الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر ـ الوادي ـ

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

رقم الترتيب: **مذكرة تخرج لنيل شهادة**

رقم التسلسل: # ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية طاقة وإشعاع

من إعداد:

مهى حشف

إيمان عيشوش

الموضوع:

دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف (Spin Caoting)

نوقشت يوم: 2018/06/09

أمام اللجنة المناقشة المكونة من:

حاج عمار محمد علي	أستاذ مساعد ـ أ ـ	جامعة الوادي	رئيسا
ماجدة مختاري	أستاذ مساعد ـ ب ـ	جامعة الوادي	مناقشا
بن حوة عثمان	أستاذ محاضر ـ ب ـ	جامعة الوادي	مؤطرا

الموسم الجامعي: 2018/2017.

شكر وعرفان

الحمد لله الواحد القهار العزيز الغفار الذي لا تخفى عليه الأسرار ولا تدركه الأبصار اللهم أجعل أول أعمالنا فلاحا وآخرها نجاحا اللهم أخرجنا من ظلمات الوهم وأكرمنا بنور الفهم، والصلاة والسلام على خير الأولين والآخرين نبينا الكريم محمد وعلى آله وصحبه أجمعين .

أما بعد . .

عملا بقوله صلى الله عليه وسلم "من لا يشكر الناس لا يشكر الله" يسرنا أن نضع اللمسات الأخيرة على بحثنا هذا، وأن ندون شكرنا لأهل الفضل الذين قدموا لنا يد المساعدة لإنجاز هذا العمل المتواضع، إلى **بابا و ماما** ونخص بالذكر الأستاذ الدكتور المحترم **بن حوة عثمان** لإقتراحه موضوع البحث ولما قدمه من نصح وإرشاد وتوجيه ومتابعه ولدعمه المتواصل، نسال الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه خدمة للعلم و جزاه الله عنا كل خير .

ونتوجه بخالص الشكر والإمتنان الى الأستاذة **سقني ليلى** وكذلك مخبر الكيمياء على تعاونهم ووقوفهم الى جانبنا كما اتقدم بجزيل الشكر لأعضاء لجنة المناقشة

كما لا يفوتنا أن نشكر كل من ساعدنا وبالأخص الأستاذة **عيشوش عير** كما لا أنسى التوجه بالشكر الجزيل إلى كافة الأصدقاء والزملاء اللذين شجعوني لإنجاز هذا العمل .

فهرس المحتويات

قائمة الجداول I

قائمة الأشكال II

قائمة الرموز V

المقدمة 1

مراجع المقدمة العامة 3

الفصل الأول : الأكاسيد الناقلة الشفافة

I- تمهيد 06

I -1 لمحة تاريخة 06

I -2 تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة 06

I -3 اهم مميزات الاكاسيد الناقلة الشفافة 07

I -4 خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة 07

I -4-1 الخصائص الكهربائية 08

I -4-2 الخصائص الضوئية 10

I -5 معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة 15

I -6 الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة والذاتية 16

I -6-1 الحالة الذاتية 16

I -6-2 الحالة المطعمة 17

I -7 تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة 20

I -8 أكسيد القصدير (SnO_2) 20

I -8-1 البنية البلورية لأكسيد القصدير (SnO_2) 21

I-8-2 الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير (SnO_2) 22

I -8-2-1 الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير(SnO_2) 22

I-8-3 الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير (SnO_2) 23

I -8-4 تطبيقات أكسيد القصدير (SnO_2) 24
I -9 الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe) 26
الخلاصة 26
المراجع 27

الفصل الثاني : طـــرق الترســـيب والمعايـــنة

تمهيد 31
II-1- لمحة تاريخية 31
II-2- الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة و طرق الترسيب 31
II-2-1- مفهوم الطبقات الرقيقة 32
II-2-2- مبدأ ترسيب الطبقات 32
II-2-3- آليات نمو الطبقات الرقيقة 32
II-2-4- مراحل نمو الطبقات الرقيقة 34
II-2-5- تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة 35
II-2-6- معايير إختيار تقنية الترسيب المناسبة 37
II-2-7- طرق ترسيب الطبقات الرقيقة 37
II-2-7-1- الطرق الفيزيائية 37
II-2-7-2- الطرق الكيميائية 40
II-3- طرق معاينة الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة 45
II-3- 1- طرق تحديد الخصائص البنيوية 45
II-3-1-2- إنعراج الأشعة السينية 45
II-3-1-4- جهاز إنعراج الأشعة السينية 47
II-3-2- طرق تحديد الخصائص الضوئية 48
II-3-2-1- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية 48
II-3-2-2- تحديد معامل الإمتصاص 49
II-3-2-3- تحديد الفاصل الطاقي E_g 50
II-3-2-4- تحديد طاقة أورباخ 51
II-3-3- طرق تحديد الخصائص الكهربائية 52
II-3-3-1- تقنية المسابر الأربعة 52

II-3-3-2- فعل هول 53
الخلاصة 54
المراجع 55

الفصل الثالث التركيب التجريبي وتحديد خصائص الشرائح المحضرة

تمهيد 60
III-1- تحضير الأغشية الرقيقة 60
III-1-1- تحضير القواعد الزجاجية 60
III-1-2- تحضير محلول العينات النقية 61
III-1-3- تحضير محلول العينات المطعمة 61
III-2- التركيب التجريبي بتقنية اللف 63
III-3- الخصائص البنيوية 63
III -3-1- تحديد ثوابت الشبكة 64
III-3-2- البعد بين المستويات 65
III -3-3- القد الحبيبي 66
III -3-4- حجم الخلية الأساسية 67
III-4- الخصائص الضوئية 68
III-4-1- الفاصل الطاقي 69
III-4-2- طاقة أورباخ 71
III-4-3- تحديد السمك 72
III-5- الخصائص الكهربائية 73
III-5-1- المقاومة السطحية 74
III-5-2- الناقلية الكهربائية 76
الخلاصة 76
المراجع 77
الخاتمة العامة 79

قائمة الجداول

الجدول (I-1) : الأكاسيد البسيطة والمركبة. 6

الجدول(I-2) : أهم أكاسيد المعادن 7

الجدول (I-3): خصائص (TCO) 8

الجدول(I-4) : عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة **(TCO)** 8

الجدول(I-5): يوضح معاملات الجودة لمختلف أكاسيد الناقلة الشفافة 15

الجدول (I-6): يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة 18

الجدول(I-7) : الخصائص الأساسية لأكسيد القصدير 21

الجدول(I-8) : الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد**(Fe)**. 26

الجدول (II-1) : مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة 36

الجدول (III -1): قيم الفاصل الطاقي 65

الجدول (III -2) : قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالحديد 66

الجدول (III -3) : قيم السمك 67

الجدول(III -4) : نتائج قياسات المقاومة السطحية R_{sh} لأكسيد القصدير النقي والمطعم بالحديد 70

قائمة الأشكال والصور

الشكل (I-1): المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة**(TCO)** 10

الشكل (I-2): تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكل من λ_{gap} وλ_p 11

الشكل (I-3): معاملات النفاذية والإنعكاس بدلالة طول الموجي للأكاسيد الناقلة الشفافة 12

الشكل (I-4): مخطط يوضح موقع مستوي فيرمي لأكسيد ناقل شفاف ذاتي 16

الشكل (I-5): مخطط يوضح مستوي فيرمي لأكسيد ناقل شفاف مطعم من نوع **n** و من نوع **p** 18

الشكل (I-6): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية**(a)**والحالة المطعمة **(b)** 19

الشكل (I-7) : تطبيقاتTCO 20

الشكل (I-8) : الخلية الأساسية لأكسيد القصدير 22

الشكل (I-9) : فاصل الطاقي لأكسيد القصديرSnO_2 23

الشكل (I-10): رسم تخطيطي يوضح الإنتقالات المباشرة وغير المباشرة في أشباه النواقل. 24

الشكل (II-1): رسم تخطيطي يوضح توضع الذرات لطبقات الرقيقة. 33

الشكل (II-2): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام وبداية الالتحام و الخطوة الأخيرة للإلتحام. 33

الشكل (II-3): رسم تخطيطي يوضح مرحلة النمو للطبقات الرقيقة 34

الشكل (II-4): رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو للطبقات الرقيقة 34

الشكل (II-5): مخطط يوضح الطرق العامة لترسيب الطبقات الرقيقة 35

الشكل (II-6): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ 37

الشكل (II-7): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي 38

الشكل (II-8): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الإقتلاع بالليزر 38

الشكل (II-9) : مخطط لتقنية الرش بالأمواج الصوتية 39

الشكل (II-10): مخطط لتقنية الرش بالإنحلال الحراري 39

الشكل (II-11) : شكل تخطيطي لتقنية الرش بالإنحلال اللحراري 40

الشكل (II-12) : المرحلة الأساسية لآلية Sol- Gel 41

الشكل (II-13): الخطوات الأساسية لترسيب بالغمر 42

الشكل (II-14) : عملية التغطية بالتدفق 43

الشكل (II-15) : خطوات تقنية الترسيب بالدوران 44

الشكل (II-16) : الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية 45

الشكل (II-17): مخطط يوضح إنعراج الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ 47

الشكل (II-18) : رسم تخطيطي يوضح إنعراج الأشعة السينية 47

الشكل (II-19) : رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة 48

الشكل (II-20) : طيف نموذجي للنفاذية لطبقة رقيقة من SnO_2 الغير مطعم 49

الشكل (II -21): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) . 51

الشكل (II -22): منحنى تغير $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون$(h\nu)$ 52

الشكل (II -23): رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة 52

الشكل (II -24): رسم توضيحي لفعل هول 53

الشكل (II -25): التركيب التجريبي من أجل قياس فعل هول 54

الشكل(III-1): الركيزة الزجاجية المستخدمة 60

الشكل (III-2) :كلوريد القصدير 61

الشكل (III-3): كلوريد الحديد 62

الشكل (III-4): صورة الجهاز 63

الشكل (III-5): أطياف إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير 64

الشكل (III-6) : قيم ثوابت الشبكة (**a**) و(**c**) بدلالة نسب التطعيم. 65

الشكل(III-7): يوضح البعد $\mathbf{d_{hkl}}$ بين المستويات بدلالة $2\theta(^{\circ})$ 66

الشكل(III-8): تحديد قيمة β إنطلاقا من إنعراج الأشعة السينية 67

الشكل (III-9): تغيرات القيم المتوسطة للقد الحبيبي بدلالة نسب التطعيم 67

الشكل(III -10):منحنيات النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم من الحديد. 70

الشكل(III -11): منحنى $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة hυ 71

الشكل(III-12): منحنى تغيرات طاقة أورباخ والفاصل الطاقي بدلالة نسب التطعيم بالحديد. 73

الشكل(III-13): تغيرات فرق الجهد كدالة لتيار الكهربائي لأكسيد القصدير النقي. 74

الشكل (III -14): تغيرات قيم المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية بدلالة تغير نسب التطعيم بالحديد لأغشية أكسيد القصدير 74

قائمة الرموز

الحروف اللاتينية:

E_g : طاقة العصابة الممنوعة

q : الشحنة العنصرية للإلكترون

n : تركيز حاملات الشحنة ، عدد صحيح يمثل رتبة الأشعة

R_{sh}:المقاومة السطحية للعينة

e: السمك

m^* :الكتلة الفعالة للإلكترون

V_F:سرعة فيرمي لإلكترون

l : متوسط المسير الحر بين تصادمين

E_{g0}: فجوة الطاقة الذاتية

ΔE_g: مقدار الازاحة في الفاصل الطاقي

T : النفاذية

R : الانعكاسية

A: الامتصاصية

K: معامل الإخماد

h : ثابت بلانك

c:سرعة الضوء في الفراغ

Q:معامل الجودة

$\boldsymbol{d}$: تمثل المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة ب قرائن ميلر(h k l)

V :فرق الجهد ، سرعة حاملات الشحنة ، حجم المحلول

I : التيار الكهربائي

F_H: فعل هول

F_L:قوة لورانتز

R_H:معامل هول

B:الحقل المغناطيسي

M:الكتلة المولية

m:كتلة المواد المستخدمة

C:التركيز المولي

D:الحجم الحبيبي المتوسط

الحروف اليونانية:

σ:الناقلية الكهربائية

μ:الحركية الكهربائية

ρ: المقاومية الكهربائية

τ:زمن الإسترخاء

α:معامل الإمتصاص

λ_p:الطول الموجي للبلازما

υ: تردد موجة الضوء

ε : السماحية الكهربائية النسبية

λ:الطول الموجي

λ_{gap}:الطول الموجي للفاصل الطاقي

λ_0:الطول الموجي الذي تكون من أجله قيمة الإنعكاس دنيا

υ_p: تردد البلازما

ε_1: السماحية الكهربائية للمادة

ε_0:السماحية الكهربائية في الفراغ

ε_∞: السماحية في التردد العالي

ϕ:شدة الضوء

θ:تمثل زاوية ورود الحزمة وكذلك تعبر عن زاوية الانعكاس عبر المستويات الذرية

β: عرض الخط عند نصف الارتفاع

μ_n:حركية الالكترونات

μ_p:حركية الفجوات

ϕ_0 :شدة الضوء الوارد

ϕ_T: شدة الضوء النافذ

ϕ_R: شدة الضوء المنعكس

ϕ_A: شدة الضوء الممتص

قائمة الاختصارات

TCO	Transparent Conductive Oxyde	: الأكاسيد الناقلة الشفافة
BV	Bonde de valence	: عصابة التكافؤ
BC	Bonde de Conduction	: عصابة النقل
MO	les oxydes métalliques	: أكاسيد معدنية
CVD	Chemical Vabor Deposition	: الترسيب الكيميائي للأبخرة
PVD	physical Vabor Deposition	: الترسيب الفيزيائي للأبخرة
UV-Vis	Ultraviolet –Visibl	: فوق بنفسجية والمرئية
RDX	Diffraction des rayous	: إنعراج الأشعة السينية
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards	: اللجنة المشتركة المعنية بمعيار حيود المسحوق
VTRS	Valorisation et Technologie des Resources Sahariennes	: تنمية وتكنولوجيا موارد الصحراء

المقدمة العامة

المقدمة العامة:

عرف علم الأكاسيد الناقلة الشفافة إنطلاقته منذ سنة 1907 من قبل العالم Badeker الذي عمل على أول غشاء من معدن الكاديوم[1] . كانت نقطة الإنطلاقة الحقيقة للتنمية الصناعية في منتصف القرن العشرين، حيث إجتذبت الدراسات على المواد الشبه الناقلة القائمة على الأكاسيد الشفافة ذات الناقلية الكهربائية العالية إنتباه العديد من الباحثين بسبب إختلاف إستخداماتها في الصناعة، [2]حيث نراها اليوم تغزو الصناعة الإكترونية النانومترية . ويطلق عليها إختصار (TCO) وهي عبارة عن أشباه نواقل متمثلة في أكاسيد معادن ($ZnO-SnO_2-CuO-In_2O_3$.....) نظرا لما تتمتع به من خصائص شفافية عالية في المجال المرئي وناقيتها الجيدة [3-4] جعلها تدخل في شتى الميادين، ومن أبرز تطبيقاتها الأقطاب الكهربائية الشفافة، الخلايا الشمسية والأجهزة الإلكترونية المحمولة [5]، وذلك للطبيعة التى تتسم بها الأكاسيد الناقلة الشفافة عن غيرها ونظرا للأهمية البالغة لهذه الأكاسيد فقد تزايد النشاط العلمي في هذا المجال .

ويعد أكسيد القصدير من الأكاسيد الشفافة الناقلة التي لقيت إهتمام لدى الكثير من الباحثين وخاصة في السنوات الأخيرة، وهذا بفضل خاصيته المزدوجة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي بالإضافة إلى إمتيازه بناقلية كهربائية جيدة، حيث تم تسجيل براءة إختراع لإكتشافه وكان ذلك في سنة 1932، أما في سنة 1951 قام الباحث "J.M. Mochel" بتحضير طبقة رقيقة من أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير بتقنية الرش وكذلك في سنة 1979 قام R.G.Gordon (Harvard) بترسيب شريحة أكسيد القصدير المطعم بالفلور SnO_2:F بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة، وفي السنوات الأخيرة تركزت الأبحاث العلمية حول دراسة وتحضير الطبقات الرقيقة من الأكاسيد الشفافة الناقلة الثنائية والثلاثية منها: أكسيد قصدير الزنك (Zn-Sn-O)[6].

تعتبر دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية، التي يصعب الحصول عليها عند شكلها الطبيعي يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة، ولا تزال هناك العديد من التحسينات التى تعاصرها الأكاسيد الناقلة الشفافة كأغشية رقيقة يوما بعد يوم[7-8] .

تنوع في طرق ترسيب شرائح الرقيقة حيث كل طريقة تحكمها قيود تقنية لتقدم طبقات متجانسة بإلتصاق جيد، حيث لوحظ أن الخواص الفيزيائية لطبقة مرسبة تتعلق مباشرة بطريقة وشروط الترسيب.

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كشوائب تساهم بشكل كبير في تغيير تركيز حاملات الشحنة و إحداث تغيرات البنية البلورية و أخرى على مستوى الناقلية الكهربائية، حيث قامت مجموعة من الدراسات على تطعيم (SnO_2) كونه من المواد المتاحة و سهلة الترسيب و ذلك بعدة مواد منها[9]:

- الحديدFe
- النحاسCu
- المغنزيوم Mn
- الفلورF .

الهدف من هذا العمل هو الوقوف عند طرق تحضير الشرائح الرقيقة و التعرف أكثر على طريقة اللف، و كذلك إستخدام طرق المعاينة و تحديد خصائص الشرائح المحضرة لأكسيد القصدير المطعم بالحديد بتراكيز مختلفة (0%0.2%0.4%0.6%0.8%1)، وبالتالي معرفة تأثير الذي يحدثه الحديد على الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية. يمكن أن نلخص فكرة العمل في المراحل المرتبة في ثلاث فصول

الفصل الأول:

سيتم التطرق فيه إلى عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث تستهل الدراسة مفهوم هذه المواد تليها دراسة الخصائص الكهربائية بالإضافة إلى معرفة طبيعة هذه المواد، تتبعها دراسة الخصائص الضوئية المميزة لها، ثم نخصص الدراسة على أكسيد القصدير ووصف خصائصه الفيزيائية المتمثلة في البنيوية، الضوئية والكهربائية وتأثير التطعيم على هذه الخصائص مع ذكر بعض مجالات إستخداماته .

الفصل الثاني :

إهتم بدراسة تعريفية لمفهوم الطبقات ومبدأ ترسيبها وآلية تشكلها، و التعرف على أبرز طرق تحضير الطبقات الرقيقة، كما عمد إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول طرق معاينة الخواص كالأشعة السينية،الأشعة الفوق البنفسجية -المرئية والنقاط الاربعة وكذلك فعل هول .

الفصل الثالث :

هو عبارة على دراسة تجريبية تتضمن التركيب التجريبي المستخدم لتحضير الشرائح وكذلك شرح تحضير المحلول ومادة التطعيم وأهم ما تم إنجازه، ويضم كذلك النتائج والمناقشة القائمة حولها وبالتالي التحصل على مجموعة مهمة من الإستنتاجات حول ما يقدمه التطعيم أكسيد القصدير بالحديد

وفي الأخير ننهي هذا العمل بخاتمة تلخص أهم النتائج المتوصل إليها و الملاحظات التي ظهرت خلال مشوار هذا العمل.

قائمة المراجع :

[1] K. Badeker، Ann Phys. (Leipzig)22 (1907) p. 749.

[2] S. MENAKH ،*" Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO*"، thème demagister، université de Constantine، (2010).

[3] S.Tkada ،"Relation between optical property and crystallinity of ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering "،J.Appl. Phys.، Vol.73،No.10،P4739،1993.

[4] Roy Gordon ، Hu Jianhua ، "Electrical and optical of doped tin and zinc oxide thin films by atmospheric pressurechemical vapor deposition "،AIP Conference proceedings،Vol.268 No.1، P.381، 1992.

[5] Dr. David S. Ginley، "Handbook of Transparent Conductors" ، Springer Science، (2010).

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

[7] O. S. Heavens، "The Film physics"، Methuen Young Co. Ltd.، (1970).

[8] R. Ueda and J. B. Millin، "Crystal Growth and Characterization"، Mc Graw-Hill، (1975).

[9] Syed Mansoor Ali، Syed Tajammul Hussain، Shahzad Abu Bakar، Jan Muhammad ،Naeem ur Rehman ،"Effect of doping on the Structural and Optical Properties of SnO2Thin Films fabricated by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition"، University Islamabad، Pakistan ،(2013).

الجزء النظري

الفصل الأول

الأكاسيد الناقلة الشفافة

I-1- تمهيد:

إن تنوع خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة وتعددها جعلت منها مواد مثيرة للإهتمام وأساس البحث والتطبيقات التكنولوجية، فقد سرعت في إتساع مجالات البحث في خصائصها الكهربائية والضوئية وكذلك البنيوية .

وعلى هذا الأساس سوف يتم التطرق في هذا الفصل إلى مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، وهي إختصار Transparent Conductive Oxides التي يترتب عنها مجموعة من الأكاسيد المعدنية، منها أكسيد الزنك، أكسيد النيكل وأكسيد القصدير الذي سوف نتطرق إلى دراسة خصائصه الكهربائية والضوئية والبنيوية وبعض تطبيقاته .

I-2- لمحة تاريخية:

أكتشفت الأكاسيد الناقلة الشفافة في بداية القرن العشرين من طرف العالم Badeker سنة 1907. حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم CdO [1] ، وكانت هذه الطبقة تمتاز بكونها موصلة وشفافة ،كانت هذه أول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد للبحث بحيث أدت الإكتشافات الى ظهور العديد من المواد TCO نذكر منها $SnO_2:Fe$ ، $In_2O_3:Sn$، $SnO_2:Sb$، $ZnO:AI$،$SnO_2:Cd$، $SnO_2:F$ [2].
أول إستعمال للأكاسيد الناقلة الشفافة كان بعد إكتشاف أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير $In_2O_3:Sn$. وذلك عام 1954 من طرف G. Ruppreecht وفي عام 1960 ظهرت المركبات الثنائية مثل SnO_2،ZnO وأكتشف أنها أكاسيد ناقلة شفافة ، وفي عام 1980 ظهرت المركبات الثلاثية مثل $CdIn_2O_4$ ، $Cd_2\ SnO_4$ ومنذ عام 1995 حضت TCO بإهتمام كبير من طرف الباحثين بدراستها على شكل شرائح رقيقة وخاصة في الآونة الأخيرة .[3]

I-3- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة :

حسب نظرية عصابات الطاقة يمكننا تصنيف المواد إلى ثلاث حالات كهربائية :معادن ،عوازل، أنصاف نواقل. في حالة المعادن عصابة النقل BC وعصابة التكافؤBV يكونان متداخلتان، وهذا يسمح بحرية حركة الإلكترونات ،أما أنصاف النواقل توجد عصابة ممنوعة للإلكترونات تفصل عصابة النقل عن عصابة التكافؤ والمسماة بفجوة الطاقة ورمزها Eg ، وإذا فاقت فجوة الطاقة 5 تكون عندها عوازل[4].
الأكاسيد الناقلة الشفافة هي مركبات ثنائية أو ثلاثية تحتوي على واحد أو إثنين من العناصر المعدنية[5] ، وهي عبارة عن أكاسيد معادن متكونه من ذرات معدن وذرات أكسجين ويرمز لها ب M_XO_Y حيث M تمثل الرمز الكيميائي للمعدن وO الرمز الكيميائي للأكسجين وx،y هما أعداد طبيعية[6] .
إن الأكاسيد الناقلة الشفافة هي عبارة عن أنصاف نواقل تمتاز بفاصل طاقي عريض $Eg>3.1ev$ مما يجعلها نواقل منحطة [7] ، لها ناقلية جيدة بحيث ناقليتها في حدود 10^{-3} بالإضافة إلى شفافية عالية % 80[8] .
قد تكون أكاسيد معادن بسيطة والتي تحتوي على معدن واحد مثل SnO_2 وأخرى مركبة تحتوي أكثر من معدن $BaTiO_3$ [6] .والجدول(I-1) يعرض بعض هذه الأكاسيد.

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

الأكاسيد البسيطة	ZnO	NiO	CuO	SnO_2
الأكاسيد المركبة	$BaTio_3$	$BaTiO_3$	$CdIn_2O_4$	$Cdsb_2O_6$

I-4- أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة:

للأكاسيد الناقلة الشفافة نوعان :

- ✓ نوع n: يكون نصف ناقل من نوع n إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات.
- ✓ نوع p: يكون نصف ناقل من نوع p إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات.

و الجدول(I-2) يوضح أهم أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة [3].

الجدول(I-2): أهم أنواع أكاسيد المعادن[3]

TCO (نوع p)	TCO (نوع n)
NiO	SnO2
PdO	Ta2O5
La2O3	In2O3
TeO2	TiO2
Ag2O	ZnO
BaTiO3	WO3

I-5- أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

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

- ✓ تزداد ناقليتها الكهربائية بزيادة درجة الحرارة والتى تميزها هذه الصفة عن المواد الناقلة.
- ✓ تمتاز بحساسيتها الشديدة عند إحتوائها على شوائب أو إحداث بعض العيوب فيها، إن مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة، مما يؤدي إلى تناقص أو إختفاء النوع الآخر.
- ✓ عند تعريضها للضوء تبدي حساسية له وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو من خلال التغير في المقاومة [9].

I-6- خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة :

إن للأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخصائص ما يجعل لها تطبيقات واسعة في مجال أشباه النواقل و الأكاسيد، وجميع هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بنوع تقنية الترسيب المتبعة، فهي لا تتعلق بالتركيبة الكيميائية فقط [10] ، والجدول(I-3) يوضح ذلك.

الجدول(I-3): خصائص(TCO)[11].

المتغيرات	المواد الناقلة الشفافة
الفاصل الطاقي	اكبر من 3.1ev (380nm)
الشفافية (550nm)	اكبر من 90%(نوع n)و اكبر من85%(نوع p)
المقاومية	10^{-4} Ω Cm (نوع n) و10^{-3} ΩCm (نوع p)
تركيز حاملات الشحنة	اكبر من 10^{20} Cm^{-2} (لكل من نوع nو p)
الحركية	أكبرمن $40cm^2(vs)^{-1}$ (نوع n) وأكبرمن $20cm^2(vs)^{-1}$ (نوع p)
المقاومة مربع	أقل من 10 kΩ /carre(من أجل سمك20nm)

I-1-6- الخصائص الكهربائية :

بدأ الإهتمام بالخصائص الكهربائية لـ (TCO) سنة 1970[12]،حيث الخصائص التي تتميز بها الأكاسيد الناقلة الشفافة تتمثل في عرض الفاصل الطاقي ،الناقلية الكهربائية ،حركية الشحنات .....إلخ [13]

1- عرض الفاصل الطاقي:

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طاقي تتراوح قيمته بين 3.01 eV و4.6 eV[11]. يعتمد هذا الفاصل الطاقي على عدة عوامل نذكر منها نوع مركبات المحلول ، طريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب[13]، والجدول (I-4) يعرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد.

الجدول(I-4) : عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)[11].

الأكاسيد (TCO)	الناقلة الشفافة	الفاصل الطاقي (eV)
SnO_2		4.2-3.6
ZnO		3.3-3.2
ITO		4.2
ZTO		أكبر من3
TiO_2		3.2-3

2-الناقلية الكهربائية :

تعد الناقلية (σ) أهم مقدار دال على الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة، كما تعطى وحدتها $(\Omega cm)^{-1}$ ونظرا لظهور هذه المواد كأنصاف نواقل من نوع n فإن ناقليتها تعطى بالعلاقة التالية [14] :

$$\sigma = q n_v \mu = \frac{1}{\rho} \quad \text{.....(1-I)}$$

حيث:

q: الشحنة العنصرية للإلكترون.

n_v: كثافة حاملات الشحنة .

μ: حركية الشحنات.

بالإضافة إلى المقاومية (ρ) وهي عبارة عن مقلوب الناقلية ووحدتها (Ωcm)

3-المقاومة السطحية :

تعتبر المقاومة السطحية (R_{sh}) ميزة كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO). وهي عبارة عن النسبة بين المقاومية وسمك طبقة الرقيقة وتسمى أيضا بالمقاومة مربع حيث يعبر عنها بوحدة (Ω/□) وتعطى عبارتها من الشكل التالي [14].

$$R_{sh}=\frac{\rho}{e} \qquad \text{.....(2-I)}$$

كما يمكن حسابها بالعلاقة التالية :

$$R_{sh}=4.532\left(\frac{V}{I}\right) \qquad \text{.....(3-I)}$$

يعطى :

4.532:معامل تصحيح.

V:فرق الجهد.

I: شدة التيار .

4- الحركية الكهربائية :

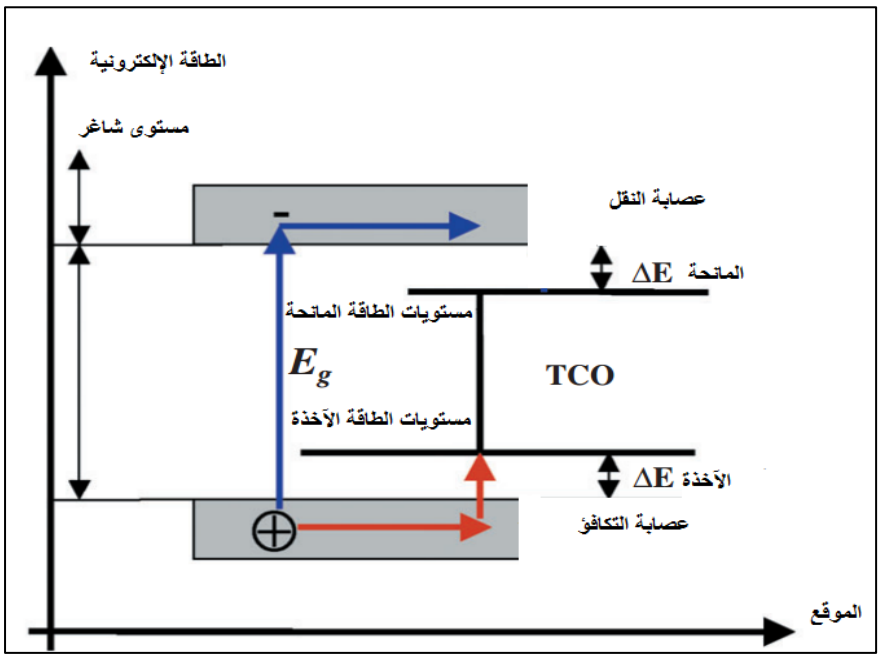
تعتبر حركية حاملات الشحنة من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية، وتكمن أهمية زيادة هذه الخاصية، في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) . الحركية تعتمد أساسا على إنتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة ،حيث الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم، وبالتالي تقل الناقلية [15] كما نعرف أن الحركية عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة ، وتكتب بالعلاقة التالية[16].

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

τ:زمن الإسترخاء بين تصادمين .

l:متوسط المسار الحر .

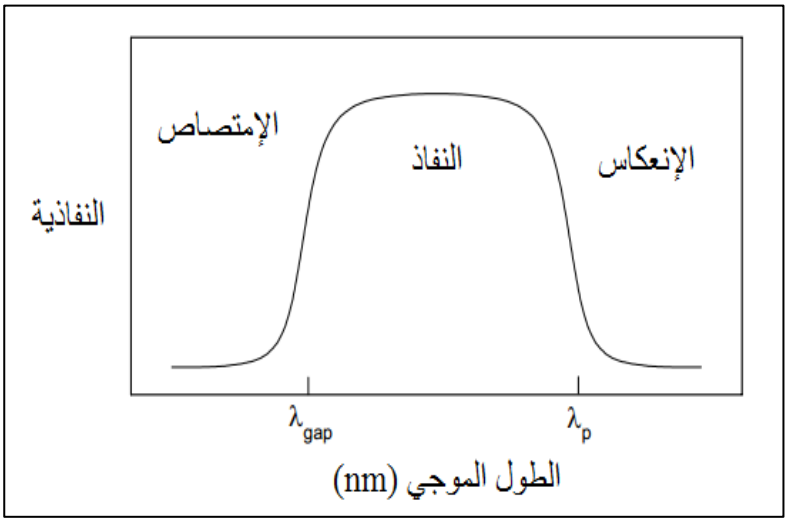
V_f:سرعة الإلكترون.



الشكل (I-1): المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO)[17].

I-2-6-الخصائص الضوئية :

تتجسد الخصائص البصرية للمواد من قبل ثلاثة ظواهر أساسية التي هي النفاذية، الإنعكاسية و الإمتصاص ، و تتميز هذه الظواهر بواسطة هذه المقادير النفاذية أو (معامل النفاذT) ،الإمتصاصية A(معامل إمتصاص α) وكذلك الإنعكاسية أو(معامل الإنعكاسR) .والشكل (I-2) يمثل طيف تعلق المواد الناقلة الشفافة بكل من λ_{gap} وλ_p [18].



الشكل (2-I) : تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكل من λ_{gap} و λ_p [17].

1- معامل النفاذية (T):

يعرف بالنسبة بين شدة الضوء النافذ (ϕ_T) عبر المادة وشدة الضوء الواردة على السطح (ϕ_0) [11].

$$T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \quad \text{و} \quad T_{\%} = 100.T \qquad \text{.....} \quad (5\text{-I})$$

والنفاذية T تعتمد على عوامل عدة منها سمك الشريحة ودرجة الحرارة والتطعيم.

2- معامل الإنعكاس (R):

يعبر عن شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى السطح (ϕ_R) بالنسبة لشدة الضوء الوارد (ϕ_0) [11].

$$R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \quad \text{و} \quad R_{\%} = 100.R \qquad \text{.....} \quad (6\text{-I})$$

3- الإمتصاصية (A):

ويعرف أيضا أنّه النسبة بين شدة الضوء الممتص (ϕ_A) وشدة الضوء الوارد (ϕ_0) [11].

$$A_{\%} = 100.A \text{ و } A = \frac{\phi_A}{\phi_0} \qquad \text{.....} \quad (7\text{-I})$$

ويعطى التدفق الكلي بالشكل التالي:

$$\phi_0 = \phi_T + \phi_R + \phi_A \qquad \text{.....} \quad (8\text{-I})$$

يمكن أن نكتبه كما يلي :

$$1 = T + R + A \quad \text{.....} \quad (9\text{-I})$$

4- معامل الإمتصاصية α:

إن قانون (Beer-Lambert) يسمح بالربط بين التدفق النافذ وسمك الغشاء (d) في شكل معامل الإمتصاصية و الذي توضحه المعادلة [11].

$$T = (1-R)e^{-\alpha d} \quad \text{.....} \quad (10\text{-I})$$

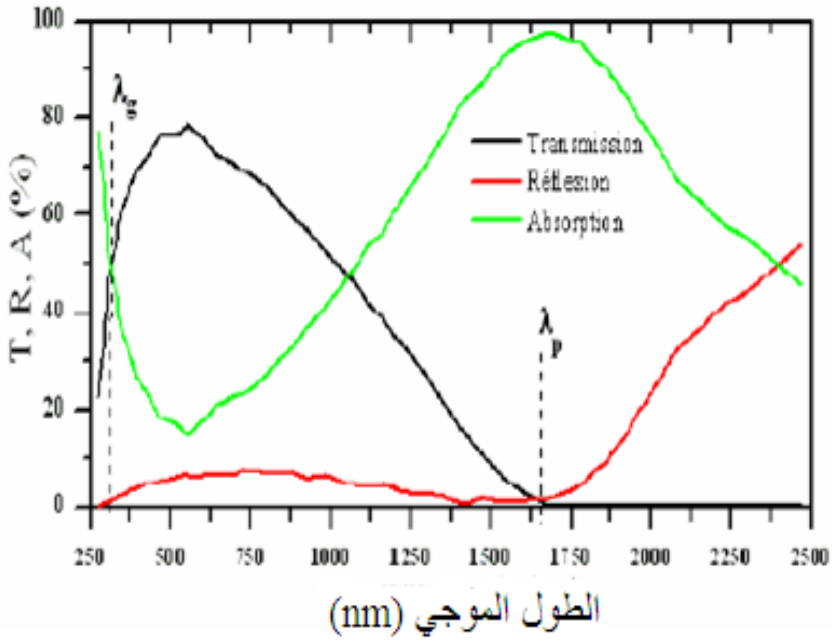
T: نفاذية أغشية (TCO) .

R: إنعكاس أغشية (TCO) .

α: معامل إمتصاص الأغشية .

يرتبط معامل الإمتصاص α كذلك بمعامل الإخماد الذي يعبر عن الأشعة الممتصة من قبل المادة .ويمكن صياغته بالعبارة[17] :

$$\kappa = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad \text{.....} \quad (11\text{-I})$$



الشكل(I-3): معاملات النفاذية و الإنعكاس بدلالة طول الموجي لأغشية لأكسيد الناقل شفاف

يمثل الشكل (3-I) منحنى من أعمال العالم E.Elongovan ومساعديه. والذي يعبر عن تطور معاملات النفاذ، الانعكاس والامتصاص بدلالة الطول الموجي لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالفلور،ذات سمك 1.4 nm .ويأخذ هذا الطيف كمرجع ،حيث يحد طيف النفاذية والإنعكاس لأكسيد القصدير المطعم بالفلور بواسطة إثنين من طول الموجة ،التي من أجلها تكون نفاذية الإشعاع التي تجتاز طبقة SnO_2 أقل ما يمكن [19].

إذا كانت : $\lambda < \lambda g$ تتمثل هذه المنطقة في المجال الفوق بنفسجي للأطوال الموجية .تكون طاقة الفوتونات أكبر أو تساوي الفاصل الطاقي. حيث تمتص الإلكترونات في عصابة التكافؤ ،هذه الطاقة تنتقل إلى عصابة النقل.

بما أن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) الأساسية تمتلك فاصل طاقي تتغير قيمته من3eV إلى 4eV ، يوافق هذا الفاصل الطاقي الفوتونات ذات الأطوال الموجية بين 300 nm و400 nm مجال الفوق بنفسجيUV، عندما يتم إمتصاص الفوتونات ، تعمل طاقتهم على حث إنتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل. في هذا المجال من الأطوال الموجية يمكن إيجاد الفاصل الطاقي الضوئي بإستعمال العلاقة التالية[18].

$$\alpha \approx \left(h\upsilon - E_g\right)^{\frac{1}{2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (12\text{-I})$$

حيث:

α : الإمتصاص معامل.

h : ثابت بلانك .

ν :تردد الموجات الضوئية.

Eg :عرض الفاصل الطاقي.

إذا كانت : $\lambda g < \lambda < \lambda p$ يكون الأكسيد الناقل شفافا على طول المجال الذي يشتمل على الأطوال الموجية المرئية وتحت الحمراء القريبة . يلعب الأكسيد الناقل الشفاف دورا الغشاء الناقل مضاد للإنعكاس[18] .

إذا كانت : $\lambda \geq \lambda p$ في مجال تحت الحمراء القريبة (فوق 1200 nm) ، فالأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) لا تنقل الضوء بشكل كبير .و في هذا المجال تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) إمتصاصا كبيرا.

كما يمكن الإعتماد في تفسير نقصان النفاذية على نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة .في هذا النموذج تكون الإلكترونات الحرة مشابهة لتذبذب البلازما بالتردد υ_p ، وتتعلق كذلك بالطول الموجي λ_p، ويمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية [18]:

$$\lambda_P = \lambda_0 \left(\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{1-\varepsilon}}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (13\text{-I})$$

ε : السماحية الكهربائية بالنسبة للقياس في المجال المرئي.

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

إن الزيادة في الإمتصاص للأطوال الموجيةλ_p ، في غشاء الأكسيد الناقل الشفاف. يسمح بإنتاج الإلكترونات الحرة لتردد البلازماυ_p ، يعرب عن تأثير تركيز الإلكترونات الحرة n_e ، السماحية ε_1 و ε_0 التي تمثل سماحية الوسط والفراغ ، وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترونات .

$$\nu_p = \left(\frac{n_e{}^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 m^*} \right) \quad \text{..... (14-I)}$$

و العلاقة بين طول الموجي λ_p و تردد البلازما ν_p:

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\nu_p} \quad \text{.....(15-I)}$$

c: سرعة الضوء.

ε: السماحية الكهربائية: التي تتعلق برتبة الإنكسار n و معامل الإخماد k كما تتضح في المعادلة التالية:

$$\varepsilon = (n - jk)^2 \quad \text{..... (16-I)}$$

تتغير قيم n و k وفقا لمدى ضوء الطيف

-**إذا كانت :** $\lambda > \lambda_p$ أو $\upsilon < \upsilon_p$ الجزء التخيلي للسماحية ε يصبح مرتفعا والجزء الحقيقي يصبح سالبا ، وهذا يعطي فكرة عن إرتفاع نسبة الإنكسار .

إذا كانت : $\lambda < \lambda_p$ أو $\upsilon > \upsilon_p$ فإن الجزء التخيلي يؤول إلى الصفر، وكذلك إمتصاص TCO يكون منخفضا. ويمكن كتابة قرينة الإنكسار كالتالي[18]:

$$n = \sqrt{\varepsilon_\infty \left(1 - \left(\sqrt{\frac{\omega_p}{\omega}} \right)^2 \right)} \quad \text{.....(17-I)}$$

ω ، ω_p: هما تردد البلازما و القطع من أجل طول موجي معين.

5- معامل الجودة:

يمثل هذا العامل النسبة بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف إقترحه العالم hancke. G في عام 1976. و يعرف هذا المعامل النسبة بين النفاذية المتوسطةT في المجال المرئيnm(400- 800) والمقاومة السطحية (المقاومة مربع) لطبقة الأكسيد الناقل الشفاف، ووحدته Ω^{-1} ويعطى بالعلاقة [20]:

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{sh}} \quad \text{.....(18-I)}$$

الجدول(I-5): يوضح معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة

المواد	معامل الجودة
ZnO مطعم بـ F	7
SnO_2 مطعم بـ F	3
SnO_2 مطعم بـ Sb	0.4
ZnO مطعم بـ Ga	3

I-7- معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

إضافة إلى الخصائص الكهربائية والضوئية الجيدة، فإن للمعاييرتأثيرعلى إختيار المواد وطرق الترسيب المختلفة، الحفر على العينات، تكلفة الإنتاج أومدى سمية المواد، تردد البلازما، صلابة وتماسك الطبقات، المقاومة الحرارية والكيميائية للأغشية وجميعها تمثل عوامل مهمة جدا. بحيث يعد التحكم في العوامل المختلفة لطرق الترسيب ذو أهمية واسعة في نمو وتطور أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO) و ذلك بجودة عالية .

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

على الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) أن تمتلك ناقلية كهربائية مرتفعة وإمتصاصية منخفضة في المجال المرئي، وهذا ما يستدعي تقديم تقييم كمي لنوعية (TCO) وتم صياغتها في معادلة غوردون (Gordon) كالتالي[20] :

$$\frac{\sigma}{\alpha} = \frac{1}{R_s \ln(T+R)} \quad \text{.....(19-I)}$$

حيث :

σ:الناقلية

α:معامل الإمتصاص

R_{sh}:المقاومة السطحية

T:النفاذية الكلية

R:الإنعكاس الكلي

إذا كان معامل الإمتصاص α للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مرتفعا ، أو كانت الناقلية σ منخفظة جدا فإن الكفاءة ستأخذ قيما منخفضة، وهذا يسمح بالمقارنة بين الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وإمكانية الإختيار المناسب .لقد أثبتت عدة دراسات حول تطبيق معادلة غوردون على العديد من الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO)، أن قيمها محصورة بين0 و7 . كما لخصت بعض الدراسات إلى أن أفضل (TCO) هي تلك التي تمتلك حركية إلكترونية وكتلة فعالة منخفضة[20].

I-8- الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة والذاتية:

I-8-1- الحالة الذاتية :

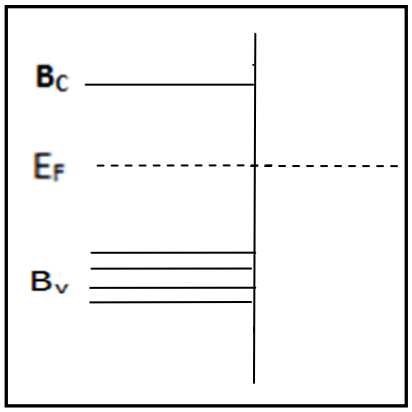
إن أشباه النواقل النقية والخالية من الشوائب تدعى أشباه النواقل الذاتية، وفيها تكون عصابة التكافؤ مملؤة كليا بالإلكترونات، في حين تكون عصابة النقل فارغة كليا من الإلكترونات، عند درجة حرارة الصفر المطلق، ولهذا تعد المواد الشبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة [21] .

ومن جهة أخرى يكون الأكسيد الناقل الشفاف ذاتي أو نقي عندما يتحقق هذا التوازن $n_i = n = p$.الذي يمثل التركيز الذاتي، ومن أجل تحسين الناقلية الكهربائية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم، الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع (المانحات أو الأخذات)، ونحصل على ناقلية من نوع (p) أو (n)[22] . وتتواجد الذرات الشائبة (المطعمة) في الشبكة البلورية في حالتين إما أن تشغل المواقع الذرية لشبكة وتعرف عندئذ بالشوائب الإستبدالية ،أو تلج بين المواقع الذرية وتعرف بالشوائب البينية[23] ،ويقع مستوي فيرمي (Fermi-level) في الحالة الذاتية في منتصف فجوة الطاقة الممنوعة (Forbidden Gap) عند درجة حرارة الصفر المطلق ،كما في المعادلة الآتية[24] :

$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} \qquad \text{.....(20-I)}$$

حيث أن :

E_f:طاقة مستوي فيرمي . E_c : طاقة مستوي النقل. E_v:طاقة مستوى التكافؤ.



الشكل(I-4):مخطط يوضح موقع مستوي فيرمي لأكسيد ناقل شفاف ذاتي[24] .

I-8-2- الحالة المطعمة :

عندما تضاف نسب قليلة ومحدودة من الشوائب إلى بلورة شبه الناقل(TCO) تدعى هذه العملية بالتطعيم (Doping) . وتعرّف كمية الشوائب المضافة بمستوى التطعيم، و هذه الشوائب تعمل على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقي بين حزمتي التوصيل والتكافؤ ، حيث شبه الناقل(TCO) المطعم يصنف إلى نوعين رئيسيين وذلك بحسب نوع الشوائب المضافة إليه[21] .وهناك نوعان من التطعيم:

I-8-2-1- التطعيم من نوع n :

في أشباه النواقل يسمى هذا النوع بالنوع (n) الذي تكون فيه حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات، وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة (Doner) إلى شبه ناقل نقي، و تكوّن الشوائب المانحة مستويات طاقة جديدة تقع تحت عصابة النقل مباشرة[17]. ويعتمد هذا النوع من التطعيم على إستبدال ذرات المعدن أو الأكسجين، ويعتمد ذلك على حجم التطعيم ومدى إنحلاله وذوبانه في شبكة الأكسيد الناقل الشفاف. كما وأنه يمكن تطعيم أكسيد القصدير(SnO2) بالعناصر التالية : الفلور (F)، الأنتموان (Sb)، النيوبيوم (Nb) ، التنتالوم(Ta)، وكذلك بعض المعادن والمتمثلة في: النحاس (Cu) ، الحديد (Fe) ،الكوبالت (Co)والنيكل(Ni) .حتى أكسيد الزنك الذي يطعم عموما بالألمنيوم (Al) يمكن أن يطّعم كذلك بالغاليوم (Ga) والأنديوم (In) [14] .

جميع المطعمات المذكورة سابقا تعزز TCO شبه ناقل من نوع (n)، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوى في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل وزيادة التطعيم يؤدي إلى تطوير هذا السوي وتداخله مع عصابة النقل و بالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات تشارك في التوصيل ومنه تزداد الناقلية بزيادة التطعيم[25] .

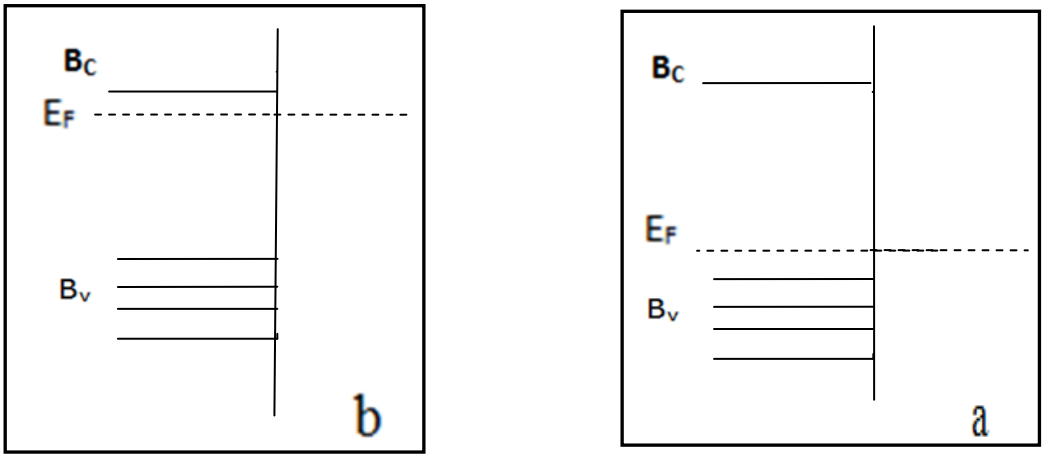
I-8-2-2- التطعيم من نوع P :

في أشباه النواقل تكون في هذا النوع حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات .عكس ما هو عليه في النوع (n) من أشباه النواقل، ويسمى هذا النوع بالنوع (p)، وتكوّ ن الشوائب القابلة (Acceptor) مستويات طاقة جديدة ضمن الحزمة وعلى مسافة قريبة جدا من عصابة التكافؤ [21] .وفي حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة التطعيم من النوع (p) لا يزال موضوع بحث. و في السنوات الأخيرة أجريت دراسات تطعيم من نوع (p) على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث أن أكسيد الزنك هو أكثر أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم ، ويجري التطعيم عن طريق إستبدال الأكسجين بالآزوت (N) و يمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج ألمنيوم – نيتروجين (Al-N) [25] .والجدول (I-6) يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة .

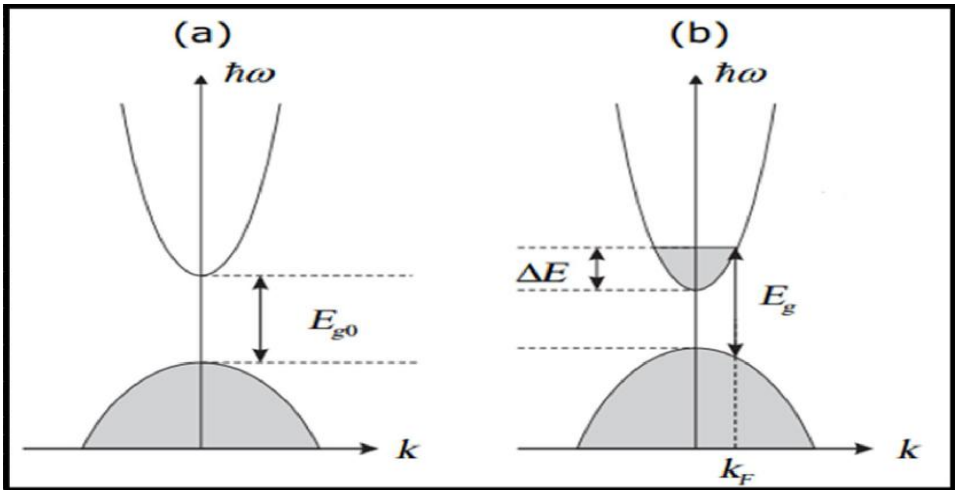
الجدول (I-6):يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة[25]

نوع TCO		
نقية TCO	مطعمة TCO	
	نوع n	نوع p
CdO, SnO_2,Z NO, In_2O_3 , $MgIn_2O_4$ $CdGa_2O_4$ Cd_2SnO_4, $CdSnO_2$ Zn_2SnO_4,$ZnSnO_3$,$Zn_2In_2O_5$,$ZnGa_2O_4$ $In_4Sn_3O_{12}$, GaInO$_3$.	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In_2O_3: Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO_2: Sb, As, P, F, Cl $CdSb_2O_6$:y	$CuMO_2$ (M = Al, Ga, Sr, and Ln = lanthanides); in which Cu acts as dopant Or M_2O_3: Cu In_2O_3A: g -ZnO: (Ga and N) (codoped).

بالنسبة لمستوي فيرمي في الحالة المطعمة، عند زيادة التطعيم في نصف الناقل نوع n يزحف مستوي فيرمي مبتعدا عن وسط فجوة الطاقة الممنوعة بإتجاه حزمة النقل ،أما عند زيادة التطعيم في نصف الناقل من نوع p فإن مستوي فيرمي سوف يزحف مبتعدا عن وسط الفجوة الممنوعة مقتربا من حزمة التكافؤ[24] .



الشكل (I-5) :مخطط يوضح مستوي فيرمي لأكسيد ناقل شفاف مطعم من نوع n (b) من نوع p (a) [24] .



الشكل (I-6): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b)[21]

الشكل **(I-6)** يوضح البنية الموافقة لعصابة الطاقة لأكاسيد ناقلة شفافة نقية ومطعمة. فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة، حيث E_{g0} يمثل الفاصل الطاقي الأساسي للمادة ،وE_g يمثل الفاصل الطاقي بعد التطعيم، ويعطى مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي بالعلاقة (I-21) ،وتكون قيمته موجبة ناتجة عن فعل Burstein – Moss ويمكن حساب ΔE_g بالعلاقة التالية :

$$\Delta E_g = E_g - E^o{}_g \quad \text{..... (21-I)}$$

حيث :

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

ΔE_g**:** مقدارالإزاحة في الفاصل الطاقي (مقدار موجب) ناتج عن فعل Burstein-Moss [11].

وتعطى قيمة ΔE_g وفقا لنظرية Burstein-Moss كالتالي[11] :

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{h^2}{\left(2m_{vc}^*\right)\left(3n_e\pi^2\right)^{-2/3}} \quad \text{.....(22-I)}$$

حيث:

n_e: تركيز حاملات الشحنة (cm^{-3})

I-9- تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) العديد من الخواص تميزها عن المعادن الأخرى ، مما يسمح في إستعمالها في عدة مجالات ومن بين تطبيقاتها[4] :

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

الشكل (I-7): تطبيقات (TCO) [2].

I-10-أكسيد القصدير:

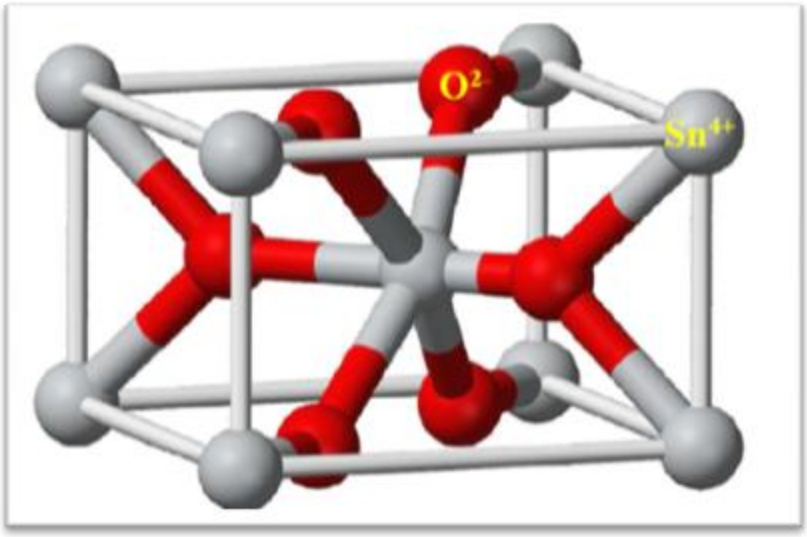
أكسيد القصدير عبارة عن أحد أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع(n)، بحيث كان من أوائل الأكاسيد المصنعة للتسويق[26] ، و يتواجد أكسيد القصدير الطبيعي على شكل حجر قصدير معدني، يعتبر حجر القصدير أكسيد ذو لون متغير من الأصفر الى الأسود، ويتصف باللمعان، وعرف إستغلال هذا الحجر من العصور القديمة، قد يكون شفاف أو غير شفاف، ويكون كذلك صلبا وثقيلا وصعب التشقق والإنكسار مقاوم الإنصهار حتى درجة $1620c°$[7] .ويعتبر أكسيد القصدير وهو في حالته الحجمية عازل، ولكنه يصبح شبه ناقل عندما يترسب على شكل غشاء رقيق، يحدث هذا التغييرمن العازل إلى شبه ناقل نتيجة الإنحراف عن التكافؤ عند تحضير هذاالأكسيد [26]، إضافة إلى أنه خامل كيميائيا وصلبا ميكانيكا ومقاوم لدرجات الحرارة المرتفعة [27].

الجدول(I-7): الخصائص الأساسية لأكسيد القصدير.

خصائص أكسيد القصدير (SnO_2)	
الإسم المعدني	حجر القصدير
الصيغة الكيميائية	SnO_2
البنية البلورية	رباعي الزوايا
الزمرة الفضائية	P42/mnm
ثوابت الشبكة البلورية	a=b = 4.738 Å / c= 3.187Å
الكتلة المولية	150.69 g/mol
المظهر	صلب بلوري
اللون	أبيض أو رمادي
نقطة الإنصهار	1500-1630 C°
نقطة الغليان	1800-1900 C°
الفاصل الطاقي	Eg = 3.6 ev
الكثافة	6.90 g/cm^3
الذوبان في الماء	غير قابل للذوبان (قابل للذوبان في حمض الكبريتك المركز)

I-10-1- البنية البلورية لأكسيد القصدير (SnO_2) :

يمتلك أكسيد القصدير حالة مستقرة واحدة في الضغط المحيط[28] . يسمى عندها حجر القصدير، وهو يملك بنية مفصلية (Rutile) رباعية الزوايا ذات الزمرة الفضائية P42/mnm، وتحتوي الخلية الواحدة على ستة ذرات (ذرتي قصدير وأربع ذرات أكسجين). كل أيون قصدير (Sn^{+4}) يكون في مركز المجسم الثماني المنتظم والذي تشكله ستة أيونات أكسجين O^{-2}، في حين تحيط بكلO^{-2} ثلاثة (Sn^{+4}) تقع على رؤوس مثلث متساوي الساقين [7]. وتعطى قيم نصف القطر الأيوني للكاتيون Sn^{+4} والأنيون O^{-2} على التوالي0.071nm و0.14nm [31] . توجد مجموعة أخرى من الأكاسيد المعدنية التي تمتلك نفس هذه البنية مثل : TiO_2، PbO_2، TaO_2، TeO_2 وRuO_2 . يظهر الشكل (I-8) الخلية الأساسية لأكسيد القصدير (SnO_2) ، حيث تشكل ذرات القصدير (Sn) سداسي ويمثل الأكسجين الجوار الأقرب [29].



الشكل (I-8):الخلية الأساسية لأكسيد القصدير [29] .

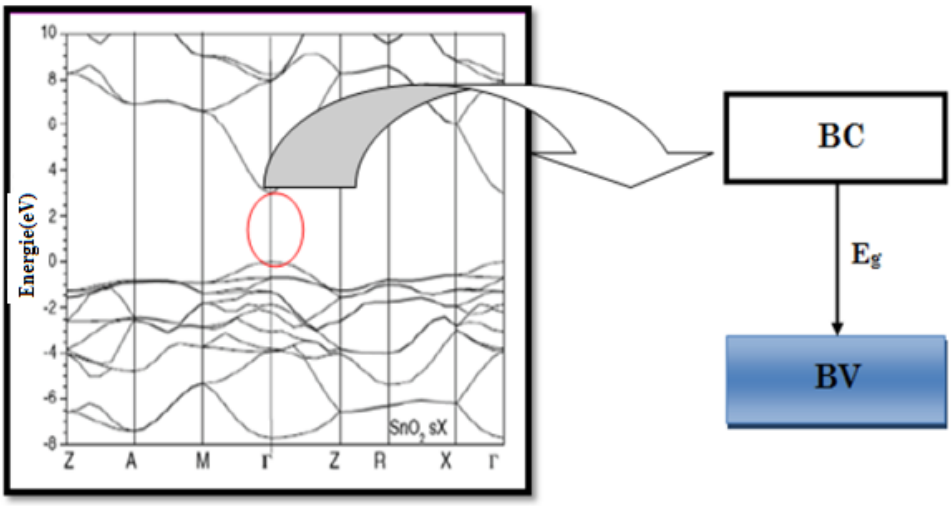
I-10-2- الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير(SnO_2):

أكسيد القصدير(SnO_2) في شكله الصافي هو مادة نصف ناقلة أحادية البلورة، وله فاصل طاقي يتراوح ما بين 4.2 ev-3.6 ev . ففي درجة حرارة الغرفة نصف الناقل في حالته الذاتية تجريبيا عبارة على مادة عازلة(SnO_2) ، له بنية متكافئة يمكن الحصول على ناقل جيد عندما يتم ترسيب (SnO_2) بشكل طبقة رقيقة عند درجة الحرارة 480C° ، وبالتالي تصبح لديه بنية لا ستيكيومترية (غير متكافئة)، وأيضا يمكن تطعيمه لكي نحصل على خصائص كهربائية جيدة (SnO_2 ذو بنية غير متكافئة) ومن أهم ذرات التطعيم نذكر منها الفلور ،الأنتموان،الزنك، الأنديوم، الليثيوم، النحاس و الحديد....إلخ

يعمل التطعيم على الزيادة في عدد حاملات الشحنة(الإلكترونات) ، وبالتالي زيادة في الناقلية الكهربائية [32].

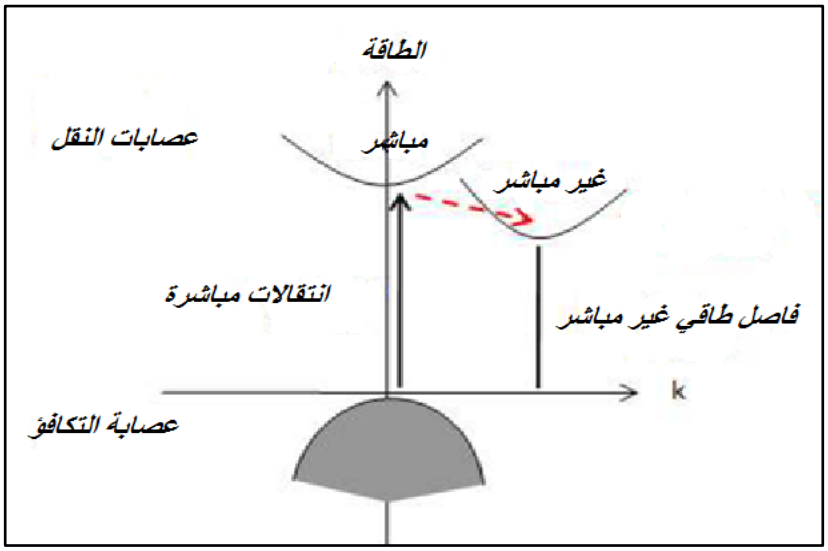
I-10-3- الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير:

إن لأغشية أكسيد القصدير فاصل طاقي مباشر يتراوح بين 3.6eV و 4.2 .هذا الإختلاف ناتج عن الطريقة المستخدمه في الترسيب والشروط ويرتبط بوضعية القيم القصوى لعصابة التكافؤ، والقيم الدنيا لعصابة النقل، التى تكون على نفس محور الشعاع ($\vec{k}$) الذي يمثل شعاع الموجة في منطقة بريلوان[33] .



الشكل (I-9) : فاصل الطاقي لأكسيد القصدير SnO_2 [30].

إن مفهوم الفاصل الطاقي المباشر أو الغير مباشر (يعرف أيضا بالعصابة الممنوعة).في حال ما إذا كانت كل من عصابة النقل والتكافؤ توافقان نفس المتجه $(\vec{k})$، فإن إنتقال الإلكترونات يكون عمودي ويعرف عندها بالفاصل الطاقي المباشر .أما إذا كانت القيم الدنيا لعصابة النقل تنزاح بحيث تختلف عن القيم القصوى لعصابة التكافؤ ويكون عندها الإنتقال غير مباشر .إذا يمكن القول أن أكسيد القصدير يمتلك فاصل طاقي مباشر [32].



الشكل (I-10): رسم تخطيطي يوضح الإنتقالات المباشرة و غير المباشرة في أشباه النواقل[7].

I-10-4- الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير (SnO_2):

تعتمد الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير على تفاعل فوتونات الأمواج الكهرومغناطيسية مع إلكترونات نصف الناقل، فعند تفاعلها مع هذه المواد سيتم إمتصاصها تماما، و هذا إذا كانت طاقة الفوتونات ($E=hc/\lambda$) قادرة على نقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، و هذا يعني أن تكون على الأقل

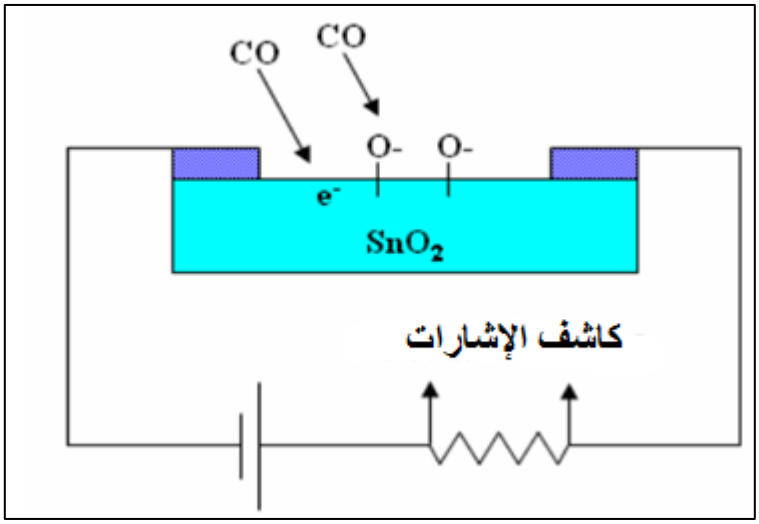
مساوية لعرض العصابة الممنوعة، وبالتالي إذا أردنا الحصول على مادة شفافة في المجال المرئي , فمن الضروري أن تكون فجوة الطاقة واسعة نسبيا، أي على الأقل تكون أكبر من الطاقات المرتبطة بترددات الطيف المرئي (400- 800nm) ، شفافية جيدة في كل المجال المرئي وهذا إبتداء من قيمة فجوة الطاقة 3.1eVوبالتالي أكسيد القصدير على شكل طبقات رقيقة يملك شفافية عالية في كل المجال المرئي (Eg= 2.4-3.6 eV) [32].

I-10-5- تطبيقات أكسيد القصدير SnO_2:

على الرغم من أن أكسيد القصدير (SnO_2) يعد أكثر إستقرارا وله أهميه تكنولوجية ، وكذلك توجد أكاسيد أخرى (SnO وSn_3O_4) ، لكنها تعتبر غير معروفة بشكل واسع .

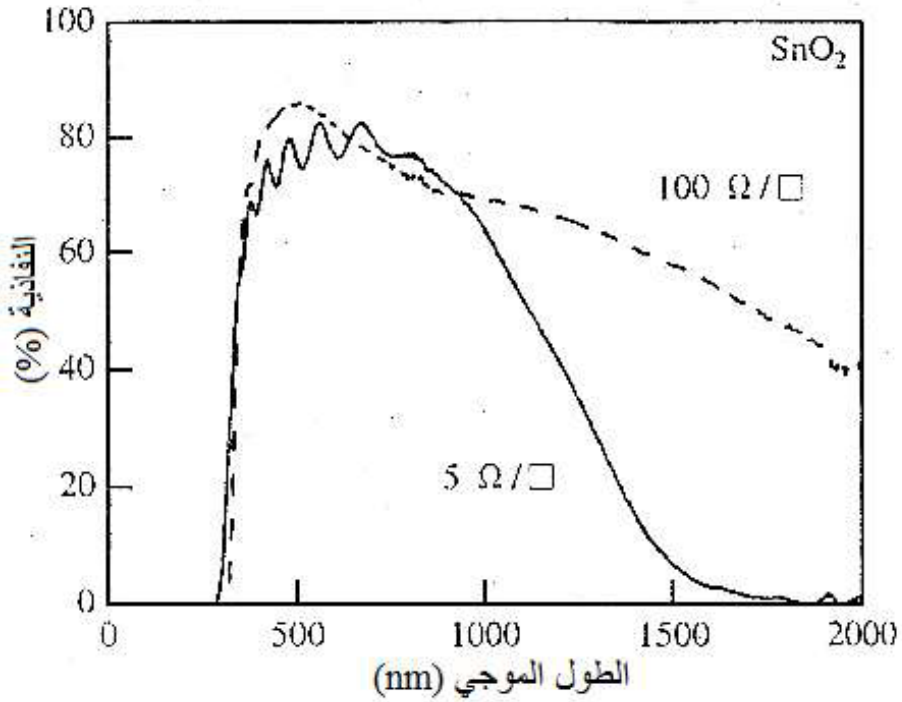
أكسيد القصدير يعد أول أنصاف النواقل من حيث التسويق نظرا للخصائص الكهربائية والبصرية التى يمتاز بها ،حيث تمنحه هذه المميزات العديد من التطبيقات حيث يستخدم في عدة مجالات يكون على شكل مساحيق أو شرائح رقيقة، يمكن إستخدامه في التطبيقات التالية [7]:

✓ **الكشف عن الغاز :** وهي واحدة من أكثر الإستخدامات إتساعا في مجال رصد ومراقبة تلوث الهواء و الكشف عن الغازات السامة والشكل (I-9) يوضح جهاز تحسيس غاز ثاني أكسيد الكربون.



الشكل (I-11) : رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 يعتمد على الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير SnO_2 [32].

✓ **زجاج العزل الكهربائي:**تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة في صناعة و تحسين زجاج يعمل على عزل الحرارة، تملك هذه المواد نفاذية بصرية عالية في المجال المرئي و إنعكاس للأشعة تحت الحمراء، تسمح بتحقيق نوافذ عالية النفاذية بالإضافة إلى تميزها بحاجز حراري يعمل على عكس الأشعة تحت الحمراء، للحد من التبادل الحراري مع الخارج .و تتجلى أهمية إستخدام طبقات رقيقة من الأكاسيد الناقلة الشفافة عادة من أجل إنعكاس الحرارة، كما يوضح الشكل(I-10) حيث كلما تنخفض المقاومة السطحية لطبقة SnO_2 يتبعها إنخفاض نفاذية في نطاق الأشعة تحت الحمراء.

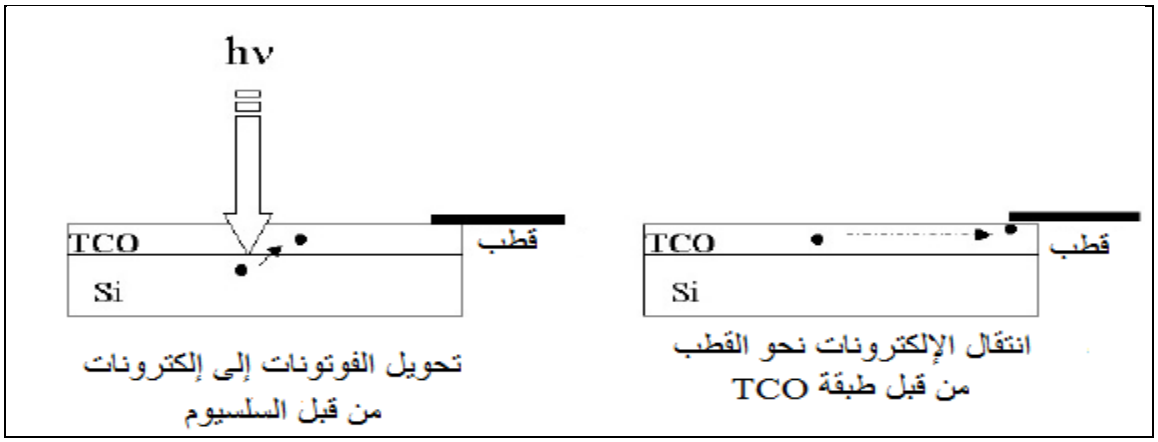


الشكل (I-12) :طيف النفاذية لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير تبعا لتغيرات مقاومتها السطحية [34]

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

✓ **الأقطاب :**يمكن إستخدام أكسيد القصدير كمصعد (أنود) في العملية الكهروكيميائية لأكسدة المركبات العضوية مثل الفينول.

✓ **الخلايا الشمسية :**يكمن مبدأ الخلايا الشمسية في تحويل الطاقة الضوئية الصادرة من الفوتونات إلى طاقة كهربائية، وتتكون الخلايا الشمسية من طبقة رقيقة من السلسيوم مترسبة عليها طبقة أخرى من أكسيد شفاف ناقل من نوع n أو p، حيث يسمح السلسيوم عند إمتصاصه الفوتونات بإثارة الإلكترونات بالإضافة إلى ذلك تلعب الأكاسيد الناقلة الشفافة دورا في نقل الإلكترونات نحو القطب من أجل السماح بتجميع ونقل الإشارة الكهربائية الناتجة من قبل السلسيوم، كما هو موضح في الشكل (I-11) من أجل إستخدام هذا النوع من التطبيق، يجب أن تكون الطبقات الرقيقة ذات نفاذية بصرية عالية مع ناقلية كهربائية عالية [34].



الشكل (I-13):مخطط يوضح مبدأ الخلايا الشمسية TCO-Si[34]

I-11- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد(Fe):

يعد الحديد أحد العناصر الكيميائية و الإنتقالية المهمة في الطبيعة ، وغالبا ما يتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد تكافؤية متمثلة في الحديد ثنائي التكافؤ(Fe^{+2}) و كذلك الحديد ثلاثي التكافؤ(Fe^{+3})

كما أنه يتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد كالآتي: [35]

- أكسيد الحديد الأحمر هيماتيت (Fe_2O_3)
- أكسيد الحديد الأسود ماغنتيت (Fe_3O_4)

يتمتع الحديد النقي بتحولين تآصليين. فهو يتبلور في بنية مكعبة ممركزة الجسم (CC) ، يكون مستقرا في هذه البنية من درجة الحرارة العادية إلى غاية 912 C° و هو الحديد α (Fe_α) و من° C 1394 إلى غاية نقطة إنصهار الحديد و التي تقدر ب 1538 C° و هو الحديد δ (Fe_δ).

يتبلور كذلك في بنية مكعبة ممركزة الوجوه (CFC) في المجال الممتد من (912 C° الى1394C°) ويعرف بالحديد γ ($Fe\ \gamma$) [35]

الجدول (I-8): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe)[36]

الصيغة الكيميائية	Fe
درجة الغليان	3000C°
الكتلة الحجمية	7.863 g/cm
البعد البلوري	a=0.2866 nm(عند درجة الحرارة العادية)
العدد الذري	26
الكتلة المولية	55.847 g/mol
درجة الإنصهار	1536 C °

الخلاصة :

تم التطرق في هذا الفصل بشكل مختصر عن الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث إختصت الدراسة حول أكسيد القصدير وخصائصه الفيزيائية المتمثلة في البنيوية والضوئية والكهربائية وتأثير التطعيم على هذا الأكسيد لتحسين خصائصه مع ذكر بعض تطبيقاته.

قائمة المراجـــــع

مراجع اللغة العربية:

[9] أ، زيد عبد ، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لاغشية Nio، رسالة ماجستير، جامعة ديالي ، العراق ،2012.

[21] ن، محمد علي الكرخي ، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية اغشية (Zno:Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ، رسالة ماجستير ، جامعة ديالي، العراق، 2012.

[25] ب. حمصي " دراسة الخصائص الضوئية و الكهربائية و البنيوية لشرائح اكسيد القصديرSno$_2$ المطعم بالانتموان Sb موضع بطريقة الامواج فوق الصوتية .مذكرة ماستر فرع فيزياء،جامعة الواد2014

[36] أ . ماليشيف ، ج . نيكولاييف ، شوفالوف ، تكنولوجيا المعادن ترجمة انور الطويل ، "دار مير"، للطباعة والنشر الإتحاد السوفييتي موسكو،(1973).

مراجع اللغة الفرنسية :

[1] G.M. Nam, M. S. Kwon, Al-doped ZnO via Sol-Gel Spin-coating as a Transparent Conducting Thin Film, Journal of Information Display, Vol. 10, N 1, March 2009.

[2] P. F. GERHARDINGER and R. J. MCURDY, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications , Mater. Res. Soc. Symp. Proc, Pittsburg, Vol 426, p 399,(1996).

[3] 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), These de doctorat, Universite Mohammed V-AGDAL, 2013.

[4] S. Major, A. Banerjee, and K. Chopra, " Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", Thin Solid Films, vol. 108, no. 3, p 333–340,(1983).

[5] K. BADEKER," Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Met allic Compounds" , Ann. Phys.vol 22, p749 , (1907).

[6] N, BOUFAA, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO2), MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE,(2012).

[7] 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, vol 435,p 78-82 (2003).

[8] K. BADEKER, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Met allic Compounds , Ann. Phys.vol 22, p749 , (1907).
[10] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors" , Springer Science, (2010).
[11] O. Boussoum, "Etude de l'effet d'une couche mince de TiO_2 sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium".Thèse de Magister,Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
[12] K. L. Menouer, "Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO_2- SnO_2-ZnO par APCVD", thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de TIZIOUZOU,(2011).
[13]Mesrouk Mehdi ,"Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique", Mémoire de Magister en Physique , Université Mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou , (2013).
[14] K.S. Ramaiah, V.S. Raja, Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique, Applied Surface Science, Vol 253، (2006).
[15] T. K. SUBRAMANYAM, B . SRINIVASULU and S. UTHANNA, Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures , Crystal Reserch Technology, vol 35,p 1193-1202, (2000).
[16] El .H .CHAREF," Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborees par Spray Ultrasonique", CENTRE UNIVERSITAIRE D'ELOUED, (2012).
[17] Harm Tolner, Bernard Feldman, Douglas McLean, and Chris Cording, "Transparent Conductive Oxides for Display Applications", Official Monthly Publication of the Society for Information Display, (April 2008).
[18] J.M. Dekkers , "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph.D. thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands, (2007).
[19] E. Elangovan, Applied Surface Science, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, Vol. 249,N°.1-4,p. 183- 196, (2005).
[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, (2003).
[22] C, FONSTAD, R. H. REDIKER, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals, Journal of Applied Physics, vol 42, No7 , p: 2911-2918, (1971).

[23] T, Floyd, "Electronic Devices, Conventional Current Version ", 7th edition, perason prentice hall, (2005).
[24] A.K –Mohammed Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn1-xFexO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method University of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc. in Physics (2006).
[26] B.THANGARAJOU, "structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped Sno_2 thin films from $SnCl_2$ precursor",Thin solid films, vol 402 , p71-78, (2002).
[27] E. Elongoval, Singh, M.P., Ramamurthi. K/Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, p45-54 (2003).
[28] S. R. Shief, High pressure phases in SnO2 to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, p104-105، (2006).
[29] Wael Hamd, "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO_2", Thèse de doctorat, université de Limoges,(2009).
[30] S.YAHIAOUI ," L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO2 élaborées par Spray Ultr asonique" , Mémoire de Magistère , UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA ,(2014).
[31] 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).
[32] A. RAHAL, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires " , UNIVERSITE D'ELOUED, (2013).
[33] A. TABET, "Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray" , Memoire de Magiter ,UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA ,(2013) .
[34] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura "Preparation of SnO2/CuInSe2 Heterojunction" Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 32,p. 32-3, p.77, (1993).
[35] Emilian Koller , Dictionnaire encyclopédique des sciences des matériaux Imprierie chirat . France (2008) .

الفصل الثاني

طرق الترسيب والمعاينة

تمهيد:

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة، و الذي تبلور عنها وأصبح فرعا قائما بحد ذاته[1][2]، حيث تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص و مميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى، فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم، منحتها تركيبا فيزيائيا فريدا يضاهي تركيب أحادي البلورة و يفوقها أحيانا[3] ، وتتمتع الأغشية الرقيقة بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها و هي في حالتها الحجمية (Bulk) [4] . وتعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه النواقل، وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية، هذه التقنيات تختلف إختلافا جوهريا يرجع هذا الإختلاف إلى تنوع مجالات إستخدام هذه الطبقات[5]. و من هذا المنطلق سيتم التعقيب في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة، و مبدأ ترسبها وكذلك آلية تشكيلها، بالإضافة إلى طرق ترسيبها وأجهزة معاينتها.

II-1- لمحة تاريخية:

شهد مجال الأغشية الرقيقة تقدما كبيرا على يد عدد من العلماء مثل (Bunsen and Grove) اللذين حضرا أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي سنة (1852). في حين تمكن العالم (Faraday) سنة (1857) من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري، أما في سنة (1876) فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، وفي سنة (1887) تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ والتي أستخدمت من قبل العالم (Kentt)، وتقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من (Qunik)،(Fizeau)و(Jamin) .وبالنسبة إلى الجانب النظري فقد درس من قبل العالم (Drude) [6]، أما الخواص الفيزيا ئية و الكيميائية للمادة المحضرة بتقنية الأغشية الرقيقة قد أثارت إنتباه الفيزيائيين منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر،إذا أجريت العديد من البحوث النظرية في هذا المجال،ثم تطورت دراسةالجانب العلمي في بداية القرن التاسع عشر عندما دخلت أشباه النواقل حيز التطبيق العلمي ، وفي بداية القرن العشرين تم البدأ بدراسة الصفات الكهربائية لظاهرة التوصيل الفائق (superconductivity)، وكذلك ظاهرة إنبعاث الإلكتروني من الأغشية الرقيقة، ولهذا حققت هذه البحوث قفزة سريعة في هذا المجال. [7][8]

II-2- الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة وطرق الترسيب:

II-2-1- مفهوم الطبقات الرقيقة:

الطبقة الرقيقة لمادة معينة عبارة عن ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي)، بحيث يكون البعد الثالث صغير جدا، يعرف هذا البعد بالسمك و يكون من رتبة النانومتر، و يتغير هذا السمك من مادة إلى أخرى و ذلك تبعا للخواص الفيزيائية لهذه المواد [9]. بحيث الفرق الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة و حالة الطبقات الرقيقة، يتمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، و لكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب[10].

كلما نقص سمك الطبقة الرقيقة زاد تأثير السطوح في المقابل، عندما يتجاوز سمك الطبقة الرقيقة عتبة معينة فإن تأثير السطوح على هذه الطبقات يكون غير معتبر، و بالتالي تؤول خصائصها إلى خصائص المادة الصلبة، [10]،أما الميزة الثانية للطبقات الرقيقة تتمثل في الطريقة المتبعة لتصنعها، و بناء على ذلك يجب أن

نأخذ بعين الإعتبار أهمية تركيب الركيزة، حيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة، بحيث أثبتت الدراسات التي قام بها العالم (Yusta) و آخرون على سبيل المثال في تأثير و تكوين الركيزة على خصائص الطبقة الرقيقة المرسبة، بحيث نجد أن شريحة من SnO_2 غير مطعم مرسب على ركيزة من بيركس (Pyrex) لديها مقاومية ضعيفة جدا، مقارنة مع شريحة من نفس المادة SnO_2 غير مطعم و لكن مرسب على ركيزة من السيلسيوم، و هكذا قد تكون شرائح رقيقة بنفس السمك ومن نفس المواد ولكن تختلف إلى حد كبير في الخصائص الفيزيائية [11]، إذا تمكن الأغشية الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة، وبالتالي تمكن من الإقتصاد في إستخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم[12].

II-2-2- مبدأ ترسيب الطبقة الرقيقة:

لغرض ترسيب 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، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة، جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals) أو تتفاعل كيميائيا معها، ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات أو أيونات وقد يكون وسط نقل المواد إلى الركيزة سائلا، غازيا أو فراغا[13].

1- وسط سائل: تمتاز هذه الطريقة بسهولة إستخدامها، و يرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل: طريقة المحلول الهلامي.

2- وسط غازي أو فراغ : وتتمثل هذه الطريقة في أساليب الترسيب بالأبخرة الكيميائية، ويكمن الإختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين) . تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة، حيث يمكن إستخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة[13].

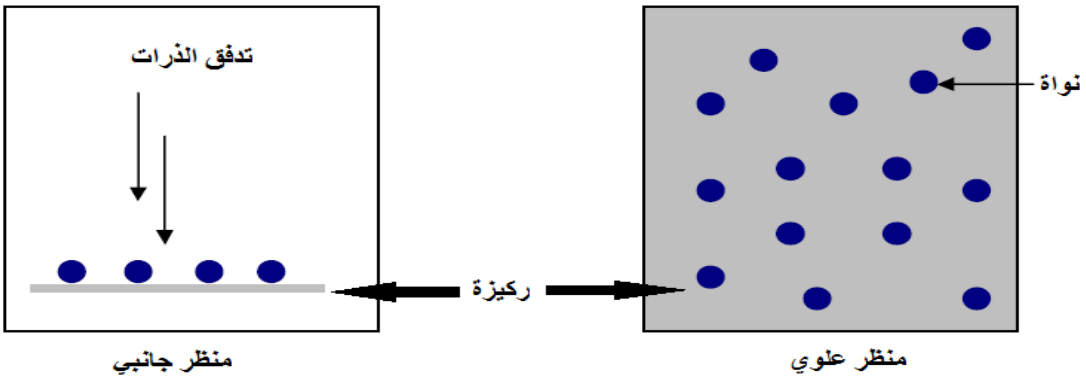
II-2-3- آلية نمو الطبقات الرقيقة:

تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للغاية بالنسبة للخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمادة معنية، خلال نموها و كذلك الشروط الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة، بحيث تخضع مجمل طرق تركيب الطبقات الرقيقة إلى ثلاث مراحل و هي:

- ✓ إنتاج المواد المرسبة (الأيونات،الجزيئات،الذرات...إلخ)المناسبة.
- ✓ نقل هذه المواد المرسبة إلى الركيزة.
- ✓ يتم تكثيف هذه المواد المرسبة على الركيزة[13].
- ✓ مراحل نمو الطبقات الرقيقة

II-2-4- مرحلة التنويه (توضع الذرات):

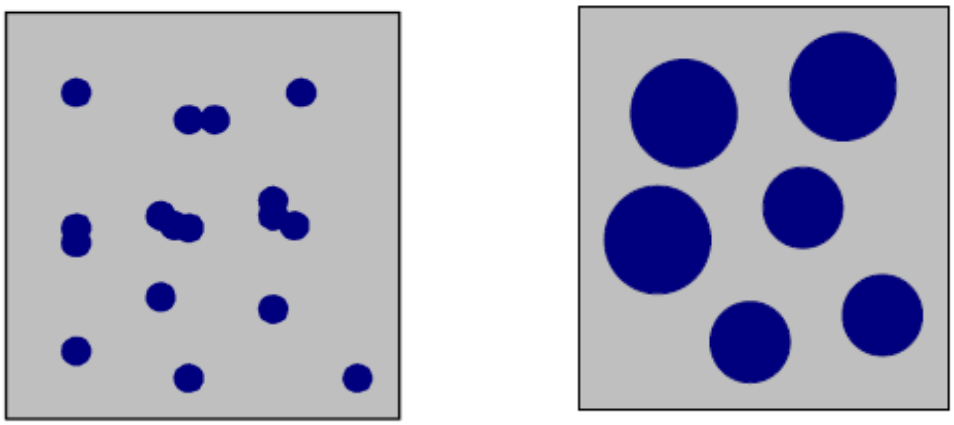
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة، و تتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية و كيميائية جديدة.تحوّل هذه المواد الى رذاذ و ترش على الركيزة .تشكل تجمعات تسمى نوى غير مستقرة و تكون نقاط لتجمع الذرات الأخرى لبداية نمو الطبقة كماهو موضح في الشكل(II-1)[11] .



الشكل(II-1): رسم تخطيطي يوضح مرحلة تموضع الذرات لطبقات الرقيقة[11].

❖ **مرحلة الالتحام**:

عند زيادة حجم النوى المشكلة من المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها و تقترب من بعضها تدريجيا مشكلة جزرا على سطح الركيزة، حيث هذه المرحلة تتميز بإلتحام المجموعات فيما بينها لتشكل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة [11]. كما هو موضح في الشكل(II-2)



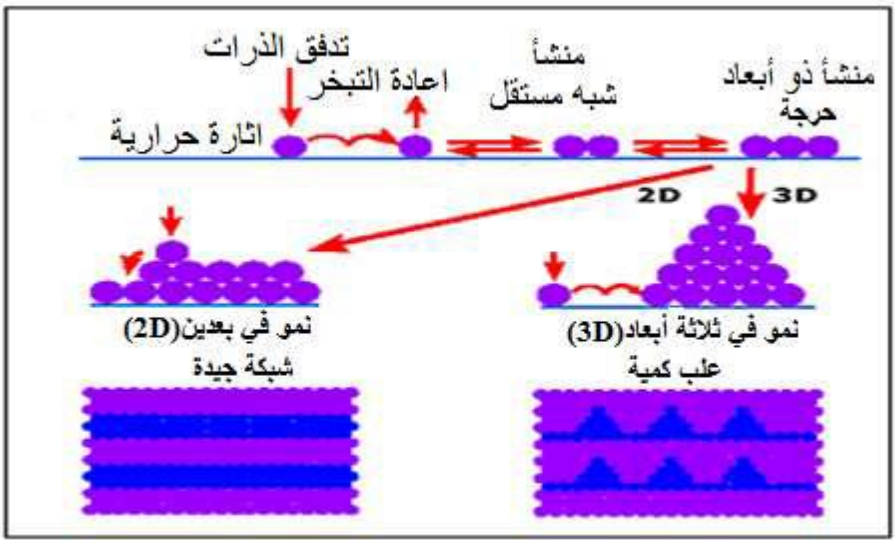
الشكل(II.2):رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام حيث (أ)بداية الالتحام و (ب)الخطوة الاخيرة للالتحام[11].

❖ **مرحلة النمو :**

تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة حيث يزداد حجم الجزر ويزداد إقترابها من بعضها لتلتحم مشكلة طبقة رقيقة على سطح الشريحة، ويفصل مابين الجزر ما يسمى بحدود الحبيبات كما هو موضح في الشكل(II-3)[14] .

الشكل(II-3):رسم تخطيطي يوضح مرحلة النمو الطبقات الرقيقة[11].

فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي :نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D)وفي هذا النمط يتم الترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط (Frank-Vander Merwe)، ثم يليه نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات ويسمى بنمط (weber-Volmer)، وأخيرا النمط المختلط ويسمى عادة بالنمط (Stranski-Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين وتوضح كل هذه الأنماط في الشكل(II-4)[15].



الشكل(II-4):رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو لطبقات الرقيقة [16].

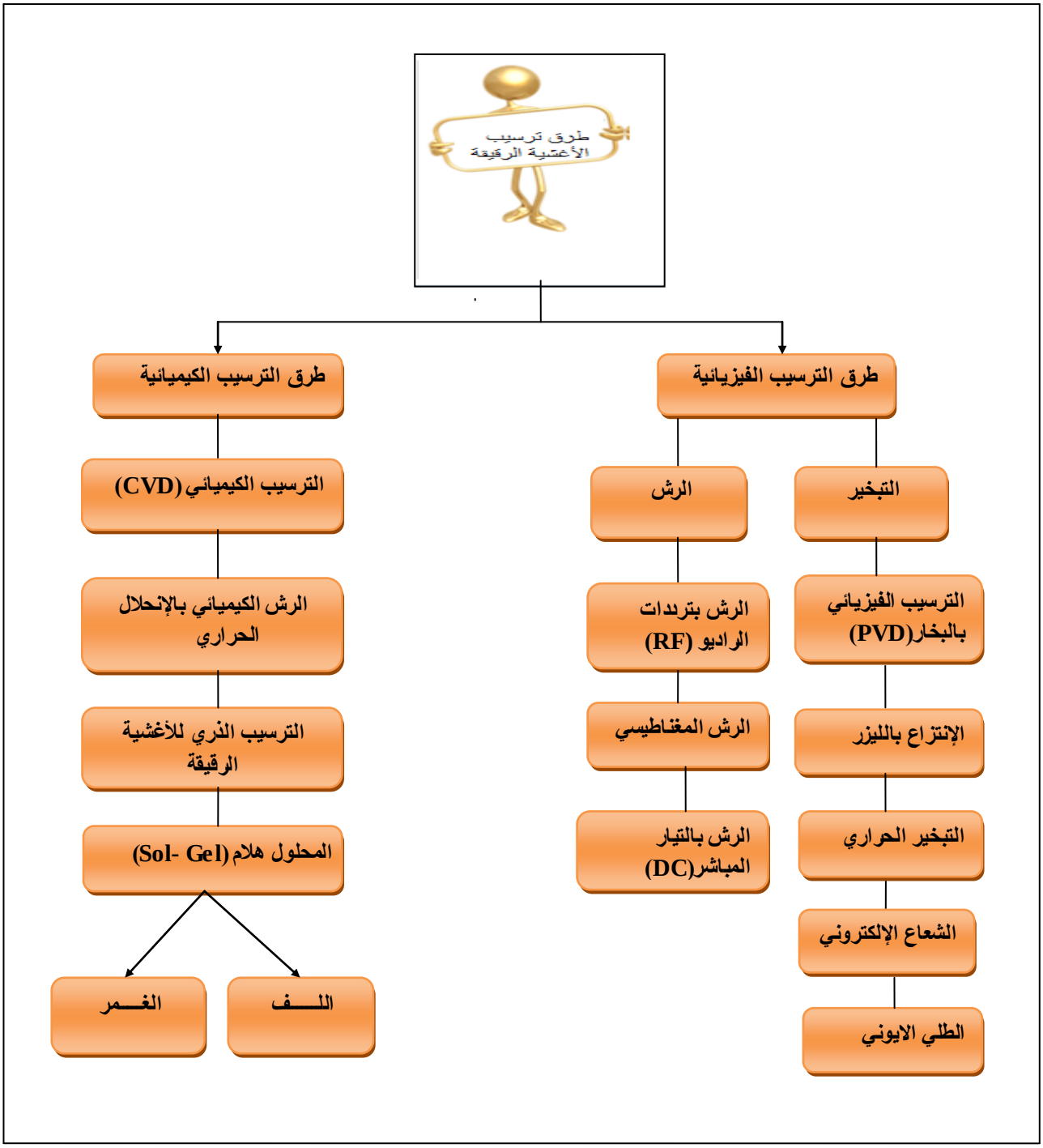
II-2-5- تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة :

إن التطبيقات المهمة والواسعة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى إستحداث طرائق مختلفة لتحضير الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق التحضير وأصبحت على درجة عالية من الدقة، في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، وإن إعتماد طريقة دون أخرى يعتمد على عوامل عدة أهمها:

- ✓ نوع المادة المستخدمة
- ✓ مجال إستخدام الأغشية المحضرة

✓ كلفة التحضير

إذ تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها سهلة للاستخدام وبعضها معقدة. عموما يمكن تقسيم طرائق التحضير إلى نوعين أساسين فيزيائية وكيميائية كما يوضح الشكل (II-5) [17].



الشكل (II-5): مخطط يوضح الطرق العامة لترسيب الطبقات الرقيقة[18].

II-2-6- معايير إختيار تقنية الترسيب المناسبة:

في الآونة الأخيرة إعتمدت الدراسة بشكل واسع على إستخدام التقنيات المختلفة لترسيب أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، فآلية النمو والتطور تلعب دورا كبير في التأثير على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة، وذلك لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين لا يقدم نفس النتائج وعادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية . وكل هذا يعود في الحقيقة إلى كون الخصائص الكهربائية والضوئية لهذه الأغشية الرقيقة يعتمد بشكل كبير على البنية والتشكل وكذلك طبيعة الشوائب الموجودة . وهو ما يعني أنه يجب إجراء دراسة شاملة ومفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية وتقنيات الترسيب المختلفة، فتتواجد العديد من التقنيات التي تساهم في نمو الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة كماهو موضح في الجدول(II-1) [19]

الجدول : (II-1) مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.[20]

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

إنطلاقا من معايير الترسيب المختلفة والخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة وعلى هذا الأساس تم إختيار طريقة SOL-GEL .

II-2-7- طرق ترسيب الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة:

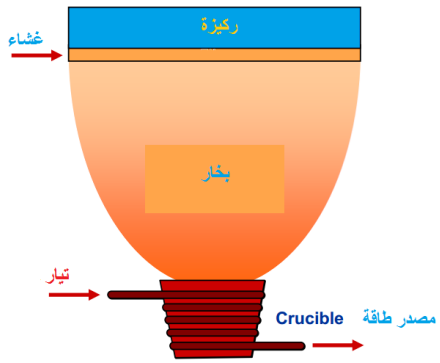
لتحضير الطبقات الرقيقة هناك عدد هائل من الطرق، ويعود ذلك لكثرة استخداماتها في مجالات شتى فتصنف إلى صنفين كبيرين وذلك حسب طرق ترسيبها وهي طرق فيزيائية وأخرى كيميائية .

II-2-7-1- الطرق الفيزيائية:

II-2-7-1-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) :

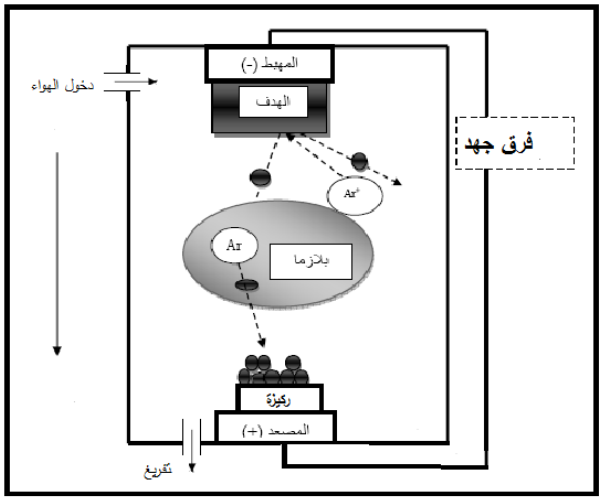
لتقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة مزايا أكثر من الترسيب الكيميائي، على سبيل المثال تكون أكثر كثافة، مراقبة العلمية تكون أسهل بالإضافة إلى أنها غير ملوثة[21]. تعتمد هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض،ومن بين طرق الترسيب الفيزيائية للأبخرة الأكثر إستعمالا نجد طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الإقتلاع (التنقيب)بالليزر[6] .

- **التبخير تحت الفراغ**: تعتبر هذه الطريقة من الطرائق المناسبة التي يمكن من خلالها الحصول على خصائص مميزة للغشاء المتكون، إذ تُحضر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض (Boat) وتحت ضغط منخفض جد ا أقل من (10^{-2} Torr)ويصل أحيانا إلى (10^{-9} Torr) إذ تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، ثم تسخن المادة إلى درجة الإنصهار وذلك بتمرير تيار كهربائي عالي الشدة، ونتيجة لذلك تتبخر المادة وتترسب على القاعدة المكونة للغشاء الرقيق، وتعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير معظم المعادن وأشباه النواقل كما هو موضح في الشكل(II - 6)[22] [1].



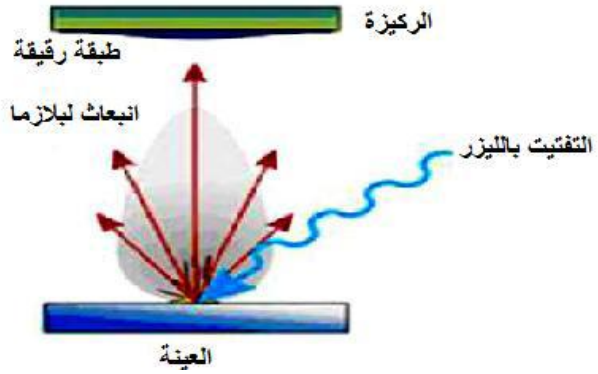
الشكل(II- 6): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير في الفراغ[23].

- **الرش المهبطي:** في هذه الطريقة الركيزة توضع داخل غرفة تحتوي على غاز(عموما يكون غاز الأرغوان) في ضغط منخفض، هذا الأخير يسبب تفريغ شحني هذا التفريغ يلعب دور في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالمهبط بطاقة كبيرة (المهبط يكون متكون من المادة المراد ترسيبها) بحيث يسمى المهبط بالهدف. تحت تأثير الأيونات، الغاز المسرع المصطدم بالمهبط تقتلع منه ذرات و تتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرغوان بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة وتتوضع على الركيزة[24].



الشكل(II- 7) : رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي[25].

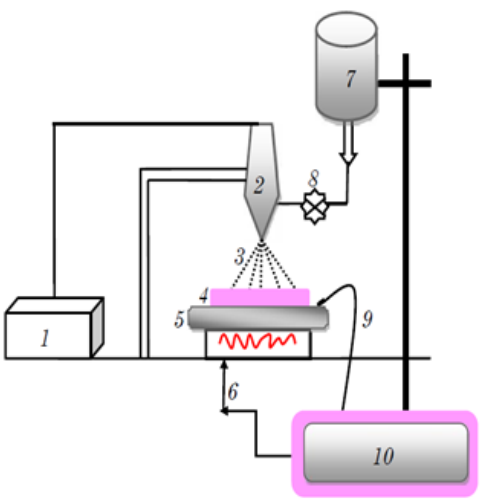
✍ **الإقتلاع بالليزر :** هذه التقنية تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة (الهدف مصنوع من المادة المراد ترسيبها)، هذه الحزمة ترسل عموديا وتكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف لتشكل سحابة من المادة المقتلعة التي ستترسب على الركيزة الساخنة الموضوعة على التوازي مع الهدف[26] . أثناء عملية الترسيب يمكن إدخال غازات محايدة للغرفة والتي يمكن أن تؤثر على الفيلم المتشكل، وتكون الركيزة ساخنة أثناء النمو لتوفير الطاقة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة كما في الشكل(II - 8) [27] .



الشكل(II- 8): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر[28].

II-2-1-7-2- طريقة الرش بالأمواج الفوق صوتية:

هذه التقنية تعتمد على رش المحلول المكون من العناصر المتفاعلة على شكل رذاذ باستغلال طاقة الأمواج الفوق صوتية عن طريق مولد لموجات فوق صوتية عالية التردد (40KHz)، وذلك بتقسيم المحلول الإبتدائي السائل إلى حبيبات رذاذ صغيرة جدا حيث قطر كل منهما في حدود $40\ \mu m$ على ركيزة ساخنة، بحيث توفر درجة الحرارة الطاقة اللازمة لتنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات بحيث يمكن تحقيق هذه التقنية في الهواء(الضغط الجوي)أو في غرفة تحت الفراغ كما موضح في الشكل(II -9) [11] .

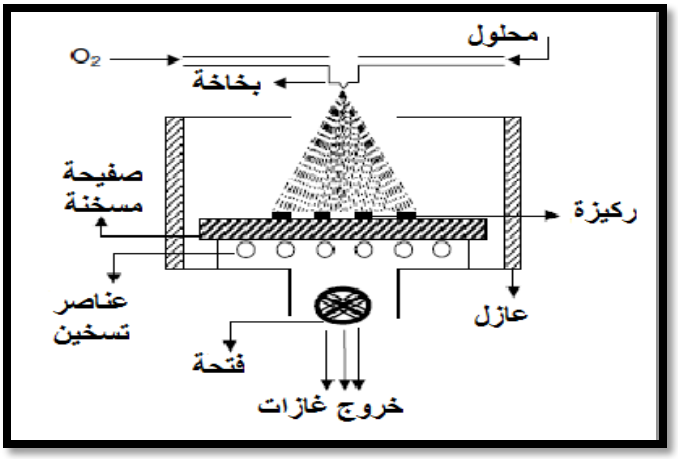


الشكل(II- 9) : مخطط لتقنية الرش بالأمواج الصوتية[29].

II-2-1-7-3- طريقة الرش بالانحلال الحراري:

ويطلق عليها رذاذ التحلل المائي وهي تقنية تعتمد على رش محلول يحوي ذرات المادة الكيميائية التفاعلية بالإستعانة بضغط الغاز(في الحالة التي يكون فيها الغاز خاملا وعند الحاجة لتفاعل المحلول مع غاز معين مثل الأكسجين نستخدم غاز الأكسجين للضغط) في شكل رذاذ على سطح مسخن بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة رقيقة صلبة (فيلم)، وتستخدم لمعالجة السطوح وكذلك تستخدم في البحوث لإنتاج الطبقات الرقيقة متفاوتة السمك وتعتبر سهلة وذو تكلفة صغيرة. وهذه الطريقة تسمح بتكوين فيلم متعدد البلورات أي غير بلوري، ويعتمد كل هذا على الخصائص التالية[30] :

- درجة حرارة الركيزة.
- الضغط، تدفق وتركيب المزيج المستخدم.
- البنية والطبيعة الكيميائية للركيزة.



الشكل(II-10):مخطط لتقنية الرش بالإنحلال الحراري [31].

II-2-7-2- الطرق الكيميائية :

II-2-7-2-1- الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):

تستخدم هذه الطريقة في عدد كبير من المجالات نذكر منها الإستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل، ففي هذه الطريقة تتفاعل الغازات كيميائيا مع سطح الركيزة المسخنة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة ومن أجل تنشيط التفاعل الكيميائي يجب أن تكون درجة حرارة الركيزة مابين °500C°2000C و حسب طبيعة المادة المرسبة .

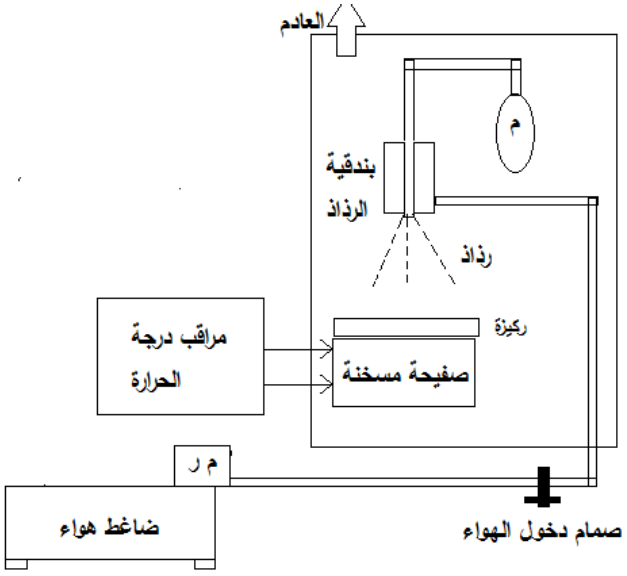
تتطلب الطريقة درجة حرارة عالية لتلبية إحتياجات التفاعل(طاقة التنشيط) بينما الإحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة، لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة

نذكر منها[32]:

- الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما[33] PACVD (Plasma Assisted CVD).
- الترسيب الكيميائي للأبخرة تلت ضغط منخفض[34] . LPCVD (Low Pressure CVD)
- الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي [35] UHV-CVD (ultra-high vacuum CVD).

II-2-7-2-2- طريقة الرش بالإنحلال الحراري:

هي تقنية تعتمد على رش المحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد تحضير منها الطبقة الرقيقة بالاستعانة بضغط الهواء على شكل رذاذ على سطح الركيزة الساخنة، بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة وتستخدم هذه التقنية لمعالجة السطوح، كما تستخدم في البحوث العلمية من أجل تحضير طبقات رقيقة متفاوتة السمك، كما تعتبرأيضا طريقة إنتاجها بسيطة وغير مكلفة.وتستخدم هذه الطريقة لتَّرسيب طبقات رقيقة كثيفة، طبقات مسامية، وكذلك لإنتاج مسحوق أو طبقات متعددة فوق بعضها، حيث أستخدمت هذه التقنية المرنة لعدة عقود في صناعة الزجاج وإنتاج البطاريات الشمسية[30].



الشكل(II-11): شكل تخطيطي لتقنية الرش بالانحلال اللحراري[36].

II-2-7-2-3-تقنية Sol- Gel :

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي وتعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية ، عرفت هذه التقنية منذ أكثر من 150سنة من قبل العالم Ebelmen [30]. وتم تطويرها خلال العقود الثلاثة الأخيرة [26]، تستخدم تقنية Sol- Gel على نطاق واسع في علوم المواد والعلوم الكيميائية، إذ تتحكم في هذه التقنية عدة عوامل كطبيعة المادة المذابة، المعالجة الحرارية و إحتمال إضافة بعض الشوائب. وهى واحدة من طرائق التصنيع التى تسمح بإنتاج مواد سيرامكية وزجاجية ذات نقاوة وتجانس عاليين، بأشكال و حجوم بخواص عديدة [37][38]. حيث أن الكيمياء الأساسية لعملية Sol- Gel هي عملية معقدة نظرا لنشاط الكيميائي المختلفة للشبكة المتكونة. عموما هي عملية إنتقال من حالة سائلة إلى حالة صلبة حيث تؤدي إلى تشكيل مواد هلامية من خليط سائل في درجة حرارة الغرفة ،العملية تمر بعدة خطوات :

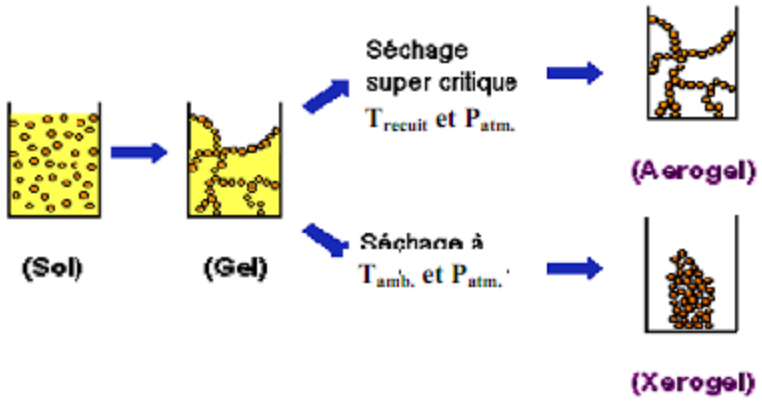
1- المرحلة الفيزيائية الكيمائية:والتى تغلب فيها المتغيرات الكيميائية وهي خطوة من خطوات إعادة محلول الترسيب .

2- خطوة ترسيب الطبقات الرقيقة:حيث تأثر المتغيرات الفيزيائية والكيميائية تلعب دور مهما، في هذه المرحلة تشكل طبقة رقيقة من Gel.

3- خطوة التجفيف:تلعب درجة الحرارة دورا مهما في هذه المرحلة ،في هذه الخطوة تتشكل طبقة رقيقة من Xerogelغير متبلور.

4- مرحلة التكثيف:حيث تأثر المتغيرات الفيزيائية والكيميائية إلى حد كبير على آداء الطبقة النهائية، وفيها تتم المعالجة الحرارية وتشكل المواد البلورية وإكتساب الخصائص النهائية .

لمختلف هذه التغيرات تأثير كبير على الخواص الأساسية للمواد المحضرة كدرجة التجانس، المسامية، معامل الانكسار ، السطح الحر ،الخواص الحرارية والميكانيكية [39].



الشكل(II-12): المرحلة الأساسية لآلية Sol- Gel [39].

II-2-7-2-1-3-أنواع تقنية Sol- Gel :

1- طريقة الترسيب بالغمر :

درست هذه الطريقة على نطاق واسع من طرف العالمين Scherer- Brinkes. حيث تعتمد هذه الطريقة على غمس الشريحة في المحلول حتى تتكون طبقة رقيقة على سطحها بحيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية لغمس الشريحة[39].

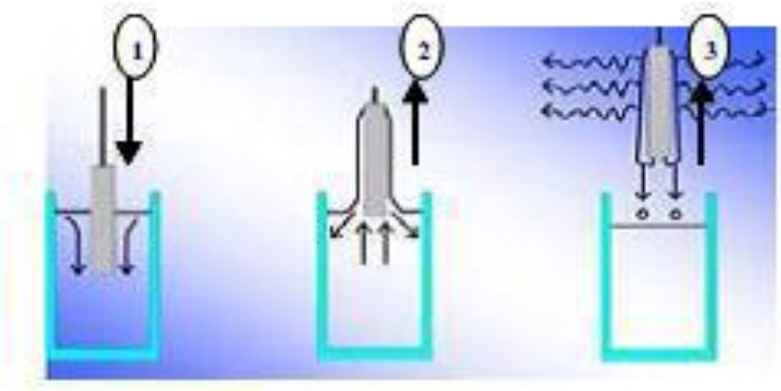
✍ **الخطوات الأساسية لطريقة:**

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على غمر الشريحة في المحلول [39]. مع التحريك الثابت ضمن درجة حرارة وضغط محددين ثم يتم سحبها وفق سرعة ثابته وتتميز الطبقات المحضرة بهذه الطريقة بترسيب الطبقة على وجهي الشريحة الزجاجية، وتتعلق سماكة الطبقة المتشكلة بسرعة السحب و بالمحتوى الصلب لسائل ولزوجته[40]،كما أن هذه الطريقة تسمح بالحصول على طبقات عالية الجودة ولهذه الطريقة ثلاث خطوات أساسية وهي :

1- غمر الشريحة.

2- سحب الشريحة.

3-تبخر المركبات المتطايرة.



الشكل(II-13): الخطوات الأساسية لترسيب بالغمر[39].

✍ **إيجابيات وسلبيات الترسيب بالغمر:**

❖ **إيجابيات**

✓ الحصول على طبقة رقيقة متجانسة وذات نقاوة عالية .

✓ تطبيق العمل في درجات حرارة منخفضة .

✓ إمكانية كبيرة في التحكم في نسبة التطعيم .

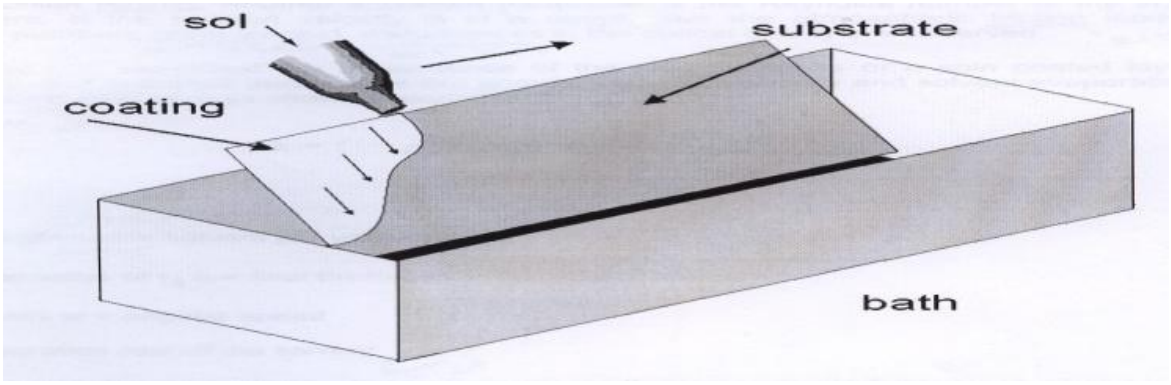
❖ **سلبياتها**

✓ ثمن المواد الأولية مرتفع .

✓ مشاكل تكمن في الكميات الكبيرة محضرة من المذيبات العضوية [39].

2- تقنية التغطية بالتدفق Flow Coating process:

في هذه العملية يتم صب سائل التغطية على الركيزة كما هو موضح في الشكل (II-10)



الشكل(II-14): عملية التغطية بالتدفق[40].

إن سماكة الفلم هنا تعتمد على زاوية ميل الركيزة ولزوجة المحلول ومعدل تبخر المحل (Solution)، تستخدم هذه الطريقة من أجل تغطية تجهيزات زجاجية للحماية ، لكن يمكن إستخدامها على الزجاج المسطح حيث تعمل هذه الطريقة مع أي نوع من الركائز وتتميز الأفلام المحضرة بهذه الطريقة بأنها الأكثر سماكة بالمقارنة مع باقي الطرائق [40].

3- طريقة الدوران Spin Coating Process :

في هذه العملية يوضع المحلول فوق الركيزة حيث يوزع على سطحها بفعل قوة الطرد المركزي[39]. ويتم تدوير المحرك بسرعة عالية ثم نقوم بعملية تنقيط للمحلول على الركيزة [40]، للمذيبات الكيميائية دور أساسي في تحضير الطبقات الرقيقة .حيث بعد تحضير الشريحة[39] تترك ليتبخر المذيب ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب [41]. فتتشكل الطبقة الرقيقة وتتميز الطبقات المحضرة بأنها أقل سماكة بالمقارنة مع باقي الطرق وتستخدم هذه الطريقة بأنها أقل سماكة بالمقارنة مع باقي الطرق[40] وتستخدم في مجال الإلكترونيات [42]، وعلم البصريات[43][44]، ومواد الطبية والتجميلية [45].

إن جودت الطبقات المحضرة تعتمد على سرعة الدوران ويتحدد سمك الطبقة المتشكلة وفق علاقة Meyerhofer نصف تجريبية .

$$d = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A_0}}\right)\left(\frac{3\eta m}{2\rho_{Ao}}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{.....(1- II)}$$

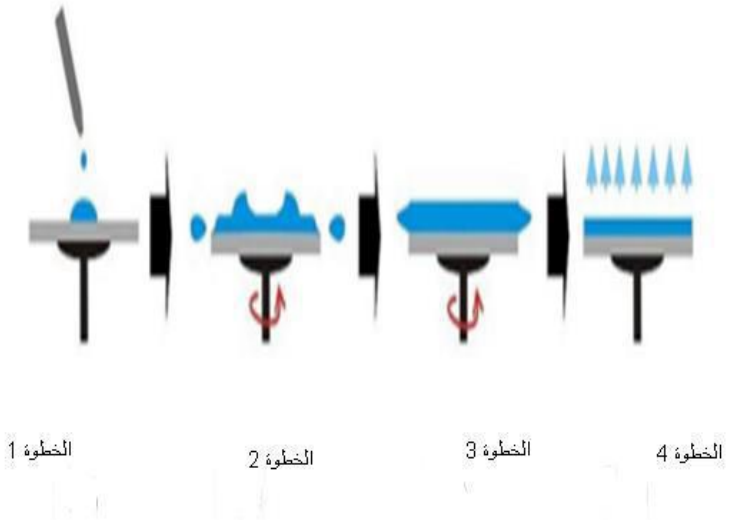
ρ_A: الكتلة الحجمية للمحل المتطاير، ρ_{A_0}: القيمة الابتدائية لـ ρ

d:السماكة النهائية ،η:معامل اللزوجة،ω:السرعة الزاوية،m:معدل تبخر المحل.حيثm يمكن تحديدها تجريبيا وبأبسط صيغة لها يمكن إستخدامها [40]

تمكن هذه الطريقة من الحصول على وجه واحد مرسب ولهذه الطريقة أربعة خطوات أساسية :

- **الخطوة الأولى:** حيث يوضع محلول الترسيب على الشريحة ويتم توزيعه على كامل سطحها .
- **الخطوة الثانية:** حيث يتم تسريع الشريحة بدوران حلزوني إلى غاية السرعة القصوى المطلوبة حيث يتجانس توزيع المحلول على كامل سطح الشريحة بفعل القوة الطاردة المركزية .
- **الخطوة الثالثة:** في هذه المرحلة تدور الشريحة بسرعة ثابتة حيث تتحكم قوة اللزوجة في سمك الطبقة .
- **الخطوة الرابعة :** في هذه المرحلة الأخيرة تتحكم نسبة تبخر المذيب في سمك الطبقة و في هذه الخطوة تتحول الطبقة إلى جيلا تين ويكون سمك الطبقة متناسب عكسيا مع الجذر التربيعي لسرعة الدوران. بالإضافة إلى تأثير خواص المحلول كاللزوجة وكثافة السائل على سمك الطبقة، بعض أنظمة الترسيب الدوارنية المستعملة في ترسيب الطبقات مقاومة للخدش على المناظر الضوئية .

لدرجة حرارة غرفة التحضير والظروف المحيطة تأثير كبير على جودة الطبقات المرسبة [39].



الشكل(II-15): خطوات تقنية الترسيب بالدوران[39].

- **خصائص الطبقات المرسبة بطريقة الدوران:**
  - ✓ تمكن من الحصول على طبقة ذات سمك منتظم نسبيا .
  - ✓ هذه الطريقة مهمة في صناعة الأفلام الرقيقة في الميكرو اليكترونيك [39]. .
- **إيجابيات وسلبيات تقنية الترسيب بالدوران:**
  - ❖ **إيجابيات :**
    - ✓ كمية صغيرة من سائل الترسيب تكفي لمسح كامل سطح العينة
    - ✓ آلية الترسيب سريعة جدا
    - ✓ تستعمل لترسيب طبقات متوالية مختلفة على نفس السند
    - ✓ سهولة الحصول على المعدات اللازمة.

❖ **سلبيات:**

✓ تتطلب الخواص محددة للمذيب

✓ تظهر إشكالية انتظام السمك في المساندة الكبيرة [39].

II-3- طرق معاينة الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة:

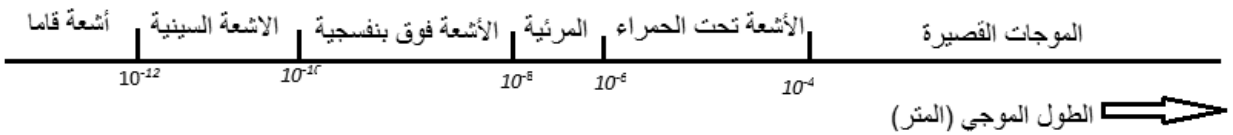
سوف نتعرف على مختلف طرق المعاينة لمعرفة الخصائص البنيوية، الكهربائية و الضوئية للأفلام المرسبة، ولهذا الغرض وضعت مجموعة مختلفة من الطرق لمعرفة و تحديد هذه الخصائص نذكر منها:

II-3-1- طرق تحديد الخصائص البنيوية :

الهدف من هذه الدراسة هو معرفة الخصائص البنيوية لطبقة مرسبة وذلك عن طريق حيود الأشعة السينية.

II-3-1-1- تعريف الأشعة السينية:

أكتشفت الأشعة السينية في أواخر القرن 19 من قبل الفيزيائي الألماني وليام رونتجن وذلك من خلال تجربته التي تدرس التفريغ الكهربائي في الغازات المنخفضة و ذلك سنة 1895،حيث لم يكن يعلم بعد عن خصائصها .و لقد تأكدت طبيعتها الموجية عندما أجريت أول تجارب الحيود التي إقترحها "فون لاوي" ثم بينت التجارب اللاحقة أن الأشعة السينية موجات مستعرضة، وأنها موجات كهرومغناطيسية يتراوح طولها(0.1→100) أنجستررون[39] كما موضح في الشكل (II-16)



الشكل(II-16):الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية[39].

II-3-1-2-إنعراج الأشعة السينية:

تستخدم تقنية إنعراج الأشعة السينية بشكل واسع في تحديد الخواص البنيوية للأجسام الصلبة[13]، هذه التقنية لا تخرب المادة، و هي الأكثر إستعمالا في بنية الطبقات الرقيقة[39]. بحيث تتيح الحصول على معلومات حول البنية مثل دراسة حالة الإجهاد المطبقة على الشرائح بالإضافة إلى البنية المجهرية مثل إتجاهات النمو البلوري للطبقات، قياس ثوابت الشبكة و تحديد حجم البلورة. و للوصول إلى كل هذه المعلومات يجب الإستعانة بمنحنيات الإنعراج الناتجة[11].

II-3-1-3- مبدأ عمل تقنية إنعراج الأشعة السينية:

عند توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة (العينة) تعمل هذه الأخيرة على إنعكاس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها الذرية[19].
تتألف البلورات الحقيقية من ذرات مرتبة بشكل منتظم تلعب هذه الذرات دور مراكز تبعثر الأشعة السينية، و نتيجة لتداخل الأشعة المتبعثرة يكون هذا التداخل إما هداما و يحصل في معظم إتجاهات التبعثر أو بناءا و يحصل في بعض إتجاهات القليلة،يلعب التداخل البناء دور أساسا في تشكيل الأشعة المنعرجة[46].

✍ قانون براغ:

إستطاع العالم الإنجليزي براغ (W.L.Bragg) في سنة 1913 من إيجاد علاقة رياضية مهمة لتعيين المسافة البينية للمستويات البلورية باستخدام الأشعة البينية [41].

فمن خلال هذا القانون وجد براغ أنه يمكن تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط حيث إفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة[30].
في الواقع الموجات المنعكسة من نفس عائلة المستويات تتداخل مع بعضها تداخل بناء،الشرط اللازم لهذا التداخل يعطى في شكل قانون براغ و الذي يعطى بالعلاقة (2-II) :

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

حيث أن:

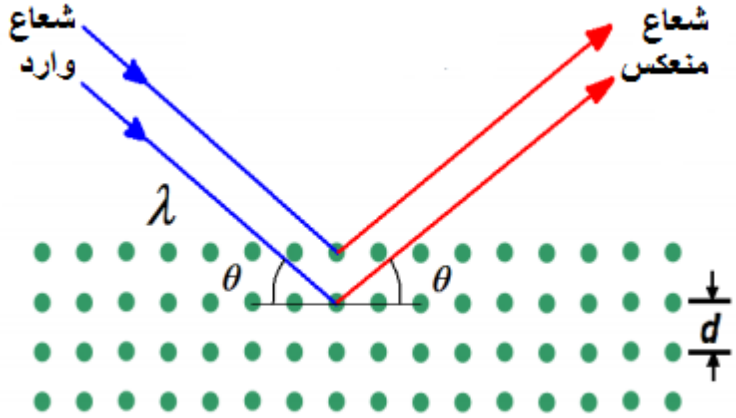
الشرط اللازم للانعكاس هو $(\lambda \leq 2d_{hkl})$

d_{hkl}: تمثل المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة من قبل قرائن ميلر hkl.

θ: زاوية ورود الحزمة و كذلك تعبر عن زاوية الإنعكاس عبر المستويات الذرية.

λ:الطول الموجي للأشعة السينية المرسلة.

n:عدد صحيح يمثل رتبة الأشعة المحادة[47].

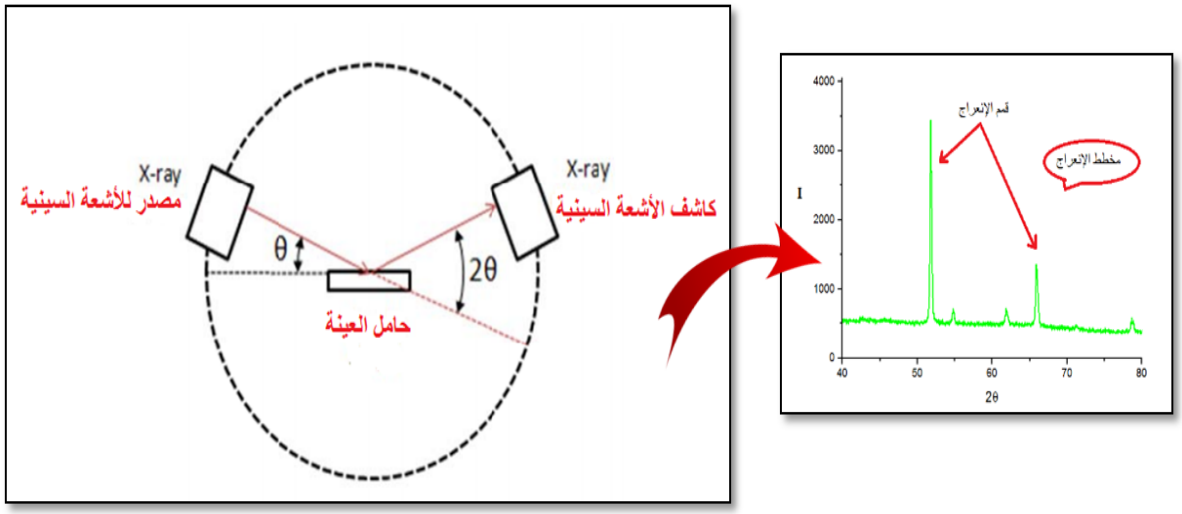


الشكل(II-17): مخطط يوضح إنعراج الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ[47].

II-3-1-4- جهاز إنعرج الأشعة السينية:

يقوم جهاز الكاشف بتسجيل الزاوية التي تنعرج عندها الأشعة السينية على المستويات البلورية. ولكي يتمكن الكاشف من كشف كل الأشعة المنعرجة يتحرك على دائرة ليمسح كل الزوايا الممكنة (عادة يكتفي بمجال محدد منها)، حيث تولد المواضع الزاوية 2θ و شدّات القمم المنعرجة مخططا ثنائي البعد يدعى مخطط الأشعة السينية المنعرجة، تمثل كل قمة على هذا المخطط حزمة الأشعة السينية المنعرجة على مجموعة من المستويات الشبكية (hkl)، و يعتبر هذا المخطط مميزا للمادة المقيسة.

يمكن تحديد شكل الخلية الواحدة و معاملاتها من خلال المواضع الزاوية لقمم الإنعراج، بينما يتم تحديد توضع الذرات ضمن الخلية الواحدة من شدّات هذه القمم، ثم طرق رياضية و برامج عدة تختص بتفسير مخطط الإنعراج[48].



الشكل(II-18): رسم تخطيطي يوضح إنعراج الأشعة السينية[49].

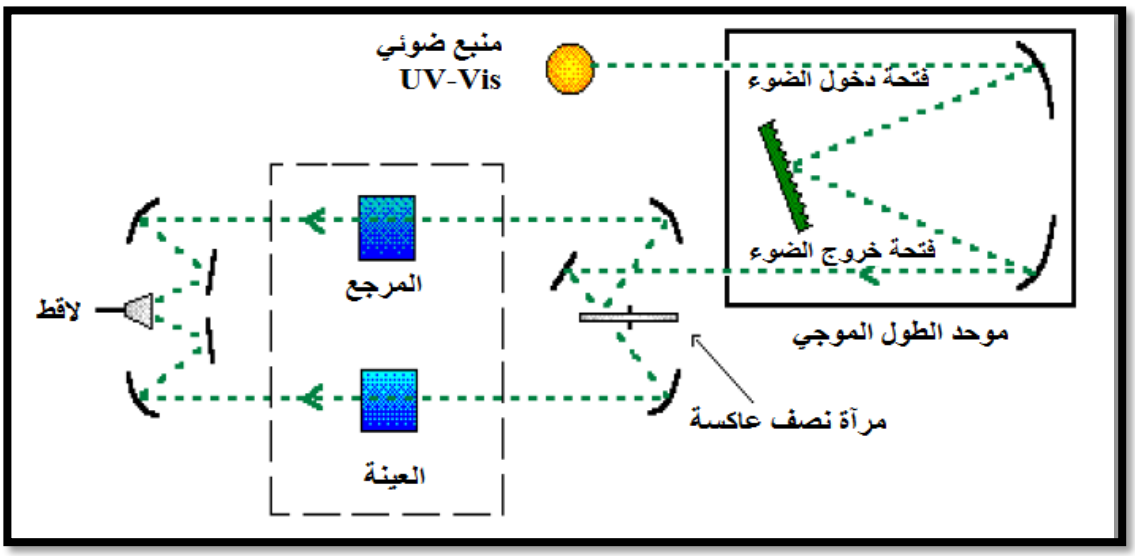
تتم دراسة إنعراج الأشعة السينية XRD لأغشية أكسيد القصدير SnO_2 النقي و المطعم بالحديد (Fe) بإستخدام نظام Bruker D8 (λ=0.154 nm /CuKα) وفق الزاوية 2θ محصورة في المجال(20° -70°).

II-3-2- طرق تحديد الخصائص الضوئية:

II-3-2-1- التحليل الطيفي للأشعة الفوق بنفسجية-المرئية:

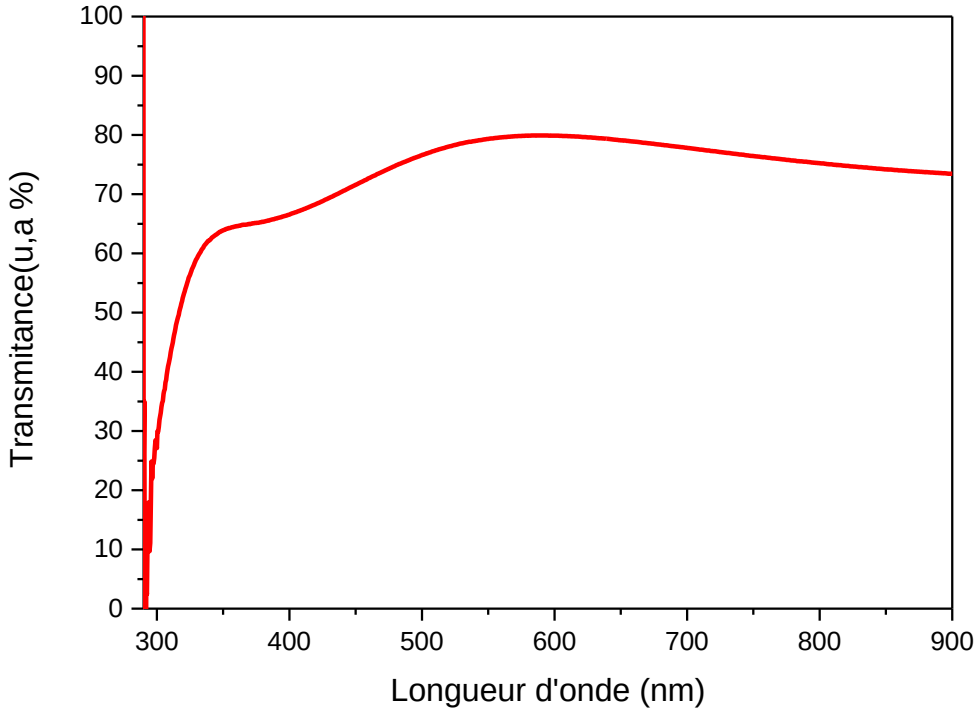
مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (uv-visible) يقسم المجال الضوئي إلى عدة مجالات منها الفوق البنفسجية، المرئية و تحت الحمراء و في هذه الدراسة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و في المجال المرئي[13]. بحيث تعتبر هذه التقنية غير مدمرة للعينة و يمكن أن تعمل على كميات صغيرة[26].

مبدأ عمل هذه التقنية يعتمد على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، إذ أن جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة.وأن الطاقة الممتصة للضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية يسبب إضطربات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها إنتقال الإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي nm(800-350) و الأشعة فوق البنفسجية في المجالnm(350-200) [28].



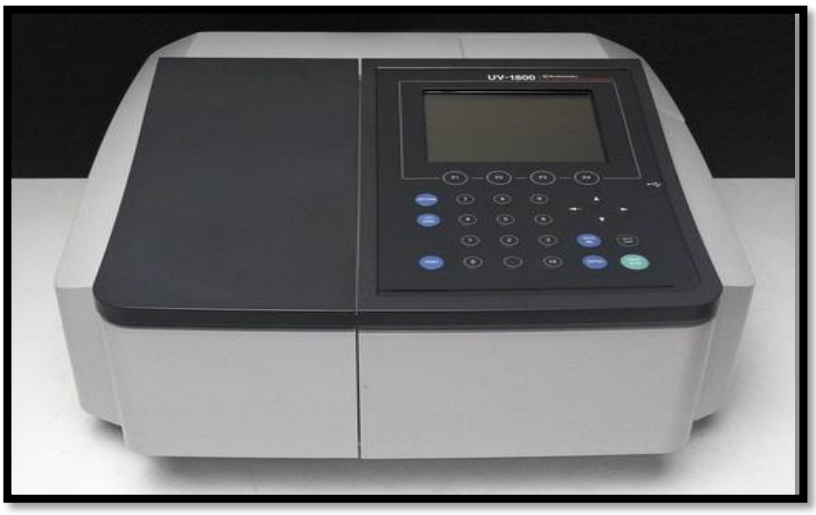
الشكل(II.19):رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة[50].

بحيث تمر حزمة الضوء الناتج عبر موحد للطول الموجي من أجل تحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي، تنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين، الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه طبقة من المادة)، والأخرى تمر عبر مرجع يكون عادة من الزجاج، ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها.[6][7][25]



الشكل(II-20): طيف نموذجي لنفاذية لطبقة رقيقة من SnO_2 الغير مطعم (عملنا).

لهذا الغرض نستخدم جهاز مزدوج لحزمة من نوع (UV-1800) مبدأ عمله يعتمد على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستين-الديتريوم) .



الشكل(II.21):جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) [51].

يمكن هذا الجهاز من رسم منحنيات تغير النفاذية وفقا لطول الموجة في المجال فوق البنفسجي و المجال المرئي.[51] .

II-3-2-2-تحديد معامل الإمتصاص(α):

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الإمتصاص، و كذلك معامل الإخماد للأغشية الرقيقة، و ذلك بإستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer أو ما يسمى بقانون Beer و الذي يعطى بالعلاقة (3-II) [51].

$$T = \exp(-\alpha d) \quad \text{.....(3-II)}$$

α:معامل الإمتصاص.

d :سمك الطبقة الرقيقة.

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

$$\alpha(cm^{-1}) = \frac{1}{d}\ln\frac{100}{(T\%)} \quad \text{.....(4-II)}$$

هذا يعني من معرفة سمك الطبقات d يمكن تحديد قيمة معامل الإمتصاص عند كل قيمة للنفاذية

أما معامل الإخماد يعطى بالعلاقة (5-II) [51]:.

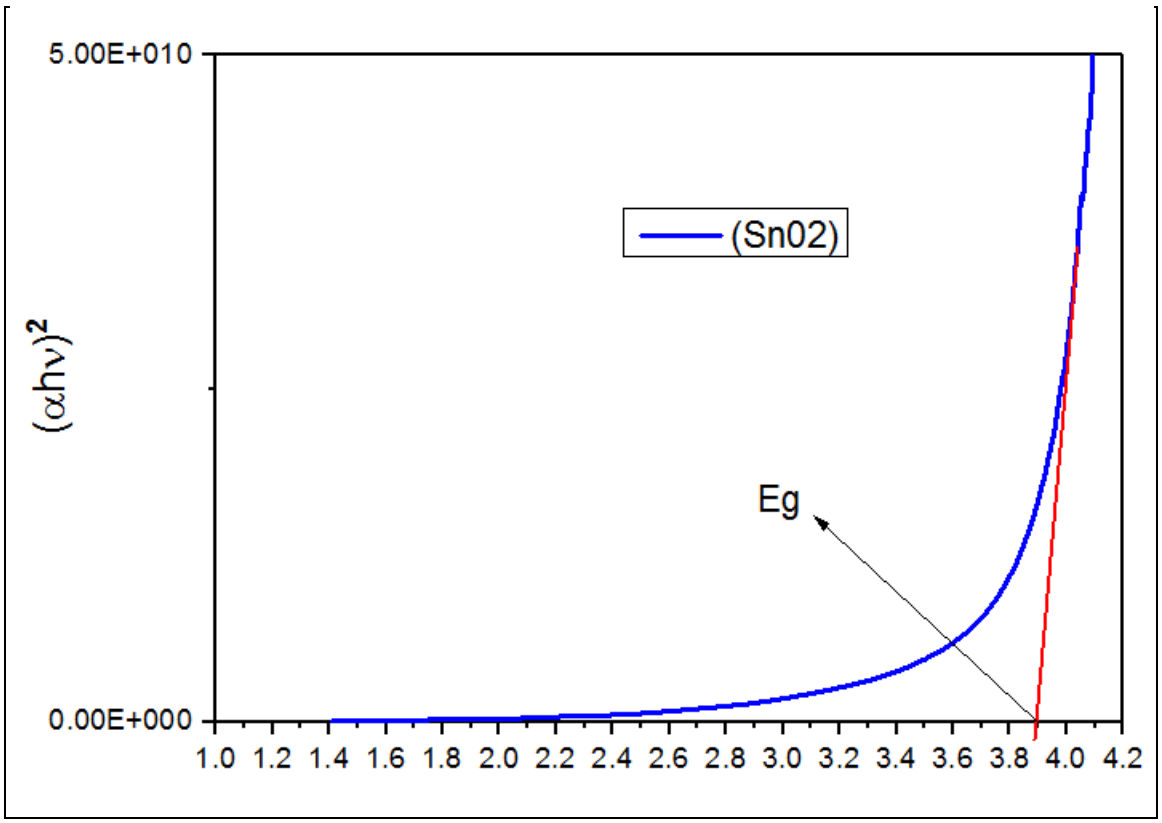
$$K = (\alpha.\lambda)/4\pi \quad \text{.....(5-II)}$$

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

A:الإمتصاصية

II-3-2-2- تحديد الفاصل الطاقي Eg:

في كل قيمة للنفاذية والتي توافق طاقة $(h\upsilon)$ عبر كل المجال الطول الموجي للجهاز نستطيع رسم تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ لنتحصل على بيان من الشكل التالي:



الشكل(II-22): منحنى تغير $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ (عملنا).

من المنحنى مجال الإمتصاص العالي يدل على وجود فجوة طاقية مباشرة، الذي يعبر عن α بدلالة فجوة الطاقة E_g بالعلاقة التالية (II-6):

$$(\alpha h\nu)^2 = A\left(h\nu - E_g\right) \quad \text{.....(6-II)}$$

A: ثابت ، E_g :يحدد عتبة الامتصاص[13].

تقاطع خط الأحمر مع محور الفواصل أي مع $(\alpha^2 = 0)$ يعطي قيمة الفاصل الطاقي E_g

حيث: E_g=3.9ev

II-2-3-4- تحديد طاقة أورباخ :

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة رقيقة وبموجب قانونه فإن العلاقة التى تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الإمتصاص يعبر عليها بالعلاقة (II-7) [26].

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{h\upsilon}{E_u}} \quad \text{.....(7-II)}$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة أورباخ وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة[52] :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 \exp(h\upsilon)/(E_u) \quad \text{.....(8-II)}$$

II-3-3- طرق تحديد الخصائص الكهربائية :

II-3-3-1- تقنية المسابر الأربعة : إن طريقة النقاط الأربعة (Four-point in-line probe) تمكن من تقديم نتائج أكثر دقة في قياس المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة[53]. ومن ثم ناقليتها، حيث يتكون الجهاز المعتمد في هذه التقنية على أربعة مسابر متصلة بالعينة متباعدة بشكل متساوي، يوفر مصدر تيار I يمر عبر مسابر الأطراف للعينة ويقاس الجهد V في المسبارين الداخليين كما يوضح في الشكل القادم لما تكون المسافة a بين المسابر أكبر بكثير من سمك الشريحةd يمكن إعتبار أبعاد الأطراف لانهائية ونعتبر العينة نموذج ثنائي البعد، ومن ثم يمكن تحديد قيمة المقاومية بالعلاقة التالية[13].

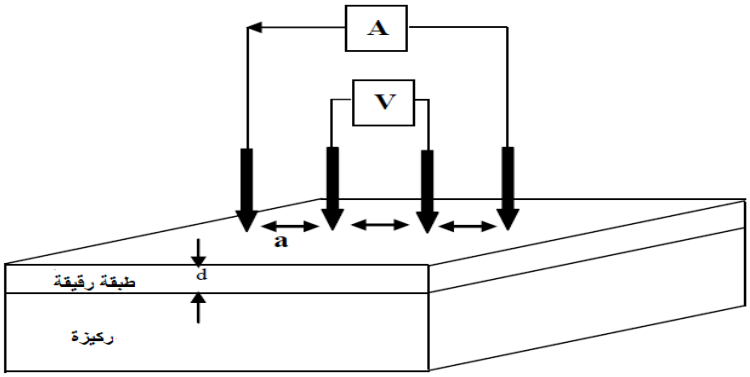
$$\frac{V}{I} = K\frac{\rho}{d} \quad \text{.....(9-II)}$$

حيث:

ρ تمثل مقاومية الطبقة الرقيقة.

النسبة $\frac{\rho}{d}$ خاصية للطبقة الرقيقة و رمزها Rs، وأيضا Rs مضروب في معامل التناسب K تمثل النسبة بين الجهد V و التيارI .في الشريحة انتشار خطوط الحقل يكون اسطواني وبالتالي يكتب المعامل K من الشكل $\frac{\ln 2}{\pi}$ ووفقا للعلاقة (9- II) ونعوض قيمة K ونجد:

$$\rho = \frac{\ln 2}{\pi}.\frac{V}{I}d = \mathrm{Rs}.d \quad \text{..... (10-II)}$$



الشكل(II-23): رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة[13].

II-3-3-2-فعل هول:

هو تقنية تستخدم بشكل واسع من أجل تحديد الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة، لأنصاف النواقل بحيث من خلال هذه التقنية يمكن تحديد نوع نصف الناقل، المقاومية الكهربائية، الحركية وتركيز حاملات الشحنة[16].

II-3-3-2-1- مبدأ عمل فعل هول:

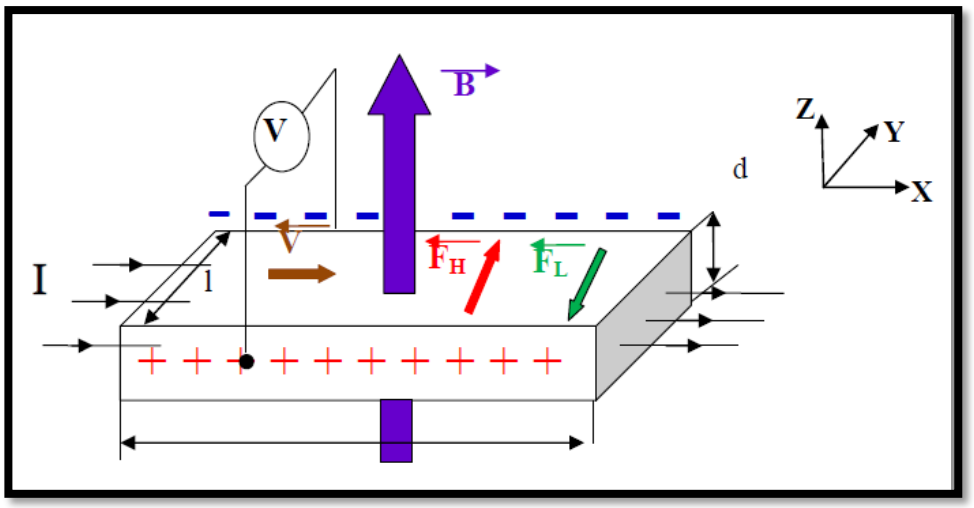
المبدأ الفيزيائي الذي يعتمد عليه فعل هول هي قوة لورانتز، حيث يظهر الشكل (II-24) شريحة نصف ناقل مستطيلة الشكل لها محاور ثلاث X، Y، Z ، كما أن التيار الكهربائي موجه وفق المحور X ،حيث نطبق على الشريحة مجال مغناطيسي $\vec{B}$ في الإتجاه Z، هنا حاملات الشحنة تتعرض لقوة مغناطيسية على المحور Y تدعى بقوة لورانتز و تكتب كما يلي[16]:

$$\vec{F} = q\vec{V} \wedge \vec{B} \quad \text{.....(11-II)}$$

حيث:

q: شحنة الإلكترون.

V: سرعة حاملات الشحنة.



الشكل(II-24):رسم توضيحي فعل هول [16].

هذه القوة تسبب تراكم للشحنات المتضادة على الوجوه العمودية، فيصبح الجانب الأيسر للعينة ذو شحنة موجبة بينما يكون الجانب الأيمن للعينة سالب الشحنة، هذا الإختلاف في الشحنات يخلق حقلا كهربائيا يسمى حقل هول، في حين القوة الناتجة تدعى بقوة هول $\overrightarrow{F_H}$ تكافئ تأثير قوة لورانتز، يتوقف هذا التراكم للشحنات على الجوانب عندما تتساوى القوتين أي هذا يعني $\overrightarrow{F_H} + \overrightarrow{F_L} = 0$ [16]

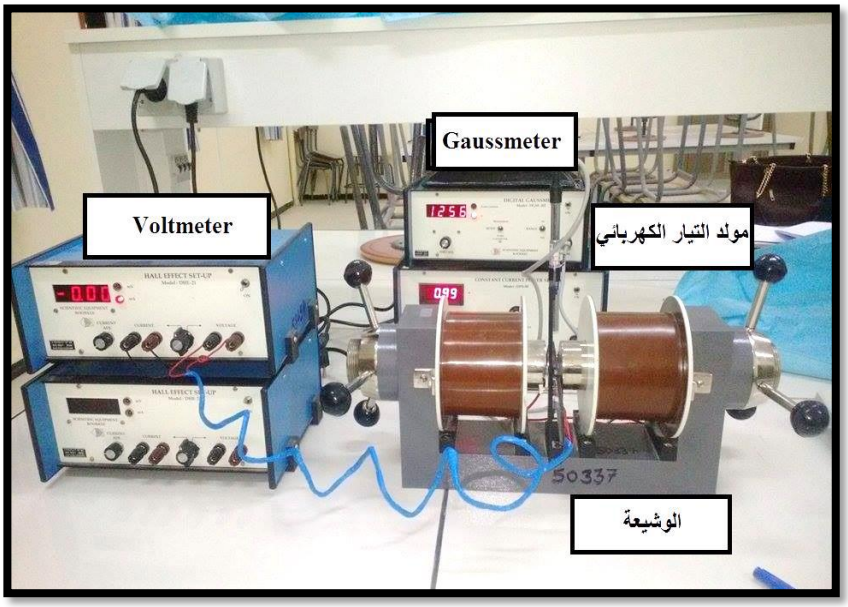
ومن خلال هذا الشرط يمكن كتابة جهد هول على الشكل التالي :

$$V_H = \frac{IB}{nqd} = R_H \frac{IB}{d} \quad \text{.....(12-II)}$$

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

ومن خلال هذا المعامل يمكننا أن نحسب تركيز حاملات الشحنة كما هو مبين في العلاقة التالية [6].

$$n = \frac{IB}{qdV_H} \quad \text{.....(13-II)}$$



الشكل(II-25): التركيب التجريبي من أجل قياس فعل هول[16].

الخاتمة:

تم في هذا الفصل دراسة الطبقات الرقيقة من حيث مفهومها وآلية نموها وكذلك مختلف طرق ترسيبها حيث إتضح أن هناك طرق عديدة مختلفة إختلافا جوهريا لكن لا يمكن تفضيل طريقة على أخرى بحيث كل منها تملك إجابيات وسلبيات ،ويرجع إستخدام هذه الطرق إلى إمكانية توفيرها وتوفير شروط مناسبة لعملها .كما سلطنا الضوء على طرق المعاينة للأغشية الرقيقة المحضرة من الأشعة السينية والفوق بنفسجية المرئية وتقنية المسابر الأربعة التي من خلالها نتعرف على الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية على الترتيب،وعليه سوف نتطرق إلى توضيح المزيد من التفاصيل في الحصول على أغشية رقيقة بتقنية (SOL-GEL) في الفصل التالي.

قائمة المراجع :

مراجع باللغة العربية :

[6]- م. حريز بلقاسم .دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية.مذكرة ماستر أكاديمي .جامعة الواد ي2014.

[12]- أ. هاني . تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير المطعم بالليثيوم. مذكرة ماستر أكاديمي .جامعة الوادي 2016 .

[25]- س .عبيد، دراسة ثلاثية الابعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطروني بإستعمال طريقة المنتهية الحجوم مذكرة ماجستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2012.

[39]- إ. زنو. دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للأفلام الرقيقة لـ TiO_2 المحضرة بطريقة Sol-Gel. مذكرة ماستر اكاديمي . جامعة الوادي 2016.

[40]- م.الحامض ،م. علي ، غ .معراتي .دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأفلام أكسيد الايريديوم المستعملة في النوافذ الذكية. دراسات العلوم الأساسية ،المجلد 39،العدد 2013,1.

[41]- ر. احمد علي" تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (Cd-CrO) الرقيقة جامعة ديالي ، رسالة ماجستر.

[47] د .عبد الفتاح أحمد الشاذلي، فيزياء الجوامد الجزء الأول، مصر،عين شمس.

[48]- ج. بولص الزكيمي، تحضير وتوصيف طلاء من أكسيد الألمنيوم للحماية من الأكسدة بتقنيّة المحلول –هلام.أطروحة أعدّت لنيل درجة الماجستير في علوم و هندسة المواد. المعهد العالي للعلوم التطبيقية و التكنولوجيا 2014 .

مراجع باللغة الأجنبية:

[1]- G. Hass and R. E. Thun, "Physics of Thin Films", Academic Press, New York, (1966).

[2]- K. L. Chopra, "Thin Films Phenomena", Mc Graw-Hill, New York,(1985).

[3] - J. I., Ponkove, "Optical Processes in Semiconductors"1sted, Prentice-Hall, Inc, New JERSEY, pp. (34-36) (1971).

[4]- K.L., Chopra, .S, Major and D.K. pandya, ‘‘Transparent Conductors Astatus Review’’ ‘‘ Thin Solid Films’’ , Vol 1,p102 (1983).

[5]- A.MOUSTAGHFIR ," laboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc", université BLAISE PASCAL, p19, (novembre 2004).

[7] - O. S. Heavens, "The Films Physics", Methum and Colted, (1970).

[8]- L. Echcrtova, "Physics of Thin Films", Plenum Press, New York and London, (1977).

[9] B. KHEIRA ," Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray", UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER-BISKRA ,(2013) .
[10]- F. J. YUSTA, M. L. HITCHMAN and S. H. SHAMLIAN, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications" , J. Mater. Chem., vol7, p1421, (1997).
[11]- A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires. Université d'El oued. 2013.
[13] - A . HAFDALLAH ," Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultr-asonique" , Mémoire de magister, université de Constantine , (2007).
[14]- O. Daranfad," Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", Memoire de Magister, université de Constantine,(2010).
[15] M. Guth, Propriétés de transport de jonction tunnels magnétique utilisant un composé II-VI de ZnS comme barrière tunnel ,thèse de doctorat ,université louis pasteur de srarsbourg (2003).
[16] H.J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, "Traité des matériaux 4. Analyse et Technologie des surfaces, Presses polytechniques et universitaires romandes". Lausanne 1ère édition, (2003).
[17] R.K.I.AL-ageedie،"Study the Effect of Thickness and Annealing on the Structural and Optical Properties of $ZnFe_2O_4$ Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method"University of Diyala in Partial Fulfillmentof the Degree of M.Sc. in Physics (2012).
[18] 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).
[19] T. Maruyama, and T. Kanagawa, "Electrochromic Properties of Niobiu Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", Journal of the Electrochemical Society, vol. 141, no. 10, PP. 2868, (1994).
[20] Pooja Dhiman ," Synthesis and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor", Department Of Physics , Himachal Pradesh University, SHIMLA-171005 ,(2012).
[21] G. abd elouahab,"Etudes et élaboration des Couches Minces ZnO dopée en aluminuim par spray ultasonique, Memoire de Magister,(2010).
[22] A. Tribble, "Electrical Engineering Materials and Devices", University of Iowa, (2002).

[23] E. Salonen, "Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon". Physical Review, vol. 63, no. 19, P. 195, (2001).
[24] S. BENRAMACHE ,"Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium", Université Mohamed Khider – Biskra,(2012).
[26] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration des couches minces d'oxydes transparents conducteurs(TCO)", Mémoire de Magistère, UNIVERSITE DE CONSTANTINE, (2010).
[27] O. DARANFAD ," Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de Magistère, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
[28] A.MOUSTAGHFIR ," laboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc", université BLAISE PASCAL, p19, (novembre 2004).
[29] S . MENAKH ," Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO", thème de magister , université de Constantine , (2010).
[30] E. Charef, Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique. Centre Universitaire d'EL- Oued,2012.
[31] Y. MEFTAH, Elabiration de l'oxyde de fer et dètrmination spectroscopique des ses grandeurs physiques Centre Universitaire d'EL- Oued 2016.
[32] O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Memoire de Magister, Université Mohamed kheider- Biskra,(2010).
[33] A . S . LOIR ," Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables", Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne , (2004).
[34] A. Bouraiou, "élaboration et caractérisation des couches minces de CuInSe par électrodéposition", Thèse de doctorat, Constantine (2009).
[35] L. Bornstein," Semiconductor quantum structures", Subvolume C; optical properties part3 Vol 34. Springer,(2004).
[36] L. Jiaxin, Y. Zhao, Ning Wang al , A High Performance Carrier for SnO_2 Nanoparticles Used in Lithium Ion Battery, chemical Communication,Vol.1,2005
[37] Douglas A. Loy, Sol–Gel Processing, Sandia National Laboratories 2001.
[38] C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, New York, Academic Press, 1990.
[42] W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO_2, thèse de doctorat, Université de limoges, 2009.
[43] J. Garnier, Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assiste par Radiation Infrarouge pour Applications

Photovoltaïques, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009
[44] H. Benelmadjat, Elaboration et Caractérisation de Matériaux Cristallins ou Amorphes Pures et Dopés, thèse de doctorat, université de Constantine, 2011.
[45] D. Paul joseph, P. Renugambal, M. Saravanan, Philip Raja, C. Venkateswaran, "Effect of Li doping on the structural, optical and electrical properties of spray deposited SnO2 thin films" , Thin Solid Films , vol517 p.6130 , (2009).
[46]A.K .Mohammed، "Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn1-xFexO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method "University of Diyala in Partial Fulfillmentof the Degree of M.Sc. in Physics 2006.
[49] S. CHELOUCHE ," Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS ", Mémoire de Magistère, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF ,(2012) .
[50]- A. FRANK, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry" ,Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A , (1997)
[51] S . HARIECH, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Thèse de magister, université Constantine (2009).
[52] A. Taabouch, "Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", thèse magister Université, Mentouri Constantine, (2010)
[53] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors" Springer Science, (2

الجزء العملي

الفصل الثالث

التركيب التجريبي وتحديد خصائص الشرائح المحضرة

تمهيد:

تعتمد خصائص الطبقات الرقيقة على إختيار المواد التى تدخل في تحضيرها وعلى التقنية المستعملة لترسيب هذه المواد، بالإضافة إلى التقنيات الملائمة لتحديد خصائصها، وذلك من أجل إعطاء فكرة على المجالات الصناعية المتاحة لهذه الطبقات .

وعلى هذا الأساس نعرض في هذا الفصل طريقة الحصول على المحلول بالتراكيز المطلوبة، والعمل التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير المطعم بالحديد، إضافة إلى التعرف على الخصائص التى تتمتع بها هذه الأغشية إعتمادا على عدة تقنيات وهي :

- إنعراج الأشعة السينية(**XRD**) .
- الأشعة فوق بنفسجية مرئية **(UV-Vis)**.
- المسابر الأربعة **(Four-point probe**).

III-1- تحضير الأغشية الرقيقة:

III-1-1- تحضير القواعد الزجاجية:

تم إستعمال قواعد زجاجية من نوع (REF0307-2104 CITOPLUS) وأبعادها (75×25×1.1m m^3) مع ضرورة الإنتباه عند تحضير الأغشية الرقيقة على الركائز الزجاجية (Substrates) مع أهمية تنظيفها و العمل ضمن جو معقم لتجنب تلوث المحلول و التخلص من الشوائب.أما درجة الحرارة المثلى للركيزة من أجل ترسيب الأغشية النقية و المطعمة تكون في حدود 480°C [1].

الشكل(III-1): الركيزة الزجاجية المستخدمة

III-1-2- تحضير محلول العينات النقية:

يتم تحضير أكسيد القصدير لترسيبه كشرائح رقيقة إنطلاقا من مركبين كلوريد القصدير ($Sncl_2$) أو ($Sncl_4$)[2] نظرا للتكلفة العالية لـ$Sncl_4$ إخترنا $Sncl_2$ للقيام بالعمل التجريبي حيث تم إذابة كتلة قدرها m=5g من كلوريد القصدير في مزيج مكون من 35ml الإيثانول و 15ml ماء مقطر مرتين للحصول على محلول بتركيز C=0.44mol/l من كلوريد القصدير ثم يحرك على محرك مغناطيسي بحيث يكون هذا المحلول غني بشوارد Sn^{+4}.

الشكل(III-2): كلوريد القصدير.

III-1-3- تحضير محلول العينات المطعمة:

للتطعيم بالحديد تم أخذ كتلة من كلوريد الحديد ($Fecl_3$) و تم تحليلها في الماء المقطر مرتين نعتمد في تحديد النسب لكمية المادة اللازمة من الحديد على العلاقة التالية:

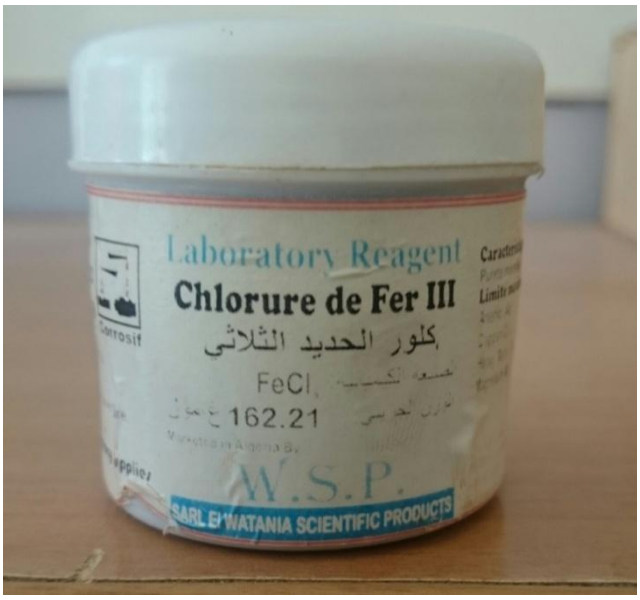
$$\frac{n_{Fe}}{n_{Sn}} = X\,\% \qquad \text{.....(1-III)}$$

$$n_{Fe} = C_1 * V_1 \qquad \text{.....(2-III)}$$

حيث: C_1 تركيز محلول كلوريد الحديد، V_1 حجم كلوريد الحديد

$$n_{Sn} = C_2 * V_2 \qquad \text{.....(3-III)}$$

حيث : C_2 تركيز محلول كلوريد القصدير، V_2 حجم كلوريد القصدير



الشكل(3-III):كلوريد الحديد

الجدول التالي يلخص مختلف الحجوم المستعملة:

الجدول(1-III):حجم محلول كلورالقصدير ومحلول كلوريد الحديد المستعملة في التجربة

نسبة التطعيم%	0%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1%
حجم محلول شوارد القصدير	5ml	5ml	5ml	5ml	5ml	5ml
حجم محلول شوارد الحديد	0ml	1ml	2 ml	3ml	4ml	5 ml

III-2- التركيب التجريبي بتقنية اللف(Spin Coating):

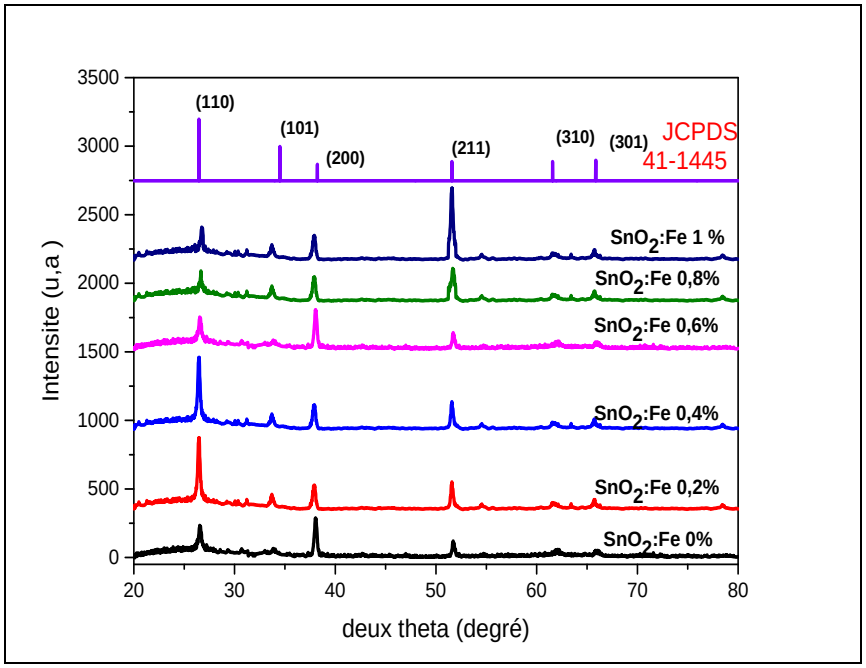
ترسيب أغشية أكسيد القصدير SnO_2 المطعم بالحديد على ركائز زجاجية بإستخدام تقنية Spin Coating حيث نستعمل كلوريد القصدير($Sncl_2:2H_2O$) كمصدر للقصدير Sn و كلوريد الحديد ($Fecl_3:6H_2O$) كمصدر للحديدFe تم العمل في مخبر VTRS بجامعة الشهيد حمه لخضر - بالوادي- كما هو موضح في الشكل(III-4)

الشكل(III-4):صورة الجهاز

تتمثل عملية تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير النقي والمطعم بتراكيز مختلفة من الحديد بتقنية اللف، من خلال وضع ركيزة من الزجاج فوق الجهاز الدوار و نضع فوقها المحلول بشكل متوازي، ثم نقوم بعملية التدوير بسرعة منخفضة حتى تنتشر على كافة سطح الركيزة، ثم نمر إلى السرعة المطلوبة للحصول على طبقة رقيقة من ثاني أكسيد القصدير المطعم بالحديد، بعد 30s ثانية يتوقف المحرك ونأخذ الركيزة لوضعها في الفرن عند درجة حرارة 480°C، ثم نعيد و نكرر العملية 10 مرات أي لمدة 5 دقائق، فنتحصل على شريحة ثاني أكسيد القصدير النقي و المطعم بالحديد بنسب متفاوته (0%-0.2%-0.4%-0.6%-0.8%-1%) .تم تحضيرها في جو الغرفة لإجراء الدراسات البنيوية بإستخدام مطيافية إنعراج الأشعة السينية والضوئية بإستخدام المطيافية الضوئية uv-vis والكهربائية بجهاز المسابر الأربعة.

III-3- الخصائص البنيوية :

تم الحصول على منحنيات الأطياف من خلال جهاز الإنعراج الأشعة السينية (XRD) بإستخدام نظام D8 Bruker (λ=0.154 nm / CuKα) لأغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم بالحديد .الشكل (III-5) يبين لنا أطياف الأشعة السينية، نشاهد ظهورعدة قمم هذا يدل على أن الشرائح المتحصل عليها متعددة التبلور، هذه القمم لأغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم بالحديد توافق القمم الموجودة في الملف المرجعي لأكسيد القصدير (JCPDS card no. 041-1445). أظهرت القمم المتواجدة في المنحنيات أن بنية أكسيد القصدير المشكلة هي بنية الروتيل الرباعي ويتبلور في الزمرة P42/mnm (nmber136).منحنيات الأطياف أظهرت القمم التالية (110) (101) (200) (211) (310) (301)، نلاحظ أن أكسيد القصدير النقي القمة المفضلة لديه هي (200) مع وجود قمم بشدة أقل في (211) وعند التطعيم بنسبة 0.2% تغير الإتجاه المفضل إلى القمة (110) وبشدة أكبر مع نقصان الشدة في القمة (200) وثبات (211)، وعند 0.4% تبقى القمة المفضلة نفسها (110) مع ثبوت الشدة والتغير الطفيف في شدة القمم (200) و(211) وعند التطعيم 0.6% تغير الإتجاه المفضل إلى القمة (200) مع نقصان في شدة القمتين (100)، (211) وعند التطعيم بالنسبة 0.8% تغير الإتجاه المفضل إلى القمة (211) مع النقصان في القمة (200) وثبات في القمة (110)، وعند الزيادة في التطعيم بنسبة 1% الإتجاه المفضل هو(211) مع زيادة في الشدة والتغير الطفيف في القمتين (200)و(110) .



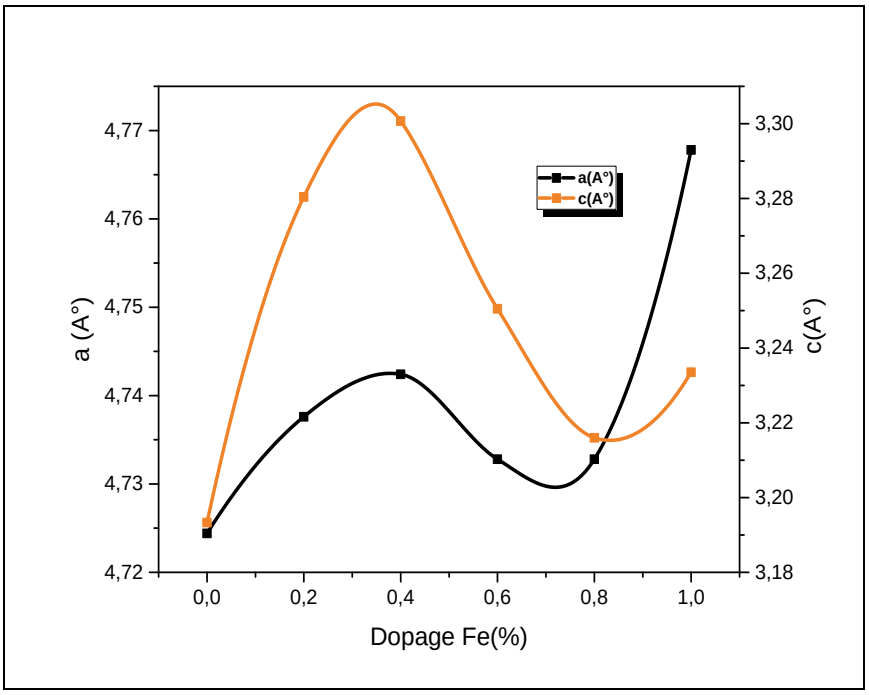
الشكل (III-5): أطياف إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم

III-3-1- تحديد ثوابت الشبكة :

يتم حساب كل من الثوابت الشبكة (a) و(c) لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقي والمطعم بالحديد (Fe) وذلك بإستخدام العلاقة التالية[4] :

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

حيث من خصائص هذه البنية (a=b)



الشكل (6-III) : قيم ثوابت الشبكة (a) و(c) بدلالة نسب التطعيم.

بعد الحصول على ثوابت الشبكة (a) و(c) للخلية الأساسية من منحنيات الأطياف المتحصل عليها من الأشعة السينية ومقارنتها مع القيم النظرية (a_0=4.738Å) ، (c_0=3.187Å)، حيث أن قيم ثوابت الشبكة تزداد كما هي موضحة في الشكل (6-III) وهذا ما يعني أن الحديد (Fe) له تأثير على التركيب البلوري، وتم إستبدال ذرة القصدير بذرة الحديد، حيث(r_{Sn}^{+4}=0.71Å ،r_{Fe}^{+2}=0.76Å).

III-2-3- البعد d_{hkl} بين المستويات:

تم الحساب وفق المعادلة التالية:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{.....(5-III)}$$

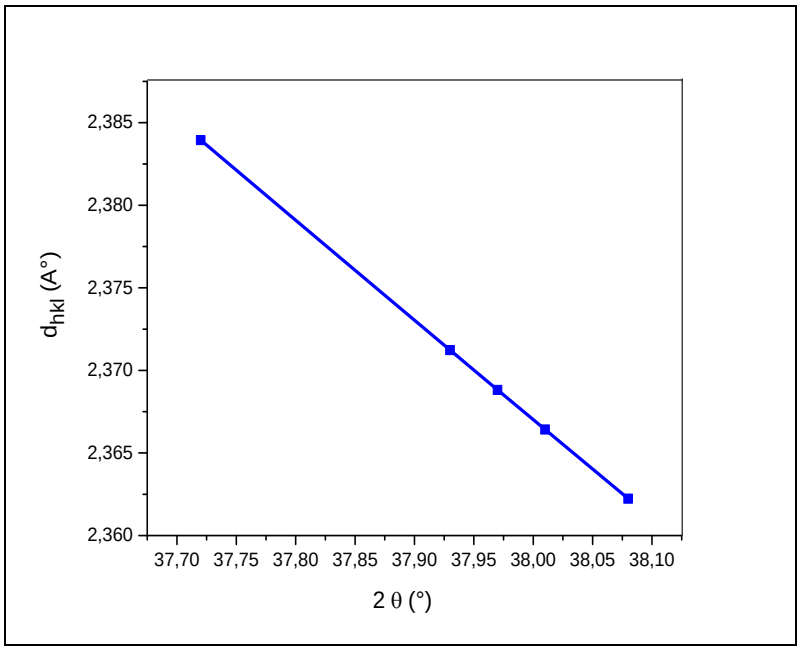
حيث :

n: عدد صحيح

λ: الطول الموجي للأشعة السينية المرسلة.

θ: زاوية ورود الحزمة و كذلك تعبر عن زاوية الإنعكاس عبر المستويات الذرية.

d_{hkl}: تمثل المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة من قبل قرائن ميلر *hkl*.



الشكل(III-7): يوضح البعد d_{hkl} بين المستويات بدلالة $2\theta(^{o})$

III-3-3-القد الحبيبي :

يعتبر القد الحبيبي للبلور للمادة دور مهم في تحديد خصائصها، ويتم حسابه إنطلاقا من العلاقة التالية [5]:

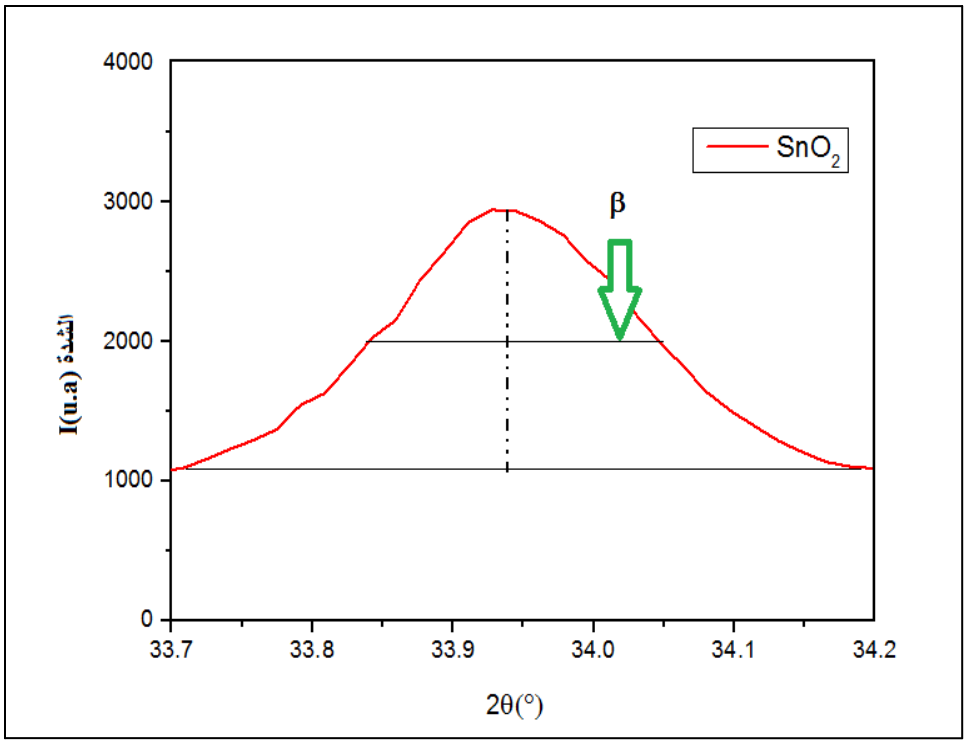
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{.....(6-III)}$$

حيث:

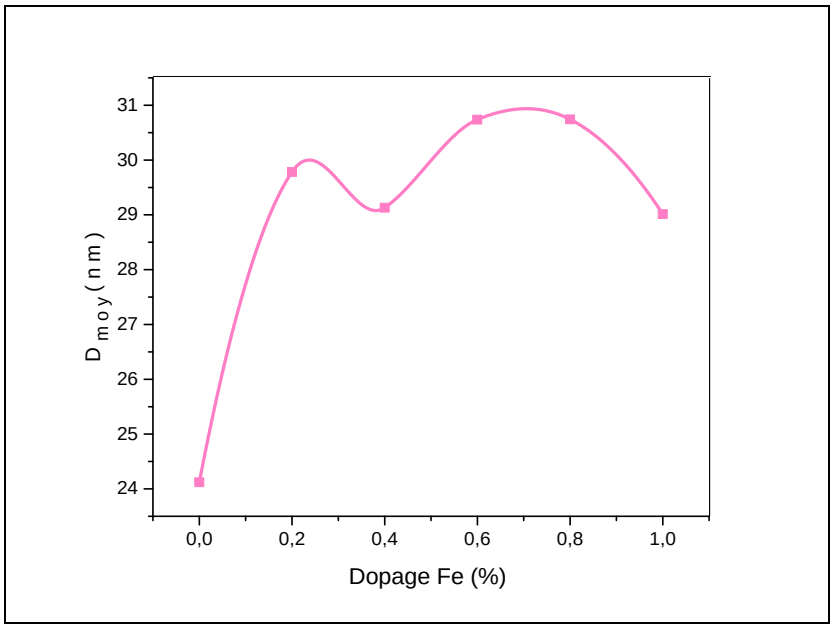
λ:الطول الموجي للأشعة السينية الواردة على العينة وتساوي (1.5405Å)

β:عرض الخط عند نصف الإرتفاع وتحسب بالراديان

θ: تمثل الزاوية ذات الشدة الأعظمية



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



الشكل (III-9):تغيرات القيم المتوسطة للقد الحبيبي بدلالة نسب التطعيم.

تظهر النتائج أن متوسط القد الحبيبي يتراوح من(24.12nm)إلى (30.74nm) بزيادة نسب التطعيم (0.2%-0.8%) ثم يتناقص إلى (29.01nm) عند النسبة 1%.

III-4-3- حجم الخلية الأساسية:

يحسب وفق العلاقة التالية :

$$V = a * b * c \quad \text{.....(7-III)}$$

حيث: a=b

الجدول (III-2) : يوضح قيم حجم الخلية الأساسية إنطلاقا من قيم ثوابت الشبكة

نسبة التطعيم الذرية Fe/Sn (%)	ثابت الشبكة c (Å)	ثابت الشبكة a (Å)	حجم الخلية الأساسية v $(Å)^3$
0	3.1933	4.7244	71.6758
0.2	3.2804	4.7376	72.7435
0.4	3.3007	4.7424	72.8254
0.6	3.2505	4.7328	72.2616
0.8	3.2160	4.7328	72.1122
1	3.2335	4.7678	72.5771

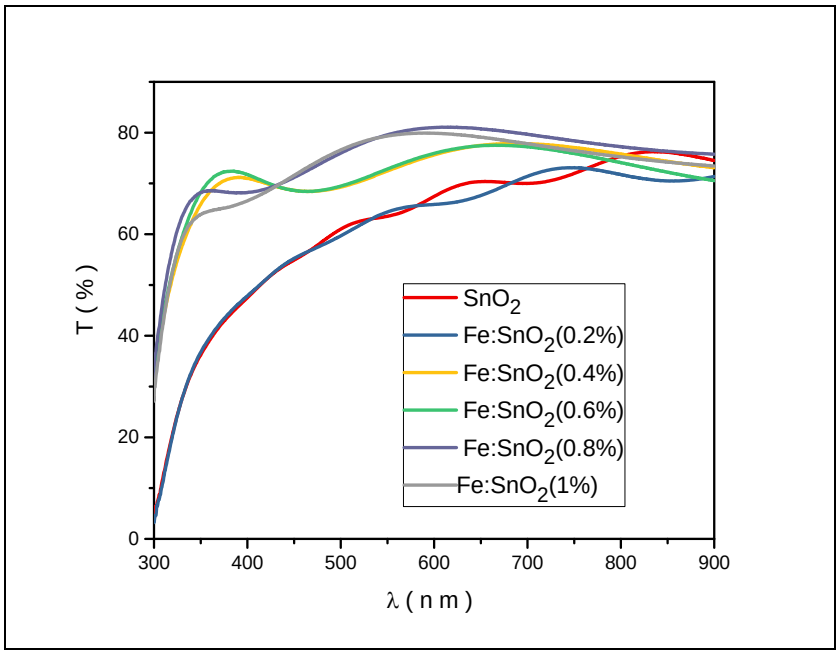
يمكن تلخيص أهم النتائج التي يقدمها إنعراج الاشعة السينية من المسافة البلورية وثوابت الشبكة (a) و(c) بالإضافة الى (FWHM)والقد الحبيبي لاحظ الجدول:

الجدول (3-III): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف إنعراج الأشعة السينية (XRD)

العينة	$2\theta(^{\circ})$	d_{hkl}	hkl	c(Å)	a(Å)	FWHM $\beta(^{\circ})$	D(Å)	D_{moy}(Å)
النقي 0%	26.54 38.08 51.76	3.357293 2.362230 1.765487	110 200 211	3.1933	4.7244	0.28 0.66 0.29	29.16479 12.73915 30.45975	24.12123
0.2%	26.45 37.97 51.55	3.368512 2.368820 1.772185	110 200 211	3.2804	4.7376	0.17 0.35 0.51	48.02725 24.01447 17.30491	29.78221
0.4%	26.44 37.93 51.55	3.369764 2.371227 1.772185	110 200 211	3.3007	4.7424	0.31 0.31 0.26	26.33699 27.10986 33.94425	29.13036
0.6%	26.53 38.01 51.65	3.358536 2.366420 1.768988	110 200 211	3.2505	4.7328	0.26 0.35 0.24	31.40759 24.01735 36.78844	30.73779
0.8%	26.65 38.01 51.66	3.343685 2.366420 1.768670	110 200 211	3.2160	4.7328	0.26 0.35 0.24	31.41535 24.01735 36.78999	30.74089
1%	26.74 37.72 51.55	3.332634 2.383944 1.776038	110 200 211	3.2335	4.7678	0.31 0.30 0.27	26.35327 27.99595 32.68706	29.012093

III-4- الخصائص الضوئية:

بعد التحصل على أغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم قمنا بتعريضها على جهاز (UV-Vis) من أجل الحصول على منحنيات النفاذية، الشكل (III -10) يبين لنا منحنيات النفاذية للأغشية المطعمة والنقية .



الشكل(III -10): منحنيات النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم بنسب مختلفة من الحديد.

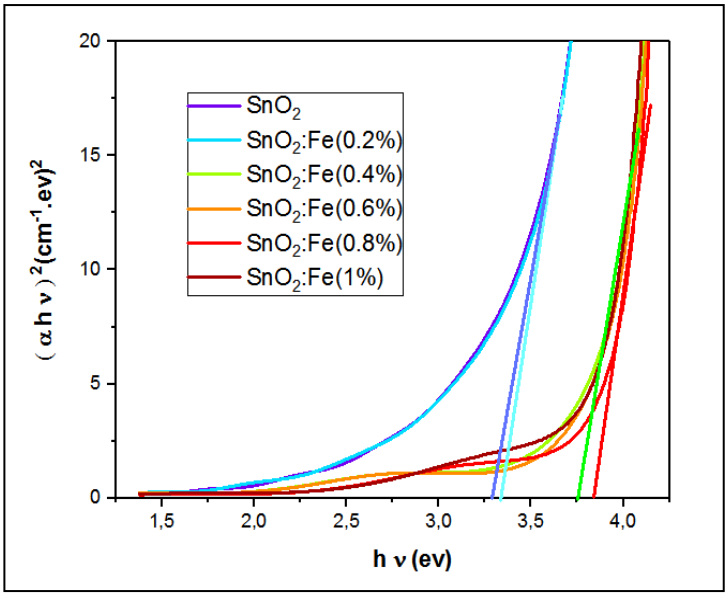
الشكل(III -10) يوضح مجموعة من أطياف النفاذية بدلالة الطول الموجي ضمن الأطوال الموجية (300-900nm) لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) و المطعم بالحديد (Fe) بنسب مختلفة، وضحت النتائج أن أكسيد القصدير النقي يمتلك نفاذية عالية تصل في المجال المرئي إلى (76%). بينما الأغشية المطعمة أظهرت زيادة في النفاذية بزيادة نسب التطعيم يعود إلى وجود نقصان في إمتصاص الطاقة الضوئية المرئية حيث أن التطعيم بالحديد مكان القصدير يولد عددا من الفجوات ناتجة كون الحديد له ثلاث روابط و القصدير له أربعة روابط، عند إستبدال القصدير بالحديد تبقى رابطة متروكة تكوّن فجوة مما يؤدي إلى النقصان في عدد الإلكترونات الحرة مقارنة بأكسيد القصدير النقي إذا تقليل تفاعل الضوء مع الإلكترونات.

إنزياح المنحنيات إلى أطوال الموجات في المجال الفوق بنفسجي أضاف لنا نافذة أخرى نتيجة لتغير الفاصل الطاقي تبعا لعاملين Roth،Burstien- Moss.

III-4-1- الفاصل الطاقي:

الفاصل الطاقي يعرف بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، و يتم حساب هذه الطاقة للإنتقالات المسموحة للأغشية من خلال رسم منحنى تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون

$(h\upsilon)$، ثم رسم المماس للجزء المستقيم للمنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون عند $(\alpha h\upsilon)^2=0$، فتمثل نقطة التقاطع قيمة الفاصل الطاقي E_g [6] كما هو موضح في الشكل(III -11):



الشكل(III -11): منحنى $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$

الزيادة في قيمة الفاصل الطاقي ناتجة على تواجد الإلكترونات الحرة، حيث ينشأ مستوي مانحات نتيجة التطعيم ويكون قريب جدا من عصابة النقل، فتكفي درجة حرارة الغرفة العادية لرفع الإلكترونات لعصابة النقل فيمتلئ أدناها لتزداد قيمة الفاصل الطاقي E_g، هذا الإنزياح يسمى بفعل (Burstien-Moss)

بينما نفسر النقصان في قيمة الفاصل الطاقي بأنه عندما يتم إستبدال ذرات القصدير بذرات الحديد يتشكل مستوي فجوات فوق عصابة التكافؤ مما يؤدي إلى نقصان الفاصل الطاقي E_g يسمى بفعل Roth، و الجدول (III -4) يوضح قيم الفاصل الطاقي.

الجدول(III -4): قيم الفاصل الطاقي.

SnO_2:Fe (%)	الفاصل الطاقي E_g (ev)
0	3.288
0.2	3.341
0.4	3.702
0.6	3.694
0.8	3.843
1	3.727

III-2-4- طاقة أورباخ(E_u):

وهي مقدار فيزيائي يميز إضطراب المادة، حيث تتعلق بطيف الإمتصاص وفق العلاقة التالية[7]:

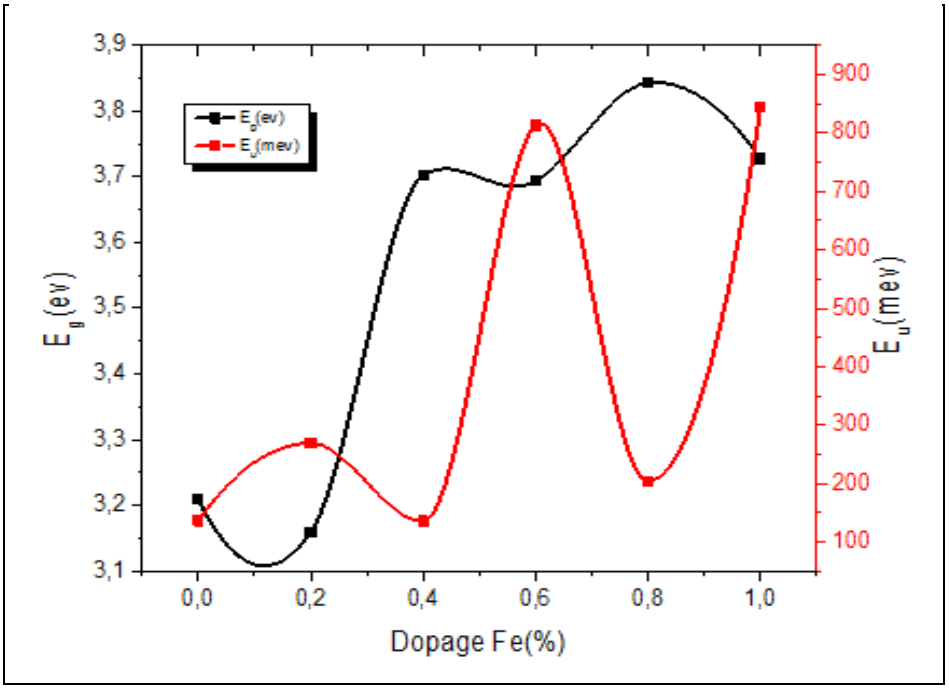
$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{h\upsilon}{E_u}} \quad \text{.....(8-III)}$$

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $\ln\alpha$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$، مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ .

الجدول (III -5): قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالحديد

نسبة SnO_2:Fe (%)	طاقة أورباخ E_u (mev)
0	135.96
0.2	268.61
0.4	135.31
0.6	813.40
0.8	203.11
1	844.52

نلاحظ أن قيمة أورباخ متذبذبة بين الزيادة والنقصان، نفسر النقصان في قيمة طاقة أورباخ و ذلك لأن عدد مستويات الطاقة الموضعية في الفاصل الطاقي البصري تقل، و بذلك تقل طاقة أورباخ مما يؤدي إلى زيادة الفاصل الطاقي، و هذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكسا للسلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقي كما هو موضح في الشكل(III -12).



الشكل(III-12):منحنى تغيرات طاقة أورباخ والفاصل الطاقي بدلالة نسب التطعيم بالحديد.

III -4-3- تحديد السمك :

هناك عدة طرق وتقنيات مستعملة في تحديد السمك وفي هذا العمل تم حساب السمك بهذه الطريقة :

$$e = \frac{\lambda_{1max}\lambda_{2max}}{\lambda_{2max}-\lambda_{1max}} \quad \text{.....(9-III)}$$

الجدول التالي يوضح قيم السمك المتحصل عليه .

الجدول (III -6): قيم السمك

نسبة SnO_2:Fe (%)	السمك e(nm)
0	350
0.2	296
0.4	395
0.6	554
0.8	211
1	168

III -5- الخصائص الكهربائية :

III -5-1- المقاومة السطحية R_{sh} :

تقنية المسابر الأربعة مكنت من الحصول على قيم المقاومة السطحية R_{sh} لأغشية أكسيد القصدير SnO_2 النقي والمطعم بالحديد، من خلال منحنى تغيرات فرق الجهد بدلالة التيار الكهربائي وفقا للمعادلة التالية[8]:

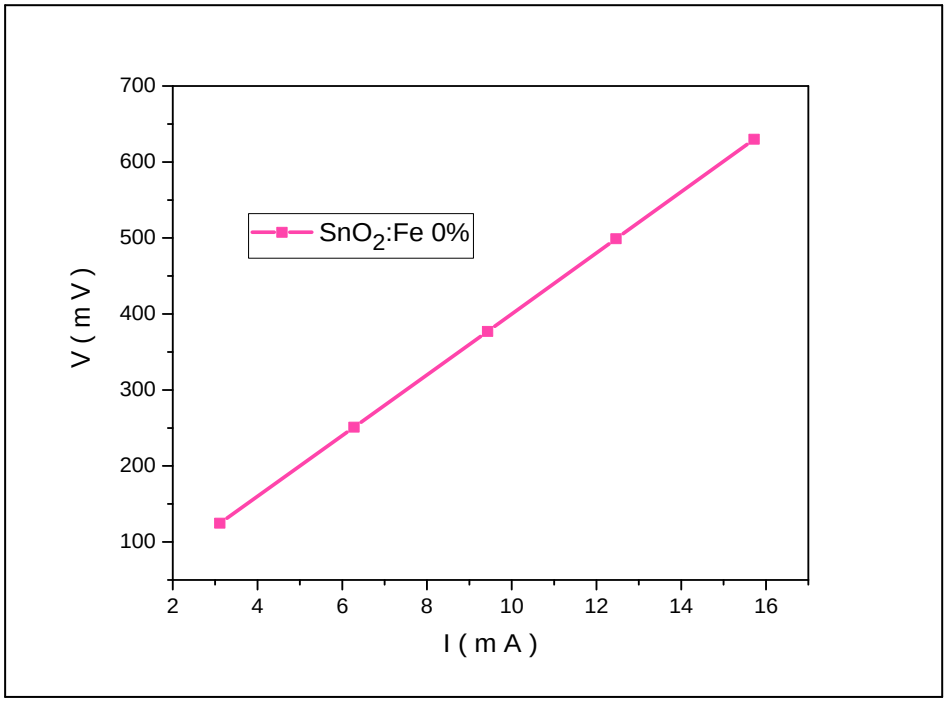
$$\frac{V}{I} = \alpha \frac{\rho}{e} \quad .....(10\text{-III})$$

حيث $\frac{\rho}{e}$:تمثل المقاومة السطحية R_{sh}

$$R_{sh} = \frac{1}{\alpha} \frac{V}{I} \quad .....(11\text{-III})$$

$$\alpha = \frac{ln2}{\pi}$$

حيث $1/\alpha$:معامل تصحيح قيمته 4.53236



الشكل (13-III): تغيرات فرق الجهد كدالة لتيار الكهربائي لأكسيد القصدير النقي

الجدول (III -7): نتائج قياسات المقاومة السطحية R_{sh} لأكسيد القصدير النقي والمطعم بالحديد

نسبة SnO_2:Fe (%)	المقاومة السطحية R_{sh} (Ω/□)
0	181.6
0.2	446.69
0.4	1639.28
0.6	1287.97
0.8	3075.77
1	18631.55

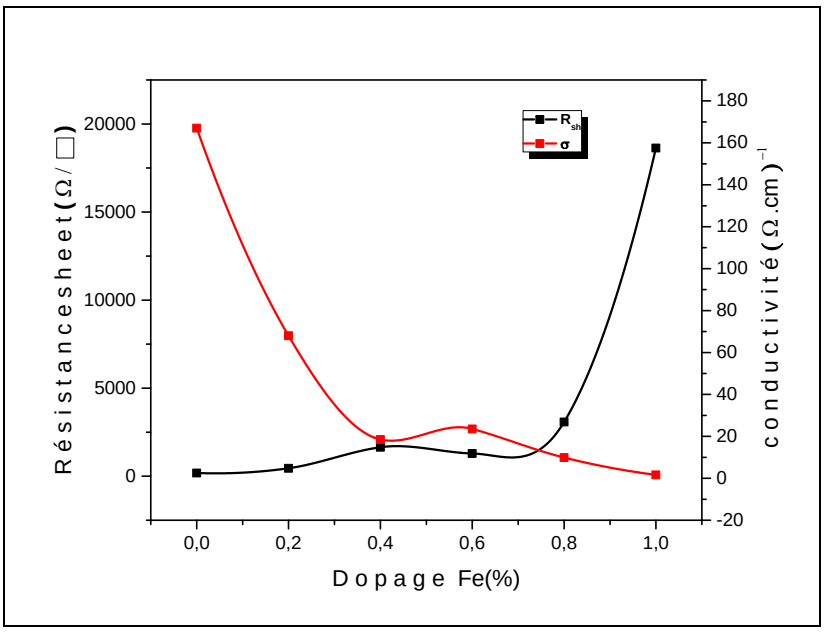
الجدول (III -7) يلخص قيم المقاومة السطحية R_{sh} حيث نلاحظ أن أكسيد القصدير النقى (0%) يملك مقاومة سطحية وناقلية كهربائية عالية لوجود شواغر أكسيجنية التى توفرها الإلكترونات الحرة .

III -2-5- الناقلية الكهربائية :

الناقلية تعتبر أهم الخصائص الكهربائية ويمكن التعبير عنها بدلالة المقاومة السطحية R_{sh} والسمك e

$$\sigma = \frac{1}{R_{sh} e} = \frac{1}{\rho} \quad \text{.....(12-III)}$$

من العلاقة (III-11):يتضح أن الناقلية الكهربائية تتناقص بزيادة المقاومة السطحية .



الشكل (III -14): تغيرات قيم المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية بدلالة تغير نسب التطعيم بالحديد لأغشية أكسيد القصدير

يمثل الشكل (III -14) تغير المقاومة السطحية R_{sh} والناقلية الكهربائية σ بدلالة تغير تركيز نسب التطعيم بالحديد Fe من (0%) إلى (1%) لشرائح أكسيد القصدير، الزيادة في قيمة المقاومة السطحية بزيادة نسب التطعيم بالحديد من 0% إلى 1% لكون الحديد (Fe) يساهم بفجوات عند إستبداله مكان القصدير (Sn).

الخلاصة:

تم في هذا الفصل ذكر الإجراءات التجريبية المستعملة في تحضير طبقة رقيقة للأكسيد القصديرالنقي و المطعم بنسب مختلفة من الحديد بتقنية اللف، و كذلك التقنيات المستخدمة في تحديد خصائص هذه الطبقات و المتمثلة في البنيوية و الضوئية و الكهربائية.فمن خلال دراستنا البنيوية و المتجسدة في إنعراج الأشعة السينية، تبين لنا أن أكسيد القصدير ذات طبيعة بلورية (متعدد البلورات) وأنه يمتلك بنية رباعية ذات الزمرة الفضائية P42/mnm(number136)، أما دراستنا الضوئية وضحت لنا من خلال أطياف النفاذية للطبقات الرقيقة أن هذه الأخيرة تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي.أما بالنسبة للدراسة الكهربائية بينت لنا أن هذه الطبقات تمتلك ناقلية كهربائية جيدة و خاصة عند أكسيد القصدير النقي.

قائمة المراجع :

[1] Atmane Ben haoua , Achour Rahal ,Boubaker Ben haoua ,Mouhamed Jalaci,"Effect of fluorine doping on the structural,optical and electrical properties of SnO_2 thin films prepared by spray ultrasonic ",Superlattices and Microstructures 61-69-70 (2014).

[2] S. YAHIAOUI , L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, (2014)

[3]A.I. INAMDAR, S.H. MUJAWAR, S. B. SADALE, A.C. SONAVANE, M.B.SHELAR, P. S. Shinde, P. S. PATIL, "Electrodeposited zinc oxide thin films:nucleation and growth mechanism" , Solar Energy Materials & Solar Cells, vol 91, p 864-870, (2007).

[4]A.H. OMRAN, S.K. HUSSIAN ,"Structural and Optical characterization of Nanocrystalline SnO2 thin film prepared by spray pyrolysis technique", JOURNAL OF KUFA – PHYSICS Vol.5 No.1, p(69,78), (2013).

[5]S. GUPTA , B. C. YADAV, P. K. DWIVEDI, B. DAS, "Structural / microstructural, optical and electrical investigations of Sb-SnO_2 thin films deposited by spray pyrolysis" ,University Lucknow-226025, U.P., India, (2012).

[6]J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol, 8-10 (1972) 569. E. Burstein, Phys. Rev. 93-632(1954).

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

[8]Jérome Garnier," Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et Conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovolta",Arts et Métiers Paris Tech, French ,(2009).

الخاتمة العامة

الخــاتــمة العامة :

تم في هذا العمل دراسة ترسيب الطبقات الرقيقة من أكسيد القصدير النقي والمطعم بالحديد بنسب ذرية Fe/Sn(0.2%-0.4%-0.6%-0.8%-1%) على ركائز زجاجية إعتمادا على تقنية اللف، حيث خلال هذا العمل تم التعرف على أكسيد القصدير SnO_2 المطعم بنسب مختلفة من الحديد Fe بواسطة جهاز إنعراج الأشعة السينية DRX ،للتعرف على الخصائص البنيوية وجهاز المطياف الضوئي (UV-Vis) للتعرف على الخصائص الضوئية، و بإستخدام جهاز المسابر الأربعة لمعرفة الخصائص الكهربائية فتوصلنا إلى النتائج التالية.

بالنسبة للخواص البنيوية أظهرت النتائج التي قدمها جهاز إنعراج الأشعة السينية XRD، للطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير النقي و المطعم بالحديد بالنسب (0.2%-0.4%-0.6%-0.8%-1%) أن أكسيد القصدير ذات طبيعة متعددة التبلور، وأنه يملك زمرة فضائية من نوع p42/mnm، حيث الإتجاه المفضل كان 110 عند النسب التطعيم الصغيرة ثم تغير إلى 211 بزيادة نسبة التطعيم، كما لاحظنا زيادة في الثوابت الشبكية a ,c.

أما بالنسبة للخواص الضوئية للشرائح المدروسة تم تحديدها بإستغلال طيف النفاذ الناتج من المطياف الضوئي (UV-Vis)، الذي من خلاله تبين لنا أن نسبة النفاذية في المجال المرئي 400- 800 نانومتر تصل إلى 76% كما إستنتجنا أيضا أنه بزيادة نسب التطعيم بالحديد، تزداد قيمة الفاصل الطاقي من 3.288 ev إلى 3.843ev .

بينت الدراسة الكهربائية قيم المقاومة الكهربائية و الناقلية الكهربائية للشرائح النقية والمطعمة بإستخدام جهاز المسابر الأربعة، حيث المقاومة تغيرت من 181.6Ω/□ إلى 18631.55 Ω/□، لأن الحديدFe يساهم بفجوات عند إستبداله مكان القصديرSn .

إن هذا العمل لا يتوقف عند هذا الحد بل يتعداه، حيث أنه توجد عدة عوامل و التي من خلالها تغير في خواص الطبقات الرقيقة كالتغيير في درجة الحرارة، التغيير في زمن الترسيب، التغيير في عنصر التطعيم أو تغيير نسبة التطعيم .و تبقى التجربة خير برهان و بالتالي نأمل أن يكون كل عامل موضوعا للبحث.

الملخص :

في هذا العمل تم تحضير شرائح أكسيد القصدير SnO_2 النقي و المطعم بالحديد بنسب مختلفة %(0-1) بطريقة اللف على ركائز زجاجية مسخنة حتى 480°C .الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير هذا التطعيم على الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية و ذلك للتحسين من نوعية هذه الشرائح، كما إستخدمنا ثلاث طرق لتحليل العينات.إنعراج الأشعة السينية بين أن لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالحديد بنية متعددة التبلور رباعي الزوايا.أبدت النفاذية الضوئية تزايد من76% إلى 82%، أما المقاومة السطحية فقد شهدت إرتفاعا من (181.6 Ω/□) إلى (18631.55Ω/□)، أما الفاصل الطاقي يتغير من (3.28 ev) إلى (3.84 ev) .

الكلمات المفتاحية: الأكاسيد الناقلة الشفافة، أكسيد القصديرSnO_2، الحديدFe، تقنية اللف، إنعراج الأشعة السينية.

Abstract

In this work, we prepared slices of pure tin oxide SnO_2 inoculated with metal at varying percentages with the Spin Coating Method on glass pillars heated at 480C° . This work aims to study the effect of this inoculation on the structural, optical and electrical characterization in order to improve the quality of these slices under study. We here used three methods to analyse these samples. X ray difraction (XRD) has shown that the covers of tin oxide inoculated with metals will have a tetragonal multi crystallized structure. Optical permeability have shown a growth from 76% to 82% while the sheet resistance (R_{sh}) varied from (181.6Ω/□) to (18631.55 Ω/□) and the band gap (E_g) increased from (3.28ev) to (3.84ev) .

Key words :Transparent transporting oxide ،Tin oxide SnO_2، Fer(Fe)، X rays Refraction، SpinCoating.