



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



رقم الترتيب :

جامعة الشهيد "حمة لخضر" - الوادي-

رقم التسلسل :

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع و طاقة

من إعداد : قادي شفاء - قادي بشرى

الموضوع :

الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم

بالكوبالت (CO) و تطبيقاتها

نوقشت يوم: 2020/06/23

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة :

رئيسا

أستاذ محاضر أ

ضيف الله مصباح

مناقشا

أستاذ محاضر ب

غوقالي مبروك

مؤطرا

أستاذ محاضر ب

بن حوة عثمان

الموسم الجامعي : 2020 /2019

الإهداء

إلى التي حملتني وهنا على وهن، وقاسمت وتألمت لألمي، إلى من رعنتني بعطفها
وحنانها وسمعت طربج الليل من أجلي، إلى أول كلمة نطقت بها شفتاي

" أمي الحبيبة "

إلى الذي عمل وكد وجد فقاس ثم تلج حتى وصلت إلى هدفي هذا، إلى
المصباح الذي لا يبخل إمدادي بالعلم والنور، إلى من أضاء لي ظلمة الجهل وأنار لي

" أخي المهندس عبد القادر "

إلى كل أفراد عائلتي كبيرا وصغيرا، أدام الله محبتكم في قلبي ومحبتني في
قلوبكم.

✓ هفاء

إلى التي حملتني وهنا على وهن، وقاسمت وتألمت لألمي، إلى من رعنتني بعطفها
وحنانها وسمعت طربج الليل من أجلي، إلى أول كلمة نطقت بها شفتاي

" أمي الحبيبة "

إلى الذي عمل وكد وجد فقاس ثم تلج حتى وصلت إلى هدفي هذا، إلى
المصباح الذي لا يبخل إمدادي بالعلم والنور، إلى من أضاء لي ظلمة الجهل وأنار لي

" أبي العزيز أطال الله في عمره "

إلى كل أفراد عائلتي كبيرا وصغيرا، أدام الله محبتكم في قلبي ومحبتني في
قلوبكم.

✓ بشري

شكر وعرفان

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله، بحداية

الحمد والشكر لله سبحانه وتعالى على توفيقنا لإتمام هذا العمل.

نتقدم ببالح الشكر والتقدير إلى الأستاذ **"بن حوه عثمان"** على

مجهوداته التي كان لها الأثر البالغ في ما وصلنا إليه. كما نتقدم بالشكر

والتقدير إلى الأستاذ **"رجال عاشور"** على تعاونه معنا وكل المسؤولين على

مخبر **"VTRS"** على التجهيزات والمعدات التجريبية ومخبر الكيمياء

المساهم معنا في هذا العمل. كما نشكر أعضاء اللجنة المناقشة كل من

الأستاذ المحترم **"ضيفه الله مصباح"** رئيسا و الأستاذ المحترم **"عوقالي"**

مبروك" مناقشا على قبولهم مناقشة و تقييم عملنا هذا.

في الأخير لا يسعنا إلا أن نشكر كل من كان له الفضل من قريب أو بعيد

في إنجاز عملنا.

فهرس المحتويات

VII	قائمة الأشكال
IX	قائمة الجداول
X	قائمة الرموز
2	المقدمة العامة
4	مراجع المقدمة العامة
الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة	
6	1.I تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
7	2.I خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
8	1.2.I الخصائص الضوئية
8	1.1.2.I معامل النفاذية (T)
8	2.1.2.I معامل الإنعكاس (R)
8	3.1.2.I الإمتصاصية (A)
9	4.1.2.I معامل الإمتصاصية (α)
12	2.2.I الخصائص الكهربائية
13	1.2.2.I عرض الفاصل الطاقى (E_g)
13	2.2.2.I الناقلية الكهربائية (σ)
14	3.2.2.I المقاومة السطحية (R_{sh})
14	4.2.2.I الحركية الشحنية (الحركية الكهربائية)
16	3.I الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية والمطعمة
16	1.3.I الحالة الذاتية
16	2.3.I الحالة المطعمة
17	1.2.3.I التطعيم من نوع (n)

17.....	2.2.3.I التطعيم من نوع (p)
19.....	4.I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة
20.....	5.I أكسيد القصدير (SnO_2)
20.....	1.5.I الخصائص البنيوية لأكسيد القصدير (SnO_2)
20.....	2.5.I الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير (SnO_2)
21.....	3.5.I الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير (SnO_2)
22.....	4.5.I الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير (SnO_2)
22.....	1.4.5.I الفاصل الطاقى لأكسيد القصدير (SnO_2)
23.....	5.5.I تطبيقات أكسيد القصدير (SnO_2)
24.....	6.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co)
26.....	الخلاصة
27.....	مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

31.....	1.II الطبقات الرقيقة
31.....	1.1.II مفهوم الطبقات الرقيقة
32.....	2.1.II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة
32.....	3.1.II آلية نمو الطبقات الرقيقة
32.....	4.1.II مراحل نمو الطبقات الرقيقة
35.....	2.II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة
36.....	1.2.II الطرائق الفيزيائية
36.....	2.2.II الطرائق الكيميائية
40.....	3.II معايير إختيار تقنية الترسيب المناسبة
41.....	4.II طرق المعاينة
41.....	1.4.II الخصائص البنيوية
41.....	1.1.4.II إنحراف الأشعة السينية (XRD)
42.....	2.1.4.II مبدأ عمل تقنية إنعراج الأشعة السينية
42.....	3.1.4.II قانون براغ

43.....	4.1.4.II المعلومات البلورية
45.....	2.4.II الخصائص الضوئية
45.....	1.2.4.II مطيافية فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis)
48.....	2.2.4.II مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)
50.....	3.4.II الخصائص الكهربائية
50.....	1.3.4.II تقنية المسابر الأربعة
51.....	2.3.4.II فعل هول
52.....	الخلاصة
53.....	مراجع الفصل الثاني
الفصل الثالث: التركيب التجريبي وتحديد خصائص الشرائح المحضرة	
58.....	1.III ترسيب الأغشية بتقنية الرش بالإنحلال الحراري
58.....	1.1.III تحضير الأغشية الرقيقة
59.....	1.1.1.III تحضير الركائز الزجاجية
59.....	2.1.1.III تحضير المحلول للعينات الغير مطعمة
60.....	3.1.1.III تحضير المحلول للعينات المطعمة
62.....	4.1.1.III التركيب التجريبي للرش بالإنحلال الحراري (Spray Pyrolysis)
63.....	2.III الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة
63.....	1.2.III إنعراج الأشعة السينية (XRD)
65.....	2.2.III تحديد ثوابت الشبكة البلورية
66.....	3.2.III حجم الخلية الأساسية
67.....	4.2.III القد الحبيبي
70.....	3.III الخصائص الضوئية
70.....	1.3.III النفاذية (Transmittance)
71.....	2.3.III الفاصل الطاقى (E_g)
72.....	3.3.III طاقة أورباخ (E_u)
74.....	4.3.III تحديد السمك
75.....	4.III الخصائص الكهربائية
75.....	1.4.III المقاومة السطحية (R_{sh})

76.....	2.4.III الناقلية الكهربائية
77.....	الخلاصة
78.....	مراجع الفصل الثالث
80.....	الخاتمة عامة

قائمة الأشكال

الفصل الأول : الأكاسيد الناقلة الشفافة

- الشكل (1.I) : مخطط توضيحي لحزم الطاقة عند 0 K لكل من ناقل، شبه ناقل و عازل.....6
- الشكل (2.I) : طيف النفاذية والانعكاسية والإمتصاصية بدلالة الطول الموجي لأكسيد ناقل شفاف.....10
- الشكل (3.I) : المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).....16
- الشكل (4.I) : تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b).....19
- الشكل (5.I) : تطبيقات (TCO).....19
- الشكل (6.I) : الخلية الأساسية لأكسيد القصدير.....20
- الشكل (7.I) : الفاصل الطاقى لأكسيد القصدير (SnO_2).....22
- الشكل (8.I) : رسم تخطيطي يوضح الإنتقالات المباشرة وغير مباشرة في أشباه النواقل.....23
- الشكل (9.I) : رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز CO_2 يعتمد على أغشية أكسيد القصدير.....23
- الشكل (10.I) : الهيكل الأساسي للخلية الشمسية.....24
- الشكل (11.I) : عينة من معدن الكوبالت (Co).....25

الفصل الثاني : طرق الترسيب والمعاينة

- الشكل (1.II) : رسم تخطيطي لمرحلة التنوي لتشكيل شريحة رقيقة.....33
- الشكل (2.II) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام بين النوى.....33
- الشكل (3.II) : رسم تخطيطي لنمو الطبقة الرقيقة.....34
- الشكل (4.II) : رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو لطبقة رقيقة.....34
- الشكل (5.II) : مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.....35
- الشكل (6.II) : رسم توضيحي لتقنية الإقتلاع بالليزر.....36
- الشكل (7.II) : رسم تخطيطي لطريقة الترسيب بواسطة الغمس و دوران الركيزة.....37
- الشكل (8.II) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري.....39
- الشكل (9.II) : حالات الترسيب المختلفة إعتقادا على حجم القطرة المكونة.....40
- الشكل (10.II) : رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ.....43
- الشكل (11.II) : رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية (XRD).....44
- الشكل (12.II) : جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD).....45

- 46..... الشكل (13.II) : رسم تخطيطي لمطياف (UV-VIS).....
- 47..... الشكل (14.II) : المطيافية فوق البنفسجية المرئية (UV-VIS).....
- 49..... الشكل (15.II) : إمتصاص الأشعة تحت الحمراء.....
- 49..... الشكل (16.II) : رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء.....
- 50..... الشكل (17.II) : تركيبية تقنية المسابر الأربعة (Four –point probe).....
- 51..... الشكل (18.II) : التركيب التجريبي المستعمل في قياس " فعل هول".....
- 52..... الشكل (19.II) : رسم توضيحي لفعل هول.....

الفصل الثالث : التركيب التجريبي و تحديد خصائص الشرائح المحضرة

- 59..... الشكل (1.III) : الركائز الزجاجية المستخدمة.....
- 60..... الشكل (2.III) : مادة كلوريد القصدير ($\text{SnCl}_2:2\text{H}_2\text{O}$).....
- 61..... الشكل (3.III) : مادة كلوريد الكوبالت ($\text{CoCl}_2:6\text{H}_2\text{O}$).....
- 62..... الشكل (4.III) : التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية الإنحلال الحراري ".....
- 64..... الشكل (5.III) : طيف إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقي والمطعم.....
- 65..... الشكل (6.III) : تغيرات قيم ثابتي الشبكة (a) و (c) بدلالة نسب التطعيم.....
- 66..... الشكل (7.III) : تغيرات قيمة حجم الخلية الأساسية بدلالة نسب التطعيم.....
- 67..... الشكل (8.III) : تغيرات قيم متوسط القد الحبيبي (D_{moy}) بدلالة نسب التطعيم.....
- 68..... الشكل (9.III) : تغير قد الحبيبية وكثافة العيوب بدلالة نسب التطعيم لأغشية ($\text{SnO}_2:\text{Co}$).....
- 70..... الشكل (10.III) : طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2:\text{Co}$).....
- 71..... الشكل (11.III) : قيم الفاصل الطاقى (E_g) لأغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2:\text{Co}$).....
- 73..... الشكل (12.III) : قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2:\text{Co}$).....
- 73..... الشكل (13.III) : رسم تخطيطي لقيم الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ لأغشية ($\text{SnO}_2:\text{Co}$).....
- 75..... الشكل (14.III) : تغيرات سمك الطبقة الرقيقة بدلالة نسب التطعيم.....
- 77..... الشكل (15.III) : تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_{sh}) لأغشية ($\text{SnO}_2:\text{Co}$).....

قائمة الجداول

الفصل الأول : الأكاسيد الناقلة الشفافة

- الجدول (1.I) : خصائص (TCO).....7
- الجدول (2.I) : جدول يبين قيم معامل الجودة لبعض TCO.....10
- الجدول (3.I) : عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).....13
- الجدول (4.I) : تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة.....18
- الجدول (5.I) : الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير (SnO_2).....21
- الجدول (6.I) : الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co).....25

الفصل الثاني : طرق الترسيب والمعاينة

- الجدول (1.II) : مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.....41

الفصل الثالث : التركيب التجريبي وتحديد خصائص الشرائح المحضرة

- الجدول (1.III) : يوضح كميات المحاليل المستعملة لتكوين الأغشية.....62
- الجدول (2.III) : ثوابت الشبكة والإرتياب النسبي لطبقات من (SnO_2 : Co).....67
- الجدول (3.III) : أهم نتائج إنعراج الأشعة السينية.....69
- الجدول (4.III) : قيم الفاصل الطاقوي المتحصل عليها.....72
- الجدول (5.III) : قيم طاقة أورباخ المتحصل عليها.....72
- الجدول (6.III) : قيم السمك المتحصل عليها.....74
- الجدول (7.III) : ملخص نتائج قياسات المقاومة السطحية (R_{sh}) بتقنية المسابر الأربعة.....76

قائمة الرموز

الحروف الاتينية

الفاصل الطاقي [eV].	E_g
الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون [C].	q
كثافة حاملات الشحنة [cm^{-3}].	n_v
المقاومة السطحية [Ω].	R_{sh}
فرق الجهد [V].	V
شدة التيار [A].	I
التركيز الحرج [cm^{-3}].	n_c
نصف قطر بور الفعال للمادة [nm].	a_0^*
متوسط المسار الحر [m].	l
سرعة الإلكترون الحر [m/s].	V_f
النفذية [%].	T
الانعكاسية [%].	R
الإمتصاصية [%].	A
ثابت بلانك [J.s].	h
تركيز الإلكترونات الحرة [cm^{-3}].	n_e
سرعة الضوء [m/s].	C
الكتلة الفعالة لحوامل الشحنة [Kg].	m^*
قرينة الانكسار.	n
الفاصل الطاقي للمادة الأساسية [eV].	E_{g0}
مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي [eV].	ΔE_g

المتجه الموجي.	\vec{k}
المسافة الفاصلة بين مستويات الشبكة البلورية [nm].	d_{hkl}
القد الحبيبي [nm].	D
طول مسار الضوء العابر للعينة [cm].	l
سمك الطبقة الرقيقة [nm].	d
ثابت قوة الربط.	K
الحقل المغناطيسي [T].	B
قوة لورنتز [N].	\vec{F}
جهد هول [V].	V_H
معامل الإخماد.	K
طاقة أورباخ [eV].	E_u
الطاقة الضوئية [eV].	h ν
معامل هول.	R_H

الحروف اليونانية

حركية حاملات الشحنة [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹].	μ
المقاومية [Ω.cm].	ρ
الناقلية الكهربائية [Ω ⁻¹ cm ⁻¹].	σ
زمن الإسترخاء بين تصادمين [s].	τ
شدة الضوء الوارد.	ϕ_0
شدة الضوء النافذ.	ϕ_T
شدة الضوء المنعكس.	ϕ_R
شدة الضوء الممتص.	ϕ_A
معامل الإمتصاص [cm ⁻¹].	α

λ	الطول الموجي [nm].
λ_p	الطول الموجي للبلازما [nm].
λ_{gap}	الطول الموجي للفواصل الطاقية [nm].
ϵ_1	سماحية الوسط.
ϵ_0	سماحية الفراغ.
ϵ_∞	السماحية عند الترددات المرتفعة.
β	قيمة منتصف عرض أعلى قمة.
μ_n	حركية الإلكترونات [$\text{cmV}^{-1}\text{s}^{-1}$].
μ_p	حركية الفجوات [$\text{cmV}^{-1}\text{s}^{-1}$].
ν	تردد الموجات الضوئية [s^{-1}].
θ	زاوية إنعرج الأشعة السينية [$^\circ$].
ω	نبضات البلازما [rad/s].

المؤشرات

C	الدرجة.
Sh	السطحية.
F	الحرارة.
hkl	قرائن ميلر.
gap	فاصل ضوئي.
U	أورباخ.
p	بلازما.
p	فجوات.

N إلكترونات.

الإختصارات

الأكاسيد الناقلة الشفافة.	TCO
عصابة النقل.	BC
عصابة التكافؤ.	BV
أكسيد القصدير.	SnO ₂
أكسيد القصدير المطعم بالكوبالت.	SnO ₂ :Co
إنعراج الأشعة السينية.	XRD
الفوق بنفسجية.	UV
المرئية.	VIS
إزاحة Burstein Moss.	BM
تحت الحمراء.	IR
قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة.	FWHM
الرش الحراري.	SP
البطاقة الدولية للقياسات.	JCPDS



المقدمة العامة

في مجال تطوير التنمية المستدامة للبشرية، توجه إهتمام الدراسات العلمية نحو تطوير قدرة العلم لتسهيل سبل المعرفة للمجتمع دون إلحاق الضرر بامتلاكات الأجيال القادمة، فبدأت تظهر أنواع جديدة من العلوم لإضفاء طابع السهولة في أسلوب الحياة الحديثة، من بينها علم النانو الذي أحدث ثورة في عالم الصناعة، حيث منح ميزات جديدة للمواد لم تكن معروفة سابقا^[1]. و لاقت الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) إهتمام كبير من طرف العلماء والباحثين وذلك على نطاق واسع من العلم والمعرفة، لما تتمتع به من خصائص ضوئية وكهربائية، حيث أن لها شفافية عالية في المجال المرئي و ناقلية جيدة جعلتها تستخدم في شتى الميادين ومن أهم تطبيقاتها : الخلايا الشمسية وكذلك مجال الإلكترونيات الدقيقة^[2]، وذلك للخصائص التي تتمتع بها الأكاسيد الناقلة الشفافة عن غيرها. ونظرا للأهمية البالغة لهذه الأكاسيد فقد تزايد النشاط العلمي في هذا المجال.

شهدت الأكاسيد الناقلة الشفافة إنطلاقتها منذ سنة 1907 من قبل العالم (Badeker) الذي لاحظ أول إزدواج بين خاصيتي الناقلية الكهربائية والشفافية الضوئية على طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم (Cdo) الذي تم تصنيعه^[3]، أما في سنة 1937 فقد تم ترسيب أكسيد القصدير (SnO_2) على طبقة رقيقة ليقدّم نقلة نوعية في علم الأكاسيد الناقلة الشفافة وترسيبها على شكل طبقات رقيقة لتحسين خصائصها الفيزيائية، الكيميائية و الضوئية^[4]، إن إختلاف أنواع المواد ومواصفاتها أوجد الحاجة الماسة لظهور عدة طرق تحضير تناسب خصائص هذه الأغشية ومجالات تطبيقاتها، ومن أجل هذا تم تطوير طرق ترسيب جديدة من بينها طريقة الرش فوق الصوتي والرش بالإنحلال الحراري، وفي سنة 1940 فقد إعتمدت طريقة الرش بالإنحلال الحراري في ترسيب أغشية رقيقة لكل من أكسيد القصدير (SnO_2) و أكسيد الأنديوم (In_2O_3).

تعد دراسة المواد المصنعة بشكل أغشية رقيقة إحدى الطرق المناسبة لمعرفة الكثير من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي، ويستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو عدة طبقات من ذرات المادة^[5,6]، ولا تزال هناك العديد من التطورات والتحسينات التي تعاصرها الأكاسيد الناقلة الشفافة كأغشية رقيقة يوما بعد آخر، و من بين أبرز هذه الأكاسيد وأكثرها شيوعا هو أكسيد القصدير (SnO_2) وأكسيد الزنك (ZnO).

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كمطعمات تسهم بشكل كبير و مهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة وإحداث تغييرات في البنية البلورية وأخرى على مستوى الناقلية الكهربائية، حيث قامت مجموعة من الدراسات على تطعيم (SnO_2) كونه من المواد المتاحة وسهلة الترسيب وذلك بعدة مواد من بينها^[7]:

- ❖ النيكل Ni.
- ❖ الحديد Fe.
- ❖ الليثيوم Li.
- ❖ الأنتيموان Sb.
- ❖ الكوبالت Co.

وأظهرت مجموعة 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 شفافيتها وتحسين ناقليتها الكهربائية [5].

الهدف الأساسي من تقديم هذا العمل هو معرفة تأثير تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) بذرات عنصر الكوبالت (Co) كشوائب بنسب ذرية مختلفة (1-5) %، عند ترسيب المحاليل الإبتدائية على شكل طبقات رقيقة بواسطة الرش بالإنحلال الحراري، ثم معرفة خصائصها البنيوية، الضوئية و الكهربائية. وقد نظمت طبيعة الدراسة حسب 3 فصول يمكن سردها كالتالي :

الفصل الأول :

تناول دراسة نظرية لأهم المعلومات والمفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وأبرز ما تتميز به، يلي ذلك تسليط الضوء على أكسيد القصدير (SnO_2) وخواصه المتعددة منها الفيزيائية، الضوئية والكهربائية، ثم إلقاء نظرة على الكوبالت (Co) وما يعرف عنه من ميزات وخواص.

الفصل الثاني :

إهتم بدراسة تعريفية لمفهوم الطبقات الرقيقة و مبدأ ترسيبها وآلية تشكلها والتعرف على طرق الترسيب الفيزيائية و الكيميائية المهمة منها، كما عمد إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول طرق المعاينة كالأشعة السينية والفوق بنفسجية - مرئية (UV-VIS) والأشعة تحت الحمراء والنقاط الأربعة وكذلك فعل هول.

الفصل الثالث :

يأتي ليكون بمثابة محصلة للعمل التجريبي وأهم ما تم إنجازه، فهو يضم النتائج والمناقشة القائمة حولها وبالتالي التحصل على مجموعة من الإستنتاجات المهمة حول ما يقدمه تطعيم الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) بالكوبالت (Co).

مراجع المقدمة العامة

- [1] ف. خلفاوي، " تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (Co)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمة لخضر، الوادي (2018).
- [2] ل. سقني، " تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2016).
- [3] K. Badeker, Ann Phys. (Leipzig)22 (1907) p. 749.
- [4] T.G. Bauer, Ann. Phys. (Paris),30 (1937) p. 433.
- [5] R. Ueda and J. B. Millin, "Crystal Growth and Characterization", Mc Graw- Hill, (1975).
- [6] O. S. Heavens, "The Film physics", Methuen Young Co. Ltd., (1970).
- [7] Syed Mansoor Ali Syed Tajammul Hussain Shahzad Abu Bakar, Jan Muhammad ,Naeem ur Rehman ,"Effect of doping on the Structural and Optical Properties of SnO_2 Thin Films fabricated by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition", University Islamabad, Pakistan ,(2013).

الفصل الأول

الأكاسيد الناقلة

الشفافة

تمهيد

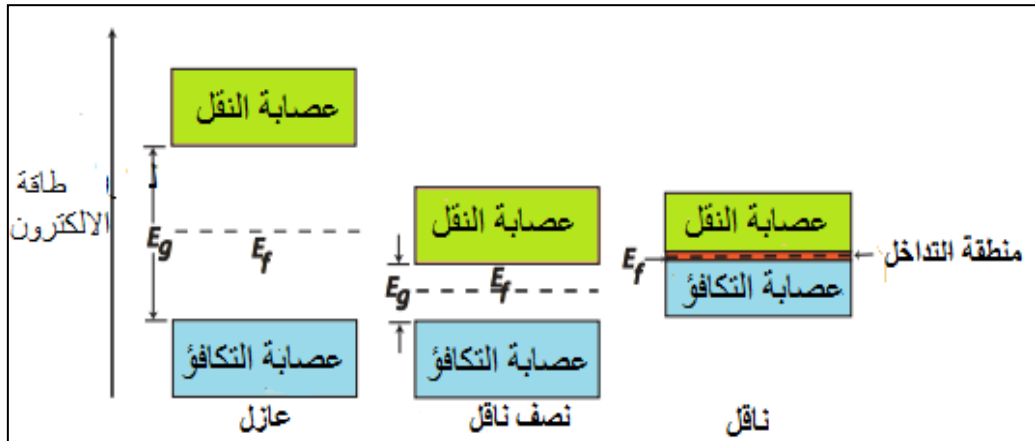
تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة خصائص وميزات جعلت منها مواد مثيرة للإهتمام وأساسا للبحث العلمي والتطبيقات التكنولوجية. فقد عملت على تطوير عدة مجالات منها مجال الخصائص الكهربائية والضوئية وكذلك البنيوية.

ويعد أكسيد القصدير (SnO_2) من أشهر هذه الأكاسيد وأكثرها توفرا، ويعود تقسيمه إلى المواد التي تتمتع بناقلية كهربائية جيدة وشفافية ضوئية عالية في المجال المرئي، وهو ما يجعله يشكل مكونا أساسيا في الصناعات الكهروضوئية. ويستخدم أساسا كناقل شفاف في المحفزات وأجهزة إستشعار الغاز ويملك مقاومة كهربائية منخفضة وفاصل طاقي كبير ($E_g=3,6 \text{ eV}$) ويمكن أيضا أن يستخدم كإلكترود في الخلايا الشمسية. ويستعمل كذلك كحماية للنوافذ التي تسمح بمرور الضوء والحفاظ على درجة الحرارة داخل وخارج المباني^[1].

وعلى هذا الأساس سنتناول في هذا الفصل مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ومعايير إختيارها وسنختص بالذكر أحد أنواعها وهو أكسيد القصدير (SnO_2) ودراسة خصائصه.

1.I تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

إنطلاقاً من نظرية عصابات الطاقة هناك ثلاثة حالات إلكترونية ممكنة للمادة الصلبة و ذلك حسب نقلها للتيار الكهربائي و هي : نواقل (معادن)، أشباه نواقل و عوازل. ففي النواقل يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC) و عصابة التكافؤ (BV) الذي يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات في حين أن لأشباه النواقل عصابة ممنوعة تفصل (BV) عن (BC) تسمى فجوة (gap) و يرمز لها بـ E_g حيث لا يمكن للإلكترونات أن تأخذ قيمها بل تحتاج إلى طاقة كافية لتتم من حزمة لأخرى، أما في حالة وجود فجوة أكبر من 5 eV يكون عازل لأنه حتى في درجة حرارة الغرفة تكون عصابة النقل فارغة^[3]، كما هو موضح في الشكل (1.I).



الشكل (1.I) : مخطط توضيحي لحزم الطاقة عند 0K لكل من ناقل، شبه ناقل و عازل^[4].

إن الأكاسيد الناقلة الشفافة والتي يطلق عليها (TCO) إختصاراً لـ (Transparent Conduction Oxide) هي عبارة عن أكاسيد معادن مكونة من ذرات معدن وذرات أكسجين ويرمز لها بـ M_xO_y حيث M تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و O الرمز الكيميائي للأكسجين و x ، y هما أعداد طبيعية، تكون أكاسيد معادن بسيطة والتي تحتوي على معدن واحد مثل (CuO , NiO , SnO_2) وأخرى مركبة تحتوي أكثر من معدن مثل ($BaTiO_3$, $Cdsb_2O_6$, $CdIn_2O_4$)^[1].

تمتلك عائلة الأكاسيد الناقلة الشفافة فائضا من الإلكترونات، هذا الفائض في الإلكترونات يكون نتيجة عيوب بنيوية سببها فراغات الأكسجين (Oxygène Vacances) الناتجة عن عدم التكافؤ الجزيئي (Non-stoichiomet) خلل ستكيومتري للأكسيد أو التطعيم بالمواد المناسبة^[2]. إن (TCO) تمتلك فاصل طاقي عالي ما يجعلها من أشباه النواقل المنحطة، وهو ما يعني أن مستوي فرمي يكون قريب من عصابة النقل (BC) أو حتى داخلها في حال ما كانت نسبة التطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) عالية. وهذا يشير إلى أن عصابة النقل تكون مليئة بالإلكترونات في درجة حرارة الغرفة، مما يجعل الـ (TCO) ناقلة إضافة إلى أنها تمتلك فاصل طاقي عالي يتراوح بين (3-4eV) مما يمنعها من إمتصاص فوتونات تملك طاقة أقل من الفاصل الطاقي، ما يجعلها شفافة للضوء المرئي^[1].

يساهم التطعيم بالمواد المختلفة في خلق ثغرات وشوائب مما يزيد في أعداد الإلكترونات الحرة وبالتالي ترتفع الناقلية لتصبح هذه المواد عبارة عن فلزات ضعيفة^[3].

2.I خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية وضوئية مهمة وهذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها والإستفادة منها، وذلك لشفافيتها العالية للضوء والناقلية الكهربائية الجيدة، وجميع هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بنوع تقنية الترسيب المتبعة فهي لا تتعلق بالتركيبية الكيميائية فقط^[5]. والجدول (1.I) يوضح ذلك.

الجدول (1.I) : خصائص (TCO)^[6].

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

1.2.I الخصائص الضوئية

وبالحديث على الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة فقد وجد أنها تتميز بشفافية عالية في المجال المرئي وتعرف الإنتقالات الضوئية بالنسبة بين شدة الضوء الوارد وشدة الضوء النافذة و تكون في المتوسط ($\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$)، كما و أن طيف الإمتصاص يسمح بإستخلاص كل من طيف النفاذية والإنعكاس^[8].

تتجسد الخصائص البصرية للمواد من قبل ثلاثة ظواهر أساسية التي هي : النفاذية، الإنعكاسية و الإمتصاصية، وتتميز هذه الظواهر بواسطة هذه المقادير النفاذية أو (معامل النفاذ T)، الإمتصاصية A (معامل الإمتصاص α) وكذلك الإنعكاسية أو (معامل الإنعكاس R)^[8].

1.1.2.I معامل النفاذية (T)

يعرف بالنسبة بين شدة الضوء النافذ (ϕ_T) عبر المادة وشدة الضوء الواردة على السطح المادة (ϕ_0)^[17].

$$T\% = 100 \cdot T \quad \text{و} \quad T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \quad (1.I)$$

والنفاذية (T) تعتمد على عوامل عدة منها سمك الشريحة، قرينة الإنكسار، والطول الموجي.

2.1.2.I معامل الإنعكاس (R)

يعبر عن شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى السطح (ϕ_R) بالنسبة لشدة الضوء الوارد على سطح المادة (ϕ_0)^[17].

$$R\% = 100 \cdot R \quad \text{و} \quad R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \quad (2.I)$$

3.1.2.I الإمتصاصية (A)

وتعرف أيضا أنها النسبة بين شدة الضوء الممتص (ϕ_A) وشدة الضوء الوارد على سطح المادة (ϕ_0)^[17].

$$A\% = 100 \cdot A \quad \text{و} \quad A = \frac{\phi_A}{\phi_0} \quad (3.I)$$

و يعطى قانون إنحفاظ التدفق بالشكل التالي :

$$\phi_0 = \phi_T + \phi_R + \phi_A \quad (4.I)$$

يمكن كتابتها كما يلي :

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

4.1.2.I معامل الإمتصاصية (α)

يمكن تحديد معامل الإمتصاص من علاقة (Beer-Lambert) التي تربط بين النفاذية، الإنعكاسية والإمتصاصية الضوئية، سمك الغشاء (d) و الذي توضحه المعادلة [17] :

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (6.I)$$

T : نفاذية أغشية (TCO).

R : إنعكاس أغشية (TCO).

α : معامل إمتصاص الأغشية.

يرتبط معامل الإمتصاص كذلك بمعامل الإخماد، فهو يعرف كثابت ضوئي مميز للأكاسيد الناقلة الشفافة، ويمكن حسابه بالعلاقة التالية [17] :

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

5.1.2.I معامل الجودة

هنا تتطلب الأكاسيد الناقلة الشفافة عدة تطبيقات منها النفاذية الضوئية والناقلية الكهربائية يجب أن يكونا عاليين، فالنفاذية المرتفعة تسمح بتوليد تيار كهربائي بواسطة الفوتونات الضوئية، بينما المقاومة السطحية المنخفضة (ناقلة كهربائية عالية) تعدل من مقاومة المواد للتيار، ويمكن أن يعطى معامل الجودة (ϕ_{TC}) بالعلاقة (8.I) كالتالي [4]:

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (8.I)$$

حيث:

T: النفاذية الضوئية.

R_s : المقاومة السطحية.

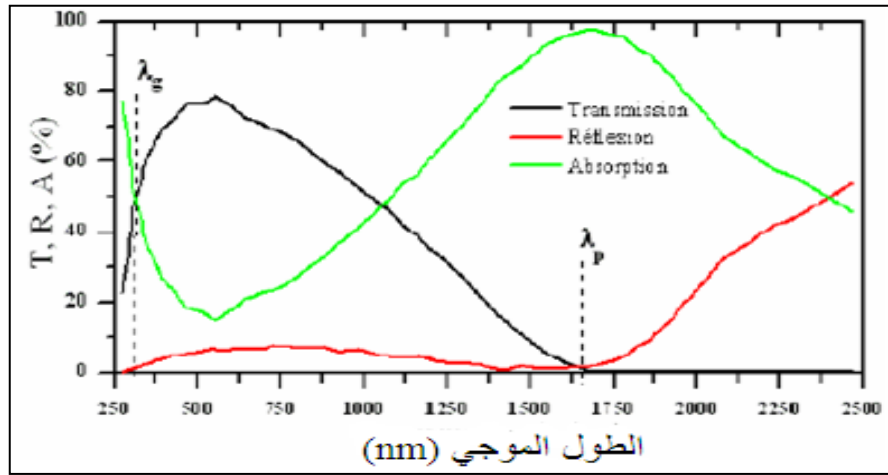
هذا المعامل إقترحه "G. HAACKE" عام 1976 م، الذي يربط بين الخصائص الكهروضوئية، كما قام بمقارنة مختلف الـ TCO اعتمادا على معامل الجودة الذي يمكن إختصار بعضها في الجدول (2.I) الموضح أسفله [4] :

الجدول (2.I) : جدول يبين قيم معامل الجودة لبعض TCO [4].

IZO	STO	BZO	FTO	ITO	AZO	FZO	TCO
0.2	0.4	2	3	4	5	7	معامل الجودة (Ω^{-1})

يلاحظ كذلك أن هناك ترابط كبير بين الخواص الكهربائية والضوئية بالنسبة للأكاسيد الناقلة الشفافة إنطلاقاً بما يعرف بإهتزاز البلازما، من خلال الشكل (2.I) الذي يمثل أطيف النفاذ (T)، الإنعكاس (R) والإمتصاص (A) بدلالة الطول الموجي (λ) بالنسبة لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالفلور (F) ذات السمك (1.14 nm)، وهذه الدراسة أجراها العالم

" E. Elongovan " ومساعديه، وذلك حسب الطولين λ_g و λ_p [18].



الشكل (2.I) : طيف النفاذية والإنعكاسية والإمتصاصية بدلالة الطول الموجي لأكسيد ناقل شفاف [8].

❖ إذا كان $\lambda < \lambda_g$: تتمثل هذه المنطقة في المجال الفوق بنفسجي للأطوال الموجية، تكون طاقة الفوتونات أكبر أو تساوي الفاصل الطاقي حيث تمتص الإلكترونات في عصابة التكافؤ هذه الطاقة و 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 الطاقى الضوئي بإستعمال العلاقة التالية [8،17]:

$$\alpha \approx (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (9.I)$$

حيث:

α : معامل الإمتصاص.

h : ثابت بلانك.

ν : تردد الموجات الضوئية.

E_g : عرض الفاصل الطاقى.

❖ إذا كانت $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$: يكون الأكسيد الناقل شفافا على طول المجال الذي يشتمل على الأطوال الموجية المرئية وتحت الحمراء القريبة و يلعب الأكسيد الناقل الشفاف دورا الغشاء الناقل مضاد للانعكاس [8،17].

❖ إذا كانت $\lambda \geq \lambda_p$: في مجال تحت الحمراء القريبة (فوق 1200 nm)، فالأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) لا تنقل الضوء بشكل كبير، وفي 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 [8،17]:

$$\lambda_p = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon - 1} \right)^{1/2} \lambda_0 \quad (10.I)$$

حيث:

ϵ : السماحية الكهربائية بالنسبة للقياس في المجال المرئي.

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

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

$$\nu_p = \left(\frac{n_e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*} \right) \quad (11.I)$$

والعلاقة بين الطول الموجي λ_p وتردد البلازما ν_p هي :

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\nu_p} \quad (12.I)$$

حيث :

c : سرعة الضوء .

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

$$\epsilon = (n - jk)^2 \quad (13.I)$$

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

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

❖ إذا كانت $\nu > \nu_p$ أو $\lambda < \lambda_p$: فإن الجزء التخلي يؤول إلى الصفر وكذلك إمتصاص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) يكون منخفض. ويمكن كتابة قرينة الإنكسار من الشكل الآتي [8,17] :

$$n = \sqrt{\epsilon_\infty \left(1 - \left(\sqrt{\frac{\omega_p}{\omega}} \right)^2 \right)} \quad (14.I)$$

حيث :

ϵ_∞ : السماحية عند الترددات المرتفعة.

ω_p, ω : هما تردد البلازما والقطع من أجل طول موجي معين.

2.2.I الخصائص الكهربائية

في عام 1970 بدأت عملية التطوير والإهتمام أكثر بالأكاسيد الناقلة الشفافة أين توجهت الأبحاث حول معرفة ما تتمتع به هذه المواد من خصائص كهربائية تجعلها مادة أساسية ضمن تكنولوجيات العصر الحديث ومن بين هذه الخصائص [4] .

❖ عرض الفاصل الطاقى (E_g).

❖ الناقلية الكهربائية $\sigma \Omega^{-1} \text{Cm}^{-1}$ وتعتبر نتيجة لكثافة حاملات الشحنة (n_v) في (Cm^3).

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

❖ الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (q).

1.2.2.I عرض الفاصل الطاقى (E_g)

تعرف الحزمة الممنوعة بأنها تلك الفراغ الفاصل بين عصاباتى التكافؤ (BV) والنقل (BC)، كما يمكن تقدير قيمتها باستخدام العلاقة التالية [27]:

$$E_g = E_c - E_v \quad (15.I)$$

حيث:

E_g : عرض الفاصل الطاقى.

E_c : أدنى طاقة لحزمة النقل.

E_v : أعلى طاقة لحزمة التكافؤ.

من خلال هذه العلاقة وجد أن الأكاسيد الناقلة الشفافة تتميز بفاصل طاقي ممنوع عريض تتراوح قيمته بين 3.01 eV و 4.6 eV [18]. كما وأن عرض الفواصل الطاقوية لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) تتغير وفقا للتقنيات التي تستخدم في ترسيبها [27]. كما هو مبين في الجدول (3.I).

الجدول (3.I): عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [18].

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

2.2.2.I الناقلية الكهربائية (σ)

تعد الناقلية (σ) أهم مقدار دال على الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة، كما تعطى وحدتها ($\Omega^{-1}Cm^{-1}$) ونظرا لظهور هذه المواد كأصناف نواقل من نوع n فإن ناقليتها تعطى بالعلاقة التالية [28].

$$\sigma = qn_v\mu = \frac{1}{\rho} \quad (16.I)$$

حيث :

q: الشحنة العنصرية للإلكترون.

n_v : كثافة حاملات الشحنة.

μ : حركية الشحنات.

بالإضافة إلى المقاومة (ρ) وهي عبارة عن مقلوب الناقلية ووحدتها (ΩCm).

3.2.2.I المقاومة السطحية (R_{sh})

تعتبر المقاومة السطحية (R_{sh}) ميزة كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، ويعبر عنها بوحدة الأوم (Ω) وتعرف بالنسبة بين المقاومة (ρ) و سمك الطبقة الرقيقة (d) وتسمى أيضا بالمقاومة مربع وتعطى عبارتها من الشكل التالي [6] :

$$R_{sh} = \frac{\rho}{d} \quad (17.I)$$

كما يمكن حسابها بالعلاقة التالية :

$$R_{sh} = 4.532 \left(\frac{V}{I} \right) \quad (18.I)$$

يعطى :

4.532 : معامل تصحيح.

V: فرق الجهد.

I: شدة التيار.

4.2.2.I الحركية الشحنية (الحركية الكهربائية)

تعتبر حركية حاملات الشحنة عن كمية متغيرة القيمة ولها تأثير على الناقلية الكهربائية، إن الزيادة في قيم هذه الكمية تساهم بشكل كبير في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO). تتعلق الحركية عموماً بانتشار حاملات الشحنة داخل المواد. والشكل (3.I) يوضح إنتشار حاملات الشحنة في المستويات الطاقوية للأكاسيد الناقلة الشفافة حيث الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة للتصادم، وبالتالي تقل الناقلية [6].

تحتاج المواد حتى تكون ناقلا كهربائيا جيدا إلى كثافة معينة من حوامل الشحنة الحرة (ثقوب، إلكترونات) تسمى التركيز الحرج n_c ، وباعتبار n هو تركيز حوامل الشحنة فإنه من أجل [9,10]:

$$\diamond n_c > n : \text{تعبر المادة عازلة.}$$

$$\diamond n_c < n : \text{تعبر المادة ناقلة.}$$

وبقصد تعريف التركيز الحرج n_c فإنه يستخدم معيار Mott الذي يعطى بالعلاقة التالية:

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

حيث :

$$a_0^* : \text{نصف قطر بور الفعال للمادة.}$$

ترتبط الناقلية الكهربائية دائما بانتقال حوامل الشحنة بين حزمي التكافؤ والنقل داخل بلورة المادة، لأن هذه الحوامل تكون فعالة بسبب حركتها ما يشكل ناقل غير متكافئ [6].

نتيجة لما ذكر سابقا تعد حركية حاملات الشحنة عاملا مؤثرا على الناقلية الكهربائية لـ (TCO)، والتي تعبر أساسا على إنتشار الحوامل في الشبكة البلورية للمادة، ويرمز للحركية الكهربائية بالرمز (μ)، مقاسة بوحدة (Cm^2 / Vs) وتكتب من العلاقة التالية [29]:

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} = \frac{ql}{m^* V_f} \quad (20.I)$$

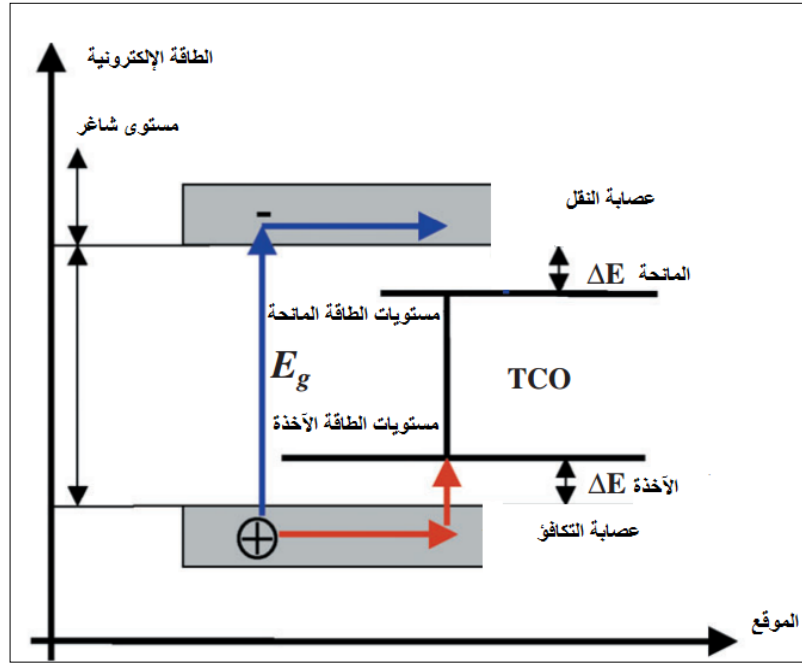
حيث :

$$\tau : \text{زمن الإسترخاء بين تصادمين.}$$

$$l : \text{متوسط المسار الحر.}$$

$$V_f : \text{سرعة الإلكترون الحر.}$$

$$m^* : \text{الكتلة الفعالة لحوامل الشحنة}$$



الشكل (3.I) : المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [7].

3.I الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية والمطعمة

1.3.I الحالة الذاتية

إن أشباه النواقل النقية والخالية من الشوائب تدعى أشباه النواقل الذاتية وفيها تكون عصابة التكافؤ مملوءة كلياً بالإلكترونات في حين تكون عصابة النقل فارغة كلياً من الإلكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق ولهذا تعد المواد الشبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة [20].

ومن جهة أخرى يكون الأكسيد الناقل الشفاف ذاتي أو نقي عندما يتحقق هذا التوازن $n_i = n = p$ الذي يمثل التركيز الذاتي، ومن أجل تحسين الناقلية الكهربائية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع (المانحات أو الآخذات) ونحصل على ناقلية من نوع p أو n [24]. وتتواجد الذرات الشائبة (المطعمة) في الشبكة البلورية بحالتين فإما أن تشغل المواقع الذرية لشبكة وتعرف عندئذ بالشوائب الإستبدالية، أو تلج بين المواقع الذرية وتعرف بالشوائب البينية [23].

2.3.I الحالة المطعمة

عندما تضاف نسب قليلة ومحدودة من الشوائب إلى بلورة شبه الناقل (TCO) تدعى هذه العملية بالتطعيم (Doping)، وتعرف كمية الشوائب المضافة بمستوى التطعيم، وأن هذه الشوائب تعمل على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقوي بين حزمتي التوصيل والتكافؤ، حيث شبه الناقل (TCO) المطعم يصنف إلى نوعين رئيسيين وذلك بحسب نوع الشوائب المضافة إليه [25]. وهناك نوعين من التطعيم.

1.2.3.I التطعيم من (نوع n)

أشباه النواقل من النوع n هي التي تكون فيها حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات و حاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة (Doner) إلى شبه ناقل نقي، وتكون الشوائب المانحة مستويات طاقة جديدة تقع تحت عصابة النقل مباشرة^[19].

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 (SnO_2) بالعناصر التالية : الفلور (F)، الأنتيمون (Sb)، النيوبيوم (Nb)، التنتالوم (Ta)، وكذلك بعض المعادن والمتمثلة في: النحاس (Cu)، الحديد (Fe)، الكوبالت (Co) والنيكل (Ni). حتى أكسيد الزنك الذي يطعم عموماً بالألمنيوم (Al) يمكن أن يطعم كذلك بالغالسيوم (Ga) والأنيديوم (In)^[16]. جميع المطعومات المذكورة سابقاً تعزز TCO شبه ناقل من نوع n حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوى في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل وزيادة التطعيم يؤدي إلى تطوير هذا المستوي وتداخله مع عصابة النقل بالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات تشارك في التوصيل ومنه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم^[26].

2.2.3.I التطعيم من (نوع p)

في أشباه النواقل تكون في هذا النوع حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات عكس ما هو عليه في النوع n من أشباه النواقل ويسمى هذا النوع بالنوع p وتكون الشوائب القابلة (Acceptor) مستويات طاقة جديدة ضمن الحزمة وعلى مسافة قريبة جداً من عصابة التكافؤ^[20].

تكون الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الأساسية من نوع (n) و بالتالي فإن التطعيم من نوع (p) للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بقي محل البحث ودراسة. 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 ألمنيوم الأزوت (Al-N) وكذلك الأزوت (N)^[17]. والجدول (4.I) يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الجدول (4.I) : تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة [26].

نوع الـ TCO	
نوع n	نوع p
ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In ₂ O ₃ : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO ₂ : Sb, As, P, F, Cl CdSb ₂ O ₆ :y	CuMO ₂ (M - Al, Ga, Sr, and Ln - lanthanides); in which Cu acts as dopant Or M ₂ O ₃ :Cu In ₂ O ₃ A: g - ZnO:(Ga and N) (codoped).

الشكل (4.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 [16].

$$E_v^0(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} \quad (21.I)$$

$$E_c^0(k) = E_{g0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} \quad (22.I)$$

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

$$\Delta E_g = E_{g0} - E_g \quad (23.I)$$

حيث :

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

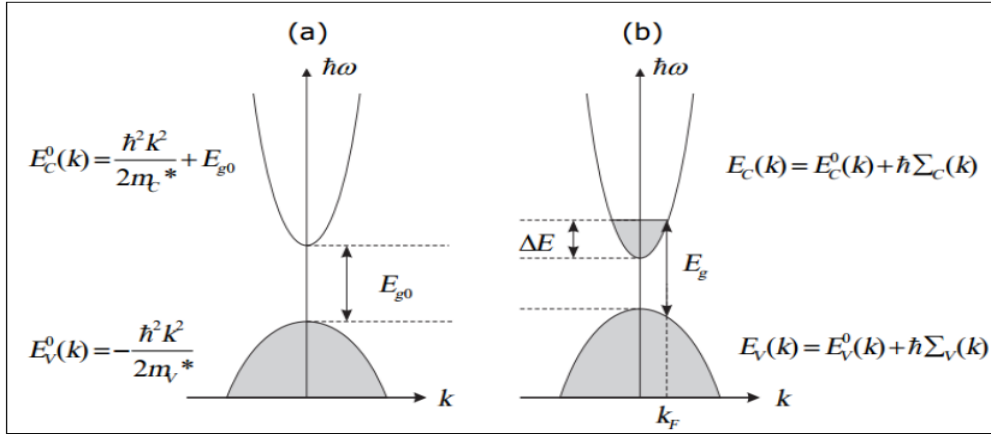
ΔE_g : مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقى (مقدار موجب) ناتج عن فعل Burstein-Moss [15].

وتعطى قيمة ΔE_g وفقاً لنظرية Burstein-Moss كالتالى [16] :

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3n_e \pi^2)^{-2/3}} \quad (24.I)$$

حيث :

n_e : تركيز حاملات الشحنة (Cm^{-3}).



الشكل (4.I) : تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) [8].

4.I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة

تستعمل (TCO) على نطاق واسع وفي عدة مجالات ومن بين تطبيقاتها [3] :

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



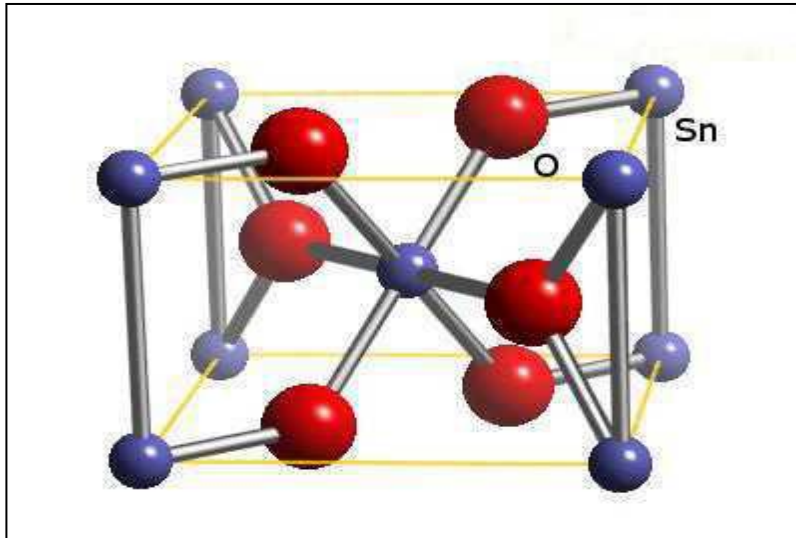
الشكل (5.I) : تطبيقات (TCO) [33].

5.I أكسيد القصدير (SnO_2)

أكسيد القصدير عبارة عن أحد أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع n ، يتواجد هذا الأكسيد في الطبيعة على شكل حجر قصدير معدني، كما أنه يتصف بعدم قابليته للذوبان في الماء ويصعب إذابته في الأحماض أو القلويات، لكنه يتشكل بسهولة مع الهيدروكسيل القلوي ^[1]، كما يتمتع بصلابه ميكانيكية ومقاومة درجات الحرارة العالية، ويعتبر أكسيد القصدير وهو في حالته الحجمية عازل، ولكنه يصبح شبه ناقل عندما يترسب على شكل غشاء رقيق، يحدث هذا التغيير من العازل إلى شبه ناقل نتيجة الانحراف عن التكافؤ عند تحضير الأكسيد ^[21].

1.5.I الخصائص البنيوية لأكسيد القصدير (SnO_2)

في الضغط الجوي العادي يمتلك أكسيد القصدير طوراً واحداً مستقر ^[12] يسمى عندها حجر القصدير. وهويملك بنية مفصلية (Rutile) رباعية الزوايا ذات الزمرة الفضائية $P4_2/mnm$ ، 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 أيونات (Sn^{+4}) تقع على رؤوس مثلث متساوي الساقين ^[1]. وتعطى قيم نصف القطر الأيوني للكاتيون Sn^{+4} و الأنيون O^{-2} على التوالي 0.071nm و 0.14nm . توجد مجموعة أخرى من الأكاسيد المعدنية التي تمتلك نفس هذه البنية مثل: TiO_2 , PbO_2 , TaO_2 , TeO_2 و RuO_2 . يظهر الشكل (6.I) الخلية الأساسية لأكسيد القصدير (SnO_2)، حيث تشكل ذرات القصدير (Sn) سداسي ويمثل الأوكسجين الجوار الأقرب ^[11].



الشكل (6.I) : الخلية الأساسية لأكسيد القصدير ^[4].

2.5.I الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير (SnO_2)

يتميز أكسيد القصدير النقي بكونه عازلاً في شكله المتكافئ، لكن في حالة عدم التكافؤ فإنه يصبح نصف ناقل من نوع n ، فتركيز حوامل الشحنة الحرة المتمثلة في الإلكترونات تكون في المجال

cm^{-3} [10¹⁹-10²⁰] ناتجة أساسا من شواغر الأكسجين داخل بنيتها، كما يمكن تحسين السلوك الكهربائي لـ (SnO₂) عن طريق التطعيم بإدخال شوائب بديلة لشوارد (Sn⁺⁴) أو (O⁻²)^[4].

3.5.I الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير (SnO₂)

يعد أكسيد القصدير حامل كيميائيا وصلب ميكانيكيا^[13]، وحسب نظرية Jarsebski^[13] فإن أكسيد القصدير (SnO₂) يملك شفافية ضوئية عالية في المجال المرئي، ولكونه يملك بنية غير مكعبة فهذا يعني أنه أكثر إستقرارا، ويكون عازلا كهربائيا في درجة حرارة الغرفة، والجدول (5.I) يبين أهم هذه الخصائص.

الجدول (5.I) : الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير (SnO₂)^[1].

خصائص أكسيد القصدير (SnO ₂)	
الإسم المعدني	حجر القصدير
الصيغة الكيميائية	SnO ₂
البنية البلورية	رباعي الزوايا
الزمرة الفضائية	P42/mnm
ثوابت الشبكة البلورية	a = 4.74 Å/c= 3.19 Å
الكتلة المولية	150.69 g/mol
المظهر	صلب بلوري
اللون	أبيض أو رمادي
نقطة الإنصهار	1500-1630 C°
نقطة الغليان	1800-1900 C°
الفاصل الطاقي	Eg = 3.6 Ev
الكثافة	6.90 g/cm ³
الذوبان في الماء	غير قابل للذوبان (قابل للذوبان في حمض الكبريتيك المركز)

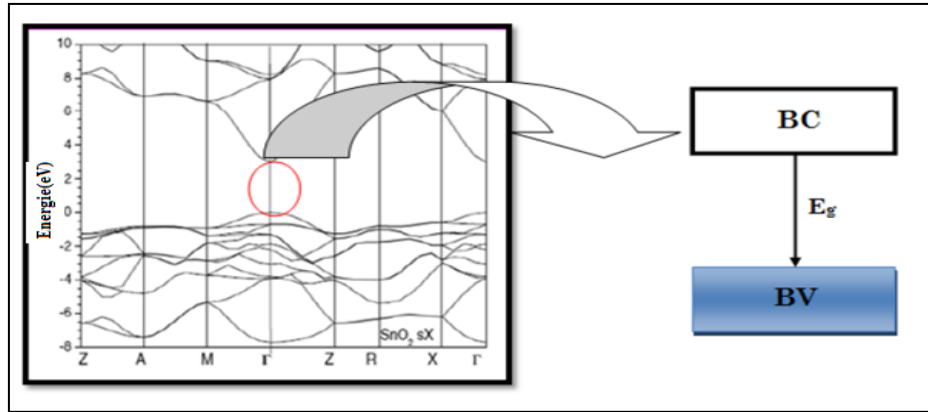
4.5.I الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير (SnO_2)

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

إذا كان أكسيد القصدير (SnO_2) على شكل جسيمات نانوية فإن الفاصل الطاقى يتغير بين 3.5 eV و 4.1) أما في حال كان (SnO_2) على شكل أغشية (طبقات) رقيقة فإن الفاصل الطاقى يساوي إلى (3.8 eV) ويكون مادة ذو شفافية جيدة في مجال الضوء المرئي [1].

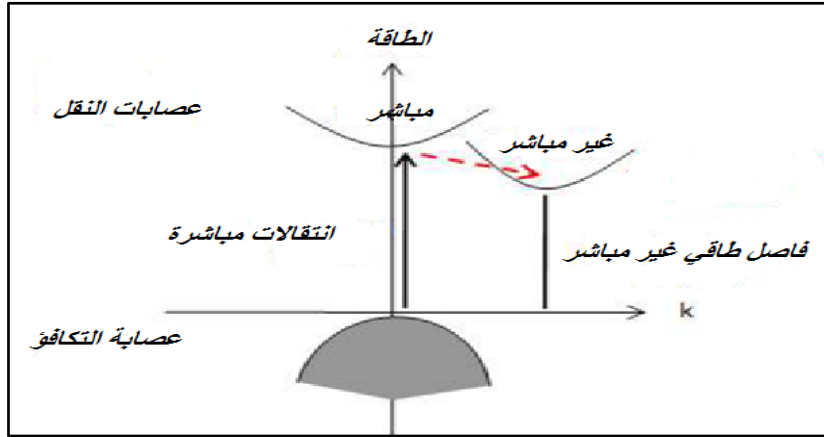
1.4.5.I الفاصل الطاقى لأكسيد القصدير (SnO_2)

إن لأغشية أكسيد القصدير فاصل طاقى مباشر يتراوح بين 3.6 eV و 4.2) وهذا الإختلاف ناتج عن الطريقة المستخدمة في الترسيب ويرتبط بوضعية القيم القصوى لعصابة التكافؤ والقيم الدنيا لعصابة النقل التي تكون على نفس محور الشعاع (\vec{k}) الذي يمثل شعاع الموجة في منطقة برييلوان [30]، والشكل (7.I) يوضح الفاصل الطاقى لأكسيد القصدير.



الشكل (7.I) : الفاصل الطاقى لأكسيد القصدير (SnO_2) [30].

إن مفهوم الفاصل الطاقى المباشر أو الغير مباشر (يعرف أيضا بالعصابة الممنوعة)، يعطى كما يلي في حال ما إذا كانت كل من عصابة النقل والتكافؤ توافقان نفس المتجه الموجى (\vec{k}) فإن إنتقال الإلكترونات يكون عمودي ويعرف عندها بالفواصل الطاقوى المباشر، أما إذا كانت القيم الدنيا لعصابة النقل تتزاح بحيث تختلف عن القيم القصوى لعصابة التكافؤ يكون عندها الإنتقال غير مباشر، إذا يمكن القول أن أكسيد القصدير يملك فاصل طاقى مباشر [14].



الشكل (8.I) : رسم تخطيطي يوضح الإنتقالات المباشرة والغير مباشرة في أشباه النواقل [1].

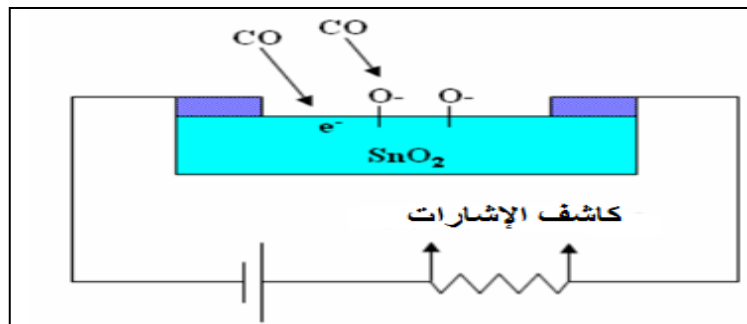
5.5.I تطبيقات أكسيد القصدير (SnO_2)

على الرغم من أن أكسيد القصدير (SnO_2) يعد أكثر إستقرارا وله أهمية تكنولوجية، وكذلك توجد أكاسيد أخرى (SnO و Sn_3O_4) لكنها تعتبر غير معروفة بشكل واسع.

إن بنية العصابة تنشأ تشنت أعلى عصابة التكافؤ SnO بالمقارنة مع SnO_2 . من ناحية أخرى فإن الأغشية الرقيقة لترانزسترات يتم فيها دمج أكسيد القصدير SnO . ومع ذلك تظل هناك حاجة ماسة لأشباه النواقل من نوع (p) ذات فاصل طاقي كبير وحركية عالية وذلك بغية تطوير CMOS المكافئة للإلكترونيات الشفافة.

أكسيد القصدير يعد أول أنصاف النواقل من حيث التسويق و يستخدم في عدة مجالات إما أن يكون على شكل مساحيق أو شرائح رقيقة فيمكن إستخدامه في التطبيقات التالية [1].

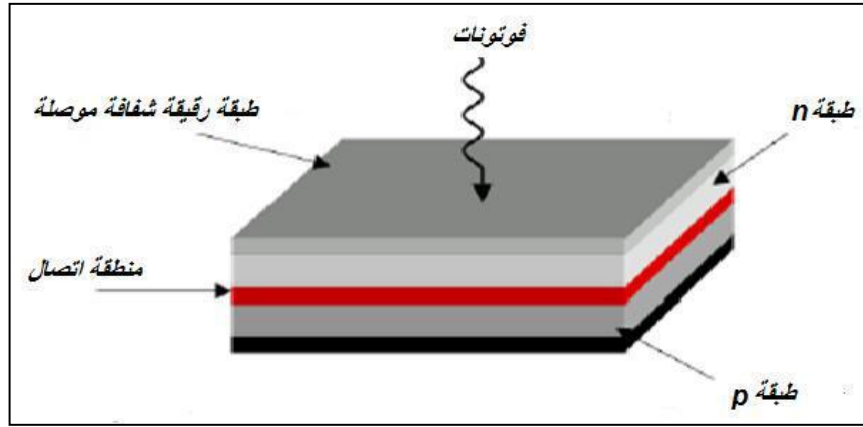
❖ **الكشف عن الغاز :** وهي واحدة من أكثر الإستخدامات إتساعا في مجال رصد ومراقبة تلوث الهواء و الكشف عن الغازات القابلة للإشتعال (H_2 , CH_4)، أو السامة (H_2S , CO). والشكل (9.I) يوضح جهاز تحسس غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 .



الشكل (9.I) : رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 يعتمد على الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) [15].

❖ **بطاريات الليثيوم :** إستخدام الليثيوم لوقت طويل وقدرة تخزين عالية.

- ❖ **الأقطاب:** يمكن استخدام أكسيد القصدير كمصعد (أنود) في العملية الكهروكيميائية لأكسدة المركبات العضوية مثل الفينول.
- ❖ **الزجاج المعزول حرارياً:** يطلّى الزجاج بطبقة من SnO_2 لأخذ صلابة أكثر، كذلك تستخدم كواقى من الأشعة الغير مرئية، و ذلك كنتيجة لشفافيته العالية في المجال المرئي (~90%) و خواص الانعكاس في مجال تحت الأحمر من الطيف الكهرومغناطيسي للإشعاع هذا الأخير تتيح إستخدامه كحاجز حراري يحد من التبادل مع الوسط الخارجي^[34].
- ❖ **Photovoltaïques:** في مجال الخلايا الكهروضوئية، ويستخدم أكسيد القصدير لناقليته الكهربائية العالية، والشكل (10.I) يوضح الهيكل الأساسي لخلية شمسية.



الشكل (10.I): الهيكل الأساسي للخلية الشمسية^[22]

6.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co)

يعد الكوبالت أحد العناصر الكيميائية الإنتقالية المهمة في الطبيعة يصنف في زمرة الحديد التي تشمل إضافة إلى الكوبالت في هذه الزمرة: الحديد Fe ($Z=26$) والنيكل Ni ($Z=28$). يتميز بصلابته العالية ولمعانه وإرتفاع درجة إنصهاره وغلِيانه وله الكثير من الخصائص المشابهة للحديد والنيكل ويعد مادة مغناطيسية بإمتياز وقد إكتشفه الكيميائي السويدي كيوركبرانن G. Brandt في عام 1735 م وإستخلصه من خاماته.

من الصعب تحديد المعلومات الخاصة بالكوبالت، فالكوبالت الصلب يتبلور في بنية سداسية مدمجة مع معلومات حجم الشبكة $a=2.51\text{\AA}$ يكون الكوبالت 0.00023 % وزنا من القشرة الأرضية ويأتي ترتيبه الثلاثين من حيث الإنتشار ويعد المصدر الأساسي للنيكل وهذه الخامات توجد في كندا، وجمهورية الكونغو الديمقراطية (سابقا زائير) وزامبيا^[31].

يستخدم الكوبالت في نطاق واسع في الصناعة والعلاج الإشعاعي فسبائكه المقاومة حراريا تستخدم في محركات التوربينات الغازية للطائرات، والمحركات النفاثة وغيرها من المعدات الثقيلة التي تتعرض لحرارة عالية، أما السبيكة مع الفولاذ والمعروفة بإسم فولاذ الكوبالت تستعمل لصنع المغناط الدائمة المستعملة في أجهزة الراديو والتلفاز، ونظرا لصلابته له العديد من الإستخدامات كإلصاق القطع والثقب، وأيضا في إنتاج الأحبار والأصباغ ومجففات الطلاء والسيراميك وكمحفز للتفاعلات، وحديثا

إستخدمت مركبات الكوبالت في صناعة بطاريات الهواتف الذكية والأجهزة الإلكترونية المحمولة والسيارات الكهربائية كما إستعملت في اللوحات الرقمية وغيرها [31، 32].



الشكل (11.I): عينة من معدن الكوبالت (Co) [31].

الجدول (6.I) : الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co) [31].

خصائص معدن الكوبالت Co	
الكوبالت - ${}_{27}\text{Co}$ - (Z=27)	الإسم الكيميائي- الرمز الكيميائي - العدد الذري
$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$	التوزيع الإلكتروني
فلزي إنتقالي	تصنيف العنصر
نظام بلوري سداسي	البنية البلورية
رمادي فلزي	اللون
58.933195g/mol	الكتلة المولية
125 Pm	نصف القطر الذري
صلب بلوري	المظهر
1495 °C	درجة الإنصهار
غير منحل في الماء	الذوبانية
62.4 nΩ.m (عند 20 °C)	المقاومة الكهربائية
8.90 g/cm ³	الكثافة (عند درجة حرارة الغرفة)
24.81J/mol . K	السعة الحرارية المولية (عند 25 °C)

الخلاصة

تم التطرق في هذا الفصل لمجموعة من المفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وخصائصها وأهميتها، بالإضافة إلى ذلك تم التعرف على أكسيد القصدير (SnO_2) من حيث خصائصه (الفيزيائية، الكيميائية، الضوئية، البنيوية) وتطبيقاته الشاسعة، ثم التعرف على أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co).

مراجع الفصل الأول

- [1] Boufaa Nassima, "Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂)", Presente pour le diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine ,(2012).
- [2] M.K. jayaraj et al, " Bull. Mater ".Sci.25, 3, 227. 2002.
- [3] TABET Abdelaziz,"Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray", Présentée à la Faculté des Sciences exactes Pour l'obtention du Diplôme de Magistère , (2013).
- [4] ف. خلفاوي، " تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالكوبالت (Co) "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمّة لخضر، الوادي (2018).
- [5] David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors" , Springer Science, (2010).
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] J.M. Dekkers , "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph.D. thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands, (2007).
- [9] N.F. Mott, Can. J. Phys, 34, 1356 (1956).
- [10] N.F. Mott, Philos. Mag. 6, 284 (1961).
- [11] Wael Hamd, "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂", Thèse de doctorat, université de Limoges,(2009).
- [12] S. R. Shief, High pressure phases in SnO₂ to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 014105 (2006).

- [13] F.M .Amanullah, M. S .Al.Mobarak, A.M.Al-Dhafini and K.M.Al-Shibani, Mat.chem. and Phys, 59.247, (1999).
- [14] Robertson, J. Journal of physics C, 12, 4767, 1979.
- [15] A.Bally , "Electronic proprieties of nano-crystalline titanium dioxide thinfilms", Thèse Doctorat, école polytechnique fédérale de LAUSANNE, (1999).
- [16] G.Jérome, "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).
- [17] A. RAHAL, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires " , UNIVERSITE D'ELOUED, (2013).
- [18] E. Elangovan, " Applied Surface Science, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony - doped tin oxide thin films", Vol. 249, N° .1-4, p. 183-196, (2005).
- [19] H. Tolner , B. Feldman, D. McLean and Ch. Cording, Transparent Conductive Oxides for Display Applications, Official Monthly publication of the Society for Information Display, (April 2008).
- [20] م، الكرخي، " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري "، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق (2012).
- [21] E. Elongoval, Singh, M. P. Ramamirthi, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, P. 45-54, (2003).
- [22] س. رحمانى، ج. واسع، " تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة (2014).
- [23] T. Floyd, Electronic Devices, Conventional Current Version, edition, person prentice hall, (2005).
- [24] C. Fonstad, R. H. Rediker, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals, Journal of Applied Physics, vol 42, N°7 ,P. 2911-2918, (1971).

[25] A. K. Mohammed, Studying the effect of Annealing on the structural and Optical Properties of (Zn_{1-x}Fe_xO) Thin Films Prepared by chemical Spray Pyrolysis, Method Univ of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc. in Physics, (2006).

[26] ب. حمصي " دراسة الخصائص الضوئية و الكهربائية والبنوية لشرائح أكسيد القصدير SnO₂ المطعم بالأنتموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية " ، مذكرة ماستر، جامعة الوادي (2014).

[27] E. Deleporte, Y. Dumeige, Effect hall dans les semi-conducteurs, travaux pratique, licence phytem, Ecole normale supérieure de Cachan, (2002).

[28] K. S. Ramaiah, V. S. Raja, "Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-Pyrolysis technique", Applied Surface Science, Vol 253, (2006).

[29] El. H. Charef, "Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", C entre Univ d' L-Oued, (2012).

[30] W. Hamd, "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂", Thèse de doctorat, Univ de Limoges, (2009).

[31] J. H. KIM, H. J. GIBB, P. D. HOWE, cobalt and inorganic cobalt compounds, world health organization, Geneva, Switzerland, (2006) 4 , 6.

[32] Greenwood ،Norman N.؛ Earnshaw ،Alan (1997). Chemistry Of The Elements (الطبعة الثانية). Butterworth-Heinemann. صفحات 1119-1117. Isbn 0-08-037941-9.

[33] M. Lalane " étude de phase de la fossite CuFe_{1-x}Cr_xO₂: vers de nouveaux TCO de type P" université Toulouse III-paul Sabatier, 2010.

[34] 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).

الفصل الثاني

طرق الترسيب

والمعاينة

تمهيد

تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى. حيث إن التطور الكبير الذي يشهده مجال الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية لهذه الأغشية ومن أجل تحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات وخصائص على درجة كبيرة من النقاوة والدقة في تحديد السمك و التحكم فيه وكذلك في خواصه المختلفة، فالتجانس يحتاج إلى تقنيات وأجهزة دقيقة ومعقدة وبحاجة إلى تكلفة عالية. وبالتالي قامت عدة دراسات على أساس البحث عن التقنيات والأجهزة التي تساعد في تحضير الأغشية الرقيقة بطرق أكثر دقة وتحكم. حيث أن هذه التقنيات تختلف عن بعضها إختلافا جوهريا يرجع إلى تنوع مجالات إستخدام هذه الطبقات.

1.II الطبقات الرقيقة

1.1.II مفهوم الطبقات الرقيقة

الطبقات الرقيقة لمادة معينة عبارة عن ترتيب هذه العناصر في بعدين (مستوي)، بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا، يعرف هذا البعد بالسمك ويكون من رتبة النانو متر، ويتغير هذا السمك من مادة إلى أخرى وذلك تبعاً للخواص الفيزيائية لهذه المواد [1].

في الواقع يكون الإختلاف الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة، إلى حقيقة أنه في الحالة الصلبة تهمل عموماً المسافة الفاصلة بين مستويات هذه المادة في حين تتأثر الطبقات الرقيقة بهذه المسافة الفاصلة، وبالتالي كلما نقص سمك الطبقة الرقيقة زاد تأثير المسافات الفاصلة بين المستويات بوضوح، في المقابل عندما يتجاوز سمك طبقة رقيقة معينة فإن تأثير المسافات الفاصلة على هذه الطبقات يكون غير معتبر وبالتالي تؤول خصائصها إلى خصائص المادة الصلبة [2].

أما الميزة الثانية الأساسية للطبقات الرقيقة هي الآلية المتبعة في تصنيعها، بحيث ترسب الشرائح الرقيقة على ركيزة تسند إليها، ووفقاً لهذا يجب الأخذ بعين الإعتبار هذه الحقيقة أثناء تصميم الشريحة وهي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنوية للشريحة الرقيقة والمرسبة عليها. على سبيل المثال في تأثير تكوين الركيزة على خصائص الطبقة الرقيقة المرسبة نجد أن شريحة من (SnO_2) غير المطعم مرسب على ركيزة من pyrex لديها مقاومة أقل من شريحة من نفس المادة (SnO_2) و لكن مرسب على ركيزة من السيلسيوم، وهكذا قد تكون شرائح رقيقة من نفس المواد وبنفس السمك ولكن تختلف إلى حد كبير في الخصائص الفيزيائية [2].

إذا تمكن الشرائح الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة بالتالي تمكن من الإقتصاد في إستخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم.

2.1.II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة

تمثل عملية تشكيل الطبقات الرقيقة من مادة معينة بتوضع جسيمات هذه الأخيرة على الركيزة، بحيث تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في إتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتماسك بالسطح من خلال قوى "van der waals" أو تتفاعل كيميائياً معها، حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلب، سائل، غازي أو فراغ.

❖ **وسط النقل سائل:** تعتبر هذه الطريقة سهلة الإستخدام، و يرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة و كمثل على هذا نذكر: طريقة سائل- هلام.

❖ **وسط غازي أو فراغ:** وتتمثل هذه الطريقة في أساليب الترسيب بالأبخرة الكيميائية ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات [3].

تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن إستخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة.

3.1.II آلية نمو الطبقات الرقيقة

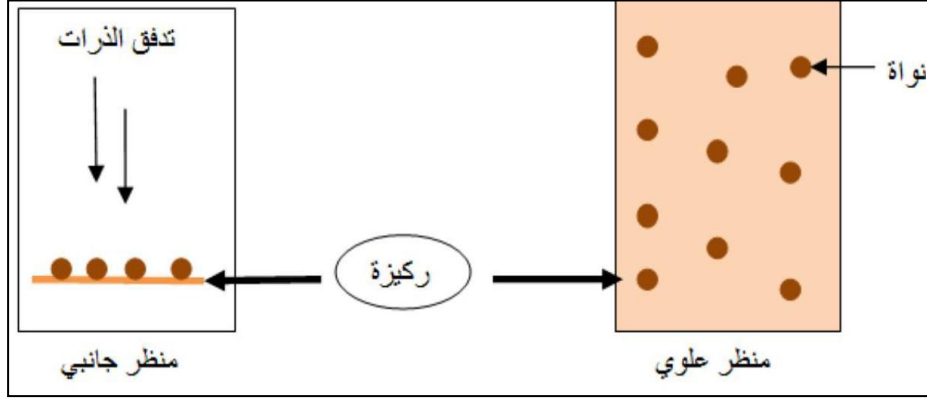
مختلف طرق الترسيب المستخدمة تتضمن عموماً ثلاث مراحل أساسية :

- ❖ إنتاج المواد المرسبة (أيونات، جزيئات ...).
- ❖ نقل المواد المرسبة للركيزة.
- ❖ تكثيف المواد المرسبة على الركيزة، لتشكيل شرائح صلبة.

4.1.II مراحل نمو الطبقات الرقيقة

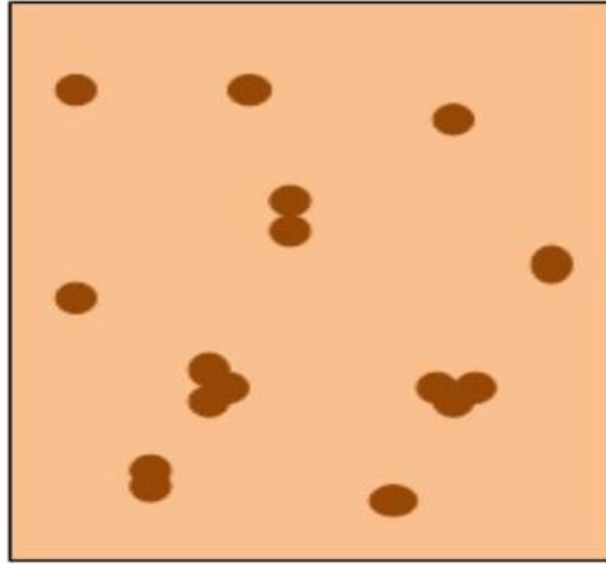
يمر نمو الطبقات الرقيقة عبر ثلاث مراحل : التنوي، الإلتحام، النمو.

❖ **التنوي:** هذه ظاهرة ترافق تحول حالة المادة وتتمثل في ظهور نقاط تحول للمادة من خلال تطور البنية الفيزيائية أو الكيميائية. ففي هذه النقاط الأنواع (الذرات، الأيونات...) القادمة إلى الركيزة تتفاعل مع بعضها البعض ويشكل على سطح الركيزة تجمعات تسمى هذه التجمعات نوى تكون غير مستقرة وتكون نقاط لتجمع الذرات الأخرى لبداية نمو الطبقة كما هو موضح في الشكل (1.II) [4].



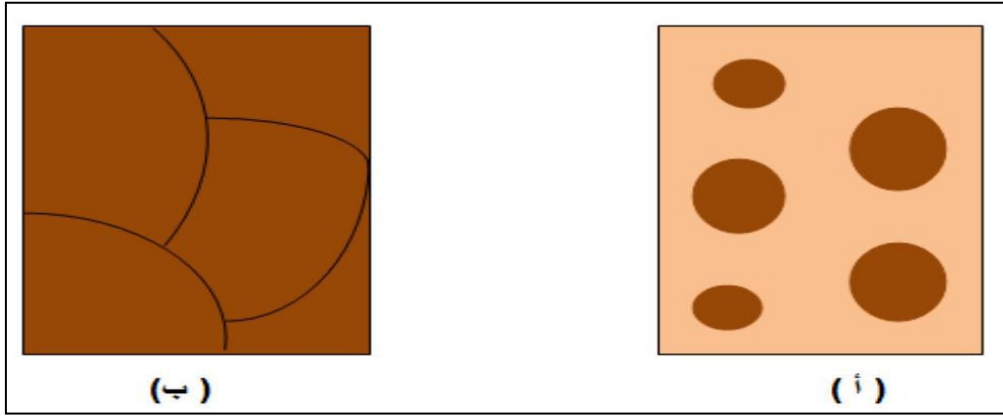
الشكل (1.11) : رسم تخطيطي لمرحلة التنوي لتشكل شريحة رقيقة [5].

❖ **الإلتحام:** عند زيادة حجم النوى المشكلة في المرحلة السابقة تلتحم في ما بينها وتقترب من بعضها البعض تدريجياً مشكلة جزر على سطح الركيزة كما هو مبين في الشكل (2.11) [4].



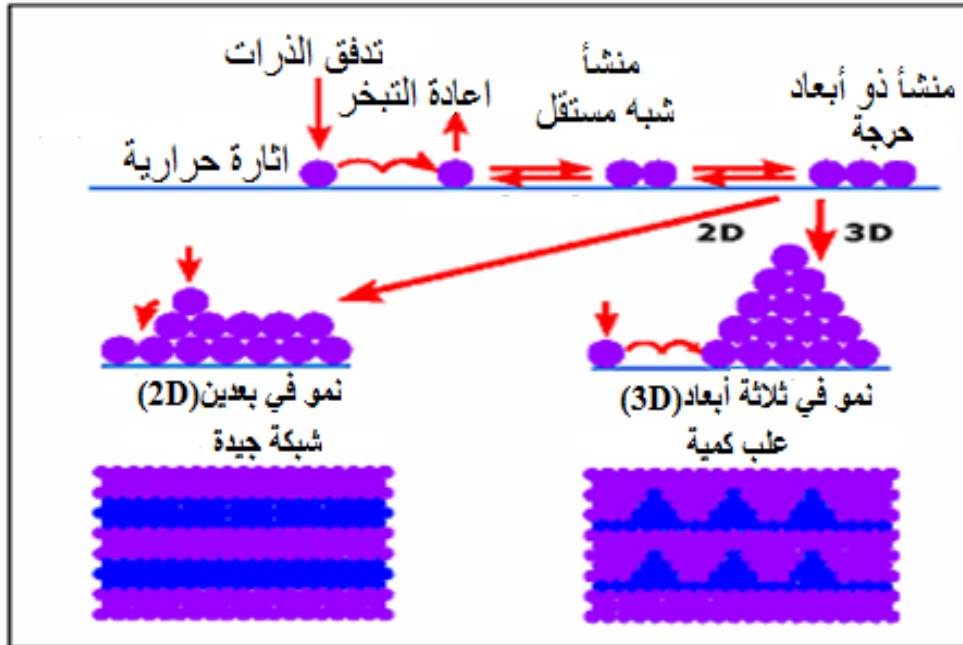
الشكل (2.11) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام بين النوى [5].

❖ **النمو:** مرحلة النمو هي الخطوة الأخيرة في تشكيل الطبقة حيث يزيد حجم الجزر ويزيد إقترابها من بعضها البعض لتلتحم الجزر مشكلة طبقة رقيقة على سطح الشريحة ويفصل بين الجزر ما يسمى بحدود الحبيبات كما هو مبين في الشكل (3.11)، حيث (أ) مرحلة تشكل الجزر، أما (ب) فهي المرحلة الأخيرة من الإلتحام [4].



الشكل (3.II): رسم تخطيطي لنمو الطبقة الرقيقة [5].

فقد لوحظ تجريبياً ظهور ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي : نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على ركيزة ويدعى بنمط "Frank-vander-Merowe"، ثم "Volmer-weber"، وأخيراً النمط المختلط ويسمى عادة بالنمط "Krastanov-Stranski"، وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين وتوضح كل هذه الأنماط في الشكل (4.II) [6].



الشكل (4.II): رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو لطبقة رقيقة [5].

يعتمد تحضير الأغشية الرقيقة على عدة تقنيات منها :

- ❖ الإقتلاع بالليزر.
- ❖ التبخير بالشعاع الإلكتروني.
- ❖ الرش بالإنحلال الحراري.
- ❖ طريقة المحلول - هلام (sol gel coating).

تعتبر تقنية الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري تقنية سهلة وأقل تكلفة في تحضير أغشية رقيقة مقارنة بتقنيات الرش الأخرى.

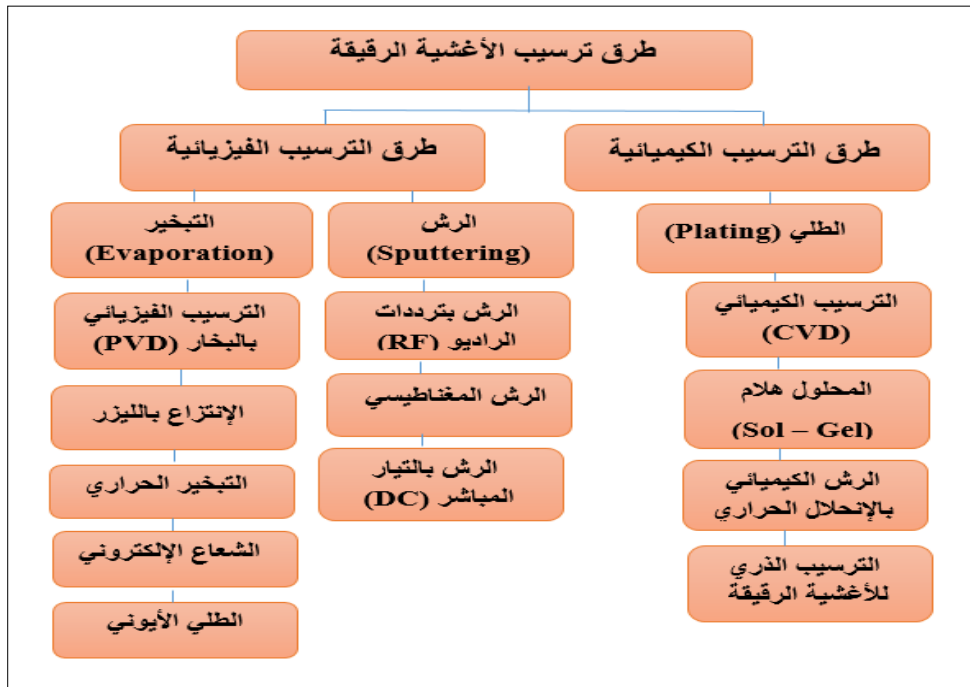
2.II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

لقد ساهمت التطبيقات المهمة والرائدة في مجال الأغشية الرقيقة بتوسيع دائرة البحث والدراسة ودفعت الباحثين إلى إبتكار تقنيات متنوعة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق في تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة، كما أن إستخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها:

- ❖ نوع المادة المستخدمة.
- ❖ مجال إستخدام الأغشية المُحضرة.
- ❖ كلفة التحضير.

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الإستعمال وبعضها الآخر تكون معقدة أو أقل توفراً.

عموماً يمكن تقسيم طرائق التحضير إلى نوعين أساسيين فيزيائية وكيميائية كما هو موضح في الشكل (5.II).

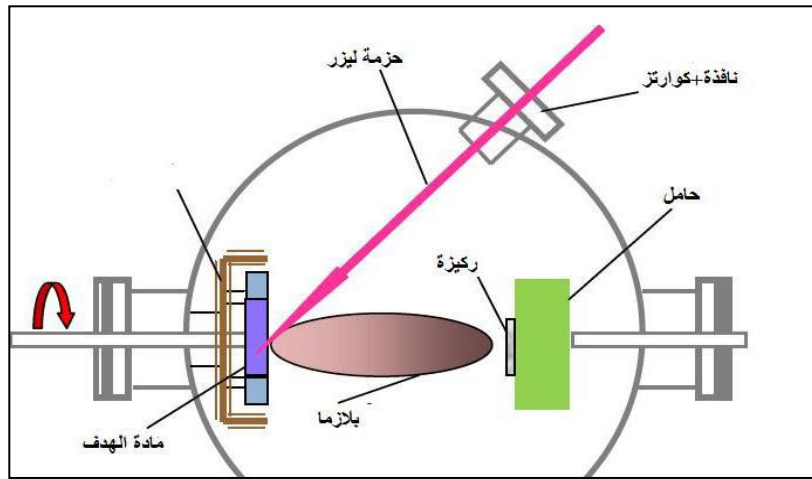


الشكل (5.II) : مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [7].

1.2.II الطرائق الفيزيائية

1.1.2.II الإقتلاع بالليزر " PLD " (Pulsed Laser Deposition)

وهي تقنية تتمثل في إرسال حزمة مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة (بحيث يتم ترسيبها) وتكون إستطاعتها عالية تمكنها من إخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تترسب على الركيزة الساخنة وهذا من أجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة بحيث هذه الأخيرة موضوعة على التوازي مع الهدف كما هو مبين في الشكل [8] (6.II).



الشكل (6.II) : رسم توضيحي لتقنية الإقتلاع بالليزر [9].

تجريبياً، فقد لوحظ تحسن في نوعية الترسبات عن طريق هذه التقنية ويرجع ذلك إلى الحد من العيوب وزيادة حجم الحبيبات.

ومع ذلك فمن عيوب هذه التقنية محدوديتها بسبب التكلفة الباهضة لليزر [10,8].

2.2.II الطرائق الكيميائية

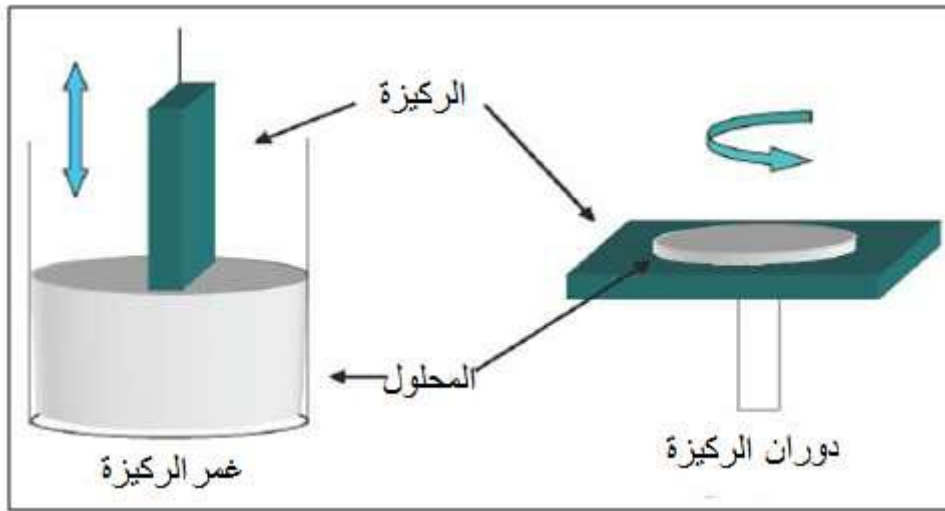
1.2.2.II تقنية سائل- هلام (sol-gel)

عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عام، بفضل أعمال العالم (Ebelmen) وتطورت هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية [12]، والمبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في تحويل المحلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة، غالباً لترسيب الهلام يمكن إستخدام أسلوبين لتشكيل الطبقات الرقيقة أما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة) كما هو موضح في الشكل (7.II) [13].

❖ **طريقة الغمس (dip-coating):** تغمس الركيزة في المحلول الهلامي لتغلف بطبقة رقيقة، من ثم يتم إخراجها بسرعة معينة على حسب السمك المطلوب.

❖ طريقة الطرد المركزي "الدوران" (spin-coating): تعتمد هذه الطريقة على دوران الركيزة بسرعة عالية مع صب المحلول الهلامي قطرة قطرة فنتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي، ويمكن التعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران والتسارع ولزوجة المحلول الهلامي، يوضح طريقة الترسيب بالطرد المركزي.

في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريع جدا والخطوة الأخيرة لكلتا الطريقتين هي نفسها، بحيث تتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان الإزالة الكاملة للمذيب، ويتمثل الدور الأساسي لهذه المعالجة في خفض العيوب البلورية وبالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية و التبلورية [14].



الشكل (7.11): رسم تخطيطي لطريقة الترسيب بواسطة الغمس ودوران الركيزة [14].

و تكمن المزايا الأساسية لهذه التقنية في :

❖ درجة الحرارة المستعملة أثناء عملية تحضير طبقة رقيقة تكون منخفضة.

❖ التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة.

❖ نقاء الطبقة الرقيقة المتحصل عليها.

وفي المقابل يوجد بعض العيوب :

❖ تعد هذه التقنية معقدة كيميائيا إلى حد ما [15].

2.2.2.II تقنية الرش بالإنحلال الحراري (Spray Pyrolysis)

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي وتعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت خلال الستينيات من القرن الماضي وذلك نظرا للحاجة الملحة إلى تقنية أقل كلفة لتحضير الطبقات ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية.

ولقد تم تحضير الأغشية الرقيقة للكبريتيدات والسيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة،

وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger & Hotle) وذلك عام (1959) حيث عمدا إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدام سطح إنتقائيا [16].

تتلخص تقنية (SP) بكون القطرات الدقيقة من المحلول الحاوي على العناصر المهمة للمركب تكون على شكل أملاح مذابة تتحلل على قاعدة مسخنة إلى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين ليبدأ التحلل الكيميائي الحراري على القاعدة.

وتمتاز هذه التقنية بعدة إيجابيات تتلخص فيما يأتي [16,17]:

تقنية إقتصادية وذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة ومكلفة. يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة وإستقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن.

يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقات من حيث الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.

يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الإنصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى.

أما عيوب هذه التقنية فهي :

- ❖ أنها تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- ❖ تستخدم فيه المحاليل الكيميائية فقط، أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.

كما أن تقنية التحلل الكيميائي الحراري تعتبر من التقنيات الأكثر شيوعا والتي تهدف إلى تحضير الأغشية الرقيقة، وتعتمد هذه التقنية على رش المادة المراد ترسيبها بشكل غشاء على قواعد ساخنة (تحت درجة حرارة معينة) وذلك حسب نوع المادة المستخدمة، فيحدث تفاعل كيميائي حراري بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة، وكنتيجة لهذا التفاعل يتشكل الغشاء الرقيق كما هو موضح في الشكل (8.II) [18].

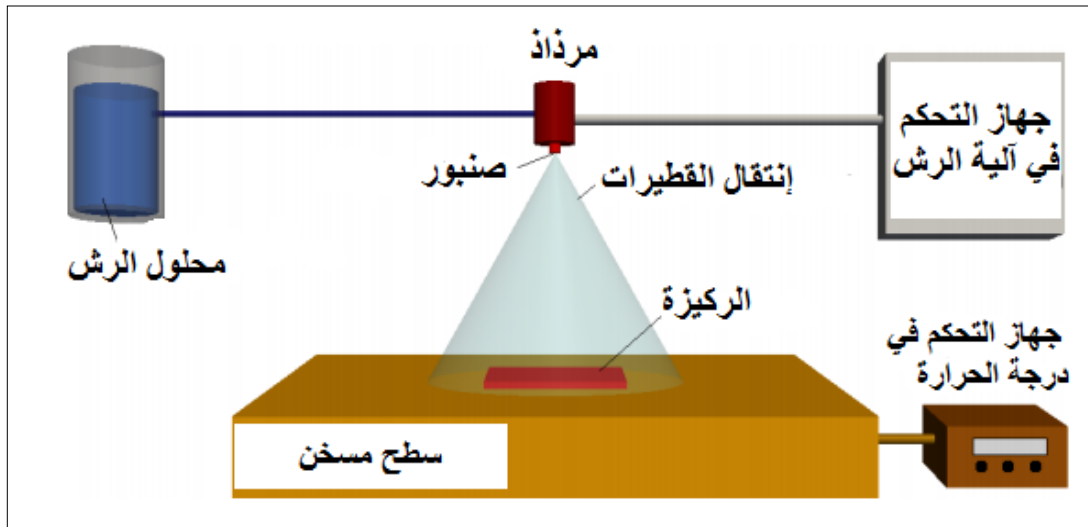
يمكن التحكم بنسب الترسيب التي تسمح بتحديد سمك الغشاء من خلال التحكم بظروف الترسيب المختلفة، فعند توافر الظروف المثلى للترسيب فإن الأغشية الرقيقة المحضرة تتميز بالتصاقها الشديد بالركيزة، وتكون ذات مواصفات جيدة حيث يمكن إستخدامها في دراسة العديد من الخصائص الفيزيائية.

خلال السنوات الأخيرة لاقت تقنيات الترسيب المختلفة إهتماما كبيرا، ويعود ذلك في الأساس إلى الميزات العملية على المواد المصمتة (Bulk)، مرونة المعالجة و الأخذ بعين الاعتبار التكلفة كذلك [19]. إن ترسيب الأغشية يعتمد على استخدام طرق عديدة منها الفيزيائية والكيميائية. يعتبر الرش بالإنحلال الحراري التقنية التي تستخدم مصدرا سائلا لترسيب الأغشية الرقيقة.

إن لتقنية الرش بالإنحلال الحراري عدة مزايا مهمة مقارنة بغيرها من التقنيات تتمثل في :

- ❖ تمكن من الترسيب وطلاء الركائز ذات التركيب المعقدة.
- ❖ عملية الترسيب تكون موحدة نسبيا و ذات جودة عالية.
- ❖ لا تحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة أثناء عملية الرش.
- ❖ يتم استخدام تقنية الرش بالإنحلال الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة على الزجاج [20].

على سبيل المثال : ترسيب أغشية أكسيد القصدير (SnO_2) والتي تستعمل كمتحسسات للغاز [21]، ترسيب أغشية (YSZ) في تطبيقات الخلايا الشمسية [22]، أنودات أيونات الليثيوم [23]، الأجهزة البصرية والإلكترونية [24].



الشكل (8.II) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري [24].

أجزاء منظومة الرش بالإنحلال الحراري

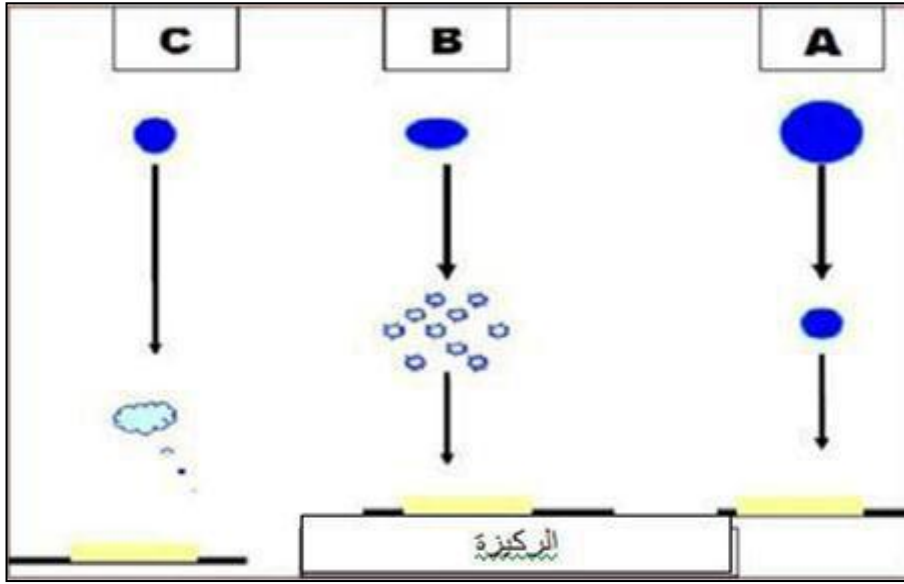
تتكون منظومة الرش بالإنحلال الحراري من ثلاث أجزاء رئيسية [25] :

- ❖ **نظام التسخين:** يتكون نظام التسخين من سطح مسخن (لوحة سيراميك) تمتد حوالي بضعة ميليمترات فوق مقاومة مدرجة في حوض من المعدن تكون درجة حرارته متجانسة نسبيا، ويتم توزيع الحرارة على سطحها، ويمكن قياس والتحكم في درجة الحرارة بجهاز التحكم في درجة الحرارة.

- ❖ **محلل الرش:** و هو عبارة على محلول أو المواد المودعة.

❖ **نظام الرش:** يسمح هذا النظام بتحويل السائل إلى قطرات دقيقة ولها شكل مخروطي هذا الشكل يسمح الركيزة بشكل منتظم وهويتكون من جزئين مرذاذ يسمح بتفريغ المحلول باستخدام صنوبر ويدعم المرذاذ بتوصيل الغاز.

المرذاذ في نظام الرش هو نظام لتحويل وإسقاط المحلول المتكون من (سائل-غاز) على الركيزة، بحيث يحول المحلول السائل إلى رذاذ ويمكن السيطرة على حجم القطرات وذلك من خلال قطر فتحة الصنوبر، إن حجم القطرة له دورا كبيرا في تشكيل الطبقة الرقيقة، ففي حالة ما إذا كان حجم القطرة كبير نسبيا فإن الحرارة الممتصة تكون غير كافية لتبخير المحلول فعند إسقاط القطرة القاعدة تتكون طبقة غير متجانسة و بذلك يؤثر هذا في خواص الغشاء الفيزيائية (الحالة A)، أما إذا كان حجم القطرة صغير جدا فإنها تجف قبل وصولها إلى الركيزة (الحالة C). أما إذا كان حجمها متوسط وهي الحالة المثالية (الحالة B) للترسيب إذا يتبخر المذيب قبل وصوله إلى القاعدة وبالتالي يصل إلى الركيزة الساخنة على هيئة بخار فيحصل التفاعل لتكوين غشاء، الشكل (9.II) يبين حجم القطرات المذكورة سابقا [25,26].



الشكل (9.II): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة [27].

3.II معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة

إعتمدت الدراسة في الآونة الأخيرة بشكل واسع على استخدام التقنيات المختلفة لترسيب أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، فآلية النمو والتطور تلعب دورا مهما في التأثير على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة، وذلك لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين يقدم نتائج مختلفة وعادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية. ويعود ذلك حقيقة إلى كون الخصائص الكهربائية والضوئية لهذه الأغشية الرقيقة يعتمد بشكل كبير على البنية والتشكل وكذلك طبيعة الشوائب الموجودة. وهو ما يعني أنه يجب إجراء دراسة شاملة ومفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية وتقنيات

الترسيب المختلفة فتتواجد العديد من التقنيات التي تساهم في نمو الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة [28].

إنطلاقاً من معايير الترسيب المختلفة والخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة تم تقديم مقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب كما هو موضح في الجدول (1.II).

الجدول (1.II) : مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [11].

التبخير (Evaporation)	الترسيب الكهربائي (Plating)	الرش (Spray)	CVD	تقنيات الترسيب
مرتفعة	حرارة الغرفة	مرتفعة	مرتفعة	درجة حرارة الركيزة
مرتفع	منخفض	مرتفع	مرتفع	معدل النمو
معتدل	ممتاز	ضعيف	مرتفع	الانتظام
معتدل	ممتاز	معتدل	مرتفع	التكرار
معتدلة	مرتفعة	منخفض	معتدلة	التكلفة
معتدلة - ممتازة	ممتازة	معتدلة - ممتازة	معتدلة - ممتازة	الناقلية الكهربائية
معتدلة	ممتازة	معتدلة - ممتازة	معتدلة - ممتازة	النفاذية

4.II طرق المعينة

1.4.II الخصائص البنيوية

1.1.4.II إنحراف الأشعة السينية (XRD)

تستخدم هذه التقنية بشكل واسع في تحديد الخواص للأجسام الصلبة كونها طريقة غير مدمرة للعينات بحيث تتيح الحصول على معلومات حول البنية مثل دراسة حالة الإجهاد، بالإضافة إلى البنية المجهرية مثل اتجاهات النمو البلوري وقياس ثوابت الشبكة. للوصول إلى كل هذه المعلومات يتم الإستعانة بمنحنيات الإنعراج الناتجة.

تعد 95% من المواد الصلبة عبارة عن بلورات. فعندما تتفاعل الأشعة السينية (XRD) مع المادة البلورية نحصل على نمط إنعراج. نمط إنعراج الأشعة السينية (XRD) للمادة البلورية النقية يمثل

بصمة مميزة للمادة. تهدف طريقة الإنعراج المستعملة لتقديم وصف وتعريف للأطوار متعددة البلورات (polycrystalline). إن سهولة الوصول إلى إنعراج الأشعة السينية تجعلها طريقة مفيدة ليست فقط من أجل التعرف على الطور ومن أجل التعرف على بنية الشبكة البلورية. هذه التقنية صالحة للمواد الصلبة أو الأغشية المرسبة على ركائز. وتقدم مجموعة من المعلومات المهمة حول إتجاهات نمو البلورات، ثوابت الشبكة، تمثيل الطور والحجم البلوري. المواضيع المختلفة لقمم إتجاهات العينة تزود بمجموعة معلومات [29].

2.1.4.II مبدأ عمل تقنية إنعراج الأشعة السينية

يعتمد مبدأ تحليل هذه التقنية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي نحو المادة المدروسة (العينة) متعددة البلورات، جزء من هذه الحزمة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورة في إتجاهات معينة وبشدات مختلفة، وهذا تبعا لتوجه المستويات وعددها، في الواقع الموجات المنعكسة من نفس عائلة المستويات تتداخل مع بعضها تداخل بناء [9].

3.1.4.II قانون براغ

لقد استطاع العالم الإنجليزي (W.L.Bragg) في سنة 1913 إيجاد علاقة رياضية مهمة لتعيين المسافة البينية للمستويات البلورية باستخدام الأشعة السينية والصيغة الرياضية لقانون براغ للحيود هي [9]:

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

حيث :

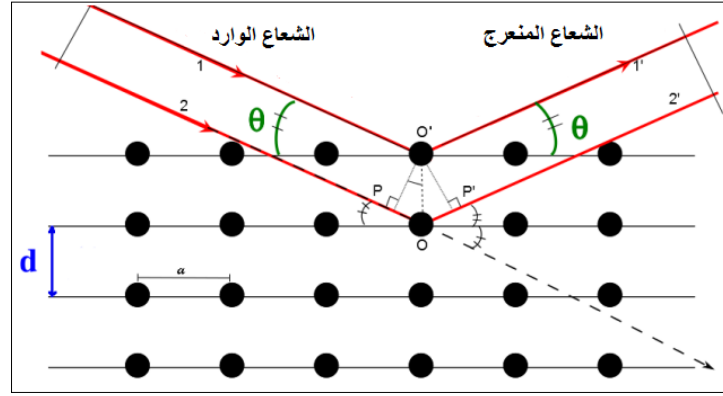
λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

θ : زاوية إنعراج الأشعة السينية.

n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

d_{hkl} : المسافة الفاصلة بين مستويات الشبكة البلورية المحددة من قبل قرائن ميلر hkl .

الشرط اللازم لإنعكاس براغ $\lambda \leq 2d_{hkl}$ [9]، كما هو موضح في الشكل (10.II) ولهذا السبب لا يمكن استخدام الضوء المرئي لدراسة البنية البلورية.



الشكل (10.11) : رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ [30].

4.1.4.11 المعلومات البلورية

منحنيات الحيود الناتجة من جهاز الإنعراج المعبرة عن شدة الأشعة المنعرجة كدالة لزاوية الحيود (2θ) الموضحة في الشكل (11.11)، تمكن من حساب مختلف معاملات البنية لمقارنتها مع القيم المدرجة ضمن قاعدة البيانات النظرية ومن بين ما يمكن حسابه [9] :

❖ **القد الحبيبي :**

إن الحجم الحبيبي للأغشية والذي يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة. ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية [31] :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.11)$$

حيث يأخذ:

k : ثابت قيمته 0.9.

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

β : قيمة منتصف عرض أعلى قمة (FWHM).

❖ **البعد d_{hkl} بين المستويات:** بإستعمال علاقة براغ الموضحة في المعادلة (1.11)، وإعتبار ($n=1$) نجد العلاقة التالية التي يمكن من خلالها حساب البعد بين المستويات :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.11)$$

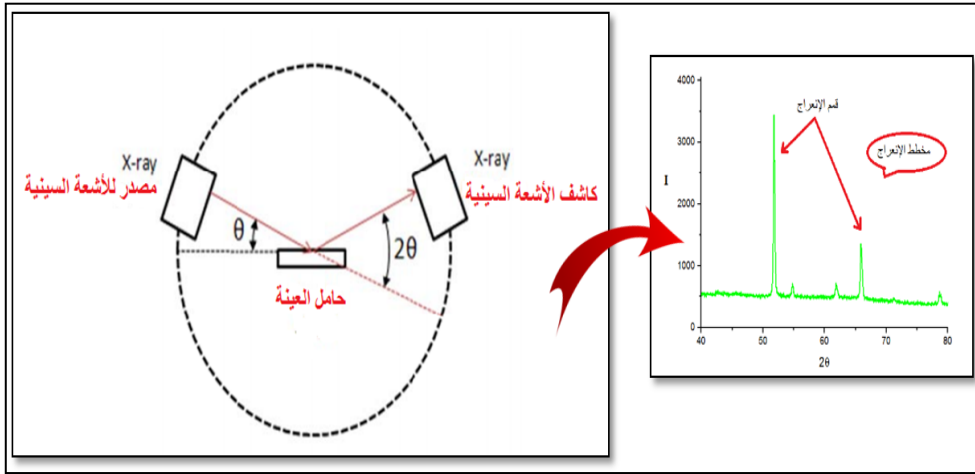
❖ **تحديد ثوابت الشبكة :** يتم حساب كل من ثوابت الشبكة a و b و c بالإعتماد على العلاقة التالية [1].

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

❖ حجم الخلية الأساسية: يحسب بالعلاقة التالية :

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

يقوم جهاز الكاشف الموضح في الشكل (11.II) بتسجيل الزاوية التي تنعرج عندها الأشعة السينية على المستويات البلورية، ولكي يتمكن الكاشف من كشف كل الأشعة المنعرجة يتحرك على دائرة ليمسح كل الزوايا الممكنة (عادة يكتفي بمجال محدد منها)، حيث تولد المواضع الزاوية 2θ وشدات القمم 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 مميز للمادة المقاسة.



الشكل (11.II): رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية ^[37](XRD).

كما و تتم دراسة إنعراج الأشعة السينية (XRD) لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقي و المطعم بالكوبالت (Co) بإستخدام نظام Bruker D8 ($\lambda = 0.154 \text{ nm} / \text{CuK}\alpha$) وفق الزاوية (2θ) محصورة في المجال ($20^\circ - 70^\circ$).



الشكل (12.II): جهاز إنعراج الأشعة السينية^[32] (XRD).

2.4.II الخصائص الضوئية

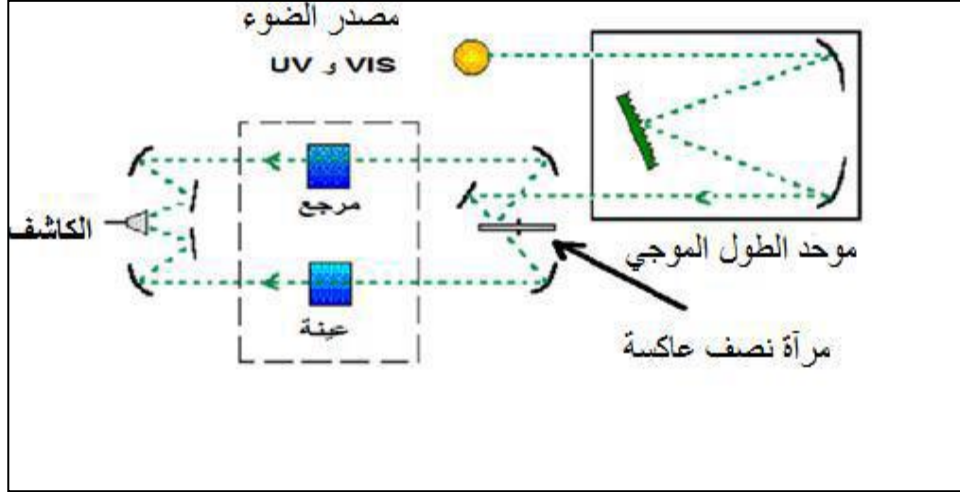
تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة، حيث تم إختيار الأساليب المناسبة التي تسمح بالحصول على قياسات النفاذية حيث تمكن هذه القياسات الطيفية بتحديد الفاصل الطاقى، معامل الإنكسار و سمك الطبقة الرقيقة.

1.2.4.II مطيافية فوق البنفسجية- المرئية (UV-VIS)

هي تقنية ضوئية غير مدمرة تتعامل مع كميات صغيرة من المواد، يركز مبدأ عملها على تفاعل عينة- ضوء وارد الذي قد ينفذ جزء منه أو يمتص، فالإمتصاص يؤدي إلى إضطراب البنية الإلكترونية للمادة، ما يفسر بانتقال الإلكترونات من مستوى طاقي منخفض إلى آخر أعلى ضمن المجال المرئي و فوق البنفسجي من الطيف الكهرومغناطيسي^[34].

إن الجهاز الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية يتضمن قياسات كل من النفاذية والإمتصاص والإنعكاس وذلك في مجالات الأشعة فوق بنفسجية والمرئية وتحت الحمراء القريبة، فهذه التقنية لا تقدم فقط معلومات حول مختلف الروابط ولكنها مهمة في تحديد الفاصل الطاقى و الذي تكمن أهميته هو الآخر في تحديد التصرف الذي تبديه الناقلية في أشباه النواقل، و يتم الحصول على منحى الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي. وإنطلاقاً من قيم الإمتصاصية يتم حساب معامل الإمتصاص (α) ،

حيث يعرض الشكل (13.II) مبدأ عمل هذا المطياف، أين يتم توحيد طول موجة الإشعاع الصادر من منبع الضوء (UV-VIS) ثم ينقسم إلى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه إحداهما للعينة، بينما الثانية تمر عبر المرجح الجامل للعينة ليستقبل بعدها اللاقط الحزمتين الناقتين كدالة لطول موجة الشعاع الإبتدائي عبر برنامج حاسوبي^[6].



الشكل (13.II): رسم توضيحي لمطياف (UV-VIS) [6].

1.1.2.4.II تحديد معامل الإمتصاص

باستخدام طيف النفاذ يمكن إيجاد معامل الإمتصاص المميز لمادة من عبارة Beer-Lambert المعطاة كالتالي [34]:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (6.II)$$

حيث :

α : معامل الإمتصاص (cm^{-1}).

d : سمك الطبقة الرقيقة.

إذا أخذنا (T%) هذا يعني أن معامل الإمتصاص يكون بالشكل التالي :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{(T\%)} \quad (7.II)$$

هذا يمكن من معرفة سمك الطبقات الرقيقة، يمكن تحديد قيمة معامل الإمتصاص عند كل قيمة للنفاذية أما معامل الإخماد يعطى بالعلاقة التالية [28]:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (8.II)$$

حيث :

$$\alpha = 2.303A / d$$

A: الإمتصاصية.

2.1.2.4.II تحديد الفاصل الطاقى E_g

تعد فجوة الطاقة الممنوعة واحدة من أهم الثوابت الفيزيائية التي يعتمد عليها في صناعة المركبات الإلكترونية حيث يتم استخدام البيانات والمعطيات الطيفية للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-VIS) بهدف تحديد الفاصل الطاقى الضوئي (الفاصل بين كل من عصابة النقل وعصابة التكافؤ) في حال ما تعددت الأكاسيد المعدنية الشبه ناقله فيمكن الإستعانة بعلاقة (Tauc) كالاتي :

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (9.II)$$

حيث :

α : معامل الإمتصاص.

E_g : الفاصل الطاقى.

hv : طاقة الفوتون الوارد.

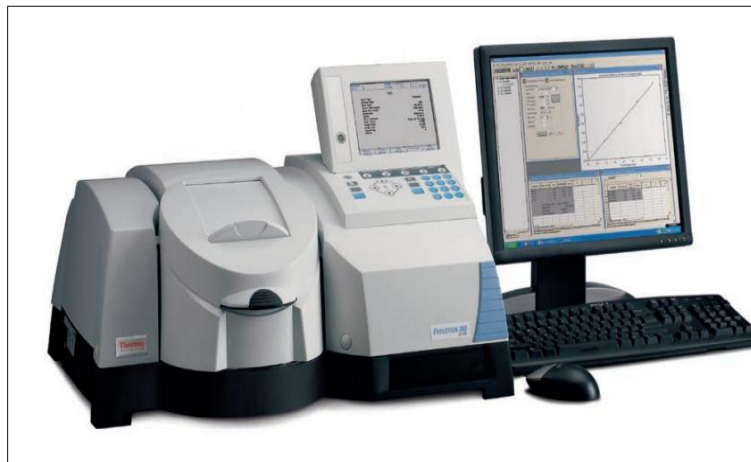
3.1.2.4.II تحديد طاقة أورباخ

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة رقيقة وبموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ و معامل الإمتصاص يعبر عليها بالعلاقة (10.II) [35].

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{hv}{E_u}} \quad (10.II)$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة أورباخ وفقا لمعامل الإمتصاص بالعلاقة [36].

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 e^{\frac{hv}{E_u}} \quad (11.II)$$



الشكل (14.II) : المطيافية فوق بنفسجية المرئية [37] (UV-VIS).

2.2.4.II مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)

تعد الموجات تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية حرارية تتولد من الأجسام والجزيئات الساخنة وإن طاقة الموجات تحت الحمراء عند إمتصاصها من قبل الأجسام تظهر على شكل حرارة لأن هذه الطاقة تهيج ذرات المادة حيث تعمل على زيادة الحركة الإهتزازية من ثم إلى إرتفاع درجة الحرارة، والتي يمكنها التأثير على مستويات الطاقة الإهتزازية والدورانية لجزيئات معا. وتنقسم إلى ثلاث مناطق رئيسية :

الأشعة تحت الحمراء القريبة (Near-IR) وتتراوح بين ($4000 - 12000 \text{ cm}^{-1}$) تدرس الإهتزازات التوافقية.

الأشعة تحت الحمراء الوسطى (Mid-IR) وتتراوح بين ($200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) تختص بالإهتزازات الأساسية وبينة دوران - إهتزاز للجزيئات الصغيرة.

الأشعة تحت الحمراء البعيدة (Far-IR) وتتراوح بين ($10 - 200 \text{ cm}^{-1}$) تكون لأجل إهتزازات الذرات الثقيلة.

إن هذه التقنية تعد وسيلة جيدة لدراسة تغيرات الطاقة الدورانية والطاقة الإهتزازية والطاقة دورانية - إهتزازية، فمن المعروف أن الإمتصاص و الإنبعث الناتج عن الحركات الدورانية و الإهتزازية للجزيئات يكون في منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة التي تملك عزما كهربائيا حيث يمكنها أن تبعث أو تمتص الضوء ذو التردد الذي يقل عن (250 cm^{-1}) بسبب حركاتها الدورانية إلا أن الجزيئات التي تمتص كماً واحدا من الطاقة الإهتزازية تظهر حزما في المنطقة ($3500 - 200$)، إن إستعمال تحليلات فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR) Fourier Transform Infrared لم يقتصر على دراسة أطيف الجزيئات العضوية بل إشملت على دراسة حزم إمتصاص أشباه النواقل [38.9].

إن إحدى المعادلات الأساسية التي تصف إهتزاز الجزيئات بدلالة العدد الموجي تعطى بعلاقة هوك [38]

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (12.II)$$

حيث:

v : تردد الإهتزازات.

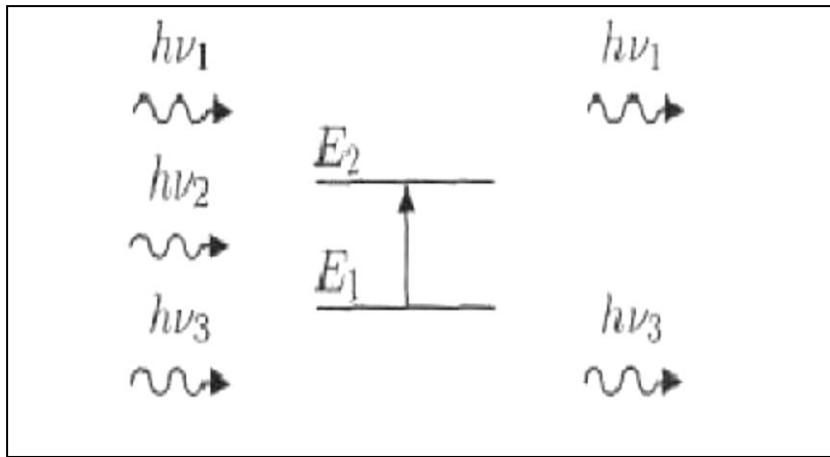
k : ثابت قوة الربط.

μ : الكتلة المختزلة.

C : سرعة الضوء.

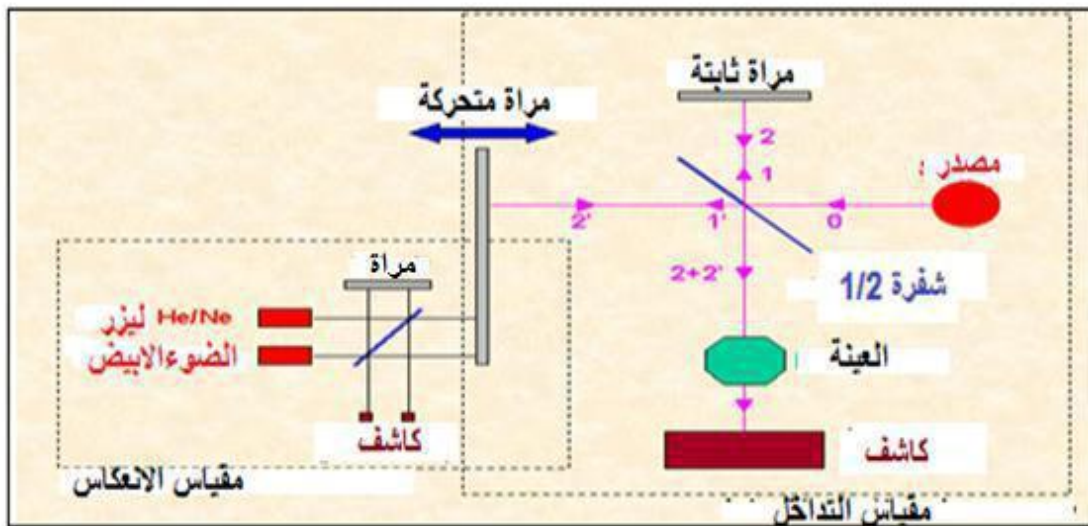
1.2.2.4.II مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)

يعتمد مطياف الأشعة على طاقة الإهتزاز للجزيئات والتي تتمثل في طاقة الجهد والطاقة الحركية التي تملكها الجزيئات بسبب حركتها الإهتزازية حيث أن هذه الطاقة تكون مكتمة، عندما يحدث تغيير في ثنائية الإستقطاب للمركب يحدث إمتصاص للأشعة تحت الحمراء بحيث يجب أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزيء التي تمكنه من الإنتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحويل هذه الطاقة إلى طاقة إهتزاز كما هو موضح في الشكل (15.II).



الشكل (15.II): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء [39].

يستعمل جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء من أجل الحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة، والشكل (16.II) يوضح مبدأ عمله.



الشكل (16.II): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [39].

3.4.II الخصائص الكهربائية

تتم دراسة الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير عن طريق تقنية المسابر الأربعة وذلك من أجل تحديد المقاومة والناقلية النوعية للعينة. كما يمكن دراسة هذه الخصائص كذلك بفعل هول.

1.3.4.II تقنية المسابر الأربعة

تعد تقنية المسابر الأربعة أشهر طرق قياس المقاومة الكهربائية للأسطح الرقيقة، إن هذه طريقة (Four-Point in-line Probe) تمكن من تقديم نتائج أكثر دقة في قياس المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة. ومن ثم ناقليتها، حيث 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 (17.II)، لما تكون المسافة a بين المسابر أكبر بكثير من سمك الشريحة d يمكن اعتبار أبعاد الأطراف لا نهائية ونعتبر العينة نموذج ثنائي البعد، ومن ثم يمكن تحديد قيمة المقاومة بالعلاقة التالية [40] :

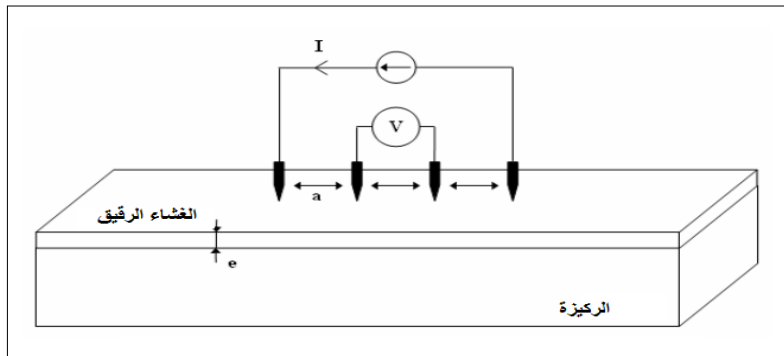
$$\frac{V}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (13.II)$$

حيث :

ρ : مقاومة الطبقة الرقيقة.

النسبة $\frac{\rho}{d}$ خاصية للطبقة الرقيقة و رمزها R_{sh} ، وأيضا R_{sh} تمثل ضرب مقلوب معامل التناسب k والنسبة بين الجهد V والتيار I في الشريحة، إنتشار خطوط الحقل يكون إسطواني وبالتالي يكتب المعامل k من الشكل $\frac{\ln 2}{\pi}$ و بعد تعويض قيمة k نجد عبارة المقاومة كالتالي :

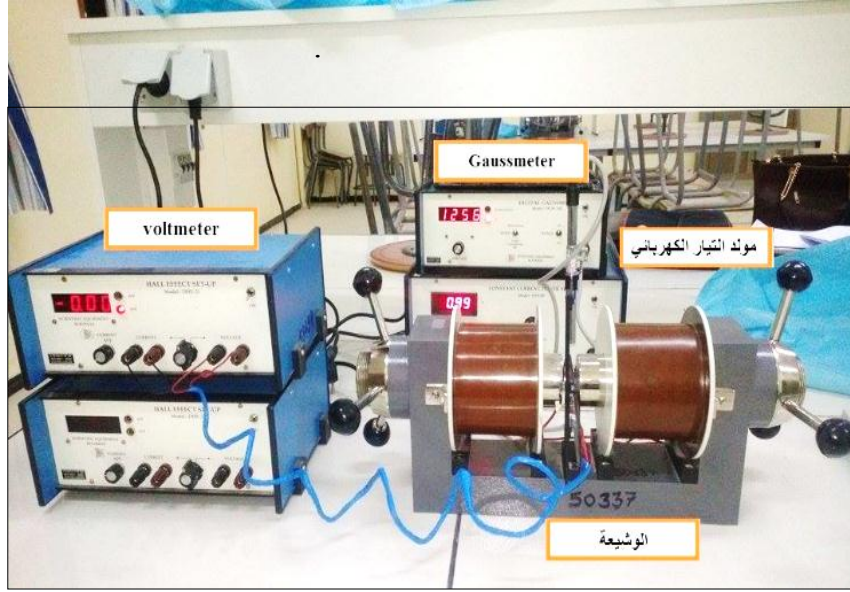
$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \cdot d = R_s \cdot d \quad (14.II)$$



الشكل (17.II) : تركيبية تقنية المسابر الأربعة (Four-point probe) [33].

2.3.4.II فعل هول

يستخدم بشكل واسع من أجل تحديد الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة، لأنصاف النواقل بحيث من خلال هذه التقنية يمكن تحديد نوع نصف الناقل، المقاومة الكهربائية، الحركية وتركيز حاملات الشحنة والشكل (18.II) يوضح جهاز قياس فعل هول [41]



الشكل (18.II): التركيب التجريبي المستعمل في قياس " فعل هول "

1.2.3.4.II مبدأ عمل فعل هول

المبدأ الفيزيائي الذي يعتمد عليه فعل هول هي قوة لورانتز، حيث يظهر الشكل (19.II) شريحة لنصف ناقل مستطيلة الشكل لها ثلاث محاور Z.Y.X كما أن التيار الكهربائي موجه وفق المحور X، حيث نطبق على الشريحة مجال مغناطيسي في الإتجاه Z ، هنا حاملات الشحنة تتعرض لقوة مغناطيسية على المحور Y، تدعى بقوة لورانتز وتكتب بالعلاقة التالية [41].

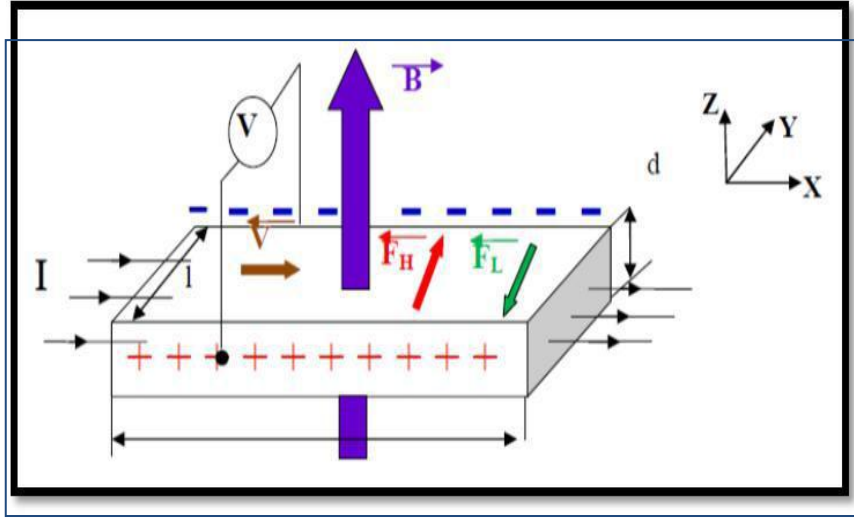
$$\vec{F} = q\vec{V} \wedge \vec{B} \quad (15.II)$$

حيث :

q : شحنة الإلكترون.

\vec{V} : سرعة حاملات الشحنة.

\vec{B} : الحقل المغناطيسي.



الشكل (19.II) : رسم توضيحي لفعل هول [41].

هذه القوة تسبب تراكم للشحنات المتضادة على الوجوه العمودية، فيصبح الجانب الأيسر للعينة ذو شحنة موجبة بينما يكون الجانب الأيمن للعينة سالب الشحنة، هذا الاختلاف في الشحنات يولد حقلا كهربائيا يسمى حقل هول، في حين القوة الناتجة تدعى بقوة هول تكافئ تأثير قوة لورانتز، يتوقف هذا التراكم للشحنات على الجوانب عندما تتساوى القوتين أي هذا يعني $\vec{F}_H + \vec{F}_L = 0$ [41].

ومن خلال هذا الشرط يمكن كتابة جهد هول على الشكل التالي :

$$V_H = \frac{IB}{nqd} = R_H \frac{IB}{d} \quad (16.II)$$

حيث :

$$R_H = \frac{1}{nq} \text{ يدعى بمعامل هول.}$$

ومن خلال هذا المعامل يمكننا أن نحسب تركيز حاملات الشحنة كما هو مبين في العلاقة التالية [41] :

$$n = \frac{IB}{qdV_H} \quad (17.II)$$

الخلاصة:

لقد إشتهل هذا الفصل على أهم تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة بأنواعها الفيزيائية والكيميائية ومميزات وأهمية كل تقنية، إضافة إلى تقديم عرض لطرق معاينة الأغشية الرقيقة المحضرة من الأشعة السينية (XRD) وكذلك (UV-VIS) وتقنية المسابير الأربعة والتي تمكن من إكتشاف الخواص البنيوية، الضوئية والكهربائية على التوالي، تم تسليط الضوء كذلك على تقنيات أخرى تقدم معلومات مهمة متمثلة في تقنية الأشعة تحت الحمراء وفعل هول (Hall-effect).

مراجع الفصل الثاني

- [1] B. Kheira, "Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray", Univ Mohamed Kheider, Biskra(2003).
- [2] F. J. Yusta, M. L. HITCHMAN and S. H. SHAMLIAN, " CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications", J. Mater. Chem, vo17 , p 1421, (1997).
- [3] م. حريز بلقاسم، " دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2014).
- [4] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaire", Mémoire de magister, Univ D'el oued, (2013).
- [5] ي. قادي، ز. حريز عبد القادر، دراسة " تأثير السترونتيوم (Sr) على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمة لخضر، الوادي (2018).
- [6] O. Daranfard, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", Mémoire de magister, Univ de Constantine, (2010).
- [7] G. Huertas, Étude des nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme des couches minces pour micro batteries au Lithium, Thèse Doctorat ,2006.
- [8] F. Khenatcha, "étude des couches minces du trioxyde de bismurh Bi2O3 élaborées par la technique de pulvérisation chimique", Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, (2011) .
- [9] ف. خلفاوي، " تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO2) المطعم بالكوبالت (CO)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمة لخضر، الوادي (2018) .
- [10] S . Tricot " Comparaison des Procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces", thèse de Doctorat, université d' orléans, (2008) .
- [11] T. Maruyama, and T. Kanagawa, "Electrochromic Properties of Niobiu Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", Journal of the Electrochemical Society, vol. 141, no. 10, PP. 2868, (1994).

- [12] W. Hamd, Elaboration par voies sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.
- [13] J. Garnier, Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques, thèse de doctorat, l'école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [14] S. Menakh, Contribution à l'étude des Propriétés de Films ZnO, thèse de magister, université de Constantine, (2010).
- [15] H. Benelmadjat, "Elaboration et Caractérisation de Matériaux Cristallins ou Amorphes Pures et Dopés", thèse de doctorat, université de Constantine, (2011).
- [16] T. T. John, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba and 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).
- [17] D. Franta, and B. N. Sciu, "Optical properties of NiO thin films prepared by pulsed Laser deposition technique", Journal of applied surface science, vol. 244, no. 1, p. 426, (2005).
- [18] S. H. Jeong, J.W. Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, "Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties", Thin solid films, 435, (2003) 78-82.
- [19] A. Nakaruk and C. Sorrell, "Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: fabrication and annealing of titania thin films", Journal of Coatings Technology and Research, vol. 7, no. 5, pp. 665–676, (2010).
- [20] 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, pp. 333–340, 1983.
- [21] 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, pp. 244–252, 2001.

- [22] D. Perednis and L.J. Gauckler, "Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis" ,Solid State Ionics, vol. 166, no. 3-4, pp.229–239, 2004.
- [23] S. H. Ng, J. Wang, D. Wexler, S. Y. Chew, and H. K. Liu, "Amorphous carbon-coated silicon nanocomposites: a low-temperature synthesis via spray pyrolysis and their application as high-capacity anodes for lithium-ion batteries", The Journal of Physical Chemistry C, vol. 111, no. 29, pp. 11 131–11 138, 2007.
- [24] G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, "Thin layers deposited by the pyrosol process", Thin Solid Films , vol. 77, no. 1–3, pp. 81–90, 1981.
- [25] Y. LARBAH, "Elaboration et caractérisation des TCO/ ZnO/ CIS", Mémoire de Magister, Univ Mohamed Boudiaf, (2011).
- [26] K. L. Choprem, S. Major and D.K.panday, "Transparent Conductors A status Review", Thin solid film, Vol, 201, 1-46, (1983).
- [27] ل. سقني، " تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe)", مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي، (2016) .
- [28] Fayssal Ynineb, " Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Presente Pour Obtenir Le Diplôme De Magister En Physique, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [29] Pooja Dhiman , " Synthesis and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor", Department Of Physics , Himachal Pradesh University, SHIMLA-171005 ,(2012).
- [30] Salah YAHIAOUI , " L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 élaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire pour obtenir le diplôme de Magister , Université Mohamed Khider – Biskra , 2014.
- [31] Cullity B.D, " Elements of X-raf Diffraction", Second Edition, Addition Wesley, London, 1978.
- [32] Brouker Advanced X-Ray Solutions, " Diffraction Solutions D8 Advance", Bruker AXS, (2006).

- [33] David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors" , Springer Science, (2010).
- [34] S. SAGADEVAN, J. PODDER, "optical and electrical properties of nanocrystalline SnO₂ thin films synthesized by chemical bath deposition method", soft nanoscience letters, vol. 5,p.55-64, (2015).
- [35] ر. أحمد علي، " تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية Cd-CrO الرقيقة " رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة ديالي .
- [36] S. Hariechm, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Thèse de magister, Univ Constantine,(2009).
- [37] Madison, Thermo Scientific Evolution 300 UV-Vis , Spectrophotometer Thermo Electron Scientific Instruments LLC, WI USA is ISO Certified , (2013).
- [38] A. Taabouch, "Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", thèse magister, Univ Mentouri Constantine,(2010).
- [39] س. بوضياف، "دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الإمتصاص ما تحت الأحمر و حيود الأشعة السينية "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2014).
- [40] A. Hafdallah, "Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire de magister, univ de Constantine, (2007).
- [41] H. J. Mathieu, E. Bergman, R. Gras, "Traité des matériaux 4. Analyse et Technologie des surfaces, Presses polytechniques et Univ romandes". Lausanne lère édition, (2003).

الفصل الثالث

التركيب التجريبي

وتحديد خصائص

الشرائح المحضرة

تمهيد

يهدف هذا الفصل إلى تقديم مجموعة من الأفكار والمعلومات حول منظومة الرش بالإنحلال الحراري المتبع في العمل التجريبي لترسيب أغشية رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (Co) بنسب ذرية مختلفة، كما يمكن التطرق إلى وصف التجربة وأهم المراحل والتفاصيل التي تمر بها العملية حتى الحصول على أغشية رقيقة ذات خصائص مستحدثة ومتنوعة تساهم بشكل كبير في طرح تطبيقات وإستخدامات جديدة، إضافة إلى التعرف على الخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) النقي وكذلك المطعم بنسب مختلفة من الكوبالت (Co) إعتياداً على عدة تقنيات تستعمل لهذا الغرض ومن أهم هذه التقنيات والتجهيزات التي إستعملت :

- ❖ إنعراج الأشعة السينية (XRD).
- ❖ الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis).
- ❖ النقاط الأربعة (Four-point probe).

تقدم هذه التقنيات العديد من القياسات والنتائج المهمة عن طبيعة الخصائص المتعددة لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقي والمطعم بالكوبالت (Co)، فمن خلال إنعراج الأشعة السينية يتم التعرف على طبيعة المادة، البنية البلورية، ثوابت الشبكة والقذ الحبيبي والعيوب البلورية، كما تمكن الإنتقالات الضوئية للأشعة فوق البنفسجية المرئية من تحديد كل من الفاصل الطاقى والنفاذية الضوئية وطاقة أورباخ، ما يسمح بالتعرف على تأثير نسب الكوبالت (Co) على كل من البنية البلورية، الخصائص الضوئية والكهربائية.

1.III ترسيب الأغشية بتقنية الرش بالإنحلال الحراري

1.1.III تحضير الأغشية الرقيقة

يتم ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (Co) على ركائز زجاجية بإستخدام منظومة الرش بالإنحلال الحراري، حيث نستعمل كلوريد القصدير ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) كمصدر للقصدير (Sn)، و كلوريد الكوبالت ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) كمصدر للكوبالت (Co). وتعتمد هذه الطريقة في الرش على عدة عوامل منها :

- ❖ أنواع المواد الأولية.
- ❖ نوع الركيزة الزجاجية.
- ❖ معدل الترسيب.
- ❖ درجة حرارة الركيزة.
- ❖ بعد الركيزة عن جهاز الرش.

1.1.1.III تحضير الركائز الزجاجية

تختار الركيزة لتكون متلائمة مع الشريحة المرسبة، مثلا نختار نوع الزجاج المتوافق مع أكسيد القصدير في معامل التمدد الحراري، وهذا لخفض قيمة الإجهادات في جهة التلامس (ركيزة- شريحة) [1]. إضافة إلى وفرة الزجاج وتكلفته المنخفضة كما يوفر الزجاج خاصية جيدة وهي الشفافية العالية أي لا يؤثر على دراسة الخصائص الضوئية للعينة.

تم إستعمال قواعد زجاجية من نوع (Glass slide Microscopic REF217102) و أبعادها (25.4×76.2×1.1mm³) كما هو موضح في الشكل (1.III)، ومن الجدير بالذكر ضرورة الإنتباه عند تحضير الأغشية الرقيقة على الركائز الزجاجية (Substrates) إلى أهمية تنظيف الركيزة بمراحل عدة لضمان دقة التنظيف، لأن وجود الشوائب على سطح الركيزة يؤثر سلبا على جودة الطبقة التي يتم ترسيبها، وهذه المراحل هي :

- ❖ غسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر.
- ❖ تغمر الركائز الزجاجية في بيشر يحتوي على الأسيتون لإزالة أي أثر على القاعدة.
- ❖ تجفف الركائز الزجاجية باستخدام المجفف وتجنب اللمس المباشر للركيزة لعدم تلويثها.



الشكل (1.III): الركائز الزجاجية المستخدمة.

2.1.1.III تحضير المحلول للعينات الغير مطعمة

يتم تحضير أكسيد القصدير (SnO₂) لترسيبه كشرائح رقيقة إنطلاقا من مركبين كلوريد القصدير SnCl₂ أو SnCl₄ [2]، نظرا للتكلفة العالية لـ SnCl₄ إختارنا SnCl₂ للقيام بالعمل التجريبي كما هو مبين في الشكل (2.III) حيث تم إذابة كتلة منه قدرها (m=10g) في حجم قدره (V=100ml) لتحضير محلول تركيزه المولي (C_M=0.44 mol/l) تحصلنا عليها إنطلاقا من العلاقة التالية :

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

حيث :

M : الكتلة المولية لكلوريد القصدير الثنائي وتساوي 225.64 g/mol ، و V الحجم المستعمل يعطى بالعلاقة التالية :



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



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

3.1.1.III تحضير المحلول للعينات المطعمة

تتعد الذرات المستعملة في تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) والتي من بينها الأنتيمان (Sb) والفلور (F) حيث ساهم هذا التطعيم في تقديم مجموعة من التحسينات في الخصائص الكهربائية والضوئية^[3]، وهو الأمر الذي دفع إلى إستعمال الكوبالت (Co) كمادة مطعمة بتوفره على شكل كلوريد الكوبالت ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) كما يوضح الشكل (3.III) ولمعرفة التأثير الذي يحدثه على خصائص أغشية أكسيد القصدير (SnO_2).



الشكل (3.III): مادة كلوريد الكوبالت ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

بهدف تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالكوبالت، تم وزن كتلة قدرها ($m=0.261\text{g}$) من كلوريد الكوبالت ذو كتلة مولية ($M=237.93\text{ g/mol}$) ومن ثم إذابتها في الماء المقطر قصد تحضير محلول من شوارد الكوبالت (Co^{+3}) حجمه ($V=10\text{ ml}$) و تركيزه المولي ($C_M = 0.11\text{ mol/l}$).

بعد ذلك تم خلط المحلولين السابقين بخلاط مغناطيسي لضمان عدم وجود رواسب وإستنتاج نسب التطعيم الذرية بالعلاقة التالية :

$$\frac{n_{\text{co}}}{n_{\text{sn}}} = \frac{C_{\text{co}} \cdot V_{\text{co}}}{C_{\text{sn}} \cdot V_{\text{sn}}} = X(\%) \quad (3.III)$$

يلخص الجدول مختلف نسب التطعيم الذرية من الكوبالت (1%.2%.3%.4%. 5%) :

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

نسبة التطعيم الذرية %	0	1	2	3	4	5
حجم محلول (Sn ⁺⁴)	5ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
حجم محلول (Co ⁺³)	0	0.2 ml	0.4 ml	0.6 ml	0.8 ml	1 ml

4.1.1.III التركيب التجريبي للرش بالإنحلال الحراري (Spray Pyrolysis)

إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالكوبالت (Co) تم إنجازه على مستوى مخبر (VTRS) بجامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي - كما هو موضح من خلال الشكل (4.III).

إن الآلية التي تستند عليها هذه الطريقة لتشكيل الأغشية هي إرتباط شوارد القصدير (Sn⁺⁴) مع شوارد الأكسجين الموجودة في الهواء في حالة عدم التطعيم، أما عند التطعيم يتم إرتباط شواردالقصدير (Sn⁺⁴) وشوارد الكوبالت (Co⁺³) مع شوارد الأكسجين، يليه التوضع على سطح الركيزة الزجاجية والذي يعتمد بدوره على درجة حرارة الركيزة الزجاجية وهنا يحدث الترسيب للأغشية.



الشكل (4.III) : التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية الإنحلال الحراري ".

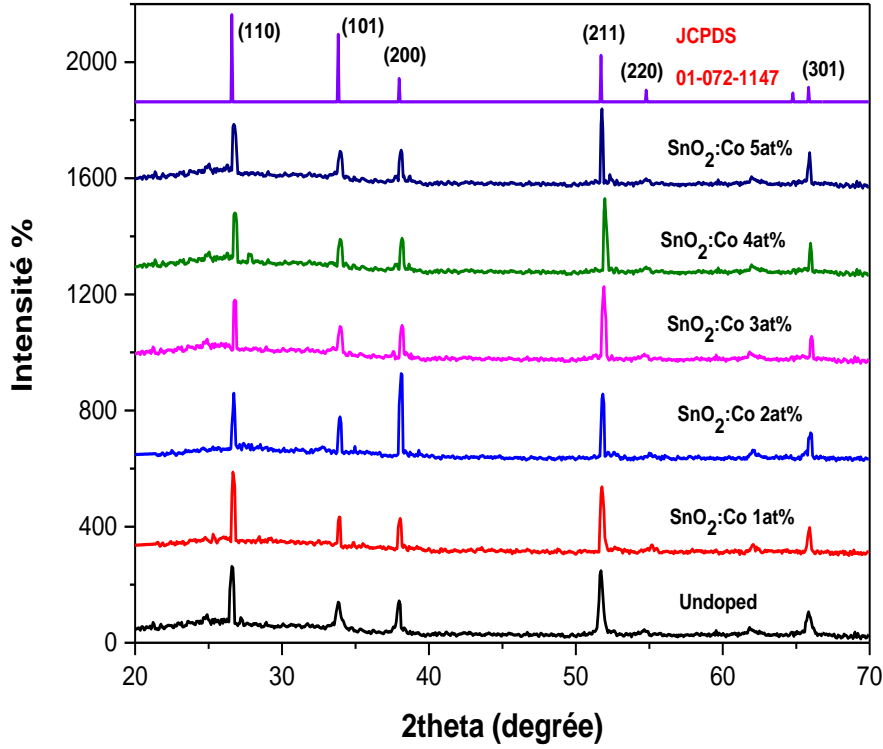
وظيفة العناصر الرئيسية للتركيب التجريبي :

- ❖ حامل الركيزة (Substrate holder) : يحمل الركيزة ويعطي درجة حرارة تنشيط التفاعل الكيميائي ويسخن بفعل جول.
 - ❖ مخزن المحلول (Solution reservoir): يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيزة.
 - ❖ الضاغط الهوائي (Air compressor) : يعمل على توليد الضغط الهوائي ليتمر المحلول بالبخاخة ليخرج على شكل رذاذ.
 - ❖ البخاخة : يتم من خلالها رش الركيزة بالمحلول و يخرج على شكل حبيبات قطرها في حدود $5\mu\text{m}$ من فوهة البخاخة وتكون على بعد 4 cm من حامل الركيزة.
 - ❖ منظم درجة الحرارة : يعمل على الحفاظ على درجة الحرارة المعتادة على الركيزة.
 - ❖ غرفة الترسيب (غرفة التفاعل): يوضع داخلها المسخن (حامل الركيزة) و البخاخة ويحافظ على حماية التفاعل أثناء الترسيب بالإضافة إلى حماية المخبري من الأبخرة المتطايرة نحو الخارج.
- تعتمد نوعية وجودة الشرائح على الشروط التجريبية، ولقد اعتمد في هذا العمل على الترسيب تحت درجة حرارة قدرها 480°C لمدة ترسيب قدرها 6.5 min للحصول على شرائح نقية ومطعمة.

2.III الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة

1.2.III إنعراج الأشعة السينية (XRD)

لمعرفة الخصائص البنيوية للشرائح، عرضنا أغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم بنسب مختلفة من الكوبالت للأشعة السينية (XRD) باستخدام نظام D8 Bruker ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ / Cu-K α) يعمل عند $I=20 \text{ mA}$ ، $V=30 \text{ kV}$ فتحصلنا على منحنيات إنعراج الأشعة السينية الموضحة بالشكل (5.III).



الشكل (5.III): طيف إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم .

من خلال تحليل منحنيات طيف إنعراج الأشعة السينية في الشكل (5.III). القمم الموجودة في المنحنيات المتحصل عليها بطيف إنعراج الأشعة السينية تتطابق مع الملف المرجعي لأكسيد القصدير (JCPDS card no.01-072-1147) إذن الشرائح المتحصل عليها هي أكسيد القصدير، وتؤكد أن لها بنية روتيل رباعي (Tetragonal Rutile) ويتبلور في الزمرة P42/mnm (number 136).

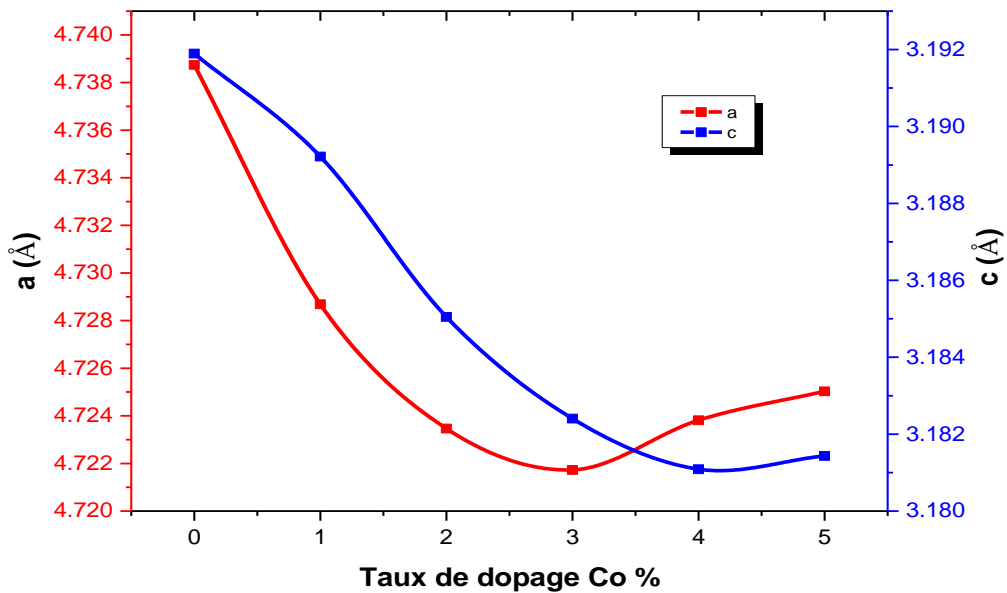
هذه القمم عند الزوايا 2θ : 26.59° , 33.84° , 37.94° , 51.71° , 65.86° ، هذا يدل على أن الشرائح المتحصل عليها متعددة التبلور (Polycrystalline) وموافقة للمستويات البلورية على التوالي: (110) (101) (200) (211) (301). يظهر من منحنيات الأطياف وجود تفاوت في أطوال القمم، ففي حالة أكسيد القصدير النقي الإتجاه التفضيلي للنمو هو (211) يليه الإتجاه (110) مع وجود قمم بشدات أقل وهي (101)، (200)، (301)، أما عند التطعيم بنسبة 1% يتغير الإتجاه التفضيلي لـ (110) يليه الإتجاه (211) مع تغيير طفيف في الشدة لباقي الإتجاهات (101)، (200)، (301)، وعند التطعيم بنسبة 2% يتغير الإتجاه التفضيلي لـ (200) يليه الإتجاه (211) مع نقصان في شدة الإتجاه (110) وبقاء الإتجاهات الأخرى تقريبا ثابتة الشدة، وعند 3% يصبح الإتجاه التفضيلي (211) يليه الإتجاه (110) مع نقصان في شدة الإتجاه (200) مع تغير طفيف في الشدة لباقي الإتجاهات الأخرى، وعند التطعيم بالنسب 4% و 5% يبقى الإتجاه التفضيلي هو (211) يليه الإتجاه (110) مع تغيير طفيف في الإتجاهات الأخرى.

2.2.III تحديد ثوابت الشبكة البلورية

يتم حساب كل من ثوابت الشبكة (a=b) و (c) لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂) النقي و المطعم بالكوبالت (Co) وذلك بإستخدام العلاقة التالية [2]:

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

بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها مع بطاقة (JCPDS) لأكسيد القصدير (SnO₂)، يلاحظ أن كل ثوابت الشبكة (a=b) و (c) مقارنة للقيم النظرية (a₀ = 4.737Å و c₀ = 3.185) حيث قيم (a) و (c) تتناقص بالنسبة لقيم (a) و (c) لأكسيد القصدير النقي كما يتضح في الشكل (6.III) و الجدول (2.III). وهو ما يعني أن للكوبالت (Co) تأثير على التركيب البلوري لأغشية أكسيد القصدير. وهذا يدل على إستبدال شوارد القصدير (Sn⁺⁴) بشوارد الكوبالت (Co⁺³) خلال التطعيم حيث (r_{sn⁺⁴} = 0.71Å و r_{Co⁺³} = 0.63Å)، حيث a تتناقص من (4.738Å إلى 4.721Å) و c تتناقص من (3.191Å إلى 3.181Å). أما عند التطعيم الذي يفوق 4% نلاحظ تقريبا ثبات في كل من قيم (a) و (c) مع التطعيم 4%، وهذا راجع إلى أن شوارد الكوبالت (Co⁺³) تدخل إلى الخلية الأساسية لأكسيد القصدير خلال التطعيم دون أن يحدث إستبدال بينها وبين شوارد القصدير، أي لا تحدث رابطة وتبقى في الفراغات البينية للخلية الأساسية لأكسيد القصدير (SnO₂).



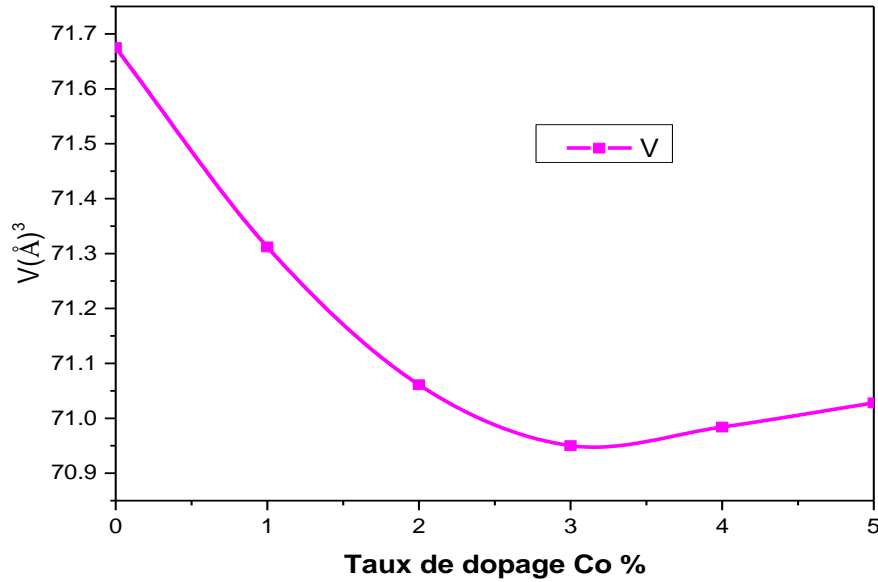
الشكل (6.III): تغيرات قيم ثابتي الشبكة (a) و (c) بدلالة نسب التطعيم.

3.2.III حجم الخلية الأساسية

يحسب وفق العلاقة التالية:

$$V = a * b * c \quad (5.III)$$

الشكل (7.III) يبين تغيرات حجم الخلية الأساسية لأوكسيد القصدير النقي والمطعم



الشكل (7.III):تغيرات قيمة حجم الخلية الأساسية بدلالة نسب التطعيم.

من الشكل أعلاه نلاحظ: أن حجم الخلية يتناقص مع زيادة نسب التطعيم وهذا راجع إلى النقصان في قيم (a=b) و (c)، أما عند التطعيم الذي يفوق (4%) نلاحظ ثبات في قيمة الحجم مع النسبة 4% وذلك راجع إلى ثبات قيم (a) و (c) والجدول (2.III) يوضح قيم حجم الخلية.

الجدول (2.III) يلخص ثوابت الشبكة المحسوبة سابقا وحجم الخلية الأساسية وكذلك الإرتياب النسبي بين القيم النظرية والتجريبية الذي يعطى بالعلاقة (6.III) والتي تنطبق على كل من ϵ_{aa} و

ϵ_{cc}

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

حيث:

a_0 : القيمة النظرية.

a : القيمة التجريبية.

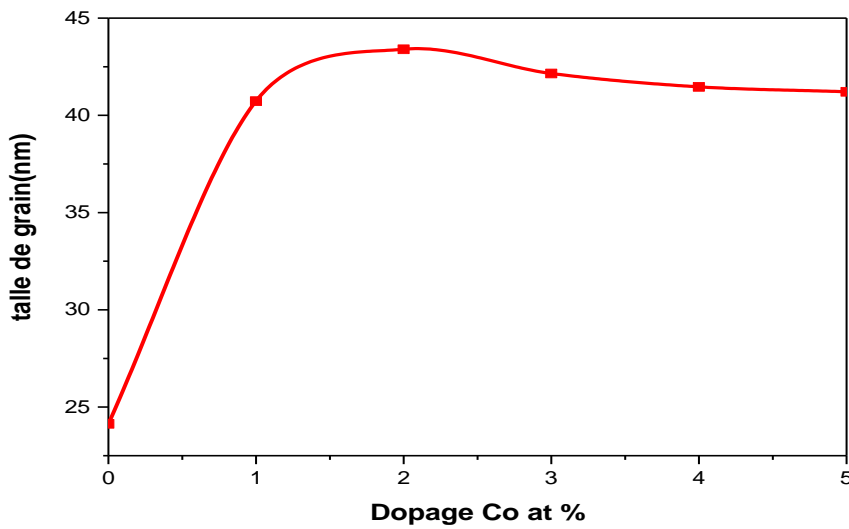
الجدول (2.III) : ثوابت الشبكة والإرتياب النسبي لطبقات من (SnO₂:Co)

العينة	a(Å)	ε _{aa}	c(Å)	ε _{cc}	V(Å) ³
SnO ₂ :Co(0%)	4.738	0.021	3.191	0.188	71.6759
SnO ₂ :Co(1%)	4.728	0.189	3.189	0.125	71.3122
SnO ₂ :Co(2%)	4.723	0.295	3.185	0.0015	71.0618
SnO ₂ :Co(3%)	4.721	0.337	3.182	0.094	70.9507
SnO ₂ :Co(4%)	4.723	0.295	3.181	0.125	70.9840
SnO ₂ :Co(5%)	4.725	0.253	3.181	0.125	71.0283

4.2.III القد الحبيبي

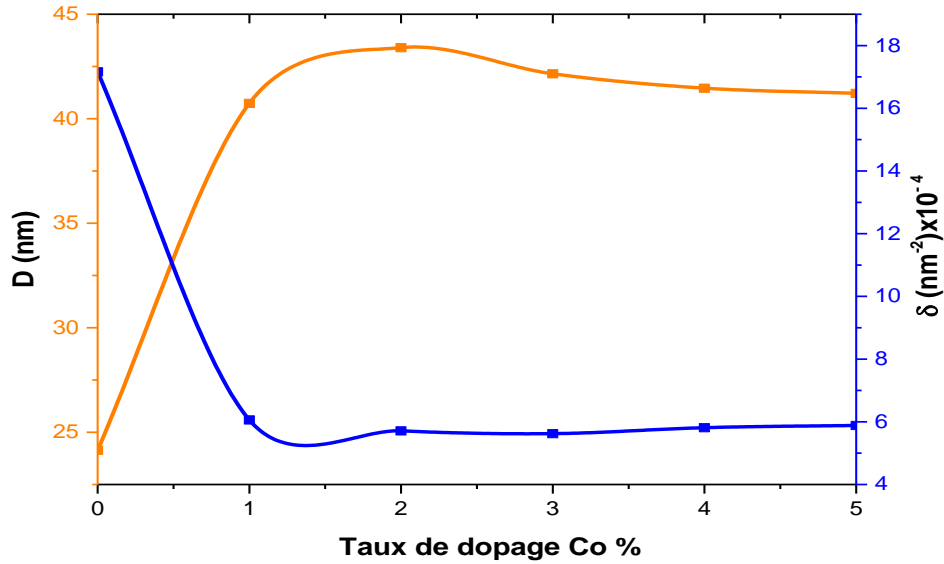
إن للقد الحبيبي للمواد المتبلورة دور هام في تحديد خصائص المادة، ويتم حساب القد الحبيبي إنطلاقاً من العلاقة التالية [2] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7.III)$$



الشكل (8.III): تغيرات قيم متوسط القد الحبيبي (D_{moy}) بدلالة نسب التطعيم.

أظهرت نتائج متوسط القد الحبيبي الموضحة في الشكل أعلاه، أن (D_{moy}) للعينات النقية والمطعمة يتراوح بين (24.135 nm إلى 43.395 nm) والجدول (3.III) يبين تغيرات قيم متوسط القد الحبيبي.



الشكل (9.III): تغير قد الحبيبية وكثافة العيوب الخطية بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂:Co).

الشكل أعلاه يبين تغيرات القد الحبيبي وكثافة العيوب الخطية (δ) لمختلف عينات التطعيم، حيث نلاحظ أن العلاقة بينهما عكسية فكلما إنخفضت قيم العيوب داخل الهيكل البلوري للحبيبية زاد قدّها (D) والعكس صحيح.

يمكن تلخيص أهم النتائج لإنعراج الأشعة السينية (XRD) من المستويات البلورية و ثوابت الشبكة a و c بالإضافة إلى FWHM و القد الحبيبي و كثافة العيوب الخطية في الجدول التالي :

الجدول (3.III) : أهم نتائج إنعراج الأشعة السينية.

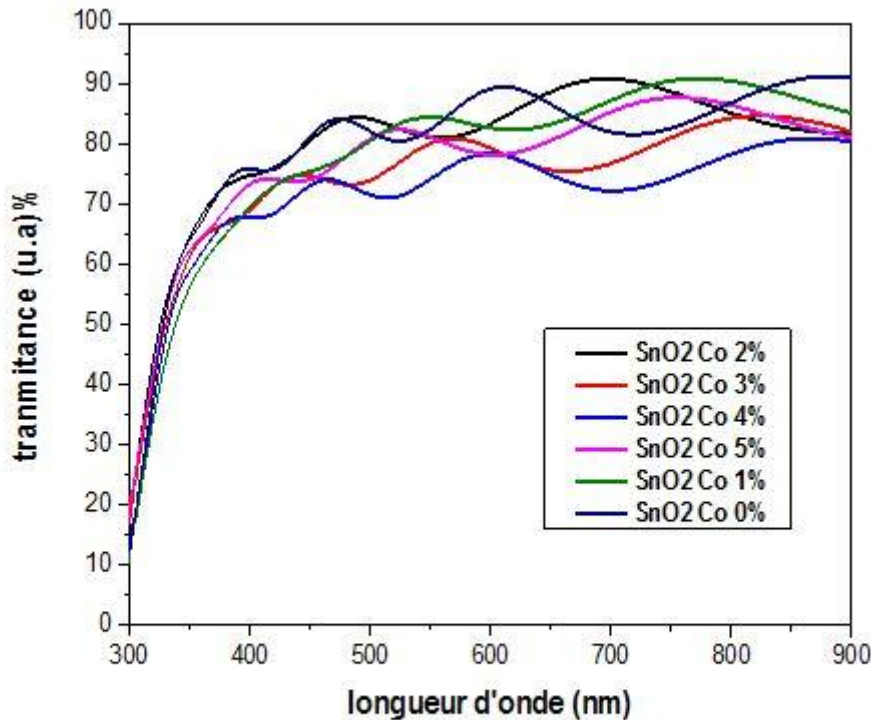
δ (nm) ⁻² 10 ⁻⁴ ×	D _{mov} (nm)	D(nm)	FWHM B(°)	C (Å)	A (Å)	hkl	2θ(°)	العينة
17.16	24.135	34.117	0.239	3.191	4.738	(110)	26.592	SnO ₂ :Co (0%)
		18.982	0.437			(101)	33.847	
		31.267	0.268			(200)	37.946	
		26.382	0.334			(211)	51.716	
		19.910	0.475			(301)	65.861	
6.02	40.729	40.211	0.203	3.189	4.728	(110)	26.688	SnO ₂ :Co (1%)
		50.631	0.164			(101)	33.890	
		38.603	0.217			(200)	38.017	
		34.038	0.259			(211)	51.788	
		40.162	0.235			(301)	65.882	
5.31	43.395	44.675	0.182	3.185	4.723	(110)	26.708	SnO ₂ :Co (2%)
		43.868	0.189			(101)	33.933	
		41.003	0.205			(200)	38.096	
		46.282	0.190			(211)	51.825	
		41.144	0.230			(301)	65.955	
5.62	42.149	50.524	0.161	3.182	4.721	(110)	26.786	SnO ₂ :Co (3%)
		30.363	0.273			(101)	33.957	
		39.041	0.215			(200)	38.159	
		35.415	0.249			(211)	51.903	
		55.402	0.171			(301)	66.042	
5.81	41.459	37.590	0.217	3.181	4.723	(110)	26.808	SnO ₂ :Co (4%)
		31.241	0.266			(101)	33.962	
		38.045	0.221			(200)	38.159	
		39.435	0.224			(211)	51.998	
		60.986	0.155			(301)	65.976	
5.88	41.211	32.477	0.251	3.181	4.725	(110)	26.753	SnO ₂ :Co (5%)
		28.535	0.291			(101)	33.957	
		37.486	0.224			(200)	38.091	
		56.648	0.155			(211)	51.772	
		50.910	0.186			(301)	65.896	

3.III الخصائص الضوئية

تعتمد دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية، حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصائص بإعطاء فكرة حول التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات، ومن أهم هذه الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة: النفاذية، الفاصل الطاقي و طاقة أورباخ.

1.3.III النفاذية (Transmittance)

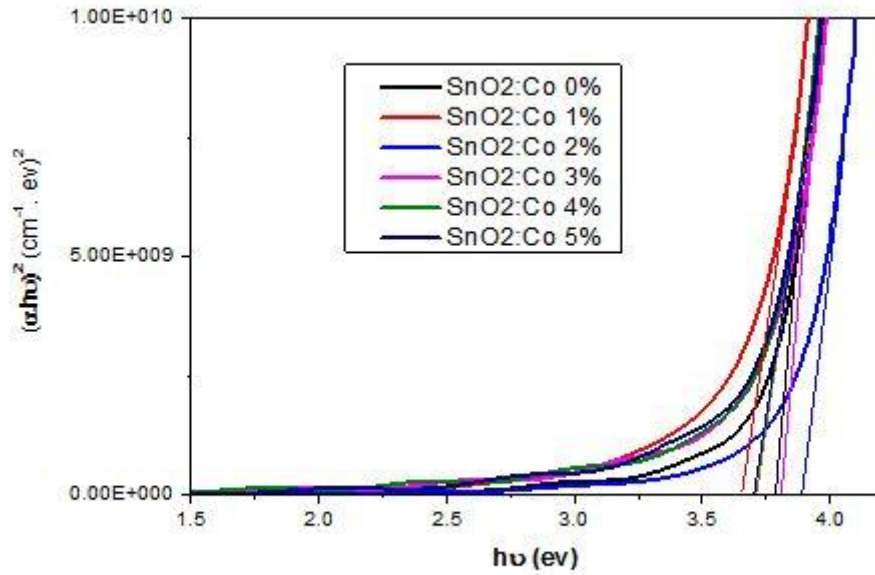
يتضح من خلال الشكل (10.III) مجموعة من أطيف النفاذية بدلالة الطول الموجي ضمن الأطوال الموجية (300-900 nm) لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) والمطعم بنسب مختلفة من الكوبالت (Co)، حيث بينت هذه النتائج أن أكسيد القصدير النقي والمطعم يمتلك نفاذية تتراوح قيمتها من (80% إلى 86%) في المجال المرئي، حيث أن قيم النفاذية للعينات المطعمة تتناقص عن قيمة النفاذية للعينات الغير مطعمة، وهذا راجع إلى نقصان قيمة قرينة الإنكسار (n) من (1.83 للنقي إلى 1.63 للشرائح المطعمة) وزيادة معامل الإمتصاص (α) للشرائح المطعمة بالنسبة للنقية . إنزياح المنحنيات إلى أطوال الموجات في المجال فوق بنفسجي أضاف لنا نافذة أخرى نتيجة لتغير الفاصل الطاقي تبعا لعاملين Roth و Burstien-Moss.



الشكل (10.III): طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2:\text{Co}$).

2.3.III الفاصل الطاقي (E_g)

يعرف الفاصل الطاقي بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، ويتم حساب هذه الطاقة للإنتقالات الإلكترونية المسموحة للأغشية المحضرة إنطلاقاً من رسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) ثم رسم المماس للجزء المستقيم من المنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون ($h\nu$) عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ فتمثل نقطة التقاطع هذه قيمة الفاصل الطاقي الممنوع المباشر (E_g) [3]، كما هو موضح في الشكل (11.III).



الشكل (11.III): قيم الفاصل الطاقي (E_g) لأغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2:\text{Co}$).

يظهر من خلال طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقي والمطعم بالكوبالت (Co) أن قيم الفاصل الطاقي (E_g) تزداد بزيادة نسبة التطعيم للعينات (2 و 3) وذلك نتيجة تواجد الإلكترونات الحرة حيث ينشأ مستوى مانح نتيجة التطعيم ويكون قريب جداً من عصابة النقل فتكفي درجة حرارة الغرفة العادية لرفع الإلكترونات لعصابة النقل فيمتلئ أنداها لتزداد قيمة الفاصل الطاقي (E_g)، هذا الإنزياح يسمى بفعل Burstien-Moss [4]، بينما النقصان في الفاصل الطاقي للعينات الموافقة للنسب (1 و 4 و 5) فيفسر بأنه تم إستبدال ذرات القصدير بذرات الكوبالت فيتشكل مستوى فجوات فوق عصابة التكافؤ مما يؤدي إلى نقصان الفاصل الطاقي E_g يسمى بفعل Roth، والجدول (4.III) والشكل (11.III) يوضح قيم الفاصل الطاقي.

الجدول (4.III): قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها.

الفاصل الطاقي (eV) E_g	نسبة التطعيم SnO ₂ : Co (%)
3.79	0
3.65	1
3.89	2
3.81	3
3.71	4
3.70	5

3.3.III طاقة أورباخ (E_u)

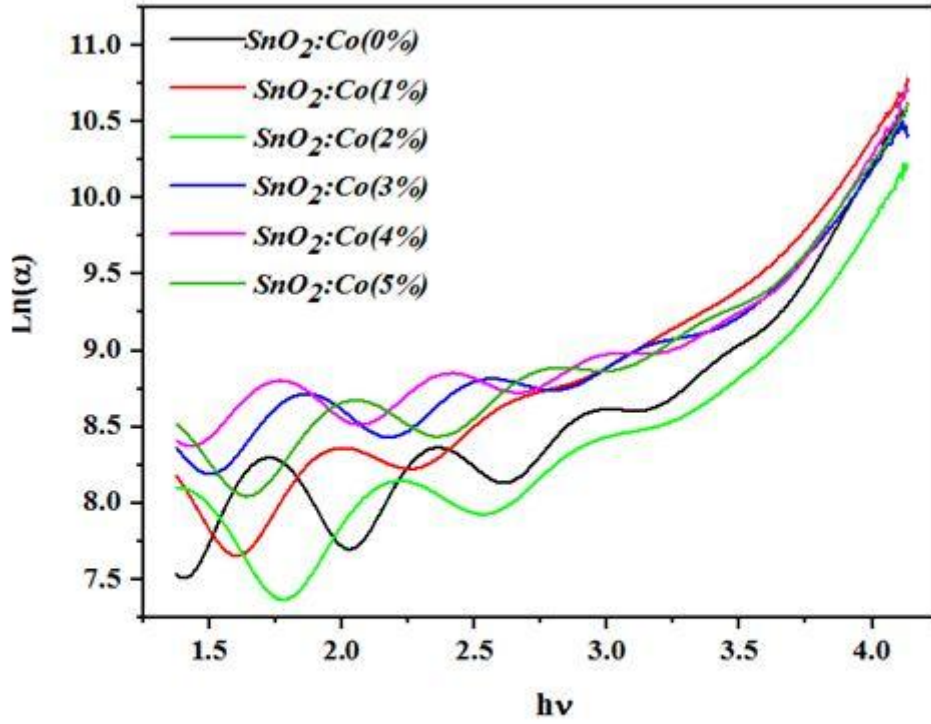
طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، وتتعلق بطيف الإمتصاص وفق العلاقة [5] التالية :

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

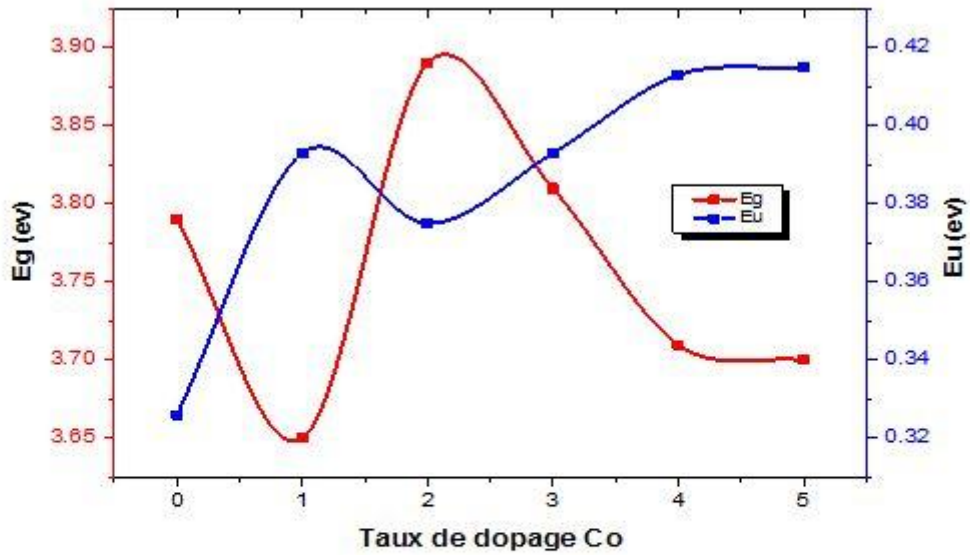
يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u) من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$)، حيث مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ (E_u)، أما قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالكوبالت (Co) بنسب % (1-5) أنظر الجدول (5.III) والشكل (12.III) يتضح أنها تتزايد مع تزايد نسب التطعيم.

الجدول (5.III): قيم طاقة أورباخ المتحصل عليها.

نسبة التطعيم الذرية (%)	0	1	2	3	4	5
طاقة أورباخ E_u (meV)	326.1	393.8	375.2	393.9	413	415.3



الشكل (12.III): قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂:Co).



الشكل (13.III): رسم تخطيطي لقيم الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂:Co).

يتضح لنا من الشكل (13.III): أن قيم الفاصل الطاقي وقيم طاقة أورباخ متعاكستان.

4.3.III تحديد السمك

هناك عدة طرق وتقنيات معتمدة في تحديد السمك، ومن بينها طريقة هامش التداخل التي تمكننا من حساب السمك بالعلاقة التالية [1] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (9.III)$$

حيث:

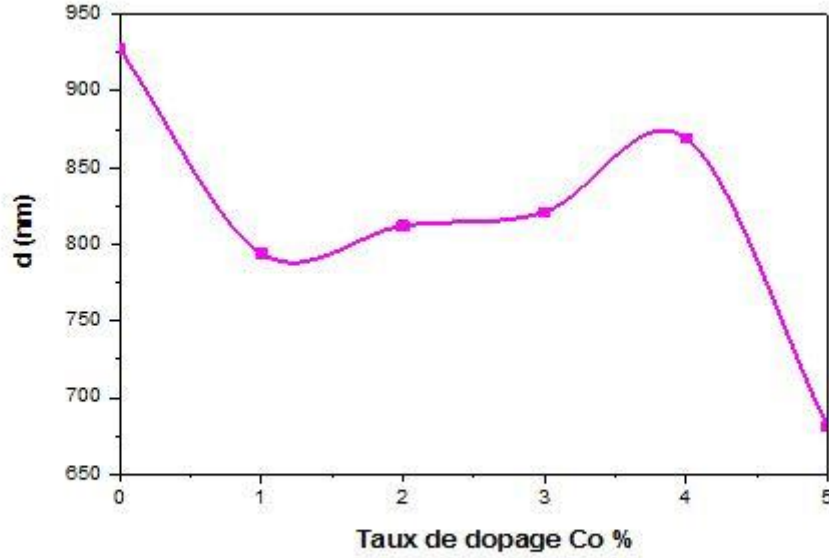
n_1 و n_2 : قرينة إنكسار للأغشية الموافقة لـ λ_1 و λ_2 .

λ_1 و λ_2 : هي الطول الموجي لأعلى أو أدنى قمتان متتاليتان.

يعبر كل من الشكل والجدول عن تغيرات سمك الطبقة الرقيقة لتقنية الرش بالإنحلال الحراري لأكسيد القصدير النقي و المطعم بالكوبالت، حيث تشهد الطبقات الرقيقة المحضرة أعلى قيمة للسمك عند النسبة (0%)، ثم تتناقص بزيادة نسب التطعيم.

الجدول (6.III) : قيم السمك المتحصل عليها.

السمك (nm)	نسبة التطعيم الذرية (%)
927	0
794	1
812	2
821	3
869	4
681	5



الشكل (14.III): تغيرات سمك الطبقة الرقيقة بدلالة نسب التطعيم.

4.III الخصائص الكهربائية

1.4.III المقاومة السطحية (R_{sh})

مكننا تقنية المسابر الأربعة من الحصول على قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) لأغشية أكسيد القصدير النقي والمطعم بالكوبالت (Co) بالنسب التالية (1،2،3،4،5 %) كما يوضح الجدول (7.III) وفقا للعلاقة التالية [6]:

$$\frac{U}{I} = K \cdot \frac{\rho}{d} \quad (10.III)$$

حيث أن: النسبة تمثل المقاومة السطحية (R_{sh}) ومنه يمكن كتابة عبارتها من الشكل:

$$R_{sh} = \frac{1}{K} \cdot \frac{U}{I} \quad (11.III)$$

$$K = \frac{\ln 2}{\pi} \quad (12.III)$$

$\frac{1}{K}$: معامل تصحيح قيمته 4.53236

الجدول (7.III) يلخص قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) والمطعم بنسب مختلفة من الكوبالت (Co).

(7.III) الجدول : ملخص نتائج قياسات المقاومة السطحية (R_{sh}) بتقنية المسابر الأربعة.

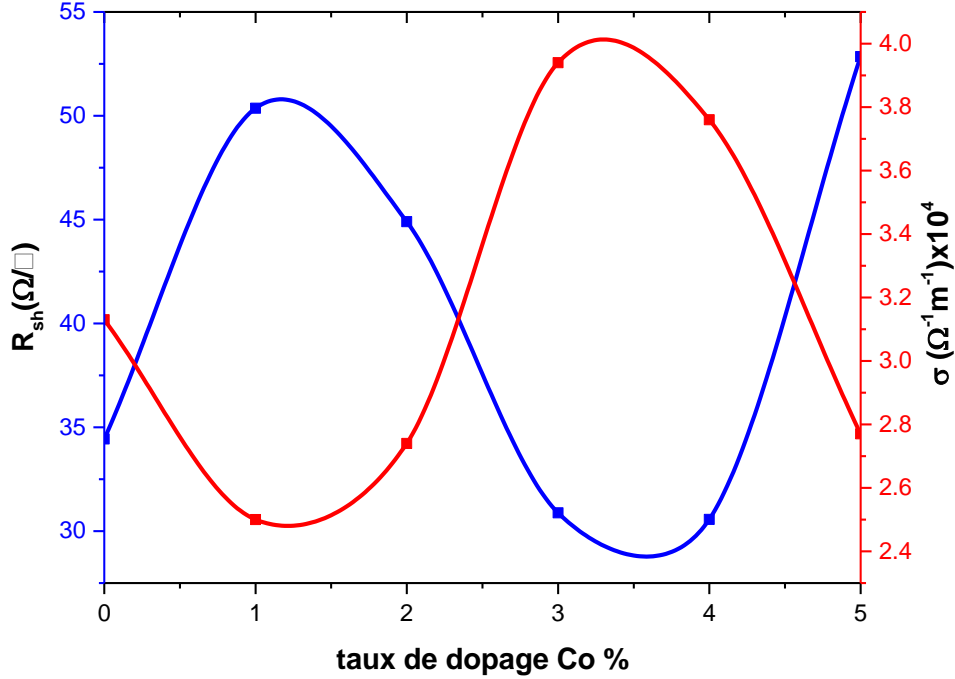
نسب التطعيم (%)	SnO ₂ النقي	SnO ₂ :Co (1%)	SnO ₂ :Co (2%)	SnO ₂ :Co (3%)	SnO ₂ :Co (4%)	SnO ₂ :Co (5%)
R_{sh} (Ω/□)	34.44	50.36	44.9	30.88	30.56	52.85

2.4.III الناقلية الكهربائية

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

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_{sh} \cdot d} \quad (13.III)$$

من العبارة (13.III) يتضح أن الناقلية الكهربائية تتناقص بزيادة المقاومة السطحية، عندئذ يمكن إختصار الزيادة في قيمة المقاومة السطحية بزيادة نسب التطعيم بالكوبالت (Co) لكل من النسب 1% و2% و5% وهذا لكون الكوبالت (Co) يساهم بفجوات عند إستبداله مكان القصدير (Sn). أما التطعيم بالنسب 3% و4% من الكوبالت (Co) فيشهد تناقصاً في قيمة المقاومة السطحية دليل على أن الكوبالت (Co) يتوضع في فراغات الخلية دون إحداث إستبدال مع القصدير (Sn).



الشكل (15.III) : تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_{sh}) لأغشية أكسيد القصدير $(SnO_2:Co)$.

و الشكل يثبت أن المقاومة السطحية والناقلية متعاكستان.

الخلاصة:

من خلال هذا الفصل تم التعرف على تقنية الرش بالإنحلال الحراري المستخدمة للحصول على الشرائح وكذلك شروط التجربة المناسبة، وكما تعرفنا على طريقة حساب الكتل للمتفاعلات لتحضير المحلول لترسيب الشرائح بالتراكيز المطلوبة، وقمنا أيضا بتحديد خصائص الشرائح المحضرة لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) والمطعم بالكوبالت (Co) فمن خلال تحديدنا لخصائص هذه العينات تبين لنا أن التطعيم يؤثر إيجابا وسلبا على هذه الخصائص من الناحية البنيوية والضوئية والكهربائية.

مراجع الفصل الثالث

[1] Atmane Benhaoua , Achour Rahal ,Boubaker Benhaoua ,Mouhamed Jalaci,"Effect of fluorine doping on the structural,optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic ",Superlattices and Microstructures 70 (2014)61-69.


[2] ف.خلفاوي، " تحديد الخصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالكوبالت (CO)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر ، الوادي (2018).

[3] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., 8-10 (1972) 569.

[4] E. Burstein, Phys. Rev. 93 (1954) 632.

[5] F. Urbach, Phys. Rev., 92 (1953) 1324.

[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 ParisTech, French ,(2009).



الخاتمة العامة

لقد تناول هذا العمل ثلاثة فصول شملت إثنان منها نظرية والثالث تجريبي، فأما الأول فقد تناول دراسة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) التي تعتبر نصف ناقل بفجوة طاقة تتراوح قيمها من 3eV إلى 4eV، فوجد أنها تتميز بشفافية ضوئية مرتفعة في المجال المرئي وناقلية كهربائية جيدة، كما تحدد الشوائب المضافة نوع شبه الناقل (n, p)، بعدها توجهت الدراسة إلى أكسيد القصدير (SnO₂) الذي وجد أنه شبه ناقل من النوع n، ودراسة خصائصه ومميزاته، ثم ألقينا إطلالة على عنصر التطعيم وهو الكوبالت (Co) ودراسة ما يعرف عنه من ميزات وخواص.

إهتم الفصل الثاني بتعريف الطبقات الرقيقة وأهم الطرق الفيزيائية والكيميائية المستعملة في ترسيبها على قواعد زجاجية، فكانت تقنية الرش بالإنحلال الحراري هي المعتمدة في ترسيب أكسيد القصدير النقي والمطعم بنسب مختلفة من الكوبالت، وإهتم كذلك بآليات وصف الشرائح الرقيقة المحضرة لتحديد خصائصها البنيوية، الضوئية والكهربائية.

وضمن مجريات الفصل التجريبي للدراسة فقد تم ترسيب أكسيد القصدير على ركائز زجاجية ساخنة تحت درجة حرارة 480 C° لمدة 6.5 min عبر تقنية الرش بالإنحلال الحراري، أين احتوى محلول الرش ذو الحجم 5ml على المركب (SnCl₂:2H₂O) كمصدر لذرات Sn بتركيز قدره 0.44 mol/l بينما شهدت الطبقات المطعمة استخدام (CoCl₂:6H₂O) كمنبع لذرات الكوبالت بنسب ذرية من 1 إلى 5 %.

قدمت أطياف إنعراج الأشعة السينية (XRD) معلومات حول البنية البلورية، حيث بينت أن الأغشية المحضرة تملك بنية متعددة التبلور رباعي الزوايا و لها إتجاه تفضيلي (211) يليه الإتجاه (110) لنسب التطعيم (5 و 4،3،0) % أما بالنسبة لـ 1% فإن الإتجاه التفضيلي هو (110) يليه الإتجاه (211)، وعند 2% الإتجاه التفضيلي هو (200) يليه الإتجاه (211)، كما إتضح أن النقصان الحاصل في قيم ثوابت الشبكة البلورية a و c راجع إلى إستبدال شوارد الكوبالت (Co⁺³) بشوارد القصدير (Sn⁺⁴) حيث (r_{Sn⁺⁴}=0.71Å و r_{Co⁺³}=0.63Å).

أسفرت الدراسة الضوئية عبر المطيافية (UV-Vis) للطبقات بأن متوسط نفاذيتها الضوئية يكون في حدود 86% فالنقصان في الشفافية الضوئية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي يتعلق ب قرينة الإنكسار (n) للمادة و معامل الإمتصاص (α)، أما السمك للشرائح فشهد أعلى قيمة عند النسبة 0 %، ويحدث الإمتصاص ضمن المجال (300-400) nm وهذا الإمتصاص يؤدي إلى إنتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، بالإضافة إلى معرفة التغيرات التي عرفها الفاصل الطاقى (Eg)، و تكون بالزيادة نتيجة مساهمة الكوبالت (Co) وفقا لإزاحة Burstien-Moss أو بالنقصان نتيجة Roth.

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

التطعيم حتى تصل إلى 52.85Ω عند نسبة (5%) وهذا راجع للفجوات التي يحدثها الكوبالت (Co) عند إستبداله مع القصدير (Sn).

إن الأمر لا يتوقف عند هذا الحد بل يتعداه، يمكن العمل على تقديم نتائج أفضل و إستعمال تقنيات جديدة للتعرف على التأثير الذي يبديه الكوبالت (Co) كمطعم لأكسيد القصدير (SnO_2)، و إحداث تغييرات مختلفة كالعامل على التغير في درجة الحرارة عند تركيز معين أو إستعمال تراكيز أقل و أخرى أكبر مما يساهم في الحصول على نتائج جديدة.

ملخص

تم الإهتمام خلال هذا العمل بدراسة كل من الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) والمطعم بالكوبالت (Co) بنسب (0، 1، 2، 3، 4 و 5) %، و ذلك إنطلاقاً من مادتي كلوريد القصدير (SnCl_2) و كلوريد الكوبالت (CoCl_2)، يتم ترسيب المحلول على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة 480 C° لمدة 6.5 دقائق و ذلك من خلال تقنية الرش بالإنحلال الحراري. أظهر إنعراج الأشعة السينية أن لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالكوبالت بنية متعدد التبلور رباعي الزوايا و تأخذ إتجاهين تفضيليين على التوالي (211) و (110) للنقية و المطعمة، و أبدت النفاذية الضوئية تناقصاً في المجال من (80% إلى 86%)، أما المقاومة السطحية فقد شهدت إرتفاعاً من $34.44\ \Omega$ إلى $52.85\ \Omega$ عند نسبة التطعيم % 5 و تتغير قيم الفاصل الطاقى وفقاً لنسب التطعيم بالكوبالت ليأخذ القيم من $3.65\ \text{eV}$ إلى $3.89\ \text{eV}$.

الكلمات المفتاحية: أكسيد القصدير (SnO_2)، الرش بالإنحلال الحراري، الأغشية الرقيقة، الكوبالت (Co)، إنعراج الأشعة السينية.

Abstract

In this work, we studied structural, optical and electrical characterization of undoped tin oxide (SnO_2) and Cobalt (Co) doped (SnO_2) thin films, Which have been deposited from tin chloride (SnCl_2) and Cobalt chloride (CoCl_2) onto glass substrates by spray pyrolysis technique. Samples were deposited for 6.5 minutes at the substrate temperature of 480°C . the doping concentration of (Co) was varied from (0, 1, 2, 3, 4 and 5)% in solution. X-ray diffraction (DRX) has shown polycrystalline structure according to Tetragonal Rutile (SnO_2) and took two favorable directions respectively (211) and (110) as preferential orientation for Cobalt (Co) doped (SnO_2) thin films. The optical transmittance of (Co: SnO_2) films in visible decreasing from 80% to 86%. The sheet resistance (R_{sh}) increased from $34.44\ \Omega$ to $52.85\ \Omega$ at 5% vaccination rate. The optical band gap (E_g) increased from $3.65\ \text{eV}$ to $3.89\ \text{eV}$ With increasing of the concentration of Cobalt (Co) dopants.

Keywords: Tin oxide (SnO_2), Spray pyrolysis, Thin films, cobalt (Co), X-ray diffraction (XRD).