



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة ديالى  
كلية العلوم

# دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأنغشية (ZnO:Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

رسالة تقدمت بها

**نور محمد علي الكرخي**

إلى

مجلس كلية العلوم - جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء

بإشراف

أ.خضير عباس مشجل

أ.م.د. صباح أنور سلمان

2012ء

1433هـ

# بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

أَلَمْ تَرَ أَنَّ اللَّهَ أَنْزَلَ مِنَ السَّمَاءِ مَاءً فَأَخْرَجْنَا بِهِ ثَمَرَاتٍ  
مُخْتَلِفًا أَلْوَانُهَا وَمِنَ الْجِبَالِ جُدَدٌ بَيضٌ وَحُمْرٌ مُخْتَلِفٌ  
أَلْوَانُهَا وَغَرَابِيبُ سُودٌ وَمِنَ النَّاسِ وَالدَّوَابِّ وَأَلْأَنْعَامِ  
مُخْتَلِفٌ أَلْوَانُهُ فَكَذَلِكَ إِنَّمَا يَخْشَى اللَّهَ مِنْ عِبَادِهِ الْعُلَمَاءُ  
إِنَّ اللَّهَ عَزِيزٌ مُقْتَدِرٌ

صَلِّ عَلَى اللَّهِ الْعَظِيمِ

سورة فاطر

الاية {27-28}

## ★ الاهداء ★

له الحمد كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه وله الشكر على  
نعمة التي لا تعد ولا تحصى (الله).

إلى من كلل العرق جبينه .. وشققت الأيام يديه  
إلى من علمني أن الأعمال الكبيرة لا تتم إلا بالصبر والعزيمة والإصرار  
إلى والدي أطل الله بقاءه، وألبسه ثوب الصحة والعافية، ومتعني بيره ورد جميله،  
اهديه ثمرة من ثمار غرسه

إلى من نذرت عمرها في أداء رسالة  
صنعتها من أوراق الصبر  
وطرزتها في ظلام الدهر  
على سراج الأمل  
بلا فتور أو كلل  
إليك أُمي أهدي هذه الرسالة  
وشتان بين رسالة ورسالة  
جزاك الله خيراً.. وأمد في عمرك بالصالحات  
فأنت زهرة الحياة ونورها

بكل الحب.. إلى رفيق دربي  
إلى من سار معي نحو الحلم.. خطوة بخطوة  
بذرناه معاً.. وحصدناه معاً  
وسنبقى معاً.. بإذن الله

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة إلى رياحين حياتي .. (إخوتي)  
إلى الروح التي سكنت روحي .. (أختي ريم)

## اقرار الأساتذة المشرفين

نشهد ان إعداد الرسالة الموسومة «دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري» للطالبة ( نور محمد علي) قد جرى تحت إشرافنا في قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ جامعة ديالى، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في (علوم الفيزياء).

التوقيع :  
الاسم: خضير عباس مشجل  
المرتبة العلمية: أستاذ  
التاريخ: / / 2012

التوقيع:  
الاسم: د. صباح أنور سلمان  
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد  
التاريخ: / / 2012

## توصية رئيس قسم الفيزياء

اشارة الى التوصية المقدمة من الاستاذين المشرفين أُحيل هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لبيان الرأي فيها.

التوقيع:  
الاسم: د. صباح أنور سلمان  
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد  
التاريخ: / / 2012

## اقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين أدناه، نشهد بأننا اطلعنا على الرسالة الموسومة «دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري»، لل طالبة (نور محمد علي) 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 (امتياز).

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. نادر فاضل حيوبي

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: الجامعة المستنصرية / كلية التربية

التاريخ: / / 2012

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. رائد عبد الوهاب اسماعيل

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: الجامعة التكنولوجية / قسم العلوم التطبيقية

التاريخ: / / 2012

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. تحسين حسين مبارك

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة ديالى / كلية العلوم

التاريخ: / / 2012

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: د. صباح انور سلمان

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة ديالى / كلية العلوم

التاريخ: / / 2012

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: خضير عباس مشجل

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: الجامعة المستنصرية / كلية التربية

التاريخ: / / 2012

مصادقة عمادة كلية العلوم - جامعة ديالى

التوقيع:

الاسم: د. تحسين حسين مبارك

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة ديالى / كلية العلوم

التاريخ: / / 2012

## المحتويات

رقم الصفحة	العنوان	الفقرة
13-1	المقدمة	الفصل الأول
1	المقدمة	(1-1)
2	الخصائص الكيميائية والفيزيائية لأوكسيد الخارصين (ZnO)	(2-1)
5	تطبيقات أغشية أوكسيد الخارصين (ZnO)	(3-1)
5	الخصائص الكيميائية والفيزيائية للقصدير (Sn)	(4-1)
7	الدراسات السابقة	(5-1)
13	الهدف من البحث	(6-1)
45-14	الجانب النظري	الفصل الثاني
14	المقدمة	(1-2)
14	أشباه الموصلات	(2-2)
15	أشباه الموصلات الذاتية	(3-2)
16	مستوى فيرمي في أشباه الموصلات الذاتية	(1-3-2)
19	تطعيم أشباه الموصلات	(4-2)
21	مستوى فيرمي في أشباه الموصلات المطعمة	(1-4-2)

22	حزم الطاقة في المواد الصلبة	(5-2)
24	الانظمة البلورية	(6-2)
24	المواد البلورية	(1-6-2)
25	المواد غير البلورية	(2-6-2)
25	العيوب في المواد البلورية	(7-2)
27	الخصائص التركيبية	(8-2)
27	حيود الأشعة السينية	(1-8-2)
29	المعلمات التركيبية	(2-8-2)
29	ثوابت الشبكة	(1-2-8-2)
30	معدل الحجم الحبيبي	(2-2-8-2)
30	عامل التشكيل	(3-2-8-2)
31	المطواعة المايكروية	(4-2-8-2)
31	كثافة الانخلاع وعدد البلورات	(5-2-8-2)
32	الخصائص البصرية	(9-2)
32	حافة الامتصاص الأساسية	(1-9-2)
32	معامل الامتصاص	(2-9-2)

33	الانتقالات الالكترونية	(3-9-2)
33	الانتقالات المباشرة	(1-3-9-2)
35	الانتقالات غير المباشرة	(2-3-9-2)
36	طاقة اورباخ	(4-9-2)
37	الثوابت البصرية	(5-9-2)
37	الامتصاصية	(1-5-9-2)
38	النفاذية	(2-5-9-2)
39	الانعكاسية	(3-5-9-2)
40	معامل الانكسار	(4-5-9-2)
42	معامل الخمود	(5-5-9-2)
43	ثابت العزل الكهربائي	(6-5-9-2)
45	التوصيلية البصرية	(7-5-9-2)
58-46	الجزء العملي	الفصل الثالث
46	المقدمة	(1-3)
47	طريقة التحلل الكيميائي الحراري	(2-3)
47	منظومة التحلل الكيميائي الحراري	(3-3)



50	تحضير الأغشية الرقيقة	(4-3)
50	تهيئة قواعد الترسيب	(1-4-3)
51	تحضير المحلول المستخدم في تحضير أغشية أكسيد الخارصين (ZnO)	(2-4-3)
52	تحضير المحلول المستخدم في التشويب	(3-4-3)
53	العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة	(4-4-3)
54	ترسيب الأغشية الرقيقة	(5-4-3)
55	قياس سمك الأغشية الرقيقة	(5-3)
55	القياسات البصرية	(6-3)
56	القياسات التركيبية	(7-3)
56	قياسات المجهر البصري	(1-7-3)
56	قياسات حيود الأشعة السينية	(2-7-3)
57	قياسات مجهر القوة الذرية	(3-7-3)
82-59	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
59	المقدمة	(1-4)
59	نتائج القياسات التركيبية	(2-4)
59	حيود الأشعة السينية	(1-2-4)

65	نتائج فحوصات (AFM)	(2-2-4)
68	نتائج القياسات البصرية	(3-4)
68	الامتصاصية	(1-3-4)
68	النفذية	(2-3-4)
70	معامل الامتصاص	(3-3-4)
71	فجوة الطاقة البصرية	(4-3-4)
74	طاقة اوريباخ	(5-3-4)
75	الانعكاسية	(6-3-4)
76	معامل الخمود	(7-3-4)
77	معامل الانكسار	(8-3-4)
78	ثابت العزل الكهربائي	(9-3-4)
80	التوصيلية البصرية	(10-3-4)
81	الاستنتاجات	
82	المشاريع المستقبلية	

## قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
	المقدمة	الفصل الاول
4	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الخارصين (ZnO)	(1-1)
6	الخصائص الكيميائية والفيزيائية للقصدير (Sn)	(2-1)
	الجانب العملي	الفصل الثالث
52	النسب الحجمية للمحلول المستخدم في تحضير الأغشية	(1-3)
	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
60	جزء من بطاقة (JCPDS) والنتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn)	(1-4)
64	النتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية	(2-4)
65	قيم خشونة السطح وقيم (RMS) لجميع الأغشية المحضرة كافة	(3-4)
71	قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح للأغشية المحضرة كافة	(4-4)
72	قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية (ZnO) غير المشوبة لبعض الدراسات المنشورة	(5-4)
74	قيم طاقة اوريباخ للأغشية المحضرة كافة	(6-4)

## قائمة الأشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	الرقم
	<b>المقدمة</b>	<b>الفصل الأول</b>
3	التركيب البلوري السداسي من نوع (Wurtzite hexagonal) لـ (ZnO)	(1a-1)
4	مكعب ركائز الخارصين (Zinc blend) لـ (ZnO)	(1b-1)
4	مكعب الملح الصخري (Rock salt) لـ (ZnO)	(1c-1)
6	التركيب البلوري لـ (Sn)	(2-1)
	<b>الجانب النظري</b>	<b>الفصل الثاني</b>
15	يوضح مديات التوصيلية في بعض المواد العازلة وشبه الموصلة والموصلة	(1-2)
16	شبه موصل ذاتي	(2-2)
18	مستوى فيرمي لشبه موصل نقي	(3-2)
20	شبه موصل من النوع السالب	(4-2)
21	شبه موصل من النوع الموجب	(5-2)
22	تكوين حزم الطاقة في المواد البلورية	(6-2)
24	مخطط حزم الطاقة في المواد العازلة وشبه موصلة والموصلة	(7-2)

25	ترتيب الذرات في المواد احادية التبلور ومتعددة التبلور والعشوائية	(8-2)
26	انواع العيوب البلورية	(9-2)
27	حيود الأشعة السينية للمواد البلورية ومتعددة التبلور والعشوائية	(10-2)
28	المستويات البلورية لقانون براك	(11-2)
29	قمم حيود الأشعة السينية لأغشية (ZnO:In) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري	(12-2)
34	أنواع الانتقالات الالكترونية	(13-2)
36	$(\alpha h\nu)^2$ مع طاقة الفوتون (hv) لأغشية (ZnO:Al) المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري	(14-2)
38	منحني الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالإنديوم (In)	(15-2)
39	طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn)	(16-2)
40	التغير في النفاذية والانعكاسية كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالإنديوم (In)	(17-2)
41	التغير في معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn)	(18-2)
42	تغيير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالإنديوم (In)	(19-2)

44	ثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري	(20-2)
<b>الجانب العملي</b>		<b>الفصل الثالث</b>
46	مخططاً للخطوات المتبعة في الجانب العملي	(1-3)
48	منظومة التحلل الكيميائي الحراري المستخدمة في العمل	(2-3)
49	مخطط توضيحي لجهاز الرش	(3-3)
58	مخطط لإلية عمل مجهر القوة الذرية	(4-3)
<b>النتائج والمناقشة</b>		<b>الفصل الرابع</b>
61	حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة	(1a-4)
61	حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) المشوبة بنسبة (1%) من القصدير (Sn)	(1b-4)
62	حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) المشوبة بنسبة (3%) من القصدير (Sn)	(1c-4)
62	حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) المشوبة بنسبة (5%) من القصدير (Sn)	(1d-4)
63	حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) المشوبة بنسبة (7%) من القصدير (Sn)	(1e-4)

67-66	صور (AFM) لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) وبنسب تشويب مختلفة	(2-4)
69	الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) وبنسب تشويب مختلفة	(3-4)
69	النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) وبنسب تشويب مختلفة	(4-4)
70	معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) وبنسب تشويب مختلفة	(5-4)
73	فجوة الطاقة البصرية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) وبنسب تشويب مختلفة	(6-4)
74	طاقة اوريخ كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) وبنسب تشويب مختلفة	(7-4)
75	الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) وبنسب تشويب مختلفة	(8-4)
76	معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) وبنسب تشويب مختلفة	(9-4)
77	معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) وبنسب تشويب مختلفة	(10-4)
78	الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) وبنسب تشويب مختلفة	(11-4)
79	الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) وبنسب تشويب مختلفة	(12-4)
80	التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) وبنسب تشويب مختلفة	(13-4)





## قائمة الرموز والوحدات

الرمز	المعنى	الوحدة
e	شحنة الإلكترون	eV
$E_c$	طاقة مستوى التوصيل	eV
$E_g$	فجوة الطاقة البصرية في الانتقال المباشر المسموح	eV
$E_v$	طاقة مستوى التكافؤ	eV
$E_F$	طاقة مستوى فيرمي	eV
$f_{(E)}$	احتمالية اشغال الإلكترون لمستوي معين	-
$N_v$	الكثافة الفعالة لمستويات الطاقة في حزمة التكافؤ	$cm^{-3}$
$N_c$	الكثافة الفعالة لمستويات الطاقة في حزمة التوصيل	$cm^{-3}$
$m_p^*$	الكتلة الفعالة للفجوة	Kg
$m_n^*$	الكتلة الفعالة للإلكترون	Kg
$k_B$	ثابت بولتزمان	J/K
h	ثابت بلانك	J.s
n	عدد الإلكترونات لوحدة الحجم	$cm^{-3}$
p	عدد الفجوات لوحدة الحجم	$cm^{-3}$
$\Delta E_D$	طاقة تأين المانحات	eV
$\Delta E_A$	طاقة تأين القابلات	eV
$\epsilon_0$	سماحية الفراغ	F/m
h $\nu$	طاقة الفوتون	eV
$d_{hkl}$	المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين	Å
hkl	معاملات ميلر	-
$\lambda$	الطول الموجي	Å
$\theta_B$	زاوية حيود براك	degree
$n^*$	معامل الانكسار المعقد	-
$N_0$	عدد البلورات لوحدة المساحة	$m^{-2}$
$N_A$	تركيز القابلات	$cm^{-3}$
$N_D$	تركيز المانحات	$cm^{-3}$
n	عدد صحيح يسمى رتبة الحيود	-
$n_0$	الجزء الحقيقي من معامل الانكسار	-
$a_0, c_0$	ثوابت الشبكة	Å
G	معدل الحجم الحبيبي	nm
$\beta$	عرض المنحني عند منتصف القمة (FWHM)	Radian
T	النفاذية	-
$T_c$	عامل التشكيل	-
T	درجة الحرارة المطلقة	K
t	سمك الغشاء	$\mu m$

-	المطاوعة المايكروية	S
Cm <sup>2</sup>	مساحة سطح الغشاء	ś
Å	مقدار ثابت الشبيكة القياسي	C <sub>(JCPDS)</sub>
Å	مقدار ثابت الشبيكة المقاس عن طريق جهاز (XRD)	C <sub>(XRD)</sub>
m/s	سرعة الضوء في الفراغ	c
m <sup>-2</sup>	كثافة الانخلاعات	δ
cm <sup>-1</sup>	معامل الامتصاص	α
eV/m <sup>2</sup> . s	شدة الشعاع الساقط	I <sub>o</sub>
eV/m <sup>2</sup> . s	شدة الشعاع النافذ	I <sub>t</sub>
eV/m <sup>2</sup> . s	شدة الشعاع الممتص	I <sub>A</sub>
-	الامتصاصية	A
cm <sup>-1</sup>	المتجه الموجي	K
-	معامل الخمود	k <sub>o</sub>
-	الانعكاسية	R
-	معامل أسي يحدد نوع الانتقال	r
eV	فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح	E' <sub>g</sub>
eV	طاقة الفونون	E <sub>ph</sub>
meV	طاقة اورباخ	Eu
ml	حجم الماء المقطر	V
m/s	سرعة الضوء في المادة	v
-	ثابت العزل الكهربائي	ε
-	الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي	ε <sub>1</sub>
-	الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي	ε <sub>2</sub>
1/s	التوصيلية الضوئية	σ
Hz	تردد الفوتون الساقط	ν
g	الوزن المطلوب إذابته	W <sub>t</sub>
g/mol	الوزن الجزيئي	M <sub>wt</sub>
mol/l	التركيز المولاري	M
g/cm <sup>3</sup>	الكثافة الكلية	ρ <sub>total</sub>

## الشكر والتقدير

الحمد لله الواحد القهار العزيز الغفار الذي لاتخفى عليه الأسرار ولا تتركه الأبصار اللهم اجعل أعمالى فلاحاً وآخرها نجاحاً اللهم أخرجني من ظلمات الوهم وأكرمني بنور الفهم، والصلاة والسلام على خير الأولين والأخريين (رسول الله ﷺ).

يسرني وبشرفني أن أتقدم بوافر الشكر والتقدير إلى أستاذي الفاضل (الأستاذ المساعد الدكتور صباح انور سلمان) و (الأستاذ خضير عباس مشجل)، لاقتراحهما موضوع البحث وإشرافهما على الأطروحة ومتابعتهما المستمرة لي والدعم المتواصل طيلة فترة البحث والشكر موصول (للأستاذ الدكتور نادر فاضل حبوبي) لأرائه المهمة واقتراحاته القيمة أسأل الله لهم دوام الصحة والعافية وأن يحفظهم خدمةً للعلم.

كما أتقدم بالشكر الجزيل الى رئاسة جامعة ديالى - عمادة كلية العلوم - وقسم الفيزياء لاتاحتهم الفرصة لي لاكمال مسيرتي العلمية، وبالاعتزاز والتقدير أتقدم بشكري إلى جميع زملائي طلبة الدراسات العليا قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة ديالى (زينة، كاظم، ليث، اسامة) وبالأخص رفيق دربي في دراستي وحياتي (الاستاذ عمر) داعيةً الله لهم بدوام النجاح والموفقية.

وأقدم شكري وعرفاني بالجميل الى أفراد أسرتي لما منحوني من الرعاية والتشجيع خلال فترة البحث والدراسة وأخص بالذكر (والدي العزيز) داعية من الله عزوجل ان يمهده بالصحة والعافية.

وأقدم بالشكر الى وزارة العلوم والتكنولوجيا لتعاونهم في اجراء فحوصات الأشعة السينيه والجامعة التكنولوجية (قسم النانوتكنولوجي) في اجراء فحوصات مجهر القوة الذرية (AFM)، كما أتقدم بالشكر والتقدير إلى جميع منتسبي المكتبة المركزية في الجامعة المستنصرية قسم الأطاريح لتعاونهم معي وإغناء بحثي بالمصادر المتنوعة، وأتقدم بالشكر الجزيل إلى الست لقاء غالب والأستاذ محمود موفق (الجامعة المستنصرية / كلية التربية) لما قدموا لي من عون خلال فترة البحث، وإلى من وقفوا بجانبى وأخص أستاذتي اللتين لأستغني عن حبهن وإخلاصهن (نضال علي محمود ونادية محمد جاسم) (جامعة ديالى/ كلية العلوم) لهم مني كل الوفاء وأخيراً شكري وتسامحي الى كل من وضع العثرات في طريقي ليجعلني أكثر قوة وإيماناً وصبراً في هذه الحياة.

## الخلاصة

حضرت أغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (SZO) بنسب التشويب الحجمية % (1,3,5,7) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، على قواعد زجاجية وبتركيز (0.1) مولاري وبدرجة حرارة (450°C)، وبمعدل رش (10ml/min)، وكان معدل سمك الأغشية المحضرة بحدود (400±50nm)، وقد تمت دراسة أثر التشويب بالقصدير في الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة.

أظهرت نتائج فحوصات الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة كافة كانت ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع السداسي المتراص والاتجاه السائد (002)، وقد أدى التشويب الى نقصان شدة الاتجاه (002) بزيادة نسبة التشويب بالقصدير مقارنةً بأغشية (ZnO) غير المشوبة، ماعدا النسبة (5%) فإن الشدة أكبر من بقية نسب التشويب، أما عند نسبة تشويب (7%) فإن الشدة أقل مما كانت عليه بالغشاء غير المشوب وباقي الأغشية المشوبة، بينما ازداد الحجم الحبيبي بزيادة نسبة التشويب بالقصدير ماعدا النسبة (7%)، ومن صور مجهر القوة الذرية (AFM) وجد إن معدل خشونة السطح للأغشية يزداد مع زيادة نسبة التشويب إذ كان للأغشية غير المشوبة (19.9nm) ومع زيادة التشويب بالقصدير وصل إلى (72.6nm).

وتمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية ولمدى الأطوال الموجية (380-900nm)، وقد وجد أن النفاذية تزداد بزيادة نسبة التشويب بالقصدير لتصل أعظم قيمة لها (~79%) عند نسبة تشويب (7%)، وكما وجد أن فجوة الطاقة البصرية للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح للأغشية غير المشوبة (3.25eV) في حين زادت قيمتها الى (3.43eV) عند نسبة التشويب (7%) على العكس من طاقة اورياخ التي تقل بزيادة نسبة التشويب فكانت للأغشية غير المشوبة (455meV) وعند نسبة تشويب (7%) وصلت الى (291meV)، وكما تم حساب الثوابت البصرية للأغشية المحضرة التي تتضمن (معامل الامتصاص، الانعكاسية، معامل الانكسار، معامل الخمود، ثابت العزل الكهربائي جزئيه الحقيقي والخيالي والتوصيلية البصرية) بوصفها دالة لطاقة الفوتون.

الفصل الأول

Introduction

## (1-1) المقدمة

## (Introduction)

بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر إذ قام الكثير من العلماء بتحضير الأغشية الرقيقة لما لها من مكانة بارزة في البحوث النظرية والتطبيقية لفيزياء الحالة الصلبة [1]. يستعمل مصطلح الغشاء الرقيق (Thin film) لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات مادة معينة لا يتعدى سمكها مايكروناً واحداً [2،3]، ترسب الأغشية على مواد صلبة تعرف بالقواعد (Substrates) والتي تعتمد على طبيعة الدراسة، ومن هذه المواد الزجاج، الكوارتز، السليكون، الألمنيوم. تعد تقنية الأغشية الرقيقة من أهم التقنيات التي أسهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي تختلف عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (Bulk) [2،4].

استخدمت الأغشية الرقيقة في المجالات العلمية والتقنية فقد أسهمت في التطور الحالي في مجال الحاسبات الإلكترونية الرقمية (Digital Computer) نظراً لصغر حجمها وخفة وزنها [5]، وكذلك تم استخدامها في الدوائر المتكاملة (Integrated Circuits) وفي دوائر الفتح والغلق وفي صناعة الترانسسستورات (Transistors) وفي أجهزة الذاكرة المغناطيسية والمضخمات (Amplifiers) والكواشف (Detectors) والخلايا الشمسية (Solar Cells)، وفي المجالات البصرية استخدمت الأغشية الرقيقة في عمليات التداخل (Interference) التي وُظفت في عملية التصوير الفوتوغرافي وأجهزة الاستنساخ كما تم استخدام الأغشية الرقيقة في صناعة المرشحات البصرية (Optical Filters) التي بدورها تتضمن تصميم مضادات الانعكاس (Antireflection) والمرايا والمرشحات القطعية (Edg Filters) [6،7]، ومع زيادة التقدم العلمي والتكنولوجي تطورت طرق تحضير الأغشية الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، وتعددت طرق تحضير الأغشية الرقيقة وأصبح لكل طريقة خصوصياتها لتؤدي الغرض الذي نشأت من أجله، ويتم تحضير الأغشية الرقيقة بالطرق الكيميائية والفيزيائية وكما يلي:-

أولاً: الطرق الفيزيائية (Physical Methods) وتشمل [8] :-

1- التبخير الحراري في الفراغ (Thermal Evaporation In Vacuum)

2- التريز (Sputtering)

ثانياً: الطرق الكيميائية (Chemical Methods) وتشمل [9] :-

- 1- الترسيب الكهربائي (Electrical Deposition)
- 2- ترسيب البخار الكيميائي (Chemical Vapor Deposition (CVD)
- 3- التحلل الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis Deposition)
- 4- ترسيب المحاليل الغروية (Sol-Gel Deposition)
- 5- الإنماء من الأملاح المذابة (Growth from Melted Salts)

استخدمنا في بحثنا هذا طريقة التحلل الكيميائي الحراري لتحضير أغشية رقيقة من مادة أكسيد الخارصين وأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالقصدير وبنسب تشويب مختلفة % (1,3,5,7) لسهولة تحضير هذه المادة وقلّة تكلفتها (بساطة الأجهزة)، وكذلك يمكن تحضير الأغشية بهذه الطريقة من المحاليل المائية للمواد وتتلخص هذه الطريقة بالتفاعل الكيميائي الحراري بين القاعدة الساخنة مع ذرات المواد المترسبة على القاعدة، إن المواد بهذه الطريقة تتحلل حرارياً ثم تتأكسد وتكون عدة طبقات على سطح القاعدة، ويمكن التحكم بسمك الغشاء من خلال التحكم بعدة عوامل منها فترة الرش وعدد مرات الرش ونسبة تركيز الرش في محاليلها، تكون الأغشية المحضرة بهذه الطريقة ذات التصاق وتجانس جيد بالقاعدة فيما لو قورنت هذه الأغشية بالأغشية المحضرة بطرق أخرى [10].

## (1- 2) الخصائص الكيميائية والفيزيائية لأكسيد الخارصين (ZnO)

### (Chemical and Physical Properties of Zinc Oxide)

أكسيد الخارصين النقي (ZnO) أحد مركبات الخارصين الكيميائية ومادة شبه موصلة، ينتمي إلى مجموعة الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCOs) (Transparent Conducting Oxides) والتي تمتاز بنفاذية عالية في المنطقة المرئية للطيف وانعكاسية في المنطقة تحت الحمراء، بالإضافة إلى إمتلاكها توصيلية كهربائية قيمتها ( $22.6 \text{ S.cm}^{-1}$ ) من النوع السالب (n-type) [11، 12]. أكسيد الخارصين (ZnO) مركب صلب أبيض يصفر عند التسخين بسبب تشوهات الشبكة، كما إنه مادة غير سامة بعكس مركبات الكاديوم ولايزوب في الماء والكحول بل يذوب في حامض الخليك والحوامض المعدنية، وفي الأمونيا وكاربونات

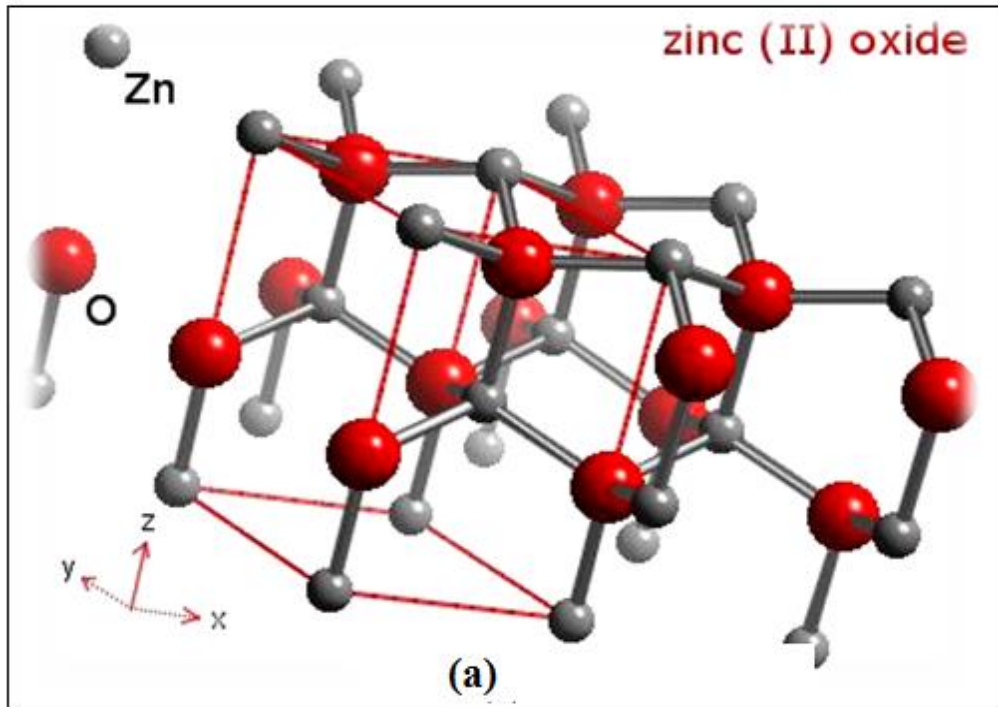
الأمونيوم والهيدروكسيدات القلوية لذا فهو أكسيد أمفوتيري، ويتم تحضير أكسيد الزنك الخارصين (ZnO) كيميائياً من أملاح الزنك وكذلك من حرق عنصر الزنك الخارصين (Zn) في الهواء أو بواسطة التهشم الحراري لكاربوناته أو نتراتيه [13]، ويستعمل أكسيد الزنك الخارصين (ZnO) في نطاق واسع صبغاً متطائراً في صناعة الخزف، ويستخدم سائلاً أو كريماً لتجميل البشرة أو الشعر ويستخدم مرهماً طبياً في تعجيل التئام الجروح [14].

يكون التركيب البلوري لأكسيد الزنك الخارصين على ثلاثة أنواع هي:-

a- متراص (Wurtzite hexagonal) كما في الشكل (1a-1).

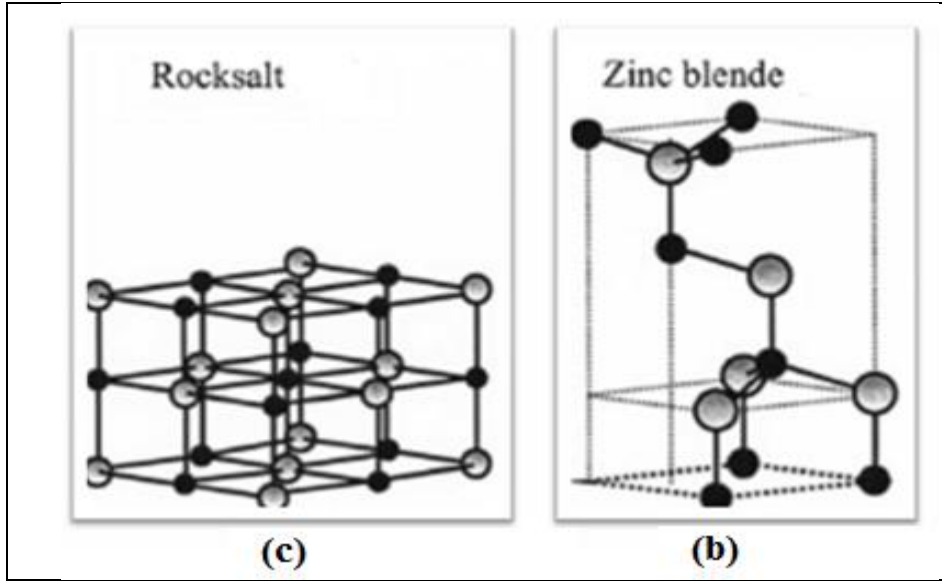
b- ركائز خارصين (Zinc-blend) كما في الشكل (1b-1).

c- ملح صخري (Rock salt) كما في الشكل (1c-1).



الشكل (1a-1) التركيب البلوري السداسي من نوع (Wurtzite hexagonal) لـ (ZnO) [15].





الشكل (1b - 1) مكعب ركائز الخارصين (Zinc blend) [16].

الشكل (1c - 1) مكعب الملح الصخري (Rock salt) لـ (ZnO) [16].

إن تركيب البلورات السداسي المتراص (wurtzite hexagonal) يكون أكثر استقراراً (ونعني الاستقرار الكيميائي (Chemical Stability)) ويشبه التركيب البلوري للمجموعة (الثانية - السادسة) (II-VI) لأشباه الموصلات [15]، بينما يمكن جعل تركيب مكعب ركائز الخارصين (zinc-blend) مستقراً فقط عند تنميته على قواعد ذات تركيب مكعب [16]. ويمتلك التركيب البلوري المتراص لأوكسيد الخارصين (ZnO) وحدة خلية ذات ثوابت  $(a = 3.24 \text{ \AA})$  و  $(c = 5.19 \text{ \AA})$  [17].

جدول (1-1) الخصائص الكيميائية والفيزيائية لأوكسيد الخارصين (ZnO) [18].

Formula Weight(gm)	Crystal Structure	Melting Point (°C)	Density (gm/m <sup>3</sup> )	Color	Ionic Radius (Å)
81.389	Hexagonal & Cubic	1975	5.60	White	0.74

**(3-1) تطبيقات أغشية أكسيد الخارصين (ZnO)****(Applications of Zinc Oxide Thin Films)**

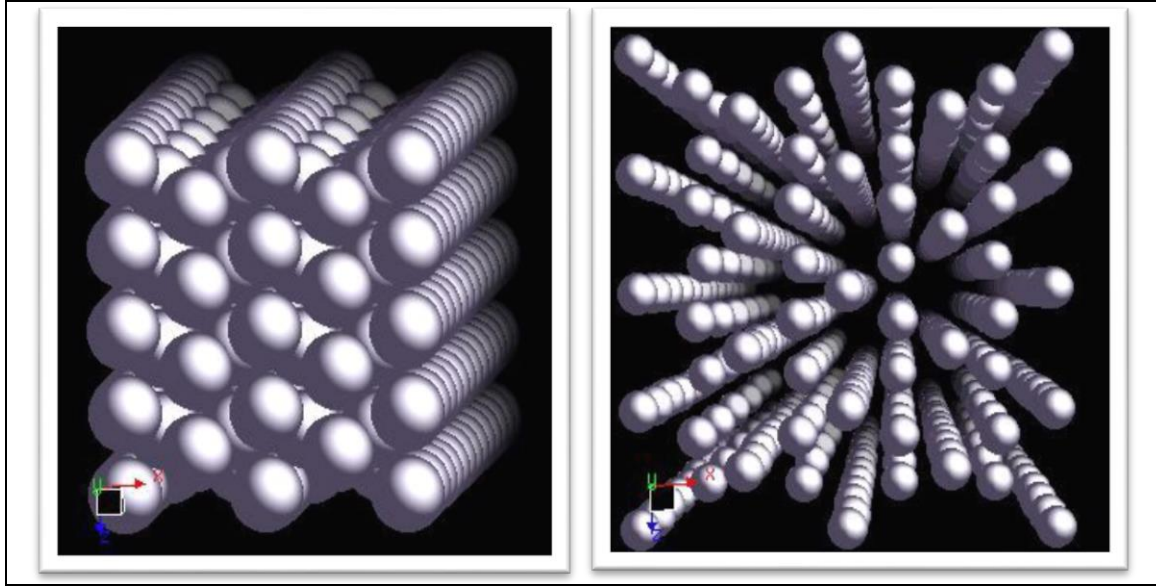
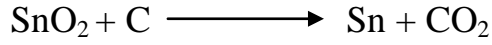
لقد جذبت أغشية (ZnO) إهتمام الكثير من الباحثين في مجال تكنولوجيا الإلكترونيات البصرية (Optoelectronics) نظراً لخواصه التي تجعله مناسباً للنبائط الكهروبصرية (Optoelectronic Devices) ومنها نبائط الفولتائية الضوئية (Photovoltaic Devices) ودايودات بعث الضوء العضوية (Organic Light-Emitting Diodes(OLED)) وطبقات نافذة في مفرق المتباين (Heterojunction) للخلايا الشمسية، كما أنّ خواص (ZnO) الكهروإجهادية (Piezoelectric) والبصروإجهادية (Piezooptic) جعلته مناسباً أيضاً في نبائط الموجة السمعية السطحية (Surface Acoustic Wave Devices).

ويمتاز (ZnO) بالإستقرار الكيميائي (Chemical Stability) في وجود بلازما الهيدروجين (Hydrogen Plasma) [20،19]. إكتسبت أغشية (ZnO) مؤخراً أهمية لأسباب عدة منها:- إنها مادة رخيصة الثمن نسبياً مقارنة بالمواد الأخرى، فضلاً عن إنّ إحدى صفاته المميزة هي أنه ينمو على طول الاتجاه (001) في درجات الحرارة المنخفضة نسبياً والتي تتسبب إلى الطاقة الأقل، إن إتمام مركب (ZnO) على قواعد مثل الزجاج، الكوارتز، السليكون، الألمنيوم في درجات حرارية منخفضة نسبياً له أهمية خاصة في تطبيقات شاشات العرض (Display) والخلايا الشمسية (Solar Cell) وأجهزة تحسس الغازات (Gas Sensor Devices) [22،21].

**(4-1) الخصائص الكيميائية والفيزيائية للقصدير (Sn)****(Chemical and Physical Properties of Sn)**

القصدير (Tin) فلز أبيض اللون يستخلص من معدن رئيسي يسمى (الكاسيترايت)، العدد الذري له (50)، ووزنه الذري (118.71)، ومن السهل الحصول على القصدير وذلك من خلال إختزال ثنائي أكسيد القصدير (الكاسيترايت) إلى فلز القصدير وذلك بواسطة التسخين مع الفحم الخشبي المتوهج بفعل الحرارة الشديدة في أفران بدائية من الحجر وينتج بذلك القصدير، ويمتاز بقابلية عالية للطرق والسحب، والشكل الاعتيادي للقصدير مستقر في درجات الحرارة

الاعتيادية ويسمى بالقصدير الأبيض وهو فلزي، وهناك نوع آخر يسمى بالقصدير الرمادي ويكون مستقراً في درجات حرارة أقل من (13°C) إذ إنه أقل كثافة وهو لافلزي [23-25].



الشكل (2-1) التركيب البلوري لـ (Sn) [26].

الجدول (2-1) الخصائص الكيميائية والفيزيائية للقصدير (Sn) [23].

Crystal Structuer	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Melting Point (K)	Phase	Color	Ionic Radius (Å)
Tetragonal	7.365	505.08	Solid	White	0.71

## (5-1) الدراسات السابقة

## (Literature Survey)

1- درس الباحث (Seeber et al.) سنة (1999) تأثير نوع القاعدة ودرجة الحرارة لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالألمنيوم (Al) والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد مختلفة [زجاج كلس الصودا (soda Lime glass)، زجاج الكوارتز (quartz glass)، زجاج الكوارتز المتبلور (Crystalline quartz glass)] بدرجات حرارة  $^{\circ}\text{C}$  (597-497-397)، تبين أن الأغشية المحضرة التي تنمو على قواعد (زجاج كلس الصودا) بدرجة حرارة ( $497^{\circ}\text{C}$ ) وبالالاتجاه السائد (002)، وأن تبلور الأغشية يزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة، وأن معدل الحجم الحبيبي ينخفض بزيادة درجة حرارة القاعدة ووجد أن نفاذية الأغشية أكبر من (85%) وقيم فجوة الطاقة هي ( $3.39\text{eV}$ ) [27].

2- قام الباحثان (Sun & Kwok) سنة (1999) بتحضير أغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة باستخدام تقنية الليزر النبضي على قواعد من الياقوت (Sapphire) بدرجة حرارة مختلفة  $^{\circ}\text{C}$  (800-500) وتوصلا إلى أن فجوة الطاقة البصرية هي ( $3.3\text{eV}$ ) [28].

3- درس الباحثان (Lee & Park) سنة (2003) الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة (Al, In, Sn) بنسب تشويب مختلفة (1, 2, 3%) والمحضرة بطريقة المحلول الغروي على قواعد من زجاج السيليكا، وقد تبين من نتائج الفحوصات التركيبية أن الأغشية متعددة التبلور وتظهر بالاتجاه البلوري (002)، ووجد من الفحوصات البصرية أن نفاذية الأغشية عالية ولكن للأغشية المشوبة بنسبة (1% Al) تكون عالية وفوق (90%) ضمن منطقة الطيف المرئية [29].

4- درس الباحث (Caglar et al.) سنة (2006) تأثير درجة حرارة القاعدة على الخواص التركيبية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمرسبة على قواعد زجاجية بتقنية التحلل الكيميائي الحراري بدرجة حرارة  $^{\circ}\text{C}$  (350-325-300)، ووجد أن الأغشية ذات طبيعة متعددة التبلور وذات تركيب سداسي متراس وتظهر بالاتجاه البلوري (002) عند درجة حرارة

(325°C) ومعدل الحجم الحبيبي يزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة، وكانت فجوة الطاقة البصرية بحدود (3.2eV)[30].

5- درس الباحث (Gümüs et al.) سنة (2006) الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمرسبة على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (400°C) بتقنية التحلل الكيميائي الحراري، وقد لوحظ من نتائج حيود الأشعة السينية أن الغشاء متعدد التبلور وبالالاتجاه السائد (002)، وبمعدل حجم حبيبي يقدر (40nm)، ووجد أن معدل النفاذية للغشاء عالية أكبر من (90%) في المنطقة المرئية، وأن قيمة فجوة الطاقة البصرية المباشرة هي (3.27eV)[31].

6- حضر الباحث (Caglar et al.) سنة (2006) أغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة بسمك (635nm) والمحضرة على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (350°C) باستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري، فوجد من نتائج الفحوصات التركيبية أن هذه الأغشية متبلورة ومن النوع السداسي المتراص وبالالاتجاه السائد (002) وبمعدل حجم حبيبي (46nm)، وتبين من الفحوصات البصرية أن نفاذية الأغشية عالية بحدود (95%) في المنطقة المرئية وقيمة فجوة الطاقة البصرية (3.283eV) كذلك وجد أن طاقة اورياخ كانت بحدود (71.88meV)[32].

7- درس الباحث (Ilican et al.) سنة (2007) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) المشوبة بالأنديوم (In) بنسبة تشويب (0.5%) والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري بأسمك مختلفة [261, 337, 368, 551, 619]nm، ومن قياسات حيود الأشعة السينية تبين أن الغشاء متبلور ومن النوع السداسي المتراص وبالالاتجاه السائد (002) عند سمك (337nm) وبمعدل حجم حبيبي (31nm)، أما النفاذية تكون ما بين (93-91%) في المنطقة المرئية والمنطقة تحت الحمراء، وقد وجد أن قيم فجوة الطاقة تزداد من (3.31-3.30 eV) بزيادة سمك الغشاء [33].

8- حضر الباحث (Jeong et al.) سنة (2007) أغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالمعادن مثل (Ag, Al) بنسب تشويب وزنية مختلفة (0,2,4,6,8,10%) والمرسبة على قواعد من السليكون باتجاهية (001) وأخرى من الزجاج عند درجة حرارة الغرفة بطريقة التريز الماكنيتروني بالتردد الراديوي، فوجد أن النفاذية البصرية فوق (80%) وقيم فجوة الطاقة البصرية تقل عند زيادة التشويب بالمعادن [34].

9- درست الباحثة (Sali et al.) سنة (2008) أغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالأنديوم (In) والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية وأخرى من السليكون بدرجة حرارة (480°C)، وقد أظهر الفحص التركيبي أن جميع الأغشية المحضرة متعددة التبلور وبتركيب سداسي متراس، وأن نفاذية الأغشية عالية بحدود (85%) وقيمة فجوة الطاقة البصرية (3.4eV) [35].

10- درس الباحث (Öztaş et al.) سنة (2008) تأثير السمك على أغشية أكسيد الخارصين (ZnO) المشوبة بالنحاس (Cu) والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري بدرجة حرارة مختلفة (450-500°C)، أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية بأن الأغشية كانت متعددة التبلور وبالالاتجاهات البلورية (002)، (100)، (101)، وأدت الزيادة بالسمك إلى نقصان فجوة الطاقة البصرية من (3.46eV) إلى (3.29 eV) [36].

11- حضر الباحث (Tasy et al.) سنة (2008) أغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) وبنسب تشويب مختلفة (1,2,3,5%) بطريقة المحلول الغروي على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (500 °C)، ووجد أن الأغشية ذات تركيب متعدد التبلور وبتركيب سداسي متراس وبالالاتجاهات السائدة (101)، (002)، (100) مع نقصان معدل الحجم الحبيبي بزيادة نسبة التشويب، كما وجد أن أفضل الخصائص تظهر عند نسبة تشويب (2%) إذ إن قيم (RMS) الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة للسطح يقدر (1.92nm) وكذلك تبين إن معدل النفاذية (90%) في المنطقة المرئية، وأن قيم فجوة الطاقة تزداد من (3.27-3.23 eV) بزيادة نسبة التشويب [37].

12- حضر الباحثان (Islam & Podder) سنة (2009) أغشية الألياف النانوية لأوكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة بأسماك مختلفة (220), (325), (400), (650) nm على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (200°C) بتقنية التحلل الكيميائي الحراري، فوجدوا أن معامل الانكسار يقل من (2.12) إلى (1.54)، وقيم فجوة الطاقة البصرية تقل من (3.31-3.40 eV) بزيادة سمك الأغشية [38].

13- درس الباحث (Periasamy et al.) سنة (2009) تأثير التلدين على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمحضرة على قواعد من السليكون باتجاهية (100) وأخرى من الزجاج بدرجة حرارة تلدين (400-600)°C بتقنية الطلاء بالفراغ، وقد تبين من نتائج حيود الأشعة السينية أن الأغشية متعددة التبلور وذوات التركيب السداسي المتراص بالاتجاه البلوري (002)، ومعدل الحجم حبيبي يزداد للأغشية المرسبة على قواعد السليكون من (30-80 nm) أما بالنسبة للأغشية المرسبة على قواعد الزجاج فيزداد من (40-90 nm) عند درجة تلدين من (400-600)°C، ومن نتائج قياس مجهر القوة الذرية تبين أن خشونة السطح تزداد من (6-16 nm)، وقد وجد أن قيم فجوة الطاقة البصرية تزداد من (3.05-3.26 eV) [39].

14- درس الباحث (Benelmadjat et al.) سنة (2009) الخواص البصرية لأغشية أوكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) والأنتيمون (Sb) بنسب تشويب مختلفة (2%-7%) بطريقة المحلول الغروي على قواعد من أوكسيد الأنديوم المشوبة بالقصدير (ITO) بدرجة حرارة (60°C)، فوجد أن فجوة الطاقة البصرية تقل من (3.379 eV) إلى (3.302 eV) بزيادة نسبة التشويب بالقصدير (Sn) بينما تزداد من (3.419 eV) إلى (3.510 eV) بزيادة نسبة التشويب بالأنتيمون (Sb) [40].

15- حضر الباحث (Aksoy et al.) سنة (2010) أغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة من محلول أسيتات الخارصين بتركيز (0.2M) والمشوبة بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة (1,3,5%) والمحضرة على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (450°C) بتقنية التحلل الكيميائي الحراري، وقد تم دراسة الخصائص البصرية للأغشية فوجد أن نفاذية الأغشية فوق (76%) في المنطقة المرئية، وأن قيم فجوة الطاقة البصرية تقل بزيادة نسبة التشويب من (3.18-3.37eV) بينما طاقة اورياخ تزداد من (0.058-0.055eV)، ومعامل الانكسار يقل من (1.76-1.96)[41].

16- درس الباحث (Fang et al.) سنة (2010) الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية الموصلة الشفافة النانوية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالكاليوم (Ga) بنسب تشويب مختلفة (1,3,5.7%) بطريقة التريز الماكنيتروني بالتردد الراديوي على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (300°C)، لقد أظهرت نتائج الأشعة السينية أن الأغشية ذات طبيعة متعددة التبلور وباتجاه بلوري سائد (002) ووجد أن هذه الشدة تقل بزيادة نسبة التشويب، وتبين أن النفاذية تتراوح ما بين (80% ~ 90) في المدى المرئي وتكون عالية جدا عند نسبة تشويب (7%)، وقد وجد أن قيم فجوة الطاقة البصرية للأغشية تزداد من (3.48 - 3.37eV) بزيادة نسبة التشويب، وبمعدل حجم حبيبي يزداد من (27-22 nm)[42].

17- درست الباحثة (Ajili et al.) سنة (2010) الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالألمنيوم (Al) بنسب تشويب مختلفة (1,2,3%) بتقنية التحلل الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (420°C)، وقد لوحظ من قياسات الأشعة السينية أن هذه الأغشية متعددة التبلور وبتركيب سداسي متراس بالاتجاه السائد (002)، معدل النفاذية للأغشية المحضرة (80%) في المنطقة المرئية وقيم فجوة الطاقة البصرية تزداد من (3.3-3.28eV)، ويتبين من قياسات مجهر القوة الذرية أن قيمة الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة يقل عند زيادة نسبة التشويب وأن معدل الحجم الحبيبي يقل من (106-182nm)[43].



18- درس الباحث (Singh et al.) سنة (2010) تأثير التشويب بالإنديوم (In) على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري عند درجة حرارة (380°C) وبنسب تشويب مختلفة (0,1,2,3,4,5%)، وأوضحت الدراسة التركيبية أن الأغشية متعددة التبلور وبالالاتجاه السائد (002) عند نسبة تشويب قليلة وعند زيادة التشويب يؤدي إلى نقصان شدة المستوي (002)، ومن قياسات مجهر القوة الذرية وجد أن خشونة السطح للأغشية المحضرة تقل بزيادة نسبة التشويب ومعدل الحجم الحبيبي يقل أيضاً، أن معدل النفاذية يكون أكبر من (80%) في المدى المرئي، وقد وجد أن قيم فجوة الطاقة البصرية تزداد من (3.95-3.26 eV) [44].

19- درس الباحث (Abdullah et al.) سنة (2010) تأثير التراكيز الواطئة والتلدين على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة (0,5,10,15%) المحضرة بطريقة المحلول الغروي بدرجة حرارة تلدين مختلفة (400-500-600)°C فوجد أن الأغشية ذات طبيعة متعددة التبلور وبتركيب سداسي وبالالاتجاه بلوري سائد (002)، وأن قيم فجوة الطاقة البصرية تزداد بزيادة نسبة التشويب حيث تكون عند درجة حرارة تلدين (400°C) تتراوح ما بين (3.97-3.64eV) وعند درجة حرارة تلدين (500°C) تتراوح ما بين (4.10-3.82eV) وعند درجة حرارة (600°C) تتراوح ما بين (3.77-3.64eV) [45].

20- درس الباحثان (Tewari & Bhattcharjee) سنة (2011) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) المشوبة بالألومنيوم (Al) وبنسب تشويب مختلفة (0,0.5,1.1.5%) بتقنية التحلل الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (410°C)، ومن نتائج حيود الأشعة السينية تبين أن الأغشية المحضرة متعددة التبلور ومن النوع السداسي المتراس وبالالاتجاه السائد (101) ما عدا نسبة التشويب (0.5%) يكون الاتجاه السائد هو (002)، ومعدل حجم حبيبي يتراوح ما بين (268.6-100.7nm)، وأن نفاذية الأغشية تزداد بزيادة نسبة التشويب في المنطقة المرئية بينما الامتصاصية تقل، وقد وجد أن قيم فجوة الطاقة البصرية تزداد من (3.25-3.1eV) بزيادة نسب التشويب [46].

21- درس الباحث (Abdullah et al.) سنة (2011) الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة (0,15,25%) المحضرة بتقنية المحلول الغروي وبدرجة حرارة تلدين  $^{\circ}\text{C}$  (400-500-600)، دلت نتائج حيود الأشعة السينية أن الأغشية متعددة التبلور ذو تركيب سداسي متراس وبالاتجاه السائد (002)، ووجد أن قيم فجوة الطاقة البصرية تزداد من (2.78eV-4.10) مع زيادة درجة حرارة التلدين ونسب التشويب [47].

### (Aim of the Work)

### (6-1) الهدف من البحث

يهدف البحث الحالي إلى تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) وبنسب تشويب حجمية مختلفة (1,3,5,7%) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري والمرسبة على قواعد من الزجاج بدرجة حرارة ( $^{\circ}\text{C}$  450)، ثم دراسة الخواص التركيبية وتشمل قياسات (XRD) وقياسات مجهر القوة الذرية (AFM)، وكذلك يهدف البحث إلى دراسة الخواص البصرية وتشمل قياس النفاذية والامتصاصية للأغشية المحضرة وحساب كل من معامل الامتصاص، وفجوة الطاقة البصرية وطاقة أورباخ وحساب الثوابت البصرية كافة، المتمثلة بمعامل الانكسار ومعامل الخمود وثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي والخيالي والانعكاسية، فضلاً عن التوصيلية البصرية وذلك للحصول على غشاء ذات مواصفات جيدة وتحسين صفاته في منطقة الطيف المرئي لما تتمتع به هذه المنطقة من تطبيقات عملية في تصنيع الخلايا الشمسية.

الفصل الثاني

Theoretical Part

## (1-2) المقدمة

## (Introduction)

يتطرق هذا الفصل إلى الجانب النظري لموضوع البحث متضمناً القوانين والمعادلات التي استخدمت في الدراسة الحالية، إذ يستعرض بعض مميزات أشباه الموصلات، وحزم الطاقة في أشباه الموصلات والخصائص التركيبية والبصرية للأغشية الرقيقة.

## (2-2) أشباه الموصلات

## (Semiconductors)

تصنف المواد الصلبة بشكل عام من حيث توصيليتها الكهربائية إلى مواد موصلة (Conducting Materials) كالمعادن مثل الألمنيوم والفضة التي تكون توصيليتها عالية جداً في حدود  $(\Omega.cm)^{-1}$  ( $10^3-10^8$ ) ومواد عازلة (Insulating Materials) كالزجاج والكوارتز (Quartz) والتي لها توصيلية واطئة جداً في حدود  $(\Omega.cm)^{-1}$  ( $10^{-18}-10^{-8}$ ) وهناك مواد تقع توصيليتها بين هاتين المجموعتين تدعى بالمواد شبه الموصلة (Semiconductors) ذات توصيلية بحدود  $(\Omega.cm)^{-1}$  ( $10^{-8}-10^3$ ) [49،48]، وإن شبه الموصل يمتاز بوصفه موصلاً في ظروف وعازلاً في ظروف أخرى أي انه يصبح عازلاً عند إقتراب درجة حرارته من الصفر المطلق في حين يصبح موصلاً عند رفع درجة حرارته [50]، ويبين الشكل (1-2) مديات التوصيلية في المواد العازلة وشبه الموصلة والموصلة لعدد من المواد ذات الأهمية والواقعة ضمن هذه الأصناف، وتمتلك أشباه الموصلات عدداً من الخواص التي تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية ومن تلك الخواص [51،52].

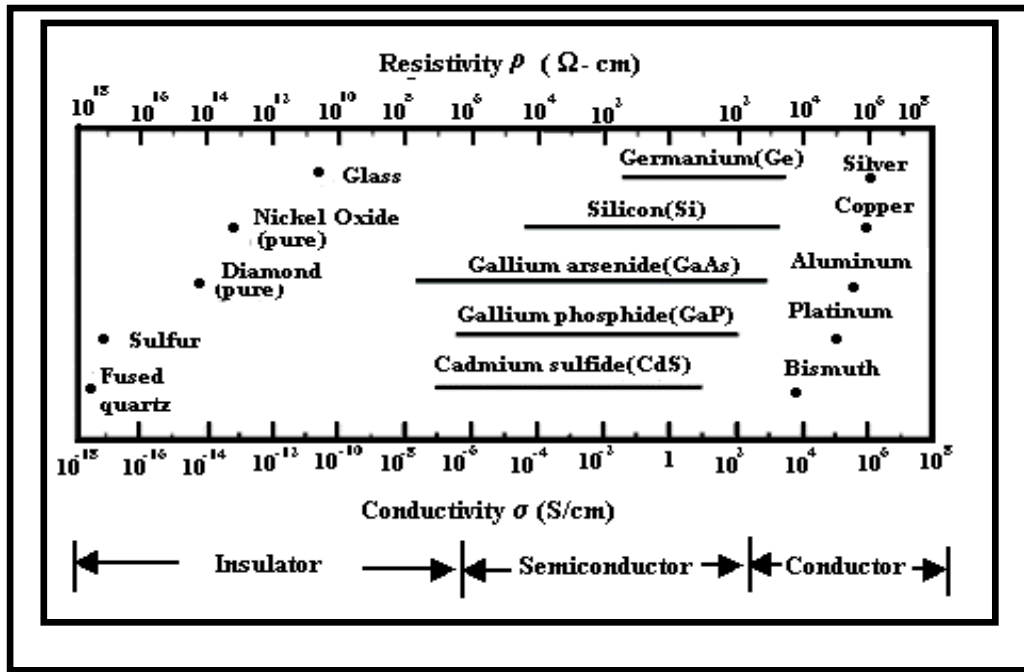
1- تمتلك مقاومة ذات معامل حراري سالب (Negative Thermal Coefficient) مما يؤدي إلى زيادة توصيليتها الكهربائية بزيادة درجة الحرارة، وتعد هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن المواد الموصلة.

2- تكون قيمة مقاومتها النوعية بين  $(\Omega.m)$  ( $10^{-5} - 10^4$ ).

3- تمتلك نوعين من حاملات الشحنة وهي الإلكترونات (Electrons) والفجوات (Holes).

4- حساسة للضوء من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغير في مقاومتها.

5- تتأثر توصيليتها بالمجال المغناطيسي.



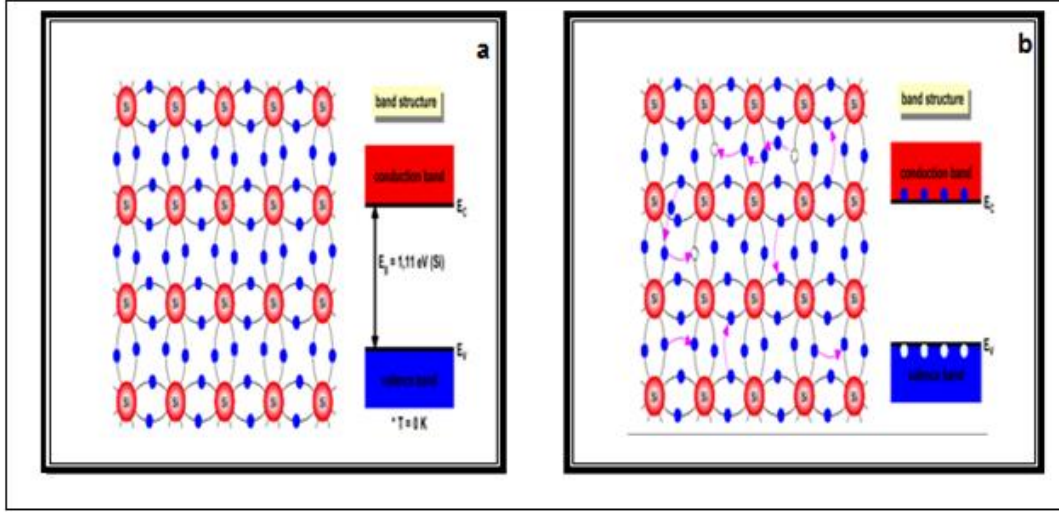
الشكل (1-2) يوضح مدى التوصيلية في بعض المواد العازلة وشبه الموصلة والموصلة [53].

### (Intrinsic Semiconductors)

### (3-2) أشباه الموصلات الذاتية

أشباه الموصلات النقية والخالية من الشوائب تدعى بأشباه الموصلات الذاتية، وفيها تكون حزمة التكافؤ مملوءة كلياً بالإلكترونات في حين ستكون حزمة التوصيل فارغة كلياً من الإلكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق (0K)، ولهذا تعد المواد شبه الموصلة عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق [54]، ويوضح الشكل (2-2a) تركيب بلورة السليكون (Si) مع مخطط فجوة الطاقة ( $E_g$ ) عند درجة حرارة الصفر المطلق، وعند رفع درجة حرارة المادة شبه الموصلة الذاتية إلى درجات حرارة عالية فإن عدداً معيناً من الإلكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ يمكن أن تتأثر حرارياً وتنتقل إلى حزمة التوصيل تاركة خلفها عدداً من الفجوات (Holes)، إن الإلكترونات التي تصل حزمة التوصيل ستتملأ هذه الحزمة جزئياً وستكون جاهزة للتوصيل الكهربائي عند تسليط مجال كهربائي عليها، أما الفجوات المتكونة في حزمة التكافؤ فإنها ستحمل شحنة موجبة وإن وجود هذه الفجوات يسهل للإلكترونات التحرك لشغلها تاركاً فجوة أخرى في مكانها الأصلي وبالتالي تظهر الفجوات وكأنها تتحرك باتجاه المجال وبالعكس اتجاه الإلكترونات الحرة [51,48]، ويوضح الشكل (2-2b) تأثير رفع درجة الحرارة

لشبه موصل ذاتي (بلورة السليكون) مع مخطط إنشغال حزمة التوصيل والتكافؤ بالإلكترونات والفجوات على التوالي.



الشكل (2-2) شبه موصل ذاتي [55].

a. T=0K      b. T>0K

### (1-3-2) مستوى فيرمي في أشباه الموصلات الذاتية

#### (Fermi Level in Intrinsic Semiconductors)

يمكن حساب تغير تركيز أو (كثافة) الإلكترونات في حزمة التوصيل مع درجة الحرارة في شبه الموصل النقي وفق العلاقة الآتية [55].

$$n = N_c \exp-(E_C - E_F) / K_B T \quad \dots\dots\dots (1-2)$$

إذ إن :-

$E_C$  : طاقة مستوى التوصيل

$E_F$  : طاقة مستوى فيرمي

$K_B$  : ثابت بولتزمان

$N_C$ : الكثافة الفعالة (Effective Density) لمستويات الطاقة في حزمة التوصيل وهي تعتمد على الكتلة الفعالة للحامل في حزمة التوصيل وعلى درجة الحرارة وعلى النحو الآتي [55،56]:

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

إذ إن:-

h : ثابت بلانك

$m_n^*$ : الكتلة الفعالة للإلكترون

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

$$P = N_v \exp-(E_F - E_v) / K_B T \dots\dots\dots (3-2)$$

إذ إن:-

$E_v$  : طاقة مستوى التكافؤ

$N_v$  : الكثافة الفعالة لمستويات الطاقة في حزمة التكافؤ وقيمتها مساوية:

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

إذ إن:-

$m_p^*$ : الكتلة الفعالة للفجوات

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

$$n = p = n_i$$

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

$$E_F = E_C + E_v/2 - 1/2 K_B T \ln( N_C / N_v ) \dots\dots\dots (5-2)$$

وعندما تكون ( $m_n^* = m_p^*$ ) فإن مستوى فيرمي يكون في وسط فجوة الطاقة الممنوعة:

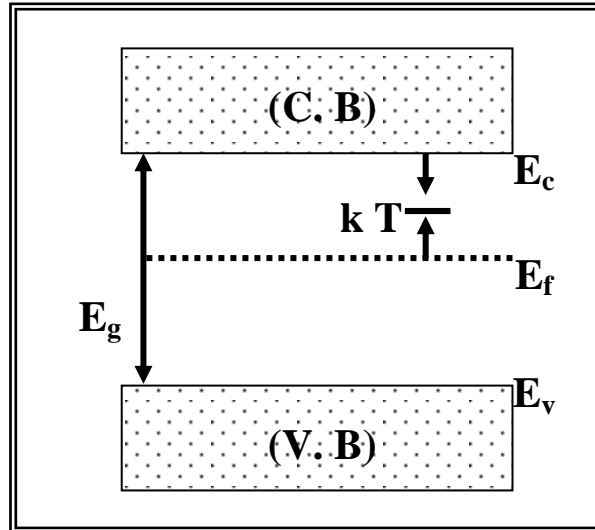
$$E_F = E_C + E_v/2 \dots\dots\dots (6-2)$$

وعند درجة حرارة الصفر المطلق فان الحد الثاني من المعادلة (2-5) سوف يختفي ومن ثم تصبح المعادلة (2-6) أي أن مستوى فيرمي يكون في وسط فجوة الطاقة التي تفصل بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل، ونلاحظ أيضاً من المعادلة (2-5) أن مستوى فيرمي يقع في منتصف فجوة الطاقة عند درجة حرارة الصفر المطلق، وفي كل الأحوال فإن ارتفاع درجة الحرارة أو اختلاف الكتلة الفعالة للإلكترون والكتلة الفعالة للفجوات لن يؤثر على موقع مستوى فيرمي إلا بدرجة قليلة جداً، والشكل (2-3) يبين مستوى فيرمي لشبه موصل ذاتي، ولتغير درجة الحرارة أثر كبير في تغير تركيز الحاملات وزيادة أو نقصان فجوة الطاقة البصرية فبتعويض المعادلة (2-6) في (2-1) نحصل على :

$$n = N_c \exp(-E_g / 2K_B T) \quad \dots\dots\dots (7- 2)$$

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

نلاحظ من المعادلة (2-7) أن عدد الإلكترونات في حزمة التوصيل يتناسب مع  $(\exp(-E_g/2k_B T))$ ، لذلك فإن تركيز الحاملات سوف يزداد بازدياد درجة الحرارة ويقل بثبوت درجة الحرارة وزيادة فجوة الطاقة، على اعتبار أن مستوى فيرمي لم يتغير بتغير درجة الحرارة [3,51,56].



الشكل (2-3) مستوى فيرمي لشبه موصل نقي [55].



**(Doping of Semiconductor)**

**(4-2) تطعيم أشباه الموصلات**

عندما تضاف نسب قليلة ومحدودة من الشوائب (Impurities) إلى بلورة شبه الموصل تدعى هذه العملية بالتطعيم (Doping)، وتعرف كمية الشوائب المضافة بمنسوب التطعيم (Doping Level)، وأن هذه الشوائب تعمل على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفجوة المحظورة بين حزمتي التوصيل والتكافؤ لذا من الضروري التعرف على الأسلوب الذي تتشكل به هذه المستويات الجديدة لطاقة الشوائب، لهذا فأن شبه الموصل المطعم يصنف إلى نوعين رئيسيين وذلك بحسب نوع الشوائب المضافة إليه [58-56]:

**1- شبه الموصل ذو النوع السالب (n-type) (n-Type Semiconductor)**

يطلق على هذا النوع من أشباه الموصلات بالنوع السالب لكون حاملات الشحنة الغالبة (Majority Carriers) هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية (Minority Carriers) هي الفجوات، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة (Doner) إلى شبه موصل نقي، ويبين الشكل (4-2) إضافة ذرة زرنيخ (As) ذات الخمسة إلكترونات تكافؤ إلى ذرة السليكون ذات الأربعة إلكترونات تكافؤ ونتيجة لذلك تتكون أوامر تساهمية بين الإلكترونات الأربعة لكل ذرة وبقاء إلكترون واحد مرتبط بالذرة الأم (ذرة زرنيخ)، إن فصل هذا الإلكترون عن الذرة لا يحتاج إلى طاقة كبيرة إذ إنها أقل بكثير من الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل في حالة أشباه الموصلات النقية، فإضافة ذرة واحدة من الزرنيخ لكل  $(10^{10})$  سليكون سيزداد عدد إلكترونات التوصيل عما هو عليه في حالة السليكون النقي، وظهور الإلكترونات هذا لا يقابله ظهور ثقب في حزمة التكافؤ بل تنتقل من مراتب واقعة تحت حافة حزمة التوصيل وعلى عمق قليل جداً تسمى المستويات المانحة (Doner levels) ولما كانت الإلكترونات أكثر عدداً من الفجوات فأن التيار الذي يمكن أن يسري في مثل هذه المادة تحمله الإلكترونات بالدرجة الأساس، وتعطى المعادلة التي على أساسها يتم حساب طاقة تأين المانحات بالعلاقة الآتية [48، 55]:

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

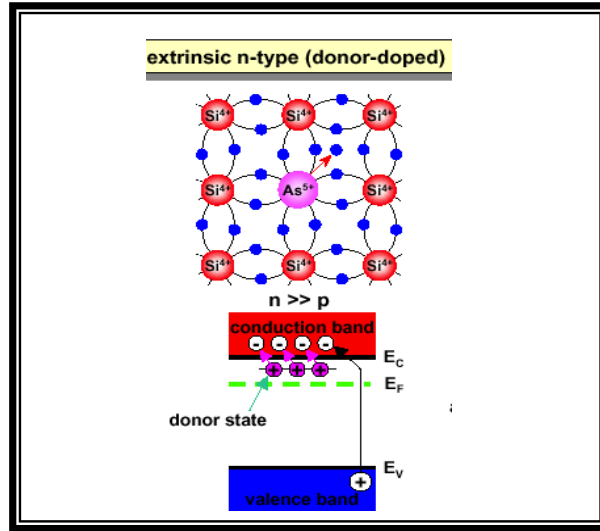
إذ إن:-

$e$  : شحنة الإلكترون

$\epsilon_r$  : ثابت عزل البلورة

$\epsilon_0$  : سماحية الفراغ

والمعادلة (2-9) تبين أن طاقة الذرة المانحة تتأثر بصورة كبيرة من قبل ثابت العزل للبلورة  $(\epsilon_r)$ .

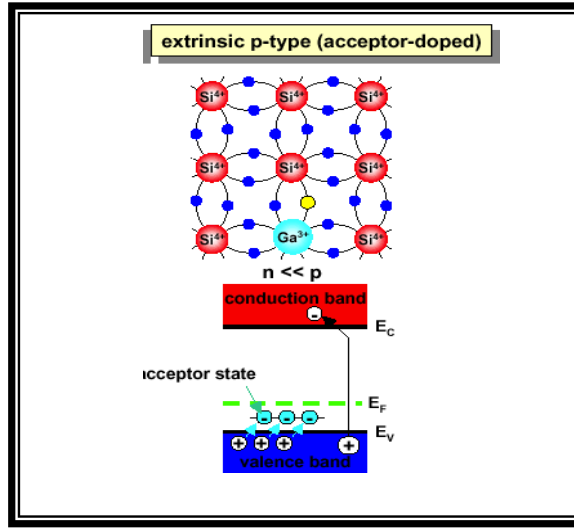


الشكل (2-4) شبه موصل من النوع السالب [55].

## 2- شبه الموصل ذو النوع الموجب (p-type) (P-Type Semiconductor)

هذا النوع من أشباه الموصلات تكون فيه حاملات الشحنة الغالبة هي الفجوات عكس ما هو عليه في النوع السالب من أشباه الموصلات فالشكل (2-5) يوضح شائبة من النوع ثلاثي التكافؤ الكاليوم (Ga) داخل ذرة سليكون رباعية التكافؤ، والذي يحصل أن الأواصر في كل ذرة ثلاثية ينقصها إلكترون واحد لكي تكتمل، أي أن الذرة الشائبة في هذه الحالة يمكن أن تستقبل بسهولة إلكترونات من الأواصر القريبة فعندئذ تكتمل أواصرها إلا أن هذا يترك فراغاً في الأصرة التي فقدت إلكترونها وأن الطاقة ( $E_A$ ) اللازمة لحدوث هذا الانتقال قليلة جداً، وتدعى الذرات الشائبة التي تستقبل إلكترونات بالذرات القابلة (Acceptors)، وكما كان الحال في الشوائب المانحة فإن الشوائب القابلة تكون مستويات طاقة جديدة ضمن الحزمة وعلى مسافة قريبة جداً من حزمة التكافؤ يطلق عليها المستويات القابلة (Acceptor Levels) ويمكن أيضاً حساب طاقة تأين القابلات من العلاقة التالية [48، 55]:

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



الشكل (5-2) شبه موصل من النوع الموجب [55].

**(1-4-2) مستوى فيرمي في أشباه الموصلات المطعمة**

**(Fermi Level in Doping Semiconductor)**

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

$$n = N_D = N_c \exp-(E_C - E_F) / K_B T \dots\dots\dots (11-2)$$

وبعد تبسيط المعادلة نحصل على:

$$E_F = E_C - K_B T \ln( N_C / N_D) \dots\dots\dots (12-2)$$

وتُستخدم أيضاً معادلة (3-2) لإيجاد مستوى فيرمي في أشباه الموصلات ذات النوع الموجب وذلك بالتعويض عن (P) بـ (N<sub>A</sub>) وكما يلي:

$$P = N_A = N_v \exp-(E_F - E_V) / K_B T \dots\dots\dots (13-2)$$

وبعد التبسيط نحصل على:

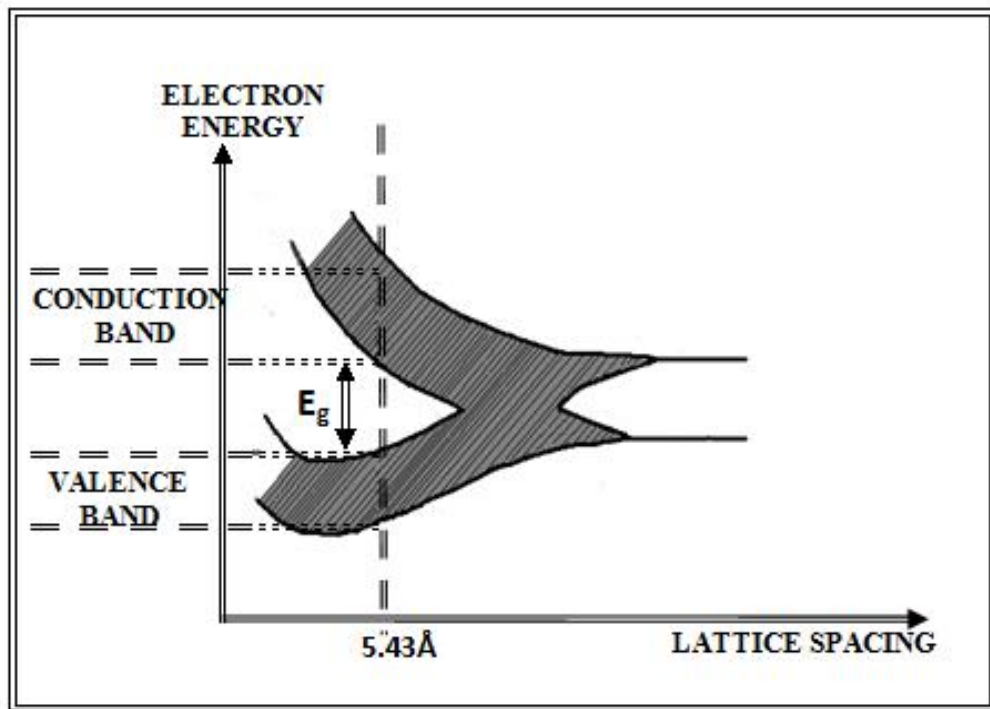
$$E_F = E_V + K_B T \ln( N_V / N_A) \dots\dots\dots (14-2)$$

ومن المعادلتين أعلاه نلاحظ أنه عند زيادة التطعيم في شبه الموصل من النوع السالب يزحف مستوى فيرمي مبتعداً عن وسط الفجوة الطاقة الممنوعة باتجاه حزمة التوصيل وباتجاه حزمة التكافؤ في شبه الموصل من النوع الموجب كما في الشكلين (2-4) و(2-5)، 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 [49،51،59].

### (2-5) حزم الطاقة في المواد الصلبة

#### (Energy Bands in Solid Materials)

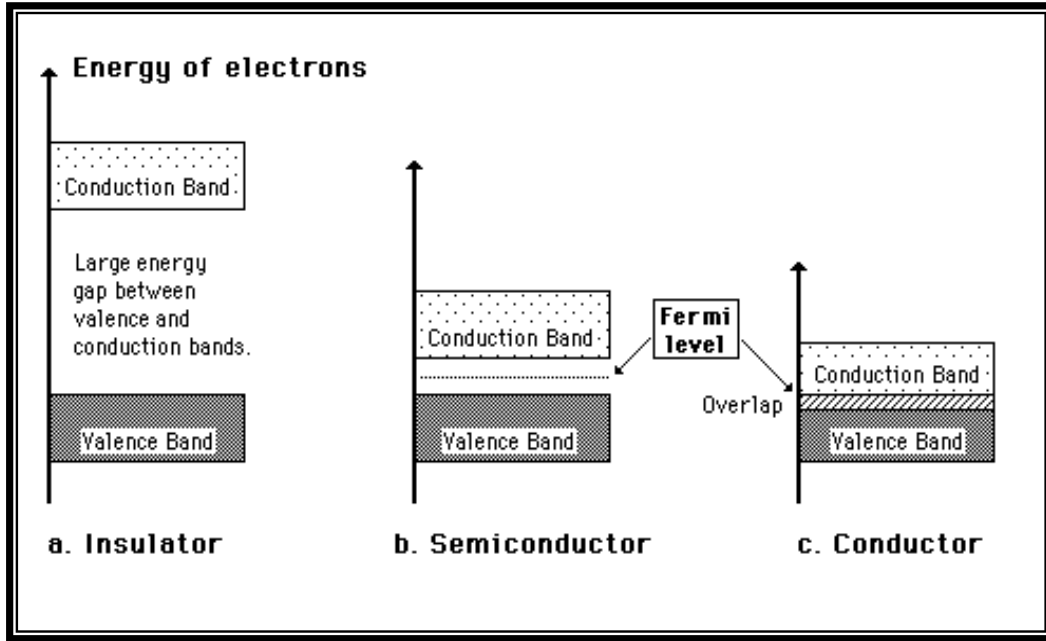
تتحدد الخواص البصرية والكهربائية لأية مادة صلبة في ضوء تركيب حزم الطاقة لها ومدى اشغالها بالإلكترونات، لذا أن الإلكترونات في البلورات ترتب نفسها ضمن حزم تسمى بحزم الطاقة (Energy Bands) وتكون منفصلة بعضها عن البعض بمناطق طاقة ممنوعة تمنع الإلكترونات من اشغالها أو الوجود فيها كما في الشكل (2-6) [60].



الشكل (2-6) تكوين حزمة الطاقة في المواد البلورية [60].

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، أي أنه عند التقاء ( $10^{22}$ ) من الذرات مثلاً في سنتيمتر مكعب من المادة سينشطر المستوى إلى ( $10^{22}$ ) مستوى بحيث تشكل فيما بينها حزماً متواصلة من مستويات الطاقة تبدو وكأنها متصلة الواحدة بالأخرى، وبالتالي تفقد كل حزمة ناشئة عن مستوي منفصل هويتها [48، 58، 61]، وعندما تصبح المسافة بين الذرات مساوية لثابت الشبكة (Lattice Constant) فإن الحزمة الواحدة المتصلة تنتشر مرة ثانية إلى حزمتين يفصلهما فاصل لا يمكن للإلكترونات أن تمتلك طاقة تقع ضمنه، وتدعى هذه المنطقة بالفجوة المحظورة (Forbidden Gap)، وتسمى الحزمة التي تملأ الفجوة بحزمة التوصيل (Conduction Band) في حين تدعى الحزمة التي أسفلها بحزمة التكافؤ (Valence Band) كما في الشكل (2-6).

ويبين الشكل (2-7) مخططات حزم الطاقة لثلاثة أصناف من المواد الصلبة عازلة وشبه موصلة وموصلة، ففي المواد الموصلة كالمعادن مثلاً تكون فيها حزمة التوصيل إما مشغولة جزئياً بالإلكترونات أو أن تكون متداخلة مع حزمة التكافؤ بحيث تختفي فجوة الطاقة كما في الشكل (2-7c) وفي العوازل كثاني أكسيد السيليكون ( $\text{SiO}_2$ ) مثلاً تكون فجوة الطاقة كبيرة وتكون جميع مستويات الطاقة في حزمة التوصيل شاغرة ولذلك لا يمكن للطاقة الحرارية ولا المجال الكهربائي أن يرفعا الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل كما في الشكل (2-7a)، أما المواد شبه الموصلة فالأواصر الموجودة بين ذراتها تكون متينة بعض الشيء وبذلك فإن الطاقة الحرارية تكسر بعض هذه الأواصر وعندها يتحرر الإلكترون تاركاً ثقباً (Hole) طليقاً كما في الشكل (2-7b) ومقدار فجوة الطاقة في هذه المواد أقل مما هي عليه في العوازل لذلك يسهل على الإلكترون الانتقال إلى حزمة التوصيل عند وجود الطاقة اللازمة لذلك [48، 58، 62، 63].



الشكل (7-2) مخطط حزم الطاقة في المواد [62].  
a. عازل b. شبه موصل c. موصل

## (Crystal Systems)

## (6-2) الانظمة البلورية

### (Crystalline Materials)

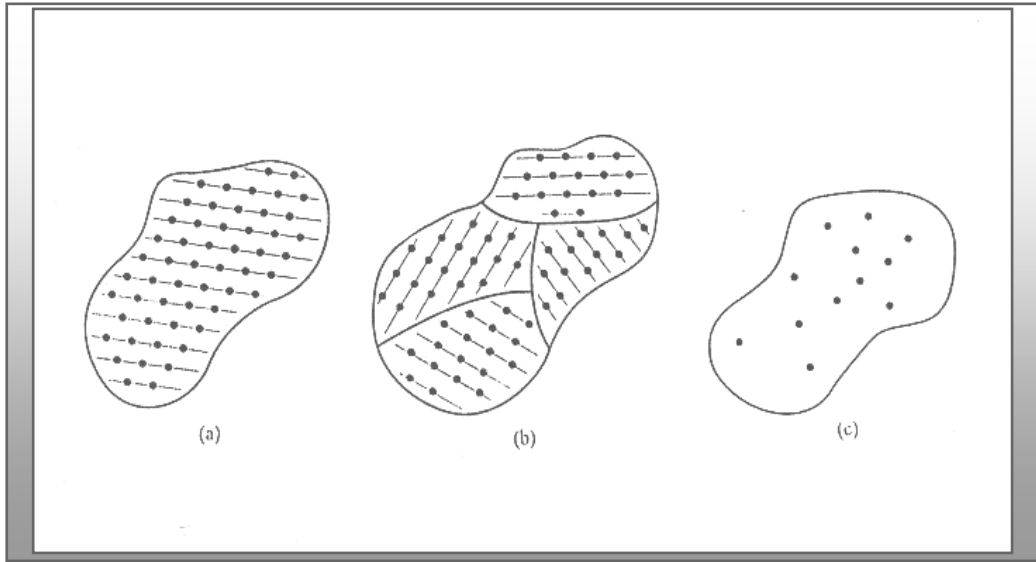
### (1-6-2) المواد البلورية

هي المواد التي ينتظم فيها ترتيب الذرات في الفراغ إذ تشكل نمطا هندسياً دورياً وعندما ينتشر هذا النمط ليشغل كل أجزاء المادة فأن هذا يعني ان لدينا بلورة أحادية (Single Crystal)، لذا فان هذه المواد تمتلك نظام المدى البعيد (Long - range order) الذي يحقق أقل طاقة داخلية حرة لمنظومة الذرات [64] وكما مبين بالشكل (8-2a)، وهناك مواد أخرى لايمتد فيها النمط الهندسي ليشغل كل أجزاء المادة بل يتوقف عند حدود داخل البلورة تدعى حدود الحبيبات (Grain-Boundaries) وهذه المواد تسمى مواد متعددة التبلور (Polycrystalline)، وتتكون من العديد من البلورات الصغيرة تسمى الحبيبات (Grains) وكل حبيبة تتكون من آلاف من وحدات الخلايا (Units Cells) [65،66] إذ إن كل حبيبة تمتلك ترتيب المدى الطويل في حين تمتلك الحبيبات البلورية ككل نظام المدى القصير (Short - range order)، وكما موضح بالشكل (8-2b) وتعد أكثر أشباه الموصلات مواداً متعددة التبلور ولاسيما أكاسيد التوصيل الشفافة مثل (CdO, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>) [67].

(2-6-2) المواد غير البلورية

(Non- Crystalline Materials)

هي المواد التي يمتاز تركيبها بترتيب دوري قصير المدى (Short - range order) إذ تنترب الذرات بشكل عشوائي (Random)، والترتيب الذري في أي مقطع معين منها يبدو مختلفاً عن الترتيب الذري في مقطع آخر وبذلك لا يمكن عد ترتيبها تكراراً لوحدة الخلية، وهذا الترتيب لا يعزى إلى وجود تكسر في الأواصر الداخلية بل هو خاص بتركيب ذرات المادة وكما موضح بالشكل (8-2C). والنقطة الحرجة لحاجز الطاقة (Energy Barrier) المقاسة بالمقياس الذري أو المجهرية تمثل الحد الفاصل بين المواد العشوائية والبلورية، فعند تسليط كمية من الطاقة كافية لتغيير حاجز الطاقة تتحول المادة من العشوائية إلى البلورية [69،68].



الشكل (8-2) ترتيب الذرات في المواد [66].

a: أحادية التبلور b: متعددة التبلور c: عشوائية

(7-2) العيوب في المواد البلورية

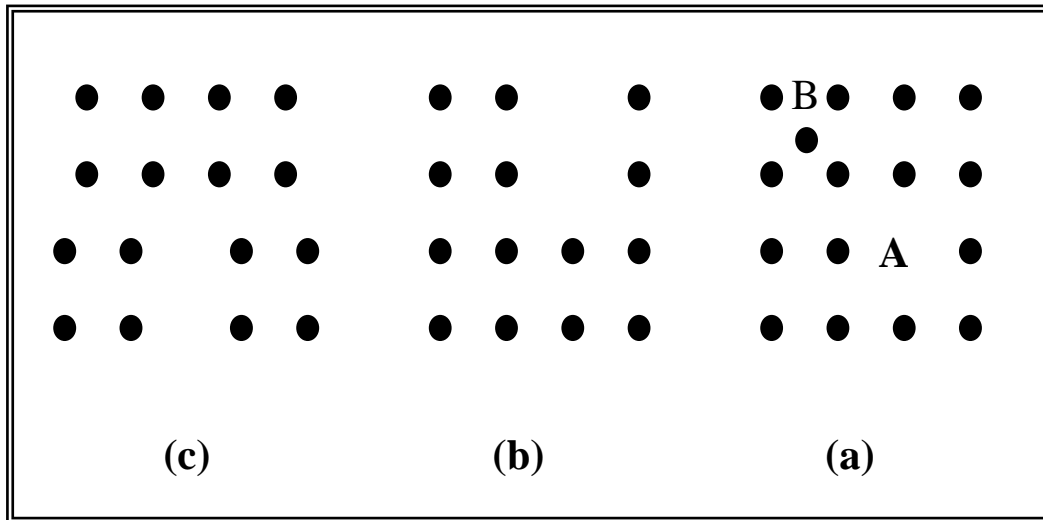
(Defects in Crystalline Materials)

أن ذرات المادة في البلورة المثالية (الخالية من العيوب) تنتظم في كل الاتجاهات من دون ظهور أي خلل في تسلسلها، إلا إنه لا توجد في الحقيقة بلورة خالية من العيوب، لذلك يعد أي إنحراف أو إختلال في بلورة ما عن شبكتها الدورية المثالية أو تركيبها المثالي عيباً أو خللاً (Defect or Imperfection) لتلك البلورة، ولذلك تدل كلمة عيب أو خلل في بلورة ما على عدم انتظام (Irregularity) في التركيب البلوري [70،58]. وتكون جميع البلورات الحقيقية تقريباً

غير تامة اي انها ذات عيوب وهذه العيوب تتكون في أثناء عملية الإنماء البلوري، ويعد تخليص البلورات كلياً من الشوائب والعيوب مستحيلاً، غير أن تخليص عيوبها أصبح ممكناً باستعمال طرائق فعالة في التنقية وإنماء البلورات [71]، ومهما يكن الأمر فإن عيوب البلورة في بعض الحالات يكون مرغوباً فيه جداً كما هو الحال عند التطعيم بذرات غريبة أو شوائب (Impurities)، قد تكون تلك الذرات الغريبة مانحة أي واهبة لإلكترون أو تكون متقبلة الإلكترون، وكلتا الحالتين تعدان ضروريتين بالنسبة لعمل بعض النبائط الإلكترونية كالدايودات والترانزستورات وغير ذلك [70، 72، 73].

يمكن إجمال العيوب البلورية في عدة أشكال من أهمها [73]:

- 1- غياب ذرة من موقعها، وبذلك تترك وراءها شاغراً في البلورة، الشكل (9-2a) عند النقطة (A) ويدعى هذا النوع بعيوب الفراغات وهو من العيوب النقطية.
- 2- إحتلال ذرة لموقع غير مخصص لها بين الذرات، الشكل (9-2a) عند النقطة (B) وهذا النوع يدعى بعيوب فرنكل وهي من العيوب البينية وأحد أنواع العيوب النقطية.
- 3- من الممكن غياب سلسلة طويلة من الذرات الشكل (9-2b) وفي هذه الحالة تعيد الذرات ترتيب نفسها بالأسلوب الذي يقلل تشويه البلورة إذ تزحف الذرات لسد الفجوة المتولدة، الشكل (9-2c) والذي تبدو فيه الذرات عند حافتي البلورة وكأنها قد زحفت عن مكانها الأصلي وهذا النوع يدعى بعيوب الإنخلاعات وهي إحدى أنواع العيوب الخطية.



الشكل (9-2) بعض أنواع العيوب البلورية [73].



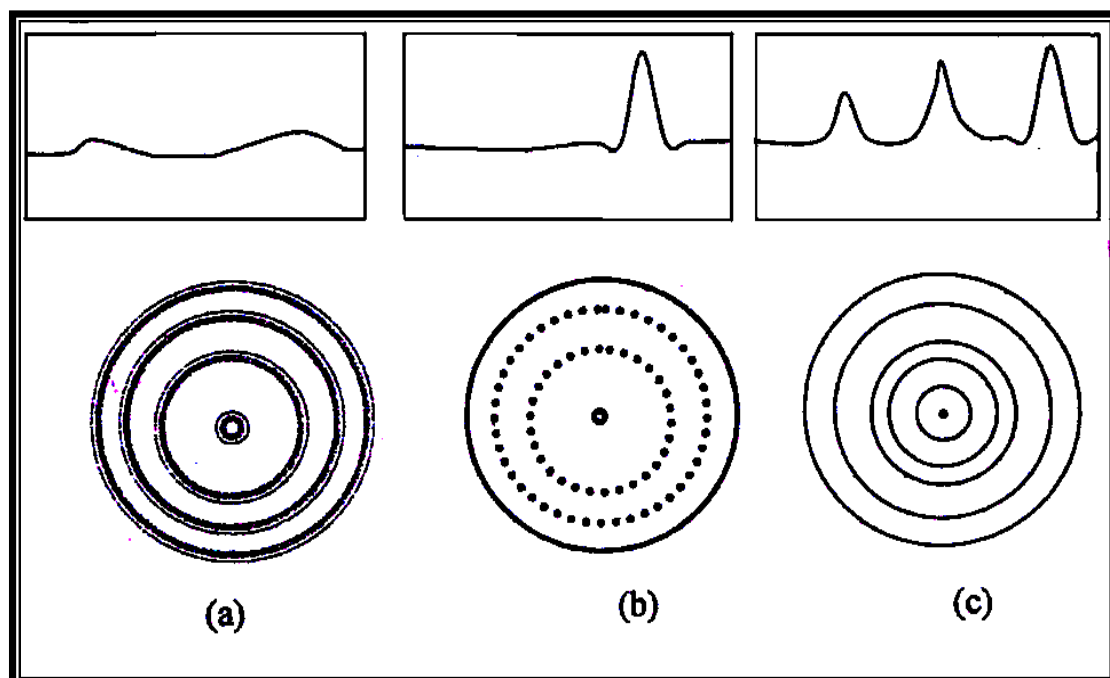
## (Structural properties)

## (8-2) الخصائص التركيبية

## (X-Ray Diffraction) (XRD)

## (1-8-2) حيود الأشعة السينية

من الممكن استخدام تقنية حيود الأشعة السينية (X-ray) للتعرف على طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة لمادة ما ودراسة الترتيب الذري لها [74]. إن الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية محددة وتقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة كاما، إذ أن أطوالها الموجية تتراوح بين  $0.1-10 \text{ \AA}$  لذلك نفضل استخدامها في معظم تجارب الحيود البلوري وبشكل عام فإن الحيود يعتمد على التركيب البلوري والطول الموجي للأشعة المستخدمة أي أن الطول الموجي يجب أن يكون مساويا أو مقاربا لثابت الشبكة [75]، ومن دراسة أنماط حيود الأشعة السينية يمكن تمييز أشباه الموصلات البلورية عن العشوائية، إذ أن نمط الحيود يكون على هيئة حلقات عريضة ضعيفة الإضاءة ومتحدة المركز للمواد العشوائية كما في الشكل (10-2a)، وعلى هيئة نقاط مضيئة حادة في المواد أحادية التبلور كما في الشكل (10-2b) وعلى هيئة حلقات رفيعة ذات إضاءة حادة متداخلة ومتحدة المركز في المواد متعددة التبلور كما في الشكل (10-2c) [76].



الشكل (10-2) حيود الأشعة السينية للمواد البلورية ومتعددة التبلور والعشوائية [76].  
a : عشوائية b : أحادية التبلور c : متعددة التبلور.

ويحصل الحيود في الأشعة السينية بشرط أن يكون فرق المسار للأشعة الساقطة والمنعكسة مساوياً لطول موجة واحدة أو عدد كامل ( $n\lambda$ ) من أطوال الموجات، كما في الشكل (11-2)، ويصف قانون براغ (Bragg's Law) هذا الحيود بالمعادلة الآتية:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta_B \quad \dots\dots\dots (15-2)$$

إذ أن:-

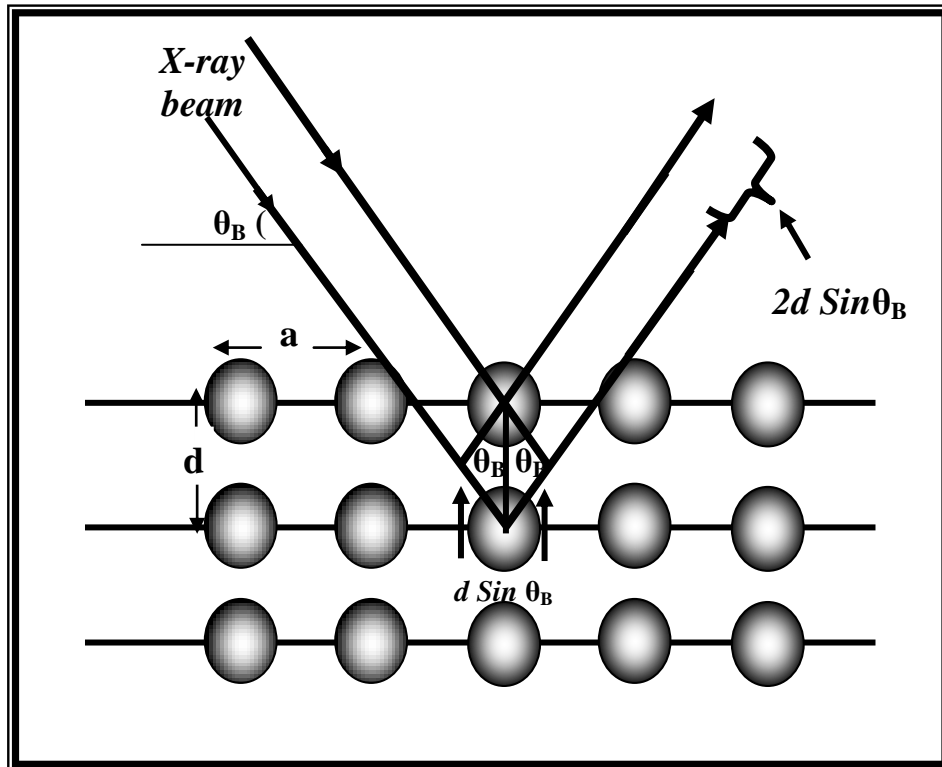
$n$ : مرتبة الحيود

$\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية الساقطة

$d$ : المسافة البينية بين مستويين متتاليين

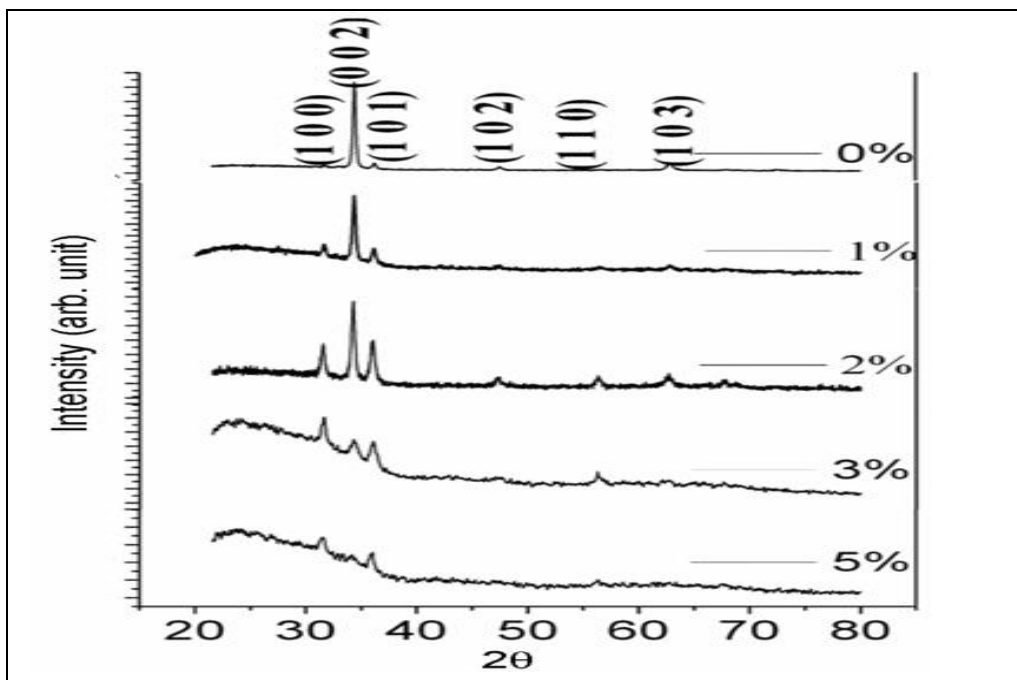
$\theta_B$ : زاوية براغ (Bragg's Law)

عند تسليط أشعة سينية ذات طول موجي أحادي لمدى من الزوايا على سطح الغشاء سوف تظهر قمم نتيجة لانعكاسات براغ عن السطوح البلورية المتوازية



الشكل (11-2) المستويات البلورية لقانون براغ [77].

ويوضح الشكل (12-2) قمم حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الخارصين المشوية بالإنديوم (ZnO:In) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري عند درجة حرارة القاعدة (T=380°C) وبنسب تشويب (0،1،2،3،5%)، إذ نلاحظ أن الأغشية ذات تركيب متعدد التبلور [44].



الشكل (12-2) قمم حيود الأشعة السينية لأغشية (ZnO:In) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري [44].

### (Structure Parameters)

### (2-8-2) المعلمات التركيبية

### (Lattice Constants)

### (1-2-8-2) ثوابت الشبكة

تم حساب ثوابت الشبكة ( $a_0$ ) و ( $c_0$ ) للتركيب السداسي، ( $a=b$ ) باستخدام العلاقة الآتية [78]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} \right) + \frac{l^2}{c_0^2} \quad \dots\dots\dots (16-2)$$

معاملات ميلر : hkl

(Average Grain Size)

(2-2-8-2) معدل الحجم الحبيبي (G)

يمكن حساب معدل الحجم الحبيبي أو (معدل الحجم البلوري) لأغشية (ZnO) باستخدام علاقة شرر (Scherrer formula) [30]:

$$G = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \dots\dots\dots (17-2)$$

إذ إن:-

B: عرض المنحني عند منتصف القمة (FWHM) (Full Width at Half Maximum)  
 يقاس بالوحدات نصف القطرية.  
 θ: زاوية حيود براغ.

(Texture Coefficient)

(3-2-8-2) عامل التشكيل (Tc)

يستخدم عامل التشكيل لوصف الاتجاه السائد للأغشية الرقيقة [79]، إذ إن قيمته الأعلى من واحد أو أكثر تؤكد أن النمو البلوري للمستويات المفضلة (الأغلب) تكون ضمن هذا الاتجاه، إما الأقل من واحد فهي متعددة التبلور ولكن باتجاهات غير موحدة [32] ويمكن حساب عامل التشكيل وفق العلاقة الآتية [30]:

$$Tc(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \dots\dots\dots (18-2)$$

إذ إن:-

N : عدد القمم الظاهرة في حيود الأشعة السينية (XRD)  
 I (hkl) : الشدة النسبية المقاسة للمستوي (hkl)  
 I<sub>0</sub>(hkl) : الشدة القياسية للمستوي (hkl) المأخوذ من بطاقة (JCPDS)

**(4-2-8-2) المطاوعة المايكروية**

**(Micro Strain)**

التشوهات في البلورة قد تؤدي إلى تغيير في المسافة البينية (d) إذ تتأثر قيمة (d) بتوسع أو إنضغاط الشبكة الذي يؤدي إلى إزاحة الذرات عن موقع الشبكة الأصلي [80]. ويمكن حساب المطاوعة المايكروية من العلاقة الآتية [81]:

$$S = [ |C_{JCPDS} - C_{XRD}| / C_{JCPDS} ] \times 100 \quad \dots\dots\dots (19-2)$$

إذ إن:-

$C_{JCPDS}$ : مقدار ثابت الشبكة القياسي. (من بطاقة JCPDS)

$C_{XRD}$ : مقدار ثابت الشبكة المستخرج عملياً (عن طريق جهاز حيود الأشعة السينية (XRD))

**(5-2-8-2) كثافة الانخلاع وعدد البلورات**

**(Dislocation Density and Number of Crystallites)**

كثافة الانخلاع تمثل عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة مساحة في البلورة [82]، وبمعرفة الحجم الحبيبي (G) يمكن حساب كثافة الانخلاع ( $\delta$ ) الناتجة عن الحجم الحبيبي من العلاقة الآتية [83]:

$$\delta = 1/G^2 \quad \dots\dots\dots (20-2)$$

أما عدد البلورات ( $N_0$ ) لوحدة المساحة فيتم حسابه وفق العلاقة الآتية [83]:

$$N_0 = t / G^3 \quad \dots\dots\dots (21-2)$$

**(Optical Properties)**

**(9-2) الخصائص البصرية**

تعد دراسة الخصائص البصرية لأشباه الموصلات ذات أهمية كبيرة لتطبيقاتها في النبائط الإلكترونية [84]، لكونها تزودنا بالكثير من المعلومات عن نوعية الإنتقالات الإلكترونية التي تحدث في المادة بالإضافة إلى تركيب حزم الطاقة وكذلك تصف الخواص المميزة التي تحدث تفاعل الضوء مع المادة [85].

**(Fundamental Absorption Edge)**

**(1-9-2) حافة الامتصاص الأساسية**

تمثل الزيادة السريعة بمعدل الامتصاص عندما تكون طاقة الاشعاع الممتصة مساوية تقريباً لفجوة الطاقة، ففي المواد البلورية تمثل حافة الامتصاص أقل فرق بالطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل، إذ تكون حادة (Sharp) في أشباه الموصلات أحادية التبلور في حين تكون أقل حدة في أشباه الموصلات المتعددة التبلور [86،84،51].

**(Absorption Coefficient)**

**(2-9-2) معامل الامتصاص**

يعرّف معامل الامتصاص على إنه نسبة النقصان في فيض طاقة الاشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، وان معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) يمكن وصفه بعلاقة (Lambert) الآتية [87,85]:

$$I_t = I_0 e^{-\alpha t} \dots\dots\dots (22-2)$$

إذ إن :-

$I_t$  : شدة الضوء النافذ

$I_0$  : شدة الضوء الساقط

$t$  : (السمك) المسافة التي يقطعها الضوء

$(\alpha)$  : معامل الامتصاص ويقاس بوحدات ( $cm^{-1}$ )

ويحل المعادلة (22-2) نحصل على:

$$\alpha t = 2.303 \text{ Log}_{10}(I_0 / I_t) \quad \dots\dots\dots (23-2)$$

إذ إن المقدار  $\text{Log}_{10}(I_0 / I_t)$  يمثل (A) وهي امتصاصية الغشاء الرقيق. وأن شدة الأشعة الساقطة تتناقص بشكل أسي ( $e^{-\alpha t}$ ) خلال المادة، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون الساقط وعلى خواص شبه الموصل من حيث معامل الامتصاص ونوع الإنتقالات الإلكترونية وفجوة الطاقة له [88]، أن تحديد قيمة معامل الامتصاص يساعد على معرفة طبيعة الإنتقالات الإلكترونية فإذا كانت قيمة  $\alpha$  عالية أي إن  $(\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1})$  فذلك يعني احتمالية حدوث إنتقال إلكتروني مباشر، في حين تدل قيمة  $\alpha$  القليلة أي بمعنى  $(\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1})$  على احتمالية حدوث إنتقال إلكتروني غير مباشر، ويمكن حساب معامل الامتصاص من العلاقة الآتية [89]:

$$\alpha = 2.303 A / t \quad \dots\dots\dots (24-2)$$

**(Electronic Transitions)**

**(3-9-2) الإنتقالات الإلكترونية**

تقسم الإنتقالات الإلكترونية على نوعين :-

**(Direct Transition)**

**(1-3-9-2) الإنتقالات المباشرة**

يكون في الإنتقال المباشر قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة (k) أي إن  $(\Delta k=0)$  والانتقال يكون عمودياً للإلكترون إذ يتحقق قانونا حفظ الطاقة والزخم [90،54]، وفي هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عند  $(h\nu = E_g^{opt})$  وهذا النوع يحدث دون تغيير ملحوظ في الزخم، وهناك نوعان من الإنتقالات المباشرة فعند حدوث الإنتقال بين أعلى وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي فإنه يسمى بـ(الإنتقال المباشر المسموح) (Direct Allowed Transition)، أما عند حدوث الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي فإنه يسمى بـ(الإنتقال المباشر الممنوع) (Direct Forbidden Transition)، ويمكن حساب معامل الامتصاص لهذا النوع من الإنتقالات من العلاقة الآتية (Relationship Taos) [91،84]:

$$\alpha hv = B_0 (hv - E_g^{opt})^r \dots\dots\dots (25-2)$$

إذ إن :-

r : معامل أسّي يحدد نوع الانتقال

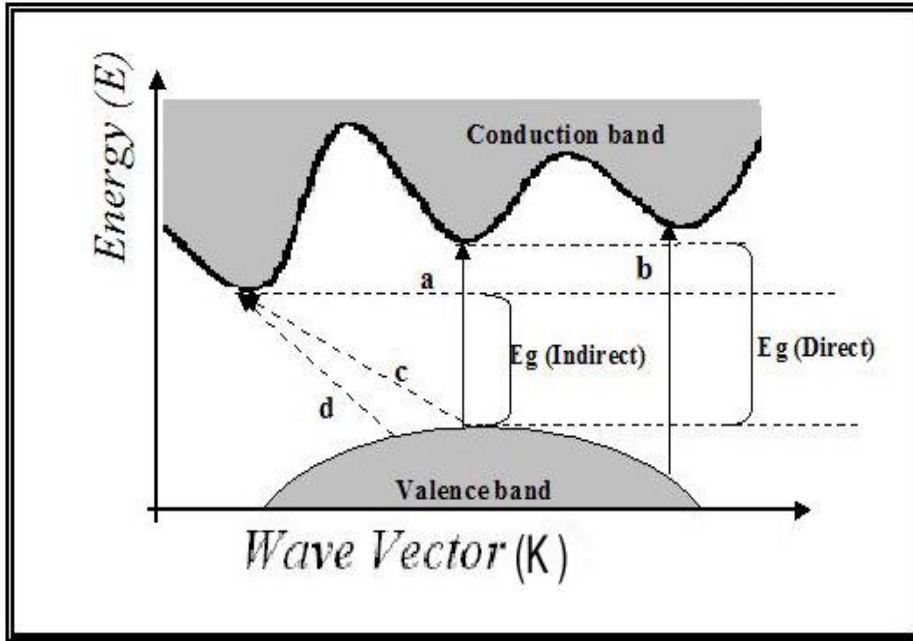
B<sub>0</sub> : ثابت يعتمد على طبيعة المادة

E<sub>g</sub><sup>opt</sup> : تمثل فجوة الطاقة البصرية بوحدات (eV)

hv : طاقة الفوتون الساقط بوحدات (eV)

فإذا كان (r=1/2) يكون الانتقال مباشراً مسموحاً، أما إذا كان (r=3/2) فإن الانتقال يكون

مباشراً ممنوعاً [60]. وكما في الشكل (13-2)



الشكل (13-2) أنواع الانتقالات الإلكترونية [60].

(a) إنتقال مباشر مسموح (b) إنتقال مباشر ممنوع

(c) إنتقال غير مباشر مسموح (d) إنتقال غير مباشر ممنوع



(Indirect Transitions)

(2-3-9-2) الانتقالات غير المباشرة

يقصد بها الإنتقالات التي يكون فيها قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في مناطق مختلفة لفضاء متجه الموجة (k)، ويكون الإنتقال غير عمودي ولا تتساوى قيمة متجه الموجه للإلكترون قبل الإنتقال وبعده ( $\Delta k \neq 0$ ) ويصاحب هذا الإنتقال تغيير في زخم البلورة بسبب تغير زخم الإلكترون المنتقل، وهذا النوع من الإنتقالات يحدث بمساعدة الفونون من أجل حفظ الزخم (Conservation of Momentum) الناتج عن تغير متجه الموجة (Wave Vector) للإلكترون فعندما تكون الإنتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل فإنه يسمى بـ(الإنتقال غير المباشر المسموح) أما إذا كان الإنتقال بين نقاط مجاورة لأعلى وأوطأ نقطة في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل على التوالي فإنه يسمى بـ(الإنتقال غير المباشر الممنوع) [92،90،54]:

$$\alpha h\nu = B_1 (h\nu - E'_g{}^{opt.} \pm E_{ph})^r \quad \dots\dots\dots (26-2)$$

إذ إن :-

(r=2) : في الإنتقالات غير المباشرة المسموحة ، (r=3) : في الإنتقالات غير المباشرة

الممنوعة. كما في الشكل (13-2)

$B_1$  : ثابت يعتمد على نوع المادة

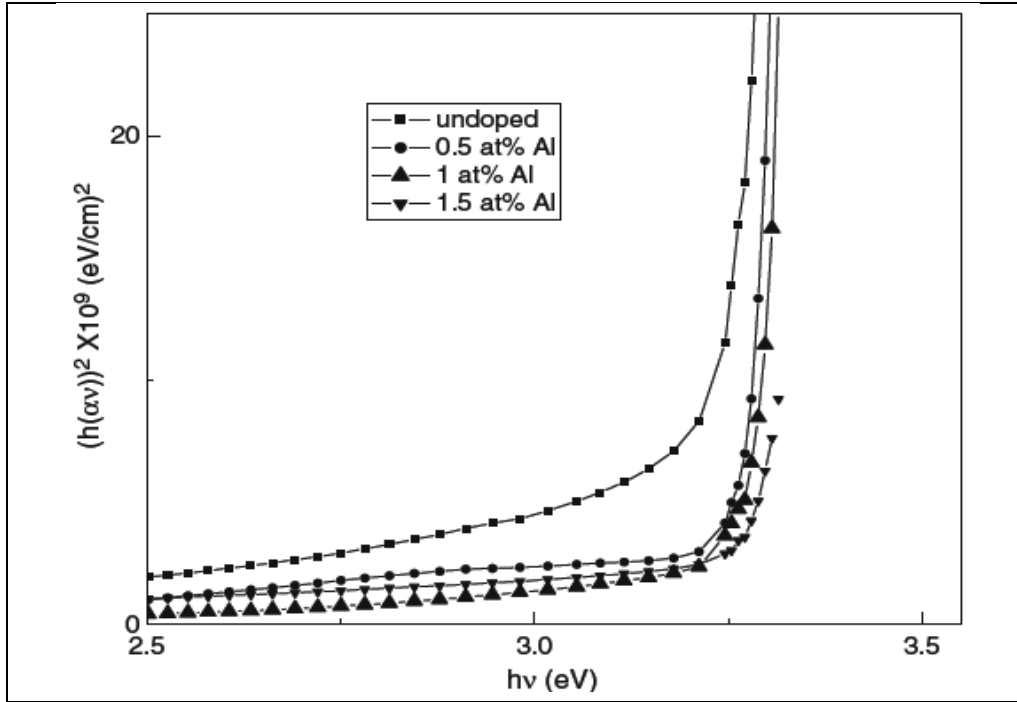
$E'_g{}^{opt}$  : فجوة الطاقة البصرية للإنتقال غير المباشر المسموح بوحدات (eV)

$E_{ph}$  : طاقة الفونون المساعد بوحدات (eV)

الإشارة (-) : تعني امتصاص فونون

الإشارة (+) : تعني انبعاث فونون

يبين الشكل (14-2) تغيير  $(\alpha h\nu)^2$  مع طاقة الفوتون (hv) لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالألمنيوم (Al) والمرسبة على قواعد زجاجية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، ويتبين من الشكل أن فجوة الطاقة البصرية للأغشية المحضرة تزداد بزيادة نسبة التشويب بالألمنيوم مشيراً إلى أن نوع الإنتقال مباشر مسموح [46].



الشكل (14-2)  $(\alpha hv)^2$  مع طاقة الفوتون  $(hv)$  لأغشية  $(ZnO:Al)$  المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي [46].

### (Urbach Energy)

### (4-9-2) طاقة اورباخ

تمثل طاقة ذبول اورباخ عدد المستويات داخل فجوة الطاقة البصرية والتي تساوي مقلوب الميل الناتج من رسم العلاقة بين  $(Ln\alpha)$  و  $(hv)$ ، ويلاحظ تناقص قيمتها عند الدرجات الحرارية العالية [91]، طاقة ذبول اورباخ تقيم من منطقة الامتصاص الأسية ففي هذه المنطقة يكون  $cm^{-1} (1 < \alpha < 10^4)$  إذ إن حافة الامتصاص تزداد أسياً وذلك نتيجة حدوث زيادة تدريجية في الامتصاص تمتد لبضعة (إلكترون- فولت) وهذه الحافة تدعى بحافة اورباخ (Urbach edge) وتحسب من العلاقة الآتية [93،90]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_U}\right) \quad (27-2) \dots\dots\dots$$

إذ إن :-

$\alpha$  : معامل الامتصاص

$\alpha_0$  : ثابت التناسب

$E_U$  : طاقة اورباخ

وعند هذه المنطقة تكون الإنتقالات من المستويات الممتدة في قمة حزمة التكافؤ إلى المستويات الموضعية في حزمة التوصيل وكذلك من المستويات الموضعية في حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في قعر حزمة التوصيل [94]، والمعادلة أعلاه تصف الانتقالات البصرية بين المستويات المشغولة في ذبول حزمة التكافؤ الى المستويات غير المشغولة لحافة حزمة التوصيل [41].

### (Optical Constants) الثوابت البصرية (5-9-2)

### (Absorption) الامتصاصية (A) (1-5-9-2)

وهي النسبة بين الشدة الممتصة ( $I_A$ ) إلى الشدة الساقطة على النموذج ( $I_0$ ) [95] وكما في المعادلة الآتية:

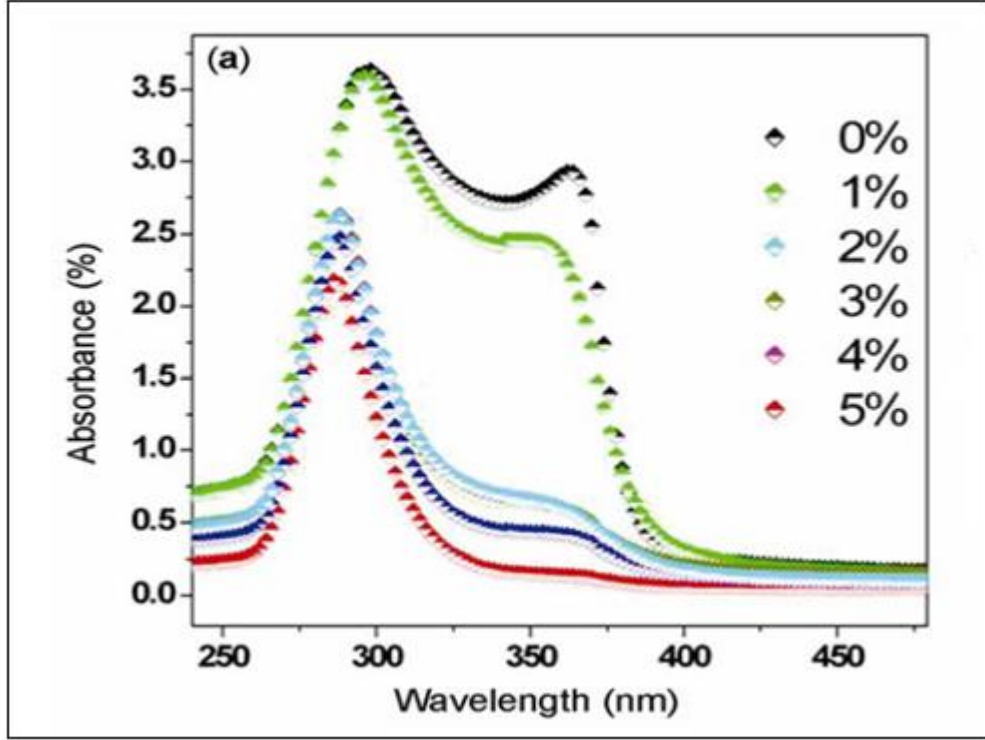
$$A = I_A / I_0 \quad \dots\dots\dots (28-2)$$

وتتمثل علاقة النفاذية مع الامتصاصية بالعلاقة الآتية [96]:

$$A = \log_{10} (1/T) \quad \dots\dots\dots (29-2)$$

$$T = e^{-2.303A} \quad \dots\dots\dots (30-2)$$

يوضح الشكل (2-15) منحنى الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالإنديوم (In)، ومن ملاحظة الشكل يتبين إن الامتصاصية تقل بزيادة نسبة التشويب [44].



الشكل (15-2) منحنى الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالإنديوم (In) [44].

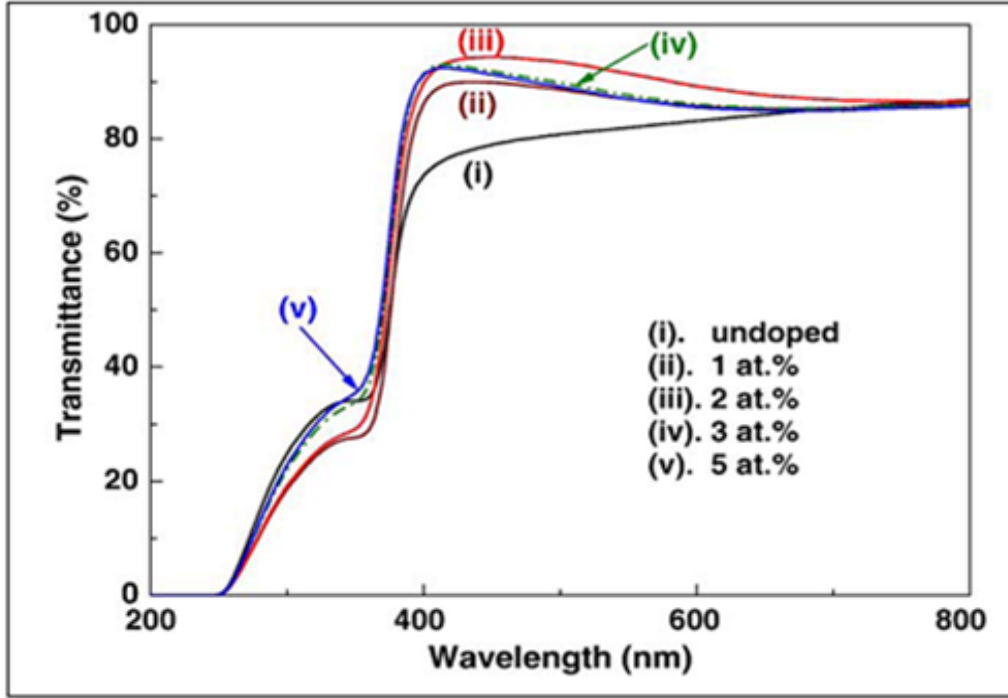
**(Transmission)**

**(T) النفاذية (2-5-9-2)**

وهي النسبة بين شدة الضوء النافذ ( $I_t$ ) الى شدة الضوء الساقط ( $I_0$ ) على الأنموذج وتحسب من العلاقة الآتية [95]:

$$T = I_t / I_0 \quad \dots\dots\dots (31-2)$$

يبين الشكل (16-2) طيف النفاذية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) النقية والمشوبة بالقصدير (Sn) والمحضرة بطريقة المحلول الغروي على قواعد زجاجية بدرجة حرارة ( $T_s = 500^\circ\text{C}$ )، فقد كانت نفاذية الأغشية عالية عند الأطوال الموجية في المنطقة المرئية ولوحظ أن أفضل نفاذية للأغشية تكون عند نسبة التشويب (2%) [37].



الشكل (16-2) طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالمقصدير (Sn) [37].

**(Reflectance)**

**(R) الانعكاسية (3-5-9-2)**

يمكن أن تعرف الانعكاسية بأنها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس اثناء سقوط حزمة ضوئية ذو طول موجي معين على سطح ما إلى شدة الشعاع الساقط [97]. وتحسب من العلاقة الآتية [87]:

$$R = \frac{(n_o - 1)^2 + k_o^2}{(n_o + 1)^2 + k_o^2} \quad \text{..... (32-2)}$$

اذ إن :-

$n_o$ : معامل الانكسار

$k_o$ : معامل الخمود

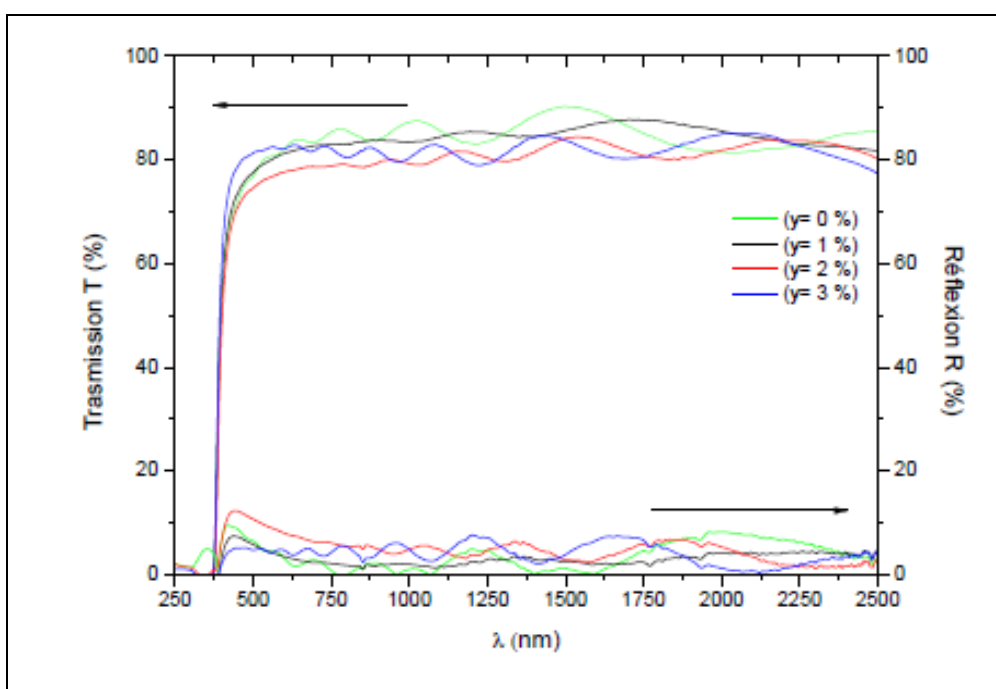
ويمكن حساب قيمة الانعكاسية من خلال توفر قيمة كل من النفاذية والامتصاصية، وبموجب قانون حفظ الطاقة ومن العلاقة الآتية [98]:

$$A+T+R = 1 \quad \text{..... (33-2)}$$

وتتمثل علاقة النفاذية بالانعكاسية من خلال المعادلة الآتية [48]:

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha t} \dots\dots\dots (34-2)$$

الشكل (17-2) يوضح النفاذية والانعكاسية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الزنك غير المشوبة والمشوبة بالألومنيوم (Al) وبنسب تشويب مختلفة (1،2،3%)، والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية عند درجة حرارة (420°C)، أن التشويب بـ (Al) أدى الى زيادة قيم النفاذية ونقصان قيم الانعكاسية في المنطقة المرئية [43].



الشكل (17-2) التغير في النفاذية والانعكاسية كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالألومنيوم (Al) [43].

**(Refractive Index)**

**(4-5-9-2) معامل الانكسار (n<sub>0</sub>)**

هو النسبة بين سرعة الضوء في الفضاء الحر (c) إلى سرعته في الوسط (v)، وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (n\*) [49] ويعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها إذ يتغير تبعاً لتغير الحجم الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري نفسه للمادة [99]:

$$n^* = c / v \quad \dots\dots\dots (35-2)$$

ويمكن التعبير عن معامل الانكسار كدالة للطول الموجي بالعلاقة الآتية [8]:

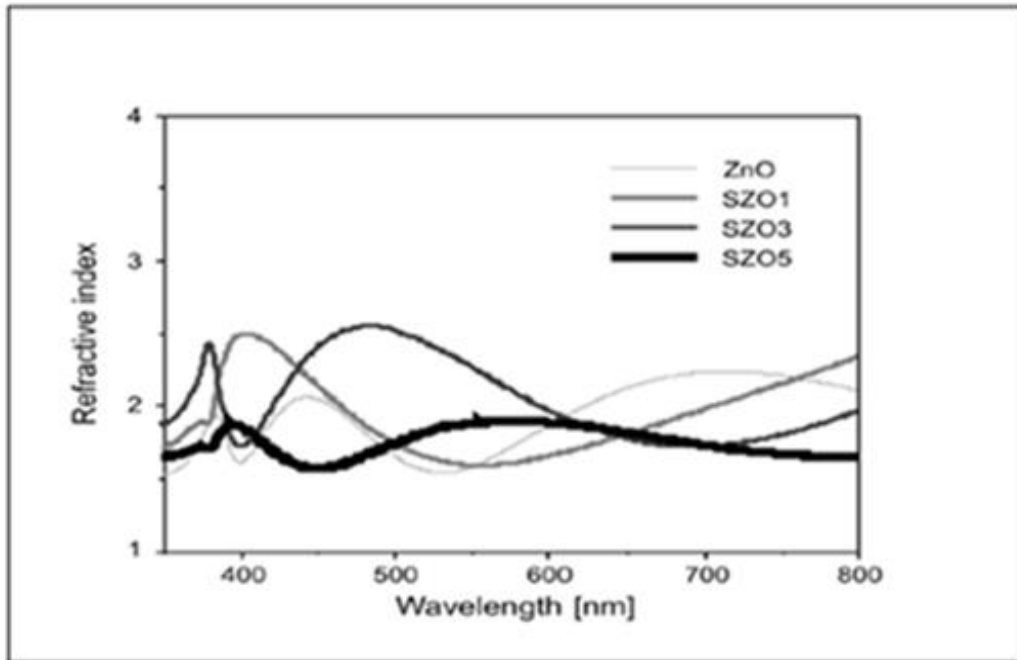
$$\dots\dots\dots (36-2) \quad n_o = \left[ \frac{(1+R)^2}{(1-R)^2} - (k_o^2 - 1) \right]^{1/2} + \frac{(1+R)}{(1-R)}$$

إذ إن :-

v, c : سرعة الضوء في الفراغ وفي الغشاء الرقيق على التوالي

k<sub>o</sub> : يمثل معامل الخمود

الشكل (18-2) يبين التغير في معامل الانكسار مع الطول الموجي لغشاء أوكسيد الخارصين (ZnO) النقي والمشوب بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة، والمحضّر على قواعد زجاجية عند درجة حرارة (450°C) بطريقة عمليات التحلل، حيث أن قيمة معامل الانكسار تقل بزيادة نسب التشويب، ووجد أن أفضل قيمة لمعامل الانكسار للأغشية عند نسبة تشويب (3%) [41].



الشكل (18-2) التغير في معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) [41].

(Extinction Coefficient)

(5-5-9-2) معامل الخمود ( $K_o$ )

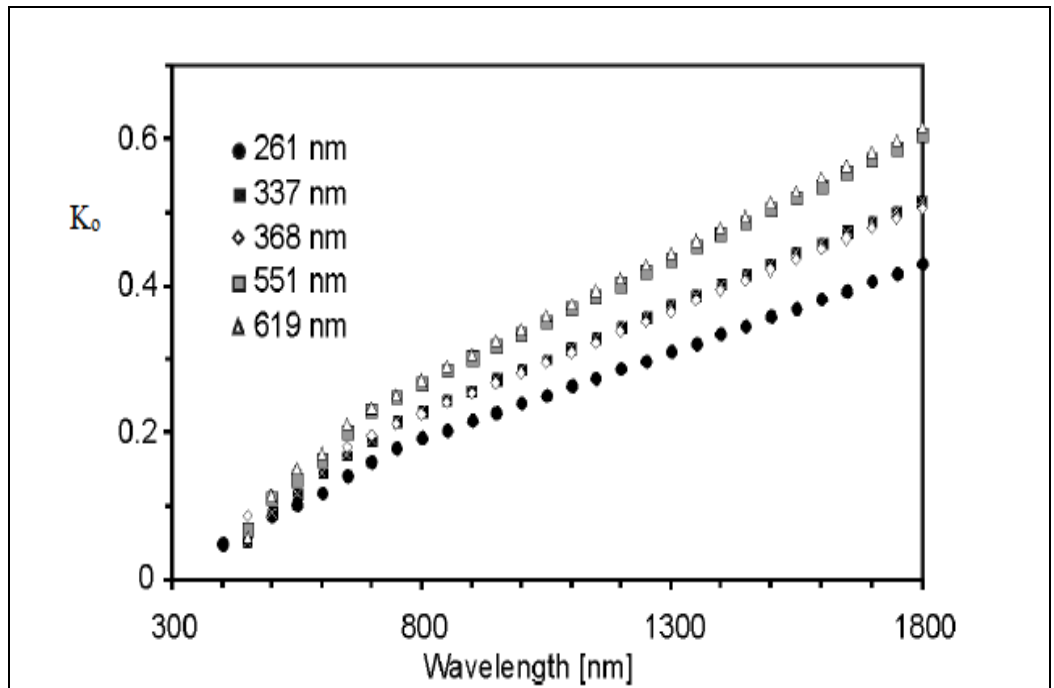
هو الخمود الحاصل في الموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة، أو كمية ما تمتصه إلكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة عليها، ويمكن حساب معامل الخمود للأغشية المحضرة قبل التشويب وبعده باستخدام المعادلة الآتية [86،6]:

$$k_o = \alpha\lambda/4\pi \quad \dots\dots\dots (37-2)$$

يسمى الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد ( $n^*$ ) (Complex Refractive Index) بـ (معامل الخمود)، كما موضح بالمعادلة:

$$n^* = c / v = n_o - ik_o \quad \dots\dots\dots (38-2)$$

يبين الشكل (19-2) تغيير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) النقية والمشوبة بالإنديوم (In) بنسبة تشويب (0.5%) وبأسماك مختلفة [33].



الشكل (19-2) يوضح تغيير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالإنديوم (In) [33].



(Dielectric Constant)

(6-5-9-2) ثابت العزل الكهربائي ( $\epsilon$ )

إن عملية فقدان الطاقة في المادة تحدث بسبب التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط نتيجة امتصاص هذه الشحنات طاقة الحزمة الضوئية الساقطة عليها، وما ينتج عنه من استقطاب لشحنات ذلك الوسط وهذا الاستقطاب يوصف بثابت العزل الكهربائي المعقد للوسط ( $\epsilon$ ) وهو يمثل من الناحية الفيزيائية استجابة إلكترونات المادة للمجال المغناطيسي الساقط ويعطى وفقاً للعلاقة الآتية [102-100]:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad \dots\dots\dots (39-2)$$

إذ إن :-

$\epsilon$  : ثابت العزل الكهربائي المعقد.

$\epsilon_1$   $\epsilon_2$  : الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل على التوالي.

ويرتبط ثابت العزل الكهربائي المعقد بمعامل الانكسار بصيغته المعقدة بالعلاقة الآتية:

$$\epsilon = (n^*)^2 \quad \dots\dots\dots (40-2)$$

وبالتعويض عن قيمة كل من  $\epsilon$ ,  $n^*$  نحصل على :

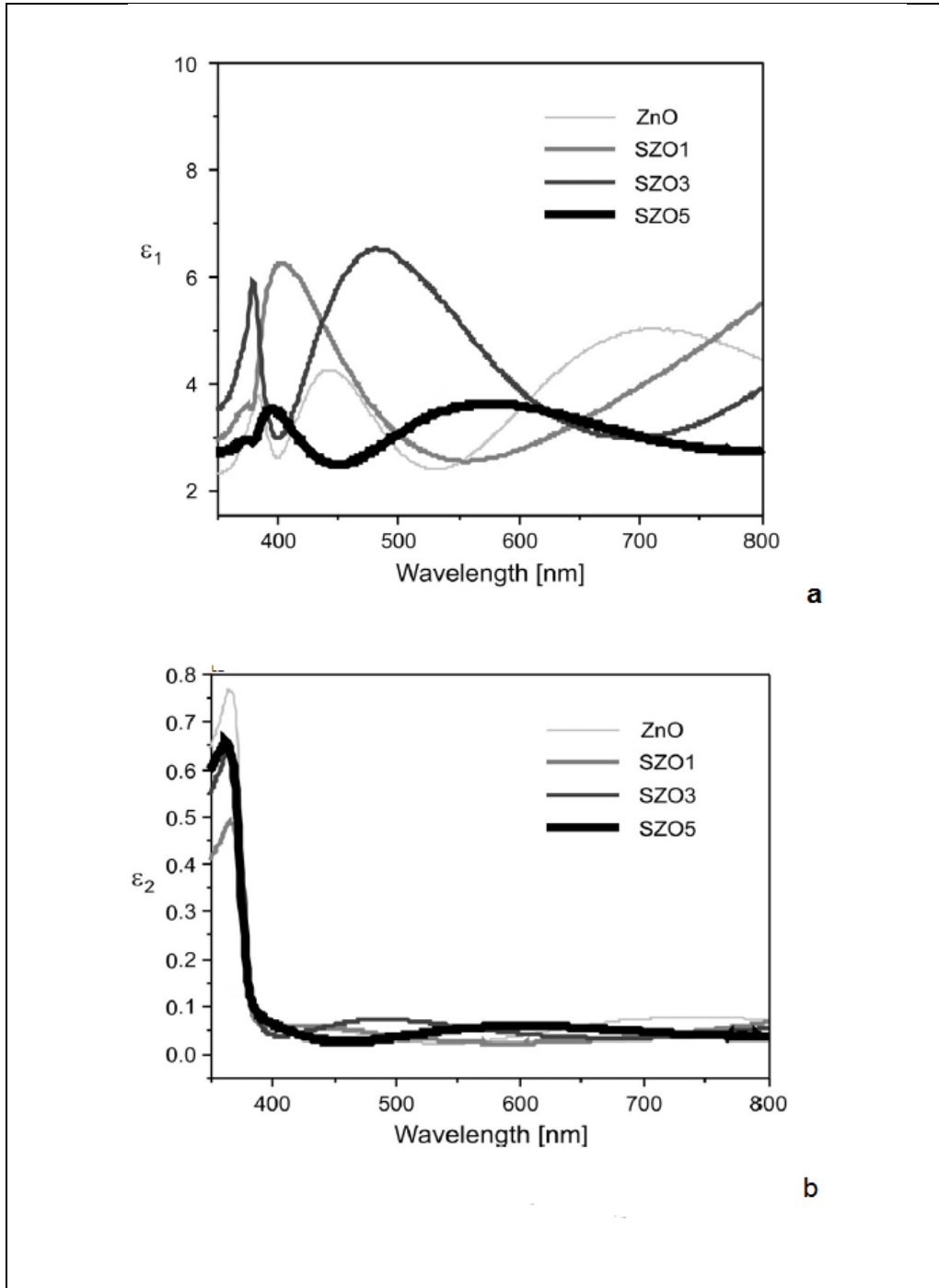
$$\epsilon_1 - i\epsilon_2 = (n_0 - ik_0)^2 \quad \dots\dots\dots (41-2)$$

ومن المعادلة (42-2) يمكن كتابة الجزء الحقيقي والجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي بالشكل الآتي:

$$\epsilon_1 = n_0^2 - k_0^2 \quad \dots\dots\dots (42-2)$$

$$\epsilon_2 = 2 n_0 k_0 \quad \dots\dots\dots (43-2)$$

يبين الشكل (20-2) تغير الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) النقية والمشوبة بالقصدير (Sn) والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري [41].



الشكل (20-2) ثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري (a) الجزء الحقيقي (b) الجزء الخيالي [41].

(Optical conductivity)

(7-5-9-2) التوصيلية البصرية ( $\sigma$ )

تعرف التوصيلية البصرية بأنها ظاهرة حصول زيادة في عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه موصل، ويمكن إيجاد التوصيلية البصرية وفق العلاقة الاتية [103]:

$$\sigma = \alpha n_o c / 4\pi \quad \dots\dots\dots (44-2)$$

إذ إن:-

$C$  : سرعة الضوء

وحدات التوصيلية البصرية هي ( $s^{-1}$ )

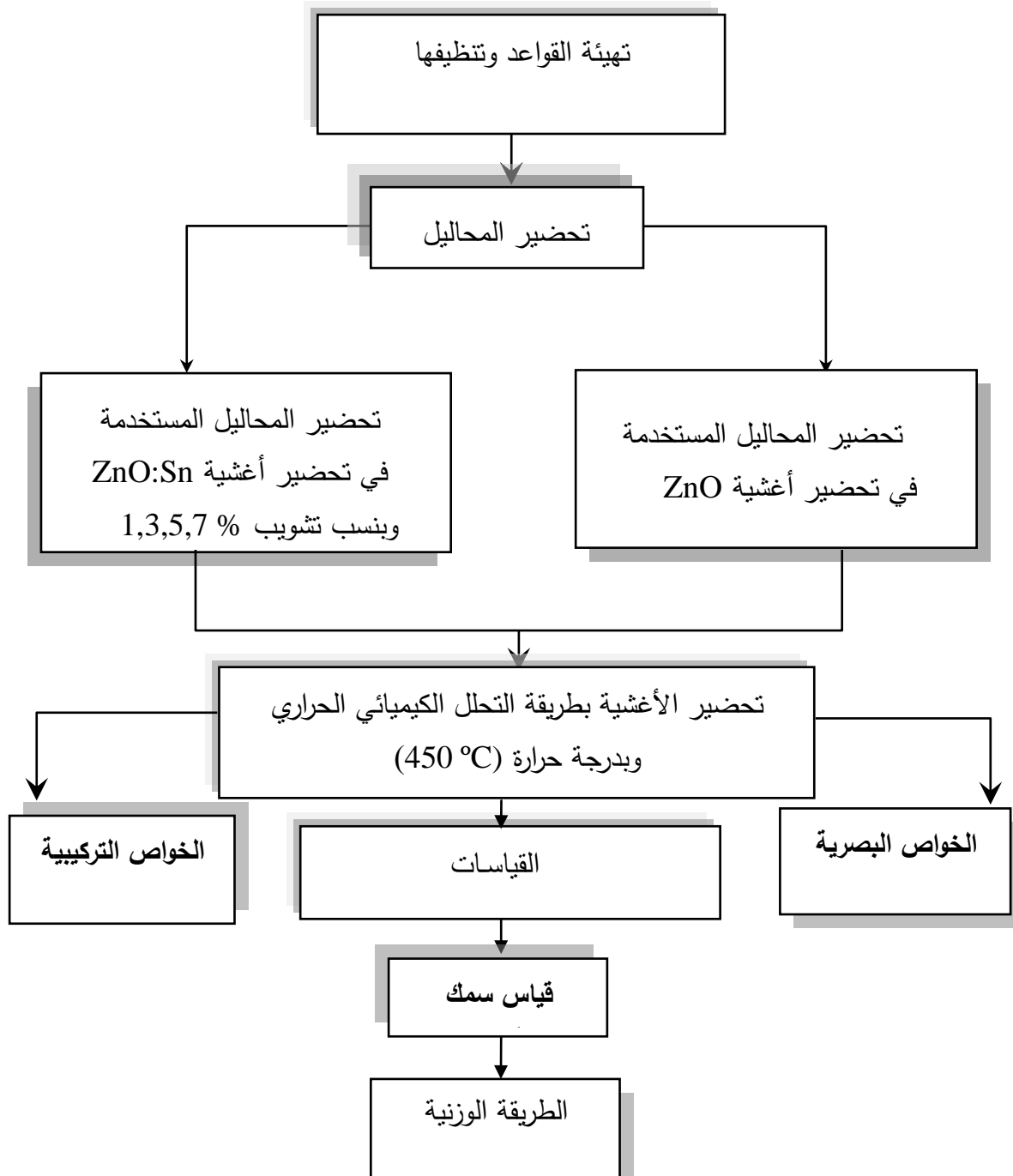
الفصل الثالث

Experimental Part

## (Introduction)

## (1-3) المقدمة

يتناول هذا الفصل الجانب العملي، ويتضمن وصفاً عاماً للأجهزة المستخدمة في العمل وطريقة تحضير غشاء (ZnO) النقي والمشوب بالقصدير (Sn)، والعوامل المؤثرة في طريقة تحضير هذه الأغشية، والأجهزة المستخدمة لتشخيص طبيعتها والقياسات التي أجريت عليها، ويوضح الشكل (1-3) مخططاً للخطوات المتبعة في الجانب العملي.



الشكل (1-3) مخططاً للخطوات المتبعة في الجانب العملي

### (2-3) طريقة التحلل الكيميائي الحراري

#### (Chemical Spray pyrolysis Method)

تطورت طرائق تحضير الأغشية الرقيقة نظراً للتطور العلمي والتقني والتطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة لذلك تم اختيار الطريقة المناسبة للعمل اعتماداً على عدة عوامل أهمها، نوع المادة المستخدمة ومجال استخدامها وكلفة التحضير، وتعد هذه الطريقة من أكثر الطرق الكيميائية شيوعاً في تحضير الأغشية الرقيقة وتتخلص هذه الطريقة برش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على قواعد ساخنة من الزجاج أو الكوارتز وبدرجة حرارة معينة اعتماداً على نوع المادة المستعملة، إذ يتكون الغشاء الرقيق بالتفاعل الكيميائي الحراري بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة [10، 104]. وقد كان أول من استعمل هذه الطريقة عام (1959) هما الباحثان (Hottel and Anger) اللذان يعدان رائدي هذه الطريقة إذ قاما بترسيب غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم [105]. ولقد تم في هذا البحث تحضير أغشية من أكسيد الخارصين النقي والمشوب بالقصدير وبنسب مختلفة (1,3,5,7) % باستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري.

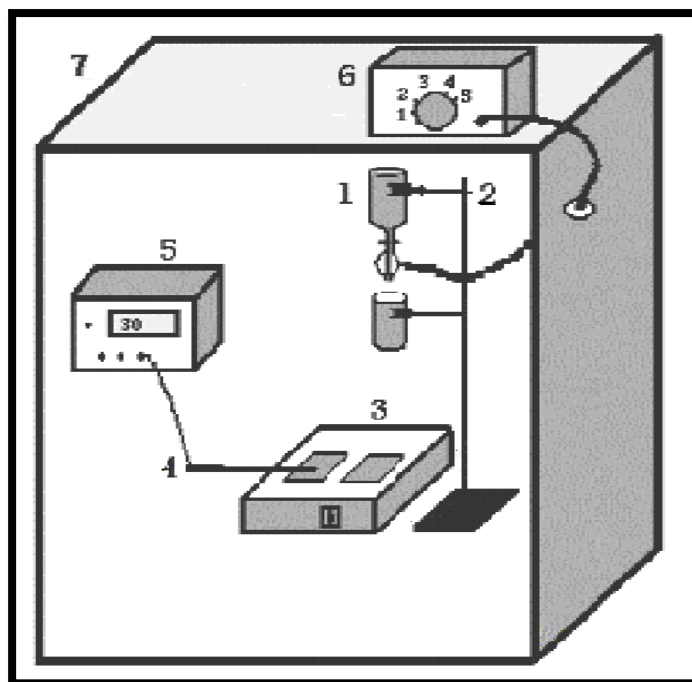
• ومن مميزات طريقة التحلل الكيميائي الحراري [106، 107]:

- 1- تعد طريقة اقتصادية لقلة تكلفة الاجهزة المستعملة في تحضير الاغشية.
- 2- تستعمل في تحضير أغشية بمساحات واسعة أكثر مما توفره الطرق الأخرى.
- 3- يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر، لها درجات انصهار مختلفة.
- 4- تعد طريقة ملائمة لتحضير أكاسيد وكبريتات المواد.
- 5- تمتاز الأغشية المحضرة بالتصاقها القوي مع القاعدة عند توفر الظروف الملائمة.
- 6- يمكن تحضير أغشية تمتاز باستقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع تغير درجة الحرارة.

### (3-3) منظومة التحلل الكيميائي الحراري

#### (Chemical Spray pyrolysis System)

منظومة التحلل الكيميائي الحراري تتكون من عدة أجهزة بسيطة نظمت بحيث يمكن من خلالها تحضير أغشية رقيقة على قواعد مختلفة وكما موضحة في الشكل (2-3).

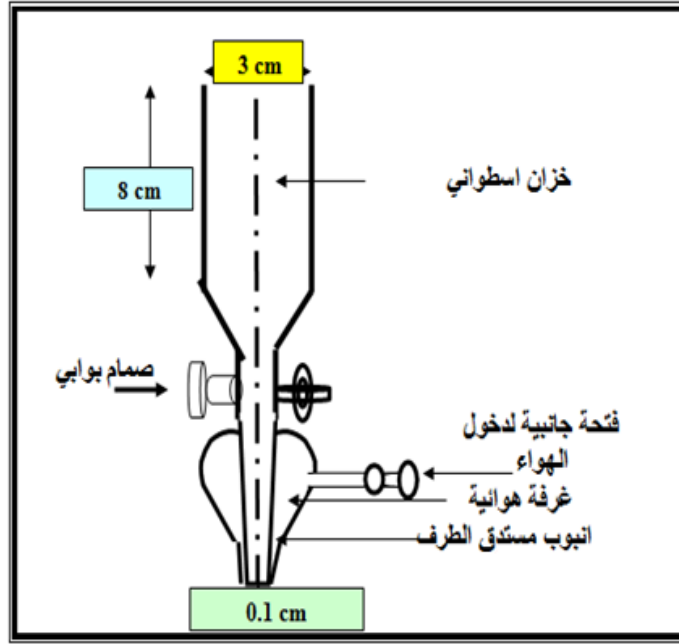


الشكل (2-3) منظومة التحلل الكيميائي الحراري المستخدمة في العمل  
 1-جهاز الرش 2- حامل معدني 3- مسخن كهربائي 4- مزوج حراري  
 5-عداد رقمي 6-مضخة هواء 7-غرفة التحضير

## (The Spray Nozzle)

### 1- جهاز الرش

يمثل الجزء الأساس في عملية الترسيب إذا تم تصنيعه محلياً من الزجاج الاعتيادي ويحتوي على خزان يوضع فيه المحلول المراد ترسيبه ويستوعب حوالي (100ml)، مفتوح من الاعلى بفتحة نصف قطرها (1.5cm)، وارتفاعه (8cm)، وله صمام الغرض منه التحكم بمقدار المحلول النازل الى أنبوبة شعيرية قطرها (0.1cm) وطولها (6cm)، وتحاط هذه الأنبوبة بغرفة زجاجية منتفخة ذات شكل مخروطي مغلقة من الأعلى لاتصالها بالأنبوبة الشعيرية ومفتوحة من الأسفل، وأن فتحة هذه الغرفة من الأعلى تحيط بفتحة الأنبوبة الشعيرية بنفس المستوى وتزود هذه الغرفة الهوائية بفتحة جانبية وذلك لدخول الهواء المضغوط إذ يخرج من الفتحة السفلى لها محيطاً بكافة جوانب فتحة الأنبوبة الشعيرية فيمتزج المحلول الخارج مع الهواء المضغوط ويكون بشكل رذاذ متناهٍ في الصغر وعلى هيئة مخروط رأسه عند الأنبوبة الشعيرية وقاعدته إلى الأسفل باتجاه المسخن المراد ترسيب الأغشية عليه، ويبلغ طول جهاز الرش ككل حوالي (20cm) والموضح في الشكل (3-3).



الشكل (3-3) مخطط توضيحي لجهاز الرش.

### (Holder of Sprayer Nozzle)

### 2- حامل جهاز الرش

يتم تثبيت جهاز الرش على ارتفاع معين بواسطة ماسك مثبت على حامل معدني إذ يمكن التحكم بارتفاع جهاز الرش عن سطح سخان الكهربائي الموضوع تحته والتحكم في وضع جهاز الرش بحيث تكون نهايته السفلى التي يخرج منها المحلول بوضع عمودي على القاعدة المراد الترسيب عليها ويثبت على الحامل وأسفل جهاز الرش قدح يستعمل لجمع السائل المناسب من جهاز الرش أثناء مدة الانتظار.

### (Air Pump)

### 3- المضخة الهوائية

تستخدم لدفع الهواء المضغوط إلى داخل الغرفة الزجاجية في جهاز الرش، وهي تحوي على منظم يتم من خلاله التحكم بضغط الهواء الداخل إلى الغرفة الزجاجية، وذلك لضمان نزول المحلول على القاعدة بشكل رذاذ دقيق جداً وبسرعة لا تسبب في برودة مفاجئة للقاعدة ولتلافي حدوث تشوه للغشاء المحضر، علماً إن المضخة المستخدمة هي من نوع (Geblase) مجهزة من شركة (Phywe) الألمانية.



## 4- المسخن الكهربائي

## (Electrical Heater)

يتم استخدام المسخن الكهربائي (المصنوع محلياً) لغرض التحكم بدرجة حرارة القاعدة الزجاجية المراد ترسيب الغشاء عليها و لرفع درجة حرارتها إلى درجة الحرارة المطلوبة للتفاعل، إذ أن التغير فيها يسبب تغير في طبيعة التركيب البلوري للمادة وبالتالي تغير في صفاتها الفيزيائية، وتم ربط المسخن الكهربائي بمجزأ الجهد (Potential Divider) والذي يستعمل للسيطرة على درجة حرارة القاعدة من خلال التحكم بمقدار الجهد الواصل للمسخن.

## 5- المزدوج الحراري

## (Thermocouple)

لمعرفة درجة حرارة القواعد الزجاجية الموضوعه على سخان الكهربائي، تم استعمال المزدوج الحراري وهو عبارة عن مجس حراري حساس موضوع على سطح السخان ويتصل بعداد رقمي (Digital) يؤشر مقدار درجة الحرارة بالمقياس المئوي وأن المزدوج الذي استعمل في هذا العمل من نوع (NiCr-Ni)Temp-Mebgerat مدى درجة حرارته من  $600^{\circ}\text{C}$  -  $1000^{\circ}\text{C}$  والمجهز من شركة (phywe) الألمانية.

## (4-3) تحضير الأغشية الرقيقة

## (Preparation of Thin Film)

## (1-4-3) تهيئة قواعد الترسيب

## (Creating rules of deposition)

القاعدة هي موقع التحلل للمادة إذ تكون المادة على شكل غشاء رقيق على تلك القاعدة لأجل دراسة الخواص البصرية والتركيبية لها، لقد إستخدمت قواعد من الزجاج الاعتيادي بأبعاد  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  وبسمك  $0.1 \text{ cm}$ ، إذ تم تنظيف القواعد الزجاجية للتخلص من الشوائب أو المواد العالقة عليها لأن وجود هذه الشوائب يؤثر في خواص الأغشية المحضرة، إذ هيأت وحضرت بخطوات متتابعة ومرتبطة مع بعضها الآخر وهي:-

1- قطع الشرائح الزجاجية إلى مربعات صغيرة وبحجم  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ .

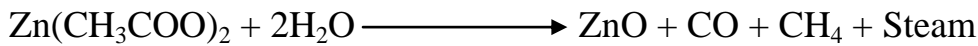
2- غسل القواعد جيداً بالماء الجاري للتخلص من العوالق الناتجة عن العوامل الجوية.

- 3- غسل القواعد بالماء المقطر إذ توضع في دورق يحتوي على الماء المقطر ويوضع في جهاز الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Cleaner) لمدة (10min).
- 4- مسك القاعدة الزجاجية بملقط خاص وغمرها في دورق يحوي على الأسيتون النقي نقاوته (99%) لإزالة أية آثار دهنية أو عوالق متبقية على سطحها ثم توضع في جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة (10min).
- 5- تجفف القواعد باستعمال قطعة نسيج خاصة بتنظيف العدسات البصرية والتي لا تترك أي شوائب على سطح القواعد الزجاجية.
- 6- يتم حفظ القواعد بحافظات مناسبة بعد حساب وزن كل قاعدة وتسجيله على الحافظة الخاصة بها.

### (2- 4-3) تحضير المحلول المستخدم في تحضير أغشية أكسيد الزنك (ZnO)

#### (Preparation of the solution used in the preparation of zinc oxide thin films)

لتحضير أغشية أكسيد الزنك (ZnO)، استخدمت مادة أسيتات الزنك المائية ذات اللون الأبيض والتي رمزها الكيميائي  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  ووزنها الجزيئي (219.49g/mol) والمجهز من شركة (Sharlo-Aspania)، حضر محلول أسيتات الزنك المائية بتركيز (0.1M) وذلك بإذابة (2.1949g) منها في (100ml)، مع إضافة بعض القطرات من حامض الهيدروكلوريك المركز وذلك لكي نحصل على محلول رائق خال من العوالق ومتجانس، وبعد رش المحلول وترسيبه على القواعد الزجاجية الساخنة بدرجة حرارة (450°C) نحصل على غشاء (ZnO) وفقاً للمعادلة الكيميائية الآتية [108]:



وقد استخدمت العلاقة التالية للحصول على الوزن المراد إذابته ضمن العيارية ادناه [109]:

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

إذ إن :-

M : التركيز المولاري (mol/l)

$W_t$  : الوزن المطلوب لإذابته (g)

$M_{wt}$  : الوزن الجزيئي للمادة (g/mol)

V : حجم الماء المقطر الذي تمت فيه الإذابة (ml)

ويخلط المحلول باستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) لمدة (15-20)min للتأكد من إذابة المادة في الماء المقطر بشكل تام، وبعد إكمال عملية الإذابة يتم الحصول على محلول (ZnO) العديم اللون .

### (3-4-3) تحضير المحلول المستخدم في التشويب

#### (Preparation of the solution used in Doping)

حضرت أغشية أكسيد الخارصين (ZnO) المشوبة بالقصدير (Sn)، باستخدام مادة كلوريدات القصدير المائية (Stanic Chloride Hydrated) ورمزها الكيميائي (SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) وهي عبارة عن مسحوق أبيض اللون سريع الذوبان بالماء، ووزنها الجزيئي (350.58g/mol)، والمجهزة من شركة (Limited Poole-England-General Purpose Reagent BDH)، ولتحضير المحلول تم إذابة (3.5058g) من كلوريد القصدير في (100 ml) من الماء المقطر ومن ثم يضاف إلى محلول أسيتات الخارصين وينسب حجمه مختلفة ويتم خلط المحلول باستخدام نفس التقنية السابقة. والجدول (1-3) يوضح النسب الحجمية التي تم استخدامها:

الجدول (1-3) النسب الحجمية للمحلول المستخدم في تحضير الأغشية.

اسيتات الخارصين Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O ml	كلوريد القصدير (SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O) ml	Percentage
100	0	Pure
99	1	1%
97	3	3%
95	5	5%
93	7	7%

**(4-4-3) العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة****(Factors affecting the preparation of thin films)****(Substrate Teperature)****1- درجة حرارة القاعدة**

إن لدرجة الحرارة تأثيراً واضحاً على تجانس الأغشية المرسبة وتماسكها وفي نوعية مادة الغشاء المرسب، إذ وجد إن انخفاض أو ارتفاع درجة حرارة القاعدة يؤثر كثيراً في طبيعة التفاعل الكيميائي الحاصل عليها والذي يستمد حرارته منها وبالتالي فإنه يؤثر على طبيعة المادة الناتجة بعد التفاعل، لذلك تم تثبيت درجة الحرارة لتكوين أغشية في أفضل حالاتها من التجانس [110]. وإن درجة حرارة القاعدة المستخدمة في هذا البحث ولمادة أكسيد الخارصين النقي هي (450°C).

**(Spray Rate)****2 - معدل الرش**

هو معدل رش حجم معين من المحلول في الدقيقة الواحدة ويؤثر معدل الرش على تجانس الغشاء، إذ وجد أن أفضل معدل ترسيب نحصل منه على أغشية متجانسة هو (10ml/min) ويتم التحكم بهذا المعدل عن طريق الصمام الموجود في جهاز الرش.

**(Spraying Period)****3- مدة الرش**

لتحضير الأغشية المطلوبة في هذه الدراسة تم تحديد مدة الرش ب(7sec) بعدها يكون توقف في الرش ولمدة (2min) ثم تعاد العملية مرة أخرى، إذ لا يمكن أن يكون الرش على القواعد الزجاجية دفعة واحدة تجنباً لبرودتها. ويعاد الرش بعد (2min) حتى تستعيد الشريحة الزجاجية حرارتها المطلوبة ومن ثم نضمن حصول نماء بلوري للمادة المرسبة، وتعاد هذه العملية لمرات عديدة وعلى الوتيرة نفسها للحصول على الغشاء المطلوب.

**(Air Pressure)****4- ضغط الهواء**

يتم تثبيت ضغط الهواء في جهاز الرش عند تحضير جميع الأغشية لكي يخرج المحلول من الأنبوبة الشعرية على شكل رذاذ دقيق حتى لا يتسبب في برودة القاعدة الزجاجية وتكسرها

وللحصول على غشاء متجانس للمادة المحضرة، إذ كان ضغط الهواء المستخدم في هذه الدراسة  $(10^5 \text{ N/m}^2)$ .

#### 5- المسافة العمودية

#### (Vertical Distance)

نعني بها المسافة العمودية من نهاية الأنبوبة الشعرية الى سطح القاعدة الزجاجية، للحصول على أفضل النتائج المطلوبة للأغشية إذ يكون الارتفاع العمودي بين القاعدة الزجاجية ونهاية الأنبوبة الشعرية مسافة  $(29 \pm 1 \text{ cm})$  تقريباً وفي هذا الارتفاع يكون رذاذ المحلول غير متجمع في بقعة واحدة وغير متطاير بعيداً عن القاعدة الزجاجية.

#### (5-4-3) ترسيب الأغشية الرقيقة

#### (Thin Films deposition)

يتم وضع القواعد الزجاجية على المسخن (Heater) في المنتصف تقريباً أسفل جهاز الرش بعد التأكد من أن المحلول يسقط بصورة عمودية على جميع أجزاء هذه القواعد، ويمكن الحصول على أغشية أكسيد الخارصين (ZnO) برش المحلول على قواعد ساخنة من الزجاج وبدرجة حرارة  $(450^\circ\text{C})$ ، وبفعل الحرارة يبقى غشاء أكسيد الخارصين على القاعدة، بعد ذلك يتم فتح صمام نزول المحلول في جهاز الرش والتحكم بكمية المحلول المناسب منه وصولاً إلى الكمية المطلوبة والتي يحسب منها معدل الرش، مع مراعاة وضع بيكر مقاوم للحرارة أسفل جهاز الرش لجمع المحلول النازل ومنع سقوطه على القواعد بشكل قطرات كبيرة مما قد يؤدي إلى تكسر القاعدة أو تشوه الغشاء، بعد ذلك يتم فتح المضخة الهوائية وتحريك البيكر الموجود تحت جهاز الرش جانباً وعندها تبدأ عملية الترسيب يرافقها ضبط زمن الرش باستعمال ساعة توقيت، ومن الضروري أيضاً أن تترك القواعد الزجاجية على المسخن الكهربائي لمدة نصف ساعة بعد إكمال عملية الرش وذلك للسماح للأغشية المحضرة بإكمال عملية الأكسدة (Oxidation) والنماء البلوري ولتجنب تكسر الغشاء عند محاولة رفع العينة بصورة مفاجئة عن سطح المسخن نتيجة لاختلاف درجات الحرارة .

**(5-3) قياس سمك الأغشية الرقيقة (Film Thickness Measurement)**

يعد السمك احد أهم معلمات الغشاء الرقيق المهمة لهذا توجد طرق كثيرة لقياس سمك الأغشية الرقيقة، وفي دراستنا الحالية تم استخدام الطريقة الوزنية اذ توزن القاعدة الزجاجية النظيفة بميزان كهربائي حساس من نوع (Mettler AE-160) ذي حساسية ( $10^{-4}$ g)، إذ إن وزن القاعدة قبل الرش يرمز له ( $W_1$ ) وبعد الرش ( $W_2$ ) ويكون فرق الوزن ( $\Delta W$ ) عبارة عن وزن مادة الغشاء المترسبة على القاعدة، ويمكن حساب سمك الغشاء ( $t$ ) الرقيق بتطبيق العلاقة الآتية [3].

$$t = (\Delta w / \rho \cdot S) \quad \dots\dots\dots (2-3)$$

إذ إن:-

$\rho$ : كثافة مادة غشاء أو أكسيد الخارصين غير المشوب ( $\text{g/cm}^3$ )

$S$ : مساحة الغشاء ( $\text{cm}^2$ )

في حالة الأغشية المشوبة فإن ( $\rho_{\text{total}}$ ) تمثل كثافة المواد الداخلة في تركيب الغشاء المشوب، والعلاقة الآتية تبين طريقة حساب الكثافة الكلية:

$$\text{الكثافة الكلية } (\rho_{\text{total}}) = (\text{كثافة مادة ZnO} \times \text{نسبتها في المحلول}) + (\text{كثافة مادة Sn} \times \text{نسبتها في المحلول})$$

**(6-3) القياسات البصرية (Optical Measurements)**

تمت القياسات البصرية بقياس طيفي الامتصاصية (Absorbance)، والنفاذية (Transmittance)، باستعمال مطياف (UV-Visible 1650 Spectrophotometer) المجهز من شركة (Shimadzu) اليابانية، لأجراء القياسات البصرية بمدى الأطوال الموجية (1100-190)nm والجهاز من نوع ذي الحزمتين، إحداهما تمر عبر الغشاء المراد إجراء القياس البصري له والأخرى تمر خلال الشريحة الزجاجية في شبك المرجع. في بحثنا هذا أخذت القياسات البصرية بمدى الأطوال الموجية (900-380)nm، كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) وبنسب مختلفة.

**(Structural Measurements)****(7-3) القياسات التركيبية**

لأجل معرفة طبيعة التركيب البلوري للأغشية المحضرة استخدمت عدة طرق منها:

**(1-7-3) قياسات المجهر البصري****(Optical Microscopy Measurements)**

تمت عملية الفحص بالمجهر البصري بعد الانتهاء من عملية الترسيب وذلك لمعرفة مدى صلاحية الأغشية لإجراء الفحوصات بواسطة المجهر البصري من نوع (Nikon Eclipse - ME600)، والذي يتصل بآلة تصوير (Attach with Digital Camera Nikon)، بقدرته (DxM1200)، والمزودة ببرمجيات حاسوب تعمل مع آلة تصوير (Providel with-Software Ac Camera res.2.26) لعرض الصور، وتم من خلاله التعرف على طبيعة سطوح الأغشية من حيث خلوها من الثقوب الإبرية والتشققات الدقيقة في الزجاج وتكتلات مادة الغشاء وكذلك تجانس سطح الغشاء.

**(2-7-3) قياسات حيود الأشعة السينية****(X- Ray Diffraction Measurements)**

لدراسة نمط حيود الأشعة السينية للأغشية المستخدمة في هذا البحث، تم استخدام جهاز

توليد الأشعة السينية بالمواصفات الآتية:

**TYPE :** XRD-6000, SHIMADZU , JAPANESE ORIGIN

**TARGET:** Cu K $\alpha$

**WAVE LENTGTH:** (1.54060) Å

**SPEED:** (5) deg / min

**VOLTAGE:** (40) KV

**CURRENT:** (30) mA

**RANGE (2 $\theta$ ):** 20-60 deg

لأجل تشخيص طبيعة مادة الغشاء الرقيقة لأوكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوب وكذلك

معرفة تأثير إضافة الشائبة ونسب تشويب مختلفة على التركيب البلوري للأغشية المحضرة .

## (3-7-3) قياسات مجهر القوة الذرية

## (Atomic Force Microscopy Measurements (AFM))

هو أحد أنواع مجاهر المجس الماسح (Scanning Probe Microscopy) (SPM)، يستخدم هذا المجهر في مجال تقنية النانو لمعرفة تضاريس السطوح ذات الأبعاد النانوية والميكروية ورسمها وكما يستخدم في قياس مرونة الجزيئات النانوية والميكروية، ويستعمل عادة لقياس سطوح العوازل والموصلات كذلك ويزودنا بمعلومات في غاية الدقة عن خشونة السطح ومعدلها (Root Mean Square) (RMS)، وكذلك أحجام الحبيبات (Grains) وأعدادها، ويعتبر هذا المجهر متطوراً عن المجهر النفقي الماسح (STM)، اخترع مجهر القوة الذرية (AFM) من قبل العالمين (Gerber و Quate) في العام (1986) [111،70].

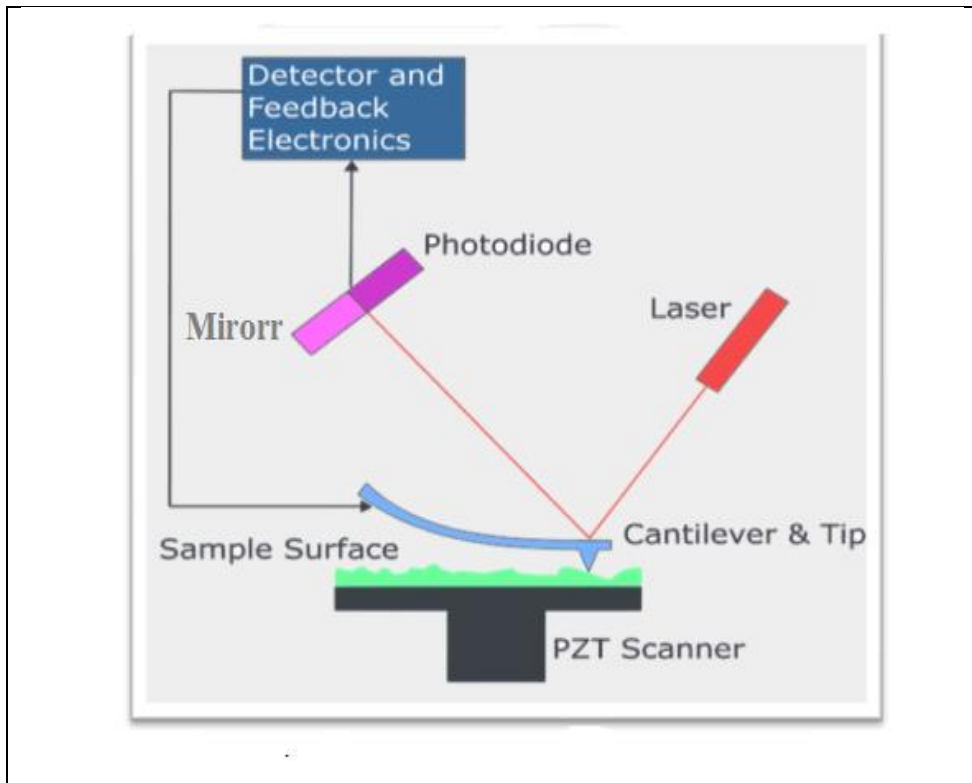
يتكون مجهر القوة الذرية (AFM) من ذراع (cantilever) في نهايته مجس (probe) مكون من رأس حاد يعرف بال (tip) يستخدم لمسح سطح العينة كما في الشكل (3-4)، وتكون الذراع مصنوعة من مادة السليكون أو نيتريد السليكون ( $Si_3N_4$ ) بنصف قطر في حدود بضع نانومترات، وعندما يقترب رأس المجس من سطح العينة تتولد قوة بين رأس المجس وسطح العينة تؤدي هذه القوة إلى انحراف في الذراع بناء على قوة هوك وقد تكون القوة المتبادلة قوة ميكانيكية أو قوة فاندرفال أو قوة شعيرية أو قوة كهروستاتيكية أو قوة مغناطيسية أو غيرها من أنواع القوة وهذا حسب نوع السطح الذي يتم دراسته، كما يمكن دراسة العدد من أنواع هذه القوة باستخدام مجسات خاصة وعندها يسمى المجهر باسمها مثل مجهر القوة المغناطيسية (magnetic force Microscopy) (MFM) أو مجهر المسح الحراري (scanning thermal microscopy) (STM)، تتم عملية مسح النموذج بعد وضعه على قاعدة قابلة للحركة على وفق مبدأ (Piezoelectric) تحرك العينة في الاتجاه (z) للحفاظ على قيمة ثابتة للقوة المتبادلة بين المجس وسطح العينة وكذلك تحريك العينة في البعدين (y،x)، وهناك أنواع أخرى من مجاهر القوة الذرية تستخدم (3) بلورات بيزوالكتريك كل بلورة مسئولة عن اتجاه من اتجاهات الحركة الثلاثة، وبعدها تقوم الإبرة (tip) ذات الأبعاد الميكروية بالمرور على السطح المراد مسحه، تكون هذه الإبرة مثبتة إلى حامل (cantilever) أفقي بينما تكون هي نفسها عمودية على هذا الحامل وعلى السطح



المراد مسحه وبعدها يتم اسقاط شعاع ليزري على الحامل الذي يرتفع وينخفض مع ارتفاع وانخفاض الإبرة وبالتالي مع تنوع تضاريس السطح من ارتفاع وانخفاض، ويجب أن يكون مسح المجس عند ارتفاع معين من سطح العينة لان ذلك يشكل خطورة على المجس بأن يصطدم بالسطح ولتجنب حدوث هذا يتم استخدام تغذية عكسية للتحكم في المسافة بين المجس وسطح العينة، وعندما يتم المسح تؤدي القوة المتبادلة الى انحراف في ذراع مجهر القوة الذرية ويقاس هذا الانحراف عن طريق انعكاس شعاع ليزري عن مرآة مثبتة على نهاية الذراع اذ يتم رصده على مصفوفة خطية من الفوتودايودات (Photodiodes) وفي النهاية نحصل على خريطة لمساحة تمثل طبوغرافية سطح العينة [111- 113].

وفي دراستنا الحالية تم استخدام مجهر ذي النوع (AAA3000) المجهز من شركة (Angstrom Advanced Inc.). ويمكن تشغيل مجهر القوة الذرية بعدة انماط تشغيل وهذا حسب الاستخدام المطلوب ونوع الفحص المراد ويمكن تقسيم انماط التشغيل بنوعين هما [112]:

- نمط التشغيل الاستاتيكي أو نمط الاتصال (Contact Mode).
- نمط التشغيل الديناميكي أو نمط عدم الاتصال (Non- Contact Mode).



الشكل (3-4) مخطط لالية عمل مجهر القوة الذرية [111].

# النتائج والمناقشة

# Results and Discussion

**(1-4) المقدمة****(Introduction)**

نستعرض في هذا الفصل النتائج التي تم الحصول عليها من خلال دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، ودراسة أثر التشويب بالقصدير على خصائص هذه الأغشية.

**(2-4) نتائج القياسات التركيبية (Result of Structural Measurements)**

تمت دراسة الخصائص التركيبية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (ZnO:Sn) من خلال استخدام تقنية حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction).

**(1-2-4) حيود الأشعة السينية****(X-Ray Diffraction (XRD))**

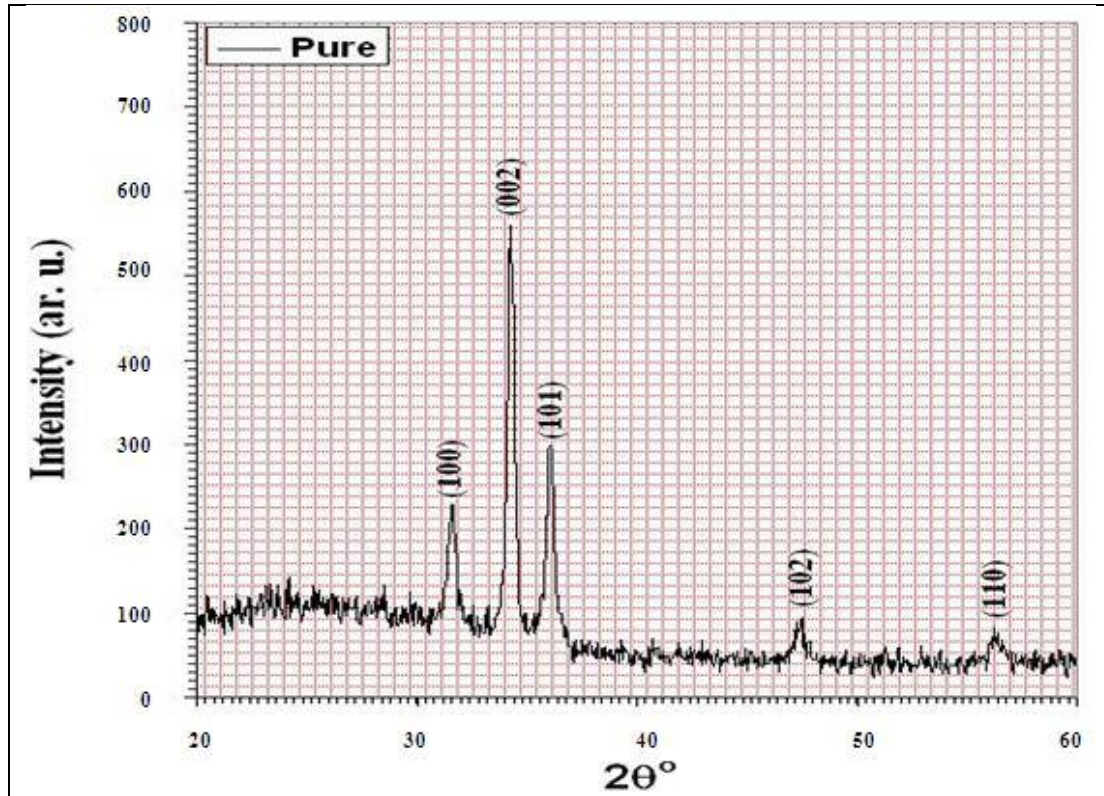
أظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة (1%, 3%, 5%, 7%) إنها ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع السداسي المتراص (Hexagonal Wurtzite) وهذا يتفق مع نتائج البحوث المنشورة (47,43,37,33,30).

الشكل (1-4) يبين منحنيات حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة كافة، ومن خلال دراسة حيود الأشعة السينية تم معرفة القمم (Peaks) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء فتتخذ لعدة مستويات هي (100,002,101,102,110) بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلاً بناءً عند توفر شرط براغ ونلاحظ إن الاتجاه السائد للنمو هو (002)، ووجد أن هذه النتائج متفقة إلى حد ما عند مقارنتها ببطاقة السائد (Joint Committee of Powder Diffraction Standard) (JCPDS 36-1451) وكما موضح بالجدول (1-4)، وأظهرت النتائج أن شدة القمة (002) تقل بزيادة نسبة التشويب بالقصدير مقارنةً بأغشية (ZnO) غير المشوبة على الرغم من حدوثها وهذا يؤكد أن نسبة التبلور قد ازدادت وذلك بسبب نقصان عرض المنحني لمنتصف القمة العظمى (FWHM)، ما عدا النسبة (5%) فإن قيمة شدة القمة (002) أكبر من كافة نسب التشويب المنتخبة حيث إن زيادة ارتفاع بعض القمم دليل على زيادة تبلور المادة وتقليل العيوب البلورية بمنح ذرات المادة طاقة كامنة لإعادة ترتيب نفسها في الشبيكة كما إن قيمة عرض المنحني لمنتصف القمة تقل. أما عند نسبة

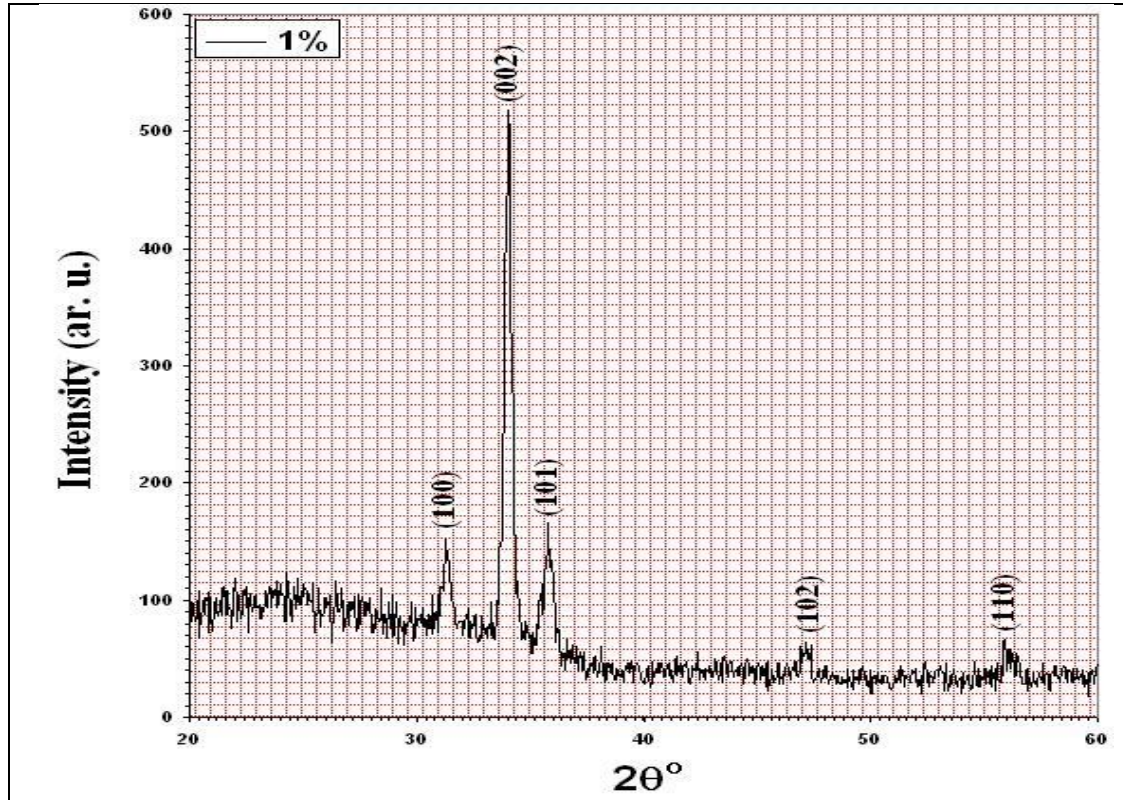
تشويب (7%) فإن قيمة عرض المنحني لمنتصف القمة العظمى تزداد، ونلاحظ زيادة تبلور المستويين (101) و (100) وقد يعزى زيادة قيمة عرض المنحني لمنتصف القمة العظمى نتيجة ظهور العيوب البلورية بالمعلومات التركيبية بالنسبة للتركيز (7%).

الجدول (1-4) يبين جزء من بطاقة (JCPDS) والنتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn).

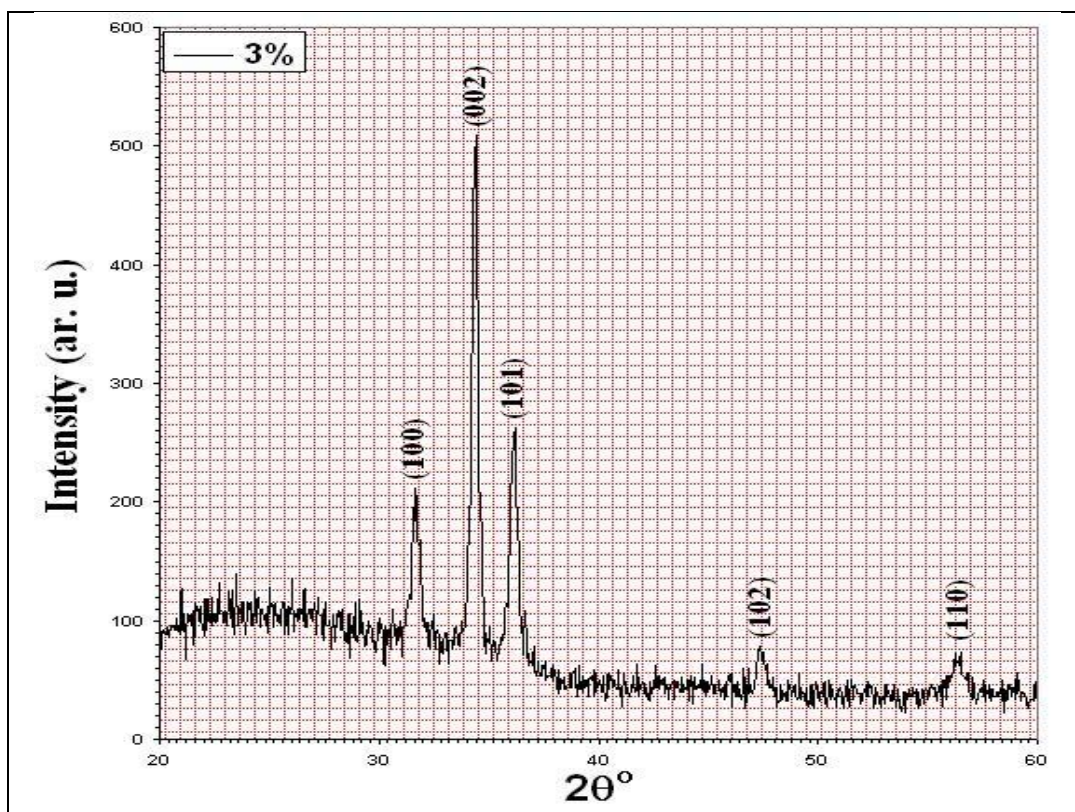
	$2\theta$ (degree)	d (Å)	hkl
ZnO(JCPDS)	31.7690	2.8143	100
	34.4210	2.6033	002
	36.2520	2.4759	101
	47.5380	1.9111	102
	56.6020	1.6247	110
ZnO (Pure)	31.6003	2.8290	100
	34.2920	2.6128	002
	36.0827	2.4872	101
	47.3673	1.9176	102
	56.3089	1.6325	110
ZnO:Sn(1%)	31.3238	2.8533	100
	34.0513	2.6308	002
	35.8352	2.5038	101
	47.2795	1.9210	102
	56.2257	1.6347	110
ZnO:Sn(3%)	31.7003	2.8203	100
	34.3752	2.6067	002
	36.1562	2.4823	101
	47.5294	1.9115	102
	56.2756	1.6334	110
ZnO:Sn(5%)	31.2843	2.8569	100
	33.9843	2.6358	002
	35.7909	2.5068	101
	47.0507	1.9298	102
	56.3275	1.6320	110
ZnO:Sn(7%)	31.6884	2.8213	100
	34.3607	2.6078	002
	36.1557	2.4823	101
	47.4303	1.9152	102
	56.4756	1.62809	110



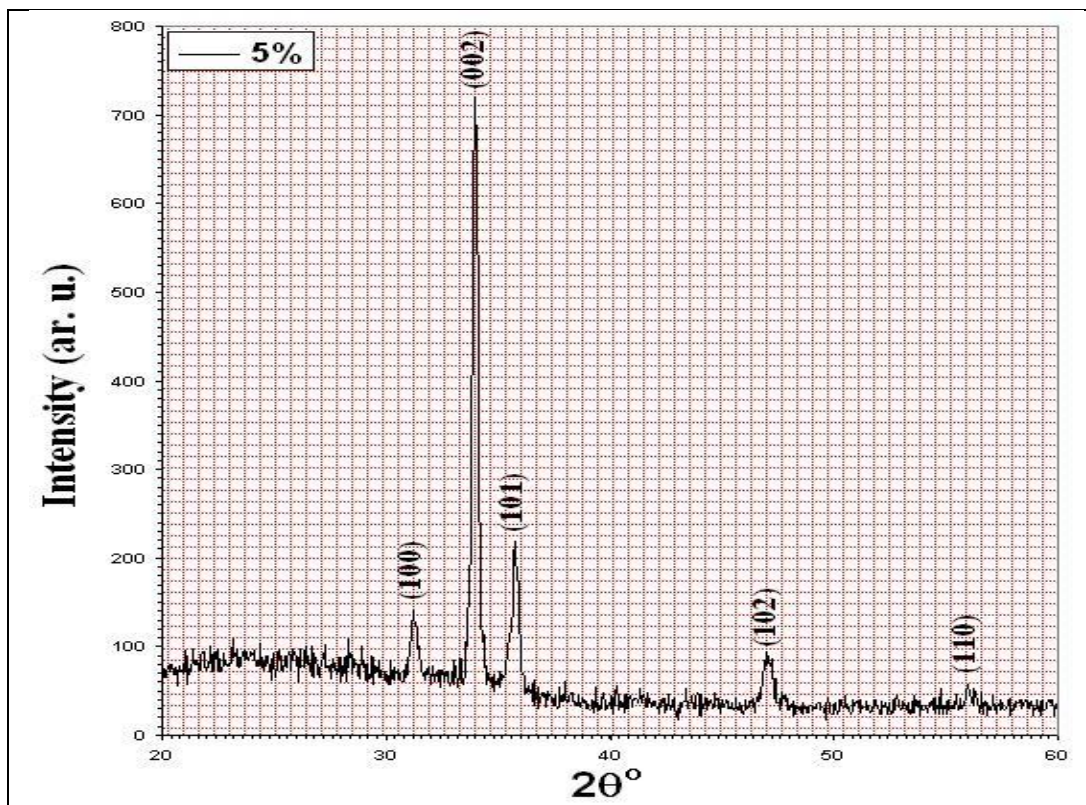
الشكل (1a-4) حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) غير المشوبة.



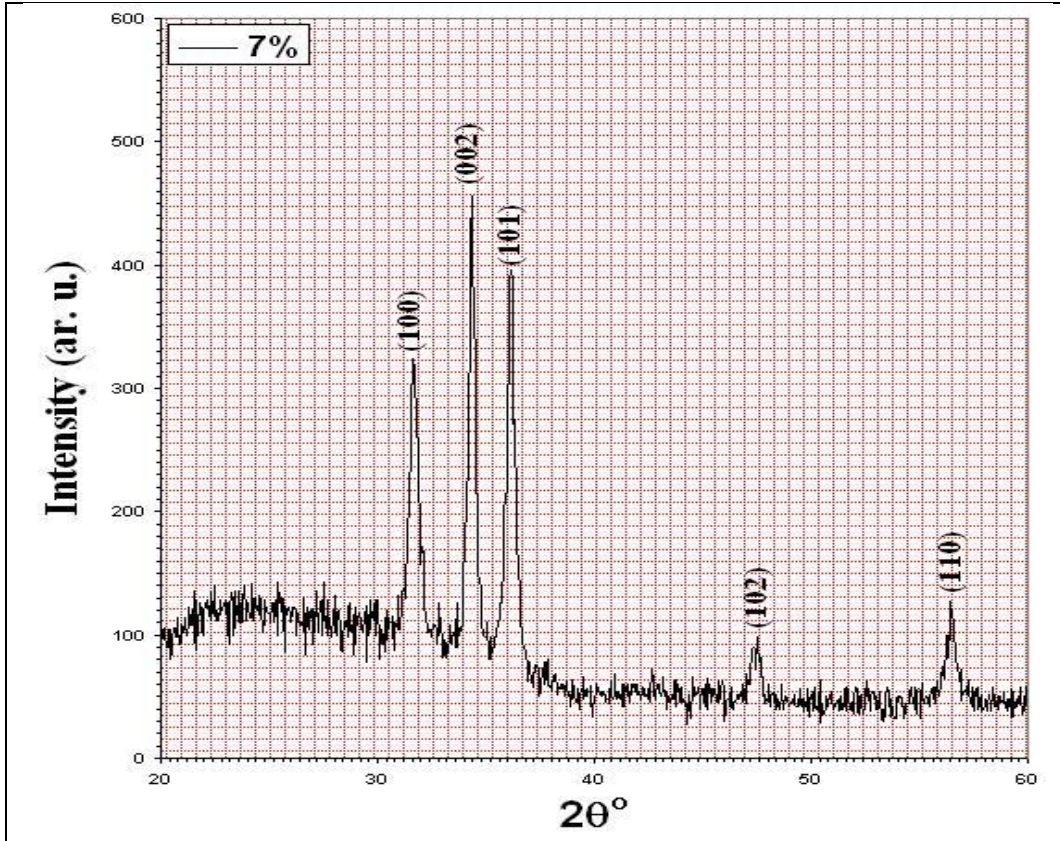
الشكل (1b-4) حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) المشوبة بنسبة (1%) من القصدير (Sn).



الشكل (1c-4) حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك المشوبة بنسبة (3%) من القصدير (Sn).



الشكل (1d-4) حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزنك المشوبة بنسبة (5%) من القصدير (Sn).



الشكل (1e-4) حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) المشوبة بنسبة (7%) من القصدير (Sn).

وقد تم حساب المسافة البينية بين المستويات البلورية (d) باستخدام قانون براغ من العلاقة (2-15) ووجد ان قيم (d) تتفق مع قيم بطاقة (JCPDS) لأوكسيد الخارصين والمبين في الجدول (4-1)، وإن قيمة ثابتي الشبكة (a) و (c) كما مبين في الجدول (4-2) تم حسابهما من تحليل طيف الأشعة السينية حسب العلاقة (2-16)، فقد وجد إن ثوابت الشبكة تتفق مع بطاقة (JCPDS) ووجد إنهما يتغيران بشكل قليل بعد التشويب بالقصدير بنسب مختلفة وهذا يؤكد أن التشويب بالقصدير أثر في التركيب البلوري لأوكسيد الخارصين.

وكما تم حساب معدل الحجم الحبيبي (G) باستخدام (Scherrer formula) (2-17)، وقد وُجد أنه يزداد بزيادة التشويب بالقصدير (Sn) وذلك لان عرض المنحني عند منتصف القمة (FWHM) يقل وبالتالي يزداد الحجم الحبيبي أي بمعنى إن الحجم الحبيبي (G) يتناسب عكسياً مع عرض المنحني عند منتصف القمة ولكن الحجم الحبيبي يقل عند نسبة تشويب (7%)، كما موضح في الجدول (4-2) ويلعب الحجم الحبيبي للمواد المتبلورة دوراً مهماً في تحديد خصائص المادة، كما وجد أن المطاوعة المايكروية تتغير بتغير نسب تشويب

الغشاء، وتنتج المطاوعة عن الاجهادات المايكروية والشد المايكروي في الشبيكة والتي تسبب انحراف ثابت الشبيكة للتركيب السداسي عن قيمته في بطاقة (JCPDS) [114]. وتحسب المطاوعة المايكروية (S) من العلاقة (2-19)، أما كثافة الانخلاعات ( $\delta$ ) وعدد البلورات لوحدة المساحة ( $N_0$ ) فقد تم حسابهما من العلاقات (2-20) (2-21) على التوالي، وقد تبين بأن كثافة الانخلاعات وعدد البلورات لوحدة المساحة تقل مع زيادة الحجم الحبيبي وكما موضح في الجدول (2-4) أيضاً.

تم حساب عامل التشكيل ( $T_c$ ) باستعمال العلاقة (2-18)، والتي تصف الاتجاه السائد لمستوي البلورة (hkl) في الأغشية متعددة التبلور، وجد أن قيم عامل التشكيل تتغير بتغير نسب التشويب للغشاء كما موضح في الجدول (2-4) وهذا يعني أن الأغشية المشوبة وغير المشوبة ذات اتجاه سائد واحد هو (002) ولا يوجد تغير للاتجاه السائد بزيادة نسبة التشويب بالقصدير لأغشية أكسيد الخارصين.

الجدول (2-4) النتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية.

Sample	Pure	1%Sn	3%Sn	5%Sn	7%Sn	
$2\theta(\text{deg})(002)$	34.2920	34.0513	34.3752	33.9843	34.3607	
$d(002)(\text{Å})$	2.6128	2.6308	2.6067	2.6358	2.6078	
FWHM(002)rad	0.0063	0.0061	0.0054	0.0048	0.0066	
(G)nm	23	24	27	30	22	
Lattice Constants	$a_0(\text{Å})$	3.2666	3.2947	3.2566	3.2988	3.2578
	$c_0(\text{Å})$	5.2257	5.2616	5.2135	5.2717	5.2156
$\delta \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$	1.88	1.77	1.38	1.10	2.06	
$N_0 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$	2.86	2.77	2.04	1.58	4.40	
S	0.37	1.06	0.14	1.25	0.18	
$T_c$	2.86	2.97	3.66	3.68	1.95	

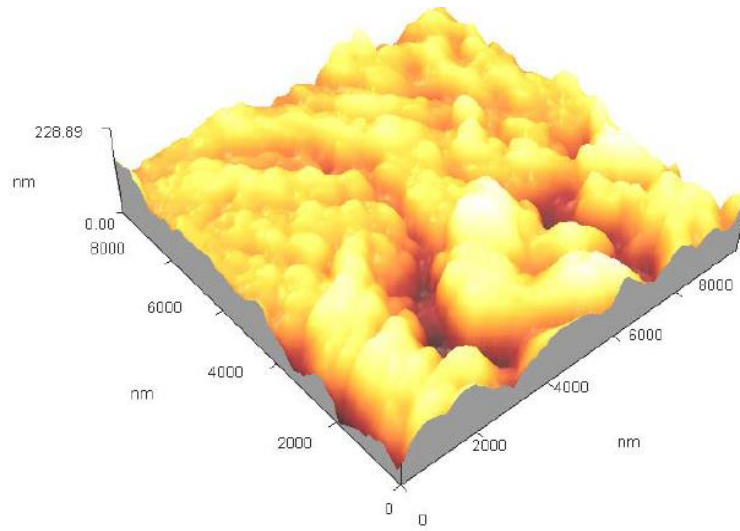


**(2-2-4) نتائج فحوصات (AFM)**

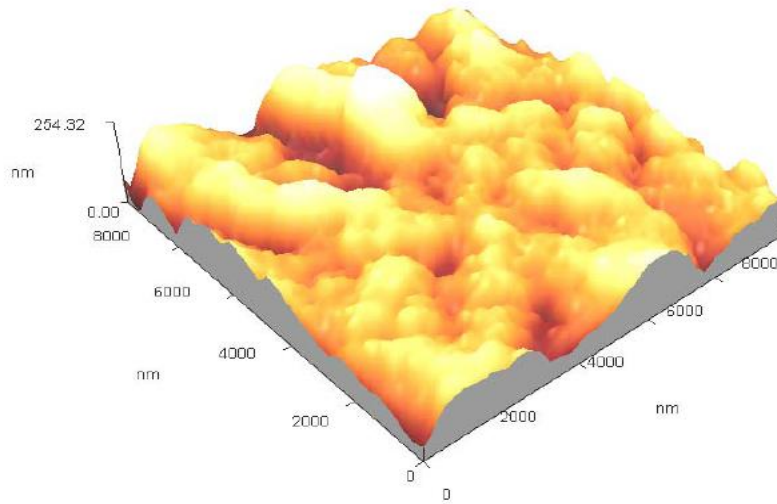
لقد تم دراسة طوبوغرافية سطوح المواد المرسبة باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM) ذي القدرة على تصوير هذه السطوح وتحليلها عند مقياس المسح  $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ ، يبين الشكل (2-4) صور (AFM) لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة والمشوبة بالقصدير وبنسب تشويب مختلفة إذ إن قيم خشونة السطح (Surface Roughness) لجميع الأغشية المحضرة تزداد بزيادة نسب التشويب بالقصدير، وقيم (RMS) لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة تقدر (27.1nm) ولنسبة تشويب (7%) من القصدير (Sn) تقدر (92.8nm) أي إنها تزداد بزيادة نسب التشويب المختلفة، وبما إن معدل مربع الجذر (RMS) يتناسب مع معدل الحجم الحبيبي فالنتائج تؤكد زيادة معدل الحجم الحبيبي ونقصان الحدود الحبيبية، وتتفق هذه النتائج مع نتائج حيود الأشعة السينية المتضمنة حساب معدل الحجم الحبيبي. والجدول (3-4) يبين قيم خشونة السطح وقيم (RMS) لجميع الأغشية المحضرة.

الجدول (3-4) يبين قيم خشونة السطح وقيم (RMS) لجميع الأغشية المحضرة كافة.

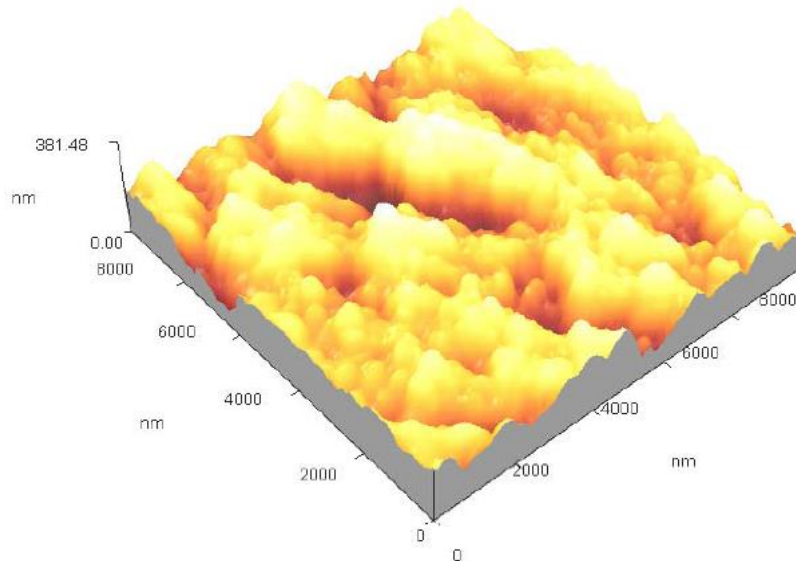
Sample	Root Mean Square (RMS)(nm)	Surface roughness (nm)
Pure	27.1	19.9
ZnO:Sn (1%)	34.5	26.3
ZnO:Sn (3%)	48.5	37.9
ZnO:Sn (5%)	60.0	47.4
ZnO:Sn (7%)	92.8	72.6



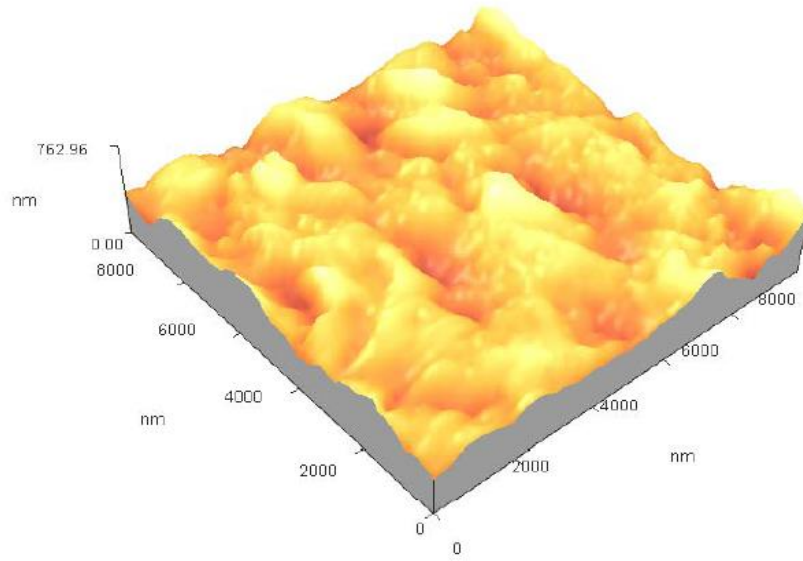
ZnO pure



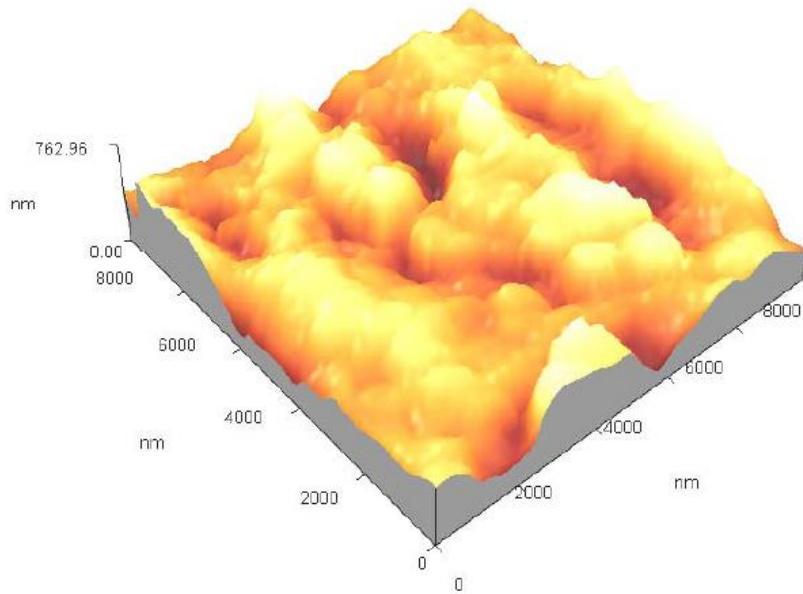
ZnO:Sn - 1%



ZnO:Sn - 3%



ZnO:Sn - 5%



ZnO:Sn - 7%

الشكل (2-4) يظهر صور ونتائج (AFM) لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة.

**(Optical Measurements)****(3-4) نتائج القياسات البصرية**

لقد تمت دراسة الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (ZnO:Sn) بنسب تشويب مختلفة (1%, 3%, 5%, 7%)، ومن خلال طيفي النفاذية والامتصاصية المسجلين للعينات ضمن مدى الأطوال الموجية (380-900) nm تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة، وطاقة أورباخ، وحساب معامل الامتصاص والانعكاسية وكما تضمنت هذه الخواص حساب الثوابت البصرية (معامل الخمود، معامل الانكسار، ثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي والخيالي، التوصيلية البصرية كدوال لطاقة الفوتون والطول الموجي).

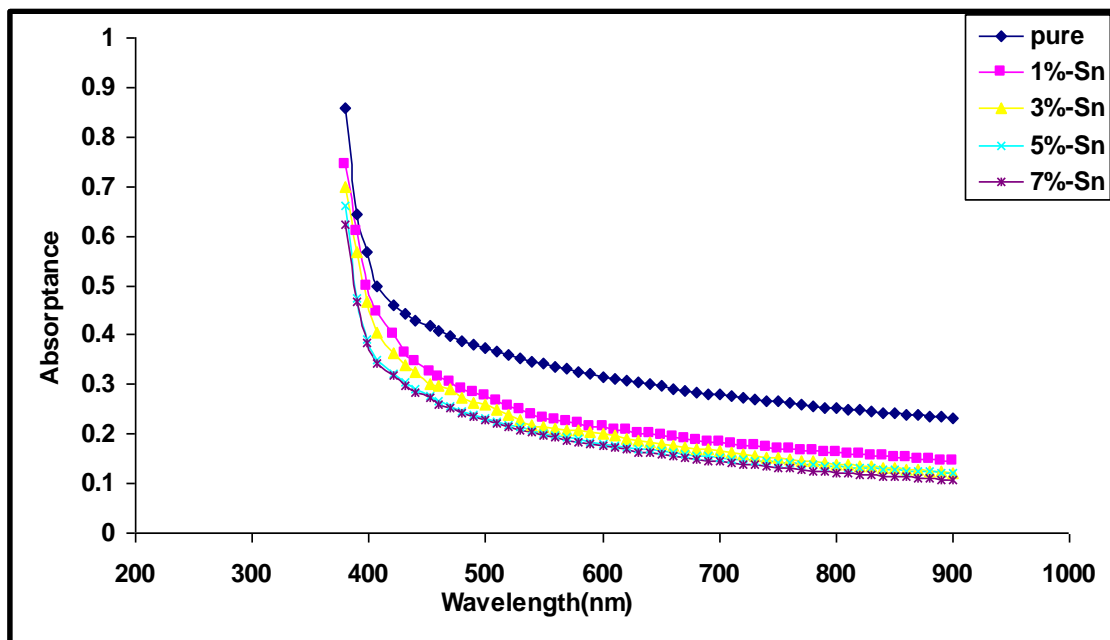
**(Absorptance)****(1-3-4) الامتصاصية**

لقد أجريت قياسات الامتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية (380-900) nm لجميع أغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة والمشوبة بالقصدير بنسب تشويب مختلفة (1%, 3%, 5%, 7%)، الشكل (3-4) يبين تغيير طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي حيث ان الامتصاصية للأغشية كافة تكون أعظم ما يمكن عند حافة الامتصاص الأساسية (الأطوال الموجية القصيرة) اي ان الأغشية المحضرة تمتاز بالامتصاصية العالية عند الأطوال الموجية القصيرة ونلاحظ إنها تقع ضمن المنطقة المرئية وبذلك يمكن استخدامها في تطبيقات الخلايا الشمسية، ثم نقل مع زيادة الطول الموجي، ويعني هذا فيزيائياً أن الفوتون الساقط لم يستطع أن يهيج الإلكترون وينقله من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل ولهذا أصبحت الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي [115]، ومن الملاحظ أيضاً أن الامتصاصية تقل كلما ازدادت نسبة التشويب بالقصدير مقارنةً بالأغشية غير المشوبة.

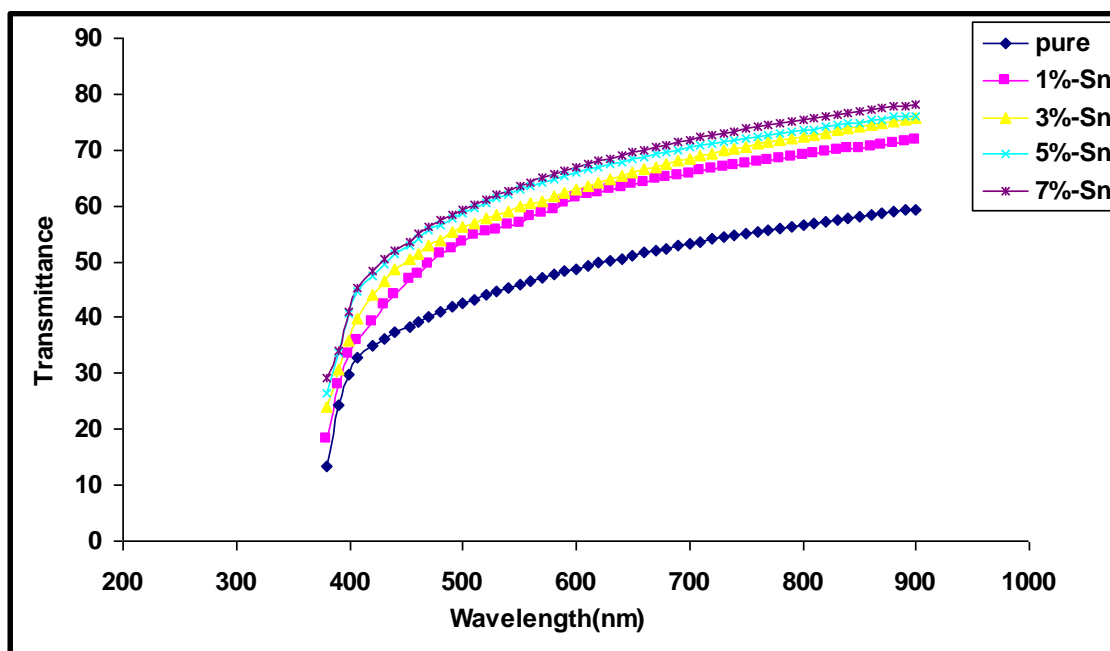
**(Transmittance)****(2-3-4) النفاذية**

اما طيف النفاذية كما في الشكل (4-4) فقد ابدى سلوكاً معاكساً للامتصاصية، إذ ان النفاذية لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة والمشوبة بالقصدير تكون أقل ما يمكن عند حافة الامتصاص الأساسية (الأطوال الموجية القصيرة)، وان النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي ثم

تبدى زيادة مفاجئة وقوية الى ان تثبت بعد الطول الموجي (450nm) في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة، اما عند التشويب فان النفاذية تزداد مع زيادة نسب التشويب وكانت اعظم قيمة للنفاذية عند نسبة التشويب (7%) إذ وصلت فيها الى (79%).



الشكل (3-4) يبين الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالمسوية بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة.

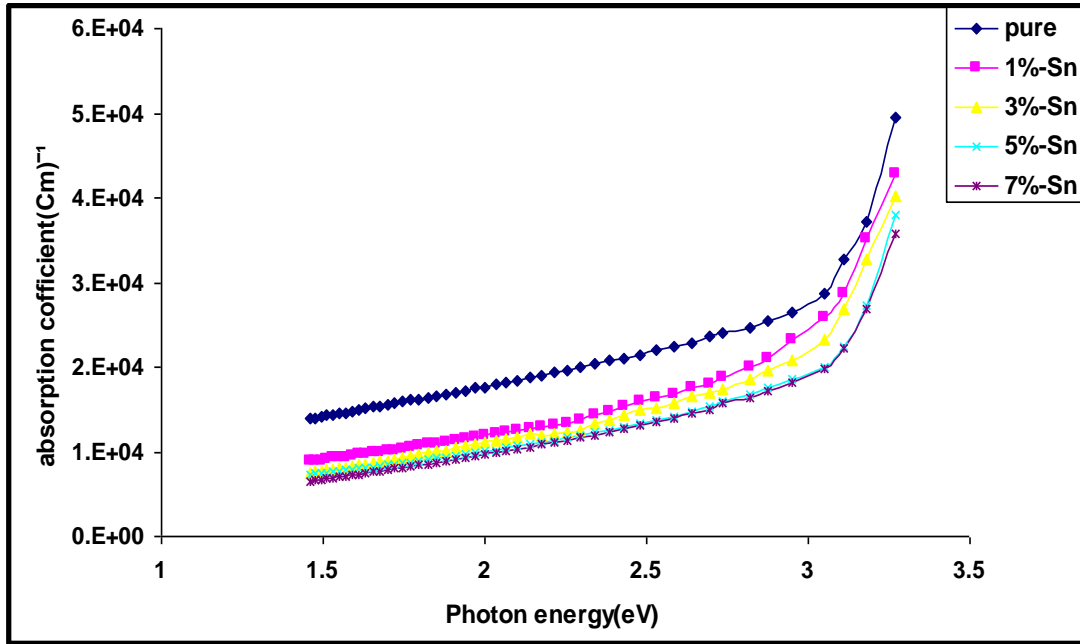


الشكل (4-4) يبين النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالمسوية بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة.

## (Absorption Coefficient)

## (3-3-4) معامل الإمتصاص

تم حساب معامل الامتصاص من العلاقة (2-24)، فالشكل (4-5) يبين تغير معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة والمشوبة بالقصدير، نلاحظ من الشكل تشابه سلوك منحنى معامل الامتصاص ولجميع الأغشية المحضرة إذ يكون قليلاً عند الطاقات الفوتونية الواطئة وفيها تكون احتمالية الانتقالات الإلكترونية قليلة وتزداد قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص الأساسية باتجاه الطاقات الفوتونية العالية وان معامل الامتصاص عند هذه الطاقات يمتلك قيمة أكبر من ( $10^4 \text{cm}^{-1}$ ) مما يرجح حدوث انتقالات الكترونية مباشرة مسموحة [116]، أما بالنسبة للتشويب فأن معامل الامتصاص يقل بزيادة نسب التشويب بالقصدير .



الشكل (4-5) معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة.

## (Optical Band Gap)

## (4-3-4) فجوة الطاقة البصرية

تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الألكترونية المباشرة المسموحة لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة والمشوبة بالقصدير باستخدام العلاقة (2-25) إذ تكون قيمة  $(r=1/2)$ ، وذلك برسم العلاقة الخطية بين  $(\alpha h\nu)^2$  وبين طاقة الفوتون الساقط  $(h\nu)$  وبمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  وإذ تتحقق العلاقة (2-25)، وبمعنى آخر أن  $(E_g = h\nu)$  أي أن نقطة القطع تمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية  $(E_g^{opt})$  للانتقال المباشر المسموح. وكما هو موضح في الشكل (4-6) ويبين الجدول (4-4) قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقالات المباشرة المسموحة لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) عند نسب تشويب مختلفة.

من الشكل (4-6) لوحظ إن تشويب أكسيد الخارصين (ZnO) أدى إلى الزيادة في قيم فجوة الطاقة البصرية ولجميع نسب التشويب، وهذا يعني إن التشويب أدى إلى إزاحة حافة الإمتصاص نحو الطاقات العالية وهذه الزيادة يمكن أن تفسر بوصفها نتيجة لما يسمى بإزاحة بورشتاين-موس (Bureshtain-Moss Shift) [117، 118] وذلك بسبب إن المستويات القريبة من حزمة التوصيل تكون ممثلة بالألكترونات لذلك فإن الالكترونات تحتاج إلى طاقة أكبر للانتقال فيبدو وكأن فجوة الطاقة تزداد، والجدول (4-5) يستعرض قيم فجوة الطاقة البصرية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) لبعض الدراسات المنشورة.

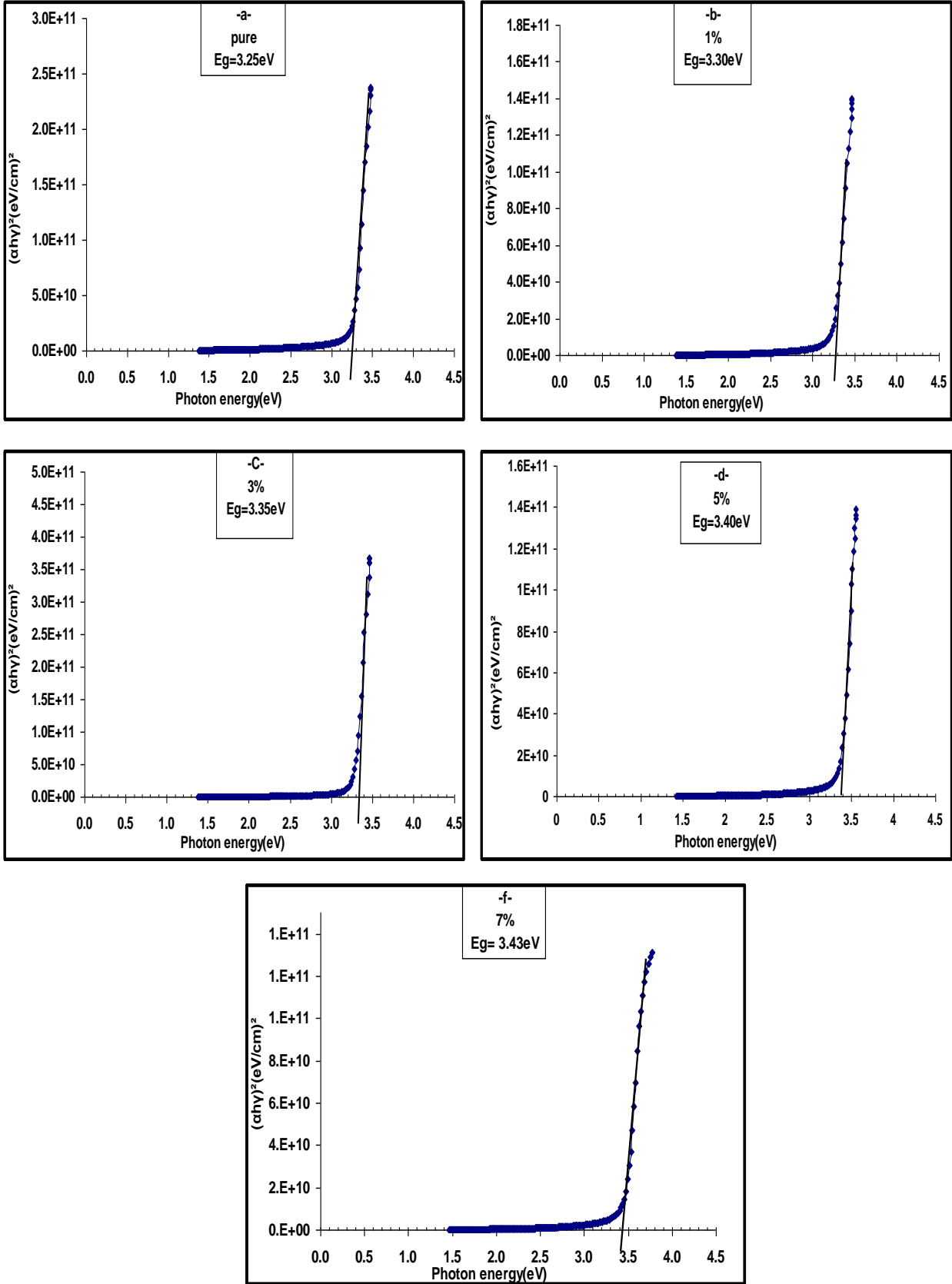
الجدول (4-4) قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح للأغشية المحضرة كافة.

Sample	قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح
ZnO	3.25
ZnO:Sn (1%)	3.30
ZnO:Sn (3%)	3.35
ZnO:Sn (5%)	3.40
ZnO:Sn (7%)	3.43

الجدول (4-5) قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) غير المشوبة لبعض الدراسات المنشورة.

الباحث	سنة البحث	طريقة التحضير	$E_{g}^{opt}$
X.W.Sun & H.S.Kwok [28]	1999	الليزر النبضي	3.3eV
Müjdat Caglar et al. [30]	2006	التحلل الكيميائي الحراري	3.2eV
C.Gümüş et al. [31]	2006	التحلل الكيميائي الحراري	3.27eV
Chien – Yie Tasy et al. [37]	2008	المحلول الغروي	3.23eV
C.Periasamy et al. [39]	2009	الطلاء بالفراغ	3.05eV
Seval Aksoy et al. [41]	2010	التحلل الكيميائي الحراري	3.37eV
L.Fang et al. [42]	2010	التريذ الماكنيتروني (التردد الراديوي)	3.37eV
H.Abdullah et al. [47]	2011	المحلول الغروي	2.78eV
Present Study	2012	التحلل الكيميائي الحراري	3.25eV





الشكل (6-4) فجوة الطاقة البصرية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة.

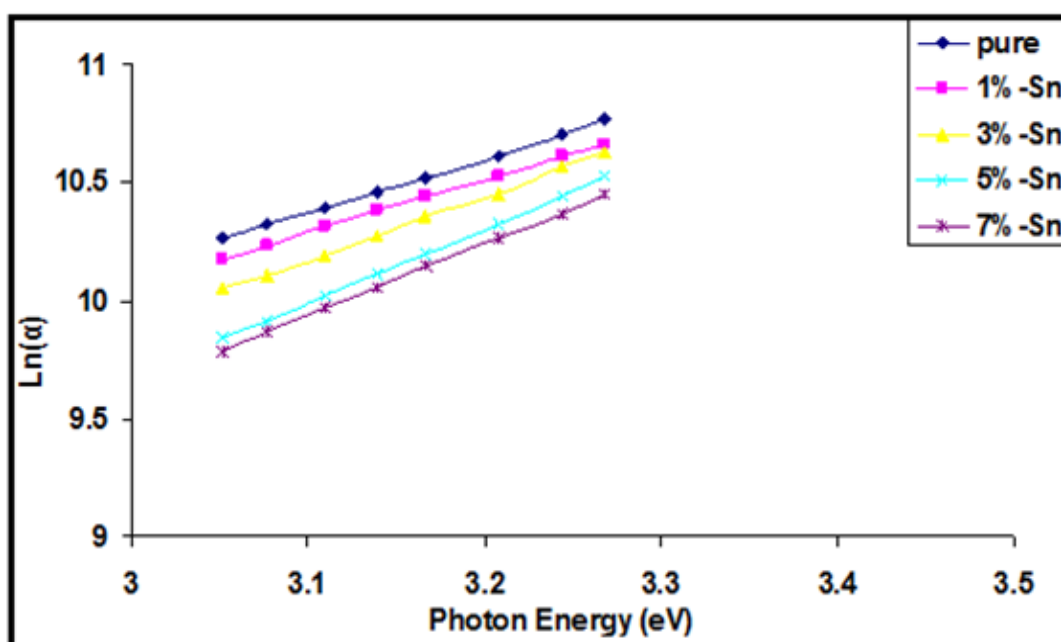
(5-3-4) طاقة اورباخ

(Urbach Energy)

تم حساب طاقة ذبول اورباخ لأغشية أكسيد الخارصين غير المشوبة والمشوبة بالقصدير باستخدام العلاقة (27-2)، وتبين من الشكل (7-4) إن قيمتها تقل بزيادة نسبة التشويب وذلك لان عدد مستويات الطاقة الموضعية في فجوة الطاقة البصرية تقل وبذلك تقل عدد ذبول اورباخ وهذا يؤدي الى زيادة فجوة الطاقة البصرية، وهذا يعني ان السلوك البصري لقيمة طاقة ذبول اورباخ معاكسا للسلوك البصري لقيمة فجوة الطاقة البصرية وبالتالي تصبح المادة متبلورة بصورة جيدة.

الجدول (6-4) قيم طاقة اورباخ للأغشية المحضرة كافة.

Sampel	قيم طاقة اورباخ E <sub>u</sub> (m eV)
ZnO	455
ZnO:Sn (1%)	444
ZnO:Sn (3%)	371
ZnO:Sn (5%)	316
ZnO:Sn (7%)	291

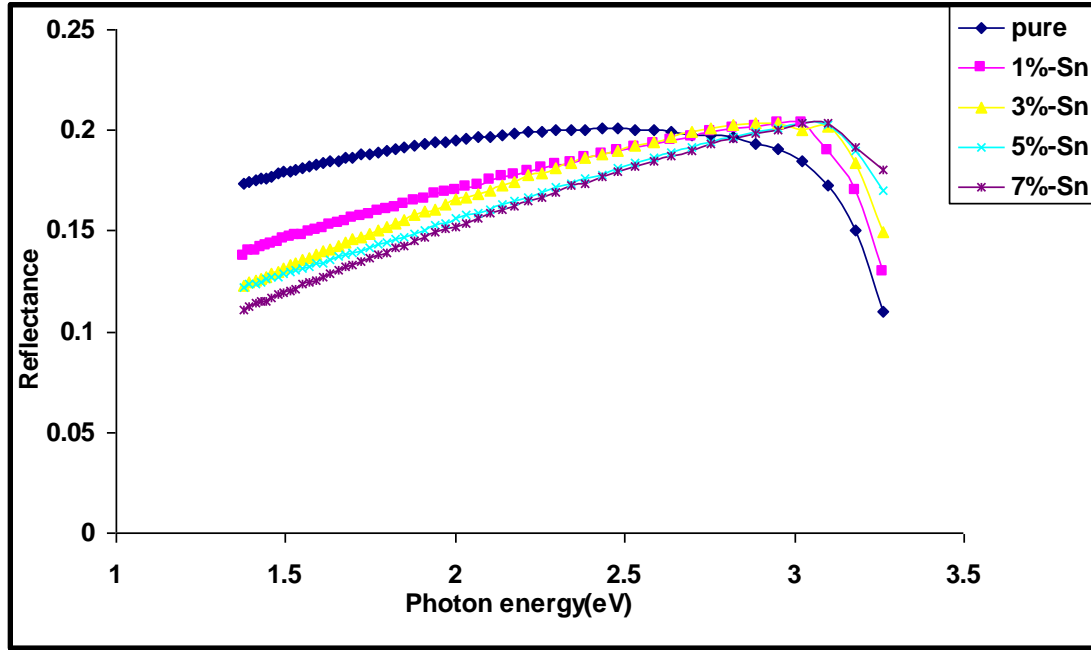


الشكل (7-4) طاقة اورباخ كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة.

## (6-3-4) الانعكاسية

## (Reflectance)

تم حساب الانعكاسية من طيف الامتصاصية والنفاذية بموجب قانون حفظ الطاقة الذي جاء في العلاقة (2-33)، يبين الشكل (4-8) الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون ولجميع الأغشية المحضرة، إذ إن سلوك منحنى الانعكاسية للأغشية غير المشوبة والمشوبة يزداد تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون ثم يبدأ بالانخفاض في مدى الطاقات الفوتونية العالية، وتفسير ذلك ان الامتصاص يكون قليلاً جداً عند الطاقات الفوتونية الأقل من قيمة فجوة الطاقة ( $hf < E_g$ ) وعند الطاقة المساوية لقيمة فجوة الطاقة تقريباً يزداد الامتصاص نتيجة الانتقالات الالكترونية بين حزمتي التكافؤ والتوصيل مما يسبب هبوطاً في قيم الانعكاسية، اما عند التشويب بالقصدير فان الانعكاسية تقل للأغشية مع زيادة نسب التشويب .

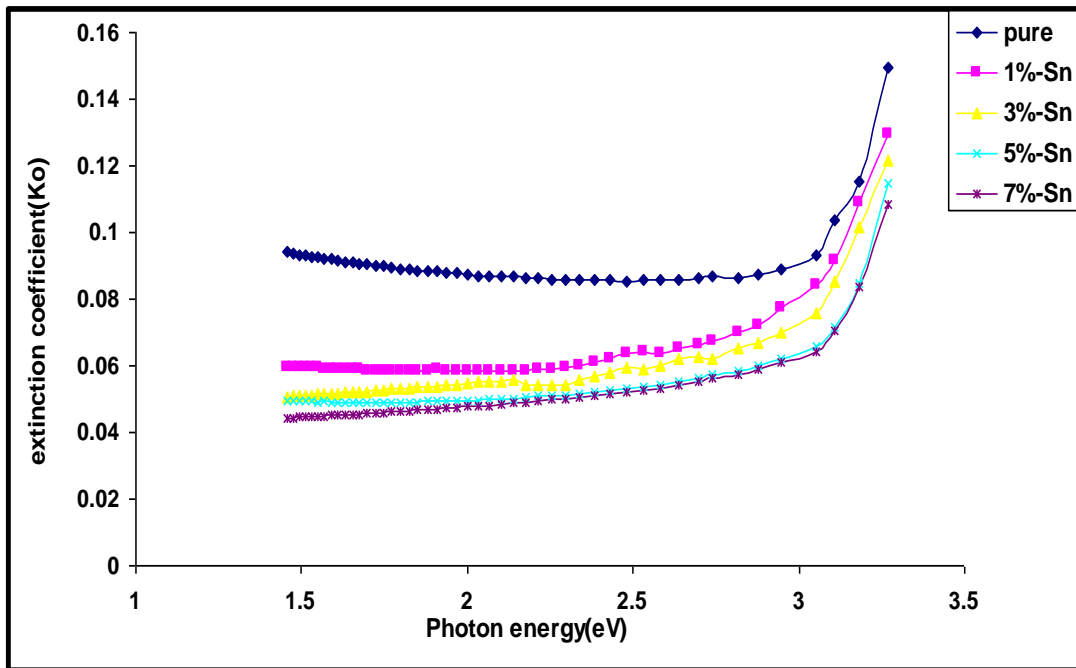


الشكل (4-8) الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة.

## (Extinction Coefficient)

## (7-3-4) معامل الخمود

تم حساب معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة وفق العلاقة (2-37)، إن الشكل (4-9) يبين تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لغشاء أكسيد الزنك (ZnO) غير المشوب والمشوب بالقصدير (Sn) قبل وبعد التشويب، وكما نلاحظ من الشكل ان سلوك منحنى معامل الخمود للأغشية غير المشوبة يقل بنسبة قليلة عند الطاقات الفوتونية الواطئة ثم يزداد بشكل سريع ومفاجئ في مدى الطاقات المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية (الطاقات الفوتونية العالية) وهذه الزيادة قد تكون ناتجة عن الزيادة السريعة لمعامل الامتصاص عند هذه الطاقات والتي تدل على حدوث انتقالات الكترونية مباشرة، اما بالنسبة لسلوك منحنى الأغشية المشوبة فإنه يزداد تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون ويكون اعظم مايمكن عند الطاقات المقابلة لحافة الامتصاص الاساسية، ونلاحظ من الأشكال ان هناك تشابهاً في منحنى معامل الخمود مع منحنى معامل الامتصاص وذلك لان قيم معامل الخمود تعتمد على قيم معامل الامتصاص وفق العلاقة (2-37)، اما بالنسبة للتشويب فإن قيم معامل الخمود تقل مع زيادة نسبة التشويب بالقصدير.

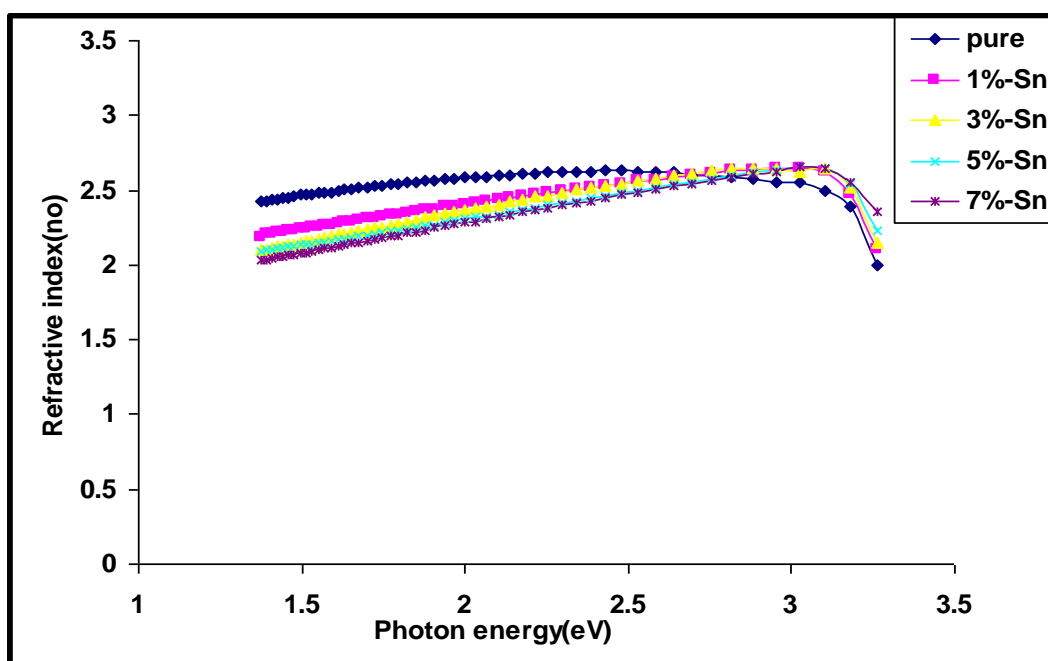


الشكل (4-9) معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة.

## (Refractive Index)

## (8-3-4) معامل الانكسار

تم حساب معامل الانكسار وفق العلاقة (2-36)، إن الشكل (4-10) يمثل تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لغشاء أكسيد الزنك غير المشوب والمشوب بالقصدير (Sn) قبل وبعد التشويب، ونلاحظ من الأشكال أن طبيعة منحنى معامل الانكسار مشابهة تقريباً لطبيعة منحنى الانعكاسية ذلك لارتباط معامل الانكسار مع الانعكاسية، وكما نلاحظ من الشكل ان سلوك منحنى معامل الانكسار للأغشية غير المشوبة يكون ثابت تقريباً مع زيادة طاقة الفوتون ثم ينخفض في مدى الطاقات المقابلة لحافة الامتصاص الاساسية (الطاقات الفوتونية العالية)، اما بالنسبة لسلوك منحنى الأغشية المشوبة فان معامل الانكسار يزداد تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون وبعدها ينخفض، إن قيم معامل الانكسار أخذت بالنقصان عند زيادة نسب التشويب والذي يعود الى نقصان قيم الانعكاسية.

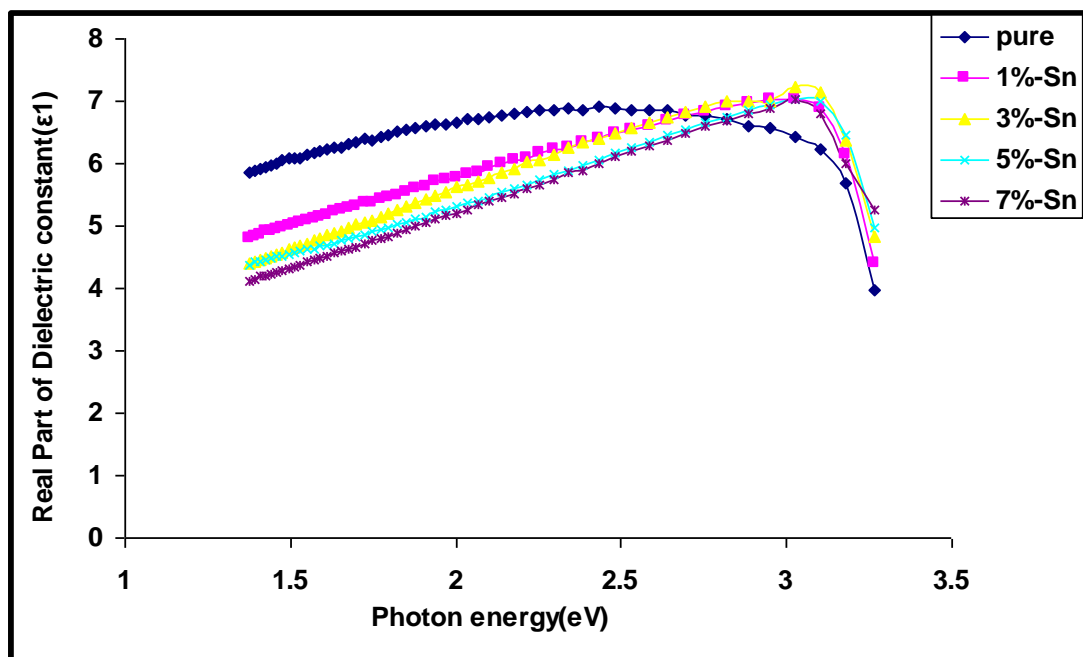


الشكل (4-10) معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك غير المشوب والمشوبة بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة.

## (Dielectric Constant)

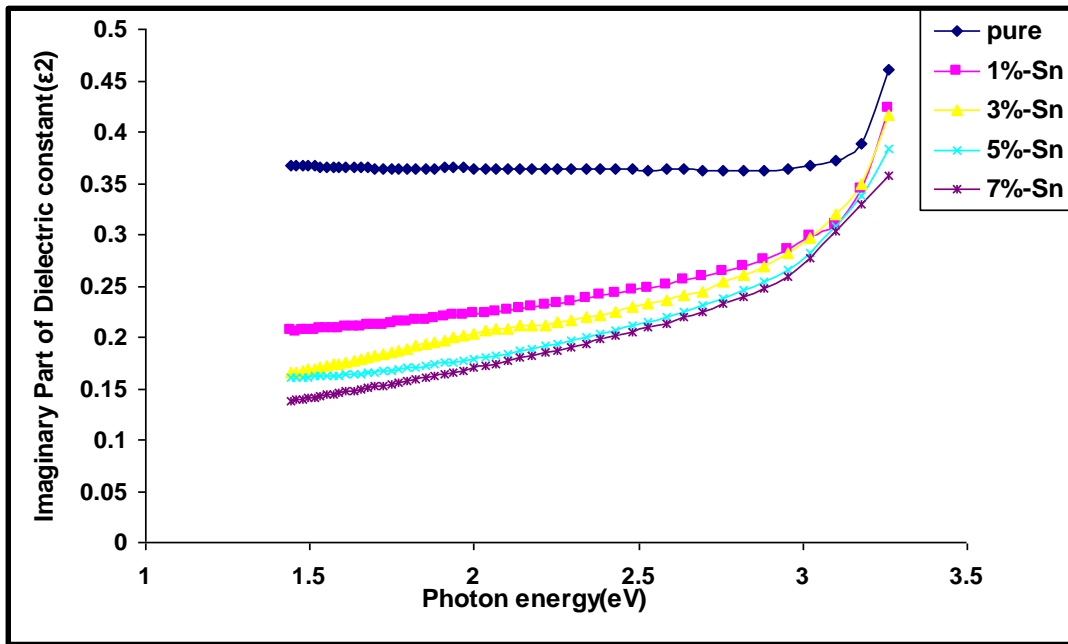
## (9-3-4) ثابت العزل الكهربائي

تم حساب الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي للأغشية المحضرة من العلاقة (2-42)، يوضح الشكل (4-11) الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي بوصفه دالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك غير المشوبة والمشوبة بالقصدير، وإن سلوك المنحني يشبه إلى حد ما سلوك منحني معامل الانكسار ونرى ان تأثير معامل الخمود يكون قليلاً جداً مقارنة بتأثير معامل الانكسار لذلك يمكن إهماله خاصة عند الطاقات الفوتونية الواطئة، نلاحظ من الشكل ان ثابت العزل الحقيقي للأغشية غير المشوبة يزداد تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون ثم يهبط بشكل حاد في مدى الطاقات العالية المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية (الطاقات الفوتونية العالية) أما سلوك المنحني للأغشية المشوبة يزداد مع زيادة طاقة الفوتون ويهبط بشكل مفاجئ في نفس المنطقة. وعند اضافة الشائبة نلاحظ ان قيمة ( $\epsilon_1$ ) تقل مع زيادة نسبة الشائبة ولجميع نسب التشويب .



الشكل (4-11) الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة.

اما عند دراسة الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون الذي تم حسابه من العلاقة (2-43)، وكما في الشكل (4-12) لأغشية أكسيد الزنك غير المشوبة والمشوبة بالقصدير، نلاحظ إن ثابت العزل الخيالي للأغشية غير المشوبة ثابت مع زيادة طاقة الفوتون ثم يزداد في مدى الطاقات العالية المقابلة لحافة الامتصاص الأساسية (الطاقات الفوتونية العالية) اما بالنسبة للأغشية المشوبة فإنه يزداد مع زيادة طاقة الفوتون وإن طبيعة المنحني مشابه إلى سلوك منحني معامل الخمود وهنا يكون تأثير معامل الانكسار قليل جدا فيهمل، اما عند التشويب فإن الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي يقل بزيادة نسب التشويب.

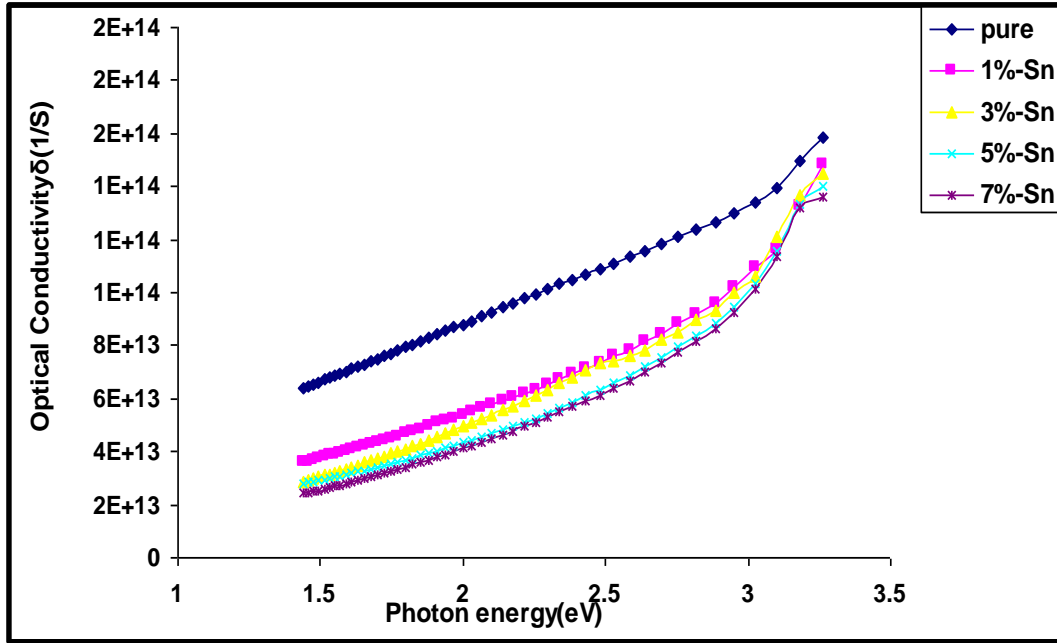


الشكل (4-12) الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة.

## (Optical Conductivity)

## (10-3-4) التوصيلية البصرية

تم حساب التوصيلية البصرية وفق العلاقة (2-44)، يبين الشكل (4-13) تغير التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لجميع الأغشية المحضرة، اذ نلاحظ ان التوصيلية للأغشية غير المشوبة والمشوبة تزداد مع زيادة طاقة الفوتون، ولكن قيمة التوصيلية تقل مع زيادة نسبة التشويب ولجميع النسب لارتباطها بمعامل الامتصاص وفق العلاقة (2-44).



الشكل (4-13) التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أكسيد الزنك الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) بنسب تشويب مختلفة.



## الاستنتاجات

## (conclusion)

- 1- أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن أغشية أكسيد الخارصين (ZnO) غير المشوبة والمشوبة بالقصدير (Sn) والمرسبة على قواعد زجاجية والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري هي ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع السداسي المتراس.
- 2- ان زيادة التشويب أدى إلى زيادة درجة التبلور بنسبة قليلة مع محافظة الأغشية المشوبة على التركيب السداسي المتراس ولكافة نسب التشويب.
- 3- دلت نتائج القياسات البصرية على أن طبيعة الانتقالات الإلكترونية كانت انتقالات إلكترونية مباشرة مسموحة.
- 4- دلت نتائج القياسات البصرية على زيادة فجوة الطاقة البصرية بزيادة نسبة التشويب بالقصدير.
- 5- ان الأغشية المشوبة كافة بالقصدير ذات نفاذية ثابتة في المنطقة المرئية لذلك تصلح أن تستخدم كنافذة في الخلايا الشمسية .

**(FUTURE WORKS)****المشاريع المستقبلية**

- 1- دراسة الخصائص الكهربية لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالقصدير والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.
- 2- دراسة تأثير درجة حرارة قواعد الترسيب على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالقصدير والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.
- 3- دراسة تأثير السمك على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالقصدير والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.
- 4- دراسة تأثير التلدين على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالقصدير والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.



المصادر

Reference

## المصادر REFERENCES

- [1] A.Lopez Otero, "**Hol wall epitayg thin solid films**", vol.49 (3),(1978).
- [2] K.D.Loaver "**Thin Films**", Wykohan Publications, London,(1971).
- [3] احمد امين سليمان، احمد فؤاد باشا وشريف احمد خيرى، "**فيزياء الجوامد**" مطبعة دار الفكر العربي (2000).
- [4] H.A.Macleod, "**Thin Film Optical Fillers**", 3<sup>rd</sup> Ed.,(2001).
- [5] J.R.Son, "**Thin Film Technologies**", 2nd Ed.(1986).
- [6] L.Eckortova, "**Physics of thin films**", (Plenum Press),(1977).
- [7] H.G.Rashid, "**Design and optimization of thin films optical optical filters with applications in the visible and infrared regions**", Ph.D.thesis, Al-Mustansiriya University,(1996).
- [8] K.L.Chopra and I. Kaur "**Thin Film Device Applications**" Plenum Press, New York,(1983).
- [9] M.Krunks, "**Thin Films for Photovoltaics by Chemical Methods**", Tallinn University of Technology, Estonia,(2004).
- [10] Grolik, Benno, Koppjochim, "**Optical properties of thin semiconductor films**", Internet Report, (2003).
- [11] P.J.Durrant ,Bulter and Tanner Ltd "**General and Inorganic Chemistry**" 3<sup>rd</sup> Ed., London,(1964).
- [12] T.J.Coutts and D. L. Young and X.Li "**Infrared Physics**", 22 (1982), 81.
- [13] " مهدي ناجي الزكوم، "الكيمياء اللاعضوية"، كتاب مترجم، ج 2 (1988).
- [14] J.Aranovich, "**J. vac.Sec. Technol.**", Vol. 16, No. 4, ,(1979), p.994.
- [15] اف جي هايت "**التكنولوجيا وفيزياء اجهزة اشباه الموصلات**" تمت الترجمة في جامعة الموصل (1990).
- [16] Ü. Özgür, Ya. I.Alivov, C. Liu, A.Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J.Cho, and H.Morkoc, "**A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices**", J Appl.Phys, 98(2005), P.103.
- [17] P. Sagar, M. Kumar, and R.M.Mehra, "**Electrical and Optical properties of sol-gel derived ZnO: Al thin films**", Material Science-Poland, 23 (2005), P.685.

- [18] D.R.Lide, "**In Chemical Rubber Company hand Book of Chemistry and Physics**", CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 77<sup>th</sup> edition, (1996).
- [19] Keran, Zhang, I. Zhu, C.H.A. Huan, A.T.S. Wee and T. Osipowicz, J. Surf. Interf. Anal., V.28, (1999), p.271.
- [20] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu, S. Uthanna, "**Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures**", Crystal Research and Technology, V.35, No.10, (2000), P.1193.
- [21] S. Chakrabarti, D. Ganguli and S. Chaudhari, Mater. Lett. 58, (2004), P.395.
- [22] Y.E. Lee, Y.J. Kim and H.J. Kim, J. Mater. Res. 13, (1998), P.1260.
- [23] Schwartz, Mel "**Tin and Alloys Properties**", Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes (2nd ed.), CRC Press (2002).
- [24] Wendell M. Latimer & Joel H. Heldbrand, Reference book of Inorganic Chemistry, third Edition, The Macmillan Company, New York (1959).
- [25] س. جامبرز وأزك، اي. هوليدي، "**الكيمياء اللاعضوية الحديثة**"، ترجمة د. وسام إبراهيم، إدريس عبد القادر، مطبعة جامعة الموصل، (1982).
- [26] V. T. Deshpande, and D. B. Sirdeshmukh, Acta Crystallography. 14, (1961), P.355.
- [27] W.T. Seeber, M.O. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Höche, H.H. Afify, S.E. Demian, "**Transparent semiconducting ZnO:Al thin films prepared by spray pyrolysis**" Materials Science in Semiconductor Processing 2, (1999), P.45.
- [28] X.W. Sun, H.S. Kwok, "**Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition**", Journal of Applied Physics, Vol. 86, N.1, (1999), p.408.
- [29] Jin-Hong Lee, Byung-Ok Park, "**Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method**", Thin Solid Films 426, (2003), p.94.
- [30] Müjdat Caglar, Saliha Ilcan, Yasemin Caglar, "**Influence of Substrate Temperature on Structural and Electrical Properties of ZnO Films**", Trakya Univ. J. Sci., 7(2): (2006), p.153.
- [31] C. Gümüs, O.M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe, "**Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method**", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 8, No. 1, (2006), p.299.

- [32] M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilican, "**The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method**" *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol.8, No. 4,(2006), p.1410.
- [33] S.Ilican, M.Caglar, Y.Caglar, "**Determination of the thickness and optical constants of transparent indium-doped ZnO thin films by the envelope method**" *Materials Science-Poland*, Vol. 25, No. 3,(2007) p.710.
- [34] S.H.Jeong, B.N.Park, S.-B.Lee, J.-H.Boo, "**Metal - doped ZnO thin films: Synthesis and characterizations**", *Surface & Coatings Technology* 201,(2007), p. 5318.
- [35] S.Sali, M.Boumaour and R.Tala-Ighil, "**Preparation and characteristic of low resistive zinc oxide thin films using chemical spray technique for solar cells application**", *Revue des Energies Renouvelables* Cicme,08 Sousse, (2008),p.201.
- [36] M.Öztas, M.Bedir, "**Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO:Cu films**". *Thin Solid Films* 516,(2008), p.1703.
- [37] Chien-Yie Tsay, Hua-Chi Cheng, Yen-Ting Tung, Wei-Hsing Tuan, Chung-Kwei Lin, "**Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by Sol-gel method**" *Thin Solid Films* 517, (2008), p.1032.
- [38] M.R.Islam and J. Podder, "**Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor**", *Cryst. Res. Technol.* 44, No.3,(2009), p.286.
- [39] C.Periasamy, Rajiv Prakash, P.Chakrabarti, "**Effect of post annealing on structural and optical properties of ZnO thin films deposited by vacuum coating technique**", *J Mater Sci: Mater Electron*,(2009).
- [40] H.Benelmadjat, B.Boudine, O.Halimi, M.Sebais, "**Fabrication and characterization of pure and Sn/Sb-doped ZnO thin films deposited by sol-gel method**", *Optics & Laser Technology* 41,(2009), p.630.
- [41] Seval Aksoy, Yasemin Caglar, Saliha Ilican, Mujdat Caglar, "**Effect of Sn dopants on the optical and electrical properties of ZnO films**", *Optica Applicata*, Vol.XL, No.1,(2010), p.8.
- [42] L.Fang, K.Zhou, F.Wu, Q.L.Huang, X.F.Yang, C.Y.Kong, "**Effect of Ga Doping Concentration on Electrical and Optical Properties of Nano-ZnO:Ga Transparent Conductive Films**", *J Supercond Nov Magn*, 23, (2010), p.885.

- [43] Mejda Ajili , Neila Jebbari , Najoua Kamoun Turki , Michel Castagné,"**Study of physical properties of aluminum doped ZnO sprayed thin layers**, International Renewable Energy Congress November 5-7(2010), p.305.
- [44] GirJesh Singh , S.B Shrivastava, DeeptIjain, Swati pandya,"**Effect of Indium doping on Zinc oxide films prepared by Chemical Spray Pyrolysis technique**"Bull Mater. Sic ,vol.33,No.5, (2010),p.581.
- [45] H.Abdullah, M.N.Norazia , S.Shaari , M.Z.Nuawi and N.S.Mohamed Dan,"**Low-doping Effects of Nanostructure ZnO:Sn tin films annealed at different temperature in Nitrogen ambient to be applied as an Anti-reflecting coating (ARC)**",American J. of Engineering and Applied Sciences 3(1):(2010),p.171.
- [46] S.tewari and A.bhattacharjee ,"**Structural, electrical and optical studies on spray-deposited aluminium-doped ZnO thin films**", Pramana-Journal of Physics,Vol.76,No.1, (2011), p.153.
- [47] H.Abdullah, S.Selmani, M.N.Norazia, P.S.Menon, S.Shaari & C.F.Deer,"**ZnO :Sn"Deposition by Sol-gel Method:Effect of Annealing on the Structural Morphology and Optical Properties**",Sains Malaysiana 40(3)(2011) p.245.
- [48] S.M. Sze,"**Semiconductors Devises Physics and Technology**",Translated to Arabic by F. G. Hagaty and H. A. Ahmed, Baghdad (1990).
- [49] S.S Al-Rawi,S.J.Shakir and Y N. Husan,"**Solid State Physics**", Pbpublishing of Mousal University Arabic Version (1990).
- [50] رياض كمال الحكيم ، عادل خضير حسن ، "اسس الهندسة الالكترونية " مطبعة وزارة التعليم العالي(1980).
- [51] Y. N. AL-Jammal ,"**Solid State Physics**", AL-Mousul University Press, Arabic Version (1990).
- [52] J.Melsheimer and D.Zliegler,"**Thin Tin Oxide films of low Conductivity Prepared By Chemical Vapour Deposition**",Thin solid films,vol.10, (1983), p.71.
- [53] S.M. sze, "**semiconductors Devices**" John Wiley and sons ,Ins (2002).
- [54] مؤيد جبرائيل يوسف " **فيزياء الحالة الصلبة** " ، مطبعة جامعة بغداد، الجزئين الاول والثاني،(1989)
- [55] A.Tribble,"**Electrical Engineering Materials and Devices**"University of Iowa, (2002).

- [56] عامر عباس إبراهيم وهناء متي عبد الأحد "إلكترونيات أشباه الموصلات" مطبعة الجامعة المستنصرية، الجزء الأول (1990).
- [57] M.A.Omar , **Elementary of Solid State Physics** ", Addison Wesley Publishing Co., London, (1975).
- [58] صبحي سعيد الراوي، "فيزياء الإلكترونيات"، مطبعة جامعة الموصل (1980)
- [59] F.Abeles "**Optical Properties of Solids**", North-Holland, Publishing Co.,(1972).
- [60] A.Nilens "**Deep Impurity in Semiconductors**", Wily-Inter Science Publication, (1973).
- [61] R.A.Smith "**Semiconductors**" 2<sup>nd</sup> ed., Cambridge University Press, London, (1987).
- [62] S.Ben "**Solid State Electronic Devices**" Hall International, Inc, U.S.A, (1990) .
- [63] M.K.Jaaraj, Aldrin Antong and Major. Bull Mater Sci., vol. 25,(2002), p.227.
- [64] M.A.Herna'ndez - Fenollosa et.al , Departamen to deFisica Aplicada, Universidad Polite'cnica de Valencia . Cami de Vera s/n (2007).
- [65] ToddS "**Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications**" Artech House, Inc. Boston London, (2004).
- [66] S.Blakmore "**Solid state physic**", Cambridge press, 2<sup>nd</sup> edition, (1986).
- [67] Thomas Ihn "**Semiconductors Nanostructures**" Oxford University Press, New York, (2010).
- [68] A.David, B.Brain, Schwartz and Martince steele, "**Physical properties of Amorphouse Materials**", Plenum Press, New York (1985).
- [69] S.C.Kashyap "**Giant magnetoresistance in electro desposited nanogranular thin films**" Proceedings of the International Workshop on Physics and Technology of Thin Films, World Scientific Publishing Co.Pte. Ltd.(2004) .
- [70] C.Kittle, "**Introduction to Solid State Physics**", John Wiley and Sons Inc., 8th edition, (2005).
- [71] Sadao Adachi "**Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors**" John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, 1st edition, (2005).



- [72] A.D.A.Buba,J.S.A.Adelabu,"**Optical and Electrical Properties of Chemically Deposited ZnO Thin Films**"The Pacific Journal of Science and Technology, 11,2,(2010),P429.
- [73] Dc. Atamirano , G. Torres , R. Castandeo , O. Jimeuz , J. Marques and J. Imenez, Super Ficies, vol. 13,(2001),p.66.
- [74] M.A.Kaid, and A.Ashour,"**Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique**",Applied Surface Science,Vol. 253,(2007), p.3029.
- [75] B.Mattes, L.Kazmarsk '**Polycrystalline and Amorphous Thin Film Device**', 2nd Ed, Academic Press,(1980).
- [76] K. Alexander,"**X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous material**",John and Sons, (1974).
- [77] C.C.Ling, S.Fung C.D.Beling,"**Defect Study of Zn-Doped p-Type Gallium Antimonide Using Positron Lifetime Spectroscopy**" Physical Rev,B,V.64 ,(2001),P.7
- [78] P.Mitra, Khan," **Materials Chemistry and Physics** ",98(2008),P.279.
- [79] P.Sutta, and Q. Jackuliak "**Matters Structure** "Sci., (1998),p.1.
- [80] L. Wei, Z. Li, and W.F. Zhang, "**Influence of Co doping content on its valence state in Zn<sub>1-x</sub>CoxO (0 ≤ x ≤ 0.15) thin films**", Applied Surface Science, 255 (2009),P.4992.
- [81] L.B.Duana, W.G.Chub, J.Yua, Y.C.Wanga, L.N.Zhangc, G.Y.Liua, J.K.Lianga, G.H.Rao,"**Structural and magnetic properties of Zn<sub>1-x</sub>CoxO (0 < x ≤ 0.30) nanoparticles**", Journal of Magnetism and Magnetic Materials., 320 (2008), P.1573.
- [82] M. G. Sridharan , Sa. K. Narayanclass , D. Mangalaraj and H. Chuel lee, Journal of Optoelectronis and Advanced Materials ,7 (8) (2005),P.1483.
- [83] S.Ilican, Y.Caglar, M.Caglar, and F.Yaku phanoglu,"**Structural, optical and electrical properties of F-doped ZnO nano rod semiconductor thin films deposited by sol-gel process**", Applied Surface Science, Vol.255, (2008), p. 2353.
- [84] C.Mwolfe, N.Holouyak, G.B.Stillmau,"**Physical Properties of Semiconductor**", Printice Hall,New York (1989).

- [85] S.O.Kasap,"**Principles of Electronic Materials and Devices**",2<sup>nd</sup>, Mc Graw-Hill, New York,(2002).
- [86] A.H.Clark,"**Optical Properties of Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices**" edited by Lawrence L. Kazemerki, Academic Press,(1980).
- [87] J.I.Pankove,"**Optical Processes in Semiconductors**",Prentice-Hall,N. J, (1971).
- [88] A.N.Donald,"**Semiconductors physics and devices**", Mexico University, (1992).
- [89] G. Busch ,H. Schade ,"**Lectures on Solid State Physics "**,Pergaman Press , London, (1976).
- [90] N.F.Mott and E.A.Davis "**Electronic Processes in Non-Crystalline Materials**", clarendon Press, oxford, (1979).
- [91] J.Tauc "**Amorphous and Liquid Semiconductors**", Ed. by J. Tauc. Plenum Press, London, (1974).
- [92] R. Zallen ,"**The physics of amorphous solids**", Jhon Wiley and Sons (1983).
- [93] S.W.Xue, Y.T.Zu, W.L.Zhou, H.X.Dang, X.Xiang. L.Zhang and H.Deng,"**Effects of Post Thermal Annealing on The Optical Constants of ZnO Thin Film**" Journal of Alloys and Compounds, V. 448 (2008), P. 21.
- [94] J.Tauc , J.of "**Non - Crystlline Solid**",V.8, No.10, (1972),P.569 .
- [95] O.Stenz-el ,"**The Physics of Thin Film Optical Spectra**",An Introduction, Winz erlaer Str. 10, 07745 Jena, Germany, (2005).
- [96] B.L.Theraja, "**Modern Physics**", S. Chandand Company (PVY), New (1987), p.170.
- [97] K.L.Chopra,"**Thin Film Phenomena**", Mc. Graw-Hill, New York , (1985).
- [98] A.Bhadwaj, B.L.Gubta, A.Raza, A.K.sharma and O.P.Agnihotr, Solar Cells,5, (1981),P.39.
- [99] M.H.Suhail,"**Study the Optical Properties of the Thin Films of Gold- Copper Alloys**" M.Sc. Thesis, Al-Mustansiriyah University, (1984).
- [100] M.A Khashau.A.M. EL-Nagger,optics communications ,vol174, (2000), p.445

- [101] R.H.French, H.Mullejans and D.J.Jones,"**Optical Properties of Aluminum Oxide:Determined from Vacuum Ultraviolet and Electron Energy Loss Spectroscopies**", J. Am.Cream.Soc.,Vol.81,No.10,(1998),P.2549.
- [102] N.Ueda, H.Meadam, H. Hosono and H.Kawazoe, Journal of Applied Physics, 48,(1998),P.6147.
- [103] I.C.Ndukwe"**solution growth characterization and applications of zinc sulphide thin films**", solar Energy Materials and solar cells,40,(1996),P.123.
- [104] S.H.Jeong, J.W.Lee, S.B.Lee, and J.H. Boo, "**Thin Solid Films**" Vo1.425, (2003) , P.78.
- [105] H.C.Hottel and T.A.Anger,"**Solar Energy**" vol.3, (1959).
- [106] W.Rebort, M.Peter, and T.Murray,"**Thin Film Technology**",Litton Educational Publishing, Inc. New York, (1968).
- [107] D.S.Albin and S. H. Risbud, "**Thin Solid Films**",Vo1.147,(1987),P.203.
- [108] جاجز زدا ، ك هوليدي " الكيمياء اللاعضوية الحديثة " ترجمة الدكتور وسام ابراهيم عزيز والسيد ادريس عبد القادر خطاب (مطبعة الموصل)(1980).
- [109] جي. أي. د.، " الكيمياء اللاعضوية العامة"، ترجمة د. حبيب عبد الاحد، مطبعة الموصل (1986).
- [110] نادر فاضل حبوبي،خضير عباس مشجل وعبد الكريم حسين داغر،" تأثير شائبة الكلور على الانتقالات الالكترونية لأغشية اوكسيد النحاس المحضر بطريقة الرش الكيميائي الحراري" مجلة كلية التربية،العددالرابع،الجامعةالمستنصرية(1993).
- [111] Giessibl, Franz J."**Advances in atomic force microscopy**".Reviews of Modern Physics volume.75,(2003),P.949.
- [112] R.E.Samallan & A.H.W Ngan"**Physical Metallurgy and Advance Materials**" ,7<sup>th</sup>.(2007) ,P.219.
- [113] 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).
- [114] C.Barret and B.T.Massalki,"**Structure of Metals** " Book,Oxford Pergamon, (1980).

- [115] H.S.Bahidh "**Optical and Structural Properties of( ZnO - SnO<sub>2</sub>) and their Mixture Prepared by Chemical Spray Pyrolysis**" M.SC. Thesis, College of Science for Women of University of Baghdad, (2009).
- [116] M.M. Hafiz, A.H. Moharram, M.A .Abdel-Rahim, A.A. Abu-Sehiy, "**Thin solid films**", Vol.292(1997),P.7.
- [117] R.Ferro and J.A.Rodriguez,"**Study of Some Optical Properties of CdO:F Thin Films**",Phys.State.Sol.(b),V.220,(2000),P.299.
- [118] X.Li, D.Young, H.Moutinho, Y.Yan,C.Narayanswamy, T.A.Gessert and T.Coutts, J.Electrochem .Solid state lett ,V.4,No.6,(2001), PKJJJ43.



## ABSTRACT

*Undoped and Sn-doped (ZnO) films with volum percentage doping of (1,3,5,7%) have been prepared by chemical spray pyrolysis method on a glass substrate at (0.1M), at a temperature of (450°C), with spray rate (10ml/min), and the average thickness of the prepared film was about (400±50nm). The effect of Sn dopants on structural and optical properties has been investigated.*

*XRD investigations showed that all the films were polycrystalline in nature and had a hexagonal wurtzite structure with preferred orientation along (002) plane, doping with Sn led to the decreasing in the intensity of (002) peak, except percentage (5%) the intensity is greater than the ratio of ratios doping, But when the proportion of doping was (7%), The intensity is less than pure thin film and other doping thin films, while the average grain size was increase with increasing Sn concentration else (7%), The AFM pictures shows that the average surface roughness of the films increase with increasing Sn concentration where it was for the Undoped (19.9nm) and with increasing Sn concentration it reaches (72.6nm).*

*The absorbance and transmittance spectra have been recorded in the wavelength range (380-900)nm in order to study the optical properties. It was found that the maximum transmittance increased to (~79%) at (7%), and the optical energy gap for allowed direct transition electronic (3.25eV) for ZnO, While the increase in doping percentage cause to increase in the value of the energy gap and for maximum doping (7%) it reaches (3.43eV), on contrary with urbach energy which decrease as the doping percentage increase where equal (455meV) for ZnO and when (7%) it reaches (291meV) Calculated optical constants including (absorption coefficient, reflectivity, extinction coefficient, refractive index, real and imaginary parts of dielectric constant, optical conductivity) as a function of photon energy.*

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



# Study of Structural and Optical Properties of (ZnO:Sn)Thin Films Prepared By Chemical Spray Pyrolysis Method

*A thesis*

*Submitted to the council of the college of science  
Diyala University in partial fulfillment of the requirements  
degree for the M.Sc. in physics*

*By*

**NOOR MOHAMMED ALI**

*(B.Sc. in Physics 2010)*

*Supervisors*

*Khudheir Abass. Mishjil  
Professor*

*Sabah Anwer Salman  
Assist. Professor*

2012 A.D

1433 A.H