

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي



جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة

من إعداد: بوصبيح العايش عبير، بك نذير

الموضوع

دراسة اللاخطية الضوئية كخاصية فيزيائية لأكسدة القصدير
(SnO₂)

نوقشت يوم: 2023/07/08 م

أمام اللجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	جامعة الوادي	أستاذ محاضر - ب -	زواري أحمد فاطمة الزهراء
مناقشا	جامعة الوادي	أستاذ محاضر - ب -	بكار الطاوية
مؤطرا	جامعة الوادي	أستاذ محاضر - أ -	رحال عاشور

الموسم الجامعي: 2023/2022

شكر و عرفان

الحمد لله السميع العليم ذو العزة و الكرم و الفضل العظيم وصل الله وسلم على أشرف الخلق و المرسلين نبينا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين ، وبعد مصداقا لقوله تعالى: " والله أخرجكم من بطون أمهاتكم لا تعلمون شيئا وجعل لكم السمع والأبصار والأفئدة لعلكم تشكرون" و قوله تعالى " ولئن شكرتم لأزيدنكم " نحمد الله كثيرا على النعم التي من بها علينا و أغدق علينا برزقه الذي لا يفنى ، و إقتداءا لقول رسولنا الكريم من لم يشكر الناس لا يشكره الله " ، " من صنع إليكم معروفا فكافنوه ، فإن لم تجدوا ما تكافنوه، فادعوا له حتى تروا أنكم قد كافأتموه " و عملا بهذا الحديث و إعترافا بالجميل، نحمد الله ونشكره على أن وفقنا لإتمام هذا العمل المتواضع.

كما نقف وقفة شكر و تقدير للوديع المناضل الاستاذ الدكتور بن حوة عثمان الذي أمدنا بعلمه و الذي لم يدفر وسعا في تقديم النصيحة إلى أن إنتقل إلى جوار ربه راجين من الله عز وجل أن يرحمه و يجعله في منازل الصديقين الشهداء وحسن أولئك رفيقا ، كما لا يسعني أيضا إلا تقديم الشكر للمساند الاستاذ الدكتور رحال عاشور و أعضاء الجنة المناقشة و الاستاذ الدكتور محمد لخضر عياشي الذي ساهم في إثراء موضوع دراستنا من جوانبه المختلفة و بالنصائح والارشادات القيمة و مساعداته الكبيرة في تأسيس هذا العمل، كما ندعوا له الله أن يوفقه في مسيرته العلمية و العملية و أن يسهل دربه ويسدد خطاه.

و أخيرا شكر موصول لكل من قدم يد المساعدة من قريب أو من بعيد و للوالدين الذين أضاءوا لنا قناديل العلم و المعرفة في قلوبنا نسأل الله أن يبارك لهما ، اللهم تجاوز عنهم و أكرمنا بحسن السؤال لهما و الحرص عليهما و لا تتوفاهما إلا وهم راضين عنا تمام الرضى و أعنا على خدمتهما كما ينبغي لهما علينا.

بوصبيع العايش عبير

بك نذير

الفهرس

I	قائمة الاشكال والصور
II	قائمة الجداول
III	قائمة الرموز
2	المقدمة العامة
4	قائمة المراجع
الفصل الأول: الأكاسيد الموصلية الشفافة	
6	1.1.I شرح بنية TCO
6	2.I الخصائص الكهربائية لـ TCO
6	1.2.I الناقلية الكهربائية
6	2.2.I المقاومة الكهربائية
7	3.2.I المقاومة السطحية
7	4.2.I الحركية الكهربائية
8	5.2.I عرض الشريط الممنوع لـ TCO
8	3.I الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و في الحالة المطعمة
8	1.3.I الحالة الذاتية للـ TCO
8	2.3.I الحالة المطعمة للـ TCO
9	1.2.3.I التطعيم من نوع n للـ TCO
9	2.2.3.I التطعيم من نوع p للـ TCO
10	4.I الخصائص الضوئية لـ TCO
13	5.I معامل الجودة
13	6.I أكسيد القصدير (SnO_2)
14	1.6.I البنية البلورية لـ SnO_2
15	2.6.I الخصائص الكهربائية
16	3.6.I الخصائص الضوئية (البصرية)
17	4.6.I تطبيقات أكسيد القصدير (SnO_2)
17	خلاصة
18	قائمة المراجع
الفصل الثاني: طرق المعاينة و التركيب التجريبي	
25	1.I.I طرق تحديد الخصائص الكهربائية
26	2.I.I تحديد الخصائص الضوئية
28	1.2.I.I معامل الامتصاص
28	2.2.I.I عرض فجوة الطاقة
29	3.2.I.I طاقة أورباخ
29	4.2.I.I المسامية
30	5.2.I.I سمك وقرينة الانكسار الضوئي للطبقة المرسبة
30	1.5.2.I.I طريقة هامش التداخل (méthode de swanepoel)
32	2.5.2.I.I طريقة (Ellipsometry)
32	3.I.I الخصائص البنوية
33	1.3.I.I انعراج الأشعة السينية (X-Ray Diffraction)
33	2.3.I.I مبدأ عمل التقنية
35	1.2.3.I.I قد الحبيبية (D)

35	2.2.3.II الشد (ε)
35	3.2.3.II كثافة العيوب (δ)
35	4.2.3.II معامل الشبكة
36	الخلاصة
37	قائمة المراجع

الفصل الثالث: تحضير الشرائح و تحديد خصائصها

41	1.III تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير النقية و المطعمة
41	1.1.III الشروط التجريبية لتحضير شرائح SnO_2
41	2.1.III تحضير محاليل الرش
42	3.1.III اختيار و تحضير الركائز
42	4.1.III الإجراءات المتبعة لترسيب شريحة SnO_2
42	2.III تحديد خصائص الطبقات الرقيقة لـ TCO
42	1.2.III الخصائص البنيوية
44	2.2.III الخصائص الضوئية
46	1.2.2.III معامل الامتصاص (α)
46	2.2.2.III العصابة الممنوعة (Eg)
47	3.2.2.III طاقة ايرباخ
48	4.2.2.III قرينة الانكسار الضوئية
49	5.2.2.III الخواص غير الخطية
52	الخلاصة
53	قائمة المراجع
55	الخلاصة العامة

قائمة الأشكال والصور

الصفحة	العنوان	الشكل
9	المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) الذاتية و المطعمة	الشكل (1.I)
11	طيف النفاذية و الإمتصاص و الإنعكاس لأحد الأكاسيد الموصلة الشفافة	الشكل (2.I)
14	رسم تخطيطي ثلاثي الأبعاد لخلية الوحدة لأكسيد القصدير	الشكل (3.I)
16	رسم تخطيطي لعصابات الطاقة لأكسيد القصدير	الشكل (4.I)
16	منحنيات النفاذ و الإنعكاس لأكسيد القصدير المطعم بالفلور	الشكل (5.I)
26	رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة	الشكل (1.II)
27	رسم توضيحي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة (UV-Vis)	الشكل (2.II)
27	طيف نموذجي لنفاذية طبقة رقيقة من SnO_2 مرسبة بطريقة رذاذ الأمواج فوق الصوتية	الشكل (3.II)
28	منحنى يوضح تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة تغير طاقة الفوتونات الناتجة عن الجهاز ($h\nu$)	الشكل (4.II)
30	رسم توضيحي لطبقة رقيقة موضح عليها أهم المقادير الفيزيائية	الشكل (5.II)
31	هامش التداخل لطيف النفاذية الضوئية لمادة TCO	الشكل (6.II)
32	جهاز Ellipsométrie	الشكل (7.II)
33	رسم توضيحي لمبدأ تقنية XRD	الشكل (8.II)
33	رسم توضيحي لانعراج الأشعة X على المستويات البلورية	الشكل (9.II)
34	جهاز إنعراج الأشعة السينية	الشكل (10.II)
43	أطياف انعراج الأشعة السينية لشرائح FTO	الشكل (1.III)
44	يوضح تغيرات الالتواء و الشد البلوري بدلالة طاقة أورباخ	الشكل (2.III)
45	أطياف النفاذية الضوئية لشرائح أكسيد القصدير	الشكل (3.III)
45	أطياف الامتصاص الضوئي لشرائح أكسيد القصدير	الشكل (4.III)
45	أطياف الانعكاس الضوئي لشرائح أكسيد القصدير.	الشكل (5.III)
46	منحنى تغيرات معامل الامتصاص بدلالة الطول الموجي	الشكل (6.III)
47	منحنى تغير $(h\nu.\alpha)^2$ بدلالة طاقة الفوتونات $h\nu$.	الشكل (7.III)
47	يمثل منحنى تغيرات $Ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتونات $h\nu$	الشكل (8.III)
48	منحنى يوضح تغيرات طاقة إيرباخ و طاقة العصابة الممنوعة بدلالة التطعيم	الشكل (9.III)
49	منحنيات قرينة الانكسار الضوئي لشرائح أكسيد القصدير	الشكل (10.III)
50	قرينة الانكسار غير الخطية لأكسيد القصدير	الشكل (11.III)
51	يمثل معامل الامتصاص غير الخطي لأكسيد القصدير	الشكل (12.III)

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
8	جدول يعرض قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد	جدول (1.I)
13	جدول يبين قيم معامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	جدول (2.I)
13	جدول يبين قيم بعض الخواص لأكسيد القصدير	جدول (3.I)
43	نتائج الحسابات انطلاقا من أطياف XRD لشرائح FTO	الجدول (1.III)
48	يوضح تغيرات قيم طاقة ايرباخ و طاقة العصابة الممنوعة بدلالة التطعيم	الجدول (2.III)

قائمة الرموز:

◀ الحروف اللاتينية:

الشحنة الكهربائية لحوامل الشحنة.	q
الامتصاصية الضوئية.	A
التركيز المولي للمحلول، سرعة الضوء.	C
المقاومة الكهربائية السطحية.	R_s
سمك الطبقة الرقيقة، المسافة بين المستويات البلورية.	d
التركيز الحرج لحوامل الشحنة.	n_c
تركيز حوامل الشحنة، كثافة حوامل الشحنة، قرينة الإنكسار الضوئي، رتبة الإنعراج.	n
نصف قطر بور للمادة الفعالة.	a₀*
الكتلة الفعالة.	m*
سرعة الضوء، ثابت الشبكة.	c
ثابت الشبكة.	b
ثابت الشبكة.	a
شدة الإشعاع الضوئي النافذ.	Φ_T
شدة الإشعاع الضوئي المنعكس.	Φ_R
شدة الإشعاع الضوئي الوارد.	Φ₀
شدة الإشعاع الضوئي الممتص.	Φ_A
معامل الجودة.	Φ_{TC}
الشدة النسبية المقاسة للمستوي hkl.	I(hkl)
الشدة المرجعية المقاسة للمستوي hkl مأخوذة من JCPDS.	I₀(hkl)
النفذية الضوئية.	T
النفذية الضوئية العظمى.	T_{max}
الانعكاسية الضوئية.	R

قائمة الرموز

متوسط المسار الحر.	l
معامل الإخماد، معامل التناسب.	K
ثابت بلانك.	h
الفرق الطاقى للفجوة الممنوعة.	ΔE_g
طاقة العصابة الممنوعة.	E_g
الفجوة الطاقية للمادة الذاتية.	E_{g0}
طاقة أورباخ.	E_u
أدنى قيمة لحزمة النقل.	E_c
أعلى قيمة لحزمة التكافؤ.	E_v
دالة عامة لجميع أشباه الموصلات.	F₂(hv/E_g)
شعاع الموجة.	\vec{K}
قد الحبيبية.	D
معامل الشبكة.	TC(hkl)
المسافة بين المستويات البلورية.	d_{hkl}
عدد الإنعكاسات.	N
تركيز الإلكترونات الحرة.	N_e
المسامية.	P_%
قرينة الإنكسار الضوئي للركيزة.	S
قرينة الإنكسار الخطية.	n₀
قرائن الإنكسار الضوئي للأطوال الموجية λ_i, λ_{ii} للطبقة الرقيقة.	n_i, n_{ii}
قرينة الإنكسار غير الخطية.	n₂
التيار الكهربائي.	I
الجهد الكهربائي.	U
دالة عامة لكل أشباه الموصلات.	G₂(hv/E_g)

نسبة التطعيم الذرية.	at
كمية المادة للفور.	n_f
كمية المادة للقصدير.	n_{Sn}
كتلة العينة.	m
الحجم.	V
الكتلة المولية.	M
سرعة الالكترن الحر.	V_f

◀ الحروف اليونانية:

الناقلية الكهربائية.	σ
حركية حوامل الشحنة.	μ
المقاومية الكهربائية.	ρ
زمن الإسترخاء بين التصادمين.	τ
طول موجة الإشعاع.	λ
الطول الموجي الذي من أجله قيمة الإنعكاس دنيا.	λ_0
تردد البلازما.	ν_p
طول موجة البلازما.	λ_p
طول الموجة الموافق لقيمة الفجوة الطاقية E_g .	λ_g
معامل الإمتصاص.	α
دالة هيفيسايد.	$\theta(1 - 2x)$
معامل الإمتصاص غير الخطي، يمثل العرض الأعظمي عند منتصف الشدة العظمى	β
	(FWHM).
الإلتواء، كثافة العيوب	δ
طاقة الفوتون الوارد.	$h\nu$

b	أس متعلق بطبيعة الانتقال ($2, 3/2, 1/2$)
ϵ_1	السماحية الخاصة بالمادة (TCO).
ϵ_0	سماحية الفراغ.
ϵ	سماحية الوسط، الشد.
ϵ_∞	السماحية العظمى، ثابت العزل الكهربائي.
θ	زاوية ورود الشعاع، زاوية الإنعراج.
ν	تردد الإشعاع.

◀ الدلائل:

s	السطحية.
c	الخرج.
f	الحر.
%	النسبة المئوية.
P	البلازما.
g	الفجوة الطاقية الممنوعة.
hkl	قرائن ميلر.
u	أورباخ
max	العظمى.
min	الدنيا.

◀ قائمة الاختصارات:

$TCOs$	الأكاسيد الناقلة الشفافة.
FTO	أكسيد القصدير المطعم بالفلور.
$SnO_2:F$	أكسيد القصدير المطعم بالفلور.
ZnO	أكسيد الزنك.
BC	حزمة النقل.

قائمة الرموز

حزمة التكافؤ.	BV
إنعراج الأشعة السينية.	XRD
الأشعة السينية.	X
الأشعة المرئية – فوق البنفسجية.	UV-Vis
المرايا الساخنة.	HMF

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

يعد مجال الشرائح الرقيقة من أهم المجالات وذلك لأهميته الكبيرة، حيث عرف هذا المجال العديد من التطورات لوفرة الدراسات المتعلقة به، حيث أدت جهود الباحثين من خلال هذه الدراسات في السنوات الأخيرة إلى غزو شرائح الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCOs) العديد من المجالات التكنولوجية، حيث أثبتت الشرائح جدارتها في تلبية الحاجيات الصناعية.

تم ملاحظة أول ازدواج بين كل من خاصية الناقلية الكهربائية و خاصية الشفافية الضوئية على طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO)، و الذي تم تصنيعه و دراسته من قبل العالم K.Badeaker وذلك في سنة 1907، فلاحظ أنه يصبح شفاف عند تعرضه للهواء مع حفظه على خاصية الناقلية [1]، بعدها تزايدت الأبحاث في هذا المجال حيث تضمنت مواد أخرى مثل أكسيد القصدير الذي حصل على أول براءة اختراع عام 1931 [2,3].

شهدت الأغشية الرقيقة ثورة صناعية في منتصف القرن العشرين، حيث جلبت الدراسات على المواد الشبه ناقلية المعتمدة في تصنيعها على الأكاسيد الشفافة إنتباه العديد من الباحثين و هذا بسبب إختلافات إستخداماتها في الصناعة، حيث يتم إستخدامها في مجال الإلكترونيات الدقيقة و أدت لظهور الدوائر المتكاملة الأولى سنة 1958 التي فيها تم إستخدام طبقات رقيقة من TCO وطبقات من الأكاسيد العازلة [4]، و إستخدمت كذلك الطبقات الرقيقة لـ TCO في مجال الإلكترونيات الضوئية [5]، وكذلك في مجال العزل الحراري، كما تم إستخدام شرائح أكسيد القصدير أيضا في صناعة النوافذ الذكية و التي يمكن التحكم في نفاذيتها لمجالات الطيف الضوئي.

تم إجراء العديد من الدراسات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة و السعي لتحسين خصائصها و ذلك عن طريق تطعيمها بذرات مختلفة، حيث نذكر بعض الأعمال لذلك:

- قام العالم J. M. Mochel سنة 1947، بترسيب شريحة من أكسيد القصدير المطعم بالأنتموان $(\text{SnO}_2:\text{Sb})$ بطريقة رذاذ الإنحلال بالضغط [6].
- قام العالم R.G. Gordon (Harvard) في سنة 1979 بترسيب شريحة أكسيد القصدير مطعم بالفلور $(\text{SnO}_2:\text{F})$ بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة [7].
- لكل طريقة ترسيب قيود تقنية تحكمها لتقدم طبقات متجانسة و إتصاق جيد، حيث تمت ملاحظة الخواص الفيزيائية للطبقة المرسبة تتعلق بشكل مباشر بطريقة و شروط الترسيب حيث يتم إختيار الأكاسيد الناقلية الشفافة بما يتناسب مع شروط التطبيقات الموجهة لها.

إن دراسة الضوء اللاخطي تحظى بأهمية كبيرة نظرا لتطبيقاتها العديدة في مجال الاتصالات و الحفظ الضوئي للمعلومات، ففي هذا العصر ونظرا إلى الكم الهائل من المعلومات التي يجب معالجتها ونقلها أضحت زيادة سرعة منظومات الاتصالات ضرورة ملحة. وتنتج الأبحاث منذ عدة سنوات نحو الميزات التي يتمتع بها الضوء المترابط بعد أن جعل تقدم تقنيات الليزر العديد من تطبيقاته الممكنة. وكما هو معلوم فإن الإشارة تعاني من التخامد بعد قطعها لعدة كيلومترات في الألياف البصرية لذلك يجب تقويتها. ولكن هذه العملية تعاني من مشاكل عديدة أبرزها سرعة النقل العالية جدا للألياف البصرية وطول زمن معالجة البوابات الإلكترونية. وهذا ما شكل عقبة في مجال الاتصالات ولكي نتجاوز هذه العقبة يسعى الباحثون حاليا

مقدمة عامة

إلى إنشاء عناصر ضوئية بحتة تتميز على نظيراتها، إذ تؤمن المعالجة السريعة للمعلومات و من دون وجود التداخل حيث تتمتع هذه العناصر بخواص غير خطية عندما تجتازها حزمة ليزيرية عالية الشدة وهذا بدوره أيضا قد يكون مشكلة لأن معظم المواد المستخدمة تمتلك معاملات لا خطية صغيرة مما يستدعي مضاعفة الشدة الليزرية من أجل الحصول على الفعل اللاخطي وقد يسبب هذا الإجراء ضياعا حراريا كبيرا في الطاقة. لذلك ينصب البحث حاليا على إنتاج مواد ذات معاملات خطية عالية من أجل شدات منخفضة لأشعة الليزر.

أجرى العالم الأمريكي (Franken) أول تجربة حول الضوء غير الخطي حينما عرض بلورة من الكوارتز إلى حزمة ليزيرية عالية الشدة ذات طول موجي 694,5nm أعطت التوافقي الثاني أي ضوء بطول موجي 347,2 nm [8] وبقي البحث مستمر حول إنشاء مواد جديدة مثل LiNbO_3 , BaBiO_3 ، هذه المواد لديها استجابة غير خطية من الدرجة الثانية لأنه ليس لديها تناظر مركزي، و أظهرت مؤخرا أشباه الموصلات وخصوصا (ITO, AZO) استجابة غير خطية عالية جدا في مجال التصرف البلازمي لها [9][10].

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو معرفة تأثير تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) بذرات عنصر الفلور (F) بنسب تطعيم مختلفة، بعد ترسيب المحاليل الابتدائية على شكل طبقات رقيقة بواسطة الرش بالإنحلال الحراري للفوهة المتحركة، تم إستخلاص كل من الخصائص البنيوية و الضوئية لـ (SnO_2) وذلك بالإعتماد على تقنيات المعاينة المختلفة.

حيث ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول كالتالي:

الفصل الأول (I): يتم فيه التعرف على المفاهيم الأساسية حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO_s) وما تتميز به عن غيرها من المواد. بعد ذلك نتطرق لأكسيد القصدير الذي هو محل دراستنا، ثم نعرض بعدها إلى عنصر الفلور وما يتمتع به من سمات حيث يمثل مادة التطعيم في هذه الدراسة.

الفصل الثاني (II): يعتبر بداية الجزء التجريبي، حيث يتم التطرق فيه إلى التقنيات المتبعة لوصف الطبقات الرقيقة الناتجة.

الفصل الثالث (III): عبارة على إمتداد الجزء العملي، سيتم فيه شرح طريقة تحضير المحلول، بالإضافة إلى مادة التطعيم، وفيه يتم عرض النتائج المتوصل لها، حيث يركز جزء من هذا الفصل على دراسة قرينة الإنكسار غير الخطية ومعامل الإمتصاص غير الخطي في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي لأكسيد القصدير المطعم بالفلور وهما كميئين فيزيائيتين غير خطيتين من الدرجة الثالثة.

و أخيرا خلاصة عامة لهذه الدراسة المقدمة.

قائمة المراجع:

- [1] 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.
- [2] A. THELEN, H. KÖNIG, "Elektrische Leitfähigkeit aufgestäubter Indiumoxydschichten", Naturwissenschaften, vol 43, p297, (1956).
- [3] D. LAMBE, Y. Y. PROSKURYAKOV, K. DUROSE, J. MAJOR, M. AI TURKESTANI, V. BARRIOZ, " Near infrared transparent conducting cadmium oxide deposited by MOCVD " , Thin solid films, vol 518, p 1222-1224, (2009).
- [4] S. MENAKH , " Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO", thème de magister, université de Constantine, (2010).
- [5] K. BADEKER,"Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds", Ann. Phys, vol 22, p749, (1907).
- [6] J.M. MOCHEL, U.s, patent No 2,564,706, (7 April- 1947).
- [7] R.G. GORDON, U.S . patent No 4,146,657, (27 march 1979).
- [8] e. Franken, A. Hill, C. Peters et al. "Generation of optical harmonics", Physical Review letters, vol 7,issue 4, p118, (1961).
- [9] D. Solís, R. Boyd, N. Engheta, "Depandence of the Efficiency of the Nonlinear-Optical Response of Matrials on their Linear Permittivity and permeability ", Laser and Photonics Reviews, vol 15, issue 12, p 1-11, (2021).
- [10] N. Kinsey, C. Devault, J. Kim et al "Epsilon-near-zero Al-doped ZnO for ultrafast switching at telecom wavelengths ", Optica, vol 2,issue March, (2015)

الفصل الأول

الأكاسيد الموصلة الشفافة

I. الأكاسيد الموصلة الشفافة:

تم إكتشاف الأكاسيد الموصلة الشفافة (Les Oxydes Transparents Conducteurs TCOs) في بداية القرن العشرين وذلك سنة 1907 من طرف العالم Karl Badeker، حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم CdO [1,2]، حيث تمتاز هذه الطبقة بكونها موصلة وشفافة، فكانت هذه أول ملاحظة ساهمة في ظهور موضوع جديد للبحث، أدت الاكتشافات إلى ظهور العديد من مواد TCOs نذكر منها: $\text{SnO}_2: \text{F}$ ، $\text{ZnO}: \text{Al}$ ، $\text{SnO}_2: \text{Sb}$ ، SnO_2 ، ZnO ، Cd_2SnO_4 ، CdSnO_2 ، $\text{In}_2\text{O}_3: \text{Sn}$ ، $\text{In}_2\text{O}_3: \text{Cd}$ ، $\text{SnO}_2: \text{Cd}$ (إلخ)، حيث أن الحصول على مثل هذه المواد و التي تمتلك أفضل شفافية للضوء المرئي و في نفس الوقت ناقلية عالية هو التحدي الصناعي المهم [3].

في هذا الفصل سيتم التطرق إلى بنية الأكاسيد (TCO) بالإضافة إلى مختلف خواصها و أخيرا سيتم التعرض إلى ثنائي أكسيد القصدير الذي سيكون محل الدراسة في الفصول القادمة.

1.1. شرح بنية TCO:

تصنف المواد في الطبيعة و ذلك من خلال نظرية عصابات الطاقة إلى ثلاثة أصناف كبرى و هي النواقل و العوازل و أشباه النواقل، في حالة المعادن تكون عصابة التكافؤ (BV) و عصابة النقل (BC) متداخلتين، وهذا ما يسمح بحرية حركة الإلكترونات، بينما في حالة أشباه النواقل تكون عصابتي النقل و التكافؤ مفصولتين بفجوة طاقة ممنوعة يرمز لها ب E_g ، فالإلكترونات لا يمكنها أن تأخذ مستويات طاقة في ال E_g بل تحتاج لطاقة كافية لتمر من حزمة إلى أخرى [4]، و في حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة 5ev عندها تكون المادة عازلة [5].

تعتبر الأكاسيد الموصلة الشفافة عبارة عن مركبات ثنائية أو ثلاثية، حيث تحتوي على واحد أو اثنين من العناصر المعدنية، وهي أيضا عبارة على أشباه نواقل منحطة بفجوة طاقة تساوي أو تفوق 3ev، حيث تكون جيدة الناقلية إذا كانت ناقليتها بحدود $(\Omega^{-1}. \text{cm}^{-1}) 10^3$ ، بالإضافة إلى الشفافية العالية 80% في المجال المرئي بمعامل إخماد k يقارب 0.0001 [6].

2.1. الخصائص الكهربائية لـ TCO:

بدأ الإهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة منذ سنة 1970 [7] حيث تصنف هذه الأكاسيد حسب خواصها الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفجوة طاقة كبيرة نسبيا.

1.2.1 الناقلية الكهربائية:

يرمز للناقلية الكهربائية بالرمز σ بوحدة $(\Omega^{-1}. \text{cm}^{-1})$ ، حيث يعبر عنها في حالة أشباه النواقل المنحطة بالعلاقة [8] (1.1):

$$\sigma = q.n.\mu \quad (1.1)$$

q : الشحنة الكهربائية وحدثها (C)

n : كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})

μ : حركية حوامل الشحنة $(\text{cm}^2 / \text{V}. \text{s})$

2.2.1 المقاومة الكهربائية:

يرمز للمقاومية الكهربائية بالرمز (ρ)، حيث تمثل مقلوب الناقلية الكهربائية بوحدة $(\Omega. \text{cm})$ ، تعطى عبارتها حسب العلاقة (2.1) كالآتي [9]:

الفصل الأول : الأكاسيد الموصلة الشفافة

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.I)$$

3.2.I المقاومة السطحية:

يتم استخدام الأكاسيد الموصلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة ومن أحد خواصها الكهربائية المهمة هي المقاومة السطحية و يرمز لها بـ R_S وحدتها Ω ، ويعبر عنها بالعلاقة (3.I) التالية [4]:

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

ρ : المقاومة الكهربائية، d : سمك الطبقة الرقيقة لـ TCO بوحدة (cm)

4.2.I الحركة الكهربائية:

حتى نحصل على مادة ناقلة يجب الوصول الى تركيز معين لحوامل الشحنة الحرة (الإلكترونات و الثغوب) يعرف بالتركيز الحرج يرمز له بالرمز n_c ، و باعتبار n هو تركيز حاملات الشحنة الحرة فإنه من أجل:

• $n_c > n$: تعتبر المادة عازلة

• $n_c < n$: تعتبر المادة ناقلة

ويعطى n_c حسب معيار Mott الموضح في العلاقة (4.I) التالية [4]:

$$n_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25 \quad (4.I)$$

حيث a_0^* نصف قطر بور الفعال للمادة

حركية حاملات الشحنة هي عامل مهم و مؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي حيث الزيادة في الحركة تؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف، حيث أن الحركة تعتمد أساسا إنتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، و في الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يزيد من إنتشارها و بالتالي يخفض من قيمة الحركة [10].

نتيجة لما ذكر سابقا فان حركية حوامل الشحنة تعتبر عاملا مؤثرا على الناقلية الكهربائية لمواد TCOs، و التي بدورها تعبر اساسا على انتشار حوامل الشحنة الحرة في الشبكة البلورية للمادة، حيث يرمز للحركية بالرمز μ ، وتعرف بالحركة بالعلاقة (5.I) كالتالي [4]:

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

حيث أن :

τ : زمن الإسترخاء بين التصادمين

l : متوسط المسار الحر

m^* : الكتلة الفعالة لحاملات الشحنة

الفصل الأول : الأكاسيد الموصلة الشفافة

V_f : سرعة الإلكترون الحر

5.2.I. عرض الشريط الممنوع لـ TCO:

الحزمة الممنوعة تعرف بأنها تلك الحزمة التي تفصل ما بين عصابتي النقل و التكافؤ كما يمكن تقدير قيمتها بالعلاقة التالية [11]:

$$E_g = E_C - E_V \quad (5.I)$$

E_g : قيمة فجوة الطاقة

E_C : أدنى قيمة لحزمة النقل

E_V : أعلى قيمة لحزمة التكافؤ

من خلال هذه العلاقة يتم الإستخلاص إلى أن الأكاسيد الشفافة الناقلة تتميز بشريط ممنوع عريض (فجوة طاقة) تتراوح قيمته ما بين 3ev إلى 5ev، و الجدول (1.I) يعرض بعض الأكاسيد المرفقة فجوة الطاقة [12]:

جدول (1.I): جدول يعرض قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد.

الأكاسيد الناقلة الشفافة	قيمة فجوة الطاقة (E_g) بـ ev
[14,13] SnO ₂	4.2 – 3.6
[15] ZnO	3.3 – 3.2
[16] TiO ₂	3.2 – 3

3.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية و في الحالة المطعمة:

1.3.I. الحالة الذاتية لـ TCO: إن الخصائص الذاتية للأكاسيد الموصلة الشفافة تجعل منها غالبا عبارة على أنصاف نواقل من النوع n فعلى سبيل المثال أكسيد القصدير عند ترسيبه كطبقة رقيقة تكون له بنية لا ستيوكيومترية (غير متماثلة التكافؤ البنيوي)، حيث عند عملية الترسيب تظهر شواغر الأكسجين التي بدورها تخلق سويات تقع مباشرة تحت شريط التوصيل، تأين هذا المستوي يؤدي إلى تحرير الإلكترونات إلى شريط التوصيل مباشرة وبالتالي زيادة الناقلية [18,17].

2.3.I. الحالة المطعمة لـ TCO:

على حسب طبيعة ذرات الشوائب المضافة للأكسيد الناقل الشفاف يصنف التطعيم إلى نوعين: p و n مما يسمح بظهور مستويات طاقة جديدة سواءاً مانحة أو مستقبلية للإلكترونات في بنية المادة المطعمة التي تنشأ بين عصابتي التكافؤ و النقل [19].

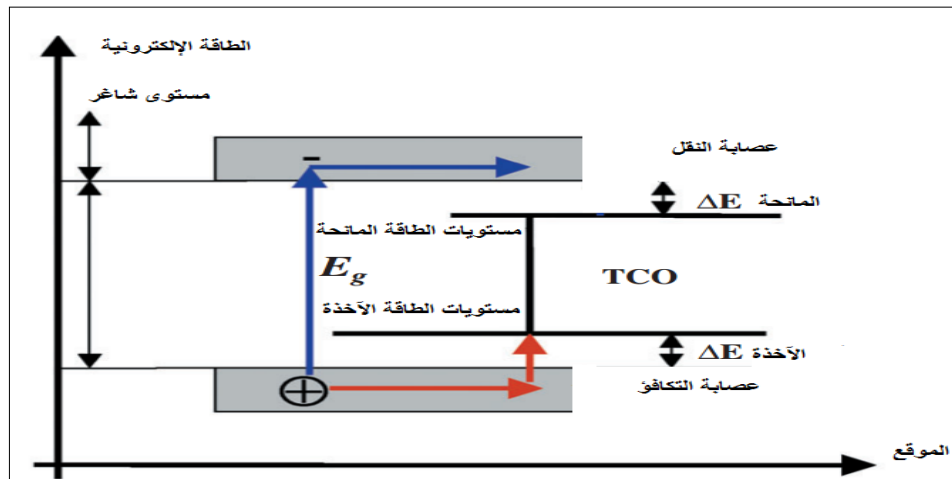
الفصل الأول : الأكاسيد الموصلة الشفافة

3.I. 1.2. التطعيم من نوع n لـ TCO:

يتم الحصول على هذا النوع من التطعيم وذلك بإستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين، حيث يتعلق هذا التطعيم بحجم ذرات التطعيم و كذلك بدرجة ذوبانها في الشبكة البلورية للأكسيد الناقل الشفاف [20]، فعلى سبيل المثال يمكن تطعيم أكسيد القصدير بأحد العناصر التالية: الفلور (F) [21,22] أو النيوبيوم (Nb) [23] أو الأنتيموان (Sb) [24] بالإضافة إلى بعض المعادن مثل: النحاس (Cu) [25] أو الكوبالت (Co) [26] أو الحديد (Fe) [27,28] أو النيكل (Ni) [30,29] أما أكسيد الزنك فغالبا ما يطعم بالألمنيوم (Al) [31,32] أو الجاليوم (Ga) [33,34] أو الانديوم (In) [35]، جميع المطعمات المذكورة سابقا تزيد من فعالية شبه الناقل (TCO) من نوع n في حين تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوي في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل، و الزيادة في التطعيم تؤدي إلى تطويع هذا السوي و تداخله مع عصابة النقل وبالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات الحرة تشارك في التوصيل (يتشكل مستوي مانحات) ومنه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [19]؛ بينما إذا زاد تركيز حاملات الشحنة الحرة عن حد معين فقد يسبب ذلك انخفاض في الناقلية [36].

3.I. 2.2. التطعيم من نوع p لـ TCO:

في هذا النوع من التطعيم يتم إستخدام ذرات تسمى بالمستقبلات التي تقوم بإقتناص الإلكترونات، مما يؤدي لظهور مستويات طاقة قريبة من عصابة التكافؤ (مستوي اخذات) [19] و على سبيل المثال يتم إستبدال ذرات الأكسجين بالأزوت في حالة التطعيم لأكسيد الزنك (ZnO) [9]، أو التطعيم المزدوج ألنيوم-أزوت (N-Al) حيث تم إكتشاف الناقلية الكهربائية للنوع p سنة 2001 من طرف العالم AOKI et al [19].



الشكل (1.I): المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلية الشفافة (TCO) الذاتية و المطعمة [37].

يؤدي التطعيم إلى تغيير في عرض الفجوة الطاقية لـ (TCO) كنتيجة لتواجد حاملات الشحنة وذلك من خلال العلاقة التالية :

الفصل الأول : الأكاسيد الموصلة الشفافة

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g \quad (5.I)$$

E_{g0} : الفجوة الطاقية للمادة الذاتية

E_g : الفجوة الطاقية للمادة بعد التطعيم

ΔE_g : الفرق الطاقى للفجوة قبل وبعد التطعيم

4.I. الخصائص الضوئية لـ TCO:

الخصائص الضوئية تتمثل في ثلاثة ظواهر أساسية تجاه الأمواج الضوئية وهي: الانعكاس و الانكسار و النفاذ، حيث تتمثل هذه الظواهر في ثلاث متغيرات و هي: النفاذية (T) و الانعكاسية (R) و الإمتصاصية (A) بالإضافة إلى معامل الامتصاص (α) [38].

• **الامتصاص الضوئي:** يعبر عن معامل الامتصاصية الضوئية (A) بالنسبة بين شدة الإشعاع الضوئي الممتص (Φ_A) من طرف المادة و شدة الإشعاع الضوئي الوارد (Φ_0) [4].

$$A_{\%} = 100.A, \quad A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \quad (6.I)$$

• **النفاذية الضوئية:** يرمز لها بالرمز (T) و تعرف بأنها النسبة بين شدة الضوء النافذ (Φ_T) من المادة وشدة الضوء الوارد على سطحها (Φ_0) وتعطى بالعلاقة التالية [39]:

$$T_{\%} = 100.T, \quad T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \quad (7.I)$$

• **الانعكاس الضوئي:** يرمز له بالرمز (R) وهو شدة الضوء الذي ينعكس (Φ_R) على سطح المادة نسبة إلى شدة الضوء الوارد (Φ_0) عليها [9]:

$$R_{\%} = 100.R, \quad R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \quad (8.I)$$

بالإضافة إلى أن:

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

أيضا :

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

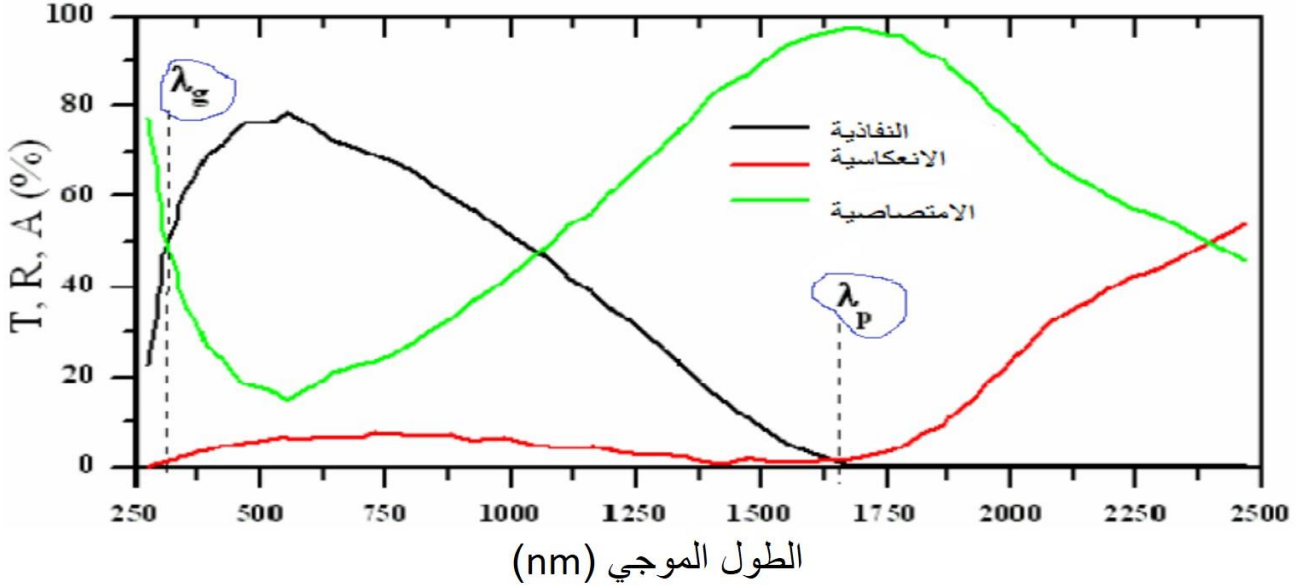
ومنه نجد

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

الفصل الأول : الأكاسيد الموصلية الشفافة

- معامل الإمتصاص (α): لتحديد هذا المعامل نستخدم علاقة Beer-Lambert التي تربط معامل الإمتصاص مع T و R كالتالي [40]:

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (12.I)$$



الشكل (2.I): طيف النفاذية و الإمتصاص و الإنعكاس لأحد الأكاسيد الموصلية الشفافة [41].

حيث :

λ_p : طول موجة البلازما

λ_g : طول الموجة الموافق لقيمة الفجوة الطاقية E_g .

هذا المنحنى من عمل العالم (E. Elangovan) [41]، يظهر أن طيفي النفاذ (T) و الإنعكاس (R) للأكسيد محدودان بواسطة بواسطة طولي الموجة λ_p و λ_g ، حيث تكون قيمة النفاذية للأكسيد المدروس دنيا عند الطول الموجي λ_p ، يمكن تسمية المجال المحصور بين λ_p و λ_g بالنفاذ الضوئية لأنه يعتبر المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة.

نلاحظ من خلال الأطياف المختلفة و المقارنة بينهما فإنه من أجل كل طول موجي (λ) لإشعاع وارد على مادة (TCO) تحدث ظواهر عدة عندها، حيث إذا كان:

- $\lambda < \lambda_g$: يعتبر هذا المجال مجالا لأطوال الأمواج الفوق البنفسجية، تكون طاقة الفوتونات لهذه الأطوال الموجية تساوي أو تفوق مقدار فجوة الطاقة للأكسيد، فتمتصها إلكترونات عصابة التكافؤ ثم تنتقل مباشرة إلى عصابة النقل [40]، و يمكن استخدام علاقة Tauc لشرح وتفسير ما ذكر [42]:

$$(\alpha \cdot hu)^b = A(hu - E_g) \quad (13.I)$$

حيث :

A : ثابت

الفصل الأول : الأكاسيد الموصلة الشفافة

E_g : طاقة الحزمة الممنوعة للمادة

$h\nu$: طاقة الفوتون الوارد

α : معامل الإمتصاص

b : أس متعلق بطبيعة الانتقال $(2, 3/2, 1/2)$

- $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$: يتضمن هذا المجال أطوال الأمواج المرئية بالإضافة إلى أطوال الأمواج تحت الحمراء القريبة من المرئية، حيث في هذا المجال يكون الأكسيد الناقل الشفاف يلعب دور ناقل غير عاكس وموصل كهربائي [4,43].
- $\lambda \geq \lambda_p$: في هذا المجال الأكسيد الناقل الشفاف يمتلك خاصية امتصاص قوية، إضافة إلى ذلك في هذا المجال (TCO) لا ينفذ عبره الضوء لكون الإمتصاص عالي، حيث أن الإنخفاض في النفاذية يمكن تفسيره عن طريق نموذج Drude الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترون الحر، التي تعتبر أن الإلكترونات الحرة كأنها بلازما إلكترونية مهتزة بالتردد ν_p نو الطول الموجي λ_p [4,9]، الذي يعبر عنه بالمعادلة التالية [44]:

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon-1}} \quad (14.I)$$

حيث :

λ_0 : الطول الموجي الذي من أجله قيمة الإنعكاس دنيا.

عند الطول الموجي λ_p الزيادة في قيمة الإمتصاص من طرف طبقة الأكسيد وذلك نتيجة للإلكترونات الحرة

ν_p : تردد البلازما

N_e : تركيز الإلكترونات الحرة

ϵ_1 : السماحية الخاصة بالمادة (TCO)

ϵ : سماحية الوسط

ϵ_0 : سماحية الفراغ

حيث تعطى العلاقة:

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e \cdot q^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot m^*}} \quad (15.I)$$

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون

العلاقة بين الطول الموجي λ_p وتردد البلازما ν_p تكون كالتالي :

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = 2\pi c \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot m^*}{N_e \cdot q^2}} \quad (16.I)$$

حيث c هي سرعة الضوء .

الفصل الأول : الأكاسيد الموصلة الشفافة

5.I. معامل الجودة:

يمثل معامل الجودة العلاقة بين الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكسيد الناقل الشفاف، حيث يعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفاذية الضوئية المتوسطة (T) في المجال المرئي (380-750nm) على المقاومة السطحية (R_s) تسمى كذلك بالمقاومة المربعة لطبقة الأكسيد الناقل الشفاف، يعطى بوحدة (Ω^{-1})، حيث [45,46]:

$$\Phi_{Tc} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (17.I)$$

R_s : المقاومة السطحية، T : النفاذية الضوئية

هذا المعامل إقترحه العالم "G. Haacke" في سنة 1976، الذي يربط بين الخصائص الكهروضوئية [45,46]، حيث قام العالم G. R. Gorden كذلك بمقارنة مختلف أنواع مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة وهذا اعتمادا على معامل الجودة [47] و النتائج موضحة في الجدول التالي:

جدول (2.I): جدول يبين قيم معامل الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [43].

المواد	ZnO مطعم بـ F	ZnO مطعم بـ Al	In ₂ O ₃ مطعم بـ Sn	SnO ₂ مطعم بـ F	ZnO مطعم بـ B	SnO ₂ مطعم بـ Sb	ZnO مطعم بـ In
معامل الجودة	7	5	4	3	2	0.4	0.2

6.I. أكسيد القصدير (SnO₂):

يعتبر أكسيد القصدير أحد أنواع الأكاسيد الشفافة الموصلة من نوع n ، حيث يعد من أوائل الأكاسيد المصنعة للتسويق [48]، وهو عبارة عن مادة خاملة كيميائيا و مقاوم لدرجات الحرارة العالية، حيث يعتبر مستقرا نحو الجو المحيط به [49]، و الجدول (3.I) يبين بعض خصائصه:

جدول (3.I): جدول يبين قيم بعض الخواص لأكسيد القصدير [50].

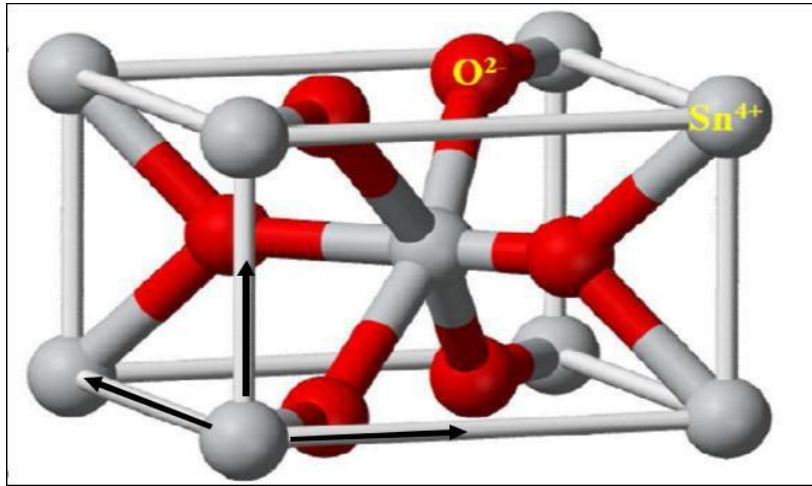
خصائص أكسيد القصدير (SnO ₂)	
حجر القصدير	الاسم المعدني
SnO ₂	الصيغة الكيميائية
رباعي الزوايا	البنية البلورية
7.8	الصلابة (مقياس موه)

الفصل الأول : الأكاسيد الموصلة الشفافة

$a=b= 4.738 \text{ \AA} / c= 3.187 \text{ \AA}$	ثوابت الشبكة البلورية
150.70 g/mol	الكتلة المولية
صلب بلوري	المظهر
أبيض أو رمادي	اللون
1630 C°	نقطة الانصهار
2330 C°	نقطة الغليان
$E_g = 3.6 \text{ eV}$	الفاصل الطاقوي
6.90 g/cm ³	الكثافة

1.6.I. البنية البلورية لـ SnO_2 :

يمتلك أكسيد القصدير طوراً واحداً مستقراً [51] وذلك في الضغط الجوي العادي ويسمى عندها حجر القصدير، بحيث ينتمي أكسيد القصدير (SnO_2) إلى المجموعة الفراغية $P4_2/mnm$ فله بنية بلورية رباعية الزوايا (معروفة باسم كستريت (*cassitérite*)) ذو شبكة من نوع روتيل [9,40]، حيث أن بناء شبكته البلورية يعتمد على تكرار خلية الوحدة الموضحة في الشكل (3.I):



الشكل (3.I): رسم تخطيطي ثلاثي الأبعاد لخلية الوحدة لأكسيد القصدير [52].

بحيث تمتاز خلية الوحدة بثوابت شبكة كمايلي:

$$a = b = 0.475 \text{ nm} ; c = 0.318 \text{ nm}$$

حيث تتكون الخلية الأولية من ستة ذرات، حيث أن كل أيون قصدير (Sn^{+4}) يكون متوسطاً الشكل و تحيط به ستة أيونات أكسجين (O^{-2})، بالإضافة إلى أن كل أيون أكسجين يحاط بثلاث أيونات قصدير

الفصل الأول : الأكاسيد الموصلة الشفافة

حيث تقع في رؤوس مثلث و كذلك أن نصف القطر الأيوني بالنسبة لـ (Sn^{+4}) هو 0.71\AA و بالنسبة لـ (O^{-2}) هو 1.4\AA ، كما يختلف الإتجاه البلوري المفضل على حسب طريقة تحضير SnO_2 [53].

• مختلف أطوار أكسيد القصدير:

عند ترسيب شرائح أكسيد القصدير في درجة حرارة أقل من 350°C يكون تكوينها أمورفي (غير بلوري) فقط، في حدود هذه الدرجة يمكن بدأ تشكل أكسيد القصدير المتبلور [54].

إن مختلف طرق تصنيع أكسيد القصدير تعطي شرائح أكسيد قصدير مختلفة، في العموم تكون غير متماثلة حيث تظهر أطوار نصف مستقرة مثل SnO ، Sn_3O_4 ، حيث أن الطور SnO يظهر عند درجة حرارة ترسيب 400°C ويختفي عند درجة الحرارة 500°C ، أما عند التلدين في درجة حرارة 450°C ينقسم هذا الطور إلى Sn و SnO_2 [54]، أما Sn_3O_4 يتشكل عند الترسيب في درجة حرارة 600°C لمدة 5 دقائق [55] ويتحول إلى SnO_2 بعد التلدين عند الدرجة 600°C لمدة ساعة.

2.6.I. الخصائص الكهربائية:

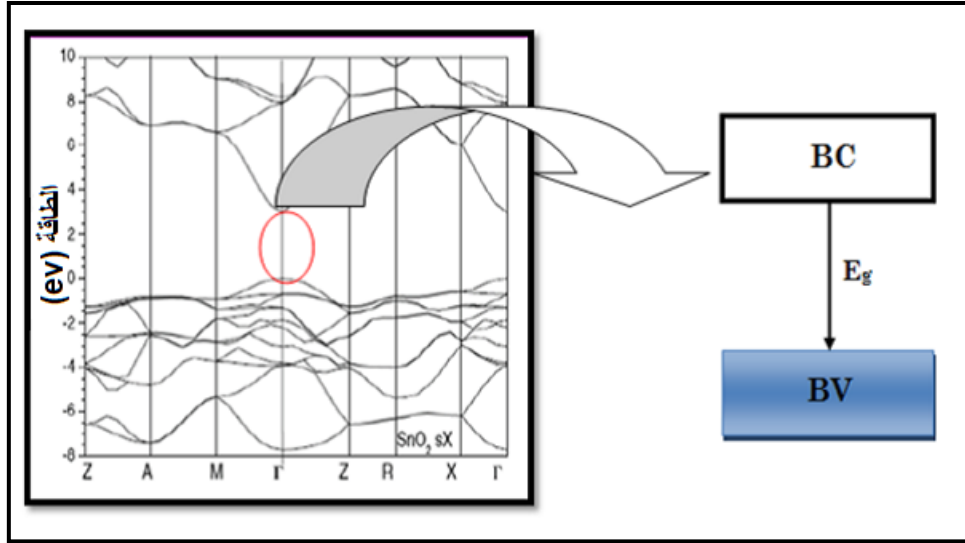
يمكن تطعيم أكسيد القصدير وذلك نظرا لإملاكه تركيز إلكترونات حرة من رتبة 10^{19}cm^{-3} إلى 10^{20}cm^{-3} [56] و ذلك من أجل تحسين خواصه الكهربائية [57]، حيث يمكن تطعيمه بأحد ذرات التالية: الفلور (F) أو النوبيوم (Nb) أو الأرسونيك (As) أو الأنثيموان (Sb) . . . إلخ.

يعد الفلور (F) من أفضل ذرات التطعيم و ذلك نظرا إلى التقارب الكبير في حجم ذراته مع حجم ذرات الأكسجين، وكذلك التقارب في طاقة الربط بين الفلور و القصدير من جهة و الأكسجين و القصدير من جهة أخرى ($Sn - F = 466.5\text{ KJ/mol}$)، ($Sn - O = 527.6\text{ KJ/mol}$) حيث يعمل الفلور على الزيادة في الناقلية الكهربائية لأكسيد القصدير و لا يؤثر هذا التطعيم على النفاذية للضوء في المجال المرئي [58].

• فجوة الطاقة لأكسيد القصدير:

تحديد قيمة فجوة الطاقة وذلك من خلال المطيافية الضوئية لأكسيد القصدير، حيث أن فجوة الطاقة لأكسيد القصدير في الطبقات الرقيقة تقدر من 3.6eV إلى 4.2eV [54]، هذا الاختلاف يتعلق بتقنيات تحضير SnO_2 كطبقات رقيقة، حيث يبين الشكل (4.I) عصابات الطاقة لأكسيد القصدير، من خلال الشكل يلاحظ أن القيمة العظمى لحزمتي التكافؤ و النقل ممتدة على نفس محور الأشعة \vec{K} ، حيث يمثل هذا الأخير شعاع الموجة في منطقة بريلوان ($Brillouin\ zone$)، كما يبين أيضا أن إنتقال الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل يكون عموديا على \vec{K} ، ما يسمح بالقول أن أكسيد القصدير يملك فجوة طاقة مباشرة [9].

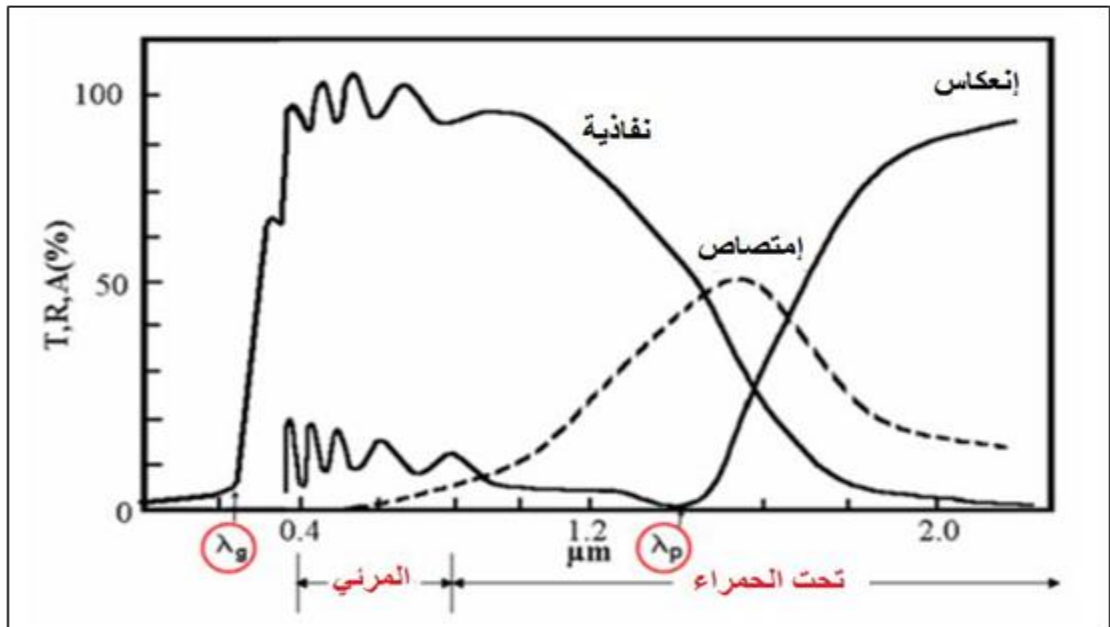
الفصل الأول : الأكاسيد الموصلة الشفافة



الشكل (4.I): رسم تخطيطي لعصابات الطاقة لأكسيد القصدير [9].

3.6.I الخصائص الضوئية (البصرية):

يتميز أكسيد القصدير بامتصاص عالي في مجال الأشعة فوق البنفسجية للأشعة الشمسية، وكذلك يتميز بانعكاس عالي في مجال الأشعة تحت الحمراء [59]، حيث يمثل الشكل (5.I) منحنيات النفاذ و الانعكاس و الامتصاص لشريحة من أكسيد القصدير مطعمة بالفلور.



الشكل (5.I): منحنيات النفاذ و الانعكاس لأكسيد القصدير المطعم بالفلور [59].

حيث أنها تتميز بنفاذية عالية في المجال المرئي حيث تقدر بحوالي 84%، ويكون معتما للأضواء ابتداء من الطول الموجي 1200nm، حيث يفسر الإنخفاض في النفاذية الضوئية نتيجة لزيادة عملية الامتصاص

الفصل الأول : الأكاسيد الموصلة الشفافة

للأشعة الضوئية من طرف الإلكترونات الحرة وذلك في المجال فوق البنفسجي من الطيف الكهرومغناطيسي [60].

4.6.I. تطبيقات أكسيد القصدير (SnO_2):

إن دراسة و تطوير الأكاسيد الناقلة الشفافة هدفها الأساسي هو إمكانية استغلالها تكنولوجيا في العديد من المجالات، نذكر فيما يلي بعض التطبيقات التي يستخدم بها (SnO_2) :

- **الخلايا الشمسية:** يستخدم أكسيد القصدير في الأقطاب الكهربائية الشفافة للخلايا الشمسية، وذلك من أجل تحويل طاقة الفوتونات الضوئية للإشعاع الشمسي إلى كهرباء، حيث يتم استخدام نصف ناقل من SnO_2 كمهبط في عمليات الأكسدة داخل الخلايا الشمسية وذلك من أجل إستيعاب أكبر قدر من الطيف الشمسي الوارد عليها [61].
- **بطاريات الليثيوم:** إن جميع التكنولوجيات المحمولة تعتمد في تشغيلها على وجود بطاريات لتخزين الطاقة، لهذا السبب تم صناعة نوع جديد من البطاريات وهي بطاريات الليثيوم حيث تم فيها استخدام الليثيوم كمهبط بينما يكون المصعد عبارة على كربون [53]، حيث قام فريق بحث *Trascon* بتصنيع أقطاب كهربائية للبطاريات من أكسيد القصدير وذلك سنة 2000 من أجل الحد من استخدام الكربون، نظرا لما يملك SnO_2 من قدرة عالية للتخزين [62].
- **الزجاج المعزول حراريا:** يتم طلي الزجاج بطبقة من SnO_2 فيصبح عبارة عن واق من الأشعة غير المرئية وذلك نتيجة لشفافيته العالية في المجال المرئي (~89.9%) بالإضافة إلى خواص الانعكاس في مجال الأشعة تحت الحمراء [63]، ونتيجة لما سبق يمكن استخدامه كحاجز حراري يحد من التبادل الحراري مع الوسط الخارجي، حيث تسمى بالمرايا الساخنة (*HMF*) [4]، حيث يصبح الزجاج أكثر صلابة وذلك عند طليه بطبقة من SnO_2 [63].
- **كواشف الغاز:** هي عبارة عن أجهزة تتلقى إشارات فيزيوكيميائية ثم تحولها إلى إشارة كهربائية ضمن دائرة معينة [55]، حيث أن السطح المشكل من SnO_2 المعرض للهواء، يمتص الأكسجين بحيث هذا الأخير يكتف على السطح كمنطقة نضوب للإلكترونات التي تحت سطح SnO_2 مباشرة مما يجعل من أكسيد القصدير ذو مقاومة عالية [8]، يعتبر SnO_2 أساسا لكواشف الغاز فهو حساس للغازات القابلة للاشتعال (CH_4, H_2) بالإضافة إلى حساسيته للغازات السامة (H_2S, CO) وذلك بفضل خصائصه كنصف ناقل، حيث تم ترسيب SnO_2 كطبقة رقيقة من قبل العالم *TAGUSHI* سنة 1962 مما أدى إلى إستغلاله سنة 1968 كأول كاشف تجاري للكشف على تسرب الغاز من قبل شركة [64] *Figaro*.

خلاصة: في هذا الفصل تم دراسة إحدى أنواع أصناف النواقل و المتمثلة في الأكاسيد الناقلة الشفافة والتي تعد من أهم المواد المسيطرة على التكنولوجيات الحديثة، حيث تعرضنا للخصائص العامة لـ (*TCO*) وذلك من حيث البنية وكل من الخواص الضوئية و الكهربائية بالإضافة إلى معامل الجودة الذي يربط بين هذه الخصائص كما تم التركيز في هذا الفصل على أكسيد القصدير.

قائمة المراجع:

- [1] P. F. GERHARDINGER and R. J. McCURDY, "Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications" ,Mater. Res. soc. symp. Proc, Pittsburg, vol 426, p 399, (1996).
- [2] A. THELEN, H. KÖNIG, "Elektrische Leitfähigkeit und Struktur aufgestäubter Indium-oxy- dschichten", Naturwissenschaften, Vol 43,p 297, (1956).
- [3] 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.
- [4] N. BOUBRIK, comparaison des effets antirflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antirflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo- jonction, mémoire de magister, université de TIZI-OUZOU, (2013) 5-17.
- [5] 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.
- [6] K. BADEKER, "Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Met allic Compounds", Ann. Phys.vol 22, p749 , (1907).
- [7] J. LONEY, A. TOSSER , "Couches Conductrices et Transparentes Obtenues par Pulvérisation d'une Cible de SnO₂ ". Electrocomponent Science and Technology, vo12, p223-231, (1976).
- [8] D.B. PENGRA, J. STOLENBERY, R. VANDYCK, O. VILCHES, the Hall effect, (2015)1-11.
- [9] A. RAHAL, élaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, mémoire de magister, université d'El-Oued, (2013)8-14.
- [10] T. K. SUBRAMANYAM, B . SRINIVASULU and S. UTHANNA," Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures", Crystal Reserch Technology, vol 35,p 1193-1202,(2000).
- [11] E. DELEPORTE, Y. DUMEIGE, effet hall dans les semiconducteurs, travaux pratique, licence phytem, Ecole normale supérieure de Cachan, (2002)3.
- [12] 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.

- [13] T.J. STANIMIROVA, ” Investigation on the structural and optical properties of tin oxide films grown by pulsed laser deposition ”, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol 7, p1335- 1340, (2005).
- [14] E. CETINORGU, S. GOLDSMITH, R.L. BOXMAN, “The effect of substrate temperature on filtered vacuum arcdeposited zinc oxide and tin oxide thin films” , Journal of Crystal Growth , vol 299, p 259-267 , (2007).
- [15] H. KIM, C. M. GILMORE, A. PIQUÉ, J. S. HORWITZ, H. MATTOUSSI, H. MURATA, Z. H. KAFAFI and D. B. CHRISEY, “Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices” , Journal of Applied Physics, Vol 86 , p6451-6461 (1999).
- [16] H. J. ZHAI, L. S. WANG , ” Probing the Electronic Structure and Band Gap Evolution of Titanium Oxide Clusters $(\text{TiO}_2)_n^-$ ($n = 1—10$) Using Photoelectron Spectroscopy” , Journal of American Society, vol 129 ,p 3022-3026 ,(2007)
- [17] C. G. FONSTAD , R. H. REDIKER,” Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals”, Journal of Applied Physics, vol 42 No7 , p 2911-2918, (1971).
- [18] S. SAMSON, C.G. FONSTAD, “Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals”, Journal of Applied Physics , vol 44 No10, p. 4618-4621, (1973).
- [19] M. AMARASAAD, caractérisation optique et structural des couches minces d'oxyde complexes pour applications photonique, thèse de doctorat, université de Sétif 1, (2015)4.
- [20] J. ROBERISON, B. FALABRETTI, chapter2: electronic structure of transparent conducting oxides, handbook of transparent conduction, Springer, (2011)40.
- [21] R. TALA-IGHIL, M. BOUMAOUR, M.S. BELKAD, A. MAALLEMI, K.MELHANI, A. IRATNI, “High temperature annealing of sprayed SnO_2 : F layers in a silicon solar cell process with screen-printed contacts ”, Solar Energy Materials & Solar cells, vol 90 ,p1797-1814, (2006).
- [22] A.I. INAMDAR, S.H. MUJAWAR, S. B. SADALE, A.C. SONAVANE, M .B. SHELAR, P. S. Shinde, P. S. PATIL, ”Electrodeposited zinc oxide thin films: nucleation and growth mechanism ”, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol 91, p 864-870, (2007).

- [23] R. PARRA, L. A. RAMAJO, M. S. GOES, J. A. VARELA, M. S. CASTRO, " From tin oxalate to (Fe, Co, Nb)-doped SnO(2): Sintering behavior microstructural and electrical features" Materials Research Bulletin, vol 43, p 3202-3211, (2008).
- [24] S. ASSIA , R. OUTEMZABET, El M. MEDIA, M. Kadi, " Optical Reflectance of Pure and Doped Tin Oxide: From Thin Films to Poly-Crystalline Silicon/Thin Film Device", International Journal of Chemical and Biological Engineering ,vol 2, p 48-51 ,(2009).
- [25] X. L. WANG, Z X DAI and Z ZENG, " Search for ferromagnetism in SnO₂ doped with transition metals (V, Mn, Fe, and Co) ", Journal of Physical : Condensed Matter, vol20, 045214, (2008).
- [26] M-M. BAGHERI-MOHAGHIGHI, N. SHAHTAHMASEBI, M.R. ALINEJAD, A.YOUSSEFI, M. SHOKOOH-SAREMI, "Fe-doped SnO₂ transparent semi-conducting thin films deposited by spray pyrolysis technique: Thermoelectric and p-type conductivity properties", Solid State Sciences, vol 11, p233-239, (2009).
- [27] K. Galatsis , L. CUKROV, W. WLODARSKI, P. McCORMICK, K. KALANTAR-ZADEH, E. COMINI, " p- and n-type Fe-doped SnO₂ gas sensors fabricated by the mechano-chemical processing technique", Sensors and Actuators, vol 93, p562-565, (2003).
- [28] J. JOSEPH , V. MATHEW, and K. E. ABRAHAM, "Studied on Cu, Fe, and Mn Doped SnO₂ Semi-Conducting Transparent Films Prepared by a Vapour Deposition Technique ", Chinese Journal of Physics, vol 45, p 84-97 ,(2007).
- [29] K. JAIN, R.P. PANT, S.T. LAKSHMIKUMAR, "Effect of Ni doping on thick film SnO₂ gas sensor", Sensors and Actuators B, vol 111, p3823-829 , (2006).
- [30] ZONGHAI CHEN, V. CHEVRIER, L. CHRISTENSEN, and J. R. DAHN, " Design of Amorphous Alloy Electrodes for Li-Ion Batteries: A Big Challenge ", Electrochemical and Solid-State Letters, vol 7, p309-312 , (2004).
- [31] E. ELANGO VAN, S.A. SHIVASHANKAR, K. RAMAMURTHI, "Studies on structural and electrical properties of sprayed SnO₂□Sb films" Journal of Crystal Growth, vol 276,p215-221, (2005).
- [32] M. SUCHEA, S CHRISTOULAKIS, M. KATHARAKIS, N. KATSARAKIS, G.KIRIAKIDIS, "Surface characterization of ZnO transparent thin films" , Journal Of physics: Conference series, vol 10, p147-150, (2005).

- [33] G. SRINIVASAN, R. T. RAJENDRA KUMAR, J. KUMAR, " Influence of Al dopant on microstructure and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating method ", *Optical Materials*, vol 30, p314- 317, (2007).
- [34] J. WIENKE, B.VANDER ZANDEN, M. TIJSSEN, M. ZEMAN, "Performance of spray-deposited ZnO:In layers as front electrodes in thin-film silicon solar cells ", *Solar Energy Materials & solar cells*, vol 92, p884-890, (2008).
- [35] K.s. SHAMALA, L.c. S. MURTHY, K. NARASIMHA, "Studies on un doped and antimony doped tin oxide films prepared by electron beam evaporation and pyrolysis method", *Bulltin of Material Science*, vol 27, p295- 301, (2004).
- [36] F. CHOUIKH, Y. BEGGAH, étude des propriétés structural; optique et électrique pour une application photovoltaïque, 7ème congrès international sur les énergies renouvelables et l'environnement, Sousse, Tunisie, (2010)1-6.
- [37] H. TOLNER, B. FELDMAN, D. MCLLEN, C. CODING, *Transparent Conductive Oxides for Display Applications*, *SID Information Display*, vol. 24, N°. 2, (2008)31.
- [38] L. FILIPPONI, D. SUTHERLAND, *nanotechnology: principles; applications implications and hand-on-activities*, European Union, Luxembourg, (2012)74.
- [39] J. WORKMAN, *handbook of organic compounds*, Academic Press, Boston, (2000)1, 34.
- [40] A. RAHAL, *optimisation des condition opératoires des couches minces de SnO₂ élaborées par ultrason*, thèse de doctorat, université de Biskra, (2017) 12-19, 78.
- [41] E . ELANGO VAN , K . RAMAMURTHI, " A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films", *Applied Surface Science*, vol 249, p183-196, (2005).
- [42] R. BARIR, B. BENHAOUA, S. BENHAMIDA, A. RAHAL, effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of nanomaterials*, vol. 2017, 5204639(2017)1-10.
- [43] A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", *Memoire de Magiter* ,UNIVERSITE D'ELOUED , (2013).
- [44] X. HUAT, " Synthesis of highly conductive and transparent ZnO nanowisker films using aqueous solution ", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol 116, p384-388 , (2008)

- [45] M.I.B. BERNARDRI, L, E. SOLEDADE, I. A. SANTOS, E. R. LEITE, E. LONGO , J. A.VARELA, ” Influence of the concentration of Sb_2O_3 and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO_2 thin films produced by the Pechini method” , Thin Solid Films, vol 405, p228- 233, (2002).
- [46] A.A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. Neumann, K. Y. Rajpure, C. H.Bhosale, ” Electrical, structural and optical properties of $SnO_2 \square F$ thin films: Effect of the substrate temperature”, Journal of Alloys and Compounds, vol 488, p 350-355, (2009).
- [47] G. GORDON, ” Criteria for Choosing Transparent Conductors ”, MRS Bulletin, vol 25, p52-57, (2000).
- [48] B. THANGARAJOU, “Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO_2 thin films from $SnCl_2$ precursor”, Thin solid films , vol 402, p71-78, (2002).
- [49] E. ELONGOVAN, K. RAMAMURTHI, “Ptoelectronic Properties of Spray Deposited $SnO_2:F$ Thin Films for Window Materials Solar Cells”, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol 5, p45-54, (2003).
- [50] K . KESSAIRI , "Etude physique et technologie des capteurs à gaz à base d'oxyde d'étain" , These de magister, université d'Oran, (2003).
- [51] S . R . SHIEF, “High pressure phases in SnO_2 to 117 Gpa”, Phys . Rev . B 73 , 014105 (2006).
- [52] S.LAGHRIB , "Synthèse des films minces de : SnO_2 , $SnO_2:F$ par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation". université ferhat abbas- SETIF
- [53] S. LAGHRIB, synthèse des films minces des $SnO_2 ;SnO_2:F$:In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, thèse de doctorat, université de Sétif, (2010)3, 6, 19.
- [54] 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.
- [55] 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.

- [56] A. D. BHAGWAT, S. S. SAWANT, P. G. ANKAMWAR, C. M. MAHAFFAN, 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.
- [57] M. A. GILLISPIE, metal oxide based transparent conducting oxides, theses of doctorat, Iowa state University, (2006)4-6.
- [58] E. ELONGOVAN , K . RAMAMURTHI, “Optoelectronic properties of spray deposited $\text{SnO}_2:\text{F}$ thin films for window materials in solar cells”, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol 6, p197-203, (2004).
- [59] K. V. ROTTKAY et M. RUBIN, “OPTICAL INDICES OF PYROLYTIC TIN-OXIDE GLASS”, Mater. Res. Soc. symp. Proc, p426- 449, (1996).
- [60] 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.
- [61] R. G. GORDON, criteria for choosing transparent conductors, MRS BULLETIN,N°. 11, (2000)17-52.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 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.

الفصل الثاني

طرق المعاينة و التركيب التجريبي

II. طرق المعاينة و التركيب التجريبي:

إن لكل أكسيد ناقل شفاف خواص معينة تتناسب مع التطبيقات التكنولوجية المرغوبة، حيث من خلال هذا الفصل سيتم التعرف على طرق المعاينة التي تعطي نتائج حول البنية البلورية وكل من الخواص الكهربائية و الضوئية المميزة للشرائح، حيث أن هذه الخواص تحدد نوعية الأفلام المرسبة و الحصول أو تحسين ظروف الترسيب المناسبة مثل درجة حرارة الترسيب و زمن الترسيب ... إلخ، وفي آخر هذا الفصل سيتم التطرق إلى شرح طريقة الترسيب المتبعة في إنتاج الشرائح للدراسة.

1.II. طرق تحديد الخصائص الكهربائية:

• طريقة المسابر الأربعة:

يستخدم جهاز المسابر الأربعة لتحديد الخصائص الكهربائية للشريحة، حيث يتكون هذا الجهاز من أربعة مسابر معدنية متصلة بالعينة ذات أقطار صغيرة جدا بمسافات متساوية (a)، حيث يمر التيار الكهربائي (I) عبر مسابر الأطراف للعينة ويقاس فرق الكمون (U) بين طرفي المسبارين الداخليين كما هو موضح في الشكل (1.II)، عندما تكون المسافة (a) بين المسابر أكبر بكثير من سمك الشريحة (d)، في هاته الحالة يمكن اعتبار الأطراف لا نهائية وبذلك يتم اعتبار العينة نموذج ثنائي البعد للتوصيل ونكتب العلاقة التالية لحساب القيم الكهربائية [1]:

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (1.II)$$

حيث :

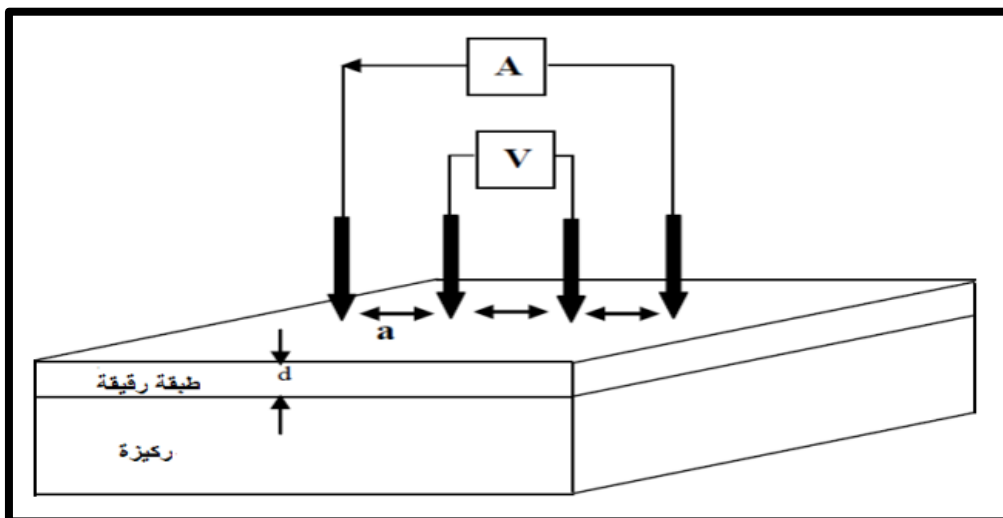
ρ مقاومة الطبقة ، K معامل التناسب ، U فرق الجهد ، I التيار ، d سمك الشريحة

• تنتشر خطوط الحقل بشكل اسطواني في الشريحة، و بالتالي يمكن كتابة المعامل K من الشكل $\frac{\ln 2}{\pi}$ وعند تعويض قيمة K في العلاقة (1.II) نتحصل على العلاقة (2.II) وذلك من أجل حساب المقاومة بمعرفة السمك d ، كالتالي [1] :

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I} \right) \cdot d = R_s \cdot d \quad (2.II)$$

حيث:

R_s : تمثل المقاومة الكهربائية السطحية .



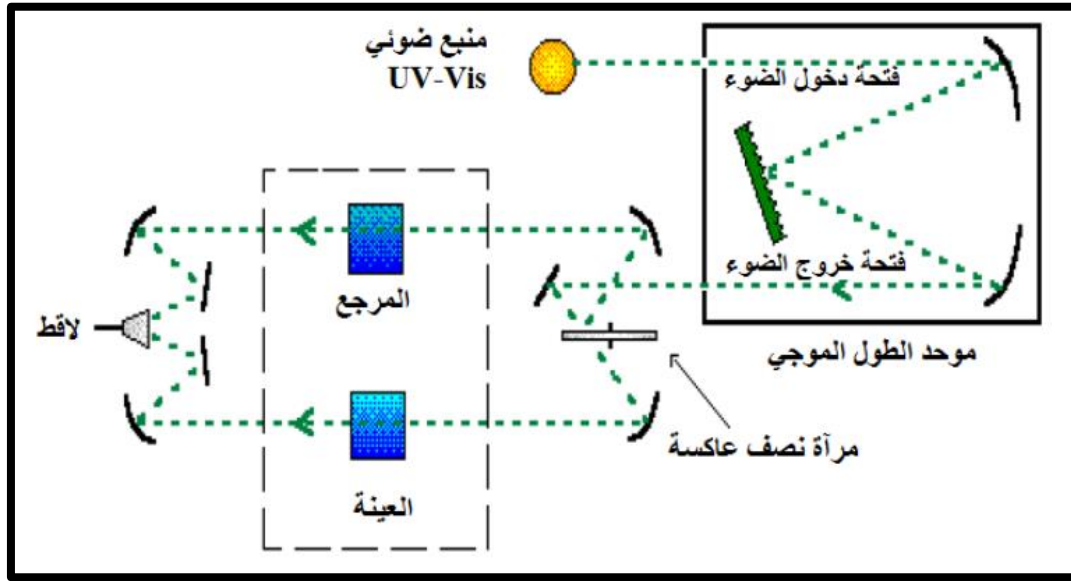
الشكل (1.II): رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة [2].

2.II. تحديد الخصائص الضوئية:

• التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية (*La spectroscopie UV – Vis*):

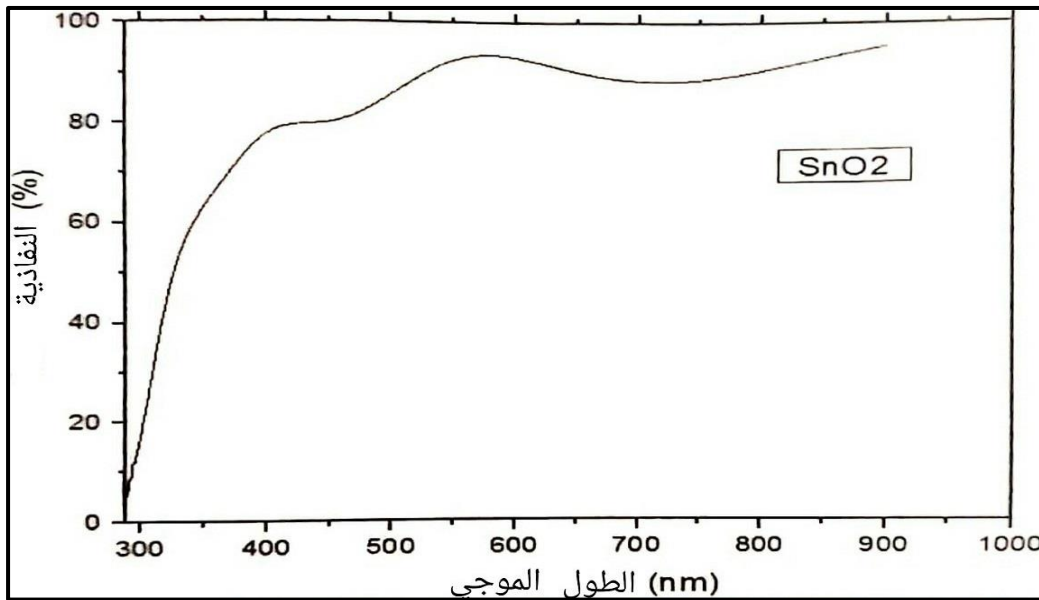
في هذه الدراسة يتم استخدام تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي مجال الأشعة المرئية، حيث أن هذه التقنية تحدد الخصائص الضوئية مثل الإمتصاصية و النفاذية الضوئية بالإضافة إلى تحديد سمك الشرائح وتقدير الفجوة الضوئية، تعتبر هذه التقنية غير مدمرة للمادة (العينة)، كما أنها تتعامل مع كميات صغيرة من المواد، كما يركز مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، حيث أن جزء من الشعاع الساقط ينفذ أو يمتص عبر العينة، عند إمتصاص المادة للضوء في مجال الأشعة المرئية أو مجال الأشعة فوق البنفسجية، هذا الإمتصاص يؤدي إلى إضطراب البنية الإلكترونية للمادة، مما يؤدي إلى إنتقال الإلكترونات من مستوى طاقة منخفض إلى مستوى طاقة أعلى حيث تحدث في المجال المرئي [380-750 nm] وفي مجال الأشعة فوق البنفسجية [300-380 nm] [3,4]. يتم استخدام جهاز مطياف ضوئي (*Spectrophotometre*) مزدوج الحزمة من نوع $UV - 1800$ ، بحيث يعتمد مبدأ عمله على مصدر للضوء كما هو موضح في الشكل (2.II)، هذا الجهاز يمكننا من رسم منحنيات تغير النفاذية الضوئية (وهي النسبة بين شدة الضوء النافذ على العينة إلى شدة الضوء الوارد عليها) وهذا انطلاقاً من طول الموجة في المجال فوق البنفسجي و المجال المرئي [5].

الفصل الثاني : طرق المعاينة و التركيب التجريبي



الشكل (2.II): رسم توضيحي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة (UV-Vis) [6].

تمر حزمة الضوء الناتجة خلال موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي، بعد معالجة الموجة بموحد الطول الموجي، تنتج في كل مرة حزمة فوتونات لها طول موجي معين، بحيث توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة ثم تقسم هذه الحزمة للفوتونات إلى حزمتين إحداهما تمر عبر مرجع يكون من الزجاج (تم استخدام الزجاج لعدم امتصاصه للضوء في المجال الطيفي)، و أخرى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه طبقة من مادة TiO_2)، ثم يتم توجيه الحزمتان بعد ذلك نحو لاقط لمقارنة النتائج و رسمها [8,9].



الشكل (3.II): طيف نموذجي لنفاذية طبقة رقيقة من SnO_2 مرسبة بطريقة رذاذ الأمواج فوق الصوتية [8].

الفصل الثاني : طرق المعاينة و التركيب التجريبي

1.2.II. معامل الامتصاص:

من خلال طيف النفاذ يمكن إيجاد معامل الامتصاص (α) المميز للمادة و ذلك من خلال عبارة التالية للعالم (*Beer – Lambert*) كما يلي [10,11]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.II)$$

α : معامل الإمتصاص (cm^{-1})

d : سمك العينة (شريحة TCO)

T : النفاذية الضوئية ، حيث تعطى بالعلاقة التالية :

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \quad (4.II)$$

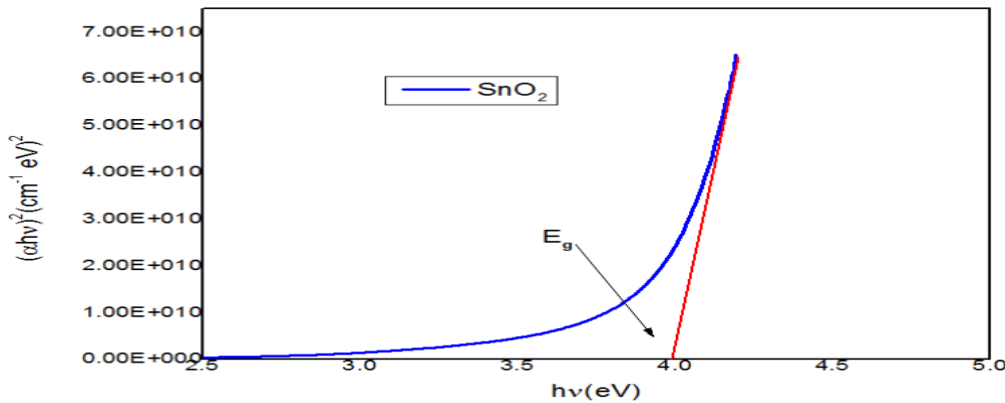
يعطى كذلك معامل الإخماد بالشكل التالي :

$$K = (\alpha \cdot \lambda) / 4\pi \quad (5.II)$$

تعتبر هذه العلاقة تقريبية لإهمال الانعكاس بكل أشكاله (الهواء-طبقة، طبقة- ركيزة، هواء-ركيزة) [12].

2.2.II. عرض فجوة الطاقة:

في كل مجال الطول الموجي للجهاز وجد أن كل قيمة للنفاذية توافق طاقة قدرها ($h\nu$)، وبالتالي يمكن رسم تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) فيتم الحصول على منحنى الشكل (4.II) .



الشكل (4.II): منحنى يوضح تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة تغير طاقة الفوتونات الناتجة عن الجهاز ($h\nu$) [13].

إن مجال الامتصاص الكبير يدل على وجود فجوة طاقة مباشرة، حيث يعبر عن معامل الامتصاص (α) بدلالة فجوة الطاقة (E_g) بالعلاقة التالية [13]:

الفصل الثاني : طرق المعاينة و التركيب التجريبي

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (6.II)$$

حيث :

C : ثابت ، $h\nu$: طاقة الفوتون الوارد ، α : معامل الإمتصاص

يتم تعيين قيمة E_g وذلك بمعرفة قيمة معامل الامتصاص، حيث E_g يحدد عتبة الامتصاص.

يتم الاستنتاج من العلاقة الخطية أن $(\alpha h\nu)^2 = 0$ و منه $(\alpha)^2 = 0$ ، حيث أن تقاطع الخط الأحمر (المماس) مع محور الفواصل يعطي قيمة E_g [14].

3.2.II. طاقة أورباخ:

إن تغير البنية الإلكترونية لمادة يسبب اضطراب في مستويات طاقتها، فينتج عن ذلك تذبذب في قيمة عرض الفجوة (E_g)، حيث يمكن تفسير و وصف ذلك عبر طاقة أورباخ (E_u) حسب العلاقة التالية [15]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (7.II)$$

حيث :

α_0 : ثابت

عند تبسيط العلاقة الأخيرة يظهر أن $\left(1/E_u\right)$ يمثل ميل للمنحنى $\ln\alpha$ بدلالة $h\nu$ ، وبالتالي يمكن تحديد طاقة أورباخ (E_u):

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad (8.II)$$

4.2.II. المسامية:

المسامية تعرف على أنها فراغ داخل حجم الطبقة الرقيقة لـ (TCO)، فهي تتعلق بمدة ودرجة حرارة الترسيب حيث تحسب من العلاقة الموالية [16]:

$$P\% = 100 \cdot \frac{T}{T_{max}} \quad (9.II)$$

حيث :

$P\%$: المسامية

T : النفاذية الضوئية

الفصل الثاني : طرق المعاينة و التركيب التجريبي

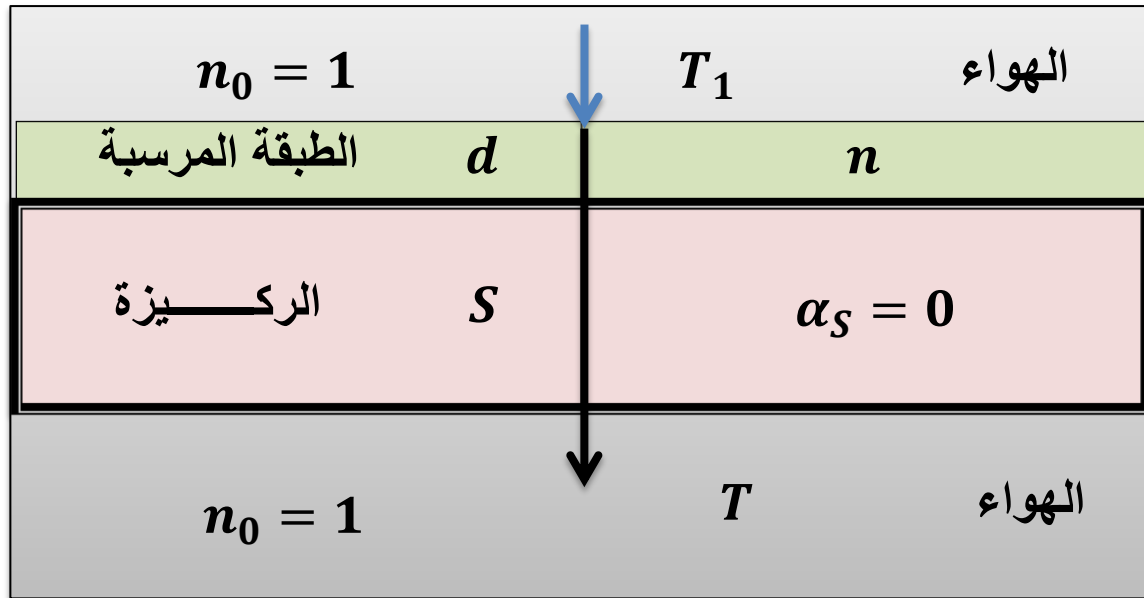
T_{max} : النفاذية الضوئية العظمى

5.2.II. طرق تحديد سمك وقرينة الانكسار الضوئي للطبقة المرسبة:

يمكن تحديد سمك الطبقة الناتجة من خلال طيف النفاذ المتحصل عليه وذلك من بطريقتين تتعلقان بالنفاذية الضوئية وهما، طريقة هامش التداخل و الطريقة الأخرى تعتمد على القياس المباشر بجهاز *Ellipsometrie*.

1.5.2.II. طريقة هامش التداخل (méthod de swanepoel):

هذه التقنية تعتمد على معرفة هامش التداخل في حالتي الأشعة المرئية و الأشعة تحت الحمراء القريبة [17]، حيث أن تقنيات القياس و التحليل تعتمد على المقادير الفيزيائية الموضحة في الشكل (5.II) التالي [18]:



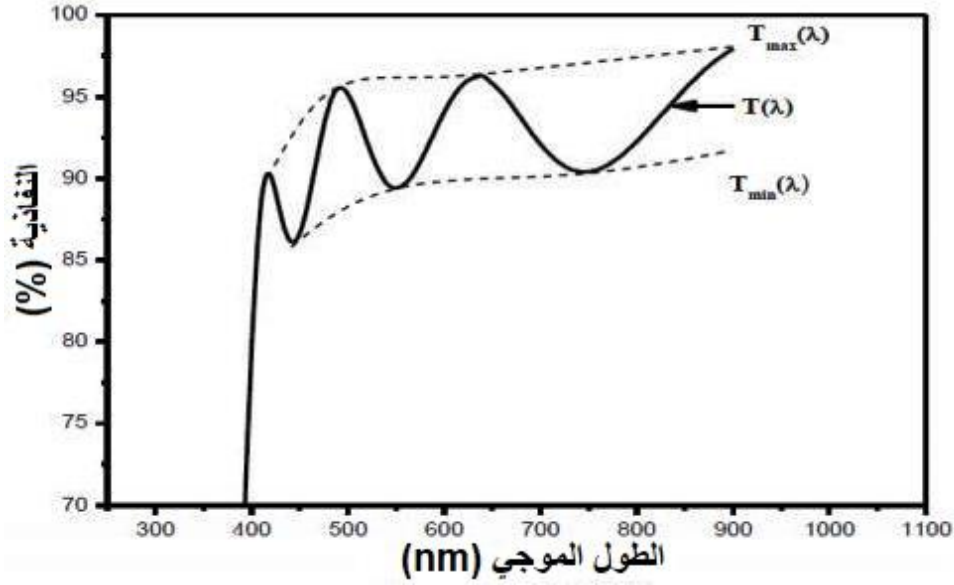
الشكل (5.II): رسم توضيحي لطبقة رقيقة موضح عليها أهم المقادير الفيزيائية [18].

حيث :

- تكون الركيزة شفافة وسمكها أكبر بكثير من سمك الطبقة d للـ (TCO) بحيث تتميز بقرينة إنكسار S ومعامل إمتصاص $\alpha_S = 0$
- $n_0 = 1$ تمثل قرينة إنكسار الهواء
- T تمثل النفاذية
- α تمثل معامل الإمتصاص للشريحة و n قرينة إنكسارها ، حيث يكون سمك الطبقة d منظماً.

في حالة طبقة سميكة من جهة و ملساء من الجهة الأخرى، يحدث للضوء الوارد عدة إنعكاسات بين سطح الركيزة و السطح الحر للطبقة الرقيقة، ومنه فإن هامش التداخل يعطي منحنيات بيانية كما هو موضح في الشكل (6.II) التالي [19]:

الفصل الثاني : طرق المعاينة و التركيب التجريبي



الشكل (6.II): هامش التداخل لطيف النفاذية الضوئية لمادة TCO [19].

يمكن حساب سمك الطبقة الرقيقة حسب العلاقة التالية [20]:

$$d = \frac{\lambda_i \lambda_{ii}}{2(n_i \lambda_i - n_{ii} \lambda_{ii})} \quad (10.II)$$

حيث :

d : سمك الطبقة الرقيقة

n_i, n_{ii} : قرائن الانكسار الضوئي للأطوال الموجية λ_i, λ_{ii} على الترتيب للطبقة الرقيقة .

حيث يمكن تحديد قرائن الانكسار الضوئي ($n_{i,ii}$) للطبقة الرقيقة من خلال العلاقة التالية [21]:

$$n_{i,ii} = \left(N_{i,ii} + (N_{i,ii}^2 - S^2)^{1/2} \right)^{1/2} \quad (11.II)$$

يمكن حساب المقدار $N_{i,ii}$ من خلال العلاقة التالية :

$$N_{i,ii} = \frac{2S(T_{max} - T_{min})}{T_{max}T_{min}} + \frac{(S^2)}{2} \quad (12.II)$$

حيث :

S : قرينة الانكسار الضوئي للركيزة

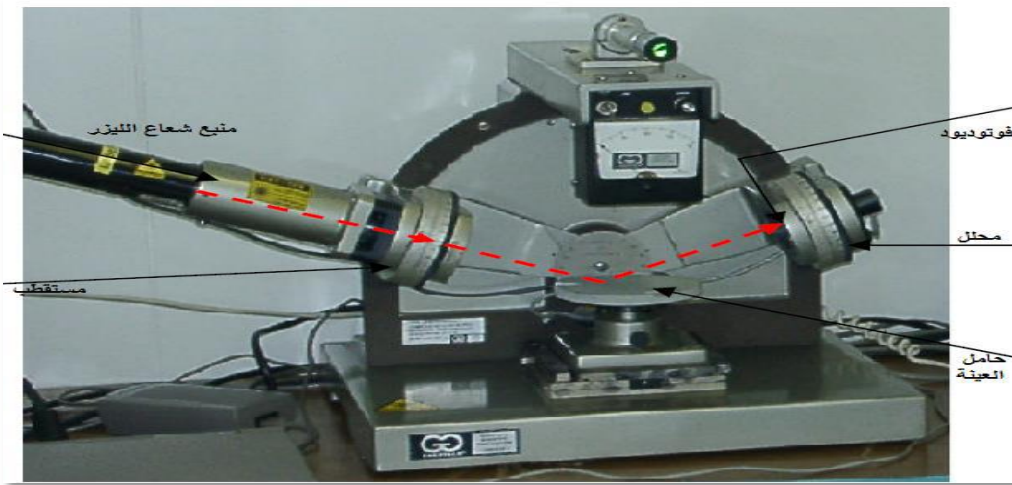
T_{max} : النفاذية الضوئية العظمى

الفصل الثاني : طرق المعاينة و التركيب التجريبي

T_{min} : النفاذية الضوئية الدنيا

2.5.2.II. طريقة (Ellipsometry):

مبدأ عمل جهاز هذه التقنية يعتمد على قياس حالة استقطاب الضوء بعد انعكاسه على سطح العينة المحللة، عند تشغيل الجهاز يتم تثبيت كلا من ذراع المستقطب و المحلل على زاوية معينة، ثم يتم ضبط موضع العينة حتى تنعكس عليها حزمة الليزر نحو فوهة المحلل لتنتقل للكاشف، ثم يقوم الجهاز بتقدير مقدار السمات (الزاوية بين المستوى المرجعي و النقطة)، وبعد ذلك يتم استخدام برنامج (Elipso – Autost) على الكمبيوتر وذلك لحساب سمك العينة و قرينة الإنكسار الضوئي للعينة (الطبقة الرقيقة)، حيث يمكن تثبيت زاوية ورود حزمة الليزر على 30° ، 50° أو 70° [18,22].



الشكل (7.II): جهاز Ellipsométrie [22].

يمكن تحديد معامل الإنكسار الضوئي من خلال الإعتدال على طيف الإنعكاس و معامل الإخماد وفق العلاقة التالية:

$$n = \frac{1 + R}{1 - R} + \sqrt{\frac{2R}{(1 - R)^2} + K^2} \quad (13. II)$$

حيث: K: معامل الإخماد و R: الإنعكاسية الضوئية

3.II الخصائص البنيوية:

هذه الدراسة تهدف إلى تحديد الخصائص البنيوية للطبقة المرسبة وذلك بإجرائها عن طريق حيود الأشعة السينية.

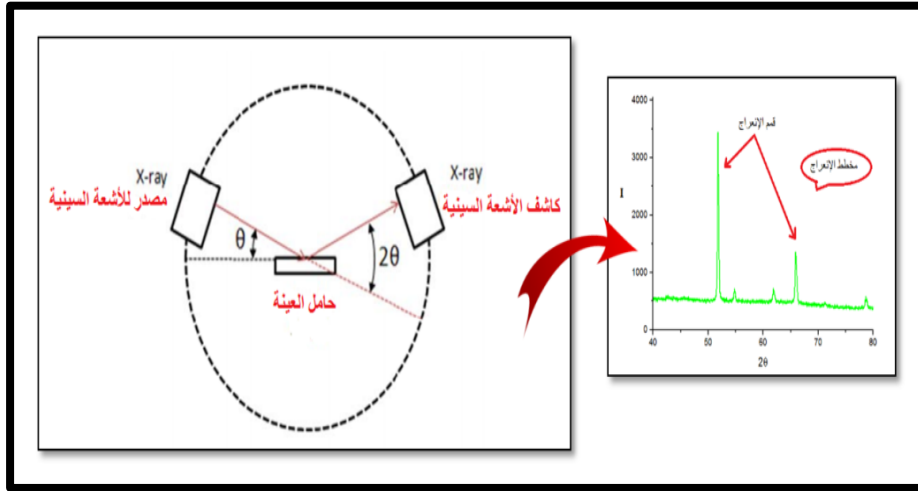
الفصل الثاني : طرق المعاينة و التركيب التجريبي

1.3.II. انعراج الأشعة السينية (X-Ray Diffraction):

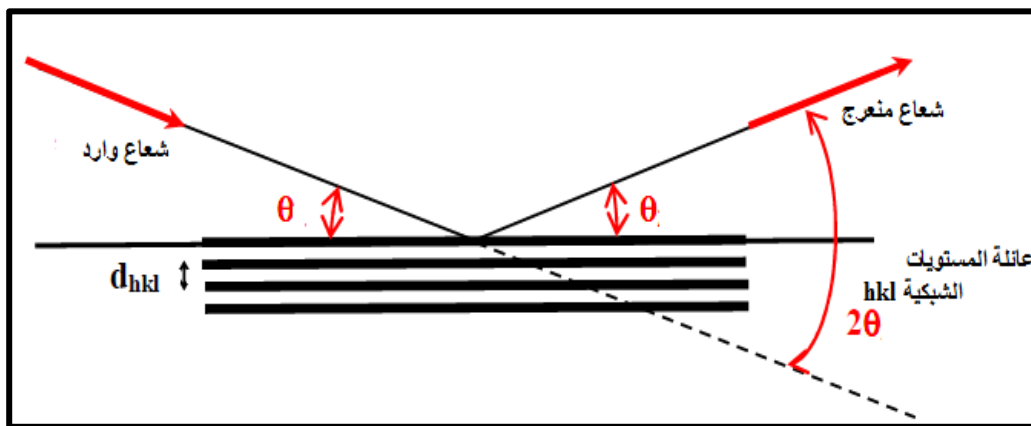
تعد تقنية انعراج الأشعة السينية إحدى التقنيات المستخدمة في تحديد هوية المواد، حيث تمثل بصمة الخواص البلورية للطبقات الرقيقة، ما يميز هذه الطريقة كونها غير مدمرة للعينات، حيث تعطي معلومات حول البنية البلورية، حجم الحبيبات، اتجاه البلور المفضل، الإجهاد، الشد بالإضافة إلى معامل الشبكة و ثوابتها وهذا انطلاقاً من تحليل أطياف الانعراج للأشعة X [23].

2.3.II. مبدأ عمل التقنية:

مطياف الأشعة السينية يتكون من مصدر للأشعة السينية أحادية الطول الموجي (حزمة ليزر أحادية الطول الموجي) حيث يتم توجيهها نحو المادة (العينة) متعددة البلورات، نتيجة لذلك فإن جزء من الحزمة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات محددة و بشدات مختلفة، وهذا انطلاقاً من توجيه المستويات وعددها، لتلتقط بعد ذلك من قبل الكاشف (الملتقط) انطلاقاً من زوايا الانعراج المختلفة بعد عملية تداخل بناء [18].



الشكل (8.II): رسم توضيحي لمبدأ تقنية XRD [24].



الشكل (9.II): رسم توضيحي لانعراج الأشعة X على المستويات البلورية [25].

الفصل الثاني : طرق المعاينة و التركيب التجريبي

استطاع قانون براغ (*Bragg*) إعطاء الشروط اللازمة للتداخل البناء، الذي يفسر بواسطته إنعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية للمادة (الشكل (9.II)) ويكتب كالاتي [26]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (14.II)$$

حيث :

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

θ : زاوية الورود للأشعة على العينة

n : رتبة الإنعراج

λ : طول موجة الفوتونات للأشعة السينية الواردة

منحنيات الانعراج تعبر عن كثافة الأشعة المنعرجة بالنسبة لزاوية الحيود (2θ)، دراسة هذه المنحنيات تعطي معلومات حول الخصائص البنيوية و المجهرية للعينة [19].

المواضع الزاوية لخطوط الانعراج تسمح بحساب المسافة الشبكية بالإضافة إلى تحديد ثوابت الشبكة البلورية وكذلك تعقب تغيرات ثوابت الشبكة للعينة، حيث أن شدة الخطوط و مواضعها بالنسبة للمواد الشائعة تم دراستها و إدراجها في قاعدة بيانات ليتاح استخدامها، حيث يتم مقارنة النتائج التجريبية المتحصل عليها مع نتائج قاعدة البيانات وهذا من أجل إيجاد طبيعة مركبات كل أطوار العينة [27].



الشكل (10.II): جهاز إنعراج الأشعة السينية [28].

من طيف انعراج الأشعة السينية يمكن حساب ما يلي:

الفصل الثاني : طرق المعاينة و التركيب التجريبي

1.2.3.II. قد الحبيبة (D):

تم تقدير حجم الحبيبات عن طريق عبارة شيرر (*scherrer*) بالإستعانة بحيود الأشعة X ، حيث تعطى بالعلاقة التالية [29]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (15. II)$$

حيث :

D : قد الحبيبة

θ : زاوية الإنعراج الموافقة للمستوي المدروس (Rad)

λ : طول موجة الأشعة السينية الواردة (nm)

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

2.2.3.II. الشد (ε):

يحسب إنطلاقاً من العلاقة التالية [30]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (16. II)$$

من العلاقة (15. II) يظهر ارتباط الإجهاد بزاوية ورود الأشعة السينية على المستوى البلوري المدروس.

3.2.3.II. كثافة العيوب (δ):

إن مراحل نمو الطبقات الرقيقة تشهد تشوهات داخل الشبكة البلورية، حيث يمكن تحديدها بواسطة التقريب المبسط لـ (*Williamson*) و (*Smallman*) المعطى بالعبارة (16. II) التالية [31]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (16. II)$$

حيث : δ الإلتواء ، D القد الحبيبي.

إن التشوهات داخل الشبكة البلورية للطبقات الرقيقة تتسبب في اختلاف في المقاومة الكهربائية وذلك نتيجة لزيادة الاضطرابات.

4.2.3.II. معامل الشبكة:

إن المستوي البلوري يعرض نسيج معين حول اتجاه النمو المفضل، حيث يستنتج معامل الشبكة ($TC(hkl)$) من البيانات المقدمة من طيف حيود الأشعة السينية كالتالي [32]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n^N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (17. II)$$

الفصل الثاني : طرق المعاينة و التركيب التجريبي

حيث :

$I(hkl)$: الشدة النسبية المقاسة للمستوي hkl

$I_0(hkl)$: الشدة المرجعية المقاسة للمستوي hkl مأخوذة من JCPDS

N : عدد الإنعكاسات

n : رتبة درجة الإنعراج

الخلاصة:

تم التطرق في هذا الفصل إلى أهم الوسائل التجريبية المتبعة لتحديد خصائص الطبقات الرقيقة: الكهربائية و الضوئية و البنيوية، من خلال الاستعانة بنتائج التجارب و تعويضها في العلاقات الرياضية لاستنتاج المعاملات المميزة للمادة المدروسة.

قائمة المراجع:

- [1] F. M. SMITS, measurement of sheet resistivities with the four- point-probe, B. S. T. J, (1958)711-718.
- [2] J. CHAN, four-point-probe manual, university of California, Spring, (1994).
- [3] H. V. GARCIA, M. H. VÉLEZ, O. S. GARRIDO, J.M MARTINEZ, J. JIMÉNEZ , “CdS doped-MOR type zeolite characterization, Solid State Electronics”, Vol 43, p1171-1175, (1999).
- [4] G. HUERTAS, " Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium", Thèse de doctorat, université de Bordeaux , (2006).
- [5] R. JURGEN, M. ARENDT ,” Introduction to classical and Mdern optics”, Fourth Edition, published by Prentice-Hall, Inc, (1995).
- [6] F. HADJERSI , " Investigation des propriélés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit" , Université Ferhat Abbas de Sétif , (2011).
- [7] A. FRANK, “Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry” , Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A , (1997).
- [8] R. JURGEN , M. ARENDT, ”Introduction to Classical and Modern Optics” , Fourth edition , Published by Prentice-Hall Inc , (1995).
- [9] C. S. WILIAMS, O. BECKLUND, “Optics: A Short Course for Engineers and Scientists ” , John Wiley et sons , (1972).
- [10] S . HARIECH, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", de magister, université Constantine (2009).
- [11] 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.
- [12] 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.

- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] A. RAHAL, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", UNIVERSITE D'ELOUED, (2013).
- [17] 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.
- [18] A. RAHAL, élaboration des verres conducteur par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, mémoire de magister, université d'El-Oued, (2013)62, 65.
- [19] S. ABBAS, A. BENHAOUA, B. BENHAOUA, A. RAHAL, caractérisation 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.
- [20] E. ELANGO VAN, K. RAMAMURTHI, optoelectronic properties of spray deposited $\text{SnO}_2:\text{F}$ thin film for window materials in solar cells, Journal of optoelectronics and advanced materials, vol. 5, N°. 1, (2008)45-54.
- [21] O. DARANFAD, élaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, mémoire de magister, université Montouri Constantine, 39-43.
- [22] A. BOULLE," Two-dimensional XRD profile modelling in Imperfect Epitaxial Layers" , Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials Springer Series in Materials Science vol 68, p505-526, (2004).
- [23] 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) déposée par spray ultrasonique, mémoire de magister, université de Biskra, (2012)35.
- [24] P. GRAVEREAO, introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les powders, université de BOREAUX, France, (2012)51.

- [25] R. BARIR, B. BENHAOUA, S. BENHAMIDA, A. RAHAL, effect of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, Journal of nanomaterial, vol. 2017, (2017)10.
- [26] A . HAFDALLAH , "Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique" , thème de magister , université de Constantine , (2007).
- [27] <http://www.bgtu.net/eng/rfa/> , 27/04/2014
- [28] C. VIAZZI, élaboration par le procédé sol-gel de revêtements de Zirconie yttria sur substrats métallique pour l'application barrière thermique, thèse de doctorat, université Toulouse III-Paul Sabatier, (2007)42.
- [29] 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.
- [30] A.RAHAL, optimisation des conditions opératoires des couches minces de SnO₂ élaborées par ultrason, thèse de doctorat, université de Biskra, (2017)37.
- [31] A. BENHAOUA, caractérisation des couches minces de SnO₂ élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires, université d'Ouargla, (2016)14, 15.

الفصل الثالث

تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد
خصائصها

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

III. تحضير الشرائح و تحديد خصائصها:

يستعرض في هذا الفصل طريقة الحصول على محلول بالتركيز المراد، بالإضافة الى حساب نسب التطعيم بالفلور، كذلك الشروط التجريبية التي تم التوصل اليها لتحضير هذه الشرائح من اجل الحصول على التصاق جيد، و ذلك بواسطة طريقة الرش بالانحلال الحراري للفوهة المتحركة [1].

الهدف من هذا الفصل هو تحديد الخصائص البنيوية و الضوئية الخطية و غير الخطية لأكسيد القصدير المطعم و غير المطعم بالفلور.

1.III. تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير النقية و المطعمة:

1.1.III. الشروط التجريبية لتحضير شرائح SnO_2 :

في إطار هذا العمل يوجد مجموعة من الشروط يجب ضبطها، من أجل الحصول على نوعية جيدة من الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2)، حيث تختصر هذه الشروط فيما يلي:

- درجة حرارة التركيز: $480\text{ }^\circ\text{C}$ ؛
- مدة الترسيب: 4 دقائق؛
- في محلول الرش الابتدائي فان مصدر ذرات القصدير (Sn) هو كلوريد القصدير الثنائي ($SnCl_2, 2H_2O$)؛
- الحجم الابتدائي للمحلول (V): 50 ml؛
- التركيز الابتدائي للمحلول (C): 0.4 mol/l ؛

2.1.III. تحضير محاليل الرش:

انطلاقاً من التركيز المولاري و الحجم يمكن تحديد الكتلة المستخدمة من كلوريد القصدير $SnCl_2$ ، حيث الكتلة المولية (M) لكلوريد القصدير تساوي 225.64 g/mol ، بحيث تقدر الكتلة اللازمة من كلوريد القصدير (m) بالعلاقة التالية [2] :

$$m = C.V.M \quad (1 - II)$$

بعد الحساب نجد ان الكتلة اللازمة من كلوريد القصدير هي 4.5128 g ، نقوم بإذابة هذه الكتلة في 50 ml من الميثانول مع اضافة قطرات من حمض كلور الماء (HCl) للحصول على محلول بتركيز 0.4 mol/l ؛
لحساب الكمية اللازمة من الفلور (F) من أجل التطعيم نستخدم العلاقة (2 - II) التالية:

$$\frac{n_F}{n_{Sn}} = at \% \quad (2 - II)$$

حيث:

at : تمثل نسبة التطعيم

n_F : تمثل كمية المادة للفلور (F)

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

n_{Sn} : تمثل كمية المادة للقصدير (Sn)

3.1.III. اختيار و تحضير الركائز:

يجب اختيار ركيزة لتكون متلائمة مع الشريحة المرسبة، حيث يتم اختيار نوع الزجاج المتوافق مع أكسيد القصدير في معامل التمدد الحراري من أجل خفض قيمة الاجهاد في جهة التلامس ركيزة-شريحة [3] بالإضافة الى وفرة الزجاج و تكلفته المنخفضة، حيث يوفر الزجاج التصاق جيد للأفلام الرقيقة بسمك موحد على كافة سطحه، كما يوفر الزجاج كذلك خاصية الشفافية الضوئية العالية في المجال المرئي اي لا يؤثر على دراسة الخصائص الضوئية للعينة.

ركائز الزجاج المستخدمة ذات سمك 1.1 mm و طول 75 mm و عرض 25 mm، حيث تمتلك مقاومة عالية جدا، بحيث تعتمد كل من نوعية الشرائح و الالتصاق على حالة سطح الركيزة و نظافته [4]، و بالتالي تعتبر تنظيف الركيزة خطوة مهمة فيجب التأكد من إزالة كل آثار الغبار أو الشحوم و خلوها من الخدوش، حيث يتم تنظيف الركيزة عبر الخطوات التالية:

- التنظيف بواسطة الاسيتون لمدة 15 دقيقة؛
- تغسل الركيزة في الميثانول لإزالة آثار الشحوم على السطح؛
- باستخدام مجفف يتم تجفيف الركيزة مع تجنب اللمس المباشر لها لعدم تلويثها؛

4.1.III. الإجراءات المتبعة لترسيب شريحة SnO_2 :

يتم وضع الركيزة في الصفيحة المسخنة و الموصولة بمنظم درجة الحرارة، انطلاقا من درجة حرارة الغرفة تبدأ درجة حرارة الصفيحة بالارتفاع تدريجيا وصولا لدرجة الحرارة المحددة ($480^{\circ}C$) وهذا من أجل تجنب تأثير الركيزة بالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة، عند الوصول لدرجة الحرارة المرغوبة ($480^{\circ}C$) عندها يتم تشغيل جهاز الرش الحراري فتبدأ عملية الرش للمحلول على الركيزة الساخنة، فيتبخر المذيب بسبب درجة الحرارة العالية و تتشكل طبقة رقيقة على سطح الركيزة، و ذلك انطلاقا من الوقت المخصص للتريسيب، بعد ذلك يتم وضع الركيزة في درجة حرارة الغرفة من أجل اكتمال تشكل الطبقة (التبلور) لنحصل أخيرا على طبقة رقيقة كاملة التبلور [5].

2.III. تحديد خصائص الطبقات الرقيقة — TCO:

تم تحضير أربعة شرائح من أكسيد القصدير أحدها غير مطعمة أما الشرائح الأخرى مطعمة بالفلور بنسب مختلفة و هذا لدراسة تأثير تركيز التطعيم على الخصائص البنيوية و الضوئية الخطية و غير الخطية لشرائح أكسيد القصدير.

1.2.III. الخصائص البنيوية:

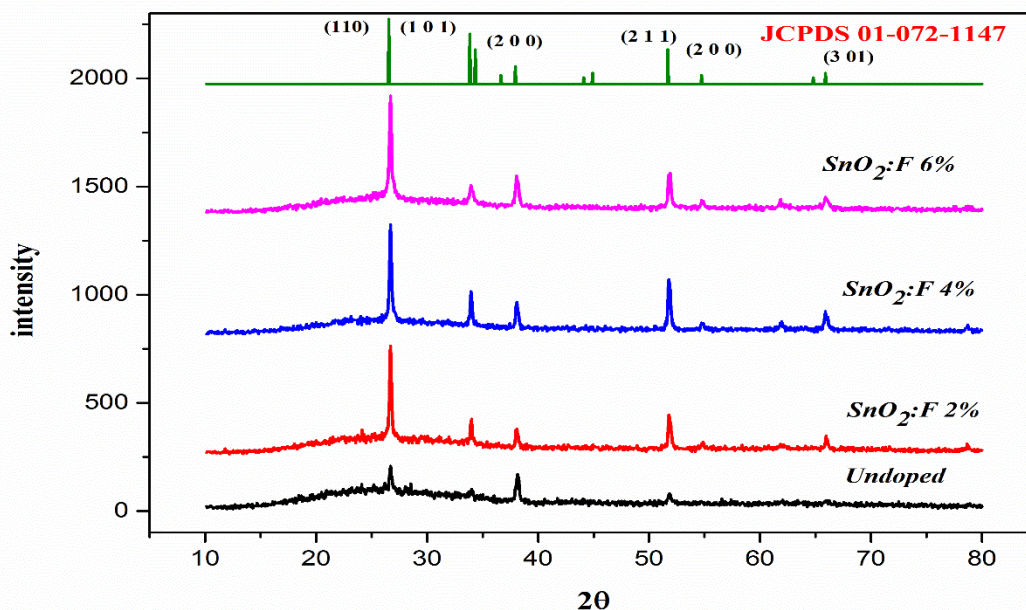
أطياف انعراج الأشعة السينية (XRD):

يبين الشكل (1.III) أطياف انعراج الأشعة السينية لشرائح أكسيد القصدير النقية و المطعمة بالفلور بالتراكيز [0;6]at%، حيث أن مطياف (XRD) المستخدم يتميز بطول موجي يقدر بـ $\lambda=0.15405nm$ ، يمسح

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

مجال زاوي قدره (2θ) ، حيث يتراوح ما بين 20° و 80° ، كذلك يعرض الجدول (1.III) نتائج حسابات مختلفة انطلاقاً من أطيف حيود الأشعة السينية.

نتج عن تحليل هذه الأطيف انه لشرائح أكسيد القصدير المحضرة بنية بلورية رباعية الزوايا من نوع روتيل متوافقة بشكل كبير مع البطاقة الدولية ذات الرقم (JCPDS: N°.01-072-1147)، و تنتمي للزمرة الفراغية التالية $P4_2/mnm$ (N°. 136) و ذلك من أجل جميع شرائح FTO. من خلال نتائج XRD وجد أن الاتجاه المفضل لنمو شرائح SnO_2 هو المستوي (110) الذي سجل أعلى شدة عند جميع الشرائح النقية و المطعمة، و بعد حساب معامل الشبكة (TC(hkl)) الذي يصف الاتجاه المفضل لمستوي البلورة (hkl) في الأغشية متعددة التبلور، تم ايجاد أن قيمه تتغير بتغير نسب التطعيم (at%) في الشرائح كما هو موضح في الشكل(1.III)، فيأخذ المستوي (110) أعلى شدة عند شريحة اكسيد القصدير المطعمة بالفلور بنسبة 6%، بالإضافة الى ظهور قمم أخرى متفاوتة الشدات و ذلك وفقاً لتغير at% عند المستويات التالية: (200)، (101)، (211)، (301) و ذلك لجميع الشرائح؛ وهذا ما يسمح بالقول بان شرائح أكسيد القصدير المدروسة ذات طبيعة متعددة التبلور.



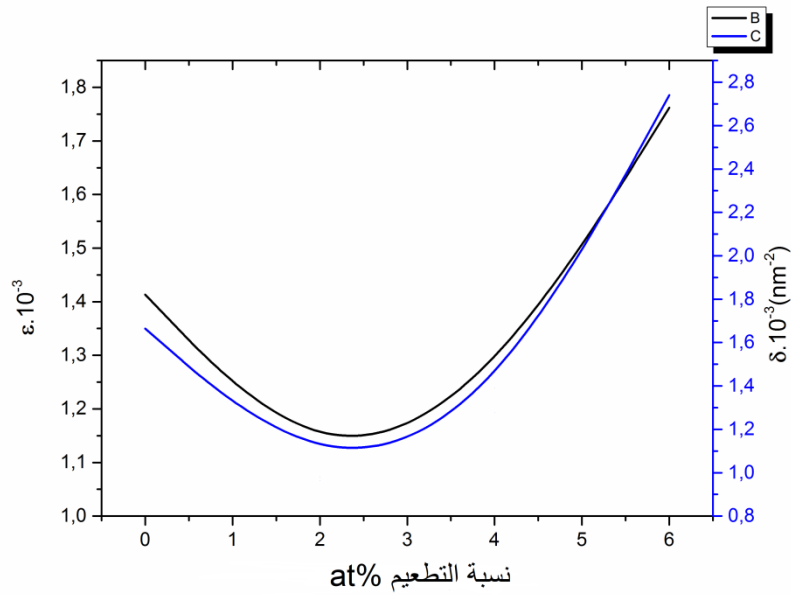
الشكل (1.III): أطيف انعراج الاشعة السينية لشرائح FTO.

الجدول(1.III): نتائج الحسابات انطلاقاً من أطيف XRD لشرائح FTO.

نسبة التطعيم at%	القذ الحبيبي D(nm)	الشدة $\epsilon \cdot 10^{-3}$	الالتواء $\delta \cdot 10^{-3}(\text{nm}^{-2})$
0	24.5703	1.413	1.664

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

2	32.4612	1.073	0.964
4	27.9920	1.239	1.279
6	20.7544	1.762	2.74



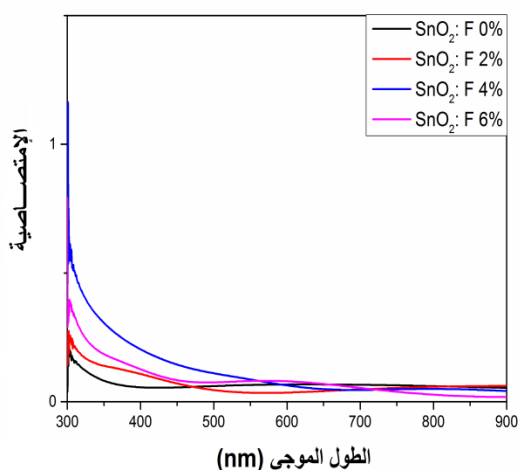
الشكل (2.III): يوضح تغيرات الالتواء و الشد البلوري بدلالة نسبة التطعيم at%.

توضح نتائج الجدول (1.III) و منحنيات الشكل (2.III) العلاقة بين نسبة التطعيم و الشد و الالتواء وكذلك القد الحبيبي للعينات، حيث يلاحظ انه بزيادة التطعيم من 0% الى 2% تنقص كل من الالتواءات و الشد بعد ذلك نلاحظ زيادة كل من الالتواءات و الشد وهذا بسبب زيادة كثافة العيوب البلورية الناتجة عن التطعيم بالفلور لشرائح أكسيد القصدير، كذلك نلاحظ ان القد الحبيبي يتغير من نسبة تطعيم لأخرى.

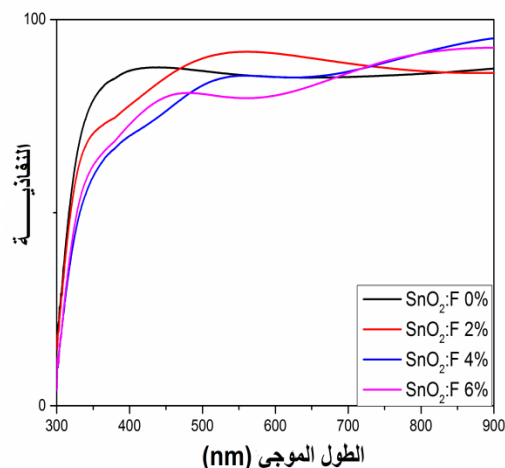
2.2.III. الخصائص الضوئية:

بهدف معرفة تأثير التطعيم بالفلور (F) على النفاذية الضوئية و الامتصاص الضوئي و الانعكاس الضوئي لشرائح أكسيد القصدير، تم بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية الحصول على كل من طيف النفاذية الضوئية و طيف الامتصاص الضوئي و طيف الانعكاس الضوئي بدلالة الطول الموجي و ذلك لكل من الشريحة النقية و الشرائح المطعمة.

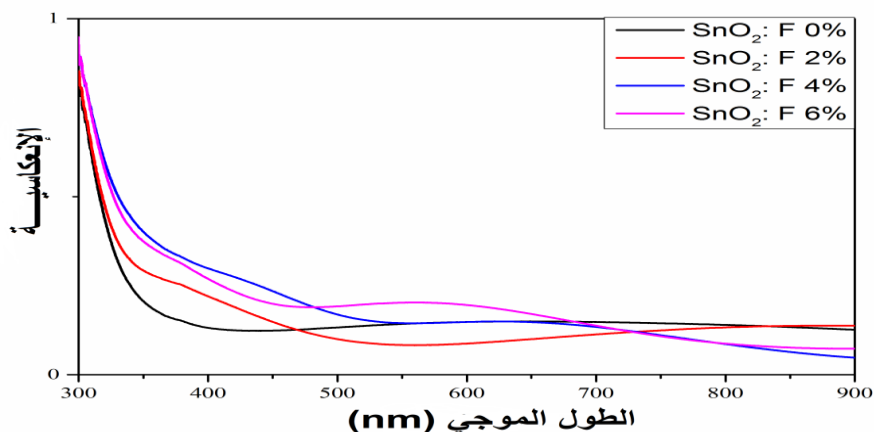
الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها



الشكل (III.4): أطياف الامتصاص الضوئي لشرائح اكسيد القصدير.



الشكل (III.3): أطياف النفاذية الضوئية لشرائح اكسيد القصدير.



الشكل (III.5): أطياف الانعكاس الضوئي لشرائح اكسيد القصدير.

من خلال كل من الاشكال (III.3 و III.4 و III.5) لأطياف النفاذية والامتصاص و الانعكاس لشرائح اكسيد القصدير المطعمة بالفلور و الغير مطعمة نجد:

• في المجال [300-380 nm]:

يلاحظ أن الامتصاص أعظمي للأضواء، حيث أن أطوال هذه الأمواج الضوئية تعطي طاقات موافقة لطاقة العصابة الممنوعة، و بالتالي تكون النفاذية الضوئية ضعيفة جدا، وكذلك تم ملاحظة أن الانعكاسية ضعيفة أيضا. كما لوحظ أن شريحة أكسيد القصدير المطعمة بالفلور بنسبة 4% لها أعلى نسبة في الامتصاص و أقل نسبة في النفاذ لأن هذه العينة لديها أكبر عدد من الالكترونات الحرة [6]. كما نلاحظ أن شريحة أكسيد القصدير الغير مطعمة لديها أقل نسبة في الامتصاص و أعلى نسبة في النفاذ.

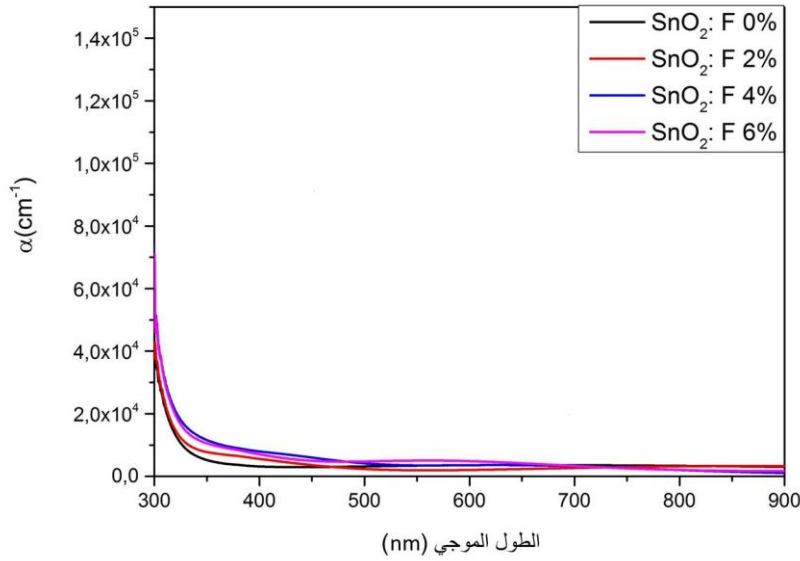
• في المجال المرئي [380-750 nm]:

نلاحظ أن النفاذية عالية جدا و هذا بسبب أن طاقة الأمواج الضوئية أقل من طاقة العصابة الممنوعة، و بالتالي يمكننا استخدام شرائح أكسيد القصدير كنافذة ضوئية، فيكون عندئذ امتصاص الضوء

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

ضعيف جدا، و نلاحظ كذلك انعكاس ضعيف جدا. تتراوح نفاذية العينات المحضرة من 70% الى 87% و منه فان شرائح أكسيد القصدير تمتاز بشفافية عالية للضوء. كما لوحظ أن شريحة أكسيد القصدير المطعمة بالفلور بنسبة 2% لها أعلى نسبة في النفاذية و أقل نسبة في الامتصاص. كذلك لوحظ أن شريحة أكسيد القصدير المطعمة بالفلور بنسبة 6% لها أقل نسبة للنفاذية و أعلى نسبة في الامتصاص.

1.2.2.III. معامل الامتصاص (a):



الشكل (6.III): منحنى تغيرات معامل الامتصاص بدلالة الطول الموجي.

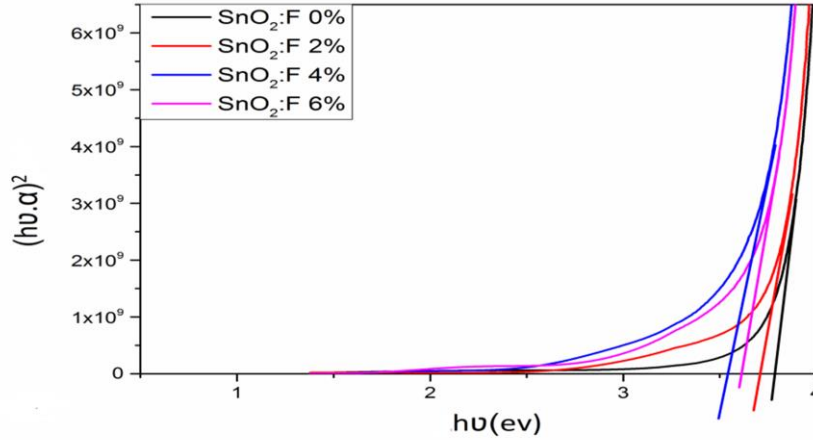
- في المجال [300-380 nm]: يكون معامل الامتصاص كبير بسبب ان طاقة الامواج الضوئية موافقة لطاقة الحزمة الممنوعة فيكون انتقال الالكترونات مباشرة من حزمة التكافؤ الى حزمة النقل و هذا ما جعل الامتصاص عالي، وبالتالي يكون معامل الامتصاص كبير. كما نلاحظ ان شريحة اكسيد القصدير المطعمة بالفور بنسبة 6% تأخذ اكبر قيمة لمعامل الامتصاص. كذلك نلاحظ ان شريحة اكسيد القصدير الغير مطعمة تأخذ اقل قيمة لمعامل الامتصاص.
- في المجال [380-750 nm]: معامل الامتصاص يمتلك قيم منخفضة، وهذا بسبب أن طاقة الأمواج الضوئية اقل من طاقة العصابة الممنوعة. كما نلاحظ أن شريحة أكسيد القصدير المطعمة بالفلور بنسبة 6% تأخذ أكبر قيمة لمعامل الامتصاص، وهذا بسبب وجود العيوب البلورية بالإضافة الى الوفرة الكبيرة للإلكترونات الحرة بها [7]. كذلك نلاحظ أن شريحة اكسيد القصدير المطعمة بالفلور بنسبة 2% تأخذ أقل قيمة لمعامل الامتصاص.

2.2.2.III. العصابة الممنوعة (E_g):

هي فاصل طاقي محصور بين عصابة التكافؤ و عصابة النقل حيث يتميز بمقدار طاقي محدد. حيث نلاحظ انخفاض في قيمة العصابة الممنوعة بزيادة تطعيم اكسيد القصدير بالفلور الى غاية التطعيم بنسبة 4% و هذا

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

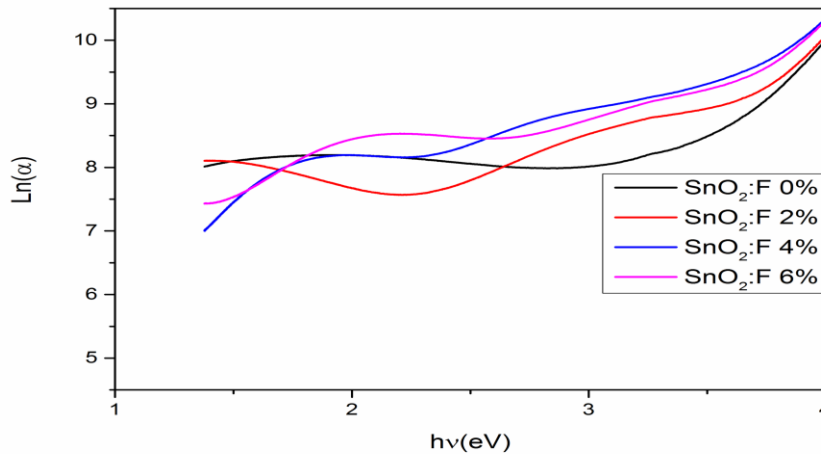
بسبب مفعول Roth [8]، أما بالنسبة لشريحة أكسيد القصدير المطعمة بالفلور بنسبة 6% فنلاحظ زيادة طفيفة في قيمة طاقة العصابة الممنوعة بسبب فعل Burstein-Moss [9].



الشكل (7.III): منحنى تغير $(hv.α)^2$ بدلالة طاقة الفوتونات hv .

3.2.2.III. طاقة ايرباخ:

ان تغير البنية لشرائح أكسيد القصدير بسبب التطعيم بنسب مختلفة يسبب اضطرابا في مستويات طاقته، فينتج عن ذلك تذبذب في قيمة عرض فجوة الطاقة (E_g)، حيث يمكن تفسير ووصف ذلك عن طريق طاقة ايرباخ التي يمكن استنتاجها من خلال حساب ميل مماس منحنيات الشكل (8.III):



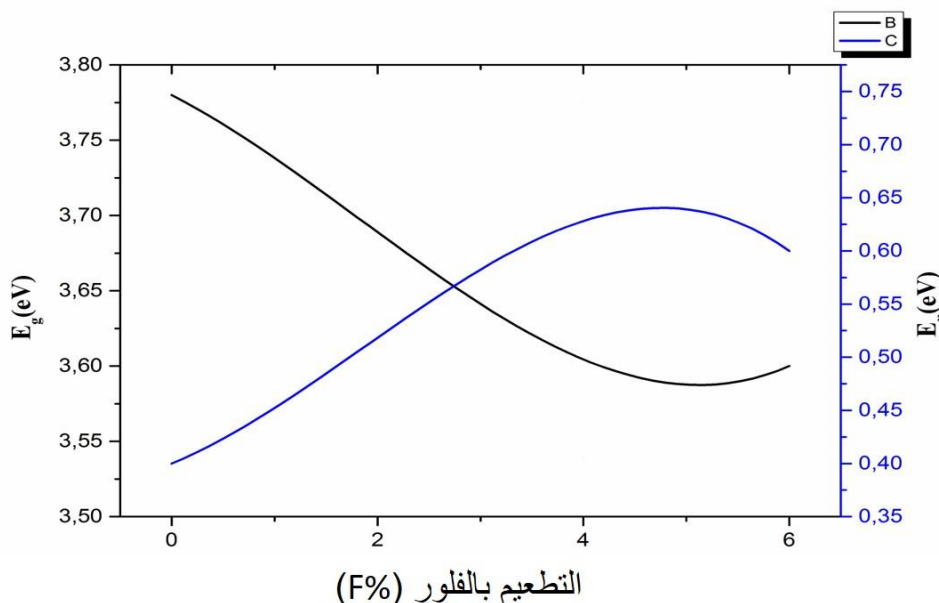
الشكل (8.III): يمثل منحنى تغيرات $ln(α)$ بدلالة طاقة الفوتونات hv .

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

الجدول (2.III): يوضح تغيرات قيم طاقة ايرباخ و طاقة العصابة الممنوعة بدلالة التطعيم.

التطعيم F at%	0	2	4	6
E_g	3.78	3.71	3.54	3.6
E_u	0.4	0.48	0.74	0.6

من خلال نتائج الجدول (2.III) نلاحظ أنه كلما زادت طاقة ايرباخ انخفضت قيمة طاقة العصابة الممنوعة، حيث يتبين ان التطعيم 4% لديه أعلى قيمة من طاقة ايرباخ و أقل قيمة من طاقة العصابة الممنوعة، مما يدل على أنه يحتوي كثافة معتبرة من العيوب البلورية، كذلك نلاحظ أن التطعيم 0% لديه أقل قيمة من طاقة ايرباخ و أعلى قيمة من طاقة العصابة الممنوعة.



الشكل (9.III): منحنى يوضح تغيرات طاقة ايرباخ و طاقة العصابة الممنوعة بدلالة التطعيم.

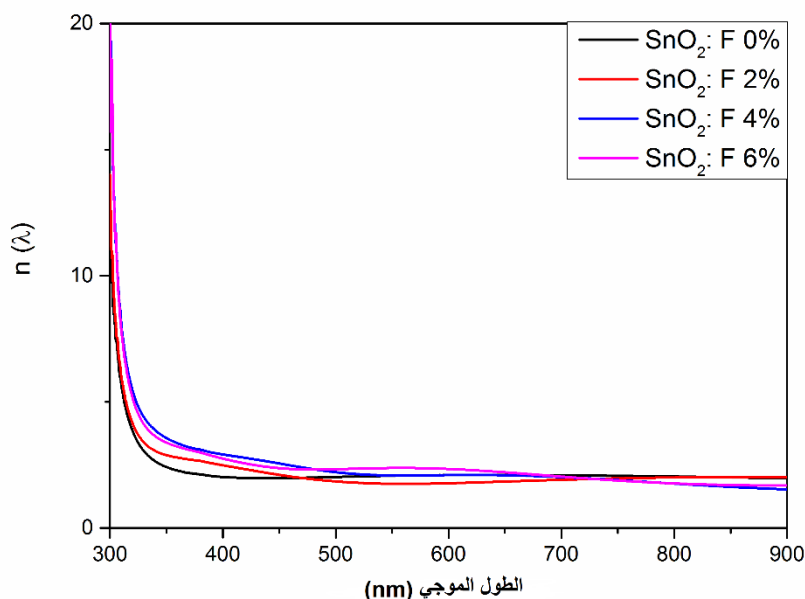
من خلال منحنيات الشكل (9.III) نلاحظ انخفاض قيمة الفاصل الطاقوي الممنوع يرافقه زيادة في قيمة طاقة ايرباخ و ذلك بزيادة التطعيم من 0% الى غاية التطعيم بنسبة 4% ثم نسجل زيادة طفيفة في قيمة الفاصل الطاقوي و انخفاض طفيف لطاقة ايرباخ و ذلك عند التطعيم بنسبة 6% و هذا بسبب العيوب البلورية الناتجة عن التطعيم.

4.2.2.III. قرينة الانكسار الضوئية:

من أهم الكميات الفيزيائية الضوئية في دراسة الأغشية الرقيقة هي قرينة الانكسار حيث تعبر هذه الكمية على سرعة الضوء في الفراغ على سرعته في المادة، وهي عبارة عن دالة في الطول الموجي حيث

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

توضح منحنيات الشكل (10.III) تغيرات قرينة انكسار شرائح أكسيد القصدير المطعم وغير المطعم بالفلور المحضر بالطريقة الرش الحراري للفوهة المتحركة.



الشكل (10.III): منحنيات قرينة الانكسار الضوئي لشرائح أكسيد القصدير.

• في المجال [300-380 nm]:

تكون قرينة الانكسار كبيرة في هذا المجال لأن الامتصاص يعمل على تباطؤ الضوء لذلك تأخذ قرينة الانكسار قيم كبيرة. كما نلاحظ أن شريحة أكسيد القصدير المطعمة بالفلور بنسبة 4% لها أكبر نسبة في قرينة الانكسار. كذلك نلاحظ أن شريحة أكسيد القصدير الغير مطعمة لها اقل نسبة في قرينة الانكسار.

• في المجال [380-750 nm]:

تملك قرينة الانكسار قيم منخفضة و هذا بسبب أن طاقة الأمواج الضوئية أقل من طاقة العصابة الممنوعة. كما نلاحظ أن شريحة أكسيد القصدير المطعمة بالفلور بنسبة 6% لها أعلى قيمة من قرينة الانكسار، بسبب وجود العيوب البلورية بالإضافة الى الزيادة في عدد الالكترونات الحرة. كذلك نلاحظ أن شريحة أكسيد القصدير المطعمة بالفلور بنسبة 2% لها اقل قيمة من قرينة الانكسار.

III.5.2.2. الخواص غير الخطية:

تعرف الظاهر غير الخطية لضوء بأنها استجابة المادة جراء تعرضها لشدات عالية لضوء مثل ضوء الليزر . وتظهر أهمية هذه الظاهر في توليد أمواج التيرهيرتز (THz) وتوليد تواترات جديدة، أو الحصول على طيف (supercontinuum) في الألياف البصرية [10]. و تخضع الظواهر غير الخطية للخواص التناظرية للبلور المكون للمادة و المخططات الطاقية. على سبيل المثال: المواد التي لها تناظر مركزي لا تملك استجابة غير خطية من الرتبة الثانية مثل (SnO₂) هذه المواد لديها فقط الاستجابة غير الخطية من الرتبة الثالثة التي تتضمن عدة عمليات، ومن بين العمليات غير الخطية من الدرجة الثالثة ظاهرة امتصاص فوتونين، سوف ندرس ظاهرة امتصاص فوتونين لأكسيد القصدير النقي و المطعم بالفلور و ذلك بالاعتماد على تقريب

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

Sheik-Bahae الذي يمكننا من قياس معامل الامتصاص غير الخطي β وقرينة الانكسار غير الخطية n_2 التي تربط بينهما علاقة كرامر-كورنيش.

من خلال تطبيق النظرية الكمية للحزم إستنتج *Sheik-Bahae* قرينة الانكسار غير الخطية n_2 بالعلاقة التالية:

$$n_2 = K \frac{\hbar C \sqrt{E_p}}{2n_0^2 E_g^4} G_2(\hbar\omega/E_g) \quad (1. III)$$

حيث:

$$E_p = 21 \text{ eV}$$

$$K = 3.1 \cdot 10^3 \text{ : ثابت لديه قيمة تجريبية}$$

$$E_g \text{ : طاقة العصابة الممنوعة}$$

n_0 : قرينة الانكسار الخطية (عند الطول الموجي 550 nm لأنها في قلب المجال المرئي)

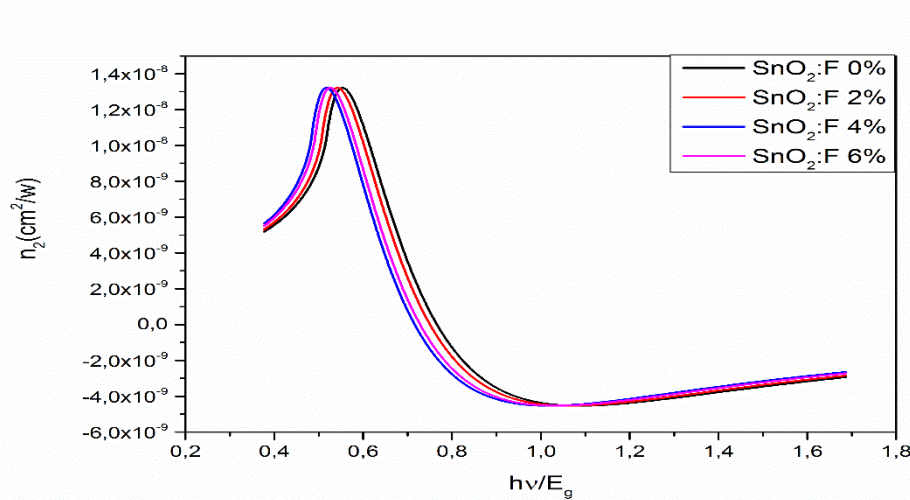
n_2 : قرينة الانكسار الغير خطية (عند الطول الموجي 550 nm) وحدة قياسها (cm^2/W)

G_2 : دالة عامة لكل أشباه الموصلات

$$G_2(x) = \frac{-2 + 6x - 3x^2 - x^3 - \frac{3}{4}x^4 - \frac{3}{4}x^5 + 2(1-2x)^{3/2}\theta(1-2x)}{64x^6} \quad (2. III)$$

$\theta(1-2x)$: هي دالة هيفيسايد.

مكنتنا دراسة قرينة الانكسار غير الخطية لأوكسيد القصدير المطعم بالفلور من رسم المنحنى التالي:



الشكل (11.III): قرينة الانكسار غير الخطية لأوكسيد القصدير.

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

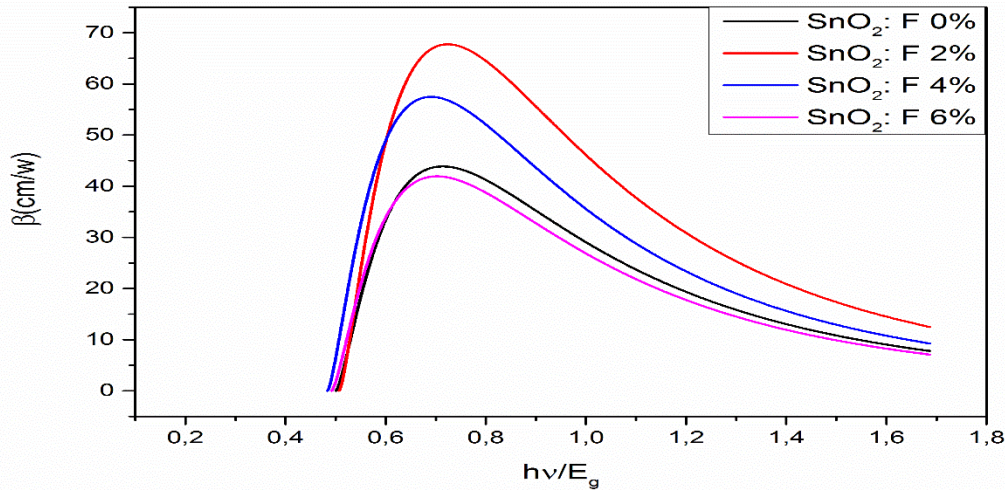
عندما تكون $x=0.4$ يلاحظ زيادة حادة في قرينة الانكسار غير الخطية حيث تبلغ القيمة $1.3 \cdot 10^{-8}$. بعد $x=0.57$ يلاحظ تناقص حاد في قيمة قرينة الانكسار غير الخطية حيث تبلغ $-4 \cdot 10^{-9}$. من $x=1$ إلى غاية $x=1.7$ نلاحظ زيادة طفيفة ولكن تبقى دائما قيم سالبة. عند المجال من $x=0.4$ إلى غاية $x=0.7$ تملك المادة مستويات طاقة بينية يمكن للإلكترون أن يتواجد فيها لحظيا و هذا ما يساهم في إرتفاع قيمة قرينة الانكسار غير الخطية.

بنفس التقريب وجد العالم Sheik-bahae الصيغة العامة لمعامل الامتصاص غير الخطي في حالة امتصاص فوتونين بالشكل التالي:

$$\beta = K \frac{\sqrt{E_p}}{n_0^2 E_g^3} F_2 (2\hbar\omega/E_g) \quad (3.III)$$

حيث F_2 : هي دالة عامة لجميع اشباه الموصلات.

مكنتنا هذه العبارة لمعامل الامتصاص غير الخطي لأكسيد القصدير المطعم بالفلور من رسم المنحنى التالي:



الشكل (12.III): يمثل معامل الامتصاص غير الخطي لأكسيد القصدير.

عندما يكون $x=0.5$ نلاحظ زيادة حادة لمعامل الامتصاص غير الخطي، حيث نلاحظ ان تغير قيم قرينة الانكسار بسبب التطعيم يؤدي الى تغير معامل الامتصاص غير الخطي وذلك وفق علاقة عكسية بينهما الموضحة بالعلاقة (3.III)، حيث نلاحظ أن شريحة أكسيد القصدير المطعمة بالفلور بنسبة 2% لها أكبر قيمة لمعامل الامتصاص غير الخطي و هذا بسبب أن لها أقل قيمة لقرينة الانكسار، و نلاحظ كذلك أن شريحة أكسيد القصدير المطعمة بالفلور بنسبة 6% لها أقل قيمة لمعامل الامتصاص غير الخطي و هذا بسبب أن لها أكبر قيمة لقرينة الانكسار، اما من $x=1$ إلى غاية $x=1.7$ نلاحظ تناقص كبير لقيمة معامل الامتصاص غير الخطي و هذا بسبب أن طاقة فوتونات الحزمة الضوئية تساوي أو تفوق طاقة الحزمة الممنوعة وبالتالي يكون الانتقال خطي للإلكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة النقل لأكسيد القصدير المطعم بالفلور (FTO).

الفصل الثالث : تحضير الطبقات الرقيقة وتحديد خصائصها

الخلاصة:

في هذا الفصل تم التطرق إلى أهم الوسائل والشروط التجريبية المتبعة لتحضير شرائح أكسيد القصدير غير المطعمة و المطعمة بالفلور بنسب مختلفة بإتباع تقنية الرش بالإنحلال الحراري بالفوهة المتحركة. حيث تم تحديد خصائص الطبقات الرقيقة البنيوية و الضوئية الخطية و غير الخطية لشرائح أكسيد القصدير، حيث تم إبراز كل من قرينة الإنكسار غير الخطية ومعامل الإمتصاص غير الخطي في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي لأكسيد القصدير (SnO_2) غير المطعم و المطعم بالفلور (F) بنسب مختلفة.

قائمة المراجع:

- [1] M. Lakhdar Ayachi, M. Difallah, and B. Benhaoua, "Nonlinear optical properties of cobalt doped SnO₂ thin films," *Optik (Stuttg)*, vol. 272, pp. 1–13, 2023, doi: 10.1016/j.ijleo.2022.170296.
- [2] S. KUMAR SINGH, molar concentration, Saylor. org, (2008)7.
- [3] A . BOUUALOUANE , " Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW ", Mémoire de magister, université des science et de la technologie d'Oran (2003).
- [4] L. CHANG HUNG, C. WEI CHE, Q. XIAODING, growth and characterization of pure and doped SnO₂ films for H₂ gas detection, *procedia Engineering*, N°. 36, (2012) 477.
- [5] A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Mémoire de Magister, UNIVERSITE D'ELOUED , (2013).
- [6] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jalaci, Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by Spray Ultrasonic, *Superlattices Microstruct.* 70 (2014) 61–69.
- [7] Anusha et al., "Laser stimulated second and third harmonic optical effects in F: SnO₂ nanostructures grown via chemical synthetic route," *Opt. Laser Technol.*, vol. 119, no. May, p. 105636, 2019, doi: 10.1016/j.optlastec.2019.105636.
- [8] 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.
- [9] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.
- [10] R. W. Boyd, "Nonlinear Optics of E psilo n-Near-Zero M aterials New Nonlinear Optical Material for Quantum Photonics," 2017.

خلاصة عامة

الخلاصة العامة:

قسمت مراحل هذه الدراسة عبر ثلاثة فصول، الأول و الثاني هما فصلان نظريان أما الثالث فهو فصل تجريبي، حيث تناول الفصل الأول بحثاً حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) وهي عبارة عن أشباه نواقل تملك فجوة طاقة كبيرة نوعاً ما (تفوق قيمتها 3eV ولا تتجاوز قيمته 5eV)، حيث تمتلك ناقلية كهربائية جيدة بالإضافة إلى شفافية ضوئية مرتفعة في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي، حيث يحدد نوع شبه الناقل (n,p) من خلال ذرات تطعيم (TCOs)، وبعدها خصصت الدراسة لأحد أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة وهو أكسيد القصدير (SnO_2) وهو شبه ناقل من النوع n، ثم تم التطرق إلى عنصر الفلور (F) المستخدم كشوائب أثناء عملية التطعيم لأكسيد القصدير.

تناول الفصل الثاني آليات وصف الشرائح الرقيقة المحضرة من أجل تحديد خصائصها البنيوية، الكهربائية و الضوئية.

من خلال مجريات الفصل التجريبي للدراسة فقد تم بواسطة تقنية الرش بالإنحلال الحراري للفوهة المتحركة ترسيب أكسيد القصدير على ركيزة زجاجية ساخنة (عند الدرجة 480°C) لمدة 4 دقائق، حيث تم تحضير شريحة أكسيد القصدير (SnO_2) غير مطعمة ثم تم تحضير ثلاثة شرائح مطعمة بالفلور بنسب مختلفة (2%، 4%، 6%). تم بواسطة جهاز إنعراج الأشعة السينية دراسة خواص شرائح أكسيد القصدير البنيوية، فأعطت أطياف إنعراج (XRD) معلومات حول البنية البلورية لشرائح أكسيد القصدير، حيث وجد بأن لها بنية رباعية الزوايا من نوع روتيل والتي تنتمي للزمرة الفراغية $P4_2/mnm$ ، كما وجد أن الإتجاه المفضل لنمو جميع شرائح أكسيد القصدير النقية و المطعمة هو المستوي (110) حيث سجل أعلى قيمة له عند شريحة أكسيد القصدير المطعمة بالفلور بنسبة 6%، و من جهة أخرى وجد بأن جميع شرائح أكسيد القصدير غير المطعمة و المطعمة (FTO) بأنها متعددة البلورات و هذا بسبب ظهور قمم لمستويات أخرى وهي (101)، (200)، (211) و (301). حيث وجد أنه كلما زاد تطعيم (SnO_2) بالفلور تزداد كل من الإلتواءات والشد ماعدا التطعيم 2%. بإستعمال المطيافية UV-Vis تم دراسة الخواص الضوئية الخطية، حيث وجد أن لها نفاذية ضوئية عالية تتراوح من (70% إلى 87%) في المجال المرئي، كذلك نجد أن معامل الامتصاص يمتلك قيم منخفضة، وهذا بسبب أن طاقة الأمواج الضوئية أقل من طاقة العصابة الممنوعة لـ (SnO_2). وجد كذلك أنه بزيادة نسبة التطعيم نسجل إنخفاض للعصابة الممنوعة إلى غاية النسبة 4% وهذا بسبب مفعول Roth، ثم نسجل زيادة طفيفة لقيمة العصابة الممنوعة عند النسبة 6% وهذا بسبب مفعول Burstein- Moss، وهذا نتيجة للعيوب البلورية الناتجة عن التطعيم. حيث لوحظ أنه كلما إنخفضت طاقة العصابة الممنوعة تزداد طاقة إيرباخ، حيث يتبين أن التطعيم 4% له أعلى قيمة لطاقة إيرباخ مما يدل على أنه يحتوي كثافة معتبرة من العيوب البلورية. وجد كذلك أنه في المجال المرئي تمتلك قرينة الإنكسار قيم منخفضة بسبب أن طاقة الأمواج الضوئية أقل من طاقة العصابة الممنوعة، حيث يتبين أن التطعيم 6% له أعلى قيمة من قرينة الإنكسار نتيجة لوجود عدد كبير من الإلكترونات الحرة.

من خلال تطبيق النموذج التقريبي لـ Sheik-Bahae تم الحصول على قيم قرينة الإنكسار غير الخطية في المجال المرئي. لوحظ أن لكل الشرائح قيم متقاربة. أما معامل الامتصاص غير الخطي لوحظ أن للعينات قيم متباينة وذلك وفقاً للاختلاف في معامل الانكسار الخطي و طاقة العصابة الممنوعة.

خلاصة عامة

من خلال ما سبق نستخلص بأنه لا يمكن تفضيل نسبة تطعيم على غيرها لأن كل نسبة تؤدي إلى تحسين خاصية على حساب الخواص الأخرى. لا يمكن أن نتوقع دائما أنه كلما زاد تركيز التطعيم تتغير الخواص في نفس الإتجاه فبعض الخواص ينقلب إتجاه تغيرها عند نسب معينة للتطعيم، حيث إرتكز هذا العمل على تأثير تغير نسب تطعيم (SnO_2) بالفلور بنسب مختلفة (6%, 4%, 2%, 0%) على كل من الخصائص البنيوية و الخصائص الضوئية الخطية و غير الخطية لشرائح أكسيد القصدير، حيث تجدر الإشارة على أنه يوجد عوامل أخرى عديدة تستطيع أن تغير من خصائص شرائح (TCO) كالتغيير في زمن الترسيب، التغيير في درجة حرارة الترسيب أو تغيير عنصر التطعيم، كما تجدر الإشارة أيضا الى أن دراسة الضوء غير الخطي في الأكاسيد الناقلة الشفافة لا يزال حديث النشأة، يمكن أن يكون مشروع بحثي جديد.

ملخص:

تم استخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري للفوهة المتحركة لترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) النقية و المطعمة بالفلور بنسب مختلفة (2%, 4%, 6%) على ركائز زجاجية مسخنة حتى الدرجة 480°C . حيث أن الهدف من هذه الدراسة هو معرفة تأثير نسبة التطعيم على كل من الخصائص البنيوية و الخصائص الضوئية الخطية و غير الخطية لـ (SnO_2)، حيث أظهرت أطياف انعراج الأشعة السينية (XRD) بأن للشرائح المرسبة بنية رباعية الزوايا من نوع روتيل مع نمو تفضيلي وفق الاتجاه (110)، أما الخصائص الضوئية فحددت بمطيافية (UV-Vis) في المجال المرئي للطيف الكهرومغناطيسي حيث تتراوح شفافية العينات من (70% إلى 87%)، أما فجوة الطاقة للشرائح تتراوح من (3.54eV إلى 3.78eV)، أما معامل الامتصاص و معامل الانكسار فيمتلكان قيم منخفضة. تمتلك العينات استجابة غير خطية عالية من الدرجة الثالثة، و أعطت نتائج تطبيق تقريب *Sheik-Bahae* قيم قرينة الانكسار غير الخطية في حدود $1,3 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{W}$ كذلك معامل الامتصاص غير الخطي يتراوح بين 40-70 cm/W في المجال المرئي للطيف الكهرومغناطيسي.

الكلمات المفتاحية: الرش بالانحلال الحراري، أكسيد القصدير (SnO_2)، الشرائح الرقيقة، الفلور، قرينة الانكسار غير الخطية، معامل الامتصاص غير الخطي، XRD، UV-Vis.

Abstract:

Thermometric decomposition technique was utilized to deposit thin slices of tin oxide (SnO_2) pure and doped with varying proportions (2%, 4%, 6%) on heated glass substrates up to 480°C . The objective of this study was to examine the impact of the deposition rate on the structural, linear, and non-linear optical properties of SnO_2 . X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that the deposited slides exhibited a quadrangular crystal structure similar to Rotel, with preferential growth along the (110) direction. In terms of optical characteristics, spectroscopy (UV-Vis) was employed to analyze the samples within the visible range of the electromagnetic spectrum. The transparency of the samples ranged from 70% to 87%, while the energy band gap of the slides varied from 3.54 eV to 3.78 eV. The absorption and refraction coefficients were found to be low. Additionally, the samples exhibited a high third-order nonlinear response. The Sheik-Bahae approximation method yielded nonlinear refraction values in the range of $1.3 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{W}$, and the nonlinear absorption coefficient ranged from 40 to 70 cm/W within the visible range of the electromagnetic spectrum.

Keywords: Pyrolysis spraying, Tin oxide (SnO_2), Thin Films, Fluorine, Nonlinear refraction, Nonlinear absorption coefficient, X-Ray Diffraction, UV-Visible.