الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر ـ الوادي ـ

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية طاقة وإشعاع

من إعداد: فضيلة خلفاوي

الموضوع:

تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالكوبالت (Co)

نوقشت يوم: 2018/06/09 م

أمام اللجنة المناقشة المكونة من:

صورية زروال	أستاذ محاضر ـ أ ـ	جامعة الوادي	رئيسا
مبروك غوقالي	أستاذ مساعد ـ أ ـ	جامعة الوادي	مناقشا
عاشور رحال	أستاذ مساعد ـ أ ـ	جامعة الوادي	مؤطرا

الموسم الجامعي: 2018/2017.

إلى روحي أمي....

شـــكـر وعـرفـــان

الحمد **لله** حمدا كثيرا على نعمه التي لا تعدّ ولا تحصى، فلولا توفقه لي لما هداني لإتمام هذا العمل .

امتناني الكبير أقدمه لمن كان خير داعم وأعظم مزود بالشحن الايجابية الأستاذ **عاشور رحال** المشرف على هذه الدراسة، فلم يبخل علي بإرشاداته ونصائحه مع عظيم حلمه طيلة فترة انجاز عمل .

كما أرغب في أن أشكر كلا من الأستاذة **صورية زروال** رئيسا ، والأستاذ **مبروك غوقالي** مناقشا من جامعة الشهيد حمه لخضر ـ الوادي. لقبولهما مناقشة عملي المتواضع ذا .

أرغب في شكر كذلك الأستاذين **إبراهيم قاسمي** و**حنان كحول** من مخبر الفيزياء للطبقات الرقيقة وتطيقات "LPCM" التابع لجامعة بسكرة.

كما لا يسعني إلا تقديم الشكر للأستاذين **عثمان بن حوة** و جميع مسؤولي مخبر "VTRS" و**علي طلبية** مسؤول مخبر الكيمياء على مستوى جامعة الشهيد حمه لخضر ـ الوادي. .

أخيرا شكر الموصول **لوالدي** وأخوتي **صبرينة** و**محمد** على دعمهم الدائم، وجدتي "**دادا**" على دعواتها التي رافقتني منذ الصغر وكل من قدم لي يد المساعدة من قريب أو بعيد .

فضيلة خلفاوي

فهرس:

عنوان	صفحة
قائمة الأشكال	I
قائمة الجداول	III
قائمة الرموز	IV
مقدمة عامة	2
قائمة المراجع	4

الفصلI: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

تمهيد	6
I. 1. الأكاسيد الناقلة الشفافة	6
I. 2. الخصائص الفيزيوكيميائية للأكاسيد الناقلة الشفافة	7
I. 2. 1. الخصائص الكهربائية	7
I. 2. 1. 1. عرض الفجوة الطاقية الممنوعة لـ TCO	7
I. 2. 1. 2. الناقلية الكهربائية	8
I. 2. 1. 3. المقاومية الكهربائية	8
I. 2. 1. 4. المقاومة السطحية	8
I. 2. 1. 5. الحركية الكهربائية	9
I. 2. 2. الخصائص الضوئية	10
I. 2. 2. 1. النفاذية الضوئية	10
I. 2. 2. 2. الانعكاسية الضوئية	10
I. 2. 2. 3. الامتصاصية الضوئية	10
I. 2. 2. 4. معامل الامتصاص	11
I. 2. 2. 5. معامل الإخماد	11
I. 2. 2. 6. معامل الجودة	12
I. 3. الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية والمطعمة	14

I. 4. أكسيد القصدير(SnO_2) 16
I. 4. 1. الخصائص الفيزيوكيميائية لـ (SnO_2) 16
I. 4. 1. 1. الخصائص الفيزيائية العامة 16
I. 4. 1. 2. الخصائص الإلكترونية (بنية الحزمة الإلكترونية) 16
I. 4. 1. 3. الخصائص البنيوية 17
I. 4. 1. 4. الخصائص الضوئية 17
I. 4. 1. 5. الخصائص الكهربائية 18
I. 4. 2. تطبيقات أكسيد القصدير(SnO_2) 19
I. 5. الكوبالت (Co) 19
خلاصة 20
قائمة المراجع 21

الفصل II: تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة

تمهيد 26
II. 1. ماهية الطبقات الرقيقة 26
II. 2. آليات ترسيب الطبقات الرقيقة 27
II. 2. 1. المصدر 27
II. 2. 2. النقل 27
II. 2. 3. الترسيب 27
II. 2. 3. 1. التنوي 28
II. 2. 3. 2. الالتحام 28
II. 3.2. 3. النمو 29
II. 2. 4. التحليل 30
II. 3. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة 30
II. 3. 1. الطرق الفيزيائية 30
II. 3. 1. 1. ترسيب فيزيائي للأبخرة 30

II. 3. 1. 1. 1. التبخير في الفراغ 30
II. 3. 1. 1. 2. الاقتلاع بالليزر 31
II. 3. 1. 1. 3. الرش المهبطي 31
II. 3 . الطرق الكيميائية 32
II. 3 . 1. ترسيب كيميائي للأبخرة 32
II. 3 . 2. تقنية سائل - هلام 33
II. 3. 3. تقنية الرشّ بالانحلال الحراري 33
خلاصة 34
قائمة المراجع 35

الفصلIII: طرق معاينة الطبقات الرقيقة

تمهيد 39
III. 1. تحديد الخصائص البنيوية 39
III. 1. 1. الأشعة السينية 39
III. 1. 2. حيود الأشعة السينية 39
III. 1. 3. مبدأ عمل جهاز الحيود 39
III. 1. 3. 1. قد الحبيبة 41
III. 1. 3. 2. كثافة العيوب 41
III. 1. 3. 3. الإجهاد 41
III. 1. 3. 4. معامل الشبكة 41
III. 2. تحديد الخصائص الضوئية 42
III. 2. 1. المطيافية تحت الحمراء 42
III. 2. 1. 1. مبدأ مطيافية IR 42
III. 2. 2. المطيافية فوق البنفسجية ـ المرئية 42
III. 2. 2. 1. معامل الامتصاص 43
III. 2. 2. 2. عرض الفجوة الطاقية 43

III. 2. 2. 3. طاقة أورباخ 44
III. 2. 2. 4. المسامية 44
III. 2. 2. 5. سمك وقرينة الانكسار الضوئي للطبقة الرقيقة 44
III. 2. 2. 5. 1. طريقة هامش التداخل 44
III. 2. 2. 5. 2. طريقة Ellipsometry 46
III. 3. تحديد الخصائص الكهربائية 47
III. 3. 1. طريقة المسابر الأربعة 47
III. 3. 2. مفعول هول 47
خلاصة 48
قائمة المراجع 49

الفصل IV: تحضير الطبقات الرقيقة ووصفها

تمهيد 53
IV. 1. تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير النقية والمطعمة 53
IV. 1. 1. الشروط التجريبية للأفلام الرقيقة لـ SnO_2 53
IV. 1. 2. تحضير محاليل الرش 53
IV. 1. 3. تحضير الركائز 54
IV. 2. خصائص الطبقات الرقيقة لـ CTO 54
IV. 2. 1. الخصائص البنيوية 54
IV. 2. 1. 1. أطياف انعراج الأشعة السينية (XRD) 54
IV. 2. 2. الخصائص الضوئية 59
IV. 2. 2. 1. التحليل الطيفي للأشعة UV-Vis 59
IV. 2. 3. الخصائص الكهربائية 63
IV. 2. 3. 1. مفعول Hall 63
IV. 2. 4. الخصائص المورفولوجية 64
IV. 2. 4. 1. المجهر الالكتروني الماسح (SEM) 64

خلاصة 66

قائمة المراجع 67

خاتمة عامة 69

قائمة الأشكال:

شكل	عنوان	صفحة
	الفصلI: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة	
الشكل (I-1):	مخطط توضيحي لإظهار الفرق في عرض العصابة الممنوعة.	6
الشكل (I-2):	طيف النفاذ، الانعكاس، و الامتصاص لأكسيد القصدير (SnO_2:F).	12
الشكل (I-3):	المستويات الطاقية لـTCOالذاتية والمطعمة.	15
الشكل (I-4):	رسم تخطيطي لخلية وحدة SnO_2.	17
الشكل (I-5):	طيف النفاذية الضوئية(SnO_2:F).	18
الشكل (I-6):	رسم توضيحي لعصابات طاقة (SnO_2).	18
	الفصل II: تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة	
الشكل (II-1):	مخطط توضيحي لمراحل تكوين طبقة رقيقة.	27
الشكل (II-2):	رسم توضيحي لمرحلة التنوي لتشكيل طبقة رقيقة.	28
الشكل (II-3):	رسم توضيحي لمرحلة الالتحام لتكوين الطبقة الرقيقة.	28
الشكل (II-4):	رسم توضيحي لمرحلة نمو الطبقة الرقيقة.	29
الشكل (II-5):	رسم توضيحي لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة.	29
الشكل (II-6):	رسم توضيحي لتقنية التبخير في الفراغ بمفعول جول.	31
الشكل (II-7):	رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر.	31
الشكل (II-8):	رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي.	32
الشكل (II-9):	رسم توضيحي لتقنية هلام ـ سائل.	33
الشكل (II-10):	رسم توضيحي لتقنية الانحلال الحراري.	34
	الفصلIII: طرق معاينة الطبقات الرقيقة	
الشكل (III-1):	رسم توضيحي لمبدأ عمل مطياف XRD.	40
الشكل (III-2):	رسم توضيحي لانعراج الأشعة Xعلى المستويات البلورية.	40
الشكل (III-3):	رسم توضيحي لأحد نماذج مطيافIR الحديثة.	42

الشكل (III-4): رسم توضيحي لمطياف UV-Vis. 43

الشكل (III-5): رسم توضيحي لأهم المقادير الفيزيائية. 45

الشكل (III-6): هامش التداخل لطيف النفاذ الضوئي لمادة TCO. 45

الشكل (III-7): صورة لجهاز Ellipsometry. 46

الشكل (III-8): رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة. 47

الشكل (III-9): رسم توضيحي لمفعول هول لشبه ناقل من النوع p. 48

الفصل IV: تحضير الطبقات الرقيقة ووصفها

الشكل (IV-1): أطياف انعراج الأشعة X لأفلام CTO. 55

الشكل (IV-2): تغيرات معامل الشبكة ((TC(hkl)) بدلالة النسب الوزنية (wt%) لأفلام CTO. 55

الشكل (IV-3): تغير ثابتي الشبكة (a, c) بدلالة النسب الوزنية (wt%) لأفلام CTO. 57

الشكل(IV-4): تغير قد الحبيبة والإجهاد بدلالة wt% لأفلام CTO. 58

الشكل(IV-5): منحنى Williamson-Hall لأفلام CTO. 59

الشكل (IV-6): أطياف النفاذية الضوئية لأفلام CTO. 60

الشكل (IV-7): تغير قيم سمك شرائح أفلام CTO وفقا لتغير النسب الوزنية wt%. 60

الشكل (IV-8): منحنى تغير $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $h\upsilon$ لأفلام CTO حسب النسب الوزنية wt%. 61

الشكل (IV-9): تغير فجوة الطاقية بدلالة النسب الوزنية. 61

الشكل (IV-10): منحنى تغير n^2 بدلالة λ^2 لأفلام CTO مع تغير ثابت العزل الكهربائي وفقا لتغير النسب الوزنية (wt%). 62

الشكل (IV-11): تغيرات المقاومية الكهريائية، الحركية الكهربائية، وكثافة الالكترونات الحرة كدالة لـ wt%. 64

الشكل (IV-12): صور SEM لأفلام CTO لتراكيز 0.4%، 0.6%، 1%. 65

الشكل (IV-13): نتائج تشتت الطاقة (EDX). 66

قائمة الجداول:

جدول	عنوان	صفحة
	الفصلI: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة	
الجدول (I-1):	جدول يعرض قيم الفجوات الطاقية لبعض TCOs.	8
الجدول (I-2):	جدول يبين قيم معامل الجودة لبعض TCOs.	12
الجدول (I-3):	أهم الخصائص الفيزيائية لـ SnO_2.	16
الجدول (I-4):	أهم الخصائص الفيزيائية لـ Co.	19
	الفصل IV: تحضير الطبقات الرقيقة ووصفها	
الجدول (IV-1):	جدول يعرض كتل الكوبالت الضرورية وفقا لنسب التطعيم.	54
الجدول (IV-2):	نتائج الحسابات انطلاقا من أطياف XRD لأفلام CTO.	56
الجدول (IV-3):	جدول يعرض ثوابت الشبكة والارتياب النسبي لأفلام CTO.	57
الجدول (IV-4):	قيم الفاصل الطاقي، سمك الشرائح، كثافة الالكترونات الضوئية، قرينة الانكسار الضوئي، تواتر البلازما، ثابت العزل الكهربائي، والنفاذية الضوئية بدلالة النسب الوزنية.	62
الجدول (IV–5):	المقاومة السطحية، المقاومية الكهربائية، معامل هول، كثافة الالكترونات الكهربائية وحركيتها بدلالة النسب الوزنية.	63

قائمة الرموز:

▪ الحروف اللاتينية:

E	الطاقة، الحقل الكهربائي.
q	الشحنة الكهربائية لحوامل الشحنة.
R_s	المقاومة الكهربائية السطحية.
d	سمك الطبقة الرقيقة، المسافة بين المستويات البلورية.
n_c	التركيز الحرج لحوامل الشحنة.
n	تركيز حوامل الشحنة، كثافة حوامل الشحنة، قرينة الانكسار الضوئي، رتبة الانعراج.
a_0	نصف قطر بور للمادة الفعالة.
l	متوسط المسار الحر، طول العينة.
m^*	الكتلة الفعالة.
v_f	سرعة الإلكترون الحر.
c	سرعة الضوء، ثابت الشبكة.
a	ثابت الشبكة.
I_0	شدة الإشعاع الوارد، الشدة المرجعية.
I_T	شدة الإشعاع النافذ.
I_R	شدة الإشعاع المنعكس.
I_A	شدة الإشعاع الممتص.
T	النفاذية الضوئية.
R	الانعكاسية الضوئية، نصف القطر.
A	الامتصاصية الضوئية.
k	معامل الإخماد.
e	شحنة الإلكترون.
h	ثابت بلانك.

ΔE_g	الفرق الطاقي للفجوة الممنوعة.
$\overrightarrow{K}$	شعاع الموجة.
D	قد الحبيبة.
$TC(hkl)$	معامل الشبكة.
N	عدد الانعكاسات.
N_0	عدد البلورات في وحدة المساحة.
P	المسامية.
S	قرينة الانكسار الضوئي للركيزة.
I	التيار الكهربائي.
U	الجهد الكهربائي.
B	الحقل المغناطيسي.
R_H	معامل هول.
C، wt	تركيزكتلي.
V	حجم.

- **الحروف اليونانية:**

σ	الناقلية الكهربائية.
μ	حركية حوامل الشحنة.
ρ	المقاومية الكهربائية.
τ	زمن الاسترخاء بين تصادمين.
λ	طول موجة الإشعاع.
α	معامل الامتصاص.
γ	الأشعة غاما.
$Ø_{TC}$	معامل الجودة.

ω	تواتر.
ε	سماحية الوسط، الارتياب النسبي.
ε_0	سماحية الفراغ.
ε_∞	السماحية العظمى، ثابت العزل الكهربائي.
ν	تردد الإشعاع.
θ	زاوية ورود الشعاع، زاوية الانعراج.
β	العرض الأعظمي عند منتصف الشدة العظمى.
δ	كثافة العيوب.
ε	الإجهاد.

- **الدلائل:**

s	السطحية.
c	الحرج.
f	الحر.
%	النسبة المئوية.
p	البلازما.
g	الفجوة الطاقية الممنوعة.
hkl	قرائن ميلر.
u	أورباخ.
max	العظمى.
min	الدنيا.
H	هول.
i	الكترونات، ثقوب.
o	ضوئية.

- **الاختصارات:**

TCOs	الأكاسيد الناقلة الشفافة.
CTO	أكسيد القصدير المطعم بالكوبالت.
SnO_2:Al	أكسيد القصدير المطعم بالألمنيوم.
BC	حزمة النقل.
BV	حزمة التكافؤ.
PV	الخلايا الشمسية الضوئية.
HMF	المرايا الساخنة.
PVD	ترسيب فيزيائي للأبخرة.
PLD	ترسيب عبر الاقتلاع بالليزر.
CVD	ترسيب كيميائي للأبخرة.
PACVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما.
UHVCVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي.
LPCVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض.
SP	الرّش بالانحلال الحراري.
XRD	حيود الأشعة السينية.
X	الأشعة السينية.
IR	الأشعة تحت الحمراء.
NIRS	الأشعة تحت الحمراء القريبة.
MIRS	الأشعة تحت الحمراء المتوسطة.
FIRS	الأشعة تحت الحمراء البعيدة.
UV-Vis	الأشعة المرئية ـ فوق بنفسجية.
SEM	المجهر الالكتروني الماسح.

مـــقدمـــة عـــامـــة

مقدمة عامة:

في إطار تحقيق التنمية المستدامة للبشرية، توجه اهتمام الدراسات العلمية نحو تعزيز قدرة العلم؛ لتسخير الرفاهية المطلقة للمجتمع دون إلحاق الضرر بثروات الأجيال القادمة، فبدأ يلوح في الأفق أنواع جديدة من العلوم لإضفاء طابع السهولة وسلاسة التعامل في أسلوب الحياة المعاصرة، من بينها علم النانو الذي أحدث ثورة في عالم الصناعة؛ ما جعل التكنولوجيات النانوية ذات الحجم الذي لا يتجاوز 100nm تمنح ميزات مواد جديدة مختلفة تماما على سابقاتها الكبيرة[1]. يتحرك العلم والتكنولوجيا بتواز ليخلقا أجهزة دقيقة ممكنة صناعيا وقابلة للاستعمال ضمن ميادين عدّة، فنجدها في المعلوماتية كذاكرة لحواسيب، الشاشات التفاعلية، المحولات الكهربائية وخلايا الوقود كأقطاب كهربائية، الاتصالات اللاسلكية الضوئية، كذلك في كواشف الغازات وغيرها الكثير[2].

الحاجة الماسة لإيجاد مادة تتوافق مع قيود التطبيقات التكنولوجية؛ نتج عنها غزو الطبقات الرقيقة قطاع الصناعة لتلبية متطلبات سوق الاقتصاد، أين أصبحت أساس الصناعة بعد التقدم السريع في تكنولوجيا الفراغ باستخدام تقنيات متعددة لحصول على هذه الأفلام[3]. ففي عام 1838 م تم الحصول على أول طبقة رقيقة صلبة عبر التحليل الكهربائي، بواسطة التفاعل الكهربائي حصل GROVE وBUNSEN على شرائح معدنية وكان ذلك في 1852 م؛ بينما FARADY في عام 1857 م حاز عليه عن طريق التبخر الحراري للعناصر المعدنية[4]، واعتبرت 1907 م سنة الانطلاقة الفعلية لعلم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) بحصول BADAKER على طبقات رقيقة لأكسيد الكاديوم (CdO)[5]، بعدها بمئة عام شهدت هاته المواد تطورا سريعا منذ 1970 م لتصبح بذلك حجر الأساس لها نذكر منها أكسيد الأنديوم (In_2O_3)، أكسيد الزنك (ZnO)، أكسيد القصدير(SnO_2)، يشكل أكسيد قصدير الأنديوم (ITO) أكثر من 90% حسب إحصائيات 2011 م من سوق التطبيقات، ومن المتوقع أن تنخفض حصته إلى 70%؛ بسبب ندرته أدت إلى ارتفاع تكلفته بزيادة الطلب عليه، أيضا معروف عليه إنتاجه لمواد مسرطنة وسامة[6].

بعدها توالت جهود الباحثين ولسنوات لإيجاد بدائل لـ (ITO) لتقليل الأضرار الناجمة منه لتحسين تكنولوجيا TCOs، فكانت التقارير المسجلة بين [2011؛ 2007] بالنسبة لـ SnO_2 وصلت إلى 3755 تقريرا، ZnO: 3142 تقريرا، In_2O_3: 2511 تقريرا؛ بينما وصلت حصة CdO إلى 509 عملا منجزا[7].

تختار الأكاسيد الناقلة الشفافة بما يتوافق مع شروط التطبيقات الموجهة لها، لذا فقد لجأ الباحثون إلى عملية التطعيم بإضافة ذرات عناصر أخرى أوما يسمى بالشوائب؛ لتعزيز وتحسين الخصائص المرغوبة، على سبيل المثال تطعيم أكسيد الزنك بالفلور (ZnO: F) يتميز بشفافية ضوئية عالية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي وسُمّية منخفضة، أما تطعيم أكسيد القصدير بالفلور (FTO) فإن ترسيبها على شكل طبقات رقيقة يمنحها استقرارا حراريا، متانة ميكانيكية وكهربائية جيدة، مع تكلفة منخفضة، يستخدم ITO (SnO_2: In) عند الحاجة لدرجة حرارة ترسيب منخفضة وأجهزة ذات ناقلية كهربائية مرتفعة[8].

الهدف الرئيسي من تقديم هذا العمل هو معرفة تأثير تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) بذرات عنصر الكوبالت (Co) كشوائب بنسب وزنية مختلفة، عند ترسيب المحاليل الابتدائية على شكل طبقات رقيقة بواسطة الرش بالانحلال الحراري، ثم استنتاج خصائصها البنيوية، الضوئية، الكهربائية، والمورفولوجيا اعتمادا على تقنيات الوصف المختلفة.

وقد نظمت سيرورة الدراسة حسب أربعة فصول يمكن سردها كالتالي:

الفصل I: سنتناول فيه المفاهيم الأساسية حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) وما يميزها عن غيرها من المواد، من ثم سنصف أحد أبرز موادها الذي هو أكسيد القصدير ومختلف خصائصه، معرجين بعدها على عنصر الكوبالت ذاكرين ما يتمتع به من سمات. سنركز على كل ما يتعلق بالطبقات الرقيقة من تعريف، مراحل تشكلها، أهم الطرق المتبعة للحصول عليها وذلك ضمن **الفصل II**، بينما **الفصل III** سنأتي فيه على التقنيات المتبعة لوصف الطبقات الرقيقة الناتجة. **الفصل IV**: سيكون بمثابة حوصلة لعملنا التجريبي متضمنا النتائج المتحصل عليها، باستخدام طرق المعاينة المختلفة حول تأثير تطعيم أكسيد القصدير بالكوبالت.

أخيرا خاتمة عامة حول هذه الدراسة المقدمة.

قائمة المراجع:

[1] S. V. JAGTA, A. S. TALE, S. D. THAKRE, synthesis by sol-gel method and characterization of Co_3O_4 nanoparticles, IJREAS, vol. 8, N°. 8, (2017)1-6.

[2] B. BHUSHAN, handbook o nanotechnology, Spring, Hardcover, (2010)1-10.

[3] I. PETROV, P. B. BARNA, L. HULTMAN, J. E. GREENE, microstructural evolution during film growth, J. Vac. Sci. Technol. vol. 21, N°. 5, (2003)117.

[4] P. A. SAVALE, physical apor deposition (PVD) methods for synthesis o thin films: a comparative study, Arch. Appl. Sci. Res, vol. 8, N°. 5, (2016)1-8.

[5] D. M. MATTOX, V. H. MATTOX, from 50 years of vacuum coating technology and the growth of the society of coaters, chapter 7, Society of vacuum coaters, Tuscon, Arizona, (2007)38-44.

[6] V. E. SANDANA, D. J. ROGERS, F. HOSSEINI TEHERANI, P. BOVE, M. RAZEGHI, graphene versus oxides for transparent electrode application, Proc. of SPIE, vol. 8626, 862603, (2017)1-7.

[7] A. STADLER, transparent conducting oxides An-Up-To date overview, Materials, N°. 5, (2012)661-683.

[8] R. G. GORDON, criteria for choosing transparent condutors, MRSBULLETIN, N°. 11, (2000)52-57.

الفصل I:

عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

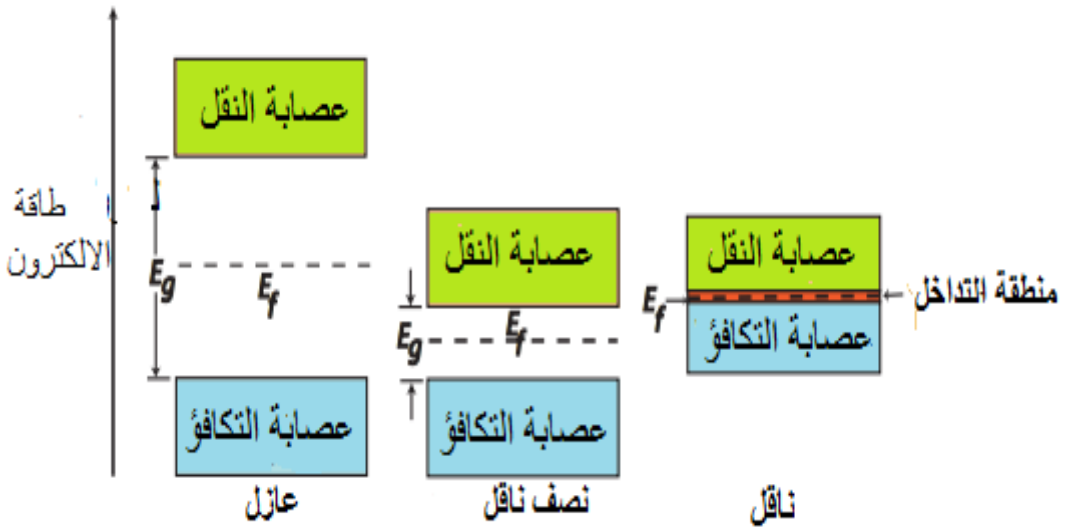
تمهيد:

تعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conducting Oxides) من المواد المميزة، لما تتمتع به من ناقلية الكهربائية وشفافية الضوئية في نفس الوقت[1]، ما جعلها مثيرة للاهتمام في عدة ميادين. يرمز لها اختصارا بـ TCOs، حيث أن أول TCOs تم دراسته كان أكسيد الكاديوم (CdO) في عام 1907م من قبل Karl BADEKER، ذلك بترسيبه كطبقات رقيقة داخل غرفة مفرغة من الهواء[2،3]، هذه الانطلاقة أدت إلى ظهور العديد من المواضيع الجديدة للدراسة والبحث، حيث أنها ساهمت في إنتاج أكاسيد ناقلة شفافة جديدة نذكر منها: ZnO، SnO_2، In_2O_3، $CdSnO_4$، $CdIn_2O_4$، ITO، SnO_2:Al، ZnO:F، FTO قصد الاستفادة منها عبر تطبيقاتها التكنولوجية المختلفة[4].

لذا فإنه سيتطرق من خلال هذا الفصل إلى ماهية الأكاسيد الناقلة الشفافة ومختلف خواصها، في الأخير سيتعرض إلى أكسيد القصدير الذي يمثل محور هذه الدراسة، كذلك سيعرج على ماهية معدن الكوبالت وخواصه العامة.

I. 1. الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تصنف المادة لثلاث حالات كهربائية وفقا لنظرية عصابات الطاقة مميزة كالتالي: نواقل (معادن)، عوازل، وأنصاف نواقل، تصف حالات الطاقة المسموح بها للإلكترونات في مادة بلورية بسلسلة من الحزم المسموحة[5]، هما حزمتي النقل (BC) والتكافؤ (BV)[6]، ففي النواقل تتداخل حزمتي النقل والتكافؤ ما يسمح بانتشار الإلكترونات الحرة، أما في أنصاف النواقل فإن هاتين الحزمتين تكونان مفصولتين بفجوة طاقية ممنوعة (E_g)؛ فالإلكترونات لا يمكنها أن تأخذ مستويات طاقية في E_g بل تحتاج لطاقة كافية لتمر من حزمة إلى أخرى[7]، بينما في حالة فجوة طاقية عريضة يكون الحديث على العوازل؛ لأنه حتى عند درجة حرارة الغرفة تكون BC فارغة وحزمتها الممنوعة قيمتها تفوق 4 eV[6]. يوضح الشكل (I -1) الفرق بين الفجوات الطاقية لهذه المواد.



الشكل (I-1): مخطط توضيحي لعصابات طاقة النواقل، العوازل، وأنصاف النواقل عند $0^{\circ}K$[5].

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بأنها مكونة من أكسجين وعنصر أوعنصرين معدنيين، ما يتمتع به هذين الأخيرين من صفات يحدد الخواص التي تحملها TCOs[8]، هذه الأخيرة بدورها تحتوي على خمسة شوارد موجبة Sn^{+4} , Ga^{+3} In^{+3} , Cd^{+2} , Zn^{+2}، وأربعة من أكاسيد الناقلة الشفافة تكون أكاسيد أحادية الشوارد[9]: ZnO[10]، SnO_2[11]، CdO[12]، In_2O_3[13]، Ga_2O_3[9].

ينقسم هذا النوع من المواد في فضاء الطور إلى أربعة فئات اعتمادا على شحنة الشاردة الموجبة (كاتيون) وهي: ثنائي التكافؤ (Cd, Zn)، ثلاثي التكافؤ (In, Ga)، رباعي التكافؤ (Sn)، وهناك أيضا مواد ليست TCOs[9].

I. 2. الخصائص الفيزيوكيميائية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

تكمن أهمية الأكاسيد الناقلة الشفافة بما تزخر به من خصائص، التي يمكن تصنيفها إلى خصائص كهربائية وضوئية، فهي تملك ناقلية كهربائية جيدة وشفافية عالية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي[14].

I. 2. 1. الخصائص الكهربائية:

في عام 1970م بدأت عملية التطوير والاهتمام أكثر بالأكاسيد الناقلة الشفافة أين توجهت الأبحاث حول معرفة ما تتمتع به هذه المواد من خصائص كهربائية تجعلها مادة أساسية ضمن تكنولوجيات العصر الحديث[15].

I. 2. 1. 1. عرض الفجوة الطاقية الممنوعة لـ TCO:

تعرف الحزمة الممنوعة بأنها تلك الحزمة التي تفصل بين عصابتي التكافؤ (BV) والنقل (BC)، كما يمكن تقدير قيمتها باستخدام العلاقة التالية[16]:

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

حيث:

E_g : قيمة الفجوة الطاقية.

E_c : أدنى قيمة لحزمة النقل.

E_v : أعلى قيمة لحزمة التكافؤ.

من خلال هذه العلاقة وجد أن الأكاسيد الناقلة الشفافة تتميز بفاصل طاقي ممنوع عريض (E_g)[17] يتراوح من 3eV إلى 4eV[18]. باعتبار أن مواد TCOs عديدة نجد أكثرها دراسة وبحثا هي أكسيد القصدير (SnO_2)، أكسيد الزنك (ZnO)، أكسيد الأنديوم (In_2O_3)، أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير (ITO)، والجدول (1-I) يعرض قيم فجواتها الطاقية (E_g):

الجدول (I-1): جدول يعرض قيم الفجوات الطاقية لبعض TCOs.

الأكسيد الناقل الشفاف	قيمة E_g (eV)
SnO_2[19]	3.5 – 3.8
ZnO_2[20]	3.37
In_2O_3 [21]	3.5 – 3.75
ITO[7]	4.2

I. 2. 1. 2. الناقلية الكهربائية:

يرمز للناقلية الكهربائية بالرمز(σ)؛ ويعبر عليها بالوحدة ($\Omega^{-1}cm^{-1}$) التي يمكن أن تعطى بالعلاقة الموضحة في (I-2) كالتالي[22]:

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

q: الشحنة الكهربائية (C).

n: كثافة حوامل الشحنة (cm^{-3}).

μ: حركية حوامل الشحنة ($cm^2/V.s$).

وتظهر العلاقة الأخيرة (I-2) بأن الناقلية الكهربائية تتناسب مباشرة مع كثافة حوامل الشحنة الحرة وحركيتها، التي بدورها تحدد قيمة الفاصل الطاقي الممنوع E_g [23].

I. 2. 1. 3. المقاومية الكهربائية:

يرمز للمقاومية الكهربائية اختصارا بـ (ρ)، وهي تمثل مقلوب الناقلية الكهربائية؛ نتيجة لذلك تكون وحدة قياسها (Ω.cm)، فتعطى عبارتها حسب العلاقة (I-3) الموضحة كالآتي [24]:

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

I. 2. 1. 4. المقاومة السطحية:

يتم تحضير الأكاسيد الناقلة الشفافة في شكل طبقات رقيقة، التي يمكن وصفها بخصائص كهربائية شتى من بينها المقاومة السطحية التي يرمز لها بالرمز R_s، أما وحدة قياسها فهي الأوم (Ω) فتحسب قيمتها باستخدام العلاقة (I-4) المعطاة فيما يلي[7]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \qquad (4\text{-}I)$$

حيث:

ρ: المقاومية الكهربائية.

d: سمك الطبقة الرقيقة لـ TCOs.

I. 2. 1. 5. الحركية الكهربائية:

تحتاج المواد حتى تكون ناقلا كهربائيا جيدا إلى كثافة معينة من حوامل الشحنة الحرة (ثقوب، الكترونات) تسمى التركيز الحرج n_c، وباعتبار n هو تركيز حوامل الشحنة فانه من أجل:

- **$n_c > n$:** تعتبر المادة عازلة.
- **$n_c < n$:** تعتبر المادة ناقلة.

وبقصد تعريف التركيز الحرج n_c فإنه يستخدم معيار Mott الذي يعطى بالعبارة(I-5) التالي[7]:

$$\sqrt[3]{n_c}\, a_0 \sim 0,25 \qquad \text{(5-I)}$$

a_0 : نصف قطر بور للمادة الفعالة.

ترتبط الناقلية الكهربائية دائما بانتقال حوامل الشحنة بين حزمتي التكافؤ والنقل داخل بلورة المادة؛ لأن هذه الحوامل تكون فعالة بسبب حركتها ما يشكل ناقل غير متكافئ[25].

نتيجة لما ذكر سابقا؛ تعد حركية حوامل الشحنة عاملا مؤثر على الناقلية الكهربائية لمواد TCOs، والتي تعبر أساسا على انتشار الحوامل في الشبكة البلورية للمادة، يرمز للحركية الكهربائية بالرمز(μ) مقاسة بالوحدة (cm^2/Vs) ويكن إيجادها حسب العلاقة (I-6) التالية[7]:

$$\mu = \frac{q.\tau}{m^*} = \frac{q.l}{m^* v_f} \qquad \text{(6-I)}$$

أين تمثل:

τ: زمن الاسترخاء بين تصادمين.

l: متوسط المسار الحر.

m^*: الكتلة الفعالة لحوامل الشحنة.

v_f: سرعة الإلكترون الحر.

من خلال العلاقة الأخيرة (I-6) والعلاقة (I-2) فإنهما تظهران أن الناقلية الكهربائية تتحسن بزيادة تركيز وحركية حوامل الشحنة؛ لكن في نفس الوقت قد ينعكس الأمر ويؤدي انخفاضها إذا زاد تركيز الحوامل على المعدل المحدود[26].

I. 2. 2. الخصائص الضوئية:

يحدد تفاعل مادة-إشعاع لون المادة الظاهر للعيان، فالملاحظ يرى الضوء المنعكس عند أطوال موجية معينة من الطيف الكهرومغناطيسي من المادة نفسها وليس الممتص، بالعموم أيّ شعاع وارد على مادة ما يمكنه أن ينفذ، يمتص، أوينعكس ما يمكن اختصاره بالعلاقة (I-7) الموضحة أدناه[27]:

$$\mathbf{I_0 = I_T + I_R + I_A} \qquad \textbf{(7-I)}$$

حيث:

I_0: شدة الإشعاع الوارد.

I_T: شدة الإشعاع النافذ.

I_R: شدة الإشعاع المنعكس.

I_A: شدة الإشعاع الممتص.

وبالحديث على الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة؛ فقد وجد أنها تتميز بشفافية ضوئية عالية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي، بينما يكون لها انعكاسية ضوئية مرتفعة في المجال تحت الأحمر من الطيف[28]. تتضمن هذه الخصائص كل من النفاذية الضوئية، الامتصاصية الضوئية، الانعكاسية الضوئية، ومعامل الجودة.

I. 2. 2. 1. النفاذية الضوئية:

هي من المعاملات الضوئية المميزة لـ TCOs يرمز لها بالرمز (T)، تعرف بأنها النسبة بين شدة الضوء النافذ (I_T) من المادة وشدة الضوء الوارد على سطحها (I_0)، التي يمكن أن تعطى بالعبارة (I-8) الموضحة أسفله[21]:

$$\mathbf{T = \frac{I_T}{I_0}} \quad \text{و} \quad \mathbf{T_{\%} = 100.\ T} \qquad \textbf{(8-I)}$$

I. 2. 2. 2. الانعكاسية الضوئية:

يُعرف معامل الانعكاسية لمادة ما على أنه النسبة بين شدة الضوء المنعكس (I_R) على سطحها وشدة الضوء الوارد عليه (I_0)؛ يرمز لها بالرمز(R) وتعطى حسب العلاقة (I-9) التالية[24]:

$$\mathbf{R = \frac{I_R}{I_0}} \quad \text{و} \quad \mathbf{R_{\%} = 100.\ R} \qquad \textbf{(9-I)}$$

I. 2. 2. 3. الامتصاصية الضوئية:

يعطى معامل الامتصاصية الضوئية (A) بالنسبة بين الشدة الضوء الممتص (I_A) إلى شدة الضوء الوارد على سطح مادة (I_0)، حسب العلاقة (I-10) التالية[7]:

$$\mathbf{A = \frac{I_A}{I_0}} \quad \text{و} \quad \mathbf{A_{\%} = 100.\ A} \qquad \textbf{(10-I)}$$

حيث أنّ عملية الامتصاص ما هي إلاّ تحويل للطاقة الضوئية، وتمثّل أيضا ظاهرة جزيئية تعتمد على الخصائص الكيمائية والبنيوية للمادة، تحدد الطاقة الممتصة حسب المستويات الطاقية التي تحدث بينها الظاهرة، كما تسبب هذه الظاهرة الانتقالات الالكترونية، الاهتزازات، والدوران على مستوى الذرات[27].
بالاستعانة بالعلاقة (I-7) والعلاقات (I-8)، (I-9)، و(I-10) نجد:

$$\mathbf{I_0 = I_0T + I_0R + I_0A} \qquad \textbf{(11-I)}$$

إذن نحصل على العلاقة:

$$\mathbf{1 = T + R + A} \qquad \textbf{(12-I)}$$

I. 2. 2. 4. معامل الامتصاص:

يمكن تحديد معامل الامتصاص انطلاقا من علاقة "بير لامبرت"، التي تربط بين النفاذية، الانعكاسية، والامتصاصية الضوئية وفقا للعلاقة (I-13)[8]:

$$\mathbf{T = (1 - R)e^{-\alpha d}} \qquad \textbf{(13-I)}$$

حيث تمثل:
T: النفاذية الضوئية.
R: الانعكاسية الضوئية.
α: معامل الامتصاص (cm^{-1}).
d: سمك المادة (cm).

كمثال على النفاذية الضوئية لمواد TCOs، فقد وجد S. BENHAMIDA et al. أن نفاذية أكسيد النيكل (NiO) تصل إلى 80% في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي nm [300;900][4]، من جهة أخرى وجد R. SUBBA أن النفاذية الضوئية لأكسيد الزنك (ZnO) تصل إلى 89%[29]، أما من جهة L. FENGETAL فقد وصلت إلى 78% من أجل المجال المرئي للطيف بالنسبة لأكسيد القصدير (SnO_2)[30].

I. 2. 2. 5. معامل الإخماد:

يتعلق معامل إخماد مادة بمعامل الامتصاص وكذلك النفاذية الضوئية، فهو يعرف كثابت ضوئي مميز للأكاسيد الناقلة الشفافة، ولحسابه نستخدم العبارة (I-14) المعرفة كالتالي[31]:

$$\mathbf{k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}} \qquad \textbf{(14-I)}$$

k: معامل الإخماد.
α: معامل الامتصاص.
λ: طول موجة الإشعاع الوارد على المادة.

I. 2. 2. 6. معامل الجودة:

تتطلب عدّة تطبيقات للأكاسيد الناقلة الشفافة نفاذية ضوئية مع ناقلية كهربائية عاليتين، فالنفاذية المرتفعة تسمح بتوليد تيار كهربائي بواسطة الفوتونات الضوئية، بينما المقاومة السطحية المنخفضة (ناقلية كهربائية عالية) تعدل من مقاومة المواد للتيار، ويمكن أن يعطى معامل الجودة ($Ø_{TC}$) بالعلاقة (I-15) كالتالي[32]:

$$Ø_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \qquad \textbf{(15-I)}$$

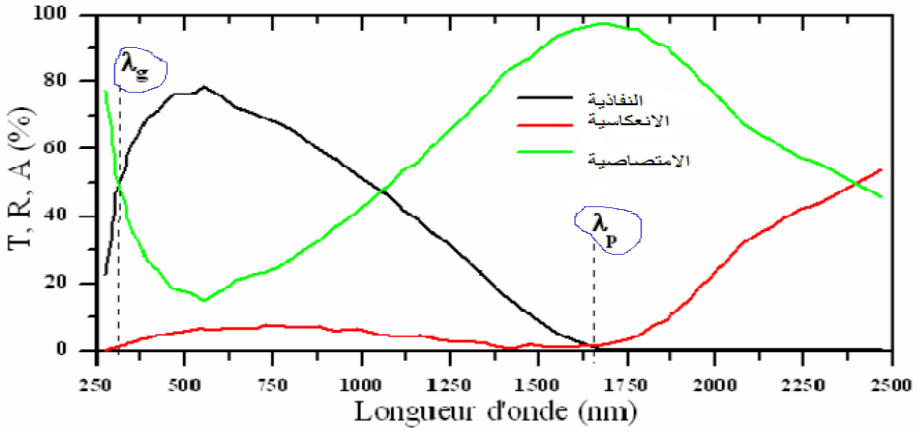
T: النفاذية الضوئية، R_s: المقاومة السطحية.

هذا المعامل اقترحه "G. HAACKE" في عام 1976م، الذي يربط بين الخصائص الكهروضوئية، تتراوح قيمته بين المجال $Ø_{TC} \in [0; 7]\Omega^{-1}$ [24،7]، كما قام HAACKE بمقارنة مختلف TCOs اعتمادا على معامل الجودة الذي يمكن اختصار بعضها في الجدول (I-2) الموضح أسفله:

جدول (I-2): جدول يبين قيم معامل الجودة لبعض TCOs[7].

TCO	FZO	AZO	ITO	FTO	BZO	STO	IZO
معامل الجودة(Ω^{-1})	7	5	4	3	2	0.4	0.2

يلاحظ كذلك أن هناك ترابط كبير بين الخواص الكهربائية والضوئية بالنسبة للأكاسيد الناقلة الشفافة انطلاقا بما يعرف باهتزاز البلازما[8]، من خلال الشكل (I-2) الذي يمثل أطياف النفاذ (T)، الانعكاس (R)، والامتصاص (A) بدلالة الطول الموجي (λ) بالنسبة للفيلم الرقيق لـ SnO_2 المطعم بالفلور ذو السمك 1.14nm، وهو مشابه لدراسة التي أجراها E. Elongovan حسب الطولين λ_p وλ_g[24].



الشكل (I-2): طيف النفاذ، الانعكاس، و الامتصاص لأكسيد القصدير (SnO_2:F)[24].

حيث:

λ_p: طول موجة البلازما.

λ_g: طول موجة موافق لقيمة الفجوة الطاقية E_g.

من خلال ملاحظة الأطياف المختلفة والمقارنة بينها فإنه من أجل كل طول موجي (λ) لإشعاع وارد على مادة تحدث ظواهر عدّة عندها:

- $\lambda < \lambda_g$: الامتصاص هو المهيمن في هذا النطاق، فطاقة الفوتون في مجال الأشعة فوق البنفسجية من الطيف الكهرومغناطيسي تكون كافية لتساوي أوتفوق قيمة الفجوة الطاقية لـ TCOs، نتيجة لامتصاص هذه الطاقة تنتقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل[8]، ويمكن استخدام العلاقة (I-16) التي تسمى بعلاقة Tauc لشرح وتفسير ما ذكر[33]:

$$(\alpha h\nu)^b = A(h\nu - E_g) \qquad \textbf{(16-I)}$$

A : ثابت.

E_g: عرض الحزمة الممنوعة للمادة.

$h\nu$: طاقة الفوتون الوارد.

α: معامل الامتصاص.

b: أس متعلق بطبيعة الانتقال ($\frac{1}{2}$ ، $\frac{3}{2}$ ، 2).

- $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$: الأكاسيد الناقلة في هذا المجال تكون شفافه فهو يشمل الأطوال الموجبة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي، أين تلعب TCOs دور ناقل غير عاكس[7].
- $\lambda \geq \lambda_p$: تمثل الأطوال الموجية القريبة من الأشعة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي (بعد 1200 nm)، يلاحظ فيه أن TCOs لا ينفذ عبره الضوء لكون الامتصاص عالي، أما الانخفاض في النفاذية الضوئية فيمكن تفسير عبر النظرية التقليدية للإلكترونات الحرة باستخدام نموذج Drude، هذا النموذج يعتبر الإلكترونات الحرة بمثابة بلازما مهتزة بتردد ν_p يسمى بالتردد الطبيعي أو تردد رنين[24،7].

يمكن تقدير تواتر البلازما الحرج ω_p من خلال العلاقة (I-17)، فهو يعتبر خاصية هامة لتكون الإلكترونات قادرة على الاستجابة للإشعاع الكهرومغناطيسي ويعطى كالتالي[34]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}} \qquad \textbf{(17 - I)}$$

حيث:

n_e: كثافة الإلكترونات الحرة، k: شحنة الإلكترون، ε_0: سماحية الفراغ، ε_∞: السماحية العظمى، m^*: الكتلة الفعالة للإلكترونات.

فالتواتر فوق تواتر البلازما (ω_p) يجعل الأكاسيد الناقلة الشفافة تتصرف كعازل شفاف، بينما ينعكس الإشعاع الوارد أويمتص عند التواتر أقل من تواتر ω_p، يحسب تردد البلازما (ν_p) وطول موجتها (λ_p) من خلال استخدام العلاقة (I-18) الموالية استنتاجا من العلاقة (I-17)[24]:

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = 2\pi c\varepsilon\omega_p \quad \text{و} \quad \nu_p = \frac{1}{2\pi}\omega_p \qquad \textbf{(18-I)}$$

c سرعة الضوء.

كما أن سماحية الوسط (ε) تتعلق بقرينة الانكسار الضوئي (n) ومعامل الإخماد (k)، يعبر عليها بالعلاقة (I-19) الموضحة كالتالي [7]:

$$\varepsilon = (n - ik)^2 \qquad (19\text{-I})$$

يمثل: n: الجزء الحقيقي، k: الجزء الخيالي.
فإذا كان:

- $\lambda >> \lambda_p$ $(\nu < \nu_p)$: فالجزء الحقيقي للعبارة (19-I) يكون سالبا والخيالي كبير جدا؛ ما يعطي قرينة انكسار ضوئي كبيرة[7].
- $\lambda < \lambda_p$ $(\nu >> \nu_p)$: الجزء الخيالي للعبارة (19-I) يؤول إلى الصفر ما يجعل من الامتصاص ضعيفا؛ فينجر عليه قرينة انكسار ضوئي تكون موجبة وثابتة تقريبا مع تواتر موجة الإشعاع، هذا ما يمكن إظهاره بالعلاقة (20-I)[8]:

$$n = \sqrt{\varepsilon_\infty}\sqrt{(1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2)} \sim \sqrt{\varepsilon_\infty} \qquad (20\text{-I})$$

ε_∞: السماحية العظمى، ω_p: تواتر البلازما، ω: تواتر الإشعاع.

I. 3. الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية والمطعمة:

تعتبر أغلب TCOs أنصاف نواقل من النوع n. حيث أن الأكاسيد في المواقع تكون طبقتها d^{10} مملؤة تماما (مستقرة) لتتفاعل بعدها مع الأكسجين، هذه البنية عادة تكون متكافئة؛ لكن العيوب الناتجة عن شواغر الأكسجين تجعلها غير متكافئة بسهولة، وبذلك تمنح إلكترونات لحزمة النقل[1،12].
تتم عملية التطعيم قصد تحسين الخواص الكهربائية والضوئية لـ TCOs، فكانت أول عملية تطعيم شاهدتها هاته المواد عام 1947م (SnO_2 :Sb) من قبل J. M. MACHEL و(SnO_2:Cl) من طرف H. A. MCMASTER[23].

يصنف التطعيم إلى نوعين: n وp على حسب طبيعة ذرات الشوائب المضافة للأكسيد الناقل الشفاف، ما يؤدي إلى ظهور مستويات طاقية جديدة سواء مانحة أومستقبلة للالكترونات في بنية المادة المُطّعمة التي تنشأ بين عصابتي التكافؤ والنقل[35].

يُعد التطعيم مفتاحا لاستخدام أنصاف النواقل في الأجهزة العملية وفقا لشروط أساسية ليكون ناجحا، يقصد بها ذوبان الشوائب في الشبكة البلورية لـ TCOs، سطحية مستوى التطعيم، وتعويض الشوائب بواسطة العيوب الحقيقية لشبكة[36].

- **التطعيم من النوع n:**

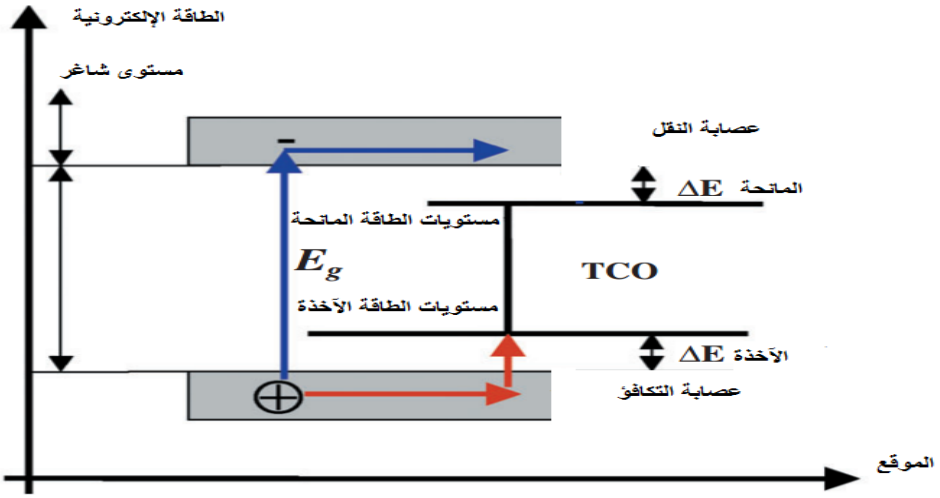
يتحقق هذا النوع من التطعيم باستبدال ذرات المعدن[37] أوذرات الأكسجين[12] داخل الشبكة البلورية لمادة TCOs، كمثال على هذا النوع يُطعم أكسيد القصدير(SnO_2) بواسطة الفلور(F)[37]، كوبالت(Co)[38]، الأنتيموان (Sb)[12]، بروم (Br)[14]، كلور(Cl)[23]، نيوبيوم (Nb)[39]، كاديوم (Cd)[2]، البلاتين (Pt)[14]، والنحاس (Cu)[40]. من جهة أخرى يمكن تطعيم أكسيد الزنك (ZnO) بكل من: الألمنيوم (Al)[41]، الجاليوم (Ga)[24]، الفلور (F) والبور (B)[23]، الأنديوم (In) والليثيوم (Li)[35]، الفضة (Ag) والمغنيزيوم (Mn)[39].

في التطعيم من النوع n تتخلى الذرات المانحة عن الكتروناتها أين يظهر مستواها الطاقي قريب من عصابة النقل مباشرة[35]، كما يحدد تركيز الالكترونات الحرة الناتجة منها الارتفاع في الناقلية الكهربائية نتيجة لاقتراب مستوى فرمي من حزمة النقل؛ بينما إذا زاد التركيز عن حد معين فقد يسبب انخفاض في الناقلية [26].

- **التطعيم من النوع p:**

في هذا النوع يتم استخدام ذرات تسمى بالمستقبلات التي تقوم باقتناص الالكترونات؛ ما يؤدي إلى ظهور مستويات طاقية قريبة من عصابة التكافؤ[35] باستبدال ذرات الأكسجين[24]، مثال ذلك تطعيم أكسيد الزنك (ZnO) بالآزوت (N)، أوالتطعيم المزدوج ألمنيوم-آزوت (N-Al). حيث أكتشف الناقلية الكهربائية للنوع p أول مرة AOKI et al. عام 2001 م[35].

يظهر الشكل (I-3) اختلاف عصابات الطاقة بين الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية والمطعمة المميزة بالفجوة الطاقية E_g.



الشكل (I-3):المستويات الطاقية لـTCOالذاتية والمطعمة[42].

فالتطعيم يؤدي إلى تغير في عرض الفجوة الطاقية لـ TCOs كنتيجة لتواجد حوامل الشحنة مترجمة بالعلاقة(I-21) التالية:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g \qquad (21\text{-}I)$$

E_{g0}: الفجوة الطاقية للمادة الذاتية.

E_g: الفجوة الطاقية للمادة بعد التطعيم.

ΔE_g: الفرق الطاقي للفجوة قبل وبعد التطعيم.

من جهة أخرى يمكن حساب ΔE_g بالعلاقة (I-22) المعطاة حسب نظرية Burstein-Moss[8]:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{(\beta m^* e)} \left(\frac{3 \cdot 10^6 n_e}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad (22\text{-}I)$$

حيث:

e : شحنة الإلكترون، h: ثابت بلانك، n_e: كثافة الإلكترونات الحرة، m^*: الكتلة الفعالة للإلكترون، β: العرض الأعظمي عند منتصف الشدة العظمى.

I. 4. أكسيد القصدير(SnO_2):

أكسيد القصدير مادة تنتمي لعائلة الأكاسيد الناقلة الشفافة، غير سام ومتوفر على الأرض ما جعله يحظى باهتمام كبير في عدة مجالات وتطبيقات[43]. يعد أكسيد القصدير نصف ناقل من النوع n ذو خصائص عديدة، كما يتميز بزهد ثمنه، واستقراره الكيميائي العالي[44].

يتصف هذا الأكسيد بعدم قابليته للذوبان في الماء، ويصعب إذابته في الأحماض أوالقلويات؛ لكنه يتشكل بسهولة مع الهيدروكسيل القلوي[45]، يتمتع أيضا بصلابة ميكانيكية ومقاومة درجات الحرارة العالية[13].

I. 4. 1. الخصائص الفيزيوكيميائية لـ (SnO_2):

I. 4. 1. 1. الخصائص الفيزيائية العامة:

يلخص الجدول الموالي (I-3) أهم الخواص الفيزيائية العامة التي يتمتع بها أكسيد القصدير، ما يميزه عن غيره من أكاسيد:

الجدول (I-3): أهم الخصائص الفيزيائية لـ SnO_2[2].

خصائص	قيمة
كتلة الموالية (g/mol)	150.70
كثافة (g/cm^3)	6.915
نقطة الانصهار(°C)	1630
نقطة الغليان (°C)	2330
صلابة مقياس(Moh)	7.8

I. 4. 1. 2. الخصائص الإلكترونية (بنية الحزمة الإلكترونية):

البنية الإلكترونية لأكسيد القصدير تكون كالتالي:

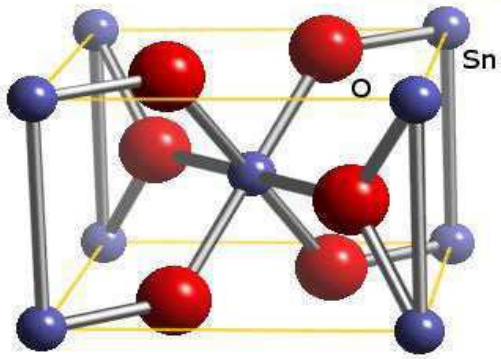
الأكسجين (O): $1s^2 2s^2 2p^4$.

القصدير (Sn): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$.

يظهر التوزيع الكتروني بأن الطبقات التحتية لشوارد Sn^{+4} ممتلئة كليا، بينما الطبقة الخارجية لها 10 إلكترونات ($4d^{10}$)، في هذه الشوارد أدنى مستوى طاقة فارغ تماما هو المستوى s، ومن المرجح أن تساهم في الجزء السفلي لعصابة النقل[18].

I. 4. 1. 3. الخصائص البنيوية:

ينتمي أكسيد القصدير (SnO_2) إلى المجموعة الفراغية $P4_2/mnm$، فهو يمتلك بنية بلورية رباعية الزوايا معروفة باسم كاستيريت ذو شبكة من نوع روتيل[8،24]، تعتمد الشبكة البلورية على تكرار خلية الوحدة لهذا الأكسيد والموضحة في الشكل (I-4):

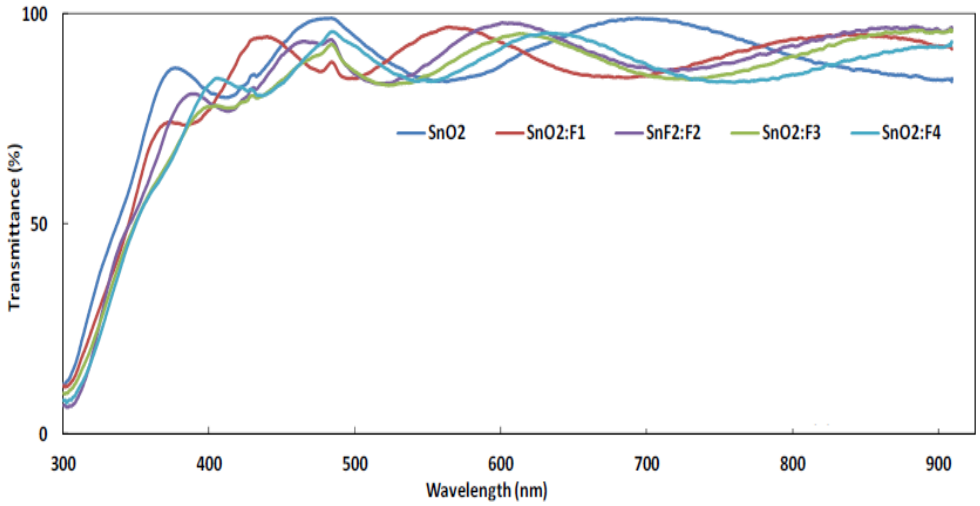


الشكل (I-4): رسم تخطيطي لخلية وحدة SnO_2[45].

تتميز خلية الوحدة المكونة لبلورة (SnO_2) بثوابت شبكية مقدرة بـ: C=3.19 Å وa=b=4.74 Å، فهذه الشبكة تتكون من ذرتي قصدير ($R_{sn^{+4}}$=0.71 Å) تتموضع على رؤوس مثلث متساوي الأضلاع؛ بينما الأربع ذرات من الأكسجين ($R_{O^{-2}}$=1.40 Å) تقع عند رؤوس ثماني منتظم، كما يختلف وصف الاتجاه البلوري المفصل على حسب طريقة تحضير SnO_2[45].

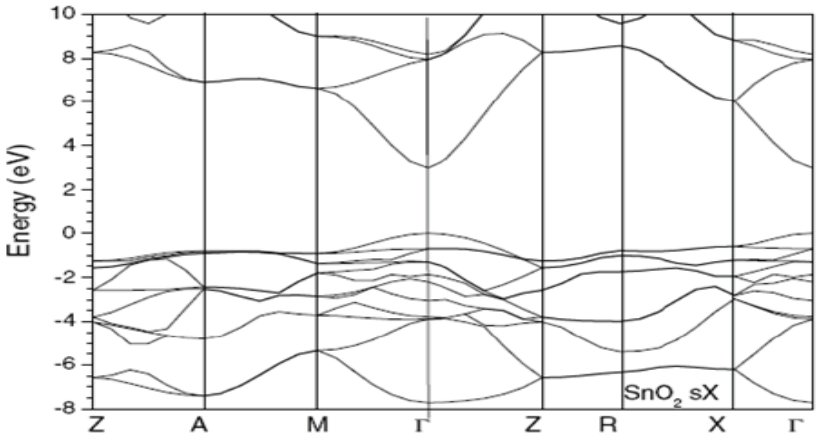
I. 4. 1. 4. الخصائص الضوئية:

تظهر المعاينات الخاصة بتحديد مختلف الخصائص الضوئية المتعلقة بأكسيد القصدير بأن تحضيره في هيئة طبقات رقيقة تجعله يتميز بنفاذية عالية في المجال المرئي، فأكسيد القصدير المطعم بالفلور(SnO_2:F) على سبيل المثال تصل النفاذية الضوئية فيه إلى أكثر من 80% في المجال المرئي [300,900]nm من الطيف الكهرومغناطيسي؛ بينما يلاحظ انخفاض النفاذية في المجال فوق البنفسجي من الطيف ما يفسر بعملية امتصاص للإشعاع الوارد على العينة[37]، وهو ما يمكن اختصاره وتوضيحه من خلال الشكل (I-5) الذي يمثل منحنيات النفاذ لـ(SnO_2:F) بدلالة الطول الموجي للإشعاع الوارد بتغيير تركيب التطعيم في كل مرة، كما تظهر هذه الأفلام الدقيقة عملية انعكاس في مجال الأشعة تحت الحمراء للطيف.



الشكل (I-5): طيف النفاذية الضوئية(SnO_2:F)[37].

كما يمكن تحديد الفجوة الطاقية من خلال المطيافية الضوئية لأكسيد القصدير، الذي يملك عصابة ممنوعة تقدر من 3.6 ev إلى 4 ev[46]، هذا الاختلاف متعلق بتقنيات تحضير SnO_2 كطبقات رقيقة. ويظهر الشكل(I-6) عصابات الطاقة لـSnO_2، فمن خلاله يلاحظ أن القيمة العظمى لحزمتي النقل والتكافؤ ممتدّة على نفس محور الأشعة$\overrightarrow{K}$، هذا الأخير يمثل شعاع الموجة في منطقة بريلوين (Brillouin) ، يبن أيضا أن انتقال الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل يكون عموديا على $\overrightarrow{K}$، ما يسمح بالقول أن لأكسيد القصدير فجوة طاقية مباشرة[24].



الشكل (I-6): رسم توضيحي لعصابات طاقة (SnO_2)[24].

I. 4. 1. 5. الخصائص الكهربائية:

يتميز أكسيد القصدير النقي بكونه عازلا في شكله المتكافئ؛ لكن في حالة عدم التكافؤ فإنه يصبح نصف ناقل من النوع n[2]، فتركيز حوامل الشحنة الحرة المتمثلة في الكترونات تكون في المجال$^{-3}$cm $[10^{19},10^{20}]$ ناتجة أساسا من شواغر الأكسجين داخل بنيتها[30]. كما يمكن تحسين السلوك الكهربائي لـ(SnO_2) عن طريق التطعيم بإدخال شوائب بديلة لشوارد (Sn^{+4}) أو(O^{-2})[34].

I. 4. 2. تطبيقات أكسيد القصدير(SnO_2):

الهدف الأساسي لدراسة وتطوير الأكاسيد الناقلة الشفافة هو إمكانية استغلالها تكنولوجيا في مختلف التطبيقات المتاحة، وفيما يلي بعض منها بالنسبة لـ (SnO_2):

- **كواشف الغاز:** هي عبارة على أجهزة تتلقى إشارة كيميائية، بيولوجية، أوفيزيائية وتحولها إلى إشارة كهربائية ضمن دارة[47]، فالسطح المشكل من (SnO_2) المعرض للهواء يمتص الأكسجين، هذا الأخير (O_2 أوO^{-2}) يكثف على السطح كمنطقة نضوب للالكترونات تحت سطح SnO_2 مباشرة مما يجعل من أكسيد القصدير ذو مقاومة عالية[8]. بفضل خصائص SnO_2 كنصف ناقل جعلت منه أساسا لكواشف الغاز فهو حساس للغازات القابلة للاشتغال (CH_4 ,H_2)، أوالسامة (H_2S ،CO)، في عام 1962 م تم ترسيب SnO_2 كطبقة رقيقة من قبل TAGUSHI ما أدى إلى استغلاله كأول كاشف تجاري في 1968م (شركة Figaro) للكشف على ترسب الغاز[2].
- **الخلايا الشمسية الضوئية**: يتم استخدام SnO_2 في الأقطاب الكهربائية الشفافة للخلايا الشمسية (PV)، لأجل تحويل الإشعاع الشمسي إلى كهرباء تستخدم نصف ناقل من SnO_2 كمهبط في عمليات الأكسدة داخل PV قصد استيعاب أكبر قدر من الطيف الشمسي الوارد عليها[23].
- **الزجاج المعزول حراريا**: يطلى الزجاج بطبقة من SnO_2 لأخذ صلابة أكثر، كذلك تستخدم كواق من الأشعة غير المرئية؛ وذلك كنتيجة لشفافيته العالية في المجال المرئي (~ 90%) وخواص الانعكاس في مجال تحت الأحمر من الطيف الكهرومغناطيسي للإشعاع[44]. هذه الأخيرة تتيح استخدامه كحاجز حراري يحد من التبادل مع الوسط الخارجي، أوما يمكن تسميته بالمرايا الساخنة HMF(Heat Mirror Films)[7].
- **بطاريات الليثيوم**: تتطلب التكنولوجيات المحمولة بطاريات تخزين الطاقة؛ لهذا السبب يتم استخدام الليثيوم كمهبط بينما يكون المصعد عبارة على كربون داخل هذا النوع من البطاريات[45]. ففي عام 2000م قام فريق بحث Tarascon بتصنيع أقطاب كهربائية للبطاريات من أكسيد القصدير للحد من استخدام الكربون؛ نظرا لما يملكه من قدرة عالية للتخزين[38].

I. 5. الكوبالت (Co):

الكوبالت هو المعدن الناقل في المجموعة **VIII B** من الجدول الدوري، عدده الذري27، هذا ما يجعل توزيعه الالكتروني الخارجي كالآتي $3d^74s^2$، الكوبالت يتشارك مع الحديد والنيكل في الخاصية المغناطيسية ضمن نفس المجموعة، كما يمتلك نظير واحد مستقر وهو $^{59}_{27}Co$ ، ونظائر أخرى مشعة معروف منها فقط ^{57}Co ,^{60}Co، هذا المعدن يمكن أن يتواجد في حالتي أكسدة هما (+2، +3)، بالإضافة إلى كونه يتميز بالصلابة وبلون رمادي فضي عند درجة حرارة الغرفة[48،49]. يظهر الجدول (I-4) أهم الخواص الفيزيائية التي يتمتع بها الكوبالت داخل الجدول الدوري لتوزيع العناصر الكيميائية:

جدول (I-4): أهم الخصائص الفيزيائية لـ Co[48].

الخاصية	القيمة
كتلة جزئية(g/mol)	58.93
درجة حرارة الانصهار($^{\circ}C$)	1493
كثافةg/cm^3	8.9

للكوبالت قابلية للذوبان في الأحماض المخففة، بينما مسحوقه المتناهي الصغر له إمكانية للذوبان في الماء عند 1.1mg /l[48]، حيث في عام 1735م قام BRANDT بعزل الكوبالت كعنصر كيميائي[50].

خلاصة:

عنيّ هذا الفصل بأحد أحد أنصاف النواقل والمتمثلة في الأكاسيد الناقلة الشفافة، هذه الأخيرة تعد من أهم المواد المسيطرة على التكنولوجيات الحديثة؛ لما تتمتع به من خصائص بنيوية، ضوئية، وكهربائية عديدة، كما ركز عبر قاطرة هذا الفصل على أكسيد القصدير الذي يعد محور هاته الدراسة رفقة معدن الكوبالت، متطرقا إلى أهم خواصهم الفيزيوكيميائية، والتطبيقات المتاحة بفضل أكسيد القصدير.

قائمة المراجع :

[1] J. D. PERKINS, T. J.COUTTS, T. D. MASON, D. S. GINLEY, transparent conducting oxides status and Apportunities in basic research, NRELIC, P, 520-26640, (1999)1-13.

[2] S. SEMMARI, l'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'Etain(SnO_2) déposées par spray ultra sonique, mémoire de magister, université de Biskra, (2012)5, 6, 8.

[3] M. GRUNDMNN, A. RAHM, H. VONWENKSTERN, transparent conductive oxides, phys. status solidi A, 212, N°. 7, 1408, (2015).

[4] S. BENHAMIDA, B. BENHAOUA, R. BARIR, A. RAHAL, A. BENHAOUA, effect of sprayed solution volume on structural and optical properties of nickel oxide thin film, journal of nano-and electronic physics, vol. 9, N°. 3. 03004 (2017)5.

[5] A. SHAHEEN, W. ZIA, M. SABIEH ANWAR, band structure and electrical conductivity in semiconductorsm, LUMS School of Science and Engineering, (2010)3.

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

[7] N. BOUBRIK, comparaison des effets antirflets du SnO_2 et ZnO utilisés comme couches antirflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo- jonction, mémoire de magister, université de TIZI-OUZOU, (2013) 5-17.

[8] A. RAHAL, optimisation des condition opératoires des couches minces de SnO_2 élaborées par ultrason, thèse de doctorat, université de Biskra, (2017) 12-19, 78.

[9] A. J. FREEMAN, K. R. POEPPELMEIER, T. O. mason, R. P. H. CHANG, T. J. MARK, chemical and thin film strategies for new transparent conducting oxides, MRS BULLETIN, vol. 25, 8, (2002) 45-51.

[10] S. BENRAMACHE, B. BENHAOUA, F. CHABAND, H.BENTRACH, S. ABDESSEMED, effect of the dip- coating speed on the structural and optical properties of ZnO thin films, IJSEI, vol. 1, 3, (2012) 28-30.

[11] A. AHMED, P. TRIPATHI, M. N. SIDDIAUE, T. ALI, Microstructural optical and dielectric properties of AL- Incorporated SnO_2 nanoparticles, IOP. materials science and engineering, 225, 012173, (2017)1- 6.

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

[13] E. ELANGOVAN, K. RAMAMURTHI, optoelectronic properties of spray deposited SnO_2: F thin film for window materials in solar cells, journal of optoelectronics and advanced materials, vol. 5, N^O. 1, (2003) 45-54.

[14] Y. KANG, C. G. VANDEWALLE, electrical compensation mechanism in fluorine doped SnO_2, Appl. phys. let. 111, 152107, (2017)1-3.

[15] P. M. MARTIN, introduction to surface engineering and functionally engineered materials, Scrivener-WILEY, Canada, (2011)462.

[16] E. DELEPORTE, Y. DUMEIGE, effet hall dans les semiconducteurs, travaux pratique, licence phytem, Ecole normale supérieure de Cachan, (2002)3.

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

[18] A. BENHAOUA, caractérisation des couches minces de SnO_2 élabore par spray ultrasonique utilisée dans les cellules solaire, université d'Ouargla, thèse de doctorat, (2016)8, 23.

[19] A. N. NAJE, A. S. NARRY, A. M. SUHAIL, preparation and characterization of SnO_2 nanoparticles, IJIRSET, vol. 2, N°. 12, (2013)7068-7072.

[20] S. BENRAMACHE, B. BENHAOUA, influence of Urbach energy with solution molarity on the electrical conductivity in undoped ZnO thin films, J. NANO. Electronic. phys, vol. 8, N°. 02025, (2016)1-4.

[21] J. WORKMAN, handbook of organic compounds, Academic Press, Boston, (2000)1, 34.

[22] D.B. PENGRA, J. STOLENBERY, R. VANDYCK, O. VILCHES, the Hall effect, (2015)1-11.

[23] R. G. GORDON, criteria for choosing transparent conductors, MRS BULLETIN,N°. 11, (2000)17-52.

[24] A. RAHAL, élaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, mémoire de magister, université d'El-Oued, (2013)8-14.

[25] D. J. M. BEVAN, P. HAGENMULLER, comprehensive inorganic chemistry, chapter 49 and 50, pergamon press, Britain, (1973)468-469.

[26] F. CHOUIKH, Y. BEGGAH, étude des propriétés structural; optique et électrique pour une application photovoltaïque, 7éme congres international sur les énergies renouvelables et l'environnement, Sousse, Tunisie, (2010)1-6.

[27] L. FILIPPONI, D. SUTHERLAND, nanotechnology: principles; applications implications and hand-on-activities, European Union, Luxembourg, (2012)74.

[28] A. RAHAL, A. BENHAOUA, C. BOUZIDI, B. BENHAOUA, B. GASMI, effect of Antimony doping on the structural optical and electrical properties of

SnO_2 thin films prepared by spray ultrasonic, super lattices and micro structures, N°.76, (2014)105-114.

[29] R . S. REDDY, A. SREEDHAR, A. S. REDDY, S. UTHANNA, effect of nanocrystalline ZnO films for medby RF ;magnetron sputtering, adv. mat. let, vol. 3, N°. 3, (2012)239-245.

[30] A. D. BHAGWAT, S. S. SAWANT, P. G. ANKAMWAR, C. M. MAHAFAN, synthesis of nanostructured thin oxide (SnO_2) powders and thin films by sol-gel method, J. NANO-Electron. phys, vol. 7, N°. 4, (2015)1-4.

[31] A. GAHTAR, élaboration et caractérisation des couches minces ZnO dopée en Aluminium déposées par spray ultrasonique, mémoire de magister, université d'El-Oued, (2010)80.

[32] B. BENHAOUA, S. ABBAS, A. RAHAL, A. BENHAOUA, M. S. AIDA, effect of film thickness on the structural optical and electrical properties of SnO_2 :F thin films prepared by spray ultrasonic for solair cells applications, superlattices and microstructures, N°. 83, (2015)78-88.

[33] R. BARIR, B. BENHAOUA, S. BENHAMIDA, A. RAHAL, effect of precursor concentraction on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, Journal of nanomaterials, vol. 2017, 5204639(2017)1-10.

[34] M. A. GILLISPIE, metal oxide based transparent conducting oxides, theses of doctorat, Iowa state University, (2006)4-6.

[35] M. AMARASAAD, caractérisation optique et structural des couches minces d'oxyde complexes pour applications photonique, thèse de doctorat, université de Sétif 1, (2015)4.

[36] J. ROBERISON, B. FALABRETTI, chapter2: electronic structure of transparent conducting oxides, handbook of transparent conductions, Springer, (2011)40.

[37] Z. Y. BANYAMIN, P. J. KELLY, G. WEST, J. BOARDMAN, electrical and optical properties of fluorine doped Tin oxide thin films prepared by magnetron sputtering, coating, vol. 4, (2014)732-746.

[38] L. FENG, Z. XUAN, S. JI, W. MIN, H. ZHAO, H. GAO, preparation of SnO_2 nanoparticle and performance as Lithium ion battery anode, In. J. Electrochem. Sci, vol. 10, (2015)2370-2376.

[39] A. STADLER, transparent conducting oxide-an up-to-date over view, Materials, vol. 5, (2012)661-683.

[40] M. GAIDI, films minces des SnO_2 dopés au Platine ou au Palladium et utilises pour la détection des gaz polluants analyses in-situes des corrélations entre

la réponse électrique et le comportement des agrégats métallique, thèse de doctorat, Institut national poly technique de Grenoble, (1999)19.

[41] M. U. SHAHID, K. M. DEEN, A. AHMAD, M.A. AKRAM, M. ASLAM, W. AKHTAR, formation of Al-doped ZnO thin films on glass by sol-gel process and characterization, Appl. Nano. Sci, vol. 6, (2016)235-241.

[42] H. TOLNER, B. FELDMAN, D. MCLEN, C. CODING, Transparent Conductive Oxides for Display Applications, SID Information Display, vol. 24, N°. 2, (2008)31.

[43] S. ABBAS, A. BENHAOUA, B. BENHAOUA, A. RAHAL, caracterisation spectroscopique des couches minces du SnO_2 non dopée et dopée fluore élaborées par spray ultrasonique, Annales des sciences et technologie, vol. 6, N°. 1, (2014)25-32.

[44] T. J. STANIMIROVA, P. A. A. ATANASOV, I. G. DIMITROV, A. O. DIKOVASK, investigation on the structural and optical properties of Tin oxide films grown by pulsed laser deposition, Journal of optoelectronics and advanced materials, vol. 7, N°. 3, (2005)1335-1340.

[45] S. LAGHRIB, synthèse des films minces des SnO_2 ;SnO_2 :In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, thèse de doctorat, université de Sétif, (2010)3, 6, 19.

[46] S. BELHMRI, N. E. HAMDADOU, concentration influence on structural and optical properties of SnO_2 thin films synthesized by the spin coating technique, Journal of physics, vol. 758, 012007, (2016)1-6.

[47] M. IVILL, S. J. PEARTON, S. RAWAL. L.LEU, P. SADIKR, R. DAS, A. F. HEBARD, M. CHISHOLM, J. D. BUDAI, D. P. NORTON, structure and magnetism of Cobalt doped ZnO thin film, new journal of physics, vol. 10, 065002, (2008)21.

[48] J. H. KIM, H. J. GIBB, P. D. HOWE, Cobalt and inorganic Cobalt compounds, world health organization , Geneva, Switzerland, (2006)4, 6.

[49] N. M. BENBELKACEM, synthèse et caractérisation de complexes mixtes de Cobalt III avec l'éthylène diamine une série d'acides an ainés et des bases azotées, mémoire de magister, université de Tizi-Ouzou, (2012)3.

[50] J. HARTWIG, de la fabrication et de l'utilisation du Safre ou Zaffera (Cobalt) et du Smalte par le verrier durant les XVIème et XVIIIème siècles, verre, vol. 7, N°. 4, (2001)1.

الفصل II:

تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة

تمهيد:

نظرا لما تشهده الأكاسيد النافلة الشفافة من أهمية بالغة في المجال الصناعي، أين اكتسحت تطبيقاتها جلّ الميادين التكنولوجية؛ ما جعل البحث يتوجه إلى طرق تستغل هاته المواد فيما يتناسب مع مجالات الاستخدام. تعدّ عملية تحضير الأكاسيد كطبقات رقيقة جزءا أساسيا من النظم الكهروميكانيكية الدقيقة المصممة[1]، والتي تتعلق بالبنية، التشكيل، والمواد المكونة لها، جميع العوامل المذكورة تتأثر بمختلف الطرق المتبعة في عملية ترسيب المادة لتكوين الطبقات[2].

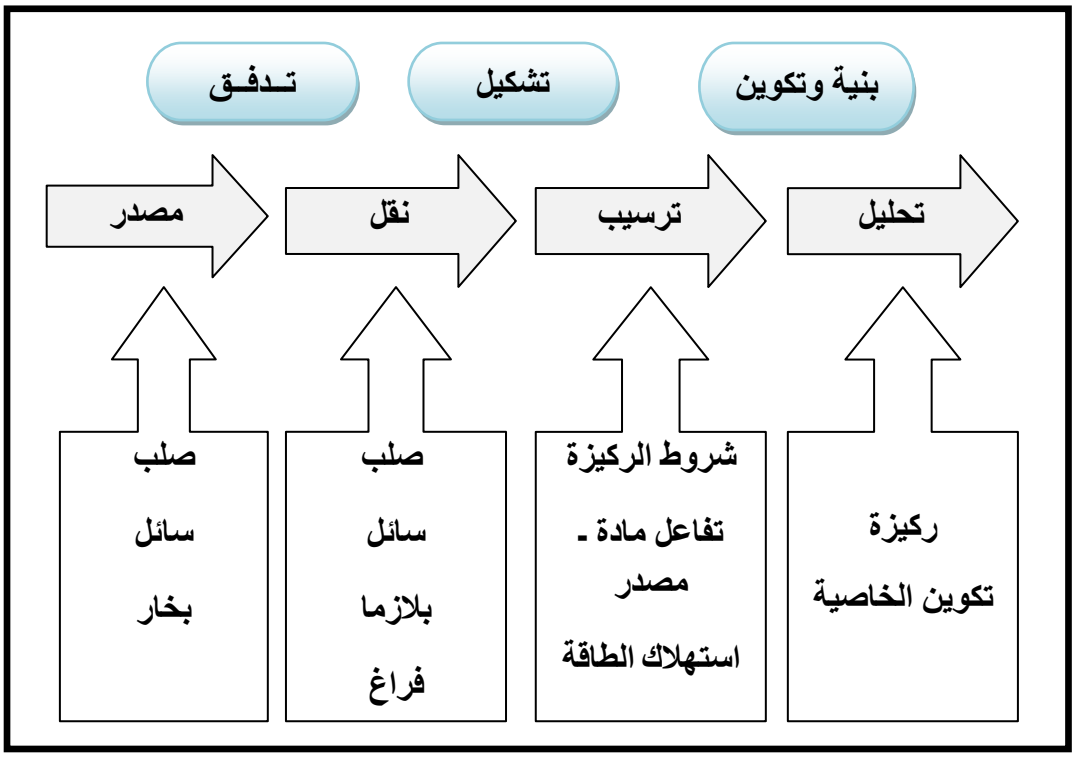
سيعالج في هذا الفصل ماهية الطبقات الرقيقة وكل ما يتعلق بها، بالإضافة إلى مختلف الطرق المتبعة لتحضير الطبقات الرقيقة.

II. 1. ماهية الطبقات الرقيقة:

تعرف الطبقة الرقيقة على أنها مادة بأبعاد هندسية صغيرة جدا (من بضع عشرات نانومتر إلى بضع ميكرومترات)، حيث تكون المادة الصلبة ثنائية البعد بينما بعدها الثالث أصغر بكثير من البعدين السابقين، وهو ما يفسر التفاعلات السطحية التي تحدد الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة[3،4]. في هذه الحالة فإن الآثار الناجمة عن البعد الثالث (السمك) تكون مهيمنة على خصائص الطبقة، بعكس المادة الصلبة الكبيرة أين تكون هاته الآثار مهملة[5]. من ناحية أخرى تلعب طبيعة الركيزة المستخدمة كأساس لنمو الطبقات الرقيقة دورا هاما، فقد وجد .Stanimirova et al بأن درجة حرارة الترسيب (درجة حرارة الركيزة) مثلا تؤثر على بنية الأفلام، كمثال على ذلك عند 200°C يكون SnO_2 غير متبلورا (أمورفي)، هذا الأخير يختفي مع زيادة درجة الحرارة ليصبح الفيلم متبلورا في 400 °C، بينما يتحول كلا من SnO و Sn_2O_3 إلى SnO_2 ذو بنية رباعية الأضلاع، عند الوصول إلى أزيد من 500 °C فالفيلم يصبح يحتوي فقط على SnO_2 متعدد البلورات[6]. كما يمكن استخدام ركيزة من الزجاج[7] أوالسيلكون (Si)[8]؛ لدراسة تأثير طبيعة مادة الركيزة على الخصائص الفيزيائية.

II.2. آليات ترسيب الطبقات الرقيقة:

تتم عملية تشكيل الطبقات الرقيقة عبر أربع مراحل متتالية، والتي يمكن اختصارها عبر الشكل (II-1) الموضح كالآتي:



الشكل (II-1): مخطط توضيحي لمراحل تكوين طبقة رقيقة[9].

II. 2. 1. المصدر:

يعرف المصدر على أنه المنبع الأساسي للمادة المراد ترسيبها لتكوين الطبقة الرقيقة، التي يمكن أن تكون في الطور الصلب، السائل، أوالغازي (البخاري)، كما يعبر أيضا عن مكان حدوث عملية تشتت عناصرها (ذرة، شاردة) ليتم نقلها فيما بعد إلى الركيزة بإتباع طرق ووسائط مختلفة مناسبة[9].

II. 2. 2. النقل:

يتم نقل المواد من المصدر إلى الركيزة عبر وسط بيني، الذي يمثل موضع التفاعلات الكيمائية بين ذرات المادة المرسبة والمحيط (الرواسب الفعالة)[10]. يحتمل أن يكون الوسط البيني في عدّة حالات فيزيائية: صلب في حالة الركيزة والمادة الصلبة متلامستين؛ ما يسمح بترسيب الجسيمات الناتجة من المصدر كطبقة رقيقة فقط[5]. بينما الوسط السائل يعتبر سهلا مقارنة بالحالة الأولى لكون المادة أكثر تنوعا، كما يمكن أن يتم النقل ضمن وسط غازي (بلازما)، أو داخل الفراغ أين يختلفان في متوسط المسير الحر للجسيمات[11].

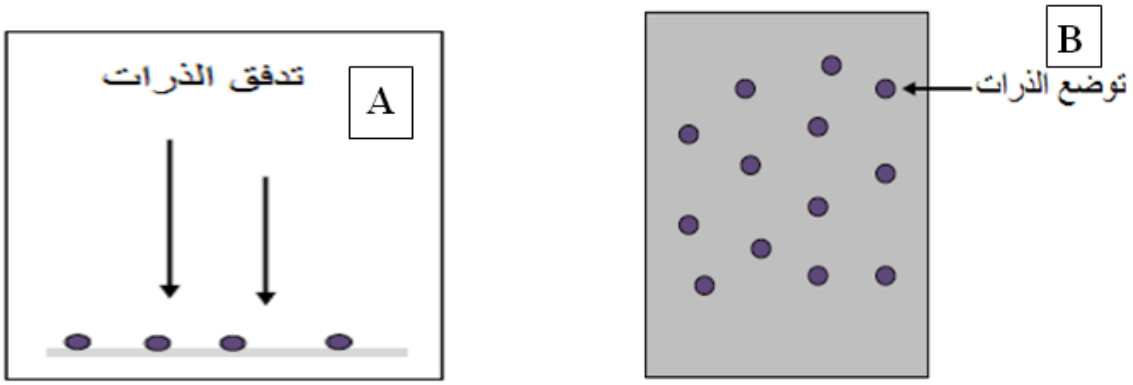
II. 2. 3. الترسيب:

يمثل الترسيب الخطوة الثالثة من عملية إنتاج الطبقات الرقيقة على سطح ركيزة، فعند وصول المواد المراد ترسيبها من المصدر عبر الوسط البيني إلى سطحها تلتصق به إما بواسطة قوى "فان دير فال"

أوعبر تفاعل كيميائي، فجسيمات المادة يمكن أن تكون ذرات، جزئيات، شوارد، أوجزء من جزئيات متباينة[5]. كما تشمل مرحلة الترسيب عدّة خطوات حتى يتم تكوين الطبقة الرقيقة التي تلخص كالآتي:

II. 2. 3. 1. التنوي:

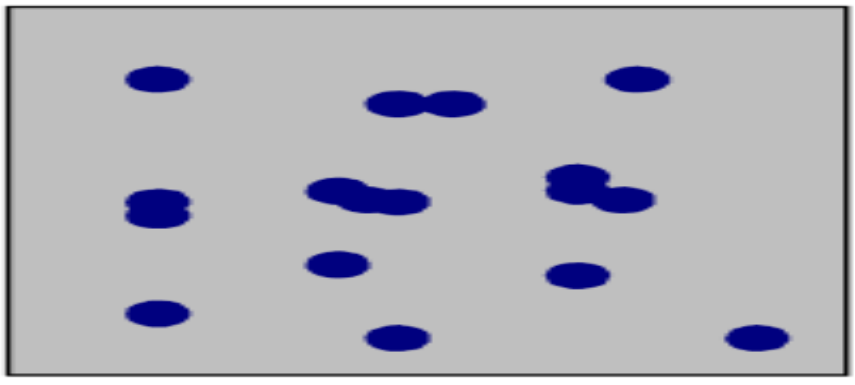
يصاحب ظاهرة التنوي تشكل تجمعات من الذرات (نوى) على سطح الركيزة، هذه النوى عندما تصل إلى حجمها الحرج المتوافق مع الطاقة الحرة العظمى؛ تبدأ النوى بعدها في جمع الذرات ذات الطاقة الأدنى من طاقة العتبة ما يؤدي إلى نمو الطبقات[12]. وهذا ما يمكن توضيحه من خلال الشكل (II-2) المعطى فيما يلي:



الشكل (II-2): رسم توضيحي لمرحلة التنوي لتشكيل طبقة رقيقة، **A:** تدفق الذرات على سطح الركيزة، **B**:تشكل النوى[12].

II. 2. 3. 2. الالتحام:

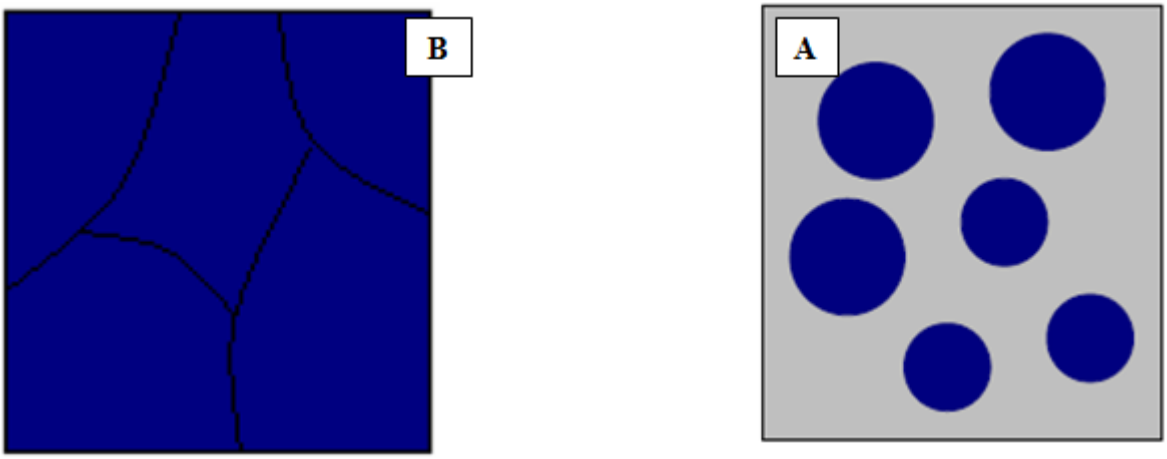
في هذه المرحلة من الترسيب تلتحم النوى الصغيرة مع الأكبر منها حجما، ما يميز هاته المرحلة عن سابقتها بأنها أسرع منها، بعد الوصول إلى كثافة معينة تقوم التجمعات الناتجة بزيادة مساحة تغطية الركيزة[12]. هذه الخطوة يمكن ملاحظتها من خلال الشكل التوضيحي (II-3) التالي:



الشكل (II-3): رسم توضيحي لمرحلة الالتحام لتكوين الطبقة الرقيقة[5].

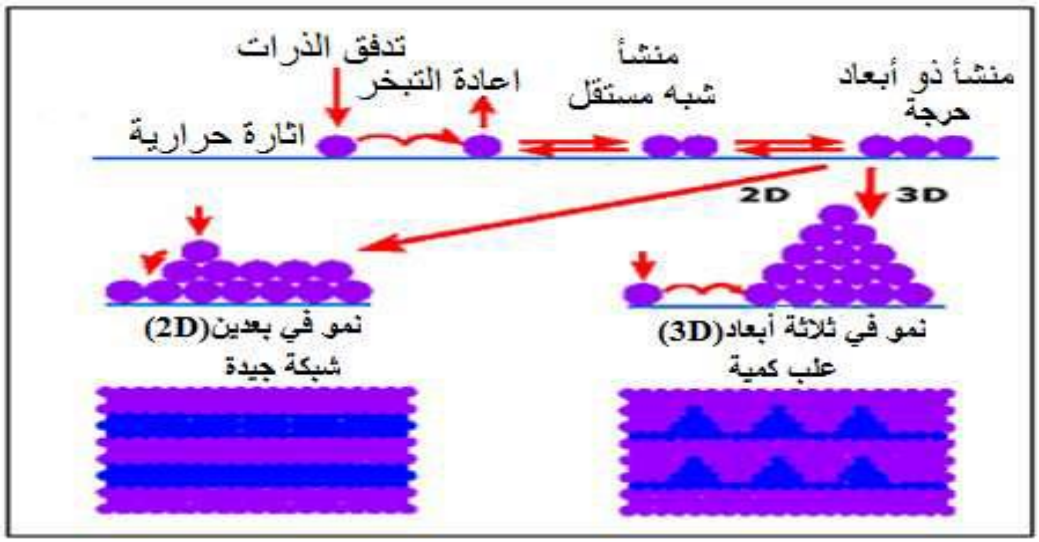
II. 2. 3. 3 . النمو:

بمجرد الانتهاء من مرحلة الالتحام، فإنه يتم نمو الطبقات على مستوى البعد الثالث (السمك) بعد ملء القنوات والثقوب الفارغة ما يشكل أفلام مستمرة ومتجانسة[12]، بتكثيف المادة على سطح الركيزة عن طريق زيادة درجة حرارتها[5]، وهو ما يمكن عرضه بواسطة الشكل (II-4) الذي يوضح هذه المرحلة:



الشكل (II-4): رسم توضيحي لمرحلة نمو الطبقة الرقيقة، **A:** الخطوة الأخيرة للالتحام، **B**: مرحلة نمو الطبقات الرقيقة[5].

لوحظ كذلك خلال تطور نمو الطبقات الرقيقة على سطح ركيزة بأنه ليس ضروريا انتشارها بطبقة مستمرة متجانسة لتغطية كامل السطح، بل يمكن أن يكون في ثلاث أطوار متمثلة في ثنائي الأبعاد (2D) ويسمى بنمط Fank-Vander-Merwe، نمط ثلاثي الأبعاد (3D) يعرف بنمط Volmer-weber، وأخيرا نمط Krastanov -Stranski هو عبارة على نمط مختلط يبدأ بالنمط 2D ثم يصبح 3D بعد سمك معين للطبقة[11]. جميع الأنماط المذكورة سابقا تعتمد في نموها على القيم النسبية لطاقة تفاعل ذرة- ذرة للفيلم الرقيق، وكذلك تفاعل ذرة الطبقة - ذرة الركيزة[12].



الشكل (II-5): رسم توضيحي لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة[11].

II. 2. 4. التحليل:

تمثل مرحلة التحليل آخر خطوة في آلية نمو الطبقات الرقيقة، فهي ضرورية لقياس ودراسة خصائص الطبقات المتحصل عليها عبر اللجوء إلى تجارب وطرق تحليل والوصف الضرورية لتحديد مدى توافق سماتها مع التطبيقات التكنولوجية المتاحة لها[9].

II. 3. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة:

مع تزايد الطلب الصناعي على المواد كطبقات رقيقة فقد تعدّدت الطرق المستخدمة لترسيبها، وتطورت كل حسب ما يتناسب من الشروط التجريبية، كذا الخواص التي يجب أن تتمتع بها هذه الطبقات المصنعة؛ لذا فقد تم تصنيف تقنيات الترسيب إلى كيمائية وفيزيائية نذكر البعض منها فيما يلي:

II. 3. 1. الطرق الفيزيائية:

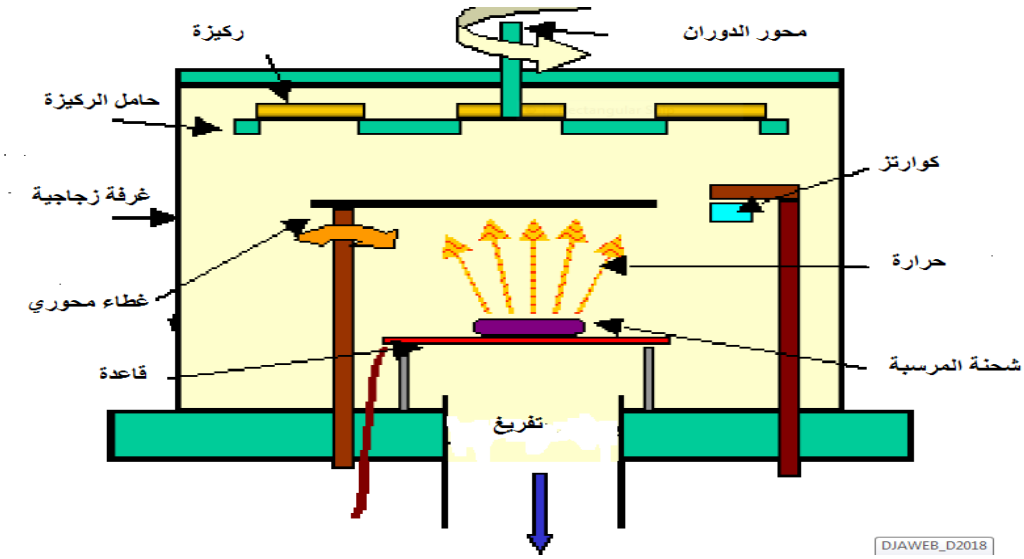
II. 3. 1. 1. ترسيب فيزيائي للأبخرة" PVD " (Physical Vapot Deposition):

تتسم التقنية الفيزيائية للترسيب بالأبخرة بعدّة خصال تجعل منها أحد الطرق المتبعة؛ ذلك من خلال نقاء الأفلام المنتجة، سهولة التحكم في هذه العملية مع ترسيب عدد كبير من المواد ما يجعل الطبقة كثيفة؛ لكن يكون بسرعة بطيئة[9]. تشمل تقنية PVD على ثلاث طرق أخرى هي تبخر في الفراغ، رش مهبطي، واقتلاع بالليزر.

II. 3. 1. 1. 1. التبخير في الفراغ:

تعتمد تقنية التبخير في الفراغ على تسخين المواد المرغوب ترسيبها إلى درجة التبخر عن طريق مفعول جول، قصفها بحزمة من الالكترونات، شوارد، أو شعاع ليزر[13]. تتم هذه العملية تحت فراغ عالي داخل غرفة المفاعل[14]، وتطبق من أجل ترسيب المعادن على وجه الخصوص بشرط أن تكون درجة حرارة الترسيب أقل من درجة حرارة الانصهار؛ قصد تحسين تجانس الطبقات المرسبة (اختلاف صغير في السمك)[5].

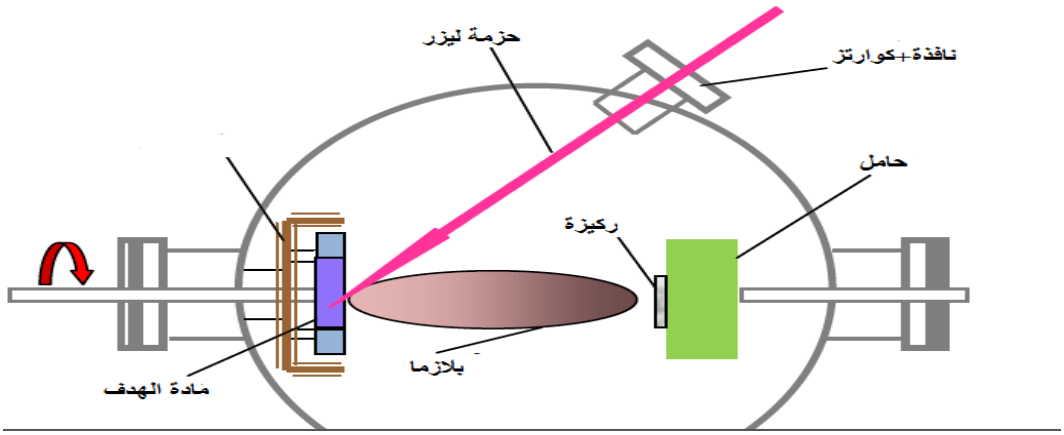
كما يتميز الترسيب الذي يستعمل هذه التقنية بسهولة السيطرة على معدل الترسيب، البساطة وانخفاض التكلفة مع أضرار أقل على سطح الركيزة، بينما من سلبياتها هي تآكل الأسلاك والأدوات المستخدمة[3]. الشكل (II-6) في الأسفل يظهر تبسيط لجهاز التقنية:



الشكل (II-6): رسم توضيحي لتقنية التبخير في الفراغ بمفعول جول[5].

II. 3. 1. 1. 2. الاقتلاع بالليزر"PLD"(Pulsed Laser Deposition):

تعتمد التقنية على تركيز حزمة ليزر ذات طاقة كبيرة على الهدف الذي يمثل المادة المراد ترسيبها[6]؛ ما يتسبب في اقتلاع ذرات من مادة الهدف وتحويلها إلى بلازما اعتمادا على كثافة طاقة المادة المستهدفة، مصدر الليزر، ومدة القصف[15]، تحدث هذه العملية سواء في فراغ عال أوفي وجود غازات مثل الأكسجين خاصة عند ترسيب طبقات من الأكاسيد[3]، بعد اقتلاع ذرات الهدف تستقبلها ركيزة ساخنة وضعت مقابلة له مباشرة لتتشكل الأفلام الرقيقة[16] (الشكل (II-7)).

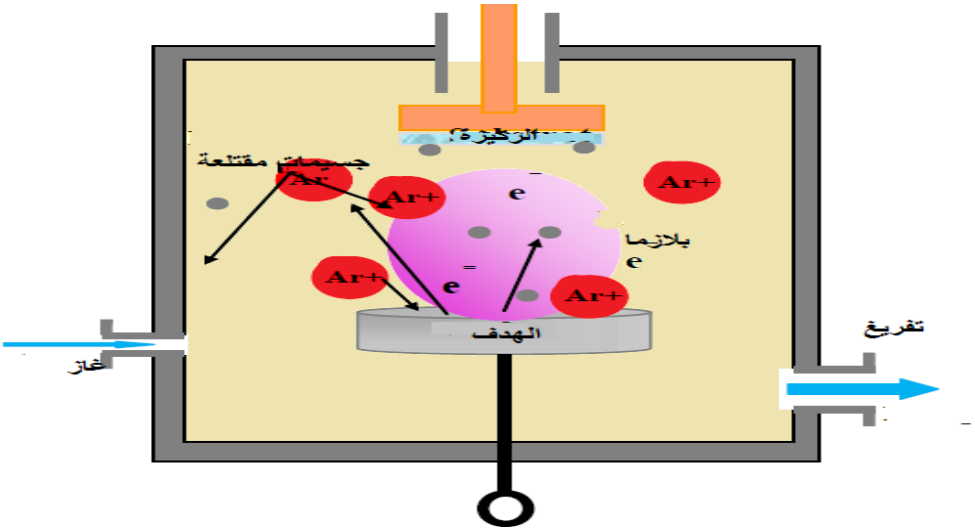


الشكل (II-7): رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر[17].

II. 3. 1. 1. 3. الرش المهبطي:

عرف الرش المهبطي منذ القرن 19م من قبل السيد ويليام روبرت جروف" Wlliam Robert GROVE" ، عند تطبيق التفريغ الكهربائي بين قطبين كهربائيين في غرفة ذات ضغط منخفض[18]، يستند الرش على تأين ذرات غاز خامل (عادة غاز الأرغون) متحولة إلى شوارد (Ar^+) مسرعة بواسطة الأشعة السينية أوالكونية المحيطة[11]، تحت شروط تجريبية من ضغط وفرق كمون بين المهبط الذي يتم قصفه بشوارد Ar^+ لاقتلاع ذرات الهدف المعبرة عن مادة المراد ترسيبها والركيزة المقابلة لها كمصعد[19،20]

(الشكل (II-8))، من بين أهم مميزات هذه الآلية سهولة تنفيذها، السماح بترسيب كل أنواع المواد الصلبة، وبالمقابل تظهر سرعة بطيئة لتكوين الطبقات مع عدم تجانس في السمك على كامل مساحة السطح[21].



الشكل (II-8): رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي [17].

II. 3. الطرق الكيميائية:

II. 3. 1. ترسيب كيميائي للأبخرة "CVD"(chemical vapor deposition):

تسمح تقنية CVD بنمو الطبقات الرقيقة لمواد مختلفة (نصف ناقل، معدن، مركبات متبلورة أوأمورفية) انطلاقا من التفاعل الكيميائي بين المادة المراد ترسيبها مع غازات أخرى مناسبة[1]، أين تعلب درجة حرارة الركيزة عاملا مهما في تحديد طبيعة جودة الأفلام[22]، وعادة ما تجرى هذه العملية في غرفة مفرغة تماما من الهواء[23]. من بين ما يميزCVD هو الحصول على أفلام غير نقية مع ارتفاع تكلفة الانجاز من جهة، ومن جهة أخرى تعد سهلة التنفيذ وسريعة[21]. كما خضعت هذه الطريقة على عدّة تحسينات للحدّ من سلبياتها يذكر منها:

- **الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما "PACVD"(Plasma Assisted CVD):**

تستخدم هذه الطريقة قصد تعزيز التفاعل الكيميائي وتنشيطه، ما يسمح بترسيب المواد على سطوح الركائز تحت درجات حرارة منخفضة؛ لأجل تحسين البنية البلورية للطبقات المتحصل عليها[17،24].

- **الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي "UHVCVD"(Ultra High Vacuum CVD):**

تجري عملية الترسيب تحت ظروف الفراغ العالي، عادة ما يكون أقل من 10^{-6} Pa[24]، وذلك قصد تجنب تلوث الطبقات الرقيقة بالغازات المتواجدة في محيط التجربة[22].

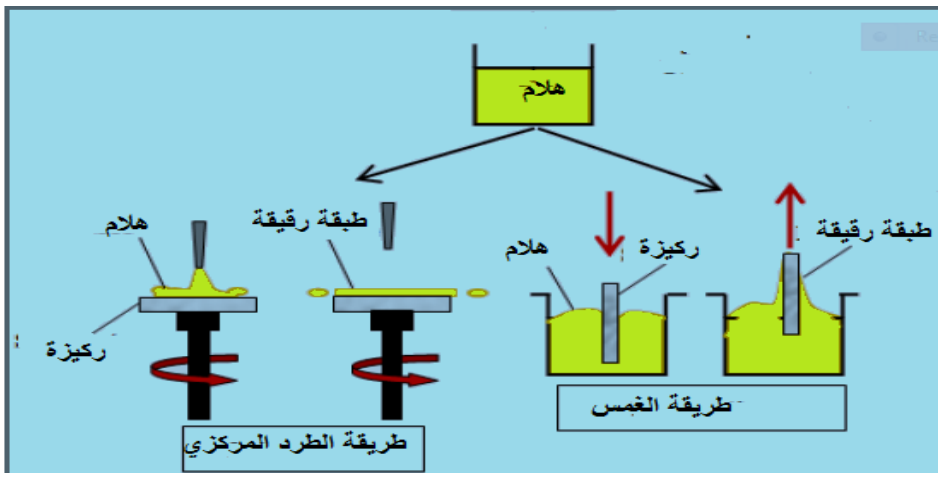
- **الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض "LPCVD"(Low Pressur CVD):**

في هذه الحالة يتم الترسيب بواسطة تفاعلات كيميائية تحت ضغط منخفض جدا؛ فينتج منها الطبقات تكون غير متجانسة من حيث السمك[24].

II. 3. 2. تقنية سائل - هلام (sol-gel):

تعتبر طريقة سائل ـ هلام من أبسط التقنيات المستخدمة لإنتاج أفلام رقيقة متجانسة وعالية النقاوة (الشكل (II-9))[25]. أثناء المعالجة تحول المادة الصلبة إلى محلول بتحللها في المذيب المناسب، بعدها يحول إلى طور هلام عن طريق التحلل المائي وتفاعلات التكثيف[26،27]. أين تسهل مراقبة مستوى التطعيم وتركيز المحلول دون تكلفة أوأيّة معدات معقدة[28]، كما تعد المكونات المكونة للمحلول، تفاعل ركيزة - طبقة، ولزوجة الهلام عوامل أساسية في تحديد خواص الطبقات الرقيقة[29] التي يمكن تحضيرها بطريقتين:

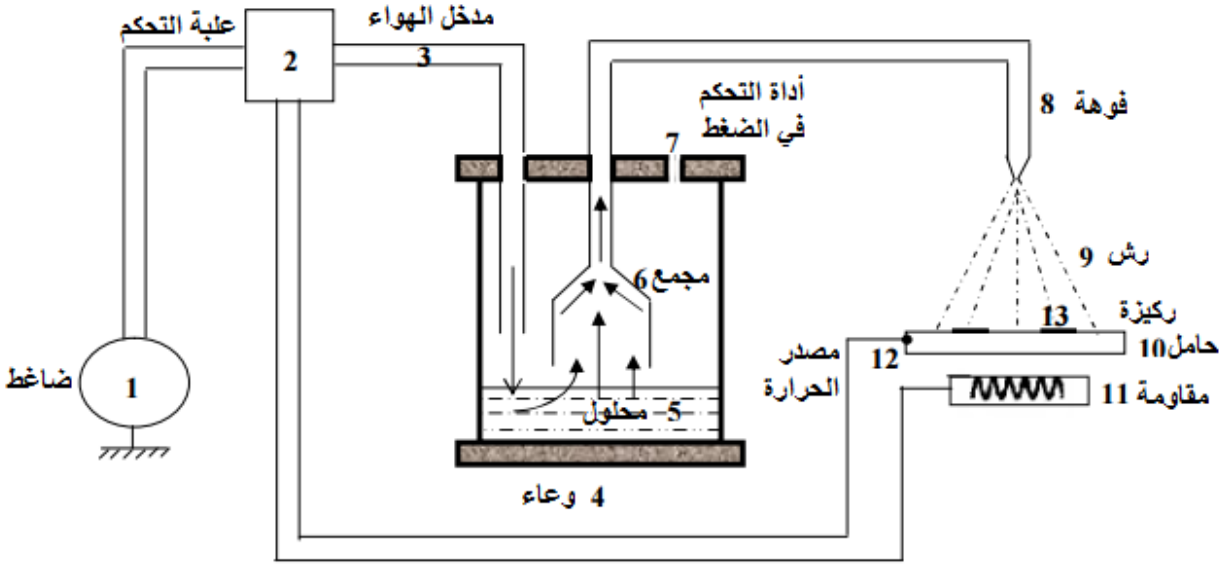
- **طريقة الغمس** (dip-coating): تغمس الركيزة في المحلول الهلامي لتغلف بطبقة رقيقة، من ثم يتم أخراجها بسرعة معينة على حسب السمك المطلوب[25].
- **طريقة الطرد المركزي "الدوران"** (spin-coating)**:** بعدما توضع قطرات من المحلول على الركيزة، تدخل في جهاز الطرد المركزي لتدور عند سرعة عالية ما يسمح بنشر المحلول على كامل السطح، بعدها يتم تجفيفها لتبخير السوائل والحصول على الطبقة بالسمك المرغوب بتكرار نفس الخطوات[30].



الشكل (II-9): رسم توضيحي لتقنية هلام ـ سائل[17].

II. 3. 3. تقنية الرشّ بالانحلال الحراري "SP"(Spray Pyrolysis):

يحضر محلول الرش من المادة المراد ترسيبها بإذابتها في الماء المقطر مرتين مع محفزات تفاعل أخرى تحت معالجة حرارية، بعدها يوضع المحلول في جهاز الرشّ (الشكل (II-10)) للحصول على طبقات رقيقة على ركيزة ساخنة بحيث تحدد مدة الرش، تركيز المحلول، ودرجة حرارة سطح الركيزة خصائص هذه الطبقات[31،32]، مقارنة بغيرها من تقنيات الترسيب تعد SP الأرخص والأبسط لأجل التطبيقات التجارية[33]، بالإضافة إلى إنتاج أفلام ذات نقاوة عالية، تغطية مساحات سطوح كبيرة معقدة الشكل تحت درجة حرارة منخفضة[34،35]، كما تتميز بقابلية إضافة الشوائب بطريقة سهلة، معدل نمو عالي، وإنتاج أفلام رقيقة متجانسة[36].



الشكل (II-10): رسم توضيحي لتقنية الانحلال الحراري[37].

خلاصة:

كان هذا الفصل بمثابة عرض مفصل حول الطبقات الرقيقة وآليات تشكيلها عبر مختلف الخطوات، بالإضافة إلى تقنيات الترسيب المتبعة للحصول عليها معرجين على أهم وأشهر هذه التقنيات، فقد وجد من خلاله أنه لكل طريقة ترسيب مزايا وعيوب، بالتالي يمكن تفضيل واحدة عن الأخرى على حسب شروط التطبيقات المتاحة.

قائمة المراجع :

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

[2] A. RAHAL, optimisation des condition opératoires des conche minces de SnO_2 élaborées par ultrason, thèse de doctorat, université de Biskra, (2017)17.

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

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

[5] O. DARANFAD, élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure zinc préparées par spray ultrasonique, mémoire de magister, université Mentouri Constantine, 5-13, 16, 17, 21.

[6] T. J. SANI MIROVA, P. A. ATANASOV, I. G. DIMITROV, A. O. DIKOVASKA, Investigation on the structural and optical properties of tin oxide films grown by pulsed laser deposition, journal of optoeletrs mice and advanced materials, vol. 7,N^o. 3, (2005)1335-1340.

[7] O. BEHSSEN, H. BENTEMAN, S. LAKTL, B. BENHAOUA, effect of optical gap energy on the Urbach energy in the undoped ZnO thin films, OPTIK, 126, (2015)14487-1490.

[8] J. BAILLOU, P. BUGNET, J. DEFORGES, S. DURAND, G. BATAILIER, transmission optique et résistance électrique des couches minces de SnO_2 préparées par pulvérisation cathodique réactive, physique appliquée, 3(1), (1968)78-82.

[9] S. SEMMARI, l'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'Etin (SnO_2) dépsées par spray ultrasonique, mémoire de magister, université de Biskra, (2012)9-13.

[10] A. MENNAD, les technique de dépôt de couches et leurs application énergies renouvelables, vol. 18, N^o. 4, (2015)713-719.

[11] A. RAHAL, élaboration des verres conduction par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, université d'El-Oued, (2013)33-34,46-47.

[12] M. GAIDI, films minces de SnO_2 dopés au platine ou au palladium et utilises pour la détection des gaz polluants analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métallique, thèse de doctorat, Institut national poly technique de Grenoble, (1999)56-57.

[13] A. E. GAHTAR, élaboration et caracterisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique, mémoire de magister, université d'El-Oued, (2010)30.

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

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

[16] A. BOUHADJER, study of thin layers of Indium oxide (In_2O_3) elaborated by chemical means, these of doctorate, university Biskra, (2016)13.

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

[18] S. LARDJANE, étude des propriétés structurales électronique et magnétique du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt, thèse de doctorat, université de Tlemcen, (2013)95.

[19] S. UMNON, O. ASAINON, V. TEMENKOV, modification of optical and electrical properties of SnO_2 under the influence of argon ion beam, J. phys. conf. ser, (830)(1), (2017)012077.

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

[21] N. BOUBRIK, comparaison des effets antireflets du SnO_2 et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les proprités de la cellule solaire à homo-jonction, mémoire de magister, université de Tizi-Ouzou, (2013)38, 42.

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

[23] L. FILIPPONI, D. SUTHERLAND, nanotechnologies: principles, application, implications and hands-on-activities, Curopean Union, Luxembourg, (2012)146.

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

[25] C. VIAZZI, élaboration parle procède sol-gel de reventements de Zircone yttriée sur substrats metallique pour l'appliquation barriere thermique, thése de doctorat, université Toulouse III-Paul sabtier, (2007)23, 28.

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

[27] A. D. BHAGWAT, S. SAWANT, B. G. ANKAMWAR, C. M. MAHAFAN, synthesis of nanostructured thin oxide (SnO_2) powders and thin films by sol-gel method, J. NANO. electron. phys7, N°. 4, 0437(2015)4.

[28] S. KUMAR, F. SINGH, A. KAPOOR, thinkness dependent structural and optical properties of nanocrystalline ZnO films prepared by sol-gel process, Applied physical and chemical sciences, 978, 93, 5-72.

[29] M. U SHAHID, K. M. DEEN, A. AHHAD, M. A. AKRAM, M. ASLAM, W. AKHIAR, formation of Al-doped ZnO thin films on glass by sol-gel process and characterization, Appl. nano. scim, N°. 6, (2016)235-241.

[30] S. BELHAMRI, N. E. HAMDADOU, concentration influence on structural and optical properties of SnO_2 thin films synthesized by the spin coating technique, journal of physics, vol. 758, N°. 1, (2016)012007.

[31] R. BARIR, B. BENHAOUA, S. BENHAMIDA, A. RAHAL, effect of precurs or concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, journal of nanomaterials, vol. 2017, 5204639, (2017)10.

[32] S. BENHAMIDA, B. BENHAOUA, R. BARIA, A. RAHAL, A. BENHAOUA, effect of spray solution volume on structural and optical properties Nickel oxide thin film, journal of nano and electronic physics, vol. 9, N°. 3,03004(2017)1-5.

[33] Y. KANG, C. G. VANDEWALLE, electrical compensation mechanis in Flurine-doped SnO_2, Appl. Phys. Lett, 11, 152107(2017)1-3.

[34]S. ABBAS, A. BENHAOUA, B. BENHAOUA, A. RAHAL, caracterisation spectroscopique des couche minces du SnO_2 non dopée et dopée Fluore élaborées par spray ultrasonique, Annales des sciences et technologie, vol. 6, N°. 1, (2014)25-32.

[35] A. RAHAL, A. BENHAOUA, C. BOUZIDI, B. BENHAOUA, B. GASMI, effect of Antimony doping on the structural, optical and electrical properties of SnO_2 thin films prepared by spray ultrasonic, super lattices and microstructures, 76, (2014)105-114.

[36] E. ELANGOVAN, K. RAMAMURTHI, optoelectronic properties of spray deposited SnO_2:F thin film for window materials, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials vol. 5, N°. 1, (2003)45-54.

[37] S. ABED, Elaboration et caractérisation de Couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par spray pyrolyse, mémoire de magister, université Montouri Constantine, (2004)58.

الفصل III:

طرق معاينة الطبقات الرقيقة

تمهيد:

يعد تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية الخطوة الأساسية بعد إنتاج الطبقة الرقيقة مباشرة؛ ذلك بهدف استخلاص ما يتناسب مع التطبيقات التكنولوجية المرغوبة. إن الطرق المتبعة لمعرفة هاته المميزات عديدة، ومن خلال قافلة هذا الفصل سيتناول تقسيماتها على حسب الخصائص البنيوية، الضوئية، والكهربائية؛ ما يسمح بتحسينها بتغير أوتعديل الشروط التجريبية.

III. 1. تحديد الخصائص البنيوية:

III. 1. 1. الأشعة السينية (الأشعة X):

في عام 1895م اكتشف رونتجن (William Conrad ROENTGEN) سر الأشعة التي تستطيع اختراق جسم الإنسان وسماها الأشعة X؛ لأنه لم يعلم شيئا عن طبيعتها آنذاك، فهي تعتبر أحد أنواع الأمواج الكهرومغناطسية تقع بين الأشعة غاما (γ) والأشعة فوق البنفسجية من الطيف، طولها الموجي من رتبة أنغستروم ($0.1nm \approx$) .

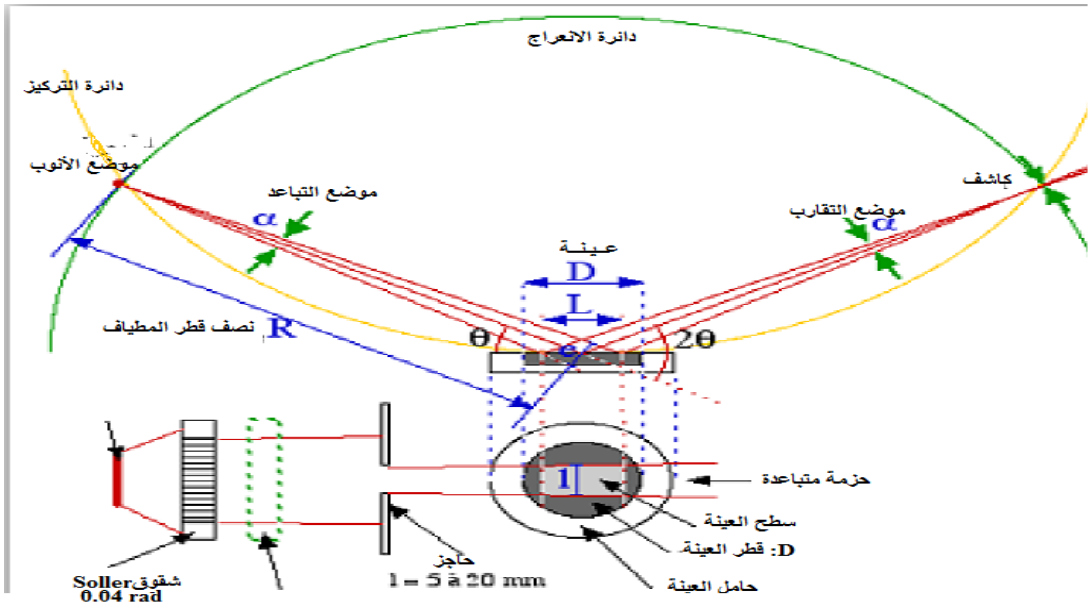
في عام 1912م حصل P. KNIPPING وW. FRIEDRICH على أول منحى انعراج للأشعة X لبلورة كبريتات النحاس، في نفس العام تمكن وليام لورانس براغ (W. L. BRAGG) من تحديد قانون براغ بعدما قام أبوه وليام هنري براغ (W.H. BRAGG) بتصميم مطياف براغ عام 1890 م[1، 2].

III. 1. 2. حيود الأشعة السينية"XRD"(X-Ray Diffraction):

تعد تقنية حيود الأشعة السينية الخطوة الأولى في تحديد هوية المواد، فهي تمثل بصمة الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة، متمثلة في البنية البلورية، حجم الحبيبات، الإجهاد، الشد[3]، كذلك اتجاه التبلور المفضل، معامل الشبكة[4] وثوابتها ابتداءا من تحليل أطياف الانعراج للأشعة X[5]. ما يميزها صفتها غير المدمرة، وعدم ضرورة التحضير الخاص للعينات[6].

III. 1. 3. مبدأ عمل جهاز الحيود:

يتكون مطياف الأشعة السينية من مصدر للأشعة X أحادية الطول الموجي التي توجه على المادة المتعددة البلورات (الشكل (III-1))، هذه الأخيرة تسبب مستوياتها الذرية انعكاس الفوتونات الساقطة عليها لتلتقط من قبل الكاشف تبعا لزوايا الانعراج المختلفة بعد عملية تداخل بناء[7].



الشكل (1-III): رسم توضيحي لمبدأ عمل مطياف XRD[8].

استطاع قانون براغ (BRAGG) إظهار الشروط الضرورية للتداخل البناء، الذي يفسر بواسطته انعراج الأشعة X على المستويات البلورية للمادة (الشكل (2-III)) ويكتب كالتالي[9]:

$$2\,d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad (1\text{-III})$$

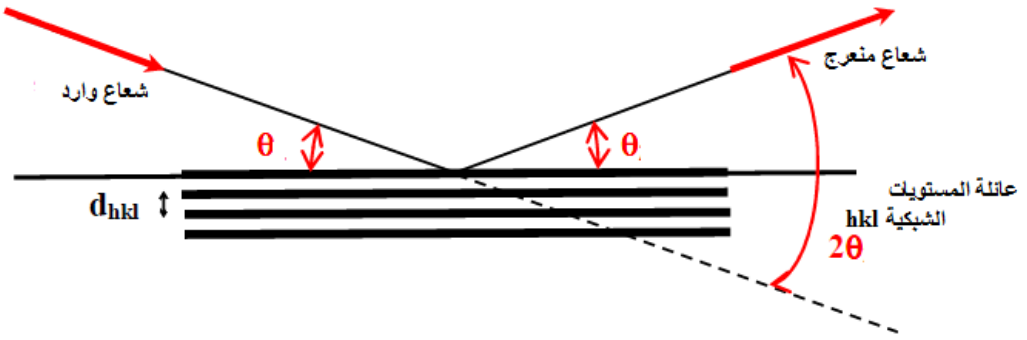
حيث:

d_{hkl}: المسافة بين المستويات البلورية المحددة عبر قرائن ميلر(hkl).

θ: زاوية ورود الأشعة على العينة.

λ: طول موجة فوتونات الأشعة السينية الواردة.

n: رتبة الانعراج.



الشكل (2-III): رسم توضيحي لانعراج الأشعة Xعلى المستويات البلورية[10].

منحنيات الحيود الناتجة من جهاز الانعراج المعبرة عن شدة الأشعة المنعرجة مباشرة كدالة لزاوية الحيود (2θ)، تمكن من حساب مختلف معاملات البنية لمقارنتها مع القيم المدرجة ضمن قاعدة البنيات النظرية[11]. من بين ما يمكن حسابه من طيف انعراج الأشعة السينية ما يلي:

III. 1. 3. 1. قد الحبيبة:

سمحت عبارة شيرر (Scherrer) بتقدير حجم الحبيبات بالاستعانة بحيود الأشعة X، التي تعطى بحسب العلاقة التالية[12]:

$$\mathbf{D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta}} \qquad \textbf{(2-III)}$$

أين تعبر:

D: قد الحبيبة (nm).

θ: زاوية انعراج الموافقة للمستوى المدروس (rad).

λ: طول موجة الأشعة X الواردة (nm).

β: العرض الأعظمي عند منتصف الشدة العظمى (FWHM).

III. 1. 3. 2. كثافة العيوب:

تشهد مراحل نمو الطبقات الرقيقة تشوهات داخل الشبكة البلورية، التي يمكن تحديدها باستخدام التقريب المبسط لـ WILLIAMSON وSMALLMAN المعطى بالعبارة (III-3)؛ ما يتسبب في اختلاف في المقاومة الكهربائية كنتيجة لزيادة الاضطرابات[13] .

$$\boldsymbol{\delta = \frac{1}{D^2}} \qquad \textbf{(3-III)}$$

δ: كثافة العيوب.

D: قد الحبيبة.

III. 1. 3. 3. الإجهاد:

يحسب انطلاقا من العلاقة **(4-III)** التي تظهر ارتباط الإجهاد(Ɛ) بزاوية ورود الأشعة X على المستوى البلوري المدروس[14]:

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

III. 1. 3. 4. معامل الشبكة:

يعرض المستوى البلوري نسيج معين حول اتجاه النمو المفضل، فمعامل الشبكة ((TC(hkl)) يستنتج من البيانات المقدمة من طيف حيود الأشعة X كالتالي[6]:

$$\mathbf{TC(hkl)} = \frac{\mathbf{I(hkl)/I_0(hkl)}}{\mathbf{N^{-1}\sum_n^N I(hkl)/I_{0(hkl)}}} \qquad \textbf{(5-III)}$$

I(hkl) : الشدة النسبية المقاسة للمستوي hkl.

I_0(hkl) : الشدة المرجعية للمستوى hkl مأخوذة من JCPDS .

N : عدد الانعكاسات.

n : رتبة درجة الانعراج.

III. 2. تحديد الخصائص الضوئية:

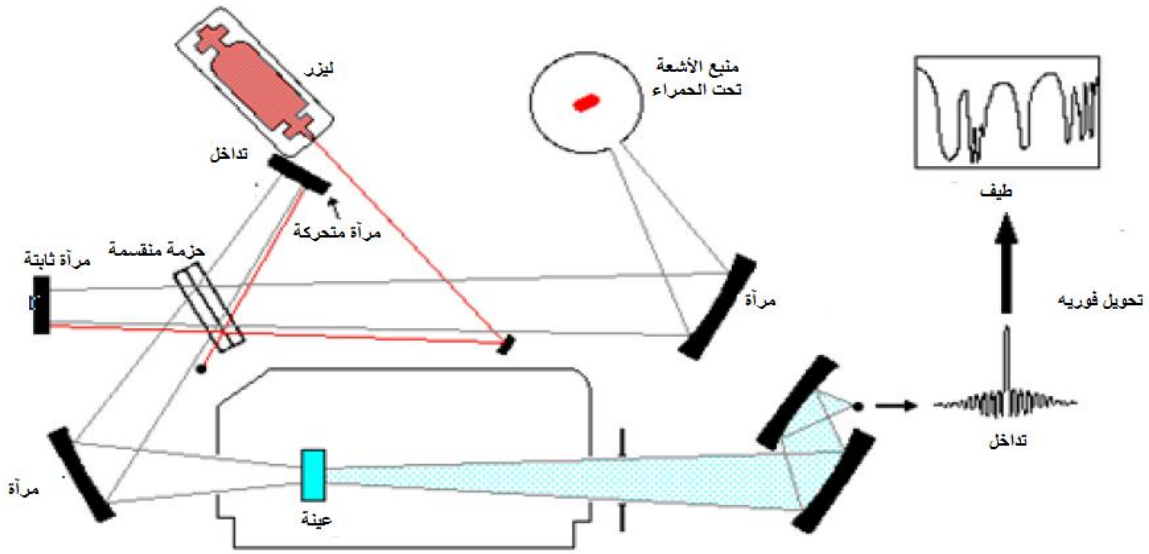
III. 2. 1. المطيافية تحت الحمراء"IR"(Infra Red):

في عام 1800م اكتشف William HERSCHEL الأشعة تحت الحمراء غير المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي، كما يمكن تصنيف IR بحسب العدد الموجي (cm^{-1}) إلى ثلاث: الأشعة تحت الحمراء القريبة NIRS (cm^{-1} 4000-14000) التي تدرس الاهتزازات التوافقية؛ بينما الأشعة تحت الحمراء المتوسطة: MIRS (cm^{-1} 400-4000) تختص بالاهتزازات الأساسية وبنية دوران ـ اهتزاز للجزئيات الصغيرة، وأخيرا البعيدة FIRS (cm^{-1} 10-400) تكون لأجل اهتزاز الذرات الثقيلة[15].

يظهر مما ذُكر بأن وظيفة تحليل النفاذية الضوئية لـ IR تتمثل في تحديد المجموعات الوظيفية، التركيب الجزيئي للأسطح، كمية المركبات في الخليط، البنية الجزيئية، والكيمياء المجسمة (هندسة النظائر)، كما تستخدم التقنية أنواع مختلفة من العينات (سائلة، صلبة، غازية، عضوية، أوغير عضوية)[16، 17].

III. 2. 1. 1. مبدأ مطيافية IR:

تستند هذه المطيافية على امتصاص الأشعة IR المارة بالعينة داخل مطيافها (الشكل (III-3)) الذي يمسح تلقائيا مجال محدد من الأطوال الموجية، بعدها يتم رسم بيان المتمثل في نسبة الإشعاع المرسل كدالة للعدد الموجي مع إظهار الممتص من قبل الجزيئات على شكل حزم (قمم دنيا) من الطيف، لتطابق مع المعطيات البيانية النظرية لأطياف الأشعة تحت الحمراء؛ قصد تعين أنواع الروابط والمواقع المشتركة لها في المركبات المدروسة[18].



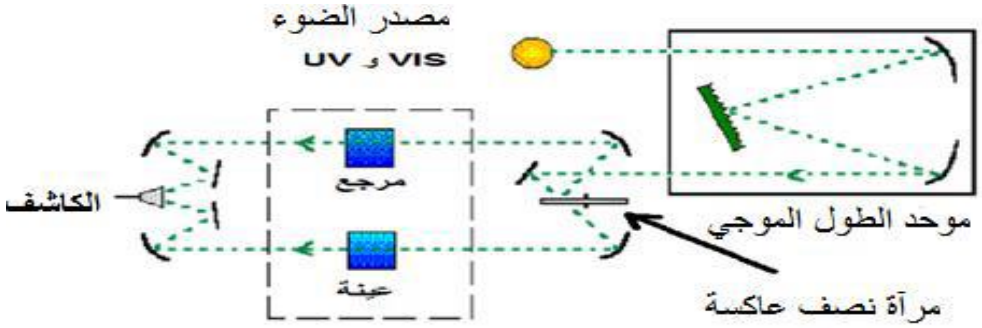
الشكل (III-3): رسم توضيحي لأحد نماذج مطيافIR الحديثة[15].

III. 2. 2. المطيافية فوق البنفسجية ـ المرئية (UV-Vis):

هي تقنية ضوئية غير مدمرة تتعامل مع كميات صغيرة من المواد، يرتكز مبدأها على تفاعل عينة ـ ضوء وارد الذي قد ينفذ جزء منه أو ُمتص، فالامتصاص يؤدي إلى اضطراب البنية الالكترونية للمادة[6]؛

ما يفسر بانتقال الالكترونات من مستوى طاقي منخفض إلى آخر أعلى ضمن المجال المرئي وفوق البنفسجي من الطيف الكهرومغناطيسي[19].

يعرض الشكل (III-4) مبدأ عمل المطياف المستخدم ضمن هاته المطيافية، أين يتم توحيد طول موجة الإشعاع الصادر من منبع الضوء UV-Vis، ثم ينقسم إلى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه إحداهما للعينة، بينما الثانية تمر عبر المرجع الحامل للعينة ليستقبل بعدها اللاقط الحزمتين النافذتين كدالة لطول موجة الشعاع الابتدائي عبر برنامج حاسوبي[20].



الشكل (III-4): رسم توضيحي لمطياف UV-Vis[20].

تسمح المطيافية فوق البنفسجية-المرئية باستنتاج وحساب العديد من العوامل الوصفية للمادة من بينها: قيمة الفجوة الطاقية، معامل الامتصاص، سمك العينة....

III. 2. 2. 1. معامل الامتصاص:

باستخدام طيف النفاذ يمكن إيجاد معامل الامتصاص المميز للمادة من عبارة Beer-Lambert المعطاة كالآتي[19]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \qquad (6\text{-III})$$

α: معامل الامتصاص (cm^{-1}).

T: النفاذية الضوئية.

d: سمك الفيلم الرقيق.

تعتبر هاته العبارة التقريبية لإهمال الانعكاس بكل أشكاله (هواء-طبقة، هواء-ركيزة، طبقة-ركيزة)[21].

III. 2. 2. 2. عرض الفجوة الطاقية:

تمكن علاقة Tauc من استقراء قيمة عرض عصابة الطاقة الممنوعة (E_g) المباشرة استنادا على طيف النفاذية الضوئية[22]:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \qquad (7\text{-III})$$

حيث:

C: ثابت.

hν: طاقة الفوتون الوارد.

يتم تعين قيمة E_g بمعرفة قيمة معامل الامتصاص، بعدها يرسم منحنى تغير $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة hν، عندها تستنتج من العلاقة الخطية $(\alpha h\nu)^2=0$ التي ما هي إلاّ نقطة تقاطع المستقيم مع محور الفواصل $(\alpha h\nu)$[23].

III. 2. 2. 3. طاقة أورباخ:

عند تغير البنية الالكترونية لمادة فإنها تسبب اضطراب في مستويات طاقتها؛ فينجر عليه تذبذب في قيمة عرض الفجوة الطاقية (E_g)، ما يمكن تفسيره ووصفه عبر طاقة أورباخ (E_u) حسب العلاقة الموالية[24]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\upsilon}{E_u}\right) \qquad \textbf{(8-III)}$$

α_0: ثابت.

بتبسيط العلاقة الأخيرة يظهر أن $(1/E_u)$ ما هو إلا ميل للمنحنى ln α بدلالة hν.

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\upsilon}{E_u} \qquad \textbf{(9-III)}$$

III. 2. 2. 4. المسامية:

تعرف المسامية على أنها فراغ داخل حجم الطبقة، فهي تتعلق بدرجة حرارة ومدة الترسيب بحيث تحسب من العلاقة التالية[25]:

$$P_{\%} = 100\frac{T}{T_{max}} \qquad \textbf{(10-III)}$$

$P_{\%}$: المسامية.

T: النفاذية الضوئية عند طول موجي معين.

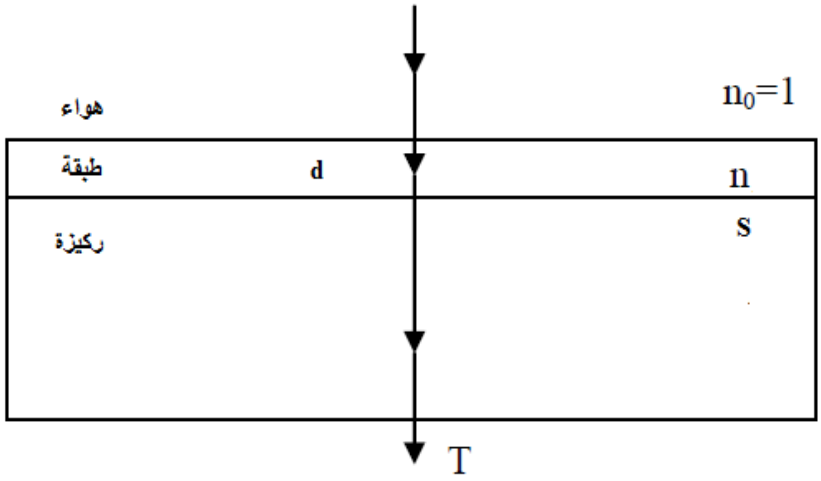
T_{max}: النفاذية الضوئية العظمى.

III. 2. 2. 5. سمك وقرينة الانكسار الضوئي للطبقة الرقيقة:

تقدر هاتين الصفتين بالنسبة للأفلام الناتجة من عملية الترسيب بإتباع طرقتين تتعلقان بالنفاذية الضوئية، فالأولى هامش التداخل؛ أما الثانية عبر جهاز Ellipsometry.

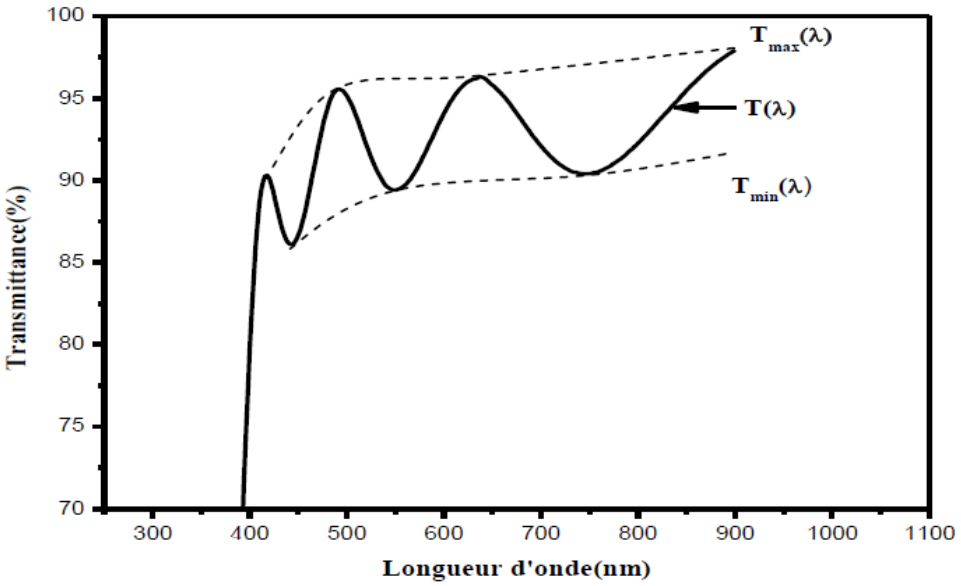
III. 2. 2. 5. 1. طريقة هامش التداخل (طريقة Swanepoel):

تصح معرفة هامش التداخل في حالتي الأشعة المرئية والقريبة من تحت الحمراء من طيف النفاذ، حيث تقنيات القياس والتحليل تعتمد على مقادير فيزيائية موضحة في الشكل (III-5) الموالي[7]:



الشكل (5-III): رسم توضيحي لأهم المقادير الفيزيائية[7].

في حالة طبقة سميكة من جهة وملساء من الناحية الثانية؛ يقع للضوء الوارد عدة انعكاسات على سطح الركيزة والسطح الحر للطبقة المرسبة عليها، فهامش التداخل يعطي منحنيات بيانية كما هي موضحة في الشكل (6-III)[11].



الشكل (6-III): هامش التداخل لطيف النفاذ الضوئي لمادة TCO[11].

لذا يمكن حساب سمك الأفلام الرقيقة اعتمادا على ما ذكر سابقا حسب العبارة الموالية[26]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1\lambda_2 - n_2\lambda_1)} \qquad \textbf{(11-III)}$$

يمثل كل من:

d: سمك الطبقة.

n_1 وn_2: قرائن الانكسار الضوئي للأطوال الموجية λ_1 وλ_2 على الترتيب.

كما يمكن استنباط قرينة الانكسار الضوئي ($n_{1,2}$) للأفلام من العلاقة التالية[27]:

$$n_{1,2} = \sqrt{N_{1,2} + \sqrt{N_{1,2}^2 - S^2}} \qquad \textbf{(12-III)}$$

بينما يحسب المقدار $N_{1,2}$ باتباع العلاقة الآتية:

$$N_{1,2} = \frac{2S(T_{max} - T_{min})}{T_{max}T_{min}} + \frac{(S^2+1)}{2} \qquad \textbf{(13-III)}$$

تمثل:

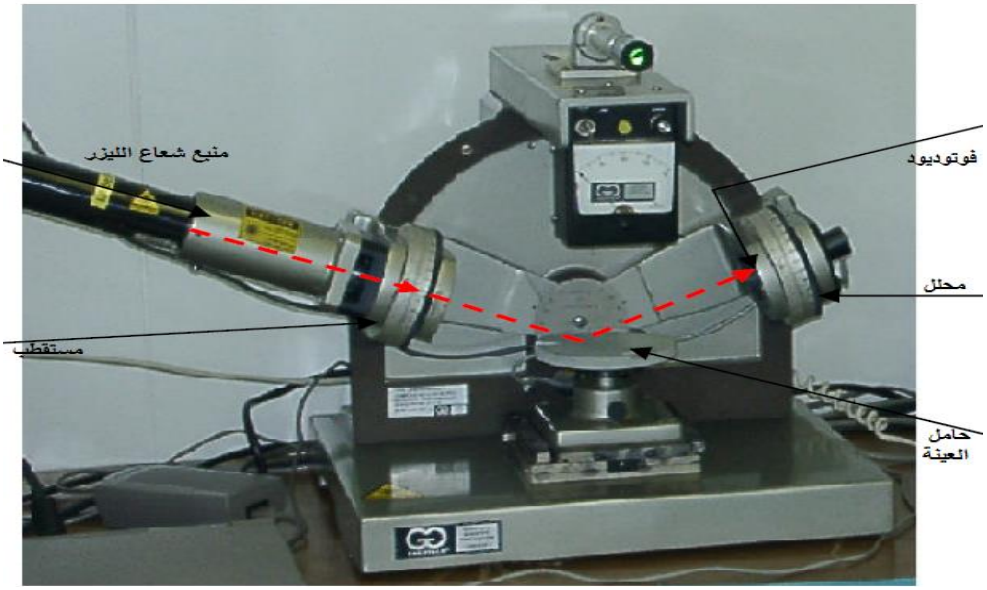
S: قرينة الانكسار الضوئي للركيزة.

T_{max}: النفاذية الضوئية العظمى.

T_{min}: النفاذية الضوئية الدنيا.

III. 2. 2. 5. 2. طريقة Ellipsometry:

يعتمد جهاز هذه التقنية على قياس حالة استقطاب الضوء بعد انعكاسه على سطح العينة المحللة، بمجرد تشغيل الجهاز يثبت كلا من ذراع مستقطبه والمحلل عند زاوية معينة، لتليها عملية ضبط موضع العينة؛ قصد تركيز الشعاع المنعكس مع فوهة المحلل لينتقل للكاشف مدعم بالحاسوب ما يسمح بتحديد سمك وقرينة الانكسار الضوئي للطبقة الرقيقة، عبر تقدير الزاوية بين نقطة سقوط الشعاع الضوئي وموضع المرجع[7،20].



الشكل(III-7): صورة لجهاز Ellipsometry[20].

III. 3. تحديد الخصائص الكهربائية:

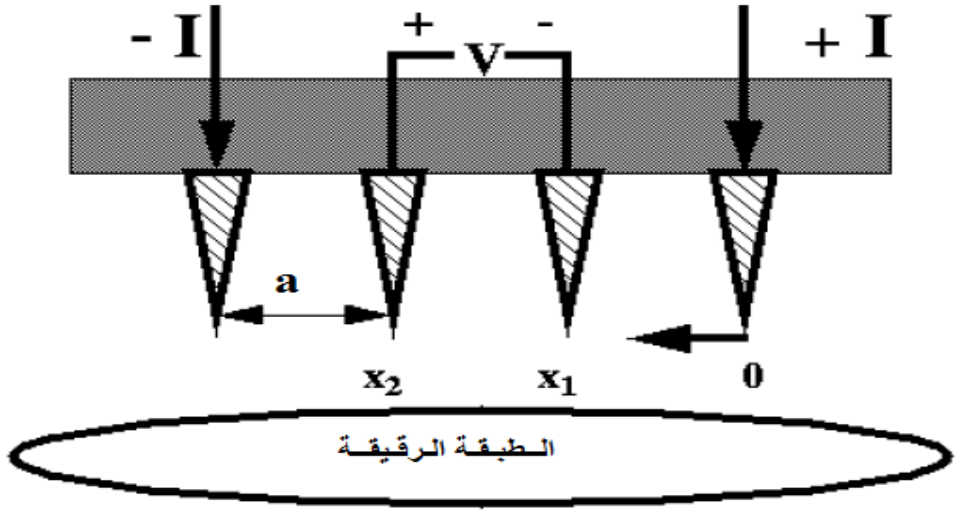
III. 3. 1. طريقة المسابر الأربعة:

تعد تقنية المسابر الأربعة أشهر طرق قياس المقاومية الكهربائية (ρ) للأسطح الرقيقة، فقد استخدمت أول مرة في مجال الجيوفيزياء من قبل Winner عام 1916 م لقياس مقاومية الأرض، وفي عام 1954م استعملها Valdes لأجل أنصاف النواقل[28].

يتكون جهازها من أربعة مسابر معدنية بأقطار جدّ صغيرة يفصل بينها بمسافات متساوية (a)، حيث يمر التيار الكهربائي (I) عبر المسبارين الخارجيين ويقاس فرق الكمون (U) بين طرفي المسبارين الداخليين (الشكل(III-8))، ما يمكن من حساب القيم الكهربائية بالعبارات المعطاة التالية[29]:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I} \cdot d = R_s \cdot d \qquad (14\text{-III})$$

I: التيار الكهربائي.
U: الجهد الكهربائي.
R_s: المقاومة الكهربائية السطحية.



الشكل (III-8): رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة[30].

يلزم القياس بالمسابر الأربعة مواد ذات مقاومية كهربائية منخفضة، عينات عبارة عن طبقات جد رقيقة مسطحة؛ ما يحد من تنوع المواد التي يمكن تحليلها بواسطتها[31].

III. 3. 2. مفعول هول (طريقة Van der Pauw):

تعد قياسات هول مصدرا للمعلومات المتعلقة بحركية، نوع، وعدد حوامل الشحنة في مادة أنصاف النواقل[32]. يحدث تأثير هول عند تطبيق حقل مغناطيسي B عمودي على عينة الاختبار يمر بها تيار

كهربائي I (الشكل(III-9))؛ نتيجة لذلك تنشأ قوى لورنتز العمودية على المستوى الذي يحوي كلا من I و B من الجسيمات المشحونة، فتراكم هذه الأخيرة عند حدود العينة يخلق فرق كمون يسمى بجهد هول (U_H) معدلا بذلك قوى الحقل المغناطيسي[33].

$$U_H = \frac{E_H}{l} = \frac{I\,B}{n_i q d} \qquad \textbf{(15-III)}$$

حيث:

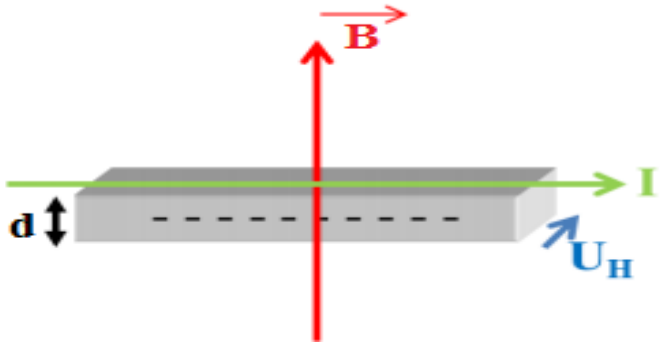
E_H: حقل هول الكهربائي.

l: طول العينة.

n_i: تركيز حوامل الشحنة من النوع i.

q: الشحنة الكهربائية للحوامل.

d: سمك العينة.



الشكل (III-9): رسم توضيحي لمفعول هول لشبه ناقل من النوع p[33].

من جهة أخرى يمكن استنتاج طبيعة حوامل الشحنة داخل مادة الاختبار ما يسمح بتحديد نوع نصف الناقل، فإذا كان $U_H<0$ حينها يكون نصف الناقل من نوع n كون حوامل الشحنة عبارة على الكترونات؛ بينما يكون نوع p في حالة وجود ثقوب عند $U_H>0$[34].

تحسب حركية، وتركيز حوامل الشحنة انطلاقا من معامل هول R_H حسب العلاقات التالية[35]:

$$R_H = \frac{1}{n_i q} \qquad \textbf{(16-III)}$$

$$\mu = \sigma R_H = \frac{R_H}{d.R_s} \qquad \textbf{(17-III)}$$

تمثل:

σ: الناقلية الكهربائية.

R_s: المقاومة السطحية.

خلاصة:

لقد تطرق هذا الفصل إلى أهم الوسائل التجريبية المتبعة لوصف خصائص الطبقات الرقيقة البنيوية، الضوئية، والكهربائية، فتم من خلاله محاولة إبراز العلاقات الرياضية الأساسية لاستنتاج المعاملات المميزة للمادة المدروسة.

قائمة المراجع:

[1] A. BENSAAD, synthèse caractérisation et étude structurale des nouvelles variétés mixtes de plomb; Zirconium et de Cadmium, mémoire de magister, université de Mentouri Constantine, (2010)1.

[2] I. BOUDRAA, synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II; IV et V, mémoire de magister, université de Mentouri Constantine, (2010)18.

[3] S. KUMAR, F. SINGH, A. KAPOOR, thickness depend structural and optical properties of nanocrystalline ZnO films prepared by sol-gel process, Applied physical and chemical sciences, 978-93-83089, 5-72.

[4] B. BENHAOUA, S. ABBAS, A. RAHAL, A. BENHAOUA, effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of SnO_2:F thin films prepared by spray ultrasonic for solar cells application, Superlattices and Microstructures, vol. 83, (2015)78-88.

[5] Y. KANG, C. G. VANDERWALL, electrical compensation mechanism in Fluorine – doped SnO_2 , Appl. phys. Lett. 111, 152107, (2017)1-3.

[6] A. BENHAOUA, caracterisation des couches minces de SnO_2 élabore par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires, universitié d'Ouargla, (2016)14, 15.

[7] N. BOUBRIK, comparaison des effets antirflets du SnO_2 et ZnO utilisée comme couches antirflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, mémoire de magister, université de Tizi-Ouzou, (2013)43-46.

[8] S. SEMMARI, l'effet de la molarité et de la temperature du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'Etain (SnO_2) deposée par spray ultrasonique, mémoire de magister, université de Biskra, (2012)35.

[9] R. BARIR, B. BENHAOUA, S. BENHAMIDA, A. RAHAL, effect of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, Journal of nanomaterial, vol. 2017, (2017)10.

[10] P. GRAVEREAO, introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les powders, université de BOREAUX, France, (2012)10.

[11] A. RAHAL, élaboration des verres conducteur par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, mémoire de magister, université d'El-Oued, (2013)62, 65.

[12] C. VIAZZI, élaboration par le procédé sol-gel de revêtements de Zircone yttria sur substrats métallique pour l'application barrière thermique, thèse de doctorat, université Toulose III-Paul Sabatier, (2007)42.

[13] A.RAHAL, optimisation des conditions opératoires des couches minces de SnO_2 élaborées par ultrason, thèse de doctorat, université de Biskra, (2017)37.

[14] R. SUBBAREDDY, A. SREEDHAR, A. SUBBAREDDY, S. UTHANNA, effect of film thickness on the structural; morphological and optical properties of nanocrystalline ZnO films formed by RF magnetron sputtering, Adv. Mat. Lett, vol.2, N°. 3, (2012)239-245.

[15] T. THEOPHANIDES, introduction to Infrared spectroscopy, materials science engineering and technology, (2012)1-9.

[16] F. SETTLE, P. HALL, handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, (1997)249.

[17] A. MOUSTAGHFIR, élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde Zinc application à la photo protection du polycarbonate, thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004)23.

[18] N. MELLE BEN BELKACEM, synthèse et caractérisation de complexes mixtes de Cobalt III avec l'éthylène diamine, université de Tizi-Ouzou, (2012)16.

[19] S. SAGADEVAN, J. PODDER, optical and electrical properties of nanocrystalline SnO_2 thin films synthesized by chemical bath deposition method, soft nanoscience letters, vol. 5, (2015)55-64.

[20] O. DARANFAD, élaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, mémoire de magister, université Montouri Constantine, 39-43.

[21] F. CHOUIKH, Y. BEGGAH, étude des propriétés structural; optical et électrique des couches minces ZnO dopées élaborées par spray pyrolyse pour une application photovolaitique, 7éme congres international sur les énergies renovouelables et l' environnement, Sousse, Tunisie, (2010)1-6.

[22] S. BENRAMACHE, B. BENHAOUA, F. CHABANE, effect of substrate temperature on the stability of transparent conducting Cobalt doped ZnO thin films, Journal of semiconductors, vol. 33, N°. 9, (2012)1-4.

[23] A. D. BHAGWAT, S. S. SAWANT, synthesis of nanostructured thin oxide (SnO_2) powders and thin films by sol-gel method, J. NANO- electron. phys, vol. 7, N°. 4, (2015)4.

[24] S. BENHAMIDA, B. BENHAOUA, R. BARIR, A. RAHAL, effect of sprayed solution volume on oxide thin film, J. NANO-electron. phys, vol. 9, N°. 3, (2017)1-5.

[25] A. TABET, optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, mémoire de magister, université de Biskra, (2013)60.

[26] S. ABBAS, A. BENHAOUA, B. BENHAOUA, A. RAHAL, caracterisation spectroscopique des couches minces du SnO_2 non dopée et dopée Fluore élaborée

par spray ultrasonique, Annales des sciences et technologie, vol. 6, N°. 1, (2014)25-32.

[27] E. ELANGOVAN, K. RAMAMURTHI, optoelectronic properties of spray deposited SnO_2:F thin film for window materials in solar cells, Journal of optoelectronics and advanced materials, vol. 5, N°. 1, (2008)45-54.

[28] A. P. SCHUTZE, W. LEWIS, C. BROWN, W. J. GEERTS, a laboratory on the four-point-probe technique, Am. J. phys, vol. 72, N°. 2, (2004)149-153.

[29] F. M. SMITS, measurement of sheet resistivities with the four- point-probe, B. S. T. J, (1958)711-718.

[30] J. CHAN, four-point-probe manual, university of California, Spring, (1994).

[31] K. BAUTISTA, four- point- probe operation, university of Texas, Sallas, (2004) 1-8.

[32] V. SASIDHARAN, G. DIVYA, R. KUMAR, C. S. MENON, K. S. KUMAR, measurement of Hall coefficient of A-quarter thiophene (A-4T) thin films and to determine the type majority charge carriers in It, IJARTET, vol. 4, N°. 10, (2017)60-62.

[33] S. LARDJANE, étude des proprietes structurales électronique et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilue ZnO dopée au Cobalt, thèse de doctorat, université de Tlemcen, (2013)109, 110.

[34] E. DELEPORTE, Y. DUMEIGE, effect Hall dans les semiconducteurs, travaux pratiques, Licence phytem, Ecole nationale supérieur de Cachan, (2002)16.

[35] K. MELLEMEDJNON, étude et réalisation des semiconducteurs transparents ZnO dopée Vanadium et oxyde de Vanadium en couches minces pour applications photovoltaique, thèse de doctorat, université de Tizi-Ouzou, (2015)35.

الفصل IV:

تحضير الطبقات الرقيقة ووصفها

تمهيد:

يمر هذا الفصل بمرحلتين: الأولى تتطرق إلى العمل التجريبي المتبع للحصول على الأفلام الرقيقة لأكسيد القصدير النقي والمطعم بالكوبالت (CTO)، عبر تقنية الرش بالانحلال الحراري داخل مخبر الموارد الصحراوية وتثمينها وتكنولوجياتها التابع لجامعة الشهيد حمّه لخضر ـ الوادي ـ **"VTRS"**، بينما ثاني مرحلة سيحاول من خلالها وصف الأفلام الناتجة باستخدام تقنيات الوصف المتعلقة بالخصائص البنيوية، الضوئية، الكهربائية، والمورفولوجية.

IV. 1. تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير النقية والمطعمة:

IV. 1. 1. الشروط التجريبية للأفلام الرقيقة لـ SnO_2:

في إطار هذا العمل يجب أن تتوفر مجموعة من العوامل متعلقة بالشروط المحيطة بالتجربة؛ وذلك حتى يتم الحصول على نوعية جيدة من الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير، تختسر هاته الشروط كالتالي:

- درجة حرارة الركيزة: 480 °C؛
- مدّة الترسيب: 3 دقائق؛
- محلول الرش الابتدائي:
  - مصدر ذرات القصدير (Sn): كلوريد القصدير الثنائي ($SnCl_2, 2H_2O$)؛
  - حجمه (V): 10 ml؛
  - تركيزه (C): 0.5 mol/ l.

IV. 1. 2. تحضير محاليل الرش:

نقوم بإذابة 1.1282 g من كلوريد القصدير الثنائي ($SnCl_2, 2H_2O$) في 10 ml من الميثانول مع إضافة قطرات من حمض الماء (HCl)؛ للحصول على محلول بتركيز 0.5 mol/ l، بحيث نقدر الكتلة المضافة (m) بالاعتماد على العلاقة التالية[1]:

$$m=CMV \qquad (1\text{-IV})$$

حيث M: الكتلة المولية لكلوريد القصدير الثنائي وتساوي 225.64g/ mol.

من جهة أخرى عند تحضير شرائح SnO_2 المطعمة بالكوبالت (Co) استعمل مركب ($CoCl_2, 6H_2O$) كمصدر لذرات الكوبالت في المحلول الابتدائي (الجدول (IV-1))، بحيث اعتمد في تحديد النسب الوزنية تبعا لتراكيز المطلوبة على العبارة الموالية:

$$wt\% = \frac{m_{Co}}{m_{Sn}} \qquad (2\text{-IV})$$

يمكن أيضا إيجاد كتل ($CoCl_2, 6H_2O$) اللازمة للتطعيم انطلاقا من العلاقة التالية:

$$\frac{m_{Co}}{M_{Co}} = \frac{m_{CoCl2}}{M_{CoCl2}} \qquad (3\text{-IV})$$

يلخص الجدول التالي نتائج حسابات نسب التطعيم الكتلية من الكوبالت ضمن المجال %[0,1]:

الجدول (IV-1): جدول يعرض كتل الكوبالت الضرورية وفقا لنسب التطعيم.

1	0.8	0.6	0.4	0.2	0	wt%
0.047927	0.038342	0.028756	0.019171	0.009585	0	m_{CoCl2} (g)
0.011871	0.009497	0.007122	0.004748	0.002374	0	m_{Co} (g)

IV. 1. 3. تحضير الركائز:

يعد اختيار الركيزة المناسبة لإنتاج أكسيد القصدير في هيئة طبقات رقيقة خطوة أساسية في عملية الترسيب، فأهمية هذه الخطوة جعلت الركيزة المستخدمة تخضع لشروط إلزامية.

في إطار دراستنا استعملنا ركائز زجاجية من نوع (R 217102 Micrscopic Glass Slide) بالأبعاد $(75\times25\times1.1)mm^3$، نختار ركائز يتلاءم معامل تمددها الحراري مع SnO_2 بإضافة إلى تنظيفها جيدا لتخلص من الشوائب غير المرغوب فيها دون لمسها مباشرة باليد[2]، تختار مادة الزجاج لوفرتها، تكلفتها المنخفضة، توفر التصاق جيد للأفلام الرقيقة موحدة السمك على كافة سطحها، يحافظ الزجاج كذلك على خاصية الشفافية الضوئية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي.

IV. 2. خصائص الطبقات الرقيقة لـ CTO:

لغرض وصف أفلام CTO المحضرة بالنسب الوزنية المختلفة؛ استغلت العلاقات الرياضية المذكورة في الفصول السابقة (I، II، III)، وهذا لتسهيل العمليات الحسابية لإيجاد الخصائص البنيوية، الضوئية، والكهربائية.

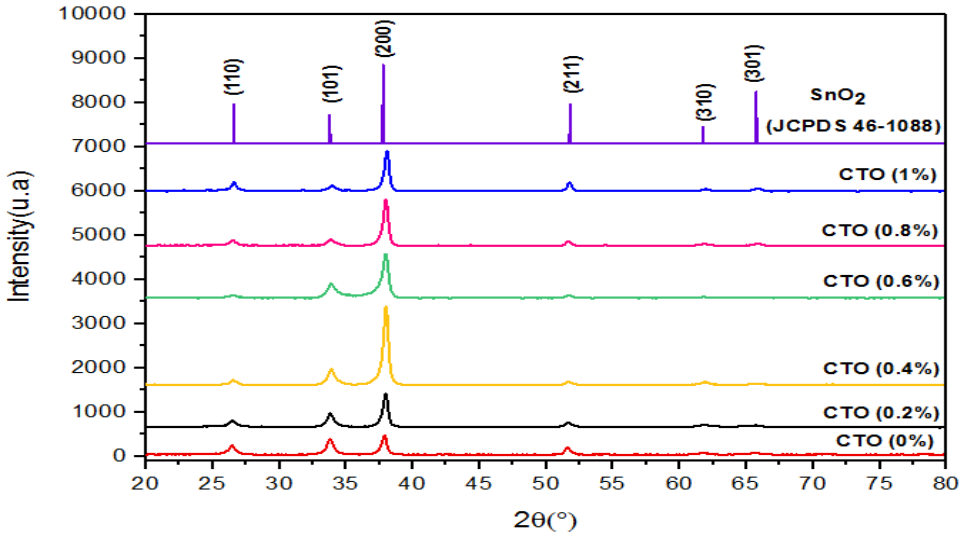
IV. 2. 1. الخصائص البنيوية:

IV. 2. 1. 1. أطياف انعراج الأشعة السينية (XRD):

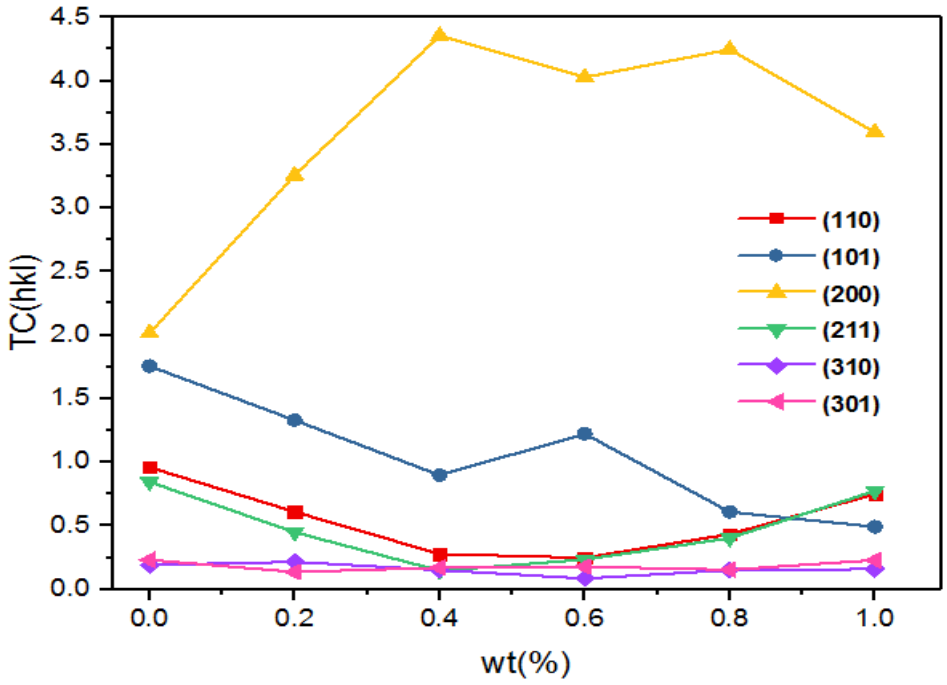
يظهر الشكل (IV-1) أطياف انعراج الأشعة السينية لأفلام أكسيد القصدير النقية والمطعمة بالكوبالت بالتراكيز wt%[0;1]، يتميز مطياف XRD المستعمل لهذا الغرض بطول موجي مقدر بـ λ=0.15405nm، يمسح مجال زاوي (2θ) يتراوح بين °20 و°80، بينما يعرض الجدول (IV-2) مختلف الحسابات انطلاقا من أطياف حيود الأشعة X.

أسفر تحليل هاته الأطياف على أن لأغشية أكسيد القصدير المحضرة بنية بلورية رباعية الزوايا من نوع روتيل متفقة إلى حد كبير مع البطاقة الدولية ذات الرقم (JCPDS: N°. 46-1088)، وتنتمي للزمرة الفراغية P42/mnm (N°. 136) ذلك من أجل جميع أفلام CTO. وجد من نتائج XRD أن الاتجاه المفضل لنمو أفلام SnO_2 هو المستوي (200) الذي شهد أعلى شدة عند جميع الأفلام النقية والمطعمة، وبعد حساب عامل الشبكة ((TC(hkl)) والتي تصف الاتجاه المفضل لمستوي البلورة (hkl) في الأغشية المتعددة التبلور، وجد أن قيمه تتغير بتغير نسب التطعيم (wt%) في الأفلام كما هو موضح في الشكل (IV-2)، ليأخذ

المستوي (200) أعلى شدة عند النسبة الكتلية 0.4%، بالإضافة إلى ظهور قمم أخرى تمثل المستويات (110)، (101)، (211)، (310)، و(301) لكل الشرائح متفاوتة الشدات وفقا لتغير wt%؛ ما يسمح بقول بأن العينات المدروسة ذات طبيعة متعددة التبلور.



الشكل (1-IV): أطياف انعراج الأشعة X لأفلام CTO.



الشكل (2-IV): تغيرات معامل الشبكة (TC(hkl)) بدلالة النسب الوزنية (wt%) لأفلام CTO.

حسب عدد البلورات في وحدة المساحة (N_0) (الجدول (2-IV)) وفقا للعلاقة التالية[3]:

$$N_0 = \frac{d}{D^3} \qquad (4\text{-IV})$$

حيث يمثل: d: سمك الفيلم الرقيق، D: قد الحبيبة.

الجدول (IV-2): نتائج الحسابات انطلاقا من أطياف XRD لأفلام CTO.

$N_0.10^{11}$ (cm^{-2})	$\delta.10^{14}$ (nm^2)	$\varepsilon.10^{-3}$	D (Å)	β (°)	d_{hkl} (Å)	hkl	2θ (°)	wt (%)
4.728	172.7	22.64	76.1	0.785	3.369	110	26.441	0
				0.693	2.650	101	33.806	
				0.524	2.376	200	37.852	
				0.552	1.770	211	51.612	
27.591	164.4	18.55	78	0.859	3.363	110	26.496	0.2
				0.722	2.648	101	33.833	
				0.512	2.370	200	37.942	
				0.674	1.769	211	51.654	
20.476	1.6	-20.81	79.51	0.160	3.356	110	26.549	0.4
				0.753	2.637	101	33.985	
				0.562	2.367	200	37.996	
				0.570	1.767	211	51.714	
43.499	372.9	39.81	51.8	0.944	3.362	110	26.505	0.6
				1.056	2.639	101	33.960	
				0.669	2.372	200	37.919	
				0.559	1.759	211	51.969	
14.642	138.9	26.54	73.7	0.717	3.352	110	26.581	0.8
				0.716	2.645	101	33.881	
				0.496	2.369	200	37.959	
				0.454	1.768	211	51.667	
9.105	138.9	21.42	85.1	0.579	3.350	110	26.597	1
				0.731	2.639	101	33.954	
				0.471	2.365	200	38.039	
				0.404	1.766	211	51.736	

تحسب ثوابت الشبكة a، c لأفلام (CTO) ذو بنية رباعية الزوايا باعتماد على نتائج XRD، وفقا للعلاقة التالية[4]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad \textbf{(5-IV)}$$

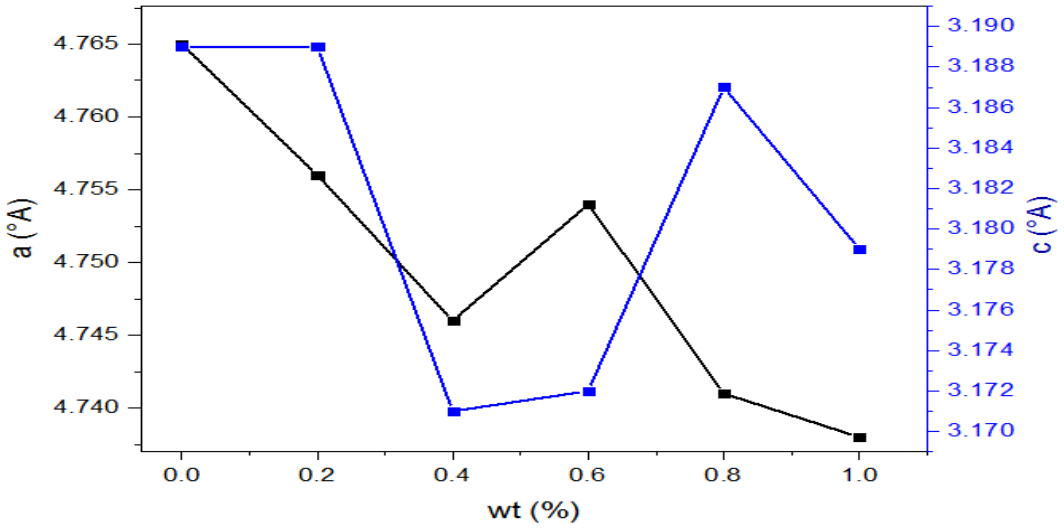
d_{hkl}: المسافة بين المستويات البلورية، (hkl): قرائن ميلر.

تظهر بطاقة JCPDS المتعلقة بأكسيد القصدير أن ثوابت الشبكة النظرية خاصته هي ($a_0=b_0=4.75$ Å, $c_0=3.198$Å)، يلخص الجدول (3-IV) ثوابت الشبكة المحسوبة وكذا الارتياب النسبي بين القيم النظرية والتجريبية:

الجدول (3-IV): جدول يعرض ثوابت الشبكة والارتياب النسبي لأفلام CTO.

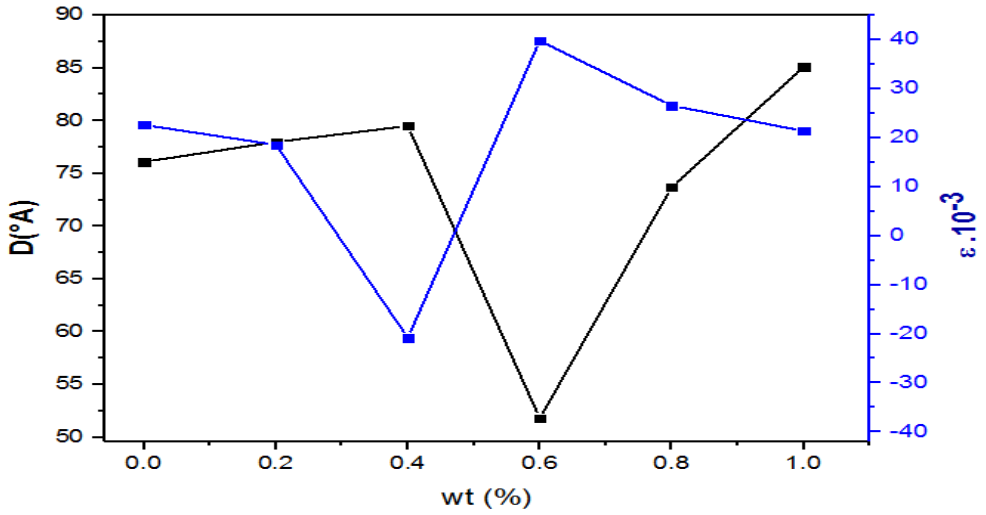
$\varepsilon_{cc}(\%)= \lvert c-c_0\rvert *100/c_0$	c(Å)	$\varepsilon_{aa}(\%)=\lvert a-a_0\rvert *100/a_0$	a(Å)	wt (%)
0.281	3.189	0.316	4.765	0
0.313	3.189	0.126	4.756	0.2
0.844	3.171	0.084	4.746	0.4
0.813	3.172	0.084	4.754	0.6
0.344	3.187	0.189	4.741	0.8
0.594	3.179	0.253	4.738	1

يصف الشكل (3-IV) منحنى تغير ثوابت الشبكة كدالة لقيم النسب الوزنية (wt%) التي حضرت بها أفلام CTO، فأظهر بأن قيمتي ثابتي الشبكة (a، c) تناقصان مع زيادة النسب الوزنية للتطعيم إذا ما تم مقارنتهما بقيمتي الفيلم النقي كمرجع (0%) ، أما بالحديث على الاختلافات الملاحظة في الارتياب النسبي (ε_{aa}، ε_{cc}) لأفلام SnO_2 النقية والمطعمة فالاحتمال الكبير متعلقة بالأقطار الأيونية لذرات شوائب الكوبالت ($R_{Co^{+2}}=0.65$ Å أو$R_{Co^{+3}}=0.52$ Å) الأقل من قطر ذرات القصدير التي عوضتها ($R_{Sn^{+4}}=0.69$ Å)[5].



الشكل (3-IV): تغير قيمتي ثابتي الشبكة (a, c) بدلالة النسب الوزنية (wt%) لأفلام CTO.

يبرز الشكل (4-IV) تغيرات قد الحبيبة D والإجهاد الحاصل على البلورة الناجم عن النسب الوزنية (wt%)، وجد بأن هذين الأخيران متعاكسين، فشهدت قيم القد الحبيبي تزايدا بزيادة التطعيم في المجالين [0; 0.4]%، [0.6; 1]%، بينما تتناقص قيمته ضمن مجال [0.4; 0.6]%.



الشكل(4-IV): تغير قد الحبيبة والإجهاد بدلالة wt% لأفلام CTO.

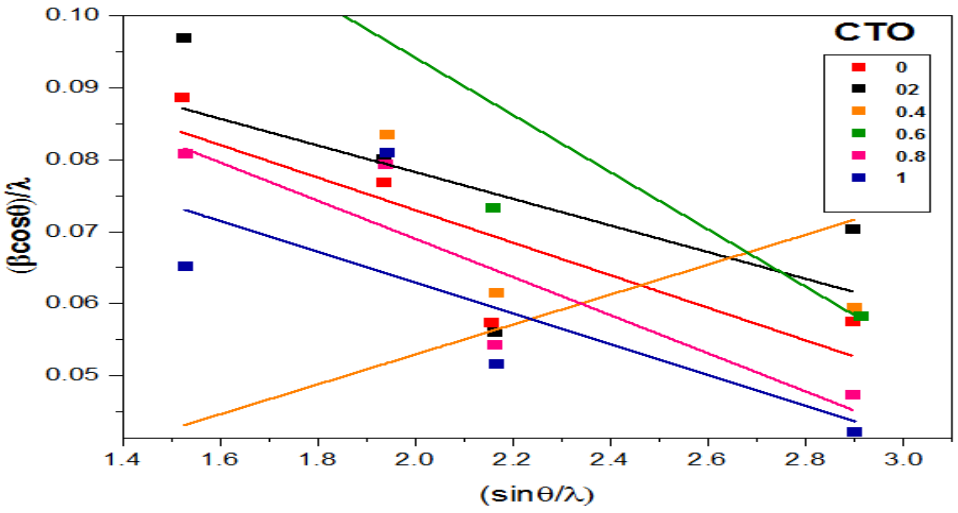
من جهة أخرى عند ربط النتائج المتحصل عليها من قد وإجهاد الحبيبة مع قيم كثافة العيوب (δ) التي يظهرها الجدول (2-IV) لمختلف عينات CTO، يلاحظ بأن العلاقة بينهما عكسية فكلما انخفضت قيم العيوب داخل الهيكل البلوري للحبيبة زاد قدها (D) والعكس صحيح.

إجهاد الشبكة الفعلي لبلورات SnO_2 يمكن حسابه باستخدام عبارة Williamson-Hall المعطاة كالتالي[6]:

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{0.9}{D} + \varepsilon \frac{\sin\theta}{\lambda} \qquad \textbf{(6-IV)}$$

أين يمثل: θ: زاوية انعراج براغ، λ: طول موجة الأشعة X، β: العرض الأعظمي عند منتصف الشدة (FWHM).

انطلاقا من حساب ميل منحنى تغير (β cosθ/λ) كدالة لتغير (sinθ/λ) كما يظهره الشكل (5-IV)، هذا الأخير يبين أن ميل جميع العينات سالب باستثناء فيلم CTO عند النسبة الوزنية 0.4% أين يكون ميلها موجب؛ ما يعني أن الإجهاد المطبق على البلورة أثناء تشكيل الأفلام هو إجهاد انضغاطي[7].



الشكل(IV-5): منحنى Williamson-Hall لأفلام CTO.

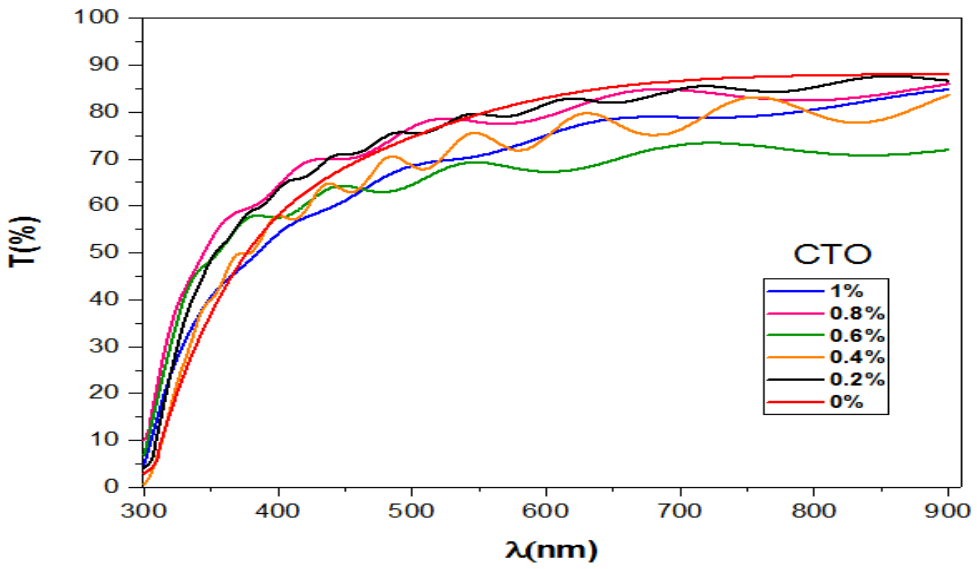
IV. 2. 2. الخصائص الضوئية:

IV. 2. 2. 1. التحليل الطيفي للأشعة UV-Vis:

بهدف دراسة تأثير التطعيم بالكوبالت (Co) على شفافية الطبقات الرقيقة لـ SnO_2، التي حضرت عبر تقنية الرش بالانحلال الحراري وذلك وفقا لنسب تطعيم مختلفة (wt%)، كما تم اللجوء لطريقة هامش التداخل (Swanpoel) يعتمد على أطياف النفاذية الضوئية كدالة لطول الموجي في المجال [300; 900]nm لمختلف الحسابات الضوئية.

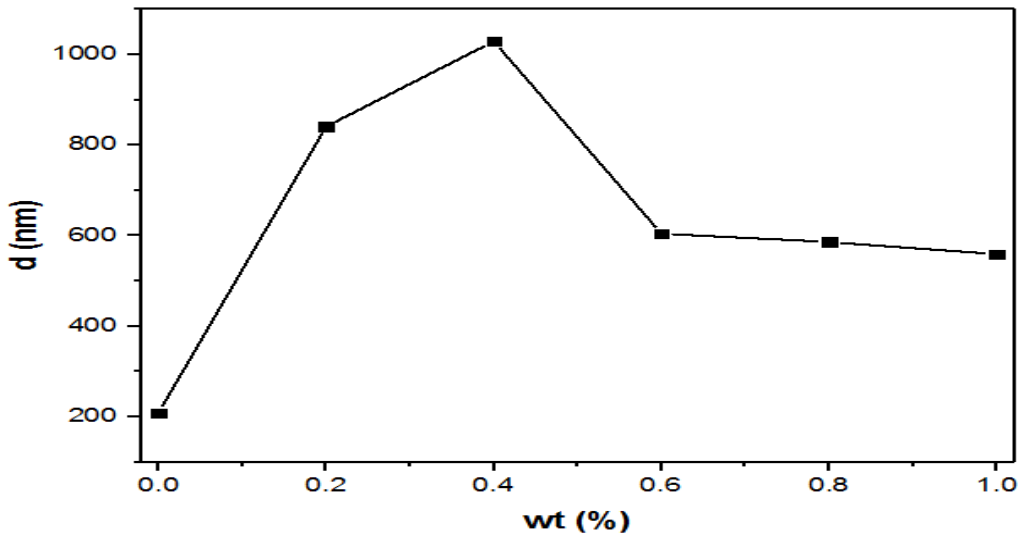
يظهر الشكل (IV-6) والجدول (IV-4) أن نفاذية جميع الأفلام المحضرة تكون تقريبا في المجال [69.29; 79.61]% كقيمة متوسطة، فعند 0% الأفلام الذاتية لأكسيد القصدير تصل النفاذية الضوئية لأعلى قيمة لها وهي 79.57%، من جهة أخرى تكون مساوية لـ 79.61% عند 0.2%، لتصل عند النسبة الوزنية 0.4% إلى 75.49 % و69.29 % لـ 0.6%، أما فيما يخص 0.8% و1% فيمكن أن تصل إلى 77.88% و70.70% على الترتيب.

كما يشهد المجال [300; 400]nm انخفاض في النفاذية فهو يمثل عملية انتقال الأساسي للالكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل بفضل ظاهرة الامتصاص، بينما التذبذب النفاذية في المجال المرئي من الطيف فهو متعلق بقرينة الانكسار الضوئي (n) المرتبطة بمراكز التشتت (قد الحبيبي، العيوب البلورية، خشونة السطح ...) لدخول ذرة الكوبالت إلى بلورة SnO_2.



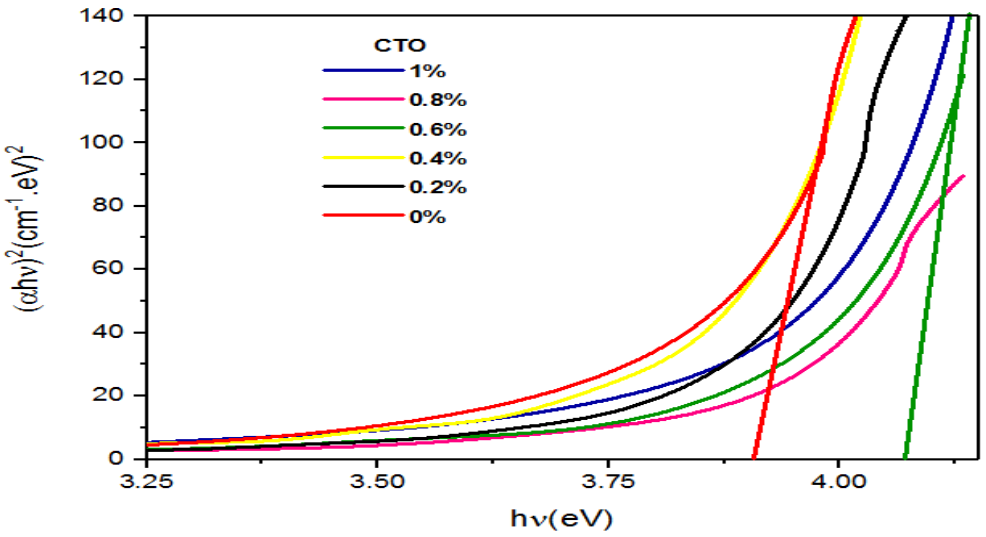
الشكل (6-IV): أطياف النفاذية الضوئية لأفلام CTO.

يعبر كلا من الشكل (7-IV) والجدول (4-IV) عن تغير سمك الطبقة المرسبة بطريقة الرش بالانحلال الحراري لأفلام CTO، تشهد الأفلام المحضرة سمكا يتراوح بين [208.385; 1029.24]nm ، فهما يبينان بأن أعلى قيمة للسمك تكون عند النسبة الوزنية 0.4% مقارنة مع باقي النسب.



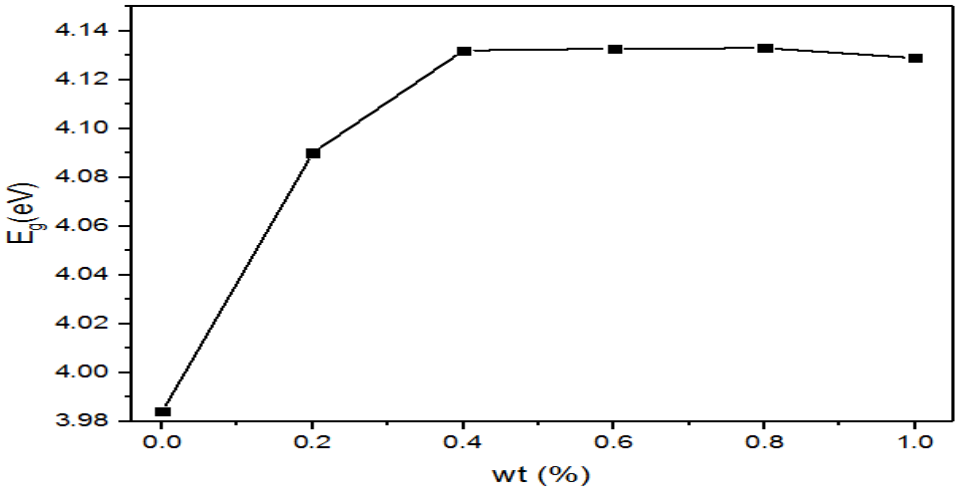
الشكل (7-IV): تغير قيم سمك شرائح أفلام CTO وفقا لتغير النسب الوزنية wt%.

باستغلال طيف النفاذية الضوئية يمكننا تقدير قيم عرض الفجوات الطاقية (E_g) لأفلام أكسيد القصدير، فبرسم بيان تغير $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $h\upsilon$ (الشكل (8-IV))؛ وجد من خلاله أن نقطة تقاطع مماس الجزء المستقيم مع محور الطاقة تمثل قيمة الفاصل الطاقي الممنوع المباشر ($(\alpha h\upsilon)^2=0$)، يختصر الجدول (4-IV) عرض الفاصل الطاقي الممنوع وذلك حسب تغير نسبة كتل الكوبالت المضافة.



الشكل (8-IV): منحنى تغير $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $h\upsilon$ لأفلام CTO حسب النسب الوزنية wt%.

فحسب الشكل (9-IV) وجد أن عرض الحزمة الممنوعة محصور من 3.984eV إلى 4.133eV وهذا من أجل الزيادة في نسب التطعيم من 0% إلى 1%، فلاحظنا زيادة قيمتها في المجال [0; 0.4]% ما يمكن تفسيره حسب مفعول Burstein-Moss[8]، الذي سببه الزيادة في كثافة حوامل الشحنة داخل البنية البلورية، بينما شهد المجال [0.4; 1]% انخفاضا طفيفا في قيمة E_g مع زيادة تركيز الكوبالت في محلول الرّش، وذلك لتغير موضع مستوى فرمي عند عصابة التكافؤ نظرا لزيادة في كثافة حوامل الشحنة أو ما يسمى بمفعول Roth، في هذه الحالة يكون لدينا عصابة طاقة مانحة بدلا من مستوي منفصل؛ نتيجة لما ذكر فإنه يتم وقف انتقالات الطاقة العالية [9،10].



الشكل(9-IV): تغير فجوة الطاقية بدلالة النسب الوزنية.

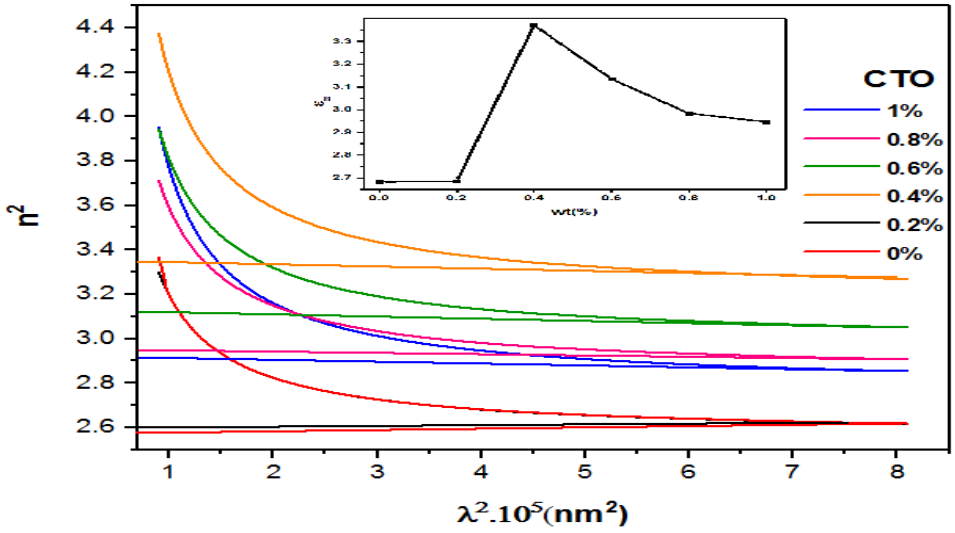
يحسب ثابت العزل الكهربائي (ε_∞) وتواتر البلازما (ω_p) بالاعتماد على نقطة تقاطع مماس منحنى قرينة الانكسار الضوئي (n^2) كدالة لطول موجة الاشعاع (λ^2) وفقا لتركيز الكوبالت المضاف (الشكل (12-IV)) باتباع العلاقة التالية[6]:

$$\varepsilon = n^2 = \varepsilon_\infty - \left(\frac{n_{oe}e^2}{4\pi c^2 \varepsilon_0 m^*}\right)\lambda^2 \qquad (7\text{-IV})$$

e: شحنة الالكترون، n_{oe}: كثافة الالكترونات الضوئية، ε_0: سماحية الفراغ ($8.854.10^{-12}$F/m).

c: سرعة الضوء، m^*: الكتلة الفعالة لالكترون.

يختصر الجدول (4-IV) نتائج استنتاج كثافة الالكترونات الضوئية (n_{oe}) انطلاقا من ميل العلاقة (7-IV) وكذا تواتر البلازما (ω_p)، اعتمادا على هذه الأخيرة فقد وجد أن عدد الكترونات الضوئية تصل إلى أعلى قيمة لها عند التركيز الكتلي 0.4% مقدرة بـ $14.079.10^{18}$ cm^{-3}، بينما أظهرت حسابات تواتر البلازما فإن كل قيمه تكون في حدود $[1.693; 2.115].10^{14}$ Hz وهذا بالنسبة لجميع أفلام CTO المحضرة بتقنية الرش بالانحلال الحراري.



الشكل (10-IV): منحنى تغير n^2 بدلالة λ^2 لأفلام CTO مع تغير ثابت العزل الكهربائي وفقا لتغير النسب الوزنية (wt%).

الجدول (4-IV): قيم الفاصل الطاقي، سمك الشرائح، كثافة الالكترونات الضوئية، قرينة الانكسار الضوئي، تواتر البلازما، ثابت العزل الكهربائي، والنفاذية الضوئية بدلالة النسب الوزنية.

T_{moy} (%)	ثابت العزل الكهربائي (ε_∞)	$\omega_p.10^{14}$ (Hz)	قرينة الانكسار (n)	$n_{oe}.10^{18}$ (cm^{-3})	d (nm)	E_g (eV)	wt (%)
79,57	2.683	1.033	1.661	9.024	208.385	3.984	0
79.61	2.685	1.052	1.661	9.349	841.13	4.09	0.2
75.49	3.371	1.151	1.868	14.079	1029.24	4.132	0.4
69.29	3.135	1.079	1.799	11.484	604.603	4.133	0.6
77.88	2.984	1.064	1.753	10.623	586.145	4.133	0.8
70.70	2.946	1.174	1.74	12.782	559.34	4.129	1

IV. 2. 3. الخصائص الكهربائية:

IV. 2. 3. 1. مفعول Hall:

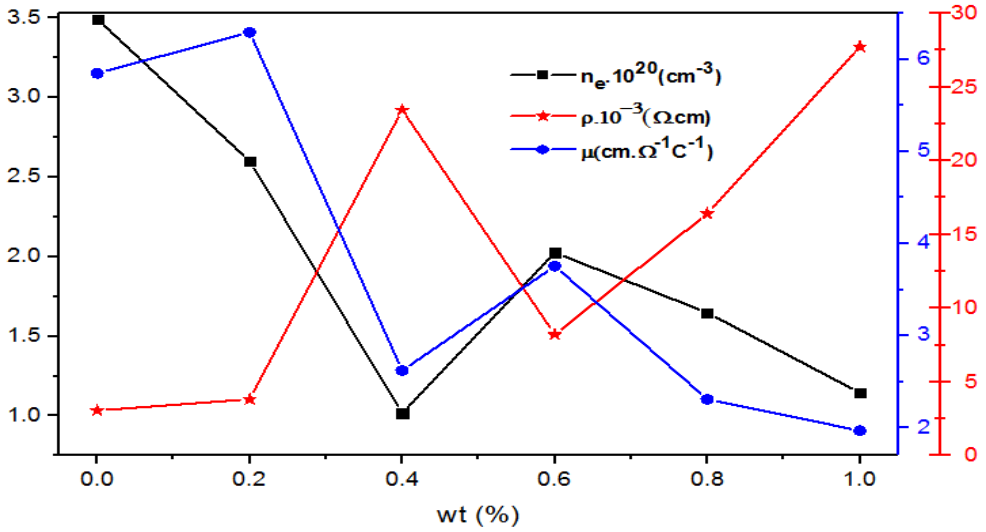
استخدم مفعول هول لايجاد الخصائص الكهربائية لأفلام أكسيد القصدير النقية والمطعمة بالكوبالت (CTO) بالنسب المحصورة من 0% إلى 1%، فالجدول (IV-5) يعبر عن نتائج قياسات هول المتمثلة في المقاومة السطحية، المقاومية الكهربائية، معامل هول، كثافة الالكترونات وحركيتها.

يأكد تحليل هاته القياسات بأن جميع شرائح CTO المحضرة عبارة على أنصاف نواقل من النوع n ($R_H<0$).

الجدول (IV-5): المقاومة السطحية، المقاومية الكهربائية، معامل هول، كثافة الالكترونات الكهربائية وحركيتها بدلالة النسب الوزنية.

μ ($cm^2/V.\ s$)	$n_e.10^{20}$ (cm^{-3})	$R_H.10^{-2}$ ($cm^3.C^{-1}$)	$\rho.10^{-3}$ ($\Omega.cm$)	R_s ($\Omega.cm^{-2}$)	wt (%)
5.855	3.494	-1.79	3.059	43.54	0
6.294	2.599	-2.40	3.820	28.56	0.2
2.623	1.017	-6.15	23.438	160.32	0.4
3.756	2.026	-3.09	8.214	101.27	0.6
2.311	1.649	-3.79	16.399	217.02	0.8
1.97	1.144	-5.46	27.726	316.16	1

يعبر الشكل (IV-11) على تغير كثافة الالكترونات الكهربائية الحرة، المقاومية والحركية الكهربائيتين بدلالة النسب الوزنية المضافة من الكوبالت (Co) لأفلام SnO_2، فقد وجد أن الحركية الكهربائية (μ) متناسبة طرديا مع كثافة الالكترونات الكهربائية (n_e) بالزيادة في التركيز الكتلي (wt%)؛ فارتفاع قيم الأولى يكون نتاج زيادة الثانية والعكس صحيح، بينما تكونان متعاكستان مع المقاومية الكهربائية (ρ)، هذه الأخيرة تزداد قيمتها نتيجة لعامل حركية حوامل الشحنة الحرة (الالكترونات) داخل البنية البلورية لأكسيد القصدير، فأعلى قيمة تصلها المقاومية الكهربائية هي $27.726\ .10^{-3}\ \Omega.cm$ تقابلها $1.97\ cm^2/V.\ s$ كأدنى حركية كهربائية لشرائح CTO المحضرة.



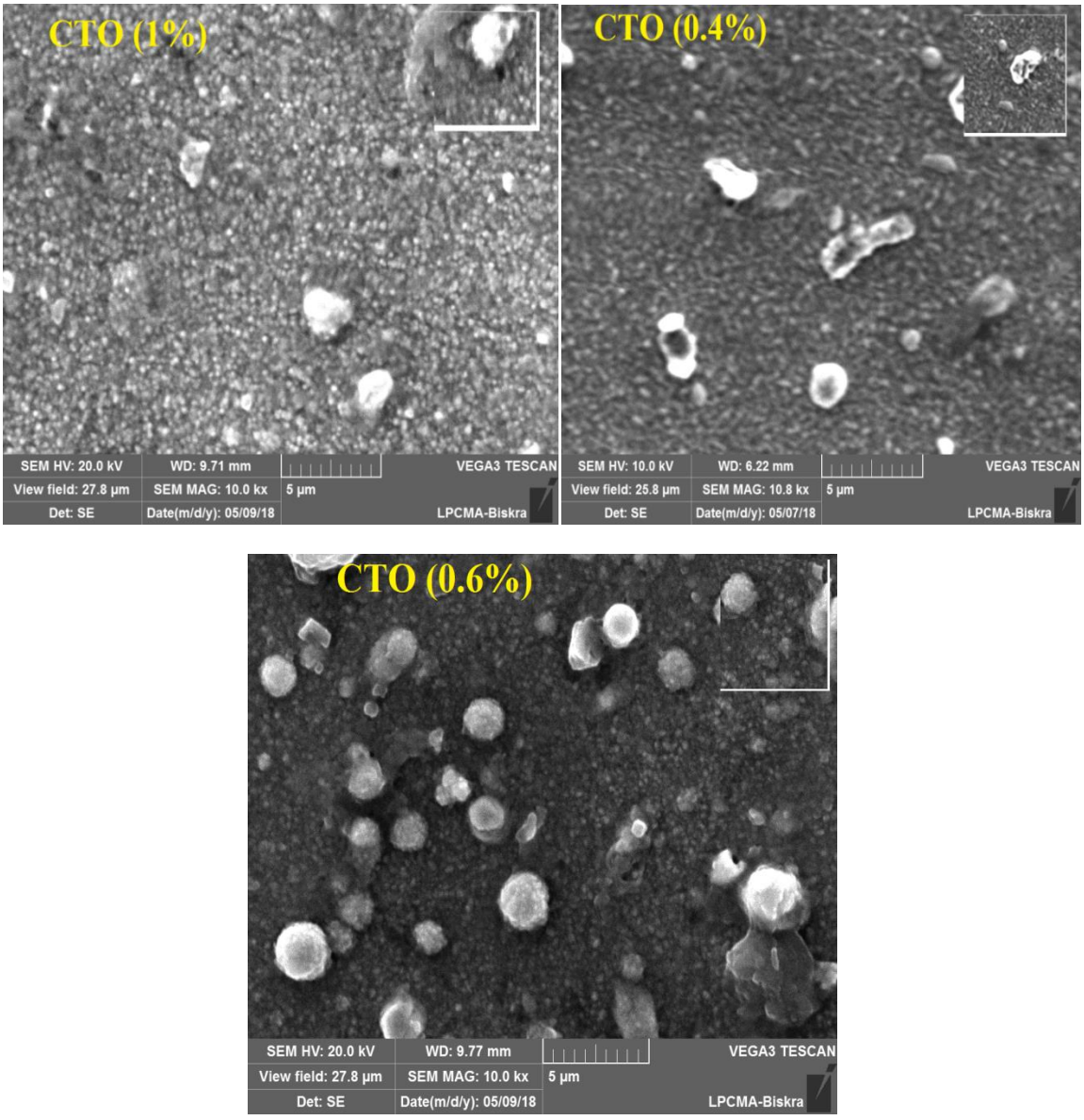
الشكل (IV-11): تغيرات المقاومية الكهربائية، الحركية الكهربائية، وكثافة الالكترونات الكهربائية الحرة كدالة لـ wt%.

IV. 2. 4. الخصائص المورفولوجيا:

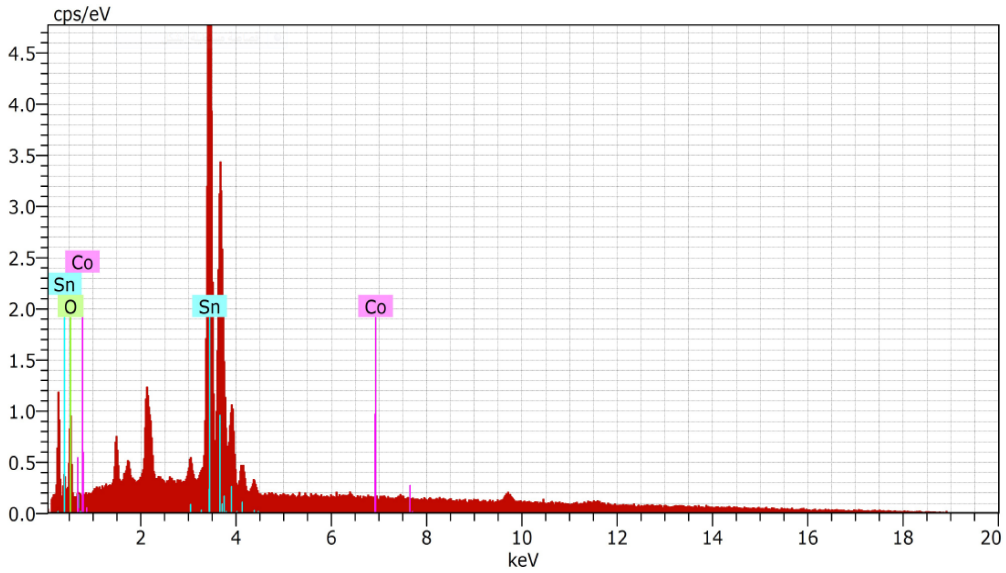
IV. 2. 4. 1. المجهر الالكتروني الماسح (SEM):

تم دراسة الخصائص المورفولوجيا لشرائح SnO_2 النقية والمطعمة بالكوبالت (CTO) بالنسب الوزنية من 0% إلى 1% باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM).

يوضح الشكل (IV-12) صور مجهرية مأخوذة بواسطة SEM بتكبير 5µm، تصف بوضوح تأثير دمج Co على سطح أفلام SnO_2 ذات التركيز 0.4%، 0.6%، و1%، جميع العينات تعرض مورفولوجيا كروية متجانسة ومتناهية الصغر تغطي سطح الركيزة، فأثناء تشكيل بنية CTO تنشأ الجزيئات الحبيبية على السطح تظهر بارزة في بعض المناطق لتفاعل أعلى قممها مع الإشعاع، هاته الحبيبات تزداد أحجامها بزيادة النسب الوزنية (wt%). بتحليل قياسات تشتت الطاقة عبر EDX التي يظهرها الشكل (IV-13) للعناصر الداخلة في تركيب الأفلام المحضرة لوحظ تواجد ثلاث ذروات تمثل عناصر القصدير (Sn)، الكوبالت (Co)، والأكسجين (O).



الشكل (12-IV): صور SEM لأفلام CTO لتراكيز 0.4%، 0.6%، 1%.



الشكل (13-IV): نتائج تشتت الطاقة (EDX).

خلاصة:

حوت أجزاء الدراسة في هذا الفصل على مراحل تشكيل طبقات أكسيد القصدير النقية والمطعمة بنسب وزنية مختلفة من الكوبالت (CTO) بإتباع تقنية الرش بالانحلال الحراري، من بين أبرز النتائج المتحصل عليها من تقنيات الوصف أن أفلام CTO ذات بنية رباعية الزوايا من نوع الروتيل للزمرة الفراغية P42/mnm، كما أظهرت أن قيمتي ثابتي الشبكة (a، c) انخفاضا مع زيادة التركيز الكتلي لـ Co، بينما القيم المتوسطة للنفاذية الضوئية مرتفعة في مجال الطيف المرئي، في حين أن عرض الفجوة الطاقية تصل إلى حد 4eV. كما كانت هاته الأفلام عبارة عن نصف ناقل من النوع n من جهة ومن جهة أخرى شهدت علاقة متوافقة بين الحركية الكهربائية وكثافة الالكترونات الكهربائية في حين كلاهما متعاكس مع المقاومية الكهربائية، أسفرت صور SEM بأن الطابع الحبيبي يغطي سطح الركيزة بالكامل.

قائمة المراجع:

[1] S. KUMAR SINGH, molar concentration, Saylor. org, (2008)7.

[2] L. CHANG HUNG, C. WEI CHE, Q. XIAODING, growth and characterization of pure and doped SnO_2 films for H_2 gas detection, procedia Engineering, N°. 36, (2012) 477.

[3] M. DHANAM, R. R. PRABHU, P. K. MANOJ, Investigations on chemical bath deposited cadmium selenide thin films, Materials Chemistry and Physics, **107**, (2008) 289-296.

[4] C. Marcel, N. Naghavi, G. Couturier, J. Salardenne, J.M. Tarascon, J. Appl. Phys. N°. 91, (2002) 4291.

[5] http://www.edu.upmc.fr/chimie/lc101-202-301/communs/public/rayons_ atomique. htm.

[6] A. RAHAL, A. BENHAOUA, M. JLASSI, B. BENHAOUA, structural, optical and electrical properties studies of ultrasonically deposited tin oxide (SnO2) thin films with different substrate temperatures, Superlattices and Microstructures, N°. 86, (2015) 406.

[7] J. RAJ. MOHAMED, C. SANJEEVIRAJA, L. AMALRAJ, Influence of substrate temperature on physical properties of (111) oriented CdIn2S4thin films by nebulized spray pyrolysis technique**,** Journal of Asian Ceramic Societies xxx, (2016) xxx–xxx

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

[9] A. P. ROTH, J. B. WEBB, D. F. WILLIMAMS, absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities, solid state Communications, vol. 39, N°. 12, (1981)1270.

[10] N. ZARRIN, SHAHIDHU SAIN, effect o Cobalt doping on structural and optical properties of nanocrystalline $La_{0.8}CrO_2$ Orthochromatic, American Institute of physics, 050070(2018).

خـــاتمـــة عـــامـــة

خاتمة عامة:

قسم تطور هذه الدراسة عبر فصول أربعة شملت ثلاثة منها نظرية ورابع تجريبي، فأما الأول فقد تناول بحثا مكتبيا حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) التي تعتبر نصف ناقل بفجوة طاقية تتراوح قيمتها من 3eV إلى 4eV، فهي تمتلك ناقلية كهربائية جيدة وشفافية ضوئية مرتفعة في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي، كما تحدد ذرات تطعيم TCOs نوع شبه الناقل (p، n)، بعدها خصصت الدراسة لأكسيد القصدير (SnO_2) أحد مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة وهو شبه ناقل من النوع n، ومن ثم عرج على عنصر الكوبالت (Co) المستخدم كشوائب أثناء عملية تطعيم أكسيد القصدير.

تعنّ ثاني فصل بأهم الطرق الفيزيائية والكيميائية المستعملة في عملية ترسيب الأكاسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة على قواعد ذوات طبيعة متنوعة، فكانت تقنية الرش بالانحلال الحراري المعتمدة في ترسيب SnO2 النقي والمطعم بالكوبالت (CTO)، بينما اهتم الفصل الثالث بآليات وصف الشرائح الرقيقة المحضرة لتحديد خصائصها البنيوية، الضوئية، والكهربائية.

ضمن مجريات الفصل التجريبي للدراسة فقد تم ترسيب أكسيد القصدير على ركيزة زجاجية ساخنة (480°C) لمدة 3 دقائق عبر تقنية الرش بالانحلال الحراري، أين احتوى محلول الرش ذو الحجم 10mlعلى مركب ($SnCl_2, 2H_2O$) كمصدر لذرات Sn بتركيز 0.5 mol/l، بينما شهدت الأفلام المطعمة استخدام ($CoCl_2, 6H_2O$) كمنبع لذرات الكوبالت بنسب وزنية من % 0 إلى % 1.

قدمت أطياف انعراج الأشعة السينية (XRD) معلومات حول البنية البلورية لأفلام أكسيد القصدير، التي وجد بأنها رباعية الزوايا من نوع الروتيل والمنتمية للزمرة الفراغية $P4_2/mnm$، كما كان الاتجاه المفضل لنمو جميع أفلام SnO_2 النقية والمطعمة المستوي (200) الذي سجل أعلى قيمة له عند التركيز 0.4%، من جهة ثانية فإن شرائح CTO متعددة البلورات وهذا لظهور قمم مستويات أخرى هي (110)، (101)، (211)، (310)، و(301).

شهدت قيم ثوابت الشبكة (a، c) انخفاضا مع زيادة نسبة التطعيم (wt%) مع بعض التذبذب الملاحظ؛ فهو متعلق بتعويض شوارد القصدير (Sn^{+4}) بذرات الكوبالت (Co^{+2}، Co^{+3}) الأقل قطرا منها، أبرزت نتائج XRD كذلك على التناسب العكسي بين القد الحبيبي إجهاد البلورة الذي كان انضغاطيا مطبقا عليها لجميع الأفلام المحضرة باستثناء فيلم التركيز 0.4% كدالة للنسب الوزنية؛ فما هذا إلا نتيجة لكثافة العيوب البلورية التي في توافق مع قد البلورة.

أسفرت الدراسة الضوئية عبر المطيافية UV-Vis للأفلام المحضرة بأن متوسط نفاذيتها الضوئية يكون في حدود 70% إلى 80%، فالاضطراب في شفافية الضوئية في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي يتعلق في الغالب بقرينة الانكسار الضوئي التي بدورها تتعلق بمراكز التشتت (القد الحبيبي، العيوب البلورية...)، أما سمك الشرائح فأعلى قيمة عند التركيز 0.4%، يحدث ضمن المجال [300; 400]nm ظاهرة امتصاص ضوئية تؤدي بانتقال الالكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، وصلت قيمة الفاصل الطاقي الممنوع إلى غاية 4eV مع زيادة التركيز الكتلي للتطعيم، ففسر مفعول Burstein-Moss زيادة فجوة الطاقة بزيادة كثافة حوامل الشحنة الحرة داخل الهيكل البلوري، بينما عَنى تأثير Roth بانخفاضها بسبب ظهور عصابات طاقة بينية بدلا من مستويات منفصلة، كثافة الالكترونات الضوئية وتواتر البلازما أحد المقادير الفيزيائية المقدرة من أطياف النفاذية بتغير wt%.

تمكن باستخدام تأثير هول الحصول على المواصفات الكهربائية لأفلام CTO، هاته الأخيرة صنفت عبر معامل هول المميز كنصف ناقل من النوع n، أما الحركية وكثافة الالكترونات الكهربائيتان فقد وجد أنهما متوافقتان معا متعاكستان مع المقاومية الكهربائية.

تشير نتائج المجهر الالكتروني الماسح إلى المورفولوجيا الحبيبية لأفلام أكسيد القصدير المطعمة بالكوبالت (CTO)، التي يزداد حجمها مع زيادة نسبة التطعيم (0.4%، 0.6%، 1%)، أما تحليل نتائج تشتت الطاقة (EDX) فقد أظهرت تواجد عناصر القصدير(Sn)، الكوبالت (Co)، والأكسجين(O).

تتبلور دراسة تأثير التطعيم بالنسب الوزنية المختلفة بأنه ليس من الضروري أن تتوافق جل النتائج التجريبية مع الجانب النظري منها، بل من المحتمل أن تسلك اتجاها معاكسا عند بعض القيم. يشار هنا إلى امكانية تغير الشروط التجريبية من درجة حرارة أوطبيعة الركيزة المستخدمة، تركيز أونوع الشوائب المضافة، مدة الترسيب وغيرها الكثير ما يتيح مستقبلا مواضيع جديد أخرى للدراسة والبحث.

ملخص:

استخدمت تقنية الرش بالانحلال الحراري لترسيب الأفلام الرقيقة لـ SnO_2 النقية والمطعمة بالكوبالت (CTO) بتراكيز مختلفة %[0;1] على ركيزة زجاجية مسخنة إلى 480°C، أظهرت أطياف انعراج الأشعة X (XRD) بأن للأفلام المرسبة بنية رباعية الزوايا من نوع الروتيل، وتأخذ المستوي (200) كاتجاه مفضل للنمو، في المجال المرئي من الطيف تتراوح شفافية الأفلام من 70% إلى 80%، بينما الفجوة الطاقية لأفلام CTO تزداد من 3.984eV إلى 4.133eV مع زيادة التركيز، جميع شرائح SnO_2 من النوع n وتتوافق الحركية والكثافة الكهربائيتن للالكترونات معا بينما تتعاكسان مع المقاومية الكهربائية، أظهرت صور SEM مورفولوجيا حبيبية تغطي سطح الركيزة بالكامل.

كلمات مفتاحية: الرش بالانحلال الحراري، الأفلام الرقيقة، كوبالت، XRD، SEM.

Abstract:

Undoped and doped SnO_2 films (CTO) deposited by spray pyrolysis method onto glass substrate heated to a 480°C with different Concentrations of Cobalt [0;1]%. X-ray diffraction spectra (XRD) showed that the films deposited at different concentrations are polycrystalline with a rutile-type tetragonal, and take (200) as preferred orientation, Transparency in the visible range from 70% to 80%, however The optical band gap of the CTO films increased from 3.984eV to 4.133eV with increasing concentration, all SnO_2 thin films are type n and its mobility and electrical density of electrons agree together while they are inversely proportional with resistivity, The surface morphology in the SEM images was been grainy, orderly covering the full substrate surface.

Key words: spray pyrolysis, thin films, Cobalt, XRD, SEM**.**