

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

رقم الترتيب :

رقم التسلسل :



جامعة الشهيد حمه لخضر - بالوادي-

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

**ماستر أكاديمي**

المجال: علوم المادة

التخصص: فيزياء تطبيقية

طاقة وإشعاع

من إعداد الطالبان: - نور الدين حمروني

- عبد القادر بليلة



الموضوع

**الدراسة البنيوية و الضوئية و الكهربائية لشرائح  
اكسيد القصدير المطعم بالنحاس**

نوقشت يوم: 2017/06/07

أمام لجنة المناقشة المكونة من الاساتذة :

رئيسا  
مناقشا  
مناقشا  
مؤطرا

استاذ محاضر قسم ب-  
استاذ مساعد قسم أ-  
استاذ مساعد قسم أ-  
استاذ محاضر قسم ب-

عطية محمد الهادي  
لعجايلية فاروق  
زواري احمد فاطمة  
بن حوة عثمان

الموسم الجامعي : 2017/2016

# الإهداء

إلى النبع الذي استمد منه أسما مبادي، حياتي، والشعنة التي اضاعت ليل الحياة،

أمي الغالية.

إلى الكون علمي اتساعه لا يضاهي أبداً سعة قلبه، إلى الذي لم يدخر جهداً من أجل

أن يحيا في عزرة وسعادة أبي العزيز.

إلى زهرة عمري، ورفيقة دربي، التي وقفت إلى جنبي دوماً، ولم تقصر أبداً رغم

المشقة والعناء، زوجتي الغالية.

إلى رحمتي، وبعثتي في الحياة، اللذان حرما مني فترات كثيرة خلال دراستي.

أمية وجمانة.

إلى اخوتي و اخواتي اللذين لم يدخروا جهداً في تشجيعي و حثي علمي متابعة

دراستي، وكل ابنائهم.

إلى كل من علمني حرفاً، أساتذتي ومعلمي و اهل الفضل علمي.

إلى كل من يفكر و يبحث للإرتقاء بالعلم في كل مكان.

إلى كل هؤلاء اهدرهم هذا العمل المتواضع، سائلاً الله العلي القدير ان ينفعنا به و يمدنا

بتوفيقة.

نور الدين حمروني

# الإهداء

إلى اول مدرسة في الحياة، إلى الكوكب المضيء، بذاته السامي في صورته و صفاته، أمي  
الغالية.

إلى صاحب القلب الكبير، إلى هبة الله الرائعة، أبي العزيز.  
إلى اخوتي و اخواتي اللذين لم يدخلوا جهنم في تشجيعي و حثي على متابعة  
دراستي، وكل ابنائهم.

إلى كل من علّمني حرفاً، أساتذتي و معلمي و اهل الفضل علي.  
إلى كل من يفكر و يبحث للإرتقاء بالعلم في كل مكان.

إلى كل هؤلاء اهدرهم هذا العمل المتواضع، سائلاً الله العلي القدير ان ينفعنا به و يمدنا  
بتوفيقة.

# شكر و عرفان

"كن عالما .. فإن لم تستطع فكن متعلما ، فإن لم تستطع فأحب العلماء ، فإن لم تستطع فلا تبغضهم"

بعد رحلة بحث و جهد و اجتهاد تكلفت بإنجاز هذا البحث، نحمد الله عز وجل على نعمه التي من بها علينا فهو العلي القدير ، كما لا يسعني إلا أن اخص بأسمى عبارات الشكر و التقدير للدكتور "بن حوة عثمان" على ما قدمه لنا من جهد و نصح و معرفة طيلة انجاز هذا البحث.

و أشكر أعضاء اللجنة المناقشة الأستاذ "عليه محمد المادي" رئيسا و الأستاذ "لعجالية فاروق" مناقشا و الأستاذة "زواوي احمد فاطمة الزمراء" مناقشة على موافقتهم لمناقشة عملي هذا.

كما أتقدم بأرقى و ائمن عبارات الشكر و العرفان للأستاذ "بن حوة بوبكر" و الأستاذ "رحال ماهر" و كل المسؤولين على منبر "VTRS" على ما قدموه لنا من مساعدة و دعم و مساندة.

و أشكر جزيل الشكر الأستاذة "مياحي مريم" على ما قدمته لنا من مساعدة. كما اشكر جزيل الشكر المدير السابق لمتوسطة ش.ع.م. الكبير الطيبات "منصوري اسماعيل" و مديرها الحالي "الهيمن احمد" و كذلك مستشار التربية بما "باهي مسعود" على كل ما قدموه لي من تسهيلات و مساعدة خلال فترة دراستي.

كما أتقدم بأحر عبارات الشكر و العرفان لكل من ساعدني من قريب او من بعيد خلال فترة دراستي.

# شكر وعرفان

"كن عالما .. فإن لو تستطع فكن متعلما ، فإن لو تستطع فأحب العلماء ، فإن لو تستطع فلا تبغضهم"

بعد رحلة بحث و جهد و اجتهاد تكلفت بإنجاز هذا البحث، نحمد الله عز وجل على نعمه التي من بها علينا فهو العلي القدير ، كما لا يسعني إلا أن اخص بأسمى عبارات الشكر و التقدير للدكتور " بن حوة عثمان " على ما قدمه لنا من جهد و نصح و معرفة طيلة انجاز هذا البحث.

و أشكر أعضاء اللجنة المناقشة الأستاذ " عطية محمد الماحدي " رئيسا و الأستاذ "عجايلية فاروق" مناقشا و الأستاذة "زوارى احمد فاطمة الزهراء" مناقشة على موافقتهم بمناقشة عملي هذا.

كما اتقدم بأرقى و ائمن عبارات الشكر و العرفان للأستاذ " بن حوة بوبكر " و الأستاذ " رحال ماحور " و كل المسؤولين على مخبر "VTRS" على ما قدموه لنا من مساعدة و دعم و مساندة.

و أشكر جزيل الشكر الاستاذة "عياضي مريم" على ما قدمته لنا من مساعدة.

كما اتقدم بأحر عبارات الشكر و العرفان لكل من ساعدني من قريب او من بعيد خلال فترة دراستي.

## فهرس المواضبع

I	الإهءاء
III	التشكرات
V	الفهرس
VIII	قائمة الأشكال والصور
X	قائمة الجءاول
XI	قائمة الرموز
01	المقدمة العامة
04	مراجع المقدمة العامة
<b>الفصل الأول : الأكاسبء الناقلء الشفافة (TCO)</b>	
06	1 . I الأكاسبء الناقلء الشفافة (TCO)
07	2 . I خصائص الأكاسبء الناقلء الشفافة (TCO)
07	1.2.I الخصائص الكهربائبة
10	2.2.I الخصائص الضوئبة
14	3 . I معاببر إءءبار الأكاسبء الناقلء الشفافة (TCO)
15	4 . I تطعبم الأكاسبء الناقلء الشفافة (TCO)
15	1.4.I التطعبم من ( نوع n )
15	2.4.I التطعبم من ( نوع p )
16	5 . I أكسبء القصببر (SnO <sub>2</sub> )
17	1.5.I البنبء البلوربة لأكسبء القصببر (SnO <sub>2</sub> )
18	2.5.I الخصائص الكهربائبة لأكسبء القصببر (SnO <sub>2</sub> )
18	3.5.I الفاصل الطاقب لأكسبء القصببر
19	4.5.I الخصائص الضوئبة لأكسبء القصببر (SnO <sub>2</sub> )
20	5.5.I تطببفات أكسبء القصببر (SnO <sub>2</sub> )
21	6 . I الخصائص الفبزبائبة والكبمبائبة للنحاس (Cu)
21	الءلاصة

22	..... مراجع الفصل الأول
<b>الفصل الثاني : طرق الترسيب والمعاينة</b>	
25	..... 1.II الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة وطرق الترسيب
25	..... 1.1.II مفهوم الطبقات الرقيقة
25	..... 2.1.II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة
26	..... 3.1.II آلية نمو الطبقات الرقيقة
26	..... 4.1.II مراحل نمو الطبقات الرقيقة
28	..... 5.1.II طرق ترسيب الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة
28	..... 1.5.1.II الطرق الفيزيائية
30	..... 2.5.1.II الطرق الكيميائية
33	..... 2.II معايير إختيار تقنية الترسيب المناسبة
34	..... 3.II طرق معاينة الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة
34	..... 1.3.II طرق تحديد الخصائص البنيوية
36	..... 2.3.II طرق تحديد الخصائص الكهربائية
39	..... 3.3.II طرق تحديد الخصائص الضوئية
42	..... الخلاصة
43	..... مراجع الفصل الثاني
<b>الفصل الثالث : العمل التجريبي والنتائج</b>	
47	..... 1.III ترسيب أغشية بتقنية الرش بالإنحلال الحراري
47	..... 1.1.III التركيب التجريبي للرش بالإنحلال الحراري
48	..... 2.1.III تحضير الأغشية الرقيقة
51	..... 2.III خصائص الشرائح المرسبة
51	..... 1.2.III الخصائص البنيوية
51	..... 1.1.2.III إنعراج الأشعة السينية ( XRD )
52	..... 2.1.2.III قد الحبيبات
53	..... 3.1.2.III تحديد ثوابت الشبكة البلورية
54	..... 4.1.2.III حساب الفراغ في الخلية الاساسية لأكسيد القصدير

55	..... الخصائص الضوئية	2.2.III
55	..... النفاذية ( Transmittance)	1.2.2.III
56	..... الفاصل الطاقى (Eg)	2.2.2.III
58	..... طاقة أورباخ (Eu)	3.2.2.III
59	..... تحديد السمك	4.2.2.III
60	..... الخصائص الكهربائية	3.2.III
60	..... المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ )	1.3.2.III
62	..... الناقلية الكهربائية	2.3.2.III
64	..... الخلاصة	
65	..... مراجع الفصل الثالث	
67	..... الخلاصة العامة	

## قائمة الأشكال و الصور

ص	عنوان الشكل	ترتيب الشكل
	<b>الفصل الاول</b>	
07	.....(TCO) تطبيقات	الشكل (1.I)
09	.....(TCO) المستويات الطاقية للأوكاسيد الناقلة الشفافة	الشكل (2.I)
10	..... $\lambda p$ و $\lambda gap$	الشكل (3.I)
12	.....(TCO) معاملات النفاذية والانعكاس والإمتصاص بدلالة الطول الموجي لأغشية	الشكل (4.I)
16	.....(a) والحالة المطعمة (b)	الشكل (5.I)
18	.....القصدير	الشكل (6.I)
19	..... $SnO_2$	الشكل (7.I)
19	.....المباشرة وغير المباشرة في أشباه النواقل	الشكل (8.I)
20	..... $SnO_2$ المعتمد على أغشية	الشكل (9.I)
	<b>الفصل الثاني</b>	
26	.....الرقيقة	الشكل (1.II)
27	.....(أ)، الالتحام و(ب)الخطوة الاخيرة للالتحام	الشكل (2.II)
27	.....الرقيقة	الشكل (3.II)
28	.....الرقيقة	الشكل (4.II)
29	.....صوتية	الشكل (5.II)
30	.....الحراري	الشكل (6.II)
31	.....الدوران الركييزة	الشكل (7.II)
32	.....الحراري	الشكل (8.II)
35	.....عائلة من المستويات حسب شرط براغ	الشكل (9.II)
35	.....السينية	الشكل (10.II)
36	.....السينية	الشكل (11.II)
37	.....الأربعة	الشكل (12.II)
38	.....فعل هول	الشكل (13.II)

- 39 ..... الشكل (14.II) : لتركيب التجريبي من أجل قياس فعل هول.....
- 40 ..... الشكل (15.II) : رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة.....
- 40 ..... الشكل (16.II) : جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).....
- 41 ..... الشكل (17.II) : منحنى تغيرات  $(h\nu \alpha)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(h\nu)$ .....
- الفصل الثالث**
- 48 ..... الشكل (1.III) : التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية الإنحلال الحراري ".....
- 49 ..... الشكل (2.III) : الركائز الزجاجية المستخدمة.....
- 50 ..... الشكل (3.III) : مادة كلوريد القصدير  $(\text{SnCl}_2 : 2\text{H}_2\text{O})$ .....
- 50 ..... الشكل (4.III) : مادة كلوريد النحاس  $(\text{CuCl}_2 : 6\text{H}_2\text{O})$ .....
- 51 ..... الشكل (5.III) : طيف إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير  $(\text{SnO}_2 : \text{Cu})$ .....
- 52 ..... الشكل (6.III) : تحديد قيمة  $(\beta)$  إنطلاقاً من إنعراج الأشعة السينية.....
- 53 ..... الشكل (7.III) : تغيرات قد الحبيبات (D) بدلالة نسب التطعيم.....
- 56 ..... الشكل (8.III) : طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير  $(\text{SnO}_2 : \text{Cu})$ .....
- 57 ..... الشكل (9.III) : منحنيات الفاصل الطاقى و طاقة أورباخ لشرائح اكسيد القصدير النقي والمطعم بالنحاس.....
- 57 ..... الشكل (10.III) : منحنى الفاصل الطاقى و طاقة أورباخ  $(\text{SnO}_2 : \text{Cu}(1\%))$ .....
- 58 ..... الشكل (11.III) : منحنى مقارنة تغيرات الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد القصدير بدلالة نسبة التطعيم.....
- 59 ..... الشكل (12.III) : منحنى مقارنة تغير طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير بدلالة نسبة التطعيم.....
- 60 ..... الشكل (13.III) : منحنى مقارنة تغيرات السمك لأغشية أكسيد القصدير بدلالة نسبة التطعيم بالنحاس.....
- 61 ..... الشكل (14.III) : تغيرات فرق الجهد بدلالة التيار الكهربائي  $(\text{SnO}_2 : \text{Cu } 0.5\%)$ .....
- 62 ..... الشكل (15.III) : منحنى مقارنة تغيرات المقاومة السطحية لأغشية أكسيد القصدير بدلالة نسبة التطعيم.....
- 63 ..... الشكل (16.III) : منحنى مقارنة تغيرات الناقلية و المقاومة السطحية بدلالة نسبة التطعيم.....

## قائمة الجداول

رقم الجدول	عنوان الجدول	ص
<b>الفصل الاول</b>		
الجدول (1.I) :	خصائص (TCO).....	07
الجدول (2.I) :	عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).....	08
الجدول (3.I) :	الخصائص الأساسية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ).....	17
الجدول (4.I) :	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس (Cu).....	21
<b>الفصل الثاني</b>		
الجدول (1.II) :	مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.....	33
<b>الفصل الثالث</b>		
الجدول (1.III) :	قيمة $Q$ الحبيبات $D$ بنسب مختلفة لأكسيد القصدير.....	53
الجدول (2.III) :	تغيرات قيم ثوابت الشبكة (a) و (b) و (c) بدلالة نسب التطعيم.....	54
الجدول (3.III) :	قيمة متوسط النفاذية بنسب مختلفة لأكسيد القصدير.....	56
الجدول (4.III) :	يبين مختلف القيم للفواصل الطاقية لشرائح أكسيد القصدير النقي و المطعم.....	58
الجدول (5.III) :	يبين مختلف القيم لطاقة أورباخ لشرائح أكسيد القصدير النقي و المطعم.....	59
الجدول (6.III) :	يبين قيم السمك لشرائح أكسيد القصدير النقي وكذلك المطعم.....	60
الجدول (7.III) :	ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات المقاومة السطحية بتقنية النقاط الأربعة	62
الجدول (8.III) :	يوضح قيم الناقلية الكهربائية المحسوبة.....	63

## قائمة الرموز

### الحروف اللاتينية

E <sub>g</sub>	الفاصل الطاقي [eV].
Q	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون [C].
n <sub>v</sub>	كثافة حاملات الشحنة [cm <sup>-3</sup> ].
R <sub>Sh</sub>	المقاومة السطحية [Ω].
V	فرق الجهد [V].
I	التيار الكهربائي [I].
n <sub>c</sub>	التركيز الحرج [cm <sup>-3</sup> ].
a <sub>0</sub> *	نصف قطر بور الفعال للمادة [nm].
l	متوسط المسار الحر [m].
V <sub>f</sub>	سرعة الإلكترون [m/s].
T	النفذية [%].
R	الانعكاسية [%].
A	الإمتصاصية [%].
h	ثابت بلانك [J.s].
n <sub>e</sub>	تركيز الإلكترونات الحرة [cm <sup>-3</sup> ].
C	سرعة الضوء [m/s].
m*	الكتلة الفعالة [Kg].
n	قرينة الانكسار.
E <sub>g0</sub>	الفاصل الطاقي للمادة الأساسية [eV].
ΔE <sub>g</sub>	مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي [eV].
$\vec{k}$	المتجه الموجي.

الحجم الحبيبي [nm].	D
المسافة البلورية [nm].	$d_{hkl}$
طول مسار الضوء العابر للعينة [cm].	l
ثابت يعتمد على نوع الانتقال.	n
الحقل الكهربائي [ $V \cdot cm^{-1}$ ].	E
كثافة التيار [ $A \cdot cm^{-2}$ ].	J
الطول الذي يتدفق عبره التيار الكهربائي [cm].	L
عرض العينة [cm].	A
سمك العينة [cm].	D
الحقل المغناطيسي [T].	B
قوة لورنتز [N].	$F_{Lorentz}$
جهد هول [V].	$V_H$

### الحروف اليونانية

حركية حاملات الشحنة [ $cm \ V^{-1} s^{-1}$ ].	$\mu$
المقاومية [ $\Omega cm$ ].	$\rho$
الناقلية [ $\Omega^{-1} cm^{-1}$ ].	$\Sigma$
زمن الإسترخاء بين تصادمين [s].	$\tau$
شدة الضوء الوارد.	$\emptyset_0$
شدة الضوء النافذ.	$\emptyset_T$
شدة الضوء المنعكس.	$\emptyset_R$
شدة الضوء الممتص.	$\emptyset_T$
سماحية الوسط.	$\epsilon_1$
سماحية الفراغ.	$\epsilon_0$

$\alpha$	معامل إمتصاص.
$\nu$	تردد الموجات الضوئية [ $s^{-1}$ ].
$\lambda_p$	الطول الموجي للبلازما [nm].
$\lambda_{gap}$	الطول الموجي للفواصل الطاقية [nm].
$\epsilon_{\infty}$	السماحية عند الترددات المرتفعة.
$\lambda$	الطول الموجي للأشعة السينية [Å].
$\beta$	قيمة منتصف عرض أعلى قمة.
$\mu_n$	حركية الإلكترونات [ $cm V^{-1}s^{-1}$ ].
$\mu_p$	حركية الفجوات [ $cm V^{-1}s^{-1}$ ].
$v_{drift}$	سرعة الجرف [ $cm .s^{-1}$ ].

### المؤشرات

C	الدرجة.
Sh	السطحية.
F	الحرارة.
Hkl	معاملات ميلر.
Gap	فاصل ضوئي.
drift	الجرف.
P	بلازما.
P	فجوات.
N	إلكترونات.

## الإختصارات

الأكاسيد الناقلة الشفافة .	TCO
عصابة النقل.	BC
عصابة التكافؤ.	BV
أكسيد القصدير المطعم بالنحاس.	SnO <sub>2</sub> :Cu
إنعراج الأشعة السينية.	XRD
الفوق بنفسجية.	UV
المرئية.	VIS
إزاحة Burstein Moss.	BM

المقدمة

العامّة

يستخدم مصطلح الاغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرومتر واحد أو عدة نانومترات، و لأنها رقيقة و هشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل الزجاج أو السليكون أو بعض الأملاح أو البوليميرات، تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص و مميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى، فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر و كبر نسبة السطح إلى الحجم منحتهما تركيباً فيزيائياً فريداً يضاهاى تركيب أحادي البلورة أحيانا<sup>[1]</sup>. و يفوقه أحيانا أخرى و تتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها و هي في حالتها الحجمية<sup>[2]</sup>. و تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحد من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات و أعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها.

إن جميع الأجهزة الإلكترونية الحديثة تعتمد اعتماداً كلياً في عملها على مواد ذات خصائص فيزيائية و كيميائية خاصة بالمواد شبه الموصلة التي تمتلك خواص العوازل عند درجات الحرارة المنخفضة و لها القابلية على التوصيل الكهربى عندما ترتفع درجة حرارتها الى حد معين، إن دراسة خواص أية مادة على شكل أغشية رقيقة كما هو معروف من المواضيع المهمة جداً، إذ إن المادة عندما تكون بشكل غشاء رقيق تمتلك استعمالات و تطبيقات في العلوم و الصناعات كافة لاسيما الإلكترونية منها أجهزة الحاسوب و في الخلايا الشمسية و الصمامات الضوئية، ومع ذلك استخدمت لإزالة تأثير الغيوم في مجابهة الطيارين في الحرب العالمية الثانية، و استمرت بحوث مكثفة و موسعة للتعرف على خواص المواد شبه الموصلة و تركيبها و بنائها (البلوري) و إمكانية الاستفادة القصوى منها عملياً.

لقد لقي علم الأكاسيد الناقلة الشفافة أول انطلاقة له منذ سنة 1907 من قبل العالم (Badeker) الذي عمل على أول غشاء من معدن الكاديوم<sup>[3]</sup>، وفي سنة 1937 تم ترسيب أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) كغشاء رقيق ليقدّم نقلة فريدة من نوعها في علم الأكاسيد الناقلة الشفافة، وكان ترسيبها على شكل أغشية رقيقة لتحسين خصائصها الفيزيائية والضوئية<sup>[4]</sup>، كما كان في سنة 1940 اعتماد تقنية الرش بالانحلال الحراري في ترسيب أغشية رقيقة لكل من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) وأكسيد الأنديوم ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ).

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كشوائب تسهم بشكل كبير و مهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة وإحداث تغييرات في البنية البلورية وأخرى على مستوى الناقلية الكهربائية، حيث قامت مجموعة من الدراسات على تطعيم ( $\text{SnO}_2$ ) كونه من المواد المتاحة وسهلة الترسيب وذلك بعدة مواد من بينها<sup>[5]</sup>:

النحاس Cu، الحديد Fe، المغنزيوم Mn، الأنتيموان Sb، السيزيوم Cs، الفلور F.

بينت مجموعة من الأبحاث التي أجريت على أغشية رقيقة من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) أن إضافة نسب متفاوتة من الأنتيموان (Sb) وكذلك الفلور (F) تعمل على تحسين تبلور المادة والرفع من شفافيتها وتحسين ناقليتها الكهربائية<sup>[5]</sup>.

يهدف هذا البحث الى تحضير أغشية رقيقة من اكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) و ذلك بتقنية الرش بالانحلال الحراري و استخدام النحاس (Cu) كمادة مطعمة لها بنسب مختلفة (0-16%)، من اجل معرفة مدى تأثير النحاس على خواصها البنيوية والضوئية و كذلك خواصها الكهربائية من خلال دراسة اطياف انعراج الاشعة السينية و اطياف النفاذية و تحليل نتائج تقنية المسابر الاربعة على الترتيب، تمت دراسة و عرض نتائج هذا البحث خلال ثلاثة فصول كما يلي :

الفصل الاول سنتناول فيه عموميات على الاكاسيد الناقلة الشفافة، ثم نتطرق بشكل خاص لأحد الاكاسيد الناقلة الشفافة الا و هو أكسيد القصدير لأنه محل الدراسة في هذا العمل و نبرز أهم خصائصه الفيزيائية و الكيميائية، و بعض تطبيقاته العملية.

أما بالنسبة للفصل الثاني فتطرقنا فيه الى مفهوم الطبقات الرقيقة (الافلام الرقيقة) و مراحل نموها على الركيزة، و كذلك أهم الطرق الفيزيائية و الكيميائية لترسيب الطبقات الرقيقة، و ختمنا هذا الفصل بمختلف طرق معاينة الخواص الضوئية و البنيوية و الكهربائية للطبقات الرقيقة، واهم العلاقات الرياضية المستعملة في ذلك.

يلي ذلك الفصل الثالث و الذي يعتبر بمثابة زبدة هذا العمل، حيث ضمنا فيه مختلف محطات العمل التجريبي، ابتداء بمراحل تحضير طبقات رقيقة من اكسيد القصدير و المطعم بالنحاس بنسب مختلفة بتقنية الرش بالانحلال الحراري، ثم عرض تلك العينات على طرق المعاينة و تلخيص اهم النتائج المتحصل عليها و تحليلها و استخلاص اهم الاستنتاجات حول تأثير نسب التطعيم بالنحاس على خصائص اكسيد القصدير.

مراجع المقدمة العامة:

- [1] J. I. Ponkove, "Optical Processes in Semiconductors" 1sted, Prentice-Hall, Inc, New JERSEY, pp. (34-36), 1971.
- [2] K.L. Chopra. S, Major and D.K.pandya, "Transparent Conductors Astatus Review" "Thin Solid Films", Vol (1), 1983
- [3] K. Badeker, Ann Phys. (Leipzig) 22, 1907.
- [4] T.G. Bauer, Ann. Phys. (Paris), vol 30, 1937.
- [5] Syed Mansoor Ali, Syed Tajammul Hussain, Shahzad Abu Bakar, Jan Muhammad, Naeem ur Rehman, "Effect of doping on the Structural and Optical Properties of SnO<sub>2</sub>Thin Films fabricated by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition", University Islamabad, Pakistan, 2013.

# الفصل الأول

الاحاسيد الناقلة الشفافة

(TCO)

إن تعدد وتنوع خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة جعلت منها مواد مثيرة للاهتمام وأساسا للبحث والتطبيقات التكنولوجية على حد سواء فقد سرعت في توسيع عدة مجالات منها مجال الخصائص الكهربائية والخصائص الضوئية وكذلك البنيوية.

يعد أكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$  من أبرز هذه الأكاسيد وأكثرها استعمالا ويعود تصنيفه إلى المواد التي تتمتع بناقلية كهربائية عالية وشفافية ضوئية وهو ما يجعله يشكل مكونا مهما في التطبيقات الكهروضوئية ويستخدم أساسا كناقل شفاف في المحفزات وأجهزة استشعار الغاز، ويملك مقاومة كهربائية منخفضة وفاصل طاقي كبير  $E_g = 3.6 \text{ eV}$ ، ويمكن أيضا أن يستخدم كإلكترود في الخلايا الشمسية، يكون أكسيد القصدير شفاف في المجال المرئي ويملك معامل انكسار مرتفع في الأشعة تحت الحمراء ويستعمل كحماية للنوافذ التي تسمح بمرور الضوء والحفاظ على درجة الحرارة داخل وخارج المباني<sup>[1]</sup>.

في هذا الفصل نحن بصدد دراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ومعايير اختيارها والتعرف على الخصائص المختلفة لأكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$ .

## 1.1. الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :

حسب نظرية عصابات الطاقة يمكننا تصنيف المواد إلى ثلاثة حالات كهربائية : معادن، عوازل انصاف نواقل في حالة المعادن عصابة النقل BC وعصابة التكافؤ BV يكونان متداخلتان وهذا يسمح بحرية حركة الإلكترونات إما في حالة انصاف النواقل توجد عصابة ممنوعة للإلكترونات تفصل عصابة النقل عن عصابة التكافؤ و المسماة بفجوة الطاقة ورمزها  $E_g$  و إذا فاقت الفجوة  $5 \text{ eV}$  فنكون عندها عند العوازل.

تملك الأكاسيد الناقلة الشفافة فائضا من الإلكترونات، هذا الفائض في الإلكترونات يكون نتيجة عيوب بنيوية، خلل ستكيومتري للأكسيد أو التطعيم بالمواد المناسبة<sup>[2]</sup>، إن (TCO) تمتلك فاصل طاقي عالي ما يجعلها من أشباه النواقل المنحطة، وهو ما يعني أن مستوي فرمي يكون قريب من عصابة النقل (BC) أو حتى داخلها في حال ما كانت نسبة التطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) عالية، وهذا يشير إلى أن عصابة النقل تكون مليئة بالإلكترونات في درجة حرارة الغرفة، مما يجعل ال (TCO) ناقلة إضافة إلى أنها تملك فاصل طاقي عالي يتراوح بين  $(3 - 4 \text{ eV})$  مما يمنعها من امتصاص فوتونات تملك طاقة أقل من الفاصل الطاقي ويجعلها شفافة للضوء المرئي<sup>[1]</sup>.

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

إن الأكاسيد المعدنية عموما تكون نصف ناقلة و تمتلك فاصل طاقي عريض، ويمكن أن يرمز لها بالرمز (MO) حيث تمثل M الذرة المعدنية و O ذرة الأكسجين<sup>[3]</sup>.

تستعمل (TCO) على نطاق واسع وفي عدة مجالات ومن بين تطبيقاتها<sup>[2]</sup> :

- الشاشات المسطحة.
- النوافذ العاكسة للحرارة (المباني، الأفران.....).
- المرايا والنوافذ الكهروكيميائية.
- شاشات التحكم باللمس.

• الخلايا الشمسية.



الشكل (1.I) : تطبيقات (TCO) [3].

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

إن للأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخصائص ما يجعل لها تطبيقات واسعة في مجال أشباه النواقل و الأكاسيد، و يدفع إلى دراسة العلاقة بين البنية المجهرية وخصائص النقل الكهربائي في المواد الناقلة الشفافة وخاصة تلك التي تعتمد على الأمورفية والبلورية منها  $In_2O_3$  و  $SnO_2$  و  $ZnO$ ، وتعتبر هذه المواد حالياً الأكثر أهمية في تطبيقات الأقطاب الكهربائية الشفافة والتي تشكل مجالاً واسعاً في أغشية الأكاسيد الرقيقة للترانزستورات الإلكترونية [4].

الجدول (1.I) : خصائص (TCO) [6].

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

### I. 2.1. الخصائص الكهربائية :

الخصائص الكهربائية التي تتميز بها الأكاسيد الناقلة الشفافة [5] :

- عرض الفاصل الطاقى  $E_g$ .
- الناقلية  $\sigma$  ( $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ) وتعتبر نتيجة لكثافة حاملات الشحنة ( $n_v$ ) في ( $cm^3$ ).
- حركية الشحنات  $\mu$  ( $cm^2 V^{-1}s^{-1}$ ).

• الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (q).

a- عرض الفاصل الطاقى :

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طاقي تتراوح قيمته بين (3.01 - 4.6 eV)<sup>[6]</sup>. كما وأن عرض الفواصل الطاقوية لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) تتغير وفقا للتقنيات التي تستخدم في ترسيبها.

الجدول (2.I) : عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)<sup>[6]</sup>.

الفاصل الطاقى (eV)	الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
4.2-3.6	SnO <sub>2</sub>
3.3-3.2	ZnO
4.2	ITO
أكبر من 3	ZTO
3.2-3	TiO <sub>2</sub>

b- المقاومة :

تعرف المقاومة (ρ) بمقلوب الناقلية (σ) ويعبر عنها بوحدة (Ω.cm) وتعطى عبارتها من الشكل<sup>[5]</sup> :

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

حيث:

q : الشحنة العنصرية للإلكترون.

n<sub>v</sub> : كثافة حاملات الشحنة.

μ : حركية الشحنات.

c- المقاومة السطحية :

تعتبر المقاومة السطحية (R<sub>sh</sub>) ميزة كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، ويعبر عنها بوحدة (Ω) وتعرف بالنسبة بين المقاومة (ρ) و سمك الغشاء (e) وتعطى عبارتها من الشكل التالي<sup>[5]</sup> :

$$R_s = \rho/e \quad (2.I)$$

$$R_s = 4.532 \left( \frac{V}{I} \right) \quad (3.I)$$

يعطى :

4.532 : معامل تصحيح.

V : فرق الجهد.

I : شدة التيار.

#### d- الحركية الشحنية :

تعتبر حركية حاملات الشحنة عن كمية متغيرة القيمة ولها تأثير على الناقلية الكهربائية إن الزيادة في قيم هذه الكمية تساهم بشكل كبير في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، تتعلق الحركية عموماً بانتشار حاملات الشحنة داخل المواد، في الواقع إن زيادة تركيز حاملات الشحنة تزيد من نسب الانتشار والتي تكون لها أهمية لحاملات الشحنة منخفضة الحركية<sup>[5]</sup>.

إن التعرف على مدى ناقلية المواد يستدعي معرفة كثافة حاملات الشحنة تدعى التركيز الحرج ( $n_c$ ) فعند قيم أقل من ( $n_c$ ) فإن المواد تعتبر كعوازل وعند قيم أكبر من ( $n_c$ ) تعتبر المواد كمواد كمواد، يعرف المقدار ( $n_c$ ) بمعيار Mott وتعطى عبارته كالاتي<sup>[9]</sup>،<sup>[10]</sup> :

$$n_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.2 \quad (4.I)$$

$a_0^*$  : نصف قطر بور الفعال للمادة.

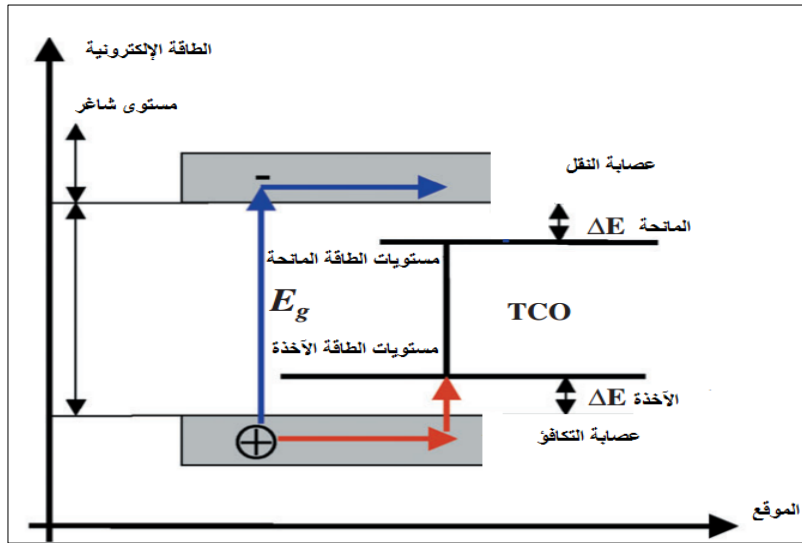
عموماً تعتبر الحركية أساسية في منح ناقلية جيدة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، وتكتب من الشكل<sup>[7]</sup> :

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} = \frac{ql}{m^*V_f} \quad (5.I)$$

$\tau$  : زمن الاسترخاء بين تصادمين.

l : متوسط المسار الحر.

$V_f$  : سرعة الإلكترون.

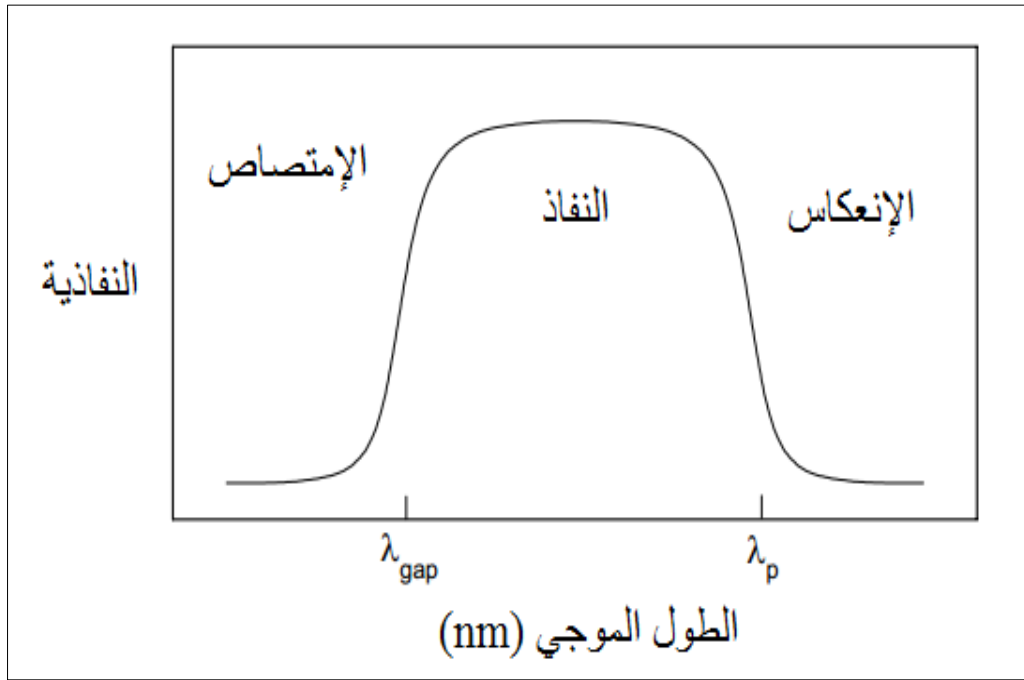


الشكل (2.I) : المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)<sup>[7]</sup>.

### 2.2.I. الخصائص الضوئية :

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة ببعض المميزات تتمثل في كونها تشكل نافذة تغطي كل المجال المرئي وتعرف الانتقالات الضوئية بالنسبة بين شدة الضوء الوارد وشدة الضوء التي تعبر المادة وتكون في المتوسط ( $\lambda = 400-700 \text{ nm}$ )، كما و أن طيف الامتصاص يسمح باستخلاص كل من طيف النفاذية والانعكاس<sup>[8]</sup>.

تتجسد الخصائص البصرية للمواد من قبل ثلاثة ظواهر اساسية التي هي النفاذية، الانعكاسية والامتصاص و تتميز هذه الظواهر بواسطة هذه المقادير T (النفاذية او معامل النفاذ) A (الامتصاصية)  $\alpha$  (معامل امتصاص)، وكذلك R (الانعكاسية او معامل الانعكاس).



الشكل (3.I) : تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكل من  $\lambda_{gap}$  و  $\lambda_p$ <sup>[7]</sup>.

#### 1.2.2.I. معامل النفاذية (T) :

يعرف بالنسبة بين شدة الضوء النافذ ( $\phi_T$ ) عبر المادة وشدة الضوء الواردة على السطح ( $\phi_0$ )<sup>[6]</sup>.

$$T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \quad \text{و} \quad T_{\%} = 100.T \quad (6.I)$$

#### 2.2.2.I. معامل الانعكاس (R) :

يعبر عن شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى السطح ( $\phi_R$ ) بالنسبة لشدة الضوء الوارد ( $\phi_0$ )<sup>[6]</sup>.

$$R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \quad \text{و} \quad R_{\%} = 100.R \quad (7.I)$$

### 3.2.2.I. معامل الامتصاص (A) :

ويعرف أيضا انه النسبة بين شدة الضوء الممتص ( $\phi_A$ ) وشدة الضوء الوارد ( $\phi_0$ )<sup>[6]</sup>.

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

يعطى قانون إنحفاظ التدفق بالشكل التالي :

$$\phi_0 = \phi_T + \phi_R + \phi_A \quad (9.I)$$

يمكن إن نكتبه كما يلي :

$$1 = T + R + A \quad (10.I)$$

### 4.2.2.I. معامل الإمتصاصية :

إن قانون (Beer-Lambert) يسمح بالربط بين التدفق النافذ وسمك الغشاء (d) في شكل معامل الإمتصاصية و الذي توضحه المعادلة<sup>[6]</sup> :

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (11.I)$$

T : نفاذية أغشية (TCO).

R : إنعكاس أغشية (TCO).

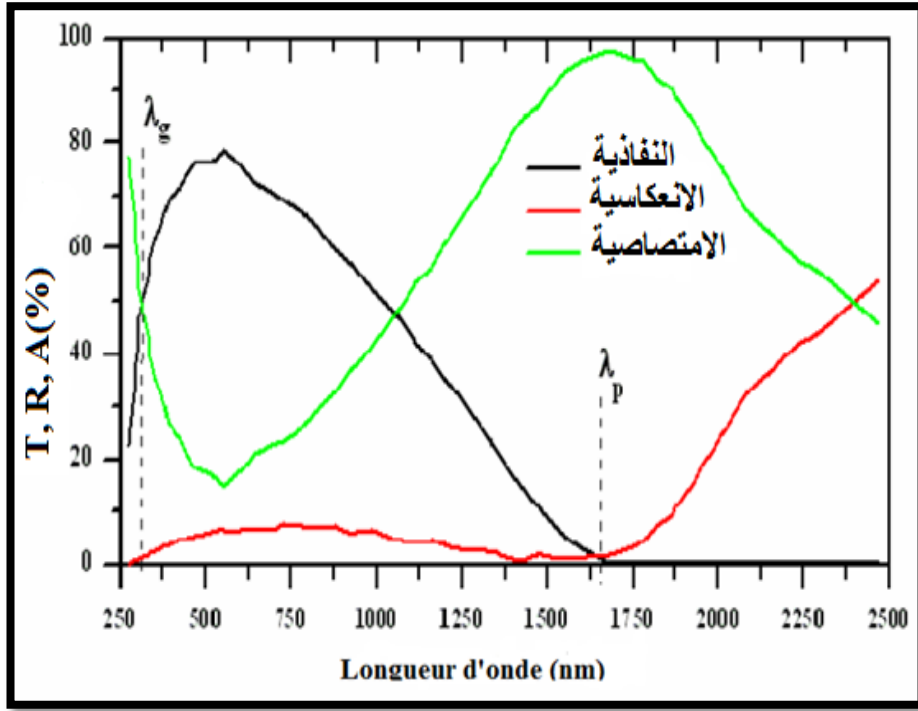
$\alpha$  : معامل إمتصاص الأغشية.

يرتبط معامل الإمتصاص ( $\alpha$ ) كذلك بمعامل الإخماد الذي يعبر عن الأشعة الممتصة من قبل المادة ويمكن صياغته بالعبرة<sup>[7]</sup> :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (12.I)$$

يمثل الشكل (4.I) التطورات التي تطرأ على كل من النفاذية، الإنعكاس والإمتصاص بدلالة الطول

الموجي لغشاء رقيق من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) مطعم بالفلور (F) بسمك تبلغ قيمته ( $1.14\mu\text{m}$ ).



الشكل (4.I) : معاملات النفاذية والانعكاس والامتصاص بدلالة الطول الموجي لأغشية الرقيقة الأكاسيد القصدير المطعم بالفلور [8].

إذا كانت :  $\lambda < \lambda_g$  تتمثل هذه المنطقة في المجال فوق بنفسجي للأطوال الموجية، إن طاقة الفوتونات التي تكون أكبر أو تساوي الفاصل الطاقى تمتص وأما الإلكترونات في عصابة التكافؤ فإنها تنتقل إلى عصابة النقل تعتبر الانتقالات من عصابة إلى أخرى هي المهيمنة في هذه الحالة.

بما أن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) الأساسية (الغير مطعمة) تمتلك فاصل طاقي تتغير قيمته من 3eV إلى 4eV يوافق هذا الفاصل الطاقى الفوتونات ذات الأطوال الموجية بين (300 nm) و (400 nm) (مجال فوق بنفسجي UV)، عندما يتم إمتصاص الفوتونات، تعمل طاقتهم على حث إنتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، في هذا المجال من الأطوال الموجية يمكن إيجاد الفاصل الطاقى الضوئي باستعمال العلاقة التالية [8] :

$$\alpha \approx (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (13.I)$$

حيث :

$\alpha$  : معامل الامتصاص

$h$  : ثابت بلانك.

$\nu$  : تردد الموجات الضوئي.

$E_g$  : عرض الفاصل الطاقى.

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

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

كما يمكن الإعتماد في تفسير نقصان النفاذية على نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة في هذا النموذج تكون الإلكترونات الحرة مشابهة لتذبذب البلازما بالتردد  $\nu_p$ ، وتعلق كذلك بالطول الموجي  $\lambda_p$  ويمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية [8] :

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

$\varepsilon$  : السماحية الكهربائية بالنسبة للقياس في المجال المرئي.

$\lambda_0$  : الطول الموجي الذي يصل عنده الانعكاس إلى أقل قيمة.

إن الزيادة في الإمتصاص للأطوال الموجية  $\lambda_p$  في غشاء الأكسيد الناقل الشفاف يسمح بإنتاج إلكترونات حرة تردد البلازما  $\nu_p$  يعرب عن تأثير تركيز الإلكترونات الحرة  $n_e$ ، السماحية  $\varepsilon_1$  و  $\varepsilon_0$  التي تمثل سماحية الوسط والفراغ، وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترونات.

$$\nu_p = \left( \frac{n_e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 m^*} \right) \quad (15.I)$$

و العلاقة بين طول الموجي  $\lambda_p$  و تردد البلازما  $\nu_p$  :

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\nu_p} \quad (16.I)$$

C : سرعة الضوء.

السماحية الكهربائية  $\varepsilon$  التي تتعلق برتبة الانكسار n و معامل الإخماد k كما تتضح في المعادلة التالية :

$$\varepsilon = (n - jk)^2 \quad (17.I)$$

إذا كانت :  $\nu < \nu_p$  أو  $\lambda \gg \lambda_p$  الجزء التخيلي للسماحية  $\varepsilon$  يصبح مرتفع والجزء الحقيقي يصبح سالب، وهذا يعطي فكرة عن ارتفاع نسبة الانكسار.

إذا كانت :  $\nu \gg \nu_p$  أو  $\lambda < \lambda_p$  فان الجزء التخيلي يؤول إلى الصفر وكذلك امتصاص TCO يكون منخفض، ويمكن كتابة قرينة الانكسار كالتالي [8] :

$$n = \sqrt{\varepsilon_{\infty} \left( 1 - \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \right)} \quad (18.I)$$

إن القياسات المختلفة للنفذية والانعكاس وكذلك السمك تسمح باللجوء إلى الاستدلال بكل من رتبة الإنعكاس (n)، معامل الإخماد (k) والفاصل الطاقي (E<sub>g</sub>).

### 3.I. معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

إضافة إلى الخصائص الكهربائية والضوئية الجيدة، فإن للمعايير تأثير على اختيار المواد وطرق الترسيب المختلفة. الحفر على العينات، تكلفة الإنتاج أو مدى سمية المواد، تردد البلازما، صلابة وتماسك الطبقات، المقاومة الحرارية والكيميائية للأغشية وجميعها تمثل عوامل مهمة جدا.

يعد التحكم في العوامل المختلفة لطرق الترسيب ذو أهمية واسعة في نمو وتطور أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وذلك بجودة عالية.

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

يجب على الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) أن تمتلك ناقلية كهربائية مرتفعة وامتصاصية منخفضة في المجال المرئي، وهذا ما يستدعي تقديم تقييم كمي لنوعية (TCO) وتم اقتراح صياغة تتمثل في معادلة غوردون (Gordon) [9] :

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

حيث :

$\sigma$  : الناقلية. [Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]

$\alpha$  : معامل الإمتصاص. [cm<sup>-1</sup>]

R<sub>s</sub> : المقاومة السطحية. [Ω]

T : النفذية الكلية. [%]

R : الإنعكاس الكلي. [%]

إذا كان الإمتصاص (α) للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مرتفعا، أو كانت الناقلية (σ) منخفضة جدا فإن الكفاءة ستأخذ قيما منخفضة وهذا يسمح بالمقارنة بين الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وإمكانية الاختيار المناسب.

لقد أثبتت عدة دراسات حول تطبيق معادلة غوردون على العديد من الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) أن قيمها محصورة بين 0 و7، كما خلصت بعض الدراسات إلى أن أفضل (TCO) هي تلك التي تمتلك حركية إلكترونية وكتلة فعالة منخفضة.

## 4.I تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

إن التطعيم في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) يعتمد عموماً على التطعيم من نوع (n) وذلك نظراً لكون معظم المواد منحلة من نوع (n)، لقد تم أول تطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من نوع (n) في 1947 من طرف العالم J.M.Mochel<sup>[11]</sup>، حيث عمد إلى تطعيم أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) بالأنتموان (Sb)، ولقد قامت في السنوات الأخيرة عدة دراسات حول التطعيم من نوع (p).

### 1.4.I التطعيم من نوع (n)

يعتمد هذا النوع من التطعيم على إستبدال ذرات المعدن أو الأكسجين، ويعتمد ذلك على حجم التطعيم ومدى إنحلاله وذوبانه في شبكة الأكسيد الناقل الشفاف. كما وأنه يمكن تطعيم أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) بالعناصر التالية : الفلور (F)، الأنتموان (Sb)، النيوبيوم (Nb)، التنتالوم (Ta)، وكذلك بعض المعادن والمتمثلة في : النحاس (Cu)، الحديد (Fe)، الكوبالت (Co) والنيكل (Ni)، حتى أكسيد الزنك الذي يطعم عموماً بالألمنيوم (Al) يمكن أن يطعم كذلك بالغالسيوم (Ga) والأنديوم (In)<sup>[10]</sup>.

### 2.4.I التطعيم من نوع (p)

تكون الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الأساسية من نوع (n) وبالتالي فإن تطعيم من نوع (p) للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بقي محل البحث والدراسة، ففي السنوات الأخيرة قامت مجموعة دراسات بالعمل على تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع (p)، ويعتبر أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بنوع (p) هو الشائع والأكثر دراسة. ويتم الحصول عليه بإستبدال الأكسجين بواسطة ألنيوم الأزوت (Al-N)<sup>[10]</sup> وكذلك الأزوت (N).

الشكل (5.I) يبين البنية الموافقة لعصابات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) النقية والمطعمة فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة، أين تكون ( $E_g^0$ ) تمثل الفاصل الطاقي للمادة الأساسية و ( $E_g$ ) تمثل قيمة الفاصل الطاقي بعد التطعيم<sup>[6]</sup>.

$$E_v^0(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} \quad (20.I)$$

$$E_c^0(k) = E_{g0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} \quad (21.I)$$

إن التغير في الفاصل الطاقي ناجم عن التطعيم، فالزيادة في قيمة الفاصل الطاقي نتيجة لتركيز حاملات الشحنة كما يتوضح من خلال المعادلة التالية :

$$\Delta E_g = E_g - E_g^0 \quad (22.I)$$

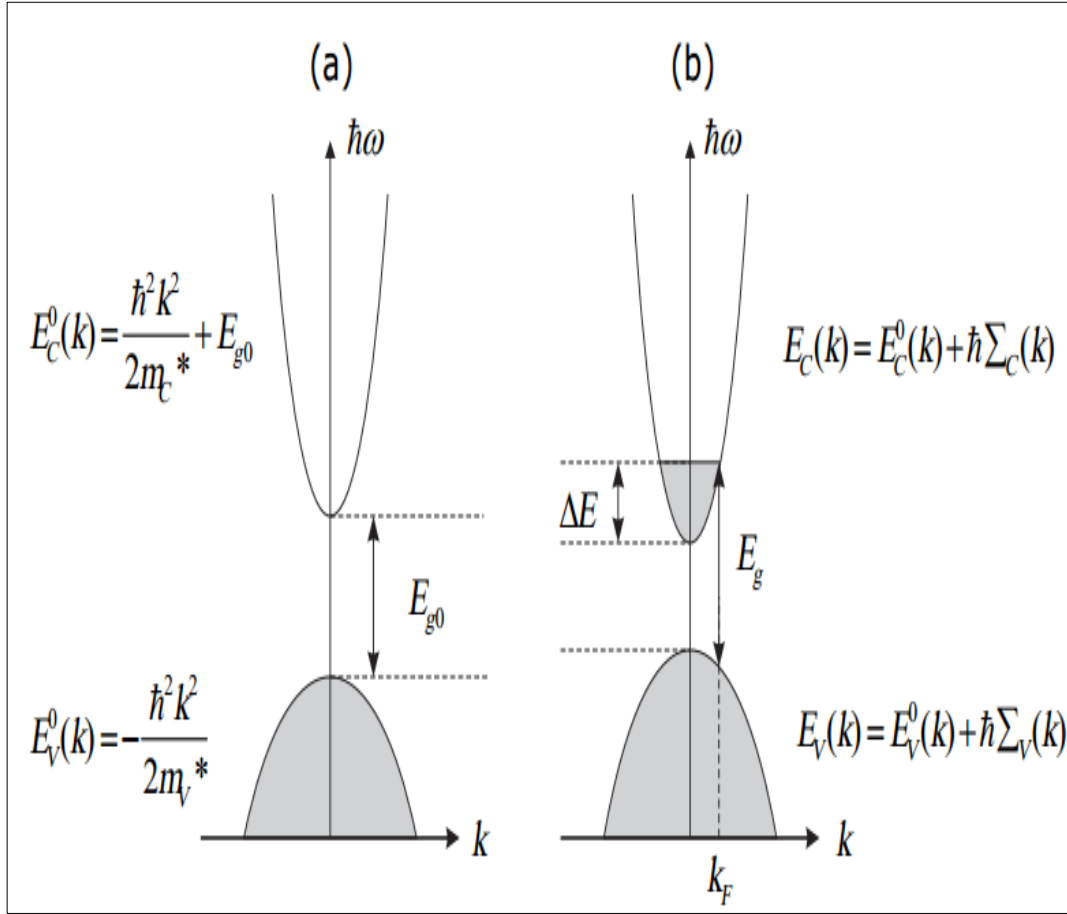
حيث :

$E_g^0$  : الفاصل الطاقي الأصلي (يوافق المادة غير المطعمة).

$\Delta E_g$  : مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي (مقدار موجب) ناتج عن فعل Burstein-Moss<sup>[6]</sup>.

وتعطى قيمة  $\Delta E_g$  وفقا لنظرية Burstein-Moss كالتالي<sup>[6]</sup> :

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



الشكل (5.I) : تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b)<sup>[8]</sup>.

## 5.I. أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) :

يتواجد أكسيد القصدير الطبيعي على شكل حجر قصدير معدني. يعتبر حجر القصدير أكسيد ذولون متغير من الأصفر إلى الأسود ويتصف باللمعان، وقد عرف استغلال هذا الحجر منذ العصور القديمة، قد يكون شفاف أو غير شفاف ويكون كذلك صلبا و ثقيلًا صعب التشقق والانكسار، مقاوم للانصهار حتى درجة  $1620^\circ \text{C}$ <sup>[1]</sup>.

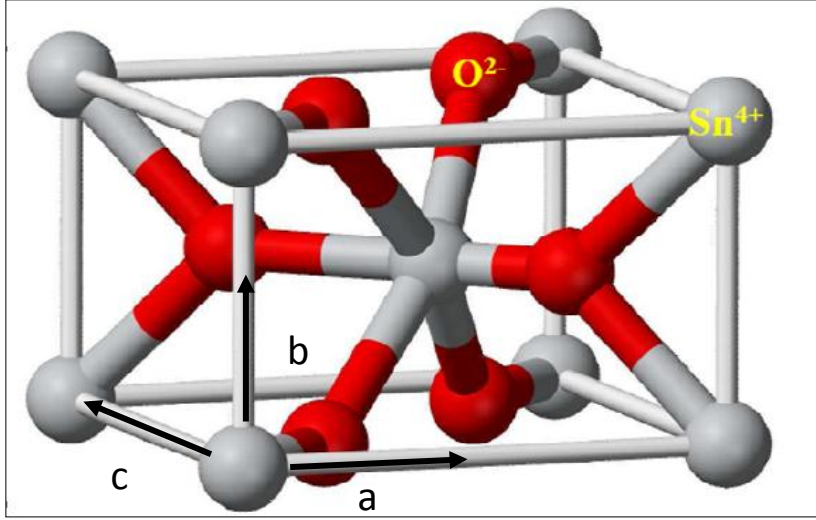
الجدول (3.I) : الخصائص الأساسية لأكسيد القصدير  $SnO_2$ <sup>[1]</sup>.

خصائص أكسيد القصدير ( $SnO_2$ )	
حجر القصدير	الاسم المعدني
$SnO_2$	الصيغة الكيميائية
رباعي الزوايا	البنية البلورية
P42/mnm	الزمرة الفضائية
$a = 4.738 \text{ \AA} / b = 3.187 \text{ \AA}$	ثوابت الشبكة البلورية
150.69 g/mol	الكتلة المولية
صلب بلوري	المظهر
أبيض أو رمادي	اللون
1500-1630 °C	نقطة الإنصهار
1800-1900 °C	نقطة الغليان
$E_g = 3.6 \text{ eV}$	الفاصل الطاقى
6.90 g/cm <sup>3</sup>	الكثافة
غير قابل للذوبان (قابل للذوبان في حمض الكبريتيك المركز)	الذوبان في الماء

### 1.5.I البنية البلورية لأكسيد القصدير ( $SnO_2$ ) :

يمتلك أكسيد القصدير حالة مستقرة واحدة في الضغط المحيط<sup>[13]</sup> يسمى عندها حجر القصدير وهو يملك بنية مفصلية (Rutile) رباعية الزوايا ذات الزمرة الفضائية P42/mnm، وتحتوي الخلية الواحدة على ستة ذرات (ذرتي قصدير وأربع ذرات أوكسجين)، كل أيون قصدير ( $Sn^{+4}$ ) يكون في مركز المجسم الثماني المنتظم والذي تشكله ستة أيونات أكسجين  $O^{2-}$ ، في حين تحيط بكل  $O^{2-}$  ثلاثة ( $Sn^{+4}$ ) تقع على رؤوس مثلث متساوي الساقين<sup>[1]</sup>، توجد مجموعة أخرى من الأكاسيد المعدنية التي تمتلك نفس هذه البنية مثل:  $TiO_2$ ،  $PbO_2$ ،  $TaO_2$ ،  $TeO_2$  و  $RuO_2$ . يظهر الشكل (6.I) الخلية

الأساسية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) حيث تشكل ذرات القصدير ( $\text{Sn}$ ) سداسي ويمثل الأكسجين الجوار الأقرب [12].



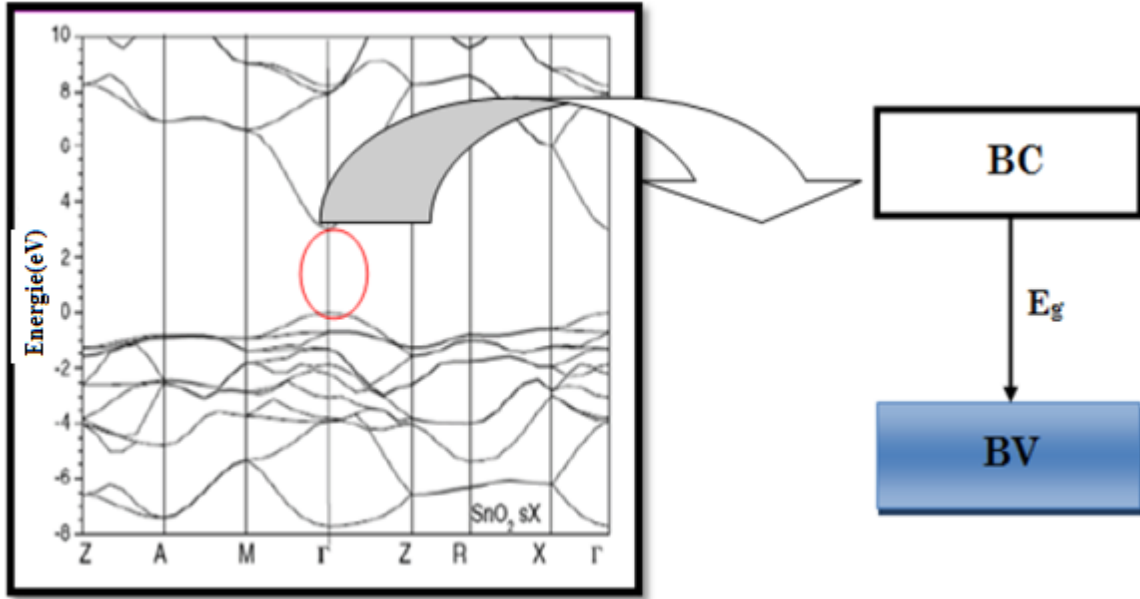
الشكل (6.I) : الخلية الأساسية لأكسيد القصدير [12].

### I. 2.5 الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) :

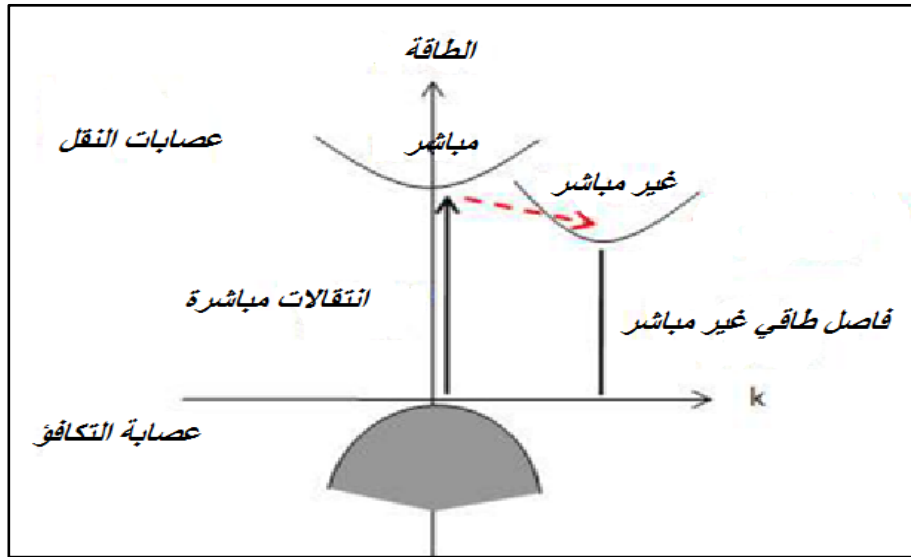
أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) في شكله الصافي هو مادة نصف ناقلة أحادية البلورة وله فاصل طاقي يتراوح ما بين (3.6 - 4.2 eV) ففي درجة حرارة الغرفة نصف الناقل في حالته الذاتية تجريبيا عبارة على مادة عازلة ( $\text{SnO}_2$ ) له بنية متكافئة يمكن الحصول على ناقل جيد عندما يتم ترسيب ( $\text{SnO}_2$ ) بشكل طبقة رقيقة عند درجة الحرارة  $480^\circ\text{C}$  وبالتالي تصبح لديه بنية لا ستيكيومتريّة (غير متكافئة)، وأيضا يمكن تطعيمه لكي نحصل على خصائص كهربائية جيدة ( $\text{SnO}_2$  ذو بنية غير متكافئة) ومن أهم ذرات التطعيم نذكر منها الزنك، الأنديموم، الفلور، الليثيوم، النحاس، الحديد... الخ، يعمل التطعيم على الزيادة في عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات) وبالتالي زيادة في الناقلية الكهربائية [10].

### I. 3.5 الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير :

إن لأغشية أكسيد القصدير فاصل طاقي مباشر يتراوح بين (3.6 - 4.2 eV) ويختلف باختلاف الطرق المستعملة في الترسيب، إن مفهوم الفاصل الطاقي المباشر أو غير المباشر (يعرف أيضا بالعصابة الممنوعة) يرتبط بوضعية القيم القصوى لعصابة التكافؤ والقيم الدنيا لعصابة النقل، فمن خلال المنحنى البياني تمثل هذه الطاقات بدلالة المتجه الموجي ( $\vec{k}$ )، في حال ما إذا كانت كل من عصابة النقل والتكافؤ توافقان نفس المتجه الموجي ( $\vec{k}$ ) فإن إنتقال الإلكترونات يكون عمودي ويعرف عندها بالفاصل الطاقي المباشر، أما إذا كانت القيم الدنيا لعصابة النقل تتزاح بحيث تختلف عن القيم القصوى لعصابة التكافؤ ويكون عندها الانتقال غير مباشر [10].



الشكل (7.I) : فاصل الطاقى لأكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$  [14].



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

#### 4.5.I الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) :

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 3.1 eV وبالتالي أكسيد القصدير على شكل طبقات رقيقة يملك شفافية عالية في كل المجال المرئي ( $E_g = 2.4 - 3.6$  eV) [10].

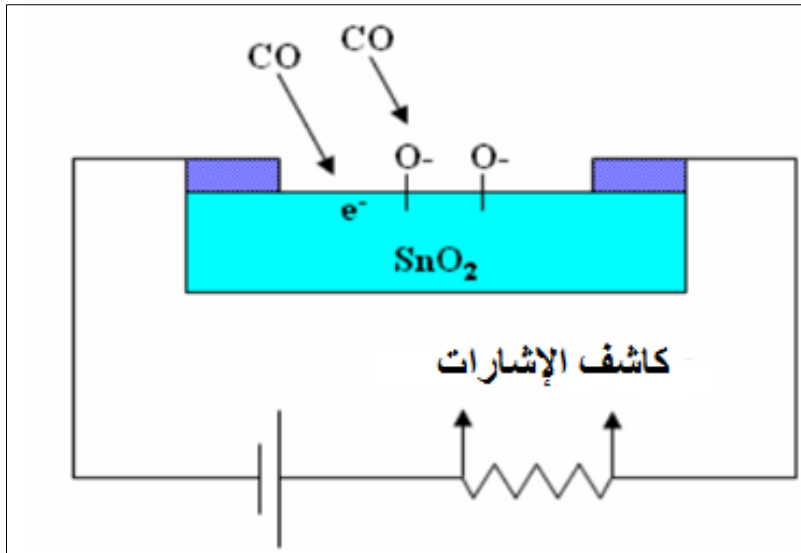
### 5.5.I. تطبيقات أكسيد القصدير $\text{SnO}_2$ :

على الرغم من أن أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) يعد أكثر استقراراً وله أهميته تكنولوجية، وكذلك توجد أكاسيد أخرى ( $\text{Sn}_3\text{O}_4$  و  $\text{SnO}$ ) لكنها تعتبر غير معروفة بشكل واسع.

إن بنية العصابة تنشأ تشتت أعلى عصابة التكافؤ ( $\text{SnO}$ ) بالمقارنة مع ( $\text{SnO}_2$ )، من ناحية أخرى فإن الأغشية الرقيقة لترانزسترات يتم فيها دمج أكسيد القصدير ( $\text{SnO}$ )، ومع ذلك تظل هناك حاجة ماسة لأشباه النواقل من نوع (p) ذات فاصل طاقي كبير وحركية عالية وذلك بغية تطوير CMOS المكافئة للإلكترونيات الشفافة.

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

- ✓ **الكشف عن الغاز :** وهي واحدة من أكثر الاستخدامات إنتساعاً في مجال رصد ومراقبة تلوث الهواء و الكشف عن الغازات السامة.
- ✓ **التحفيز الضوئي :** هي طريقة بديلة لمعالجة الملوثات العضوية في الماء.
- ✓ **بطاريات الليثيوم :** استخدام الليثيوم لوقت طويل وقدرة تخزين عالية.
- ✓ **الأقطاب :** يمكن استخدام أكسيد القصدير كمصعد (أنود) في العملية الكهروكيميائية لأكسدة المركبات العضوية مثل الفينول.
- ✓ **Photovoltaïques :** في مجال الخلايا الكهروضوئية، ويستخدم أكسيد القصدير لناقليته الكهربائية العالية.



الشكل (9.I) : رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثنائي أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  يعتمد على الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) [10].

## 6.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس (Cu) :

يعد النحاس أحد العناصر الكيميائية و الانتقالية المهمة في الطبيعة، وغالبا ما يتواجد في الطبيعة على شكل نحاس ثنائي التكافؤ ( $Cu^{+2}$ ) يتبلور كذلك في بنية مكعبة ممركرة الوجوه [15].

الجدول (4.I) : الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس [15]

خصائص النحاس (Cu)	
Cu	الصيغة الكيميائية
63.54 g/mol	الكتلة المولية
1273 °C	درجة التبخر
2855 °C	درجة الغليان
8.93 g/Cm <sup>3</sup>	الكتلة الحجمية
a=0.2866 nm	البعد البلوري

### خلاصة :

خلال هذا الفصل تم تناول مجموعة من المفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وخصائصها و أهميتها، أضيف إلى ذلك التعرف على أكسيد القصدير ( $SnO_2$ ) من حيث خصائصه (الكيميائية، الفيزيائية، البنيوي، الضوئية) و معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة، وتطبيقاتها الواسعة، ثم التعرف على أهم خصائص النحاس (Cu).

## مراجع الفصل الأول:

- [1] S. H. Jeong, J.W.Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, "Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties", Mémoire de Magistère, université de Constantine, vol. 435, pp(78-82) 2003.
- [2] S. Major, A. Banerjee, and K. Chopra, " Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", Thin Solid Films, vol 108 no. 3, pp ( 333–340),1983.
- [3] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. Di Battista, and A. Vasiliev "Peculiarities of SnO<sub>2</sub> thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application", Sensors and Actuators B:Chemical,vol. 77, no. 1–2 pp(244-252), 2001.
- [4] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors", Springer Science, Yoo El Al , vol xxx (2010).
- [5] Mesrouk Mehdi, "Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique", Mémoire de Magister en Physique, Université Mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou, PP(20-25), 2013.
- [6] O.Boussoum, "Etude de l'effet d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium". Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, PP (43-44), 2011.
- [7] Harm Tolner, Bernard Feldman, Douglas McLean, and Chris Cording, "Transparent Conductive Oxides for Display Applications", Official Monthly Publication of the Society for Information Display, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pp(31), April 2008.
- [8] J.M. Dekkers , "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph.D. thèse University of Twente, Enschede, The Netherlands, Vol. 24, No.4, 2007.

- [9] S. Fay, «L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires», Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, pp (17-29) 2003.
- [10] A. RAHAL, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires ", Mémoire de Magistère, Universitaire d'EL- Oued, pp (28-30), 2013.
- [11] A.Bally, "Electronic proprieties of nano-crystalline titanium dioxide thin films", Thèse Doctorat, école polytechnique fédérale de LAUSANNE, pp (111-115)1999
- [12] Wael Hamd, "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO<sub>2</sub>", Thèse de doctorat, université de Limoges, pp (5) 2009.
- [13] S. R. Shief 'High pressure phasesin SnO<sub>2</sub> to117Gpa', Phys. Rev. vol 12, 2006
- [14] 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, Université Mohamed Khider – Biskra, pp (52-55), 2014.
- [15] Braim J.Thompson" OPTICAL SCIENCE AND ENGINEERING", These doctorat , Univ of Rochester, New yoek, America, pp(122-124), 1964

# الفصل الثاني

طرق الترسيد و معاينه

الطبقات الرقيقه

تسمح تقنيات الترسيب المتعددة بإنتاج المواد على شكل طبقات رقيقة، حيث تطورت أساليب ترسيب الطبقات الرقيقة بشكل كبير منذ الستينيات، هذا ويمكن تفسير ذلك التطور في الطلب الصناعي للمواد على هيئة طبقات رقيقة.

تعد طرق ترسيب الطبقات الرقيقة خطوة أساسية لكون الخصائص الفيزيائية لهذه المواد الناتجة تعتمد اعتمادا أساسيا على طرق التوضع، و من هذا المنطلق سيتم التعقيب في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة، و مبدأ ترسيبها وكذلك آلية تشكيلها، بالإضافة إلى طرق ترسيبها وستعرف أيضا إلى طرق معاينة الطبقات الرقيقة.

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

#### 1.1.II. 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 بالسك ويكون السك صغيرا ويعبر عنه من رتبة النانو متر هذا السك 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 انخفاض السك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية<sup>[1]</sup>.

أما الميزة الثانية الأساسية للطبقات الرقيقة هي الآلية المتبعة لتصنيعها بحيث ترسب الشرائح الرقيقة دائما على ركيزة تستند إليها وفقا لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تصنع الشريحة وهي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنوية للشريحة الرقيقة المرسبة عليها<sup>[2]</sup>، عل سبيل المثال في تأثير تكوين الركيزة عل 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 وبفلس السك ولكن تختلف إلى حد كبير في الخصائص الفيزيائية<sup>[3]</sup>.

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

#### 2.1.II. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة :

تتمثل عملية تشكل الطبقات الرقيقة من مادة معينة بتوضع جسيمات هذه الأخيرة على الركيزة و بفضل قوى Van der Waals تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة أو تتفاعل كيميائيا مع الركيزة.

ويمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزئيات أو أيونات وقد تكون وسيلة نقل المواد إلى الركيزة إما عن طريق المواد السائلة، غازية أو في الفراغ.

● حالة وسط النقل السائل : تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا فمثل طريقة المحلول الهلامي (sol-gel).

- حالة وسط النقل غاز أو فراغ : يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداما 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 وغالبا ما تكون إعداد الركيزة خطوة مهمة جدا لترسب طبقة رقيقة للحصول على التصاق جيد وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض<sup>[3]</sup>.

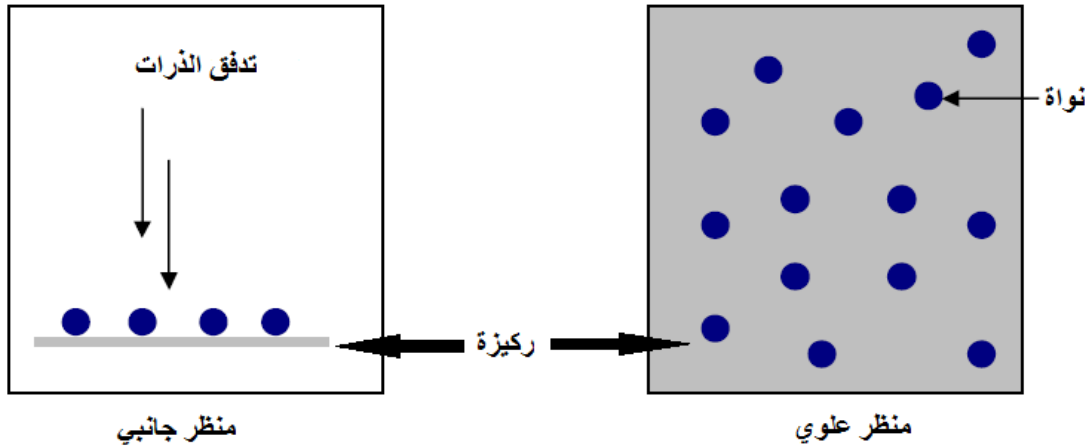
### 3.1.II. آلية نمو الطبقات الرقيقة :

مختلف طرق الترسيب المستخدمة تمر على ثلاث مراحل أساسية :

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

### 4.1.II. مراحل نمو الطبقات الرقيقة :

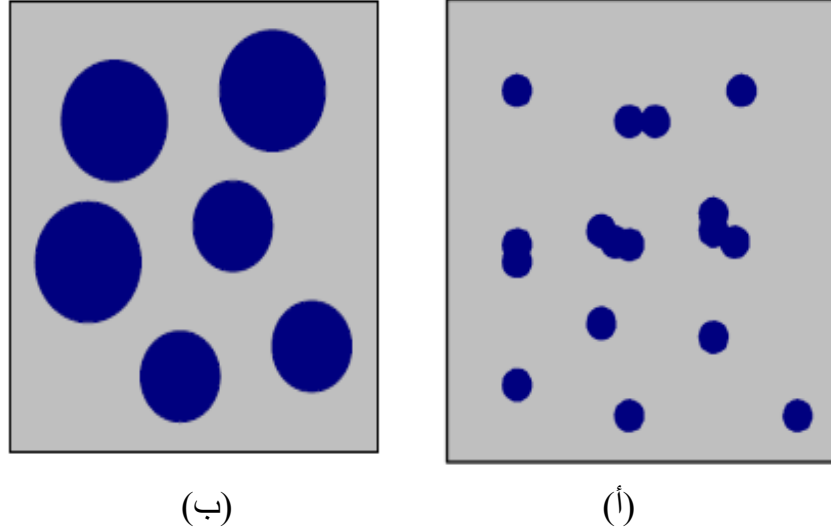
\* مرحلة التنوي (La nucléation) : هذه الظاهرة ترافق تحول حالة المادة وتتمثل في ظهور نقاط تحول للمادة من خلال تحول البنية الفيزيائية أو الكيميائية في هذه النقاط الأنواع (الذرات أو الأيونات) القادمة إلى الركيزة تتفاعل مع بعضها البعض وتشكل على سطح الركيزة تجمعات تسمى نوى غير مستقرة وتكون نقاط لتجمع الذرات الأخرى لبداية نمو المبقعة<sup>[4]</sup>.



الشكل (1.II) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات لطبقات الرقيقة<sup>[5]</sup>.

### \* مرحلة الالتحام (La coalescence) :

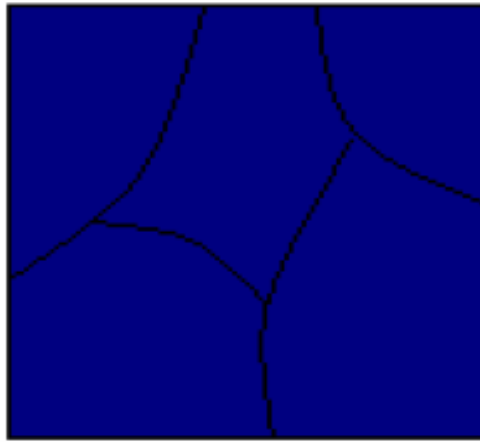
في هذه المرحلة يتم إلتحام المجموعات في ما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة كما هو موضح في الشكل (2.II).



الشكل (2.II) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام حيث (أ) بداية الإلتحام و (ب) الخطوة الاخيرة للإلتحام<sup>[5]</sup>.

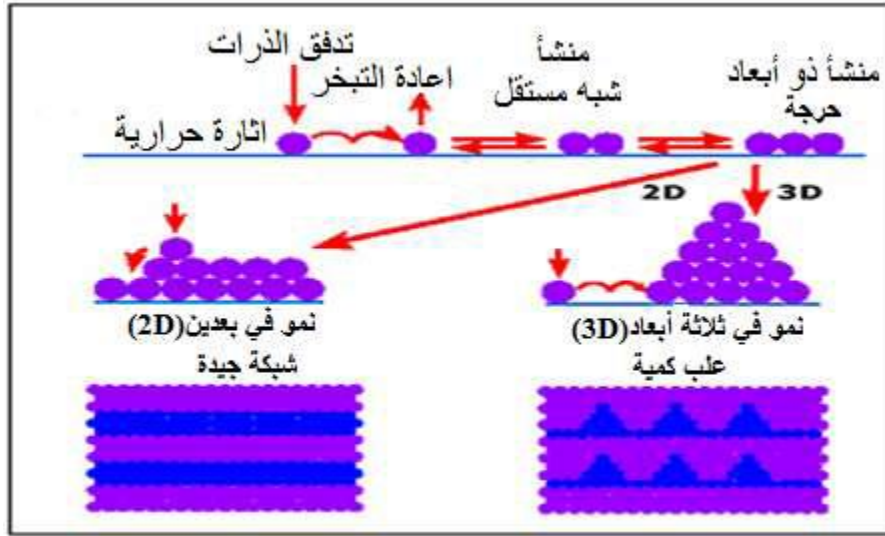
\* مرحلة النمو (La croissance) :

تعتبر المرحلة الاخيرة لتشكيل الطبقات الرقيقة وتعد تكملة لعملية الإلتحام فتتشكل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملاء الفجوات وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة كما موضح في الشكل (3.II).



الشكل (3.II) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة النمو الطبقات الرقيقة<sup>[5]</sup>.

فمن خلال التجربة لوحظت ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي: نمط نمو ثنائي البعد (2D) وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة، ثم نمط نمو ثلاثي البعد (3D) وخلال نمو الطبقات الرقيقة على شكل طبقات وكذلك نمط نمو مختلط وهو مزيج بين النمطين السابقين<sup>[5]</sup>، كما أن الشكل التالي يوضح ذلك (4.II).



الشكل (4.II) : رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو لطبقات الرقيقة [6].

## 1.II.5. طرق ترسيب الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة :

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

### 1.5.1.II. الطرق الفيزيائية :

#### 1.1.5.1.II. الترسيب الفيزيائية للأبخرة (PVD) :

تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة له مميزات كثيرة تميزه عن الترسيب الكيميائي، فمراقبة العملية تكون سهلة بالإضافة إلى انها غير ملوثة، وكذلك الافلام تكون اكثر دقة وتتكون هذه التقنية من التبخر، الانتزاع و التفتيت بالليزر [7].

#### أ- التبخير تحت الفراغ :

تعتمد هذه التقنية على تبخير المادة المراد ترسيبها وذلك برفع درجة حرارتها عن طريق التسخين، وكل هذا يحدث داخل غرفة مفرغة من الهواء، فتتكثف المواد المترسيبها على الركيزة التي تتشكل على سطحها طبقة رقيقة من المادة المبخرة [8].

#### ب- الإنتزاع المهبطي :

بعد عملية الترسيب توضع الركيزة في غرفة تحتوي على غار وعادتا ما يكون غاز الأوغون في ضغط منخفض الذي بدوره يعمل على تفريغ شحني فعند التفريغ تتأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالمهبط بطاقة كبيرة حيث أن المهبط يكون من المادة المراد ترسيبها، ويسمى المهبط هنا بالهدف.

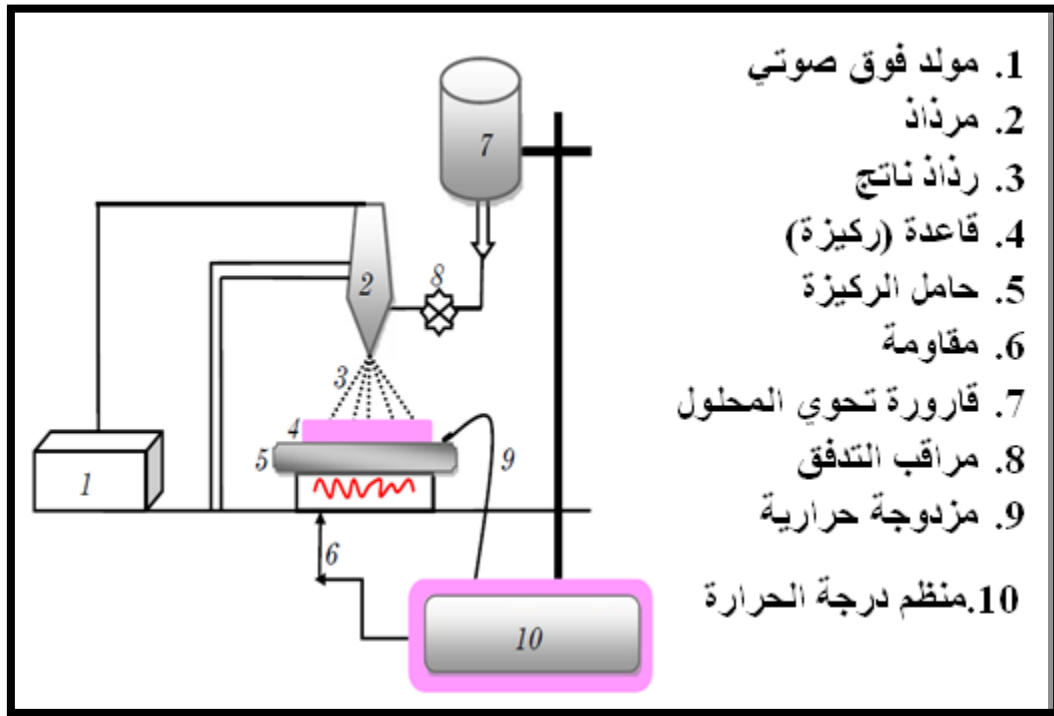
أيونات الغاز المسرعة المصطدمة بالمهبط تقتلع منه الذرات وتترسب على سطح الركيزة ويمكن إدخال غاز ثاني مع الأروغون لتتفاعل مع الذرات المقنتعة كيميائيا لتشكل معها مركبات مرغوبة وتترسب على الركيزة [9].

ت- الإقتلاع بالليزر :

تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير مقارنة مع الحزمة حيث أن الهدف يكون مصنوع من المادة المراد ترسيبها، فترسل عموديا وتكون ذات استطاعة كبيرة لإخراج كمية من مادة الهدف لتشكل سحابة من المادة المقذعة التي ستترسب على الركيزة الساخنة الموضوعة على التوازن مع الهدف<sup>[10]</sup>.

II.1.5.1.2. طريقة الرش بالأموال فوق صوتية :

تعتمد هذه التقنية على رش المحلول المكون من العناصر المتفاعلة على شكل رذاذ باستغلال طاقة الأموال فوق صوتية وذلك بواسطة مولد لموجات فوق صوتية عالية التردد (40 KHZ) حيث يقسم المحلول الابتدائي السائل إلى حبيبات رذاذ صغيرة جدا يصل قطرها إلى (40  $\mu\text{m}$ ) على ركيزة ساخنة بحيث توفر درجة الحرارة الطاقة الكافية لتنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات ويمكن تحقيق هذه التقنية في الهواء (ضغط الجوي) أو في غرفة تحت الفراغ<sup>[3]</sup>.



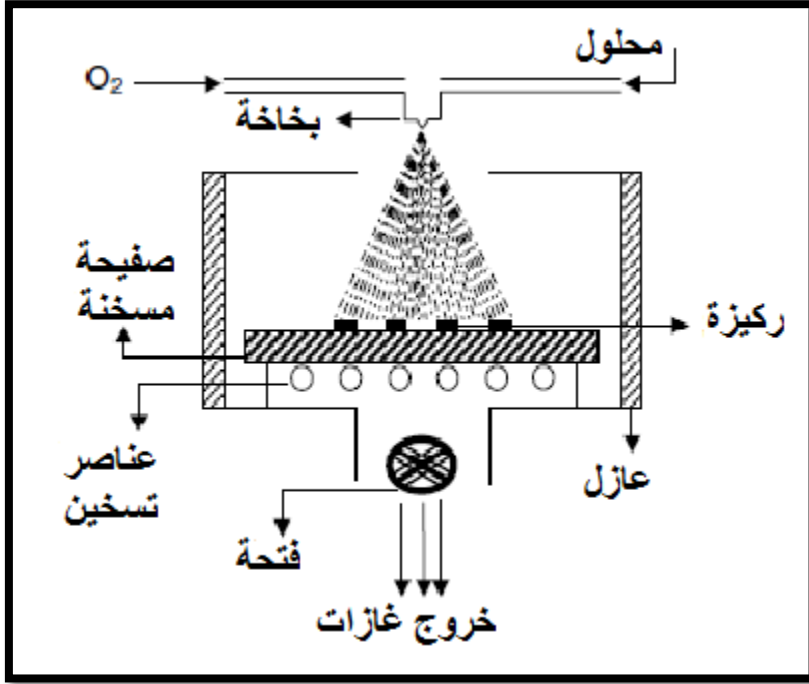
الشكل (5.II) : مخطط لتقنية الرش بالأموال فوق صوتية<sup>[11]</sup>.

II.3.1.5.1.2. طريقة الرش بالانحلال الحراري :

ويطلق عليها رذاذ التحلل مائي وهي تقنية تعتمد على رش محلول يحوي على ذرات المادة الكيميائية التفاعلية بالإستعانة بضغط الغاز (في الحالة التي يكون فيها الغاز خاملا وعند الحاجة لتفاعل المحلول مع غاز معين مثل الأوكسجين نستخدم غاز الأوكسجين للضغط) في شكل رذاذ على سطح مسخن بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة رقيقة صلبة (فيلم) وتستخدم لمعالجة السطوح، وكذلك تستخدم في البحوث لإنتاج الطبقات الرقيقة متفاوتة السمك وتعتبر سهلة وذو تكلفة صغيرة.

وهذه الطريقة تسمح بتكوين فيلم متعدد البلورات أي غير بلوري، ويعتمد كل هذا على الخصائص التالية<sup>[11]</sup> :

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



الشكل (6.II) : مخطط لتقنية الرش بالإنحلال الحراري<sup>[12]</sup>.

## 2.5.1.II. الطرق الكيميائية :

### 1.2.5.1.II. الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) :

في هذه الطريقة يتم تشكيل ترسيب على الركيزة ناتج عن التفاعلات الكيميائية للغازات مع سطح الركيزة لتكوين طبقة رقيقة صلبة على الركيزة المسخنة تحت درجة حرارة أكبر من  $500^{\circ}\text{C}$  لتوفر طاقة التنشيط اللازمة لبدأ التفاعل الكيميائي، وكذلك إن هذا الترسيب يتعلق بدرجة الحرارة و طبيعة الركيزة، وتركيب الكيميائي لمواد الانطلاق، تدفق الغاز والضغط الكلي، تستعمل هذه الطريقة في عدة مجالات أغلبها صناعة أشباه النواقل<sup>[13]</sup>.

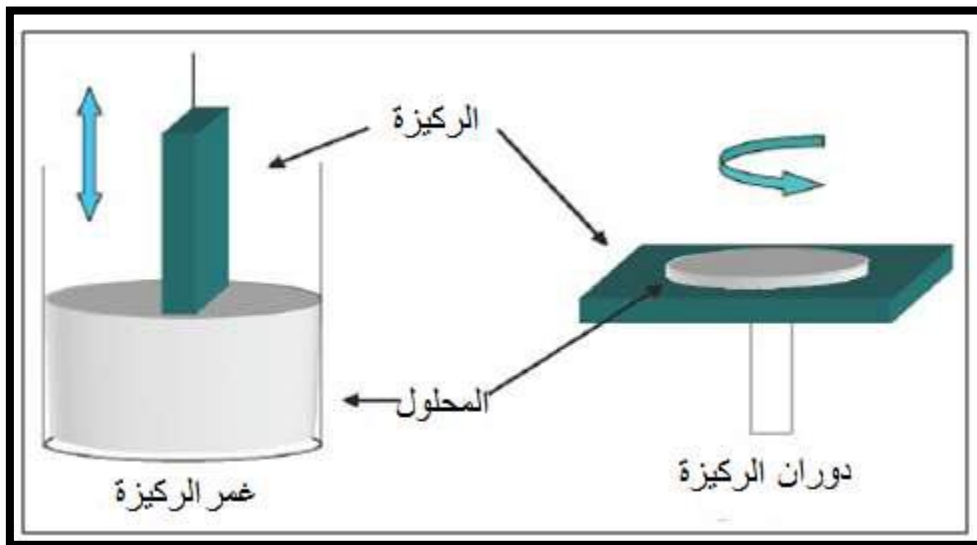
ولا بدأ من درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل، في حين الاحتياجات الصناعية تتطلب درجة حرارة منخفضة، لهذا في هذه الطريقة نحتاج إلى عوامل لتخفيض من درجة الحرارة نذكر منها :

- الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما : هنا تستخدم البلازما لضمان التنشيط التفاعل الكيميائي، وهذا يسمح بترسيب في درجة حرارة منخفضة (أقل من  $300^{\circ}\text{C}$ ) وبهذا تنقص العيوب البلورية بسبب التبريد، لكن لهذه الطريقة عيوب منها إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة بالتالي الحصول على طبقة رقيقة غير متجانسة على طول الركيزة<sup>[14]</sup>.

- الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض: في هذه الحالة يكون التفاعل الكيميائي تحت ضغط منخفض  $(10^3-10) \text{ Pa}$  [16,15].
  - الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي : في هذه الحالة ترسيب الطبقات يكون تحت ضغط أقل من  $10 \text{ Pa}$  [15].  
وتتميز هذه التقنية بعدة ميزات نذكر منها :
    - \* التمكن من بلورة الطبقات دون اللجوء إلى عملية التآين.
    - \* التحكم في تكوين الطبقات الرقيقة خلال الترسيب.
    - \* تكوين طبقات الرقيقة ذات سمك وتركيب متجانس بالإضافة إلى تماسك جيد.
- إلا أن هذه التقنية لها سلبيات كذلك من بينها :
- \* تكوين طبقات رقيقة ملوثة بفعل بقايا المستحضر الغازية.
  - \* درجة حرارة عالية جدا في أغلب الأحيان [17].

### 2.2.5.1.II. تقنية محلول هلام – سائل (Sol-Gel) :

عرفت هذه التقنية منذ أزيد من 150 سنة سابقة من قبل العالم Ebelmen [17]، وتم تطويرها خلال العقود الثلاثة الأخيرة، انطلاقا من محلول مكون من متفاعلات مذابة في كحول في أغلب الأحيان، ويمكننا هنا استخدام أسلوبين لتشكيل الطبقات الرقيقة : إما عن طريق الغمر (غمر الركيزة) أو عن طريق طرد الركيزة (دوران الركيزة)، تعتمد الأولى على غمر الركيزة في محلول حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها، يتأثر سمكها بالسرعة العمودية لغمر الركيزة، بينما في الطريقة الثانية يتم تشكل الطبقة الرقيقة عند دوران الركيزة حيث يترسب المحلول، كما يمكننا التحكم في سمك الطبقة الرقيقة من خلال التحكم في سرعة الدوران، تبخر المذيب يكون سريع جدا والخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها بحيث تتم المعالجة الحرارية لطبقة لضمان الإزالة الكاملة للمذيب [8].



الشكل (7.II) : مخطط لتقنية الترسيب بواسطة الغمر والدوران الركيزة [14].

ولهذه التقنية مزايا وهي :

- \* درجة الحرارة لتحضير الطبقة الرقيقة منخفضة.
- \* التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة.
- \* نقاء الطبقة الرقيقة المتحصل عليها.

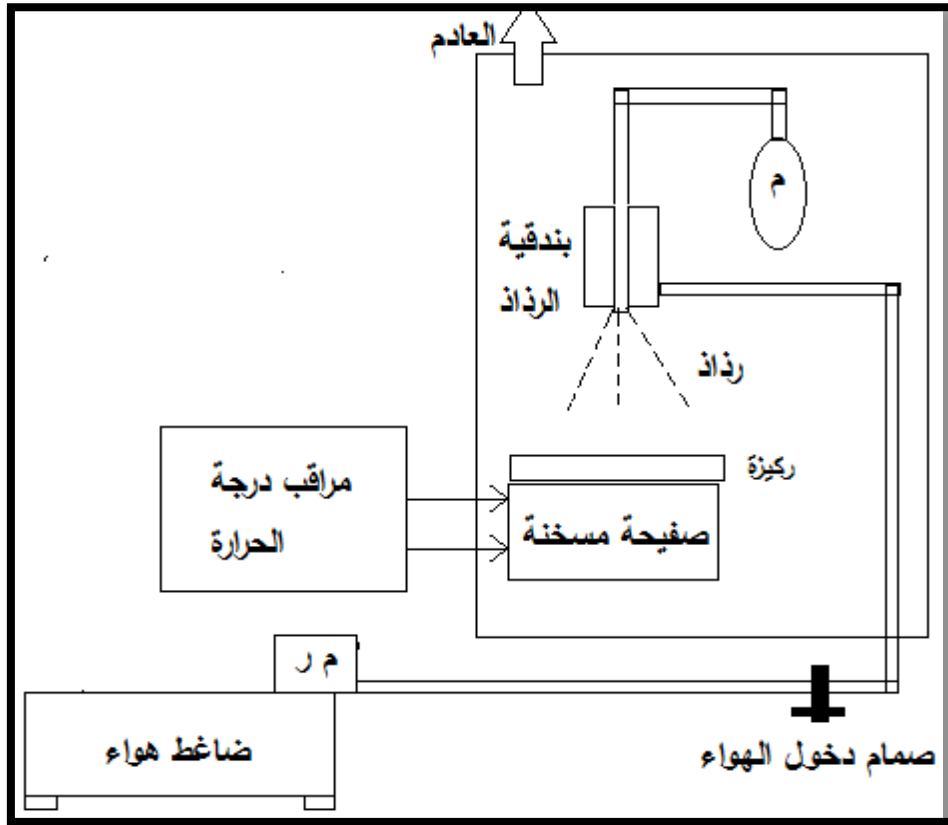
كما لها عيب وهو :

- \* تعد هذه التقنية معقدة كيميائيا نوعا ما<sup>[18]</sup>.

### 3.2.5.1.II. رذاذ الانحلال الحراري :

وهي تقنية تعتمد على الرش بالمحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد ترسيبها بالاستعانة بضغط الهواء على شكل رذاذ على سطح ركيزة ساخنة، فتتفاعل المواد الكيميائية لتشكل طبقة رقيقة صلبة، وتستخدم هذه الطريقة لمعالجة السطوح، كما تستخدم في البحوث من أجل تحضير طبقات رقيقة متفاوتة السمك، وتعتبر بسيطة وغير مكلفة.

وكذلك تستخدم لإنتاج طبقة رقيقة مكثفة، طبقات مسامية، ومن أجل إنتاج طبقات متعددة أي فوق بعضها البعض، حيث استخدمت هذه التقنية من أجل بعض الصناعات الزجاجية، و إنتاج البطاريات الشمسية<sup>[17]</sup>.



الشكل (8.II) : مخطط لجهاز رذاذ بالانحلال الحراري<sup>[19]</sup>.

الطبقة المتحصل عليها بهذه التقنية يمكن أن تكون عشوائية البنية، أو متعددة البلورات أو أحادية البلورة وذلك لعدة خصائص وهي :

- \* درجة الحرارة المستعملة أثناء التجربة.
- \* الضغط، تدفق وتركيب المزيج المستخدم.
- \* الركيزة : نوعيتها الكيميائية، المعالجة التي خضعت لها قبل عملية الترسيب لها أثر كبير على تطور عملية الترسيب<sup>[20]</sup>.

## 2.II. معايير إختيار تقنية الترسيب المناسبة :

في الآونة الأخيرة اعتمدت الدراسة بشكل واسع على استخدام التقنيات المختلفة لترسيب أغشية الأكاسيد الناقلة الشفاف (TCO) فآلية النمو والتطور تلعب دورا كبيرا في التأثير على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة، وذلك لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين لا يقدم نفس النتائج وعادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية، وكل هذا يعود في الحقيقة إلى كون الخصائص الكهربائية والضوئية لهذه الأغشية الرقيقة يعتمد بشكل كبير على البنية والتشكل وكذلك طبيعة الشوائب الموجودة، وهو ما يعني أنه يجب إجراء دراسة شاملة ومفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية وتقنيات الترسيب المختلفة فتتواجد العديد من التقنيات التي تساهم في نمو الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة<sup>[21]</sup>.

انطلاقا من معايير ترسيب مختلفة والخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة تم تقديم مقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب كما هو مبين في الجدول (1.II).

الجدول (1.II) : مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة<sup>[22]</sup>.

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

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

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

#### 1.3.II. طرق تحديد الخصائص البنيوية :

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

##### 1.1.3.II. إنعراج الأشعة السينية :

تقنية انعراج الأشعة السينية تستخدم 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 و للوصول إلى كل هذه المعلومات يجب الاستعانة بمنحنيات الانعراج الناتجة<sup>[3]</sup>.

#### 2.1.3.II. مبدأ عمل تقنية إنعراج الأشعة السينية :

عند توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة (العينة) حيث تعمل هذه الأخيرة على انعكاس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها الذرية، بحيث يعتمد مبدأ قياس حيود الأشعة السينية على علاقة براغ.

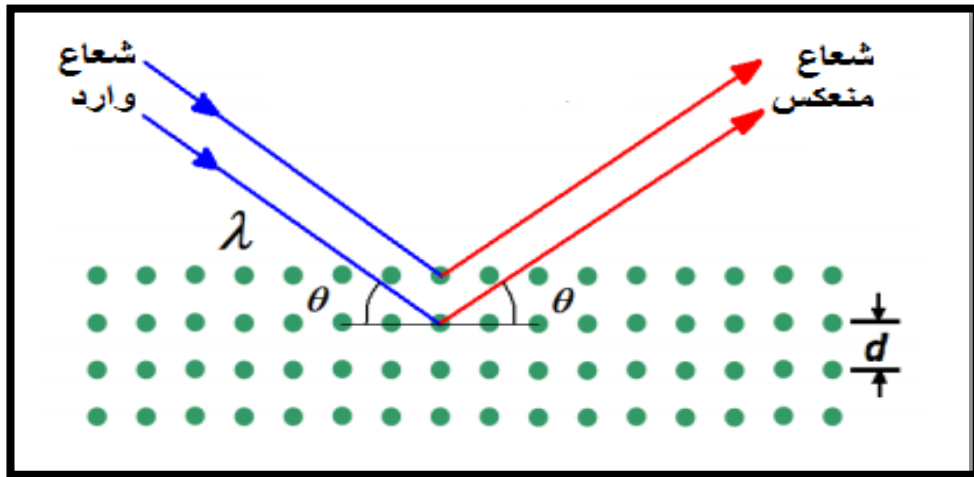
فمن خلال هذا القانون وجد براغ أنه يمكن تبيان موضع الحزمة المنعرجة للأشعة السينية على البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض ان الأشعة تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة، ويمكن تلخيص ذلك من خلال علاقة براغ المعطاة من الشكل التالي<sup>[22]</sup>.

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

$\lambda$  : الطول الموجي للأشعة السينية.

$\theta$  : زاوية إنعراج الأشعة السينية.

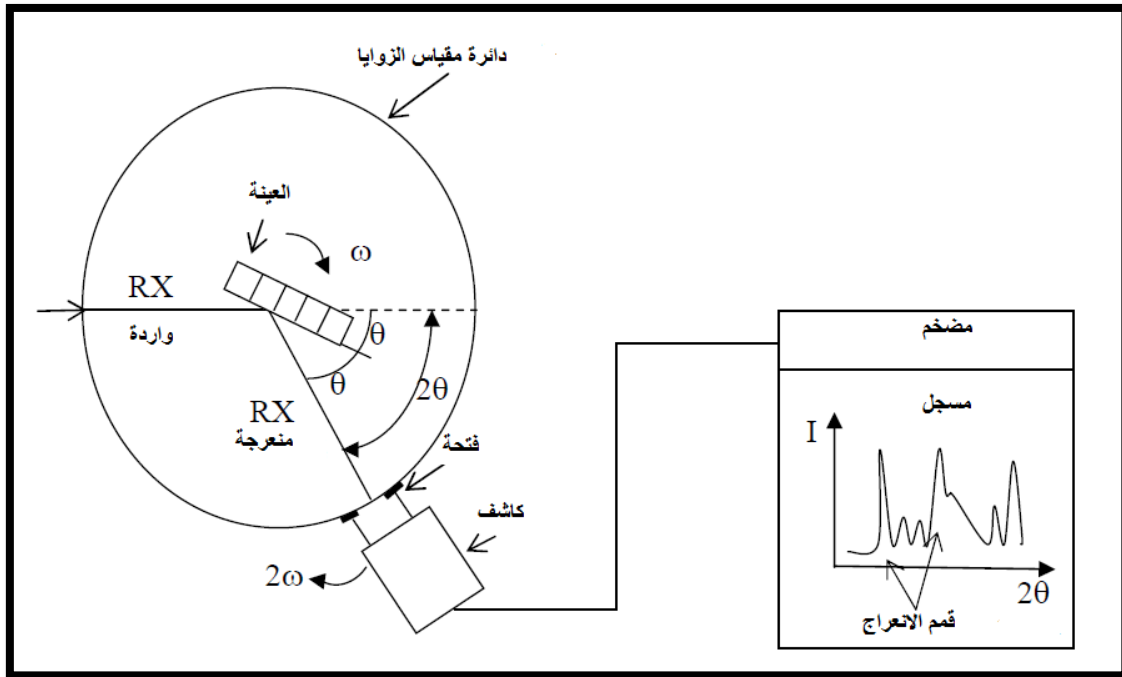
$d_{hkl}$  : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.



الشكل (9.II) : مخطط يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة من المستويات حسب شرط براغ<sup>[23]</sup>.

### 3.1.3.II. جهاز الانعراج :

يمكن جهاز الانعراج الموضح في الشكل (10.II) من تسجيل شدة انعراج الأشعة السينية بدلالة  $2\theta$  التي تمثل سقوط حزمة من الأشعة، حيث تسمح مخططات هذه بدراسة عدد كبير من المعلومات حول الخصائص البنيوية و المهجرية للعينة منها، بنية البلورات، حجم البلورات... إلخ كما تتيح لنا المواضع الزاوية لخطوط الانعراج بتحديد ثوابت الشبكة البلورية، بالتالي دراسة مواضع هذه الخطوط تسمح بتعقب تغيرات ثوابت هذه الشبكة للعينة، كما يمكن حساب المسافة الشبكية من مواضع الزاوية لخطوط الانعراج.



الشكل (10.II) : مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية<sup>[24]</sup>.

كما و تتم دراسة انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) النقي و المطعم بالنحاس (Cu) باستخدام نظام Bruker D8 ( $\lambda=0.154 \text{ nm} / \text{CuK}\alpha$ ) وفق الزاوية  $2\theta$  محصورة في المجال ( $20^\circ - 70^\circ$ ).



الشكل (11.II) : جهاز انعراج الأشعة السينية [11].

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

تتم دراسة الخصائص الكهربائية للأكسيد القصدير عن طريقة تقنية المسابر الأربعة وذلك لتحديد المقاومة و الناقلية النوعية للعينة، في حين يتم معرفة نوعية النصف الناقل للعينة من خلال فعل هول.

#### 1.2.3.II. تقنية المسابر الأربعة :

تهدف هذه التقنية لمعرفة المقاومة السطحية  $R_{sh}$  للطبقة الرقيقة و من ثم نحدد ناقليتها، حيث يتكون الجهاز المعتمد في هذه التقنية على أربعة مسابر متصلة بالعينة متباعدة بشكل متساوي، يوفر مصدر تيار  $I$  يمر عبر مسابر الأطراف للعينة و يقاس الجهد  $V$  في المسبارين الداخليين كما يوضح في الشكل القادم لما تكون المسافة  $a$  بين المسابر أكبر بكثير من سمك الشريحة  $d$  يمكن إعتبار أبعاد الأطراف لانهائية و نعتبر العينة نموذج ثنائي البعد، و من ثم يمكن تحديد قيمة المقاومة بالعلاقة التالية [3] :

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

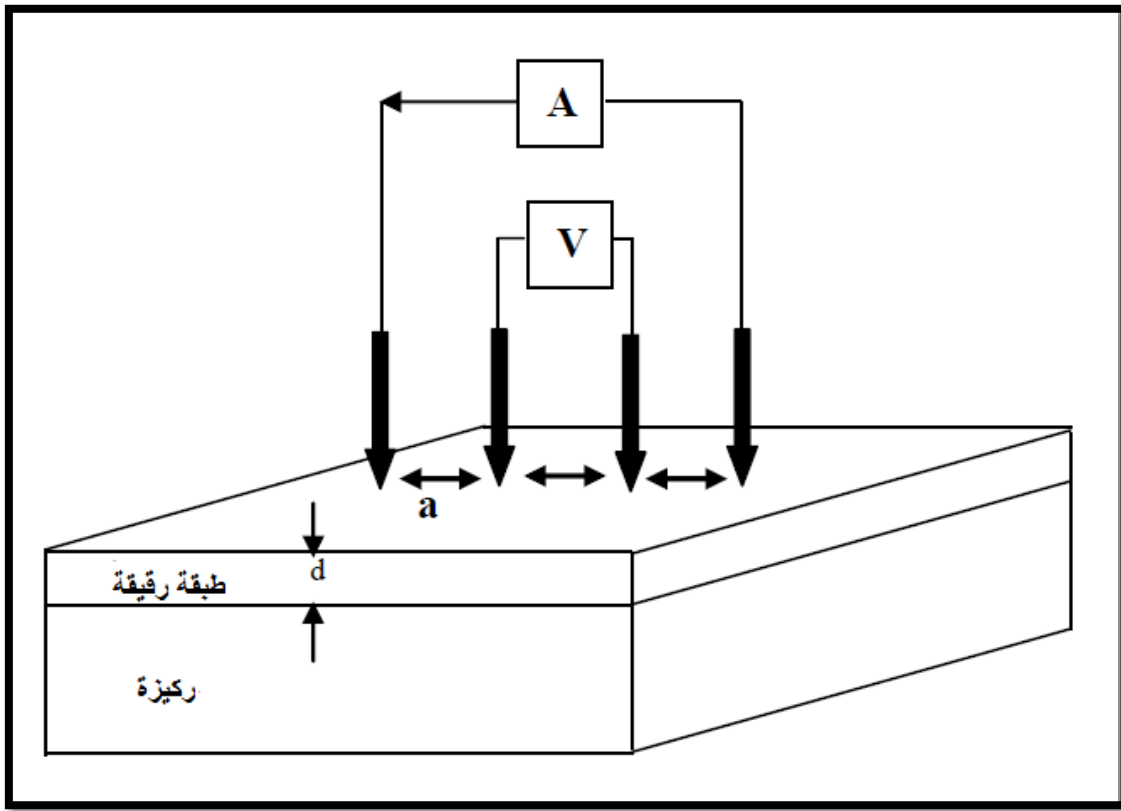
حيث :

$\rho$  : تمثل مقاومة الطبقة الرقيقة.

النسبة  $\frac{\rho}{d}$  خاصة للطبقة الرقيقة و رمزها  $R_{sh}$ ، و  $R_{sh}$  مضروب في معامل التناسب  $K$  هو النسبة بين الجهد  $V$  و التيار  $I$ .

في الشريحة انتشار خطوط الحقل يكون إسطوانى، وبالتالي يكتب المعامل  $K$  من الشكل  $\frac{\ln 2}{\pi}$  ووفقا للعلاقة (2. II) ونعوض قيمة  $K$  ونجد :

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



الشكل (12.II) : رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة<sup>[3]</sup>.

### 2.2.3.II. قياسات فعل هول :

تستخدم هذه التقنية من أجل تحديد الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة، من أنصاف النواقل هذه التقنية تمكننا من معرفة نوع نصف الناقل، المقاومة الكهربائية، الحركية وتركيز حاملات الشحنة<sup>[6]</sup>.

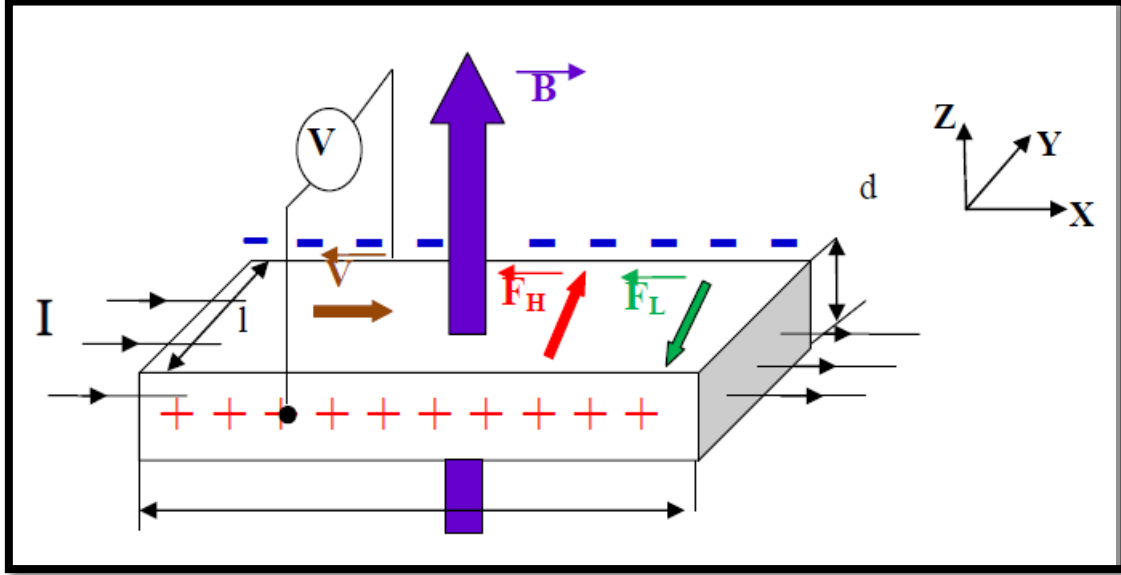
#### • مبدأ عمل فعل هول :

قوة لورانتز هو المبدأ الفيزيائي الذي يعتمد عليه فعل هول<sup>[24]</sup>، كما سنراه في الشكل القادم شريحة نصف ناقل مستطيلة الشكل لها ثلاث محاور  $X$ ،  $Y$ ،  $Z$ ، كما ان التيار الكهربائي موجه وفق المحور  $X$ ، و نطبق

على الشريحة مجل مغناطيسي  $\vec{B}$  في الإتجاه  $Z$ ، هنا حاملات الشحنة تتعرض مغناطسية على المحور  $Y$  تدعى بقوة لورانتز و تكتب كما يلي :

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

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



الشكل (13.II) : رسم توضيحي فعل هول<sup>[6]</sup>.

هذه القوة تسبب تراكم للشحنات المتضادة على الوجوه العمودية، فيصبح الجانب الأيسر للعينة ذو شحنة موجبة بينما يكون الجانب الأيمن للعينة سالب الشحنة، هذا الإختلاف في الشحنات يخلق حقلا كهربائيا يسمى حقل هول، في حين القوة الناتجة تدعى بقوة هول  $\vec{F}_H$  تكافى تأثير قوة لورانتز، يتوقف هذا التراكم للشحنات على الجوانب عندما تتساوى القوتين أي :

$$\vec{F}_H + \vec{F}_L = 0 \quad \text{هذا يعني}$$

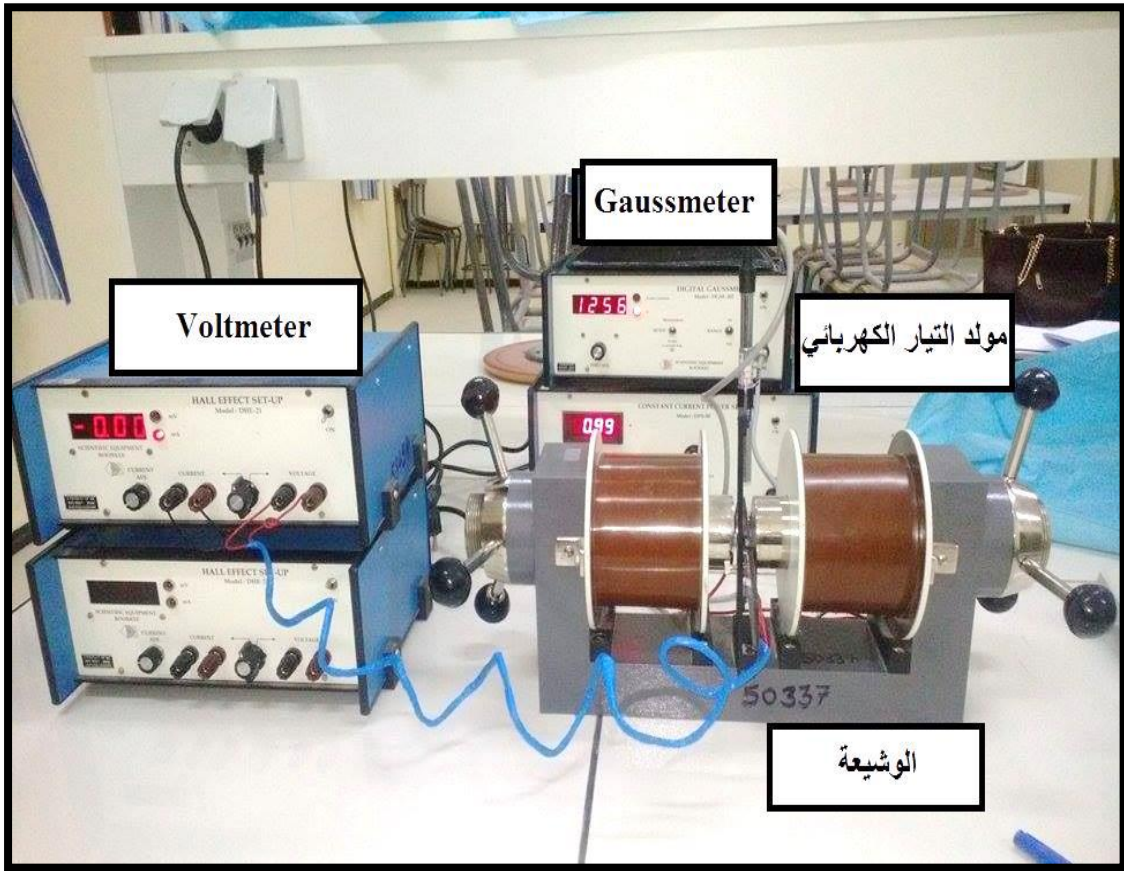
ومن هنا يمكن كتابة جهد هول :

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

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

ومن خلال هذا المعامل يمكننا أن نحسب تركيز حاملات الشحنة كما هو مبين في العلاقة التالية<sup>[6]</sup> :

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



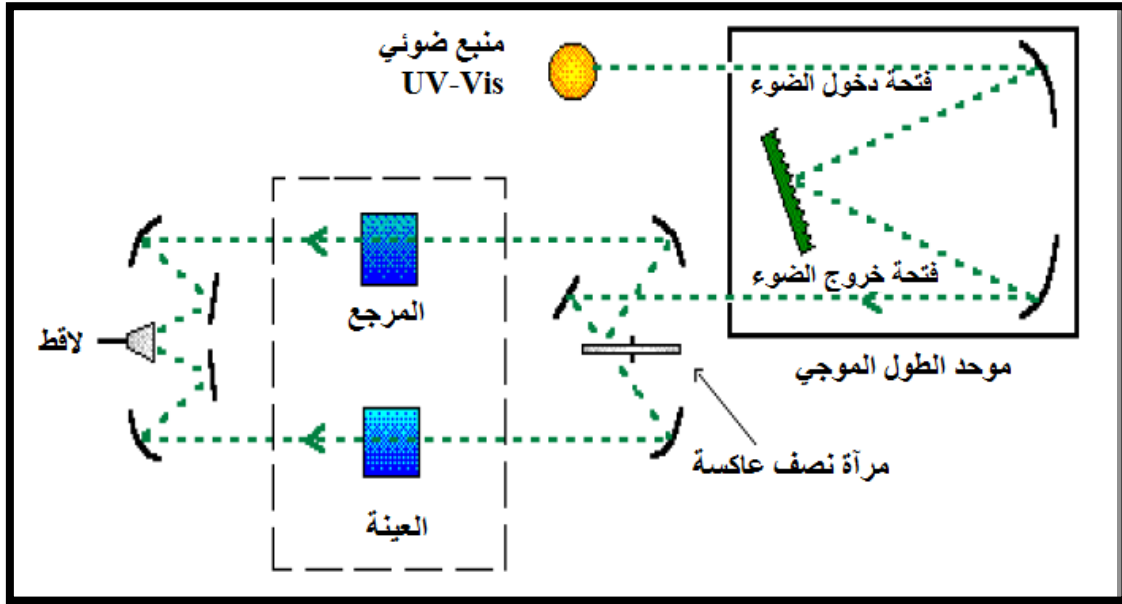
الشكل (14.II) : التركيب التجريبي من أجل قياس فعل هول.

### 3.3.II. طرق تحديد الخصائص الضوئية :

#### 1.3.3.II. التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية-المرئية :

يقسم المجال الضوئي إلى عدة مجالات منها فوق البنفسجية و المرئية، تحت الحمراء... وفي هذه التقنية سوف نقوم بقياس الطيف الضوئي في المجال الأشعة فوق بنفسجية وفي المجال المرئي [13] :

الشكل المقبل يوضح مبدأ عمل هذه التقنية حيث يعتمد على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها جزء من هذا الشعاع يمتص أو ينفذ من هذه العينة، عندما يمتص الضوء من قبل المادة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للذرات أو الأيونات أو الجزيئات، عند إمتصاص الطاقة تنتقل الإلكترونات إلى مدارات أعلى منها و كل هذه الإنتقالات تحدث في المجال الأشعة فوق بنفسجي المرئية [25] :



الشكل (15.11) : رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة<sup>[25]</sup>.

تمر حزمة الضوء من خلال موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي، حيث توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة إلى حزمتين الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه المادة المراد دراستها)، والأخرى تمر عبر مرجع من الزجاج، ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها<sup>[25]</sup>.

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



الشكل (16.11) : جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).

### 2.3.3.II. تحديد معامل الإمتصاص :

من خلال طيف النفاذية يمكننا حساب معامل الإمتصاص ( $\alpha$ ) وكذلك معامل الإخماد (K) لشرائح أكسيد القصدير نستخدم هنا علاقة Beer<sup>[26]</sup> :

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

في حالة ما أخذنا معامل النفاذية T(%) و من هنا نقول أن معامل الامتصاص يصبح :

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

أما معامل الإخماد يكون كالتالي :

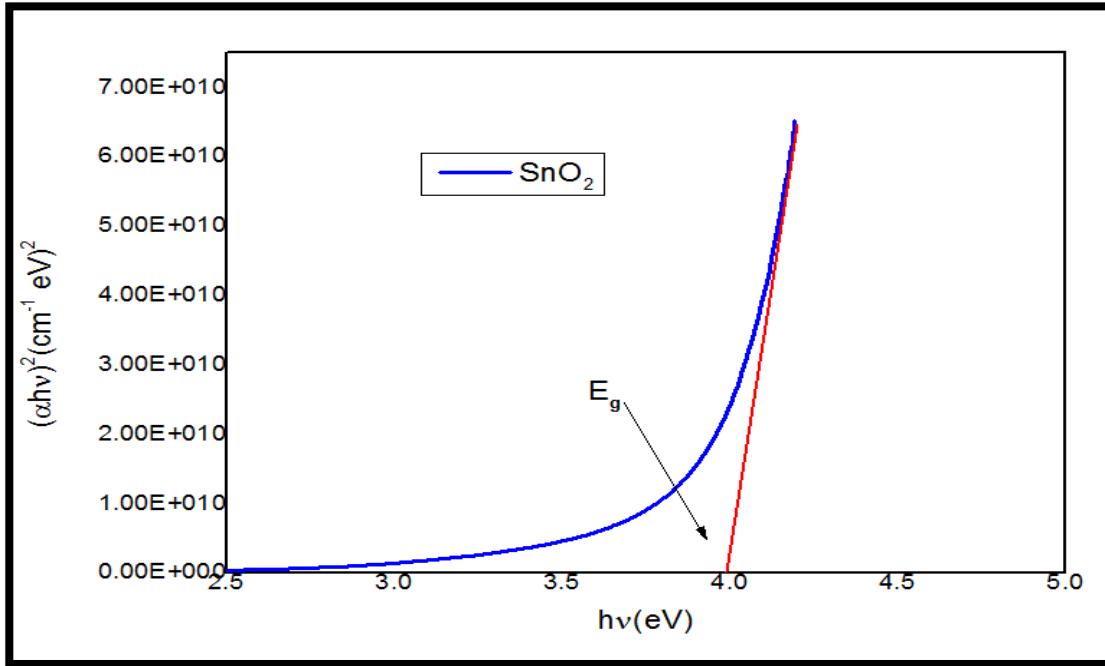
$$K = (\alpha \cdot \lambda) / 4\pi \quad (9.II)$$

هذه العلاقات ناتجة عن باهمال تفاعلات الضوء (انعكاس) عن الوجوه : الهواء والركيزة، الهواء و الطبقة، وكذلك الطبقة و الركيزة<sup>[26]</sup>.

وهذا يدل على ان عند تحديد السمك d يمكن تحديد قيمة معامل الامتصاص عند كل قيمة للنفاذية.

### 3.3.3.II. تحديد عرض فاصل الطاقى :

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



الشكل (17.II) : منحنى تغيرات  $(h\nu\alpha)^2$  بدلالة طاقة الفوتون ( $h\nu$ ).

من المنحنى مجال الامتصاص العالي يدل على وجود فجوة طاقة مباشرة، الذي يعبر عن  $\alpha$  بدلالة فجوة الطاقة  $E_g$  بالعلاقة التالية :

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

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

حيث :

A : ثابت.

$E_g$  يحدد عتبة الامتصاص<sup>[3]</sup>.

## الخلاصة :

لقد تطرقنا في هذا الفصل إلى معرفة الطبقات الرقيقة و آليات تشكلها و نموها، كما عرفنا أهم الطرق والتقنيات الفيزيائية و الكيميائية لترسيب الطبقات الرقيقة، ومميزات كل تقنية و أهميتها، كما سلطنا الضوء على طرق المعاينة للأغشية الرقيقة المحضرة من الأشعة السينية و الأشعة فوق بنفسجية المرئية و تقنية المسابر الأربعة التي من خلالها نتعرف على الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية على الترتيب، بالإضافة إلى عدة تقنيات أخرى التي تقدم لنا مجموعة من المعلومات.

## مراجع الفصل الثاني:

- [1] A.MOUSTAGHFIR, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc", UNIVERSITE BLAISE PASCAL, pp(19), novembre 2004.
- [2] Habiba Benamra, "L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique", Mémoire de magister, Université Mohamed Khider – Biskra, pp (3), 2013.
- [3] A . HAFDALLAH, "Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultr-asonique", Mémoire de magister, université de Constantine, pp (9-12), 2007.
- [4] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Mémoire de magister, Universitaire d'EL- Oued, pp (43-46), 2013.
- [5] O. Daranfad," Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", Mémoire de magister, université de Constantine, pp (28), 2010.
- [6] ABED SIHEM, "Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse", Mémoire de magister, université de Constantine, pp (41) 2003.
- [7] G. abd elouahab,"Etudes et élaboration des Couches Minces ZnO dopée en aluminium par spray ultasonique, Memoire de Magister, université de Constantine, pp (16), 2010.
- [8] F.Ynineb, "Contribution à l'élaboration des couches minces d'oxydes transparents conducteurs(TCO)", Mémoire de Magistère, université de Constantine pp (33-35), 2010.
- [9] S. BENRAMACHE,"Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium", Mémoire de Magistère, Université Mohamed Khider – Biskra, (2012).
- [10] O. DARANFAD," Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de Magistère, université de Constantine, pp (16), 2010.

- [11] S. MENAKH, " Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO", Mémoire de magister, université de Constantine, (2010).
- [12] 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', Physica B, vol 405, 2010.
- [13] Sarah MENAKH, "Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO", Mémoire de magister, université de Constantine, pp (6), 2010.
- [14] Othmane Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique", Mémoire de magister, Université Mohamed kheider-Biskra, pp (9-10), 2010.
- [15] L. B. Freund, S. Suresh. Thin Film Materials : Stress, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, pp (6), 2003.
- [16] L. Bornstein. "Semi-conducteur quantum structures". Subvolume C, optical properties part3 Vol 34. Springer.
- [17] Fatima BENSMAIN, "Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau", Mémoire de Master 2, Universitaire d'EL-Oued, pp (36-37), 2015.
- [18] H. Benelmadjat, "Elaboration et Caractérisation de Matériaux Cristallins ou Amorphes Pures et Dopés", thèse de doctorat, université de Constantine, pp (27), 2011.
- [19] D. Paul Joseph, P. Renugambal, M. Saravanan, Philip Raja, C. Venkateswaran, "Effect of Li doping on the structural, optical and electrical properties of spray deposited SnO<sub>2</sub> thin films" , Thin Solid Films , vol 517 , 2009.
- [20] Fayssal Yineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [21] T. Maruyama, and T. Kanagawa, "Electrochromic Properties of Niobium Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", Journal of the Electrochemical Society, vol 141, no. 10, 1994.

[22] Pooja Dhiman, "Synthesis and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor", Department Of Physics, Himachal Pradesh University, vol 171005, 2012.

[23] Salah YAHIAOUI , "L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés descouches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire pour obtenir le diplôme de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra , pp (21-25), 2014.

[24] S. CHELOUCHE, "Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS", Mémoire de Magistère, Université Ferhat Abbas de Sétif , pp (45), 2012.

[25] 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 , pp (33), 2011.

[26] S. HARIECH, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Thèse de magister, université Constantine, pp (65) , 2009.

# الفصل الثالث

العمل التجريبي و تحليل

النتائج

يهدف هذا الفصل إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول نظام الرش بالانحلال الحراري المتبع في العمل التجريبي لترسيب أغشية رقيقة من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعم بالنحاس (Cu) بنسب مختلفة، كما يمكن التطرق إلى وصف التجربة وأهم المراحل والتفاصيل التي تمر بها العملية حتى الحصول على أغشية رقيقة، إضافة إلى التعرف على الخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) النقي وكذلك المطعم بنسب مختلفة من النحاس اعتماداً على عدة تقنيات تستعمل لهذا الغرض ومن أهم التقنيات والتجهيزات التي استعملت :

- انعراج الأشعة السينية (XRD).
- الأشعة فوق بنفسجية مرئية (UV-Vis).
- النقاط الأربعة (Four-point probe).

### 1.III. ترسيب أغشية بتقنية الرش بالانحلال الحراري :

يتم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعم بالنحاس (Cu) على ركائز زجاجية باستخدام منظومة الرش بالانحلال الحراري، نستخدم كلوريد القصدير ( $\text{SnCl}_2 : 2\text{H}_2\text{O}$ ) كمصدر للقصدير، كلوريد النحاس ( $\text{CuCl}_2$ ) كمصدر للنحاس (Cu) وتعتمد هذه الطريقة في الرش على عدة عوامل منها :

- أنواع المواد الأولية.
- نوع الركيزة الزجاجية.
- معدل الترسيب.

إن الطريقة المتبعة لتشكيل الأغشية الرقيقة هي ارتباط شوارد القصدير ( $\text{Sn}^{+4}$ ) و شوارد الحديد ( $\text{Cu}^{+3}$ ) مع شوارد الأوكسجين الموجودة في الهواء يليه التوضع على سطح الركيزة الزجاجية و الذي يعتمد على درجة حرارة الركيزة الزجاجية وهكذا تترسب الأغشية.

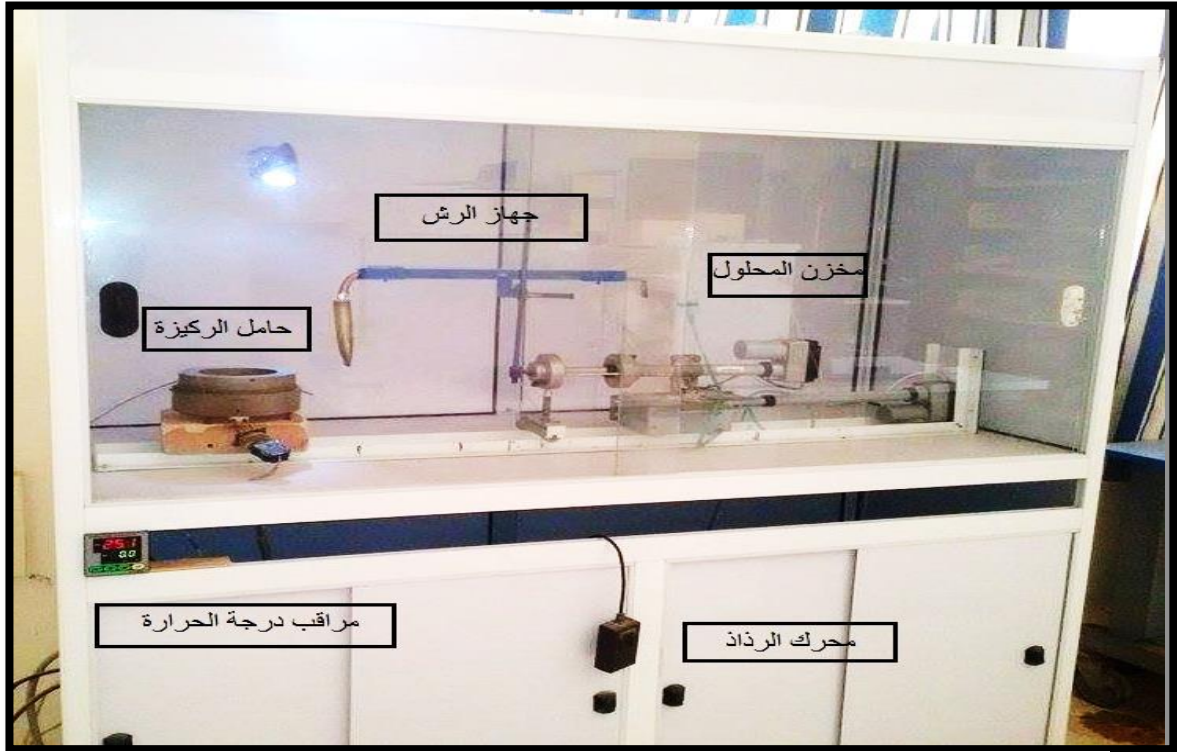
#### 1.1.III. التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري :

للحصول على أغشية رقيقة مرسبة لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعم بالنحاس (Cu) تم إنجازه في المخبر (VTRS) بجامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي- كما هو موضح من خلال الشكل التالي :

وظيفة العناصر الرئيسية للتركيب التجريبي :

- حامل الركيزة : يحمل الركيزة و يعطي درجة حرارة تنشيط التفاعل الكيميائي ويسخن عن طريق فعل 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 المعتادة على الركيزة.

- **غرفة الترسيب (غرفة التفاعل) :** وفيها يكون المسخن (حامل الركيزة) والبخاخة ويعمل على حماية التفاعل أثناء الترسيب بالإضافة إلى حماية المخبري من خلال إخراج الأبخرة المتطايرة نحو الخارج.



الشكل (1.III) : التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية الإنحلال الحراري".

### 2.1.III. تحضير الأغشية الرقيقة :

#### 1.2.1.III. الشروط التجريبية لتحضير شريحة (SnO<sub>2</sub>) :

- درجة حرارة الركيزة تثبت في حدود 480 °C.
- حجم المحلول الابتدائي هو 20 ميليلتر.
- تركيز المحلول يكون 0.5 مولاري.
- زمن الترسيب يقدر بـ 4 دقائق.
- في المحلول المستخدم مصدر القصدير (2H<sub>2</sub>O : SnCl<sub>2</sub>).
- مصدر المادة المطعمة هو (2H<sub>2</sub>O : CuCl<sub>2</sub>).

#### 1.2.1.III. تحضير القواعد الزجاجية :

استعملنا قواعد زجاجية من نوع (R217102 Microscopic Glass Slide) و أبعادها

(75×25×1.1mm<sup>3</sup>) و من الجدير بالذكر ضرورة الإنتباه عند تحضير الأغشية الرقيقة على الركائز الزجاجية (Substrates) إلى أهمية تنظيف الركائز والعمل ضمن جو معقم إن أمكن لتجنب تلوث المحلول

وللتخلص من الشوائب، أما درجة الحرارة المثلى للركيزة من أجل ترسيب الأغشية النقية والمطعمة تكون كما ذكرنا سابقا في حدود (480° C) [1].



الشكل (2.III) : الركائز الزجاجية المستخدمة في التجربة.

### 3.2.1.III. تحضير المحلول للعينات المطعمة :

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) وذلك إنطلاقا من محلول كلوريد القصدير، بداية بوزن كتلة من ( $\text{SnCl}_2$ ) قدرها ( $m= 2.2564 \text{ g}$ )، نتحصل عليها إنطلاقا من العلاقة :

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

وذلك لتحضير محلول تركيزه المولاري ( $C_M = 0.5 \text{ mol/l}$ ) وحجمه ( $V = 20 \text{ ml}$ ) يتم تقسيمه من الشكل التالي :

$$V = (8 \text{ ml})\text{H}_2\text{O} + (10 \text{ ml})\text{CH}_3\text{OH} + (2 \text{ ml})\text{HCl} \quad (2.III)$$

بهذه الطريقة نتحصل على محلول شاردي به شوارد ( $\text{Sn}^{+4}$ ).



الشكل (3.III) : مادة كلوريد القصدير ( $2\text{H}_2\text{O} : \text{SnCl}_2$ )

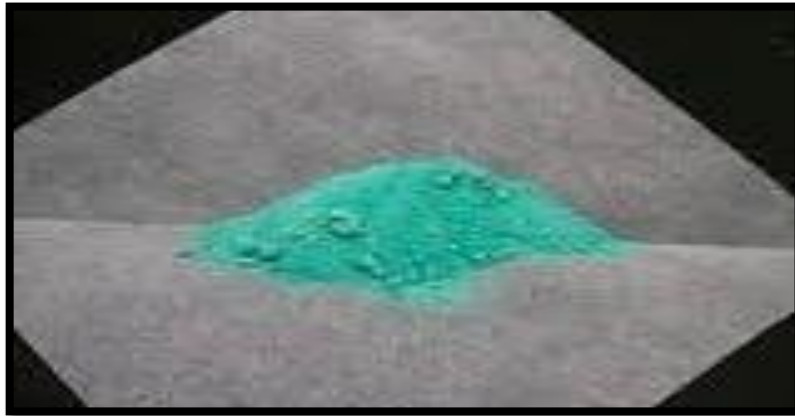
من خلال التركيز المولاري وحجم المحلول الابتدائي يمكننا تحديد الكتلة المستخدمة من القصدير لدينا الكتلة المولية لكلور القصدير : 225.64 غرام/مول.

$$m_{sn} = \frac{M_{sn}}{M_{SnCl_2}} m_{SnCl_2} \quad (3.III)$$

ومنه كتلة القصدير الموجودة في المحلول هي: 1.1871 غرام.

### 2.2.1.III. تحضير المحلول للعينات الغير مطعمة :

يمكن تطعيم هذه الشرائح بعدد كبير من العناصر منها الحديد، الكلور، الفلور و الليثيوم في هذا العمل ستكون مادة التطعيم النحاس (Cu) ويمكن توفيرها من  $\text{CuCl}_2$  الموجودة على مستوى المخبر تكمن اهمية هذه العملية بمعرفة مدى تأثير التطعيم بالنحاس على الخصائص الكهربائية، الضوئية و البنيوية.



الشكل (4.III) : مادة كلوريد النحاس ( $\text{CuCl}_2 : 6\text{H}_2\text{O}$ ).

لتحديد النسب الوزنية اللازمة من النحاس نعتد على العلاقة التالية :

$$\frac{m_{Cu}}{m_{Sn}} = wt \% \quad (4.III)$$

و يتم ايجاد كتلة  $CuCl_2$  اللازمة من خلال العلاقة :

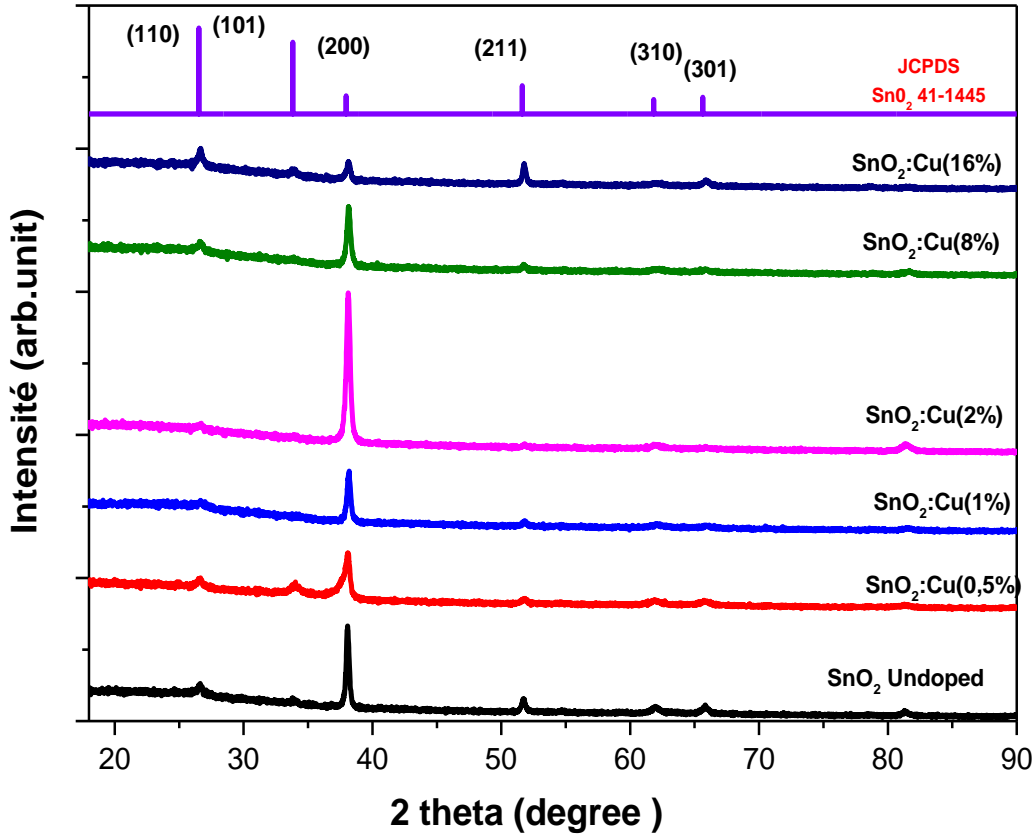
$$\frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = \frac{m_{CuCl_2}}{M_{CuCl_2}} \quad (5.III)$$

## 2.III. خصائص الشرائح المرسبة :

### 1.2.III. الخصائص البنيوية :

#### 1.1.2.III. إنعراج الأشعة السينية ( XRD ) :

تمت معالجة نتائج الاشعة السينية للشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير النقي و المطعم بالنحاس بنسب مختلفة باستخدام برنامج Origin Pro 9.0 لرسم و معالجة المنحنيات و كانت النتائج كما هي مبينة في الشكل ادناه.



الشكل (5.III) : أطيف انعراج الاشعة السينية لأكسيد القصدير ( $SnO_2 : Cu$ )

من خلال مقارنة المنحنيات لأكسيد القصدير النقي و المطعم بالنحاس مخبريا مع الملف المرجعي لأكسيد القصدير (JCPDS  $SnO_2$  41-1445) يمكن القول انهما متطابقت حيث ظهرت اغلب

القمم مما يدل على ان الشرائح المحضرة هي اكسيد القصدير والتفاوت في شدتها يعود لتأثير نسب التطعيم المختلفة وكذلك شروط التجربة (درجة الحرارة، قد القطرات، الرذاذ).

في هذه المنحنيات نلاحظ ظهور عدة قمم وهي (110)، (101)، (200)، (211)، (220)، (310)، (301) مما يدل على ان الشرائح الناتجة متعددة التبلور، القمة (200) ظهرت في جميع الشرائح و بشدد مختلفة حيث بلغة اكبر قيمة لها عند نسبة التطعيم (2%) و كذلك النقية، حيث يعتبر هذا الاتجاه الاتجاه المفضل لنمو البلورات في كل الشرائح، أما القمم الأخرى (110)، (101)، (211)، (220)، (310)، (301) شدته أقل بنسب مختلفة بالنسبة للقمة (200).

بينت القمم الظاهرة في المنحنيات ان اكسيد القصدير المشكل هي بنية الروتيل الرباعي و يتبلور في الزمرة الفضائية P42/mnm (number136).

### III.2.1.2. قد الحبيبات :

قد الحبيبات (الحجم المتوسط للبلورات ) يمكن حسابه عن طريق معادلة Debye-Scherer التي نستطيع كتابتها من الشكل التالي [2]:

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

حيث :

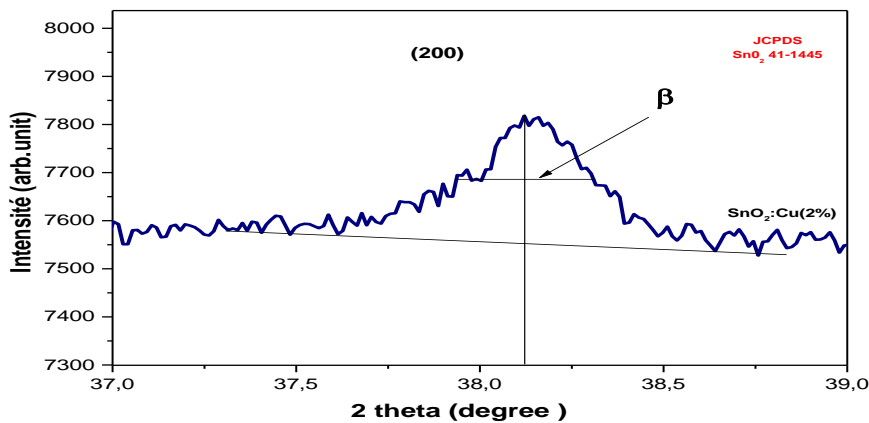
$K$  : عدد ثابت و يساوي 0.9.

$\beta$  : عرض الخط عند نصف الارتفاع و تحسب بالراديان.

$\lambda$  : الطول الموجي للأشعة السينية الواردة على العينة و تساوي (1.5404 Å).

$\theta$  : تمثل الزاوية ذات الشدة الاعظمية.

نحسب قيمة  $D$  للشرائح بالاستعانة بمخططات الانعراج لا يجاد قيمة  $\beta$  و بذلك نقوم بتكبير القمة المفضلة للنمو البلورات (200) الموافقة للزاوية  $2\theta$  لكل شريحة كما هو مبين في الشكل الموالي.



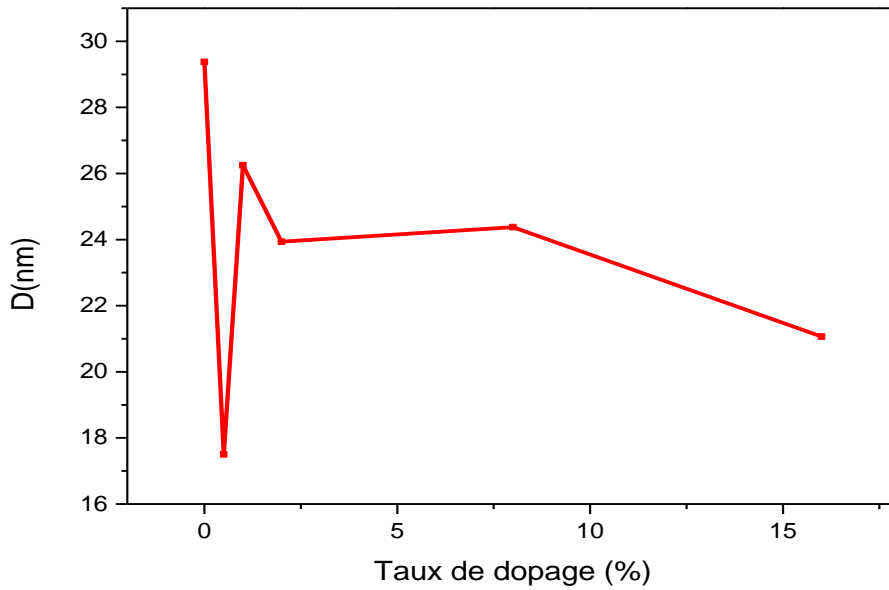
الشكل (6.III) : تحديد قيمة ( $\beta$ ) انطلاقا من انعراج الأشعة

وكانت هذه قيم القد الحبيبي  $D$  في الجدول التالي :

الجدول (1.III) : قيمة قد الحبيبات  $D$  بنسب مختلفة لأكسيد القصدير

SnO <sub>2</sub> : Cu	SnO <sub>2</sub> : Cu	SnO <sub>2</sub> : Cu	SnO <sub>2</sub> : Cu	SnO <sub>2</sub> : Cu	SnO <sub>2</sub> : Cu	Cu(%)
(16%)	(8%)	(2%)	(1%)	(0.5%)	(0%)	
21.06	24.38	23.94	26.25	17.50	29.38	قد الحبيبات $D$ ( nm)

المنحنى التالي يمثل تغيرات القد الحبيبي بدلالة نسب التطعيم.



الشكل (7.III) : تغيرات قد الحبيبات بدلالة نسب التطعيم.

من خلال المنحنى السابق الذي يمثل تغيرات قد الحبيبات للشرائح اكسيد القصدير النقي و المطعم بالنحاس بدلالة نسب التطعيم نلاحظ ان قيمة  $D$  تتراوح بين (29.38-17.50) nm.

### 3.1.2.III. تحديد ثوابت الشبكة البلورية :

يتم حساب كل من ثوابت الشبكة (a) و (c) لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) النقي و المطعم بالنحاس وذلك باستخدام العلاقة التالية :

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

بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها مع بطاقة (JCPDS) لأكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) يلاحظ أن كل ثوابت الشبكة (a) و (c) مقارنة للقيم النظرية (a<sub>0</sub>=4.738 Å) (c<sub>0</sub>=3.187 Å) حيث قيم (a) و (c) تتغير كما يتضح في الجدول (2.III) وهو ما يعني أن للنحاس تأثيرات على التركيب البلوري لأغشية أكسيد

القصدير المطعم بالنحاس (SnO<sub>2</sub> : Cu) وهذا عند استبدال شوارد (Sn<sup>4+</sup>) بشوارد (Cu<sup>2+</sup>) [1]، حيث أن نصف قطر أيون النحاس هو (Cu<sup>2+</sup> = 0.073 nm)، ونصف قطر (Sn<sup>4+</sup> = 0.071 nm).

**الجدول (2.III):** تغيرات قيم ثوابت الشبكة (a) و (b) و (c) بدلالة نسب التطعيم.

a(Å)	b(Å)	c(Å)	ثوابت الشبكة نسب التطعيم(%)
4,7262	4,7262	3,1906	0
4,7262	4,7262	3,1593	0,5
4,7055	4,7055	3,1906	1
4,7262	4,7262	3,1906	2
4,7262	4,7262	3,1906	8
4,7262	4,7262	3,1906	16

**4.1.2.III. حساب الفراغ في الخلية الأساسية لأكسيد القصدير :**

حجم الخلية يمكن حسابه بالعلاقة التالية :

$$V_s = a \cdot b \cdot c \quad (8.III)$$

$$V_s = 4.7262 \times 4.7262 \times 3.1906 \\ = 71.2683 (\text{Å})^3$$

و نحسب حجم الايونات (O<sup>2-</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) بالعلاقة التالية :

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (9.III)$$

$$V_{Cu^{2+}} = \frac{4}{3} \pi (0.73)^3 \\ = 1.6295 (\text{Å})^3$$

$$V_{Sn^{4+}} = \frac{4}{3} \pi (0.71)^3 \\ = 1.4992 (\text{Å})^3$$

$$V_{O^{2-}} = \frac{4}{3}\pi(1.4)^3$$

$$= 11.4940 (\text{Å})^3$$

تحتوي الخلية الاساسية لأكسيد القصدير على اربعة ذرات اكسجين و ذرتي قصدير فيكون حجم الذرات في الخلية هو:

$$V_R = 4V_{O^{2-}} + 2 V_{Sn^{4+}}$$

$$= 48.9744 (\text{Å})^3$$

و منه يمكن حساب الفراغ في الخلية كما يلي:

$$V_v = V_S - V_R$$

$$= 22.2939 (\text{Å})^3$$

و يكون عدد ايونات النحاس N التي يمكن ان تتوضع في الخلية دون حدوث استبدال مع ايونات القصدير هو:

$$N = V_v / V_{Cu^{2+}}$$

$$= 13.68 \text{ cation}$$

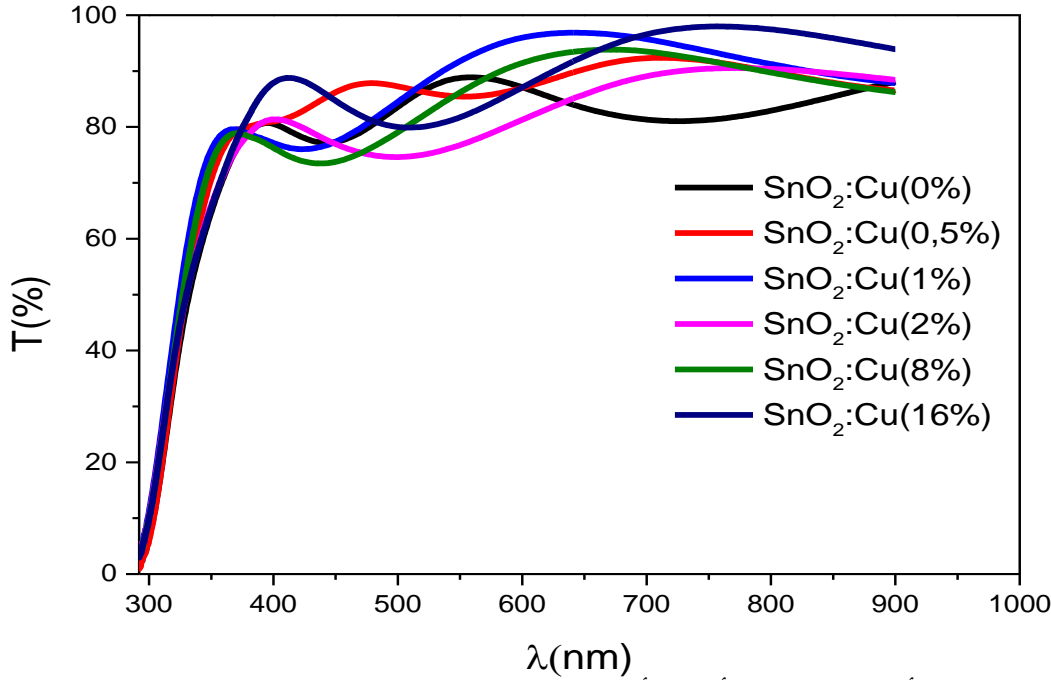
و منه يمكن القول ان الخلية الاساسية لأكسيد القصدير تتسع نظريا الى اكثر من ثلاثة عشر ايون نحاس تتموضع دون استبدال مع القصدير.

### 2.2.III. الخصائص الضوئية :

#### 1.2.2.III. النفاذية ( Transmittance ) :

للتعرف على مدى تأثير التطعيم بالنحاس على النفاذية الضوئية لشرائح أكسيد القصدير ( $SnO_2$ ) الشكل (8.III) الذي يمثل طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي للشريحة النقية و المطعمة بالنحاس (Cu).

من خلال الشكل (8.III) التالي نلاحظ أن جميع منحنيات النفاذية متوسطة في حدود 84%، ونلاحظ أيضا أن المنحنيات تصعد وتنزل بالنسبة لمنحنى طيف أكسيد القصدير النقي أي ان قيمة النفاذية تزداد وتنقص بالنسبة لنفاذية أكسيد القصدير النقي و هذا يدل على وجود إلكترونات حرة و فجوات.



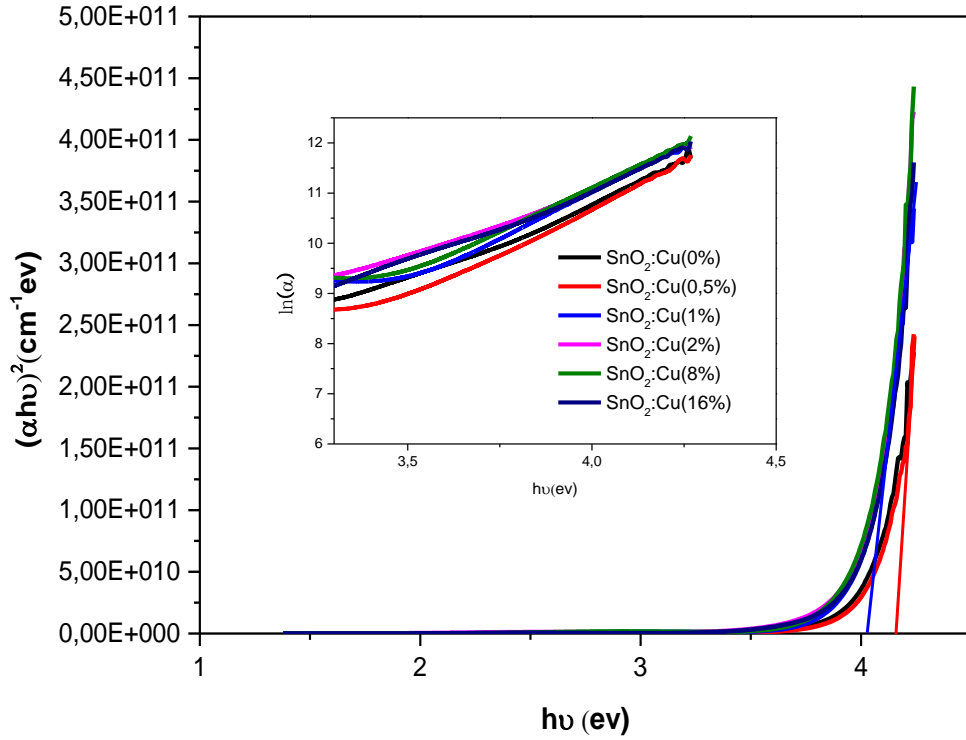
الشكل (8.III) : أطيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالنحاس بنسب مختلفة (SnO<sub>2</sub> : Cu)

الجدول (3.III) : قيمة متوسط النفاذية بنسب مختلفة لأكسيد القصدير.

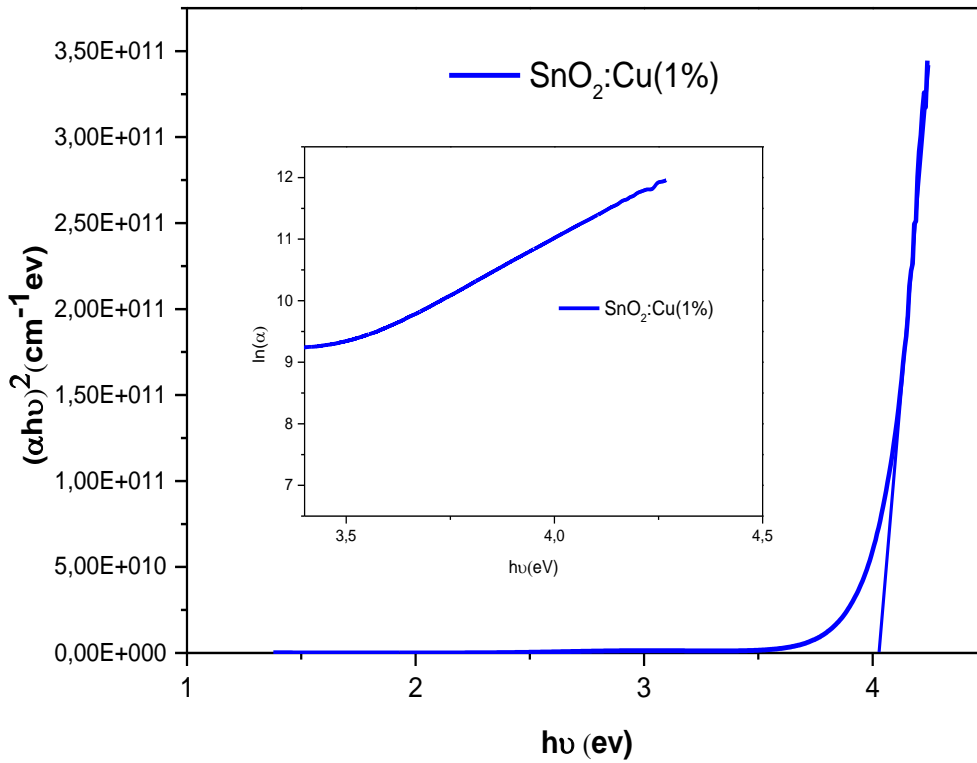
SnO <sub>2</sub> : Cu (16%)	SnO <sub>2</sub> : Cu (8%)	SnO <sub>2</sub> : Cu (2%)	SnO <sub>2</sub> : Cu (1%)	SnO <sub>2</sub> : Cu (0.5%)	SnO <sub>2</sub> : Cu (0%)	Cu(%)
87.04	84.89	80.88	88.33	86.89	82.58	T <sub>moy</sub> (%)

### 2.2.2.III الفاصل الطاقى (E<sub>g</sub>) :

يعرف الفاصل الطاقى بأنه الطاقة اللازمة لإثارة (نقل) الإلكترونات من قمة عصابة التكافؤ إلى قعر عصابة النقل، أو هي فسحة الطاقة الموجودة بين حزمتي التكافؤ و النقل، وقد سمية بالمحظورة أو الممنوعة لأنها مكان خالي تقريبا من المستويات و لا تستقر فيه الإلكترونات في أنصاف النواقل النقية و إنما تتواجد فيه لفترة زمنية قصيرة في أنصاف النواقل المظعمة وهذه الفجوة تحدد نوع المادة المظعمة ويتم حساب هذه الطاقة للانتقالات الإلكترونية المسموحة للأغشية المحضرة إنطلاقا من رسم منحنى تغيرات  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(h\nu)$  ثم رسم المماس للجزء المستقيم من المنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون  $(h\nu)$  عند النقطة  $(\alpha h\nu)^2=0$  ، فتمثل نقطة التقاطع هذه قيمة الفاصل الطاقى (E<sub>g</sub>) [3] كما هو موضح في الشكل (9.III) و الشكل (10.III).



الشكل (9.III) : منحنيات الفاصل الطاقي و طاقة أورباخ لشرائح اكسيد القصدير النقي والمطعم.

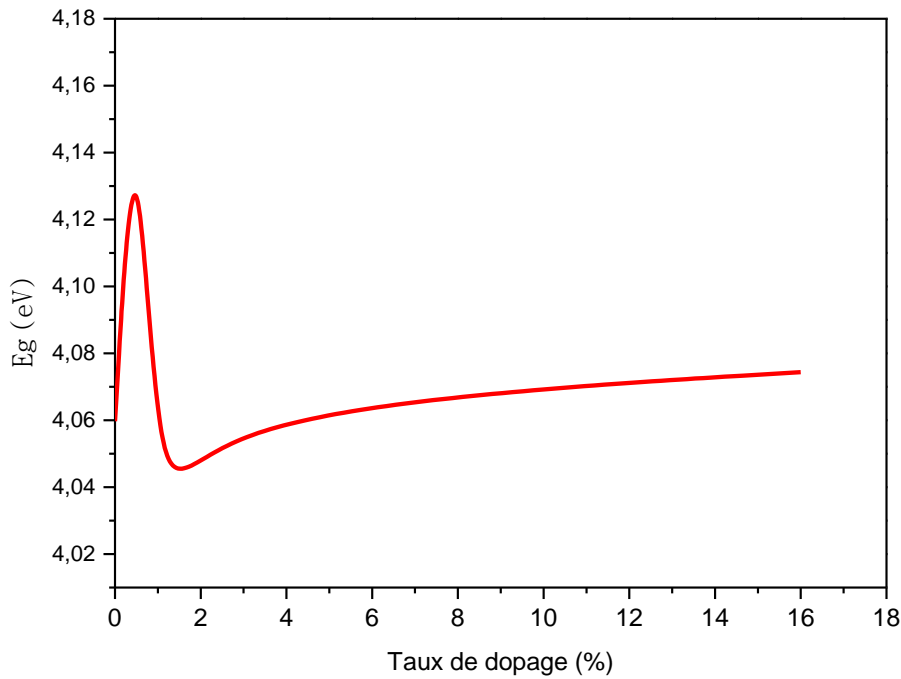


الشكل (10.III) : منحيي الفاصل الطاقي و طاقة أورباخ ((SnO<sub>2</sub> : Cu(1%)).

الجدول (4.III): يبين مختلف القيم للفاصل الطاقى لشرائح اوكسيد القصدير النقي و المطعم.

SnO2: Cu	SnO2: Cu	SnO2: Cu	SnO2: Cu	SnO2: Cu	SnO2: Cu	Cu(%)
(16%)	(8%)	(2%)	(1%)	(0.5%)	(0%)	
4.0744	4.0682	4.0563	4.0287	4.1680	4.0597	E <sub>g</sub> (eV)

من خلال طيف النفاذية لأوكسيد القصدير النقي يظهر فاصل طاقي تصل قيمته إلى (4.0597 eV)، أما الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالنحاس بنسب (0.5% - 16%) تظهر زيادة عند النسبة (0.5%) تصل إلى (4.168 eV)، أما عند النسبة (1%) فهناك تناقص يصل إلى (4.0287 eV)، ثم نلاحظ زيادة طفيفة خلال النسب (1% - 16%) وذلك بتأثرها بنسبة التطعيم، كما هو مبين في الشكل (9.III).



الشكل (11.III) : منحنى مقارنة تغيرات الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد القصدير بدلالة نسبة التطعيم.

### 3.2.2.III. طاقة أورباخ (E<sub>u</sub>):

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، وتتعلق بطيف الإمتصاص وفق العلاقة [4]:

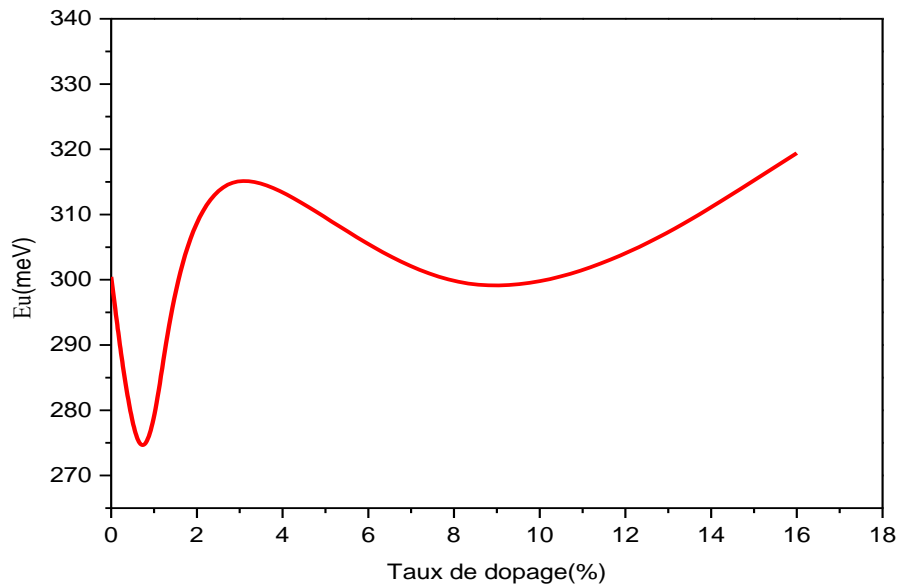
$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{hv}{E_u}} \quad (10.III)$$

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (E<sub>u</sub>) من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية ln(α) بدلالة طاقة الفوتون (hv)، مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ (E<sub>u</sub>).

الجدول (5.III): يبين مختلف القيم لطاقة أورباخ لشرائح اوكسيد القصدير النقي و المطعم.

SnO2: Cu	SnO2: Cu	SnO2: Cu	SnO2: Cu	SnO2: Cu	SnO2: Cu	Cu(%)
(16%)	(8%)	(2%)	(1%)	(0.5%)	(0%)	
319.407	286.035	333.021	271.178	274.580	300.439	Eu(m eV)

أما قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) المطعم بالنحاس بنسب مختلفة الجدول (5.III) يتضح أن طاقة أورباخ تتزايد مع تزايد نسب التطعيم (2%-0.5%) ، ثم تتناقص بعد النسبة (2%) وهذا يتوافق مع نتائج إنعراج الأشعة السينية، و الشكل (12.III) يظهر تغيرات طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير بدلالة نسبة التطعيم.



الشكل (12.III) : منحنى مقارنة تغيرات طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير بدلالة نسبة التطعيم

#### 4.2.2.III. تحديد السمك:

إن الطرق والتقنيات المستعملة في تحديد السمك متعددة، وقد تم تحديد سمك الأغشية المحضرة إنطلاقاً من قيم النفاذية لكل عينة وذلك باستخدام العلاقة التالية [5] :

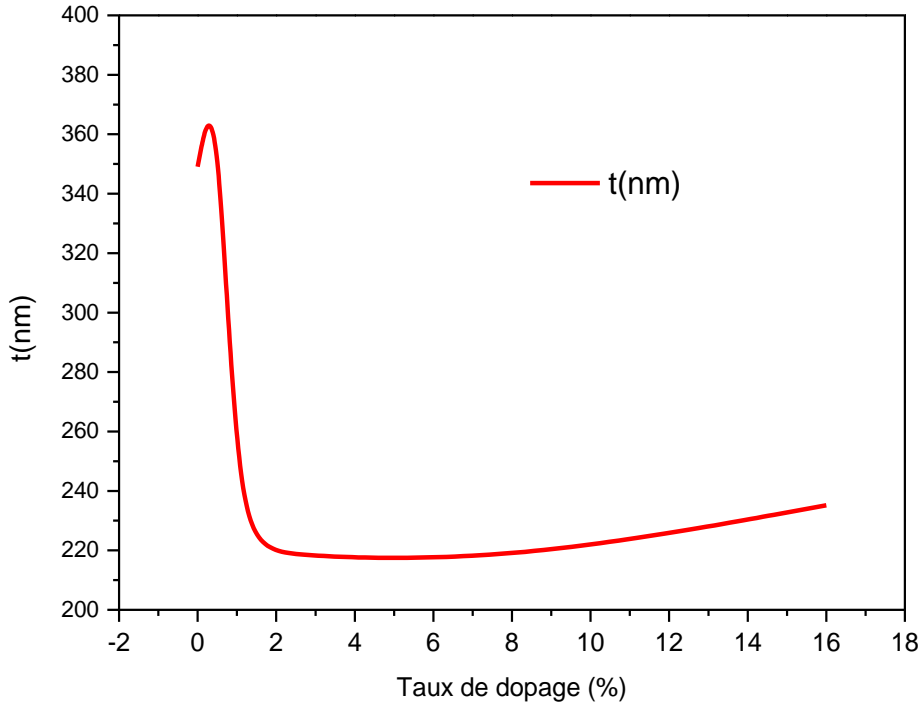
$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (11.III)$$

القيم المتحصل عليها محصورة ضمن المجال (400-800nm) كما هي موضحة في الجدول (5.III).

الجدول (6.III) : يبين قيم السمك لشرائح اوكسيد القصدير النقي وكذلك المطعم.

SnO <sub>2</sub> : Cu	SnO <sub>2</sub> : Cu	SnO <sub>2</sub> : Cu	SnO <sub>2</sub> : Cu	SnO <sub>2</sub> : Cu	SnO <sub>2</sub> : Cu	Cu(%)
(16%)	(8%)	(2%)	(1%)	(0.5%)	(0%)	
235.163	215.961	218.020	222.498	383.071	349.052	t( nm)

الشكل (13.III) يمثل منحنى تغيرات قيمة السمك لشرائح أكسيد القصدير النقي و المطعم حيث نلاحظ أن قيمة السمك عند الشريحة النقية تقدر (349.052 nm)، ثم تبلغ أعظمها عند النسبة (0.5%)، ومن ثم تتراجع بشكل ملحوظ إلى القيمة (2%) وتزداد زيادة طفيفة حتى النسبة (16%) و الشكل (13.III) التالي يوضح ذلك.



الشكل (13.III): منحنى مقارنة تغيرات السمك لأغشية أكسيد القصدير بدلالة نسبة التطعيم بالنحاس.

### 3.2.III الخصائص الكهربائية :

#### 1.3.2.III المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ):

لقد تمكنا بواسطة تقنية المسابر الأربعة من الحصول على قيم المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ) لأغشية أكسيد القصدير ( $SnO_2$ ) النقي والمطعم بالنحاس (Cu)، إنطلاقاً من منحنى تغير فرق الجهد بدلالة التيار الكهربائي وفقاً للعلاقة التالية [6]:

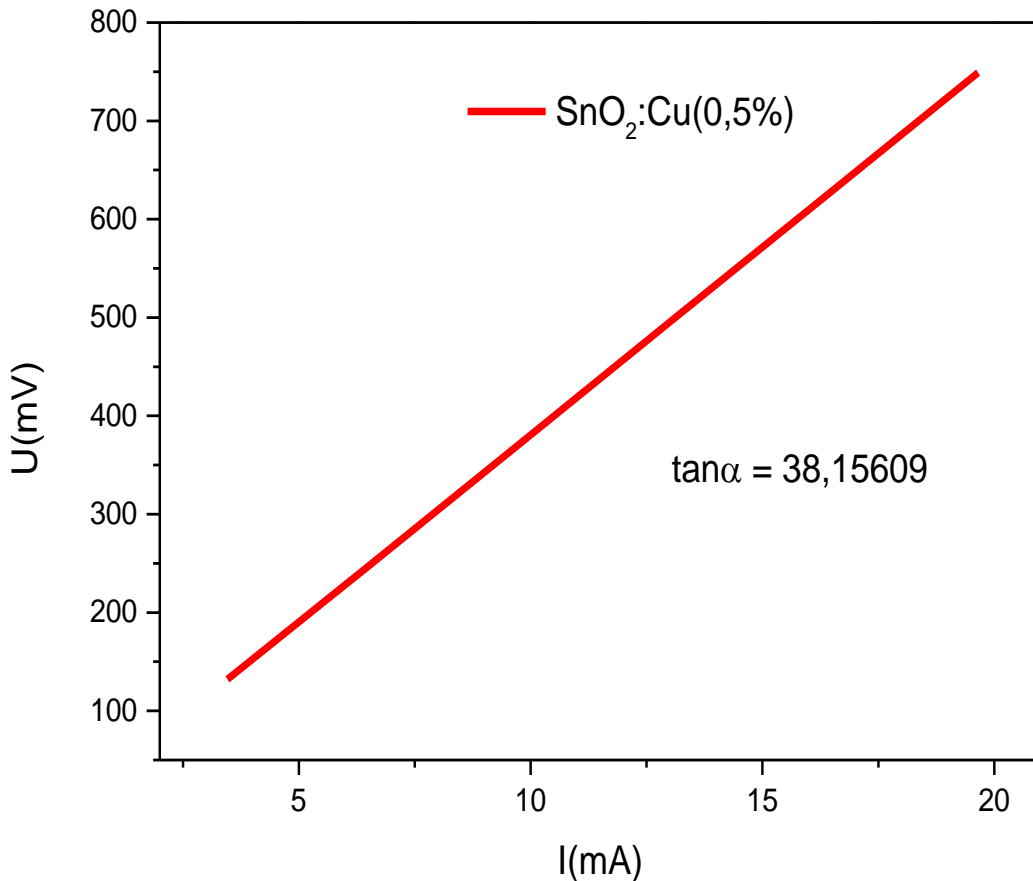
$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{e} \quad (12.III)$$

حيث أن النسبة  $\frac{\rho}{e}$  تمثل المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ).  $\rho$  : المقاومة و  $e$  : سمك الشريحة وعليه عبارة المقاومة السطحية تعطى بالعلاقة التالية :

$$R_{sh} = \frac{1}{k} \frac{U}{I} \quad (13.III)$$

$$k = \frac{\ln 2}{\pi} \quad (14.III)$$

حيث :  $\frac{1}{k}$  معامل التصحيح يقدر بـ: 4.53236



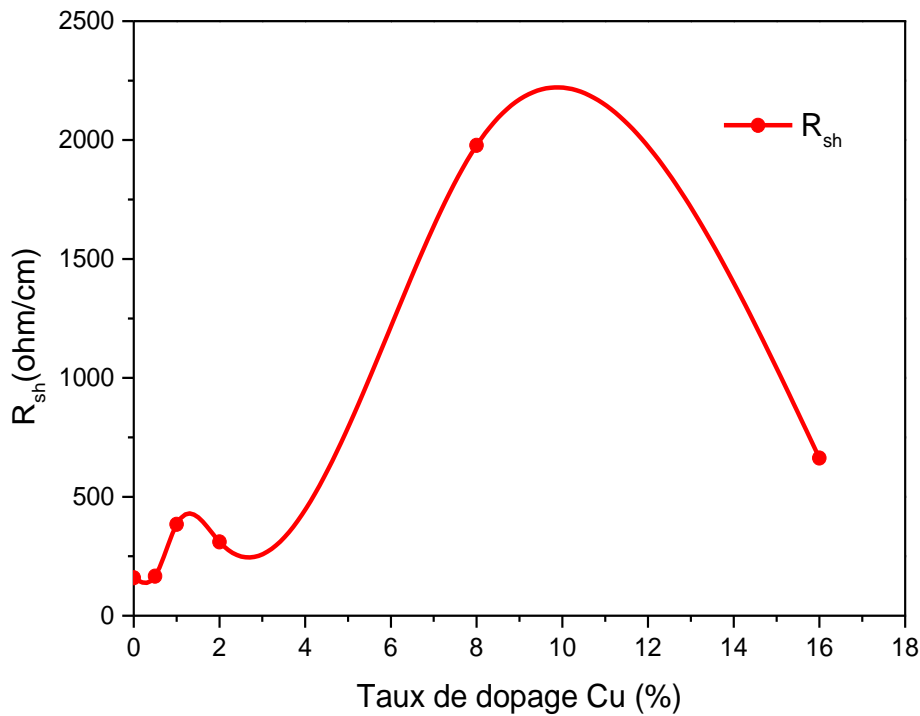
الشكل (14.III) : تغيرات فرق الجهد بدلالة التيار الكهربائي. (SnO<sub>2</sub> : Cu 0.5%).

الجدول التالي يلخص قيم المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ) لأغشية أكسيد القصدير النقي ( $SnO_2$ ) والمطعم بالنحاس ( $Cu$ ) بنسب مختلفة.

الجدول (7. III) : ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ) بتقنية النقاط الأربعة.

SnO2: Cu	SnO2: Cu	SnO2: Cu	SnO2: Cu	SnO2: Cu	SnO2: Cu	نسب التطعيم (%)
(16%)	(8%)	(2%)	(1%)	(0.5%)	(0%)	
662.745	1977.410	310.329	383.817	166.069	159.276	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )

من خلال معاينة منحنى مقارنة تغيرات قيمة المقاومة السطحية لشرائح أكسيد القصدير الشكل (14.III) يمكن القول أن الزيادة في قيمة المقاومة السطحية بزيادة في نسب التطعيم بالنحاس (1 - 8 %) هذا لكون النحاس يساهم بفجوات و ذلك عند إستبدال القصدير بالنحاس أما التطعيم بنسب تفوق (8 %) فنشاهد تناقص في قيمة المقاومة السطحية دليل على أن النحاس يتموضع في فراغات الخلية دون إحداث إستبدال مع القصدير هنا يمكن القول أن النسبة (8 %) قيمة حدية لإستبدال القصدير بالنحاس، الشكل (14.III) يبين ذلك.



الشكل (15.III) : منحنى مقارنة تغيرات المقاومة السطحية لأغشية أكسيد القصدير بدلالة نسبة التطعيم.

### 2.3.2.III. الناقلية الكهربائية :

تعد الناقلية الكهربائية تعبيراً عن استجابة الشحنات القابلة للحركة (الحررة) في المادة للحقل الكهربائي، قد يعبر عن هذه الاستجابة بمقاومة المادة لحركة هذه الشحنات مما يعرف بمقاومية المادة [4].

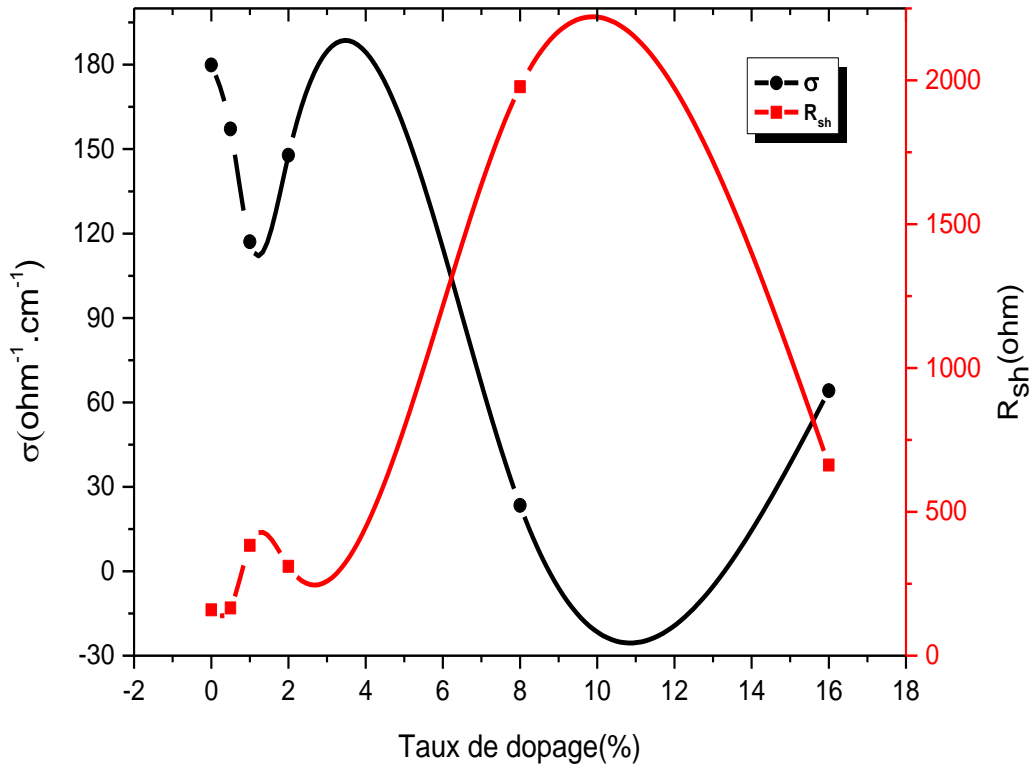
من أهم الخصائص الكهربائية الناقلية ويمكن التعبير عنها إنطلاقاً من قيم كل من المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ) والسمك ( $e$ ) بالعلاقة:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_{sh} e} \quad (15.III)$$

الجدول (8. III) : يوضح قيم الناقلية الكهربائية المحسوبة.

SnO <sub>2</sub> : Cu	SnO <sub>2</sub> : Cu	SnO <sub>2</sub> : Cu	SnO <sub>2</sub> : Cu	SnO <sub>2</sub> : Cu	SnO <sub>2</sub> : Cu	Cu(%)
(16%)	(8%)	(2%)	(1%)	(0.5%)	(0%)	
64.163	23.417	147.802	117.098	157.193	179.870	$\sigma$ ( $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

من العلاقة الأخيرة يتضح أن الناقلية الكهربائية تتناقص بزيادة المقاومة السطحية أي ان هناك علاقة عكسية بينهما، والشكل (15.III) يظهر ذلك.



الشكل (16.III) : منحى مقارنة تغيرات الناقلية و المقاومة السطحية بدلالة نسبة التطعيم.

## خلاصة

تطرقنا في هذا الفصل إلى كيفية تحضير أغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم بالنحاس وفق تقنية الرش بالإنحلال الحراري، كما تعرفنا على أن أكسيد القصدير يملك بنية متعدد التبلور رباعي الزوايا، والتغير في ثوابت الشبكة يعود إلى تأثيرها بالنحاس عند التطعيم، ولاحظنا كذلك أن أكسيد القصدير النقي و المطعم يملك نفاذية عالية في المجال المرئي، كما كان التغير في الفاصل الطاقوي تبعاً لنسب التطعيم بالنحاس أما فيما يخص المقاومة السطحية فنشاهد زيادة وذلك لإستبدال القصدير بالنحاس وتحرير روابط بين الأوكسجين و النحاس و هذه الروابط المتروكة تصبح فخوخ للإلكترونات الحرة.

### مراجع الفصل الثالث:

- [1] Atmane Benhaoua , Achour Rahal, Boubaker Benhaoua , Mouhamed Jalaci, "Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray ultrasonic", Superlattices and Microstructures , Super lattices, Vol 70, 2014.
- [2] S. GUPTA , B. C. YADAV, DWIVEDI, DAS "Structural/microstructural, optical and electrical investigations of Sb-SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis", University Lucknow, Vol 226025, U.P, India, 2012.
- [3] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol. vol 569, pp (8-10) 1972.
- [5] Atmane BEN HAOUA, Caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub> Elaboré par spray ultrasonique Utilisées Dans les Cellules Solaires, thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, pp (36), 2016.
- [4] F. Urbach, Phys. Rev, Vol 92 ,1953.
- [6] Jérôme Garnier," Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et Conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovolta", Arts et Métiers Paris Tech, French , 2009.

الخلاصة

العامّة

## خلاصة عامة

في الآونة الأخيرة شهدت تطبيقات الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة تقدماً كبيراً في ميدان الصناعة وخاصة مجال الإلكترونيات وذلك خلال تتالي الأبحاث و الدراسات على هذه المواد.

وكل هذا يعود إلى تعدد تقنيات الترسيب المستعملة و التي من بينها الترسيب بالإنحلال الحراري.

تمكنا من خلال هذا العمل بدراسة خصائص أكسيد القصدير المطعم بالنحاس بنسب مختلفة بواسطة إنعراج الأشعة السينية، جهاز المطياف الضوئي (uv-vis) و باستخدام جهاز المسابر الأربعة توصلنا إلى ما يلي :

الخواص البنيوية : بالاعتماد على مخططات انعراج الاشعة السينية على العينات المدروسة نجد أن الاتجاه المفضل لنمو البلورات (200) و كذلك تشير نتائج انعراج الاشعة السينية الى أن العينة المحضرة متعددة البلورات، و استنتجنا أن التطعيم يؤثر على ثوابت الشبكة لخلية بلورة أكسيد القصدير في حين لا يؤثر بشكل واضح على قد الحبيبات.

أما فيما يخص الخصائص الضوئية للشرائح المدروسة يمكن تحديدها باستغلال طيف النفاذية الناتج من مطياف (uv-vis) حيث تتميز شرائحنا بنفاذية عالية في المجال المرئي (400-800) نانومتر متوسطها 84% ، و رأينا أن كلما زادت نسبة التطعيم تنقص قيمة الفاصل الطاقوي.

أما بالنسبة للخصائص الكهربائية فقد استخدمنا جهاز المسابر الأربعة حيث يمكن هذا الجهاز من حساب المقاومة السطحية و من خلالها نستطيع حساب الناقلية وفقا لعلاقة رياضية و من هنا يمكن أن نستنتج أن كلما زادت نسبة التطعيم بالنحاس تزداد المقاومة السطحية و تنقص الناقلية وكل هذا يعود لإستبدال القصدير بالنحاس.

إقتصر هذا العمل على معرفة تركيز التطعيم بالنحاس على شرائح أكسيد القصدير في حين أنه توجد عدة عوامل أخرى من خلالها يمكن تغيير خواص هذه الشرائح كالتغيير في درجة حرارة الركيزة أو التغيير في زمن الترسيب أو تغيير عنصر التطعيم أو تغيير نسبة التطعيم بالنحاس من 0% إلى 0.5 % بحيث نرى أن لكل عامل من العوامل السابقة يمكن أن يكون موضوعاً للبحث.

## ملخص :

تم الاهتمام خلال هذا العمل بدراسة كل من الخصائص البنيوية، الكهربائية والظوئية لأغشية أكسيد القصدير النقي ( $\text{SnO}_2$ ) والمطعم بالنحاس (Cu) بنسب (1-16%)، وذلك إنطلاقاً من كلوريد القصدير ( $\text{SnCl}_2$ ) وكلوريد النحاس ( $\text{CuCl}_2$ ) يتم ترسيب المحلول على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة  $480^\circ\text{C}$  لمدة 4 دقائق وذلك من خلال تقنية الرش بالإنحلال الحراري. أظهر إنعراج الأشعة السينية أن لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالنحاس بنية متعدد التبلور رباعي الزوايا وتأخذ الإتجاه التفضيلي (200). أبدت النفاذية الضوئية تزايداً من 80.88% إلى 88.33%، أما المقاومة السطحية فقد شهدت ارتفاعاً حتى ( $1977.410 \Omega$ ) عند نسبة التطعيم 8%. تتغير قيم الفاصل الطاقى وفقاً لنسب التطعيم بالنحاس ليأخذ القيم من (4.0287eV) حتى (4.1680eV).

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )، الرش بالإنحلال الحراري، الأغشية الرقيقة، النحاس (Cu) إنعراج الأشعة السينية، الفاصل الطاقى، المقاومة السطحية.

## Abstract:

In this work, we studied structural, electrical, and optical characterization of undoped tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) and copper (Cu) doped ( $\text{SnO}_2$ ) thin films, which have been deposited from tin chloride ( $\text{SnCl}_2$ ) and copper chloride ( $\text{CuCl}_2$ ) onto glass substrates by spray pyrolysis technique. Samples were deposited for 4 minutes at the substrate temperature of  $480^\circ\text{C}$ . The doping concentration of (Cu) was varied from 1 to 16 wt (%) in solution. X-ray diffraction (XRD) has shown polycrystalline structure according to Tetragonal, Rutile ( $\text{SnO}_2$ ) structure with (200) as preferential orientation for copper (Cu) doped ( $\text{SnO}_2$ ) thin films. The optical transmittance of ( $\text{SnO}_2$ :Cu) films in visible region increases from 76% to 90%. The sheet resistance ( $R_{sh}$ ) varied from ( $159.276\Omega$ ) to ( $1977.410\Omega$ ) for Cu-doping in the range 0-8 wt (%). The optical band gap ( $E_g$ ) increased from (4.0287eV) to (4.1680eV) with increasing of the concentration of copper (Cu) dopants.

**Keywords:** Tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ), Spray pyrolysis, Thin films, copper (Cu), X-ray diffraction (XRD).