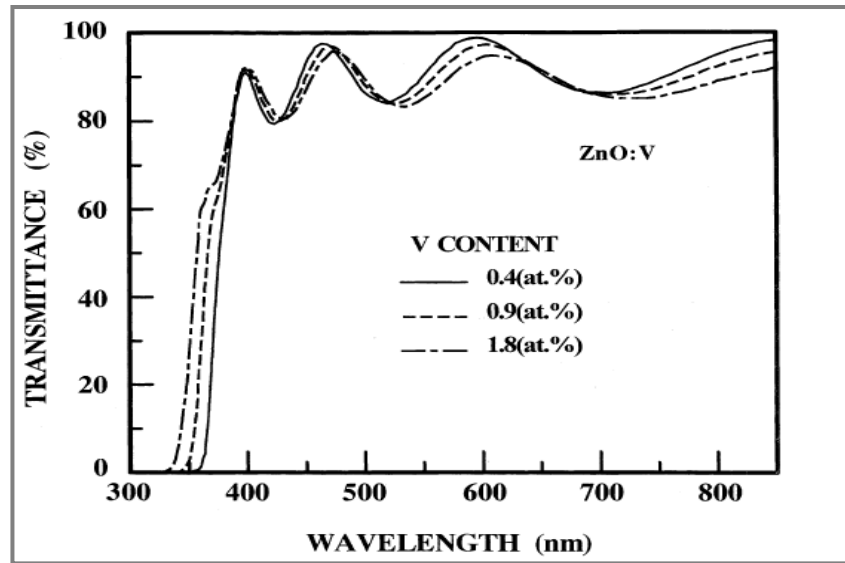
(a) مباشر مسموح (b) مباشر ممنوع (c) غير مباشر مسموح (d) غير مباشر ممنوع

(Transmittance) (12-2) النفاذية (T)

تُعرف النفاذية بأنها النسبة بين شدة الشعاع النافذ وشدة الشعاع الساقط على السطح، وترتبط بالانعكاسية والامتصاصية على وفق قانون حفظ الطاقة بالعلاقة الآتية [8]:

$$R + T + A = 1 \dots\dots\dots(35-2)$$

ويُبيّن الشكل (23-2) تأثير التشويب بالفناديوم وبنسب تشويب واطئة على قيم النفاذية لأغشية أكسيد الخارصين المحضرة بطريقة التريذ الماكيتروني.



الشكل(23-2): النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم (ZnO:V) والمحضرة بالتريذ الماكيتروني [103].

(Reflectance) (13-2) الانعكاسية (R)

تُعرف الانعكاسية بأنها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس في أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما، إلى شدة الشعاع الساقط [8]، وإنّ تأثير معامل الانكسار على شدة الشعاع المنعكس بالنسبة للشعاع الساقط عمودياً على السطح يُعطى بالعلاقة الآتية [104]:

$$R = \frac{(n_o - 1)^2 + k_o^2}{(n_o + 1)^2 + k_o^2} \dots\dots\dots (36-2)$$

إذ إنّ :

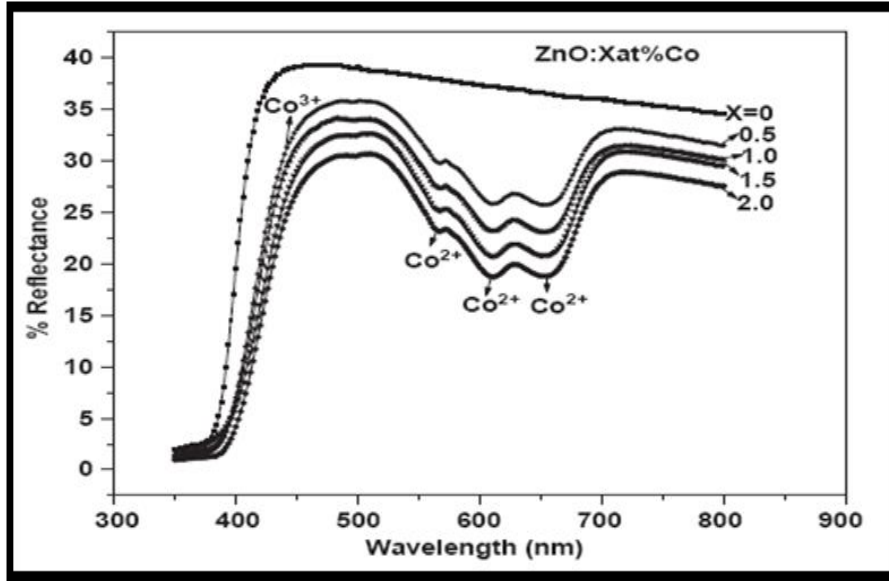
n_o : معامل الانكسار الحقيقي .

k_o : معامل الخمود.

وعند $k_0 \cong 0$ فإن:

$$R = \frac{(n_0 - 1)^2}{(n_0 + 1)^2} \dots\dots\dots(37-2)$$

ويمكن حساب الانعكاسية من طيفي النفاذية والامتصاصية وبموجب قانون حفظ الطاقة ومن العلاقة (35-2)، ويبيّن الشكل (24-2) تأثير التشويب بالكوبلت على قيم الانعكاسية لأغشية أكسيد الخارصين المحضرة بتقنية النمو المحلوي [105].



الشكل (24-2): الانعكاسية كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالكوبلت (ZnO:Co) والمحضرة بتقنية النمو المحلوي [105].

(Optical Constants)

(14-2) الثوابت البصرية

(Extinction Coefficient)

1- معامل الخمود (k_0)

يُعرف على أنه الخمود الحاصل في الموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة أو كمية الطاقة الممتصة في المادة، ويطلق على الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد (N) بمعامل الخمود (k_0)، وكما موضح في المعادلة الآتية [106]:

$$N = n_0 - ik_0 \dots\dots\dots(38-2)$$

إذ يتم حساب معامل الخمود لكافة الأغشية المحضرة باستخدام العلاقة الآتية [107]:

$$k_0 = \alpha\lambda/4\pi \dots\dots\dots(39-2)$$

إذ إن: λ تمثل الطول الموجي للحزمة الضوئية الساقطة.

ويلاحظ من العلاقة (39-2) أنَّ معامل الخمود (k_0) يرتبط بمعامل الامتصاص (α).

(Refractive Index)

2- معامل الانكسار (n_0)

يُعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في الوسط (v) وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (N) [57]، ويمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة الآتية [8]:

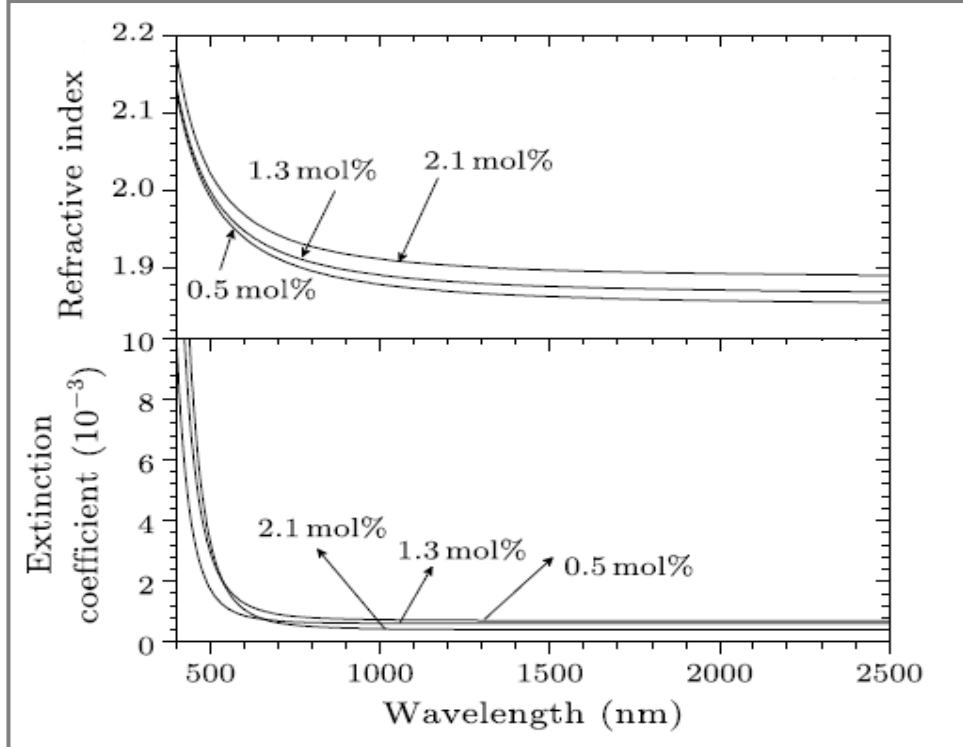
$$n_0 = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K_0^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \dots\dots(40-2)$$

وإنَّ معامل الانكسار المعقد يُعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$N = \sqrt{\varepsilon} \dots\dots\dots(41-2)$$

إذ إنَّ ε تمثل ثابت العزل المعقد.

ويُبيِّن الشكل (25-2) تأثير التشويب بالفناديوم بالنسب (0.5, 1.3, 2.1) mol% على قيم كل من معامل الخمود ومعامل الانكسار لأغشية أكسيد الخارصين المحضرة بطريقة الترذيد الماكنيتروني.



الشكل (25-2): معامل الانكسار ومعامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO:V) المحضرة بالترذيد الماكنيتروني [38].

(Dielectric Constant)

3- ثابت العزل الكهربائي (ε)

يمثل ثابت العزل الكهربائي قابلية المادة على الاستقطاب، إذ يمثل استجابة المادة لترددات مختلفة وبسلوك معقد، فعند الترددات البصرية الممتلئة بالموجات الضوئية تكون الاستقطابية الإلكترونية هي السائدة فقط على بقية أنواع الاستقطاب الأخرى، وأن درجة الاستقطاب للمادة لا تعتمد على المجال الكهربائي فقط بل تعتمد أيضاً على الخصائص الجزيئية للمادة، وأن التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط وما ينتج عنه من استقطاب لشحنات ذلك الوسط يُوصف عادةً بثابت العزل الكهربائي المعقد للوسط (ε) ويعطى على وفق العلاقة الآتية [8,108]:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad \dots\dots\dots(42-2)$$

إذ إن :

ε : ثابت العزل الكهربائي المعقد.

ε₁ : الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي.

ε₂ : الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي.

ويرتبط ثابت العزل الكهربائي المعقد مع معامل الانكسار المعقد بالعلاقة الآتية:

$$\epsilon = N^2 \quad \dots\dots\dots(43-2)$$

وبالتعويض عن قيمة كل من N, ε نحصل على :

$$\epsilon_1 - i\epsilon_2 = (n_o - ik_o)^2 \quad \dots\dots\dots(44-2)$$

ويمكن كتابة الجزء الحقيقي والجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي بالشكل الآتي :

$$\epsilon_1 = n_o^2 - k_o^2 \quad \dots\dots\dots(45-2)$$

$$\epsilon_2 = 2n_o k_o \quad \dots\dots\dots(46-2)$$

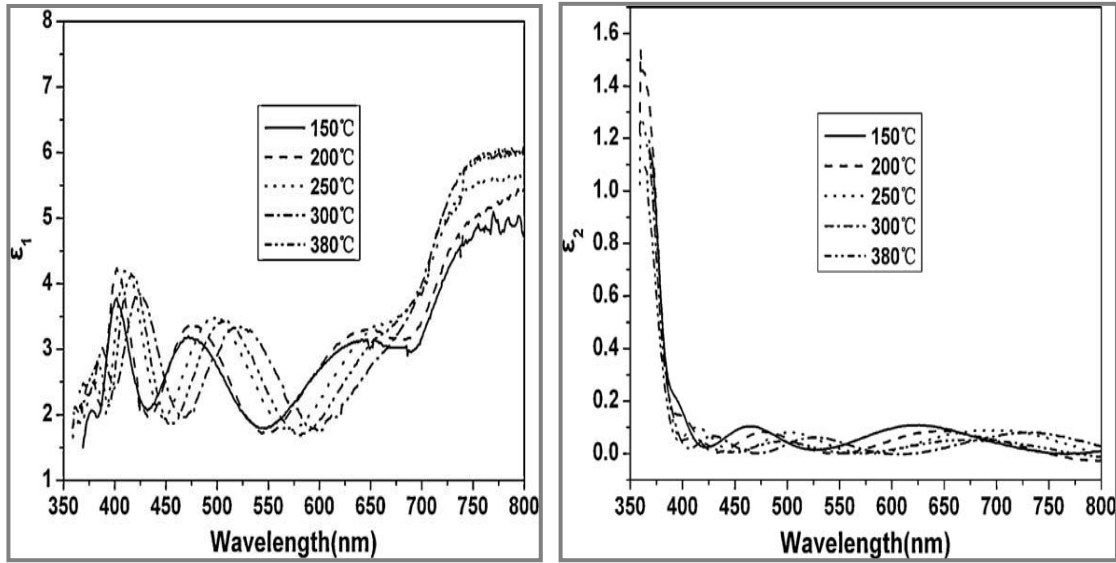
ومن المعادلتين (45-2) و(46-2) يتم حساب ثابت العزل الحقيقي والخيالي على التوالي

للأغشية المحضرة.

ويُبيّن الشكل (26-2) تغير ثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي والخيالي كدالة لطول

موجة الفوتون الساقط لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالسكندايوم والمحضرة بطريقة

الترديد الماكنيتروني الراديوي وبدرجات حرارة مختلفة.



الشكل (2-26): ثابت العزل الحقيقي والخيالي كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO:Sc) المحضرة بالترذيد الماكنيتروني الراديوي وبدرجات حرارة مختلفة [44].

(Optical Conductivity)

4- التوصيلية البصرية (σ)

تُعرف التوصيلية البصرية بأنها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الالكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الموصل، وقد تمَّ حساب التوصيلية البصرية في هذه الدراسة باستخدام العلاقة الآتية [104]:

$$\sigma = \alpha n_o c / 4 \pi \dots\dots\dots (47-2)$$

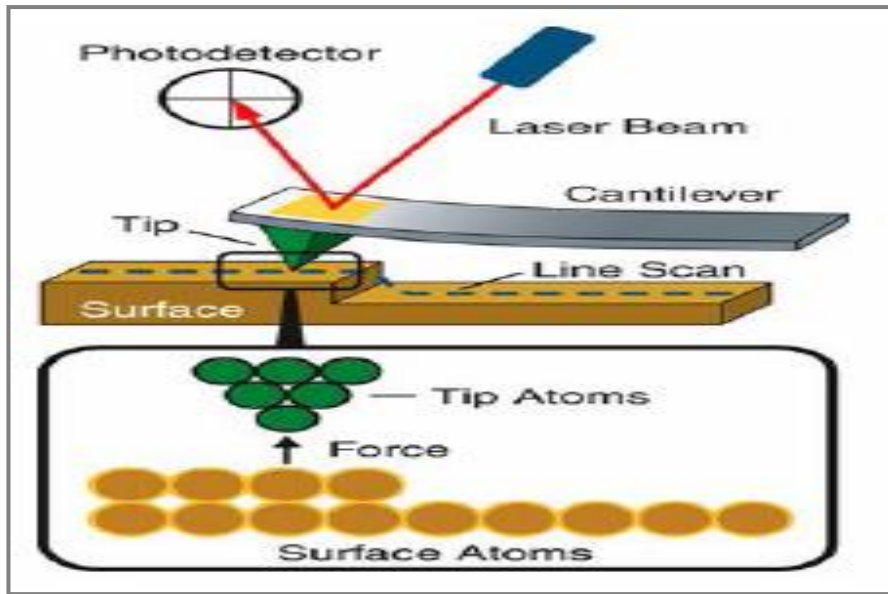
إذ إنَّ : c تمثل سرعة الضوء في الفراغ.

(Atomic Force Microscope)

(15-2) مجهر القوة الذرية (AFM)

هو جهاز يستخدم في مجال تقنية تكنولوجيا النانو لمعرفة ورسم طوبوغرافية السطوح ذات الأبعاد النانوية والميكروية، ويسمى كذلك بمجهر القوة الماسحة (SFM)، وهو أحد أنواع مجاهر المجسات الماسحة والتي تمتاز بالقدرة التحليلية العالية، إذ تصل قدرة تحليل هذا المجهر إلى أجزاء من النانومتر وإنها تفوق قدرة تحليل المجهر الضوئي بأكثر من (1000) مرة، ويُعد هذا المجهر أكثر تطوراً من المجهر النفقي الماسح (STM) [109].

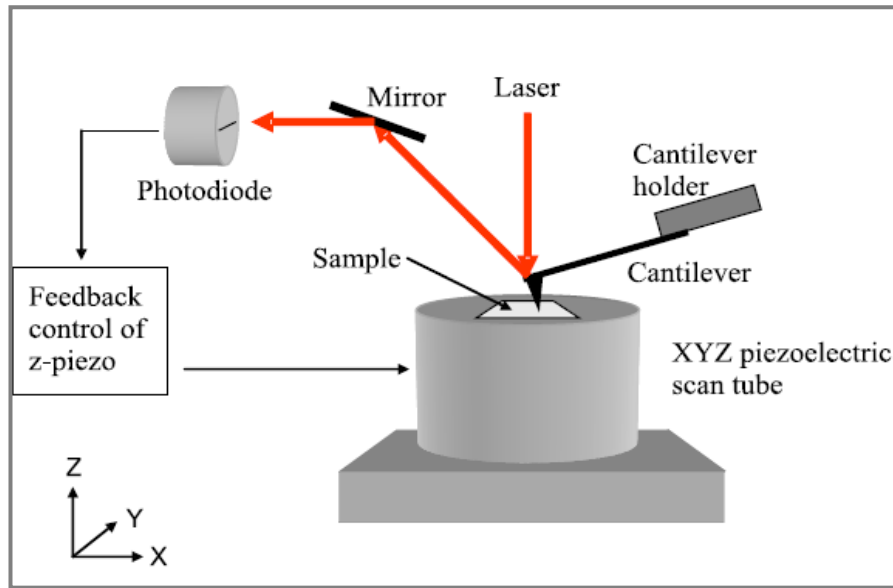
يتكون مجهر القوة الذرية من ذراع (Cantilever) في نهايته مجس (Probe) مكوّن من رأس حاد يعرف بالـ (Tip) يستخدم لمسح سطح العينة، تُصنع الذراع من السليكون أو نيتريد السليكون بنصف قطر في حدود بضع نانومترات، وعندما يقترب رأس المجس من سطح العينة تتولد قوّة متبادلة بين رأس المجس وسطح العينة تؤدي هذه القوّة إلى انحراف الذراع بناءً على قوّة هوك وقد تكون القوّة المتبادلة قوّة ميكانيكية أو قوّة فاندرفال أو قوّة كهروستاتيكية أو قوّة مغناطيسية أو قوّة رابطة كيميائية أو غيرها من أنواع القوى وحسب نوع السطح الذي تتم دراسته وكما في الشكل (27-2) [110].



الشكل (27-2): القوّة المتبادلة بين رأس مجس (AFM)

وسطح العينة [110].

ويُقاس هذا الانحراف في ذراع مجهر القوّة الذرية عن طريق عملية انعكاس شعاع ليزر عن مرآة مثبتة على ذراع المجهر، وإنّ شعاع الليزر المنعكس يرصد على مصفوفة خطية من الداويدات الضوئية (Photodiodes)، ويتم استخدام تغذية عكسية للتحكم بالمسافة بين المجس و سطح العينة لتجنب تلف المجس نتيجة اصطدامه مع سطح العينة في أثناء عملية الفحص، وتتم عملية الفحص بتثبيت العينة على قاعدة مصنوعة من مادة كهرواجهادية وتحرك العينة في الاتجاه (Z) للحفاظ على قيمة ثابتة للقوّة المتبادلة بين المجس و سطح العينة وكذلك يتم تحريك العينة في البعدين (X, Y)، وفي النهاية نحصل على صورة تمثل طوبوغرافية سطح العينة. والشكل (28-2) يوضح تركيب مجهر القوّة الذريّة وآلية فحص العينات [111].



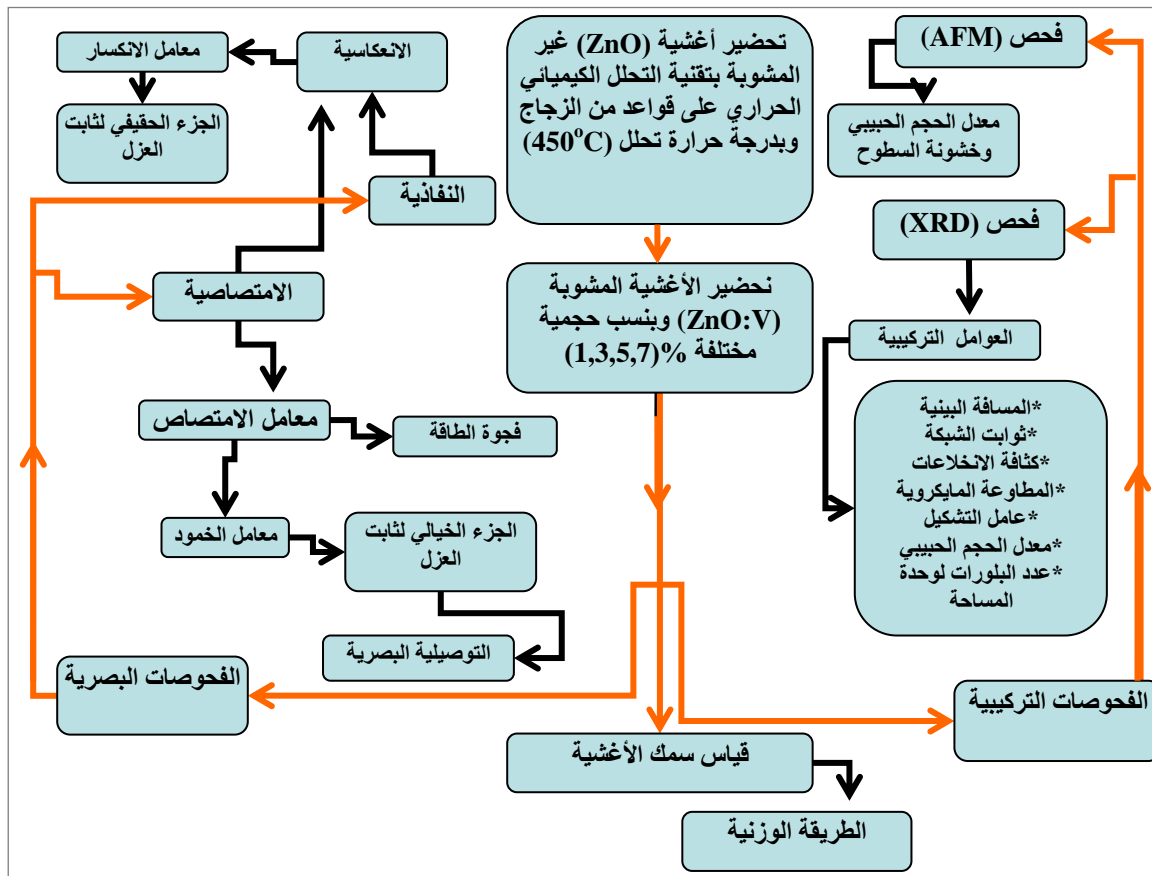
الشكل (28-2): تركيب مجهر القوّة الذرية (AFM)

وآلية فحص العينات [111].

(1-3) مقدمة

(Introduction)

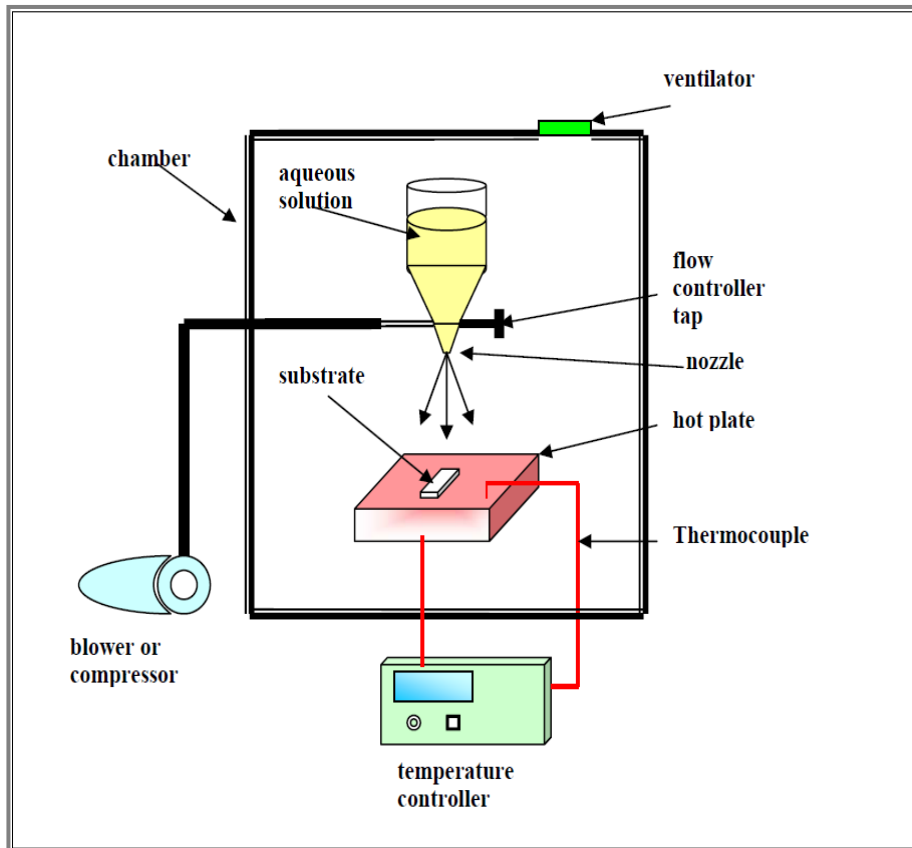
يتضمن هذا الفصل وصفاً مفصلاً لمنظومة التحلل الكيميائي الحراري التي أُستخدمت في تحضير الأغشية الرقيقة للمادة قيد الدراسة [أوكسيد الخارصين غير المشوب (ZnO) وأوكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم (ZnO:V) بالنسب الحجمية % (1,3,5,7)]، كما يتضمن الفصل ذكر المحاليل المستخدمة في تحضير الأغشية، والعوامل المؤثرة في تجانس الأغشية وقياس سمكها وفحص تركيبها البلوري باستخدام تقنية التشخيص بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) وتقنية الفحص بمجهر القوة الذرية (AFM) وكيفية إجراء القياسات البصرية مع إيضاح للأجهزة المستخدمة في القياسات، ويُبين المخطط (1-3) الخطوات المتبعة للغرض المذكور.



الشكل (1-3): مخطط القياسات التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة.

(2-3) منظومة التحلل الكيميائي الحراري**(Chemical Spray Pyrolysis System)**

تتألف منظومة التحلل الكيميائي الحراري من أجهزة عدة وسهلة، بعضها مصنوع محلياً، والشكل (2-3) يوضح منظومة الترسيب التي تم استعمالها لتحضير أغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة والمشوبة بالفناديوم، وتتكون هذه المنظومة من:



الشكل (2-3): منظومة التحلل الكيميائي الحراري .

(Sprayer Nozzle)**1- جهاز التريز**

هو جهاز مصنوع محلياً من الزجاج العادي، ويتكون من خزان بسعة (100 ml) مفتوح من الأعلى بفتحة قطرها (3 cm) وأرتفاعه (8 cm) يوضع فيه محلول المادة المراد تريزها، ويتصل الخزان من الأسفل بأنبوب شعري قطره (0.1 cm) وطوله (6 cm)، ويوجد صمام في أسفل الخزان للتحكم بكمية المحلول المتدفق إلى الأنبوب الشعري والذي يكون محاطاً بغرفة زجاجية مخروطية الشكل مغلقة من جهة الصمام ومفتوحة من الأسفل وهذه الفتحة تحيط بفتحة الأنبوب الشعري، إذ إن فتحتي الغرفة الزجاجية والأنبوب الشعري تقعان في مستوى واحد، وتحتوي الغرفة الزجاجية على فتحة جانبية تسمح بمرور الهواء المضغوط داخلها الذي يعمل

على تخلخل الضغط داخل الغرفة الزجاجية مما يؤدي إلى تحويل المحلول المتدفق بشكل قطرات إلى رذاذ مخروطي الشكل قاعدته باتجاه القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليه، ومن العوامل المهمة التي يجب مراعاتها عند تصميم جهاز التريذ، أن تكون نهاية الأنبوب الشعري في مركز فتحة الغرفة الهوائية وتفصل بينهما مسافة لا تزيد على (0.1 cm) من كافة الجهات، وأن يكون السطح الداخلي للأنبوب الشعري خالياً من الخدوش والتكسرات.

ويستخدم حامل معدني لتثبيت جهاز التريذ بواسطة ماسك قابل للحركة صعوداً ونزولاً وكذلك يميناً ويساراً، والذي يساعد على وضع جهاز التريذ بصورة عمودية وبارتفاع معين عن سطح المُسخن الكهربائي.

2- المُسخن الكهربائي

(Electrical Heater)

يستخدم المُسخن الكهربائي لرفع درجة حرارة القاعدة الزجاجية إلى درجة الحرارة اللازمة لإجراء عملية الترسيب، والسخان المستخدم هو من صنع محلي ويمكن التحكم بدرجة حرارته عن طريق منظومة الكترونية، ومن الجدير بالذكر أن القاعدة الزجاجية يجب أن توضع على المُسخن الكهربائي قبل تسخينه، إذ إنَّ وضع القاعدة الزجاجية على المُسخن الكهربائي وهو ساخن قد يؤدي إلى تكسر القاعدة الزجاجية.

3- المزدوج الحراري

(Thermocouple)

المزدوج الحراري المستخدم في هذه الدراسة هو من نوع (NiCr-Ni) المجهز من شركة (Phywe) الألمانية، ويتكون المزدوج الحراري من مجس يوضع على سطح المُسخن الكهربائي ويتصل من الجهة الأخرى بمنظومة الكترونية ذات عدّاد رقمي (Digital) يُبين درجة حرارة المُسخن الكهربائي مقدرة بالدرجة المئوية، وعن طريق هذه المنظومة الالكترونية يتم التحكم بدرجة حرارة المُسخن الكهربائي عند الدرجة الحرارية المطلوبة.

4- مضخة الهواء

(Air Pump)

مضخة الهواء المستخدمة مجهزة من شركة (Phywe) الألمانية وتحتوي على منظم للتحكم بضغط الهواء المندفح إلى الغرفة الزجاجية لجهاز التريذ الذي يكون متصلاً بها بواسطة أنبوب مطاطي عن طريق فتحها الجانبية، إذ يعمل ضغط الهواء المندفح إلى الغرفة الزجاجية والذي يخرج من الفتحة السفلى التي تحيط بفتحة الأنبوبة الشعرية على جعل قطرات المحلول المتدفق من الأنبوبة الشعرية بشكل رذاذ.

(Thin Films Preparation)

(3-3) تحضير الأغشية الرقيقة

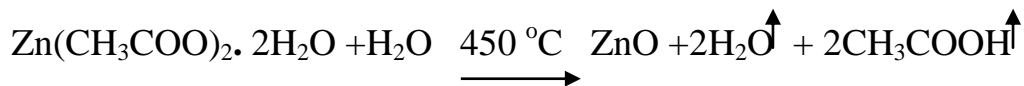
1- تهيئة القواعد الزجاجية

القواعد الزجاجية المستخدمة مصنوعة من الزجاج ذات سُمك (0.1 cm) ومساحتها (2.55×2.50 cm²)، ويتم تنظيف القواعد الزجاجية بمراحل عدة لضمان عملية التنظيف الجيدة لما لها من أثرٍ بالغ الأهمية في تركيب مادة الغشاء المحضر، ولأنَّ وجود الشوائب على سطح القاعدة يؤثر سلباً على دقة القياسات، وهذه المراحل هي :

- ◀ غسل القواعد الزجاجية بالماء الاعتيادي لأزالة الأوساخ التقليدية.
- ◀ غسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر جيداً.
- ◀ تغمر القواعد الزجاجية في بيكر يحتوي على الاسيتون أو الأيثانول ذو نقاوة (99.99%) ويوضع البيكر في حمام فوق صوتي لمدة عشر دقائق لضمان عملية التنظيف.
- ◀ تجفف القواعد الزجاجية باستخدام ورق ترشيح خاص وتوضع على المُسخن الكهربائي مدة لاتقل عن نصف ساعة للتخلص من الرطوبة وضمان عملية التجفيف.

2- تحضير محاليل مادة الأغشية

لتحضير أغشية أكسيد الخارصين، أُستخدمت مادة أسيتات الخارصين المائية ذات اللون الأبيض وصيغتها الكيميائية [Zn(CH₃COO)₂.2H₂O] ووزنها الجزيئي (219.49 g/mol)، مصنعة بواسطة شركة (Sharlo) الأسبانية، إذ تم تحضير محلول أسيتات الخارصين المائية بتركيز (0.1 M) وذلك بإذابتها في (100 ml) من الماء المقطر مع التحريك المستمر للمحلول لمدة (15 min) باستخدام الخلاط المغناطيسي وبوجود الحرارة كعامل مساعد، تم الحصول على محلول رائق ومتجانس، وبعد ترويض المحلول على القواعد الزجاجية الساخنة وبفعل عملية التحلل الكيميائي الحراري تمت عملية ترسيب غشاء (ZnO) على وفق المعادلة الكيميائية الآتية:



ولحساب وزن المادة اللازم لتحضير محلول بتركيز (0.1 M) نستخدم العلاقة الآتية [111]:

$$M_o = \frac{W_t}{M_{Wt}} \times \frac{1000}{V} \dots\dots\dots (1-3)$$

إذ إنَّ :

M_o : التركيز المولاري W_t : وزن مادة أسيتات الخارصين.

M_{Wt} : الوزن الجزيئي لاسيتات الخارصين. V : حجم الماء المقطر.

ولتحضير أغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم، استخدمت مادة ثلاثي كلوريد الفناديوم ذات اللون الرمادي المزرق والتي صيغتها الكيميائية (VCl_3)، ووزنها الجزيئي (157.30 g/mol)، حيث تم تحضير محلول ثلاثي كلوريد الفناديوم بتركيز (0.1 M) بعد إذابتها في (100 ml) من الماء المقطر مع التحريك المستمر لمدة (15 min) باستخدام الخلاط المغناطيسي للحصول على محلول جيد التجانس، وباستخدام نفس المعادلة اعلاه تم حساب وزن المادة اللازم لعملية التحضير.

وبعدها يضاف محلول ثلاثي كلوريد الفناديوم إلى محلول أسيتات الخارصين وبالنسب الحجمية المطلوبة ($1,3,5,7\%$) ويتم تحريك المحلول جيدا بواسطة الخلاط المغناطيسي لمدة (15 min) لضمان عملية التجانس الجيد، ومن ثم يتم ترذيد المحلول المتجانس على القواعد الزجاجية وبدرجة حرارة منتخبة ($450 \text{ }^\circ\text{C}$) وبفعل عملية التحلل الكيميائي الحراري تم ترسيب أغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم. والجدول (1-3) يُبين النسب الحجمية لمحاليل المواد المستخدمة في تحضير أغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم.

الجدول (1-3): النسب الحجمية للمحاليل المستخدمة في تحضير أغشية ($ZnO:V$).

نسبة محلول أسيتات الخارصين [$Zn (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] ml	نسبة محلول ثلاثي كلوريد الفناديوم [VCl_3] ml	النسب الحجمية للشائبة (%)
100	0	0
99	1	1
97	3	3
95	5	5
93	7	7

(4-3) الظروف المثلى لتحضير الأغشية الرقيقة**(Optimization Conditions for Thin Films Preparation)****1- درجة حرارة القاعدة**

إنَّ لدرجة حرارة القاعدة تأثير كبير وفعال على تجانس وتماسك الأغشية الرقيقة المحضرة ، إذ وجد أنَّ انخفاض أو ارتفاع درجة حرارة القاعدة له أثر كبير في طبيعة التفاعل الكيميائي الحاصل عليها والذي يستمد حرارته منها في أثناء تكوين الغشاء الرقيق. ومن خلال التجربة وجد أنَّ أفضل درجة حرارة للقاعدة الزجاجية هي (450 °C) لتحضير أغشية رقيقة متجانسة لأوكسيد الخارصين تمتاز بقوة التصاق شديدة بالقاعدة وذات لون أبيض شفاف وخالية من التشققات والثقوب الأبرية.

2- معدل التريذ

للحصول على غشاء متجانس خالي من التشوهات ولتجنب تكسر القاعدة الزجاجية، يجب الحفاظ على معدل تريذ ثابت، ويمكن التحكم بمعدل التريذ عن طريق الصمام الموجود في جهاز التريذ، وبحسب معدل التريذ عن طريق تدفق حجم معين من المحلول في دقيقة واحدة، وأنَّ أفضل معدل للتريذ في هذه الدراسة هو (10 cm³/min) .

3- مدة التريذ

في هذه الدراسة تم تريذ المحلول لمدة (10 s) تعقبها مدة توقف (2 min)، إذ يجب تجنب التريذ لفترة طويلة والذي يؤدي إلى تشوه الغشاء أو تكسر القاعدة الزجاجية بسبب التبريد السريع، وعليه يجب اختيار فترتي تريذ وتوقف مناسبتين للحصول على أغشية منتظمة ومتجانسة ولكي تعود القاعدة الزجاجية إلى درجة حرارتها الاصلية.

4- المسافة بين جهاز الرش والقاعدة الزجاجية

للحصول على أغشية متجانسة يُنَّبَت جهاز التريذ على ارتفاع عمودي ثابت، وتُقاس المسافة العمودية من النهاية السفلى للجهاز إلى سطح المُسخِّن الكهربائي، وكانت أفضل مسافة عمودية للتريذ بحدود (29 ± 1) cm، إذ إنَّ زيادة مسافة التريذ فوق هذا المدى تؤدي إلى تطاير رذاذ المحلول بعيداً عن سطح القاعدة الزجاجية، وتقليل الارتفاع عن ذلك يؤدي إلى تجمع قطرات المحلول في بقعة واحدة.

5- ضغط الهواء

تم قياس ضغط الهواء لجهاز مضخة الهواء بـجهاز المضاغط (Manometer) من النوع مفتوح الطرفين، وجد أنّ ضغط الهواء يقل باستمرار عملية التبريد وحيثاً يتوقف الجهاز عن العمل بسبب ارتفاع درجة حرارة المنظومة الداخلية لمضخة الهواء، لذلك تستخدم منظومة تبريد تعمل على إبقاء درجة حرارة المنظومة الداخلية لمضخة الهواء ثابتة عند درجة حرارة الغرفة ومن ثمّ ستعمل مضخة الهواء بنفس الكفاءة طيلة فترة التشغيل، ويستمر عمل منظومة التبريد طيلة فترة ترسيب الأغشية للحفاظ على ضغط الهواء الداخل إلى جهاز التبريد ثابتاً خلال عملية تحضير الأغشية، وكانت قيمة ضغط الهواء بحدود (10^5 N/m^2) والذي يضمن تبريد المحلول ووصوله إلى سطح القاعدة الزجاجية على شكل رذاذ.

وتتم عملية ترسيب الأغشية الرقيقة بوضع القواعد الزجاجية على المُسخّن الكهربائي حتى تصل إلى درجة الحرارة المطلوبة (450°C) ويتم تبريد المحلول لمدة (10 s) يعقبها توقف لمدة (2 min) لكي تعود القواعد الزجاجية إلى درجة حرارة التحلل المنتخبة وتستمر عملية التبريد بالوتيرة نفسها حتى الوصول إلى السُمك المُراد تحضيره، وتُنظّم كمية المحلول المتدفق وتُدور القواعد الزجاجية في أثناء عملية التبريد للحصول على أفضل تجانس للغشاء، وبعد انتهاء عملية التبريد يُغلق المُسخّن الكهربائي وتُترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة لإكمال عملية الأكسدة والإنماء البلوري للأغشية المحضرة ولتلافي كسر القواعد الزجاجية بسبب الاختلاف في درجات الحرارة.

(5-3) قياس سُمك الأغشية الرقيقة**(Thin Films Thickness Measurement)**

يعد سُمك الغشاء من العوامل المهمة عند الحديث عن التطبيقات والخواص الفيزيائية للأغشية الرقيقة، وسنتطرق إلى الطريقة المستخدمة في هذه الدراسة وهي الطريقة الوزنية (Gravimetric Method)، تم استخدام الميزان الإلكتروني من نوع (Mettler AE-160) والذي تبلغ حساسيته (10^{-4}g) لحساب سُمك كافة الأغشية الرقيقة المحضرة عن طريق وزن القواعد الزجاجية قبل وبعد عملية الترسيب، إذ يُمثل فرق الكتلة للقاعدة الزجاجية قبل وبعد عملية الترسيب [كتلة الغشاء المحضر (m)] وبقسمة كتلة الغشاء على مساحة ترسيبه وكثافته مادته يتم حساب سُمك الغشاء على وفق المعادلة الآتية [6,57]:

$$t = m/\rho \cdot A_s \dots\dots\dots(2-3)$$

إذ إنَّ :

t : سمك الغشاء. ρ : كثافة مادة الغشاء المرسب.

A_S : مساحة القاعدة. m : كتلة الغشاء.

وتمثل (ρ) في المعادلة أعلاه كثافة مادة غشاء أكسيد الخارصين في الحالة غير المشوبة (ZnO)، أما في حالة الأغشية المشوبة بالفناديوم (ZnO:V) فإنَّ قيمة الكثافة المحسوبة تمثل كثافة المواد الداخلة في تركيب الغشاء المشوب، وتحسب الكثافة الكلية (ρ_{total}) للغشاء المشوب من العلاقة:

الكثافة الكلية (ρ_{total}) = [كثافة مادة (ZnO) × نسبتها في المحلول] + [كثافة مادة (V) × نسبتها في المحلول].

وبذلك تصبح المعادلة (2-3) بالشكل الآتي [6,57]:

$$t = m / \rho_{total} \cdot A_S \dots\dots (3-3)$$

(Thin Films Test)

(6-3) فحص وتشخيص الأفشية المحضرة

1- القياسات التركيبية

◀ الفحص بمجهر القوة الذرية (AFM)

يُستعمل مجهر القوة الذرية (AFM) عادةً لمعرفة تركيب سطوح العوازل والموصلات، ولقد بيّنا مكونات الجهاز وآلية عمله في الفصل الثاني، ومن خلال تقنية الفحص هذه نحصل على معلومات في غاية الدقة عن خشونة السطح (Roughness) ومعدلها (RMS) وكذلك عن حجم الحبيبات (Grains Size) وعددها بالإضافة إلى التحليلات الاحصائية المهمة.

وقد تمت عملية فحص العينات المحضرة في مركز بحوث النانوتكنولوجي- الجامعة التكنولوجية باستخدام مجهر القوة الذرية من النوع (AAA3000) والمجهز من قبل شركة (Angstrom Advanced Inc.)، حيث أُجريت كافة الفحوصات في ظروف المختبر الاعتيادية من ضغط ودرجة حرارة.

◀ التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية (XRD)

تم التعرف على طبيعة التركيب البلوري لكافة الأغشية المحضرة باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية، حيث تمّت عملية فحص العينات في وزارة العلوم والتكنولوجيا باستخدام جهاز الأشعة السينية ذي المواصفات الآتية:

Type : Philips PW 1840
 Target : CuK α Radiation with (Ni) Filter
 Wave Length : 1.5406 Å
 Speed : 5 degree/ min
 Voltage : 40 kV
 Current : 20 mA
 Range (2 θ) : (20° – 60°)

إذ يمكن من خلال دراسة نمط حيود الأشعة السينية المُسجَّل التَّعرُّف على طبيعة التبلور ونوعه لمادة الأغشية المحضرة، فهي إمَّا أن تكون احادية التبلور أو متعددة التبلور أو غير بلورية (عشوائية) بالاعتماد على شكل مخطط حيود الأشعة السينية.

2- القياسات البصرية

◀ فحوصات طيف (UV-VIS)

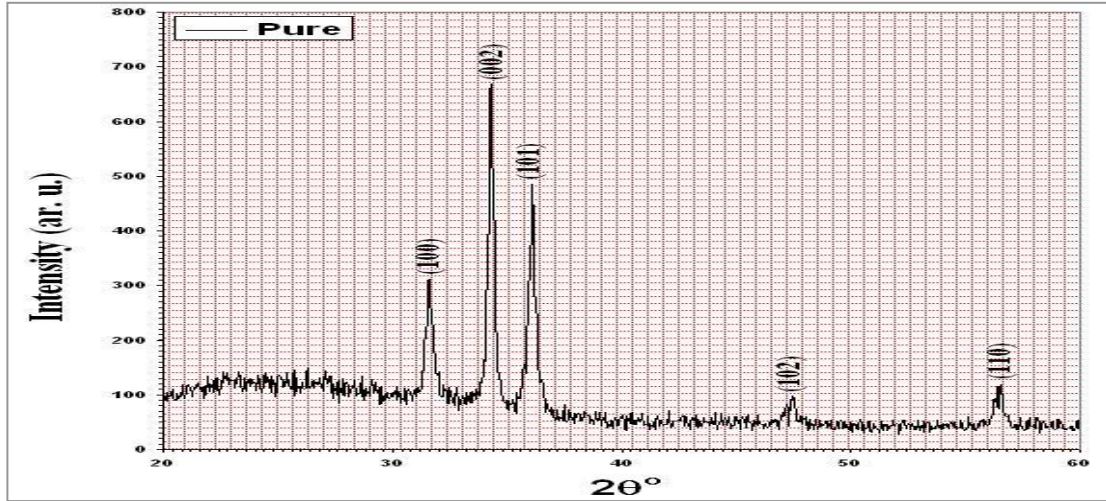
اشتملت القياسات البصرية على قياس طيفي الامتصاصية (Absorbance) والنفاذية (Transmittance) لمدى الأطوال الموجية (300-900) nm باستخدام المطياف ذي الحزمتين من نوع (UV-1650 UV-Visible Recording Spectrophotometer) الجهاز من قبل شركة (Shimadzu) اليابانية، حيث جرى فحص العينات المُحضَّرة في كلية التربية - الجامعة المستنصرية، إذ تمَّ وضع قاعدة زجاجية في شباك المرجع من نفس نوع الزجاج الذي رُسبت عليه الأغشية، وبعد ذلك وضعت القاعدة المرسب عليها الغشاء في شباك المصدر وثبتت القاعدتان تثبيتاً جيداً في مكانهما ومنَّ تمَّ تمت عملية تصفير الجهاز قبل إجراء عملية الفحص، ولقد تم اختيار سمك متساوٍ تقريباً لكافة الأغشية المحضرة وكان بحدود (450±20) nm، وقد أُجريت كافة القياسات في درجة حرارة المختبر، حيث تم قياس قيم كل من الامتصاصية (A) والنفاذية (T) كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة والمشوبة بالفناديوم وبنسب تشويب مختلفة، وباستخدام برنامج حاسوبي خاص نحصل على قيمة معامل الامتصاص وقيمة فجوة الطاقة المباشرة المسموحة وكذلك قيم كل من معامل الانكسار والانعكاسية ومعامل الخمود وثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي والخيالي والتوصيلية البصرية.

(1-4) مقدمة**(Introduction)**

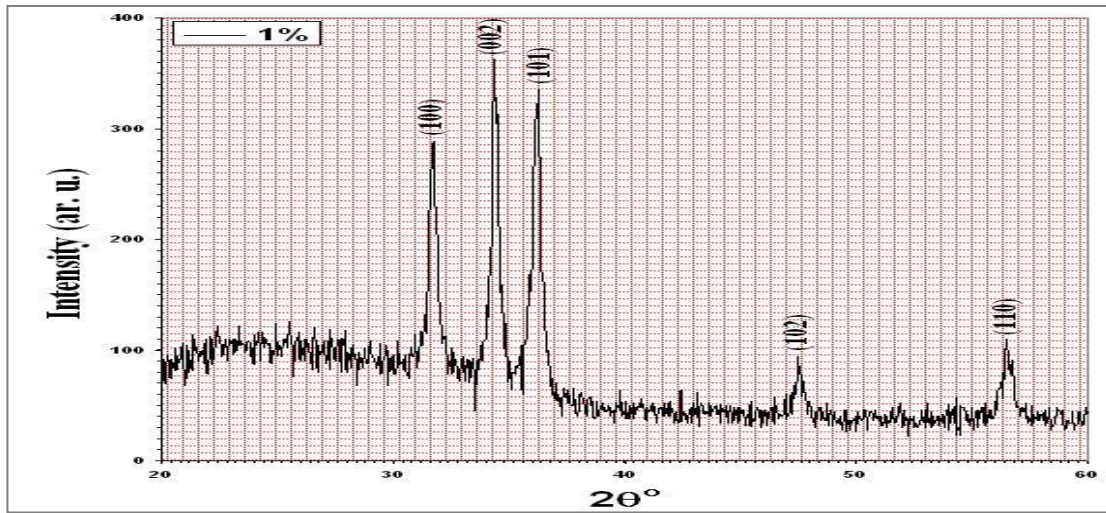
يستعرض هذا الفصل نتائج الفحوصات التركيبية والبصريّة ومناقشتها لكافة أغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة (ZnO) والمشوبة بالفناديوم (ZnO:V) وبنسب حجمية مختلفة % (1,3,5,7)، وإيضاح مدى تأثير التشويب على قيم كل من المعلمات التركيبية والثوابت البصريّة للأغشية المحضّرة التي تمّ حسابها في الدراسة الحالية، مع عرض بعض الاستنتاجات العلمية المبينة على ما تمّ مناقشته من نتائج عملية.

(2-4) نتائج الفحوصات التركيبية**(Results of Structural Tests)****(1-2-4) نتائج فحص الأشعة السينية (XRD)**

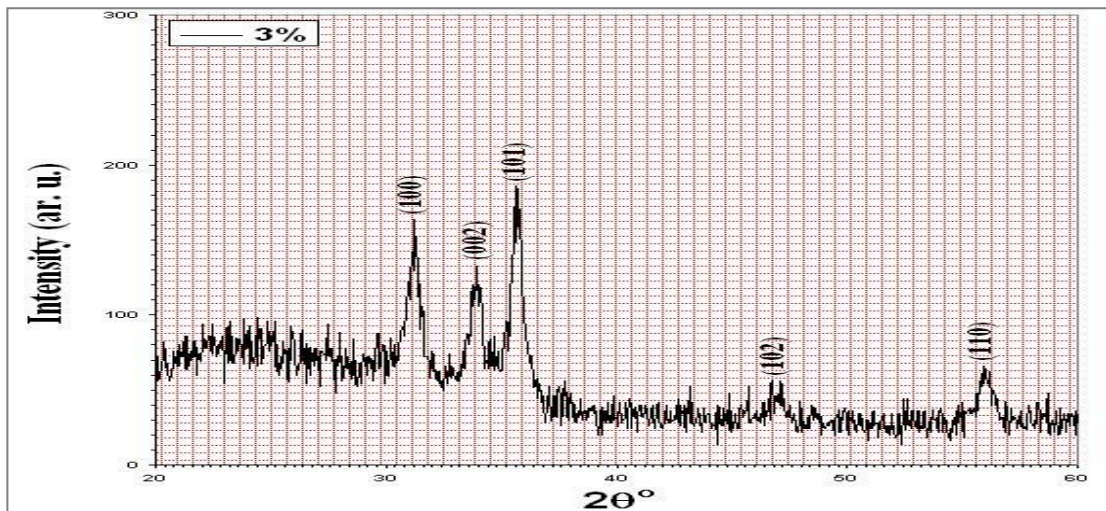
بيّنت نتائج الفحص بالأشعة السينية وبعد المقارنة مع البطاقة الدولية لمادة (ZnO) (International Center for Diffraction Data) (ICDD 36-1451)، أنّ كافة أغشية أكسيد الخارصين المحضّرة (غير المشوبة والمشوبة بالفناديوم) تمتلك تركيباً متعدد التبلور من النوع السداسي المحكم، وكان الاتجاه السائد للتبلور هو (002) ولكافة الأغشية عدا الأغشية المشوبة بنسبة تشويب (3%) فقد كان الاتجاه السائد لتبلور الأغشية هو (101)، وكما مُبيّن في الشكل (1-4 a,b,c,d,e)، ويُفسر هذا الاختلاف في الاتجاهية لتبلور الأغشية بأنموذج البقاء للأسرع (Survival of the fastest) [113]، إذ يفترض هذا الأنموذج أنّ عملية تكوّن النوى تأخذ اتجاهات عدة في المراحل الأولى من تبلور الغشاء ثم تتبلور النوى ذات النمو الأسرع باتجاه بلوري معين أكثر من بقيّة اتجاهات التبلور للنوى الأخرى ذات النمو الأبطأ. وأظهرت النتائج أنّ التركيب البلوري لأغشية أكسيد الخارصين يتأثر بعملية التشويب بالفناديوم بشكل واضح مع محافظة كافة الأغشية المشوبة على تركيبها السداسي المحكم، وأنّ كافة الأغشية تمتلك طور تبلور واحد وعدم ظهور طور تبلور آخر في نمط الحيود ولكافة نسب التشويب، ويُلاحظ بأنّ هنالك تذبذباً ضئيلاً في مواقع القمم في نمط الحيود لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة حول قيم (2θ) لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة، والجدول (1-4) يُبيّن مواقع وشدة القمم وما يقابلها من قيم المسافات البينية للمستويات البلورية لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالفناديوم (ZnO:V) ولكافة نسب التشويب.



(a) ZnO (Pure)

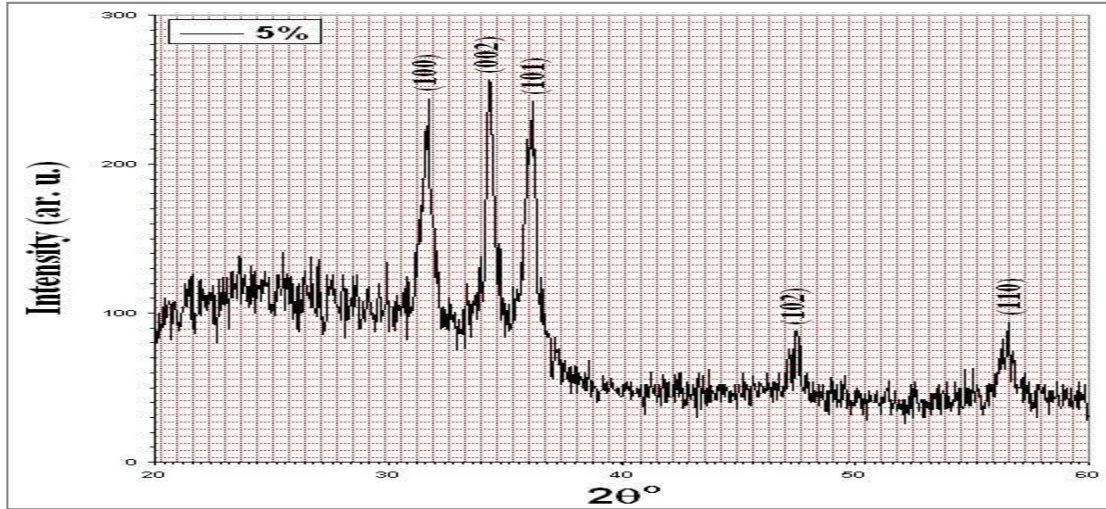


(b) ZnO:V (1%)

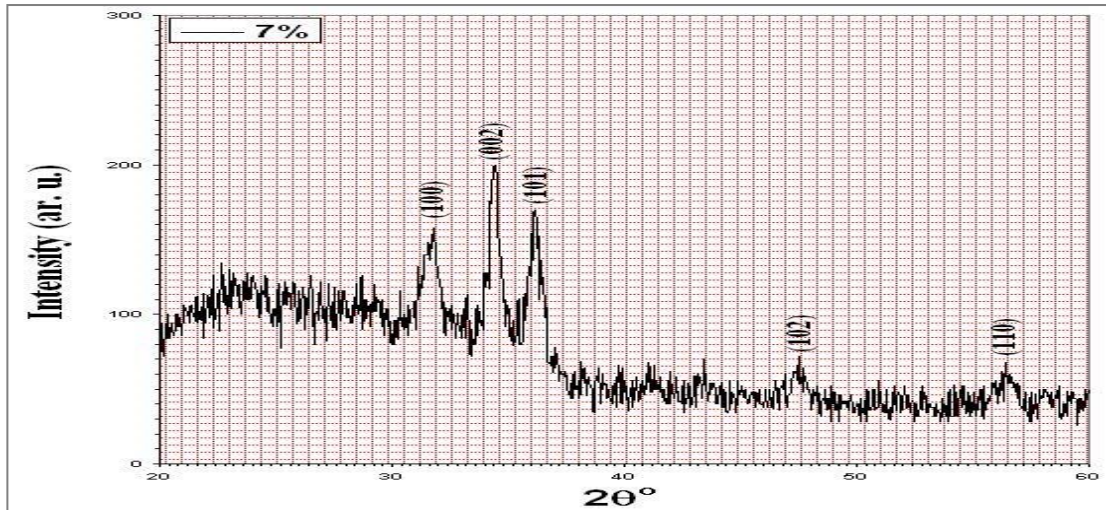


(c) ZnO:V (3%)

الشكل (1-4 a,b,c) : مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك غير المشوبة
(ZnO) والمشوبة بالفناديوم (ZnO:V) ولنسب التشويب % (1,3).



(d) ZnO:V (5%)



(e) ZnO:V (7%)

الشكل (1-4 d,e) : مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم (ZnO:V) ولنسب التشويب % (5,7).

يتضح من مخططات حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم (ZnO:V)، أنّ شدة القمم تقل مع زيادة في قيم العرض الكامل عند منتصف الذروة العظمى (FWHM) ولكافة نسب التشويب بالمقارنة مع شكل الحيود لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة (ZnO)، وهذا يعني أنّ درجة تبلور أغشية أكسيد الخارصين تقل مع زيادة نسبة التشويب بالفناديوم .

الجدول (1-4): مواقع وشدة القمم في نمط حيود الأشعة السينية والمسافة البينية للمستويات البلورية لكافة الأغشية المحضرة.

Sample	2θ (degree)	d_{hkl} (Å)	I (ar.u)	hkl
ZnO (ICDD)	31.7690	2.8143	57	100
	34.4210	2.6033	44	002
	36.2520	2.4759	100	101
	47.5380	1.9111	23	102
	56.6020	1.6247	32	110
ZnO (Pure)	31.6216	2.8271	37	100
	34.3057	2.6118	100	002
	36.1029	2.4858	67	101
	47.4823	1.9132	11	102
	56.5500	1.6260	13	110
ZnO:V (1%)	31.7311	2.8176	75	100
	34.4190	2.6035	100	002
	36.2103	2.4787	95	101
	47.5099	1.9122	18	102
	56.500	1.6273	21	110
ZnO:V (3%)	31.2153	2.8630	65	100
	33.9212	2.6406	55	002
	35.6848	2.5140	100	101
	46.9838	1.9324	15	102
	55.9883	1.6411	32	110
ZnO:V (5%)	31.6520	2.8245	74	100
	34.3714	2.6070	100	002
	36.1027	2.4858	96	101
	47.3920	1.9167	19	102
	56.4389	1.6290	25	110
ZnO:V (7%)	31.6550	2.8242	55	100
	34.4191	2.6035	100	002
	36.1718	2.4813	82	101
	47.5085	1.9122	18	102
	56.3693	1.6309	19	110

(Structural Parameters Calculation) **2-2-4) حساب العلامات التركيبية****1- المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl})**

تمَّ حساب المسافة بين المستويات البلورية التي لها نفس معاملات ميلر (hkl) ولكافة الأغشية المحضرة باستخدام قانون براك ومن العلاقة (2-15)، ووجد أنَّ قيمة (d_{hkl}) متقاربة وتتفق مع مثيلاتها في البطاقة الدولية لمادة (ZnO) (ICDD 36-1451)، وتكون قيمتها ثابتة تقريبا للأغشية المشوبة وهي أصغر من قيمتها للأغشية غير المشوبة عدا الأغشية المشوبة بالنسبة (3%) فإنَّ قيمتها تكون أكبر، وكما مُبيَّن في الجدول (2-4).

2- ثوابت الشبكة (a_0, c_0)

تمَّ حساب ثابتي الشبكة لكافة أغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة (ZnO) والمشوبة بالفناديوم (ZnO:V) ذات التركيب البلوري من النوع السداسي المحكم باستخدام العلاقة (2-17)، ووجد أنَّ قيم هذه الثوابت متقاربة وتتفق مع مثيلاتها في البطاقة الدولية لمادة (ZnO) (ICDD 36-1451) وتكون قيمتها ثابتة تقريبا للأغشية المشوبة وهي أصغر من قيمتها للأغشية غير المشوبة عدا الأغشية المشوبة بالنسبة (3%) فإنَّ قيمتها تكون أكبر، وكما مُبيَّن في الجدول (2-4).

الجدول (2-4): قيم ثوابت الشبكة (a_0, c_0) مع قيم المسافات البينية ومعاملات ميلر للمستويات

البلورية التي حُسبت بدالاتها هذه القيم لكافة الأغشية المحضرة بالمقارنة

مع القيم القياسية في بطاقة (ZnO).

Sample	a_0 (Å)	c_0 (Å)	d_{hkl} (Å)	hkl
ZnO (ICDD)	3.2498	5.2066	2.8143	100
			2.6030	002
ZnO (Pure)	3.2645	5.2237	2.8271	100
			2.6118	002
ZnO:V (1%)	3.2535	5.2070	2.8176	100
			2.6035	002
ZnO:V (3%)	3.3059	5.2324	2.8630	100
			2.6406	101
ZnO:V (5%)	3.2614	5.2140	2.8245	100
			2.6070	002
ZnO:V(7%)	3.2611	5.2070	2.8242	100
			2.6035	002

3- عامل التشكيل ($T_{c(hkl)}$)

تمَّ حساب عامل التشكيل لكافة الأغشية المحضّرة باستخدام المعادلة (2-18) والتي تسمى بمعادلة (Joseph and Manoj) وهي تصف الاتجاه السائد لمستوى التبلور (hkl) في الأغشية متعددة التبلور، إذ وجد أنّ قيمة عامل التشكيل لأغشية أكسيد الخارصين تتأثر بعملية التشويب بالفناديوم، وقد لوحظ أنّ كافة القيم لا تقل عن الواحد، وهذا يعني أنّ كافة الأغشية ذات اتجاه سائد واحد وهو (002) ولا يوجد تغير للاتجاه السائد مع زيادة نسبة التشويب بالفناديوم للأغشية المشوبة عدا حالة التشويب (3%) فإنّ الاتجاه السائد لتبلور الأغشية هو (101)، وكما مُبيّن في الجدول (3-4).

4- معدل الحجم الحبيبي (D_{av})

تمَّ حساب معدل الحجم الحبيبي لكافة الأغشية المحضّرة لأعلى قمة (002) ولكافة نسب التشويب عدا نسبة التشويب (3%) فقد تمَّ حسابها للقمة (101)، باستخدام العلاقة (2-19) ووجد بأنّ قيمة الحجم الحبيبي للأغشية المشوبة تقل مع زيادة نسبة التشويب بالفناديوم بالمقارنة مع قيمتها للأغشية غير المشوبة، نتيجة زيادة حدود الحبيبات بفعل إحلل أيونات الفناديوم محل أيونات الخارصين في شبكة أكسيد الخارصين، لكون نصف قطر أيون الفناديوم بحدود (0.76 \AA) وهو مساوٍ تقريباً لنصف قطر أيون الخارصين (0.74 \AA). وكما مُبيّن في الجدول (3-4).

الجدول (3-4): قيم (معدل الحجم الحبيبي، عامل التشكيل، زوايا براك، العرض الكامل لقمم الحبيبات عند منتصف الذروة العظمى) لكافة الأغشية المحضّرة .

Sample	θ (degree)	B=FWHM (Radian)	D_{av} (nm)	$T_{c(hkl)}$	hkl
ZnO (Pure)	17.15	0.0046	31	2.55	002
ZnO:V (1%)	17.20	0.0055	26	1.90	002
ZnO:V (3%)	17.84	0.0096	15	1.10	101
ZnO:V (5%)	17.18	0.0082	17	1.79	002
ZnO:V (7%)	17.20	0.0111	13	2.10	002

5- المطاوعة المايكروية (S)

تمَّ حساب المطاوعة المايكروية ولكافة الأغشية المحضّرة باستخدام العلاقة (20-2)، إذ وجد أنّ قيم المطاوعة المايكروية للأغشية المشوبة أصغر من قيمتها للأغشية غير المشوبة عدا الأغشية المشوبة بالنسبة (3%) فإنَّ قيمتها تكون أكبر بسبب زيادة التشوهات الشبكية مع زيادة الإجهادات المايكروية الناتجة عن عملية التشويب, وكما مُبيّن في الجدول (4-4).

6- كثافة الإخلاعات (δ)

تمَّ حساب كثافة الإخلاعات ولكافة الأغشية المحضّرة باستخدام العلاقة (21-2)، ووجد بأنَّ قيمة كثافة الإخلاعات للأغشية المشوبة تزداد مع زيادة نسب التشويب بالفناديوم مقارنةً مع قيمتها للأغشية غير المشوبة لأنَّ كثافة الإخلاعات تتناسب عكسياً مع مربع معدل الحجم الحبيبي, وكما مُبيّن في الجدول (4-4).

7- عدد البلورات لوحدة المساحة (N_o)

تمَّ حساب عدد البلورات لوحدة المساحة من المعادلة (22-2) ولكافة الأغشية المحضّرة، ووجد أنّ عدد البلورات لوحدة المساحة للأغشية المشوبة يزداد مع زيادة نسبة التشويب بالفناديوم مقارنةً مع عددها للأغشية غير المشوبة وذلك لأنَّ عدد البلورات لوحدة المساحة يتناسب عكسياً مع مكعب معدل الحجم الحبيبي, وكما مُبيّن في الجدول (4-4).

الجدول (4-4): قيم (المطاوعة المايكروية، كثافة الانخلاعات، عدد البلورات لوحدة المساحة) لكافة الأغشية المحضّرة.

Sample	Micro Strain (S)	Dislocation Density (δ) × 10 ¹¹ /cm ²	Number of Crystals (N _o) × 10 ¹² /cm ²
ZnO (Pure)	0.32	1.04	1.51
ZnO:V (1%)	0.0076	1.47	2.56
ZnO:V (3%)	0.49	4.44	10.33
ZnO:V (5%)	0.14	3.46	9.15
ZnO:V (7%)	0.0076	5.91	20.48

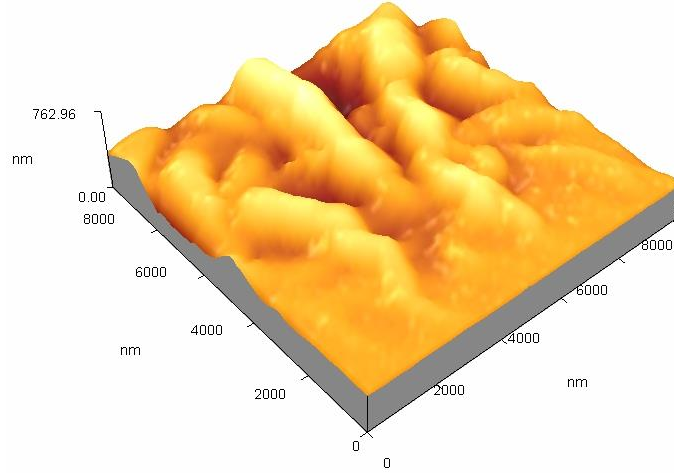
(3-2-4) نتائج فحص مجهر القوة الذرية (AFM)

بيّنت صور ونتائج (AFM) من خلال تحليل القياسات، أنّ عملية التشويب بالفناديوم تؤثر بشكل واضح على معالم أسطح أغشية أكسيد الخارصين المحضّرة، إذ يتّضح من عملية المسح بالأبعاد $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ لتراكيب سطوح الأغشية المشوبة ولكافة نسب التشويب، أنّ حبيبات السطوح تكون أكثر تجانساً مع نقصان في قيم خشونتتها (Roughness) اعتماداً على قيم الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (RMS) مقارنةً مع تراكيب السطوح للأغشية غير المشوبة، وكما مُبيّن في الجدول (5-4) والشكل (2-4 a,b,c,d,e).

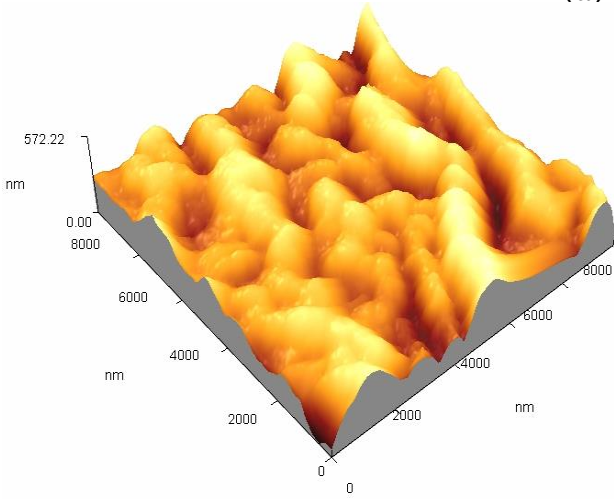
إنّ هذه النتائج تدل على نقصان في قيم معدل الحجم الحبيبي لتراكيب سطوح أغشية أكسيد الخارصين المحضّرة مع زيادة نسب التشويب بالفناديوم، وتتفق هذه النتائج مع دراسة الباحثين [38,39]، ومن نتائج (RMS) وملاحظة الصور نستنتج ظهور بعض التراكيب النانوية للأغشية المحضّرة، وتتفق هذه النتائج مع نتائج حيود الأشعة السينية المتضمنة حساب معدل الحجم الحبيبي.

الجدول (5-4): قيم معدل خشونة السطوح وقيم الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة حسب قياس (AFM) لكافة الأغشية المحضّرة.

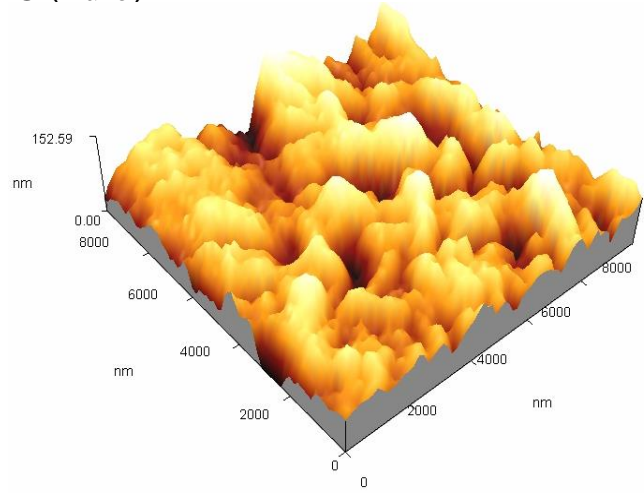
Sample	Surface Roughness (nm)	RMS (nm)
ZnO (Pure)	53.20	73.60
ZnO:V (1%)	25.40	31.90
ZnO:V (3%)	20.10	25.50
ZnO:V (5%)	12.30	15.90
ZnO:V (7%)	7.61	9.93



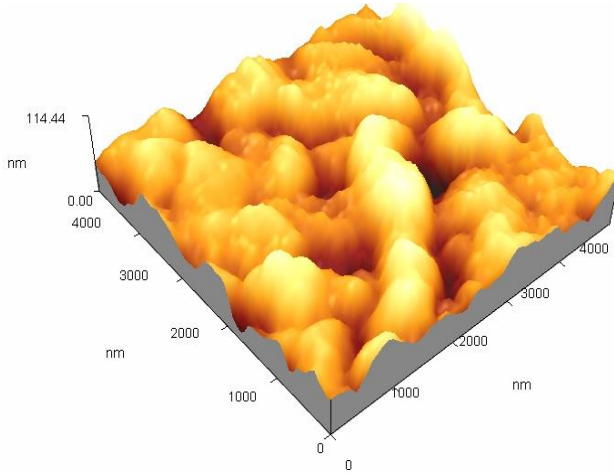
(a) ZnO (Pure)



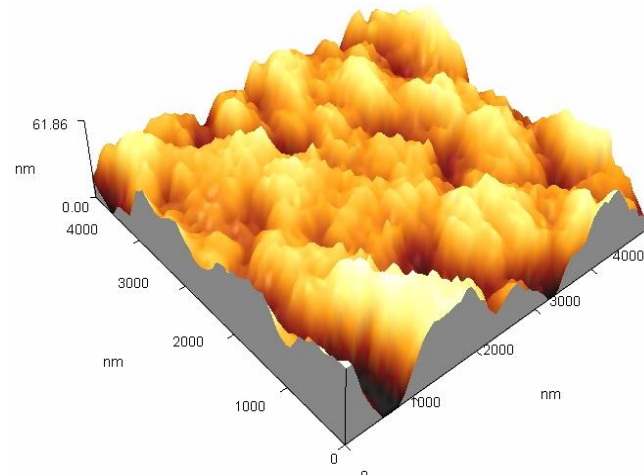
(b) ZnO:V (1%)



(c) ZnO:V (3%)



(d) ZnO:V (5%)



(e) ZnO:V (7%)

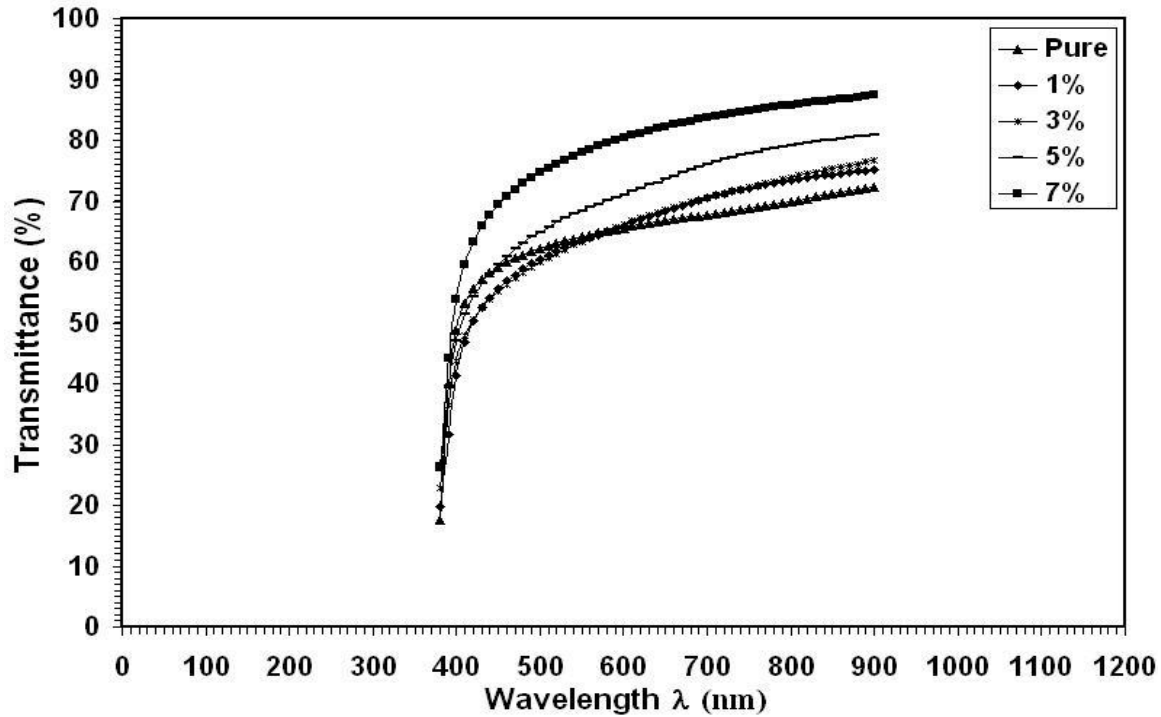
الشكل (2-4): صور تراكيب السطوح لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة والمشوبة بالفناديوم ولنسب تشويب مختلفة (1,3,5,7)% حسب قياس (AFM).

(3-4) نتائج الفحوصات البصرية

(Results of Optical Tests)

(1-3-4) النفاذية (T)

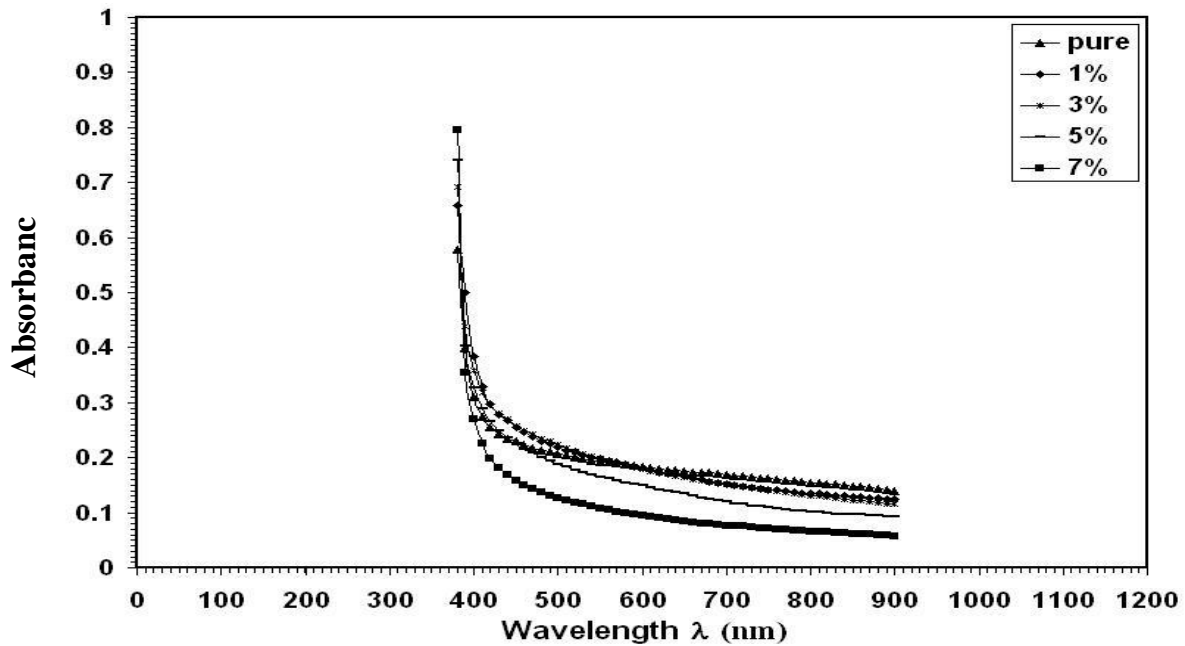
بيّنت القياسات البصرية أنّ كافة الأغشية المحضّرة تمتلك نفاذية عالية في المنطقتين المرئية وتحت الحمراء القريبة تصل إلى (80%)، ويتضح من خلال الشكل (3-4) أنّ قيمة النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي ولكافة الأغشية المحضّرة، أمّا في حالة التشويب بالفناديوم فإنّ نفاذية الأغشية المشوبة ولكافة نسب التشويب تزداد في المنطقتين المرئية وتحت الحمراء ضمن مدى الأطوال الموجية (600-900 nm) بالمقارنة مع نفاذية الأغشية غير المشوبة، مع ملاحظة إنّ قيم النفاذية تقل بنسبة قليلة للأغشية المشوبة بالنسب (1,3,5%) في المنطقة المرئية ضمن مدى الأطوال الموجية (400-600 nm) مقارنةً مع قيمتها للأغشية غير المشوبة، إذ تعتمد الزيادة والنقصان في نفاذية الأغشية على التشوهات الشبكية ومراكز الاستطارة وطاقة الفوتون الساقط [37].



الشكل (3-4): النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الزنك غير المشوبة (ZnO) والمشوبة بالفناديوم (ZnO:V).

(A) (2-3-4) الامتصاصية

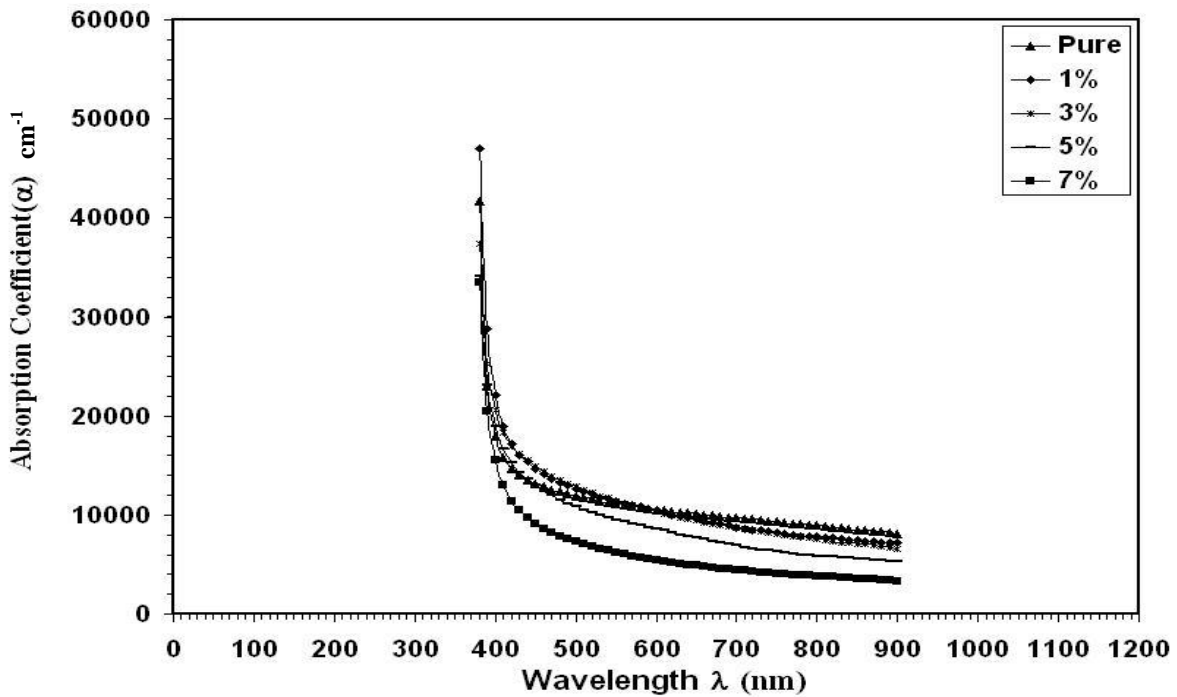
يتضح من خلال منحنى طيف الامتصاصية الشكل (4-4)، أن قيمة الامتصاصية تقل مع زيادة الطول الموجي لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة، وهذا يعني فيزيائياً أن الفوتون الساقط لم يستطع أن يهيج الإلكترون وينقله من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من طاقة فجوة الطاقة البصرية لشبه الموصل ولهذا فإن الامتصاصية تقل مع زيادة الطول الموجي، أما الزيادة المفاجئة في قيم الامتصاصية عند الطاقات العالية فتعزى إلى عمليات الامتصاص الأساسية الناشئة عن انتقال الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، وإن عملية التشويب بالفناديوم أدت إلى نقصان في قيم الامتصاصية للأغشية المشوبة وكافة نسب التشويب في المنطقتين المرئية وتحت الحمراء ضمن مدى الأطوال الموجية (600-900 nm) بالمقارنة مع قيمتها للأغشية غير المشوبة، مع ملاحظة إن قيم الامتصاصية للأغشية المشوبة بالنسب (1,3,5)% تزداد بنسبة قليلة في المنطقة المرئية ضمن مدى الأطوال الموجية (400-600 nm) مقارنة مع قيمتها للأغشية غير المشوبة، ويعزى ذلك إلى نشوء مستويات ممانحة تعود لشوائب الفناديوم داخل فجوة الطاقة بالقرب من حزمة التوصيل تعمل على تقليل فجوة الطاقة للأغشية المشوبة مما يؤدي إلى إنحراف حافة الامتصاص نحو الأطوال الموجية الطويلة مما يزيد من امتصاصية المادة في المنطقة المرئية، وإن الامتصاصية قلت في المنطقتين تحت الحمراء والمرئية من الطيف لحالة التشويب (7%) مما أدى إلى إنحراف حافة الامتصاص نحو الأطوال الموجية القصيرة وبذلك تزداد فجوة الطاقة البصرية.



الشكل (4-4): الامتصاصية كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة.

(3-3-4) معامل الامتصاص (α)

تمَّ حساب معامل الامتصاص من المعادلة (2-27) كدالة للطول الموجي للفوتون الساقط، ويتضح من خلال الشكل (4-5) أنَّ قيمة معامل الامتصاص تقل مع زيادة الطول الموجي لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة، وإنَّ عملية التشويب بالفناديوم أدت إلى نقصان في قيم معامل الامتصاص في المنطقتين المرئية وتحت الحمراء من الطيف ضمن مدى الأطوال الموجية (600-900 nm) ولكافة نسب التشويب ثم تزداد بنسبة قليلة في المنطقة المرئية للأغشية المشوبة بالنسب (1,3,5%) ضمن المدى (400-600 nm) بالمقارنة مع قيم معامل الامتصاص للأغشية غير المشوبة، بسبب تكوين مستويات موضعية داخل فجوة الطاقة وهذا يعمل على تقليل قيم فجوة الطاقة مما يؤدي إلى انحراف حافة الامتصاص نحو الأطوال الموجية الطويلة وبذلك تزداد قيم معامل الامتصاص للمادة في المنطقة المرئية، وإنَّ قيمة معامل الامتصاص قد قلت في المنطقتين تحت الحمراء والمرئية من الطيف لحالة التشويب (7%) مما أدى إلى انحراف حافة الامتصاص نحو الأطوال الموجية القصيرة وبذلك تزداد فجوة الطاقة البصريَّة.



الشكل (4-5): معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي

لكافة الأغشية المحضرة.

(4-3-4) الانتقالات الإلكترونية

تبيّن من خلال الدراسة الحالية، حدوث نوع واحد من الانتقالات الإلكترونية الأساسية وهي الانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة، والتي من خلالها تمّ حساب قيم فجوة الطاقة البصريّة للأغشية المحضّرة.

1- فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة (E_g)

تمّ حساب قيمة فجوة الطاقة البصريّة للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة ولكافة الأغشية المحضّرة باستخدام المعادلة (2-31)، والتي يمكن إعادة كتابتها عندما تكون قيمة الثابت ($r=1/2$) بالشكل الآتي :

$$\alpha hv = P(hv - E_g)^{1/2} \quad \dots\dots (1-4)$$

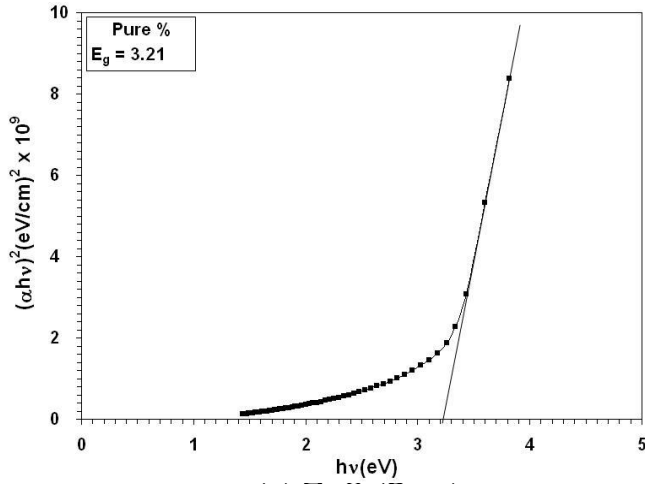
وبترتيب الطرفين نحصل على :

$$(\alpha hv)^2 = (\alpha E)^2 = P^2(hv - E_g) \dots\dots (2-4)$$

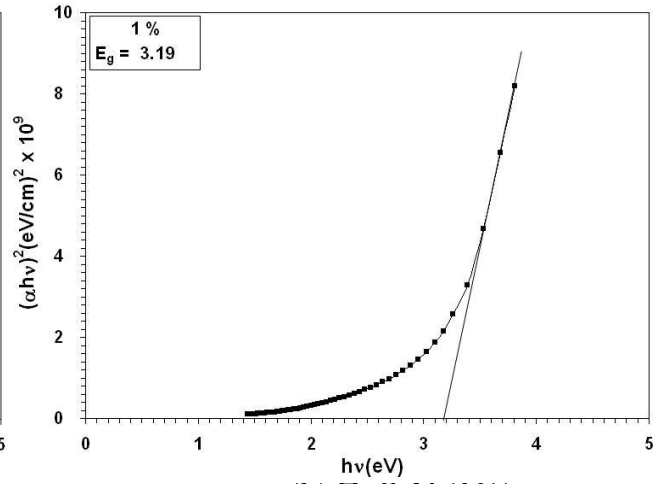
وعندما تكون $(\alpha hv)^2 = 0$ فإنّ المعادلة (2-4) تصبح :

$$E_g = hv \quad \dots\dots\dots (3-4)$$

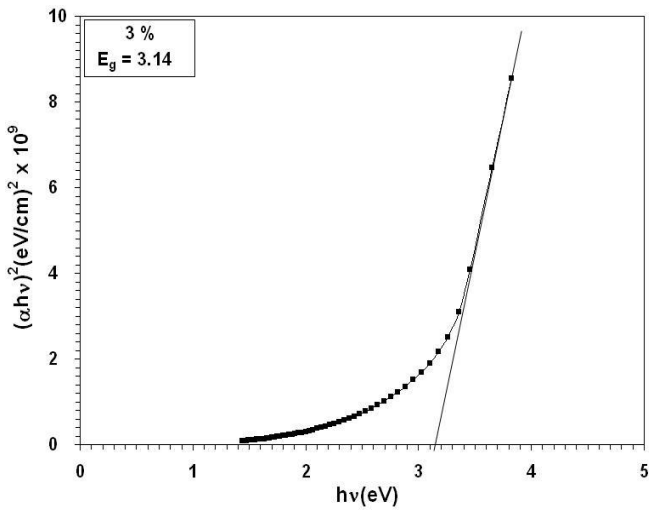
ويمكن حساب قيمة فجوة الطاقة بيانياً من خلال رسم العلاقة بين $(\alpha hv)^2$ وطاقة الفوتون الساقط (hv)، ويرسم مماس للجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $[(\alpha hv)^2 = 0]$ ، إذ تمثل نقطة التقاطع هذه قيمة فجوة الطاقة البصريّة للانتقالات المباشرة المسموحة، وكانت قيمة فجوة الطاقة البصريّة للانتقال المباشر المسموح لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة بحدود (3.21 eV) وتقل مع زيادة نسبة التشويب بالفناديوم ولكافة النسب عدا نسبة التشويب (7%) فإنّ قيمة فجوة الطاقة تزداد مقارنةً مع قيمتها للأغشية غير المشوبة، وكما مبيّن بالشكل (6-4 a,b,c,d,e)، ويعزى النقصان في قيم فجوة الطاقة البصريّة للأغشية المشوبة إلى أنّ الشوائب أدت إلى تكوين مستويات موضعية جديدة (مستويات مانحة) تقع أسفل حزمة التوصيل وهذه المستويات مهياة لاستقبال الإلكترونات وتوليد ذبول طاقة موضعية داخل فجوة الطاقة البصريّة تعمل على امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الواطئة (إزاحة حافة الامتصاص نحو الأطوال الموجية الطويلة) مما يؤدي إلى نقصان في قيمة فجوة الطاقة البصرية.



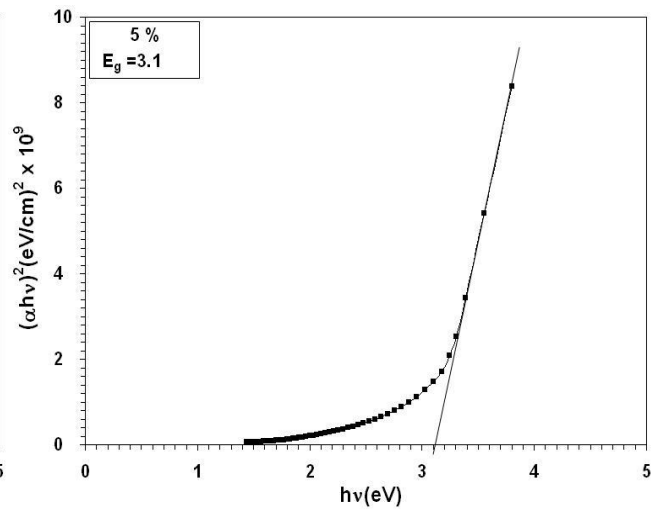
(a) ZnO (Pure)



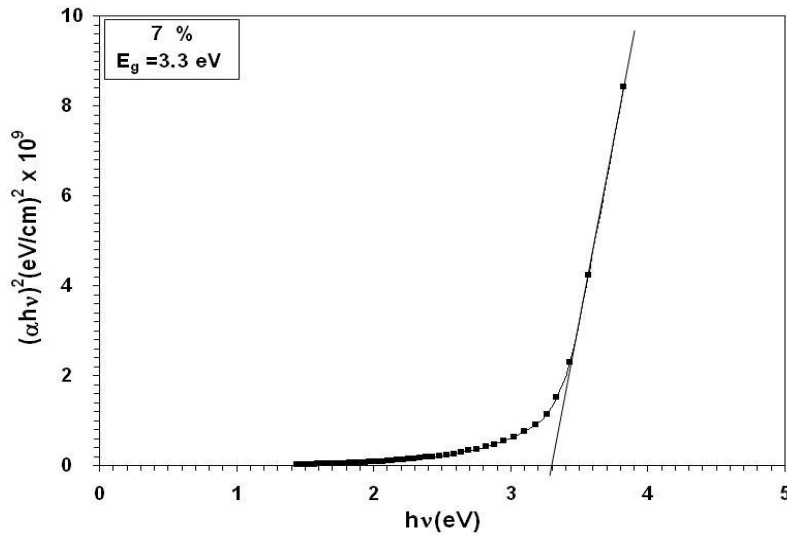
(b) ZnO:V (1%)



(c) ZnO:V (3%)



(d) ZnO:V (5%)



(e) ZnO:V (7%)

الشكل (4-6): قيم فجوة الطاقة البصريّة للانتقال المباشر المسموح لأغشية أكسيد الزنك غير المشوبة والمشوبة بالفناديوم ونسب تشويب مختلفة (1,3,5,7)%.

وكذلك يُنسب هذا النقصان في قيمة فجوة الطاقة بشكل دقيق إلى التفاعلات المتبادلة بين المدارات الالكترونية الفرعية (sp-d)، أي تفاعل البروم الالكترونية للمستوى (d) لأيونات الفناديوم مع البروم الالكترونية للمستويين (s,p) لأوكسيد الخارصين، مما يؤدي إلى زيادة الحالات الموضعية داخل فجوة الطاقة والتي بدورها تسبب نقصانا في قيمة فجوة الطاقة البَصْرِيَّة، وهذا يدل على تعويض أيونات الفناديوم عن أيونات الخارصين في التركيب السداسي المحكم لشبيكة أوكسيد الخارصين، ويعتبر هذا السلوك البصري لفجوة الطاقة سلوكا سائداً لأشباه الموصلات (II-VI) المشوبة بالعناصر الانتقالية [42].

أما تفسير الزيادة في قيمة فجوة الطاقة البَصْرِيَّة للأغشية المشوبة بالنسبة (7%)، فيعزى إلى أن مستوى فيرمي يزاح باتجاه حزمة التوصيل مما يؤدي إلى إشغال كافة المستويات المحصورة في قعر حزمة التوصيل بالالكترونات وبذلك يتم حجب الانتقالات الالكترونية إلى هذه المستويات مما يؤدي إلى زيادة قيمة فجوة الطاقة البَصْرِيَّة.

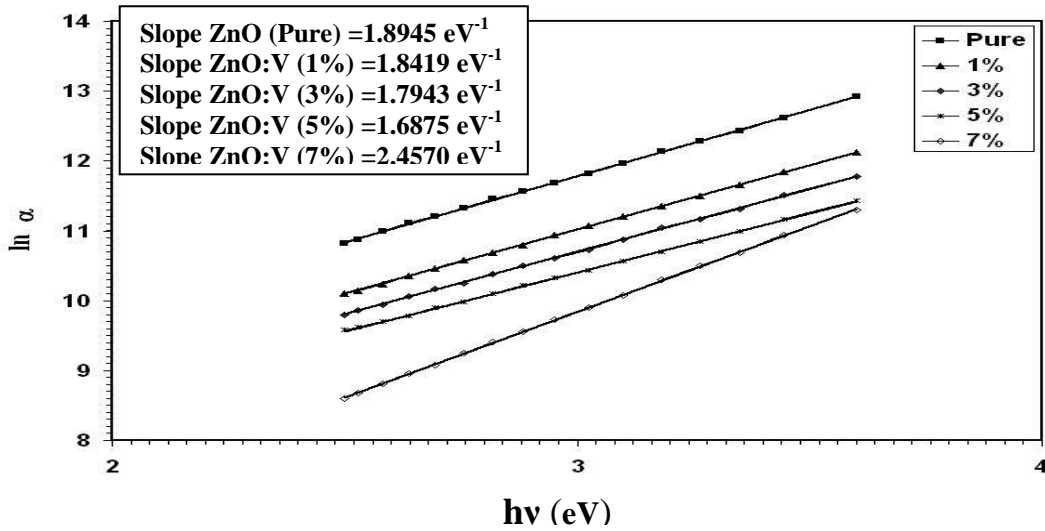
وتسمى أشباه الموصلات التي تزداد فيها فجوة الطاقة عند تشويبها بأشباه الموصلات المنحلة (Degenerated Semiconductors) [104]، وإنَّ الزيادة في قيمة فجوة الطاقة بسبب النقصان بالحجم الحبيبي يسمى بالتأثير الحجمي الكمي (Quantum Size Effect) أو إزاحة بورشتاين-موس (Burstein-Moss Shift) [71]. وتشير هذه النتائج إلى أن الانتقالات المباشرة المسموحة هي المهيمنة في أغشية أوكسيد الخارصين ذات فجوة الطاقة المباشرة. ويبيِّن الجدول (6-4) قيم فجوة الطاقة البَصْرِيَّة لأغشية (ZnO) غير المشوبة للدراسة الحالية ولعدد من الدراسات المنشورة وبطرائق تحضير مختلفة.

الجدول (6-4): قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لأغشية أوكسيد الخارصين المحضرة بطرائق مختلفة لبعض الدراسات المنشورة.

الباحث ورقم المصدر	فجوة الطاقة	طريقة التحضير
	E_g (eV)	
Mi and Bai [34]	3.12	الترديد الماكنيتروني بالتيار المستمر
Soumahoro, et al [42]	3.27	التحلل الكيميائي الحراري
Caglar, et al [43]	3.22	المحلول الغروي
Lovchinov, et al [46]	3.44	الترديد الماكنيتروني الراديوي
Wu, et al [49]	3.35	القوس الكاثودي في الفراغ
Present Study	3.21	التحلل الكيميائي الحراري

2- حساب عرض ذبول أورباخ (ΔE_U)

تمَّ حساب عرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة البصريّة أو ما يسمى بطاقة ذبول أورباخ (Urbach tails Energy)، من المعادلة (2-25)، إذ تمَّ حساب طاقة ذبول أورباخ (ΔE_U) ولكافة الأغشية المحضّرة بأخذ مقلوب قيمة ميل الخط المستقيم للعلاقة البيانية الخطية المرسومة بين $(\ln \alpha)$ و $(h\nu)$ وكما مُبيّن في الشكل (4-7)، إذ وجد أنّ السلوك البصري لقيمة طاقة ذبول أورباخ يكون معاكسا للسلوك البصري لقيمة طاقة الفجوة البصريّة ولكافة الأغشية المحضّرة.



الشكل (4-7): لو غار يتم معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون ولكافة الأغشية المحضّرة.

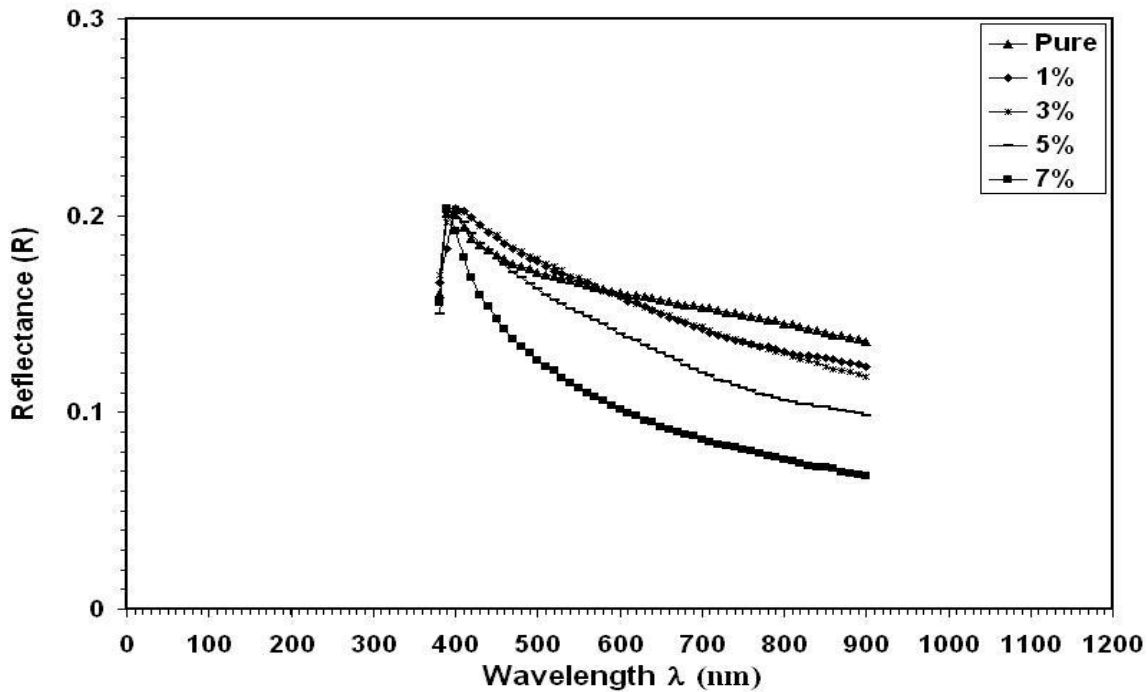
كما ويبيّن الجدول (4-7) قيم فجوة الطاقة البصريّة للانتقالات المباشرة المسموحة وقيم طاقة ذبول أورباخ ولكافة الأغشية المحضّرة.

الجدول (4-7): قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح وقيم طاقة ذبول أورباخ ولكافة الأغشية المحضّرة.

Sample	الانتقال المباشر المسموح	طاقة ذبول أورباخ
	E_g (eV)	ΔE_U (meV)
ZnO (Pure)	3.21	520
ZnO:V (1%)	3.19	540
ZnO:V (3%)	3.14	560
ZnO:V (5%)	3.10	590
ZnO:V (7%)	3.30	400

(5-3-4) الانعكاسية (R)

تمَّ حساب الانعكاسية من طيفي الامتصاصية والنفذية بموجب قانون حفظ الطاقة ومن المعادلة (2-35) وكافة الأغشية المحضّرة، إذ يتضح من الشكل (4-8)، أنّ السلوك البصري لمنحني الانعكاسية يكون متشابهًا لكافة الأغشية المحضّرة، إذ إنّ قيم الانعكاسية تزداد مع نقصان قيم الطول الموجي إلى أن تصل إلى أعلى قيمة لها عند منطقة الأطوال الموجية المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية لمادة الأغشية، وإنّ عملية التشويب بالفناديوم أدت إلى نقصان في قيم الانعكاسية لكافة الأغشية المشوبة في المنطقتين المرئية والمرئية وتحت الحمراء ضمن المدى (600-900 nm)، وتزداد بنسبة قليلة في المنطقة المرئية للأغشية المشوبة بالنسب (1,3,5%) ضمن المدى (400-600 nm) بالمقارنة مع قيمتها للأغشية غير المشوبة، وإنّ عملية التشويب بالفناديوم لم تغير من الشكل العام لمنحني الانعكاسية وكافة نسب التشويب.



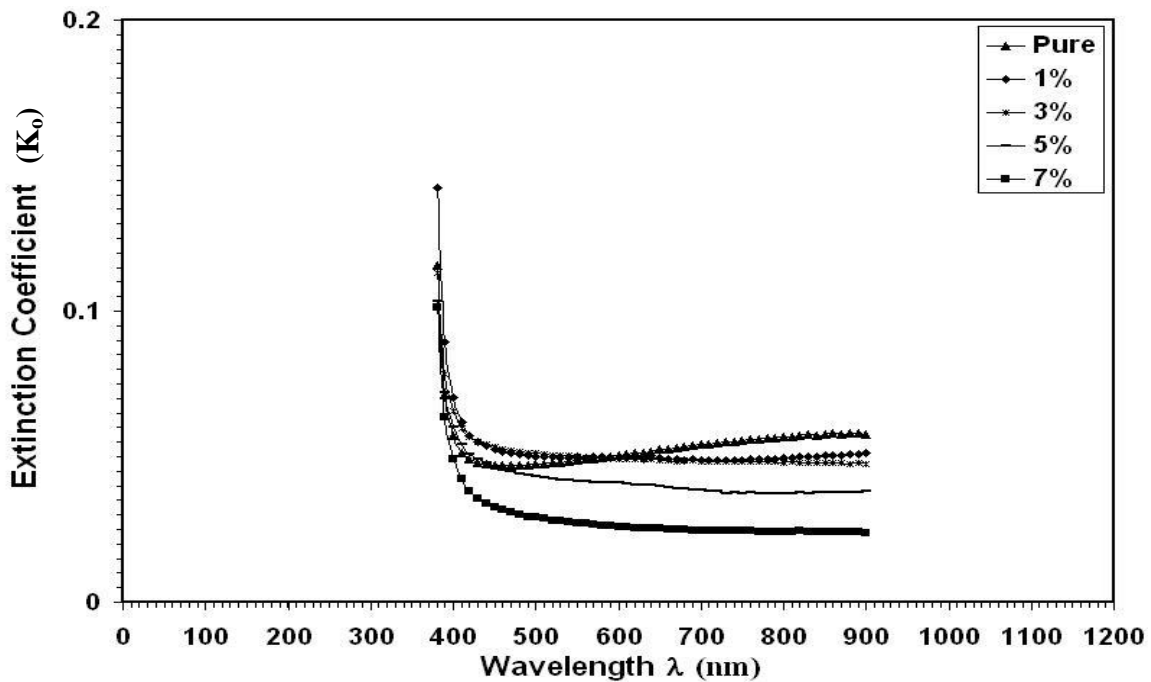
الشكل (4-8): الانعكاسية كدالة للطول الموجي

لكافة الأغشية المحضّرة.

(6-3-4) حساب الثوابت البصرية

1- معامل الخمود (k_o)

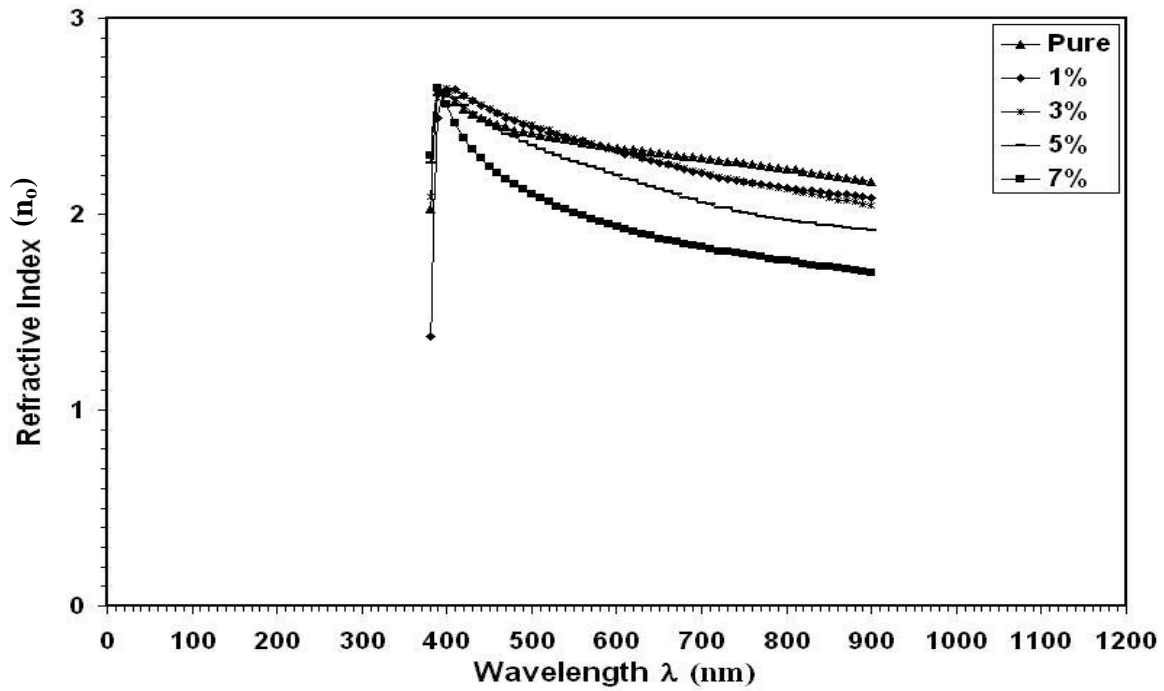
إنَّ معامل الخمود يرتبط ارتباطاً وثيقاً بمعامل الامتصاص وقد تمَّ حساب معامل الخمود بموجب العلاقة (2-39) لكافة الأغشية المحضّرة، إذ نلاحظ من الشكل (4-9)، أنَّ قيم معامل الخمود لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة تقل تدريجياً وبنسبة قليلة مع نقصان الطول الموجي للفوتون الساقط في المنطقتين تحت الحمراء والمرئية ثم تزداد وبشكل سريع ومفاجئ عند منطقة الأطوال الموجية المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية لمادة الأغشية، أمّا لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم فإنَّ قيم معامل الخمود لكافة الأغشية المشوبة تقل مع زيادة نسبة التشويب في المنطقتين المرئية وتحت الحمراء ضمن المدى (600-900 nm) مع ملاحظة زيادة قليلة في قيمته في المنطقة المرئية لنسب التشويب % (1,3,5) ضمن مدى الأطوال الموجية (400-600 nm) مقارنةً مع قيمته للأغشية غير المشوبة، وإنَّ قيم معامل الخمود تزداد تدريجياً وبنسبة قليلة جداً في المنطقتين تحت الحمراء والمرئية مع نقصان قيم الطول الموجي على عكس الأغشية غير المشوبة، ثم تزداد بشكل سريع ومفاجئ إلى أن تبلغ أعظم قيمة لها عند حافة الامتصاص الأساسية المقابلة لفجوة الطاقة البصرية لمادة الأغشية، وتعزى الزيادة السريعة لمنحني معامل الخمود عند الأطوال الموجية المقابلة لحافة الامتصاص إلى الزيادة السريعة لمعامل الامتصاص عند هذه الأطوال الموجية والتي تدل على حدوث انتقالات الكترونية مباشرة.



الشكل (4-9): معامل الخمود كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضّرة.

2- معامل الانكسار (n_o)

يرتبط معامل الانكسار مع الانعكاسية على وفق المعادلة (2-40)، والتي من خلالها تمَّ حساب قيم معامل الانكسار, إذ نلاحظ من الشكل (4-10)، أنَّ سلوك منحنى معامل الانكسار يكون مشابهاً لسلوك منحنى الانعكاسية لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة (ZnO) والمشوبة بالفناديوم (ZnO:V) وذلك لارتباط الانعكاسية مع معامل الانكسار, وإنَّ عملية التشويب أدت إلى نقصان في قيم معامل الانكسار في المنطقتين المرئية وتحت الحمراء ضمن المدى (600-900 nm) ولكافة نسب التشويب مع ملاحظة زيادة قليلة في قيم معامل الانكسار للأغشية المشوبة بالنسب (1,3,5%) في المنطقة المرئية ضمن المدى (400-600 nm) مقارنةً مع قيمته للأغشية غير المشوبة.



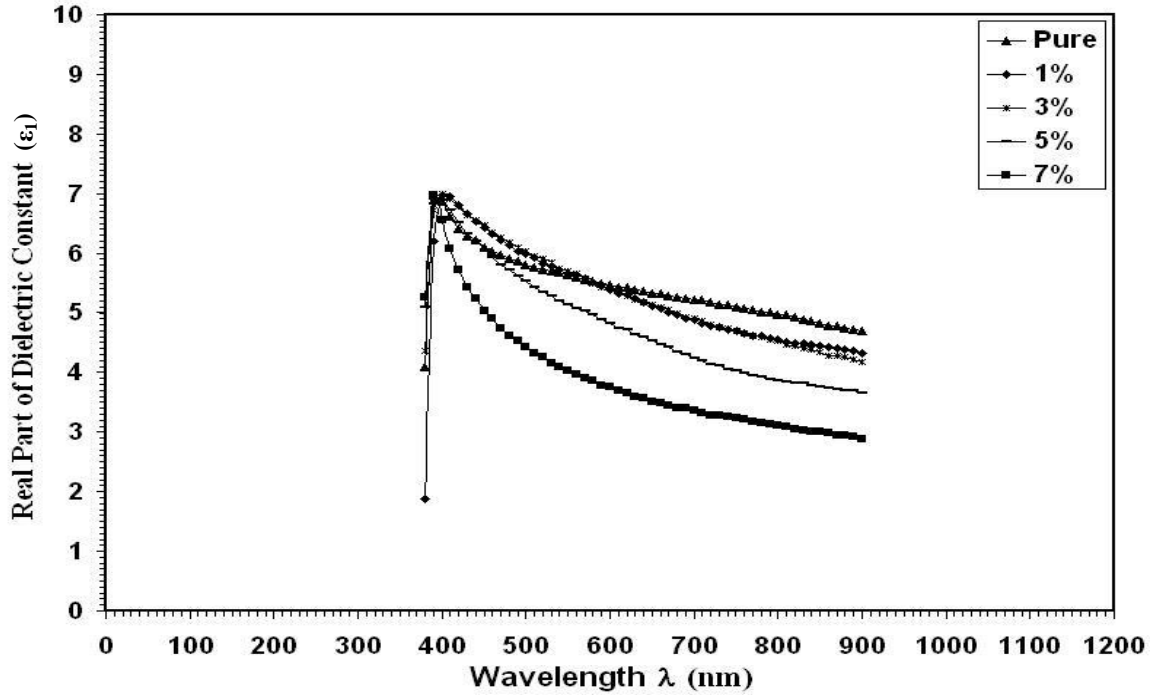
الشكل (4-10): معامل الانكسار كدالة للطول الموجي

لكافة الأغشية المحضرة.

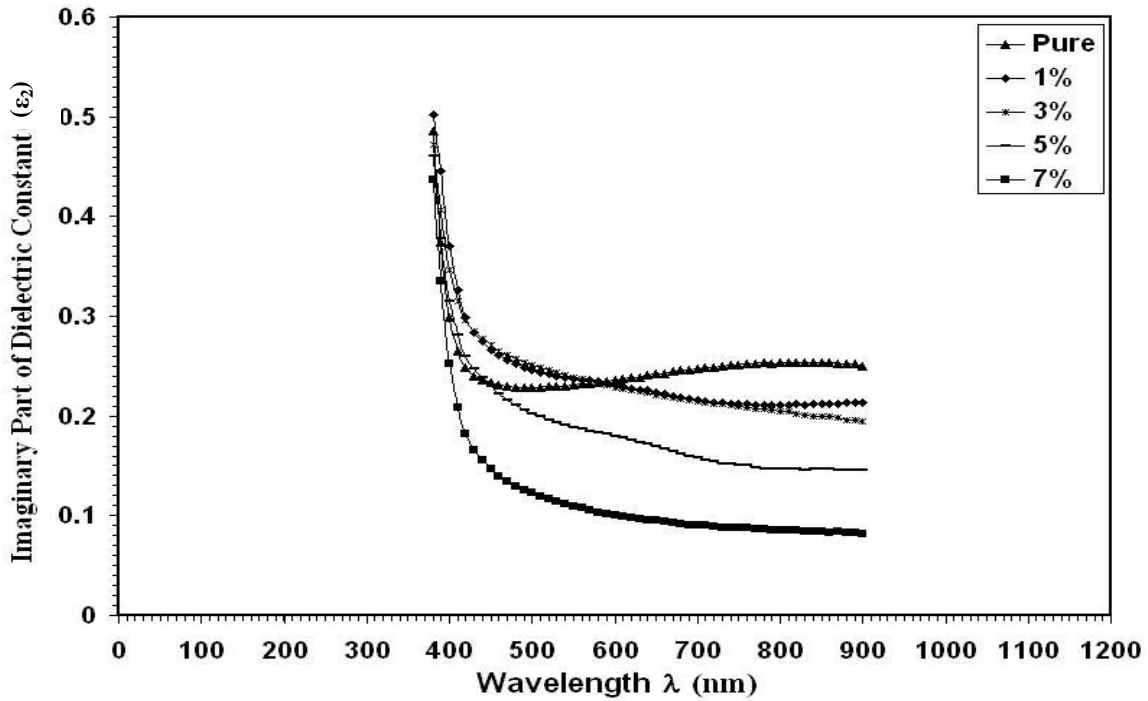
3- ثابت العزل الكهربائي (ϵ)

تمَّ حساب الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي (ϵ_1) من المعادلة (2-45) ولكافة الأغشية المحضّرة، إذ نلاحظ من الشكل (4-11)، أنّ سلوك منحنى الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي (ϵ_1) يشبه إلى حد ما سلوك منحنى معامل الانكسار، وإنَّ المنحنى يزداد تدريجاً مع نقصان الطول الموجي ثم يبدأ بالارتفاع السريع عند قيم الأطوال الموجية المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية للأغشية المحضّرة، كما إنّ الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي يزداد مع زيادة معامل الانكسار ولكافة الأغشية المحضّرة، أمّا بالنسبة للأغشية المشوبة فإنَّ قيمة ثابت العزل الكهربائي الحقيقي تقل مع زيادة نسبة التشويب في المنطقتين المرئية وتحت الحمراء ضمن المدى (600-900 nm) ولكافة النسب مع ملاحظة زيادة قليلة في قيمته لنسب التشويب % (1,3,5) في المنطقة المرئية ضمن المدى (400-600 nm) بالمقارنة مع قيمته للأغشية غير المشوبة.

وقد تمَّ حساب الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي (ϵ_2) باستخدام المعادلة (2-46) ولكافة الأغشية المحضّرة، إذ نلاحظ من الشكل (4-12)، أن منحنى الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي (ϵ_2) يسلك سلوكاً مشابهاً لمنحنى معامل الخمود، ولكافة الأغشية المحضّرة، إذ إنّ قيمته لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة تقل تدريجياً وبنسبة قليلة مع نقصان قيمة الطول الموجي في المنطقتين تحت الحمراء والمرئية ثم تزداد بشكل سريع ومفاجئ عند منطقة الطول الموجي المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية لمادة الأغشية، أمّا بالنسبة لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم فإنَّ قيمة الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي (ϵ_2) تقل مع زيادة نسبة التشويب في المنطقتين المرئية وتحت الحمراء ضمن المدى (600-900 nm) ولكافة نسب التشويب مع ملاحظة زيادة قليلة في قيمته لنسب التشويب % (1,3,5) في المنطقة المرئية ضمن المدى (400-600 nm) مقارنةً مع قيمته للأغشية غير المشوبة، وإنَّ منحنى معامل الخمود يزداد تدريجياً وبنسبة قليلة في المنطقتين تحت الحمراء والمرئية مع نقصان الطول الموجي ثم يعقبها زيادة سريعة ومفاجئة إلى أن يبلغ أعظم قيمة له عند حافة الامتصاص الأساسية المقابلة لفجوة الطاقة البصريّة ولكافة الأغشية المشوبة.



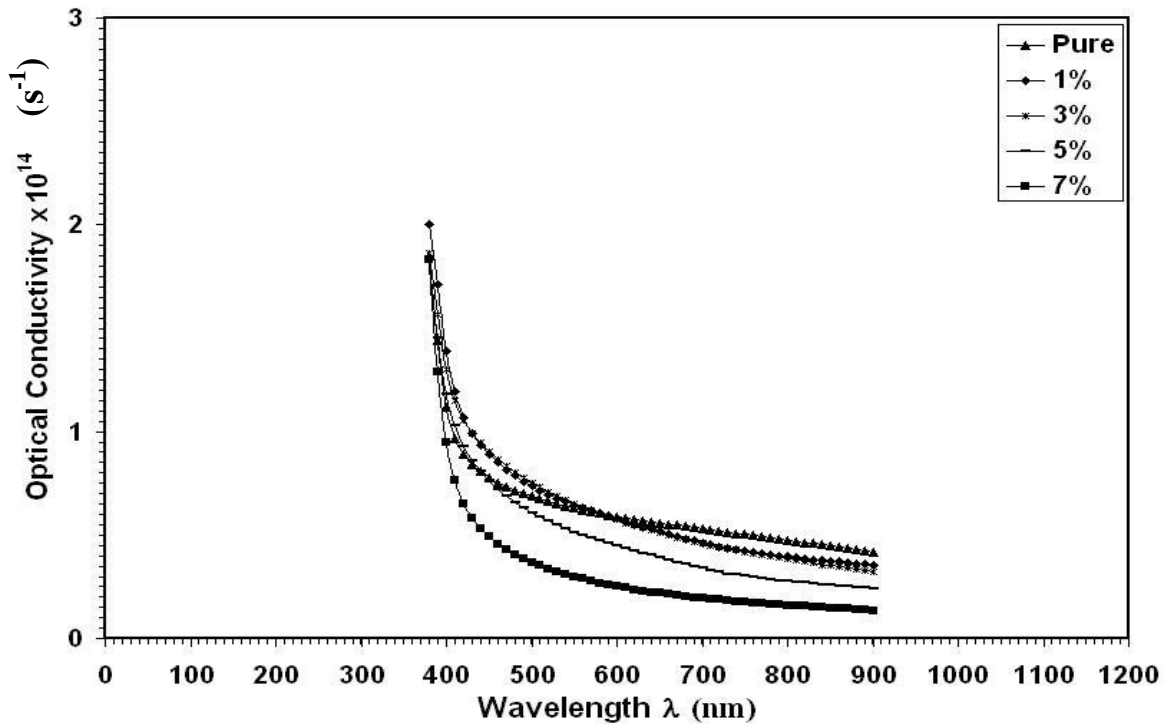
الشكل (4-11): الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة.



الشكل (4-12): الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضرة.

4- التوصيلية البصرية (σ)

تمَّ حساب التوصيلية البصريَّة من المعادلة (2-47) ولكافة الأغشية المحضَّرة، إذ يتضح من خلال الشكل (4-13)، أنَّ سلوك منحنى التوصيلية متشابه لكافة الأغشية المحضَّرة، إذ تزداد قيمة التوصيلية البصريَّة تدريجياً وبنسبة قليلة مع نقصان قيمة الطول الموجي ثم تزداد بشكل سريع ومفاجئ ضمن مدى الأطوال الموجية المقابلة لفجوة الطاقة البصريَّة ولكافة الأغشية، أمَّا في حالة التشويب بالفناديوم فإنَّ قيمة التوصيلية البصريَّة تقل مع زيادة نسبة التشويب في المنطقتين المرئية وتحت الحمراء ضمن المدى (600-900 nm) ولكافة النسب مع ملاحظة زيادة قليلة في قيمتها للأغشية المشوبة بالنسب (1,3,5)% في المنطقة المرئية ضمن المدى (400-600 nm) بالمقارنة مع قيمتها للأغشية غير المشوبة.



الشكل (4-13): التوصيلية البصريَّة كدالة للطول الموجي لكافة الأغشية المحضَّرة.

(4-4) الإستنتاجات**(Conclusions)**

- إنَّ عملية التشويب بالفناديوم وبالنسب الحالية لأغشية أكسيد الخارصين أدت إلى تقليل تبلور الأغشية مع محافظة كافة الأغشية المشوبة على التركيب السداسي المحكم ولكافة نسب التشويب.
- حافة الامتصاص تكون غير حادة مما يدل على أنَّ كافة الأغشية المحضَّرة تمتلك تركيباً متعدد التبلور.
- إنَّ السلوك البصري لفجوة الطاقة لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم يتفق مع السلوك البصري لفجوة الطاقة لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالعناصر الانتقالية ولنسب التشويب الواطئة (نقصان قيمة فجوة الطاقة مع زيادة نسب التشويب).
- أدت عملية التشويب بنسبة واطئة بالفناديوم (1%) إلى الحصول على تراكيب عالية الجودة لسطوح أغشية أكسيد الخارصين حسب قياسات (AFM).
- بما أنَّ النفاذية في المنطقة المرئية تكون ثابتة تقريباً لذلك فإنَّ الأغشية المحضَّرة تصلح لاستخدامها كنافذة في الخلايا الشمسية.
- يتضح من خلال طيف النفاذية أنَّ أعظم نفاذية مستقرة للأغشية المحضَّرة سُجِّلت في المنطقة تحت الحمراء، مما يؤكد أهمية هذه الأغشية في التطبيقات الالكتروبصرية.

(5-4) المشاريع المستقبلية**(Future Projects)**

- دراسة الخصائص الكهربائية لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالفناديوم (ZnO:V) المحضَّرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.
- دراسة تأثير التلدين وتغير السمك على الخصائص التركيبية والبصريَّة لأغشية (ZnO:V) المحضَّرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.
- دراسة تأثير نوع قاعدة الترسيب وتغير درجة حرارة القاعدة على الخصائص التركيبية والبصريَّة لأغشية (ZnO:V) المحضَّرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.
- دراسة تأثير التشعيع بأشعة كاما على الخصائص التركيبية والبصريَّة لأغشية (ZnO:V) المحضَّرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.

المصادر

- [1] عامر عباس إبراهيم، هناء مكي عبد الأحد، "إلكترونيات أشباه الموصلات"، مطبعة الجامعة المستنصرية، ج1، (1990).
- [2] S. S. AL-Rawi, S.J. Shakir and y. M. Hassan, "Solid state physics", AL-Mousal University, (1990).
- [3] G. Hass and R.E Thun, "Physics of Thin Films", Academic Press, New York, (1966).
- [4] K.L.Chopra, "Thin Films Phenomena", McGraw-Hill, New York, (1969).
- [5] O.S.Heavens, "The Film Physics", Methum and Colted, (1970).
- [6] L. Eckertova, "Physics of Thin Films", Plenum Press, New York and London, (1977).
- [7] Tribble, "Electrical Engineering Materials and Devices", University of Iowa, (2002).
- [8] K. L.Chopra and I. Kaur, "Thin Film Device Applications" Plenum Press, New York, (1983).
- [9] W. Robert, M. Peter and T. Murray, "Thin Film Technology" Litton Educational Publishing, Inc. New York, (1968).
- [10] T.J.Coutts and D.L.Young and X.Li, "Characterization of Transparent Oxides" (1990).
- [11] N. M. Revindra and V. K. Sriva, "Infrared Physics", 22 (1982) 81.
- [12] G.Kiriakidis, H.Ouacha and N.Katsarakis, "Review Advance Material Science", 4 (2003) 32.
- [13] Andrew W. Metz, John R. Ireland, Jain- Guozheng, Ricardo p. S. M. Lobo, Yu Yang, Jun Ni, Charlotte L. Stern, Vinayak p. Dravid,

- Nicol Bontemps, Carl R. Kannewurf, Kenneth R. Poeppelmeier, and Tobin J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 8477.
- [14] D.R.Kammler, D.D.Edward, B.G.Ingram, T.O.Mason, "Novel Compound and Solid Solution Transparent Conducting Oxides for Photovoltaic", *Journal Electrochemical Society Proceeding*, **99** (2000) 68.
- [15] G.Kiriakdis, N. Katsaraki, M. Bender, E. Gagaoudakis and Cimalla, "Material Physics Mechanic", **1** (2000) 83.
- [16] S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, "Thin solid films", **425** (2003) 78.
- [17] P.Zhang, V. H. Crespi, E. Chang, S. G. Louie, M.L. Cohen, "Physical Rev.", **64** (2001) 235201.
- [18] F. Paraguag, W. Estrada, D. R. Acosta, E. Andrade, M. Mikiyoshide, "Thin solid films", **350** (1999) 192.
- [19] مهدي ناجي الزكوم "الكيمياء اللاعضوية" كتاب مترجم ، الجزء الثاني (1988)
- [20] J.B.You, X.W.Zhang, Y.M.Fan, Z.G.Yin, P.F.Cai, and N.F., Chen "Effects of crystalline quality on the ultraviolet emission and electrical properties of the ZnO films deposited by magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, **255** (2009) 5876.
- [21] T. Nakagawa, K. Matsumoto, I. Sakaguchi, M. Uematsu, H. Haneda, and N.Ohashi, "Analysis of Indium Diffusion Profiles Based on the Fermi-Level Effect in Single-Crystal Zinc Oxide", *Journal Applied Physics*, **47** (2008) 7848.
- [22] Ü. Özgür, Ya.I.Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, "A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices", *Journal Applied Physics*, **98** (2005) 041301.
- [23] Ali Jasim AL-Jabiry, "Studying the Effect of Molarity on the Physical and Sensing Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared

- by Spray Pyrolysis Technique”, Ph.Sc Thesis, University of Technology, (2007).
- [24] D. R. Lide, “In Chemical Rubber Company hand Book of Chemistry and Physics”, CRC press, Boca Raton, Florida, USA, 7th edition (1996).
- [25] T.K.Subarmanyam, B. Srinivasulu and S. Ulthna, Journal Crystal Research Technology., **35** (2000) 1193.
- [26] H.P.Myers, “Introductory Solid State Physics”, Second edition, Chalmers University of Technology, Sweden, (1997).
- [27] James E. House and Kathleen A. House, “Descriptive Inorganic Chemistry” Harcourt – Academic Press, (2001).
- [28] د. مهدي ناجي، د. عصام جرجيس، د. كاظم العبيدي، د. حبيب عبد الواحد "الكيمياء اللاعضوية"، وزارة التعليم العالي، (1982).
- [29] A. Earnshaw and T. J. Harrington, “The Chemistry Of The Transition Elements” edition, Clarendon Press - Oxford (1973).
- [30] عبد المجيد البلخي، كيمياء العناصر الانتقالية، جامعة دمشق (1993)
- [31] R.B.HESLOP and K.JONES, “A Guide to Advanced Study”, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1976).
- [32] S.A.Ansari, Fahad Alam, Abuzar Khan, M.Chaman, Wasi Khan, Mohd Muneer, and A.H.Naqvi, “Influence of Cr doping on the microstructural, optical and photocatalytic properties of ZnO synthesized by sol –gel method” Thin Solid Films, **417** (2002) 2324.
- [33] C.B. Fitzgerald, M.Venkatesan, J.G.Lunney, L.S.Dorneles, and J.M.D. Coey, “Cobalt-doped ZnO – a room temperature dilute magnetic semiconductor”, Applied Surface Science, **247** (2005) 493.
- [34] W.B.Mi and H.L.Bai, “Microstructure, magnetic and optical properties of sputtered Mn-doped ZnO films with high-temperature ferromagnetism” Journal Applied Physics, 101(2007) 023904.

- [35] M.Öztas,M.Bedir,“Thickness dependence of structural ,electrical and optical properties of sprayed ZnO:Cu films”,Thin Solid Films, **516** (2008) 1703.
- [36] Liwei-Wang,Lijiaan-Meng,VascoTeixeira,F.Plaacido,Jinzhao-Huang,Zheng- Xu,“Stady of ZnO:V thin films prepared by direct current reactive magnetron sputtering at different pressures”, Nanoelctronic Conference ,INEC 2nd edition IEE , **2** (2008) 10.
- [37] Wang,Lijian Meng,Vasco Teixeira,Shigeng Song,Zheng Xu,Xurong Xu,“Structure and optical properties of ZnO:V thin films with different doping concentrations,Thin Solid Films, **517** (2009) 3721.
- [38] WANG Li-Wei,XU Zheng,MENG Li-Jian,Vasco Teixeira ,SONG Shi-Geng,XU xu-Rong ,“Influence of concentration of vanadium in zinc oxide on structural and optical properties with lower concentration”, CHIN. PHYS. LETT., **26** (2009) 077801.
- [39] Liwei Wang,Fujun Zheng,Zheng Xu,Suling Zhao,Lifang Lu,Xurong,“Effect of substrate temperature and vanadium concentration on optical properties and structure of ZnO:V thin films”,Thin Solid Films, **517** (2009) 3770.
- [40] K.Das,S.Ray,S.Chaudhuri and A.B.Maity,“Structural and luminescence properties of sol-gel derived Cu doped ZnO films ”,Indian Journal of pure and Applied Physics, **47** (2009) 377.
- [41] N.Bahaadur,A.K.Srivastava,Sushil Kumar,M.Deepa,Bhavya Nag,“Influence of cobalt doping on the crystalline structure ,optical,and mechanical properties of ZnO thin films,”Thin Solid Films, **518** (2010) 5257.
- [42] I.Soumahoro, R. Moubaah ,G.Schmerber , S .Colis ,M. Ait Aouaj,M.Abdlefdil,N.Hassanain,A.Berrada,A.Dinia,“Structural,

- optical, and magnetic properties of Fe-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis method”, *Thin Solid Films*, **518** (2010) 4593.
- [43] Yasemin Caglar, Saliha Ilican, Mujdat Caglar, Fahrettin Yakuphanoglu, “Influence of Mn incorporation on the structural and optical properties of sol gel derived ZnO films”, *Journal Sol-Gel Science Technology*, **53** (2010) 372.
- [44] Miao Cun-Xing, Zhan Zhaan-Xia, Zhao Lei, Ma Zhong-Quan, “Substrate temperature dependence of the properties of scandium-doped ZnO films deposited by sputtering”, *Applied surface science*, **256** (2010) 3174.
- [45] Chang-H, Nikolov-J, Kim-SK, Jang-HD, Lim-S, Kim-DJ “Preparation and characterization of V -doped nanoparticles for environmental application”, *Industrial Materials Research Department*, Korea Institute of Geosciences and Mineral Resources (KIGAM), Daejeon Korea 305.
- [46] K.Lovchinov, H.Nichev, O.Angelov, M.Sendova, Vassileva, V. Mikli, D.Dimova-Maalinovska, “Structural, optical and electrical properties of V doped ZnO films deposited by r.f. magnetron sputtering”, *Journal of physics: Conference Series*, **253** (2010) 012030.
- [47] Liwei Wang, “Effect of vanadium content on photoluminescence and magnetic properties of ZnO thin films, ” *Modern Physics Letters*, **4** (2010) 945.
- [48] R.Slama, F.Ghribi, A.Houaas, C.Barthou, “Photo catalytic and optical properties of vanadium doped zinc oxides nanoparticles”, *International Journal Nanoelectronics and materials*, **3** (2010) 133.
- [49] Chun-Sen Wu, Bor-Tsuen Lin, Ru-Yuan Yang, “Structural and optical properties of Ti-doped ZnO thin films prepared by the cathode

- vacuum arc technique with different annealing processes”, Thin Solid Films, **519** (2011) 5106.
- [50] C.Okey, B.Z.Rameev, S.Guler, R.I.Khaibullin, A.L.Khakimova, Y.N.Osin, N.Akdogan, A.I.Gumarov, A.Nefedov, H.Zabel, B.Aktas, “Optical and magnetic properties of Ni-implanted and post-annealed ZnO thin films”, Journal Applied Physics, **104** (2011) 667.
- [51] R.A.Smith, “Semiconductors”, 2nd edition, Cambridge University Press, London, (1987).
- [52] G. Ben Streetman, “Solid State Electronic Devices”, Prentice Hall of India, Private Lim., (1997).
- [53] S.M. Sze, “Semiconductors Devises Physics and Technology”, Translated to Arabic by F. G. Hagaty and H. A. Ahmed, Baghdad (1990).
- [54] Bart Van Zeghbroeck, “Principles of Semiconductor Devices”, (2007).
- [55] Ben G.Streetman and Sanjay Kumar Benerjee, “Solid State Electronic Devices”, 6th edition, (2006).
- [56] M. G. Yousif, “Solid Sate Physics”, Baghdad University Press 2, Arabic Version, (1989).
- [57] S.O. Kasap, “Principles of Electronic Materials and Devices”, 2nd edition, McGraw Hill, (2002).
- [58] A. J. McEvoy, M. Gratzel, “Material Solar Cells”, (1994).
- [59] Y.N.AL-Jammal, “Solid State Physics”, AL-Mousul University Press, Arabic Version (1990).
- [60] B. Holt, “Thin Solid Films”, **24** (1974) 167.
- [61] T. Becker, S. Muhlberger, C. Bosch, V. Braunmuhi, G. Muller, T. Ziemann and K.V. Hetchtenberg, “Sensors Actuators”, **69** (2000) 108.
- [62] C. H. Kwon, H. K. Hong, D. H. Yun, K. Lee, S. T. Kim, Y. H. Roh and B. H. Lee, “ Sensors and Actuators”, **24** (1995) 610.

- [63] Fury, M.A., "Electronic Products", in Electronic Materials Chemistry , H.B. Pogge, edition, New York: Marcel Dekker, Inc., (1996).
- [64] محمد امين سليمان، احمد فؤاد باشا وشريف احمد خيرى، "فيزيا الجوامد"، مطبعة الفكر العربي (2000).
- [65] A. H. Anderson, " Solar Cell", **5** (1982) 234.
- [66] K.Segger, "Semiconductors Physics", Springer-Verlage Wien (1973).
- [67] A.G. Nilens, "Deep Imparity In Semiconductors", Wiley-Interscience Publication, (1973).
- [68] F. Abeles, " Optical Properties of Solids", North-Holland, Publishing Co., (1972).
- [69] R. T. Sander Son, "chemical periodicity Rein hold", New York, USA, 1960.
- [70] Peter J.Goodhew, John Humpheys, Richar Beanland, "Electron microscopy and analysis", 3rd edition, Published in the Taylor and Francis Library, (2001).
- [71] D. C. Altamirano, G. Torres, R. Castanedo, O. Jimeuz, J. Marquez and S. Jimenez, " Superficies", **13** (2001) 66.
- [72] C. Kittle, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons Inc., 7th edition, (1997).
- [73] Jearl Valke, " Fundamental of Physics", 8th edition, (1995).
- [74] P. Mitra ,Khan , "Materials Chemistry and Physics ", **98** (2008) 279.
- [75] B.Joseph, P. K. Manoj ,V. K. Vaidyan , Bull Material Science, **28** (2005) 487.
- [76] Mujdat Caglar, Saliha Ilican, Yasemin Caglar, " Influence of substrate temperature on structural and electrical properties of ZnO films", Trakya Universty Journal Science, **7** (2006) 153.

- [77] R. M. Jr, D. L. Morel, C. S. Ferekides, Thin Solid Films, **484** (2005) 26.
- [78] T.Obata, K.Komeda, T.Nakao, H.Ue and C.Tatsuyama, Journal Applied Physics, **81**(1997)199.
- [79] M. G. Sridharan , Sa. K. Narayanclass , D. Mangalaraj and H. Chuel lee, Journal of Optoelectronis and Advanced Materials , **7** (2005) 1483.
- [80] M.Dhanam, R.R.Prabhu and P. K. Manoj, "Investigations on chemical bath deposited cadmium selenide thin films" , Materials Chemistry and Physics, **107** (2008) 289.
- [81] مارتن.أ.كرين، "الخلايا الشمسية"، ترجمة الدكتور يوسف مولود مطبعة جامعة الموصل (1989).
- [82] S. Ben "Solid State Electronic Devices" Hall International, Inc, U.S.A, (1990).
- [83] M. K. Jaraj , Aldrin Antong and Maojr. Bull Material Science , **25** (2002) 227 .
- [84] J. Singh , "Semiconductors Devices", (2000).
- [85] Kyoung-Shin Choi, "Band gap tuning of zinc oxide films for solar energy conversion", Purdue University, West Lafayette, IN 47907.
- [86] C.Mwolfe, N. Holouyak , G. B. Stillman , "Physical properties of Semiconductor", prentice Hall , New York, (1989).
- [87] N. F. Mott , E. A. Davis , "Electronic Processes in non-Crystalline Materials" , 2nd edition , Clarendon Press , (1979).
- [88] J.Tauce , Journal of Non –Crystalline Solid , **8** (1972) 569.
- [89] علي فؤاد الأمين " الخواص البصرية لاغشية (PbS ، CdS) ومزيجيهما " رسالة ماجستير (1996).
- [90] Donald A. Neamin, " Semiconductor Physics and Devices" University of New Mexico , (1992).

- [91] B. L. Mattes , L. Kazmarsk ,“Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices”, 2nd edition , Academic Press , (1980).
- [92] G. Busch , H. Schade ,“Lectures on Solid State Physics ”, Bergman Press , London, (1976).
- [93] Willian C. Dickinson , Paul N. Cheremisionoff ,“Solar Energy Technology”, Handbook Part A , (1980).
- [94] L. Rajamohan Reddy, P. Prathap, Y.P. Venkata Subbaiah, K.T. Ramakrishna Reddy, and J. Yi,“Structural and optical properties of sprayed Zn_{1-x}Mn_xO films”, Solid State Sciences, **9** (2007) 718.
- [95] C.A. Hogarth and M. Y. Nadeem, Physics State Solid, **68** (1981)181.
- [96] A. R. West,“Basic Solid State Chemistry”, John Wiley and Sons, (1999).
- [97] Ibrahim A. A., Taha H. A. and Naser K. Y., Sci. J. Iraqi Atomic Energy Commission, **2** (2000) 9.
- [98] Fahrenbruch A. L. and Bube R. H.Led,“ Fundamentals of Solar Cells”, Academic , New York, (1993).
- [99] R. A. Levy,“ Principles of Solid State Physics”, 5th edition, New York (1972).
- [100] S. M. Sze,“Semiconductors Devices”, John Wiley and Sons, Ins., (2002).
- [101] J. Bardeen, F. J. Blatt. and L. H.Hall, “Processes Photoconductivity Conference ”, Atlantic City, Wiley, New York, (1956).
- [102] S. A. Tawfiq, Ph. D. Thesis, Al-Mustansiriya University, (1996).
- [103] Toshihiro Miyata,Shingo Suzuki,Makoto Ishii,Tadatsugu Minami,“New transparent conducting thin films using

- multicomponent oxides composed of ZnO and V₂O₅ prepared by magnetron sputtering”, Thin Solid Films, **411**(2002) 76.
- [104] J. I. Pankove ,“Optical Processes in Semiconductors”, Prentice-Hall , N. J , (1971).
- [105] M.K. Patra, K.Manzoor, M.Manoth, S.R.Vadera, and N.Kumar, “Studies on structural and magnetic properties of Co-doped pyramidal ZnO nanorods synthesized by solution growth technique”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **70** (2009) 659.
- [106] A.H. Clark ,“Optical Properties of Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices”, Edited By Lawrence L. Kazamerki , Academic Press ,(1980).
- [107] J. R. Son,“Thin Films Technologies”, 2nd edition , (1986).
- [108] R. H. French , H. Mullejans and J. J. Jones , J. Am. Ceram. Soc. , **81** (1998) 2549.
- [109] C. Kittel,“ Introduction to solid state physics”, John Wiley and Sons,Inc,8th edition (2005).
- [110] A.S.Filonov,I.V.Yaminsky,“ Scanning probe microscopy image processing software user's manual femtoscan”, Moscow, Advanced technologies center Journal of engineering science and technology, **2** (2009) 202.
- [111] Raegan Lynn Johnson," Characterization of piezoelectric (ZnO) thin films and the fabrication of piezoelectric micro-cantilevers”, M.Sc.thesis,Iowa state university,Ames,Iowa,(2005).
- [112] A. F.Qasrwi ,“Crystals Research Technology”, **37**(2002) 378.
- [113] A. Drift, Philips ,“Crystals growth of Zinc Oxide thin films”, Research, **22** (1967) 267.

