

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

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 الطالبتين : **مردف يمينة**

حروشي حسيبة

**الموضوع:**

الدراسة البنيوية و الكهربائية والضوئية لأكسيد  
القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعم بالحديد (Fe)

نوقشت يوم : 2020/06/23

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا  
مناقشا  
مؤطرا

أستاذ مساعد - أ -  
أستاذ محاضر - ب -  
أستاذ محاضر - أ -

ضيف الله مصباح  
غوقالي مبروك  
بن حوة عثمان

الموسم الجامعي 2020/2019

## الشكر والعرفان

نشكر الله عز وجل على توفيقه لنا في إعداد هذه المنكرة وبحقيقه آمالينا في إكمال مشوارنا. والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد وعلى آله وصحبه الطاهرين.

الحمد لله أولاً وأخيراً على توفيقه لنا لإنجاز هذا العمل المتواضع أما بعد:

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم: "من لم يشكر الناس لم يشكر الله ومن أسدى إليك معروفًا فكافئوه، فإن لم تستطيعوا فادعوا له" تطبيقاً لهذا الحديث الشريف يسرنا في البداية

أقدم ببالغ الشكر والتقدير للأستاذ المشرف بين حوة عثمان لما قدمه لنا من متابعة ونصح وتوجيه

طيلة عملنا هذا أسأل الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه وكذلك الاستاذ عاشور رحال له منا كل

الشكر والتقدير والاحترام لما قدمه لنا من نصائح وتوجيهات أسأل الله له دوام الصحة والعافية

كما أقدم بفاق الشكر إلى لجنة المناقشة لقبولها مناقشة مذكرتنا

وفي نهاية هذا العمل لا يسعني إلا أن أشكر كل من سجعنا وساعدنا من قريب أو بعيد ولو بالكلمة

الطيبة. لنخلص في نهاية هذه الكلمة بالتوجه بالشكر والتقدير و الامتنان الكثير إلى جميع

معلمينا وأساتذتنا بدءاً بأولئك الذين علمونا أولى الحروف إلى من سلمونا الأمانة حتى نكون

خير خلفه لخير سلفه

لكل هؤلاء أسمي عبارات الشكر والتقدير

بمدينة مردف حسيبة مروهي

# الإهداء

أهدي ثمرة جهدي هذه إلى أول من رأيت عيني ونطق لساني ونبع حناني وأمانتي التي أسعى  
لرضاها إلى من جنتني تحت قدميها، أمي اكنونة حفظها الله

إلى من فطرني المولى على حبه والإحسان إليه، إلى من ساهم في تربيته وسعى جاهداً من أجل أن  
أكون في أعلى وأفضل المراتب إلى الذي كان وراء كل خطوة خطوتها في طريق العلم، وسندي في هذه  
الحياة وقرّة عيني أبي الكبيب الغالي رعاه الله وحفظه

إلى سندي ومن تقاسمت الحياة معهم توام روعي أخواتي وإخوتي  
وأبناء أخي وإلى أعمامي وعمتي وأبناء أعمامي ونفج أختي وإلى كل صديقاتي حفظهم الله، ومن  
قدم لي يد العون وودع لي



مرف يمينية



# الإهداء

الحمد لله تعالى الذي قدرنا على شرب جرعة ماء من هذا العلم الواسع فالعلم يتم إلا بالعمل. اهدي ثمرة جهدي التي طالما تمنيت إهدائها وتقديمها في أحلى طبق:

إلى التي حملتني وهنا على وهن ، وقاست وتأملت لألمي، إلى من رعتني بعطفها وحنانها إلى أول كلمة نطق بها لساني أمي الحبيبة.

إلى الذي عمل وكد وجد فقاس ثم غلب حتى وصلت إلى هدفي هذا إلى المصباح الذي لا يبخل إمدادي بالنور، إلى والدي العزيز

إلى سندي في الحياة زوجي العزيز إلى ابني قرة عيني

إلى أهل زوجي خاصة حماي وحماتي

إلى كل أفراد عائلتي كبيرا وصغيرا، أدام الله محبتكم في قلبي ومحبتي في قلوبكم

إلى إخوة زوجي وأخواته

إلى من أضاء ظلمة الجهل، أنار لي دروب الحياة

إلى كل أصدقاء وصديقات درب الدراسة والعشرة

وكل من أهداني كلمة..... نصيحة..... ابتساما



حروشي حسينة



# فهرس المحتويات

I.....	فهرس المحتويات
V.....	قائمة الأشكال
VII.....	قائمة الجداول
VIII.....	قائمة الرموز
1.....	المقدمة العامة
3.....	مراجع المقدمة العامة

### الفصل الأول: الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

5.....	1-I نبذة تاريخية
5.....	2-I تعريف الاكاسيد الناقلة (TCO)
6.....	1-2-I أنواع الاكاسيد الناقلة (TCO)
7.....	3-I أهم مميزات الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
7.....	4-I معايير اختيار الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
9.....	5-I خصائص الأكسيد الناقلة الشفافة (TCO)
9.....	I-5-1 الخصائص الكهربائية
10.....	I-5-1-1 عرض الفاصل الطاقوي
10.....	I-5-1-2 الناقلية الكهربائية
11.....	I-5-1-3 المقاومة السطحية
12.....	I-5-1-4 الحركية الكهربائية
12.....	I-5-2 الخصائص الضوئية
13.....	I-5-2-1 معامل النفاذية (T)
13.....	I-5-2-2 معامل الانعكاس (R)
13.....	I-5-2-3 معامل الامتصاصية (A)
13.....	I-5-2-4 معامل الامتصاصية ( $\alpha$ )
16.....	6-I الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية والمطعمة:

16.....	1-6-I الحالة الذاتية.....
16.....	2-6-I الحالة المطعمة.....
18.....	7-I تطبيقات الأوكسيد الناقله الشفافة.....
19.....	8-I أكسيد القصدير ( SnO <sub>2</sub> ).....
20.....	1- 8-I البنية البلورية لأوكسيد القصدير ( SnO <sub>2</sub> ).....
21.....	2- 8-I الخصائص الكهربائيه لأوكسيد القصدير ( SnO <sub>2</sub> ).....
22.....	3-8-I الفاصل الطاقوي لأوكسيد القصدير ( SnO <sub>2</sub> ).....
23.....	4 - 8-I الخصائص الضوئية لأوكسيد القصدير (SnO <sub>2</sub> ).....
24.....	5- 8-I تطبيقات أكسيد القصدير ( SnO <sub>2</sub> ).....
24.....	9-I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد(Fe).....
25.....	10-I الخلاصة.....
26.....	مراجع.....

## الفصل الثاني: طرق الترسيب و المعاينة

32.....	1-II الطبقات الرقيقة وطرق الترسيب.....
32.....	1-1-II مفهوم الطبقات الرقيقة.....
33.....	2-1-II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة.....
33.....	3-1-II آلية نمو الطبقات الرقيقة.....
33.....	4-1-II مراحل نمو الطبقات الرقيقة.....
36.....	5-1-II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة.....
37.....	1-5-1-II الطرق الفيزيائية.....
38.....	2-5-1-II الطرق الكيميائية.....

40.....	2-II طرق تحليل الطبقات الرقيقة
40.....	1-1-2-II انعراج الأشعة السينية (DRX)
40.....	2-1-2-II مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية
43.....	3-1-2-II المعلومات البلورية
43.....	2-2-II الخصائص الضوئية
44.....	1-2-2-II مطيافية فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS)
44.....	1-1-2-2-II تحديد معامل الامتصاص
45.....	2-1-2-2-II تحديد الفاصل الطاقى Eg
45.....	3-1-2-2-II تحديد طاقة أورباخ
46.....	2-2-2-II مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)
46.....	1-2-2-2-II مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء
47.....	3-2-II الخصائص الكهربائية
47.....	1-3-2-II تقنية المسابر الأربعة
48.....	2-3-2-II فعل هول
48.....	1-2-3-2-II مبدأ عمل فعل هول
49.....	3-II الخلاصة
50.....	مراجع الفصل الثانى

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

54.....	1-III ترسيب الأغشية بتقنية الرش بالإنحلال الحرارى
55.....	2-III تحضير الأغشية الرقيقة:
55.....	1-2- III تحضير الركائز الزجاجية

55.....	III-2-2تحضير محلول للعينات النقية
56.....	III-2-3تحضير محلول للعينات المطعمة
58.....	III-1-4التركيب التجريبي للرش الحراري (Spray Pyrolysis):
59.....	III-3 معاينة الأغشية الرقيقة:
59.....	III-3-1الخصائص البنيوية:
59.....	III.1.3.1 انعراج الأشعة السينية (XRD):
60.....	III.2.1.3 الانزياح:
61.....	III.1.3.3 تحديد ثوابت الشبكة:
62.....	III-3-1-4 حجم الخلية الأساسية
63.....	III-3-1-5 القد الحبيبي
64.....	III.6.1.3 كثافة العيوب
65.....	III.2.3 الخصائص الضوئية:
65.....	III.1.2.3 النفاذية (Transmittance)
65.....	III.2.2.3 الفاصل الطاقى ( $E_g$ )
67.....	III.3.2.3 طاقة أورباخ ( $E_u$ )
70.....	III.4.2.3 تحديد سمك الأغشية:
72.....	III-3-3 الخصائص الكهربائية:
72.....	III.1.3.3 المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ )
73.....	III.2.3.3 الناقلية الكهربائية
74.....	III-4 الخلاصة
75.....	مراجع الفصل الثاني
78.....	الخاتمة العامة

## قائمة الأشكال

### قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	ترتيب الشكل
<b>الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة</b>		
12	المستويات الطاقوية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	(1-I)
13	طيف تعلق المواد الناقلة الشفافة بكل من $\lambda_p$ و $\lambda_{gap}$	(2-I)
14	طيف النفاذية و الانعكاسية لامتناصية بدلالة طول الموجي لأكسيد ناقل شفاف	(3-I)
18	تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) و الحالة المطعمة (b)	(4-I)
19	تطبيقات (TCO)	(5-I)
21	الخلية الأساسية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )	(6-I)
22	الفاصل الطاقوي لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )	(7-I)
22	رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة و غير المباشرة في أشباه النواقل	(8-I)
24	رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثنائي أكسيد الكربون يعتمد على الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )	(9-I)
<b>الفصل الثاني: طرق الترسيب والمعاينة</b>		
34	رسم تخطيطي لمرحلة التنوي لتشكيل شريحة رقيقة	(1-II)
34	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام بين النوى	(2-II)
35	رسم تخطيطي لنمو الطبقة الرقيقة	(3-II)
35	رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو لطبقة رقيقة	(4-II)
36	مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة	(5-II)
37	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخر (Evaporation)	(6-II)
38	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التريذنج (D.C. Sputtering)	(7-II)
38	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD)	(8-II)
39	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري	(9-II)
40	مخطط لتقنية الرش طريقة الرش بالأموح فوق صوتية	(10-II)
41	رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ	(11-II)
42	رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية (XRD)	(12-II)
42	جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)	(13-II)
44	رسم تخطيطي لمطياف UV-VIS	(14-II)
46	امتصاص الأشعة تحت الحمراء	(15-II)
47	رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة	(16-II)
48	رسم توضيحي لفعل هول	(17-II)
<b>الفصل الثالث: التركيب التجريبي و تحديد خصائص الشرائح المحضرة</b>		
55	الركائز الزجاجية المستخدمة في العمل التجريبي	(1-III)
56	مادة كلوريد القصدير ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	(2-III)
56	مادة كلوريد الحديد ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	(3-III)
57	التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الحراري	(4-III)
59	أطياف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقي والمطعم	(5-III)

قائمة الأشكال

60	تكبير للقيمة الموافقة للزاوية $2\theta = 26.59^\circ$ لكل الأطياف	(6-III)
61	قيم ثوابت الشبكة a و c بدلالة نسب التطعيم	(7-III)
62	تغيرات حجم الخلية الأساسية بدلالة نسب التطعيم (SnO <sub>2</sub> :Fe)	(8-III)
64	تغيرات متوسط القد الحبيبي وكثافة العيوب بدلالة نسب التطعيم	(9-III)
66	طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير (Fe:SnO <sub>2</sub> )	(10-III)
67	منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة hv لأغشية أكسيد القصدير (SnO <sub>2</sub> :Fe)	(11-III)
68	منحنى تغيرات Ln( $\alpha$ ) بدلالة hv لأغشية أكسيد القصدير المطعمة بالحديد	(12-III)
69	منحنى تغيرات الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم لأغشية (SnO <sub>2</sub> :Fe)	(13-III)
71	تغيرات سمك الطبقة الرقيقة بدلالة نسب التطعيم	(14-III)
73	تغيرات قيم كل من الناقلية و المقاومة السطحية بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد القصدير (SnO <sub>2</sub> :Fe)	(15-III)

الصفحة	عنوان الجدول	ترتيب الجدول
	<b>الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة</b>	
6	بعض الأكاسيد الشفافة (TCO) .	(1-I)
8	معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة	(2-I)
9	خصائص (TCO) ..	(3-I)
10	عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) .	(4-I)
17	تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة.	(5-I)
20	الخصائص الأساسية لأكسيد القصدير	(6-I)
25	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد ( Fe )	(7-I)
	<b>الفصل الثالث: التركيب التجريبي و تحديد خصائص الشرائح المحضرة</b>	
57	كميات المحاليل المستعملة	(1-III)
63	ثوابت الشبكة والارتياح النسبي لطبقات من (SnO <sub>2</sub> :Fe)	(2-III)
65	متوسط القد الحبيبي وكثافة العيوب بدلالة نسب التطعيم	(3-III)
70	قيم الفاصل الطاقوي وطاقة اورباخ لأغشية (SnO <sub>2</sub> :Fe)	(4-III)
72	قيم السمك	(5-III)
74	نتائج قياسات المقاومة السطحية والناقلية لأغشية (SnO <sub>2</sub> :Fe)	(6-III)

قائمة الرموز

الحروف اللاتينية	▪
Eg	الفاصل الطاقي [eV].
E	الشحنة العنصرية للإلكترون [C].
$n_v$	كثافة حاملات الشحنة [cm <sup>-3</sup> ].
$R_{sh}$	المقاومة السطحية [Ω].
V	فرق الجهد [V].
I	شدة التيار [A].
$n_c$	التركيز الحرج [cm <sup>-3</sup> ].
$a_0^*$	نصف قطر بور الفعال للمادة [nm].
L	متوسط المسار الحر [m].
$m^*$	الكتلة الفعالة لحوامل الشحنة [Kg].
$V_f$	سرعة الإلكترون الحر [m/s].
T	النفاذية [%].
R	الانعكاسية [%].
A	الامتصاصية [%].
D	سمك الطبقة الرقيقة [nm].
K	معامل الإخماد.
H	ثابت بلانك [J.s].
$n_e$	كثافة الإلكترونات الحرة [cm <sup>-3</sup> ].
C	سرعة الضوء [m/s].
N	قرينة الانكسار.
$E_f$	طاقة مستوي فيرمي [eV].
$E_g^0$	يمثل الفاصل الطاقي الأساسي للمادة [eV].
$\Delta E_g$	مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي [eV].
$\vec{k}$	شعاع الموجة.
$d_{hkl}$	المسافة الفاصلة بين مستويات الشبكة البلورية [nm].
D	القذ الحبيبي [nm].
K	ثابت قوة الربط.
B	الحقل المغناطيسي [T].
$\vec{F}$	قوة لورنتز [N].
$V_H$	جهد هول [V].

الحروف اليونانية

$\sigma$	الناقلية الكهربائية $[\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$ .
$\mu$	حركية الشحنات $[\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$ .
$\rho$	المقاومية $[\Omega \text{cm}]$ .
T	زمن الاسترخاء بين تصادمين [s].
$\lambda$	الطول الموجي [nm].
$\Phi_0$	شدة الضوء الوارد.
$\Phi_T$	شدة الضوء النافذ.
$\Phi_R$	شدة الضوء الذي المنعكس.
$\Phi_A$	شدة الضوء الممتص.
A	الإمتصاصية.
N	تردد الموجات الضوئية $[\text{s}^{-1}]$ .
$\lambda_{\text{gap}}$	الطول الموجي لفاصل الطاقى [nm].
$\lambda_p$	الطول الموجي للبلازما [nm].
$\epsilon_1$	سماحية الوسط.
$\epsilon_0$	سماحية الفراغ.
$\epsilon_\infty$	السماحية عند الترددات المرتفعة.
$\Phi_{\text{TC}}$	معامل الجودة $[\Omega^{-1}]$ .
$\Theta$	زاوية انعراج الأشعة السينية.
B	قيمة منتصف عرض أعلى قيمة.
$\alpha$	معامل الامتصاص $[\text{cm}^{-1}]$ .
▪	<b>المؤشرات</b>
Gap	فاصل ضوئي.
P	بلازما.
P	فجوة.
N	إلكترونات.
hkl	قرائن ميلر.
Eu	طاقة أورباخ.

## قائمة الرموز

### ■ 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
نسبة وزنية ذرية	at%
مخبر تنمية وتكنولوجيا موارد الصحراء	VTRS

# المقدمة العامة

حظيت الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بتاريخ حافل بالإنجازات و بالإهتمام الكبير على نطاق واسع لما تتمتع به من استخدامات في شتى الميادين ومن أبرز تطبيقاتها الأقطاب الكهربائية الشفافة، والخلايا الشمسية والأجهزة الإلكترونية المحمولة<sup>[1]</sup>. وفي سنة 1937 تم ترسيب أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) كغشاء رقيق ليخدم نقلة نوعية في علم الأكاسيد الناقلة الشفافة وترسيبها على شكل أغشية رقيقة لتحسين خصائصها الفيزيائية والضوئية<sup>[2]</sup>.

أول ظهور للأكاسيد الناقلة الشفافة كان في بداية القرن العشرين من طرف العالم "Badeker" سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم CdO<sup>[3]</sup> ومن 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>[4]</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>[5]</sup>.

تعد دراسة المواد المركبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها السائب. و يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة و لا تزال هناك العديد من التحسينات التي تعاصرها الأكاسيد الناقلة الشفافة كأغشية رقيقة يوماً بعد يوم<sup>[6,7]</sup>.

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كشوائب تساهم بشكل كبير و مهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة و إحداث تغيرات في البنية البلورية و أخرى على مستوى الناقلية الكهربائية، حيث قامت مجموعة من الدراسات على تطعيم SnO<sub>2</sub> كونه من المواد المتاحة و سهلة الترسيب و ذلك بعدة مواد من بينها<sup>[8]</sup>:

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

كما أن التوسعات الكبيرة في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كالتبقيات 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 بالحديد(Fe) ( بتراكيز مختلفة (0، 0.2، 0.4 ، 0.6 ، 0.8 ، 1) % .

و ذلك من أجل معرفة التأثير الذي يحدثه الحديد على الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية.

لتحقيق هذه الدراسة سيعرض هذا العمل في ثلاث فصول كالآتي:

### الفصل الأول:

تتم فيه الدراسة النظرية لأهم المعلومات و المفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة و أبرز ما تتميز به، يلي ذلك تسليط الضوء على أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) و خواصها المتعددة منها الفيزيائية، و الضوئية و الكهربائية، ثم إلقاء نظرة على الحديد (Fe) ما يعرف عنه من ميزات و خواص.

### الفصل الثاني:

إهتم 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 بالأشعة السينية و فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS) و النقاط 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 ( $\text{SnO}_2$ ) المطعم بالحديد(Fe).

مراجع المقدمة العامة

- [1] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors" , Springer Science,(2010 )
- [2] T.G. Bauer, Ann. Phys. (Paris),30 (1937) p. 433.
- [3] 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)
- [4] م. بن خالد، دراسة بعض الخصائص الضوئية لطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندية و التكنولوجيا، الحجم 30، العدد 6، (2012).
- [5] 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)
- [6] O. S. Heavens, "The Film physics", Methuen Young Co. Ltd(1970).
- [7] R. Ueda and J. B. Millin, "Crystal Growth and Characterization", McGrawHill(1975).
- [8] 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

## الأكسدة الناقلية الشفافة

### (TCO)

يعد أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) من أبرز الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تتنوع خصائصها و تعددها و مميزتها التي جعلت منها مواد مثيرة للإهتمام وأساسا للبحث والتطبيقات التكنولوجية على حد سواء.

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

### 1-I 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]. وفي سنة 1937 تم ترسيب أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) كغشاء رقيق ليخدم نقلة ، نوعية في علم الأكاسيد الناقلة الشفافة وترسيبها على شكل

أغشية رقيقة لتحسين خصائصها الفيزيائية والضوئية [2]. وكانت لها عدت اكتشافات نذكر منها:

1. سنة 1954 أول استعمال للأكاسيد الناقلة الشفافة و ذلك بعد اكتشاف أكسيد الأندسيوم المطعم بالقصدير ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) من طرف العالم "G. Rupprecht"
2. سنة 1960 ظهرت المركبات الثنائية مثل ( $\text{SnO}_2, \text{ZnO}$ ) و اكتشفت بأنها أكاسيد ناقلة شفافة جيدة.
3. 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 [3].

### 2-I تعريف الاكاسيد الناقلة (TCO):

إن الأكاسيد الناقلة الشفافة و التي يطلق عليها (TCO) اختصاراً لـ (Transparent Oxide) Conduction عبارة عن أكاسيد معادن متكونة من ذرات معدن و ذرات أكسجين و يرمز لها بـ  $\text{M}_x\text{O}_y$  حيث M تمثل الرمز الكيميائي للمعدن و O الرمز الكيميائي للأكسجين و x و y، هما أعداد طبيعية [4] ، تكون أكاسيد معادن بسيطة و التي تحتوي على معدن واحد مثل ( $\text{BaTiO}_3, \text{Cdsb}_2\text{O}_6$ ، و أخرى مركبة تحوي أكثر من معدن  $(\text{SnO}_2, \text{NiO}, \text{CuO})$  [4].  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ ]

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 سنكيومتري للأكسيد أو التطعيم بالمواد

المناسبة [5] 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 للأكسيد 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-2-1 أنواع الاكاسيد الناقلة (TCO):

تنقسم الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) إلى نوعين هما :

□ النوع n : تكون في هذا النوع من الاكاسيد الناقلة الشفافة الالكترونات هي حاملات الشحنة الاغلبية، حيث معظم TCO المعروفة هي من نوع n وبالتالي هي الأكثر شيوعا في التطبيقات العملية.

□ النوع p : تتطلب العديد من التطبيقات أكسيد موصل شفاف من نوع p لذلك كثرت الدراسات في الفترة الأخيرة من أجل صنع هذا النوع من (TCO) ومن ميزات هذا النوع تكون فيه الثغوب هي حاملات الشحنات ذات الاغلبية. والجدول (I. 1) يوضح بعض الأكاسيد الشفافة [8]. .

الجدول : (I. I) بعض الأكاسيد الشفافة TCO . [ 9 ]

<i>TCO</i> من نوع <i>n</i>	<i>TCO</i> من نوع <i>p</i>
SnO <sub>2</sub>	NiO
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PdO
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
TiO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>
ZnO	Ag <sub>2</sub> O
WO <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>

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

تعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة أنصاف نواقل وهي تملك عددا كبيرا من مميزات تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية، ومن أبرز هذه المميزات نذكر ما يلي:

1. تزداد ناقليتها الكهربائية بزيادة درجة الحرارة وتعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن باقي المواد الناقلة، وعند درجات الحرارة المنخفضة يصبح شبه عازل.
2. الشفافية العالية في الأطوال الموجية المرئية (400 – 800) nm وناقلية كهربائية
3. تمتاز بحساسيتها الشديدة عند إحتوائها على شوائب أو إحداث بعض العيوب فيها، إن مثل هذه العيوب أو الشوائب قد تؤدي إلى زيادة الناقلية وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الآخر. [10]

### I-4 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 النفاذية 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<sup>[11]</sup>:

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

حيث:

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

$$R_{sh} = \rho/d$$

d: سمك الشريحة.

$\rho$ : المقاومة الكهربائية

الجدول(2-I): معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة<sup>[11]</sup>.

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

إضافة إلى الخصائص الكهربائية والضوئية الجيدة، فإن للمعايير تأثير على اختيار المواد و طرق الترسيب المختلفة، الحفر على العينات، تكلفة الإنتاج أو مدى سمية المواد، تردد البلازما، صلابة و تماسك الطبقات، المقاومة الحرارية و الكيميائية للأغشية و جميعها تمثل عوامل مهمة جدًا. 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 الشكل 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):<sup>[11]</sup>

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

حيث:

T: النفاذية الكلية.

R: الإنعكاس الكلي.

$\sigma$ : الناقلية [ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ].

$\alpha$ : معامل الامتصاص [ $cm^{-1}$ ].

$R_{sh}$ : المقاومة السطحية [ $\Omega$ ].

إذا كان معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مرتفعاً، أو كانت الناقلية ( $\sigma$ ) منخفضة جداً فإن الكفاءة ستأخذ قيمة 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 حركية إلكترونية و كتلة فعالة منخفض<sup>[11]</sup>

### I-5 خصائص الأكسيد الناقلة الشفافة (TCO):

إن للأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخصائص ما يجعل لها تطبيقات واسعة في مجال أشباه النواقل والأكاسيد. كما تنتمتع الأكاسيد الناقلة الشفافة بخصائص كهربائية و ضوئية مهمة و هذا ما جعلها محل دراسة الباحثين الاستفادة منها وتطويرها، وذلك لشفافيتها العالية للضوء و الناقلية الكهربائية الجيدة، و جميع هذه الخصائص تتعلق بنسبة كبيرة بنوع تقنية الترسيب المتبعة فهي لا تتعلق بالتركيبية الكيميائية فقط، [12] و الجدول (3-I) يوضح ذلك.

الجدول (3-I): خصائص (TCO). [13]

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	$10^{-4} \text{ Cm}\Omega$ (نوع n) و $10^{-3} \text{ Cm}\Omega$ (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 $10 \text{ k}\Omega/\text{carre}$ (من أجل سمك 20 nm)

### I-5-1 الخصائص الكهربائية:

بدأ الاهتمام بالخصائص الكهربائية للأكسيد الناقلة الشفافة في عام 1970، وتصنف هذه الأكاسيد حسب خواصها الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفاصل طاقي كبير نسبيا، ومن أهم هذه الخصائص [14]:

- الفاصل الطاقي  $E_g$ .
- الناقلية الكهربائية
- المقاومة السطحية.
- الحركة الكهربائية  $\mu$ .
- تركيز حاملات الشحنة و نوعها.

### 1-1-5-I عرض الفاصل الطاقوي:

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طاقي تتراوح قيمته بين 4.6eV و 3.01 eV كما يتغير عرض الفاصل الطاقوي لـ TCO وفقا للتقنية المستخدمة في الترسيب والجدول (4-I) يعرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة<sup>[15]</sup>.

الجدول(4-I): عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).<sup>[15]</sup>:

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	الفاصل الطاقوي (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

### 2-1-5- I الناقلية الكهربائية :

هي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله ويرمز للناقلية الكهربائية ب(σ) ووحدتها هي  $(\Omega \text{ cm})^{-1}$  ويعرف بالعلاقة التالية<sup>[16]</sup>:

$$\sigma = q.n.\mu = 1/\rho$$

حيث:

$q$ : شحنة حاملات الشحنة.

$n$ : كثافة حاملات الشحنة.

$\mu$ : حركية الشحنات

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

### 3-1-5-I المقاومة السطحية :

تعتبر المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ) ميزة كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، وتعتبر المقاومة السطحية خاصية كهربائية مهمة وتعرف على أنها النسبة بين المقاومة و سمك الطبقة الرقيقة وتدعى أيضا بالمقاومة المربعة حيث يعبر عنها بالعلاقة التالية [16]

$$R_{sh} = \frac{\rho}{d}$$

$$R_{sh} = 4.532 \left( \frac{V}{I} \right) \quad \text{كما يمكن حسابها بالعلاقة التالية:}$$

يعطى:

4.532:معامل تصحيح.

V: فرق الجهد

I:شدة التيار.

### 4-1-5-I الحركة الكهربائية $\mu$ :

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 [17].  
و يرمز للحركية الكهربائية بالرمز ( $\mu$ )؛ مقاسه بوحدة ( $cm^2/Vs$ ) و تكتب بالعلاقة التالية [18]:

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

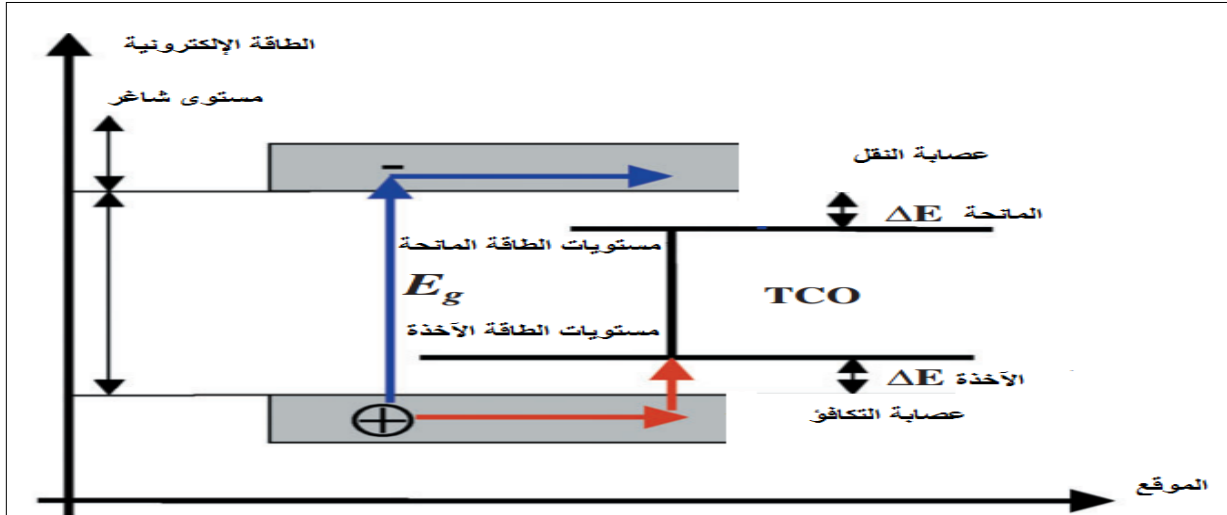
حيث:

$\tau$ : زمن الاسترخاء بين تصادمين.

l:متوسط المسار الحر.

$m^*$ : الكتلة الفعالة لحوامل الشحنة.

$V_f$ : سرعة الإلكترون الحر

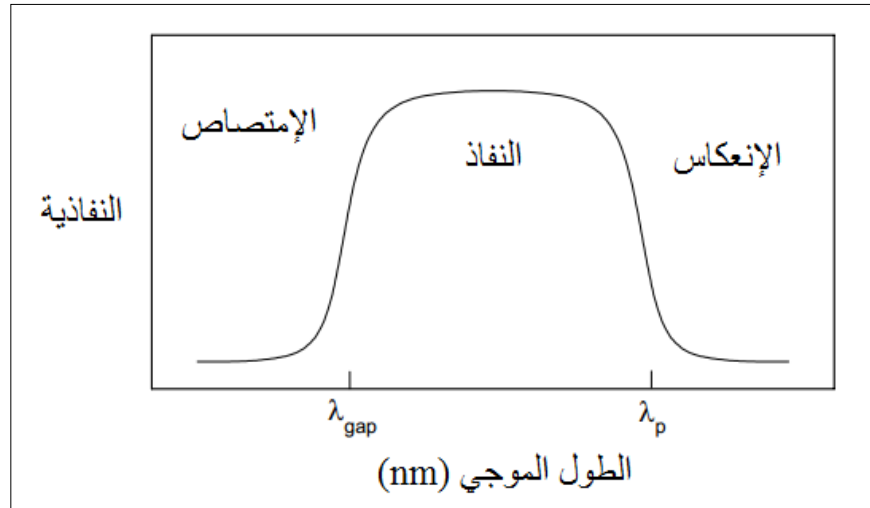


الشكل (1-1): المستويات الطاقوية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [19].

## I- 2-5 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 (3-1) يمثل طيف تعلق المواد الناقلة الشفافة بكل من  $\lambda_p$  و  $\lambda_{gap}$  [20].



الشكل (2-I): طيف تعلق المواد الناقلة الشفافة بكل من  $\lambda_{gap}$  و  $\lambda_p$  [19]

### 1-2-5-I معامل النفاذية (T):

يعرف بالنسبة بين شدة الضوء النافذ ( $\phi_T$ ) عبر المادة و شدة الضوء الواردة على السطح ( $\phi_0$ ) [13]

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

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

### 2-2-5-I معامل الانعكاس (R)

يعبر عن شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى السطح ( $\phi_R$ ) بالنسبة لشدة الضوء الوارد ( $\phi_0$ ) [13]

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

### 3-2-5-I الامتصاصية (A)

و تعرف أيضا أنها النسبة بين شدة الضوء الممتص ( $\phi_A$ ) و شدة الضوء الوارد ( $\phi_0$ ) [13]

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

و يعطى قانون إنحفاظ التدفق بالشكل التالي:

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

$$T + R + A = 1 \quad (11-I) \quad \text{يمكن كتابتها كما يلي:}$$

### 4-2-5-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 [13]

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

T: نفاذية أغشية (TCO).

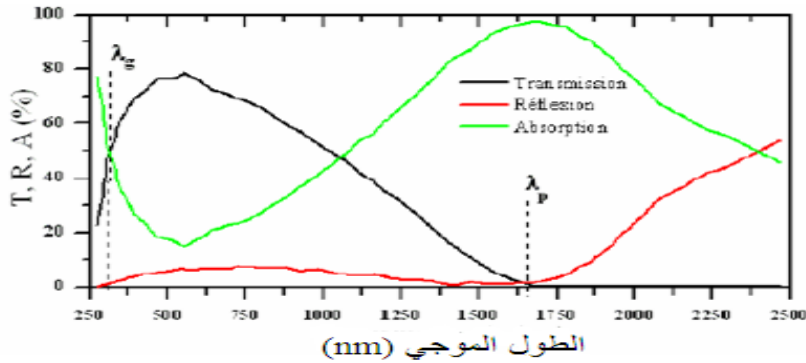
R: إنعكاس أغشية (TCO).

$\alpha$ : معامل إمتصاص الأغشية.

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

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

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 [11].



الشكل (I-3): طيف النفاذية و الانعكاسية الامتصاصية بدلالة طول الموجي لأكسيد ناقل شفاف [20].

- إذا كانت  $\lambda < \lambda_g$ : تتمثل هذه المنطقة في المجال الفوق البنفسجي للأطوال الموجية، تكون طاقة الفوتونات أكبر أو تساوي الفاصل الطاقى 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 الطاقى 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 الطاقى الضوئي باستعمال العلاقة التالية [20]:

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

حيث:

$\alpha$ : الامتصاص معامل.

$h$ : ثابت بلانك.

$\nu$ : تردد الموجات الضوئية.

$E_g$ : عرض الفاصل الطاقى.

- إذا كانت  $\lambda < \lambda_p < \lambda_g$ : يكون الأكسيد الناقل شفاف اعلى طول المجال الذي يشتمل على الأطوال الموجية المرئية و تحت الحمراء القريبة و يلعب الأكسيد الناقل الشفاف دور الغشاء الناقل مضاد للانعكاس<sup>[20]</sup>.
  - إذا كانت  $\lambda \geq \lambda_p$ : في مجال تحت الحمراء القريبة (فوق 1200 nm)، فالأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) لا تنقل الضوء بشكل كبير، وفي 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  $\nu_p$ ، و تتعلق كذلك بالطول الموجي  $\lambda_p$  و يمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية<sup>[20]</sup>:

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

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  $\nu_p$  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.

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

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

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

حيث:

$c$ : سرعة الضوء.

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

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

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

- إذا كانت  $\lambda > \lambda_p$  أو  $\nu < \nu_p$  الجزء التخيلي للسماحية  $\epsilon$  يصبح مرتفع و الجزء الحقيقي يصبح سالبا، و هذا يعطي فكرة عن ارتفاع نسبة الانكسار.

- إذا كانت  $\lambda < \lambda_p$  أو  $v_p > v$  فإن الجزء التخيلي يؤول 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 والقطع من أجل طول موجي معين.

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

### I-6 الأوكسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية والمطعمة:

#### I-6-1 الحالة الذاتية:

وهي عبارة عن أشباه نواقل خالية من الشوائب والعيوب وهي التي تمتلك أعداد متساوية من حاملات الشحنة السالبة والموجبة (الإلكترونات والفجوات) [ 21 ] ، وهذه تمثل حالة توازن لشبه الناقل أي أن في هذه المواد تكون حزمة التكافؤ مملوءة كلياً بالإلكترونات في حين ستكون حزمة التوصيل فارغة كلياً من الإلكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق ولهذا تعد المواد شبه الموصلة عازلة في هذه الدرجة [22]

#### I-6-2 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 الطاقوي بين حزمتي التوصيل و التكافؤ، حيث شبه الناقل TCO المطعم يصنف إلى نوعين رئيسيين و ذلك بحسب نوع الشوائب المضافة إليه [23] و هناك نوعين من التطعيم

#### I-6-2-1 شبه ناقل من النوع 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 (SnO<sub>2</sub>) بالعناصر التالية: الفلور (F)، الأنتيمون (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) [16].

جميع المطاعم المذكورة سابقا 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 [24].

### I-6-2-2 شبه ناقل من النوع 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 [25]، 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 ألنيوم-نيتروجين (Al-N) [24] و الجدول (4-I) يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة.

الجدول (5-I): تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة [24].

نوع TCO		
TCO نقية	TCO مطعمة	
	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).

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 (23-I) و تكون قيمته موجبة ناتجة عن فعل Burstein- Moss و يمكن حساب  $\Delta E_g$  بالعلاقة التالية: (23-I)

$$\Delta E_g = E_g - E_g^0$$

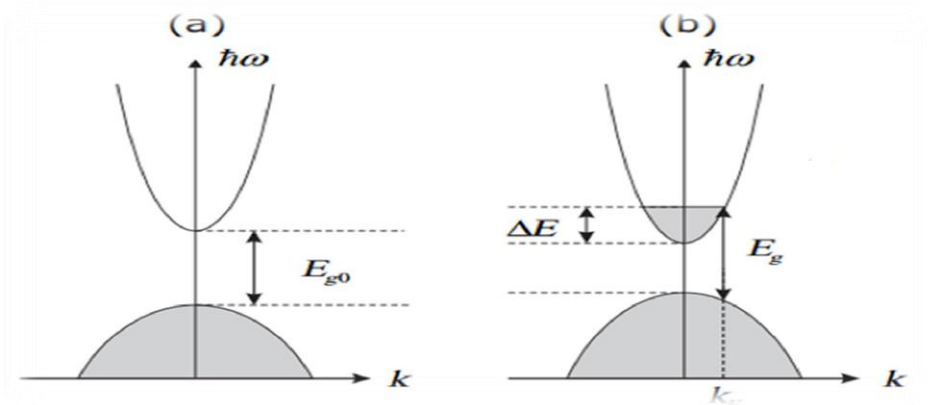
$E_g^0$ : الفاصل الطاقى الأصلي (يوافق المادة غير المطعمة).

$\Delta E_g$ : مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقى (مقدار موجب) ناتج عن فعل Burstein-Moss.

وتعطى قيمة  $\Delta E_g$  وفقا لنظرية Burstein-Moss كالتالي [13]:

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

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



الشكل (4-I): تمثيل تخطيطي لبنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة

(b) [22]

## 7.I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة

تستعمل TCO على نطاق واسع و في عدة مجالات و من بين تطبيقاتها [5].

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



الشكل (I-5): تطبيقات (TCO) [5].

### 8-I أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>):

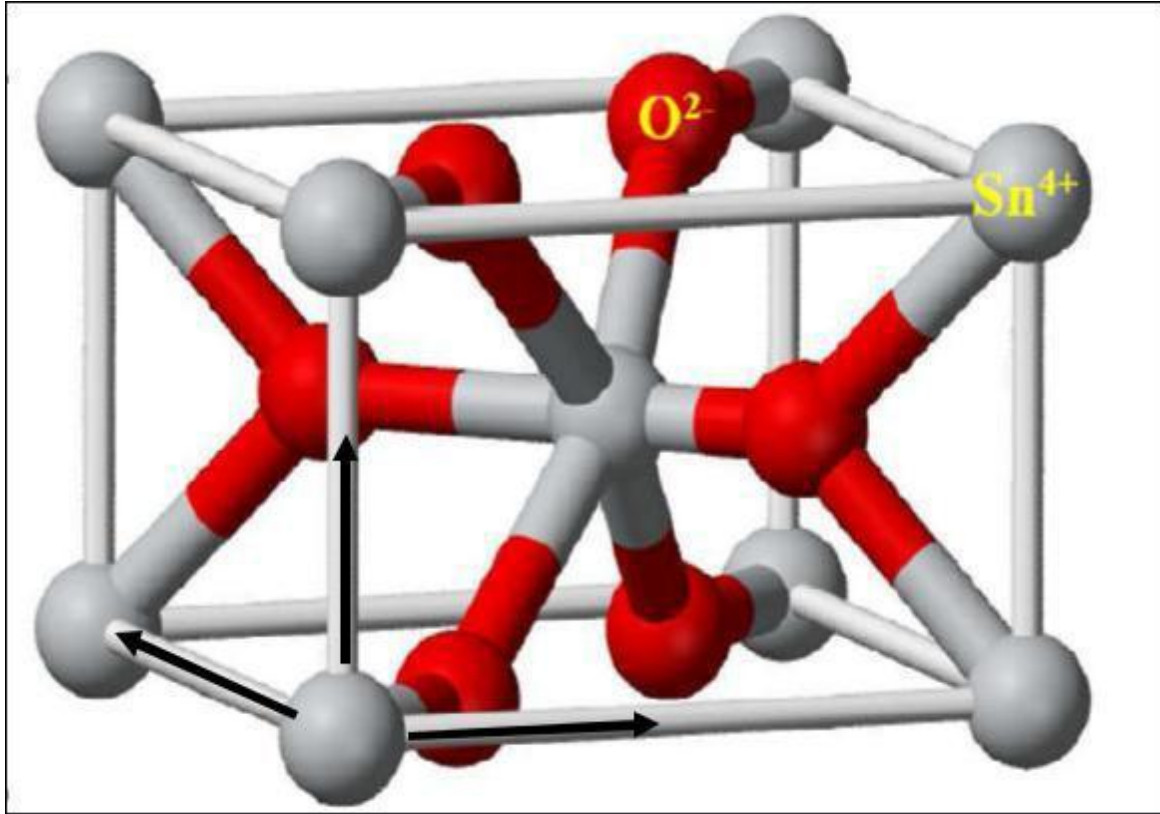
أكسيد القصدير عبارة عن أحد أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع n، يتواجد هذا الأكسيد في الطبيعة على شكل حجر قصدير معدني، كما أنه يتصف بعدم قابليته للذوبان في الماء و يصعب إذابته في الأحماض أو القلويات، لكنه يتشكل بسهولة مع الهيدروكسيل القلوي [25]، كما يتمتع بصلابة ميكانيكية و مقاومة درجات الحرارة العالية، 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 [26]:

الجدول (6-I): الخصائص الأساسية لأكسيد القصدير.

خصائص أكسيد القصدير (SnO <sub>2</sub> )	
الاسم المعدني	حجر القصدير
الصيغة الكيميائية	SnO <sub>2</sub>
البنية البلورية	رباعي الزوايا
الزمرة الفضائية	P42/mnm
ثوابت الشبكة البلورية	a=b= 4.738 Å / c= 3.187 Å
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	Eg = 3.6 eV
الكثافة	6.90 g/cm <sup>3</sup>

### 8-I-1 البنية البلورية لأكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) :

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 (Sn<sup>+4</sup>) يكون في مركز المجسم الثماني المنتظم و الذي تشكل ستة أيونات أكسجين O<sup>-2</sup>، في حين تحيط بكل O<sup>-2</sup> ثلاثة Sn<sup>+4</sup> تقع على رؤوس مثلث متساوي الساقين. و تعطى قيم نصف القطر الأيوني للكاتيون Sn<sup>+4</sup> و الأنيون O<sup>-2</sup> على التوالي 0.071 nm و 0.14 nm<sup>[7]</sup>. توجد مجموعة أخرى من الأكاسيد المعدنية التي تمتلك نفس هذه البنية مثل: TaO<sub>2</sub>، PbO<sub>2</sub>، TiO<sub>2</sub>، RuO<sub>2</sub> و TeO<sub>2</sub>. يظهر الشكل (9-I) الخلية الأساسية لأكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>)، حيث تشكل ذرات القصدير (Sn) سداسي و يمثل الأكسجين الجوار الأقرب<sup>[27]</sup>.



الشكل (6-I): الخلية الأساسية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) [27]

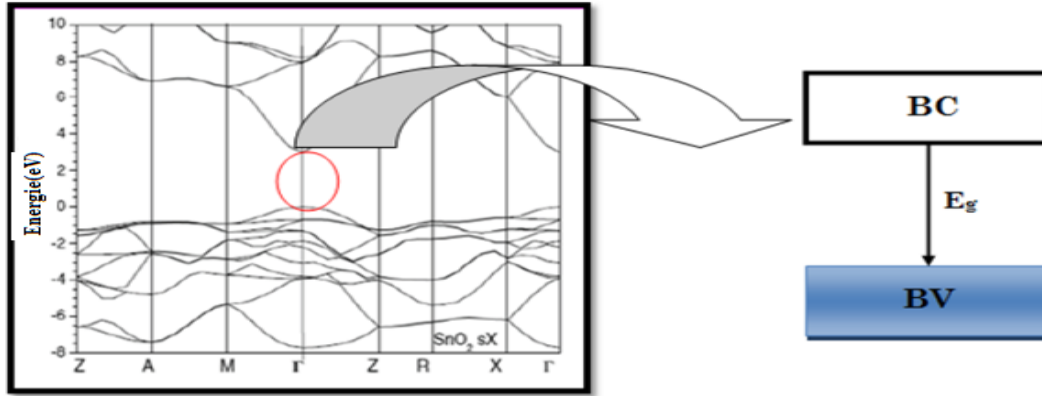
## 8-I-2 الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ):

أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) في شكله النقي هو مادة نصف ناقلة أحادية البلورة، وله فاصل طاقي يتراوح ما بين  $(3.6-4.2)$  eV. ففي درجة حرارة الغرفة وفي حالته الذاتية عبارة على مادة عازلة، له بنية متكافئة يمكن الحصول على ناقل جيد عندما يتم ترسيب  $\text{SnO}_2$  بشكل طبقة رقيقة عند درجة الحرارة  $480^\circ\text{C}$  وبالتالي تصبح لديه بنية لاستيكيومترية (غير متكافئة)، و أيضا يمكن تطعيمه لكي نحصل على خصائص كهربائية جيدة ( $\text{SnO}_2$  ذو بنية غير متكافئة) و من أهم ذرات التطعيم نذكر منها الفلور، الأنتيموان، الزنك، الأنديموم، الليثيوم، النحاس، الحديد... الخ [7].

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

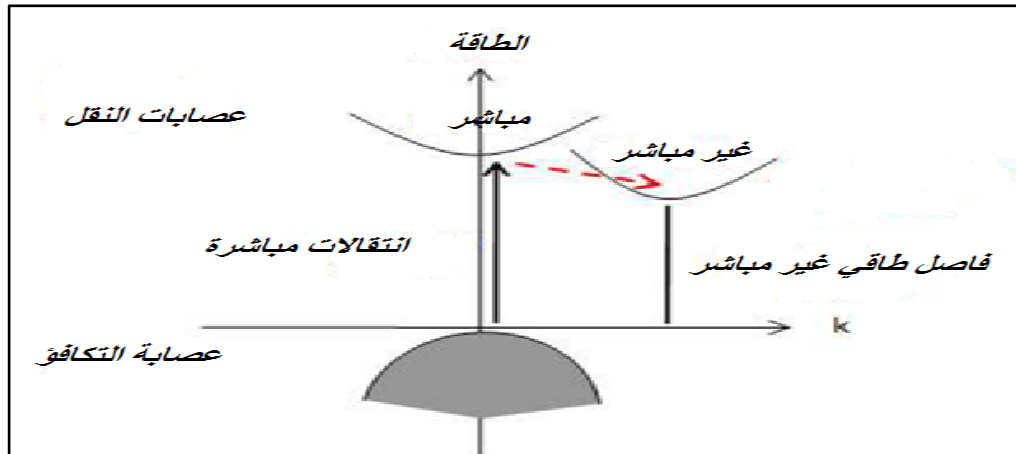
### 8-I-2-1 الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ):

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 بريلمان<sup>[27]</sup> و الشكل (10-I) يوضح الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير.



الشكل (7-I): الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )<sup>[27]</sup>

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 تختلف عن القيم القصوى لعصابة التكافؤ يكون عندها الانتقال غير مباشر. إذا يمكن القول أن أكسيد القصدير يمتلك فاصل طاقي مباشر<sup>[7]</sup>.



الشكل (8-I): رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة و غير المباشرة في أشباه النواقل<sup>[6]</sup>

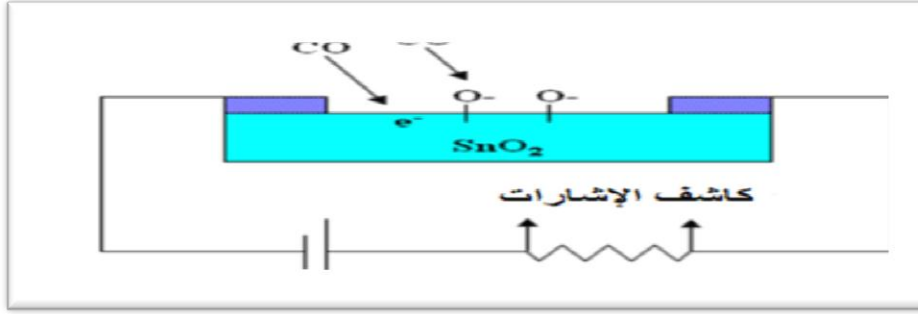
8-I-3 الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ):

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 إبتداء من قيمة فجوة الطاقة 3.1eV و بالتالي أكسيد القصدير على شكل طبقات رقيقة يملك شفافية عالية في كل المجال المرئي ( $E_g = 2.4 - 3.6 \text{ eV}$ )<sup>[7]</sup>.

8-I-5 تطبيقات أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ):

أكسيد القصدير يعد أول أنصاف النواقل من حيث التسويق و يستخدم في عدة مجالات إما أن يكون على شكل مساحيق أو شرائح رقيقة إن الهدف الأساسي لدراسة و تطوير الأكاسيد الناقلة الشفافة هو إمكانية استغلالها تكنولوجيا في مختلف التطبيقات و يمكن إستخدامه في التطبيقات التالية مثلا :

- **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<sup>[28]</sup>.
- **كواشف الغاز:** هي عبارة على أجهزة تتلقى إشارة كيميائية، بيولوجية أو فيزيائية و تحولها إلى إشارة كهربائية ضمن دارة. فالسطح المشكل من  $\text{SnO}_2$  المعرض للهواء يمتص الأكسجين، 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 ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ )<sup>[29]</sup>، و الشكل (I-13) يوضح جهاز تحسس غاز ثاني أكسيد الكربون.



الشكل (I-9): رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثنائي أكسيد الكربون يعتمد على الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>)<sup>[7]</sup>.

➤ الزجاج المعزول حراريًا

### 9-I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe):

يعد الحديد أحد العناصر الكيميائية و الإنتقالية المهمة في الطبيعة ، وغالبا ما يتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد تكافؤية متمثلة في الحديد ثنائي التكافؤ (Fe +2) و كذلك الحديد ثلاثي التكافؤ (Fe+3)، كما أنه يتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد كالأتي<sup>[14]</sup>

- ❖ أكسيد الحديد الأحمر هيماتيت Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub>
- ❖ أكسيد الحديد الأسود Fe<sub>4</sub>O<sub>3</sub>

يتمتع الحديد النقي بتحولين تأصليين. فهو يتبلور في بنية مكعبة ممركرة الجسم (CC) ، يكون مستقرا في هذه البنية من درجة الحرارة العادية إلى غاية 912 C° و هو الحديد (Fe α) و من 1394 C° إلى غاية نقطة إنصهار الحديد و التي تقدر ب 1538 C° و هو الحديد (Fe δ) .  
 δ ( يتبلور كذلك في بنية مكعبة ممركرة الوجوه (CFC) في المجال الممتد من 912°C إلى 1394°C و يُعرف بالحديد γ (Fe γ)<sup>[14]</sup> .

الجدول : (7.I) الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد ( Fe ) [14]

<b>خصائص الحديد ( Fe )</b>	
Fe	الصيغة الكيميائية
26	العدد الذري
55.847g/mol	الكتلة المولية
1536 ° C	درجة الانصهار
3000°C	درجة الغليان
g /cm <sup>3</sup> 7.86	الكتلة الحجمية
a=0.2866 nm (عند درجة الحرارة العادية)	البعد البلوري

**10-I الخلاصة**

لقد تم التطرق في هذا الفصل لمجموعة من المفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و خصائصها و أهميتها في التطبيقات التكنولوجية، وأنواعها بالإضافة إلى ذلك التعرف على أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) وخصائصه وبنيته وتركيبه وغيرها ثم التعرف على أهم خصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe)

## 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] T.G. Bauer, Ann. Phys. (Paris),30 (1937) p. 433.
- [3]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 MohammedVagdal, (2013).
- [4]N.Boufa, "Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain(SnO<sub>2</sub>)", Mémoire de Magistère, UnivMentouriConstantine (2012).
- [5]S. Major, A. Banerjee and K. Chopra, "Highlytransparent andconductingindium-doped zinc oxide films by spray Pyrolysis", Thin Solid Films, vol.108, no. 3, p 333-340, (1983).
- [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]A. B. Azzoum "étude des couche minces du monoxyde nickel NiO", mémoire de magister, Université d'Oran, 2014.
- [9]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), These de doctorat, Universite Mohammed V-AGDAL, 2013.
- [10]أ. زيد عبد، "دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية NiO"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق (2012).
- [11]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).
- [12]Dr. David, S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors",Springer

Science,(2010).

[13]O. Boussoum, "Etude de l'effet d'une couche mince de  $TiO_2$  sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium", Thèse de Magister, Univ Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou(2011.)

[14]ع. دقة، ا. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[15]ل. سقني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe) مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2016.

[16]K. S. Ramaiah, V. S. Raja, "Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-Pyrolisis technique", Applied Surface Science, Vol 253,(2006.)

[17]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.)

[18]El. H. Charef, "Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Mincees 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).

ع. ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية  $Ni(1-x)Zn_xO$  المحضرة بطريقة

[21] التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011

[22] ن. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية  $ZnO$  : ( Sn ديالى، العراق، 2012 )  
المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة

[23]A. K. Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of  $(Zn_{1-x}Fe_xO)$  Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis, Method Univ of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc. in Physics, (2006).

[24] ب. حمصي " دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية و البنيوية لشرائح أكسيد القصدير  $SnO_2$  المطعم بالانتيموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي (2014).

S. Laghrib, "Synthèse des films minces des  $SnO_2$ ,  $SnO_2:In$  par [25] deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation", (thèse de doctorat, univ de Sétif, (2010).

[13]E. Elongoval, Singh, M. P. Ramamurthi, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, P. 45-54, (2003).

[14]W. Hamd, "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de  $SnO_2$ ", Thèse de doctorat, Univ de Limoges, (2009).

[15]R. Gordon, Criteria for choosing transparent conductors, Mrs Bulletin, N° 11, P. 17-52, (2000).

[16]A. Rahal, "Optimisation des condition opératoires des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaborées par ultrason", thèse de doctorat, UnivMohmedKhider, Biskra (2017).

# الفصل الثاني

طرق التسريب والمعاينة

في ضل التطور الكبير الذي يشهده مجال الاغشية الرقيقة ادى الى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية للاغشية الرقيقة ومن أجل تحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات وخصائص على درجة كبيرة من النقاوة والدقة في تحديد السمك و التحكم فيه وكذلك في خواصه المختلفة يحتاج إلى تقنيات وأجهزة دقيقة ومعقدة.

و لذلك سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة و مختلف طرق ترسيبها بالإضافة إلى مختلف طرق معاينتها.

يعتمد تحضير الأغشية رقيقة على عدة تقنيات منها:

□ □ الرش المغناطيسي.

□ □ التبخير بالشعاع الإلكتروني.

□ □ الرش بالإنحلال الحراري.

□ □ طريقة المحلول – هلام). (sol gel coating

تعد تقنية الرش بالإنحلال الحراري تقنية بسيطة وأقل تكلفة في تحضير أغشية رقيقة مقارنة بتقنيات الرش الأخرى.

## II-1 الطبقات الرقيقة وطرق الترسيب:

### II-1-1 مفهوم الطبقات الرقيقة:

الطبقات الرقيقة لمادة معينة عبارة عن ترتيب هذه العناصر في بعدين (مستوى)، بحيث يكون البعد الثالث صغيراً جداً، يعرف هذا البعد بالسمك و يكون من رتبة النانومتر، و يتغير هذا السمك من مادة إلى أخرى و ذلك تبعاً للخواص الفيزيائية لهذه المواد [1].

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 عتبة معينة فإن تأثير المسافات الفاصلة على هذه الطبقات يكون غير معتبر و بالتالي تؤول خصائصها إلى خصائص المادة الصلبة [2].

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 البنيوية 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 ولكن مرسب على ركيزة من السيلسيوم، وهكذا قد تكون شرائح رقيقة من نفس المواد و بنفس السمك ولكن تختلف إلى حد كبير في الخصائص الفيزيائية [2].

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

## II-1-2 مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة

تمثل عملية تشكيل الطبقات الرقيقة من مادة معينة بتواضع 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 وقد تكون ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلب، سائل، غازي أو فراغ.

- 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 [3].
- 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.

## II-1-3 آلية نمو الطبقات الرقيقة:

مختلف طرق الترسيب المستخدمة تتضمن عمومًا ثلاث مراحل أساسية:

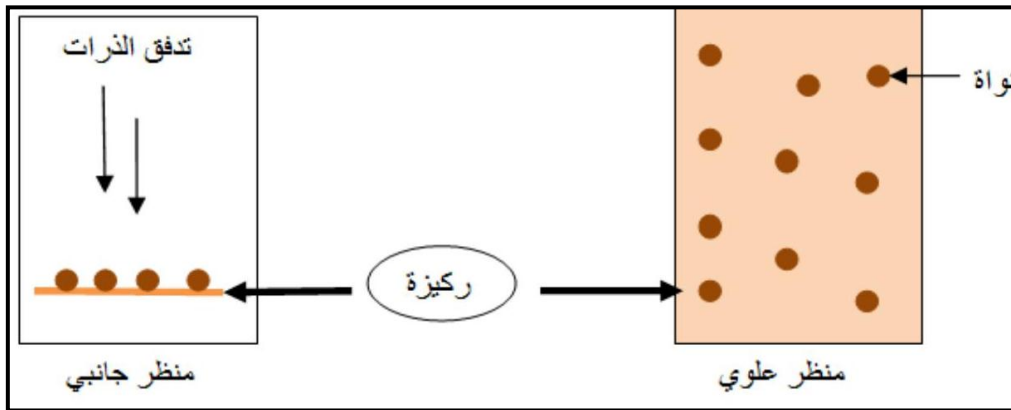
- إنتاج المواد المرسبة (أيونات، جزيئات...).
  - نقل المواد المرسبة للركيزة.
- تكثيف المواد المرسبة على الركيزة، لتشكيل شرائح صلبة

## II-1-4 مراحل نمو الطبقات الرقيقة:

يمر نمو الطبقات الرقيقة عبر ثلاث مراحل وهي: التنوي، النمو والالتحام

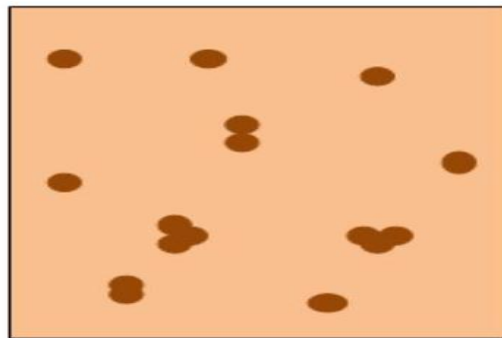
- التنوي: هذه ظاهرة ترافق تحول حالة المادة و تتمثل في ظهور نقاط تحول للمادة من خلال تطور البنية الفيزيائية أو الكيميائية. ففي هذه النقاط الأنواع (الذرات، الأيونات ...) القادمة إلى الركيزة تتفاعل مع بعضها البعض و تشكل على سطح الركيزة تجمعات تسمى هذه التجمعات نوى تكون

غير مستقرة و تكون نقاط لتجمع الذرات الأخرى لبداية نمو الطبقة كما هو موضح في الشكل (1-II)<sup>[4]</sup>.

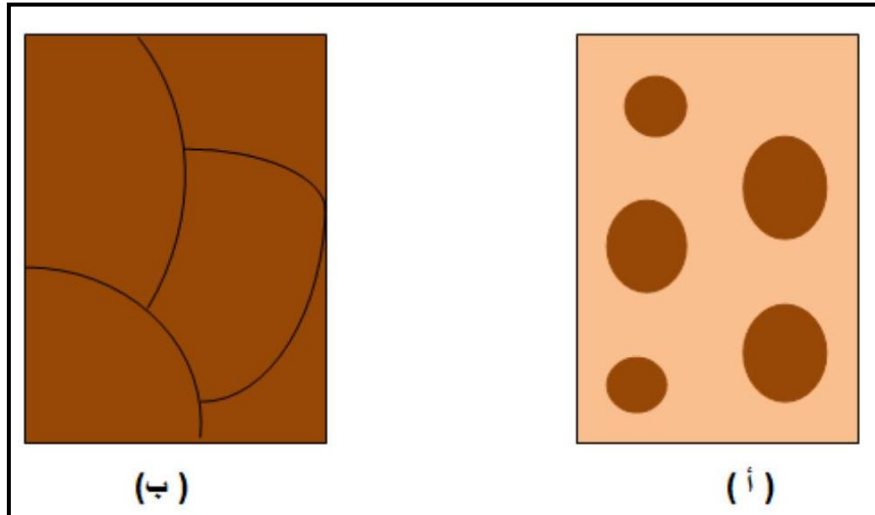


الشكل (1-II): رسم تخطيطي لمرحلة التنوي لتشكيل شريحة رقيقة<sup>[5]</sup>.

- **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)<sup>[4]</sup>.

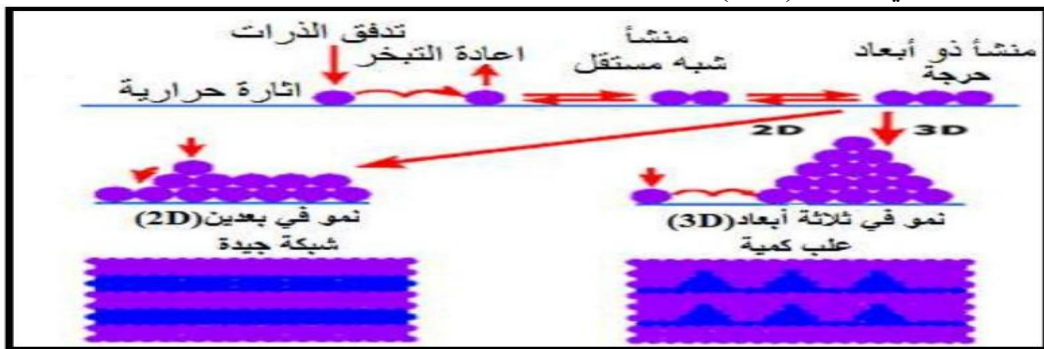


الشكل (2-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام بين النوى<sup>[5]</sup>.



الشكل(3-II): رسم تخطيطي لنمو الطبقة الرقيقة [5].

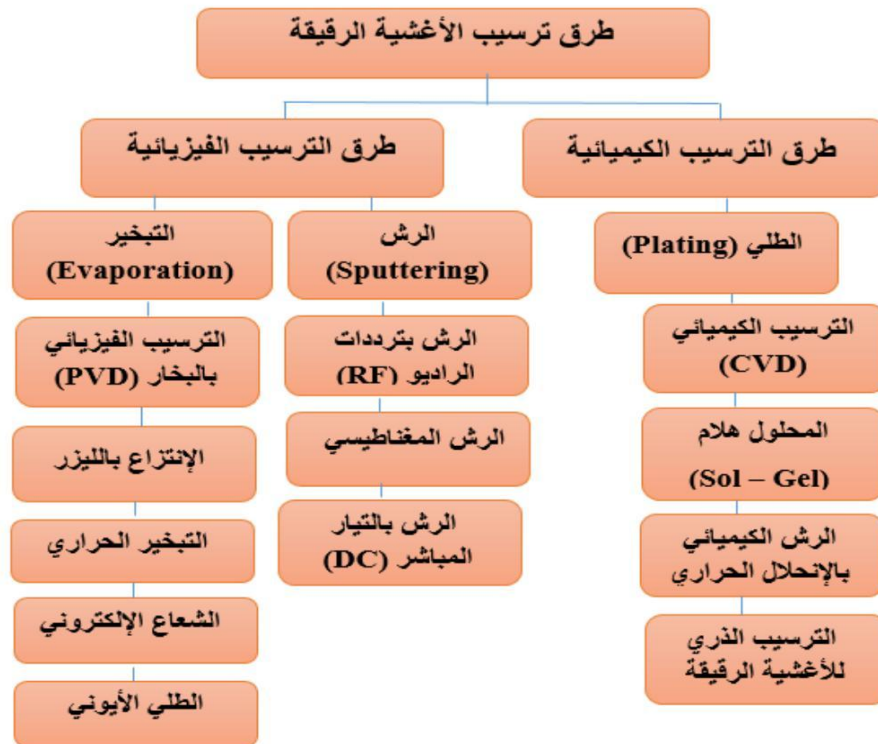
فقد لوحظ تجريبياً ظهور ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة و هي: نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) و في هذا النمط يتم الترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على ركيزة و يدعى بنمط "Frank-Vander-Merowe"، ثم يليه نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) و فيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات و يسمى بنمط "Volmer-Weber"، و أخيراً النمط المختلط و يسمى عادة بالنمط "Krastanov- Stranski"، و هو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين و توضح كل هذه الأنماط في الشكل (4-II) [6].



الشكل(4-II): رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو لطبقة رقيقة [5].

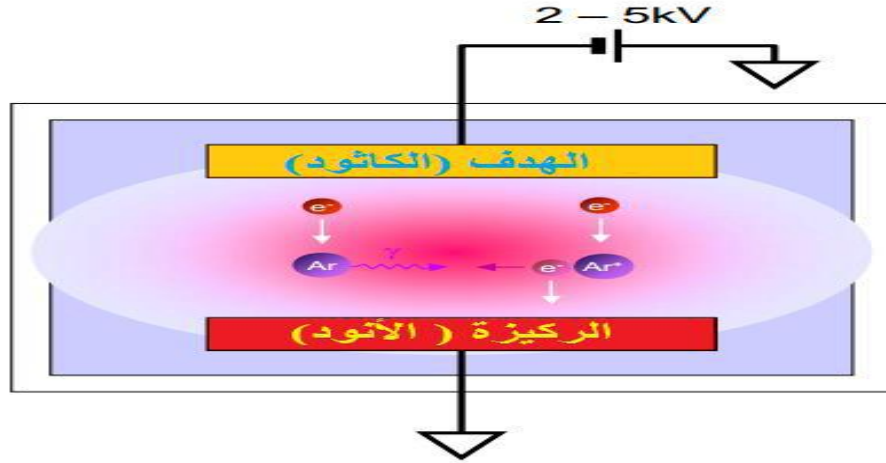
## 5-1-II طرق ترسيب الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة :

تنوعت الأساليب المستخدمة في عملية تحضير الأغشية الرقيقة، وهذا راجع إلى الإستعمالات المميزة و الكثيرة لهذه الأغشية، حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الإستعمال وبعضها الأخر تكون معقدة أو أقل توفرا عموما يمكن تقسيم طرائق التحضير إلى نوعين أساسيين فيزيائية و كيميائية كما هو موضح الشكل (5-II)



الشكل(5-II):مخطط يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [7].



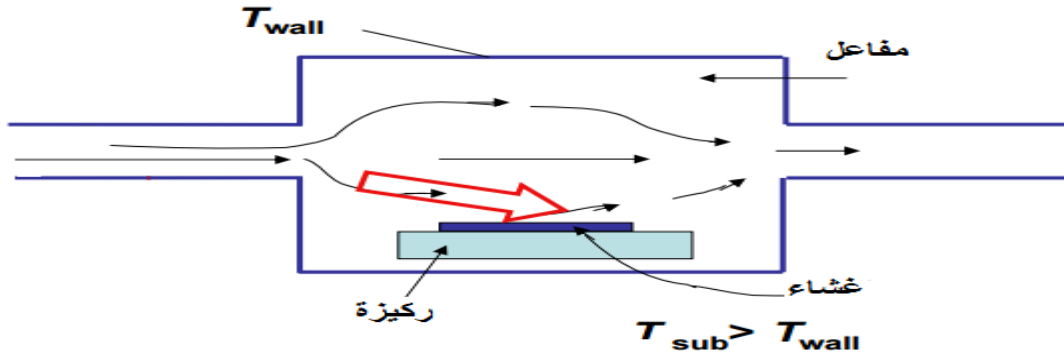


الشكل (7-II) رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيف (D.C. Sputtering) [7]

## 2-5-1-II الطرق الكيميائية

### 1-2-5-1-II الترسيب البخار الكيميائي (CVD) :

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه النواقل والعوازل وذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير (Volatile Compound) ، ويتم تفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، وينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجي (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاء رقيقاً [7]



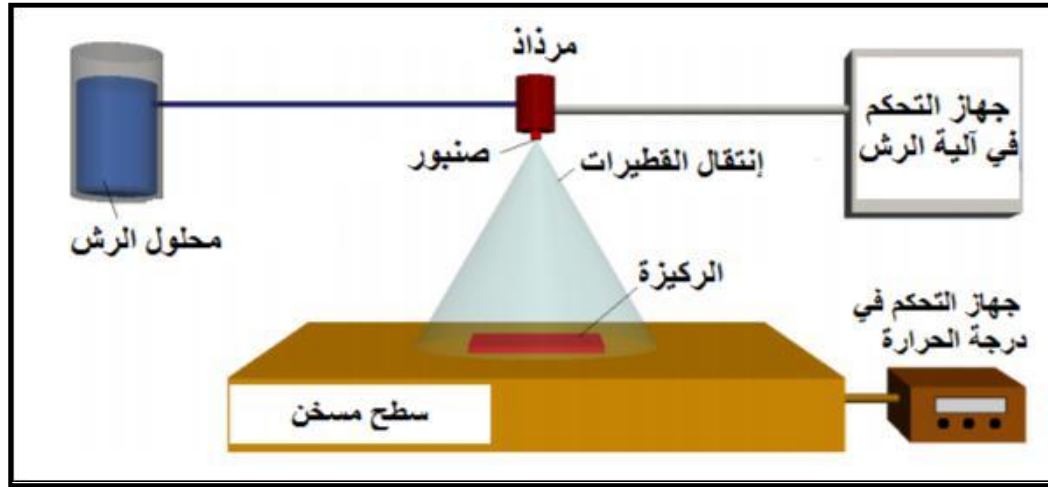
الشكل (8-II) رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [7]

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

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي وتعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية، وقد تطورت في الستينيات من القرن الماضي وذلك 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 سطحاً انتقائياً [8].

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 الأوكسجين 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) [9].



الشكل (9-II): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري [7].

من إيجابيات هذه الطريقة [7]:

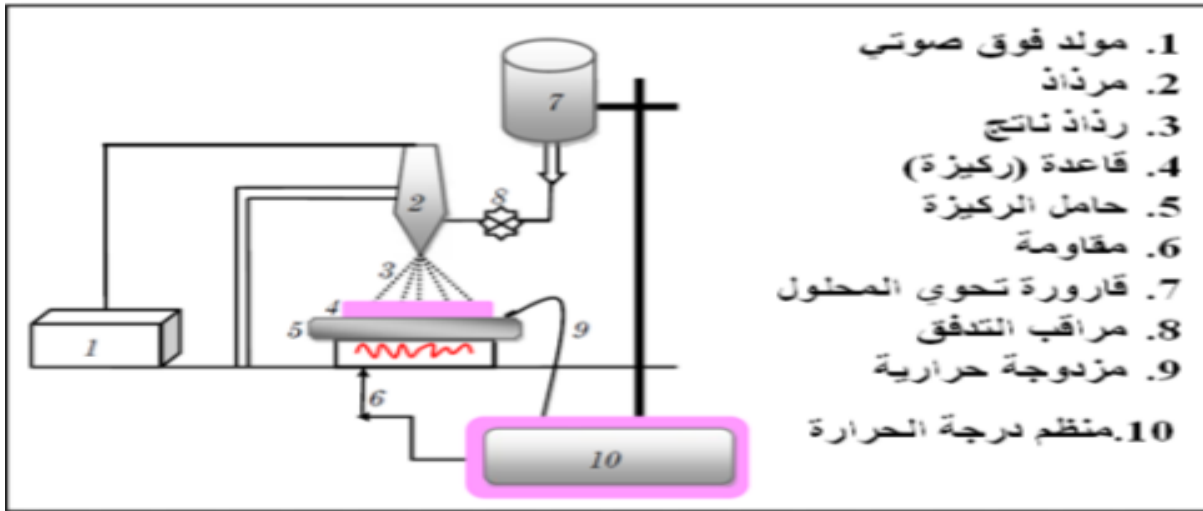
- تقنية اقتصادية وذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة و مكلفة.
- يمكن ترسيب الأغشية على مساحات واسعة إذا تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة و إستقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن.
- يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقاة من حيث الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية 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 [7]:

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

### 3-2-5-1-II طريقة الرش بالأمواف فوق صوتية:

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



الشكل (10-II) مخطط لتقنية الرش طريقة الرش بالأمواج فوق صوتية<sup>[10]</sup>

## 2-II تقنيات معانة وتحليل الأغشية الرقيقة:

يعد إختيار التقنية المستعملة في تحضير الأغشية رقيقة عملا أساسيا في صناعة أغشية دقيقة ومثالية، كما تعتبر تقنيات تشخيص الأغشية الرقيقة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الأغشية نذكر منها جهاز الأشعة السينية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، جهاز قياس المقاومة (الناقلية) (ذو النقاط الأربعة) الخ.

### 1-2-II الخصائص البنيوية:

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

### 1-1-2-II انعراج الأشعة السينية (DRX):

تعد 95 % من المواد الصلبة عبارة عن بلورات. فعندما تتفاعل الأشعة السينية (XRD) مع المادة البلورية نحصل على نمط إنعراج. نمط إنعراج الأشعة السينية (XRD) للمادة البلورية النقية يمثل بصمة مميزة للمادة.

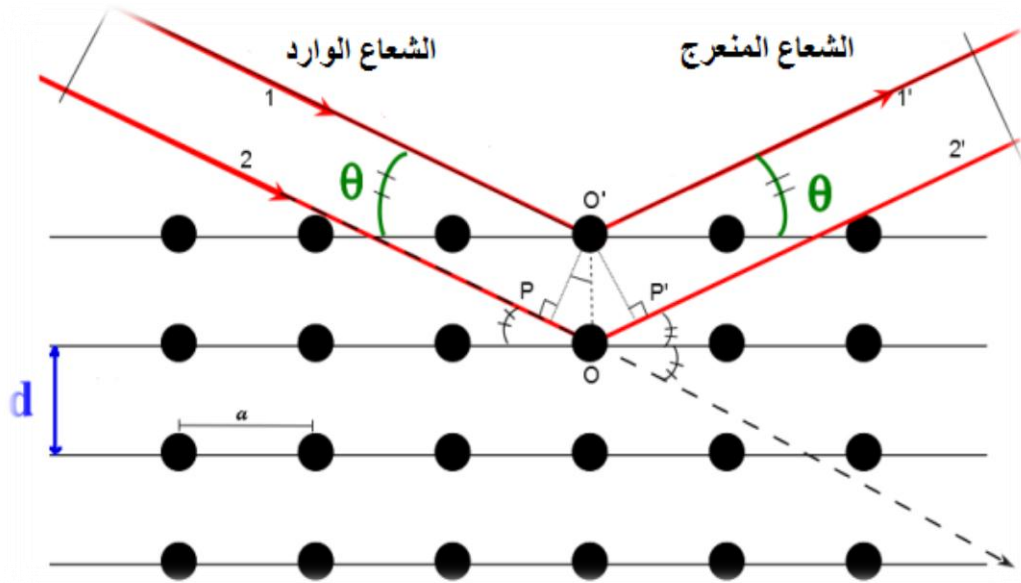
تهدف طريقة الإنعراج المستعملة لتقديم وصف وتعريف للأطوار متعددة التبلور (polycrystalline).

إن سهولة الوصول إلى إنعراج الأشعة السينية تجعلها طريقة مفيدة ليست فقط من أجل التعرف على الطور ومن أجل التعرف على بنية الشبكة البلورية. هذه التقنية صالحة للمواد الصلبة أو الأغشية، تمثل الطور والحجم البلوري. المواضع المختلفة لقمم إتجاهات العينة تزود بمجموعة معلومات. ويمكن تلخيص ذلك من خلال علاقة براغ المعطاة من الشكل التالي: [11]

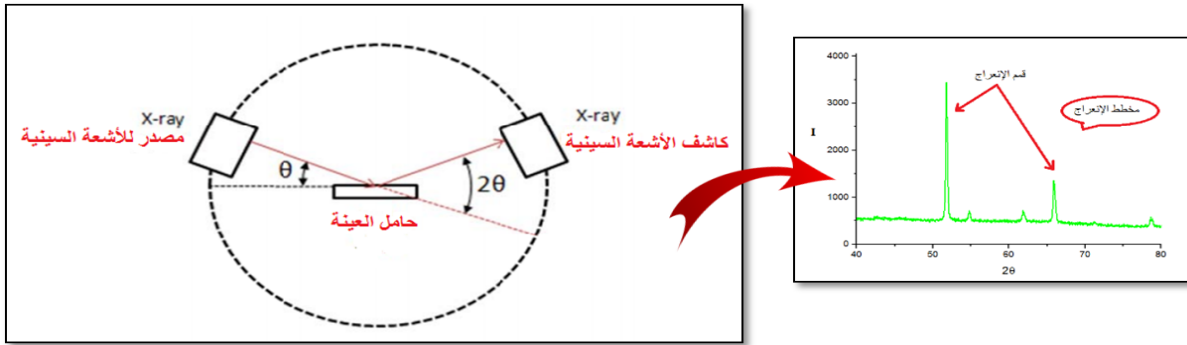
$$n\lambda = 2dhkl \sin \theta \quad (1.II)$$

$\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية.

$\theta$ : زاوية إنعراج الأشعة السينية.  
 $dh$ : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.



الشكل (11II) رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ [7].



الشكل : ( 12 II ) ارسـم تخطيـطي يظهـر إنعـراج الأشعـة السينيـة (XRD) [11].

كما و تتم دراسة إنعراج الأشعة السينية XRD لأغشية أكسيد القصدير SnO<sub>2</sub> النقي و المطعم بالحديد (Fe) بإستخدام نظام D8 Bruker ( $\lambda=0.154 \text{ nm} / \text{CuK}\alpha$ ) وفق الزاوية  $2\theta$



الشكل : ( 13.II ) جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD) [12]

## II-2-1-2 المعلومات البلورية:

إن معرفة العوامل البلورية الخاصة بأية مادة والتي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة الشكل (II-12)، تمكن من حساب مختلف معاملات البنية لمقارنتها مع القيم المدرجة ضمن قاعدة البيانات النظرية و من بين ما يمكن حسابه<sup>[13]</sup>.

- **القد الحبيبي:** و هو يتعلق بكل من الخواص البلورية 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) المحسوبة بالزاوية نصف قطرية

- **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>[1]</sup>:

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

- **حجم الخلية الأساسية:** يحسب بالعلاقة التالية:

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

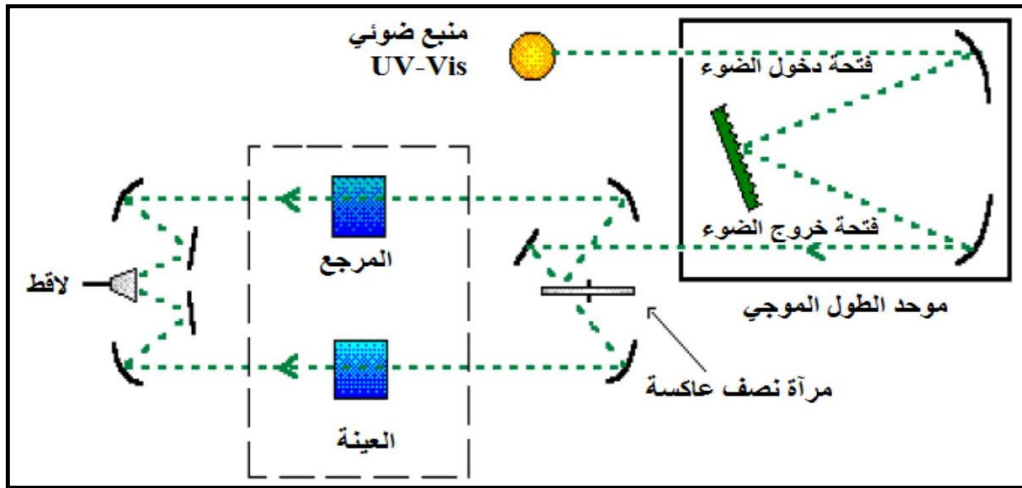
## II-2-2 الخصائص الضوئية:

تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة. وتمتاز 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 الطاقى و طاقة أورباخ... الخ.

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

الشكل المقبل يوضح مبدأ عمل هذه التقنية حيث يعتمد 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) [3].

يعرض الشكل (II-15) مبدأ عمل المطياف المستخدم ضمن هاته 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 الناقتين كدالة لطول موجة الشعاع الابتدائي عبر برنامج حاسوبي.



الشكل (II-14): رسم تخطيطي لمطياف UV-VIS [13].

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

## 1-1-2-2-II تحديد معامل الامتصاص

باستخدام طيف النفاذ يمكن إيجاد معامل الامتصاص المميز لمادة من عبارة Beer-Lambert المعطاة كآتي [14]:

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

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

$d$ : سمك الطبقة الرقيقة.

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

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

هذا يمكن من معرفة سمك الطبقات الرقيقة يمكن تحديد قيمة معامل الامتصاص عند كل قيمة لنفاذية أما معامل الإخماد يعطى بعلاقة (12-II)<sup>[15]</sup>.

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

حيث:

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

A: الامتصاصية.

### II-2-2-1-2 تحديد الفاصل الطاقي Eg:

يعرف الفاصل الطاقي Eg بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، وقد سميت بالمحصورة أو الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه النواقل النقية وإنما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة، يعد الفاصل الطاقي من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمته في بعض أشباه النواقل، وتقل في بعضها الآخر. والمعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص  $\alpha$  والفاصل الطاقي Eg تعطى بعلاقة (Tauc) كالاتي<sup>[16]</sup>.

$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) \quad (9-II)$$

حيث:

B: ثابت.

Eg: يحدد عتبة الإمتصاص

hν : طاقة الفوتون ووحدتها (eV.)

برسم منحنى بين  $(\alpha h\nu)^2$  وطاقة الفوتون hν ( ويمد الجزء المستقيم أو رسم المماس للجزء الخطي من هذا البيان ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة بين  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  فنحصل على قيمة الفاصل الطاقي وهذا يحقق المعادلة  $h\nu = E_g$  ( ويمثل الفاصل الطاقي البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقي الممنوع للانتقال المباشر المسموح<sup>[17]</sup>

### II-2-2-1-3 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)<sup>[18]</sup>.

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

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة أورباخ وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة<sup>[19]</sup>:

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

## II-2-2-2-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

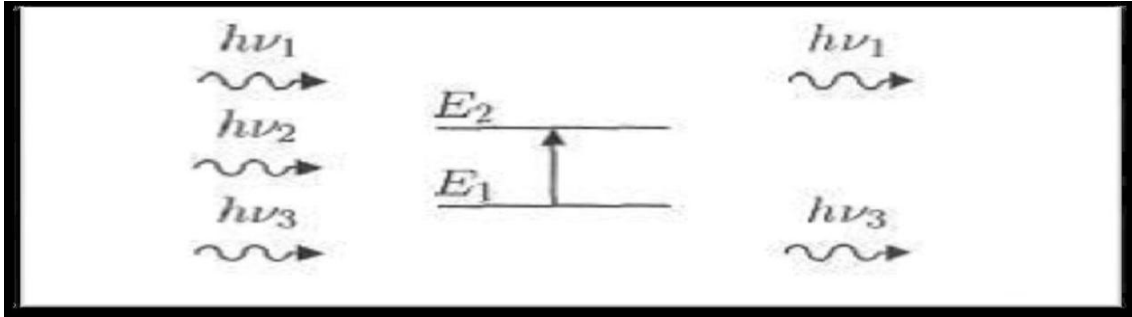
لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث إهتزازات ( إمتطاط أو إنثناء ) في الروابط الجزيئية، جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحداث فيها إهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الإمتصاص إلى تغيير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكممة وحدوثها يعني أن المركب يمتص الطاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف ، ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العدد الموجي وهي<sup>[20]</sup>:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة (  $4000 - 14000 \text{ cm}^{-1}$  ).
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة (  $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  ).
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة (  $20 - 650 \text{ cm}^{-1}$  ).

حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الإهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايتها من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة<sup>[20]</sup>

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

تهتز الجزيئات طبيعياً تبعاً لجميع أنماط اهتزازها ولكن بسعات ضعيفة جداً، مع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبيية، إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء سوف يدخل في الرنين عندئذ بسعات كبيرة. بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص طاقة ضوئية ( $h\nu$ ) و تحول طاقته إلى طاقة اهتزاز و الشكل II.14 يمثل مخطط لهذه الظاهرة:<sup>[21]</sup>



الشكل II.15 إمتصاص الأشعة تحت الحمراء<sup>[22]</sup>

## قياس السمك و قرينة الانكسار:

من أجل حساب سمك و قرينة إنكسار الأغشية الرقيقة المحضرة لأكسيد النحاس الغير معالج حراريا و المعالج حراريا، يمكن إستخدام برنامج ( Hebal Optic ) على جهاز الكمبيوتر الذي يوفر سمك و قرينة الإنكسار لأغشية المحضرة إنطلاقا من قيم النفاذية<sup>[20]</sup>

### II -2-3 الخصائص الكهربائية:

تتم دراسة الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير عن طريقة تقنية المسابر الأربعة التي من خلالها نقوم بتحدي المقاومة و الناقلية النوعية الكهربائية للعينة و كذلك بفعل هول

### II -2-3-1 تقنية المسابر الأربعة:

تمكنا هذه التقنية من معرفة المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة حيث 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 المسابرين الداخليين كما يوضح في الشكل (II-19) لما تكون المسافة a بين المسابر أكبر بكثير من سمك الشريحة d يمكن اعتبار أبعاد الأطراف لانتهائية و نعتبر العينة نموذج ثنائي البعد، و من ثم يمكن تحديد قيمة المقاومة بالعلاقة التالية<sup>[23]</sup>:

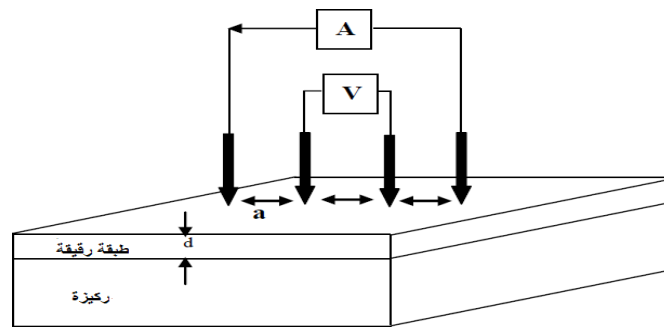
$$\frac{V}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (13-II)$$

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-16): رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة<sup>[23]</sup>.

## II -2-3-2 فعل هول:

فعل هول هو تقنية تستخدم 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.<sup>[24]</sup>

## II -2-3-2 مبدأ عمل فعل هول:

قوة لورانتز هي المبدأ الفيزيائي الذي يعتمد عليه فعل هول. ، حيث يظهر الشكل (17-II) شريحة نصف ناقل مستطيلة الشكل لها ثلاث محاور X, Y, Z, كما أن التيار الكهربائي موجه وفق المحور X، حيث نطبق على الشريحة مجال مغناطيسي  $\vec{B}$  في الاتجاه Z، هنا حاملات الشحنة تتعرض لقوة مغناطيسية على المحور Y تدعى بقوة لورانتز و تكتب كما يلي<sup>[24]</sup>:

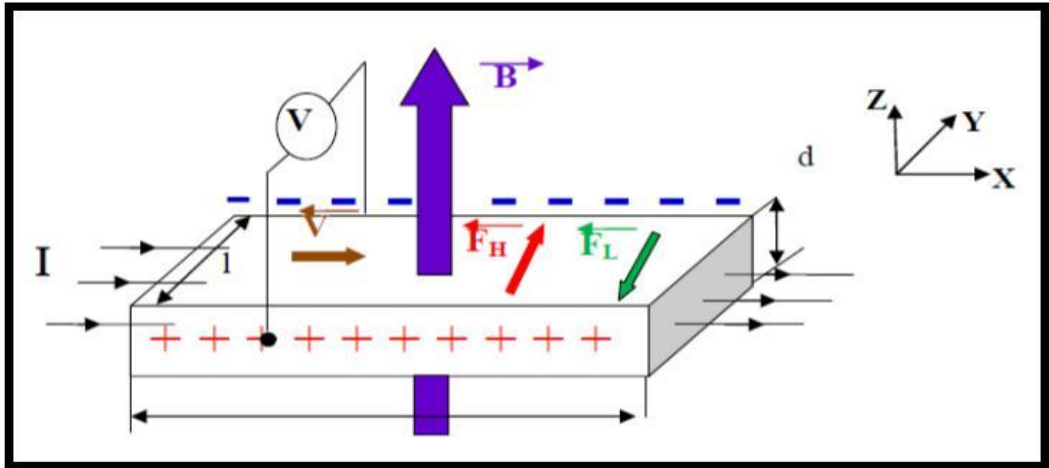
$$\vec{F} = q\vec{V} \wedge \vec{B} \quad (4-II)$$

حيث:

q: شحنة الإلكترون.

V: سرعة حاملات الشحنة.

B: الحقل المغناطيسي.



الشكل (17-II): رسم توضيحي لفعل هول<sup>[24]</sup>.

هذه القوة تسبب تراكم للشحنات المتضادة على الوجوه العمودية، فيصبح الجانب الأيسر للعيونة ذو شحنة موجبة بينما يكون الجانب الأيمن للعيونة سالب الشحنة، هذا الاختلاف في الشحنات يخلق حقلا كهربائيا يسمحقل هول، في حين القوة الناتجة تدعى بقوة هول تكافئ تأثير قوة لورانتز، يتوقف هذا التراكم للشحنات على الجوانب عندما تتساوى القوتين أي هذا

$$\vec{F}_H + \vec{F}_L = 0 \quad [24]$$

ومن 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 [24].

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

**II-4 الخلاصة**

تتولنا في هذا الفصل على دراسة الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها و أهم تقنيات ترسيبها بأنواعها الفيزيائية والكيميائية، ومميزات أهمية كل طريقة، ومن خلال هذا الفصل توضح أن طرق الترسيب عديدة ومختلفة اختلافا جوهريا لكن لا يمكن تفضيل طريقة عن الأخرى بحيث كل منها تملك ايجابيات و سلبيات وكل منها مناسبة دون غيرها لترسيب أغشية بمميزات معينة، إضافة إلى تقديم عرض لطرق معاينة الأغشية الرقيقة المحضرة من الأشعة السينية (XRD) وكذلك IR،UV-VIS وتقنية المسابر الأربعة و قياسات فعل هول، والتي تمكن من إكتشاف الخواص البنيوية ، الضوئية والكهربائية على التوالي

## مراجع فصل الثاني

- [1] B. Kheira, "Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray", Univ Mohamed Kheider, Biskra(2003).
- [2] 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).
- [3] 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).
- [4] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaire",Mémoire de magister, Univ D'el oued, (2013).
- [5] 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).
- [6] O. Daranfad, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", Mémoire de magister, Univ de Constantine, (2010).
- [7] ل. سقني، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) المطعم بالحديد (Fe)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2016).
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] S . MENAKH , " Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO", thème de magister , université de Constantine , (2010)
- [11] 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
- [12] Brouker Advanced X-Ray Solutions," Diffraction Solutions D8Advance", Bruker AXS, (2006).

- [13] M. Krunks, "Tin Films for photovoltaic by Chemical Methods", Tallin Univ of Technology, Estonia, (2004).
- [14] 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).
- [15] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration des couches minces d'oxydes transparents conducteurs(TCO)", Mémoire de Magistère, Univ Constantine, (2010).
- [16] م. ع منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية ZnO: Cu المحضر بطريقة APCVD، المجلد 5، العدد 2012.
- [17] م. بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية للأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة، التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، 2012..
- [18] ر. أحمد علي، " تحضير و دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية Cd-CrO الرقيقة"رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة ديالى
- [19] S .Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Thèse de magister, Univ Constantine, (2009).
- [20] ع. دقة، ا. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017
- [21] بن عمر سارة، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالحديد، مذكرة ماستر اكدمي، جامعة . ورقلة، 2016
- [22] ع، ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>O المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي. الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011
- [23] A .Hafdallah, "Etude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire de magister, univ de Constantine, (2007).
- [24] 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 وتحديد خصائص

الشريح المحضرة

يهدف هذا الفصل إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول نظام الرش بالإنحلال الحراري المتبع في العمل التجريبي لترسيب أغشية رقيقة من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعم بالحديد ( $\text{Fe}$ ) بنسب ذرية مختلفة (0، 0.2، 0.4، 0.6، 0.8، 1) % .

كما يمكن التطرق إلى وصف التجربة وأهم المراحل والتفاصيل التي تمر بها العملية حتى الحصول على أغشية رقيقة ذات خصائص مستحدثة ومتنوعة تساهم بشكل كبير في طرح تطبيقات واستخدامات جديدة، إضافة إلى التعرف على الخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) النقي وكذلك المطعم بنسب مختلفة من الحديد ( $\text{Fe}$ ) اعتماداً على عدة تقنيات تستعمل لهذا الغرض ومن أهم التقنيات والتجهيزات التي استعملت:

❖ انعراج الأشعة السينية XRD

❖ الأشعة فوق بنفسجية مرئية (UV-Vis)

❖ المسابر الأربعة (Four-point probe)

تقدم هذه التقنيات مجموعة من القياسات والنتائج المهمة عن طبيعة الخصائص المتعددة لأغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) النقي والمطعم بالحديد ( $\text{Fe}$ ) فمن خلال انعراج الأشعة السينية يتم التعرف على ثوابت الشبكة والحجم الحبيبي، والعيوب البلورية، كما تمكن الانتقالات الضوئية للأشعة فوق البنفسجية المرئية من تحديد كل من الفاصل الطاقوي والنفاذية الضوئية، ما يسمح بالتعرف على تأثير نسب الحديد ( $\text{Fe}$ ) على كل من البنية البلورية، الخصائص الكهربائية والظوئية.

### III-1 ترسيب الأغشية بتقنية الرش بالإنحلال الحراري

يتم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعم بالحديد ( $\text{Fe}$ ) على ركائز زجاجية باستخدام منظومة الرش بالإنحلال الحراري، حيث نستعمل كلوريد القصدير ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) كمصدر للقصدير ( $\text{Sn}$ )، كلوريد الحديد ( $\text{FeCl}_3$ ) كمصدر للحديد ( $\text{Fe}$ ). وتعتمد هذه الطريقة في الرش على عدة عوامل منها:

❖ أنواع المواد الأولية

❖ نوع الركيزة الزجاجية.

❖ معدل الترسيب.

إن الآلية التي تستند عليها هذه الطريقة لتشكيل الأغشية هي ارتباط شوارد القصدير ( $\text{Sn}^{+4}$ ) و شوارد الحديد ( $\text{Fe}^{+3}$ ) مع شوارد الأكسجين الموجودة في الهواء يليه التوضع على سطح الركيزة الزجاجية والذي يعتمد بدوره على درجة حرارة الركيزة الزجاجية وهنا يحدث الترسيب للأغشية

### III-2 تحضير الأغشية الرقيقة:

#### III-2-1 تحضير الركائز الزجاجية :

استعملنا قواعد زجاجية من نوع (CAT.NO.7101-MicroscopicSlides) وأبعادها  $76.2 \times 25.4 \times 1.1$  mm<sup>3</sup> كما هو موضح في الشكل (III-1) و من الجدير بالذكر ضرورة الانتباه عند تحضير الأغشية الرقيقة للركائز الزجاجية (Substrates) لأهمية تنظيف الركيزة بمراحل عدة لضمان دقة التنظيف، لأن وجود الشوائب على سطح الركيزة يؤثر سلباً 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 .

أما درجة الحرارة المثلى للركيزة من أجل ترسيب الأغشية النقية والمطعمة تكون في حدود (480°C)<sup>[1]</sup>.



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

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

يتم تحضير أكسيد القصدير لترسيبه كسوائل رقيقة انطلاقاً من مركبين كلوريد القصدير  $\text{SnCl}_2$  أو  $^{212}\text{SnCl}_4$ ، نظراً لتكلفة العالية لـ  $\text{SnCl}_4$  اخترنا  $(\text{SnCl}_2)$  للقيام بالعمل التجريبي كما هو مبين في الشكل (III-2) حيث تم إذابة كتلة منه قدرها  $(m=10 \text{ g})$  في حجم  $V=100\text{ml}$  لتحضير محلول تركيزه المولاري  $C_M = 0.44 \text{ mol/l}$  وتحصلنا عليها انطلاقاً من العلاقة التالية:

(III-1)

$$m_{\text{SnCl}_2} = M_{\text{SnCl}_2} \cdot C_M \cdot V$$

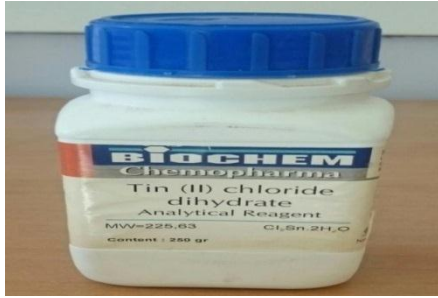
## الفصل الثالث: التركيب التجريبي وتحديد خصائص الشريح المحضرة

حيث:

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

$$V = (30 \text{ ml})\text{H}_2\text{O} + (70 \text{ ml})\text{CH}_3\text{OH} \quad (2\text{-III})$$

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 ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

### III-2-3 تحضير محلول للعينات المطعمة:

تتعد الذرات المستخدمة في تطعيم أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) والتي من بينها الأنتيموان (Sb) والفلور (F) حيث ساهمت في تقديم مجموعة من التحسينات في الخصائص الكهربائية، وهو الأمر الذي دفع إلى استعمال الحديد (Fe) كمادة مطعمة لمعرفة التأثير الذي يحدثه على خصائص أغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ).



الشكل (3-III): مادة كلوريد الحديد ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

## الفصل الثالث: التركيب التجريبي وتحديد خصائص الشريح المحضرة

بهدف تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالحديد وزن كتلة قدرها ( $m=0.0594 \text{ g}$ ) من كلوريد الحديد ذو كتلة مولية ( $M=270.3 \text{ g/mol}$ ) و من ثم إذابتها في الماء المقطر مرتين قصد تحضير محلول من شوارد الحديد ( $\text{Fe}^{+3}$ ) تركيزه المولي ( $C_M=0.022 \text{ mol/l}$ ) و حجمه ( $V=10 \text{ ml}$ ) . بعد ذلك تم خلط المحلولين السابقين بخلاط مغناطيسي لضمان عدم وجود رواسب واستنتاج نسب التطعيم الذرية بالعلاقة التالية:

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

يلخص الجدول مختلف نسب التطعيم الكتلية من الحديد (0، 0.2، 0.4، 0.6، 0.8، 1) % .

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

نسبة التطعيم الذرية (Fe/Sn)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
حجم محلول ( $\text{Sn}^{+4}$ )	5ml	5ml	5ml	5ml	5ml	5ml
حجم محلول ( $\text{Fe}^{+3}$ )	0 ml	0.2ml	0.4ml	0.6ml	0.8 ml	1 ml

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

ترسيب أغشية رقيقة للأكسيد القصدير المطعم بالحديد على ركائز زجاجية باستخدام منظومة الرش بالانحلال الحراري حيث يستعمل كلوريد القصدير ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) كمصدر للقصدير (Sn)، وكلوريد الحديد ( $\text{FeCl}_3$ ) كمصدر للحديد (Fe) تم إنجازه على مستوى مخبر "VTRS" بجامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي كما هو موضح من خلال الشكل (4-III). إن الآلية التي تسند عليها هذه الطريقة لتشكيل الأغشية هي ارتباط شوارد ( $\text{Sn}^{+4}$ ) بشوارد الحديد ( $\text{Fe}^{+3}$ ) مع شوارد الأكسجين الموجودة في الهواء يليه التوضع على الركيزة الزجاجية و هنا يحدث ترسيب للأغشية.



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

**وظيفة عناصر الرئيسية التركيب التجريبي:**

- ❖ **ضاغط الهواء:** يعمل على توليد الضغط الهوائي ليمر بالمحلول بالبخاخة ليخرج على شكل رذاذ.
  - ❖ **البخاخة:** يتم من خلالها رش الركييزة حامل الركييزة: يحمل الركييزة و يعطي درجة الحرارة تنشيط التفاعل الكيميائي ويسخن بفعل جول.
  - بالمحلول و يخرج على شكل حبيبات قطرها في حدود  $5\mu\text{m}$  من فوهة البخاخة و تكون على بعد 4cm من حامل الركييزة.
  - ❖ **منظم درجة الحرارة:** يعمل على الحفاظ على درجة الحرارة المعتادة على الركييزة.
  - ❖ **غرفة الترسيب (غرفة التفاعل):** يوضع داخلها المسخن (حامل الركييزة ) و البخاخة و يحافظ على حماية التفاعل أثناء الترسيب بالإضافة إلى حماية المخبري من الأبخرة المتطايرة نحو الخارج.
- تعتمد نوعية وجودة الشرائح على الشروط التجريبية، و لقد أعتمد في هذا العمل على ترسيب تحت درجة حرارة قدرها  $480\text{ C}^\circ$  لمدة ترسيب قدرها 4 min للحصول على شرائح نقية و مطعمة.

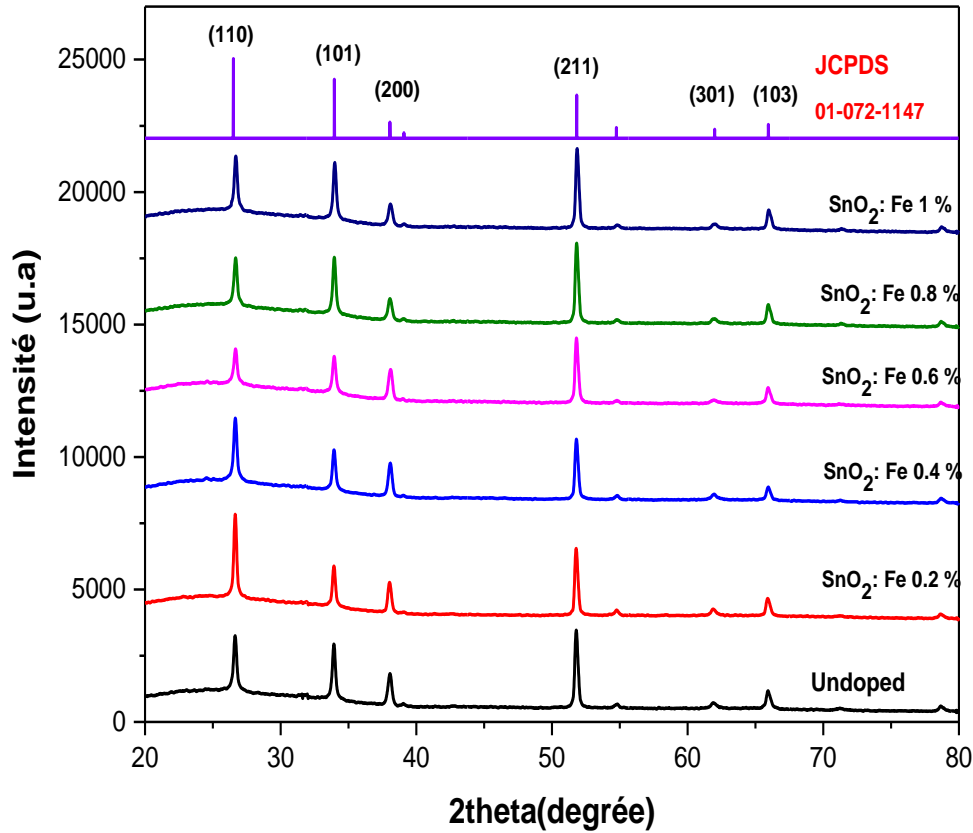
**III-3 معاينة الأغشية الرقيقة:**

بغية التعرف على الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية للشرائح النقية والمطعمة التي قمنا بتحضيرها عرضنا هذه الأخيرة إلى عدة تقنيات.

**III-3-1 الخصائص البنيوية:**

**III-3-1-1 انعراج الأشعة السينية (XRD):**

عرضنا الشرائح للأشعة السينية (DRX) باستخدام نظام  $\lambda=1.5406\text{Å}$  D8 Bruker ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) يعمل عند  $V=30\text{ kV}$ ,  $I=20\text{ mA}$  لأغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم بالحديد بنسب مختلفة. فتحصلنا على منحنيات الأشعة السينية الموضحة في الشكل (5-)



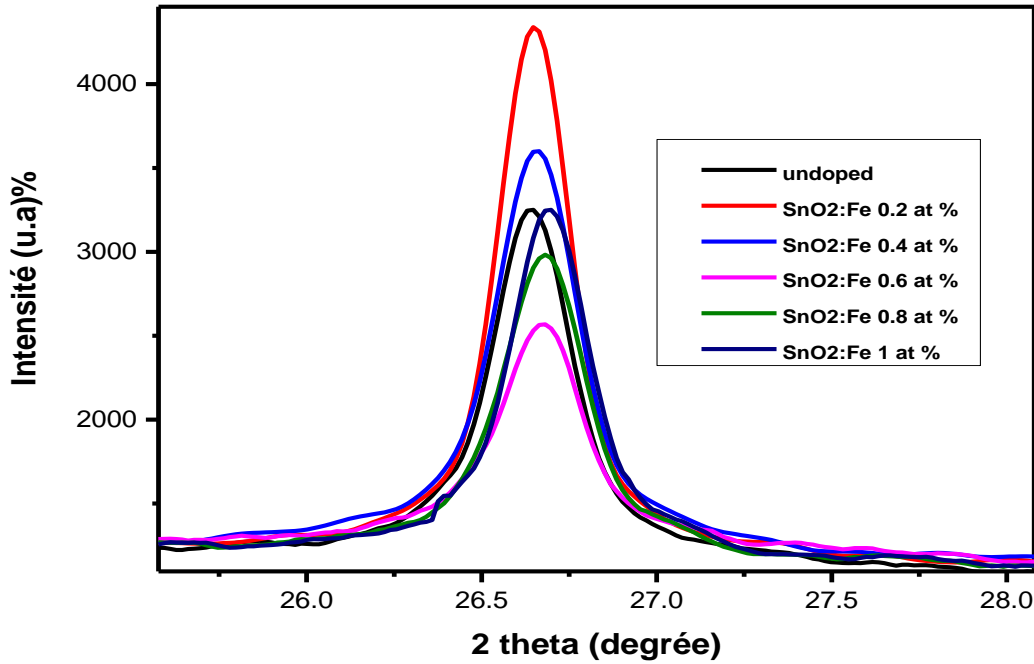
الشكل (III-5): أطياف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقي والمطعم

من خلال تحليل منحنيات طيف انعراج الأشعة السينية الموضحة في الشكل (III-5). القمم الموجودة في المنحنيات المتحصل عليها بطيف انعراج الأشعة السينية تتطابق مع الملف المرجعي لأكسيد القصدير (JCPDS card no.01-072-1447) إذن الشرائح المتحصل عليها هي أكسيد القصدير، و تؤكد أن لها بنية روتيل رباعي و يتبلور في الزمرة  $P42/mnm$  (number136).

وجود عدة قمم عند الزوايا  $2\theta$ :  $26.59^\circ$ ،  $33.84^\circ$ ،  $37.94^\circ$ ،  $51.71^\circ$  و  $65.86^\circ$ ، هذا يدل على أن الشرائح المتحصل عليها متعددة التبلور و موافقة لمستويات البلورية على التوالي: (110) (101) (200) (211) (310). يظهر من منحنيات الأطياف وجود تفاوت في أطوال القمم، ففي حالة أكسيد القصدير النقي الاتجاه التفضيلي لنمو هو (211) يليه الاتجاه (101) مع وجود قمم بشدة أقل (110) و (200)، أما عند التطعيم بنسبة 0.2% و 0.4% يتغير الاتجاه التفضيلي إلى (110) يليه الإتجاه (211) بشدة أقل مع نقصان صغير في شدة القمم (101) مع ثبات في شدة باقي القمم. أما التطعيم بنسبة 0.6% فنلاحظ أن الاتجاه التفضيلي يكون عند القمة (211) مع انخفاض في قمم الشدة الأخرى، أما في نسبة التطعيم ب 0.8% و 1% فيكون الاتجاه المفضل هو (211) يليه في شدة (101) مع ارتفاع في شدة القيمة (110).

### III-1-2-3 الانزياح:

يوضح الشكل (III-6) تكبير للقيمة الموافقة للزاوية  $2\theta = 26.59^\circ$  لكل أطيف الأشعة السينية النقية والمطعمة.



الشكل (III-6): تكبير للقيمة الموافقة للزاوية  $2\theta = 26.59^\circ$  لكل الأطيف.

من خلال هذا المنحنى يظهر لنا إنزياح الزاوية للقمم المطعمة بالنسبة للغير المطعمة هذا يدل على تأثير الحديد في الخلية الأساسية بالإجهاد في إنكماشها وذلك لأن الإزاحة كانت بزيادة  $2\theta$ .

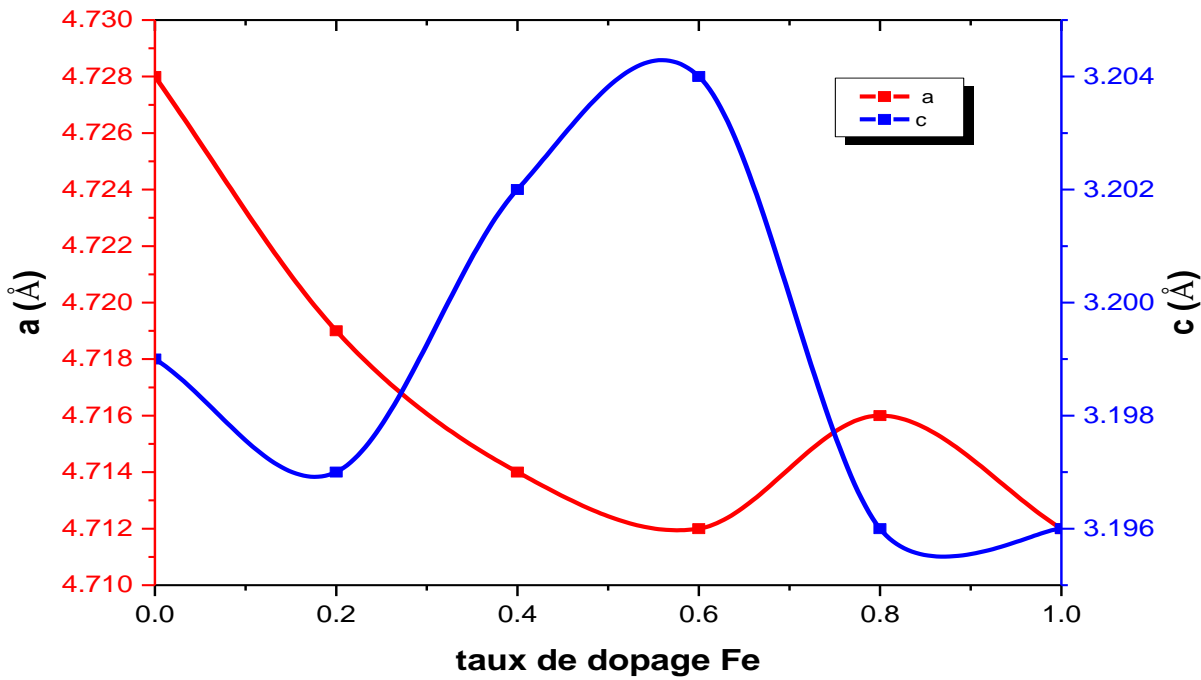
### III-1-3-3 تحديد ثوابت الشبكة:

يتم حساب كل من ثوابت الشبكة (a) و (c) لأغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) النقي و المطعم بالحديد (Fe) وذلك باستخدام العلاقة التالية:

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

بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها مع بطاقة (JCPDS) لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )، يلاحظ أن كل ثوابت الشبكة (a) و (c) مقارنة للقيم النظرية ( $a_0 = 4.737\text{\AA}$ ) و ( $c_0 = 3.185\text{\AA}$ )، حيث

قيم (a) و (c) تنقص كما يتضح في الشكل (7.III) والجدول (2.III)، وهو ما يعني أن للحديد (Fe) تأثيرات على التركيب البلوري لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالحديد ( $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ ). وهذا يدل على استبدال شوارد ( $\text{Sn}^{+4}$ ) بشوارد ( $\text{Fe}^{+3}$ ) خلال التطعيم حيث  $r_{\text{Sn}^{+4}} = 0.71\text{\AA}$  و  $r_{\text{Fe}^{+3}} = 0.63\text{\AA}$ .



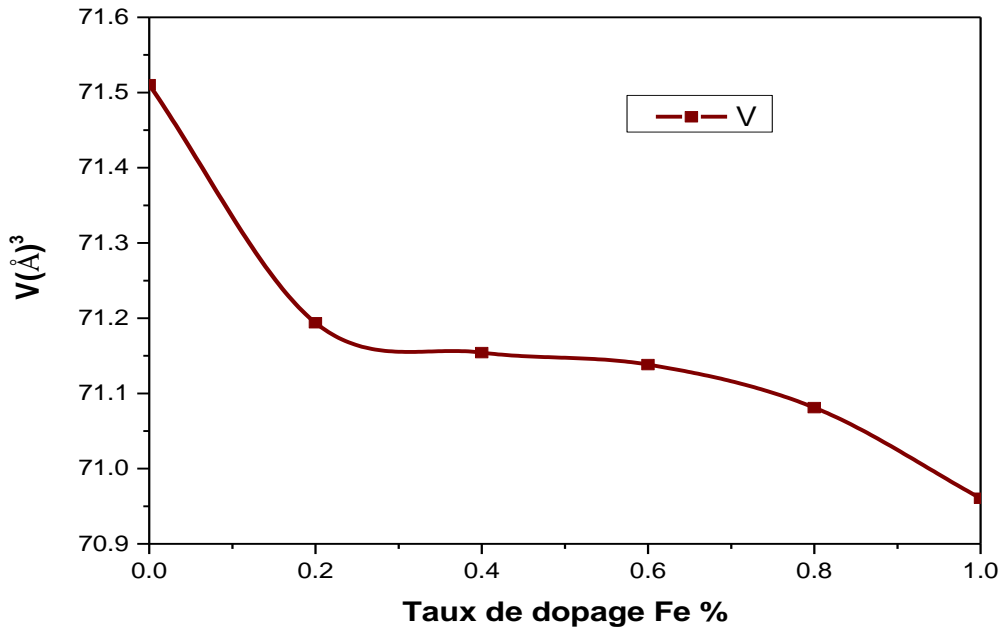
الشكل (7-III): قيم ثوابت الشبكة a و c بدلالة نسب التطعيم.

### III-3-1-4 حجم الخلية الأساسية:

إن للحجم البلوري للمواد المتبلورة دور مهم في تحديد خصائص المادة ، بحسب وفق العلاقة التالية:

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

والشكل (8-III) يوضح تغيرات حجم الخلية الأساسية لأكسيد القصدير النقي والمطعم .



### (8-III): تغيرات حجم الخلية الأساسية بدلالة نسب التطعيم (SnO<sub>2</sub>:Fe)

ومن الشكل نلاحظ أن حجم الخلية الأساسية للعينة يتناقص كلما زادت نسبة التطعيم من القيمة الابتدائية 71.51 للعينة النقية إلى القيمة 70.96 في نسبة التطعيم 1%، وذلك راجع إلى نقصان قيم **a** و **c**.

و الجدول (2-III) يلخص ثوابت الشبكة المحسوبة سابقا و حجم الخلية الأساسية و كذلك الارتياح النسبي بين القيم النظرية و التجريبية الذي يعطى بالعلاقة (6-III) و التي تنطبق على كل من  $\epsilon_{aa}$  و  $\epsilon_{cc}$ :

$$\epsilon_{aa}(\%) = |a - a_0| * \frac{100}{a_0} \quad (6-III)$$

حيث:

$a_0$ : القيمة النظرية.

$a$ : القيمة التجريبية.

الجدول (III-2): ثوابت الشبكة والارتياح النسبي لطبقات من (SnO<sub>2</sub>:Fe)

V(Å) <sup>3</sup>	Δc(c <sub>0</sub> .c <sub>e</sub> )	c (Å)	Δa(a <sub>0</sub> .a <sub>e</sub> )	a (Å)	نسبة التطعيم at(%)
71.510	0.014	3.199	0.009	4.728	0%
71.193	0.012	3.197	0.018	4.719	0.2%
71.154	0.017	3.202	0.023	4.714	0.4%
71.138	0.019	3.204	0.025	4.712	0.6%
71.081	0.011	3.196	0.021	4.716	0.8%
70.960	0.011	3.196	0.021	4.712	1%

### III-3-1-5 القد الحبيبي:

إن للقد الحبيبي للمواد المتبلورة دور هام في تحديد خصائص المادة، و يتم حساب القد الحبيبي من معادلة التالية:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7-III)$$

β: عرض الخط عند نصف الارتفاع وتحسب بالراديان.  
λ: الطول الموجي للأشعة السينية الواردة على العينة λ=1.5406Å .  
θ: تمثل الزاوية ذات الشدة الاعظمية.

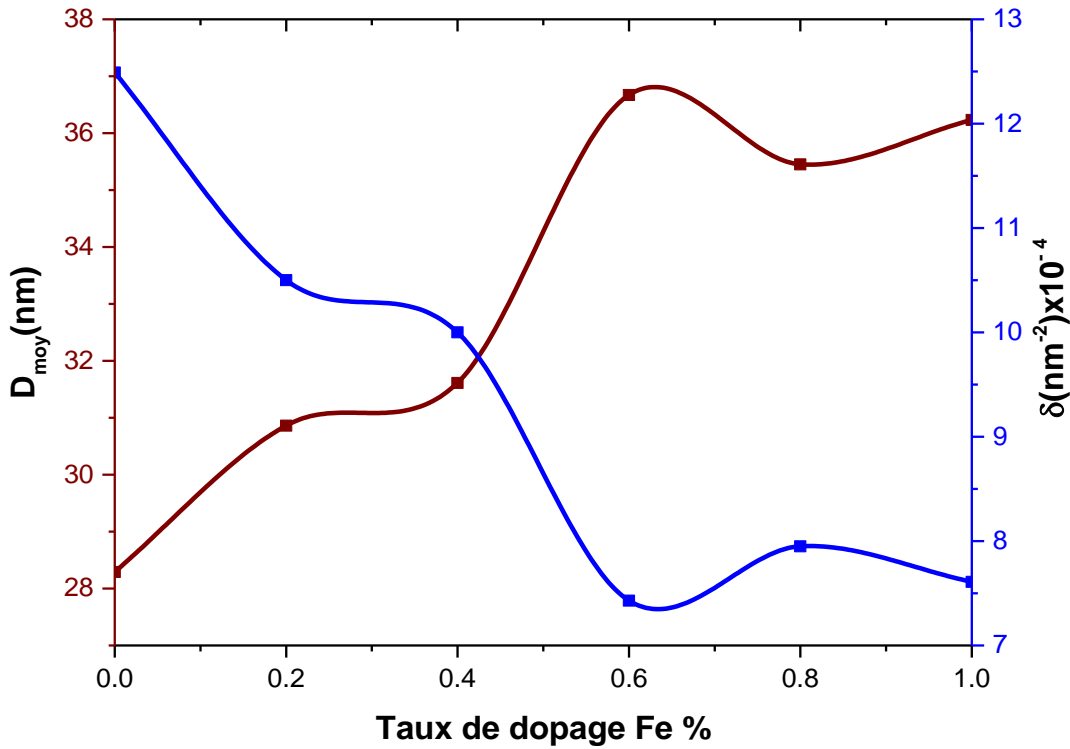
و الشكل (III-9) يوضح تغيرات متوسط القد الحبيبي بدلالة نسب التطعيم .

### III-3-1-6 كثافة الإنخلاء:

تشهد مراحل نمو الطبقات الرقيقة تشوهات داخل الشبكة البلورية، التي يمكن تحديدها باستخدام التقريب المبسط ل WILLIAMSON و SMALLMAN المعطى بالعلاقة (III-8) ، ما يتسبب في اختلاف في المقاومة الكهربائية كنتيجة لزيادة الاضطرابات<sup>[3]</sup>

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (8-III)$$

و الشكل (9-III) يوضح تغيرات كثافة العيوب بدلالة نسب التطعيم



الشكل (9-III): تغيرات متوسط القد الحبيبي وكثافة الإنخلاعات بدلالة نسب التطعيم

إن القيم الموضحة في الشكل أعلاه تبين تغيرات متوسط القد الحبيبي وكثافة العيوب بدلالة نسب التطعيم حيث أن قيم  $D_{moy}$  تتناسب عكسيا مع قيم كثافة الإنخلاعات حيث كلما زادت العيوب نقص القد الحبيبي والعكس صحيح.

يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها في الجدول التالي:

الجدول(III-3): متوسط القد الحبيبي وكثافة العيوب بدلالة نسب التطعيم

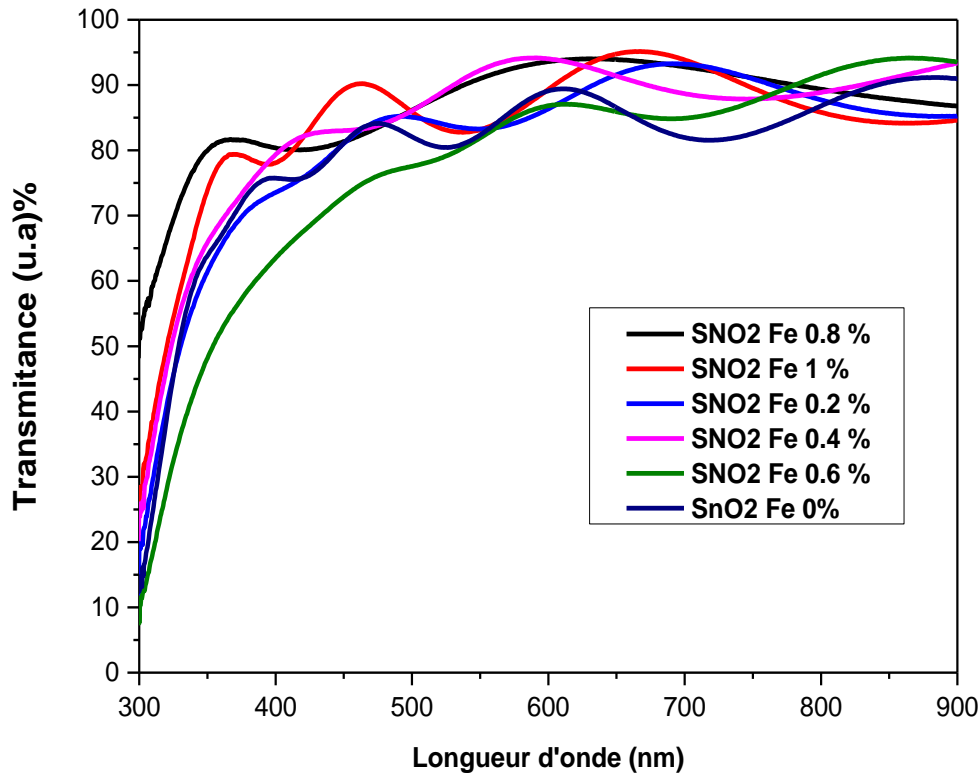
كثافة العيوب $\delta \text{ (nm}^{-2}\text{)} * 10^{-4}$	متوسط القد الحبيبي $D_{\text{moy}} \text{ (nm)}$	نسبة التطعيم(at%)
12.49	28.29	0%
10.50	30.86	0.2%
10.00	31.61	0.4%
7.43	36.67	0.6%
7.95	35.45	0.8%
7.61	36.23	1%

### III-3-2 الخصائص الضوئية:

إن دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية والمرئية، حيث تسمح لنا دراسة هذه الخصائص بإعطاء فكرة عن التطبيقات المتاحة لهذه الأغشية، ومن أهم هذه الخصائص النفاذية، الفاصل الطاقوي، طاقة أورباخ و سمك الغشاء.

### III-3-2-1 النفاذية ( Transmittance ) :

يوضح الشكل (10.III) تغيرات مجموعة من أطيف النفاذية بدلالة الطول الموجي ضمن الأطوال الموجية (300-900 nm) لأغشية أكسيد القصدير النقي ( $\text{SnO}_2$ ) والمطعم بالحديد (Fe).



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

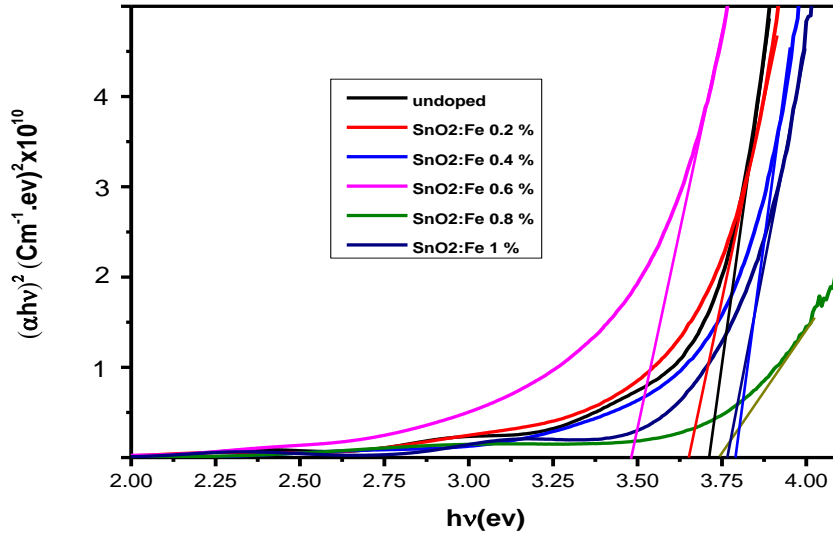
بينت هذه النتائج أن أكسيد القصدير النقي يمتلك نفاذية عالية تصل قيمتها في المجال المرئي إلى (82%) لكنها سرعان ما تزداد بزيادة نسب التطعيم حتى تفوق (94%) ، ويعود ذلك إلى وجود نقصان في معامل الإمتصاص  $\alpha$  للشرائح المطعمة بالحديد (Fe) عنه في الشريحة الغير مطعمة.

إن المجال القريب من (400) الذي تزداد فيه النفاذية بشكل حاد يسمى بحافة الإمتصاص الأساسية وهذا يدل على أن المادة المحضرة هي شبه ناقل ذو فاصل طاقي كبير<sup>[4]</sup>.

### III-2-2-3 الفاصل الطاقي (E<sub>g</sub>):

يعرف الفاصل الطاقي بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل ، ويتم حساب هذه الطاقة للإنتقالات الإلكترونية المسموحة للأغشية المحضرة إنطلاقاً من رسم منحني تغيرات

$(\alpha hv)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(hv)$  ثم رسم المماس للجزء المستقيم من المنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون  $(hv)$  عند النقطة  $(\alpha hv)^2 = 0$ ، فتمثل نقطة التقاطع هذه قيمة الفاصل الطاقى المباشر  $E_g^{[5]}$ ، كما هو موضح في الشكل (11.III).



الشكل (11.III): منحنى تغيرات  $(\alpha hv)^2$  بدلالة  $hv$  لأغشية أكسيد القصدير  $(SnO_2:Fe)$

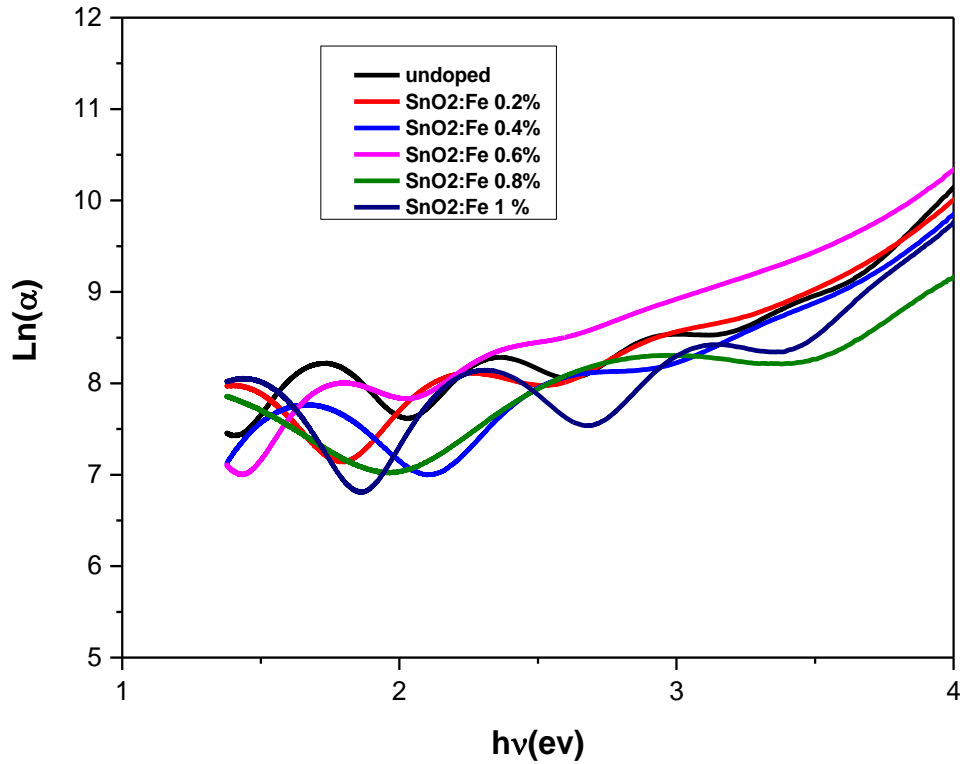
نلاحظ من المنحنى أن الفاصل الطاقى للشرائح المطعمة والغير مطعمة يتراوح من (3.483 eV) إلى (3.801 eV)

### III-3-2-3: طاقة أورباخ $(E_u)$ :

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، وتتعلق بطيف الإمتصاص وفق العلاقة [6]:

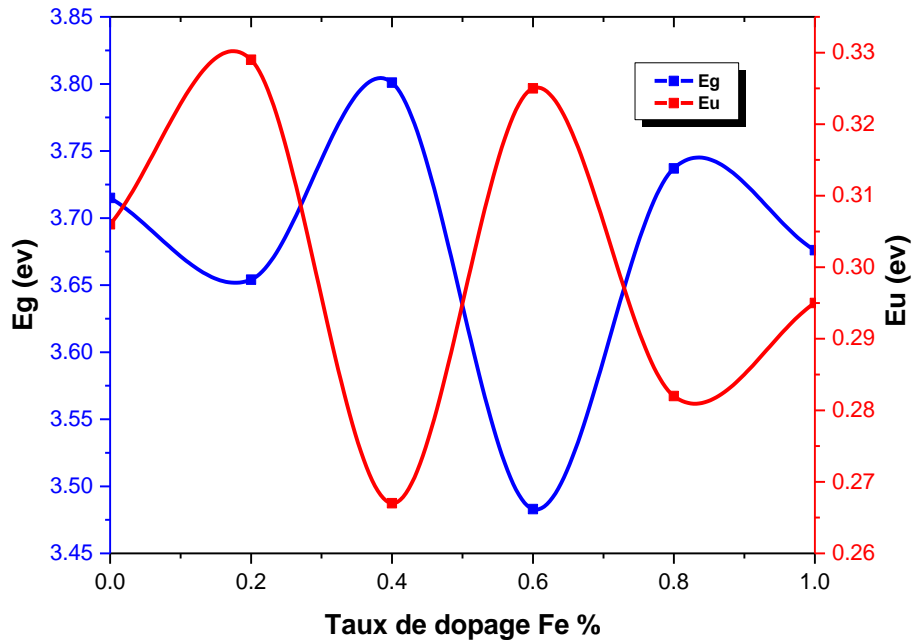
$$\alpha = \alpha_0 \cdot e^{\frac{hv}{E_u}} \quad (9.III)$$

تحدد قيمة طاقة أورباخ  $(E_u)$  من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية  $\ln(\alpha)$  بدلالة طاقة الفوتون  $(hv)$  الموضحة في الشكل (12.III)، حيث مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ  $(E_u)$



الشكل (12.III): منحنى تغيرات  $\text{Ln}(\alpha)$  بدلالة  $h\nu$  لأغشية أكسيد القصدير المطعمة بالحديد

يوضح الشكل (13.III) تغيرات الفاصل الطاقى  $E_g$  وطاقة أورباخ  $E_u$  بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة.



الشكل (13.III): منحنى تغيرات الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم لأغشية (SnO<sub>2</sub>:Fe)

يظهر من طيف النفاذية أن لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO<sub>2</sub>) فاصل طاقي (E<sub>g</sub>) تصل قيمته إلى (3.715 eV)، أما الفاصل الطاقي (E<sub>g</sub>) لأغشية أكسيد القصدير (Fe:SnO<sub>2</sub>) فهي تتغير بتغير نسب التطعيم. حيث يلاحظ تناقص في قيمة الفاصل الطاقي (E<sub>g</sub>) بنسبة معتبرة عند التطعيم بنسبة 0.2% ثم تليها زيادة طفيفة في قيمة الفاصل الطاقي (E<sub>g</sub>) وذلك عند نسب التطعيم (0.2-0.4)% ثم نلاحظ تناقص حاد في قيمة الفاصل الطاقي في المجال (0.4-0.6)% سرعان ما يعود للتزايد مجدداً في المجال (0.6-0.8)% أنظر الجدول (4.III).

يفسر النقصان في قيمة الفاصل الطاقي بأنه تم إستبدال ذرات القصدير بذرات الحديد (Fe) فيتشكل مستوى فجوات فوق عصابة التكافؤ، وكذلك يعود النقصان أيضاً إلى تأثير فعل Roth [7]

أما الزيادة فهي راجعة إلى فعل إنزياح (Burstein Moss) [8]، حيث ينشئ مستوى مانحات نتيجة التطعيم ويكون قريب جداً من عصابة النقل فتكفي درجة الحرارة العادية لرفع الإلكترونات لعصابة النقل فيمتلئ قعر عصابة النقل لتزداد قيمة الفاصل الطاقي.

## الفصل الثالث: التركيب التجريبي وتحديد خصائص الشريح المحضرة

أما قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعم بالحديد (Fe) بنسب (0-1) % أنظر الجدول (4.III). يتضح أنها تتزايد في المجالات (0.2-0) % ، (0.4-0.6) % والمجال (1-0.8) %

من نسب التطعيم ، و تتناقص قيمة طاقة أورباخ في كل من المجال (0.4-0.2) % والمجال (0.6-0.8) % وهذا يتوافق مع نتائج الأشعة السينية .

يفسر النقصان في قيمة طاقة أورباخ إلى إلى أن عدد مستويات الطاقة الموضعية في الفاصل الطاقى البصري تقل وبذلك تقل قيمة الطاقة مما يؤدي إلى زيادة الفاصل الطاقى، وهذا يعني ان السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكس للسلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقى كما هو موضح في الشكل (13.III) وبالتالي تصبح المادة متبلورة بصورة جيدة [7].

النتائج المتحصل عليها لقيم  $E_g$  وقيم  $E_u$  لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالحديد ( $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ ) بالنسبة لتغيرات نسب التطعيم ملخصة في الجدول التالي :

الجدول (4-III): قيم الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ لأغشية ( $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ )

Eg (ev)	Eu (ev)	نسبت التطعيم ( $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ )
3.715	0.306	Fe 0 %
3.654	0.329	Fe 0.2 %
3.801	0.267	Fe 0.4 %
3.483	0.325	Fe 0.6 %
3.737	0.282	Fe 0.8 %
3.676	0.295	Fe 1 %

### III-3-2-4 تحديد سمك الأغشية:

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

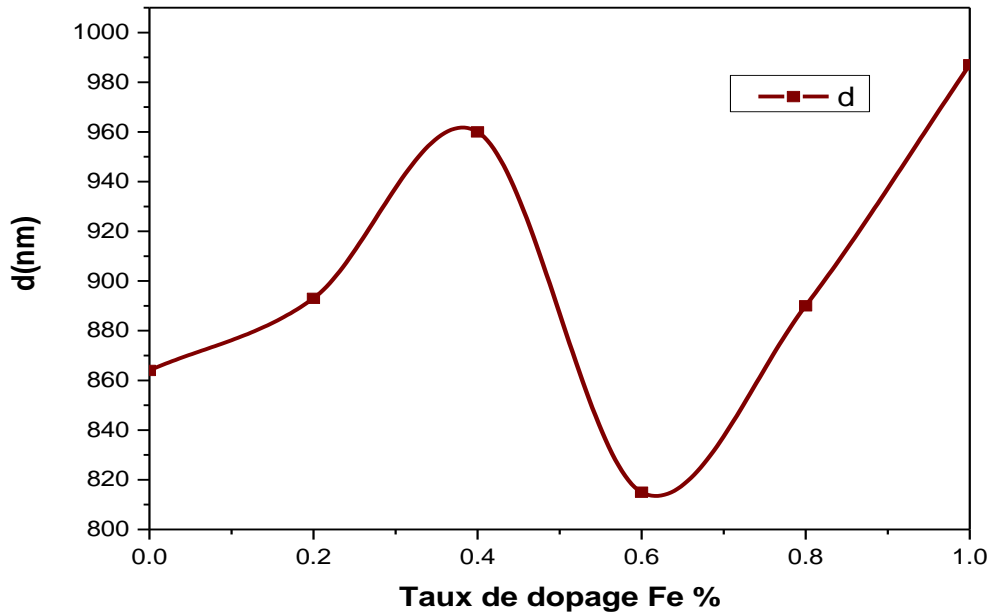
$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (10\text{-III})$$

حيث:

$n_2, n_1$ : قرينة انكسار للأغشية الموافقة ل  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$ .

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

يعبر كل من الشكل (III-14) و الجدول (III-5) عن تغيرات سمك الطبقة الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري لأكسيد القصدير النقي المطعم بالحديد.



الشكل (III-14): تغيرات سمك الطبقة الرقيقة بدلالة نسب التطعيم.

حيث نلاحظ من المنحنى أن للطبقات الرقيقة المحضرة سمكاً يتراوح ضمن المجال 815-987 nm، فهو يبين بأن أعلى قيمة للسمك تكون عند نسبة التطعيم 1% وأدنى قيمة تكون عند نسبة تطعيم 0.6% مقارنة مع باقي النسب.

الجدول (III-5): قيم السمك

السمك (nm) d	نسبة التطعيم SnO <sub>2</sub> :Fe (%)
864	Fe 0 %
893	Fe 0.2 %
960	Fe 0.4 %
815	Fe 0.6 %
890	Fe 0.8 %
987	Fe 1 %

### III-3-3 الخصائص الكهربائية :

تحظى الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير النقي و المطعمة باهتمام كبير من طرف الباحثين وذلك لما تملكه هذه الأغشية من خصائص كهربائية جيدة تستخدم في العديد من التطبيقات الصناعية، ومن هذه الخصائص نذكر على وجه الخصوص الناقلية والمقاومية الكهربائية.

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

مكنت تقنية المسابر الأربعة من الحصول على قيم المقاومة السطحية (R<sub>sh</sub>) لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) النقي و المطعمة بالحديد (Fe) الشكل (III-15)، انطلاقاً من قياسات فرق الجهد والتيار الكهربائي وفقاً للعبارة التالية [9] :

$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{e} \quad (11.III)$$

حيث أن النسبة  $\frac{\rho}{e}$  تمثل المقاومة السطحية (R<sub>sh</sub>) ومنه يمكن كتابة عبارتها من الشكل :

$$R_{sh} = \frac{1}{k} \frac{U}{I} \quad (12.III)$$

$$k = \frac{\ln(2)}{\pi} \quad (13.III)$$

$\frac{1}{k}$  : معامل تصحيح قيمته 4.53236

### III-3-2-3 الناقلية الكهربائية:

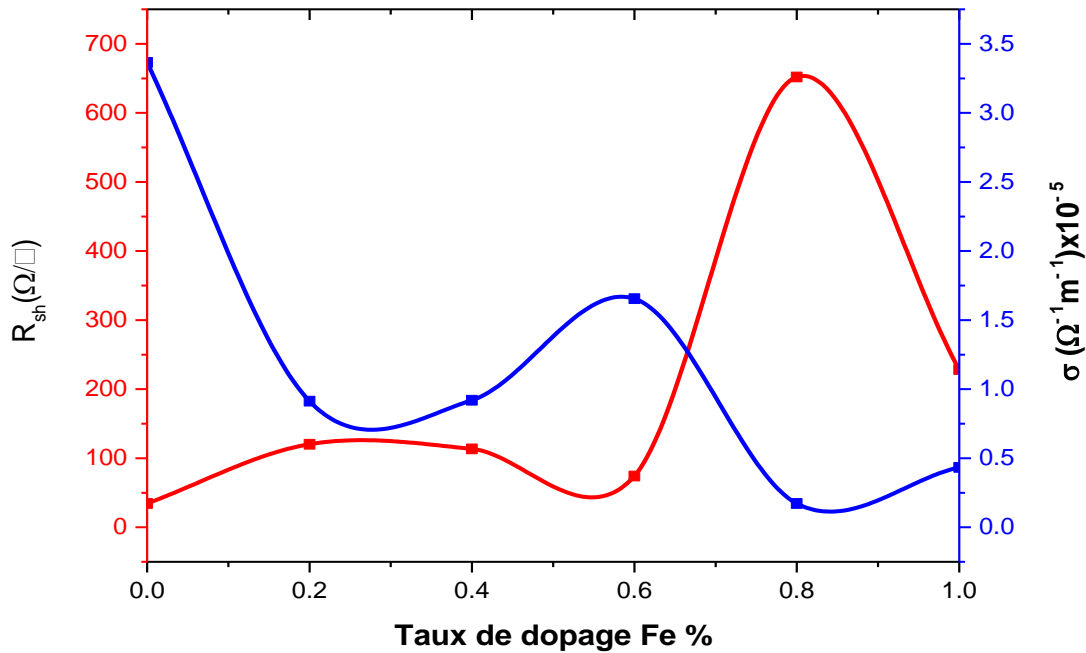
تعتبر الناقلية أحد أهم الخصائص الكهربائية ويمكن التعبير عنها انطلاقاً من قيم كل من المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ) والسلك ( $d$ ) بالعلاقة:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_{sh} \cdot d} \quad (14.III)$$

$\rho$ : المقاومة ( $\text{cm} \cdot \Omega$ ).

$d$ : سمك الغشاء ( $\text{cm}$ ).

يوضح الشكل (III-15) تغيرات قيم كل من الناقلية  $R_{sh}$  و المقاومة السطحية  $\sigma$  لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة



الشكل (III-15): تغيرات قيم كل من الناقلية و المقاومة السطحية بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ ).

## الفصل الثالث: التركيب التجريبي وتحديد خصائص الشريح المحضرة

يتضح من الشكل أعلاه أن الناقلية الكهربائية تتناقص بزيادة المقاومة السطحية وهذا ما تجسده العبارة (14.III) ؛ فنلاحظ زيادة في قيمة المقاومة السطحية بزيادة نسب التطعيم بالحديد (Fe) من 0% إلى 0.4% وهذا لكون الحديد (Fe) يساهم بفجوات عند استبداله مكان القصدير (Sn) ، ثم تتناقص المقاومة في المجال % [0.6-0.4] من نسب التطعيم دليل على أن الحديد (Fe) يتوضع في فراغات الخلية دون إحداث استبدال مع القصدير (Sn) ، ولكن سرعان ما تبدأ المقاومة في التزايد الكبير وذلك في نسب التطعيم التي تفوق 0.6% من الحديد (Fe) ثم يشاهد تناقصا حادا في قيمة المقاومة السطحية يمكن القول أن نسبة التطعيم 0.8% قيمة حدية لاستبدال القصدير (Sn) مع الحديد (Fe) .

النتائج المتحصل عليها موضحة في الجدول التالي:

الجدول (III-6): نتائج قياسات المقاومة السطحية والناقلية لأغشية (SnO<sub>2</sub>:Fe)

$\sigma (\Omega^{-1}m^{-1}) \times 10^4$	R( $\Omega/\square$ )	نسبة التطعيم
0.36	34.44	Fe 0 %
0.93	120.20	Fe 0.2 %
0.91	113.30	Fe 0.4 %
1.65	74.10	Fe 0.6 %
0.17	652	Fe 0.8 %
0.44	228.30	Fe 1 %

### 4-III الخلاصة

تم خلال هذا الفصل الجمع بين مجريات العمل التجريبي لتحضير أغشية أكسيد القصدير ( $\text{Fe:SnO}_2$ ) وفق تقنية الرش بالانحلال الحراري، وما أبرزته النتائج والمناقشة من امتلاك أفلام (CTO) لبنية متعدد التبلور رباعي الزوايا (Tetragonal Rutile)، وتغير في قيم ثوابت الشبكة

(a) و (c) نتيجة تأثير الحديد (Fe) على البنية البلورية، كما تبين حدوث انكماش في حجم الخلية الأساسية، وارتفاع قيم النفاذية الضوئية في منطقة الطيف المرئي، كما شهد الفاصل الطاقى ( $E_g$ ) و ( $E_u$ ) تغيرا تبعا لنسب التطعيم بالحديد (Fe)، يلي ذلك زيادة في قيم المقاومة السطحية ( $R_{sh}$ ) نتيجة لاستبدال القصدير (Sn) بالحديد (Fe)، يتبعها نقصان يدل على عدم حدوث الاستبدال.

### مراجع الفصل الثالث

- [1] Atmane Benhaoua, Achour Rahal ,Boubaker Benhaoua,Mouhame Jalaci,"Effect of fluorine doping on the structural,optical and elect properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray ultrasonic ",Super Microstructures 70 (2014)61-69.  
اوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) المطعم بالكوبالت (Co) :كرة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر، الوادي (2018).
- [3] A.RAHAL, optimisation des conditions opératoires des couches n SnO<sub>2</sub> élaborées par ultrason, thèse de doctorat, université de Biskr (2017)37.
- [4] S. Ilican, and Y. Caglar, "Preparation and characterization of ZnO deposited by sol-gel spin coating method", J. of optoelectronics & advanced materials, vol. 10, no, 10, pp. 2578-2583, (2008).
- [5] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., 8-10 (1972) 569.
- [6] F. Urbach, Phys. Rev., 92 (1953) 1324.
- [7] S. S. Chiad, N. F. Habubi, and M. H. Abdul-Allah, « Determinati Dispersion parameters and urbach tail of iron chromate doped PM films », Iraqi Journal of physics, vol. 10, no, 17, PP. 12-17 (2012).
- [8] E. Burstein, Phys. Rev. 93 (1954) 632.
- [9] Jérôme Garnier," Elaboration de couches minces d'oxydes transpa Conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovolta", Arts et Métiers Paris Tech, French,(2009)

الخاتمة العامة

عرفت تطبيقات الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة تقدما كبيرا في مجال الصناعة وخاصة في مجال الإلكترونيات من خلال كثرة الأبحاث والدراسات على هذه المواد، ويعود الفضل في ذلك إلى الخصائص المتميزة و الجودة التي تتمتع بها من جهة ومن جهة أخرى إلى تعدد وبساطة الكثير من طرق تحضيرها أبرزها طريقة الرش بالانحلال الحراري المستخدمة في هذا العمل هذا.

لقد ساهم هذا العمل في تقديم طرح لمجموعة من المعلومات حول تحضير أغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعمة بالحديد (Fe) بنسب % (0.2-1) على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة ( $480^\circ\text{C}$ )، فقد تمت دراسة أثر التطعيم بالحديد في الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية للأغشية المحضرة .

أظهرت النتائج التي قدمتها الأشعة السينية (XRD) أن أفلام (CTO) تمتعت ببنية متعدد التبلور رباعي الزوايا وبالاجاه التفضيلي (211) للنمو البلوري ويتغير مع تغير نسب التطعيم .

إن التغير الحاصل في قيم ثوابت الشبكة البلورية (a) و (c) يدل على أنه في حالة النقصان في ثوابت الشبكة فإن الأمر يعني أن شوارد القصدير ( $\text{Sn}^{+4}$ ) استبدلت بشوارد الحديد ( $\text{Fe}^{+3}$ ) وأما في حالة الرجوع إلى القيم النظرية فالوضع يختلف لكون شوارد القصدير ( $\text{Sn}^{+4}$ ) ظلت في مكانها و تظل شوارد الحديد ( $\text{Fe}^{+3}$ ) بمثابة عيوب بلورية في الشبكة .

سمحت الدراسة الضوئية بمعرفة تغيرات التي عرفها الفاصل الطاقى ( $E_g$ ) . والتي تكون إما نتيجة مساهمة الحديد (Fe) وفقا لإزاحة (Burstien Moss)، أو لتركيز الفجوات مقارنة بالإلكترونات الحرة، كما تبدي قيم النفاذية زيادة في الشفافية تبعا لزيادة نسب التطعيم وهو ما يعني أن شوارد الحديد ( $\text{Fe}^{+3}$ ) عملت كمعالج للعيوب البلورية .

دراسة الخواص الكهربائية باستعمال تقنية النقاط الأربعة (Four Point Probe) مكنت من الحصول على مقاومة سطحية تزداد مع الزيادة في نسب التطعيم حتى تصل إلى ( $652\Omega$ ) عند نسبة (0.8%) للفجوات التي يحدثها الحديد (Fe) عند استبداله مع القصدير (Sn).

إن الأمر لا يتوقف عند هذا الحد بل يتعداه ، يمكن العمل على تقديم نتائج أفضل واستعمال تقنيات جديدة للتعرف على التأثيرات التي يبديها الحديد (Fe) كتطعيم لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )، وكذلك إحداث تغييرات مختلفة كالععمل على التغيير في درجة الحرارة عند تركيز معين أو استعمال تراكيز أقل وأخرى أعلى أو التغيير في زمن الترسيب أو إضافة عنصر تطعيم آخر، مما يسهم في الحصول على نتائج جديدة ما يتيح مواضيع حديثة أخرى للدراسة والبحث.

## ملخص

تم الاهتمام خلال هذا العمل بدراسة كل من الخصائص البنيوية، الكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير النقي ( $\text{SnO}_2$ ) والمطعم بالحديد (Fe) بنسب (1-0.2%)، وذلك إنطلاقاً من كلوريد القصدير ( $\text{SnCl}_2$ ) وكلوريد الحديد ( $\text{FeCl}_3$ ) يتم ترسيب المحلول على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة  $480^\circ\text{C}$  لمدة 4 دقائق وذلك من خلال تقنية الرش بالانحلال الحراري. أظهر إنعراج الأشعة السينية أن لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالحديد بنية متعدد التبلور رباعي الزوايا وتأخذ الإتجاه التفضيلي (211). أبدت النفاذية الضوئية تزايداً من 82% إلى 94%، أما المقاومة السطحية فقد شهدت ارتفاعاً من ( $652\Omega$ ) عند نسبة التطعيم 0.8%. تتغير قيم الفاصل الطاقى وفقاً لنسب التطعيم بالحديد ليأخذ القيم من 3.483 eV حتى 3.801 eV

الكلمات المفتاحية: أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )، الرش بالانحلال الحراري، الأغشية الرقيقة، الحديد (Fe)، إنعراج الأشعة السينية، الفاصل الطاقى  $E_g$ ، المقاومة الكهربائية السطحية  $R_{sh}$ .

## Abstract

In this work, We studied structural, electrical, optical, and characterization of undoped tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) and iron (Fe) doped ( $\text{SnO}_2$ ) thin films, which have been deposited from tin chloride ( $\text{SnCl}_2$ ) and iron chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) 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 (Fe) was varied from 0.2 to 1 (%) in solution. X-ray diffraction (XRD) has shown polycrystalline structure according to Tetragonal, Rutile ( $\text{SnO}_2$ ) structure with (211) as preferential orientation for iron (Fe) doped ( $\text{SnO}_2$ ) thin films. The optical transmittance of ( $\text{SnO}_2$ :Fe) films in visible spectra increases from 82% to 94%, The sheet resistance ( $R_{sh}$ ) varied from ( $34.44\Omega$ ) to ( $652\Omega$ ) for Fe-doping in the range 0.8%. The optical band gap ( $E_g$ ) increased from (3.483eV) to (3.801eV) with increasing of the concentration of Fe dopants.

**Keywords:** Tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ), Spray pyrolysis, Thin films, Iron (Fe), X-ray diffraction (XRD), band gap ( $E_g$ ), The sheet resistance ( $R_{sh}$ ).