



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



رقم الترتيب :

رقم التسلسل:

جامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي-

كلية العلوم الدقيقة

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

فيزياء تطبيقية: طاقة و إشعاع

من إعداد : حامدي راضية- ميسه سالمه

الموضوع

أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالنحاس (Cu)

أغشية رقيقة

نوقشت يوم 2020/09/15

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

الأستاذ	قحطار عبد الوهاب	أستاذ مساعد أ	رئيسا
الأستاذة	بكار الضاوية	أستاذ مساعد أ	مناقشا
الأستاذ	رحال عاشور	أستاذ محاضر ب	مؤطرا

الموسم الجامعي: 2020/2019

الأهداء

الحمد لله رب العالمين و الصلاة والسلام على خاتم الأنبياء و المرسلين.
أهدي ثمرة جهدي هذا إلى أول مدرسة في الحياة، إلى معنى الحب و معنى الحنان.

أمي الحبيبة

إلى من رباني و علمني، إلى سندي في الحياة.

أبي الغالي

إلى من تقاسمت معهم ذكريات طفولتي و شبابي إخوتي.

***شوقي* . *عبد القادر* . *زيد* .**

أختي الغالية مروة

إلى أختي التي لم تلدها أمي و رفيقة دربي.

توأم روحي شياً

إلى من ضاقت بهم السطور من ذكرهم فوسعهم قلبي.

صديقات الدراسة

إلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد و لو بكلمة.

إلى كل أهل المعرفة و العلم.

✍️ حامدي راضية.

الأهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين محمد صلى الله عليه و
سلم وأهله وصحبه أجمعين

اهدي هذا العمل المتواضع و تحياتي لكل من علمني و ساهم في تعلمي

إلى والديا الكريمين حفظهما الله و رعاهما

و إلى من تقاسمت الحياة معهم إخواني و أخواتي كل باسمه

و إلى صديقاتي العزيزات رفيقات دربي اللذان قاسموني مشواري الدراسي كل باسمها

و إلى كل الأهل والأحباب الذين لم تسعهم أوراق مذكرتي

و إلى كل أساتذتي الذين لم يخلوا عليا بالمساعدة والتوجيه والإرشاد

و إلى كل من نسيهم قلبي و لم ينسهم قلبي و يسعهم صدري

سألين من المولى عز وجل أن ينفعنا بما علمنا ويزدنا علما ويوفقنا إلى كل ما هو خير لنا

و يُسدّد خطانا إلى العلم و التعلم

✍ ميسه سالمه.

شكر و عرفان

قال تعالى: "وَإِذْ تَأَذَّنَ رَبُّكُمْ لَئِن شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ..." سورة ابراهيم الآية 07

الشكر لله سبحانه وتعالى أولاً وآخراً و الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات ، الحمد لله الذي وفقنا لإتمام هذا العمل المتواضع.

نتوجه بأسمى عبارات الشكر و ما حملت حروفها من معاني:

إلى الأستاذ المشرف **رحال عاشور** لما قدمه لنا من نصح و متابعة و توجيه طيلة إنجاز مذكرتنا.


كما نتقدم بجزيل الشكر لأعضاء لجنة المناقشة كل من الأستاذ **قطار عبد الوهاب** رئيساً و الأستاذة **بكار الضاوية** مناقشة على تفضلها بقبول مناقشة هذا العمل.

كما نتقدم بأرقى عبارات الشكر و العرفان للأستاذ **بن حوه عثمان** لما قدمه لنا من نصح وإرشاد و كل القائمين على مخبر "**VTRS**"

و مسؤول مخبر الكيمياء الأستاذ **علي طليبة**.

كما لا يفوتنا أن نشكر كل من ساعدنا من قريب أو بعيد و قدم لنا النصح و حفزنا لطلب العلم.

و في نهاية هذا العمل لا يسعنا إلا أن نشكر كل أساتذتنا في مشوارينا الدراسي كل باسمه.

رسمية. 

فهرس المواضيع

VII	قائمة الأشكال والصور
IX	قائمة الجداول
X	قائمة الرموز
XII	قائمة الاختصارات
2	المقدمة العامة
4	مراجع المقدمة العامة

الفصل الأول : عموميات حول الاكاسيد الناقلة الشفافة.

6	تمهيد
6	1. I الأاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).
7	2. I خصائص الأاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).
8	1.2.I الخصائص الكهربائية
8	1.1.2.I عرض الفاصل الطاقى
8	2.1.2.I الناقلية الكهربائية
9	3.1.2.I المقاومة السطحية
9	4.1.2.I الحركية الشحنة
10	2.2.I الخصائص الضوئية
11	1.2.2.I معامل النفاذية (T)
11	2.2.2.I معامل الإمتصاص (A)
11	3.2.2.I معامل الإنعكاس (R)
11	4.2.2.I معامل الإمتصاصية
14	3.I تطعيم الأاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).
14	1.3.I التطعيم من (نوع n)
14	2.3.I التطعيم من (نوع p)
15	4.I معايير إختيار الأاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).
16	5.I تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة (TOC).
16	6.I أكسيد القصدير (SnO_2)
16	1.6.I البنية البلورية لأكسيد القصدير (SnO_2).
17	2.6.I الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير SnO_2

17	3.6.I الفاصل الطاقى لأكسید القصدير (SnO ₂)
18	4.6.I الخصائص الفيزيائية لأكسید القصدير (SnO ₂)
19	5.6.I الخصائص الكيمائية لأكسید القصدير (SnO ₂)
19	6.6.I تطبيقات أكسید القصدير SnO ₂
20	7.I الخصائص الفيزيائية والكيمائية لمعدن النحاس Cu
21	الخلاصة
22	مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني : طرق ترسيب و معاينة الأغشية الرقيقة.

25	تمهيد
25	1.II مفهوم الاغشية الرقيقة
25	2.II مبدا ترسيب الاغشية الرقيقة
26	3.II تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة
27	1.3.II الطرائق الفيزيائية
27	1.1.3.II التريذ
27	2.1.3.II التبخر الحراري في الفراغ
28	3.1.3.II الإقتلاع بالليزر
28	2.3.II الطرائق الكيمائية
28	1.2.3.II ترسيب الكيمائي للبخار
29	2.2.3.II تقنية الرش الإنحلال الكيمائي الحراري
30	4. II معايير إختيار تقنية الترسيب المناسبة
31	5. II طرق معاينة الاغشية الرقيقة
31	1.5. II الخصائص البنيوية
31	1.1.5. II إنحراف الأشعة السينية
32	2.1.5. II قانون براغ
33	3.1.5.II القد الحبيبي
33	4.1.5.II ثوابت الشبكة
34	2.5. II الخصائص الضوئية
35	1.2.5. II تحديد السمك
35	2.2.5. II تحديد طاقة اورياخ
36	3.5.II الخصائص الكهربية

36	1.3.5.II قياس المقاومة
36	2.3.5.II تقنية المسابر الاربعة
38	الخلاصة
39	مراجع الفصل الثاني
الفصل الثالث : العمل التجريبي والنتائج.	
43	تمهيد
43	1.III ترسيب الأغشية بتقنية الرش بالإنحلال الحراري
43	1.1.III التركيب التجريبي لتقنية الرش بالإنحلال الحراري (Spray Pyrolysis)
45	2.1.III تحضير الأغشية الرقيقة
45	1.2.1.III تحضير القواعد الزجاجية
45	2.2.1.III تحضير المحلول للعينات النقية
46	3.2.1.III تحضير المحلول للعينات المطعمة
47	2.III تحديد الخصائص الأغشية المحضرة
47	1.2.III الخصائص البنيوية
47	1.1.2.III إنعراج الأشعة السينية (XRD)
48	2.1.2.III عامل التشكيل
49	3.1.2.III تحديد ثوابت الشبكة البلورية
50	4.1.2.III تحديد قد البلورات (D)
52	2.2.III الخصائص الضوئية
52	1.2.2.III النفاذية (Transmittance)
53	2.2.2.III الفاصل الطاقى (E_g)
54	3.2.2.III طاقة أورباخ (E_{II})
55	4.2.2.III تحديد السمك
56	3.2.III الخصائص الكهربائية
56	1.3.2.III المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية
58	الخلاصة
59	مراجع الفصل الثالث
61	الخاتمة العامة

قائمة الاشكال والصور

الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة.

- الشكل (1.I) : مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وانصاف النواقل والعوازل.....6
- الشكل (2.I) : طيف النفاذ ، الإنعكاس و الإمتصاص للمواد الناقلة الشفافة10
- الشكل (3.I) : معاملات النفاذية والانعكاس والامتصاص بدلالة الطول الموجي للأغشية (SnO_2).....12
- الشكل (4.I) : تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b).....15
- الشكل (5.I) : تطبيقات (TCO).....16
- الشكل (6.I) : الخلية الأساسية لأكسيد القصدير.....17
- الشكل (7.I) : الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير.....18
- الشكل (8.I) : رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة وغير المباشرة لاشباه النواقل.....18
- الشكل (9.I) : رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس (CO_2) يعتمد على اغشية (SnO_2).....20

الفصل الثاني : طرق ترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة.

- الشكل (1.II) : مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الاغشية الرقيقة.....26
- الشكل (2.II) : رسم يوضح ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة التريذ (D.C.Sputtering).....27
- الشكل (3.II) : رسم يوضح ترسيب الاغشية الرقيقة بطريقة التبخير (Evaporation).....27
- الشكل (4.II) : رسم توضحي لتقنية الاقتلاع بالليزر.....28
- الشكل (5.II) : رسم يوضح ترسيب الكيميائي للبخر للأغشية الرقيقة (C.V.D).....28
- الشكل (6.II) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري.....29
- الشكل (7.II) : رسم تخطيطي يظهر انعراج الاشعة السينية (XRD) و الطيف الناتج للمادة.....31
- الشكل (8.II) : جهاز انعراج الاشعة السينية (XRD).....32
- الشكل (9.II) : رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ.....32
- الشكل (10.II) : طريقة تحديد عرض منتصف القمة β33
- الشكل (11.II) : المطيافية فوق بنفسجية المرئية (UV-VIS).....35
- الشكل (12.II) : تركيب تقنية النقاط الاربعة (Four-point probe) وجهاز المستعمل في القياس (Signatone).....37

الفصل الثالث: العمل التجريبي و النتائج.

- الشكل (1.III) : التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الكيميائي الحراري..44
- الشكل (2.III) : الركائز الزجاجية المستخدمة في العمل التجريبي.....45
- الشكل (3.III) : مادة كلوريد القصدير ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).....46

- 46 **الشكل (4.III) :** مادة كلوريد النحاس ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- 48 .. **الشكل (5.III) :** طيف إنعراج الأشعة السينية لأكسيد القصدير النقي والمطعم بالنحاس ($\text{SnO}_2 : \text{Cu}$)
- 49 **الشكل (6.III) :** قيم عامل التشكيل لجميع قمم الأغيشة الرقيقة المطعمة بالنحاس
- 50 **الشكل (7.III) :** تغيرات قيم ثابتي الشبكة (a) و (c) بدلالة نسبة التطعيم
- 51 **الشكل (8.III) :** تحديد قيمة (β) إنطلاقاً من إنعراج الأشعة السينية
- 51 **الشكل (9.III) :** تغيرات قيم متوسط القد الحبيبي D_{moy} بدلالة نسب التطعيم
- 53 **الشكل (10.III) :** يمثل أطياف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2 : \text{Cu}$)
- 53 **الشكل (11.III) :** منحنيات الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2 : \text{Cu}$)
- 54 **الشكل (12.III) :** منحنيات طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2 : \text{Cu}$)
- **الشكل (13.III) :** منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم لأغشية
55 ($\text{SnO}_2 : \text{Cu}$)
- 56 **الشكل (14.III) :** منحنى مقارنة تغيرات السمك لأغشية أكسيد القصدير بدلالة نسب التطعيم
- **الشكل (15.III) :** تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_s) بدلالة نسب التطعيم لأغشية
57 ($\text{SnO}_2 : \text{Cu}$)

قائمة الجداول

الفصل الأول: عموميات حول الاكاسيد الناقلة الشفافة.

- 7 الجدول (1.I): الاكاسيد البسيطة والمركبة
- 7 الجدول (2.I): خصائص الاكاسيد الناقلة الشفافة
- 8 الجدول (3.I): الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة
- 19 الجدول (4.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير (SnO_2)
- 20 الجدول (5.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس

الفصل الثالث: العمل التجريبي والنتائج.

- 47 الجدول (1.III): كميات المحاليل المستعملة لتكوين الأغشية
- 52 الجدول (2.III): ملخص النتائج المتصل عليها من أطيف إنعراج الأشعة السينية (XRD)
- 54 الجدول (3.III): قيم الفاصل الطاقي
- 55 الجدول (4.III): قيم طاقة أورباخ
- 56 الجدول (5.III): قيم سُمك الأغشية لمختلف العينات المحضرة
- 57 الجدول (6.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات المقاومة السطحية و الناقلية بتقنية النقاط الأربعة

قائمة الرموز

الحروف اللاتينية

المصطلح بالإنجليزية	الوحدة	المصطلح	الرمز
Electrostatic charge of electron	(C)	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون	q
Sheet resistance	(Ω)	المقاومة السطحية	R_s
voltage difference	(V)	فرق الكمون	V
Current intensity	(A)	شدة التيار	I
Critical focus	(cm^{-3})	التركيز الحرج	n_c
Bohr radius of the active substance	(nm)	نصف قطر بور للمادة الفعالة	a_0
Average free path	(m)	متوسط المسار الحر	l
Velocity	(m/s)	السرعة	v
Effective mass	(Kg)	الكتلة الفعالة	m^*
Plank's constant	(J.s)	ثابت بلانك	h
Concentration of free electrons	(cm^{-3})	تركيز الإلكترونات الحرة	N_e
Refractive index	-	معامل الإنكسار	n
Extinction Coefficient	-	معامل الإخماد	k
Thickness	(nm)	السُمك	d
Absorbance	(%)	الإمتصاص	A
Transmittance	(%)	النفذية	T
Reflectance	(%)	الانعكاسية	R
Concentration of free electrons	(cm^{-3})	تركيز الإلكترونات الحرة	N_e
Velocity of light	(m/s)	سرعة الضوء	c
Mass	(g)	الكتلة	m
Network constants Lattices parameters	(A°)	ثوابت الشبكة	a ; b ; c
Band-gap of energy	(eV)	فاصل الطاقى	E_g
Band-gap of the undoped	(eV)	الفاصل الطاقى للمادة الأساسية	E_{g0}
The amount of displacement in the power separator	(eV)	مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقى	ΔE_g
Interplanner Spacing	(nm)	المسافة البلورية	d_{hkl}
Crystallite size	(nm)	القد الحبيبي	D
The length of the path of light transiting the sample	(cm)	طول مسار الضوء العابر للعينة	l
Energy Orbach	(eV)	طاقة أورباخ	E_u
Current density	(A/cm^2)	كثافة التيار	J
Electric field	(V/cm)	الحقل الكهربائى	E

الحروف اليونانية

الرمز	المصطلح	الوحدة	المصطلح بالإنجليزية
μ	الحركية	(cm.V ⁻¹ .s ⁻¹)	Mobility
μ_n	حركية الالكترونات	(cm.V ⁻¹ .s ⁻¹)	Mobility of electrons
μ_p	حركية الفجوات	(cm.V ⁻¹ .s ⁻¹)	Mobility of gaps
ρ	المقاومية	(Ω .cm)	Resistivity
σ	النقلية	(cm ⁻¹ . Ω ⁻¹)	Conductivity
τ	زمن الاسترخاء بين تصادمين	(s)	Carrier life time between two collisions
λ	الطول الموجي	(nm)	Wavelength
λ_p	طول الموجي لبلازما	(nm)	Wavelength of plasma
λ_{gap}	طول موجي للفاصل الطافي	(nm)	Wavelength of band gap energy
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 absorbed light
ϕ_R	شدة الضوء المنعكس	(%)	Intensity reflected light
ν	تردد الموجات الضوئية	(1/cm)	Frequency
ν_p	تردد البلازما	(1/cm)	Frequency of plasma
ϵ	السماحية الكهربائية	CV ⁻¹ m ⁻¹	Permittivity electrical
ϵ_0	سماحية الفراغ	CV ⁻¹ m ⁻¹	Permittivity of free space
ϵ_1	سماحية الوسط	CV ⁻¹ m ⁻¹	Permittivity of middle
ϵ_∞	السماحية في تردد عالي	CV ⁻¹ m ⁻¹	Permittivity at high frequencies
ω	تذبذب (تواتر)	Hz	Oscillation
ω_p	تواتر البلازما	Rad/s	Plasma oscillation
α	معامل الامتصاصية	(cm ⁻¹)	Absorption coefficient
θ	زاوية انعراج	(°)	Angle
β	العرض الاعظمي عند منتصف الشدة العظمي	(rad)	Width at half maximum intensity

قائمة الاختصارات

المصطلح بالإنجليزية	المصطلح	الاختصار
Transparent Conducting Oxides	الأكاسيد الناقلة الشفافة.	<i>TCO</i>
Conduction Band	عصابة النقل.	<i>BC</i>
Valence Band	عصابة التكافؤ.	<i>BV</i>
Chemical Spray Pyrolysis	الإنحلال الكيميائي الحراري.	<i>CSP</i>
Chemical Vapor Deposition	ترسيب البخار الكيميائي.	<i>CVD</i>
X-Ray Diffraction	إنعراج الأشعة السينية.	<i>XRD</i>
Ultraviolet	الفوق البنفسجية.	<i>UV</i>
Visible	المرئية.	<i>VIS</i>
Full Width at Half Maximum	العرض عند منتصف الشدة العظمى.	<i>FWHM</i>
Joint Committee of Powder Diffraction Standards.	اللجنة المشتركة لنظام إنعراج المساحيق.	<i>JCPDS</i>
Atomic percentage	النسبة الذرية.	at%

مقدمة عامة

مقدمة

لقد إنصبت جهود العلماء و الباحثون على دراسة أنصاف النواقل على إختلاف مواصفاتها و أنواعها منذ مطلع القرن التاسع عشر لما أبدته من خصائص فيزيائية و كيميائية مميزة في شتى الميادين^[1]. حيث بدأت بحوث موسعة لتعرف على الخصائص البنيوية، الكهربائية و الضوئية لهذه المواد و مدى إمكانية الإستفادة منها عمليا ، و اثمرت هذه الجهود عن تصنيع العديد من الأجهزة كالترانزستور (Transistor) و الديود (Diode) سنة 1964^[2]. وكذا الخلايا الشمسية (Solar Cells)، و بهذا صار حقل فيزياء أنصاف النواقل من أهم مجالات الفيزياء التطبيقية والذي مازال يتطور و يتقدم إلى أن دخل جل مجالات حياتنا اليومية^[3]. و ذلك للطبيعة التي تتسم بيها الأكاسيد الناقلة الشفافة عن غيرها حيث أصبحت ترسب على شكل أغشية رقيقة.

حاليا أصبحت دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى أهم الوسائل الملائمة لمعرفة و تحديد خصائصها الفيزيائية و الكيميائية و التي يصعب الحصول عليها و هي على حالتها الطبيعية^[3]. و يصطلح على الأغشية الرقيقة على أنها مواد تُحضّر على شكل طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة بسمك صغير جدا لا يتعدى (1µm)^[4]. كما تُرسب هذه الاغشية على مواد صلبة تُعرف بالركائز (Substrates)^[5]. و تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة من أهم التقنيات التي ساهمت و بشكل كبير في تطوير دراسة أنصاف النواقل ، و ذلك باستخدامها و تطبيقها في العديد من المجالات نذكر منها: الضوئيات، الطلاء، مجال الإلكترونيات^[6].

تعتمد الأبحاث التي تقوم على أساس المواد شبه ناقلة بصفة كبيرة على الأكاسيد الناقلة الشفافة و هذا بفضل خصائصها المميزة و قلة تكلفتها، كما حظيا أكسيد القصدير في السنوات الاخيرة لأهمية كبيرة من طرف الباحثين بفضل امتلاكه خاصية مزدوجة بناقلية كهربائية جيدة و شفافية فائقة في مجال الطيف المرئي^[7]. و هذا ما حث العلماء سنة 1937 من ترسيب أكسيد القصدير (SnO₂) على شكل أغشية رقيقة ليقدّم نقلة نوعية في علم الأكاسيد الناقلة الشفافة^[8]، و في سنة 1951 قام الباحث (J. M . Mochel) بتحضير طبقة رقيقة من أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير بتقنية الرش بالانحلال الحراري^[7]. كما أن إضافة بعض المواد المعدنية كشوائب تساهم بشكل كبير و مهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة والتبديل في شكل البنى البلورية و كذلك إحداث تغييرات على مستوى الناقلية الكهربائية، حيث قامت مجموعة من الدراسات على تطعيم أكسيد القصدير (SnO₂) بنسب مختلفة من المطعمات كالفلور (F) و الأنتيموان (Sb) مما اعطى نتائج تحسن من شفافيته ، تبلوره و ترفع من قيمة ناقلية الكهربائية^[9]. و هذا ما أدى لتطوير الأكاسيد الناقلة الشفافة و الطرق المبتكرة في ترسيبها كتقنيات الرش، الامواج فوق صوتية و المحلول الهلامي .

تعتمد دراستنا في هذا البحث عن الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير المرسبة بطريقة الرش بالانحلال الحراري نظراً لأهمية هذه الاغشية في مجال العلمي و الصناعي، و هذا قصد تحضير و تحسين من الخصائص البنيوية، الكهربائية و الضوئية لهذه الطبقات و من هذا المنطلق يطرح التساؤل التالي:

ما مدى تأثير التطعيم و ظروف التحضير على خصائص هذه الطبقات؟

الإجابة عن هذا التساؤل تأخذنا لعرض هذا العمل الذي قُسم لثلاثة فصول: فصلين نظريين و فصل لدراسة التجريبية.

الفصل الاول: سيتم التطرق فيه الى عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و أهم خصائصها، تليها دراسة أكسيد القصدير (SnO₂) و العديد من خصائصه البنيوية، الضوئية و الكهربائية و أبرز تطبيقاته. و في الأخير سنقدم لمحة عامة على معدن النحاس (Cu).

الفصل الثاني: سيُسلط الضوء على مفهوم الأغشية الرقيقة، أهم الطرق المستعملة في ترسيبها و سنخص هنا تقنية الرش بالإنحلال الحراري. كما سنتطرق الى شرح وجيز لبعض أجهزة و طرق المعاينة نبتدئها بطيف إنعراج الأشعة السينية لمعرفة ميزاتها البنيوية تليها تقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS) لوصف خواصها الضوئية و أخيراً قياس المقاومة الكهربائية بجهاز المسابر الأربعة لمعرفة خصائصها الكهربائية.

الفصل الثالث: يتضمن الدراسة التجريبية لتحضير طبقات رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بنسب مختلفة (0-5) at% من معدن النحاس (Cu) و تحديد عدة خصائص منها المسافة الشبكية بين المستويات وقد الحبيبات (بنيوية)، و حساب النفاذية و الفاصل الطاقى (ضوئية)، و أخيراً إيجاد المقاومة الكهربائية، الناقلية و المقاومة السطحية (كهربائية) لهذه الطبقات. أما فيما يخص تفسير و مناقشة النتائج ستكون محور هذا الفصل مع ذكر أهم الاستنتاجات قصد التعرف على مدى تأثير التطعيم بالنحاس على هذه الأغشية و الإشارة الى أهم تطبيقاتها و الآفاق المستقبلية للبحث في هذا الموضوع.

مراجع المقدمة العامة

- [1] ن. م. ع. الكرخي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، (2012).
- [4] ر. ص. ع. الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)} Zn_xO$ المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، (2011).
- [2] R. A. SMITH، "Semiconductors"، Cambridge University Press، England، (1987).
- [3] A. Z. MOSHFEGH, H. V. KANEL, S. C. KASHYAP and M. WUTTIG, "Physics and technology of thin films", World scientific publishing, London, P.1-10 (2003).
- [5] K. S. SREE HARSHA، "Principles of physical vapor deposition of thin films"، Elsevier Ltd، (P. 1-6)، (2006).
- [6] K. SESHAN, "Handbook thin film deposition processes and technologies", Noyes Publications, USA, P. 10, 25-28 ,(2002).
- [7] Roy G. Gordon, "Criteria for Choosing Transparent Conductors", MRS Bulletin, Vol. 25, N°.8, p52-57,(2000).
- [8] T.G. Bauer, Ann. Phys. (Paris),vol 30, (1937).
- [9] A. Mansoor, H. Tajammul, SH. Abu Bakar, M. Jan, R. Naeem, "Effect of doping on the Structural and Optical Properties of SnO_2 Thin Films fabricated by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition", Univ Islamabad, Pakistan (2013)

الفصل الأول

عموميات حول

الأكاسيد الناقلة

الشفافة

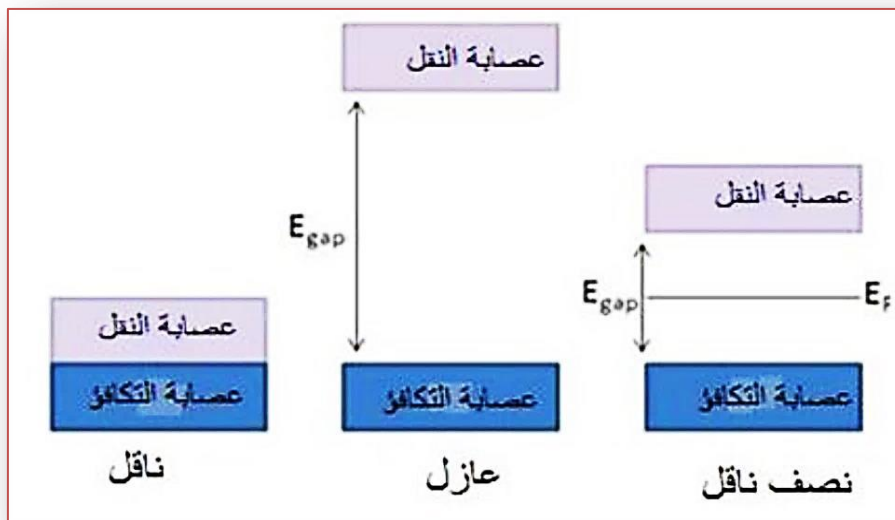
تمهيد:

إن كفاءة المركبات الإلكترونية الحديثة تعتمد على تطوير المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها و عادة تكون الشرائح الرقيقة و هذه الأخيرة تعتمد بدورها على المواد -أشباه النواقل- و التي تعرف بالأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conducting Oxides) منها أكسيد القصدير و أكسيد الزنك... الخ فقد أصبحت هذه المواد في الآونة الأخيرة مثيرة للإهتمام و أساسا للبحث و التطبيقات التكنولوجية على حد سواء لأهميتها من حيث التنوع الوفرة و التركيبية المتميزة . و قد رجحت هذه العائلة لأن تكون من أفضل العائلات المدروسة لما تحويه من خصائص فيزيائية مختلفة و خاصة منها الكهربائية ، الضوئية و البنيوية و ذلك بعد تطعيم هذه الأكاسيد الناقلة بعناصر ملائمة لها و أصبح الحصول على مثل هذه المواد التي تملك شفافية عالية للضوء المرئي و في نفس الوقت ناقلة جيدة هو التحدي الصناعي المهم^[1].

و في هذا الفصل نحن بصدد دراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و معايير إختيارها و التعرف على الخصائص المختلفة لأكسيد القصدير (SnO₂).

1.1. الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :

تصنف المواد الصلبة المتواجدة في الطبيعة بالإعتماد على مقدار فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) إلى ثلاث أنواع عوازل، نواقل و أنصاف نواقل. العوازل لها عصابة ممنوعة كبيرة تفوق (5eV) بحيث تكون فيها عصابة النقل (BC) مفصولة عن عصابة التكافؤ (BV) و لا يمكن للإلكترونات الإنتقال فيها إلا عند إستلامها طاقة كافية مساوية أو أكبر من فجوة طاقتها، بينما في النواقل يكون هناك تداخل بين عصابة النقل و عصابة التكافؤ و هذا ما يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات. أنصاف النواقل يقع الفاصل الطاقوي لها بين فاصل الطاقة لنواقل و الفاصل الطاقوي للعوازل^[2]. و هي تمثل عائلة الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تمتلك عدد كبير من الإلكترونات الحرة ، هذا العدد من الإلكترونات يكون نتيجة عيوب بنيوية، خلل ستيكيومتري للأكسيد أو التطعيم بالمواد المناسبة^[3]. و مخطط حزم الطاقة موضح في الشكل (1.1).



الشكل (1.1): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل^[4].

إن (TCO) تمتلك فاصل طاقي عالي ما يجعلها من أشباه النواقل المنحطة، و هو ما يعني أن مستوي فرمي يكون قريب من عصابة النقل (BC) أو حتى داخلها في حال ما كانت نسبة التطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) عالية. و هذا يشير إلى أن عصابة النقل تكون مليئة بالإلكترونات في درجة حرارة الغرفة، مما يجعل ال (TCO) ناقلة إضافة إلى أنها تملك فاصل طاقي عالي يتراوح بين (3.6 – 4.2 eV) في حالة أكسيد القصدير مثلا مما يمنعها من إمتصاص فوتونات تملك طاقة أقل من الفاصل الطاقي، و يجعلها شفافة للضوء المرئي^[5].

إن أكاسيد معادن متكونة من ذرات معدن و ذرات أكسجين يرمز لها ب **MO** حيث **M** تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و **O** الرمز الكيميائي للأكسجين، تكون أكاسيد معادن بسيطة التي تحتوي على معدن واحد مثل **NiO** و أخرى مركبة تحتوي أكثر من معدن مثل **BaTiO₃**^[4] و منها الأكاسيد الناقلة الشفافة. و الجدول (1.I) يوضح بعض الأكاسيد الناقلة.

الجدول(1.I): الأكاسيد البسيطة والمركبة^[6].

<i>SnO₂</i>	<i>ZnO</i>	<i>CuO</i>	الأكاسيد البسيطة
<i>Cd₂SnO₄</i>	<i>CdIn₂O₄</i>	<i>CuZnInSe₂</i>	الأكاسيد المركبة

2.I. خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

إن للأكاسيد الناقلة الشفافة خصائص مهمة ما يجعل لها تطبيقات واسعة في مجال أشباه النواقل و الأكاسيد فهي تتميز بشفافية عالية جدا لضوء و كذا ناقلية كهربائية جيدة، إن جميع هذه الخصائص لا تتعلق بالتركيبية الكيميائية فقط بل تتعلق بنسبة كبيرة بتقنية الترسيب المتبعة^[7]. الجدول (2.I) يوضح بعض خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الجدول (2.I) : خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة^[7].

المتغيرات	<i>TCO</i>
الشفافية(550 nm)	أكبر من% 90 (نوع n) و أكبر من 85% (نوع p)
الحركية μ	أكبر من $40\text{cm}^2 (\text{V.s})^{-1}$ (نوع n) و أكبر من $20\text{cm}^2 (\text{V.s})^{-1}$ (نوع p)
الفاصل الطاقي	أكبر من 3.1 eV (380 nm)
كثافة حاملات الشحنة	أكبر من 10^{20}cm^{-3} (لكل من النوع n و p)
مقاومة المربع	أقل من $10 \text{ k}\Omega/\text{carré}$ (من أجل سمك 20 nm)
المقاومية	$10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (نوع n) , $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ (نوع p)

1.2.I الخصائص الكهربائية:

تتمتع الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO بخصائص كهربائية جيدة، و تصنف هذه الأكاسيد حسب خواصها الكهربائية على أنها أنصاف نواقل ذات فاصل طاقي عريض و نذكر منها^[8] :

✓ E_g عرض الفاصل الطاقي.

✓ σ الناقلية.

✓ μ حركية الشحنات.

✓ q الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

1.1.2.I عرض الفاصل الطاقي:

تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة فاصل طاقي عريض ما بين $(3.01 \leq E_g \leq 4.6)$ حيث تتغير قيمة E_g حسب عدة عوامل نذكر منها: نوع مركبات المحلول و كذلك تقنية الترسيب المستعملة و الشروط التجريبية^[9]. الجدول (3.I) يوضح قيم الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الجدول (3.I) : الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة^[9].

الفاصل الطاقي (eV)	TCO
4.2-3.6	SnO_2
4 - 3.6	NiO
3.2-3	TiO_2
3.3-3.2	ZnO
اكبر من 3	ZTO

2.1.2.I الناقلية الكهربائية:

يرمز للناقلية الكهربائية بالرمز σ وحدتها هي $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ و هي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله، و تعطى بالعلاقة^[8] :

$$(1.I) \quad \sigma = n q \mu$$

حيث :

q : الشحنة العنصرية للإلكترون.

n : كثافة حاملات الشحنة.

μ : حركية الشحنات.

و تعرف المقاومة ρ على انها مقلوب الناقلية σ ^[8] :

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

3.1.2.I. المقاومة السطحية:

تعتبر المقاومة السطحية (R_S) ميزة كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، و يعبر عنها بوحدة (Ω) و تعرف بالنسبة بين المقاومة (ρ) و سمك الغشاء (e) و تعطى عبارتها من الشكل التالي^[7]:

$$(3.I) \quad R_S = \frac{\rho}{e}$$

$$(4.I) \quad R_S = 4.532 \left(\frac{V}{I} \right)$$

يعطى :

4.532: معامل التصحيح.

V : فرق الكمون.

I: شدة التيار.

4.1.2.I الحركة الشحنية:

تحتاج المواد حتى تكون ناقلا كهربائيا جيدا إلى كثافة معينة من حوامل الشحنة الحرة (ثقوب، إلكترونات) تسمى التركيز الحرج n_c ، و باعتباره هو تركيز حوامل الشحنة فإنه من أجل :

✓ $n < n_c$ تعتبر مادة عازلة.

✓ $n > n_c$ تعتبر مادة ناقلة.

و بقصد تعريف التركيز الحرج n_c فإنه يستخدم معيار Mott الذي يعطى بالعلاقة التالية^[10] :

$$(5.I) \quad n_c^{1/3} \cdot a_0^* \sim 0.25$$

a_0^* : نصف قطر بور للمادة الفعالة.

ترتبط الناقلية الكهربائية دائما بانتقال حاملات الشحنة بين حزمتي التكافؤ و النقل داخل بلورة المادة، لأن هذه الحاملات تكون فعالة بسبب حركتها ما يشكل ناقل غير متكافئ^[11]. نتيجة لما ذكر سابقا تعد حركية حاملات الشحنة عاملا مؤثر على الناقلية الكهربائية لمواد (TCO) ، و التي تعبر أساسا على إنتشار الحاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة ، يرمز للحركية الكهربائية بالرمز (μ) مقاسة بالوحدة ($\text{cm}^2/\text{V.s}$) و يمكن إيجادها حسب العلاقة التالية^[10] :

$$(6.I) \quad \mu = \frac{q \tau}{m^*} = \frac{q l}{m^* V_f}$$

τ : زمن الاسترجاء بين تصادمين.

l : متوسط المسار الحر.

m^* : الكتلة الفعالة لحوامل الشحنة.

V_f : سرعة الإلكترون .

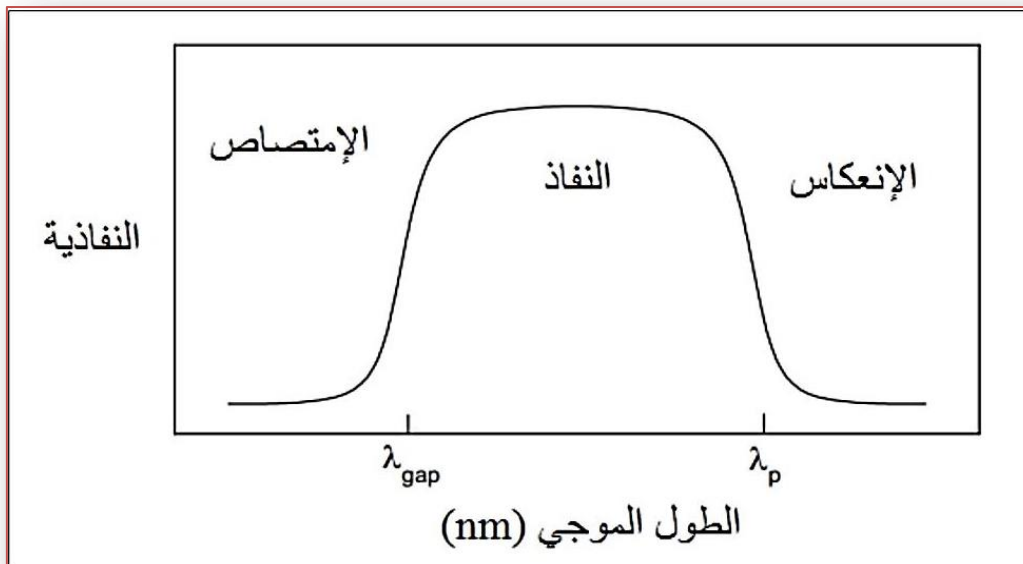
من خلال العلاقة الأخيرة (6.I) و العلاقة (1.I) فإنهما تظهران أن الناقلة الكهربائية تتحسن بزيادة تركيز و حركية حاملات الشحنة ، لكن في نفس الوقت قد ينعكس الأمر و يؤدي إلى إنخفاضها إذا زاد تركيز الحوامل على المعدل المحدود [12].

2.2.I الخصائص الضوئية:

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بصفة مميزة تتمثل في كونها تمتلك شفافية ضوئية عالية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي ، وتعرف الانتقالات الضوئية بالنسبة بين شدة الضوء الوارد و شدة الضوء التي تعبر المادة وتكون في المتوسط ($\lambda = 400-700 \text{ nm}$) . كما و أن طيف الإمتصاص يسمح بإستخلاص كل من طيف النفاذية و الإنعكاس [13]. إن للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) خصائص ضوئية تميزها كبقية المواد حيث تخضع إلى ثلاث ظواهر أساسية متمثلة في النفاذية (أو معامل النفاذية T)، الإمتصاص (أو معامل الإمتصاص A)، الإنعكاس (أو معامل الإنعكاس R). و هذا ما يوضحه الشكل (2.I) ، حيث:

λ_{gap} : يمثل الطول الموجي الخاص بالإمتصاص الفاصل الطاقى .

λ_p : يمثل الطول الموجي الخاص بالإمتصاص بلازما الإلكترونات الحرة.



الشكل (2.I) : طيف النفاذ ، الإنعكاس و الإمتصاص للمواد الناقلة الشفافة [13].

1.2.2.I معامل النفاذية (T) :

يعرف بالنسبة بين شدة الضوء العابرة للمادة للمدروسة (ϕ_T) و شدة الضوء الواردة على سطحها (ϕ_0)^[14].

$$(7.I) \quad T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \quad \text{و} \quad T\% = T.100$$

2.2.2.I معامل الإمتصاص (A) :

الإمتصاصية (A) لمادة ما هي النسبة بين شدة الضوء الممتص (ϕ_A) و شدة الضوء الوارد (ϕ_0)^[14].

$$(8.I) \quad A = \frac{\phi_A}{\phi_0} \quad \text{و} \quad A\% = A.100$$

3.2.2.I معامل الإنعكاس (R) :

يعبر عن شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى السطح (ϕ_R) بالنسبة الشدة الضوء الوارد (ϕ_0)^[14].

$$(9.I) \quad R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \quad \text{و} \quad R\% = R.100$$

و بما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب :

$$(10.I) \quad \phi_0 = \phi_T + \phi_R + \phi_A$$

وأيضاً:

$$(11.I) \quad T + A + R = 1$$

4.2.2.I معامل الإمتصاصية:

يسمح قانون (Beer-Lamber) بربط التدفق النافذ و سمك الغشاء (e) على شكل معامل الإمتصاصية الذي توضحه المعادلة^[14]:

$$(12.I) \quad T = (1 - R) \exp(-\alpha e)$$

T : نفاذية أغشية (TCO) .

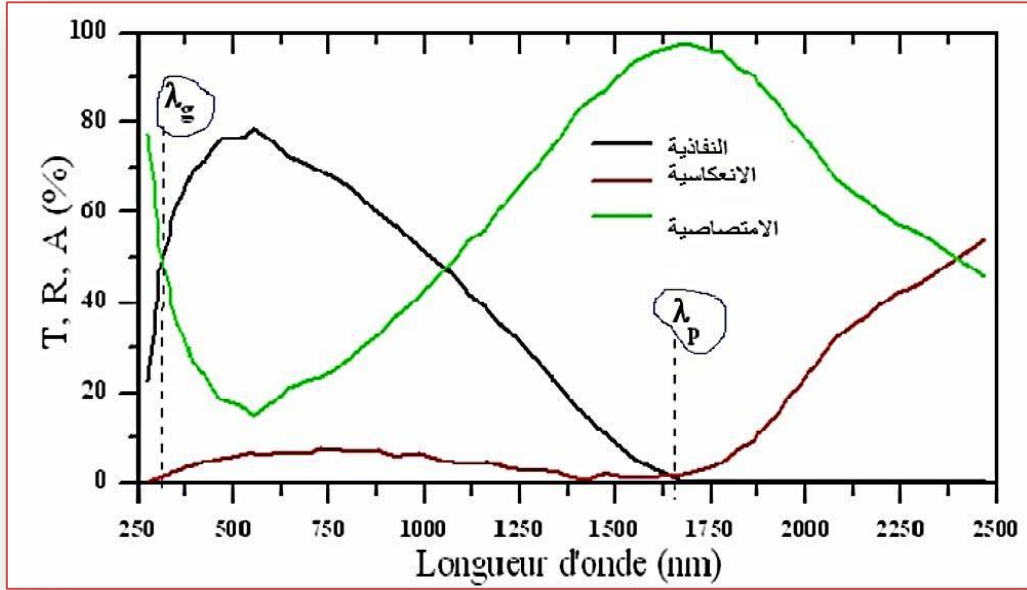
R : إنعكاس أغشية (TCO) .

α : معامل إمتصاص الأغشية.

كذلك معامل الامتصاص (α) يرتبط بمعامل الإخماد (K) الذي يعبر عن الأشعة الممتصة من قبل المادة و يمكن صياغته بالعلاقة^[14] :

$$(13.I) \quad K = \frac{\alpha \lambda}{4 \pi}$$

يمكننا من طيف النفاذية قياس معامل الإنعكاس و كذا سمك الأكاسيد الناقلة الشفافة و إستنتاج كل من معامل الإنكسار (n) و معامل الإخماد (K) و الفاصل الطاقي (E_g). يمثل الشكل (3.I) التطورات التي تطرأ على كل من النفاذية، الإنعكاس و الإمتصاص بدلالة الطول الموجي لعشاء رقيق من أكسيد القصدير (SnO_2) مطعم بالفلور (F) بسمك تبلغ قيمته ($1.14\mu\text{m}$)، و يأخذ هذا الطيف كمرجع



الشكل (3.I) : معاملات النفاذية والإنعكاس و الإمتصاص بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) [15].

- $\lambda < \lambda_g$: تتمثل هذه المنطقة في المجال الفوق بنفسجي للأطوال الموجية ، حيث الإنتقالات الإلكترونية المهيمنة في هذا المجال تكون من عصابة التكافؤ الي عصابة النقل و ذلك لأن طاقة الفوتونات تكون أكبر أو تساوي الفاصل الطاقي [14].
يمكن إيجاد الفاصل الطاقي الضوئي بإستعمال العلاقة التالية [16]:

$$(14.I) \quad \alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2}$$

α : معامل الامتصاص.

h : ثابت بلانك.

ν : تردد الموجات الضوئية.

E_g : الفاصل الطاقي.

- $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$: يكون الأكسيد الناقل شفافا في جميع أنحاء هذا النطاق و الذي يشمل أطوال الموجات المرئية و تحت الحمراء القريبة حيث يعمل الأكسيد الناقل الشفاف في هذه الحالة كعشاء ناقل مضادة للإنعكاس [14].

- $\lambda \geq \lambda_p$: في مجال تحت الحمراء القريبة (فوق 1200nm) فالأكاسيد الناقلة الشفافة لا تنقل الضوء بشكل كبير. إضافة إلى ذلك في هذا المجال الأكسيد يمتلك خاصية إمتصاص قوية. كما يمكن الإعتماد في تفسير نقصان النفاذية على نموذج Drude الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة. في هذا النموذج ، تكون الإلكترونات الحرة مشابهة لتذبذب البلازما بالتردد ν_p ، و تتعلق كذلك بالطول الموجي λ_p ويمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية [14] :

$$(15.I) \quad \lambda_p = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon - 1} \right)^{1/2} \lambda_0$$

ϵ : السماحية الكهربائية بالنسبة للقياس في المجال المرئي.

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

الزيادة في قيمة الإمتصاص عند طول الموجي λ_p من قبل طبقة الأكسيد الناقل الشفاف نتيجة الإلكترونات الحرة. تردد البلازما ν_p يعرب عن تأثير تركيز الإلكترونات الحرة n_e ، السماحية ϵ_1 و ϵ_0 التي تمثل سماحية الوسط و الفراغ ، و كذلك الكتلة الفعالة للإلكترونات [14] .

$$(16.I) \quad \nu_p = \left(\frac{n_e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*} \right)$$

و تعطى العلاقة بين الطول الموجي λ_p و تردد البلازما ν_p كالاتي :

$$(17.I) \quad \lambda_p = \frac{2\pi c}{\nu_p}$$

c:سرعة الضوء.

ترتبط السماحية الكهربائية ϵ بمعامل الإنكسار n والإخماد k بواسطة المعادلة التالية:

$$(18.I) \quad \epsilon = (n - jk)^2$$

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

- إذا كان $\nu > \nu_p$ أو $\lambda > \lambda_p$ فإن الجزء التخيلي لـ ϵ يصبح كبير و الجزء الحقيقي يكون سالب، هذا يعطي معامل إنكسار عالي.
- و إذا كان $\nu < \nu_p$ أو $\lambda < \lambda_p$ في هذه الحالة الجزء التخيلي لـ ϵ يؤول إلى صفر بالإضافة إلى الإمتصاص من قبل (TCO) يكون ضعيفا و يعطى هنا معامل الإنكسار بالعلاقة [14] :

$$(19.I) \quad n = \epsilon \sqrt{1 - \left(\frac{\sqrt{\omega_p}}{\omega} \right)^2} = \sqrt{\epsilon_\infty}$$

ϵ_∞ : السماحية في التردد عالي.

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

إن إضافة بعض الشوائب لشبه ناقل نقي يؤدي إلى زيادة نوع من حاملات الشحنة الحرة على حساب النوع الآخر و تتأثر الخواص الضوئية و الكهربائية و الميكانيكية و غيرها لشبه الناقل بهذه الشوائب، كما تدعى عملية إضافة مادة مشابه لشبه ناقل نقي بالتطعيم^[14]، و بالنسبة للأكاسيد الناقلة الشفافة عادة يتم تطعيمها بذرات مانحة من نوع (n). وفي عام 1947 حقق العالم (J.M.Mochel) أول أكسيد شفاف ناقل مطعم من نوع (n) حيث قام هذا العالم بتطعيم أكسيد القصدير بالإنتموان (Sb)^[17]، و حاليا إتجهت الدراسات على (TCO) المطعمة من نوع (p)^[18]. كما تصنف هذه الشوائب الى نوعين:

1.3.I. تطعيم من نوع (n):

يتم هذا التطعيم عن طريق إستبدال ذرات المعدن أو الأكسجين بذرات مرغوب فيها، و يعتمد ذلك على حجم الذرات المطعمة و مدى ذوبانها في شبكة الأكاسيد الناقلة الشفافة. و من بين العناصر الملائمة لتطعيم أكسيد القصدير: الفلور (F) كمستبدل للأكسجين أو عن طريق بعض المعادن الإنتموان (Sb)، الحديد (Fe)، النيوبيوم (Nb)، التنتال (Ta)، الكوبالت (Co)، النيكل (Ni)، و النحاس (Cu) كمستبدل لذرة القصدير^[14].

2.3.I. تطعيم من نوع (p):

تتواجد الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الطبيعية على شكل نصف ناقل من نوع (n)، في حين لا يزال تطعيمها بنوع (p) قيد الدراسة. كما تمت في الآونة الأخيرة دراسات على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة المشابه من نوع (p)، و يعد أكسيد الزنك (ZnO) المطعم من نوع (p) الأكثر دراسة لهذا التطعيم و ذلك عن طريق إستبدال الأكسجين بالأزوت (N)^[14]. الشكل (4.I) يوضح البنية الموافقة لعصابات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) النقية و المطعمة. فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة. أين تكون E_{g0} تمثل الفاصل الطاقى للمادة الأساسية و E_g تمثل قيمة الفاصل الطاقى بعد التطعيم^[19].

$$(20.I) \quad E_V^0(K) = -\frac{\hbar^2 K^2}{2m_V^*}$$

$$(21.I) \quad E_C^0(K) = E_{g0} + \frac{\hbar^2 K^2}{2m_C^*}$$

التطعيم يؤدي إلى الزيادة في قيمة الفاصل الطاقى نتيجة زيادة تركيز حاملات الشحنة كما توضحه المعادلة التالية:

$$(22.I) \quad \Delta E_g = E_g - E_{g0}$$

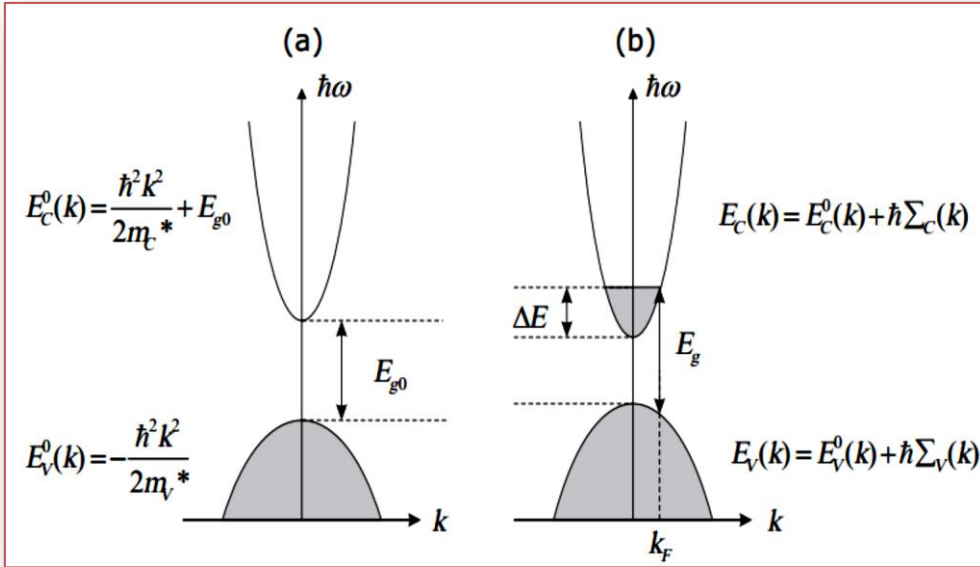
حيث:

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

ΔE_g : مقدار الازاحة في الفاصل الطاقى (مقدار موجب) ناتج عن فعل Burstein-Moss^[19].

و تعطى قيمة ΔE_g وفقا لنظرية (Burstein-Moss) كالتالي^[19]:

$$(23.I) \quad \Delta E_g = \frac{\hbar^2}{(2m_{VC}^*)(\epsilon n_e \pi^2)^{-2/3}}$$



الشكل (4.I): تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) [13].

4.I. معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

يعد التحكم في عوامل طرق الترسيب ذو أهمية واسعة في تطور و نمو أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بجودة جد عالية، بالإضافة إلى الخصائص الضوئية و الكهربائية الجيدة التي تمتلكها هذه الأكاسيد. الخصائص الفيزيائية لأغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة تتعلق بمدى ترابط و تماسك البنية من حيث التركيب و التشكيل و كل هذه العوامل تتأثر بطرق الترسيب المختلفة و ظروفها. كما يجب أن تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة إمتصاصية منخفضة و ناقلية كهربائية مرتفعة في مجال الطيف المرئي ، و لتقييم كمي لنوعية هذه الأكاسيد تم إقتراح صياغة تتمثل في معادلة (Gordon) [20]:

$$(24.I) \quad \frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{R_S \ln(T + R)}$$

σ [Ω⁻¹cm⁻¹]: الناقلية .

α [cm⁻¹]: معامل الإمتصاص.

R_S [Ω]: المقاومة السطحية.

T [%]: النفاذية الكلية.

R [%]: الإنعكاس الكلي.

إذا كانت الشفافية منخفضة للأكاسيد الناقلة الشفافة ($\alpha \gg \sigma$) أو كانت الناقلية (σ) منخفضة جدا فإن الكفاءة ستأخذ قيم منخفضة ، و هذا ما يسمح بالمقارنة بين الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و إمكانية الإختيار المناسب.

لقد أثبتت عدة دراسات حول تطبيق معادلة Gordon على مجموعة من الأكاسيد الناقلة الشفافة أن قيمها محصورة بين (0 - 7)، كما أن أفضل أكاسيد ناقلة شفافة (TCO)

5.I. تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تستعمل (TCO) على نطاق واسع و في عدة مجالات و أهم تطبيقاتها^[13]:

- ✓ أجهزة الموجات السمعية السطحية.
- ✓ المرايا و الكهروضوئية الكهربائية.
- ✓ شاشات التحكم التي تعمل باللمس.
- ✓ الشاشات المسطحة.
- ✓ الصمامات الباعثة للضوء.
- ✓ تستعمل في منظومات الخلايا الشمسية كطلاء مانع للإنعكاس و كنواتذ ذكية.



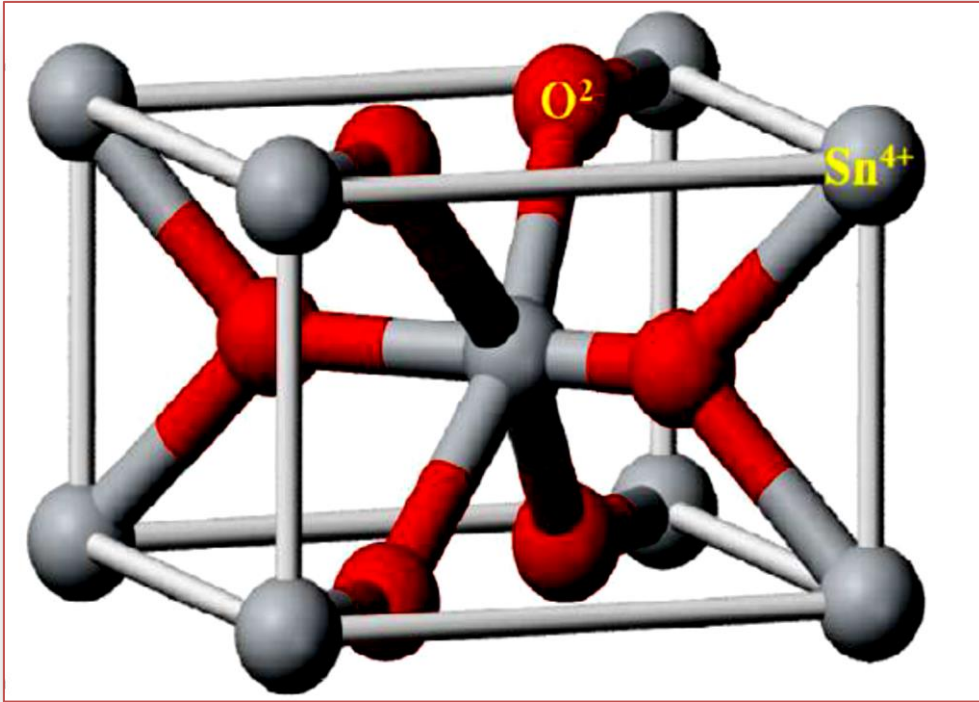
الشكل (5.I): تطبيقات (TCO)^[13].

6.I. أكسيد القصدير (SnO_2):

أكسيد القصدير عبارة عن نصف ناقل من نوع n و من ضمن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) الأولى التي تم تسويقها ، بالإضافة إلى ذلك يعد من المواد الصلبة ميكانيكيا و الخاملة كيميائيا و مقاوم لدرجات الحرارة المرتفعة^[21].

1.6.I. البنية البلورية لأكسيد القصدير (SnO_2):

يمتلك أكسيد القصدير حالة مستقرة واحدة تحت ضغط المحيط^[22] يسمى عندها حجر القصدير، كما يملك بنية مفصلية (Rutile) رباعية الزوايا ذات الزمرة الفضائية $P4_2/mnm$ ، و تحتوي الخلية الواحدة على ست ذرات (أربع ذرات أكسجين و ذرتي قصدير) ، كل أيون قصدير (Sn^{+4}) يكون في مركز المجسم الثماني المنتظم و الذي تشكله ستة أيونات أكسجين (O^{-2})، في حين يحيط بكل أيون (O^{-2}) ثلاثة أيونات من (Sn^{+4}) تقع على رؤوس مثلث متساوي الساقين^[4] توجد مجموعة من الأكاسيد المعدنية التي تمتلك نفس هذه البنية مثل: TaO_2 ، TeO_2 ، PbO_2 ، TiO_2 ، RuO_2 . يظهر الشكل (6.I) الخلية الأساسية لأكسيد القصدير (SnO_2) حيث تشكل ذرات القصدير (Sn) سداسي و يمثل الأكسجين الجوار الأقرب^[23].



الشكل (6.I): الخلية الأساسية لأكسيد القصدير^[23].

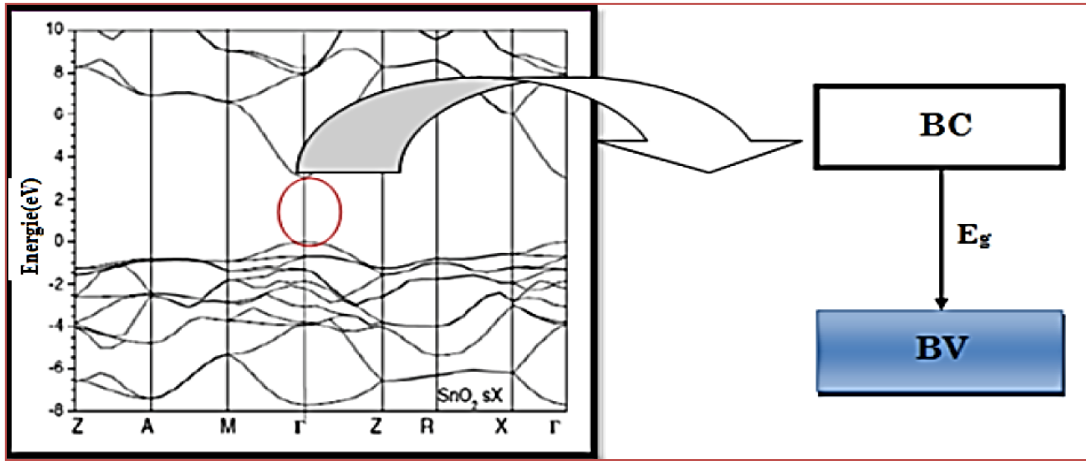
2.6.I. الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير:

تعتمد الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير على تفاعل فوتونات الأمواج الكهرومغناطيسية مع إلكترونات نصف الناقل فعند تفاعلها مع المادة سيتم امتصاصها تماما إذا كانت طاقة الفوتونات ($E=hc/\lambda=h\nu$) قادرة على نقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل، و هذا يعني أن تكون على الأقل مساوية إلى عرض فجوة النطاق الممنوع، و بالتالي إذا أردنا الحصول على مادة شفافة في كل المجال المرئي فمن الضروري أن تكون فجوة الطاقة على الأقل أكبر من الطاقات المرتبطة بترددات الطيف المرئي (400-800nm). الشفافية تكون جيدة في كل مجال الطيف المرئي عند قيمة الفاصل الطاقى (3.1eV)، و بالتالي أكسيد القصدير على شكل طبقات (أغشية) رقيقة يملك شفافية عالية عند فجوة طاقة تساوي إلى (3.8eV)^[5].

3.6.I. الفاصل الطاقى لأكسيد القصدير:

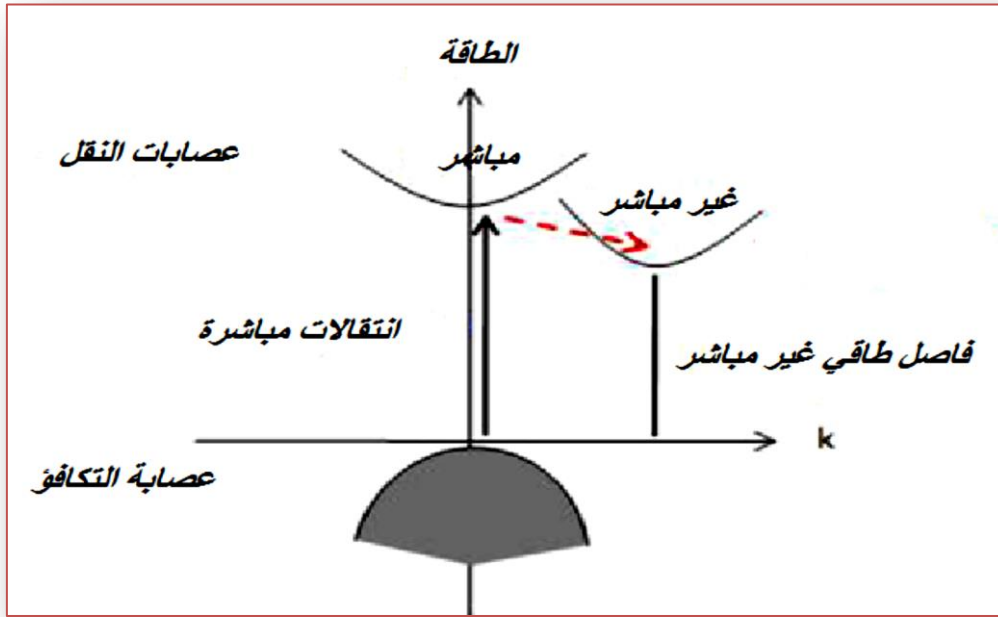
إن مفهوم الفاصل الطاقى المباشر أو غير مباشر (يعرف أيضا بالنطاق الفجوة الممنوع) يرتبط بالقيم

القصى لعصابة التكافؤ و القيم الدنيا لعصابة التوصيل ، فمن خلال الشكل (8.I) تمثل هذه الطاقات بدلالة المتجه الموجي (\vec{k})، و الذي يمثل شعاع الموجة في منطقة بريلمان^[23]. كما وجد أن لأغشية أكسيد القصدير فاصل طاقي مباشر تتراوح قيمته بين (4.2-3.6) eV^[24] و يختلف باختلاف الطرق المستعملة في الترسيب، و الشكل (7.I) يوضح فجوة الطاقة لأكسيد القصدير .



الشكل (7.I): الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير [23].

و في حال ما إذا كانت كل من عصابة النقل و التكافؤ توافقان نفس المتجه الموجي (\vec{k}) فإن إنتقال الإلكترونات يكون عمودي و يعرف عندها بالفاصل الطاقي المباشر، أما إذا كانت القيم الدنيا لنطاق النقل تنزاح بحيث تختلف عن القيم القصوى لنطاق التكافؤ يكون عندها الإنتقال غير مباشر [14]. و الشكل (8.I) يوضح الإنتقالات المباشرة و غير مباشرة لأشباه النواقل.



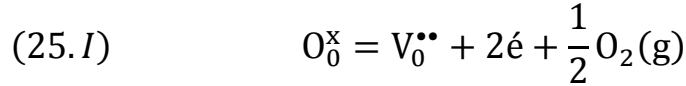
الشكل (8.I): رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة و غير مباشرة لأشباه النواقل [5].

4.6.I. الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير (SnO₂):

أكسيد القصدير (SnO₂) صلب ميكانيكياً و حامل كيميائياً ، وهو نصف ناقل من نوع (n) بفاصل طاقي يتراوح بين (3.6-4.2 eV) [24]، وحسب الباحث Jarsebski [25] و زملائه فإن أكسيد القصدير يملك شفافية ضوئية في المجال المرئي ، و أكثر إستقراراً نظراً لأنه يملك بنية غير مكعبة ، و يكون عازلاً كهربائياً في درجة حرارة الغرفة (إذا كان خالي من العيوب البلورية) [26].

5.6.I الخصائص الكيميائية لأكسيد القصدير (SnO_2):

يتميز أكسيد القصدير (SnO_2) بفاصل طاقي كبير ناقليته مرتفعة، كما هو الحال في الأكاسيد المعدنية (In_2O_3, ZnO). كيميائياً المواقع الشاغرة للأكسجين هي المسؤولة عن إلكترونات النقل الناشئة في أكسيد القصدير (SnO_2). ويمكن وصف الإلكترونات المتولدة وفقاً للمعادلة التالية بحسب تصنيف (Kroger-Vink)^[27]:



وفقاً لهذه المعادلة فإن أيونات الأكسجين تحدث فراغاً بلورياً ($\frac{1}{2} O_2$) من الأكسجين الشاغل لموقعه و الذي يولد تآين مضاعف للمواقع الشاغرة (V_0^{**}) و إلكترونين من حاملات الشحنة الحرة، كما تنشأ العديد من حاملات الشحنة الحرة نتيجة للعيوب البلورية للمواد. و الجدول (4.I) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد القصدير.

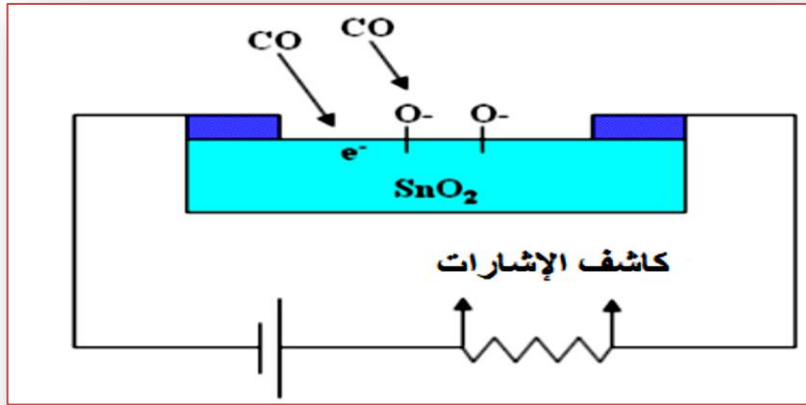
الجدول (4.I) : الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد القصدير (SnO_2)^[5].

خصائص أكسيد القصدير (SnO_2)	
حجر القصدير	الاسم المعدني
SnO_2	الصيغة الكيميائية
رباعي الزوايا	البنية البلورية
P42/mmm	الزمرة الفضائية
a=4.74 (Å) / b=3.19 (Å)	ثوابت الشبكة البلورية
صلب بلوري	المظهر
ابيض او رمادي	اللون
$E_g = 3.6$ (eV) (مباشر)	الفاصل الطاقي
150.69(g/mol)	الكتلة المولية
غير قابل للذوبان (قابل للذوبان في حمض الكبريتيك المركز)	الذوبان في الماء
1500- 1630 (°C)	نقطة الانصهار
6.90(g/cm ³)	الكثافة
1800-1900 (°C)	نقطة الغليان

6.6.I تطبيقات أكسيد القصدير (SnO_2):

أكسيد القصدير يعد أول و أشهر أشباه النواقل من حيث أهمية التكنولوجيا الحديثة و التسويق. و يستخدم في شتى المجالات و يتواجد على شكل شرائح رقيقة أو مساحيق، و تطبيقات إستخدامه كثيرة منها^[5]:

✓ الكشف عن الغاز: و هي واحدة من أكثر الإستخدامات إنتشاراً في مجال رصد و مراقبة تلوث.



الشكل (9.I): رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثنائي أكسيد الكربون (CO_2) يعتمد على الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير^[14].

- ✓ بطاريات الليثيوم: استخدام الليثيوم لوقت طويل و قدرة تخزين عالية
- ✓ التحفيز الضوئي: هي طريقة بديلة لمعالجة التلوث العضوي للمياه .
- ✓ Photovoltaïques : يستخدم أكسيد القصدير لناقليته الكهربائية العالية في الخلايا الكهروضوئية.

7.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النحاس (Cu):

يعد النحاس أحد العناصر الكيميائية و الإنتقالية المهمة في الطبيعة ،كما يتبلور في بنية مكعبة ممركرة الوجوه (CFC) و يتواجد في الطبيعة على شكل نحاس ثنائي التكافؤ (Cu^{+2})، أو على شكل نحاس ثلاثي التكافؤ (Cu^{+3})، يتميز بخصائص جيدة للكهرباء و موصلية جيدة للحرارة^[28].الجدول المرفق يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النحاس.

الجدول (5.I): الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للنحاس^[28].

خصائص النحاس (Cu)	
Cu	الصيغة الكيميائية
63.54 (g/mol)	الكتلة المولية
29	العدد الذري
a=0.2866 (nm)	البعد البلوري
1273 (°C)	درجة التبخر
2855 (°C)	درجة الغليان
^[29] 0.77 Å	نصف القطر الايوني لـ Cu^{+1}
^[29] 0.73 Å	نصف القطر الايوني لـ Cu^{+2}

الخلاصة :

خلال هذا الفصل تطرقنا إلى عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) التي تعتبر من أنصاف النواقل من نوع (n) عموماً و أهميتها، كما إختصت الدراسة على أكسيد القصدير و خصائصه الكيميائية، البنيوية ، الضوئية و الفيزيائية و بعض تطبيقاته. و لتحسين من خصائص هذا الأكسيد سيتم تطعيمه بالنحاس (Cu) و الذي يعتمد على تقنيات الترسيب بشكل طبقات رقيقة و أهم طرق معاينتها ستكون محل دراستنا في الفصل القادم.

مراجع الفصل الأول

- [1] خ. مشري، "دراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالإنثانوم والمرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة ورقلة، (2016).
- [2] م. بن خالد، "دراسة بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مجلة الهندسة و التكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، (2012).
- [8] ع. دقة، ا. مصباحي، "تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2017).
- [21] م. حريز بلقاسم، "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2014).
- [3] M.K. jayaraj et al, " Bull. Mater ".Sci.25, 3, 227.(2002).
- [4] A. Hafdallah , "Etude du Dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasoique " ,Mémoire de Magister, Université de Constantine 1,(2007).
- [5] N. Boufaa," Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂)", diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine ,(2012).
- [6] 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 Mohammed V AGDAL, (2013).
- [7] 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).
- [9] O.Boussoum, "Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium". Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [10] 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, pp (5-17),(2013).
- [11] D. J. M. BEVAN, P. HAGENMULLER, " comprehensive inorganic chemistry", chapter 49 and 50, pergamon press, Britain, (1973)468-469.
- [12] F. Chouikh, Y. Beggah, "étude des propriétés structural; optique et électrique pour une application photovoltaïque", 7ème congres international sur les énergies renouvelables et l'environnement », Sousse, Tunisie, (2010)1-6.
- [13] J.M. Dekkers , "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph.D. thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands,(2007).
- [14] A. RAHAL, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires " Université D'El-oued, (2013).
- [15] E. Elangovan, K . Ramamurthi "A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films", Applied Surface Science, vol 249, pp(183-196),(2005).
- [16] J. Tauc , "Amorphous and liquid semiconductors ",Plenum press ,London ,N.Y,(1974).

- [17] G. Gordon, MRS Bulletin, "Criteria for Choosing Transparent Conductors", Vol. 25,N°.8, (2000).
- [18] J. Wang ,V. Sallet, F. Jomard, Ana M. Botelho do Rego, "Thin Solid Films", Vol.515,p. 8785-8788, (2007).
- [19] G.Jérôme, "Elaboration de couches minces d'oxyde transparents conducteur par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques" .Thèse de Doctorat , Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris,(2009).
- [20] S. Fay, "L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires", Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, pp (17-29),(2003).
- [22] S. R. Shief, High pressure phases in SnO₂ to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 014105 (2006).
- [23] W. Hamd , "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂", Thèse de doctorat, université de Limoges,(2009).
- [24] F.M .Amanullah, M. S .Al.Mobarak, A.M.Al-Dhafini and K.M.Al-Shibani, Mat.chem. and Phys, 59.247, (1999).
- [25] Z.M.jarzabski and J.P.marton, J.Electrochem.Soc, 123,199C,(1976).
- [26] A. RAHAL, "Optimisation des condition opératoires des couches minces de SnO₂ élaborées par ultra son ",Thèse doctorat, Université Mohamed Khider -Biskra, (2017).
- [27] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors" , Springer Science, (2010).
- [28] Braim J. Thompson" Optical Science and Engineering ", These doctorat , Univ of Rochester, New york, America, pp (122-124), (1964).
- [29] <http://abulafia.mt.ci.ac.uk/shannon/ptable.php>

الفصل الثاني

طرق ترسيب و

معاينة الأغشية

الرقيقة

تمهيد

تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية ، هذه التقنيات تختلف عن بعضها إختلافا جوهريا ، يرجع هذا الإختلاف إلى تنوع مجالات استخدام هذه الطبقات^[1] حيث تطورت أساليب ترسيب الأغشية الرقيقة بشكل كبير منذ الستينيات ، ويمكن تفسير ذلك التطور في الطلب الصناعي للمواد على هيئة طبقات رقيقة^[2] سيعالج هذا الفصل مفهوم الأغشية الرقيقة وبعض طرق ترسيبها حيث من أهم الطرق المتبعة طريقة الإنحلال الكيميائي والتي سنتناولها في هذا الفصل.

1.II مفهوم الأغشية الرقيقة :

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرومترا واحدا أو عدة نانومترات، ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة (الركيزة) مثل الزجاج أو السيلكون أو بعض الأملاح بحسب طبيعة الدراسة^[3]. تتميز هذه الأغشية بخواص فيزيائية و كيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها (نتيجة تأثير السطوح على الخصائص الفيزيوكيميائية في الأغشية وإهمال تأثيرها في المادة) ،لنوع الركيزة تأثير على الخصائص البنوية و الفيزيائية للطبقة الرقيقة^[4] ،تم إثباتها بدراسات قام بها العالم(Yusta) مع آخرين حول تأثير تشكل الركيزة على الخصائص الفيزيائية^[5] .

2.II. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة :

لترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في إتصال مباشر مع الركيزة ، و بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح بفعل قوى (Van der Waals) أو تتفاعل كيميائيا معها^[6]. حيث تكون هذه الجسيمات إما جزيئات أو أيونات وقد تكون ذرات ، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلب ، غاز أو فراغ .

✓ حالة وسط النقل غازي أو فراغ:

يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، كما يكمن الإختلاف بين وسط الفراغ و الوسط الغازي في قيمة متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين)^[7] .

✓ حالة وسط النقل سائل :

تمتاز هذه الطريقة بسهولة إستخدامها ، و يرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب فيها ، كمثل على هذا طريقة المحلول الهلامي (Sol-Gel)^[8].

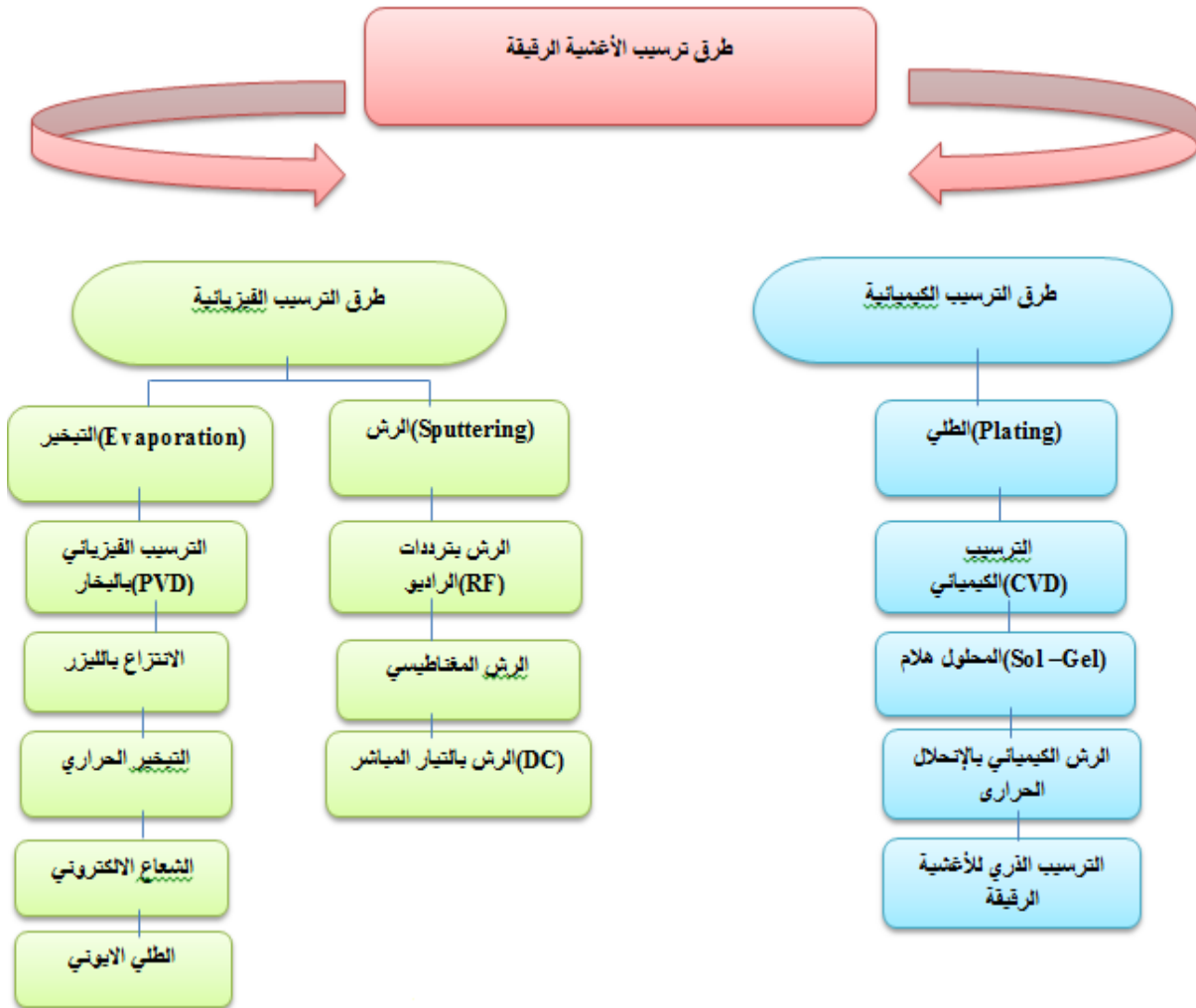
تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة حيث تُستخدم العديد من الأساليب و التقنيات لهذه الأغراض ، كما تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طرق مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة و يمكن العمل بأي طريقة .

3.II. تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة

إن التطبيقات الواسعة و المهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى إستحداث طرق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، و نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الأغشية و أصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء و تجانسها، كما أن إستخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها:

- ✓ نوع المادة المستخدمة
- ✓ مجال إستخدام الأغشية المحضرة
- ✓ كلفة التحضير

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة و غير مناسبة لمواد أخرى و بعضها تكون سهلة الإستعمال و بعضها الأخر تكون معقدة أو أقل توفراً. تصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طرق الترسيب: فيزيائية و كيميائية، الشكل (1.II) يوضح مخططاً لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة



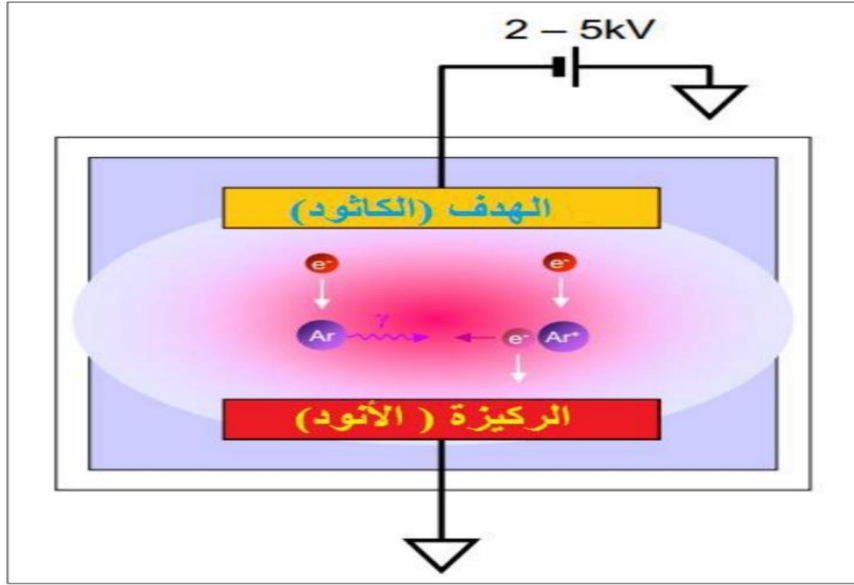
الشكل (1.II) : مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [9].

1.3.II الطرائق الفيزيائية

يمكن استخدام طرق فيزيائية لترسيب مجموعة من المواد بما في ذلك الأكاسيد الناقلة الشفافة و توجد عدة طرق نذكر منها [10]:

1.3.II.1 الترذيذ (Sputtering):

من مميزات هذه الطريقة إن الأغشية المحضرة تكون شديدة الإلتصاق بال قاعدة كما يمكن الحصول على أغشية رقيقة ذات مساحات أكبر و أكثر تجانسا [11]. كما هو موضح في الشكل (2.II).



الشكل (2.II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيذ (D.C. Sputtering). [12]

2.1.3.II التبخر الحراري في الفراغ (Thermal Vacuum Evaporation):

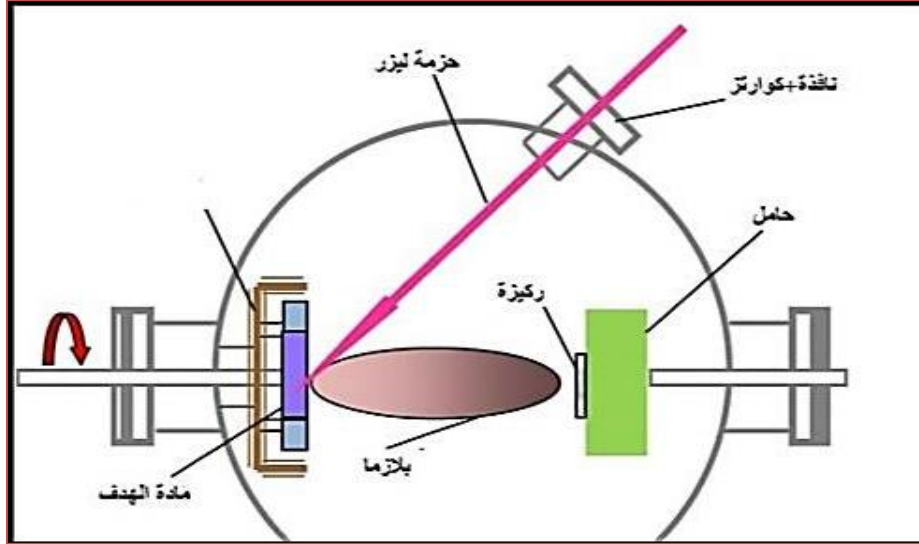
تعد هذه الطريقة من الطرائق المناسبة التي يمكن بواسطتها الحصول على خصائص جيدة للغشاء المتكون، تحضر الأغشية في هذه الطريقة بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض (Boat) و تحت ضغط منخفض جدا [13,14]. كما هو موضح في الشكل (3.II).



الشكل (3.II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير (Evaporation). [12]

3.1.3.II الإقتلاع بالليزر:

من مميزات هذه الطريقة إن الأغشية المحضرة تكون شديدة الإلتصاق بالقاعدة و أكثر تجانسا و ذلك بإخراج كمية من مادة الهدف عموديا على سطحه لتشكل سحابة من المادة المقطعة التي ستترسب على الركيزة الساخنة الموضوعة على التوازي مع الهدف^[15]. كما هو موضح في الشكل (4.II)



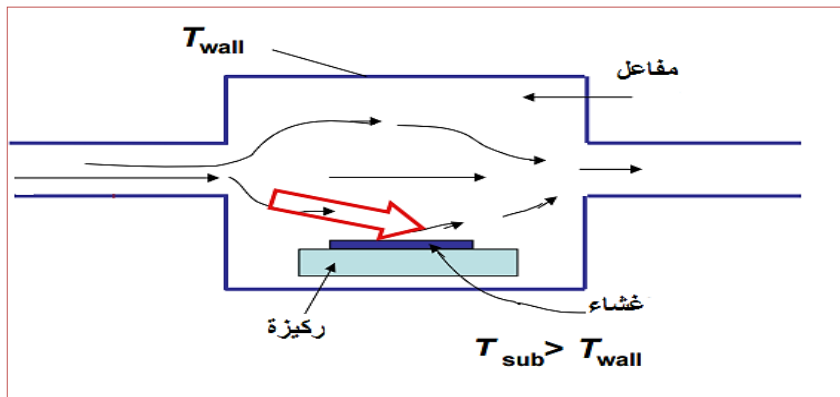
الشكل (4.II): رسم توضيحي لتقنية الإقتلاع بالليزر^[16].

2.3.II الطرق الكيميائية:

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

1.2.3.II ترسيب الكيميائي للبخار (C.V.D):

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن و أشباه النواقل و العوازل و ذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير (Volatile Compound) ؛ على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، و ينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاء رقيقا^[17].



الشكل (5.II): رسم يوضح ترسيب الكيميائي للبخار للأغشية الرقيقة^[12].

II.2.3.2 تقنية الرش الإنحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis) :

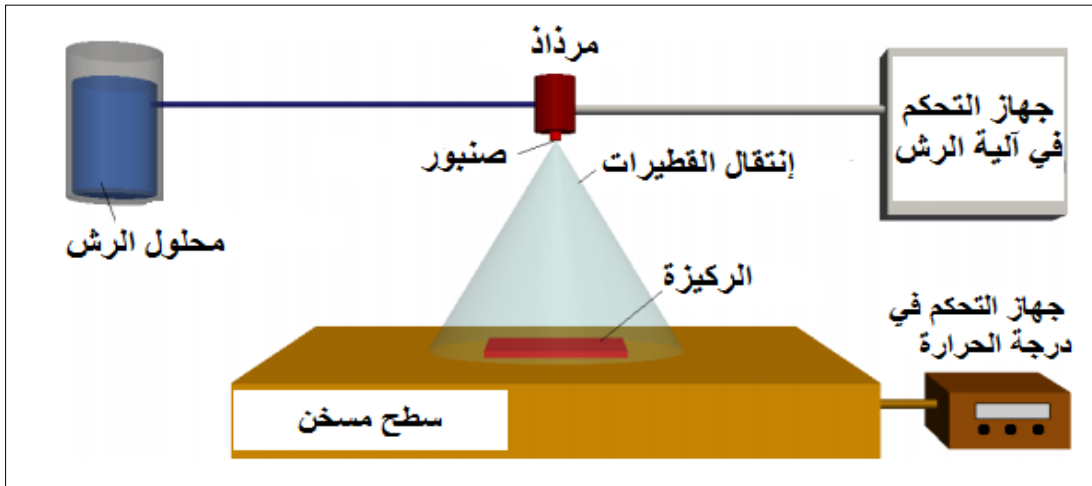
و هي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي و تعتبر من الطرق المهمة و المعتمدة في تحضير الأغشية الرقيقة و خاصة في التطبيقات التكنولوجية، و تمتاز هذه الطريقة عن الطرق الأخرى بأنها اقتصادية لقلة تكاليفها و بساطة الأجهزة المستخدمة و يمكن تحضير أغشية بمساحات أكبر مما توفره الطرق الأخرى و إن الطبقات المحضرة لها إستقراره عالية في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن و تحضر بهذه التقنية أغشية لمركبات ذات درجات إنصهار عالية قد يصعب تحضيرها بالطرق الأخرى كما يمكن تحضيرها من مزج مادتين أو أكثر لها درجات إنصهار مختلفة [18]. و لقد تم تحضير الأغشية الرقيقة للكبريتيدات و السيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة، و أول من إستخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger & Hotle) و ذلك عام(1959) حيث عمدا إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم بإستخدامه سطحاً انتقائياً [19]. تتلخص تقنية (CSP) بكون القطرات الدقيقة من المحلول الحاوي على العناصر المهمة للمركب تكون على شكل أملاح مذابة تتحلل على قاعدة مسخنة الى درجة التحلل الكيميائي للمادة بإستخدام غاز معين ليبدأ التحلل الكيميائي الحراري على القاعدة [19,20].

إن تقنية التحلل الكيميائي الحراري تهدف إلى تحضير الأغشية الرقيقة حيث تعتمد هذه التقنية على رش المادة المراد ترسيبها بشكل غشاء على قواعد ساخنة (تحت درجة حرارة معينة) و ذلك حسب نوع المادة المستخدمة ، فيحدث تفاعل كيميائي حراري بين ذرات المادة و القاعدة الساخنة ، و كنتيجة لهذا التفاعل يتشكل الغشاء الرقيق [21].

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

تتم عملية الترسيب وفق الخطوات الآتية :

- ✓ إنحلال القطرات الأولى للمحلول .
- ✓ إنتقال القطيرات في الهواء.
- ✓ ترسب و تحلل القطيرات على الركيزة للإنتلاق في عملية نمو و تطور الغشاء الرقيق.



الشكل (II.6) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري [22].

و تمتاز هذه التقنية بعدة إيجابيات تتلخص فيما يأتي:

- ✓ تقنية اقتصادية و ذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة و غير مكلفة.
 - ✓ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقاة من حيث الخواص البلورية ، البصرية و الكهربائية و ذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.
 - ✓ يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات إتصاقه جيدة و إستقراره عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن .
 - ✓ يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الإنصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى.
- أما عيوب هذه التقنية فهي:

- ✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط ، أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو بإستخدام السبائك.
- خلال السنوات الأخيرة لاقت تقنيات الترسيب المختلفة إهتماما كبيرا ، و يعود ذلك في الأساس إلى الميزات العملية على المواد المصمتة (Bulk) ، مرونة المعالجة و الأخذ بعين الإعتبار التكلفة كذلك [23]. إن ترسيب الأغشية يعتمد على إستخدام طرق عديدة منها الفيزيائية و الكيميائية . يعتبر الإنحلال الحراري التقنية التي تستخدم مصدرا سائلا لترسيب الأغشية الرقيقة .

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

- ✓ تمكن من الترسيب و طلاء الركائز ذات التركيبة المعقدة.
 - ✓ عملية الترسيب تكون موحدة نسبيا و ذات جودة عالية.
 - ✓ لا تحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة أثناء عملية الرش.
 - ✓ يتم إستخدام تقنية الرش بالإنحلال الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة على الزجاج [24].
- على سبيل المثال : ترسيب أغشية أكسيد القصدير (SnO_2) و التي تستعمل كمتحسسات للغاز [25] ، ترسيب أغشية (YSZ) في تطبيقات الخلايا الشمسية [26] ، أنودات أيونات الليثيوم [27] ، الأجهزة البصرية و الإلكترونية [22].

4.II. معايير إختيار تقنية الترسيب المناسبة

إعتمدت الدراسة في الآونة الأخيرة بشكل واسع على إستخدام التقنيات المختلفة لترسيب أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ، فألية النمو و التطور تلعب دورا مهما في التأثير على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة ، و ذلك لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين لا يقدم نفس النتائج و عادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية. و يعود ذلك حقيقة إلى كون الخصائص الكهربائية و الضوئية لهذه الأغشية الرقيقة يعتمد بشكل كبير على البنية و التشكل و كذلك طبيعة الشوائب الموجودة. و هو ما يعني أنه يجب إجراء دراسة شاملة و مفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية و تقنيات الترسيب المختلفة فتتواجد العديد من التقنيات التي تساهم في نمو الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة [28].

5.II. طرق معاينة الأغشية الرقيقة :

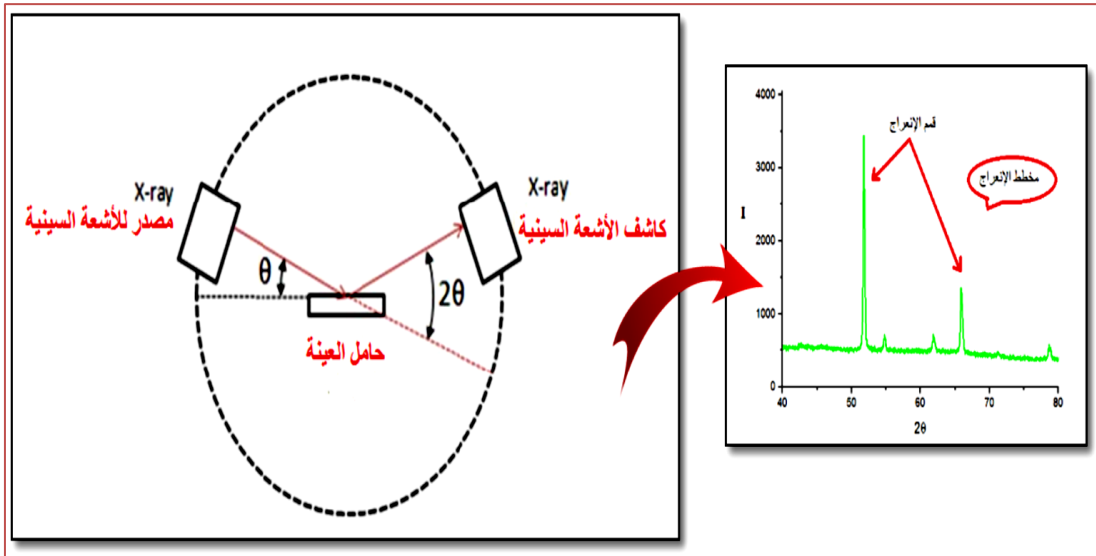
يعد إختيار التقنية المناسبة لتحضير الأغشية الرقيقة عملاً أساسياً في صناعة و تكوين أغشية رقيقة ، دقيقة و مثالية، كما تعتبر طرق معاينة هذه الأغشية أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الطبقات الرقيقة كتحديد الخصائص البنيوية و الضوئية ، و كذلك الكهربائية، نذكر من هذه الطرق جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) ،جهاز قياس المقاومة (المقاومة) ذو النقاط الأربعة، جهاز الأشعة السينية (XRD)..... إلخ. و التي ستقوم عليها دراستنا الحالية.

1.5.II. الخصائص البنيوية:

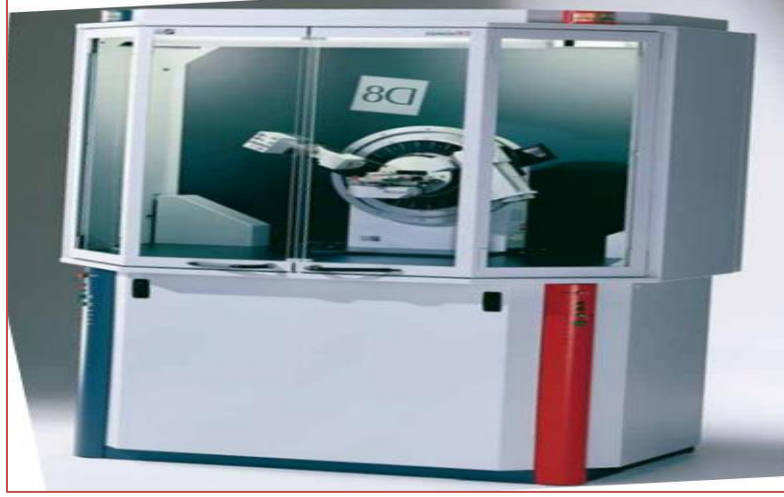
تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، و ذلك لمساهمتها الكبيرة في تحديد بصمتها من طبيعة و نظم رصها و نوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء ، كما تساعد دراسة الخواص البنيوية على تفسير العديد من النتائج المتباينة للأغشية تبعاً لتغير ظروف التحضير و نوع و نسب المواد المضافة للتطعيم و غيرها من المؤثرات الأخرى^[30]. يتم تعيين التركيب البنائي للمادة المتبلورة بعدة أجهزة منها طاقة الأشعة السينية المشتتة (EDX)، و إنعراج الأشعة السينية.

1.1.5.II. إنعراج الأشعة السينية:

تعد (95%) من المواد الصلبة عبارة عن بلورات ، فعند تفاعل الأشعة السينية (XRD) مع المادة نحصل على نمط إنعراج ، هذا النمط يمثل بصمة مميزة للمادة البلورية النقية. إن سهولة الوصول إلى إنعراج الأشعة السينية تجعلها طريقة مفيدة من أجل معرفة الطور و تحديد بنية الشبكة البلورية ، كما أنها تقنية صالحة للمواد الصلبة أو الطبقات الرقيقة المرسبة على ركائز، و تقدم لنا الطيف الناتج للمادة المدروسة و الشكل (7.II) يظهر إنعراج الأشعة السينية (XRD) و من الطيف نستخلص مجموعة من الخصائص (كتوابت الشبكة ، إتجاهات نمو الطبقات ، تمثيل الطور و القد الحبيبي ، المواضع المختلفة لقمم إتجاهات العينة)^[31].



الشكل (7.II): رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية (XRD) و الطيف الناتج للمادة^[32].



الشكل (8.II): جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD) [33].

2.1.5.II قانون براغ:

تتأثر الشبكة البلورية التي تكون فيها الجزيئات أو الذرات متباعدة بانتظام بسقوط الأشعة عليها، و تعاني الأشعة الساقطة حيودًا عن مسارها نتيجة لتفاعلها مع المادة. و قد تمكن العالم براغ من إستنتاج قانونه الذي ينص على إن فرق المسار للأشعة الساقطة و المنعكسة مساوٍ لطول موجة واحدة أو عدد كامل من الأطوال الموجية [30]. كما يوضح الشكل (9.II) رسم تخطيطي لعائلة المستويات البلورية في شروط براغ

يعطى قانون براغ بالعبرة التالية [30]:

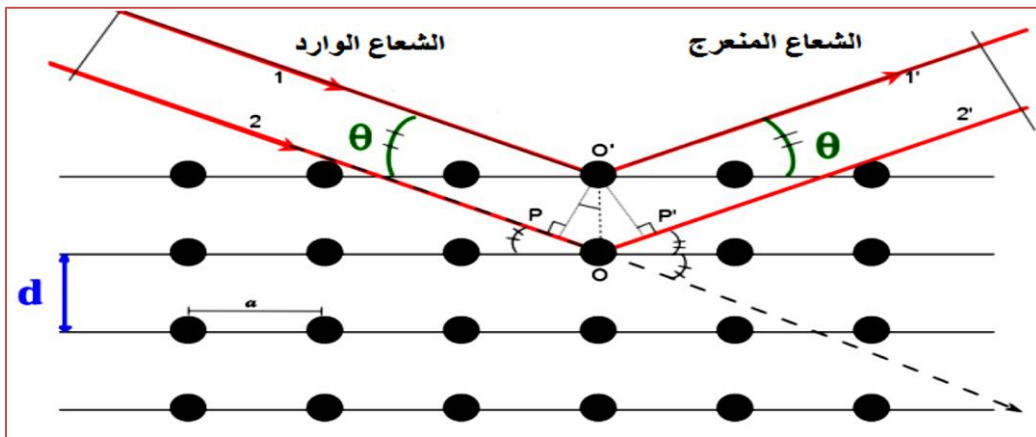
$$(1. II) \quad n\lambda = 2d_{hkl}\sin \theta$$

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

θ : زاوية إنعراج الأشعة السينية.

d_{hkl} : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.

n : عدد طبيعي و يمثل رتبة الحيود.



الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ [34].

إن الشرط الأساسي لحدوث إنعكاس براغ هو تحقيق المتباينة $(\lambda \leq 2d_{hkl})$ ، من خلال المعادلة (1.II) حيث يكون (λ) أصغر أو يساوي ضعف المسافة البينية (d_{hkl}) بين مستويين متتاليين في الشبكة البلورية^[30] من خلال معرفة إنحراف الأشعة السينية يمكننا إستخراج عدة ثوابت بنيوية منها:

3.1.5.II. القد الحبيبي :

إن القد (الحجم) الحبيبي D للأغشية و الذي يتعلق بكل من الخواص البنيوية و الميكانيكية للمادة. و يعبر عنه بإستخدام قانون شيرر (Scherrer) التالية^[32]:

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

حيث:

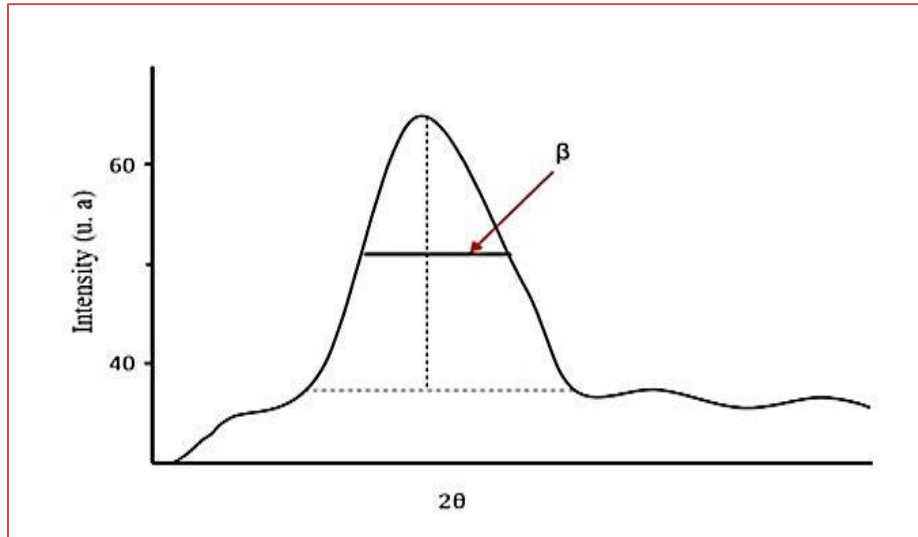
D: القد الحبيبي.

λ : الطول الموجي لأشعة السينية المستعملة ($\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$).

k: ثابت قيمته 0.9.

β : قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة (FWHM).

و الشكل (10.II) يوضح كيفية تحديد عرض عند منتصف أعلى القمة β .



الشكل(10.II): طريقة تحديد عرض منتصف القمة β ^[3].

4.1.5.II. ثوابت الشبكة :

تعد معرفة ثوابت الشبكة أمراً مهماً، و ذلك لمعرفة و تفسير العديد من الخصائص الفيزيائية للمادة ، كما يمتلك المركب (SnO_2) النقي و المطعم بالنحاس (Cu) قيد الدراسة بنية رباعية معينة. يمكن حساب ثابت الشبكة له من خلال طيف (XRD). بإستخدام العلاقة التالية^[35]:

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

a, c : يمثلان ثوابت الشبكة.

h, k, l : قرائن ميلر.

d_{hkl} : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.

II.2.5. الخصائص الضوئية:

تساهم دراسة التحليل الطيفي للخواص الضوئية للأغشية الرقيقة في تحديد عدد كبير من الثوابت البصرية المميزة لها كالنفاذية ، الإنعكاسية و الإمتصاصية و غيرها و هذا من خلال دراسة أطيف الإمتصاص للأشعة فوق بنفسجية المرئية (UV-VIS). كما إن الجهاز الطيفي للأشعة فوق بنفسجية المرئية (UV-VIS) يتضمن قياسات كل من الإمتصاص و الإنعكاس و النفاذية و ذلك في مجالات الأشعة فوق بنفسجية و المرئية و تحت الحمراء القريبة. يعتبر مقدار الأشعة فوق بنفسجية المرئية مقياسا لشدة شعاع ضوئي بعد مروره خلال العينة أو بعد إنعكاسه من على سطحها. فهذه التقنية لا تقدم فقط معلومات حول مختلف الروابط و لكنها مهمة في تحديد الفاصل الطاقى و الذي تكمن أهميته في تحديد التصرف الذي تبديه الناقلية في أشباه النواقل، كما يمكننا الحصول على منحني الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي (λ)، و إنطلاقا من قيم الإمتصاصية يتم حساب معامل الإمتصاص (α) بالعلاقة التالية :

$$(4. II) \quad \alpha = 2.303 \frac{A}{L}$$

A: الإمتصاصية.

L: طول مسار الضوء العابر للعينة (cm).

يتم إستخدام البيانات و المعطيات الطيفية للأشعة فوق بنفسجية المرئية (UV-VIS) بهدف تحديد الفاصل الطاقى الضوئي (الفاصل الممنوع بين عصابة التكافؤ و عصابة النقل) و في حال ما تعددت الأكاسيد المعدنية شبه ناقلة يمكن الإستعانة بعلاقة (Tauc) كالاتي^[36]:

$$(5. II) \quad \alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

α : معامل الإمتصاص .

E_g : الفاصل الطاقى.

$h\nu$: طاقة الفوتون الوارد.

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



الشكل(11.II): المطيافية فوق بنفسجية المرئية (UV-VIS)^[37].

1.2.5.II. تحديد السمك :

من أجل حساب قيمة السمك للأغشية الرقيقة المحضرة لأكسيد القصدير غير مطعم و المطعم بالنحاس (Cu)، يمكن تحديده باستخدام جهاز الحاسوب من خلال البرنامج (Hebal Optic) إنطلاقاً من قيم النفاذية المحسوبة مسبقاً.

2.2.5.II. تحديد طاقة أوريباخ :

تعد طاقة أوريباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة ، و بموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أوريباخ و معامل الإمتصاص يعبر عنها بالعلاقة التالية^[38]:

$$(6.II) \quad \alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{hv}{E_u}\right)}$$

كما يمكن أيضاً كتابتها بالعلاقة التالية:

$$(7.II) \quad Ln\alpha = Ln\alpha_0 + \left(\frac{hv}{E_u}\right)$$

E_u : طاقة أوريباخ.

α_0 : معامل الإمتصاص الذي من أجله تكون قيمة الإمتصاص دنياً.

المعادلة (7.II) تمثل معادلة خط مستقيم إذن إذا رسمنا $Ln\alpha$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) فإن مقلوب الميل يمثل طاقة أوريباخ E_u .

3.5.II الخصائص الكهربائية:

ستقوم دراسة الخصائص الكهربائية للأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) النقي و المطعم بالنحاس (Cu) عن طريق قياس المقاومة و المقاومة السطحية من خلال تقنية النقاط الأربعة (تقنية فان دار باو).

1.3.5.II قياس المقاومة:

إن الناقلية الكهربائية σ و التي يُعبر مقلوبها عن المقاومة ρ ، هي خاصية أساسية للمادة. المقاومة ρ يمكن قياسها ببساطة و بشكل مباشر في حالة عينة موحدة الخواص بالنظر للمعادلة (8.II) يمكن التعبير عنها في الحد الخاص بالحقل الكهربائي (E) و كثافة التيار (J) أو طول العينة (L) ، عبر مقطع مساحته (A) ، تياره الكهربائي (I) و جهده (V) [39].

$$(8.II) \quad \rho = \frac{E}{J} = \frac{VA}{IL}$$

E : الحقل الكهربائي (V/cm) .

J: كثافة التيار (A/cm^2).

إن المقاومة R تتعلق بأطوال أبعاد العينة و المقاومة و تعطى بالشكل التالي [39] :

$$(9.II) \quad R = \rho \left(\frac{L}{ew} \right)$$

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

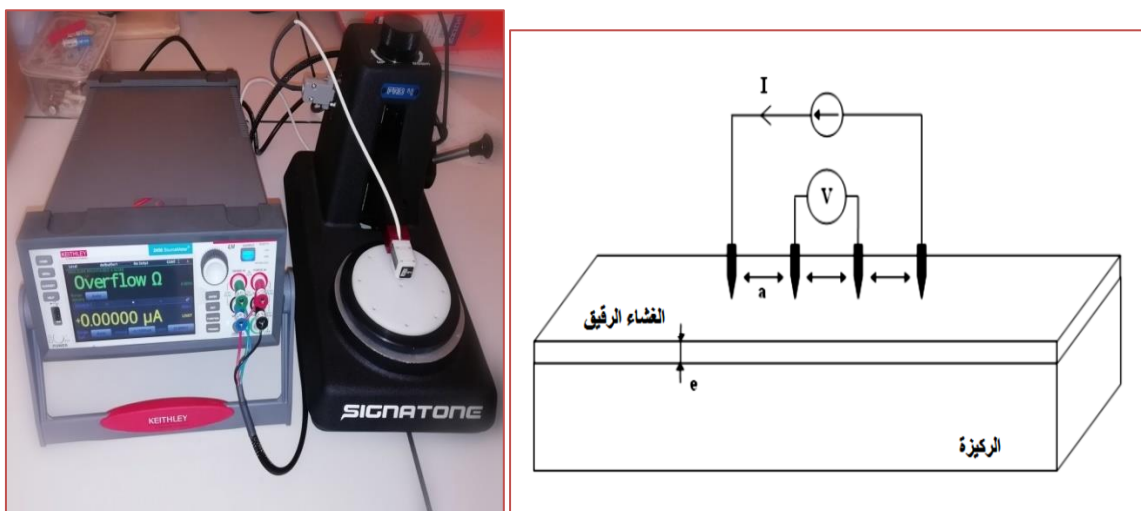
w: عرض العينة (cm) .

e : سمك العينة (cm) .

2.3.5.II تقنية المسابر الأربعة:

إن طريقة النقاط الأربعة (Four-point in- line probe) تُمكن من تقديم نتائج أكثر دقة في قياس المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة ، و في هذه التقنية يتم توفير مسبارين للتيار الكهربائي و المسبارين الآخرين للجهود . في حال ما إذا كانت المسابر متباعدة بنفس البعد (s). تعطى مقاومة السمك للأغشية الرقيقة (e) عندما يكون البعد الجانبي لانتهائي ($s \ll e$) بالنسبة لحجم العينة (بالشكل التالي [39] :

$$(10.II) \quad \rho = \frac{V\pi e}{I \ln 2}$$



الشكل (12.II): تركيبية تقنية النقاط الأربعة^[39]، و الجهاز المستعمل في القياس (Signatone).

الخلاصة :

تناولنا في هذا الفصل دراسة عامة عن الأغشية الرقيقة و أهم طرق ترسيبها الفيزيائية و الكيميائية و ذكر جملة من طرق الترسيب ، إضافة إلى ذلك تطرقنا إلى طرق معاينة الطبقات الرقيقة و هذه الطرق تعتمد عن المادة المراد دراستها كما إختصت الدراسة على أهمية الأشعة السينية ، التحليل الطيفي (UV-VIS) و نقطة المسابر الأربعة في تحديد خصائص المواد. و تطبيق هذه الطرق و تحضير العينات سيتم إدراجها في الفصل التالي.

مراجع الفصل الثاني

- [2] ن. حمروني، ع. بليلة، "الدراسة البنيوية و الضوئية و الكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس"، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة الوادي، (2017).
- [3] م. عدائكة، "دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)", مذكرة ماستر اكايمي، جامعة الوادي، (2019).
- [10] خ. قنجر اوي، أ. سليمان، "دراسة الخصائص الضوئية لأفلام SnO₂ و حساب عرض المجال المحظور للإنتقالات الإلكترونية لها"، مجلة جامعة تشرين للبحوث و الدراسات العلمية، المجلد، 36 العدد. 2014.
- [18] س. رحمانى، ج. واسع، "تحضير و دراسة طبقات أحادية و ثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2017).
- [30] ر. ص. ع. الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية Zn_xO Ni_(1-x) المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، (2011).

- [1] A.MOUSTAGHFIR، "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc"، université Blaise Pascal، p19، (novembre 2004).
- [4] 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).
- [5] O. DARANFAD، "élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure zinc préparées par spray ultrasonique"، mémoire de magister، université Mentouri Constantine، (2010).
- [6] A. Rahal، "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires"، thèse de magister، Université d'El oued، Alegria، (2013).
- [7] H. FREY and H. R. KHAN، "Handbook of thin-film technology"، Springer، Germany، P. 225-251، (2015).
- [8] S. SAKKA، "Handbook of sol-gel science and technology"، kluwer academic publishers، New York، USA، (1995).
- [9] G. Huertas، "Étude des nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme des couches minces pour micro batteries au Lithium"، Thèse Doctorat، (2006).
- [11] E. Salonen، "Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon". Physical Review، vol. 63، no. 19، P. 195، (2001)
- [12] E. Chen، "Thin Film Deposition"، Applied Physics 298r، Harvard University، (2004).
- [13] G. Hass and R. E. Thun، "Physics of thin Films"، Academic Press، New York، (1966).
- [14] A. Tribble، "Electrical Engineering Materials and Devices"، University of Iowa، (2002).
- [15] F. KHENATCHA، "Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi₂O₃ élaborées par la technique de pulvérisation chimique"، Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran، (2011).
- [16] K. MELLEDJOUN، "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).

- [17] A. E. GAHTAR, "élaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique", mémoire de magister, université d'El-Oued, (2010).
- [19] T. T. John, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha , Y. Kashiwaba and T. Abe, "Effect of variation of Indium on structural and optical properties of Indium Sulfide thin films", IEE Explore, vol. 32, no. 9, P. 155-157, (2009)
- [20] D. Franta, and B. N. Sciu, "Optical properties of NiO thin films prepared by pulsed Laser deposition technique", Journal of applied surface science, vol. 244, no. 1 , p. 426, (2005) .
- [21] S. H. Jeong , J.W. Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, "Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties", Thin solid films, 435, 78-82(2003).
- [22] G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, "Thin layers deposited by the pyrosol process", Thin Solid Films , vol. 77, no. 1–3, pp. 81–90,(1981).
- [23] A. Nakaruk and C. Sorrell, "Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: fabrication and annealing of titania thin films", Journal of Coatings Technology and Research, vol. 7, no. 5, pp. 665–676,(2010).
- [24] S. Major, A. Banerjee, and K. Chopra, " Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", Thin Solid Films, vol. 108, no. 3, pp. 333–340, (1983).
- [25] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. Di Battista, and A.Vasiliev "Peculiarities of SnO₂ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application", Sensors and Actuators B:Chemical,vol. 77, no. 1–2, pp. 244–252, (2001).
- [26] D. Perednis and L.J. Gauckler, "Solid oxide fuel cells with electrolytesprepared via spray pyrolysis" ,Solid State Ionics, vol. 166, no. 3-4, pp.229–239, (2004).
- [27] S. H. Ng, J. Wang, D. Wexler, S. Y. Chew, and H. K. Liu, "Amorphous carbon-coated silicon nanocomposites: a low-temperature synthesis via spray pyrolysis and their application as high-capacity anodes for lithium-ion batteries", The Journal of Physical Chemistry C, vol. 111,no. 29, pp. 11 131–11 138, (2007).
- [28] F. Yineb," Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Diplôme De Magister En Physique, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [29] T. Maruyama, and T. Kanagawa, "Electro-chromic Properties of Niobium Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", Journal of the Electrochemical Society, vol. 141, no. 10, PP. 2868, (1994).
- [31] P. Dhiman , " Synthesis and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor", Department Of Physics , Himachal Pradesh University, SHIMLA-171005 ,(2012).
- [32] B.D. Cullity , " Elements of X-ray Diffraction", Second Edition, Addison Wesley, London, (1978).
- [33] Bruker Advanced X-Ray Solutions," Diffraction Solutions D8Advance", Bruker AXS, (2006).

- [34] S. YAHIAOUI , " L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire de Magister , Université Mohamed Khider - Biskra ,(2014).
- [35] B. Kheira, "Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray", Univ Mohamed Kheider, Biskra(2003).
- [36] J. Tauc , "Amorphous and liquid semiconductors " ,Plenum press ,London ,N.Y,(1974).
- [37] Madison, Thermo Scientific Evolution 300 UV-Vis , Spectrophotometer Thermo Electron Scientific Instruments LLC, WI USA is ISO Certified ,(2013).
- [38] Boubrik Nacer," comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilises com couche antireflet sur les proprietes de la cellule solaire a homo-jonction", Mémoire de Magister, Universite Mouloud mammeri 'Tizi-ouzou,(2013).
- [39] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors" , Springer Science, (2010).

الفصل الثالث

العمل التجريبي و

النتائج

تمهيد:

تعتمد خصائص الطبقات الرقيقة على اختيار المواد التي تدخل في تحضيرها و على التقنيات المستعملة في ترسيبها، بالإضافة إلى الأجهزة و التقنيات الملائمة لتحديد خصائص هذه الطبقات. وعلى هذا الأساس سوف نتناول في هذا الفصل الجانب التجريبي لبحثنا حيث سنقدم وصفا مختصراً لجهاز الرش بالإنحلال الحراري المستعمل لتحضير و ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) النقي و المطعم بالنحاس (Cu) بنسب مختلفة at% (1-2-3-4-5). كما سيتم عرض نتائج المعاينة و معرفة العديد من الخصائص البنوية، الضوئية و الكهربائية (النفاذية ، الفاصل الطاقى ، ثوابت الشبكة ، الناقلية الكهربائية..... إلخ) بإستعمال عدة تجهيزات و تقنيات نذكر منها:

- ✓ جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD).
- ✓ جهاز مطيافية الأشعة فوق بنفسجية-مرئية (UV-VIS).
- ✓ جهاز المسابير الأربعة.

1.III ترسيب الأغشية بتقنية الرش بالإنحلال الحراري:

يتم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) النقي و المطعم بالنحاس (Cu) على ركائز زجاجية باستخدام منظومة الرش بالإنحلال الحراري، حيث نستعمل كلوريد القصدير ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) ذو اللون الأبيض كمصدر للقصدير، و كلوريد النحاس ($CuCl_2$) ذو اللون الأزرق المخضر كمصدر للنحاس. و تعتمد هذه الطريقة في الرش على عدة عوامل منها:

- ✓ نوع المواد الأولية.
- ✓ نوع الركيزة الزجاجية.
- ✓ زمن الترسيب.
- ✓ بعد الركيزة عن جهاز الرش.

يعتمد مبدأ ترسيب هذه الأغشية على تفاعل شوارد القصدير (Sn^{+4}) مع الأكسجين المتواجد في الهواء يليه التوضع على سطح الركيزة الزجاجية مشكلة طبقة رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) بدون تطعيم ، أما في حالة التطعيم بالنحاس تتفاعل شوارد النحاس (Cu^{+n}) و شوارد القصدير (Sn^{+4}) مع الأكسجين الموجود في الهواء معوضه بعض شوارد القصدير (Sn^{+4}) يتبعه توضع هذه الشوارد على سطح الركيزة الزجاجية لتتشكل طبقة رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالنحاس و التي بدورها تتأثر بعدة عوامل مذكورة مسبقاً.

1.1.III التركيب التجريبي لتقنية الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري:

إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقي و المطعم بالنحاس (Cu) تم إنجازه على مستوى مخبر (VTRS) بجامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي، كما إن هذا العمل تم القيام به و تحضيره بطرق و وسائل و مكونات بسيطة و غير مكلفة ، بالإضافة إلى أن كل المواد الأولية المستعملة في هذا العمل التجريبي تم أخذها من مخبر (VTRS) بالجامعة .

الشكل (1.III) يوضح التركيب التجريبي لتقنية الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري المستعمل في ترسيب الأغشية . كما أن هذا الشكل يحتوي على أهم عناصر هذا التركيب الذي سنتطرق إلى تقديم شرح موجز له فيما يلي.



الشكل (1.III): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري.

العناصر الأساسية لتركيب التجريبي و وظيفتها:

- ✓ مراقب درجة الحرارة: يعمل على الحفاظ على درجة حرارة المعتادة على الركيظة.
- ✓ مخزن المحلول: يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيظة.
- ✓ جهاز الرش: به يتم رش المحلول المخزن على الركيظة.
- ✓ حامل الركيظة: و هي عبارة عن صفيحة مسخنة بفعل جول يتم التحكم بدرجة حرارتها باستخدام مراقب درجة الحرارة المتصل بالمزدوجة الحرارية.
- ✓ محرك الرذاذ(الضاغط الهوائي): يعمل على تحويل المحلول إلى رذاذ (قطيرات ذات سمك صغير).
- ✓ البخاخة: يتم من خلالها رش الركيظة بالمحلول ويخرج على شكل حبيبات قطرها في حدود (5µm) من فوهة البخاخة.
- ✓ غرفة الترسيب : يوضع داخلها المسخن (حامل الركيظة) و البخاخة و يحافظ على حماية التفاعل أثناء الترسيب بالإضافة إلى حماية المخبري من خلال إخراج الأبخرة المتطايرة نحو الخارج.

حيث يستغرق زمن الترسيب في هذا العمل التجريبي مدة قدرت بـ (4 min) لكل شريحة.

2.1.III تحضير الأغشية الرقيقة:

1.2.1.III تحضير القواعد الزجاجية:

قمنا بإستعمال قواعد زجاجية من نوع (CAT.NO.7101 Microscopic Glass Slide) و ذات أبعاد $(76.2 \times 25.4 \times 1.1 \text{ mm}^3)$ و من الجدير بالذكر ضرورة الإنتباه عند تحضير الأغشية الرقيقة على الركائز الزجاجية (Substrates) إلى أهمية تنظيف الركائز و العمل ضمن جو معقم إن أمكن لتجنب تلوث المحلول و للتخلص من الشوائب ، أما درجة الحرارة المثلى للركيزة من أجل ترسيب أغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقية و المطعمة بالنحاس (Cu) تكون في حدود 480°C [1]. و الشكل (2.III) يوضح نوع الركائز الزجاجية المستعملة.



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

2.2.1.III تحضير المحلول للعينات النقية:

نقوم بإذابة كتلة قدرها $m=10\text{g}$ من كلوريد القصدير الثنائي (SnCl_2) في مزيج حجمه $V=100\text{ml}$ متكون من 70ml من الميثانول (CH_3OH) و 30ml من الماء المقطر (H_2O) [1]. للحصول على محلول تركيزه 0.44mol/L ، بحيث نقدر الكتلة المضافة من كلوريد القصدير الثنائي (SnCl_2) الموضحة في الشكل (3.III) بالاعتماد على العلاقة التالية :

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

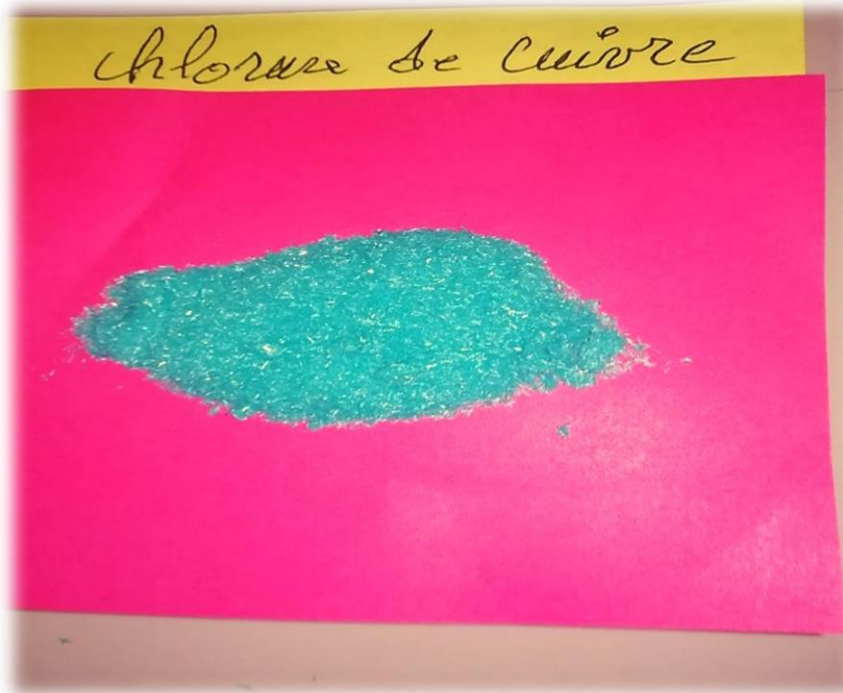
$$M_{\text{SnCl}_2} = 226\text{g/mol} \quad \text{حيث:}$$



الشكل (3.III) : مادة كلوريد القصدير (SnCl₂:2H₂O).

3.2.1.III تحضير المحلول للعينات المطعمة:

تتعد الذرات المستخدمة في تطعيم أكسيد القصدير (SnO₂) و التي من بينها الأنتيموان (Sb) و الفلور (F) و غيرها من المعادن، و التي أعطت نتائج جيدة و رفعت من جودة هذه الأكاسيد. و في هذا العمل التجريبي سوف نستعمل النحاس (Cu) في عملية التطعيم، حيث تكمن أهمية هذه العملية في معرفة مدى تأثير التطعيم بالنحاس على الخصائص الكهربائية و الضوئية و البنيوية لأكسيد القصدير و الشكل (4.III) يظهر المادة المستعملة في التطعيم.



الشكل(4.III): مادة كلوريد النحاس (CuCl₂:6H₂O).

حيث تمر عملية تحضير محلول كلوريد النحاس بمراحل التالية:

- ✓ وزن كتلة قدرها ($m_{CuCl_2} = 0.1875 \text{ g}$) من مادة كلوريد النحاس.
- ✓ اذابة الكتلة السابقة في حجم $V=10 \text{ ml}$ من الماء المقطر.
- ✓ وضع المحلول فوق خلاط مغناطيسي لضمان الذوبان التام و عدم وجود رواسب.
- ✓ نعتد في تحديد نسب التطعيم الذرية اللازمة من النحاس على العلاقة التالية:

$$(2. III) \quad \frac{n_{Cu}}{n_{Sn}} = \frac{C_{Cu} V_{Cu}}{C_{Sn} V_{Sn}} = \text{at\%}$$

حيث يتم وضع المحلولين السابقين فوق الخلاط المغناطيسي من أجل ضمان المزج و الذوبان التام للمحلولين معاً، و بعد ذلك نقوم بعملية الترسيب لشرائح أكسيد القصدير النقي و المطعم بالنحاس و الجدول (1.III) الموالي يلخص كميات المحاليل المستعملة لتشكيل الأغشية المرسبة.

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

نسب التطعيم	0 (%)	1(%)	2(%)	3(%)	4 (%)	5 (%)
حجم محلول شوارد (Sn^{+4})	5(ml)	5(ml)	5(ml)	5 (ml)	5 (ml)	5 (ml)
حجم محلول شوارد (Cu^{+2})	0 (ml)	0.2(ml)	0.4 (ml)	0.6 (ml)	0.8 (ml)	1 (ml)

2.III تحديد خصائص الأغشية المحضرة:

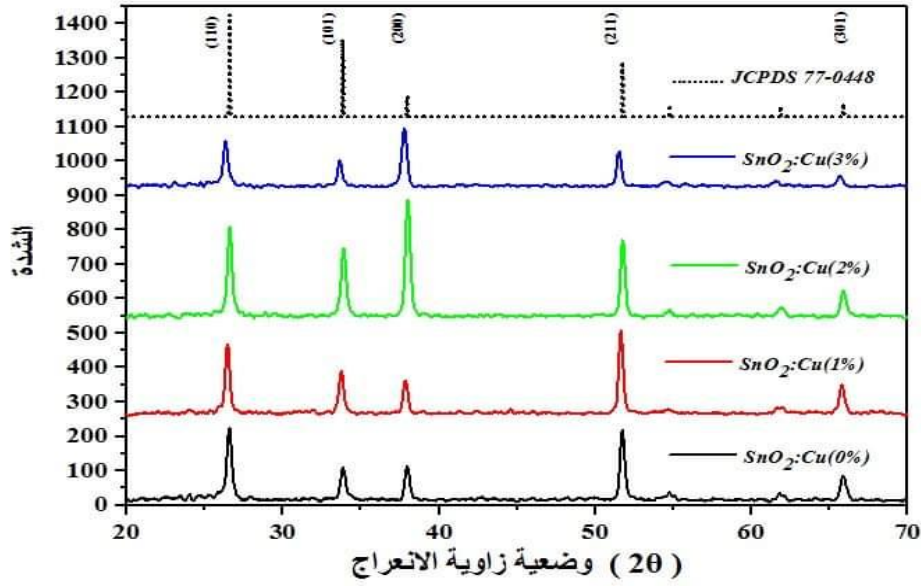
في مختبر (VTRS) إختصاراً لتنمية و تكنولوجيا الموارد الصحراوية بجامعة الشهيد حمة لخضر، قمنا بتحضير ستة شرائح من أكسيد القصدير الشريحة الأولى نقية و خمس الشرائح المتبقية مطعمة بنسب مختلفة من النحاس at% (0-1-2-3-4-5) و هذا قصد دراسة تأثير تركيز التطعيم على الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية لهذه الشرائح و سنتطرق الآن إلى تحديد خصائص هذه الأغشية و مدى تأثير التطعيم عليها.

1.2.III الخصائص البنيوية:

تتمثل الخصائص البنيوية لطبقات الرقيقة المكونة من أكسيد القصدير النقي و المطعم بنسب مختلفة من تركيز النحاس عن طريق جهاز إنعراج الأشعة السينية الذي يسمح لنا بمعرفة العديد من المقادير البنيوية مثل: ثوابت الشبكة، قد الحبيبات و غيرهما.

1.1.2.III إنعراج الأشعة السينية (XRD)

قمنا بمعالجة نتائج إنعراج الأشعة السينية لشرائح أكسيد القصدير النقي و المطعم بنسب مختلفة من النحاس باستخدام برنامج (Origin Pro 2017) لرسم و تحليل المنحنيات الموضحة في الشكل (5.III).



الشكل(5.III): طيف إنعراج الأشعة السينية لأكسيد القصدير النقي و المطعم بالنحاس (SnO₂ : Cu) .

من خلال مقارنة القمم الموجودة في المنحنيات المتحصل عليها بطيف إنعراج الأشعة السينية مع الملف المرجعي لأكسيد القصدير (JCPDS card no.77-0448) يتضح أنها متطابقان تقريبا إذن الشرائح المتحصل عليها هي أكسيد القصدير ، و تؤكد أن لها بنية روتيل رباعي و يتبلور في الزمرة الفضائية P42/mnm (number136).

من المنحنيات نلاحظ ظهور القمم التي توافق المستويات البلورية التالية: (110)، (101)، (200)، (211)، (301) مما يدل أن الشرائح المتحصل عليها متعددة التبلور، كما نلاحظ من خلال الشكل (5.III) تفاوت في أطوال القمم ، ففي الحالة النقية لشريحة أكسيد القصدير الاتجاه التفضيلي هو (110) يليه الاتجاه (211) ، أما في الحالة المطعمه بنسبة (1%) الاتجاه السائد هو (211) مع وجود قمم أخرى بشدات أقل (110)، (101)، (200)، (301) ، أما عند التطعيم بنسبة (2%) يتغير الاتجاه التفضيلي للنمو للمتجه (200) مع ظهور القمم (110)، (211) بشدات متفاوتة مع زيادة ملحوظة للقمم (101) ، و عند التطعيم بنسبة (3%) تتناقص شدات القمم (110)، (211) و باقي القمم الأخرى تنقص بنسب معتبرة و تأخذ البلورات عند التطعيم بنسبة (3%) كمتجه السائد لنمو (200) يعود هذا التغير في شدة بعض القمم إلى تأثير نسب التطعيم المختلفة بالنحاس و كذلك الشروط التجريبية.

و لتتبع كيفية التغير في الإتجاهات التفضيلية جيدا يجب علينا حساب معامل التشكل و ذلك في العنصر الموالي.

2.1.2.III عامل التشكيل T_C

يمكن وصف الاتجاه السائد لمستوى البلورة (hkl) في الأغشية متعددة التبلور بمعادلة (Joseph and Manoj)^[2].

$$(3.III) \quad T_C = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{M} \sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}$$

حيث:

$I(hkl)$: الشدة المُقاسة .

$I_0(hkl)$: الشدة في البطاقة القياسية (JCPDS 77-0448).

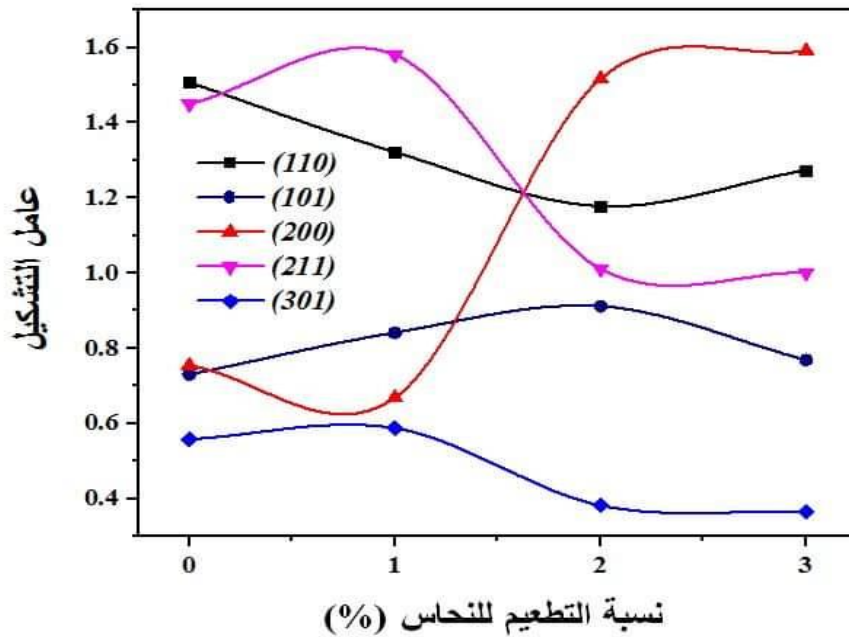
M : تمثل عدد القمم في نمط الحيود.

كما أنه إذا كانت قيم (T_c) تحقق [3]:

✓ $(T_c > 1)$: فإن أغلبية الحبيبات تتوجه نحو الاتجاه (hkl) المفضل لنمو البلورات.

✓ $(0 < T_c < 1)$: فإن هذا يشير إلى أن القليل من الحبيبات تتواجد ضمن هذا الاتجاه السائد .

و قد وجد أن قيم عامل التشكيل تتغير بتغير نسب التطعيم لطبقات المحضرة و تظهر أن الإتجاه التفضيلي بالنسبة للأغشية النقية من أكسيد القصدير هما (110) ، (211) أما بالنسبة للأغشية أكسيد القصدير المطعمة بالنحاس بنسبة $(1at\%)$ الإتجاه التفضيلي يكون (211) أما بالنسبة للأغشية أكسيد القصدير المطعمة بالنحاس بنسب $(2-3at\%)$ الإتجاه التفضيلي هو (200) كما يوضح الشكل (6.III).



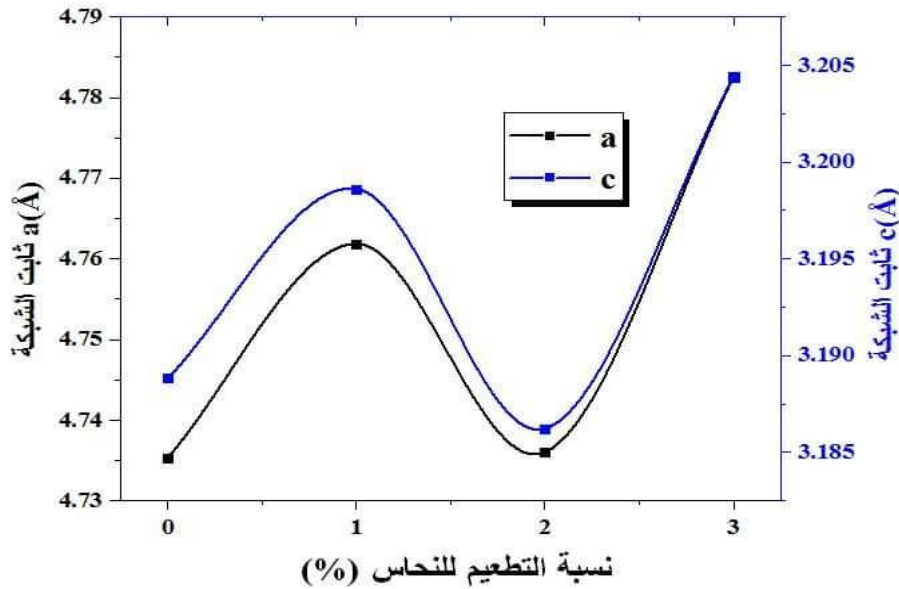
الشكل (6.III): قيم عامل التشكيل لجميع قمم الأغشية الرقيقة المطعمة بالنحاس.

3.1.2.III تحديد ثوابت الشبكة البلورية:

يتم حساب كل من ثوابت الشبكة (a) و (c) لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقي و المطعم بالنحاس (Cu) و ذلك بإستخدام العلاقة التالية :

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

بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها مع بطاقة (JCPDS) لأكسيد القصدير (SnO₂) ، نلاحظ أن كل ثوابت الشبكة (a) و (c) مقارنة للقيم النظرية (a₀=4.7391 Å) (c₀=3.1869 Å) ، حيث قيم (a) و (c) تتغير بالزيادة و النقصان كما يتضح في الشكل (7.III) و هذا ما يعني أن التطعيم بالنحاس (Cu) له تأثيرات على التركيب البلوري لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂) و يفسر هذا على أنه تم استبدال شوارد (Sn⁺⁴) بشوارد (Cu⁺²) خلال التطعيم لأن نصف قطر الأيوني لشوارد (r_{Sn⁺⁴}=0.69Å) أصغر من نصف قطر الأيوني لشوارد (r_{Cu⁺²}=0.73Å)^[4] .



الشكل (7.III): تغيرات قيم ثابتي الشبكة (a) و (c) بدلالة نسبة التطعيم .

4.1.2III تحديد قد البلورات (D) :

يعرف بقد الحبيبات (متوسط حجم البلورات) يمكن حسابه بإستعمال معادلة Debye-Scherer التي تكتب من الشكل^[5] :

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

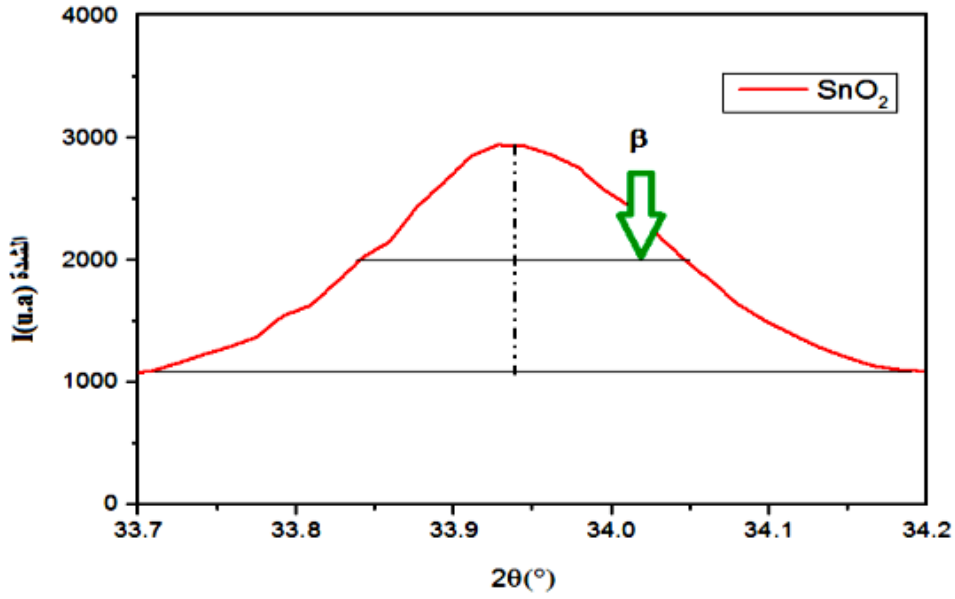
حيث:

D: القد الحبيبي.

λ: الطول الموجي لأشعة السينية المستعملة (λ = 1.540593 Å).

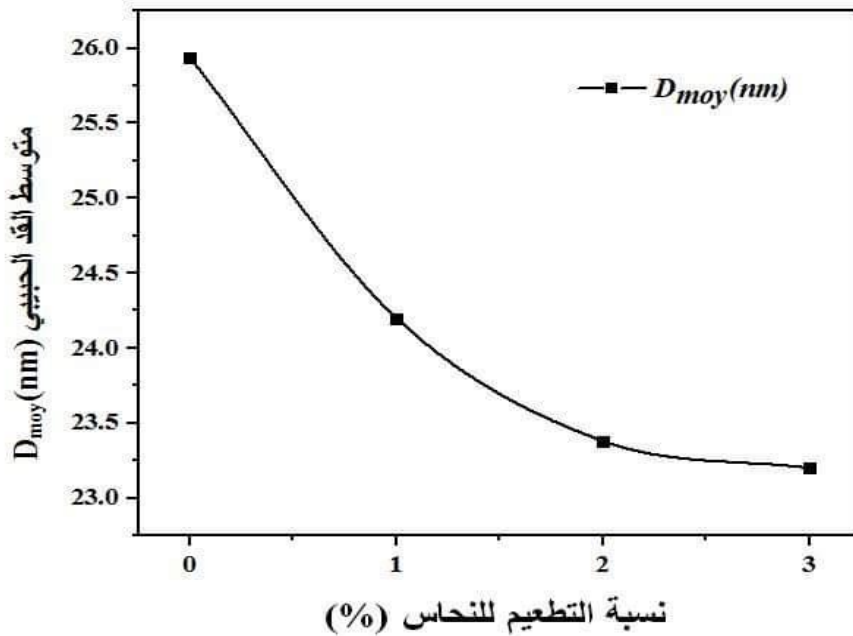
k: ثابت قيمته 0.9.

θ زاوية إنعراج الأشعة السينية و β قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة (FWHM) لكل قمة من طيف الإنعراج للعينات المدروسة؛ كما موضح في الشكل (8.III).



الشكل (8.III): تحديد قيمة β إنطلاقا من إنعراج الأشعة السينية.

أظهرت نتائج متوسط القد الحبيبي الموضح في الشكل (9.III) أن D_{moy} يتناسب عكسا مع نسب التطعيم حيث نلاحظ أن أكسيد القصدير النقي يأخذ أعلى قيمة من متوسط القد الحبيبي (26nm) ، اذ يلعب القد الحبيبي للمواد المتبلورة دورا مهما في تحديد خصائص المادة وهذا ما تفسره الزيادة في العيوب البلورية كما تظهره قيم طاقة أورباخ في الشكل (13.III).



الشكل (9.III): تغيرات قيم متوسط القد الحبيبي D_{moy} بدلالة نسب التطعيم.

يمكننا تلخيص أهم النتائج لإنعراج الأشعة السينية (XRD) كثوابت الشبكة (a) و (c) ، قد الحبيبات و قيم (FWHM) و غيرها من الثوابت في الجدول التالي (2.III)

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

D_{moy}	D(nm)	$\beta(^{\circ})$	c(Å)	a(Å)	(hkl)	2 $\theta(^{\circ})$	العينة
25.94	28.9	0.282	3.1888258	4.735315	(110)	26.612	SnO ₂ النقي
	29.3	0.283			(101)	33.878	
	19.5	0.432			(200)	38.007	
	27.7	0.319			(211)	51.735	
	24.3	0.389			(301)	65.862	
24.2	23.5	0.347	3.198599	4.761851	(110)	26.461	SnO ₂ :Cu المطعم بـ (1%)
	22.7	0.366			(101)	33.744	
	24.5	0.343			(200)	37.851	
	26.4	0.334			(211)	51.642	
	23.9	0.395			(301)	65.791	
23.38	22.7	0.36	3.186224	4.736014	(110)	26.608	SnO ₂ :Cu المطعم بـ (2%)
	21.5	0.387			(101)	33.896	
	22.8	0.369			(200)	38.006	
	26	0.339			(211)	51.763	
	23.9	0.396			(301)	65.894	
23.2	20.3	0.402	3.204420	4.782445	(110)	26.345	SnO ₂ :Cu المطعم بـ (3%)
	24.4	0.34			(101)	33.654	
	21.3	0.394			(200)	37.782	
	25.4	0.347			(211)	51.521	
	24.6	0.384			(301)	65.655	

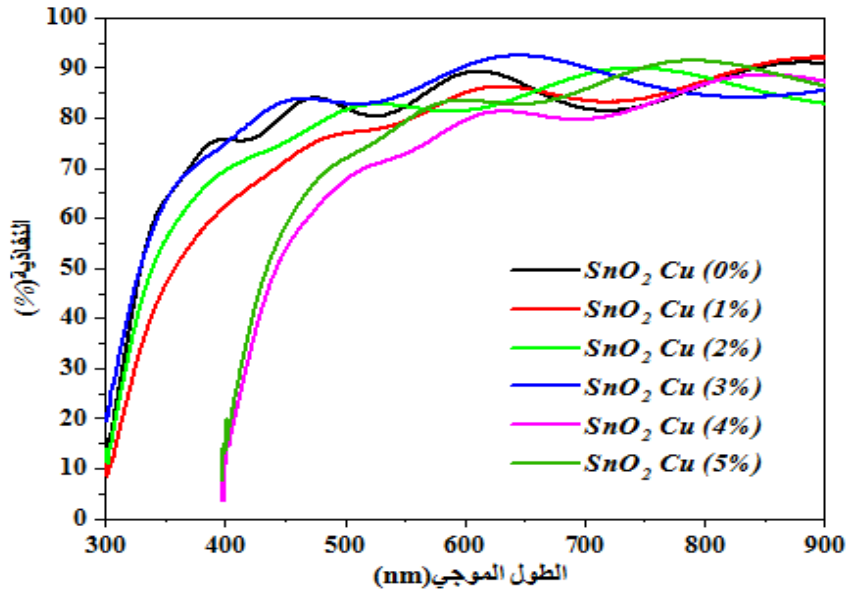
2.2.III الخصائص الضوئية:

تعتمد دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية-مرئية، حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصائص بإعطاء فكرة عن التطبيقات المتاحة لهذه الأغشية. ومن هذه الخصائص النفاذية، الفاصل الطاقى وتحديد سمك العينة...إلخ.

1.2.2.III النفاذية (Transmittance)

يمثل الشكل (10.III) منحنيات تغير أطيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO₂) و المطعم بالنحاس (Cu) بنسب مختلفة بدلالة الطول الموجي في المجال (300-900 nm)، حيث تبين النتائج المتحصل عليها أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية، كما توضح النتائج أن النفاذية تأخذ أقل قيمة لها في طيف الأطوال فوق البنفسجية في المجال (300-400 nm)، حيث نلاحظ أن أكسيد

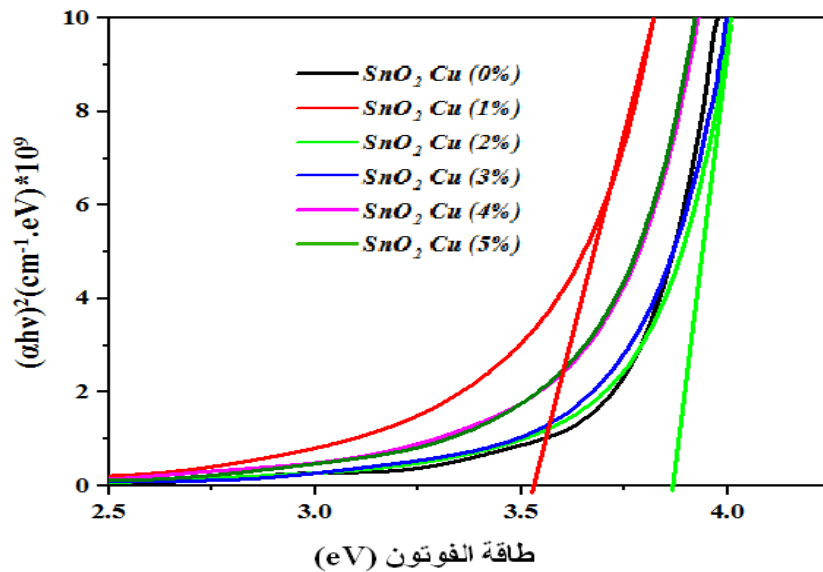
القصدير النقي و المطعم يمتلك نفاذية عالية محصورة بين [80-92%] في المجال المرئي أما عند الطول الموجي (550nm) النفاذية تكون متغيرة وتتماشى مع التغير في سُمك الأغشية



الشكل (10.III):يمثل أطيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂:Cu).

2.2.2.III الفاصل الطاقي E_g

يعرف الفاصل الطاقي بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، و يتم حساب هذه طاقة للانتقالات المسموحة للأغشية المحضرة إنطلاقاً من رسم منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) ثم نرسم المماس للجزء المستقيم من المنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون (hv) عند النقطة $(\alpha hv)^2 = 0$ فتمثل نقطة التقاطع هذه قيمة الفاصل الطاقي (E_g)^[6]. الشكل (11.III) يوضح منحنيات الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم بالنحاس.



الشكل (11.III): منحنيات الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂:Cu).

بعد إسناد المماس لكل منحنيات الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂:Cu) نتحصل على قيم الفاصل الطاقى الموضحة في الجدول (3.III) .

الجدول(3.III): قيم الفاصل الطاقى.

الفاصل الطاقى E _g (eV)	نسبة SnO ₂ :Cu (%)
3.754	0
3.528	1
3.774	2
3.732	3
3.705	4
3.703	5

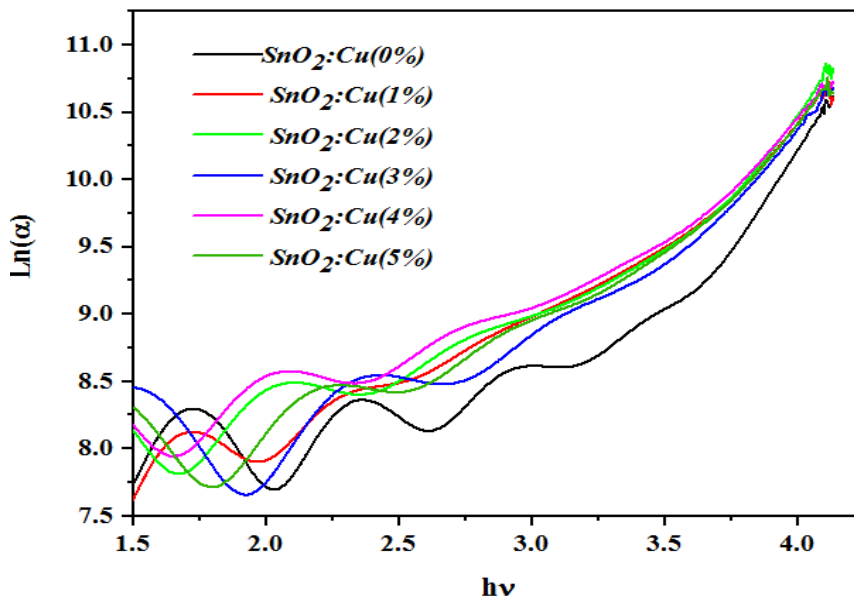
من خلال طيف النفاذية لأكسيد القصدير النقي يظهر فاصل طاقى قيمته (3.754 eV)، أما الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالنحاس بنسب مختلفة تظهر تذبذبا في قيم الفاصل الطاقى نتيجة إستبدال شوارد القصدير بشوارد النحاس هذه الأخيرة توفر لنا روابط حرة تولد لنا فجوات التي بدورها تساهم في تشكيل مستويات طاقيّة بجوار عصابة التكافؤ.

3.2.2.III طاقة أورباخ E_u

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة و تتعلق بطيف الامتصاص وفق العلاقة [7]:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{hv}{E_u}} \quad (6.III)$$

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u) من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية ln(α) بدلالة طاقة الفوتون (hv) حيث الميل يمثل مقلوب طاقة أورباخ. الشكل (12.III) يوضح منحنيات طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂:Cu).

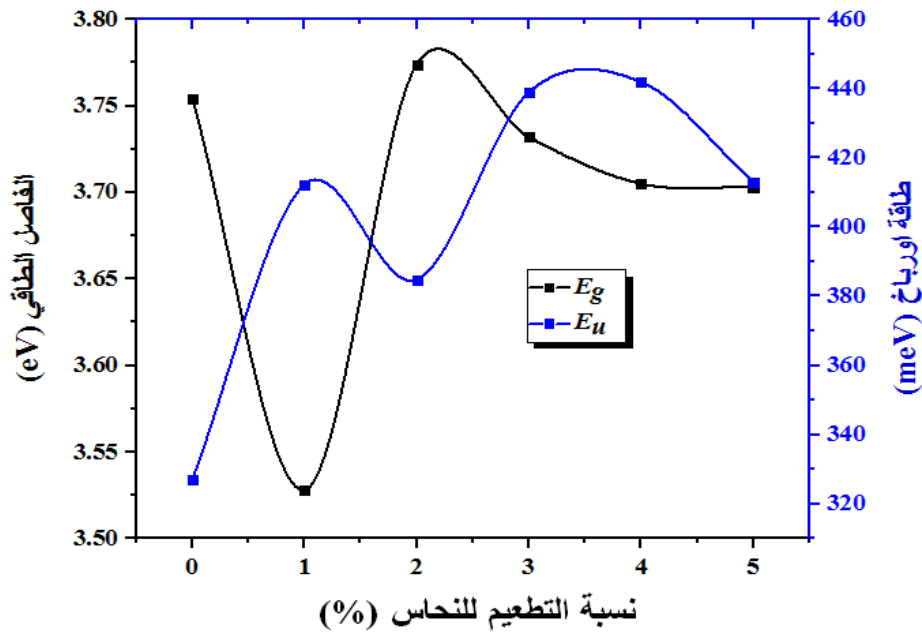


الشكل (12.III): منحنيات طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂:Cu).

كما يظهر الجدول (4.III) قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالنحاس بنسب (5- 0at %) و يتضح أن طاقة أورباخ تزداد بتزايد نسبة التطعيم (0-1 at %) ثم تنقص عند النسبة (2 at %) لتعود بعدها للزيادة و هذا يتماشى عكسيا مع الفاصل الطاقى كما يبينه الشكل (13.III) و هذا نتيجة وجود العيوب البلورية.

الجدول(4.III):قيم طاقة أورباخ.

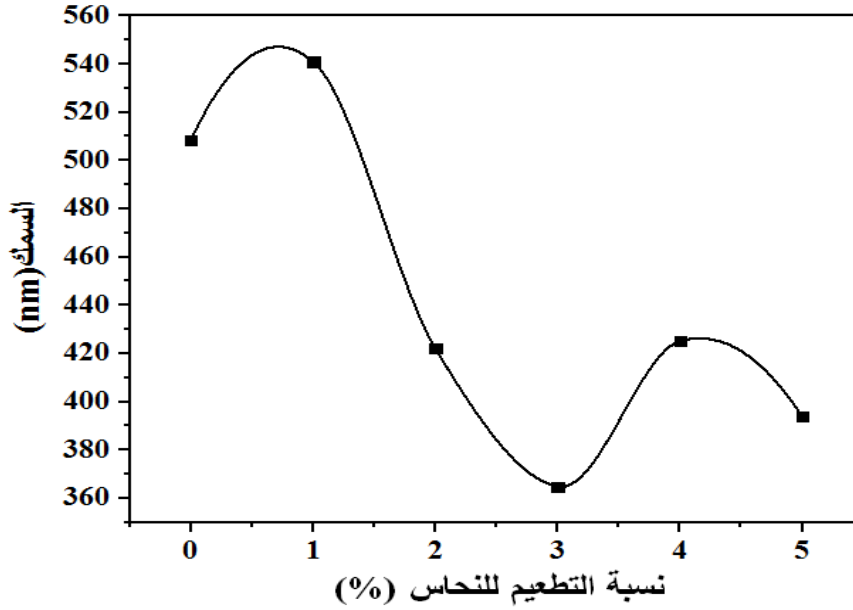
طاقة أورباخ E_u (meV)	نسبة $SnO_2:Cu$ (%)
327.1	0
412.2	1
384.8	2
438.9	3
441.9	4
413	5



الشكل(13.III): منحى تغيرات كل من الفاصل الطاقى و طاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم لأغشية $(SnO_2:Cu)$.

4.2.2.III تحديد السُمك

هناك عدة طرق وتقنيات لتحديد السُمك ولقد استعملنا برنامج محاكاة (Hebal Optics) لتحديد سُمك الأغشية المحضرة انطلاقاً من قيم النفاذية لكل عينة، حيث يعبر كلا من الشكل (14.III) و الجدول (5.III) على تغيرات سُمك العينة بدلالة نسب التطعيم.



الشكل (14.III): منحنى مقارنة تغيرات السمك لأغشية أكسيد القصدير بدلالة نسب التطعيم.

حيث أظهرت النتائج أن سُمك الأغشية الرقيقة المحضرة يتراوح بين (364.818-540.934) nm و أن أعلى قيمة للسُمك تكون عند النسبة (1 at %) مقارنة مع باقي النسب.

الجدول (5.III): قيم سُمك الأغشية لمختلف العينات المحضرة.

السُمك (nm)	النسبة SnO ₂ :Cu (%)
508.533	0
540.934	1
422.015	2
364.818	3
425.102	4
393.881	5

3.2.III الخصائص الكهربائية:

تحظى الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير النقي و المطعم بإهتمام كبير من طرف العلماء و الباحثين و ذلك لما تحمله من خصائص كهربائية جيدة، و كثرة إستعمالها في العديد من التطبيقات و التكنولوجيا الحديثة كالخلايا الشمسية، متحسسات الغازية و غيرها. و من بين هذه الخصائص الناقلية الكهربائية، المقاومة الكهربائية.

1.3.2.III المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية

تم قياس قيم المقاومة السطحية R_s بتقنية المسابر الأربعة انطلاقاً من قياسات التيار الكهربائي و فرق الجهد لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO₂) و المطعم بالنحاس (Cu) بنسب مختلفة. حيث تعتبر الناقلية

الكهربائية أحد أهم الخصائص الكهربائية ، و يمكن التعبير عنها انطلاقا من قيم المقاومة السطحية (R_s) و السمك (e) وفق العلاقة (7.III)

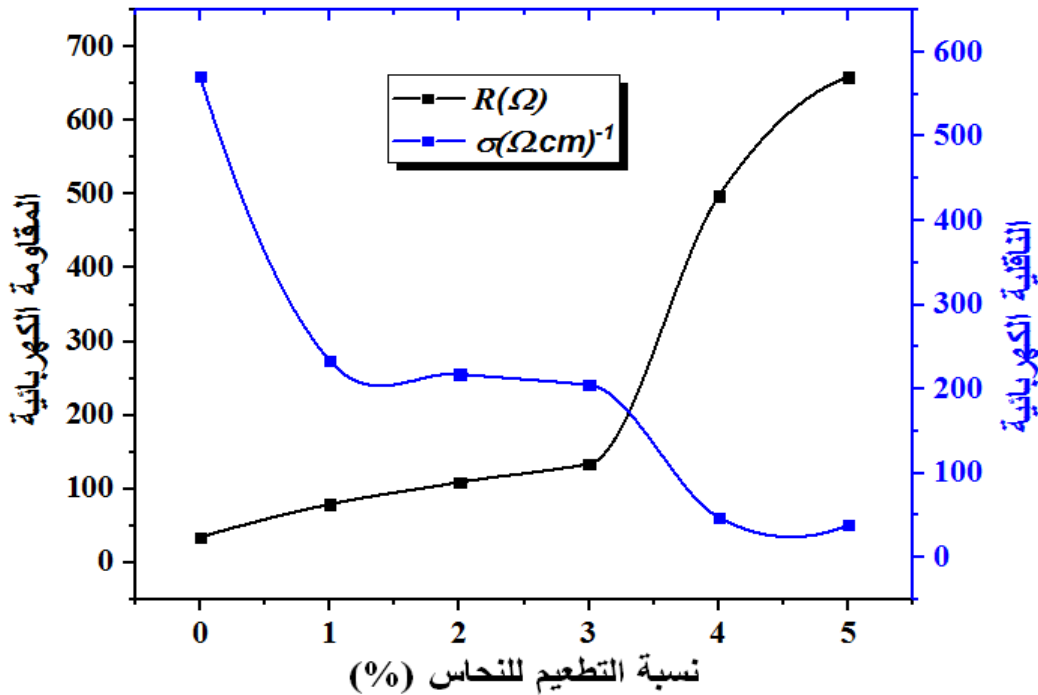
$$(7.III) \quad \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{eR_s}$$

و الجدول (6.III) يوضح النتائج المتحصل عليها

الجدول (6.III) : ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات المقاومة السطحية و الناقلية بتقنية النقاط الأربعة.

[8] 2017		هذا العمل		
الناقلية $(\text{cm. } \Omega)^{-1}$	المقاومة $R_s(\Omega)$	الناقلية $(\text{cm. } \Omega)^{-1}$	المقاومة $R_s(\Omega)$	نسب التطعيم %
179.870	159.276	570.975	34.44	0
117.098	383.817	233.415	79.2	1
147.802	310.329	217.592	108.9	2
		204.711	133.9	3
		47.274	497.6	4
		38.531	658.9	5

الشكل (15.III) يبين تغيرات قيم كل من الناقلية الكهربائية (σ) و المقاومة السطحية (R_s) بدلالة نسب التطعيم بالنحاس (Cu) لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) حيث نلاحظ أن المقاومة السطحية تزداد بزيادة نسب التطعيم عكس الناقلية الكهربائية التي تتناقص مع زيادة التطعيم أي أن هناك تناسب عكسي بين المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية، و نفس تزايد المقاومة السطحية لكون النحاس (Cu) يساهم بفجوات عند استبداله مكان القصدير (Sn) [9].



الشكل (15.III): تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) و المقاومة السطحية (R_s) بدلالة نسب التطعيم لأغشية (SnO_2 :Cu).

الخلاصة

تطرقنا في هذا الفصل إلى كيفية تحضير أغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم بالنحاس بتقنية الرش بالانحلال الحراري ، أدت دراستنا من الناحية البنيوية إلى التعرف أن أكسيد القصدير يمتلك بنية متعددة التبلور رباعي الزوايا و كما توضح النتائج أن التغير في قيم ثوابت الشبكة يعود إلى تأثير التطعيم عليها. و كذا من الناحية الضوئية وجد أن أكسيد القصدير النقي و المطعم يمتلك نفاذية عالية في المجال المرئي ، كما أظهرت النتائج أن الفاصل الطاقى (E_g) يتغير بالزيادة و النقصان وفقا لنسب التطعيم . أما كهربائيا فنلاحظ أن التطعيم يزيد في قيم المقاومة السطحية (R_s) و الذي بدوره يؤدي إلى النقصان في قيم الناقلية (σ) نتيجة استبدال النحاس (Cu) مكان القصدير(Sn).و هذا يدل على أن التطعيم يؤثر على خصائص الكهربائية ، البصرية و البنيوية للأغشية المرسبة .

مراجع الفصل الثالث

[8] ن. حمروني ، ع .بليلة ،"الدراسة النيوية و الضوئية و الكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس"، مذكرة ماستر اكاديمي ، جامعة الوادي ، (2017).

[1] A. RAHAL, "Optimisation des condition opératoires des couches minces de SnO₂ élaborées par ultra son ",Thèse doctorat , Université Mohamed Khider - Biskra, (2017).

[2] M. Caglar, Y. Caglar, and S. Ilcan, "The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol. 8, no. 4, p. 1410, (2006).

[3] M. Caglar, S. Ilcan, Y. Caglar, "Influence of Substrate Temperature on Structural and Electrical Properties of ZnO Films " Trakya Univ. J. Sci, vol.7, no. 2, p. 153, (2006).

[4] <http://abulafia.mt.ci.ac.uk/shannon/ptable.php>

[5] B.D. Cullity ," Elements of X-ray Diffraction", Second Edition, Addition Wesley, London, (1978).

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

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

[9] Mohammad-Mehdi Bagheri-Mohagheghi and Mehrdad Shokooh-Saremi ,Electrical, optical and structural properties of Li-doped SnO₂ transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique: a carrier-type conversion study,IOP Science , p(764 - 769) ,2004 .



الخاتمة

العامّة

الخاتمة العامة

شهدت دراسة طبقات الأغشية الرقيقة تطوراً واسعاً في شتى المجالات و خصوصاً في المجال الصناعي كالإلكترونيات و الإلكتروضوئيات، هذا التطور الحاصل في مجال الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع الدراسات و البحوث الخاصة بدراسة الخواص المختلفة لهذه الطبقات، كما تعددت تقنيات ترسيبها و تحضيرها. و من بين هذه التقنيات طريقة الترسيب بالإنحلال الكيميائي الحراري.

تم في هذا العمل إعطاء عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تعتبر من أشباه النواقل المنحلة أو قريبة من الإنحلال من نوع (n) عموماً، حيث إختصت الدراسة على أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالنحاس (Cu)، كما سلط الضوء على تقنيات الترسيب لطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة بنوعها الفيزيائية و الكيميائية و كذلك الطرق المستعملة في معاينة هذه الأغشية كجهاز انعراج الأشعة السينية و تقنية المسابر الأربعة .

تم تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير النقي و المطعم بالنحاس بنسب مختلفة (0-5 at%) بالإعتماد على تقنية الرش بالإنحلال الحراري على ركائز زجاجية و تحت درجة حرارة 480°C . كما تم في هذا البحث دراسة مدى تأثير التطعيم بالنحاس على خصائص هذه الطبقات فتوصلنا إلى ما يلي :

أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية (XRD) لطبقات المدروسة لأكسيد القصدير المطعم بالنحاس أن هذه العينات تمتلك بنية متعددة البلورات (روثيل رباعي) ، وأنها تمتلك زمرة فضائية من النوع $P4_2/mnm$ رباعية معينة وفقاً للمتجه المفضل (200)، (211) و (110) كما تمكنا من خلال مخططات طيف الانعراج من استنتاج الوسائط البنوية لهذه الأغشية الرقيقة.

تمكنا من دراسة الخصائص البصرية لهذه الطبقات من خلال استعمال جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) حيث سمحت لنا هذه المطيافية من تحديد طيف النفاذية لهذه الأغشية و تبين لنا من خلال ذلك أن هذه الشرائح تتميز بشفافية عالية في المجال المرئي يتراوح متوسط نفاذيتها بين 80% و 92%. كما سمحت لنا هذه الدراسة من معرفة قيمة فاصل الطاقى (E_g) و لاحظنا أن هذه القيم تتزايد عند نسب تطعيم معينة نتيجة لمساهمة النحاس (Cu) بالفجوات أكثر

و في الأخير قمنا بدراسة الخصائص الكهربائية (المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية) باستعمال تقنية المسابر الأربعة (Four-point probe) التي مكنتنا من الحصول على قيم المقاومة السطحية للأغشية نقية قيمتها (34.44Ω) و تزداد بزيادة نسب التطعيم حتى تصل قيمتها إلى (658.9Ω)، على عكس الناقلية التي تتناقص مع زيادة نسب التطعيم.

إقتصر هذا العمل على معرفة مدى تأثير نسب التطعيم بالنحاس (Cu) على شرائح أكسيد القصدير (SnO_2). كما نأمل مستقبلاً العمل على العديد من الطبقات الرقيقة ذات الأكاسيد الناقلة الشفافة بمواد تطعيم مختلفة، كما يمكن إستعمال تقنيات جديدة للتعرف على تأثير التطعيم بالنحاس على أكسيد القصدير. حيث توجد عدة عوامل أخرى يمكن من خلالها تغيير خواص هذه الشرائح كالتغيير في درجة الحرارة الركيزة و تغيير التراكيز المستعملة أو التغيير في زمن الترسيب.

و في نهاية هذا العمل يبقى الأمل قائماً في استمرار عملية البحث العلمي الفعال في ميدان الطبقات الرقيقة و العمل على التحسين من خواصها و الاستفادة منها في شتى المجالات.

المخلص:

تم الإهتمام خلال هذا العمل بدراسة كل من الخصائص البنيوية ، الضوئية و الكهربائية لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) والمطعم بالنحاس (Cu) بنسب (0 ، 1 ، 2 ، 3 ، 4 و 5) % ، وذلك إنطلاقاً من مادتي كلوريد القصدير (SnCl_2) و كلوريد النحاس (CuCl_2) ، يتم ترسيب المحلول على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة 480 C° لمدة 4 دقائق و ذلك من خلال تقنية الرش بالإنحلال الحراري. أظهر إنعراج الأشعة السينية أن لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالنحاس بنية متعدد التبلور رباعي الزوايا و تأخذ ثلاث إتجاهات تفضيلية على التوالي (110)، (211) و (200) للنقية و المطعمة، و أبدت النفاذية الضوئية تزايداً في المجال من % 80 إلى % 92 ، أما المقاومة السطحية فقد شهدت إرتفاعاً من $34.44\ \Omega$ إلى $658.90\ \Omega$ عند نسبة التطعيم % 5 و تتغير قيم الفاصل الطاقوي وفقاً لنسب التطعيم بالنحاس ليأخذ القيم من $3.528\ \text{eV}$ إلى $3.774\ \text{eV}$.

الكلمات المفتاحية : الأغشية الرقيقة ، أكسيد القصدير (SnO_2) ، النحاس (Cu) ، الرش بالإنحلال الحراري ، إنعراج الأشعة السينية

Abstract

In this work, we studied structural, optical and electrical characterization of undoped tin oxide (SnO_2) and Copper (Cu) doped (SnO_2) thin films, Which have been deposited from tin chloride (SnCl_2) and Copper chloride (CuCl_2) onto glass substrates by spray pyrolysis technique. Samples were deposited for 4 minutes at the substrate temperature of 480°C . the doping concentration of (Cu) was varied from (0, 1, 2, 3, 4 and 5) at % in solution. X-ray diffraction (DRX) has shown polycrystalline structure according to Tetragonal Rutile (SnO_2) and took three favorable directions respectively (110), (211) and (200) as preferential orientation for Copper (Cu) doped (SnO_2) thin films. The optical transmittance of ($\text{Cu}:\text{SnO}_2$) films in visible region increases from 80% to 92%. The sheet resistance (R_s) increased from $34.44\ \Omega$ to $658.90\ \Omega$ at 5% vaccination rate. The optical band gap (E_g) increased from $3.528\ \text{eV}$ to $3.774\ \text{eV}$ With increasing of the concentration of Copper (Cu) dopants.

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