

رقم الترتيب :

رقم التسلسل:

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -
كلية العلوم الدقيقة

مذكرة تخرج لنيل شهادة
ماستر أكاديمي
شعبة الفيزياء
فيزياء تطبيقية : طاقة وإشعاع
من إعداد : سقني ليلي

الموضوع

تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe)

نوقشت يوم : 2016 / 05 / 25

لجنة المناقشة

رئيس	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	أستاذ مساعد قسم ب	الأستاذ ميموني مراد
مناقشة	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	أستاذة مساعدة قسم أ	الأستاذة مفتاح نسيمة
مؤطر	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	أستاذ مساعد قسم ب	الأستاذ رحال عاشور

الموسم الجامعي : 2016/2015

الإهداء.

إلى الأعزّاء نسبي...

شكر وعرفان

أقدم بالشكر والتقدير إلى صاحب الفضل الأستاذ "مرحال عاشور" على مجهوداته التي كان لها الأثر البالغ في ما وصلت إليه .

وأشكر أعضاء اللجنة المناقشة كل من الأستاذ "ميموني مراد" رئيساً والأستاذة "مفتاح نسيمت" مناقشة على تفضلهما بمناقشة عملي .

كما أقدم بالشكر للأستاذ "بن حوى بوبكر" وكل من المسؤولين على مخبر "VTRS" وكذلك مخبر الكيمياء على تعاونهم ووقوفهم إلى جانبي .

ولا يسعني في الأخير إلا أن أشكر كل من كان له الفضل من قريب أو بعيد في إنجاح عملي هذا .

فهرس المواضف

I.....	قائمة الأشكال والصور
III.....	قائمة الجداول
IV.....	قائمة الرموز
14.....	المقدمة العامة
16.....	مراجع المقدمة العامة
	الفصل الأول : الأكاسف الناقله الشفافة (TCO)
18.....	1. I الأكاسف الناقله الشفافة(TCO).
19.....	2. I خصائص الأكاسف الناقله الشفافة (TCO).
20.....	1.2.I الخصائص الكهربائفة
22.....	2.2.I الخصائص الضوئفة
24.....	3.I معايفر إختيار الأكاسف الناقله الشفافة (TCO).
27.....	4.I تطعفم الأكاسف الناقله الشفافة(TCO).
28.....	1.4.I التطعفم من (نوع n)
28.....	2.4.I التطعفم من (نوع p)
29.....	5.I أكسف القصدفر (SnO ₂)
29.....	1.5.I البنفه البلورفة لأكسف القصدفر (SnO ₂)
30.....	2.5.I الفاصل الطاقف لأكسف القصدفر(SnO ₂)
31.....	2.5.I الخصائص الكفمفائفة لأكسف القصدفر (SnO ₂)
31.....	3.5.I الخصائص الففزفائفة لأكسف القصدفر (SnO ₂)
32.....	4.5.I الخصائص الضوئفة لأكسف القصدفر (SnO ₂)
33.....	5.5.I تطبفقات أكسف القصدفر (SnO ₂)
34.....	6.I الخصائص الففزفائفة والكفمفائفة للحدفد (Fe)
34.....	الخلاصة
35.....	مراجع الفصل الأول
	الفصل الثاني: طرق الترسفب والمعايفة
38.....	1.II تقنفات تحضفر الأغشفه الرقفقه
38.....	1.1.II الطرائق الففزفائفة
40.....	2.1.II الطرائق الكفمفائفة
43.....	2. II معايفر إختيار تقنفه الترسفب المناسفه

44 3. II طرق المعاينة
44 1.3. II إنحراف الأشعة السينية
47 2.3. II الخصائص الضوئية
48 3.3.II الخصائص الكهربائية
54 الخلاصة
55 مراجع الفصل الثاني
	الفصل الثالث : العمل التجريبي والنتائج
59 1.III ترسيب أغشية بتقنية الرش بالإنحلال الحراري
59 1.1.III التركيب التجريبي للرش بالإنحلال الحراري (Spray Pyrolysis)
60 2.1.III تحضير الأغشية الرقيقة
63 2.III الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة
63 1.2.III إنعراج الأشعة السينية (XRD)
64 2.2. III تحديد ثوابت الشبكة البلورية
65 3.2.III الحجم الحبيبي
67 3.III الخصائص الضوئية
67 1.3.III النفاذية (Transmittance)
67 2.3.III الفاصل الطاقى (E _g)
69 4.3.III طاقة أورباخ (E _u)
71 5.3.III تحديد السمك
71 4.III الخصائص الكهربائية
71 1.4.III المقاومة السطحية (R _{sh})
72 2.4.III الناقلية الكهربائية
73 الخلاصة
74 مراجع الفصل الثالث
76 الخلاصة العامة

قائمة الأشكال والصور

- الشكل (1.I) : تطبيقات (TCO) 19
- الشكل (2.I) : المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) 20
- الشكل (3.I) : تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكل من λ_{gap} و λ_p 22
- الشكل (4.I) : معاملات النفاذية والانعكاس والإمتصاص بدلالة الطول الموجي لأغشية (TCO) 24
- الشكل (5.I) : رسم تخطيطي يوضح عصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) 29
- الشكل (6.I) : الخلية الأساسية لأكسيد القصدير 30
- الشكل (7.I) : بنية فجوة أكسيد القصدير SnO_2 بلورة الروتيل 30
- الشكل (8.I) : رسم تخطيطي يوضح الإنتقالات المباشرة وغير المباشرة في أشباه النواقل 31
- الشكل (9.I) : رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز CO_2 المعتمد على أغشية SnO_2 33
- الشكل (1.II) : رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير (Evaporation) 39
- الشكل (2.II) : رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التريز (D.C. Sputtering) 39
- الشكل (3.II) : رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) 40
- الشكل (4.II) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري 42
- الشكل (5.II) : مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة 42
- الشكل (6.II) : رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ 44
- الشكل (7.II) : رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية (XRD) 45
- الشكل (8.II) : جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD) 45
- الشكل (9.II) : كثافة الأشعة السينية المنعكسة المتحصل عليها بإستعمال مقياس إنعراج بسيط 46
- الشكل (10.II) : المطيافية فوق بنفسجية المرئية (UV-VIS) 48
- الشكل (11.II) : تركيبية تقنية المسابر الأربعة Four –point probe 49
- الشكل (12.II) : تركيبية تقنية فان دير باو (Van der Pauw) 51
- الشكل (13.II) : التركيب التجريبي المستعمل في قياس " فعل هول " 52
- الشكل (14.II) : تخطيط يوضح فعل هول على طول شريحة شبه ناقلة رقيقة بأربعة موصلات أومية 52
- الشكل (1.III) : التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية الإنحلال الحراري " 60
- الشكل (2.III) : الركائز الزجاجية المستخدمة 61
- الشكل (3.III) : مادة كلوريد القصدير ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) 61
- الشكل (4.III) : مادة كلوريد الحديد ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 62
- الشكل (5.III) : طيف إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير ($Fe:SnO_2$) 63

- الشكل (6.III): تغيرات قيم ثابتي الشبكة (a) و (c) بدلالة نسب التطعيم..... 65
- الشكل (7.III): تحديد قيمة (β) إنطلاقا من إنعراج الأشعة السينية..... 65
- الشكل (8.III): تغيرات القيم المتوسطة للحجم الحبيبي (D) بدلالة نسب التطعيم..... 66
- الشكل (9.III): تغيرات الحجم الحبيبي (D) للإتجاهات البلورية (110) ، (101) ، (211) ، (200)..... 66
- الشكل (10.III): طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير (Fe:SnO_2)..... 67
- الشكل (11.III): رسم تخطيطي يوضح إزاحة (Burstein Moss) للفاصل الطاقى ل(Fe:SnO_2)..... 68
- الشكل (12.III): قيمة الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (($\text{Fe:SnO}_2(2\%)$))..... 69
- الشكل (13.III): قيم الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (($\text{Fe:SnO}_2(4,6\%)$))..... 70
- الشكل (14.III): قيم الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (($\text{Fe:SnO}_2(0,1,8,10\%)$))..... 70
- الشكل (15.III): تغيرات فرق الجهد كدالة للتيار الكهربائي بالنسبة لأكسيد القصدير النقي (SnO_2)... 72
- الشكل (16.III): تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_{sh}) لأغشية ($\text{SnO}_2:\text{Fe}$).... 73

قائمة الجداول

19	الجدول (1.I) : خصائص (TCO).....
20	الجدول (2.I) : عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
32	الجدول (3.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير (SnO_2)
34	الجدول (4.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe)
43	الجدول (1.II) : مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.....
62	الجدول (1.III): النسب الوزنية للحديد (Fe).....
64	الجدول (2.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من طيف إنعراج الأشعة السينية (XRD).....
68	الجدول (3.III): قيم الفاصل الطاقوي المتحصل عليها.....
69	الجدول (4.III): قيم طاقة أورباخ المتحصل عليها.....
71	الجدول (5.III) : قيم السمك المتحصل عليها من برنامج (Hebal Optics).....
72	الجدول (6.III) : ملخص نتائج قياسات المقاومة السطحية (R_{sh}) بتقنية المسابر الأربعة

قائمة الرموز

بـ الحروف اللاتينية

الفاصل الطاقي [eV] .	E_g
الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون [C].	q
كثافة حاملات الشحنة [cm ⁻³].	n_v
المقاومة السطحية [Ω].	R_{sh}
فرق الجهد [V].	V
التيار الكهربائي [I].	I
التركيز الحرج [cm ⁻³].	n_c
نصف قطر بور الفعال للمادة [nm].	a_0^*
متوسط المسار الحر [m] .	l
سرعة الإلكترون [m/s].	V_f
النفذية [%] .	T
الانعكاسية [%].	R
الإمتصاصية [%] .	A
ثابت بلانك [J.s].	h
تركيز الإلكترونات الحرة [cm ⁻³].	n_e
سرعة الضوء [m/s].	C
الكتلة الفعالة [Kg].	m^*
قرينة الانكسار .	n
الفاصل الطاقي للمادة الأساسية [eV].	E_{g0}
مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي [eV].	ΔE_g
المتجه الموجي .	\vec{k}
الحجم الحبيبي [nm].	D
المسافة البلورية [nm].	d_{hkl}
طول مسار الضوء العابر للعينة [cm].	l
ثابت يعتمد على نوع الانتقال .	n
الحقل الكهربائي [V.cm ⁻¹].	E
كثافة التيار [A.cm ⁻²].	J
الطول الذي يتدفق عبره التيار الكهربائي [cm] .	L
عرض العينة [cm] .	a

d	سمك العينة [cm]
B	الحقل المغناطيسي [T]
F_{Lorentz}	قوة لورنتز [N]
V_H	جهد هول [V]

حروف اليونانية

μ	حركية حاملات الشحنة [$\text{cm V}^{-1}\text{s}^{-1}$]
ρ	المقاومية [$\Omega \text{ cm}$]
σ	الناقلية [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]
τ	زمن الإسترخاء بين تصادمين [s]
\emptyset_0	شدة الضوء الوارد
\emptyset_T	شدة الضوء النافذ
\emptyset_R	شدة الضوء المنعكس
\emptyset_T	شدة الضوء الممتص
ϵ_1	سماحية الوسط
ϵ_0	سماحية الفراغ
α	معامل إمتصاص
ν	تردد الموجات الضوئية [s^{-1}]
λ_p	الطول الموجي للبلازما [nm]
λ_{gap}	الطول الموجي للفواصل الطاقية [nm]
ϵ_{∞}	السماحية عند الترددات المرتفعة
λ	الطول الموجي للأشعة السينية [\AA]
β	قيمة منتصف عرض أعلى قمة
μ_n	حركية الإلكترونات [$\text{cm V}^{-1}\text{s}^{-1}$]
μ_p	حركية الفجوات [$\text{cm V}^{-1}\text{s}^{-1}$]
v_{drift}	سرعة الجرف [cm .s^{-1}]

حروف المؤشرات

c	الدرجة
sh	السطحية
f	الحرارة

معاملات ميلر.	hkl
فاصل ضوئي.	gap
الجرف.	drift
بلازما.	P
فجوات.	P
إلكترونات.	N

الإختصارات

الأكاسيد الناقلة الشفافة .	TCO
عصابة النقل .	BC
عصابة التكافؤ .	BV
أكسيد القصدير المطعم بالحديد	Fe:SnO₂
إنعراج الأشعة السينية .	XRD
الفوق بنفسجية .	UV
المرئية .	VIS
إزاحة Burstein Moss	BM

المقدمة العامّة

عرف علم الأكاسيد الناقلة الشفافة إنطلاقته منذ سنة 1907 من قبل العالم (Badeker) الذي عمل على أول غشاء من معدن الكاديوم^[1] ، وفي سنة 1937 تم ترسيب أكسيد القصدير (SnO_2) كغشاء رقيق ليخدم نقلة نوعية في علم الأكاسيد الناقلة الشفافة وترسيبها على شكل أغشية رقيقة لتحسين خصائصها الفيزيائية والضوئية^[2]، أما في سنة 1940 إتممت تقنية الرش بالإنحلال الحراري في ترسيب أغشية رقيقة لكل من أكسيد القصدير (SnO_2) وأكسيد الأنديوم (In_2O_3) .

حظيت الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بتاريخ حافل بالإنجازات و بالإهتمام الكبير على نطاق واسع، لما تتمتع به من إستخدامات في شتى الميادين ومن أبرز تطبيقاتها الأقطاب الكهربية الشفافة، الخلايا الشمسية و الأجهزة الإلكترونية المحمولة^[3]، وذلك للطبيعة التي تتسم بها الأكاسيد الناقلة الشفافة عن غيرها. ونظرا للأهمية البالغة لهذه الأكاسيد فقد تزايد النشاط العلمي في هذا المجال .

الكهائل من الدراسات والأبحاث القائمة في مجال إستخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) كأغشية رقيقة على إختلاف أنواع المواد ومواصفاتها أوجد الحاجة الماسة إلى ظهور تقنيات تحضير ثلاثم خصائص تلك الأغشية ومجالات تطبيقاتها ، لذا شهدت تقنيات التحضير هي الأخرى تطورات كبيرة فأستحدثت العديد من الطرائق التي لم تكن معهودة كطريقة الرش فوق صوتي والرش بالإنحلال الحراري .

تعد دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول عليها عند شكلها الطبيعي، ويستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة^[5,6]، ولا تزال هناك العديد من الإستحداثات والتحسينات التي تعاصرها الأكاسيد الناقلة الشفافة كأغشية رقيقة يوما بعد آخر، و من بين أبرز هذه الأكاسيد وأكثرها شيوعا هو أكسيد القصدير (SnO_2) ، أكسيد الأنديوم (In_2O_3) وأكسيد الزنك (ZnO).

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كشوائب تسهم بشكل كبير و مهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة وإحداث تغييرات في البنية البلورية وأخرى على مستوى الناقلية الكهربائية ، حيث قامت مجموعة من الدراسات على تطعيم (SnO_2) كونه من المواد المتاحة وسهلة الترسيب وذلك بعدة مواد من بينها^[4]:

- ✓ النحاس Cu .
- ✓ الحديد Fe .
- ✓ المغنيزيوم Mn .
- ✓ الأنتيموان Sb .
- ✓ السيزيوم Cs .
- ✓ الفلور F .

وبينت مجموعة من الأبحاث التي أجريت على أغشية رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) أن إضافة نسب متفاوتة من الأنتيموان (Sb) وكذلك الفلور (F) تعمل على تحسين تبلور المادة والرفع من شفافيتها وتحسين ناقليتها الكهربائية^[4].

من خلال هذا العمل سيتم تقديم تجربة مهمة تهدف إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) وإستخدام الحديد (Fe) كمادة مطعمة لها بنسب مختلفة % (1-10) بواسطة تقنية الرش بالإنحلال الحراري ، وبالتالي معرفة التأثير الذي يحدثه الحديد (Fe) على السمك ، الشفافية والبنية البلورية ، يمكن أن تتلخص فكرة العمل في مراحل مرتبة في ثلاث فصول كآتي :

الفصل الأول :

تناول دراسة نظرية لأهم المعلومات والمفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وأبرز ما تتميز به ، يلي ذلك تسليط الضوء على أكسيد القصدير (SnO_2) وخواصه المتعددة منها الفيزيائية، الضوئية والبنوية ، ثم إلقاء نظرة على الحديد (Fe) وما يعرف عنه من ميزات وخواص .

الفصل الثاني :

إهتم بدراسة تعريفية لطرق الترسيب الفيزيائية و الكيمائية المهمة منها ، كما عمد إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول طرق معاينة الخواص كالأشعة السينية والفوق بنفسجية - المرئية (UV-VIS) والنقاط الأربعة وكذلك فعل هول .

الفصل الثالث :

يأتي ليكون بمثابة محصلة للعمل التجريبي وأهم ما تم إنجازه ، ويضم كذلك النتائج والمناقشة القائمة حولها وبالتالي التحصل على مجموعة من الإستنتاجات المهمة حول ما يقدمه تطعيم الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) بالحديد (Fe).

مراجع المقدمة العامة

- [1] K. Badeker, Ann Phys. (Leipzig)22 (1907) p. 749.
- [2] T.G. Bauer, Ann. Phys. (Paris),30 (1937) p. 433.
- [3] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors" , Springer Science, (2010).
- [4] Syed Mansoor Ali, Syed Tajammul Hussain, Shahzad Abu Bakar, Jan Muhammad ,Naeem ur Rehman , "Effect of doping on the Structural and Optical Properties of SnO₂Thin Films fabricated by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition", University Islamabad, Pakistan ,(2013).
- [5] O. S. Heavens, "The Film physics", Methuen Young Co. Ltd., (1970).
- [6] R. Ueda and J. B. Millin, "Crystal Growth and Characterization", Mc Graw-Hill, (1975).

الفصل الأول

الأكاسيد الناقلة الشفافة

(TCO)

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

ويعد أكسيد القصدير (SnO_2) من أبرز هذه الأكاسيد وأكثرها إستعمالا ويعود تصنيفه إلى المواد التي تتمتع بناقلية كهربائية عالية وشفافية ضوئية وهو ما يجعله يشكل مكونا مهما في التطبيقات الكهروضوئية. و يستخدم أساسا كناقل شفاف في المحفزات وأجهزة إستشعار الغاز ، ويملك مقاومة كهربائية منخفضة وفاصل طاقي كبير ($E_g = 3,6 \text{ eV}$) ويمكن أيضا أن يستخدم كإلكترود في الخلايا الشمسية . يكون أكسيد القصدير شفاف في المجال المرئي ويملك معامل إنكسار مرتفع في الأشعة تحت الحمراء ويستعمل كحماية للنوافذ التي تسمح بمرور الضوء والحفاظ على درجة الحرارة داخل وخارج المباني [1].

وفي هذا الفصل نحن بصدد دراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ومعايير إختيارها والتعرف على الخصائص المختلفة لأكسيد القصدير (SnO_2) .

1. I الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

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

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

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

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

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



الشكل (1.I): تطبيقات [4] (TCO).

2. I خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

إن للأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخصائص ما يجعل لها تطبيقات واسعة في مجال أشباه النواقل والأكاسيد. و يدفع إلى دراسة العلاقة بين البنية المجهرية وخصائص النقل الكهربائي في المواد الناقلة الشفافة وخاصة تلك التي تعتمد على الأمورفية والبلورية منها In_2O_3 و ZnO و SnO_2 ، وتعتبر هذه المواد حالياً الأكثر أهمية في تطبيقات الأقطاب الكهربائية الشفافة والتي تشكل مجالا واسعا في أغشية الأكاسيد الرقيقة للترانزستورات الإلكترونية [5].

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

الجدول (1.I): خصائص [6] (TCO).

1.2.I الخصائص الكهربائية

تقدم فيزياء أنصاف النواقل ذات فاصل طاقي العريض وصفا دقيقا للخصائص الكهربائية التي تتميز بها الأكاسيد الناقلة الشفافة مثل [6]:

- ✓ عرض الفاصل الطاقي E_g .
- ✓ الناقلية σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) وتعتبر نتيجة لكثافة حاملات الشحنة (n_v) في (cm^3).
- ✓ حركية الشحنات μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).
- ✓ الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون (q).

1.1.2.I عرض الفاصل الطاقي

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طاقي تتراوح قيمته بين 3.01 eV و 4.6 eV [21]. كما وأن عرض الفواصل الطاقوية لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) تتغير وفقا للتقنيات التي تستخدم في ترسيبها كما يبينها الجدول (1.II).

الفاصل الطاقي (eV)	الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
4.2-3.6	SnO ₂
3.3-3.2	ZnO
4.2	ITO
أكبر من 3	ZTO
3.2-3	TiO ₂

الجدول (2.I) : عرض الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [21].

2.1.2.I المقاومة

تعرف المقاومة (ρ) بمقلوب الناقلية (σ) ويعبر عنها بوحدة (Ωcm) وتعطى عبارتها من الشكل [6]:

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

حيث :

q : الشحنة العنصرية للإلكترون.

n_v : كثافة حاملات الشحنة.

μ : حركية الشحنات.

3.1.2.I المقاومة السطحية

تعتبر المقاومة السطحية (R_{sh}) ميزة كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ، ويعبر عنها بوحدة (Ω) وتعرف بالنسبة بين المقاومة (ρ) و سمك الغشاء (e) وتعطى عبارتها من الشكل التالي [6]:

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

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

يعطى :

4.532 : معامل تصحيح .

V : فرق الجهد .

I : شدة التيار .

4.1.2.I الحركية الشحنة

تعتبر حركية حاملات الشحنة عن كمية متغيرة القيمة ولها تأثير على الناقلية الكهربائية ، إن الزيادة في قيم هذه الكمية تساهم بشكل كبير في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) . تتعلق الحركية عموماً بانتشار حاملات الشحنة داخل المواد . في الواقع إن زيادة تراكيز حاملات الشحنة تزيد من نسب الانتشار والتي تكون لها أهمية لحاملات الشحنة منخفضة الحركية [6] .

إن التعرف على مدى ناقلية المواد يستدعي معرفة كثافة حاملات تدعى التركيز الحرج (n_c) . فعند قيم أقل من (n_c) فإن المواد تعتبر كعوازل وعند قيم أكبر من (n_c) تعتبر المواد كمواد كمواد . يعرف المقدار (n_c) بمعيار Mott وتعطى عبارته كالاتي [10,11] :

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

a_0^* : نصف قطر بور الفعال للمادة .

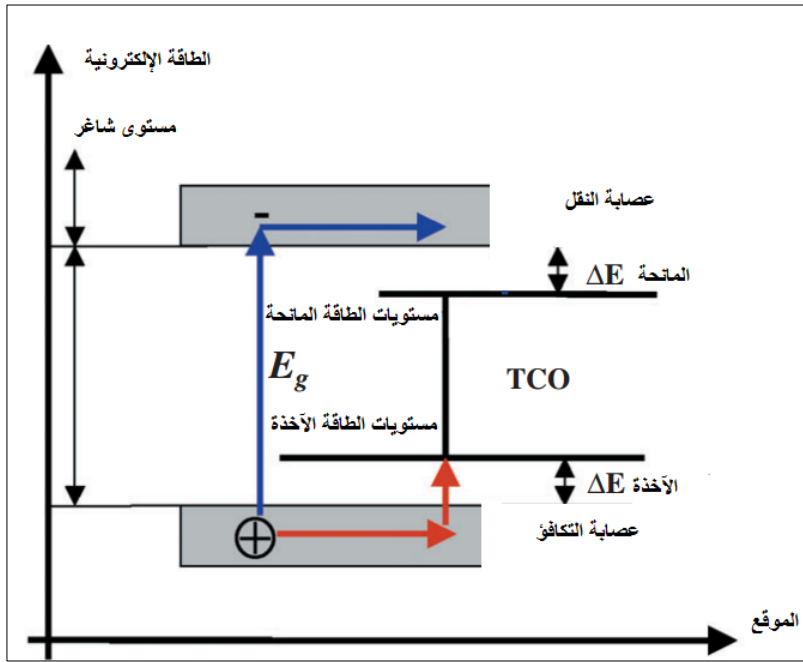
عموماً تعتبر الحركية أساسية في منح ناقلية جيدة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، وتكتب من الشكل [9] :

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

τ : زمن الإسترخاء بين تصادمين .

l : متوسط المسار الحر .

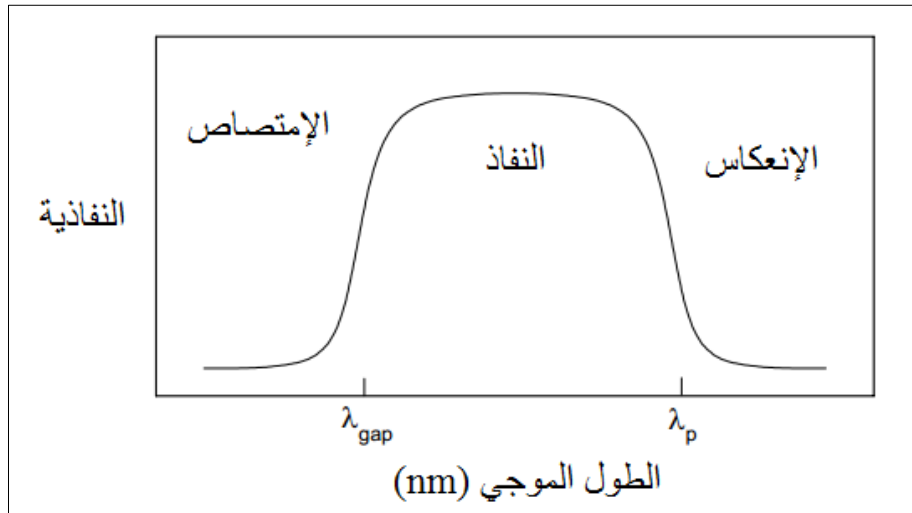
V_f : سرعة الإلكترون .



الشكل (2.I) : المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة [8] (TCO).

2.2.I الخصائص الضوئية

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بسمة مميزة تتمثل في كونها تشكل نافذة تغطي كل المجال المرئي . وتعرف الإنتقالات الضوئية بالنسبة بين شدة الضوء الوارد وشدة الضوء التي تعبر المادة وتكون في المتوسط ($\lambda = 400-700 \text{ nm}$) . كما و أن طيف الإمتصاص يسمح بإستخلاص كل من طيف النفاذية والإنعكاس [9].



الشكل (3.I) : تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكل من λ_{gap} و λ_p (التي تمثل إمتصاص الفاصل الطاقى وإمتصاص بلازما الإلكترونات الحرة) [9].

إن للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) خصائص ضوئية تميزها كبقية المواد حيث تخضع إلى ثلاث ظواهر أساسية والمتمثلة في النفاذية (أو معامل النفاذية T) ، الإنعكاس (أو معامل الإنعكاس R) ، الإمتصاص (أو معامل الإمتصاص A) .

1.2.2.I معامل النفاذية (T)

يعرف بالنسبة بين شدة الضوء النافذ (ϕ_T) عبر المادة وشدة الضوء الواردة على السطح (ϕ_0) [20].

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

2.2.2.I معامل الإنعكاس (R)

يعبر عن شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى السطح (ϕ_R) بالنسبة لشدة الضوء الوارد (ϕ_0) [20].

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

3.2.2.I معامل الإمتصاص (A)

يعبر عنه أيضا بالنسبة بين شدة الضوء الممتص (ϕ_A) وشدة الضوء الوارد (ϕ_0) [20].

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

يعطى قانون إنحفاظ التدفق بالشكل التالي:

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

كما يمكن كتابته كالاتي :

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

4.2.2.I معامل الإمتصاصية

إن قانون (Beer-Lambert) يسمح بالربط بين التدفق النافذ وسمك الغشاء (d) في شكل معامل الإمتصاصية و الذي توضحه المعادلة [20]:

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

T : نفاذية أغشية (TCO) .

R : إنعكاس أغشية (TCO) .

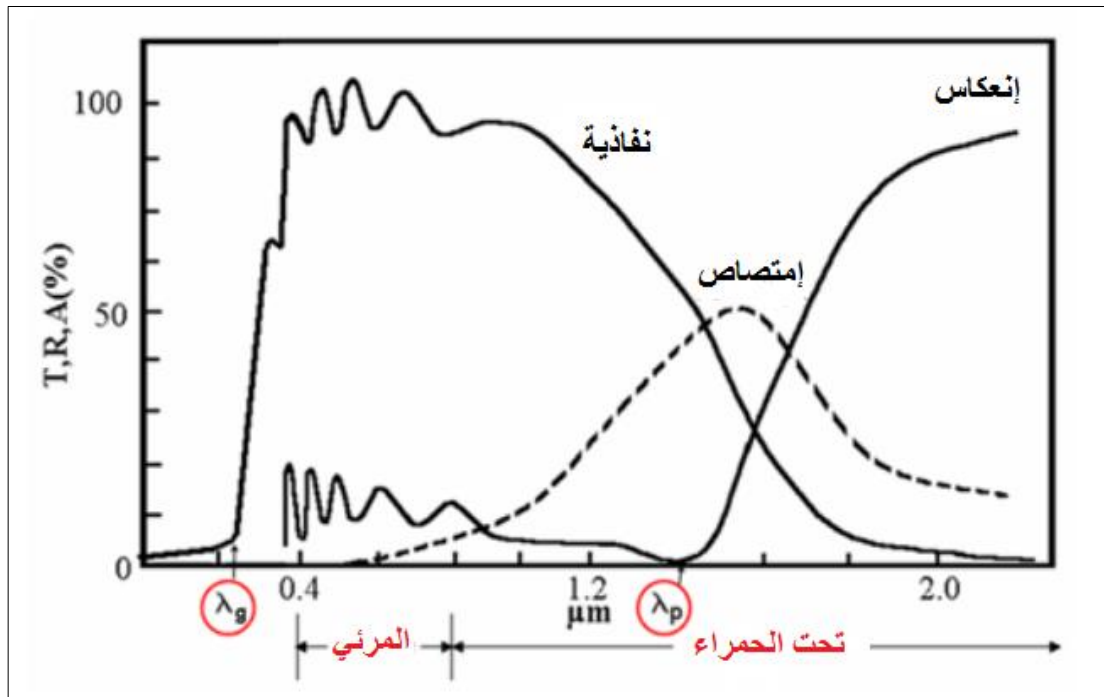
α : معامل إمتصاص الأغشية .

يرتبط معامل الإمتصاص (α) كذلك بمعامل الإخماد الذي يعبر عن الأشعة الممتصة من قبل المادة ويمكن صياغته بالعبارة [20] :

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

إن القياسات المختلفة للنفاذية والإنعكاس وكذلك السمك تسمح باللجوء إلى الإستدلال بكل من رتبة الإنعكاس (n) ، معامل الإخماد (k) والفاصل الطاقى (E_g) .

يمثل الشكل (4.I) التطورات التي تطرأ على كل من النفاذية، الإنعكاس والإمتصاص بدلالة الطول الموجي لغشاء رقيق من أكسيد القصدير (SnO_2) مطعم بالفلور (F) بسمك تبلغ قيمته ($1.14\mu\text{m}$) .



الشكل (4.I) : معاملات النفاذية والإنعكاس والإمتصاص بدلالة الطول الموجي لأغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [21,22,23].

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

بما أن الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) الأساسية (الغير مطعمة) تمتلك فاصل طاقي تتغير قيمته من 3eV إلى 4eV . يوافق هذا الفاصل الطاقي الفوتونات ذات الأطوال الموجية بين (300 nm) و(400 nm) (مجال الفوق بنفسجي UV) . عندما يتم إمتصاص الفوتونات ، تعمل طاقتهم على حث إنتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل . في هذا المجال من الأطوال الموجية يمكن إيجاد الفاصل الطاقي الضوئي بإستعمال العلاقة التالية [20] :

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

حيث:

α : معامل الإمتصاص .

h : ثابت بلانك .

ν : تردد الموجات الضوئية .

E_g : عرض الفاصل الطاقي .

إذا كانت $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$: يكون الأكسيد الناقل شفافا على طول المجال الذي يشتمل على الأطوال الموجية المرئية وتحت الحمراء القريبة . يلعب الأكسيد الناقل الشفاف دورا الغشاء الناقل مضاد للإنعكاس [20] .

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) إمتصاصا كبيرا . كما يمكن الإعتماد في تفسير نقصان النفاذية على نموذج درود الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة . في هذا النموذج ، تكون الإلكترونات الحرة مشابهة لتذبذب البلازما بالتردد ν_p ، وتتعلق كذلك بالطول الموجي λ_p ويمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية [20] :

$$\lambda_p = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon - 1} \right)^{1/2} \lambda_0 \quad (14.I)$$

ϵ : السماحية الكهربائية بالنسبة للقياس في المجال المرئي .

λ_0 : الطول الموجي الذي يصل عنده الإنعكاس إلى أقل قيمة .

إن الزيادة في الإمتصاص للأطوال الموجية λ_p في غشاء الأكسيد الناقل الشفاف يسمح بإنتاج إلكترونات حرة. تردد البلازما ν_p يعرب عن تأثير تركيز الإلكترونات الحرة n_e ، السماحية ϵ_0 و ϵ_1 التي تمثل سماحية الوسط والفراغ، وكذلك الكتلة الفعالة للإلكترونات.

$$\nu_p = \left(\frac{n_e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*} \right) \quad (15.I)$$

والعلاقة بين الطول الموجي λ_p وتردد البلازما ν_p هي :

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

c : سرعة الضوء.

السماحية الكهربائية (ϵ) التي تتعلق برتبة الإنكسار (n) ومعامل الإخماد (k) كما يتضح من المعادلة التالية :

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

المقادير (n) و (k) تختلف حسب مجال الطيف الضوئي.

إذا كانت $\nu < \nu_p$ أو $\lambda \gg \lambda_p$: الجزء التخيلي للسماحية الكهربائية (ϵ) يصبح مرتفع والجزء الحقيقي يكون سالب. وهذا يعطي فكرة عن إرتفاع نسبة الإنكسار.

إذا كانت $\nu \gg \nu_p$ أو $\lambda < \lambda_p$: فإن الجزء التخيلي يؤول إلى الصفر وكذلك إمتصاص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) يكون منخفض. ويمكن كتابة قرينة الإنكسار من الشكل الآتي [20] :

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

ϵ_∞ : السماحية عند الترددات المرتفعة.

3.I معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

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

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

الخصائص الفيزيائية لأغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة ترتبط بمدى ترابط وتماسك البنية من حيث الشكل والتركيب وكل هذه العوامل تتأثر من قبل ظروف وطرق الترسيب المختلفة.

يجدر بالأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) أن تمتلك ناقلية كهربائية مرتفعة وإمتصاصية منخفضة في المجال المرئي ، وهذا ما يستدعي تقديم تقييم كمي لنوعية (TCO) وتم إقتراح صياغة تتمثل في معادلة غوردون (Gordon) [12] :

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

حيث :

σ : الناقلية . $[\Omega^{-1}cm^{-1}]$

α : معامل الإمتصاص . $[cm^{-1}]$

R_s : المقاومة السطحية . $[\Omega]$

T : النفاذية الكلية . [%]

R : الإنعكاس الكلي . [%]

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

لقد أثبتت عدة دراسات حول تطبيق معادلة غوردون على العديد من الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) أن قيمها محصورة بين 0 و 7 . كما خلصت بعض الدراسات إلى أن أفضل (TCO) هي تلك التي تمتلك حركية إلكترونية وكتلة فعالة منخفضة .

4.I تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

إن التطعيم في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) يعتمد عموما على التطعيم من (نوع n) وذلك نظرا لكون معظم المواد منحطة من (نوع n) . لقد تم أول تطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من (نوع n) في 1947 من طرف العالم J.M.Mochel [18] ، حيث عمد إلى تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) بالأنتموان (Sb) . ولقد قامت في السنوات الأخيرة عدة دراسات حول التطعيم من (نوع p) .

1.4.I التطعيم من (نوع n)

يعتمد هذا النوع من التطعيم على إستبدال ذرات المعدن أو الأكسجين . ويعتمد ذلك على حجم التطعيم ومدى إنحلالة وذوبانه في شبكة الأكسيد الناقل الشفاف. كما وأنه يمكن تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) بالعناصر التالية : الفلور (F) ، الأنتيموان (Sb) ، النيوبيوم (Nb) ، التنتالوم (Ta) ، وكذلك بعض المعادن والمتمثلة في: النحاس (Cu) ، الحديد (Fe) ، الكوبالت (Co) والنيكل (Ni). حتى أكسيد الزنك الذي يطعم عموماً بالألمنيوم (Al) يمكن أن يطعم كذلك بالغالسيوم (Ga) والأنديوم (In) [20].

2.4.I التطعيم من (نوع p)

تكون الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الأساسية من نوع (n) وبالتالي فإن تطعيم من نوع (p) للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بقي محل البحث والدراسة. ففي السنوات الأخيرة قامت مجموعة دراسات بالعمل على تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع (p). ويعتبر أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بنوع (p) هو الشائع والأكثر دراسة. ويتم الحصول عليه بإستبدال الأكسجين بواسطة الألمنيوم الأزوت (Al -N) وكذلك الأزوت (N) [20].

الشكل (5.I) يوضح البنية الموافقة لعصابات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) النقية والمطعمة. فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة. أين تكون (E_{g0}) تمثل الفاصل الطاقي للمادة الأساسية و (E_g) تمثل قيمة الفاصل الطاقي بعد التطعيم [19].

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

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

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

$$\Delta E_g = E_g - E_{g0} \quad (22.I)$$

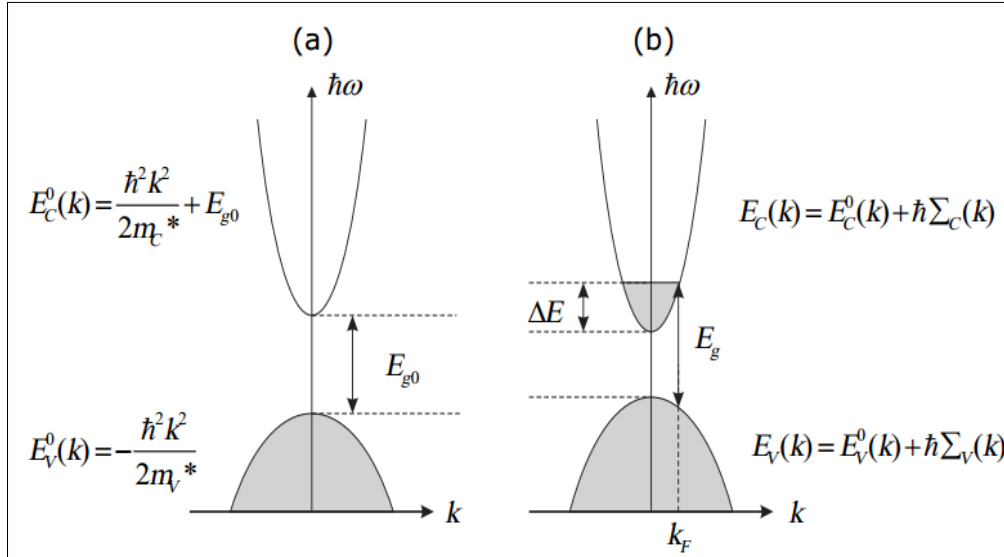
حيث :

E_{g0} : الفاصل الطاقي الأصلي (يوافق المادة غير المطعمة).

ΔE_g : مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي (مقدار موجب) ناتج عن فعل Burstein-Moss [19].

وتعطي قيمة ΔE_g وفقا لنظرية Burstein-Moss كالتالي [19] :

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



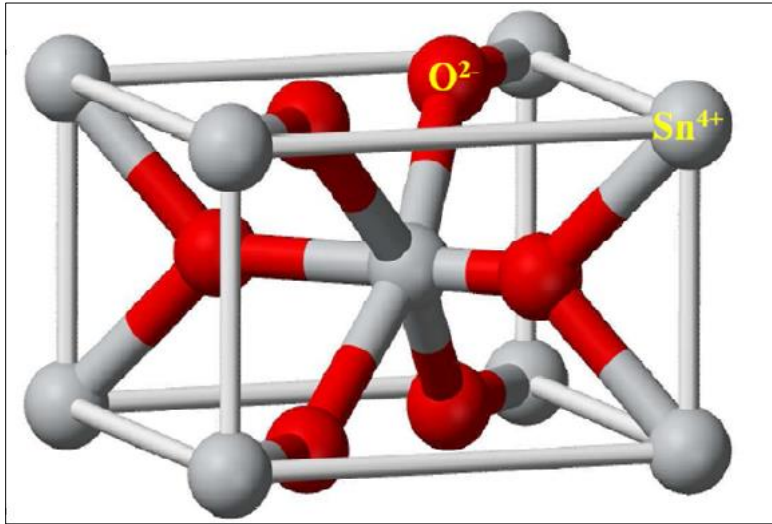
الشكل (5.I) : تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) [9].

5.I أكسيد القصدير (SnO₂)

يتواجد أكسيد القصدير الطبيعي على شكل حجر قصدير معدني. يعتبر حجر القصدير أكسيد ذو لون متغير من الأصفر إلى الأسود ويتصف باللمعان، وقد عرف و استغل هذا الحجر منذ العصور القديمة ، قد يكون شفاف أو غير شفاف ويكون كذلك صلبا و ثقيلًا صعب التشقق والإنكسار ، مقاوم للإنصهار حتى درجة 1620 C° [1].

1.5.I البنية البلورية لأكسيد القصدير (SnO₂)

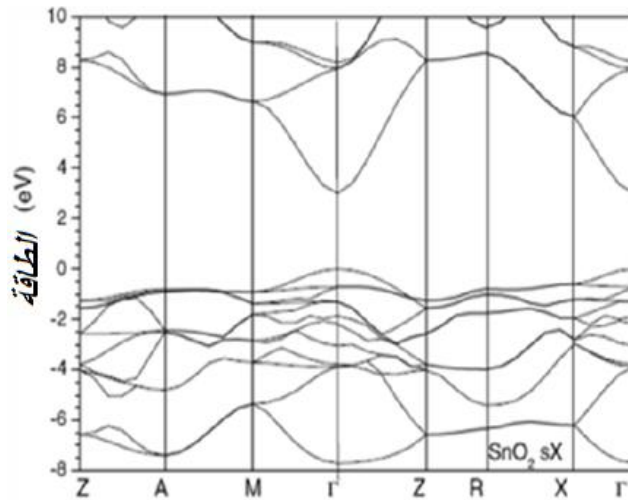
يمتلك أكسيد القصدير حالة مستقرة واحدة في الضغط المحيط [14] يسمى عندها حجر القصدير. وهو يملك بنية مفصلية (Rutile) رباعية الزوايا ذات الزمرة الفضائية P4/mnm، وتحتوي الخلية الواحدة على ستة ذرات (ذرتي قصدير وأربع ذرات أوكسجين). كل أيون قصدير (Sn⁺⁴) يكون في مركز المجسم الثماني المنتظم والذي تشكله ستة أيونات أكسجين O⁻²، في حين تحيط بكل O⁻² ثلاثة (Sn⁺⁴) تقع على رؤوس مثلث متساوي الساقين [1]. توجد مجموعة أخرى من الأكاسيد المعدنية التي تمتلك نفس هذه البنية مثل : TiO₂، RuO₂، TeO₂، TaO₂، PbO₂. يظهر الشكل (6.I) الخلية الأساسية لأكسيد القصدير (SnO₂)، حيث تشكل ذرات القصدير (Sn) سداسي ويمثل الأوكسجين الجوار الأقرب [13].



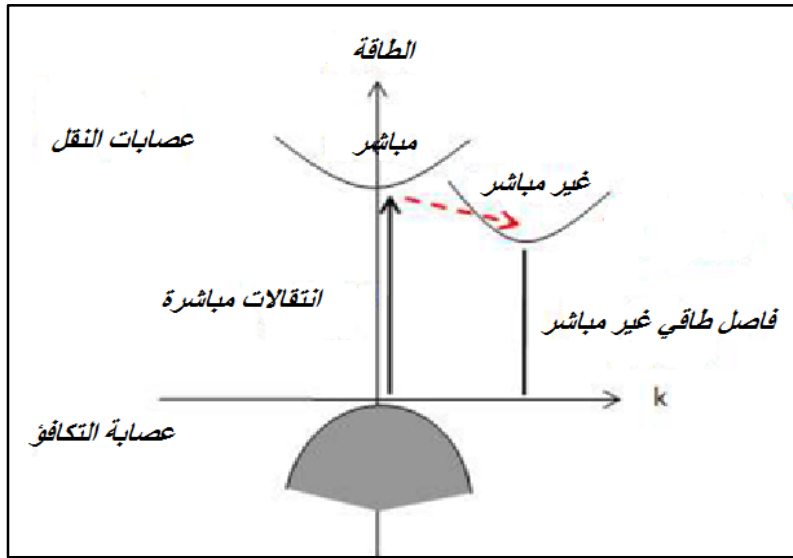
الشكل (6.I) : الخلية الأساسية أكسيد القصدير [13].

2.5.I الفاصل الطاقى لأكسيد القصدير (SnO₂)

إن لأغشية أكسيد القصدير فاصل طاقي مباشر يتراوح بين 3.6 و 4.2 eV و يختلف باختلاف الطرق المستعملة في الترسيب ، إن مفهوم الفاصل الطاقى المباشر أو غير المباشر (يعرف أيضا بالعصابة الممنوعة) يرتبط بوضعية القيم القصوى لعصابة التكافؤ والقيم الدنيا لعصابة النقل ، فمن خلال المنحنى البياني تمثل هذه الطاقات بدلالة المتجه الموجي (\vec{k}). في حال ما إذا كانت كل من عصابة النقل والتكافؤ توافقان نفس المتجه الموجي (\vec{k}) فإن إنتقال الإلكترونات يكون عمودي ويعرف عندها بالفاصل الطاقى المباشر . أما إذا كانت القيم الدنيا لعصابة النقل تتزاح بحيث تختلف عن القيم القصوى لعصابة التكافؤ ويكون عندها الإنتقال غير مباشر [17].



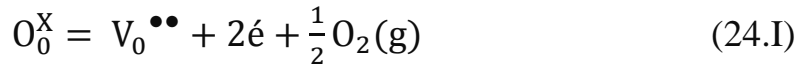
الشكل (7.I) : بنية فجوة أكسيد القصدير SnO₂ بلورة الروتيل [17].



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

2.5.I الخصائص الكيميائية لأكسيد القصدير (SnO_2)

يتميز أكسيد القصدير (SnO_2) بامتلاك فاصل طاقي كبير، ناقلة مرتفعة . كما هو الحال في الأكاسيد المعدنية (In_2O_3 ، ZnO) ، أما كيميائياً فإن المواقع الشاغرة للأكسجين هي المسؤولة عن ناقلة الكترولونات النقل الناشئة في أكسيد القصدير (SnO_2) . ويمكن وصف الإلكترونات المتولدة وفقاً للمعادلة التالية بإستعمال تصنيف (Kroger-Vink)^[5]:



وفقاً لهذه المعادلة فإن أيونات الأكسجين تحدث فراغاً في البنية البلورية ($\frac{1}{2}\text{O}_2$) من الأكسجين الشاغل لموقعه والذي يولد تأين مضاعف للمواقع الشاغرة ($\text{V}_0^{\bullet\bullet}$) وإلكترونين من حاملات الشحنة الحرة . تنشأ العديد من حاملات الشحنة نتيجة لعيوب بلورية ، وذلك بسبب التقليل من انتشار حاملات الشحنة في الشوائب البلورية .

3.5.I الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير SnO_2

يعد أكسيد القصدير حامل كيميائياً وصلب ميكانيكياً ، وهو نصف ناقل من نوع (n) ذو فاصل طاقي يتراوح بين (3.7- 4 eV)^[15] ، وحسب Jarsebski^[16] فإن أكسيد القصدير SnO_2 يملك شفافية ضوئية في المجال المرئي ، ولكونه يملك بنية غير مكعبة فهذا يعني أنه أكثر إستقراراً .

الجدول (3.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير SnO_2 [1].

خصائص أكسيد القصدير (SnO_2)	
حجر القصدير	الإسم المعدني
SnO_2	الصيغة الكيميائية
رباعي الزوايا	البنية البلورية
$P4_2mm$	الزمرة الفضائية
$a = 4.738 \text{ \AA} / b = 3.187 \text{ \AA}$	ثوابت الشبكة البلورية
150.69 g/mol	الكتلة المولية
صلب بلوري	المظهر
أبيض أو رمادي	اللون
1500-1630 °C	نقطة الإنصهار
1800-1900 °C	نقطة الغليان
$E_g = 3.6 \text{ eV}$	الفاصل الطاقي
6.90 g/cm ³	الكثافة
غير قابل للذوبان (قابل للذوبان في حمض الكبريتيك المركز)	الذوبان في الماء

4.5.I الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير SnO_2

تعتمد الخصائص الضوئية على تفاعل الموجات الكهرومغناطيسية مع الإلكترونات في أشباه النواقل. فهذه الموجات تتفاعل مع المواد حيث تمتص تماماً إذا كانت الطاقة ($E = h\nu = hc/\lambda$) قادرة على نقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، هذا يعني أنه على الأقل تكون الطاقة مساوية لعرض الفاصل الطاقي وهكذا تكون المادة غير شفافة في كل المجال المرئي، ومن الضروري أن يكون الفاصل الطاقي على الأقل أكبر من الطاقة المرتبطة بترددات المجال المرئي ($\lambda = 400 - 800 \text{ nm}$). الشفافية تكون جيدة في كل الطيف المرئي وأما الفاصل الطاقي فقيمته تكون على الأقل (3.1 eV).

إذا كان أكسيد القصدير (SnO_2) على شكل جسيمات نانوية فإن الفاصل الطاقى يتغير بين (3.5 و 4.1 eV) أما في حال كان SnO_2 على شكل أغشية (طبقات) رقيقة فإن الفاصل الطاقى يساوي إلى (3.8 eV) ويكون مادة ذات شفافية جيدة في مجال الضوء المرئي [1].

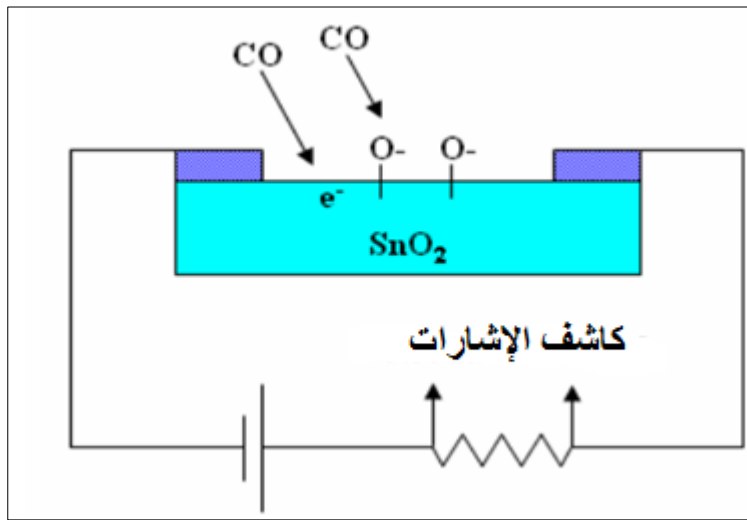
5.5.I تطبيقات أكسيد القصدير SnO_2

على الرغم من أن أكسيد القصدير (SnO_2) يعد أكثر استقرارا وله أهميته تكنولوجية ، وكذلك توجد أكاسيد أخرى (SnO و Sn_3O_4) لكنها تعتبر غير معروفة بشكل واسع .

إن بنية العصابة تنشئ تشنت أعلى عصابة التكافؤ SnO بالمقارنة مع SnO_2 . من ناحية أخرى فإن الأغشية الرقيقة لترانزسترات يتم فيها دمج أكسيد القصدير SnO . ومع ذلك تظل هناك حاجة ماسة لأشباه النواقل من نوع (p) ذات فاصل طاقى كبير وحركية عالية وذلك بغية تطوير CMOS المكافئة للإلكترونيات الشفافة .

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

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



الشكل (9.I) : رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 يعتمد على الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير SnO_2 [18].

6.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 [25]:

- ✓ أكسيد الحديد الأحمر هيماتيت (Fe_2O_3)
- ✓ أكسيد الحديد الأسود ماغنيتيت (Fe_3O_4)

يتمتع الحديد النقي بتحولين تأصيليين. فهو يتبلور في بنية مكعبة ممركرة الجسم (CC)، يكون مستقرا في هذه البنية من درجة الحرارة العادية إلى غاية $912^{\circ}C$ و هو الحديد $\alpha (Fe_{\alpha})$. و من $1394^{\circ}C$ إلى غاية نقطة إنصهار الحديد و التي تقدر ب $1538^{\circ}C$ و هو الحديد $\delta (Fe_{\delta})$.

يتبلور كذلك في بنية مكعبة ممركرة الوجوه (CFC) في المجال الممتد من ($912^{\circ}C$ إلى $1394^{\circ}C$) و يُعرف بالحديد $\gamma (Fe_{\gamma})$ [24].

الجدول (4.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe) [25].

خصائص الحديد (Fe)	
Fe	الصيغة الكيميائية
26	العدد الذري
55.847g/mol	الكتلة المولية
$1536^{\circ}C$	درجة الإنصهار
$3000^{\circ}C$	درجة الغليان
$7.86g/cm^3$	الكتلة الحجمية
a=0.2866 nm (عند درجة الحرارة العادية)	البعد البلوري

الخلاصة

خلال هذا الفصل تم تناول مجموعة من المفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و أهميتها ، أضف إلى ذلك التعرف على أكسيد القصدير (SnO_2) من حيث خصائصه (الكيميائية، الفيزيائية، البنيوية ، الضوئية) وتطبيقاته الواسعة ، ثم التعرف على أهم خصائص الحديد (Fe) .

مراجع الفصل الأول

مراجع أجنبية

- [1] Boufaa Nassima, "Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO_2)", Presente pour le diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine ,(2012).
- [2] M.K. jayaraj et al, " Bull. Mater ".Sci.25, 3, 227. 2002.
- [3] TABET Abdelaziz, "Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray", Présentée à la Faculté des Sciences exactes Pour l'obtention du Diplôme de Magistère , (2013).
- [4] D-K. Min and S-Y. Kim, "Transparent Conducting Oxides," Yonsei University, (2002).
- [5] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors" , Springer Science, (2010).
- [6] Mesrouk Mehdi ,"Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique", Mémoire de Magister en Physique , Université Mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou , (2013).
- [7] M.Madani, Thèse Magister en physique, Université ABOU-BAKR BELKAID, Tlemcen, (2006).
- [8] Harm Tolner, Bernard Feldman, Douglas McLean, and Chris Cording, "Transparent Conductive Oxides for Display Applications", Official Monthly Publication of the Society for Information Display, (April 2008).
- [9] J.M. Dekkers , "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph.D. thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands, (2007).
- [10] N.F. Mott, Can. J. Phys, 34, 1356 (1956).
- [11] N.F. Mott, Philos. Mag. 6, 284 (1961).
- [12] S. Fay, «L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires», Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).

- [13] Wael Hamd, "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂", Thèse de doctorat, université de Limoges,(2009).
- [14] S. R. Shief, High pressure phases in SnO₂ to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 014105 (2006).
- [15] F.M .Amanullah, M. S .Al.Mobarak, A.M.Al-Dhafini and K.M.Al-Shibani, Mat.chem. and Phys, 59.247, (1999).
- [16] Z.M.jarzabski and J.P.marton, J.Electrochem.Soc, 123,199C,(1976).
- [17] Robertson, J. Journal of physics C, 12, 4767, 1979.
- [18] A.Bally , "Electronic proprieties of nano-crystalline titanium dioxide thin films",Thèse Doctorat, école polytechnique fédérale de LAUSANNE,(1999).
- [19] G.Jérome, "Elaboration de couches minces d'oxyde transparents conducteur par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques".Thèse de Doctorat , Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris,(2009).
- [20] A. RAHAL, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires " , UNIVERSITE D'ELOUED, (2013).
- [21] O.Boussoum,"Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium".Thèse de Magister ,Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [22] L. Remmache , "Silicium poreux passivé par des nitrures et des oxydes de silicium.Application aux revêtements anti réfléchissant" .Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2011).
- [23] F.Ynineb,"Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) ",Thèse de Magister ,Université Mentouri Constantine, (2010).
- [24] Emilian Koller , Dictionnaire encyclopédique des sciences des matériaux Imprieries chirat . France 2008 .

مراجع عربية

- [25] أ . ماليشيف ، ج . نيكولايف ، شوفالوف ، تكنولوجيا المعادن ترجمة انور الطويل ، " دار مير" ، للطباعة والنشر الإتحاد السوفييتي موسكو،(1973).

الفصل الثاني

طرق الترسيب والمعالجة

إن التطور الكبير الذي يشهده مجال الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية لهذه الأغشية ومن أجل تحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات وخصائص على درجة كبيرة من النقاوة والدقة في تحديد السمك و التحكم فيه وكذلك في خواصه المختلفة ، فالتجانس يحتاج إلى تقنيات وأجهزة دقيقة ومعقدة وبحاجة إلى تكلفة عالية . وبالتالي قامت عدة دراسات على أساس البحث عن التقنيات والأجهزة التي تساعد في تحضير الأغشية الرقيقة بطرق أكثر دقة وتحكم .

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 .

1.II تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة

لقد ساهم التطبيقات المهمة والرائدة في مجال الأغشية الرقيقة بتوسيع دائرة البحث والدراسة ودفعت الباحثين إلى إبتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق في تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة ، كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها:

- ✓ نوع المادة المستخدمة
- ✓ مجال استخدام الأغشية المُحضرة
- ✓ كلفة التحضير

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الإستعمال وبعضها الآخر تكون معقدة أو أقل توفراً.

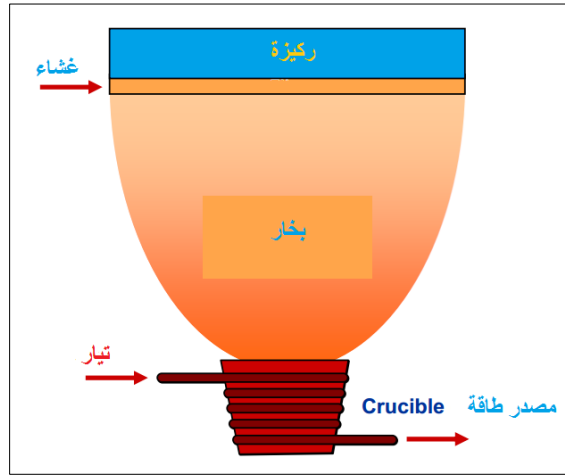
عموماً يمكن تقسيم طرائق التحضير إلى نوعين أساسيين:

1.1.II الطرائق الفيزيائية

1.1.1.II التبخير الحراري في الفراغ (Thermal Vacuum Evaporation)

تعتبر هذه الطريقة من الطرائق المناسبة التي يمكن من خلالها الحصول على خصائص مميزة للغشاء المتكون إذ تُحضر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض (Boat) وتحت ضغط منخفض جداً أقل من (10^{-2} Torr) ويصل أحيانا إلى (10^{-9} Torr) إذ تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية ، ثم تسخن المادة إلى درجة الإنصهار وذلك بتمرير تيار كهربائي عالي الشدة ونتيجة لذلك تتبخر المادة وتترسب على القاعدة مكونة الغشاء الرقيق، وتعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير معظم المعادن وأشباه النواقل

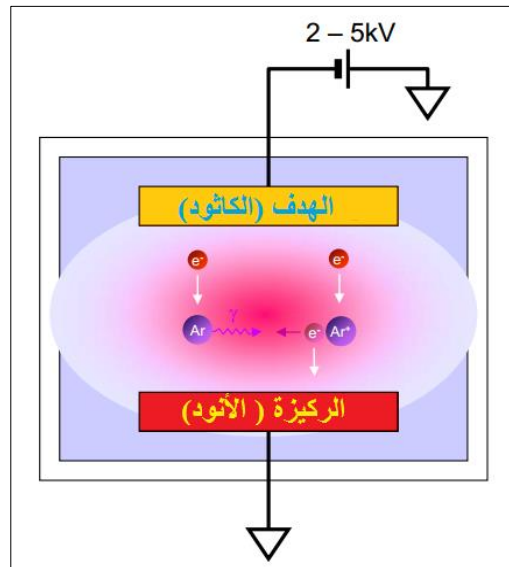
[8,9]



الشكل (1.II) : رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير (Evaporation) [22].

2.1.1.II الترذيد (Sputtering)

في هذه الطريقة تُقصف المادة المراد تحضير الغشاء منها بجسيمات ذات سرعة عالية جداً، إذ أنّ السرعة العالية لهذه الجسيمات تؤدي إلى انطلاق الذرات بسرعة عالية واستقرارها على القاعدة مكونة بذلك الغشاء الرقيق، وعندما تكون الجسيمات القاصفة أيونات موجبة فالطريقة عندئذ تعرف بطريقة الترذيد السالبة (D.C. Sputtering). ومن مميزات هذه الطريقة إنّ الأغشية المُحضّرة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة كما يمكن الحصول على أغشية رقيقة ذات مساحات أكبر وأكثر تجانسا [10].

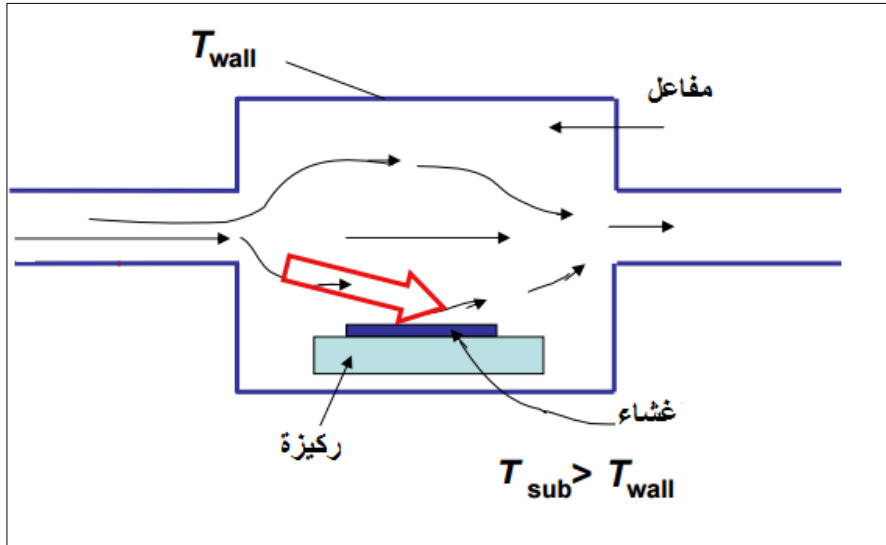


الشكل (2.II) : رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيد (D.C. Sputtering) [22].

2.1.II الطرائق الكيميائية

1.2.1.II ترسيب البخار الكيميائي (C.V.D)

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 تدريجياً (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاءً رقيقاً [13].



الشكل (3.II) : رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [22].

2.1.1.II تقنية الإنحلال الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis)

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي و تعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت خلال الستينيات من القرن الماضي وذلك نظرا للحاجة الملحة الى تقنية أقل كلفة لتحضير النبائط ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية .

ولقد تم تحضير الأغشية الرقيقة للكبريتيدات والسيلانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة، وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger & Hotle) وذلك عام (1959) حيث عمدا إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً انتقائياً [14].

تتلخص تقنية (CSP) بكون القطرات الدقيقة من المحلول الحاوي على العناصر المهمة للمركب تكون على شكل أملاح مذابة تتحلل على قاعدة مسخنة الى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين ليبدأ التحلل الكيميائي الحراري على القاعدة. وتمتاز هذه التقنية بعدة إيجابيات تتلخص فيما يأتي [14,15] :

✓ تقنية اقتصادية وذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج الى أجهزة تفرغ أو منظومات معقدة ومكلفة.

- ✓ يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الاغشية المحضرة ذات التصاقية جيدة وإستقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن .
- ✓ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقات من حيث الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين او أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.
- ✓ يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الإنصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى.

أما عيوب هذه التقنية فهي:

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

كما أن تقنية التحلل الكيميائي الحراري تعتبر من التقنيات الأكثر شيوعاً والتي تهدف إلى تحضير الاغشية الرقيقة ، وتعتمد هذه التقنية على رش المادة المراد ترسيبها بشكل غشاء على قواعد ساخنة (تحت درجة حرارة معينة) وذلك حسب نوع المادة المستخدمة ، فيحدث تفاعل كيميائي حراري بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة ، وكنتيجة لهذا التفاعل يتشكل الغشاء الرقيق [1] .

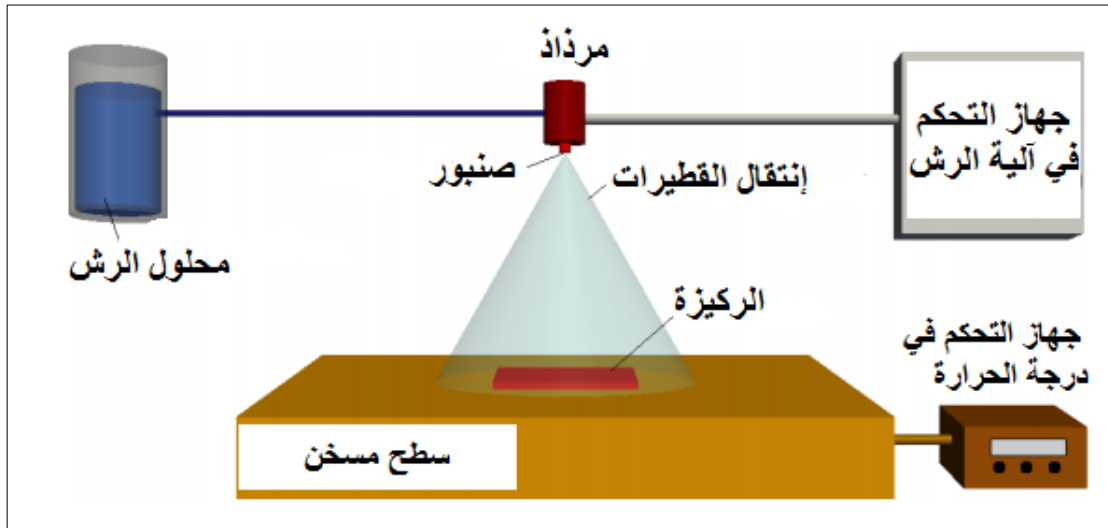
يمكن التحكم بنسب الترسيب التي تسمح بتحديد سمك الغشاء من خلال التحكم بظروف الترسيب المختلفة فعند توافر الظروف المثلى للترسيب فإن الأغشية الرقيقة المحضرة تتميز بالتصاقها الشديد بالركيزة ، وتكون ذات مواصفات جيدة حيث يمكن إستخدامها في دراسة العديد من الخصائص الفيزيائية .

خلال السنوات الأخيرة لاقت تقنيات الترسيب المختلفة إهتماماً كبيراً ، ويعود ذلك في الأساس إلى الميزات العملية على المواد المصمتة (Bulk) ، مرونة المعالجة و الأخذ بعين الإعتبار التكلفة كذلك [7] . إن ترسيب الأغشية يعتمد على إستخدام طرق عديدة منها الفيزيائية والكيميائية . يعتبر الإنحلال الحراري التقنية التي تستخدم مصدراً سائلاً لترسيب الأغشية الرقيقة .

إن لتقنية الرش بالإنحلال الحراري عدة مزايا مهمة مقارنة بغيرها من التقنيات تتمثل في :

- ✓ تمكن من الترسيب وطلاء الركائز ذات التركيب المعقدة.
- ✓ عملية الترسيب تكون موحدة نسبياً و ذات جودة عالية.
- ✓ لا تحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة أثناء عملية الرش.
- ✓ يتم إستخدام تقنية الرش بالإنحلال الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة على الزجاج [2].

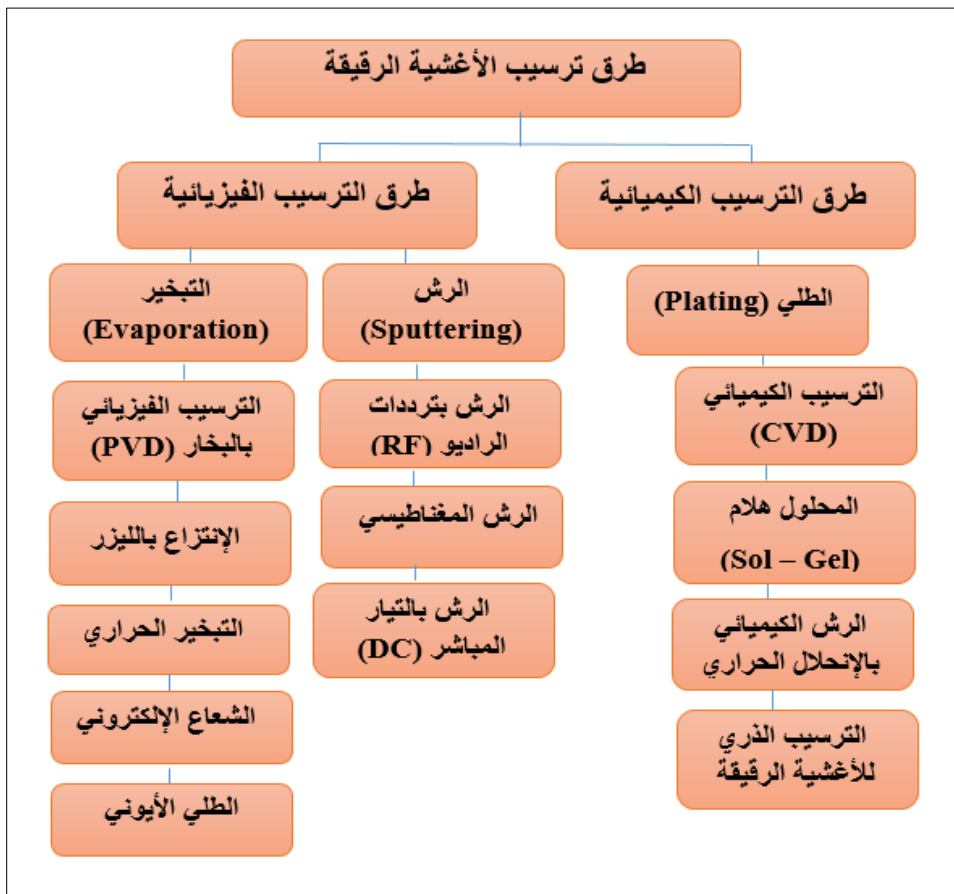
على سبيل المثال : ترسيب أغشية أكسيد القصدير (SnO_2) والتي تستعمل كمتحسسات للغاز [3] ، ترسيب أغشية (YSZ) في تطبيقات الخلايا الشمسية [4]، أنودات أيونات الليثيوم [5] ، الأجهزة البصرية والإلكترونية [6].



الشكل (4.II) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري [6].

تتم عملية الترسيب وفق الخطوات الآتية :

- ✓ إنحلال القطرات الأولى للمحلول .
- ✓ إنتقال القطيرات في الهواء.
- ✓ ترسب وتحلل القطيرات على الركيزة للإنتلاق في عملية نمو وتطور الغشاء الرقيق.



الشكل (5.II) : مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [24].

II 2. معايير إختيار تقنية الترسيب المناسبة

إعتمدت الدراسة في الأونة الأخيرة بشكل واسع على إستخدام التقنيات المختلفة لترسيب أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ، فآلية النمو والتطور تلعب دورا مهما في التأثير على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة ، وذلك لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين يقدم نتائج مختلفة وعادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية. ويعود ذلك حقيقة إلى كون الخصائص الكهربائية والضوئية لهذه الأغشية الرقيقة يعتمد بشكل كبير على البنية والتشكل وكذلك طبيعة الشوائب الموجودة . وهو ما يعني أنه يجب إجراء دراسة شاملة ومفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية وتقنيات الترسيب المختلفة فتتواجد العديد من التقنيات التي تساهم في نمو الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة [17].

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

الجدول (1.II) : مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [13].

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

II 3. طرق المعينة

II 1.3. إنحراف الأشعة السينية

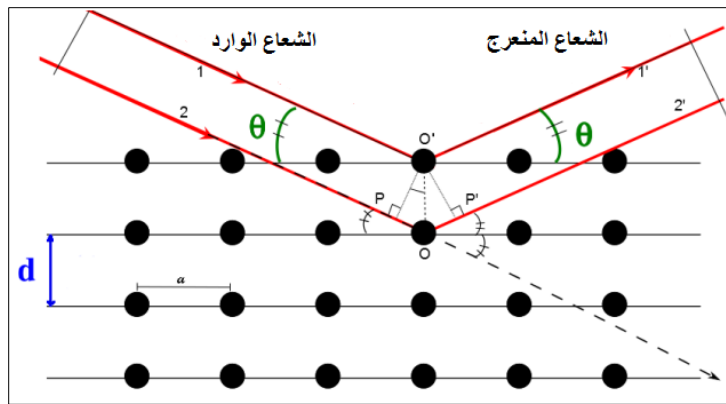
تعد 95% من المواد الصلبة عبارة عن بلورات . فعندما تتفاعل الأشعة السينية (XRD) مع المادة البلورية نحصل على نمط إنعراج . نمط إنعراج الأشعة السينية (XRD) للمادة البلورية النقية يمثل بصمة مميزة للمادة. تهدف طريقة الإنعراج المستعملة لتقديم وصف وتعريف للأطوار متعددة التبلور (polycrystalline) . إن سهولة الوصول 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 المرسبة على ركائز . وتقدم مجموعة من المعلومات المهمة حول إتجاهات نمو البلورات ، ثوابت الشبكة ، تمثيل الطور والحجم البلوري . المواضيع المختلفة لقمم إتجاهات العينة تزود بمجموعة معلومات . ويمكن تلخيص ذلك من خلال علاقة براغ المعطاه من الشكل التالي [19] :

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

λ : الطول الموجي للأشعة السينية .

θ : زاوية إنعراج الأشعة السينية .

d_{hkl} : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية .



الشكل (6.II) : رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ [26].

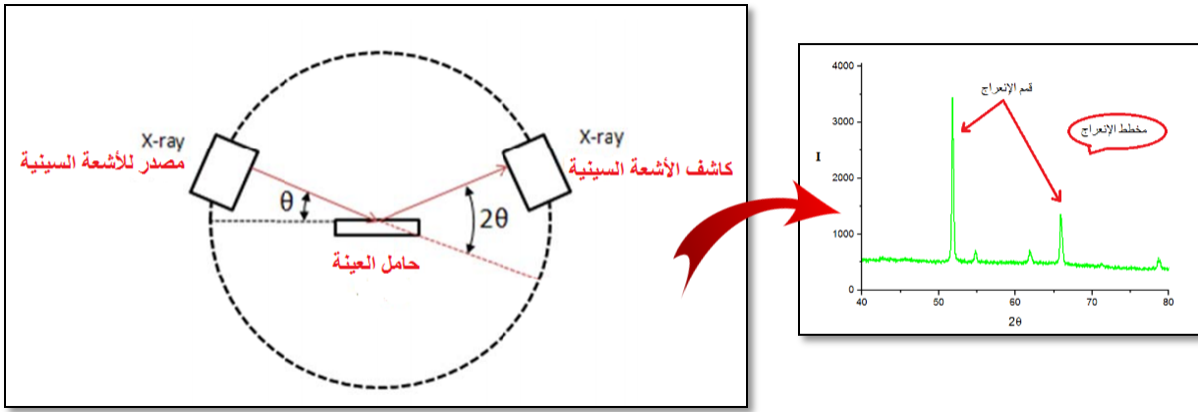
إن الحجم الحبيبي للأغشية والذي يتعلق بكل من الخواص البنوية والميكانيكية للمادة . ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية [23] :

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

يأخذ k كثابت قيمته 0.9.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

β : قيمة منتصف عرض أعلى قمة .



الشكل (7.II) : رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية (XRD) [23].

كما و تتم دراسة إنعراج الأشعة السينية (XRD) لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂) النقي و المطعم بالحديد (Fe) بإستخدام نظام D8 Bruker ($\lambda = 0.154 \text{ nm} / \text{CuK}\alpha$) وفق الزاوية (2θ) محصورة في المجال ($20^\circ - 70^\circ$).



الشكل (8.II): جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD) [18].

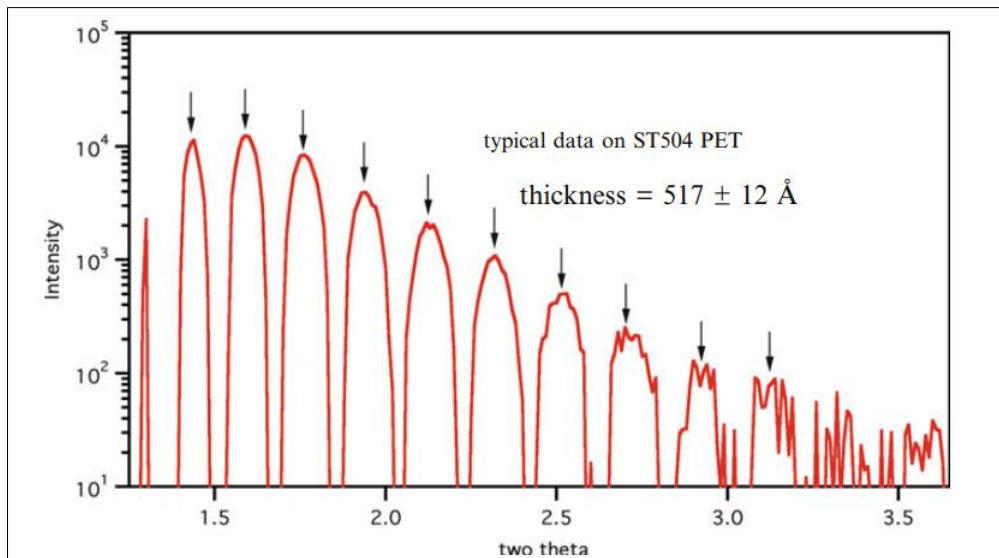
1.1.3.II تحديد السمك (انعكاس الأشعة السينية)

إن الدقة في تحديد السمك تعد الخطوة المفتاحية لإعطاء القيمة الحقيقية للمقاومية (خاصية أساسية للمادة) إنطلاقاً من قياسات فان دير باو (Van der Pauw) للمقاومة السطحية .

إن الدقة في قياسات كثافة حاملات الشحنة (بدلاً من الكثافة السطحية) بإستعمال فعل هول (Hall effect) يتطلب كذلك قياساً دقيقاً لسمك الأغشية . تتعدد التقنيات الضوئية في قياس السمك مثل القياس الإهليلجي (Ellipsometry) والتقنيات الميكانيكية مثل قياسات شكل السطح (profilometry) ولهذه التقنيات إستخدامها الواسع ، ومع ذلك يمكن أن لا يكون الأمر واضحاً فيما يتعلق بإيجاد نموذج بسيط وأكثر ملائمة ففي كل من القياس الإهليلجي والسطحي فالوضع يتطلب إستعمال قلم آلي حاد يشبه الإبرة والذي يمكنه إحداث تشوهات في السطح .

يعتبر الإعتماد على إنعكاس الأشعة السينية كطريقة بديلة لتحديد السمك قليلة الإستخدام، لكنها تقدم نتائج دقيقة في تحديد سمك الأغشية الرقيقة (1-100 nm) المرسبة على الركائز . الميزة المهمة في هذه التقنية هي كونها توفر مقياساً مباشراً للسمك ويعتمد بالدرجة الأولى على الطول الموجي الوارد للأشعة السينية وكذلك مقدار التباعد بين كثافة الذبذبات في حال ما كانت زاوية الورود منخفضة [21].

تحديد السمك إنطلاقاً من إنعكاس الأشعة السينية يعتمد على قياس كثافة الأشعة السينية المنعكسة على سطح العينة بزواوية ورود ($0.5 < 2\theta < 3.5$) . الإنعكاس الجزئي لورود الأشعة السينية أحادي اللون الساقط على السطح بين منطقتين مختلفتين في قيمة الإنعراج ، بداية السطح العلوي بين الهواء والغشاء ثم السطح السفلي بين الغشاء والركيزة. حيث تنعكس الأشعة السينية على السطح السفلي بزواوية تتعلق بطول المسار وتتداخل مع الأشعة السينية المنتشرة على السطح العلوي و بذلك تنتج كثافة ذبذبات كدالة لزواوية الورود كما يتضح ذلك بالشكل التالي [21]:



الشكل (9.II) : كثافة الأشعة السينية المنعكسة المتحصل عليها بإستعمال مقياس إنعراج بسيط ($\theta - 2\theta$) ذات شعاع النحاس Cu أحادي الطول الموجي . ويتم إيجاد سمك الأغشية بكل بساطة بأخذ متوسط الفرق بين 2θ كالتالي :

$$d = \lambda / 2\theta$$

يمكن القول أنه كلما تزداد الزاوية فإن طول مسار الأشعة السينية المنتشرة على السطح السفلي يقلل من تداخل الأشعة السينية المنتشرة على السطح العلوي مما يؤدي إلى كثافة في التذبذبات على فترات منتظمة لقيم 2θ تعطى كالتالي : $d = \lambda/2\theta$. يمكن ملاحظة أن مقدار السمك (d) يتعلق فقط بالطول الموجي للإشعاع ($\lambda = 0.154 \text{ nm} / \text{CuK}\alpha$) وذلك من أجل كثافة معينة من التذبذبات [21] .

II. 2.3 الخصائص الضوئية

يمكن دراسة الخصائص الضوئية من خلال أطراف الإمتصاص للأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-VIS) . يعتبر مقدار إمتصاص الأشعة فوق بنفسجية المرئية مقياسا لشدة شعاع ضوئي بعد مروره خلال العينة أو بعد الإنعكاس من على سطحها . إن الجهاز الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-VIS) يتضمن قياسات كل من النفاذية والإمتصاص والإنعكاس وذلك في مجالات الأشعة فوق بنفسجية و المرئية وتحت الحمراء القريبة ، فهذه التقنية لا تقدم فقط معلومات حول مختلف الروابط ولكنها مهمة في تحديد الفاصل الطاقى و الذي تكمن أهميته هو الآخر في تحديد التصرف الذي تبديه الناقلية في أشباه النواقل، و يتم الحصول على منحني الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي . وإطلاقا من قيم الإمتصاصية يتم حساب معامل الإمتصاص (α) وذلك وفقا للصيغة التالية :

$$\alpha = 2.303 A/l \quad (3.II)$$

A : الإمتصاصية .

l : طول مسار الضوء العابر للعينة (cm).

يتم إستخدام البيانات والمعطيات الطيفية للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-VIS) بهدف تحديد الفاصل الطاقى الضوئي (الفاصل بين كل من عصابة النقل وعصابة التكافؤ) في حال ما تعددت الأكاسيد المعدنية الشبه ناقلية فيمكن الإستعانة بعلاقة (Tauc) كالاتي :

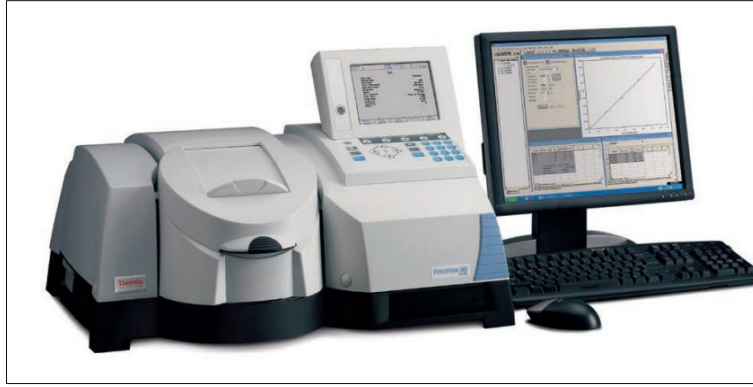
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.II)$$

α : معامل الإمتصاص .

E_g : الفاصل الطاقى .

n : ثابت يعتمد على نوع الإنتقال . $n(1/2, 1, 2)$

h ν : طاقة الفوتون الوارد.



الشكل (10.II) : المطيافية فوق بنفسجية المرئية (UV-VIS) [20].

3.3.II الخصائص الكهربائية

1.3.3.II قياسات المقاومة (Resistivity Measurements)

إن الناقلية الكهربائية (σ (S/cm) والتي يعبر مقلوبها عن المقاومة (ρ (Ω cm) ، هي خاصية أساسية للمادة . عموماً يمكن كتابتها على شكل موتر $\sigma_{\alpha\beta}$ في الأبعاد المكانية للنظام ويتعلق بالحقل الكهربائي الداخلي (E_α أو E) و كذلك كثافة التيار الكهربائي (j_α أو j) والتي تعطى بالشكل التالي [21] :

$$j_\alpha = \sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta} E_\alpha \quad (5.II)$$

حيث تدل كل من α و β على أن كثافة التيار تشغل أماكن متعددة . وهي تمثل خواص المادة المتحصل عليها بالإسقاط .

تعطى الناقلية الكهربائية σ كالتالي :

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p) \quad (6.II)$$

حيث n و p تمثلان عدد الإلكترونات والفجوات على الترتيب و μ_n و μ_p تمثلان الحركية.

المقاومية ρ يمكن قياسها ببساطة وبشكل مباشر في حالة عينة موحدة الخواص يمكن التعبير عنها في الحد الخاص بالحقل الكهربائي (E) وكثافة التيار (J) أو طول العينة (L) ، عبر مقطع مساحته (A) ، تياره الكهربائي (I) وجهده (V) [21] .

$$\rho = \frac{E}{J} = \frac{VA}{IL} \quad (7.II)$$

E : الحقل الكهربائي (V/cm) .

J : كثافة التيار (A/cm^2) .

إن المقاومة $R (\Omega)$ هي تتعلق بأطوال أبعاد العينة والمقاومية وتعطى بالشكل التالي [21]:

$$R = \rho \left(\frac{L}{ad} \right) \quad (8.II)$$

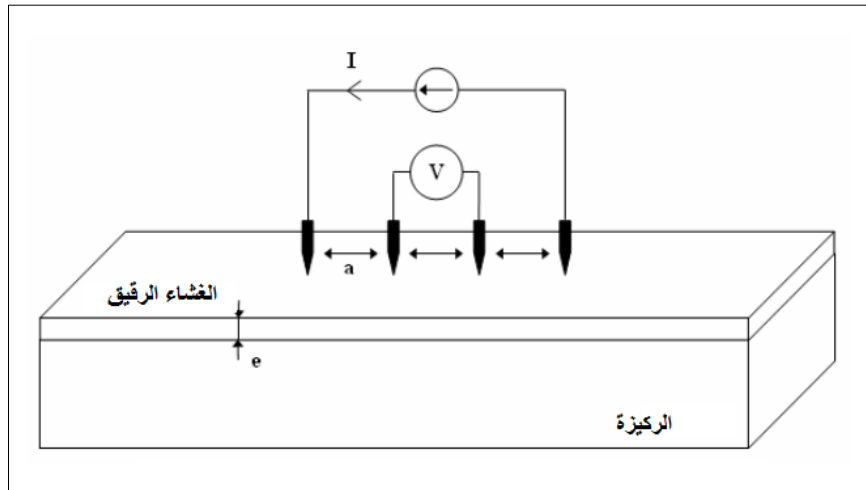
L : الطول الذي يتدفق عبره التيار الكهربائي (cm) .

a : عرض العينة (cm) .

d : سمك العينة (cm) .

إن طريقة النقاط الأربعة (Four-point in-line probe) تمكن من تقديم نتائج أكثر دقة في قياس المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة ، وفي هذه التقنية يتم توفير مسبارين للتيار الكهربائي بينهما مسبارين آخرين للجهد . في حال ما إذا كانت المسابر متباعدة بنفس البعد (s). تعطى مقاومة السمك للأغشية الرقيقة (d) عندما يكون البعد الجانبي لانتهائي ($s \ll d$) بالنسبة لحجم العينة) بالشكل التالي [21]:

$$\rho = \frac{V\pi d}{I \ln 2} \quad (9.II)$$



الشكل (11.II) : تركيبية تقنية النقاط الأربعة (Four-point probe) [21].

توجد تقنية أخرى تستخدم على نطاق واسع و بهدف التحصل على كل من المقاومة و قياسات هول لعينة الأغشية الرقيقة وتدعى تقنية فان دار باو (Van der Pauw) ، تعتمد هذه التقنية على إستعمال أربعة موصلات صغيرة تكون موضوعة على محيط العينة بشكل كفي . لقياس المقاومة السطحية يتم تمرير تيار مباشر (DC) من موصل إلى آخر مجاور (البداية تكون إنطلاقاً من I_{1-2}) ، بينما يتم قياس الإنخفاض في الجهد عبر الموصلين في الجهة المقابلة (V_{4-3}). ويتكرر هذا القياس مرتين لكل مجموعة من أزواج الموصلات عن الإستقطابية التبديلية (Switching Polarity) [21].

وهكذا تتكرر العملية للأزواج الأربعة من الموصلات وكنتيجة نحصل على الآتي :

$$\begin{aligned}
 R_{21,34} &= \frac{V_{34}}{I_{21}} & R_{12,43} &= \frac{V_{43}}{I_{12}} \\
 R_{32,41} &= \frac{V_{41}}{I_{32}} & R_{23,14} &= \frac{V_{14}}{I_{23}} \\
 R_{43,12} &= \frac{V_{12}}{I_{43}} & R_{34,21} &= \frac{V_{21}}{I_{34}} \\
 R_{14,23} &= \frac{V_{23}}{I_{14}} & R_{41,32} &= \frac{V_{32}}{I_{41}}
 \end{aligned} \tag{10.II}$$

يمكن تحديد المقاومة السطحية وذلك بحساب مقاومتين مميزتين :

$$R_A = (R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21})/4 \tag{11.II}$$

$$R_B = (R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32})/4 \tag{12.II}$$

يعطى حل معادلة (Van der Pauw):

$$e^{-\pi R_A/R_S} + e^{-\pi R_B/R_S} = 1 \tag{13.II}$$

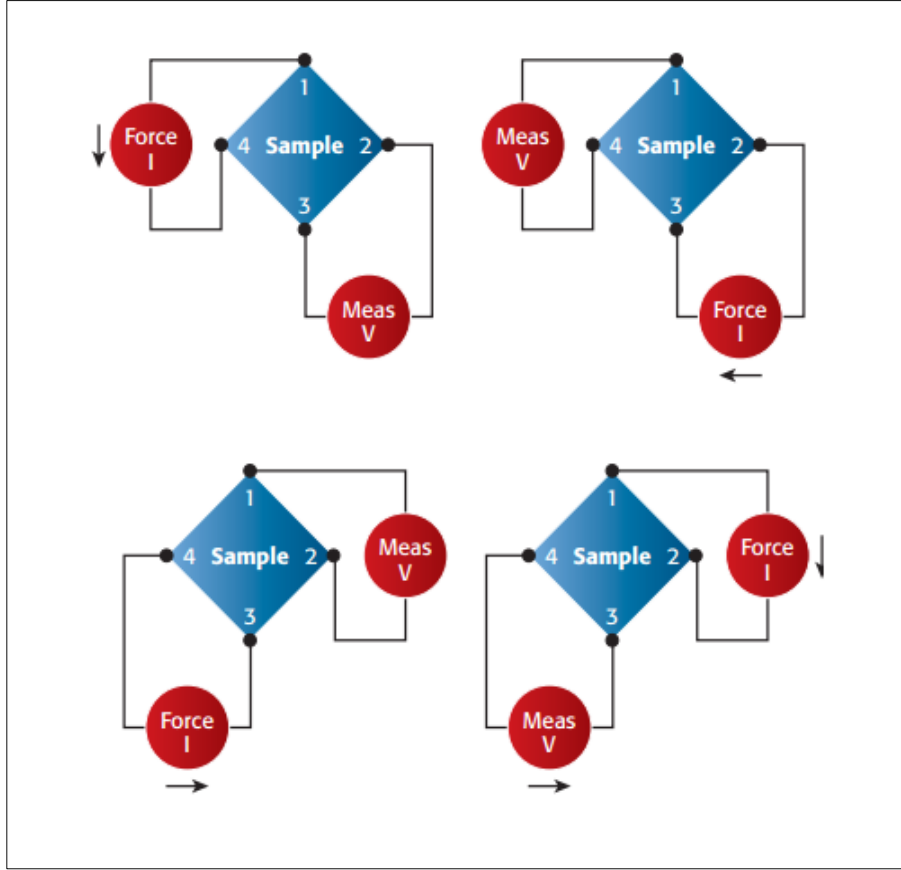
عادة وفي حال ما إذا تم وضع أحد الموصلات الأربعة في أي من زوايا العينة مربعة الشكل ذات المادة المتجانسة فإنه يمكن التأكد من أن $R_B = R_A$ ، وأما بالنسبة للمقاومة السطحية فإنها تأخذ الشكل التالي^[21] :

$$R_S = (\pi/\ln 2)(R_B + R_A)/2 \tag{14.II}$$

ومنه يمكننا كتابة عبارة المقاومة بالشكل التالي :

$$\rho = R_S d \tag{15.II}$$

يجب أن تكون الدراسة على مواد طولها الأفقي أكبر بكثير من سمكها .



الشكل (12.II) : تركيبية تقنية فان دير باو (Van der Pauw) [25].

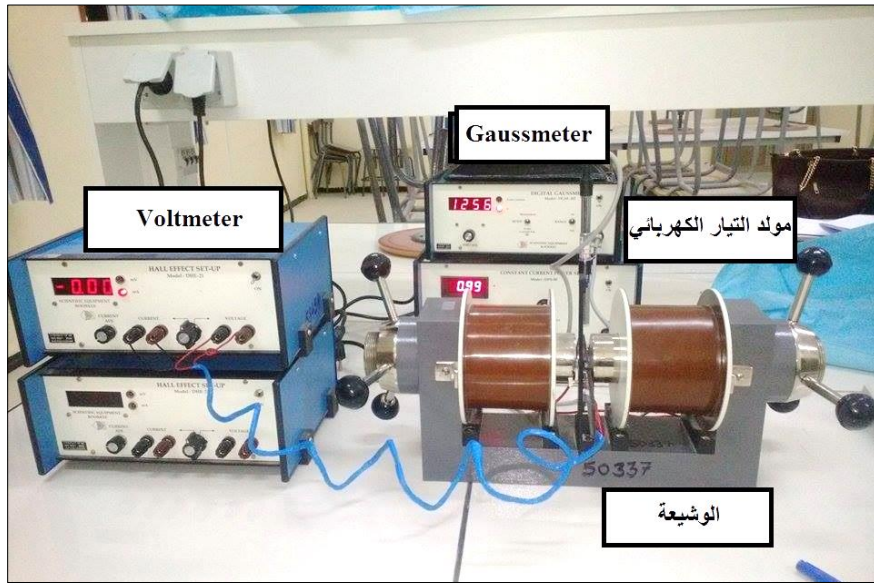
2.3.3.I فعل هول على خصائص النقل (حركية هول وكثافة حاملات الشحنة)

إن الخصائص المتعلقة بالنقل في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) يمكن تحديدها من خلال مجموعة متنوعة من قياسات النقل القياسية والضوئية الممغنطة. ومعظم هذه القياسات تستند إلى فعل هول (Hall effect). ويعود فعل هول إلى الجهد الناجم عن انحراف حاملات الشحنة من قبل قوة لورنتز التي تسهم في دفعها في اتجاه معين يتم تحديده بالشحنة التي تمتلكها حاملات الشحنة وعبر قوة التوجيه الناتجة عن سرعة جرف الحاملات (إتجاه المجموعة بواسطة تدفق التيار) والحقل المغناطيسي [21]:

$$F_{\text{Lorentz}} = -e(v_{\text{drift}} \times B) \quad (16.II)$$

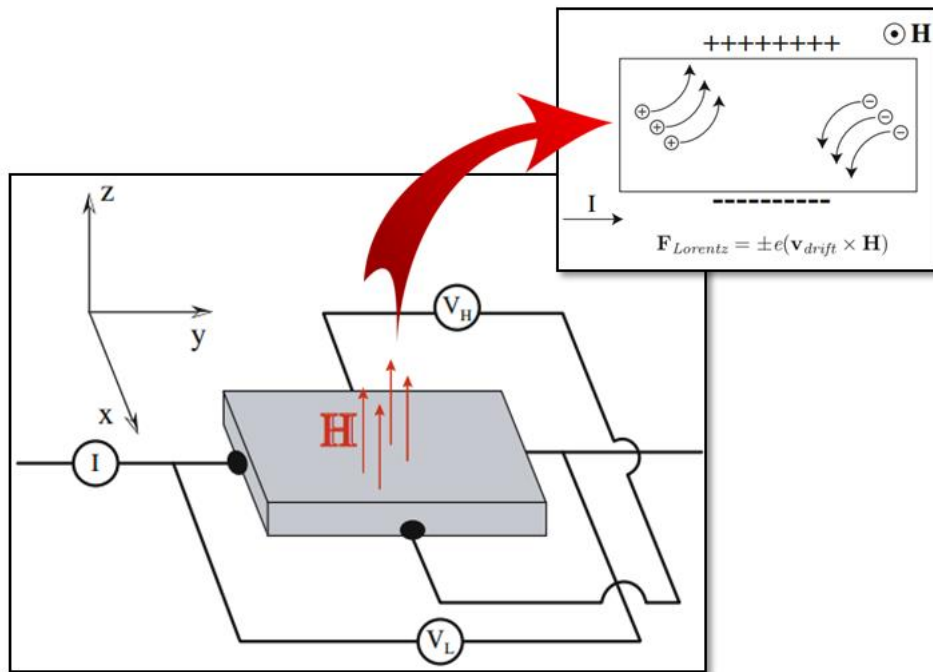
وتعطي القوة الكلية من الشكل التالي :

$$F_{\text{total}} = -e(E + v_{\text{drift}} \times B) \quad (17.II)$$



الشكل (13.II): التركيب التجريبي المستعمل في قياس " فعل هول " .

إن النموذج الموضح في الشكل (12.II) السالف الذكر والمطبق على عينة مربعة الشكل والمتعلق بقياسات فان دير باو (Van der Pauw) يعتمد على وضع موصل في أحد زوايا العينة المربعة . فيتم دفع التيار من خلال الإنحراف المعاكس للموصل في حين يطبق حقل مغناطيسي عمودي على المستوي الموجه كما يظهر في الشكل التالي :



الشكل (14.II) : تخطيط يوضح فعل هول على طول شريحة شبه ناقلة رقيقة بأربعة موصلات أومية [21].

لنفرض أن التيار يكون وفق المحور x أما قوة لورنتز فتكون وفق المحور y ويمكننا كتابة [21]:

$$F_{\text{Lorentz}} = -e(v_{\text{drift}} \times B)_y = -e(v_z B_x - v_x B_z) = -ev_x B_z \quad (18.II)$$

حيث أنه يجب تكون القوة الكلية على المحور y معدومة ($F_y = 0$) لأنه لا يوجد تدفق للتيار في هذا الإتجاه . إن الحقل الكهربائي (E_y) يجب أن يكون مساويا للقوة (F_y) وتعطى العبارة كالاتي [21]:

$$F_y = 0 = ev_x B_z = -eE_y \quad (19.II)$$

إن الجهد المرتبط بالمركبة (E_y) يعرف بجهد هول (V_H) الذي يكون نتيجة لفصل (إنحراف) الإلكترونات في إتجاه المستوي ، و يمكن كتابته من الشكل التالي [21]:

$$V_H = -wv_x B_z \quad (20.II)$$

w : يمثل عرض العينة

إن مقدار جهد هول يمكن من التعرف على نوع حاملات الشحنة (الإلكترونات لدى معظم الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO) وكذلك كثافة حاملات الشحنة السطحية (حاملات الشحنة / وحدة السطح). وبتطبيق حقل مغناطيسي وفق المحور z (الإتجاه الطبيعي لمستوي العينة) تتعرض الإلكترونات المتجهة وفق المحور ($+x$) لقوة لورنتز المعطاة بالشكل التالي [21]:

$$(F = ev \times B) \quad (21.II)$$

v : سرعة الجرف.

B : الحقل المغناطيسي القوي .

يمكن كتابة الجهد العرضي (V_H) كالاتي [21]:

$$V_H = \frac{IH_z}{eNd} \quad (22.II)$$

I : التيار الكهربائي .

d : سمك العينة .

e : الشحنة العنصرية .

N : الكثافة الشحنية الحجمية.

إذا كان سمك العينة معلوم فيمكن إيجاد المقاومة إنطلاقاً من إستعمال المقاومة السطحية لفان دير باو (Van der Pauw) وبالتالي يمكن كتابة عبارة حركية هول (μ_H) كالآتي [21]:

$$\mu_H = 1/eN\rho \quad (23.II)$$

في حال إفتراضنا أن لعينة ناقلية ومقاومة نوعية ، فإن مقاومة هول تعطى من الشكل [21]:

$$R_H = \frac{V_H}{wIB_Z} \quad (24.II)$$

وتعرف المقاومة كدالة للحقل المطبق كالآتي [21]:

$$R_H = \pm \frac{1}{ne} \quad (25.II)$$

تعبّر الإشارة (\pm) عن إتجاه قوة لورنتز وتعطى الإشارة كذلك فكرة عن نوع حاملات الشحنة (-) للإلكترونات و (+) للفجوات . أما في الحالة الإستثنائية حيث يتواجد كل من النوعين معا وبالتالي تصبح R_H تكتب كالآتي [21]:

$$R_H = \frac{\left[\left(p - \left(\frac{\mu_n}{\mu_p} \right)^2 n \right) + (\mu_n H_Z)^2 (p-n) \right]}{p \left[\left(p + \left(\frac{\mu_n}{\mu_p} \right)^2 n \right) + (\mu_n H_Z)^2 (p-n)^2 \right]} \quad (26.II)$$

ويعبر عن عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات أو الفجوات) بالعلاقة التالية [21]:

$$N = r/eR_H \quad (27.II)$$

r : معدل الإنتشار ويتعلق بألية الإنتشار.

كما يمكن الحصول على قيمة r بالإعتماد على درجة الحرارة و μ_H بحيث يتم إعتماد القيم القياسية بين نقطتين 1 و 2 مرتبطين بألية الإنتشار .

الخلاصة

لقد إشتمل الفصل على أهم تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة بأنواعها الفيزيائية والكيميائية؛ مميزات وأهمية كل تقنية ، إضافة إلى تقديم عرض لطرق معانة الأغشية الرقيقة المحضرة من الأشعة السينية (XRD) وكذلك UV-VIS وتقنية المسابر الأربعة والتي تمكن من إكتشاف الخواص البنوية ، الضوئية والكهربائية على التوالي ، تم تسليط الضوء كذلك على تقنيات أخرى تقدم معلومات مهمة متمثلة في فعل هول (Hall effect) وتقنية فان دير باو (Van der Pauw).

مراجع الفصل الثاني

- [1] S. H. Jeong, J.W.Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, "Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties", Thin solid films, 435, (2003) 78-82.
- [2] S. Major, A. Banerjee, and K. Chopra, " Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", Thin Solid Films, vol. 108, no. 3, pp. 333–340, 1983.
- [3] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. Di Battista, and A. Vasiliev, "Peculiarities of SnO₂ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application", Sensors and Actuators B:Chemical, vol. 77, no. 1–2, pp. 244–252, 2001.
- [4] D. Perednis and L.J. Gauckler, "Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis" ,Solid State Ionics, vol. 166, no. 3-4, pp.229–239, 2004.
- [5] S. H. Ng, J. Wang, D. Wexler, S. Y. Chew, and H. K. Liu, "Amorphous carbon-coated silicon nanocomposites: a low-temperature synthesis via spray pyrolysis and their application as high-capacity anodes for lithium-ion batteries", The Journal of Physical Chemistry C, vol. 111, no. 29, pp. 11 131–11 138, 2007.
- [6] G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, "Thin layers deposited by the pyrosol process", Thin Solid Films , vol. 77, no. 1–3, pp. 81–90,1981.
- [7] A. Nakaruk and C. Sorrell, "Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: fabrication and annealing of titania thin films", Journal of Coatings Technology and Research, vol. 7, no. 5, pp. 665–676,(2010).
- [8] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Academic Press, New York, (1966).
- [9] A. Tribble, "Electrical Engineering Materials and Devices", University of Iowa, (2002).
- [10] E. Salonen, "Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon". Physical Review, vol. 63, no. 19, P. 195, (2001).
- [11] K. L. Chopra, " Thin Film Phenomena ", Mc. Graw-Hill, New York, (1985).

- [12] O. Teschke and M. U. Kleinke, "Stability criteria for buckling of thin anodic films on aluminum", *Thin Solid Films*, vol. 226, no. 15, pp. 74-81, (1993).
- [13] T. Maruyama, and T. Kanagawa, "Electrochromic Properties of Niobium Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, no. 10, PP. 2868, (1994).
- [14] 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).
- [15] D. Franta, and B. N. Scu, "Optical properties of NiO thin films prepared by pulsed Laser deposition technique", *Journal of applied surface science*, vol. 244, no. 1, p. 426, (2005).
- [16] I. Saadeddin, "Preparation and characterization of new transparent conducting oxides based on SnO₂ and In₂O₃: ceramics and thin films", *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux I, (2007).
- [17] Fayssal Yineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", *Presente Pour Obtenir Le Diplôme De Magister En Physique*, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [18] Bruker Advanced X-Ray Solutions, "Diffraction Solutions D8Advance", Bruker AXS, (2006).
- [19] Pooja Dhiman, "Synthesis and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor", *Department Of Physics, Himachal Pradesh University, SHIMLA-171005*, (2012).
- [20] Madison, Thermo Scientific Evolution 300 UV-Vis, Spectrophotometer Thermo Electron Scientific Instruments LLC, WI USA is ISO Certified, (2013).
- [21] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors", Springer Science, (2010).
- [22] E. Chen, "Thin Film Deposition", *Applied Physics 298r*, Harvard University, (2004).
- [23] Cullity B.D, "Elements of X-ray Diffraction", Second Edition, Addison Wesley, London, 1978.
- [24] G. Huertas, *Étude des nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme des couches minces pour micro batteries au Lithium*, Thèse Doctorat, 2006.
- [25] Robert Green, "Hall Effect Measurements in Materials Characterization", Washington University in St. Louis, Missouri, 2011.

- [26] Salah YAHIAOUI , " L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés descouches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire pour obtenir le diplôme de Magister , Université Mohamed Khider – Biskra ,2014.

الفصل الثالث

العمل التجريبي والنتائج

يهدف هذا الفصل إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول نظام الرش بالإنحلال الحراري المتبع في العمل التجريبي لترسيب أغشية رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe) بنسب مختلفة (من 1% إلى 10%) ، 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 وإستخدامات جديدة، إضافة إلى التعرف على الخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) النقي وكذلك المطعم بنسب مختلفة من الحديد (Fe) إعتامداً على عدة تقنيات تستعمل لهذا الغرض ومن أهم التقنيات والتجهيزات التي إستعملت :

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

تقدم هذه التقنيات مجموعة من القياسات والنتائج المهمة عن طبيعة الخصائص المتعددة لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقي والمطعم بالحديد (Fe) فمن خلال إنعراج الأشعة السينية يتم التعرف على ثوابت الشبكة والحجم الحبيبي، كما تمكن الإنتقالات الضوئية للأشعة فوق البنفسجية المرئية من تحديد كل من الفاصل الطاقوي والنفاذية الضوئية ، ما يسمح بالتعرف على تأثير نسب الحديد (Fe) على كل من البنية البلورية والسلك، الخصائص الكهربائية ، الضوئية .

1.III ترسيب أغشية بتقنية الرش بالإنحلال الحراري

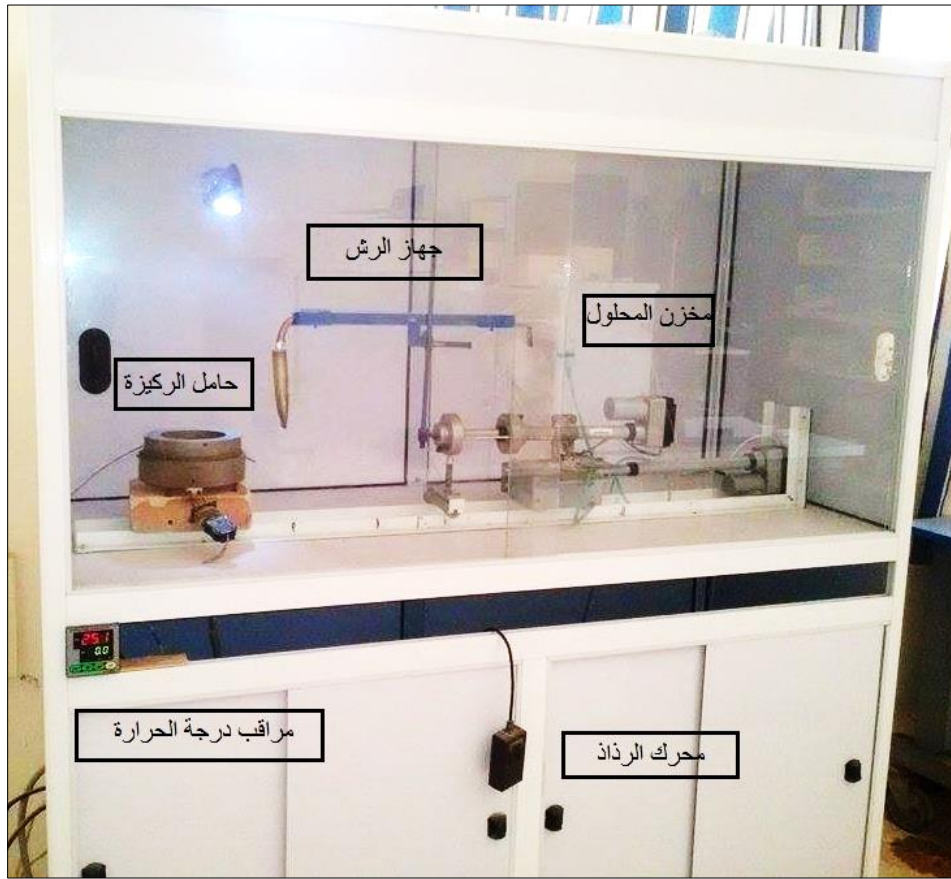
يتم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe) على ركائز زجاجية بإستخدام منظومة الرش بالإنحلال الحراري ، حيث نستعمل كلوريد القصدير ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) كمصدر للقصدير، و كلوريد الحديد (FeCl_3) كمصدر للحديد (Fe). وتعتمد هذه الطريقة في الرش على عدة عوامل منها :

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

إن الآلية التي تستند عليها هذه الطريقة لتشكيل الأغشية هي ارتباط شوارد القصدير (Sn^{+4}) و شوارد الحديد (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 .

1.1.III التركيب التجريبي للرش بالإنحلال الحراري (Spray Pyrolysis)

إن العمل على ترسيب أغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe) تم إنجازه على مستوى مخبر (VTRS) بجامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي – كما هو موضح من خلال الشكل (1.III) .



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

وظيفة عناصر الرئيسية التركيب التجريبي

- حامل الركيزة (Substrate holder) : وهي عبارة عن صفيحة مسخنة بفعل جول ويمكن التحكم بدرجة الحرارة من خلال منظم درجة الحرارة المتصل بالمزدوجة الحرارية .
- مخزن المحلول (Solution reservoir) : يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيزة .
- الضاغط الهوائي (Air compressor) : يعمل على تحويل المحلول إلى رذاذ (قطيرات قطرها في حدود $(5\mu\text{m})$) .

2.1.III تحضير الأغشية الرقيقة

1.2.1.III تحضير القواعد الزجاجية

استعملنا قواعد زجاجية من نوع (R217102 Microscopic Glass Slide) و أبعادها $(75 \times 25 \times 1.1 \text{mm}^3)$ و من الجدير بالذكر ضرورة الإنتباه عند تحضير الأغشية الرقيقة على الركائز الزجاجية (Substrates) إلى أهمية تنظيف الركائز والعمل ضمن جو معقم إن أمكن لتجنب تلوث المحلول وللتخلص من الشوائب ، أما درجة الحرارة المثلى للركيزة من أجل ترسيب الأغشية النقية والمطعمة تكون في حدود (480°C) [1].



الشكل(2.III): الركائز الزجاجية المستخدمة.

2.2.1.III تحضير المحلول للعينات الغير مطعمة

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) وذلك إنطلاقاً من محلول كلوريد القصدير، بداية بوزن كتلة من (SnCl_2) قدرها ($m=2.2564 \text{ g}$)، فنتحصل عليها إنطلاقاً من العلاقة :

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

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

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

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

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

3.2.1.III تحضير المحلول للعينات المطعمة

تتعد الذرات المستخدمة في تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) والتي من بينها الأنتيموان (Sb) والفلور (F) حيث ساهمت في تقديم مجموعة من التحسينات في الخصائص الكهربائية ، وهو الأمر الذي دفع إلى إستعمال الحديد (Fe) كمادة مطعمة لمعرفة التأثير الذي يحدثه على خصائص أغشية أكسيد القصدير (SnO_2).



الشكل(4.III): مادة كلوريد الحديد ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

نعتمد في تحديد النسب الوزنية اللازمة من الحديد على العلاقة التالية :

$$\frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{Sn}}} = \text{wt}\% \quad (3.III)$$

يمكن إيجاد كتلة FeCl_3 اللازمة من خلال العلاقة :

$$\frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} = \frac{m_{\text{FeCl}_3}}{M_{\text{FeCl}_3}} \quad (4.III)$$

يلخص الجدول مختلف نسب التطعيم الكتلية من الحديد % (1- 10) :

الجدول (1.III): النسب الوزنية للحديد (Fe).

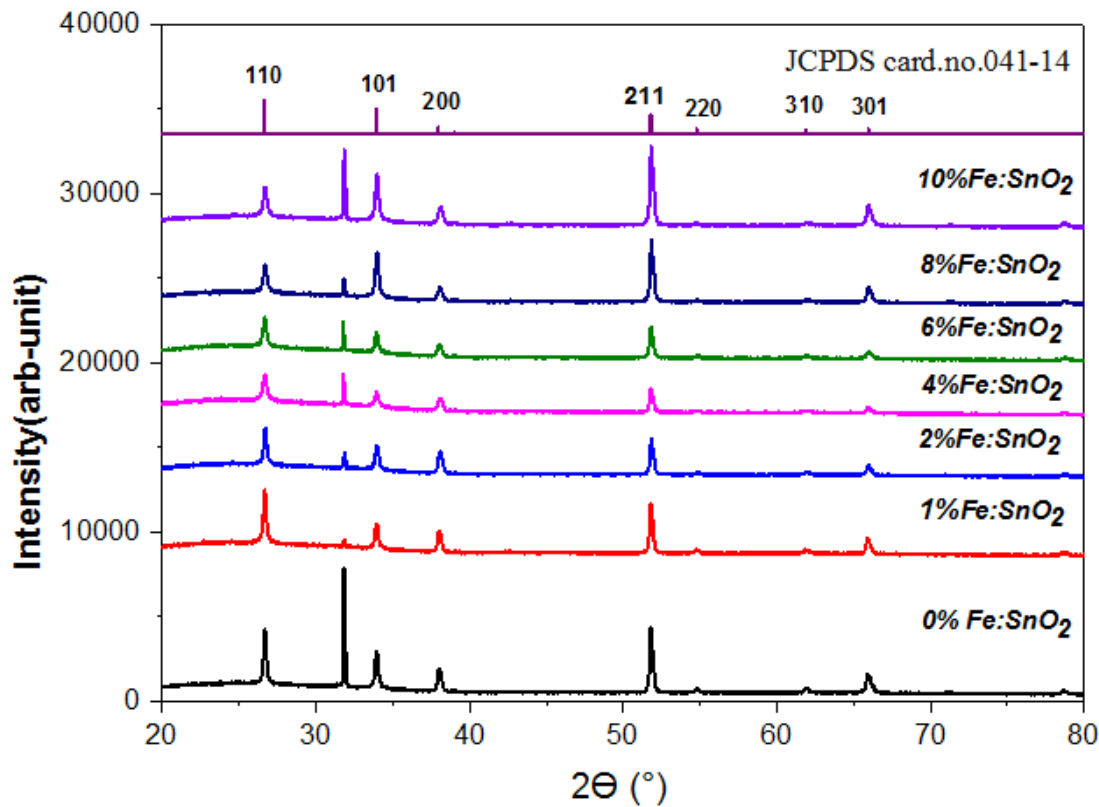
(Fe/Sn)%	0	1	2	4	6	8	10
m(g) (FeCl_3)	0	0.034827	0.070365	0.143662	0.220078	0.299817	0.383099
m(g) (Fe)	0	0.011991	0.024227	0.049463	0.075772	0.103226	0.1319

2.III الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة

1.2.III إنعراج الأشعة السينية (XRD)

إن تحليل نتائج إنعراج الأشعة السينية بين أن أكسيد القصدير (SnO_2) يملك بنية رباعي الزوايا (Tetragonal Rutile) من النوع متعدد التبلور (Polycrystalline)، كما يظهر الشكل (5.III) وجود تفاوت في أطوال القمم، فلو حظ نقصان في شدة القمة (211) بزيادة التطعيم بالحديد (Fe) لأغشية ($\text{Fe}:\text{SnO}_2$) إلى النسبة (4%)؛ ثم تزداد بعد هذه النسبة إلى غاية النسبة (10%) من الحديد (Fe). فيتضح أن الإتجاه التفضيلي للنمو هو (211)، إضافة إلى وجود عدة قمم موافقة للإتجاهات البلورية (110) و (101) و (200) و (301) وهذه القمم موافقة لبطاقة أكسيد القصدير (SnO_2) (JCPDS card.no.041-1445)، أما التغير في شدة بعض القمم فيتعلق بتأثير نسب التطعيم بالحديد (Fe) على البنية البلورية.

تدل القمة الموافقة لـ ($2\theta = 31.86^\circ$) على ظهور النظام المكعبي (Cubic) الموافقة لبطاقة أكسيد القصدير (SnO_2) (JCPDS card.no.050-1429).



الشكل (5.III): أطياف إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير ($\text{Fe}:\text{SnO}_2$).

يمكن تلخيص أهم النتائج التي يقدمها إنعراج الأشعة السينية (XRD) من المسافة البلورية وثوابت الشبكة (a) و (c) بالإضافة إلى (FWHM) و الحجم الحبيبي . لاحظ الجدول (2.III).

الجدول (2.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطيف إنعراج الأشعة السينية (XRD).

D_{moy} (Å°)	D (Å°)	FWHM β (°)	a (Å°)	c (Å°)	hkl	d_{hkl} (Å°)	2θ (°)	العينة
40.634	48.988 37.137 35.776	0.16662 0.2236 0.2468	4.721	3.181	(110) (101) (211)	3.338 2.638 1.762	26.670 33.944 51.816	SnO ₂ النقي
40.445	48.755 36.981 35.600	0.16741 0.22454 0.24801	4.724	3.181	(110) (101) (211)	3.340 2.639 1.763	26.656 33.932 51.803	SnO ₂ :Fe (1%)
38.474	46.700 33.961 34.762	0.17479 0.24453 0.25403	4.718	3.179	(110) (101) (211)	3.336 2.636 1.761	26.691 33.968 51.844	SnO ₂ :Fe (2%)
33.266	32.638 32.493 34.666	0.25008 0.25556 0.25471	4.723	3.181	(110) (101) (211)	3.340 2.638 1.762	26.660 33.940 51.820	SnO ₂ :Fe (4%)
36.033	37.085 35.819 35.196	0.22009 0.23182 0.25087	4.725	3.181	(110) (101) (211)	3.341 2.639 1.762	26.650 33.932 51.815	SnO ₂ :Fe (6%)
36.314	38.333 35.167 35.443	0.21294 0.23614 0.24916	4.718	3.179	(110) (101) (211)	3.336 2.636 1.761	26.692 33.967 51.849	SnO ₂ :Fe (8%)
36.880	38.788 37.244 34.608	0.21044 0.22297 0.25516	4.719	3.1781	(110) (101) (211)	3.337 2.636 1.761	26.681 33.967 51.842	SnO ₂ :Fe (10%)

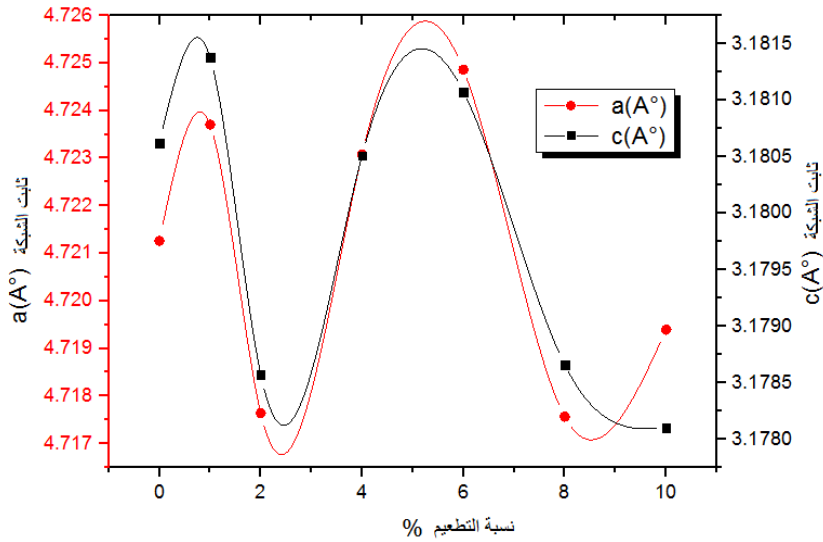
2.2. III تحديد ثوابت الشبكة البلورية

يتم حساب كل من ثوابت الشبكة (a) و (c) لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂) النقي و المطعم بالحديد (Fe) وذلك باستخدام العلاقة التالية :

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

بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها مع بطاقة (JCPDS) لأكسيد القصدير (SnO₂) ، يلاحظ أن كل ثوابت الشبكة (a) و (c) مقارنة للقيم النظرية (a₀ = 4.738 Å°) (c₀ = 3.187 Å°) ، حيث قيم (a) و (c) تزداد وتنقص كما يتضح في الشكل (6.III). وهو ما يعني أن للحديد (Fe) تأثيرات على التركيب البلوري

لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالحديد ($\text{Fe}:\text{SnO}_2$). وهذا عند إستبدال شوارد (Sn^{+4}) بشوارد (Fe^{+3}) خلال التطعيم .

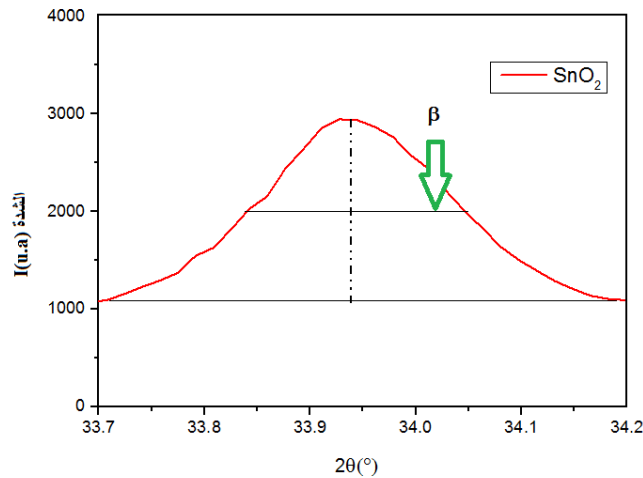


الشكل (6.III): تغيرات قيم ثابتي الشبكة (a) و (c) بدلالة نسب التطعيم.

3.2.III الحجم الحبيبي

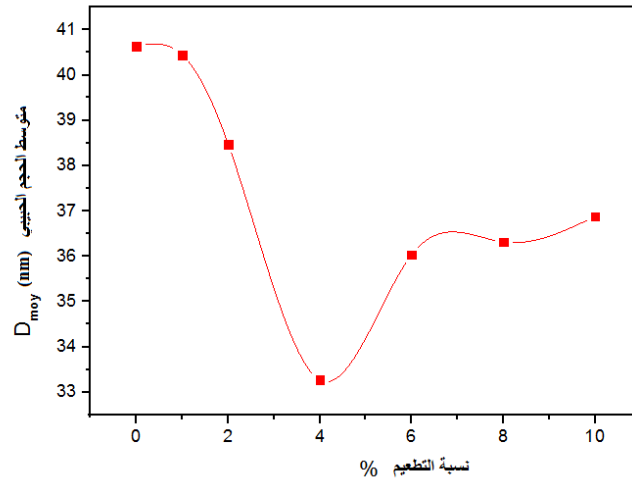
إن للحجم البلوري للمواد المتبلورة دور مهم في تحديد خصائص المادة ، ويتم حساب حجم البلورات إنطلاقاً من العلاقة التالية :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6.III)$$

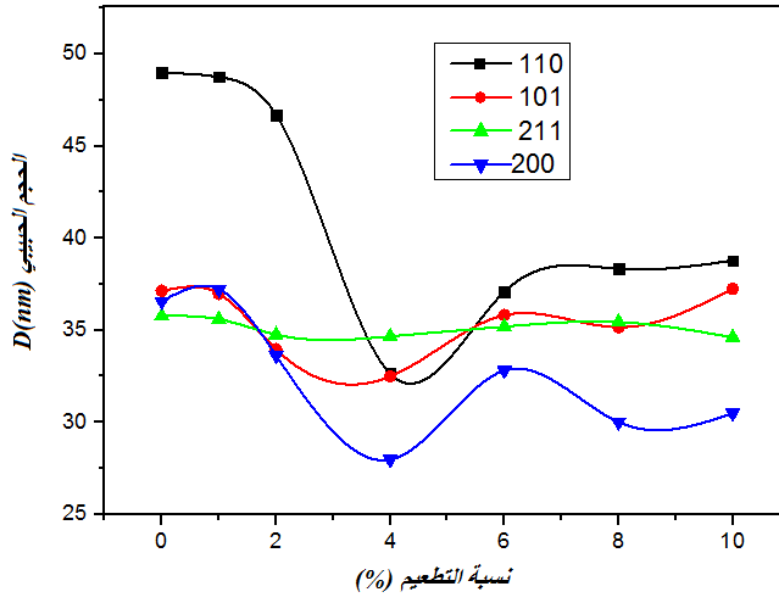


الشكل (7.III): تحديد قيمة (β) إنطلاقاً من إنعراج الأشعة السينية.

إن نتائج الحجم البلوري الموجودة ضمن الجدول (1.III) ، تظهر أن متوسط الحجم الحبيبي يتناقص من (40.63 nm) إلى غاية (33.27 nm) بزيادة نسب تطعيم بين % (1 - 4) ، ثم يزداد عند النسب الأكبر من % (4) حتى يصل إلى (36.88 nm) عند نسبة التطعيم (10%) ، و يفسر هذا التناقص في الحجم البلوري عند نسب تطعيم % (1 - 4) نمو كلا من القمم (101) و(200) ويكون للأغشية أربع إتجاهات تفضيلية (110)،(101)،(200)،(211) أما بعد التطعيم بنسب تفوق % (4) لوحظ عودة النمو في الإتجاه التفضيلي (211) كما يظهر الشكلين (5.III) و (9.III).



الشكل (8.III): تغيرات القيم المتوسطة للحجم الحبيبي (D) بدلالة نسب التطعيم.

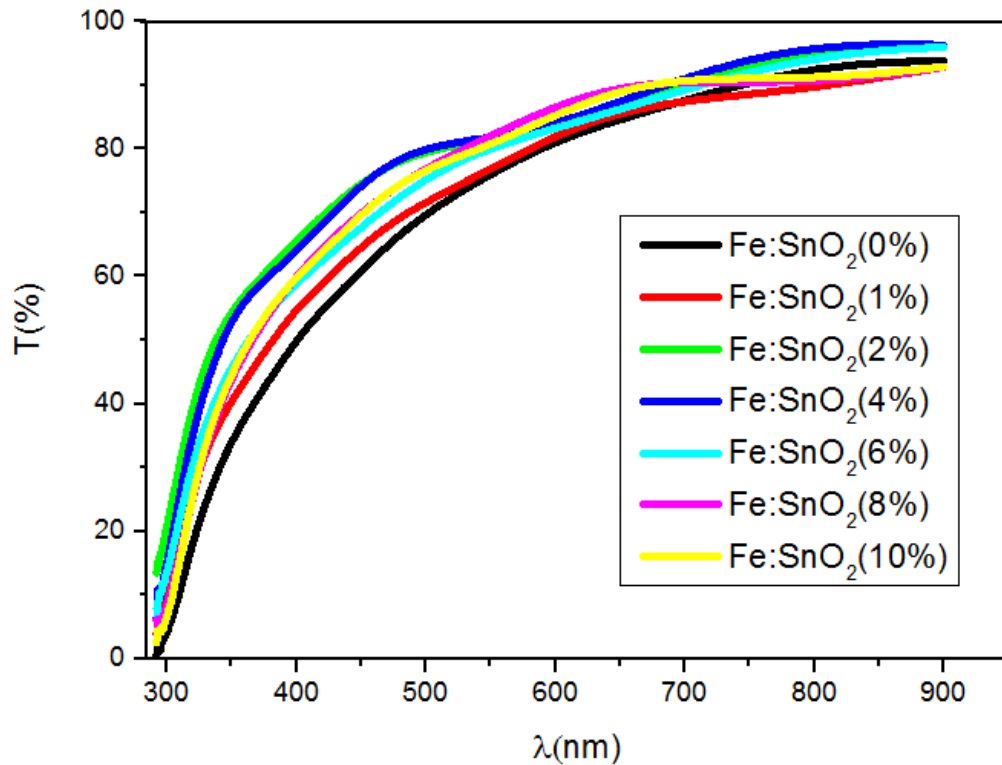


الشكل (9.III): تغيرات الحجم الحبيبي (D) بدلالة نسب التطعيم (%) عند الإتجاهات البلورية (110) ، (101) ، (211) ، (200).

3.III الخصائص الضوئية

1.3.III النفاذية (Transmittance)

يتضح من خلال الشكل (10.III) مجموعة من أطيف النفاذية بدلالة الطول الموجي ضمن الأطوال الموجية (300-900 nm) لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) والمطعم بالحديد (Fe) ، بينت هذه النتائج أن أكسيد القصدير النقي يمتلك نفاذية عالية تصل قيمتها في المجال المرئي إلى (78%) لكنها سرعان ما تزداد بزيادة نسب التطعيم حتى تفوق (80%) ، ويعود ذلك إلى وجود نقصان في إمتصاص الطاقة الضوئية المرئية لكون التطعيم بالحديد (Fe) مكان القصدير (Sn) يولد عددا من الفجوات أي بمعنى النقصان في عدد الإلكترونات الحرة مقارنة مع أكسيد القصدير النقي (التقليل من التفاعل بين الإلكترونات والأضواء).

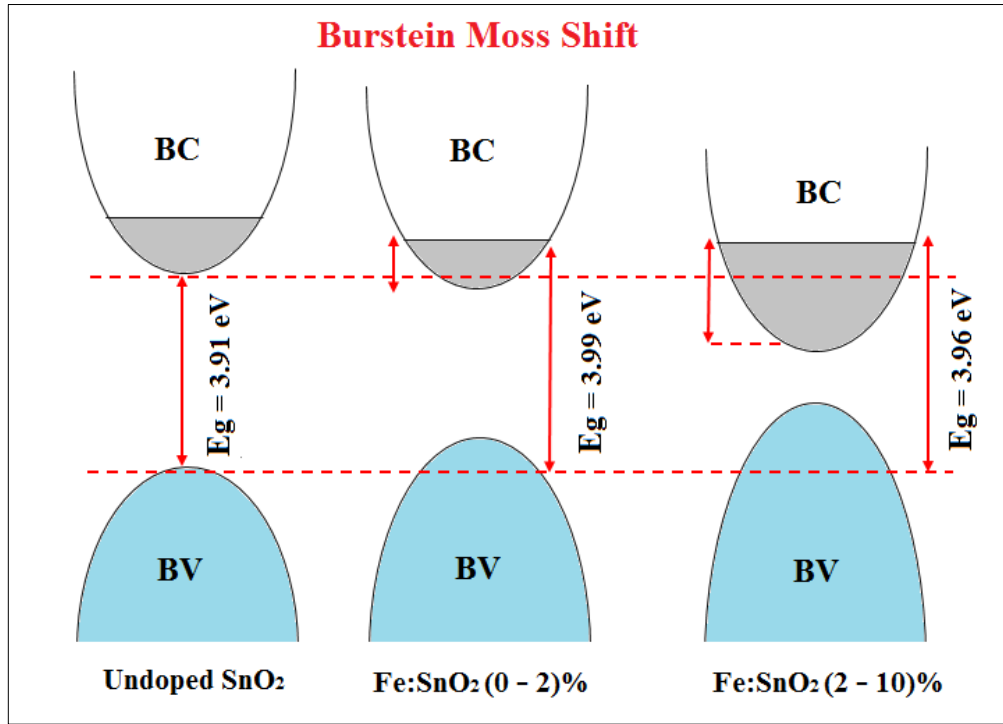


الشكل (10.III): أطيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير (Fe:SnO_2).

2.3.III الفاصل الطاقي (E_g)

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 منحنى 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 الطاقي (E_g) [2].

يظهر من طيف النفاذية أن لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂) فاصل طاقي (E_g) تصل قيمته إلى (3.9142 eV)، أما الفاصل الطاقي (E_g) لأغشية أكسيد القصدير (Fe:SnO₂) بنسب (1-10%) أنظر الجدول (3.III). الزيادة الطفيفة في قيمة الفاصل الطاقي (E_g) عند نسب التطعيم (0-2%) تكون نتيجة مساهمة الحديد (Fe) بالإلكترونات أكثر من الفجوات توافقاً مع إزاحة (Burstein Moss) [3]، أما عند التطعيم بنسب (2-6%) لوحظ تناقص في الفاصل الطاقي للأغشية وهذا لتركيز الفجوات مقارنة بالإلكترونات الحرة أنظر الشكل (11.III).



الشكل (11.III): رسم تخطيطي يوضح إزاحة (Burstein Moss) للفاصل الطاقي لأغشية أكسيد القصدير (Fe:SnO₂).

الجدول (3.III): قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها.

الفاصل الطاقي E_g (eV)	نسبة (Fe/Sn) (%)
3.9142	0
3.9998	1
3.9998	2
3.9934	4
3.9142	6
3.9670	8
3.9603	10

4.3.III طاقة أورباخ (E_u)

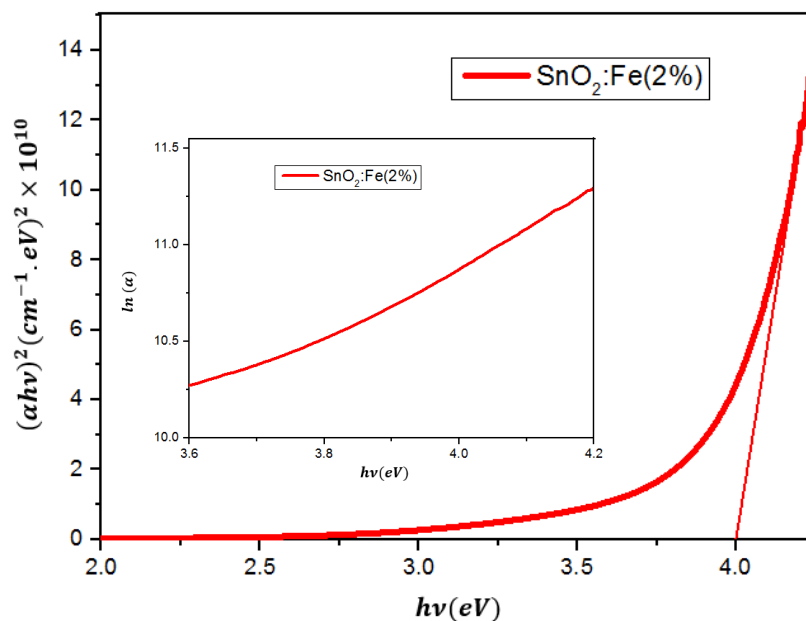
طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، وتتعلق بطيف الإمتصاص وفق العلاقة [4]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot e^{\frac{hv}{E_u}} \quad (7.III)$$

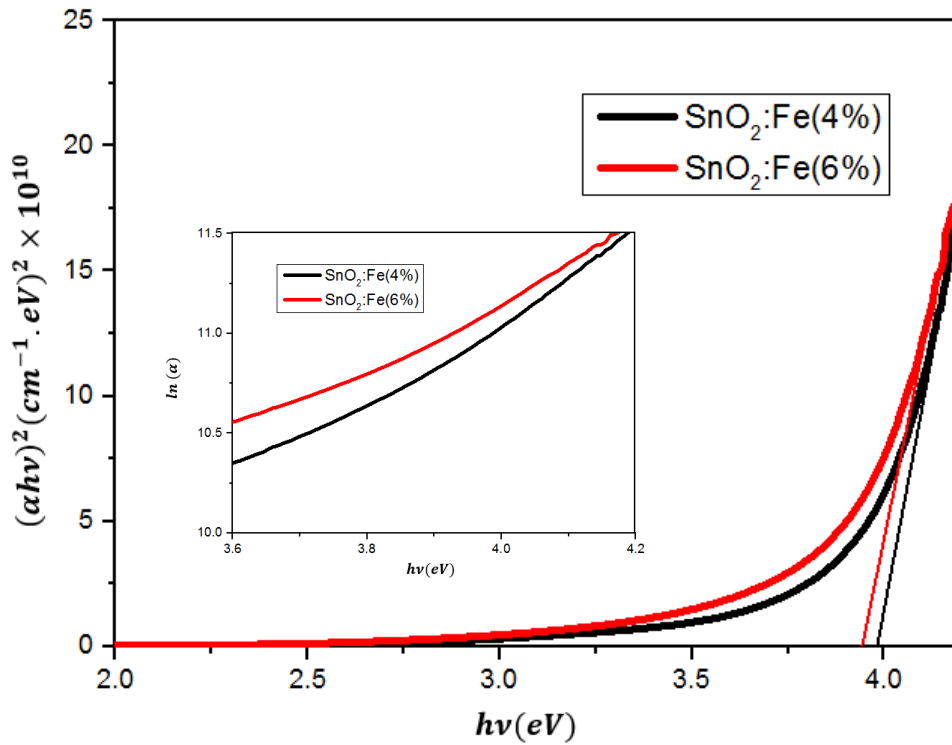
يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u) من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون (hv)، مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ (E_u)، أما قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe) بنسب (1-10%) أنظر الجدول (4.III). يتضح أن طاقة أورباخ تتزايد مع تزايد نسب التطعيم (0-2%)، ثم تتناقص بعد النسبة (2%) وهذا يتوافق مع نتائج إنعراج الأشعة السينية

الجدول (4.III): قيم طاقة أورباخ المتحصل عليها.

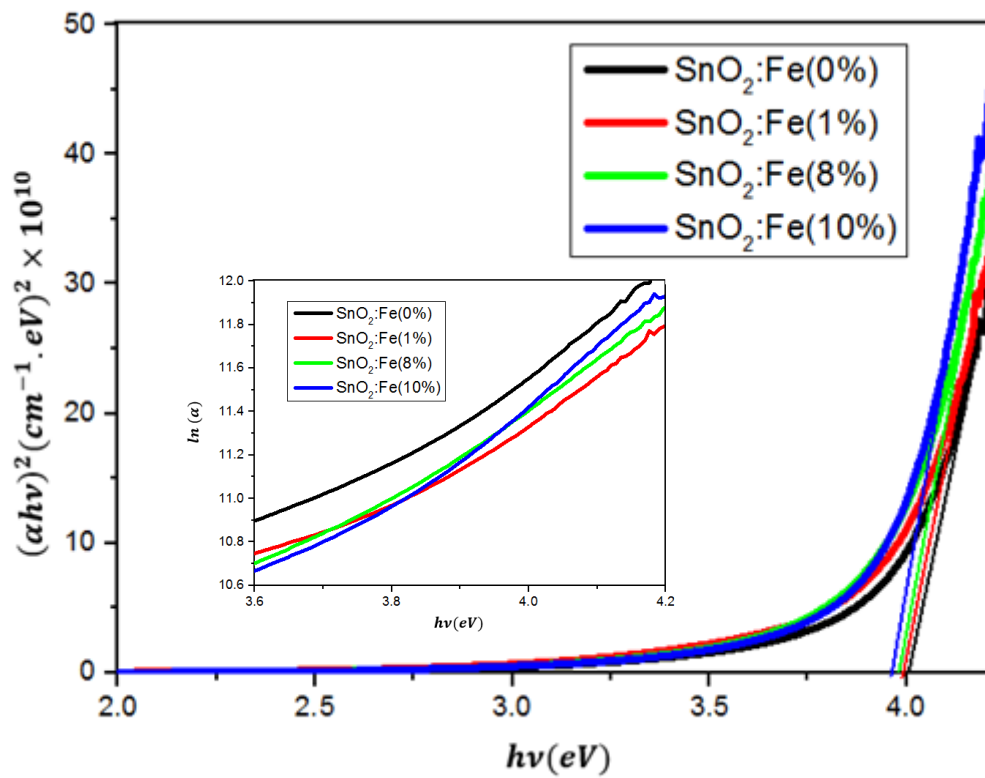
طاقة أورباخ (E_u) (meV)	نسبة (Fe/Sn) (%)
420	0
457	1
492	2
434	4
490	6
436	8
368	10



الشكل (12.III): قيمة الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير ((Fe:SnO₂(2%)).



الشكل (13.III): قيم الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (Fe:SnO₂(4,6)%).



الشكل (14.III): قيم الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (Fe:SnO₂(0,1,8,10)%).

5.3.III تحديد السمك

إن الطرق والتقنيات المستعملة في تحديد السمك متعددة . وقد تم تحديد سمك الأغشية المحضرة باستخدام برنامج المحاكاة (Hebal Optics) إنطلاقاً من قيم النفاذية لكل عينة ، القيم المتحصل عليها محصورة ضمن المجال (197.466-211.288)nm كما هي موضحة في الجدول (5.III).

الجدول (5.III) : قيم السمك المتحصل عليها من برنامج (Hebal Optics).

السمك (nm)	نسبة (Fe/Sn) (%)
211.288	0
204.240	1
221.538	2
216.944	4
215.066	6
197.466	8
200.510	10

4.III الخصائص الكهربائية**1.4.III المقاومة السطحية (R_{sh})**

مكنت تقنية المسابر الأربعة من الحصول على قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقي والمطعم بالحديد (Fe) ، إنطلاقاً من منحى تغير فرق الجهد بدلالة التيار الكهربائي وفقاً للعبارة التالية [5] :

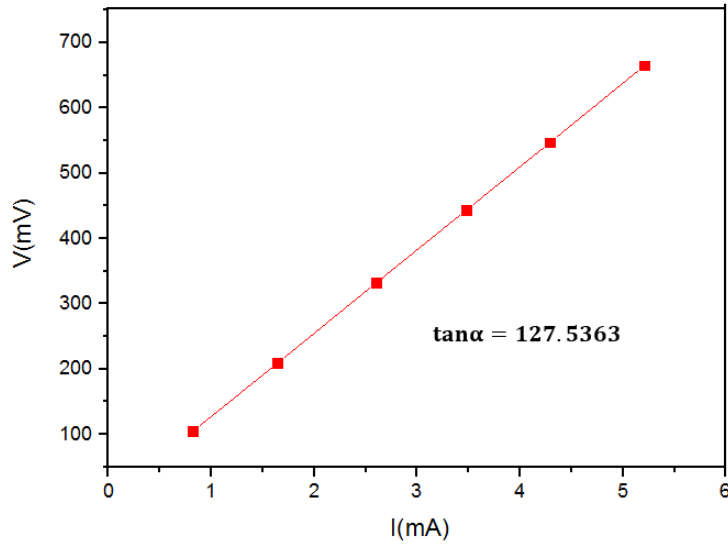
$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{e} \quad (8.III)$$

حيث أن النسبة $\frac{\rho}{e}$ تمثل المقاومة السطحية (R_{sh}) ومنه يمكن كتابة عبارتها من الشكل :

$$R_{sh} = \frac{1}{k} \frac{U}{I} \quad (9.III)$$

$$k = \frac{\ln(2)}{\pi} \quad (10.III)$$

: معامل تصحيح قيمته 4.53236.



الشكل (15.III) : تغيرات فرق الجهد كدالة للتيار الكهربائي بالنسبة لأكسيد القصدير النقي (SnO_2) .

الجدول (6.III) يلخص قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) والمطعم بنسب مختلفة من الحديد (Fe) .

الجدول (6.III) : ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات المقاومة السطحية (R_{sh}) بتقنية النقاط الأربعة .

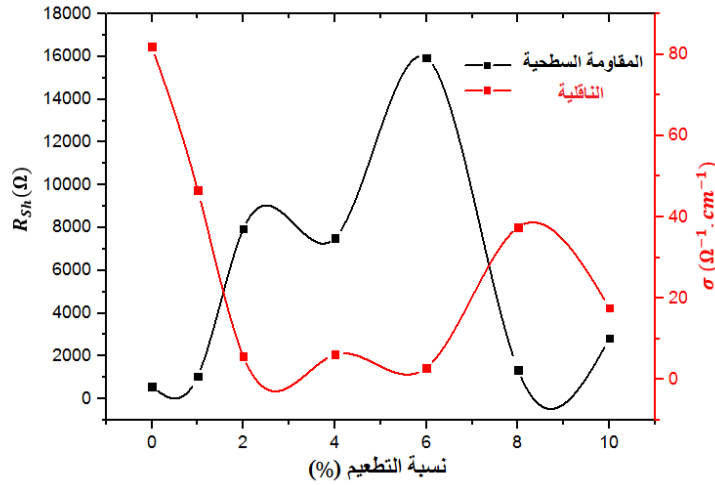
$\text{SnO}_2:\text{Fe}$ (10%)	$\text{SnO}_2:\text{Fe}$ (8%)	$\text{SnO}_2:\text{Fe}$ (6%)	$\text{SnO}_2:\text{Fe}$ (4%)	$\text{SnO}_2:\text{Fe}$ (2%)	$\text{SnO}_2:\text{Fe}$ (1%)	SnO_2 النقي	نسب التطعيم (%)
2835.5	1353.38	15941.51	7515.56	7943.63	1049.592	577.9822	R_{sh} (Ω)

2.4.III الناقلية الكهربائية

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

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_{sh}.e} \quad (11.III)$$

من العبارة (11.III) يتضح أن الناقلية الكهربائية تتناقص بزيادة المقاومة السطحية ؛ عندئذ يمكن إختصار الزيادة في قيمة المقاومة السطحية بزيادة نسب التطعيم بالحديد (Fe) من 0% إلى 6% وهذا لكون الحديد (Fe) يساهم بفجوات عند إستبداله مكان القصدير (Sn) . أما التطعيم بنسب تفوق 6% من الحديد (Fe) فيشهد تناقصا حادا في قيمة المقاومة السطحية دليل على أن الحديد (Fe) يتوضع في فراغات الخلية دون إحداث إستبدال مع القصدير (Sn) ؛ يمكن القول أن نسبة التطعيم 6% قيمة حدية لإستبدال القصدير (Sn) مع الحديد (Fe) .



الشكل (16.III) : تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_{sh}) بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد القصدير ($Fe:SnO_2$) .

الخلاصة

تم خلال هذا الفصل الجمع بين مجريات العمل التجريبي لتحضير أغشية أكسيد القصدير ($Fe:SnO_2$) وفق تقنية الرش بالإنحلال الحراري ، وما أبرزته النتائج والمناقشة من إمتلاك أغشية أكسيد القصدير ($Fe:SnO_2$) لبنية متعدد التبلور رباعي الزوايا (Tetragonal Rutile) ، نقصان في قيم ثوابت الشبكة (a) و (c) نتيجة للتأثير الحديد (Fe) على البنية البلورية، و إرتفاع قيم النفاذية الضوئية في منطقة الطيف المرئي ، كما شهد الفاصل الطاقي (E_g) تغيرا طفيفا تبعا لنسب التطعيم بالحديد (Fe) ، يلي ذلك زيادة في قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) نتيجة لإستبدال القصدير (Sn) بالحديد (Fe) ، يتبعها نقصان يدل على عدم حدوث الإستبدال .

مراجع الفصل الثالث

- [1] Atmane Benhaoua , Achour Rahal ,Boubaker Benhaoua ,Mouhamed Jalaci,"Effect of fluorine doping on the structural,optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic ",Superlattices and Microstructures 70 (2014)61-69.
- [2] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., 8-10 (1972) 569.
- [3] E. Burstein, Phys. Rev. 93 (1954) 632.
- [4] F. Urbach, Phys. Rev., 92 (1953) 1324.
- [5] Jérôme Garnier," Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et Conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovolta",Arts et Métiers ParisTech, French ,(2009).

الخلاصة العامّة

لقد أسهم هذا العمل في تقديم طرح لمجموعة من المعلومات حول تحضير أغشية (SnO_2) المطعمة بالحديد (Fe) بنسب (1-10%) على ركائز زجاجية اعتماداً على تقنية الرش بالإنحلال الحراري (Spray Pyrolysis)، تحت درجة حرارة (480°C).

أظهرت النتائج التي قدمها إنعراج الأشعة السينية (XRD) أن هذه الأغشية المحضرة تمتعت ببنية متعدد التبلور رباعي الزوايا وبالإتجاه التفضيلي (211) للنمو البلوري. إتضح من قيم الحجم الحبيبي أن التطعيم بنسب صغيرة (1-4%) من الحديد (Fe) يسهم في نمو كلا من القمم (101) و(200) ويكون للأغشية أربع إتجاهات تفضيلية (110)،(101)،(200)،(211) وعند التطعيم بنسب تفوق (4%) عندها يتخذ النمو الإتجاه التفضيلي (211).

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 (Sn^{+4}) إستبدلت بشوارد الحديد (Fe^{+3}) وأما في حالة الرجوع إلى القيم النظرية فالوضع يختلف لكون شوارد القصدير (Sn^{+4}) ظلت في مكانها و تظل شوارد الحديد (Fe^{+3}) بمثابة عيوب بلورية في الشبكة.

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

دراسة الخواص الكهربائية بإستعمال تقنية النقاط الأربعة (Four Point Probe) مكنت من الحصول على مقاومة سطحية تزداد مع الزيادة في نسب التطعيم حتى تصل إلى (15941.51Ω) عند نسبة (6%) للفجوات التي يحدثها الحديد (Fe) عند إستبداله مع القصدير (Sn).

إن الأمر لا يتوقف عند هذا الحد بل يتعداه، يمكن العمل على تقديم نتائج أفضل وإستعمال تقنيات جديدة للتعرف على التأثيرات التي يبدها الحديد (Fe) كتطعيم لأكسيد القصدير (SnO_2)، وإحداث تغييرات مختلفة كالعامل على التغير في درجة الحرارة عند تركيز معين أو إستعمال تراكيز أقل وأخرى أعلى، مما يسهم في الحصول على نتائج جديدة.

ملخص :

تم الإهتمام خلال هذا العمل بدراسة كل من الخصائص البنيوية، الكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) والمطعم بالحديد (Fe) بنسب % (1-10)، وذلك إنطلاقاً من كلوريد القصدير (SnCl_2) وكلوريد الحديد (FeCl_3) يتم ترسيب المحلول على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة 480°C لمدة 3 دقائق وذلك من خلال تقنية الرش بالإنحلال 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 % 78 إلى % 83 ، أما المقاومة السطحية فقد شهدت إرتفاعاً حتى (15941.51Ω) عند نسبة التطعيم % 6 . تتغير قيم الفاصل الطاقى وفقاً لنسب التطعيم بالحديد ليأخذ القيم من (3.91 eV) حتى (3.99 eV) .

الكلمات المفتاحية: أكسيد القصدير (SnO_2) ، الرش بالإنحلال الحراري ، الأغشية الرقيقة ، الحديد (Fe) ، إنعراج الأشعة السينية .

Abstract

In this work , we studied structural, electrical, and optical characterization of undoped tin oxide (SnO_2) and iron (Fe) doped (SnO_2) thin films , Which have been deposited from tin chloride (SnCl_2) and iron chloride (FeCl_3) onto glass substrates by spray pyrolysis technique. Samples were deposited for 3 minutes at the substrate temperature of 480°C . The doping concentration of (Fe) was varied from 1 to 10 wt (%) in solution. X-ray diffraction (XRD) has shown polycrystalline structure according to Tetragonal, Rutile (SnO_2) structure with (211) as preferential orientation for iron (Fe) doped (SnO_2) thin films. The optical transmittance of (Fe: SnO_2) films in visible region increases from 68% to 75%. The sheet resistance (R_{sh}) varied from (577.9822Ω) to (15941.51Ω) for Fe-doping in the range 0-6 wt (%).The optical band gap (E_g) increased from (3.91eV) to (3.99eV) with increasing of the concentration of Fer (Fe) dopants.

Keywords: Tin oxide (SnO_2), Spraya pyrolysis, Thin films, Iron (Fe), X-ray diffraction (XRD).

Résumé

Ce travail a pour but l'élaboration et l'étude des propriétés structurale , électrique et optique des couches minces de l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopées et dopées au fer (Fe).Celles-ci ont été déposées à partir du chlorure d'étain (SnCl_2) et du chlorure de fer (FeCl_3) sur des substrats de verre par la technique de spray pyrolyse. Les échantillons ont été déposés pendant 3 minutes à 480°C . La concentration de dopage du (Fe) varie de 1 à 10 (%) en solution.La diffraction des rayons X (DRX) a montré la structure Polycrystalline Tetragonal, Rutile du (SnO_2) avec une orientation préférentielle (211) des couches minces du (SnO_2) dopé Fer (Fe). La transmittance moyenne optique de couches minces (Fe: SnO_2) dans le domaine visible augmente de 78% à 83%, La résistance carrée a augmenté jusqu' à (15941.51Ω) pour le Fe-dopage avec une l'intervalle (0-6%) en solution. La variation de l'énergie du gap optique (E_g) en fonction de dopage en (Fe) a donné des variation entre (3.91 eV) à (3.99 eV) .

Mots-clés : Dioxyde d'étain (SnO_2), Spray pyrolyse, Couche mince, Fer (Fe), Diffraction des rayons X (DRX).

ملخص :

تم الإهتمام خلال هذا العمل بدراسة كل من الخصائص البنيوية، الكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) والمطعم بالحديد (Fe) بنسب % (1-10)، وذلك إنطلاقاً من كلوريد القصدير (SnCl_2) وكلوريد الحديد (FeCl_3) يتم ترسيب المحلول على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة 480°C لمدة 3 دقائق وذلك من خلال تقنية الرش بالإنحلال 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 78% إلى 83% ، أما المقاومة السطحية فقد شهدت إرتفاعاً حتى (15941.51Ω) عند نسبة التطعيم 6% . تتغير قيم الفاصل الطاقى وفقاً لنسب التطعيم بالحديد ليأخذ القيم من (3.91 eV) حتى (3.99 eV) .

الكلمات المفتاحية: أكسيد القصدير (SnO_2) ، الرش بالإنحلال الحراري ، الأغشية الرقيقة ، الحديد (Fe) ، إنعراج الأشعة السينية .

Abstract

In this work , we studied structural, electrical, and optical characterization of undoped tin oxide (SnO_2) and iron (Fe) doped (SnO_2) thin films , Which have been deposited from tin chloride (SnCl_2) and iron chloride (FeCl_3) onto glass substrates by spray pyrolysis technique. Samples were deposited for 3 minutes at the substrate temperature of 480°C . The doping concentration of (Fe) was varied from 1 to 10 wt (%) in solution . X-ray diffraction (XRD) has shown polycrystalline structure according to Tetragonal , Rutile (SnO_2) structure with (211) as preferential orientation for iron (Fe) doped (SnO_2) thin films. The optical transmittance of (Fe: SnO_2) films in visible region increases from 68% to 75%. The sheet resistance (R_{sh}) varied from (577.9822Ω) to (15941.51Ω) for Fe-doping in the range 0-6 wt (%). The optical band gap (E_g) increased from (3.91eV) to (3.99eV) with increasing of the concentration of Fe (Fe) dopants.

Keywords: Tin oxide (SnO_2), Spray pyrolysis, Thin films, Iron (Fe), X-ray diffraction (XRD).

Résumé

Ce travail a pour but l'élaboration et l'étude des propriétés structurales , électrique et optique des couches minces de l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopées et dopées au fer (Fe). Celles-ci ont été déposées à partir du chlorure d'étain (SnCl_2) et du chlorure de fer (FeCl_3) sur des substrats de verre par la technique de spray pyrolyse. Les échantillons ont été déposés pendant 3 minutes à 480°C . La concentration de dopage du (Fe) varie de 1 à 10 (%) en solution. La diffraction des rayons X (DRX) a montré la structure Polycrystalline Tetragonal, Rutile du (SnO_2) avec une orientation préférentielle (211) des couches minces du (SnO_2) dopé Fer (Fe). La transmittance moyenne optique de couches minces (Fe: SnO_2) dans le domaine visible augmente de 78% à 83%, La résistance carrée a augmenté jusqu' à (15941.51Ω) pour le Fe-dopage avec une l'intervalle (0-6%) en solution. La variation de l'énergie du gap optique (E_g) en fonction de dopage en (Fe) a donné des variations entre (3.91 eV) à (3.99 eV) .

Mots-clés : Dioxyde d'étain (SnO_2), Spray pyrolyse, Couche mince, Fer (Fe), Diffraction des rayons X (DRX).