



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



كلية العلوم والتكنولوجيا

رقم الترتيب :

:

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ليسانس أكاديمي

:

فرع : فيزياء

تخصص : فيزياء إشعاع

: رزيق هنية وحمادي نادية

:

أكسيد القصدير المطعم بالفليور SnO_2F

نوقش يوم : 03 / 06 / 2014

رئيس : بقاص عز الدين

: تيوه بلخير

:

: 2014 / 2013

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
بَدَأَ خَلْقَ الْإِنسَانِ
مِنْ طِينٍ ثُمَّ عَلَّمَهُ
الْقُرْآنَ وَعَلَّمَكَ
بِالْقَلَمِ وَمَنْ يَدْعُ
بِالْقَلَمِ فَعَلَّمَ الْخَمِيرَ
بِالْحَقِيقِ وَالْحَمْدُ لِلَّهِ
الَّذِي عَلَّمَكَ بِالْقَلَمِ
وَالْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
عَلَّمَكَ بِالْقَلَمِ

شكر وعرفان

إن الحمد لله وحده لأشريك له هو الذي هدانا إلى الحق وطريق مستقيم وعلمنا ما لم نكن نعلم، له يكون الحمد والشكر التامين.

والشكر والامتنان إلى نبي المهدي شق لنا في الظلمة طريق النور.

أما بعد :

فإنني أنتهز فرصة هذا العمل المتواضع لأوجه شكري الجزيل إلى كل من أمدني بيد العون حتى أصل إلى ما أنا عليه الآن ، وإن كانت كلمة الشكر ليست بالكافية لتعبر عن امتناني لهم مستهلاً بتوجيه أسمى وأعمق عبارات الشكر والعرفان لجميع أستاذتي الكرام الذين أشرفوا على تكويني طيلة المشوار الجامعي.

كما أتوجه بالشكر إلى الأستاذ : **بن حوة عثمان** على اقتراحه موضوع البحث ، وما

بذله من جهد ومتابعة مدة الإشراف ، ولا يفوتني أن أشكر الأستاذ : **رجال عاهور**

كما أتوجه بالشكر إلى الطالبتان: **برير أحلام و برير نزيهة** على الدعم والتشجيع المعنوي

الذي قدماه لي .

كما أشكر جميع صديقاتي الذين شجعوني ووقفوا بجانب طالباتي قسم: **ثالثة فيزياء دوتعة**

.2014

أخير أشكر جميع من ساعدوني ووقفوا بجانبني وإن فاتني ذكرهم فجزاهم الله عنى خير جزاء وأسأل الله كما جمعنا في الدنيا على طاعته إنما يجمعنا في الآخرة في جنته وبرفته نبيه.

* والله الحمد من قبل ومن بعد *

إهداء

أهدي ثمرة جهدي إلى من كنت أستضيء بنور يقينها في الظلام
فامتلت قوة وعزيمة إلى من حملتني وهنا علي ومن .

والتي كانت تمطر عليا بالدعوات الصالحة ، التي لم يفارقني بريق وجهها
والدتي الغالية

نيس فاطمة أطال الله عمرها وأمدّها بالصحة والعافية .

إلي روح أبي الطاهر : رزيق علي تغمدّه الله برحمته الواسعة وأدخله فسيح
جناته .

إلي الشموع التي ذابت من أجل أن تنير دربي ، أخواتي : رزيق مروى ،
رزيق صفاء .

إلي من كان له أثر في حياتي خطيبي : خليفة محمد عمار .

إلي جدتي الغالية : نيس مسعودة وإلي كل الأعمام والعمات والخالات
وبنيات الخال

إلي كل من علمني حرف من أحرف العربية .

إلي كل الأقارب والمحبين .

أهدي ثمرة جهدي المتواضع .

* رزيق هنية *

إهداء

إلى أمي وأبي

وكل إخوتي

* حمادي نادية *

فهرس المحتويات

فهرس الأشكال و الجداول

فهرس المنحنيات

: الأكاسيد الناقلة الشفافة

08	1.I
08	I.2. الأكاسيد الناقلة الشفافة
09	3.I الخصائص الكهربائية TCO
17	4.I الناقلة الكهربائية : (Cm .)
17	5.I المقاومة السطحية (r) Rs
17	6.I الحركية (μ :cm ² /v.m)
18	7.I الأكاسيد الشفافة الرقيقة
19	8.I

: الأكاسيد الناقل الشفاف غير مطعم

20	1.II
20	2.II إعداد طبقات رقيقة من أكسيد القصدير (SnO ₂) بالفليور
20	1.2.II نظام التبريد بالتردد الراديوي
20	1.1.2.II
15	2.1.2.II اختيار الخلاط لإعداد طبقات رقيقة من SnO ₂
16	2.2.II اختيار إشابة الطبقات الرقيقة ل SnO ₂
16	3.2.II إجراء تحضير الطبقات الرقيقة من SnO ₂
16	4.2.II الشروط التجريبية للطبقات الرقيقة ل SnO ₂
17	3.II جراء التجريبي
17	1.3.II الأساس الذي يتركز عليه أكسيد القصدير
17	2.3.II تحضير الركيزة (الأساس)
17	4. II التحليل الطيفي
17	1. 4.II الخصائص البصرية
17	2. 1. 4.II طيف النفاذية
18	5.II أطيف الامتصاص لتحديد معامل الامتصاص ()

19	6.II تحديد عامل الامتصاص البصري.....
26	7.II مبدأ حزمة الأشعة X.....
21	8.II إعداد ومميزات أكسيد القصدير SnO_2
28	9.II الخصائص الكهربائية.....
22	1.9.II قياس المقاومة السطحية R_s
29	10.II الخاتمة.....
	III الفصل الثالث: الأكسيد الناقل الشفاف المطعم بالفليور
30	1.III مقدمة.....
30	2.III طريقة تحضير أكسيد القصدير المطعم بالفليور.....
26	1.2.III التجربة.....
26	2.III الخصائص الكهربائية.....
26	1.2.III قياس المقاومة السطحية R_s
26	3.III الخصائص الضوئية.....
26	1.3.III قياس النفاذية T.....
27	4.III الخصائص البنيوية.....
27	1.4.III أطيف الأشعة السينية.....
28	2.4.III التعليق على المنحنيات.....
29	5.III الخاتمة.....

الخاتمة العامة

المراجع

الملخص

فهرس الأشكال و الجداول

- الجدول (1.1): عرض النطاق الممنوع لبعض TCO 9
- الشكل (1.II): صورة توضيحية للأدوات المستعملة في تجربة SnO₂ 15
- الجدول (1.II) يمثل تطعيم الطبقات بتراكيز مختلفة 16
- الشكل (II.5): يمثل مجموعة من السطوح البلورية في شرط (Bragg) 22
- الشكل (II.6): يمثل AXS –BRUKER نوع D₈ 23
- الشكل (II.7): يمثل جهاز أربعة مجسات 24
- الشكل (III.1): مخطط يوضح النظام الترديز الراديوي مستعملا فلمين رقيقين متضادين 26

فهرس المنحنيات

- المنحنى (I.1): يمثل مخطط أعمدة لTCO في ZnO و SnO_2 9
- المنحنى (I.2): يمثل تغيرات إنتقالية SnO_2 مع تركيز النواقل الحرة..... 11
- المنحنى (II.3): يمثل منحنى طيف النفاذية 19
- المنحنى (II.4): يمثل التغيرات النموذجية لمعامل الامتصاص..... 20
- المنحنى (III.2): يمثل طيف الإنتقال ل SnO_2F على الأفلام الرقيقة..... 28
- المنحنى (3.III): أطياف الأشعة السينية الغير مطعمة والمطعمة بنسب مختلفة من الفليور..... 29

المقدمة العامة

استخدمت الاكاسيد الناقلة الشفافة مثل: أكسيد القصدير SnO_2 ، أكسيد الأنديموم In_2O_3 ، وأكسيد الزنك ZnO بشكل واسع في التطبيقات العملية نظرا لما تتمتع به هذه الأكاسيد من خصائص مناسبة لتطبيقات كثيرة، يعتبر أكسيد القصدير واحدا من أهم هذه الأكاسيد. فقد أستخدم في التطعيم المضاد للانعكاس، متحسسات كيميائية، الخلايا الشمسية، متحسسات غازية، كأقطاب توصيل شفافة وكنوافذ حرارية في المركبات الفضائية.

هناك تقنيات كثيرة تستخدم لترسيب أغشية أكسيد القصدير منها: التريذ بالتردد الراديوي الترسيب بالتبخر الحراري، الترسيب بالحزمة الأيونية، الترسيب ببخار العنصر كيميائيا، و بالرداذ الحراري.

ومن بين هذه الإنحلالات رذاذ الانحلال الحراري وهو الأسلوب الأكثر ملائمة من حيث بساطة التجربة وغير مكلفة، ولها معدات نمو عالية وإمكانية واسعة من خصائص متعاونة للقيام بتغير تكوين الحل كبدائية

وتم إستخدامه بنجاح لتجميع العديد من أفلام الاكاسيد الناقلة الشفافة. لقد وجد بأن التطعيم بالفليور يؤدي إلى زيادة في التوصيلية دون خسارة تذكر في الشفافية البصرية و خصوصا عند التراكيز الواطئة للتطعيم.

يهدف هذا البحث إلى معرفة تأثير التطعيم بالفليور على الخصائص التركيبية للأغشية الرقيقة لأوكسيد القصدير.

الْفَصْلُ الْأَوَّلُ
حَمَاءُ يَوْمِ سُرَا حَمَاءُ سُرَا

الأكاسيد الناقلة الشفافة

I. الفصل الأول:

الأكاسيد الناقلة الشفافة

1.1. مقدمة

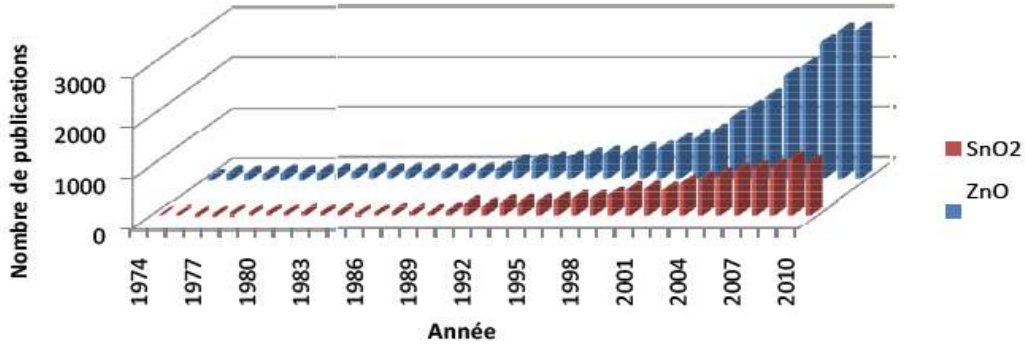
يعتبر اكتشاف الأكاسيد الناقلة الشفافة من أهم الاكتشافات في الفيزياء الكهربائية الحديثة ، حيث لها عدة خصائص تتميز بها، منها الناقلية الكهربائية فواصلها الطاقية ، الشفافية في المجال المرئي لها عدة حالات حيث تكون مطعمة (p ، n) أو غير مطعمة، وهو موضوع فصلنا الأول.

2.1. الأكاسيد الناقلة الشفافة

هي أشباه نواقل ذات فاصل طاقي (Energie de gap) بمقدار أكبر من 3 ev حيث هذه الأكاسيد لها خاصية التوصيل الكهربائي وكذلك خاصية الشفافية في المجال المرئي، ولفائدة الأكاسيد الشفافة الناقلة لكثير من أعمال البحث هي مخصصة لدراسة وتخصيص هذه المواد (أنظر الشكل I).

أول TCO درس هو أكسيد الكاديوم في 1907 من طرف (K Badeker) هذا الأخير لاحظ أن بعد تعريض الهواء إلى شريط أكسيد الكاديوم تبين في كل الأحوال أنها شفافة وناقلة .

أخترع أول أكسيد ناقل شفاف من طرف Mochel.m.J بواسطة استخدام طريقة (Sputtering) [1]، للكشف عن الحالة المطعمة والغير مطعمة بواسطة الأكاسيد التالية :أكسيد الأندسيوم المطعم والقصدير، أكتشف أكسيد القصدير في عام 1971 من طرف M-Matsuok ، ظهرت خلال سنوات 2000 أبحاث TCO التي تدرس الأكاسيد الشفافة الناقلة الثنائية والثلاثية بحيث أن أكسيد القصدير (Zn_Sn_O) [3,2] يسمى (ZTO) [4,5] وكذلك (cd_In_O) و (Sn_In_Ga) وبصفة عامة TCO يمثل أشباه النواقل من نوع n وكذلك TCO المطعم بp [6,7]، ومنذ سنة 1975 ظهرت عدة مجالات لاستعمال TCO حيث يستخدم في الخلايا الشمسية [8] وملتقطات الغاز (كاشف الغاز عند تسربه) [9] ، عزل النوافد ، العزل الحراري ، الخلايا الكيميائية ، تغطية القمر الصناعي في المدار.



المنحنى (I.1). يمثل مخطط أعمدة لـ TCO في SnO_2 و ZnO .

3.1 الخصائص الكهربائية لـ TCO

تدرس هذه الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة منذ 1970 [10] ، حيث توصف هذه الخصائص كأشباه نواقل ذات فاصل طاقي يكون بين 3,01 و 4,6 eV (الجدول (I.1) يبين النطاق الممنوع لبعض الأكاسيد الشفافة:

Le TCO	Le gap (eV)
SnO_2 [14, 15]	(3,6-4,2)
ZnO [16-18]	(3,2-3,3)
In-Sn-O (ITO) [19]	4,2
Zn-Sn-O (ZTO) [5]	> 3
TiO_2 [20]	(3-3,2)

الجدول (I.1) . عرض النطاق الممنوع لبعض TCO.

4.1. الناقلية الكهربائية : $\delta(\Omega \cdot \text{Cm})$

في الواقع من هيئة شبه النواقل المنحلة في هذه المواد، ناقليتها δ تعطى الناقلية الكهربائية لأشباه النواقل الشفافة بالعلاقة التالي [41] :

$$\delta = q \cdot n \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I.1})$$

بحيث:

q: الشحنة الكهربائية

ρ : المقاومة

μ : الحركية

n: التركيز الإلكتروني

5.1. المقاومة السطحية R_s (r)

كما تحدد المقاومة السطحية الخصائص الكهربائية للاكاسيد الناقلة الشفافة حيث تعطى بالعلاقة [41]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{I.2})$$

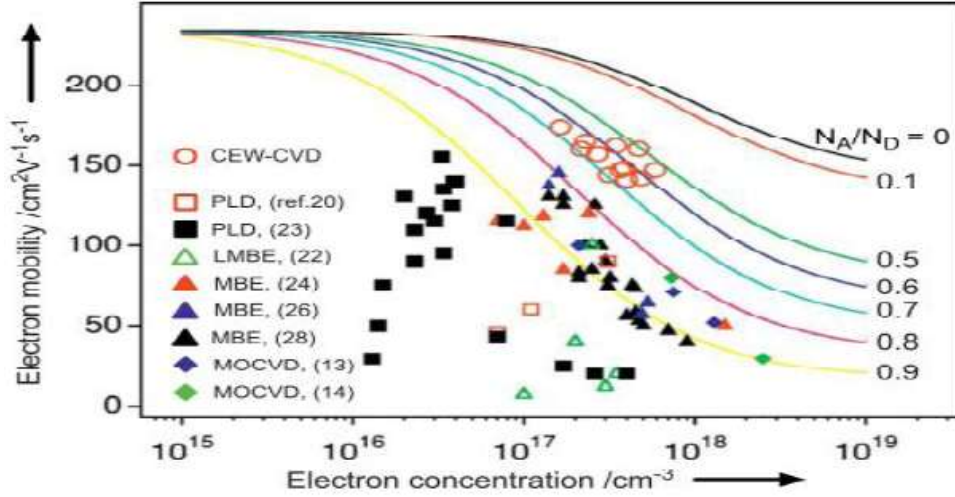
حيث : R_s المقاومة السطحية،

d السمك،

ρ الناقلية،

6.1. الحركية (μ :cm² /v.m)

حركية الناقل هي وسيط يؤثر على ناقلية شبه الناقل والزيادة في هذا المقدار ، يحسن الخصائص الكهربائية TCO ، والحركية ترتبط أساسا بانتشار الشحن في المواد حيث كلما زاد تركيز الشحن تقل ناقلية شبه الناقل كما هو موضح في الشكل (I. 2).



المنحنى (I.2): يمثل تغيرات إنتقالية SnO مع تركيز النواقل الحرة.

7.I الأكاسيد الشفافة الرقيقة

الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالة مطعمة TCO هي أشباه النواقل المنحلة في الطبقات الرقيقة من نوع n حيث توضح الاغلفة الرقيقة ناقليتها الكهربائية والتي تتمثل في تغيرات فجوة الاكسجين حيث أن هذه الفجوات تزيد الناقلية التي تنشأ في نطاق ناقل المستويات المتأينة مقدر ب 25 meV .

أكسيد القصدير ينتج طاقة في أول التأين تقدر ب 30 meV في مجال ناقلية [11,12] الذرات توصل TCO الغير مطعم . تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة تؤدي عموماً إلى تطعيم من نوع n .

أول تطعيم TCO هو من النوع n الذي ظهر في عام 1947 من طرف Mochel.M.J هذا الأخير هو أكسيد القصدير مطعم بعنصر (Sb) (antimoine) حيث أن أعمال البحث هي موجهة نحو دراسة TCO المطعم [13] الجدول (1-2) يمثل واقعية مختلف الأعمال المهمة في الإجراءات المقامة على TCO .

عناصر التطعيم هي : (F) [14,15] و (Sb) (Nb) [16] و (Ta) (Cu) [17] والحديد (Fe) [18,19] و (CO) [20] والنيكل (Ni) [21,22] أما التطعيم من النوع P يكون بإضافة الألمنيوم (Al) [23,24] فالسيوم (Ga) [25,26] و الإينديوم (In) [27,28] ، أما TCO المطعم من النوع n,P يبقى في حالة البحث [29,30] .

8.I. خاتمة

أكسيد القصدير من أهم الأكاسيد الناقلة الشفافة حيث أن تطبيقه يكون من النوع n, P وخصائصه الكهربائية والبصرية جيدة مما يجعله مهما في صناعة الخلايا الشمسية و لواقط الغازات ، عزل النوافذ ، العزل الحراري

الفصل الثاني
في الماء والهواء

أكسيد القصدير الناقل الشفاف
غير مطعم

II. الفصل الثاني:

الأكسيد الناقل الشفاف غير مطعم

1.II. مقدمة

تطرقنا في الفصل السابق إلى الاكاسيد الشفافة الناقلة ، خصائصها ومميزاتها وكذا دراستها في الحالة المطعمة وغير مطعمة، وسنخصص الفصل الثاني في دراسة مراحل إعداد شرائح رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالفليور وكذا التعرف إلى بعض الأجهزة المستعملة في هذا العمل والتطرق إلى بعض خصائص هذه الطبقات الرقيقة التي سيتمحور حولها فصلنا الثاني.

2.II. إعداد طبقات رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم والمطعم بالفليور

الجزء الأول من المحور يصف نظام الحصول على الطبقات الرقيقة المستعملة في هذا العمل SnO_2 التريذ بالتردد الراديوي ،من أجل اختيار طبقات رقيقة ل SnO_2 حيث في المرحلة الثانية نقوم بقياسات الخصائص الكهربائية والبصرية من أجل تتبع وقياس مختلف الأولويات لهذه الطبقات المختبرة عن طريق هذه التقنية.

1.2.II. نظام التريذ بالتردد الراديوي

1.1.2.II. الأدوات المستخدمة

يتعلق الأمر بهيكل موضوع في مخبر التقويم والتكنولوجيا للمصادر الصحراوية (VTRS) بجامعة الوادي، هذا الأخير مبني على عدة عناصر بسيطة التي قمنا بإدخال تغييرات عليها بشكل يتحكم فيها بدرجة الحرارة الخاصة بالمسخن، أيضا مراقبة بداية وتردد الصوتي، أخيرا يوضع أفلام متجانسة باكسيد القصدير أنظر الشكل (1.II)



الشكل (1.II). صورة توضيحية للأدوات المستعملة في تجربة SnO_2

1- خزان أكسيد القصدير السائل

2- مراقب الرذاذ

3- مبخار

4- حامل الشريحة

5- مولد للموجات الصوتية

6- ترموكوبل

7- فرن التسخين

8- منظم الحرارة

2.1.2.II. اختيار الخلائط لإعداد طبقات رقيقة من SnO_2

يستعمل لتحضير أكسيد القصدير الطبقات الرقيقة ل SnO_2 التي باستطاعتها أن تكون محضرة في مراحل أو أجزاء من محلول كلوريد القصدير SnCl_2 أو SnCl_4 هذا الأخير رخيص بحيث اختيارنا يكون على الأول. السلائف تكون منحلة في الميثانول والماء المقطر في نصف حجم وفق التركيز المولي للمحلول: 0,211 هذا لكلوريد القصدير أنظر الجدول .

2.2.II. اختيار إشابة الطبقات الرقيقة لـ SnO_2

لتطعيم في تجربتنا اخترنا الاشابة ($\text{NH}_4\text{F}_2\text{H}_2\text{O}$) فليور الالمنيوم المميه لتطعيم الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير و باستطاعتنا أخذ شوائب أخرى للتطعيم مثل: $\text{Sb, Al, Co, Fe, Li}$... الخ.

3.2.II. إجراء تحضير الطبقات الرقيقة من SnO_2

إن تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير يشمل العديد من الشروط وهي :

4.2.II. الشروط التجريبية للطبقات الرقيقة لـ SnO_2

نفس الإشكال أن للشروط التجريبية للطبقات الرقيقة لـ SnO_2 مجموعة الوسائط تكون صحيحة لدراسة الإبداع لتحضير الطبقات لـ SnO_2 ، هذه الوسائط التجريبية هي كالتالي :

- درجة الحرارة الأساسية التي تتراوح بين 300°C و 450°C
- المحلول المستعمل، يكون عند الاستعمال (SnCl_2) كمصدر Sn^{+2}

الوسائط (هي التي تتعلق بالدراسة مثل التركيز) ثابتة تكون على النحو التالي:

- مولارية المحلول: $M 0,1$ لثنائي كلوريد القصدير ($g1,18608$).
- وقت تحضير الشريحة من أكسيد القصدير مقدر ب 10 ثواني ولمدة دقيقتين.
- كمية (حجم) المحلول $V=20\text{mL}$.
- تدفق المحلول: 15h/mL .

لتطعيم أكسيد القصدير بالفليور نقوم بتحليل (NH_4F ، H_2O) في الماء المقطر مرتين و نتحصل على شوارد F^- لتطعيم الطبقات ولكن بتركيز مختلفة كما هو ممثل في الجدول (1.II).

Dopage (wt%)	2,5	5	10
La masse de dopant (g) dans le précurseur	0,02313	0,04627	0,09255
Température du substrat ($^\circ\text{C}$)	400	400,450,480	400

الجدول (1.II). يمثل تطعيم الطبقات بتركيز مختلفة

3.II. الإجراء التجريبي

1.3.II. الأساس الذي يتركز عليه أكسيد القصدير

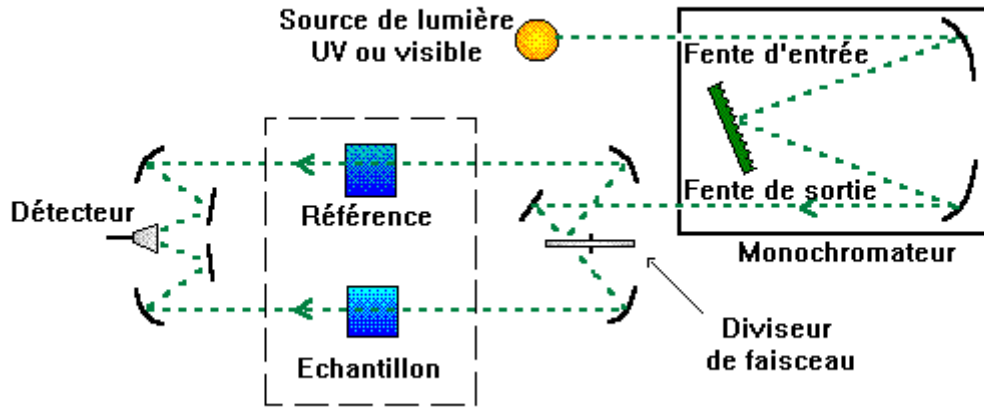
الأساس الذي يحمل عليه أكسيد القصدير هو الزجاج بحيث هذا الأخير يكون له خصائص معينة، يكون عازل ومهمل التمدد عند إجراء التجربة تحت حرارة عالية.

2.3.II. تحضير الركيزة (الأساس)

الركيزة (الزجاج) ينظف بأسيون لمدة 15 دقيقة وكذلك بميثانول في درجة حرارة عالية من أجل نزع الشوائب والآثار الموجودة على الزجاج وهذا تحت حمام بأمواج صوتي.

4.II. التحليل الطيفي

المجال الفوق بنفسجي المرئي UV ومجالات التحليل الطيفي تكون عموما تتميز وفق مجال طول الموجة في القياسات وباستطاعتنا أن نميز المجالات الفوق بنفسجية المرئية والأشعة تحت الحمراء والموجة الصغيرة، في هذه الحالة يكون استعمال الطيف المخزن مضاعف الحزم الذي يتركز على الوظيفة وتكون ممثلة على الشكل (2.II) .



الشكل (2.II): يمثل جهاز التحليل الطيفي

1.4.II. الخصائص البصرية

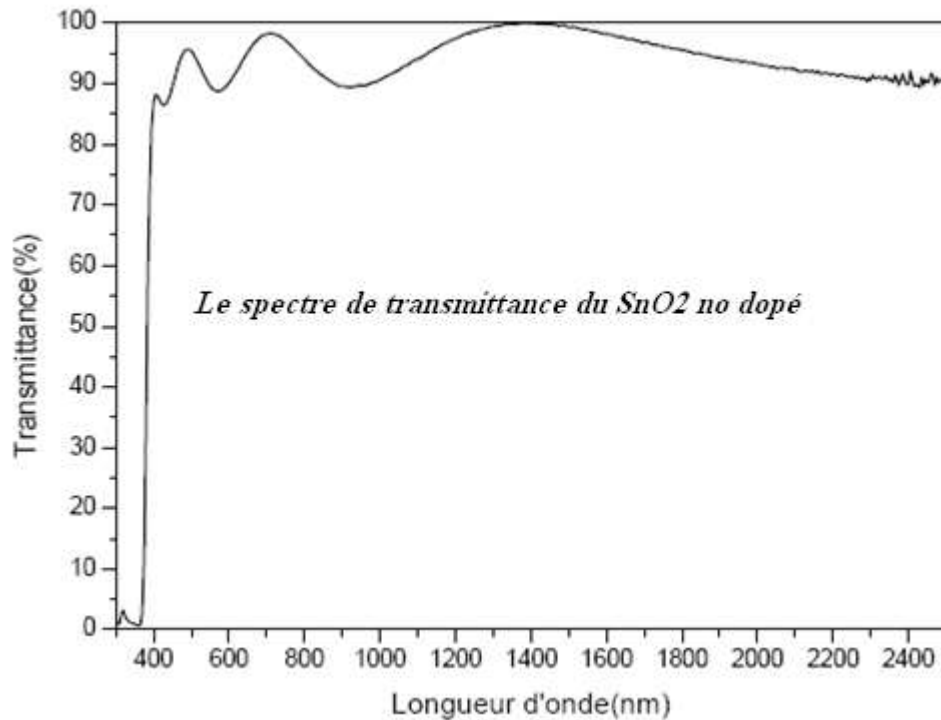
2.1.4.II. طيف النفاذية

الطريقة البصرية تسمح لنا بتموضع عدد كبير من الخصائص منها:

- تحديد سمك الشريحة

- تحديد الفاصل الطاقي E_g
- تحديد ثابت قرينة الانكسار n
- تحديد معامل الامتصاص α

يكون معامل النفاذية T معرف بحاصل قسمة كثافة الضوء المرسل إلى كثافة من الضوء نافذة [31] لنملك منحنيات النفاذية وبسبب عدم امتصاص الضوء في المجال الطيفي المدروس، الركائز الأولية في الحزمة كمرجع طيفي يكون لأجل استعمال أثر الأطياف . الكمبيوتر يتصل بهذا الجهاز لإنتاج أطياف تمثل النفاذية بدالة الطول الموجة، الحزمة الخارجية (الساقطة) تمثل هذا الطيف كم هو موضح في الشكل (II.3)، بحيث نلاحظ مجالين أو نطاقين:



المنحنى (3.II): يمثل منحنى طيف النفاذية

1. مجال يكون على طول الموجة (400- nm 2500) بحيث النفاذية (الانبعاث – التحولات) تمثل سلسلة مهدبة التفاعلات بسبب انعكاس مضاعف في طبقة أكسيد القصدير SnO_2 ، هذا المجال يسمح لنا بتحديد سمك الطبقة ومعامل الانكسار.
2. مجال بحث النفاذية (الانبعاث، التحولات) يبدأ بنقصان سريع ($400 \text{ nm} \leq$) ويستخدم لتحديد عتبة الامتصاص الضوئي الشكل 3 طيف النفاذية لأكسيد القصدير SnO_2 غير مطعم في دالة مع طول الموجة .

5.II. أطيف الامتصاص لتحديد معامل الامتصاص (α)

عند استعمالنا علاقة (قانون) (ougeurB-Lamebert--Beer) ما تسمى بكل بساطة قانون (Beer)

[32] النفاذية (الانبعث) (%) ، طول الموجة (nm) ، طيف النفاذية لأكسيد القصدير المطعم

$$(1.II) \quad \exp=T(d - \alpha)$$

حيث:

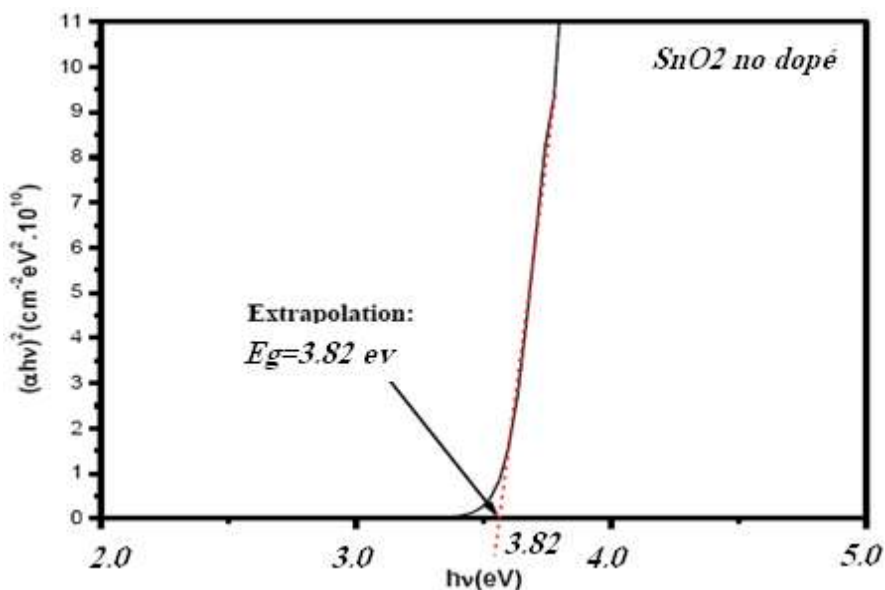
α معامل الإمتصاص ، d : سمك الطبقة (الغلاف) إذا لنبين النفاذية (%T) ومعامل الامتصاص بالعلاقة التالي [32] :

$$(2.II) \quad \alpha(\text{cm}^{-1}) = 1/\text{Ln} \left(\frac{100T}{T(\%)} \right)$$

هذه العلاقة تقريبية معترف بها قانونيا، و نهمل الانكسار في كل سطح البنى: (هواء / طبقة)، (هواء / ركائز) و (طبقة / ركائز) [33].

لمعرفة سمك الطبقة (d) يمكن تحديد معامل الامتصاص في كل قيمة للنفاذية التي تلاءم الطاقة (h θ).

يمثل الشكل (4.II) منحنى التغيرات النموذجية لمعامل الامتصاص بدالة طاقة الفونونات (h θ)



المنحنى (II.4): يمثل التغيرات النموذجية لمعامل الامتصاص.

الشكل (II.4) يحدد فجوة الطاقة بطريقة الإسقاط في مراحل التغيرات $(\alpha h\nu)^2$ في دالة $(h\nu)$ لأجل طبقة رقيق لأكسيد القصدير SnO_2 .

6.II. تحديد عامل الامتصاص البصري

في المجال الأكثر امتصاص $(\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1})$ ، العلاقة تربط معامل الامتصاص α بطاقة الفونونات $(h\nu)$ هي تعطى من طرف العلاقة :

$$(\alpha h\nu)^2 = \beta (h\nu - E_g) \quad (\text{II.3})$$

بحيث: SnO_2 : غير المطعم الإسقاط $E_g = 3.82 \text{ eV}$

β هو ثابت

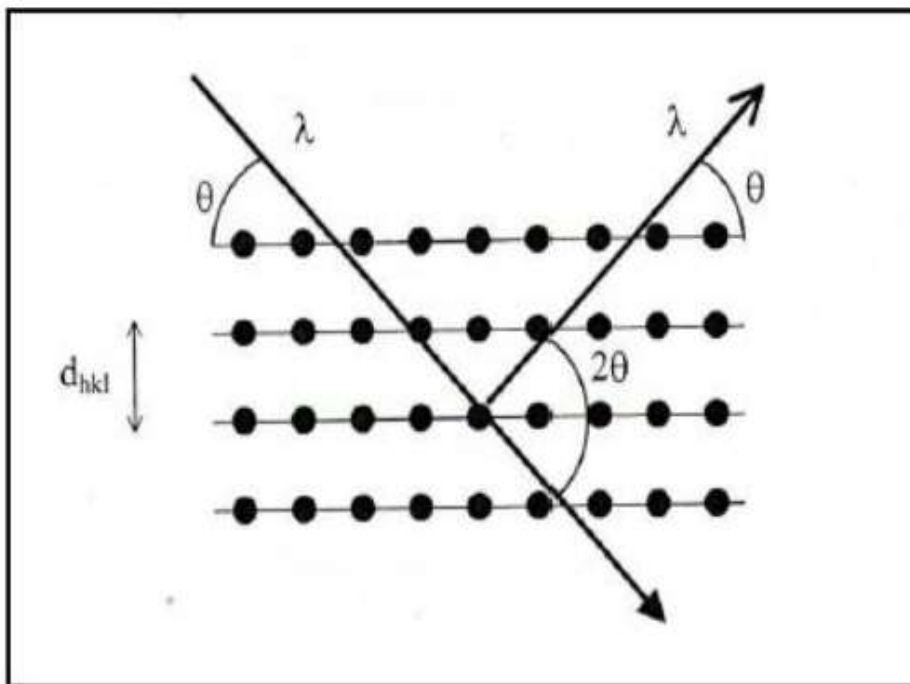
E_g : يحدد عتبة الامتصاص البصري [34,35]

التمثيلات البيانية $(\alpha h\nu)^2$ في دالة مع طاقة الفونونات يمثل (الشكل II.4) جزء خطي والذي منه تكون نقطة تقاطع مع محور الطاقات تعطى للفجوة البصرية E_g .

7.II. مبدأ حزمة الأشعة X

تكون أحادية اللون و توجه على مواد الكريستالات وتكون في الجزء المدروس من طرف السطح الذري لبعض البلورات للحيود من الفوتونات X و تكون مقبوسة ، وسقوط الحزمة على السطح الذري يجب أن يتم تحت زاوية معينة كما هي موضحة في الشكل (5.II).

فمن الضروري أن الموجات المنعكسة تكون مقبوسة من طرف كاشف .



الشكل (II.5): يمثل مجموعة من السطوح البلورية في شرط (Bragg).

يمثل الشكل (5.II) مجموعة من السطوح البلورية في شرط (Bragg)، الشروط اللازمة في هذه التدخلات المبينة تعطى بقانون Bragg، بحيث البعد (المسافة) بين المخططات الشبكية من طرف رموز (Miller (hkl

$$(4.II) \quad \lambda n = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

θ : زاوية سقوط الانعكاس، وإذا من انعكاس الحاصل ومن هذا المخطط طول موجة الفوتونات X، انكسار الأشعة يكون محفوظ في كثافة الحيود (انحراف الضوء) وتتشكل مباشرة مع الحزمة و بدلالة الزاوية 2θ .

8.II. إعداد ومميزات أكسيد القصدير SnO_2

يمكن إرجاعه الكثير من المعلومات عن الخصائص الهيكلية والمجهريّة في العينة بحيث بنية البلورات وحجم البلورات ومعدل العيوب الهيكلية والميكرووات والقيود الصغرى وبحضور نسج الأوضاع الزاوية لخطوط انكسار الأشعة، تكون خصائص الوسائط في شبكة كريستالينك في واحد من الأطوار البلورية في العينة. الشبكة محددة الأوضاع الزاوية للخيوط تسمح بحساب الأبعاد بين شبكة السطوح الذرية المنعرجة وبالتالي الوصول إلى وسائط عقد الخيط. إن أوضاع وكثافة الخيوط لانكسار الأشعة في الغالب هي مواد معلومة تكون مدروسة كما تكون مدرجة في أساس مقارنة بيان انعكاس الأشعة التجريبية مع هذه المعطيات نستنتج أن طبيعة كل طور مسند من العينة في مجال دراستنا نستعمل

AXS –BRUKER نوع D_8

الأشعة X تكون ناتجة عن مراحل من مصدر الإشعاع مع طول الموجة $1,541838 \text{ \AA}$ وضغط الجهد المقدر ب 30 KV وتيار مقدر ب 30 mA



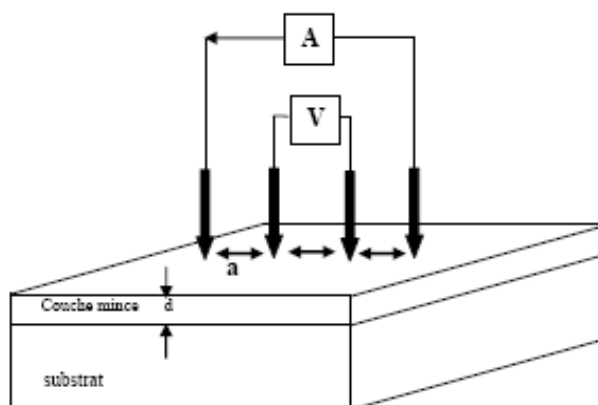
الشكل (6.II): يمثل AXS –BRUKER نوع D₈

9.II. الخصائص الكهربائية

1.9.II. قياس المقاومة السطحية R_s

عند حصولنا على شريحة أكسيد القصدير غير مطعم بالتجربة المذكورة أعلاه قمنا بقياس المقاومة السطحية وهذا بجهاز أربعة مجسات حيث جهاز الفولط متر يعطينا قيمة فرق الكمون ، وجهاز الأمبير متر يعطينا شدة التيار المار في الشريحة حسب قانون أوم : $V = R_s I$ ، $R_s = I/V$

من المعلومات التي قرأناها على الجهازين وجدنا $R_s = \Omega K 2, 1$.



الشكل (II.7): يمثل جهاز أربعة مجسات

10.II. الخاتمة

شرائح أكسيد القصدير لها عدة خصائص منها : الكهربائية والبصرية حيث المقاومة السطحية صغيرة جدا وهذا ما جعل أكسيد القصدير ناقل وكذلك طاقة العتبة $E_g=3,82 \text{ eV}$ والنفاذية في المجال المرئي $T=90\%$ ومعامل الامتصاص صغير جدا .

الفصل الثاني
في ما يدخل تحتها

أكسيد القصدير الناقل الشفاف
المطعم بالفليور

III. الفصل الثالث:

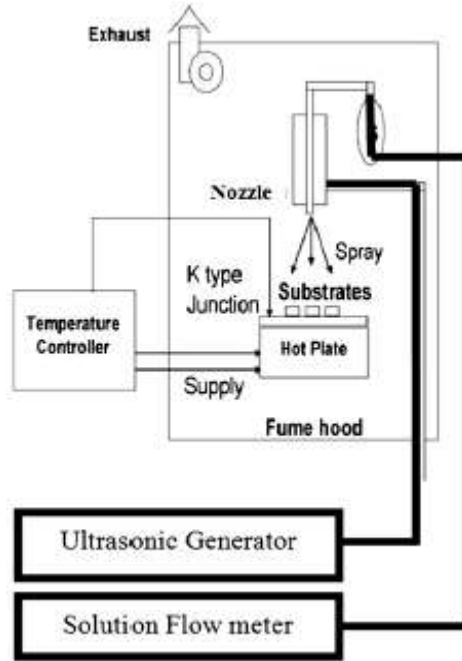
الأكسيد الناقل الشفاف المطعم بالفليور

1.III. مقدمة

أكسيد القصدير غير مطعم له خصائص كهربائية وخصائص ضوئية، حيث أن المقاومة R_s منخفضة وفي حدود $\Omega 600$ وأن الفاصل الطاقوي في حدود $E_g = 3,82 \text{ eV}$ حيث أن البحوث أثبتت أن الإلكترونات الحرة هي نتاج الأوكسجين المتواجدة في الخلية ثم يهاجرها مثنى مثنى على شكل غاز الأوكسجين تارك ثنائية الكترونية في الفراغات التي تركها ، وان ذرة الأوكسجين تحمل ثنائي إلكتروني. ولهذا فإننا سنطعم أكسيد القصدير بالفليور.

2.III. طريقة تحضير أكسيد القصدير المطعم بالفليور

نستخلص محلول القصدير بإذابة ثنائي كلور القصدير SnCl_2 في الميثانول مع إضافة قطرات من حمض كلور الماء HCl بعد ذلك نذيب $(\text{NH}_4 \text{F}, \text{H}_2\text{O})$ في الماء المقطر مرتين . وهذا يتناسب مع تركيز شوارد Sn^{+4} بقيمة $0,1 \text{ M}$ (عشر مولاري) وقيمة الفليور تكون نسب كتلية تتغير بالنسبة لتركيز SnCl_2 في موضوعنا أخذنا نسبة 6% من الفليور.



الشكل (III.1): مخطط يوضح النظام التبريد الراديوي مستعملا فلمين رقيقين متضادين [40]

1.2.III. التجربة

كما رأينا سابقا الجهاز الممثل في الشكل (1.II) قمنا بإجراء عملية الحصول على شرائح أكسيد القصدير المطعم ب F وهذا برش المحلول الذي مزج فيه محلول كلور القصدير SnCl_2 ومحلول $(\text{NH}_4 \text{ F}, \text{H}_2\text{O})$ على زجاج الذي هو حامل لشرائح $\text{SnO}_2 \text{ F}$ (FTO) فتحصلنا على شرائح منتظمة. بعد ذلك قمنا بدراسة خصائصها الكهربائية والضوئية.

2.III. الخصائص الكهربائية

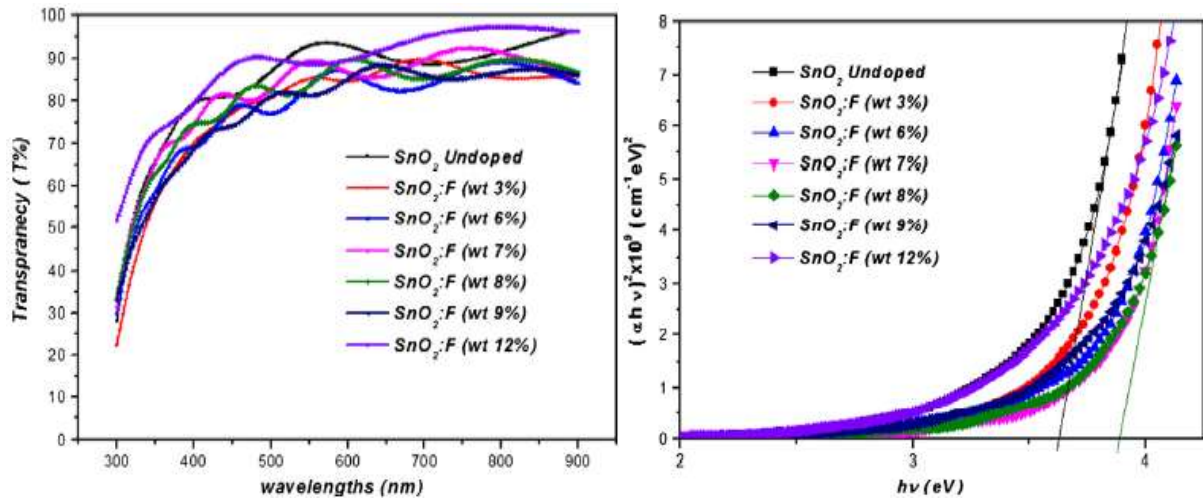
1.2.III. قياس المقاومة السطحية R_s

أخذنا الشريحة ووضعناها في جهاز أربعة مجسات وطبقنا عليها فرق في الكمون U ثم قمنا بقياس شدة التيار المار في الشريحة I فوجدنا أن قيمة المقاومة R_s إنخفضت إلى القيمة 30Ω بدلا من مقاومة SnO_2 الغير المطعم التي كانت قبل التطعيم تساوي $R_s = K 1,2 \cdot I/V\Omega$.

3.III. الخصائص الضوئية

III.1.3. قياس النفاذية T

قمنا بتعريض الشريحة على المجال المرئي وهذا بجهاز المطيافية الضوئية (UV – Vis – NiRScanning) فتحصلنا على منحنى النفاذية وقارناه بمنحنى النفاذية بدون تطعيم، نرى من خلال المنحنيات أن منحنى SnO_2 غير مطعم له نفاذية كبرى في المجال من 400 إلى 600nm والمنحنيات المطعمة أقل منه بنسب متفاوتة في النفاذية وفقا لنسب لفليور حيث أن مجال النفاذية في المجال المرئي يكون بين 75% إلى 90% مما يجعل وجود F في الخلية له دور في النفاذية وعند قياس الفاصل الطاقوي E_g عند التطعيم ب F وجدناه مخالف ل SnO_2 حيث أن $E_g = 3,82 \text{ eV}$.



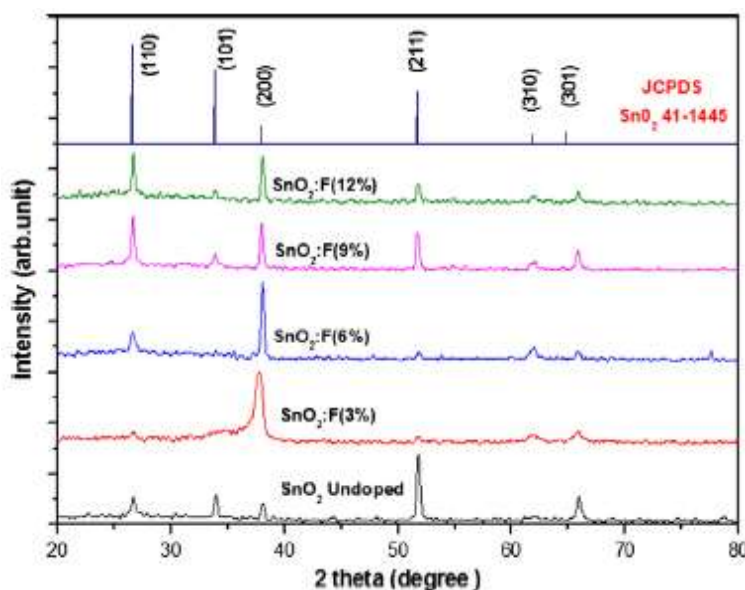
المنحنى (III.2):يمثل طيف الإنتقال ل SnO₂F على الأفلام الرقيقة [40]

III.4. الخصائص البنيوية

III.4.1. أطياف الأشعة السينية

إنعراج الأشعة السينية على أفلام أكسيد القصدير النقي والمطعم بتراكيز مختلفة من الفليور موضحة في [36]

الشكل (III.3).



المنحنى (3.III) أطيف الأشعة السينية الغير مطعمة والمطعمة بنسب مختلفة من الفليور [40]

2.4.III. التعليق على المنحنيات

يمثل المنحنى المتواجد في الأسفل منحنى أكسيد القصدير الغير مطعم والمنحنيات الأخرى تمثل الأكاسيد المطعمة بالتراكيز 3%، 6%، 9%، 12% والمنحنى الموجود في الأعلى يمثل المنحنى المرجعي لأكسيد القصدير SnO₂، 41- 1445.

للحصول على هذه المنحنيات أخذنا القيم المعطاة من جهاز الإنعراج (الشدة والموضع) و استخدمنا برنامج الأورجين Origin R 09.1 المنحنيات [37].

يمكن ملاحظة أن جميع الطبقات الناتجة متعددة الكريستالات والقيم الظاهرة بشدة كبيرة هي (210) في SnO₂ غير مطعم وفي المنحنيات الأخرى ظهر بشدة ضئيلة هذا يمثل الاتجاه المفضل لبلورات أكسيد القصدير الغير مطعم [38] وتظهر قيم أكسيد القصدير المطعم بنسب متفاوتة في (200) وكذا يظهر في غير المطعم ولكن بشدة صغيرة ويمثل الاتجاه المفضل لأكسيد القصدير المطعم والمنحنى المرجعي له (110) [39] هذا الاتجاه المفضل وكما ظهرت (301) (310)، (101) في كل المنحنيات ولكن بنسب متفاوتة. بينت القيمة الظاهرة في الأفلام أن بنية الأكسيد المتشكل هي بنية الروتيل الرباعي ويتبلور في الزمر الفضائية.

5.III. الخاتمة

يتميز أكسيد القصدير المطعم بالفليور SnO_2F بخصائص كهربائية وضوئية تختلف عن أكسيد القصدير الغير المطعم حيث أن التطعيم زاد من ناقلية أكسيد القصدير SnO_2 كذلك يحسن التطعيم من نفاذية أكسيد القصدير وبذلك فإن التطعيم يحسن من خصائص الناقل الشفاف مما يمكننا من استخدامه في مجالات أوسع من مجالات استخدام أكسيد القصدير غير مطعم.

الخاتمة العامة

يهدف هذا العمل إلى السيطرة على تكنولوجيا الترسيب بواسطة التردد بالموجات فوق بنفسجية الصوتية لتطوير ودراسة خصائص الأفلام الرقيقة من أكسيد القصدير ومدى نفاذية الضوء عبر هذه الشرائح سواء في المجال المرئي أو الأشعة فوق بنفسجية ودراسة شريحة الزجاج التي يتم عليها الترسيب ويستعمل كذلك في عدة مجالات مثل : الخلايا الشمسية ، الكواشف ، الغازات الزجاج الذكي ، حجب الأشعة فوق بنفسجية وتحت الحمراء وكذا عدة استعمالات بيولوجية .

تبين أن الخصائص الضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفليور تختلف عن الخصائص الضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير الغير مطعم وكذا الخصائص البنيوية التي تتمثل في إنعراج الأشعة السينية على أفلام أكسيد القصدير غير مطعم والمطعم بالفليور، ومدى اختلافه في الشدة الضوئية والاتجاه المفضل للبلورات مقارنة مع أكسيد القصدير المطعم بالفليور بنسب متفاوتة ، وغير مطعم وأكسيد القصدير العالمي (المرجعي) .

المراجع

- [1] G. Gordon/ MRS Bulletin/ 25(2000) 52-57.
- [2] Erslev, Peter T.; Chiang, Hai Q.; Hong, David; Wager, John F.; Cohen, J. David. Journal of Non-Crystalline Solids vol. 354 issue 19-25 May 1, 2008. p. 2801-2804.
- [3] M.G. MacDowell , R. J. Sanderson, and I. G. Hill /Applied Physics Letters, 92(2008) 1-3.
- [4] A. J. Freeman, K. R. Poepelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, and T. J/ MRS Bulletin/25 (2000), 45-51.
- [5] K. Numera/ Nature , 432 (2004) 488-491.
- [6] D.G. Baik , S.M. Cho/ Thin Solid Films, 354 (1999) 227- 231.
- [7] S. Fay, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain and A. Shah/ Solar Energy Materials & Solar Cells, 86(2005) 385-397.
- [8] H. Bo, Ma Zhong Quan a, Xu Jing b, Zhao Lei a, Zhang Nan Sheng a, Li Feng a/ Superlattices and Microstructures, 46(2009) 664-671.
- [9] K.D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel, R. Kowalkowski/ Sensors and Actuators B, 3 (1991) 205-214.
- [10] J.Loney et al/ Electrocomponent Science and Technology, 2 (1976) 223-231. T.J. Stanimirova/ Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 7 (2005) 1335- 1340.
- [11] E. Fortunato, Solar Energy & Solar cells, 92 (2008) 1605-1610.
- [12] G.M. Nam / Journal of Information Display, 9 (2008) 8-11.
- [13] J. Wang ,V. Sallet, F. Jomard, Ana M. Botelho do Rego/ Thin Solid Films, 515 (2007) 8785-8788.
- [14] A.I. Inamdar, Solar Energy Materials & Solar Cells, 91(2007) 864-870.
- [15] R. Tala-Ighil, M.Boumaour, M.S. Belkaid, A. Maallmi/ Solar Energy Materials & Solar Cells, 90 (2006) 1797-1814.
- [16] R. Parra, L.A. Ramajo, M.S. Góes, J.A. Varela, M.S. Castro/ Materials Research Bulletin, 43(2008) 3202-3211.

- [17] K.S. Shamala , L.C.S Murthy, and K. Narasimha Rao/ Bulltin of Material Science, 27 (2004) 295- 301.
- [18] J.Joseph, Mathew, V., and Abraham, K. E/ Chinese Journal of Physics, 45 (2007) 84-97.
- [19] K. Galatsis ;Cukrov, L. ;Wlodarski, W. ;McCormick, P. ;Kalantar-zadeh, K. ; Comini , E/ Sensors and Actuators B 93, (2003) 562-565.
- [20] M-M. Bagheri-Mohaghighi , M.M.; Shahtahmasebi, N.; Alinejad, M.R.; Youssefi, A/ Solid State Sciences, 11(2009) 233-239.
- [21] K. Jain , R.P. Pant, S.T. Lakshmikumar/ Sensors and Actuators B, 113(2006) 823-829.
- [22] J. W. Heo , I.-C. Hwang, Y. Chun, J. W. Lee, N. J. Singh, S. Bin Kim, and K. S/ Electrochemical and Solid-Stat Letters, 7(2004) 309-312.
- [23] E. Elangovan ; Shivashankar, S.A.; Ramamurthi, K./ Journal of Crystal Growth, 276 (2005) 215-221.
- [24] M. Suchea , S Christoulakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos and G. Kiriakidis/ Journal of physics: Conference series, 10 (2005) 147-150.
- [25] G. Srinivasan ; Rajendra Kumar, R.T.; Kumar, J./ Optical Materials, 30 (2007) 314- 317.
- [26] J. Wienke B. van der Zanden, M. Tijssen, M. Zeman/ Solar Energy Materials & Soalr Cells, 92 (2008) 884-890.
- [27] K.S. Shamala , L.C.S Murthy, and K. Narasimha Rao/ Bulltin of Material Science, 27 (2004) 295- 301.
- [28] J. Zhao , X.J. Zhao, J.M. Ni, H.Z. Tao/ Acta Materialia, 58 (2010) 6243- 6248.
- [29] O. Maksimov/ Revue of Advanced Materials Science, 24 (2010) 26-34.
- [30] S. Shet ,Tang, H.; Wang, H.; Deutsch, T.; Yan, Y.; Turner, J.; Al-Jassim/ J. Materials Research , 25(2010) 69-75.
- [31] Jurgen R. Meyer-Arendt,'Introduction to classical and Mdern optics', Fourth Edition, published by Prentice-Hall, Inc (1995).
- [32] Charles S.Wiliams and Orvillea. Becklund 'A short course for Engineers and Scientists', John Wiley et sons (1972).
- [33] D.Mencaraglia, Thèse de doctorat d'état, parisVI (1987).

-
- [34] G.D. Cody, J. of. Non-cryst. Solids 141 (1992) 3-15.
- [35] A. Boulle, O. Masson, R. Guinebretière, A. Dager, Two-dimensionnal XRD profile modelling in imperfect epitaxial layers, in “Diffraction analysis of the microstructure of materials”, E. J. Mittemeijer, P. Scardi (Eds), Springer Verlag 68 (2004)
- [36] M .Batzill .U .Diebold .Prog .Surf.Sci79 (2005) 47 -154.
- [37] Mc. Ccarthy.G. Welthon. J.Powder Diffr. 4(1989) 156.
- [38] M. Alberto Sanchez – Gorgia ,A. Maldonado, L. Castanede, R. Silvce-Gonzalez , M. de la luz olvera, Mater. Sci. Appl. 3(2012) 690-696.
- [39] K. L Chopra, S. Majior , D.K. Pandya ,Thin Solid Films 102 (1983)1.
- [40] A. Benhaoua , A. Rahal , B. Benhaoua ‘M . Jalaci. Superlattices and Microstructures 70 (2014) 61–69
- [41] K.L.Menouer / thèse, Université Mouloud Mammeri /(2011) 7-8.

الملخص

يتم تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير غير مطعم باستخدام تقنية رذاذ الانحلال الحراري. تعتبر هذه التقنية من أكثر الأساليب ملائمة وحادثة لهذه التجربة، كما تعتبر هذه التقنية بسيطة وغير مكلفة ولها معدلات نمو عالية .

تعتبر الخصائص البصرية والبنوية، والكهربائية، والامتصاص الضوئي لرقائق وأكسيد القصدير ذات ميزة خاصة ، حيث أجريت دراسة على هذه الرقائق والأفلام المغلفة على ركائز الزجاج بواسطة الأشعة السينية بالمجهر الإلكتروني الماسح حيث تختلف سماكة الأفلام من 800 إلى 1572 نانومتر حيث كشفت الدراسة الكهربائية التي قمنا بها على هذه الأفلام إلى أنها تتميز بخصائص كهربائية وبصرية جيدة منها :

المقاومة السطحية الصغيرة وطاقة العتبة $E_g = 3.82 \text{ eV}$ وبنفاذية في المجال المرئي تصل إلى 90% . كما توصلنا إلى أن أكسيد القصدير المطعم بالفلور وغير المطعم لهما خصائص تميزهما عن باقي الأكسيدات ، حيث تعتبر هذه الخصائص الأحسن مما يسمح باستغلالهما الاستغلال الأمثل للخلايا الشمسية وكمحسنات للغازات السامة ، وكذا استعمالات بيولوجية .

الكلمات المفتاحية: أكسيد القصدير – المطعم – الفلور – غير مطعم .

Résumé

The thin films of SnO_2 undoped realized by spray pyrolysis technique. This technique considerate us the most propabiliyu and modern technique to this experience; this technique is simple and not expensive .and it has a good member of growing.

The dependence of optical, structural and electrical properties of SnO_2 films , on the concentration of fluorine is reported. Optical absorption-ray diffraction , scanning electron microscope studies have been performed on SnO_2 this films coated on glass substrates. The film thickness varies from 800 to 1572 nm ,the electronic study we did it on this films explored that it has a good electronics and optical characteristics witch:

:a small surface résistance and energies of thre should $E_g=3.82\text{eV}$ and Perforation in visual interval can be 90%.. And we have also a results as that the SnO_2 doping with Fluor and that not doping Both have characteristic ; its specialized them from the others oxides , Because its considerate as the better with label to using them the better using as in solar sells and to Mack of toxic gas better.

The cay words : SnO_2 - doped –Flueur -undoped