



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة قاصدي مرباح ورقلة

رقم الترتيب : ...

كلية الرياضيات وعلوم المادة

رقم التسلسل : ...

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع : فيزياء

التخصص : فيزياء الاشعاعات

من إعداد: يحيى سامية & غولي زهرة

الدراسة البنيوية والكهربائية والضوئية لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe)

نوقشت يوم 01 /... /10 /2020

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة :

رئيسا

خلفاوي فتحي

مناقشا

عاشوري عبد الرحيم

مؤظرا

بن حوة عثمان

الموسم الجامعي : 2020/2019

الإهداء

إلى أول مدرسة في الحياة ، إلى الكوكب المضيء بذاته ، أمي الغالية.

إلى صاحب القلب الكبير ، إلى هبة الله الرائعة ، أبي العزيز.

إلى إخوتي وأخواتي الذين لم يذخروا جهداً في تشجيعي وحثي على متابعة

دراستي .

إلى كل أقاربي ، إلى كل رفقاء الدراسة.

سامية و الزهرة

الشكر والعرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات وبتوفيقه لنا أتممنا عملنا وبتحقيقه لآمالنا
والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد وآله الطاهرين وصحبه الميامين.

نتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل إلى الأستاذ "بن حوي عثمان" لما قدمه لنا
من متابعة ونصح وتوجيه طيلة عملنا على هذه المذكرة نسأل الله له دوام الصحة
والعافية وأن يحفظه في خدمة العلم،

كما نتقدم بالشكر الجزيل إلى لجنة المناقشة لقبولها مناقشة المذكرة المتكونة من
رئيس لجنة الأستاذ "خلفاوي فتحي" والأستاذ المناقش "عاشوري عبد الرحيم" وفي
نهاية هذا العمل لا يسعني إلا أن أشكر كل أساتذة مشواري الدراسي.

يحياوي سامية – تحولي الزهرة

الفهرس

فهرس المحتويات

I	الإهداء
II	شكر و عرفان
III	فهرس المحتويات
VII	فهرس الأشكال والصور
IX	فهرس قائمة الجداول
XI	قائمة الرموز والمصطلحات
2	المقدمة العامة
4	مراجع المقدمة العامة
I. الفصل الأول : عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة	
6	1.1. المقدمة
6	2.1. تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة
7	3.1. أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة
8	4.1. خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة
8	1.4.1. الخصائص الضوئية
9	1.1.4.1. معامل النفاذية (T)
9	2.1.4.1. معامل الانعكاس (R)
9	3.1.4.1. معامل الامتصاص (A)
10	4.1.4.1. معامل الإمتصاصية (α)
10	5.1.4.1. معامل الخمود (k)
11	6.1.4.1. معامل الانكسار (n)
13	2.4.1. الخصائص الكهربائية
13	1.2.4.1. عرض الفاصل الطاقى
14	2.2.4.1. المقاومة
14	3.2.4.1. المقاومة السطحية

154.2.4.I الحركية الشحنة
155.I معايير إختيار الأكاسيد الناقله الشفافة(TCO)
166.I تطعيم الأكاسيد الناقله الشفافة(TCO)
171.6.I التطعيم من (نوع n)
172.6.I التطعيم من (نوع p)
187.I تطبيقات الأكاسيد الناقله الشفافة
198.I أكسيد القصدير (SnO ₂)
191.8.I البنية البلورية لأكسيد القصدير (SnO ₂)
202.8.I الخصائص الكهربائيه لأكسيد القصدير(SnO ₂)
201.2.8.I الفاصل الطاقى لأكسيد القصدير(SnO ₂)
213.8.I الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير(SnO ₂)
214.8.I تطبيقات أكسيد القصدير(SnO ₂)
229.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe)
2210.I الخلاصة
23مراجع الفصل الأول

II. الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة وطرق الترسيب والمعاينة

271.II مقدمة
272.II الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقله الشفافة وطرق الترسيب
271.2.II مفهوم الطبقات الرقيقة
272.2.II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة
283.2.II طرق ترسيب الطبقات الرقيقة
281.3.2.II الطرق الفيزيائية

29 الطرق الكيمائية 2.3.2.II
31 آليات نمو الطبقات الرقيقة 4.2.II
33 طرق معاينة الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة 3. II
33 الخصائص البنيوية 1.3.II
33 إنعراج الأشعة السينية 1.1.3.II
33 مبدأ عمل تقنية إنعراج الأشعة السينية 2.1.3.II
34 المعلومات البلورية 2.1.3.II
36 الخصائص الكهربائية 2.3.II
36 تقنية المسابر الأربعة 1.2.3.II
37 الخصائص الضوئية 3.3.II
37 التحليل الطيفي للأشعة المرئية وال فوق البنفسجية 1.3.3.II
38 تحديد معامل الامتصاص 2.3.3.II
39 تحديد الفاصل الطاقى E_g 3.3.3.II
39 تحديد طاقة أورباخ 4.3.3.II
39 الخلاصة 4.II
40 مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث : التركيب التجريبي وتحديد خصائص الشرائح المحضرة

43 المقدمة 1.III
43 ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالإنحلال الحراري 2.III
43 التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis) 1.2.III
44 تحضير الأغشية الرقيقة 2.2.III
44 الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد القصدير النقي والمطعم بالحديد 1.2.2.III
45 تحضير الركائز الزجاجية 2.2.2. III

45 III 3.2.2. كيفية تنظيف الركائز الزجاجية
45 III 4.2.2. تحضير المحلول للعينات النقية
46 III 5.2.2. تحضير المحلول للعينات المطعمة
47 III 3. معاينة الأغشية الرقيقة
47 III 1.3. الخصائص البنيوية
47 III 1.1.3. انعراج الأشعة السينية (DRX)
49 III 2.1.3. تحديد ثوابت الشبكة
50 III 3.1.3. القد الحبيبي
51 III 4.1.3. حجم الخلية الأساسية
53 III 2.3. الخصائص الضوئية
53 III 1.2.3. النفاذية (Transmittance)
53 III 2. 2.3. تحديد السمك
54 III 3.2.3. الفاصل الطاقى (E_g)
55 III 4.2.3. طاقة أورباخ (E_{II})
57 III 3.3. الخصائص الكهربائية
57 III 1.3.3. المقاومة السطحية (R_{sh})
58 III 2.3.3. الناقلية الكهربائية (σ)
59 III 4. الخلاصة
60 مراجع الفصل الثالث
62 الخاتمة العامة

فهرس الأشكال والصور

الصفحة	عنوان الشكل	ترتيب الشكل
الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة		
7	مخطط توضيحي لحزم الطاقة عند 0°K لكل من ناقل ، شبه ناقل وعازل	(1-I)
9	تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكل من λ_p و λ_{gap} (التي تمثل إمتصاص الفاصل الطاقى وإمتصاص بلازما الإلكترونات الحرة)	(2-I)
11	معاملات النفاذية والانعكاس والامتصاص بدلالة الطول الموجي لأغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	(3-I)
15	المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	(4-I)
18	تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b)	(5-I)
18	تطبيقات (TCO)	(6-I)
20	الخلية الأساسية أكسيد القصدير	(7-I)
20	الفاصل الطاقى لأكسيد القصدير (SnO2)	(8-I)
21	رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 بالاعتماد على الأغشية الرقيقة ل SnO_2	(9-I)
الفصل الثاني : الطبقات الرقيقة وطرق الترسيب والمعانية		
28	رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر	(1-II)
29	مخطط لطريقة الترسيب بواسطة الغمس ودوران الركيزة	(2-II)
30	مخطط يوضح تركيبة بسيطة لترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الانحلال الكيميائي الحراري	(3-II)
31	مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الطبقات الرقيقة	(4-II)
32	رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الطبقات	(5-II)

32	مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة	(6-II)
34	رسم تخطيطي يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة من المستويات البلورية حسب شروط براغ	(7-II)
35	رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية (XRD)	(8-II)
36	جهاز انعراج الأشعة السينية	(9-II)
37	رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة	(10-II)
38	تمثيل تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي والمرئي	(11-II)
44	الفصل الثالث : التركيب التجريبي وتحديد خصائص الشرائح المحضرة التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة تقنية الإنحلال الحراري	(1-III)
45	الركائز الزجاجية المستخدمة في العمل التجريبي	(2-III)
46	مادة كلوريد القصدير ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	(3-III)
47	مادة كلوريد الحديد ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	(4-III)
48	أطياف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2 \cdot \text{Fe}$)	(5-III)
49	تكبير للقيمة الموافقة للزاوية $2\theta = 26.59^\circ$ لكل الأطياف	(6-III)
50	قيم ثوابت الشبكة a و c بدلالة نسب التطعيم	(7-III)
50	تغير القد الحبيبي وكثافة العيوب الخطية بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2 \cdot \text{Fe}$)	(8-III)
51	يمثل تغيرات حجم الخلية الأساسية لأكسيد القصدير النقي والمطعم بالحديد	(9-III)
53	طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2 \cdot \text{Fe}$)	(10-III)
54	تغيرات سمك الطبقة الرقيقة بدلالة نسب التطعيم	(11-III)
55	قيم الفاصل الطاقى (E_g) لأغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2 \cdot \text{Fe}$)	(12-III)

- 56 قيم طاقة أور باخ لأغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2 : \text{Fe}$) (13-III)
- 57 رسم تخطيطي لقيم الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (14-III)
($\text{SnO}_2 : \text{Fe}$)
- 59 تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_{sh}) بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2 : \text{Fe}$) (15-III)

الصفحة	عنوان الجدول	ترتيب الجدول
	الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة	
8	خصائص (TCO)	(1-I)
14	عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	(2-I)
19	جدول يبين بعض القيم لخواص أكسيد القصدير	(3-I)
22	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe)	(4-I)
	الفصل الثالث: التركيب التجريبي وتحديد خصائص الشرائح المحضرة	
47	يوضح كميات المحاليل المستعملة لتكوين الأغشية	(1-III)
52	ثوابت الشبكة و الارتياح النسبي لطبقات من (SnO ₂ : Fe)	(2-III)
52	أهم نتائج انعراج الأشعة السينية (DRX).	(3-III)
54	يبين قيم السمك المتحصل عليه لكل من الشرائح المطعمة والغير مطعمة بالحديد	(4-III)
55	قيم الفاصل الطاقى المتحصل عليها	(5-III)
56	قيم طاقة أورباخ المتحصل عليها	(6-III)
58	ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات المقاومة السطحية (R _{sh}) لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO ₂) والمطمع بنسب مختلفة من الحديد	(7-III)

قائمة الرموز والمصطلحات

كحروف اللاتينية

معامل الجودة $[\Omega^{-1}]$.	Q
النفاذية (%)	T
المقاومة السطحية (Ω)	R_s
سمك الطبقة (nm)	d
فرق الجهد (v)	V
شدة التيار (A)	I
الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (C)	q
تركيز حاملات الشحنة (cm^{-3})	n_v
الكتلة الفعالة للإلكترون (Kg)	m^*
المسار المتوسط الحر بين تصادمين (m)	l
سرعة فيرمي للإلكترون (m/s)	V_f
شدة الشعاع النافذ (A)	I_T
شدة الشعاع الساقط (A)	I_0
الانعكاسية (%)	R
شدة الشعاع المنعكس (A)	I_R
معامل الانكسار	n
معامل الخمود	K
الامتصاصية (%)	A
شدة الشعاع الممتص (A)	I_A
ثابت بلانك (j.s)	h
سرعة الضوء في الفراغ (3.10^8)	c
كثافة الإلكترونات الحرة (cm^{-3})	n_e

الفاصل الطاقى (eV)	E_g
الفاصل الطاقى الأساسى للمادة (eV)	E_{g0}
طاقة فونون	E_p
مقدار انزياح الفاصل الطاقى (eV)	ΔE_g
متجه الموجة الابتدائى للإلكترون فى حزمة التكافؤ (cm^{-1})	\vec{k}_i
متجه الموجة النهائى للإلكترون فى حزمة التوصيل (cm^{-1})	\vec{k}_f
طاقة مستوى فيرمى (eV)	E_F
طاقة مستوى التكافؤ (eV)	E_V
طاقة مستوى التوصيل (eV)	E_C
ثابت الشبكة (\AA)	a
ثابت الشبكة (\AA)	c
المسافة الفاصلة بين المستويات البلورية (\AA)	d_{hkl}
القد الحبيبي (nm)	D
كثافة التيار [A/cm^2]	J
الطول الذى يتدفق عبره التيار الكهربائى [cm]	L
طاقة أورباخ (eV)	E_u
الحقل المغناطيسى [T]	B
قوة لورنتز [N]	F_{Lorentz}
جهد هول [V]	V_H
معامل هول	B_H
الكتلة المولية (g/mol)	M
التركيز المولى (mol/L)	C
الحجم (L)	V
كتلة المواد المستخدمة [Kg]	m

كهر الرموز اليونانية

ρ	المقاومة الكهربائية للمادة ($\text{cm}\Omega$).
Φ_0	شدة الضوء الوارد
Φ_T	شدة الضوء النافذ
Φ_R	شدة الضوء المنعكس
μ	الحركية الكهربائية للشحنات ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
τ	زمن الاسترخاء بين التصادمين للإلكترون (s)
α	معامل الامتصاص (cm^{-1})
σ	الناقلية الكهربائية ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
λ	الطول الموجي للأشعة السينية (nm)
λ_g	الطول الموجي للفواصل الطاقية (nm)
ϵ_1	سماحية الوسط.
ϵ	السماحية الكهربائية النسبية
ϵ_0	سماحية الفراغ
ϵ_∞	السماحية عند الترددات العالية جدا
ν_p	تواتر اهتزاز بلازما الإلكترونات (cm^{-1})
θ	زاوية انعراج الأشعة السينية.

كهر المؤشرات

sh	السطحية
f	الحرارة
c	الحرارة
gap	فاصل الضوئي
drift	الجرف
p	بلازما

P	فجوات
N	إلكترونات
u	أورباخ

كالاختصارات

TCO	الأكاسيد الناقله الشفافة
BV	عصابة التكافؤ
BC	عصابة النقل
Fe :SnO ₂	أكسيد القصدير المطعم بالحديد
PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة
SP	الترسيب بالرش الكيميائي الحراري
UV-Vis	الأشعة المرئية- فوق البنفسجية
JCPDS	البطاقة الدولية للقياسات
DRX	انعراج الأشعة السينية
hkl	قرائن ميلر للمستويات
IR	الأشعة تحت الحمراء
FWHM	قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة

المقدمة العامة

المقدمة العامة

لقد تزايد اهتمام الكثير من العلماء والباحثين بدراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة في الآونة الأخيرة وهذا راجع إلى ما تمتلكه هذه الأكاسيد من خصائص ومميزات فريدة أهمها أنها أشباه نواقل متعددة الاستعمال فهي تدخل في صناعة الشاشات السائلة ومتحسسات الغازات والصمامات الباعثة للضوء والمقومات المتغيرة و تخزين المعلومات، الخلايا الشمسية..... وغيرها [1]، وتمتلك خواص كهربائية مميزة نسبة لارتفاع الناقلية الكهربائية لها وأيضا لها شفافية عالية في المجال المرئي من الضوء بالإضافة إلى ذلك أنها منخفضة الثمن، ونظرا للأهمية الكبيرة التي تمتلكها هذه الأكاسيد فقد تزايد النشاط العلمي في هذا المجال [2].

بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر [3]، وقد تم تسجيل براءة اختراع لاكتشافه وكان ذلك في سنة 1932، أما في سنة 1951 قام الباحث "J. M. Mochel" بتحضير طبقة رقيقة من أكسيد الأندسيوم المطعم بالقصدير بتقنية الرش، و في السنوات الأخيرة تركزت الأبحاث العلمية حول دراسة و تحضير الطبقات الرقيقة من الأكاسيد الناقلة الشفافة الثنائية و الثلاثية منها: أكسيد قصدير الزنك (Zn-Sn-O) [4].

هناك العديد من الطرق المستخدمة في إنتاج الطبقات الرقيقة تختلف باختلاف فئاتها وبدرجات تفاوتها من الجودة، السرعة والتكلفة فإن هذه الطرق يمكن تقسيمها إلى قسمين كبيرين يعرفان باسم الطرق الفيزيائية والكيميائية، ومن أبسط الطرق المتبعة لإنتاج الطبقات الرقيقة هي طريقة الانحلال الكيميائي الحراري، إذ تكون الأغشية المحضرة بهذه الطريقة شديدة الالتصاق بالقاعدة وبمساحات أكبر مما توفره الطرق الأخرى كما تعرف الأغشية المحضرة بهذه الطريقة استقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن [5].

يعد أكسيد القصدير (SnO_2) من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة، لامتلاكه خصائص بصرية وكهربائية ومغناطيسية جيدة و متميزة مما أهله لأن يكون عنصرا فعالا في العديد من الاستعمالات بشكل واسع، وتوسعت تطبيقاته حتى شملت استخدامه كموافذ موصلة في تكنولوجيا الخلية الضوئية، وكذلك وضع طبقة من ثنائي أكسيد القصدير كقطب معدني في تركيب (شبه موصل معدن) ولذا يصبح من غير الضروري أن تستخدم شبكة جامعة (Collector Grid) [6].

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كمطعمات تساهم بشكل كبير ومهم في تغيرات في الخصائص الفيزيائية والكيميائية كالخصائص البلورية والكهربائية والبصرية، حيث عملت مجموعة من البحوث على دراسة أكسيد القصدير (SnO_2) كونه من المواد المتاحة وسهلة الترسيب حيث تم تطعيمه بعدة مواد من بينها (Co, Fe, Cu, Zn) التي أدت إلى التغيير في الكثير من خصائصه الفيزيوكيميائية [7].

حيث بينت العديد من الدراسات التي أجريت على أغشية رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) أن إضافة نسب مختلفة من الأنتيموان (Sb) وكذلك الفلور (F) تعمل على تحسين تبلور المادة وزيادة شفافتها وتحسين ناقليتها الكهربائية [8].

سيتم عرض في هذه المذكرة "الدراسة البنوية والذوئية والكهربائية لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe) " كتكملة للأبحاث السابقة ومن بين هذه الأبحاث السابقة بحث " ليلي سقني " والمعنون ب "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe) " و الهدف من هذا العمل هو تحضير طبقات رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالحديد بتراكيز مختلفة (0، 1.2، 1.4، 1.6، 1.8، 2) % وذلك بواسطة تقنية الرش

بالانحلال الحراري، وهذا من أجل معرفة التأثير الذي يحدثه الحديد على الخصائص الكهربائية والضوئية والبنوية، وقد نظمت طبيعة الدراسة حسب ثلاثة فصول يمكن أن تتلخص كالاتي:

- حيث جاء الفصل الأول بعنوان " الأكاسيد الناقلة الشفافة " تناول دراسة نظرية لأهم المعلومات والمفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة وأبرز ما تتميز به من خصائص كهربائية وضوئية، يلي ذلك تسليط الضوء على أكسيد القصدير وخواصه المتعددة الفيزيائية منها، والضوئية والبنوية والكهربائية ، ثم في الأخير إلقاء نظرة على الحديد وما يعرف عنه من ميزات وخواص .
- وفي الفصل الثاني والذي كان بعنوان " طرق الترسيب والمعانة" حيث تناول دراسة تعريفية للأغشية الرقيقة بالإضافة إلى التقنيات التجريبية المستعملة في الترسيب ، فيزيائية كانت أو كيميائية، يليها معرفة التقنيات المستعملة في تحديد خصائص الطبقات الرقيقة، ثم بعدها التعرف على مميزات الطبقات الرقيقة بتقنية انعراج الأشعة السينية لمعرفة الخصائص البنوية يليها المسابر الأربعة و كذلك فعل هول وأخيرا تقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-VIS) .
- أما الفصل الثالث يأتي ليكون بمثابة محصلة لنتائج العمل التجريبي والتي تخص الخصائص البنوية والضوئية والكهربائية لأغشية أكسيد القصديرالمطعم بالحديد و هو يضم كذلك النتائج والمناقشة القائمة حولها وبالتالي التحصل على مجموعة من الإستنتاجات المهمة بغية التعرف على مدى تأثير التطعيم بالحديد على هذه الأغشية.

مراجع المقدمة العامة

المراجع باللغة الأجنبية:

- [1] C.D. Bojorge, H.R. Canepa, U.E. Gilabert, D, Silva, E, A, Dalchiele, R.E. Marotti, Synthesis and optical characterization of ZnO and ZnO: Al nanocrystalline films obtained by the sol-gel dip-coating process. J. Mater. Sci., Mater. Electron. 18, 1119(2007).
- [2] M. Ibrahim, K. R. Murali, V. S. Vidhya, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran "Structural Optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide films", J. Mater Science Mater Electron, vol. 34, no. 21, p. 953, (2009).
- [3] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Application à la photo protection du polycarbonate, Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-France (2004).
- [4] T. Erslev, Q. Chiang, H. David, F. Wager and J. Cohen, Electronic properties of amorphous zinc tin oxide films by junction capacitance methods, Journal of Non Crystalline Solids, Vol. 354, N° 19-25, p. 2801 (2008).
- [6] Nathera A.A. Al-Tememee A, Mohammed A. Hmeed A and Fuad T. Ibrahim, "Crystalline Structure and Surface Morphology of Tin Oxide Films Grown by DC Reactive Sputtering", International Journal of Current Engineering and Technology, Vol.4, No.2, (2014), PP.(616-517).
- [8] R.Ueda and J. B. Millin, "Crystal Growth and Characterization", Mc Graw-Hill, (1975).

المراجع باللغة العربية:

- [5] ع. حبيب عمران، صالح حسون عبود، [بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على "5] ع. حبيب عمران، صالح حسون عبود، [مجلة الكوفة للفيزياء ، مجلد(2) العدد الثاني "شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة ، (2010).
- [7] "مذكرة (Fe) المطعم بالحديد (NiO) ع. دقة، ا. مصباحي، "تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل [7] ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد الناقلة
الشفافة (TCO_s)

I. الفصل الأول : عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)

1.1. المقدمة :

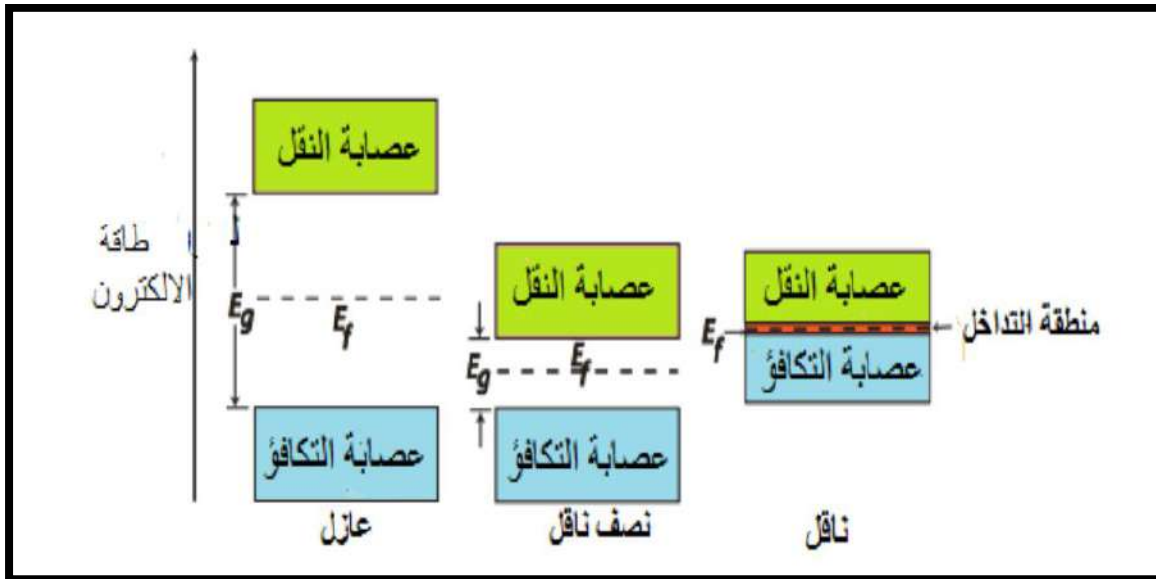
إعتنى الباحثون في أوائل القرن التاسع عشر بدراسة المواد شبه الموصلة نظرا لأهميتها ولما تمتاز به هذه المواد من تأثير توصيليتها بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي فقد جعل منها مواد بالغة الأهمية في التطبيقات الصناعية^[1] إحدى أهم أشباه الموصلات هي ما يسمى بأكاسيد التوصيل الشفافة (TCO) وهي مختصر لمصطلح (Conducting Oxides Transparent) والتي هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة مكونة من معدن متحد مع الأوكسجين أي إنها أشباه موصلات أكسيديه مثل (ZnO, SnO_2, In_2O_3) حيث تتميز هذه المواد بارتفاع توصيلتها الكهربائية و نفاذيتها البصرية، فيمتد طيف النفاذية فيها ما بين (400 - 1500) nm وتكون حزمة التوصيل فيها مليئة بالإلكترونات الحرة وذلك بسبب الشواغر الأوكسجينية الناتجة عن عدم التكافؤ الجزئي^[2] لتعد تقنية الأغشية الرقيقة من أهم التقنيات التي أسهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي تختلف عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها الحجمية^[3] أو يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكروناً واحداً^[4] أو للأغشية الرقيقة أهمية صناعية وتكنولوجية، فهي تدخل في أكثر التطبيقات الإلكترونية، إذ تم استخدامها في بنائات الذاكرة المغناطيسية وفي الدوائر المتكاملة وكذلك في دوائر الفتح والغلق وفي صناعة الترانزستورات والكواشف، الخلايا الشمسية وأقطاب التوصيل الشفافة^[5] وهذه المواد تحضر على شكل شرائح رقيقة بسمك في رتبة النانومتر بتقنيات متعددة مثل تقنية الرش الكيميائي الحراري التي تعد من أسهل وأبسط الطرق^[6].

ويعد أكسيد القصدير (SnO_2) من أبرز هذه الأكاسيد وأكثرها إستعمالا ويعود تصنيفه إلى المواد التي تتمتع بناقلية كهربائية عالية وشفافية ضوئية وهو ما يجعله يشكل مكونا مهما في التطبيقات الكهروضوئية. ويستخدم أساسا كناقل شفاف في المحفزات وأجهزة إستشعار الغاز ، ويملك مقاومة كهربائية منخفضة وفاصلطاقي كبير ($E_g = 3,6 \text{ eV}$) ويمكن أيضا أن يستخدم كإلكترود في الخلايا الشمسية . يكون أكسيد القصدير شفاف في المجال المرئي ويملك معامل إنكسار مرتفع في الأشعة تحت الحمراء ويستعمل كحماية للنوافذ التي تسمح بمرور الضوء والحفاظ على درجة الحرارة داخل وخارج المباني وكونه شبه موصل من نوع (n-type) أي أن حاملات الشحنة الرئيسية هي الإلكترونات^[7,8] في هذا الفصل سوف نتطرق إلى بنية هذه الأكاسيد بالإضافة إلى مختلف خواصها سنهتم بأكسيد القصدير (SnO_2) الذي سيكون محل الدراسة في الفصول القادمة.

2.1. تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة :

تعرف الأكاسيد الشفافة بأنها عبارة عن أكاسيد معادن أي أنها متكونة من ذرات معدن وذرات أكسجين ويرمز لها بالرمز (M_xO_y) حيث (M) تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و (O) الرمز الكيميائي للأكسجين، (X, Y) أعداد طبيعية^[6]، تصنف المواد بالإعتماد على نظرية عصابات الطاقة إلى ثلاث أنواع ناقل وعازل وشبه ناقل، في الناقل يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) الذي يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات، في حين أن للعازل عصابة ممنوعة كبيرة تصل قيمتها حوالي (5eV) تسمى بالفواصل الطاقي يرمز

له (E_g) لا يمكن للإلكترونات فيها الانتقال إلا عند إستلامها طاقة كافية مساوية أو أكبر من فاصل طاقتها^[9]، أما في أشباه النواقل فتكون قيمة فاصل الطاقة أقل بكثير منها في العوازل، وتتميز بتأثرها الكبير بدرجة الحرارة تكون عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق بحيث تكون حزمة النقل (BC) فارغة أي لا توجد بها إلكترونات حرة وتكون ناقلة عند درجات الحرارة العالية، أما في درجة حرارة الغرفة العادية (27°C) يكون التيار الناتج ضعيفا ولا يمكن الاستفادة منه وذلك لأن عدد الإلكترونات المكتسبة للطاقة الكافية والمنتقلة لحزمة ضعيفا ولا يمكن النقل قليلة وبهذا تكون هذه المواد الشبه موصلة ليست ناقلا جيدا ولا عازلا كذلك^[9] كما هو موضح في الشكل (1-I).



الشكل (1-I): مخطط توضيحي لحزم الطاقة عند 0K° لكل من ناقل، شبه ناقل وعازل^[10].

إن الأكاسيد الناقلة الشفافة هي عبارة عن أنصاف نواقل تمتاز بفاصل طاقي عريض وأنها تملك خواص كهربائية (ناقلية جيدة) و ضوئية (شفافة في المجال المرئي) مهمة، وقد تكون نصف ناقل من نوع (p) إذ كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات (الثقوب) أو تكون نصف ناقل من نوع (n) حيث حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات^[6]. يساهم التطعيم بالمواد المختلفة فيخلق ثغرات وشوائب، مما يزيد في أعداد الإلكترونات الحرة وبالتالي ترتفع الناقلية لتصبح هذه المواد عبارة عن فلزات ضعيفة^[11].

3.1. أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة بكونها أنصاف نواقل عددا كبيرا من مميزات تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية، ومن تلك المميزات نذكر:

- تزداد ناقليتها الكهربائية عند زيادة درجة الحرارة والتي تتميزها هذه الصفة عن المواد الناقلة، وعند درجات الحرارة المنخفضة يصبح شبه عازل^[12].

- تمتاز بحساسيتها الشديدة عند احتوائها على شوائباً وإحداث بعض العيوب فيها ، إن مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الآخر.
- عند تعريضها للضوء تبدي حساسية له وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغير في المقاومة
- الشفافية العالية في الأطوار الموجية المرئية nm (400-800) و الناقلية الكهربائية^[12].

4.I. خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

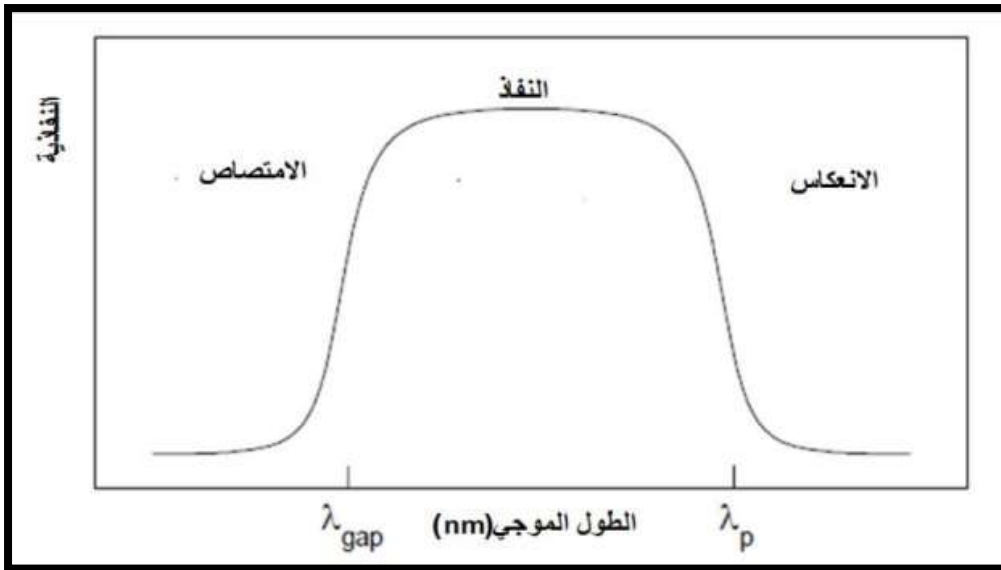
تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية وضوئية مهمة وهذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها والاستفادة منها، وذلك لشفافيتها العالية للضوء و الناقلية الكهربائية الجيدة وتقنية الترسيب المتبعة، إن الخصائص الكهربائية والضوئية للـ(TCO) الأفضل في حدود المقادير الموضحة في الجدول (1-I) حيث معامل الامتصاص مفاًس بالنسبة للطيف المرئي^[13].

الجدول (1-I) : خصائص (TCO)^[11].

المتغيرات	المواد الناقلة الشفافة
الفاصل الطاقى	أكبر من 3.1 eV (380 nm)
الشفافية (550 nm)	أكبر من 90% (نوع n) وأكبر من 85% (نوع p)
المقاومية	$10^{-4} \text{ cm}\Omega$ (نوع n) و $10^{-3} \text{ cm}\Omega$ (نوع p)
تركيز حاملات الشحنة	أكبر من 10^{20} cm^{-2} (لكل من النوع n و p)
الحركية	أكبر من $40 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ (نوع n) وأكبر من $20 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ (نوع p)
مقاومة مربع	أقل من $\text{K}\Omega/\text{carré}$ (من أجل سمك 20 nm)

1.4.I. الخصائص الضوئية :

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بسمة مميزة تتمثل في كونها تشكل نافذة تغطي كل المجال المرئي. وتعرف الإنتقالات الضوئية بالنسبة بين شدة الضوء الوارد وشدة الضوء التي تعبر المادة وتكون في المتوسط (700 nm - $\lambda = 400$) . كما و أن طيف الإمتصاص يسمح بإستخلاص كل من طيف النفاذية والإنعكاس^[13].



الشكل (2-I): تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكل من λ_{gap} و λ_p

(التي تمثل إمتصاص الفاصل الطاقى وإمتصاص بلازما الإلكترونات الحرة) [14].

إن أهمية دراسة الخواص البصرية للأكاسيد الناقلة الشفافة تكمن في إتساع إستغلالها في العديد من المجالات الصناعية والمخبرية، وتتمثل هذه الخصائص في ثلاث ظواهر أساسية وهي النفاذية والانعكاسية والإمتصاص، وهي: النفاذية T، الانعكاسية R، الامتصاصية A، ومعامل الإمتصاص [14].

1.1.4.I معامل النفاذية (T):

يعرف بالنسبة بين شدة الضوء النافذ (Φ_T) عبر المادة وشدة الضوء الوارد على السطح (Φ_0) [14].

$$T\% = T \cdot 100 \text{ و } T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \quad (1-I)$$

2.1.4.I معامل الإنعكاس (R):

يعبر عن شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى السطح (Φ_R) بالنسبة لشدة الضوء الوارد (Φ_0) [14].

$$R\% = R \cdot 100 \text{ و } R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \quad (2-I)$$

3.1.4.I معامل الإمتصاص (A):

يعبر عنه أيضا بالنسبة بين شدة الضوء الممتص (Φ_A) وشدة الضوء الوارد (Φ_0) [14].

$$A\% = A \cdot 100 \text{ و } A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \quad (3-I)$$

يعطى قانون إنحفاظ التدفق بالشكل التالي :

$$\Phi_0 = \Phi_A + \Phi_T + \Phi_R \quad (4-I)$$

كما يمكن كتابته كالاتي :

$$1 = T + R + A \quad (5-I)$$

4.1.4.I. معامل الإمتصاصية (α) :

يعرف معامل الامتصاص α بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه إنتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص الشبه موصل (فجوة الطاقة) ونوع الإنتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة [15].

إن قانون (Beer-Lambert) يسمح بالربط بين التدفق النافذ وسمك الغشاء (d) في شكل معاملا إمتصاصية و الذي توضحه المعادلة [14].

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

T: نفاذية أغشية (TCO) .

R : إنعكاس أغشية (TCO) .

α : معامل إمتصاص الأغشية.

5.1.4.I.معامل الخمود (k):

يعبر هذا المعامل عن كمية الطاقة التي تمتصها إلكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقطة عليها ويرتبط بمعامل الإمتصاص α ، يعطى بالعلاقة الآتي [13]:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (7-I)$$

حيث :

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة.

يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد (n^*) (Complex Refractive Index) وفق العلاقة التالية:

$$n^* = n - ik \quad (8-I)$$

حيث :

n : الجزء الحقيقي.

k : الجزء التخيلي.

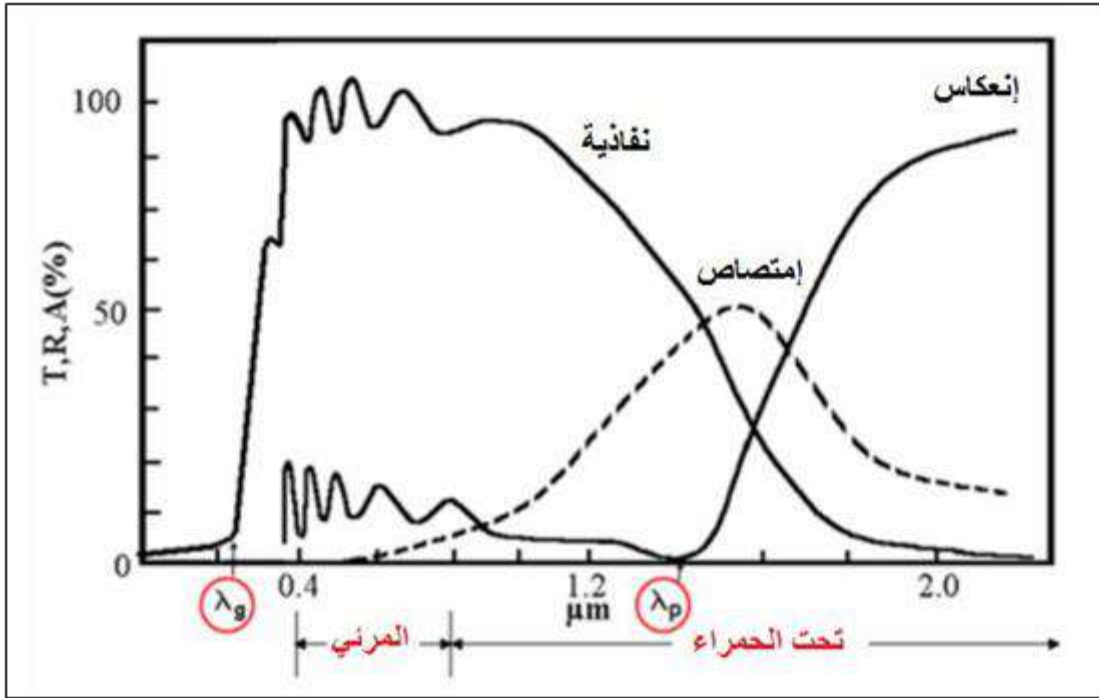
6.1.4.I معامل الانكسار (n):

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في الوسط (v) وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (n*)، ويمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة الآتية^[4]:

$$n = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (k^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R}$$

يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها إذ يتغير تبعاً لتغير القد الحبيبي حتى لو كان التركيب البلوري نفسه للمادة إن قياس النفاذية والانعكاسية والسّمك للأكسيد الناقل الشفاف يسمح بإستنتاج كل من معامل الإخماد (K) ومعامل الإنكسار (n) والفاصل الطاقي (E_g)^[16].

يمثل الشكل (3-I) التطورات التي تطرأ على كل من النفاذية، الإنعكاس والإمتصاص بدلالة الطولالموجي لغشاء رقيق من أكسيد القصدير (SnO₂) مطعم بالفلور (F) بسّمك تبلغ قيمته (1.14µm).



الشكل (3-I) : معاملات النفاذية والانعكاس والإمتصاص بدلالة الطول الموجي لأغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)^{[15]،[16]،[17]}.

إذا كانت $\lambda > \lambda_g$: تتمثل هذه المنطقة في المجال الفوق بنفسجي للأطوال الموجية ، إن طاقة الفوتونات التي تكون أكبر أو تساوي الفاصل الطاقي 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 الطاقي الفوتونات ذات الأطوال الموجية بين (300 nm) و (400 nm) (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 الطاقي الضوئي باستعمال العلاقة التالية^[14]:

$$(10-I) \quad \alpha \approx (h\nu - E_g)^{1/2}$$

حيث:

α : معامل الإمتصاص.

h : ثابت بلانك.

ν : تردد الموجات الضوئية.

E_g : عرض الفاصل الطاقي.

إذا كانت $\lambda < \lambda_p$: يكون الأكسيد الناقل شفافا على طول المجال الذي يشتمل على الأطوال الموجية المرئية وتحت الحمراء القريبة . يلعب الأكسيد الناقل الشفاف دورا العشاء الناقل مضاد للإنعكاس^[14].

إذا كانت $\lambda \geq \lambda_p$: في مجال تحت الحمراء القريبة (فوق 1200 nm) ، فالأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) لا تنقل الضوء بشكل كبير.

و في هذا المجال تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) إمتصاصا كبيرا. كما يمكن الإعتماد في تفسير نقصان النفاذية على نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة . في هذا النموذج ، تكون الإلكترونات الحرة مشابهة لتذبذب البلازما بالتردد ν_p ، وتتعلق كذلك بالطول الموجي λ_p ويمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية^[14]:

$$(11-I) \quad \lambda_p = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon - 1} \right)^{1/2} \lambda_0$$

ϵ : السماحية الكهربائية بالنسبة للقياس في المجال المرئي.

λ_0 : الطول الموجي الذي يصل عنده الإنعكاس إلى أقل قيمة.

إن الزيادة في الإمتصاص للأطوال الموجية λ_p في غشاء الأكسيد الناقل الشفاف يسمح بإنتاج إلكترونات حرة . تردد البلازما ν_p يعرّب عن تأثير تركيز الإلكترونات الحرة n_e ، السماحية ϵ_1 و ϵ_0 التي تمثل سماحية الوسط والفراغ ، وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترونات .

$$(12-I) \quad \nu_p = \left(\frac{n_e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*} \right)$$

والعلاقة بين الطول الموجي λ_p وتردد البلازما ν_p هي:

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\nu_p} \quad (13-I)$$

C: سرعة الضوء.

السماحية الكهربائية (ϵ) التي تتعلق برتبة الإنكسار (n) ومعامل الإخماد (k) كما يتضح من المعادلة التالية:

$$\epsilon = (n - jk)^2 \quad (14-I)$$

المقادير (n) و (k) تختلف حسب مجال الطيف الضوئي .

إذا كانت $\nu_p < \nu$ أو $\lambda_p > \lambda$ الجزء التخيلي للسماحية الكهربائية (ϵ) يصبح مرتفع والجزء الحقيقي يكون سالب. وهذا يعطي فكرة عن إرتفاع نسبة الإنكسار.

إذا كانت $\nu_p > \nu$ أو $\lambda_p < \lambda$ فإن الجزء التخيلي يؤول إلى الصفر وكذلك إمتصاص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) يكون منخفض . ويمكن كتابة قرينة الإنكسار من الشكل الآتي [14]:

$$n = \sqrt{\epsilon_{\infty} \left(1 - \frac{(\omega_p)^2}{\omega^2} \right)}$$

ϵ_{∞} : السماحية عند الترددات المرتفعة .

2.4.I الخصائص الكهربائية :

تقدم فيزياء أنصاف النواقل ذات فاصل طاقي العريض وصفا دقيقا للخصائص الكهربائية التي تتميز بها الأكاسيد الناقلة الشفافة مثل [12]:

- ✓ عرض الفاصل الطاقي E_g .
- ✓ الناقلية σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) وتعتبر نتيجة لكثافة حاملات الشحنة (n_v) في (cm^3) .
- ✓ حركية الشحنات μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) .
- ✓ الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (q) .

1.2.4.I عرض الفاصل الطاقي :

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طاقي تتراوح قيمته بين 3.01 eV و 4.6 eV [15]. كما وأن عرض الفواصل الطاقوية لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) تتغير وفقا للتقنيات التي تستخدم في ترسيبها كما يبينها الجدول (2-I) :

الجدول (2-I) : عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)^[15].

الفاصل الطاقوي (eV)	الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
4.2 – 3.6	SnO ₂
3.3 – 3.2	ZnO
4.2	ITO
أكبر من 3	ZTO
3.2 – 3	TiO ₂

2.2.4.I. المقاومة:

تعرف المقاومة (ρ) بمقلوب الناقلية (σ) ويعبر عنها بوحدة ($\Omega.cm$) وتعطى عبارتها من الشكل^[12]:

$$\sigma = qn_v\mu = 1/\rho \quad (16-I)$$

حيث:

q : الشحنة العنصرية للإلكترون.

n_v : كثافة حاملات الشحنة.

μ : حركية الشحنات.

3.2.4.I. المقاومة السطحية:

تعتبر المقاومة السطحية (R_{sh}) ميزة كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ويعبر عنها بوحدة (Ω) وتعرف بالنسبة بين المقاومة (ρ) وسمك الغشاء (e) وتعطى عبارتها من الشكل التالي^[12]:

$$R_s = \rho/e \quad (17-I)$$

$$R_s = 4.532 \left(\frac{V}{I} \right) \quad (18-I)$$

يعطى:

4.532: معامل تصحيح.

V : فرق الجهد.

I : شدة التيار.

4.2.4.I الحركة الشحنية:

تعتبر حركية حاملات الشحنة عن كمية متغيرة القيمة ولها تأثير على الناقلية الكهربائية ، إن الزيادة فيقيم هذه الكمية تساهم بشكل كبير في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) . تتعلق الحركية عموما بانتشار حاملات الشحنة داخل المواد . في الواقع إن زيادة تراكيز حاملات الشحنة تزيد مننسب الإنتشار والتي تكون لها أهمية لحاملات الشحنة منخفضة الحركية [12].

إن التعرف على مدى ناقلية المواد يستدعي معرفة كثافة حاملات تدعى التركيز الحرج (n_c) . فعند قيم أقل من (n_c) فإن المواد تعتبر كعوازل وعند قيم أكبر من (n_c) تعتبر المواد كمواد كمواد . يعرف المقدار (n_c) بمعيار Mott وتعطى عبارته كالاتي [18] ، [19]:

$$(19-I) \quad n_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25$$

a_0^* : نصف قطر بور الفعال للمادة.

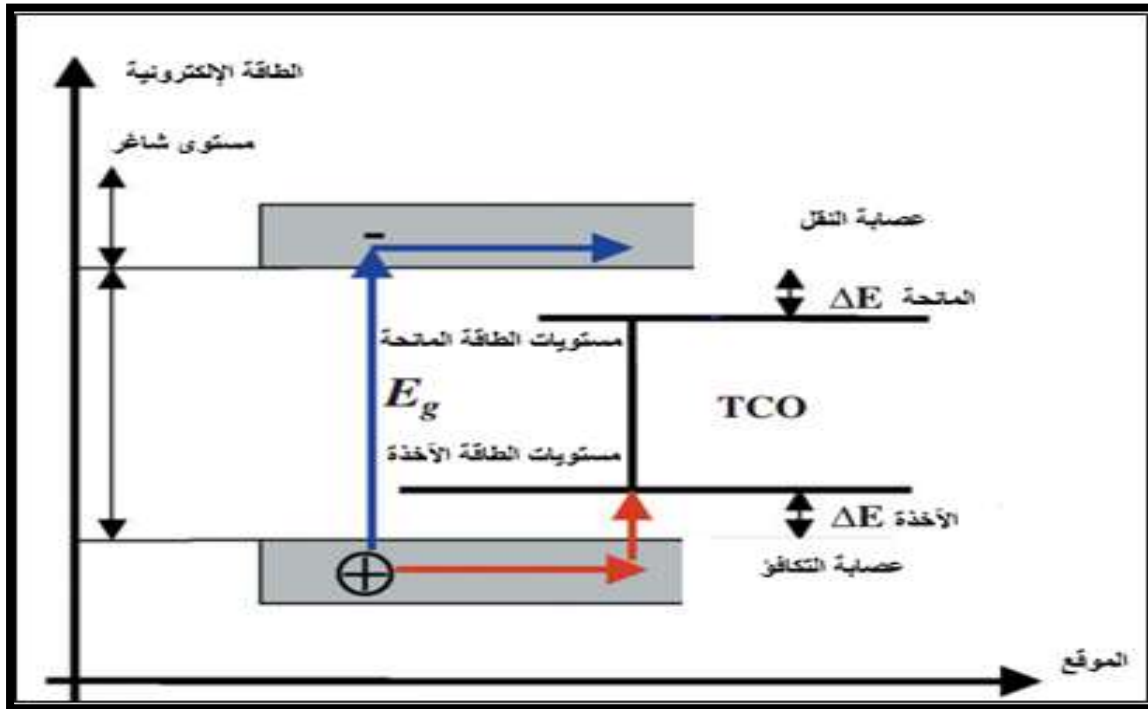
عموما تعتبر الحركية أساسية في منح ناقلية جيدة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ، وتكتب من الشكل [13] :

$$(20-I) \quad \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* V_f}$$

τ : زمن الإسترخاء بين تصادمين.

l : متوسط المسار الحر.

V_f : سرعة الإلكترون.



الشكل (4-I) : المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [20]

5.1. معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :

إضافة إلى الخصائص الكهربائية والضوئية الجيدة ، فإن للمعايير تأثير على إختيار المواد وطرق الترسيب المختلفة . الحفر على العينات ، تكلفة الإنتاج أو مدى سمية المواد ، تردد البلازما ، صلابة وتماسك الطبقات ، المقاومة الحرارية والكيميائية للأغشية وجميعها تمثل عوامل مهمة.

يعد التحكم في العوامل المختلفة لطرق الترسيب ذو أهمية واسعة في نمو وتطور أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بجودة عالية.

الخصائص الفيزيائية لأغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة ترتبط بمدى ترابط وتماسك البنية من حيث التشكل والتركيب وكل هذه العوامل تتأثر من قبل ظروف وطرق الترسيب المختلفة.

يجدر بالأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) أن تمتلك ناقلية كهربائية مرتفعة وإمتصاصية منخفضة في المجال المرئي، وهذا ما يستدعي تقديم تقييم كمي لنوعية (TCO) وتم إقتراح صياغة تتمثل في معادلة غوردون (Gordon)^[21]:

$$\frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{R_s \ln(T+R)} \quad (21-I)$$

حيث:

σ : الناقلية. $[\Omega^{-1} cm^{-1}]$

α : معامل الإمتصاص. $[cm^{-1}]$

R_s : المقاومة السطحية. $[\Omega]$

T : النفاذية الكلية. [%]

R : الإنعكاس الكلي. [%]

وهكذا فإنه إذا كان الإمتصاص (α) للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مرتفعا ، أو كانت الناقلية (σ) منخفضة جدافإن الكفاءة ستأخذ قيما منخفضة وهذا يسمح بالمقارنة بين الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وإمكانية الإختيار المناسب.

لقد أثبتت عدة دراسات حول تطبيق معادلة غوردون على العديد من الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) أن قيمها محصورة بين 0 و 7 . كما خلصت بعض الدراسات إلى أن أفضل (TCO) هي تلك التي تمتلك حركية إلكترونية وكتلة فعالة منخفضة .

6.I. تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :

إن التطعيم في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) يعتمد عموماً على التطعيم من (نوع n) وذلك نظر الكون معظم المواد منحلة من (نوع n). لقد تم أول تطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من (نوع n) في 1947 من طرف العالم J.M.Mochel^[22] حيث عمد إلى تطعيم أكسيد القصدير (SnO₂) بالأنتموان (Sb). ولقد قامت في السنوات الأخيرة عدة دراسات حول التطعيم من (نوع P) .

1.6.I. التطعيم من (نوع n):

يعتمد هذا النوع من التطعيم على إستبدال ذرات المعدن أو الأكسجين . ويعتمد ذلك على حجم التطعيم ومدى إنحلاله وذوبانه في شبكة الأكسيد الناقل الشفاف. كما وأنه يمكن تطعيم أكسيد القصدير (SnO₂) بالعناصر التالية : الفلور (F)، الأنتموان (Sb)، النيوبيوم (Nb)، التنتالوم (Ta)، وكذلك بعض المعادن المتمثلة في: النحاس (Cu)، الحديد (Fe)، الكوبالت (Co) والنيكل (Ni). حتى أكسيد الزنك الذي يطعم عموماً بالألمنيوم (Al) (يمكن أن يطعم كذلك بالغالسيوم (Ga) والأندنيوم (In)^[14] .

2.6.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. ويتم الحصول عليه بإستبدال الأكسجين بواسطة أمينيوم الأزوت (Al-N) وكذلك الأزوت (N)^[14] .

الشكل (5.I) يوضح البنية الموافقة لعصابات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) النقية والمطعمة. فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة. أين تكون (E_{g0}) تمثل الفاصل الطاقى للمادة الأساسية و (E_g) تمثل قيمة الفاصل الطاقى بعد التطعيم^[23].

$$(E_v^0(k)) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} \quad (22-I)$$

$$E_c^0(k) = E_{g0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} \quad (23-I)$$

إن التغير في الفاصل الطاقى ناجم عن التطعيم ، فالزيادة في قيمة الفاصل الطاقى نتيجة لتركيز حاملات الشحنة كما يتضح من خلال المعادلة التالية:

$$\Delta E_g = E_g - E_{g0} \quad (24-I)$$

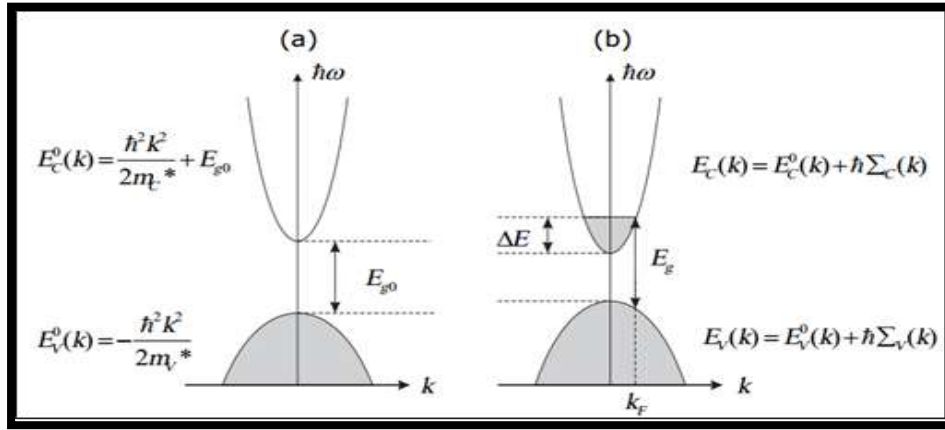
حيث:

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

ΔE_g : مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقى (مقدار موجب) ناتج عن فعل Burstein-Moss^[23].

وتعطي قيمة ΔE_g وفقاً لنظرية Burstein-Moss كالتالي [23]:

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3n_e\pi^2)^{-2/3}} \quad (25-I)$$



الشكل (5-I) : تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) [13].

7.I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تستعمل TCO على نطاق واسع وفي عدة مجال ومن بين تطبيقاتها [5]:

- الشاشات المسطحة.
- النوافذ العاكسة للحرارة (المباني ، الأفران ،.....).
- المرايا والنوافذ الكهروكيميائية .
- الخلايا الشمسية.
- الصمامات الباعثة للضوء.
- أجهزة التحكم باللمس.



الشكل (6-I) : تطبيقات (TCO) [5].

8.I أكسيد القصدير (SnO₂):

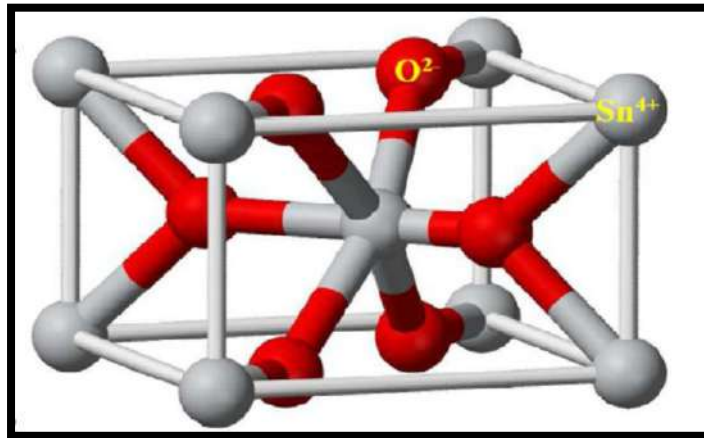
يتواجد أكسيد القصدير الطبيعي على شكل حجر قصدير معدني. يعتبر حجر القصدير أكسيد ذو لون متغير من الأصفر إلى الأسود ويتصف بالمعان، وقد عرف واستغل هذا الحجر منذ العصور القديمة. قد يكون شفاف أو غير شفاف ويكون كذلك صلبا وثقيلًا صعب التشقق والانكسار، مقاوم للانصهار حتى درجة الحرارة 1630° C^[8] فهو إذن مستقر إزاء الجو المحيط به. الجدول (3-I) يوضح بعض خصائص أكسيد القصدير^[27].

الجدول (3-I): جدول يبين بعض القيم لخواص أكسيد القصدير^[27].

الخاصية	قيمتها
الصلابة	7.8
درجة الانصهار	1630° C
درجة الغليان	2330° C
الكتلة المولية (g/mol)	150.70

1.8.I البنية البلورية لأكسيد القصدير (SnO₂):

في المحيط الجوي العادي يمتلك أكسيد القصدير طور مستقر واحد يسمى عندها حجر القصدير، حيث يملك بنية روتيل رباعي مفصلي (Rutile) ذات الزمرة الفضائية P4/mnm، وتحتوي الخلية الواحدة على ستة ذرات (ذرتي قصدير وأربع ذرات أوكسجين). كل أيون قصدير (Sn⁺⁴) يكون في مركز المجسم الثماني المنتظم والذي تشكله ستة أيونات أكسجين O⁻²، في حين تحيط بكل O⁻² ثلاثة (Sn⁺⁴) تقع على رؤوس مثلث متساوي الساقين. تعطى قيم نصف القطر الأيوني للكاتيون Sn⁺⁴ والانيون O⁻² على الترتيب 0.071 nm و 0.14 nm^[28]. يظهر الشكل (7.I) الخلية الأساسية لأكسيد القصدير (SnO₂)، حيث تشكل ذرات القصدير (Sn) سداسي ويمثل الأوكسجين الجوار الأقرب^[29].



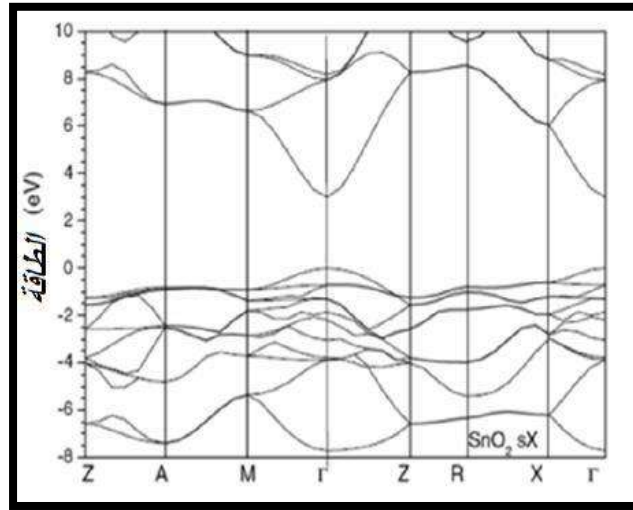
الشكل (7-I): الخلية الأساسية لأكسيد القصدير^[29].

2.8.I. الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير (SnO₂):

يكون أكسيد القصدير النقي (SnO₂) في شكله الصافي (في حالة عدم التكافؤ) نصف ناقل من نوع n بينما يكون عازلا في شكله المكافئ، حيث أن تركيز حاملات الشحنة الحرة (الإلكترونات) تكون في المجال cm³ [10¹⁹-10²⁰] ناتجة أساسا من شواغر الأكسجين داخل بنيتها ، وأيضا يمكن تطعيمه للحصول على خصائص كهربائية جيدة (SnO₂ ذو بنية غير متكافئة) ، حيث يعمل التطعيم على الزيادة عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات) وبالتالي زيادة في الناقلية الكهربائية ، ومن أهم ذرات التطعيم نذكر منها : الفلور ، الأنتيمون ، الزنك ، الأنديموم ، الليثيوم ، النحاس و الحديد الخ^[10].

1.2.8.I. الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير (SnO₂):

إن لأغشية أكسيد القصدير فاصل طاقي مباشر يتراوح بين (3.6 eV و 4.2 eV) و يختلف باختلاف الطرق المستعملة في الترسيب^[29].



الشكل (8-I): الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير (SnO₂)^[29].

3.8.I. الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير (SnO₂):

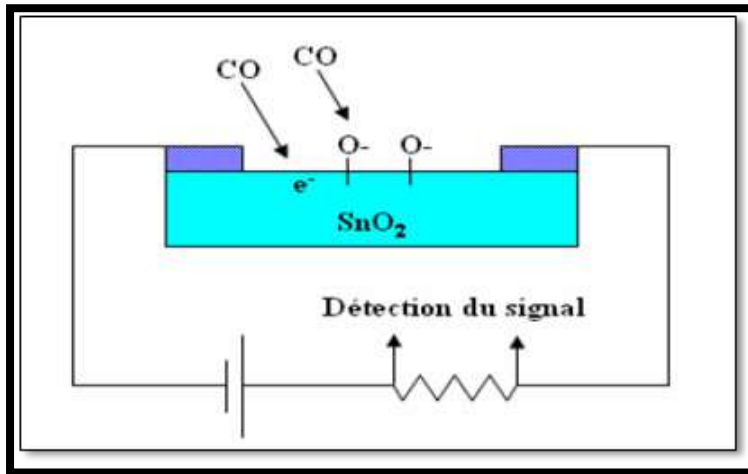
تعتمد الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير على تفاعل الموجات الكهرومغناطيسية مع الإلكترونات في أشباه النواقل فعند تفاعلها مع هذه المواد سيتم امتصاصها تماما وهذا إذا كانت طاقة الفوتونات ($E = h\nu = hc/\lambda$) قادرة على نقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل ، يعني أنه على الأقل تكون الطاقة مساوية لعرض العصابة الممنوعة. ومنه إذا أردنا الحصول على مادة شفافة في كل من المجال المرئي، يجب أن تكون فجوة الطاقة واسعة نسبيا على الأقل تكون أكبر من الطاقات المرتبطة بترددات الطيف المرئي ($\lambda = 400 - 800 \text{ nm}$) .

شفافية جيدة في كل المجال المرئي وهذا ابتداء من قيمة فجوة الطاقة 3.1 eV وبالتالي أكسيد القصدير على شكل طبقات رقيقة يملك شفافية عالية في كل المجال المرئي (3.6-4.2 eV)^[30].

4.8.I. تطبيقات أكسيد القصدير (SnO_2):

إن الهدف الأساسي لدراسة وتطوير الأكاسيد الناقلة الشفافة هو إمكانية استغلالها تكنولوجيا في مختلف التطبيقات المتاحة ، حيث يعد أكسيد القصدير أول أنصاف النواقل من حيث التسويق ويستخدم في عدة مجالات إما أن يكون على شكل مساحيق أو شرائح رقيقة فيمكن استخدامه في التطبيقات التالية [31]:

- **الكشف عن الغاز:** هي واحدة من أكثر الاستخدامات اتساعا في مجال رصد ومراقبة تلوث الهواء والكشف عن الغازات السامة.
- **التحفيز الضوئي:** هي طريقة بديلة لمعالجة الملوثات العضوية في الماء.
- **بطاريات الليثيوم:** استخدام الليثيوم لوقت طويل وقدرة تخزين عالية.
- **الأقطاب:** يمكن استخدام أكسيد القصدير كمصعد (أنود) في العملية الكهروكيميائية لأكسدة المركبات العضوية مثل الفينول .
- **Photovoltaïques:** في مجال الخلايا الكهروضوئية ، ويستخدم أكسيد القصدير لناقليته الكهربائية العالية.



الشكل (9-I): رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 بالاعتماد على الأغشية الرقيقة ل SnO_2 [31].

9.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe):

يعد الحديد أحد العناصر الكيميائية و الانتقالية المهمة في الطبيعة ، وغالبا ما يتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد تكافؤية متمثلة في الحديد ثنائي التكافؤ (Fe^{+2}) و كذلك الحديد ثلاثي التكافؤ (Fe^{+3}) ، فهو يتبلور في بنية مكعبة ممركرة الجسم (CC) ، كما أنه يتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد كالاتي [32]:

✓ أكسيد الحديد الأحمر هيماتيت (Fe_2O_3)

✓ أكسيد الحديد الأسود ماغنيتيت (Fe_3O_4)

الجدول (4-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe) [32].

خصائص الحديد (Fe)	
Fe	الصيغة الكيميائية
26	العدد الذري
55.847g/mol	الكتلة المولية
1536 ° C	درجة الإنصهار
3000°C	درجة الغليان
7.86g/cm ³	الكتلة الحجمية
a=0.2866 nm (عند درجة الحرارة العادية)	البعد البلوري

10.I الخلاصة:

في هذا الفصل تم التطرق بشكل مختصر على الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تعتبر من أنصاف النواقل المنحلة من نوع n إضافة إلى خصائصها البنيوية والضوئية والكهربائية حيث اختصت الدراسة على أكسيد القصدير الثنائي الذي هو محل دراستنا وتطرقنا إلى خواصه البنيوية والكهربائية والضوئية وفي الأخير ذكرنا بعض التطبيقات لهذا الأكسيد الذي سيكون محل دراستنا من حيث التحسينات الحاصلة لخصائصه نتيجة التطعيم ، ثم التعرف على أهم خصائص الحديد (Fe).

مراجع الفصل الأول

مراجع باللغة الأجنبية :

- [1] K. L. MENOUEUR , " Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD" , Thèse de Doctorat, UNIVERSITEMOULOUDMAMMERI DE TIZI-OUZOU,(2011) .
- [2] A. TABET, "Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray" ,Memoire de Magiter,UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA ,(2013)
- [3] Sushant Gupta, B.C. Yadav, Prabhat K. Dwivedi and B. Das" Structural /microstructural, optical and electrical investigations of Sb-SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis" , University Lucknow-226025, U.P., India, (2012)
- [4]G. Gordon, "Criteria for Choosing Transparent Conductors", MRS Bulletin,vol 25,p52-57, (2000) .
- [5] S. Major, A. Banerjee And K. Chopra, “ Highly transparent and conducting indium doped zinc oxide films by spray pyrolysis ” , Thin Solid Films, vol. 108, no. 3, p 333-340, (1983).
- [6] A. Shaheen, W. zia, M. Sabieh Anwar, Band structure and electrical conductivity in semiconductors, LUMS School of science and Engineering, (2010).
- [7] N. Boufa , “ Elaboration et caracterisation des nano poudres d' oxyde d'étain (SnO₂) ”, Mémoire de magistère, Univ de Mentouri Constantine (2012).
- [8] S. H. Jeong, J.W.Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, “ Deposition of aluminium doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties ”, Mémoire de Magistère, Univ de Constantine, vol. 435,pp.78-82, (2003).
- [9] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank , M. Di Battista , And A. Vasiliev ,“Peculiarities of SnO₂ Thin film deposition by spray Pyrolysis for gas sensor application ”, Sensors and Actuators B:Chemical, vol. 77, no. 1-2 p. 244-252 (2001).

- [11] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors" , Springer Science, (2010).
- [12] Mesrouk Mehdi , "Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique", Mémoire de Magister en Physique , Université Mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou ,(2013).
- [13] J.M. Dekkers , "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph.D. thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands, (2007).
- [14] A. RAHAL, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires " , UNIVERSITE D'ELOUED, (2013).
- [15] O. Boussoum, "Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium". Thèse de Magister , Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [16] L. Remmache , "Silicium poreux passivé par des nitrures et des oxydes de silicium. Application aux revêtements anti réfléchissant" .Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2011).
- [17] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) ", Thèse de Magister , Université Mentouri Constantine, (2010).
- [18] N.F. Mott, Can. J. Phys, 34, 1356 (1956).
- [19] N.F. Mott, Philos. Mag. 6, 284 (1961).
- [20] Harm Tolner, Bernard Feldman, Douglas McLean, and Chris Cording, "Transparent Conductive Oxides for Display Applications", Official Monthly Publication of the Society for Information Display, (April 2008).
- [21] S. Fay, «L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires», Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [22] A. Bally, "Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films", Thèse Doctorat, école polytechnique fédérale de LAUSANNE, (1999).

- [23] G.Jérôme, "Elaboration de couches minces d'oxyde transparents conducteur par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques".Thèse de Doctorat , Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris,(2009).
- [24] S. R. Shief, High pressure phases in SnO₂ to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 014105 (2006).
- [25] WaelHamd, "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂", Thèse de doctorat, université de Limoges,(2009).
- [26] Robertson, J. Journal of physics C, 12, 4767, 1979.
- [27] R. Gordon, Criteria for choosing transparent conductors, Mrs Bulletin, N°.11, P. 17-52, (2000) .
- [29] T. J. Stanimirova , P. ATANASOV, I. G. DIMITROV, A. O. DIKOVASK,Investigation on the structural and optical properties of Tin oxide films grown by pulsed laser deposition, Journal of optoelectronics and advanced materials, vol. 7, N°. 3, P.1335-1340, (2005).
- [30] S.YAHIAOUI , " L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique" , Mémoire de Magistère , UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA ,(2014).
- [31] J.Garnier,"Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques", Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris,(2009) .
- [33] EmilianKoller , Dictionnaire encyclopédique des sciences des matériaux Imprierieschirat . France 2008 .

مراجع باللغة العربية :

- [10] أ. زيدعبد، " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni "، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق (2012)
- [28] س. رحمانى واسع، تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري "،مذكرة ماستر أكاديمي،جامعة قاصدي مرباح،ورقلة (2014).
- [32] أ.ماليشيف،ج . نيكولايف،شوفالوف،تكنولوجيا المعادن ترجمة انور الطويل، " دار مير " ، للطباعة والنشر الإتحادالسوفييتيموسكو،(1973)

الفصل الثاني

الطبقات الرقيقة وطرق
الترسيب والمعاينة

II. الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة و طرق الترسيب والمعانة

1.II. مقدمة:

تسمح تقنيات الترسيب المتعددة بإنتاج المواد على شكل طبقات رقيقة، حيث تطورت طرق ترسيب الطبقات الرقيقة بشكل كبير منذ الستينيات، وقد ظهرت عدة تقنيات لإعداد المواد في شكل طبقات رقيقة مما أدت إلى اهتمام كبير في العديد من المجالات ومنها الصناعة ومجال البحوث فالتطبيقات المهمة والواسعة في هذا المجال دفعت الباحثين إلى استحداث طرق مختلفة لتحضير هذه الطبقات، ولقد تم استخدام عدة تقنيات ترسيب لإنماء بعض أكاسيد المعادن، منها تقنيات فيزيائية وأخرى كيميائية^[1].

وهذا الفصل يحتوي على قسمين أساسيين حيث سنتعرف في القسم الأول على مفهوم الطبقات الرقيقة ومبدأ ترسيبها وطرق نموها إضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لترسيب أكسيد القصدير بشكل شرائح رقيقة، أما في القسم الثاني نتعرض إلى طرق معاينة شرائح أكسيد القصدير النقية والمطعمة بالحديد التي من خلالها نتوصل لنتائج حول البنية البلورية الخواص الكهربائية والضوئية المميزة للشرائح بحيث يمكننا هذه الخواص من مراقبة نوعية الطبقات المرسبة وكذلك الحصول على ظروف الترسيب المناسبة مثل درجة حرارة الترسيب، وقت الترسيب، تركيز المادة المطعمة... الخ.

2.II. الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة و طرق الترسيب:

1.2.II. مفهوم الطبقات الرقيقة:

إن فيزياء الطبقات الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعاً أساسياً بحد ذاته^[2]، حيث يتم ترسيبها على قواعد صلبة (Substrates) تكون من الزجاج أو السيلكون أو الألمنيوم بحسب طبيعة الدراسة، وعادة ما يكون سمك هذه الطبقات صغير جداً من رتبة النانومتر (لا يتعدى مايكرو متراً واحداً) ويتغير هذا السمك من مادة إلى أخرى وذلك تبعاً للخواص الفيزيائية لهذه المواد. تتميز الطبقات الرقيقة بمساحة سطحية كبيرة وإن خواصها الفيزيائية والكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (Bulk)، فضلاً عن ذلك إمكانية تغير خصائصها الضوئية والكهربائية اعتماداً على طرق تحضيرها وظروفها، كتغير نوع الشوائب المضافة أو نسبتها أو تغير درجة حرارة القاعدة^[3].

2.2.II. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:

يعتمد مبدأ تشكل الطبقات الرقيقة على توضع جسيمات هذه الشريحة على ركيزة زجاجية صلبة حيث تمر جسيمات المادة المكونة لهذه الشريحة عبر وسط ناقل بحيث تكون هذه الأخيرة في اتصال مباشر مع الركيزة، وبفضل قوى Van der Waals تنماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة أو تتفاعل كيميائياً مع الركيزة، قد يكون وسط النقل إما صلب، سائل، غازي أو في الفراغ أما بالنسبة لهذه الجسيمات فقد تكون إما أيونات أو جزيئات وقد تكون أيضاً ذرات.

❖ حالة وسط النقل سائل: تمتاز هذه الطريقة تعد سهولة نسبياً مثل: طريقة المحلول الهلامي.

❖ حالة وسط النقل غازي أو الفراغ: يعد هذا الوسط الأكثر استخداماً في مختلف طرق الترسيب

مثل الترسيب بالأبخرة الكيميائية وهناك اختلاف أساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط

المسار الحر للجزيئات^[4].

II.2.3. طرق ترسيب الطبقات الرقيقة:

لقد تعددت وتنوعت الطرق المستخدمة في عملية تحضير الطبقات الرقيقة وهذا راجع إلى الاستعمالات المميزة والعديدة لهذه الطبقات، وتصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طريقة الترسيب [5]:

✓ طرق فيزيائية:

- الاقتلاع بالليزر.
- التبخير بالإشعاع الإلكتروني .

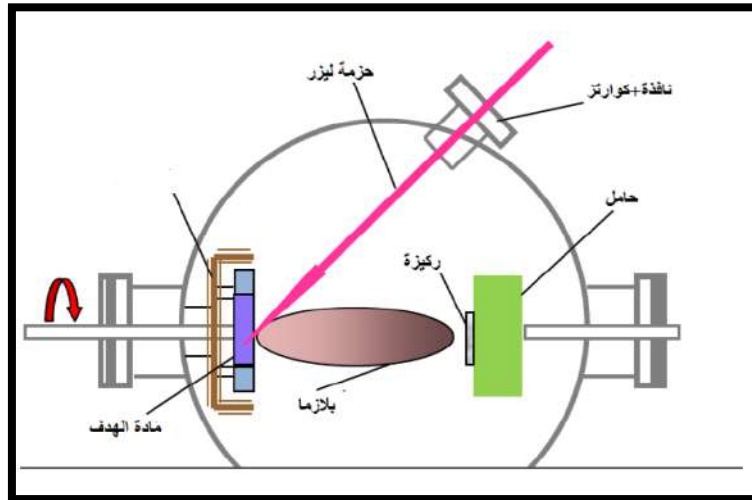
✓ طرق كيميائية:

- الرش بالانحلال الحراري.
- الترسيب الكيميائي للأبخرة.
- طريقة المحلول الهلامي (Sol-Ge).

حيث تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر يكون معقداً أو أقل توفر [6].

II.1.3.2. الطرق الفيزيائية:**II.1.32.1. الاقتلاع بالليزر:**

تعتمد هذه التقنية على إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة بحيث أن الهدف يكون مصنوع من المادة المراد ترسيبها، فتترسل عمودياً وتكون ذات استطاعة كبيرة وهذا لإخراج كمية من مادة الهدف لتشكل سحابة من المادة المقتلعة التي ستترسب على الركيزة الساخنة الموضوعة على التوازي مع الهدف كما هو موضح في الشكل [7] (II-1).



الشكل (II-1): رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر [8].

II.2.3.2. الطرق الكيميائية:

يمكن استخدام عدة طرق كيميائية لترسيب مجموعة من المواد بما في ذلك الأكاسيد الناقلة الشفافة، منها :

1.2.3.2.II. تقنية هلام سائل (Sol-Gel):

المبدأ الأساسي لهذه التقنية يعتمد على تحويل المحلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية وترسيب الهلام يمكن استخدام أسلوبين لتشكيل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس أو عن طريق الطرد المركزي، حيث تعتبر هذه الطريقة من أقدم الطرق وأكثرها شيوعا واقتصادا في إنتاج الطبقات الرقيقة.

طريقة الغمس: تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول الهلامي لترك طبقة رقيقة على سطح الركيزة بحيث سرعة غمس وإخراج الركيزة في المحلول تؤثر على سمك الشريحة المتكونة [9].

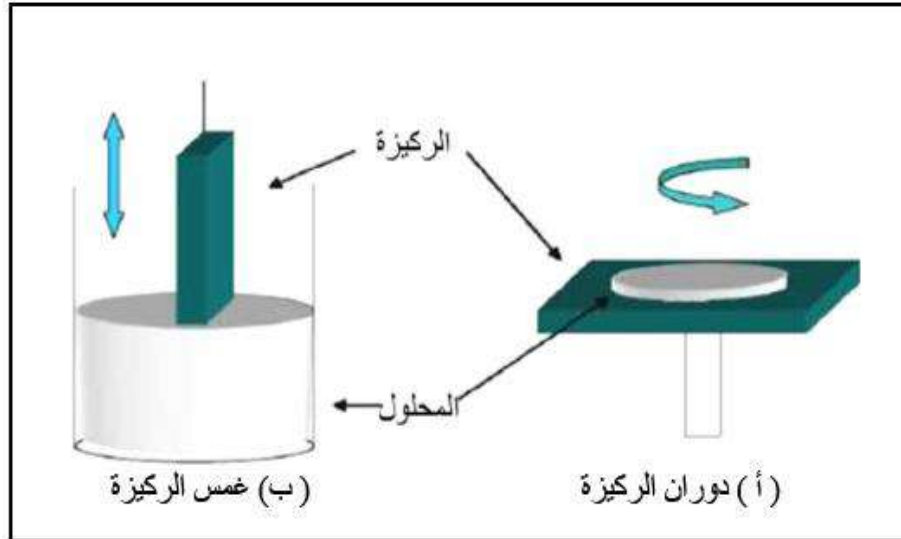
طريقة الطرد المركزي: هذه الطريقة تتلخص في صب المحلول فوق الركيزة (في المركز) فتترسب شريحة على سطح الركيزة نتيجة التحكم في سرعة الدوران.

في كل من الطريقتين وبعد تحضير الشريحة تترك ليتبخر المذيب بسرعة، ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب ولإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة.

. لهذه التقنية عدة مزايا ومنها:

- التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة.
- نقاء الطبقة الرقيقة المتحصل عليها.

كما لهذه التقنية عيب وهو أنها تعد تقنية معقدة نوعا ما [9].



الشكل (2-II): مخطط لطريقة الترسيب بواسطة الغمس ودوران الركيزة [10].

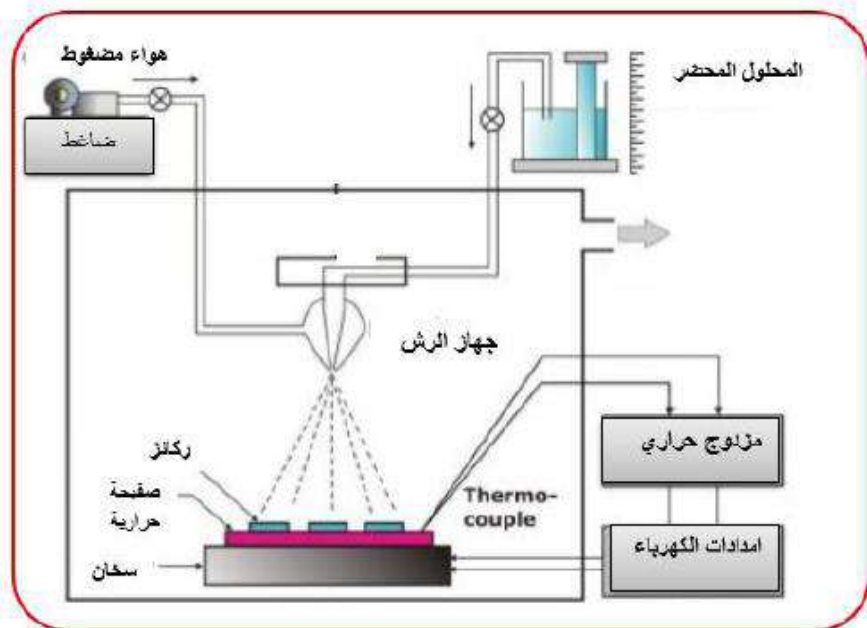
2.2.3.2. II. تقنية الرش بالانحلال الحراري (Chemical Spray Pyrolysis Method):

❖ تعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية الأكثر شيوعا لتحضير الأغشية الرقيقة وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي، وقد تطورت في الستينيات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الماسة إلى تقنية أقل كلفة لتحضير الألواح ذات المساحات الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية [11]، تتلخص

هذه الطريقة برش محلول من المادة المراد ترسيبها على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة أقل من درجة تطاير المادة ، إن الآلية التي تستند عليها هذه التقنية هي حدوث التفاعل الكيميائي على سطح الركيزة، حيث يتطلب من هذه التقنية منع تفكك المادة المستعملة قبل أوانها واستكمال مكونات التفاعل ، يتم هذا بإذابة المادة الأولية في المذيب ورشها بشكل قطرات دقيقة (رذاذ) محمولة بالغاز ، من أجل الحصول على غشاء ذو تركيب كيميائي جيد ، تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل أهمها طبيعة المادة الأولية حجم قطرات الرذاذ وبعُد الركيزة عن جهاز الرش [12].

❖ وتتميز هذه التقنية بعدة ايجابيات منها أنها اقتصادية، نظرا لقلّة تكلفة المواد والأجهزة المستخدمة في التحضير، أغشيتها ذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة و يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على طبقات بمواصفات منتقاة من حيث الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية [13].
 ✓ من عيوب هذه التقنية أنها تتطلب الكثير من الوقت والجهد للحصول على الطبقات المتجانسة المطلوبة وتستخدم فيه المحاليل الكيميائية فقط، لا يمكن استخدام مسحوق المادة بشكل مباشر.
 ✓ 1.2.2. 3.2. II منظومة الانحلال الكيميائي الحراري المستخدمة في بحثنا:

✓ تتألف منظومة الانحلال الكيميائي الحراري التي تم استخدامها من عدة أجهزة بحيث يتم الاستفادة منها في تحضير وترسيب الطبقات الرقيقة لركائز مختلفة، الشكل (II3) يوضح المنظومة بكافة أجزائها.

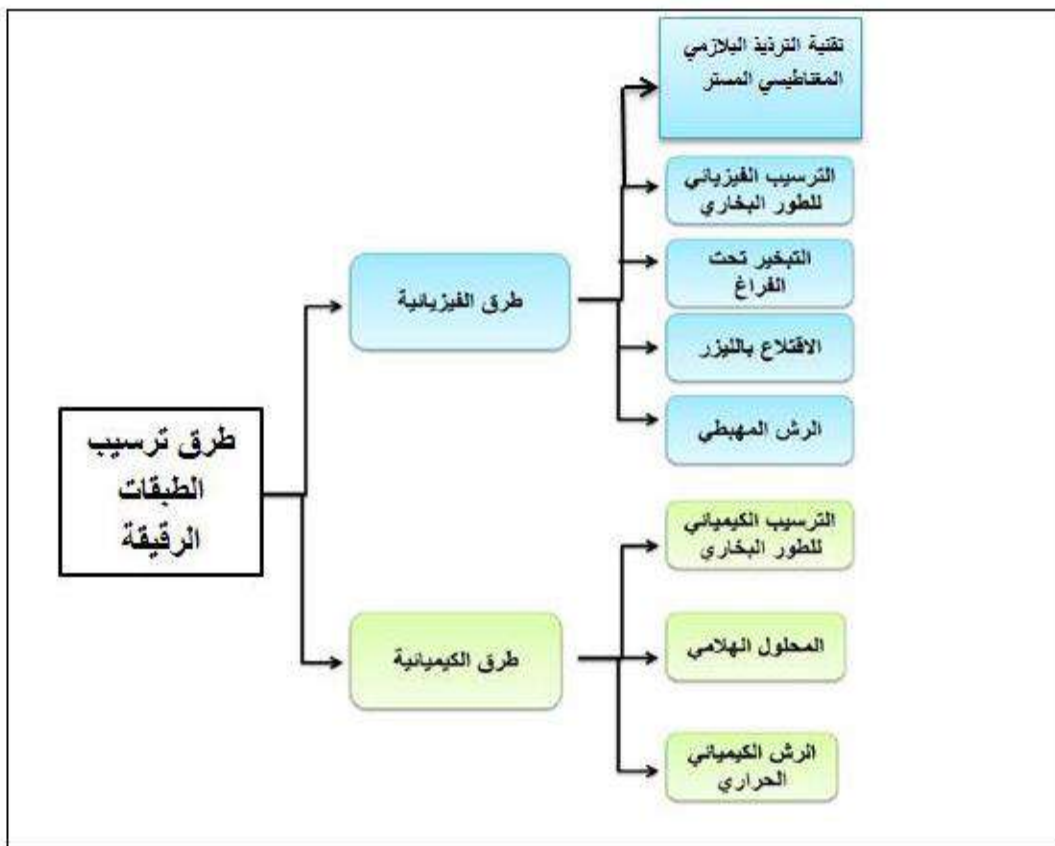


الشكل (II-3): مخطط يوضح تركيبية بسيطة لترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الانحلال الكيميائي الحراري [14].

كما تتم عملية الترسيب وفق المراحل التالية [14]:

- انحلال القطرات الأولى للمحلول.
- انتقال القطيرات في الهواء
- ترسب وتحلل القطيرات على الركيزة للانطلاق في عملية نمو وتطور الغشاء الرقيق.

الشكل التالي مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الطبقات الرقيقة:



الشكل(II-4):مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الطبقات الرقيقة [15].

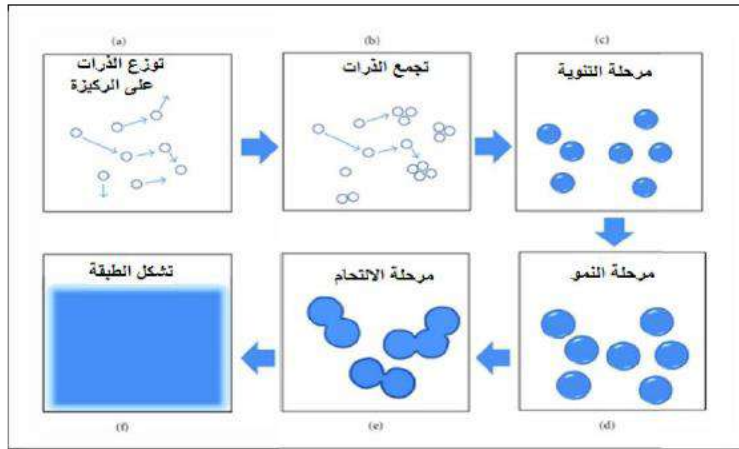
4.2.II. آليات نمو الطبقات الرقيقة:

إن مجمل طرق تركيب الأغشية الرقيقة تخضع إلى ثلاث مراحل أساسية[14]:

- ❖ إنتاج المواد المرسبة(أيونات جزيئات ...) المناسبة.
- ❖ نقل المواد المرسبة إلى الركيزة .
- ❖ ترسيب ونمو الطبقة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكل ترسبات صلبة على هذه الركيزة ، بحيث تتشكل الطبقة الرقيقة حسب المعايير الترموديناميكية للتوضع وحالة سطح الزجاج.

وغالبا ما يحدث في هذه المرحلة الأخيرة المراحل الثلاث الآتية (مراحل تشكل الطبقات الرقيقة) كما هو موضح في الشكل [14]:

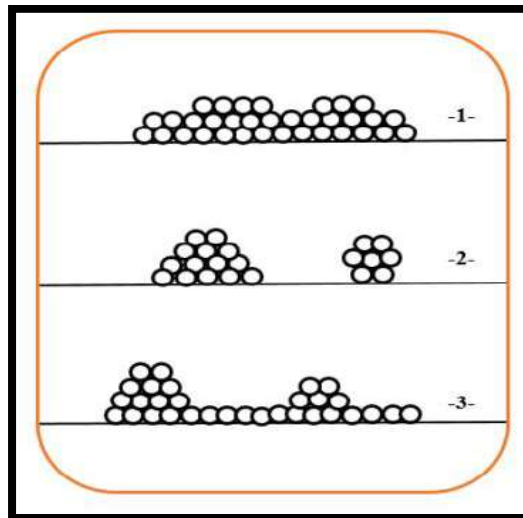
- 1- مرحلة التنوية .
- 2- مرحلة نمو الأنوية .
- 3- مرحلة الالتحام.



الشكل (II-5): رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الطبقات [17].

فقد لوحظ تجريبيا وجود ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي [16]:

- (1) نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) ويدعى عادة بنمط (Frank-Van der Merwe)، حيث تنمو الطبقة بالتوازي مع سطح الشريحة حيث يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة .
- (2) نمط ثلاثي الأبعاد (3D) ويسمى بنمط (Weber-Volume)، وفيه تنمو الطبقات الرقيقة عموديا على سطح الركيزة على شكل مجموعات .
- (3) النمط المختلط ويسمى عادة بنمط (Stranski-krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين الشكل (II-6) يوضح مختلف أنماط الطبقات الرقيقة.



الشكل (II-6): مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة [17].

II. 3. طرق معينة الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة:

تكمن أهمية وصف الطبقات الرقيقة في تحديد خصائصها ومعرفة العديد من الثوابت المميزة لها ، ولهذا الغرض وضعت مجموعة من التقنيات لمعرفة وتحديد خصائصها البنيوية ،الضوئية وكذلك الكهربائية .

II.1.3. الخصائص البنيوية :

الهدف من هذه الدراسة هو معرفة الخصائص البنيوية للطبقة المرسبة وذلك عن طريق انعراج (حيود)الأشعة السينية .

II.1.1.3.انعراج الأشعة السينية :

تقنية انعراج الأشعة السينية تستخدم بشكل واسع في تحديد الخواص البنيوية للأجسام الصلبة وذلك للشرائح الرقيقة كونها طريقة غير مدمرة للعينات،تهدف طريقة الانعراج المستعملة لتقديم وصف وتعريف للأطوار متعددة التبلور (Polycrystalline) بحيث تمكن من الحصول على معلومات حول البنية البلورية مثل دراسة حالة الإجهاد المطبقة على الشرائح بالإضافة إلى البنية المجهرية مثل إتجاهات النمو البلوري للطبقات،قياس ثوابت الشبكة وتحديد حجم البلورة وللحصول على كل هذه المعلومات يجب الاستعانة بمنحنيات الانعراج الناتجة[18].

II.2.1.3.مبدأ عمل تقنية إنعراج الأشعة السينية:

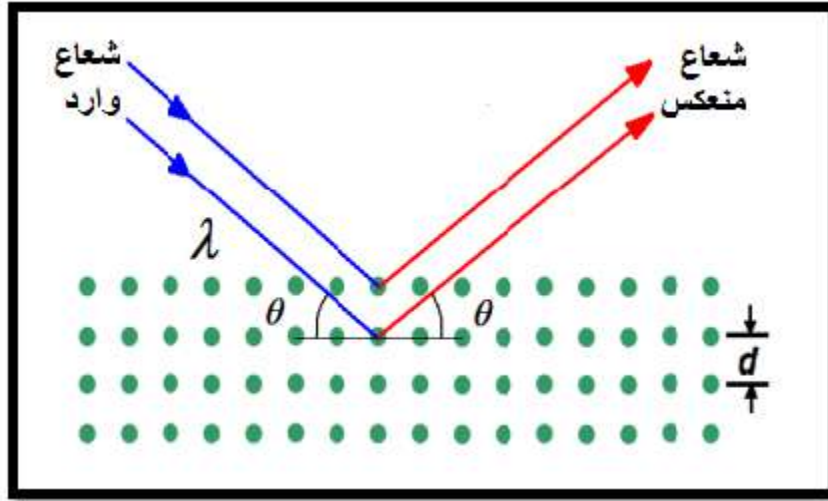
عند توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة(العينة) حيث تعمل هذه الأخيرة على انعكاس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها الذرية،بحيث يعتمد مبدأ قياس حيود الأشعة السينية على علاقة براغ .فمن خلال هذا القانون وجد براغ أنه يمكن تبيان موضع الحزمة المنعرجة للأشعة السينية على البلورة بنموذج بسيط ،حيث يفترض أن الأشعة تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة، ويمكن تلخيص ذلك من خلال علاقة براغ المعطاة من الشكل التالي [19].

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

λ : الطول الموجي للأشعة السينية .

θ : زاوية إنعراج الأشعة السينية .

d_{hkl} : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.



الشكل (7-II): رسم تخطيطي يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة من المستويات البلورية حسب شروط براغ [20].

3.1.3.II. المعلومات البلورية :

منحنيات الحيود الناتجة من جهاز الانعراج المعيرة عن شدة الأشعة المنعرجة كدالة لزاوية الحيود (θ) الموضحة في الشكل (8-II)، تمكن من حساب مختلف معاملات البنية لمقارنتها مع القيم المدرجة ضمن قاعدة البيانات النظرية ومن بين ما يمكن حسابه [8].

- **القد الحبيبي:** إن الحجم الحبيبي (القد الحبيبي) للأغشية والذي يتعلق بكل من الخواص البنوية والميكانيكية للمادة. ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-II)$$

حيث:

k : كثابت قيمته 0.9.

θ : زاوية براغ.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية .

β : قيمة منتصف عرض أعلى قمة (FWHM).

- **البعد d_{hkl} بين المستويات :** باستعمال علاقة براغ الموضحة في المعادلة (1-II)، واعتبار ($n=1$) نجد العلاقة التالية التي نستطيع من خلالها حساب البعد بين المستويات:

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

- **تحديد ثوابت الشبكة :** يتم حساب كل من ثوابت الشبكة a و b و c بالاعتماد على العلاقة التالية [21].

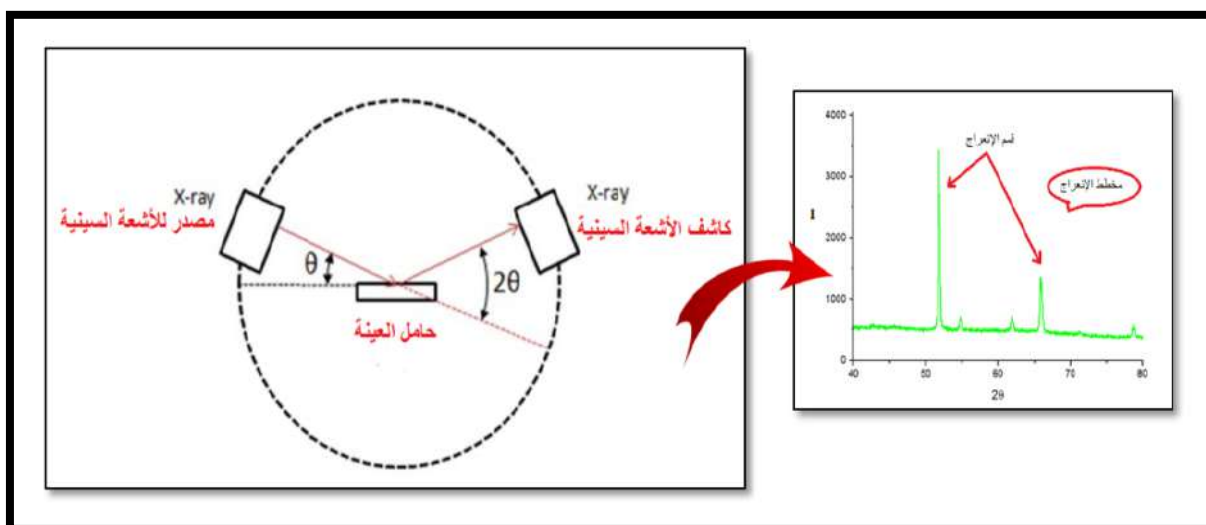
$$(4-II) \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

• حجم الخلية الأساسية:

$$V = a * b * c \quad (5-II)$$

يحسب بالعلاقة التالية:

يقوم جهاز الكاشف الموضح في الشكل (7-II) بتسجيل الزاوية التي تنعرج عندها الأشعة السينية على المستويات البلورية، ولكي يتمكن الكاشف من الكشف على كل الأشعة المنعرجة يتحرك على دائرة ليمسح كل الزوايا الممكنة (عادة يكتفي بمجال محدد منها)، حيث تولد المواضع الزاوية 2θ وشدة القيم المنعرجة مخطط ثنائي البعد يدعى مخطط الأشعة السينية المنعرجة، تمثل كل قيمة على هذا المخطط حزمة الأشعة السينية المنعرجة على مجموعة من المستويات الشبكية، ويعتبر هذا المخطط مميزا للمادة المقاسة.



الشكل (8-II): رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية (XRD)^[16].

كما وتم دراسة انعراج الأشعة السينية (XRD) لطبقات أكسيد القصدير (SnO_2) النقي والمطعم بالحديد (Fe) باستخدام نظام D8 Bruker ($\lambda = 0.154\text{nm}/\text{Cu } k_\alpha$) وفق الزاوية (2θ) محصورة في المجال ($20^\circ - 70^\circ$).



الشكل(II-9):جهاز انعراج الأشعة السينية [22].

II.3.2. الخصائص الكهربائية :

تتم دراسة الخواص الكهربائية لشرائح أكسيد القصدير عن طريق تقنية المسابر الأربعة التي من خلالها نقوم بتحديد المقاومة والناقلية الكهربائية للعينة.

II.3.2.1. تقنية المسابر الأربعة:

تهدف تقنية المسابر الأربعة بمعرفة المقاومة السطحية R_s للطبقة الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة ناقليتها بحيث يتكون الجهاز المعتمد في هذه التقنية على أربعة مسابر متصلة بالعينة متباعدة بشكل متساوي، يوفر مصدر تيار I يمر عبر مسابر الأطراف للعينة ويقاس الجهد V في المسبارين الداخليين كما يوضح في الشكل (II-9) عندما تكون المسافة a بين المسابر أكبر بكثير من سمك الشريحة d يمكن اعتبار أبعاد الاطراف لانهاية ونعتبر العينة نموذج ثنائي البعد، من خلال هذه الاعتبارات يمكن تحديد قيمة المقاومة بالعلاقة التالية [18]:

$$\frac{V}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (6-II)$$

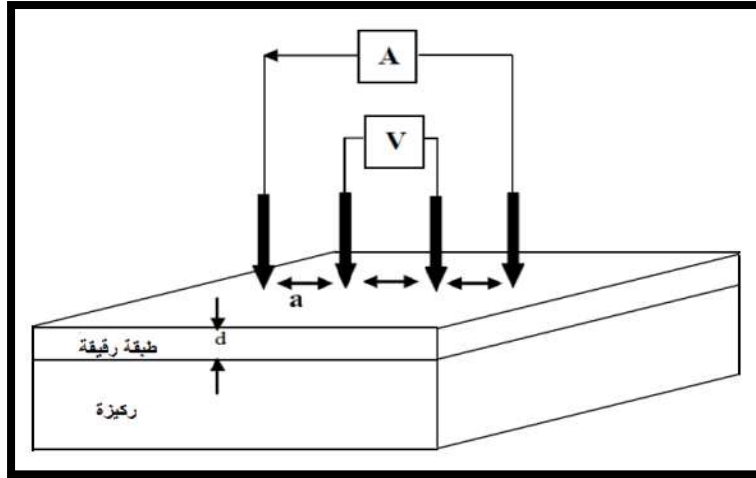
حيث:

ρ : تمثل مقاوميه الطبقة الرقيقة.

النسبة ρ خاصية للطبقة الرقيقة ويرمز لها ب R_s ، أيضا R_s مضروبة في معامل التناسب K تمثل النسبة بين الجهد V والتيار I .

انتشار خطوط الحقل يكون اسطواني في الشريحة، وبالتالي يكتب المعامل K من الشكل $\frac{\pi}{\ln 2}$ ووفقا للعلاقة (II 6) وبتعويض قيمة K نجد العلاقة (II 7) لحساب المقاومة بمعرفة السمك d [18]:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \cdot d = R_s \cdot d \quad (7-II)$$



الشكل(II-10): رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة [18].

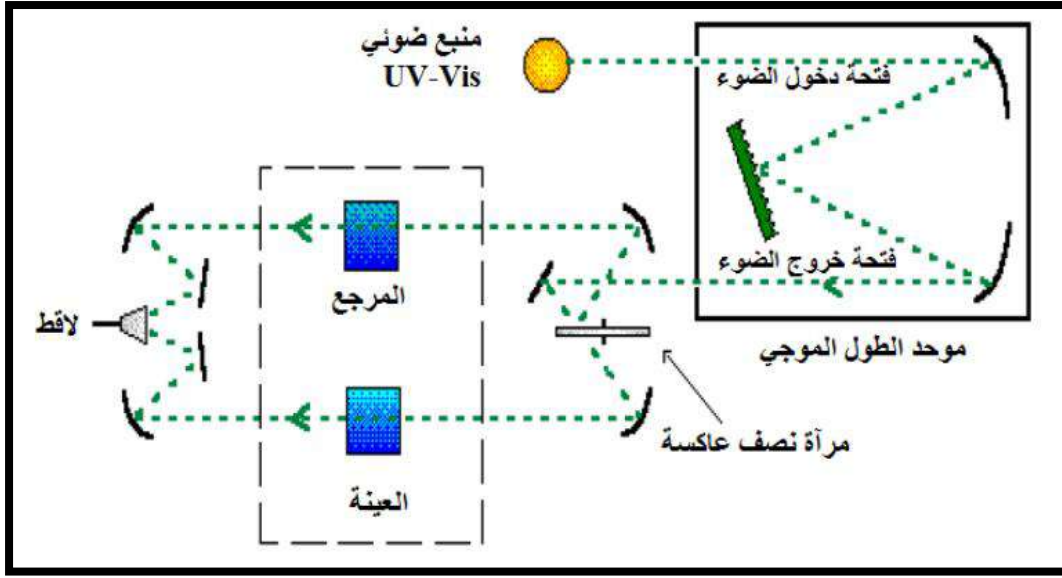
3.3.II. الخصائص الضوئية:

تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت البصرية المميزة للطبقة الرقيقة، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة ونذكر منها: النفاذية والانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد سمك الطبقات الرقيقة، الفاصل الطاقى ومعامل الامتصاص وطاقة اورباخ... الخ.

1.3.3.II. التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

في هذه الدراسة نستخدم تقنية القياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي، بحيث تعتبر تقنية لتحديد الخصائص الضوئية مثل النفاذية الضوئية والامتصاص تقدير الفاصل الطاقى وسمك الشرائح ولها عدة إيجابيات ومن بينها أنها غير مدمرة للمادة وتتعامل مع كميات صغيرة من المواد^[16]، ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل عينة من الضوء الوارد الذي قد ينفذ الذي قد ينفذ جزء منه أو يمتص، فالامتصاص يؤدي إلى اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقات الرقيقة ما يفسر انتقال للإلكترونات من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقي أعلى، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350-800nm)، الأشعة فوق البنفسجية مجالها (200-350nm).

حيث يعرض الشكل (II-11) مبدأ عمل هذا المطياف، أين يتم توحيد طول موجة الإشعاع الصادر من منبع الضوء (UV-VIS) ثم ينقسم إلى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه إحداها للعينة، بينما الثانية تمر عبر المرجع الجامل للعينة ليستقبل بعدها اللاقط الحزمتين الناقتين كدالة لطول موجة الشعاع الابتدائي عبر برنامج حاسوبي^[17].



الشكل(11-II):تمثيل تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي والمرئي^[17].

تسمح المطيافية فوق البنفسجية-المرئية باستنتاج وحساب العديد من العوامل الوصفية لمادة من بينها :

1.1.3.3.II تحديد معامل الامتصاص :

باستخدام طيف النفاذ يمكن إيجاد معامل الامتصاص المميز لمادة من عبارة Beer-Lambert المعطاة كالآتي^[21]:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (8-II)$$

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}).

d : سمك الطبقة الرقيقة.

إذا أخذنا النفاذية ($T\%$) هذا يعني أن معامل الامتصاص يكون بشكل التالي:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{(T\%)} \quad (9-II)$$

هذا يمكن من معرفة سمك الطبقات الرقيقة يمكن تحديد قيمة معامل الامتصاص عند كل قيمة لنفاذية أما

معامل الإخماد يعطى بعلاقة (10-II)^[23] :

$$K = (\alpha \cdot \lambda) / 4\pi \quad (10-II)$$

حيث:

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

A : الامتصاصية.

2.1.3.3.II تحديد الفاصل الطاقي E_g :

يعتبر الفاصل الطاقي من أحد أهم الثوابت البصرية اذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل ،وتقل في بعض

أشباه النواقل الأخرى، بحيث يعرف على أنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة

النقل^[13]، فمن خلال طيف النفاذية والذي يوافق قيم $(h\nu)$ عبر كامل الطول الموجي للجهاز عندها نستطيع رسم تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون الساقط فنحصل على منحني يمكن من حساب قيمة الفاصل الطاقوي ويتم حساب الطاقة للانتقالات الإلكترونية المسموحة للأغشية المحضرة من خلال الاستعانة بعلاقة (Tauc) كالآتي^[24]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (11-II)$$

حيث :

B: ثابت .

E_g : الفاصل الطاقوي ووحدته (eV) .

$h\nu$: طاقة الفوتون ووحدتها (eV) .

3.1.3.3.II تحديد طاقة أورباخ:

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخواص الضوئية لطبقة رقيقة، حيث تمثل طاقة أورباخ عدد المستويات داخل فجوة الطاقة الضوئية والتي تساوي مقلوب الميل الناتج من رسم العلاقة $(\ln \alpha)$ و $(h\nu)$ ، ويلاحظ تناقص قيمتها عند الدرجات الحرارية العالية^[25]، طاقة أورباخ تقيم من منطقة الامتصاص الأسية ففي هذه المنطقة يكون $1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ إذ أن حافة الامتصاص تزداد أسياً وذلك نتيجة حدوث زيادة تدريجية في الامتصاص تمتد لبضعة (إلكترون فولت) وهذه الحافة تدعى بحافة أورباخ، وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة (13-II)^[16] .

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)} \quad (12-II)$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة أورباخ وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة التالية :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (13-II)$$

α_n : معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا .

$E_{u,n}$: طاقة أورباخ .

4.II الخلاصة:

لقد تم التطرق في الجزء الأول من هذا الفصل إلى معرفة الطبقات الرقيقة من حيث مفهومها ومبدأ ترسيبها وآلية نموها، وكذلك أهم تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة منها الفيزيائية والكيميائية ومميزات وأهمية كل تقنية، بينما في الجزء الثاني من هذا الفصل فقد أشتمل على مختلف طرق معاينة الطبقات الرقيقة المحضرة من انعراج الأشعة السينية (DRX)، والتي تمكن من معرفة الخصائص البنيوية وكذلك تقنية المسابر الأربعة، الضوئية (UV-Vis) والكهربائية على التوالي، بالإضافة إلى عدة تقنيات أخرى التي تقدم لنا مجموعة من المعلومات.

مراجع الفصل الثاني

مراجع باللغة الأجنبية:

- [1]L. B. FREUND, S. SURESH, Thin film materials stress, defect formation and surface evolution, Combridge university Press, New York, 2,11, (2003).
- [2]G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films ", Academic Press, New York, (1966). [3] K. L. Chopra, I. Kaur, " thin Films Device Application ",Thin film Plenum press",New York, (1983).
- [5] A. Djadel, " L'effet de la l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces deZnO déposées parsprayultrasonique",Mémoire de Magister,Univ Mohammed Kheider, Biskra, (2012).
- [6]Père Roca I Cabarrocas, Thèse De Doctorat, Paris V11(1988).
- [7]O. DARANFAD,"Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées parsprayultrasonique", Mémoire de Magister, université deConstantine, pp(16), (2010).
- [9]J. Garnier, "Elaboration de couches minces d'Oxyde Transparents et Conducteurs par spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques", Thèse de doctorat, l'École Supérieure d'arts et Métiers, (2009).
- [11] T. T. John, K. P. Vijayakumar, C. S. kartha, Y. Kashiwabaand T. Abe, Effect of variation of Indium on structural and optical properties of Indium Sulfide thin films, IEE Explore, vol.32, no.9, P.155- 157,(2009).
- [15] R. Gheriani,Thèse De Doctorat D'Etat,(2445).
- [18] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Mémoire de Magister, UNIVERSISÉ D'EL OUED, (2013).
- [19] A. Hafdallah, " Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultr-asonique", Mémoire de Magister,université de Constantine,(2007).
- [20] Salah YAHIAOUI, "L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire pour obtenir le diplôme de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, pp (21-25), 2014.
- [21]B. Kheira, "Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) desFilms minces de ZnO par spray", Univ Mohamed Kheider, Biskra (2003).

- [22] S. MENAKH, "Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, " Mémoire de magister, université de Constantine, (2010).
- [24] F. Jurgen, MeyerArendt, "Introduction To Classical and Modern Optics, Fourthedition", Published By Prentice-Hall Inc, (1995).
- [25] J. Tauc "Amorphous and Liquid Semiconductors ", Ed. By J. Tauc. Plenum Press, London, (1974).

مراجع باللغة العربية:

- [4] م. حريز بلقاسم، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2014).
- [8] ف.خلفاوي، " تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO₂) المطعمة بالكوبالت (Co)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2018).
- [10] ح. بن سالم، "دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير (SnO₂) المطعمة بالأنتموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2014).
- [12] م.بن خالد، "دراسة بعض الخواص البصرية الأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، 2012.
- [13] ع، ردينه صديق، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni_(1-x)Zn_xO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011 .
- [14] ل. سقني، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالحديد (Fe)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2016).
- [16] ر. الدليمي، " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni(Zn_xO_{1-x}) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011.
- [17] ع. دقة، ا. مصباحي، "تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [23] م. ع منصور، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO : Cu) المحضر بطريقة APCVD، المجلد5، العدد2، 20

الفصل الثالث

التركيب التجريبي وتحديد
خصائص الشرائح المحضرة

III. الفصل الثالث: التركيب التجريبي وتحديد خصائص الشرائح المحضرة

1.III. مقدمة:

يتضمن ها الفصل وصفا موجزا لنظام الرش بالانحلال الحراري المستعمل في الفصل التجريبي لترسيب أغشية رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe) بنسب مختلفة (0، 1.6، 1.4، 1.2، 1.8، و 2%)، كما يمكن التطرق إلى وصف التجربة و أهم المراحل و التفاصيل التي تمر بها العملية حتى الحصول على أغشية رقيقة ذات خصائص متنوعة، إضافة إلى التعرف على الخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) النقي وكذلك المطعم بنسب مختلفة من الحديد (Fe) اعتمادا على عدة تقنيات تستعمل لهذا الغرض ومن أهم التقنيات والتجهيزات المستخدمة في هذا العمل:

✓ انعراج الأشعة السينية (DRX).

✓ الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis).

✓ المسابر الأربعة (Four-point probe).

ومن خلال هذه التقنيات تم الحصول على مجموعة من النتائج المهمة عن طبيعة الخصائص المختلفة لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe). ومن أهم هذه النتائج تم التعرف على الخصائص البنيوية، الكهربائية والضوئية (النفاذية، عرض الفاصل الطاقى، طاقة أورباخ... الخ).

2.III. ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري :

يتم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe) على ركائز زجاجية باستخدام منظومة الرش بالانحلال الحراري، حيث نستعمل كلوريد القصدير ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) كمصدر للقصدير (Sn)، وكلوريد الحديد (FeCl_3) كمصدر للحديد (Fe). وتعتمد هذه الطريقة في الرش على عدة عوامل منها:

- أنواع المواد الأولية .
- معدل الترسيب.
- درجة حرارة الركيزة.

إن الطريقة المتبعة لتشكل الأغشية الرقيقة هي ارتباط شوارد القصدير (Sn^{+4}) وشوارد الحديد (Fe^{+3}) مع شوارد الأكسجين الموجودة في الهواء يليه التوضع على سطح الركيزة الزجاجية والذي يعتمد على درجة حرارة الركيزة الزجاجية وهكذا تترسب الأغشية .

III. 1.2. التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis):

إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe) تم انجازه على مستوى مخبر استغلال وتنمين المصادر الطاقوية الصحراوية (V.T.R.S) بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، الشكل (III-1) يوضح المنظومة التي تم استعمالها لتحضير الأغشية.



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

بحيث يحوي التركيب على العناصر الأساسية التالية ولكل عنصر من هذه العناصر له وظيفته:

- ❖ حامل الركيزة: يحمل الركيزة و يعطي درجة الحرارة لتنشط التفاعل الكيميائي ويسخن بفعل جول.
 - ❖ مخزن المحلول: يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيزة.
 - ❖ ضاغط الهواء: يعمل على توليد الضغط الهوائي ليمر بالمحلول ليخرج على شكل رذاذ.
 - ❖ جهاز الرش: وبه يتم رش المحلول على الركيزة ويخرج على شكل حبيبات قطرها في حدود $5\mu\text{m}$ من فوهة جهاز الرش و تكون على بعد 10cm من حامل الركيزة.
 - ❖ منظم درجة الحرارة: يحافظ على درجة حرارة الركيزة.
- III.2.2. تحضير الأغشية الرقيقة:**

III. 2.2. 1. الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد القصدير النقي والمطعم بالحديد:

خلال هذا العمل هناك مجموعة من الشروط يجب ضبطها من أجل الحصول على شرائح SnO_2 ذات جودة ونوعية جيدة ومن هذه الشروط:

- ✓ درجة حرارة الركيزة تثبت في حدود 480°C .
- ✓ مصدر محلول القصدير هو $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.
- ✓ مصدر المادة المطعمة هو (FeCl_3) .
- ✓ حجم المحلول الابتدائي هو 50mL.
- ✓ تركيز المحلول يكون 0.44mol/L .

III. 2.2.2. تحضير الركائز الزجاجية:

استعملنا ركائز زجاجية من نوع (SlideCAT.NO.7101 MicroscopicGlass) ذات السمك (1.2 1mm) ومساحة (25.4×76.2mm²) ومن الضروري تنظيف الركائز الزجاجية والعمل ضمن جو معقم إن أمكن لتجنب تلوث المحلول وللتخلص من الشوائب، أما درجة الحرارة المثلى للركيزة من أجل ترسيب الأغشية النقية والمطعمة تكون كما ذكرنا سابقا في حدود (480°C)، حيث تختار الركيزة لتكون متلائمة مع الشريحة المرسبة، مثلا نختار نوع الزجاج المتوافق مع أكسيد القصدير في معامل التمدد الحراري، وهذا لخفض قمة الإجهادات في جهة التلامس (ركيزة-شريحة) [1].

III. 3.2.2. كيفية تنظيف الركائز الزجاجية:

تمر عملية التنظيف بمراحل عدة لضمان دقة التنظيف وما لذلك من اثر بالغ الأهمية في تركيب مادة الغشاء المحضر، لأن وجود الشوائب على سطح الركيزة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه، وهذه المراحل هي:

- غسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر.
- تعمير الركائز الزجاجية في بيشر يحتوي على الأسيتون لإزالة أي أثر على الركيزة.
- تجفيف الركائز الزجاجية باستخدام مجفف و تجنب اللمس المباشر للركيزة لعدم تلوئتها.



الشكل (III-2): الركائز الزجاجية المستخدمة في العمل التجريبي.

III. 4.2.2. تحضير المحلول للعينات النقية:

تم تحضير أكسيد القصدير لترسيبه كشرائح رقيقة انطلاقا من مركبين كلوريد القصدير SnCl₂ أو SnCl₄ [2]، نظرا لتكلفة العالية لـ SnCl₄ اخترنا SnCl₂ للقيام بالعمل التجريبي كما هو مبين في الشكل (III-3) حيث تم إذابة كتلة منه قدرها (m=5 g)، لتحضير محلول تركيزه المولاري C_M = 0.44 mol/l وحجمه V=50 ml تحصلنا عليها انطلاقا من العلاقة التالية:

من خلال التركيز المولاري وحجم المحلول الابتدائي يمكننا تحديد الكتلة المستخدمة من كلوريد القصدير SnCl₂ من خلال العلاقة التالية:

$$m_{\text{SnCl}_2} = M_{\text{SnCl}_2} \cdot C_M \cdot V \quad (1\text{-III})$$

حيث:

M: الكتلة المولية لكور القصدير الثنائي و تساوي 225.64 g/mol .

و V الحجم المستعمل يعطى بالعلاقة التالية:

$$V = (17\text{ml}) \text{H}_2\text{O} + (33\text{ ml}) \text{CH}_3\text{OH} \quad (2\text{-III})$$

مع إضافة قطرات من حمض كلور الماء (HCl) من أجل تسريع التفاعل، ثم يحرك محلول كلوريد القصدير على محرك مغناطيسي، وبالتالي يكون هذا المحلول غني بشوارد Sn^{+4} .

الشكل (3-III): مادة كلوريد القصدير ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

5.2.2.III. تحضير المحلول للعينات المطعمة:

تتعدد تطعيم طبقة أكسيد القصدير بعدد كبير من العناصر مثل الفلور (F) والأنتيموان (Sb)، حيث ساهمت في تقديم مجموعة من التحسينات في الخصائص الضوئية والكهربائية^[3]، وهو الأمر الذي دفع إلى إستعمال الحديد (Fe) كمادة مطعمة لمعرفة التأثير الذي يحدثه على خصائص أغشية أكسيد القصدير (SnO_2).

الشكل (4-III): مادة كلوريد الحديد ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

بهدف تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالحديد بحيث اخذنا كتلة قدرها (m=0.0594g) من كلوريد الحديد ذو كتلة مولية (M=270.30 g/mol) و من ثم إذابتها في الماء المقطر مرتين قصد تحضير محلول من شوارد الحديد (Fe³⁺) تركيزه المولاري (C_M=0.022 mol/l) وحجمه (V=10 ml).
بعد ذلك تم خلط المحلولين السابقين بخلاط مغناطيسي لضمان عدم وجود رواسب و استنتاج نسب التطعيم الذرية بالعلاقة التالية:

$$\frac{n_{Fe}}{n_{Sn}} = \frac{C_{Fe} \cdot V_{Fe}}{C_{Sn} \cdot V_{Sn}} = \text{at}(\%) \quad (3\text{-III})$$

الجدول (1-III): يوضح كميات المحاليل المستعملة لتكوين الأغشية.

نسبة التطعيم الذرية %	0	1.2	1.4	1.6	1.8	2
حجم محلول (Sn ⁴⁺)	5ml	5ml	5ml	5ml	5ml	5ml
حجم محلول (Fe ³⁺)	0ml	1.18ml	1.36 ml	1.59ml	1.77ml	2 ml

3.III. معاينة الأغشية الرقيقة :

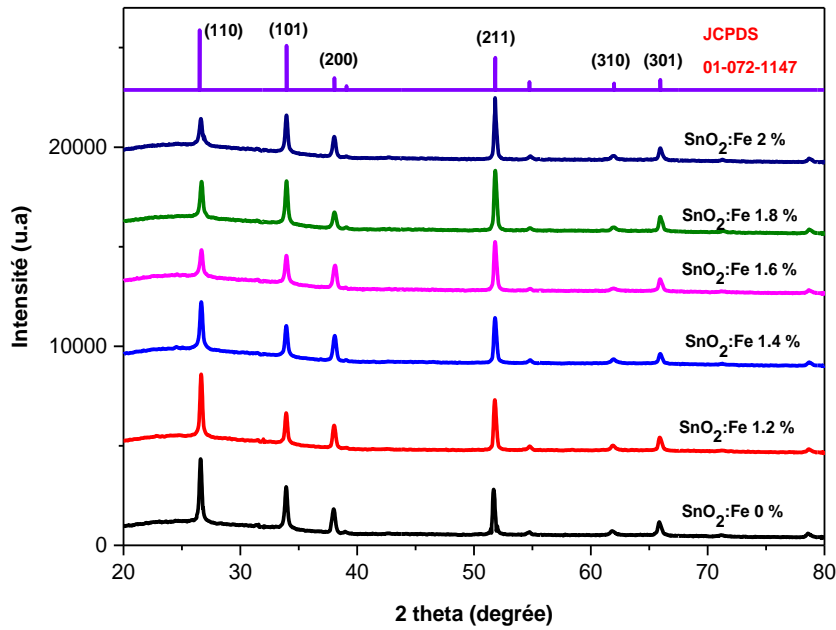
قصد التعرف على الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية للشرائح النقية والمطعمة المحضرة عرضت لعدة تقنيات :

1.3.III. الخصائص البنيوية :

1.1.3.III. انعراج الأشعة السينية (DRX):

لمعرفة الخصائص البنيوية لهذه الشرائح عرضناها للأشعة السينية (DRX) باستخدام D8Bruker يعمل عند (λ=1.5406Å / Cu-Kα) I=20 mA، V= 30kV الأغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم بالحديد بنسب مختلفة.

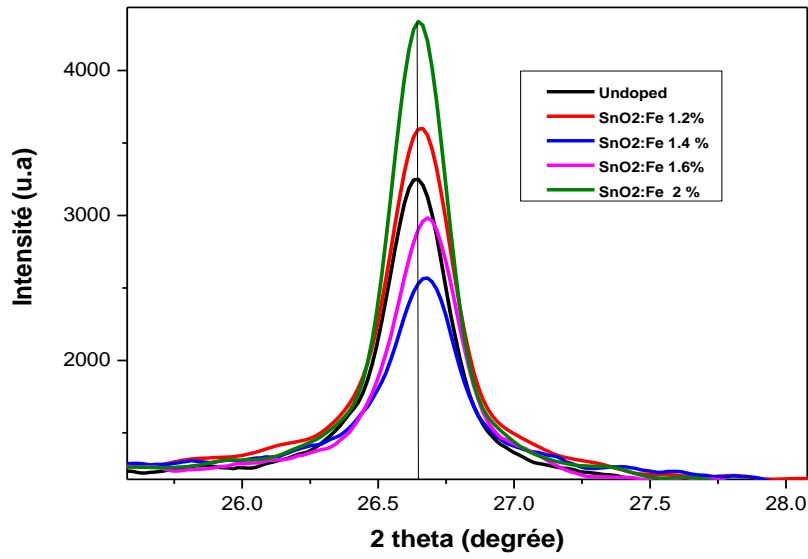
من خلال تحليل منحنيات طيف انعراج الأشعة السينية تحصلنا على الشكل (5.III) .



الشكل (III-5): أطياف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂: Fe)

القمم الموجودة في المنحنيات المتحصل عليها بطيف انعراج الأشعة السينية تتطابق مع الملف المرجعي لأكسيد القصدير (SnO₂) JCPDS card no.01-072-1147 (SnO₂) إذن الشرائح المتحصل عليها هي أكسيد القصدير، وتؤكد أن لها بنية روتيل رباعي مفصلي و يتبلور في الزمرة P42/mmm (number136).

هذه القمم عند الزوايا 2θ : 26.59°, 33.84°, 37.94°, 51.71°, 61.78° و 65.86°، هذا يدل على أن الشرائح المتحصل عليها متعددة التبلور (Polycrystalline) و موافقة للمستويات البلورية على التوالي: (110) (101) (200) (211) (310) (301). يظهر من منحنيات الأطياف وجود تفاوت في أطوال القمم، ففي حالة أكسيد القصدير النقي الاتجاه المفضل هو (110) يليه الاتجاه (211) مع ظهور قمم أخرى، أما عند التطعيم بالحديد بنسبة 1.2% و 1.4% يبقى الاتجاه المفضل للنمو هو (110) يليه الاتجاه (211) بينما يلاحظ نقصان في شدة المتجه (101)، وعند 1.6% يتغير الاتجاه المفضل للنمو ويصبح (211) ثم يليه (110) ويلاحظ نقصان في شدة كل من القمم (110) (101)، بينما عند نسبة التطعيم 1.8% يبقى الاتجاه المفضل للنمو هو (211) مع زيادة في شدة المتجهات (101) و (110) (211)، أما عند التطعيم 2% يبقى الاتجاه المفضل للنمو (211) مع نقصان في شدة القمتين (110) (101) تظهر أيضا في كل من الشرائح النقية والمطعمة القمتين (200) (301) تقريبا بشدة ثابتة.



الشكل (6-III): تكبير للقمة الموافقة للزاوية $2\theta = 26.59^\circ$ لكل الأطياف.

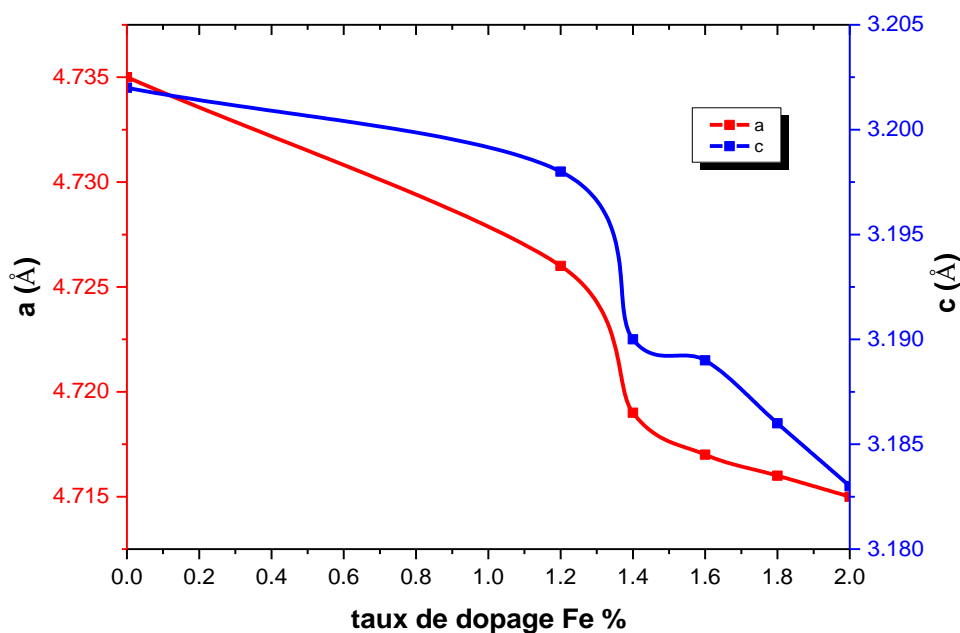
من خلال هذا المنحنى يظهر لنا انزياح الزوايا للقمة المطعمة بالنسبة للغير المطعمة هذا يدل على تأثير الحديد في الخلية الأساسية بالإجهاد في انكماشها وذلك لأن الإزاحة كانت بزيادة 2θ لأن الحديد قطره الأيوني أقل من القطر الأيوني للقصدير.

2.1.3.III. تحديد ثوابت الشبكة:

يتم حساب كل من ثوابت الشبكة ($a=b$) و (c) لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقي و المطعم بالحديد (Fe) وذلك باستخدام العلاقة التالية [2]:

$$\text{III-4)} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

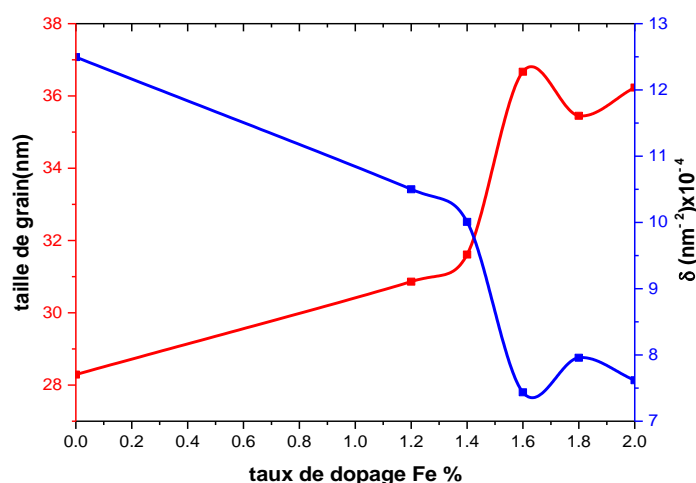
بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها في بطاقة (JCPDS) لأكسيد القصدير (SnO_2)، يلاحظ أن كل ثوابت الشبكة (a) و (c) مقارنة للقيم النظرية ($a_0=4.7370\text{Å}$ و $c_0=3.1850\text{Å}$)، حيث قيم a و c تتناقص بالنسبة لقيم ($a=b$) و (c) لأكسيد القصدير النقي كما يوضحه الشكل (6.III) وهو ما يعني أن الحديد (Fe) له تأثيرات على التركيب البلوري لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالحديد ($\text{Fe}:\text{SnO}_2$)، وأنه قد تم استبدال ذرة القصدير بذرة الحديد خلال التطعيم ($r_{\text{Fe}^{+3}}=0.63\text{Å}$ و $r_{\text{Sn}^{+4}}=0.71\text{Å}$)، حيث قيم a تتناقص من القيمة $a_0=4.735\text{Å}$ إلى القيمة $a_0=4.715\text{Å}$ وقيم c تتناقص من القيمة $c_0=3.202\text{Å}$ إلى $c_0=3.183\text{Å}$.



الشكل (7-III): قيم ثوابت الشبكة a و c بدلالة نسب التطعيم.

3.1.3.III. القد الحبيبي:

يبين الشكل (7.III) تغيرات القد الحبيبي (D) وكثافة العيوب الخطية (δ) بدلالة نسب التطعيم، حيث نلاحظ أن قيم القد الحبيبي تتزايد من 28.4 mn إلى أعلى قيمة 37 mn موافقة لنسبة التطعيم 1.6%، بينما قيم كثافة العيوب الخطية تتناقص من $10 \times 37 \text{ mn}^4$ إلى أدنى قيمة $10 \times 28 \text{ mn}^4$ موافقة لنسبة التطعيم 1.6%، وهذا يعني أن العلاقة بينهما هي علاقة عكسية فكلما انخفضت قيم العيوب داخل الهيكل البلوري للحبيبة زاد قدتها (D) والعكس صحيح.



الشكل (8-III): تغير القد الحبيبي وكثافة العيوب الخطية بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد

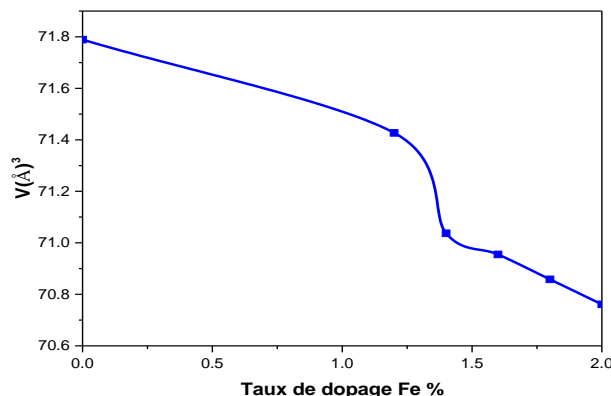
القصدير ($\text{SnO}_2: \text{Fe}$).

4.1.3.III. حجم الخلية الأساسية:

بحسب وفق العلاقة التالية :

$$V = a * b * c$$

الشكل (9-III) يبين لنا تغيرات حجم الخلية الأساسية لأوكسيد القصدير النقي والمطعم بالحديد. (5-III)



الشكل (9-III): يمثل تغيرات حجم الخلية الأساسية لأوكسيد القصدير النقي والمطعم بالحديد. نلاحظ من المنحنى أن حجم الخلية الأساسية يتناقص من $V=71.789(\text{Å})^3$ بالنسبة لشريحة أكسيد القصدير النقي إلى القيمة $V=70.761(\text{Å})^3$ و الجدول (2-III) يلخص ثوابت الشبكة المحسوبة سابقا و حجم الخلية الأساسية و كذلك الارتياب النسبي بين القيم النظرية و التجريبية الذي يعطى بالعلاقة (6-III) والتي تنطبق على كل من ϵ_{cc} و ϵ_{aa} :

$$\epsilon_{aa}(\%) = |a - a_0| * \frac{100}{a_0} \quad (6-III)$$

حيث:

a_n : القيمة النظرية.

a : القيمة التجريبية.

الجدول (2-III): ثوابت الشبكة و الارتياب النسبي لطبقات من (SnO₂: Fe).

Ech; SnO ₂ :Fe	D (nm)	$\delta (\text{nm}^{-2}) * 10^{-4}$	$a(\text{Å})$	Δa	C (Å)	Δc	$V(\text{Å})^3$
Undoped	28.29	12.49	4.735	0.002	3.202	0.017	71.789
Fe 1.2 %	30.86	10.50	4.726	0.011	3.198	0.013	71.427
Fe 1.4 %	31.61	10.00	4.719	0.018	3.190	0.005	71.037
Fe 1.6 %	36.67	7.43	4.717	0.02	3.189	0.004	70.955
Fe 1.8 %	35.45	7.95	4.716	0.021	3.186	0.001	70.858
Fe 2 %	36.23	7.61	4.715	0.022	3.183	0.002	70.761

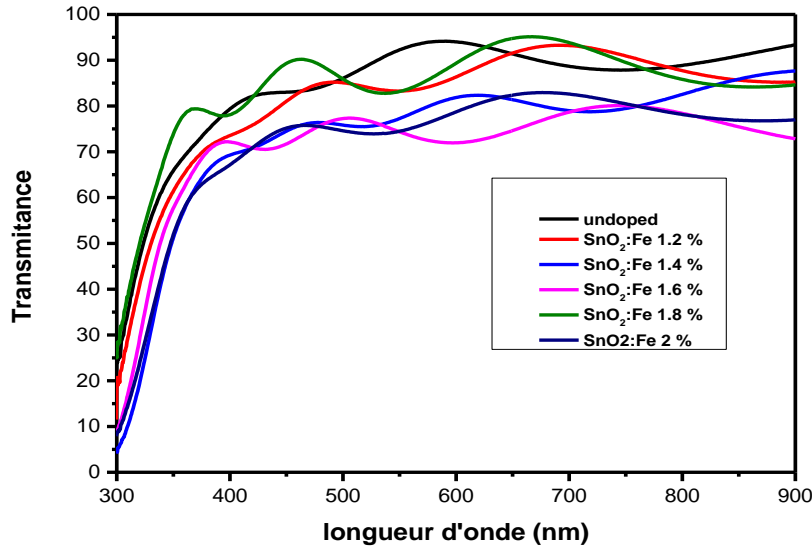
يمكن تلخيص أهم نتائج انعراج الأشعة السينية (DRX) من المسافة البلورية d_{hkl} والثابت الشبكة (a,c) بالإضافة إلى القد الحبيبي وكثافة العيوب الخطية في الجدول التالي :
الجدول(III-3):أهم نتائج انعراج الأشعة السينية (DRX).

$\delta \text{ (nm}^{-2}\text{)} * 10^{-4}$	D (nm)	a (Å)	c (Å)	hkl	2θ (°)	العينة
12.49	28.29	4.735	3.202	(110)	26.670	SnO ₂ :Fe (0%)
				(101)	33.944	
				(211)	51.816	
10.50	30.86	4.726	3.198	(110)	26.670	SnO ₂ :Fe (1.2 %)
				(101)	33.944	
				(211)	51.816	
10.00	31.61	4.719	3.190	(110)	26.670	SnO ₂ :Fe (1.4 %)
				(101)	33.944	
				(211)	51.816	
7.43	36.67	4.717	3.189	(110)	26.670	SnO ₂ :Fe (1.6 %)
				(101)	33.944	
				(211)	51.816	
7.95	35.45	4.716	3.186	(110)	26.670	SnO ₂ :Fe (1.8 %)
				(101)	33.944	
				(211)	51.816	
7.61	36.23	4.715	3.183	(110)	26.670	SnO ₂ :Fe (2%)
				(101)	33.944	
				(211)	51.816	

2.3.III. الخصائص الضوئية :

1.2.3.III. النفاذية (Transmittance) :

يبين الشكل (III-10) مجموعة من أطيف النفاذية بدلالة الطول الموجي ضمن الأطوال الموجية (900 nm-300) لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم والغير مطعم بالحديد بتركيز مختلفة (0-2)%. .



الشكل (III-10): طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂: Fe).

حيث من منحنيات اطيف النفاذية يتبين لنا أن أكسيد القصدير النقي والمطعم يمتلك نفاذية عالية تتراوح قيمتها في المجال المرئي بين [70-92%]، حيث أن قيم النفاذية للعينات المطعمة بنسب مختلفة تكون أقل من قيمة النفاذية للعينات الغير مطعمة ماعدا عند التطعيم بنسبة 1.8% فإن قيمة النفاذية للعينات المطعمة تكون أعلى من العينات النقية، وهذا راجع إلى أن سمك الشرائح المطعمة اكبر من سمك الشريحة النقية. وكذلك معامل الامتصاص α يزداد بزيادة نسبة التطعيم بالحديد.

2.3.III.2. تحديد السمك :

هناك عدة طرق وتقنيات تستعمل لتحديد السمك، وقد تم تحديد سمك الأغشية المحضرة انطلاقاً من قيم النفاذية لكل عينة وذلك باستخدام العلاقة التالية [5]:

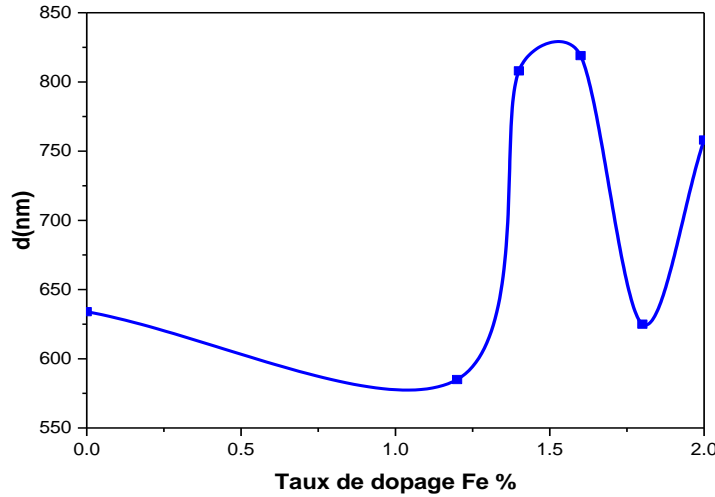
$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (7-III)$$

حيث :

n_2 و n_1 : قرينة الإنكسار للأغشية الموافقة لـ λ_2 و λ_1 على التوالي.

λ_2 و λ_1 : هي الطول الموجي لأعلى و أدنى قيمتان متتاليتان.

يعبر الشكل (III-11) عن تغيرات سمك الطبقة الرقيقة لتقنية الرش بالانحلال الحراري لأكسيد القصدير النقي والمطعم بالحديد، تشهد الطبقات الرقيقة المحضرة سمكا يتراوح من 585nm إلى 827nm، حيث أن أعلى قيمة للسمك تكون عند نسبة التطعيم 1,8 % مقارنة مع النسب الأخرى، وهذه المقادير تثبتتها أيضا أطياف النفاذية.



الشكل (III-11):تغيرات سمك الطبقة الرقيقة بدلالة نسب التطعيم.

والجدول (III-4):يبين قيم السمك المتحصل عليه لكل من الشرائح المطعمة والغير مطعمة بالحديد.

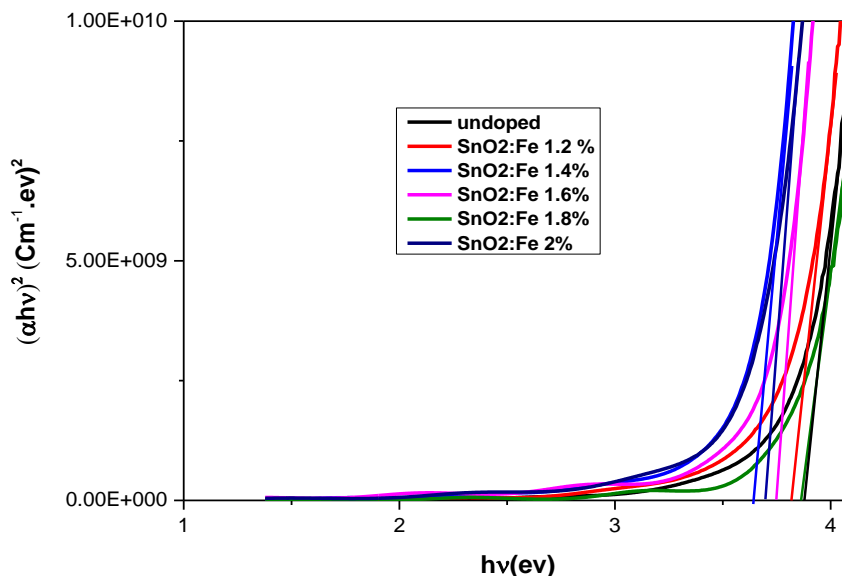
نسبة التطعيم الذرية (%)	السمك (nm)
0	634
1,2	585
1,4	808
1,6	819
1,8	623
2	758

III.3.2.3. الفاصل الطاقي (E_g):

يعرف الفاصل الطاقي بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل ، ويتم حساب الطاقة للإنتقالات الإلكترونية المسموحة للأغشية المحضرة، إنطلاقاً من رسم منحنى تغيرات $(\nu\alpha)^2$

بدلالة طاقة الفوتون (vh) ثم رسم المماس للجزء المستقيم من المنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون (vh) عند النقطة $(vh\alpha)^2 = 0$ فتمثل نقطة التقاطع هذه قيمة الفاصل الطاقي الممنوع المباشر

(E_g)^[3]، كما هو موضح في الشكل (12.III).



الشكل (12-III): قيم الفاصل الطاقي (E_g) لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂ : Fe).

يظهر من خلال منحنى $(vh\alpha)^2$ بدلالة (vh) لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂) النقي والمطعم بالحديد (Fe) أن قيم الفاصل الطاقي (E_g) تصل إلى (3,88eV)، أما الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالحديد (Fe) بنسب (1.2، 1.4، 1.6، 1.8 و 2) % فنلاحظ زيادة عند (1.8) % تصل إلى (3,86eV)، أما عند النسبتين (1.4 و 2) % فهناك تناقص يصل إلى (3, 65eV 3, 69eV)، ثم نلاحظ زيادة خلال النسب (1.2، 1.6، 1.8) % وذلك بتأثرها بنسبة التطعيم ويفسر الزيادة في قيمة الفاصل الطاقي نتيجة تواجد الفجوات التي تنشأ مستويات مانحة نتيجة التطعيم ويكون قريب جدا من عصابة النقل فتكفي درجة حرارة الغرفة العادية لرفع الإلكترونات لعصابة النقل فيمتلئ أذناها لتزداد قيمة الفاصل الطاقي (E_g)، هذا الإنزياح يسمى بفعل Burstien-Moss^[4]، بينما النقصان في الفاصل الطاقي للعينات الموافقة للنسب (2 و 1.4) فيفسر بأنه تم تشكيل مستويات قريبة من عصابة التكافؤ مما يؤدي إلى نقصان الفاصل الطاقي E_g يسمى ذلك بفعل Roth، الجدول (III 5) والشكل (12.III) يوضحا قيم الفاصل الطاقي.

الجدول (5-III): قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها.

الفاصل الطاقي (E_g) (eV)	نسبة التطعيم (SnO ₂ : Fe) (%)
3,88	0
3,82	1,2
3,65	1,4
3,75	1,6
3,86	1,8

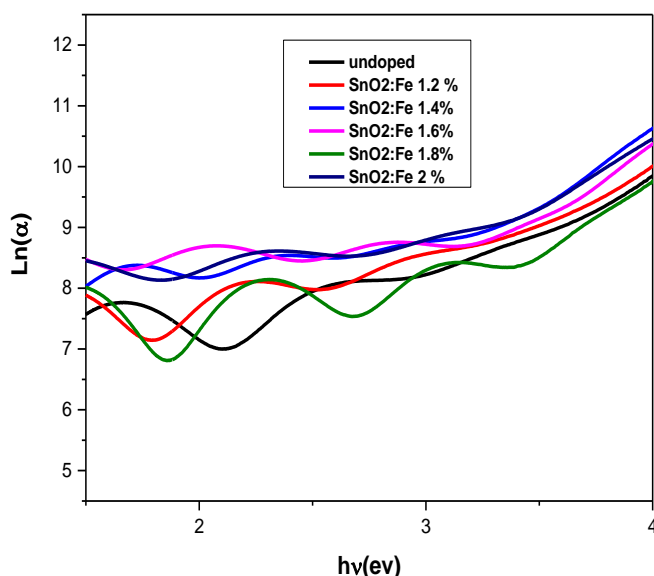
3,69	2
------	---

4.2.3.III. طاقة أورباخ (E_u):

هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، وتتعلق بطيف الإمتصاص وفق العلاقة [5]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot e^{\frac{hv}{E_u}} \quad (8-III)$$

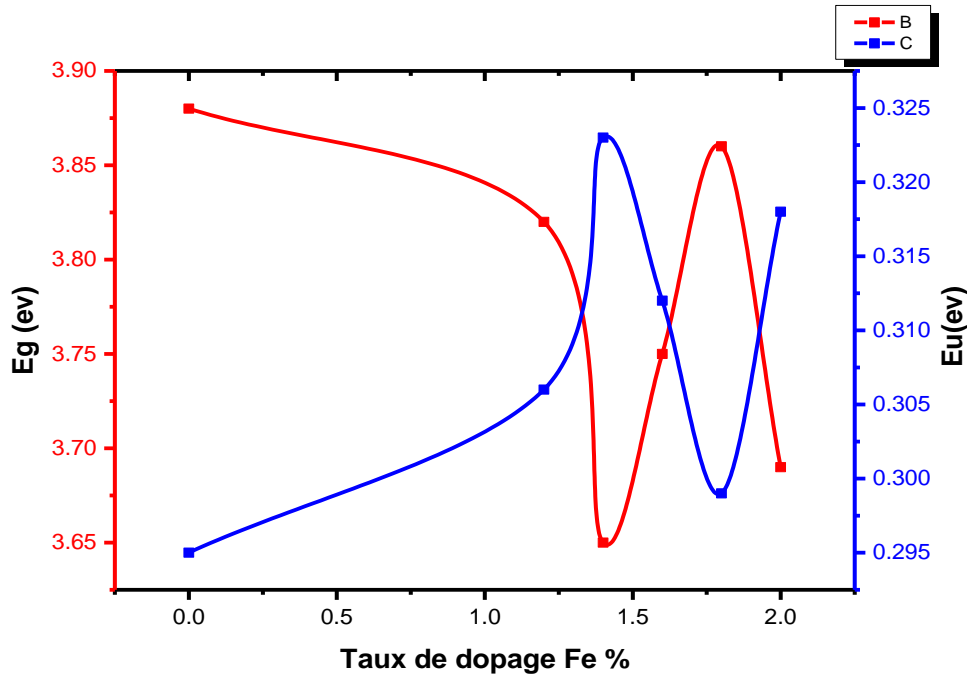
يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u) من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$)، مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ (E_u)، أما قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe) بنسب (2-1,2%) أنظر الجدول (6-III). ومن خلاله يتضح أن طاقة أورباخ تتزايد مع تزايد نسب التطعيم (0-1,4%)، ثم تتناقص بعد النسبة (1,4%) وبعدها تتزايد عند النسبة (2%).



الشكل (III-13): قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2 : \text{Fe}$).

الجدول (6-III) : قيم طاقة أورباخ المتحصل عليها.

نسبة التطعيم الذرية (%)	0	1,2	1,4	1,6	1,8	2
طاقة أورباخ (E_u) (eV)	0,295	0,306	0,323	0,312	0,299	0,318



الشكل (III-14): رسم تخطيطي لقيم الفاصل الطاقى و طاقة أورباخ لأغشية

أكسيد القصدير (SnO₂:Fe).

يتضح لنا من الشكل (III.14) : قيم الفاصل الطاقى وقيم طاقة أورباخ متناسبتان عكسيا .

III.3.3 الخصائص الكهربائية :

III.3.3.1 المقاومة السطحية (R_{sh}) :

مكننا تقنية المسابر الأربعة من الحصول على قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂) النقي والمطعم بالحديد بالنسب التالية (1,2 - 1,4 - 1,6 - 1,8 - 2) % كما يوضح الجدول 7- (III) إنطلاقا من العلاقة التالية [6] :

$$\frac{U}{I} = K \cdot \frac{\rho}{d} \quad (9-III)$$

حيث أن: النسبة $\frac{\rho}{d}$ تمثل المقاومة السطحية (R_{sh}) ومنه يمكن كتابة عبارته من الشكل :

$$R_{sh} = \frac{1}{K} \cdot \frac{U}{I} \quad (10-III)$$

$$K = \frac{\ln 2}{\pi} \quad (11-III)$$

معامل تصحيح قيمته 4,53236 : $\frac{1}{K}$

الجدول (III 7) : ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات المقاومة السطحية (R_{sh}) لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) والمطعم بنسب مختلفة من الحديد .

R_{sh} (Ω)	نسبة التطعيم (%)
34,44	0
50,36	1,2
64	1,4
79	1,6
102	1,8
160	2

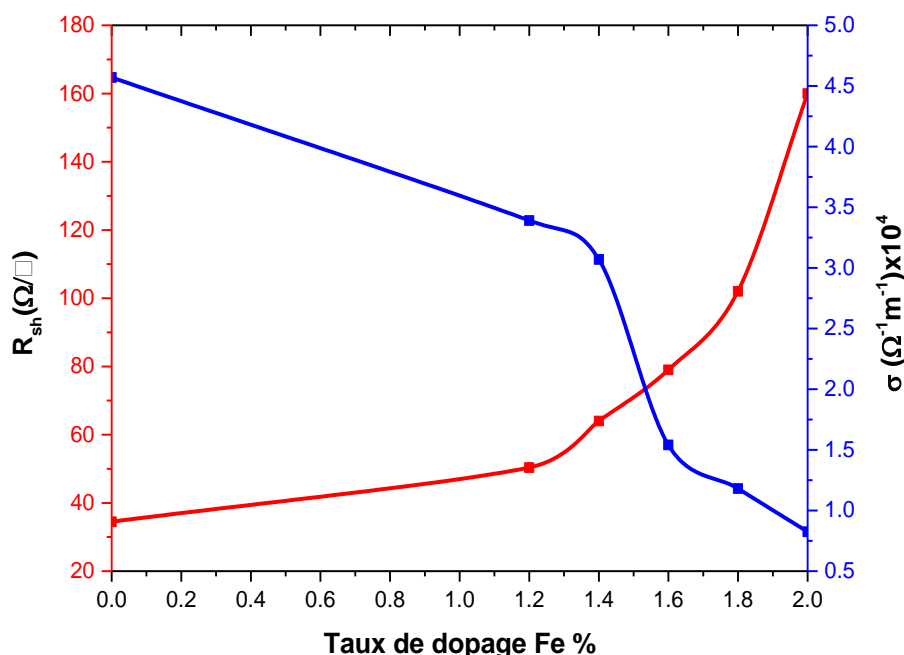
نلاحظ من الجدول (III 7) أنه كلما زادت نسب التطعيم زادت قيم المقاومة السطحية R_{sh} .

III.2.3.3. الناقلية الكهربائية (σ) :

تعتبر الناقلية أحد أهم الخصائص الكهربائية ويمكن التعبير عنها إنطلاقاً من قيم كل من المقاومة السطحية (R_{sh}) والسمك (d) بالعلاقة التالية :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_{sh} \cdot d} \quad (12-III)$$

من العبارة (12-III) يتضح أن الناقلية الكهربائية تتناقص بزيادة المقاومة السطحية ، عندئذ يمكن إختصار الزيادة في قيمة المقاومة السطحية بزيادة نسب التطعيم من 0% إلى 2 % وهذا لكون الحديد يساهم بفجوات عند استبداله مكان القصدير .



الشكل (III-15): تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_{sh}) بدلالة نسب التطعيم لأغشية

أكسيد القصدير ($SnO_2 : Fe$).

من خلال الشكل يتبين أن المقاومة السطحية والناقلية متناسبتان عكسياً.

4.III. الخلاصة:

تطرقنا في هذا الفصل على تقنية الرش بالانحلال الحراري، وكذلك شروط التجربة المناسبة، كما تعرفنا على طريقة حساب الكتل للمتفاعلات من أجل تحضير المحلول لترسيب الشرائح بالتركيبة المطلوبة، كما تعرفنا أيضاً على أن أكسيد القصدير يملك بنية متعددة التبلور رباعي الزوايا، والتغير في ثوابت الشبكة يعود إلى تأثيرها بالحديد نتيجة التطعيم، مع ملاحظة أن أكسيد القصدير النقي والمطعم يملك نفاذية عالية في المجال المرئي تقريباً (من 70 إلى 92 %)، كما شهد الفاصل الطاقوي وطاقة أوريباخ تغيراً تبعاً لنسب التطعيم بالحديد (Fe)، يلي ذلك زيادة في قيم المقاومة السطحية نتيجة استبدال القصدير (SnO_2) بالحديد (Fe)، ومن خلال تحديدها لخصائص هذه العينات تبين لنا أن التطعيم يؤثر سلباً وإيجاباً على هذه الخصائص أي أن التطعيم ليس دائماً يحسن من الخواص الكهربائية.

مراجع الفصل الثالث

مراجع باللغة الأجنبية :

- [1] A.Benhaoua, A. Rahal ,B. Benhaoua,M.Jalaci,"Effect of fluorine doping the structural,optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic ",Superlattices and Microstructures 70 (2014)61-69.
- [3] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., 8-10 (1972) 569.
- [4] E. Burstein, Phys. Rev. 93 (1954) 632.
- [5] A.Benhaoua,"Caractérisation des couches minces de SnO₂ Elaboré par spray ultrasonique Utilisées Dans les Cellules Solaires, thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, pp(36), 2016.
- [6] Jérôme Garnier," Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et Conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovolta", Arts et Métiers Paris Tech, French, (2009).

مراجع باللغة العربية:

- [2] ف. خلفاوي، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO₂)المطعمة بالكوبالت (Co) ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2018.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

شهدت تطبيقات الأغشية الرقيقة تقدماً ملحوظاً في ميدان الصناعة وخاصة مجال الإلكترونيات، وهذا من خلال تتالي الدراسات والأبحاث على هذه المواد، ويعود الفضل إلى الخصائص البنيوية والضوئية الجيدة والمميزة التي تتمتع بها هذه الطبقات من جهة، إضافة إلى تعدد تقنيات الترسيب المستعملة من جهة أخرى.

لقد ساهم هذا العمل بتقديم طرح لمجموعة من المعلومات حول أغشية رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) النقي والمطعم بالحديد (Fe) بنسب مختلفة (0، 1.2، 1.4، 1.6، 1.8، 2) % على ركائز زجاجية اعتماداً على تقنية الرش بالانحلال الحراري تحت درجة حرارة 480°C ، حيث احتوى محلول الرش ذو التركيز (0.44 mol/l) على محلول كلوريد القصدير ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) كمصدر للقصدير (Sn) ومحلول كلوريد الحديد (FeCl_3) كمصدر للحديد (Fe) بنفس التركيز المولي السابق وقد تمت دراسة أثر التطعيم بالحديد للخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للأغشية المحضرة.

أظهرت النتائج التي قدمها إنعراج الأشعة السينية (DRX) أن هذه الأغشية المحضرة تتمتع ببنية متعددة التبلور رباعي الزوايا (Polycrystalline)، تمثل القمة ذات الشدة الأعظمية (110) الاتجاه المفضل لنمو البلورات في شريحة أكسيد القصدير النقي والشريحتين المطعمتين بالحديد بنسبة 1.2% و 1.4% أما بالنسبة للشرائح المطعمة بنسب تفوق 1.4% عندها يتخذ الاتجاه المفضل للنمو (211) توجد اتجاهات أخرى تنمو بها البلورات لكن باحتمال أقل، كما تبين أن النقصان الحاصل في قيم ثوابت الشبكة البلورية a و c يعود إلى أن شوارد القصدير (Sn^{+4}) استبدلت بشوارد الحديد (Fe^{+3}) حيث ($r_{\text{Sn}^{+4}}=0.71\text{Å}$ و $r_{\text{Fe}^{+3}}=0.63\text{Å}$).

تمت دراسة الخصائص الضوئية للأغشية من خلال منحني طيف النفاذية الناتج من مطياف ضوئي (UV-Visible) الذي يعطي قيم النفاذية بدلالة الطول الموجي بحيث تتميز الشرائح بنفاذية عالية في المجال المرئي (300-900 nm) في هذا المجال في حدود 92% تبدي قيم النفاذية زيادة في الشفافية تبعاً لزيادة نسب التطعيم وهو ما يعني أن شوارد الحديد (Fe^{+3}) ساهمت بروابط شاغرة أي أنها عملت كمعالج للعيوب البلورية، كما سمحت بمعرفة التغيرات التي عرفها الفاصل الطاقى (E_g)، التي تكون إما نتيجة مساهمة الحديد (Fe) وفقاً لازاحة Burstien-Moss أو بالنقصان نتيجة Roth، كما وجد أيضاً أن قيم طاقة أورباخ للأغشية النقية تكون في حدود 0.295 eV وعند التطعيم تتراوح قيمتها 0.295-0.323 eV أي أن طاقة أورباخ تزداد بزيادة التطعيم.

لدراسة الخصائص الكهربائية استعملت تقنية المسابر الأربعة (Four-point probe) والتي مكنت من الحصول على مقاومة سطحية للأغشية الغير مطعمة قيمتها 34.44Ω تزداد مع الزيادة في نسب التطعيم

حتى تصل إلى 160Ω عند نسبة (2%) وهذا راجع للفجوات التي يحدثها الحديد(Fe) عند استبداله مع القصدير(Sn).

نستنتج مما سبق أن تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) بالحديد(Fe) بنسب مختلفة لا يعمل على

تحسين الخصائص الضوئية والكهربائية بحيث تقل الشفافية والناقلية الكهربائية بالتطعيم ومنه لا يمكن استعمال شرائح أكسيد القصدير المطعم بالحديد كقطب شفاف ناقل في الخلايا الشمسية.

إن الأمر لا يتوقف عند هذا الحد بل يتعداه، يمكن العمل على تقديم نتائج أفضل واستعمال تقنيات جديدة للتعرف على التأثير الذي يبديه الحديد(Fe) كمطعم لأكسيد القصدير (SnO_2)، وإحداث تغييرات مختلفة كالعامل على التغير في درجة الحرارة عند تركيز معين أو التغير في زمن الترسيب أو استعمال تراكيز أقل وأخرى أكبر أو تغير عنصر التطعيم أو تغير نسب التطعيم بالحديد من 2% إلى 2.5% بحيث نرى أن لكل عامل من العوامل السابقة يمكن أن يكون موضوعاً للبحث مما يساهم في الحصول على نتائج جيدة.

المخلص:

تضمن هذا العمل دراسة الخصائص البنيوية، الكهربائية والضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد القصدير النقي (SnO_2) والمطعم بالحديد (Fe) بنسب مختلفة (1.2، 1.4، 1.6، 1.8 و 2%)، وذلك انطلاقاً من كلوريد القصدير (SnCl_2) وكلوريد الحديد (FeCl_3) يتم ترسيب المحلول على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة 480°C لمدة 3 دقائق من خلال تقنية الرش بالانحلال الحراري، بينت نتائج انعراج الأشعة السينية (DRX) أن الأغشية المحضرة لأكسيد القصدير المطعم بالحديد ذات بنية متعدد التبلور رباعي الزوايا وتأخذ الاتجاه المفضل (110) بالنسبة لأكسيد القصدير النقي والمطعم بـ 1.2% و 1.4%، بينما يكون الاتجاه المفضل (211) عند التطعيم بنسبة من 1.6% إلى 2%، أبدت النفاذية الضوئية من 74% إلى 92%، أما المقاومة السطحية فقد شهدت ارتفاعاً من $34.44\ \Omega$ إلى $164.85\ \Omega$ عند نسبة 2%، تتغير قيم الفاصل الطاقى (E_g) وفقاً لنسب التطعيم بالحديد ليأخذ القيم من $3.86\ \text{eV}$ إلى $3.695\ \text{eV}$.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، أكسيد القصدير (SnO_2)، الحديد (Fe)، التطعيم، تقنية الرش بالانحلال الحراري، انعراج الأشعة السينية (DRX).

Abstract :

This work included studying the structural, electrical and optical properties of thin films of pure tin oxide (SnO_2) and inoculated with iron (Fe) in different proportion (1.2, 1.4, 1.6, 1.8 and 2)%. Based on tin chloride (SnCl_2) and iron chloride (FeCl_3), the solution is deposited on glass substrates at a temperature of 480°C for 3 minutes through the pyrolysis spray technique, X-ray diffraction results showed that the prepared films of iron-galvanized tin oxide have a quadrangular polycrystalline structure and take the preferred direction (110) with respect to pure and grafted tin oxide with 1.2% and 1.4%, while the preferred direction (211) when grafting at a ratio of 1.6% to 2%. The optical transmittance showed from 74% to 92%, while the surface resistance witnessed an increase from 34.44 to 164.85 at 2%, the optical band gap (E_g) is changing in the rate of iron vaccination to take the values from 3.69 eV to 3.86 eV.

Keywords : thin films, tin oxide (SnO_2), iron (Fe), the doping, pyrolysis spray, X-ray diffraction.