

رقم الترتيب :

رقم التسلسل:

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

شعبة الفيزياء

فيزياء تطبيقية: طاقة وإشعاع.

من إعداد: نقودي نريمان

الموضوع:

دراسة الخصائص البنيوية و الكهربائية و الضوئية لأغشية أكسيد القصدير
(SnO₂) المطعمة بالنيكل (Ni) والمرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.

نوقشت يوم: 2018 / 06 / 10

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة :

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ مساعد أ	بوراس ليلي
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ محاضر ب	رحال عاشور
مؤطرا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ محاضر ب	بن حوه عثمان

الموسم الجامعي: 2017/2018

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(وقل اعملوا فسيرى يرى الله عملكم ورسوله و المؤمنون ...)

صدق الله العظيم.

إلى من كلله الله بالهيبة و الوقار ...إلى من رباني على فطرة الإسلام و شجعتني على مواصلة
الدرب ...إلى من علمني العطاء بدون انتظار ...إلى من حلل اسمه بكل افتخار ... أرجوا من الله
أن يمد عمرك لترى ثمارا قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتك نجوم اهتدي بها
اليوم و في الغد و إلى الأبد.

* والدي العزيز *

إلى ملاكي في الحياة ...إلى معنى الحب والى معنى الحنان و التفاني ...إلى بسمه الحياة و سر
الوجود...إلى من كان دعائها سر نجاحي و حنانها بلسم جراحي...إلى أغلى الحبايب.

* أمي الحبيبة *

إلى من حبهم يجري في عروقي ...و يلهج بذكرهم. إلى إخوتي حفظهم و رعاهم الله .

إلى * عبد النور.* *أحمد.* *أمجد.*

إلى من كانت شعاع أمني دوما إلى شمعة متقدمة تنير ظلمة حياتي.

إلى أختي *لينة*

إلى الأخوات التي لم تدهن أمي ...إلى من تحلو بالإخاء و تميزوا بالوفاء و العطاء إلى
ينابيع الصدق الصافي.إلى من معهم سعدت.وبرفتهم في دروب الحياة الحلوة و الحزينة سرت
إلى من كانوا معي على طريق النجاح و الخير إلى من عرفت كيف أجدهم و علموني أن لا
أضيعهم.

إلى صديقاتي *بسمه.* *صفاء.* *إشراق.* *رحاب.* *إيمان.* و *مريم.*

شكر و عرفان

قال الله تعالى : " لئن شكرتم لأزيدنكم "

صدق الله العظيم.

الفضل و المنة لك ربنا وفقتنا لإتمام هذا العمل فنحمدك حمدا لا يحصى ونثني على كمال ذاتك وعظيم صفاتك بما يليق بمقام سلطانك فلك الحمد حتى ترضى ولك الحمد إذا رضيت ولك الحمد بعد الرضا. أتقدم أولا بجزيل الشكر و التقدير إلى الأستاذ صاحب الفضل في إتمام هذا العمل بإذن الله الأستاذ المحترم.

"بن حـوه عثمان"

الذي مد لي يد العون و دذل لي الصعاب بملاحظاته و توجيهاته وكان لي مرشدا طوال مشوار هذا العمل. كما أشكر أعضاء اللجنة المناقشة على قبولهم مناقشة و تقييم عملي هذا. و اتمنى أن يفيدوني بارئهم القيمة و البناءة.

ولا يمكن نسيان مجهودات الأستاذ " رحال عاشور " الذي لم يبخل علي بجهده ووقته، فله جزيل الشكر على صبره و تعاونه معي. وكل المسؤولين على المخبر (VTRS) على التجهيزات و المعدات التجريبية ومخبر الكيمياء المساهم معي في العمل .

والى كل من سقط من قلبي سهوا.

وفي هذا المقام لا يمكن أن أنسى أساتذة كلية العلوم الدقيقة قسم الفيزياء فلهم جزيل الشكر على ما بذلوه من جهود خلال مشوارنا الجامعي و إلى كل من ساعدني من قريب أو بعيد.

فهرس المحتويات

الصفحة	العنوان
V	قائمة الأشكال والصور.....
III	قائمة الجداول.....
VIII	قائمة الرموز.....
X	قائمة الاختصارات.....
01	المقدمة العامة.....
الفصل الأول : عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة	
04	تمهيد.....
04	1.1 الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO.....
05	2.1 خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO.....
05	1. 2.1 خصائص الكهربائية.....
08	2. 2.1 خصائص الضوئية.....
11	3.1 معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
12	4.1 تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
12	1.4.1 الأكاسيد الناقلة الشفافة غير المطعمة (الذاتية).....
13	2.4.1 الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة المطعمة (المشوبة).....
13	1.2.4.1 التطعيم من نوع n للـ TCO.....
13	2.2.4.1 التطعيم من نوع p للـ TCO.....
14	5.1 معامل الجودة.....
15	6.1 استعمالات الأكاسيد الناقلة الشفافة.....
16	7.1 أكسيد القصدير (SnO_2).....
16	1.7.1 البنية البلورية لأكسيد القصدير (SnO_2).....
18	2.7.1 الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير.....
19	3.7.1 الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير.....
19	4.7.1 الخصائص الكيميائية لأكسيد القصدير.....
20	5.7.1 تطبيقات أكسيد القصدير.....
20	8.1 الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للنكل (Ni).....
22	الخلاصة.....
23	مراجع الفصل الأول.....

الفصل الثاني : طرق الترسيب المعايينة

26	تمهيد
26	1.1.II مفهوم الطبقات الرقيقة
26	2.1.II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة
27	3.1.II آلية نمو الطبقات الرقيقة
27	4.II مراحل نمو الطبقات الرقيقة
29	2.II طرق ترسيب الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة
29	1.2.II الطرق الفيزيائية
30	1.1.2.II الترسيب الفيزيائي للأبخرة
32	2.1.2.II طريقة الرش بالأموح الفوق الصوتية
32	2.2.II الطرق الكيميائية
32	1.2.2.II الترسيب الكيميائي للأبخرة
34	2.2.2.II تقنية محلول هلام سائل
35	3.2.2.II طريقة الرش الكيميائي الحراري
36	1. 3.2.2.II مبدأ التقنية
37	3.II معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة
38	4.II طرق المعايينة للطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة
38	1. 4.II طرق تحديد الخصائص البنيوية
38	1.1.4.II انعراج الأشعة السينية
40	2.4.II طرق تحديد الخصائص الكهربائية
41	1.2.4.II تقنية المسابر الأربعة
41	2.2.4.II قياسات فعل هول
43	3.4.II طرق تحديد الخصائص الضوئية
43	1. 3.4.II التحليل الطيفي للأشعة الفوق البنفسجية المرئية
44	2. 3.4.II تحديد معامل الامتصاص
45	3. 3.4.II تحديد عرض الفاصل الطاقى
46	4. 3.4.II تحديد طاقة أورباخ
46	1. 4.4.II الأشعة التحت الحمراء
46	2. 4.4.II مبدأ مطيافية الأشعة التحت الحمراء
47	3. 4.4.II مبدأ عمل الجهاز
48	الخلاصة
49	مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث : التركيب التجريبي " تحضير الشرائح وتحديد خصائصها"

54	تمهيد
54	1.III ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري
54	1.1.III التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري
55	2. III تحضير الأغشية الرقيقة

55	1.2.III الشروط التجريبية لتحضير شريحة أكسيد القصدير
56	2.2.III تحضير القواعد الزجاجية
56	3.2.III كيفية تنظيف القواعد الزجاجية
56	4.2.III تحضير المحلول للعينات الغير مطعمة
57	5.2. III تحضير المحلول للعينات المطعمة
59	3.III ترسيب الطبقات الرقيقة
59	4.III تحديد خصائص الطبقات
59	1.4.III تحديد الخصائص النيوية
59	1.1.4.III انعراج الأشعة السينية DRx
60	2.1.4.III تحديد ثوابت الشبكة البلورية
61	3.1.4.III القد الحبيبي D
63	4.1.4.III حجم الخلية الأساسية
64	1.2.4. III النفاذية (T)
65	2.2.4. III الفاصل الطاقي (E_g)
66	3.2.4. III طاقة أورباخ (E_u)
67	4.2.4. III تحديد السمك e
68	3.4. III تحديد الخصائص الكهربائية
68	1. 3.4. III المقاومة السطحية R_{sh}
69	2. 3.4. III تحديد الناقلية الكهربائية σ
70	الخلاصة
71	قائمة المراجع
72	الخاتمة العامة
		الملخص

قائمة الأشكال والصور

الفصل الأول : عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة.

- 05 الشكل (1. I) مخطط حزم الطاقة في درجة الحرارة الصفر مطلق لكل من ناقل (a) وشبه الناقل (b) و عازل (c)
- 07 الشكل (2. I) المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافة.
- 08 الشكل (3. I) تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكل من λ_p و λ_{gap}
- 10 الشكل (4. I) طيف النفاذ و الانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف
- 14 الشكل (5. I) تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) و الحالة المطعمة (b)
- 16 الشكل (6. I) تطبيقات TCO
- 17 الشكل (7. I) رسم تخطيطي ثلاثي الأبعاد لخلية الوحدة لأكسيد القصدير SnO_2
- 18 الشكل (8. I) رسم تخطيطي لعصابات الطاقة لأكسيد القصدير SnO_2
- 18 الشكل (9. I) رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة و الغير مباشرة في أشباه النواقل
- 20 الشكل (10. I) رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز CO_2 يعتمد على الأغشية ل SnO_2

الفصل الثاني : طرق الترسيب والمعينة.

- 27 الشكل (1. II) مخطط لمرحلة تنوي لتشكل شريحة رقيقة
- 28 الشكل (2. II) مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى
- 28 الشكل (3. II) مخطط مرحلة نمو الطبقات الرقيقة
- 28 الشكل (4. II) رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الطبقات الرقيقة
- 29 الشكل (5. II) مخطط لمختلف نمو الطبقات الرقيقة
- 30 الشكل (6. II) رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة التبخر
- 31 الشكل (7. II) مخطط تقنية الرش المهبطي
- 31 الشكل (8. II) رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر
- 32 الشكل (9. II) رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الرش بالأمواف فوق الصوتية
- 33 الشكل (10. II) رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD)
- 34 الشكل (11. II) رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة غمس و دوران الركيزة Sol – Gel
- 34 الشكل (12. II) مخطط لتقنية Sol – Gel بطريقة الغمس
- 35 الشكل (13. II) مخطط لتقنية Sol – Gel بطريقة الطرد المركزي
- 35 الشكل (14. II) رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري
- 36 الشكل (15. II) حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المكونة
- 37 الشكل (16. II) مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة

39	رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ.....	الشكل (II) (17)
40	رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية DRx.....	الشكل (II) (18)
40	جهاز انعراج الأشعة السينية (DRx).....	الشكل (II) (19)
41	رسم تخطيطي لتقنية المسابر الأربعة.....	الشكل (II) (20)
42	رسم توضيحي لفعل هول.....	الشكل (II) (21)
43	التركيب التجريبي من أجل قياس فعل هول.....	الشكل (II) (22)
44	رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة.....	الشكل (II) (23)
44	جهاز تحليلي طيفي (UV-Vis).....	الشكل (II) (24)
45	منحنى تغيرات $(h\nu \alpha)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$	الشكل (II) (25)
47	امتصاص الأشعة تحت الحمراء.....	الشكل (II) (26)
47	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء و لوحه.....	الشكل (II) (27)
الفصل الثالث : التركيب التجريبي " تحضير الشرائح وتحديد خصائصها " .		

55	التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة "تقنية الانحلال الحراري".....	الشكل (III) (1)
56	الركائز الزجاجية المستخدمة في التجربة.....	الشكل (III) (2)
57	مادة كلوريد القصدير $(2H_2O: SnCl_2)$	الشكل (III) (3)
57	صورة توضح مرحلة تحضير المحلول للعينات غير المطعمة.....	الشكل (III) (4)
58	مادة كلوريد النيكل $(NiCl_2: 6H_2O)$	الشكل (III) (5)
59	المحاليل المستخدمة لترسيب الاغشية الرقيقة من $(Ni:SnO_2)$	الشكل (III) (6)
60	أطياف إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير $(Ni:SnO_2)$	الشكل (III) (7)
61	تغيرات قيم ثابتي الشبكة a و c بدلالة نسب التطعيم.....	الشكل (III) (8)
61	تحديد قيمة (β) انطلاقا من انعراج الأشعة السينية.....	الشكل (III) (9)
62	تغيرات القد الحبيبي (D) بدلالة نسب التطعيم (%) عند الإتجاهات البلورية (110)، (101)، (211)، (200) لأغشية $(Ni:SnO_2)$	الشكل (III) (10)
62	تغيرات القيم المتوسطة للقد الحبيبي (D) بدلالة نسب التطعيم.....	الشكل (III) (11)
65	(طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير $(Ni:SnO_2)$).....	الشكل (III) (12)
65	كيفية الحصول على قيمة الفاصل الطاقى بيانيا.....	الشكل (III) (13)
66	رسم تخطيطي يوضح قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد القصدير.....	الشكل (III) (14)
67	رسم تخطيطي منحنى الفاصل الطاقى و طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير $(Ni:SnO_2)$	الشكل (III) (15)
69	التمثيل البياني لتغير الجهد تبعا لتغير التيار المار في شريحة أكسيد القصدير النقية.....	الشكل (III) (16)
70	تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) و المقاومة السطحية (R_{sh}) بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد القصدير $(SnO_2: Ni)$	الشكل (III) (17)

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
	الفصل الأول : عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة.	
05	جدول يعرض خصائص TCO.....	الجدول (1. I)
06	جدول يبين عرض الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة.....	الجدول (2. I)
14	جدول يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة.....	الجدول (3. I)
15	جدول يبين قيم معامل الجودة لبعض الأكاسيد.....	الجدول (4. I)
16	جدول يبين بعض القيم لخواص أكسيد القصدير.....	الجدول (5. I)
17	الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد القصدير.....	الجدول (6. I)
21	الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للنيكيل.....	الجدول (7. I)
	الفصل الثاني : طرق الترسيب والمعاينة.	
38	مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.....	الجدول (1. II)
	الفصل الثالث : التركيب التجريبي "تحضير الشرائح و تحديد خصائصها"	
58	جدول يوضح كميات المحاليل المستعملة لتكوين الأغشية.....	الجدول (1. III)
63	جدول يلخص أهم النتائج التي يقدمها جهاز انعراج الأشعة السينية.....	الجدول (2. III)
64	جدول يعرض قيم الخلية الأساسية.....	الجدول (3. III)
66	جدول يعرض قيم الفاصل الطاقى.....	الجدول (4. III)
67	جدول يعرض قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير.....	الجدول (5. III)
68	جدول يبين قيم السمك.....	الجدول (6. III)
79	جدول يلخص قيم المقاومة السطحية.....	الجدول (7.III)

قائمة الرموز

الحروف اللاتينية

- A : الامتصاص الضوئي .
 a_0^* : نصف قطر بور الفعال للمادة.
 B : الحقل المغناطيسي.
 C : التركيز المولي للمحلول.
 D : سمك الشريحة، المسافة الشبكية بين المستويات البلورية.
 d_{hkl} : المسافة البلورية.
 D : حجم الحبيبات.
 E_g : الفاصل الطاقى.
 E_{g0} : الفاصل الطاقى للمادة الاساسية.
 F_l : قوة لورانترز.
 I : التيار الضوئي.
 K : معامل الإخماد، شعاع الموجة للإلكترون.
 L : المسار المتوسط الحر بين تصادمين متتاليين .
 M : كتلة حاملات الشحنة، كتلة المواد المستخدمة.
 m^* : الكتلة الفعالة.
 M : الكتلة المولية.
 N : تركيز الالكترونات. قرينة الانكسار.
 n_c : التركيز الحرج.
 n_v : كثافة حاملات الشحنة.
 Q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.
 R : الانعكاس الضوئي.
 R_s : المقاومة الكهربائية السطحية.
 T : النفاذ الضوئي.
 U : فرق الجهد.
 V : سرعة حاملات الشحنة، حجم المحلول.

الحروف اليونانية

- A : معامل الامتصاص.
 ϵ : السماحية الكهربائية.
 θ : زاوية براغ أو زاوية الانعكاس الناتجة عن المستويات البلورية.
 λ : الطول الموجي.
 μ : حركية حاملات الشحنة.
 ρ : المقاومة الكهربائية للمادة.
 τ : زمن الاسترخاء أو الزمن بين التصادمين المتتاليين.
 σ : الناقلية الكهربائية للمادة.

: شدة الضوء الوارد.	Φ_0
: شدة الضوء النافذ.	Φ_T
: شدة الضوء المنعكس.	Φ_R
: شدة الضوء الممتص.	Φ_A
: سماحية الوسط.	ϵ_1
: سماحية الفراغ.	ϵ_0
: الطول الموجي للبلازما.	λ_p
: الطول الموجي للفواصل الطاقية.	λ_g
المؤشرات 	
: الحرج.	C
: السطحية.	sh
: قرائن ميلر.	hkl
: الفاصل الضوئي.	Gap
: المتوسط.	Moy
: فجوات.	p
: بلازما.	P
: الكترونات.	n
: تردد الموجات الضوئية.	v

قائمة الاختصارات

عصابة النقل.	:Bande de Conduction	: BC
عصابة التكافؤ.	:Bande de Valance	: BV
التوضع الكيميائي للأبخرة.	:Chemical Vapor Deposition	: CVD
انعراج الأشعة السينية.	:Diffraction de Rayons X	: DRx
ضغط منخفض.	:Low Pressure	: LP
بمساعدة البلازما.	:Plasma Assisted	: PA
الترسيب الفيزيائي للأبخرة.	:Physical Vapor Deposition	: PVD
أكسيد ناقل شفاف.	:Transparent Conductive Oxyde	: TCO
الفوق البنفسجية.	:Ultraviolet	: UV
التفريغ العالي.	:Ultra-Higt Vacuun	: UHV
المرئية .	:Visible	: Vis
إزاحة Burstein Moss .	:Burstein Moss	: BM
أكسيد القصدير المطعم بالنيكل.	:Nickel/Oxyde d'étain	Ni :SnO ₂

المقدمة العامة.

المقدمة العامة

يعتبر مجال الشرائح الرقيقة (الطبقات الرقيقة) مجال قديم لكنه يكتسي أهمية بالغة حيث شهد هذا المجال العديد من التطورات نتيجة وفرة الدراسات المتعلقة به، و تتجلى أهميته في توجه العديد من الجهود البحثية إلى هذا التخصص في السنوات الأخيرة حيث قادت هذه البحوث إلى غزو الشرائح العديد من المجالات التكنولوجية لتلبية الحاجيات الصناعية فأثبتت الشرائح جداراتها.

عرفت الأكاسيد الناقلة الشفافة انطلاقتها منذ سنة 1907 من قبل العالم (Badeker) حيث لاحظ أول ازدواج بين خاصيتي الناقلية الكهربائية و الشفافية الضوئية على طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم CdO الذي تم تصنيعه، فلاحظ أنه أصبح شفاف بعد تعرضه للهواء مع الحفاظ على خاصية الناقلية. بعد هذا توالى الأبحاث في هذا المجال و كانت تتضمن مواد أخرى مثل أكسيد القصدير SnO₂ النقي الذي حصل على أول براءة اختراع سنة 1931 [4] [5].

كانت نقطة الانطلاقة الحقيقية للتنمية الصناعية للأغشية الرقيقة في منتصف القرن العشرين، حيث اجتذبت الدراسات على المواد الشبه ناقلة القائمة على الأكاسيد الشفافة ذات الناقلية الكهربائية العالية انتباه عدد من الباحثين بسبب اختلاف استخداماتها في الصناعة بحيث تستخدم في مجال الإلكترونيات الدقيقة و أدت إلى ظهور الدوائر المتكاملة الأولى سنة 1958 و استخدم فيها طبقات رقيقة و طبقات من الأكاسيد العازلة [6] و من ذلك الحين حظيت الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بتاريخ حافل بالإنجازات و كذلك بالاهتمام الكبير على نطاق واسع، لما تمنحه من مزايا عند استخدامها في شتى الميادين، و ذلك للطبيعة التي تتسم بها الأكاسيد الناقلة الشفافة عن غيرها. و نظرا للأهمية البالغة لهذه الأكاسيد فقد تزايد النشاط العلمي في هذا المجال [7].

تعد دراسة المواد المركبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي. و يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات العديد من ذرات المادة [8] [9]. لا تزال هناك العديد من التحسينات التي تعاصرها الأكاسيد الناقلة الشفافة كأغشية رقيقة يوما بعد آخر، و من بين أبرز هذه الأكاسيد و أكثرها شيوعا هو أكسيد القصدير (SnO₂) و أكسيد الانديوم (In₂O₃) و أكسيد الزنك (ZnO) .

الكم الهائل من الدراسات و الأبحاث القائمة في مجال استخدام الأكاسيد الناقلة الشفافة كأغشية رقيقة على اختلاف أنواع المواد و مواصفاتها أوجد الحاجة الماسة إلى ظهور تقنيات تحضير تلائم خصائص تلك الأغشية و مجالات تطبيقاتها، لذا شهدت تقنيات التحضير هي الأخرى تطورات كبيرة فأستحدثت العديد من الطرائق التي لم تكن معهودة كطريقة الرش فوق الصوتي و الرش بالانحلال الحراري.

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كشوائب تسهم بشكل كبير و مهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة و إحداث تغييرات في البنية البلورية و أخرى على مستوى الناقلية الكهربائية، حيث قامت مجموعة من الدراسات على تطعيم SnO₂ كونه من المواد المتاحة و سهلة الترسيب و ذلك بعدة مواد من بينها :

- الحديد Fe^[1].
- الليثيوم Li^[2].

- الأنتيموان Sb^[3].
- النيكل Ni.

بينت مجموعة من الأبحاث التي أجريت على أغشية رقيقة من أكسيد القصدير أن إضافة نسب متفاوتة من الأنتيموان (Sb) و كذلك الفلور (F) تعمل على تحسين تبلور المادة و رفع من شفافيتها و تحسين ناقليتها الكهربائية^[10].

من خلال هذا العمل سيتم تقديم تجربة مهمة تهدف إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول ترسيب الأغشية الرقيقة من أكسيد القصدير SnO₂ و استخدام النيكل (Ni) كمادة مطعمة لها بنسب مختلفة % (1- 0.8- 0.6- 0.4- 0.2 - 0) باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري، و بالتالي معرفة التأثير الذي يحدثه النيكل على السمك، الشفافية و البنية البلورية كذلك، تتلخص فكرة العمل في مراحل مرتبة في ثلاث فصول كالآتي :

الفصل الأول :

تناول دراسة نظرية لأهم المعلومات و المفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و أبرز ما تتميز به. يلي ذلك تسليط الضوء على أكسيد القصدير SnO₂ و خواصه المتعددة منها الفيزيائية، الضوئية و البنيوية، ثم إلقاء إطلالة على النيكل و ما يعرف عنه من مميزات و خواص.

الفصل الثاني:

اهتم بدراسة تعريفية لطرق الترسيب الفيزيائية و الكيميائية المهمة منها. عمد إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول طرق معاينة خواص المواد كاستخدام الأشعة السينية و الفوق البنفسجية- المرئية (UV-Vis) و النقاط الأربعة و كذلك فعل هول .

الفصل الثالث:

يأتي ليكون بمثابة محصلة للعمل التجريبي و أهم ما تم انجازه فهو يضم النتائج و المناقشة القائمة حولها و بالتالي التحصل على مجموعة من الاستنتاجات المهمة حول ما يقدمه تطعيم الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير SnO₂ بالنيكل Ni .



قائمة المراجع:

- [1] سقني ليلي "تحديد خصائص أكسيد القصدير المطعم بالحديد" مذكرة ماستر فرع الفيزياء، جامعة الوادي، 2015.
- [2] هاني أمينة "تحديد خصائص أكسيد القصدير المطعم بالليثيوم" مذكرة ماستر فرع الفيزياء، جامعة الوادي، 2016.
- [3] حمصي بن سالم "دراسة الخصائص الضوئية و الكهربائية و البنيوية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالأنتموان بطريقة الأمواج فوق الصوتية" مذكرة ماستر فرع الفيزياء، جامعة الوادي، 2013.
- [4] **A.THELEN,H .KONIG**, "Elektrische Leitfähigkeit aufgestaubter Indium – Oxydschichten ", Naturwissenschaften , vol 43 ,p297,(1956).
- [5] **D.LAMBE ,Y.Y. PROSKURYAKOV,K.DUROSE,J. MAJOR, M.AL TURKESTANI, V.BARRIOZ**, " Near infrared transparent conducting cadmium oxide deposited by MOCVD " Thin Solid films , vol 518, p1222-1224,(2009).
- [6] **S.MENAKH**, " Contribution a L'étude des Propriétés de Films ZnO,"theme de magister, Université de Constantine,(2010).
- [7] **Dr. David S. Ginley**, " Handbook of Transparent Conductors "Springer Science ,(2010).
- [8] **D.S.Heavens** , " The Films physics " Methuen Young Co.Ltd.(1970).
- [9] **R.Ueda and J.B.Millin**," Crystal Growth and Characterization ", Mc Graw-Hill, (1975).
- [10] **Syed Mansoor Ali Syed Tajammul Hussain Shahzad Abu Bakar,JanMuhammad, Naeen ur Rehman** , " Effet of doping on the Structural and Optical Properties of SnO₂ Thin Films fabricated by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition " University Islambad, Pakistan,(2013).

الفصل الأول:

عموميات حول الأكاسيد الناقلة
الشفافة.

تمهيد :

إن كفاءة العناصر الإلكترونية الحديثة تعتمد على تطوير المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها و عادة تكون الطبقات الرقيقة. كما تعتمد هذه الأخيرة على المواد الداخلة في تركيبها والتي تعرف بالأكاسيد الناقلة الشفافة يرمز لها بالرمز TCO اختصار لـ " Transparents Conduction Oxides " (أشباه نواقل أكسيدية). فلقد حظيت هذه الأغشية في الآونة الأخيرة اهتمام كبير من طرف الباحثين نظرا لأهميتها من حيث التنوع.

ويعد أكسيد القصدير (SnO_2) من أبرز هذه الأكاسيد وأكثرها استعمالا و يندرج تحت قائمة المواد التي تتمتع بناقلية كهربائية عالية وشفافية ضوئية وهو ما يجعله يشكل مكونا مهما للتطبيقات الكهروضوئية. و يستخدم أساسا كشبه ناقل شفاف في المحفزات وأجهزة استشعار الغاز، ويملك مقاومة كهربائية منخفضة وفاصل طاقي كبير ($E_g = 3,6 \text{ eV}$) ويمكن أن يستخدم أيضا كإلكترود في الخلايا الشمسية. يكون أكسيد القصدير شفاف في المجال المرئي ويستعمل في النوافذ التي تسمح بمرور الضوء والحفاظ على درجة الحرارة داخل وخارج المباني.

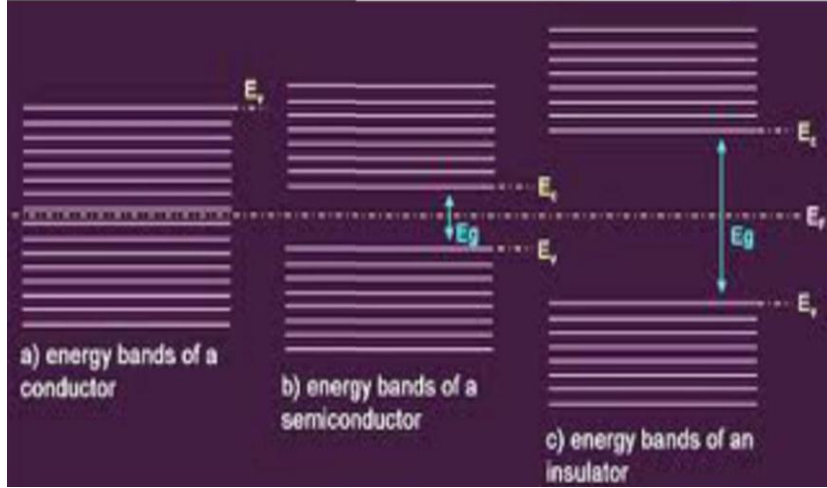
فما بنية هذه الأكاسيد؟ و ماهي معايير اختيارها؟ وما خصائصها؟

1.1 الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO:

في ظل نظرية عصابات الطاقة نستطيع تصنيف المواد في الطبيعة إلى 3 أصناف كبرى وهي: النواقل و العوازل و أشباه النواقل في حالة المعادن تكون عصابة النقل (BC) و عصابة التكافؤ (BV) متداخلين و هذا ما يسمح بحرية حركة الإلكترونات. بينما في أشباه النواقل يوجد شريط ممنوع على الإلكترونات يفصل عصابة النقل عن عصابة التكافؤ و المسماة بفجوة الطاقة (فاصل طاقي) و رمزها E_g ، في حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة 5eV فنكون عندها نتكلم عن العوازل^[1].

فالأكاسيد الناقلة الشفافة عبارة أيضا عن أشباه نواقل منحطة (أي مستوي فيرمي يقع قريب من عصابة النقل أو حتى داخلها) في حال ما كانت نسبة التطعيم لـ TCO عالية. وهذا يشير إلى أن عصابة النقل تكون مليئة بالإلكترونات في درجة حرارة الغرفة وهذا ما يجعلها ناقلة إضافة على ذلك فإنها تمتلك فاصل طاقي يتراوح ما بين ($3\text{eV}-4\text{eV}$) مما يمنعها من امتصاص الفوتونات Ph التي تمتلك طاقة E_{ph} أقل من الفاصل الطاقي ($E_g > E_{ph}$) ويجعلها شفافة للضوء المرئي. كما تمتلك TCO فائضا من الإلكترونات وهذا الفائض يكون نتيجة عيوب بنيوية خلل ستيكيومتري للأكسيد أو تطعيم بالمواد المناسبة و يساهم التطعيم بمواد مختلفة في خلق ثغرات أو شوائب مما يزيد من أعداد الإلكترونات الحرة و بالتالي ترتفع الناقلية لتصبح مواد ناقلة.

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.



الشكل (1-I): مخطط حزم الطاقة في درجة الحرارة الصفر مطلق لكل من ناقل (a) وشبه الناقل (b) وعازل (c) [2]

2.I خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO:

إن للأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخصائص ما يجعل لها تطبيقات واسعة في مجال أشباه النواقل و الأكاسيد. 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 SnO_2 و ZnO ، وتعتبر هذه المواد حالياً الأكثر أهمية في تطبيقات الأقطاب الكهربائية الشفافة والتي تشكل مجالاً واسعاً في أغشية الأكاسيد الرقيقة للترانزستورات الإلكترونية [3].

الجدول (1-I): جدول يعرض خصائص TCO.

المتغيرات	المواد الناقلة الشفافة
الفاصل الطافي	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)

1.2.I الخصائص الكهربائية:

منذ سنة 1970م بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة [3]. بحيث تصنف الأكاسيد حسب الخواص الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفاصل طافي كبير نسبياً.

1- عرض الفاصل الطافي E_g : تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طافي عريض تتغير قيمته من 3 إلى 4 eV.

يعتمد هذا العرض على عدة عوامل نذكر منها: نوع مركبات المحلول وكذلك طريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب كما الجدول (2- I) يعرض عرض الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [4].

الجدول (2-I): يبين عرض الفاصل الطاقى لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة .

TCO	Gap (eV)
ZTO	أكبر 3
ZNO	من 3.2 الى 3.3
TiO ₂	من 3 الى 3.2
SnO ₂	من 3.6 الى 4.2
ITO	4.2

2- الناقلية الكهربائية: يرمز للناقلية الكهربائية بالرمز σ ووحدتها هي ($S \cdot Cm^{-1}$) ويعبر عن الناقلية في حالة أشباه النواقل المنحطة بالعلاقة (1-I): [5]

$$\sigma = n_v \cdot q \cdot \mu \quad (1-I)$$

حيث:

σ : الناقلية الكهربائية.

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للالكترونون .

n_v : تركيز حوامل الشحنة.

μ : الحركة الكهربائية.

كما تعرف أيضا المقاومة على أنها مقلوب الناقلية ووحدتها ($\Omega \cdot Cm$) [5]:

$$\rho = 1 / \sigma \quad (2-I)$$

حيث:

ρ : المقاومة الكهربائية.

3- حركة الشحنات μ (الحركة الكهربائية): حركة حاملات الشحنة (الالكترونونات و الثقوب) هي عامل مهم ومؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي، بحيث الزيادة في هذا العامل يؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للأكسيد الناقل.

الحركة تعتمد أساسا على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، في الواقع الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركة نتيجة التصادم وبالتالي تنقص الناقلية [6]. وكما ذكرنا الحركة عامل ضروري للحصول على ناقلية جيدة وتعرف الحركة بالعلاقة (3-I) [9].

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_f} \quad (3-I)$$

وحدتها (Cm²/s.v)

حيث:

q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

τ: زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون).

V_f: سرعة فرمي للإلكترون.

l: المسار الحر بين التصادمين.

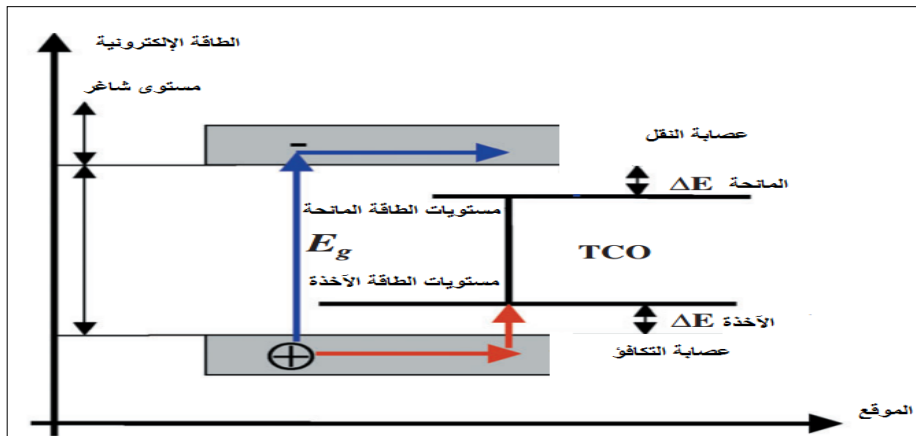
m^{*}: الكتلة الفعالة.

للحصول على مادة ناقلة يستوجب الوصول إلى تركيز معين لحوامل الشحنة يعرف بالتركيز الحرج يرمز له بالرمز (n_c) تحت هذا تركيز يمكن اعتبار المادة عازلة أم ناقلة ويعطى n_c حسب معيار (Mott) الموضح في العلاقة التالية^[7]:

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

حيث:

a₀^{*}: نصف قطر بور الفعال للمادة.



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

4- المقاومة السطحية: تستخدم الأكاسيد الموصلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة، ويتم تعريف أحد

خواصها الكهربائية المهمة وهي "المقاومة السطحية"، يعبر عنها عن طريق النسبة بين المقاومة على

سمك الشريحة كما يرمز لها بالرمز R_{sh} ووحدتها Ω^[5].

$$R_s = 1/\sigma.d \quad (5-I) \quad \text{حيث :}$$

$$R_s = 4.532(V/I) \quad (6-I)$$

R_s : المقاومة السطحية للعينة.

d : سمك الغشاء.

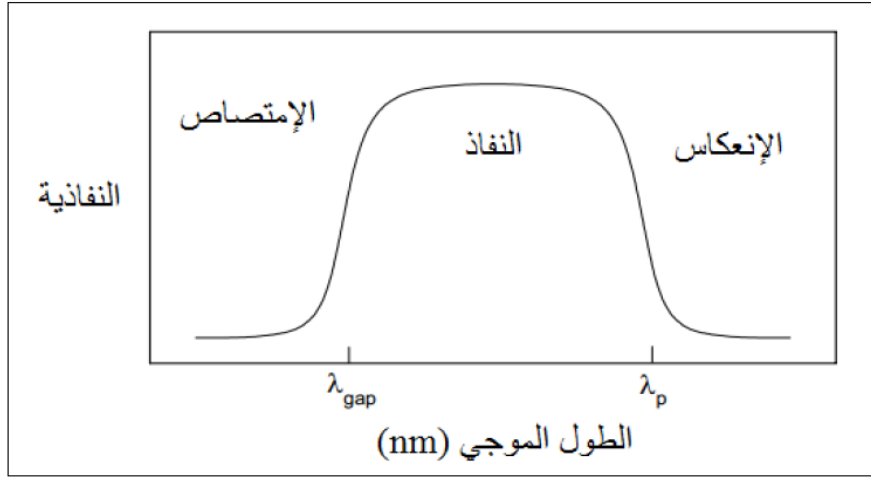
V : فرق الجهد.

I : شدة التيار .

كما يمثل (4.532) معامل التصحيح.

2.2.I الخصائص الضوئية:

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بسمة مميزة تتمثل في كونها تشكل نافذة تغطي كل المجال المرئي. وتعرف الانتقالات الضوئية بالنسبة بين شدة الضوء التي تعبر المادة و تكون في المتوسط (400-700) nm . كما وأن طيف الامتصاص يسمح باستخلاص كل من طيف النفاذية و الانعكاس^[9].



الشكل (3-I): تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة بكل من λ_{gap} و λ_p (التي تمثل امتصاص الفاصل الطاقي و امتصاص بلازما الالكترونات الحرة)^[9].

إن للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) خصائص ضوئية تميزها كبقية المواد التي تخضع إلى ثلاث ظواهر أساسية و المتمثل في النفاذية (أو معامل النفاذية T)، الانعكاس (معامل الانعكاس R) الامتصاص (معامل الامتصاص A).

1- معامل النفاذية (T): يعرف بالنسبة بين شدة الضوء النافذ (Φ_T) عبر المادة وشدة الضوء الواردة على السطح (Φ_0)^[10].

$$T\% = 100 \cdot T \quad \text{و} \quad T = \Phi_T / \Phi_0 \quad (7-I)$$

2- /معامل الانعكاس (R): يعبر عن شدة الضوء الذي ينعكس على مستوى السطح (Φ_R) بالنسبة لشدة الضوء الوارد (Φ_0) ^[16].

$$R\% = 100 \cdot R \quad \text{و} \quad R = \Phi_R / \Phi_0 \quad (8-I)$$

3- /معامل الامتصاص (A): يعبر عنه أيضا بين شدة الضوء الممتص (Φ_A) و شدة الضوء الوارد (Φ_0) ^[16].

$$A\% = 100 \cdot A \quad \text{و} \quad A = \Phi_A / \Phi_0 \quad (9-I)$$

يعطى قانون انحفاظ التدفق بالشكل التالي :

$$\Phi_0 = \Phi_T + \Phi_R + \Phi_A \quad (10-I)$$

كما يمكن كتابته كالآتي:

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

4- /معامل الامتصاصية: إن قانون Beer-Lambert يسمح بالربط بين التدفق النافذ و سمك الغشاء (d) في شكل معامل الامتصاصية والتي توضحه المعادلة التالية :

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

حيث :

T: نفاذية أغشية (TCO).

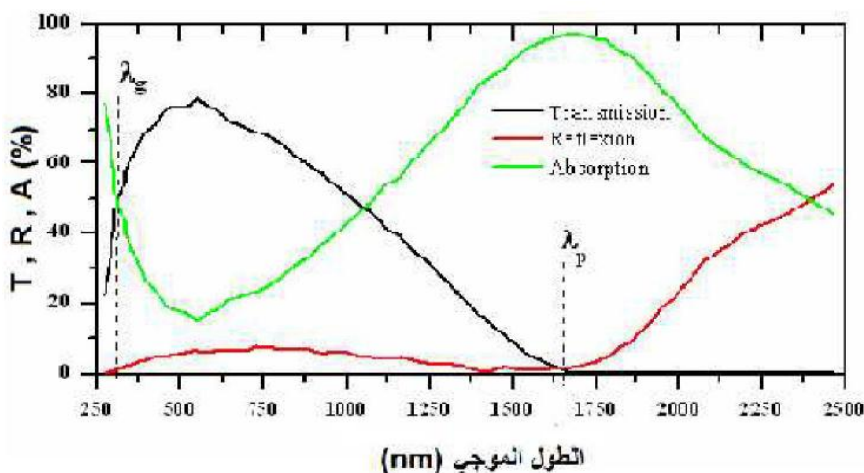
R: انعكاس أغشية (TCO).

α : معامل امتصاص أغشية (TCO).

يرتبط معامل الامتصاص (α) كذلك بمعامل الإخماد الذي يعبر عن الأشعة الممتصة من قبل المادة و يمكن صياغته بالعبارة:

$$K = \alpha \lambda / 4\pi \quad (13-I)$$

إن القياسات المختلفة للنفاذية و الانعكاس و كذلك السمك تسمح بالجوء إلى الاستدلال بكل من رتبة الانعكاس (n) ، معامل الإخماد (k) و الفاصل الطاقى (E_g). يمثل الشكل (4-I) مختلف التطورات التي تطرأ على كل من النفاذية ، الانعكاس و الامتصاص بدلالة الطول الموجي للغشاء لأكسيد ناقل شفاف^[10].



الشكل (4-I): طيف النفاذ و الانعكاس و الامتصاص لأكسيد ناقل شفاف [11].

هذا المنحنى من أعمال E.Elangovan و مساعديه. كما يظهر أن طيفي الامتصاص و النفاذ لهذا الأكسيد محدودان بواسطة طولي الموجة λ_p و λ_g بحيث هذا الأخير تكون عنده قيمة النفاذية للطبقة الرقيقة للأكسيد المدروس دنيا، يمكن تسمية هذا المجال $[\lambda_p, \lambda_g]$ بالنفاذة الضوئية لأن المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة.

- **المجال $\lambda < \lambda_g$** : يمثل هذا المجال مجال و أطوال الأمواج فوق البنفسجية، تكون طاقة فوتونات هذه الاطوال الموجية أكبر أو مساوية لمقدار فجوة الطاقة للأكسيد (مجال امتصاصه) فتمتصها الكترونات عصابة التكافؤ و تستغلها للانتقال إلى عصابة النقل. بما إن TCO تمتلك فاصل طاقي (شريط ممنوع) يتراوح بين 3 eV و 4 eV نجد أن هذا المجال من الفاصل الطاقي يتعلق بالفوتونات ذات أطوال الأمواج في المجال (300nm - 400nm) عندما تمتص هذه الفوتونات تقوم طاقتها بتحفيز انتقال الالكترونات لعصابة النقل، في هذا المجال من الأطوال الموجية يمكن إيجاد الفاصل الطاقي بالعلاقة التالية [12].

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

حيث:

α : معامل الامتصاص.

h : ثابت بلانك.

ν : تردد الموجات الضوئية.

E_g : عرض الفاصل الطاقي.

- **المجال $\lambda_p < \lambda < \lambda_g$** : في كامل هذا المجال والذي يتضمن أطوال الأمواج المرئية بالإضافة إلى أطوال الأمواج تحت الحمراء القريبة من المرئية، لأكسيد الناقل الشفاف يلعب دور طبقة مضادة للانعكاس وتكون موصلة كهربائيا كذلك [11].

- **المجال $\lambda \geq \lambda_p$** : في هذا المجال الأكسيد الناقل الشفاف لم يعد منفذ للضوء. إضافة إلى ذلك في هذا لمجال الاكسيد يمتلك خاصية امتصاص قوية الانخفاض في النفاذية يمكن تفسيره عن طريق نموذج "درود" الذي يوضح النظرية الكلاسيكية للإلكترون الحر [13]، والتي تعتبر الالكترونات الحرة كالبلازما الكترونية مهتزة بالتواتر (التردد) ν_p و المرتبط بالطول الموجي λ_p والذي يعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$\lambda_p = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} \right)^{1/2} \lambda_0 \quad (15-I)$$

حيث :

λ_0 : الطول الموجي الذي من اجله يصل الانعكاس إلى اقل قيمة له .

ε : السماحية الكهربائية.

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

$$\nu_p = (n^2 e) / (\varepsilon_0 \varepsilon_1 m^*) \quad (16 - I)$$

و العلاقة بين الطول الموجي λ_p و تردد لبلازما ν_p :

$$\lambda_p = 2\pi c / \nu_p \quad (17-I)$$

حيث:

c : سرعة الضوء.

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

- (η) و (k) هي مقادير تختلف حسب مجال الطيف الضوئي :

* إذا كانت $\nu < \nu_p$ أو $\lambda > \lambda_p$: الجزء التخيلي للسماحية الكهربائية (ε) يصبح مرتفع و الجزء الحقيقي يكون سالب . وهذا يعطي فكرة عن ارتفاع نسبة الانكسار .

* إذا كانت $\nu > \nu_p$ أو $\lambda < \lambda_p$: فان الجزء التخيلي يؤول إلى الصفر و كذلك امتصاص الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) يكون منخفض ، يمكن كتابة قرينة الانكسار من الشكل التالي^[10] :

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

ε_∞ : السماحية عند الترددات المرتفعة.

I-3 معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة :

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

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

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

يجب على الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) أن تمتلك ناقلية كهربائية مرتفعة و امتصاصية منخفضة في المجال المرئي، وهذا ما يستدعي تقديم تقييم كمي لنوعية (TCO) وتم اقتراح صياغة "غوردن" (Gorden) [14]

$$\frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{R_s \ln(T + R)} \quad (20 - I)$$

حيث :

σ : [Ω⁻¹.Cm⁻¹] : الناقلية الكهربائية.

α : [Cm⁻¹] : معامل الامتصاص..

R_s : [Ω] : المقاومة السطحية .

T [%] : النفاذية الكلية.

R [%] : الانعكاس الكلي.

إذا كان الامتصاص (α) للأكاسيد الناقلة الشفافة مرتفعا أو كانت الناقلية (σ) منخفضة جدا فان الكفاءة ستأخذ قيما منخفضة وهذا يسمح بالمقارنة بين الأكاسيد الناقلة الشفافة و إمكانية اختيار الأنسب.

لقد أثبتت عدة الدراسات حول تطبيق معادلة غوردن على العديد من الأكاسيد الناقلة الشفافة أن قيمها محصورة بين 0 و 7 كما خلصت بعض الدراسات إلى أن أفضل هي تلك التي تمتلك حركية الكترونية و كتلة فعالة منخفضة .

4.I تطعيم الاكاسيد الناقلة الشفافة :

1.4.I الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الغير مطعمة (الذاتية):

الخصائص الذاتية للأكاسيد الناقلة الشفافة تجعل منها غالبا عبارة عن أنصاف نواقل منحطة من النوع n، حيث يكون شبه الناقل الذاتي أو النقي عندما لا توجد أي ذرة مطعمة. في هذه الحالة يتحقق هذا التوازن $p=n=n_i$ و يمثل التركيز الذاتي، ومن أجل تحسين ناقليته يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات أو مواقع الزرع ، أو الأخذات و نحصل على ناقلية من نوع n أو p.

2.4.I الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة المطعمة (المشوبة) : يمكن تصنيف الأكاسيد الناقلة

الشفافة إلى فئتين رئيسيتين من نوع n و من نوع p [15] .

1.2.4.I تطعيم من نوع n :

يتم هذا النوع من التطعيم و ذلك باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين، هذا التطعيم يتعلق بحجم ذرات التطعيم و كذلك بدرجة ذروتها في الشبكة البلورية للأكسيد الناقل الشفاف. كما وأنه يمكن تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) بالعناصر التالية : الفلور (F)، الأنتيموان (Sb)، و النيوبيوم (Nb)، التنتالوم (Ta) و كذلك بعض المعادن و المتمثلة في النحاس (Cu)، الحديد (Fe)، الكوبالت (Co)، النيكل (Ni). حتى أكسيد الزنك الذي يطعم عموماً بالألمنيوم (Al) و يمكن أن يطعم كذلك بالغالسيوم (Ga) و الأنديموم (In) [10]

2.2.4.I تطعيم من نوع p:

تكون الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الأساسية من النوع n و بالتالي فان التطعيم من النوع p للأكاسيد الناقلة الشفافة بقي محل الدراسة و البحث. ففي السنوات الاخيرة قامت مجموعة من الدراسات بالعمل عن تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع p. و يعتبر أكسيد الزنك ZnO المطعم بالنوع p هو الشائع و الأكثر دراسة، و يتم الحصول عليه باستبدال الأكسجين بواسطة ألمنيوم الازوت (Al-N) و كذلك الازوت (N) [10].

الشكل (5-I) يوضح البنية المواقفة لعصابات الأكاسيد الناقلة الشفافة النقية و المطعمة. فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة. أين تكون (E_{g0}) تمثل الفاصل الطاقي للمادة الأساسية و (E_g) تمثل قيمة الفاصل الطاقي بعد التطعيم [16].

$$E_v^0(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} \quad (21.I)$$

$$E_c^0(k) = E_{g0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} \quad (22.I)$$

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

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

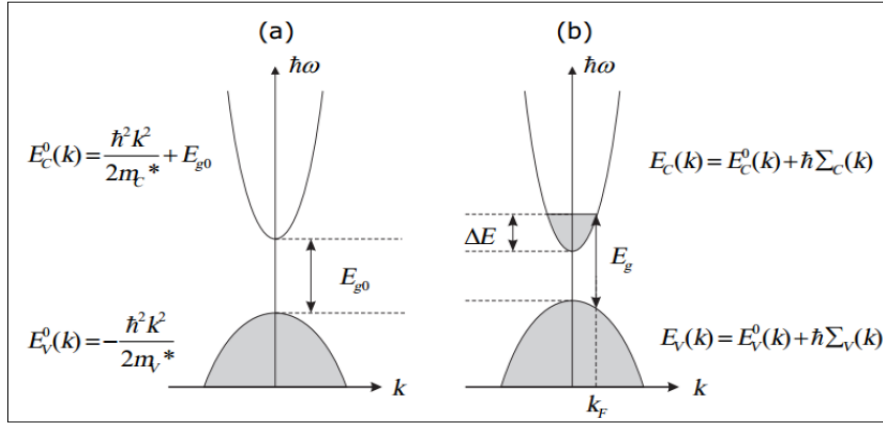
حيث :

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

ΔE_g مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي (مقدار موجب) ناتج عن فعل Burstein - Moss [9].

وفقاً لنظرية Burstein – Moss تعطى قيمة ΔE_g :

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



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

الجدول (3-I): جدول يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة [17] [18].

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

5.I معامل الجودة:

بالنسبة للأكاسيد الناقلة الشفافة يوجد معامل يمثل النسبة بين الخصائص الضوئية و الخصائص الكهربائية اقترحه العالم G.Haacke و ذلك في سنة 1976 [19] [20].

يمثل هذا المعامل العلاقة بين الخصائص الكهربائية و الضوئية للأكسيد الناقل الشفاف يعرف هذا المعامل على انه النسبة بين النفاذية و المتوسطة في المجال المرئي (400-800)nm على المقاومة السطحية (و تسمى المقاومة المربعة) لطبقة الأكسيد الناقل الشفاف و يعطى بوحدة (Ω⁻¹) [14].

$$\Phi_{Tc} = T^{10} / R_{carée} \quad (25-I)$$

حيث:

T: النفاذية الضوئية للشريحة.

$R_{carrée}$: المقاومة مربع أو المقاومة السطحية للشريحة.

العالم G. R. Gordon [21] قام بمقارنة مختلف أنواع من الأكاسيد الناقلة الشفافة وهذا تبعا لقيمة معامل الجودة و النتائج الموضحة في الجدول (4-I).

الجدول (4-I): جدول يبين قيم معامل الجودة لبعض الأكاسيد [10].

المواد	ZnO: F	ZnO: Al	In_2O_3 : Sn	SnO_2 : F	ZnO: B	SnO_2 : Sb	ZnO: In
معامل الجودة	7	5	4	3	2	0.4	0.2

6.I استعمالات الأكاسيد الناقلة الشفافة :

تستعمل الأكاسيد الناقلة الشفافة على نطاق واسع و في عدة مجالات ومن بين تطبيقاتها [22] :

- ❖ الشاشات المسطحة.
- ❖ النوافذ العاكسة للحرارة (المباني. الأفران...).
- ❖ شاشات التحكم باللمس.
- ❖ الخلايا الشمسية.
- ❖ المرايا و الخلايا الكهروكيميائية.



الشكل (6-I): تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة [22].

7.I أكسيد القصدير SnO_2 :

يتواجد أكسيد القصدير الطبيعي على شكل حجر قصدير معدني. يعتبر حجر القصدير أكسيد ذو لون متغير من الأصفر الى الأسود و يتصف باللمعان، وقد عرف و أستغل هذا الحجر منذ العصور

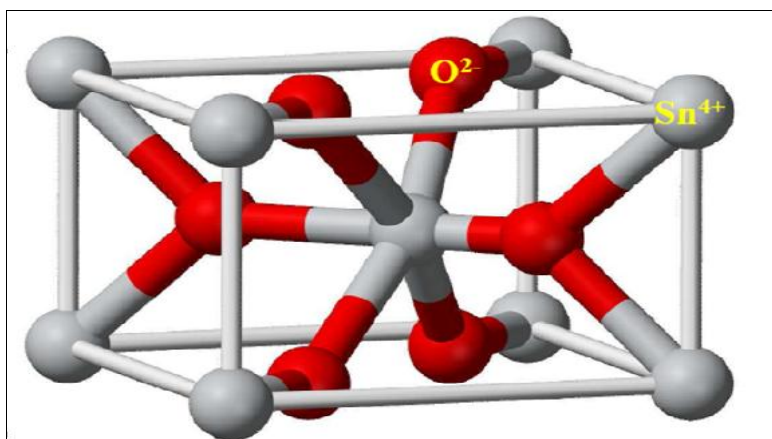
القديمة. قد يكون شفاف أو غير شفاف و يكون كذلك صلبا و ثقيلًا صعب التشقق و الانكسار، مقاوم للانصهار حتى درجة الحرارة 1620 C° ^[23] فهو إذن مستقر إزاء الهواء المحيط به .
الجدول (5-I) يعرض بعض خصائصه^[24].

الجدول (5-I): جدول يبين بعض القيم لخواص أكسيد القصدير^[24].

الخاصية	قيمتها
الكتلة المولية (g/mol)	150.70
نقطة الانصهار C°	1630
نقطة الغليان C°	2330
الصلابة	7.8

1.7.I البنية البلورية لأكسيد القصدير:

في الضغط الجوي العادي يملك أكسيد القصدير طورًا واحدًا مستقرًا^[25]. يسمى عندها حجر القصدير وهو يملك بنية مفصلية (Rutile) رباعية الزوايا ذات الزمرة الفضائية $P_{4/mmm}$ ، وتحتوي الخلية الواحدة على ستة ذرات (ذرتي قصدير و أربع ذرات أكسجين). كل أيون قصدير (Sn^{+4}) يكون في مركز الجسم الثماني المنتظم و الذي تشكله ستة أيونات أكسجين (O^{2-}) في حين تحيط بكل ثلاثة O^{2-} تقع على رؤوس مثلث متساوي الساقين^[26]. توجد مجموعة أخرى من الأكاسيد المعدنية التي تمتلك نفس هذه البنية مثل: TiO_2 , TeO_2 , PbO_2 , TaO_2 , RuO_2 , القصدير (Sn) سداسي و يمثل الأكسجين الجوار الأقرب^[27].



الشكل (7-I): رسم تخطيطي ثلاثي الأبعاد لخلية الوحدة لأكسيد القصدير SnO_2 ^[28].

الجدول (6-I): الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد القصدير [28].

خصائص أكسيد القصدير (SnO ₂)	
حجر القصدير	الإسم المعدني
SnO ₂	الصيغة الكيميائية
رباعي الزوايا	البنية البلورية
P4 ₂ mm	الزمرة الفضائية
a =b= 4.738 Å / c = 3.187 Å	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

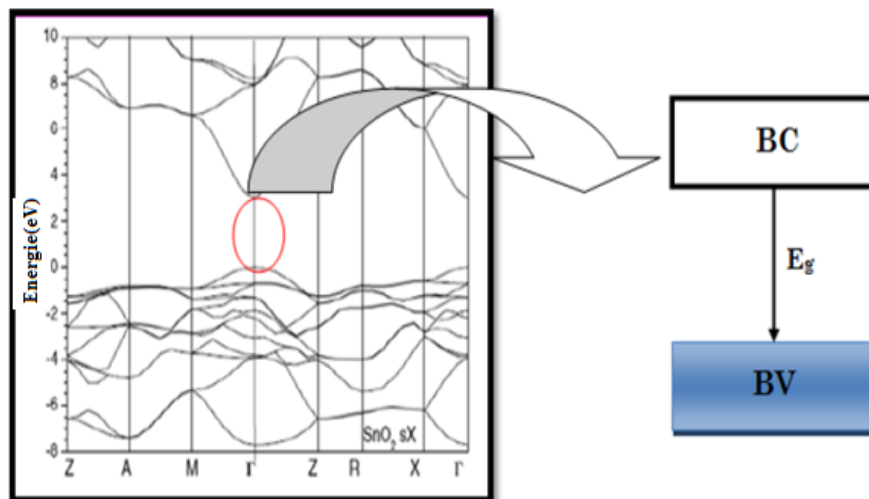
2.7.I الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير:

أكسيد القصدير في شكله الصافي هو مادة نصف ناقلة أحادية البلورة وله فاصل طاقي يتراوح ما بين $(3.6 - 4.2) \text{ eV}$. ففي درجة حرارة الغرفة نصف الناقل في حالته الذاتية عبارة عن مادة عازلة (SnO₂) له بنية متكافئة يمكن الحصول على ناقل جيد عندما يتم ترسيب SnO₂ بشكل طبقة رقيقة عند درجة حرارة 480°C. وبالتالي تصبح لديه بنية لاستكويومترية (غير متكافئة) وأيضا يمكن تطعيمه لكي نحصل على خصائص كهربائية جيدة (SnO₂) ذو بنية غير متكافئة ومن أهم ذرات التطعيم نذكر: الانتموان (Sb) أو الفلور (F) أو الأرسونيك (As) كذلك النيوبيوم (Nb) و الحديد (Fe).... الخ.

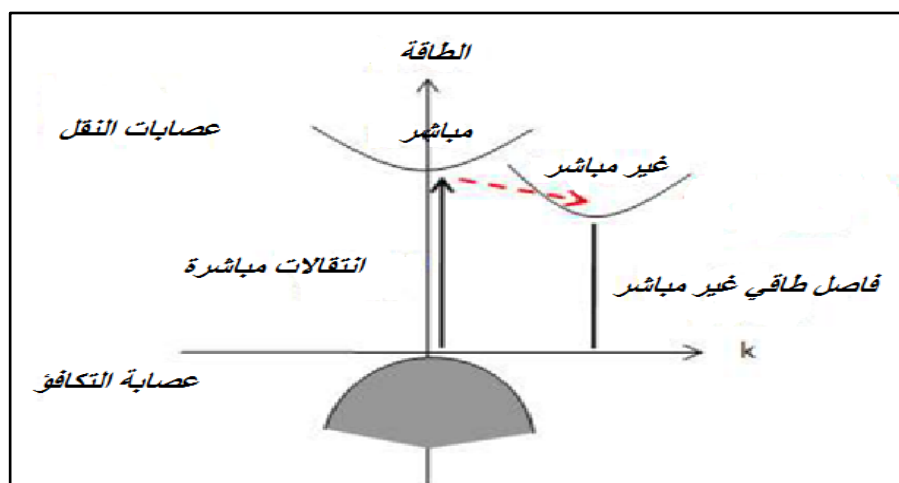
كما يمتلك أكسيد القصدير تركيز الإلكترونات حرة من رتبة 10^{19} cm^{-3} إلى 10^{20} cm^{-3} ولهذا السبب يعمل التطعيم على زيادة في عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات) و بالتالي الزيادة في الناقلية الكهربائية [10].

- الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير E_g : إن لأغشية أكسيد القصدير فاصل طاقي مباشر يتراوح بين $(3.6 - 4.2) \text{ eV}$ [7]. و يختلف باختلاف الطرق المستعملة في الترسيب. حيث مفهوم الفاصل

الطاقة المباشرة أو غير مباشرة (يعرف أيضا بالعصابة الممنوعة) يرتبط بوضعية القيم القصوى لعصابة التكافؤ و القيم الدنيا لعصابة النقل. فمن خلال المنحنى البياني تمثل هذه الطاقات بدلالة المتجه الموجي فان انتقال الإلكترونات يكون عمودي و يعرف عندها بالفصل الطاقى المباشر. أما إذا كانت القيم الدنيا لعصابة النقل تتزاح بحيث تختلف عن القيم القصوى لعصابة التكافؤ و يكون عندها الانتقال غير مباشر [29].



الشكل (8-I): رسم تخطيطي لعصابات الطاقة لأكسيد القصدير [30].



الشكل (9-I): رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة و الغير مباشرة في أشباه النواقل [30].

3.7.I الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير SnO₂:

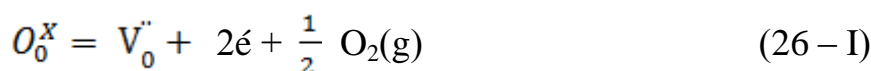
تعتمد الخصائص الضوئية على تفاعل الموجات الكهرومغناطيسية مع الإلكترونات في أشباه النواقل. فهذه الموجات تتفاعل مع المواد فتمتصه تماما إذا كانت الطاقة ($E=hc/\lambda = h\nu$) قادرة على نقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، هذا يعني أنه على الأقل تكون الطاقة مساوية لعرض الفاصل الطاقي و هكذا تكون المادة غير شفافة في كل المجال المرئي، ومن الضروري أن يكون الفاصل الطاقي على الأقل

أكبر من الطاقة المرتبطة بترددات المجال المرئي (400–800) nm. الشفافية تكون جيدة في كل الطيف المرئي و أما الفاصل الطاقى فقيمته على الأقل (3,1eV).

إذا كان أكسيد القصدير على شكل جسيمات نانوية فان الفاصل الطاقى يتغير بين (3.5-4.1)eV أما في حال كان SnO₂ على شكل أغشية (طبقات) رقيقة فان الفاصل يساوي (3,8) eV و يكون مادة ذو شفافية جيدة في مجال الضوء المرئي^[23].

4.7.I الخصائص الكيميائية لأكسيد القصدير SnO₂:

يتميز أكسيد القصدير بامتلاك فاصل طاقي كبير و ناقلية مرتفعة. كما هو الحال في الأكاسيد المعدنية (ZnO, In₂ O₃) أما كيميائيا فان المواقع الشاغرة للأكسجين هي المسؤولة عن ناقلية الكترولونات النقل الناشئة في أكسيد القصدير. و يمكن وصف الالكترولونات المتولدة وفقا للمعادلة التالية باستعمال تصنيف (Vink-Kroger)^[31].



وفقا لهذه المعادلة فان أيونات الأكسجين تحدث فراغا في البنية البلورية ($\frac{1}{2}O_2$) من الأكسجين الشاغل لموقعه والذي يولد تآين مضاعف للمواقع الشاغرة ($V_0^{\cdot\cdot}$) و إلكترونين تمن حاملات الشحنة الحرة تنشأ العديد من حاملات الشحنة لعيوب بلورية وذلك بسبب تقليل من انتشار حاملات الشحنة في الشوائب البلورية.

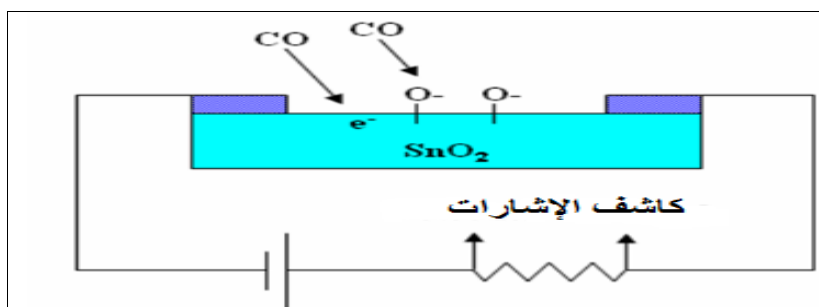
5.7.I تطبيقات أكسيد القصدير:

على الرغم من أن أكسيد القصدير يعد أكثر استقرارا وله أهمية تكنولوجية كذلك توجد أكاسيد أخرى (SnO و Sn₂O₃) لكنها تعتبر غير معروفة بشكل واسع.

إن بنية العصابة تنشأ تشتت أعلى عصابة تكافؤ SnO بمقارنة مع أكسيد القصدير. من ناحية أخرى فإن الأغشية الرقيقة لترانزسترات يتم فيها دمج أكسيد القصدير SnO. ومع ذلك تظل هناك حاجة ماسة لأشباه النواقل من النوع (p) ذات الفاصل الطاقى الكبير و الحركية العالية وذلك بغية تطوير CMOS المكافئة للالكترولونات 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 استخدامه في التطبيقات التالية^[23]:

- الكشف عن الغاز: وهي واحدة من الأكثر استخدامات اتساعا في مجال رصد و مراقبة تلوث الهواء و الكشف عن الغازات السامة.
- التحفيز الضوئي: هي طريقة بديلة لمعالجة الملوثات العضوية في الماء.
- بطاريات الليثيوم: استخدامات الليثيوم لوقت طويل و قدرة تخزين عالية.
- الأقطاب: يمكن استخدام أكسيد القصدير كمصعد (أنود) في العملية الكهروكيميائية لأكسدة المركبات العضوية مثل الفينول.
- Photovoltaique: في مجال الخلايا الكهروضوئية و يستخدم أكسيد القصدير لناقلية كهربائية العالية.



الشكل (10-I): رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثنائي أكسيد الكربون CO₂ يعتمد على الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير SnO₂^[32].

8.I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للنيلك (Ni):

النيلك فلز ذو لون أبيض فضي لامع. ينتمي الى الفلزات الانتقالية وهو أحد المواد الأربعة المغناطيسية في درجات الحرارة و الضغوط العادية. فلز النيكل قاس وقابل للطرق كما يعتبر النيكل عنصر نشيط كيميائيا بشكله الحر فيتفاعل مع أكسجين الهواء الجوي ببطء في درجات الحرارة و الضغوط العادية مشكلا طبقة عازلة على السطح تخفق من مدى النشاط الكيميائي.

الجدول (7-I): الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للنيلك.

خصائص النيكل (Ni)	
Ni	الصيغة الكيميائية
28	العدد الذري
58.6934 g/mol	الكتلة المولية
1453°C	درجة التبخر
2732°C	درجة الغليان
8.90g/Cm ³	الكتلة الحجمية
a=0.352 nm	البعد البلوري
d =0.125 nm	نصف القطر الأيوني

الخلاصة:

من خلال هذا الفصل تعرضنا للخصائص العامة للأكاسيد الناقلة الشفافة من حيث البنية و الخصائص الكهربائية إضافة إلى الخصائص الضوئية، تعرفنا أيضا على معامل الجودة الذي يعبر عن مقدار توافق هذه الخصائص، ثم خصصنا أكسيد القصدير الثنائي الذي هو محل دراستنا و عرضنا خواصه البنيوية و الكهربائية و الضوئية و في الأخير ذكرنا بعض التطبيقات لهذا الأكسيد الذي سيكون محل دراستنا من حيث التحسينات الحاصلة لخصائصه نتيجة التطعيم .



قائمة المراجع:

- [1] **S.MENAKH**, " Contribution a L'Etude des Propriétés de Films ZnO, thème de magister, université de cosntantine,(2010).
- [2] **M.G.Yousif** , "Solid State Physics " ,vol . 2, Baghdad University,(1989).
- [3] **K.Murali,T. Sarvanan, T .Poovarasan, R. Karthikeyan** " Li-SnO₂ anodes for lithium rechargeable batteries" procceding of the 197 th meeting of Electrochemical Society,Toronto,2000.
- [4] **K.I. Monouer**, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du types Si –SiO₂–SnO₂–ZnO par APCVD, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de TIZI –OUZOU ,2011.PP.
- [5] **R.G.GORDEN**,U.S.patent No 4,146,657,(27 march 1979).
- [6] **B.BENHAOUA A.RAHAL ,S.S.BENRAMACHE** ,"Préparation of n-type Semiconductor, Vol 34,No 8 (August 2013).
- [7] **A RAHAL, B.BENHAOUA, S.BENRAMACHE**, "The effect of the films thichness and doping content of SnO₂: F thin films prepared by the ultrasinic spray method", Journal of semiconductors, Vol 34,N 09 ,(September 2013).
- [8] HOrm Tolner. Bernard Monthly Publication of the Society for Information Display, (April 2008).Feldman, Douglas Mclean ,and Chris Cording, " Transparent Conductive Oxides for Display Application".Official.
- [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] **A.RAHAL** , "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires ",UNIVERSITY D'ELOUED ,(2013).
- [11] **E.ELANGOVANA, K.RAMAMURTHI**, " A study deped tin oxide thin films", Applied Surface Science ,Vol 249,p183-196 (2005).
- [12] **T.J.Coutts ,D.L.Young ,and X.Li** , Caractérisation of transparent

- conducting oxides, MRS Bulletin, Vol .25, N.8, 2000, p.58-65.
- [13] **X. HUAT** , " synthèses of highly conductive and transparent ZnO nanowhisker films using aqueous solution ", Journal of the Ceramic Society of Japan vol 116, p 384-388 ,(2008).
- [14] **S.Fay** " L'oxydes de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires " Thèse de doctorat ,Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne ,(2003).
- [15] **C.G.FONSTAD , R.H.REDIKER**,Electrical properties of high quality Stannic oxide crystal, Journaly of Applied Physics , vol 42 N07 , p 2911-2918,(1971).
- [16] **G. Jérôme** " Elaboration de couche minces d'oxyde transparents conducteur par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour application photovoltaïque" .Thèse de Doctorat ,Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris,(2009).
- [17] **A.N. Banerjee a,K.K. Chattopadhyay** ,Recent developments in the emerging filed of crystalline p- type transparent conducting oxide thin films , Progress in Crystal Growth. And Caractérisation of Materials 50(2005) 52 e 105.
- [18] **Yanwen Zhou** , " THE PRODUCTION AND PROPERTIES OF TCO COATINGS PREPARED BY PULSED MAGNETRON SPUTTERING FROM POWDER TARGETS" , THE University of Salford , salford , UK, Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement of the Degree of Doctor of Philosophy,January 2005.
- [19] **M.I.B.BERNARDRI , L . E . SOLDADE ,I. A .SANTOS ,E. R.LEITE ,LONGO,J,A.VARELA**, " Influence of the concentration of Sb_2O_3 and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO_2 thin films produced by the sol-gel method" , thin Solid Films ,vol p 228-233, (2002).
- [20] **A.A .Yadov ,E.U.Masumdar , A.V.Moholkar , M. Neumann , K.Y. Rajpure, C.H.Bhosale**",Electrical , structural and optical properties of $SnO_2:F$ thin films :Effect of the substrate temperature " Journal of Alloys and Compounds,vol 488,p350-355(2009).
- [21] **G.GORDON**," **Criteria for Choosing Transparent Conductors** " , MRS Bulletin , vol 25 ,p 52-57,(2002).
- [22] D-K. Min and S-Y. Kim, "Transparent Conducting Oxides," Yonsei University, (2002).
- [23] **Boufaa Nassima** , " Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxydes d'étain (SnO_2), présent pour le diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine,(2012).
- [24] **K. KESSAIRI**, "Etude physique et technologie des capteurs à gaz à base d'oxydes d'étain" ,Thèse de magister , Université d'Oran ,(2003).

- [25] **S.R.SHELF**, " High pesser phases in SnO₂ to 117 Gpa " , Phys.Rev.B73, 014105 (2006).
- [26] **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.
- [27] **Wael Hamd**," Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels couches de SnO₂ " thèse de doctorat, université de limoges.(2009).
- [28] **S.LAGHRIB** ; " Système des films minces de SnO₂ ,SnO₂ :In par deux procédés et chimique et étude de leur caractérisation " université ferhat abbas- SETIF.
- [29] **Robertson** ,J.Journal of physics C,12, 4767,1979.
- [30] **S.YAHIAOUI**," L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique " Mémoire de Magistère .UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA, (2014).
- [31] **Dr . David S . Ginley** , " Handbook of Transparent Conductors " , Springer Science, (2010).
- [32] **A. Bally** , " Electronic proprieties of nano- crystalline tatanium dioxide thin films" thèse Doctorat école polytechnique fédérale de LAUSANNE ,(1999).
- [32] **A. Bally** , " Electronic proprieties of nano- crystalline tatanium dioxide thin films" thèse Doctorat école polytechnique fédérale de LAUSANNE ,(1999).

الفصل الثاني:

طرق الترسيب و المعاينة.

تمهيد :

تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى. حيث أن التطور الكبير الذي يشهده مجال الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية لهذه الأغشية ومن أجل تحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات و خصائص على درجة كبيرة من النقاوة و الدقة في تحديد السمك و التحكم فيه و كذلك في خواصه المختلفة فالتجانس يحتاج إلى تقنيات و أجهزة دقيقة و معقدة و بحاجة إلى تكلفة عالية و بالتالي قامت عدة دراسات على أساس البحث عن التقنيات و الأجهزة التي تساعد في تحضير الأغشية الرقيقة بطرق أكثر دقة و تحكم. حيث أن هذه التقنيات تختلف عن بعضها اختلافا جوهريا يرجع إلى تنوع مجالات استخدام هذه الطبقات.

إذا ما مفهوم الطبقات الرقيقة و ماهي طرق ترسيبها و معاينتها ؟

II. 1 الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة و طرق الترسيب:

II.1.1 مفهوم الطبقات الرقيقة:

تعد اليوم المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة أحد الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرونا واحدا.

إن فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة و الذي تبلور عنها و أصبح فرعاً بحد ذاته^[1]. فمن حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيراً جداً، يعرف هذا البعد بالسمك، كما يكون السمك صغيراً و يعبر عنه من رتبة النانومتر، هذا السمك يتغير من مادة لأخرى و في الغالب يكون تبعاً للخواص الفيزيائية لهذه المواد، الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة و حالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه في حالة الصلبة للمادة عموماً نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، و لكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب، حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية^[2].

أما الميزة الثانية الأساسية للطبقات الرقيقة هي الآلية المتبعة في تصنيعها، بحيث ترسب الطبقات الرقيقة دائماً على الركيزة تستند إليها، و وفقاً لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تصميم الطبقة و هي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنوية للطبقة الرقيقة المرسبة عليها^[2].

إذا تمكن الشرائح الرقيقة من توفير خواص الحجم على السطوح رقيقة بالتالي تمكن من الاقتصاد في استخدام مواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم.

II.2.1 مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة :

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة.

بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى "Van der Waals"، أو تتفاعل كيميائيا معها. حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات و قد تكون ذرات. أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون سائل أو غازي أو الفراغ :

حالة وسط النقل سائل: تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا. و كمثال على هذا نذكر طريقة "هلام سائل" (محلول الهلامي) (Sol-Gel).

حالة وسط النقل الغازي أو الفراغ: يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة، و يختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر(المسار بين التصادمين) [3].

تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة، حيث يمكن استخدام طرق متنوعة، إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة .

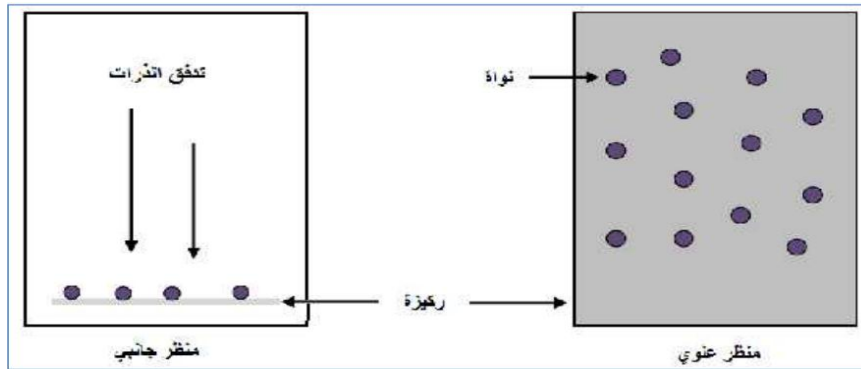
3.1.II آلية نمو الطبقات الرقيقة :

مختلف طرق الترسيب المستخدمة تتضمن عموما ثلاث مراحل أساسية:

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

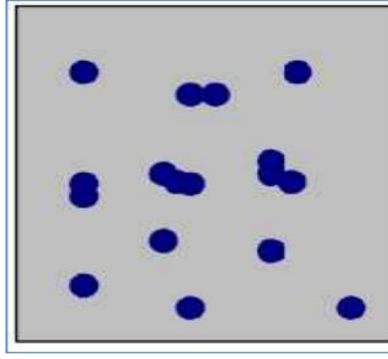
4.1.II مراحل نمو الطبقات الرقيقة :

- **مرحلة التنوي (La nucléation)** : هذه الظاهرة ترافق تحول حالة المادة وتتمثل في ظهور نقاط تحول للمادة من خلال تطور البنية الفيزيائية أو الكيميائية . في هذه النقاط الأنواع (الذرات، الأيونات...) القادمة إلى الركيزة تتفاعل مع بعضها البعض و تشكل على سطح الركيزة تجمعات تسمى هذه التجمعات نوى تكون غير مستقرة و تكون نقاط لتجمع الذرات الأخرى لبداية نمو الطبقة[4].



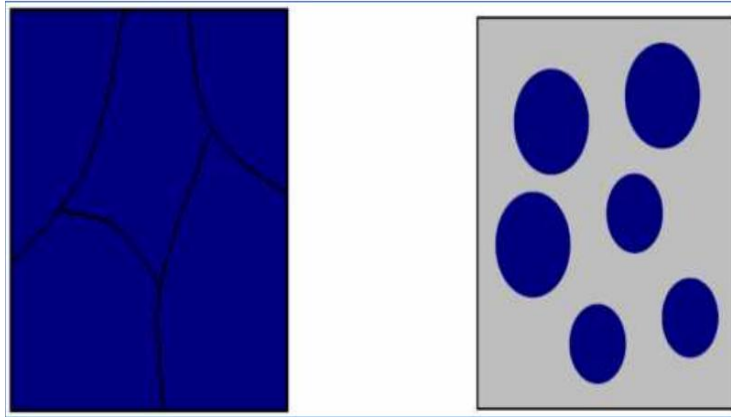
الشكل (1-II): مخطط لمرحلة تنوي لتشكيل شريحة رقيقة[5].

- **مرحلة الالتحام (La coalescence)** : عند زيادة حجم النوى في المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها وتقترب من بعضها تدريجيا مشكلة جزرا على سطح الركيزة[4].

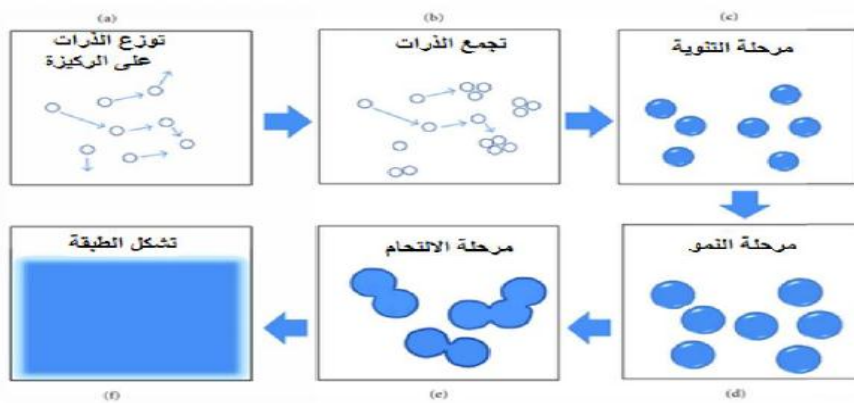


الشكل (2-II): مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى [5].

- **مرحلة النمو (La croissance):** مرحلة النمو هي الخطوة الأخيرة في تشكل الطبقة حيث يزيد حجم الجزر و يزداد اقترابها من بعضها لتلتحم الجزر مشكلة طبقة رقيقة على سطح شريحة و يفصل بين الجزر ما يسمى بحدود الحبيبات [4].



الشكل (3-II): مخطط مرحلة نمو الطبقات الرقيقة [5].



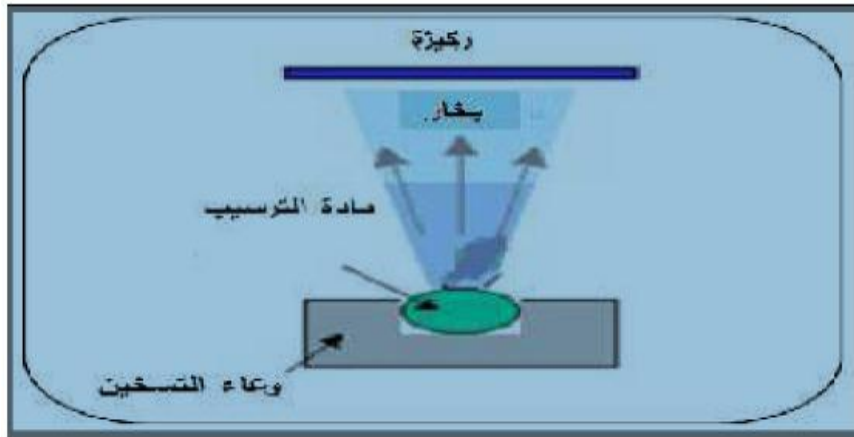
الشكل (4-II): رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الطبقات الرقيقة [5].

1.1.2.II الترسيب الفيزيائي للأبخرة PVD :

تعتمد تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، فهي تعد من التقنيات غير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة و سهلة المراقبة. ومن بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالاً نجد طريقة التبخر تحت الفراغ و الرش المهبطي، الاقتلاع (التفتيت) بالليزر^[6].

أ- التبخير(التفتيت) تحت الفراغ:

هذه التقنية تعتمد على تبخير أو تسامي المادة المراد ترسيبها و ذلك بتسخينها لدرجات حرارة عالية و هذه العملية تحدث داخل غرفة مفرغة من الهواء^[7]، المواد المبخرة تترسب على الركيزة عن طريق التكثيف و التي يتشكل على سطحها طبقة رقيقة من المادة المبخرة، بحيث تختلف طرق التسخين منها: التسخين باستخدام فعل جول أو باستخدام حزمة إلكترونات مكثفة عالية الطاقة من 10 KeV. بحيث الطريقة الأولى تستخدم للمواد سهلة الذوبان أما الطريقة الثانية تستخدم بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة، سرعة الترسيب تعتمد على درجة حرارة المصدر و المسافة بين المادة المنجزة و الركيزة كما هو موضح في الشكل الأسفل^[8].



الشكل (II-6): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخر (Evaporation)^[9].

حيث من بين لأهم المشاكل التي تواجه هذه التقنية هي:

- ✓ تفكك الأكاسيد بسبب درجة الحرارة العالية للتبخير.
- ✓ التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها.
- ✓ الانفجارات الصغيرة المصاحبة للمواد المبخرة.

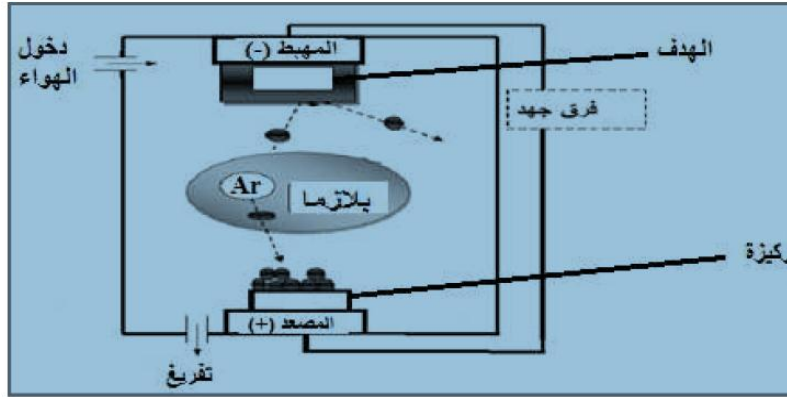
لكن تبقى تقنية التبخير مفضلة وخاصة في تطوير مواد عالية النقاوة.

ب- الانتزاع المهبطي :

في هذه الطريقة الركيزة توضع داخل غرفة تحتوي على غاز (عموماً يكون غاز الأرجون) في ضغط منخفض، هذا الضغط المنخفض يسبب تفريغ شحني، هذا التفريغ يلعب دور في تأين ذرات غاز الأيونات

الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالكاثود بطاقة كبيرة (الكاثود يكون مكون من المادة المراد ترسيبها) بحيث يسمى الكاثود الهدف [10] [11].

تحت تأثير أيونات الغاز المسرعة المصطدمة بالكاثود تقتلع منه ذرات و تتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة [12].



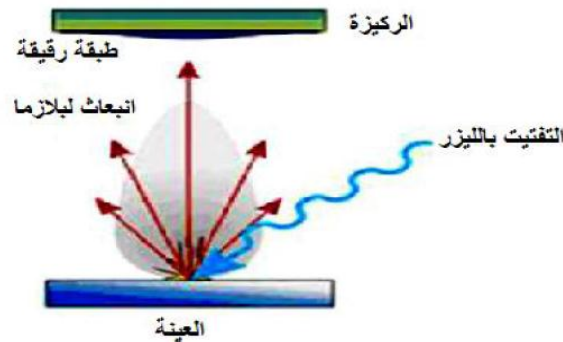
الشكل (II-7): مخطط تقنية الرش المهبطي [6].

من ايجابيات هذه الطريقة هو الترسيب تحت أجواء مراقبة. أما عيوبها فتتمثل في التكلفة العالية للتركيب بالإضافة إلى بطئ عملية الترسيب.

ج- الاقتلاع بالليزر:

وهي تقنية تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة (بحيث يتم ترسيبها) و تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكل سحابة من المادة المقتلعة التي تنسب على الركيزة الساخنة و هذا من أجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة بحيث هذه الأخيرة تكون موضوعة على التوازي مع الهدف كما هو مبين في الشكل

(II-8) [13].

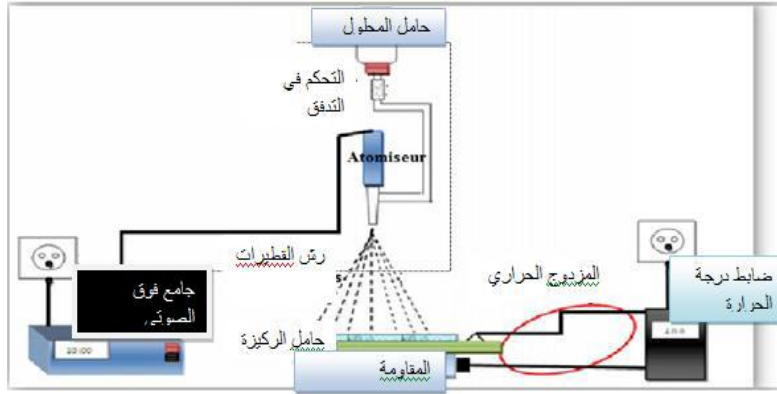


الشكل (II-8): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر [14].

فقد لوحظ تجريبيا التحسن في نوعية الترسبات عن طريق هذه التقنية و يرجع ذلك إلى الحد من العيوب وزيادة حجم الحبيبات. و مع ذلك فمن عيوب هذه التقنية محدوديتها بسبب التكلفة الباهظة لليزر.

II.2.1.2 طريقة الرش بالأموح الفوق الصوتية :

هذه التقنية تعتمد على رش المحلول المكون من العناصر المتفاعلة على شكل رذاذ باستغلال طاقة الأمواج الفوق الصوتية عن طريق مولد لموجات فوق صوتية عالية التردد (40 KHZ) و هذا بهدف تقسيم المحلول الابتدائي السائل إلى حبيبات رذاذ صغيرة (قطرات متناهية الصغر) قطر كل منها في حدود (40µm) على ركيزة ساخنة بحيث توفر درجة الحرارة طاقة التنشيط للتفاعل الكيميائي بين المركبات^[15]. كما يمكن تحقيق هذه التقنية في الهواء (الضغط الجوي)^[16]، و كذلك تحقيقها في غرفة تحت الفراغ^[17].



الشكل (II-9) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الرش بالأموح الفوق الصوتية^[18].

نتائج العمل في هذا المجال تؤكد الخصائص التالية للرش بالموجات الفوق الصوتية:

- ✓ توزيع القطيرات يكون ضيق جدا.
- ✓ القدرة على التحكم في متوسط أقطار القطيرات.
- ✓ إمكانية رش تدفقات صغيرة جدا.
- ✓ استهلاك الطاقة منخفض.

ومن عيوب هذه الطريقة هو عدم القدرة على توجيه الجسيمات بشكل جيد نحو الركيزة و عدم التحكم في الرذاذ المتبخر قبل الوصول إلى الشريحة.

II.2.2 الطرق الكيميائية: شمل تكوين الطبقة الرقيقة في الطرق الكيميائية على هذه التقنيات وهي:

II.2.2.1 الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):

تستخدم طريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) في عدد كبير من المجالات نذكر منها الاستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل، بحيث تمكن هذه الطريقة من تشكيل ترسيب على الركيزة (الحامل) ناتج عن الغازات المتفاعلة، و التي تتفاعل كيميائيا مع سطح الركيزة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة المسخنة بحيث توفر درجة الحرارة (أكبر من 300C°)^[20] طاقة التنشيط اللازمة لبدء التفاعل الكيميائي^[21]^[22].

تتطلب هذه طريقة (CVD) درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل لطاقة التنشيط، بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة. لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها:

❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما PACVD:

تستخدم في هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي و هذا يسمح بترسيب في درجات الحرارة منخفضة نسبيا (أقل من 300°C) و بالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد، من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة و بالتالي الحصول على قلم غير متجانس على طول الركيزة [23] [24].

❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض LPCVD:

في هذه الحالة تجرى التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض (الضغط المستخدم في هذه الحالة يكون في المجال (10^3-10) باسكال [25] [26]).

❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي UHV- CVD:

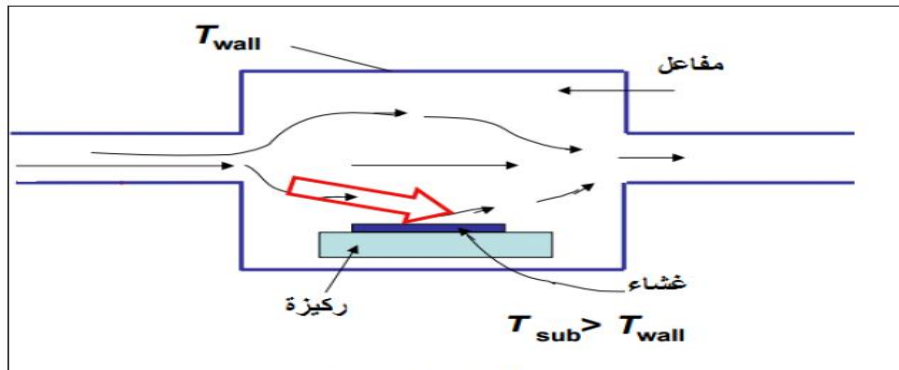
ترسيب الأفلام في هذه الحالة يكون تحت ضغط أقل من 10 باسكال.

الاجابيات الرئيسية لهذه التقنيات هي :

- ✓ تمكين تبلور الأفلام (الطبقات الرقيقة) دون اللجوء لعملية التلدين.
- ✓ القدرة على التحكم في التركيبة المرسبة خلال عملية الترسيب.

ومع ذلك هذه التقنيات لها سلبيات نذكر منها:

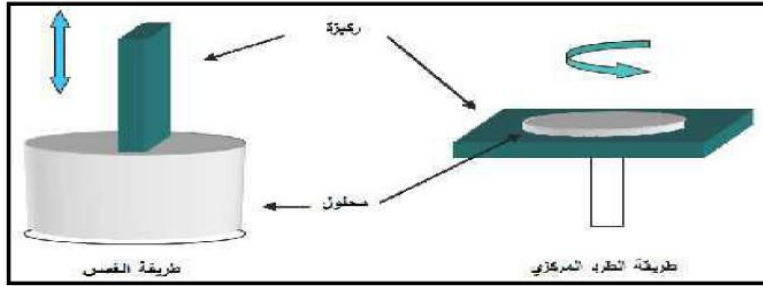
- ✓ إعطاء أفلام غير نقية بصفة كبيرة و هذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للأفلام السابقة.
- ✓ غالبا ما تكون درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية [27].



الشكل (10-II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [9].

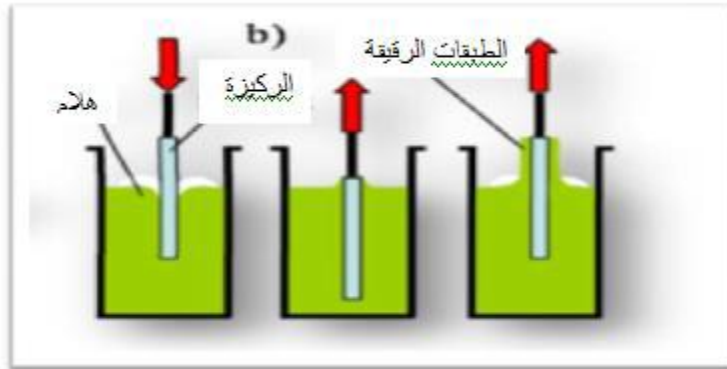
2.2.2.II تقنية هلام محلول سائل (Sol-Gel):

تعتبر هذه الطريقة هي أكثر الطرق شيوعا و اقتصادا في إنتاج الأغشية الرقيقة. بحيث يشكل محلول مكون من المتفاعلات المذابة في كحول، قد يكون المذيب مادة محفزة (حمض أو قاعدة) مع الماء^[27]. انطلاقا من هذا المحلول المحتوي على المتفاعلات يمكن تشكيل الأفلام الرقيقة بطريقتين كما هو موضح في الشكل (11-II).



الشكل (11-II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة غمس و دوران الركييزة Sol – Gel.

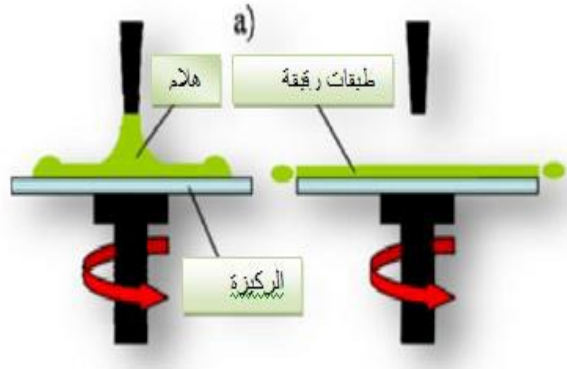
1- طريقة الغمس: تعتمد هذه الطريقة على غمس الركييزة في المحلول حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها بحيث سرعة غمس و إخراج الركييزة في المحلول تؤثر على سمك الشريحة المتكونة.



الشكل (12-II): مخطط لتقنية Sol – Gel بطريقة الغمس.

2- طريقة الطرد المركزي: يوضع المحلول فوق الركييزة (في المركز) فتنسب شريحة على سطح الركييزة.

نتيجة للتحكم في سرعة الدوران، في كل من الطريقتين بعد تحضير الشريحة تترك ليتبخر المذيب^[28]. ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب. بفضل هذه الطريقة تنتج الشرائح المستخدمة في مجال الالكترونيك^[29] و علم البصريات^[30] و^[31] و المواد الطبية و التجميل^[32].



الشكل (II-13): مخطط لتقنية Sol – Gel بطريقة الطرد المركزي [33].

ولهذه التقنية مزايا وهي:

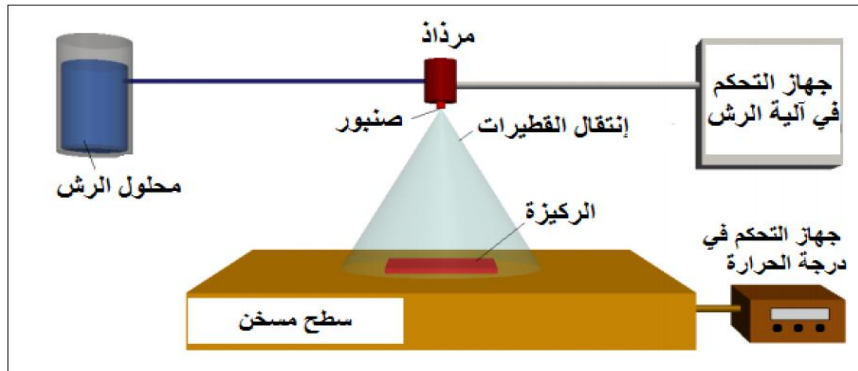
- 1/ درجة الحرارة لتحضير الطبقة الرقيقة منخفضة .
- 2/ التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة.
- 3/ نقاء الطبقة الرقيقة المتحصل عليها .

كما لها عيب وهو: أنها تعد تقنية معقدة كيميائيا نوعا ما [34].

II.3.2.2 طريقة الرش الكيميائي الحراري:

تعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية وقد تطورت في التسعينات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة إلى تقنية أقل كلفة لتحضير الألواح ذات المساحات الكبيرة في الصناعات الفوتوفلتائية. حيث حضرت الأغشية الرقيقة للكبريليدات و السيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة، و أول من أستخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger & Hotel) عام 1959 إذ قام بتحضير عشاء من النحاس الأسود على قاعدة الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا.

وهي تقنية تعتمد على رش المحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد تحضير منها الطبقة الرقيقة بالاستعانة بضغط الهواء على شكل رذاذ على سطح الركيزة الساخنة بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة (فيلم) فتستخدم لمعالجة السطوح، وكذلك تستخدم في البحوث لإنتاج الطبقات الرقيقة متفاوتة السمك و تعتبر سهلة و ذو تكلفة صغيرة.

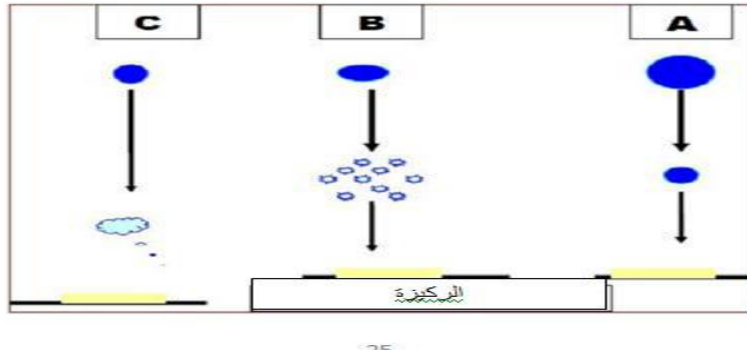


الشكل (II-14): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري [19].

1.3.2.2.II مبدأ التقنية:

تتلخص هذه الطريقة برش محلول المادة المراد تحضير منها على قواعد ساخنة و بدرجة حرارة معينة من نوع المادة المستخدمة، إذ يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة و القاعدة الساخنة و نتيجة هذا التفاعل هو تشكل غشاء رقيق^[35].

إن مبدأ تكوين الأغشية الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري يعتمد على حجم قطرة المحلول النازلة من جهاز الرش (Nozzl) لأن حجم القطرة إذا كان كبير فان الحرارة تكون غير كافية لتحويله إلى بخار و هذا يؤدي إلى تكوين راسب صلب غير متجانس، أما إذا كان حجم القطرة صغيرة جدا فإنها تجف قبل وصولها إلى قاعدة الترسيب، أما إذا كان حجمها متوسط وهي الحالة المثالية (الحالة B) للترسيب إذ يتبخر المذيب قبل وصولها إلى القاعدة و بالتالي يصل إلى القاعدة الساخنة على هيئة بخار فيحصل التفاعل لتكوين غشاء. الشكل (II-15) يبين حجم القطرات المذكورة سابقا^[36].



الشكل (II-15): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المكونة^[36].

من ايجابيات هذه الطريقة:

- تعد طريقة اقتصادية لقلّة تكلفة الأجهزة المصنعة و المستخدمة في تحضير الأغشية.
- يمكن تحضير أغشية ذات تجانس جيد و بمساحات كبيرة.
- يمكن تحضير أغشية على مدى واسع، لها درجات انصهار مختلفة التي يصعب تحضيرها بطرق أخرى.
- يمكن تغيير عوامل الترسيب للحصول على أغشية منتخبة من حيث الصفات التركيبية و البصرية و الكهربائية وذلك عن طريق مزج مادة أو مادتين أو أكثر أو تغيير تركيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.

ومن سلبياتها :

- تتطلب الكثير من الجهد و الوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر لاستخدام السبائك^[36].



الشكل (16-II) : مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة^[37].

3.II معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة:

اعتمدت الدراسة في الأونة الأخيرة بشكل واسع على استخدام التقنيات المختلفة لترسيب أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة فآلية النمو والتطور تلعب دورا مهما في التأثير على الخصائص المختلفة لأغشية الرقيقة وذلك لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين يقدم نتائج مختلفة وعادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية. ويعود ذلك حقيقة إلى كون الخصائص الكهربائية و الضوئية لهذه الأغشية الرقيقة يعتمد بشكل كبير على البنية والتشكل وكذلك طبيعة الشوائب الموجودة. وهو ما يعني انه 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^[38].

انطلاقا من معايير ترسيب مختلفة و الخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة و 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^[39].

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

4.II طرق المعاينة لطبقات الأكاسيد الناقلة الشفافة :

الهدف من هذا الجزء هو التعرف على التقنيات المستخدمة في تحديد الخواص البنيوية و الضوئية و كذلك الكهربائية للأفلام المرسبة، ولهذا الغرض وضعت مجموعة مختلفة من الطرق لتحديد هذه الخصائص نذكر منها:

1.4.II طرق تحديد الخصائص البنيوية:

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من طبيعة و نظم وصفها و نوع المستويات البلورية، وتساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة تبعا لتغيير ظروف التحضير و نوع ونسب مواد التطعيم و غيرها من المؤثرات الأخرى^[40].

1.1.4.II انعراج الأشعة السينية (DRx):

تستخدم تقنية انعراج الأشعة السينية بشكل واسع في تحديد الخواص للأجسام الصلبة كونها طريقة غير مدمرة للعينات بحيث تتيح الحصول على معلومات حول البنية مثل دراسة حالة الإجهاد المطبقة على الشرائح، بالإضافة إلى البنية المجهرية مثل اتجاهات النمو البلوري للطبقات، قياس ثوابت الشبكة وتحديد حجم البلورة. للوصول إلى كل هذه المعلومات يتم الاستعانة بمنحنيات الانعراج الناتجة.

مميزات البنية (ثوابت الشبكة .حجم الشبكة.....) يمكن استخراجها باستخدام نمذجة خطوط الانعراج في اتجاهات معينة في الفضاء (البيان الناتج)^[32].

تعد 95% من المواد الصلبة عبارة عن بلورات. فعندما تتفاعل الأشعة السينية DRX مع المادة البلورية نحصل على نمط الانعراج. فنمط انعراج الأشعة السينية DRX للمادة البلورية النقية يمثل بصمة مميزة للمادة. تهدف طريقة الانعراج المستعملة لتقديم وصف و تعريف للأطوار المتعددة البلورات polycrystalline. إن سهولة الوصول إلى انعراج الأشعة السينية تجعلها طريقة مفيدة ليست فقط من أجل التعرف على الطور و من أجل التعرف على بنية الشبكة البلورية هذه التقنية صالحة للمواد الصلبة أو الأغشية المرسبة على الركائز. وتقدم مجموعة من المعلومات المهمة حول اتجاهات نمو البلورات، ثوابت الشبكة، تمثيل الطور و الحجم البلوري. المواضيع المختلفة لقمم اتجاهات العينة تزود بمجموعة معلومات. و يمكن تلخيص ذلك من خلال علاقة براغ المعطاة من الشكل التالي^[41]:

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

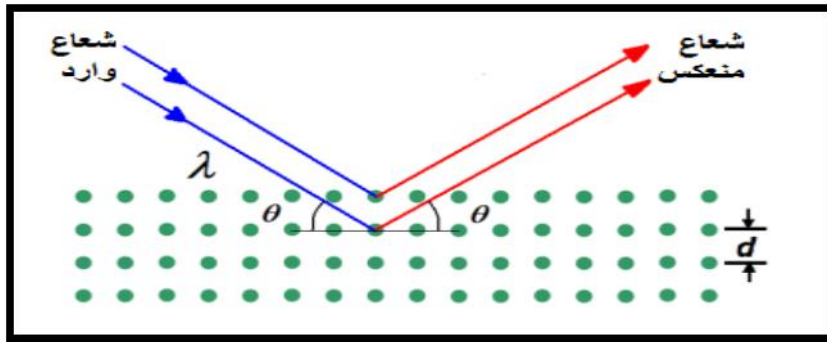
حيث:

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

θ : زاوية إنعراج الأشعة السينية.

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

n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.



الشكل (17-II): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ^[42].

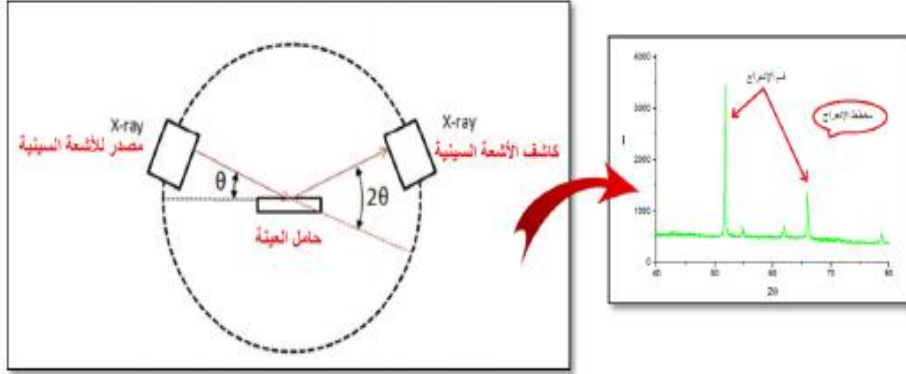
إن الحجم الحبيبي للأغشية الذي يتعلق بكل من الخواص البنيوية و الميكانيكية للمادة. يعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية^[43]:

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

يأخذ k كتابت قيمته 0.9.

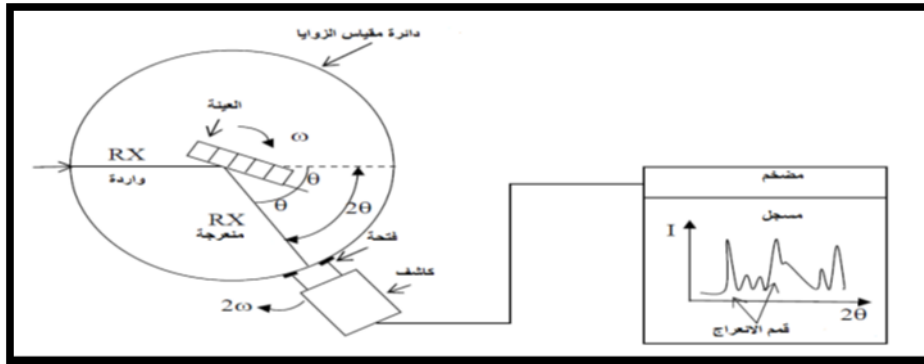
λ : الطول الموجي للأشعة السينية يأخذ $\lambda = 0.15405 \text{ \AA}$.

β : قيمة منتصف عرض أعلى القمة.



الشكل (II-18) : رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية DRX [43].

كما و تتم دراسة انعراج الأشعة السينية DRX لأغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم بالنيكل Ni باستخدام نظام D8 Bruker ($\lambda=0.154 \text{ nm /CuK}_\alpha$) . وفق الزاوية (2θ) محصورة في المجال ($20^\circ-70^\circ$)



الشكل (II-19) : جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) [18].

2.4.II طرق تحديد الخصائص الكهربائية:

تتم دراسة الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير عن طريقة تقنية المسابر الأربعة و ذلك من أجل تحديد المقاومة و الناقلية النوعية للعينة، في حين يتم معرفة نوعية النصف الناقل للعينة من خلال فعل هول.

1.2.4.II تقنية المسابر الأربعة:

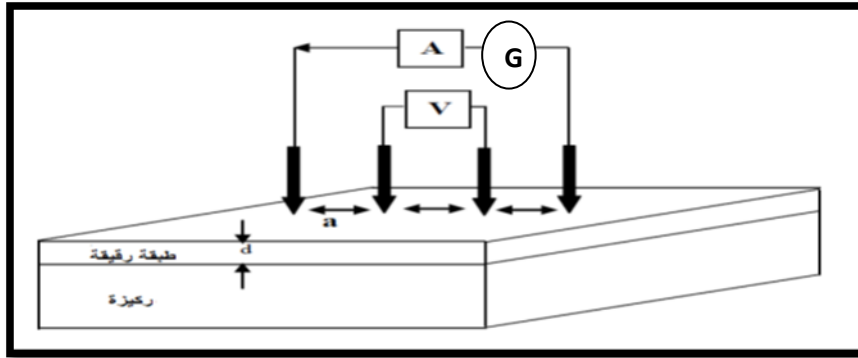
تستخدم هذه التقنية في تحديد الخصائص الكهربائية للشريحة، مثلا لمعرفة المقاومة السطحية R_s . حيث يتكون الجهاز من أربعة مسابر متصلة بالعينة متباعدة بشكل متساوي، يوفر مصدر التيار. التيار I يمر عبر مسابر الأطراف للعينة و يقاس الجهد U في النقطتين الداخليتين، عندما تكون المسافة a بين السابر أكبر بكثير من سمك الشريحة d ، يمكن اعتبار أبعاد الأطراف لا نهائية و نعتبر العينة نموذج ثنائي البعد للتوصيل و نكتب^[29]:

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (3- II)$$

ρ : مقاومة الطبقة.

$\frac{\rho}{d}$ خاصية للشريحة و تسمى بالمقاومة السطحية (R_s). حيث عبارة المقاومة السطحية (R_s) مضروبة في معامل التناسب K تمثل النسبة بين الجهد U والتيار I .

$$\rho = \frac{\ln 2}{\pi} \cdot \frac{V}{I} \cdot d = R_s d \quad (4 - II)$$



الشكل (20-II): رسم تخطيطي لتقنية المسابر الأربعة^[44].

2.2.4.II قياسات فعل هول:

تستخدم هذه التقنية من أجل تحديد الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة من أنصاف النواقل هذه التقنية تمكننا من معرفة نوع النصف الناقل، المقاومة الكهربائية، الحركية و تركيز حاملات الشحنة^[20].

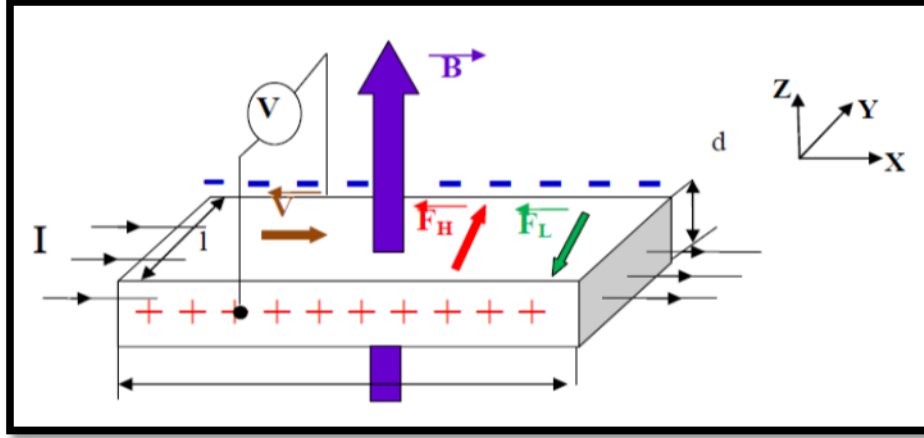
- مبدأ فعل هول:

قوة لورانترز هو المبدأ الفيزيائي الذي يعتمد عليه فعل هول^[45]، كما سنراه في الشكل القادم، الشريحة نصف الناقل مستطيلة الشكل لها محاور $X.Y.Z$ كما أن التيار الكهربائي موجه وفق المحور X . و نطبق على الشريحة حقل مغناطيسي \vec{B} في الاتجاه Z ، هنا حاملات الشحنة (الالكترونات) تتعرض لقوة مغناطيسية على المحور Y تدعى قوة لورانترز و تكتب كما يلي:

$$\vec{F} = q \vec{V} \wedge \vec{B} \quad (5-II)$$

حيث:

q : شحنة الالكترون V : سرعة حاملات الشحنة.



الشكل (21-II): رسم توضيحي لفعل هول [20].

هذه القوة تسبب تراكم للشحنات المتضادة على الوجوه العمودية، فيصبح الجانب الأيسر للعينة ذو شحنة موجبة بينما يكون الجانب الأيمن سالب الشحنة، هذا الاختلاف في الشحنات يخلق حقلا كهربائيا يسمى حقل هول . في حين القوة الناتجة تدعى بقوة هول تكافئ تأثير قوة لورانتز \vec{F}_H ، يتوقف هذا التراكم للشحنات على الجوانب عندما تتساوى القوتين أي:

$$\overline{F_H} + \overline{F_L} = 0 \quad \text{هذا يعني:}$$

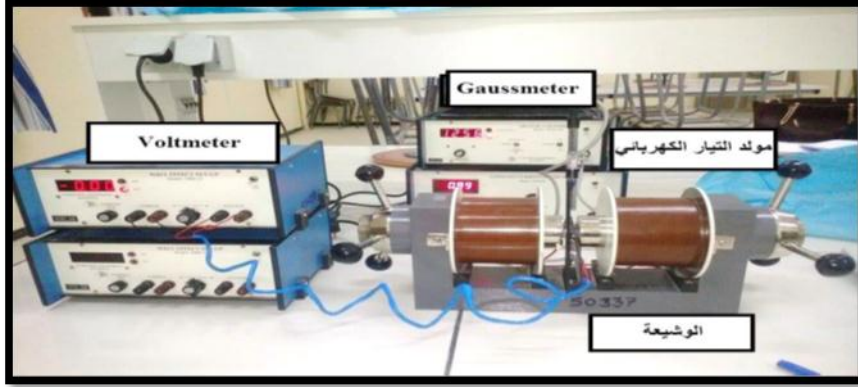
ومن هنا يمكن كتابة جهد هول:

$$V_H = \frac{IB}{nqd} = R_H \frac{IB}{d} \quad (6-II)$$

يدعى بمعامل هول $R_H = \frac{1}{nq}$.

من خلال هذا المعامل يمكننا أن نحسب تركيز حاملات الشحنة كما هو مبين في العلاقة التالية [20]:

$$n = \frac{IB}{qdV_H} \quad (7-II)$$



الشكل (II-22): التركيب التجريبي من أجل قياس فعل هول.

II.3.4 طرق تحديد الخصائص الضوئية:

تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة، و تمتاز الطرق الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة.

و تمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة، و لهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة منها قياسات النفاذية و الانعكاس. بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد الفاصل الطاقى، معامل الانكسار، سمك الطبقة الرقيقة.

II.1.3.4 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية UV-Vis:

يقسم الطيف الضوئي لمجالات وهذا تبعا لأطوال الأمواج بحيث يوجد أطوال أمواج تفصل بين مختلف المجالات الطيفية، وفي هذه الدراسة نستخدم تقنية القياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي، بحيث تعتبر تقنية لتحديد الخصائص الضوئية مثل الامتصاص و النفاذية الضوئية. تقدير الفجوة الضوئية و سمك الشرائح من ايجابياتها:

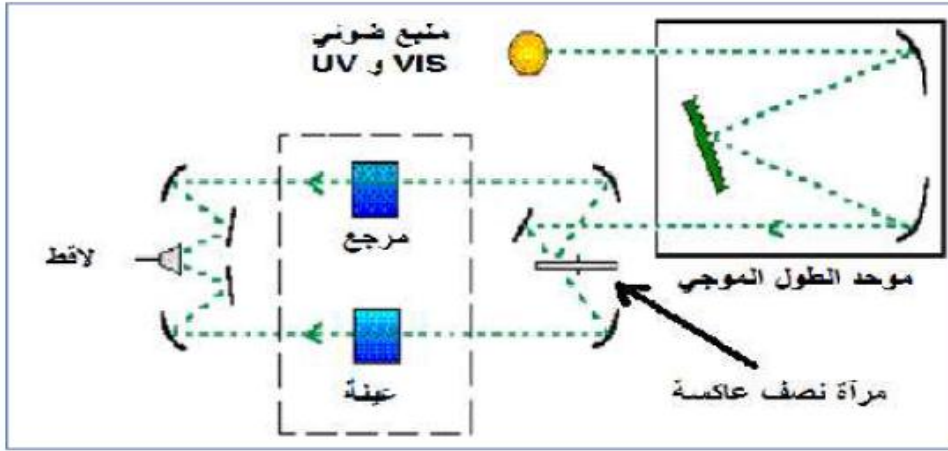
1/ غير مدمرة للمادة (العينة).

2/ يمكن أن تعمل على كميات صغيرة للمادة.

مبدأ عمل هذه التقنية يعتمد على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، جزء من الشعاع يمتص أو ينفذ عبر العينة. عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية، الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للذرات، أو الأيونات أو الجزيئات، واحد أو أكثر من الإلكترونات تمتص هذه الطاقة للقفز من مستوى الطاقة الأقل إلى مستوى الطاقة الأعلى، و هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (800-350) نانومتر و الأشعة فوق البنفسجية بين (200-350) نانومتر [45] [46].

لهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف ضوئي UV-1800 (Spectrophotométre) مبدأ عمله يعتمد على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن و الديتريوم) كما مبين في الشكل (II-23)، بحيث يمكن هذا

الجهاز من رسم المنحنيات تغير النفاذية الضوئية (و هي النسبة بين شدة الضوء المار خلال العينة إلى شدة الضوء الوارد^[20]) وفقا لطول في المجال الفوق البنفسجي و المجال المرئي.



الشكل (II-23) : رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة^[21].

بحيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي، هذه الحزمة توجه نحو مرآة عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) و الأخرى تمر عبر مرجع يكون من الزجاج (يستخدم الزجاج لأنه لا يمتص الضوء في المجال الطيفي)، بعد ذلك توجه حزمتان نحو لاقط لمقارنة النتائج و رسمها^[22] ^[23].



الشكل (II-24): جهاز تحليلي طيفي (UV-Vis).

II.3.4.2 تحديد معامل الامتصاص (α):

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص α وكذلك معامل الاخماد K للطبقات الرقيقة و ذلك باستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) أو ما يطلق عليه بقانون Beer و الذي يكتب كالتالي:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (8-II)$$

d: سمك الطبقة الرقيقة .

أما معامل الإخماد يعطى بالعلاقة التالية:

$$K = (\alpha \cdot \lambda) / 4\pi \quad (9-II)$$

و بموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (8-II) فان معامل الامتصاص يكون بالعلاقة التالية :

$$\alpha (cm^{-1}) = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{(T (\%))} \quad (10-II)$$

3.3.4.II تحديد عرض الفاصل الطاقى (E_g):

في مجال امتصاص عالي أين ($\alpha > 10^4 cm^{-1}$) إلى وجود فاصل طاقي مباشر كما في الأكاسيد الناقلة الشفافة، فان العلاقة التي تربط معامل الامتصاص و الفاصل الطاقى تعطى بعلاقة Taux:

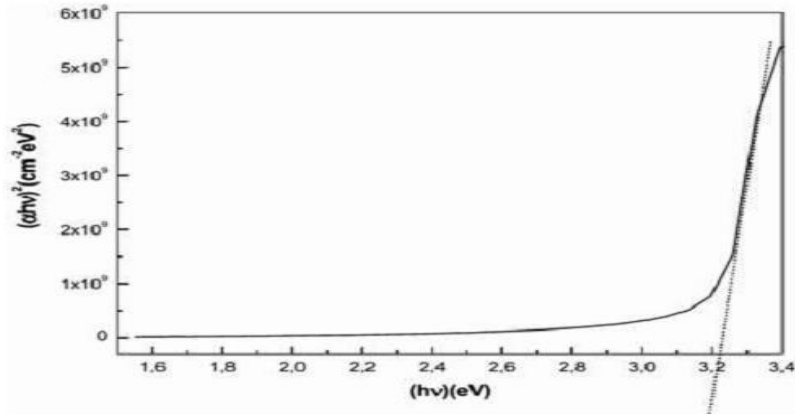
$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (11-II)$$

حيث :

A: ثابت.

E_g : الفاصل الطاقى .

حيث عند كل قيمة للنفاذية و التي توافق طاقة ($h\nu$) عبر كل مجال الطول الموجي للجهاز نستطيع رسم تغيرات $(h\nu \alpha)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) لتتحصل على البيان من الشكل التالي:



الشكل (II -25): منحنى تغيرات $(h\nu \alpha)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$).

حيث تقاطع الخط الأحمر مع محور الفواصل يعطي قيمة الفاصل الطاقى [3].

4.3.4.II تحديد طاقة أورباخ E_u :

تعد طاقة Urbach من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية للطبقة الرقيقة و بموجب قانونه فان العلاقة التي تربط بين علاقة أورباخ و معامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية^[47]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp hv / E_{00} \quad (12-II)$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة أورباخ وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة التالية :

$$\text{Ln}\alpha = \text{Ln}\alpha_0 + (hv / E_{00}) \quad (13-II)$$

و يمكننا ايجاد طاقة أورباخ بأخذ مقلوب الميل ضمن مدى الطاقة من حافة الامتصاص.

$$E_u = (\text{Ln}\alpha / hv)^{-1} \quad (14-II)$$

1.4.4.II الأشعة تحت الحمراء IR:

الأشعة تحت الحمراء هي أشعة حرارية ، و تنبعث من كافة الأشياء من حولنا أو من الاحتكاك أو تسخين أي جسم، و هي الأشعة التي تصلنا من الشمس لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة الكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات امتطاطية و انثناء في الروابط، جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحث فيها اهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكتمة و حدوثها يعني أن المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف. و ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق وهي :

1/ الأشعة تحت الحمراء القريبة من $14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

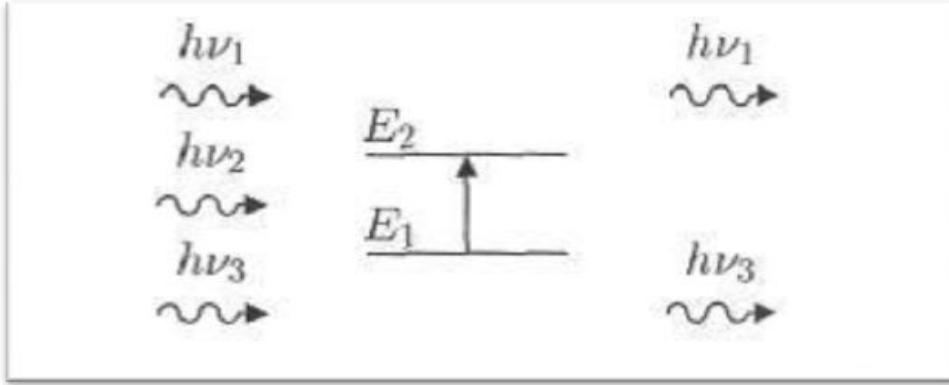
2/ الأشعة تحت الحمراء المتوسطة $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$.

3/ الأشعة تحت الحمراء البعيدة $650 - 20 \text{ cm}^{-1}$.

حيث أن أغلب التحليلات تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسطى. لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية و الباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة.

2.4.4.II مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تهتز الجزيئات طبيعيا تبعا لجميع أنماط اهتزازها، و لكن بسعات ضعيفة جدا، مع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبيية، اذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء سوف يدخل في الرنين عندئذ بسعات كبيرة. بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة تمتص و تحول طاقته إلى طاقة اهتزاز (الشكل في الأسفل يمثل مخطط هذه الظاهرة)^[48].



الشكل (II-26): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [48].

فقط الفوتون الذي طاقته $h\nu$ مساوية لطاقة الانتقال ($E_2 - E_1$) هو الذي يمتص وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خلافاً في الإشعاع المنبعث. يؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى الخطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزيء. يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات، بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء يوجد إذا توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء [48].

II.3.4.4. كيفية عمل الجهاز:

يستعمل جهاز المطياف من أجل الحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة، حيث مخطط مبدأ عمله موضح بالشكل التالي :



الشكل (II-27): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء و لواحقه.

مصدر الضوء المتعدد الألوان. تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين. توجه كل حزمة باستخدام مرايا العتبة، يمكن لواحدة من بين المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحني، أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية. في مركز المنحني يوجد كاشف (عادة يكون حرارياً) يقوم بقياس شدة الإشارة بدلالة انتقال المرآة فتتصل على إشارة مأخوذة عن العينات. تقوم بجعل هذه الإشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [48].

الخلاصة:

لقد اشتمل هذا الفصل على أهم تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة بأنواعها الفيزيائية و الكيميائية، مميزات و أهمية كل تقنية إضافة إلى تقديم عرض لطرق معاينة الأغشية الرقيقة المحضرة من الأشعة السينية DRX وكذلك UV-Vis و تقنية المسابر الأربعة و التي تمكن من اكتشاف الخواص البنيوية، الضوئية و الكهربائية على التوالي. ثم تسليط الضوء كذلك على تقنيات أخرى تقدم معلومات قيمة تفيد في معرفة المزيد حول الخصائص الفيزيائية لهذه الأغشية.



قائمة المراجع:

- [1] G. Hass and R.E.Thun , " Physics of thin Films ",Academic Press, New York,(1966).
- [2] M.MITSUKA and S.IMAZEKI, " Metal coating of organic thin films for thickness measurements by a stylus method " Rev . Sci . Instrum, American Institute of Physics,Vol 61,(1990).
- [3] A.HAFDALLAH, " Etude du Dopage des couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultra- asonique " Mémoire de Magister,université de constantine,(2007).
- [4] A.RAHAL, " Elaboration des verres conducteur par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Mémoire de Magister , UNIVERSITE D'EL OUED (2013).
- [5] D.DARANFAD, " élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique ",Mémoire de magister, université de Constantine, p14-24,(2010).
- [6] عبيد سعدية "دراسة ثلاثية الأبعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطوني باستعمال طريقة الحجم المنتهية.مذكرة ماجيستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة،2012.
- [7] D.TAINOFF " Influence des Défauts sur les Propriétés et Electroniques de Nanoparticules de ZnO" thèse de doctorat, université de Claude Bernard-Lyon1,(2009).
- [8] A.BENZAGOUTA , " Effet de la Stœchiométrie sur les propriétés structurales ,Dynamiques et électroniques des systèmes Si-C, étude par la dynamique moléculaire" ,Thèse de doctorat Université de Constantine,(2004).

- [9] E.Chen," Thin Deposition " Applied Physics 2985, Harvard University ,(2004).
- [10] B.J.Loklande,P.S PATIL, M.D UPLANE", Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization" , Materials letters, vol 57,p573-579,(2002).
- [11] P.ROCA," Science des matériaux et techniques du reacteur dans le depot par proce de plasma rf de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogene " Thèse de doctorat, Paris 7,(1988).
- [12] Y-M.JIANG," Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur" Université de Paris-Sud, Thèse de doctorat,(1992).
- [13] حمصي بن سالم "دراسة الخصائص الضوئية و الكهربائية و البنيوية لشرائح أكسيد القصدير SnO_2 المطعم بالأنتموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية. مذكرة ماستر فرع الفيزياء، جامعة الوادي.
- [14] J.Ebothé,A.El Hicho , P.vautrot,M.Addou," Flow Rate Interface Roughness of zinc oxide Thin Films Deposition By Spray Pyrolysis Technique " , Journal of applied physics, 93,(2003)632-637.
- [15] I.W.LENGGORO,Y.C.KNAG,T.KOMIYA,K.OKUYAMA and N.TOHGE" Formation of Submicron Copper Sulfide Particules Using Spray Pyrolysis Method",J.Appl.Phys,vol 37,pl 288-L290,(1998).
- [16] D.VAUFREY," Réalisation d'OLED a émission par la surface: Optimisation de structures ITO/semiconducteurs organique, thèse de doctorat " ,UMR CNRS 5512,(2003).
- [17] C.MAZON ,J.Muci,A.Sa-Neto,A.ortiz-Conde," Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration ",Photovoltaic Specialists Conference,vol 2,p1156-1161,(1991).
- [18] S.MENAKH," Contribution a l'étude des Propriétés de Films ZnO,thème de magister,université de constantin,(2010).
- [19] G.Blandenet, M.Court , and Y.Lagarde," Thin layers deposited by the pyrosol process", Thin Solid Films ,vol.77,1-3,pp.81-90,1981.
- [20] H.J.MATHIEU,E.BERGMANM",Traité des matériaux 4 Analyse et Technologie des surfaces" ,Presses polytechnique et universitaires romandes, Lausanne 1ère édition.(2003).

- [21] A.HAFDILLAH , " Etude du Dopage des couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultra-asonique thème de magister,université de constantine,(2007).
- [22] J.GAMIER," Elaboration de couches Minces d'oxydes transparents et Conducteurs par Spray CVD Assiste par Radition Infrarouge pour Application Photovoltaïque", thèse de doctorat ,l'école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers,(2009).
- [23] A.S.LOIR," Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtesconde pour application aux biomatériaux implantables", Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne,(2004).
- [24] L.B.FREUND et S.SURESH," Thin Films Matériaux: Stess", Deffect Formation and Surface Evoluation Combridge University,(2003).
- [25] L.BOMNSTEIN," Semiconducteur quantum Structures",Subvolume C ; optical properties part 3,Vol34,Spring,(2004).
- [26] El.H.CHREF," Détermination des Caractéristiques Optique des Couches Minces di ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique" CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED, (2012).
- [27] H.YANAGI,T.HASE,S.IBUKI,K.UEDA and H.HOSONO,Biolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconducteur Cu InO₂ with delafossite syructure,Appl,Phy.Lett,American Institute of Physics, Vol78,pp1583-1585,(Mar.2001).
- [28] K.DAOUDI," élaboration et caracterisation de films minces d'oxyde d'indium dopé a l'étain obtenus par voie Sol-gel Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicuim poreux",Thèse de doctorat,Université Claude Bernard,Layon1,(2003).
- [29] D.B.WOLFE,J.C.LOVE,K.E.PAUL,M.L.CHABINYC and G.M.WHITESIDES, " Fabrication of pallacuim-based microelectronic devices by microcontact printing" ,Appl.Phys.Let ,American Institute of Physics,NUMBER 12,vol 80,(2002).
- [30] J.P.BOILOT," les photons dans tous leurs états Des hybrides organo-minéraux pour l'oplique" ,Images de la Physiqye,Presse Universitaire de France,(1998).

- [31] V.ALAIN,VENTELON, K LAHLTI,J-P.BOILOT, Y,LEVY,vol.9,p265-270,(January,1998).
- [32] J.ZAHANG,B.Li,Z.WANG,G.CHENG,S.DONG, " Functionalized inorganic-organic composite material derivated by sol-gel for construction of mediated anperometric hydrogen persude biosensor",Analytica chemica Acta.vol388,N1,pp7-78,(3May 1999).
- [33] H.BENELMADJAT,"Elaboration et Caractérisation de Matériaux Cristallins ou Amorphes Pures et Dopés",thèse de doctorat, université de Constantine,(2011).
- [34] S.Tricot " Comparaison des procédés d'ablation par faisceau et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces",thèse de doctorat, université d'orléans,(2008).
- [35] S.H.Jeong,J.W.Lee,S.B.Lee,J.H.Boo," Deposition of aluminium doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study their structural.electrical and optical properties",Thin solid films,435,(2003) 78-82.
- [36] K.L.Chopra.S.Major and D.K.panday " Transparent Conductors-Astatus Review".Thin solid film.Vol.(201) ,pp(1-46) ,(1983).
- [37] G.Huertas,Etude des nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme des couches pour micro batteries au lithuim, Thèse Doctorat 2006.
- [38] Fassal Yineb,"Contribution à l'élaboration couches minces d'oxydes Transparents Conducteurs (TCO)" Présente Obtenir le Diplôme De Magister En Physique ,Université Mentouri Constantine,(2010).
- [39] T.Maruyama,and T.Kanaguawa, " Electronic Properties of Niobiu Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition ",Journal of the Electromical Society, vol.141,no.10,PP.22868,(1994).
- [40] ردينة صديق عبد الستار الدليمي " دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية (Ni :SnO₂) و المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"،رسالة باكلوريوس علوم الفيزيائية بكلية العلوم – جامعة ديالي.
- [41] Pooja Dhiman, "Synthesis and Characterization of Fe and Co-deped ZnO Diluted Magnetic Semiconductors",Departement of Himachal Pradesh University , SHIMLA-171005, (2012).

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

[43] Cullity B.D, " Elements of X-raf Diffraction " ,Second Edition, Additin Wasely, London, 1978.

[44] L .I. Popova, M. G.MICHAILOV,V.K. GUEORGUIEV,A.SHOPOV, " Structure and Morphology of thin SnO₂ thin films ", Elsevier.Vol 186,p 259-262(1990).

[45] A. MOUSTAGHFIR,"Elaboration et caractéristion de couches minces d'oxydes de zinc", Université BLAISE PASCAL, p19,(november 2004).

[46] F.J.YUSTA,M.LHITCHAMAN and S.H.SHAMLIAN, " CVD preparation and characterization oh Tin dioxide films for electro –chemical application", J.Mater. Chem,vol7,p 1421, (1997).

[47] حريز بلقاسم منال " دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية فوق الصوتية " مذكرة ماستر، فرع الفيزياء، جامعة الوادي.

[48] L.Bornstein.Semiconductor quantum structures, Subvolume C ; Optical properties part 3 Vol 34. Pringer.

الفصل الثالث:

التركيب التجريبي "تحضير
الشرائح و تحديد خصائصها".

تمهيد :

يهدف هذا الفصل إلى تقديم مجموعة من الأفكار حول نظام الرش بالانحلال الحراري المتبع في العمل التجريبي لترسيب أغشية رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالنيكل (Ni) بنسب مختلفة من (0% إلى 1%). كما يمكن التطرق إلى وصف التجربة و أهم المراحل و التفاصيل التي تمر بها العملية حتى الحصول على أغشية رقيقة ذات خصائص مستحدثة و متنوعة تساهم بشكل كبير في طرح تطبيقات و استخدامات جديدة، إضافة إلى التعرف على الخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) النقي و كذلك المطعم بنسب مختلفة من النيكل (Ni) اعتمادا على عدة تقنيات تستعمل لهذا الغرض و من أهم التقنيات و التجهيزات التي استعملت :

- انعراج الأشعة السينية (DRX).
- الأشعة فوق بنفسجية مرئية (UV-Vis).
- النقاط الأربعة (Four – point probe).

تقدم هذه التقنيات مجموعة من القياسات و النتائج المهمة عن طبيعة الخصائص المتعددة لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقي و المطعم بالنيكل (Ni) فمن خلال انعراج الأشعة السينية يتم التعرف على ثوابت الشبكة و القد الحبيبي، كما تمكن الانتقالات الضوئية للأشعة فوق البنفسجية المرئية من تحديد كل من الفاصل الطاقى و النفاذية الضوئية، وهذا ما يسمح بالتعرف على تأثير تطعيم بالنيكل (Ni) بنسب مختلفة على كل من ثوابت الشبكة و السمك، الخصائص الكهربائية، الضوئية.

فما التأثير الذي يحدثه التطعيم بالنيكل (Ni) على خصائص أغشية القصدير (SnO_2)؟

I.1.II ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري:

يتم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالنيكل (Ni) على ركائز زجاجية باستخدام منظومة الرش بالانحلال الحراري حيث نستعمل كلوريد القصدير ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) كمصدر للقصدير (Sn)، و كلوريد النيكل (NiCl_2) كمصدر للنيكل (Ni) .

إن الآلية التي تستند عليها هذه الطريقة لتشكيل الأغشية هي ارتباط شوارد القصدير (Sn^{+4}) و شوارد النيكل (Ni^{+2}) مع شوارد الأكسجين الموجودة في الهواء يليه التوضع على الركيزة الزجاجية و هنا يحدث الترسيب للأغشية .

1.1.III التركيب التجريبي لتقنية الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis):

إن العمل على ترسيب الأغشية لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالنيكل (Ni) تم انجازه على مستوى مخبر (VTRS) بجامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي كما هو موضح من خلال الشكل (1.III) حيث تم استخدام الجهاز المتكون من:



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

- حامل الركيزة : يحمل الركيزة و يعطي درجة حرارة تنشيط التفاعل الكيميائي ويسخن عن طريق فعل جول.
- ضاغط الهواء: يعمل على توليد الضغط الهوائي ليمر بالمحلول في البخاخة ليخرج على شكل رذاذ.
- البخاخة: يتم من خلالها رش الركيزة بالمحلول ويخرج على شكل حبيبات قطرها في حدود $5 \mu m$ من فوهة البخاخة.
- منظم درجة الحرارة: يعمل على الحفاظ على درجة الحرارة المعتادة على الركيزة.
- غرفة الترسيب (غرفة التفاعل): يوضع داخلها المسخن (حامل الركيزة) والبخاخة ويحافظ على حماية التفاعل أثناء الترسيب بالإضافة إلى حماية المخبري من خلال إخراج الأبخرة المتطايرة نحو الخارج.

2.III تحضير الأغشية الرقيقة :

1.2.III الشروط التجريبية لتحضير شريحة (SnO_2):

- درجة حرارة الركيزة تثبت في حدود $480^\circ C$.
- حجم المحلول الابتدائي هو 5 ميليلتر.
- تركيز المحلول يكون 0.44 مولاري .
- زمن الترسيب يقدر ب 3 دقائق.
- في المحلول المستخدم مصدر القصدير ($2H_2O : SnCl_2$) .
- مصدر المادة المطعمة هو ($6H_2O : NiCl_2$) .

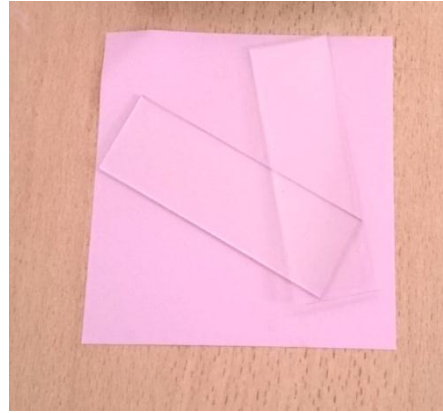
2.2.III تحضير القواعد الزجاجية :

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 كما ذكرنا سابقا في حدود (480C°) [1].

3. 2.III كيفية تنظيف القواعد الزجاجية:

تمر عملية التنظيف بمراحل عدة لضمان دقة التنظيف وما ذلك من أثر بالغ الأهمية في تركيب مادة الغشاء المحضر، لأن وجود الشوائب على سطح القاعدة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه، وهذه المراحل هي :

- ✓ غسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر.
- ✓ تغمر المساند الزجاجية في بيشر يحتوي على الأسيتون لإزالة أي أثر على القاعدة .
- ✓ تجفف المساند الزجاجية باستخدام مجفف كهربائي.



الشكل (2-III): الركائز الزجاجية المستخدمة في التجربة.

4. 2.III تحضير المحلول للعينات الغير مطعمة :

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) و ذلك انطلاقا من محلول كلوريد القصدير (SnCl_2) بداية بوزن كتلة من SnCl_2 قدرها $m=5\text{g}$ وذلك لتحضير محلول تركيزه المولاري $C_M=0.44 \text{ g/mol}$ وحجمه $(V=50 \text{ ml})$ يتم تقسيمه من الشكل الآتي:



الفصل الثالث: التركيب التجريبي "تحضير الشرائح وتحديد خصائصها".

مع إضافة قطرات من حمض كلور الماء (HCl) (من أجل تسريع التفاعل). بهذه الطريقة نتحصل على محلول شاردي غني بشوارد القصدير (Sn^{+4}) فننتحصل عليه انطلاقاً من العلاقة:

$$C = \frac{m}{M.V} \quad (2\text{-III})$$



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

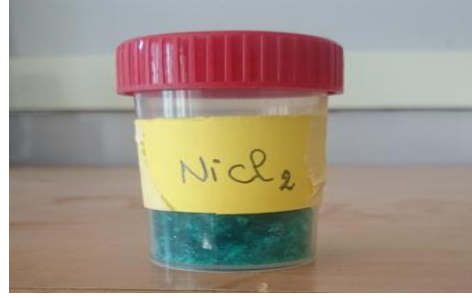


الشكل (4-III): صورة توضح مرحلة تحضير المحلول للعينات غير المطعمة.

5.2.III تحضير المحلول للعينات المطعمة :

تتعدد الذرات المستخدمة في تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) و التي من بينها الأنتيموان (Sb) و الفلور (F) حيث ساهمت هذه في تقديم مجموعة من التحسينات في الخصائص الكهربائية و الضوئية .

في هذا العمل تكون مادة التطعيم هي النيكل (Ni) بتوفيرها من كلوريد النيكل (NiCl_2) الموجودة على مستوى المخبر. وهو الأمر الذي دفع إلى استعمال النيكل كمادة مطعمة لمعرفة التأثير الذي يحدثه على خصائص أغشية أكسيد القصدير (SnO_2) .



الشكل (III-5): مادة كلوريد النيكل ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

و بهدف تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالنيكل قمنا بوزن كتلة ($m=0.028\text{g}$) من كلوريد النيكل و من ثم إذابتها في الماء المقطر مرتين، بهدف تحضير محلول من شوارد النيكل (Ni^{+2}) تركيزه المولاري ($C_M=0.44 \text{ mol/l}$) وحجمه ($V=50\text{ml}$) بعد ذلك تم خلط المحلولين السابقين بخلاط مغناطيسي لضمان عدم وجود رواسب.

اعتمدنا في تحديد النسب بين كمية المادة للقصدير و كمية المادة لنيكل على العلاقة التالية:

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

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

نسبة التطعيم x at %	نقي	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1%
حجم محلول شوارد القصدير	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
حجم محلول شوارد النيكل	0 ml	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml	5 ml

و بهذا نكون قد حصلنا على 6 محاليل بهدف صناعة 6 عينات لأغشية رقيقة لأكسيد القصدير المطعم بالنيكل.



الشكل (III-6): المحاليل المستخدمة لترسيب الأغشية الرقيقة من (Ni:SnO₂).

3.III ترسيب الطبقات الرقيقة:

توضع القواعد الزجاجية على المسخن الكهربائي حتى تصل إلى درجة حرارة 480⁰C ويرش المحلول لمدة 3 دقائق. تنظم كمية المحلول المتدفق للحصول على أفضل تجانس للغشاء، وبعد انتهاء عملية الرش يغلق سخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة و النمو البلوري وعدم تكسر القواعد الزجاجية بسبب اختلاف درجات الحرارة.

4.III تحديد خصائص الطبقات الرقيقة:

تقدم هذه التقنيات مجموعة من القياسات والنتائج المهمة عن طبيعة الخصائص المتعددة لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂) النقي والمطعم بالنيكل (Ni) فمن خلال إنعراج الأشعة السينية يتم التعرف على ثوابت الشبكة والحجم الحبيبي، كما تمكن الانتقالات الضوئية للأشعة فوق البنفسجية المرئية من تحديد كل من الفاصل الطاقى و النفاذية الضوئية، ما يسمح بالتعرف على تأثير نسب التطعيم بالنيكل (Ni) على كل من البنية البلورية والسلك، و من خلال تقنية النقاط الأربعة يتم التعرف على الخصائص الكهربائية للأغشية المحضرة.

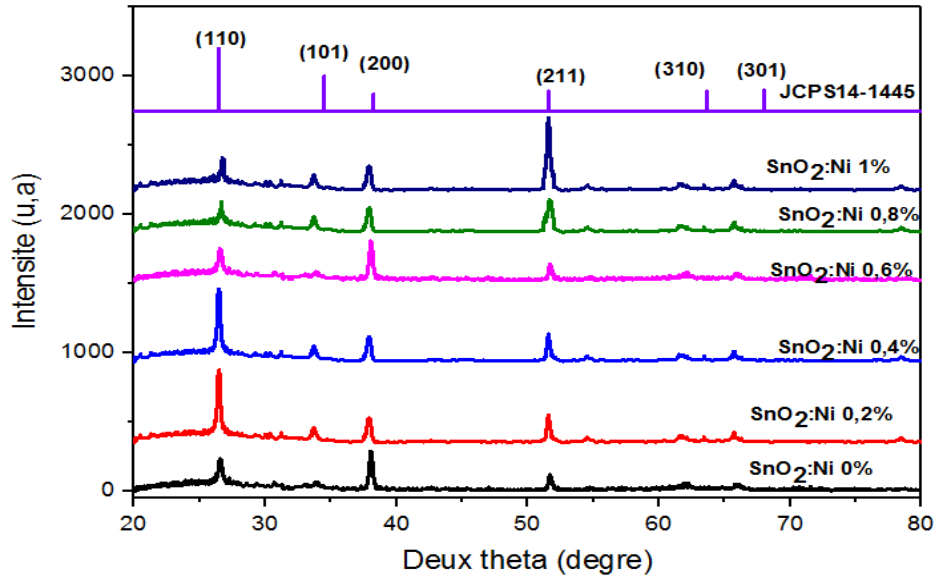
1.4.III تحديد الخصائص البنيوية:

1.1.4.III انعراج الأشعة السينية (DRx):

تم الحصول على منحنيات الأطياف من خلال جهاز الإنعراج الأشعة السينية (DRx) باستخدام نظام D8 Bruker ($\lambda=0.154 \text{ nm} / \text{CuK}\alpha$) لأغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم بالنيكل. الشكل (III-7) يبين لنا أطياف الأشعة السينية نشاهد ظهور عدة قمم هذا يدل على أن الشرائح المتحصل عليها متعددة التبلور هذه القمم لأغشية أكسيد القصدير النقي و المطعم بالنيكل توافق القمم الموجودة في الملف المرجعي لأكسيد القصدير (JCPDS card no. 041-1445).

الفصل الثالث: التركيب التجريبي "تحضير الشرائح وتحديد خصائصها".

أظهرت القمم المتواجدة في المنحنيات أن بنية أكسيد القصدير المشكّلة هي بنية الروتيل الرباعي كما تبلور في الزمرة (P42/mmm (number 136). منحنيات الأطياف أظهرت القمم التالية (110) (101) (200) (211) (310) (301)، نلاحظ أن أكسيد القصدير النقي القمة المفضلة لديه هي (200) مع وجود قمم بشدة أقل في الاتجاه (110) و (211) وعند التطعيم بنسبة 0.2% تغير الاتجاه المفضل إلى القمة (110) و بشدة أكبر مع نقصان في شدة القمة (200) أما التطعيم بنسبة 0.4% تبقى القمة المفضلة نفسها (110) مع ثبوت الشدة وتغير طفيف في شدة القمم (200) و (211). التطعيم بنسبة 0.6% تغير الاتجاه المفضل إلى (200) مع نقصان في شدة القمّتين (110) و (211). كما لاحظنا أيضا الرجوع إلى الاتجاه المفضل (211) عند نسبة التطعيم 0.8%، وعند زيادة التطعيم بنسبة 1% بقي الاتجاه المفضل نفسه (211) مع الزيادة في الشدة مقارنة بنسبة السابقة.



الشكل (7-III) : أطراف إنعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير (Ni:SnO₂).

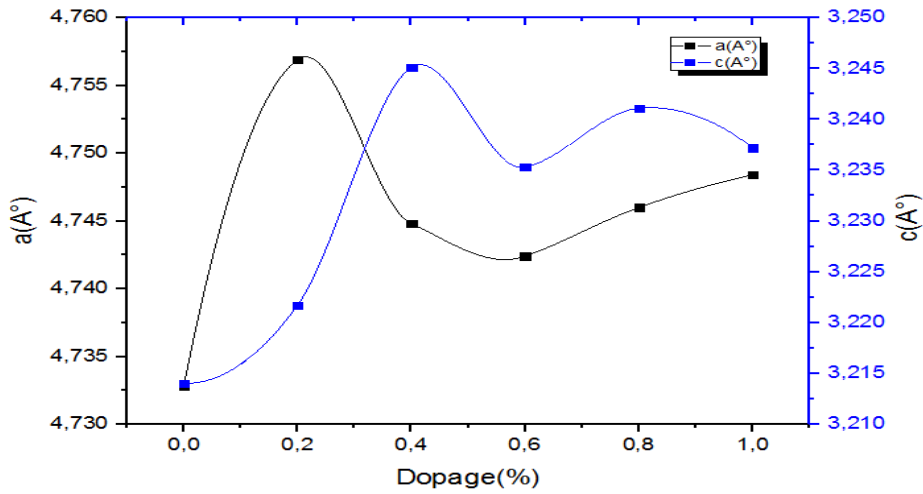
2.1.4.III تحديد ثوابت الشبكة البلورية:

يتم حساب كل من ثوابت الشبكة (a=b) و (c) لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂) النقي و المطعم بالنيكل (Ni) وذلك باستخدام العلاقة التالية:

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

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=3.187Å c₀=4.738Å) حيث قيم (a) و (c) تزداد كما يوضح في الشكل (8-III) وهو ما يعني أن النيكل (Ni) له تأثيرات على ثوابت الشبكة لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالنيكل حيث النصف القطر الأيوني لنيكل (Ni) هو 0.125 nm أكبر من نصف القطر الأيوني للقصدير الذي قيمته 0.071 nm. وقيمة a لأكسيد القصدير الغير المطعم a=4.732 Å

تصل إلى القيمة 4.756 \AA عند التطعيم و الثابت $c=3.214 \text{ \AA}$ يصل إلى 3.245 \AA . الجدول (2.III) يلخص تغيرات ثوابت الشبكة.

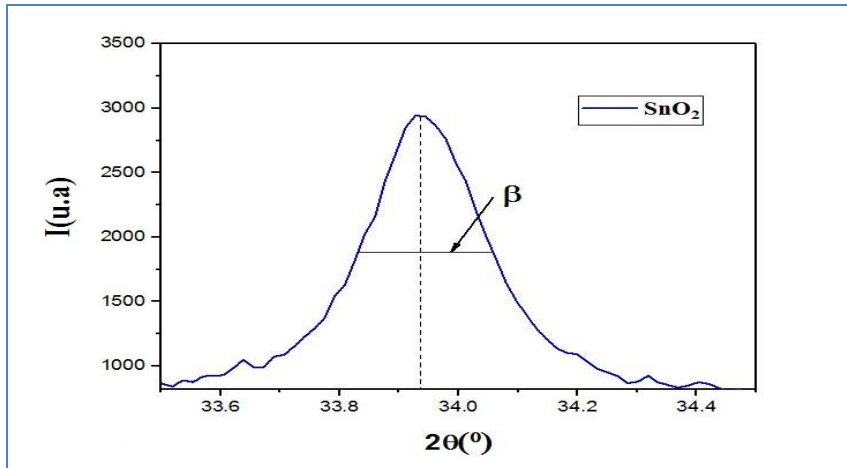


الشكل (8-III): تغيرات قيم ثابتي الشبكة a و c بدلالة نسب التطعيم.

3.1.4.III القد الحبيبي D:

إن القد الحبيبي للمواد المتبلورة دور مهم في تحديد خصائص المادة، ويتم حساب قد البلورات انطلاقاً من العلاقة التالية:

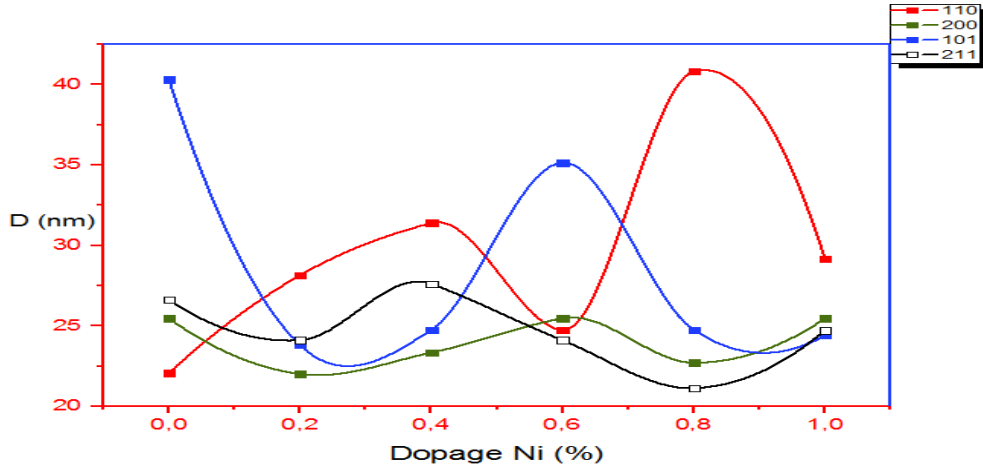
$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5-III)$$



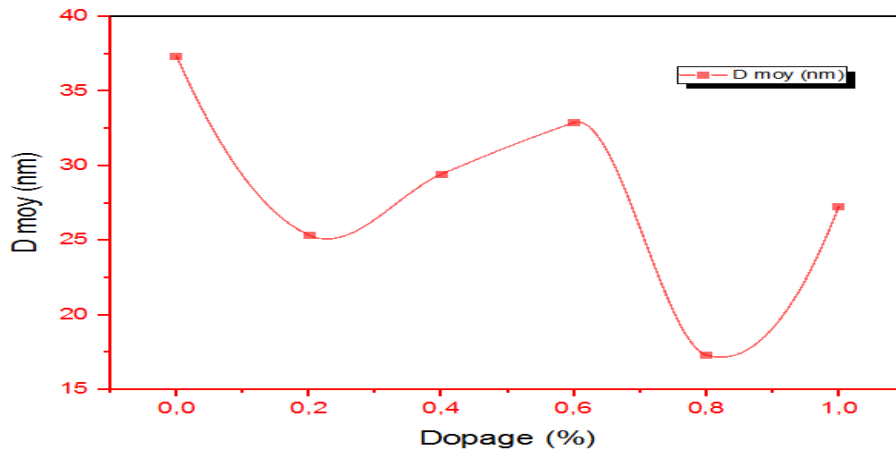
الشكل (9-III): تحديد قيمة (β) انطلاقاً من انعراج الأشعة السينية.

الفصل الثالث: التركيب التجريبي "تحضير الشرائح وتحديد خصائصها".

إن نتائج القد الحبيبي الموجودة في الشكل (10.III) تظهر أن متوسط القد الحبيبي يتناقص من (37.36nm) إلى غاية (25.35 nm) بزيادة نسب تطعيم بين (0- 0.2%) ثم يزداد عند النسب (0.4%) حتى يصل إلى (32.89 nm) عند نسبة التطعيم (0.6%). ويصل إلى قيمة دنيا $D = 17.31\text{nm}$ عند النسبة 0.8%. انظر الجدول (2.III).



الشكل (10-III): تغيرات القد الحبيبي (D) بدلالة نسب التطعيم (%) عند الاتجاهات البلورية (101) (110) (200) (211) لأغشية (Ni:SnO₂).



الشكل (11-III): تغيرات القيم المتوسطة للقد الحبيبي (D_{moy}) بدلالة نسب التطعيم.

نلاحظ أن قيمة القد الحبيبي للاتجاه (110) في كل الأغشية المطعمة و الغير مطعمة يتراوح من 22.071nm إلى 40.824 nm و القد الحبيبي في الاتجاه (200) يتراوح بين 22.08nm إلى 25.472nm و الاتجاه (101) القد الحبيبي يتراوح بين 23.34 nm إلى 41.38 nm و الاتجاه (211) القد الحبيبي يتغير من 20.01nm إلى 28.29 nm (انظر الجدول (2.III)).

الفصل الثالث: التركيب التجريبي "تحضير الشرائح وتحديد خصائصها".

يمكن تلخيص أهم النتائج التي يقدمها إنعراج الأشعة السينية (DRx) من المسافة البلورية وثوابت الشبكة (a) و (c) بالإضافة إلى (FWHM) و القدر الحبيبي في الجدول (2-III) .

الجدول (2-III): جدول يلخص أهم نتائج التي يقدمها جهاز انعراج الأشعة السينية.

D _{moy} (nm)	D(nm)	FWHM β(A ⁰)	a (A ⁰)	c (A ⁰)	hkl	d _{hkl} (A ⁰)	(⁰)θ2	العينة
37.36	22.071	0.37	4.732	3.214	(110)	2.366 1.767	26.56	SnO ₂
	69.195	0.12			(101)		33.65	
	25.472	0.33			(200)		38.01	
	32.706	0.27			(211)		51.69	
25.35	28.154	0.29	4.756	3.221	(110)	2.378 1.768	26.46	Ni:SnO ₂ 0.2%
	25.161	0.33			(101)		33.65	
	22.08	0.38			(200)		37.81	
	25.968	0.34			(211)		51.65	
29.43	31.403	0.26	4.744	3.245	(110)	2.372 1.772	26.46	Ni:SnO ₂ 0.4%
	23.678	0.30			(101)		33.65	
	23.343	0.36			(200)		37.91	
	28.299	0.25			(211)		51.53	
32.89	24.741	0.33	4.742	3.235	(110)	2.371 1.771	26.46	Ni:SnO ₂ 0.6%
	41.385	0.15			(101)		33.85	
	25.472	0.33			(200)		37.93	
	25.960	0.34			(211)		51.58	
17.31	40.824	0.20	4.746	3.241	(110)	2.373 1.772	26.46	Ni:SnO ₂ 0.8%
	27.678	0.30			(101)		33.65	
	22.712	0.37			(200)		37.90	
	20.015	0.49			(211)		51.55	
27.25	29.177	0.28	4.748	3.237	(110)	2.374 1.771	26.75	Ni:SnO ₂ 1%
	26.785	0.31			(101)		33.65	
	25.465	0.33			(200)		37.88	
	27.582	0.32			(211)		51.57	

4.1.4.III حجم الخلية الأساسية V:

يحسب حجم الخلية وفق العلاقة التالية :

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

حيث $a=b$. تم حساب حجم الخلية الأساسية فوجدناه في حدود 73Å . الحجم الجزيئي لأكسيد القصدير يقدر تقريبا ب 24.47Å . والفارق الحجمي بين الخلية الأساسية و الحجم الجزيئي لل SnO_2 هو 48Å . حيث حجم أيون النيكل بالتقريب 8Å . بقسمة الفارق الحجمي على حجم أيون النيكل نجد أن الخلية بإمكانها أن تتحمل 6 ذرات من النيكل في هذا الفراغ. والجدول (3-III) يلخص حجم الخلية الأساسية.

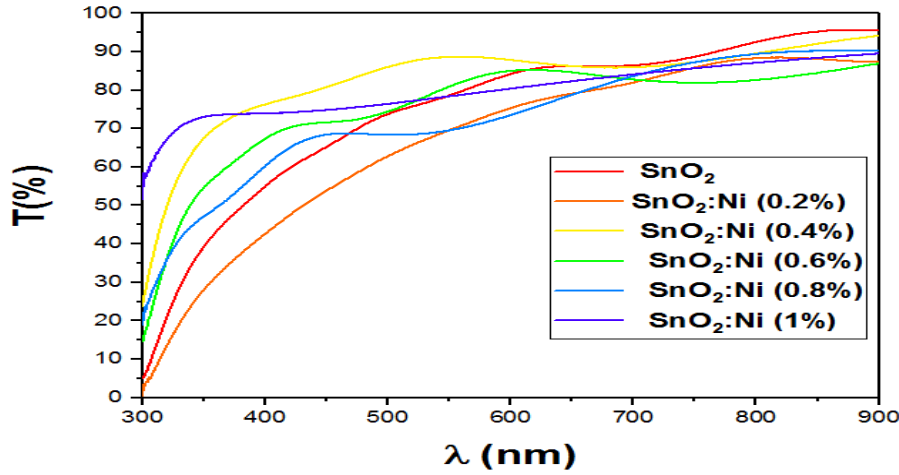
الجدول (3-III): يوضح قيم حجم الخلية الأساسية إنطلاقا من قيم ثوابت الشبكة.

حجم الخلية الأساسية (Å^3)v	ثابت الشبكة (Å)a	ثابت الشبكة (Å)c	نسبة التطعيم Ni/Sn الذرية (%)
71.9673	4.732	3.214	0
72.8575	4.756	3.221	0.2
73.0304	4.744	3.245	0.4
72.7440	4.742	3.235	0.6
73.0019	4.746	3.241	0.8
72.9733	4.748	3.237	1

2.4.III الخصائص الضوئية :

1.2.4.III النفاذية (Transmittance) :

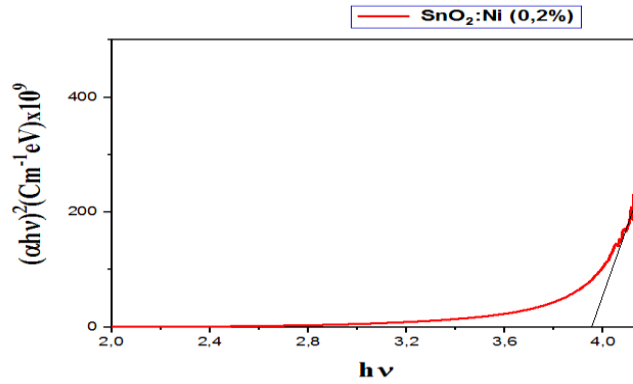
يتضح من خلال الشكل (III-12) مجموعة من أطيايف النفاذية بدلالة الطول الموجي (300-900nm) لأغشية أكسيد القصدير SnO_2 النقي و المطعم بالنيكل (Ni). حيث بينت النتائج أن أكسيد القصدير النقي يمتلك نفاذية عالية تصل قيمتها في المجال المرئي إلى (75%). كما نلاحظ أيضا بزيادة التطعيم تزداد قيم النفاذية حتى تصل إلى 90%، و يعود ذلك إلى كون التطعيم بالنيكل (Ni) مكان القصدير (Sn) يولد الكثير من العوامل من بينها معامل الانعكاس n ومعامل الامتصاص α و السمك e (حسب علاقة Beer-Lamber) وكذلك يعود إلى الضوء الساقط تتلاعب به بلازما الالكترونات و بالتالي ينقص تبديدها للطاقة .



الشكل (12-III): طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير (Ni:SnO₂).

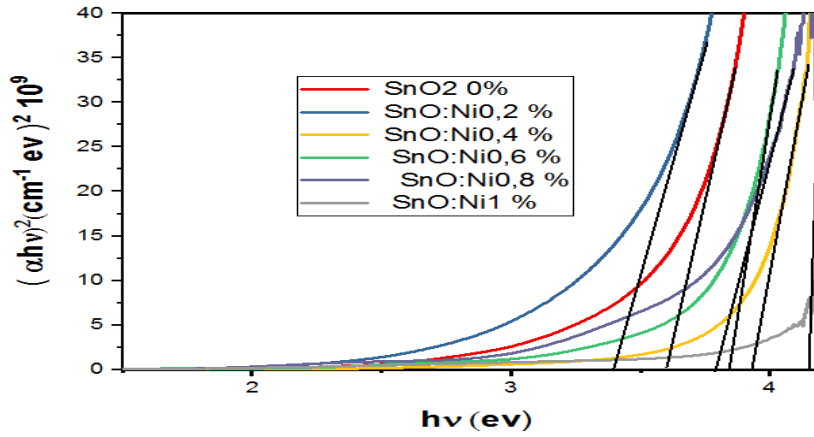
III. 2.2.4 الفاصل الطاقي E_g :

يعرف الفاصل الطاقي على أنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، و يتم حساب هذه الطاقة للانتقالات الإلكترونية المسموحة للأغشية المحضرة انطلاقاً من رسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) ثم رسم المماس للجزء المستقيم من المنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون (hv) عند $(\alpha h\nu)^2 = 0$ فتمثل نقطة التقاطع هذه قيمة الفاصل الطاقي E_g^[2].



الشكل (13-III) : كيفية الحصول على قيمة الفاصل الطاقي بيانياً.

يظهر من طيف النفاذية أن لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂) فاصل طاقي (E_g) تصل قيمته إلى 3.60eV فزيادة نسب التطعيم يزداد الفاصل الطاقي الى أن يبلغ القيمة عند التطعيم 4.16eV عند التطعيم بنسبة 1% من النيكل. وهذا راجع إلى اختلاف مستويات الطاقة بين القصدير (Sn) و النيكل (Ni). الجدول (4-III) يلخص النتائج.



الشكل (III-14): رسم تخطيطي يوضح قيم الفاصل الطاقى لأغشية أكسيد القصدير (Ni:SnO₂).

الجدول (III-4) : جدول يعرض قيم الفاصل الطاقى المتحصل عليها.

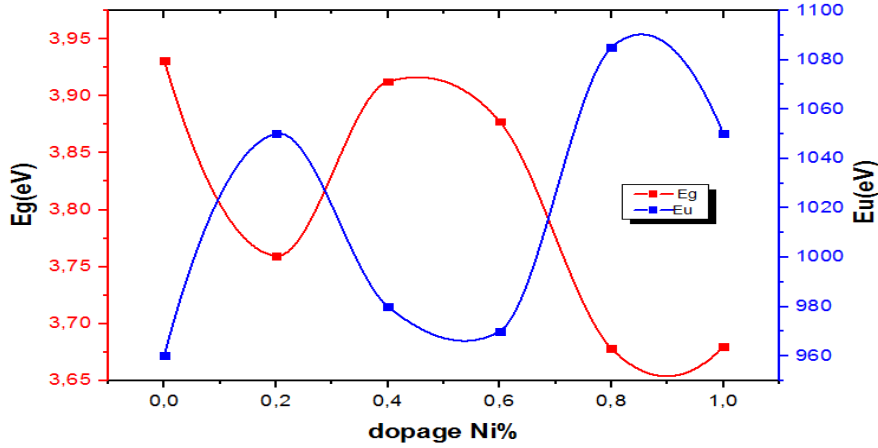
نسبة التطعيم %	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
قيمة الفاصل الطاقى ب eV	3.6063	3.4037	3.9503	3.8523	3.8404	4.1620

III.2.4.3 طاقة أورباخ (E_u) :

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، و تتعلق بطيف الامتصاص وفق العلاقة (III.7) [4]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot e^{h\nu/E_u} \quad (7.III)$$

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u) من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية ln (α) بدلالة طاقة الفوتون (hν). مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ. أما قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالنيكل (Ni) بنسب (0%-1%) أنظر الجدول (III-5) يتضح أن طاقة أورباخ تتزايد مع زيادة نسب التطعيم . أنظر الشكل(III-15).



الشكل (III-15): رسم تخطيطي منحني الفاصل الطاقى و طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (Ni:SnO₂).

نلاحظ من المنحنى أن طاقة أورباخ متعكسة تماما مع الفاصل الطاقى E_g.

الجدول (III-5) : جدول يعرض قيم طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (Ni:SnO₂)

1	0.8	0.6	0.4	0.2	0	نسبة التطعيم %
1050	1085	970	980	1050	960.2	E _u (eV)

III.4.2.4 تحديد السمك e:

إن الطرق و التقنيات المستعملة في تحديد السمك متعددة. وقد تم تحديد السمك الأغشية المحضرة باستخدام طريقة (هامش التداخل) و هذا من خلال استخدام المعايير المعرفة في الشكل المتحصل عليه من طيف النفاذية الشكل (III.12) يمكننا تحديد سمك الطبقة الرقيقة بالعلاقة التالية :

$$e = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_2 \lambda_1 - n_1 \lambda_2)} \quad (8-III)$$

الجدول (III-6) : جدول يبين قيم السمك.

1	0.8	0.6	0.4	0.2	0	تطعيم SnO ₂ : Ni (%)
203	139	215	836	343	453	e (nm)

5.III تحديد الخصائص الكهربائية :

تعتبر الخصائص الكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم و غير المطعم ذات أهمية كبيرة في العديد من التطبيقات مثل صناعة الخلايا الشمسية، من بين هذه الخصائص يمكن ذكر المقاومة الكهربائية و الناقلية الكهربائية و المقاومة السطحية.

1.5.III المقاومة السطحية R_{sh} :

مكننا تقنية المسابر الأربعة من تحديد قيم المقاومة السطحية R_{sh} لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقي و المطعم ب النيكل (Ni) انطلاقا من منحنى تغير الجهد بدلالة التيار الكهربائي وفقا للعبارة التالية^[5] :

$$\frac{U}{I} = k \frac{p}{e} \quad (9-III)$$

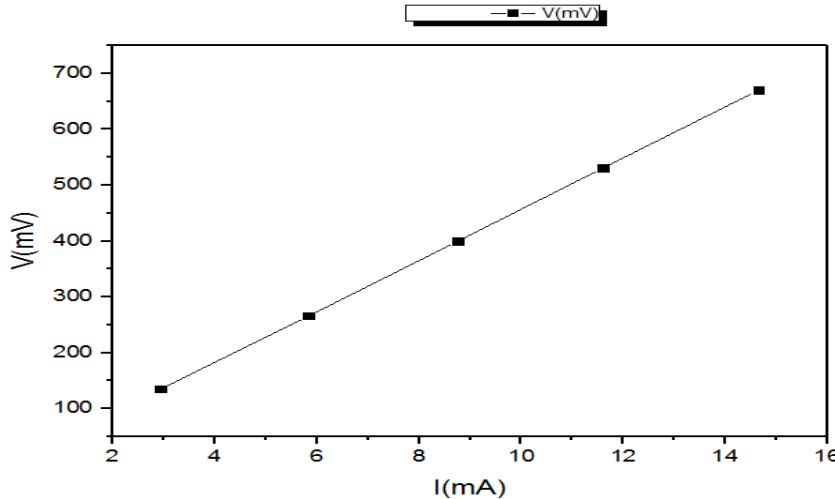
حيث أن النسبة $\frac{p}{e}$ تمثل المقاومة السطحية R_{sh} ومنه يمكن كتابة عبارتها من الشكل :

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

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

حيث: $\frac{1}{k}$ معامل التصحيح قيمته 4.53236

من خلال برنامج Origin Pro9.1 يتم التعبير عن هذه القياسات على شكل منحنى $V(I)$ كما هو مبين في الشكل (16-III).



الشكل (16-III): التمثيل البياني لتغير الجهد تبعا لتغير التيار المار في شريحة أكسيد القصدير النقية.

الفصل الثالث: التركيب التجريبي "تحضير الشرائح وتحديد خصائصها".

الجدول (7-III): جدول يلخص قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقي و المطعم بنسب مختلفة من النيكل (Ni) المتحصل عليها بتقنية المسابر الأربعة.

نسبة التطعيم (%)	SnO_2 النقي (0%)	$SnO_2 : Ni$ (0.2%)	$SnO_2 : Ni$ (0.4%)	$SnO_2 : Ni$ (0.6%)	$SnO_2 : Ni$ (0.8%)	$SnO_2 : Ni$ (1%)
(Ω/\square) R_{sh}	207.14	416.69	484.49	1167.779	1450.45	377.51

الشكل (17-III) : يبين لنا أن المقاومة السطحية تتراوح بين $207.14 \Omega/\square$ إلى $1450.45 \Omega/\square$.

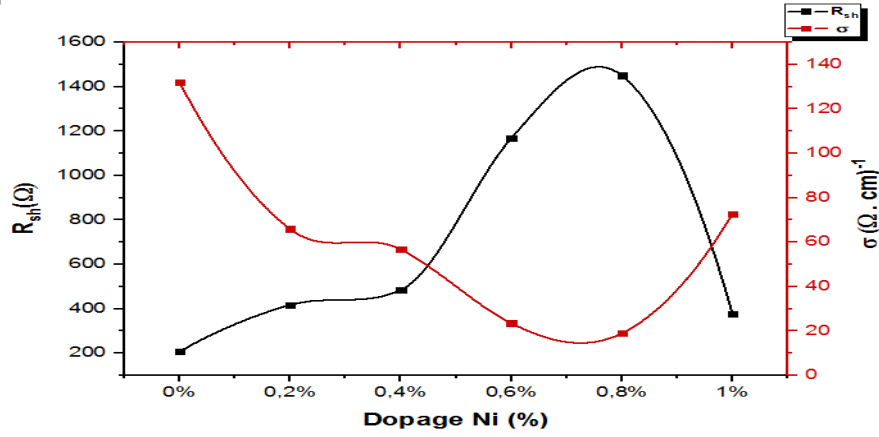
حيث نلاحظ أن أكسيد القصدير النقي (0%) يملك مقاومة سطحية وناقلية كهربائية عالية لوجود شواغر أكسجينية التي توفر الإلكترونات الحرة.

2.5.III تحديد الناقلية الكهربائية (σ) :

تعتبر الناقلية أحد أهم الخصائص الكهربائية يمكن التعبير عنها انطلاقاً من قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) و السمك (e) بالعلاقة التالية :

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

يمثل البيان في الأسفل تغير المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية بدلالة تركيز التطعيم في المجال من 0% إلى 1% لشرائح أكسيد القصدير. يتضح من البيان (17-III) و العلاقة (12.III) أن الناقلية الكهربائية تتناقص بزيادة المقاومة السطحية. فيتضح أن الشريحة غير المطعمة تمتلك مقاومة عالية و ناقلية ضعيفة جداً عندئذ يمكن اختصار الزيادة في قيمة المقاومة السطحية بزيادة نسب التطعيم بالنيكل (Ni) من 0% إلى 0.8% وهذا لوجود روابط متروكة تعمل كأفخاخ للإلكترونات الحرة. أما التطعيم بنسب تفوق 0.8% من النيكل (Ni) فيشهد تناقصاً حاداً في قيمة المقاومة السطحية دليل على أن النيكل (Ni) يتوضع في فراغات الخلية دون استبدال مع القصدير (Sn). يمكن القول أن نسبة التطعيم 0.8% قيمة حدية لاستبدال القصدير (Sn) مع النيكل (Ni).



الشكل (III-17): تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) و المقاومة السطحية (R_{sh}) بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد القصدير (Ni : SnO₂).

الخلاصة :

تم خلال هذا الفصل الجمع بين مجريات العمل التجريبي لتحضير أغشية أكسيد القصدير (Ni:SnO₂) وفق تقنية الرش بالانحلال الحراري، فمن خلال دراستنا البنيوية والمتجسدة في انعراج الأشعة السينية من خلال الأطياف المتحصل عليها تبين لنا أن لأكسيد القصدير بنية متعدد التبلور رباعي الزوايا (Tetragonal Rutile) و تغير في قيم ثوابت الشبكة (a) و (c) نتيجة لتأثير النيكل (Ni) على البنية البلورية. أما دراستنا الضوئية بينت لنا من خلال أطياف النفاذية للطبقات الرقيقة إرتفاعا في قيم النفاذية الضوئية في منطقة الطيف المرئي، كما شهد الفاصل الطاقي (E_g) تغيرا تبعا لنسب التطعيم بالنيكل (Ni)، أما بالنسبة لدراسة الكهربائية بينت لنا أن أكسيد القصدير النقي يمتلك ناقلية كهربائية جيدة وزيادة في قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) نتيجة لاستبدال القصدير (Sn) بالنيكل (Ni).



قائمة المراجع:

- [1] **Atman Benhaoua , Achour Rahal , Boubaker Benhaoua , Mouhamed Jalaci**, " Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO_2 thin films prepared by spray ultrasonic ", Superlattices and Microstructure 70 (2014)61-69.
- [2] **J. Tauc**, A.Menthe, J. Non-Cryst .Sol , 8-10(1972)569.
- [3] **E.Burstein**, Phy .Rev .93(1954)632.
- [4] **F. Urbach**, Phy .Rev .92(1953)1324.
- [5] **Jérôme Garnier**, " Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et Conducteur par Spray CVD assiste par radiation infrarouge pour application photovolta " , Arts et Métiers Paris Tech , French, (2009).

الخاتمة العامة.

الخاتمة العامة

لقد أسهم هذا العمل في تقديم طرح لمجموعة من المعلومات حول تحضير أغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالنيكل (Ni) بنسب % (0-1) على ركائز زجاجية اعتمادا على تقنية الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis). تحت درجة حرارة 480°C .

أظهرت النتائج التي قدمتها الأشعة السينية (DRX) أن هذه الأغشية المحضرة تمتعت ببنية متعدد التبلور رباعي الزوايا و بالاتجاه التفضيلي (211) للنمو البلوري. اتضح من قيم القد الحبيبي أن التطعيم بنسب صغيرة % (0-0.2) من النيكل (Ni) يساهم في نمو كلا من القمم (101) و (200) و يكون للأغشية أربع اتجاهات تفضيلية (110) (101) (200) (211) و عند التطعيم بنسب تفوق (0.2%) عندها يأخذ النمو الاتجاه التفضيلي (211).

إن التغير الحاصل في قيم ثوابت الشبكة البلورية a و c بالزيادة يدل على استبدال ذرة القصدير بذرة النيكل .

سمحت الدراسة الضوئية بمعرفة تغيرات في قيم (E_g) والتي تكون نتيجة اختلاف المستويات بين القصدير والنيكل، فمن خلال تسجيل طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (300-900nm) بينت هذه النتائج أن أكسيد القصدير غير المطعم يمتلك نفاذية عالية تصل قيمها في المجال المرئي إلى 75%. تبدي قيم النفاذية زيادة في الشفافية تبعاً لزيادة نسب التطعيم و هو ما يعني أن شوارد النيكل (Ni^{+2}) عملت كمعالج للعيوب البلورية.

دراسة الخواص الكهربائية باستعمال تقنية النقاط الأربعة (Four Point Probe) مكنت من الحصول على مقاومة سطحية تزداد مع الزيادة في نسب التطعيم حتى تصل إلى 1450.45Ω عند نسبة (0.8 %) للفجوات التي يحدثها النيكل (Ni) عند استبداله مع القصدير (Sn).

هذه الأغشية التي تحصلنا عليها لا يمكن أن تكون في الخلايا الشمسية بالشروط التي استخدمت في التجربة بينما تصلح كواقط للغازات.

إن الأمر لا يتوقف عند هذا الحد بل يتعداه، يمكن العمل على تقديم نتائج أفضل و استعمال تقنيات جديدة للتعرف على التأثيرات التي يبديها النيكل (Ni) كتطعيم لأكسيد القصدير (SnO_2)، و كذلك إحداث تغييرات مختلفة كالعامل على التغير في درجة الحرارة عند تركيز معين أو استعمال تراكيز أقل أو أخرى .

أفاق البحث

هذا العمل يتطلب دراسة أوسع و وقت أطول لتشخيص أكثر و إثبات استعمالته باستخدام تقنيات أخرى كاستعمال الأشعة تحت الحمراء. و فعل هول (Effet Holl) من أجل معرفة حركية و نوع حاملات الشحنة.

الملخص :

أكسيد القصدير (SnO_2) هو مادة تنتمي إلى عائلة الأكاسيد الناقلة الشفافة ذو خصائص فيزيائية هامة وهو ما يجعلها أكثر المواد استعمالاً في مجالات عدة مثل: الالكترونات الضوئية و الخلايا الكهروضوئية... الخ. تم الاهتمام خلال هذا العمل بدراسة كل من الخصائص البنيوية. الضوئية و الكهربائية لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) و المطعم بالنيكل (Ni) بنسب % (0-1)، و ذلك انطلاقاً من مادتي كلوريد القصدير (SnCl_2) و كلوريد النيكل (NiCl_2) يتم ترسيب المحلول على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة 480°C لمدة 3 دقائق و ذلك من خلال تقنية الرش بالانحلال الحراري. اظهر انعراج الأشعة السينية أن أغشية أكسيد القصدير المطعم بالنيكل يمتلك بنية متعدد التبلور رباعي الزوايا و يأخذ الاتجاه التفضيلي (211). أبدت النفاذية الضوئية تزايداً من 75% إلى 90%. أما قيم الفاصل الطاقى فشهدت تغيراً وفقاً لنسب التطعيم بالنيكل لتأخذ قيم من (3.60 eV) حتى (4.16 eV)، أما المقاومة السطحية فشهدت ارتفاعاً حتى ($1450.4 \Omega/\square$) عند نسبة التطعيم (at=0.8%).

الكلمات المفتاحية : أكسيد القصدير (SnO_2)، الرش بالانحلال الحراري، الأغشية الرقيقة، النيكل (Ni)، انعراج الأشعة السينية.

Abstract:

Tin oxide (SnO_2) is a Transparent Conductive Oxide TCO material with interesting physical properties, which places it among the most promising materials for use in various fields such as piezoelectricity, photovoltaic effect, optoelectronics...etc.

In this work , we studied structural, electrical, and optical characterization of undoped tin oxide (SnO_2) and nickel (Ni) doped (SnO_2) thin films , Which have been deposited from tin chloride (SnCl_2) and chloride Nickel (NiCl_2) onto glass substrates by spray pyrolysis technique. Samples were deposited for 3 minutes at the substrate temperature of 480°C . The doping concentration of (Ni) was varied from 0 to 1 at (%) in solution. X-ray diffraction (XRD) has shown polycrystalline structure according to Tetragonal, Rutile (SnO_2) structure with (211) as preferential orientation for nickel (Ni) doped (SnO_2) thin films. The optical transmittance of (Ni: SnO_2) films in visible region increases from 75% to 90%. The optical band gap (E_g) increased from (3.60eV) to (4.16eV) with increasing of the concentration of nickel (Ni) dopants .The sheet resistance (R_{sh}) varied from ($720.14 \Omega/\square$) to ($1450.45\Omega/\square$) for Ni-doping in the range 0-0.8 at (%).

Keywords: tin oxide (SnO_2).Spray pyrolysis. Thin films .Nickel (Ni).XRD.