الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب :

رقم التسلسل :

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة

من إعداد: دويس دعاء

شعبانة شيماء

الموضوع:

استخدام أكسيد القصدير SnO_2 الناقل الشفاف كموجِّه للأشعة تحت الحمراء

نوقشت يوم: 2023/06/07

أمام لجنة المناقشة المكونة من الاساتذة:

زروال صورية	أستاذ تعليم عالي	رئيسًا
رحال عاشور	أستاذ محاضر -أ-	مؤطرًا
باقي محمد	أستاذ محاضر -أ-	مناقشًا

الموسم الجامعي: 2023/2022

الإهداء

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات وعلى أن وفقنا لتثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد، ومهما حمدنا فلن نستوفي حمدك والصلاة والسلام على من لا نبي بعده.

- إلى صاحب السيرة العطرة، الذي شقّ لي بحر العلم والتعلم، وزرع في نفسي الطموح والمثابرة: والدي العزيز حفظه الله ورعاه.
- إلى التي كرم الله وجودها وجعل الجنة تحت قدميها، إلى التي رافقتني دعواتها في كل خطوة من خطوات حياتي، امي الغالية أطال الله في عمرها.
- إلى رفقاء البيت الطاهر، من كان لهم بالغ الأثر في كثير من العقبات والصعاب ... إخوتي وأخواتي أدام الله عزَّهم.
- إلى صديقتي ورفيقة الدرب الى من عملت معي بكد بغية إتمام هذا العمل شيماء أدام الله ودّنا.
- وفي الختام: إلى كل من دعا لي دعوة في ظهر الغيب

إلى كل من ساعدني وكان عوناً لي

(أهديكم عملي الصغير المتواضع)

دعاء

الإهداء

"و أن ليس للإنسان إلاَّ ما سعى.. وأنَّ سعيه سوف يرى"

الحمد لله حمدًا كثيرًا طيّبًا مباركًا فيه، الحمد لله الذي ما تم حمد ولا ختم سعي إلا بفضله وما تخطى العبد عقبات ولا صعوبات الا بتوفيقه والصلاة والسلام على أشرف الخلق نبينا محمد ، أما بعد :

- إلى من بلغت منالي هذا بفضل دعائها الذي لم ينقطع يومًا الانسانة العظيمة "أمي" على أمل أنك رأيت اليوم دعائك حقًا .
- الى السند المتين الذي طوّقني بالإرادة والعزيمة وكان داعمًا لي في كل رحلة تحلق في سماء العلم . . الغالي "أبي" .
- للملاذ الآمن أختي وإخوتي .
- الى أجمل الأرزاق التي حظيت بها خلال هذه المسيرة رفيقات العمر " صبرين، مريم، دعاء" .
- لمن ساهم في تربيتي قبل تعليمي وبات بفعل هذا قدوةً لي أضعها نصب عيني عسى ان اكون مثله يومًا معلمي "سليم موساوي" .

وفي الختام أسئل الله عز وجل أن يتقبل مني ثواب المجهود المبذول في هذا العمل ويجعله في ميزان حسنات فقيدة قلبي التي اجتهدت وقدر الله ان لا تتذوق ثمرة مجهودها ولا اعتراض على قضائه، الى من سعت ووفتها المنية قبل ان تبلغ، الى من كانت السند الوحيد لي في أصعب محطة خلال هذه المسيرة، أهديها هذا العمل واعلم انها لن تقرأ عسى أن يبقى اسمها فيه تكريمًا لمجهوداتها وأسئل الله أن يرحمها ويغفر لها ويسكنها فسيح جناته، الى صديقتي الصادقة " بولحوانت يسرى" .

شعبانة شيماء

شكر وتقدير

بدايةً نحمد الله حمد عباده الشاكرين حمدًا يوافي نعم الله علينا ويكافي المزيد على أن وهبنا التوفيق والسداد وأعاننا على إتمام هذا العمل. أما بعد:

نتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ المشرف عاشور مرحال على تأطيره لعملنا هذا.

كما نزجي الشكر خالصًا للأستاذ محمد لخضر عياشي على جهوده الثمينة والقيمة فله منا كل الثناء والتقدير.

وإلى أعضاء لجنة المناقشة كل من الأستاذة زروال صورية رئيسةً والأستاذ باقي محمد مناقشًا على تفضلهم لمناقشة هذا العمل.

كما لا يسعنا أن نتوجه بالشكر إلى جميع مسؤولي مخبرThin Films & Plasmaبجامعة منتوري بقسنطينة ومخبر VTRS بجامعة الشهيد حمّه لخضر بالوادي، على تعاونهم ووقوفهم إلى جانبنا.

وكما قال الحبيب المصطفى صلى الله عليه و آله وسلم: من قال لأخيه جزاك الله خيرًا فقد أبلغ في الثناء، ولا أجد سواها، فجزاكم الله عنا خير ما جزى معلمًا و شيخًا، حفظكم الله وأدام عطاءكم.

ختامًا نشكر كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد.

الفهرس:

العنوان	ص
الإهداء	I
شكر وتقدير	III
الفهرس	IV
فهرس الأشكال	VIII
فهرس الجداول	X
قائمة الرموز	XI
قائمة الاختصارات	XIII
مقدمة عامة	2
المراجع	4

الفصل الأول: نظرة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

تمهيد	6
I-1 تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة TCOs	6
I-2 أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة	7
I-3 مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة	7
I-4 خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة	8
I-4-1 الخصائص الكهربائية	8
I-4-1-1 عرض الفاصل الطاقي	8
I-4-1-2 الناقلية الكهربائية	10
I-4-1-3 الحركيَّة الشحنيَّة	11
I-4-1-4 المقاومة السطحيَّة	11
I-4-2 الخصائص الضوئية	11
I-4-2-1 الانعكاسية R	12
I-4-2-2 الامتصاصية A	13
I-4-2-3 النفاذية T	14
I-5 معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة	18
I-6 الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية و المطعمة	19

I-7 أنواع الانتقالات الالكترونية 20
I-8 أكسيد القصدير SnO_2 21
I-9 الخصائص العامة لأكسيد القصدير 21
I-9-1 الخصائص الفيزيائية 21
I-9-2 البنية البلورية 22
I-9-3 الخصائص الكهربائية 23
I-9-4 الخصائص الضوئية 23
I-10 تطبيقات أكسيد القصدير 23
I-11 الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفلور 25
11I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنتموان 25
الخلاصة 26
المراجع 27

الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة

تمهيد 32
II-1 مفهوم الأغشية الرقيقة 32
II-2 العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة 33
II-3 تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة 33
II-3-1 الطرق الفيزيائية 34
II-3-1-1 الرش المهبطي 34
II-3-1-2 التبخير في الفراغ 35
II-3-1-3 الاقتلاع بالليزر 36
II-3-2 الطرق الكيميائية 36
II-3-2-1 الترسيب الكيميائي للأبخرة 36
II-3-2-2 الرش بالانحلال الكيميائي الحراري (CSP) 37
II-3-2-3 تقنية المحلول الهلامي (Sol-Gel) 38

II-4 طرق معاينة الأغشية الرقيقة 38
II-4-1 الخصائص البنيويَّة..... 38
II-4-1-1 تعريف الأشعة السينية(X-Ray)..... 39
II-4-1-2 انعراج الأشعة السينية..... 40
II-4-1-3 قانون براغ..... 40
II-4-1-4 المعلومات البنيوية..... 41
II-4-2 الخصائص الضوئية..... 43
II-4-2-1المطيافية الضوئية..... 43
II-4-2-2 مكونات أجهزة المطيافية 43
II -4-2-3 مبدأ عمل الجهاز 43
الخلاصة..... 44
المراجع..... 45

الفصل الثالث: العمل التجريبي ونتائج البحث

تمهيد..... 51
III-1 العمل التجريبي..... 51
III-1-1 الأدوات المستعملة..... 51
III-1-2 المواد المستعملة..... 51
III-1-3 الأجهزة المستعملة..... 51
III-1-4 تحضير الأغشية الرقيقة النقية والمطعمة..... 52
III-1-4-1 تهيئة الركيزة..... 52
III-1-4-2 تحضير محاليل الرش..... 53
III-1-5 ترسيب الأغشية الرقيقة..... 54
III-2 نتائج البحث 54
III-2-1 الخصائص البنيوية..... 55
III-2-1-1 أطياف انعراج الأشعة السينية 55

III-2-2 الخصائص الضوئية 56
III-2-2-1 أطياف الامتصاصية الضوئية 56
III-2-2-2 أطياف الانعكاسية الضوئية 57
III-2-2-3 أطياف قرينة الانكسار 59
III-2-2-4 أطياف ثابت العزل الكهربائي 60
الاستنتاجات 63
الخلاصة 64
المراجع 65
الخاتمة العامة 67

فهرس الأشكال:

الشكل	عنوان الشكل	ص
	الفصل الأول: نظرة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة.	
(1-I)	مخطط يوضح الفاصل الطاقي الممنوع.	9
(2-I)	الناقلية لبعض المواد العازلة والناقلة وشبه الناقلة.	10
(3-I)	تفاعل الضوء مع شبه الناقل.	12
(4-I)	أطياف المواد (TCO) (النفاذية، الامتصاصية، الانعكاسية).	12
(5-I)	طيف النفاذ، الامتصاص والانعكاس لـ SnO_2.	16
(6-I)	بنية عصابة التكافؤ والتوصيل لأنصاف النواقل.	20
(7-I)	الانتقالات الالكترونية في أشباه الموصلات.	21
(8-I)	بنية خلية الوحدة لـ SnO_2.	22
(9-I)	الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير	23
(10-I)	الهيكل الأساسي للخلية الكهروضوئية.	24
(11-I)	مخطط يوضح مبدأ عمل حساسات الغاز	24

الشكل	عنوان الشكل	ص
	الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة.	
(1-II)	مخطط يبين بنية الطبقة الرقيقة.	32
(2-II)	مخطط يبين طرق ترسيب الاغشية الرقيقة.	34
(3-II)	مبدأ عمل الرش المهبطي.	35
(4-II)	مبدأ عمل تقنية التبخير في الفراغ.	35
(5-II)	مبدأ عمل تقنية الاقتلاع بالليزر.	36
(6-II)	مبدأ عمل تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة.	37
(7-II)	مخطط توضيحي لمبدأ عمل جهاز الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.	37
(8-II)	رسم توضيحي لتقنية المحلول الهلامي.	38
(9-II)	طيف الاشعاع الكهرومغناطيسي.	39
(10-II)	انعراج الأشعة السينية.	40
(11-II)	عائلة المستويات في شروط براغ.	41
(12-II)	رسم تخطيطي لمبدأ عمل جهاز المطيافية الضوئية.	44

الشكل	عنوان الشكل	ص
	الفصل الثالث: العمل التجريبي ونتائج البحث.	
(1-III)	الركائز الزجاجية.	52
(2-III)	كلوريد القصدير.	53
(3-III)	أطياف انعراج الاشعة السينية FTO.	55
(4-III)	أطياف انعراج الأشعة السينية ATO.	55
(5-III)	اطياف الامتصاصية لأغشية اكسيد القصدير المطعمة بالفلور (SnO_2:F).	56
(6-III)	اطياف الامتصاصية لأغشية اكسيد القصدير المطعمة بالأنتموان (SnO_2:Sb).	57
(7-III)	اطياف الانعكاسية لأغشية اكسيد القصدير المطعمة بالفلور (SnO_2:F).	58
(8-III)	اطياف الانعكاسية لأغشية اكسيد القصدير المطعمة بالأنتموان (SnO_2:Sb).	58
(9-III)	أطياف قرينة الانكسار لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالفلور.	59

(III-10) أطياف قرينة الانكسار لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالأنتموان. 60
(III-11) أطياف ثابت العزل الكهربائي الحقيقي لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالفلور. 60
(III-12) أطياف ثابت العزل الكهربائي التخيلي لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالفلور. 61
(III-13) أطياف ثابت العزل الكهربائي الحقيقي لأغشية القصدير المطعم بالانتموان. 61
(III-14) أطياف ثابت العزل الكهربائي التخيلي لأغشية القصدير المطعم بالانتموان. 62

فهرس الجداول:

الجدول	عنوان الجدول	ص
	الفصل الأول: نظرة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة.	
(1-I)	الأكاسيد البسيطة والمركبة.	6
(2-I)	قائمة لأهم أنواع أكاسيد المعادن.	7
(3-I)	خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.	8
(4-I)	بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة مرفقة بقيمة الفاصل الطاقي.	9
(5-I)	معاملات الجودة لبعض الاكاسيد الناقلة الشفافة.	18
(6-I)	الخصائص الفيزيائية لـ SnO_2.	22
(7-I)	الخصائص الفيزيائية للفلور.	25
(8-I)	الخصائص الفيزيائية للأنتموان.	26

الجدول	عنوان الجدول	ص
	الفصل الثالث: العمل التجريبي ونتائج البحث.	
(1-III)	كتل الفلور اللازمة وفقًا لنسب التطعيم.	54
(2-III)	كتل الأنتموان اللازمة وفقًا لنسب التطعيم.	54
(3-III)	قيم تواتر البلازما للعينات المدروسة.	63

قائمة الرموز:

الحروف اللاتينية:

الرمز	المصطلح بالعربية	المصطلح بالإنجليزية	الوحدة
q	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون	Electrostatic charge of electron	(C)
R_S	المقاومة السطحية	Sheet resistance	(Ω)
V	فرق الكمون	Voltage difference	(V)
I	شدة التيار الكهربائي	Current intensity	(A)
n_e	التركيز الحرج	Critical focus	(cm^{-3})
L	متوسط المسار الحر	Average free path	(m)
V	السرعة	Vilocity	(m/s)
m*	الكتلة الفعالة	Effective mass	(kg)
H	ثابت بلانك	Plank's constant	(j.s)
N	معامل الانكسار	Refractive index	-
K	معامل الإخماد	Extinction Coefficient	-
D	السمك	Thickness	(nm)
A	الامتصاصية	Absorbance	(%)
T	النفاذية	Transmittance	(%)
R	الانعكاسية	Reflectance	(%)
C	سرعة الضوء	Velocity of light	(m/s)
M	الكتلة	Mass	(g)
a,b,c	ثوابت الشبكة	Network constants or lattices parameters	(A°)
E_g	الفاصل الطاقي	Band-gap of Energy	(eV)
E_{g0}	الفاصل الطاقي للمادة الأساسية	Band-gap of undoped material	(eV)
ΔE_g	مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي	The amount of displacement in the band-gap of Energy	(eV)
d_{hkl}	المسافة البلورية	Interplanner Spacing	(nm)
D	القد الحبيبي	Crystallite size	(nm)
L	طول مسار الضوء العابر للعينة	The length of the path of light transiting the sample	(cm)

الحروف اليونانية:

الرموز	المصطلح بالعربية	المصطلح بالإنجليزية	الوحدة
μ	الحركية	Mobility	($cm.V^{-1}.s^{-1}$)
μ_n	حركية الإلكترونات	Mobility of electrons	($cm.V^{-1}.s^{-1}$)
μ_p	حركية الفجوات	Mobility of gaps	($cm.V^{-1}.s^{-1}$)
ρ	المقاومية	Resistivity	($\Omega.cm$)
σ	الناقلية	Conductivity	($cm^{-1}.\Omega^{-1}$)
τ	زمن الاسترخاء بين تصادمين	Carrier life time between two collisions	(s)
λ	الطول الموجي	Wavelength	(nm)
λ_p	الطول الموجي للبلازما	Wavelength of plasma	(nm)
λ_{gap}	الطول الموجي للفاصل الطاقي	Wavelength of Band gap Energy	(nm)
ϕ_T	شدة الضوء النافذ	Intensity of the transmitted light	(%)
ϕ_0	شدة الضوء الوارد	Intensity of light incident	(%)
ϕ_A	شدة الضوء الممتص	Intensity of absorbed light	(%)
ϕ_R	شدة الضوء المنعكس	Intensity of reflected light	(%)
υ	تردد الموجات الضوئية	Frequency	(cm^{-1})
υ_P	تردد البلازما	Frequency of plasma	(cm^{-1})
ε	السماحية الكهربائية	Electrical permittivity	($CV^{-1}.m^{-1}$)
ε_0	سماحية في الفراغ	Vacum permittivity	($CV^{-1}.m^{-1}$)
ε_1	سماحية في الوسط	permittivity of the medium	($CV^{-1}.m^{-1}$)
ε_∞	السماحية في التردد العالي	Permittivity at high frequencies	($CV^{-1}.m^{-1}$)
ω	التذبذب (التواتر)	Oscillation	(Hz)
ω_p	تواتر البلازما	Plasma oscillation	(rad/s)
α	معامل الامتصاصية	Absorption coefficien	(cm^{-1})
$\emptyset_{TC}$	عامل الجودة	Quality factor	(Ω^{-1})
β	العرض الأعظمي عند منتصف الشدة العظمى	Width at half maximum intensity	(rad)

قائمة الاختصارات:

الاختصار	المصطلح بالعربية	المصطلح بالإنجليزية
TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة	Transparent Conducting Oxides
ATO	أكسيد القصدير المطعم بالأنتموان	Antimony Tin Oxide
FTO	أكسيد القصدير المطعم بالفلور	Fluorized Oxides Tin
BC	عصابة النقل	Conduction Band
BV	عصابة التكافؤ	Valence Band
XRD	انعراج الأشعة السينية	X-Ray Diffraction
UV	الفوق البنفسجية	Ultraviolet
VIS	المرئية	Visible
FWHM	العرض عند منتصف الشدة العظمى	Full Width at Half Maximum
JCBDS	اللجنة المشتركة لنظام انعراج المساحيق	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
Wt%	النسب الوزنية	Weight percentage

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

تلعب المادة الصلبة دورًا هامًا في حياتنا اليومية، فهي صاحبة الفضل الأكبر في إثراء التكنولوجيا التي نعيشها الآن، ففي بداية القرن التاسع عشر اهتم الكثير من الباحثين بدراسة المادة وأشباه النواقل وذلك لأهميتها الكبيرة وما تمتلكه من مميزات مثل ناقليتها بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي، هذه الخواص جعلت لأشباه النواقل أهمية بالغة في مجال التطبيقات التكنولوجية [1]. وذلك عند تحضيرها على شكل أغشية رقيقة نانوية التركيب [2]. هذه الأخيرة ساهمت بدورها في تطوير دراسة اشباه النواقل خاصةً الأكاسيد الناقلة الشفافة TCOs [3].

تعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الأغشية الرقيقة، التي ساهمت بدورها في تطوير عدة مجالات صناعية وبحثية [3] وذلك لامتلاكها العديد من الخواص الفيزيائية والكيميائية [4]. يعد أكسيد القصدير منها الأكثر اهتماما من طرف الباحثين في السنوات الأخيرة، وذلك نظرًا لتميزه بشفافية عالية في المجال المرئي بالإضافة لتمتعه بناقلية جيدة. حيث تم تسجيل أول براءة إختراع لاكتشافه سنة 1932م، أما في سنة 1951م قام الباحث J.M.Mochel بتحضير طبقة رقيقة من أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير بتقنية الرش، وفي سنة 1979م قام R.G.Gordon (Havard) بترسيب شريحة أكسيد القصدير المطعم بالفلور SnO_2:F بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة [5].

لامس التطور العلمي طرق ترسيب الأغشية الرقيقة مما جعلها بالغة الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء [6]. ومن بين هذه الطرق طريقة الرش بالانحلال الحراري، وهي الطريقة المعتمدة في هذا العمل، إذ تكون الاغشية المحضرة إعتمادًا على هذه الطريقة متجانسة وشديدة الإلتصاق بالركيزة [7].

يدخل هذا البحث ضمن مسعى يهدف الى تحضير أغشية رقيقة من أكسيد القصدير المطعمة بكل من الفلور (0%, 3%, 6%, 7%, 8%, 9%) والأنتموان (0%, 0.6%, 0.8%, 1%) والمرسَّبة بطريقة الرش بالانحلال الحراري، وذلك نظرًا لأهميةالأغشية الرقيقة لـ SnO_2 في مختلف المجالات، فقد أستخدمت في التطبيقات البصرية، وفي تصنيع المرايا الاعتيادية والحرارية والطلاءات العاكسة وغير العاكسة [8].

ومن هذا المنطلق يمكن طرح الإشكال الآتي:

كيف يتصرف أكسيد القصدير المطعم بالفلور والأنتموان في مجال الاشعة تحت الحمراء القريبة؟ وكيف يتم استغلاله؟

و أيّ التطعيمين يعطي نتائج أفضل؟

سيتم صياغة هذا العمل المنجز في مذكرة وفق ترتيب متناسق من ثلاث فصول، اثنان منهما نظريين والثالث تجريبي. وفي ما يلي شرح وجيز عن محتوى كل فصل:

الفصل الأول:

يتضمن دراسة نظرية لأهم المعلومات والمفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة من حيث البنية والخصائص، وبطريقة مسترسلة يشمل هذا الفصل دراسة مكتبية حول أكسيد القصدير، بالإضافة الى معرفة الخصائص الفيزيوكيميائية لمعدني الفلور والأنتموان.

الفصل الثاني:

من خلاله سيتم وضع مفهوم لمصطلح الأغشية الرقيقة بالإضافة الى العوامل المؤثرة في تحضيرها. كما سيعرض مختلف تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة وشرح مبدأ عمل كل منها، ومن ثم التركيز على التقنية المتبعة في هذا العمل، والتعريف بأهم الطرق المتبعة لمعاينتها وذلك قصد تحديد الخصائص الضوئية.

الفصل الثالث:

سيركِّز على العمل التجريبي المنجز، حيث يتم من خلاله عرض لأهم النتائج المتحصّل عليها إزاء تحليل العينات ومعاينتها بواسطة جهاز التحليل الطيفي، ومناقشة هذه النتائج التجريبية ومحاولة تقديم تفسير علمي لكل منها.

يُتبع هذا العمل بخاتمة تذكر فيها النتائج المتحصل عليها بالإضافة الى الآفاق المستقبلية الواعدة لمثل هذه المواد.

المراجع:

[1] ي. عابي، " دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة SnO2: In المحضر بواسطة الرش المحلولي "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف المسيلة، 2022.

[2] ك. عبد الواحد عادم، أ. هاني هادي، "تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكادينيوم"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 10، العدد 2، 2010.

[3] س. بن عمر، " دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضِّع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.

[4] س.شرون، " تأثير التشويب بالبوتاسيوم (k) واللونثانوم (La)على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بتقنية الطرد المركزي", مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة محمد خيضر، بسكرة (2022).

[5] T. Erslev, Q. Chiang, H. David, F. Wager, J. Cohen, "Electronic properties of amorphous zinc tin oxide films by junction capacitance methods", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol 354, N° 19-25, p. 2801,2008.

[6] غ. سرحان أحمد الدليمي، " تحضير أغشية رقيقة من صبغة ليزرية و مطعمة بالبوليمر و قياس سمكها "، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية، المجلد 25، العدد 2، 2012.

[7] م. الحامض، م. علي، غ. معراتي، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأفلام أكسيد الإيريديوم المستعملة في النوافذ الذكية، دراسة العلوم الأساسية، المجلد 39، العدد 1، 2013.

[8] K.Mustafa kaithem," structura and optical properties of (ZnO:v) thin films ", A Thesis of the degree of M.Sc.In physics . diyala university , Iraq(2001).

الفصل الأول

نظرة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

تمهيد:

تعد اليوم دراسة المواد على شكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل البسيطة لمعرفة مختلف الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة. تكون هذه الأغشية عبارة عن شرائح تصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايْكرونًا واحدًا [1].

كما تعتمد دراسة الأغشية الرقيقة على المواد الداخلة في تركيبها والتي تعرف بالأكاسيد الناقلة الشفافة TCOs اختصارًا لـ (Transparents Conducting Oxides) [2]، تم اكتشافها من طرف العالم Karl Baedeker سنة 1907م، حيث عمِل على أول غشاء من أكسيد الكادميوم CdO الذي يتميز بكونه موصّلاً شفافًا [3]. كانت هذه أول ملاحظة جعلت منها أساسًا للبحث والتطبيقات التكنولوجية، بحيث تمَّ اكتشاف العديد من TCOs نذكر منها: FTO، ZnO:F، SnO_2:Al، ITO، $CdIn_2O_4$، $CdSnO_4$، In_2O_3 ، SnO_2، ZnO والتي حظيت بإهتمام كبير من طرف الباحثين نظرًا لخصائصها الكهربائية والضوئية [4].

إن الغاية من هذا الفصل هي دراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة TCOs من حيث البنية والخصائص، ومن ثم التعرف على أكسيد القصدير والذي يمثل موضوع الدراسة، بالإضافة إلى معرفة بعض خصائص معدن الفلور والأنتموان.

1.I تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة TCOs:

المعدن عبارة عن جسم بسيط، موصّل للحرارة والكهرباء عند درجة الحرارة العادية وله خاصيتان كيميائيتان مميزتان: تكوين الأكاسيد والهيدروكسيدات [5]. تعرف الأكاسيد الناقلة الشفافة على أنها عبارة عن أكاسيد معادن مكونة من ذرات معدن وذرات أكسجين يرمز لها بالرمز $\boldsymbol{M_X\ O_Y}$ حيث M الرمز الكيميائي للمعدن وO الرمز الكيميائي للأكسجين وX، Y أعداد ستيكيومترية (طبيعية)، والمعادلة أدناه توضح ذلك:

معدن + أكسجين ⟵ أكسيد معدن

- تتنوع هذه الأكاسيد حسب عدد العناصر المعدنية المكونة لها، فقد تكون أكاسيد معادن بسيطة تحتوي على معدن واحد مثل SnO_2 وأخرى مركبة تحتوي على أكثر من معدن مثل $CdIn_2O_4$ والجدول التالي يعرض بعض هذه الأكاسيد [5]:

الجدول (I-1): الأكاسيد البسيطة والمركبة [5].

الأكاسيد البسيطة	ZnO	SiO_2	TiO_2	SnO_2
الأكاسيد المركبة	$BaTiO_3$	$CdIn_2O_4$	$CaTiO_3$	Mg_2SiO_4

- تصنّف عائلة الأكاسيد الناقلة الشفافة TCOs كأشباه نواقل حسب خصائصها الضوئية والبنيوية والكهربائية إذ تتمتع بناقلية كهربائية نظرًا لإمتلاكها فائضًا من الإلكترونات هذا الفائض يكون نتيجة

عيوب بنيويَّة، خلل ستيكيومتري للأكسيد المعدني أو التطعيم بإحدى المواد المناسبة [6]. وشفافية ضوئية حيث تتميز TCOs بفاصل طاقي عريض يتراوح بين قيمة الفاصل الطاقي للعوازل والنواقل، مما يمنعها من إمتصاص فوتونات تملك طاقة أقل من الفاصل الطاقي، وهذا ما يجعلها شفافة للضوء المرئي [5]،[7].

2.I أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة:

هناك مجموعتان رئيسيتان من أكاسيد المعادن - الجدول (I-2) - النوع الأول منها يتعلق بأشباه النواقل من النوع p(التوصيل بواسطة الفجوات)، وهي نسبيًا غير مستقرة بسبب ميلها إلى تبادل الأكسجين بسهولة مع الهواء، ومع ذلك يتم استخدام هذا النوع في بعض التطبيقات مثل مستشعرات الأكسجين ذات درجة الحرارة العالية. تشمل العائلة الثانية النوع n (التوصيل بواسطة الإلكترونات)، وهي تُمْلئ غالبيَّة التطبيقات من نوع مستشعر الغازات الأكثر استقرارًا ولها خصائص أفضل مناسبة للامتصاص الكيميائي [5].

الجدول (I-2): قائمة لأهم أنواع أكاسيد المعادن [5].

أكسيد معدن من نوع n	أكسيد معدن من نوع p
SnO_2	NiO
WO_3	PdO
ZnO	La_2O_3
TiO_2	TeO_2
In_2O_3	Ag_2O
Ta_2O_5	$BaTiO_3$

3.I مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

إن حساسية الأكاسيد الناقلة الشفافة نتيجة تأثرها بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي جعلت منها مادة بالغة الأهميَّة في التطبيقات الإلكترونية. بصورة عامة يمكن إيجاز ميزات TCOs بالنقاط الآتية:

- ✓ حساسة للضوء من خلال الظاهرة الكهروضوئية.
- ✓ تمتلك نوعين من حاملات الشحنة وهي الإلكترونات والفجوات خِلافًا لما هو عليه في المعادن [8].
- ✓ تزداد ناقليتها الكهربائية بزيادة درجة الحرارة والتي تميزها عن المواد الناقلة.
- ✓ الشفافية العالية في الأطوال الموجية nm (400-800) [9].

4.I خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تتمتع TCOs بالعديد من الخصائص التي يمكن تصنيفها إلى خصائص كهربائية وأخرى ضوئية، فهي تتميز بناقلية كهربائية وشفافية عالية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي. إن جميع هذه الخصائص لا تتعلق بالتركيبة الكيميائية فقط بل تتعلق بنسبة كبيرة بتقنية التَّرسيب المتَّبعة، الجدول (3-I) يوضح بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة [10].

الجدول (I-3): خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة[10].

المتغيرات	المواد الناقلة الشفافة
الفاصل الطاقي	(1-5) eV
الشفافية (nm 550)	أكبر من 90% نوع (n)، أكبر من 85% نوع (p)
المقاومية	10^{-4} Ω.cm نوع (n). 10^{-3}Ω.cm نوع(p)
تركيز حاملات الشحنة	أكبر 10^{20} cm^2 لكل من النوع n و p
المقاومة مربع	أقل من 10 kΩ/carr (من أجل سمك 20 nm)
الحركية μ	أكبر من $40\ cm^2(V.s)^{-1}$ (نوع n) وأكبر من $20\ cm^2(V.s)^{-1}$ (نوع p

1.4.I الخصائص الكهربائية:

بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة منذ سنة 1970 م [4]، حيث تقدّم فيزياء أنصاف النواقل ذات الفاصل الطاقي العريض وصفًا دقيقًا لهذه الخصائص وتتمثل في [11]:

- عرض الفاصل الطاقي الممنوع للأكاسيد الناقلة الشفافة $\mathbf{E_g}$.
- الناقلية الكهربائية $\boldsymbol{\sigma}$ $(\Omega.cm)^{-1}$.
- المقاومية الكهربائية $\boldsymbol{\rho}$ $(\Omega.cm)$.
- المقاومة السطحية **Rs**.
- حركية الشحنات **μ**.

1.1.4.I عرض الفاصل الطاقي:

يُعرف الفاصل الطاقي بالحزمة الممنوعة التي تفصل بين حزمتي التوصيل BC والتكافؤ BV، حيث تقدّر قيمته حسب العلاقة [12]:

$$E_g = E_c - E_v \qquad \textbf{(1-I)}$$

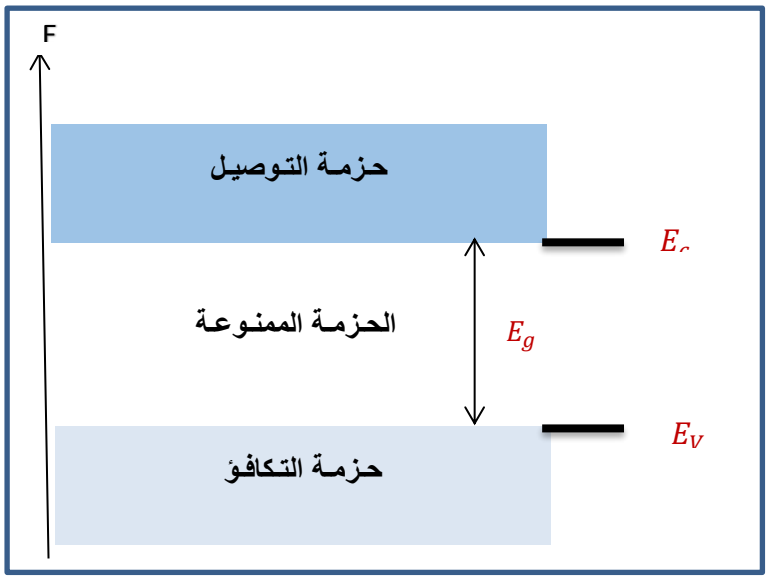
حيث:

E_g: قيمة طاقة الحزمة الممنوعة.

E_c: أدنى قيمة لطاقة حزمة التوصيل.

E_v: أعلى قيمة لطاقة حزمة التكافؤ.

وفي ما يلي مخطط يوضح الفاصل الطاقي الممنوع:



الشكل(I-1): مخطط يوضح الفاصل الطاقي الممنوع.

من المعلوم أن للأكاسيد الناقلة الشفافة فاصل طاقي عريض تتراوح قيمته بين (1 - 5) eV يتغير عرضه حسب طريقة الترسيب المتبعة.

والجدول (I-4) يعرض قيم الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة:

الجدول(I-4): بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة مرفقة بقيمة الفاصل الطاقي [3],[13],[14].

TCO	E_g (eV) قيمة الفاصل الطاقي
SnO_2	(4.2 -3.6)
ZnO	(3.3 -3.2)
Zn-Sn-O(ZTO)	3 <
Cu_2O	2
CuO	(1.21-1.51)

2.1.4.I الناقلية الكهربائية:

تعتبر الناقلية من أهم المقادير الفيزيائية التي تميز TCOs نظرًا لأن هذا النوع من أنصاف النواقل يملك ناقلية كهربائية عالية مقارنة بالعوازل كما هو موضح في الشكل (2-I)، يرمز لها بالرمز σ ويعبر عنها بوحدة $(\Omega.cm)^{-1}$. تعرَّف الناقلية على أنَّها جداء كثافة حاملات الشحنة وحركيَّتها، وتعطى بالعلاقة التالية [15]:

$$\boldsymbol{\sigma = q.n.\mu} \qquad \textbf{(2-I)}$$

كما تعرف المقاومية الكهربائية على أنها مقلوب الناقلية، يرمز لها بـ ρ ووحدتها $(\Omega.cm)$ يعبر عنها بالعلاقة [4]:

$$\boldsymbol{\rho = \frac{1}{\sigma}} \qquad \textbf{(3-I)}$$

حيث:

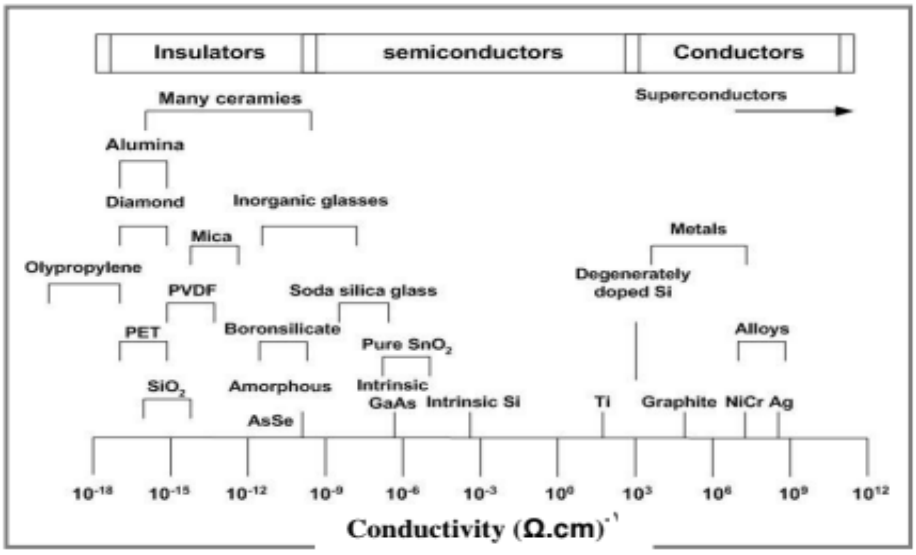
n: كثافة حاملات الشحنة.

q: شحنة حاملات الشحنة.

μ: حركية الشحنات.

وتظهر العلاقة (2-I) بأن الناقلية الكهربائية تتناسب مباشرة مع كثافة حوامل الشحنة الحرة وحركيتَّها، التي بدورها تحدد قيمة الفاصل الطاقي الممنوع E_g [4].

والشكل (2-I) يظهر تصنيف المواد حسب ناقليتها الكهربائية $(\boldsymbol{\sigma})$:



الشكل (2-I): الناقلية لبعض المواد العازلة والناقلة وشبه الناقلة [8].

3.1.4.I الحركيَّة الشحنيَّة:

تعتبر الحركية الكهربائية لحوامل الشحنة عامل أساسي في تحديد قيمة الناقلية، حيث تعمل على تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة، يرمز لحركية الشحنات بالرمز μ، مقاسة بوحدة $(cm^2/V.s)$ وتعطى بالعلاقة التالية [16]:

$$\mu = \frac{q.\tau}{m^*} = \frac{q.l}{m^*.V_F} \qquad (4\text{ -I})$$

حيث:

q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (c).

τ: زمن الاسترخاء بين تصادمين متتاليين (s).

m^*: الكتلة الفعالة لحوامل الشحنة (kg).

V_F: سرعة فرمي للإلكترون (m/s).

l: متوسط المسار الحر بين تصادمين متتاليين (m).

فبزيادة تركيز حاملات الشحنة تنخفض قيمة الحركية μ نتيجة التصادمات وبالتالي تنقص قيمة الناقلية الكهربائية σ.

4.1.4.I المقاومة السطحيَّة:

تعتبر المقاومة السطحية ميزة كهربائية لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة TCOs، فهي تعبِّر عن مقاومة المواد لسريان التيار الكهربائي عبرها [17]، تعرّف بالنسبة بين المقاومية الكهربائية للمادة وسمك الطبقة، يرمز لها بالرمز Rs وتقاس بوحدة Ω. عبارتها من الشكل [18]:

$$Rs = \frac{\rho}{d} \qquad (5\text{ -I})$$

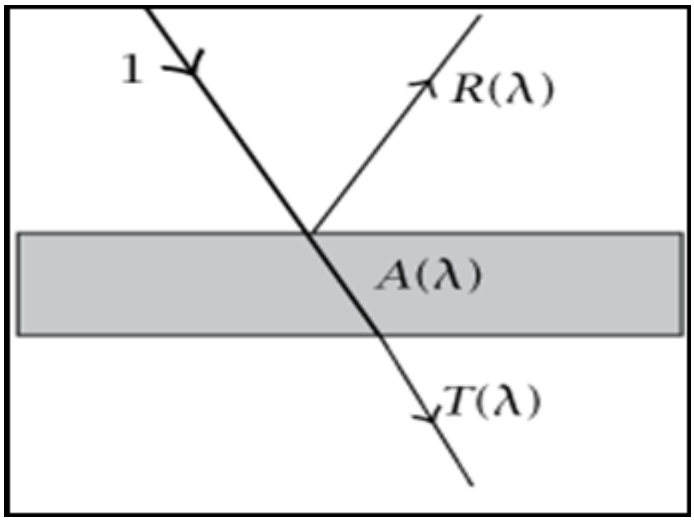
ρ: المقاومية الكهربائية للمادة.

d: سمك الطبقة الرقيقة لـ TCOs.

2.4.I الخصائص الضوئية:

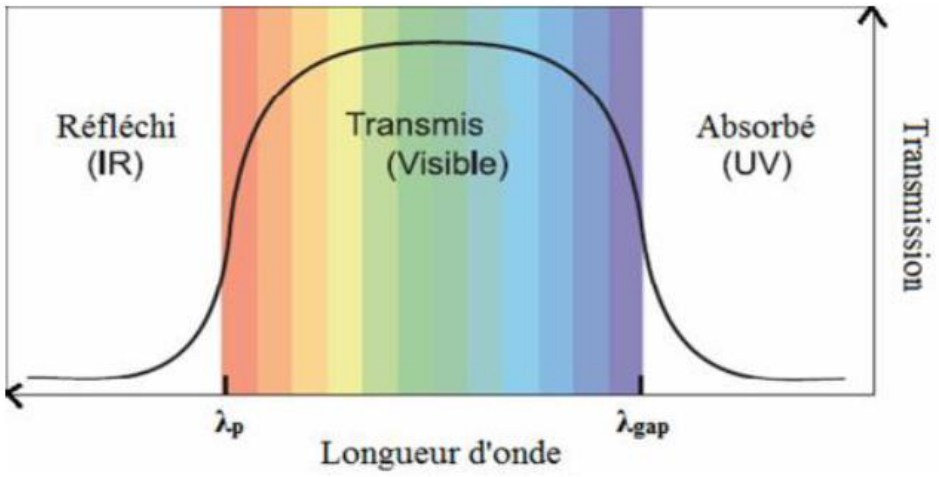
تعد دراسة الخواص الضوئية لأشباه النواقل ذات أهميَّة كبيرة، لكونها تزودنا بالكثير من المعلومات عن نوعية الإنتقالات الإلكترونية التي تحدث في المادة وعن قيمة فجوة الطاقة البصرية وقيم الثوابت البصرية الأخرى [19]، وذلك عند سقوط شعاع كهرومغناطيسي على مقطع من سطح شبه ناقل فإن جزءًا من هذا الشعاع سينعكس، في حين ينفذ الجزء المتبقي من السطح. إن هذا الشعاع النافذ يمتص جزء منه داخل بلورة شبه الناقل وذلك لأن طاقته كافية لإثارة الإلكترونات وتحويلها من مستويات الطاقة الدنيا المشغولة بالإلكترونات في حزمة التكافؤ الى مستويات أعلى تحوي مراتب شاغرة في حزمة التوصيل.

تكون إحتمالية الإمتصاص كبيرة جدا عندما تكون طاقة فوتونات الضوء الوارد أكبر من طاقة الفجوة الممنوعة (E_g) لشبه الموصل. أما الجزء الباقي من هذا الشعاع النافذ من السطح فينفذ مرة أخرى خارج المقطع. وفي ما يلي الشكل (I-3) يوضح هذه العملية [8]:



الشكل (I-3):تفاعل الضوء مع شبه الناقل [20].

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بسمة مميزة تتمثل في كونها تشكل نافذة تغطي كل المجال المرئي. وتعرف الانتقالات الضوئية بالنسبة بين شدة الضوء الوارد وشدة الضوء التي تعبر المادة وتكون في المتوسط محصورة بين (λ = 400-700 nm) كما أن طيف الامتصاص يسمح باستخلاص كل من طيف النفاذية والانعكاس [21].



الشكل (I-4): طيف المواد (TCO) (النفاذ، الامتصاص، الانعكاس) [22].

1.2.4.I الانعكاسية R:

تعرف الانعكاسية على أنها النسبة بين شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى سطح المادة وشدة الضوء الوارد عليها I_0، ويعبر عنها بالعلاقة التالية [23]:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad \text{و} \quad (R\ \% = R.100) \qquad \textbf{(6-I)}$$

حيث:

$\mathbf{I_R}$: شدة الضوء المنعكس.

R: الانعكاسية ويعبر عنها بالنسبة المئوية.

إن تأثير معامل الانكسار على شدة الشعاع المنعكس بالنسبة للشعاع الساقط عموديا على السطح يعطى بالعلاقة التالية [8]:

$$R = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \qquad \textbf{(7-I)}$$

إذ أن:

$\boldsymbol{n}$**:** معامل الانكسار الحقيقي.

$\boldsymbol{k}$**:** معامل الخمود.

وعند $K \cong 0$ فإن:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \qquad \textbf{(8-I)}$$

2.2.4.I الامتصاصية A:

تعرف الامتصاصية بأنها النسبة بين شدة الإشعاع الذي يمتصه الغشاء I_A الى شدة الإشعاع الساقط عليه I_0، وتعطى بالعلاقة [24]:

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad \text{و} \quad A\% = 100.A \qquad \textbf{(9-I)}$$

معامل الامتصاص α:

يعرف معامل الامتصاص بأنه نسبة النقصان الحاصل في فيض طاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط [25].

إن شدة الأشعة الساقطة تتناقص بشكل أسي $(e^{-\alpha d})$ خلال المادة، إذ أن (α) هي معامل الإمتصاص الذي يرتبط بالإمتصاصية وفق العلاقة التالية [8]:

$$\alpha = 2.303\frac{A}{d} \qquad \textbf{(10-I)}$$

3.2.4.I النفاذية T:

تعرف النفاذية بأنها النسبة بين شدة الضوء النافذة والواردة، حيث يمكن حساب قيمتها من خلال وجود قيم كل من الانعكاسية والامتصاصية، وفقا لقانون حفظ الطاقة [8]:

$$I_0 = I_A + I_T + I_R \quad \text{(11-I)}$$

بعد التعويض نجد:

$$T + A + R = 1 \quad \text{(12-I)}$$

كما ترتبط النفاذيَّة بالانعكاسية من خلال العلاقة [26]:

$$T = (1-R)\, e^{-\alpha d} \quad \text{(13-I)}$$

حيث:

d: السمك (nm)

وترتبط أيضا بالامتصاصية بالعلاقة [27]:

$$A = log\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{(14-I)}$$

الثوابت البصرية:

- **معامل الخمود K:**

يعرف على أنه الخمود الحاصل في الموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة، أو كمية الطاقة الممتصة في المادة، يتعلق بقرينة الانكسار بحيث يمثل الجزء الخيالي لمعامل الانكسار المعقد N كما توضحه المعادلة (15-I) [28]:

$$N = n - ik \quad \text{(15-I)}$$

كما يمكن حساب معامل الخمود لكافة الأغشية المحضرة باستخدام العلاقة:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad \text{(16-I)}$$

إذ أن:

λ: تمثل الطول الموجي للحزمة الضوئية الساقطة.

ويلاحظ من خلال العلاقة (16-I) أن معامل الخمود K يرتبط بمعامل الامتصاص α.

- **معامل الانكسار n:**

يعرف معامل الانكسار على أنه النسبة بين ثابت سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في الوسط (v) وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (N) [29]. ويمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة الآتية [8]:

$$n = \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (K^2+1)\right]^{\frac{1}{2}} + \frac{1+R}{1-R} \qquad \textbf{(17-I)}$$

ومعامل الانكسار المعقد يعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$N = \sqrt{\varepsilon} \qquad \textbf{(18-I)}$$

حيث:

ε: تمثل ثابت العزل المعقد.

- **ثابت العزل الكهربائيε**:

يمثل ثابت العزل الكهربائي قابلية المادة للاستقطاب، فالتفاعل بين الضوء وشحنات الوسط وما ينتج عنه من استقطاب لشحنات ذلك الوسط يوصف عادةً بثابت العزل الكهربائي المعقد للوسط (ε) ويعطى وفق العلاقة الآتية [8]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \qquad \textbf{(19-I)}$$

اذ ان:

ε_1: الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي.

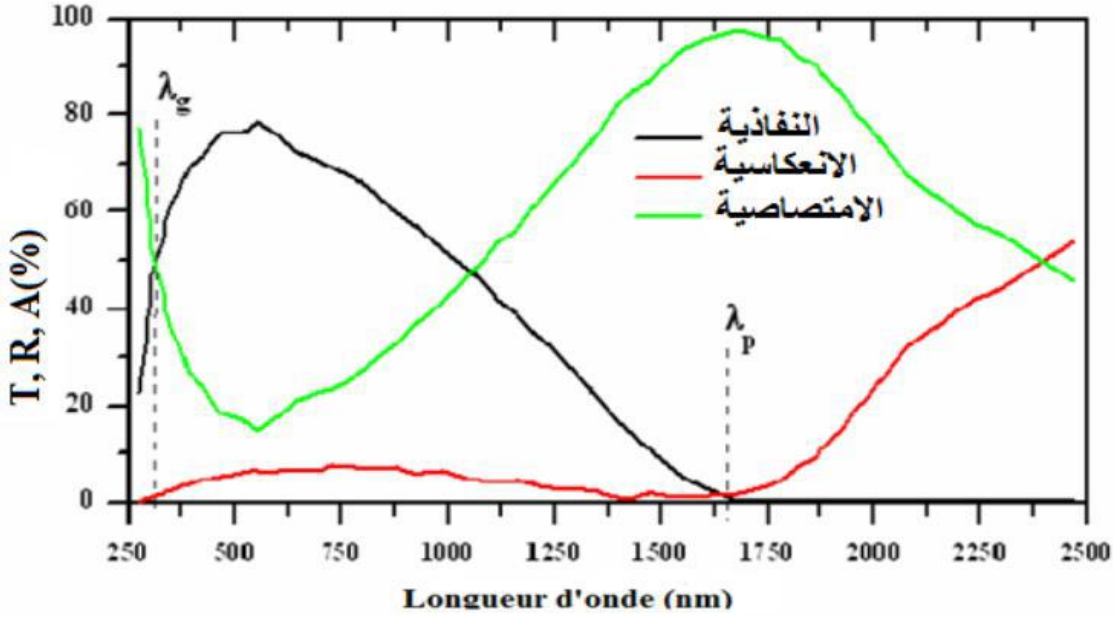
ε_2: الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي.

عبارتهما على التوالي من الشكل:

$$\varepsilon_1 = n^2 - K^2 \qquad \textbf{(20-I)}$$

$$\varepsilon_2 = 2\,n\,K \qquad \textbf{(21-I)}$$

يمثل الشكل (5.I) التطورات التي تطرأ على كل من النفاذية، الانعكاس والامتصاص بدلالة الطول الموجي لغشاء رقيق من أكسيد القصدير (SnO_2) مطعم بالفلور (F) بسمك تبلغ قيمته (1.14µm).



الشكل (I-5): طيف النفاذ، الإمتصاص و الإنعكاس لـ SnO_2 [22].

نلاحظ من خلال هذا المنحنى أن النافذة الضوئية لهذا الأكسيد محدودة بين الطولين الموجيين λ_g و λ_p على التوالي حيث:

λ_g : يمثل الطول الموجي الموافق لطاقة الحزمة الممنوعة E_g لـ TCO.

$$E_g = \frac{h\,c}{\lambda_g} \geq 3\ eV \qquad \textbf{(22-I)}$$

h: ثابت بلانك.

c: سرعة الضوء في الفراغ .

λ_P: الطول الموجي للبلازما الإلكترونية.

- **إذا كانت $\lambda < \lambda_g$:** توافق هذه الأطوال الموجية الأشعة فوق البنفسجية ذات الطاقة العالية، هذه الأخيرة تكون مساوية أو أكبر لمقدار فجوة الطاقة للأكسيد فتمتصها الإلكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ وبالتالي تنتقل إلى حزمة التوصيل.

تعتبر عملية الامتصاص للانتقال من عصابة إلى أخرى هي العملية المهيمنة في هذا المجال من الاطوال الموجية بحيث يمكن ايجاد الفاصل الطاقي الضوئي باستعمال العلاقة التالية:

$$\alpha \approx (h\nu - E_g)^{1/2} \qquad \textbf{(23-I)}$$

α: معامل الامتصاص.

h: ثابت بلانك.

ν: تردد الموجات الضوئية.

E_g: عرض الفاصل الطاقي.

إذا كانت $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$: في هذا المجال من الأطوال الموجية التي توافق الضوء المرئي والأشعة تحت الحمراء القريبة، يكون الأكسيد الناقل شفاف [30]. بحيث تكون النفاذية عظمى وهذا راجع لكون هذه الطاقة غير كافية لانتقال الإلكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل. في حين يلاحظ عند الأطوال الموجية القريبة من الأشعة تحت الحمراء بعد (1200 nm) بداية حدوث ظاهرة الامتصاص الى ان تبلغ ذروتها عند $\lambda = \lambda_p$ فالزيادة في الامتصاص للأطوال الموجية λ_p في غشاء الأكسيد الناقل الشفاف يسمح بإنتاج إلكترونات حرة وبالمقابل تنعدم النفاذية الضوئية.

يمكن تفسير هذه الظاهرة عبر النظرية التقليدية للإلكترونات الحرة باستخدام نموذج درود الذي يعتبر الإلكترونات الحرة بمثابة بلازما مهتزة بتردد υ_p:

حيث:

$$\upsilon_p = \frac{\omega_p}{2\pi} \qquad \textbf{(24-I)}$$

والعلاقة بين الطول الموجي λ_p وتردد البلازما υ_p هي:

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \qquad \textbf{(25-I)}$$

c: ثابت سرعة الضوء في الفراغ.

يعطى تواتر البلازما الحرج من خلال العلاقة [23]:

$$\omega_p^2 = \frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 m^*} \qquad \textbf{(26-I)}$$

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

$$\varepsilon = (n - ik)^2 \qquad \textbf{(27-I)}$$

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

- **إذا كانت** $\upsilon < \upsilon_p$ **أو** $\lambda \gg \lambda_p$: الجزء التخيلي للسماحية الكهربائية (ε) يصبح مرتفع والجزء الحقيقي يكون سالب. وهذا يعطي فكرة عن ارتفاع نسبة الانكسار. ففي هذا المجال من الأطوال الموجية يلعب الاكسيد الناقل دور مادة لديها قابلية غير خطية من الدرجة الثالثة.
- **إذا كانت** $\upsilon > \upsilon_p$ **أو** $\lambda \gg \lambda_p$: فإن الجزء التخيلي يؤول إلى الصفر وكذلك امتصاص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) من نوع n يكون منخفض .ويمكن كتابة قرينة الانكسار من الشكل الآتي [31]:

$$n = \sqrt{\varepsilon_\infty \left(1 - \left(\sqrt{\frac{\omega_p}{\omega}}\right)^2\right)} \sim \sqrt{\varepsilon_\infty} \qquad \textbf{(28-I)}$$

حيث

ε_∞**:** السماحية عند الترددات العالية جدًا.

ω_p**:** تواتر البلازما من أجل طول موجي معين.

ω**:** تواتر القطع من أجل طول موجي معين.

5.I معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة:

يتم اختيار TCO في مختلف التطبيقات على أساس الأكسيد الذي يتميَّز بشفافية بصرية عالية في المجال المرئي وناقلية كهربائية مرتفعة [32].

لمعرفة أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة و الاختيار بينهما، تم اقتراح مقدار أو معامل يربط بين الخصائص الكهربائية و الضوئية لـ TCOs من قبل العالم (G . Haacke) سنة 1976م [24]، ويمثل النسبة بين النفاذية الضوئية T والمقاومة السطحية R_S ويسمّى بمعامل الجودة، وحدته $(\Omega)^{-1}$ ويرمز له بالرمز F_{TC} حيث يعطى بالعلاقة [32]:

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_S} \qquad \textbf{(29-I)}$$

تم استخدام هذه العلاقة لمقارنة مختلف الاكاسيد الموصلة الشفافة من قبل (G.R.Gordon) [33]

ونتائج هذه المقارنة موضحة في الجدول التالي:

الجدول(I-5): معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [24].

المواد	معامل الجودة $(\Omega)^{-1}$
SnO_2 المطعم بـ F	3
SnO_2 المطعم بـ Sb	0.4
ZnO المطعم بـ Al	5
ZnO المطعم بـ F	7
ZnO المطعم بـ In	2
ZnO المطعم بـ Ga	3

6.I الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية والمطعمة :

في الحالة الذاتية:

تعتبر أغلب TCOs نظرًا لخصائصها الذاتية أنصاف نواقل مستقرة من النوع n. حيث تعمل العيوب البنيوية الناتجة عن شواغر مواقع الأكسجين بمنح إلكترونات لحزمة النقل [34]. من أجل تحسين ناقلية TCOs يتم رفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات، مواضع الزرع أو الذرات المكتسبة ونحصل على ناقلية من نوع n او p [35].

في الحالة المطعمة:

تدعى عملية إضافة مادة مشابة لشبه ناقل نقي بالتطعيم [23]. اذ تعمل هذه الشوائب على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفصل الطاقي بين حزمتي النقل والتكافؤ [36]، تساهم هذه العملية في زيادة الناقلية لهذه المواد، كما تعطي امكانية التحكم في كثافة الإلكترونات الحرة الموجودة في شبه الناقل او كثافة الفجوات، حيث يصنف شبه الموصل المشوب الى نوعين رئيسيين [24]:

-شبه ناقل سالب من نوع n
-شبه ناقل موجب من نوع p.

- **التطعيم من نوع n**:

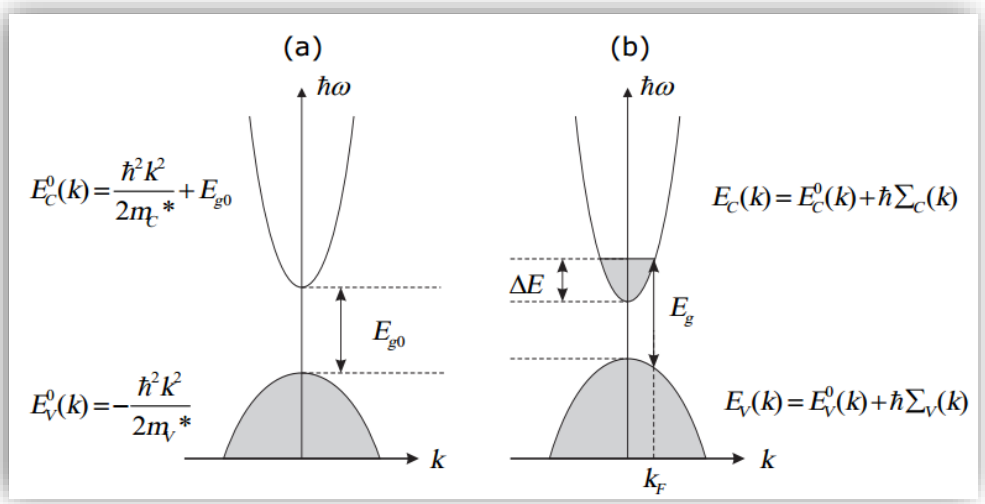
في هذا النوع من التطعيم تكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات بينما حاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات. ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة إلى شبه الناقل، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سويات في الفاصل الطاقي تحت عصابة النقل. بزيادة نسبة التطعيم يحدث تداخل لهذه المستويات مع عصابة النقل، وبالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات تشارك في التوصيل مما ينجم عنه زيادة في قيمة الناقلية الكهربائية.

فعلى سبيل المثال يمكن تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) بالعناصر التالية:

الفلور(F)، الانتموان (Sb)، بروم (Br)، الكلور (Cl)، النيوبيوم (Nb)،... [4].

- **التطعيم من نوع p:**

في هذا النوع من التطعيم تكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات بينما حاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات. ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مستقبلة إلى شبه الناقل، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سويات في الفاصل الطاقي فوق عصابة التكافؤ [31].
أما في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة فهذا النوع من التطعيم لا يزال قيد الدراسة [23]. حيث أجريت في السنوات الأخيرة دراسات تطعيم من نوع p على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، ويعتبر أكسيد الزنك من أكثر الأنواع دراسة [37]. بحيث يتم هذا التطعيم باستبدال ذرة الأكسجين بالآزوت (N) [38]، ويمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج (Al-N)



الشكل(I-6): بنية عصابة التكافؤ والتوصيل لأنصاف النواقل في الحالة

(a)النقية - (b) المطعمة [21].

فالتطعيم يؤدي إلى تغير في عرض الفجوة الطاقية لـ TCOs كنتيجةً لتواجد حوامل الشحنة مترجمة بالعلاقة التالية [40]:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g \qquad \textbf{(30-I)}$$

حيث:

E_{g0} : الفجوة الطاقية للمادة الذاتية.

E_g : الفجوة الطاقية للمادة المطعمة.

ΔE_g :الفرق الطاقي للفجوة قبل وبعد التطعيم.

7.I أنواع الانتقالات الإلكترونية:

- **الانتقالات الإلكترونية المباشرة:**

في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة هناك نوعين من الانتقالات الإلكترونية، الانتقال المباشر المسموح وهذا عندما ينتقل الالكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة (K-space) ضمن الشرط ($\Delta K=0$). أما عندما يكون انتقال الإلكترون من المناطق المجاورة لمناطق الانتقال المباشر المسموح مع بقاء شرط عدم تغير قيمة متجه الموجه K [8].

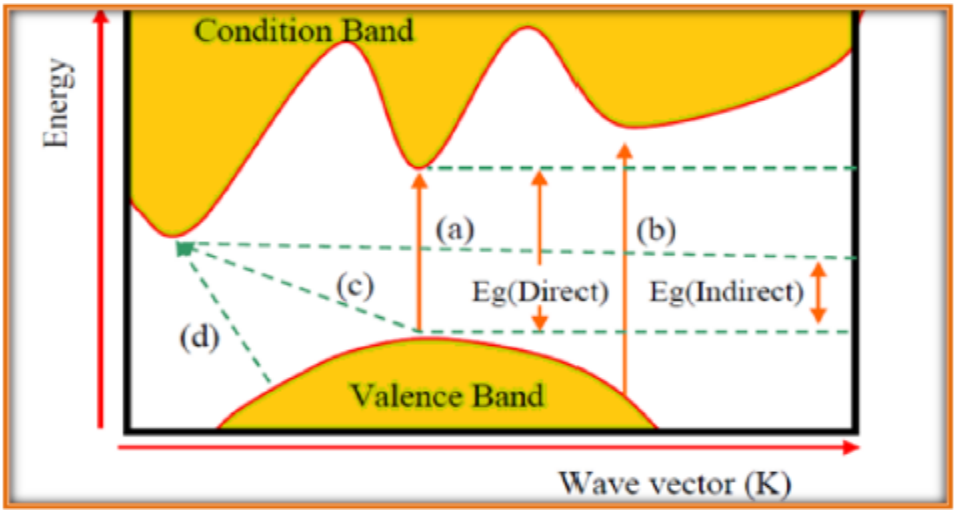
- **الانتقالات الإلكترونية الغير مباشرة:**

يحصل الانتقال الغير مباشر للإلكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وأدنى حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة(K)، بحيث يكون الانتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ وأيَّة نقطة في حزمة التوصيل

وبصورة غير عمودية وبذلك ستكون قيمة متجه الموجة ($\Delta K \neq 0$) وهناك نوعان من الانتقالات الالكترونية الغير مباشرة [8],[41].

- عندما تكون الانتقالات بين أعلى نقطة من حزمة التكافؤ وأدنى نقطة من حزمة التوصيل الموجودة في مناطق مختلفة لفضاء الموجة K فإنه يسمى الانتقال غير المباشر المسموح.
- إذا كان الانتقال بين نقاط مجاورة لأعلى نقطة وأوطئها في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل على الترتيب فإنه يسمى الانتقال غير المباشر الممنوع [29].

وفي ما يلي الشكل (I-7) الذي يوضح أنواع الانتقالات الالكترونية المباشرة والغير مباشرة:



الشكل(I-7): الانتقالات الإلكترونية في أشباه الموصلات [29].

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

8.I أكسيد القصدير SnO_2:

يعتبر أكسيد القصدير من الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع (n). يتمتع بالعديد من الخصائص وهذا ما جعله يحظى باهتمام كبير من طرف الباحثين في عدة ميادين [4].

يتواجد أكسيد القصدير على شكل حجر قصدير معدني في الطبيعة، فهو يعد من المواد الصلبة التي تقاوم درجات الحرارة المرتفعة (الانصهار عند درجة حرارة 1620°C)، كما يعتبر SnO_2 عازل وهو في حالته الحجمية، ولكن يتحول من عازل إلى شبه ناقل خلال عملية ترسيبه على شكل غشاء رقيق [42].

9.I الخصائص العامة لأكسيد القصدير:

1.9.I الخصائص الفيزيائية:

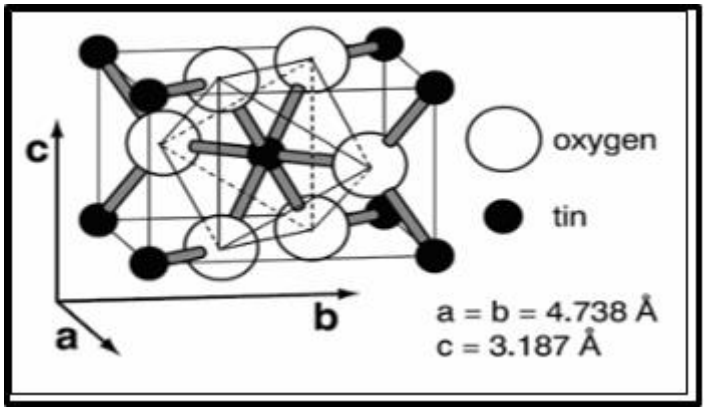
يختلف أكسيد القصدير عن غيره من الأكاسيد الأخرى، بحيث يتميز بخصائص فيزيائية كما هي ممثلة في الجدول (I-6):

الجدول(I-6): الخصائص الفيزيائية لـ SnO_2 [42].

الخصائص	القيم
المظهر	صلب بلوري
اللون	أبيض أو رمادي
الكتلة المولية	150.69g/mol
الكثافة	$6.9 g/Cm^3$
نقطة الانصهار	(1500-1630)°C
نقطة الغليان	(1800-1900)°C
الذوبان في الماء	غير قابل للذوبان في الماء (قابل للذوبان في حمض الكبريتك المركز)

I .2.9 البنية البلورية:

يتبلور SnO_2 في بنية بلورية رباعية الزوايا كما أنه معروف بحالته المستقرة. ينتمي هذا الأكسيد الى المجموعة الفراغية P42/mnm[43]. حيث تحتوي خلية الوحدة الخاصة بها على ذرتي قصدير و4 ذرات أكسجين، تحيط بكل O^{2-} ثلاثة Sn^{4+} تقع على رؤوس مثلث متقايس الأضلاع. تحتل ذرات القصدير مركز النواة المحيطة المكونة من 6 ذرات أكسجين موضوعة في زوايا ثماني السطوح شبه المنتظم الشكل (I-8) توجد ذرات المعدن (أيونات Sn^{4+}) في (0,0,0) و $(1/2, 1/2, 1/2)$ من خلية الوحدة وذرات الأكسجين (أيونات O^{2-}) في $\pm$ (u,u,0) $\pm (1/2 + u, 1/2 - u, 1/2)$ أين تأخذ uالقيمة 0.307 وثوابت الشبكة a=b= 4.737 Å و c=3.186 Å [44].

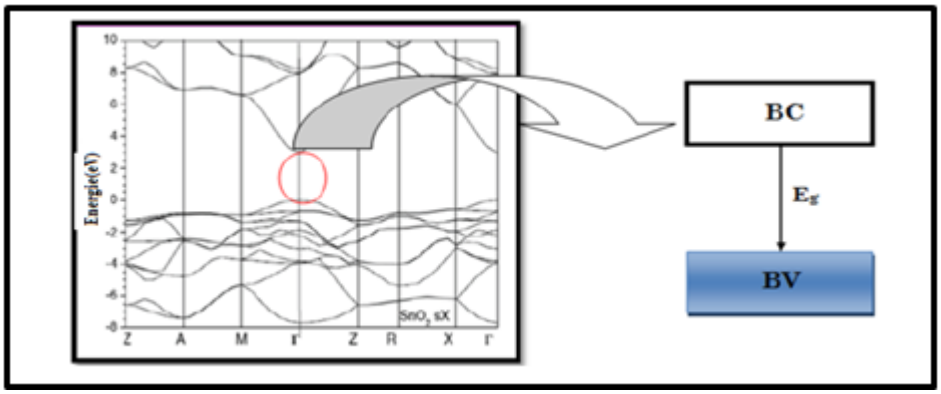


الشكل(I-8): بنية خلية الوحدة لـ SnO_2 [44].

3.9.I الخصائص الكهربائية:

يعرف أكسيد القصدير بأنه مادة نصف ناقلة من نوع n، وهذا لوجود حوامل الشحنة المتمثلة في الالكترونات والناتجة أساساً من شواغر الأكسجين داخل البنية [4].

يملك الـ SnO_2 فاصل طاقي مباشر يتراوح بين 3.6 و4.2 إلكترون فولط، هذا الاختلاف يتعلق بتقنيات الترسيب المستعملة لـ SnO_2 على شكل أغشية رقيقة [42]. فمن خلال الشكل (I-9) نلاحظ بأن القيمة العظمى لحزمة التكافؤ توافق نفس العدد الموجي K لأدنى قيمة في حزمة التوصيل.



الشكل(I-9): الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير (SnO_2) [42].

كما يعمل التطعيم على تحسين الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير وذلك بإدخال شوائب كالانتموان والفلور[4].

4 .9.I الخصائص الضوئية:

تتجسد الخصائص الضوئية من خلال معاينات أكسيد القصدير المرسب في شكل طبقات رقيقة، على أنه يتميز بالشفافية العالية أي النفاذية فقد تصل إلى 79.57 % عند أطوال الموجات في المجال المرئي [300-900] nm[4].

حيث تعتمد هذه الخصائص على تفاعل فوتونات الاشعاع الكهرومغناطيسي مع إلكترونات نصف الناقل، فعند تفاعلها مع هذه المواد سيتم امتصاصها تماما، وهذا إذا كانت طاقة الفوتونات قادرة على نقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، أي أن تكون على الأقل مساوية للفاصل الطاقي E_g، وهذا يكون عند أطوال الموجات فوق البنفسجية UV لكون الفاصل الطاقي أصغر من طاقة المجال الفوق البنفسجي. بينما تنفذ الأشعة المرئية.

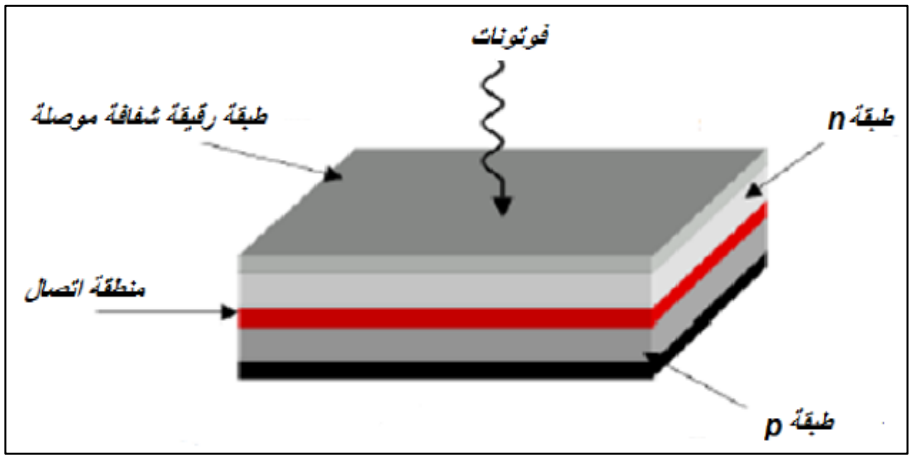
10.I تطبيقات أكسيد القصدير:

يعد أكسيد القصدير أول نصف ناقل تم تسويقه بكثرة [5] وهذا بفضل خصائصه التي ميَّزته عن باقي الأكاسيد الناقلة الشفافة الأخرى. حيث تم استغلاله تكنولوجيا في عدة تطبيقات نذكر منها:

الخلايا الشمسية الضوئية:

يستخدم أكسيد القصدير لناقليته الكهربائية العالية في مجال الخلايا الكهروضوئية [5]، بحيث تملك القدرة على تحويل الطاقة الشمسية الى طاقة كهربائية ويعود ذلك الى تأثير الضوء على هذه المواد، حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا، كما هو موضح في الشكل (I-10).

فتعمل هذه الطاقة على اثارة الالكترونات الحرة في المادة، فتنتقل الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل. يتم تحسين مردود هذه الخلايا من خلال دمج الأفلام الرقيقة وذلك لتوسيع مساحة السطح الفعال وزيادة التفاعل مع الضوء [45].

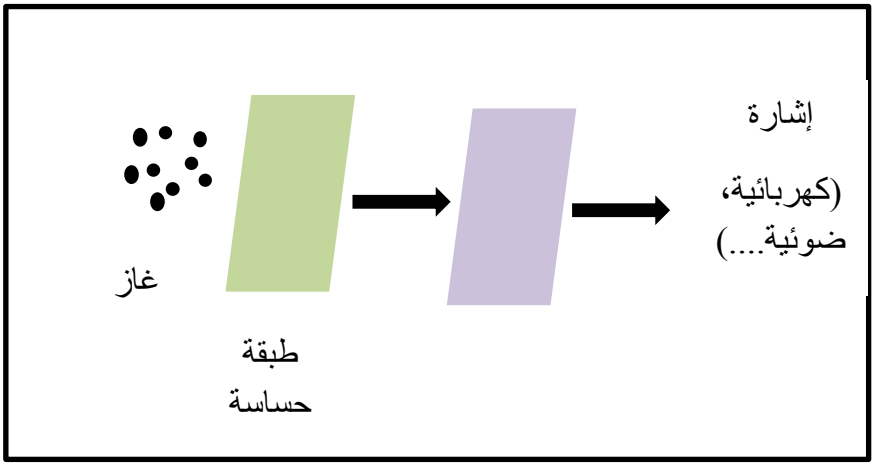


الشكل (I-10): الهيكل الأساسي للخلية الكهروضوئية [45].

حساسات الغاز:

هي أجهزة تتكون من أنصاف نواقل تقوم بالكشف على الغازات، انطلاقا من تحويل الإشارة الكيميائية الى إشارة كهربائية استنادا على تأثير التفاعل (غاز – صلب) [45].

إن الخصائص التي يتمتع بها أكسيد القصدير كنصف ناقل جعلت منه أساسًا لكواشف الغاز فهو حساس للغازات القابلة للاشتعال [CH_4 , H_2][4].



الشكل(I-11) : مخطط يوضح مبدأ عمل حساسات الغاز.

الزجاج المعزول حراريًا:

يستخدم أكسيد القصدير الناقل الشفاف في صناعة وتحسين زجاج يعمل على عزل الحرارة، حيث يملك خاصية الانعكاسية للأشعة تحت الحمراء القريبة، وهذا ما يتيح استخدامه كغشاء رقيق يطلى على الزجاج قصد الحد من التبادل الحراري مع الوسط الخارجي [42].

11.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفلور:

يرمز للفلور بالرمز F وهو ذو لون أصفر فاتح وله رائحة قوية ويمتاز بكهروسالبية عالية مما يجعله نشط كيميائيا [46]، وفي ما يلي جدول يوضح بعض قيم خصائص الفلور الفيزيائية و الكيميائية:

الجدول(I-7): الخصائص الفيزيائية للفلور [46].

الخاصية	القيمة
الكتلة المولية	18.99 g/mol
التوزيع الالكتروني	$1S^2\ 2S^2\ 2P^5$
الكثافة	1.696 g/cm^2 عند 0 °C
الكهروسالبية	4.98
درجة الغليان	-188.1 °C
درجة الذوبان	-219.6 °C

يعد الفلور عنصر حيوي للإنسان والحيوان على الرغم من الخصائص الصعبة والمتفجرة في بعض الأحيان وهذا هو سبب وجوده في مياه الشرب. كما يستخدم في العديد من المواد الكيميائية الفلورية بما في ذلك المذيبات والمواد البلاستيكية عالية الحرارة [47].

فالفلور يمتاز بفاعلية كيميائية كبيرة أي أنه ينشط كيميائيا ويعود ذلك الى جزيئاته ذات طاقة التفكك المنخفضة وكذلك تركيبته الالكترونية، كما أن الرابطة الكيميائية في معظم مركباته قوية وثابتة [46].

12.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنتموان:

من أشباه المعادن رمزه Sb، يتواجد في الطبيعة على شكل حجر ولكن أغلب وجوده سولفيد أو أكسيد أو أكسي سولفيد وشكله بحالة سولفيد هو المصدر الرئيسي للمعدن. بالإضافة الى أنه معدن هش سريع التفتت، لامع ذو تركيب رقائقي يكون أبيض فضي عندما يكون نقي ومن المعروف أنه ينشر رائحة واضحة عند فركه بين الأصابع.

يدخل الأنتموان في عدة تطبيقات دوائية فله عدَّة خصائص تسمح بصنع بعض المراهم الجلدية كما أنه يحافظ على صحة العين [48].

الجدول(I-8): الخصائص الفيزيائية للأنتموان [49].

الخاصية	القيمة
الكتلة المولية	121.760 g/mol
التوزيع الإلكتروني	$4d^{10}\ 5S^2\ 5P^3$
الكثافة	6.70 g/cm^3
الكهروسالبية	2.05 (مقياس باولنج)
درجة الغليان	1640 ℃
درجة الانصهار	630 ℃

الخلاصة:

تم في هذا الفصل دراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة بشكل عام نظرًا لأهميتها واستخدامها في التطبيقات التكنولوجية، والتعرف على أبرز خصائصها الكهربائية والضوئية. ثم عني هذا الفصل بدراسة أكسيد القصدير والتعرف على أهم الخصائص الفيزيوكيميائية لمعدني الفلور والأنتموان.

المراجع:

[1] ر. صديق عبد الستار الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni(1-x) ZnxO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2013.

[2] خ. مشري " دراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم باللإنثانوم والمرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري "مذكرة ماستر أكاديمي، جامعةجامعة قاصدي مرباح - ورقلة (2016).

[3] k. L. MENOUER, "Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches de types Si-SiO2-SnO2-ZnO par APCVD " thése de Doctorat, Universite moulod MAMMERI de Tizi-ouzou, (2011).

[4] ف. خلفاوي، " تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالكوبالت (Co)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمة لخضر الوادي، 2018.

[5] N. BOUFAA, " Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde détain (SnO2)", Presente pour le diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine, (2012).

[6] M.K. JAYARAJ et al, " Bull. Mater ".Sci.25, 3, 227.2002.

[7] S. MENAKH, "Contribution a L'Etude des Propriétés de Films ZnO, Thème de magister, Université de Constantine, (2010).

[8] K.Mustafa kaithem (2001)," structura and optical properties of (ZnO:v) thin films ", A Thesis of te degree of M.Sc.In physics . diyala university , Iraq.

[9] أ.زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO ، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012.

[10] M. Mesrouk, " 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).

[11] T.J. Stanimirova, " Investigation On The Structural And Optical Properties Of Tin Oxide Films Grown By Pulsed Laser Deposition ", Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials, Vol 7, Pp 1335- 1340, (2005).

[12] E. M. NASIR, I. S. NAJI, M. F. A. ALIAS, characterization of Cadmium Tin oxide thin films as a window layer for solar cell, IJAIEM, vol. 2, N°. 9, 189-193, (2013).

[13] L Xiong, S Huang, X Yang, M Qiu, Z Chen, Y Yu "p-Type and n-type Cu2O semiconductor thin films: Controllable preparationby simple solvothermal

method and photoelectrochemical properties" Electrochimica Acta 56 2735-2739, (2011).
[14] A Yildiz, Ş Horzum, N Serin, T Serin" Hopping conduction in In-doped CuO thin films"Applied Surface Science Vol 318 105-107, (2014).

[15] ل. سقني، "تحديد خصائص أكسيد القصدير المطعم بالحديد", مذكرة ماستر أكاديمي, جامعة حمه لخضر الوادي, 2016.

[16] k.S.Ramaiah, V.S.Raja, "Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray –pyrolysis technique", Applied surface science, vol253. , 2006

[17] F.Oudrhiri Hassani, couches minces d'oxydes Spinelles et de Nanocomposites Spinelle-CuO A Proprietes Semi-Conductrices Destinees a la Realisation de capteurs de Gaz, These de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, 2009.

[18] م .عقون، "دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)على بعض الخصائص الفيزيائية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة, 2017.

[19] K.Medjnoun, Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche, Mémoire De Magister, Universitetizi-oumzou , 2009.

[20] https://images.app.goo.gl/HMdgBNmTMnYo9dLaA.

[21] J.M. Dekkers , "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph.D. thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands, (2007).

[22] N.Besseghir, I.Bennour, "Optimisation par simulation d'une cellule solaire a Hétérojonction ", mémoire de master, Universite TIZI-OUZOU, 2018.

[23] A. RAHAL, élaboration des verrs conducteurs par deposition de ZnO sur des verrs ordinaires, mémoire de magister, université d'El-Oued, (2013).

[24] س.شرون (2022)، " تأثير التشويب بالبوتاسيوم (k) واللونثانوم (La)على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بتقنية الطرد المركزي", مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة محمد خيضر، بسكرة.

[25] علي فؤاد الأمين " الخواص البصرية لأغشية (PbS ,CdS) ومزيجيهما" رسالة ماجستير (1996).

[26] R. Z. Hadi, A. S. Salih, A Studing Of the Optical Properties Of ZnO thin film doped (ZnO)1-X (SeO2)X By (Sol-Gel spin coating), Kirkuk Université Journal, vol12, No 1, (2017).

[27] J. Workman Jr, The Handbook of Organic Compounds, Three-Volume Set: NIR, IR, R, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants, Academic Press, p1493, (2000).

[28] A.H. Clark ,"Optical Properties of Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices", Edited By Lawrece. L Kazamerki , Academic Press ,(1980).

[29] S.O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", 2nd edition, McGraw Hill, (2002).

[30] N. BOUBRIK, comparaison des effets antirflets du SnO2 et ZnO utilisés comme couches antirflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo- jonction, mémoire de magister, université de TIZI-OUZOU, (2013).

[31] ع. دقة، ط .مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) (المطعم بالحديد (Fe ،مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2017 .

[32] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de Zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium,et néodyme)Thèse de doctorat, Université Mohamed V-AGDAL, 2013.

[33] G. Gordon," Criteria For Choosing Transparent Conductors", Mrs Bulletin, Vol 25, P52-57,(2000).

[34] E. FORTUNATO, D. GINTEY, H. HOSONO, D.C. PAINE, transparent conducting oxides for photovoltaics, MRSBULLETTN, vol. 32, (2007)242-246.

[35] C.G.FONSTAD , R.H.REDIKER, Electrical properties of high quality Stannic oxide crystal, Journaly of Applied Physics , vol 42 N07 , p 2911-2918,(1971).

[36] نور محمد علي الكرخي، " دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية (Sn: Z nO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري" ، شهادة ماجستير، جامعة ديالي العراق،ص 19, (2012).

[37] J. Zhao, X.J. Zhao, J.M. Ni, H.Z. Tao, " Structural, Electrical And Optical Properties Of P-Type Transparent Conducting Sno2:Al Film Derived From

Thermal Diffusion Of Al/Sno2/Al Multilayer Thin Films" , Acta Materialia, Vol 58, P 6243- 6248, (2010)

[38] J. Wang , V. Sallet, F. Jomard, A.M. Botelho, E. Elamurugu, R.Martins, E.Fortunato, " Influence Of Substrate Temperature On N-Doped Zno Films Deposited By Rf Magnetron Sputtering ", Thin Solid Films, Vol515, P 8785-8788, (2007).

[39] S. Shet, K.S. Ahn, T. Deutsch, H. Wang, N. Ravindra, Y.Yan, J. Turner And M.Al-Jassim, "Synthesis And Characterization Of Band Gap-Reduced Zno:N And Zno:(Al,N) Films For Photoelectrochemical Water Splitting" , J. Materials Research , Vol 25, P69-75 , (2010)

[40] G.Jérome, "Elaboration de couches minces d'oxyde transparents conducteur par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaiques".Thèse de Doctorat , Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris,(2009).

[41] مارتن.أ.كرين, "الخلايا الشمسية", ترجمة الدكتور يوسف مولود مطبعة جامعة الموصل (1989).

[42] م.حشف, إ.عيشوش, " دراسة SnO_2 المطعم بالحديد بطريقة اللف(spin caoting)" , مذكرة ماستر أكاديمي, جامعة الوادي 2018.

[43] Z.M. Jarzebski, J. Electrochem. Soc. **123** (1976) 199.

[44] I. Saadeddin," Preparation and characterisation of new Transparent conductig Oxides based on SnO_2 And In_2O_3: Ceramics And thin Films ", these de Doctorat, Universite Bordeaux I, 2007.

[45] ش.دروج, س.خذري, " تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة بسكرة2020.

[46] ع.خيواني," توزيع ومعالجة أيونات الفليوريد في مياه الشرب للمدن الجزائرية (باتنة، بسكرة، الوادي)"، أطروحة دكتوراء، جامعة محمد خيضر، بسكرة(2019).

[47] https://www.livescience.com/28779-fluorine.html

[48] سهام خضر، " معجم الاعشاب والنباتات الطبية "، مجموعة النيل العربية (الطبعة الاولى)، مدينة النصر القاهرة مصر 2008.

[49] https://www.livescience.com/37390-antimony.html

الفصل الثاني

طرق الترسيب والمعاينة

تمهيد:

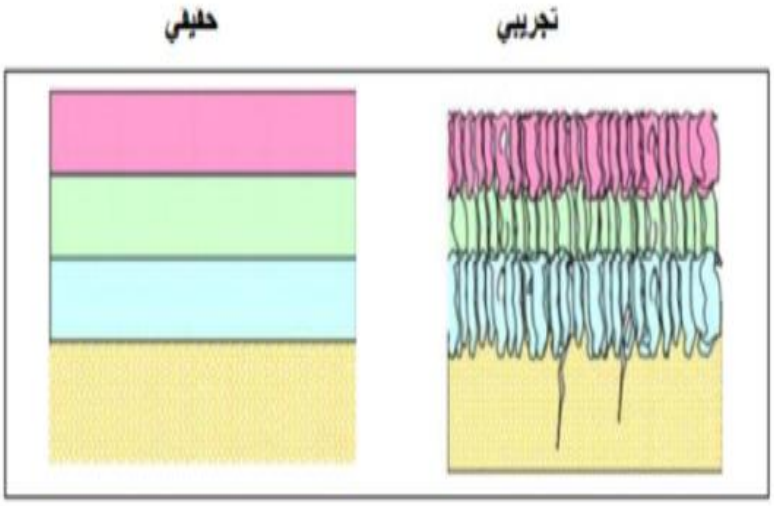
تعد فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمَّة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعًا قائمًا بحدّ ذاته [1]. أين اكتسحت تطبيقات تقنية الأغشية الرقيقة جل الميادين التكنولوجية [2]، وذلك نظرًا لأهميتها فقد تعددت طرائق تحضيرها لغرض الحصول على أغشية ذات خصائص مختلفة لمواد عديدة [1]. حيث تطورت أساليب ترسيب الأغشية الرقيقة بشكل كبير منذ الستينيات ويمكن تفسير ذلك التطور في تزايد الطلب الصناعي للمواد على شكل طبقات رقيقة [3].

وفي هذا الفصل سنتعرف على مفهوم الأغشية الرقيقة والعوامل المؤثرة على تحضيرها، بالإضافة إلى مختلف تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة ودراستها.

1.II مفهوم الأغشية الرقيقة :

يطلق مصطلح الأغشية الرقيقة على شرائح تصف طبقة واحدة أو عدة طبقات ناتجة عن تكثيف ذرات أو جزيئات لمادة معينة على الركيزة [4]. يتم ترتيب عناصر هذه المادة على بعدين بحيث يكون البعد الثالث المتمثل في السمك صغير جدًا أي لا يتعدّى واحد ميكرومتر [5]، وهو ما يفسر التفاعلات السطحية التي تحدّد الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة [6،7].

ترسَّب الأغشية الرقيقة دائمًا على ركيزة تستند إليها تكون من الزجاج، السيليكون، الألمنيوم أو الكوارتز وغيرها حسب طبيعة الدراسة أو الحاجة العلمية [8]. بحيث تمتلك هذه الطبقات خصائص بلورية وكهربائية وضوئية ومميزات هامّة تختلف عما إذا كانت المادة في الحالة الصلبة [4]، فعمومًا في هذه الأخيرة نهمل دور السطوح في الخصائص ولكن في حالة الأغشية الرقيقة على عكس ذلك يكون تأثير السطوح هو الغالب، إذ تمكن الشرائح الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة وبالتالي تمكن من الاقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم.



الشكل (II-1): مخطط يبين بنية الطبقة الرقيقة [7].

2.II العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة :

- **البنية البلورية للركيزة:**

يُشترط في اختيارها أن يكون عدم التوافق البلوري صغير جدًا بين مادة الركيزة ومادة الغشاء، كما يجب أن لا يحدث تفاعل كيميائي بين الركيزة والغشاء في درجات الحرارة العالية.

- **درجة حرارة الركيزة:**

عند وصول الذرات المراد وضعها على الركيزة تكون معرضة لعدد من العمليات الحركية التي تتضمن الاهتزاز والتطاير والتنوية أو حتى إعادة التبخر، فإن كانت الجسيمات تملك طاقة أعلى من طاقة الترابط المميزة فإنها تتبخر من جديد من سطح الركيزة إلى الوسط الناقل لذلك تحتاج الى تسخين الركيزة. إضافة إلى أن سطح الركيزة يؤمن سطح غير أملس يزيد من إمكانية حصول تنوية، أما الزيادة في تسخين الركيزة فيتسبب في إعادة تبخر الغشاء بعد أن يتشكل. وأما في الحالة التي تكون فيها درجة حرارة الركيزة مرتفعة بشكل كاف فإن الذرات تملك طاقة حركية كافية لتعديل مواضعها على الركيزة بحيث تتوزع بشكل متجانس.

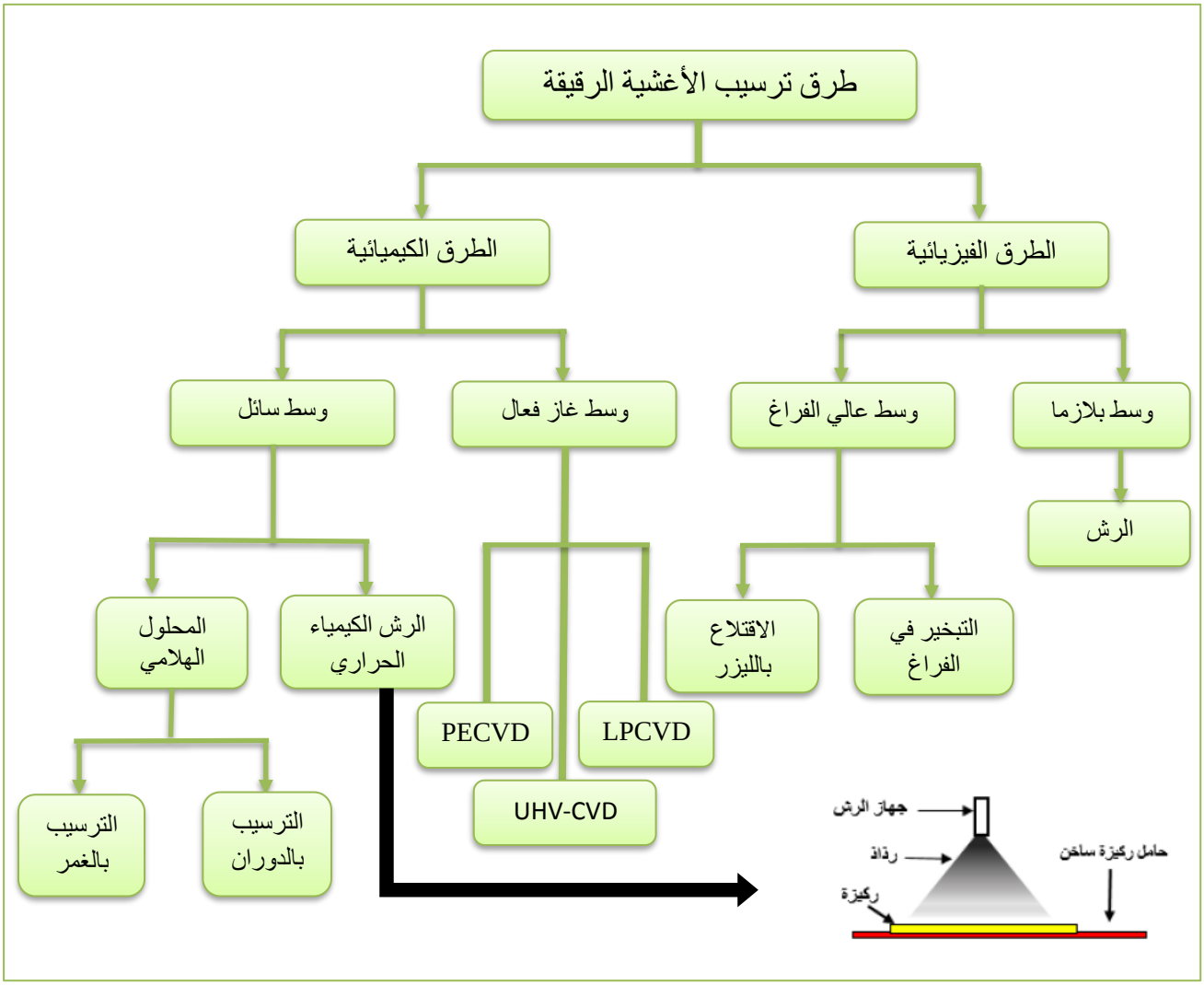
- **تأثير موقع الركيزة ومساحتها:**

إن الركائز المتواجدة فوق الهدف مباشرة تحصل على أعلى توضيع ممكن ويكون الغشاء أكثرها ثخانة وتقل ثخانة الغشاء تدريجيًا مع إبعاد موقع الركيزة عن الهدف. إضافة الى أن كبر مساحة الركيزة الموضَّع عليها تسبب وجود غشاء متباين في السماكة بشكل واضح لذلك نلجأ الى قص الركائز الى مساحات صغيرة للحصول على أغشية منتظمة السماكة بشكل تقريبي [9].

3.II تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة :

تنوعت التقنيات المستخدمة في عملية تحضير الأغشية الرقيقة وذلك نتيجة للتوسع الكبير في استخدامات TCOs كطبقات رقيقة [10]، فقد ساهمت مختلف التطبيقات الرائدة في هذا المجال بتوسيع دائرة البحث والدراسة ودفعت بالباحثين إلى ابتكار طرق أخرى [11]، حيث تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة في حين تكون غير مناسبة لمواد أخرى وباختلاف هذه التقنيات تختلف بعض خواص الأغشية المحضرة [9].

تم تصنيف تقنيات الترسيب إلى نوعان: فيزيائية وكيميائية كما يمثله المخطط في الشكل (II-2):

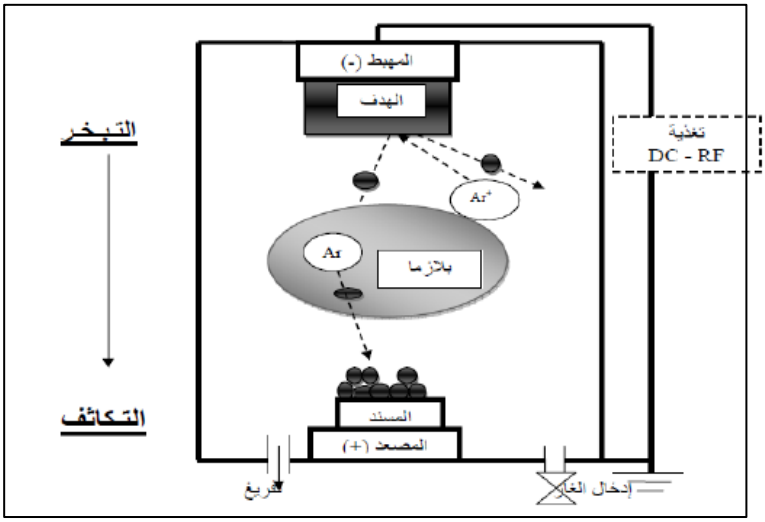


الشكل (II-2): مخطط يبين طرق ترسيب الأغشية الرقيقة [12].

1.3.II الطرق الفيزيائية:

1.1.3.II الرش المهبطي:

تم اكتشاف هذه الطريقة من طرف العالم William Robert Grove سنة 1952م [13]، تعتمد هذه الطريقة على ظاهرة التفريغ الكهربائي بين قطبين كهربائيين (مصعد ومهبط) بينهما فراغ يحتوي على غاز خامل في ضغط منخفض، مثلا كغاز الأرغون (Ar) وهذا لأنه متعادل كهربائيا بالإضافة الى كبر حجمه [14]. يتسبب الضغط المنخفض المطبق بين اللبوسين في تفريغ للشحن مما يؤدي الى تأين ذرات غاز الأرغون متحولة الى شوارد Ar^+ مسرعة تحت تأثير الحقل [15]، لتتجه نحو المهبط لاقتلاع ذرات الهدف المتمثلة في المادة المراد ترسيبها والركيزة المقابلة لها كمصعد [16]،[17].



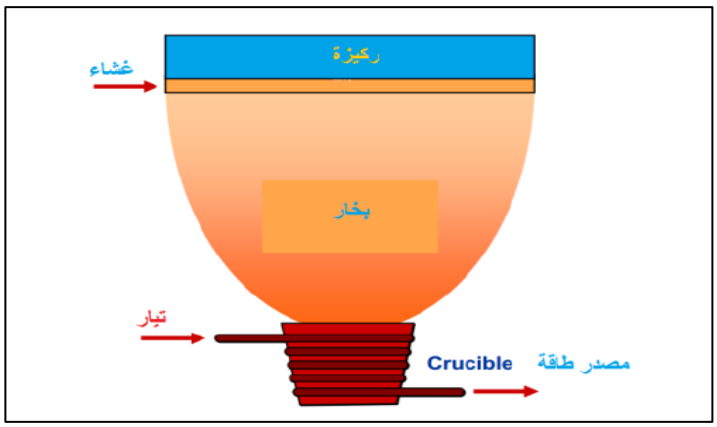
الشكل (II-3): مبدأ عمل تقنية الرش المهبطي [18].

2.1.3.II التبخير في الفراغ:

تعتبر هذه الطريقة من الطرق المناسبة للحصول على خصائص مميزة للغشاء المتكون، اذ تعتمد هذه التقنية على تبخير المادة المراد ترسيبها، وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية بتمرير تيار كهربائي، وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط منخفض يتراوح بين 10^{-3}Pa و 10^{-4}Pa [19]، بحيث تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية.

كما توجد طرق تسخين أخرى تتمثل في فعل جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان، أو باستخدام حزمة الالكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة، ومن أجل الحصول على أفضل النتائج لابد من أن يكون السطح المراد ترسيب المادة عليه عمودي على تدفق البخار [20].

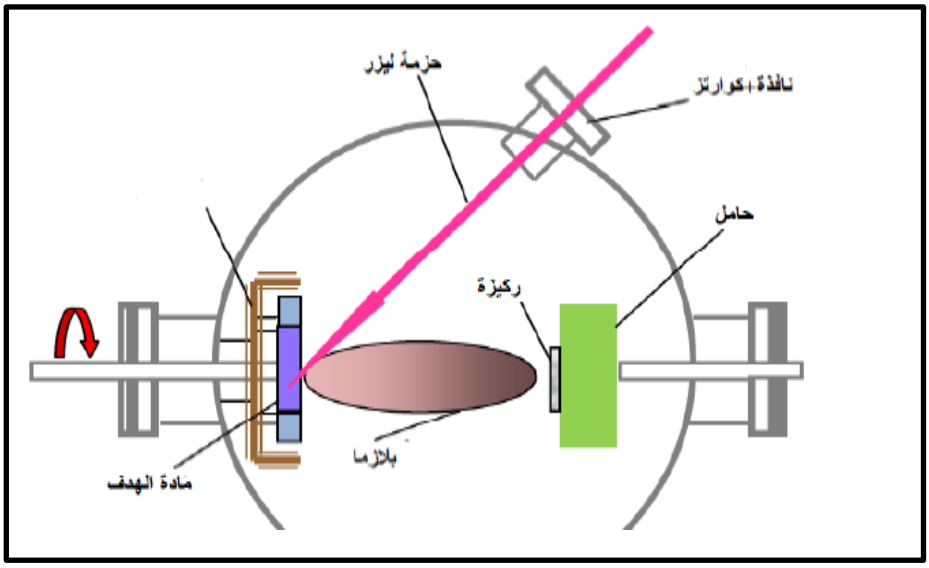
وفي ما يلي الشكل (II-4) يوضح تبسيط لمبدأ عمل هذا الجهاز:



الشكل (II-4): مبدأ عمل تقنية التبخير في الفراغ [21].

II-3.1.3 الاقتلاع بالليزر:

ترتكز هذه التقنية على تسليط حزمة ليزر ذات طاقة كبيرة من خلال نافذة الغرفة المفرغة على الهدف الذي يمثل المادة المراد ترسيبها [22]، حيث يستقبل الهدف اشعاع الليزر جزئيًا ما يتسبب في اقتلاع ذرات من مادة الهدف وتحويلها الى بلازما انطلاقًا من كثافة الطاقة الموجهة على الركيزة وخصائص مادة الليزر مثل الطول الموجي ومدة النبض [23]. تتكاثف الذرات المنتزعة على الركيزة والمتموضعة بشكل موازي للهدف بحيث تبعد عنه بضع سنتيمترات [24].



الشكل (II-5): مبدأ عمل تقنية الاقتلاع بالليزر [25].

II-2.3. الطرق الكيميائية:

II.1.2.3 الترسيب الكيميائي للأبخرة:

تمكن تقنية CVD من الحصول على أغشية رقيقة من المعادن وأشباه الموصلات والعوازل انطلاقًا من التفاعلات الكيميائية التي تحدث بين المادة المراد ترسيبها مع غازات أخرى مناسبة [2] تحت تأثير درجة حرارة عالية حيث توفر هذه الأخيرة طاقة التنشيط اللازمة لانطلاق التفاعل الكيميائي فمن أجل حدوث التفاعل لابد من توفير درجة حرارة عالية [17]،[26]، ينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة لتترسب تدريجيًا على الركيزة مكونة غشاء رقيقا.

لهذه الطريقة عدة تحسينات منها:

الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض LPCVD:

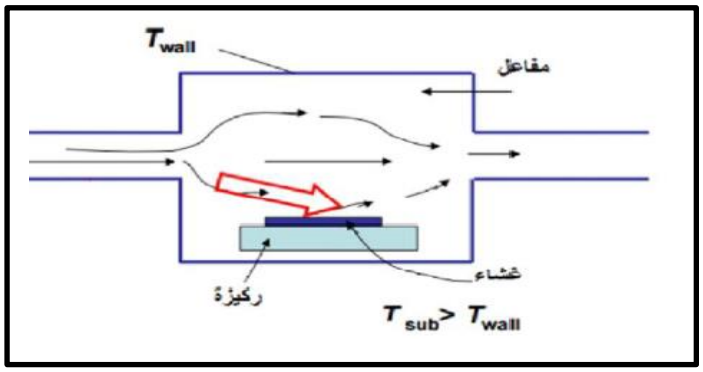
يتم الترسيب في هذا النوع انطلاقًا من تفاعلات كيميائية تحدث تحت ضغط منخفض [27].

الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما PEOVD:

تحدث التفاعلات الكيميائية إثر تنشيطها بواسطة البلازما، وبالتالي يتم الترسيب تحت درجات حرارة منخفضة (أقل من 300 درجة)، وهذا ما يقلل من العيوب البلورية [28].

الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي UHV-CVD:

تستخدم هذه التقنية انطلاقا من اسمها تحت شروط الفراغ العالي أي تحت ضغط منخفض جدًا يكون أقل من 10^{-6} Pa [29]، وهذا ما يقلل حدوث تفاعلات بين الطبقات المحضرة والغازات المتواجدة داخل محيط التجربة [30].

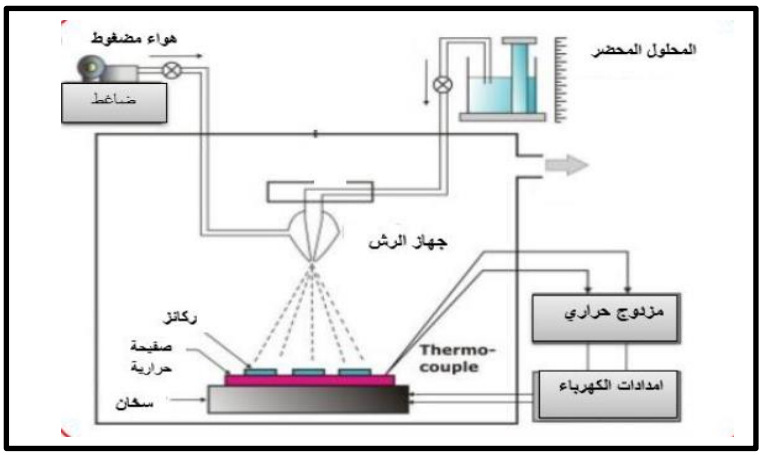


الشكل (II-6): مبدأ عمل تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة [31].

2.2.3.II الرش بالانحلال الكيميائي الحراري (CSP):

تعد هذه التقنية من بين الطرق الكيميائية المستخدمة في ترسيب الأغشية الرقيقة، تم تطبيقها لأول مرة بترسيب غشاء من أكسيد النحاس على قاعدة من الألمنيوم سنة 1959م، من قبل الباحثين Unger و Hottel . [32]

يتمثل مبدأ عمل هذه التقنية في رش رذاذ المادة المراد ترسيبها على ركيزة ساخنة وبدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة بشكل أغشية رقيقة، انطلاقًا من إذابتها في محلول مناسب يحتوي على محفزات تفاعل أخرى تحت تأثير الحرارة. إذْ يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة، ونتيجة هذا التفاعل يتشكل الغشاء الرقيق [33]، وهذا ما يوضحه الشكل (II-7).



الشكل (II-7): مخطط توضيحي لمبدأ عمل جهاز الرش بالانحلال الكيميائي الحراري [9].

بحيث تحدد درجة حرارة الركيزة، حجم قطرات الرذاذ ومدّة الرش خصائص هذه الطبقات [9].

تتميز تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري (COP) عن غيرها بعدة مميزات تتمثل في:

✓ يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاق جيّد.

✓ يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة [34].
✓ إنتاج أفلام رقيقة متجانسة [35].
✓ اقتصادية نظرًا لقلة تكاليف الأجهزة المستخدمة في تحضير الأغشية.

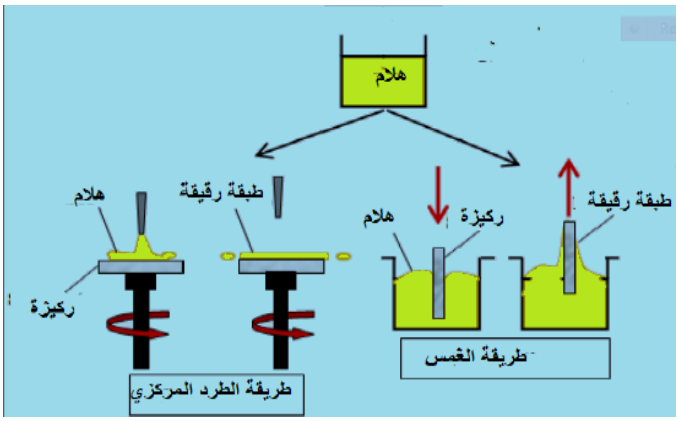
هذه المزايا جعلتنا نعتمد هذه الطريقة لدراسة بحثنا الحالي.

3.2.3.II تقنية المحلول الهلامي (Sol-Gel):

عرفت هذه التقنية منذ أكثر من 150 سنة من قبل العالم Ebelmen،[36] وهي احدى الطرق الكيميائية التي تسمح بإنتاج مواد سيراميكية وزجاجية ذات نقاوة وتجانس عاليين بأشكال وحجوم وخواص عديدة ومتنوعة.

تعتمد هذه الطريقة على إذابة المادة المراد ترسيبها في مذيب مناسب، هذا المحلول يتطور الى مرحلة هلامية نتيجة حدوث تفاعلات بين مختلف المركبات (التحلل المائي، تفاعلات التكثيف) كما يمكن تحضير الطبقات الرقيقة في هذه التقنية بطريقتين هما [37]،[38]:

- طريقة الترسيب بالغمس Dip-coating.
- طريقة الترسيب بالدوران Spin-coating.



الشكل (II-8): رسم توضيحي لتقنية المحلول الهلامي [39].

4.II طرق معاينة الأغشية الرقيقة :

تعتبر تقنيات تحليل ومعاينة الأغشية الرقيقة أنجح الأساليب لتحديد خصائص المواد ومعرفة العديد من الثوابت المميزة لها. لذا سيتم التعرف على مختلف الطرق التي تمكن من تحديد الخصائص البنيوية والضوئية للأفلام المرسَّبة [40].

1.4.II الخصائص البنيويَّة:

يتم تحديد هذه الخصائص التركيبية للأغشية بواسطة إحدى التقنيات المختلفة لحيود الأشعة السينية، حيث تساهم هذه الخصائص في تحديد هوية الأغشية المحضَّرة [41].

1.1.4.II تعريف الأشعة السينية (X-Ray):

الأشعة السينية (X-Ray) هي نوع من أنواع الموجات الكهرومغناطيسية، وهي مشابهة للضوء ولكن ذات تردد أقصر حيث يتراوح طولها الموجي من 0.01 إلى 10 نانومتر تقع بين الاشعة غاما والاشعة فوق البنفسجية من الطيف الكهرومغناطيسي كما هو موضح في الشكل (II-9). ينتقل بخطوط مستقيمة منبعثة من مصدرها ولا تنحرف عن اتجاهها عند مرورها خلال المجالات الكهرومغناطيسية ولذلك فهي ليست دقائق مشحونة بالكهرباء. اكتشفها العالم الألماني ويليام رونجتون عام 1896م في جامعة فور تسبورغ ونال عنها جائزة نوبل في الفيزياء عام 1901م. وتتعين طاقة الأشعة السينية طبقًا لطولها الموجي من العلاقة [42]:

$$E=h\,\nu \qquad \textbf{(1-II)}$$

حيث:

E: طاقة الفوتون.

ν: تردد الموجة.

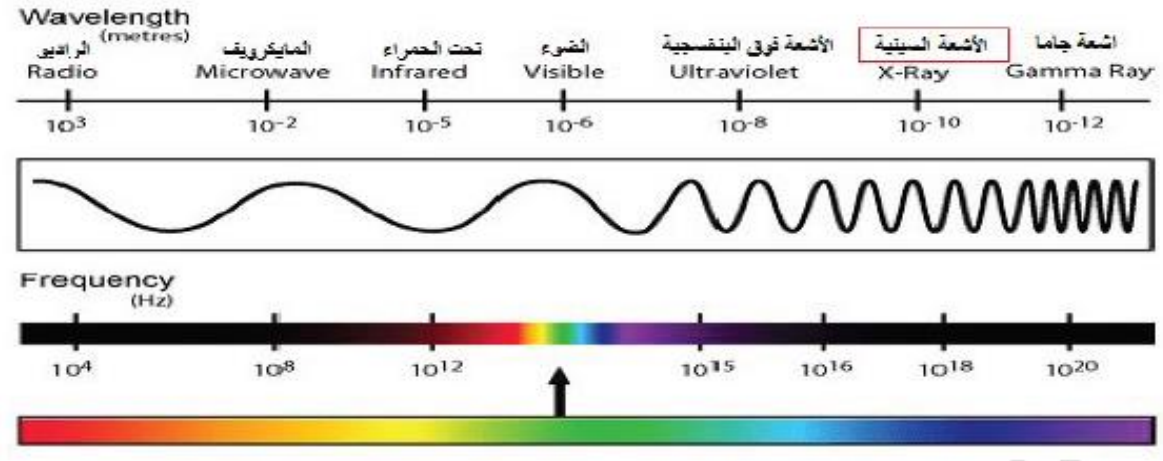
h: ثابت بلانك.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \qquad \textbf{(2-II)}$$

حيث:

c: سرعة الضوء في الفراغ.

λ: الطول الموجي.



الشكل (II-9): طيف الإشعاع الكهرومغناطيسي [42].

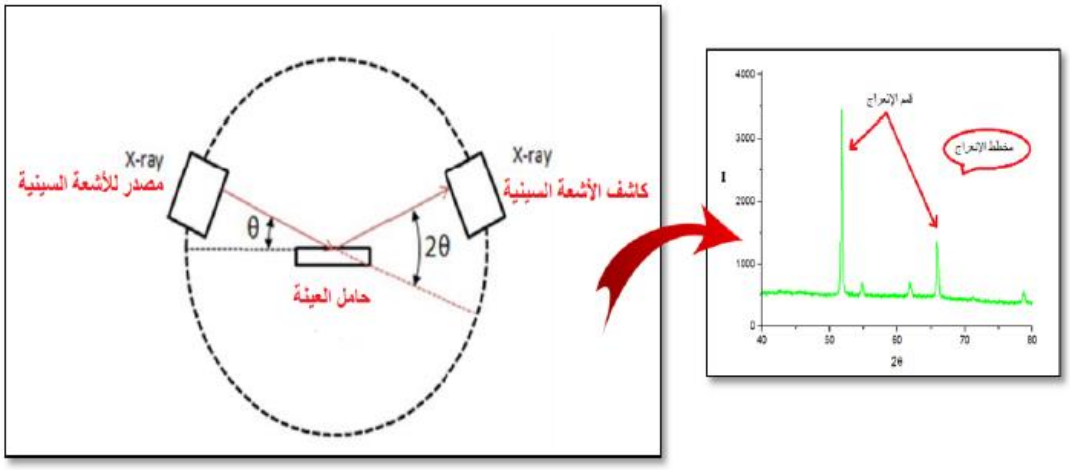
2.1.4.II انعراج الأشعة السينية :

تعتبر هذه التقنية الأكثر استعمالاً في بنية الطبقات الرقيقة [43]، بحيث تعطي معلومات حول البنية مثل اتجاهات النمو البلوري للطبقات، قياس ثوابت الشبكة البلورية، الإجهاد وتحديد حجم البلورة [44].

تعتمد هذه التقنية أساسًا على تعريض عينة (متعددة البلورات) إلى أشعة سينية أحادية الطول الموجي [45]، جزء من هذه الحزمة ينعكس عن طريق المستويات الذرية البلورية وبشدات مختلفة، وهذا تبعًا لتوجيه المستويات وعددها [42]، حيث تلعب الذرات المكونة للبلورات دور مراكز تبعثر الأشعة السينية [46]. في الواقع الموجات المنعكسة من نفس العائلة تتداخل مع بعضها تداخل بناء ثم تقاس بالكاشف.

قمم الحيود للأشعة السينية تنتج من التداخلات البنَّاءة لحزمة الأشعة السينية أحادية الطول الموجي المنعكسة عند زوايا محددَّة من مجموعة من المستويات البلورية للمادة المعينة.

يتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف 2θ، وهذا ما يوضحه الشكل (II-10). تستند هذه الطريقة على قانون براغ [47].



الشكل(II-10): انعراج الأشعة السينية [4].

3.1.4.II قانون براغ:

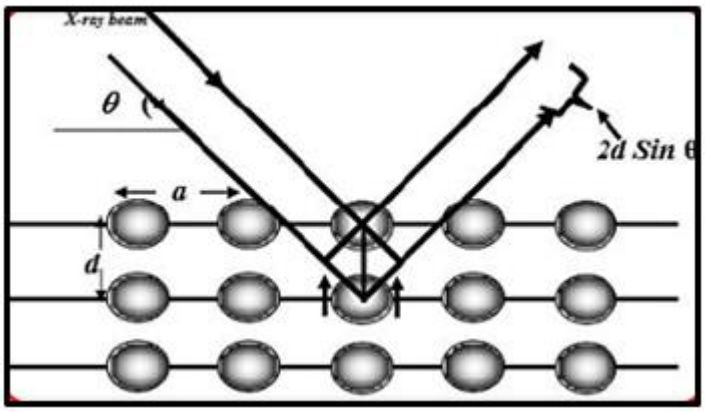
تمكَّن براغ من فرض نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه حيود الأشعة السينية من البلورة، إذ تتميز الحالة البلورية بالتوزيع الدوري للذرات التي يمكن تجميعها في عائلة من مستويات الشبكة [48]. كما هو واضح في الشكل (II-11)، وذلك بعد سقوط الشعاع عليها. حيث افترض أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية، لخص براغ هذه الفرضية رياضيًا في قانونه:

$$2\, d_{hkl}\, sin(\theta) = n\, \lambda \qquad \textbf{(3-II)}$$

θ: زاوية سقوط الأشعة.

n: رتبة الانعراج.

d_{hkl} : المسافة البينية لمجموعة المستويات *(hkl)*.



الشكل (II-11): عائلة المستويات في شروط براغ [9].

يشترط لحدوث انعكاسات براغ أن يكون الطول الموجي المستخدم في المعادلة أصغر أو مساوي لضعف المسافة البينية بين مستويين بلوريين متعاقبين، ولهذا السبب لا يمكن استخدام الضوء المرئي للدراسة البينية البلورية.

أي أن **[42]**: $$\lambda \leq 2d_{hkl}$$

كما تعرف المسافة الشبكية التي تفصل بين المستويات البلورية لأكسيد القصدير بالقانون التالي:

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

حيث:

***(h,k,l)*:** قرائن ميلر.

***(a,b,c)*:** أبعاد خلية الوحدة للشبكة البلورية.

4.1.4.II المعلومات البنيوية:

- القد الحبيبي:

يعطي طيف حيود الأشعة السينية معلومات حول المعدل الذي تنمو به البلورات داخل الشبكة البلورية، حيث يتم تقدير حجم الحبيبات من خلال علاقة شرر [12]:

$$D = \frac{0.9\,\lambda}{\beta\, cos(\theta)} \qquad \textbf{(5-II)}$$

بحيث:

D: القد الحبيبي (nm).

λ: الطول الموجي للأشعة السينية الواردة (nm).

θ: زاوية الانعراج الموافقة للمستوي المدروس (rad)

$\boldsymbol{\beta}$**:** العرض الأعظمي عند منتصف الشدة العظمى *(FWHM)*.

ويحسب بالعلاقة [12]:

$$\boldsymbol{\beta = \sqrt{\beta_{ext}^2 - \beta_{inst}^2}} \qquad \textbf{(6-II)}$$

حيث:

$\boldsymbol{\beta_{ext}}$ **:** قيمة العرض عند منتصف الارتفاع المقاسة تجريبيا.

$\boldsymbol{\beta_{inst}}$ **:** قيمة العرض عند منتصف الارتفاع الناتجة من الجهاز.

- **الإجهاد:**

يحدث الإجهاد في الشبكة البلورية نتيجة تغير المسافة *(d)* بين مستويات البلورية وهذا راجع لوجود تشوه في البلورة. إذ يرتبط الاجهاد بزاوية ورود الاشعة السينية على المستوى البلوري، ويعطى بالعلاقة [9]:

$$\boldsymbol{\varepsilon = \frac{\beta \cos(\theta)}{4}} \qquad \textbf{(7-II)}$$

- **معامل التشكيل:**

يستخدم عامل التشكيل لوصف الاتجاه السائد للأغشية الرقيقة. إذ أن قيمته الأعلى من واحد أو أكثر تؤكد أن النمو البلوري للمستويات المفضلة (الأغلب) تكون ضمن هذا الاتجاه، أما الأقل من واحد فهي متعددة التبلور ولكن باتجاهات غير موحدة ويمكن حساب عامل التشكيل وفق العلاقة التالية [25]:

$$\boldsymbol{T_c(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1}\sum_n^N I(hkl)/I_0(hkl)}} \qquad \textbf{(8-II)}$$

حيث:

$\boldsymbol{I(hkl)}$**:** الشدة النسبية المقاسة للمستويات *(hkl)*.

$\boldsymbol{I_0(hkl)}$**:** الشدة القياسية للمستوي*(hkl)*.

$\boldsymbol{N}$**:** عدد الانعكاسات (عدد القمم).

$\boldsymbol{n}$**:** رتبة الانعراج.

- **كثافة الإنخلاعات:**

يطلق على عدد الخطوط التي يظهر بها الإنخلاع داخل التركيب البلوري للمادة بكثافة الإنخلاعات (δ)، ويمثل النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاع وحجم البلورة، حيث يتم حسابها وفق العلاقة [41]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \textbf{(9-II)}$$

D: القد الحبيبي.

2.4.II الخصائص الضوئية:

تساهم دراسة التحليل الطيفي للخواص الضوئية للأغشية الرقيقة في تحديد عدد كبير من الثوابت البصرية المميزة لها كالانعكاسية، النفاذية، قرينة الانكسار وثابت العزل الكهربائي وغيرها [9]، وهذا من خلال دراسة الأطياف الناتجة عن عمل الجهاز المستخدم لتحديد الخصائص الضوئية.

1.2.4.II المطيافية الضوئية:

هي تقنية ضوئية تتعامل مع كميات صغيرة من المواد [25]، حيث يقسّم الطيف الضوئي المستخدم في هذه التقنية حسب الأطوال الموجية الى ثلاث مجالات: فوق البنفسجية، المرئية وتحت الحمراء القريبة [9].

2.2.4.II مكونات أجهزة المطيافية:

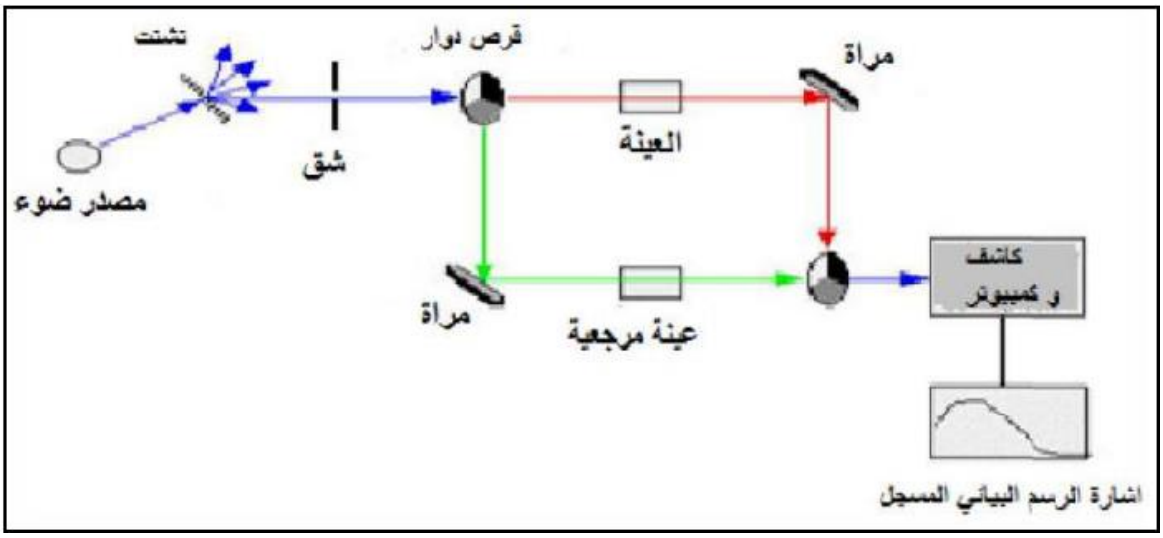
تتشابه المكونات الأساسية لأجهزة التحليل بمطيافية الإصدار والامتصاص والفلورة من حيث عملها ومتطلباتها، إن كانت قد صممت للأشعة فوق البنفسجية أو المرئية أو تحت الحمراء. وتدعى هذه الأجهزة بسبب تشابهها بالأجهزة الضوئية بالرغم من استخدامها في مجالات من الطيف لا تحسسها العين [49]. إذ تتجسد المكونات الأساسية للأجهزة الضوئية في ما يلي:

- المنابع الضوئية.
- منتقي الأطوال الموجية (عزل مجال طول موجي محدّد).
- كاشفات الأشعة والمحولات.
- حاويات العينة.
- معالج الإشارة والقارئ.

3.2.4.II مبدأ عمل الجهاز:

يعتمد مبدأ عمل هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها [21]. يمتص جزء من الشعاع الوارد أو ينعكس أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في مجال الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية، فإن الطاقة الممتصة تعمل على إثارة الإلكترون فينتقل من حزمة التكافؤ BV الى حزمة التوصيل BC (الامتصاص الأساسي) أو انتقالات أخرى، تحدث هذه الانتقالات الإلكترونية في المجال المرئي nm [800 − 350] و الأشعة فوق البنفسجية nm [350 − 200]، بينما تعكس بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تملك ناقلية كهربائية جيدة الأشعة تحت الحمراء القريبة وذلك جرَّاء تفاعلها مع الإلكترونات الحرة التي تشكل بلازما إلكترونية في TCOs.

عند خروج الشعاع من المصدر يكون الضوء متعدد الألوان متَّجه نحو صمَّام ليجعل الحزمة أحادية اللون. ثم يتم ارسال الحزمة على مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة الى حزمتين، تمر الأولى عبر العينة والثانية عبر المرجح ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها الشكل (II-12) [50].



الشكل (II-12): رسم تخطيطي لمبدأ عمل جهاز المطيافية الضوئية [50].

يمكِّن هذا الجهاز من رسم منحنيات تغير النفاذية، الامتصاصية والانعكاسية بدلالة الأشعة الموجية المرسلة.

الخلاصة:

تضمن هذا الفصل دراسة حول تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة ومعاينتها، حيث أفتُتح بمعرفة الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها والعوامل المؤثرة على ترسيبها. ومن ثمّ عرض مختلف طرق الترسيب الفيزيائية منها والكيميائية، من بينها طريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري وهي المعتمدة خلال هذا العمل. بالإضافة إلى ذكر التقنيات المستخدمة في تحديد الخواص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة والمتمثلة في انعراج الأشعة السينية والمطيافية الضوئية على التوالي.

المراجع:

[1] K.Mustafa kaithem (2001)," structura and optical properties of (ZnO:v) thin films ", A Thesis of te degree of M.Sc.In physics . diyala university , Iraq.

[2] L. B. FREUND, S. SURESH, thin film materials stress, defect formation and surface evolution, Combridge university Press, New York, (2003)2,11.

[3] ن. حمروني، ع. بليلة، "الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم "، مذكرة ماستر أكاديمي جامعة الوادي، (2017).

[4] K.L, Chopra,. S, Major And D.K. Pandya,"Thin Solid Films ", Vol (1), (1983).

[5] R.Kareem Ismail AL-ageedie, study the Effect of Thickness and Annealing on the Structural and Optical Properties of ZnFe2O4 Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, A Thesis Submitted to the Council of College of Science University of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc.in Physics, 2012.

[6] P. A. SAVALE, physical vapor deposition (PVD) methods for synthesis of thin films: a comparative study, Arch. Appl. Sci. res, 8(5), (2016)1- 6.

[7] A. TABET, optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces des ZnO par spray, mémoire de magister, université Biskra, (2013) 4.

[8] J.R.SON," Thin film Technologies", 2^{nd} ed, (1986).

[9] ر.حوامدي،"دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) "، مذكرة ماستر أكاديمي, جامعة الوادي2019.

[10] ش.دروج,س.خذري," تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات ", مذكرة ماستر أكاديمي, جامعة بسكرة2020.

[11] ن.نقودي," دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالنيكل (Ni) والمرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري, مذكرة ماستر أكاديمي, جامعة الوادي(2018).

[12] ط. أرفيس," الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي ", مذكرة ماستر أكاديمي, جامعة المسيلة2018.

[13] P. M. Bellan, "Fundamentals Of Plasma Physics ", Pasadena; California, (2004).

[14] C. Pedonssat, Doctorat Es Science, Uni. Pan Sabbatines Tôlons, (1999).

[15] F. O. Hassani, "Couches Minces D'oxydes Spinelles Et Nano Composites Spinelles- Cou A Propriétés Semi-Conductrice Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gaz", Thèse De Doctorat, Université De Toulouse, (2009).

[16] S. UMNON, O. ASAINON, V. TEMENKOV, modification of optical and electrical properties of SnO2 under the influence of argon ion beam, J. phys. conf. ser, (830)(1), (2017)012077.

[17] A. MOUSTAGHFIR, élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc application du polycarbonate, thèse de doctorat, université de Blaise Pascal, (2004)22.

[18] س. عبيد، "دراسة ثلاثية الأبعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطروني باستعمال طريقة الهجوم المنتهية "، مذكرة ماجستير، امعة قاصدي مرباح ورقلة 2012.

[19] D. Tainoff, " Influence Des Défauts Sur Les Propriétés Optiques Et Electroniques De Nanoparticules De Zno", Thèse De Doctorat, Université De Claude Bernard-Lyon 1, (2009).

[20] A. Benzagouta, " Effet De La Stœchiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire" , Thèse De Doctorat , Université De Constantine (2004).

[21] م.حشف, إ.عيشوش, " دراسة SnO_2 المطعم بالحديد بطريقة اللف(spin caoting)" , مذكرة ماستر أكاديمي, جامعة الوادي 2018.

[22] T. J. SANI MIROVA, P. A. ATANASOV, I. G. DIMITROV, A. O. DIKOVASKA, Investigation on the structural and optical properties of tin oxide films grown by pulsed laser deposition, journal of optoeletrs mice and advanced materials, vol. 7,No. 3, (2005)1335-1340

[23] M. AMARA SAAD, caracterisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, thèse de doctorat, université de Setif 1, (2015)29.

[24] F.Ynineb," Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco)" ,Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, (2009).

[25] ف.خلفاوي، " تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالكوبالت (Co)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2018.

[26] A. Hafdallah," Etude Du Dopage Des Couches Minces De Zno Elaborées Par Spray Ultrasonique ", Thème De Magister, Université De Constantine,(2007).

[27] م. عدائكة، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[28] J. Panigrahi , D. Behera, I. Mohanty, U. Subudhi, B. B. Nayak, B. S. Acharya, "Applied Surface Science", 304–311, (2011).

[29] P. M. MARTIN, Introduction to surface engineering and functionally engineered materials, Scrivener-WILEY, Canada, (2011)91, 102.

[30] P. Y. YU, M. CARDONA, fundamentals of semiconductors physics and materials properties, Spring, New York, (2010)7, 8.

[31] ل. سقني, " تحديد خصائص أكسيد القصديرالمطعم بالحديد ", مذكرة ماستر أكاديمي, جامعة حمه لخظر الوادي, 2016 .

[32] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev, A. Shopov, "Structure And Morphology Of Thin Sno2 Thin Solid Films", Elsevier. Vol 186, P259-262, (1990).

[33] م. بن خالد، " دراسة بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد. 30، العدد 6، 2012.

[34] G.M. Nam, M. S. Kwon," Al-Doped Zno Via Sol-Gel Spin-Coating As A Transparent Conducting Thin Film ", Journal Of Information Display, Vol. 10, N 1, March (2009).

[35] E. ELANGOVAN, K. RAMAMURTHI, optoelectronic properties of spray deposited SnO2:F thin film for window materials, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials vol. 5, N°. 1, (2003)45-54.

[36] S.YAHIAOUI ," L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO2 élaborées par Spray

Ultr asonique" , Mémoire de Magistère , UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA (2014).

[37] S. BENRAMACHE, B. BENHAOUA, F. CHABANE, H. BENTRACH, S. ABDESSEMED, effect of dip-coating speed on the structural and optical properties of ZnO thin films, IJSEI, vol. 1, N°. 3, (2002)2830.

[38] A. D. BHAGWAT, S. SAWANT, B. G. ANKAMWAR, C. M. MAHAFAN, synthesis of nanostructured thin oxide (SnO2) powders and thin films by sol-gel method, J. NANO. electron. phys7, N°. 4, 0437(2015)4.

[39] K. MELLEDJNOUN, étude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dopé Vanadium et oxyde de Vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques, thèse de doctorat, université de Tizi-Ouzou, (2015)12, 23, 27.

[40] ع .دقة، ط .مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) (المطعم بالحديد (Fe ،مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2017 .

[41] ر. صديق عبد الستار الدليمي، " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni(1-x) ZnxO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري "، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2013.

[42] م.محبوب . " مطيافية الاشعة السينية "،" مقياس طرق تحليل المواد"، جامعة الوادي، 2022.

[43] إ.زنو, " دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للأفلام الرقيقة لـ TiO2 المحضرة بطريقة-Sol Gel", مذكرة ماستر اكاديمي, جامعة الوادي (2016).

[44] A. Rahal," Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Université d'El oued. 2013.

[45] A.Rahal, A.Benhaoua, C.Bouzidi, B.Benhaoua, B.Gasmi, Effect of antimony doping on the structural, optical and electrical properties of SnO2 thin films prepared by spray ultrasonic, Superlattices and Microstructures 76 (2014).

[46] A. K .Mohammed, "Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn1-xFexO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method "University of Diyala in Partial Fulfillmentof the Degree of M.Sc. in Physics 2006.

[47] S. CHELOUCHE ," Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS ", Mémoire de Magistère, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF, (2016).

[48] A. BEN HAOUA, " caracterisation des couches minces de SnO_2 élabore par spray ultrasonique utilisées dans les cellule solaire ", thése de doctorat, universite Kasdi Merbah, Ouregla, 2016.

[49] https://www.livescience.com/37390-antimony.html

[50] أ.مزنر،" تحضير مسحوق أكسيد الزنك M-ZnO (M:Cu,Ag) بأبعاد نانومترية واختبار نشاط التحفيز الضوئي له "،مذكرة ماستر، جامعة محمد الصديق بن يحي-جيجل-2022.

الفصل الثالث

العمل التجريبي ونتائج البحث

تمهيد:

يتضمن هذا الفصل العمل التجريبي المتبع لتحضير أغشية رقيقة لأكسيد القصدير النقي والمطعم بالفلور والأنتموان بنسب مختلفة. المرسبة بواسطة تقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري وذلك تحت ضغط ودرجة حرارة معينين بمخبر الموارد الصحراوية وتثمينها وتكنولوجياتها "VTRS" -جامعة حمّه لخضر -الوادي.

كما سيتم عرض أهم النتائج المتحصل عليها من خلال دراسة الخصائص الضوئية للأغشية المرسبة في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة.

1.III العمل التجريبي :

1.1.III الأدوات المستعملة :

-خلّاط مغناطيسي.
-ميزان الكتروني حساس.
-الركيزة.
-قلم حبر ثابت.
-مخبار مدرج.
-ملعقة الوزن.
-دورق مخروطي.

2.1.III المواد المستعملة :

-ميثانول.
-ماء مقطر.
-كلوريد القصدير الثنائي ($SnCl_2,2H_2O$).
-كلوريد الانتموان ($SbCl_3$).
-فلوريد الاومنيوم (NH_4F).

3.1.III الأجهزة المستعملة :

- **منظومة الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري:**

هي التقنية المتبعة في إطار هذا العمل لترسيب أغشية رقيقة لأكسيد القصدير النقي والمطعم بالفلور والانتموان، حيث تتألف هذه المنظومة من عدة أجزاء بسيطة بعضها مصنوع محليا، تتمثل أجزاءها في:

-ضاغط كهربائي.
-حامل الركيزة.
-سخان كهربائي.
-حساس درجة الحرارة.
-محرك الرذاذ.
-خزان محلول الرش.

- **جهاز انعراج الاشعة السينية:**

لغرض التأكد من بنية التركيب البلوري للأغشية المحضرة نستخدم جهاز انعراج الاشعة السينية الذي يزودنا بمعلومات حول البنية البلورية معطاة على شكل أطياف ليتم دراستها لاحقًا. يتميز هذا الجهاز بالمواصفات التالية:

Type: PROTO AXRD Benchtop.
Target: CuK_α radiation.
Wavelengh: 15418 Å
Voltage: 30 KV.
Current: 20 mA.
Speed: 3°/min.
2θ range: 10-80°.

- **جهاز المطيافية الضوئية:**

من أجل دراسة الخصائص الضوئية للأغشية المرسبة نستخدم جهاز المطياف الضوئي (UV.Lambda,32) لمعرفة تغيرات قيم الامتصاصية والانعكاسية ومعامل الانكسار وثابت العزل الكهربائي بجزأيه الحقيقي والتخيلي، بدلالة الطول الموجي للحزمة الضوئية المرسلة من طيف الأشعة فوق البنفسجية -المرئية - تحت الحمراء القريبة، وذلك من خلال إستغلال المنحنيات التي سيتم رسمها إنطلاقًا من النتائج المعطاة من جهاز المطيافية الضوئية.

4.1.III تحضير الأغشية الرقيقة النقية والمطعمة :

1.4.1.III تهيئة الركيزة :

تم إختيار ركائز زجاجية اومورفية من نوع (CaT.No.7101.Microscope solide) بأبعاد (25× 75 × 1.1 mm^3)، حيث يعدّ اختيارها عامل أساسي في نجاح عملية الترسيب نظرًا للخصائص التي يتمتع بها الزجاج عن غيره كالشفافية العالية في المجال المرئي وتكلفته المنخفضة.

الشكل(III-1): الركائز الزجاجية المستعملة.

كما يشترط خلال عملية الترسيب تنظيف هذه الركائز من الشوائب قصد الحصول على أغشية رقيقة ذات جودة عالية. اذ يتم غسل الركائز جيدًا بالكحول ثم بالماء المقطر، وتجفف بورق صحي مع تجنب لمسها باليد.

2.4.1.III تحضير محاليل الرش :

- **تحضير محلول العينة النقية:**

قصد تحضير المحلول المستعمل في ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير النقي بحجم 25 ml وبتركيز 0.2 mol/l، نقوم بإذابة كتلة من كلوريد القصدير الثنائي الموضح في الشكل (III-2)

الشكل(III-2): كلوريد القصدير.

تحدد قيمتها وفقا للعلاقة التالي:

$$m = C.M.V \qquad (1\text{-III})$$

حيث:

M: الكتلة المولية لكلوريد القصدير الثنائي وتساوي 225.63 g/mol .

V: حجم المحلول المراد تحضيره.

C: التركيز المولي.

وفقا للعلاقة (III-1) نجد أن الكتلة المذابة للحصول على محلول بالخصائص المذكورة قيمتها 1.1282 g، عمليًا يتم وزن هذه الكتلة بواسطة ميزان حساس ثم تذاب في 5 ml من المحلول الحمضي HCl بعد وضعها فوق خلاط مغناطيسي لمدة 20 دقيقة تحت درجة حرارة 80°C وهذا بهدف التسريع من عملية الانحلال، ثم يتم إضافة 10 ml من الميثانول و 10 ml من الماء المقطر الى المحلول المتحصل عليه، نظرًا لان الميثانول يتبخر عند درجة حرارة 60°C ، نقوم بخفض درجة حرارة الخلاط المغناطيسي لقيمة أدنى منها.

- **تحضير محلول العينة المطعمة:**

بهدف تحضير شرائح SnO_2 المطعمة بالفلور F والأنتموان Sb، استُعمل مركبين فلوريد الأومنيوم (NH_4F) وكلوريد الانتموان ($SbCl_3$) على التوالي كمصدر لذرات الفلور والأنتموان في المحاليل المحضرة، بحيث أعتمد في تحديد النسب الوزنية للتراكيز المطلوبة على العبارة التالية:

$$\mathbf{Wt\%} = \frac{m_{(F/Sb)}}{m_{(Sn)}} \qquad (2\text{-III})$$

يمكن أيضا إيجاد كتلتي فلوريد الأومنيوم (NH_4F) وكلوريد الأنتموان ($SbCl_3$) اللازمة للتطعيم انطلاقًا من العلاقتين التاليتين:

$$\frac{m_{(F)}}{M_{(F)}} = \frac{m_{(NH_4F)}}{M_{(NH_4F)}} \quad \textbf{(3-III)}$$

$$\frac{m_{(Sb)}}{M_{(Sb)}} = \frac{m_{(SbCl_3)}}{M_{(SbCl_3)}} \quad \textbf{(4-III)}$$

حيث تعطى الكتل المولية لمركبي التطعيم:

$$M_{(NH_4F)} = 37.037 \frac{g}{mol}$$

$$M_{(SbCl_3)} = 228.13 \frac{g}{mol}$$

وفقًا لثلاث علاقات السابقة تم حساب نسبة التطعيم الكتلية من الفلور والأنتموان كما هو موضح في الجداول الآتية:

الجدول(III-1): كتل الفلور اللازمة وفقًا لنسب التطعيم.

9	8	7	6	3	0	Wt(%)
0.05870	0.051613	0.04467	0.03788	0.01835	0	$m_F(g)$
0.11442	0.100609	0.08708	0.07385	0.03578	0	$m_{NH_4F}(g)$

الجدول(III-2): كتل الانتموان اللازمة وفقًا لنسب التطعيم.

1	0.8	0.6	0	Wt(%)
0.00599	0.00478	0.00358	0	$m_{Sb}(g)$
0.01123	0.00896	0.00671	0	$m_{SbCl_3}(g)$

تُحضر محاليل التطعيم تطبيقيًا تبعًا للنتائج المتحصل عليها في الجدول، اذ يتم تقسيم المحلول الابتدائي (الغير مطعم) الى ثلاث عينات متساوية بعد ذلك تضاف كتلتي فلوريد الاومنيوم وكلوريد الانتموان المحددة سابقًا الى عينتين منهم بعد الوزن والمزج باستعمال الخلاط المغناطيسي نتحصل على محلول جاهز لعملية الترسيب للحصول على شرائح SnO_2 المطعمة بالفلور F والأنتموان Sb.

5.1.III ترسيب الأغشية الرقيقة :

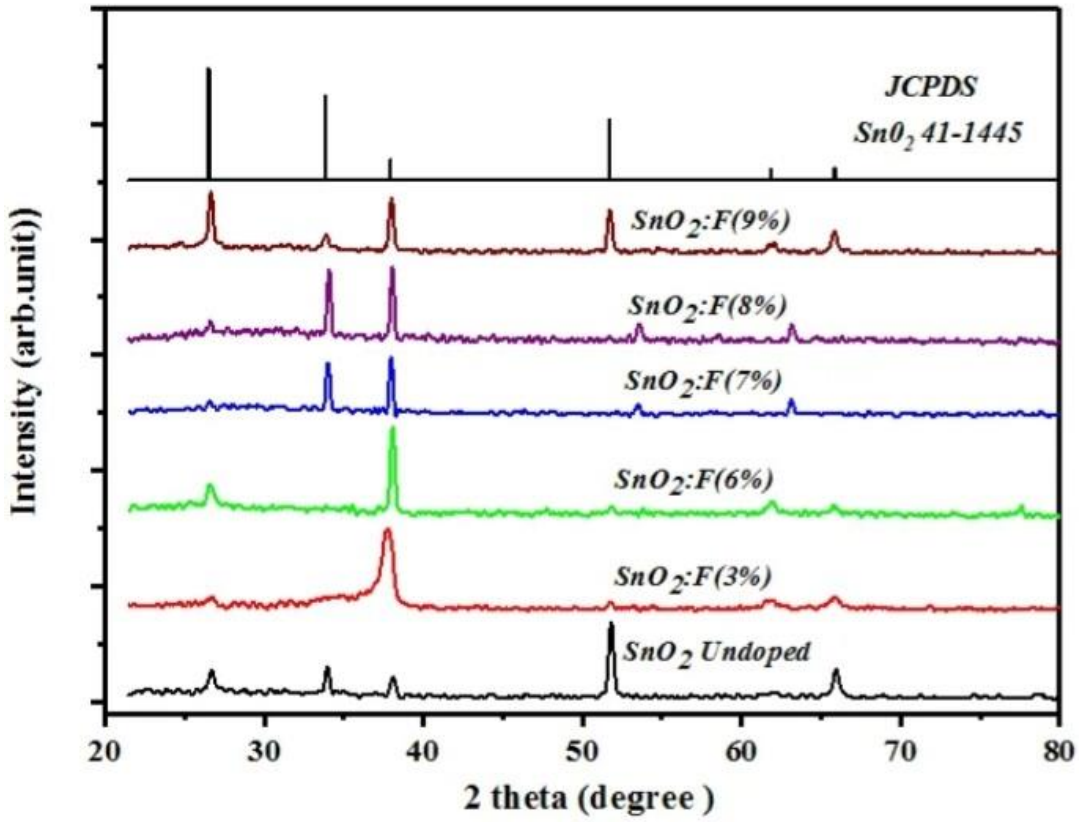
تتم عملية ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير النقي والمطعم بتراكيز مختلفة من معدني الفلور(0%, 3%, 6%,7%,8%, 9%) والانتموان (0%, 0.6%, 0.8%, 1%) على ركائز زجاجية بواسطة منظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري, وذلك بوضعها داخل جهاز الرش وتحديدًا على سطح مسخّن كهربائي مثبّت عند درجة حرارة 480°C, وباستخدام هذا الجهاز يرش المحلول بشكل رذاذ على الركيزة المسخنة حيث تستند هذه الآلية على ارتباط شوارد القصدير Sn^{+4} مع شوارد الأكسجين الموجودة في الهواء ،وبالتالي التوضع على سطح الركيزة الزجاجية تدوم هذه العملية لمدة 3 دقائق بالنسبة لكل ركيزة.

بعد الانتهاء من عملية الترسيب (الرش) يتم توقيف المسخن الكهربائي وتترك الركائز فوقه حتى تنخفض درجة حرارتها إلى أن تصل درجة حرارة الغرفة. وهذا تجنبًا للصدمات الحرارية التي تؤدي إلى تكسيرها.

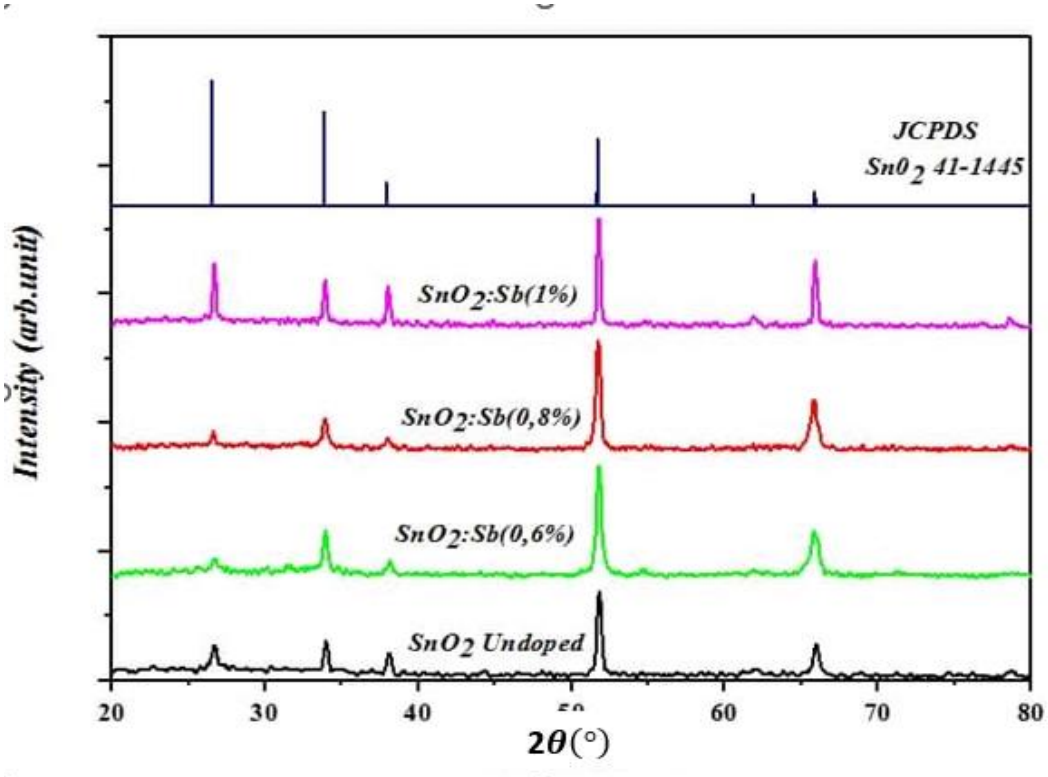
2.III نتائج البحث :

III.1.2الخصائص البنيوية :

III.1.1.2 أطياف إنعراج الأشعة السينية :



الشكل (III-3): أطياف انعراج الاشعة السينية FTO.



الشكل (III-4): أطياف انعراج الاشعة السينية ATO.

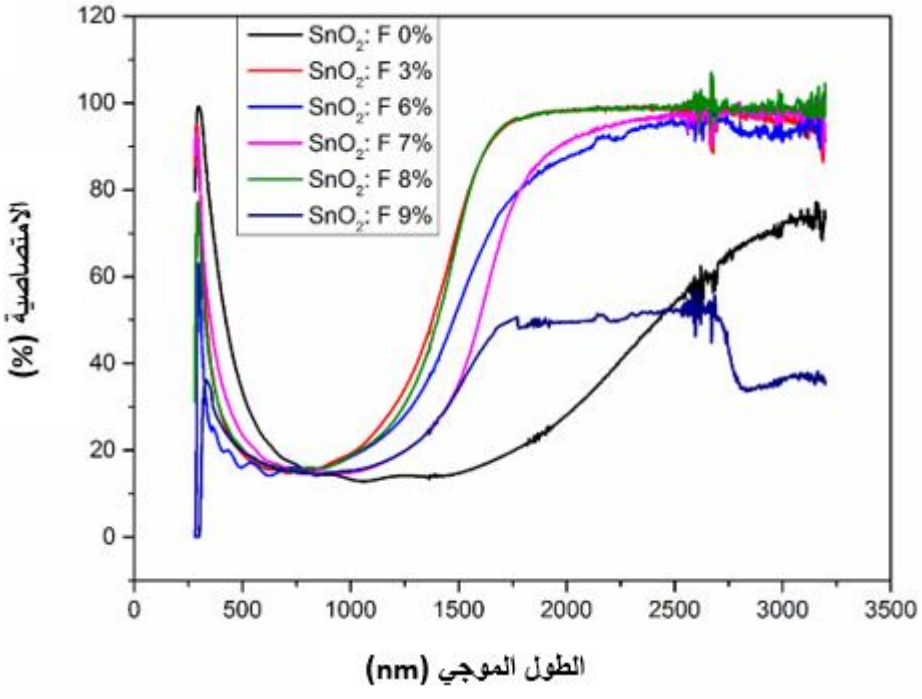
من خلال تحليل الشكلين (III-3) (III-4) الذي يمثل أطياف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة تبين أن هناك توافق كبير بين قمم الإنعراج للأغشية المحضرة والقمم الموجودة في الملف المرجعي لأكسيد القصدير (JCPDS)، فتعدد القمم الناتجة عن الانعراج يدل على درجة التبلور العالية لـ SnO_2.

كما أظهرت النتائج أن لأكسيد القصدير بنية بلورية رباعية الزوايا من نوع روتيل تنتمي للزمرة الفراغية P42/mnm.

إذًا تم التأكد من أن الاغشية المدروسة هي أغشية أكسيد القصدير SnO_2 وهذا هو المطلوب.

2.2.III الخصائص الضوئية :

1.2.2.III أطياف الامتصاصية الضوئية :

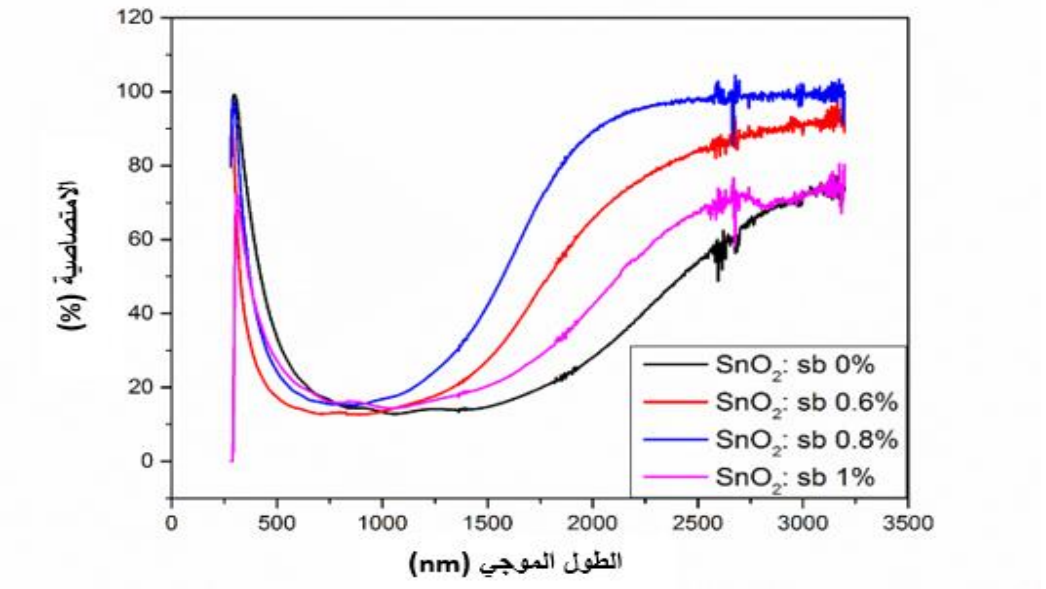


الشكل (III-5): اطياف الامتصاصية لأغشية اكسيد القصدير المطعمة بالفلور (SnO_2:F).

يمثل الشكل(III-5) منحنى تغير أطياف الامتصاصية لأغشية أكسيد القصدير النقي والمطعم بنسب مختلفة من الفلور بدلالة الطول الموجي للأشعة المرسلة في المجال nm(300-3200)، حيث نلاحظ ان المنحنيات تمر بنفس الوتيرة تقريبا اذ تتغير على ثلاث مراحل توصف كالتالي:

- في البداية نلاحظ زيادة سريعة في نسبة الامتصاصية باختلاف نسب التطعيم وبذروات مختلفة تتراوح بين 37% و 99% لنسب الفلور 9% و 0% على التوالي وذلك عند $\lambda = 300\ nm$، يفسر ذلك بانتقال الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل.
- بينما تشهد نسبة الامتصاصية انخفاض في المجال المرئي للضوء الوارد فقد تصل الى 17% عند $\lambda = 760\ nm$ تقريبًا، وهذا بالنسبة لجميع العينات مع وجود بعض التذبذبات. يفسر نقصان الامتصاصية بزيادة النفاذية والتي تعود الى أن الطاقة في هذا المجال أقل من الفاصل الطاقي E_g.

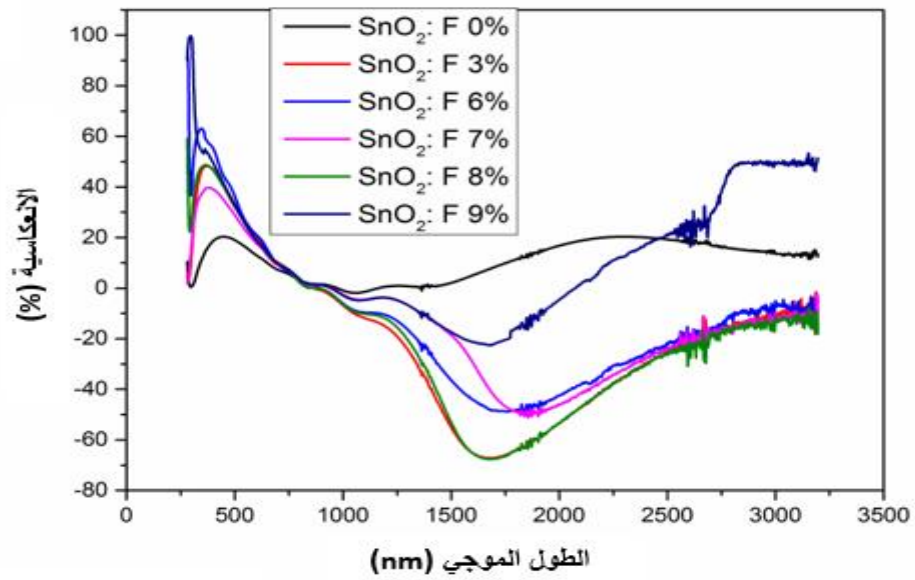
- أما بعد $\lambda = 850\ nm$ نلاحظ زيادة في نسبة الامتصاصية لكل الأغشية إذ تصل مجددا إلى 99% بإستثناء الأغشية ذات نسب التطعيم 0% و 9% فإنها تتراوح بين (30% و 80%). وهذا لوفرة الإلكترونات الحرة أي أن المادة في هذا المجال تتصرف تصرف بلازما إلكترونية.



الشكل (III-6): أطياف الامتصاصية لأغشية اكسيد القصدير المطعمة بالأنتموان (SnO_2:Sb).

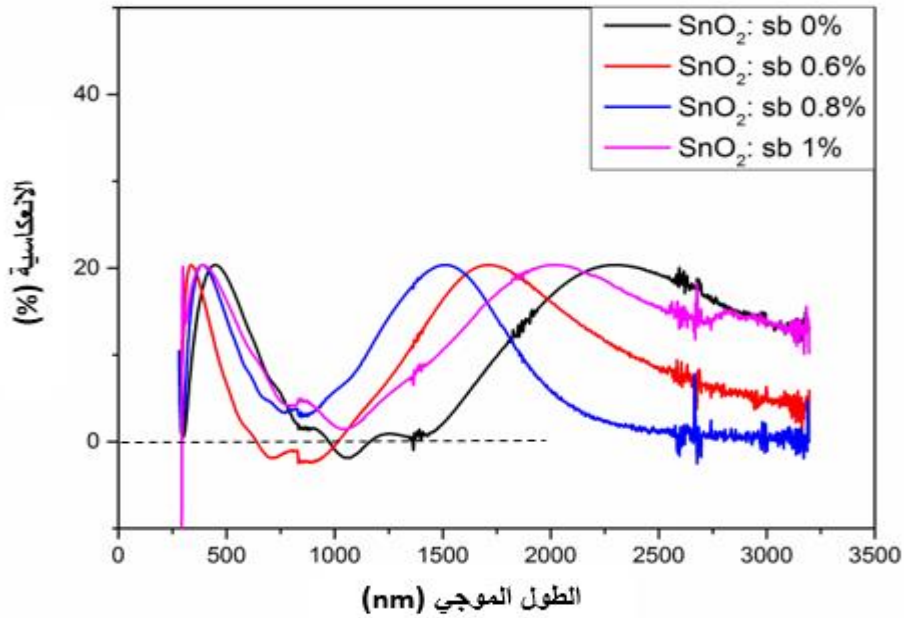
يمثل الشكل(III-6) منحنى تغير أطياف الامتصاصية لأغشية أكسيد القصدير النقي والمطعم بنسب مختلفة من الأنتموان بدلالة الطول الموجي للأشعة المرسلة في المجال (300-3200)nm، حيث نلاحظ في البداية زيادة في نسبة الامتصاصية تصل إلى ذروتها 99% عند $\lambda = 350\ nm$ تقريبا ومن هنا يتضح أن عملية الامتصاص للإنتقال من عصابة إلى أخرى هي المهيمنة في المجال (300 - 500)nm، بينما نسجل نسب حدية دنيا للإمتصاصية في مجال الأطوال الموجية التي توافق الضوء المرئي أين تكون المادة شفافة في هذا المجال. نلاحظ بعد ذلك زيادة تصل الى 65% حتى 100% بإختلاف نسب التطعيم ترجع هذه الزيادة الى زيادة في عدد حاملات الشحنة الحرة.

2.2.2.III أطياف الانعكاسية الضوئية :



الشكل (III-7): أطياف الإنعكاسية لأغشية أكسيد القصدير المطعمة بالفلور (SnO_2:F).

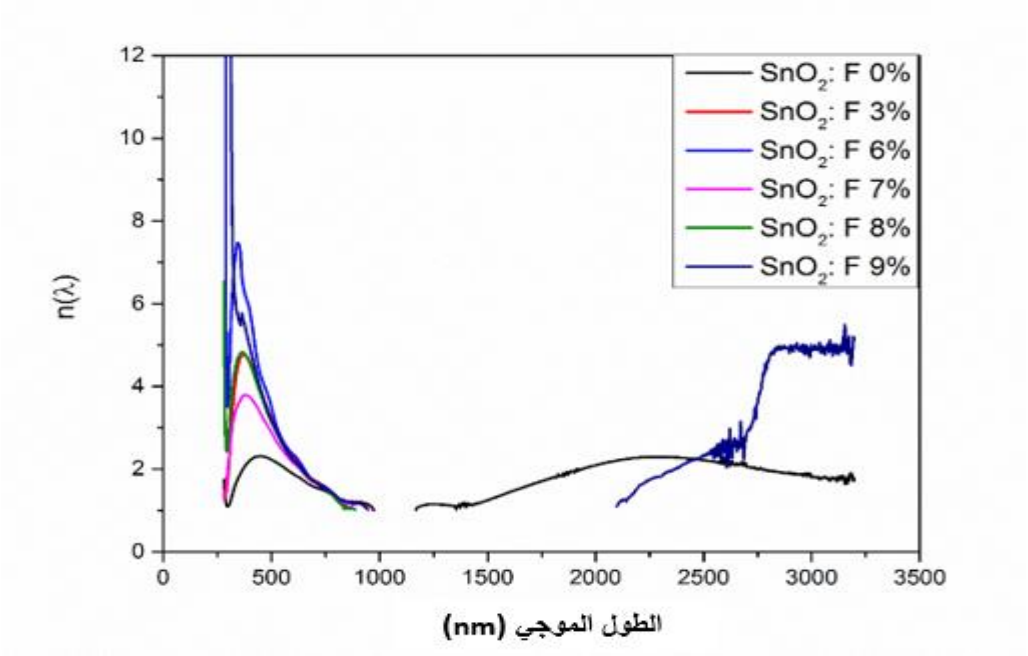
المنحنى الموضح في الشكل (III-7) يمثل أطياف الانعكاسية لأغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم بالفلور بدلالة الطول الموجي والتي تم حسابها من طيف الامتصاصية والنفاذية بموجب قانون حفظ الطاقة الذي جاء في العلاقة (I-12) حيث أظهرت النتائج أن أغشية أكسييد القصدير تملك أنعكاسية تتروح ذروتها من % (20-100) تقريبًا في المجال nm (300-500) وهذا لكل نسب التطعيم، بينما تبدأ في الانخفاض تدريجيا إلى أن تنعدم عند $\lambda = 900\ nm$ كما تصل لقيم سالبة بعد ذلك. حيث يختلف نطاق القيم السالبة من نسبة تطعيم لأخرى ويفسر هذا بالتصرف البلازمي للمادة.



الشكل (III-8): اطياف الانعكاسية لأغشية اكسيد القصدير المطعمة بالأنتموان (SnO_2:Sb).

انطلاقًا من المنحنى الموضح في الشكل (III-8) والذي يعطي نسب الانعكاسية لأغشية اكسيد القصدير المطعمة بالأنتموان (SnO_2:Sb) بدلالة الطول الموجي نلاحظ أن نسب الانعكاسية في المجال nm(-300 600) تتزايد الى ان تبلغ ذروتها 20% ثم تتناقص الى نسب متفاوتة منها السالب وهذا في الاغشية ذات نسب التطعيم (0% , 0.6%) بدايةً من $\lambda = 1020\ nm$ و$\lambda = 1094\ nm$ على التوالي، سلوك المادة الغير طبيعي عند هذه النسب يفسر بأن المادة تتفاعل مع الضوء تفاعل غير خطي.

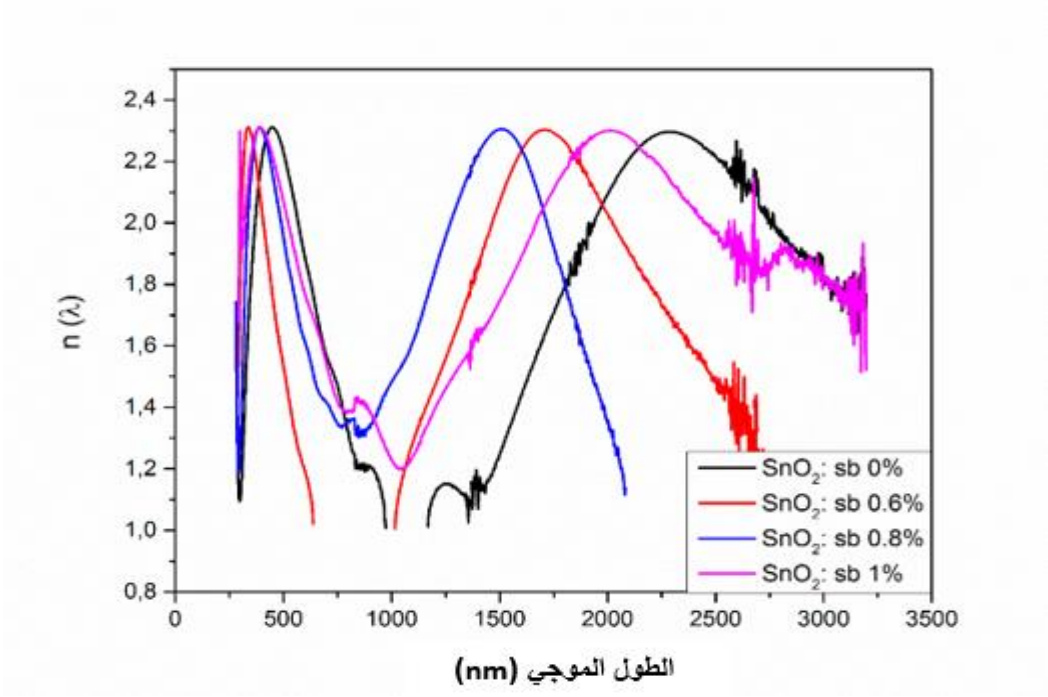
3.2.2.III أطياف قرينة الانكسار :



الشكل(III-9): أطياف قرينة الانكسار لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالفلور.

أسفر تحليل منحنى تغيرات قرينة الانكسار لأغشية أكسيد القصدير المطعمة بالفلور بدلالة الطول الموجي الموضح في الشكل (III-9) والذي تم حسابه انطلاقًا من القانون (I-17)، على أن قيم قرينة الانكسار تتزايد في المجال nm (300-900) لكل الأغشية المدروسة باختلاف نسب تطعيمها اذ تتفاوت قيم ذروتها بين 2 و8، تعتبر هذه القيم غير مألوفة بالنسبة لأكسيد القصدير وهذا ما يجعلها محلّ دراسة.

بعد $\lambda = 900\ nm$ تنعدم قرينة الانكسار وتصل الى قيم سالبة يختلف مجالها بزيادة نسبة التطعيم، بمعنى يزيد نطاق التفاعل الغير خطي لأغشية أكسيد القصدير مع الضوء في هذا المجال.

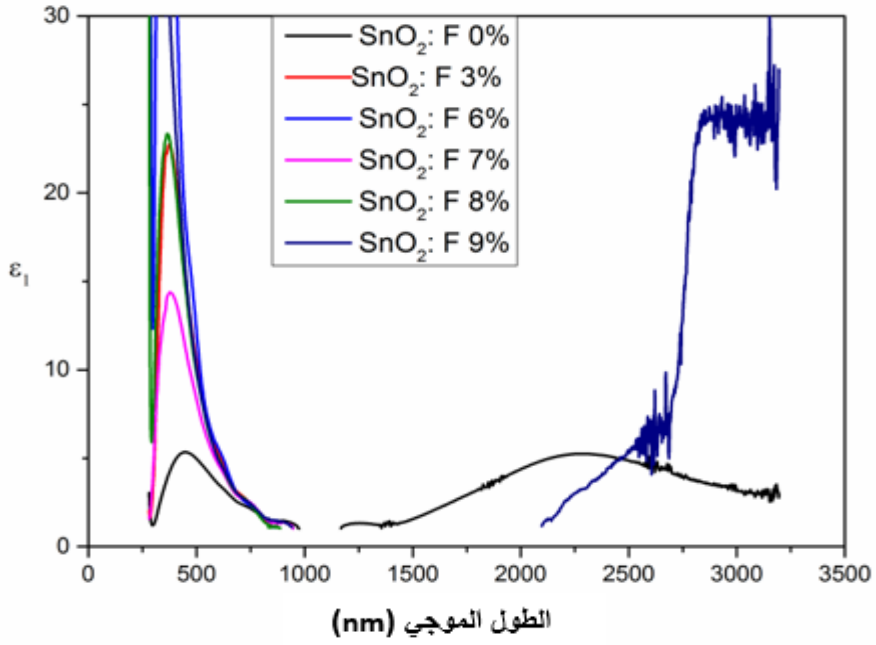


الشكل(III-10): أطياف قرينة الانكسار لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالأنتموان.

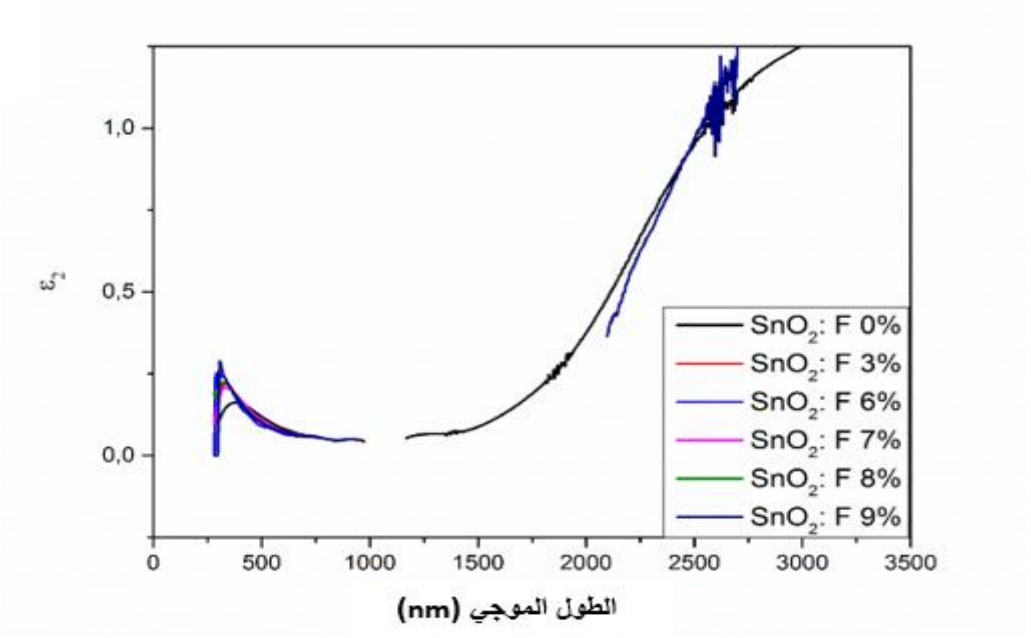
المميّز في المنحنى الموضح في الشكل (III-10) أن قيم قرينة الانكسارلأغشية أكسيد القصدير المطعم بالأنتموان عند النسب (0.6% , 0%) تأخذ قيم معدومة وسالبة في المجالين nm (650-1020) وnm(1000-1200) على الترتيب.

فالاختلاف في نوع المادة المطعمة على غرار نسب التطعيم يؤدي إلى تغير تصرف المادة.

4.2.2.III أطياف ثابت العزل الكهربائي :

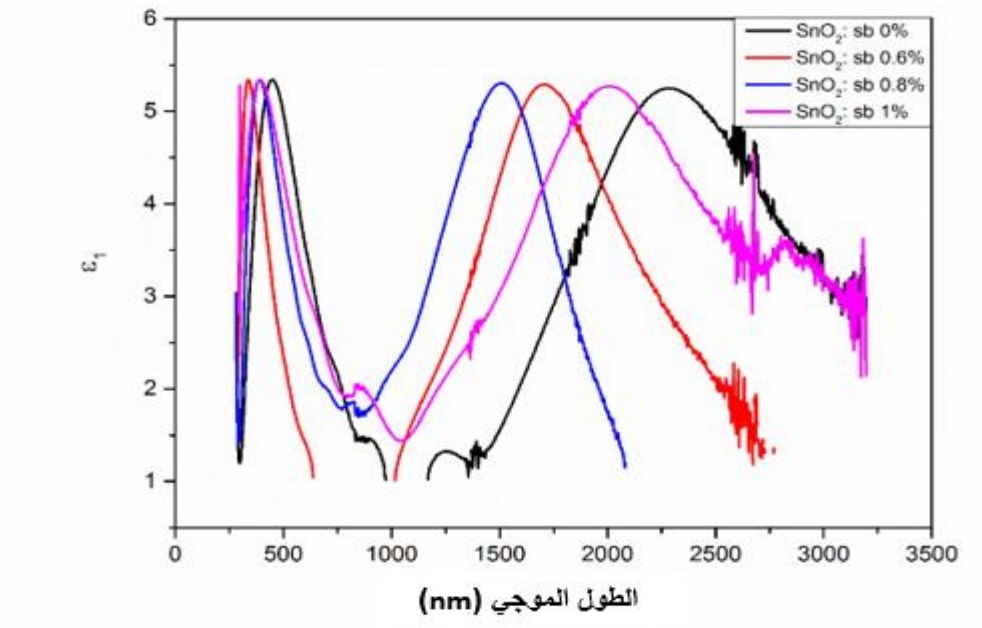


الشكل(III-11): أطياف ثابت العزل الكهربائي الحقيقي لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالفلور.

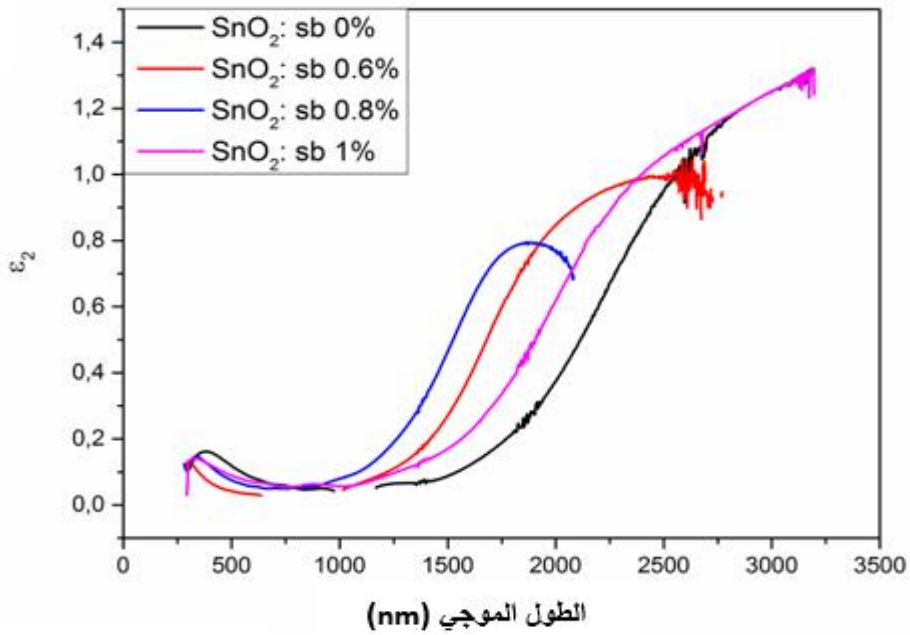


الشكل(III-12): أطياف ثابت العزل الكهربائي التخيلي لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالفلور.

استنادًا على الشكلين (III-11) (III-12) المتضمنين لمنحنيات تغير قيم ثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي ε_1 والتخيلي ε_2 لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة بالفلور بدلالة الطول الموجي للأشعة الضوئية نلاحظ أن قيم ثابت العزل الكهربائي ε_1تصل لقيم عظمى تتعدى 30 اما بالنسبة لـ ε_2 فقد تصل قيمه 0.25 وهذا في المجال المرئي حيث عموماً تسلك نفس تصرف قرينة الانكسار بالنسبة لكل نسب التطعيم وذلك في مختلف المجالات بارتباط ثابت العزل الكهربائي بقرينة الانكسار نظريًا من خلال المعادلتين (I-20) و (I-21).



الشكل(III-13): أطياف ثابت العزل الكهربائي الحقيقي لأغشية القصدير المطعم بالانتموان.



الشكل(III-14): أطياف ثابت العزل الكهربائي التخيلي لأغشية القصدير المطعم بالانتموان.

من خلال المنحنيات الموضحة في الشكلين (III-13) (III-14) والتي تمثل تغيرات ثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي ε_1 والتخيلي ε_2 لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة بالأنتموان، نلاحظ ان هناك زيادة في قيمة ثابت العزل الكهربائي اذ تصل قيمة ε_1 الى 5.5 و ε_2 الى 0.18 وهذا في المجال المرئي. ومن ثم تنخفض الى ان تنعدم كما تصل الى قيم سالبة عند نسب التطعيم 0% و 0.6% تفسر هذه النتائج على وجود استقطاب غير خطي في المادة المدروسة.

نرى ان هناك اختلاف بين القيم التي يصل اليها ثابت العزل الكهربائي بالمقارنة مع المنحنيات التي ضمن الشكلين (III-11) (III-12) وذلك راجع الى الاختلاف في المادة المطعمة في كل مرة.

- تمَّ حساب تواتر البلازما لكل العينات المدروسة من خلال العلاقة التي تربط تواتر البلازما بقرينة الانكسار وتواتر الاشعاع كالتالي [1]:

$$\omega_P = \omega\sqrt{1 - \frac{n^2}{\varepsilon_\infty}} \qquad \textbf{(5-III)}$$

ترفق قيم تواتر البلازما لكل العينات المدروسة سابقًا في الجدول التالي:

الجدول(III-3): قيم تواتر البلازما للعينات المدروسة.

العينة	تواتر البلازما
العينة النقية	$\omega_P = 1.57 \times 10^{15}\text{Hz}$
FTO (3%)	$\omega_P = 1.74 \times 10^{15}\text{Hz}$
FTO (6%)	$\omega_P = 1.7 \times 10^{15}\text{Hz}$
FTO (7%)	$\omega_P = 1.62 \times 10^{15}\text{Hz}$
FTO (8%)	$\omega_P = 1.72 \times 10^{15}\text{Hz}$
FTO (9%)	$\omega_P = 1.59 \times 10^{15}\text{Hz}$
ATO (0.6%)	$\omega_P = 8.85 \times 10^{14}\text{Hz}$
ATO (0.8%)	$\omega_P = 1.02 \times 10^{14}\text{Hz}$
ATO (1%)	$\omega_P = 1.23 \times 10^{15}\text{Hz}$

من خلال ما سبق نلاحظ أن التطعيم يرفع من قيم تواتر البلازما بزيادة عدد الالكترونات الحرة (كثافة الإلكترونات) في حين هناك انزياح في قيم تواتر البلازما (تواتر القطع) نحو الأطوال الموجية المرئية في العينات FTO (3%, 6%, 7%, 8%).

الاستنتاجات:

- ✓ تتصرف كل أغشية SnO_2 النقية منها والمطعمة باختلاف نسب التطعيم تصرف بلازما الكترونية مع الضوء وتحديدًا في مجال الاشعة تحت الحمراء القريبة IR، وهذا ما يدل على ان تفاعل الضوء مع الأغشية ليس بتفاعل كلاسيكي بسبب ان قرينة الانكسار n تأخذ قيم معدومة او سالبة في حين تكون نسب الامتصاصية مرتفعة في نفس المجال، وهذا ما يعرف بالتفاعل الغير خطي، أين تمتص المادة الأضواء وترسلها بطول موجي اقل من الطول الموجي الوارد اليها، في الحقيقة هذا الموضوع مازال على طاولة البحث من أجل ضبط حدود هذا التفاعل.
- ✓ يساهم تطعيم أكسيد القصدير بالفلور والأنتموان في جعل المادة تحتوي على وفرة من الالكترونات الحرة حيث يعطي نتيجة واضحة في حالة FTO مقارنة بنتائج ATO وأيضا الى وجود بعض العيوب البلورية ممَّا يزيد في مجال التصرف البلازمي للمادة مع الضوء ويظهر هذا بشكل واضح في عينات FTO وهذا ما يؤدي الى زيادة نطاق التفاعل غير الخطي مع الضوء.

بمعنى آخر:

التطعيم بالفلور يرفع من كفاءة الاستجابة الغير خطية بجعل قرينة انكسار المادة صفرية او سالبة.

- ✓ تفسير انعدام قرينة الانكسار وأيضا ثابت العزل الكهربائي في المجال المدروس يعود الى حدوث ظاهرة التوليد التوافقي الثالث وهي ظاهرة غير خطية اذ ان أغشية أكسيد القصدير لها القدرة على توليد استجابة غير خطية عالية من الدرجة الثالثة [2] حيث يوضح ذلك من خلال قانون قرينة الانكسار الغير خطية والذي يعطى كالتالي [3]،[4]:

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2\epsilon_0 C}\chi^{(3)} \qquad \textbf{(5-III)}$$

حيث:

n_0 : قرينة انكسار الوسط.

ϵ_0 : ثابت العزل الكهربائي.

C : سرعة الضوء في الفراغ.

$\chi^{(3)}$: القابلية الكهربائية للمادة (الاستجابة الغير خطية).

لما n_0 تؤول للصفر توافقها استجابة غير خطية عظمى وهذا وفقًا لعلاقتها بقرينة الانكسار غير الخطية n_2.

- ✓ يمكن استعمال أكسيد القصدير في مجال الاشعة تحت الحمراء القريبة كمضخم ضوئي لأنه يملك استجابة غير خطية عالية من الدرجة الثالثة نظرًا لأن قرينة انكساره صفرية او تخيليَّة.

3.III الخلاصة :

تم في هذا الفصل طرح مجريات العمل التجريبي وما تضمّنه من خطوات لتحضير أغشية مرسَّبة بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري لأكسيد القصدير النقيّ وكذلك المطعّم بنسب وزنية مختلفة من الفلور والأنتموان، كما تم التعرف على مختلف أجهزة التحليل والمعاينة المستخدمة خلال هذا العمل، ومن ثمّ عرض النتائج التجريبية المتحصّل عليها، حيث أظهرت أن أغشية أكسيد القصدير تملك خصائص كهربائية وضوئية تميّزها عن باقي الأكاسيد الناقلة الشفافة. ففي مجال الاشعة تحت الحمراء القريبة تكون قرينة الانكسار لأغشية SnO_2 صفرية أو سالبة وايضا بالنسبة لثابت العزل الكهربائي الحقيقي والتخيلي لارتباطهما بقرينة الانكسار، كما تكون الامتصاصية والانعكاسية مرتفعة في هذا المجال.

إنّ أغشية اكسيد القصدير المطعّمة بالفلور (FTO) أعطت نتائج واضحة في ما يخص دراسة تفاعلها مع الضوء بالزيادة في عدد الالكترونات الحرة والتي بدورها تخلق وسط الكتروني (بلازما)وهذا مقارنة بالاغشية المطعمة بالانتموان

المراجع:

[1] A. RAHAL, optimisation des condition opératoires des couches minces de SnO2 élaborées par ultrason, thèse de doctorat, université de Biskra, 12-19, 78 (2017).

[2] Anusha, B.Sudarshan Acharya, Albin Antony, Aninamol Ani, I.V.KityK, J.Jedryka, P.Rakus, A.Wojciechowski, P.Poornesh, D.Kulkarni ;" Laser stimulated second and third harmonic optical effects in F:SnO_2 nanostructures grown via chemical synthetic route", Optics And Laser Technology 119(2019) 105636.

[3] Robert W. Boyd , "Nonlinear Optics ", Fourth edition ,Nikki Levy Canada (2020).

[4] Robert W. Boyd , "Nonlinear Optics of Epsilon- Near-Zero-Materials " Universityo of the Bahamas(2017)

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

أسهم هذا العمل في تقديم طرح لمجموعة من المعلومات حول تحضير أغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة الفلور (0%, 3%, 6%, 9%) والأنتموان (0%, 0.6%, 0.8%, 1%) على ركائز زجاجية اعتمادًا على تقنية الرش بالانحلال الحراري (spray pyrdysis) تحت درجة حرارة 480°C، حيث قسم تطور هذه الدراسة الى ثلاث فصول شملت فصلين نظريين والثالث تجريبي.
تم من خلال الفصل الأول التطرق الى عموميات حول الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO_S) التي تعتبر أنصاف النواقل من نوع n ونوع p، والتي تملك فاصل طاقي يتغير من 1 الى 5 الكترون فولط، وقد خصصت الدراسة على أكسيد القصدير، ومن ثم عرج على ذكر الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكل من عنصري الفلور F والأنتموان Sb المستخدمين كشوائب اثناء عملية تطعيم الـ SnO_2.

أما الفصل الثاني فتعنَّ بالذكر لأهم الطرق العملية لتحضير الطبقات الرقيقة بنوعيها الفيزيائية والكيميائية، وتندرج من خلال هذه الطرق طريقة الترسيب بالانحلال الحراري التي اعتمدنا عليها في دراستنا اذ تعد هذه الطريقة من الطرق الكيميائية التي تعتمد على رش رذاذ المادة المراد ترسيبها على ركيزة ساخنة.

وفي الفصل الثالث تمَّ ترسيب أكسيد القصدير على ركيزة زجاجية ساخنة (480°C) لمدة 3 دقائق حيث إحتوى محلول الرش ذو الحجم 25ml على مركب كلوريد القصدير الثنائي ($SnCl_2$; $2H_2O$) كمصدر لذرات Sn بتركيز 0.2 mol/l بينما شهدت الأفلام المطعمة استخدام فلوريد الاومنيوم (NH_4F) مرة وكلوريد الانتموان ($SbCl_3$) مرة أخرى كمنبع لذرات الفلور والانتموان (0%, 3%, 6%, 9%) (0%, 0.6%, 0.8%, 1%) على التوالي وفي نهاية هذا الفصل تم عرض نتائج البحث، إذ أنَّ نسب الامتصاصية والانعكاسية مرتفعة في مجال الاشعة تحت الحمراء القريبة في حين تكون قرينة الانكسار n صفرية أو سالبة في بعض المجالات وأيضًا بالنسبة لقيم ثابت العزل الكهربائي ε_1 ε_2 وهذا ما يبدي التصرف البلازمي للمادّة وذلك بحدوث تفاعلات غير خطيّة تولد استجابة غير خطية من الدرجة الثالثة.

إن لأكسيد القصدير آفاق واعدة اذ ان له العديد من التطبيقات في مجال الضوء الغير خطي. اما إذا عدنا الى انعدام قرينة الانكسار n هذا الأمر يفرض على العلماء إعادة النظر في قانون ديكارت الذي يعطى بالعلاقة:

$$\mathbf{n_1 \, Sin\,(\theta_1) = n_2 \, Sin\,(\theta_2)}$$

لما n_2 تؤول للصفر $n_1 \sin(\theta_1) = 0$ وهذا غير معقول!

كما أن موضوع هذه الدراسة اهتم بمعرفة مدى تأثير مجال الضوء (Near IR) وتفاعل أغشية SnO_2 معه في حين تجدر الإشارة إلى ان تصرف الضوء في المجال المرئي (Vis) غير معروف بسبب القيم الغير متوقعة لقرينة الانكسار في هذا المجال من الضوء، إذ يمكن أن يكون هذا الطرح موضوع بحث جديد في المستقبل.

.

الملخص:

تم في إطار هذا العمل ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد القصديرSnO_2 النقية والمطعّمة بالفلور (0%, 3%, 6%, 7%, 8%, 9%) والأنتموان (0%,0.6%, 0.8%, 1%) بتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري على ركائز زجاجية مسخّنة تحت درجة حرارة 480°C لمدّة 3 دقائق. حيث اظهرت نتائج الدراسة أن لأغشية أكسيد القصدير القدرة على توليد استجابة غير خطية من الدرجة الثالثة وهذا نظرًا لخصائصها الكهربائية (ناقلية عالية) والضوئية الجيّدة إذ يكون تفاعل الأغشية مع الضوء تفاعل غير خطي في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة، حيث أن قرينة الانكسار تكون صفرية أو سالبة وهذا ما يبرّر التصرف البلازمي للمادة.

انطلاقًا ممّا سبق نرى أنه بالإمكان استعمال أكسيد القصدير كمصدر ضوئي لتوليد التوافقيات الجديدة.

الكلمات المفتاحية:

أكسيد القصدير، الفلور، الانتموان، استجابة غير خطية، قرينة الانكسار، البلازما الانحلال الكيميائي الحراري.

Abstract:

In this study, we employed a chemical dissolution spraying technique to deposit thin films of pure SnO_2 doped with fluorine (0%, 3%, 6%, 7%, 8%, 9%) and antimony (0%, 0.6%, 0.8%, 1%) on preheated glass substrates at 480°C for 3 min. the results of our investigation revealed that tin oxide films possess the ability to exhibit a third-order nonlinear response. This behavior can be attributed to their excellent electrical conductivity and optical properties. This films exhibit a nonlinear interaction with light in the near-infrared range, where the refractive index is close to zero or even negative. This phenomenon can be attributed to the plasma-like behavior of the material.

Based on the findings mentioned above, tin oxide emerges as a potential source for generating new harmonics.

Key words:

tin oxide, fluorine, antimony, nonlinear response, refractive index, plasma, thermochemical decomposition.