



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم علوم المادة



رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

شعبة: الفيزياء

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع و طاقة

من إعداد: هاني آمنة

الموضوع

تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعم بالليثيوم (Li)

نوقشت يوم: 2016/05/24

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيس.

مناقش.

مؤطر.

جامعة الوادي

جامعة الوادي

جامعة الوادي

أستاذة محاضرة قسم أ

أستاذ مساعد قسم أ

أستاذ مساعد قسم ب

زروال سوريا

غوقالي مبروك

بن حوة عثمان

الموسم الجامعي: 2016/2015



# الليجنداء

أهري هذا العمل المتواضع....

إلى الوالدين الكريهين.....

إلى أخواني وإخواني.....

إلى الأقران والأصدقاء....



.....آمنة.....

# شكر وعرفان

أحمد الله وأشكره الذي بفضله وعونه تم إنجاز هذا العمل

الحمد لله عز وجل عمدا طيبا مباركا ملائلا السماوات والأرض وما بينهما على نعمه العظيمة وعلى توفيقه لنا في إنجاز هذا العمل  
المتموضع الذي يعد من الفيض فرة راجين من المولى عز وجل التوفيق والسداد والنجاح لمن طرقه يوما بابا يطلب فيه  
علما لينير به أمة.

وما أقرمه اليوم لعله يكون إجابة على حلالة (استفهام) صغيرة مما ينقل العقل الناقب البصيرة، وأمضي به في أفياء  
الإحساس بينزل جهر متواضع فخير للإنسانية، ويكون له به بطاقة في أروقة الزمن، وأسكب به في أوق المستقبل علما  
نافعا أتجاوز به درجة الزهو إلى توارب المنعم المنفضل على جلاله بنفحة من الفصح واليسير...  
أما بعد..

عملا بقوله صلى الله عليه وسلم "من لا يشكر الناس لا يشكر الله" أتقدم بأسمى عبارات الشكر والعرفان للأهل الفضل الذين  
قدموا لي بد المساعدة إنجاز هذا العمل المتموضع، وأخص بالذكر الأستاذ المحترم بن حموي عماد الذي تفضل بالإشراف  
على هذه المذاكرة فتعني من وقته التيسر وتوجيهاته ونصائحه القيمة فجزاه الله عن كل خير.  
وأتوجه بخالص شكرى وامتناني إلى الأستاذة هاشور رحمان ومن حموي بوبكر اللذان عملا على تحفيزي ونصحني كما تمناني  
الكثير من الوقت والجهد للإتمام وإخراج هذا العمل.

كما أتقدم بجزيل الشكر للأعضاء لجنة المناقشة.

كما لا يفوتني أن أشكر من ساعدني من قريب أو بعيد وباللخص الطالبة سفيلى.

كما لا أنسى التوجه بالشكر الجزيل إلى زميلاتي اللاتي بتجعني لإتمام هذا العمل.



## الفهرس

I	..... قائمة الأشكال
III	..... قائمة الجداول
IV	..... قائمة الرموز
VI	..... قائمة الاختصارات
14	..... المقدمة العامة
16	..... مراجع المقدمة العامة

### الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة TCOs

18	..... تمهيد
18	..... 1.I مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة
18	..... 2.I الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة
19	..... 1.2.I عرض الفاصل الطاقى للأكاسيد الناقلة الشفافة
19	..... 2.2.I الناقلية الكهربائية
21	..... 3.2.I الأكاسيد الشفافة الناقلة في الحالة الذاتية و في الحالة المطعمة
22	..... 3.I الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة
26	..... 4.I معامل الجودة
27	..... 5.I أكسيد القصدير SnO <sub>2</sub>
27	..... 1.5.I الخصائص البنيوية
28	..... 2.5.I الخصائص الكهربائية
29	..... 3.5.I الخصائص الضوئية
29	..... 4.5.I تطبيقات أكسيد القصدير
31	..... الخلاصة
32	..... مراجع الفصل الأول

### الفصل الثاني: طرق ترسيب ومعاينة الطبقات الرقيقة لـ TCOs

37	..... تمهيد
37	..... 1.II الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة وطرق الترسيب
37	..... 1.1.II مفهوم الطبقات الرقيقة
38	..... 2.1.II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة
38	..... 3.1.II آلية نمو الطبقات الرقيقة

38	..... 4.1.II مراحل نمو الطبقات الرقيقة
40	..... 5. 1. II طرق ترسيب الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة
41	..... 1. 5. 1. II الطرق الكيميائية
41	..... 1. 1. 5. 1. II الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD
41	..... 2. 1. 5. 1. II تقنية هلام-سائل (sol-gel)
42	..... 2. 5. 1. II الطرق الفيزيائية
42	..... 1. 2. 5. 1. II الترسيب الفيزيائي للأبخرة
42	..... 3. 5. 1. II طريقة الرش بالامواج فوق صوتية
43	..... 4. 5. 1. II طريقة الرش بالانحلال الحراري
44	..... 2.II طرق معاينة الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة
44	..... 1.2.II طرق تحديد الخصائص البنيوية
44	..... 1.1.2.II انعراج الأشعة السينية
44	..... 2.1.2.II مبدأ انعراج تقنية الأشعة السينية
45	..... 3.1.2.II جهاز الانعراج
46	..... 2.2.II طرق تحديد الخصائص الكهربائية
46	..... 1.2.2.II تقنية المسابر الأربعة
47	..... 2.2.2. II قياسات فعل هول
47	..... 3.2. II طرق تحديد الخصائص الضوئية
La spectroscopie UV-Vis	..... 1. 3. 2. II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية
48	.....
50	..... 2.3.2. II تحديد معامل الامتصاص
51	..... 3. 3. 2. II تحديد عرض الفاصل الطاقى
52	..... الخلاصة
53	..... مراجع الفصل الثاني
	<b>الفصل الثالث : التركيب التجريبي وتحديد خصائص الشرائح المحضرة</b>
56	..... تمهيد
56	..... 1.III نظام الترسيب بتقنية الرش بالانحلال الحراري (Spray pyrolysis)
56	..... 1.1 III التركيب التجريبي
57	..... 2. 1. III وظيفة عناصر التركيب
58	..... 2. III تحضير الشرائح الرقيقة لـ SnO <sub>2</sub> الذاتي والمطعم بالليثيوم (Li)
58	..... 1. 2. III الشروط التجريبية لتحضير شريحة SnO <sub>2</sub>

58	.....	III . 2 . 2 تحضير المحلول لترسيب شريحة $\text{SnO}_2$
59	.....	III . 2 . 3 اختيار مادة التطعيم لطبقة أكسيد القصدير
60	.....	III . 2 . 4 اختيار الركائز الزجاجية وتحضيرها
61	.....	III . 2 . 5 تحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير النقي والمطعم بالليثيوم بتقنية الرش بالانحلال الحراري
61	.....	III . 3 . 3 تحديد خصائص الشرائح المرسبة
61	.....	III . 3 . 1 الخصائص البنيوية
61	.....	III . 3 . 1 . 1 أطيف انعراج الأشعة السينية
62	.....	III . 3 . 1 . 2 حجم الحبيبات والمسافة الشبكية $d_{hkl}$
65	.....	III . 3 . 1 . 3 تعيين ثوابت الشبكة
66	.....	III . 3 . 2 الخصائص الضوئية
67	.....	III . 3 . 2 . 1 تحديد سمك الشرائح
67	.....	III . 3 . 2 . 2 تقدير عرض الفاصل الطاقى
69	.....	III . 3 . 3 الخصائص الكهربائية
69	.....	III . 3 . 3 . 1 تحديد المقاومة الكهربائية
70	.....	III . 3 . 3 . 2 تحديد الناقلية الكهربائية
71	.....	الخلاصة
72	.....	مراجع الفصل الثالث
74	.....	الخاتمة العامة
	.....	الملخص

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
19	عرض الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	جدول (1.I)
26	معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة	جدول (2.I)
27	الخصائص الأساسية لأكسيد القصدير	جدول (3.I)
57	تسميات العناصر الموجودة في التركيب التجريبي	جدول (1.III)
60	نتائج حسابات الكتل اللازمة للتطعيم	جدول (2.III)
64	قيم $d_{hkl}$ في الاتجاهات (110)، (101) و (211) لشرائح أكسيد القصدير	جدول (3.III)
65	قيم ثوابت الشبكة للشرائح المدروسة	جدول (4.III)
67	سمك الشرائح المطعمة بـ Li (0 – 10%)	جدول (5.III)
69	قيم الفاصل الطاقى للشرائح المدروسة	جدول (6.III)
70	قيم المقاومة السطحية والمقاومية الكهربائية للعينات المدروسة	جدول (7.III)

الصفحة	العنوان	الشكل
22	بنية عصابات الطاقة	شكل (1.I)
23	معاملات النفاذية، الانعكاس والامتصاص لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير	شكل (2.I)
28	رسم تخطيطي لخلية الوحدة لأكسيد القصدير	شكل (3.I)
29	رسم تخطيطي للفواصل الطاقية لأكسيد القصدير	شكل (4.I)
30	تطور الشحن الكهربائي لمختلف طبقات Sn، Sn/LiO <sub>2</sub> أو SnO <sub>2</sub>	شكل (5.I)
31	إستشعار غاز CO بالإعتماد على طبقة SnO <sub>2</sub>	شكل (6.I)
39	مخطط لمرحلة التنوي لتشكل شريحة رقيقة	شكل (1.II)
39	مخطط يوضح مرحلة الإلتحام بين النوى	شكل (2.II)
40	مخطط مرحلة نمو الطبقات الرقيقة	شكل (3.II)
40	الطرق العامة لترسيب الطبقات الرقيقة	شكل (4.II)
43	مخطط لتقنية الرش بالأموح الفوق صوتية	شكل (5.II)
43	رسم تخطيطي لتقنية الرش بالانحلال الحراري	شكل (6.II)
44	مخطط يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ	شكل (7.II)
45	مخطط وظيفي لجهاز الانعراج	شكل (8.II)
46	جهاز انعراج الاشعة السينية diffractomètre	شكل (9.II)
47	رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة	شكل (10.II)
48	رسم يوضح مبدأ فعل هول	شكل (11.II)

- شكل (12.II) رسم توضيحي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة 49
- شكل (13.II) جهاز التحليل الطيفي UV-Vis 50
- شكل (14.II) طيف نموذجي للنفاذية لطبقة رقيقة من  $\text{SnO}_2$  (عملنا) 50
- شكل (15.II) منحنى تغير  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة تغير طاقة الفوتونات الناتجة عن الجهاز ( $h\nu$ ) (عملنا) 51
- شكل (1.III) التركيب التجريبي المستخدم لتحضير الشرائح ( محلي الصنع ) 56
- شكل (2.III) مسحوق كلوريد القصدير ( $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) 58
- شكل (3.III) مصدر المادة المطعمة ( $\text{LiCl}, 2\text{H}_2\text{O}$ ) 59
- شكل (4.III) شرائح الزجاج المستخدمة 61
- شكل (5.III) أطيف انعراج الأشعة السينية لشرائح  $\text{SnO}_2$  النقية والمطعمة بالليثيوم بتراكيز مختلفة 62
- شكل (6.III) تكبير للقيمة (211) لـ  $\text{SnO}_2$  المطعم بـ Li واستخراج قيم  $\theta$  و  $\beta$  63
- شكل (7.III) حجم الحبيبات D لشرائح أكسيد القصدير بدلالة نسب التطعيم 63
- شكل (8.III) منحنيات النفاذية الضوئية لشرائح أكسيد القصدير النقية والمطعمة 66
- شكل (9.III) منحنى تغيرات  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة  $h\nu$  لشرائح أكسيد القصدير المطعم بنسبة 1% و 8% 67
- شكل (10.III) منحنى تغيرات  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة  $h\nu$  لشرائح أكسيد القصدير المطعم بنسبة 0% و 6% و 10% 68
- شكل (11.III) منحنى تغيرات  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة  $h\nu$  لشرائح أكسيد القصدير المطعم بنسبة 2% و 4% 68
- شكل (12.III) التمثيل البياني لتغير الجهد تبعاً لتغير التيار المار في شريحة أكسيد القصدير النقية 69
- شكل (13.III) تغيرات المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية تبعاً لتغير تركيز التطعيم بـ Li لشرائح أكسيد القصدير 70

## قائمة الرموز

### الحروف اللاتينية :

طاقة العصابة الممنوعة :	$E_g$
الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون :	$q$
تركيز حاملات الشحنة ، عدد صحيح يمثل رتبة الأشعة المحادة :	$n$
التركيز الحرج لحاملات الشحنة :	$n_c$
نصف قطر ذرة بور الفعال للمادة :	$a^*_0$
المقاومة السطحية للعينة :	$R_s$
سمك الشريحة :	$d$
الكتلة الفعالة للإلكترون :	$m^*$
سرعة فيرمي للإلكترون :	$V_F$
متوسط المسير الحر بين تصادمين :	$l$
فجوة الطاقة الذاتية :	$E^0_g$
فجوة الطاقة بعد التطعيم :	$E^d_g$
النفذية :	$T$
الانعكاسية :	$R$
الإمتصاصية :	$A$
معامل الإخماد :	$K$
ثابت بلانك :	$h$
سرعة الضوء في الفراغ :	$c$
معامل الجودة :	$Q$
تمثل المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة ب قرائن ميلر (h,k,l) :	$d_{hkl}$
فرق الجهد ، سرعة حاملات الشحنة ، حجم المحلول :	$V$
التيار الكهربائي :	$I$
قوة هول :	$F_H$
قوة لورانتز :	$F_L$

معامل هول :	$R_H$
الحقل المغناطيسي :	$B$
الكتلة المولية :	$M$
كتلة المواد المستخدمة :	$m$
التركيز المولي :	$C$
الحجم الحبيبي المتوسط :	$D$

### الحروف اليونانية

الناقلية الكهربائية :	$\sigma$
الحركية الكهربائية :	$\mu$
المقاومية الكهربائية :	$\rho$
زمن الإسترخاء :	$\tau$
معامل الإمتصاص :	$\alpha$
الطول الموجي للبلازما :	$\lambda_p$
تردد موجة الضوء :	$\nu$
السماحية الكهربائية النسبية :	$\epsilon$
الطول الموجي الذي تكون من أجله قيمة الانعكاس دنيا :	$\lambda_0$
تردد البلازما :	$\nu_p$
السماحية الكهربائية للمادة :	$\epsilon_1$
السماحية الكهربائية في الفراغ :	$\epsilon_0$
السماحية في التردد العالي :	$\epsilon_{\infty}$
شدة الضوء :	$\Phi$
تمثل زاوية ورود الحزمة وكذلك تعبر عن زاوية الانعكاس عبر المستويات الذرية :	$\theta$
عرض الخط عند نصف الارتفاع :	$\beta$

## قائمة الإختصارات

أكسيد ناقل شفاف	:Transparent Conductive Oxyde	<b>:TCO</b>
عصابة النقل	: Bande de conduction	<b>: BC</b>
عصابة التكافؤ	: Bande de valence	<b>: BV</b>
أكاسيد معدنية	: les oxydes métalliques	<b>: MO</b>
فوق بنفسجية و المرئية	: Ultraviolet-Visible	<b>: UV-Vis</b>
الترسيب الكيميائي للأبخرة	: Chemical Vapor Deposition	<b>: CVD</b>
الترسيب الفيزيائي للأبخرة	: Physical Vapor Deposition	<b>: PVD</b>
انعراج الأشعة السينية	: Diffraction des rayons X	<b>:DRX</b>
نسبة وزنية	:Weight percentage	<b>:Wt%</b>
اللجنة المشتركة المعنية بمعيار حيود المسحوق	:Joint Committee on Powder Diffraction Standards	<b>:JCPDS</b>
تنمية وتكنولوجيا موارد الصحراء	:Valorisation et Technologie des Resources Sahariennes	<b>:VTRS</b>

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة :

الأكاسيد الناقلة الشفافة بشكل شرائح رقيقة نراها اليوم تغزو الصناعة الالكترونية النانومترية ويطلق عليها اختصارا (TCOs) وهي عبارة عن اشباه نواقل متمثلة في اكاسيد المعادن (  $\text{CuO}$  ،  $\text{SnO}_2$  ،  $\text{ZnO}$  ) ،  $\text{In}_2\text{O}_3$  .... الخ ) نظرا لما تتمتع به من خصائص ؛ الشفافية العالية في المجال المرئي و ناقليتها الجيدة جعلها تدخل في العديد من التطبيقات منها أجهزة استشعار الغاز ، الصمامات الباعثة للضوء ، المقاومات المتغيرة ، الطلاءات النافذة ، الشاشات المسطحة ، سماعات الترددات فوق سمعية والنقل الشفاف ، الخلايا الشمسية . المادة الأكثر استعمال في هذه التطبيقات هي أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير (ITO) ونظرا لقلّة وجود الأنديوم وتكلفته العالية مما جعل الباحثون يلتجئون إلى أكاسيد أخرى لتحل محل ITO منها أكسيد القصدير المطعم (  $\text{SnO}_2$  ) الذي يستعمل كقطب شفاف ناقل في الخلايا الشمسية [1,2].

ويعد أكسيد القصدير من ضمن الأكاسيد الشفافة الناقلة التي لقيت اهتمام لدى الكثير من الباحثين وخاصة في السنوات الأخيرة وهذا بفضل خاصيته المزوجة لكونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي بالإضافة إلى امتيازه بناقلية كهربائية جيدة حيث تم تسجيل براءة اختراع لاكتشافه وكان ذلك في سنة 1932 [3] أما في سنة 1951 قام الباحث "J.M. Mochel" بتحضير طبقة رقيقة من أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير بتقنية الرش [3] وكذلك في سنة 1979 قام R.G.Gordon (Harvard) بترسيب شريحة أكسيد القصدير مطعم بالفلور  $\text{SnO}_2:\text{F}$  بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة [4] وفي السنوات الأخيرة تركزت الأبحاث العلمية حول دراسة وتحضير الطبقات الرقيقة من الأكاسيد الشفافة الناقلة الثنائية والثلاثية منها: أكسيد قصدير الزنك (Zn-Sn-O) [5].

أكسيد القصدير هو مادة واعدة سهلة التحضير كشرائح رقيقة بطريقة الرش بالانحلال الحراري ونحصل عليه انطلاقا من مادة كلوريد القصدير ( $\text{SnCl}_2$ ) وفي دراستنا سنقوم بتطعيمه بمادة الليثيوم من أجل الحصول على قطب ناقل وشفاف للخلايا الشمسية وهذا يتطلب دراسة معمقة لتحديد الخصائص البنيوية ، الضوئية و الكهربائية (النفاذية الضوئية ، الفاصل الطاقى ، الناقلية الكهربائية ..... إلخ) وهذا بدلالة تغيير تركيز التطعيم .

الهدف من هذا العمل هو الوقوف عند طرق تحضير الشرائح الرقيقة والتعرف أكثر على طريقة الرش بالانحلال الحراري وكذلك استخدام طرق المعاينة لتحديد خصائص شرائح محضرة من أكسيد القصدير مختلفة تركيز التطعيم بالليثيوم (0% ، 1% ، 2% ، 4% ، 6% ، 8% ، 10%) وهذا لدراسة تأثير مختلف نسب التطعيم على خصائص هذه الشرائح .

ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول :

الفصل الأول سيكون على شكل عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة بعد ذلك نتعرض لأكسيد القصدير الذي هو محل دراستنا .

أما في الفصل الثاني سيتم من خلاله التعرف على أبرز طرق تحضير ومعاينة الشرائح الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة من أجل تحديد الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية حيث يتم تحضير الشرائح انطلاقاً من أملاح المعادن إلى أكاسيد ناقلة شفافة وأيضاً سيتم من خلال هذا الفصل التعرف أكثر على طريقة الترسيب المعتمدة في دراستنا (طريقة الرش بالانحلال الحراري) .

الفصل الثالث فهو عبارة على دراسة تجريبية تتضمن التركيب التجريبي المستخدم لتحضير الشرائح وكذلك شرح تحضير المحلول وكذلك مادة التطعيم وفيه أيضاً يتم عرض النتائج المتوصل إليها باستخدام طرق المعاينة .

وفي الأخير ننهي هذا العمل بخاتمة تلخص أهم النتائج المتوصل إليها والملاحظات التي ظهرت خلال مشوار هذا العمل وطرح إشكاليات تخص تكملة هذه الدراسة لأكسيد القصدير .

مراجع المقدمة العامة :

- [1] **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.
- [2] **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.
- [3] **Roy G. Gordon**," Criteria for Choosing Transparent Conductors", MRS Bulletin, Vol. 25, N.8, p52-57,2000.
- [4] **R.G. GORDON**, U.S . patent No 4,146,657, (27 march 1979).
- [5] **T. Erslev, Q. Chiang, H .David, F. Wager, J. Cohen**, "Electronic properties of amorphous zinc tin oxide films by junction capacitance methods". Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 354 , N° 19-25 , p. 2801,2008.

# الفصل الأول

الأكاسيد الناقلة الشفافة TCOs

## I. الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs):

### تمهيد :

اكتشفت الأكاسيد الناقلة الشفافة (Les Oxydes Transparents Conducteurs TCOs) في بداية القرن العشرين من طرف العالم K. Badeker سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) وكانت هذه الطبقة تمتاز بكونها ناقلة وشفافة [1] هذه الخاصية جعلتها تدخل في العديد من التطبيقات مثل الخلايا الشمسية ، الصمامات الباعثة للضوء، شاشات العرض المسطحة وفي الأجهزة الإلكترونية الأخرى مثل الترانزستورات ، أجهزة استشعار الغاز [2]. خاصية أخرى لـ TCO هي أنها على الرغم من شفافيتها في الضوء المرئي إلا أنها عاكسة لضوء الأشعة تحت الحمراء هذه الخاصية هي المسؤولة اليوم عن الإستخدام السائد لـ TCO كمادة تحافظ على الطاقة [3] بحيث أدت الإكتشافات إلى ظهور العديد من مواد TCO نذكر منها :  $\text{SnO}_2$  ،  $\text{ZnO}$  ،  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  ،  $\text{CdSnO}_2$  ،  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  ،  $\text{SnO}_2:\text{F}$  ،  $\text{ZnO}:\text{Al}$  ،  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ .... إلخ [4].

في هذا الفصل سنتعرض إلى بنية هذه الأكاسيد إضافة إلى مختلف خواصها وسنخرج في الأخير إلى أكسيد القصدير الذي سيكون محل الدراسة في الفصول القادمة .

### 1.I مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة :

حسب نظرية عصابات الطاقة يمكننا تصنيف المواد إلى ثلاثة حالات كهربائية : معادن ، عوازل و أنصاف نواقل في حالة المعادن عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) تكونان متداخلتان وهذا ما يسمح بحرية حركة الإلكترونات أما في حالة أنصاف النواقل توجد عصابة ممنوعة على الإلكترونات تفصل عصابة النقل عن عصابة التكافؤ والمسماة بفجوة الطاقة ويرمز لها بـ  $E_g$  وفي حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة  $5 \text{ eV}$  فنكون عندها نتكلم عن العوازل.

الأكاسيد الناقلة الشفافة وتدعى أيضا الأكاسيد المعدنية ويرمز لها بـ MO حيث M نعني بها ذرة معدنية و O نعني بها ذرة أوكسجين [2، 5] وهي أيضا عبارة عن أنصاف نواقل منحطة من نوع n بفاصل طاقي عريض حيث  $E_g \geq 3 \text{ eV}$  وتتمتاز هذه المواد بالخاصية المزدوجة لكونها نواقل جيدة للكهرباء وشفافة في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي [6].

### 2.I الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة :

الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة بدأ الإهتمام بها منذ سنة 1970 [7]. حيث يتم وصف هذه الخواص من قبل أنصاف النواقل ذات فاصل طاقي عريض .

## 1.2.I عرض الفاصل الطاقى للأكاسيد الناقلة الشفافة :

تملك الأكاسيد الناقلة الشفافة فجوة طاقة عريضة تتراوح ما بين 3,01eV و 4,6 eV ، الجدول (1-1) يبين عرض العصابة الممنوعة (فجوة الطاقة) للأكاسيد الناقلة حيث تتغير حسب الطريقة المستعملة لترسيبهم

جدول (1.I): عرض الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [1].

الأكاسيد الناقلة الشفافة	قيمة فجوة الطاقة (eV)
SnO <sub>2</sub>	(3.6 -4.2)
ZnO	(3.2 -3.3)
TiO <sub>2</sub>	(3 -3.2)

## 2.2.I الناقلية الكهربائية :

في حالة أشباه النواقل يرمز للناقلية الكهربائية بالرمز  $\sigma$  وحدتها هي  $\Omega.cm)^{-1}$  ويعبر عنها بالعلاقة (1.I)[8] :

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

حيث :  $\sigma$  : الناقلية الكهربائية

$n$  : تركيز حاملات الشحنة

$q$  : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون

$\mu$  : الحركة الكهربائية

وكذلك المقاومة الكهربائية  $\rho$  هي عبارة عن مقلوب الناقلية الكهربائية ، وتعطى وحدتها بـ  $\Omega.cm$  [8].

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

حيث :  $\sigma$  : الناقلية الكهربائية

$\rho$  : المقاومة الكهربائية

للحصول على مادة ناقلة يستوجب الوصول إلى تركيز معين لحوامل الشحنة يعرف بالتركيز الحرج يرمز له بـ  $n_c$  تحت هذا التركيز يمكن اعتبار المادة عازلة أما فوقه تصنف المادة ناقلة ويعطى  $n_c$  حسب معيار (Mott) الموضح في العلاقة (3.I) [9].

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

حيث :  $a_0^*$  : نصف قطر ذرة بور الفعال للمادة .

#### ✓ المقاومة السطحية

تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة ويتم تعريف أحد خواصها الكهربائية المهمة وهي المقاومة السطحية يعبر عنها عن طريق النسبة بين المقاومة الكهربائية وسمك الشريحة ويرمز لها بـ  $R_s$  وحدتها  $\Omega$  [8] :

$$R_s = \rho/d \quad (4.I)$$

حيث :  $R_s$  : المقاومة السطحية للعينة

$d$  : سمك الشريحة .

#### ✓ الحركة الكهربائية $\mu$ :

حركية حاملات الشحنة ( الإلكترونات والثقوب ) هي عامل مهم ومؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي بحيث الزيادة في هذا العامل يؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة . الحركة تعتمد أساسا على إنتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة في الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركة نتيجة التصادم بالتالي تنقص الحركة معها [10]. كما ذكرنا الحركة عامل ضروري للحصول على ناقلة جيدة وتعرف الحركة بالعلاقة (5.I):

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* V_F} \quad (5.I)$$

حيث :  $q$  : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون

$\tau$  : زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون)

$m^*$  : الكتلة الفعالة للإلكترون

$l$  : متوسط المسير الحر بين تصادمين

$V_F$ : سرعة فيرمي للإلكترون [8].

### 3.2.I الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و في الحالة المطعمة :

✓ الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية :

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة من أنصاف النواقل من نوع  $n$  كما ذكرنا سابقا. حيث تترسب هذه الأكاسيد (أكسيد القصدير مثلا) على شكل طبقات رقيقة محدثة مكوناتها ناقلية كهربائية سببها الأساسي عدم التكافؤ في بنية هذه المواد (بنية لا ستكيومترية) حيث تظهر شواغر الأوكسجين أثناء عملية الترسيب، شواغر الأوكسجين تخلق سويات تقع مباشرة تحت شريط التوصيل ، تأين هذا المستوي يؤدي إلى تحرير إلكترونات إلى شريط التوصيل وبالتالي زيادة الناقلية [12,11] .

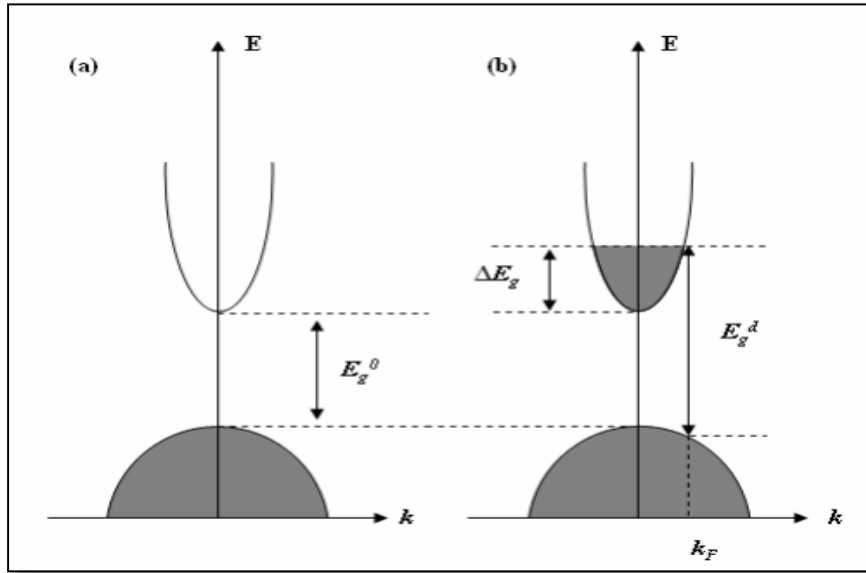
✓ الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة المطعمة :

▪ التطعيم من نوع  $n$  :

يتم هذا النوع من التطعيم عن طريق استبدال ذرات المعدن أو الأوكسجين بالذرات المرغوب فيها هذا التطعيم يتعلق بحجم ذرات التطعيم ومدى ذوبانها في الشبكة البلورية للأكسيد الناقل الشفاف فعلى سبيل المثال من بين العناصر الملائمة لتطعيم أكسيد القصدير: الفلور (F) [14,13]، الأنتيموان (Sb) [15]، النيوبيوم (Nb) [16] بالإضافة إلى بعض المعادن مثل: النحاس (Cu) [17]، الحديد (Fe) [19,18]، الكوبالت (Co) [20]، النيكل (Ni) [22,21]. أما مايتعلق بأكسيد الزنك فهو يطعم في الغالب بالألمنيوم (Al) [24,23] وكذلك الغاليوم (Ga) [26,25] والأنديوم (In) [27]. جميع المطعومات المذكورة سابقا تعزز TCO (شبه الناقل) من النوع  $n$  حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوي في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل وزيادة التطعيم يؤدي إلى تطویر هذا السوي وتداخله مع عصابة النقل وبالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات تشارك في التوصيل ومنه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم .

▪ التطعيم من نوع  $p$  :

تتواجد الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الطبيعية على شكل نصف ناقل من نوع  $n$  في حين لا يزال تطعيم هذه الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع  $p$  قيد الدراسة [28] حيث تم في السنوات الأخيرة إجراء دراسات على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة من نوع  $p$  ويعد أكسيد الزنك من أكثر الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة لهذا النوع من التطعيم [29] ويجرى التطعيم عن طريق إستبدال الأوكسجين بالأزوت (N) [31,30] ويمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج ألمنيوم-نتروجين (Al-N) [32].



شكل (1.I) : بنية عصابات الطاقة ، (a) بالنسبة لـ TCO غير مطعم ، (b) بالنسبة لـ TCO مطعم حيث  $E_g^0$  فجوة الطاقة الذاتية و  $E_g^d$  فجوة الطاقة بعد التطعيم [5]

### 3.I الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة :

تتمثل الخصائص الضوئية للمواد في ثلاثة ظواهر أساسية تجاه الأمواج الضوئية وهي النفاذ والانعكاس والانكسار بحيث تمثل هذه الظواهر بثلاث متغيرات T (النفاذية)، R (الانعكاسية) و A (الإمتصاصية) وكذلك  $\alpha$  (معامل الإمتصاص) .

✓ النفاذية T :

وتعرف هذه الكمية الضوئية النسبة بين شدة الضوء النافذة ( $\Phi_T$ ) من خلال المادة وشدة الضوء الواردة على سطحها ( $\Phi_0$ ).

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \quad \text{و} \quad T_{\%} = 100 * T \quad (6.I)$$

✓ الانعكاسية R :

معامل الانعكاس هو بالتعريف شدة الضوء ( $\Phi_R$ ) التي تنعكس على مستوى سطح المادة بالنسبة لشدة الضوء الوارد ( $\Phi_0$ ).

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \quad \text{و} \quad R_{\%} = 100 * R \quad (7.I)$$

✓ الامتصاصية A :

إن الامتصاصية لمادة معينة هي عبارة عن شدة الضوء الممتصة من طرفها بالنسبة لشدة الضوء الوارد.

$$A_{\%} = 100 * A \quad \text{و} \quad A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \quad (8.I)$$

بالإضافة إلى أن :

$$\Phi_0 = \Phi_T + \Phi_R + \Phi_A \quad (9.I)$$

أيضا

$$\Phi_0 = A\Phi_0 + T\Phi_0 + R\Phi_0 \quad (10.I)$$

ومنه نجد :

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

✓ معامل الامتصاص  $\alpha$  :

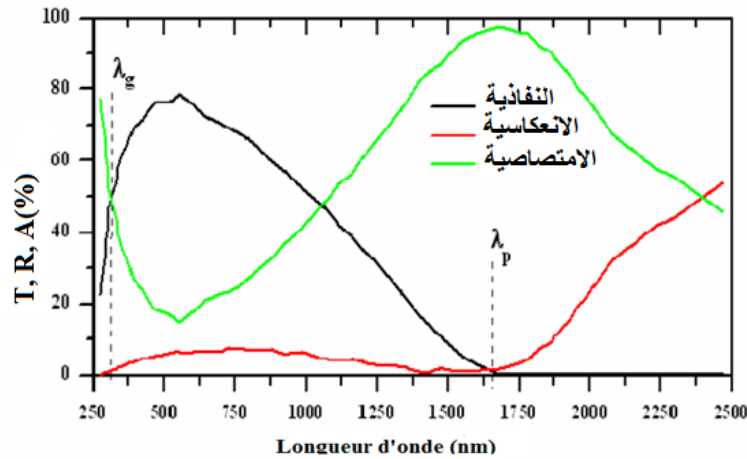
من أجل تحديد هذا المعامل نستخدم علاقة Beer-lambert التي تربط معامل الإمتصاص مع R و T

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

حيث T و R يمثلان على التوالي النفاذية ومعامل انعكاس شريحة TCO وكذلك  $\alpha$  هي عبارة عن معامل الامتصاص الذي يرتبط بمعامل الإخماد K عن طريق العلاقة (13.I) :

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

يسمح قياس النفاذية وكذلك معامل الانعكاس وسمك الأكسيد الشفاف الناقل باستنتاج معامل الامتصاص ، معامل الإخماد K والفاصل الطاقي  $E_g$  لأكسيد معين [1].



الشكل (2.I): يوضح طيف النفاذية، الانعكاس والامتصاص لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير مطعمة بالفلور [33].

يمثل الشكل (2.I) تطور معاملات النفاذ، الانعكاس و الامتصاص بدلالة الطول الموجي لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالفلور ذات سمك  $1.4\mu\text{m}$  ويؤخذ هذا الطيف كمرجع بعد الدراسات التي قام بها العالم E.Elongovan ومساعديه [33]. حيث أن طيفي النفاذ والانعكاس لأكسيد القصدير المطعم بالفلور محدودان بواسطة طولي الموجة  $\lambda_g$  و  $\lambda_p$  بحيث هذا الأخير تكون عنده قيمة النفاذية التي تجتاز طبقة  $\text{SnO}_2$  أقل ما يمكن كما يبين الشكل (2.I) يمكن تسمية هذا المجال  $[\lambda_p, \lambda_g]$  بالنافذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة .

حيث في المجال الطيفي أين  $\lambda < \lambda_g$  : الذي يمثل نطاق الأشعة فوق البنفسجية تكون طاقة الفوتون أكبر من أو تساوي الفاصل الطاقى حيث تمتص الإلكترونات المتواجدة في عصابة التكافؤ هذه الطاقة لتنتقل إلى عصابة النقل.

يتغير الفاصل الطاقى للأكاسيد الناقلة الشفافة من 3eV إلى 4,2 eV ويتوافق هذا الفاصل الطاقى مع أطوال موجات الفوتونات التي تتراوح ما بين 300 إلى 400nm (نطاق UV) حيث تستغل الطاقة الناجمة عن هذه الفوتونات لانتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل كما يمكن في هذا النطاق الموجي تقدير الفاصل الطاقى  $E_g$  وذلك باستخدام التمثيل البياني للعلاقة (14.I) .

$$\alpha \propto (hv - E_g) \quad (14.I)$$

حيث:  $\alpha$  : معامل الامتصاص.

$h$  : ثابت بلانك.

$\nu$  : تردد موجة الضوء.

$E_g$  : الفاصل الطاقى.

المجال الطيفي حيث  $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$  : يكون الأكسيد الناقل شفاف في جميع أنحاء هذا النطاق والذي يشمل أطوال الموجات المرئية والقريبة من تحت الحمراء حيث يعمل الأكسيد الناقل الشفاف في هذه الحالة كطبقة موصلة مضادة للانعكاس [28].

المجال الطيفي  $\lambda > \lambda_p$  : في هذا المجال الأكسيد الناقل الشفاف لم يعد منفذا للضوء، إضافة إلى ذلك في هذا المجال الأكسيد يمتلك خاصية امتصاص قوية ، الانخفاض في النفاذية يمكن تفسيره عن طريق نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترون الحر. في هذا النموذج يتم التعامل مع الإلكترونات الحرة كبلازما إلكترونية مهتزة بالتردد  $\nu_p$  المرتبط بالطول الموجي  $\lambda_p$  والذي يعبر عنه بالعلاقة (15.I) :

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{1-\epsilon}} \quad (15.I)$$

حيث :  $\epsilon$  : السماحية النسبية الكهربائية.

$\lambda_0$ : الطول الموجي الذي من تكون من أجله قيمة الانعكاس دنيا.

الزيادة في قيمة الامتصاص عند طول الموجي  $\lambda_p$  من قبل طبقة الأكسيد الناقل الشفاف نتيجة الإلكترونات الحرة.

تعطى عبارة تواتر البلازما الموضحة في المعادلة (16.I) والذي يتعلق بتركيز الإلكترونات الحرة  $N_e$ ، السماحية الكهربائية  $\epsilon_1$  للمادة و السماحية في الفراغ  $\epsilon_0$  وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترون  $m^*$  كالتالي [28,1]:

$$v_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_1}} \quad (16.I)$$

وتعطى العلاقة بين الطول الموجي  $\lambda_p$  وتردد البلازما  $v_p$  كآآتي:

$$\lambda_p = \frac{c}{v_p} = 2\pi c \sqrt{\frac{m^* \epsilon_0 \epsilon_1}{N_e q^2}} \quad (17.I)$$

حيث:  $c$ : سرعة الضوء في الفراغ.

ترتبط السماحية الكهربائية  $\epsilon$  بمعامل الانكسار  $n$  والإخماد  $k$  بواسطة المعادلة التالية:

$$\epsilon = (n - i \cdot k)^2 \quad (18.I)$$

تتغير قيم  $n$  و  $k$  وفقا للمدى ضوء الطيف.

إذا كان  $v_p > v$  أو  $\lambda < \lambda_p$  فإن الجزء التخيلي لـ  $\epsilon$  يصبح كبير والجزء الحقيقي يكون سالب، هذا يعطي معامل انكسار عالي.

و إذا كان  $v_p < v$  أو  $\lambda > \lambda_p$  في هذه الحالة الجزء التخيلي لـ  $\epsilon$  يؤول إلى صفر بالإضافة إلى الإمتصاص من قبل TCO يكون ضعيفا ويعطى هنا معامل الانكسار بالعلاقة (19.I):

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

حيث:  $\epsilon_\infty$ : السماحية في التردد عالي.

$w$  و  $w_p$ : هما نبضات البلازما وذلك لطول موجي معين [28,1].

#### 4.I معامل الجودة :

هو عبارة على معيار لإختيار مادة نصف ناقلة شفافة وهو يربط الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة بالخصائص الضوئية ويعرف هذا المعامل بالنسبة بين الناقلية الكهربائية ومعامل الإمتصاص في المجال المرئي (400 - 800nm) كما يعبر عنه بـ  $\Omega^{-1}$  [34] و يعطى بالعلاقة (20.I) :

$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = -(R_s \ln(T + R))^{-1} = T \cdot \sigma \cdot d \quad (20.I)$$

حيث :  $\sigma$  : الناقلية الكهربائية  $(\Omega \cdot cm)^{-1}$

$\alpha$  : معامل الإمتصاص  $(cm)^{-1}$

$R_s$  : المقاومة السطحية للشريحة ( $\Omega$ )

T : النفاذية الكلية داخل المجال المرئي (%)

R : الإنعكاسية الكلية في المجال المرئي (%)

d : سمك الشريحة .

الجدول (2.I) يعطي بعض معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة .

جدول (2.I): معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة [34] .

معامل الجودة $Q(\Omega^{-1})$	معامل الامتصاص في الطيف المرئي $\alpha(cm^{-1})$	المقاومة السطحية $R_s(\Omega)$	المواد
7	0.03	5	ZnO مطعم F
7	0.02	7.2	Cnd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
5	0.05	3.8	ZnO مطعم Al
4	0.04	6	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn
3	0.04	8	SnO <sub>2</sub> مطعم F
2	0.06	8	ZnO مطعم B
0.4	0.12	20	SnO <sub>2</sub> مطعم Sb

تنوع الـ TCO وتطبيقاتها يتوافق مع حقيقة أن معيار اختيارها لا يتوقف فقط على معامل الجودة هناك معاملات أخرى مثل الاستقرار الحراري ، الكيميائي ، الميكانيكي ..... إلخ [35].

## 5.I أكسيد القصدير $\text{SnO}_2$ :

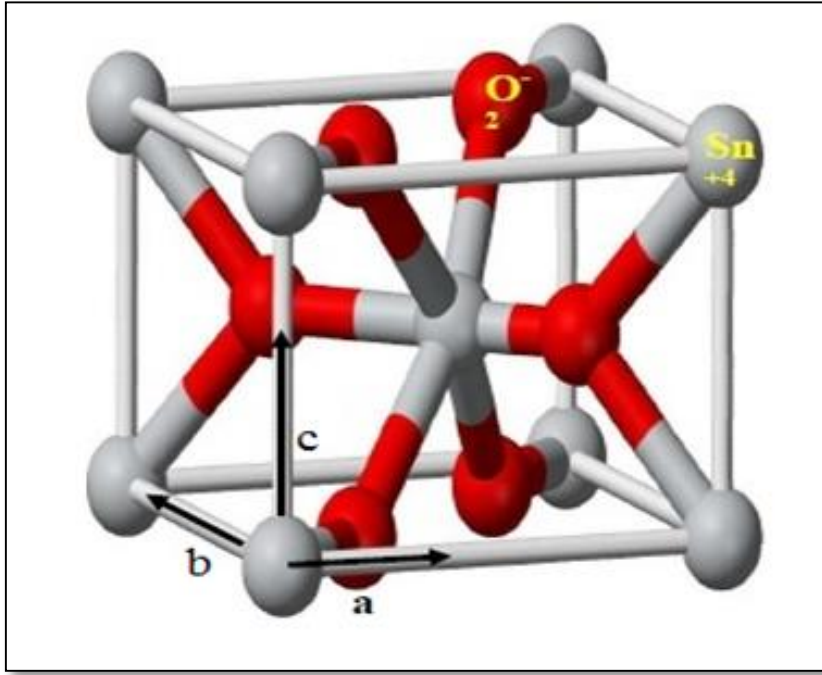
أكسيد القصدير عبارة على نصف ناقل من نوع n ويعد أيضا من ضمن الأكاسيد الناقلة الشفافة الثنائية (TCO) [36] الأولى التي تم تسويقها بالإضافة إلى ذلك يعد من المواد المستقرة كيميائيا والصلبة ميكانيكيا ويقاوم درجات الحرارة العالية [37] الجدول (3.I) يظهر بعض خصائص أكسيد القصدير .

جدول (3.I): الخصائص الأساسية لأكسيد القصدير [34]

المعدن	حجر القصدير (Cassitérite)
الشبكة	رباعية الزوايا (Tetragonal)
البنية	الروتيل (Rutile)
الزمرة الفضائية	$D^{14}_{4h}(P4_2/mnm)$
ثوابت الشبكة a,c	0.4738nm ، 0.3187nm
المطعمات الخارجية	Sb, F, Cu, Fe, Co, Ni, Li
الفاصل الطافي (Eg)	4.2 eV — 3.6 (مباشر)
الكتلة المولية	g/mol 150.7
الكثافة	$6.99\text{g.cm}^{-1}$

## 1.5.I الخصائص البنيوية :

يملك ثنائي أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) طورا واحدا مستقرا في ضغط المحيط مايسمى بحجر القصدير (على شكل معدن) يتبلور في بنية الروتيل رباعي الزوايا وله الزمرة الفضائية  $D^{14}_{4h}(P4_2/mnm)$  [38]. تحتوي خلية الوحدة على ست ذرات (ذرتي قصدير وأربعة ذرات أوكسجين) كما هو موضح في الشكل (3.I) حيث كل أيون من  $\text{Sn}^{+4}$  هو مركز ثماني الوجوه المشكلة من ستة أيونات أكسجين  $\text{O}^{2-}$ ، بحيث كل أيون أكسجين  $\text{O}^{2-}$  يحاط بثلاثة أيونات من  $\text{Sn}^{+4}$  وتعطى قيم نصف القطر الأيوني للكاتيون  $\text{Sn}^{+4}$  و للأنيون  $\text{O}^{2-}$  على التوالي 0.071 nm و 0.14 nm [39].



الشكل (3.I): رسم تخطيطي لخلية الوحدة لأكسيد القصدير [38].

حيث تتميز هذه الخلية بثوابت شبكية كمايلي [39] .

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \text{ وكذلك } a=b=0.4738\text{nm} , c=0.3187\text{nm}$$

### 2.5.I الخصائص الكهربائية :

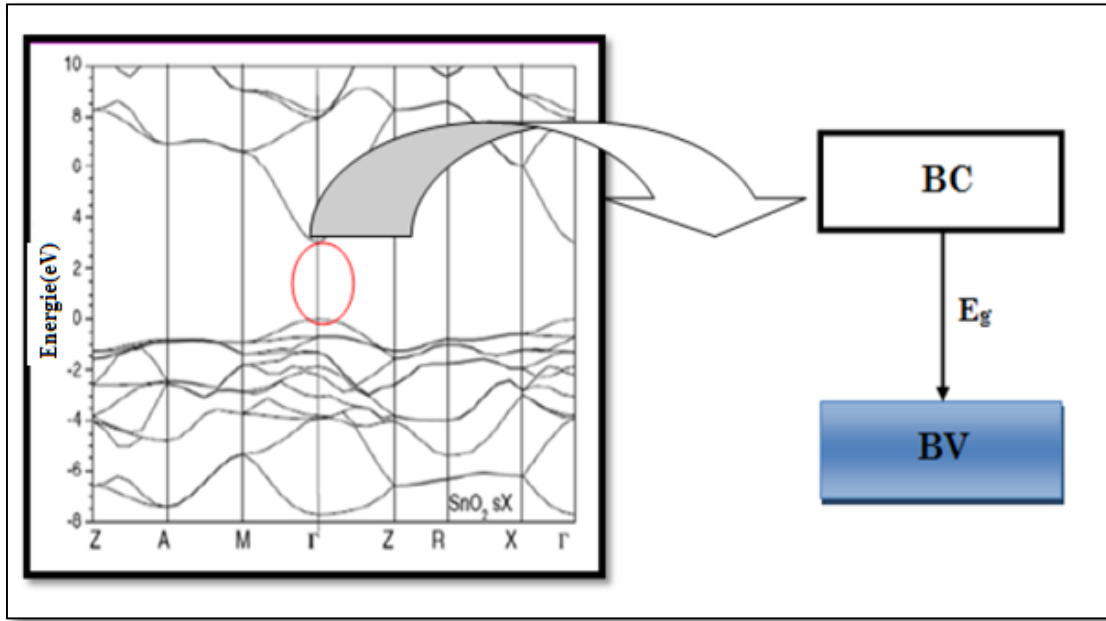
أكسيد القصدير SnO<sub>2</sub> في شكله الصافي هو مادة نصف ناقلة أحادية البلورة وله فاصل طاقي يتراوح ما بين 3.6eV و 4.2eV ففي درجة حرارة الغرفة نصف الناقل في حالته الذاتية تجريبيا عبارة على مادة عازلة (SnO<sub>2</sub> له بنية متكافئة) يمكن الحصول على ناقل جيد عندما يتم ترسيب SnO<sub>2</sub> بشكل طبقة رقيقة عند درجة الحرارة 480°C وبالتالي تصبح لديه بنية لا ستيكيومتريية (غير متكافئة) .

وأیضا يمكن تطعيمه لكي نحصل على خصائص كهربائية جيدة (SnO<sub>2</sub> ذو بنية غير متكافئة) ومن أهم ذرات التطعيم نذكر منها الزنك، الأنديموم ، الفلور، الليثيوم... الخ .

يعمل التطعيم على الزيادة في عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات) وبالتالي زيادة في الناقلية الكهربائية [34].

### ✓ الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير

يتغير الفاصل الطاقي لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير ما بين 3.6 إلى 4.2 eV، هذا الاختلاف ناتج عن الطريقة المستخدمة لتحضيرها والشروط التجريبية . يوضح الشكل (4.I) قمة عصابة التكافؤ وعصابة النقل متوضعة على نفس المحور مع الشعاع k الذي يمثل شعاع الموجة في منطقة بريلوان و بالتالي تكون الانتقالات الإلكترونية عموديا من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل ومنه يمكن القول أن أكسيد القصدير يملك فاصل طاقي مباشر [1].



الشكل (4.1): رسم تخطيطي للفواصل الطاقية لأكسيد القصدير [38].

### 3.5.I الخصائص الضوئية :

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

وبالتالي إذا أردنا الحصول على مادة شفافة في كل 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 ابتداء من قيمة فجوة الطاقة 3.1eV وبالتالي أكسيد القصدير على شكل طبقات رقيقة يملك شفافية عالية في كل المجال المرئي ( $E_g=3.6 - 4.2\text{eV}$ ) [34] .

### 4.5.I تطبيقات أكسيد القصدير :

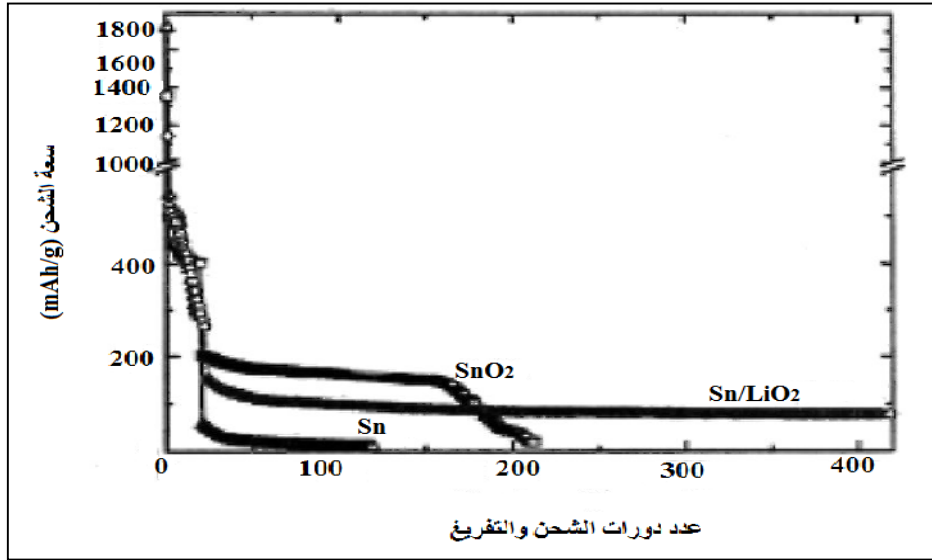
نظرا للخصائص الكهربائية و البصرية الجيدة التي تمتاز بها الأكاسيد الناقلة الشفافة و بالأخص أكسيد القصدير (نفاذية بصرية عالية في المدى المرئي، نصف ناقل من نوع n، بالإضافة إلى ناقلية كهربائية عالية) حيث تمنحه هذه المميزات العديد من التطبيقات فتنوع مجالات استخدامه فهو يستخدم كزجاج للعزل الحراري و بطاريات الليثيوم ، أجهزة إستشعار الغاز ، الخلايا الشمسية... إلخ.

### زجاج العزل الحراري:

من بين استخدامات الأكاسيد الشفافة الناقلة صناعة وتحسين زجاج يعمل على عزل الحرارة في الواقع تملك هذه المواد نفاذية بصرية عالية في المجال المرئي حوالي 90% وانعكاس 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 وتتجلى أهمية استخدام الطبقات الرقيقة من الأكاسيد الناقلة الشفافة عادة من أجل انعكاس الحرارة [38].

### بطاريات الليثيوم:

سابقا اعتمدت صناعة بطاريات التخزين على استخدام الليثيوم لفترات طويلة و هذا لسبب كثافته العالية للطاقة وقدرته على تخزين هذه الأخيرة ، في حالة هذه البطاريات مركب الليثيوم يشكل المصعد و المهبط مكون من كربون الغرافيت و للحد من استخدام هذا الأخير و تقليل الاختناقات الناجمة عنه مع زيادة طاقة البطاريات توجه الباحثون إلى مزج الليثيوم مع أكاسيد المعادن منها أكسيد القصدير حيث يسمح هذا المزج بتشكيل مركب مختلط مكون من الليثيوم ،القصدير و المغنزيوم :  $Li_2SnO_3/LiMn_2O_4$  أو على شكل مركب متعدد الطبقات:  $SnO_2/LiO_2$  حيث هذا الأخير كما يوضحه الشكل (5.I) حيث نلاحظ بأن المركب المختلط ( $Sn/LiO_2$ ) يسمح بزيادة معتبرة في عدد دورات شحن – تفريغ الممكنة للبطاريات وتعد ساعات الشحن للمركب المختلط ضعيفة بالمقارنة مع أكسيد القصدير النقي [38].

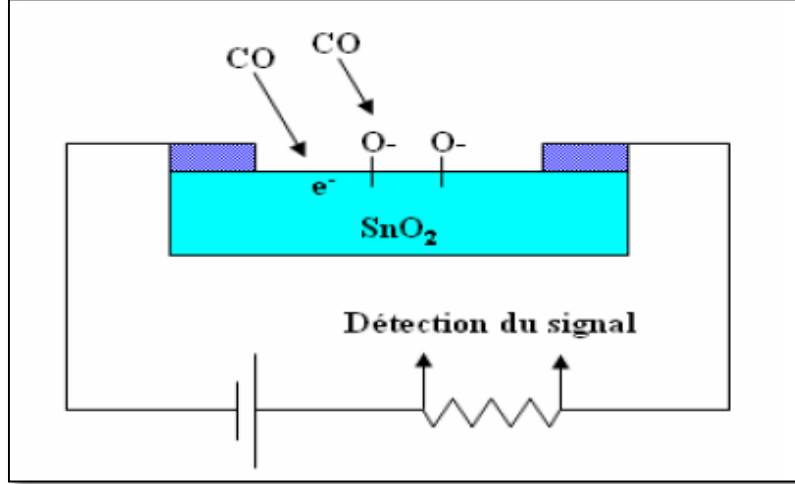


الشكل (5.I): تطور الشحن الكهربائي لمختلف طبقات Sn، SnO<sub>2</sub> و Sn/LiO<sub>2</sub> [38].

### أجهزة استشعار الغاز:

يمكن أن تستخدم أنصاف النواقل هذه في مجال تطوير كواشف الغازات مثل CO أو H<sub>2</sub>S حيث تعتمد هذه التقنية على التحول العكسي للناقلية السطحية أثناء امتصاص الغاز بحيث تساعد الطبيعة المسامية لشرائح أكسيد القصدير متعدد البلورات في تحسين حساسية الاستشعار . آلية التشغيل المتعارف عليها يظهرها الشكل

(7.I) تتمثل في امتصاص أيونات الأكسجين مثل  $O_2^-$  أو  $O^-$  من طرف سطح شريحة أكسيد القصدير أثناء تعرضها للهواء و لتعويض هذه الشحنة السالبة تخلق مناطق استنزاف وهذا يؤدي إلى ظهور حاجز كموني في حدود الحبيبات و بالتالي الزيادة في المقاومة ، عندما يصل الغاز المرجع سطح الشريحة يرجع الأكسجين الممتص ويحرر الإلكترونات في منطقة شحنات الفضاء بالتالي يخفض من حواجز الكمون وتزيد الناقلية مجددا [28].



الشكل (6.I) : استشعار غاز CO بالاعتماد على طبقة SnO<sub>2</sub> [5].

تطبيقات أخرى لأكسيد القصدير ففي مجال الاستخدامات التجارية يملك أكسيد القصدير العديد من المزايا مقارنة مع بقية الأكاسيد الناقلة الشفافة الأخرى المحضرة كشرائح رقيقة ، أكسيد القصدير المطعم بالفلور يملك خاصية ملحوظة وهي الشفافية بالنسبة لكامل الطيف الشمسي إضافة إلى التوصيل الكهربائي الجيد هذه الخاصية تجعل من أكسيد القصدير المطعم بالفلور مرشح جيد في مجال الإلكترونيات الضوئية خاصة في مجال صناعة الخلايا الشمسية التي تحول ضوء الشمس إلى تيار كهربائي .

أكسيد القصدير يستخدم بمثابة القطب الشفاف في صناعة الخلايا كهروضوئية للسيلسيوم غير المتبلور وأيضا في حالة خلايا CIGS (النحاس، الانديوم، الجاليوم، السيلسيوم) [28].

## الخلاصة

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

- [1] **K. L. MENOUEER** ," Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD" , Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU,(2011) .
- [2] **A. TABET**, "Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray" , Memoire de Magister ,UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA ,(2013) .
- [3] **Sushant Gupta, B.C. Yadav, Prabhat K. Dwivedi and B. Das**" Structural /microstructural, optical and electrical investigations of Sb-SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis" , University Lucknow-226025, U.P., India, (2012)
- [4] **G. Gordon**, "Criteria for Choosing Transparent Conductors", MRS Bulletin,vol 25, p52-57, (2000) .
- [5] **J.Garnier**,"Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques", Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris,(2009) .
- [6] **D. Lambe Y.Y. Proskuryakov, K. Durose, J. Major, M. Al Turkestani, V. Barrioz, S**, Thin solid films, vol 518, p 1222-1224, (2009).
- [7] **H. J. MATHIEU, E. BERGMANM** ," Traité des matériaux 4 Analyse et Technologie des surfaces", Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne 1ère edition,(2003) .
- [8] **El.H .CHAREF**," Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED ,(2012) .
- [9] **N. F . MOTT**," On the transition to metallic conduction in semiconductors" , Can. J.Phys, vol 34, p1356, (1956).
- [10] **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).
- [11] **C. G. FONSTAD , R. H. REDIKER**," Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals" , Journal of Applied Physics, vol 42 No7 , p 2911-2918, (1971).

- [12] S. SAMSON, C.G. FONSTAD, "Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals", Journal of Applied Physics , vol 44 No10, p. 4618-4621, (1973).
- [13] R. TALA-IGHIL, M. BOUMAOUR, M.S. BELKAÏD, A. MAALLEMI, K.MELHANI, A. IRATNI, "High temperature annealing of sprayed SnO<sub>2</sub>: F layers in a silicon solar cell process with screen-printed contacts" , Solar Energy Materials & Solar Cells, vol 90 ,p1797-1814, (2006).
- [14] 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 mecha-nism" , Solar Energy Materials & Solar Cells, vol 91, p 864-870, (2007).
- [15] S. ASSIA , R.OUTEMZABET, El M. MEDIA, M. Kadi,"Optical Reflectance of Pure and Doped Tin Oxide: From Thin Films to Poly-Crystalline Silicon/Thin Film Device" , International Journal of Chemical and Biological Engineering ,vol 2, p 48-51,(2009).
- [16] R. PARRA, L. A. RAMAJO, M. S. G.ES, J. A. VARELA, M. S. CASTRO," From tin oxalate to (Fe, Co, Nb)-doped SnO(2): Sintering behavior microstructural and electrical features" , Materials Research Bulletin, vol 43, p 3202-3211, (2008).
- [17] X. L. WANG, Z X DAI and Z ZENG," Search for ferromagnetism in SnO<sub>2</sub> doped with transition metals (V, Mn, Fe, and Co)" , Journal of Physical : Condensed Matter, vol20, 045214, (2008).
- [18] J. JOSEPH , V. MATHEW, and K. E. ABRAHAM, “ Studied on Cu, Fe, and Mn Doped SnO<sub>2</sub> Semi-Conducting Transparent Films Prepared by a Vapour Deposition Technique” , Chinese Journal of Physics, vol 45, p 84-97 , (2007).
- [19] K. Galatsis , L. CUKROV, W. WLODARSKI, P. McCORMICK, K. KALANTAR-ZADEH, E. COMINI," p- and n-type Fe-doped SnO<sub>2</sub> gas sensors fabricated by the mechan-ochemical processing technique" , Sensors and Actuators , vol 93, p562-565, (2003).
- [20] M-M. BAGHERI-MOHAGHIGHI, N. SHAHTAHMASEBI, M.R.ALINJAD, A. YOUSSEFI, M. SHOKOOH-SAREMI, "Fe-doped SnO<sub>2</sub> transparent semiconducting thin films deposited by spray pyrolysis technique: Thermoelectric and p-type conductivity properties” , Solid State Sciences, vol 11, p233-239, (2009).
- [21] K. JAIN, R.P. PANT, S.T. LAKSHMIKUMAR, "Effect of Ni doping on thick film SnO<sub>2</sub> gas sensor" , Sensors and Actu-ators B, vol 11, p3823-829 (2006).

- [22] ZONGHAI CHEN, V. CHEVRIER, L. CHRISTENSEN, and J. R. DAHN, "Design of Amorphous Alloy Electrodes for Li-Ion Batteries: A Big Challenge" , Electrochemical and Solid-Stat Letters, vol 7, p309-312 , (2004).
- [23] E. ELANGO VAN, S.A. SHIVASHANKAR, K. RAMAMURTHI, " Studies on structural and electrical properties of sprayed SnO<sub>2</sub>:Sb films" , Journal of Crystal Growth, vol 276, p215-221, (2005).
- [24] M. SUCHEA, S CHRISTOULAKIS, M. KATHARAKIS, N. KATSARAKIS , G. KIRIAKIDIS," Surface characterization of ZnO transparent thin films" , Journal of physics: Conference series, vol 10, p147-150, (2005).
- [25] G. SRINIVASAN, R. T. RAJENDRA KUMAR, J. KUMAR, "Influence of Al dopant on microstructure and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating method " , Optical Materials, vol 30, p314- 317, (2007).
- [26] J. WIENKE, B.VANDER ZANDEN, M. TIJSSEN, M. ZEMAN, "Performance of spray-deposited ZnO:In layers as front electrodes in thin-film silicon solar cells" , Solar Energy Materials & Soalr Cells, vol 92, p884-890, (2008).
- [27] K.S. SHAMALA, L.C. S. MURTHY, K. NARASIMHA, " Studies on un doped and antimony doped tin oxide films prepared by electron beam evaporation and pyrolysis method" , Bulltin of Material Science, vol 27, p295- 301, (2004).
- [28] A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Memoire de Magiter ,UNIVERSITE D'ELOUED , (2013).
- [29] J. ZHAO, X.J. ZHAO, J.M. NI, H.Z. TAO," Structural, electrical and optical properties of p-type transparent conducting SnO<sub>2</sub>:Al film derived from thermal diffusion of Al/SnO<sub>2</sub>/Al multilayer thin films" , Acta Materialia, vol 58, p6243- 6248, (2010).
- [30] O. MAKSIMOV,"Recent Advances and Novel Approches of p-Type Doping of Zinc Oxide", Revue of Advanced Materials Science, vol 24, p 26-34, (2010).
- [31] J. WANG , V. SALLET, F. JOMARD, A.M. BOTELHO, E. ELAMURUGU, R. MARTINS, E.FORTUNATO," Influence of substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering", Thin Solid Films, vol515, p 8785-8788, (2007).
- [32] S. SHET, K.S. AHN, T. DEUTSCH, H. WANG, N. RAVINDRA, Y.YAN, J.TURNER and M.AI-JASSIM, "Synthesis and Characterization of Band Gap-Reduced ZnO:N and ZnO:(Al,N) Films for Photoelectrochemical Water Splitting", J. Materials Research , vol 25, p69-75 , (2010).

- [33] **E. Elangovan, K . RAMAMURTHI** "A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films", Applied Surface Science, vol 249, p183-196,(2005) .
- [34] **F. Ynineb**, "Contribution à l'élaboration des couches minces d'oxydes transparents conducteurs(TCO)", Mémoire de Magistère, UNIVERSITE DE CONSTANTINE, (2010).
- [35] **K. Daoudi** " Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel", Thèse de doctorat, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON1, (2002).
- [36] **David S. Ginley Hideo Hosono I David C. Paine** ," Handbook of Transparent Conductors",USA , (2010).
- [37] **B. THANGARAJOU**, " Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO<sub>2</sub> thin films from SnCl<sub>2</sub> precursor" , Thin solid films , vol 402, p71-78, (2002).
- [38] **S.YAHIAOUI** ," L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique" , Mémoire de Magistère , UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA ,(2014).
- [39] **M . MAACHE** ," Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel" , Thèse de doctorat , UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA ,(2014).

# الفصل الثاني

طرق ترسيب ومعاينة الطبقات الرقيقة لـ TCOs

## II الطبقات الرقيقة وطرق الترسيب و المعاينة :

### تمهيد :

في الفصل الأول تناولنا بعض التعريفات والخصائص للأكاسيد الناقلة الشفافة ومن بينها أكسيد القصدير الذي هو محل دراستنا وهذا الفصل ينقسم إلى قسمين ، في القسم الأول سنذكر بعض الطرق المستخدمة لترسيب الطبقات الرقيقة من الأكاسيد الناقلة الشفافة هذه الطرق تختلف عن بعضها اختلافا جوهريا يرجع هذا الاختلاف إلى تنوع مجالات استخدام هذه الطبقات [1]. سنتعرف في هذا القسم على مفهوم الطبقات الرقيقة وطرق نموها ومبدأ ترسيبها إضافة إلى بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية لترسيب أكسيد القصدير بشكل شرائح رقيقة .

أما في القسم الثاني نتعرض إلى طرق معاينة شرائح أكسيد القصدير النقية و المطعمة بالليثيوم التي من خلالها نتوصل لنتائج حول البنية البلورية ، الخواص الكهربائية والضوئية المميزة للشرائح بحيث يمكننا هذه الخواص من مراقبة نوعية الأفلام المرسبة وكذلك تحسين أو الحصول على ظروف الترسيب المناسبة مثل درجة حرارة الترسيب ، وقت الترسيب ، تركيز المادة المطعمة .... إلخ .

## II.1 الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة وطرق الترسيب :

### II.1.1 مفهوم الطبقات الرقيقة :

من حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا يعرف هذا البعد بالسُمك ويكون السُمك صغيرا ويعبر عنه من رتبة النانومتر هذا السُمك يتغير من مادة لأخرى وهذا في الغالب يكون تبعا للخواص الفيزيائية لهذه المواد الفرق الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة وفي حالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه : في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص ولكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب حيث كلما زاد إنخفاض السُمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [2].

أما الميزة الثانية الأساسية للطبقات الرقيقة هي الآلية المتبعة لتصنيعها بحيث ترسب الشرائح الرقيقة دائما على ركيزة تستند إليها ووفقا لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تصميم الشريحة وهي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنيوية للشريحة الرقيقة المرسبة عليها [3]. على سبيل المثال في تأثير تكوين الركيزة على خصائص الطبقة الرقيقة المرسبة نجد أن شريحة من  $\text{SnO}_2$  غير المطعم مرسب على ركيزة من Pyrex لديها مقاومة أقل من شريحة من نفس المادة  $\text{SnO}_2$  غير المطعم ولكن مرسب على ركيزة من السيلسيوم وهكذا قد تكون شرائح رقيقة من نفس المواد وبنفس السُمك ولكن تختلف إلى حد كبير في الخصائص الفيزيائية [4] .

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

## II 2.1. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة :

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة وبفضل قوى Van der Waals تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة أو تتفاعل معها كيميائياً حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون سائلاً أو غازاً أو فراغاً.

- حالة وسط النقل السائل : تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبياً ،مثل طريقة المحلول الهلامي(sol-gel).
  - حالة وسط النقل غاز أو فراغ : يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداماً في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة و يكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات .
- ومن المثير للاهتمام أن نلاحظ أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة وغالباً ما يكون إعداد الركيزة خطوة مهمة جداً لترسيب طبقة رقيقة للحصول على التصاق جيد وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض [4].

## II 3.1. آلية نمو الطبقات الرقيقة :

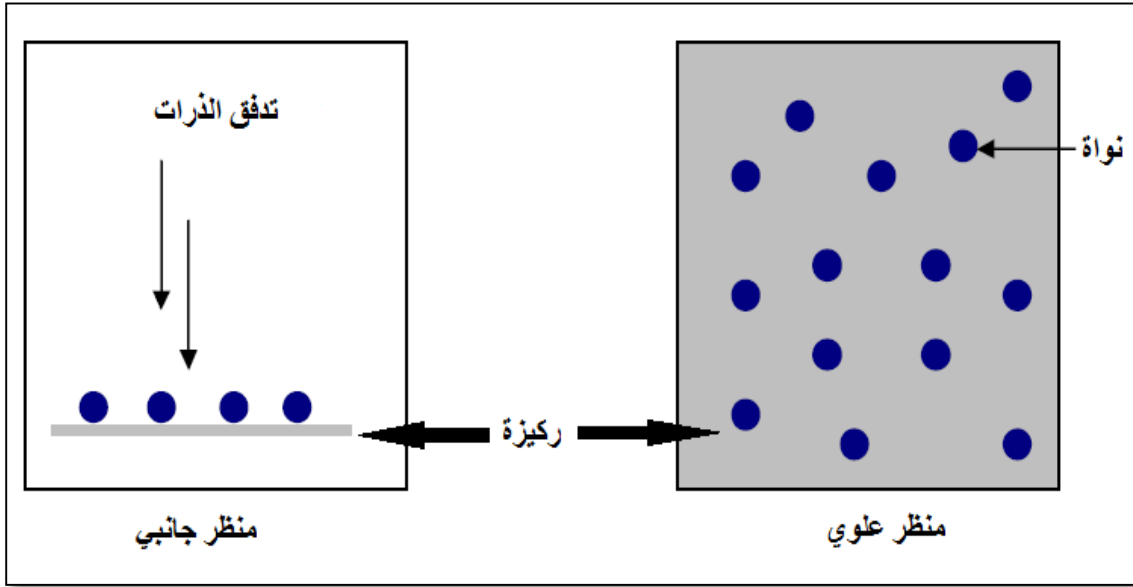
مختلف طرق الترسيب المستخدمة تتضمن عموماً ثلاث مراحل أساسية :

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

هذه المرحلة بدورها تنقسم إلى ثلاث مراحل التنوي ، النمو و الإلتحام .

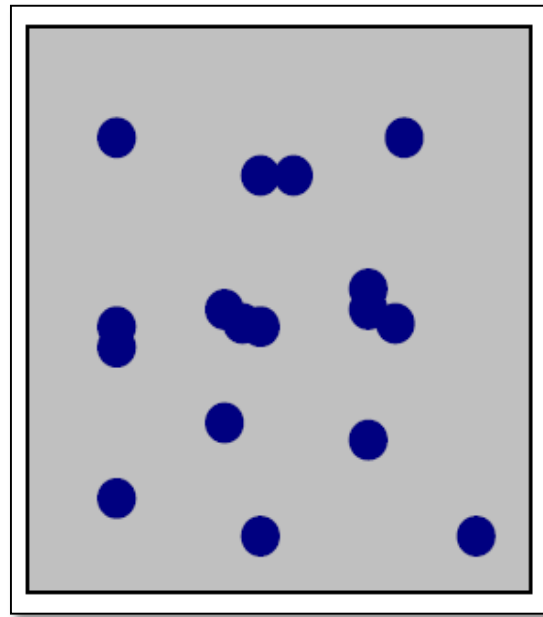
## II 4.1. مراحل نمو الطبقات الرقيقة :

- مرحلة التنوي (La nucléation) : هذه الظاهرة ترافق تحول حالة المادة وتتمثل في ظهور نقاط تحول للمادة من خلال تطور البنية الفيزيائية أو الكيميائية في هذه النقاط الأنواع (الذرات ، الأيونات...) القادمة إلى الركيزة تتفاعل مع بعضها البعض وتشكل على سطح الركيزة تجمعات تسمى نوى تكون غير مستقرة وتكون نقاطاً لتجمع الذرات الأخرى لبداية نمو الطبقة [5].



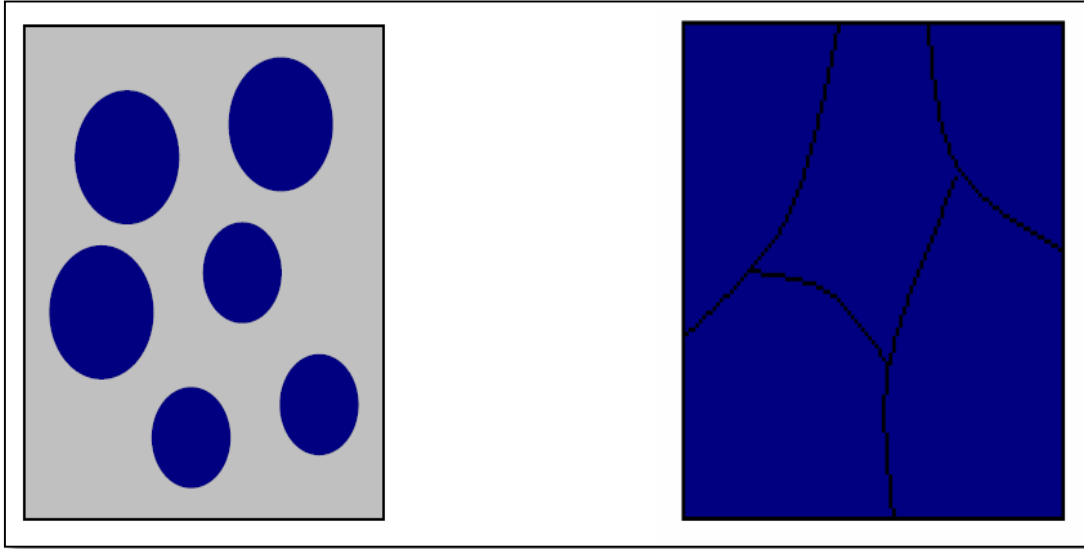
شكل (1.II) : مخطط لمرحلة التنوي لتشكل شريحة رقيقة [6].

- **مرحلة الإلتحام (La coalescence) :** عند زيادة حجم النوى المشكلة في المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها وتقترب من بعضها تدريجيا مشكلة جزرا على سطح الركيزة [5].



شكل (2.II) : مخطط يوضح مرحلة الإلتحام بين النوى [6].

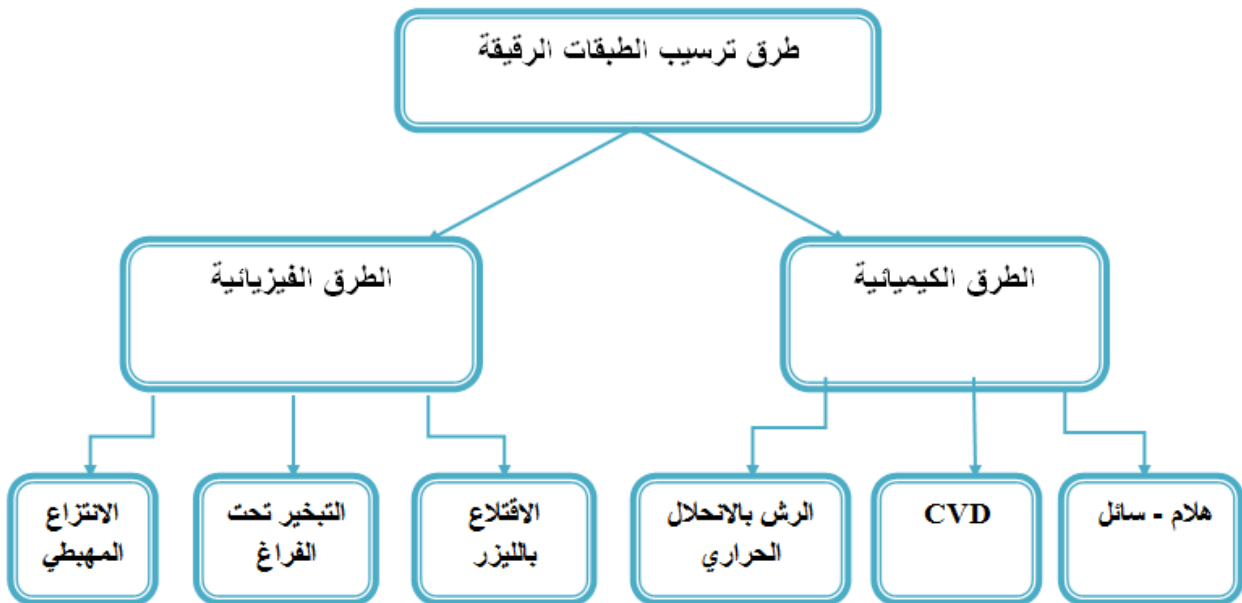
- **مرحلة النمو (La croissance) :** هذه المرحلة هي الأخيرة في تشكل الطبقة حيث يزيد حجم الجزر ويزداد إقترابها من بعضها لتلتحم الجزر مشكلة طبقة رقيقة على سطح الشريحة ويفصل بين الجزر ما يسمى بحدود الحبيبات [5].



شكل (3.II) : مخطط لمرحلة نمو الطبقات الرقيقة [6].

## II 5.1 طرق ترسيب الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة :

يمكن ترسيب الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل شرائح رقيقة بعدة طرق ، بحيث تصنف هذه الطرق إلى صنفين : طرق فيزيائية و طرق كيميائية [7] كما يوضحه الشكل (4.II) :



شكل (4.II) : الطرق العامة لترسيب الطبقات الرقيقة [8] .

## II 1.5.1 الطرق الكيميائية :

### II 1.1.5.1 الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD :

تستخدم هذه الطريقة في عدد كبير من المجالات نذكر منها الإستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل ، في 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 ما بين 500°C و 2000°C حسب طبيعة المادة المرسبة [9] .

تتطلب طريقة (CVD) درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل (طاقة التنشيط) بينما الإحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها :

- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD) [10] ؛
- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD) [11] ؛
- ✓ الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD) [12] .

### II 2.1.5.1 تقنية هلام-سائل (Sol-Gel) :

تعتبر هذه الطريقة من أكثر الطرق شيوعا واقتصادا في إنتاج الأغشية بحيث يشكل محلول مكون من المتفاعلات مذابة في كحول ( في أغلب الأحيان ) قد يكون المذيب مادة محفزة ( حمض أو قاعدة ) مع الماء [13] ، انطلاقا من هذا المحلول المحتوي على المتفاعلات يمكن تشكيل الأفلام الرقيقة بطريقتين :

- ✓ **طريقة الغمس** : بحيث نغمس الركيزة في المحلول لترك طبقة رقيقة على سطح الركيزة بحيث سرعة غمس وإخراج الركيزة في المحلول تؤثر على سمك الشريحة المتكونة .
- ✓ **طريقة الطرد المركزي** : يوضع المحلول فوق الركيزة (في المركز) فتنترسب شريحة على كامل سطح الركيزة نتيجة للتحكم في سرعة الدوران .

في كلا الطريقتين بعد تحضير الشريحة تترك ليتبخر المذيب ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب [14] .

## II 2.5.1.1 الطرق الفيزيائية :

### II 1.2.5.1 الترسيب الفيزيائي للأبخرة PVD :

تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة لديها مزايا أكثر من الترسيب الكيميائي على سبيل المثال الأفلام تكون أكثر كثافة ، مراقبة العملية تكون أسهل بالإضافة إلى أنها غير ملوثة ، هذه التقنية تتكون أساسا من التبخير ، الإنتزاع و التفتيت بالليزر [8] .

#### أ- التبخير تحت الفراغ :

هذه التقنية تعتمد على تبخير أو تسامي المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها لدرجات حرارة عالية وهذه العملية تحدث داخل غرفة مفرغة من الهواء ، المواد المبخرة تترسب على الركيزة عن طريق التكثيف والتي يتشكل على سطحها طبقة رقيقة من المادة المبخرة [15].

#### ب- الإنتزاع المهبطي :

في هذه الطريقة الركيزة توضع داخل غرفة تحوي على غاز (عموما يكون غاز الأرجون) 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 مكون من المادة المراد ترسيبها ) بحيث يسمى المهبط بالهدف .

تحت تأثير أيونات الغاز المسرعة المصطدمة بالمهبط تقتلع منه ذرات وتتوضع على سطح الركيزة في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقترعة لتشكل معها مركبات مرغوبة وتتوضع على الركيزة [16].

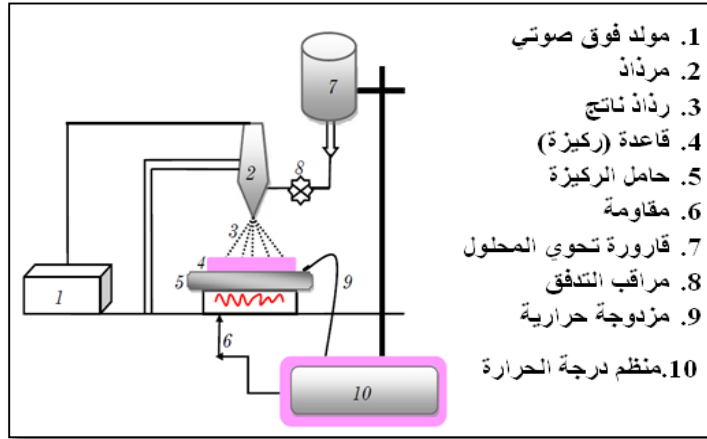
#### ت- التفتيت بالليزر :

هذه التقنية تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة (الهدف مصنوع من المادة المراد ترسيبها ) هذه الحزمة ترسل عموديا و تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف لتشكيل سحابة من المادة المقترعة التي ستترسب على الركيزة الساخنة الموضوعه على التوازي مع الهدف [17] .

أثناء عملية الترسيب يمكن إدخال غازات محايدة للغرفة والتي يمكن أن تؤثر على نوع الفيلم المتشكل وتكون الركيزة ساخنة أثناء النمو لتوفير الطاقة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة [15] .

## II 3.5.1.1 طريقة الرش بالأمواف فوق صوتية :

هذه التقنية تعتمد على رش المحلول المكون من العناصر المتفاعلة على شكل رذاذ باستغلال طاقة الأمواف فوق صوتية عن طريق مولد لموجات فوق صوتية عالية التردد (40KHz) وذلك بتقسيم المحلول الابتدائي السائل إلى حبيبات رذاذ صغيرة جدا حيث قطر كل منها في حدود  $40\mu m$  على ركيزة ساخنة بحيث توفر درجة الحرارة اللازمة لتنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات بحيث يمكن تحقيق هذه التقنية في الهواء (الضغط الجوي) أو في غرفة تحت الفراغ [4].



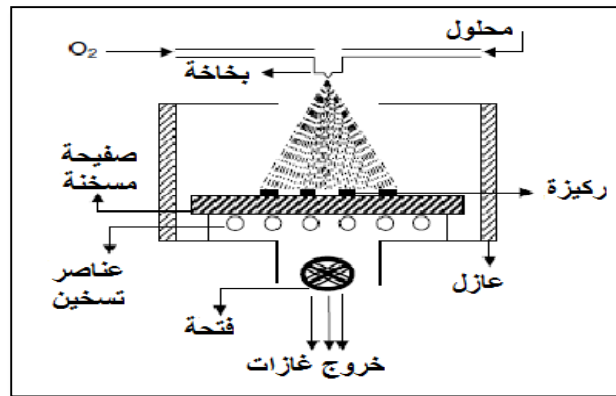
شكل (II 5) مخطط لتقنية الرش بالأمواف فوق صوتية [18].

## II 4.5.1 طريقة الرش بالانحلال الحراري :

وتسمى كذلك رذاذ التحلل المائي وهي تقنية تعتمد على رش محلول يحوي ذرات المادة الكيميائية التفاعلية بالاستعانة بضغط الغاز ( قد يكون الغاز خاملا وفي حالة الحاجة لتفاعل المحلول مع غاز معين مثل غاز الأكسجين نستخدم غاز الأكسجين للضغط ) في شكل رذاذ على سطح مسخن بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة (فيلم) وتستخدم لمعالجة السطوح وكذلك تستخدم في البحوث لإنتاج طبقات رقيقة متفاوتة السمك وأيضا تمثل طريقة إنتاج سهلة وغير مكلفة .

هذه الطريقة تسمح بتكوين فيلم غير بلوري أو متعدد البلورات وهذا يعتمد على الخصائص التالية :

- الضغط ، تدفق وتركيب المزيج المستخدم ؛
- البنية والطبيعة الكيميائية للركيزة ؛
- درجة حرارة الركيزة [18].



شكل (II 6) رسم تخطيطي لتقنية الرش بالانحلال الحراري [19].

## II 2. طرق معاينة الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة :

يهدف هذا الجزء إلى التعرف على مختلف طرق المعاينة المستخدمة في تحديد الخواص البنيوية والكهربائية وكذلك الضوئية للأفلام المرسبة ولهذا الغرض وضعت مجموعة مختلفة من الطرق لتحديد هذه الخصائص نذكر منها :

### II 1.2. طرق تحديد الخصائص البنيوية :

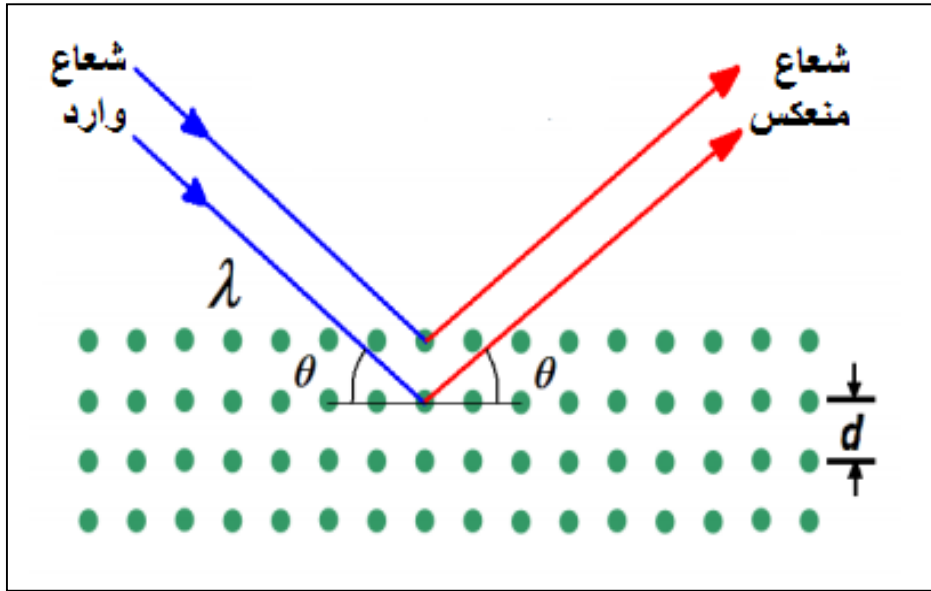
هذه الدراسة تجرى عن طريق حيود الأشعة السينية لهدف تحديد الخصائص البنيوية للطبقة المرسبة .

#### II 1.1.2. انعراج الأشعة السينية :

تستخدم تقنية انعراج الأشعة السينية (DRX (diffraction des rayons X بشكل واسع في تحديد الخواص البنيوية للأجسام الصلبة وذلك للشرائح الرقيقة كونها طريقة غير مدمرة للعينات بحيث تتيح الحصول على معلومات حول البنية مثل دراسة حالة الإجهاد المطبقة على الشرائح بالإضافة إلى البنية المجهرية مثل اتجاهات النمو البلوري للطبقات ، قياس ثوابت الشبكة وتحديد حجم البلورة . وللوصول إلى كل هذه المعلومات يجب الاستعانة بمنحنيات الانعراج الناتجة [4].

### II 2.1.2. مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية :

عند توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة ( العينة) جزء من هذه الحزمة ينعكس بواسطة المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة و بشدات مختلفة كما يظهر في الشكل (II 5). وهذا تبعاً لتوجيه المستويات وعددها وليتم قياس حيود فوتونات الأشعة السينية الواردة بالنسبة للمستويات الذرية يجب أن تتم في زوايا معينة ، حيث يعتمد مبدأ قياس حيود هذه الأشعة على علاقة براغ [3].



شكل (II.7): مخطط يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ [20].

في الواقع الموجات المنعكسة من نفس عائلة المستويات تتداخل مع بعضها تداخلا بناءا ، الشرط اللازم لهذا التداخل يعطى في شكل قانون براغ (Bragg) والذي يعطى بالعلاقة التالية :

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

حيث :  $d_{hkl}$  : تمثل المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحددة بقرائن ميلر (h,k,l) ؛

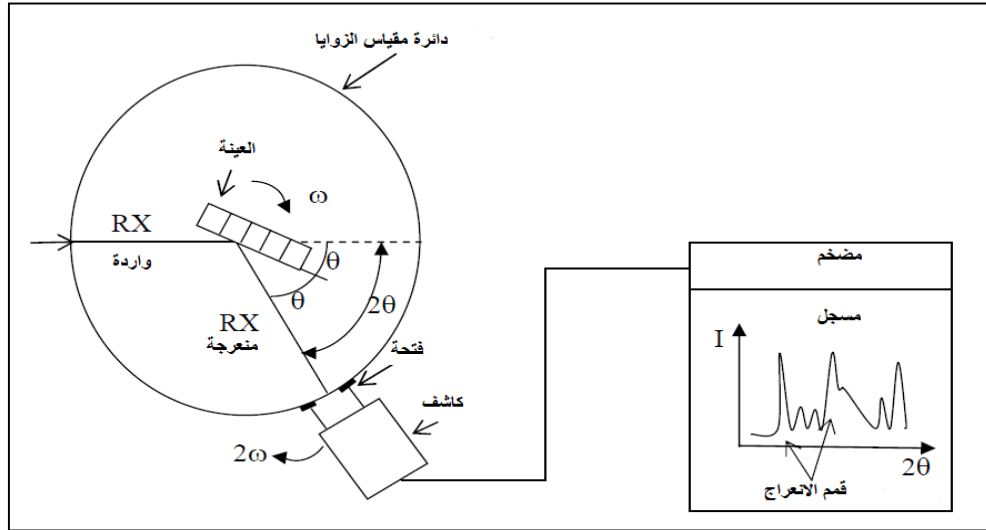
$\theta$  : تمثل زاوية ورود الحزمة وكذلك تعبر عن زاوية الانعكاس عبر المستويات الذرية ؛

$\lambda$  : الطول الموجي للأشعة السينية المرسله ؛

$n$  : عدد صحيح يمثل رتبة الأشعة المحادة [21].

### II 3. 1. 2 جهاز الانعراج :

يمكن جهاز الانعراج الموضح في الشكل (II 8) من تسجيل شدة انعراج الأشعة السينية بدلالة الزاوية  $2\theta$  المشكلة مع الشعاع المباشر. حيث تسمح منحنيات الانعراج بدراسة عدد كبير من المعلومات حول الخصائص البلورية والمجهرية للعينة مثل البنية البلورية، حجم البلورات... إلخ. كما تتيح لنا مواضع الزاوية لخطوط الانعراج بتحديد ثوابت الشبكة البلورية وحساب المسافة الشبكية [4].



شكل (II 8) مخطط وظيفي لجهاز الانعراج [22].

شدة الخطوط ومواضعها للمواد الشائعة المعروفة درست وأدرجت في قاعدة بيانات لتسهيل استخدامها تقارن النتائج التجريبية المتحصل عليها مع نتائج قاعدة البيانات وهذا لإيجاد طبيعة مركبات كل أطوار العينة . [4]

وفي إطار عملنا هذا استخدمنا جهاز الانعراج لأغشية كل من أكسيد القصدير النقي والمطعم بالليثيوم من نوع Brukers Advance type D8 ( $\lambda = 0.15405 \text{ nm / Cu K}_\alpha$ ) وجهد للتسريع قيمته 30 KV وتيار 40 mA.



شكل (II. 9) جهاز انعراج الاشعة السينية diffractomètre [23].

## II. 2. 2 طرق تحديد الخصائص الكهربائية :

تتم دراسة الخواص الكهربائية لشرائح أكسيد القصدير عن طريق تقنية المسابر الأربعة التي من خلالها نقوم بتحديد المقاومة والناقلية الكهربائية للعينة ولتحديد نوع نصف الناقل نستخدم قياسات فعل هول .

### II. 2. 2. 1 تقنية المسابر الأربعة :

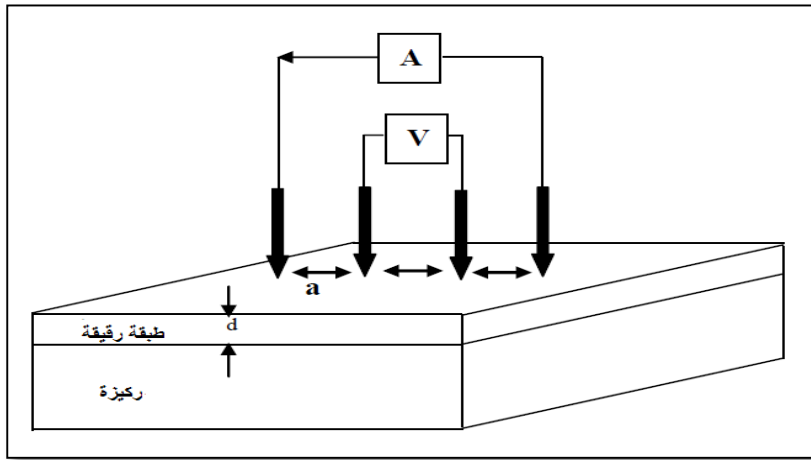
تهدف تقنية المسابر الأربعة بمعرفة المقاومة السطحية  $R_s$  للطبقة الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة ناقليتها بحيث يتكون الجهاز المعتمد في هذه التقنية على أربعة مسابر متصلة بالعينة متباعدة بشكل متساوي ، يوفر مصدر تيار  $I$  يمر عبر مسابر الأطراف للعينة ويقاس الجهد  $V$  في المسابرين الداخليين كما يوضح في الشكل (II. 10) عندما تكون المسافة  $a$  بين المسابر أكبر بكثير من سمك الشريحة  $d$  يمكن اعتبار أبعاد الأطراف لانهاية ونعتبر العينة نموذج ثنائي البعد ، من خلال هذه الاعتبارات يمكن تحديد قيمة المقاومة بالعلاقة التالية [4] :

$$\frac{V}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (2. II)$$

حيث  $\rho$  تمثل مقاومة الطبقة الرقيقة؛ النسبة  $\frac{\rho}{d}$  خاصية للطبقة الرقيقة ويرمز لها بـ  $R_s$  ، أيضا  $R_s$  مضروبة في معامل التناسب  $K$  تمثل النسبة بين الجهد  $V$  و التيار  $I$  .

انتشار خطوط الحقل يكون اسطواني في الشريحة ، وبالتالي يكتب المعامل  $K$  من الشكل  $\frac{\ln 2}{\pi}$  ووفقا للعلاقة (2. II) وبتعويض قيمة  $K$  نجد العلاقة (3. II) لحساب المقاومة بمعرفة السمك  $d$  [4] :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \cdot d = R_s \cdot d \quad (3. II)$$



شكل (10. II) رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة [4].

## II. 2. 2. قياسات فعل هول :

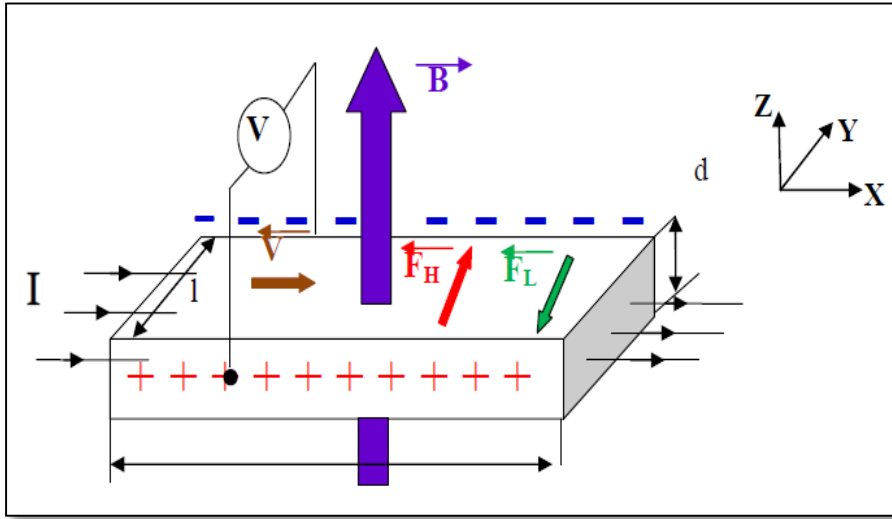
فعل هول هو تقنية تستخدم بشكل واسع لتحديد الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة من أنصاف النواقل بحيث من خلال هذه التقنية يمكن تحديد نوع نصف الناقل ، المقاومة الكهربائية ، الحركية و تركيز حاملات الشحنة [7] .

### ❖ مبدأ فعل هول :

المبدأ الفيزيائي الذي يعتمد عليه فعل هول هو قوة لورانتز [22]. يظهر الشكل (11.II) شريحة نصف ناقلة مستطيلة الشكل موجهة وفق المحاور  $x$  ،  $y$  ،  $z$  ، التيار الكهربائي  $I$  موجه وفق المحور  $x$  ، نطبق على الشريحة مجال مغناطيسي  $\vec{B}$  موجه وفق المحور  $z$  . حاملات الشحنة تتعرض لقوة مغناطيسية في اتجاه المحور  $y$  تدعى بقوة لورانتز وتعطى بالعلاقة التالية [7] :

$$\vec{F}_L = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (4. II)$$

حيث  $q$ : شحنة الإلكترون و  $v$ : سرعة حاملات الشحنة .



شكل (II. 11) رسم يوضح مبدأ فعل هول [7].

هذه القوة تسبب تراكم للشحنات المتضادة على الوجوه العمودية ، الجانب الأيمن للعينة يصبح ذو شحنة سالبة ، في حين يصبح الجانب الأيسر ذو شحنة موجبة هذا الإختلاف في الشحنات يخلق حقل كهربائي يدعى بحقل هول . القوة الناتجة من هذا الحقل تسمى قوة هول ( $\vec{F}_H$ ) تكافئ تأثير قوة لورانتر . يتوقف تراكم الشحنات على الجانبين عندما تكون القوتان متساويتان ، هذا يعني أن :  $\vec{F}_H + \vec{F}_L = 0$  .

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

$$V_H = \frac{IB}{nqd} = R_H \frac{IB}{d} \quad (5. II)$$

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

هذا المعامل يسمح بتحديد تركيز حاملات الشحنة كما هو موضح في الصيغة أدناه [7] :

$$n = \frac{IB}{qdV_H} \quad (6. II)$$

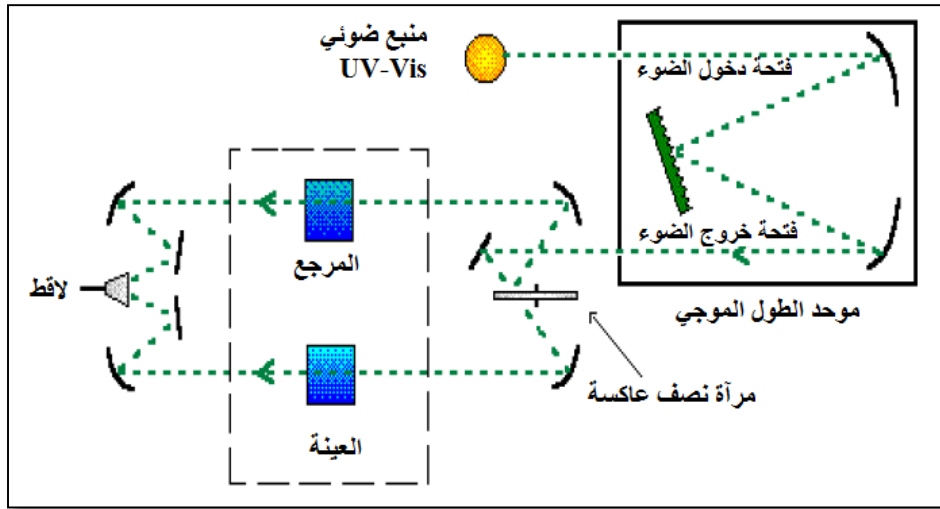
### II. 3.2 طرق تحديد الخصائص الضوئية :

هذه الدراسة تتم عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية لشرائح أكسيد القصدير النقية والمطعمة بالليثيوم (Li) حيث تسمح بتحديد عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة من بينها الفاصل الطاقى ، سمك الطبقة ، النفاذية ، ومعامل الامتصاص والاختاد .... الخ

## II 3. 2. 1 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية (La spectroscopie UV-Vis) :

تبعاً لأطوال الأمواج يقسم الطيف الضوئي إلى مجالات : فوق البنفسجية والمرئية، تحت الحمراء و الميكرويف وفي هذه الدراسة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و في المجال المرئي بحيث تعتبر هذه التقنية غير مدمرة للعينة ويمكن أن تعمل على كميات صغيرة [15].

مبدأ عمل هذه التقنية موضح في الشكل (II. 12) حيث يعتمد على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها ، جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة . عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للذرات أو الأيونات أو الجزيئات ، واحد أو أكثر من الالكترونات تمتص هذه الطاقة للانتقال من مستوى الطاقة الأقل إلى مستوى الطاقة الأعلى وهذه التحولات الالكترونية في المجال المرئي 350 nm – 800nm والأشعة فوق البنفسجية بين 200 و 350nm [24].



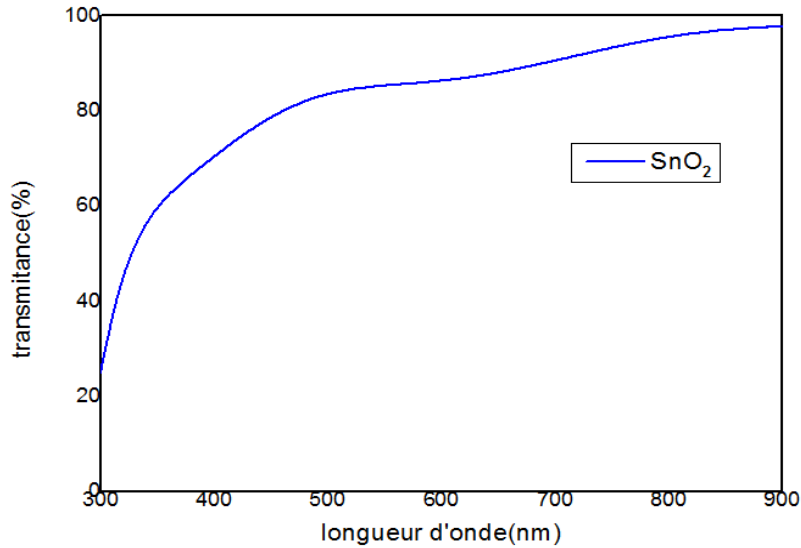
شكل (II. 12) رسم توضيحي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة [24]

بحيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي هذه الحزمة توجه نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة ( زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) و الأخرى تمر عبر مرجع يكون من الزجاج ، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو لاقط لمقارنة النتائج ورسمها [25].

لهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف ضوئي (spectrophotomètre) مزدوج الحزمة نوع UV – 1800 مبدأ عمله يعتمد على مصدر ضوء مكون من مصباحين ( التنغستين و الديتريوم ) بحيث يمكن هذا الجهاز من رسم منحنيات تغير النفاذية وفقاً لطول الموجة في المجال فوق البنفسجي والمجال المرئي .



شكل (II. 13) جهاز التحليل الطيفي UV-Vis [26].



شكل (II. 14) طيف نموذجي للنفاذية لطبقة رقيقة من SnO<sub>2</sub> (عملنا).

### II. 3. 2. 2 تحديد معامل الامتصاص :

من خلال طيف النفاذية يمكن تحديد معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) وكذلك معامل الاخماد ( $K$ ) لشرائح أكسيد القصدير . نستخدم علاقة Bouguer-Lambert-Beer وتسمى كذلك علاقة Beer [27] :

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \quad (7. II)$$

في حالة ما إذا أخذنا قيمة النفاذية  $T(\%)$  هذا يعني أن معامل الامتصاص ينتج بالشكل

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{(T(\%))} \quad (8. II)$$

أما معامل الاخماد يعطى بالشكل :

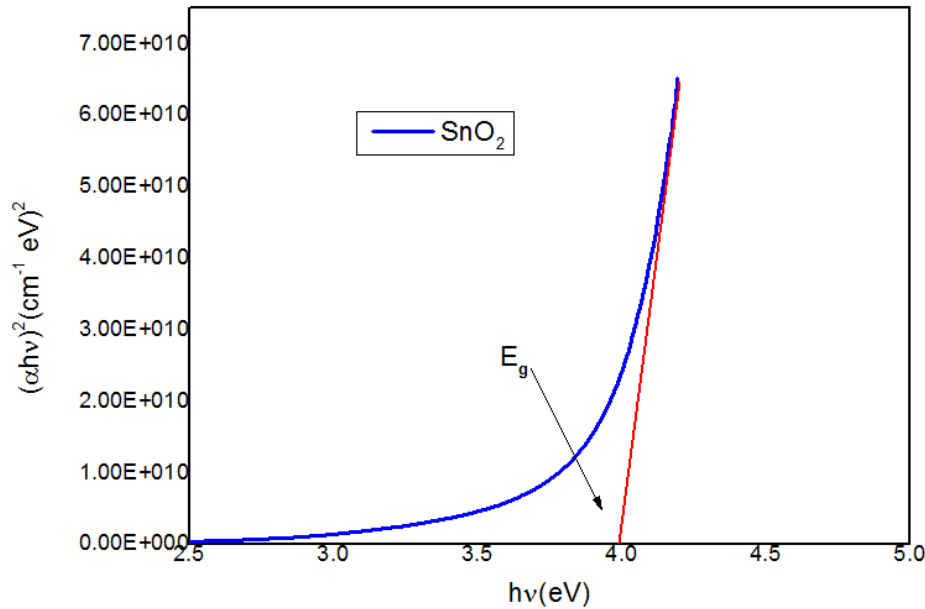
$$K = (\alpha \cdot \lambda) / 4\pi \quad (9. II)$$

هذه العلاقات تقريبية ناتجة بإهمال تفاعلات الضوء (الانعكاس) عن الوجوه : الهواء والطبقة ، الهواء والركيزة وأخيرا الطبقة والركيزة [28].

هذا يعني أنه بتحديد سمك الشريحة  $d$  يمكن تحديد قيمة معامل الامتصاص عند كل قيمة للنفاذية.

### II. 3.3.2 تحديد عرض الفاصل الطاقى :

عند كل قيمة للنفاذية والتي توافق طاقة  $(hv)$  عبر كامل مجال الطول الموجي للجهاز نستطيع رسم تغيرات  $(\alpha hv)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(hv)$  فينتج بيان كما في الشكل (II. 15) .



شكل (II. 15) منحنى تغير  $(\alpha hv)^2$  بدلالة تغير طاقة الفوتونات الناتجة عن الجهاز  $(hv)$  (عملنا).

مجال الامتصاص العالي يشير إلى وجود فجوة طاقة مباشرة ، يعبر في هذه الحالة عن  $\alpha$  بدلالة فجوة الطاقة  $E_g$  بالعلاقة التالية :

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (10. II)$$

تقاطع الخط الأحمر مع محور الفواصل أي  $(\alpha^2 = 0)$  يعطي قيمة  $E_g$  :

حيث :  $A$  : ثابت و  $E_g$  يحدد عتبة الامتصاص [4].

## الخلاصة :

تم التطرق في الجزء الأول من هذا الفصل إلى الشرائح الرقيقة من حيث مفهومها ومختلف طرق ترسيبها كذلك آليات نموها حيث اتضح لنا أن طرق الترسيب عديدة ومختلفة اختلافا جوهريا لكن لا يمكن تفضيل طريقة عن الأخرى بحيث كل منها مناسبة دون غيرها لترسيب شرائح بخصائص معينة . أما في الجزء الثاني من هذا الفصل تطرقنا إلى مختلف طرق المعاينة التي من خلالها يمكن تحديد خصائص الطبقة المرسبة من خلال الاستعانة بنتائج التجارب وتعويضها في علاقات . لا تقتصر طرق المعاينة على الطرق المتبعة بل توجد طرق أخرى للمعاينة من أجل إيجاد خصائص أخرى .

مراجع الفصل الثاني :

- [1] **A.MOUSTAGHFIR** , " Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc",UNIVERSITE BLAISE PASCAL, p19, ( novembre 2004).
- [2] **B. KHEIRA** , " Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray",UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER-BISKRA ,(2013) .
- [3] **A . HAFDALLAH** , " Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultr-asonique" , Mémoire de magister, université de Constantine , ( 2007).
- [4] **A. Rahal** , "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Mémoire de magister, UNIVERSITE D'EL OUED, (2013) .
- [5] **O. Daranfad**," Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", Memoire de Magister, université de Constantine,(2010). .
- [6] **S.ABED**," Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse", Memoire de Magister, UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE.
- [7] **K. L. MENOUEUR** , " Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD" , Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU,(2011)
- [8] **G. abd elouahab**,"Etudes et élaboration des Couches Minces ZnO dopée en aluminium par spray ultasonique, Memoire de Magister,(2010).
- [9] **O. Mohamed**, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Memoire de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra,(2010).
- [10] **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).
- [11] **A. Bouraiou**, "élaboration et caractérisation des couches minces de CuInSe<sub>2</sub> par électrodéposition", Thèse de doctorat, Constantine (2009).
- [12] **L. Bornstein**," Semiconductor quantum structures", Subvolume C; optical properties part3 Vol 34. Springer,(2004).
- [13] **H. YANAGI, T. HASE, S. IBUKI, K. UEDA and H. HOSONO** , Bipolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconductor CuInO<sub>2</sub> with delafossite structure,Appl, Phys. Lett, American Institute of Physics, vol 78, p (1583–1585), (Mar.2001).

- [14] **J. Garnier**, "Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques", Thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers,( 2009).
- [15] **F. Ynineb**, "Contribution à l'élaboration des couches minces d'oxydes transparents conducteurs(TCO)", Mémoire de Magistère, UNIVERSITE DE CONSTANTINE, (2010).
- [16] **S. BENRAMACHE** ,"Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium", Université Mohamed Khider – Biskra,(2012).
- [17] **O. DARANFAD** ," Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de Magistère, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE .
- [18] **S. MENAKH** ," Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO", thème de magister , université de Constantine , (2010).
- [19] **Mohammad-Mehdi Bagheri-Mohagheghi and Mehrdad Shokooh-Saremi** , Electrical, optical and structural properties of Li-doped SnO<sub>2</sub> transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique: a carrier-type conversion study,IOP Science , p(764 - 769) ,2004 .
- [20] <https://ar.wikipedia.org> , 2016/04/05.
- [21] **د. عبد الفتاح أحمد الشاذلي**, فيزياء الجوامد الجزء الأول، مصر، عين شمس.
- [22] **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) .
- [23] <http://www.bgtu.net/eng/rfa>, 2016/04/07.
- [24] **F. HADJERSI** ," Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit" , Université Ferhat Abbas de Sétif , (2011) .
- [25] **A. FRANK**, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry" , Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A , (1997) .
- [26] <http://www.usinenouvelle.com> , 2016/04/25 .
- [27] **S. HARIECH**, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Thèse de magister, université Constantine (2009).
- [28] **D. MENCARAGLIA**," Influence de l'hydrogène sur les propriétés de transport électronique, la densité et la cinétique des états profonds dans le silicium amorphe élaboré par pulvérisation cathodique", Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque, Thèse de doctorat d'état, parisVI , (1987).

# الفصل الثالث

التركيب التجريبي وتحديد خصائص الشرائح

المحضرة

### III التركيب التجريبي وتحديد خصائص الشرائح المحضرة :

#### تمهيد :

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

وعلى هذا الأساس سوف نتناول في هذا الفصل التركيب التجريبي من أجل تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير الذاتي والمطعم بالليثيوم بطريقة الرش بالانحلال الحراري ثم دراستها بواسطة تقنيات تسمح بتحديد خصائصها البنيوية، الضوئية والكهربائية.

### III 1. نظام الترسيب بتقنية الرش بالانحلال الحراري (Spray pyrolysis) :

#### III 1.1. التركيب التجريبي :

التركيب التجريبي الموضح في الشكل (III 1) تم إعداده في مختبر (VTRS) تنمية وتكنولوجيا موارد الصحراء في جامعة الشهيد حمه لخضر (الوادي) من أجل تحضير شرائح أكسيد القصدير النقي والمطعم بالليثيوم .



شكل (III 1) التركيب التجريبي المستخدم لتحضير الشرائح ( محلي الصنع )

جدول (1. III) تسميات العناصر الموجودة في التركيب التجريبي

الرقم	تسمية العنصر
1	أنبوب الرش يحوي المحلول
2	ضاغط الهواء
3	البخاخة
4	حامل الركيزة
5	منظم درجة الحرارة
6	محرك البخاخ
7	غرفة الترسيب

2. 1. III وظيفة عناصر التركيب :

دور العناصر الرئيسية هي :

- ✓ حامل الركيزة : يحمل الركيزة ويعطي درجة حرارة تنشيط التفاعل الكيميائي ويسخن عن طريق مفعول جول .
- ✓ ضاغط الهواء : يعمل على توليد الضغط الهوائي ليمر بالمحلول في البخاخة ليخرج على شكل رذاذ.
- ✓ البخاخة : يتم من خلالها رش الركيزة بالمحلول ويخرج على شكل حبيبات قطرها في حدود  $5\mu\text{m}$  من فوهة البخاخة .
- ✓ منظم درجة الحرارة : يعمل على الحفاظ على درجة الحرارة المختارة على سطح الركيزة .
- ✓ غرفة الترسيب (غرفة التفاعل) : يوضع داخلها المسخن ( حامل الركيزة) والبخاخة ويحافظ على حماية التفاعل أثناء الترسيب بالإضافة إلى حماية المخبري من خلال إخراج الأبخرة المتطايرة نحو الخارج .

### III . 2. تحضير الشرائح الرقيقة لـ $\text{SnO}_2$ الذاتي والمطعم بالليثيوم (Li):

#### III . 2. 1. الشروط التجريبية لتحضير شريحة $\text{SnO}_2$ :

خلال هذا العمل توجد مجموعة من الشروط يجب ضبطها من أجل الحصول على شرائح  $\text{SnO}_2$  ذات نوعية جيدة ومن هذه الشروط :

- درجة حرارة الركيزة تثبت في حدود  $480^\circ\text{C}$  ؛
- في المحلول المستخدم يكون مصدر Sn هو  $(\text{SnCl}_2 , 2\text{H}_2\text{O})$  ؛
- حجم المحلول الابتدائي هو 20 ميليلتر ؛
- تركيز المحلول يكون 0.5 مولاري ؛
- مصدر المادة المطعمة Li هو  $(\text{LiCl} , 2\text{H}_2\text{O})$  ؛
- زمن الترسيب هو 3 دقائق .

#### III . 2. 2. تحضير المحلول لترسيب شريحة $\text{SnO}_2$ :

يمكن تحضير أكسيد القصدير لترسيبه كشرائح رقيقة انطلاقا من مركبين من كلوريد القصدير  $\text{SnCl}_2$  أو  $\text{SnCl}_4$  [1] نظرا للتكلفة العالية لـ  $\text{SnCl}_4$  اخترنا  $\text{SnCl}_2$  للقيام بالعمل التجريبي حيث تتم إذابة كتلة قدرها 2.2564 غرام من كلوريد القصدير في مزيج مكون من 10 ml ميثانول ، 10 ml ماء مقطر مع اضافة قطرات من حمض كلور الماء(من أجل تسريع التفاعل) للحصول على محلول بتركيز 0.5 مولاري من كلوريد القصدير بحيث يكون هذا المحلول غني بشوارد  $\text{Sn}^{+4}$  .



شكل (III . 2) مسحوق كلوريد القصدير  $(\text{SnCl}_2 , 2\text{H}_2\text{O})$  .

### الفصل الثالث التركيب التجريبي و تحديد خصائص الشرائح المحضرة

من خلال التركيز المولاري وحجم المحلول الابتدائي يمكننا تحديد الكتلة المستخدمة من كلوريد القصدير  $\text{SnCl}_2$  ولدينا الكتلة المولية لكلوريد القصدير : 225.64 غرام /مول .

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

ولإيجاد كتلة القصدير الموجودة في المحلول نستخدم العلاقة (2. III)

$$m_{\text{Sn}} = \frac{M_{\text{Sn}}}{M_{\text{SnCl}_2}} \cdot m_{\text{SnCl}_2} \quad (2. \text{III})$$

ومنه كتلة القصدير الموجودة في المحلول هي : 1.1871 غرام .

### 3. 2. III اختيار مادة التطعيم لطبقة أكسيد القصدير :

يمكن تطعيم طبقة أكسيد القصدير بعدد كبير من العناصر مثل الفلور [2]، الأنتيموان [3] و الكلور ، في هذا العمل اخترنا الليثيوم (Li) كمادة للتطعيم ويمكن توفيرها من مركب  $\text{LiCl}$  الموجودة على مستوى المخبر تكمن أهمية هذه العملية بمعرفة مدى تأثير التطعيم بالليثيوم على الخصائص الكهربائية ، الضوئية و البنيوية .



شكل (3. III) مصدر المادة المطعمة ( $\text{LiCl} , 2\text{H}_2\text{O}$ ) .

لحساب الأوزان اللازمة من الليثيوم من أجل التطعيم نستخدم العلاقة (3. III)

$$\frac{m_{Li}}{m_{Sn}} = wt\% \quad (3. III)$$

نحسب بعدها كتلة LiCl اللازمة من خلال العلاقة (4. III)

$$\frac{m_{Li}}{M_{Li}} = \frac{m_{LiCl}}{M_{LiCl}} \quad (4. III)$$

نتائج الحسابات موضحة في الجدول (2. III) من أجل الحصول على نسب التطعيم الكتلية التالية :  
10% , 8% , 6% , 4% , 2% , 1% , 0% . wt%

جدول (2. III) نتائج حسابات الكتل اللازمة للتطعيم

10	8	6	4	2	1	0	Li(%)
0.132	0.10322	0.07577	0.04946	0.02422	0.01199	0	Li(g)
1.14797	0.89841	0.65947	0.43049	0.21085	0.10436	0	LiCl(g)

### III 4. 2. اختيار الركائز الزجاجية وتحضيرها :

تختار الركيزة لتكون متلائمة مع الشريحة المرسبة وفي عملنا اخترنا نوع الزجاج نظرا لوفرتة وتكلفته المنخفضة كما يوفر الزجاج خاصية جيدة وهي الشفافية العالية أي لا يؤثر على دراسة الخصائص الضوئية للعينة .

ركائز الزجاج المستخدمة في دراستنا من نوع ( R217102 Microscopic Glass Slide ) وأبعادها (75 × 25 × 1.1mm<sup>3</sup>) وتملك مقاومة عالية جدا نوعية الشرائح والالتصاق الجيد تعتمد على نظافة وحالة سطح الركيزة لذلك التنظيف خطوة مهمة حيث يجب التأكد من إزالة كل آثار الغبار وخلوها من الخدوش .



شكل (III. 4) شرائح الزجاج المستخدمة .

### III. 2. 5 تحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير النقي والمطعم بالليثيوم بتقنية الرش بالانحلال الحراري:

تتمثل عملية تحضير الشرائح الرقيقة المكونة من أكسيد القصدير النقي والمطعم بتراكيز مختلفة من الليثيوم بتقنية الرش بالانحلال الحراري من خلال وضع الركيزة على صفيحة مسخنة موصولة بجهاز منظم لدرجة الحرارة، فترتفع درجة حرارة الصفيحة تدريجيا انطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا لدرجة الحرارة المحددة وهذا لتجنب تأثر الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة عند الوصول لدرجة الحرارة المرغوبة يثبت تدفق المحلول ويشغل ضاغط الهواء بهدف تحويل المحلول إلى رذاذ (حبيبات يتراوح قطرها  $5\mu\text{m}$ ) فتبدأ عملية رش المحلول على الركيزة الساخنة وهذا ما يسمح بتنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول يتبخر المذيب نتيجة درجة الحرارة العالية وتشكل الطبقة على سطح الركيزة وهذا تبعا لوقت الترسيب المختار وتطبق هذه العملية من أجل الحصول على طبقات رقيقة نقية ومطعمة.

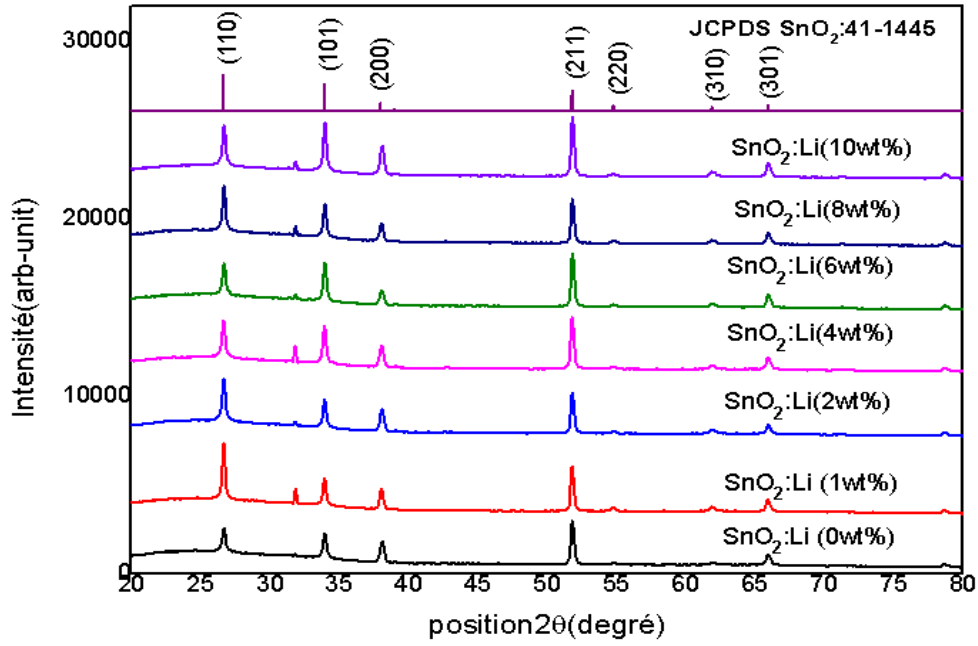
### III. 3 تحديد خصائص الشرائح المرسبة :

في مختبر تنمية وتكنولوجيا موارد الصحراء واختصارا (VTRS) بجامعة الشهيد حمة لخضر قمنا بتحضير سبعة شرائح من أكسيد القصدير الشريحة الأولى غير مطعمة والسنة المتبقية مطعمة بالليثيوم بنسب مختلفة وهذا لدراسة تأثير تركيز التطعيم على الخصائص الضوئية والكهربائية والبنوية لشرائح أكسيد القصدير ثم توجه الشرائح لتحديد خصائصها .

### III. 3. 1 الخصائص البنيوية :

#### III. 3. 1. 1 أطيف انعراج الأشعة السينية :

انعراج الأشعة السينية على أفلام أكسيد القصدير النقي والمطعم بتراكيز مختلفة من الليثيوم موضحة في الشكل (III. 5)



شكل (5. III) أطيف انعراج الأشعة السينية لشرائح SnO<sub>2</sub> النقية والمطعمة بالليثيوم بتركيز مختلفة

واللحصول على هذه المنحنيات أخذنا القيم المعطاة من جهاز الانعراج (الشدة والموضع) واستخدمنا برنامج Origin Pro 9.1 لرسم ومعالجة المنحنيات .

من خلال هذه المنحنيات نلاحظ ظهور القمم التالية : (110) ، (101) ، (200) ، (211) ، (220) ، (310) ، (301) مما يدل أن الشرائح الناتجة متعددة البلورات ، القمة (211) ظهرت في جميع الشرائح لكن بشدة أكبر في الشريحة النقية والشرائح المطعمة بالليثيوم من 4% إلى 10% بحيث تمثل هذه القمة الاتجاه المفضل لنمو البلورات وبالنسبة للشريحتين المطعمتين بنسبة 1% و 2% الاتجاه المفضل لنمو البلورات فيها هو (110) مما يدل أن التطعيم له أثر في تغيير المتجهات المفضلة لنمو البلورات، تظهر كذلك في كل الشرائح المطعمة وغير المطعمة القمم (200)، (220)، (310) ، (301) تقريبا بشدة ثابتة ، ظهرت أيضا القمة (101) في جميع الشرائح و زادت شدتها بزيادة تركيز التطعيم ، كل هذه القمم توافق القمم الموجودة في الملف المرجعي لأكسيد القصدير (JCPDS card no. 041- 1445) .

بينت القمم الظاهرة في المنحنيات أن بنية أكسيد القصدير المشكل هي بنية الروتيل الرباعي ويتبلور في الزمرة P42/mnm (number136) .

### III 2. 1. 3. قد الحبيبات (Taille de grain) والمسافة الشبكية $d_{hkl}$ :

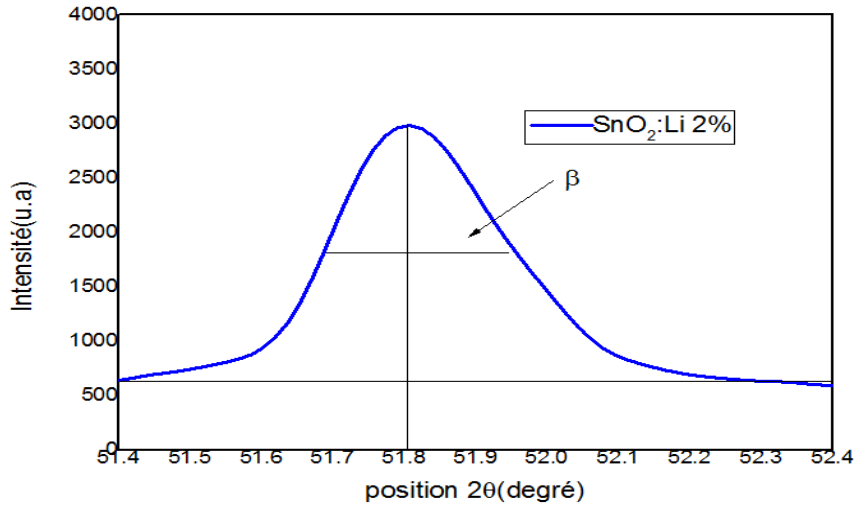
قد الحبيبات ( الحجم المتوسط للبلورات) يمكن حسابه عن طريق معادلة Debye-Scherer التي تكتب من الشكل [4]:

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

### الفصل الثالث التركيب التجريبي و تحديد خصائص الشرائح المحضرة

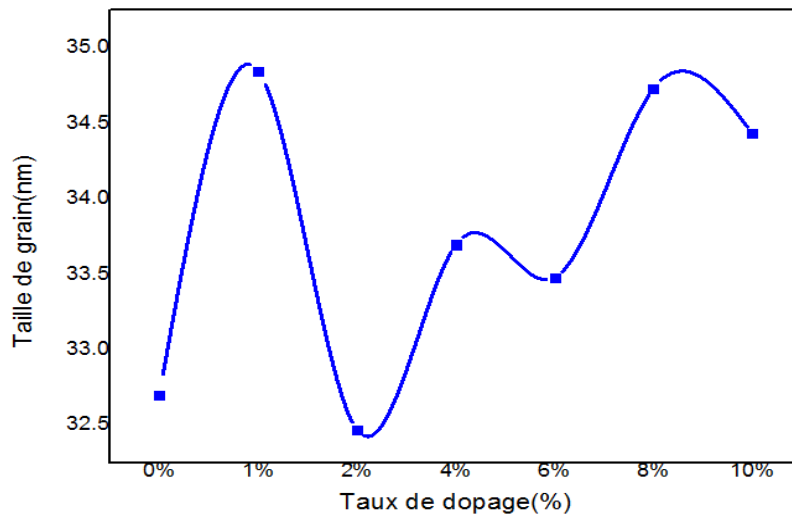
حيث يمثل  $K$  عدد ثابت ويساوي 0.9 ،  $\lambda$  الطول الموجي للأشعة السينية الواردة على العينة وتساوي  $(1.5405\text{\AA})$  ،  $\beta$  عرض الخط عند نصف الارتفاع وتحسب بالراديان ،  $\theta$  تمثل الزاوية ذات الشدة الأعظمية .

نحسب قيم  $D$  للشرائح بالاستعانة بمخططات الانعراج لإيجاد قيم  $\beta$  وبذلك نقوم بتكبير القمم المفضلة لنمو البلورات (110) ، (101) ، (211) الموافقة للزاوية  $2\theta$  لكل شريحة كما في الشكل (6. III)



شكل (6. III) تكبير للقيمة (211) لـ  $\text{SnO}_2$  المطعم بـ  $\text{Li}$  واستخراج قيم  $\theta$  و  $\beta$  .

نتحصل من الشكل (6. III) على قيم  $\theta$  و  $\beta$  ونعوضها في العلاقة (5. III) ومن ثم نرسم قيم  $D$  بدلالة نسب التطعيم كما في الشكل (7. III) .



شكل (7. III) قد الحبيبات  $D$  لشرائح أكسيد القصدير بدلالة نسب التطعيم

### الفصل الثالث التركيب التجريبي و تحديد خصائص الشرائح المحضرة

من خلال الشكل (III. 7) الذي يوضح تغير القد الحبيبي المتوسط لشرائح أكسيد القصدير النقي والمطعم بالليثيوم بدلالة نسب التطعيم نلاحظ أن قيم  $D$  تتراوح ما بين 32.467nm و 34.846nm أي قد الحبيبات تقريبا ثابت ومنه نستنتج أن التطعيم بالليثيوم بنسب مختلفة لا يؤثر على القد الحبيبي .

باستغلال علاقة براغ (II. 1) أي في الفصل السابق نجد أن :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (6. III)$$

بتطبيق العلاقة نجد قيم  $d_{hkl}$  (نختار الاتجاهات المفضلة لنمو البلورات (110) ، (101) و (211) ) .

جدول (III. 3) قيم  $d_{hkl}$  في الاتجاهات (110) ، (101) و (211) لشرائح أكسيد القصدير.

القيمة $d_{211}(A^\circ)$	القيمة $d_{101}(A^\circ)$	القيمة $d_{110}(A^\circ)$	Li (%)
1.764904	2.641298	3.336089	0
1.765805	2.639855	3.340362	1
1.76511	2.640995	3.341543	2
1.765491	2.642477	3.349189	4
1.764164	2.640406	3.337966	6
1.764986	2.637698	3.342121	8
1.764856	2.640965	3.334778	10

نلاحظ من خلال الجدول (III. 3) أن قيم  $d_{hkl}$  في الاتجاهات (110) ، (101) و (211) لشرائح  $SnO_2$  النقية والمطعمة بـ Li تتغير بالنسبة للشريحة الغير مطعمة وهذا يدل أن التطعيم يؤثر على المسافة الشبكية بين الذرات .

III 3.1.3 تعيين ثوابت الشبكة :

بما أن أكسيد القصدير يتبلور في بنية الروتيل الرباعي وبالتالي يمكن استخدام العلاقة (III 7) [5]لتعيين ثوابت الشبكة لشرائح أكسيد القصدير المطعم والغير مطعم .

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (7. III)$$

ومن خصائص هذه البنية  $a=b$  ، وأيضا بالاستعانة بقيم  $d_{hkl}$  المحسوبة سابقا ، النتائج موضحة في الجدول التالي :

جدول (III 4) قيم ثوابت الشبكة للشرائح المدروسة

$c(A^\circ)$	$b(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	ثوابت الشبكة Li(%)
3.18766	4.7179	4.7179	0
3.18327	4.72398	4.72398	1
3.18476	4.72565	4.72565	2
3.18406	4.73646	4.73646	4
3.185279	4.720596	4.720596	6
3.17873	4.72647	4.72647	8
3.18765	4.71608	4.71608	10

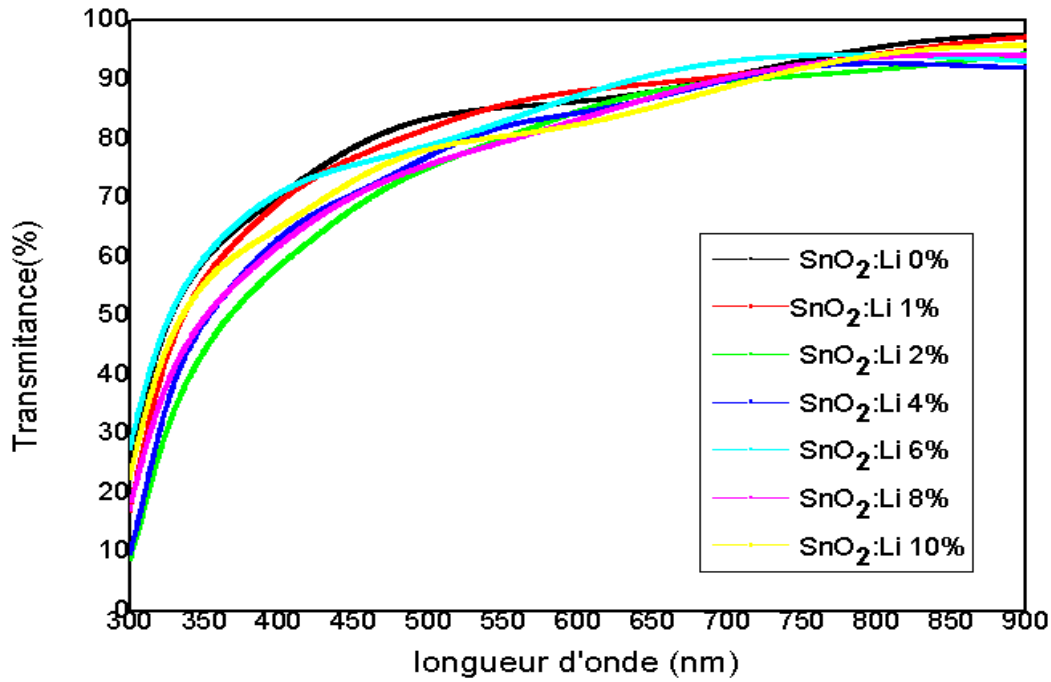
يظهر الجدول (III 4) ثوابت الشبكة (  $a$  ،  $b$  ،  $c$  ) لأكسيد القصدير النقي والمطعم بحيث نلاحظ من خلاله أن ثوابت الشبكة  $a$  و  $b$  تقارب جدا الحالة النظرية ، أما  $c$  فتساوي الحالة النظرية (  $c=3.187A^\circ$  ،  $a=b=4.738A^\circ$  ) [6]، وأيضا نلاحظ أنه يوجد تغير في الثوابت الشبكية بتغير نسب التطعيم وكما نلاحظ نقصان في قيمة الثابت  $c$  حتى التركيز 8% ويفسر ذلك باستبدال شوارد القصدير  $Sn^{+4}$  بشوارد الليثيوم  $Li^+$  بحيث لدينا (  $r_{Sn^{+4}} = 0.071nm$  ،  $r_{Li^+} = 0.068 nm$  ) [7]

### الفصل الثالث التركيب التجريبي و تحديد خصائص الشرائح المحضرة

وبالنسبة للتركيز 10% نلاحظ أن الثابت  $c$  يساوي إلى قيمة الثابت  $c$  في شريحة  $\text{SnO}_2$  النقية وهذا يفسر بأن استبدال الشوارد غير مجدي فتأخذ  $\text{Sn}^{+4}$  موقعها وتصبح شوارد الليثيوم عيوب في الشبكة البلورية .

### III. 2.3 الخصائص الضوئية :

لمعرفة تأثير التطعيم بالليثيوم (Li) على النفاذية الضوئية لشرائح أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) نستخدم الشكل (III. 8) الذي يمثل طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي للشريحة النقية والشرائح المطعمة بالليثيوم .



شكل (III. 8) منحنيات النفاذية الضوئية لشرائح أكسيد القصدير النقية والمطعمة

يبين الشكل (III. 8) طيف النفاذية لشرائح أكسيد القصدير المطعمة والغير مطعمة بالليثيوم بنسب تركيز مختلفة (0% – 10%) بحيث تمتاز كلها بشفافية عالية في المجال المرئي (400 – 800nm) ؛ نلاحظ أن الشفافية المتوسطة للشرائح تتراوح ما بين 74.20% و 82% ، وأيضا يمكن ملاحظة أن النفاذية المتوسطة للشرائح تتناقص بشكل طفيف وهذا النقصان في قيمة النفاذية يفسر بوجود إلكترونات حرة تعمل على امتصاص الفوتونات حتى تنتقل من فجوة إلى فجوة أخرى (الزيادة الطفيفة في الإلكترونات الحرة التي يوفرها التطعيم بالليثيوم تزيد في التفاعل مع الضوء مما يؤدي إلى نقصان في الطاقة الواردة).

### III. 2. 3. تحديد سمك الشرائح :

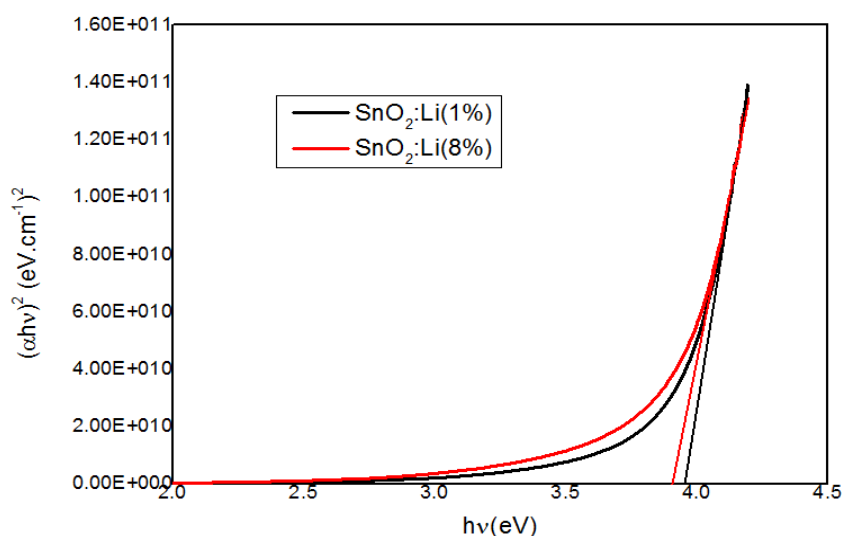
لتحديد سمك الشرائح المرسبة لأكسيد القصدير النقي والمطعم بالليثيوم استخدم برنامج Hebal Optic على الكمبيوتر ، النتائج موضحة في الجدول (III. 5).

جدول (III. 5) سمك الشرائح المطعمة بـ Li (0 – 10%)

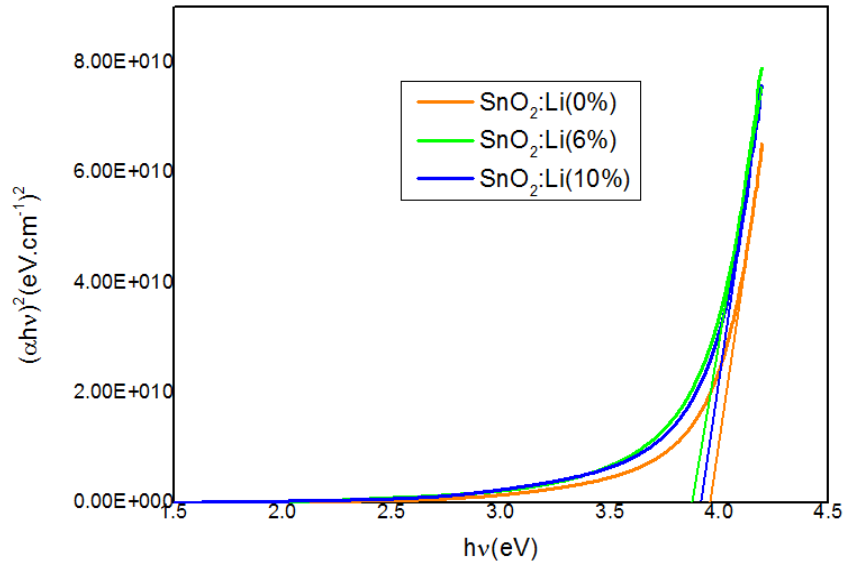
نسبة التطعيم (%)	السمك (nm)
0	257.238
1	218.399
2	208.66
4	211.134
6	208.716
8	217.57
10	247.037

### III. 2. 2. تقدير عرض الفاصل الطافي:

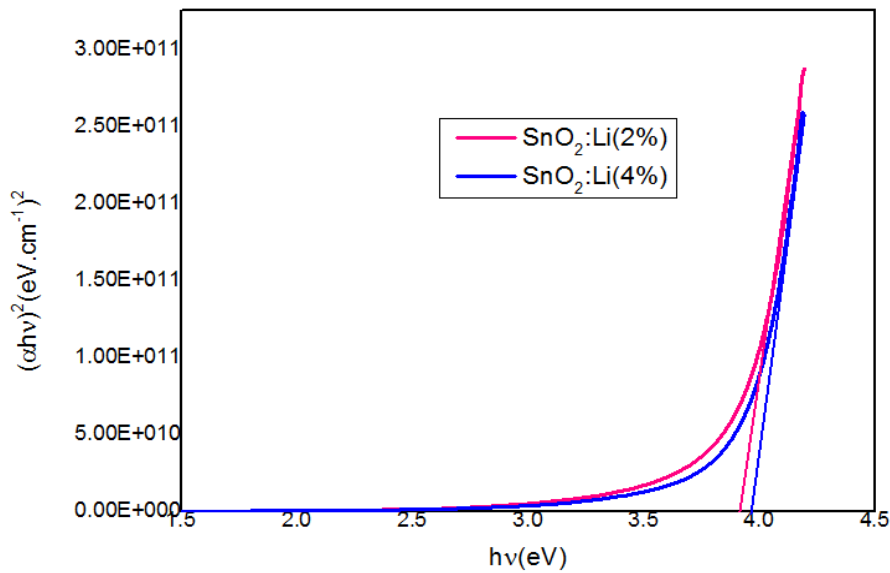
يمكن تقدير فجوة الطاقة لمختلف شرائح أكسيد القصدير المحضرة لدينا وذلك من خلال طريقة بيانية باستغلال طيف النفاذية في الشكل (III. 8) (حسب الطريقة المشروحة في الفصل الثاني) ، حيث نرسم بيان العلاقة (II. 10) فنحصل على المنحنيات الموضحة في الأشكال (III. 9) ، (III. 10) و (III. 11) .



شكل (III. 9) منحني تغيرات  $(\alpha hv)^2$  بدلالة  $hv$  لشرحتي أكسيد القصدير المطعم بنسبة 1% و 8% .



شكل (10. III) منحنى تغيرات  $(\alpha hv)^2$  بدلالة  $hv$  لشرائح أكسيد القصدير المطعم بنسبة 0% و 6% و 10%.



شكل (11. III) منحنى تغيرات  $(\alpha hv)^2$  بدلالة  $hv$  لشرائح أكسيد القصدير المطعم بنسبة 2% و 4% .

تقاطع مماس البيان الناتج مع محور الفواصل يعطي قيمة  $E_g$  ، النتائج المستخرجة من المنحنيات (9. III) ، (10. III) و (11. III) موضحة في الجدول (6. III)

جدول (III. 6) قيم الفاصل الطاقي للشرائح المدروسة

10	8	6	4	2	1	0	Li (%)
3.95	3.91	3.88	3.96	3.92	3.94	3.98	$E_g$ (eV)

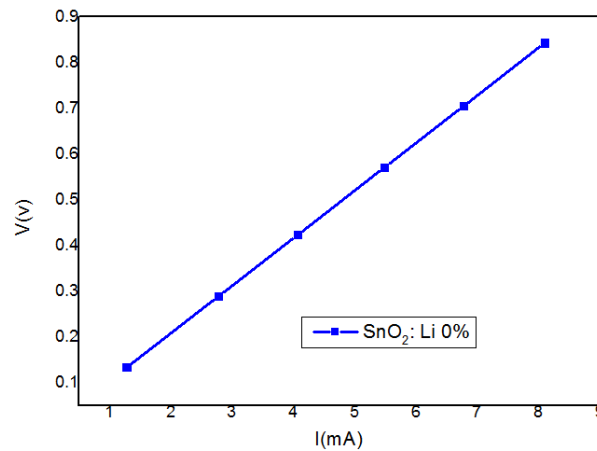
يعرض الجدول (III. 6) قيم الفاصل الطاقي للطبقات الرقيقة المكونة من أكسيد القصدير المطعم والغير مطعم بالليثيوم بالنسب المعطاة، حيث نلاحظ من خلاله أن قيم الفاصل الطاقي للشرائح المطعمة أقل من قيمة الفاصل الطاقي للـ  $\text{SnO}_2$  ، نفس ذلك بأنه عندما يتم استبدال  $\text{Sn}^{+4}$  بـ  $\text{Li}^{+}$  يتشكل مستوي فجوات فوق عصابة التكافؤ مما يؤدي إلى نقصان في العصابة الممنوعة ( $E_g$ ) .

### III. 3. 3 الخصائص الكهربائية :

تحظى الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير الذاتي والمطعم في الأونة الأخيرة باهتمام كبير من طرف الباحثين وذلك لما تحمله هذه الطبقات من خصائص كهربائية جيدة التي تستغل في العديد من التطبيقات الصناعية منها؛ الخلايا الشمسية، شاشات العرض المسطحة...إلخ ومن بين هذه الخصائص نذكر على وجه الخصوص الناقلية الكهربائية، المقاومة الكهربائية.

### III. 3. 3. 1 تحديد المقاومة الكهربائية :

تتجسد دراسة الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير من خلال جهاز المسابر الأربعة الذي يسمح بقياس تغيرات الجهد وفقا للتغيرات التيار المار في شرائح أكسيد القصدير المطعم والغير مطعم وعن طريق برنامج Origin Pro9.1 يتم التعبير عن هذه القياسات على شكل منحنى  $V(I)$  كما هو مبين في الشكل (III. 12).



شكل (III. 12) التمثيل البياني لتغير الجهد تبعا لتغير التيار المار في شريحة أكسيد القصدير النقية .

### الفصل الثالث التركيب التجريبي و تحديد خصائص الشرائح المحضرة

منحنيات تغير الجهد بدلالة التيار للشرائح المطعمة تتغير بشكل خطي كما في منحنى الشكل (III. 12) هذا يعني أن لها معادلة من الشكل  $V = \alpha \cdot I$  حيث يمثل  $\alpha$  ميل المنحنيات وبتعويضه في العلاقة (III. 8) نتحصل على قيمة المقاومة السطحية للشرائح

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} = 4.53 \cdot \frac{V}{I} \quad (8. III)$$

قيم  $R_s$  المتحصل عليها من العلاقة (III. 8) وقيم السمك  $d$  المدونة في الجدول (III. 5) نعوضها في العلاقة (II. 2) من الفصل السابق نجد قيم المقاومة ، النتائج موضحة في الجدول (III. 7) .

جدول (III. 7) قيم المقاومة السطحية و المقاومة الكهربائية للعينات المدروسة

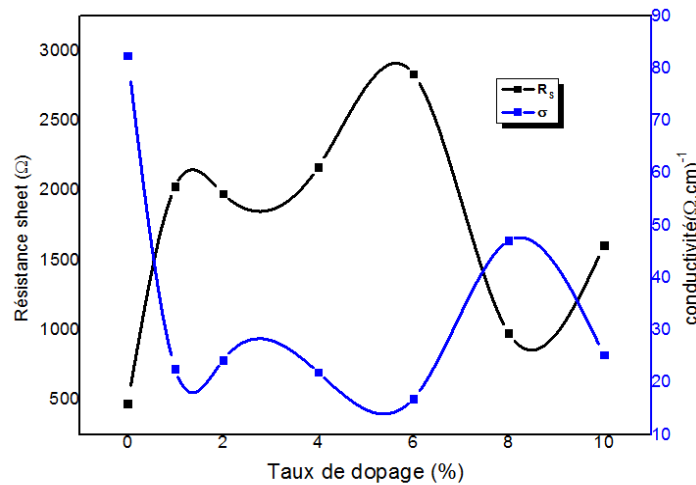
Li (%)	0	1	2	4	6	8	10
$R_s(\Omega)$	472.01	2028.76	1977.89	2165.00	2833.84	976.45	1604.77
$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	0.012	0.044	0.041	0.046	0.059	0.021	0.039

### III. 3. 3. تحديد الناقلية الكهربائية :

من خلال الحسابات السابقة التي قمنا بها للمقاومية نستغلها في حساب الناقلية وفق العلاقة (III. 9)

$$\sigma = qn\mu = \frac{1}{\rho} \quad (9. III)$$

نتائج الحسابات موضحة كذلك في الشكل (III. 13)



شكل (III. 13) تغيرات المقاومة السطحية و الناقلية تبعا لتغير تركيز التطعيم ب Li لشرائح أكسيد القصدير

## الفصل الثالث التركيب التجريبي و تحديد خصائص الشرائح المحضرة

الشكل (III. 13) يمثل تغير المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية بدلالة تغير تركيز التطعيم بـ Li من 0% إلى 10% لشرائح أكسيد القصدير البيان يوضح علاقة عكسية بين المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية نلاحظ من خلال البيان أن الشريحة الغير مطعمة تملك مقاومة سطحية ضعيفة وناقلية عالية لوجود الشواغر الأكسجينية التي توفر الالكترونات الحرة .

وكما نلاحظ بالنسبة للشرائح المطعمة (1% إلى 10%) أن قيمة الناقلية الكهربائية تنخفض مقارنة مع الشريحة الغير مطعمة وهذا يفسر بأنه عندما يتم استبدال أيونات  $Sn^{+4}$  بأيونات  $Li^{+}$  فتنتج ثلاث شحنات موجبة (فجوة) في عصابة التكافؤ ويمكن القول أن تركيز حاملات الشحنة الحرة في عصابة النقل يكون ضعيف مقارنة مع تركيز الفجوات وهذا عند نسب التطعيم بالليثيوم (0% إلى 1%) [7] أما بالنسبة لنسب التطعيم التي تفوق 1% ؛ الليثيوم يمكنه استبدال ذرة القصدير تاركا فجوات أو توضع داخل فراغات الخلية.

### الخلاصة :

من خلال هذا الفصل تعرفنا على التقنية المستخدمة لترسيب الشرائح وكذلك على الشروط التجريبية المناسبة لتحضيرها وكما تعرفنا على طريقة حساب الكتل للمتفاعلات لتحضير محلول لترسيب الشرائح بالتراكيز المطلوبة أيضا قمنا بتحديد خصائص شرائح المحضرة لأكسيد القصدير المطعم بالليثيوم وغير المطعم فمن خلال تحديدها لخصائص هذه العينات تبين لنا أن التطعيم يؤثر سلبا وإيجابا على هذه الخصائص أي أن التطعيم ليس دائما يحسن من الخواص الكهربائية .

- [1] **S. YAHIAOUI** , L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique , Mémoire de Magister , Université Mohamed Khider – Biskra , 2014 .
- [2] **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).
- [3] **S. ASSIA , R.OUTEMZABET, El M. MEDIA, M. Kadi**, "Optical Reflectance of Pure and Doped Tin Oxide: From Thin Films to Poly-Crystalline Silicon/Thin Film Device" , International Journal of Chemical and Biological Engineering ,vol 2, p 48-51,(2009).
- [4] **S. GUPTA , B. C. YADAV, P. K. DWIVEDI, B. DAS**, "Structural/microstructural, optical and electrical investigations of Sb-SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis" , University Lucknow-226025, U.P., India, (2012)
- [5] **A.H. OMRAN, S.K. HUSSIAN** , "Structural and Optical characterization of Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin film prepared by spray pyrolysis technique" , JOURNAL OF KUFA – PHYSICS Vol.5 No.1, p(69,78), (2013).
- [6] **M . MAACHE** , " Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel" , Thèse de doctorat , UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA ,(2014).
- [7] **Mohammad-Mehdi Bagheri-Mohagheghi and Mehrdad Shokooh-Saremi** ,Electrical, optical and structural properties of Li-doped SnO<sub>2</sub> transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique: a carrier-type conversion study,IOP Science , p(764 - 769) ,2004 .

الختامة العامة

## الخاتمة العامة :

شهدت تطبيقات الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة تقدماً ملحوظاً في ميدان الصناعة وخاصة في مجال الإلكترونيات وذلك من خلال تتالي الأبحاث والدراسات على هذه المواد ويرجع الفضل في كل ذلك إلى تعدد تقنيات الترسيب المستعملة والتي من بينها تقنية الرش بالانحلال الحراري المستخدمة في عملنا بالإضافة إلى الخصائص الجيدة التي تتمتع بها هذه الطبقات.

تمكنا من خلال هذا العمل بدراسة خصائص شرائح أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعم بنسب وزنية مختلفة من الليثيوم (Li) بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) ، جهاز المطياف الضوئي (UV- Vis) و باستخدام جهاز المسابر الأربعة فتوصلنا إلى النتائج التالية ، بالنسبة للخواص البنيوية يمكن استنتاج مايلي :

بالاعتماد على مخططات انعراج الأشعة السينية على العينات المدروسة يمكننا تحديد الخواص البنيوية للشرائح، تمثل القمة ذات الشدة الاعظمية (211) الاتجاه المفضل لنمو البلورات في شريحة أكسيد القصدير النقية والشرائح المطعمة بنسب وزنية من الليثيوم من 4% إلى 10% أما فيما يخص الشريحتين المطعمتين بنسبة 1% و 2% القمة المفضلة لنمو البلورات فيهما هي (110) توجد اتجاهات اخرى تنمو بها البلورات لكن باحتمال اقل كثرة القمم في منحنيات انعراج الاشعة السينية تشير إلى أن العينات المحضرة متعددة البلورات (polycrystalline) وكما استنتجنا بأن التطعيم يؤثر على ثوابت الشبكة للخلية الأساسية لبلورة أكسيد القصدير في حين لا يؤثر بشكل واضح على قد الحبيبات (Taille de grain).

أما بالنسبة للخصائص الضوئية للشرائح المدروسة يمكن تحديدها باستغلال طيف النفاذ الناتج من مطياف ضوئي UV –Visible الذي يعطي قيم النفاذية بدلالة الطول الموجي تتميز الشرائح بنفاذية عالية في المجال المرئي من 400 إلى 800 نانومتر بحيث تتراوح النفاذية المتوسطة للشرائح ما بين 74.20% و 82% وكما استنتجنا أيضاً أنه بزيادة نسب التطعيم بالليثيوم تنقص قيمة الفاصل الطاقى لكل شريحة مطعمة مقارنة مع الشريحة النقية .

لتحديد المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية للشرائح المطعمة والغير مطعمة استخدمنا جهاز المسابر الأربعة بحيث يمكن هذا الجهاز من حساب المقاومة السطحية والتي منها وباستخدام علاقات رياضية نحسب المقاومة والناقلية الكهربائية فمن خلال هذه الدراسة يمكن استنتاج أنه بزيادة تركيز التطعيم بالليثيوم تنقص ناقلية الشرائح المطعمة مقارنة مع الشريحة النقية التي تملك ناقلية كهربائية عالية ( $82.35\Omega.cm$ ) ومقاومة سطحية منخفضة ( $472.01\Omega$ ) .

نستنتج مما سبق أن تطعيم أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) بالليثيوم (Li) بنسب وزنية مختلفة لا يعمل على تحسين الخصائص الضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير بحيث تقل الشفافية والناقلية الكهربائية بالتطعيم ومنه لا يمكن استعمال شرائح أكسيد القصدير المطعم بالليثيوم كقطب شفاف ناقل في الخلايا الشمسية .

اقتصر هذا العمل على معرفة تأثير تركيز التطعيم بالليثيوم على شرائح أكسيد القصدير في حين انه توجد عدة عوامل اخرى من خلالها يمكن تغيير خواص هذه الشرائح كالتغيير في درجة حرارة الركيزة أو التغيير في زمن الترسيب أو تغيير عنصر التطعيم أو تغيير تركيز التطعيم بالليثيوم من 0% إلى 1% بحيث نأمل لكل عامل أن يكون موضوعا للبحث .

## ملخص :

في هذا العمل قمنا بتحضير شرائح رقيقة من ثنائي أكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$  غير مطعمة ومطعمة بعنصر الليثيوم (Li) بنسب وزنية مختلفة من 0% إلى 10%، حضرت الشرائح بطريقة الرش بالانحلال الحراري لمحلول كلوريد القصدير  $\text{SnCl}_2$  على ركائز من الزجاج العادي المسخن إلى درجة حرارة  $480^\circ\text{C}$  أما زمن الرش فكان 3 دقائق ، استخدمت ثلاثة طرق لتحليل العينات ، انعراج الأشعة السينية ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتقنية المسابر الأربعة وذلك لدراسة الخصائص البلورية والضوئية للشرائح المحضرة وكذا الناقلية الكهربائية وذلك قبل وبعد التطعيم ، تم تحديد البنية البلورية ونما البلورات حيث كان (211) المتجه الغالب بالنسبة لأكسيد القصدير غير المطعم والمطعم من 4% إلى 10% والمتجه (110) هو الغالب بالنسبة لأكسيد القصدير المطعم بـ 1% و 2% أما فيما يخص قد الحبيبات فهي تتراوح ما بين 32.46nm و 34.84nm كما تم تحديد النفاذية المتوسطة (من 74.20% إلى 82%) في المجال المرئي ، عرض العصابة الممنوعة (من 3.88eV إلى 3.98eV) والناقلية الكهربائية تتناقص من  $82.36 (\Omega.\text{cm})^{-1}$  إلى  $16.9 (\Omega.\text{cm})^{-1}$  .

**الكلمات المفتاحية :** الرش بالانحلال الحراري ، الشرائح الرقيقة ، ثنائي أكسيد القصدير ، الليثيوم ، التطعيم .

## Résumé :

Dans le présent travail , nous avons élaboré des couches minces de dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) non dopées et dopées Lithium (Li) à différent taux de dopage , à partir des solutions de chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ) , en utilisant la technique spray pyrolysis , sur des substrats en verre , chauffés à une température fixe de  $480^\circ\text{C}$  . pour les caractérisations de ces couches minces de  $\text{SnO}_2$  avant et après dopage , de la caractérisation de Rayons X nous avons montré que les directions favorisées pour le  $\text{SnO}_2$  non dopé et dopé ( 4% à 10%) et dopé (1% à 2%) (211) et (110) respectivement . Le calcul de la taille de grains a donné une valeur de 32.46-34.84nm . La transmittance moyennes est dans la gamme de (74.2% - 82%) , l'énergie de la bande optique  $E_g$  (3.88eV – 3.98eV) , La caractérisation électrique a montré que la conductivité électrique diminue ( $82.36 (\Omega.\text{cm})^{-1}$  à  $16.9 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ ).

**Mots-Clés :** Spray pyrolysis , Couches minces , dioxyde d'étain , Lithium , le dopage .

## Abstract :

In this work , undoped and Li doped tin oxide(1% to 10%) thin films were prepared by spray pyrolysis on ordinary heated at  $480^\circ\text{C}$  , glass substrates during three minutes . the solution precursor was  $\text{SnCl}_2$  and for doping  $\text{LiCl}_2$  was added in the precursor solution . X-ray diffraction (XRD) , UV-Visible spectroscopy and four point prop were employed to investigate the structural , optical and electrical characteristics of the films before and after doping . XRD showed (211) and (110) as preferred orientation for undoped , Li doped  $\text{SnO}_2$  (4% to 10%) and Li doped  $\text{SnO}_2$  (1% to 2%) respectively .Grian seizes were found to be in 32.46 – 34.84 nm average . UV – Visible spectrum revealed that the prepared  $\text{SnO}_2$  films have transmittance value laying between 74.2% -82% in visible region and optical gap varied between 3.88eV to 3.98eV .From electrical characterization it was found that conductivity decrease from  $82.36 (\Omega.\text{cm})^{-1}$  to  $16.9(\Omega.\text{cm})^{-1}$  .

**Keywords :** Spray pyrolysis , Thin films , tin oxide , Lithium , the doping .