الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية اشعاع و طاقة

من إعداد: عازب أحمد سمية- مسعودي لمياء

الموضوع

دور تأثير التطعيمات (Cu, Al, Co, Fe, Ni, Zn) على الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد القصدير

نوقشت يوم:2022/06/15

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

بن حوة عثمان	أستاذ محاضر أ	رئيسا
ميموني مراد	أستاذ محاضر أ	مناقشا
رحال عاشور	أستاذ محاضر أ	مؤطرا

الموسم الجامعي: 2022/2021

الإهداء

أهدي ثمرة جهدي إلى من استمد منهم عزمي وإصراري إلى من شاركني حزني وفرحي، إلى من رأيت في أعينهم وأفعالهم كل العون والدعم الى رمز التضحية والعطاء والداي الحبيبان أدامهما الله ورعاهما وحفظهما من كل مكروه.

إلى من أظهروا إلى ماهو أجمل من الحياة إخوتي صفوان، عدنان، سلمان.

وأخواتي الخنساء، هناء، يثرب، إلى أختي زينب وزوجها عبد الرزاق وزوجة أخي وإلى براءة العائلة ألاء وحسام.

وإلى جدتي رحمها الله وأسكنها وأودعها فسيح جناته.

و إلى صديقاتي العزيزات "لمياء، جبارية، عائشة، أمنة، شيماء، أميرة، خولة ".

سميـــــة

الإهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين مُحَّد صلى الله عليه وسلم وأهله وصحبه أجمعين

اهدي هذا العمل إلى والداي الكريمين أدامهما الله ورعاهما وحفظهما من كل مكروه.

إلى من تقاسمت معهم الحياة أخي "الضيف". وأخواتي كنزة، تقوى، مارية.

إلى من أتمنى أن تبقى صورهم في عيوني "سمية، عائشة، أمنة، شيماء، خولة، زينب".

لميـــاء

شكر وعرفان

الحمد لله الذي هدانا وما كنا لنهتدي لو لا أن هدانا الله بداية الجهد والشكر لله سبحانه تعالى على توفيقنا لإتمام هذا العمل.

كما نتقدم ببالغ الشكر والتقدير للأستاذ "**عاشور رحال**" على ما قدمه لنا من جهد ونصح وإرشاد طيلة فترة إعداد هذه المذكرة، كما نتقدم بأرقى عبارات الشكر والعرفان لمسؤول مخبر الكيمياء الأستاذ "**طليبة علي**" وكل المسؤولين على مخبر "**VTRS**" على ما قدموه لنا من مساعدة ودعم.

كما نشكر أعضاء اللجنة المناقشة كل من الأستاذ المحترم **بن حوة عثمان** رئيسا و**ميموني مراد** مناقشا.

وفي نهاية هذا العمل لا يسعنا إلا أن نشكر كل أساتذة المشوار الدراسي.

سميـــــة لميـاء

فهرس المواضيع

قائمة الاشكال والصور..... VIII

قائمة الجداول..... X

قائمة الرموز..... XI

قائمة الاختصارات..... XIII

المقدمـــــة العامة..... 2

مراجع المقدمة العامة..... 3

الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

تمهيد..... 5

I-1 الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 5

I-2 مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 6

I-3 خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO..... 6

I-3-3 الخصائص الضوئية..... 6

I-3-2 الخصائص الكهربائية..... 11

I-4 معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 13

I-5 الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية و المطعمة..... 14

I-5-1 الحالة الذاتية..... 14

I-5-2 الحالة المطعمة..... 14

I-5-2-1 التطعيم من نوع n..... 14

I-5-2-2 التطعيم من نوع p..... 15

I-6 أكسيد القصدير SnO_2..... 16

I-6-1 بنية أكسيد القصدير البلورية..... 17

I-6-2 الخصائص الكهربائية..... 17

I-6-2-1 الفاصل الطاقي E_g..... 18

I-6-3 الخصائص الضوئية..... 18

I-6-4 تطبيقات أكسيد القصدير SnO_2..... 18

I-8 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ (Fe, Cu, Co, Zn, Ni, Al)..... 19

I-8-1 معدن الحديد (Fe)..... 19

I-8-2 معدن النحاس (Cu)..... 20

I-8-3 معدن الكوبالت (Co)..... 20

I-8-4 معدن النيكل (Ni)..... 21

I-8-5 معدن الألمنيوم Al..... 21

I-8-6 معدن الزنك Zn..... 22

الخلاصة..... 23

مراجع الفصل الأول..... 24

الفصل الثاني: دراسات حول تأثير التطعيمات على أكسيد القصدير

تمهيد..... 30
II-1 التطعيم بالنحاس Cu..... 30
II-1-1 الخصائص البنيوية..... 30
II-1-1-1 انعراج الأشعة السينية (XRD)..... 30
II-1-1-2 عامل التشكيل Tc..... 31
II-1-1-3 تحديد ثوابت الشبكة البلورية..... 32
II-1-1-4 تحديد القد الحبيبي D..... 33
II-1-2- الخصائص الضوئية..... 35
II-1-2-1- النفاذية (Transmittance)..... 35
II-1-2-2- الفاصل الطاقي..... 35
II-1-2-3- طاقة أورباخ E_u..... 36
II-1-2-4- تحديد السمك..... 38
II-1-3- الخصائص الكهربائية..... 38
II-1-3-1- المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية..... 38
II-2- التطعيم بالألمنيوم Al..... 39
II-2-1- الخصائص البنيوية..... 39
II-2-1-1- تحديد ثوابت الشبكة..... 40
II-2-1-2- القد الحبيبي..... 41
II-2-2- الخصائص الضوئية..... 42
II-2-2-1- النفاذية (Transmitance)..... 42
II-2-2-2 تحديد السمك..... 43
II-2-2-3-الفاصل الطاقوي..... 44
II.2.2 الخصائص الكهربائية..... 45
II.2.3 المقاومة السطحية R_{sh} والناقلية الكهربائية σ..... 45
II-3 التطعيم بالكوبالت Co..... 45
II-3-1 الخصائص البنيوية..... 45
II-3-1-1 أطياف انعراج الأشعة السينية (XRD)..... 45
II-3-1-2 تحديد ثوابت الشبكة..... 47
II-3-1-3 تحديد القد الحبيبي..... 47
II-3-2 الخصائص الضوئية..... 48
II-3-2-1 تحديد التحليل الطيفي للأشعة UV-Vis..... 48
II-3-2-2 تحديد السمك..... 48
II-3-2-3 تحديد الفاصل الطاقي..... 49
II-3-3 الخصائص الكهربائية..... 50
II-3-3-1 مفعول هول..... 50
II-4 التطعيم بالحديد Fe..... 51
II-4-1 الخصائص البنيوية..... 51

II-4-1-1 انعراج الأشعة السينية..... 51
II-4-1-2 تحديد ثوابت الشبكة البلورية..... 51
II-4-1-3 القد الحبيبي..... 52
II-4-2 الخصائص الضوئية..... 54
II-4-2-1 النفاذية (Transmitance)..... 54
II-4-2-2 الفاصل الطاقي (E_g)..... 55
II-4-2-3 أورباخ (E_u)..... 56
II -4-2-4 تحديد السمك..... 57
II-4-3 الخصائص الكهربائية..... 58
II-4-3-1 المقاومة السطحية (R_{sh}) والناقلية الكهربائية (σ)..... 58
II-5 التطعيم بالنيكل Ni..... 58
II -5-1 الخصائص البنيوية..... 58
II-5-1-1 انعراج الأشعة السينية..... 58
II-5-1-2 تحيد ثوابت الشبكة البلورية..... 59
II-5-1-3 القد الحبيبي..... 60
II-5-2 الخصائص الضوئية..... 61
II-5-2-1 النفاذية (Transmitance)..... 61
II-5-2-2 الفاصل الطاقي E_g..... 62
II-5-2-3 طاقة أورباخ E_u..... 62
II-5-2-4 تحديد السمك e..... 63
II-5-3الخصائص الكهربائية..... 63
II-5-3-1المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية..... 63
II-6 التطعيم بالزنك Zn..... 64
II-6-1 الخصائص البنيوية..... 64
II-6-1-1 انعراج الأشعة السينية..... 64
II-6-1-2 عامل التشكيل T_C..... 65
II-6-1-3 تعيين القد البلوري (D)..... 66
II-6-1-4 تعين ثوابت الشبكة البلورية..... 67
II-6-2. الخصائص الضوئية..... 68
II-6-2-1النفاذية (Transmittance)..... 68
II-6-2-2الفاصل الطاقي E_g..... 69
II-6-2-3 طاقة أورباخ E_u..... 70
II-2-2-4 تعيين السمك..... 71
II-6-3 الخصائص الكهربائية..... 72
II-6-3-1 المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية..... 72
الخلاصة..... 73
مراجع الفصل الثاني 74

الفصل الثالث: مقارنة بين دراسات اغشية أكسيد القصدير

تمهيد..... 76
III-1 الخصائص البنيوية..... 76
III-2 الخصائص الضوئية..... 77
III-3 الخصائص الكهربائية..... 78
الخلاصة..... 79
مراجع الفصل الثالث..... 80

قائمة الأشكال والصور

الشكل	عنوان الشكل	ص
	الفصل الأول :عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة.	
(1-I)	مخطط توضيحي لعصابات العوازل، أنصاف النواقل والنواقل	5
(2-I)	تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة لكل من λ_{gap} و λ_p.	7
(3-I)	طيف النفاذية، الإنعكاسية و الإمتصاصية لـ SnO_2 بدلالة الطول الموجي.	9
(4-I)	مخطط يوضح مستوي فيرمي لأكسيد ناقل شفاف مطعم من نوع n و p	15
(5-I)	المستويات الطاقية لـ TCOs الذاتية والمطعمة.	16
(6-I)	رسم تخطيطي لخلية وحدة SnO_2.	17
(7-I)	رسم تخطيطي يوضح الإنتقالات المباشرة وغير المباشرة في أشباه النواقل	18

الشكل	عنوان الشكل	ص
	الفصل الثاني: دراسات حول تأثير التطعيمات على أكسيد القصدير.	
	أكسيد القصدير النقي والمطعم بالنحاس (SnO_2:Cu).	
(1-II)	طيف إنعراج الأشعة السينية	30
(2-II)	قيم عامل التشكيل.	32
(3-II)	قيم تغيرات ثابتي الشبكة (a)و(c)	33
(4-II)	تحديد قيمة (β) انطلاقا من انعراج الأشعة السينية.	34
(5-II)	تغيرات قيم متوسط القد الحبيبي D_{moy}	34
(6-II)	يمثل أطياف النفاذية	35
(7-II)	منحنيات الفاصل الطاقي	36
(8-II)	منحنيات طاقة أورباخ	37
(9-II)	منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ	37
(10-II)	منحنى مقارنة تغيرات السمك	38
(11-II)	تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_s)	39
	أكسيد القصدير النقي والمطعم بالألمنيوم (SnO_2:Al).	
(12-II)	أطياف انعراج الأشعة السينية	40
(13-II)	قيم تغيرات ثابتي الشبكة (a)و(c)	40
(14-II)	تغيرات القد الحبيبي	41
(15-II)	تغيرات قيم متوسط القد الحبيبي D_{moy}	42
(16-II)	يمثل أطياف النفاذية	43
(17-II)	منحنى مقارنة تغيرات السمك	44
(18-II)	منحنى الفاصل الطاقي	44
(19-II)	تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_s)	45
	أكسيد القصدير النقي والمطعم بالكوبالت (SnO_2:Co).	
(20-II)	أطياف انعراج الأشعة السينية	46
(21-II)	تغيرات معامل الشبكة TC(hkl) بدلالة النسب الوزنية Wt%	46
(22-II)	قيم تغيرات ثابتي الشبكة (a)و(c)	47
(23-II)	تغير القد الحبيبة والإجهاد	47
(24-II)	يمثل أطياف النفاذية	48
(25-II)	منحنى تغيرات السمك	49

(26-II)	منحنى تغير $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$	49
(27-II)	منحنى تغير الفجوة الطاقية	50
(28-II)	تغيرات قيم الناقلية (σ) والمقاومة (R_s) وكثافة الإلكترونات الحرة	50
	أكسيد القصدير النقي والمطعم بالحديد (SnO_2:Fe).	
(29-II)	أطياف انعراج الأشعة السينية	51
(30-II)	قيم تغيرات ثابتي الشبكة (a)و(c)	52
(31-II)	تغيرات القد الحبيبي عند (110)، (101)، (211)، (200)	53
(32-II)	تغيرات القيم المتوسطة للحجم الحبيبي (D) بدلالة نسب التطعيم	53
(33-II)	يمثل أطياف النفاذية	54
(34-II)	رسم تخطيطي يوضح إزاحة (Burstein Moss) للفاصل الطاقي	55
(35-II)	منحنيات الفاصل الطاقي و طاقة أورباخ	56
(36-II)	منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ (2%)	56
(37-II)	منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ (4,6%)	57
(38-II)	منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ (0,1,8,10%)	58
(39-II)	تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_s)	59
	أكسيد القصدير النقي والمطعم بالنيكل (SnO_2:Ni).	
(40-II)	أطياف انعراج الأشعة السينية	60
(41-II)	قيم تغيرات ثابتي الشبكة (a)و(c)	60
(42-II)	تغيرات القد الحبيبي عند (101) (110) (200) (211)	61
(43-II)	تغيرات قيم متوسط القد الحبيبي D_{moy}	61
(44-II)	يمثل أطياف النفاذية	62
(45-II)	كيفية الحصول على قيمة الفاصل الطاقي بيانيا.	62
(46-II)	منحنيات الفاصل الطاقي	63
(47-II)	منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ	64
(48-II)	تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_s)	65
	أكسيد القصدير النقي والمطعم بالزنك (SnO_2:Zn).	
(49-II)	أطياف انعراج الأشعة السينية	66
(50-II)	قيم عامل التشكيل	67
(51-II)	يمثل تغيرات قيم التشوه(ε) وقيم متوسط القد الحبيبي D_{moy}	68
(52-II)	قيم تغيرات ثابتي الشبكة (a)و(c)	69
(53-II)	يمثل أطياف النفاذية	69
(54-II)	منحنيات الفاصل الطاقي	70
(55-II)	منحنيات طاقة أورباخ	71
(56-II)	منحنى مقارنة تغيرات السمك	71
(57-II)	تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_s)	72

قائمة الجداول

الجدول	عنوان الجدول	ص
	الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة	
(1-I)	خصائصTCO	6
(2-I)	جدول يعرض قيم الفاصل الطاقي لبعض TCOs.	11
(3-I)	معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة	13
(4-I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد Fe	20
(5-I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس Cu	20
(6-I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنيكل Ni	21
(7-I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للألمنيوم Al	22
(8-I)	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للألمنيوم Zn	22
	الفصل الثاني: دراسات حول تأثير التطعيمات على أكسيد القصدير	
(1-II)	قيم الفاصل الطاقي لأغشية (SnO_2:Fe)	55
(2-II)	قيم السمك المتحصل عليها من برنامج (Hebal Optics).	57
(3-II)	يبين قيم السمك e	63
(4-II)	قيم الفاصل الطاقي	70
	الفصل الثالث: مقارنة بين دراسات أغشية أكسيد القصدير	
(1-III)	ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف انعراج الأشعة السينية	76
(2-III)	ملخص النفاذية وقيم الفاصل الطاقي والسمك	77
(3-III)	ملخص النتائج المتحصل عليها من المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية ومعامل الجودة	78

قائمة الرموز

الحروف اللاتينية

الرموز	المصطلح	الوحدة	المصطلح بالإنجليزية
q	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون	(C)	Electrostatic charge of electron
R_{sh}	المقاومة السطحية	(Ω)	Sheet resistance
V	فرق الكمون	(V)	voltage difference
I	شدة التيار	(A)	Current intensity
n_e	التركيز الحرج	(cm^{-3})	Critical focus
a_0	نصف قطر بور للمادة الفعالة	(nm)	Bohr radius of the active substance
l	متوسط المسار الحر	(m)	Average free path
v	السرعة	(m/s)	Velocity
m*	الكتلة الفعالة	(kg)	Effective mass
h	ثابت بلانك	(J.s)	Plank's constant
n	معامل الإنكسار	-	Refractive index
K	معامل الإخماد	-	Extinction Coefficient
d	السمك	(nm)	Thickness
A	الإمتصاص	(%)	Absorbance
T	النفاذية	(%)	Transmittance
R	الإنعكاسية	(%)	Reflectance
c	سرعة الضوء	(m/s)	Velocity of light
m	الكتلة	(g)	Mass
a,b,c	ثوابت الشبكة	(*A*°)	Network constants Lattices parameters
E_g	الفاصل الطاقي	(eV)	Band-gap of energy
E_{g0}	الفاصل الطاقي للمادة الأساسية	(eV)	Band-gap of the undoped
$\triangle E_g$	مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي	(eV)	The amount of displacement in the power separator
d_{hkl}	المسافة البلورية	(nm)	Interplanner Spacing
D	القد الحبيبي	(nm)	Crystallite size
l	طول مسار الضوء العابر للعينة	(cm)	The length of the path of light transiting the sample
Eu	طاقة أورباخ	(eV)	Energy Orbach

الحروف اليونانية

الرموز	المصطلح	الوحدة	المصطلح بالإنجليزية
μ	الحركية	$(cm.V^{-1}.s^{-1})$	Mobility
μ_n	حركية الإلكترونات	$(cm.V^{-1}.s^{-1})$	Mobility of electrons
μ_p	حركية الفجوات	$(cm.V^{-1}.s^{-1})$	Mobility of gaps
ρ	المقاومية	(Ωcm)	Resistivity
σ	الناقلية	$(cm^{-1}.\Omega^{-1})$	Conductivity
τ	زمن الاسترخاء بين تصادمين	(s)	Carrier life time between two collisions
λ	الطول الموجي	(nm)	Wavelength
λ_p	طول موجي البلازما	(nm)	Wavelength of plasma
λ_{gap}	طول موجي للفاصل الطاقي	(nm)	Wavelength of band gap energy
ϕ_T	شدة الضوء النافذ	(%)	Intensity of the transmitted light
ϕ_0	شدة الضوء الوارد	(%)	Intensity of light incident
ϕ_A	شدة الضوء الممتص	(%)	Intensity absorbed light
ϕ_R	شدة الضوء المنعكس	(%)	Intensity reflected light
υ	تردد الموجات الضوئية	(1/cm)	Frequency
υ_P	تردد البلازما	(1/cm)	Frequency of plasma
ε	السماحية الكهربائية	$CV^{-1}m^{-1}$	Permittivity electrical
ε_0	سماحية الفراغ	$CV^{-1}m^{-1}$	Permittivity of free space
ε_1	سماحية الوسط	$CV^{-1}m^{-1}$	Permittivity of middle
ε_∞	السماحية في تردد عالي	$CV^{-1}m^{-1}$	Permittivity at high frequencies
ω	تذبذب (تواتر)	Hz	Oscillation
ω_p	تواترالبلازما	Rad/s	Plasma oscillation
α	معامل الامتصاصية	(cm^{-1})	Absorption coefficient
θ	زاوية انعراج	(°)	Angle
$\emptyset_{TC}$	عامل الجودة	(Ω^{-1})	Figure of merit
β	العرض الاعظمي عند منتصف الشدة العظمى	(rad)	Width at half maximum intensity

قائمة الإختصارات

الاختصار	المصطلح	المصطلح بالانجليزية
TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة	Transparent Conducting Oxides
BC	عصابة النقل	Conduction Band
BV	عصابة التكافؤ	Valence Band
XRD	انعراج الأشعة السينية	X -Ray Diffraction .
UV	الفوق البنفسجية	Ultraviolet
VIS	المرئية	Visible
FWHM	العرض عند منتصف الشدة العظمى	Full Width at Half Maximum
JCPDS	اللجنة المشتركة لنظام إنعراج المساحيق.	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
at %	النسب الذرية	Atomic percentage
Wt%	النسب الوزنية	Weight percentage

المقدمة العامة

المقدمة العامة

حظيت الأكاسيد الناقلة الشفافة بدور بالغ الأهمية لدى الباحثين، لكونها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي، بالإضافة إلى ناقليتها الكهربائية الجيدة، و من بين الأكاسيد الناقلة الشفافة وهي عبارة عن أشباه النواقل الممثلة في أكاسيد المعادن مثل أكسيد القصدير، أكسيد الزنك.....إلخ، و التي تستعمل في شتى الميادين و من أبرز تطبيقاتها: مجال الإلكترونيك، الإلكترونيات البصرية و مجال البصريات، والتي تعد من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الأغشية الرقيقة [1].

اهتم الباحثون بأكسيد القصدير و خاصة في هذه الآونة الأخيرة و الذي يعد من الأكاسيد الناقلة الشفافة، قام العالم J.M.Mochel بتحضير طبقة رقيقة من أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير وذلك عن طريق تقنية الرش عام1951 [2].

تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة من بين الطرق لتحديد خصائصها الفيزيائية و الكيميائية و التي من الصعب الوصول إليها و هي في شكلها الطبيعي. إن مصطلح الأغشية الرقيقة يطلق على طبقة واحدة أو عدة طبقات من ذرات المادة التي يكون سمكها لا يتجاوز 1(um) [3،4].

نظرا لأهمية الأغشية الرقيقة و تطبيقاتها المختلفة، يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير تطعيم أكسيد القصدير بـ (Cu,Al,Co,Fe,Ni,Zn,F,Sb) [5-12] على خواصه الفيزيائية، و من هذا المنطلق نطرح التساؤل التالي:

ما دور تأثير هذه التطعيمات على الخواص الفيزيائية لأكسيد القصدير؟

تندرج الإجابة عن هذا التساؤل في ثلاث فصول:

الفصل الأول: سوف يتم تقديم دراسة حول المفاهيم الأساسية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و أبرز ما تتميز به، ومن ثم سنسلط الضوء على أكسيد القصدير بمختلف خصائصه الضوئية، الكهربائية، البلورية ومن ثم يتم التطرق إلى إلقاء نظرة حول المعادن المستعملة كتطعيم في هذا العمل (Cu,Al,Co,Fe,Ni,Zn,F,Sb)

الفصل الثاني: سنمر في هذا الفصل إلى دراسات حول تأثير التطعيمات المستخدمة على أكسيد القصدير مع تحديد الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية.

الفصل الثالث: في هذا الفصل سيتم عمل مقارنة بين تأثير التطعيمات المستعملة على SnO_2 مع تحديد الأفضلية بينهم من ناحية الخصائص الكهروضوئية.

مراجع المقدمة العامة:

[1] م. بن خالدي، دراسة بعض الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، الحجم 30، العدد6، (2012).

[5] ر. حامدي، س. ميسه، " أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالنحاس (Cu) *أغشية رقيقة* "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2020).

[6] ن. مصباحي، " الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالألمنيوم (Al) بطريقة الرش الحراري "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2019).

[7] ف. خلفاوي، " تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالكوبالت(Co) "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2018).

[8] ب. قادي، ش. قادي، "الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (Co) وتطبيقاتها"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2020).

[9] ل. سقني، " تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe) "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2016).

[10] ن. نقودي، " دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالنيكل (Ni) بتقنية الرش الكيميائي الحراري "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2018).

[11] إ. سلطاني، ف. بن ثامر، "دراسة الخصائص الفيزيائية لشرائح أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالزنك (Zn) والمرسبة بطريقة الرش بالانحلال الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2022).

[2] Roy G. Gordon, "Criteria for Choosing Transparent Conductors", MRS Bulletin, Vol. 25, N°. 8, p52-57, (2000).

[3] D. S. Heavens,"the films physics" Methuen Young Co.Ltd. (1970).

[4] R. Ueda and J.B.Millin,"Crystal Growth and Characterization", Mc Graw-Hill, (1975).

[8] A. BENHAOUA, **A**. RAHAL, B. BENHAOUA, M. JALACI, **"** Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO_2 thin films prepared by spray ultrasonic**"**,Superlattices and Microstructures 70 (2014) 61–69.

[9] A. RAHAL, A. BENHAOUA, Ch. BOUZIDI, B. BENHAOUA and B. GASMI,**"**Effect of antimony doping on the structural, optical and electrical properties of SnO_2 thin films prepared by spray ultrasonic**"**,Superlattices and Microstructures 76 (2014) 105–114.

الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

تمهيد:

الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO هي اختصار لـ (Oxide Transparent Conducteur) [1]، اكتشفت من قبل العالم Badeker و ذلك سنة 1907 و هذا في بداية القرن العشرين، حيث عمل على أول غشاء من أكسيد الكادميوم CdO. هذا الأخير يمتاز بناقلية جيدة و شفافية عالية [2] مما أدى إلى ظهور أكاسيد ناقلة شفافة جديدة مثل: SnO_2, ZnO....إلخ [3] و هذا ما جعله يستغل في العديد من التطبيقات من بينها الصمامات الباعثة للضوء، أجهزة استشعار الغاز و الخلايا الشمسية .....إلخ [4].

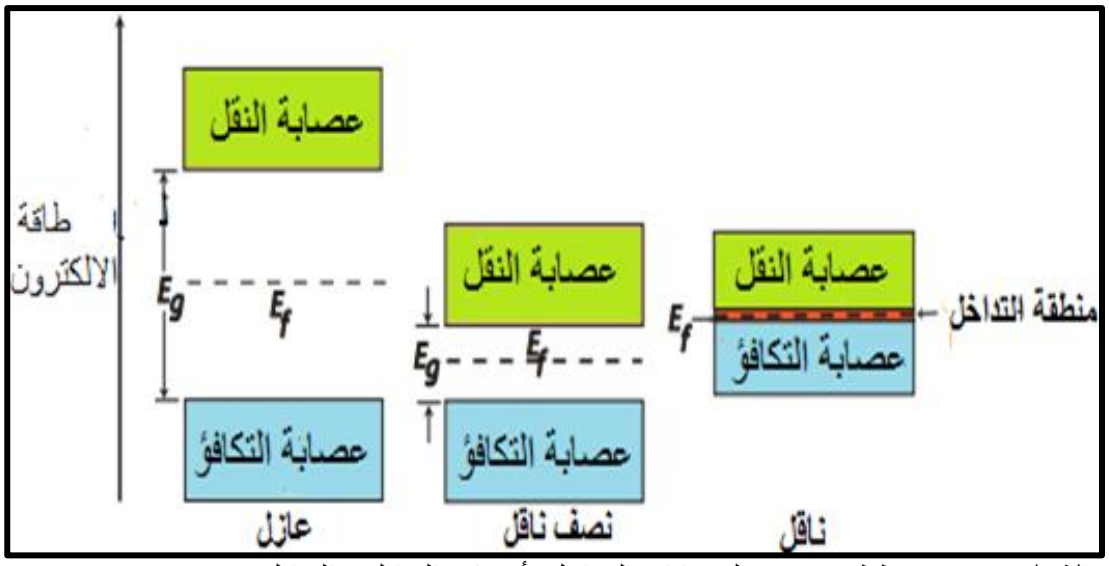
في هذا الفصل سيتم التطرق إلى الأكاسيد الناقلة الشفافة و معرفة خصائصها و معايير اختيارها، ومن ثم التعرف على أكسيد القصدير و في الأخير سيتم معرفة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمعادن المستعملة في التطعيم.

I-1 الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة من أهم أشباه الموصلات و هي مركبة من اتحاد معدن مع أكسجين و يرمز لها بالرمز MO حيث M تمثل ذرة المعدن و O ذرة الأكسجين مثل: أكسيد القصدير SnO_2، و أكسيد الزنك ZnO حيث يتصفان بأنهما يحددان خواص TCO_s [5]، و تمتاز بالناقلية الكهربائية و الشفافية العالية عند الأطوال الموجية المرئية nm (400<λ<800) [6].

حسب نظرية عصابة الطاقة تصنف المادة إلى:

- ✓ **العوازل**: الفاصل الطاقي الممنوع أكبر من 5eV و تكون عصابة النقل فارغة و ذلك في درجة حرارة الغرفة [8].
- ✓ **أشباه النواقل**: توجد فجوة ممنوعة يرمز لها بالرمز (E_g) خالية من الإلكترونات تكون فاصلة بين عصابة النقل و التكافؤ [8]، و لمرورها من حزمة إلى أخرى تحتاج إلى طاقة كافية مساوية أو أكبر من فاصل طاقتها [9].
- ✓ **النواقل**: تكون فيها تداخل بين عصابتي النقل BC والتكافؤ BV الذي يسمح بانتشار حركة الالكترونات الحرة [8].



الشكل (I-1): مخطط توضيحي لعصابات العوازل، أنصاف النواقل و النواقل عند 0K° [10].

I-2 مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بعدة مميزات جعلتها مهمة في العديد من المجالات نذكر منها [11]:

- الناقلية الكهربائية و الشفافية العالية في الأطوال الموجية المرئية.
- زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة الناقلية هذه الصفة تميزها عن النواقل و تصبح شبه عازلة في درجة الحرارة المنخفضة.
- احتوائها على شوائب يجعلها ذات حساسية شديدة، و هذه الشوائب تؤدي إلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة و زيادة في الناقلية مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الآخر.

I-3 خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO:

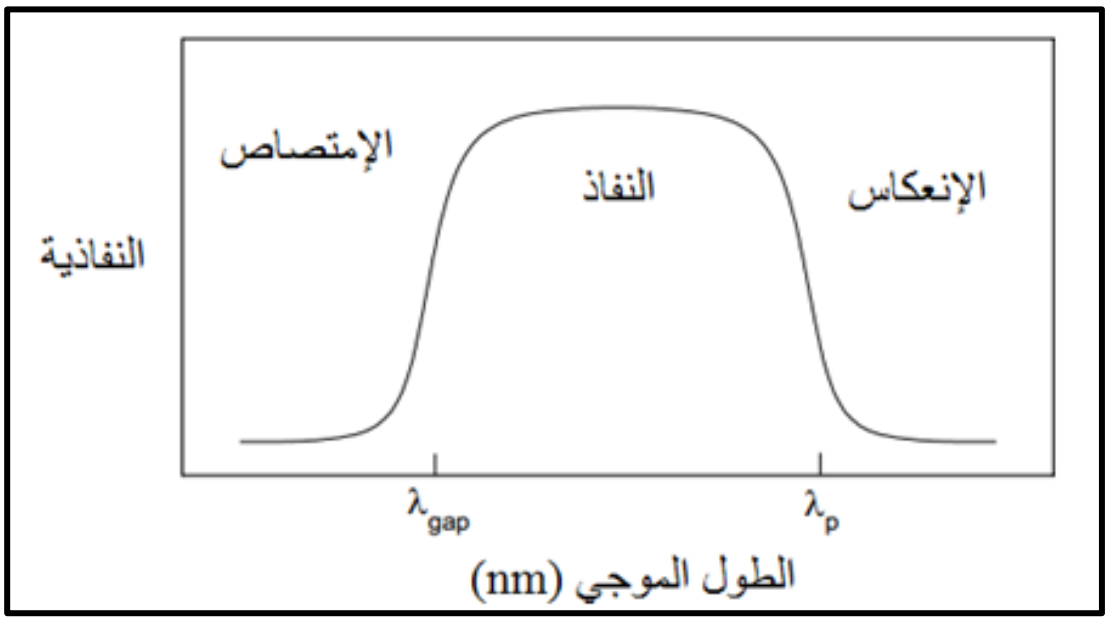
يمكن تصنيف الخصائص التي تتميز بها TCO إلى خصائص ضوئية و كهربائية مهمة، و ذلك لناقليتها الكهربائية الجيدة و الشفافية العالية للضوء، و هذا ماجعلها محل اهتمام للباحثين لتطويرها و الإستفادة منها، و الجدول (I-1) يوضح ذلك [12].

الجدول(I-1): خصائص TCO [10].

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

I-3-3 الخصائص الضوئية:

إن للأكاسيد الناقلة الشفافة بعض الميزات التي تشكل نافذة تغطي كل المجال المرئي، و تعرف الإنتقالات الضوئية بالنسبة بين شدتي الضوء الوارد و الذي يعبر المادة و تكون في متوسط المجال λ=(400-700)nm، كما أن طيف الإمتصاص يسمح باستخلاص كل من طيف الإنعكاس و النفاذية [13].



الشكل(I-2): تعلق طيف المواد الناقلة الشفافة لكل من λ_{gap} و λ_p [9].

λ_{gap}: إمتصاص الفاصل الطاقي.

λ_p: إمتصاص بلازما الإلكترونات الحرة.

تخضع الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة إلى ثلاث ظواهر أساسية و المتمثلة في الانعكاسية ، النفاذية، الإمتصاصية الضوئية و معامل الإخماد و معامل الجودة.

❖ **الإنعكاسية الضوئية:**

يرمز لها بالرمز R و هي تمثل النسبة بين شدتي الضوء المنعكس على سطح المادة و الوارد عليه و علاقته تعطى بالشكل التالي [14]:

$$R=\frac{I_R}{I_0} \quad \text{و} \quad R\%=100.R \qquad (1\text{-}I)$$

حيث:

R: معامل الإنعكاس.

I_R: شدة الضوء المنعكس على سطح المادة.

I_0: شدة الضوء الوارد على سطح المادة.

❖ **النفاذية الضوئية:**

تعرف على أنها النسبة بين شدتي الشعاع الضوئي العابر من المادة المدروسة و الوارد على سطحها و يرمز لها بالرمز T [15].

$$T=\frac{I_T}{I_0} \quad \text{و} \quad T\%=100.T \qquad (2\text{-}I)$$

حيث:

T: معامل النفاذ.

I_T: شدة الضوء النافذ من المادة.

I_0: شدة الضوء الوارد على سطح المادة.

❖ **الإمتصاصية الضوئية:**

تعبر عن النسبة بين شدتي الضوء الممتص من طرف مادة ما و الوارد و يرمز لها بالرمز A [16].

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad \text{و} \quad A\% = A.100 \qquad (3\text{-I})$$

حيث:

A: معامل الإمتصاص.

$\mathbf{I_A}$: شدة الضوء الممتص من طرف المادة.

$\mathbf{I_0}$: شدة الضوء الوارد على سطح المادة.

بما أن التدفق الكلي محفوظ يمكن أن نكتب:

$$I_0 = I_R + I_T + I_A \qquad (4\text{-I})$$

$$I_0 = A\,I_0 + R\,I_0 + T\,I_0 \qquad (5\text{-I})$$

$$A + R + T = 1 \qquad (6\text{-I})$$

❖ **معامل الإمتصاصية (α):**

من أجل تحديد معامل الإمتصاص نستعمل قانون Beer-Lambert الذي يسمح بالربط بين النفاذية، سمك المادة (d)، الإنعكاسية و الإمتصاصية الضوئية و ذلك حسب العلاقة (7-I) التالية [17]:

$$T = (1-R)\,e^{-\alpha d} \qquad (7\text{-I})$$

حيث:

T: النفاذية الضوئية.

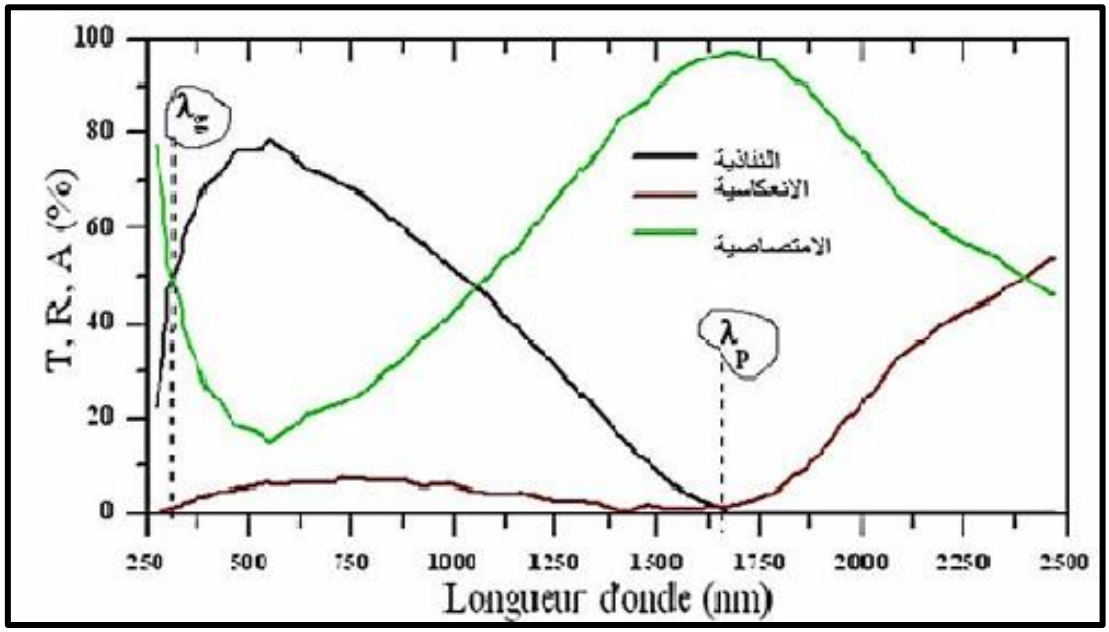
R: الإنعكاسية الضوئية.

α: معامل الإمتصاص.

يتعلق معامل الإمتصاصية بمعامل الإخماد، و هذا الأخير يعتبر ثابت ضوئي مميز للأكاسيد الناقلة الشفافة، و يرمز له بالرمز K، و علاقته تعطى بالشكل التالي [18]:

$$K=\frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad (8\text{-I})$$

يمثل الشكل (3-I) التطورات التي تطرأ على الخواص الضوئية (النفاذية، الإمتصاصية و الإنعكاسية) بدلالة الطول الموجي λ لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالفلور(F) تبلغ قيمة سمكه (1.14µm). يظهر أن طيف الإنعكاس و النفاذية محدودان لهذا الأكسيد و ذلك بواسطة طولي الموجة λ_p , λ_g و التي من أجلها تكون قيمة النفاذية لطبقة أكسيد القصدير (SnO_2) دنيا [19].



الشكل(I-3): طيف النفاذية، الإنعكاسية و الإمتصاصية لأكسيد القصدير بدلالة الطول الموجي [20].

- **المجال $\lambda<\lambda_g$:** في هذه الحالة تمتص الإلكترونات المتواجدة في عصابة التكافؤ طاقة الفوتونات الواردة التي تكون أكبر أو تساوي الفاصل الطاقي لتنتقل إلى عصابة النقل، و تعتبر هذه الإنتقالات من عصابة إلى أخرى هي المهيمنة في هذه الحالة، تمثل هذه المنطقة مجال الأطوال الموجية الفوق بنفسجية UV[20]، و العلاقة (9-I) توضح ماذكر [21]:

$$\alpha h\nu=(h\nu-E_g)^{1/2} \qquad (9\text{-I})$$

حيث:

α: معامل الإمتصاص؛ h: ثابت بلانك؛ ν: تردد الموجات الضوئية و E_g: الفاصل الطاقي.

- **المجال $\lambda_g<\lambda<\lambda_p$:** يتضمن أطوال الأمواج المرئية VIS و أطوال الأمواج تحت الحمراء القريبة و يكون في هذا المجال الأكسيد الناقل شفافا و يلعب دور غشاء مضاد للإنعكاس و يكون ناقل كهربائيا [22].
- **المجال $\lambda\geq\lambda_p$:** الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO لا تنقل الضوء بشكل كبير في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة فوق (1200 nm)، و يمكن تفسير النقصان في النفاذية اعتمادا على نموذج درود الذي يوضح النظرية التقليدية للإلكترونات الحرة. في هذا المجال الأكسيد يمتلك خاصية امتصاص قوية، هذا

النموذج يعتبر الإلكترونات الحرة بمثابة بلازما مهتزة بتردد ν_p و المتربط بالطول الموجي λ_p و هذه المعادلة (10-I) تعبر عن ذلك [16]:

$$\lambda_p = \lambda_0\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon-1}\right) \qquad (10\text{-I})$$

ε: السماحية الكهربائية بالنسبة للقياس في المجال المرئي.

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

يعرف تواتر البلازما الحرج ω_p بأنه خاصية هامة لتكون الإلكترونات قادرة على الإستجابة للإشعاع الكهرومغناطيسي، و عبارته كالتالي [23]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_\infty \varepsilon m^*}} \qquad (11\text{-I})$$

حيث:

n_e: كثافة الألكترونات الحرة، e: شحنة الإلكترون؛ ε_0: سماحية الفراغ؛ ε_∞: السماحية العظمى و m^*: الكتلة الفعالة للإلكترونات.

تتصرف الأكاسيد الناقلة الشفافة كعازل شفاف إذا كان التواتر فوق تواتر البلازما ω_p، بينما ينعكس الإشعاع الوارد أو يمتص عند التواتر أقل من ω_p، و العلاقة (12-I) تستخدم لحساب كل من تردد البلازما ν_p وطول موجتها λ_p [14]:

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = 2\pi c\varepsilon\omega_p \qquad \text{و} \qquad \nu_p = \frac{\omega_p}{2\pi} \qquad (12\text{-I})$$

حيث **c** تمثل سرعة الضوء.

كما أن السماحية الكهربائية (ε) تتعلق بقرينة الإنكسار (n) و معامل الإخماد (k)، و علاقتها تعطى بالشكل التالي [22]:

$$\varepsilon = (n\text{-}ik)^2 \qquad (13\text{-I})$$

حيث:

n: الجزء الحقيقي.

k: الجزء التخيلي.

فإذا كان:

- **$\lambda \gg \lambda_p$ ($\nu < \nu_p$):** الجزء التخيلي يكون كبير جدا و الجزء الحقيقي يكون سالبا؛ و هذا ينتج عنه قرينة انكسار كبيرة [22].
- **$\lambda < \lambda_p$ ($\nu \gg \nu_p$):** الجزء التخيلي يؤول إلى الصفر و ذلك مايجعل الإمتصاص ضعيف، و تعطى قرينة الإنكسار بالعلاقة التالية [16].

$$n = \sqrt{\varepsilon_\infty (1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)} \qquad (14\text{-I})$$

ε_∞: السماحية العظمى.

ω_p: تواتر البلازما، ω: تواتر الإشعاع.

I-2-3 الخصائص الكهربائية:

من بين الخصائص الكهربائية التي تتميز بها الإكاسيد الناقلة الشفافة [24،25]:

- عرض الفاصل الطاقي E_g.
- الناقلية الكهربائية σ.
- حركية الشحنات μ.
- المقاومية الكهربائية.
- المقاومة السطحية.

❖ **عرض الفاصل الطاقي:**

يعرف الفاصل الطاقي E_g بأنه الفاصل بين عصابتي النقل (BC) و التكافؤ (BV) [25]، و تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طاقي $3eV<E_g<4eV$، و تتغير قيمته حسب تقنية الترسيب و نوع مركبات المحلول، و الجدول (I-2) يوضح عرض الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [2].

الجدول (I-2): جدول يعرض قيم الفاصل الطاقي لبعض TCOs.

الأكاسيد الناقلة الشفافة	عرض الفاصل الطاقي E_g (eV)
ZTO	أكبر من 3
ZnO	من 3.2 إلى 3.3
TOP_2	من 3 إلى 3.2
SnO_2	من 3.6 إلى 4.2
ITO	4.2

❖ **الناقلية الكهربائية:**

يرمز للناقلية الكهربائية بالرمزσ، و وحدتها $(\Omega.cm)^{-1}$ [26]، و هي تتناسب مع كثافة حاملات الشحنة و حركيتها [27]، و ذلك كما تظهره العبارة (I-15) التالية [26]:

$$\sigma = n_v.q.\mu \qquad (15\text{-I})$$

حيث:

q: الشحنة الكهربائية (C).

n_v: كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3}).

μ: حركية حاملات الشحنة ($cm^2/V.S$).

❖ **الحركية الكهربائية (حركية الشحنات):**

المواد تحتاج إلى كثافة معينة من حوامل الشحنة الحرة (ثقوب-إلكترونات) و تسمى بالتركيز الحرج n_c حتى تكون ناقلا كهربائيا جيدا، و باعتبار n هو تركيز حوامل الشحنة تعتبر المادة عازلة من أجل $n_c>n$ و مادة ناقلة من أجل $n_c<n$.

يستخدم معيار Mott لتعريف التركيز الحرج n_c و عبارته كالتالي [22]:

$$\sqrt[3]{n_c}\, a_0^* \sim 0.25 \qquad (16\text{-I})$$

a_0^*: نصف قطر بور للمادة الفعالة.

حركية حاملات الشحنة تعبر على انتشار الحاملات في الشبكة البلورية للمادة، و هي تعد عاملا مؤثرا على الناقلية الكهربائية لمواد TCOs.

يرمز للحركية الكهربائية بالرمز(μ)، وحدتها(cm^2/Vs)، و تعطى بالعلاقة التالية [28]:

$$\mu = \frac{q.l}{m^* v_f} = \frac{q.\tau}{m^*} \qquad (17\text{-I})$$

τ : زمن الإسترخاء بين تصادمين؛ l: متوسط المسار الحر؛m*: الكتلة الفعالة لحوامل الشحنة و V_f: سرعة الإلكترون الحر.

الناقلية الكهربائية تتحسن بزيادة تركيز و حركية حوامل الشحنة، إذا زاد تركيز الحوامل على المعدل المحدود يؤدي إلى انخفاضها، و هذا ماتبينه العلاقتان (I-15)، (I-17) [29].

❖ **المقاومة السطحية:**

هي عبارة عن النسبة بين المقاومية (ρ) و سمك الطبقة الرقيقة (d)، يرمز لها بالرمزR_{sh}، و وحدتها (Ω)، و هي تعد من أهم الميزات لفهم طبيعة السطح في الأكاسيد الناقلة الشفافة، و يطلق عليها باسم آخر المقاومة مربع، و عبارتها هي [30].

$$R_{sh} = \frac{\rho}{d} \qquad (18\text{-I})$$

كما يمكن حسابها بالشكل التالي:

$$R_{sh} = 4.532\left(\frac{V}{I}\right) \qquad (19\text{-I})$$

حيث يمثل:

4.532: معامل التصحيح

V: فرق الكمون.

I: شدة التيار.

❖ **المقاومية الكهربائية:**

تعرف المقاومية (ρ)على أنها مقلوب الناقلية (σ)، و وحدتها (Ω cm) و العبارة (I-20) كالتالي [14]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \qquad (20\text{-I})$$

I-4 معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة:

هناك معامل يربط بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكسيد الناقل الشفاف، اقترحه العالم "G.Hanche" لمعرفة أفضلها و الإختيار بينها و يسمى بمعامل الجودة $\emptyset_{Tc}$ و وحدته(Ω^{-1})، و يعرف على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة (T) في المجال المرئي nm (400-800) على المقاومة السطحية لطبقة الأكسيد الناقل الشفاف، يعطى بالعبارة (I-21) التالية [19]:

$$\emptyset_{Tc} = \frac{T^{10}}{R_{sh}} \qquad (21\text{-I})$$

الجدول (I-3): معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة [19].

المواد	معامل الجودة $(\Omega)^{-1}$
SnO_2 مطعم بـF	3
SnO_2 مطعم بـ Sb	0.4
ZnO مطعم بـ F	7
ZnO مطعم بـ In	0.2

إن للمعايير تأثير على اختيار المواد و طرق الترسيب المختلفة من بينها تكلفة الإنتاج، مدى سمية المواد، حفر على العينات، تردد البلازما.....إلخ و هي تمثل عوامل مهمة؛ إضافة إلى الخصائص الكهربائية و الضوئية الجيدة، يكمن نمو و تطور أغشية الـ TCO بجودة عالية وذلك في التحكم في العوامل المختلفة لطرق الترسيب.

تتأثر الخصائص الفيزيائية للأكاسيد الناقلة الشفافة التي تتعلق بمدى ترابط و تماسك البنية بظروف و طرق الترسيب، و يستدعى تقديم تقيم كمي لنوعية الـ TCO من أجل أن تمتلك ناقلية كهربائية مرتفعة و امتصاصية منخفضة، و تعطى بمعادلة غوردون [19]:

$$\frac{\sigma}{\alpha} = \frac{1}{R_{sh}\ln(T+R)} \qquad (22\text{-I})$$

حيث:

T: النفاذية الكلية.

R: الإنعكاس الكلي.

إذا كانت الناقلية منخفضة جدا أو كان معامل الإمتصاص مرتفعا للأكاسيد الناقلة الشفافة فإن الجودة ستأخذ قيما منخفضة، و هذا يسمح بالمقارنة بين TCO و إمكانية الإختيار المناسب بينها.

إن قيم معادلة غوردون محصورة بين 0 و7 و أثبتتها عدة دراسات بعد تطبيقها على العديد من TCO، و أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تملك حركية إلكترونية و كتلة فعالة منخفضة [19].

I-5 الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية و المطعمة:

I-5-1 الحالة الذاتية:

أشباه النواقل الذاتية هي الخالية من الشوائب أو النقية، و تكون عازلة في درجة حرارة الصفر المطلق، و عصابة التكافؤ فيها مملوؤة كليا بالإلكترونات في حين تكون عصابة النقل فارغة كليا منها [31].

يكون الأكسيد الناقل الشفاف نقي وذاتي عندما يتحقق التوازن $n_i= n= p$ الذي يمثل التركيز الذاتي [32]، وفي درجة حرارة الصفر المطلق يقع مستوى فيرمي في منتصف الفجوة الممنوعة و يعطى بالعلاقة (23-I) التالية [33]:

$$E_f = \frac{E_c+E_V}{2} \qquad (23\text{-}I)$$

حيث:

E_f: طاقة مستوي فرمي.

E_c: طاقة مستوي النقل.

E_v: طاقة مستوي التكافؤ.

I-5-2 الحالة المطعمة:

إن عملية إضافة الشوائب في بنية شبه الناقل النقي تدعى بالتطعيم، و هذا ماينتج عنه زيادة نوع حاملات الشحنة الحرة، و كذلك تتأثر الخواص الضوئية، الميكانيكية و الكهربائية لشبه الناقل بهذه الشوائب المضافة [16].

الأكاسيد الناقلة الشفافة يمكن تصنيفها إلى فئتين رئيسيتين من نوع p و من نوع n [32]، حيث أنه كان أول أكسيد شفاف مطعم من نوع n في عام 1947 من قبل العالم J.M.Mochel الذي عمل بتطعيم أكسيد القصدير بالأنتموان (Sb) [34].

I-5-2-1 التطعيم من نوع n:

تكون أشباه النواقل من هذا النوع حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات و الأقلية الفجوات، تشكل الشوائب المانحة (Donner) مستويات طاقة جديدة تقع تحت عصابة النقل BC مباشرة، و للحصول على النوع n يتم إضافة هذه الشوائب المانحة إلى شبه ناقل نقي [35].

النوع n يعتمد على استبدال ذرات المعدن أو الأكسجين، و ذلك اعتمادا على حجم ذرات التطعيم و مدى ذوبانها في الشبكة البلورية لمادة TCO_S، و يمكن تطعيم أكسيد القصدير SnO_2 بالعناصر التالية [16]:

- الفلور F.

- ❖ الأنتموان Sb.
- ❖ النيوبيوم Nb.
- ❖ التنتالوم Ta.
- ❖ النحاس Cu.
- ❖ الحديد Fe.
- ❖ الكوبالت Co.
- ❖ النيكل Ni.

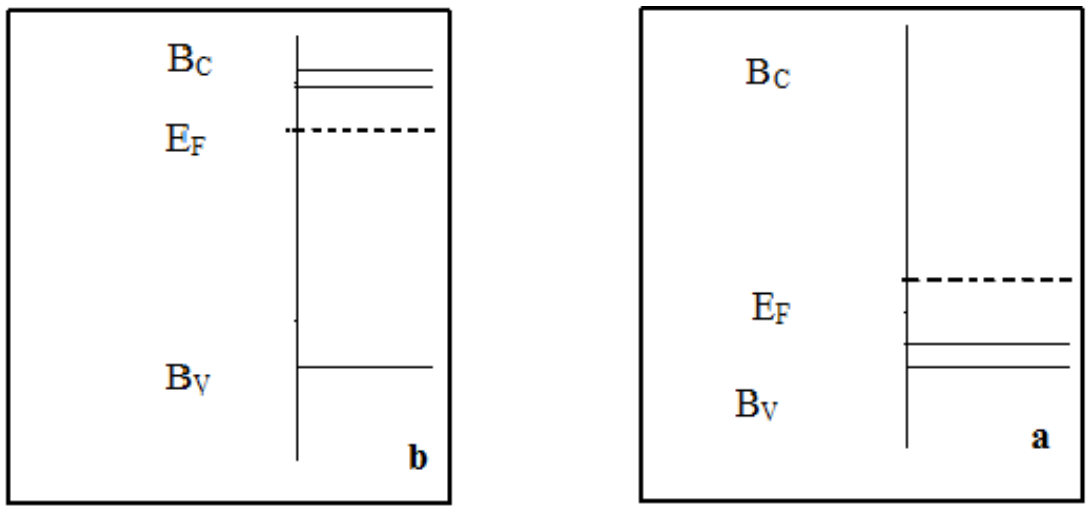
و يطعم أكسيد الزنك عموما بالألمنيوم و يمكن أن يطعم كذلك بـ:

- ❖ الغاليوم Ga.
- ❖ الأنديوم In.

كل التطعيمات المذكورة سابقا تعززTCO شبه ناقل من نوع n، حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في فجوة الطاقة تحت عصابة النقل BC و التطعيم زيادته تؤدي إلى التداخل بين عصابة النقل و هذا السوي، و الذي يعمل على تطويره بالتالي فإن عدد كبير من الإلكترونات تشارك في التوصيل و منه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [36].

I-2-2-5 التطعيم من نوع p:

تعتبر أشباه النواقل من نوع p عكس ماهو عليه من أشباه النواقل من نوع n فهنا حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات و الأقلية هي الإلكترونات، و تشكل الشوائب المستقبلة (Acceptor) مستويات طاقة جديدة ضمن الحزمة الممنوعة و قريبة جدا من عصابة التكافؤ [31]. هذا النوع لا زال قيد البحث، حيث أجريت دراسة على بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة التطعيم من نوع p في السنوات الأخيرة على سبيل المثال أكسيد الزنك عن طريق استبدال الأكسجين بالآزوت (N) أو عن طريق التطعيم المزدوج ألمنيوم – نيتروجين (Al-N) [32].عند زيادة التطعيم في نصف ناقل من نوع n يبتعد مستوي فيرمي عن وسط فجوة الطاقة الممنوعة مقتربا من حزمة النقل (الحالة b)، أما عند زيادة التطعيم في نصف الناقل من نوع p فإن مستوي فيرمي يبتعد عن وسط فجوة الطاقة الممنوعة مقتربا من حزمة التكافؤ (الحالة a) [19].



الشكل (I-4): مخطط يوضح مستوي فيرمي لأكسيد ناقل شفاف مطعم من نوع p و n [33].

يبين الشكل (I-5) اختلاف عصابات الطاقة بين الأكاسيد الناقلة الشفافة الذاتية والمطعمة المميزة بالفاصل الطاقي E_g. إن الفاصل الطاقي للأكاسيد الناقلة الشفافة يتغير بسبب التطعيم و ذلك نتيجة لتركيز حاملات الشحنة و العلاقة (I-24) توضح ذلك:

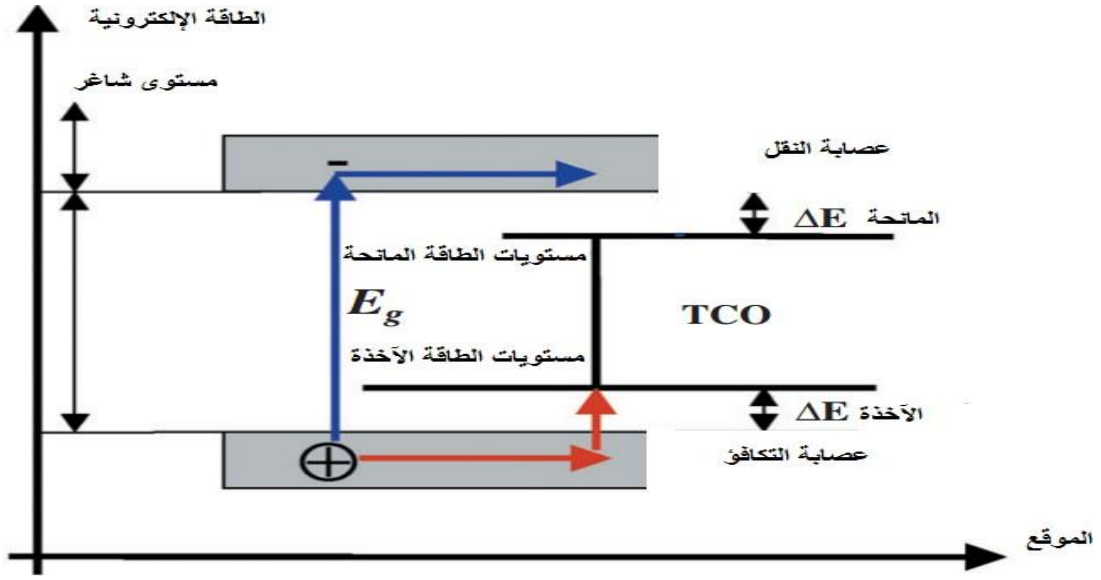
$$E_g = E_{g\,0} + \Delta E_g \qquad (24\text{-}I)$$

تمثل:

E_g: الفاصل الطاقي للمادة بعد التطعيم.

E_{g0}: الفاصل الطاقي للمادة الذاتية.

ΔE_g: الفرق الطاقي للفجوة قبل وبعد التطعيم.



الشكل(I-5): المستويات الطاقية لـ TCOs الذاتية و المطعمة [37].

من خلال علاقة نظرية Burstein-Moss يمكن حساب ΔE_g [5]:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{\beta m^* e}\left(\frac{3.10^6 n_e}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad (25\text{-}I)$$

e: شحنة الإلكترون، h: ثابت بلانك، n_e: كثافة الإلكترونات الحرة، m^*: الكتلة الفعالة للإلكترون، β: العرض الأعظمي عند منتصف الشدة العظمى.

I-6 أكسيد القصدير SnO_2:

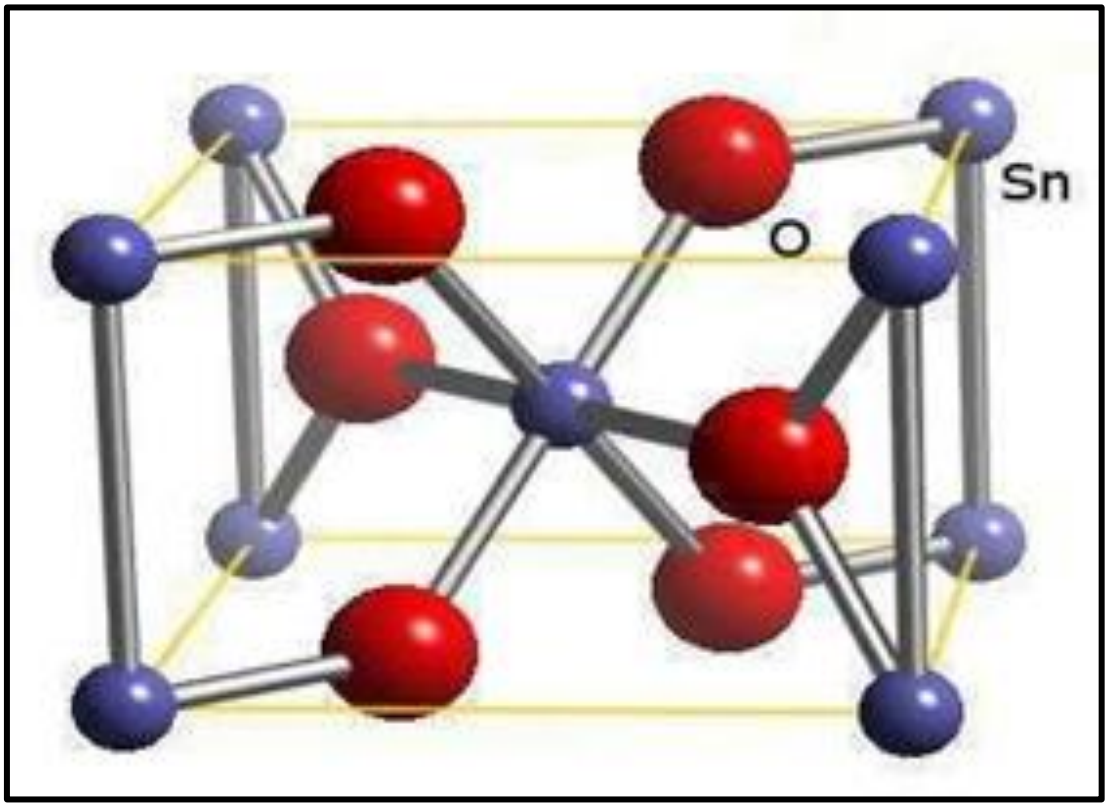
يصنف أكسيد القصدير من الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع n [38]، كما يعد من المواد المستقرة كيميائيا و مقاومة لدرجات الحرارة العالية و كذلك تمتعه بصلابة ميكانيكيا [39]، يتواجد على شكل حجر قصدير معدني في الطبيعة، مما يتصف على أنه غير قابل للذوبان في الماء و أيضا صعوبة إذابته في الأحماض أو القلويات؛ لكنه يتشكل بسهولة مع الهيدروكسيد القلوي [38].

يعتبر أكسيد القصدير عازلا و هو في حالته الحجمية، و عندما يترسب على شكل غشاء رقيق يكون شبه ناقل، و هذا التغير من عازل إلى شبه ناقل راجع للإنحراف عن التكافؤ عند تحضير الأكسيد [40].

I-6-1 بنية أكسيد القصدير البلورية:

يمتلك أكسيد القصدير بنية بلورية معروفة باسم كاسيتريت ذو شبكة من نوع روتيل رباعية الزوايا، و تنتمي إلى المجموعة الفراغية $P4_2/mnm$ [5،14].

تعتمد الشبكة البلورية لأكسيد القصدير SnO_2 على تكرار خلية الوحدة و التي تتميز بثوابت شبكية تقدر بـ $C = 3.19Å$ و $a = b = 4.74Å$ ، حيث تتكون الشبكة من ذرتي قصدير $R_{sn}^{+4}= (0.71Å)$ مكان تموضعها على رؤوس مثلث متساوي الأضلاع؛ بينما تتواجد 4 ذرات من الأكسجين $R_O^{-2} = (1.40Å)$ عند رؤوس ثماني منتظم، و وصف الإتجاه البلوري المفصل يختلف على حسب طريقة تحضير SnO_2 [44]، الشكل (I-6) الموالي يوضح ماسبق ذكره:



الشكل(I-6): رسم تخطيطي لخلية وحدة SnO_2 [41].

توجد مجموعة من الأكاسيد التي تملك نفس البنية مثل:TiO_2، RUO_2 ، PbO_2، TeO_2 [42].

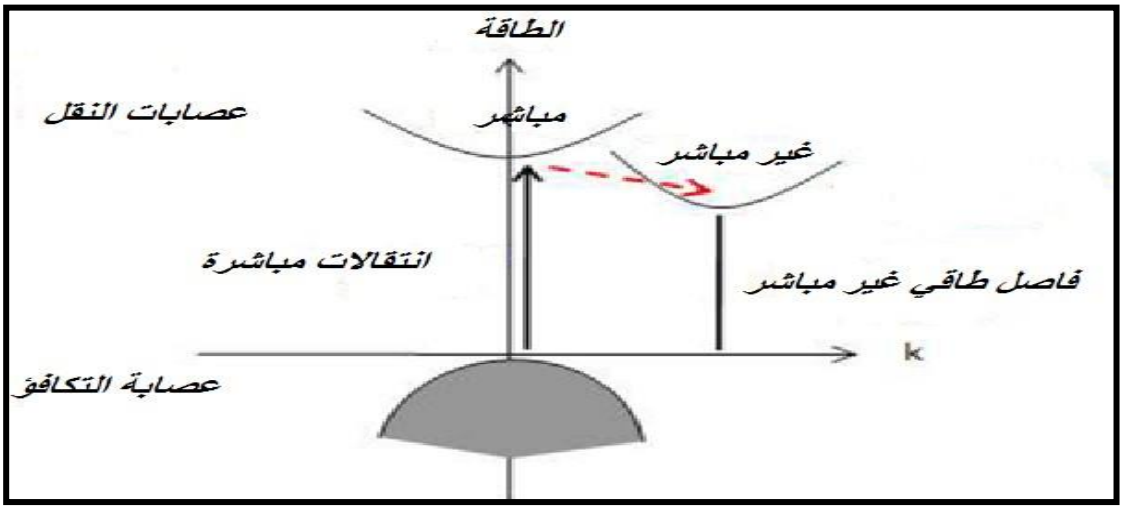
I-6-2 الخصائص الكهربائية:

أكسيد القصدير في درجة حرارة الغرفة يكون عازلا و في شكله الصافي هو مادة نصف ناقلة من نوع n أحادية البلورة، يمكن الحصول على ناقل جيد عندما يتم ترسيبه بشكل طبقة رقيقة في درجة حرارة 480C° و تصبح لديه بنية غير متكافئة [7]. يعمل التطعيم على زيادة الناقلية الكهربائية و زيادة عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات) [43].

I-6-2-1 الفاصل الطاقي Eg:

لأغشية أكسيد القصدير فاصل طاقي مباشر يتراوح بين 3.6eV و 4.2eV يرتبط بوضعية القيم القصوى لعصابة التكافؤ و القيم الدنيا لعصابة النقل و التي تكون على نفس محور الشعاع ($\vec{K}$)، و الإختلاف ناتج عن الطريقة المستخدمة في الترسيب [35].

يعرف الفاصل الطاقي المباشر و الغير مباشر بمفهوم العصابة الممنوعة، إذا كانت عصابة التكافؤ (BV) و النقل (BC) توافقان نفس الاتجاه ($\vec{K}$) فإنه يكون انتقال الإلكترونات عمودي وهذا مايسمى بالفاصل الطاقوي المباشر، و يكون الإنتقال غير مباشر إذا كانت القيم الدنيا لعصابة النقل تنزاح بحيث تختلف عن القيم القصوى لعصابة التكافؤ [7]، الشكل (I-7) يبين الفاصل الطاقي المباشر والغير مباشر في أنصاف النواقل.



الشكل(I-7): رسم تخطيطي يوضح الإنتقالات المباشرة وغير المباشرة في أشباه النواقل [44].

I-6-3 الخصائص الضوئية:

إن تفاعل فوتونات الأمواج الكهرومغناطيسية مع إلكترونات شبه الناقل يتم امتصاصها إذا كانت طاقة الفوتونات $E=\frac{hc}{\lambda}$ قادرة على نقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل و يجب أن تكون على الأقل مساوية للفاصل الطاقي الممنوع E_g، و بالتالي أكسيد القصدير يملك شفافية جيدة في المجال المرئي [1].

I-6-4 تطبيقات أكسيد القصدير SnO_2:

إن للأكاسيد الناقلة الشفافة أهمية كبيرة لدى الباحثين، حيث قاموا بدراستها وتطويرها ليتم استغلالها تكنولوجيا في مختلف التطبيقات و من بينها:

- ✓ **بطاريات الليثيوم:**

يستخدم الليثيوم في صناعة بطاريات التخزين و ذلك ما كان معتمد عليه سابقا و هذا بسبب قدرة تخزينه للطاقة و امتلاك هذه الأخيرة كثافة عالية، و مركب الليثيوم يشكل المصعد و المهبط في هذه

البطاريات و مكون من كربون الغرافيت، لكن توجه الباحثون إلى مزج الليثيوم مع أكاسيد المعادن من بينها أكسيد القصدير و ذلك من أجل تقليل الإختناقات الناجمة من الكربون مع زيادة طاقة البطاريات [45].

- ✓ **الخلايا الشمسية**:

إن للخلايا الشمسية قدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية و ذلك باستخدام أكسيد القصدير SnO_2 في شبه موصلة الأقطاب الكهربائية الشفافة للخلايا الشمسية PV، تستخدم نصف ناقل من SnO_2 كمهبط في عمليات الأكسدة داخل (PV) قصد استيعاب أكبر قدر من الطيف الشمسي الوارد عليها [27].

- ✓ **كواشف الغاز:**

تعد أكثر استعمالا في الكشف عن الغازات السامة مثل: CO، H_2S [1]. و هي تعتبر أجهزة تتلقى إشارة إما أن تكون كيميائية، فيزيائية أو بيولوجية و تحولها إلى إشارة كهربائية ضمن دارة [46]، حيث يمتص السطح المشكل من أكسيد القصدير SnO_2 المعرض للهواء الأكسجين، و هذا الأخير يحدث له تكثف على مستوى السطح كمنطقة نضوب للإلكترونات تحت سطح SnO_2 و هذا ما يجعل أكسيد القصدير يمتلك مقاومة عالية [5].

- ✓ **الزجاج المعزول حراريا:**

يطلى الزجاج بطبقة من أكسيد القصدير SnO_2 مما يعطيه صلابة أكثر، كذلك تستخدم كواق من الأشعة الغير مرئية، و ذلك نتيجة لشفافيته العالية في المجال المرئي(~ 90%) و خواص الإنعكاس في المجال تحت الأحمر من الطيف الكهرومغناطيسي للإشعاع [47].

I-8 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ (Fe, Cu, Co, Zn, Ni, Al):

I-8-1 معدن الحديد (Fe):

يتواجد الحديد غاليا في الطبيعة في عدة أشكال متمثلة في الحديد ثنائي التكافؤ(Fe^{+2}) وحديد ثلاثي التكافؤ(Fe^{+3}) وكذلك في شكل أكسيد الحديد الأحمر هيماتيت (Fe_2O_3) والحديد الأسود ماغنتيت (Fe_3O_4)، ويعد الحديد من العناصر الكيميائية والإنتقالية المهمة في الطبيعة [48].

يتمتع الحديد النقي بتحوليين تآصليين فهو:

- يتبلور في بينة مكعبة ممركزة الوجوه (CFC) في المجال (912°C إلى 1394°C) و يمثل الحديد γ (Fe_γ).
- يتبلور في بنية مكعبة ممركزة الجسم (CC) يكون مستقرا في هذه البنية من درجة الحرارة العادية إلى غاية 912°C وهو الحديد α (Fe_α). ومن 1394°C إلى1538°C والتي تمثل نقطة إنصهار الحديد ويعرف الحديد δ(Fe_δ) [49].

الجدول(I-4): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد Fe [48].

الرمز الكيميائي	Fe
العدد الذري	26
الكتلة المولية	55.847g/mol
درجة الغليان	3000°C
درجة الانصهار	1536°C
الكتلة الحجمية	$7.86g/cm^3$
البعد البلوي عند درجة الحرارة العادية	0.2866nm

I-8-2 معدن النحاس (Cu):

يتواجد النحاس في الطبيعة على شكل نحاس ثنائي التكافؤ أو ثلاثي التكافؤ، ولديه خصائص جيدة للكهرباء وموصلية حرارية جيدة، ويعد أحد العناصر الكيميائية والإنتقالية المهمة في الطبيعة، وبنيته البلورية مكعبة ممركزة الوجوه CFC [50]، والجدول (I-5) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النحاس.

الجدول(I-5): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنحاس Cu [50].

الصيغة الكيميائية	Cu
العدد الذري	29
الكتلة المولية	63.54g/mol
درجة الغليان	2855°C
درجة التبخر	1273°C
نصف القطر الأيوني ل Cu^{+1}	0.77A°
نصف القطر الأيوني ل Cu^{+2}	0.73A°
البعد البلوري	0.2866nm

I-8-3 معدن الكوبالت (Co) :

يعد الكوبالت المعدن الناقل في المجموعة **VIII B** من الجدول الدوري، كما يتشارك في الخاصية المغناطيسية مع الحديد والنيكل ضمن نفس المجموعة، يتميز الكوبالت بلونه الرمادي الفضي عند درجة

حرارة الغرفة وكذلك بالصلابة، عدده الذري 27، وبالتالي توزيعه الإلكتروني الخارجي يكون $3d^2\ 4S^2$ ولدى الكوبالت نظير واحد مستقر وهوCo^{59}، ونظائر أخرى مشعة معروف منها Co^{57}، Co^{60}، هذا المعدن يمكن أن يتواجد في حالة أكسدة هما (+2، +3)[51،52]، كما تقدر كتلته الجزئية ب 58.93g/mol، وكثافته $8.9g/cm^3$ و لديه درجة حرارة انصهار1493°C [51].

I-8-4 معدن النيكل (Ni):

النيكل هو أحد المواد الأربعة المغناطيسية في درجات الحرارة والضغوط العادية، وينتمي إلى الفلزات الإنتقالية، ذو لون أبيض فضي لامع، والنيكل بشكله الحر يعتبر عنصر نشيط كيميائيا وبتفاعله مع أكسجين الهواء الجوي ببطء مشكلا طبقة عازلة على السطح وذلك في درجات الحرارة والضغوط العادية، والجدول (I-6) التالي يظهر الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن النيكل Ni [53].

الجدول(I-6): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنيكل Ni [53].

الصيغة الكيميائية	Ni
العدد الذري	28
الكتلة المولية	58.6934g/mol
درجة الغليان	2732°C
درجة التبخر	1453°C
الكتلة الحجمية	$8.9g/cm^3$
نصف القطر الأيوني	0.125nm
البعد البلوري	0.352nm

I-8-5 معدن الألمنيوم Al:

المصدر الرئيسي الخام هو أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3)، غالبا ما يتواجد على شكل Al^{+3} ويعتبر الألمنيوم من أكثر المعادن فعال كيميائيا كمعدن حر لأنه يتواجد مرتبطا بأكثر من 270 معدن مختلف، ويعد من العناصر الكيميائية و الإنتقالية المهمة في الطبيعة، الألمنيوم معدن قابل للسحب (مطيلي)، ويتبلور في بنية مكعبة ممركزة الوجوه، والجدول(I-7) يلخص الخصائص الفيزيائية والكيميائية للألمنيوم [54].

الجدول(I-7): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للألمنيوم Al

الرمز الكيميائي	Al
العدد الذري	13
الكتلة المولية الذرية	26.98 g/mol
درجة حرارة الإنصهار	660 °C
درجة الغليان	2519 °C
الموصلية الحرارية	220 $W\ m^{-1}K^{-1}$
القدرة الحرارية الكتلية	9.102 $J\ kg^{-1}K^{-1}$
المقاومة الكهربائية	$2.7\times10^{-2}\Omega.m$
الشبكة البلورية	مكعبة ممركزة الوجوه
نصف القطر الأيوني	0.51A°
الكثافة	2.7

I-8-6 الزنك Zn:

الزنك هو عبارة عن فلز انتقالي صلب و مقاوم للصدى وهو معدن ضعيف النفذية المغناطيسية كما انه موصل للكهرباء و لديه درجة انصهار منخفضة، يوجد الزنك بنسبة 0.02% من وزن القشرة الارضية يستخدم معدن الزنك لأغراض عدة منها تكوين طبقة على سطوح المعادن وتتم عملية تكوين هذه الطبقة بعدة طرق منها الرش بالزنك السائل كما ان كمية كبيرة من معدن الزنك تستخدم في صناعة البطاريات الجافة.

الجدول(I-8): الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للزنك [55].

الصيغة الكيميائية	Zn
العدد الذري	30
الكتلة المولية	65.38 g/mol
درجة الإنصهار	419.5
درجة الغليان	906
الكتلة الحجمية	7.14
نصف القطر الأيوني	0.74A°

الخلاصة:

في هذا الفصل تم التعرف على عدة مفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مع أهم مميزاتها وخصائصها، ومن ثم التطرق إلى أكسيد القصدير(SnO_2) مع ذكر خصائصه (البنيوية، الكهربائية، الضوئية) وتطبيقاته والذي يعتبر محل الدراسة في هذا العمل، بالإضافة إلى ذكر أهم الخصائص للتطعيمات المستعملة (Fe, Cu, Co, Ni, Al, Zn).

مراجع الفصل الأول:

[9] م. بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد.30، العدد.6، 2012.

[11] زيد عبد،"دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية NiO "، رسالة ماجستير، جامعة ديالي العراق، (2012).

[31] م، الكرخي ، " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO : Sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالي العراق، (2012).

[36] ب، حمصي" دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصديرSnO_2 المطعم بالأنتموان Sb موضع بطريقة الأمواج الفوق الصوتية "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي (2014).

[43] ن. مصباحي " الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالألمنيومَ (Al) بطريقة الرش الحراري "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي (2019).

[48]أ. ماليشيف، ج. نيكولاييف، شوفالوف، تكنولوجيا المعادن ترجمة أنور الطويل، "دار مير"، للطباعة والنشر الإنحاد السوفياتي موسكو، (1973).

[53] ن. نقودي، " دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالنيكل (Ni) المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2018).

[54] ع. حيدر حسين، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية CdSe:Al كدالة لنسب التشويب و درجة حرارة التلدين"، مذكرة ماجستير، جامعة بغداد، (2015).

[55] إ. سلطاني، ف. بن ثامر، "دراسة الخصائص الفيزيائية لشرائح أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالزنك (Zn) والمرسبة بطريقة الرش بالانحلال الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2022).

[1] N. Boufa, "Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO_2)", Mémoire de Magistére, Univ Mentouri constantine (2012).

[2] k. L. MENOUER, "Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches de types Si-SiO_2-SnO_2-ZnO par APCVD, " thése de Doctorat, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, (2011).

[3] S. BENHAMIDA, B. BENHAOUA, R. BARIR, A. RAHAL, A. BENHAOUA, effect of sprayed solution volume on structural and optical properties of nikel oxide thin film, journal of nano-and electronic physics, vol.9, N°.3.03004(2017)5.

[4] A. TABET,"optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray", Mémoire de Magistes UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA(2013).

[5] A. RAHAL, optimistion des conditions opératoures des couches minces de SnO_2 élaborées par ultrason thèse de doctorat, université de Biskra (2017)12-19, 78.

[6] A. Hafdallah," Etude Du Dopage Des Coches Minces De Zno Elaboréés Par Spray Ultrasonique", Thése De Magister, Université De Constantine, (2007).

[7] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Scliwank, M. Dibattista, and A. Vasilieve, "peculiarities of SnO_2 thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application", Sensors and Actuators B : Chemical, Vol.77, no. 1-2 p.244-252, (2001).

[8] S. Major, A. Banerjee and K. chopra, "Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by Spray Pyrolysis", Thin Solid Films, Vol. 108, no.3, p333-340,(1983).

[10] A. SHAHEEN, W. ZIA, M. SABIEH ANWAR, band Structure and electrical conductivity in Semiconductorsm, LUMS school of Science and Engineering, (2010)3.

[12] Y. KANG, C, G. VANDEWALLE, electrical compensation mechanism in fluorine doped SnO2, Appl. Plys. Let. 111, 152107,(2017)1-3.

[13] J. M. Dekkers, "Transparent Conducting Oxide on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph. D. thesis University of Twente, Enschede, the Netherlands, (2017).

[14] A. RAHAL, élaboration des verrs conducteurs par deposition de ZnO sur des verrs ordinaires, mémoire de magister, université d'El-Oued, (2013)8-14.

[15] J. WORKMAN, handbook of organic compound, Academic Press, Boston, (2000)1,34.

[16] A. RAHAL, élaboration des verrs conducteurs par deposition de ZnO sur des verrs ordinaires, mémoire de magister, université d'El-Oued, (2013).

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

[18] A. GAHTAR, élaboration et caractérisation des couches minces ZnO dopée en Aluminium déposées par spray ultrasonique, mémoire de magister, université d'El-Oued, (2010) 80.

[19] E. Elangovan, "Applied Surface Science, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony –doped tin oxide thin films", Vol. 249, N°. 1-4, p.183-196, (2005).

[20] J. M. Dekkers,"Transparent Conducting Oxide on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph. D.thesis Univ of Twente, Enschede, The Netherlands, Vol. 24, N°4, (2007).

[21] J. Tauc, " Amorphous and liquid semiconductors ", Pelenum oress, London, N.Y, (1974).

[22] N. BOUBRIK, comparaision des effets antirflets du SnO2 et ZnO utilisés comme couches antirflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, mémoire de magister, université de TIZI-OUZOU, (2013)5-17.

[23] M. A. GILLISPIE, metal oxide based transparent conducting oxides, theses of doctorat, Iowastate University, (2006)4-6.

[24] M. Mesrouk, "Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique ", Mémoire de Magister en physique, Univ Mouloude Mammeri, TIZI-OUZOU (2013).

[25] E. Deleporte, Y. Dumeige, Effect hall dans les semi-conducteurs, traveux pratique, licence phytem, Ecole normale supérieure de Cachan, (2002).

[26] D. B. PENGRA, J. STOLENBERK, R. VANDYCK, O. VILCHES, the Hall effect, (2015)1-11.

[27] R. G. GORDON, criteria for choosing transparent conductors, MRS BULLETIN, N°.11, (2000) 17-52.

[28] El. H. Charef, " Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborees par spray Ultrasonique", Centre Univ d'EL-Oued, (2012).

[29] F. CHOUIKH, Y. BEGGAH, étude des propriétés structural ; optique et électrique pour une application photovoltaique, 7éme congres international sur les énergies renouvelables et l'environnement, Sousse, Tunisie, (2010)1-6.

[30] K. S. Ramaiah, V. S. Raja, " Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray –Pyrolysis technique", Applied surface science, Vol 253, (2006).

[32] C. Fonstad, R.H.Rediker, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals, journal of Applied physics, Vol42N°7, p.22911-2918, (1971).

[33] A. K. Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of (Zn1-xFexO) thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis, Method Univ of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc. in Physics,(2006).

[34] G. Gordon, MRS Bulletin," Criteria for Choosing Transparent Conductors", vol.25, N°.8, (2000).

[35] H. Tolner, B. Feldman, D. Mclean and Ch. Cording, transparent conductive oxide for Display Applpcation, Official Monthly publication of the Society for Information Display, (April 2008).

[37] H.TOLNER, B. FELDMAN, D. MCLEN, C. CODING, Transparent conductive Oxides for Display Applications, SID Information Display, vol.24, N°.2, (2008)31.

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

[39] B. THANGARAJOU," Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO_2 thin films from $SnCl_2$ precursor", Thin Solid films, vol 402, p 71-78, (2002).

[40] E. Elongoral, Singh, M. P. Ramamurthi, journal of Optoelect and Adronced Materials, P. 45-54, (2003).

[41] S. LAGHRIB, Synthèse des films minces des SnO_2 ; SnO_2 : In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, thèse de doctorat, Université de sétif, (2010)3, 6,19.

[42] Wael Hamd," Elaboration par voie sol-gel et étude microstructural degels couches de SnO_2" thèse de doctorat, université de limoges (2009).

[44] S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, " Deposition of aluminuim doped Zinc Oxide films by RF magnetorn sputtering and study of their structural, electrical and optical properties", Mémoire de Magistère, Univ de constantine, vol.435, pp. 78-82, (2003).

[45] S. YAHIAOUI, " L'effect de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO2 élaborées par spray Ultraonique", Mémoire de Magistère, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA, (2014).

[46] M. IVILL, S. J. PEARTON, S. RAWAL, L. LEU, P. SADIKR, R. DAS, A. F. HEBARD, M. CHISHOLM, J. D. BUDAI, D. P. NORTON, Structure and magnetism of cobalt doped ZnO thin film, new journal of physics, vol. 10, 065002, (2008)21.

[47] T. J. STANIMIROVA, P. A. A. ATANASOV, I. G. DIMITROV, A. O. DIKOVASK, investigation on the Structural and optical properties of tin oxide films grown by pulsed laser deposition, Journal of optoelectronics and advanced materials, vol. 7, N°. 3, (2005)1335-1340.

[49] Emilian Koller, Dictionnaire encyclopédique des sciences des matériaux Imprierie chirat. France 2008.

[50] Braim J. Thompson "Optical Science and Engineering", These doctorat, Univ of Rochester, New york, America, pp (122-124), (1964).

[51] J. H. KIM, H. J. GIBB, P. D. HOWE, cobalt and in organic Cobalt compounds, world health organization, Creneva, Switzerland, (2006)4,6.

[52] N. M. BENBELKACEM, synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cobalt III avec l'éthylène diamine une série d'acides an aimés et des bases azotées, mémoire de magister, université de Tizi-Ouzou, (2012)3.

الفصل الثاني

دراسات حول تأثير التطعيمات على أكسيد القصدير

تمهيد:

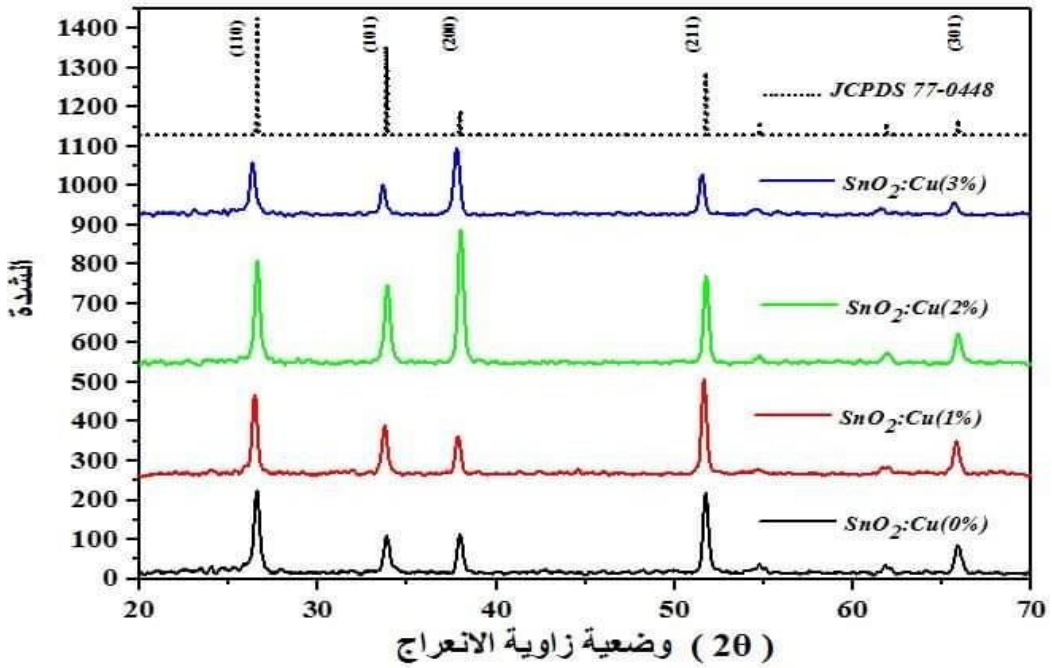
يتضمن هذا الفصل عرض نتائج دراسة أغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بعدة تطعيمات مختلفة (Cu, Al, Fe, Co, Ni, Zn) و مدى تأثيرها عليه، و ذلك عن طريق استعمال عدة تجهيزات و تقنيات متبعة منها: انعراج الأشعة السينية (XRD)، الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-VIS) و تقنية المسابر الأربعة، و ذلك لتحديد و معرفة العديد من الخصائص البنيوية، الضوئية و الخصائص الكهربائية (ثوابت الشبكة، النفاذية، الفاصل الطاقي، الناقلية الكهربائية و المقاومة السطحية .....إلخ).

II-1 التطعيم بالنحاس Cu [1]:

II-1-1 الخصائص البنيوية:

II-1-1-1 انعراج الأشعة السينية (XRD):

قمنا بمعالجة نتائج إنعراج الأشعة السينية لشرائح أكسيد القصدير النقي والمطعم بنسب مختلفة من النحاس باستخدام برنامج (Origin Pro 2017) لرسم وتحليل المنحنيات الموضحة في الشكل (II-1).



الشكل (II-1): طيف إنعراج الأشعة السينية لأكسيد القصدير النقي والمطعم بالنحاس (SnO_2:Cu).

من خلال مقارنة القمم الموجودة في المنحنيات المتحصل عليها بطيف انعراج الأشعة السينية مع الملف المرجعي لأكسيد القصدير (JCPDS card no.77-0448) يتضح أنها متطابقان تقريبا إذن الشرائح المتحصل عليها هي أكسيد القصدير، وتؤكد أن لها بنية روتيل رباعي ويتبلور في الزمرة الفضائية $P4_2/mnm$ (number136).

من المنحنيات نلاحظ ظهور القمم التي توافق المستويات البلورية التالية: (110)، (101)، (200)، (211)، (301) مما يدل أن الشرائح المتحصل عليها متعددة التبلور، كما نلاحظ من خلال الشكل (II-1) تفاوت في أطوال القمم.

- الحالة النقية لشريحة أكسيد القصدير الاتجاه التفضيلي هو (110) يليه الاتجاه (211).

- التطعيم بنسبة (1%) الاتجاه السائد هو(211) مع وجود قمم أخرى بشدات أقل (110)، (101)، (200)، (301).

- التطعيم بنسبة (2%) يتغير الاتجاه التفضيلي للنمو المتجه (200) مع ظهور القمم (110)، (211) بشدات متفاوتة مع زيادة ملحوظة للقمة (101).

- التطعيم بنسبة (3%) تتناقص شدات القمم (110)، (211) وباقي القمم الأخرى تنقص بنسب معتبرة وتأخذ البلورات عند التطعيم بنسبة (3%) كمتجه السائد لنمو(200).

يعود هذا التغير في شدة بعض القمم إلى تأثير نسب التطعيم المختلفة بالنحاس و كذلك الشروط التجريبية.

II-1-1-2 عامل التشكيل Tc:

توصف معادلة (Joseph and Manoj) الاتجاه السائد لمستوى البلورة (hkl) في الأغشية متعددة التبلور كما يلي:

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{M}\sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \qquad (1\text{-II})$$

حيث:

$I_{(hkl)}$: الشدة المقاسة.

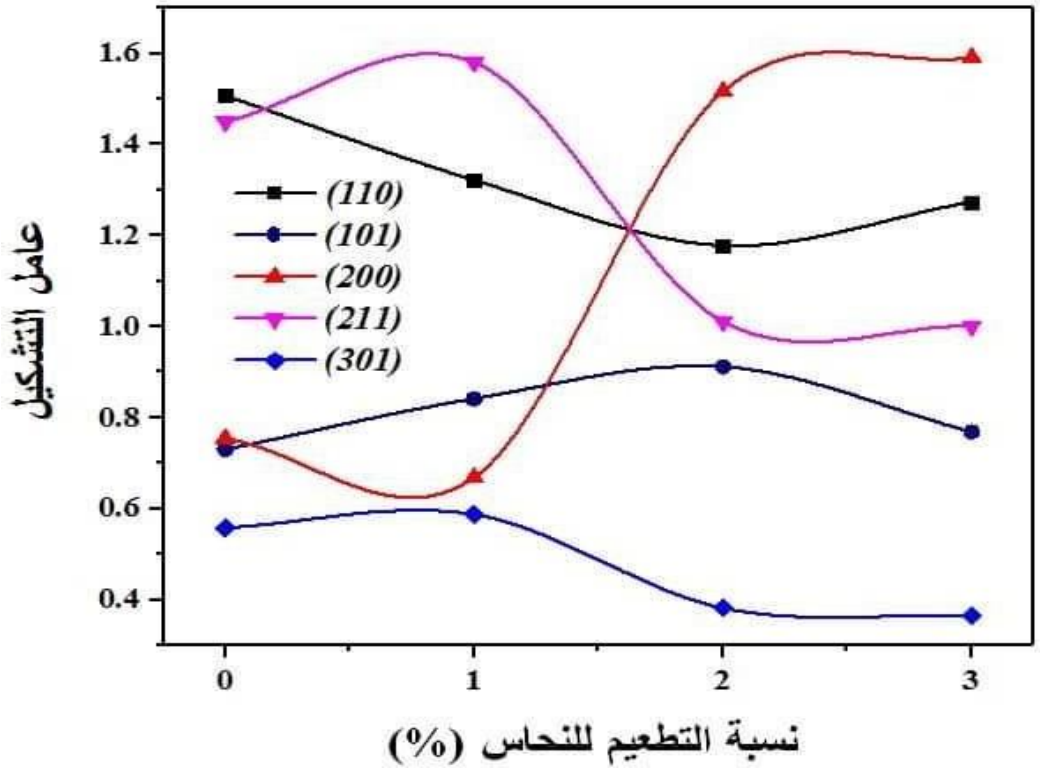
$I_{0(hkl)}$: الشدة في البطاقة القياسية (JCPDS 77-0448).

M: تمثل عدد القمم في طيف الحيود.

كما أنه إذا كانت قيم (Tc) تحقق:

- $(Tc > 1)$: فإن أغلبية الحبيبات تتوجه نحو الاتجاه (hkl) المفضل لنمو البلورات.
- $(0 < Tc < 1)$: فإن هذا يشير إلى أن القليل من الحبيبات تتواجد ضمن هذا الاتجاه السائد.

وقد وجد أن قيم عامل التشكيل تتغير بتغير نسب التطعيم للطبقات المحضرة وتظهر أن الإتجاه التفضيلي بالنسبة للأغشية النقية من أكسيد القصدير هما (110)، (211) أما بالنسبة لأغشية أكسيد القصدير المطعمة بالنحاس بنسبة (1at%) الإتجاه التفضيلي يكون (211)، أما بالنسبة لأغشية أكسيد القصدير المطعمة بالنحاس بنسب (2-3at%) الاتجاه التفضيلي هو (200) كما يوضح الشكل(2-II).



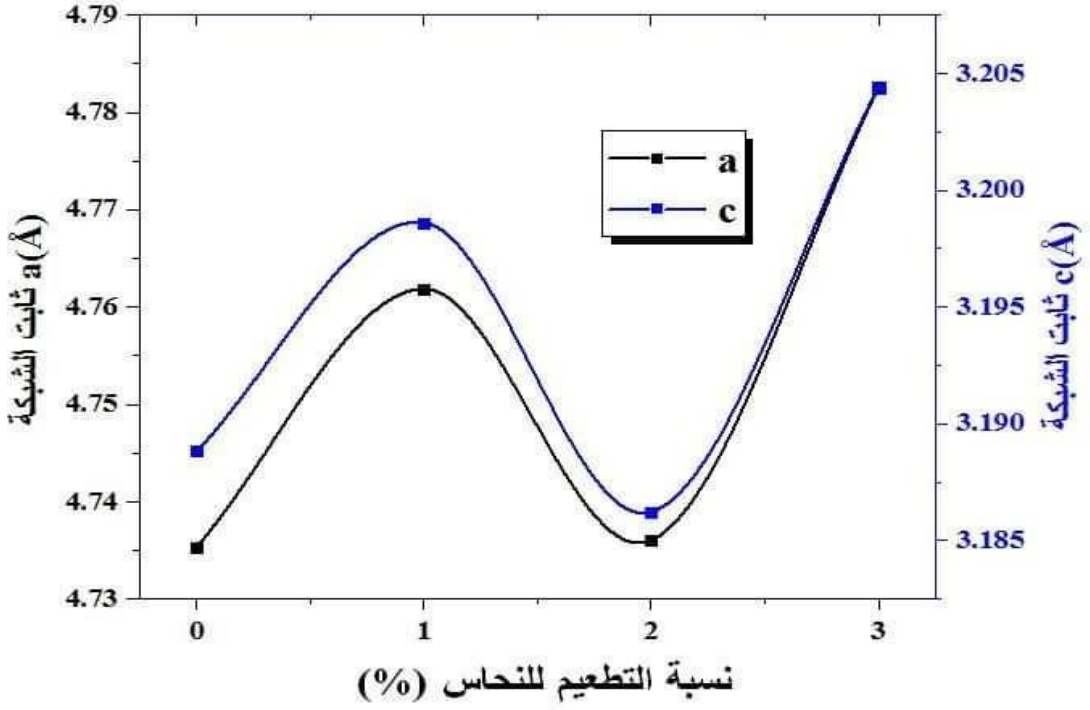
الشكل (II-2): قيم عامل التشكيل لجميع قمم الأغشية المطعمة بالنحاس.

II-1-1-3 تحديد ثوابت الشبكة البلورية:

يتم حساب كل من ثوابت الشبكة (a) و (c) لأغشية أكسيد القصدير SnO_2 النقي و المطعم بالنحاس Cu و ذلك بالعلاقة التالية:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2+K^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (2\text{-II})$$

بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها مع بطاقة (JCPDS card no.77-0448) لأكسيد القصدير (SnO_2)، نلاحظ أن كل ثوابت الشبكة (a) و(c) مقاربة للقيم النظرية (c_0=3.1869 Å a_0=4.7391 Å) حيث قيم (a) و (c) تتغير بالزيادة و النقصان كما يتضح في الشكل (II-3) و هذا ما يعني أن التطعيم بالنحاس (Cu) له تأثيرات على التركيب البلوري لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) و يفسر هذا على أنه تم استبدال شوارد (Sn^{+4}) بشوارد (Cu^{+2}) خلال التطعيم لأن نصف القطر الأيوني لشوارد ($r_{Sn^{+4}}$=0.69Å) أصغر من نصف القطر الأيوني لشوارد ($r_{Cu^{+2}}$ = 0.73Å).



الشكل(II-3): قيم تغيرات ثابتي الشبكة (a)و(c) بدلالة نسبة التطعيم.

II-1-1-4 تحديد القد الحبيبي D:

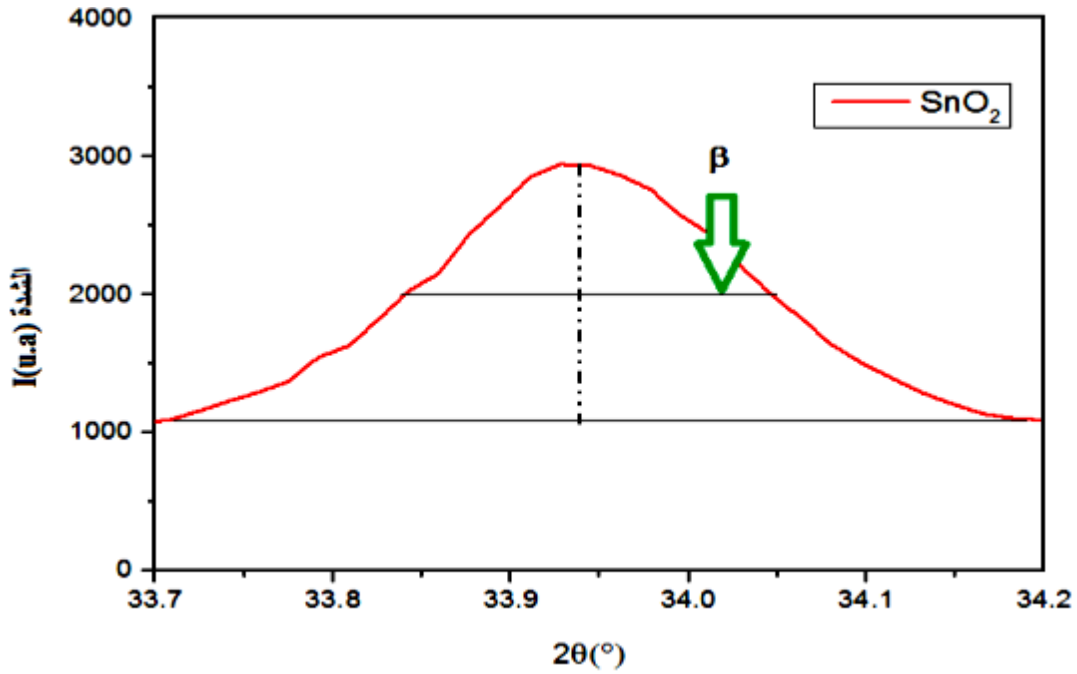
يمكن حسابه بإستعمال معادلة Debye-Scherer و هي كالتالي:

$$D=\frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (3\text{-II})$$

حيث:

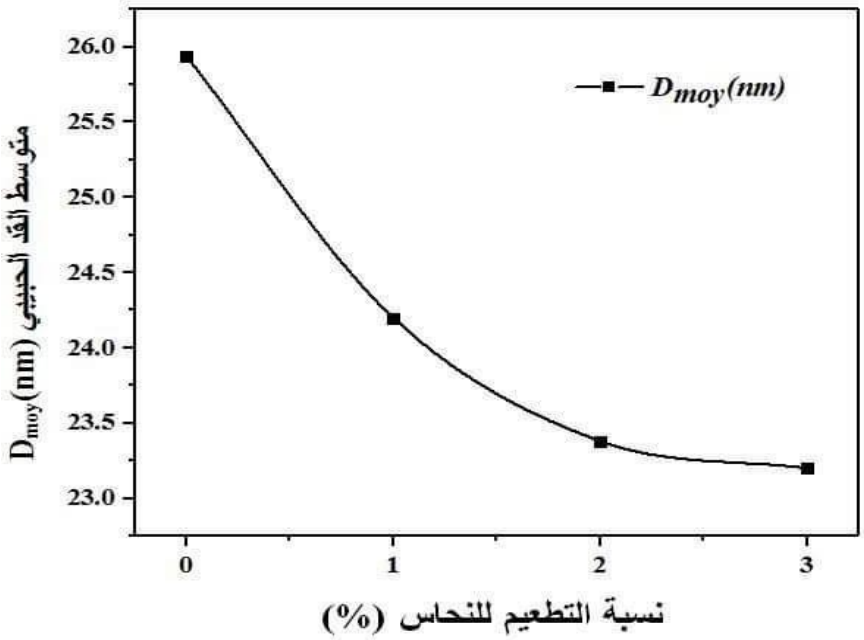
K: ثابت قيمته 0.9؛ λ: الطول الموجي للأشعة السينية؛

θ زاوية إنعراج الأشعة السينية وβ قيمة العرض عند منتصف أعلى قمة FWHM لكل قمة من طيف الإنعراج للعينات المدروسة كما موضح في الشكل (II-4).



الشكل (II-4): تحديد قيمة (β) انطلاقا من انعراج الأشعة السينية.

نتائج متوسط القد الحبيبي الموضح في الشكل (II-5) أظهرت أن D_{moy} يتناسب عكسا مع نسب التطعيم حيث نلاحظ أن أكسيد القصدير النقي يأخذ أعلى قيمة من متوسط القد الحبيبي (26 nm)، اذ يلعب القد الحبيبي للمواد المتبلورة دورا مهما في تحديد خصائص المادة وهذا ما تفسره الزيادة في العيوب البلورية كما تظهره قيم طاقة أورباخ في الشكل (II-8).

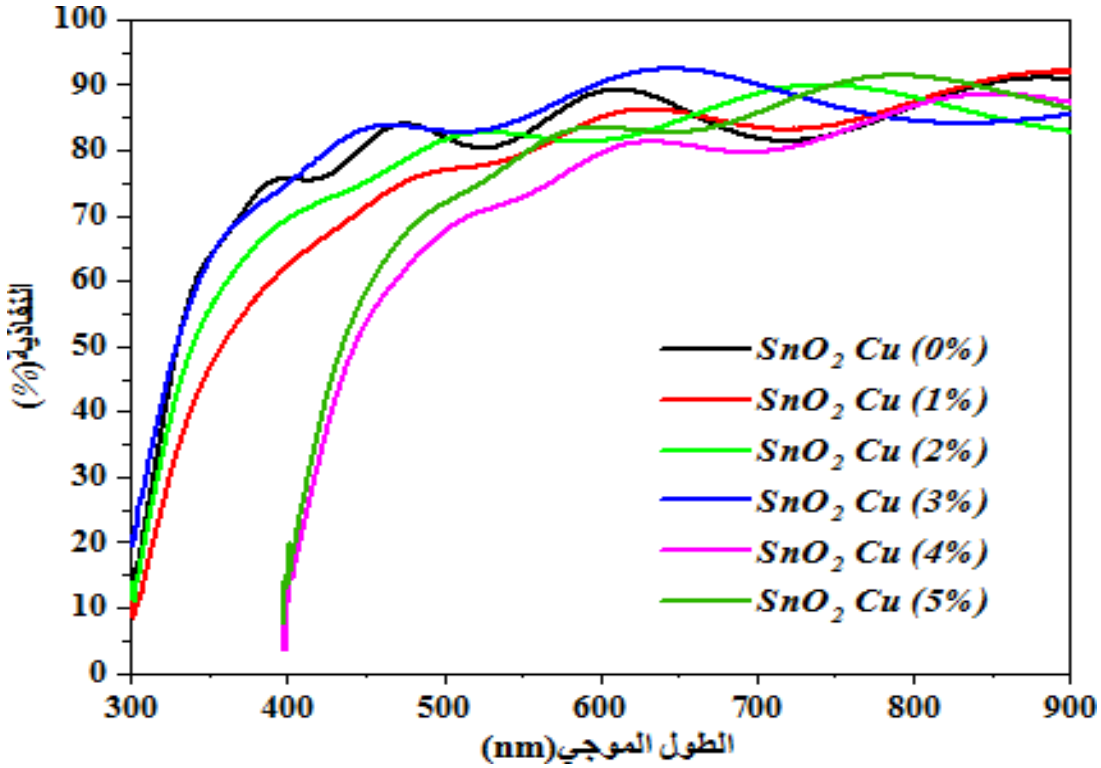


الشكل (II-5): تغيرات قيم متوسط القد الحبيبي D_{moy} بدلالة نسب التطعيم.

II-1-2- الخصائص الضوئية:

II-1-2-1- النفاذية (Transmittance):

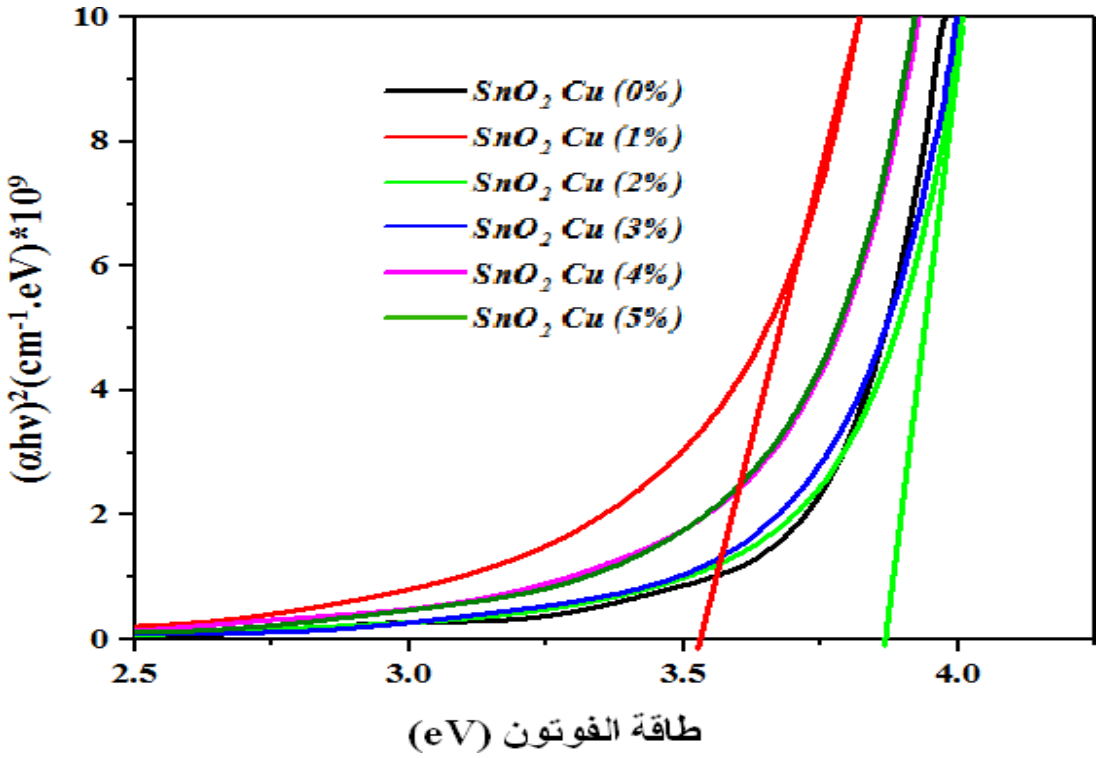
يمثل الشكل (II-6) منحنيات تغير أطياف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) و المطعم بالنحاس (Cu) بنسب مختلفة بدلالة الطول الموجي في المجال(300-900 nm)، حيث تبين النتائج المتحصل عليها أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية، كما توضح النتائج أن النفاذية تأخذ أقل قيمة لها في طيف الأطوال الفوق البنفسجية في المجال (300-400 nm)، حيث نلاحظ أن أكسيد القصدير النقي و المطعم يمتلك نفاذية عالية محصورة بين [80%-92%] في المجال المرئي، أما عند الطول الموجي (550 nm) النفاذية تكون متغيرة و تتماشى مع التغير في سمك الأغشية.



الشكل (II-6): يمثل أطياف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2:Cu).

II-1-2-2- الفاصل الطاقي:

يعرف الفاصل الطاقي بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، و يتم حساب هذه طاقة للإنتقالات المسموحة للأغشية المحضرة إنطلاقا من رسم منحنى تغيرات$(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ ثم نرسم المماس للجزء المستقيم من المنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون $(h\nu)$ عند النقطة $(\alpha h\nu)^2=0$ فتمثل نقطة التقاطع هذه قيمة الفاصل الطاقي (E_g) الشكل (II-7) يوضح منحنيات الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد القصدير النقي والمطعم بالنحاس.



الشكل (II-7): منحنيات الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2:Cu).

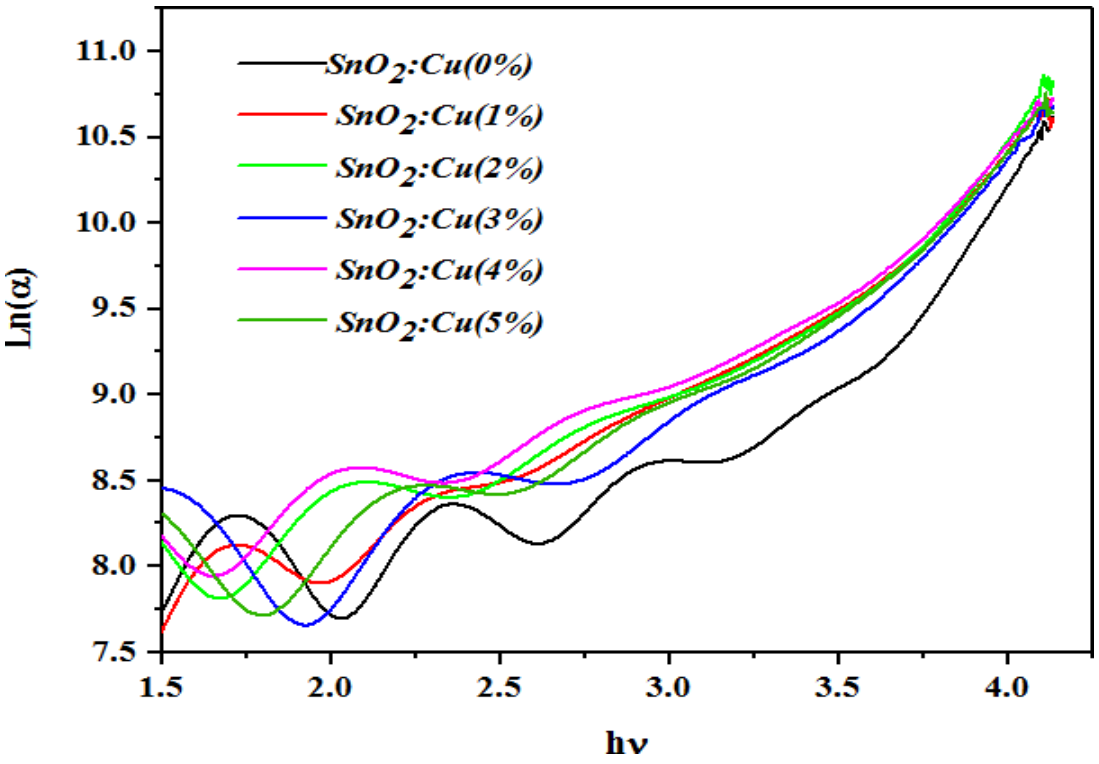
من خلال طيف النفاذية لأكسيد القصدير النقي يظهر فاصل طاقي قيمته (3.754eV)، أما الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالنحاس بنسب مختلفة تظهر تذبذبا في قيم الفاصل الطاقي نتيجة إستبدال شوارد القصدير بشوارد النحاس، هذه الأخيرة توفر لنا فجوات التي بدورها تساهم في تشكيل مستويات طاقوية بجوار عصابة التكافؤ.

II-1-2-3- طاقة أورباخ E_u:

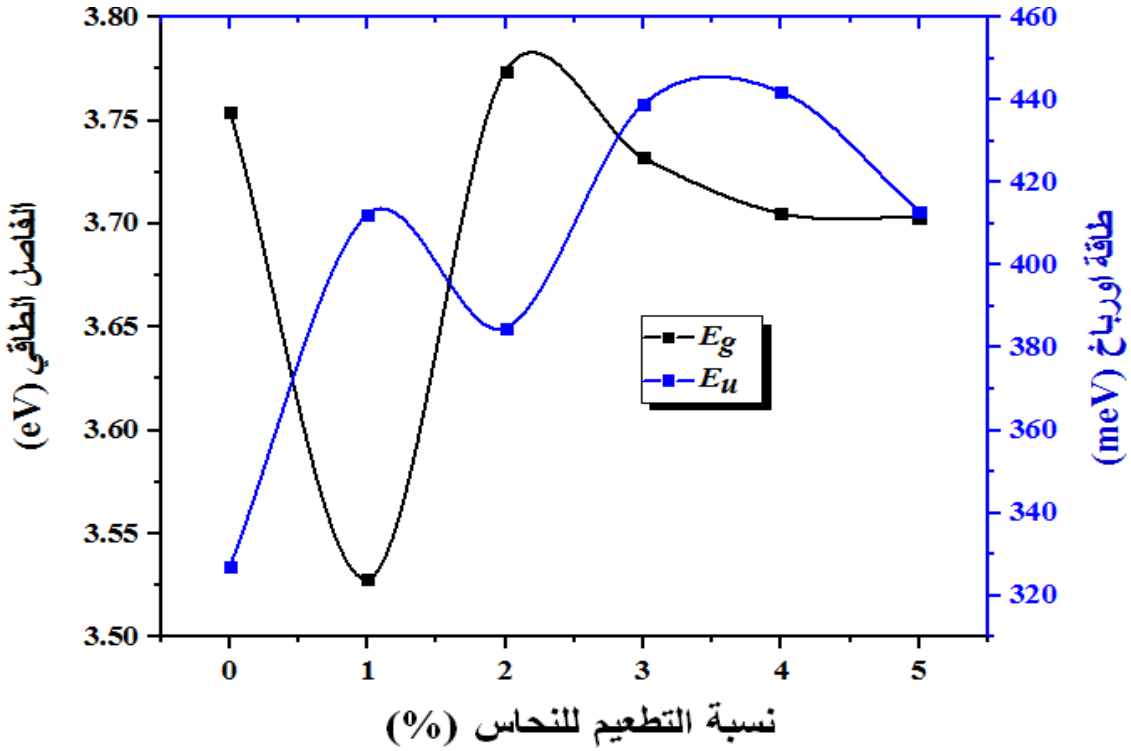
يمثل مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة و تتعلق بطيف الامتصاص وفق العلاقة (II-4) التالية:

$$\alpha = \alpha_0 \, e^{\frac{h\nu}{Eu}} \qquad (4\text{-II})$$

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u) من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) حيث الميل يمثل مقلوب طاقة أورباخ. الشكل (II-8) يوضح منحنيات طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2:Cu).



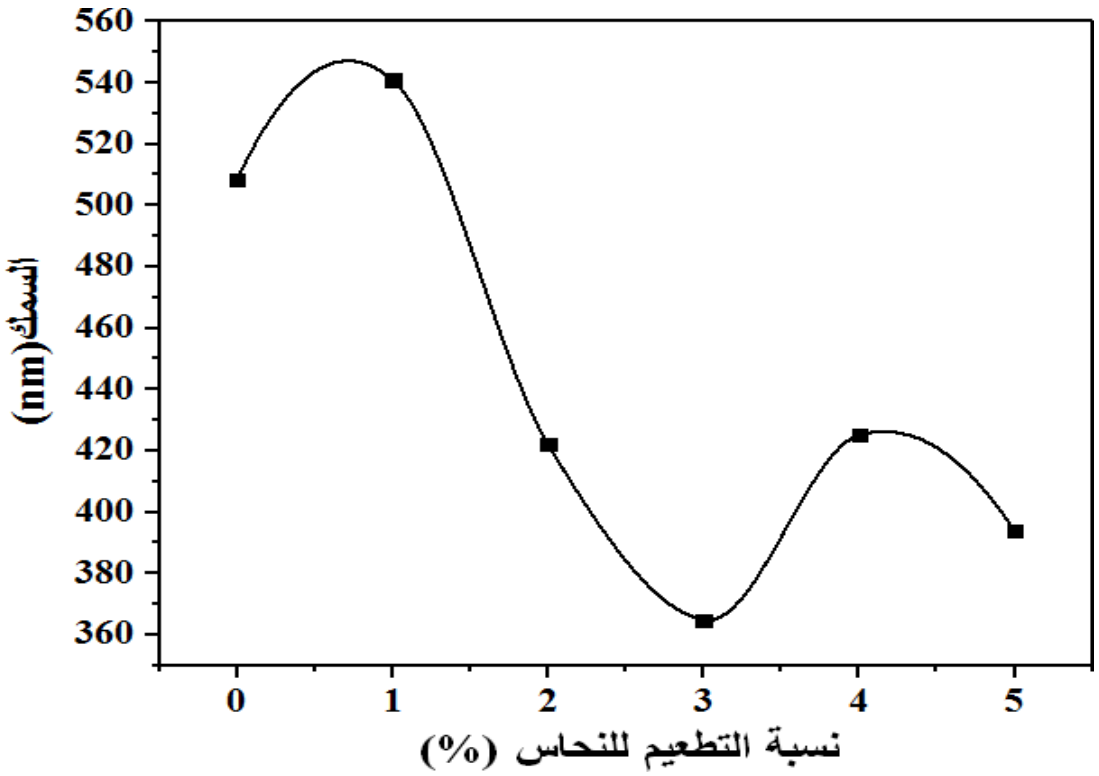
الشكل (II-8): منحنيات طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2:Cu).



الشكل (II-9): منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم لأغشية (SnO_2:Cu).

II-1-2-4- تحديد السمك:

لقد استعملنا برنامج محاكاة (Hebal Optics) لتحديد سمك الأغشية المحضرة انطلاقا من قيم النفاذية لكل عينة، حيث الشكل (II-10) يمثل تغيرات سمك العينة بدلالة نسب التطعيم.



الشكل (II-10): منحنى مقارنة تغيرات السمك لأغشية أكسيد القصدير بدلالة نسب التطعيم

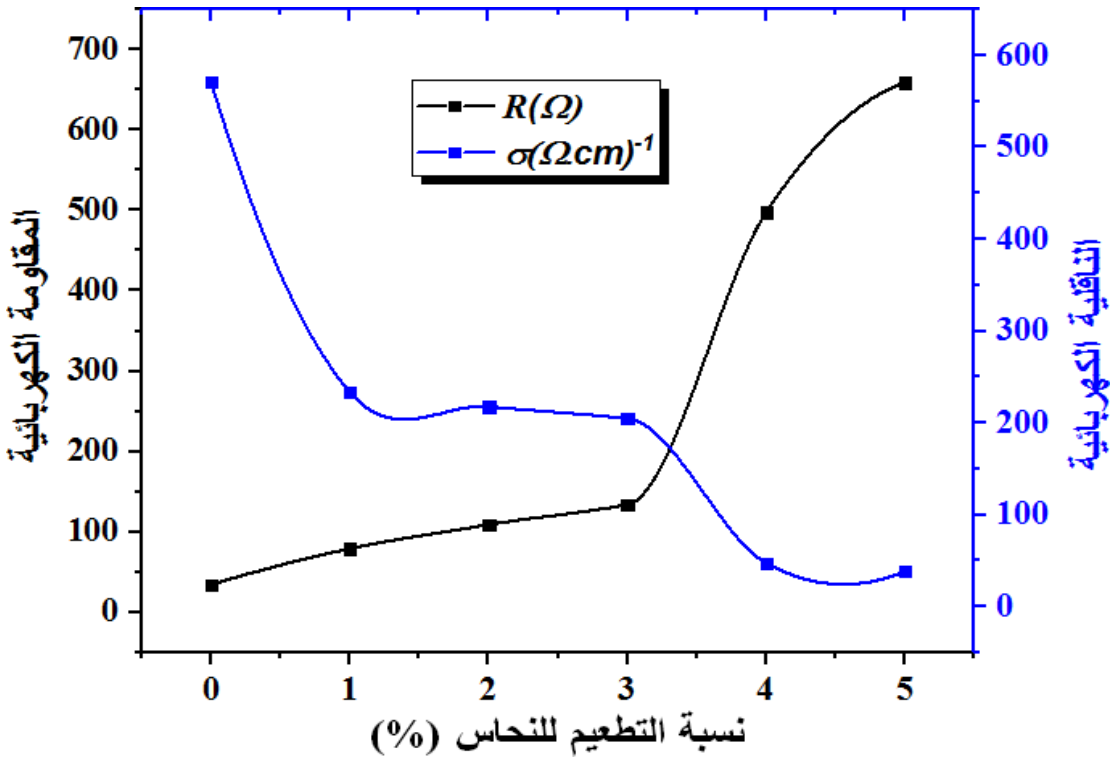
II-1-3- الخصائص الكهربائية:

II-1-3-1- المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية:

قيم المقاومة السطحية R_s تم قياسها بتقنية المسابر الأربعة انطلاقا من قياسات التيار الكهربائي و فرق الجهد لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) والمطعم بالنحاس (Cu) بنسب مختلفة. و يمكن التعبير عن الناقلية الكهربائية انطلاقا من قيم المقاومة السطحية (R_s) و السمك(e) وفق بالعلاقة (II-5).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{eR_s} \qquad (5\text{-II})$$

الشكل (II-11) يبين تغيرات قيم كل من الناقلية الكهربائية (σ) و المقاومة السطحية (R_s) بدلالة نسب التطعيم بالنحاس (Cu) لأغشية أكسيد القصدير(SnO_2) حيث نلاحظ أن المقاومة السطحية تزداد بزيادة نسب التطعيم عكس الناقلية الكهربائية التي تتناقص مع زيادة التطعيم أي أن هناك تناسب عكسي بين المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية، و نفسر تزايد المقاومة السطحية لكون النحاس (Cu) يساهم بفجوات عند استبداله مكان القصدير(Sn).



الشكل (II-11): تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_s) بدلالة نسب التطعيم لأغشية (SnO_2:Cu).

II-2- التطعيم بالألمنيوم Al [2] :

II-2-1- الخصائص البنيوية:

الشكل (II-12) يمثل أطياف انعراج الأشعة السينية لأغشية (SnO_2:Al). القمم الموجودة في المنحنيات المتحصل عليها تتطابق مع الملف المرجعي لأكسيد القصدير(JCPDS card no.041-1445) إذن الشرائح المتحصل عليها هي أكسيد القصدير، وتؤكد أن لها بنية روتيل رباعي ويتبلور في الزمرة $P4_2/mnm$(number136). هذه القمم عند الزوايا 2θ: 26.50°، 33.77°، 37.92°، 51.55°، 61.78 ° و 65.7°، هذا يدل على أن الشرائح المتحصل عليها متعددة التبلور وموافقة للمستويات البلورية على التوالي (110)(101) (200)، (211)، (310)، (301). يظهر من منحنيات الأطياف وجود تفاوت في أطوال القمم ففي:

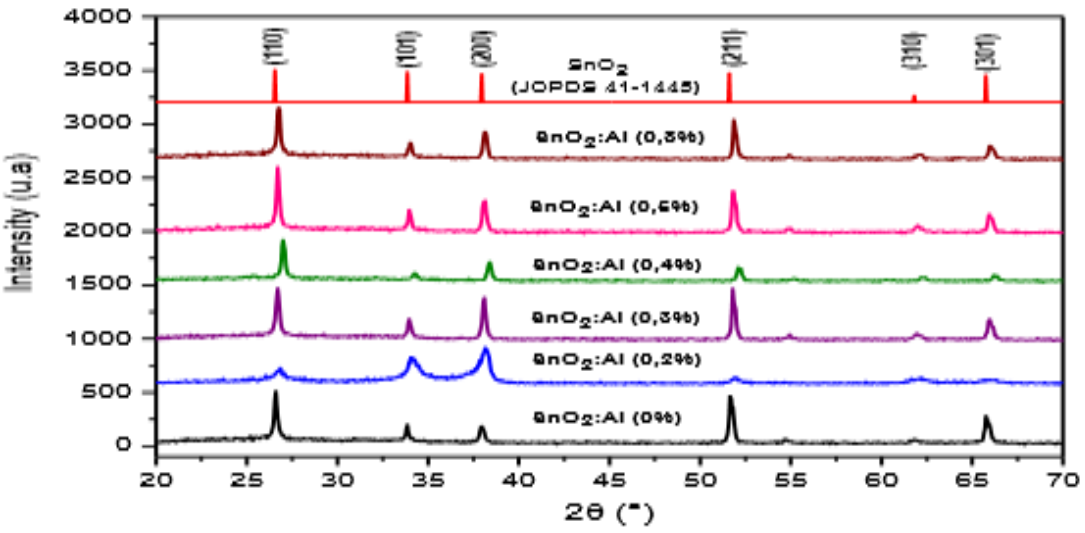
- حالة أكسيد القصدير النقي الاتجاه التفضيلي للنمو هو (110) يليه الاتجاه (211) مع وجود قمم بشدات أقل (301)، (101) و (200).

- حالة التطعيم بنسبة 0.2% يتغير الاتجاه التفضيلي لـ (200) مع نقصان كبير للاتجاهين (110) و (211) و زيادة في شدة و عرض القمة (101).

- حالة التطعيم بنسبة 0.3% تصبح القمة المفضلة (211) تليها في الشدة (110) و زيادة في شدة المتجه (200).

- حالة التطعيم بنسبة 0.4% يلاحظ نقصان كبير في شدة كل القمم و(110) هو المفضل.

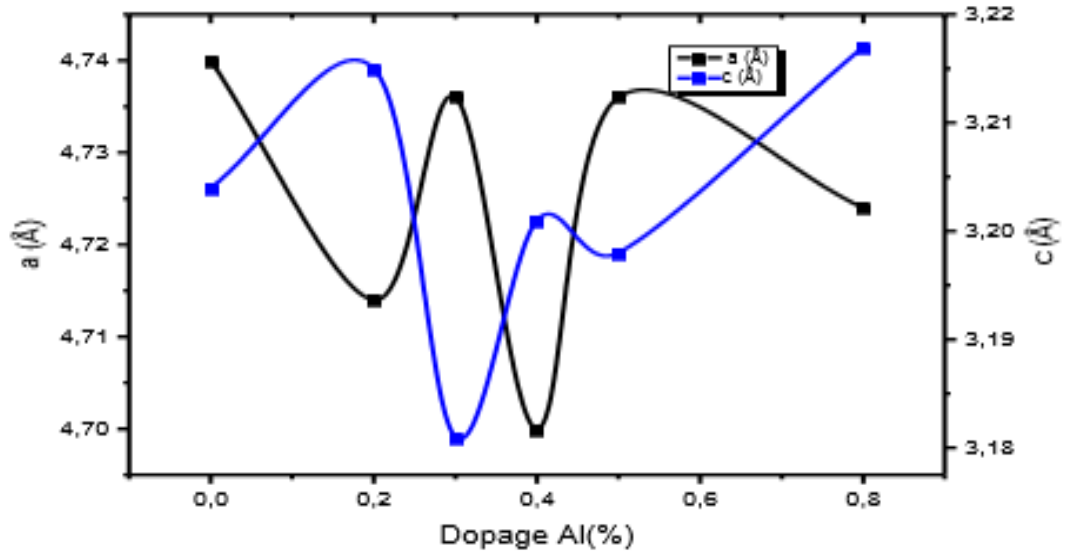
- حالة التطعيم بنسبة 0.5% و 0.8% الاتجاه المفضل يبقى (110) يليه في الشدة (211) مع وجود قمم أخرى.



الشكل (II-12): أطياف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير(SnO_2:Al).

II-1-2-1- تحديد ثوابت الشبكة:

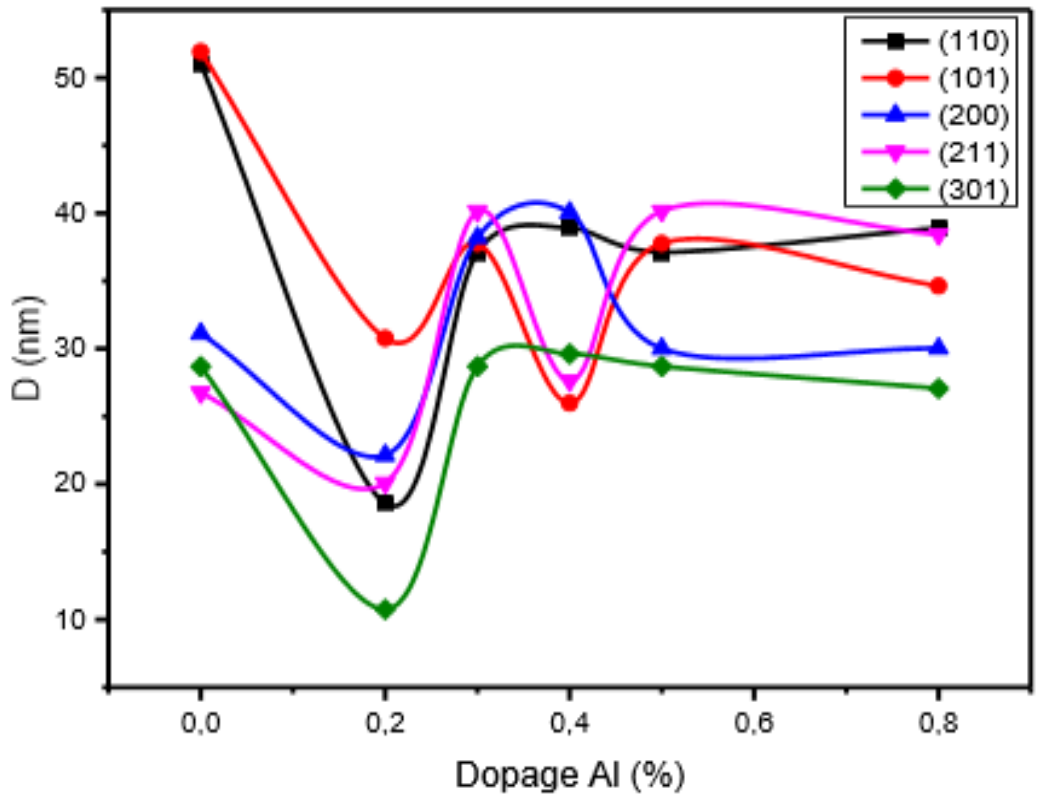
بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها في بطاقة (JCPDS) لأكسيد القصدير (SnO_2)، يلاحظ أن كل ثوابت الشبكة (a) و (c) مقاربة للقيم النظرية (a_0= 4.738 Å و c_0=3.187 Å) حيث قيم a و c تتناقص بالنسبة لقيم (a=b) و (c) لأكسيد القصدير النقي كما يتضح في الشكل (II-13)، وهذا يعني أن الألمنيوم (Al) له تأثير على التركيب البلوري لأغشية أكسيد القصدير، و أنه قد تم استبدال ذرة القصدير بذرة الألمنيوم حيث ($r_{Sn^{+4}}$= 0.71 Å و $r_{Al^{+3}}$= 0.51Å) حيث a تتناقص من القيمة a_0= 4.74 Å إلى القيمة a= 4.70 Å و قيم c تتناقص من القيمة c_0=3. 217 Å إلى القيمة c_0=3. 18 Å.



الشكل (II-13): قيم ثوابت الشبكة a و c بدلالة نسب التطعيم.

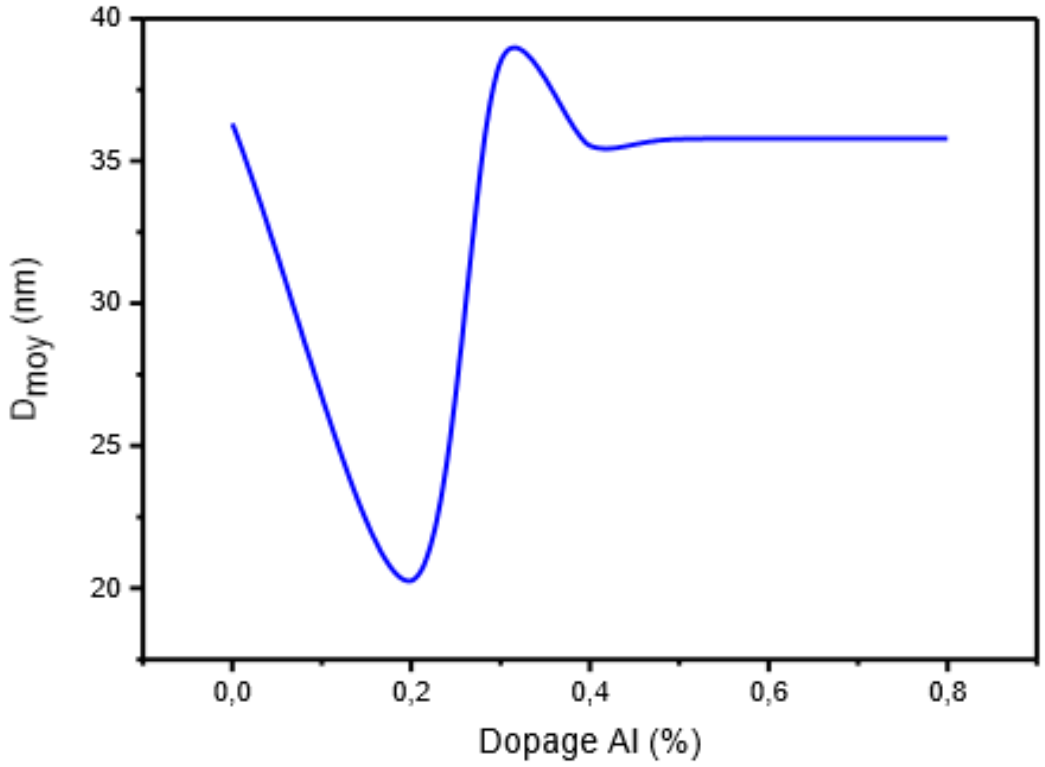
II-2-1-2- القد الحبيبي:

إن القيم الموضحة في الشكل (II-14) تبين تغيرات القد الحبيبي بدلالة نسب التطعيم للاتجاهات البلورية التالية: (110)، (101)، (200)، (211) و (301) للأغشية (SnO$_2$:Al)، يلاحظ أن قيم القد الحبيبي للاتجاهين (110) و (101) متقاربة وتتراوح قيمهما بين 25.984nm و51.92nm، أما بالنسبة للاتجاهين (200) و (211) تتراوح من 22.131nm إلى 40.148nm، وأدنى القيم للقد الحبيبي للاتجاه (301) تتراوح بين 10.756nm و29.627nm.



الشكل (II-14): تغيرات القد الحبيبي بدلالة نسب التطعيم لبعض الاتجاهات البلورية لأغشية (SnO$_2$:Al)

أظهرت نتائج متوسط القد الحبيبي الموضحة في الشكل (II-15) أن D_{moy} للعينة النقية يتناقص من 36.31nm إلى أدنى قيمة 20.259 nm موافقة لنسبة التطعيم 0.2% ثم يزداد إلى أعلى قيم لـ D_{moy} وهو 38.491nm موافقة لنسبة التطعيم 0.3% ثم تنقص إلى أن تصل 35.6 nm و تحافظ على هذه القيمة في المجال من 0.4 إلى 0.8%.



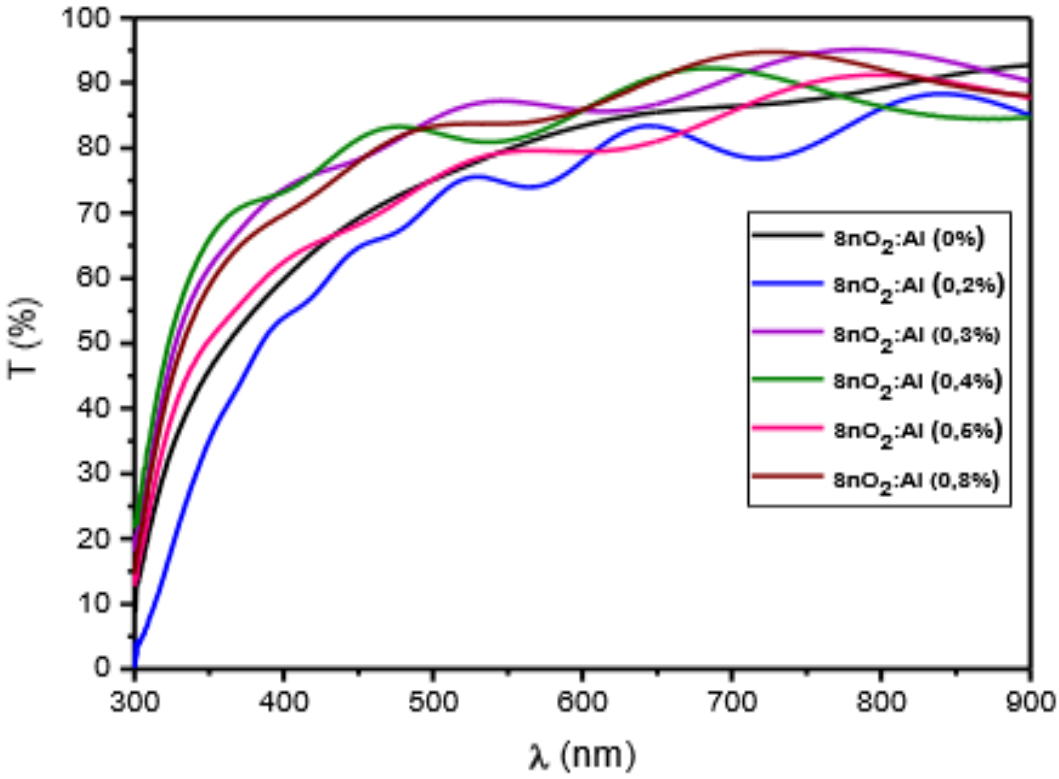
الشكل(II-15): تغيرات القيم المتوسطة للقد الحبيبيD_{moy} بدلالة نسب التطعيم.

II-2-2- الخصائص الضوئية:

II-2-2-1- النفاذية (Transmitance):

يتضح من خلال الشكل(II-16) مجموعة من أطياف النفاذية بدلالة الطول الموجي (300-900 nm) لأغشية أكسيد القصدير(SnO_2) النقي و المطعم بالألمنيوم (Al) بنسب مختلفة، حيث بينت النتائج أن أكسيد القصدير النقي يملك نفاذية عالية تصل قيمتها في المجال المرئي إلى 80% بينما الأغشية المطعمة أظهرت زيادة النفاذية بزيادة نسب التطعيم إلى أن تصل87%، ويعود ذلك إلى وجود نقصان في امتصاص الطاقة الضوئية المرئية لكون التطعيم بالألمنيوم مكان القصدير يولد عددا من الفجوات ناتجة عن الألمنيوم له ثلاث روابط والقصدير له أربعة روابط أي أن التطعيم بالألمنيوم يترك رابطة شاغرة تكون فجوة مما يؤدي لنقصان في عدد الإلكترونات الحرة مقارنة مع أكسيد القصدير النقي (التقليل من التفاعل بين الإلكترونات و الأضواء).

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



الشكل(II-16): طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير(SnO_2:Al)

II-2-2-2 تحديد السمك:

مكنت طريقة هامش التداخل من حساب السمك بالعلاقة التالية:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1\lambda_2 - n_2\lambda_1)} \qquad (6\text{-II})$$

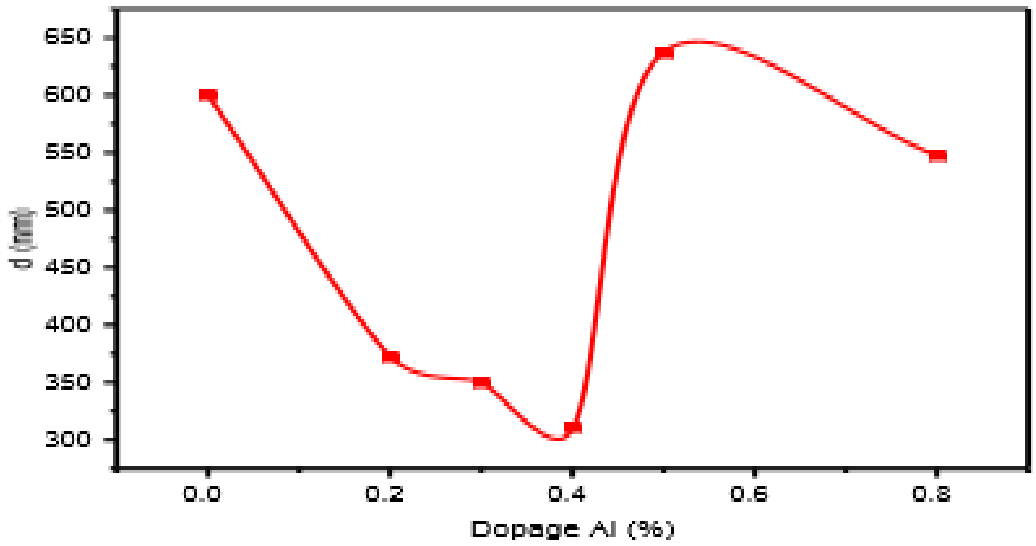
حيث:

n_1: قرينة انكسار الهواء من أجل λ_1 و λ_2.

n_2: قرينة انكسار الطبقة الرقيقة المحسوبة.

λ_1 و λ_2 هو الطول الموجي لأقل وأعلى قيمة على التوالي.

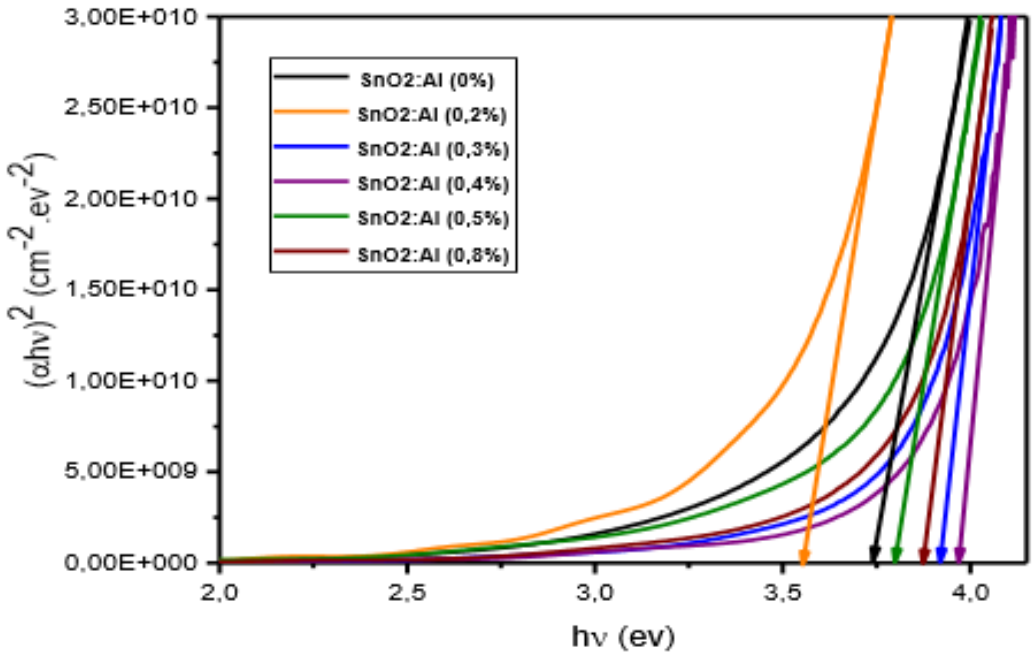
يعبر الشكل (II-17) عن تغيرات سمك الطبقة الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري لأكسيد القصدير المطعم بالألمنيوم، تشهد الطبقات الرقيقة المحضرة سمكا يتراوح من 309.3 nm إلى 637.25 nm ، و يظهر من الشكل بأن أعلى قيمة للسمك عند نسبة التطعيم 0.5 % مقارنة مع باقي النسب.



الشكل(II-17): تغيرات سمك الطبقة الرقيقة بدلالة نسب التطعيم.

II-2-2-3-الفاصل الطاقوي:

يوضح الشكل (II-18) قيم الفاصل الطاقي و يظهر من خلال طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقي والمطعم بالألمنيوم (Al) أن قيم الفاصل الطاقوي تزداد بزيادة نسبة التطعيم للعينات (0.3،0.4،0.5 و 0.8) و ذلك نتيجة تواجد الإلكترونات الحرة حيث ينشأ مستوى مانح نتيجة التطعيم ويكون قريب جدا من عصابة النقل فتكفي درجة حرارة الغرفة العادية لرفع الإلكترونات لعصابة النقل فيمتلئ أدناها لتزداد قيمة الفاصل الطاقوي، هذا الانزياح بفعل Burstien-Moss، بينما النقصان في الفاصل الطاقي للعينة الموافقة لنسبة 0.2% فيفسر بأنه تم استبدال ذرات القصدير بذرات الألمنيوم يتشكل مستوى فجوات فوق عصابة التكافؤ مما يؤدي إلى نقصان الفاصل الطاقي E_g و يسمى بفعل Roth.

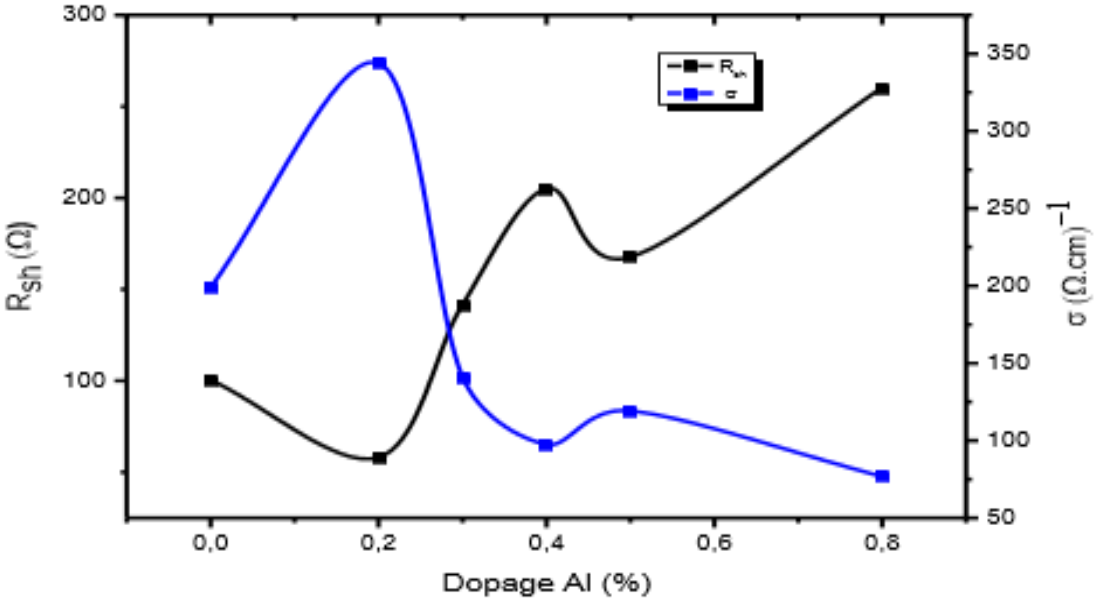


الشكل (II-18): رسم تخطيطي يوضح قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2:Al).

3.2.II الخصائص الكهربائية:

3.2.II المقاومة السطحية R_{sh} والناقلية الكهربائية σ:

من العلاقة (II-7) و الشكل (II-19) الذي يمثل منحنى المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية بدلالة نسب التطعيم، يتضح أن الناقلية الكهربائية تتناقص بزيادة المقاومة السطحية، و أن الشريحة الغير مطعمة تملك ناقلية عالية بالنسبة لمقاومتها السطحية، عندئذ يمكن اختصار الزيادة في قيمة المقاومة السطحية بزيادة نسب التطعيم من 0% إلى 0.4 % و هذا لكون الألمنيوم (Al) يساهم بفجوات عند استبداله في مكان القصدير أما التطعيم بنسب تفوق 0.5% من الألمنيوم فيشهد تغير في قيمة المقاومة السطحية دليل أن الألمنيوم يتوضع في فراغات الخلية دون احداث استبدال مع القصدير (Sn)، يمكن القول أن نسبة التطعيم 0.5% قيمة حدية لاستبدال القصدير(Sn) مع الألمنيوم (Al).



الشكل (II-19): تغيرات كل من الناقلية الكهربائية و المقاومة السطحية بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2:Al).

3-II التطعيم بالكوبالت Co [3]:

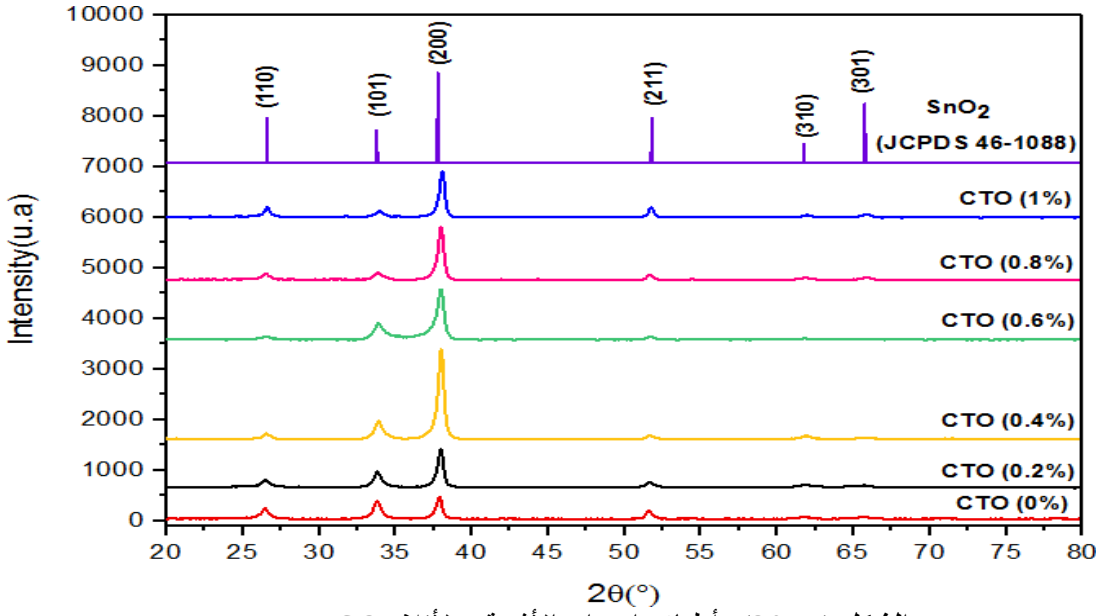
1-3-II الخصائص البنيوية:

1-1-3-II أطياف انعراج الأشعة السينية (XRD):

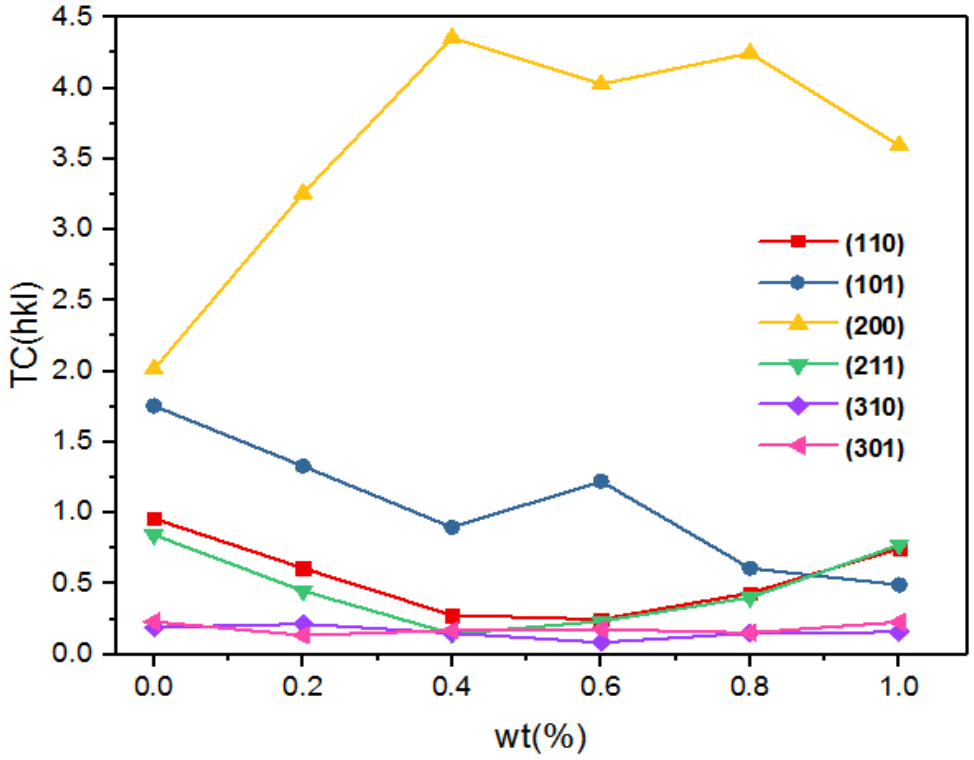
يظهر الشكل (II-20) أطياف انعراج الأشعة السينية لأفلام أكسيد القصدير النقية و المطعمة بالكوبالت بالتراكيز wt%[0؛1].

أسفر تحليل هاته الأطياف على أن لأغشية أكسيد القصدير المحضرة بنية بلورية رباعية الزوايا من نوع روتيل متفقة إلى حد كبير مع البطاقة الدولية ذات الرقم (JCPDS: N°. 46-1088)، و تنتمي للزمرة الفراغية $P4_2/mnm$ (N°.136) ذلك من أجل جميع أفلام CTO. و جد من نتائج XRD أن الاتجاه المفضل لنمو أفلام SnO_2 هو المستوي (200) الذي شهد أعلى شدة عند جميع الأفلام النقية والمطعمة، وبعد حساب

عامل الشبكة $T_{C(hkl)}$ و التي تصف الاتجاه المفضل لمستوي البلورة (hkl) في الأغشية المتعددة التبلور، وجد أن قيمه تتغير بتغير نسب التطعيم (wt%) في الأفلام كما هو موضح في الشكل (II-21)، ليأخذ المستوي (200) أعلى شدة عند النسبة الكتلية 0.4%، بالإضافة إلى ظهور قمم أخرى تمثل المستويات (110)، (101)، (211)، (310) و (301) لكل الشرائح متفاوتة الشدات وفقا لتغير(wt%)؛ مايسمح بالقول أن العينات المدوسة متعددة التبلور.



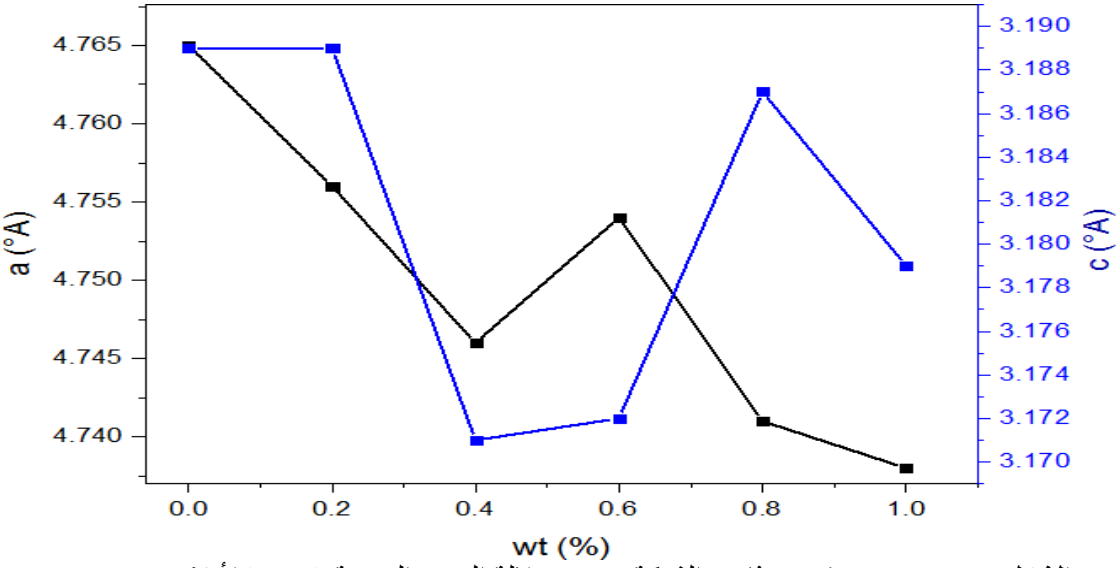
الشكل (II-20): أطياف انعراج الأشعة x لأفلام TCO.



الشكل(II-21): تغيرات معامل الشبكة TC(hkl) بدلالة النسب الوزنية Wt%.

II-3-1-2 تحديد ثوابت الشبكة:

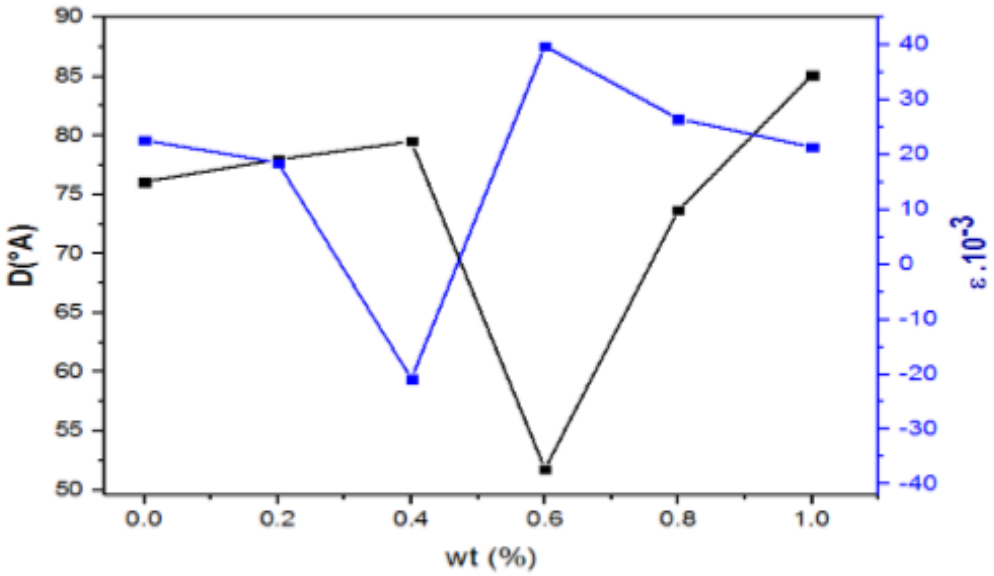
يصف المنحنى تغيرات ثوابت الشبكة كدالة لقيم النسب الوزنية (wt%) التي حضرت بها أفلام CTO، فأظهر قيمتي ثابتي الشبكة (a، c) تناقصان مع زيادة النسب الوزنية للتطعيم إذا ما تم مقارنتهما بقيمتي الفيلم النقي كمرجع (0%)، أما بالحديث عن الاختلافات الملاحظة في الارتياب النسبي (ε_{aa}،ε_{cc}) لأفلام SnO_2 النقية و المطعمة فالاحتمال الكبير متعلقة بالأقطار الأيونية لذرات شوائب الكوبالت (R_{Co+2}= 0.65 Å أو R_{Co+3}=0.52 Å) الأقل من قطرات ذرات القصدير اتي عوضها (R_{Sn+4}=0.69 Å).



الشكل(II-22): تغير قيمتي ثابتي الشبكة a و c بدلالة النسب الوزنية (wt%)لأفلام TCO.

II-3-1-3 تحديد القد الحبيبي:

يظهر الشكل (II-23) تغيرات قد الحبيبة D و الإجهاد الحاصل على البلورة الناجمة عن النسب الوزنية (wt%)، وجد بأن هذين الأخيران متعاكسين، فشهدت قيم القد الحبيبي تزايدا بزيادة التطعيم في المجالين % [0.4؛ 0]، % [1؛ 0.6]، بينما تتناقص قيمته ضمن مجال % [0.6؛ 0.4].



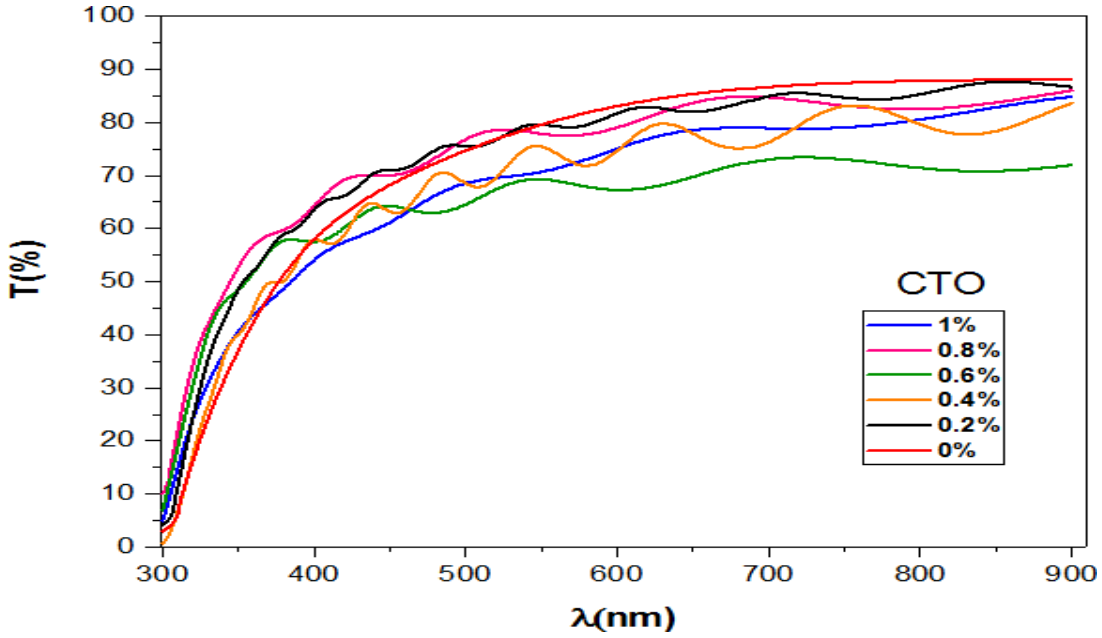
الشكل (II-23): تغير القد الحبيبة والإجهاد بدلالة wt% لأفلام TCO.

II-2-3 الخصائص الضوئية:

II-2-3-1 تحديد التحليل الطيفي للأشعة UV-Vis:

يبرز الشكل (II-24) أن نفاذية جميع الأفلام المحضرة تكون تقريبا في المجال % [79.61؛69.29] كقيمة متوسطة ، فعند 0% الأفلام الذاتية لأكسيد القصدير تصل النفاذية الضوئية لأعلى قيمة لها 79.57%، من جهة أخرى تكون مساوية 79.61% عند 0.2%، لتصل عند النسبة الوزنية 0.4% إلى 75.49% و 69.29% لـ 0.6%، أما فيما يخص 0.8% و 1% فيمكن أن تصل إلى 77.88% و 70.70% على الترتيب.

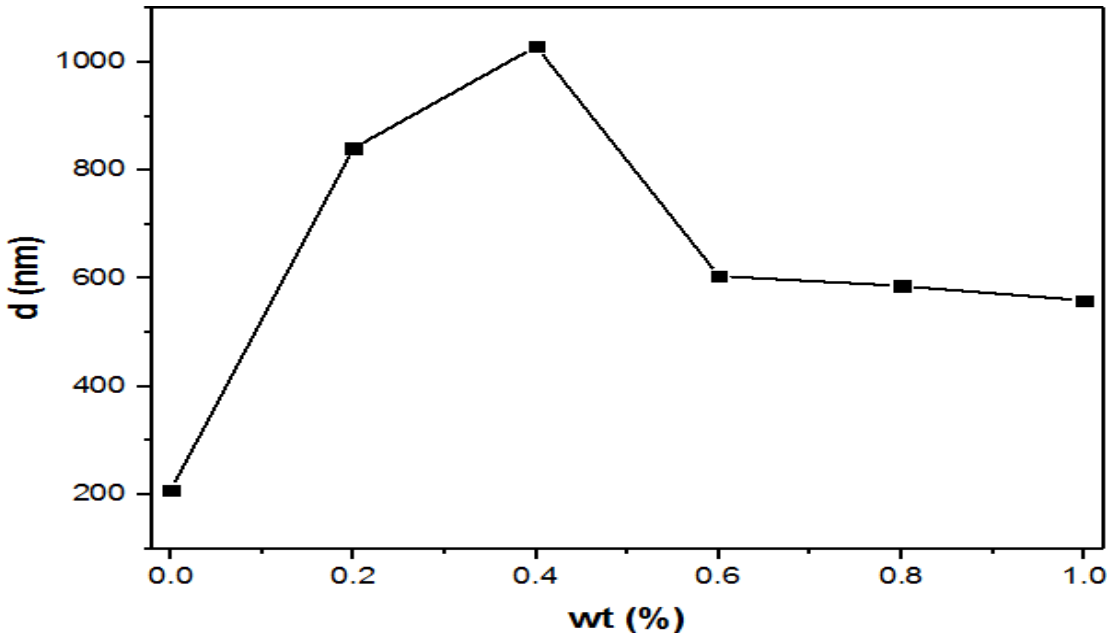
كما يشهد المجال nm [300-400] انخفاض في النفاذية فهو يمثل عملية الإنتقال الأساسي للإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل بفضل ظاهرة الإمتصاص، بينما تذبذب النفاذية في المجال المرئي من الطيف فهو متعلق بقرينة الإنكسار الضوئي (n) المرتبطة بمراكز التشتت لدخول ذرة الكوبالت إلى بلورة SnO_2.



الشكل (II-24): أطياف النفاذية الضوئية لأفلام CTO.

II-2-3-2 تحديد السمك:

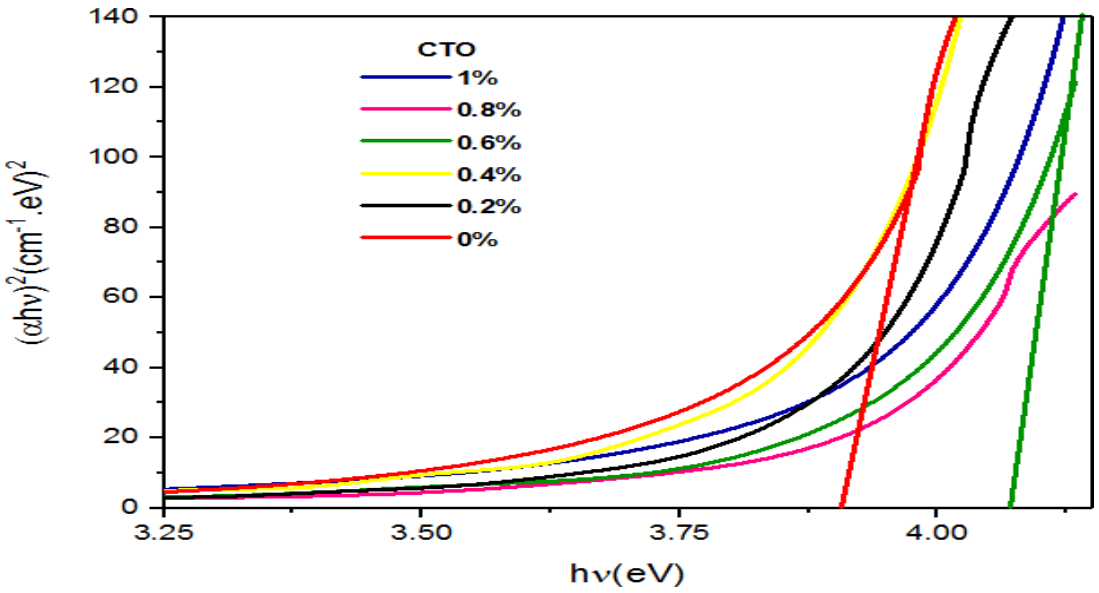
يعبر الشكل (II-25) عن تغير سمك الطبقة المرسبة، و الأفلام المحضرة تشهد سمكا يتراوح بين [1029.24 nm، 208.385]، فهو يبين بأن أعلى قيمة للسمك تكون عند النسبة الوزنية 0.4% مقارنة مع باقي النسب.



الشكل (II-25): تغير قيم سمك شرائح أفلام CTO وفقا لتغير النسب الوزنية wt%.

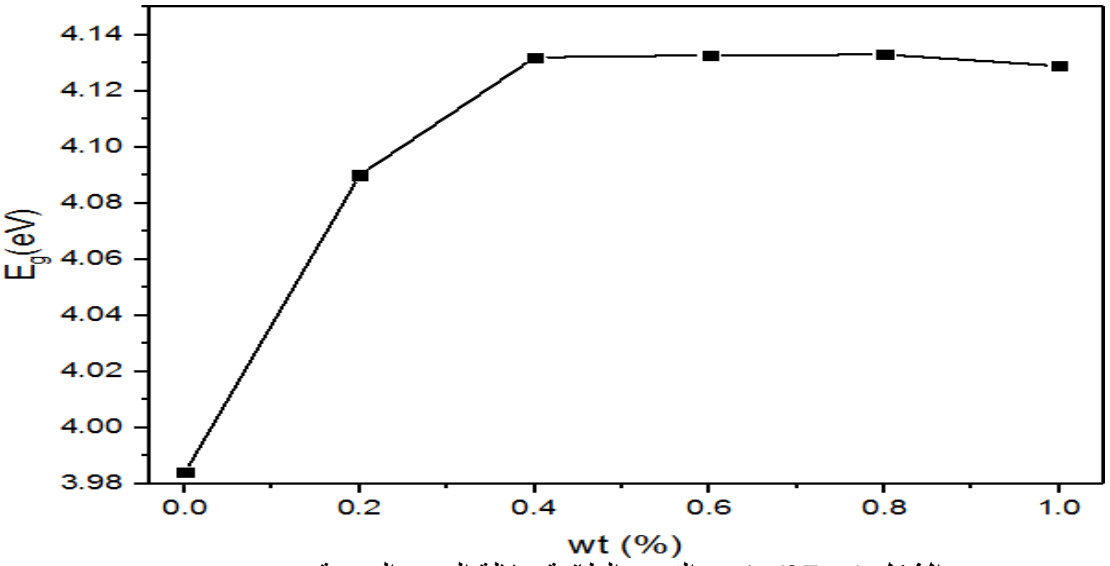
II-3-2-3 تحديد الفاصل الطاقي:

الشكل (II-26) رسم بيان تغير $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$؛ وجد من خلاله أن نقطة تقاطع مماس الجزء المستقيم مع محور الطاقة تمثل قيمة الفاصل الطاقي الممنوع المباشر ($(\alpha h\nu)^2= 0$).



الشكل (II-26): منحنى تغير $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ لأفلام CTO حسب النسب الوزنية wt%.

حسب الشكل (II-27) وجد أن عرض الحزمة الممنوعة محصور من 3.98eV إلى 4.133eV و هذا من أجل الزيادة في نسب التطعيم من 0% إلى 1%، فلاحظنا زيادة قيمتها في المجال [0;0.4]% ما يمكن تفسيره حسب مفعول Burstein-Moss، الذي سببه الزيادة في كثافة حوامل الشحنة داخل البنية البلورية بينما شهد المجال [0.4;1]% انخفاضا طفيفا في قيمة E_g مع زيادة تركيز الكوبالت في محلول الرش، و ذلك لتغير موضع مستوى فرمي عند عصابة التكافؤ نظرا لزيادة في كثافة حوامل الشحنة أو ما يسمى بمفعول Roth، في هذه الحالة يكون لدينا عصابة طاقة مانحة بدلا من مستوي منفصل؛ نتيجة لما ذكر فإنه يتم وقف انتقالات الطاقة العالية.

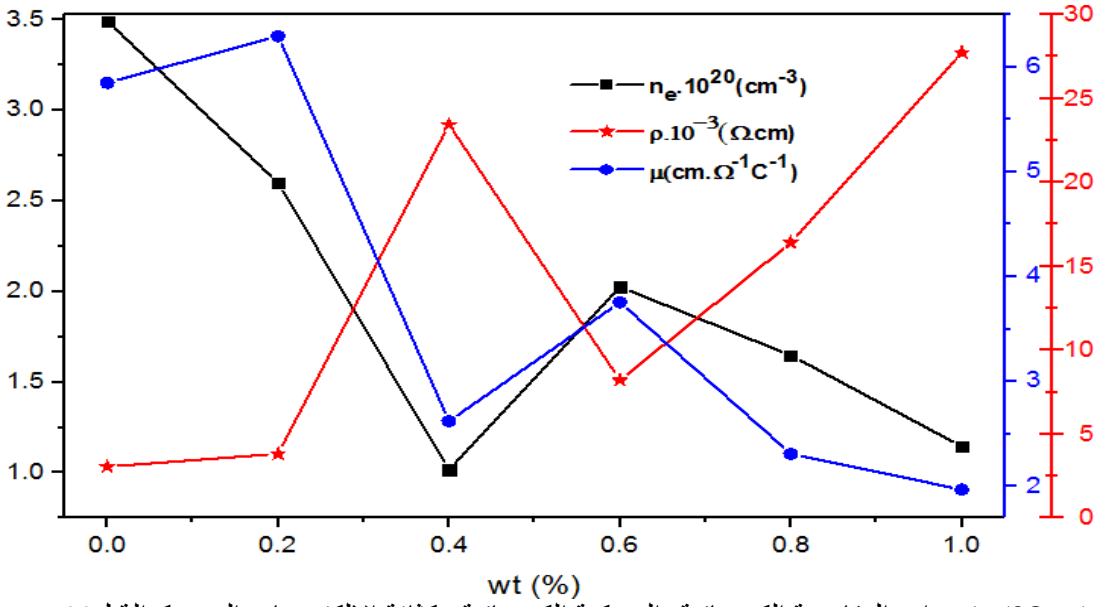


الشكل (II-27): تغير الفجوة الطاقية بدلالة النسب الوزنية.

II-3-3 الخصائص الكهربائية:

II-3-3-1 مفعول هول:

استخدم مفعول هول لإيجاد المقاومة السطحية، المقاومية الكهربائية، معامل هول و كثافة الإلكترونات و حركيتها.



الشكل(II-28): تغيرات المقاومية الكهربائية، الحركية الكهربائية وكثافة الإلكترونات الحرة كدالة لwt%.

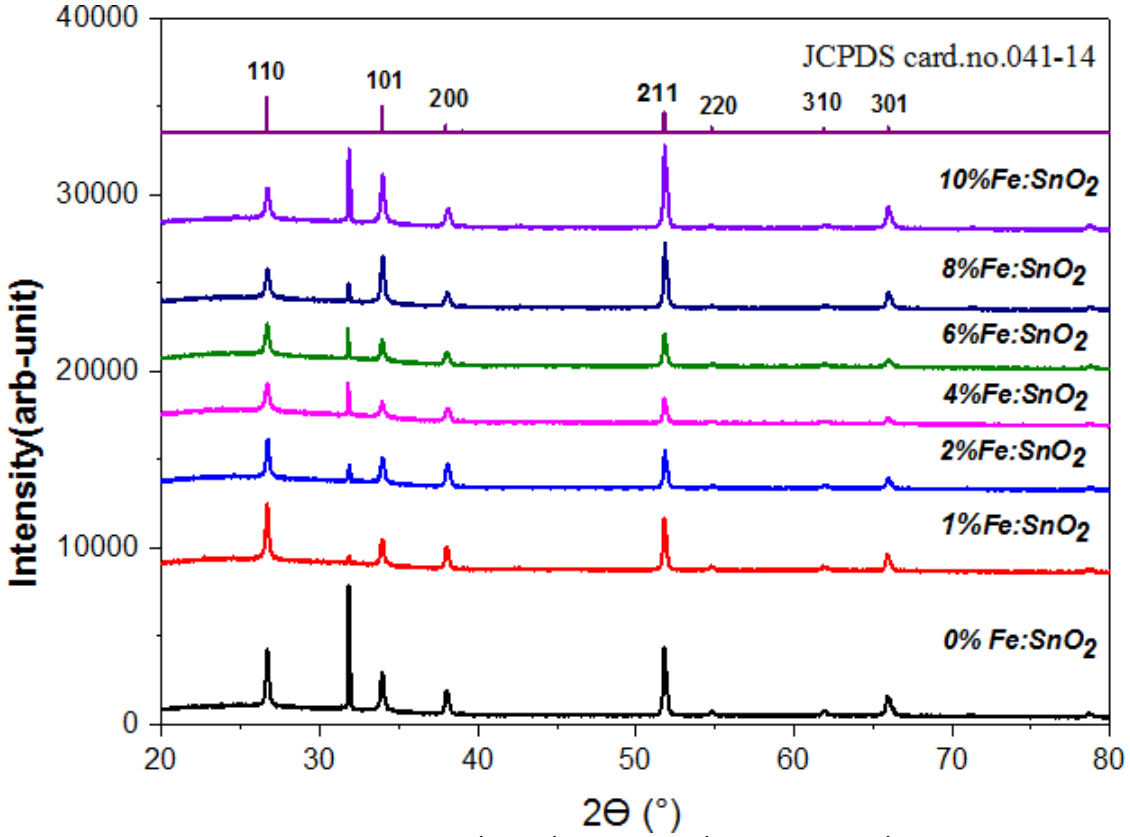
II-4 التطعيم بالحديد Fe [4] :

II-4-1 الخصائص البنيوية:

II-4-1-1 انعراج الأشعة السينية:

إن تحليل نتائج إنعراج الأشعة السينية بين أن أكسيد القصدير (SnO2) يملك بنية رباعية الزوايا (Tetragonal Rutile) من النوع متعدد التبلور(Polycrystalline)، كما يظهر الشكل (II-29) وجود تفاوت في أطوال القمم، فلوحظ نقصان في شدة القمة (211) بزيادة التطعيم بالحديد (Fe) لأغشية (SnO_2:Fe) إلى النسبة (4%)؛ ثم تزداد بعد هذه النسبة إلى غاية النسبة (10%) من الحديد (Fe). فيتضح أن الإتجاه التفضيلي للنمو هو (211)، إضافة إلى وجود عدة قمم موافقة للإتجاهات البلورية (110)، (101)، (200) و (301) و هذه القمم موافقة لبطاقة أكسيد القصدير (JCPDS card.no.041-1445)، أما التغير في شدة بعض القمم فيتعلق بتأثير نسب التطعيم بالحديد على البنية البلورية.

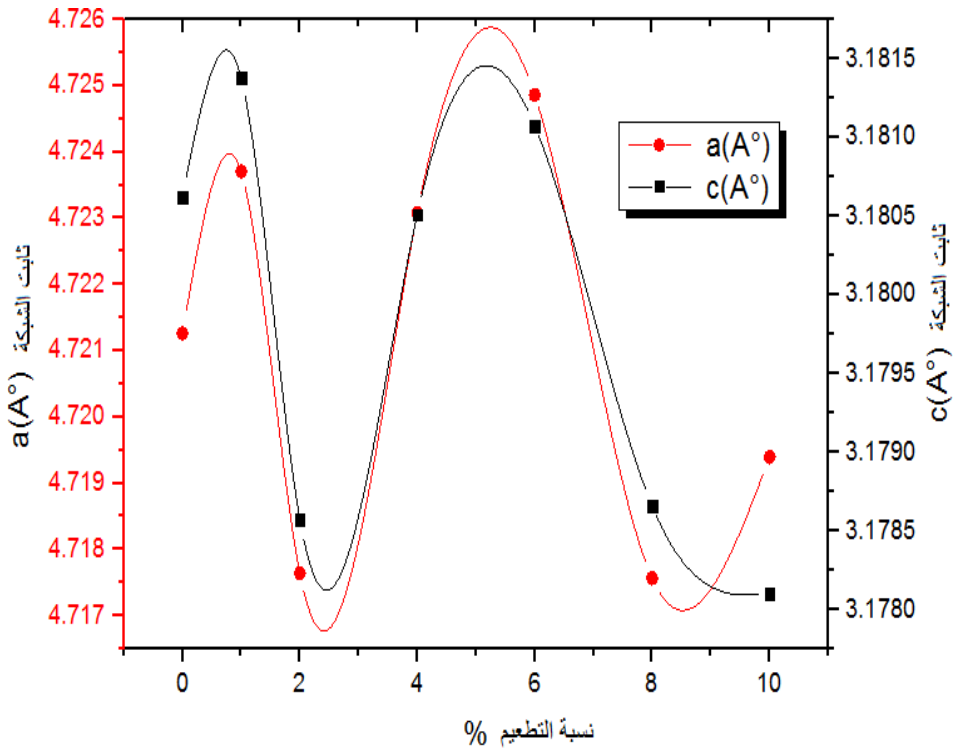
تدل القمة الموافقة لـ ($2\theta=31.86°$) على ظهور النظام المكعبي الموافقة لبطاقة أكسيد القصدير (SnO_2) (JCPDS card.no.041-1429).



الشكل (II-29): أطياف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2:Fe).

II-4-1-2 تحديد ثوابت الشبكة البلورية:

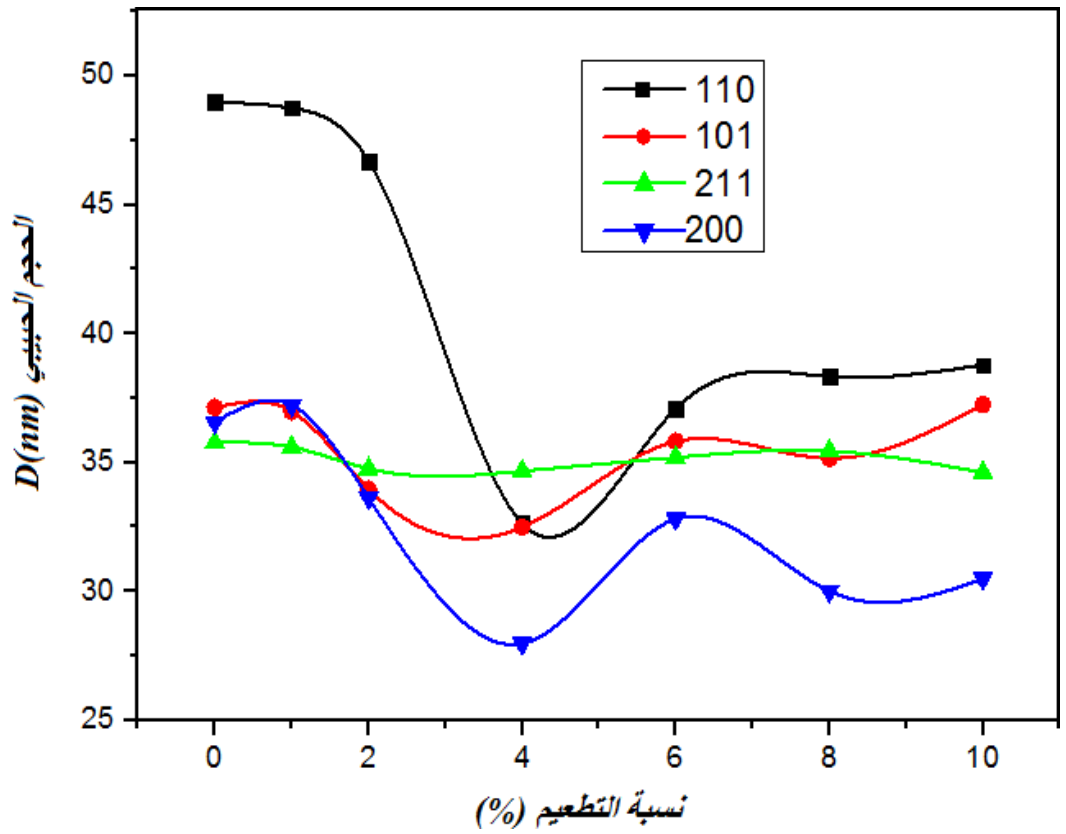
بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها مع بطاقة (JCPDS card.no.041-14) لأكسيد القصدير (SnO_2)، يلاحظ أن كل ثوابت الشبكة (a) و (c) مقاربة للقيم النظرية (a_0=4.738 Å) (c_0=3.187 Å)، حيث قيم (a) و (c) تزداد و تنقص كما يتضح في الشكل (II-28). وهو ما يعني أن للحديد (Fe) تأثيرات على التركيب البلوري لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالحديد(SnO_2:Fe) و هذا عند استبدال شوارد (Sn^{+4}) بشوارد (Fe^{+3}) خلال التطعيم.



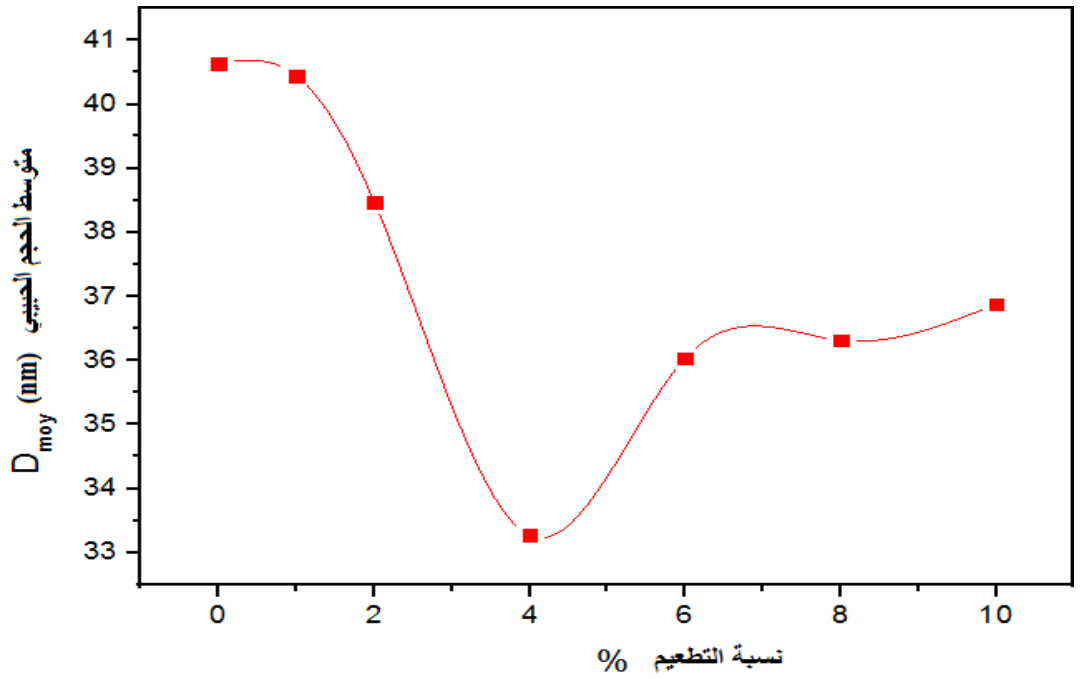
الشكل (II-30): تغيرات قيم ثابتي الشبكة (a) و (c) بدلالة نسب التطعيم.

II-1-4-3 القد الحبيبي:

يظهر أن متوسط الحجم الحبيبي يتناقص من (40.63 nm) إلى غاية (33.27 nm) بزيادة نسب التطعيم بين (1-4%)، ثم يزداد عند النسب الأكبر من (4%) حتى يصل إلى (36.88 nm) عند نسبة التطعيم (10%)، و يفسر هذا التناقص في الحجم البلوري عند نسب التطعيم (1-4%) نمو كلا من القمم (101) و (200) و يكون للأغشية أربعة اتجاهات تفضيلية (110)، (101)، (200)، (211) أما بعد التطعيم بنسب تفوق (4%) لوحظ عودة النمو في الاتجاه التفضيلي (211) كما يظهر في الشكلين (II-31) و (II-32).



الشكل (II-31): تغيرات الحجم الحبيبي (D) بدلالة نسب التطعيم (%) عند الاتجاهات البلورية (110)، (101)، (211)، (200).

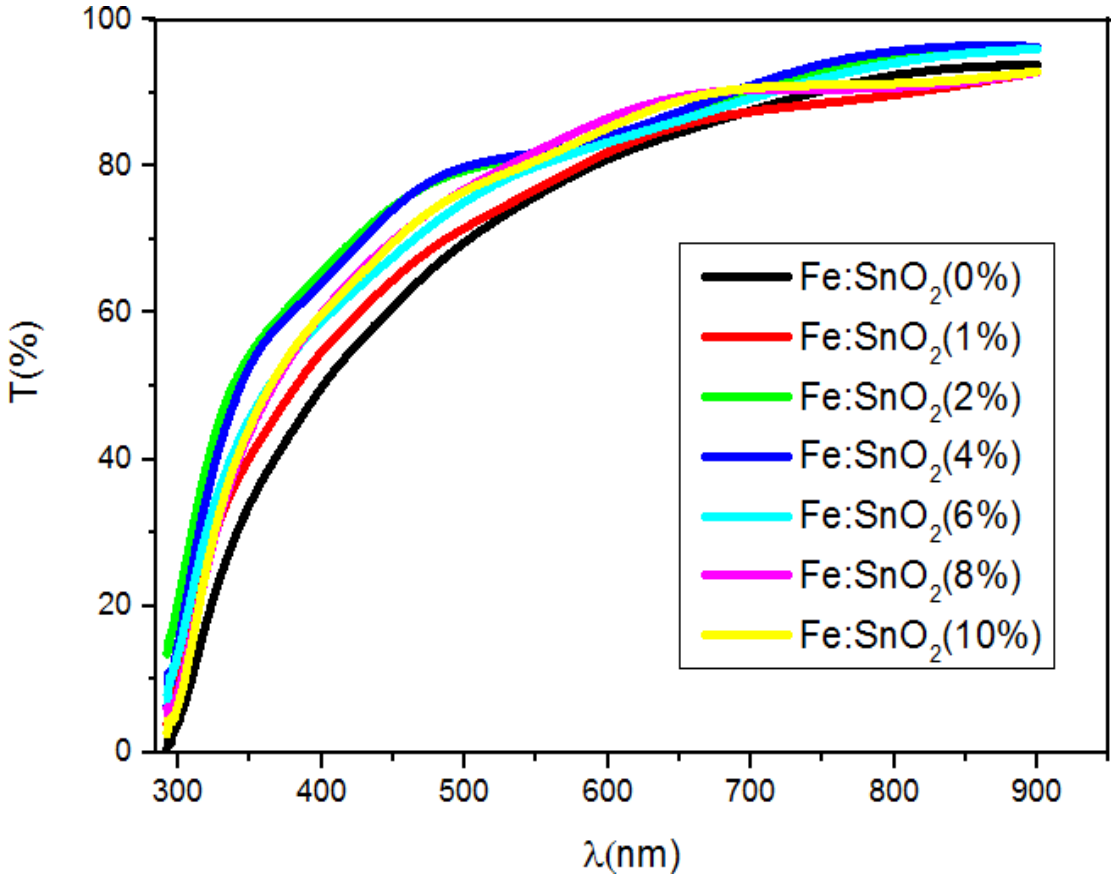


الشكل (II-32): تغيرات القيم المتوسطة للحجم الحبيبي (D) بدلالة نسب التطعيم.

II-4-2 الخصائص الضوئية:

II-4-2-1 النفاذية (Transmitance):

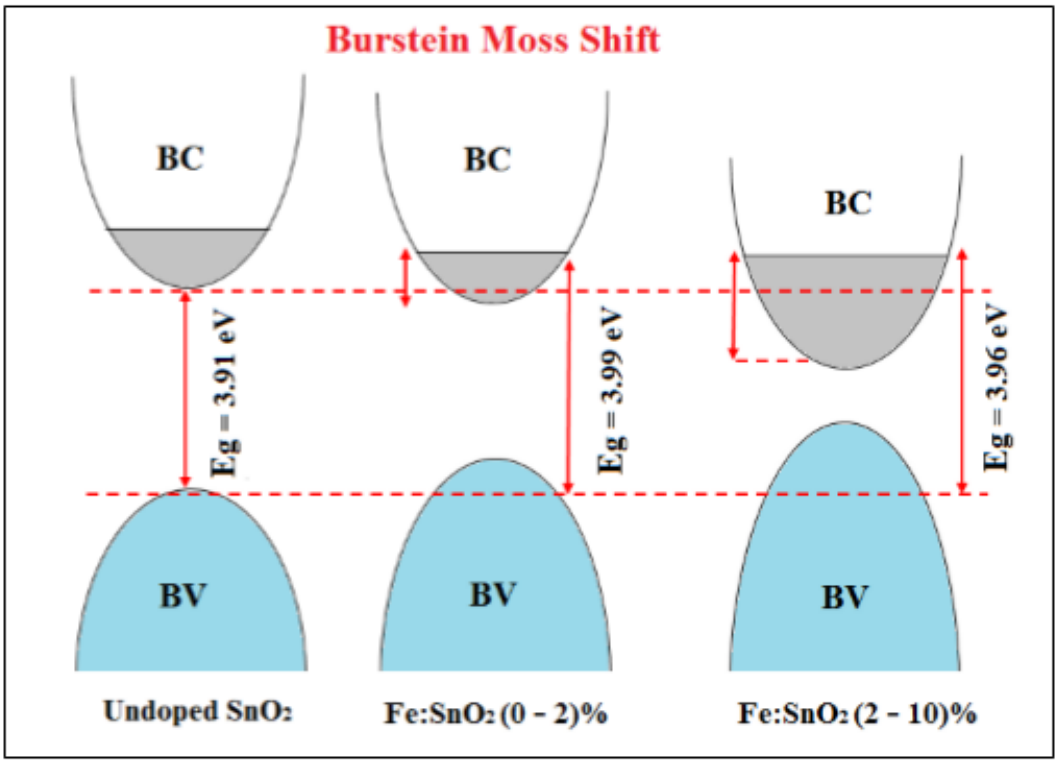
يتضح من خلال الشكل (II-33) مجموعة من أطياف النفاذية بذلالة الطول الموجي ضمن الأطوال الموجية (300-900 nm) لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) و المطعم بالحديد (Fe)، بينت هذه النتائج أن أكسيد القصدير النقي يمتلك نفاذية عالية تصل قيمتها في المجال المرئي إلى (78%) لكنها سرعان ما تزداد بزيادة نسب التطعيم حتى تفوق (80%)، و يعود ذلك إلى وجود نقصان في إمتصاص الطاقة الضوئية المرئية لكون التطعيم بالحديد (Fe) مكان القصدير (Sn) يولد عددا من الفجوات أي بمعنى النقصان في عدد الإلكترونات الحرة مقارنة مع أكسيد القصدير النقي (التقليل من التفاعل بين الإلكترونات و الأضواء).



الشكل(II-33): أطياف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2:Fe) .

II-2-4-2 الفاصل الطاقي (E_g):

يظهر من طيف النفاذية أن لأغشية أكسيد القصدير(SnO_2) فاصل طاقي (Eg) تصل قيمته إلى (3.9142eV)، أما الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد القصدير(SnO_2:Fe) بنسب (1-10%) أنظر الجدول (1-II) الزيادة الطفيفة في قيمة الفاصل الطاقي عند نسب التطعيم (0-2%) تكون نتيجة مساهمة الحديد (Fe) بالإلكترونات أكثر من الفجوات توافقا مع إزاحة (Burstein-Moss)، أما عند التطعيم بنسب (2-6%) لوحظ تناقص في الفاصل الطاقي للأغشية وهذا لتركيز الفجوات مقارنة بالإلكترونات الحرة أنظر الشكل (34-II).



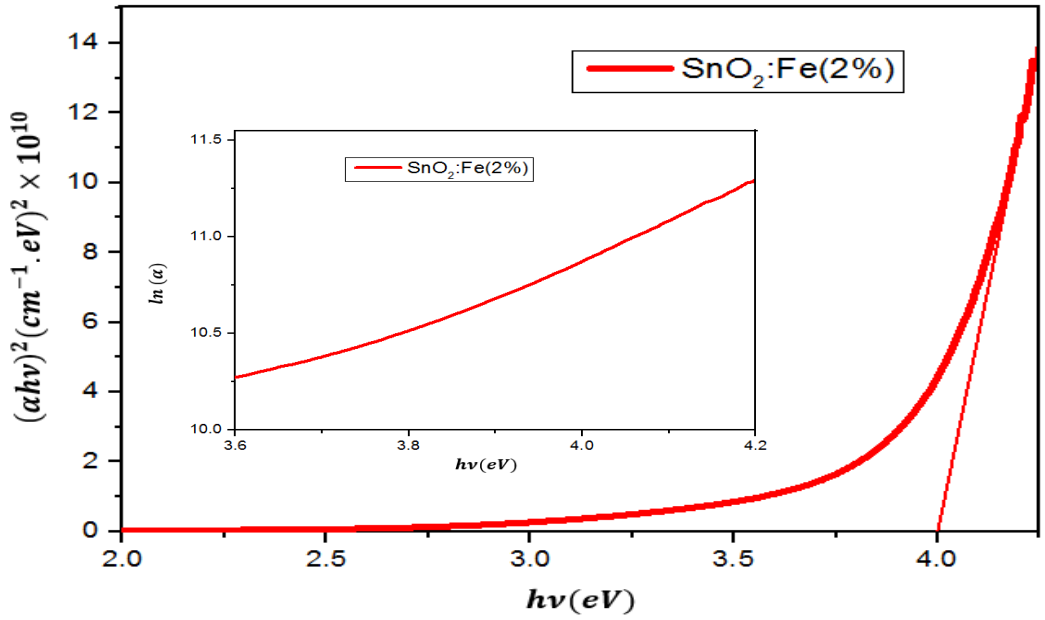
الشكل (34-II): رسم تخطيطي يوضح إزاحة (Burstein Moss) للفاصل الطاقي لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2:Fe).

الجدول(1-II): قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها.

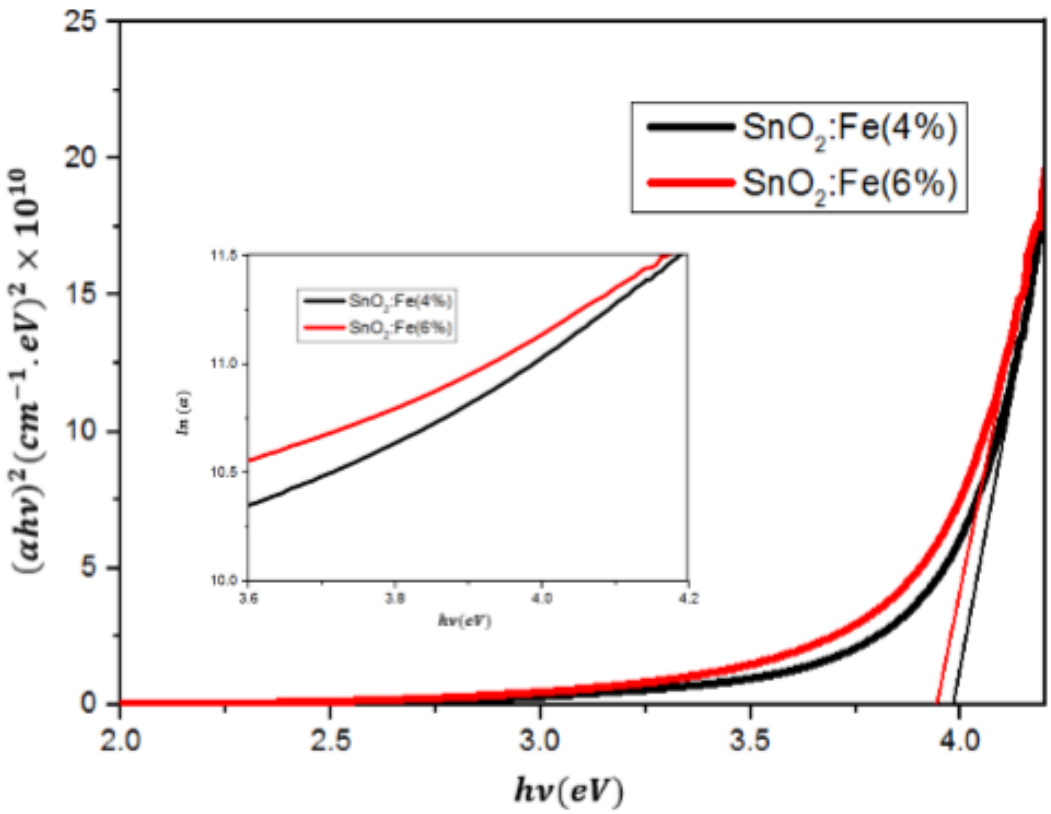
نسبة (Fe/Sn) (%)	الفاصل الطاقي E_g (eV)
0	3.9142
1	3.9998
2	3.9998
4	3.9934
6	3.9142
8	3.9670
10	3.9603

II-3-2-4 أورباخ (E_u):

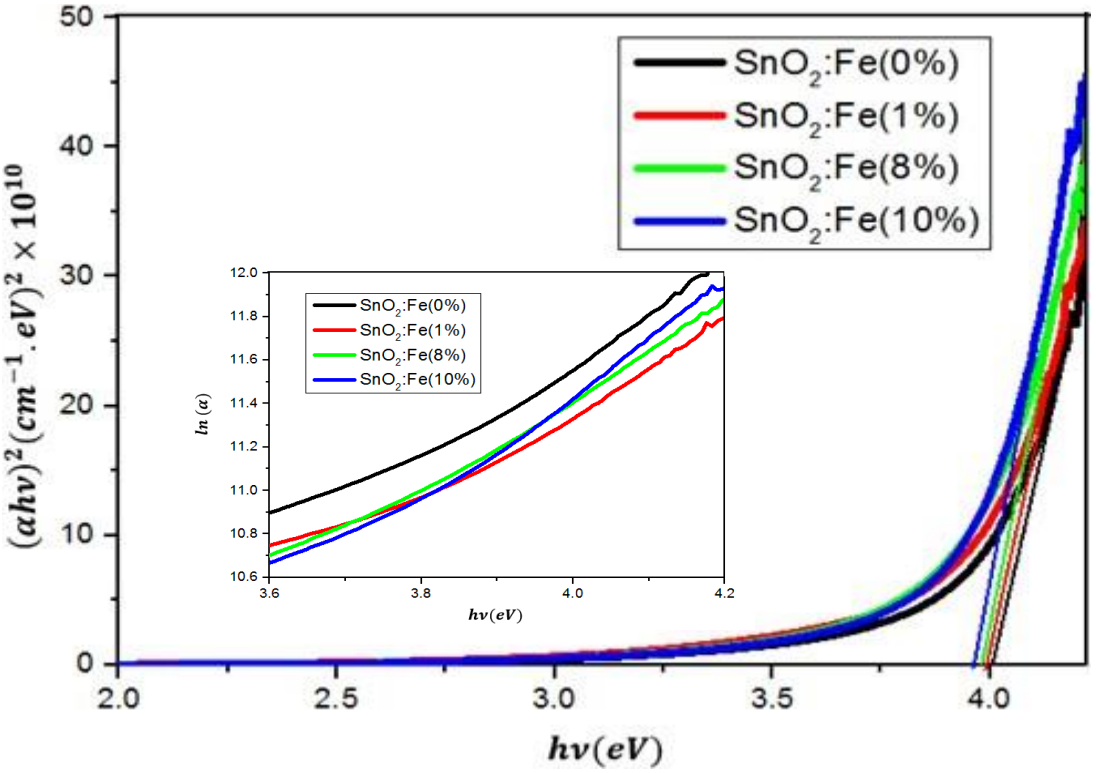
يتضح أن طاقة أورباخ تتزايد مع تزايد نسب التطعيم (0-2%) و هذا مايظهر الشكل. (II-35) ثم تتناقص بعد النسبة (2%) وهذا ما يتوافق مع نتائج انعراج الأشعة السينية.



الشكل (II-35): قيمة الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير ((2%) SnO_2:Fe) .



الشكل (II-36): قيم الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير ((4,6%) SnO_2:Fe).



الشكل (II-37): قيم الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2:Fe (0,1,8,10%)).

II-4-2-4 تحديد السمك:

تم تحديد سمك الأغشية المحضرة بإستخدام برنامج المحاكاة (Hebal Optics) إنطلاقا من قيم النفاذية لكل عينة، القيم المتحصل عليها محصورة ضمن المجال nm (197.466-211.288) كما هي موضحة في الجدول (II-2)

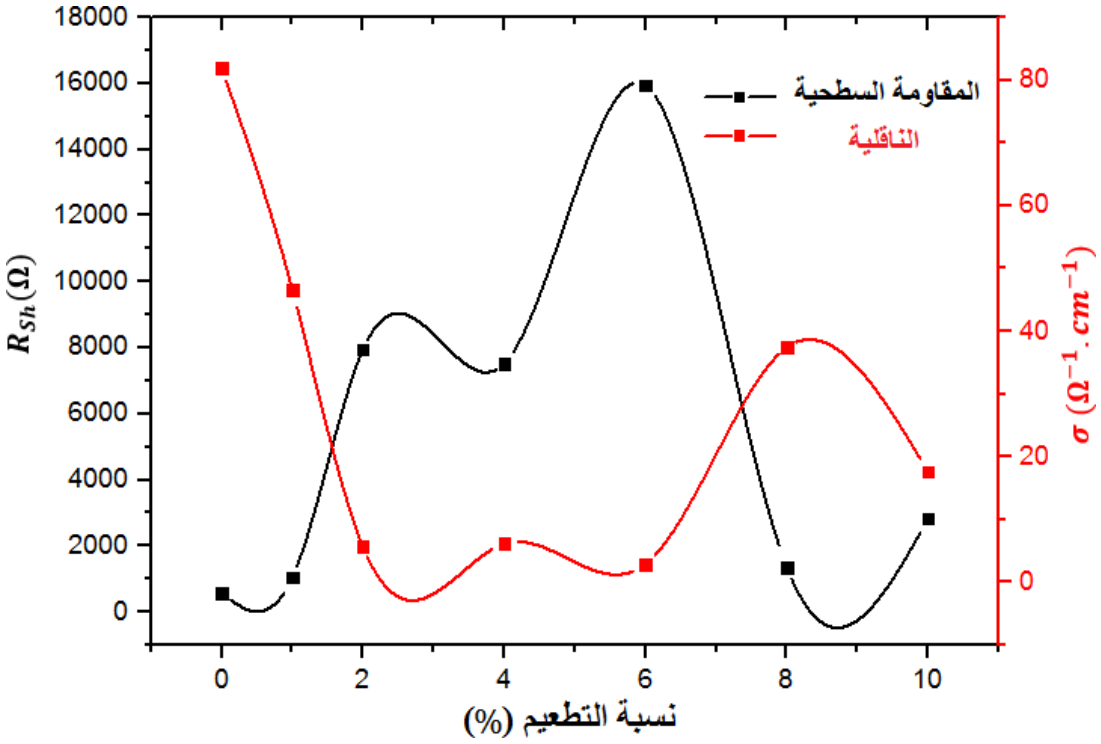
الجدول (II-2): قيم السمك المتحصل عليها من برنامج (Hebal Optics).

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

II-4-3 الخصائص الكهربائية:

II-4-3-1 المقاومة السطحية (R_{sh}) والناقلية الكهربائية (σ):

يمكن اختصار الزيادة في قيمة المقاومة السطحية بزيادة نسبة التطعيم بالحديد (Fe) من 0% إلى 6% و هذا لكون الحديد يساهم بفجوات عند استبداله مكان القصدير (Sn). أما التطعيم بنسب تفوق 6% من الحديد فيشهد تناقصا حادا في قيمة المقاومة السطحية دليل على أن الحديد يتوضع في فراغات الخلية دون إحداث استبدال مع القصدير؛ يمكن القول إن نسبة 6% التطعيم قيمة حدية لاستبدال القصدير مع الحديد.



الشكل (II-38): تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_{sh}) بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2:Fe).

II-5 التطعيم بالنيكل Ni [5]:

II-5-1.الخصائص البنيوية:

II-5-1-1 انعراج الأشعة السينية:

الشكل (II-39) يبين لنا أطياف الأشعة السينية نشاهد ظهور عدة قمم هذا يدل على أن الشرائح المتحصل عليها متعددة التبلور هذه القمم لأغشية أكسيد القصدير النقي والمطعم بالنيكل توافق القمم الموجودة في الملف المرجعي لأكسيد القصدير (JCPDS card no. 041-1445). أظهرت القمم المتواجدة في المنحنيات أن بنية أكسيد القصدير المشكلة هي بنية الروتيل الرباعي كما تبلور في الزمرة 136 (number) $P4_2/mnm$. منحنيات الأطياف أظهرت القمم التالية (110)، (101)، (200)، (211)، (310) و (301)، نلاحظ أن أكسيد القصديرفي:

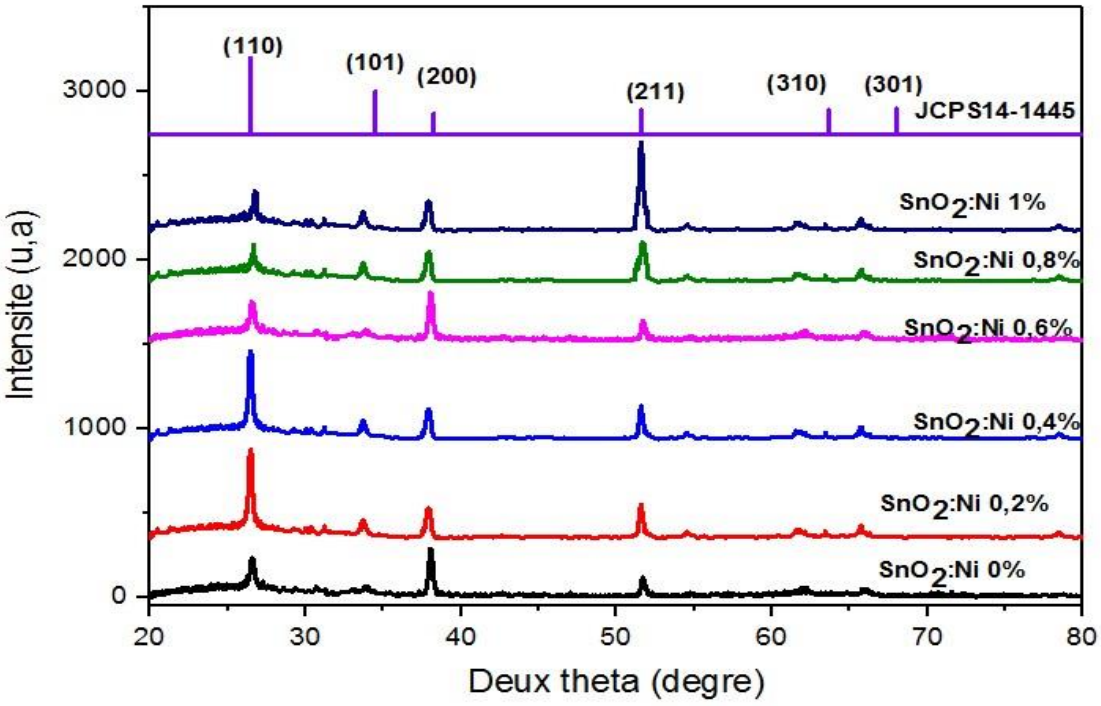
-الحالة النقية القمة المفضلة لديه هي (200) مع وجود قمم بشدة أقل في الاتجاه (110) و (211).

-الحالة المطعمة بنسبة 0.2% تغير الاتجاه المفضل إلى القمة (110) و بشدة أكبر مع نقصان في شدة القمة (200).

- حالة التطعيم نسبة 0.4% تبقى القمة المفضلة نفسها (110) مع ثبوت الشدة وتغير في طفيف في شدة القمم (200) و (211).

- التطعيم بنسبة 0.6% تغير الاتجاه المفضل إلى (200) مع نقصان في شدة القمم (110) و (211).

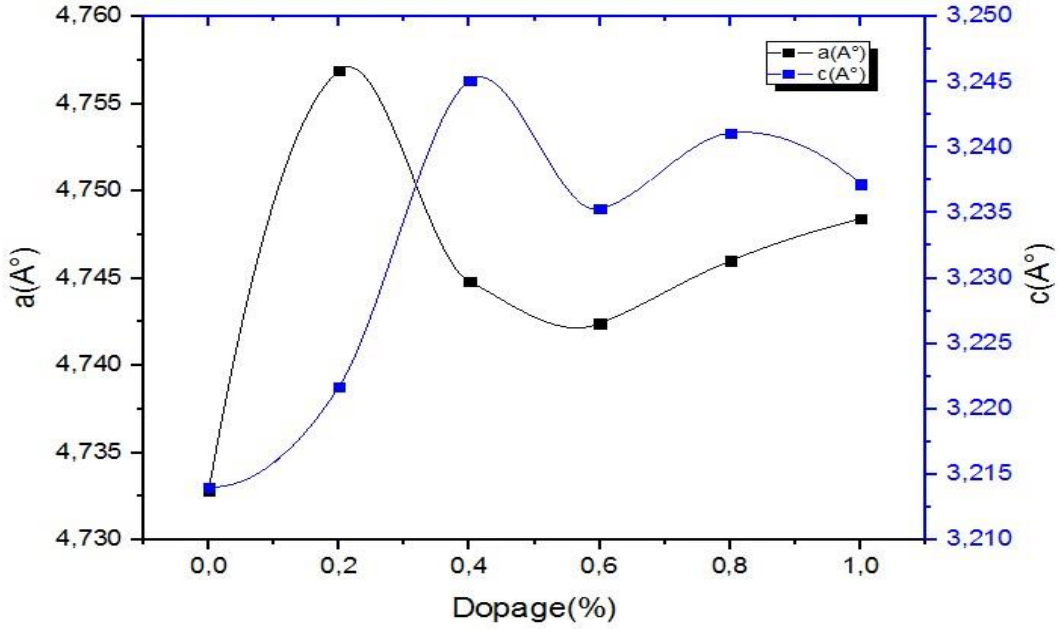
- نسبة 0.8% من التطعيم لاحظنا رجوع الاتجاه المفضل (211)، وعند زيادة التطعيم إلى 1% بقي الاتجاه المفضل (211) مع الزيادة في الشدة مقارنة بنسبة السابقة.



الشكل (II-39): أطياف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2:Ni).

II-5-1-2 تحيد ثوابت الشبكة البلورية:

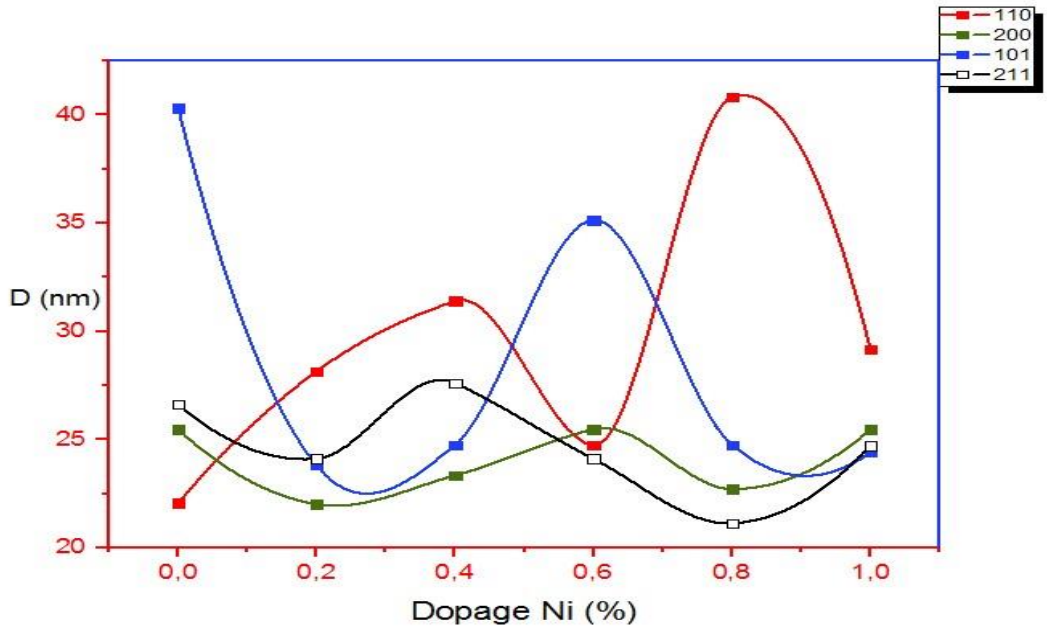
بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها مع بطاقة (JCPDS) لأكسيد القصدير (SnO_2)، يلاحظ أن كل ثوابت الشبكة (a) و (c) مقاربة للقيم النظرية (a_0= 3.187 Å c_0 = 4.738 Å) حيث قيم (a) و (c) تزداد كما هو موضح في الشكل (II-40) وهو ما يعني أن النيكل (Ni) له تأثيرات على ثابت الشبكة لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالنيكل حيث النصف القطري الأيوني لنيكل هو 0.125 nm أكبر من نصف القطر الأيوني للقصدير الذي قيمته 0.071 nm. وقيمة a لأكسيد القصدير الغير مطعم a = 4.732Å و تصل عند التطعيم إلى القيمة 4.756Å و الثابت c=3.214 Å يصل إلى 3.245 Å.



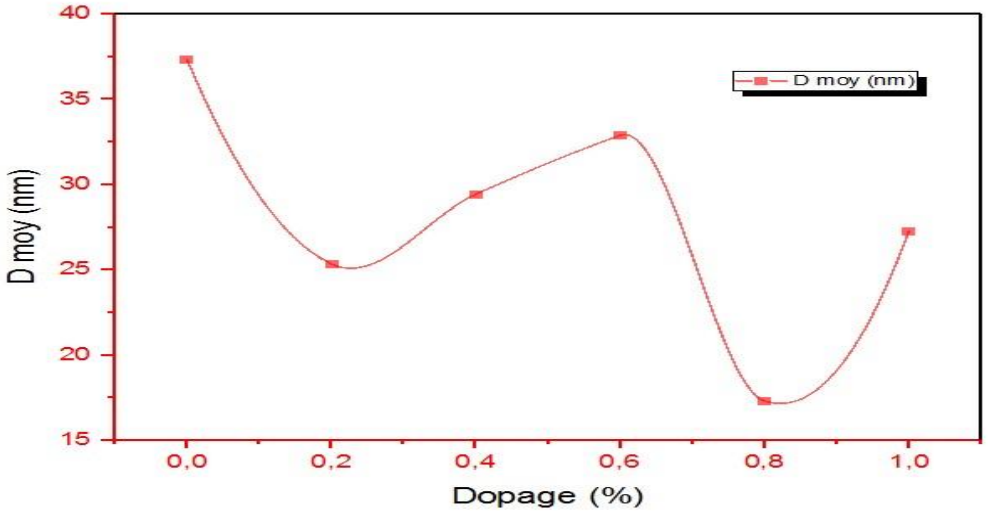
الشكل (II-40): تغيرات قيم ثابتي الشبكة (a) و(c) بدلالة نسب التطعيم.

II-5-1-3.القد الحبيبي:

إن نتائج القد الحبيبي الموجودة في الشكل (II-41) تظهر متوسط القد الحبيبي يتناقص (37.36 nm) 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%). و عند النسبة (0.8%) يصل إلى قيمة دنيا D = 17.31nm.



الشكل (II-41): تغيرات القد الحبيبي (D) بدلالة نسب التطعيم (%) عند الاتجاهات البلورية (101) (110) (200) (211) لأغشية (SnO_2:Ni).



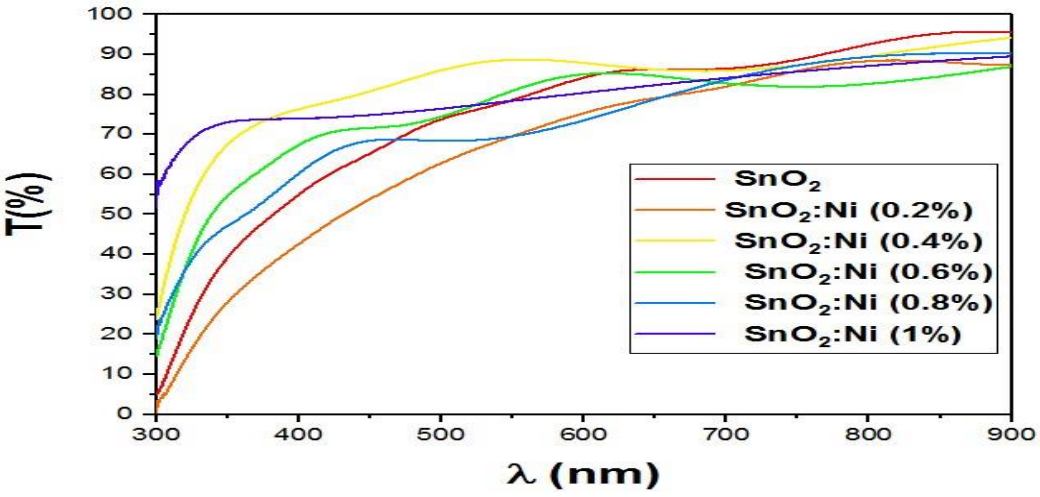
الشكل(II-42): تغيرات القيم المتوسطة للقد الحبيبي (D_{moy}) بدلالة نسب التطعيم.

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

II-5-2.الخصائص الضوئية:

II-5-2-1 النفاذية (Transmitance):

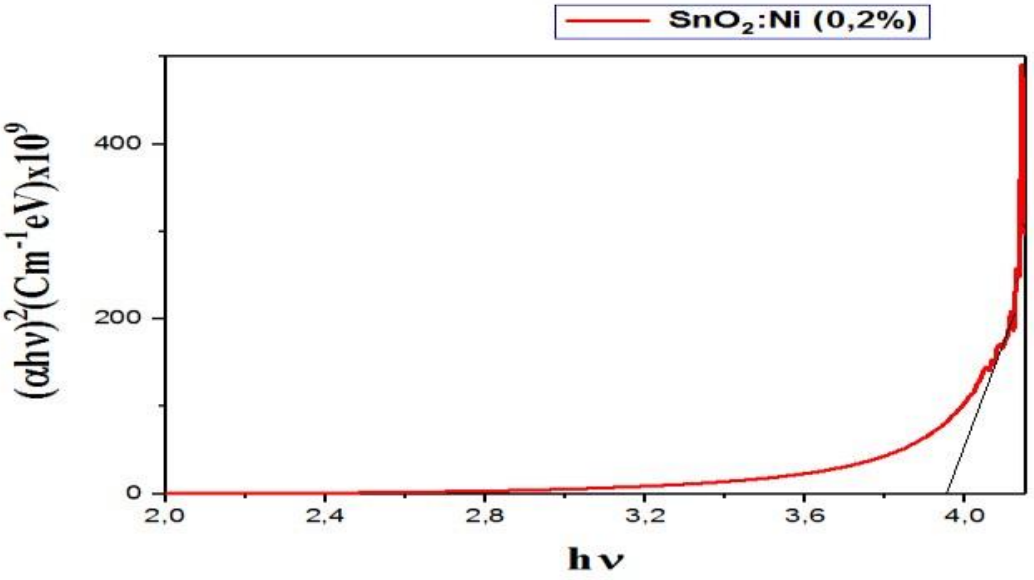
يتضح من خلال الشكل (II-43) مجموعة من أطياف النفاذية بدلالة الطول الموجي nm (300-900) لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقي والمطعم بالنيكل. حيث بينت النتائج أن أكسيد القصدير النقي يمتلك نفاذية عالية تصل قيمتها في المجال المرئي إلى (75%). كما نلاحظ أيضا بزيادة التطعيم تزداد قيم النفاذية حتى تصل إلى (90%)، و يعود ذلك إلى كون التطعيم بالنيكل مكان القصدير(Sn) يولد الكثير من العوامل من بينها معامل الإنعكاس n و معامل الإمتصاص α والسمك e (حسب علاقة بير-لامبير) و كذلك يعود إلى الضوء الساقط تتلاعب به البلازما الإلكترونات، و بالتالي ينقص تبديدها للطاقة.



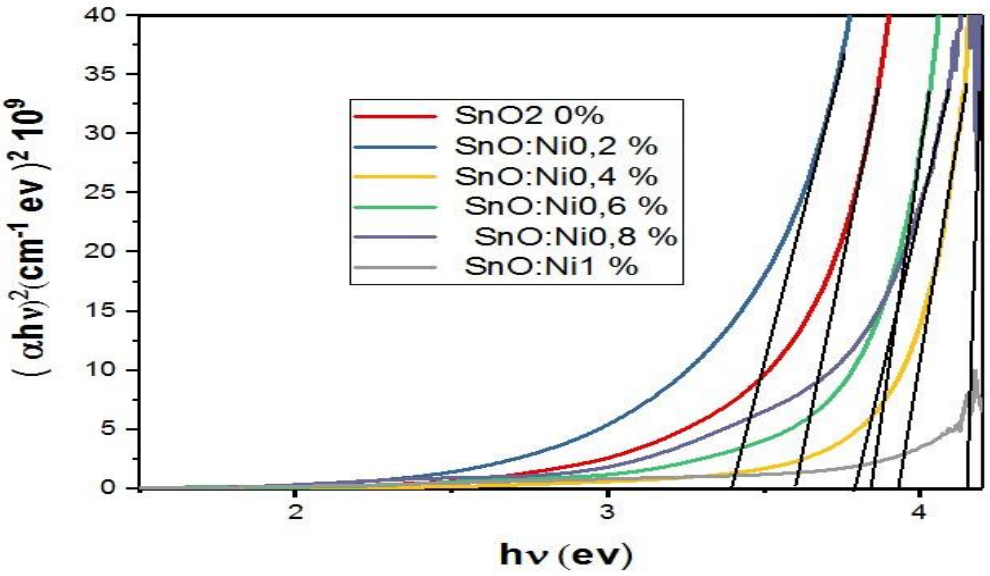
الشكل(II-43): طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2:Ni).

II-2-5-2 الفاصل الطاقي E_g:

يظهر من طيف النفاذية أن لأغشية القصدير فاصل طاقي تصل قيمته إلى 3.60eV فبزيادة نسب التطعيم يزداد الفاصل الطاقي إلى أن يبلغ القيمة 4.16eV عند التطعيم بنسبة 1% من النيكل (Ni). وهذا راجع إلى اختلاف مستويات الطاقة بين القصدير(Sn) و النيكل (Ni).



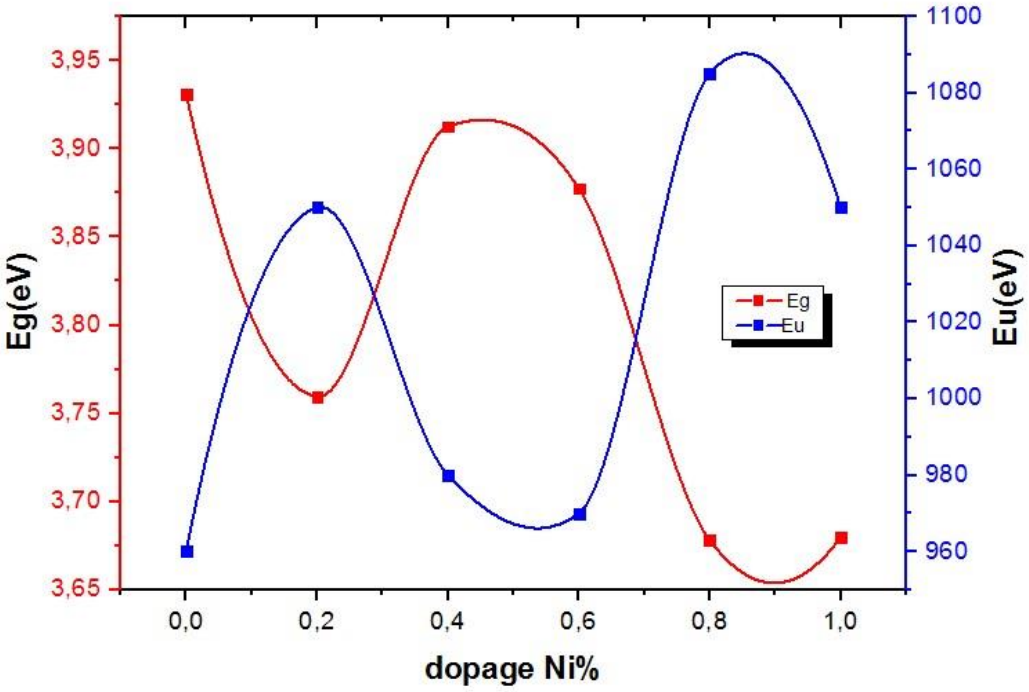
الشكل (II-44): كيفية الحصول على قيمة الفاصل الطاقي بيانيا.



الشكل(II-45): رسم تخطيطي يوضح قيم الفاصل الطاقي E_g لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2:Ni)

II-2-5-3 طاقة أورباخ E_u:

الشكل (II-46) يوضح قيم الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير(SnO_2:Ni)، و يتبين من خلاله أن طاقة أورباخ تتزايد مع زيادة نسب التطعيم، و نلاحظ أيضا أن طاقة أورباخ متعاكسة تماما مع الفاصل الطاقي E_g.



الشكل (II-46): منحنى الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2:Ni).

II-5-2-4 تحديد السمك e:

يمكن تحديد السمك باستخدام العلاقة (II-6) السابقة

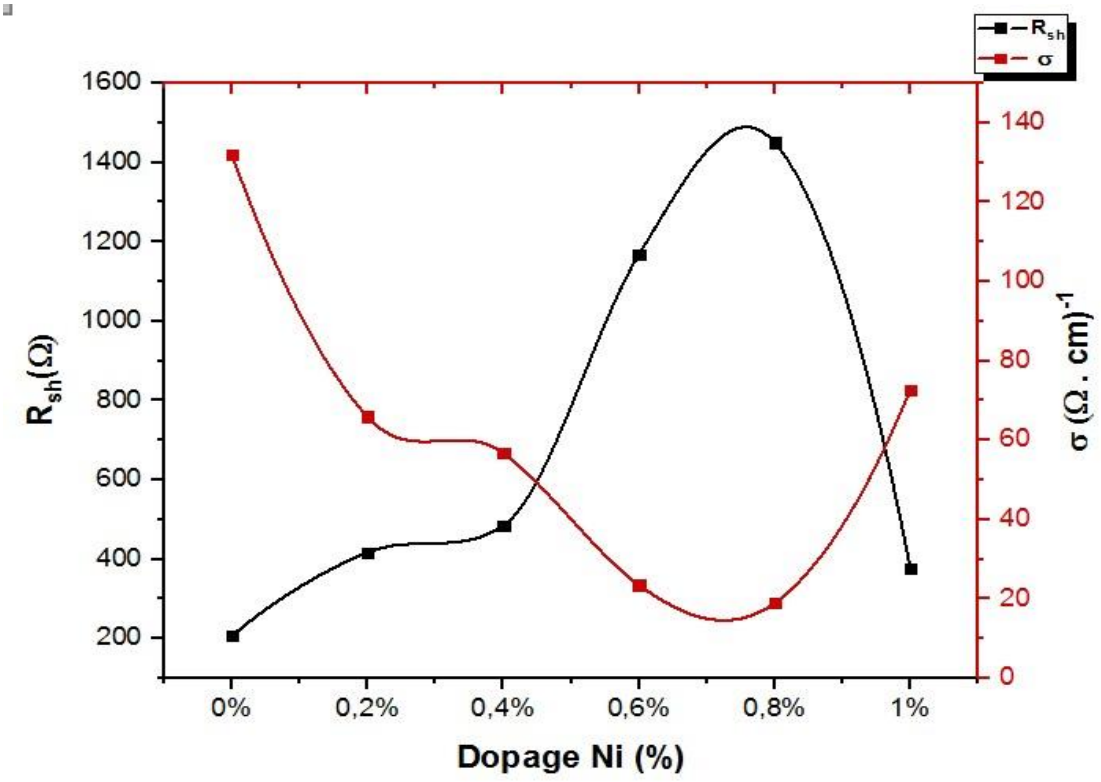
الجدول(II-3): يبين قيم السمك e.

نسبة التطعيم (Ni%)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
السمك (nm)	453	343	836	215	139	203

II-5-3.الخصائص الكهربائية:

II-5-3-1.المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية:

يمثل البيان تغير المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية بدلالة تركيز التطعيم في المجال من 0% إلى 1% لشرائح أكسيد القصدير. يتضح من البيان (II-47) أن الناقلية الكهربائية تتناقص بزيادة المقاومة السطحية. فيتضح أن الشريحة غير المطعمة تمتلك مقاومة عالية وناقلية ضعيفة جدا عندئذ يمكن اختصار الزيادة في المقاومة السطحية بزيادة نسب التطعيم بالنيكل من 0% إلى 0.8% و هذا لوجود روابط متروكة تعمل كأفخاخ للإلكترونات الحرة. أما التطعيم بنسب تفوق 0.8% من النيكل فيشهد تناقص حادا في قيمة المقاومة السطحية دليل أن النيكل يتوضع في فراغات الخلية دون استبدال مع القصدير (Sn). يمكن القول إن نسبة التطعيم 0.8% قيمة حدية لإستبدال القصدير (Sn) مع النيكل (Ni).



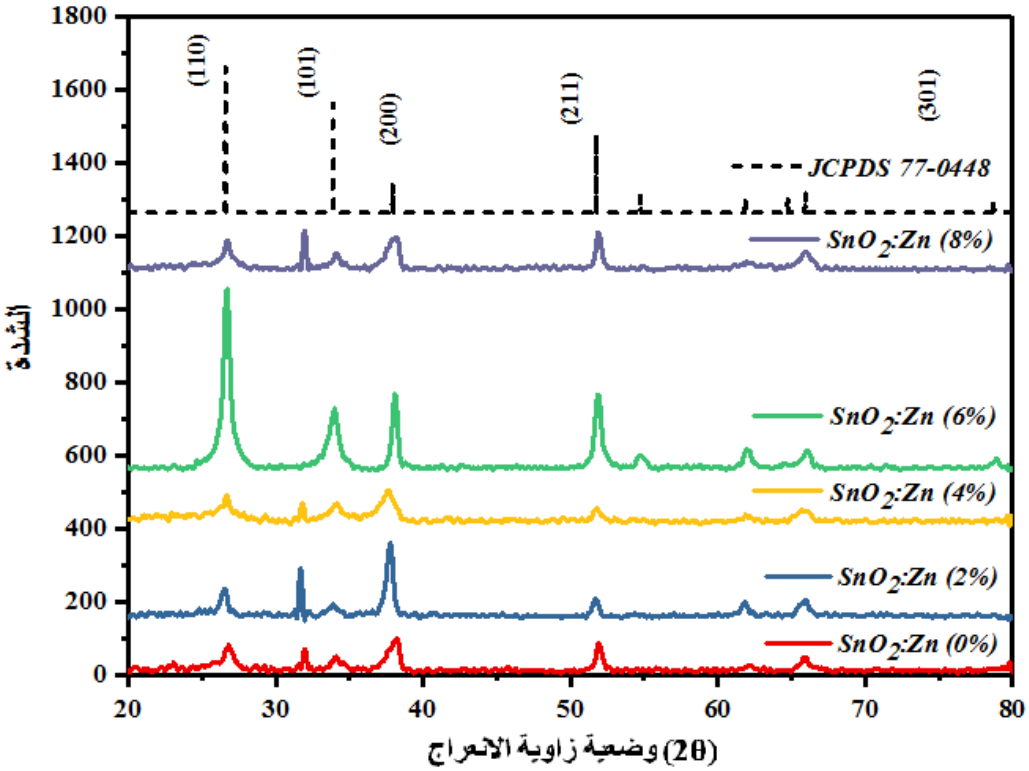
الشكل (II-47): تغيرات قيم كل من الناقلية (σ) والمقاومة السطحية (R_{sh}) بدلالة نسب التطعيم لأغشية أكسيد القصدير.

II-6 التطعيم بالزنك Zn [6]:

II-6-1 الخصائص البنيوية:

II-6-1-1 انعراج الأشعة السينية:

لمعرفة مدى تطور الخصائص البلورية للعينات المحضرة سابقا أخذت القيم المعطاة من جهاز الإنعراج (المواضع و الشدة) ومعالجتها ببرنامج (Origin Pro 2017) تم رسم منحنيات إنعراج الأشعة السينية لأفلام أكسيد القصدير النقي و المطعم بتراكيز مختلفة من الزنك الموضحة في الشكل (II-48).



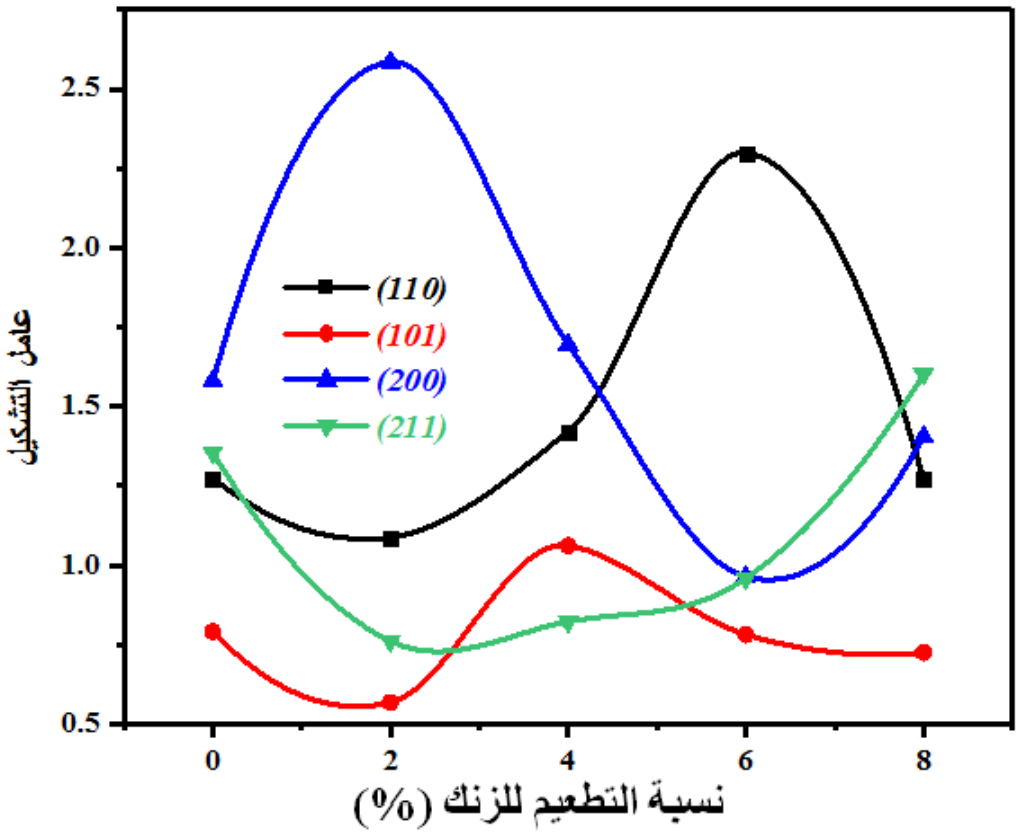
الشكل (II-48): أطياف إنعراج الأشعة السينية لأكسيد القصدير النقي المطعم بالزنك بتراكيز مختلفة (SnO_2: Zn).

من خلال ملاحظة المنحنيات تبين لنا ظهور القمم التي توافق المستويات البلورية التالية: (301)،(211)،(200)،(101)،(110) مما يدل أن الشرائح المتحصل عليها متعددة التبلور، كما نلاحظ من خلال الشكل (II-48) إختلاف في أطوال القمم؛ من خلال مقارنة القمم الموجودة في المنحنيات المتحصل عليها بطيف إنعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة مع الملف المرجعي لـSnO_2 (cardno.77-0448 JCPDS) تبين أنهما متطابقان إذن الشرائح المتحصل عليها تجريبيا هي أكسيد القصدير؛ و تؤكد أن لها بنية روتيل رباعي و يتبلور في الزمرة الفضائية $P4_2/mnm$ (number136).مع ظهور قمة أخرى عند $2\theta=32$ مرتبطة بالمستوي البلوري (111) لـ ذو بنية مكعبة تتطابق مع الملف المرجعي لأكسيد القصدير (JCPDS card no.50-1429).

الإتجاه التفضيلي لشريحة أكسيد القصدير النقي هو (200) و يليه الإتجاه (211)، و في الحالة المطعمة بنسبة (2%) الإتجاه التفضلي هو (200) مع وجود قمم أخرى ذات شدات أقل (211) و (110)، (101)، أما في الحالة المطعمة بنسبة (4%) الإتجاه التفضيلي هو(200)، عند التطعيم بنسبة (6%) يتغير الإتجاه التفضيلي للنمو للمتجه (110) مع ظهور القمم (211)،(101)، (301)،(200) بشدات متفاوتة، أما في حالة التطعيم بنسبة (8%) القمم(110)، (200) موجودة بنسب معتبرة و الإتجاه التفضيلي في هذه الحالة هو (211). يرجع هذا التغير في شدة بعض القمم إلى تأثير نسب التطعيم المختلفة بالزنك بالإضافة إلى الشروط التجريبية و لإيضاح هذا التغير جليا لابد من حساب معامل التشكيل وهذا ما سنتطرق إليه في العنوان الموالي.

II-6-1-2 عامل التشكيل T_C:

تلخص تغيرات المتجهات التفضيلية لعينات أكسيد القصدير النقي و المطعم في الشكل (II-49) أدناه.

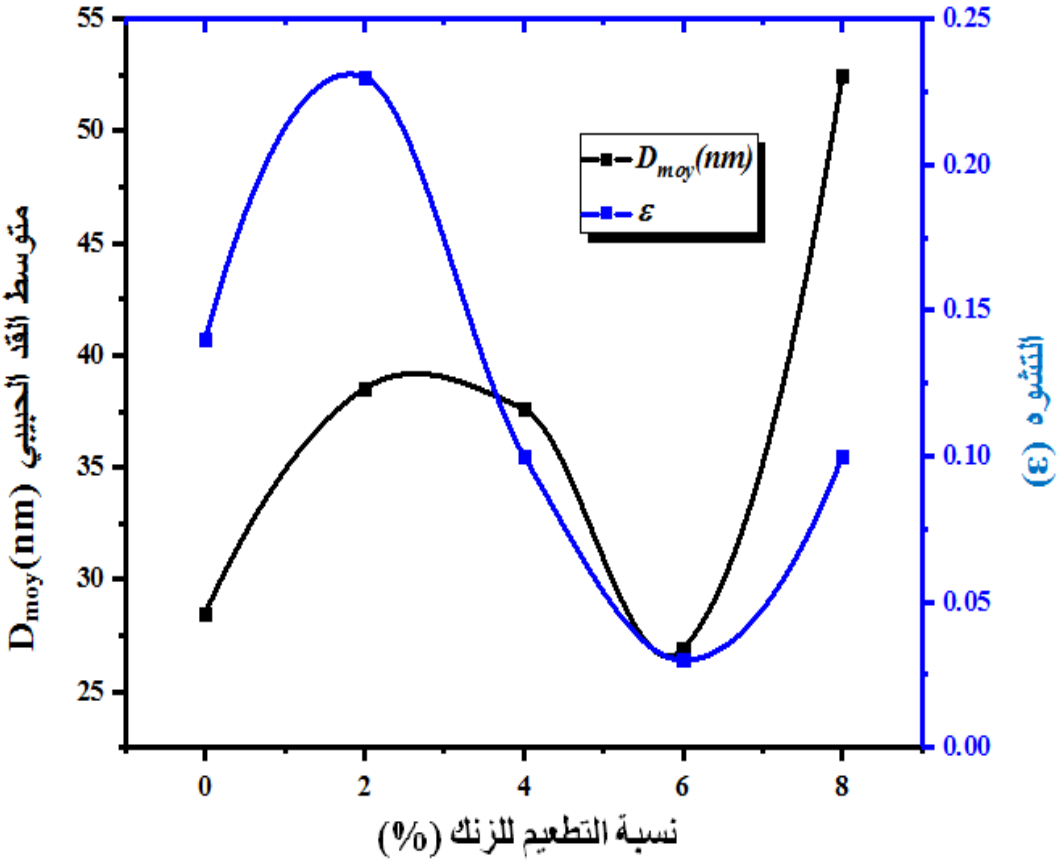


الشكل (II–49): قيم عامل التشكيل لجميع قمم الطبقات الرقيقة المطعمة بالزنك.

3-1-6-II تعيين القد البلوري (D):

إن نتائج متوسط القد الحبيبي الموضحة في الشكل (II–50) تظهر أن متوسط القد الحبيبي يتزايد من(28.5 nm) إلى غاية (38.5 nm) عند نسبة(0%) و (2%) ثم يتناقص إلى (37.6 nm)عند نسبة التطعيم (4%) حتى يصل إلى (26.9 nm) عند نسبة التطعيم (6%)ويصل متوسط القد الحبيبي إلى القيمة الأعظمية D=52.5 nm عند نسبة التطعيم (8%)، حيث يلعب القد الحبيبي للمواد المتبلورة دورا مهما في تحديد خصائص المادة وهذا ما تفسره الزيادة و النقصان بشكل عكسي في العيوب البلورية كما تظهره قيم طاقة أورباخ في الشكل (II-54).

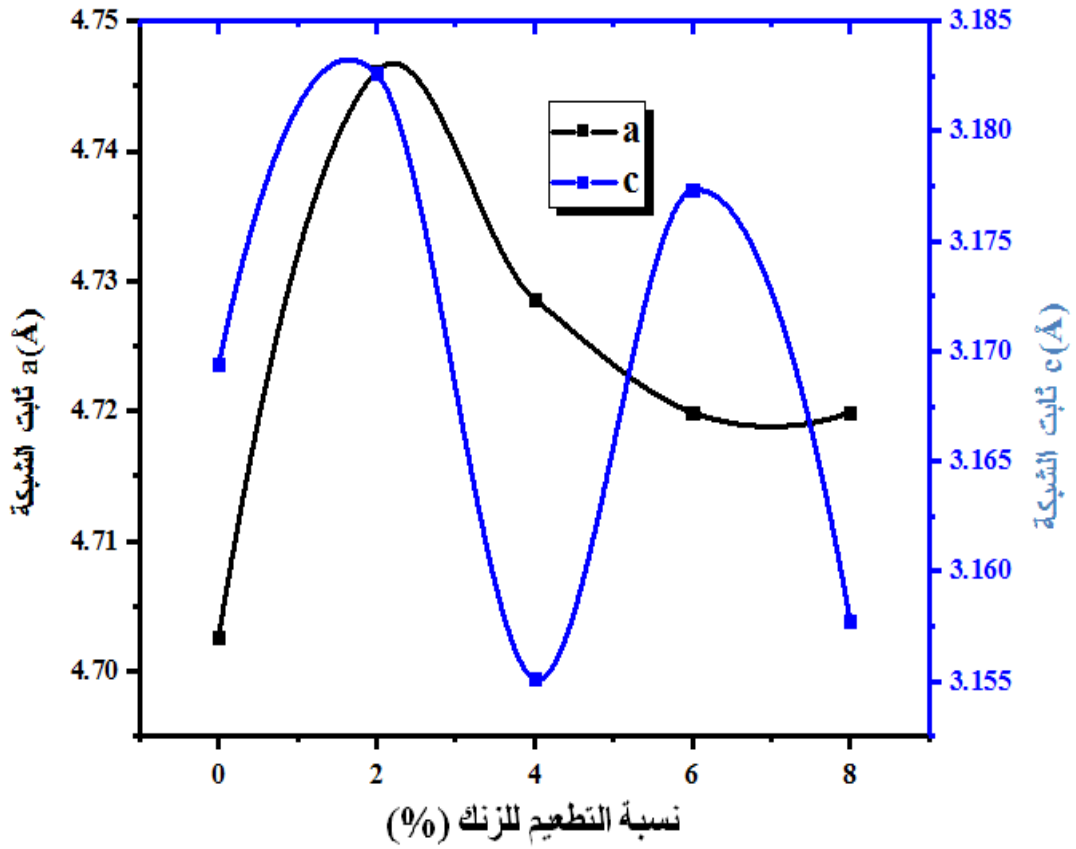
إن نتائج نسبة التشوه الموضحة في الشكل (II-50) تظهر أنه يتزايد من (0.14%) إلى غاية (0.23%) عند نسبة (0%) و (2%) ثم يتناقص عند نسبة التطعيم (4%) حتى يصل إلى (0.03%) عند نسبة التطعيم (6%) ويصل إلى عند نسبة التطعيم (8%) إلى (0.1%). و يعود تفسيره إلى الزيادة والنقصان في ثوابت الشبكة كما هو ظاهر في الشكل (II-51).



الشكل (II-50): يمثل تغيرات قيم التشوه(ε) وقيم متوسط القد الحبيبي D_{moy} بدلالة نسب التطعيم.

II-4-1-6 تعين ثوابت الشبكة البلورية:

بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها مع بطاقة (JCPDS) لأكسيد القصدير، نلاحظ أن كل ثوابت الشبكة(a) و (c) مقاربة للقيم النظرية ($c_0 = 3.1691Å$) ($a_0 = 4.7025Å$)، حيث قيم (a) تتغير بالزيادة ثم تتناقص أما قيم (c) تتغير بالزيادة و بالنقصان كما هو موضح في الشكل ($II - 51$) وهو ما يعني أن للزنك (Zn) له تأثيرات على التركيب البلوري لطبقات أكسيد القصدير (SnO_2).و نفسر الزيادة في ثوابت الشبكة بإستبدال شوارد (Sn^{+4})ذات القطر الأيوني (0.069 nm) بشوارد (Zn^{+2})ذات القطر الأيوني (0.074 nm) أما النقصان يعود إلى تموضع شوارد (Zn^{+2}) داخل فراغات الخلية البلورية.

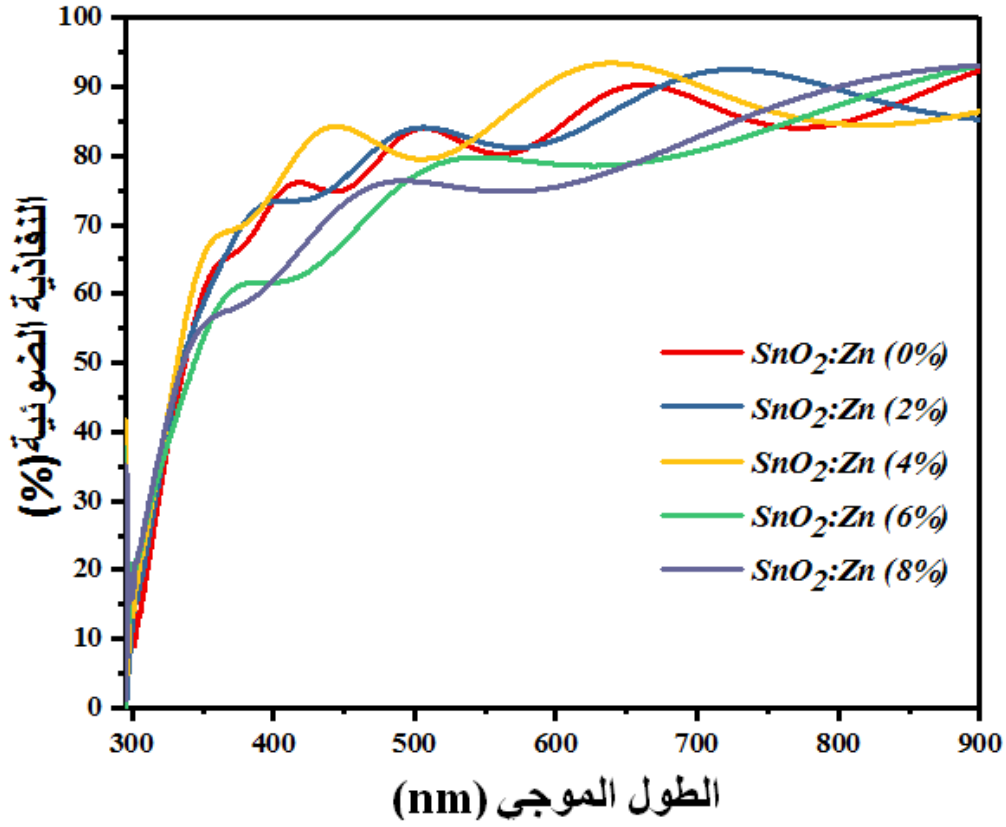


الشكل(II – 51): تغيرات قيم ثابتي الشبكة (a) و (c)بدلالة نسبة التطعيم.

II-2-6. الخصائص الضوئية:

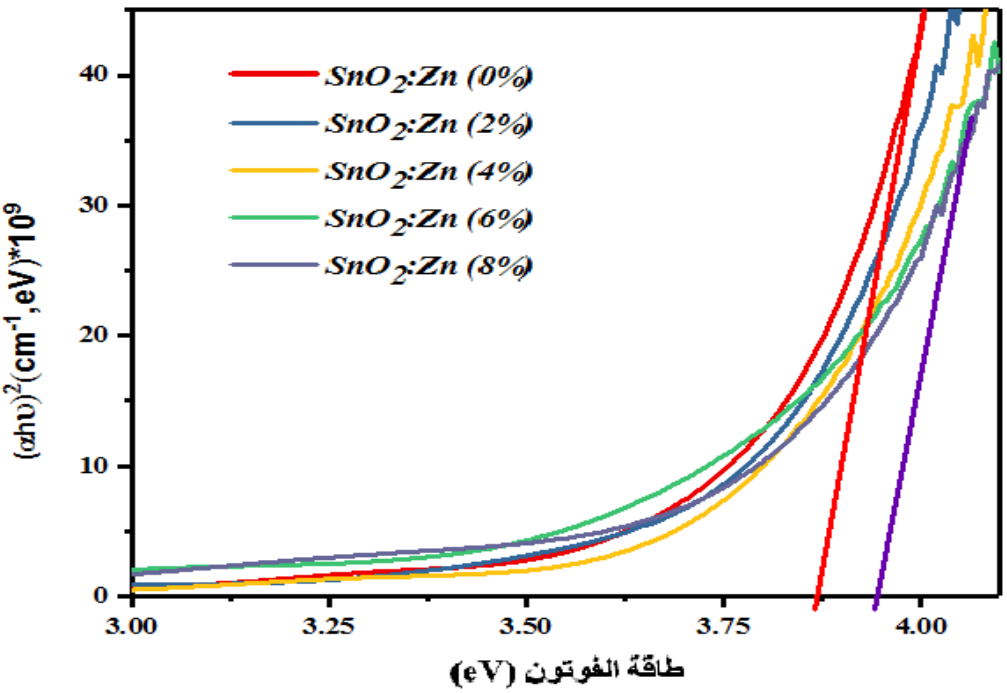
II-2-6-1.النفاذية (Transmittance):

نلاحظ من خلال الشكل (II-52) منحنيات تغير أطياف النفاذية الضوئية لطبقات أكسيد القصدير النقي (SnO_2) والمطعم بالزنك (Zn) بنسب مختلفة بدلالة الطول الموجي في المجال (300-900 nm)، و تبين النتائج المتحصل عليها على أن النفاذية الضوئية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الطبقات، كما نلاحظ في الشكل (II-51) أن أكسيد القصدير النقي و المطعم بالزنك (0-4) يمتلك نفاذية عالية محصورة بين[83-80%] في المجال المرئي، عند الطول الموجي (550 nm) النفاذية تكون متغيرة و تتناسب مع التغير في سمك الطبقات؛ أما أكسيد القصدير المطعم بالزنك (4-8) يمتلك نفاذية عالية محصورة بين[83-75%] بشكل تناقصي متعلق بقرينة الإنكسار (n) المرتبطة بمراكز التشتت (القد الحبيبي، العيوب البلورية وخشونة السطح....).



الشكل (II-52): يمثل أطياف النفاذية لطبقات أكسيد القصدير $(SnO_2:Zn)$.

II-2-6-2 الفاصل الطاقي E_g:



الشكل (II-53): منحنيات الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد القصدير $(SnO_2:Zn)$.

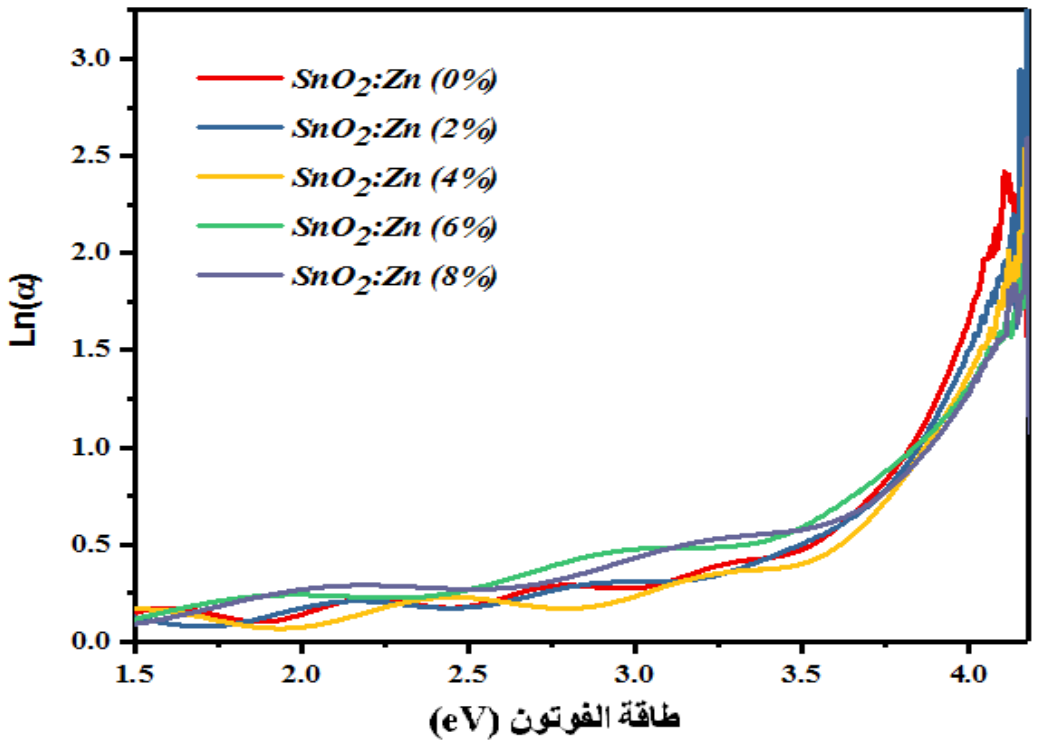
بعد الإعتماد على المماس لكل منحنيات الفاصل الطاقي لطبقات أكسيد القصدير $(SnO_2:Zn)$ نتحصل على قيم الفاصل الطاقي الموضح في الجدول (II-4) التالي:

الجدول(II-4): قيم الفاصل الطاقي.

نسبة $SnO_2:Zn$ (%)	الفاصل الطاقي E_g(eV)
0	3.88
2	3.904
4	3.752
6	3.746
8	3.927

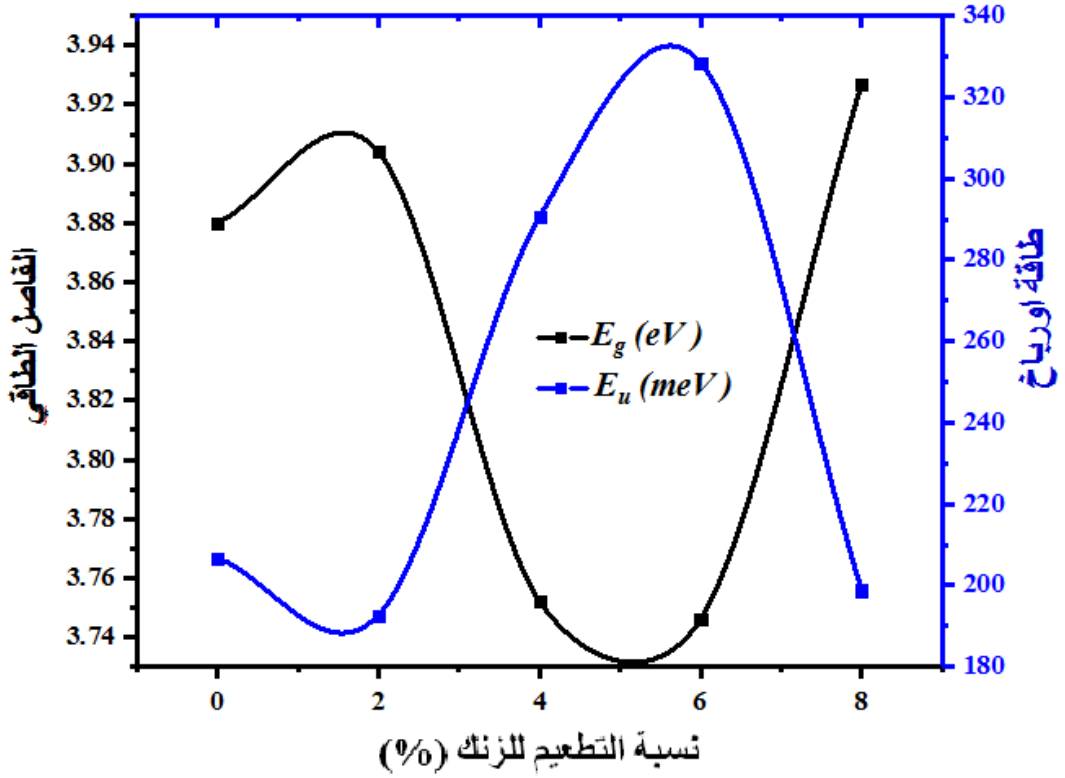
يظهر من الجدول أن لأكسيد القصدير النقي فاصل طاقي قيمته (3.88 eV)، كما أن الفاصل الطاقي لطبقات أكسيد القصدير المطعم بالزنك بنسب مختلفة تظهر تذبذبا بين [3.746-3.927 eV].نتيجة إستبدال شوارد القصدير بشوارد الزنك و بدورها توفر لنا هذه الأخيرة إلكترونات حرة في عصابة النقل لأن القصدير يمتلك أربع إلكترونات أما الزنك المستبدل مكانه يمتلك إلا إلكترونين وهذا عند التطعيم (2%) أما الزيادة في التطعيم بعد هذه القيمة نلاحظ نقصان في قيمة الفاصل الطاقي وهذا يعود لتولد فجوات التي بدورها تساهم في تشكيل مستويات طاقوية بجوار عصابة التكافؤ ومصدرها شوارد الزنك المتموضعة داخل الخلية البلورية دون استبدالها أو شوارد الأكسجين الغير مرتبطة كاملة مع شوارد الزنك المستبدلة.

II-6-2-3 طاقة أورباخ E_u:



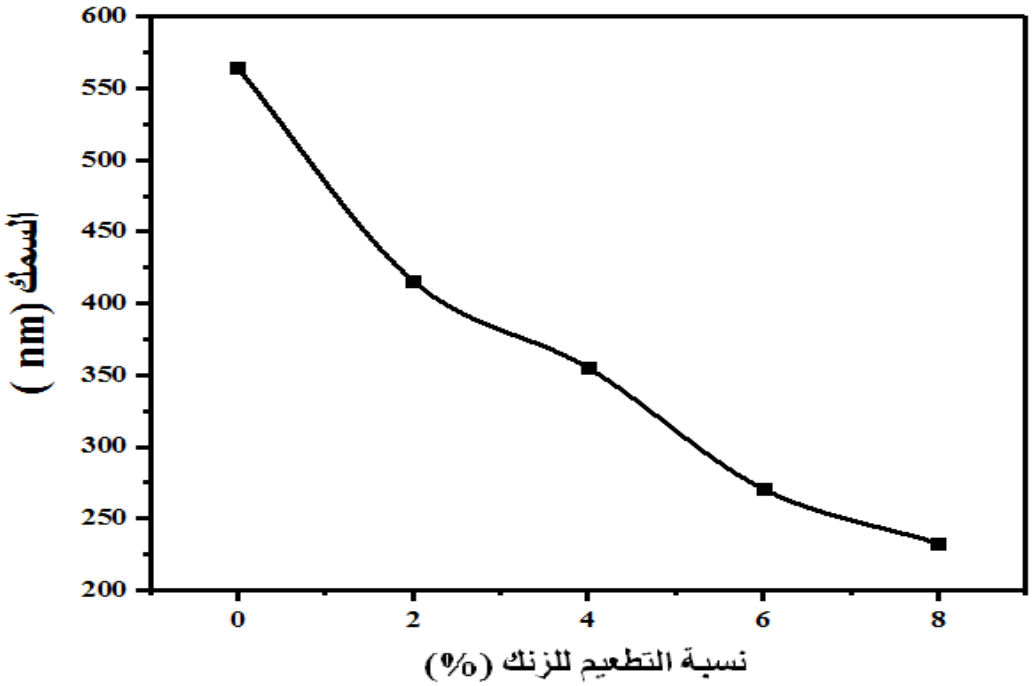
الشكل (II-54): منحنيات طاقة أورباخ لأغشية أكسيد القصدير $(SnO_2:Zn)$.

يتضح أن طاقة أورباخ تتناقص بتزايد نسبة التطعيم (0-2 at%) ثم تزداد عند النسبة (4-6 at%) لتعود بعدها لتناقص كبير عند النسبة (8 at%) وهذا يتماشى عكسيا مع الفاصل الطاقي كما يوضحه الشكل (II-55) وهذا يرجع لوجود عيوب بلورية.



الشكل (II-55): منحنى تغيرات كل من الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم لأغشية (SnO_2: Zn).

II-2-2-4 تعيين السمك:



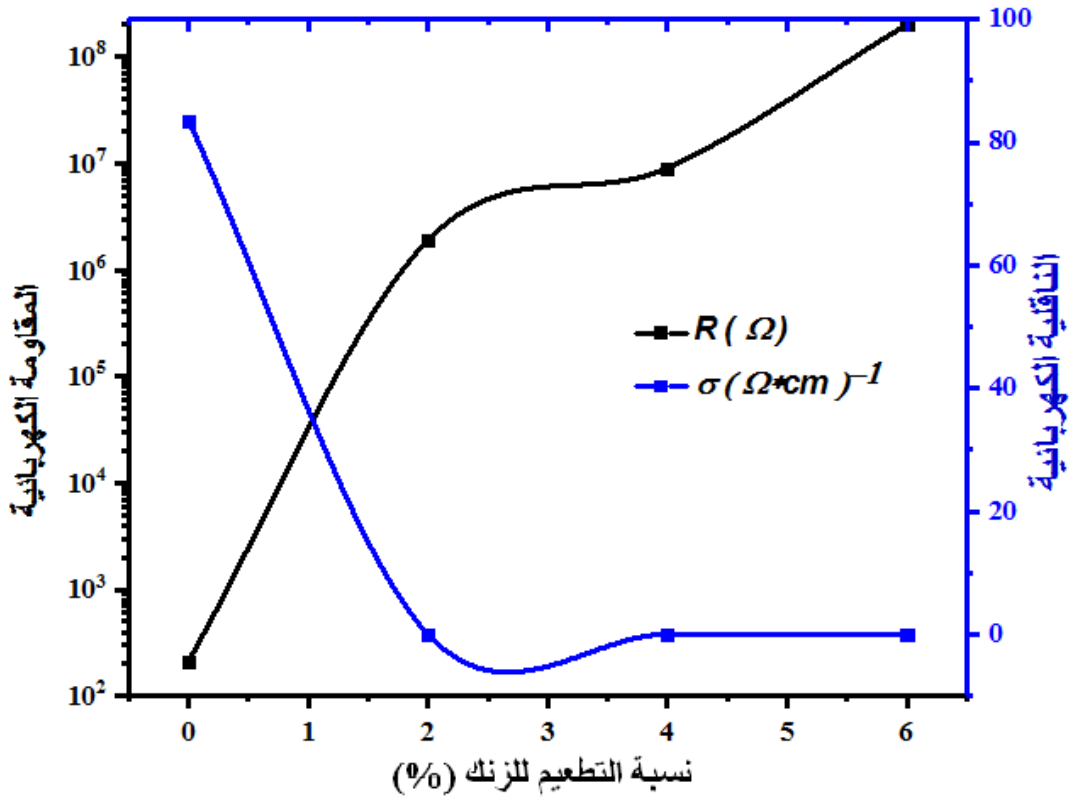
الشكل (II-56): منحنى مقارنة تغيرات السمك لأغشية أكسيد القصدير بدلالة نسب التطعيم.

كما أظهرت النتائج أن سمك الطبقات الرقيقة المحضرة يتراوح بين nm (232.57-564.4) و أن أعلى قيمة لسمك تكون عند النسبة (0at%) مقارنة مع باقي النسب .

II-3-6. الخصائص الكهربائية:

II-3-6-1 المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية:

الشكل (II-57) يوضح تغيرات قيم كل من المقاومة السطحية (R_s) و الناقلية الكهربائية (σ) بدلالة نسبة التطعيم بالزنك (Zn) لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) حيث نلاحظ أن المقاومة السطحية تزداد بزيادة نسبة التطعيم على عكس الناقلية الكهربائية التي تتناقص بتزايد نسبة التطعيم أي أن هناك تناسب عكسي بين المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية، حيث نفسر تزايد المقاومة السطحية لكون الزنك (Zn) يساهم بفجوات عند إستبداله مكان القصدير (SnO_2).



الشكل (II-57): يمثل تغيرات قيم كل من المقاومة السطحية (R_s) و الناقلية الكهربائية (σ) بدلالة نسب التطعيم لأغشية (SnO_2:Zn).

الخلاصة:

تم خلال هذا الفصل جمع بين دراسة أغشية أكسيد القصدير على عدة تطعيمات وهي (Cu,Al,Co,Fe,Ni,Zn) ، وما أبرزته النتائج من إمتلاك أغشية أكسيد القصدير في كل دراسة عليه أنه يمتلك بنية متعددة التبلور رباعي الزوايا (Tetragonal Rutile) والتغير في قيم ثوابت الشبكة (a) و (c) نتيجة لتأثير التطعيمات على البنية البلورية ، أما من ناحية الدراسة الضوئية وجد أن أكسيد القصدير النقي و المطعم يمتلك نفاذية عالية في المجال المرئي، و كهربائيا التطعيم يزيد في قيم المقاومة السطحية و ذلك نتيجة استبدال القصدير بأحد التطعيمات المذكورة.

مراجع الفصل الثاني:

[1] ر. حامدي، س. ميسه، " أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالنحاس (Cu) *أغشية رقيقة* "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2020).

[2] ن. مصباحي، " الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالألمنيوم (Al) بطريقة الرش الحراري "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2019).

[3] ف. خلفاوي، " تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالكوبالت(Co) "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2018).

[4] ل. سقني، " تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe) "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2016).

[5] ن. نقودي، " دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالنيكل (Ni) بتقنية الرش الكيميائي الحراري "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2018).

[6] إ. سلطاني، ف. بن ثامر، "دراسة الخصائص الفيزيائية لشرائح أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالزنك (Zn) والمرسبة بطريقة الرش بالانحلال الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2022).

الفصل الثالث

مقارنة بين دراسات أغشية أكسيد القصدير

تمهيد:

سيتم الاهتمام في هذا الفصل إلى عمل مقارنة بين الدراسات التي تم التطرق إليها في الفصل الثاني وذلك لتحديد الأفضلية بينها من ناحية الخصائص الكهروضوئية ولكن لابأس أن نتطرق إلى الخصائص البنيوية (ثوابت الشبكة، القد الحبيبي، الفاصل الطاقي، الناقلية الكهربائية والمقاومة السطحية).

III-1 الخصائص البنيوية:

كل الدراسات التي أجريت على أغشية أكسيد القصدير و ذلك إثر تطعيمه بعدة تطعيمات (Cu, Al, Co, Fe, Ni, Zn, F, Sb) حيث يتضح أن: للتطعيم تأثير على الخصائص البنيوية (ثوابت الشبكة، القد الحبيبي) و هذا ما يظهره الجدول (III-1) أدناه.

الجدول (III-1): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف انعراج الأشعة السينية.

العينة	نسبة التطعيم	a(Å)	c(Å)	D_{moy} (nm)	المستوى التفضيلي (hkl)
[1]SnO_2:Cu	[3-0]%	4.75	3.18	24.18	(211) (200)
[2] SnO_2:Al	[0.8-0]%	4.718	3.20	33.69	(211)
[3] SnO_2:Co	[1-0]%	4.75	3.18	74.03	(200)
[4] SnO_2:Fe	[10-0]%	4.72	3.18	37.43	(211)
[5] SnO_2:Ni	[1-0]%	4.7	3.23	28.265	(211)
[6] SnO_2:Zn	[8-0]%	4.727	3.16	36.8	(110) (200)
[7] SnO_2:Co	[5-0]%	4.72	3.148	37.34	(110)
[8] SnO_2:F	[12-0]%	4.732	3.185	21.993	(200)
[9] SnO_2:Sb	[1-0]%	4.729	3.183	29.66	(211)
[10] SnO_2:Cu	[16-0]%	4.722	3.185	23.751	(200)

III-2 الخصائص الضوئية:

كل الدراسات التي أجريت على أغشية أكسيد القصدير و ذلك إثر تطعيمه بعدة تطعيمات (Cu, Al, Co, Fe, Ni, Zn, F, Sb) حيث يتضح أن: للتطعيم تأثير على الخصائص الضوئية (النفاذية، السمك و الفاصل الطاقي) و هذا في المجال المرئي و الفوق البنفسجي و نلخص النتائج المتحصل عليها من الدراسات السابقة [1-10] في الجدول (III-2) أدناه.

الجدول (III-2): ملخص النفاذية و قيم الفاصل الطاقي والسمك.

ا

العينة	نسبة التطعيم	T_{moy}%	d(nm)	E_g(eV)
[1]SnO_2:Cu	[5-0]%	86	442.54	3.69
[2] SnO_2:Al	[0.8-0]%	84.5	469.53	3.809
[3] SnO_2:Co	[1-0]%	75	638.14	4.1
[4] SnO_2:Fe	[10-0]%	80.5	209.57	3.96
[5] SnO_2:Ni	[1-0]%	82.5	364.83	3.802
[6] SnO_2:Zn	[8-0]%	77.5	367.68	3.841
[7] SnO_2:Co	[5-0]%	83	817.33	3.75
[8] SnO_2:F	[12-0]%	83.9	823.14	3.782
[9] SnO_2:Sb	[1-0]%	80	785.25	3.819
[10] SnO_2:Cu	[16-0]%	85.10	270.627	4.075

3-III الخصائص الكهربائية:

يبين الجدول (3-III) الأثر الذي يطرأ على الخصائص الكهربائية (الناقلية الكهربائية والمقاومة السطحية وعامل الجودة).من جراء استبدال ذرات القصدير بالذرات المطعمة (Cu, Al, Co, Fe, Ni, Zn, F, Sb) و ما تبينه الدراسات السابقة أن الإستبدال لن يتم مباشرة دوما أي أحيانا يكون إستبدال مباشر بين ذرات القصدير والذرات المطعمة ويكون في هذه الحالة إما مساهم في توفير إلكترونات حرة إذا كانت الذرة المطعمة 5e+ أو مساهمة في فجوات إذا كانت الذرة المطعمة أقل من 4e، أما إذا كان الإستبدال غير مباشر و المقصود به تموضع الذرات المطعمة داخل فراغات الخلية فيكون أثره على الناقلية الكهربائية بشكل تناقصي لأن الإلكترونات الحرة التي تمتلكها الذرات المطعمة تكون مستقطبة من طرف ذرات الأكسجين.

الجدول (3-III): ملخص النتائج المتحصل عليها من المقاومة السطحية والناقلية الكهربائية وعامل الجودة.

العينة	نسبة التطعيم	R_{sh} (Ω/□)	σ $(\Omega cm)^{-1}$	Ø $(\Omega)^{-1}\times10^{-5}$
[1]SnO_2:Cu	[5-0]%	252.15	218.749	87.8
[2] SnO_2:Al	[0.8-0]%	155.54	191.68	119
[3] SnO_2:Co	[1-0]%	144.47	312.91	39
[4] SnO_2:Fe	[10-0]%	3266.73	28.31	3.5
[5] SnO_2:Ni	[1-0]%	684.009	70.185	21.4
[6] SnO_2:Zn	[8-0]%	52.7E+6	20.87	1.5E-4
[7] SnO_2:Co	[5-0]%	40.665	314.4	382
[8] SnO_2:F	[12-0]%	50.42	401.2	343
[9] SnO_2:Sb	[1-0]%	68.14	147.4	158
[10] SnO_2:Cu	[16-0]%	609.994	114.923	32.7

الخلاصة:

تلخصت دراستنا في هذا الفصل على عمل مقارنة بين كل الدراسات التجريبية التي أجريت على أغشية أكسيد القصدير SnO_2 و المطعم بـ (Cu, Al, Co, Fe, Ni, Zn, F, Sb) و المرسبة بتقنية الرش بالإنحلال الحراري واستنادا على الجدول الأخير (3-III) وبعد حساب عامل الجودة لكل العينات تبين أن أفضل تطعيم من بين الذرات المستخدمة في الدراسات هي التطعيم (SnO_2:Co) وكذلك (SnO_2:F) و هذا يعني هذه الأغشية هي الأفضل كهروضوئيا استعمالا لأنها تمتلك أعلى قيمة عامل جودة و هذا لا يعني أن التطعيمات الأخرى ليست لها. استخدامات صناعية ونذكر على سبيل المثال الأغشية التي تمتلك مقاومة سطحيا نوعا ما عالية يكون مجال استخدامها في النوافذ الذكية أو مستشعرات الغازات

مراجع الفصل الثالث:

[1] ر. حامدي، س. ميسه، "أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالنحاس (Cu) *أغشية رقيقة*"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2020).

[2] ن. مصباحي، "الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالألمنيوم (Al) بطريقة الرش الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2019).

[3] ف. خلفاوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالكوبالت(Co)"،مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2018).

[4] ل. سقني، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد (Fe)" مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2016).

[5] ن. نقودي، "دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالنيكل (Ni) بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2018).

[6] إ. سلطاني، ف. بن ثامر، "دراسة الخصائص الفيزيائية لشرائح أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالزنك (Zn) والمرسبة بطريقة الرش بالانحلال الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2022).

[7] ب. قادي، ش. قادي، "الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت (Co) وتطبيقاتها"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2020).

[10] ن. حمروني، ع. بليلة، "الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، (2017).

[8] A. BENHAOUA, A. RAHAL, B. BENHAOUA, M. JALACI, " Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO_2 thin films prepared by spray ultrasonic",Superlattices and Microstructures 70 (2014) 61–69.

[9] A. RAHAL, A. BENHAOUA, Ch. BOUZIDI, B. BENHAOUA and B.GASMI, "Effect of antimony doping on the structural, optical and electrical properties of SnO_2 thin films prepared by spray ultrasonic",Superlattices and Microstructures 76 (2014) 105–114.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تم التطرق في الفصل الأول إلى عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة والتي تعتبر نصف ناقل ذات فجوة طاقية تتراوح بين 3eV و4eV وتملك شفافية ضوئية عالية وناقلية كهربائية جيدة في المجال المرئي، كما تم التعرف على أكسيد القصدير بمختلف خصائصه الضوئية، الكهربائية والبنيوية، ومن ثم عرج إلى المعادن المستخدمة في تطعيم أكسيد القصدير (Cu, Al, Co, Fe, Ni, Zn).

تم التركيز في الفصل الثاني على دراسات أكسيد القصدير وهي:

التطعيم بالنحاس (Cu) بنسب %[0-5]:

- أظهر انعراج الأشعة السينية أن لأغشية (SnO_2:Cu) بنية متعدد التبلور رباعي الزوايا وتأخذ ثلاث اتجاهات تفضيلية على التوالي (110)، (211) و (200) للنقية والمطعمة.
- أبدت النفاذية الضوئية تزايدا من 80% إلى 92% و تتغير قيم الفاصل الطاقي من 3.528eV إلى 3.774eV.
- شهدت المقاومة السطحية ارتفاعا من 34.44Ω إلى 658.90Ω عند نسبة التطعيم 5%.

التطعيم بالألمنيوم (Al) بنسب %[0-0.8]:

- ابدى انعراج الأشعة السينية أن لأغشية (SnO_2:Al) بنية متعدد التبلور رباعي الزوايا وتأخذ اتجاهين تفضيليين على التوالي (110) و(211) للغير مطعمة والمطعمة.
- أظهرت النفاذية تزايدا من 83% إلى 86% وتتغير قيم الفاصل الطاقي من 3.55eV إلى 3.973eV.
- شهدت المقاومة السطحية ارتفاعا من 100.48Ω إلى 260.29Ω عند 0.8%.

التطعيم بالكوبالت (Co) بنسب %[0-1]:

- أظهرت أطياف انعراج الأشعة بأن للأفلام المرسبة بنية رباعية الزوايا من نوع روتيل وتأخذ المستوي (200) كاتجاه مفضل.
- تتراوح شفافية الأفلام من 70% إلى 80%، بينما الفاصل الطاقي يزداد من 3.984eV إلى 4.133eV.

التطعيم بالحديد (Fe) بنسب %[0-10]:

- تبين من خلال انعراج الأشعة السينية أن لأغشية (SnO_2:Fe) نية متعدد التبلور رباعي الزوايا وتأخذ الاتجاه التفضيلي (211)
- أبدت النفاذية الضوئية تزايد من 78% إلى 83%، وتتغير قيم الفاصل الطاقي من 3.91eV إلى 3.99eV.
- المقاومة السطحية شهدت ارتفاعا حتى 15941.51Ωعند 6%.

التطعيم بالنيكل (Ni) بنسب %[0-1]:

- بين انعراج الأشعة السينية أن لأغشية (SnO_2:Ni) بنية متعدد التبلور رباعي الزوايا ويأخذ الاتجاه التفضيلي (211).

- أظهرت النفاذية الضوئية تزايدا من 75% إلى 90%، أما قيم الفاصل الطاقي شهدت تغيرا من 3.60eV إلى 4.16eV.
- شهدت المقاومة السطحية ارتفاعا حتى 1450.4Ω عند 0.8%.

التطعيم بالزنك (Zn) بنسب %[8-0]:

-أظهرت أطياف انعراج الأشعة أن أغشية (SnO_2:Zn) تمتلك بنية متعدد التبلور رباعي الزوايا وتأخذ الاتجاه التفضيلي على التوالي (110)،(200) للنقية والمطعمة.
- أبدت النفاذية الضوئية تزايدا في المجال من % 80 إلى 83% أما قيم الفاصل الطاقي فشهدت تغيرا من 3.746eV إلى3.927eV.
- المقاومة السطحية شهدت ارتفاعا من Ω 212.2 إلى $2\times10^6\Omega$ عند نسبة التطعيم 6%. بإضافة لعامل الجودة فإن التطعيم لم يكون ذو أهمية له لأنة لم يتم الحصول على نتائج جيدة من ناحية الكهروضوئية.

وفي الأخير تم عمل مقارنة بين كل الدراسات التي أجريت على أغشية أكسيد القصدير(SnO_2) المطعم ب (Cu, Al, Co, Fe, Ni, Zn, F, Sb) حيث تبين أن للتطعيم تأثير على الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية، ومن عامل الجودة اتضح أن أغشية (SnO_2:Co) و (SnO_2:F) هي الأفضل كهروضوئيا استعمالا.

الملخص:

تم الإهتمام في هذا العمل بعمل مقارنة بين كل دراسات أغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة بـ (Cu,Al,Co,Fe,Ni,Zn,F,Sb) والمرسبة بتقنية الرش بالانحلال الحراري عند درجة 480C° وذلك بنسب مختلفة، الخصائص البنيوية، الكهربائية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة بـ (Cu,Al,Co,Fe,Ni,Zn,F,Sb) درست بالتفصيل؛ أظهرت أطياف انعراج الأشعة X بأن كل الأفلام المرسبة ذات بنية رباعية الزوايا من نوع روتيل وتأخذ كل من أغشية (SnO_2:Co)، (SnO_2:Zn)، (SnO_2:F)، اتجاه تفضيلي (200)، والاتجاه التفضيلي لكل من أغشية (SnO_2:Al)،(SnO_2:Sb) هو (211)، أما بالنسبة لأغشية (SnO_2:Cu) تأخذ الاتجاهين التفضيليين معا (200) (211) وتكون النفاذية لكل الأغشية عالية وفقا لمجال المرئي من الطيف والفاصل الطاقي لكل الأغشية يتراوح بين 3.52eV إلى 4.16eV ، كما شهدت المقاومة السطحية ارتفاع عند نسب تطعيم محددة لكل الأغشية، ومن حساب عامل الجودة اتضح أن أغشية (SnO_2:Co) بنسب التطعيم من [0-5]% و (SnO_2:F) هي الأفضل كهروضوئيا استعمالا.

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

Abstract:

The interest in this work is to compare all studies of pure and (Cu, Al, Co, Fe, Ni, Zn, F, Sb) doped nanostructured SnO_2 thin films have been successfully prepared on glass substrates at 480 C by spray pyrolysis method. Structural, electrical and optical properties of pure and (Cu, Al, Co, Fe, Ni, Zn, F, Sb) doped SnO_2 thin films are studied in detail. The X-ray diffraction confirms the phase, polycrystalline nature and tetragonal rutile structure of thin films. And take both films (SnO_2:Co), (SnO_2:Zn), (SnO_2:F) preferential direction (200), and the preferential orientation of each of the films (SnO_2:Al) (SnO_2:Sb) is (211), As for the films (SnO_2:Cu) take the two preferential directions together (211), (200) the transmittance of all films is high according to the visible range of the spectrum and the energy interval of all films is between 3.52eV to 4.16eV .the surface resistance also increases a rise at specific rates to feed for all films, And from the calculation of the figure of merit it turns out that the films (SnO_2:Co) to feed rates from [0-5]% and (SnO_2:F) is the best used photovoltaic.

Keywords: Thin films, The oxide (SnO_2), Spray pyrolysis, X-ray diffraction (XRD), figure of merit.