

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:



جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء



مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

## ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة

من إعداد: نجاح مصباحي

الموضوع

الدراسة البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير  
(SnO<sub>2</sub>) المطعم بالألمنيوم (Al) بطريقة الرش الحراري

نوقشت يوم: 2019/06/22

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا  
مناقشا  
مؤطرا

أستاذ مساعد أ  
أستاذ محاضر ب  
أستاذ محاضر ب

باقي محمد  
مختاري ماجدة  
بن حوة عثمان

الموسم الجامعي 2019/2018

أنجز هذا العمل في مخبر تنمية و تكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS)

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:



جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء



مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

## ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة

من إعداد: نجاح مصباحي

### الموضوع

الدراسة البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير  
(SnO<sub>2</sub>) المطعم بالألمنيوم (Al) بطريقة الرش الحراري

نوقشت يوم: 2019/06/22

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا  
مناقشا  
مؤطرا

أستاذ مساعد أ  
أستاذ محاضر ب  
أستاذ محاضر ب

باقي محمد  
مختاري ماجدة  
بن حوة عثمان

الموسم الجامعي 2018/2019

أنجز هذا العمل في مخبر تنمية و تكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS)

## الإهداء

إلى روح أمي الزكية الطاهرة رحمة الله و أسكنها فسيح جنانه

إلى سني أبي الغالي أطال الله في عمره إلى إخوتي

إلى كل أقاربي إلى كل رفقاء الدراسة.

نجاح

## شكر و عرفان

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لو لا أن هدانا الله، بداية الحمد و الشكر لله سبحانه و تعالى على توفيقى لإتمام هذا العمل.

كما أتقدم ببالح الشكر و التقدير لأستاذ "بن حوه عثمان" على ما قدمه لى من جهد و نصح و إرشاد طيلة فترة إعداد هذا المذكرة، كما أتقدم بأرقى عبارات الشكر و العرفان لأساتذة "بن حوه بوبكر" و "ريحية غانبي" و "بكار الضاوية" و كل المسؤولين على مخبر "VTRS" و مخبر الكيمياء على ما قدموه لى من مساعدة و دعم كما أشكر أعضاء اللجنة المناقشة كل من الأستاذ المحترم "باقي محمد" رئيسا و الأساتذة المحترمة "مختاري ماجدة" على قبولهم مناقشة و تقييم عملي هذا.

و هي نهاية هذا العمل لا يسعني إلا أن أشكر كل أساتذة المشوار الدراسي.

نجاح مصباحي

فهرس المحتويات

VI.....	قائمة الأشكال
VIII.....	قائمة الجداول
IX.....	قائمة الرموز
2.....	المقدمة العامة
4.....	مراجع المقدمة العامة
<b>الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة</b>	
6.....	1-I نبذة تاريخية
6.....	2-I تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة
7.....	3-I أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).
7.....	4-I خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
7.....	1-4-I الخصائص الكهربائية
8.....	1-1-4-I عرض الفاصل الطاقى
8.....	2-1-4-I الناقلية الكهربائية
9.....	3-1-4-I المقاومة السطحية
9.....	4-1-4-I الحركية الكهربائية
10.....	2-4-I الخصائص الضوئية
10.....	1-2-4-I معامل النفاذية (T).
11.....	2-2-4-I معامل الانعكاس (R).
11.....	3-2-4-I الامتصاصية (A)
11.....	4-2-4-I معامل الامتصاصية ( $\alpha$ ).
13.....	5-I معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).
14.....	6-I الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية و المطعمة
14.....	1-6-I الحالة الذاتية
15.....	2-6-I الحالة المطعمة
15.....	1-2-6-I التطعيم من نوع n
15.....	2-2-6-I التطعيم من نوع P
17.....	7-I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة
18.....	8-I أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )

18.....	1-8-I البنية البلورية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )
19.....	2-8-I الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )
19.....	1-2-8-I الفاصل الطاقى لأكسيد القصدير
20.....	3-8-I الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )
20.....	4-8-I تطبيقات أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )
21.....	9-I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للألمنيوم (Al)
22.....	10-I الخلاصة
23.....	مراجع الفصل الأول
<b>الفصل الثاني: طرق الترسيب و المعاينة</b>	
27.....	1-II الطبقات الرقيقة و طرق الترسيب
27.....	1-1-II مفهوم الطبقات الرقيقة
27.....	2-1-II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة
28.....	3-1-II آلية نمو الطبقات الرقيقة
28.....	4-1-II مراحل نمو الطبقات الرقيقة
29.....	5-1-II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة
30.....	1-5-1-II الطرق الفيزيائية
32.....	2-5-1-II الطرق الكيميائية
34.....	2-II معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة
35.....	3-II طرق تحليل الطبقات الرقيقة
35.....	1-3-II الخصائص البنيوية
35.....	1-1-3-II انعراج الأشعة السينية (DRX)
35.....	2-1-3-II مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية
36.....	3-1-3-II قانون براغ
36.....	4-1-3-II المعلومات البلورية
37.....	2-3-II الخصائص الضوئية
37.....	1-2-3-II مطيافية فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS)
39.....	2-2-3-II مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)
41.....	3-3-II الخصائص الكهربائية
41.....	1-3-3-II تقنية المسابر الأربعة
42.....	2-3-3-II فعل هول

43	..... 4-II الخلاصة
44	..... مراجع الفصل الثاني
	<b>الفصل الثالث التركيب التجريبي و تحديد خصائص الشرائح المحضرة</b>
47	..... 1-III تحضير الأغشية الرقيقة
47	..... 1-1-III تحضير الركائز الزجاجية
48	..... 2-1-III تحضير محلول للعينات النقية
48	..... 3-1-III تحضير محلول للعينات المطعمة
49	..... 4-1-III التركيب التجريبي للرش الحراري (Spray Pyrolysis)
50	..... 2-III معاينة الأغشية الرقيقة
50	..... 1-2-III الخصائص البنيوية
51	..... 1-1-2-III البعد $d_{hkl}$ بين المستويات
51	..... 2-1-2-III تحديد ثوابت الشبكة
52	..... 3-1-2-III حجم الخلية الأساسية
52	..... 4-1-2-III القد الحبيبي
54	..... 2-2-III الخصائص الضوئية
55	..... 1-2-2-III تحديد السمك
56	..... 2-2-2-III الفاصل الطاقوي
57	..... 3-2-III الخصائص الكهربائية
57	..... 1-3-2-III المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ )
57	..... 2-3-2-III الناقلية الكهربائية ( $\sigma$ )
58	..... 4-III الخلاصة
59	..... مراجع الفصل الثالث
60	..... الخاتمة العامة

## قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	ترتيب الشكل
<b>الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة</b>		
6	مخطط توضيحي لحزم الطاقة عند $0\text{ K}$ لكل من ناقل، شبه ناقل و عازل.	(1-I)
10	المستويات الطاقوية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).	(2-I)
10	تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكل من $\lambda_p$ و $\lambda_{gap}$ .	(3-I)
11	طيف النفاذية و الانعكاسية و الامتصاصية بدلالة طول الموجي لأكسيد ناقل شفاف.	(4-I)
15	مخطط يوضح موقع مستوي فيرمي لأكسيد ناقل شفاف ذاتي.	(5-I)
16	مخطط يوضح مستوي فيرمي لأكسيد ناقل شفاف مطعم من نوع $n$ و $p$ .	(6-I)
17	تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و الحالة المطعمة (b).	(7-I)
17	تطبيقات (TCO).	(8-I)
19	الخلية الأساسية لأكسيد القصدير.	(9-I)
19	الفاصل الطاقوي لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ).	(10-I)
20	رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة و غير المباشرة في أشباه النواقل.	(11-I)
21	الهيكل الأساسي لخلية شمسية.	(12-I)
21	رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثنائي أكسيد الكربون يعتمد على الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير.	(13-I)
<b>الفصل الثاني: طرق الترسيب و المعاينة</b>		
28	رسم تخطيطي لمرحلة التنوي لتشكيل شريحة رقيقة.	(1-II)
28	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام بين النوى.	(2-II)
29	رسم تخطيطي لنمو الطبقة الرقيقة.	(3-II)
29	رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو لطبقة رقيقة.	(4-II)
30	مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.	(5-II)
31	رسم توضيحي لطريقة التبخر في الفراغ.	(6-II)
31	رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي.	(7-II)
32	رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر.	(8-II)
32	رسم توضيحي لتقنية الترسيب بالبخار الكيميائي.	(9-II)
33	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري.	(10-II)
34	حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة.	(11-II)

35	سلم الأطوال الموجية.	(12-II)
36	رسم توضيحي لقانون براغ يوضح المسافة بين المستويين.	(13-II)
37	مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية.	(14-II)
38	رسم تخطيطي لمطياف UV-VIS.	(15-II)
39	منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(\alpha v)$ .	(16-II)
40	امتصاص الأشعة تحت الحمراء.	(17-II)
41	رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء.	(18-II)
41	رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة.	(19-II)
42	رسم توضيحي فعل هول.	(20-II)
<b>الفصل الثالث: التركيب التجريبي و تحديد خصائص الشرائح المحضرة</b>		
47	الركائز الزجاجية المستخدمة في العمل التجريبي.	(1-III)
48	مادة كلوريد القصدير $(SnCl_2:2H_2O)$ .	(2-III)
48	مادة كلوريد الألمنيوم $(AlCl_3:H_2O)$ .	(3-III)
49	التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الانحلال الحراري	(4-III)
50	أطياف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير $(SnO_2:Al)$ .	(5-III)
51	البعد $d_{hkl}$ بين المستويات بدلالة $2\theta$ .	(6-III)
51	قيم ثوابت الشبكة $a$ و $c$ بدلالة نسب التطعيم.	(7-III)
53	تغيرات القد الحبيبي بدلالة نسب التطعيم لبعض الاتجاهات البلورية للأغشية $(SnO_2:Al)$ .	(8-III)
53	تغيرات القيم المتوسطة للقد الحبيبي $(D_{moy})$ بدلالة نسب التطعيم.	(9-III)
55	طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير $(SnO_2:Al)$ .	(10-III)
55	تغيرات سمك الطبقة الرقيقة بدلالة نسب التطعيم.	(11-III)
56	رسم تخطيطي يوضح قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد القصدير $(SnO_2:Al)$ .	(12-III)
58	تغيرات قيم كل من الناقلية $(\sigma)$ و المقاومة السطحية $(R_{sh})$ بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد القصدير $(SnO_2:Al)$ .	(13-III)

## قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	ترتيب الجدول
	<b>الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة</b>	
7	خصائص (TCO).	(1-I)
8	عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).	(2-I)
13	معاملات الجودة لمختلف أكاسيد الناقلة الشفافة.	(3-I)
16	تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة.	(4-I)
18	الخصائص الأساسية لأكسيد القصدير.	(5-I)
22	الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للألمنيوم (Al).	(6-I)
	<b>الفصل الثاني: طرق الترسيب و المعاينة</b>	
35	مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.	(1-II)
	<b>الفصل الثالث: التركيب التجريبي و تحديد خصائص الشرائح المحضرة</b>	
49	يوضح كميات المحاليل المستعملة لتكوين الأغشية.	(1-III)
52	ثوابت الشبكة و الارتياب النسبي لطبقات من (SnO <sub>2</sub> :Al).	(2-III)
54	أهم نتائج انعراج الأشعة السينية.	(3-III)
55	قيم السمك.	(4-III)
56	قيم الفاصل الطاقوي.	(5-III)
57	نتائج قياسات المقاومة السطحية لـ SnO <sub>2</sub> النقي و المطعم بـ Al.	(6-III)

قائمة الرموز

■ الحروف اللاتينية

E <sub>g</sub>	الفاصل الطاقي [eV].
e	الشحنة العنصرية للإلكترون [C].
n <sub>v</sub>	كثافة حاملات الشحنة [cm <sup>-3</sup> ].
R <sub>sh</sub>	المقاومة السطحية [Ω].
V	فرق الجهد [V].
I	شدة التيار [A].
n <sub>c</sub>	التركيز الحرج [cm <sup>-3</sup> ].
a <sub>0</sub> <sup>*</sup>	نصف قطر بور الفعال للمادة [nm].
l	متوسط المسار الحر [m].
m <sup>*</sup>	الكتلة الفعالة لحوامل الشحنة [Kg].
V <sub>f</sub>	سرعة الإلكترون الحر [m/s].
T	النفاذية [%].
R	الانعكاسية [%].
A	الامتصاصية [%].
D	سمك الطبقة الرقيقة [nm].
K	معامل الإخماد.
h	ثابت بلانك [J.s].
n <sub>e</sub>	كثافة الإلكترونات الحرة [cm <sup>-3</sup> ].
C	سرعة الضوء [m/s].
n	قرينة الانكسار.
E <sub>f</sub>	طاقة مستوي فيرمي [eV].
E <sub>g</sub> <sup>0</sup>	يمثل الفاصل الطاقي الأساسي للمادة [eV].
ΔE <sub>g</sub>	مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي [eV].
$\vec{k}$	شعاع الموجة.
d <sub>hkl</sub>	المسافة الفاصلة بين مستويات الشبكة البلورية [nm].
D	القذ الحبيبي [nm].
K	ثابت قوة الربط.
B	الحقل المغناطيسي [T].
$\vec{F}$	قوة لورنتز [N].
V <sub>H</sub>	جهد هول [V].

■ الحروف اليونانية

σ	الناقلية الكهربائية [Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ].
μ	حركية الشحنات [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ].

## قائمة الرموز

المقاومية [ $\Omega \text{ cm}$ ].	$\rho$
زمن الاسترخاء بين تصادمين [s].	T
الطول الموجي [nm].	$\lambda$
شدة الضوء الوارد.	$\phi_0$
شدة الضوء النافذ.	$\phi_T$
شدة الضوء الذي المنعكس.	$\phi_R$
شدة الضوء الممتص.	$\phi_A$
معامل امتصاص.	A
تردد الموجات الضوئية [ $s^{-1}$ ].	N
الطول الموجي لفاصل الطاقى [nm].	$\lambda_{\text{gap}}$
الطول الموجي للبلازما [nm].	$\lambda_p$
سماحية الوسط.	$\epsilon_1$
سماحية الفراغ.	$\epsilon_0$
السماحية عند الترددات المرتفعة.	$\epsilon_{\infty}$
معامل الجودة [ $\Omega^{-1}$ ].	$\phi_{TC}$
زاوية انعراج الأشعة السينية.	$\theta$
قيمة منتصف عرض أعلى قيمة.	B
معامل الامتصاص [ $\text{cm}^{-1}$ ].	$\alpha$

### ■ المؤشرات

السطحية.	Sh
الخرج.	C
الحررة.	F
فاصل ضوئي.	Gap
بلازما.	P
فجوة.	P
إلكترونات.	N
قرائن ميلر.	hkl
أورباخ.	U

### ■ الاختصارات

عصابة النقل.	BC
عصابة التكافؤ.	BV
الأكسيد الناقلة الشفافة.	TCO
الخلايا الشمسية الضوئية.	PV
الترسيب الفيزيائي بالأبخرة.	PVD

الترسيب البخار الكيميائي.	CVD
الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما.	PACVD
الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض.	LPCVD
الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي.	UHV-CVD
الرش الحراري.	SP
انعراج الأشعة السينية.	DRX
الأشعة فوق البنفسجية-المرئية.	UV-VIS
الأشعة تحت الحمراء.	IR

# المقدمة العامة

تلعب تكنولوجيا أشبه النواقل دوراً بالغ الأهمية في حياتنا اليومية ويرجع ذلك إلى خواصها المميزة التي جعلتها واحدة من أهم المواد، و من أهم أشباه النواقل نذكر على وجه الخصوص الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تعد من المواد الأساسية. حيث جذبت هذه الأخيرة العديد من الباحثين نظراً لما تتمتع بها من خصائص شفافية عالية في المجال المرئي و ناقليتها الجيدة جعلتها تدخل في شتى الميادين و من أبرز تطبيقاتها: الصناعات الإلكترونية و الخلايا الشمسية<sup>[1]</sup>. نظراً للأهمية البالغة لهذه الأكاسيد فقد تزايد النشاط العلمي في هذا المجال. يعد أكسيد القصدير من الأكاسيد الناقلة الشفافة التي لقيت اهتماماً لدى الكثير من الباحثين و خاصة في السنوات الأخيرة، و قد تم تسجيل براءة اختراع لاكتشافه و كان ذلك في سنة 1932، أما في سنة 1951 قام الباحث "J. M. Mochel" بتحضير طبقة رقيقة من أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير بتقنية الرش، و في السنوات الأخيرة تركزت الأبحاث العلمية حول دراسة و تحضير الطبقات الرقيقة من الأكاسيد الناقلة الشفافة الثنائية و الثلاثية منها: أكسيد قصدير الزنك (Zn-Sn-O)<sup>[2]</sup>.

تعد دراسة المواد المركبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي. و يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة ولا تزال هناك العديد من التحسينات التي تعاصرها الأكاسيد الناقلة الشفافة كأغشية رقيقة يوماً بعد يوم<sup>[4,3]</sup>.

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كشوائب تساهم بشكل كبير و مهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة و إحداث تغييرات في البنية البلورية و أخرى على مستوى الناقلية الكهربائية، حيث قامت مجموعة من الدراسات على تطعيم  $SnO_2$  كونه من المواد المتاحة و سهلة الترسيب و ذلك بعدة مواد من بينها<sup>[5]</sup>:

- النحاس Cu.
- المغنزيوم Mn.
- السيزيوم Cs.
- الفلور F.
- الحديد Fe.

كما أن التوسعات الكبيرة في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كالتبقات الرقيقة بالإضافة إلى اختلاف أنواع المواد و مواصفاتها أوجدت الحاجة الماسة إلى ظهور تقنيات تحضير تلائم خصائص تلك الطبقات و مجالات تطبيقاتها، لذا شهدت تقنيات الترسيب تطوراً كبيراً و من بينها تقنية الرش الكيميائي الحراري التي يتم عرضها في هذا العمل كتكملة للأبحاث السابقة و هذا من أجل تحضير طبقات رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالألمنيوم بتراكيز مختلفة (0، 0.2، 0.3، 0.4، 0.5 و 0.8) % و ذلك من أجل معرفة التأثير الذي يحدثه الألمنيوم على الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية. لتحقيق هذه الدراسة سيعرض هذا العمل في ثلاث فصول كالآتي:

### الفصل الأول:

تناول دراسة نظرية لأهم المعلومات و المفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة و أبرز ما تتميز به، يلي ذلك تسليط الضوء على أكسيد القصدير ( $SnO_2$ ) و خواصها المتعددة منها الفيزيائية، الضوئية و الكهربائية، ثم إلقاء نظرة على الألمنيوم (Al) و ما يعرف عنه من ميزات و خواص.

**الفصل الثاني:**

أهتم بدراسة تعريفية لمفهوم الطبقات الرقيقة و مبدأ ترسيبها و آلية تشكلها و التعرف على أبرز طرق تحضيرها، كما عمد إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول طرق المعاينة كالأشعة السينية و فوق البنفسجية- المرئية (UV-VIS) و الأشعة تحت الحمراء و المسابر الأربعة و كذلك فعل هول.

**الفصل الثالث:**

يأتي ليكون بمثابة محصلة للعمل التجريبي و أهم ما تم إنجازه فهو يضم النتائج و المناقشة القائمة حولها و بالتالي التحصل على مجموعة من الاستنتاجات المهمة حول تطعيم الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) بالألمنيوم (Al).

## مراجع المقدمة العامة

- [1] م. بن خالدي، دراسة بعض الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندية و التكنولوجيا، الحجم 30، العدد 6، (2012).
- [2] T. Erslev, Q. Chiang, H. David, F. Wager and J. Cohen, Electronic properties of amorphous zinc tin oxide films by junction capacitance methods, Journal of Non Crystalline Solids, Vol. 354, N° 19-25, p. 2801 (2008).
- [3] O. S. Heavens, "The Film physics", Methuen Young Co. Ltd (1970).
- [4] R. Ueda and J. B. Millin, "Crystal Growth and Characterization", Mc GrawHill (1975).
- [5] A. Mansoor, H. Tajammul, SH. Abu Bakar, M. Jan, R. Naeem, "Effect of doping on the Structural and Optical Properties of SnO<sub>2</sub>Thin Films fabricated by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition", Univ Islamabad, Pakistan (2013).

# الفصل الأول

الأكاسيد الناقلة الشفافة

إن تنوع خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة و تعددها جعلت منها مواد مثيرة للاهتمام و أساس البحث و التطبيقات التكنولوجية على حد سواء، فقد سرعت عدة مجالات البحث بخواصها البنيوية و الضوئية و كذلك الكهربائية.

و على هذا الأساس نتناول في هذا الفصل مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة و سنخصص بالذكر احد أنواعها و هو أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) الذي سيكون محل دراستنا في الفصول القادمة.

## I-1 نبذة تاريخية

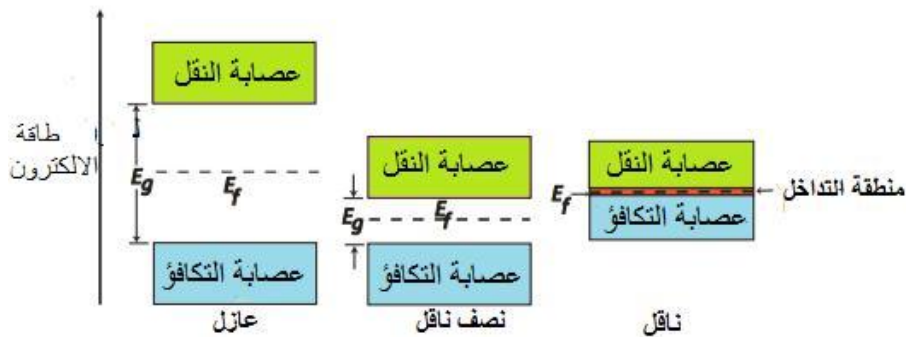
أول ظهور للأكاسيد الناقلة الشفافة كان في بداية القرن العشرين من طرف العالم "Badeker" سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم  $\text{CdO}^{[1]}$ ، و امتازت بكونها موصلة و شفافة و توالت بعد هذه الملاحظة عدة بحوث و اكتشافات في هذه المواد مع مرور الزمن نذكر منها:

- سنة 1954 أول استعمال للأكاسيد الناقلة الشفافة و ذلك بعد اكتشاف أكسيد الأندريوم المطعم بالقصدير ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) من طرف العالم "G. Rupprecht".
- سنة 1960 ظهرت المركبات الثنائية مثل ( $\text{SnO}_2, \text{ZnO}$ ) و اكتشفت بأنها أكاسيد ناقلة شفافة جيدة.
- و بعد سنة 1980 ظهرت المركبات الثلاثية مثل ( $\text{Cd}_2\text{SnO}_4, \text{CdIn}_2\text{O}_4$ ).

و منذ عام 1995 حضرت الأكاسيد الناقلة الشفافة باهتمام كبير من طرف الباحثين بدراستها على شكل شرائح رقيقة خاصة في الآونة الأخيرة <sup>[2]</sup>.

## I-2 تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة

انطلاقاً من نظرية عصابات الطاقة هناك ثلاثة حالات إلكترونية ممكنة و ذلك حسب نقلها للتيار الكهربائي و هي: نواقل، أشباه نواقل و عوازل. ففي النواقل يكون هناك تداخل بين عصابة النقل (BC) و عصابة التكافؤ (BV) الذي يسمح بالحركة الحرة للإلكترونات في حين أن لأشباه النواقل عصابة ممنوعة تفصل (BV) عن (BC) تسمى فجوة (gap) و يرمز لها بـ  $E_g$  حيث لا يمكن للإلكترونات أن تأخذ قيمها، أما في حالة وجود فجوة أكبر من 5 eV يكون عازل لأنه حتى في درجة حرارة الغرفة تكون عصابة النقل فارغة <sup>[3]</sup>، كما هو موضح في الشكل (I-1).



الشكل (I-1): مخطط توضيحي لحزم الطاقة عند 0 K لكل من ناقل، شبه ناقل و عازل <sup>[4]</sup>.

إن الأكاسيد الناقلة الشفافة و التي يطلق عليها (TCO) اختصاراً لـ (Transparent Conduction Oxide) عبارة عن أكاسيد معادن متكونة من ذرات معدن و ذرات أكسجين و يرمز لها بـ  $M_xO_y$  حيث M تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و O الرمز الكيميائي للأكسجين و  $y, x$  هما أعداد طبيعية <sup>[5]</sup>، تكون أكاسيد معادن بسيطة و التي تحتوي على معدن واحد مثل ( $\text{SnO}_2, \text{NiO}, \text{CuO}$ ) و أخرى مركبة تحوي أكثر من معدن ( $\text{BaTiO}_3, \text{Cdsb}_2\text{O}_6, \text{CdIn}_2\text{O}_4$ ) <sup>[5]</sup>.

تملك الأكاسيد الناقلة الشفافة فائضا من الإلكترونات، هذا الفائض في الإلكترونات يكون نتيجة عيوب بنيوية سببها فراغات الأوكسجين (Oxygène Vacances) الناتجة عن عدم التكافؤ الجزيئي (Non-stoichiomet) خلل ستكيومتري للأكسيد أو التطعيم بالمواد المناسبة [3]. إن TCO تمتلك فاصل طاقي عريض ما يجعلها من أشباه النواقل المنحطة، و هو ما يعني أن مستوي فرمي يكون قريب من عصابة النقل (BC) أو حتى داخلها في حال ما كانت نسبة التطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) عالية، و هذا يشير إلى أن عصابة النقل تكون مملوءة بالإلكترونات في درجة حرارة الغرفة، مما يجعل الـ TCO ناقلة إضافة إلى أنها تملك فاصل طاقي عريض  $E_g > 3.1 \text{ eV}$  مما يمنعها من امتصاص فوتونات تملك طاقة أقل من الفاصل الطاقي و يجعلها شفافة للضوء المرئي [6].

يساهم التطعيم بالمواد المختلفة في خلق ثغرات و شوائب، مما يزيد في أعداد الإلكترونات الحرة و بالتالي ترتفع الناقلية لتصبح هذه المواد عبارة عن فلزات ضعيفة [7].

### I-3 أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

الأكاسيد الناقلة الشفافة لكونها أنصاف نواقل تملك عدداً كبيراً من المميزات جعلتها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية، و من تلك المميزات نذكر:

- تزداد ناقليتها الكهربائية بزيادة درجة الحرارة و التي تميزها هذه الصفة عن المواد الناقلة، و عند درجات الحرارة المنخفضة يصبح شبه عازل.
- تمتاز بحساسيتها الشديدة عند إحتوائها على شوائب أو إحداث بعض العيوب فيها، إن مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية و إلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الآخر.
- الشفافية العالية في الأطوال الموجية المرئية (400-800) nm و الناقلية الكهربائية [8].

### I-4 خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية و ضوئية مهمة و هذا ما جعلها محل دراسة الباحثين لتطويرها و الاستفادة منها، و ذلك لشفافيتها العالية للضوء و الناقلية الكهربائية الجيدة، و جميع هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بنوع تقنية الترسيب المتبعة فهي لا تتعلق بالتركيبية الكيميائية فقط [9]، و الجدول (I-1) يوضح ذلك.

الجدول (I-1): خصائص (TCO) [10].

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

### I-4-1 الخصائص الكهربائية

بدأ الاهتمام بالخصائص الكهربائية لـ TCO سنة 1970 [11]، و من بين هذه الخصائص التي تتميز بها الأكاسيد الناقلة الشفافة [12]:

- عرض الفاصل الطاقي  $E_g$ .

- الناقلية الكهربائية  $\sigma$  ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).
- حركية الشحنات  $\mu$  ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) و تعتبر نتيجة لكثافة حاملات الشحنة ( $n_v$ ) في ( $\text{cm}^3$ ).
- الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون ( $q$ ).

#### 1-1-4-I عرض الفاصل الطاقى

يعرف الفاصل الطاقى الممنوع بأنه ذلك الفراغ الفاصل بين عصابتي التكافؤ (BV) و النقل (BC)، كما يمكن تقدير قيمته باستخدام العلاقة التالية<sup>[13]</sup>:

$$E_g = E_c - E_v \quad (1-I)$$

حيث:

$E_g$ : قمة الفاصل الطاقى.

$E_c$ : أدنى طاقة لحزمة النقل.

$E_v$ : أعلى طاقة لحزمة التكافؤ.

من خلال هذه العلاقة وجد أن للأكاسيد الناقلة الشفافة فاصل طاقى عريض ( $3.1 \leq E_g \leq 5 \text{ eV}$ )<sup>[10]</sup>. يتغير عرض الفاصل الطاقى لـ TCO وفقاً للتقنية المستخدمة في الترسيب<sup>[13]</sup>، و الجدول (2-I) يعرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد.

الجدول (2-I): عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)<sup>[10]</sup>.

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

#### 2-1-4-I الناقلية الكهربائية

تعد الناقلية ( $\sigma$ ) أهم مقدار دال على الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة، كما تعطى وحدتها ( $\Omega \text{ cm}$ )<sup>-1</sup> و نظراً لظهور هذه المواد كأصناف نواقل من نوع n فإن ناقليتها تعطى بالعلاقة التالية<sup>[14]</sup>:

$$\sigma = q n_v \mu = \frac{1}{\rho} \quad (2-I)$$

حيث:

$q$ : الشحنة العنصرية للإلكترون.

$n_v$ : كثافة حاملات الشحنة.

$\mu$ : حركية الشحنات.

بالإضافة إلى المقاومة ( $\rho$ ) و هي عبارة عن مقلوب الناقلية و وحدتها ( $\Omega \text{ cm}$ ).

### 3-1-4-I المقاومة السطحية

تعتبر المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ) ميزة كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، و هي عبارة عن النسبة بين المقاومة ( $\rho$ ) و سمك الطبقة الرقيقة ( $d$ ) و تسمى أيضا بالمقاومة مربع حيث يعبر عنها بوحدة ( $\Omega$ ) و تعطى عبارتها من الشكل التالي [14]:

$$R_{sh} = \frac{\rho}{d} \quad (3-I)$$

كما يمكن حسابها بالعلاقة التالية:

$$R_{sh} = 4.532 \left( \frac{V}{I} \right) \quad (4-I)$$

يعطى:

4.532: معامل تصحيح.

V: فرق الجهد.

I: شدة التيار.

### 4-1-4-I الحركية الكهربائية

تعتبر حركية حاملات الشحنة من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية، إن الزيادة في قيم هذه الكمية تساهم بشكل كبير في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO). تتعلق الحركية عموماً بانتشار حاملات الشحنة في المادة، و الشكل (2-I) يوضح انتشار حاملات الشحنة في المستويات الطاقوية للأكاسيد الناقلة الشفافة حيث الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم، و بالتالي تقل الناقلية [15].

إن التعرف على مدى ناقلية المواد يستدعي معرفة كثافة حاملات الشحنة تدعى التركيز الحرج ( $n_c$ ) فعند قيم أقل من ( $n_c$ ) فإن المواد تعتبر كعوازل و عند قيم أكبر من ( $n_c$ ) تعتبر المواد نواقل، يعرف المقدار ( $n_c$ ) بمعيار (Mott) و تعطى عبارته كالاتي [17,16]:

$$\sqrt[3]{n_c} \cdot a_0^* \sim 0.25 \quad (5-I)$$

حيث:

$a_0^*$ : نصف قطر بور الفعال للمادة.

كما تعتبر حركية حاملات الشحنة عاملاً مؤثراً على الناقلية الكهربائية لـ TCO، و التي تعبر أساساً على انتشار الحوامل في الشبكة البلورية للمادة، و يرمز للحركية الكهربائية بالرمز ( $\mu$ )؛ مقاسه بوحدة ( $cm^2/Vs$ ) و تكتب بالعلاقة التالية [18]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_f} \quad (6-I)$$

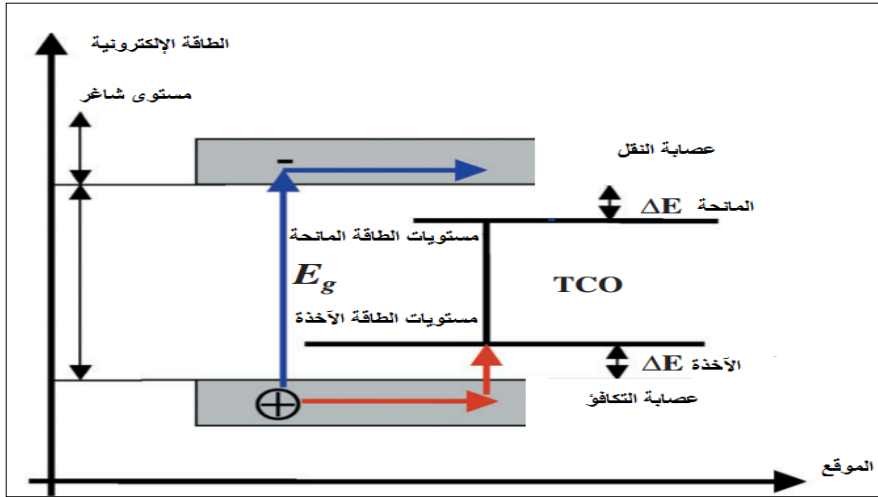
حيث:

$\tau$ : زمن الاسترخاء بين تصادمين.

l: متوسط المسار الحر.

$m^*$ : الكتلة الفعالة لحوامل الشحنة.

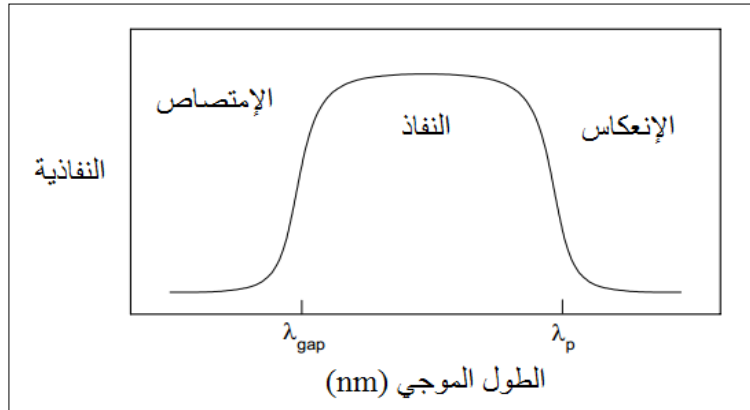
$V_f$ : سرعة الإلكترون الحر.



الشكل (2-I): المستويات الطاقوية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [19].

### 2-4-I الخصائص الضوئية

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة ببعض المميزات تتمثل في كونها تشكل نافذة تغطي كل المجال المرئي و تعرف الانتقالات الضوئية بالنسبة بين شدة الضوء الوارد و شدة الضوء النافذة و تكون في المتوسط ( $\lambda=400-700 \text{ nm}$ )، كما و أن طيف الامتصاص يسمح باستخلاص كل من طيف النفاذية و الانعكاس [20]. تتجسد الخصائص البصرية للمواد من قبل ثلاثة ظواهر أساسية التي هي النفاذية، الانعكاسية و الامتصاصية و تتميز هذه الظواهر بواسطة هذه المقادير النفاذية أو (معامل النفاذ T)، الامتصاصية A (معامل امتصاص  $\alpha$ ) و كذلك الانعكاسية أو (معامل الانعكاس R). و الشكل (3-I) يمثل طيف تعلق المواد الناقلة الشفافة بكل من  $\lambda_{\text{gap}}$  و  $\lambda_p$  [20].



الشكل (3-I): طيف تعلق المواد الناقلة الشفافة بكل من  $\lambda_{\text{gap}}$  و  $\lambda_p$  [19].

### 1-2-4-I معامل النفاذية (T)

يعرف بالنسبة بين شدة الضوء النافذ ( $\phi_T$ ) عبر المادة و شدة الضوء الواردة على السطح ( $\phi_0$ ) [10].

$$T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \quad \text{و} \quad T\% = 100.T \quad (7-I)$$

و النفاذية (T) تعتمد على عوامل عدة منها سمك الشريحة و درجة الحرارة و التطعيم.

### 2-2-4-I معامل الانعكاس (R)

يعبر عن شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى السطح ( $\phi_R$ ) بالنسبة لشدة الضوء الوارد ( $\phi_0$ )<sup>[10]</sup>.

$$R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \quad \text{و} \quad R\% = 100.R \quad (8-I)$$

### 3-2-4-I الامتصاصية (A)

وتعرف أيضا أنها النسبة بين شدة الضوء الممتص ( $\phi_A$ ) و شدة الضوء الوارد ( $\phi_0$ )<sup>[10]</sup>.

$$A = \frac{\phi_A}{\phi_0} \quad \text{و} \quad A\% = 100.A \quad (9-I)$$

و يعطى قانون إنحفاظ التدفق بالشكل التالي:

$$\phi_0 = \phi_T + \phi_R + \phi_A \quad (10-I)$$

يمكن كتابتها كما يلي:

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

### 4-2-4-I معامل الامتصاصية ( $\alpha$ )

إن قانون Beer-Lambert يسمح بالربط بين التدفق النافذ و سمك الغشاء (d) في شكل معامل الامتصاصية و الذي توضحه المعادلة<sup>[10]</sup>:

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

T: نفاذية أغشية (TCO).

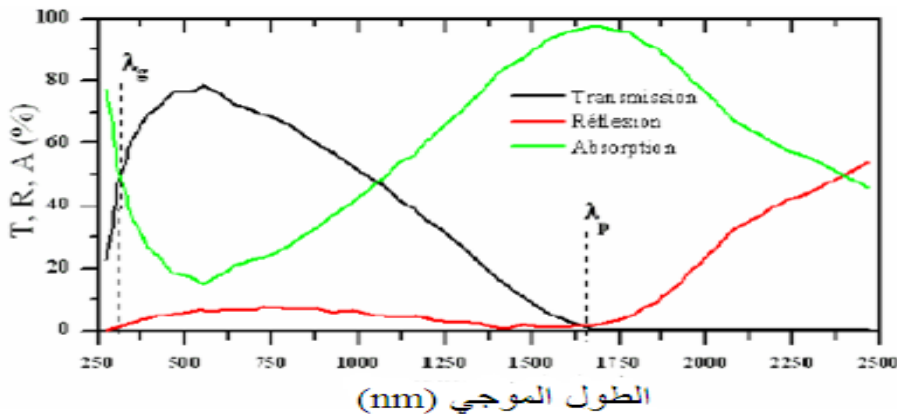
R: إنعكاس أغشية (TCO).

$\alpha$ : معامل إمتصاص الأغشية.

يرتبط معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) كذلك بمعامل الإخماد الذي يعبر عن الأشعة الممتصة من قبل المادة و يمكن صياغته بالعلاقة<sup>[19]</sup>:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (13-I)$$

يمثل الشكل (4-I) منحنى من أعمال العالم "E. Elongovan" و مساعديه، و الذي يعبر عن تطور معاملات النفاذ، الانعكاس و الامتصاص بدلالة الطول الموجي لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعم بالفلور (F) ذات سمك ( $1.14 \mu\text{m}$ ) و يأخذ هذا الطيف كمرجع، حيث يحد طيف النفاذية و الانعكاس لأكسيد القصدير المطعم بالفلور بواسطة إثنين من طول الموجة التي من أجلها تكون نفاذية الإشعاع التي تجتاز طبقة  $\text{SnO}_2$  أقل ما يمكن<sup>[21]</sup>.



الشكل (4-I): طيف النفاذية و الانعكاسية الامتصاصية بدلالة طول الموجي لأكسيد ناقل شفاف<sup>[20]</sup>.

- إذا كانت  $\lambda < \lambda_g$ : تتمثل هذه المنطقة في المجال الفوق البنفسجي للأطوال الموجية، تكون طاقة الفوتونات أكبر أو تساوي الفاصل الطاقي حيث تمتص الإلكترونات في عصابة التكافؤ هذه الطاقة و تنتقل إلى عصابة النقل تعتبر الانتقالات من عصابة إلى أخرى هي الطاغية في هذه الحالة.
- بما أن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) النقية (الغير مطعمة) تمتلك فاصل طاقي تتغير قيمته م 3.1 eV إلى 5 eV، يوافق هذا الفاصل الطاقي للفوتونات ذات الأطوال الموجية بين 300 nm و 400 nm (مجال الفوق بنفسجي UV)، عندما يتم امتصاص الفوتونات يؤدي ذلك الى حث انتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، في هذا المجال من الأطوال الموجية يمكن إيجاد الفاصل الطاقي الضوئي باستعمال العلاقة التالية [20].

$$\alpha \approx (hv - E_g)^{1/2} \quad (14-I)$$

حيث:

$\alpha$ : معامل الامتصاص.

$h$ : ثابت بلانك.

$v$ : تردد الموجات الضوئية.

$E_g$ : عرض الفاصل الطاقي.

- إذا كانت  $\lambda_p < \lambda < \lambda_g$ : يكون الأكسيد الناقل شفافا على طول المجال الذي يشتمل على الأطوال الموجية المرئية و تحت الحمراء القريبة و يلعب الأكسيد الناقل الشفاف دور الغشاء الناقل مضاد للانعكاس [20].
- إذا كانت  $\lambda \geq \lambda_p$ : في مجال تحت الحمراء القريبة (فوق 1200 nm)، فالأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) لا تنقل الضوء بشكل كبير، و في هذا المجال تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) امتصاصا كبيرا. كما يمكن الاعتماد في تفسير نقصان النفاذية على نموذج "درود" الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة في هذا النموذج تكون الإلكترونات الحرة مشابهة لتذبذب البلازما بالتردد  $v_p$ ، و تتعلق كذلك بالطول الموجي  $\lambda_p$  و يمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية [20].

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

حيث:

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

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

إن الزيادة في الامتصاص للأطوال الموجية  $\lambda_p$  في غشاء الأكسيد الناقل الشفاف يسمح بإنتاج إلكترونات حرة تردد البلازما  $v_p$  يعرب عن تأثير تركيز الإلكترونات الحرة  $n_e$ ، السماحية  $\epsilon_1$  و  $\epsilon_0$  التي تمثل سماحية الوسط و الفراغ على التوالي، و كذلك الكتلة الفعالة للإلكترونات.

$$v_p = \left( \frac{n_e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*} \right) \quad (16-I)$$

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

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{v_p} \quad (17-I)$$

حيث:

$c$ : سرعة الضوء.

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

$$\varepsilon = (n - jk)^2 \quad (18-I)$$

تتغير قيم  $n$  و  $k$  وفقاً لمدى ضوء الطيف.

- إذا كانت  $\lambda > \lambda_p$  أو  $v < v_p$ : الجزء التخيلي للسماحية  $\varepsilon$  يصبح مرتفع و الجزء الحقيقي يصبح سالب، وهذا يعطي فكرة عن ارتفاع نسبة الانكسار.
- إذا كانت  $\lambda < \lambda_p$  أو  $v > v_p$ : فإن الجزء التخيلي يؤدي إلى الصفر و كذلك امتصاص TCO يكون منخفض و يمكن كتابة قرينة الانكسار كالتالي [20]:

$$n = \sqrt{\varepsilon_{\infty} \left( 1 - \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \right)} \quad (19-I)$$

$\omega_p, \omega$ : هما تردد البلازما و القطع من أجل طول موجي معين.

إن القياسات المختلفة للنفذية و الانعكاسية و كذلك السمك تسمح بالجوء إلى الاستدلال بكل من رتبة الانعكاس ( $n$ )، معامل الإخماد ( $k$ ) و الفاصل الطاقى (Eg).

### 5-I معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

لمعرفة أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة و الاختيار بينها اقترح العالم "G. Hanche" معامل سماه بمعامل الجودة و ذلك في سنة 1976، و يربط هذا المقدار بين الخصائص الضوئية و الكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف، يعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفذية المتوسطة (T) في المجال المرئي (400-800) nm على المقاومة السطحية (و تسمى بالمقاومة المربعة) لطبقة الأكسيد الناقلة الشفاف و وحدته ( $\Omega^{-1}$ ) يعطى بالعلاقة التالية [21]:

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{sh}} \quad (20-I)$$

حيث:

$\phi_{TC}$ : معامل الجودة ( $\Omega^{-1}$ ).

الجدول (3-I): معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة [21]

المواد	معامل الجودة ( $\Omega^{-1}$ )
ZnO مطعم بـ F	7
SnO <sub>2</sub> مطعم بـ F	3
SnO <sub>2</sub> مطعم بـ Sb	0.4
ZnO مطعم بـ In	0.2

إضافة إلى الخصائص الكهربائية و الضوئية الجيدة، فإن للمعايير تأثير على اختيار المواد و طرق الترسيب المختلفة، الحفر على العينات، تكلفة الإنتاج أو مدىسمية المواد، تردد البلازما، صلابة و تماسك الطبقات، المقاومة الحرارية و الكيميائية للأغشية و جميعها تمثل عوامل مهمة جداً. حيث يعد التحكم في العوامل المختلفة لطرق الترسيب ذو أهمية واسعة في نمو و تطور أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و ذلك بجودة عالية.

الخصائص الفيزيائية لأغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة تتعلق بمدى ترابط و تماسك البنية من حيث التشكل و التركيب و كل هذه العوامل تتأثر من ظروف و طرق الترسيب المختلفة. على الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) أن تمتلك ناقلية كهربائية مرتفعة و امتصاصية منخفضة في المجال المرئي. و هذا ما يستدعي تقديم تقييم كمي لنوعية TCO و تم صياغتها في معادلة غوردون (Gordon) [21]:

$$\frac{\sigma}{\alpha} = \frac{1}{R_{sh} \ln(T+R)} \quad (21-I)$$

حيث:

T: النفاذية الكلية.

R: الإنعكاس الكلي.

إذا كان معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مرتفعاً، أو كانت الناقلية ( $\sigma$ ) منخفضة جداً فإن الكفاءة ستأخذ قيماً منخفضة و هذا يسمح بالمقارنة بين TCO و إمكانية الاختيار المناسب. لقد أثبتت عدة دراسات حول تطبيق معادلة غوردون على العديد من الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) أن قيمها محصورة بين 0 و 7 كما لخصت بعض الدراسات إلى أن أفضل TCO هي تلك التي تمتلك حركة إلكترونية و كتلة فعالة منخفض [21].

## 6-I الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية و المطعمة

### 1-6-I الحالة الذاتية

إن أشباه النواقل النقية و الخالية من الشوائب تدعى أشباه النواقل الذاتية و فيها تكون عصابة التكافؤ مملوءة كلياً بالإلكترونات في حين تكون عصابة النقل فارغة كلياً من الإلكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق و لهذا تعد المواد الشبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة [22]. و من جهة أخرى يكون الأكسيد الناقل الشفاف ذاتي أو نقي عندما يتحقق هذا التوازن  $n_i = n = p$  الذي يمثل التركيز الذاتي، و من أجل تحسين ناقلية الكهربائية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع (المانحات أو الأخذات) و نحصل على ناقلية من نوع p أو n [23]. و تتواجد الذرات الشائبة (المطعمة) في الشبكة البلورية بحالتين إما أن تشغل المواقع الذرية لشبكة و تعرف عندئذ بالشوائب الاستبدالية، أو تلج بين المواقع الذرية و تعرف بالشوائب البينية [24]، و يقع مستوي فيرمي (Fermi-level) في الحالة الذاتية في منتصف فجوة الطاقة الممنوعة (Forbidden Gap) عند درجة حرارة الصفر المطلق، كما يوضح الشكل (5-I) و المعادلة التالية [25]:

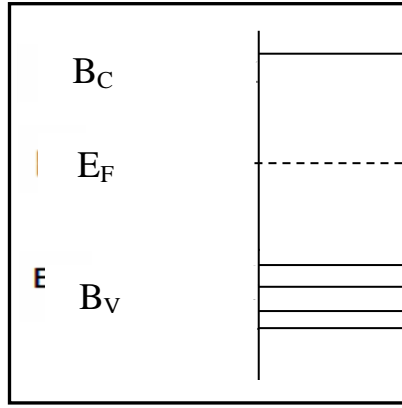
$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} \quad (22-I)$$

حيث :

$E_f$ : طاقة مستوي فيرمي.

$E_c$ : طاقة مستوي النقل.

$E_v$ : طاقة مستوى التكافؤ.



الشكل(5-I): مخطط يوضح موقع مستوي فيرمي لأكسيد ناقل شفاف ذاتي [25].

### 2-6-I الحالة المطعمة

عندما تضاف نسب قليلة و محدودة من الشوائب إلى بلورة شبه الناقل TCO تدعى هذه العملية بالتطعيم (Doping)، و تعرف كمية الشوائب المضافة بمستوى التطعيم، و أن هذه الشوائب تعمل على تكوين مستويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقي بين حزمتي التوصيل و التكافؤ، حيث شبه الناقل TCO المطعم يصنف إلى نوعين رئيسيين و ذلك بحسب نوع الشوائب المضافة إليه [25]. و هناك نوعين من التطعيم.

#### 1-2-6-I التطعيم من نوع n

أشباه النواقل من النوع n هي التي تكون فيها حاملات الشحنة الأغلبية الإلكترونات و حاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات و يتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة (Doner) إلى شبه ناقل نقي، و تكون الشوائب المانحة مستويات طاقة جديدة تقع تحت عصابة النقل مباشرة [19]، و يعتمد هذا النوع من التطعيم على استبدال ذرات المعدن أو الأكسجين، و يعتمد ذلك على حجم التطعيم و مدى انحلاله و ذوبانه في شبكة الأكسيد الناقل الشفاف. كما و أنه يمكن تطعيم أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) بالعناصر التالية: الفلور (F)، الأنتيموان (Sb)، النيوبيوم (Nb)، التنتالوم (Ta)، و كذلك بعض المعادن و المتمثلة في: النحاس (Cu)، الحديد (Fe)، الكوبالت (Co) و النيكل (Ni). حتى أكسيد الزنك الذي يطعم عموماً بالألمنيوم (Al) يمكن أن يطعم كذلك بالغالسيوم (Ga) و الأنديموم (In) [14]. جميع المطعمات المذكورة سابقاً تعزز TCO شبه ناقل من نوع n حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوى في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل و زيادة التطعيم يؤدي إلى تطوير هذا السوي و تداخله مع عصابة النقل بالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات تشارك في توصيل و منه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [26].

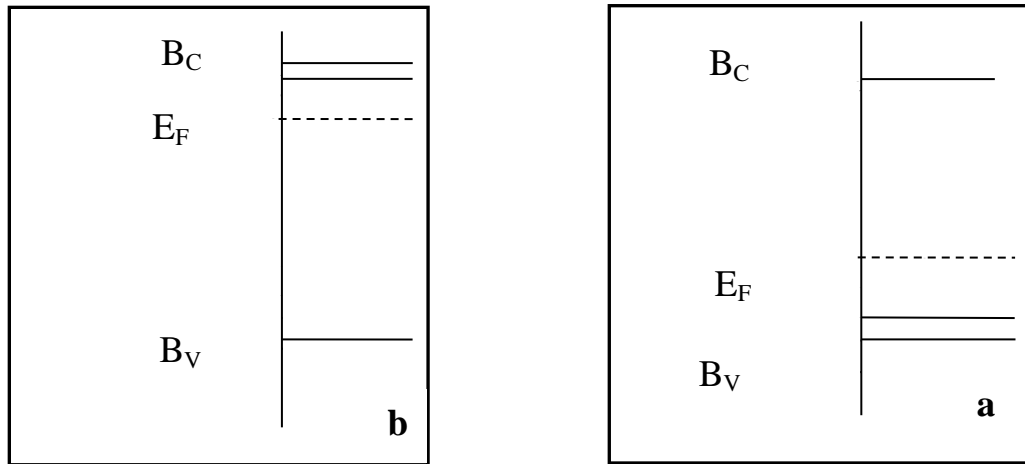
#### 2-2-6-I التطعيم من نوع P

في أشباه النواقل تكون في هذا النوع حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات عكس ما هو عليه في النوع n من أشباه النواقل و يسمى هذا النوع بالنوع p و تكون الشوائب القابلة (Acceptor) مستويات طاقة جديدة ضمن الحزمة و على مسافة قريبة جداً من عصابة التكافؤ [22]. و في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة التطعيم من النوع p لا يزال موضوع بحث، و في السنوات الأخيرة أجريت دراسات تطعيم من نوع p على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث أن أكسيد الزنك هو أكثر أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة دراسة في هذا النوع من التطعيم، و يجري التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالأزوت (N) و يمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج ألمنيوم-نيتروجين (Al-N) [26]. و الجدول (4-I) يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الجدول(4-I): تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة [26].

نوع TCO		
TCO نقية	TCO مطمة	
	نوع n	نوع p
CdO, SnO <sub>2</sub> , ZnO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CdGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , CdSnO <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , ZnSnO <sub>3</sub> , Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , GaInO <sub>3</sub> .	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO <sub>2</sub> : Sb, As, P, F, Cl CdSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :y	CuMO <sub>2</sub> (M = Al, Ga, Sr, and Ln = lanthanides); in which Cu acts as dopant Or M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Cu In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A: g -ZnO: (Ga and N) (codoped).

بالنسبة لمستوي فيرمي في الحالة المطعمة، عند زيادة التطعيم في نصف الناقل نوع n يزحف مستوي فيرمي مبتعداً عن وسط فجوة الطاقة الممنوعة باتجاه حزمة النقل (الحالة b)، أما عند زيادة التطعيم في نصف الناقل من نوع p فإن مستوي فيرمي سوف يزحف مبتعداً عن وسط الفجوة الممنوعة مقتربا من حزمة التكافؤ (الحالة a) كما يوضح الشكل (6-I) [21].



الشكل(6-I): مخطط يوضح مستوي فيرمي لأكسيد ناقل شفاف مطعم من نوع n و p [25].

الشكل (7-I) يوضح البنية الموافقة لعصابة الطاقة للأكاسيد ناقلة شفافة نقية و مطعمة فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة حيث  $E_g^0$  يمثل الفاصل الطاقى الأساسي للمادة و  $E_g$  يمثل الفاصل الطاقى بعد التطعيم و يعطى مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقى بالعلاقة (I-23) و تكون قيمته موجبة ناتجة عن فعل Burstein-Moss و يمكن حساب  $\Delta E_g$  بالعلاقة التالية:

$$\Delta E_g = E_g - E_g^0 \quad (23-I)$$

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

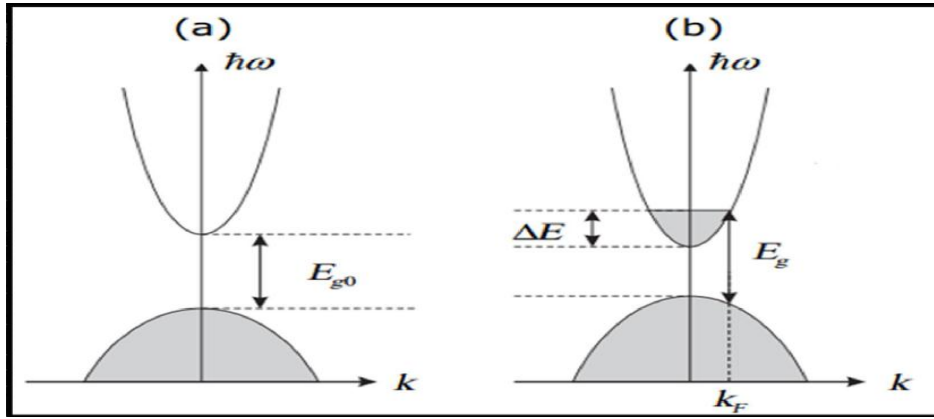
$\Delta E_g$ : مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي (مقدار موجب) ناتج عن فعل Burstein-Moss<sup>[10]</sup>.

و تعطى قيمة  $\Delta E_g$  وفقا لنظرية Burstein-Moss كالتالي<sup>[10]</sup>:

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3n_e\pi^2)^{-2/3}} \quad (24-I)$$

حيث:

$n_e$ : تركيز حاملات الشحنة ( $\text{cm}^{-3}$ ).



الشكل (7-I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و الحالة المطعمة (b)<sup>[22]</sup>.

### 7-I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة

تستعمل TCO على نطاق واسع و في عدة مجالات و من بين تطبيقاتها<sup>[3]</sup>:

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



الشكل (8-I): تطبيقات (TCO)<sup>[3]</sup>.

### 8-I أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )

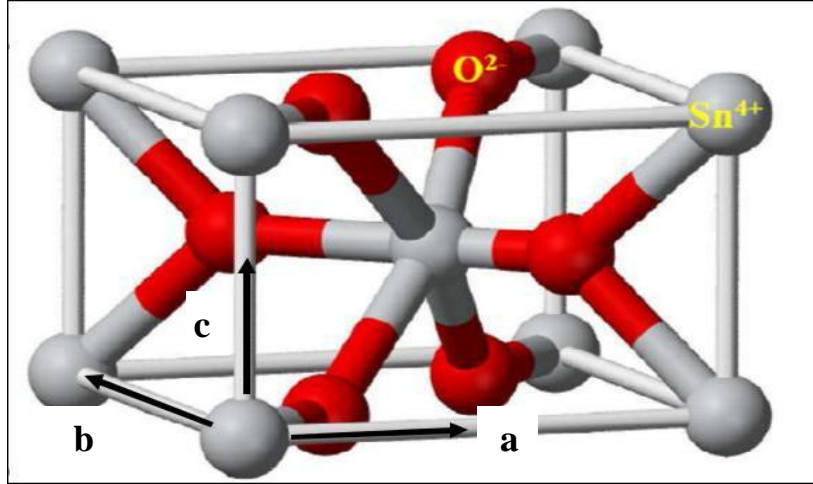
أكسيد القصدير عبارة عن أحد أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع n، يتواجد هذا الأكسيد في الطبيعة على شكل حجر قصدير معدني، كما أنه يتصف بعدم قابليته للذوبان في الماء و يصعب إذابته في الأحماض أو القلويات، لكنه يتشكل بسهولة مع الهيدروكسيل القلوي [27]، كما يتمتع بصلابة ميكانيكية و مقاومة درجات الحرارة العالية، و يعتبر أكسيد القصدير و هو في حالته الحجمية عازل، و لكنه يصبح شبه ناقل عندما يترسب على شكل غشاء رقيق، يحدث هذا التغيير من العازل إلى شبه ناقل نتيجة الانحراف عن التكافؤ عند تحضير الأكسيد [28].

الجدول(5-I): الخصائص الأساسية لأكسيد القصدير.

خصائص أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )	
الاسم المعدني	حجر القصدير
الصيغة الكيميائية	$\text{SnO}_2$
البنية البلورية	رباعي الزوايا
الزمرة الفضائية	P42/mnm
ثوابت الشبكة البلورية	$a=b= 4.738 \text{ \AA} / c= 3.187 \text{ \AA}$
الكتلة المولية	150.69 g/mol
المظهر	صلب بلوري
اللون	أبيض أو رمادي
نقطة الانصهار	1500-1630 C°
نقطة الغليان	1800-1900 C°
الفصل الطاقى	$E_g = 3.6 \text{ eV}$
الكثافة	6.90 g/cm <sup>3</sup>

### 1-8-I البنية البلورية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )

في الضغط الجوي العادي يملك أكسيد القصدير طور واحد مستقر يسمى عندها حجر القصدير و هو يملك بنية مفصلية (Rutile) رباعية الزوايا ذات الزمرة الفضائية P42/mnm، و تحتوي الخلية الواحدة على ستة ذرات (ذرتي قصدير و أربع ذرات أكسجين). كل أيون قصدير ( $\text{Sn}^{+4}$ ) يكون في مركز المجسم الثماني المنتظم و الذي تشكله ستة أيونات أكسجين  $\text{O}^{-2}$ ، في حين تحيط بكل  $\text{O}^{-2}$  ثلاثة  $\text{Sn}^{+4}$  تقع على رؤوس مثلث متساوي الساقين. و تعطى قيم نصف القطر الأيوني للكاتيون  $\text{Sn}^{+4}$  و الأنيون  $\text{O}^{-2}$  على التوالي 0.14 nm و 0.071 nm [7]. توجد مجموعة أخرى من الأكاسيد المعدنية التي تمتلك نفس هذه البنية مثل:  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{PbO}_2$ ،  $\text{TaO}_2$ ،  $\text{TeO}_2$  و  $\text{RuO}_2$ . يظهر الشكل (9-I) الخلية الأساسية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )، حيث تشكل ذرات القصدير (Sn) سداسي و يمثل الأكسجين الجوار الأقرب [29].



الشكل(9-I): الخلية الأساسية لأكسيد القصدير [29].

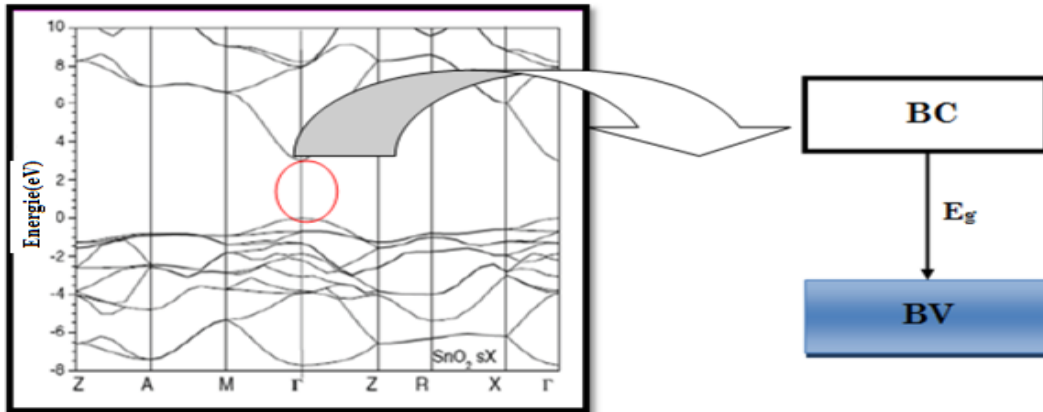
### 2-8-I الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>)

أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) في شكله الصافي هو مادة نصف ناقلة أحادية البلورة، و له فاصل طاقي يتراوح ما بين 3.6-4.2 eV. ففي درجة حرارة الغرفة و في حالته الذاتية عبارة على مادة عازلة، له بنية متكافئة يمكن الحصول على ناقل جيد عندما يتم ترسيب SnO<sub>2</sub> بشكل طبقة رقيقة عند درجة الحرارة 480 °C و بالتالي تصبح لديه بنية لا ستيكيومترية (غير متكافئة)، و أيضا يمكن تطعيمه لكي نحصل على خصائص كهربائية جيدة (SnO<sub>2</sub> ذو بنية غير متكافئة) و من أهم ذرات التطعيم نذكر منها الفلور، الأنتيمون، الزنك، الأنديموم، الليثيوم، النحاس، الحديد... الخ [7].

يعمل التطعيم على الزيادة في عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات) و بالتالي زيادة في الناقلية الكهربائية

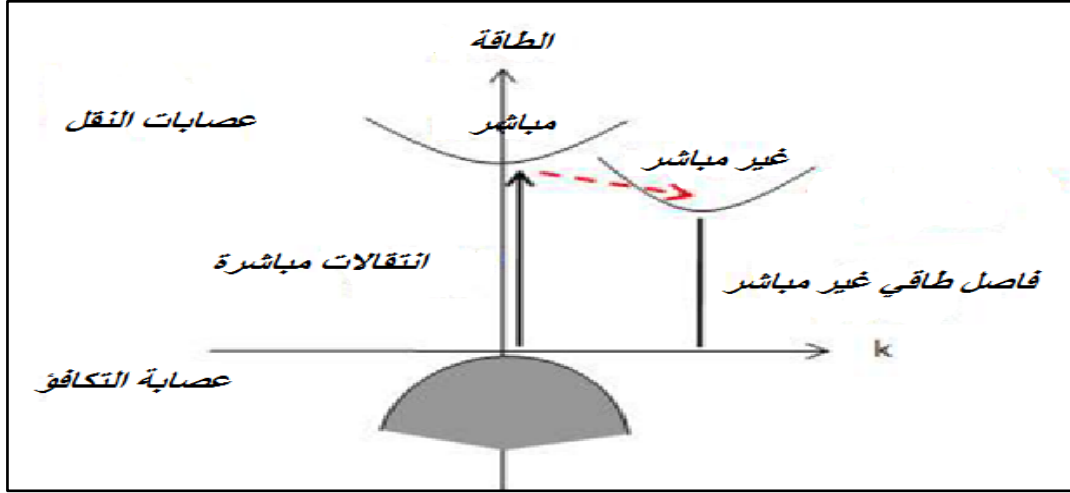
### 1-2-8-I الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير

إن لأغشية أكسيد القصدير فاصل طاقي مباشر يتراوح بين 3.6 eV و 4.2 eV هذا الاختلاف ناتج عن الطريقة المستخدمة في الترسيب و يرتبط بوضعية القيم القصوى لعصابة التكافؤ و القيم الدنيا لعصابة النقل التي تكون على نفس محور الشعاع ( $\vec{k}$ ) الذي يمثل شعاع الموجة في منطقة بريلوان [29]، و الشكل (10-I) يوضح الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير.



الشكل(10-I): الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) [29].

إن مفهوم الفاصل الطاقي المباشر أو الغير مباشر (يعرف أيضا بالعصابة الممنوعة)، يعطى كما يلي في حال ما إذا كانت كل من عصابة النقل و التكافؤ توافقان نفس المتجه ( $\vec{k}$ ) فإن انتقال الإلكترونات يكون عمودي و يعرف عندها بالفاصل الطاقي المباشر، أما إذا كانت القيم الدنيا لعصابة النقل تنزاح بحيث تختلف عن القيم القصوى لعصابة التكافؤ يكون عندها الانتقال غير مباشر. إذا يمكن القول أن أكسيد القصدير يمتلك فاصل طاقي مباشر [7].



الشكل(11-I): رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة و غير المباشرة في أشباه النواقل [6].

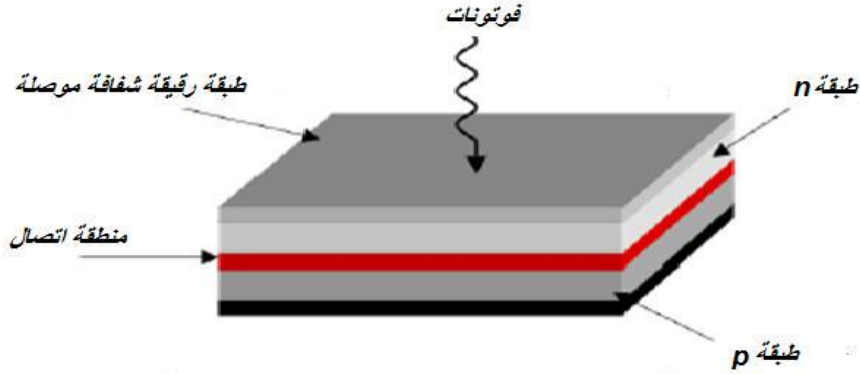
### 3-8-I الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )

تعتمد الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير على تفاعل فوتونات الأمواج الكهرومغناطيسية مع إلكترونات نصف الناقل، فعند تفاعلها مع هذه المواد سيتم امتصاصها تماما و هذا إذا كانت طاقة الفوتونات ( $E = hc/\lambda$ ) قادرة على نقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل و هذا يعني أن تكون على الأقل مساوية لعرض العصابة الممنوعة. و بالتالي إذا أردنا الحصول على مادة شفافة في المجال المرئي، فمن الضروري أن تكون فجوة الطاقة واسعة نسبيا أي على الأقل تكون أكبر من الطاقات المرتبطة بترددات الطيف المرئي (400-800 nm) شفافية جيدة في كل المجال المرئي و هذا ابتداء من قيمة فجوة الطاقة 3.1eV و بالتالي أكسيد القصدير على شكل طبقات رقيقة يملك شفافية عالية في كل المجال المرئي ( $E_g = 2.4 - 3.6 \text{ eV}$ ) [7].

### 4-8-I تطبيقات أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )

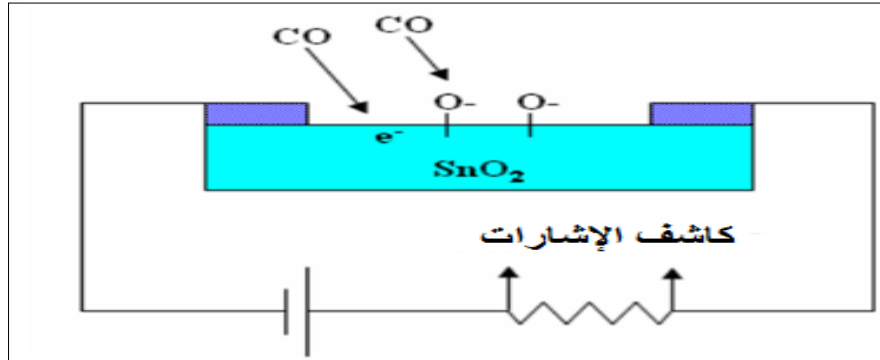
إن الهدف الأساسي لدراسة و تطوير الأكاسيد الناقلة الشفافة هو إمكانية استغلالها تكنولوجيا في مختلف التطبيقات المتاحة، و فيما يلي سنعرض على مبدأ عمل بعضها بالنسبة لـ  $\text{SnO}_2$ .

- **الخلايا الشمسية:** هي أنظمة تتكون من مواد شبه موصلة تملك القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية و يعود ذلك إلى تأثير الضوء على هذه المواد، بحيث يتم استخدام  $\text{SnO}_2$  في الأقطاب الكهربائية الشفافة للخلايا الشمسية (PV)، لأجل تحويل الإشعاع الشمسي إلى كهرباء تستخدم نصف ناقل من  $\text{SnO}_2$  كمهبط في عملية الأكسدة داخل PV قصد استيعاب أكبر قدر من الطيف الشمسي الوارد [30]، كما هو موضح في الشكل (12-I).



الشكل (12-I): الهيكل الأساسي لخلية شمسية [31].

- **كواشف الغاز:** هي عبارة على أجهزة تتلقى إشارة كيميائية، بيولوجية أو فيزيائية و تحولها إلى إشارة كهربائية ضمن دائرة. فالسطح المشكل من  $\text{SnO}_2$  المعرض للهواء يمتص الأوكسجين، هذا الأخير ( $\text{O}^{2-}$  أو  $\text{O}_2$ ) يكتف على السطح كمنطقة نضوب للإلكترونات تحت سطح  $\text{SnO}_2$  مباشرة مما يجعل من أكسيد القصدير ذو مقاومة عالية. بفضل خصائص  $\text{SnO}_2$  كنصف ناقل جعلت منه أساسا لكواشف الغاز فهو حساس للغازات القابلة للاشتعال ( $\text{CH}_4, \text{H}_2$ )، أو السامة ( $\text{H}_2\text{S}, \text{CO}$ ) [32]، و الشكل (13-I) يوضح جهاز تحسس غاز ثاني أكسيد الكربون.



الشكل (13-I): رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثاني أكسيد الكربون يعتمد على الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير [7].

- **الزجاج المعزول حرارياً:** يطلى الزجاج بطبقة من  $\text{SnO}_2$  لأخذ صلابة أكثر، كذلك تستخدم كواقى من الأشعة الغير مرئية، و ذلك كنتيجة لشفافيته العالية في المجال المرئي (~ 90%) و خواص الانعكاس في مجال تحت الأحمر من الطيف الكهرومغناطيسي للإشعاع هذا الأخير تتيح استخدامه كحاجز حراري يحد من التبادل مع الوسط الخارجي [33].

## 9-I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للألمنيوم (Al)

يعد الألمنيوم أحد العناصر الكيميائية و الانتقالية المهمة في الطبيعة، و هو معدن مطيلي أي قابل لسحب و يعتبر الألمنيوم من أكثر المعادن فعال كيميائيا كمعدن حر، لأنه يتواجد مرتبطا بأكثر من 270 معدن مختلف. المصدر الرئيسي الخام هو أكسيد الألمنيوم ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )، غالبا ما يتواجد على شكل ( $\text{Al}^{+3}$ ) يتبلور كذلك في بنية مكعبة ممركرة الوجوه [34].

الجدول (6-I): الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للألمنيوم (Al).

خصائص الألمنيوم (Al)	
Al	الرمز الكيميائي
13	الرقم الذري
26.98 g/mol	الكتلة المولية الذرية
660 C°	درجة حرارة الانصهار
2519 C°	درجة الغليان
2.7	الكثافة
$2.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$	المقاومة الكهربائية
$220 W m^{-1} K^{-1}$	الموصلية الحرارية
$9.102 J Kg^{-1} K^{-1}$	القدرة الحرارية الكتلية
$24 \times 10^{-6} K^{-1}$	معامل التوسع
69000 MPa	وحدة المرونة
مكعب مركز الوجوه	الشبكة البلورية
0.51 Å	نصف القطر الأيوني

### 10-I الخلاصة

تم التطرق في هذا الفصل لمجموعة من المفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و خصائصها و أهميته، بالإضافة إلى ذلك التعرف على أكسيد القصدير ( $SnO_2$ ) الذي يعد محور هاته الدراسة رفقة معدن الألمنيوم (Al) مع ذكر خواصهم و التطبيقات المتاحة من أكسيد القصدير.

## مراجع الفصل الأول

- [1] G. M. Nam, M. S. Kwon, Al-doped ZnO via Sol-Gel Spincoating as a Transparent Conducting Thin Film, Journal of Information Display, Vol. 10, N°1, March, (2009).
- [2] A. Douayar, "Contribution à l'étude des propriétés structurales optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme)", Thèse de doctorat, Univ Mohammed Vagdal, (2013).
- [3] S. Major, A. Banerjee and K. Chopra, "Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray Pyrolysis", Thin Solid Films, vol. 108, no. 3, p 333-340, (1983).
- [4] A. Shaheen, W. zia, M. Sabieh Anwar, Band structure and electrical conductivity in semiconductors, LUMS School of Science and Engineering, (2010).
- [5] N. Boufa, "Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>)", Mémoire de Magistère, Univ Mentouri Constantine (2012).
- [6] S. H. Jeong, J.W.Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, "Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties", Mémoire de Magistère, Univ de Constantine, vol. 435, pp. 78-82, (2003).
- [7] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. Di Battista, and A. Vasiliev, "Peculiarities of SnO<sub>2</sub> thin film deposition by spray Pyrolysis for gas sensor application", Sensors and Actuators B:Chemical, vol. 77, no. 1-2 p. 244-252, (2001).
- [8] أ. زيد عبد، "دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية NiO"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق (2012).
- [9] Dr. David, S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors", Springer Science, (2010).
- [10] O. Boussoum, "Etude de l'effet d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium", Thèse de Magister, Univ Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou (2011).
- [11] K. L. Menouer, "Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>- SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD", thèse de doctorat, Univ Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou (2011).
- [12] M. Mesrouk, "Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO / Métal / TCO pour une cellule solaire organique", Mémoire de Magister en Physique, Univ Mouloude Mammeri, Tizi-Ouzou (2013).

- [13] E. Deleporte, Y. Dumeige, Effect hall dans les semi-conducteurs, travaux pratique, licence phytem, Ecole normale supérieure de Cachan, (2002).
- [14] K. S. Ramaiah, V. S. Raja, "Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-Pyrolysis technique", Applied Surface Science, Vol 253, (2006).
- [15] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu and S. Uthanna, "Physica Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures", Crystal Reserch Technology, vol 35,P. 1193-1202, (2000).
- [16] S. Fay, "L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires", Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, pp. 17-29, (2003).
- [17] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Mémoire de Magistère, Univ d'EL-Oued, P. 28-30, (2013).
- [18] El. H. Charef, "Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", Centre Univ d'EL-Oued, (2012).
- [19] H. Tolner, B. Feldman, D. McLean and Ch. Cording, Transparent Conductive Oxides for Display Applications, Official Monthly Publication of the Society for Information Display, (April 2008).
- [20] J. M. Dekkers , "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph.D. thesis Univ of Twente, Enschede, The Netherlands, Vol. 24, N° 4, (2007).
- [21] E. Elangovan, " Applied Surface Science, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films", Vol. 249,N°.1-4,p. 183-196, (2005).
- [22] م، الكرخي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق (2012).
- [23] C. Fonstad, R. H. Rediker, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals, Journal of Applied Physics, vol 42, N°7 , p. 2911-2918, (1971).
- [24] T. Floyd, Electronic Devices, Conventional Current Version, edition, perason prentice hall, (2005).
- [25] A. K. Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn<sub>1-x</sub>FexO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis, Method Univ of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc. in Physics, (2006).
- [26] ب. حمصي " دراسة الخصائص الضوئية و الكهربائية و البنيوية لشرائح أكسيد القصدير SnO<sub>2</sub> المطعم بالأنتموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية" ،مذكرة ماستر، جامعة الوادي (2014).

- [27] S. Laghrib, "Synthèse des films minces des SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> :In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation", thèse de doctorat, univ de Sétif, (2010).
- [28] E. Elongoval, Singh, M. P. Ramamurthi, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, P. 45-54, (2003).
- [29] W. Hamd, "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO<sub>2</sub>", Thèse de doctorat, Univ de Limoges, (2009).
- [30] R. Gordon, Criteria for choosing transparent conductors, Mrs Bulletin, N°. 11,P. 17-52, (2000).
- [31] س. رحمانى ، ج. واسع، "تحضير و دراسة طبقات أحادية و ثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقة (2014).
- [32] A. Rahal, "Optimisation des condition opératoires des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaborées par ultrason", thèse de doctorat, Univ Mohamed Khider, Biskra (2017).
- [33] T. J. Stanimirova, P. 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, P.1335-1340, (2005).
- [34] ع. حيدر حسين، "دراسة الخواص التركيبية و البصرية لأغشية CdSe:Al كدالة لنسب التشويب و درجة حرارة التلدين". مذكرة ماجستير، جامعة بغداد، (2015).

# الفصل الثاني

طرق الترسيب و المعاينة

إن تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير أشباه الموصلات، ففي سنة 1852 توصل العالمين "Bunsen" و "Grove" إلى تحضير أغشية رقيقة باستخدام تقنية التفاعل الكيميائي و كذلك بتقنية التريز بالترقيغ التوهجي (Glow-discharge sputtering)، و نظراً لطلب الصناعي المتزايد للمواد على هيئة طبقات رقيقة، دفع الباحثين إلى استحداث طرق مختلفة لتحضيرها [1].

تعد طرق ترسيب الطبقات الرقيقة ذات أهمية بالغة نظراً للخصائص الفيزيائية لهذه المواد الناتجة تعتمد اعتماداً أساسياً على طرق توضع، و من هذا المنطلق سيتم التعقيب في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة و مختلف طرق ترسيبها بالإضافة إلى مختلف طرق معاينتها.

## 1-II الطبقات الرقيقة و طرق الترسيب

### 1-1-II مفهوم الطبقات الرقيقة

الطبقات الرقيقة لمادة معينة عبارة عن ترتيب هذه العناصر في بعدين (مستوى)، بحيث يكون البعد الثالث صغيراً جداً، يعرف هذا البعد بالسلك و يكون من رتبة النانومتر، و يتغير هذا السلك من مادة إلى أخرى و ذلك تبعاً للخواص الفيزيائية لهذه المواد [2].

في الواقع يكمن الاختلاف الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة و حالة الطبقات الرقيقة، إلى حقيقة أنه في الحالة الصلبة تهمل عموماً المسافة الفاصلة بين مستويات هذه المادة في حين تتأثر الطبقات الرقيقة بهذه المسافة الفاصلة، و بالتالي كلما نقص سمك الطبقة الرقيقة زاد تأثير المسافة الفاصلة بين المستويات بوضوح، في المقابل عندما يتجاوز سمك طبقة رقيقة معينة فإن تأثير المسافات الفاصلة على هذه الطبقات يكون غير معتبر و بالتالي تؤول خصائصها إلى خصائص المادة الصلبة [3].

أما الميزة الثانية الأساسية للطبقات الرقيقة هي الآلية المتبعة في تصنيعها، بحيث ترسب الشرائح الرقيقة على ركيزة تسند إليها، و وفقاً لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تصميم الشريحة و هي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنوية للشريحة الرقيقة المرسبة عليها. على سبيل المثال في تأثير تكوين الركيزة على خصائص الطبقة الرقيقة المرسبة نجد أن شريحة من  $\text{SnO}_2$  غير المطعم مرسب على ركيزة من pyrex لديها مقاومة أقل من شريحة من نفس المادة  $\text{SnO}_2$  غير مطعم و لكن مرسب على ركيزة من السيليسيوم، و هكذا قد تكون شرائح رقيقة من نفس المواد و بنفس السلك و لكن تختلف إلى حد كبير في الخصائص الفيزيائية [3].

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

### 2-1-II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة

تمثل عملية تشكيل الطبقات الرقيقة من مادة معينة بتوضع جسيمات هذه الأخيرة على الركيزة، بحيث تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتماسك بالسطح من خلال قوى "van der waals" أو تتفاعل كيميائياً معها، حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات و قد تكون ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلب، سائل، غازي أو في الفراغ.

- **وسط النقل سائل:** تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبياً، و كمثال عليها: طريقة هلام - سائل.
  - **وسط غازي أو فراغ:** و تتمثل هذه الطريقة في أساليب ترسيب بالأبخرة الكيميائية و يكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي و الفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات [4].
- تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة.

### 3-1-II آلية نمو الطبقات الرقيقة

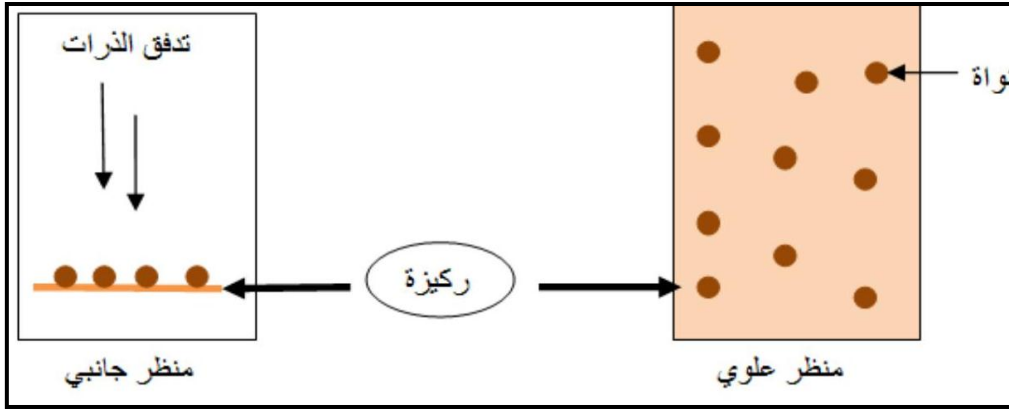
مختلف طرق الترسيب المستخدمة تتضمن عموماً ثلاث مراحل أساسية:

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

### 4-1-II مراحل نمو الطبقات الرقيقة

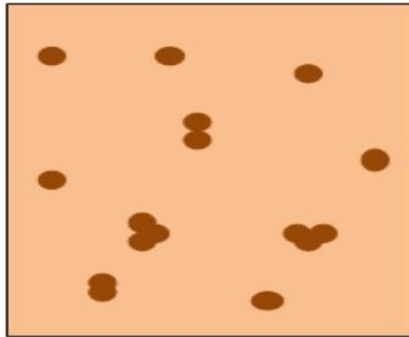
يمر نمو الطبقات الرقيقة عبر ثلاث مراحل و هي: التنوي، النمو و الالتحام.

- **التنوي:** هذه ظاهرة ترافق تحول حالة المادة و تتمثل في ظهور نقاط تحول للمادة من خلال تطور البنية الفيزيائية أو الكيميائية. ففي هذه النقاط الأنواع (الذرات، الأيونات ...) القادمة إلى الركيزة تتفاعل مع بعضها البعض و تشكل على سطح الركيزة تجمعات تسمى هذه التجمعات نوى تكون غير مستقرة و تكون نقاط لتجمع الذرات الأخرى لبداية نمو الطبقة كما هو موضح في الشكل (1-II) [5].



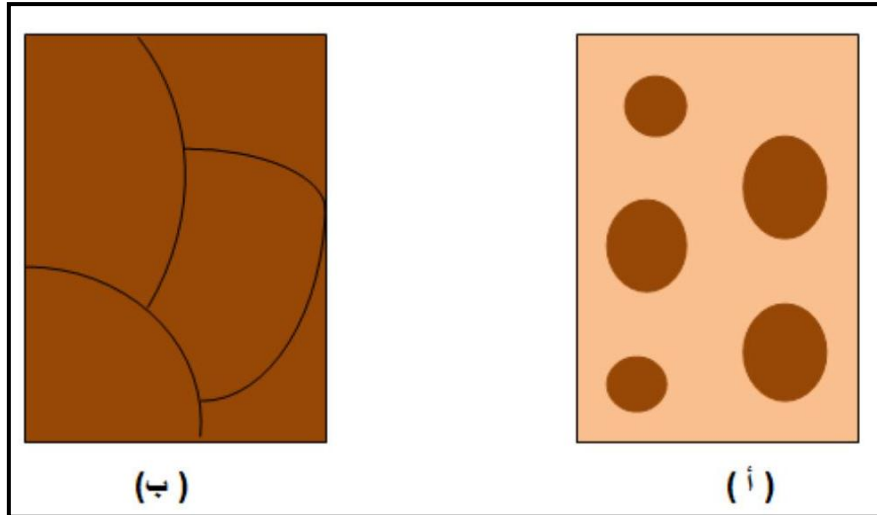
الشكل (1-II): رسم تخطيطي لمرحلة التنوي لتشكيل شريحة رقيقة [6].

- **الالتحام:** عند زيادة حجم النوى المُشكلة في المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها و تقترب من بعضها البعض تدريجياً مشكلة جزراً على سطح الركيزة كما هو مبين في الشكل (2-II) [5].



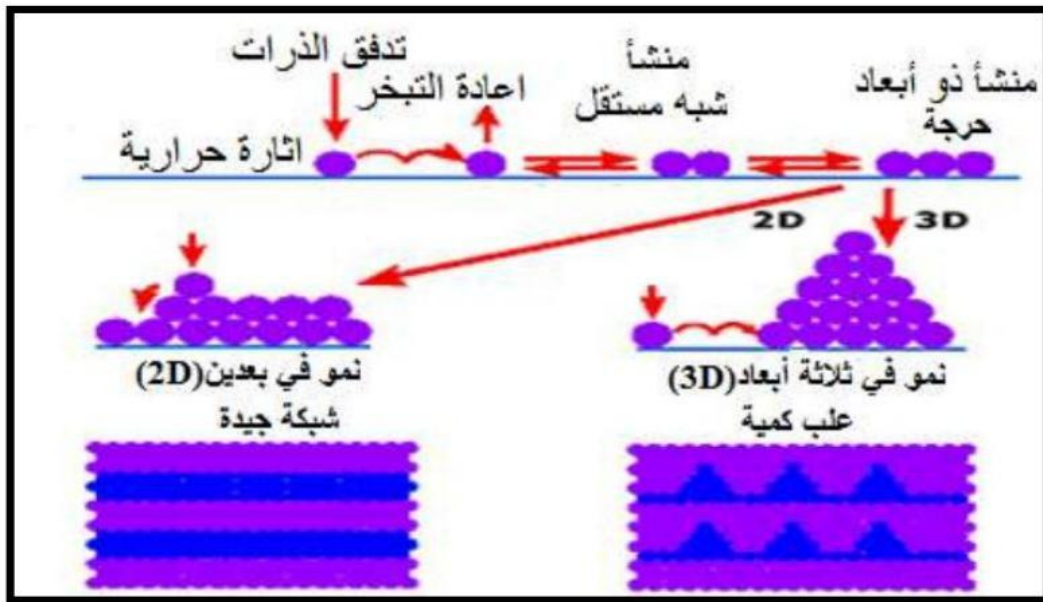
الشكل (2-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام بين النوى [6].

- **النمو:** مرحلة النمو هي الخطوة الأخيرة في تشكيل الطبقة حيث يزيد حجم الجزر و يزيد اقترابها من بعضها البعض لئلا تلتحم الجزر مشكلة طبقة رقيقة على سطح الشريحة و يفصل بين الجزر ما يسمى بحدود الحبيبات كما مبين في الشكل (3-II)، حيث (أ) مرحلة تشكل الجزر، أما (ب) فهي المرحلة الأخيرة من الالتحام [5].



الشكل(3-II): رسم تخطيطي لنمو الطبقة الرقيقة [6].

فقد لوحظ تجريبياً ظهور ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة و هي: نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) و في هذا النمط يتم الترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على ركيزة و يدعى بنمط "Frank-Vander-Merowe"، ثم يليه نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) و فيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات و يسمى بنمط "Volmer-Weber"، و أخيراً النمط المختلط و يسمى عادة بالنمط "Krastanov- Stranski"، و هو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين و توضح كل هذه الأنماط في الشكل (4-II) [7].



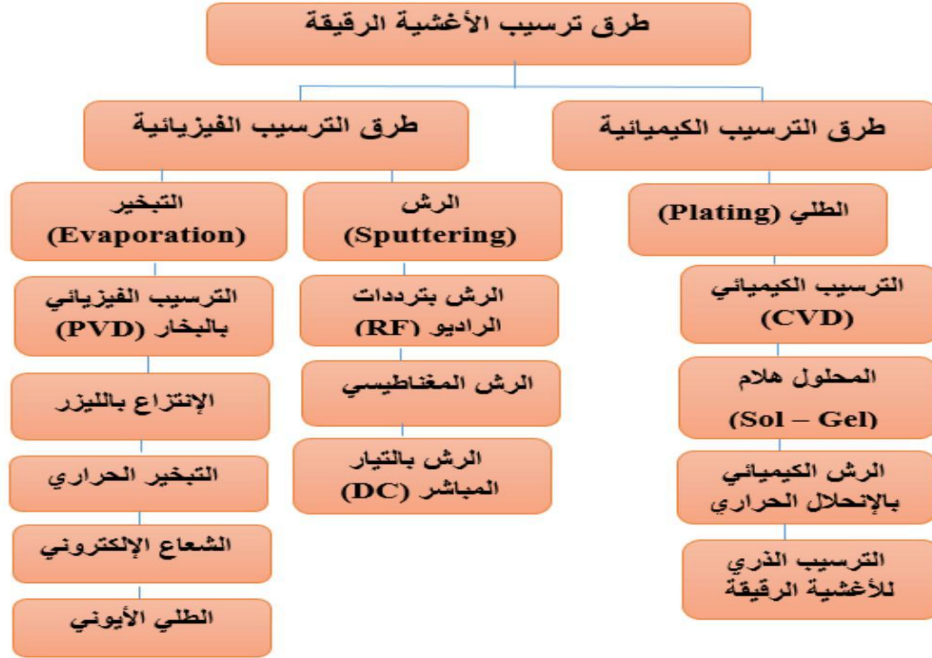
الشكل(4-II): رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو لطبقة رقيقة [6].

### 5-1-II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

لقد ساهمت التطبيقات المهمة و الرائدة في مجال الأغشية الرقيقة بتوسيع دائرة البحث و الدراسة و دفعت الباحثين إلى ابتكار طرق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، و نتيجة لتطور العلمي فقد تطورت طرق تحضير الأغشية و أصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة و تجانسها، كما أن استخدام طريقة دون غيرها تعتمد على عوامل عدة من أهمها [8]:

- نوع المادة المستخدمة.
- مجال استخدام الأغشية المحضرة.
- كلفة التحضير.

حيث تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة و غير مناسبة لمواد أخرى و بعضها تكون سهلة الاستعمال و بعضها الأخر تكون معقدة أو أقل توفراً، عموماً يمكن تقسيم طرق التحضير إلى نوعين أساسيين فيزيائية و كيميائية كما هو موضح في الشكل (II-5).



الشكل(II-5): مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [8].

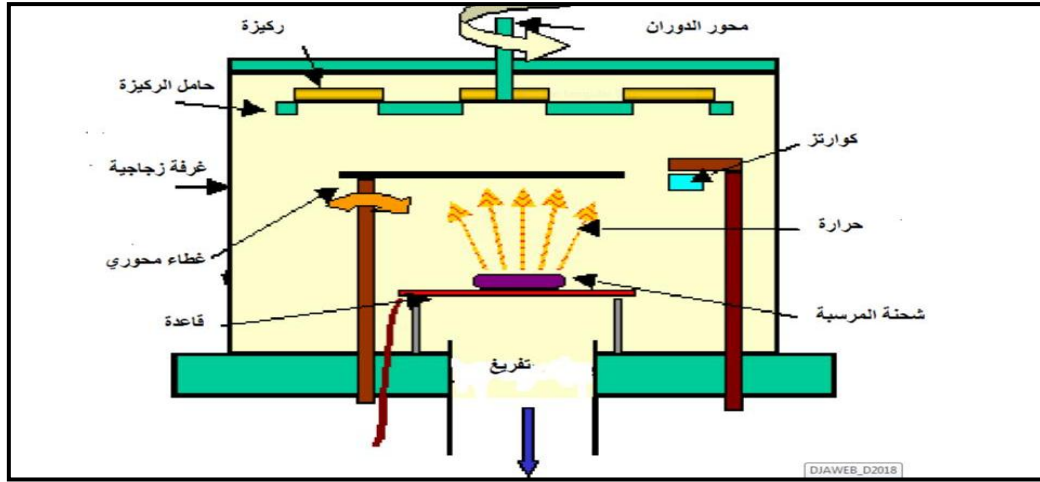
### 1-5-1-II الطرق الفيزيائية

و من بين الطرق الفيزيائية التي تستخدم في تحضير الشرائح الرقيقة:

#### 1-1-5-1-II الترسيب الفيزيائي بالأبخرة (PVD)

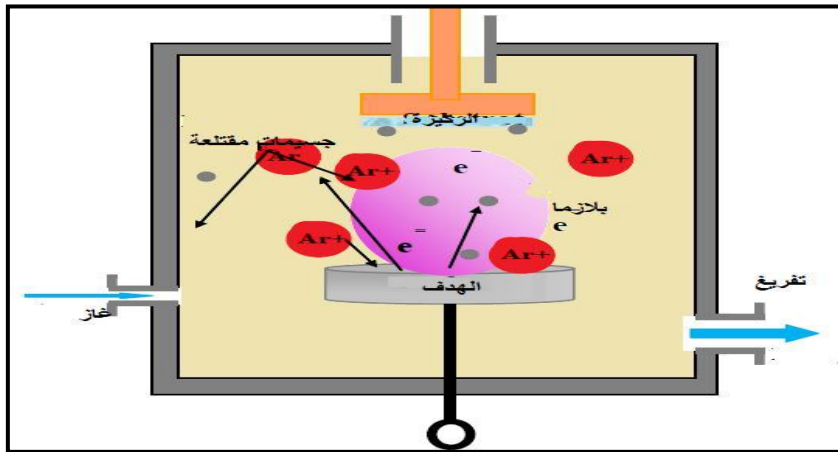
تملك تقنية الترسيب الفيزيائي بالأبخرة مزايا أكثر من تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة و سهلة المراقبة. و من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالاً نجد طرق التبخر في الفراغ، الرش المهبطي و الاقتلاع بالليزر.

- **التبخير الحراري في الفراغ:** تعد هذه الطريقة من الطرق المناسبة التي يمكن بواسطتها الحصول على خواص جيدة للغشاء المتكون، إذ تحضر الأغشية بوضع المادة المراد تبخرها في حوض (Boat) تحت الضغط منخفض جداً أقل من  $(10^{-2} \text{ Torr})$ ، إذا تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، ثم تسخن المادة إلى درجة الانصهار و ذلك بإمرار تيار كهربائي عالي الشدة، و نتيجة لذلك تتبخر المادة و تترسب على القاعدة مكونة غشاء رقيقاً كما موضح في (II-6)، و تعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير أكثر المعادن و أشباه النواقل [9].



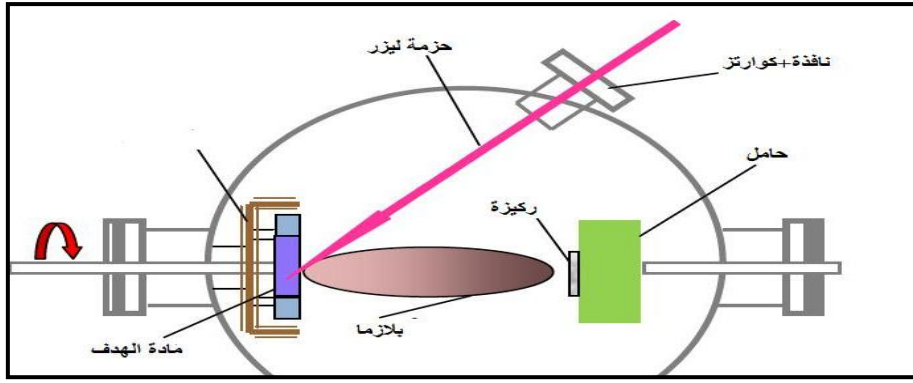
الشكل (II-6): رسم توضيحي لطريقة التبخر في الفراغ [10].

- **الرش المهبطي:** في هذه الطريقة توضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز (عمومًا يكون غاز الأرجون) في ضغط منخفض، هذا الأخير يسبب تفريغ شحني هذا التفريغ يلعب دور في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتستخدم بالمهبط بطاقة كبيرة (المهبط يكون مكون من المادة المراد ترسيبها) بحيث يسمى المهبط بهدف. تحت تأثير الأيونات، الغاز المسرع المصطدم بالمهبط تفتت منه ذرات و تتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرجون بحيث يتفاعل كيميائيًا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة كما هو مبين في الشكل (II-7) [11]، و من بين أهم مميزات هذه الآلية سهولة تنفيذها، السماح بترسيب كل أنواع المواد الصلبة، و بالمقابلة تظهر سرعة بطيئة لتكوين الطبقات مع عدم تجانس في السمك على كامل مساحة السطح [10].



الشكل (II-7): رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي [10].

- **الإقلاع بالليزر:** و هي تقنية تتمثل في إرسال حزمة مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة (بحيث يتم ترسيبها) و تكون استطاعتها عالية تمكنها من إخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تنسب على الركيزة الساخنة و هذا من أجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة بحيث هذه الأخيرة موضوعة على التوازي مع الهدف كما هو مبين في (II-8) [12].



الشكل (8-II): رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر [10].

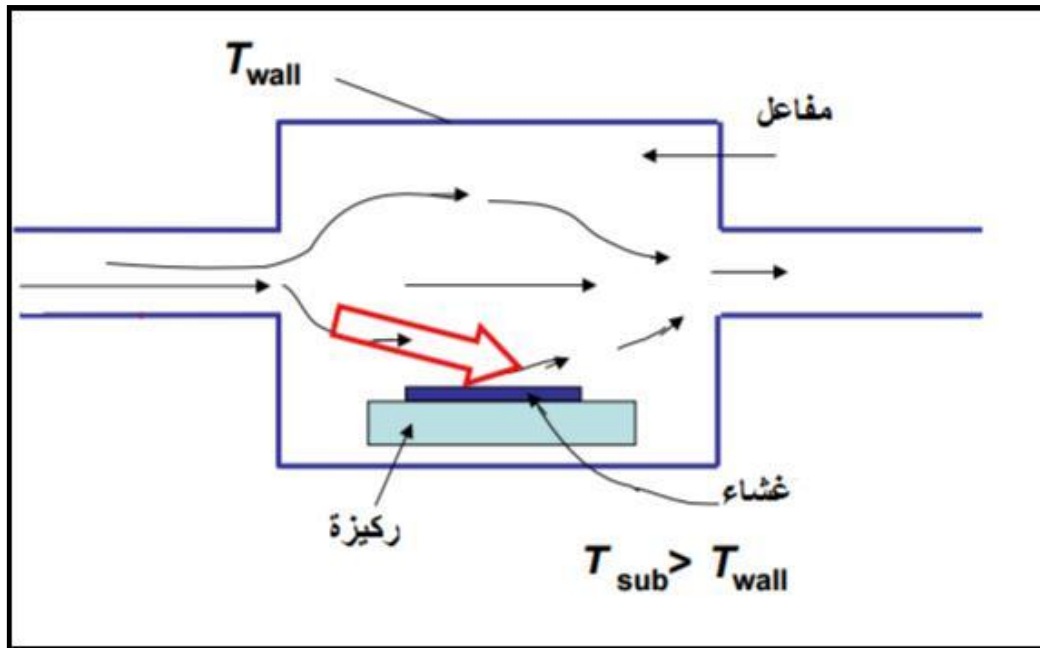
## II-1-5-2 الطرق الكيميائية

تعتمد هذه الطرق على تحضير الأغشية للمواد من محاليلها أو محاليل مركباتها، و من هذه الطرق [13].

### II-1-5-1-1 الترسيب البخار الكيميائي (CVD)

تستخدم هذه الطريقة في عدد كبير من المجالات نذكر منها الاستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل، ففي هذه الطريقة تتفاعل الغازات كيميائياً مع سطح الركيزة المسخنة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة و من أجل تنشيط التفاعل الكيميائي يجب أن تكون درجة حرارة الركيزة من بين  $500\text{ C}^\circ$  و  $2000\text{ C}^\circ$  حسب طبيعة المادة المرسبة، كما هو مبين في الشكل (9-II)، كما أن هذه الطريقة تتطلب درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل (طاقة التنشيط) بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة، لهذا تحتاج هذه الطريقة بعض التحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها [14]:

- الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD (Plasma Assisted CVD) [15].
- الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD (Low Pressure CVD) [16].
- الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD (Ultra-high vacuum CVD) [17].

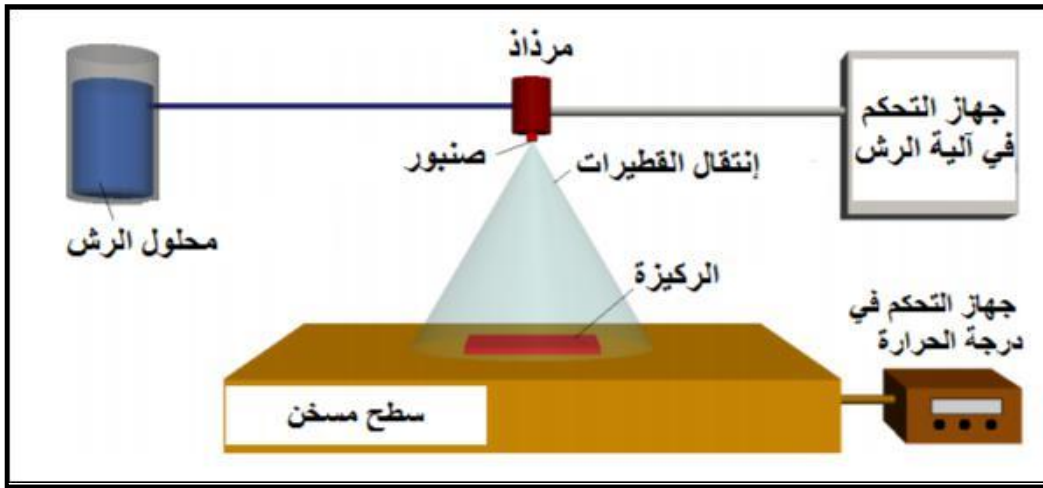


الشكل (9-II): رسم توضيحي لتقنية الترسيب البخار الكيميائي [8].

## II-1-5-2-2 تقنية الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis)

و هي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي و تعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية، و قد تطورت في الستينيات من القرن الماضي و ذلك بسبب الحاجة الملحة إلى تقنية أقل كلفة لتحضير الطبقات الرقيقة ذات مساحات كبيرة في الصناعات الفوتوفولطية بحيث أول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger & Hotle) سنة 1959 ، إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحًا انتقائيًا<sup>[18]</sup>.

و هي تقنية تعتمد على رش المحلول الحاوي على العناصر المرغوبة للمركب في صفة أملاح مذابة تتحلل على قاعدة ساخنة إلى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين (فقد يكون غاز حامل، أما في حالة الحاجة لتفاعل المحلول مع غاز معين مثل الأكسجين نستخدم غاز الأوكسجين لضغط) في شكل رذاذ (الرش) بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة (فيلم) مع القاعدة كما هو موضح في الشكل (10-II)<sup>[19]</sup>.



الشكل(10-II): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري<sup>[8]</sup>.

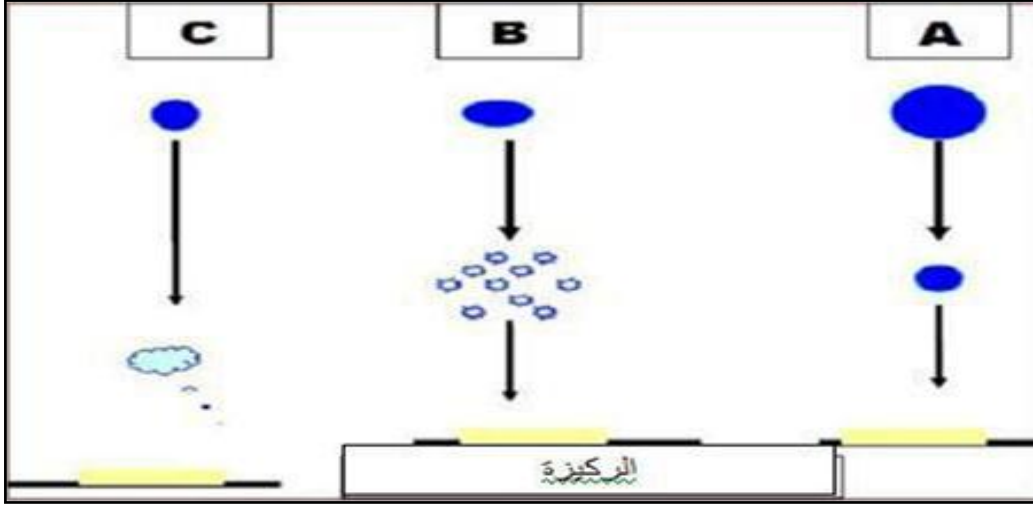
### أجزاء منظومة الرش بالانحلال الحراري

تتكون منظومة الرش بالانحلال الحراري من ثلاث أجزاء رئيسية<sup>[20]</sup>:

- **نظام التسخين:** يتكون نظام التسخين من سطح مسخن (لوحة سيراميك) تمتد حوالي بضعة ميليمترات فوق مقاومة مدرجة في حوض من المعدن تكون درجة حرارته متجانسة نسبياً، و يتم توزيع الحرارة على سطحها، و يمكن قياس و التحكم في درجة الحرارة بجهاز التحكم في درجة الحرارة.
- **محلل الرش:** و هو عبارة على محلل أو المواد المودعة.
- **نظام الرش:** يسمح هذا النظام بتحويل السائل إلى قطرات دقيقة و لها شكل مخروطي هذا الشكل يسمح الركيزة بشكل منتظم و هو يتكون من جزئين مرذاذ يسمح بتفريق المحلول باستخدام صنوبر و يدعم المرذاذ بتوصيل الغاز.

المرذاذ في نظام الرش هو نظام لتحويل و إسقاط المحلول المتكون من (سائل-غاز) على الركيزة، بحيث يحول المحلول السائب إلى رذاذ يمكن السيطرة على حجم القطرات و ذلك من خلال قطر فتحة الصنوبر، إن حجم القطرة له دوراً كبيراً في تشكيل الطبقة الرقيقة، ففي حالة ما إذا كان حجم القطرة كبيراً نسبياً فإن الحرارة الممتصة تكون غير كافية لتبخير المحلول فعند اصطدام القطرة بالقاعدة تتكون طبقة غير متجانسة و بذلك يؤثر هذا في خواص الغشاء الفيزيائية (الحالة A)، أما إذا كان حجم القطرة صغير جداً فإنها تجف قبل

وصولها إلى الركيزة (الحالة C). أما إذا كان حجمها متوسط و هي الحالة المثالية (الحالة B) للترسيب إذا يتبخر المذيب قبل وصوله إلى القاعدة و بالتالي يصل إلى الركيزة الساخنة على هيئة بخار فيحصل التفاعل لتكوين غشاء، الشكل (11-II) يبين حجم القطرات المذكورة سابقاً [20,21].



الشكل(11-II): حالات الترسيب المختلفة اعتماداً على حجم القطرة المتكونة [8].

### من إيجابيات هذه الطريقة [8]:

- تقنية اقتصادية و ذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة و مكلفة.
- يمكن ترسيب الأغشية على مساحات واسعة إذا تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة و إستقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقاة من حيث الخواص التركيبية و البصرية و الكهربائية و ذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلية في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.
- يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرق أخرى.

### من سلبيات هذه الطريقة [21]:

- تتطلب الكثير من الجهد و الوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر لا تستخدم السبائك

## II-2 معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة

اعتمدت الدراسة في الآونة الأخيرة بشكل واسع على استخدام عدة تقنيات لترسيب أغشية رقيقة من الأكاسيد المعدنية، فآلية النمو و التطور تلعب دوراً مهم في التأثير على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة و ذلك لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين يقدم نتائج مختلفة و عادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية. و يعود ذلك إلى حقيقة كون الخصائص العامة لهذه الأغشية الرقيقة تعتمد بشكل كبير على البنية البلورية و كذلك طبيعة الشوائب الموجودة، و هو ما يعني أنه يجب إجراء دراسة شاملة و مفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية و تقنيات الترسيب المختلفة [22].

انطلاقاً من معايير الترسيب المختلفة و الخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة للأكاسيد المعدنية تم تقديم مقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب كما هو موضح في الجدول (1-II).

الجدول(II-1): مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [23].

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

انطلاقاً من معايير الترسيب المختلفة و الخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة و على هذا الأساس تم اختيار طريقة الرش الحراري.

### II-3 طرق تحليل الطبقات الرقيقة

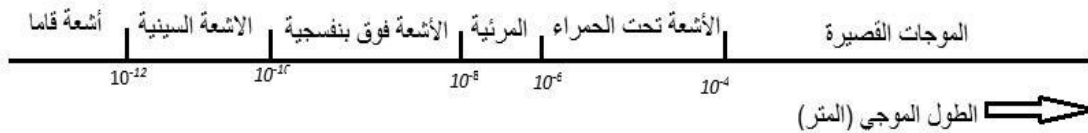
تكمن أهمية وصف الطبقات الرقيقة في تحديد خصائصها و معرفة العديد من الثوابت المميزة لها، و لهذا الغرض وضعت مجموعة من التقنيات لمعرفة و تحديد خصائصها البنيوية، الضوئية و كذلك الكهربائية.

#### II-3-1 الخصائص البنيوية

الهدف من هذه الدراسة هو معرفة الخصائص البنيوية لطبقة المرسبة و ذلك عن طريق انعراج (حيود) الأشعة السينية.

#### II-3-1-1 انعراج الأشعة السينية (DRX)

اكتشفت الأشعة السينية في أواخر القرن 19 من قبل الفيزيائي الألماني "Wilhelm Roentgen" و ذلك من خلال تجربته التي تدرس التفريغ الكهربائي في الغازات المنخفضة و ذلك سنة 1895، حيث لم يكن يعلم بعد عن خصائصها و لقد ثبت أن لها طبيعة موجية على يد العالم "Laue" عند أجرائه أول تجارب الحيود، ثم بينت التجارب اللاحقة أن الموجات السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق البنفسجية و أشعة غاما إذا أن أطوالها الموجية تتراوح بين (0.1-100) Å [24].



الشكل(II-12): سلم الأطوال الموجية [25].

#### II-3-1-2 مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية

يعتمد مبدأ تحليل هذه التقنية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي نحو المادة المدروسة (العينة) متعددة البلورات، جزء من هذه الحزمة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورة في اتجاهات معينة و بشدة مختلفة، و هذا تبعاً لتوجه المستويات و عددها، في الواقع الموجات المنعكسة من نفس عائلة المستويات تتداخل مع بعضها تداخل بناء [10].

### II-3-1-3 قانون براغ

لقد استطاع العالم الانجليزي (W. L. Bragg) في سنة 1913 من إيجاد علاقة رياضية مهمة لتعيين المسافة البينية للمستويات البلورية باستخدام الأشعة السينية و الصيغة الرياضية لقانون براغ للحيود هي <sup>[10]</sup>:

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

حيث:

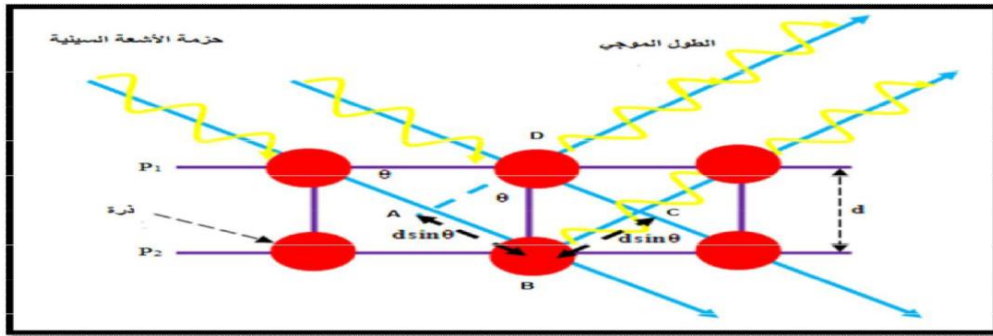
$d_{hkl}$ : المسافة الفاصلة بين مستويات الشبكة البلورية المحددة من قبل قرائن ميلر  $hkl$ .

$\theta$ : زاوية انعراج الأشعة السينية.

$n$ : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

$\lambda$ : الطول الموجي لأشعة السينية.

الشرط اللازم للانعكاس براغ  $\lambda \leq 2d_{hkl}$  <sup>[10]</sup>، كما هو موضح في الشكل (II-13) و لهذا السبب لا يمكن استخدام الضوء المرئي لدراسة البنية البلورية.



الشكل (II-13): رسم توضيحي لقانون براغ يوضح المسافة بين المستويين <sup>[26]</sup>.

### II-3-1-4 المعلومات البلورية

منحنيات الحيود الناتجة من جهاز الانعراج المعبرة عن شدة الأشعة المنعرجة كدالة لزاوية الحيود ( $2\theta$ ) الموضحة في الشكل (II-14)، تمكن من حساب مختلف معاملات البنية لمقارنتها مع القيم المدرجة ضمن قاعدة البيانات النظرية و من بين ما يمكن حسابه <sup>[10]</sup>:

- **القد الحبيبي**: و هو يتعلق بكل من الخواص البنيوية و الميكانيكية للمادة. و يعبر عنه باستخدام عبارة "Scherrer" التالية:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-II)$$

حيث:

$k$ : ثابت يساوي 0.9.

$\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية.

$\beta$ : قيمة منتصف عرض أعلى قمة (FWHM).

- **البعد  $d_{hkl}$  بين المستويات**: باستعمال علاقة براغ الموضحة في المعادلة (II-1)، و اعتبار ( $n=1$ ) نجد العلاقة التالية التي نتمكن من خلالها حساب البعد بين المستويات:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3-III)$$

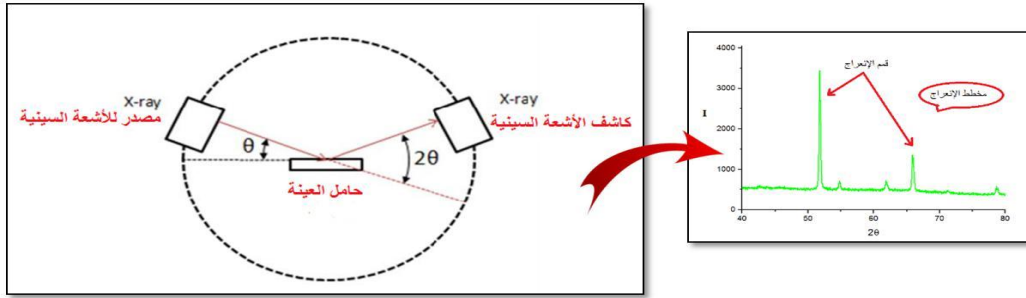
- **تحديد ثوابت الشبكة**: يتم حساب كل من ثوابت الشبكة  $a$  و  $b$  و  $c$  بالاعتماد على العلاقة التالية <sup>[2]</sup>:

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

● حجم الخلية الأساسية: بحسب بالعلاقة التالية:

$$V = a * b * c \quad (5-III)$$

يقوم جهاز الكاشف الموضح في الشكل (14-II) بتسجيل الزاوية التي تنعرج عندها الأشعة السينية على المستويات البلورية، و لكي يتمكن الكاشف من الكشف كل الأشعة المنعرجة يتحرك على دائرة ليمسح كل الزوايا الممكنة (عادة يكتفي بمجال محدد منها)، حيث تولد المواضع الزاوية  $2\theta$  و شدة القمم المنعرجة مخطط ثنائي البعد يدعى مخطط الأشعة السينية المنعرجة، تمثل كل قيمة على هذا المخطط حزمة الأشعة السينية المنعرجة على مجموعة من المستويات الشبكية، و يعتبر هذا المخطط مميزاً للمادة المقاسة.



الشكل(14-II): مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية [8].

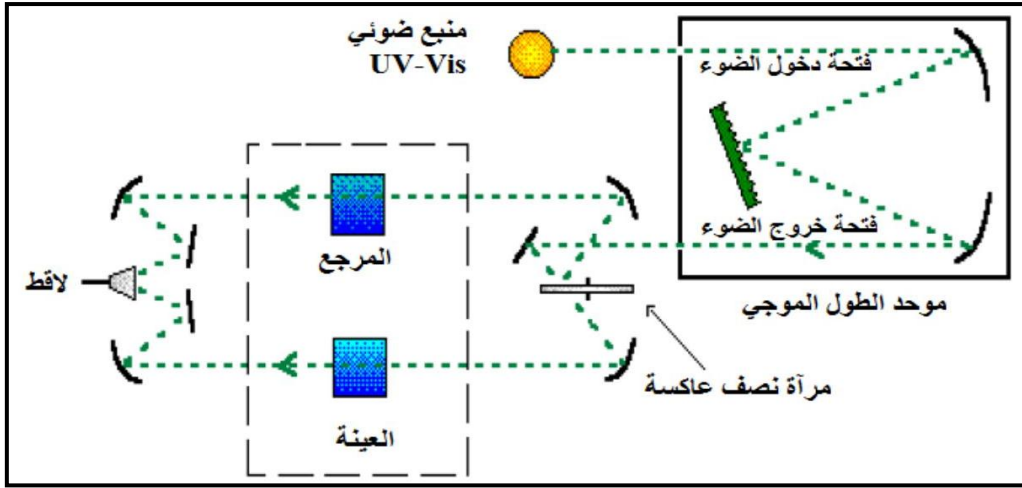
## II-3-2 الخصائص الضوئية

تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة لطبقة الرقيقة. و تمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة و حساسة، و لهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة و إعطاء قياسات النفاذية، بحيث تسمح هذه القياسات بتحديد سمك الغشاء، الفاصل الطاقي و طاقة أورباخ... الخ.

## II-3-2-1 مطيافية فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS)

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة فعندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال الإلكترونات من مستوى طاقة إلى مستوى طاقة أعلى، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350-800 nm) و الأشعة فوق البنفسجية بين (200-350 nm) [4].

يعرض الشكل (15-II) مبدأ عمل المطياف المستخدم ضمن هاتاه المطيافية، أين يتم توجيه طول موجة الإشعاع الصادر من منبع الضوء UV-VIS، ثم ينقسم إلى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه إحداها للعينة، بينما الثانية تمر عبر المرجع الحامل للعينة ليستقبل بعدها لاقط الحزمتين النافذتين كدالة لطول موجة الشعاع الابتدائي عبر برنامج حاسوبي.



الشكل (II-15): رسم تخطيطي لمطياف UV-VIS [10].

تسمح المطيافية فوق البنفسجية-المرئية باستنتاج و حساب العديد من العوامل الوصفية لمادة من بينها:

### II-3-2-1-1 تحديد معامل الامتصاص

باستخدام طيف النفاذ يمكن إيجاد معامل الامتصاص المميز لمادة من عبارة Beer-Lambert المعطاة كآتي [27]:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (6-II)$$

$\alpha$ : معامل الامتصاص ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$d$ : سمك الطبقة الرقيقة.

إذا أخذنا ( $T\%$ ) هذا يعني أن معامل الامتصاص يكون بشكل التالي:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{(T\%)} \quad (7-II)$$

هذا يمكن من معرفة سمك الطبقات الرقيقة يمكن تحديد قيمة معامل الامتصاص عند كل قيمة لنفاذية أما معامل الإخماد يعطى بعلاقة (II-12) [22].

$$K = (\alpha \cdot \lambda) / 4\pi \quad (8-II)$$

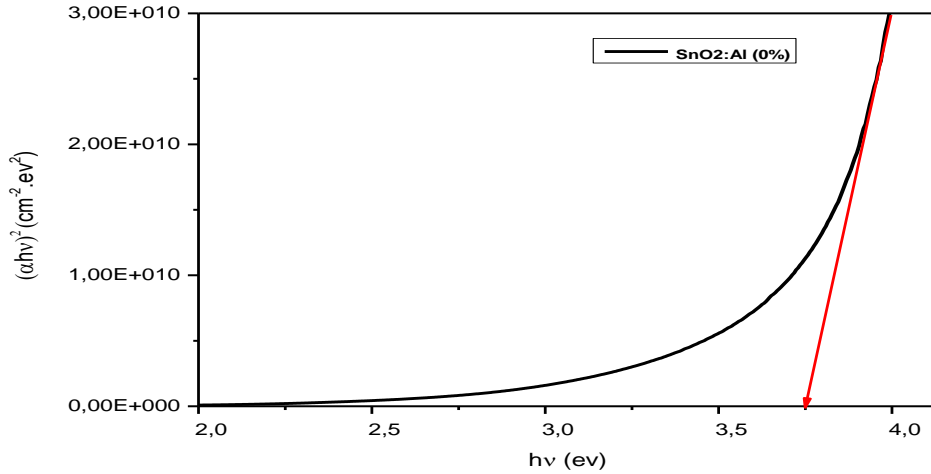
حيث:

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

$A$ : الامتصاصية.

### II-3-2-1-2 تحديد الفاصل الطاقى Eg

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



الشكل(II-16): منحنى تغيرات  $(\alpha hv)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(\alpha v)$ .

من المنحنى مجال الامتصاص العلي يدل على وجود فجوة طاقة مباشرة، الذي يعبر عن  $\alpha$  بدلالة فجوة الطاقة  $E_g$  بالعلاقة التالية (II-12):

$$(\alpha hv)^2 = A (hv - E_g) \quad (9-II)$$

حيث:

A: ثابت.

$E_g$ : يحدد عتبة الإمتصاص.

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

حيث:  $E_g = 3.738 \text{ eV}$ .

### II-3-1-2-3 تحديد طاقة أورباخ

تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة رقيقة و بموجب قانونه فإن العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ و معامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة (II-7) [25].

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

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة أورباخ وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة [28]:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 e^{\frac{hv}{E_u}} \quad (11-II)$$

### II-2-3-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)

تعد الموجات تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية حرارية تتولد من الأجسام و الجزيئات الساخنة و إن طاقة الموجات تحت الحمراء عند امتصاصها من قبل الأجسام تظهر على شكل حرارة لأن هذه الطاقة تهيج ذرات المادة حيث تعمل على زيادة الحركة الاهتزازية من ثم إلى ارتفاع درجة الحرارة، و التي يمكنها التأثير على مستويات الطاقة الاهتزازية و الدورانية لجزيئات معًا. وتنقسم إلى ثلاث مناطق رئيسية:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة (Near-IR) و تتراوح بين  $(4000-12000 \text{ cm}^{-1})$  تدرس الاهتزازات التوافقية.
- الأشعة تحت الحمراء الوسطى (Mid-IR) و تتراوح بين  $(200-4000 \text{ cm}^{-1})$  تختص بالاهتزازات الأساسية و بينة الدوران-اهتزاز للجزيئات الصغيرة.

- الأشعة تحت الحمراء البعيدة (Far-IR) و تتراوح بين ( $10-200\text{cm}^{-1}$ ) تكون للأجل الاهتزازات الذرات الثقيلة.

إن هذه التقنية تعد وسيلة جيدة لدراسة تغيرات الطاقة الدورانية و الطاقة الاهتزازية و الطاقة الدورانية-الاهتزازية، فمن المعروف أن الامتصاص و الانبعاث الناتج عن الحركات الدورانية و الاهتزازية للجزيئات يكون في منطقة الأشعة تحت الحمراء الصغيرة التي تملك عزمًا كهربائيًا حيث يمكنها أن تبعث أو تمتص الضوء ذو التردد الذي يقل عن ( $250\text{ cm}^{-1}$ ) بسبب حركاتها الدورانية إلا أن الجزيئات التي تمتص كما واحد من الطاقة الاهتزازية تظهر حزمًا في المنطقة ( $200-3500\text{ cm}^{-1}$ ) إن استعمال تحليلات فورية للأشعة تحت الحمراء Fourier Transform Infrared (FTIR) لم يقتصر على دراسة أطياف الجزيئات العضوية بلا اشتملت على دراسة حزم امتصاص أشباه النواقل [29,10].

إن إحدى المعادلات الأساسية التي تصف اهتزاز الجزيئات بدلالة العدد الموجي تعطى بعلاقة هوك [29].

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (12-II)$$

حيث:

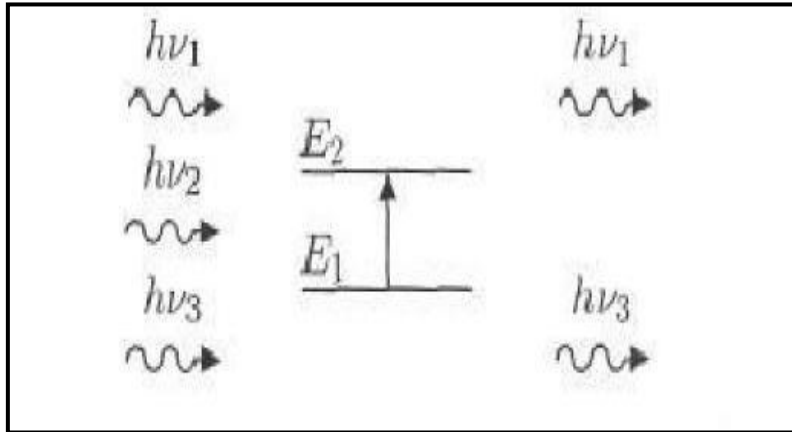
v: تردد الاهتزازات.

K: ثابت قوة الربط.

$\mu$ : الكتلة المختزلة.

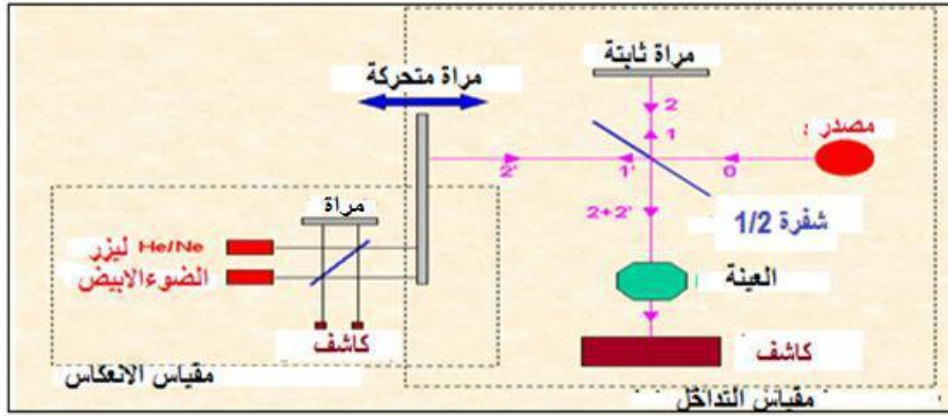
### II-3-2-2-1 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء

يعتمد مطياف الأشعة على طاقة الاهتزاز للجزيئات و التي تتمثل في طاقة الجهد و الطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها الاهتزازية حيث أن هذه الطاقة تكون مكتمة، عندما يحدث تغيير في ثنائية الاستقطاب للمركب يحدث امتصاص لأشعة تحت الحمراء بحيث يجب أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزيء التي تمكنه من الانتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة و تحويل هذه الطاقة إلى طاقة اهتزاز كما هو موضح في الشكل (II-17).



الشكل (II-17): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [30]

يستعمل جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء من أجل الحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة، الشكل (II-18) يوضح مبدأ عمله.



الشكل (II-18): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [30].

### II-3-3 الخصائص الكهربائية

تتم دراسة الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير عن طريقة تقنية المسابر الأربعة و ذلك من أجل تحديد المقاومة و الناقلية النوعية للعينة و كذلك بفعل هول.

#### II-3-3-1 تقنية المسابر الأربعة

إن طريقة النقاط الأربعة (Four-Point in-line Probe) تمكن من تقديم نتائج أكثر دقة في قياس المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة. ومن ثم ناقليتها، حيث يتكون الجهاز المعتمد في هذه التقنية على أربعة مسابر متصلة بالعينة متباعدة بشكل متساوي، يوفر مصدر تيار I يمر عبر مسابر الأطراف للعينة و يقاس الجهد V في المسبارين الداخليين كما يوضح في الشكل (II-19) لما تكون المسافة a بين المسابر أكبر بكثير من سمك الشريحة d يمكن اعتبار أبعاد الأطراف لانهاية و نعتبر العينة نموذج ثنائي البعد، و من ثم يمكن تحديد قيمة المقاومة بالعلاقة التالية [31]:

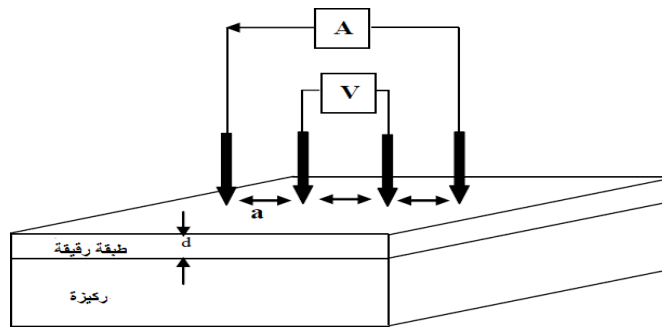
$$\frac{V}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (13-II)$$

حيث:

$\rho$ : مقاومة الطبقة الرقيقة.

النسبة  $\frac{\rho}{d}$  خاصية للطبقة الرقيقة و رمزها  $R_s$ ، و أيضا  $R_s$  مضروب في معامل التناسب K تمثل النسبة بين الجهد V و التيار I في الشريحة انتشار خطوط الحقل يكون اسطواني و بالتالي يكتب المعامل K من الشكل  $\frac{\ln 2}{\pi}$  و وفقا للعلاقة (II-11) و نعوض قيمة K و نجد:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \cdot d = R_s \cdot d \quad (14-II)$$



الشكل (II-19): رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة [31].

### II-3-3-2 فعل هول

يستخدم بشكل واسع من أجل تحديد الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة، لأنصاف النواقل بحيث من خلال هذه التقنية يمكن تحديد نوع نصف الناقل، المقاومة الكهربائية، الحركية و تركيز حاملات الشحنة [32].

### II-3-3-3 مبدأ عمل فعل هول

المبدأ الفيزيائي الذي يعتمد عليه فعل هول هي قوة لورانتز، حيث يظهر الشكل (II-20) شريحة نصف ناقل مستطيلة الشكل لها محاور ثلاث  $Z, Y, X$  كما أن التيار الكهربائي موجه وفق المحور  $X$ ، حيث نطبق على الشريحة مجال مغناطيسي في الاتجاه  $Z$ ، هنا حاملات الشحنة تتعرض لقوة مغناطيسية على المحور  $Y$  تدعى بقوة لورانتز و تكتب كما يلي [32].

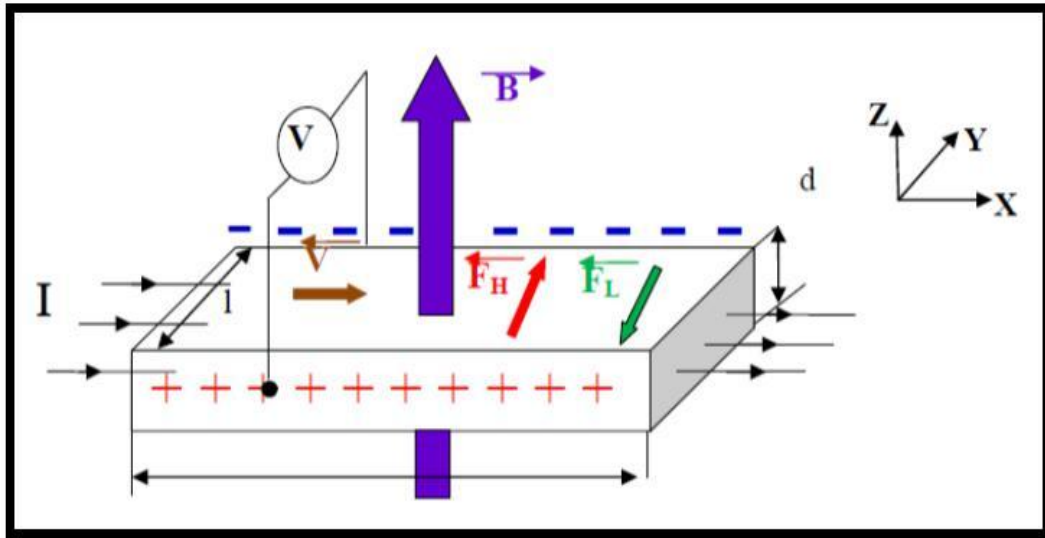
$$\vec{F} = q\vec{V} \wedge \vec{B} \quad (15-II)$$

حيث:

$q$ : شحنة الإلكترون.

$V$ : سرعة حاملات الشحنة.

$B$ : الحقل المغناطيسي.



الشكل (II-20): رسم توضيحي لفعل هول [32].

هذه القوة تسبب تراكم للشحنات المتضادة على الوجوه العمودية، فيصبح الجانب الأيسر للعينة ذو شحنة موجبة بينما يكون الجانب الأيمن للعينة سالب الشحنة، هذا الاختلاف في الشحنات يخلق حقلًا كهربائيًا يسمى حقل هول، في حين القوة الناتجة تدعى بقوة هول تكافئ تأثير قوة لورانتز، يتوقف هذا التراكم للشحنات على

الجوانب عندما تتساوى القوتين أي هذا يعني  $\vec{F}_H + \vec{F}_L = 0$  [32].

و من خلال هذا الشرط يمكن كتابة جهد هول على الشكل التالي:

$$V_H = \frac{IB}{nqd} = R_H \frac{IB}{d} \quad (16-II)$$

حيث:

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

و من خلال المعامل يمكننا أن نحسب تركيز حاملات الشحنة كما هو مبين في العلاقة التالية [32].

$$n = \frac{IB}{qdV_H} \quad (17-II)$$

## 4-II الخلاصة

لقد اشتمل هذا الفصل على أهم تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة بأنواعها الفيزيائية و الكيميائية مميزات و أهمية كل تقنية، إضافة إلى تقديم عرض لطرق معاينة الأغشية الرقيقة المحضرة من الأشعة السينية (DRX) و كذلك UV-VIS و تقنية المسابر الأربعة و التي تمكن من اكتشاف الخواص البنيوية، الضوئية و الكهربائية على التوالي، كما تم تسليط الضوء على تقنيات أخرى تقدم معلومات مهمة متمثلة في تقنية الأشعة تحت الحمراء و فعل هول (Hall effect).

## مراجع الفصل الثاني

- [1] K. L. Chopra, "Thin Films Phenomena", Mc Graw-Hill Book Company, New York, (1969).
- [2] B. Kheira, "Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray", Univ Mohamed Kheider, Biskra(2003).
- [3] F. J. Yusta, M. L. HITCHMAN and S. H. SHAMLIAN, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications", J. Mater. Chem, vol7, p 1421, (1997).
- [4] م. حريز بلقاسم، "دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2014).
- [5] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaire", Mémoire de magister, Univ D'el oued, (2013).
- [6] ي. قادي، ز. حريز عبد القادر، "دراسة تأثير السترونتيوم (Sr) على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر، الوادي (2018).
- [7] O. Daranfad, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", Mémoire de magister, Univ de Constantine, (2010).
- [8] ل. سقني، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) المطعم بالحديد (Fe)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2016).
- [9] A. Tribble, "Electrical Engineering Materials and Devices", Univ of Iowa, (2002).
- [10] ف. خلفاوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) المطعم بالكوبالت (Co)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر، الوادي (2018).
- [11] S. Benramache, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium ", Univ Mohamed Kheider, Biskra(2012).
- [12] F. Khenatcha, "étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborées par la technique de pulvérisation chimique", Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, (2011).
- [13] M. Krunks, "Tin Films for photovoltaic by Chemical Methods", Tallin Univ of Technology, Estonia, (2004).
- [14] O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de magister, Univ Mohamed Kheider, Biskra, (2010).
- [15] A. S. Lo, "Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femto seconde pour application aux biomatériaux les implantab", Thèse de doctorat, Univ Jean Monnet de Saint, Etienne, (2004).

- [16] A. Bouraiou, "élaboration et caractérisation des couches minces de Cu In Se par électrodeposition", Thèse de doctorat, Constantine, (2009).
- [17] L. Bornstein, "Semiconductor quantum structures", Sub volume C ; optical properties part 3, vol 34, Springer, (2004).
- [18] T. T. John, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba and T. Abe, "Effect of variation of Indium on structural and optical properties of Indium Sulfide thin films", IEE Explore, vol. 32, no. 9, P. 155-157, (2009).
- [19] L. I. Popova, M. G. Michailov, V. K. Gueorguiev, A. Shopov, "Structure and Morphology of tin SnO<sub>2</sub> Thin Solid Films", Elsevier. Vol 186, p. 259-262, (1990).
- [20] Y. LARBAH, "Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices transparentes pour les cellules solaires de TCO/ZnO/CIS", Mémoire de Magister, Univ Mohamed Boudiaf, (2011).
- [21] K. L. Chopra, S. Major and D.K.panday, "Transparent Conductors A status Review", Thin solid film, Vol, 201, pp. 1-46, (1983).
- [22] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration des couches minces d'oxydes transparents conducteurs(TCO)", Mémoire de Magistère, Univ Constantine, (2010).
- [23] T. Maruyama and T. Kanagawa, "Electro chromic Properties Of Niobium Oxide Thin Films Prepared By Chemical Vapor Deposition", Journal Of The Electrochemical Society, Vol. 141, No. 10, pp. 2868, (1994).
- [24] ر. الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>O المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، (2011).
- [25] ر. أحمد علي، "تحضير و دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية Cd-CrO الرقيقة" رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة ديالى.
- [26] M. Karima, "Etude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dope vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques", thèse de doctorat, Univ Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2015).
- [27] S. SAGADEVAN, J. PODDER, "optical and electrical properties of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films synthesized by chemical bath deposition method", soft nanoscience letters, vol. 5, p.55-64, (2015).
- [28] S . Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Thèse de magister, Univ Constantine, (2009).
- [29] A. Taabouch, "Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", thèse magister, Univ Mentouri Constantine, (2010).
- [30] س. بوضياف، "دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثران منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر و حيود الأشعة السينية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2014).

- 
- [31] A . Hafdallah, "Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire de magister, univ de Constantine, (2007).
- [32] H.J. Mathieu, E. Bergman, R. Gras, "Traité des matériaux 4. Analyse et Technologie des surfaces, Presses polytechniques et Univ romandes". Lausanne 1ère édition, (2003).

# الفصل الثالث

التركيب التجريبي و تحديد

خصائص الشرائح

المحضرة

يهدف هذا الفصل لترسيب أغشية رقيقة من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعم بالألمنيوم (Al) بنسب مختلفة (0، 0.2، 0.3، 0.4، 0.5 و 0.8) %، بطريقة الرش بالانحلال الحراري كما يمكن التطرق إلى وصف التجربة و أهم المراحل و التفاصيل التي تمر بها العملية حتى الحصول على أغشية رقيقة ذات خصائص تساهم بشكل كبير في طرح تطبيقات و استخدامات جديدة، إضافة إلى التعرف على الخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) النقي و كذلك المطعم بنسب مختلفة من الألمنيوم (Al) اعتمادا على عدة تقنيات تستعمل لهذا الغرض و من أهم التقنيات و التجهيزات التي استعملت:

• انعراج الأشعة السينية (DRX).

• الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis).

• المسابر الأربعة (Four-point probe).

تقدم هذه التقنيات مجموعة من القياسات و النتائج المهمة عن طبيعة الخصائص المتعددة لأغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) النقي و المطعم بالألمنيوم (Al) فمن خلال انعراج الأشعة السينية يتم التعرف على البنية البلورية، ثوابت الشبكة و القد الحبيبي، كما تمكن الانتقالات الضوئية للأشعة فوق البنفسجية-المرئية من تحديد كل من الفاصل الطاقوي و النفاذية الضوئية، ما يسمح بالتعرف على تأثير نسب الألمنيوم (Al) على كل من البنية البلورية و الخصائص الضوئية و كذلك الكهربائية.

### III-1 تحضير الأغشية الرقيقة

#### III-1-1 تحضير الركائز الزجاجية

تختار الركيزة لتكون متلائمة مع الشريحة المرسبة، مثلا نختار نوع الزجاج المتوافق مع أكسيد القصدير في معامل التمدد الحراري، و هذا لخفض قيمة الإجهادات في جهة التلامس (ركيزة-شريحة) [1]. إضافة إلى وفرة الزجاج و التكلفة المنخفضة كما يوفر الزجاج خاصية جيدة و هي الشفافية العالية أي لا يؤثر على دراسة الخصائص الضوئية للعينة.

استعملنا ركائز زجاجية من نوع (REF0307-2104CITOPUS) و أبعادها (75×25×1.1)  $\text{mm}^3$  كما هو موضح في الشكل (III-1) و من الجدير بالذكر ضرورة الانتباه عند تحضير الأغشية الرقيقة للركائز الزجاجية (Substrates) لأهمية تنظيف الركيزة بمرحلة عدة لضمان دقة التنظيف، لأن وجود الشوائب على سطح الركيزة يؤثر سلبًا على جودة الطبقة التي يتم ترسيبها، و هذه المراحل هي:

- غسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر.
- تغمر الركائز الزجاجية في بيشر يحتوي على الأسيتون لإزالة أي أثر على القاعدة.
- تجفف الركائز الزجاجية باستخدام مجفف و تجنب اللمس المباشر للركيزة لعدم تلويثها.



الشكل(III-1): الركائز الزجاجية المستخدمة في العمل التجريبي.

### III-1-2 تحضير محلول للعينات النقية

يتم تحضير أكسيد القصدير لترسيبه كشرائح رقيقة انطلاقا من مركبين كلوريد القصدير  $\text{SnCl}_2$  أو  $\text{SnCl}_4$  [2]، نظراً لتكلفة العالية لـ  $\text{SnCl}_4$  اخترنا  $\text{SnCl}_2$  للقيام بالعمل التجريبي كما هو مبين في الشكل (2-III) حيث تم إذابة كتلة منه قدرها (m=5 g)، لتحضير محلول تركيزه المولاري  $C_M = 0.44 \text{ mol/l}$  و حجمه  $V = 50 \text{ ml}$  تحصلنا عليها انطلاقا من العلاقة التالية:

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

حيث:

M: الكتلة المولية لكلور القصدير الثنائي و تساوي  $225.64 \text{ g/mol}$ ، و V الحجم المستعمل يعطى بالعلاقة التالية:

$$V = (15 \text{ ml}) \text{ H}_2\text{O} + (35 \text{ ml}) \text{ CH}_3\text{OH} \quad (2\text{-III})$$

مع إضافة قطرات من حمض كلور الماء (HCl) من أجل تسريع التفاعل، ثم يحرك محلول كلوريد القصدير على محرك مغناطيسي بهذا يكون هذا المحلول غني بشوارد  $\text{Sn}^{+4}$ .



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

### III-1-3 تحضير محلول للعينات المطعمة

تتعدد الذرات المستخدمة في تطعيم أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) و التي من بينها الأنتيموان (Sb) و الفلور (F) حيث ساهمت في تقديم مجموعة من التحسينات في الخصائص الكهربائية و الضوئية [3]، و هذا ما دفع للاستعمال الألمنيوم (Al) كمادة مطعمة بتوفره على شكل كلوريد الألمنيوم ( $\text{AlCl}_3$ ) كما يوضح الشكل (3-III)، و لمعرفة التأثير الذي يحدثه على خصائص أغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ).



الشكل(3-III): مادة كلوريد الألمنيوم ( $\text{AlCl}_3:\text{H}_2\text{O}$ ).

بهدف تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالألمنيوم وزن كتلة قدرها (m=0.02 g) من كلوريد الألمنيوم ذو كتلة مولية (M=241.43 g/mol) و من ثم إذابتها في الماء المقطر مرتين قصد تحضير محلول من شوارد الألمنيوم (Al<sup>3+</sup>) تركيزه المولاري (C<sub>M</sub>=0.004 mol/l) و حجمه (V=20 ml).

بعد ذلك تم خلط المحلولين السابقين بخلاط مغناطيسي لضمان عدم وجود رواسب و استنتاج نسب التطعيم الذرية بالعلاقة التالية:..

$$\frac{n_{Al}}{n_{Sn}} = \frac{C_{Al} \cdot V_{Al}}{C_{Sn} \cdot V_{Sn}} = at(\%) \quad (3-III)$$

الجدول(III-1): يوضح كميات المحاليل المستعملة لتكوين الأغشية.

نسبة التطعيم الذرية %	0	0.2	0.3	0.4	0.5	0.8
حجم محلول (Sn <sup>+4</sup> )	5ml	5ml	5ml	5ml	5ml	5ml
حجم محلول (Al <sup>+3</sup> )	0 ml	1 ml	1.5ml	2 ml	2.5 ml	4 ml

### III-1-4 التركيب التجريبي للرش الحراري (Spray Pyrolysis)

ترسيب أغشية رقيقة للأكسيد القصدير المطعم بالألمنيوم على ركائز زجاجية باستخدام منظومة الرش بالانحلال الحراري حيث يستعمل كلوريد القصدير (SnCl<sub>2</sub>:2H<sub>2</sub>O) كمصدر للقصدير (Sn)، و كلوريد الألمنيوم (AlCl<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O) كمصدر للألمنيوم (Al) تم إنجازه على مستوى مخبر "VTRS" بجامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي كما هو موضح من خلال الشكل (III-4).

إن الآلية التي تسند عليها هذه الطريقة لتشكيل الأغشية هي ارتباط شوارد (Sn<sup>+4</sup>) بشوارد الألمنيوم (Al<sup>+3</sup>) مع شوارد الأكسجين الموجودة في الهواء يليه التوضع على الركيزة الزجاجية و هنا يحدث ترسيب للأغشية.



الشكل(III-4): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الحراري

تتكون المنظومة من:

- حامل الركيزة: يحمل الركيزة و يعطي درجة الحرارة تنشيط التفاعل الكيميائي و يسخن بفعل جول.

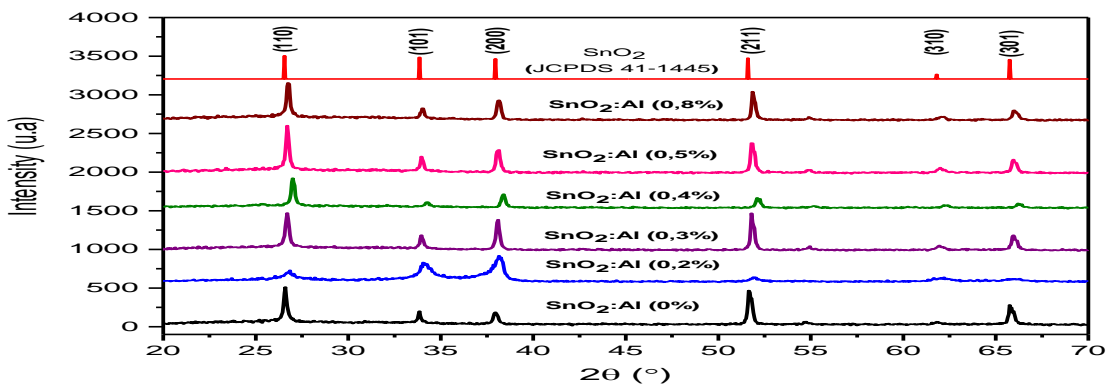
- ضاغط الهواء: يعمل على توليد الضغط الهوائي ليمر بالمحلول بالبخاخة ليخرج على شكل رذاذ.
- البخاخة: يتم من خلالها رش الركيزة بالمحلول و يخرج على شكل حبيبات قطرها في حدود 5µm من فوهة البخاخة و تكون على بعد 10cm من حامل الركيزة.
- منظم درجة الحرارة: يعمل على الحفاظ على درجة الحرارة المعتادة على الركيزة.
- غرفة الترسيب (غرفة التفاعل): يوضع داخلها المسخن (حامل الركيزة) و البخاخة و يحافظ على حماية التفاعل أثناء الترسيب بالإضافة إلى حماية المخبري من الأبخرة المتطايرة نحو الخارج.
- تعتمد نوعية و جودة الشرائح على الشروط التجريبية، و لقد أتمد في هذا العمل على ترسيب تحت درجة حرارة قدرها 480 C° لمدة ترسيب قدرها 4 min للحصول على شرائح نقية و مطعمة.

### III-2 معاينة الأغشية الرقيقة

قصد التعرف على الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية للشرائح النقية و المطعمة المحضرة عرضت لعدة تقنيات.

### III-1-2 الخصائص البنيوية

لمعرفة الخصائص البنيوية لهذه الشرائح عرضناها للأشعة السينية (DRX) باستخدام نظام D8 Bruker بالالمنيوم بنسب مختلفة. من خلال تحليل المنحنيات طيف انعراج الأشعة السينية فتحصلنا على الشكل (III-5). القمم الموجودة في المنحنيات المتحصل عليها بطيف انعراج الأشعة السينية تتطابق مع الملف المرجعي لأكسيد القصدير (JCPDS card no.041-1445) إذن الشرائح المتحصل عليها هي أكسيد القصدير، و تؤكد أن لها بنية روتيل رباعي و يتبلور في الزمرة P42/mnm (number136). هذه القمم عند الزوايا 2θ: 26.50°، 33.77°، 37.92°، 51.55°، 61.78° و 65.7°، هذا يدل على أن الشرائح المتحصل عليها متعددة التبلور و موافقة لمستويات البلورية على التوالي: (110) (101) (200) (211) (310) (301). يظهر من منحنيات الأطياف وجود تفاوت في أطوال القمم، ففي حالة أكسيد القصدير النقي الاتجاه التفضلي لنمو هو (110) يليه الاتجاه (211) مع وجود قمم بشدة أقل (301)، (101) و (200)، أما عند التطعيم بنسبة 0.2% يتغير الاتجاه التفضيلي لـ (200) مع نقصان كبير لاتجاهين (110) و (211) و زيادة في شدة و عرض القمة (101)، و عند 0.3% تصبح القمة المفضلة (211) تليها في الشدة (110) و زيادة في شدة المتجه (200)، أما التطعيم بنسبة 0.4% يلاحظ نقصان كبير في شدة كل القمم و (110) هو المفضل، أما في نسب التطعيم 0.5% و 0.8% الاتجاه المفضل يبقى (110) يليه في شدة (211) مع وجود قمم أخرى.



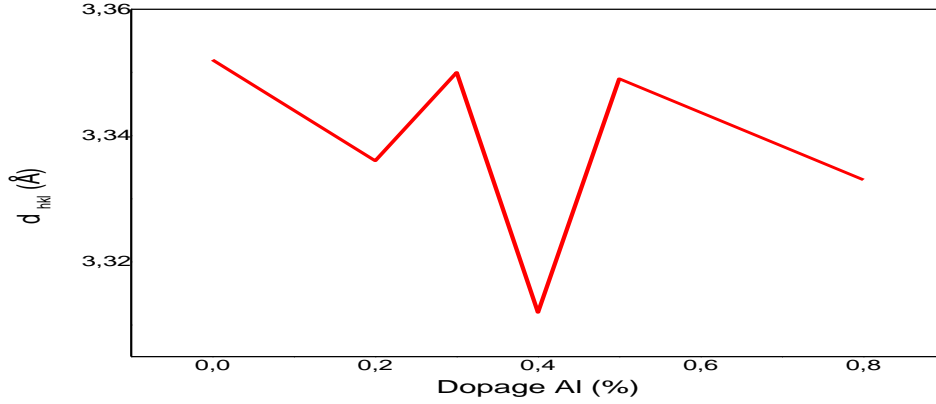
الشكل (III-5): أطياف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>:Al).

### III-2-1-1 البعد $d_{hkl}$ بين المستويات

باستعمال علاقة براغ المبينة سابقا<sup>[2]</sup>، و اعتبار (n=1) نجد أن:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4-III)$$

من الشكل (III-6) نلاحظ تغير في قيم  $d_{hkl}$  مع زيادة نسبة التطعيم.



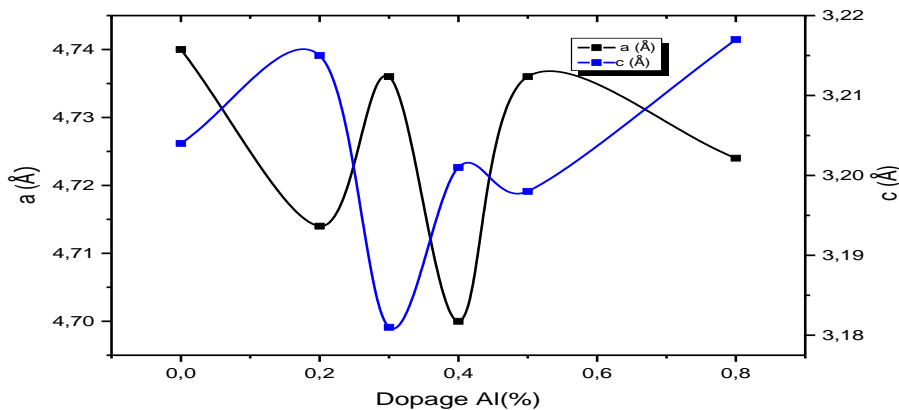
الشكل (III-6): البعد  $d_{hkl}$  بين المستويات بدلالة 2θ.

### III-2-1-2 تحديد ثوابت الشبكة

يتم حساب كل من ثوابت الشبكة (a=b) و (c) لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) النقي و المطعم بالألمنيوم (Al) و ذلك باستخدام العلاقة التالية<sup>[2]</sup>:

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

بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها في بطاقة (JCPDS) لأكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>)، يلاحظ أن كل ثوابت الشبكة (a) و (c) مقارنة للقيم النظرية (a<sub>0</sub>=4.738 Å و c<sub>0</sub>=3.187 Å) حيث قيم a و c تتناقص بالنسبة لقيم (a=b) و (c) لأكسيد القصدير النقي كما يتضح في الشكل (III-7)، و هذا يعني أن الألمنيوم (Al) له تأثير على التركيب البلوري لأغشية أكسيد القصدير، وأنه قد تم استبدال ذرة القصدير بذرة الألمنيوم حيث (r<sub>Sn</sub><sup>+4</sup>=0.71 Å و r<sub>Al</sub><sup>+3</sup>=0.51 Å)، حيث تتناقص من القيمة a<sub>0</sub>=4.74 Å إلى القيمة a=4.70 Å و قيم c تتناقص من القيمة c<sub>0</sub>=3.217 Å إلى c<sub>0</sub>=3.18 Å.



الشكل (III-7): قيم ثوابت الشبكة a و c بدلالة نسبة التطعيم.

### III-2-1-3 حجم الخلية الأساسية

يحسب وفق العلاقة التالية:

$$V = a * b * c \quad (6-III)$$

و الجدول (2-III) يلخص ثوابت الشبكة المحسوبة سابقا و حجم الخلية الأساسية و كذلك الارتفاع النسبي بين القيم النظرية و التجريبية الذي يعطى بالعلاقة (7-III) و التي تنطبق على كل من  $\epsilon_{cc}$  و  $\epsilon_{aa}$ :

$$\epsilon_{aa}(\%) = |a - a_0| * \frac{100}{a_0} \quad (7-III)$$

حيث:

$a_0$ : القيمة النظرية.

$a$ : القيمة التجريبية.

الجدول(2-III): ثوابت الشبكة و الارتفاع النسبي لطبقات من (SnO<sub>2</sub>:Al).

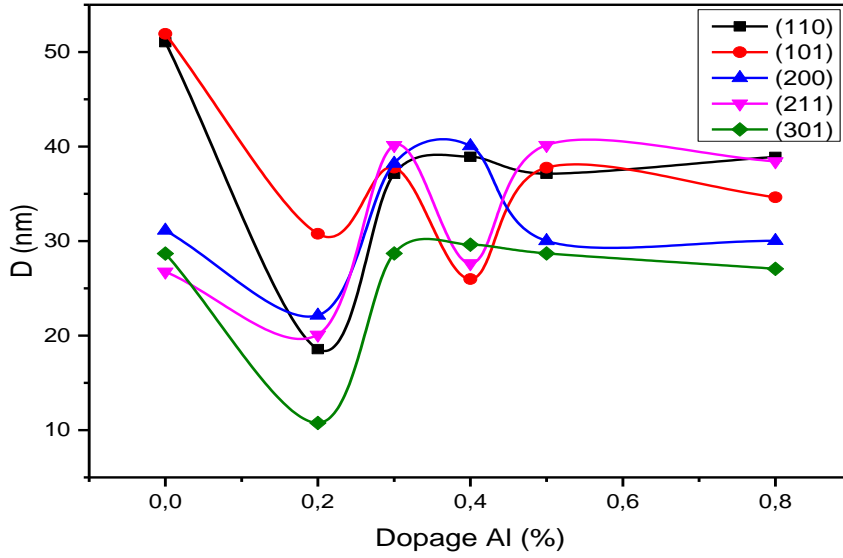
العينة	a (Å)	$\epsilon_{aa}$	c (Å)	$\epsilon_{cc}$	V (Å) <sup>3</sup>
SnO <sub>2</sub> :Al (0%)	4.740	0.042	3.204	0.533	71.986
SnO <sub>2</sub> :Al (0.2 %)	4.714	0.506	3.215	0.878	71.443
SnO <sub>2</sub> :Al (0.3 %)	4.736	0.042	3.181	0.188	71.348
SnO <sub>2</sub> :Al (0.4 %)	4.7	0.802	3.201	0.439	70.710
SnO <sub>2</sub> :Al (0.5 %)	4.736	0.042	3.198	0.345	71.730
SnO <sub>2</sub> :Al (0.8 %)	4.724	0.295	3.217	0.94	71.791

### III-2-1-4 القد الحبيبي

إن القد الحبيبي للمواد المتبلورة دور هام في تحديد خصائص المادة، و يتم حساب القد الحبيبي من معادلة التالية [2].

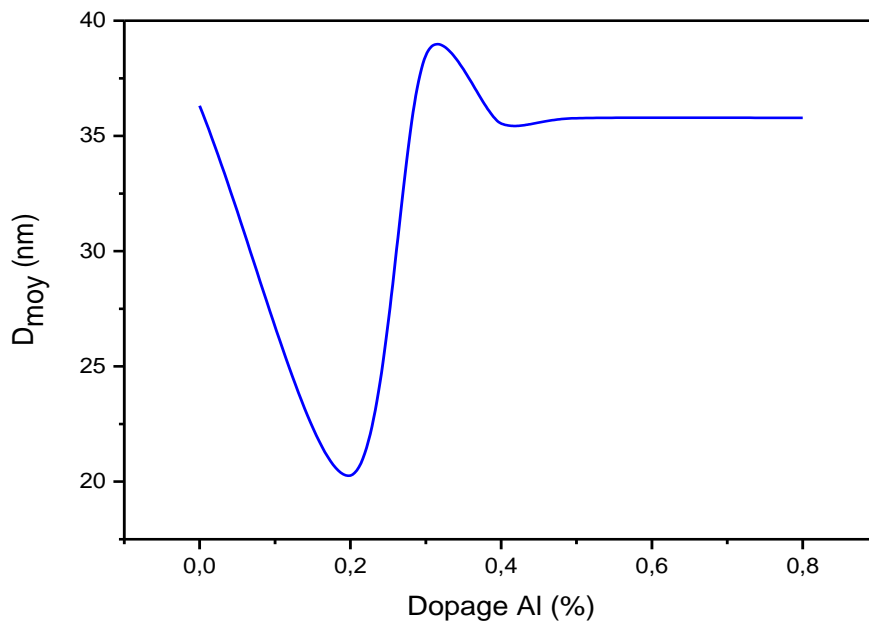
$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8-III)$$

إن قيم الموضحة في الشكل (8-III) تبين تغيرات القد الحبيبي بدلالة نسب التطعيم للاتجاهات البلورية التالية: (110)،(101)،(200)،(211) و (301) للأغشية SnO<sub>2</sub>:Al، يلاحظ أن قيم القد الحبيبي للاتجاهين (110) و(101) متقاربة و تتراوح قيمهما بين 25.984 nm و 51.922 nm، أما بالنسبة للاتجاهين (200) و (211) تتراوح من 22.131 nm إلى 40.148 nm، و أدنى قيم للقد الحبيبي لاتجاه (301) و تتراوح بين 10.756 nm و 29.627 nm.



الشكل (III-8): تغيرات القد الحبيبي بدلالة نسب التطعيم لبعض الاتجاهات البلورية للأغشية (SnO<sub>2</sub>:Al).

أظهرت نتائج متوسط القد الحبيبي الموضحة في الشكل (III-9) أن  $D_{moy}$  للعينة النقية يتناقص من 36.31 nm إلى أدنى قيمة 20.259 nm موافقة لنسبة التطعيم 0.2 % ثم يزداد ليصل إلى أعلى قيم لـ  $D_{moy}$  وهو 38.491 nm موافقة لنسبة التطعيم 0.3% ثم تنقص إلى أن تصل 35.6 nm و تحافظ على هذه القيمة في المجال من 0.4 إلى 0.8 %.



الشكل (III-9): تغيرات القيم المتوسطة للقذ الحبيبي ( $D_{moy}$ ) بدلالة نسب التطعيم.

يمكن تلخيص أهم النتائج لانعراج الأشعة السينية (DRX) من المسافة البلورية و ثوابت الشبكة a و c بالإضافة إلى FWHM و القد الحبيبي في الجدول التالي:

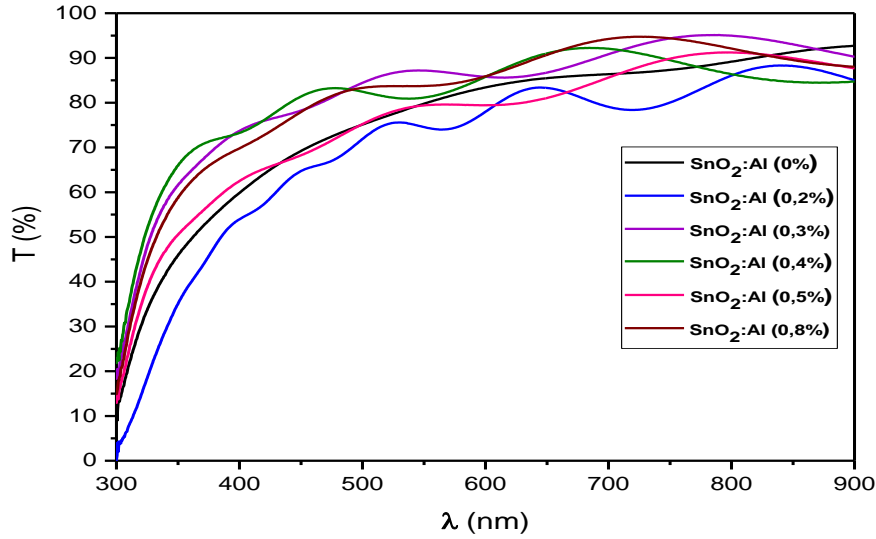
الجدول(III-3): أهم نتائج انعراج الأشعة السينية.

$D_{moy}$ (nm)	D(nm)	FWHM $\beta$	a (Å)	c (Å)	hkl	$d_{hkl}$ (Å)	2 $\theta$ (°)	العينة
36.31	51.043 31.128 26.759	0.16 0.27 0.33	4.740	3.204	(110) (200) (211)	3.352 2.370 1.768	26.59 37.96 51.69	SnO <sub>2</sub> :Al (0%)
20.259	18.565 22.131 20.081	0.44 0.38 0.44	4.714	3.215	(110) (200) (211)	3.336 2.357 1.763	26.71 38.16 51.83	SnO <sub>2</sub> :Al (0.2 %)
38.491	37.123 38.205 40.146	0.22 0.22 0.22	4.736	3.181	(110) (200) (211)	3.350 2.368 1.763	26.60 37.98 51.73	SnO <sub>2</sub> :Al (0.3 %)
35.537	38.916 40.061 27.635	0.21 0.21 0.32	4.7	3.201	(110) (200) (211)	3.312 2.350 1.757	26.91 38.28 52.03	SnO <sub>2</sub> :Al (0.4 %)
35.763	37.124 30.018 40.148	0.22 0.28 0.22	4.736	3.198	(110) (200) (211)	3.349 2.368 1.766	26.61 37.98 51.74	SnO <sub>2</sub> :Al (0.5 %)
35.785	38.903 30.033 38.420	0.21 0.28 0.23	4.724	3.217	(110) (200) (211)	3.333 2.362 1.766	26.75 38.14 51.85	SnO <sub>2</sub> :Al (0.8 %)

### III-2-2 الخصائص الضوئية

يتضح من خلال الشكل (III-10) مجموعة من أطيف النفاذية بدلالة الطول الموجي (300-900 nm) لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) النقي و المطعم بالألمنيوم (Al) بنسب مختلفة، حيث بينت النتائج أن أكسيد القصدير النقي يملك نفاذية عالية تصل قيمتها في المجال المرئي إلى 80% بينما الأغشية المطعمة أظهرت زيادة النفاذية بزيادة نسب التطعيم إلى أن تصل 87%، و يعود ذلك إلى وجود نقصان في امتصاص الطاقة الضوئية المرئية لكون التطعيم بالألمنيوم مكان القصدير يولد عدداً من الفجوات ناتجة على الألمنيوم له ثلاث روابط و القصدير له أربعة روابط أي أن التطعيم بالألمنيوم يترك رابطته شاغرة تكون فجوة مما يؤدي لنقصان في عدد الإلكترونات الحرة مقارنة مع أكسيد القصدير النقي (التقليل من التفاعل بين الإلكترونات والأضواء).

انزياح المنحنيات إلى أطوال الموجات في المجال فوق البنفسجي أضاف لنا نافذة أخرى نتيجة لتغير الفاصل الطاقي تبعاً لعاملين. Roth و Burstien-Moss.



الشكل(III-10): طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>:Al).

### III-2-2-1 تحديد السمك

هناك عدة طرق و تقنيات معتمدة في تحديد السمك، و من بينها طريقة هامش التداخل التي مكنت من حساب السمك بالعلاقة التالية<sup>[1]</sup>:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (9-III)$$

حيث:

$n_1$ : قرينة انكسار الهواء.

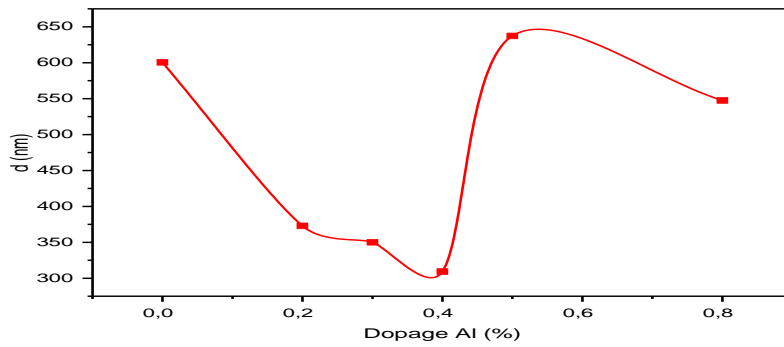
$n_2$ : قرينة انكسار الطبقة الرقيقة.

$\lambda_1$  و  $\lambda_2$  هو الطول الموجي لأعلى قيمتان متتاليتين.

الجدول(III-4): قيم السمك.

نسبة SnO <sub>2</sub> :Al (%)	السمك d (nm)
0	600.2
0.2	372.867
0.3	350.08
0.4	309.32
0.5	637.25
0.8	547.48

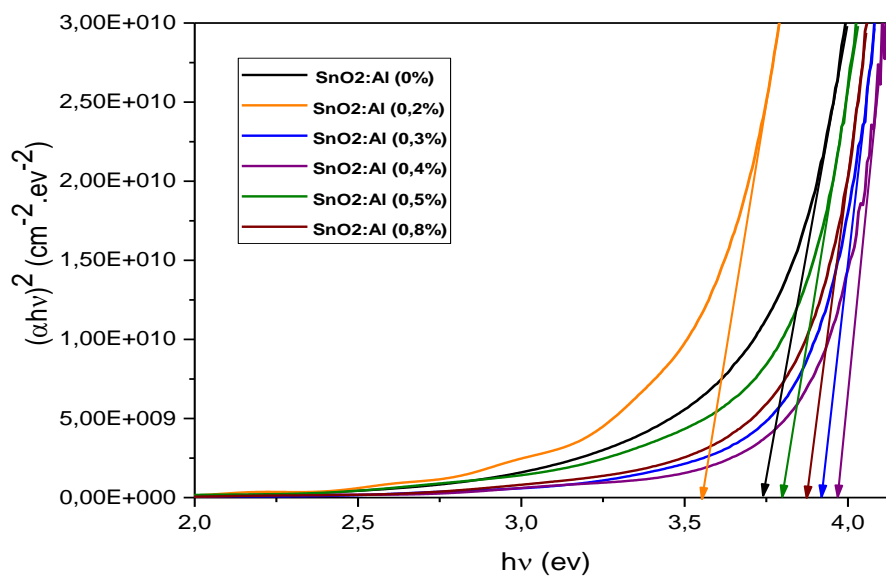
يعبر كل من الشكل و الجدول عن تغيرات سمك الطبقة الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري لأكسيد القصدير المطعم بالألمنيوم، تشهد الطبقات الرقيقة المحضرة سمكاً يتراوح من 309.3 إلى 637.25، فهما يبينان بأن أعلى قيمة للسمك يكون عند نسبة التطعيم 0.5% مقارنة مع باقي النسب.



الشكل(III-11): تغيرات سمك الطبقة الرقيقة بدلالة نسب التطعيم.

### III-2-2-2 الفاصل الطاقوي

الفاصل الطاقوي يعرف بأنه الطاقة اللازمة لإلكترون للانتقال من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، و يتم حساب هذه الطاقة للانتقالات المسموحة للأغشية من خلال رسم منحنى تغيرات  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(h\nu)$ ، ثم رسم المماس للجزء المستقيم للمنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون أي  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ، فتمثل نقطة التقاطع قيمة الفاصل الطاقوي الممنوع المباشر Eg<sup>[3]</sup>، كما هو موضح في الشكل (III-12). يظهر من خلال طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) النقي و المطعم بالألمنيوم (Al) إن قيم الفاصل الطاقوي يزداد بزيادة نسبة التطعيم للعينات (0.3، 0.4، 0.5 و 0.8) وذلك نتيجة تواجد الإلكترونات الحرة حيث ينشأ مستوى مانح نتيجة التطعيم و يكون قريب جداً من عصابة النقل فتكفي درجة حرارة الغرفة العادية لرفع الإلكترونات لعصابة النقل فيمتلئ أذنها لتزداد قيمة الفاصل الطاقوي Eg، هذا الإنزياح يسمى بفعل Burstien-Moss<sup>[4]</sup>، بينما النقصان في الفاصل الطاقوي لعينة الموافقة لتركيز 0.2% فيفسر بأنه تم استبدال ذرات القصدير بذرات الألمنيوم يتشكل مستوى فجوات فوق عصابة التكافؤ مما يؤدي إلى نقصان الفاصل الطاقوي Eg يسمى بفعل Roth، الجدول (III-5) و الشكل (III-12) يوضحا قيم الفاصل الطاقوي .

الشكل(III-12): رسم تخطيطي يوضح قيم الفاصل الطاقوي لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>:Al).

الجدول (III-5): قيم الفاصل الطاقي.

الفاصل الطاقي (eV) Eg	نسبة التطعيم (%) SnO <sub>2</sub> :Al
3.738	0
3.555	0.2
3.919	0.3
3.973	0.4
3.798	0.5
3.873	0.8

### III-2-3 الخصائص الكهربائية

#### III-2-3-1 المقاومة السطحية (R<sub>sh</sub>)

تقنية المسابر الأربعة مكنت من قياس قيم المقاومة السطحية (R<sub>sh</sub>) لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) النقي و المطعم بالألومنيوم (Al) بالنسب التالية (0.2، 0.3، 0.4، 0.5 و 0.8) % كما يوضح الجدول (III-6) إنطلاقاً من العلاقة التالية [5]:

$$R_{sh} = \frac{1}{K} \cdot \frac{U}{I} \quad (10-III)$$

$$K = \frac{\ln 2}{\pi} \quad (11-III)$$

حيث:

$\frac{1}{K}$ : معامل تصحيح و قيمته 4.53236.

الجدول (III-6): نتائج قياسات المقاومة السطحية لـ SnO<sub>2</sub> النقي و المطعم بـ Al.

نسبة التطعيم	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> :Al 0%	SnO <sub>2</sub> :Al 0.2%	SnO <sub>2</sub> :Al 0.3%	SnO <sub>2</sub> :Al 0.4%	SnO <sub>2</sub> :Al 0.5%	SnO <sub>2</sub> :Al 0.8%
R <sub>sh</sub> (Ω)	100.48	58.15	141.63	205.04	167.69	260.29	

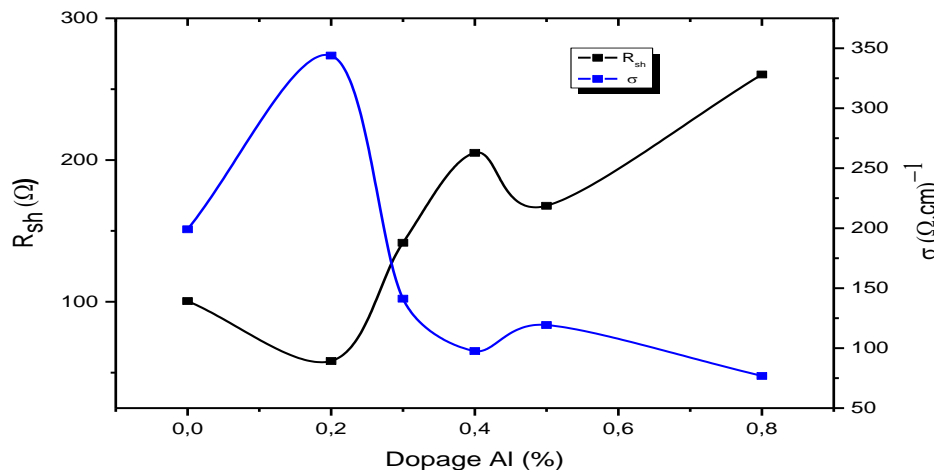
#### III-2-3-2 الناقلية الكهربائية (σ)

تعتبر الناقلية (σ) أحد أهم الخصائص الكهربائية و يمكن التعبير عنها إنطلاقاً من قيم المقاومة السطحية (R<sub>sh</sub>) و السمك (d) بالعلاقة التالية:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_{sh} \cdot d} \quad (12-III)$$

من العلاقة (12-III) و الشكل (III-13) الذي يمثل منحنى المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية بدلالة نسب التطعيم. يتضح أن الناقلية الكهربائية تتناقص بزيادة المقاومة السطحية، و أن الشريحة الغير مطعمة تملك ناقلية عالية بالنسبة لمقاومته السطحية، عندئذ يمكن اختصار الزيادة في قيمة المقاومة السطحية بزيادة نسب التطعيم من 0% إلى 0.4% و هذا لكون الألومنيوم (Al) يساهم بفجوات عند استبداله في مكان القصدير أما التطعيم بنسب تفوق 0.5% من الألومنيوم فيشهد تناقص حاد في قيمة المقاومة السطحية دليل على

أن الألمنيوم يتوضع في فراغات الخلية دون إحداث استبدال مع القصدير (Sn)، يمكن القول أن نسبة التطعيم 0.5% قيمة حدية لاستبدال القصدير (Sn) مع الألمنيوم (Al) .



الشكل (III-13): تغيرات قيم كل من الناقلية و المقاومة السطحية بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>:Al).

### 4-III الخلاصة

من خلال هذا الفصل تعرفنا على تقنية الرش الحراري المستخدمة للحصول على الشرائح و كذلك شروط التجربة المناسبة، وكما تعرفنا على طريقة حساب الكتل للمتفاعلات لتحضير المحلول لترسيب الشرائح بالتراكيز المطلوبة، وقمنا أيضا بتحديد خصائص الشرائح المحضرة لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) النقي و المطعم بالألمنيوم (Al) فمن خلال تحديدها لخصائص هذه العينات تبين لنا أن التطعيم يؤثر إيجابا وسلبا على هذه الخصائص من الناحية البنيوية و الضوئية و الكهربائية.

## مراجع الفصل الثالث

- [1] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua and, M. Jalaci, "Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray ultrasonic", Super lattices and Microstructures 70 61-69, (2014).
- [2] ف. خلفاوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) المطعم بالكوبالت (Co)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر، الوادي (2018).
- [3] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., 8-10 (1972) 569.
- [4] E. Burstein, Phys. Rev. 93 (1954) 632.
- [5] Jérôme Garnier, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et Conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovolta", Arts et Métiers Paris Tech, French, (2009).

الخاتمة العامة

لقد ساهم هذا العمل بتقديم طرح لمجموعة من المعلومات حول أغشية رقيقة من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) النقي و المطعم بالألمنيوم (Al) بنسب مختلفة (0، 0.2، 0.3، 0.4، 0.5 و 0.8) % على ركائز زجاجية اعتمادا على تقنية الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis) تحت درجة حرارة  $480\text{ }^\circ\text{C}$ . أظهرت النتائج من خلال انعراج الأشعة السينية (DRX) أن هذه الأغشية المحضرة تملك بنية متعددة التبلور رباعي الزوايا و لها اتجاهين تفضيلي (110) و يتغير مع التطعيم إلى (211)، كما اتضح أن النقصان الحاصل في قيم ثوابت الشبكة البلورية a و c راجع إلى استبدال شوارد الألمنيوم ( $\text{Al}^{+3}$ ) بشوارد القصدير ( $\text{Sn}^{+4}$ ) حيث ( $r_{\text{Al}^{+3}}=0.51\text{ \AA}$  و  $r_{\text{Sn}^{+4}}=0.71\text{ \AA}$ ). سمحت الدراسة الضوئية بتسجيل طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (300-900 nm) بينت هذه النتائج أن أكسيد القصدير يملك نفاذية عالية تصل قيمتها في المجال المرئي إلى 87 % و زيادة الشفافية بزيادة نسب التطعيم و هو ما يعني أن شوارد الألمنيوم ( $\text{Al}^{+3}$ ) ساهمت بروابط شاغرة، كما مكنت من معرفة التغيرات التي عرفها الفاصل الطاقى (Eg)، و تكون بالزيادة نتيجة مساهمة الألمنيوم (Al) وفقا لإزاحة Burstien-Moss أو بالنقصان نتيجة Roth. لدراسة الخصائص الكهربائية استعملت تقنية المسابر الأربعة (Four-point probe) مكنت من الحصول على مقاومة سطحية لأغشية الغير مطعمة قيمتها  $100.48\ \Omega$  تزداد مع الزيادة في نسب التطعيم حتى تصل إلى  $260.29\ \Omega$  عند نسبة (0.8%) و هذا راجع للفجوات التي يحدثها الألمنيوم (Al) عند استبداله مع القصدير (Sn). إن الأمر لا يتوقف عند هذا الحد بل يتعداه، يمكن العمل على تقديم نتائج أفضل و استعمال تقنيات جديدة للتعرف على التأثير الذي يبديه الألمنيوم (Al) كمطعم لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )، و إحداث تغيرات مختلفة كالعمل على التغير في درجة الحرارة عند تركيز معين أو استعمال تراكيز أقل و أخرى أكبر مما يساهم في الحصول على نتائج جديدة.

## ملخص

تم الاهتمام خلال هذا العمل بدراسة كل من الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية لأغشية أكسيد القصدير النقي ( $\text{SnO}_2$ ) و المطعم بالألمنيوم (Al) بنسب (0، 0.2، 0.3، 0.4، 0.5 و 0.8) %، و ذلك انطلاقاً من مادتي كلوريد القصدير ( $\text{SnCl}_2$ ) و كلوريد الألمنيوم ( $\text{AlCl}_3$ ) يتم ترسيب المحلول على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة  $480^\circ\text{C}$  لمدة 4 دقائق و ذلك من خلال تقنية الرش بالانحلال الحراري. أظهر انعراج الأشعة السينية أن لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالألمنيوم بنية متعدد التبلور رباعي الزوايا و تأخذ إتجاهين تفضيليين على التوالي (110) و (211) للغير المطعمة و المطعمة أبدت النفاذية الضوئية تزايداً من 83% إلى 86%، أما المقاومة السطحية فقد شهدت ارتفاعاً من 100.48 إلى  $260.29 \Omega$  عند نسبة التطعيم 0.8%. تتغير قيم الفاصل الطاقى وفقاً لنسب التطعيم بالألمنيوم ليأخذ القيم من 3.55 eV إلى 3.973 eV.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )، الرش بالانحلال الحراري، الأغشية الرقيقة، الألمنيوم (Al)، إنعراج الأشعة السينية.

## Abstract

In this work, we studied structural, optical and electrical characterization of undoped tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) and aluminum (Al) doped ( $\text{SnO}_2$ ) thin films, Which have been deposited from tin chloride ( $\text{SnCl}_2$ ) and aluminum chloride ( $\text{AlCl}_3$ ) onto glass substrates by spray pyrolysis technique Samples were deposited for 4 minutes at the substrate temperature of  $480^\circ\text{C}$ . the doping concentration of (Al) was varied from (0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 and 0.8) % in solution. X-ray diffraction (DRX) has shown polycrystalline structure according to Tetragonal Rutile ( $\text{SnO}_2$ ) and took two favorable directions respectively (110) and (211) as preferential orientation for aluminum (Al) doped ( $\text{SnO}_2$ ) thin films. The optical transmittance of (Al: $\text{SnO}_2$ ) films in visible region increases from 83% to 86%. The sheet resistance ( $R_{sh}$ ) increased from  $100.48 \Omega$  to  $260.29 \Omega$  at 0.8% vaccination rate. The optical band gap ( $E_g$ ) increased from 3.55 eV to 3.973 eV With increasing of the concentration of aluminum (Al) dopants.

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