

جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية الرياضيات وعلوم المادة  
قسم الفيزياء  
تخصص إشعاع ومادة



رقم الترتيب:  
رقم التسلسل:

أطروحة دكتوراه الطور الثالث L.M.D

مقدمة من قبل

الطالبة: منال محمودي

بعنوان

التحديد الطيفي للخصائص الكهروضوئية لشرايح أكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$   
المضاعفة التطعيم والموضوعة بطريقة الرش الحراري بواسطة فوهة  
تتحرك

نوقشت يوم 2021/02/15

أمام اللجنة المتكونة من:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ تعليم عالي	كمال الدين عيادي
مشرفا	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	أستاذ تعليم عالي	بوبكر بن حوه
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ تعليم عالي	فتحي خلفاوي
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	أستاذ محاضر "أ"	السعيد محلو
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر "أ"	لزهر بن مبروك
مساعد مشرف	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ تعليم عالي	رشيد غرياني

السنة الجامعية: 2020/2021

**Université Kasdi Merbah Ouargla**  
**Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière**  
**Département de physique**  
**Spécialité: Rayonnement et Matière**

N° d'ordre :  
N° de série :



**Thèse de Doctorat en 3<sup>ème</sup> Cycle**

**Par: Manel MAHMOUDI**

**Intitulée**

**Détermination spectroscopique des grandeurs  
Optoélectroniques du SnO<sub>2</sub> codopé élaboré par  
spray pyrolysis à nozzle mouvant**

**Soutenue le 15/02/2021**

**Membre de jury :**

<b>M. Kamel Eddine AYADI</b>	<b>Pr</b>	<b>Université d'Ouargla</b>	<b>Président</b>
<b>M. Boubaker BEN HAOUA</b>	<b>Pr</b>	<b>Université d'El-Oued</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Fethi KHELFAOUI</b>	<b>Pr</b>	<b>Université d'Ouargla</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. Said MEHELLOU</b>	<b>MCA</b>	<b>Université d'El-Oued</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. Lazhar Benmebrouk</b>	<b>MCA</b>	<b>Université d'Ouargla</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. Rachid GHERIANI</b>	<b>Pr</b>	<b>Université d'Ouargla</b>	<b>Co-encadreur</b>

2020/2021

هدف هذا العمل، هو دراسة الخواص البنيوية والكهروضوئية لأغشية أكسيد القصدير النقية، المطعمة بالفلور (F)، الكوبالت (Co) ثم بالفلور والكوبالت معا (F-Co). تم ترسيب الأغشية الرقيقة من ثاني أكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$  النقية والمطعمة بالفلور والكوبالت كل على حدى ثم بشكل تطعيم مضاعف على ركائز زجاجية مسخنة عند  $480^\circ$ ، باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري مع فوهة متحركة (SPMN). المصادر المستخدمة لمنتج  $\text{SnO}_2$  وعناصر التطعيم F و Co هي  $\text{SnCl}_2$  و  $\text{NH}_4\text{F}$  و  $\text{CoCl}_2$ ، على التوالي. تبين دراسة حيود الأشعة السينية أن أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) يملك بنية رباعي الزوايا مع تكوين عدة قمم والمتمثلة في ( $2\theta=26.61^\circ$ )، ( $2\theta=37.95^\circ$ ) و ( $2\theta=51.82^\circ$ ) والموافقة للإتجاهات البلورية (110) و (200) و (211) على التوالي. بالإضافة إلى ذلك، لاحظنا وجود الذروة ( $2\theta=29.9^\circ$ ) للإتجاه البلوري (101) والموافقة بدورها  $\text{SnO}$ . وبفضل نتائج الخواص الكهروضوئية والبلورية، وجدنا أن التطعيم المضاعف قد تحسن بشكل ملاحظ مقارنة مع نتائج التطعيم بالفلور والكوبالت بشكل فردي. وبناءً على نتائج المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ )، أخذنا التطعيم بالفلور للنسبة الوزنية (7wt%)، وللتطعيم بالكوبالت بالنسبة الوزنية (2.5wt%)، وللتطعيم المضاعف بالنسب الوزنية (7wt%+2.5wt) لدراستها بعمق، فكانت نتائجها ذات أفضلية. ومن بين هذه النتائج، أكدت الدراسات الهيكلية باستخدام تحليل FT-IR للأطياف وجود أنماط اهتزاز  $\text{Sn-O-Sn}$  و  $\text{F-Sn-F}$  و  $\text{O-Sn-O}$  في مركب  $\text{SnO}_2$ . أظهرت أطياف النفاذية الضوئية قيم تتراوح ما بين 73-83% كما شهد الفاصل الطاقى ( $E_g$ ) تغيراً طفيفاً تبعاً لنسب التطعيم وكانت قيمه ما بين 3.77 eV إلى 3.94، في حين كانت سماكة الأفلام بين 960-1373 nm.

**الكلمات المفتاحية:** الشرائح رقيقة، الرش بالانحلال الحراري، التطعيم المضاعف (F-Co)، FT-IR.

**Abstract**

The objective of this work is to study the structural and opto-electrical properties of undoped tin oxide and F/Co doped and (F-Co) co-doped SnO<sub>2</sub> tin films. undoped, fluorine, cobalt and fluorine-cobalt co-doped tin dioxide SnO<sub>2</sub> thin films have been deposited onto 480°C preheated glass substrates using the spray pyrolysis technique with moving nozzle (SPMN). The used sources for SnO<sub>2</sub> product and its doping F, and Co elements are SnCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>F and CoCl<sub>2</sub>, respectively. Structural studies using X-ray diffraction show that formation of SnO<sub>2</sub> under rutile structure with several diffraction peaks at  $2\theta = 37.95, 26.61$  and  $51.82^\circ$  along (200), (110) and (211) planes, respectively. Further the more peak at  $29.9^\circ$  corresponding to (101) plan of SnO. From the results of Structural and opto-electrical properties, we found that co-doped improved significantly compared to the results of fluor and cobalt individually. Based on the results of sheet resistance (Rsh), we used weights 7wt.% F doped SnO<sub>2</sub>, 2.5wt.% Co doped SnO<sub>2</sub>, (7wt.%F+2.5wt.%Co) co-doped SnO<sub>2</sub> to study them deeply. Among its results, FT-IR analysis of spectra confirmed the existence of Sn-O, F-Sn-F, and Sn-F bonds vibrations modes in the product. UV-visible investigation of optical transmittance spectra showed that the films have transparence ranged in 73-83% and fluctuated band gap energy in the average 3.77 to 3.94eV whereas the films thicknesses varied between 960-1373nm.

*Keywords:* Thin films, F-Co co-doped SnO<sub>2</sub>, Spray pyrolysis, Optical properties, FT-IR.

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales et opto-electrical des couches minces de (SnO<sub>2</sub>) non dopées, dopées Fluor (F), dopées cobalt (Co) et (F-Co) co-dopées. nous avons préparé des couches minces de dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) non dopées, dopées Fluor (F), dopées cobalt (Co) et co-dopées, sur des substrats en verre de microscope ordinaire chauffés à une température fixe de 480°C, avec une technique de spray pyrolyse avec une nozzle mobile (SPMN). SnCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>F et CoCl<sub>2</sub> ont été utilisés respectivement comme sources de SnO<sub>2</sub>, dopage au Fluor et dopage au cobalt. Diffraction des rayons X (DRX) pour des échantillons non dopés, ont montré que ceux-ci étaient polycristallins avec une structure Rutile Tétragonal, Avec la formation des pics ( $2\theta = 26,61^\circ$ ), ( $2\theta = 37,95^\circ$ ) et ( $2\theta = 51,82^\circ$ ), correspondant aux orientations préférées le long des plans (110), (200) et (211), respectivement. Nous avons observé la présence du pic ( $2\theta = 29,9^\circ$ ) correspondant à la orientation préférée le long des plan (101), qui à son tour correspond à SnO. à partir des résultats des propriétés structurelles et opto-électriques, nous avons constaté que le co-dopé s'est amélioré de manière significative par rapport aux résultats du fluor et du cobalt individuellement. Sur la base des résultats de résistance sheet (Rsh), nous avons utilisé des poids 7 wt % F dopé SnO<sub>2</sub>, 2,5 wt % Co dopé SnO<sub>2</sub>, (7 wt % F + 2,5 wt % Co) co-dopé SnO<sub>2</sub> pour les étudier profondément. Parmi ses résultats, L'étude FTIR confirme l'abondance de la liaison Sn-O, F-Sn-F, and Sn-F dans tous les échantillons. Nous avons utilisé la spectroscopie de transmission optique UV-Visible. Les spectres UV-Visible de transmission optique des couches montrent que les films de SnO<sub>2</sub> sont de bonnes qualités avec une transmittance de 73 à 83% dans le visible et ont un gap optique évalué entre 3.77 à 3.94eV, alors que les épaisseurs des films variaient entre 960 à 1373 nm.

**Mots clés:** films minces, SnO<sub>2</sub> co-dopé F-Co, spray pyrolyse, Propriétés optiques, FT-IR.

## شكر وتقدير

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه على فضله ومنه عليا بإتمام هذا العمل، فله الحمد وله الشكر أولا وأخرا. كما أتقدم بالشكر الجزيل للأستاذ الدكتور بن حوه بوبكر أستاذ التعليم العالي بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي على قبوله الإشراف على رسالتي هذه وحرصه على أن يتقدم هذا البحث بالصورة المثالية الممكنة له، وعلى الجهد الذي بذله طيلة فترة البحث برغم من التزاماته وانشغالاته.

أتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى الأستاذ الدكتور غرياني رشيد أستاذ التعليم العالي بجامعة قاصدي مرياح ورقلة على قبوله الإشراف بكونه أستاذ مساعد مشرف في هذا العمل.

كما أتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ الدكتور عيادي كمال الدين أستاذ التعليم العالي بجامعة قاصدي مرياح ورقلة على قبوله ترأس لجنة المناقشة.

والشكر والتقدير موصول الى أعضاء لجنة المناقشة الاستاذ الدكتور الفاضل **خلفاوي فتحي** أستاذ التعليم العالي بجامعة ورقلة والأستاذ الدكتور **بن مبروك لزهري** أستاذ محاضر صنف "أ" بجامعة ورقلة والأستاذ الدكتور **محلو السعيد** أستاذ محاضر صنف "أ" بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي على قبولهم المشاركة في لجنة المناقشة.

أشكر الأستاذ الدكتور **بن حوه عثمان** بصفة خاصة على تعاونه البناء، وكذلك القائمين على مخبر تسمين وترقية المواد الصحراوية وخاصة الأستاذ **طلية علي** لما قدمه مساعدة، كما أشكر الأستاذ **قاسمي إبراهيم** وأعضاء مخبر الفيزياء للطبقات الرقيقة وتطبيقات " LPCM " بجامعة بسكرة للمساعدة في الحصول على بيانات XRD و SEM . أتقدم بأسمى عبارات الشكر والتقدير والعرفان إلى **الوالدين الكريمين** على مجهوداتهما وتوجيهاتهما فجزاهما الله عني خير الجزاء، وإلى زوجي وإخوتي وأخواتي وأولادي وكل من ساعد من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل.

## قائمة الرموز

## ب الحروف اللاتينية

الفاصل الطاقى [eV] .	<b>E<sub>g</sub></b>
الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون [C].	<b>q</b>
كثافة حاملات الشحنة [cm <sup>-3</sup> ].	<b>n<sub>v</sub></b>
المقاومة السطحية [Ω].	<b>R<sub>Sh</sub></b>
فرق الجهد [V].	<b>V</b>
التيار الكهربائي [I].	<b>I</b>
التركيز الحرج [cm <sup>-3</sup> ].	<b>n<sub>c</sub></b>
نصف قطر بور الفعال للمادة [nm].	<b>a<sub>0</sub><sup>*</sup></b>
متوسط المسار الحر [m] .	<b>l</b>
سرعة الإلكترون [m/s].	<b>V<sub>f</sub></b>
النفذية [%] .	<b>T</b>
الانعكاسية [%].	<b>R</b>
الإمتصاصية [%] .	<b>A</b>
ثابت بلانك [J.s].	<b>h</b>
تركيز الإلكترونات الحرة [cm <sup>-3</sup> ].	<b>n<sub>e</sub></b>
سرعة الضوء [m/s].	<b>C</b>
الكتلة الفعالة [Kg].	<b>m<sup>*</sup></b>
قرينة الإنكسار .	<b>n</b>
الفاصل الطاقى للمادة الأساسية [eV].	<b>E<sub>g0</sub></b>
مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقى [eV].	<b>ΔE<sub>g</sub></b>
المتجه الموجي .	<b><math>\vec{k}</math></b>
الحجم الحبيبي [nm].	<b>D</b>
المسافة البلورية [nm].	<b>d<sub>hkl</sub></b>
طول مسار الضوء العابر للعينة [cm].	<b>l</b>
ثابت يعتمد على نوع الانتقال .	<b>n</b>

E	الحقل الكهربائي [ $V.cm^{-1}$ ].
J	كثافة التيار [ $A.cm^{-2}$ ].
L	الطول الذي يتدفق عبره التيار الكهربائي [cm].
a	عرض العينة [cm].
d	سمك العينة [cm].
B	الحقل المغناطيسي [T].
$F_{Lorentz}$	قوة لورنتز [N].
$V_H$	جهد هول [V].

ب الحروف اليونانية

$\mu$	حركية حاملات الشحنة [ $cm V^{-1}s^{-1}$ ].
$\rho$	المقاومية [ $\Omega cm$ ].
$\sigma$	الناقلية [ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ].
$\tau$	زمن الإسترخاء بين تصادمين [s].
$\phi_0$	شدة الضوء الوارد.
$\phi_T$	شدة الضوء النافذ.
$\phi_R$	شدة الضوء المنعكس.
$\phi_T$	شدة الضوء الممتص.
$\epsilon_1$	سماحية الوسط.
$\epsilon_0$	سماحية الفراغ.
$\alpha$	معامل إمتصاص.
$\nu$	تردد الموجات الضوئية [ $s^{-1}$ ].
$\lambda_p$	الطول الموجي للبلازما [nm].
$\lambda_{gap}$	الطول الموجي للفواصل الطاقية [nm].
$\epsilon_{\infty}$	السماحية عند الترددات المرتفعة.
$\lambda$	الطول الموجي للأشعة السينية [ $\text{\AA}$ ].
$\beta$	قيمة منتصف عرض أعلى قمة.
$\mu_n$	حركية الإلكترونات [ $cm V^{-1}s^{-1}$ ].
$\mu_p$	حركية الفجوات [ $cm V^{-1}s^{-1}$ ].



سرعة الجرف $[cm \cdot s^{-1}]$	<b>v drift</b>
--------------------------------	----------------

### المؤشرات

الدرجة.	<b>c</b>
السطحية.	<b>sh</b>
الحرارة.	<b>f</b>
معاملات ميلر.	<b>hkl</b>
فاصل ضوئي.	<b>gap</b>
الجرف.	<b>drift</b>
بلازما.	<b>P</b>
فجوات.	<b>P</b>
إلكترونات.	<b>N</b>

### الإختصارات

الأكاسيد الناقلة الشفافة .	<b>TCO</b>
عصابة النقل .	<b>BC</b>
عصابة التكافؤ .	<b>BV</b>
أكسيد القصدير المطعم بالفلور	<b>F:SnO<sub>2</sub></b>
إنعراج الأشعة السينية .	<b>XRD</b>
الفوق بنفسجية .	<b>UV</b>
المرئية .	<b>VIS</b>
إزاحة Burstein Moss	<b>BM</b>

# قائمة الأشكال

- الشكل (1.I) : معاملات النفاذية والانعكاس والإمتصاص بدلالة الطول الموجي لأغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO) ..... 10
- الشكل (2.I) : تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة(b)..... 14
- الشكل (3.I) : الخلية الأساسية لأكسيد القصدير..... 15
- الشكل (4.I) : رسم تخطيطي يوضح الإنتقالات المباشرة وغير المباشرة في أشباه النواقل ..... 15
- الشكل (1.II) : مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة..... 24
- الشكل (2.II) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري ..... 27
- الشكل (3.II) : المطيافية فوق بنفسجية المرئية(UV-VIS) ..... 29
- الشكل(4.II): جهاز رسم توضيحي لأحد نماذج مطياف (IR) الحديثة ..... 29
- الشكل (5.II) : رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ ..... 30
- الشكل (6.II) : رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية (XRD) ..... 31
- الشكل (7.II) : جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD) ..... 31
- الشكل(1.8.II): رسم تخطيطي للمجهر الإلكتروني الماسح..... 33
- الشكل(2.8.II): صورة لجهاز (SEM) ..... 33
- الشكل (9.II) : تركيبية تقنية المسابر الأربعة Four –point probe ..... 35
- الشكل(1.III) : التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية الإنحلال الحراري " ..... 40
- الشكل(2.III) : أطيايف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة ..... 42
- الشكل (3.III) : قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة ..... 44
- الشكل (4.III) : أطيايف إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة ..... 46
- الشكل(1.IV): أطيايف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة ..... 56
- الشكل(2.IV): قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة ..... 57
- الشكل(3.IV): أطيايف إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة ..... 58
- الشكل (4.IV) : أطيايف إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة ..... 59
- الشكل(5.IV): تغيرات معامل الشبكة (TC(hkl)) بدلالة مختلف التطعيمات ..... 62
- الشكل(6.IV) : صور SEM و نتائج تشتت الطاقة (EDX) الموافقة لها لأفلام. (SnO<sub>2</sub>)، (FTO)، (CTO)، (FCTO)..... 64

# قائمة الجداول

- 6 ..... الجدول (1.I): أشكال المواد في الطبيعة.
- 7 ..... الجدول (2.I): عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
- 9 ..... الجدول (3.I): معاملات النفاذية والامتصاصية والانعكاسية الضوئية
- 17..... الجدول (4.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$
- 18..... الجدول (5.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co).
- 18..... الجدول (6.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفلور (F).
- الجدول (1.III) : ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف إنعراج الأشعة السينية (XRD) والناقلية  
45..... الكهربائية
- الجدول (2.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف إنعراج الأشعة السينية.....48
- الجدول (3.III): قيم المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ) لأغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) النقية والمطعمة.....49
- الجدول (1.IV): قيم السمك والفاصل الطاقوي والنفاذية المتحصل عليها.....57
- الجدول (2.IV) : ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف إنعراج الأشعة السينية.....60
- الجدول (3.IV) : ملخص النتائج المتحصل عليها من تشتت الطاقة (EDX) الموافقة للأفلام. ( $\text{SnO}_2$ )،  
65..... (FTO)، (CTO)، (FCTO)
- الجدول (4.IV) : ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف إنعراج الأشعة السينية (XRD) والناقلية  
66..... الكهربائية

# الفهرس

I	..... الملخص
IV	..... شكرو تقدير
VIII	..... قائمة الرموز
IX	..... قائمة الأشكال
X	..... قائمة الجداول
XIII	..... الفهرس
1	..... المقدمة العامة
4	..... مراجع المقدمة العامة
	..... الفصل الأول : دراسة مكتبية حول (TCO)
6	..... 1. I مقدمة
6	..... 2. I الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
6	..... 1.2.I بنية (TCO)
7	..... 2.2.I خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
7	..... 1.2.2.I الخصائص الكهربائية (TCO)
7	..... 1.1.2.2.I عرض الفاصل الطاقى
7	..... 2.1.2.2.I حركية الشحنات
8	..... 3.1.2.2.I الناقلية الكهربائية
8	..... 4.1.2.2.I المقاومة السطحية
9	..... 2.2.2.I الخصائص الضوئية (TCO)
11	..... 1.2.2.2.I نموذج درود
12	..... 3. I الاكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية والمطعمة (TCO)
12	..... 1.3.I الاكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية
12	..... 2.3. I الاكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة
13	..... 1.2.3.I التطعيم من نوع (n)
13	..... 2.2.3 I التطعيم من نوع (p)
14	..... 4.I أكسيد القصدير ( $SnO_2$ )
14	..... 1.4. I بنية أكسيد القصدير ( $SnO_2$ )
15	..... 2.4.I الفاصل الطاقى لأكسيد القصدير ( $SnO_2$ )

16.....	3.4.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )
17.....	4.4.I الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )
17 .....	5.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co)
18 .....	6.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفلور (F)
19 .....	7.I الخلاصة
22 .....	مراجع الفصل الأول
	الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة
24 .....	1.II مقدمة
24 .....	2.II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة
25.....	1.2.II الطرائق الكيميائية
25.....	1.1.2.II الترسيب البخاري الكيميائي (C.V.D)
25.....	2.1.2.II الرش بالموجات فوق الصوتية
26.....	3.1.2.II تقنية الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis)
26.....	1.3.1.2.II الرش بالانحلال الحراري مع فوهة متحركة (SPMN)
28 .....	3.II طرق المعاينة
28.....	1.3.II الخصائص الضوئية
29.....	2.3.II تحويل فورييه للطيف بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)
30.....	3.3.II إنعراج الأشعة السينية (XRD)
32.....	1.3.3.II تحديد السمك (انعكاس الأشعة السينية)
32.....	4.3.II المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
33.....	5.3.II الخصائص الكهربائية
33.....	1.5.3.II قياسات المقاومة (Resistivity Measurements)
34.....	2.5.3.II طريقة النقاط الأربعة (Four-point in-line probe)
35 .....	4.II الخلاصة
39 .....	مراجع الفصل الثاني
	الفصل الثالث: تأثير التركيز على التطعيم المضاعف
41 .....	1.III مقدمة
41 .....	2.III تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير النقية والمطعمة
42.....	1.2.III تحضير العينات المراد دراستها
42 .....	3.III الخصائص الضوئية
42.....	1.3.III النفاذية (Transmittance)

44.....	2.3.III الفاصل الطاقى ( $E_g$ ).....
46 .....	4.III الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة .....
46 .....	1.4.III انعراج الأشعة السينية.....
49 .....	5.III الخصائص الكهربائية.....
49.....	1.5.III المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ).....
50.....	6.III الخلاصة .....
53 .....	مراجع الفصل الثالث.....
	الفصل الرابع: دراسة التطعيم المضاعف الأمثل بالفلور والكوبالت
55 .....	1.IV مقدمة.....
55 .....	2.IV تحضير القواعد الزجاجية والمحلول المستخدم للرش .....
55 .....	3.IV الخصائص الضوئية.....
55.....	1. 3.IV النفاذية الضوئية ( Transmittance ).....
57.....	2. 3.IV الفاصل الطاقى ( $E_g$ ).....
58 .....	4.IV تحليل ( FT-IR ).....
60 .....	5.IV الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة .....
60.....	1. 5.IV انعراج الأشعة السينية .....
61.....	2. 5.IV الحجم الحبيبي.....
62.....	3. 5.IV تحديد ثوابت الشبكة .....
63 .....	6.IV الخصائص المورفولوجيا .....
63 .....	6.IV المجهر الإلكتروني الماسح.....
65 .....	7.IV الخصائص الكهربائية.....
65.....	1. 7.IV المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ).....
66.....	2. 7.IV معامل الجودة.....
67 .....	8.IV الخلاصة .....
70 .....	مراجع الفصل الرابع.....
73 .....	الخلاصة العامة .....

# المقدمة العامّة

أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات وتم تحديد العديد من الخواص الفيزيائية والكيميائية لها لأجل تحديد إستخدامها في التطبيقات المختلفة ويطلق مصطلح الغشاء الرقيق على وصف طبقة واحدة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها واحد مايكرو، حيث يتم ترسيبها على قواعد صلبة تكون من الزجاج أو السيليكون أو الألمنيوم بحسب طبيعة الدراسة.

تتميز الأغشية الرقيقة بمساحة سطحية كبيرة، كما أن خواصها الفيزيائية والكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها المصمتة فضلا عن ذلك امكانية تغير خصائصها البصرية والكهربائية اعتمادا على طرق تحضيرها وضروفها، كتغير نوع الشوائب المضافة أو حتى نسبتها أو تغير في درجة حرارة الركيزة.

كانت الإنطلاقة الحقيقية للتنمية الصناعية للأغشية الرقيقة في منتصف القرن العشرين حيث لقيت الدراسات على المواد شبه الناقلة ذات الناقلية الكهربائية العالية انتباه العديد من الباحثين وذلك لإختلاف استخداماتها في الصناعة لتلبية متطلبات سوق الاقتصاد ففي عام 1838م تم الحصول على أول طبقة رقيقة صلبة عبر التحليل الكهربائي، بواسطة التفاعل الكهربائي حيث حصل GROVE و BUNSEN على شرائح معدنية وكان ذلك في سنة 1852م [1]. اعتبرت 1907م السنة الإنطلاقية الفعلية لعلم الأكاسيد الناقلة الشفافة بحصول BADAKER على طبقات رقيقة لأكسيد الكاديوم (CdO) [2, 3]. ومع ذلك، فإن التقدم التكنولوجي في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) لم يظهر إلا بعد عام 1940، حيث أصبحت التطبيقات في مجال الصناعة والبحث واضحة خلال عام 1956 [4]. بعد ذلك شهدت هاته المواد تطورا سريعا وذلك سنة 1970م [5]، لتصبح بذلك حجر الأساس لها نذكر منها أكسيد الأندنيوم ( $In_2O_3$ )، أكسيد الزنك (ZnO)، أكسيد القصدير ( $SnO_2$ )، ويستخدم أكسيد قصدير الإندنيوم (ITO) بشكل شائع كأقطاب كهربائية شفافة، خاصة في التطبيقات ذات المساحات الكبيرة مثل شاشات العرض مما يجعله المستخدم الرئيسي لإنتاج الإندنيوم في العالم ويشكل أكسيد قصدير الأندنيوم (ITO) أكثر من 90% حسب احصائيات 2011م من سوق التطبيقات [1]، ومن المتوقع ان تنخفض حصته الى 70%، بسبب ندرته وارتفاع تكلفته واعتباره من المواد المسرطنة والسامة. قبل عام 1980، تم تطوير المركبات الثلاثية مثل  $CdSnO_3$ ،  $CdIn_2O_4$  و  $Cd_2SnO_4$  وكذلك الأكاسيد متعددة المركبات من  $ZnO$ ،  $SnO_2$ ،  $In_2O_3$ ،  $CdO$  [6].

توالت جهود الباحثين لإيجاد بدائل ل (ITO) للتقليل من الأضرار الناجمة منه لتحسين تكنولوجيا (TCOs) [7]، أحد بدائل ITO هو أكسيد القصدير ( $SnO_2$ ) وهو من أشباه الموصلات غير المتكافئة مع وجود فجوة نطاق عريضة ( $E_g \geq 3.1 \text{ eV}$ ) في درجة حرارة الغرفة مع بنية الروتيل الرباعي. تتميز الأغشية الرقيقة  $SnO_2$  بتكلفة منخفضة، ومقاومة منخفضة، ونفاذية عالية في منطقة الطول الموجي المرئي، وباستقرارية كيميائية وحرارية عالية مقارنةً مع مختلف الاكاسيد الناقلة الشفافة [8, 9]. كما



تستخدم أفلام  $\text{SnO}_2$  على نطاق واسع في التطبيقات الإلكترونية البصرية، وأجهزة استشعار الغاز، ومجمعات الطاقة الشمسية، وما إلى ذلك.

تختار الأكاسيد الناقلة الشفافة بما يتوافق مع شروط التطبيقات الموجهة لها، لذا فقد لجأ الباحثون إلى عملية التطعيم بإضافة ذرات عناصر أخرى، لتعزيز وتحسين الخصائص المرغوبة، وكمثال تطعيم أكسيد الزنك بالفلور (ZnO: F) يتميز بشفافية ضوئية عالية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي وسمية منخفضة، أما تطعيم أكسيد القصدير بالفلور (FTO) فترسيبها على شكل طبقات رقيقة يمنحها استقراراً حرارياً، متانة ميكانيكية وكهربائية جيدة، مع تكلفة منخفضة.

نظراً لأهمية الأغشية الرقيقة وتطبيقاتها المختلفة، تهدف دراستنا الحالية إلى تحضير وترسيب شرائح رقيقة من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المحضرة بواسطة تقنية الإنحلال الحراري ودراسة تأثير التطعيم لمادتي الفلور والكوبالت كل على حدى ثم بشكل تطعيم مضاعف ومعاينة مدى تأثير التطعيم المزوج للوصول إلى نتائج وخصائص بلورية وكهروضوئية جيدة وتحصيل تكلفة منخفضة لهذه للشرائح والتي تعد الغاية الرئيسية لهذه الدراسة.

وقد تم تنظيم الرسالة وفق أربعة فصول يمكن سردها على النحو التالي:

**في الفصل I:** سوف نقدم دراسة مكتبية حول المفاهيم الأساسية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وأبرز ما تتميز به ومن ثم سنسلط الضوء على أكسيد القصدير ومختلف خصائصه الفيزيائية منها وأيضاً الضوئية والبنية، ثم سنتطرق إلى القاء نظرة حول مركبي الفلور والكوبالت اللذين استخدمنا كطعيم في هذه الدراسة.

**في الفصل II:** سنمر على أهم طرق الترسيب والمعاينة، بعرض مجموعة من الأفكار حول طرق معاينة الخواص كالأشعة السينية والفوق بنفسجية - المرئية (UV-VIS) والنقاط الأربعة.....

**في الفصل III:** سنطرح فيه جانب من جوانب العمل التجريبي وهو تأثير التركيز على التطعيم المضاعف متضمناً النتائج المتحصل عليها ومناقشتها

**في الفصل IV:** سنعرض فيه أيضاً استكمال للجانب العملي وهذا بوضع دراسة معمقة لأمثل تطعيم مضاعف متضمناً كذلك النتائج المتحصل عليها ومناقشتها.

وأخيراً، سيتم تلخيص العمل باستنتاج عام يلخص النتائج الأولية لهذه الأطروحة، وفي الختام، يقترح طرقاً للدراسات المستقبلية.

1. Sandana, V., D. Rogers, F.H. Teherani, P. Bove, and M. Razeghi. *Graphene versus oxides for transparent electrode applications*. in *Oxide-based Materials and Devices IV*. 2013. International Society for Optics and Photonics.
2. Badeker, K., *Concerning the electricity conductivity and the thermoelectric energy of several heavy metal bonds*. *Annalen der Physik*, 1907. **22**: p. 749.
3. Badeker, K., *Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds*. *Ann. Phys*, 1907. **22**(749): p. 22.
4. Thelen, A. and H. König, *Elektrische Leitfähigkeit und Struktur aufgestäubter Indiumoxydschichten*. *Naturwissenschaften*, 1956. **43**(13): p. 297-298.
5. Stadler, A., *Transparent conducting oxides—an up-to-date overview*. *Materials*, 2012. **5**(4): p. 661-683.
6. Meriem, T.T., *Etude des propriétés optiques et électroniques des couches minces de ZnO dopé et non dopé: élaboration et application*.
7. Rahal, A., *Optimisation des conditions opératoires des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaborées par ultra son*. 2017, Université Mohamed Khider-Biskra.
8. McCarthy, G.J. and J.M. Welton, *X-ray diffraction data for SnO<sub>2</sub>. An illustration of the new powder data evaluation methods*. *Powder Diffraction*, 1989. **4**(3): p. 156-159.
9. Benhaoua, A., A. Rahal, B. Benhaoua, and M. Jlassi, *Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray ultrasonic*. *Superlattices and Microstructures*, 2014. **70**: p. 61-69.

**الفصل الأول**  
**دراسة مكتبية حول**  
**(TCO)**

## 1.I مقدمة

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conducting Oxides) موضوع بحث هذه الأونة فهي من المواد المميزة والمثيرة للإهتمام وتتمتع بناقلية كهربائية وشفافية ضوئية جيدة ويعد أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) من أبرز هذه الأكاسيد وأكثرها إستعمالا ويعود تصنيفه إلى المواد التي تتمتع بناقلية وشفافية عالية وهو ما يجعله يشكل مكونا مهما في التطبيقات الكهروضوئية [1].

في هذا الفصل سنقوم بدراسة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) والتعرف على خصائصها المختلفة وكذلك سنخرج على أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) الذي يمثل محور هذه الدراسة، وفي الأخير سنقوم بوضع تعريف للتطعيم المقدم في هذه الاطروحة وهو التطعيم الكوبالت والفلور.

## 2.I الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) هي مركبات ثنائية او ثلاثية تملك فاصل طاقي عالي ما يجعلها من أشباه النواقل المنحطة، وهو ما يعني أن مستوي فرمي يكون قريب من عصابة النقل (BC) أو حتى داخلها في حال ما كانت نسبة التطعيم (TCO) عالية. وهذا يشير إلى أن عصابة النقل تكون مليئة بالإلكترونات في درجة حرارة الغرفة، مما يجعل (TCO) ذات ناقلية جيدة حيث تقدر ناقليتها بحوالي  $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  إضافة إلى أنها تملك فجوة طاقة تساوي او تفوق (3eV) مما يمنعها من إمتصاص فوتونات تملك طاقة أقل، ويجعلها شفافة للضوء المرئي [1-3] ، كما يساهم التطعيم في خلق ثغرات وشوائب مما يزيد من أعداد الإلكترونات الحرة وبالتالي ترتفع الناقلية لتصبح هذه المواد عبارة عن فلزات ضعيفة [4, 5].

## 1.2.I بنية (TCO)

من خلال نظرية عصابات الطاقة يمكننا ان نصنف المواد في الطبيعة الى ثلاثة اشكال النواقل، العوازل، اشباه النواقل

النواقل	العوازل	اشباه النواقل
تداخل حزمي النقل والتكافؤ وهذا ما يسمح بحرية حركة الالكترونات.	انفصال حزمي النقل والتكافؤ بفاصل طاقي كبير يقدر $E_g > 5\text{eV}$ ، حيث تكون عصابة النقل فارغة والتكافؤ ممتلئة.	انفصال كل من حزمي النقل والتكافؤ بفاصل طاقي $E_g$ صغير نسبيا مقارنة بالعوازل فالالكترونات تحتاج لطاقة كافية لتتمر من حزمة الى اخرى.

الجدول (1.I): اشكال المواد في الطبيعة [6] .

## 2.2.I خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO

تعددت خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة فمنها كهربائية ومنها ضوئية فهي تملك ناقلية كهربائية جيدة وشفافية عالية في المجال المرئي [7].

### 1.2.2.I الخصائص الكهربائية (TCO)

بدأت عملية تطوير الأكاسيد الناقلة الشفافة منذ عام 1970 حيث توالت الجهود والأبحاث لمعرفة الخصائص الكهربائية لها منها:

✓ عرض الفاصل الطاقى Eg .

✓ حركية الشحنات  $\mu$  ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).

✓ الناقلية  $\sigma$  ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

✓ المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ).

### 1.1.2.2.I عرض الفاصل الطاقى

يمكننا تعريف الفاصل الطاقى بأنه الحزمة الممنوعة التي تفصل شريط النقل عن شريط التكافؤ حيث ان عرض الفواصل الطاقوية لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) تتغير وفقا للتقنيات التي تستخدم في ترسيبها والجدول يوضح قيم الفجوات الطاقوية لبعض الأكاسيد:

الفاصل الطاقى (eV)	الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
4.2-3.6	SnO <sub>2</sub>
3.3-3.2	ZnO
4.2	ITO
3.75-3.5	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

الجدول (2.I): عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [8].

### 2.1.2.2.I حركية الشحنات

تعتبر حركية حاملات الشحنة عن كمية متغيرة القيمة ولها تأثير على الناقلية الكهربائية، كما أن الزيادة في قيم هذه الحركية يعطي تحسين للخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وعموما تعتبر حركية حاملات الشحنة من المقادير الأساسية في منح ناقلية جيدة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، ويعبر عنها

(cm<sup>2</sup>v<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) وتكتب عبارتها من الشكل [7, 9]:

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} = \frac{ql}{m^*V_f} \quad (1.I)$$

$\tau$  : زمن الإسترخاء بين تصادمين .

$l$  : متوسط المسار الحر .

$V_f$  : سرعة الإلكترون .

### 3.1.2.2.I الناقلية الكهربائية

يرمز للناقلية بالرمز ( $\sigma$ ) ويعبر عنها بوحدة  $(\Omega \text{ cm})^{-1}$  وتعطى عبارتها في العبارة (2.I) ويمكن القول عنها من ناحية اخرى بأنها مقلوب المقاومة ( $\rho$ ) [10]:

$$\sigma = qn_v\mu = 1/\rho \quad (2.I)$$

حيث :

$q$  : الشحنة العنصرية للإلكترون.

$n_v$  : كثافة حاملات الشحنة .

$\mu$  : حركية الشحنات.

### 4.1.2.2.I المقاومة السطحية

تعد المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ) من اهم الميزات الكهربائية لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، ويعبر عنها بوحدة ( $\Omega$ ) وتعرف بالنسبة بين المقاومة ( $\rho$ ) و سمك الغشاء ( $e$ ) وتعطى عبارتها من الشكل التالي [10]:

$$R_s = \rho/e = 4.532 \left(\frac{V}{I}\right) \quad (3.I)$$

يعطى :

4.532 : معامل تصحيح .

$V$  : فرق الجهد.

$I$  : شدة التيار .

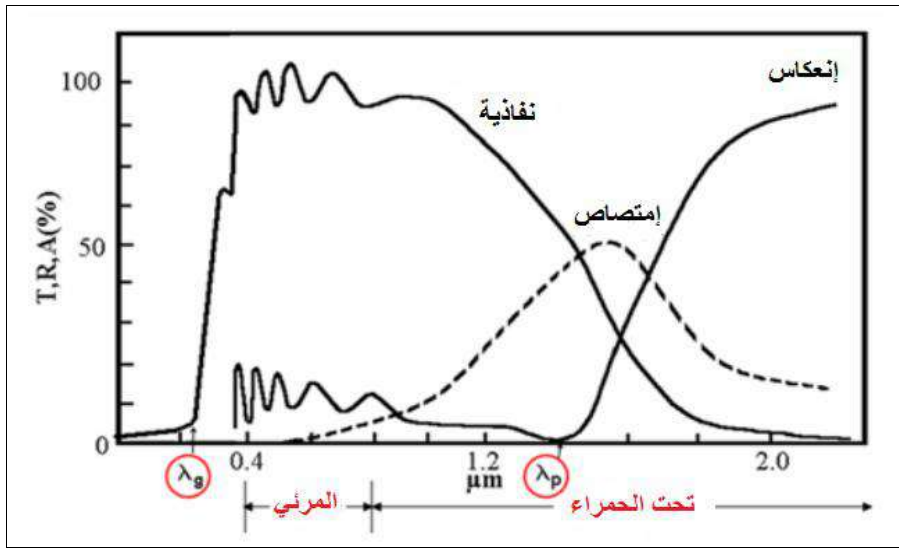
### 2.2.2.I الخصائص الضوئية

تخضع الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة، إلى ثلاث ظواهر أساسية والمتمثلة في النفاذية الضوئية والامتصاصية الضوئية والانعكاسية الضوئية ويمكننا أن نجسد عبارات هذه الخصائص من خلال الجدول الموالي:

معامل النفاذ (T)	معامل الانعكاس (R)	الامتصاصية (A)	معامل الامتصاص (α)	معامل الاخمد (K)
يعرف بأنه النسبة بين شدة الضوء النافذة (ϕ <sub>T</sub> ) من خلال المادة وشدة الضوء الواردة على سطحها (ϕ <sub>0</sub> ).	يعبر عن شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى السطح (ϕ <sub>R</sub> ) بالنسبة لشدة الضوء الوارد (ϕ <sub>0</sub> ).	يعبر عنه أيضا بالنسبة بين شدة الضوء الممتص (ϕ <sub>A</sub> ) وشدة الضوء الوارد (ϕ <sub>0</sub> ).	إن قانون (Beer-Lambert) يربط بين التدفق النافذ وسمك الغشاء (d) في شكل معامل الامتصاصية و الذي توضحه المعادلة:	يرتبط معامل الامتصاص (α) بمعامل الإخماد الذي يعبر عن الأشعة الممتصة من قبل المادة
و $T = \frac{\phi_T}{\phi_0}$ و $T_{\%} = 100.T$	و $R = \frac{\phi_R}{\phi_0}$ و $R_{\%} = 100.R$	و $A = \frac{\phi_A}{\phi_0}$ و $A_{\%} = 100.A$	$T = (1 - R)e^{-\alpha d}$ T: النفاذية الضوئية. R: الانعكاسية الضوئية. α: معامل الامتصاص.	$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$ k: معامل الاخمد α: معامل الامتصاص λ: طول موجة الاشعاع الوارد الى المادة

الجدول (3.I): معاملات النفاذية والامتصاصية والانعكاسية الضوئية [10].

يمثل الشكل (1.I) التطورات التي تطرأ على كل من النفاذية، الإنعكاس والإمتصاص بدلالة الطول الموجي لغشاء رقيق من أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) مطعم بالفلور (F) بسمك تبلغ قيمته (1.14μm).



الشكل (1.I) : معاملات النفاذية والإنعكاس والإمتصاص بدلالة الطول الموجي لأغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

إذا كانت  $\lambda < \lambda_g$ : تتمثل هذه المنطقة في المجال الفوق بنفسجي للأطوال الموجية ، إن طاقة الفوتونات التي تكون أكبر أو تساوي الفاصل الطاقى تمتص وأما الإلكترونات في عصابة التكافؤ فإنها تنتقل إلى عصابة النقل . تعتبر الإنتقالات من عصابة إلى أخرى هي المهيمنة في هذه الحالة.

بما أن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) الأساسية ( الغير مطعمة ) تمتلك فاصل طاقي تتغير قيمته من 3eV إلى 4eV. يوافق هذا الفاصل الطاقى الفوتونات ذات الأطوال الموجية بين (300nm) و(400nm) (مجال الفوق بنفسجي UV). عندما يتم إمتصاص الفوتونات، تعمل طاقتهم على حث إنتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل . في هذا المجال من الأطوال الموجية يمكن إيجاد الفاصل الطاقى الضوئي بإستعمال العلاقة التالية [11, 12]:

$$(\alpha h\nu)^b = A(h\nu - E_g) \quad (4.I)$$

حيث:

$\alpha$ : معامل الإمتصاص.

$h\nu$ : طاقة الفوتون الوارد.

$A$ : ثابت.

$E_g$ : عرض الفاصل الطاقى.

$b$ : أس متعلق بطبيعة الانتقال (1/2، 3/2، 2).



إذا كانت  $\lambda_p < \lambda < \lambda_g$  : تلعب الأكاسيد الناقلة الشفافة دور الغشاء الناقل الغير عاكس وتكون شفافة على طول المجال الذي يشتمل على الأطوال الموجية المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي.

إذا كانت  $\lambda \geq \lambda_p$  : فالأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) لا تنقل الضوء بشكل واضح في مجال تحت الحمراء القريبة ( فوق 1200 nm )، وتمتلك هذه الأكاسيد (TCOs) إمتصاصا كبيرا لكون الضوء لا يعبر من خلالها، ويمكننا تفسير نقصان النفاذية اعتمادا على نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة.

### 1.2.2.2.I نموذج درود

يمكننا القول ان هذا النموذج، يعتبر الإلكترونات الحرة مشابهة لبلازما مهتزة بتردد  $\nu_p$  حيث يدعى هذا الاخير بتردد الرنين وتتعلق كذلك بالطول الموجي  $\lambda_p$  ويمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية [13] :

$$\lambda_p = \left( \frac{\epsilon}{\epsilon - 1} \right)^{1/2} \lambda_0 = \frac{2\pi c}{\nu_p} \quad (5.I)$$

$$\nu_p = \left( \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*} \right) \quad (6.I)$$

$\lambda_0$ : الطول الموجي الذي يصل عنده الانعكاس الى اقل قيمة.

$\epsilon$ : سماحية الوسط وهي تتعلق بقرنية الانكسار الضوئي (n) ومعامل الامتداد (k) ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$\epsilon = (n - ik)^2 \quad (7.I)$$

n: يمثل الجزء الحقيقي.

k: الجزء التخيلي.

إذا كانت  $\lambda > \lambda_p$  أو  $\nu < \nu_p$  : فالجزء الحقيقي للعبارة (7.I) يكون سالبا والخيالي يصبح كبير وهذا يعطي فكرة عن إرتفاع نسبة الإنكسار .

إذا كانت  $\lambda < \lambda_p$  أو  $\nu > \nu_p$  : الجزء التخيلي للعبارة (7.I) يؤول إلى الصفر وكذلك إمتصاص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) يكون ضعيف.

وبالتالي يمكن كتابة قرينة الإنكسار من الشكل الآتي [14]:

$$n = \sqrt{\varepsilon_{\infty} \left( 1 - \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \right)} \quad (8.I)$$

$\varepsilon_{\infty}$  : السماحية عند الترددات المرتفعة .

### 3.I الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية والمطعمة (TCO)

#### 3.I.1 الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية

الخصائص الذاتية للأكاسيد الناقلة الشفافة انها من أنصاف النواقل المنحلة من نوع n، حيث تترسب هذه الاكاسيد على شكل طبقات محدثة ناقلية كهربائية سببها عدم التكافؤ في بنية هذه المواد، ويعتبر اكسيد القصدير عند ترسيبه بشكل طبقة رقيقة انه ذو بنية لاستوكيومترية(غير متماثلة التكافؤ البنيوي)، حيث تظهر مواقع شاغرة لذرات الاوكسجين عند ترسيبها هذه الفراغات تعمل على زيادة عملية التوصيل بفعل تكوينها لمستويات تقع ادنى عصابة النقل متحصلة على الكترونات والتي تتأين عند طاقة (30meV) هذا التأين يساهم في تحرير الكترونات الى عصابة التوصيل وبالتالي زيادة في الناقلية.

#### 3.I.2 الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة

يعتبر التطعيم ذو اهمية لاستخدام انصاف النواقل في الاجهزة العلمية وهذا وفقا لشروط معينة، ويمكننا تقسيم التطعيم الى نوعين n و p ويكون هذا على حسب أنواع ذرات الشوائب الموضوعه (TCO) حيث يؤدي هذا التطعيم الى ظهور مستويات طاقة مانحة أو مستقبلية، كما يمكننا القول ان التطعيم في الاكاسيد الناقلة الشفافة يكون من (نوع n) وذلك نظرا لكون معظم المواد منحطة من (نوع n)، وقد تم أول تطعيم من هذا النوع في عام 1947 من طرف العالم J.M.Mochel [15]، حيث عمد إلى تطعيم أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) بالأنتموان (Sb). اما بالنسبة للتطعيم من(نوع p) فقد عمدت البحوث في السنوات الأخيرة الى دراسته والخوض فيه.

**1.2.3.I التطعيم من نوع (n)**

يتم هذا النوع من التطعيم وفق إستبدال ذرات المعدن أو الأكسجين. ويعتمد على حجم ذرات التطعيم ومدى إنحلاله وذوبانه في شبكة الأكسيد الناقل الشفاف. كما وأنه يمكن تطعيم أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) بالعناصر التالية : الفلور (F) ، الأنتيمون (Sb) ، النيوبيوم (Nb) ، التنتالوم (Ta)، وكذلك بعض المعادن والمتمثلة في: النحاس (Cu) ، الحديد (Fe) ، الكوبالت (Co) والنيكل (Ni). حتى أكسيد الزنك الذي يطعم عموماً بالألمنيوم (Al) يمكن أن يطعم كذلك بالغالسيوم (Ga) والأنديوم (In) في التطعيم من نوع (n) تتخلى الذرات المانحة عن إلكتروناتها ويظهر مستواها الطاقى بالقرب من عصابة النقل، وبزيادة التطعيم يتطور هذا السوي حتى يتداخل مع عصابة النقل وبالتالي تشارك كثير من الإلكترونات في التوصيل، ومنه بزيادة التطعيم تزيد الناقلية.

**2.2.3.I التطعيم من نوع (p)**

تكون الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الأساسية من نوع (n) وبالتالي فإن تطعيم من نوع (p) للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بقي محل البحث والدراسة. ففي السنوات الأخيرة قامت مجموعة دراسات بالعمل على تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع (p). ويعتبر أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بنوع (p) هو الشائع والأكثر دراسة. و يتم الحصول عليه بإستبدال الأكسجين بواسطة ألمنيوم الأزوت (Al -N) وكذلك الأزوت (N) [16].

الشكل (2.I) يوضح البنية الموافقة لعصابات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) النقية والمطعمة. فالأجزاء الرمادية تمثل الحالات المشغولة عندما يكون الحد الأقصى والحد الأدنى متموقعين في نفس القيمة  $(k=0)$  [17]. إن التغير في قيمة الفاصل الطاقى ناجم عن التطعيم ، فالزيادة في قيمته نتيجة لتركيز حاملات الشحنة كما يتضح من خلال المعادلة التالية :

$$\Delta E_g = E_g - E_{g0} \quad (9.I)$$

حيث :

$E_{g0}$  : الفاصل الطاقى الأصلي (يوافق المادة غير المطعمة).

$E_g$  الفاصل الطاقى للمادة بعد التطعيم

$\Delta E_g$  : مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقى (مقدار موجب ) ناتج عن فعل Burstein-Moss [18, 19].

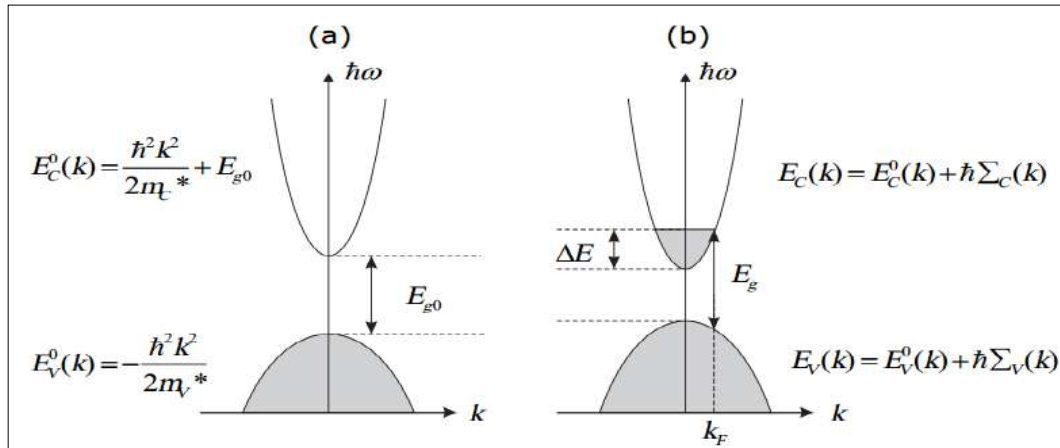
وتعطى قيمة  $\Delta E_g$  وفقاً لنظرية Burstein-Moss كالتالي [10]:

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3n_e\pi^2)^{-2/3}} \quad (10.I)$$

حيث:  $m_{vc}^*$  هي الكتلة الفعالة المختزلة وتعطى بالعلاقة:

$$\frac{1}{(m_{vc}^*)} = \frac{1}{(m_c^*)} + \frac{1}{(m_v^*)} \quad (11.I)$$

أين:  $m_c^*$  و  $m_v^*$  هي الكتل الفعالة لحوامل الشحنة في عصابة النقل وعصابة التكافؤ على التوالي.



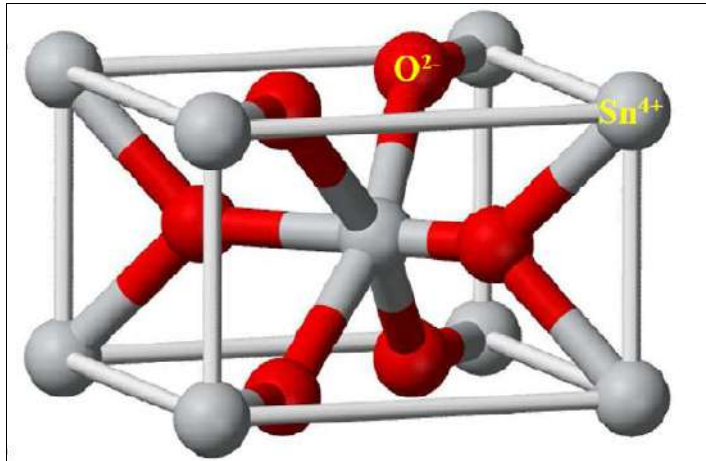
الشكل (2.I): تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) [10]

## 4.I أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>)

يتواجد أكسيد القصدير الطبيعي على شكل حجر قصدير معدني. يعتبر حجر القصدير أكسيد ذو لون متغير من الأصفر إلى الأسود ويتصف باللمعان، وقد عرف و إستغل هذا الحجر منذ العصور القديمة ، قد يكون شفاف أو غير شفاف ويكون كذلك صلبا و ثقيلًا صعب التشقق والانكسار ، مقاوم للإنصهار حتى درجة 1620 C° [1].

### 1.4.I بنية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>)

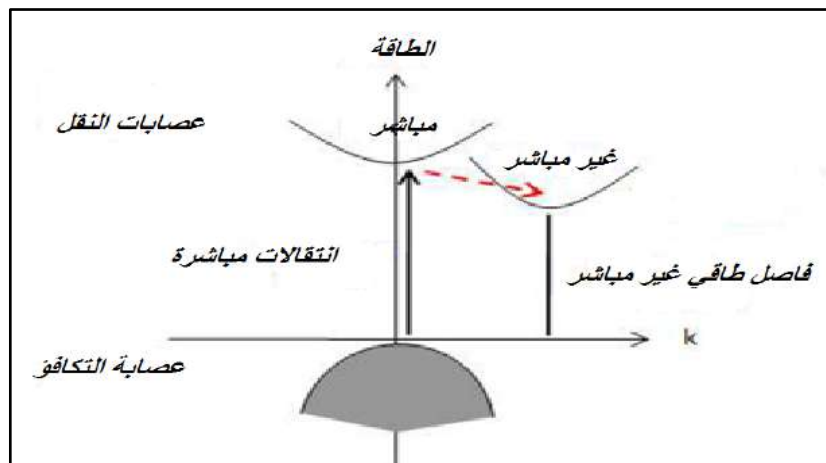
يمتلك أكسيد القصدير حالة مستقرة واحدة في الضغط المحيط [14] يسمى عندها حجر القصدير. وهو يملك بنية مفصلية (Rutile) رباعية الزوايا ذات الزمرة الفضائية P4/mnm، وتحتوي الخلية الواحدة على ستة ذرات (ذرتي قصديروأربع ذرات أوكسجين) [20]. كل أيون قصدير (Sn<sup>+4</sup>) يكون في مركز الجسم الثماني المنتظم والذي تشكله ستة أيونات أكسجين O<sup>-2</sup>، في حين تحيط بكل O<sup>-2</sup> ثلاثة Sn<sup>+4</sup> تقع على رؤوس مثلث متساوي الساقين [21, 22]. توجد مجموعة أخرى من الأكاسيد المعدنية التي تمتلك نفس هذه البنية مثل: TiO<sub>2</sub>، PbO<sub>2</sub>، TaO<sub>2</sub>، TeO<sub>2</sub> و RuO<sub>2</sub>. يظهر الشكل (3.I) الخلية الأساسية لأكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) ، حيث تشكل ذرات القصدير (Sn) سداسي ويمثل الأوكسجين الجوار الأقرب [23].



الشكل (3.I) : الخلية الأساسية لأكسيد القصدير. ([https://en.wikipedia.org/wiki/Tin\\_dioxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Tin_dioxide))

### 2.4.I الفاصل الطاقى لأكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>)

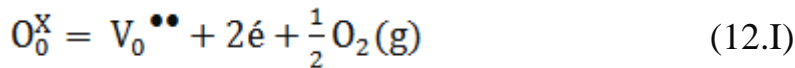
إن لأغشية أكسيد القصدير فاصل طاقي مباشر يتراوح بين 3.6 eV و 4.2 eV و يختلف باختلاف الطرق المستعملة في الترسيب، إن مفهوم الفاصل الطاقى  $E_g$  المباشر أو غير المباشر يرتبط بوضعية القيم القصوى لعصابة التكافؤ والقيم الدنيا لعصابة النقل، فمن خلال المنحنى البياني تمثل هذه الطاقات بدلالة المتجه الموجي ( $\vec{k}$ ). في حال ما إذا كانت كل من عصابة النقل والتكافؤ توافقان نفس المتجه الموجي ( $\vec{k}$ ) فإن إنتقال الإلكترونات يكون عمودي ويعرف عندها بالفاصل الطاقى المباشر. أما إذا كانت القيم الدنيا لعصابة النقل تنزاح بحيث تختلف عن القيم القصوى لعصابة التكافؤ ويكون عندها الإنتقال غير مباشر.



الشكل (4.I): رسم تخطيطي يوضح الإنتقالات المباشرة وغير المباشرة في أشباه النواقل

### 3.4.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>)

يملك أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) بنية غير مكعبة فهذا مما يجعله أكثر إستقراراً، ويملك في درجة حرارة الغرفة خاصية العازل الكهربائي، ويعد أكسيد القصدير حامل كيميائياً وصلب ميكانيكياً ، وهو نصف ناقل من نوع (n) ذو فاصل طاقي يتراوح بين (3.7- 4 eV) [24] ، وحسب Jarsebski فإن أكسيد القصدير SnO<sub>2</sub> يمتلك شفافية ضوئية في المجال المرئي ، أما بالنسبة لخواصه الكيميائية فيتميز أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) بإمتلاكه فاصل طاقي كبير وناقلية مرتفعة. كما هو الحال في الأكاسيد المعدنية (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ، ZnO) ، أما كيميائياً فإن المواقع الشاغرة للأكسجين هي المسؤولة عن ناقلية الكترولونات النقل الناشئة في أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) . ويمكن وصف الإلكترونات المتولدة وفقاً للمعادلة التالية بإستعمال تصنيف Kroger-Vink [25]:



ووفقاً لهذه المعادلة فإن أيونات الأكسجين تحدث فراغاً في البنية البلورية ( $\frac{1}{2} O_2$ ) من الأكسجين الشاغل لموقعه والذي يولد تأين مضاعف للمواقع الشاغرة ( $V_o^{**}$ ) وإلكترونين من حاملات الشحنة الحرة . تنشأ العديد من حاملات الشحنة نتيجة لعيوب بلورية ، وذلك بسبب التقليل من انتشار حاملات الشحنة في الشوائب البلورية .

خصائص أكسيد القصدير (SnO <sub>2</sub> )	
حجر القصدير	الإسم المعدني
SnO <sub>2</sub>	الصيغة الكيميائية
P4 <sub>2</sub> mm	الزمرة الفضائية
رباعي الزوايا	البنية البلورية
a = 4.738 Å / b = 3.187 Å	ثوابت الشبكة البلورية
150.69 g/mol	الكتلة المولية
أبيض أو رمادي	اللون
صلب بلوري	المظهر
Eg = 3.6 eV	الفاصل الطاقي

1800-1900 C°	نقطة الغليان
1500-1630 C°	نقطة الإنصهار
6.90 g/cm <sup>3</sup>	الكثافة
غير قابل للذوبان (قابل للذوبان في حمض الكبريتك المركز)	الذوبان في الماء

الجدول (4.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير SnO<sub>2</sub> [26].

#### 4.4.I الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير SnO<sub>2</sub>

تعتمد الخصائص الضوئية على تفاعل الموجات الكهرومغناطيسية مع الإلكترونات في أشباه النواقل. فهذه الموجات تتفاعل مع المواد حيث تمتص تماما إذا كانت الطاقة ( $E = hv = hc/\lambda$ ) قادرة على نقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، هذا يعني أنه على الأقل تكون الطاقة مساوية لعرض الفاصل الطاقى وهكذا تكون المادة غير شفافة في كل المجال المرئي، ومن الضروري أن يكون الفاصل الطاقى على الأقل أكبر من الطاقة المرتبطة بترددات المجال المرئي (400nm-800nm). الشفافية تكون جيدة في كل الطيف المرئي وأما الفاصل الطاقى فقيمته تكون على الأقل (3.1 eV).

إذا كان أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) على شكل جسيمات نانوية فإن الفاصل الطاقى يتغير بين 3.5 eV و 4.1 eV أما في حال كان SnO<sub>2</sub> على شكل أغشية (طبقات) رقيقة فإن الفاصل الطاقى يساوي إلى (3.8 eV) ويكون مادة ذو شفافية جيدة في مجال الضوء المرئي [26].

#### 5.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co)

يعد الكوبالت المعدن الناقل في المجموعة VIII B من الجدول الدوري والذي عدده الذري 27 وتوزيعه الإلكتروني الخارجي 3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup> حيث يتشارك الكوبالت مع الحديد والنيكل في الخاصية المغناطيسية ضمن نفس المجموعة، كما يمتلك نظير واحد مستقر وهو <sup>59</sup>Co، ونظائر أخرى مشعة <sup>57</sup>Co، <sup>60</sup>Co هذا المعدن بإمكانه أن يتواجد في حالتي أكسدة هما (+2، +3)، بالإضافة الى كونه يتميز بصلاية وبلونه الرمادي الفضي عند درجة حرارة الغرفة [27]. يلخص الجدول (5.I) أهم خصائصه الكيميائية والفيزيائية.

خصائص الكوبالت (Co)	
الكوبالت	الإسم المعدني
(Co)	الصيغة الكيميائية
27	العدد الذري
58.93g/mol	الكتلة المولية

1493 C°	درجة حرارة الإنصهار
8.9g/cm <sup>3</sup>	الكثافة ( عند درجة حرارة الغرفة)
7.75 g/cm <sup>3</sup>	كثافة السائل عند نقطة الانصهار

الجدول (5.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co) [28].

## 6.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفلور (F)

الفلور هو التكلفة الإجمالية لامتلاك التجارية الأكثر فاعلية وإنجازاً بسبب كلفته المنخفضة وبساطته. عند إدخال أيونات الفلور في ذرة SnO<sub>2</sub> [29-32]، من المفترض أن تحتل أيونات الفلور أيونات الأكسجين للأسباب التالية: نصف قطر أيوني مماثل (F<sup>-</sup>:1.17Å, O<sup>2-</sup>:1.22 Å) طاقة رابطة مماثلة مع Sn (-Sn) (Sn-F ~ 466.5kJmol<sup>-1</sup>, O ~ 527.6kJmol<sup>-1</sup>) [33, 34]. وبالتالي، فإن الشبكة غير قادرة تقريباً على التمييز بين أيونات الفلور وأيونات الأكسجين [35]، ومن بين الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفلور ما يلخصه هذا الجدول :

خصائص الفلور (F)	
الفلور	الإسم المعدني
(F)	الصيغة الكيميائية
9	العدد الذري
18.99g/mol	الكتلة المولية
219.62 -C°	نقطة الإنصهار
188.12 -C°	نقطة الغليان
1.505 g/cm <sup>3</sup>	كثافة السائل عند نقطة الغليان

الجدول (6.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفلور (F) [35].



## 7.I الخلاصة

خلال هذا الفصل تم تناول مجموعة من المفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة كأكسيد قصدير الإنديوم (ITO) والذي يستخدم بشكل شائع كأقطاب كهربائية شفافة، خاصة في التطبيقات ذات المساحات الكبيرة مثل شاشات العرض مما يجعله المستخدم الرئيسي لإنتاج الإنديوم في العالم، أحد بدائل ITO هو أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) هو أشباه الموصلات غير المتكافئة مع وجود فجوة Eg تقدر بحوالي ( $E_g \geq 3.1 \text{ eV}$ ) في درجة حرارة الغرفة مع بنية الروتيل الرباعي [26]. تتميز الأغشية الرقيقة SnO<sub>2</sub> بتكلفة منخفضة، ومقاومة منخفضة، وشفافية عالية في منطقة الطول الموجي المرئي تفوق (80%) ، وبإستقرارية كيميائية وحرارية عالية مقارنةً مع مختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة، كما يمكننا إستخدام التطعيم لتحسين النفاذية والناقلية وكذلك فجوة الطاقة البصرية وذلك بإستخدام عنصري الفلور والكوبالت حيث أتينا على ذكر بعض خصائصهم في هذا الفصل وبما ان التطعيم يزيد من تحسين الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية فإن التطعيم بشكل مضاعف سيكون أكثر قدرة على التحسين وهذا سيكون الهدف من بحثنا في الفصول القادمة.

## مراجع الفصل الاول

1. Boufaa, N., *Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>)*. 2012.
2. Halim, A., *Thin Films Made from Colloidal Antimony Tin Oxide Nanoparticles for Transparent Conductive Applications*. 2013.
3. Gray, J. and B. Luan, *Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review*. Journal of alloys and compounds, 2002. **336**(1-2): p. 88-113.
4. Rahal, A., S. Benramache, and B. Benhaoua, *Preparation of n-type semiconductor SnO<sub>2</sub> thin films*. Journal of Semiconductors, 2013. **34**(8): p. 083002.
5. Davydov, A.A. and N. Sheppard, *Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces*. Vol. 690. 2003: Wiley Chichester.
6. Dutta, J., J. Perrin, T. Emeraud, J.-M. Laurent, and A. Smith, *Pyrosol deposition of fluorine-doped tin dioxide thin films*. Journal of materials science, 1995. **30**(1): p. 53-62.
7. Tabet, A., *Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray*. 2013, Université Mohamed Khider-Biskra.
8. Haoua, A.B., *Caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires*. Ouargla: Université Kasdi Merbah, 2016.
9. Meriem, T.T., *Etude des propriétés optiques et électroniques des couches minces de ZnO dopé et non dopé: élaboration et application*.
10. Dekkers, J.M., *Transparent conducting oxides on polymeric substrates by pulsed laser deposition*. 2007.
11. Truffault, L., *Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires*. 2010.
12. Tauc, J., R. Grigorovici, and A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*. physica status solidi (b), 1966. **15**(2): p. 627-637.
13. Drude, P., *Zur elektronentheorie der metalle*. Annalen der physik, 1900. **306**(3): p. 566-613.

14. Coutts, T.J., D.L. Young, and X. Li, *Characterization of transparent conducting oxides*. Mrs Bulletin, 2000. **25**(8): p. 58-65.
15. Nie, X., S.-H. Wei, and S. Zhang, *Bipolar doping and band-gap anomalies in delafossite transparent conductive oxides*. Physical review letters, 2002. **88**(6): p. 066405.
16. Al-Ghamdi, A.A., M.S. Abdel-wahab, A. Farghali, and P. Hasan, *Structural, optical and photo-catalytic activity of nanocrystalline NiO thin films*. Materials Research Bulletin, 2016. **75**: p. 71-77.
17. Khan, A., *Synthèse de Cuprates de Strontium (SrCu<sub>2</sub>O) par MOCVD comme couche mince d'oxyde transparent conducteur de type P*. 2011, Grenoble.
18. Hamberg, I. and C.G. Granqvist, *Evaporated Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows*. Journal of Applied Physics, 1986. **60**(11): p. R123-R160.
19. Burstein, E., *Anomalous optical absorption limit in InSb*. Physical Review, 1954. **93**(3): p. 632.
20. McCarthy, G.J. and J.M. Welton, *X-ray diffraction data for SnO<sub>2</sub>. An illustration of the new powder data evaluation methods*. Powder Diffraction, 1989. **4**(3): p. 156-159.
21. Gardner, J.W., H.V. Shurmer, and P. Corcoran, *Integrated tin oxide odour sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1991. **4**(1-2): p. 117-121.
22. Mishra, S., C. Ghanshyam, N. Ram, S. Singh, R. Bajpai, and R. Bedi, *Alcohol sensing of tin oxide thin film prepared by sol-gel process*. Bulletin of Materials Science, 2002. **25**(3): p. 231-234.
23. Ravichandran, K., G. Muruganatham, and B. Sakthivel, *Highly conducting and crystalline doubly doped tin oxide films fabricated using a low-cost and simplified spray technique*. Physica B: Condensed Matter, 2009. **404**(21): p. 4299-4302.
24. Amanullah, F., M.S. Al-Mobarak, A. Al-Dhafiri, and K. Al-Shibani, *Development of spray technique for the preparation of thin films and characterization of tin oxide transparent conductors*. Materials chemistry and physics, 1999. **59**(3): p. 247-253.
25. Choudhury, S., S. Gunjal, N. Kumari, K. Diwate, K. Mohite, and A. Bhattacharjee, *Facile synthesis of SnO<sub>2</sub> thin film by spray pyrolysis technique, investigation of the structural, optical, electrical properties*. Materials Today: Proceedings, 2016. **3**(6): p. 1609-1619.

26. Dominguez, J., X. Pan, L. Fu, P. Van Rompay, Z. Zhang, J. Nees, and P. Pronko, *Epitaxial SnO<sub>2</sub> thin films grown on (1012) sapphire by femtosecond pulsed laser deposition*. Journal of applied physics, 2002. **91**(3): p. 1060-1065.
27. Mani, R., K. Vivekanandan, and K. Vallalperuman, *Synthesis of pure and cobalt (Co) doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles and its structural, optical and photocatalytic properties*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017. **28**(5): p. 4396-4402.
28. El Sayed, A., S. Taha, M. Shaban, and G. Said, *Tuning the structural, electrical and optical properties of tin oxide thin films via cobalt doping and annealing*. Superlattices and Microstructures, 2016. **95**: p. 1-13.
29. Korotcenkov, G., I. Boris, V. Brinzari, S. Han, and B. Cho, *The role of doping effect on the response of SnO<sub>2</sub>-based thin film gas sensors: Analysis based on the results obtained for Co-doped SnO<sub>2</sub> films deposited by spray pyrolysis*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013. **182**: p. 112-124.
30. Jiang, Z., Z. Guo, B. Sun, Y. Jia, M. Li, and J. Liu, *Highly sensitive and selective butanone sensors based on cerium-doped SnO<sub>2</sub> thin films*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010. **145**(2): p. 667-673.
31. Turgut, G., E.F. Keskenler, S. Aydın, E. Sönmez, S. Doğan, B. Düzgün, and M. Ertuğrul, *Effect of Nb doping on structural, electrical and optical properties of spray deposited SnO<sub>2</sub> thin films*. Superlattices and Microstructures, 2013. **56**: p. 107-116.
32. Francioso, L., A. Forleo, S. Capone, M. Epifani, A.M. Taurino, and P. Siciliano, *Nanostructured In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> sol-gel thin film as material for NO<sub>2</sub> detection*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006. **114**(2): p. 646-655.
33. Zhang, B., Y. Tian, J. Zhang, and W. Cai, *Structural, optical, electrical properties and FTIR studies of fluorine doped SnO<sub>2</sub> films deposited by spray pyrolysis*. Journal of materials science, 2011. **46**(6): p. 1884-1889.
34. Zhang, B., Y. Tian, J. Zhang, and W. Cai, *The role of oxygen vacancy in fluorine-doped SnO<sub>2</sub> films*. Physica B: Condensed Matter, 2011. **406**(9): p. 1822-1826.
35. Acosta, D., E. Zironi, E. Montoya, and W. Estrada, *About the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> films produced by spray pyrolysis from solutions with low and high contents of fluorine*. Thin Solid Films, 1996. **288**(1-2): p. 1-7.

**الفصل الثاني**  
**طرق الترسيب**  
**والمعاينة**

## 1.II مقدمة

إن التطور الكبير الذي يشهده مجال الأغشية الرقيقة أدى إلى تعدد الطرق المستخدمة لترسيبها فقد تم تصنيفها إلى خواص فيزيائية وكيميائية. سنقتصر الدراسة على بعض الطرق الكيميائية وذلك لأن التقنية المتبعة في هذا البحث تدرج ضمن هذه الطرق كما سنقوم بعرض تفصيلي لطرق معينة هذه الطبقات المرسبة لمعرفة مميزاتها وخصائصها العديدة والتي من أهمها الخصائص الضوئية والبنوية والكهربائية.

## 2.II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

لقد ساهم التطبيقات المهمة والرائدة في مجال الأغشية الرقيقة بتوسيع دائرة البحث والدراسة ودفعت الباحثين إلى إبتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق في ترسيب الأغشية، كما ان هذه الطرق تكون مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الإستعمال وعموما يمكن تقسيم طرائق التحضير إلى نوعين أساسيين طرائق فيزيائية وطرائق كيميائية [1, 2].

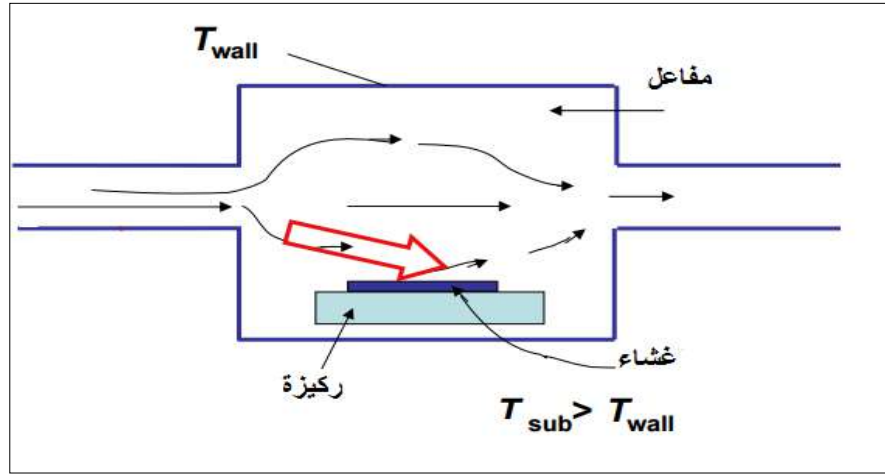


الشكل (1.II) : مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [3, 4].

## 1.2.II الطرائق الكيميائية

## 1.1.2.II ترسيب البخار الكيميائي (C.V.D)

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشبه النواقل والعوازل وذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير (Volatile Compound) ، ويتم تفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، وينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجياً (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاءً رقيقاً [5, 6].



الشكل (1.II) : رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [5, 7]

## 2.1.2.II الرش بالموجات فوق الصوتية

إن المبدأ العام لطريقة الرش بالموجات فوق الصوتية يعتمد على استغلال طاقة هذه الموجات عن طريق مولد يعمل بالموجات فوق الصوتية عالية التردد (40 KHZ) والذي يسمح بتحويل المحلول الى حبيبات رقيقة جداً بقطر (40µm) وبأحجام موحدة تخرج من الصنبور على شكل رذاذ يرش على الركيزة المسخنة في درجات حرارة تتراوح ما بين 250-500 درجة مئوية وذلك من اجل تنشيط التفاعل الكيميائي بين المكونات هذه الحرارة تسمح بإزالة بعض العناصر المتطايرة الغير مرغوب فيها ويبقى ترسب المركب المراد تكوينه على الركيزة. تعتمد تقنية الانحلال بالموجات فوق الصوتية على ميزتين: قدرتها على توليد قطرات باندقات صغيرة جداً وبمعدل ثابت، كما ان قدرتها كبيرة في ترسيب مجموعة واسعة من المواد، تتيح هذه الميزات معاملات نقل فائقة عند مقارنتها بتقنيات الطلاء التقليدية، مما يوفر طلاءً وظيفياً عالي الجودة وبتكلفة أقل بكثير [8, 9].

### 3.1.2.II. تقنية الرش بالإنحلال الحراري (Spray Pyrolysis)

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي و تعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت هذه التقنية وهذا جراء الحاجة الملحة الى تقنية أقل كلفة لتحضير النبائط ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية. كما أن هذه تقنية تعتبر من التقنيات الأكثر شيوعا والتي تهدف إلى تحضير الأغشية الرقيقة، وتعتمد على رش المادة المراد ترسيبها بشكل غشاء على قواعد ساخنة (تحت درجة حرارة معينة) وذلك حسب نوع المادة المستخدمة، فيحدث تفاعل كيميائي حراري بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة، وكنتيجة لهذا التفاعل يتشكل الغشاء الرقيق [10]. ويمكننا اعتبارها من تقنية منخفضة الثمن وسهلة التحضير مقارنة مع غيرها بالإضافة الى أنها تعطي أفلام ذات نقاوة عالية، وأيضا تسمح بتغطية مساحات كبيرة من السطوح، كما تتميز بقابلية اضافة الشوائب بطريقة سهلة ومعدل نمو عالي وانتاج افلام رقيقة متجانسة. تمكن هذه الطريقة من تحضير محلول الرش من المادة المراد ترسيبها بإذابتها في الماء المقطر مرتين مع محفزات تفاعل اخرى تحت معالجة حرارية [11, 12]، يوضع المحلول المحضر داخل جهاز الرش للحصول على طبقات مرسبة على ركيزة ساخنة حيث نحدد مدة الرش، تركيز المحلول ودرجة حرارة سطح الركيزة ومن مميزات هذه التقنيات وسليباتها ما يلي:

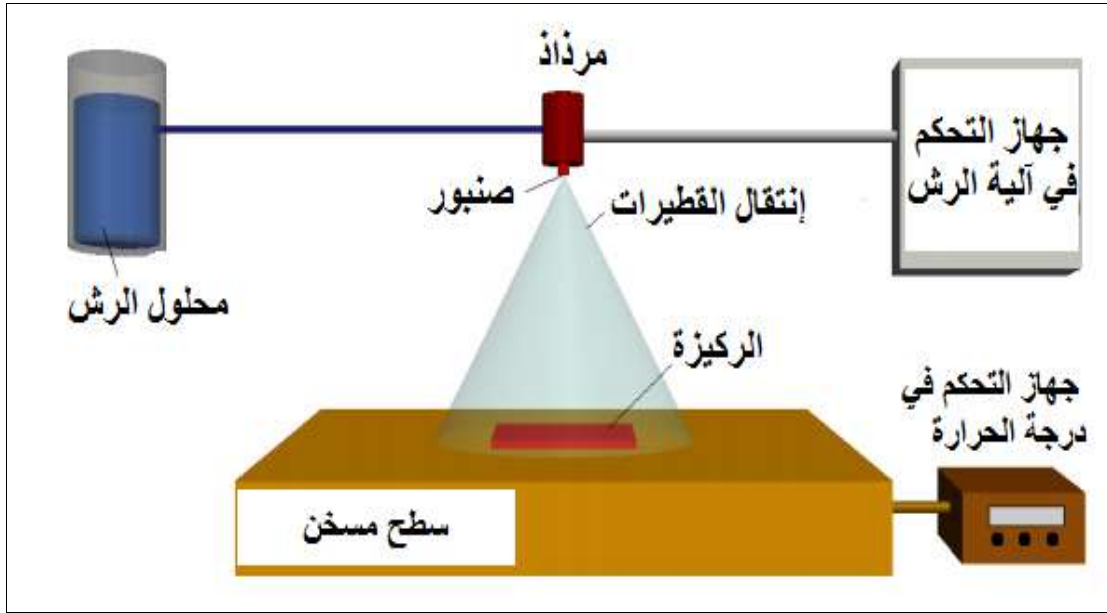
مميزات هذه التقنية فهي:

- ✓ تقنية اقتصادية وذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج الى أجهزة تفرغ أو منظومات معقدة ومكلفة .
- ✓ يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الاغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة وإستقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن .
- ✓ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقات من حيث الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.
- ✓ يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الإنصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى.

أما عيوب هذه التقنية فهي:

- ✓ أنها تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- ✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لايمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.





- الشكل (2.II) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري [4] من خلال الشكل (2.II) يمكننا القول ان عملية الترسيب تتم وفق الخطوات الآتية :
- ✓ إنحلال القطرات الأولى للمحلول .
  - ✓ إنتقال القطيرات في الهواء.
  - ✓ ترسب وتحلل القطيرات على الركيزة للإنتلاق في عملية نمو وتطور الغشاء الرقيق.

### 1.3.1.2.II الرش بالانحلال الحراري مع فوهة متحركة (SPMN)

في العمل الحالي، تم تطوير طريقة كيميائية جديدة [13] لتصنيع الأغشية الرقيقة ( $\text{SnO}_2$ ) على ركائز زجاجية، إستخدمنا نظام الرش بالانحلال الحراري مع فوهة متحركة (SPMN) في مختبر VTRS بجامعة الوادي (أنظر الشكل 1.III). هذه التقنية هي وسيلة غير معقدة نسبياً، مع تكلفتها المنخفضة للحصول على أغشية رقيقة متجانسة بالمقارنة مع الأنظمة الأخرى (الرش التقليدي) وهذا عن طريق إضافة فوهة متحركة تسمح بترسيب القطرات في الأماكن التي ترتفع درجة حرارتها بسرعة من خلال حركة الفوهة من جانب إلى آخر. [14, 15]. هذه الطريقة تستخدم مصدراً سائلاً لترسيب الأغشية الرقيقة كما أن عملية الترسيب تكون موحدة نسبياً و ذات جودة عالية، كما تتيح لنا الحصول على عملية تبخر سريع للمذيب دون التسبب في انخفاض كبير في درجة حرارة الركيزة وايضا يمكننا التحكم بنسب الترسيب التي تسمح بتحديد سمك الغشاء من خلال التحكم بظروف الترسيب المختلفة فعند توافر الظروف المثلى للترسيب فإن الأغشية الرقيقة المحضرة تتميز بالتصاقها الشديد بالركيزة، وتكون ذات مواصفات جيدة من حيث تجانس الشريحة وتمكن إستخدامها في دراسة العديد من الخصائص الفيزيائية .

## 3.II طرق المعاينة

### 1.3.II الخصائص الضوئية

يمكن دراسة الخصائص الضوئية من خلال أطراف الإمتصاص للأشعة فوق بنفسجية المرئية (UV-VIS) ، ويعتبر مقدار إمتصاص الأشعة فوق بنفسجية المرئية مقياسا لشدة شعاع ضوئي بعد مروره خلال العينة أو بعد الإنعكاس من على سطحها. إن الجهاز الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-VIS) يتضمن قياسات كل من النفاذية والإمتصاص والإنعكاس وذلك في مجالات الأشعة فوق بنفسجية والمرئية وتحت الحمراء القريبة، فهي تقنية مهمة في تحديد الفاصل الطاقي و الذي بدوره مهم في تحديد التصرف الذي تبديه الناقلية في أشباه الموصلات، ويتم الحصول على منحني الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي. و إنطلاقا من قيم الإمتصاصية يتم حساب معامل الإمتصاص ( $\alpha$ ) وذلك وفقا للصيغة التالية :

$$\alpha = 2.303 A/l \quad (1.II)$$

A : الإمتصاصية .

l : طول مسار الضوء العابر للعينة (cm).

يتم إستخدام البيانات والمعطيات الطيفية للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-VIS) بهدف تحديد الفاصل الطاقي الضوئي وفي حال ما تعددت الأكاسيد المعدنية الشبه ناقلية فيمكن الإستعانة بعلاقة (Tauc) كالآتي :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.II)$$

$\alpha$  : معامل الإمتصاص .

$E_g$  : الفاصل الطاقي .

n ( $\frac{1}{2}, 1, 2$ ) : ثابت يعتمد على نوع الإنتقال .

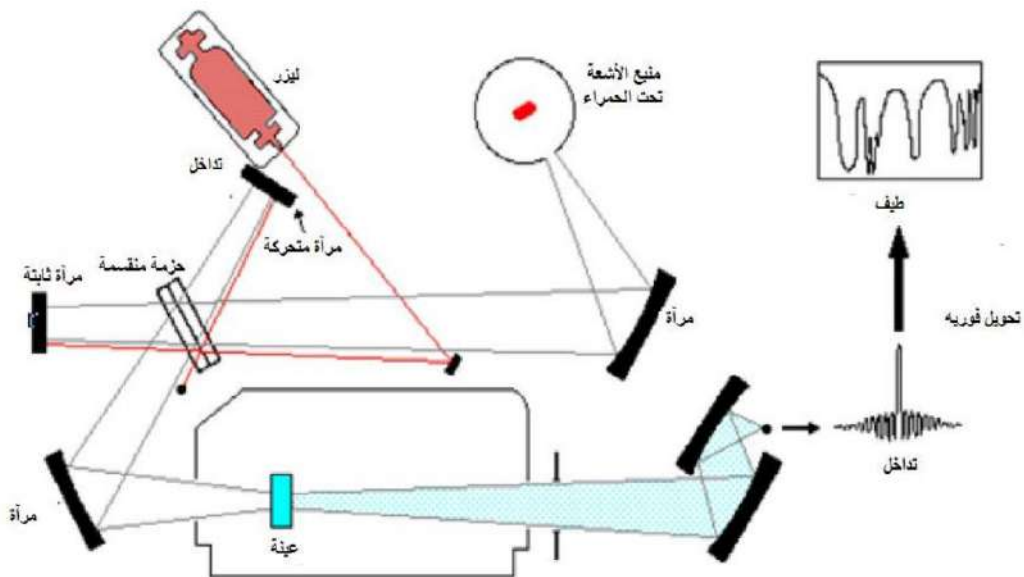
h $\nu$  : طاقة الفوتون الوارد.



الشكل (3.II) : المطيافية فوق بنفسجية المرئية (UV-VIS) [16].

### 2.3.II تحويل فورييه للطيف بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)

يعبر الرمز FTIR عن مطيافية الأشعة تحت الحمراء باستخدام تحويل فورييه ( Fourier Infra-Red Transform)، ومن خلال هذه الطريقة يتم الكشف عن التركيب الكيميائي للمواد. كما تكون معالجة الإشارة المقاسة عبر تقنية رياضية معروفة تسمى تحويل فورييه [17]. يستند مبدأ عمل مطيافية IR على امتصاص الأشعة تحت الحمراء المارة بالعينة داخل مطيافها الذي يسمح تلقائياً مجال محدد من الأطوال الموجية، بعدها يتم رسم بيان المتمثل في نسبة الإشعاع المرسل كدالة للعدد الموجي مع إظهار الممتص من قبل الجزيئات على شكل حزم من الطيف، لتتطابق مع المعطيات البيانية النظرية لأطياف الأشعة تحت الحمراء، قصد تعيين أنواع الروابط والمواقع المشتركة لها في المركبات المدروسة [18]، الشكل الموالي يوضح ذلك.



الشكل (4.II): جهاز رسم توضيحي لأحد نماذج مطياف (IR) الحديثة [19]

### 3.3.II إنعراج الأشعة السينية (XRD)

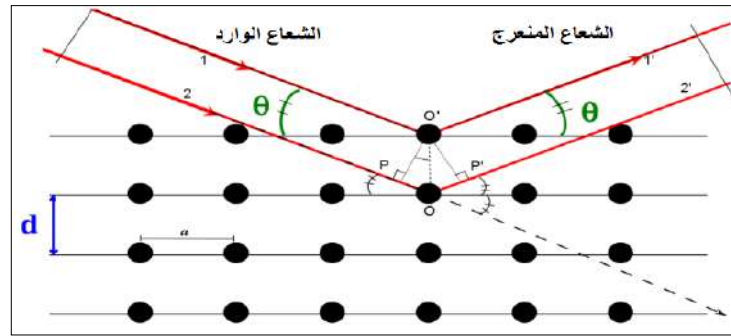
تعد 95% من المواد الصلبة عبارة عن بلورات . فعندما تتفاعل الأشعة السينية (XRD) مع المادة البلورية نحصل على نمط إنعراج . نمط إنعراج الأشعة السينية (XRD) للمادة البلورية النقية يمثل بصمة مميزة للمادة. تهدف طريقة الإنعراج المستعملة لتقديم وصف وتعريف للأطوار متعددة التبلور (polycrystalline) [20]. إن سهولة الوصول إلى إنعراج الأشعة السينية تجعلها طريقة مفيدة ليست فقط من أجل التعرف على الطور ومن أجل التعرف على بنية الشبكة البلورية . هذه التقنية صالحة للمواد الصلبة أو الأغشية المرسبة على ركائز. وتقدم مجموعة من المعلومات المهمة حول إتجاهات نمو البلورات، ثوابت الشبكة، تمثيل الطور والحجم البلوري . المواضيع المختلفة لقمم إتجاهات العينة تزود بمجموعة معلومات . ويمكن تلخيص ذلك من خلال علاقة براغ المعطاه من الشكل التالي [21]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.II)$$

$\lambda$  : الطول الموجي للأشعة السينية .

$\theta$  : زاوية إنعراج الأشعة السينية

$d_{hkl}$  : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية .



الشكل (5.II) : رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ [22].

إن الحجم الحبيبي للأغشية والذي يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة . ويعبر

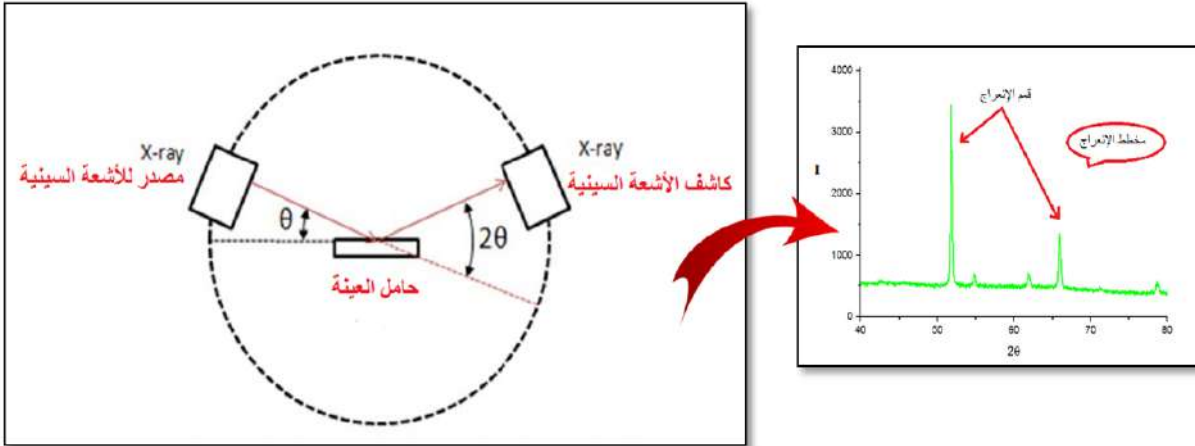
عنه باستخدام عبارة شيرر التالية [23] :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.II)$$

يأخذ  $k$  كثابت قيمته 0.9.

$\lambda$  : الطول الموجي للأشعة السينية ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

$\beta$  : قيمة منتصف عرض أعلى قمة .



الشكل (6.II): رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية (XRD) [24]

تتم دراسة إنعراج الأشعة السينية (XRD) لأغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) النقي و المطعم باستخدام نظام D8 Bruker ( $\lambda = 0.154 \text{ nm} / \text{CuK}_\alpha$ ) وفق الزاوية ( $2\theta$ ) محصورة في المجال ( $20^\circ - 90^\circ$ ).



الشكل (7.II): جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD) [25]

### 1.3.3.II تحديد السمك (انعكاس الأشعة السينية)

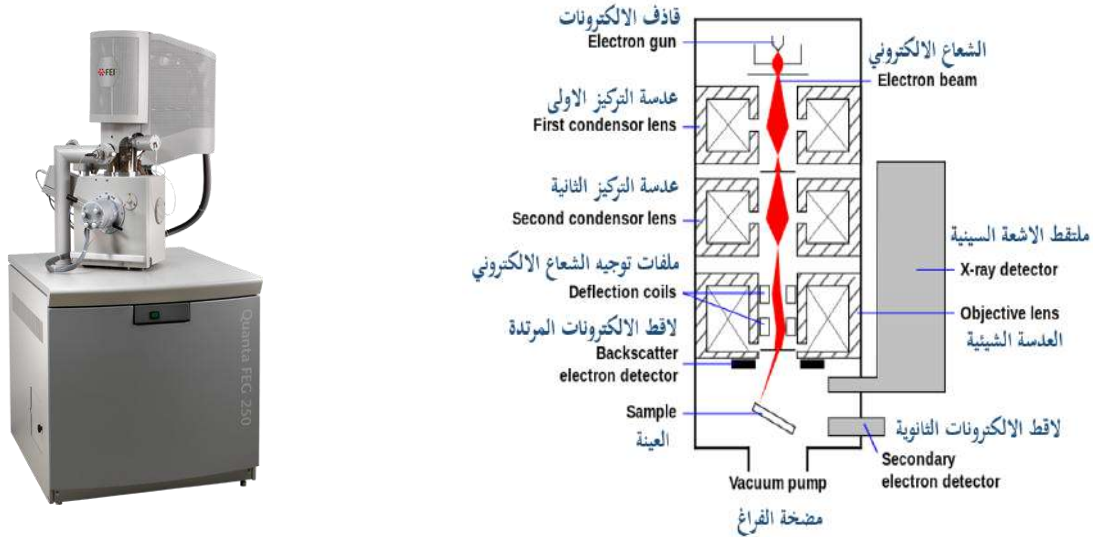
إن الدقة في تحديد السمك تعد الخطوة المفتاحية لإعطاء القيمة الحقيقية للمقاومية (خاصية أساسية للمادة) إنطلاقاً من قياسات فان دير باو (Van der Pauw) للمقاومة السطحية .  
يعتبر الإعتماد على انعكاس الأشعة السينية كطريقة بديلة لتحديد السمك قليلة الإستخدام، لكنها تقدم نتائج دقيقة في تحديد سمك الأغشية الرقيقة (1-100 nm) المرسبة على الركائز . الميزة المهمة في هذه التقنية هي كونها توفر مقياساً مباشراً للسمك ويعتمد بالدرجة الأولى على الطول الموجي الوارد للأشعة السينية وكذلك مقدار التباعد بين كثافة الذبذبات في حال ما كانت زاوية الورود منخفضة [26, 27] .  
تحديد السمك إنطلاقاً من انعكاس الأشعة السينية يعتمد على قياس كثافة الأشعة السينية المنعكسة على سطح العينة بزاوية ورود  $(0.5 < 2\theta < 3.5)$ . الإنعكاس الجزئي لورود الأشعة السينية أحادي اللون الساقط على السطح بين منطقتين مختلفتين في قيمة الإنعراج، بداية السطح العلوي بين الهواء والغشاء ثم السطح السفلي بين الغشاء والركيزة. حيث تنعكس الأشعة السينية على السطح السفلي بزاوية تتعلق بطول المسار وتتداخل مع الأشعة السينية المنتشرة على السطح العلوي و بذلك تنتج كثافة ذبذبات كدالة لزاوية الورود كما يمكننا القول أنه كلما تزداد الزاوية فإن طول مسار الأشعة السينية المنتشرة على السطح السفلي يقلل من تداخل الأشعة السينية المنتشرة على السطح العلوي مما يؤدي إلى كثافة في الذبذبات على فترات منتظمة لقيم  $2\theta$  تعطى كالتالي:  $d = \lambda/2\theta$ . ويمكن ملاحظة أن مقدار السمك (d) يتعلق فقط بالطول الموجي للإشعاع ( $\lambda = 0.154 \text{ nm} / \text{CuK}\alpha$ ) وذلك من أجل كثافة معينة من الذبذبات [28, 29].

### 4.3.II المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) هو أداة تستخدم لمراقبة مورفولوجيا العينة الصلبة. كما يعتمد في تكوين الصورة المكبرة على استخدام الإلكترونات بدلاً من الموجات الضوئية لأن الإلكترون يملك موجة أصغر بكثير من موجات الضوء المرئي، هذه الصورة تكون ثلاثية الأبعاد ومكبرة بدرجات تفوق تلك الناتجة عن المجهر الضوئي وتكون باللونين الأبيض والأسود لأنها لا تعتمد على الموجات الضوئية [30]، يقوم مبدأ عمل هذا المجهر عندما يضرب الإلكترون الذرات السطحية للعينة المراد فحصها، تتفاعل هذه الإلكترونات مع الذرات في العينة، وتنتج إشارات مختلفة تحتوي على معلومات حول مورفولوجيا السطح وتكوينه. يمر هذا الشعاع الآتي من قاذف الإلكترونات على عدسات كهرومغناطيسية تدعى عدسات التركيز أو التكثيف والتي تستخدم بدورها لتوجيه وتركيز الإلكترونات لزيادة حدتها على العينة المراد دراستها. كما يمتلك مجهر SEM لاواظاً للإلكترونات المرتدة والثانوية



كما يظهره الشكل (1.8.II) وهي عبارة عن مجسات للإلكترون لا للضوء. حيث إذا كانت عدد الإلكترونات الساقطة على العينة لا تساوي عدد الإلكترونات المرتدة فيحدث عندها عملية شحن للعينة وبالتالي يؤثر هذا بشكل سلبي على جودة الصورة ولتجنب هذا الأثر (الشحن) تغلف العينة بطبقة معدنية رقيقة جدا تعمل على تقليل عدد الإلكترونات التي سوف تمتص من العينة، كما يمكن لهذا المجهر تجميع الصور باستخدام لاقط الإلكترونات الثانوية ويعطي صور ثلاثية الأبعاد. هذه الصور يمكن أن تكون واضحة أو غير واضحة ويرجع ذلك إلى إختلاف متوسط الأعداد الذرية عبر مناطق العينة أي أعداد ذرية أكبر يعني عينة ألع وأوضح، كما يشكل الفراغ في مجهر المسح الإلكتروني عامل مهم لأنه بدون الفراغ سيتشتت الإلكترون مع جزيئات الهواء (لتفاعل الإلكترون مع جزيئات الهواء) فلا نستطيع تثبيت الإلكترون كما يراد له فينقص هذا من دقة الصورة [31]. يظهر الرسم التخطيطي لمجهر المسح الإلكتروني في الشكل (8.II).



الشكل (1.8.II): رسم تخطيطي للمجهر الإلكتروني المسح. الشكل (2.8.II): صورة لجهاز (SEM) [32].

## 5.3.II الخصائص الكهربائية

### 1.5.3.II قياسات المقاومة (Resistivity Measurements)

إن الناقلية الكهربائية  $\sigma$  (S/cm) والتي يعبر مقلوبها عن المقاومة  $\rho$  ( $\Omega$  cm)، هي خاصية أساسية للمادة. عموماً يمكن كتابتها على شكل موتر  $\sigma_{\alpha\beta}$  في الأبعاد المكانية للنظام ويتعلق بالحقل الكهربائي الداخلي ( $E$  أو  $E_\alpha$ ) وكذلك كثافة التيار الكهربائي ( $j$  أو  $j_\alpha$ ) والتي تعطى بالشكل التالي [33]:

$$j_\alpha = \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta} E_\beta \quad (5.II)$$

حيث تدل كل من  $\alpha$  و  $\beta$  على أن كثافة التيار تشغل أماكن متعددة. وهي تمثل خواص المادة المتحصل

عليها بالإسقاط .

تعطى الناقلية الكهربائية  $\sigma$  كالتالي :

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p) \quad (6.II)$$

حيث  $n$  و  $p$  تمثلان عدد الإلكترونات والفجوات على الترتيب و  $\mu_n$  و  $\mu_p$  تمثلان الحركة. المقاومة  $\rho$  يمكن قياسها ببساطة وبشكل مباشر في حالة عينة موحدة الخواص يمكن التعبير عنها في الحد الخاص بالحقل الكهربائي (E) وكثافة التيار (J) أو طول العينة (L)، عبر مقطع مساحته (A)، تياره الكهربائي (I) وجهده (V) [33].

$$\rho = \frac{E}{J} = \frac{VA}{IL} \quad (7.II)$$

E : الحقل الكهربائي (V/cm) .

J : كثافة التيار ( $A/cm^2$ ) .

إن المقاومة (R) ( $\Omega$ ) هي تتعلق بأطوال أبعاد العينة والمقاومية وتعطى بالشكل التالي [33]:

$$R = \rho \left( \frac{L}{ad} \right) \quad (8.II)$$

L : الطول الذي يتدفق عبره التيار الكهربائي (cm) .

a : عرض العينة (cm) .

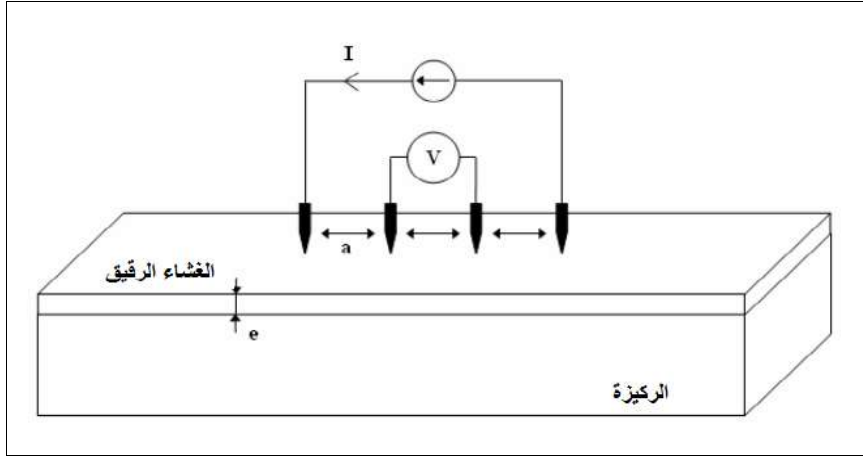
d : سمك العينة (cm) .

### 2.5.3.II طريقة النقاط الأربعة (Four-point in-line probe)

إن طريقة النقاط الأربعة (Four-point in-line probe) تمكن من تقديم نتائج أكثر دقة في قياس المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة ، وفي هذه التقنية يتم توفير مسبارين للتيار الكهربائي بينهما مسبارين آخرين للجهد . في حال ما إذا كانت المسابر متباعدة بنفس البعد (s). تعطى مقاومة السمك للأغشية الرقيقة (d) عندما يكون البعد الجانبي لانتهائي ( $s \ll d$  بالنسبة لحجم العينة ) بالشكل التالي [33, 34]:

$$\rho = \frac{V\pi d}{I \ln 2} \quad (9.II)$$





الشكل (9.II) : تركيبية تقنية النقاط الأربعة (Four-point probe) [34].

### الخلاصة

في هذا الفصل أتينا على ذكر أهم تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة بأنواعها الفيزيائية والكيميائية، ثم فصلنا في بعض الطرائق الكيميائية، ومنها تقنية الرش بالانحلال الحراري بواسطة فوهة متحركة (SPMN) وهذا لما لديها من مزايا حيث تعد تقنية منخفضة الثمن وسهلة التحضير مقارنة مع غيرها بالإضافة الى أنها تعطي أفلام ذات نقاوة عالية، وتسمح بتغطية مساحات كبيرة من السطوح، كما تتميز بقابلية إضافة الشوائب بطريقة سهلة وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر وتحصيل معدل نمو عالي وبالتالي إنتاج أفلام رقيقة متجانسة. أما بالنسبة للجانب الثاني من هذا الفصل قمنا بتقديم عرض لطرق معاينة الأغشية الرقيقة المحضرة من الأشعة السينية (XRD) وكذلك UV-VIS وتقنية المسابر الأربعة والتي تمكن من إكتشاف الخواص البنوية، الضوئية والكهربائية.

## مراجع الفصل الثاني

1. Kern, W., *Thin film processes II*. Vol. 2. 2012: Elsevier.
2. Natsume, Y., H. Sakata, and T. Hirayama, *Low-temperature electrical conductivity and optical absorption edge of ZnO films prepared by chemical vapour deposition*. *physica status solidi (a)*, 1995. **148**(2): p. 485-495.
3. Hariech, S., *Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)*. 2009.
4. Abbas, S. and B.B. Haoua, *Détermination Spectroscopique des Grandeurs Optoélectroniques du SnO2 Dopé Elaboré par Spray Ultrasonique*. 2016.
5. Park, J.-H. and T. Sudarshan, *Chemical vapor deposition*. Vol. 2. 2001: ASM international.
6. Fuller, L., *Chemical Vapor Deposition*. Rochester Institute of Technology Microelectronic Engineering, 2013.
7. Lu, W. and C.M. Lieber, *Semiconductor nanowires*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006. **39**(21): p. R387.
8. Duret, A. and M. Grätzel, *Visible light-induced water oxidation on mesoscopic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films made by ultrasonic spray pyrolysis*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(36): p. 17184-17191.
9. Soth, J.M. and J.R. Klemm, *Ultrasonic spray nozzle and method*. 1987, Google Patents.
10. Seshan, K., *Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Editon*. 2002: CRC Press.
11. Patil, P.S., *Versatility of chemical spray pyrolysis technique*. *Materials Chemistry and physics*, 1999. **59**(3): p. 185-198.
12. Perednis, D. and L.J. Gauckler, *Thin film deposition using spray pyrolysis*. *Journal of electroceramics*, 2005. **14**(2): p. 103-111.
13. Tliba, M., A. Benhaoua, R. Gheriani, B. Benhaoua, A. Rahal, C. Boukaous, and A. Tliba, *la-doped zno thin films prepared by spray pyrolysis with moving nozzle: study of*

- physical properties and adsorption ability of the copper*. digest journal of nanomaterials and biostructures, 2018. **13**(4): p. 991-1002.
14. Goyal, R.N., D. Kaur, and A.K. Pandey, *Growth and characterization of iron oxide nanocrystalline thin films via low-cost ultrasonic spray pyrolysis*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **116**(2-3): p. 638-644.
  15. Ouertani, B., J. Ouerfelli, M. Saadoun, H. Ezzaouia, and B. Bessaïs, *Characterisation of iron oxide thin films prepared from spray pyrolysis of iron trichloride-based aqueous solution*. Thin Solid Films, 2008. **516**(23): p. 8584-8586.
  16. Lu, L., *Preparation and formation mechanisms of metallic particles with controlled size, shape, structure and surface functionality*. 2013: Clarkson University.
  17. Griffith, D.W. and I.M. Jamie, *Fourier Transform Infrared Spectrometry in Atmospheric and Trace Gas Analysis*. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation, 2006.
  18. Ben Belkacem, N., *Synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées*. 2012, UMMTO.
  19. Theophanides, T., *Introduction to infrared spectroscopy*. Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology, 2012.
  20. Warren, B.E., *X-ray Diffraction*. 1990: Courier Corporation.
  21. Barir, R., B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, and R. Gheriani, *Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis*. Journal of Nanomaterials, 2017. **2017**.
  22. Salah Yahiaoui, *L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique*. 2014, Université Mohamed Khider Biskra.
  23. Ho, M.-T., Y. Wang, R. Brewer, L. Wielunski, Y. Chabal, N. Moumen, and M. Boleslawski, *In situ infrared spectroscopy of hafnium oxide growth on hydrogen-terminated silicon surfaces by atomic layer deposition*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(13): p. 133103.
  24. Cullity, B.D., *Elements of X-ray Diffraction*. 1956: Addison-Wesley Publishing.

25. Kulkarni, S. and C. Lokhande, *Structural, optical, electrical and dielectrical properties of electrosynthesized nanocrystalline iron oxide thin films*. Materials chemistry and physics, 2003. **82**(1): p. 151-156.
26. Boubrik, N., *Comparaison des effets antireflets du SnO<sub>2</sub> et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction*. 2013, Université Mouloud Mammeri.
27. Stockett, M., *Optical properties of thin transparent conducting oxide films on glass for photovoltaic applications*. Thesis, Oberlin College, 2006.
28. Swanepoel, R., *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1983. **16**(12): p. 1214.
29. Shaaban, E., I. Yahia, and E. El-Metwally, *Validity of Swanepoel's method for calculating the optical constants of thick films*. Acta Physica Polonica-Series A General Physics, 2012. **121**(3): p. 628.
30. Banerjee, S., *Proc. of National Workshop on Advanced Methods for Materials Characterization*. NWMCMC-2004) Mater. Res. Soc. India, 2004.
31. Goldstein, J.I., D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W. Ritchie, J.H.J. Scott, and D.C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. 2017: Springer.
32. Oatley, C., D. McMullan, and K. Smith, *The development of the scanning electron microscope*. 1985: Elsevier: Amsterdam, Netherlands.
33. Ginley, D.S., H. Hosono, and D.C. Paine, *Handbook of transparent conductors*. 2010: Springer Science & Business Media.
34. Garnier, J., *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*. 2009, Paris, ENSAM.

# الفصل الثالث

## تأثير التركيز على التطعيم المضاعف

### 1.III مقدمة

سنقدم في هذا الفصل عرض للعمل التجريبي لترسيب أغشية رقيقة من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) بواسطة تقنية الرش بالانحلال الحراري المطعمة بالفلور والكوبالت وبكليهما معا و بنسب مختلف فكانت في الفلور بنسبة (7% و 9%)، وللكوبالت بنسب (2.5% و 3.5%) كما سنتطرق إلى التعرف على الخصائص التي تتمتع بها هذه الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) وهذا اعتمادا على عدة تقنيات، هذه الاخيرة تقدم القياسات والنتائج المهمة عن طبيعة فمن خلال إنعراج الأشعة السينية يتم التعرف على ثوابت الشبكة والحجم الحبيبي، كما تمكن الإنتقالات الضوئية للأشعة فوق البنفسجية المرئية من تحديد كل من الفاصل الطاقى والنفاذية الضوئية.

### 2.III تحضير الاغشية الرقيقة لأكسيد القصدير النقية والمطعمة:

يتم تجسيد عملية تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير النقية والمطعمة بواسطة منظومة الرش بالإنحلال الحراري ( $\text{SnO}_2$ )، بواسطة خطوتين هما تحضير القواعد الزجاجية وأيضا المحلول المستخدم للرش حيث نستعمل كلوريد القصدير ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) كمصدر للقصدير ويتم ذلك بإذابة كلوريد القصدير في مزيج متساوي من الميثانول والماء المقطر للحصول على محلول بتركيز مولاري قدره M 0.1 من مركب  $\text{SnCl}_2$ ، والمركبين ( $\text{NH}_4\text{F}, 2\text{H}_2\text{O}$ )، ( $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ) المراد إجراء التطعيم بهما كمصدرين للفلور (F) والكوبالت (Co) على الترتيب .  
إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) النقية والمطعمة تم إنجازه على مستوى مخبر (VTRS) بجامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي – كما هو موضح من خلال الشكل (1.III) .

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1 | مخزن المحلول      |
| 2 | أداة الرش         |
| 3 | لوح التسخين       |
| 4 | معدل درجة الحرارة |
| 5 | جهاز ضبط الرذاذ   |



الشكل (1.III) : التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية الإنحلال الحراري".

### 1.2.III تحضير العينات المراد دراستها

لتحضير الأغشية الرقيقة ينبغي الاهتمام بالركائز الزجاجية المستعملة من حيث تنظيفها و استخدام انواع ذات جودة ففي هذا العمل استعملنا قواعد من نوع ( R217102 Microscopic Glass Slide ) و أبعادها  $75 \times 25 \times 1.3 \text{ mm}^3$ ، أما بالنسبة لمدة الترسيب حددت بخمسة دقائق ودرجة الحرارة بحوالي  $(480^\circ\text{C})$  ، تم تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد القصدير (  $\text{SnO}_2$  ) وذلك إنطلاقاً من محلول كلوريد القصدير، حيث أذابنا كتلة من (  $\text{SnCl}_2$  ) قدرها (  $m=2.2564 \text{ g}$  ) في حجم متساوي من الميثانول والماء المقطرو هذا لتحضير محلول تركيزه المولاري (  $C_M = 0.1 \text{ mol/l}$  ).

### 3.III الخصائص الضوئية

#### 1.3.III النفاذية ( Transmittance )

من خلال الشكل (2.III) يتبين ان نتائج النفاذية للعينات المطعمة بالفلور محصورة بين (83%-78%) وللمطعمة بالكوبالت تتراوح بين (78%-63%) اما بالنسبة للتطعيم المضاعف فكانت ما بين (85%-78%)، وهذا يعني أنه في المنطقة المرئية، الأفلام تظهر ارتفاع في النفاذية تصل قيمتها في المجال المرئي إلى (78%) لكنها سرعان ما تزداد بزيادة نسبة التطعيم حتى تفوق (82%) وهذا بعد التطعيم بالفلور ويمكننا تفسير هذه الزيادة بفعل (Burstien-Moss) [3-1]، أما بالنسبة للتطعيم بالكوبالت فنلاحظ تناقص في النفاذية بزيادة نسبة التطعيم وهذا راجع الى فعل [4] (Roth). اما في حالة التطعيم المضاعف (Co,F) فإن النفاذية تزداد مع زيادة نسبة التطعيم بالفلور وبالكوبالت معا. كما نلاحظ ان المجال [300;400] nm يشهد انخفاض في النفاذية، ويرجع ذلك الى عملية الانتقال الأساسي للإلكترونات بفضل ظاهرة الامتصاص. بسبب وجود هامش التداخل و باحترام صيغة (Manifacier) و (Swanepoel) [5] ، تم حساب السمك (t) من الطبقات على النحو التالي [6]:

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (1.III)$$

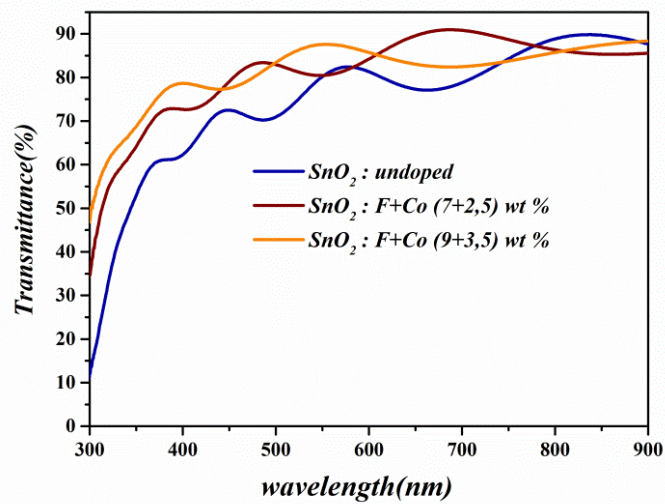
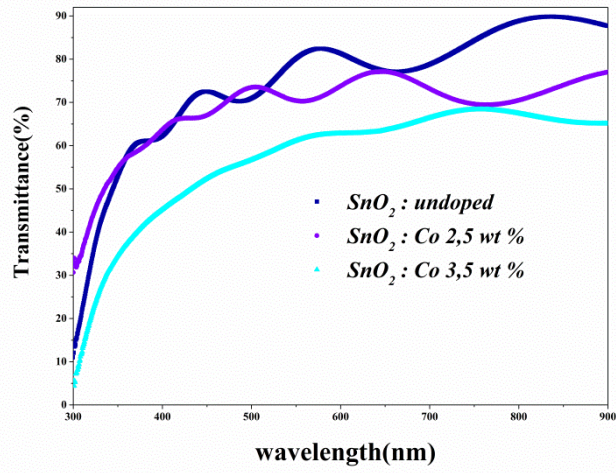
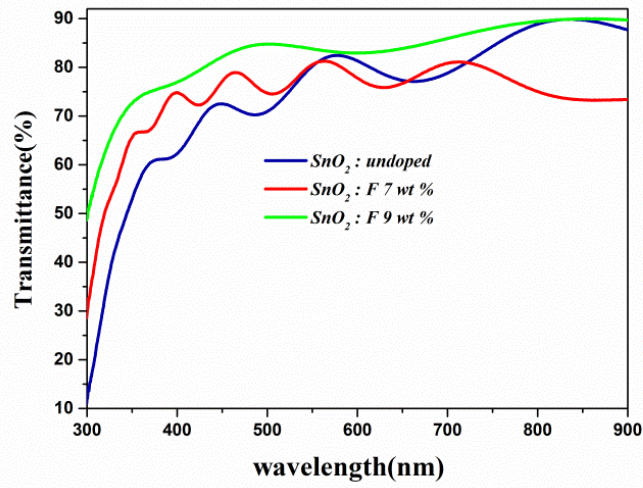
حيث :

$\lambda_2 \lambda_1$  : الأطوال الموجية عند الحد الأقصى مقدرة nm

$n_2 n_1$  : قرنية الانكسار عند  $\lambda_2 \lambda_1$  ، على التوالي.

من خلال الجدول (1.III). تم الحصول على سمك يتراوح من 935 نانومتر إلى 1566 نانومتر، وبالاعتماد على قيم هذا الاخير (السمك) وقيم النفاذية، نلاحظ وجود علاقة عكسية فيما بينهما وهذا باحترام قانون Beer-Lambert.





الشكل (2.III) : أطيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة.



2.3.III الفاصل الطاقي ( $E_g$ )

يظهر من خلال رسم منحنى تغيرات  $(\alpha hv)^2$  بدلالة  $(hv)$  ثم رسم المماس للجزء المستقيم من المنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون  $(hv)$  عند النقطة  $(\alpha hv)^2 = 0$ ، فتمثل نقطة التقاطع قيمة  $(E_g)$  ومن عبارة Tauc يمكننا استنتاج قيمة  $(E_g)$  حيث تتجسد فيما يلي [7]:

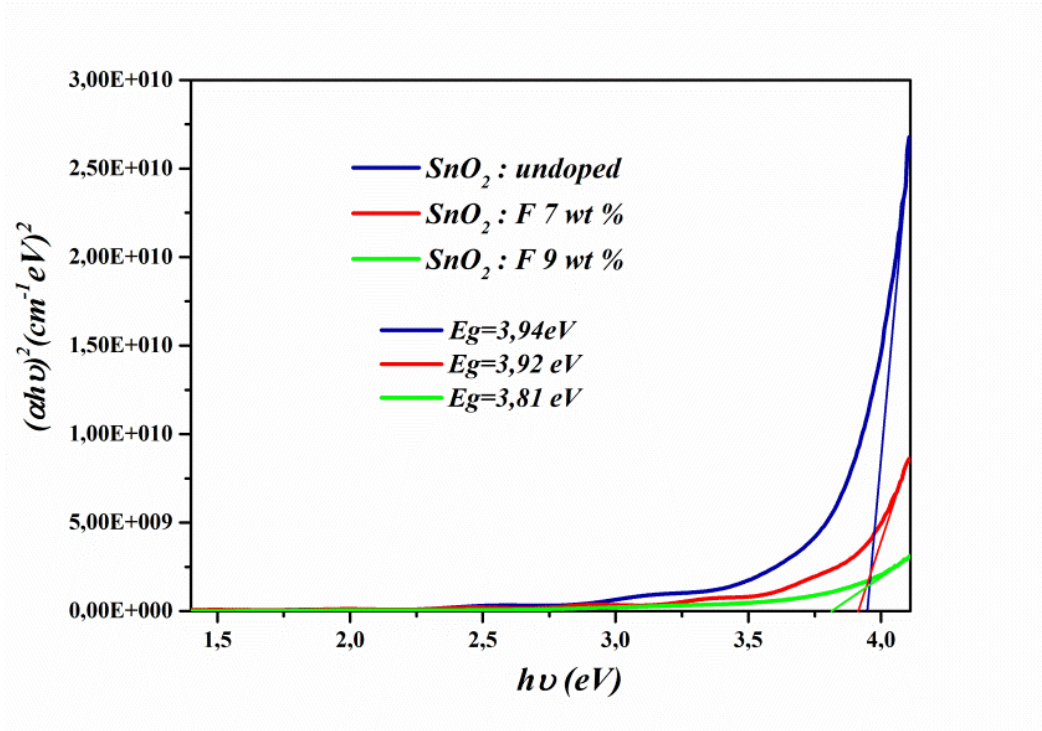
$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (2.III)$$

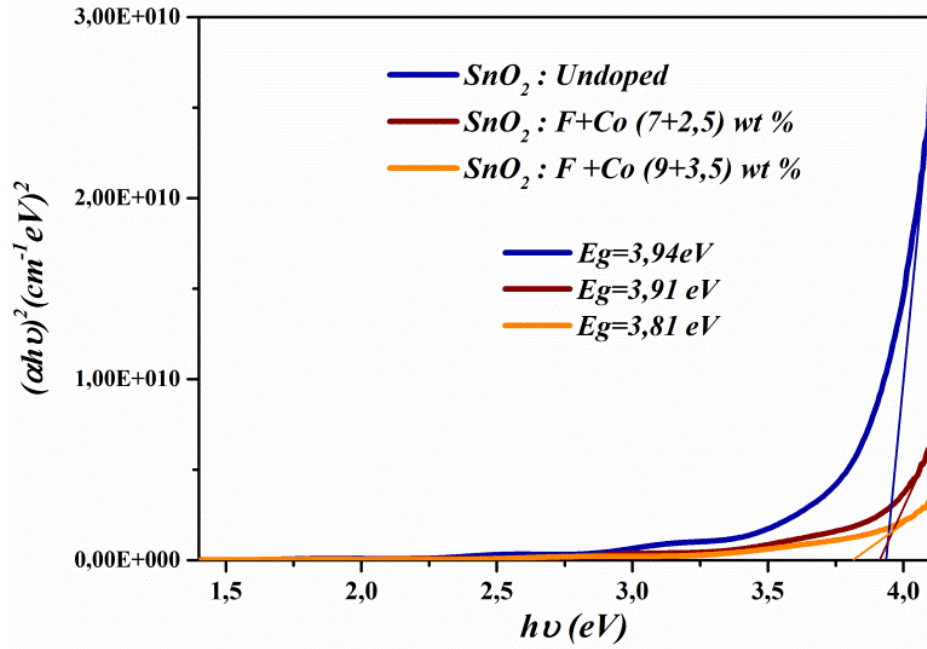
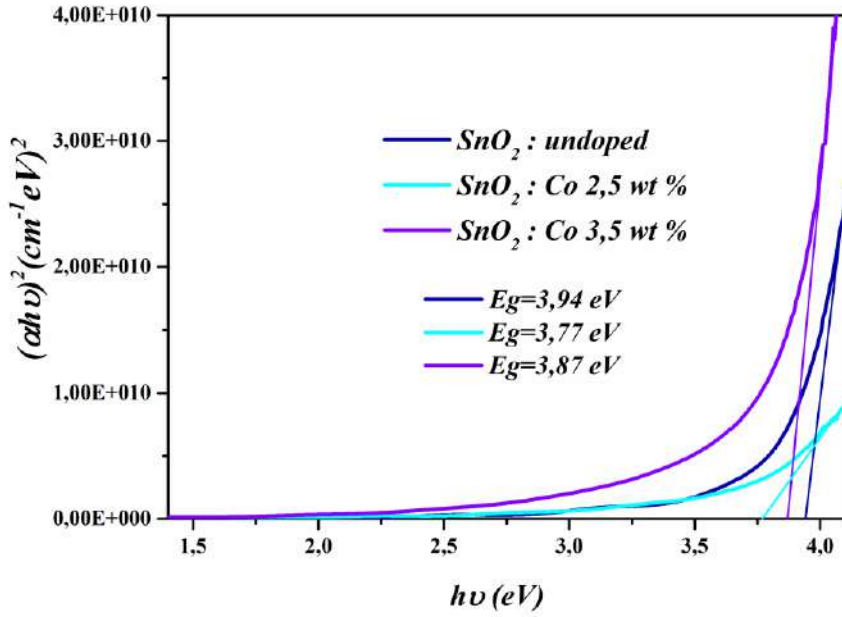
حيث:

$\alpha$ : معامل الامتصاص.

A: ثابت.

من خلال اطياف النفاذية يتبين أن لأغشية أكسيد القصدير النقي ( $\text{SnO}_2$ ) فاصل طاقي ( $E_g$ ) تصل قيمته إلى (3.94 eV)، أما الفاصل الطاقي ( $E_g$ ) لأغشية أكسيد القصدير المطعمة بالفلور FTO والمطعمة بالكوبالت CTO والمطعمة بكليهما FCTO فقد تم ادراجهم ضمن الجدول (1.IV).





الشكل (3.III): قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة

يوضح الشكل (3.III) تقييم لفجوة الطاقة من خلال علاقة  $Tauc$  للعينات المطعمة والغير مطعمة وتم إعطاء التغييرات الكاملة لهذا الفاصل ( $E_g$ ) في الجدول (1.III)

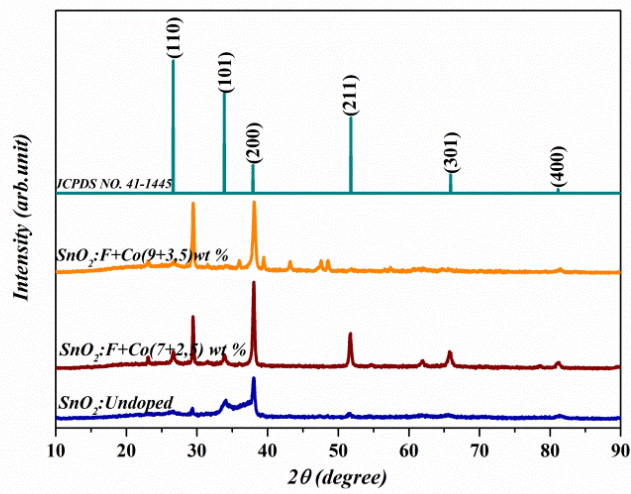
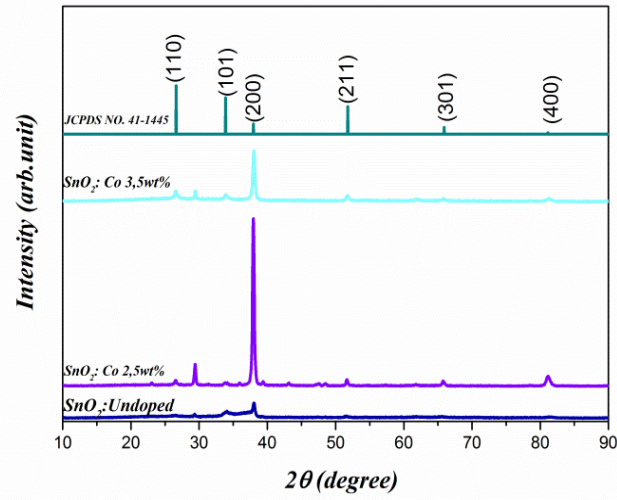
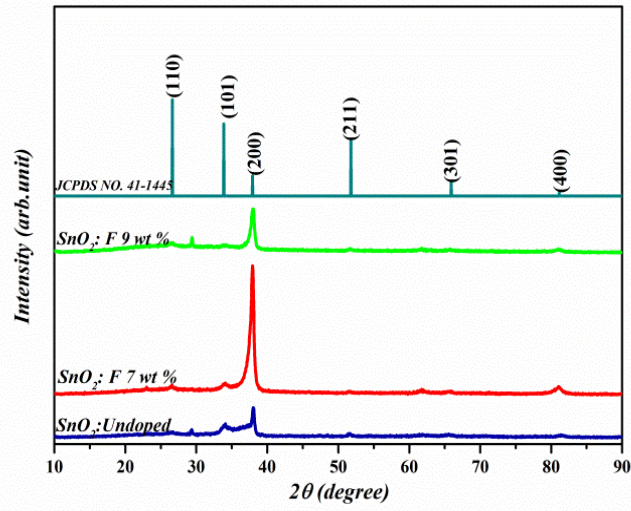
العينة	t (nm)	Eg(eV)	T(%)
SnO <sub>2</sub> النقي	1098.24	3.94	78.16
SnO <sub>2</sub> : FTO (7wt%)	1136.94	3.92	77.71
SnO <sub>2</sub> : FTO (9wt%)	989.59	3.81	82.95
SnO <sub>2</sub> : CTO (2.5wt%)	1373.77	3.77	73.76
SnO <sub>2</sub> : CTO (3.5wt%)	1565.94	3.87	63.00
SnO <sub>2</sub> : FCTO (2.5wt%+7wt%)	960.36	3.91	83.73
SnO <sub>2</sub> : FCTO (3.5wt%+9wt%)	934.98	3.81	85.62

الجدول (1.III) : قيم السمك والفاصل الطاقى والنفاذية المتحصل عليها.

### 4.III الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة

#### 1.4.III إنعراج الأشعة السينية (XRD)

تحليل نتائج إنعراج الأشعة السينية بين أن أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) يملك بنية رباعي الزوايا (Tetragonal Rutile)، في الشكل (5.III) يظهر لدينا وجود قمم متفاوتت الطول، كما ان الاتجاه التفضيلي للنمو هو (200) عند الذروة ( $2\theta=37.95^\circ$ ) وهذا بالنسبة لكل حالات التطعيم حيث ان شدة الذروة تكون عند اقصى حد لها في التطعيم بالفلور عندما يكون التركيز (7%) أما للكوبالت عند التركيز (2.5%) [8]، وبالنسبة للتطعيم المضاعف يكون أيضا اقصى حد لهذه القمة عند التطعيم بالتركيزين (2.5%+7%)، توجد بالإضافة إلى الاتجاه التفضيلي (200) عدة قمم  $26.61^\circ$ ،  $33.98^\circ$ ،  $51.82^\circ$  و  $65.45^\circ$  و  $81.37^\circ$  الموافقة للإتجاهات البلورية (110) و (101) و (211) و (301) و (400) هذه القمم موافقة لبطاقة (JCPDS card.no.041-1445) لأكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) [9]، أما التغير في شدة بعض القمم فيتعلق بتأثير نسب التطعيم على البنية البلورية. نلاحظ أيضا وجود القمة الموافقة للذروة ( $2\theta=29.9^\circ$ ) للإتجاه البلوري (101) والموافقة بدورها SnO حسب بطاقة (JCPDS card.no.06-0395) كما تحقق في دراسة سابقة [10]، حيث ان شدتها تزداد عند التطعيم المضاعف.



الشكل (4.III): أطيف إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة .

### 2.4.III تحديد ثوابت الشبكة البلورية والحجم الحبيبي

#### 1.2.4.III تحديد ثوابت الشبكة البلورية

لحساب كل من ثوابت الشبكة (a) و (c) لأغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) النقية و المطعمة يمكننا استخدام العبارة الموالية [11]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{k^2+h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.III)$$

حيث

$d_{hkl}$ : المسافة البلورية.  
'a' و 'c': ثوابت الشبكة.

عندما نقارن نتائج قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها مع بطاقة (JCPDS) لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )، نرى أن كل ثوابت الشبكة (a) و (c) مقارنة للقيم النظرية ( $c_0 = 3.187 \text{ \AA}$ ) و ( $a_0 = 4.738 \text{ \AA}$ )، حيث قيم (a) و (c) تزداد وتنقص كما يتضح في الجدول (2.IV). وهو ما يعني أن للتطعيم دور على التركيب البلوري.

#### 2.2.4.III الحجم الحبيبي

تكمن أهمية الحجم البلوري في تحديد خصائص المادة، حيث يتم حساب هذا الحجم للبلورات (D) لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة إنطلاقاً من عبارة [12] Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.III)$$

حيث:

D: الحجم البلوري [nm].

$\beta$ : العرض الأعظمي عند منتصف الشدة [FWHM] [rad].

$\lambda$ : هو الطول الموجي للأشعة السينية [1.5406 Å].

في الجدول (2.III)، تظهر نتائج الحجم البلوري أن أقل قيمة له تكون في حالة ( $\text{SnO}_2$ ) النقي ثم تزداد قليلاً عند التطعيم بالفلور بالنسبة الوزنية (7%) لتصل إلى (25.91 nm) أما في حالتي التطعيم بالكوبالت والتطعيم المضاعف تبقى قيمة الحجم البلوري عند القيمة (31.61 nm). ويمكننا تلخيص أهم النتائج التي يقدمها إنعراج الأشعة السينية (XRD) من ثوابت الشبكة (a) و (c) بالإضافة إلى الحجم الحبيبي (لاحظ الجدول (2.III)).

$D$ (nm)	ثوابت الشبكة ( $\text{\AA}^\circ$ )				العينة
	$\Delta c=c-c_0$	$c$	$\Delta a=a-a_0$	$a$	
23.33	-0.0121	3.1755	0.0319	4.7701	$\text{SnO}_2$ النقي
25.91	-0.0133	3.1734	0.0232	4.7614	$\text{SnO}_2$ : FTO (7wt%)
23.71	-0.0015	3.1835	0.0163	4.7530	$\text{SnO}_2$ : FTO (9wt%)
31.60	0.0159	3.2033	0.0057	4.7427	$\text{SnO}_2$ : CTO (2.5wt%)
31.61	0.0153	3.2003	0.0012	4.7382	$\text{SnO}_2$ : CTO (3.5wt%)
31.61	0.0409	3.2284	-0.0144	4.7226	$\text{SnO}_2$ :FCTO (2.5wt%+7wt%)
31.61	0.0172	3.2022	-0.0202	4.7168	$\text{SnO}_2$ :FCTO (3.5wt%+9wt%)

الجدول (2.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطيف إنعراج الأشعة السينية (XRD).

### 5.III الخصائص الكهربائية

#### 1.5.III المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ )

لقياس المقاومة السطحية لأغشية أكسيد القصدير النقية ( $\text{SnO}_2$ ) والمطعمة ( $R_{sh}$ ) يمكننا تطبيق تقنية المسابر الأربعة حيث يتم توفير المسبارين الخارجيين لقياس التيار (I) بينهما مسبارين آخرين داخليين لقياس فرق الجهد (V) [35]، وبواسطة العبارة الموالية نحصل على قيمة المقاومة السطحية:

$$R_{sh} = 4.532 \left( \frac{V}{I} \right) \quad (5.III)$$

يعطي الجدول (3.III) قيم  $R_{sh}$  لشرائح أكسيد القصدير النقية والمطعمة، وكما هو معروف في دراسات سابقة أن أكسيد القصدير المطعم بالفلور هو موصل جيد [13]، فعند دمج الفلور في أفلام القصدير، يستبدل أنيون  $F^-$  مكان أنيون  $O^{2-}$  في الشبكة البلورية، كما يقدم أنيون  $O^{2-}$  المستبدل إلكترونات أكثر حرية وينتج عن هذه الزيادة في الإلكترونات الحرة قيمة صغيرة للمقاومة السطحية، وبالتالي فمن نتائج الجدول نلاحظ أن قيمة المقاومة السطحية عند التطعيم بالفلور والتطعيم



المضاعف تكون صغيرة مقارنة مع قيم المقاومة عند التطعيم بالكوبالت.

SnO <sub>2</sub> :FCTO (+9wt%) (3.5wt%	SnO <sub>2</sub> :FCTO (+7wt%) (2.5wt%	SnO <sub>2</sub> : CTO 3.5) (wt%	SnO <sub>2</sub> : CTO 2.5) (wt%	SnO <sub>2</sub> : CTO 9) (wt%	SnO <sub>2</sub> : CTO 7) (wt%	SnO <sub>2</sub> النقي	العينة
60.24	38.56	421.47	127.46	91.56	20.34	177.35	R <sub>sh</sub> (Ω.cm <sup>-2</sup> )

الجدول (3.III): قيم المقاومة السطحية (R<sub>sh</sub>) لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) النقية والمطعمة.

### 6.III الخلاصة

في هذا الفصل تمت دراسة للعمل التجريبي لتحضير أغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة بالفلور والكوبالت ثم بكليهما معا وفق تقنية الرش بالإنحلال الحراري، وكذا ابرز النتائج المقدمة ومناقشتها من دراسة تأثير التطعيم بالفلور (F) والكوبالت (Co) ثم بكليهما (F+Co) على الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير SnO<sub>2</sub>. أظهرت أطياف النفاذية الضوئية قيم تتراوح ما بين (78%-83%) للعينات المطعمة بالفلور والمطعمة بالكوبالت تتراوح بين (63%-78%) وهذه النتائج كانت قد توافقت مع أعمال سابقة [13-15]، أما بالنسبة للتطعيم المضاعف فكانت أحسن ما يكون وتراوح قيمها ما بين (78%-85%) كما شهد الفاصل الطاقى (E<sub>g</sub>) تغيرا طفيفا تبعا لنسب التطعيم، في حين تراوحت سماكة الأفلام بين (935-1566)nm. فكانت أقل قيم للسمك عند التطعيم المضاعف حيث تناسبت عكسا مع قيم النفاذية وهذا باحترام قانون Beer-Lambert. بينت الدراسات الهيكلية باستخدام حيود الأشعة السينية إمتلاك أغشية أكسيد القصدير لبنية متعدد التبلور رباعي الزوايا (Tetragonal Rutile). وظهرت القمة الموافقة للذروة (2θ=29.9°) للإتجاه البلوري (101) وبشدة مرتفعة في حالة التطعيم المضاعف. كما أعطت نتائج قيم المقاومة السطحية عند التطعيم بالفلور والتطعيم المضاعف أنها تكون صغيرة مقارنة مع قيم المقاومة عند التطعيم بالكوبالت.

## مراجع الفصل الثالث

1. Burstein, E., *Anomalous optical absorption limit in InSb*. Physical Review, 1954. **93**(3): p. 632.
2. Moss, T., *The interpretation of the properties of indium antimonide*. Proceedings of the Physical Society. Section B, 1954. **67**(10): p. 775.
3. Svitashva, S. and A. Gilinsky, *Influence of doping level on shift of the absorption edge of gallium nitride films (Burstein-Moss effect)*. Applied surface science, 2013. **281**: p. 109-112.
4. Roth, A.P., J.B. Webb, and D.F. Williams, *Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO*. Physical Review B, 1982. **25**(12): p. 7836.
5. Shaaban, E., I. Yahia, and E. El-Metwally, *Validity of Swanepoel's method for calculating the optical constants of thick films*. Acta Physica Polonica-Series A General Physics, 2012. **121**(3): p. 628.
6. Swanepoel, R., *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1983. **16**(12): p. 1214.
7. Tauc, J., R. Grigorovici, and A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*. physica status solidi (b), 1966. **15**(2): p. 627-637.
8. Meftah, Y., D. Bekker, B. Benhaoua, A. Rahal, A. Benhaoua, and A. Hamzaoui, *Post annealing effect on structural and optical properties of ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thin films prepared by spray pyrolysis with moving nozzle*. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2018. **13**(2): p. 465-474.
9. Elsherif, O., G. Muftah, O. Abubaker, and I. Dharmadasa, *Structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub>: F thin films deposited by spray pyrolysis for application in thin film solar cells*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016. **27**(12): p. 12280-12286.
10. Rahal, A., *Optimisation des conditions opératoires des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaborées par ultra son*. 2017, Université Mohamed Khider-Biskra.
11. Marcel, C., N. Naghavi, G. Couturier, J. Salardenne, and J. Tarascon, *Scattering mechanisms and electronic behavior in transparent conducting Zn<sub>x</sub>In<sub>2-3x</sub>O thin films*. Journal of applied physics, 2002. **91**(7): p. 4291-4297.



12. Scherrer, P., *Göttinger nachrichten math. Phys*, 1918. **2**: p. 98-100.
13. Abbas, S. and B.B. Haoua, *Détermination Spectroscopique des Grandeurs Optoélectroniques du SnO<sub>2</sub> Dopé Elaboré par Spray Ultrasonique*. 2016.
14. Mani, R., K. Vivekanandan, and K. Vallalperuman, *Synthesis of pure and cobalt (Co) doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles and its structural, optical and photocatalytic properties*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017. **28**(5): p. 4396-4402.
15. Bouaine, A., N. Brihi, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, S. Colis, and A. Dinia, *Structural, optical, and magnetic properties of Co-doped SnO<sub>2</sub> powders synthesized by the coprecipitation technique*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(7): p. 2924-2928.

الفصل الرابع  
دراسة التطعيم  
المضاعف الأمثل  
بالفلور وبالكوبالت

## 1.IV مقدمة

يتضمن هذا الفصل استعراض للجانب العملي من البحث والذي يمر بدوره بمرحلتين: الأولى وتشمل مراحل تحضير أغشية رقيقة ذات خصائص مستحدثة ومتنوعة تساهم بشكل كبير في طرح تطبيقات واستخدامات جديدة، وانطلاقاً من الشروط المثلى المتوفرة لتطعيم أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) سنحاول التحسين في قيم الناقلية والشفافية وذلك باستعمال التطعيم المضاعف بالفلور (F) بنسبة 7% والكوبالت (Co) بنسبة 2.5% كل على حدى ثم معا بشكل تطعيم مضاعف بواسطة طريقة الرش بالإنحلال الحراري بواسطة فوهة تتحرك، والمرحلة الثانية سنحاول من خلالها التعرف على الخصائص التركيبية والبصرية وغيرها من الخصائص التي تتمتع بها هذه الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ).

## 2.IV تحضير القواعد الزجاجية والمحلول المستخدم للرش

تم استخدام قواعد زجاجية من نوع (R217102 Microscopic Glass Slide) و أبعادها  $75 \times 25 \times 1.3 \text{ mm}^3$  ومن الجدير بالذكر ضرورة الإنتباه عند تحضير الأغشية الرقيقة الى الركائز الزجاجية (Substrates) وإلى أهمية تنظيفها بالكحول والماء المقطر ثم تجفيفها بغاز النيتروجين، أما درجة الحرارة المثلى للركيزة من أجل ترسيب الأغشية النقية والمطعمة تكون في حدود ( $480^\circ\text{C}$ ) ومدة الترسيب حددت بخمسة دقائق كما تم تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) وذلك إنطلاقاً من محلول كلوريد القصدير، من أجل ذلك قمنا بإذابة كتلة من ( $\text{SnCl}_2$ ) قدرها ( $m=2.2564 \text{ g}$ ) في متساوي من الميثانول والماء المقطر ، لتحضير محلول تركيزه المولاري ( $C_M = 0.1 \text{ mol/l}$ )

## 3.IV الخصائص الضوئية

### 1.3.IV النفاذية (Transmittance)

يوضح الشكل (1.IV) مجموعة من أطيف النفاذية بدلالة الطول الموجي ضمن الأطوال الموجية (300-900 nm) متوسط النفاذية أخذ في 750،600،450 nm على الترتيب، وكانت نتائج النفاذية مقدره ب (78%) لأغشية أكسيد القصدير النقي ( $\text{SnO}_2$ ) و(77%) للمطعمة بالفلور و (73%) للمطعمة بالكوبالت ثم (83%) للتطعيم بكليهما معاً، وهذا يعني أنه في المنطقة المرئية، الأفلام تظهر ارتفاع في النفاذية بعد التطعيم بالفلور والكوبالت (Co،F) منفصلين، وبزيادة أكثر مع كليهما معاً. وبسبب وجود هامش التداخل وبإحترام صيغة Swanepoel، تم حساب السمك (t) من الطبقات على النحو التالي [1]:

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (1. IV)$$

حيث :

$\lambda_1 \lambda_2$  : الأطوال الموجية عند الحد الأقصى مقدرة nm

$n_2 n_1$  : قرنية الانكسار عند  $\lambda_1 \lambda_2$  ، على التوالي.

يتم إعطاء  $n_2$  و  $n_1$  بواسطة العبارة التالية [2, 1]:

$$n_{1,2} = \sqrt{N_{1,2} + \sqrt{N_{1,2}^2 + S^2}} \quad (2. IV)$$

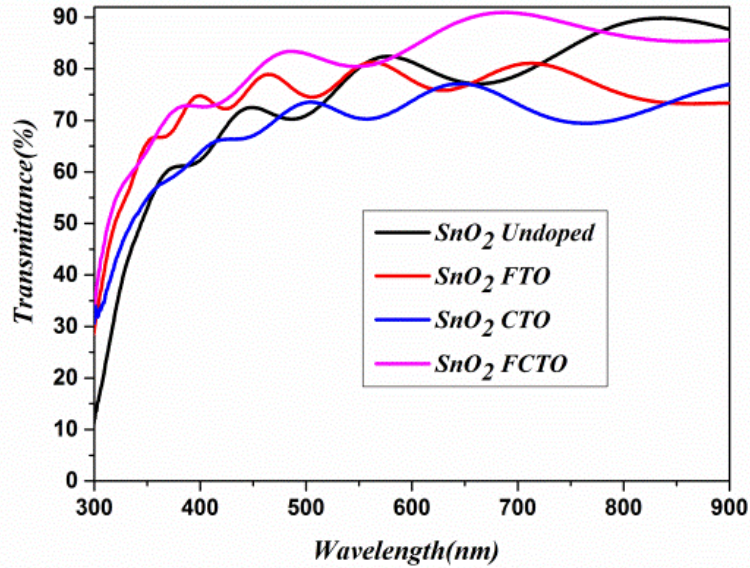
و

$$N_{1,2} = \left( \frac{1+S^2}{2} \right) + 2S \left( \frac{T_{max}-T_{min}}{T_{max}T_{min}} \right) \quad (3. IV)$$

حيث :

S: قرنية انكسار الزجاج ( $S_{glass} = 1.52$ )

$T_{min}$   $T_{max}$  : الحد الأقصى والحد الأدنى لطيف النفاذية



الشكل (1.IV): أطياف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة.

### 2.3.IV الفاصل الطاقي ( $E_g$ )

يعرف الفاصل الطاقي بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، ويتم حساب هذه الطاقة للإنتقالات الإلكترونية المسموحة للأغشية المحضرة إنطلاقاً من رسم منحنى تغيرات  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة طاقة الفوتون ( $h\nu$ ) ثم رسم المماس للجزء المستقيم من المنحنى حتى يقطع

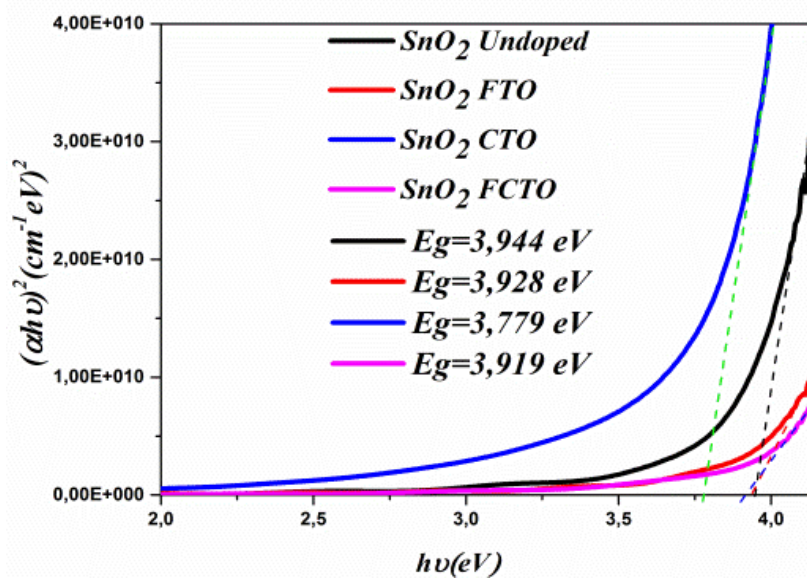
محور طاقة الفوتون ( $h\nu$ ) عند النقطة  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  ، فتمثل نقطة التقاطع هذه قيمة الفاصل الطاقى ( $E_g$ ). وكما هو معلوم فإن لأكسيد القصدير فجوة طاقية مباشرة ( $E_g$ )، وبالنسبة لجميع العينات، تم استنتاج  $E_g$  من عبارة Tauc والمتمثلة بالمعادلة التالية [3]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4. IV)$$

حيث:

$\alpha$ : معامل الامتصاص.

A: ثابت.



الشكل (2.IV): قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة .

يوضح الشكل (2.IV) تقييم لفجوة الطاقة من خلال علاقة Tauc للعينات المطعمة والغير مطعمة

وتم إعطاء التغييرات الكاملة لهذا الفاصل  $E_g$  في الجدول (1.IV).

العينة	t (nm)	$E_g$ (eV)	T(%)
$SnO_2$ النقي	1098.24	3.944	78.16
$SnO_2$ : FTO	1136.94	3.928	77.71
$SnO_2$ : CTO	1373.77	3.779	73.76
$SnO_2$ : FCTO	960.36	3.919	83.73

الجدول (1.IV): قيم السمك والفاصل الطاقى والنفاذية المتحصل عليها.

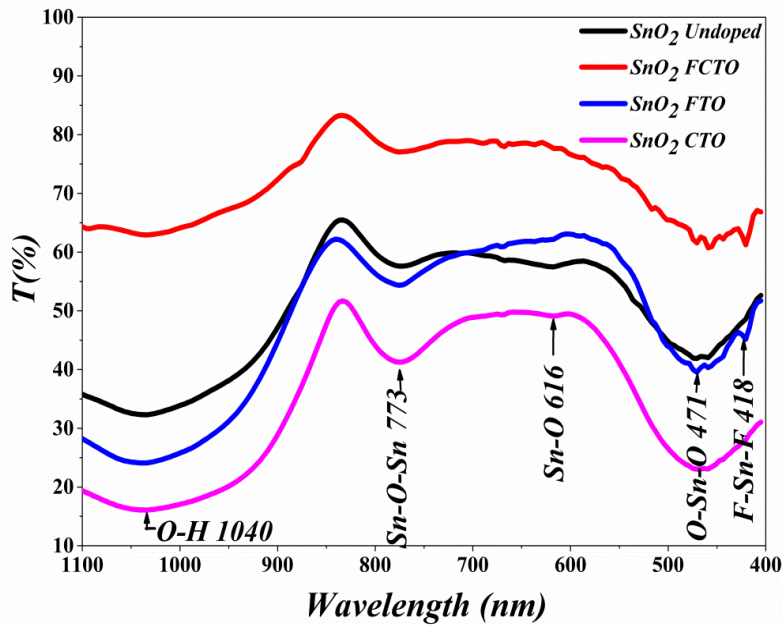
من خلال الجدول (1.IV) تم الحصول على سمك يتراوح بين 960 نانومتر إلى 1373 نانومتر،

نلاحظ وجود علاقة عكسية بين قيم السمك وقيم النفاذية، وهذا بالاعتماد على قانون Beer-Lambert.

## 4.IV تحليل (FT-IR)

أظهر الشكل (3.IV) القياسات الطيفية للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لأغشية أكسيد القصدير لطبقات (SnO<sub>2</sub>) النقية، (FTO)، (CTO)، (FCTO)، والتي يتراوح مداها بين 400-4500cm<sup>-1</sup>. يمكن أن تكون الذروة عند (1040cm<sup>-1</sup>) مرتبطة بالاهتزاز O-H [4-6]، كما يظهر الاهتزاز Sn-O- و المرتبط بالذروة (773cm<sup>-1</sup>) [9-7] في جميع العينات مما يؤدي بنا إلى القول ان SnO<sub>2</sub> تكون في جميع العينات.

بالنسبة للتطعيم بالفلور ظهر لدينا الاهتزاز F-Sn-F في الذروة (418cm<sup>-1</sup>) [8, 10, 11] ولاحظنا ظهوره أيضا عند التطعيم المضاعف اي بالفلور والكوبالت معا.



الشكل (3.IV): أطياف امتصاص الأشعة ما تحت الحمراء لأغشية أكسيد القصدير النقية و المطعمة

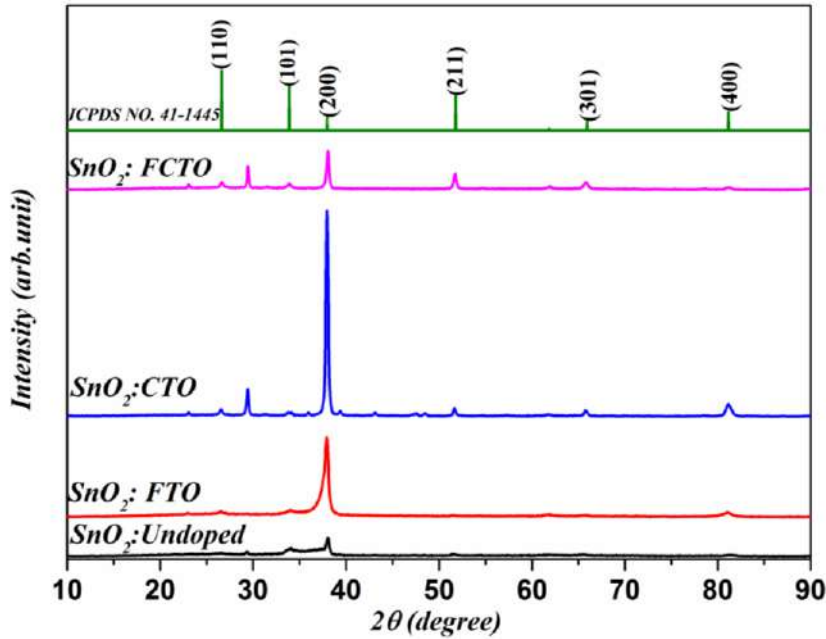
أما بالنسبة للعينات المطعمة بالكوبالت، تظهر ذروة الامتصاص O-Sn-O عند القمة (471cm<sup>-1</sup>) [10, 12]، وتصبح أعرض وبكثافة أعلى من الذروة في عينة SnO<sub>2</sub> الغير مطعمة. كذلك لم نلاحظ تأثير الكوبالت في العينة المطعمة بالكوبالت.

وبالنسبة للتطعيم المضاعف، من المعروف أن التطعيم بذرات الكوبالت والفلور يدخل كبديل مع Sn والأكسجين بشكل منفصل ولكن التأثير للتطعيم بالفلور يبقى هو المهيمن وهذا بسبب كمية الفلور المقدره (7wt%) وبالتالي يظهر الاهتزاز F-Sn-F عند القمة (418cm<sup>-1</sup>) [8, 11, 13]، كما ان هذه النتائج المتحصل عليها تتفق مع الاعمال السابقة [13, 14].

## 5.IV الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة

### 1.5.IV إنعراج الأشعة السينية (XRD)

تمت دراسة أنماط انعراج الأشعة السينية لطبقات  $(\text{SnO}_2)$ ، (FTO)، (CTO)، (FCTO) على ركائز زجاجية في المجال  $2\theta$  المحصور بين  $(10^\circ-90^\circ)$  كما بين هذا الإنعراج أن أكسيد القصدير  $(\text{SnO}_2)$  يملك بنية رباعي الزوايا (Tetragonal Rutile) من النوع متعدد التبلور (Polycrystalline). أظهر الشكل (4.IV) وجود تفاوت في أطوال القمم والمتمثلة في  $(2\theta=26.61^\circ)$ ،  $(2\theta=37.95^\circ)$  و  $(2\theta=51.82^\circ)$  والموافقة للإتجاهات البلورية (110) و (200) و (211) على التوالي وفقا لبطاقة JCPDS رقم: 1445-41  $(c_0=3.185 \text{ \AA}, a_0=b_0=4.737 \text{ \AA})$  [15]، والاتجاه التفضيلي للنمو هو (200) عند الذروة  $(2\theta=37.95^\circ)$  شدة هذه الذروة تزداد لتصل إلى أقصى حد لها عند التطعيم بالكوبالت ، كما لاحظنا وجود القمة الموافقة للذروة  $(2\theta=29.9^\circ)$  للإتجاه البلوري (101) والموافقة بدورها  $\text{SnO}$  حسب بطاقة (JCPDS card.no.06-0395) [16, 17].



الشكل (4.IV): أطياف إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة .

### 2.5.IV الحجم الحبيبي

إن للحجم البلوري للمواد المتبلورة دور مهم في تحديد خصائص المادة، حيث يتم حساب هذا الحجم للبلورات (D) إنطلاقاً من عبارة Scherrer، للأفلام الرقيقة لطبقات (SnO<sub>2</sub>)، (FTO)، (CTO)، (FCTO) والعبارة تعطى أدناه [18]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5. IV)$$

حيث:

D: الحجم البلوري [nm].

$\beta$ : العرض الأعظمي عند منتصف الشدة [FWHM] [rad].

$\lambda$ : هو الطول الموجي للأشعة السينية [1.5406 Å].

نتائج الحجم البلوري الموجودة ضمن الجدول (2.IV)، تظهر أنه يزداد تدريجياً من (23.33 nm) إلى غاية (31.61 nm)، ابتداءً من (SnO<sub>2</sub>) النقي مرورا FTO ثم CTO وانتهاءً FCTO بهذا الترتيب.

D (nm)	ثوابت الشبكة (Å)				العينة
	$\Delta c = c - c_0$	c	$\Delta a = a - a_0$	a	
23.33	-0.0121	3.175	0.0319	4.7701	SnO <sub>2</sub> النقي
25.91	-0.0133	3.173	0.0232	4.7614	SnO <sub>2</sub> : FTO
31.60	0.0159	3.203	0.0057	4.7427	SnO <sub>2</sub> : CTO
31.61	0.0409	3.228	-0.0144	4.7226	SnO <sub>2</sub> : FCTO

الجدول (2.IV) : ملخص النتائج المتحصل عليها من أطيف إنعراج الأشعة السينية (XRD)

### 3.5.IV تحديد ثوابت الشبكة البلورية

لمزيد من المعلومات حول بنية ونمو الطبقات يتم حساب كل من معامل الشبكة (TC(hkl)) و ثوابت الشبكة (a) و (c) لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) النقية و المطعمة وذلك وفقاً للصيغ التالية [19]:



$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n^N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (6. IV)$$

و

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (7. IV)$$

حيث

$I(hkl)$ : هي المستوى النسبي  $(hkl)$  المقاس للكثافة النسبية.

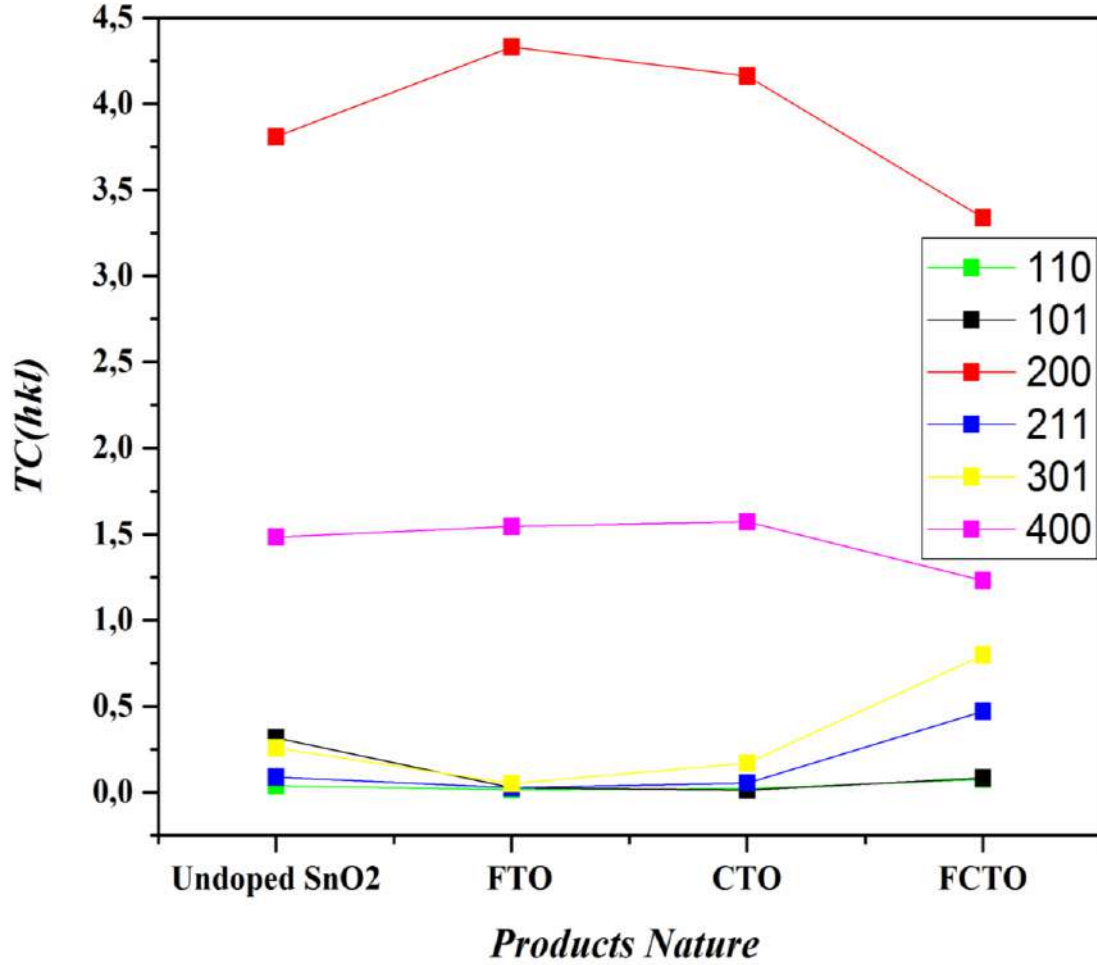
$I_0(hkl)$ : الكثافة القياسية المأخوذة من بيانات JCPDS الخاصة بالمستوى نفسه  $(hkl)$ .

$N$ : رقم الانعكاس.

$n$ : عدد قمم الانعراج.

بينما  $d_{hkl} (hkl)$ ، 'a' و 'c' هي قرائن ميلر، المسافة البلورية، ثوابت الشبكة، على التوالي.

إن النمو على طول الاتجاه  $\langle 200 \rangle$  وهو الاتجاه المفضل، كما هو موضح في الشكل (5) حيث يصبح معامل الشبكة أكثر أهمية عندما يتم تطعيم  $\text{SnO}_2$  بالفلور. القيمة المحسوبة (a) الخاصة ( $\text{SnO}_2$ ) النقي، (FTO)، (CTO) أكبر من القيمة ( $a_0$ ) لبطاقة JCPDS رقم: 1445-41 ( $a_0=b_0=4.737\text{Å}$ ) ، (c) في حين تكون اقل من ( $a_0$ ) عند التطعيم المضاعف بالفلور والكوبالت. اما بالنسبة للمعامل (c) فيكون اقل عند ( $\text{SnO}_2$ ) النقي ثم يتزايد الى ان يصل الى القيمة ( $c=3.228\text{Å}$ ) عند التطعيم المضاعف وهذه القيمة تصبح أكبر من ( $c_0$ ) والجدول (2.IV) يلخص ذلك.



الشكل (5.IV): تغيرات معامل الشبكة (TC(hkl)) بدلالة مختلف التطعيمات.

يمكن تلخيص أهم النتائج التي يقدمها إنعراج الأشعة السينية (XRD) من المسافة البلورية وثوابت الشبكة (a) و (c) بالإضافة إلى (FWHM) و الحجم الحبيبي . لاحظ الجدول (2.IV).

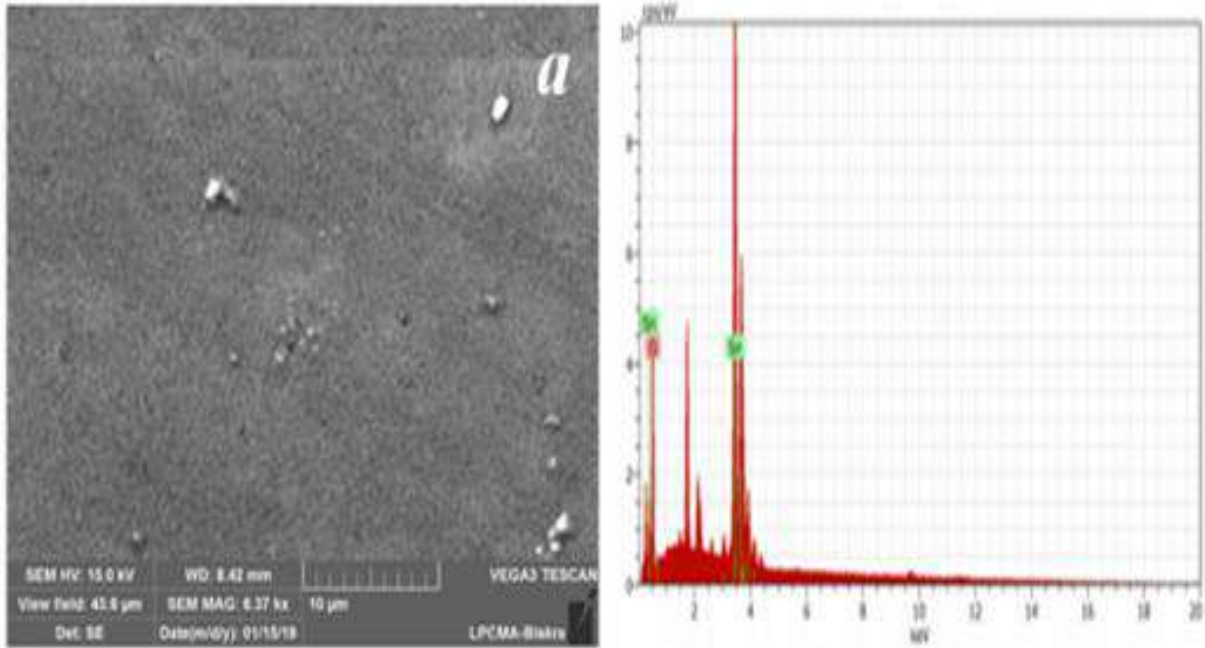
## 6.IV الخصائص المورفولوجيا

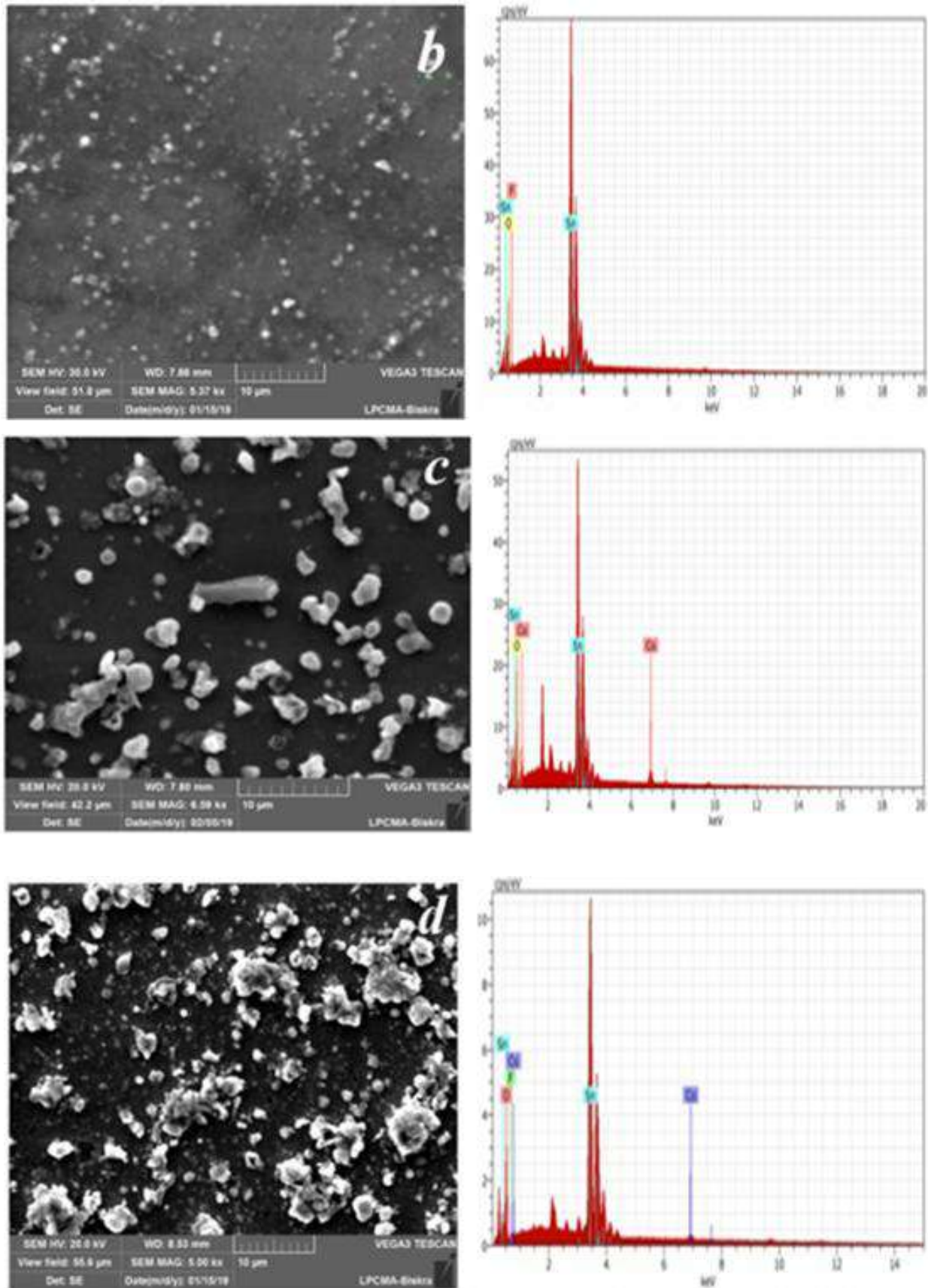
### 1.6.IV المجهر الالكتروني الماسح (SEM):

يتم دراسة الخصائص المورفولوجيا لشرائح (SnO<sub>2</sub>)، (FTO)، (CTO)، (FCTO) باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM) (نموذج Jeol TESCAN VEGA3).  
يوضح الشكل (6.IV) صور مجهرية لعينات السطح مأخوذة بواسطة SEM بنفس التكبير 5μm، في الشكل (6.IV-a) نلاحظ ان العينة الغير مطعمة لها سطح متجانس مع عدد قليل من الجزيئات الحبيبية من SnO<sub>2</sub> النقي، كما تم اجراء تحليل قياسات تشتت الطاقة خاص على تلك النقاط بواسطة (EDX) (انظر نتائج EDX المناسبة للشكل (6.IV-a) والموضحة ضمن الجدول (3.IV)).

بالنسبة لسطح عينة FTO، تصيح الجزيئات الحبيبية صغيرة الحجم ذات كثافة عالية، وبإجراء تحليل قياسات تشتت الطاقة EDX بتركيز خاص على تلك الجزيئات وغيرها من الأماكن (انظر نتائج EDX الموافقة للشكل (6.IV-b) ) ، والتي تبين أن بنية المنتج مركبة من Sn و O و F مع نسبة للفلور تبلغ حوالي (6at%).

يبين الشكل (6.IV-c) أن الجزيئات الحبيبية تصيح كبيرة الحجم مع التطعيم بالكوبالت (عينة CTO) ويكشف EDX عن ان نسبة Sn و O و Co تكون قيمها إلى (23.58at%)، (73.04at%) و (3.38at%) على التوالي. ومع ذلك، بالنسبة للعينة مضاعفة التطعيم (عينة FCTO) ، تصيح الجزيئات الحبيبية عبارة عن مزيج من حبيبات صغيرة وكبيرة الحجم. وبفضل تركيز EDX الخاص على تلك الاماكن (انظر نتائج EDX الموضحة في الجدول (3.IV) ) ، يتبين ان بنية المنتج تتكون من Sn، O، F و Co مع النسبة المئوية الموافقة (28.00at%)، (64.28at%)، (6.59at%) و (1.14at%) على التوالي، كما ان ذرات الكوبالت والفلور تحل محل ذرات القصدير وذرات الأكسجين على التوالي .





الشكل (6.IV) : صور SEM و نتائج تشتت الطاقة (EDX) الموافقة لها لأفلام. (CTO)، (FTO)، (SnO<sub>2</sub>)، (FCTO).

النسبة (at%)	المركب	
21.78	Sn	العينة الغير مطعمة
78.22	O	
32.80	Sn	عينة FTO
61.27	O	
5.93	F	
23.58	Sn	عينة CTO
73.04	O	
3.38	Co	
28.00	Sn	عينة FCTO
64.28	O	
6.59	F	
1.14	Co	

الجدول (3.IV) : ملخص النتائج المتحصل عليها من تشتت الطاقة (EDX) الموافقة للأفلام. (SnO<sub>2</sub>)، (FTO)، (CTO)، (FCTO).

## 7.IV الخصائص الكهربائية

### 1.7.IV المقاومة السطحية (R<sub>sh</sub>)

مكنت تقنية المسابر الأربعة من قياس المقاومة السطحية لأغشية أكسيد القصدير النقية (SnO<sub>2</sub>) والمطعمة (R<sub>sh</sub>) حيث يتم توفير المسبارين الخارجيين للتيار (I) بينهما مسبارين آخرين داخليين لقياس فرق الجهد (V) [20]، مع معامل تصحيح قيمته 4.53236 حيث العلاقة ادناه تمكننا من الحصول على قيمة المقاومة السطحية وعبارة هذه الاخيرة تكون على النحو التالي:

$$R_{sh} = 4.532 \left( \frac{V}{I} \right) \quad (8. IV)$$

يعطي الجدول (4.IV) قيم R<sub>sh</sub> لشرائح SnO<sub>2</sub> غير المطعمة، (FTO)، (CTO)، (FCTO) وكما هو معروف في دراسات سابقة أن أكسيد القصدير المطعم بالفلور (FTO) هو موصل جيد [21]. في درجة حرارة الغرفة، تظهر لدينا الأفلام الرقيقة SnO<sub>2</sub> المطعمة بالكوبالت (CTO) أقل ناقلية مقارنة

بالأغشية الرقيقة المطعمة بالفلور (FTO)، ولكنها كانت أكثر قدرة على التوصيل من SnO<sub>2</sub> غير المطعم. أما بالنسبة للتطعيم المضاعف لكل من الفلور والكوبالت معا فقد ظهر أن الأفلام الرقيقة له كانت أكثر ناقلية من التطعيم بالكوبالت وحده واقل ناقلية عند التطعيم بالفلور (انظر قيم R<sub>sh</sub> في الجدول (4.IV) )

#### 2.7.IV معامل الجودة (φ)

تتطلب العديد من التطبيقات (TCO) نفاذية ضوئية و ناقلية كهربائية عاليتين، وهذا مهم لتطبيقات الخلايا الشمسية فالنفاذية المرتفعة في المنطقة المرئية تسمح بتوليد تيار كهربائي بواسطة الفوتونات الضوئية [22, 23]، بينما المقاومة السطحية المنخفضة تعدل من مقاومة المواد للتيار، ويمكن ان يعطى معامل الجودة باستخدام عبارة (Haacke) التالية [24]:

$$\phi = \frac{T^{10}}{R_{sh}}$$

(9. IV)

تأثر كل من النفاذية الضوئية والمقاومة السطحية بشكل كبير على سماكة الأفلام. ويتم استخدام معامل الجودة لتحديد السمك الذي تقدم فيه الأفلام أفضل حالة لاستخدامها في الخلايا الشمسية، تبين نتائج معامل الجودة من خلال الجدول (4.IV) أن قيمتها المتحصل عليها عند التطعيم المضاعف كانت أكبر ما يكون مقارنة مع التطعيم الفردي لكل من الفلور والكوبالت.

العينة	R <sub>sh</sub> (Ω.cm <sup>-2</sup> )	φ(Ω <sup>-1</sup> )
SnO <sub>2</sub> النقي	177.35	4.797×10 <sup>-4</sup>
SnO <sub>2</sub> : FTO	20.34	3.739×10 <sup>-3</sup>
SnO <sub>2</sub> : CTO	127.46	3.948×10 <sup>-4</sup>
SnO <sub>2</sub> : FCTO	38.56	4.392×10 <sup>-3</sup>

الجدول (4.IV) : ملخص النتائج المتحصل عليها من المقاومة السطحية (R<sub>sh</sub>) ومعامل الجودة لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) النقية والمطعمة.

## 8.IV الخلاصة

في هذا الفصل تمت دراسة جانب من جوانب العمل التجريبي المنجز لتحضير أغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة بالفلور والكوبالت ثم بكليهما وفق تقنية الرش بالإنحلال الحراري بواسطة فوهة تتحرك، وكذا ابرز النتائج المقدمة ومناقشتها من دراسة تأثير التطعيم بالفلور (F) والكوبالت (Co) ثم بتطعيم مضاعف (F+Co) على الخواص التركيبية والبصرية للأغشية الرقيقة  $\text{SnO}_2$ . أظهرت أطياف النفاذية الضوئية قيم تتراوح ما بين 78-83%، فكانت أحسن ما يكون عند التطعيم المضاعف بقيمة ( 83.73% ) كما شهد الفاصل الطاقي ( $E_g$ ) تغيرا طفيفا تبعا لنسب التطعيم وكانت قيمه ما بين 3.77 eV إلى 3.94 مع تناقص قيمه باضافة التطعيم وهذا ناتج عن تكون مستويات موضعية جديدة اسفل حزمة النقل، في حين تراوحت سماكة الأفلام بين 960-1373 نانومتر فكانت أقل قيم للسماك عند التطعيم المضاعف حيث تناسبت قيمه عكسا مع قيم النفاذية وهذا باحترام قانون (Beer-Lambert). أكدت الدراسات الهيكلية باستخدام تحليل FT-IR للأطياف وجود أنماط اهتزاز  $\text{Sn-O-Sn}$  و  $\text{F-Sn-F}$  و  $\text{O-Sn-O}$  في مركب  $\text{SnO}_2$ . كما أظهر حيود الأشعة السينية إمتلاك أغشية أكسيد القصدير لبنية متعدد التبلور رباعي الزوايا (Tetragonal Rutile). يلي ذلك وجود القمة الموافقة للذروة ( $2\theta=29.9^\circ$ ) للإتجاه البلوري (101) والموافقة بدورها  $\text{SnO}$  مع حالة التطعيم بالكوبالت وأيضا التطعيم المضاعف. كان متوسط حجم البلورات يتراوح ما بين (23-33nm). تظهر لدينا الأفلام الرقيقة  $\text{SnO}_2$  المطعمة بالكوبالت (CTO) أقل ناقلية مقارنة بالأغشية الرقيقة المطعمة بالفلور (FTO)، ولكنها كانت أكثر قدرة على التوصيل من  $\text{SnO}_2$  غير المطعم. أما بالنسبة للتطعيم المضاعف لكل من الفلور والكوبالت معا فقد ظهر أن الافلام الرقيقة له كانت اكثر ناقلية من التطعيم بالكوبالت وحده واقل ناقلية عند التطعيم بالفلور، اما بالنسبة لمعامل الجودة فقيمته عند التطعيم المضاعف كانت أكبر ما يكون مقارنة مع التطعيم الفردي لكل من الفلور والكوبالت.



## مرجع الفصل الرابع

- .1 Shaaban, E., I. Yahia, and E. El-Metwally, *Validity of Swanepoel's method for calculating the optical constants of thick films*. Acta Physica Polonica-Series A General Physics, 2012. **121**(3): p. 628.
- .2 Swanepoel, R., *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1983. **16**(12): p. 1214.
- .3 Tauc, J., R. Grigorovici, and A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*. physica status solidi (b), 1966. **15** : (2)p. 627-637.
- .4 Ding, J., Q. Zhong, and S. Zhang, *Catalytic efficiency of iron oxides in decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for simultaneous NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> removal: Effect of calcination temperature*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014. **393**: p. 222-231.
- .5 Sharma, A., D. Prakah, and K. Verma, *Post annealing effect on SnO<sub>2</sub> thin films grown by thermal evaporation technique*. Optoelectronics and advanced materials–Rapid communications, 2007. **1**(12): p. 683-688.
- .6 Babu, B., C.V. Reddy, J. Shim, R. Ravikumar, and J. Park, *Effect of cobalt concentration on morphology of Co-doped SnO<sub>2</sub> nanostructures synthesized by solution combustion method*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016. **27**(5): p. 5197-5203.
- .7 Chandra, S., K. Ravichandran, G. George, T. Arun, and P. Rajkumar, *Influence of Fe and Fe+ F doping on the properties of sprayed SnO<sub>2</sub> thin films*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016. **27**(9): p. 9558-9564.
- .8 Chaisitsak, S., *Nanocrystalline SnO<sub>2</sub>: F thin films for liquid petroleum gas sensors*. Sensors, 2011. **11**(7): p. 7127-7140.
- .9 Khan, A.F., M. Mehmood, M. Aslam, and M. Ashraf, *Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films annealed in air*. Applied Surface Science, 2010. **256**(7): p. 2252-2258-
- .10 Zhang, B., Y. Tian, J. Zhang, and W. Cai, *The characterization of fluorine doped tin oxide films by Fourier Transformation Infrared spectrum*. Materials Letters, 2010. **64**(24): p. 2707-2709.



- .11 Arefi-Khonsari, F., N. Bauduin, F. Donsanti, and J. Amouroux, *Deposition of transparent conductive tin oxide thin films doped with fluorine by PACVD*. Thin Solid Films, 2003. **427**(1-2): p. 208-214.
- .12 Ali, S.M., S.T. Hussain, S.A. Bakar, J. Muhammad, and N. ur Rehman. *Effect of doping on the structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films fabricated by aerosol assisted chemical vapor deposition*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2013. IOP Publishing.
- .13 Zhang, B., Y. Tian, J. Zhang, and W. Cai, *The role of oxygen vacancy in fluorine-doped SnO<sub>2</sub> films*. Physica B: Condensed Matter, 2011. **406**(9): p. 1822-1826.
- .14 Abbas, S. and B.B. HAOUA, *Détermination Spectroscopique des Grandeurs Optoélectroniques du SnO<sub>2</sub> Dopé Elaboré par Spray Ultrasonique*. 2016.
- .15 Elsherif, O., G. Muftah, O. Abubaker, and I. Dharmadasa, *Structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub>: F thin films deposited by spray pyrolysis for application in thin film solar cells*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016. **27**(12): p. 12280-12286.
- .16 Rahal, A., A. Benhaoua, M. Jlassi, and B. Benhaoua, *Structural, optical and electrical properties studies of ultrasonically deposited tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thin films with different substrate temperatures*. Superlattices and Microstructures, 2015. **86**: p. 403-411.
- .17 Elangovan, E. and K. Ramamurthi, *A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films*. Applied surface science, 2005. **249**(1-4): p. 183-196.
- .18 Scherrer, P., *Göttinger nachrichten math. Phys*, 1918. **2**: p. 98-100.
- .19 Paufler, P., CS Barrett, TB Massalski. *Structure of Metals*. Pergamon Press Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris Frankfurt/M 1980 654 Seiten, 113 Abbildungen, 19 Tabellen und über 1400 Literaturhinweise. Preis US \$20.-. Kristall und Technik, 1981. **16**(9): p. 982-9.82
- .20 Benhaoua, A., A. Rahal, B. Benhaoua, and M. Jlassi, *Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray ultrasonic*. Superlattices and Microstructures, 2014. **70**: p. 61-69.
- .21 Rahal, A., Bouzidi Ch., Benhaoua B., Gasmi B. Superlattices and Microstructures, 2014. **76**: p. 105-114.

- .22 Gracia, M., F. Rojas, and G. Gordillo. *Morphological and optical characterization of SnO<sub>2</sub>: F thin films deposited by spray pyrolysis*. in *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2005.
- .23 Hauger, T., A. Zeberoff, B. Worfolk, A. Elias, and K. Harris, *Real-time resistance, transmission and figure-of-merit analysis for transparent conductors under stretching-mode strain*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014. **124**: p. 247-255.
- .24 Haacke, G., *New figure of merit for transparent conductors*. *Journal of Applied Physics*, 1976. **47**(9): p. 4086-4089.

# الخلاصة العامّة

لقد كان هدفنا من هذه الدراسة هو تحديد المقادير ودراسة الخصائص الكهروضوئية والبنوية لأكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$  المطعم بالفلور والكوبالت كل على حدى ثم بشكل تطعيم مضاعف على ركائز زجاجية مسخنة عند  $480^\circ\text{C}$ ، باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري مع فوهة متحركة (SPMN).  
تركز اهتمامنا على تأثير التطعيم بكل من الفلور (F) والكوبالت (Co) ورؤية مدى تحسين الخصائص البنيوية والكهروضوئية بدمج التطعيمين معاً، كما تمكنا من دراسة الأفلام المحضرة وتحليلها من خلال العديد من تقنيات التحليل مثل: DRX و SEM و UV-Vis و FTIR.  
يمكننا تجسيد أهم النتائج المتحصل عليها من العمل التجريبي المنجز فيما يلي:

### 1 تأثير التركيز على التطعيم المضاعف:

- أظهرت أطياف النفاذية الضوئية قيم تتراوح ما بين (78%-83%) للعينات المطعمة بالفلور والمطعمة بالكوبالت تتراوح بين (63%-78%) أما بالنسبة للتطعيم المضاعف فكانت ما بين (78%-85%) كما شهد الفاصل الطاقى ( $E_g$ ) تغيراً طفيفاً تبعاً لنسب التطعيم، في حين تراوحت سماكة الأفلام بين (935-1566nm).
- بينت الدراسات الهيكلية باستخدام إنعراج الأشعة السينية إمتلاك أغشية أكسيد القصدير لبنية متعدد التبلور رباعي الزوايا (Tetragonal Rutile). وظهر القمة الموافقة للذروة ( $2\theta=29.9^\circ$ ) للإتجاه البلوري (101) والموافقة بدورها  $\text{SnO}$  حسب بطاقة (JCPDS card.no.06-0395) كما ان شدتها تزداد عند التطعيم المضاعف.
- بينت نتائج قيم المقاومة السطحية انها تملك مقاومة جيدة عند التطعيم بالفلور والتطعيم المضاعف مقارنة مع قيم المقاومة عند التطعيم بالكوبالت.

### 2 دراسة موسعة لأمثل تطعيم مضاعف عند النسبة الوزنية (7wt%+2.5wt%):

- أظهرت أطياف النفاذية الضوئية قيم تتراوح ما بين 78%-83% كما شهد الفاصل الطاقى ( $E_g$ ) تغيراً طفيفاً تبعاً لنسب التطعيم وكانت قيمه ما بين 3.77 eV إلى 3.94، في حين كانت سماكة الأفلام بين 960-1373nm.
- أكدت الدراسات الهيكلية باستخدام تحليل FT-IR للأطياف وجود أنماط اهتزاز Sn-O-Sn و F-Sn-O في مركب  $\text{SnO}_2$ .
- كشفت صور SEM لسطح الأفلام أن هذه الأفلام لها أشكال متجانسة وأن الركائز الزجاجية مغطاة بشكل جيد.
- ظهر أن الافلام الرقيقة للتطعيم المضاعف كانت أكثر ناقلية من التطعيم بالكوبالت وحده وأقل ناقلية عند التطعيم بالفلور

3 الاقتراحات المستقبلية:

• دراسة تأثير تراكيز أخرى ورؤية مدى تحسن التطعيم المضاعف خلالها.

• دراسة المزيد من أنواع التطعيم المختلفة.