

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

علوم المادة
فيزياء
فيزياء طاقوية وطاقات متجددة
رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالبة:

فرج الله منال

يوم: 19/06/2023

تحضירו دراسة تأثير تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) على بعض
الخصائص الفيزيائية

لجنة المناقشة:

علمي كنزة	أ.مح. أ	جامعة محمد خيضر بسكرة	رئيس
العافل عبد الغاني	أ.مح. أ	جامعة محمد خيضر بسكرة	مشرف
ختار عائشة	أ.م ب	جامعة محمد خيضر بسكرة	ممتحن

السنة الجامعية: 2023/2022

شكر وتقدير

بسم الله وكفى ، الصلاة والسلام على النبي الذي إصطفى ، على أهله وصحبه ومن سار سيره واتبع هديه وإقتفى .

مسك الختام

هي خطوات كتبت علينا فمشيناها ها أنا أصل إلى ضوء آخر النفق ، إلى خاتمة المشوار ونهاية المطاف ، حمد الله الذي وضع لي في طريقي إلا المحسنين الذين يجودون بالنفس والنفيس من أجل غاية نبيلة وهدف عظيم كريم .

وبمناسبة تخرجني هذا لا يسعني إلا أن أتقدم بالشكر الجزيل لكل من علمني و أنار طريقي ووقف إلى جانبي معلماً وناصحاً ومرشداً أهدي باسمي تشكراتي والامتنان لما قدموه لي من مجهودات ، ونخص بالذكر الأستاذ المؤطر "العادل عبد الغاني" و

والاستاذة "علمي كنزة" رئيسة اللجنة والاستاذة المناقشة "ختار عائشة" والى من قدم لنا يد المساعدة أساتذة قسم الفيزياء .

إهداء

أهدي ثمرة جهدي هذا الى أغلى اثنين

إلى من لو جاز السجود لغير الله لسجدت لها ، إلى أول من رأّت عيني ونطق لساني ونبع
حناني التي أسع لرضاها وأطمع في دعائها إلى من جنّتي تحت قدميها ، أمي الحنونة الغالية
حفظها الله .

إلى من فطرني المولى على حبه والإحسان إليه ، إلى من ساهم في تربيّتي وسعى جاهدا من
أجل إن أكون في أعلا وأفضل المراتب إلى الذي كان وراء كل خطوة خطوتها في طريق
العلم ، أبي الحبيب الغالي رعاه الله .

إلى من تقاسمت الحياة معهم أخواتي عبير ، مريم ، وحلاوة البيت ابتهال و أخي محمد علي
، وإلى أختاي التي لم تنجبها أمي منار السايح وإيمان عزيز ، وشكرا لطالبة الدكتوراه "مداس
حنان" .

إلى كل الأصدقاء و الزملاء .

الفهرس

II.....	شكر وتقدير.....
III.....	اهداء.....
IV.....	الفهرس.....
VIII.....	قائمة الأشكال.....
IX.....	قائمة الجداول.....
X.....	المقدمة العامة.....
XIII.....	مراجع المقدمة العامة.....
❖ الفصل الأول : عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة .	
I.....	I.تمهيد.....
1.....	1.1.I.لمحة تاريخية عن الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO).....
1.....	2.1.I.مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO).....
3.....	3.1.I.أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO).....
3.....	4.1.I.خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO).....
3.....	1.4.1.I.الخصائص الكهربائية.....
3.....	1.1.4.1.I.عرض الفاصل الطاقى.....
4.....	2.1.4.1.I.الناقلية الكهربائية.....
5.....	3.1.4.1.I.المقاومة السطحية.....
5.....	4.1.4.1.I.الحركية الكهربائية.....
6.....	2.4.1.I.الخصائص الضوئية.....
7.....	1.2.4.1.I.النفاذية.....
7.....	2.2.4.1.I.الانعكاسية.....
7.....	3.2.4.1.I.الامتصاصية.....
7.....	4.2.4.1.I.معامل الامتصاص.....
10.....	5.1.I.الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) في الحالة الذاتية والحالة المطعمة.....
10.....	1.5.1.I.الحالة الذاتية.....
11.....	2.5.1.I.الحالة المطعمة.....
11.....	1.2.5.1.I.تطعيم نوع n.....
11.....	2.2.5.1.I.تطعيم نوع p.....
13.....	6.1.I.تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).....
14.....	2.I.أكسيد القصدير (SnO ₂).....
14.....	1.2.I.البنية البلورية لأكسيد القصدير (SnO ₂).....
15.....	2.2.I.الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير (SnO ₂).....
15.....	1.2.2.I.الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير (SnO ₂).....
15.....	2.2.2.I.الخصائص الكيميائية لأكسيد القصدير (SnO ₂).....

17.....	3.2.I الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير (SnO_2)
17.....	1.3.2.I الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير (SnO_2)
18.....	4.2.I الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير (SnO_2)
18.....	5.2.I التطبيقات أكسيد القصدير (SnO_2)
19.....	3.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنيكيل Ni
22.....	مراجع الفصل الأول
الفصل الثاني: طرق ترسيب الطبقات الرقيقة و طرق دراسة الخصائص الفيزيائية.	
29.....	II. تمهيد
29.....	1.II. مفهوم الطبقات الرقيقة
30.....	2.II. ترسيب الطبقات الرقيقة
30.....	3.II. مراحل نمو وتشكل الأغشية الرقيقة
30.....	1.3.II. التكتيف
30.....	2.3.II. التنويه
31.....	3.3.II. الالتحام
32.....	4.3.II. النمو
33.....	4.II. تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة
34.....	5.II. معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة
35.....	6.II. طرق ترسيب الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
35.....	1.6.II. الطرق الفيزيائية
36.....	1.1.6.II. الترسيب الفيزيائي للبخر (PVD)
36.....	▪ التبخير تحت الفراغ
37.....	▪ الاقتلاع بالليزر
38.....	▪ الرش المهبطي
39.....	2.6.II. الطرق الكيميائية
39.....	1.2.6.II. الترسيب الكيميائي للبخر (CVD)
39.....	▪ الترسيب الكيميائي للبخر بواسطة البلازما (PACVD)
39.....	▪ الترسيب الكيميائي للبخر تحت ضغط منخفض (LP-CVD)
40.....	▪ الترسيب الكيميائي للبخر في الفراغ العالي (UHV-CVD)
40.....	2.2.6.II. تقنية المحلول هلام (gel-Sol)
40.....	▪ الترسيب بالغمس (Dip-Coating)
41.....	▪ الترسيب الدوراني (Spin-Coating)
42.....	3.2.6.II. الرش بالانحلال الحراري (Spray pyrolyse)
44.....	7.II. تقنيات المعاينة
44.....	1.7.II. الخصائص البنيوية
44.....	1.1.7.II. انعراج الأشعة السينية (DRX)
45.....	1.1.1.7.II. مبدأ انعراج الأشعة السينية
45.....	2.1.1.7.II. جهاز انعراج الأشعة السينية
47.....	2.1.7.II. معادلة شيرر (Scherrer)

47.....	1.2.1.7.II. تعريف معادلة شيرر.....
47.....	3.1.7.II. طرق حساب الابعاد البلورية.....
47.....	1.3.1.7.II. حساب الابعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر.....
48.....	4.1.7.II. طريقة ويليام صون هول Williamson-Hall.....
50.....	2.7.II. الخصائص الضوئية.....
50.....	1.2.7.II. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-VI).....
51.....	1.1.2.7.II. تحديد النطاق الممنوع Eg.....
52.....	2.1.2.7.II. معامل الامتصاص α
52.....	3.1.2.7.II. طاقة اورباخ.....
53.....	3.7.II. الخصائص الكهربائية.....
53.....	1.3.7.II. تقنية المسابر الأربعة (Quatre-Pointes).....
54.....	مراجع الفصل الثاني.....
❖ الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة و دراسة خصائصها	
62.....	III. تمهيد.....
62.....	1.III. الإجراء التجريبي.....
62.....	1.1.III. الإعداد التجريبي المستخدم.....
62.....	2.1.III. الظروف التجريبية.....
63.....	3.1.III. إختيار ركيزة الترسيب.....
63.....	4.1.III. تنظيف الركيزة.....
64.....	5.1.III. تحضير المحلول للعينات الغير مطعمة.....
65.....	6.1.III. تحضير المحلول للعينات المطعمة.....
66.....	7.1.III. ترسيب الشريحة.....
66.....	8.1.III. ترسيب الطبقة الرقيقة بتقنية الترسيب الدوراني.....
66.....	9.1.III. المعالجة الحرارية للطبقات الرقيقة.....
68.....	2.III. الدراسة التحليلية.....
68.....	1.2.III. الخصائص البنيوية.....
68.....	1.1.2.III. حيود الأشعة السينية.....
69.....	2.1.2.III. مخطط الانعراج لمسحوق الكوارتز.....
71.....	3.1.2.III. تحديد البنية البلورية.....
71.....	4.1.2.III. تمثيل مخطط ويليامسون هول.....
74.....	5.1.2.III. حساب الدالة الحقيقية profil vrai لأهداب مخطط الانعراج.....
76.....	2.2.2.III. حساب الخصائص البنيوية.....
76.....	1.2.2.2.III. الحجم الحبيبي.....
77.....	2.2.2.2.III. طريقة ويليامسون هول.....
78.....	2.2.III. الخصائص الضوئية.....
78.....	1.2.2.III. دراسة تحليلية لطيف الأشعة المرئية و الفوق البنفسجية.....
78.....	1.1.2.2.III. النفاذية.....

79.....	III.2.1.2.2. الفاصل الطاقى
81.....	III.3.1.2.2. طاقة أورباخ
82.....	III.4.1.2.2. تحديد السمك
83.....	III.3.2. الخصائص الكهربائية
83.....	III.1.3.2. المقاومة السطحية (R_{SH}) والناقلية (σ)
85.....	الخاتمة العامة

قائمة الأشكال:

1.I	مخطط حزم الطاقة للمواد العازل والموصلة والشبه موصل
2.I	الظواهر الثلاثة (الانعكاسية و النفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة
3.I	طيف الانعكاسية والنفاذية والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف
4.I	رسم تخطيطي يوضح بنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b)
5.I	تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة
6.I	الخلية الأساسية لأكسيد القصدير
7.I	رسم تخطيطي يوضح عصابات الطاقة للاستقطاب المباشر و الغير مباشر لأشباه النواقل
8.I	رسم تخطيطي لجهاز تحسس غاز CO ₂ يعتمد على الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير SnO ₂
1.II	رسم يوضح عمليات ترسيب الطبقات الرقيقة
2.II	مراحل نمو وتشكل الطبقات الرقيقة
3.II	أنماط نمو الطبقات الرقيقة
4.II	مخطط يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة
5.II	رسم يوضح طريقة التبخير في الفراغ لترسيب الأغشية الرقيقة
6.II	رسم توضيحي لعملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر
7.II	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش المهبطي
8.II	رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي
9.II	رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس
10.II	رسم توضيحي يصف طريقة الطرد المركزي
11.II	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري
12.II	حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة
13.II	مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية
14.II	جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) المستخدم
15.II	مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية أحادية اللون
16.II	Ln(β) بدلالة $\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$
17.II	مخطط ويليامسون هول
18.II	رسم تخطيطي لمطياف (UV-VIS)
19.II	منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv)
20.II	منحنى تغيرات ln(α) بدلالة (hv)
21.II	رسم توضيحي لتقنية المسابر الأربعة
1.III	الركائز زجاجية المستعملة
2.III	مادة كلوريد القصدير
3.III	مادة نترات النيكل
4.III	جهاز الترسيب الدوراني
5.III	الفرن المستعمل في التجربة

68.....	6.III مخطط الانعراج لغشاء أكسيد القصدير (SnO_2)
69.....	7.III مخطط الانعراج لمسحوق لكوارتز
72.....	8.III مخطط ويليامسون- هول لأكسيد القصدير المطعم بنسبة 6%
75.....	9.III يمثل الهدب الحقيقي للقامة (110):a
75.....	10.III يمثل الهدب الحقيقي للقامة (101):b
76.....	11.III يمثل الهدب الحقيقي للقامة (211):c
78.....	8.III طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير مع تغير نسب التطعيم
80.....	9.III تغير قيم الفاصل الطاقى بتغير نسب التطعيم
81.....	10.III تغير طاقة اورياخ بتغير نسب التطعيم
84.....	11.III تغيرات كل من (R_{SH}) و (σ) بدلالة نسب التطعيم

قائمة الجداول :

4.....	1.I عرض الفواصل الطاقية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
10.....	2.I يوضح معاملات الجودة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة
12.....	3.I جدول يبين تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
16.....	4.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير SnO_2
17.....	5.I يوضح البعض من الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير
20.....	6.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنيكيل
35.....	1.II مقارنة بعض طرق الترسيب للأغشية الرقيقة
65.....	1.III نتائج حسابات الكتل اللازمة للتطعيم
70.....	2.III خصائص مختلف الأهداب لمخطط الانعراج للكوارتز
71.....	3.III يوضح قيم d و B
72.....	4.III متغيرات الدالة الحقيقية لغشاء أكسيد القصدير (SnO_2)
73.....	5.III قيم معامل فورييه الحقيقية والخيالية للدالة الحقيقية لأهداب الانعراج
77.....	6.III يوضح قيم البعد الحبيبي و عرض منتصف الهدب
77.....	7.III يحتوي قيمة البعد الحبيبي والاجهاد بطريقة ويليمسون هول
82.....	8.III يوضح تغير الفاصل الطاقى وطاقة اورياخ بتغير التطعيم
82.....	9.III قيم بعض الخصائص الفيزيائية المتحصل عليها من برنامج (Optics Hebel)
83.....	10.III ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (σ) و (R_{SH}) بتقنية المسابر الأربعة

مقدمة عامة:

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

حظيت الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بتاريخ حافل بالإنجازات وبالاهتمام الكبير على نطاق واسع, لما تتمتع به من إستخدامات في شتى الميادين ومن أبرز تطبيقاتها الأقطاب الكهربائية الشفافة, الخلايا الشمسية والأجهزة الالكترونية المحمولة [3], وذلك للطبيعة التي تتسم بها الأكاسيد الناقلة الشفافة عن غيرها. ونظرا لأهمية البالغة لهذه الأكاسيد فقد تزايد النشاط العلمي في هذا المجال.

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

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الاغشية الرقيقة, حيث جذبت هذه الاخيرة اهتمام العديد من الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية و بحثية نذكر منها مجال الالكترونيات, الالكترونيات البصرية, مجال البطاريات, الكواشف و المحفزات الضوئية [3]. ومن اهم الخصائص المميزة ل (TCO) الناقلة الكهربائية و الشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء, و هي عبارة عن اشباه نواقل مركبة من معدن متحد مع الاكسجين اي انها اشباه نواقل اكسيدية مثل (ZnO , SnO_2 , NiO), حيث كانت معظم استخدامات الاكاسيد الناقلة الشفافة في شكل اغشية رقيقة محضرة بطرق مختلفة [4-5].

نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق ترسيب الاغشية الرقيقة و اصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك و تجانس الغشاء. حيث تعددت طرق ترسيبها واصبح لكل طريقة خصوصياتها ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من اجله [6]. ومن اهم هذه الطرق طريقة الرش بالانحلال الحراري و طريقة غطس الطلاء الذي سيتم عرضهما في هذا العمل, حيث ان الاغشية المحضرة بهاتين الطريقتين تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة و تمتاز بمواصفات فيزيائية و كيميائية جيد [7-8].

يعد أكسيد القصدير (SnO_2) من الأكاسيد الناقلة الشفافة المهمة, لامتلاكه خصائص بصرية وكهربائية و مغناطيسية فريدة ومتميزة مما اهله لان يكون عنصرا فعالا في الكثير من التطبيقات فيزيائية مثل: الخلايا الشمسية , حساسات الغازو الصمامات الباعثة [8].

من خلال هذا العمل سنقوم بترسيب اغشية رقيقة من اكسيد القصدير النقية والمطعمة بنسب مختلفة على ركائز زجاجية, حيث سيتم تقديم دراسة تجريبية توضح تأثير تركيزالقصديرالمطعم بالنيكل على الخصائص البنيوية و البصرية و الكهربائية لأغشية (SnO_2) النقية والمحضرة بتقنية الترسيب الدوراني.

سيتم بسط هذا العمل في فصول ثلاث نعرضها في مايلي :

❖ الفصل الاول :

سنعرض فيه دراسة نظرية لأهم المعلومات و المفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و أبرز ما تتميز به, كذلك سنخصص دراسة لأكسيدالقصدير (SnO_2) و خواصه البنيوية, الكهربائية و الضوئية, ثم القاء نظرة على النيكل (Ni) وما يعرف عنه من ميزات و خواص.

❖ الفصل الثاني :

سنقدم فيه تعريفا عاما للأغشية الرقيقة و اهم طرق الترسيب الفيزيائية و الكيميائية للأغشية, كما سيتم التطرق فيه الى شرح موجز لبعض طرق و أجهزة المعاينة و التوصيف المستعملة في تعيين خصائص الاغشية المحضرة كطيف انعراج الاشعة السينية (DRX), و طيف نفاذية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) وتقنية الأربع نقاط (Quatre-Pointes).

❖ الفصل الثالث :

هو بمثابة حوصلة لعملانا التجريبي, يتضمن مختلف محطات العمل وأهم ما تم انجازه, ويضم كذلك نتائج العمل ومناقشتها. وبالتالي التحصل على مجموعة مهمة من الاستنتاجات حول ما يقدمه أثر التطعيم بالنيكل على أكسيد القصدير.

وفي الأخير ننهي هذا العمل بخاتمة تلخص أهم النتائج المتوصل إليها و الملاحظات التي ظهرت خلال مشوار هذا العمل.

مراجع المقدمة العامة:

مراجع باللغة العربية :

[6] غ.سرحان احمد الدليمي، تحضير اغشية رقيقة من صبغة ليزرية و مطعمة بالبولىمر و قياس سمكها ،مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية ،المجلد.25،العدد.2،2012.

[7] ع. دقة، ط.مصباحي، تحديد بعض خصائص اغشية اكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة الوادي، 2017 .

مراجع باللغة الاجنبية :

[1] K. Badeker, Ann Phys. (Leipzig)22 (1907) p. 749.

[2] T.G. Bauer, Ann. Phys. (Paris),30 (1937) p. 433.

[3] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors" , Springer Science, (2010).

[4] O.Caporaletti ,Electrical and optical properties of sputtering ZnO thin films solar energy material,vol.7,1982,p.65.

[5] R. Barnum, Biotevhnology, An introduction, 2nd Edition, Thomson Brooks, 10,Davis drive, Belmont CA 94002, USA, 2005.

[8] F.Cesbron, P. Lebrun, Le Cléach J.-M .,DevilleJ.Quartz Et Autres Minéraux De La Silice ,Minéraux Et Fossiles ,Hors Série N°11 ,P100 ,(2000) .

الفصل الأول:
عموميات حول الأكاسيد
الناقلة الشفافة

I. تمهيد :

من أهم أشباه الموصلات الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة تميزت بتعددتها وتنوعها وهذا ما جعلها مواد مثيرة للاهتمام وأساسا للبحث والتطبيقات الواسعة (الالكترونيات البصرية , الكواشف, مجال الخلايا الشمسية..), حيث تمتاز هذه الأكاسيد بخصائص كهربائية وضوئية وكذلك بنيوية مما أدى لزيادة اهتمام الباحثين لها .

من أبرز هذه الأكاسيد وأكثرها استعمالا أكسيد القصدير SnO_2 نظرا لأهميته الكهروضوئية (يتمتع بناقلية كهربائية عالية وشفافية ضوئية).

سنشرع في هذا الفصل بدراسة الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) و بعض الخصائص و التطبيقات التي يترتب عليها مجموعة من الأكاسيد المعدنية, بالإضافة لدراسة خاصة لأكسيد القصدير SnO_2 بالنظر إلى خصائصه الفيزيائية المثيرة للاهتمام.

I.1. الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) :

I.1.1. لمحة عن تاريخ الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تم اكتشاف الأكاسيد الناقلة الشفافة في مطلع القرن العشرين من طرف العالم Badeker سنة 1907. وذلك من خلال تشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم CdO [1], وامتازت هذه الطبقة بكونها موصلة وشفافة, كانت هذه أول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد للبحث, بحيث أدت هذه الاكتشافات الى ظهور العديد من مواد TCO نذكر منها ZnO , In_2O_3 , $\text{Sn:In}_2\text{O}_3$, CdSnO_2 , Cd_2SnO_4 , SnO_2 , Sb: SnO_2 , Al: ZnO , CdInOx , Cd:SnO_2 , F:SnO_2 الخ [2], وفي عام 1954 كان أول استعمال للأكاسيد الناقلة الشفافة من طرف العالم (G.Rupprecht) بعد اكتشاف الانديوم المطعم بالقصدير $\text{Sn:In}_2\text{O}_3$ وفي عام 1960م ظهرت المركبات الثنائية مثل ZnO , SnO_2 واكتشاف أنها أكاسيد ناقلة شفافة, وفي عام 1980 ظهرت المركبات الثلاثية مثل Cd_2SnO_2 , CdIn_2O_4 , ومنذ عام 1995م حضرت الأكاسيد الناقلة الشفافة باهتمام كبير من طرف الباحثين بدراستها على شكل شرائح رقيقة الى الأونة الأخيرة [3].

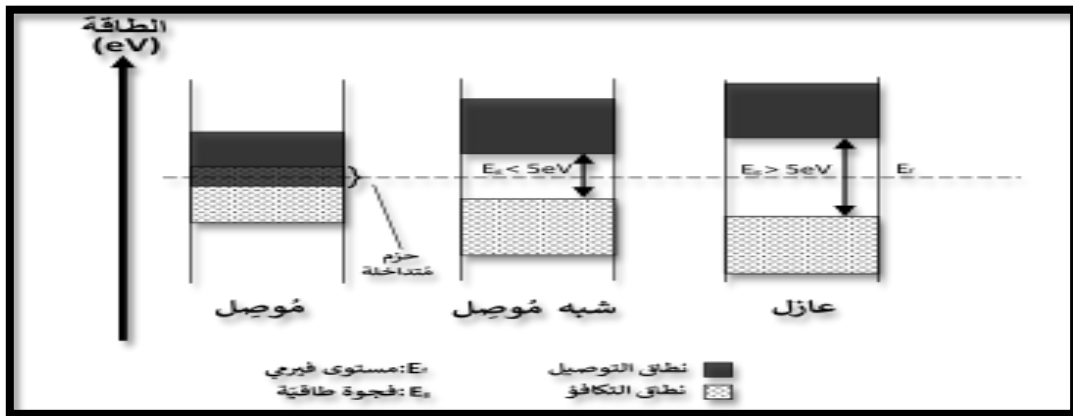
I.2.1. مفهوم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تمتلك عائلة الأكاسيد الناقلة الشفافة فائضا من الالكترونات, وهذا الفائض نتيجة عيوب بنيوية او خلل ستكيومتري للأكسيد أو التطعيم بالمواد المناسبة [4]. ان (TCO) تمتلك فاصل طاقي عالي ما يجعلها من أنصاف النواقل المنحطة, وهو ما يعني أن مستوى فرمي يكون قريب من عصابة النقل (BC) أو حتى

تداخلها في حال ما كانت نسبة التطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) عالية. ويشير هذا الى ان عصابة النقل تكون مليئة بالالكترونات في درجة حرارة الغرفة, مما يجعل (TCO) ناقلة بالاضافة انها تمتلك فاصل طاقي عالي يتراوح بين (3-4ev) وهذا ما يمنعها من امتصاص فوتونات تملك طاقة اقل من الفاصل الطاقي, ويجعلها شفافة للضوء المرئي [5].

في ظل نظرية عصابات الطاقة نستطيع تصنيف المواد في الطبيعة الى ثلاثة اصناف كبرى النواقل والعوازل واشباه النواقل:

- **الموصلات:** تكون حزمة التكافؤ متداخلة مع حزمة التوصيل وبالتالي التواجد فجوة طاقة في المواد الموصلة يعني ان أي الكترون تكافؤ سوف يكون حرا في التجوال .
- **العوازل:** تكون حزمة التكافؤ مفصولة عن حزمة التوصيل بفجوة طاقة تصل قيمتها الى حوالي (5ev) وبالتالي فان الالكترونات في حزمة التكافؤ سوف تكون حرة في التجوال.
- **اشباه الموصلات:** لا يختلف مخطط الطاقة لأشباه المولات (انظر الشكل 1) عن نظيره في العوازل في سعة فجوة الطاقة التي تكون اقل بكثير من قيمة فجوة الطاقة في المواد العازلة, وتتميز هذه بكونها عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق بحيث تكون حزمة التوصيل فارغة أي الكترون لكي ينتقل الى حزمة التوصيل, وتكون موصلة عند درجات الحرارة العالية, من جهة اخرى عند درجة حرارة الغرفة ($T=27$) يكتسب عدد من الالكترونات الطاقة الكافية لكي ينتقل الى حزمة التوصيل , الا ان التيار الناتج يكون صغيرا بحيث لا يمكن الاستفادة منه في معظم التطبيقات, وعند هذه الدرجة لا تكون المادة شبه الموصلة عازلا جيدا كما لا تكون موصلة جيدا ولهذا تدعى شبه موصل .



الشكل (1.I): مخطط حزم الطاقة للمواد العازلة والموصلة والشبه موصل.

3.1.I. أهم مميزات الاكاسيد الناقلة الشفافة:

تمتلك الاكاسيد الناقلة الشفافة لكونها أنصاف نواقل عددا كبيرا من المميزات تجعلها في غاية الاهمية في التطبيقات العلمية, ومن تلك المميزات نذكر [6]:

❖ زيادة في الناقلية الكهربائية كلما زادت درجة الحرارة وتعتبر هذه الميزة من بين المميزات التي تجعلها مختلفة عن المواد الناقلة الاخرى.

❖ الشفافية العالية في الاطوال الموجية المرئية.

❖ امتيازها بحساسية شديدة عند احتوائها على شوائب أو بعض العيوب فيها, فمثل هذه العيوب والشوائب قد تؤدي الى زيادة الناقلية والى ظهور نوع واحد من الحاملات مما يؤدي الى تناقص او اختفاء النوع الاخر.

4.1.I. خصائص الاكاسيد الناقلة الشفافة :

تعددت خصائص الاكاسيد الناقلة الشفافة وهذا ما جعل لها تطبيقات واسعة في مجال انصاف النواقل والاكاسيد, وتتعلق هذه الخصائص بتقنية وطريقة الترسيب المتبعة, فهني لا تتعلق بالتركيبية الكيميائية فقط [7].

1.4.1.I. الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

بدا الاهتمام بدراسة الخصائص الكهربائية للاكاسيد الناقلة الشفافة سنة 1907 [8]. بحيث تصنف (TCO) حسب الخصائص الكهربائية وتتمثل في: الناقلية الكهربائية وعرض الفاصل الطاقى, الحركية الكهربائية, المقاومة السطحية [9].

1.1.4.1.I. عرض الفاصل الطاقى:

تتميز الأكاسيد الشفافة بشريط ممنوع (فجوة طاقة) تتغير من ev3 الى ev5 يعتمد هذا العرض على عدة عوامل منها: طريقة الترسيب, وشروطه التجريبية وكذلك مركبت المحلول [10], بحيث الجدول (1.I) يعرض البعض من الاكاسيد الناقلة الشفافة مرفقة بقيمة الفجوة.

الفاصل الطاقي (ev)	الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
4.2-3.6	SnO ₂
3.3-3.2	ZnO
اكبر من 3	ZTO
2. 4	ITO
3.2-3	TiO ₂

الجدول (1.I): عرض الفواصل الطاقيه لبعض الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [11].

2.1.4.1.I. الناقلية الكهربائية :

تصف فيزياء نصف الناقل ذات فاصل الطاقي الكبير لنا الخصائص الكهربائية للاكاسيد الشفافة الناقلة و تعد الناقلية أهم مقدار دال على هذه الخصائص التي يعبر عنها بالرمز σ و (Ωcm^{-1}) و نظرا لظهور هذه المواد كأنها أنصاف نواقل منحطة من النوع (n) فان ناقليتها تعطى بالعلاقة (1.I) [12] :

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (1.I)$$

حيث:

σ : الناقلية الكهربائية .

n: تركيز حوامل الشحنة.

q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

μ : الحركة الكهربائية.

وتعرف المقاومة بأنها مقلوب الناقلية [13] بالعلاقة (2.I):

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.I)$$

حيث:

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

σ : الناقلية الكهربائية¹ ($\Omega \cdot \text{cm}$).

3.1.4.1.I. المقاومة السطحية R_s :

تعتبر المقاومة السطحية (R_s) ميزة كهربائية مهمة لفهم طبيعة السطح في الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO). وهي عبارة عن النسبة بين المقاومة الكهربائية للمادة وسمك الطبقة. فالمواد ذات المقاومة المنخفضة هي نواقل جيدة بينما تعتبر المقاومة العالية عوازل جيدة [14]. ويرمز للمقاومية بـ (R_s) ووحدتها هي (Ω) ويعبر عنها بالعلاقة (3.I) [15].

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (3.I)$$

حيث:

d : سمك الطبقة (nm).

كما تعرف بالعلاقة (4.I) [16]:

$$R_s = c \left(\frac{V}{i} \right) \quad (4.I)$$

حيث:

c : معامل التصحيح ويساوي 4.532.

i : شدة التيار.

v : فرق الجهد.

4.1.4.1.I. الحركية الكهربائية:

حركية حاملات الشحنة (الالكترونات والثقوب) هي عامل مهم، يؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي. بحيث الزيادة في حركية حاملات الشحنة يؤدي الى تحسين الخصائص الكهربائية للاكاسيد الناقلة الشفافة. تعتمد الحركية أساساً على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة، ففي حالة الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم وبالتالي تقل الناقلية [16]. وتكتب بالعلاقة التالية (5.I) [17]:

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

حيث:

q : الشحنة العنصرية للإلكترون وحدتها (C).

τ : زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين).

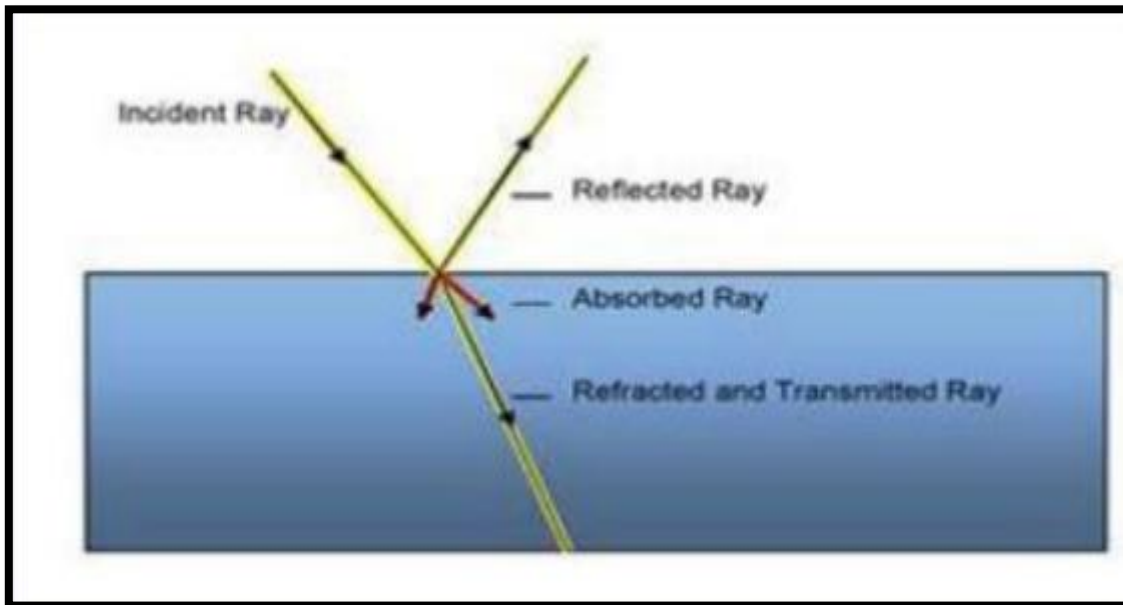
V_f : سرعة فرمي للإلكترون.

I : المسار المتوسط الحر بين تصادمين.

m^* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

2.4.1.I الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

تعد دراسة الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ذات أهمية كبيرة في عديد المجالات الصناعية و المختبرية , لكونها تزودنا بالكثير من المعلومات عن نوعية الانتقالات الالكترونية التي تحدث في المادة بالإضافة إلى تركيب حزم الطاقة وكذلك تصف الخواص المميزة التي تحدث تفاعل الضوء مع المادة [18]. وتتمثل في ثلاثة ظواهر أساسية هي النفاذية (T), الامتصاصية (A) والانعكاسية (R) وكذلك عامل الامتصاص (α) [19]. كما موضح في الشكل (I. 2) [20].



الشكل (2.I): الظواهر الثلاثة (الانعكاسية و النفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة [22].

1.2.4.1.I. النفاذية (T):

يعرف أنه النسبة بين شدة الشعاع الضوئي النافذ للمادة المدروسة و شدة شعاع الضوء الوارد على السطح [15].

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

2.2.4.1.I. الانعكاسية (R):

هو شدة الضوء المنعكس على مستوى سطح المادة المدروسة بالنسبة لشدة الضوء الوارد [15].

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

3.2.4.1.I. الامتصاصية (A):

ويعبر عنه ايضا بانه النسبة بين شدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة المدروسة وشدة الشعاع الضوئي الوارد, ويعطى بالعلاقة [15].

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

ولدينا ايضا:

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

بالاضافة الى :

$$T\phi_0 + R\phi_0 + A\phi_0 = \phi_0 \quad (10.I)$$

ومنه نجد:

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

4.2.4.1.I. معامل الامتصاص:

معامل الامتصاص معرف بانه نسبة نقصان في فيض طاقات الشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجه داخل الوسط, ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل (فجوة طاقة) ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدد بين حزم الطاقة [21]. ومن اجل تحديد هذا

العامل نستخدم قانون (Lambert-Beer) الذي يسمح بالربط بين التدفق النافذ وسمك الغشاء (d) في شكل معامل الامتصاصية والذي توضحه المعادلة [22].

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

حيث:

T, R: النفاذية والانعكاس على الترتيب.

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}).

d: سمك الشريحة (cm).

■ معامل الخمود K:

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة في المادة اي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية, أي الفقدان من الطاقة وسبب ذلك التفاعل بين المادة والموجة وغير ذلك من العوامل التي تكون سبب في الفقدان في طاقة الموجة, ويحسب معامل الخمود بالعلاقة التالية [22]:

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

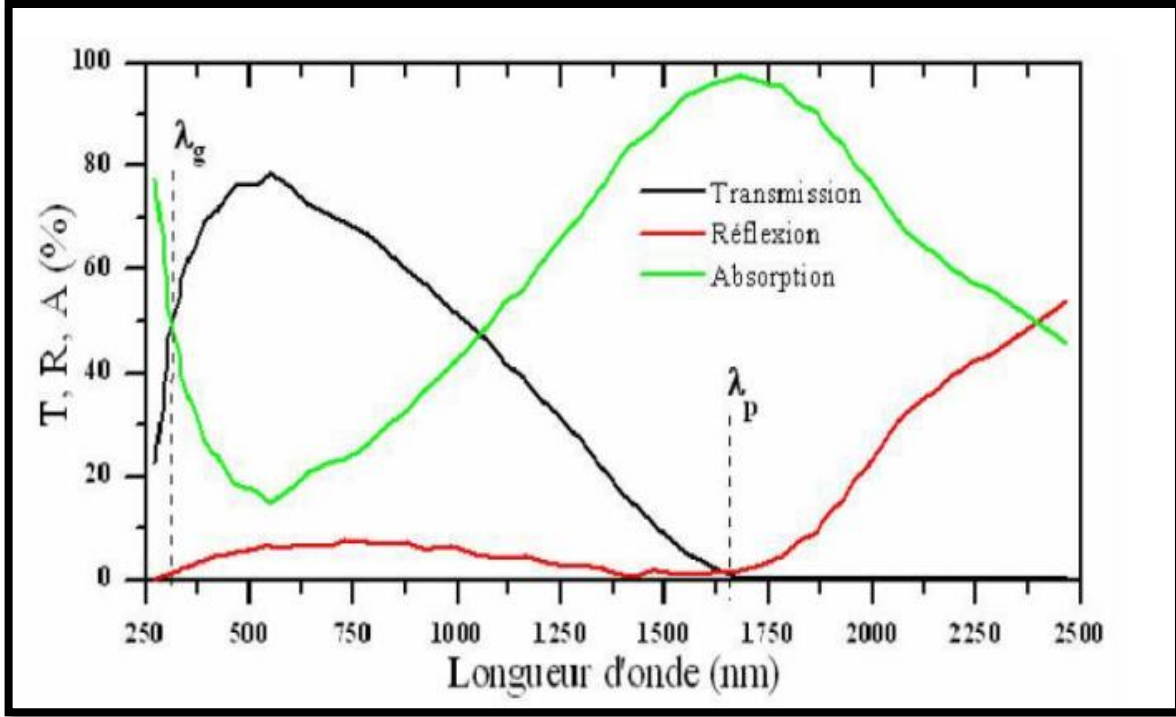
بحيث:

λ : الطول الموجي ب (cm).

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}).

ويعرف معامل الخمود هو الجزء الخيالي من معامل الانكسار.

$$N=n+iK \quad (14.I)$$



الشكل (3.I): طيف الانعكاسية والنفذية والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف [23].

هذا المنحنى من أعمال E.Elangovan ومساعديه [23]. يبين أن طيف النفذية والانعكاس لهذا الأكسيد محدودان بواسطة طولي الموجة λ_p, λ_g بحيث أن هذا الأخير يكون عند قيمة النفذية للطبقة الرقيقة للاكسيد المدروس دنيا، يمكن تسمية هذا المجال $[\lambda_p, \lambda_g]$ بالنافذة الضوئية لأنه المجال الذي يعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة.

■ معامل الجودة:

يوجد لدى الأكاسيد الناقلة الشفافة معامل يمثل النسبة بين الخصائص الضوئية والخصائص الكهربائية الذي اقترحه العالم G.Haack في سنة 1976م [25-26].

ويعرف هذا المعامل بأنه النسبة بين النفذية المتوسطة في المجال المرئي (400nm و 800nm) على المقاومة السطحية (وتسمى أيضا المقاومة المربعة) لطبقة الأكسيد الناقل الشفاف ووحدته (Ω^{-1}) .

$$R_s = T^{10} / \phi_{Tc} \quad (15.I)$$

ولقد تم استخدام معامل الجودة أيضا للمقارنة بين مختلف الأكاسيد الناقلة الشفافة من قبل العالم

(G.R Gordon) [15] ونتائج هذه المقارنة موضحة في الجدول الموالي:

معامل الجودة	المواد
7	ZnO مطعم ب F
5	ZnO مطعم ب Al
4	In ₂ O ₃ مطعم ب Sn
3	SnO ₂ مطعم ب F
2	ZnO مطعم ب B
0.4	SnO ₂ مطعم ب Sb
0.2	ZnO مطعم ب In

الجدول (2.I): يوضح معاملات الجودة لبعض الاكاسيد الناقلة الشفافة [15].

5.1.1.I الأوكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والحالة المطعمية:

يتم تصنيف الأوكاسيد الناقلة الشفافة TCO الى نوعين رئيسيين, TCO نوع (n) و TCO نوع (p).

1.5.1.I في الحالة الذاتية:

تتمثلي أشباه نواقل خالية من العيوب والشوائب والتي تمتلك حاملات شحنة (الالكترونات, والثقوب) متساوية, وتكون عصابة النقل فارغة كليا من الالكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق وتكون عصابة التكافؤ فيها مملوءة كليا بالالكترونات [26], وعما يتحقق التوازن $n=p=ni$ الذي يمثل التركيز الذاتي, يكون الأوكسيد الناقل الشفاف ذاتي أو نقي, وللتحسين من ناقلية يرفع عدد حاملات الشحنة بالتطعيم الذي يتعلق بتكافؤ المطعمات (الآخذات, المانحات) وتتحصل على الناقلية من نوع n أو p [27].

2.5.1.I. الحالة المطعمة:

عملية التطعيم أوالتشويب تعرف بأنها اضافة نسب قليلة ومحدودة من الشوائب الى بلورة نصف ناقلة, تعمل هذه الشوائب على زيادة التوصيل الكهربائي للمادة وظهور نوع واحد من حاملات الشحنة (ثقوب, الكترونات) وتساؤل واختفاء النوع الآخر ويوجد نوعان من التطعيم [27].

1.2.5.1.I. تطعيم من نوع n:

في هذا التطعيم حاملات الشحنة الأغلبية هي الالكترونات بينما الثقوب هي الحاملات الأقلية لهذا يسمى هذا التطعيم بالسالب, وللحصول على هذا النوع نقوم باضافة ذرات من المجموعة الخامسة في الجدول الدوري يطلق عليها باسم المانحة (Doner) مثل الزرنيخ, الانتيمون الفوسفور [27], كما أنه يتم استبدال ذرات المعدن والأكسجين بذرات مرغوب فيها, ويعتمد هذا النوع من التطعيم على حجم الذرات المطعمة ومدى ذوبانها في الاكسيد الناقل الشفاف [27].

2.2.5.1.I. تطعيم من نوع p:

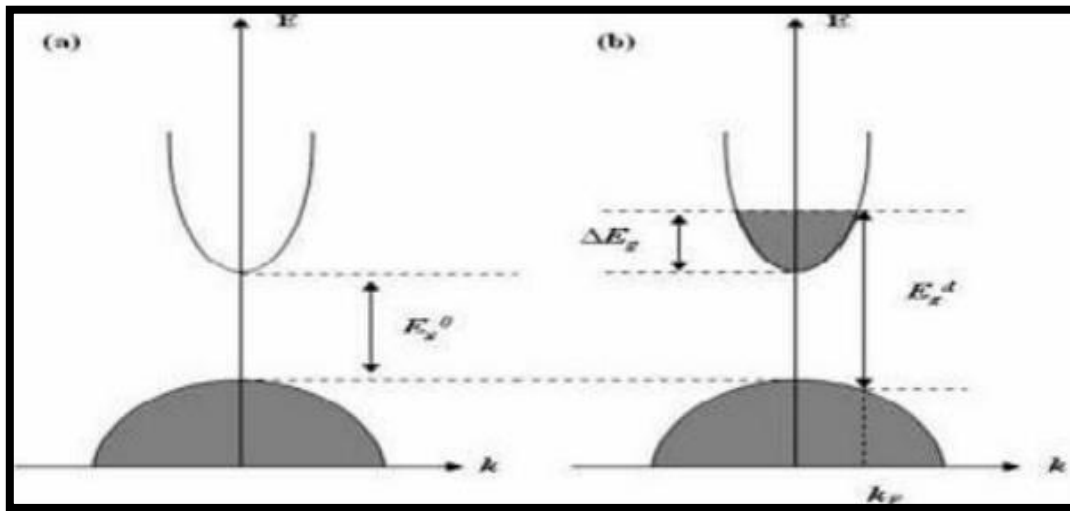
في هذا التطعيم حاملات الشحنة الأغلبية هي الثقوب بينما الالكترونات هي الحاملات الأقلية لهذا يسمى هذا التطعيم بالموجب, وللحصول على هذا النوع نقوم باضافة من المجموعة الثالثة في الجدول الدوري يطلق عليها بالعناصر الأخذة (Acceptor) مثل الكالسيوم, الألمنيوم, الأنديموم [27]. ولا يزال هذا النوع من التطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة موضوع بحث, وقد أجريت دراسات مؤخرًا في السنوات الأخيرة عن هذا النوع حيث أن أكسيد الزنك هو أكثر الأكاسيد دراسة في هذا النوع من التطعيم, ويجرى التطعيم باستبدال ذرات الأكسجين (O) بذرات الأزوت (N) وكذلك عن طريق التطعيم المزدوج الالمنيوم- نيتروجين (N-AI) [28].

❖ ويبين الجدول الاتي بعض انواع التطعيم للاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [28].

نوع TCO		
النقية TCO	تطعيم TCO	
SnO ₂ , ZnO, In ₂ O ₃ , ,Ga ₂ O ₃ ,CdO .MgIn ₂ O ₄ , Y ₂ O ₃	نوع p	نوع n
	CuMO ₂ (M- Al,Ga,Sr and ;Ln=Lanthanides) Which Cu acts as dopant(Or M ₂ O ₃ :Cu)	.ZnO:Al,In,B,F,Cl .SnO ₂ :As,Sb,Cl .In ₂ O ₃ :Zn,Ti,Sn

الجدول (3.I): جدول يبين تطعيم الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).

❖ الشكل الآتي يوضح البنية الموافقة لعصابة الطاقة للأكاسيد الناقلة الشفافة النقية والمطعمة فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة, حيث يمثل E_{g_0} الفاصل الطاقى الأساسي للمادة قبل التطعيم , و E_g الفاصل الطاقى بعد التطعيم [30] .



الشكل (4.I): رسم تخطيطي يوضح بنية عصابة الطاقة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) [30] .

6.1.I تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تعددت استعمالات (TCO) في مجالات عديدة, ومن تطبيقاتها [31]:

- ✓ الخلايا الشمسية.
- ✓ الشاشات المسطحة.
- ✓ الديود العضوي.
- ✓ النوافذ العاكسة للحرارة (المباني, الافران..).
- ✓ المرايا والنوافذ الكهروكيميائية.
- ✓ شاشات التحكم باللمس.
- ✓ تجويف الليزر.



الشكل (5.1): تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة [31].

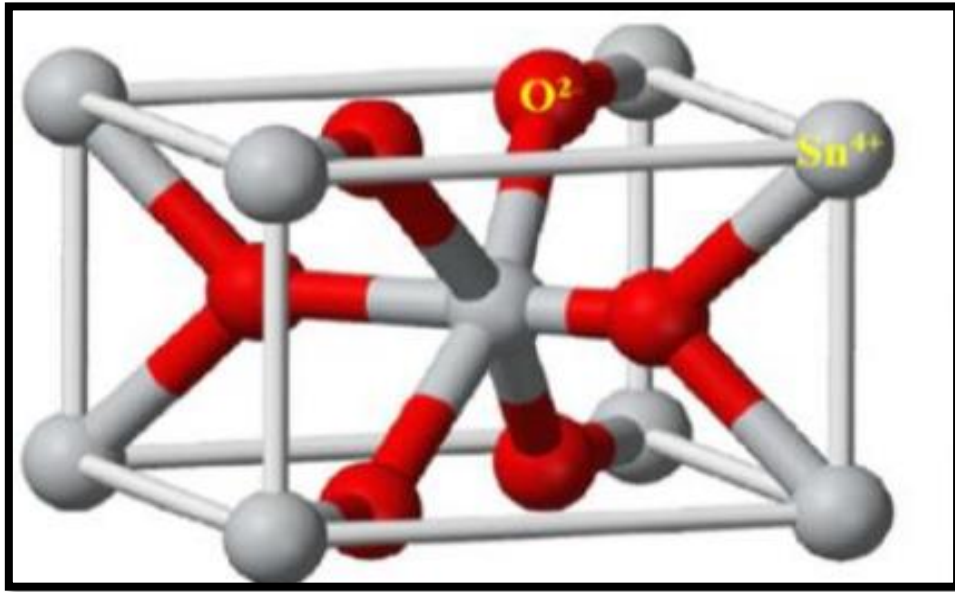
2.I أكسيد القصدير SnO_2 :

يعد أكسيد القصدير (SnO_2) أحد أكثر أشباه الموصلات إثارة للاهتمام لأنه يجمع بين المقاومة الكهربائية المنخفضة والانتقال البصري العالي في النطاق الطيفي المرئي، وانعكاس الأشعة تحت الحمراء، والاستقرار الكيميائي في مختلف البيئات الحمضية أو الأساسية، والتكلفة المنخفضة. تسمح هذه الخصائص الرائعة باستخدامه في مجموعة متنوعة من التطبيقات، بما في ذلك الإلكترونيات الضوئية والخلايا الشمسية واستخدامه ككاشف للغاز ومواد الأنود في بطاريات الليثيوم [31].

1.2.I البنية البلورية لأكسيد القصدير SnO_2 :

أكسيد القصدير SnO_2 يمتلك حالة مستقرة واحدة في الضغط المحيط [32] يسمى عندها حجر القصدير. ويمتلك بنية مفصلية (Rutile) رباعية الزوايا ذات الزمرة الفضائية $P4/mnm$ ، وتحتوي الخلية الواحدة على ستة ذرات (ذرتين من القصدير وأربع ذرات من الأكسجين). كل أيون قصدير (Sn^{+4}) يكون في مركز الجسم الثماني المنتظم والذي تشكله ستة أيونات أكسجين (O^{2-})، في حين تحيط بكل (O^{2-}) ثلاثة من (Sn^{+4}) تقع على رؤوس مثلث متساوي الساقين [33]. توجد مجموعة أخرى من الأكاسيد المعدنية التي تمتلك نفس هذه البنية مثل TiO_2 , PbO_2 , TeO_2 , TaO_2 .

يظهر الشكل (6.I) الخلية الأساسية لأكسيد القصدير SnO_2 ، حيث تشكل ذرات القصدير (Sn) سداسي ويمثل الأكسجين الجوار الأقرب [34].



الشكل (6.I): الخلية الأساسية لأكسيد القصدير [34].

2.2.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير SnO₂:

1.2.2.I. الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير SnO₂:

يعرف أكسيد القصدير SnO₂ صلب ميكانيكيا وخامل كيميائيا, ويعد نصف ناقل من نوع (n) ذو فاصل طاقي بين (3.7 ev - 4 ev), ويملك أكسيد القصدير SnO₂ شفافية ضوئية في المجال المرئي حسب [39]Jaresebski, يتميز بانه أكثر استقرارا لكونه يملك بنية غير مكعبة.

2.2.2.I. الخصائص الكيميائية لأكسيد القصدير SnO₂:

يتميز أكسيد القصدير SnO₂ بامتلاك ناقلية مرتفعة, وواصل طاقي كبير, مثل الأكاسيد المعدنية (ZnO, In₂O₃), أما كيميائيا فالمواقع الشاغرة للأكسجين هي المسؤولة عن ناقلية الكترولونات النقل الناشئة في أكسيد القصدير SnO₂. وتوصف الالكترولونات المتولدة حسب المعادلة التالية باستعمال تصنيف (Kroger-vink) [36].

$$O_O^X = V_O + 2e^- + \frac{1}{2} O_2 (g) \quad (16.I)$$

حسب هذه المعادلة فان أيونات الأكسجين تقوم أحداث فراغ في البنية البلورية (O₂^{1/2}) من الأكسجين الشاغر لموقعه والذي يولد تأين مضاعف للمواقع الشاغرة, والكترولونين من حاملات الشحنة الحرة. وتنشأ العديد من حاملات الشحنة نتيجة عيوب بلورية, وذلك بسبب التقليل من انتشار حاملات الشحنة في الشوائب البلورية.

خصائص اكسيد القصدير SnO ₂	
حجر القصدير	الاسم المعدني
SnO ₂	الصيغة الكيميائية
رباعي الزوايا	البنية البلورية
P42mm	الزمرة الفضائية
a=4.738Å / c=3.187Å	ثوابت الشبكة البلورية
صلب بلوري	المظهر
رمادي او ابيض	اللون
1800-1900	درجة الغليان (°C)
1500-1630	درجة الانصهار (°C)
150.69g/mol	الكتلة المولية
6.90g/cm ³	الكثافة
E _g =3.6eV	الفاصل الطاقي

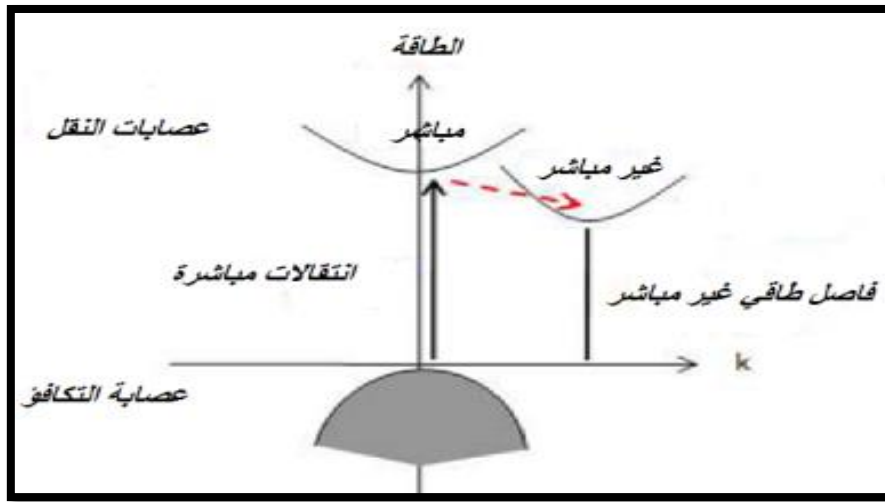
الجدول (4.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير SnO₂ [35].

3.2.I. خصائص الكهربائية لأكسيد القصدير SnO_2 :

أهم المكونات الالكترونية لأكسيد القصدير SnO_2 :

1.3.2.I. الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير SnO_2 :

لأكسيد القصدير SnO_2 فاصل طاقي مباشر ما بين (3.6 ev و 4.2 ev), ويختلف الفاصل الطاقي باختلاف الطريقة المستعملة في الترسيب, ويعرف الفاصل الطاقي (المباشر والغير مباشر) أيضا بالعبارة الممنوعة ويرتبط بوضعية القيم الدنيا لعبارة النقل والوضعية القصوى لعبارة التكافؤ, ونجد من خلال المنحنى البياني الذي يمثل هذه الطاقات بدلالة المتجه الطاقوي (k). وفي حالة توافق كل من عبارة النقل وعبارة التكافؤ في نفس المتجه الموجي (k) فان انتقال الالكترونات يكون عموديا ويعرف حينها بالفاصل الطاقي المباشر. وفي حالة القيم الدنيا لعبارة النقل تنزاح بحيث تختلف عن القيم القصوى لعبارة التكافؤ ويكون عندها الانتقال غير مباشر [38].



الشكل (7.I): رسم تخطيطي يوضح عصابات الطاقة للاستقطاب المباشر و الغيرمباشر لأشباه النواقل [42].

يوضح الجدول التالي البعض من الخصائص الكهربائية المهمة الأخرى لأكسيد القصدير SnO_2 :

$1019-1021 \text{ cm}^{-3}$	تركيز الحاملات
3-10 $\Omega \cdot \text{cm}$	المقاومة الكهربائية
10.5-35 $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$	الحركية

الجدول (5.I): يوضح البعض من الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير [39].

4.2.I الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير SnO₂:

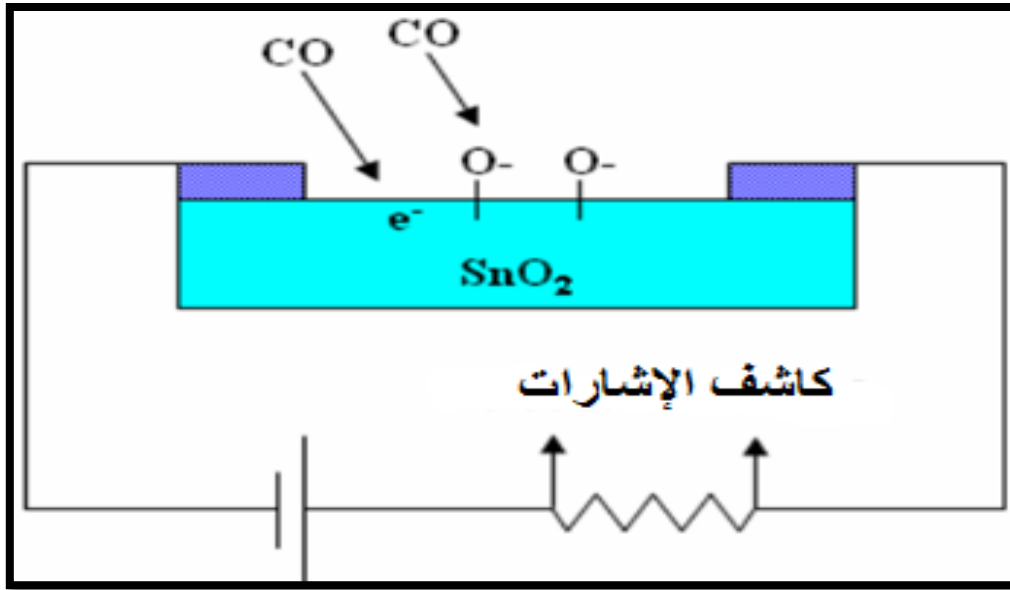
الخصائص الضوئية في أشباه النواقل تعتمد على تفاعل الالكترونات والموجات الكهرومغناطيسية, فهذه الموجات تتفاعل مع المواد حيث تمتص تماما اذا كانت الطاقة ($E=h\nu=hc/\lambda$) قادرة على نقل الالكترونات من عصابة التكافؤ الى عصابة النقل, معنى هذا على الاقل تكون الطاقة مساوية لعرض الفاصل الطاقى ونتيجة هذا تكون المادة غير شفافة في كل المجال المرئي, ومن المستلزم أن يكون الفاصل الطاقى على الأقل أكبر من الطاقة المرتبطة بترددات المجال المرئي ($\lambda=400-800\text{nm}$). الشفافية تكون جيدة في كل المجال المرئي وبالنسبة للفاصل الطاقى يكون عند القيمة (3.1eV).

يتغير الفاصل الطاقى بين SnO₂ اذا كان أكسيد القصدير (3.5-4.1 eV) على شكل جسيمات نانوية, أما في حال كان SnO₂ على شكل طبقات (أغشية) رقيقة فان الفاصل الطاقى يساوي (3.8eV) ويكون مادة لها شفافية جيدة في مجال الضوء المرئي [33].

5.2.I تطبيقات أكسيد القصدير SnO₂:

أكسيد القصدير هو أول ناقل شفاف يتم تسويقه على نطاق واسع, بفضل خصائصه, ويستخدم في عدة مجالات ويكون أما على شكل مساحيق أو شرائح رقيقة فيمكن استخدامه في التطبيقات التالية [33]:

- ✓ **الكشف عن الغاز:** من أكثر الاستخدامات اتساعا في مجال الكشف عن الغازات السامة و رصد مراقبة تلوث الهواء.
- ✓ **الخلايا الكهروضوئية:** يستخدم في هذا المجال لأن ناقيته الكهربائية عالية.
- ✓ **التحفيز الضوئي:** أحد الطرق لمعالجة الملوثات العضوية في الماء.
- ✓ **بطاريات الليثيوم:** لاستخدام الليثيوم لوقت طويل وقدرة تخزين عالية .
- ✓ **الاقطاب:** يتم استخدام أكسيد القصدير كمصعد (أنود) في العملية الكهروكيميائية لأكسدة المركبات العضوية كالفينول .



الشكل (8.1): رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز CO₂ يعتمد على الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير
[40] SnO₂.

3.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للننكل Ni:

اكتشف الننكل الخام في أوروبا في القرن السابع عشر، حيث صادف عمال المناجم الألمان حين كانوا يبحثون عن النحاس، وصادفوا خلال بحثهم الننكل الغير معروف مسبقا، ويعرف بزرننخيد الننكل أو النيكوليت وهو عبارة عن صخرة بلون احمر بني باهت من الننكل والزرننخ.

يعد الننكل خامس العناصر وفرة على الارض، يتواجد في الصخور الرملية الحمراء ورواسب الكبريتات المنصهرة، وتُشكّل ليمونيت أكسيد الحديد المائي، والغارنيريت، والبنتلانديت (كبريت الننكل) المصادر المعدنية الرئيسية للننكل.

يتوضّع هذا العنصر المفيد بشكل كبير المركز 28 من الجدول الدوري بين عنصرَي الكوبالت والنحاس. كما أنّه مُوصل مقبول للكهرباء والحرارة، وواحد من العناصر الأربعة – الكوبالت، والحديد، والنينكل، والغادولينيوم – والتي تُعتبر ذات النفاذية المغناطيسية العالية (تتمغنط بسهولة) في درجة حرارة الغرفة.

الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمعدن النيكل Ni	
Ni	الرمز الذري
28	العدد الذري
58.6934	الكتلة المولية (g /mol)
8.912	الكثافة (g/cm ²)
صلب	الحالة في درجة حرارة الغرفة
1455	درجة الانصهار(°C)
2730	درجة الغليان (°C)
Ni-58	النظير الاكثر شيوعا
6.9	المقاومة الكهربائية عند 25°C
80	وفرتة في الطبيعة (ppm)

الجدول(6.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنيكل [41].

مراجع الفصل الأول :

مراجع باللغة العربية :

- [7] أ. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية الغشية NiO ، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق،(2012).
- [15] ع. مريم، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة أكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، (2017) .
- [21] م. حزيب بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور التوضع بتقنية الأمواج فوق صوتية، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة الوادي ، 2 .
- [28] ل. سفني، تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالحديد Fe ، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، (2016) .
- [29] ه. أ. هاني، ن. ع. ع. كاظم، تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية الغشية كبريتيد الكاديوم، مجلة تكريت للعلوم ، المجلد. 15 ، العدد، (2010).
- [41] ش.سمية، تأثير التشويب بالبوتاسيوم (K) واللونثانوم (La) على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بتقنية الطرد المركزي، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2022.

مراجع باللغة الاجنبية :

- [1] G.M. Nam, M. S. Kwon, Al-doped ZnO via Sol-Gel Spin-coating as a Transparent Conducting Thin Film, Journal of Information Display, Vol. 10, N 1, March (2009) .
- [2] P. F. GERHARDINGER and R. J. MCURDY, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications , Mater. Res. Soc. Symp. Proc, Pittsburg, Vol 426, p 399,(1996).
- [3] A, Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), These de doctorat, Universite Mohammed V-AGDAL, (2013).
- [4] M.K.jayaraj et al, " Bull. Mater ".Sci.25, 3, 227. (2002).
- [5] Boufaa Nassima," Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂)", Presente pour le diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine ,(2012).
- [6] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors" , Springer Science, (2010).
- [8] K. L. Menouer, "Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂- SnO₂-ZnO par APCVD", thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de TIZIOUZOU,(2011)
- [9] Mesrouk Mehdi ,"Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique", Mémoire de Magister en Physique , Université Mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou , (2013).

- [10] E. ELANGO VAN, K .RAMAMURTHI, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films , Applied Surface Science, vol 249, p183-196,(2005).
- [11] O. Boussoum, "Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium".Thèse de Magister,Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [12] S. Boulmelh, " Elaboration Et Caractérisation D'un Dépôt De Couches Minces D'oxyde De Zinc Par Spray Pyrolyse", Mémoire De Magister, Univ .FrèresMentouri Constantine(2015).
- [13] El .H. CHAREF , "Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique" ,CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED,(2012).
- [14] F. O. Hassani, couches minces d'oxydes Spinelles et de Nanocomposites Spinnelle-CuOAProprietes Semi-Conductrices Destinees a la Realisation de capteurs de Gazé, These de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, (2009).
- [16] T. K. SUBRAMANYAM, B . SRINIVASULU and S. UTHANNA, Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures , Crystal Reserch Technology, vol 35,p 1193-1202, (2000).
- [17] Yanna Chen , Lattice distortion and electronic structure of magnesium-doped nickel oxide epitaxial thin films, PHYSICAL REVIEW B 95, 245301 (2017).
- [18] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de doctorat, Université Mohammed VAGDAL,(2013).

- [19] Khenatcha Fatima, Mémoire de magistère, "Etude des couches minces du trioxide de bismuth Bi_2O_3 élaborées par la technique de pulvérisation chimique", Ecole Normale Supérieure de L'Enseignement Technologique d'Oran, 2011.
- [20] P. DaeHoon, Optimization of nickel oxide-based electrochromic thin films, thèse Docteur, L'Université Bordeaux 1, 2010
- [22] L. Svob, C. Thiandoume, A. Lusson, M. Bouanani, Y. Marfaing et O. Gorochov. « ptype doping with N and Li acceptors of ZnS grown by metalorganic vapor phase epitaxy ». Applied Physics Letters 76 (2000) 1695.
- [23] X. HUAT, Synthesis of highly conductive and transparent ZnO nanowhisker fil using aqueous solution , Journal of the Ceramic Society of Japan, vol 116, p384-388 (2008)
- [24] R. Barir, B. Ben Haoua ,and R. GHERIANI, Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray Pyrolyse, Lab-LRPPS, Ouargla , Algérie, 2016.
- [25] A.A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, M. Neumann, K. Y. Rajpure, C. H. Bhosale, Electrical, structural and optical properties of $\text{SnO}_2:\text{F}$ thin films: Effect of the substrate temperature , Journal of Alloys and Compounds, vol 488, p 350- 355, (2009).
- [26] G. GORDON, “ Criteria for Choosing Transparent Conductors “ , MRS Bulletin, vol25, p52-57, (2000).
- [27] T. Abdelaziz, Optimization des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Thèse de Magister, Université Mohamed Khider, Biskra, (2013).

[30] S. Fay, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).

[31] 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, p 333–340,(1983).

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

[33] S. R. Shief, High pressure phases in SnO₂ to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 014105 (2006).

[34] J. Workman Jr, The Handbook of Organic Compounds, Three-Volume Set: NIR, IR, R, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants, Academic Press, p1493, (2000).

[35] Wael Hamd, "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂", Thèse de doctorat, université de Limoges,(2009).

[36] Z.M.jarzabski and J.P.marton, J.Electrochem.Soc, 123,199C,(1976).

[37] R. Z. Hadi, A. S. Salih, A Studing Of the Optical Properties Of ZnO thin film doped (ZnO)_{1-X} (SeO₂)_X By (Sol-Gel spin coating), Kirkuk Université Journal, vol12, No 1, (2017).

[38] Robertson, J. Journal of physics C, 12, 4767, 1979.

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

[40] A.Bally,"Electronicproperties of nano-crystalline titanium dioxidethinfilms",Thèse Doctorat, école polytechnique fédérale de LAUSANNE,(1999).

الفصل الثاني:

طرق ترسيب الطبقات

الرقيقة و طرق دراسة

الخصائص الفيزيائية.

II. تمهيد:

نظرا للتطبيقات الواسعة في مجال الطبقات الرقيقة, دفع الباحثين الى استحداث طرق مختلفة لتحضير هذه الاغشية, واختلاف هذه الطرق راجع الى تنوع مجالات استخدام هذه الطبقات, وقد تم تقسيم طرق التحضير الى قسمين: طريقة فيزيائية (PVD) وطريقة كيميائية (CVD) وسنركز في هذا الفصل على طريقة الطرد المركزي (Spin Coating) التي ستكون محل دراستنا, اذا ما مفهوم الطبقات الرقيقة وما هي طرق ترسيبها وتقنيات معاينتها؟

1.II. مفهوم الطبقات الرقيقة :

ان الطبقة الرقيقة لمادة معينة عبارة عن ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين, ويكون البعد الثالث صغير جدا, ويسمى هذا البعد بالسلك ويكون من رتبة نانومتر, ويختلف هذا السلك من مادة الى اخرى لاختلاف الخواص الفيزيائية لهذه المواد [1], واهم فرق بين المادة في الحالة الصلبة والمادة في حالة الطبقات الرقيقة, يتمثل في انه في الحالة الصلبة للمادة نهمل دور السطوح (الحدود) في الخصائص, وفي حالة الطبقات الرقيقة تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب [2].

كلما زاد تأثير السطوح نقص سمك الطبقة الرقيقة, أثناء تجاوز سمك الطبقة الرقيقة عتبة معينة فان تأثير السطوح على هذه الطبقات يكون غير معتبر, وبالتالي تقرب خصائصها الى خصائص المادة الصلبة [2], أما عن الطريقة المتبعة لتصنيع الطبقة الرقيقة يجب ان نأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيب الركيز, حيث تأثر هذه الأخيرة على الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة, بحيث أثبت العالم (Yustra) وآخرون في دراسات قاموا بها على سبيل المثال في تأثير وتكوين الركيزة على خصائص الطبقة الرقيقة المرسبة, بحيث مثلا نجد شريحة من SnO_2 غير مطعم ولكن مرسب على ركيزة من البيركس (Pyrex) لديها مقاومة ضعيفة جدا, مقارنة مع شريحة من نفس المادة SnO_2 غير مطعم ولكن مرسب على ركيزة من السيليسيوم, ومنه قد تكون شرائح رقيقة من نفس المواد وبفس السلك ولكن تختلف اختلاف كبير في الخصائص الفيزيائية [3], اذا تمكن الاغشية الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة, وبالتالي تمكن من الاقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم [4].

2.II. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

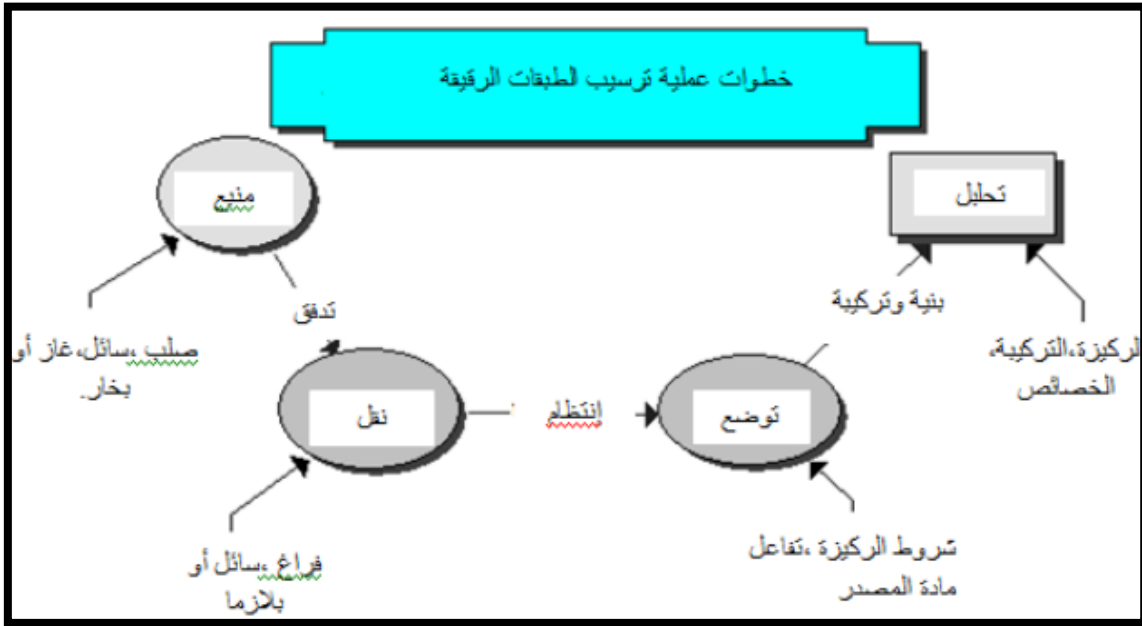
لترسيب أغشية رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب ان تمر عبر نصف ناقل جسيمات المادة المكونة للأغشية الرقيقة بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة. عند وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك مع بالسطح مع من خلال قوى (Ven der waals) أو تتفاعل كيميائيا معها. تكون هذه الجسيمات أما ذرات أو جزيئات أو أيونات وقد تكون وسيلة نقل الواد الى الركيزة, أما عن طريق المواد (صلبة, سائلة, غازية أو الفراغ).

- **حالة وسط النقل الصلب:** تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها, أما الجسيمات فتنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة, وللحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس غالبا ما يكون صعبا للغاية .
- **حالة وسط النقل السائل :** تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها, لتتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل طريقة (Sol-gel) أو الحمام الكيميائي (CBD).
- **حالة وسط غازي أو فراغي:** تتمثل هذه الطريقة في أساليب لترسيب بالابخرة الكيميائية (CVD), واختلافها الاساسي باختلاف الوسط بين الغازي والفراغي [5].

3.II. مراحل نمو وتشكل الأغشية الرقيقة :

يوجد ثلاث مراحل لتشكل توضع طبقة رقيقة كالآتي [23]:

- ✓ انتاج المواد المراد ترسيبها (ذرات , أيونات, جزيئات).
- ✓ نقل المواد التي تم ترسيبها الى الركيزة.
- ✓ ترسب ونمو الطبقة على الركيزة.



الشكل(1.II): رسم يوضح عمليات ترسيب الطبقات الرقيقة [23].

عند التوضع في طور بخار حيث يتم نمو وتشكل الطبقة الموضوعة بواسطة التكتيف الناتج عن المواد السائلة أو الغازية، نذكرها بشكل رئيسي في أربعة خطوات :

▪ التكتيف [30]:

يكون بداية من سطح الركيزة حتى تتوضع الذرات، بحيث الذرات المتوضعة على سطح (Adatome) اما تتفاعل فيما بينها لتشكيل جزر مستقرة على سطح الركيزة بحيث الذرات التي تضرب السطح لديها طاقة حركية واردة E_i (قبل التصادم) و E_{ac} (بعد التصادم)، التصادم يمكن أن يكون مرن ($E_{ac} > E_i$) أو غير مرن ($E_i = E_{ac}$)، أما أن تعود الى الحالة الغازية (وهي الذرات التي تدخل في تركيب الطبقة الرقيقة المطلوبة).

▪ التنوية :

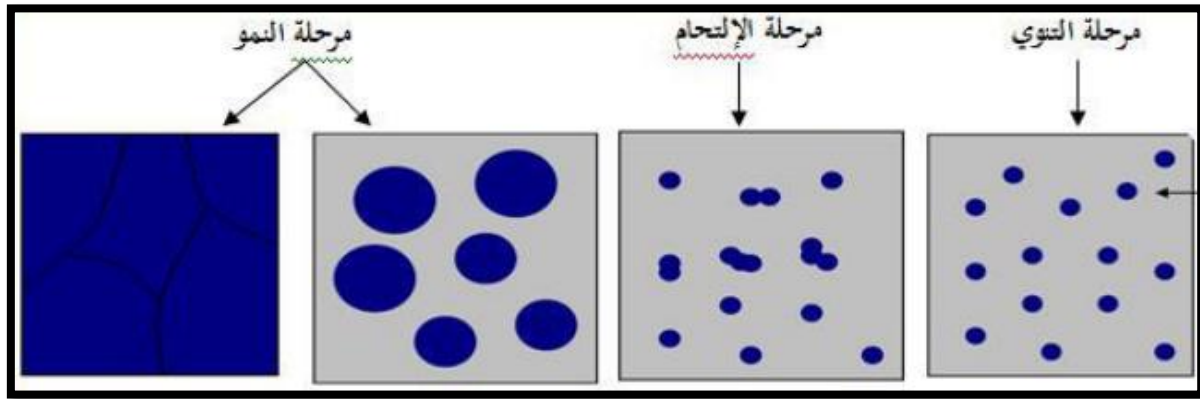
يتبين في هذه المرحلة ظهور تجمعات ذرية على سطح الركيزة تسمى بالمجموعات، هذه المجموعات تكون غير مستقرة وتسعى للاستقرار (تحت شروط معينة للتوضع)، ترافق تغير حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور المادة الى بنية كيميائية أو فيزيائية جديدة، ترش هذه المواد على سطح الركيزة، ويتم تكتيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة، هذه المواد ليست في توازن ترموديناميكي مع الركيزة، وتنتقل على كل السطح، عند تفاعل المواد مع الركيزة يشكل ما يسمى بالمجموعات، تسمى هذه المجموعات أيضا نوى تميل الى الاستقرار، تحت شروط معينة لتوضع وبعد أن تصل الى الحجم الحرج تصبح هذه المجموعات مستقرة ترموديناميكيا واجتازت حاجز التنوية [31].

▪ الالتحام:

وهي المرحلة التي تبدأ فيها المجموعات بالالتحام فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة, وتوافق نمو جزر مستقرة وذلك عن طريق زيادة حجم النوى المشكلة في المرحلة السابقة والتحامها ببعضها البعض. يمكننا تسريع الالتحام عن طريق زيادة الحركة المواد المكثفة على السطح مثل زيادة درجة حرارة الركيزة, عند وصول هذه الجزر الى كثافة معينة تنتسح لزيادة التغطية والانضمام الى بعضها البعض, اذا كانت جميع الجزر على الركيزة منخفضة من نفس الاتجاه ينتج عن هذا الالتحام توضع متعدد البلور, وفي الحالة المعاكسة طبقة أحادية البلور [32].

▪ النمو:

تعد هذه المرحلة تكملة لعملية الالتحام بحيث يزيد نمو الجزر ويجعلها متقاربة من بعضها البعض الى غاية أن يغطي سطح الركيزة كليا مشكلا غشاء رقيق [33].



الشكل (2.II): مراحل نمو وتشكل الطبقات الرقيقة [31].

ولوحظ تجريبا ظهور ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة:

✓ نمو للطبقة (Frank-Vander Merwe):

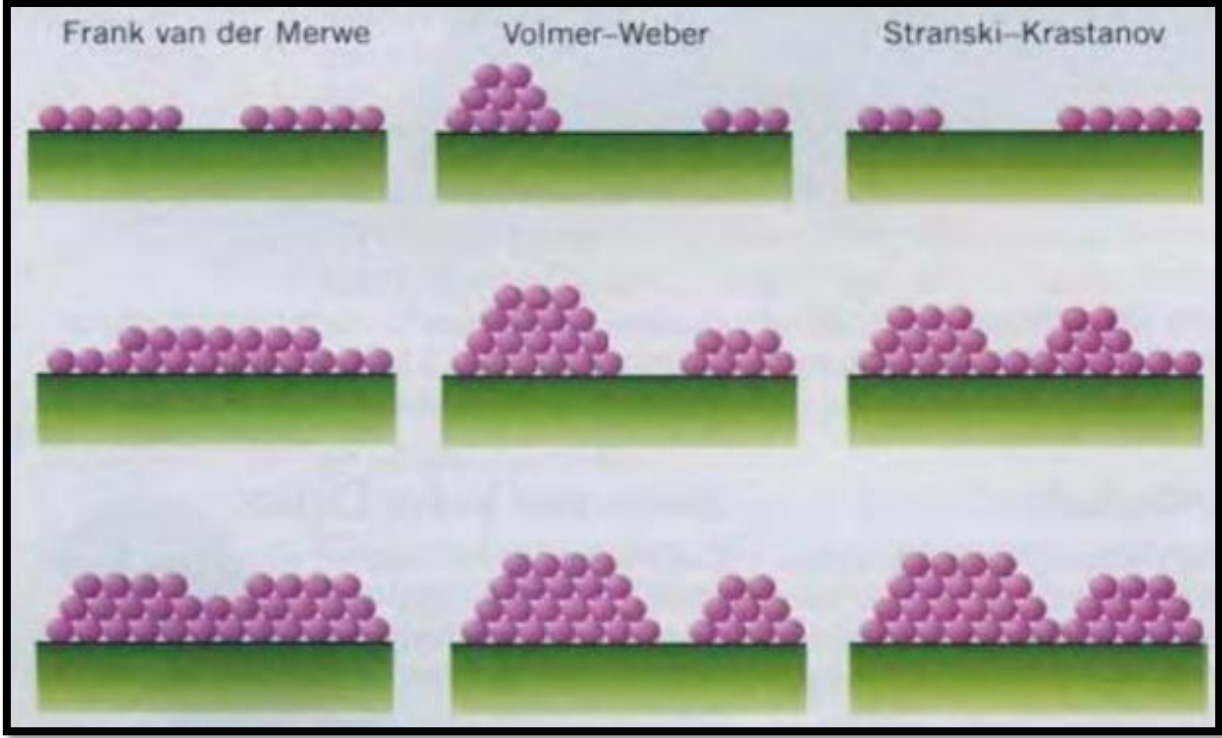
نمو ثنائي الأبعاد (2D) فيه يتم ترسيب للذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة, يحدث هذا النمو عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل أو يساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة أو الركيزة [33].

✓ نمو للجزر (Weber - Volmer):

نمو ثلاثي الأبعاد (3D) في هذا النمط تنمو الأغشية الرقيقة على شكل مجموعات [33].

✓ نمو مختلط (Stranski-Krastanov):

يعتبر هذا النمط من النمو مزيج بين النمطين السابقين, تتشكل طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الأبعاد و لكن بعد انخفاض طاقة التفاعل بين الذرات المتوضعة على سطح الركيزة يميل الى أن يصبح ثلاثي الأبعاد لتشكل الجزر [33].



الشكل(3.II): أنماط نمو الطبقات الرقيقة [33].

4.II تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة :

نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق تحضير الأغشية الرقيقة و أصبحت على درجة عالية من الدقة, في تحديد سمك الغشاء و تجانسه, واعتماد طريقة دون أخرى يعتمد على عدة عوامل أهمها [6]:

✓ نوع المادة المستخدمة .

✓ كلفة التحضير.

✓ مجال استخدام الأغشية المحضرة.

بحيث تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة و غير مناسبة لمواد أخرى وبعضها معقدة والبعض سهلة, عموماً يمكننا تقسيم طرق التحضير الى نوعين أساسيين فيزيائية وكيميائية كما موضح في الشكل (1.II).



الشكل (4.II): مخطط يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة [19].

5.II. معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة :

تستخدم تقنيات مختلفة لترسيب أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO), فآلية النمو والتطور تؤثر على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة, وهذا راجع لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين لا يقدم نفس النتائج وتكون غالباً مختلفة الخصائص الفيزيائية. وهذا يعود إلى كون الخصائص الضوئية والكهربائية لهذه

الأغشية الرقيقة يعتمد بشكل كبير على البنية والتشكل وطبيعة الشوائب الموجودة, وهذا ما يعني بأنه يجب قيام دراسة مفصلة وشاملة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية وتقنية الترسيب, فيوجد العديد من التقنيات التي تساهم في نمو الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة كما موضح في الجدول الآتي(1.II)[7].

طرق الترسيب	(CVD)	الترسيب الكهربائي(Plating)	التبخير (Evaporation)	الرش (Spray)
درجة حرارة الركيزة	مرتفعة	حرارة الغرفة	مرتفعة	مرتفعة
التكلفة	معتدلة	مرتفعة	معتدلة	منخفضة
الناقلية الكهربائية	معتدلة ممتازة	ممتازة	معتدلة ممتازة	معتدلة ممتازة
النفذية	معتدلة ممتازة	ممتازة	معتدلة	معتدلة ممتازة

الجدول (1.II): مقارنة بعض من طرق ترسيب الأغشية الرقيقة [8].

6.II. طرق ترسيب الطبقات الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة(TCO):

يوجد عدد هائل من الطرق لتحضير الطبقات الرقيقة, لكثرة استخداماتها في مجالات مختلفة فتصنف الى صنفين وذلك على حسب طرق ترسيبها وهي طرق فيزيائية وأخرى كيميائية .

1.6.II. الطرق الفيزيائية :

تستخدم هذه الطريقة في عدة من المواد ومنها أشباه الموصلات, وتوجد عدة طرق منها:

1.1.6.II. الترسيب الفيزيائي للبخار (PVD):

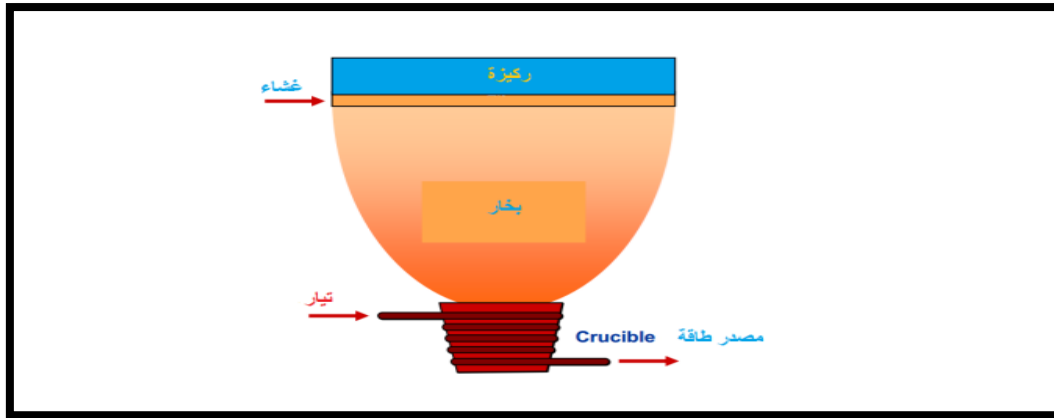
لتقنية الترسيب الفيزيائي الكثير من المزايا مقارنة بالترسيب الكيميائي, بحيث تكون أكثر كثافة, وغير ملوثة وسهلة المراقبة العلمية, وتعتمد هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض, والطرق الأكثر استعمالا في الترسيب الفيزيائي للأبخرة طريقة التبخير تحت الفراغ, الرش المهبطي, الاقتلاع بالليزر [9].

■ التبخير تحت الفراغ:

تعتبر هذه التقنية من التقنيات التي تمكننا من الحصول على خصائص مميزة للغشاء المتكون, وهي ببساطة تبخر المواد المراد توضع الطبقة الرقيقة منها, وتوضع هذه المواد تحت درجة حرارة عالية لاستخدام فعل جول أو عن طريق حزمة الكترونات ذات طاقة عالية, و تحت ضغط منخفض جدا (من 10^{-4} Pa الى 10^{-10} Pa³), وعند تبخر هذه الأخيرة يتم تكثيفها على ركيزة لتشكل الطبقة الرقيقة المطلوبة [10] كما مبين في الشكل (2.II).

ومن عيوب هذه التقنية [11]:

- ✓ تحتاج لطاقات عالية .
- ✓ تكون الطبقات المتوضعة ضعيفة الالتصاق .
- ✓ المواد المستعملة تحتاج نقطة انصهار عالية .



الشكل (5.II) : رسم يوضح طريقة التبخير في الفراغ لترسيب الأغشية الرقيقة [18].

▪ الاقتلاع بالليزر:

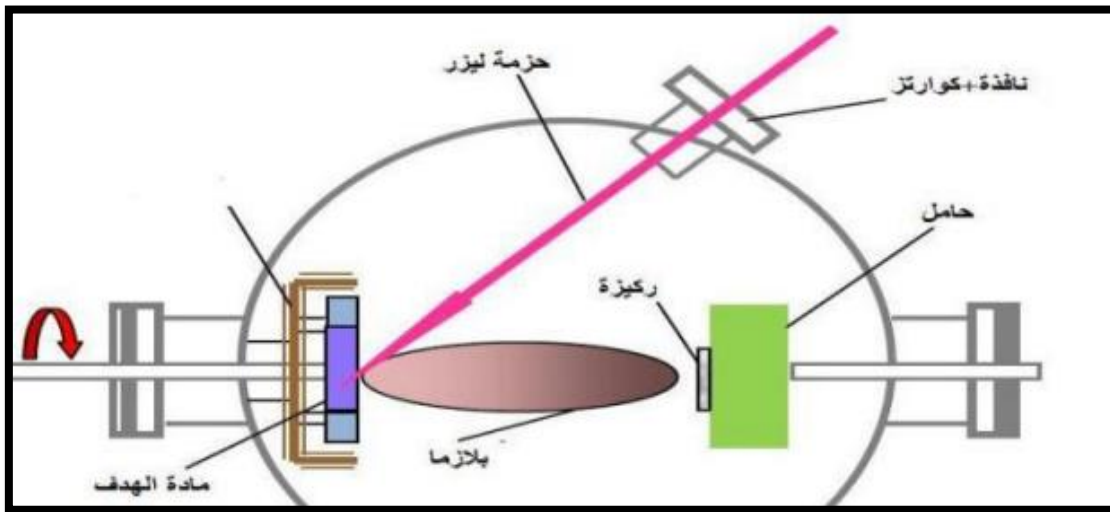
تتمثل هذه التقنية في ارسال حزمة ليزر مكثفة ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة على سطح هدف كبير بالنسبة للحزمة الضوئية فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئيا. ترسل هذه الحزمة عموديا وتكون استطاعتها عالية تكفي لاجراج كمية من مادة الهدف لتشكل سحابة من المادة المقتلعة التي ترسب على الركيزة الساخنة الموضوعه على التوازي مع الهدف [12]. ويمكن اثناء الترسيب يمكن ادخال غازات محايدة للغرفة والتي تأثر على الفيلم المتشكل, كما يمكن ايضا تسخين الركيزة أثناء النمو لجلب طاقة اضافية للمواد المكثفة وبالتالي تحفيز تبلور الطبقة الرقيقة كما في الشكل (3.II) [13].

مزايا تقنية الاقتلاع بالليزر:

- ✓ الالتصاق الجيد.
- ✓ بساطة تنفيذها.
- ✓ تمكن من استخدام أهداف صغيرة.
- ✓ لا تتطلب أي مصدر للحرارة المسببة للتلوث داخل الغرفة.

عيوب تقنية الاقتلاع بالليزر:

- ✓ التكلفة عالية .
- ✓ تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر [14].



الشكل (6.II): رسم يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر [15].

■ الرش المهبطي:

تتمثل تقنية الرش المهبطي في اقتلاع ذرات مادة الهدف عن طريق قذفها بأيونات ناتجة عن التفريغ الكهربائي للغاز المستخدم غازا ثقيلًا وخاملاً كالأرغون، ليتفاعل مع غاز معين كالأكسجين للضغط في شكل رذاذ على سطح مسخن وتتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة رقيقة صلبة (فيلم)، تستعمل لمعالجة السطوح وتستخدم في البحوث لإنتاج الطبقات الرقيقة متفاوتة السمك، وتسمح هذه الطريقة بتكوين فيلم متعدد البلورات أي غير بلوري، بحيث تعتمد على درجة حرارة الركيزة والبنية والطبيعة الكيميائية للركيزة والضغط، تدفق وتركيب المزيج المستخدم [16]، كما في الشكل (4.II).

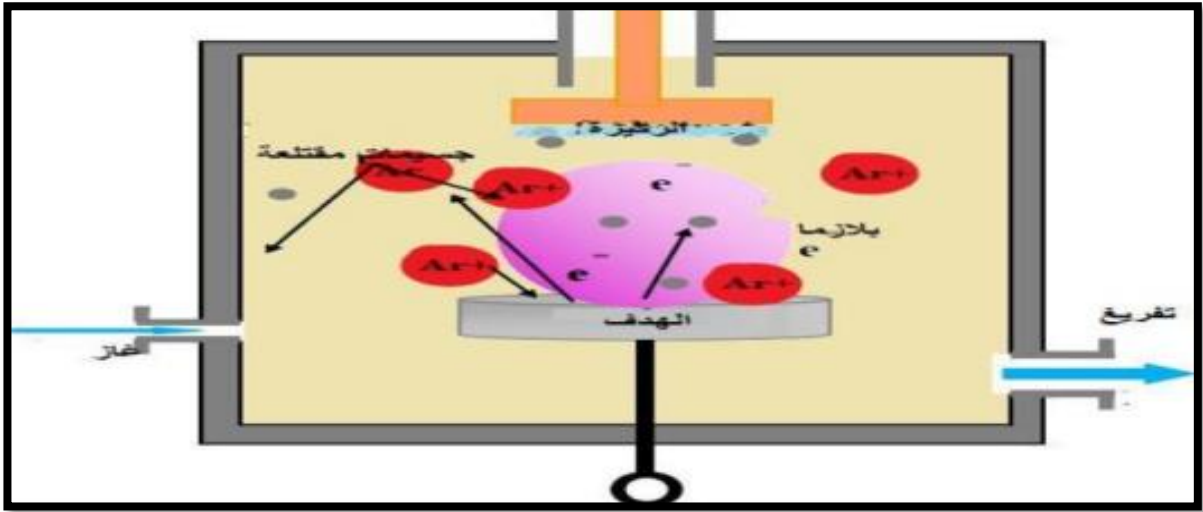
مزايا هذه التقنية :

✓ الترسيب تحت أجواء المراقبة .

عيوب هذه التقنية:

✓ بطئ عملية الترسيب.

✓ التكلفة عالية في تركيب جهاز الرش المهبطي [17].



الشكل(7.II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش المهبطي [15].

II.2.6.2. الطرق الكيميائية :

تقوم هذه الطريقة على تحضير أغشية المواد من محاليلها أو محاليل مركباتها, ومن هذه الطرق [20] :

II.2.6.1. التوضع الكيميائي بالبخار (CVD):

تم استخدام هذه الطريقة سنة 1983م لتوضع التنغستين من أجل المصابيح المتوهجة [21], تستخدم هذه الطريقة في عدد كبير من المجالات وخاصة مجال أنصاف النواقل, فتقنية (CVD) تعتمد على تشكل طبقة على ركيزة انطلاقا من التفاعلات الكيميائية بين المكونات المستخدمة في أشكالها الغازية عن طريق طاقة التنشيط, تتطلب هذه الطريقة درجة حرارة عالية (500°C - 2000°C) حسب طبيعة المادة المرسبة كما موضح في الشكل (II.5) وهذا لتلبية احتياجات التفاعل (طاقة التنشيط) أما عن الاحتياجات الصناعية فتحتاج درجة حرارة منخفضة, من أجل هذا تجرى تحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها [22]:

■ الترسيب الكيميائي للبخار بواسطة البلازما (PACVD):

تضمن هذه الطريقة تنشيط التفاعل الكيميائي ويسمح بالترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبيا 300°C وبالتالي تنقص العيوب الناتجة عن التبريد, ولهذه الطريقة عيوب تتمثل في امكانية تفاعل البلازما مع الركيزة بالتالي الحصول على شريحة غير متجانسة مع طول الركيزة .

■ الترسيب الكيميائي للبخار تحت ضغط منخفض (Lp-CVD):

يتم في هذه الطريقة التوضع تحت ضغط منخفض ويوجد نوعان من المفاعلات:

*مفاعل الجدار البارد: الركيزة هي فقط تكون ساخنة بحيث الفاعل يكون غير فعال على مستوى الركيزة كما أن التوضع يجري في الضغط الجوي .

* مفاعل الجدار الساخن: في هذه الحالة يكون التوضع على الركيزة جيد, تكون الحاوية كلها ساخنة وهذا ما يسمح باجراء الترسيب عند ضغط يقدر بحوالي (9 Pa).

■ الترسيب الكيميائي للبخار في الفراغ العالي (UHV-CVD):

يكون الترسيب في هذه الطريقة أقل من 10 Pa.

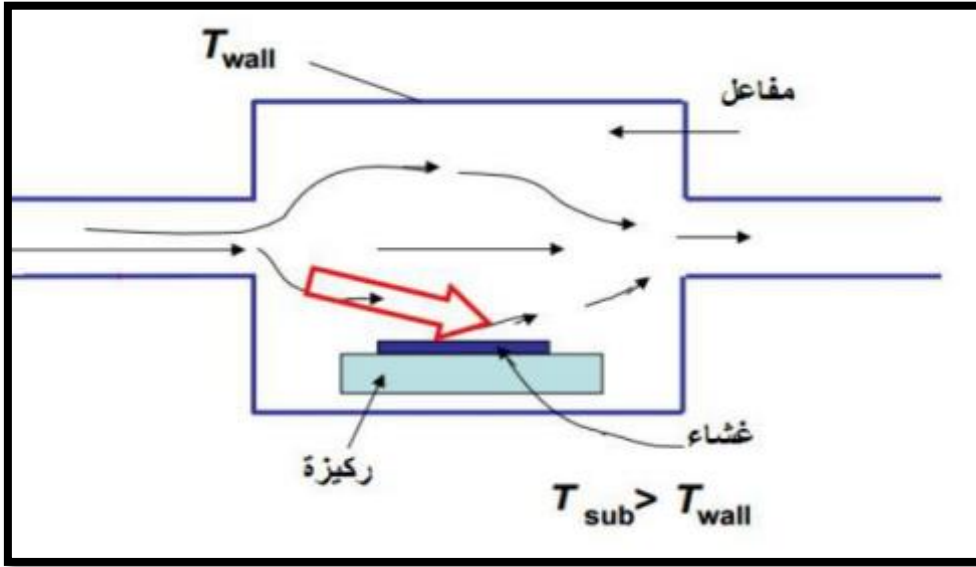
من عيوب هذه الطريقة :

- درجة الحرارة العالية للتنشيط .

- تنتج شرائح غير نقية غالبا وهذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للشرائح السابقة .

من مزايا هذه الطريقة:

- يمكن التحكم في الطبقة المرسبة خلال عملية الرسيب .
- انتاج شرائح جيدة الالتصاق.
- تمكن من تبلور الطبقات الرقيقة دون التلدين [23].



الشكل (8.II): رسم توضيحي لترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي [23].

2.2.6.II. تقنية محلول هلام (Sol-Gel):

منذ أكثر من 150 عام عرفت تقنية محلول هلام, بفضل العالم (Ebelmen) وتطورت خلال العقود الثلاثة الماضية, ومبدأ عمل هذه التقنية يتمثل في تحويل المحلول الى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية وغالبا عند درجة حرارة الغرفة فقط, وتتم عملية الترسيب في ثلاث خطوات:

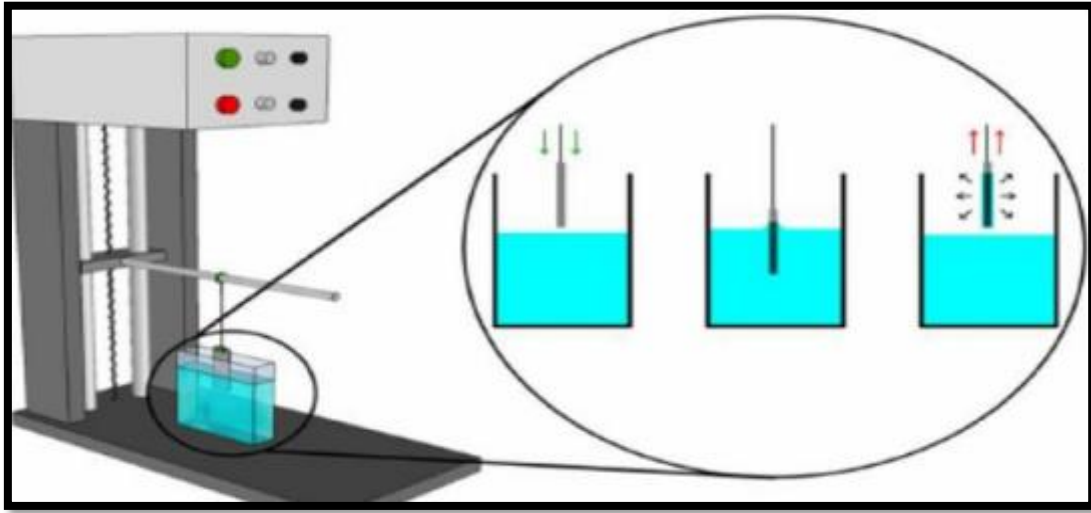
- تحليل محلول التوضع .
- تشكيل طبقات رقيقة.
- المعالجة الحرارية.

ويمكن استعمال طريقتين لتشكيل الطبقات الرقيقة أما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو بواسطة الترسيب الدوراني (دوران الركيزة) [24].

■ الترسيب بالغمس (Dip-Coating):

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في محلول هلام وسحبها بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة في الهواء فنتحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية, بحيث تأثر السرعة العمودية للغمس على سمك الطبقة الرقيقة, وفي الأخير تخضع لعملية المعالجة الحرارية لاعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة, توضح طريقة الترسيب في الشكل (6.II), الخطوات الأساسية لشرح هذه الطريقة هي :

- غمر الركيزة.
- سحب الركيزة بسرعة.
- تبخر المركبات المتطايرة.



الشكل(9.II): رسم تخطيطي يوضح تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس[24].

■ الترسيب الدوراني (Spin -Coating):

هي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي تعتمد على دوران الركيزة بسرعة عالية مع صب المحلول هلام قطرة قطرة فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفضل قوة الطرد المركزي, ويمكن التعديل في سمك الطبقة من خلال التحكم في سرعة الدوران والتسارع ولزوجة محلول هلام, يوضح الشكل (7.II) طريقة الترسيب الدوراني, عموما يتم وصف هذه الطريقة في أربع خطوات:

- يوضع محلول الترسيب على الركيزة ثابتة.
- يتم تدوير الركيزة الى غاية السرعة القصوى المطلوبة حيث يتجانس توزيع المحلول بفعل القوة الطاردة المركزية كما يتم اخراج فائض السائل المتوضع من خلال هذه القوة أيضا.

- تثبت سرعة المسند للتحكم في سمك الطبقة.

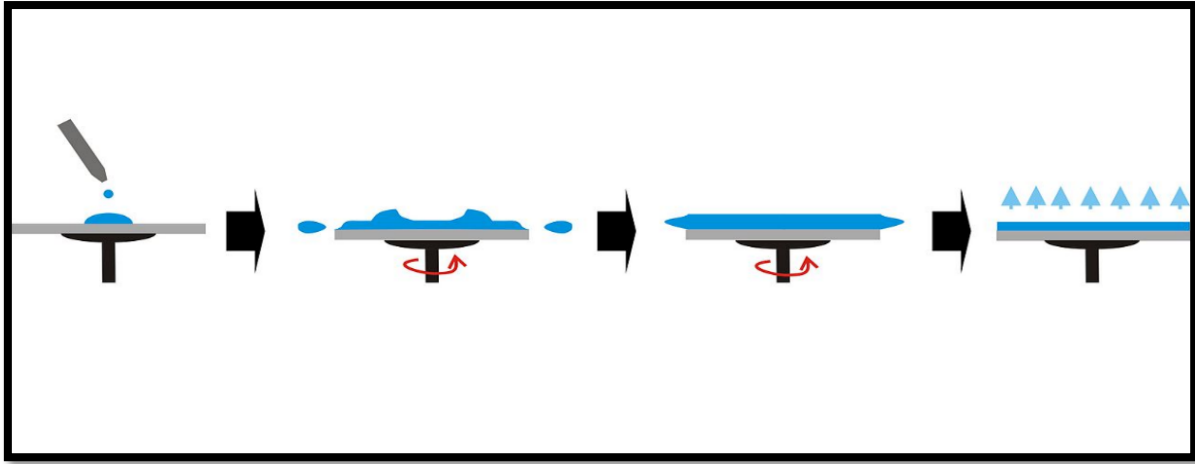
- تتبخر المذيبات وتتشكل طبقة هلامية .

تبخر المذيب يكون سريع جدا في كلتا الحالتين والخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها, بحيث تتم عملية المعالجة الحرارية للطبقة لضمان ازالة كاملة للمذيب, والدور الأساسي لهذه المعالجة يتمثل في خفض العيوب البلورية وبالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية والتبلور [25].

من مزاياها:

- النقاوة العالية.

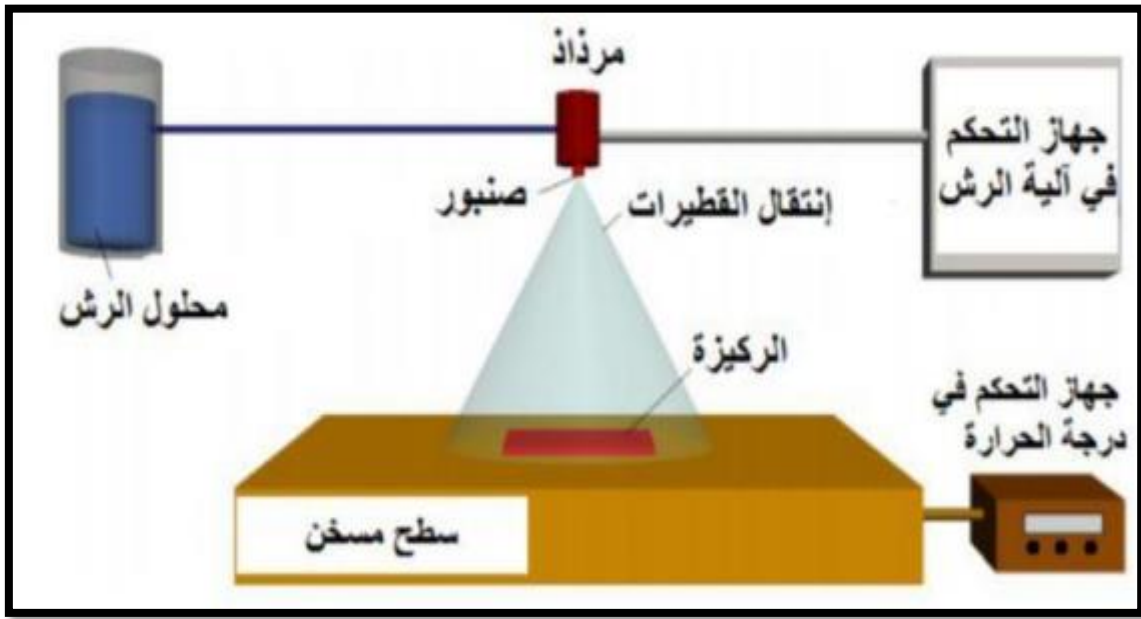
- درجة الحرارة المنخفضة.



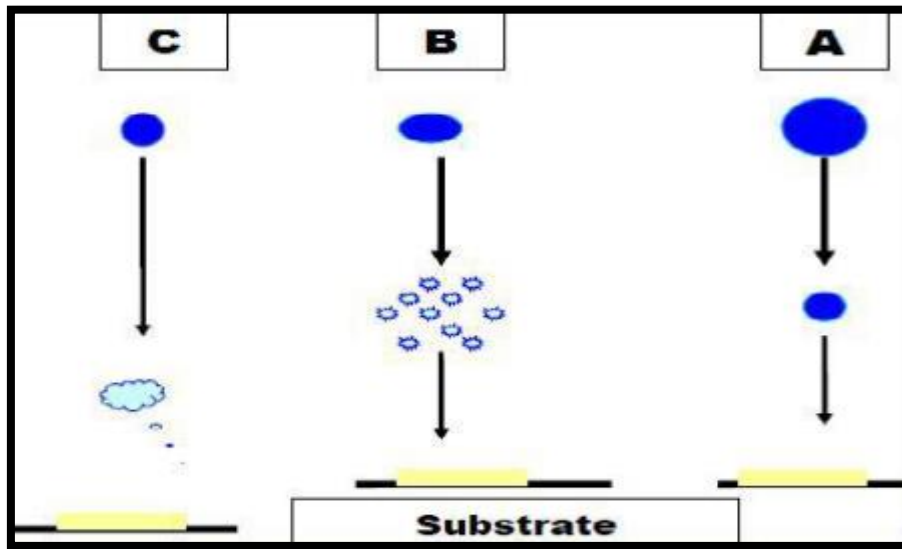
الشكل(10.II): رسم توضيحي يصف طريقة الترسيب الدوراني [25] .

3.2.6.II الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolyse) :

تعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية, وقد تطورت في الستينيات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة الى تقنية أقل كلفة لتحضير النبائط ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية. تحضر الأغشية الرقيقة للكبريتيدات و السيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة, وأول من إستخدام هذه الطريقة الباحثان Auger و Hotle عام 1959 إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً انتقائياً [26], كما هو موضح في الشكل (8.II).



الشكل(11.II): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري [27].



الشكل(12.II): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة [28].

7.II. تقنيات المعاينة :

تعمل تقنيات المعاينة في تحديد خصائص المواد ومعرفة العديد من الثوابت المميزة لها, لهذا سنتطرق الى ذكر التقنيات المستخدمة في عملنا لتحديد الخصائص البنيوية والصوئية والكهربائية للطبقات الرقيقة .

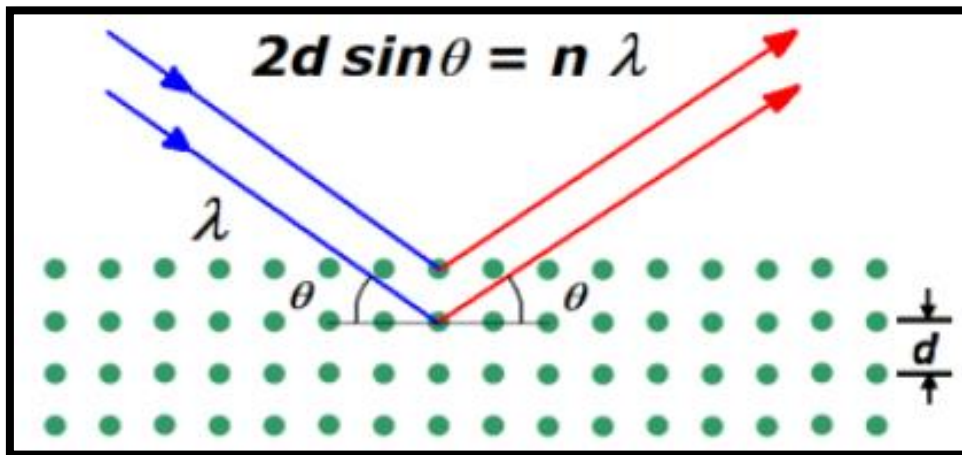
1.7.II. الخصائص البنيوية :

لتحديد هوية الأغشية المتحصل عليها يجب القيام بدراسة الخواص التركيبية للأغشية, من طبيعة ونظم وصفها ونوع المستويات البلورية, وتساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة و الكثيرة تبعا لتغير ظروف التحضير مثل التطعيم (نوعه, نسبته) وغيرها من المؤثرات الأخرى. حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة احدى التقنيات المختلفة لحيود الأشعة السينية [34].

1.1.7.II. انعراج الأشعة السينية (DRX):

اكتشفت الأشعة السينية سنة 1895م من قبل العالم رونتجن, استخدمت هذه الأشعة في معرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة التركيب الذري لها, كذلك حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) سنة 1912م طول موجة الأشعاعات (x) انطلاقا من شبكة بلورية, لذا أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة الأشعة, وتطور العمل وازدادت طرق استخدام الأشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة [35].

تعتمد هذه التقنية على تعريض العينة الى أشعة سينية أحادية الطول الموجي, جزء من هذه الأشعة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة و بشداه مختلفة, وهذا تبعا لتوجيه المستويات و عددها, فيتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف (θ) للشعاع, كما هو موضح في الشكل:



الشكل(II.13): مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية.

▪ مبدأ انعراج الأشعة السينية:

يستند مبدأ هذه التقنية على قانون براغ [36].

قانون براغ:

اقترح العالم الانجليزي براغ نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه حيود الأشعة السينية من الالبلور بعد سقوطها عليه, ويبين هذا النموذج أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية, يوصف قانون براغ بالعلاقة التالية:

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

حيث :

d_{hkl} : المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين.

θ : زاوية براغ.

n : عدد صحيح يسمى رتبة الحيود (1.2.3....).

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

يمكننا الاستنتاج انطلاقا من قانون براغ الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لكل المستويات التي تفصل بينها مسافة بينية d_{hkl} , وبما أن قيمة $\sin\theta$ لاتزيد قيمتها على الواحد الصحيح فان قانون براغ يوضح ان القيمة $n\lambda$ لا بد أن تكون أقل من $2d_{hkl}$, وبالإضافة الى أن أقل قيمة للعدد n هي الواحد الصحيح على هذا يكون الشرط الواجب توافره لحدوث الحيود عند الزاوية 2θ (الزاوية بين شعاع الحيود والشعاع النافذ) $\lambda_1 \leq 2d_{hk}$ [37].

▪ جهاز انعراج الأشعة السينية:

يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية الحادية اللون من حامل العينة وكاشف الشعاع السينية, ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف, تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة, فيقوم الكاشف بقياس الشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة من حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط الانعراج, والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ).

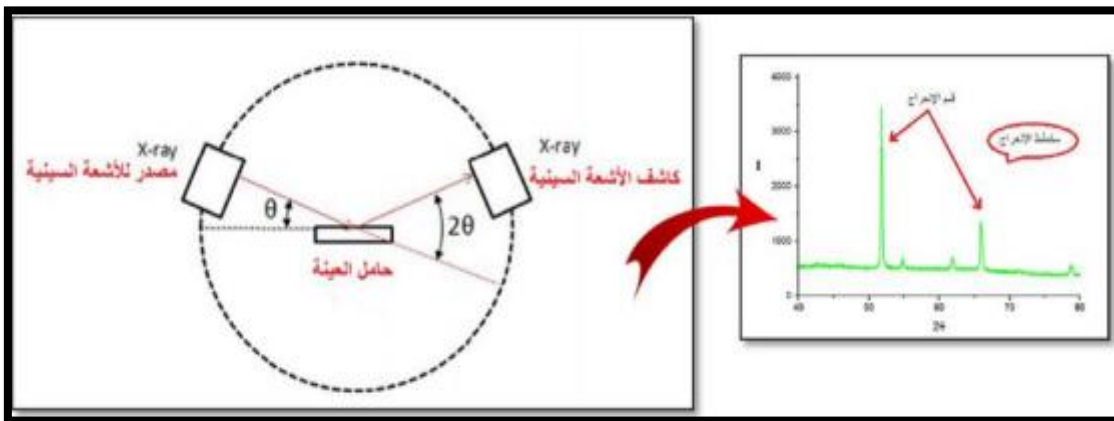
وفي هذه الدراسة الجهاز موضح في الشكل (14.II).



الشكل (14.II): جهاز الأشعة السينية (DRX) المستخدم [39].

وتوجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة أن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق و كذلك على نوع الأشعة المستخدمة ان كانت أشعة ذات طيف مستمر او أشعة وحيدة الموجة [40].

و يمثل الشكل (15.II) مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية الأحادية اللون .



الشكل (15.II): مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية الأحادية اللون.

▪ معادلة شيرر (Scherrer):

تعريف معادلة شيرر [41]:

سنة 1918 قام العالم بول شيرر بوضع معادلة لحساب ابعاد الحبيبات النانوية عند معرفة زاوية براغ و عرض هذب الانعراج له, حيث يتناسب فيها البعد البلورة عكسيا مع عرض الهذب, فكلما زاد عرض الهذب كلما قل البعد البلوري . والعكس , و يعطى بالعلاقة التالية :

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

λ : هو الطول الموجي للأشعة السينية المميزة, وتاخذ عادة قيما محدودة و ثابتة حسب مادة صنع الهدف .

K : ثابت شيرر ويؤخذ قيمته حسب شكل الهذب, مقدار معامل شرر محصور ما بين 0.38 و 2.08, فهو للنظام المكعبي 0.94, و في حالة الحبيبات كروية الشكل يؤخذ القيمة 1 [42].

طرق حساب الابعاد البلورية :

هناك العديد من الطرق لحساب البعد البلوري من بينها :

حساب الابعاد البلورية باستخدام علاقة شيرر [43]:

لحساب الابعاد الحبيبية نقوم بتطبيق المعادلة (2.II) .

نقوم بحساب الابعاد المتوسطة للحبيبات و ذلك بإدخال الدالة اللوغارتمية على المعادلة (2.II) فنحصل

على :

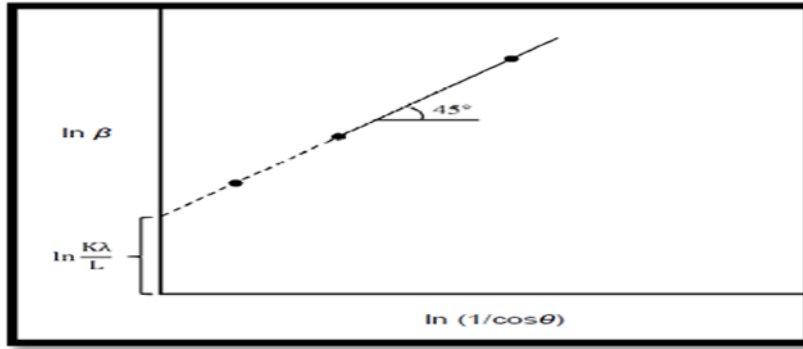
$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right) + \ln\left(\frac{K\lambda}{D}\right) \quad (3.II)$$

نقوم برسم الدالة $\ln(\beta)$ بدلالة $\ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$ من الناحية النظرية يجب ان يكون البيان عبارة عن خط مستقيم

منحدر بزاوية ميل $45^\circ C$ الشكل (16 .II) عندما نأخذ $\ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$ الصفر تكون $\ln(\beta)$ مساوية $\ln\left(\frac{K\lambda}{D}\right)$ عندها

يكون :

$$\beta = e^{\ln\left(\frac{K\lambda}{D}\right)} = \left(\frac{K\lambda}{D}\right) \quad (4.II)$$



الشكل (16.II): $\ln(\beta)$ بدلالة $\ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$ [43].

■ طريقة ويليام صون هول Williamson-Hall:

يعد تحليل مخطط انعراج الأشعة السينية أداة بسيطة و لكنها قوية لقياس البعد الحبيبي و تشوه, تحليل مخطط ويليام صون هول يتم فيها أخذ التوسيع الناجم عن التشوه بعين الاعتبار, في هذه الدراسة فان تحليل ويليام صون هول يستخدم لتقدير ليس فقط حجم الحبيبات و لكن أيضا لتقدير التشوه دان وجدت في بلورة SnO_2 المحضرة بطريقة الترسيب الدوراني [43].

بالنسبة لمنحنى W-H فان توسيع هذب الانعراج هو في الأساس متماثل الخواص هذا يعني أن مجالات الانعراج هي متماثل الخواص و مساهمة ثابتة للتشوه الدقيق عبر الهدب , يتم أخذ التوسيع في الاعتبار عبر ملف تعريف DRX, تشوه بلوري (ϵ) و اتساع (β_s) ناتج عن تشوه ناتج عن عيوب بلورية و يرتبط التشويه بشكل عام بما يلي:

$$\epsilon \approx \frac{\beta_s}{\tan \theta} \quad (5.II)$$

السمة المميزة لعلاقة شيرر هي يعتمد حجم البلورات على قيمة زاوية الانعراج , و مع ذلك فان W-H لا يتبع تبعية $\frac{1}{\cos \theta}$, كما هو الحال في معادلة شيرر, يختلف بدلا من ذلك مع $\tan \theta$, ينتج عن هذا الاختلاف الأساسي في تحليل W-H تقسيم تضخم الانعكاس ($h k l$) في سببين مجهري البنية . و هما تضخم الحجم البلوري (β_D) و تضخم التشوه المجهري (β_s), لذلك فان التوسيعات بسبب الحجم و التشوه هي مكونات مضافة للعرض الكلي لقمة براغ , و تعطى على النحو التالي [44]:

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_s \quad (6.II)$$

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + (4\epsilon \tan \theta) \quad (7.II)$$

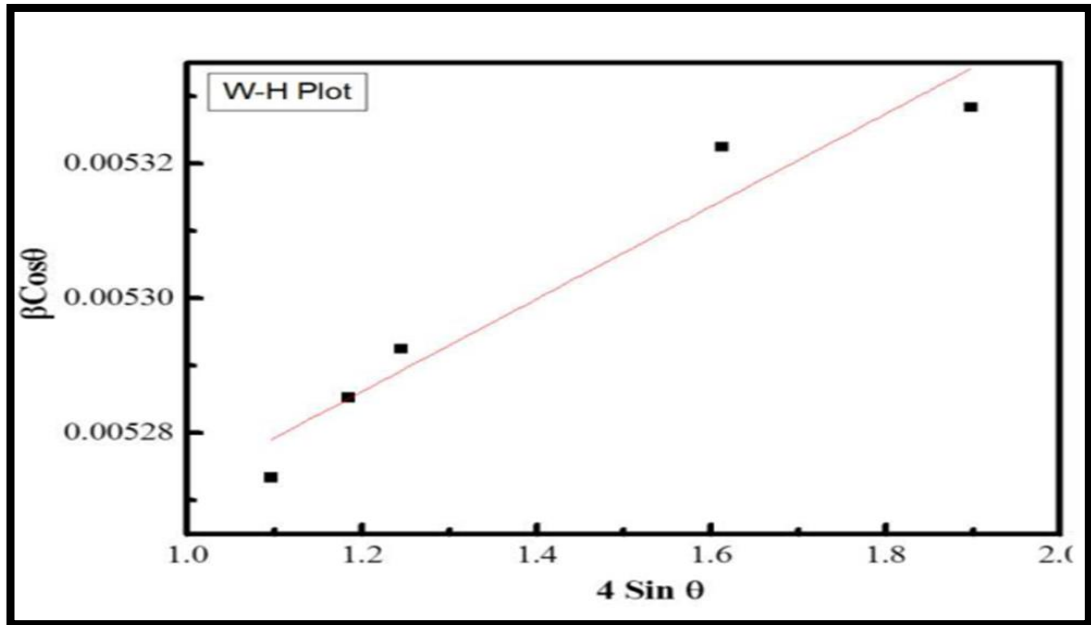
$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + (4\epsilon \sin \theta) \quad (8.II)$$

من المهم أن نذكر هنا أن المعادلة أعلاه (8.II) صالحة لنموذج التشوه المنتظم (UDM).

حيث يفترض أن يكون التشوه موحد في كل الاتجاهات البلورية, مع الأخذ في الاعتبار طبيعة تماثل الخواص للبلورة , حيث تكون خصائص المواد مستقلة عن اتجاه الخواص.

بالنسبة مخطط W-H , يتم رسم حدود $\cos \theta$ مقابل $4 \sin \theta$, من أجل ظهور قمم حيود الحبيبات (SnO_2). يظهر مخطط W-H الذي تم الحصول عليه بهذه الطريقة في الشكل [45] (17.II).

نتيجة لذلك ، يمكن تحديد تشوه و البعد البلوري بواسطة الميل و تقاطع للخط المستقيم مع المحور y ، على التوالي:



الشكل (17.II): مخطط وليامسون هول [45].

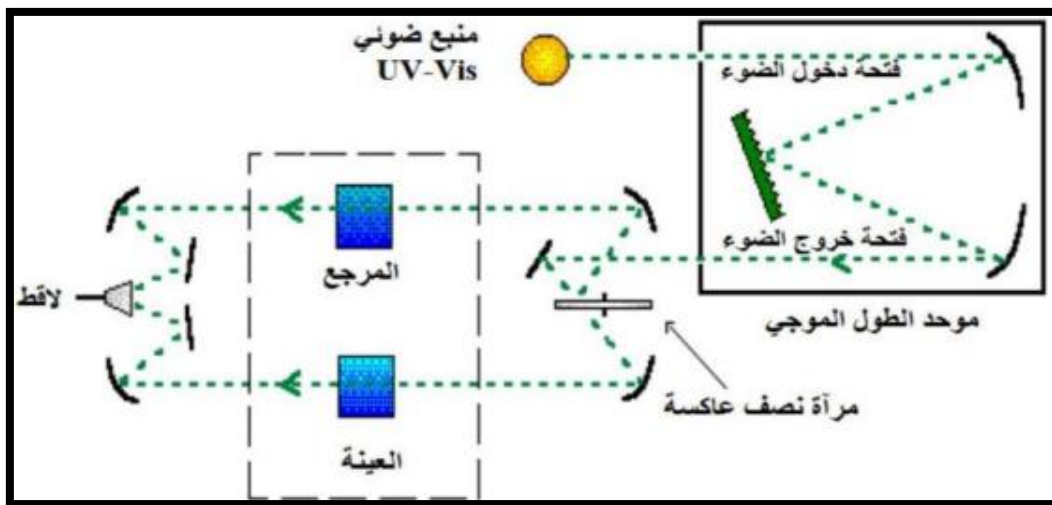
II.2.7.2. الخصائص الضوئية:

الأساليب الضوئية تسمح لنا بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة, وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة لهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة واعطاء قياسات النفاذية, بحيث تسمح القياسات بتحديد طاقة اوريخ, الفاصل الطاقى و سمك الغشاء, معامل الانكسار.

II.1.2.7. التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية المرئية (UV-VI):

تستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق بنفسجية وفي المجال المرئي لدراسة الخصائص البصرية لطبقة رقيقة, حيث تعتبر تقنية لتحديد الخصائص الضوئية, ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها, جزء من الشعاع الساقط ينفذ أو يمتص عبر العينة, عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق بنفسجية والمرئية فان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال الالكترونات من مستوي طاقي أقل الى مستوي طاقي أعلى, حيث تقع هذه التحولات الالكترونية في المجال المرئي (350nm-800nm) والأشعة فوق بنفسجية بين (200nm-350nm)[46].

يوضح الشكل (II.18) مبدأ عمل المطياف المستخدم ضمن هاتاه المطيافية, أين يتم توجيه طول موجه الاشعاع الصادر من منبع الضوء UV-VI, ثم ينقسم الى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه احدهما للعينة, أما الثانية تمر عبر المرجح الحامل للعينة ليستقبل بعدها لاقط الحزمتين النافذتين, كدالة لطول موجة الشعاع الابتدائي عبر برنامج حاسوبي.

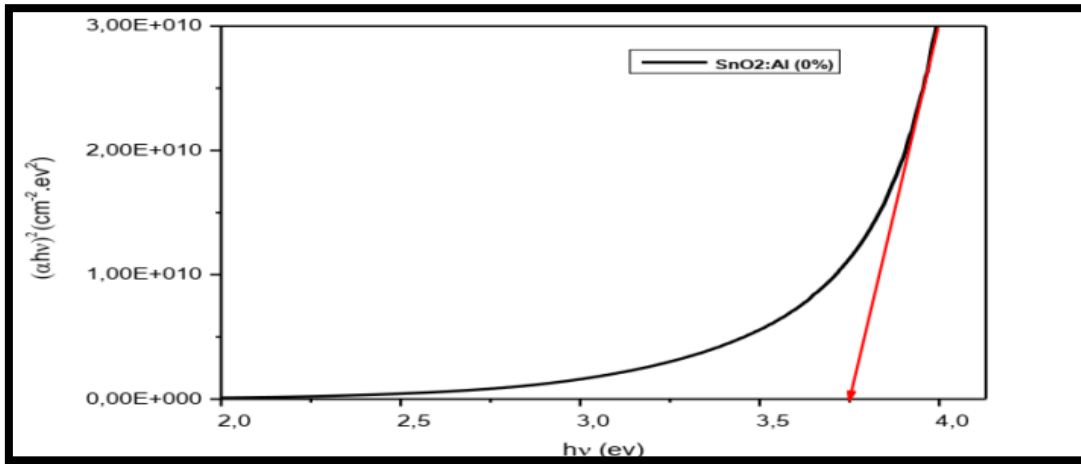


الشكل (II.18): رسم تخطيطي لمطياف (UV-VIS) [15].

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية المرئية حيث يعطي المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي, ان استغلال هذه المنحنيات يسمح لنا بتحديد: سمك الطبقة, معامل الامتصاص, حافة الامتصاص البصرية, الفاصل الطاقي E_g , قرينة الانكسار.

■ تحديد النطاق الممنوع E_g :

في كل قيمة للنفاذية والتي توافق طاقة (hv) عبر كل مجال الموجي للجهاز نستطيع رسم تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) لتتوصل على البيان الوضح في الشكل (19.II).



الشكل (19.II): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة الفوتون (hv) .

من أعلى منحنى مجال الامتصاص يدل على وجود فجوة طاقة مباشرة يتم التعبير عن α كدالة للنطاق الممنوع E_g , وفقا للمعادلة الآتية:

$$A(hv-E_g) = (\alpha hv)^2 \quad (9.II)$$

A: ثابت.

$E_g(eV)$: النطاق البصري.

hv: طاقة الفوتون.

من خلال مسح مجال الطاقة بالكامل, نقوم برسم $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون $E=hv$ (مع العلم أن

$$(hv[eV]) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A^\circ)}$$

ونمدد الجزء الخطي $(\alpha hv)^2$ الى غاية محور الأحداثيات (أي من أجل $(\alpha hv)^2 = 0$) نتوصل على قيمة E_g .

▪ معامل الامتصاص α :

يعتمد تحديد معامل الامتصاص α وكذلك معامل الاخماد k على طيف النفاذية للطبقات الرقيقة وذلك باستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer ما يسمى بقانون Beer والذي يعطى الآتي [48]:

$$T=(1-R)\exp -\alpha.d \quad (10.II)$$

α : معامل الامتصاص.

d: سمك الطبقة.

من عبارة النفاذية في العلاقة السابقة فان معامل الامتصاص يحسب بالعلاقة التالية:

$$\ln\left(\frac{100}{T\%}\right) = \frac{1}{d}\alpha \quad (11.II)$$

▪ طاقة أورباخ:

طاقة أورباخ تعد من أهم الثوابت التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة وبموجب قانونه فان العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية:

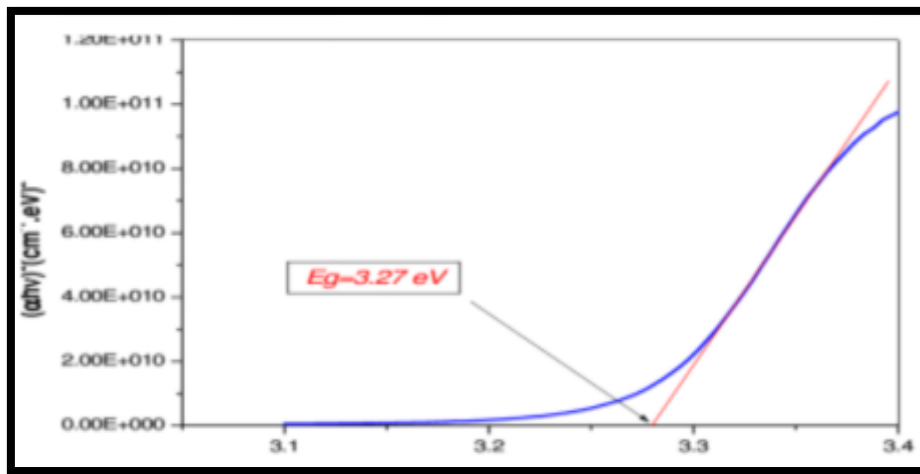
$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (12.II)$$

يمكن أيضا التعبير عن طاقة أورباخ وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة [48]:

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (13.II)$$

ويمكن ايجاد طاقة بأخذ مقلوب الميل ضمن مدى الطاقة الأقل من حلقة الامتصاص:

$$E_u = \left[\frac{\ln\alpha}{hv}\right]^{-1} \quad (14.II)$$



الشكل(20.II): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة (hv) .

3.7.II. الخصائص الكهربائية

تسمح دراسة الخصائص الكهربائية للعينة من خلال تقنية المسابر الأربعة باعطاء الثوابت المميزة للطبقة ومن بين هذه الثوابت المقاومة السطحية, المقاومة الكهربائية, الناقلية.

1.3.7.II. تقنية الأربع نقاط (Quatre- Pointes):

تمكننا تقنية الأربع نقاط من معرفة المقاومة السطحية للأغشية الرقيقة ومن ثم تحديد قيمة الناقلية, يتكون جهازها من أربعة مسابر متصلة بالعينة متباعدة بشكل مستقيم ومسافات متساوية, يوفر مصدر التيار I يمر عبر المسابرين الداخليين [48], ومن خلال هذه التقنية المسافة a بين المسابر تكون أكبر بكثير من سمك الطبقة الرقيقة من سمك الطبقة الرقيقة d لذا نعتبر أبعاد الأطراف لا نهائية والعينة تعتبر نموذج ثنائية بعد التوصيل, تمكننا من حساب مقاومة العينة انطلاقاً من العلاقة [48].

$$k = \frac{V\rho}{Id} \quad (15.II)$$

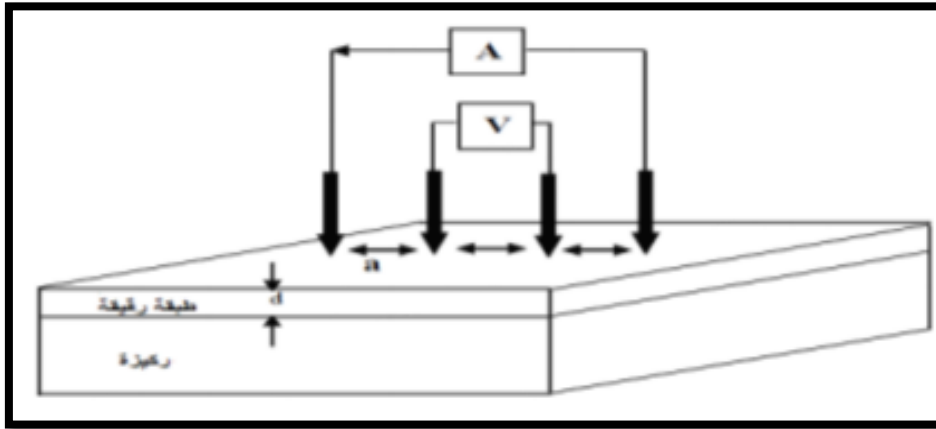
$\frac{\rho}{d}$: خاصية الطبقة الرقيقة وتمثل المقاومة السطحية R_s .

K : معامل التناسب قيمته $\frac{Ln2}{\pi}$

ρ : مقاومة العينة.

عند تعويض k بقيمتها في العبارة السابقة نحصل على العبارة التي تسمح بحساب المقاومة :

$$d \left(\frac{V}{I} \right) \frac{\pi}{Ln2} = \rho \quad (16.II)$$



الشكل (21.II): رسم توضيحي لتقنية الأربع نقاط [48].

مراجع الفصل الثاني:

مراجع باللغة العربية :

- [4] أ. هاني . تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير المطعم بالليثيوم. مذكرة ماستر أكاديمي .جامعة الوادي2016.
- [9] م. حريز بلقاسم .دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الموج فوق الصوتية.مذكرة ماستر أكاديمي .جامعة الوادي 2012.
- [15] ف.خلفاوي ،" تحديد خصائص أفالم أكسيد القصدير (SnO_2)المطعم بالكوبالت(CO) "مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة حمه لخضر ، الوادي(2018).
- [23] قلاعي ايمان. تحضير وتوصيف أغشية أكسيد الزنك الرقيقة النقية والمطعمة بالحديد بتقنية الرش الانحلال الحراري و أغشية أكسيد الزنك النانوية بالطريقة الكيميائية.
- [24] دروج شيماء, خذري سمية. تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات.
- [26] العقون ، "دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)على بعض الخصائص الفيزيائية " مذكرة ماستر أكاديمي ؛ فرع الفيزياء ، جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة 2
- [27] ل .سقني ،" تحديد خصائص أفالم أكسيد القصدي (SnO_2) المطعم بالحديد" (Fe)مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة حمه لخضر ، الوادي (2006)
- [35] ر.صديق عبد الستار ،" دراسة الخصائص التركيبية و البصرية المحضرة (ZnO: Ni) لأغشية بطريقة التحلل الحراري " مذكرة ماجستير ، جامعة ديالي
- [37] ع. دقة, ط. مصباحي. تحديد بعض الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية $\text{Ni}-(\text{ZnO})_{x-1}$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري , رسالة ماجستير , جامعة بابل , العراق , (2011).
- [39] ن. عبد القادر احمد, م. امين سليمان , " كتاب علم البلورات والاشعة السينية " , سلسلة الفكر العربي , الطبعة الاولى (2005).
- [40] ج. بوصبيح صالح ص. لبيهاث , دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية اكسيد النيكل (NiO) المطعمه بالنحاس(Cu) , مذكرة ماستر اكاديمي , جامعة الوادي , 2018.
- [46] س. بن عمر, دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري, مذكرة ماستر أكاديمي, جامعة قاصدي مرباح, ورقلة, الجزائر.2.
- [47] مشري خولة ،"دراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك ZnOمطعمة بالالثنومLaومرسبة بتقنية رذاذ النحلال الحراري" ،مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ،ورقة 2016.

- [1] B. KHEIRA , " Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray", UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER-BISKRA. (2013),
- [2] F. J. YUSTA, M. L. HITCHMAN and S. H. SHAMLIAN, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications" , J. Mater. Chem., vol7, p1421.(1997) ,
- [3] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires. Université d'El oued. 2013.
- [5] S. benhamida, J. Podder, caractérisation des couches minces d'oxyde de Nickle (NiO) Elaboré par spray pyrolyse, these de doctorat, Universite Mohamed Khider, Biskra, (2018).
- [6] R.K.I.AL-ageedie,"Study the Effect of Thickness and Annealing on the Structural and Optical Properties of ZnFe₂O₄ Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method"University of Diyala in Partial Fulfillmentof the Degree of M.Sc. in Physics.(2012)
- [7] T. Maruyama, and T. Kanagawa, "Electrochromic Properties of Niobiu Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", Journal of the Electrochemical Society, vol. 141, no. 10, PP. 2868.(1994) .
- [8] Pooja Dhiman , " Synthesis and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor", Department Of Physics , Himachal Pradesh University, SHIMLA-171005,(2012).
- [10] M.Khechba "Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier", Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine.
- [11] FayssalYnineb," Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents.
- [12] R. Francis, R. Annick, analyse chimique méthodes et techniques instrumentales modernes, Dunod, Paris, (2004).
- [13] O. DARANFAD , " Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de Magistère, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE.
- [14] H.Benelmadjat" Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs", Mémoire de MAGISTER , Université Constantine .(2007).

- [16] E. Charef, Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique. Centre Universitaire d'EL- Oued,2012.
- [17] Y-M. Jiang , "Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur", Thèse De Doctorat, Université De Paris-Sud , (1992).
- [18] E. Salonen, "Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon". Physical Review, vol. 63, no. 19, P. 195, (2001).
- [19] G. Huertas, Étude des nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme des couches minces pour micro batteries au Lithium, Thèse Doctorat,(2006).
- [20] M. Krunk, "Tin Films for photovoltaic by ChemicalMethods", Tallin Univ of Technology, Estonia, (2004).
- [21] I.Gharbi , " Mise au point et étalonnage d'un appareil de pulvérisation cathodique" ,Mémoire de MAGISTER, Université Ouargla,2007.
- [22] O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de magister, Univ Mohamed Kheider, Biskra, (2010).
- [25] S. Menakh, contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, thèse de magister, université de Constantine, (2010).
- [28] K. L. Chopra. S. Major and D. K. pandya "Transparent Conductors-Astatus Review ", Thin solid film. Vol. (102), pp. (1-46), (1983).
- [30] H, Hidalgo, " Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une postdéchargemicro-onde ", Thèse de DOCTORAT, Université de Limoges, (2003).
- [31] A.Hafdallah,"Etude du Dopage des couches Minces de ZnOElaborés par spray ultrasonique "Thèse de MAGISTER,Université de Constantine,2007 .
- [32] V. Maget, Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de linge de base et du spectre de raie, Univ Henri Poincaré, (2005).
- [33] A. Douayar, " Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dopé (Fluor, 56 Indium, Aluminium Et Néodyme) " ,These De Doctorat, Université Mohammed V – Ag dal , 2013 .
- [34] I. Guesmi, "Dépôt De Couches Minces De Cuivre Sur Substrats Polymère De FormesComplexes Par Pulvérisation Cathodique Magnétron Avec Ionisation De La Vapeur", Thèse de Doctorat, Université Paris Sud – Xi,(2011)

- [36] K. Daoudi, Elaboration et caracterisation de films minces d'oxide d'indium dope a l'etain obtenu par voie sol-gel potentialite pour la realisation d'electrode sur silicium, these de doctorat, Universite Claude Bernard, lyon,)2003(.
- [41] Leroy Alexander and Harold p.Klug ,Détermination of Cristallite Size With the X-Ray Spectromètre*, Journal of App lied Physis 21,137(1950).
- [42] A.Monshi , M.RezaForoughi , M.RezaMonshi, Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Cristallite Size Using XRD , Département of Martiaux Engineering , Najafabadbanch, IslamicAzadUniversity, Isfahan, Iran,(2012).
- [43] L. B. Freund, S. Suresh, Thin Film Matériaux: Stess, Defect Formation and Surface Evolution Cambridge University, (2003).
- [44] V.D. Mote, Y Purushotham and B.N. Dole, J. of Theor. Appl. Phys. 6 (2012)
- [45] C. Suranarayana, M.G. Norton, X-ray Diffraction: A PracticalApproach, New York, 1998.
- [48] B.D. Cullity, Eléments of X-ray Diffraction, Addition-Wesley Publishing Compagnie Inc., USA, 1978.

الفصل الثالث :

تحضير الطبقات الرقيقة

ودراسة خصائصها.

III. تمهيد:

سنعرض في هذا الفصل الجانب التجريبي لبحثنا حيث نقدم وصفا موجزا لتحضير أغشية أكسيد القصدير المطعم بالنيكل بتراكيز مختلفة بطريقة الترسيب الدوراني % (0-2-4-6) وعرض النتائج و تحليل الخصائص البنيوية (الحجم الحبيبي, التشوه), الضوئية (الفاصل الطاقوي, طاقة اوريخ) والكهربائية (الناقلية, المقاومة) لهذه الأغشية باستعمال عدة تقنيات و تجهيزات نذكرها فيما يلي :

- جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX).
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS) .
- جهاز مسبار الاربع نقاط .

III.1. الإجراء التجريبي:

III.1.1. الإعداد التجريبي المستخدم:

تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد القصدير المطعم بالنيكل على ركائز زجاجية, حيث نستعمل كلوريد القصدير ونيترات النيكل والايثانول لتحضير شرائح SnO_2 المطعم بالنيكل بطريقة الترسيب الدوراني.

III.2.1. الظروف التجريبية:

- استعمال محلول كلوريد القصدير كمصدر لذرات القصدير Sn.
- استعمال محلول نيترات النيكل كمصدر لذرات النيكل Ni.
- حجم المحلول الابتدائي (15ml) ذا تركيز مولي 0,2 mol /L.
- دوران المحلول بواسطة جهاز الرج المغناطيسي ساعة ونصف.
- ترك المحلول يرتاح لمدة ساعة ونصف قبل البدء بعملية الترسيب.
- زمن توقف الجهاز عن الدوران 30 ثانية.
- عدد الطبقات لتكوين غشاء رقيق في كل ركيزة زجاجية هو 6 طبقات.
- وضع العينة في الفرن لتجفيف الغشاء لمدة 5 دقائق بشكل تام بعد ترسيب كل طبقة عند درجة حرارة 100 C° .
- المعالجة الحرارية لكل العينات في فرن كهربائي لمدة ساعتين ودرجة حرارة 500 C° .

● **طريقة الترسيب الدوراني:**

- زمن الترسيب 30 ثانية.
- سرعة الدوران 3000 دورة /دقيقة.
- مدة البقاء في الفرن: 5 min.
- درجة الترسيب 100° .

III.1.2.1. اختيار ركيزة الترسيب:

خصائص الشرائح تعتمد بشكل كبير على طبيعة الركيزة و إعداد السطح.الركائز المستخدمة عبارة عن شرائح زجاجية من نوع REF Microscopic Slide Glass (0307-2105) مستطيلة الشكل, سمكها حوالي 1mm, شفافية عالية من أجل الخصائص البصرية للشرائح في المجال المرئي, أقل تكلفة و متوفرة.



الشكل (III.1): الركائز زجاجية المستعملة.

III.2.2.1. تنظيف الركيزة:

يعتبر تنظيف الركيزة خطوة مهمة جدا (من أجل جودة الشرائح), و لذلك من الضروري إزالة جميع آثار الشحوم و الغبار و التحقق بصريا من أن سطح الركيزة لا يحتوي على خدوش أو عيوب. يتم تنظيف الركيزة وفق الخطوات التالية :

1. تنظيف الزجاج بواسطة الورق البصري .
2. وضع الزجاج في حمام ماء مقطر لمدة 5 دقائق.
3. وضع الزجاج في حمام الأسيتون (CH_3COCH_3) لمدة 5 دقائق.
4. وضع الزجاج في حمام ماء مقطر لمدة 5 دقائق.
5. وضع الزجاج في حمام الإيثانول (C_2H_6O) لمدة 5 دقائق.
6. وضع الزجاج في حمام ماء مقطر لمدة 5 دقائق.
7. تجفيف الزجاج .

III.3.2.1. تحضير المحلول للعينات الغير مطعمة :

الخصائص الفيزيائية لكلوريد القصدير:

✓ المظهر: بلورات صلبة بيضاء عديمة الرائحة .

✓ الصيغة الجزيئية: $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.

✓ الكتلة المولية: 225.63 g/mol .

✓ الكثافة: 3.95 g/m^3 .

✓ نقطة الانصهار: 247°C .

✓ نقطة الغليان: 623°C .

يتم ترسيب طبقات رقيقة لأكسيد القصدير SnO_2 انطلاقا من مركب كلوريد القصدير, بداية بوزن كتلة منه قدرها $(m=0.676\text{g})$ واذابتها في حجم $(V=15\text{ml})$ من الايثانول لتحضير محلول ذو تركيز $(C=0.2\text{mol/L})$ مع اضافة قطرات من حمض كلور الماء (HCl) ثم يوضع المحلول فوق الخالط المغناطيسي بدرجة حرارة $T=60^\circ\text{C}$, تحصلنا على هذه الكتلة انطلاقا من العلاقة :

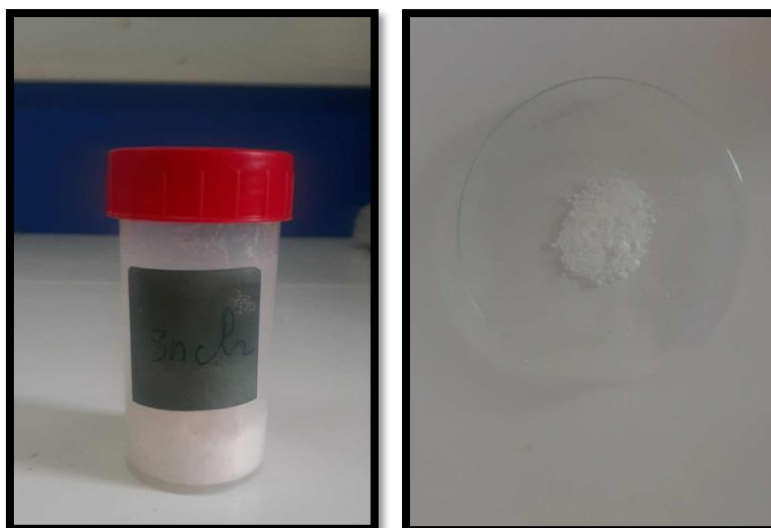
$$m_{\text{SnCl}_2} = M_{\text{SnCl}_2} \cdot C_M \cdot V \quad (1.III)$$

m: كتلة كلوريد القصدير (g) .

M: الكتلة المولية لكلوريد القصدير (g/mol) .

C_M: تركيز المحلول (mol/l) .

V: حجم المحلول (ml) .



الشكل (2.III): مادة كلوريد القصدير.

4.2.1.III. تحضير المحلول للعينات المطعمة:

الخصائص الفيزيائية لنيترات النيكل :

- ✓ المظهر: بلورات ذات لون أخضر داكن.
- ✓ الصيغة الكيميائية : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- ✓ الحالة الفيزيائية : صلب.
- ✓ الكتلة المولية : 290.8 g/mol .
- ✓ الكثافة : 2.05 g/cm^3 .
- ✓ نقطة الانصهار : 56.7 C° .

أما بالنسبة لتحضير أغشية أكسيد القصدير المطعم بالنيكل فقد تم استخدام مادة نيترات النيكل كمصدر للنيكل, بحيث يتم بإذابة نفس الكتلة السابقة من كلوريد القصدير ($m= 0.676 \text{ g}$) للحصول على تركيز مولي ($C=0.2 \text{ mol/L}$) في حجم قدره ($V=15\text{ml}$) من الايثانول مع اضافة كتلة معينة من مادة نيترات النيكل حسب اختلاف نسب التطعيم, والجدول التالي يوضح الكتلة الموافقة لكل نسبة.

رقم العينة	1	2	3	4
تركيز التطعيم	0%	2%	4%	6%
كتلة التطعيم ب Ni	0g	0.03524g	0.0704g	0.1057g

الجدول (III.1): نتائج الحسابات الكتل الازمة للتطعيم .



الشكل (III.3): مادة نترات النيكل.

III.5.2.1. ترسيب الشريحة :

بهدف دراسة الخواص البنيوية و البصرية والكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير المطعم بالنيكل يتم ترسيبه على ركائز زجاجية باستخدام طريقة :

III.1.5.2.1. ترسيب الطبقة الرقيقة بتقنية الترسيب الدوراني:

لترسيب الطبقات الرقيقة, استخدمنا "Spin-coating" محلي التركيب, تتكون هذه العملية على عدة خطوات.أولا نغمس الماصة الدقيقة في الانبوب ونعين الحجم المطلوب (0.15ml) ثم يتم سكب هذا الحجم على الركيزة وعلى الفور تخضع العينة للدوران لبضع ثوان (30 ثانية).ثم يتم ايقاف الحركة الدورانية وننتقل الى الخطوة التالية, من أجل ترسيب ناجح يجب أن تكون حالة سطح الركيزة ودرجة حرارة ورطوبة غرفة الترسيب وتركيز المحلول وسرعة دوران الركيزة و وقت الترسيب هي الأمثل وهذا بعد القيام بعدة تجارب أولية لضبط هذه العوامل.



الشكل (4.III) : جهاز الترسيب الدوراني.

III.6.2.1. المعالجة الحرارية للطبقات الرقيقة:

تنقسم هذه المرحلة لى قسمين:

• التجفيف:

بعد ترسيب الطبقة على الركيزة, توضع العينة في لوحة التسخين عند درجة حرارة 100°C لمدة 5 min لتبخر المذيبات المحتجزة في هيكل الفيلم, ثم يترك ليبرد في الهواء الطلق قبل استئناف ترسيب طبقة اخرى. في نهاية هذه الخطوة, تتكون طبقة رقيقة.

• التلدين:

التلدين الحراري ضروري لتصلب الطبقة وتقليل العيوب المتبقية وجعل الطبقة أكثر تجانساً. يتم اجراء هذه المعالجة في فرن (GMBH NABERTHERM(B410) عند درجة حرارة 500°C لمدة 2h لركائز

الزجاج الذي يتم ضبطه بحيث يزداد تدرج درجة الحرارة تدريجيا بخطوة $3\text{min}/\text{C}^\circ$, بمجرد الانتهاء من التلدين تبرد العينات عمليا بنفس تدرج درجة الحرارة المتناقص تدريجيا حتى تصل الى 25C° , في هذه المرحلة تتشكل المادة البلورية و تكتسب خصائصها النهائية.



الشكل (5.III) : الفرن المستعمل في التجربة .

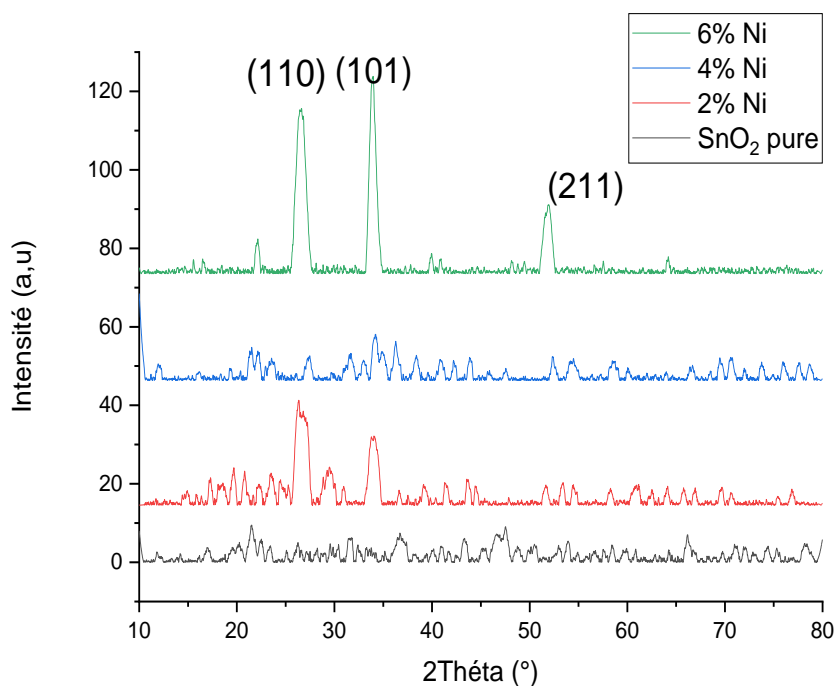
2.III. الدراسة التحليلية :

1.2.III. الخصائص البنيوية :

لدراسة الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة استعملنا جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) من نوع Panalytical X'pert pro, الأشعة X المستخدمة في هذا الجهاز تم توليدها انطلاقاً من مصدر الإشعاع $CuK\alpha$ ذات طول موجي $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ودراسة تطعيم شرائح أكسيد القصدير على الخصائص البنيوية قمنا بتحضير عدة عينات بطريقة الترسيب الدوراني .

1.1.2.III. حيود الأشعة السينية :

أظهرت نتائج قياسات حيود الأشعة السينية (DRX) لغشاء أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بتراكيز مختلفة (0% - 2% - 4% - 6%) من النيكل لتجربة الترسيب الدوراني المحضرة بدرجة حرارة ($500^\circ C$) و الموضحة في الشكل (6.III) ان الغشاء ينمو في اتجاه بلوري واحد الذي يتوافق مع اتجاه الهيكل الرباعي (Tétragonal rutile) ويتطابق مع نتائج الدراسات [2-1].



الشكل (6.III): مخطط الانعراج لغشاء أكسيد القصدير (SnO_2).

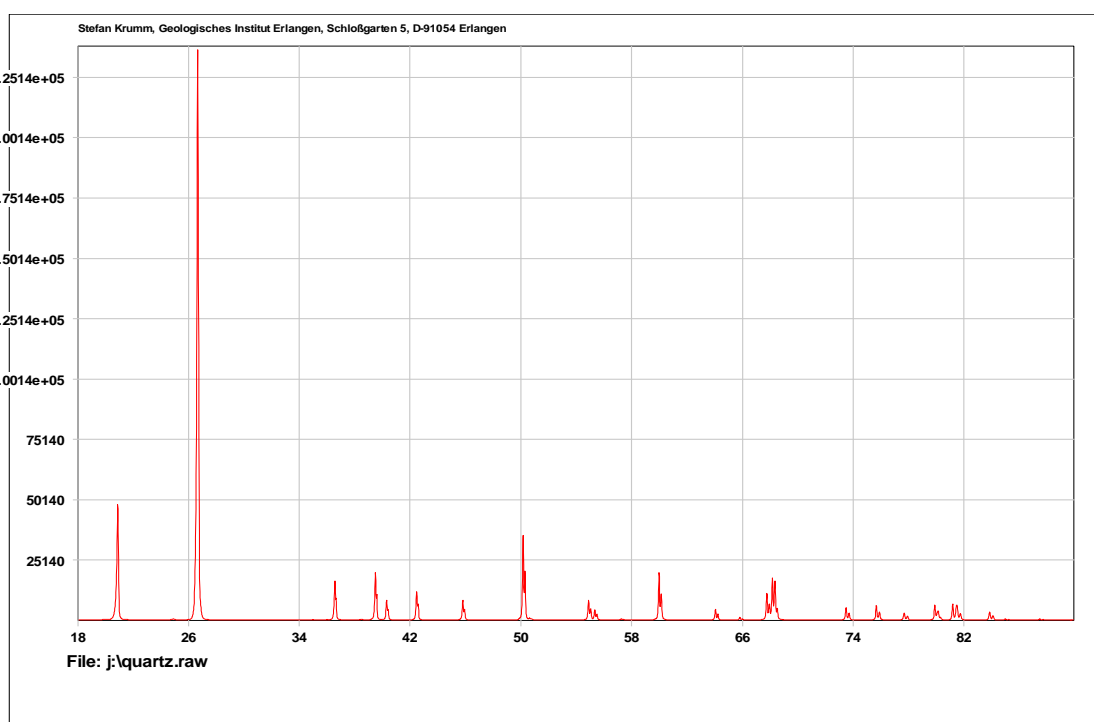
من خلال تحليل الانعراج الذي تم الحصول عليه, نلاحظ وجود عدة قمم, مما يثبت أن العينات قد تبلورت. يتم تحديد العينات الأربع عن طريق مقارنة البيانات التجريبية بالبيانات المرجعية التي تشكل ملف JCPDS. توضح هذه الدراسة أن خطوط الحيود هي تلك التي تميز مرحلة أكسيد القصدير النقي, وفقاً لملف JCPDS

القياسي (41-1445), لجميع العينات. من أنماط الحيود, تنتمي قمم الحيود إلى بنية شبيهة بالروتيل للأغشية الرقيقة المطعمة بـ Ni. لم يلاحظ أي مرحلة ثانوية تعتمد على النيكل (Ni) ضمن حد الكشف لطريقة XRD. وفقاً للشكل (6.III), نرى وجود قمة واحدة أكثر كثافة تقع عند $2\theta = 33.833$, فإن الطبقات متبلورة ذات ذروة أكثر كثافة تتعلق بالاتجاه (101) تقع حول زاوية 33.833 درجة لجميع الأفلام المترسبة. بالنسبة لفيلم SnO_2 المخدرب Ni بنسبة 6 %, نلاحظ وجود ذروة تقع حول $2\theta = 33.833$ درجة تقابل الاتجاه (101) يتم تفسير هذه الزيادة في شدة الاتجاه التفضيلي (101) من خلال التحسن في تبلور الأفلام المنتجة.

III.2.1.2. مخطط الانعراج لمسحوق الكوارتز:

قمنا باستعمال مخطط الانعراج للكوارتز من جهاز انعراج الأشعة السينية التي قمنا بتمرير العينة عنه و لقد اخترنا الكوارتز كمخطط مرجعي الممثل في الشكل (7.III).

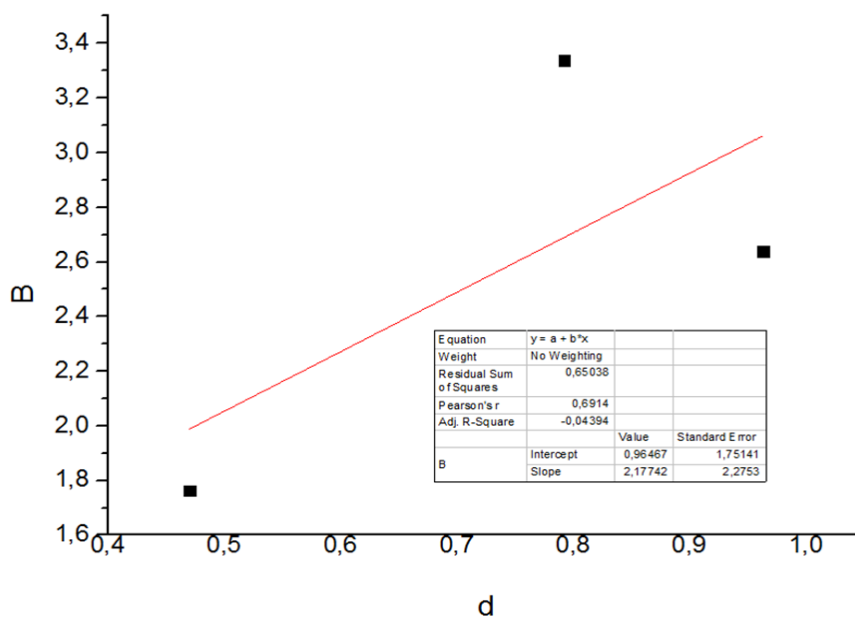
نتائج التحليل مخطط الكوارتز مدونة في الجدول.



الشكل (7.III): مخطط الانعراج لمسحوق لكوارتز .

h k l	$2\theta_g$ Bragg	$2w_g$	β_g	Φ_g
1 0 0	20.843	0.051	0.069	0.739
1 0 1	26.631	0.055	0.066	0.833
1 1 0	36.529	0.050	0.059	0.847
1 1 1	40.276	0.059	0.070	0.843
2 0 0	42.440	0.065	0.077	0.844
1 1 2	50.126	0.070	0.085	0.823
0 0 3	54.854	0.071	0.083	0.855
2 1 1	59.947	0.072	0.088	0.818
1 1 3	64.019	0.080	0.096	0.833
2 0 3	68.133	0.079	0.095	0.831
1 0 4	73.461	0.089	0.102	0.795
2 1 3	79.884	0.097	0.119	0.815
3 1 0	81.471	0.121	0.141	0.858
3 1 1	83.803	0.123	0.149	0.825
3 1 2	90.793	0.131	0.160	0.819
1 0 5	94.633	0.121	0.146	0.829

الجدول(2.III): خصائص مختلف الأهداب لمخطط الانعراج للكوارتز.



الشكل (8.III): مخطط ويليامسون هول لأكسيد القصدير المطعم بنسبة 6%.

5.1.2.III حساب الدالة الحقيقية *profil vrai* لأهداب مخطط الانعراج:

الشدّة الأعظمية والعرض التكاملي للعينة تم الحصول عليها انطلاقاً من برنامج *WinPlotr*.

نتائج الحساب مدونة في الجدول التالي:

$2\theta_M$	26.681	33.933	51.811
I_{max}	31,07848	46,69138	4,75716
FWHM (2ω)	0,79237	0,9637	0,47008
Largeur intégrale β	0,463	0,545	0,54
β - gauche	0.221	0.265	0.277
β - droite	0.242	0.280	0.263

الجدول (4.III): متغيرات الدالة الحقيقية لغشاء أكسيد القصدير (SnO_2).

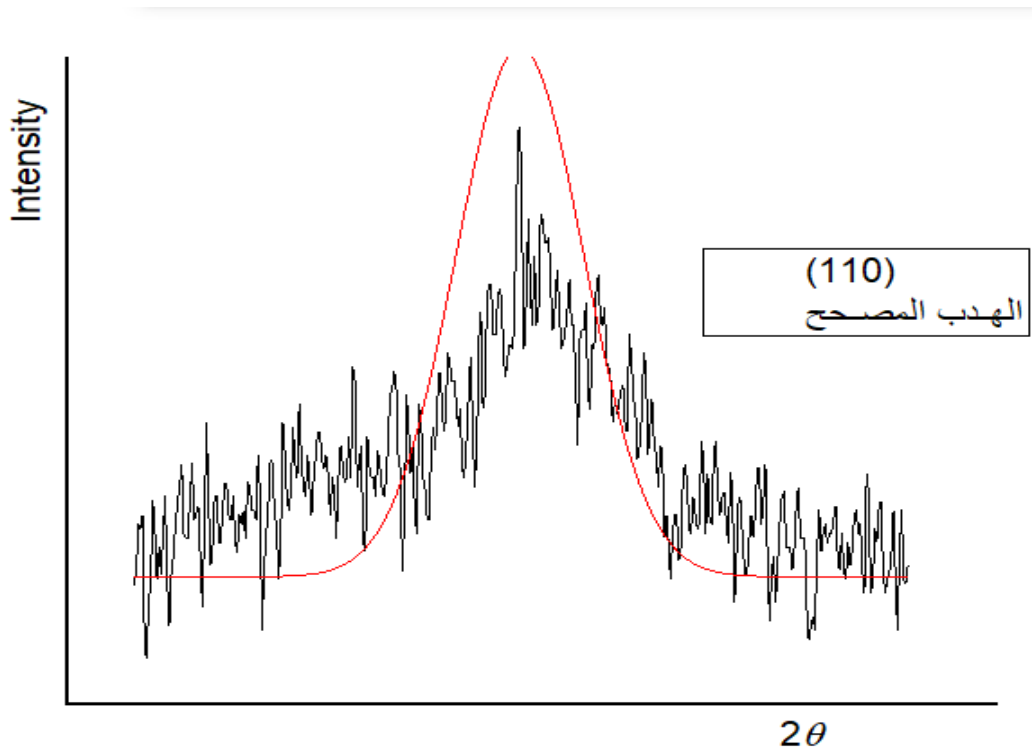
قيم معامل فورييه الحقيقية والخيالية للدالة الحقيقية لأهداب الانعراج المتحصل عليها بطريقة **LWL** مدونة في الجدول (5.III).

Pic (110)		Pic (101)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$	$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	.0000000E+00	.1000000E+01	.0000000E+00
.6005123E+00	.5548149E-00	.9904332E+00	.31712889E-01
.5411215E+00	.35736441E+00	.8808664E+00	.54440372E-02
.2280264E+00	-.3776592E+00	.6474289E+00	.26238136E-01
.1027679E+00	-.3997014E+00	.6367455E+00	.27119124E-01
.3419558E+00	-.1754568E-01	.4402471E+00	-.52345322E-01
.2777997E+00	-.1650463E+00	.4693688E+00	.21240343E-01
.2160488E+00	-.1810089E+00	.3066130E+00	.17561060E-01
.1037671E+00	-.2318004E+00	.4426255E+00	-.98451538E-02
.5559306E-01	-.2227216E+00	.1854831E+00	.53595288E-02
-.2229756E+00	-.7422697E-01	.1827625E+00	.76452257E-02
-.2096238E+01	-.1066595E+00	.3436303E-01	.28121338E-01
-.1514565E+00	-.2101197E+00	.3557154E-01	.52427686E-01
-.5113665E-01	-.2044303E+00	-.1953108E-01	.72212219E-01
-.1285602E-01	-.2266345E+00	.8950465E-02	.81854732E-01
.3917903E-01	.1411061E+00	-.1992086E-01	-.52976202E-01
-.1566858E+00	.1342006E+00	.3346728E-01	.28386589E-01
.1553401E+00	-.1016425E+00	.9057643E-01	.34954725E-02
.1661709E+00	-.1287702E-01	.1248662E-01	-.54061885E-02
-.1333206E+00	.5085219E-02	.6725188E-01	.60204735E-02
.1438632E+00	.6261581E-01	-.3392851E-01	.38077410E-01
.1234627E+00	-.8271287E-01	-.3055040E-01	.7907312E-01
1029753E+00	-.5938829E-01	-.2461970E-01	.1763081E+00
.9609693E-01	.4233279E-01	.1188280E-01	.1737177E+00
-.9072274E-01	-.3379958E-01	-.5951970E-01	.1628636E+00
.7976873E-01	-.4443190E-01	.1088022E-01	.8405174E-01
.4649786E-01	.4681242E-02	-.2461597E-01	.2834109E-01
.2525250E-01	-.4817184E-01	-.3055331E-01	-.3531647E-01
-.1695569E-01	-.4259422E-01	-.3392490E-01	.5932082E-02
-.2466099E-01	-.5249358E-03	-.2819629E-01	-.5524136E-02
-.3183764E-01	-.2987206E-02		
-.3210577E-01	-.2211442E-02		
-.1202059E-01	-.2150255E-01		

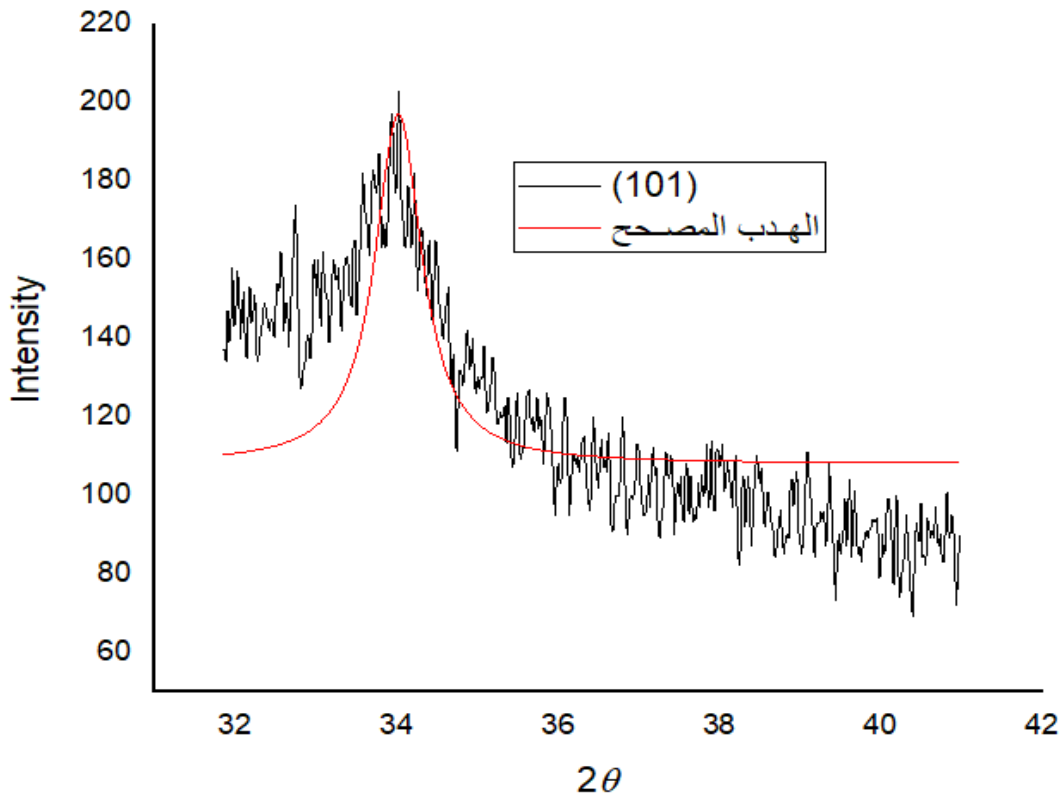
.1215521E-02	-.2107343E-01		
.1356611E-01	-.1229828E-01		
-.2288560E-02	-.1650717E-02		
.8377314E-02	.2071404E-02		
.1718280E-01	.4041230E-02		
.6442455E-02	.3325494E-02		
.3975513E-02	.2185436E-02		

الجدول (5.III): قيم معامل فوريي الحقيقية والخيالية للدالة الحقيقية لأهداب الانعراج.

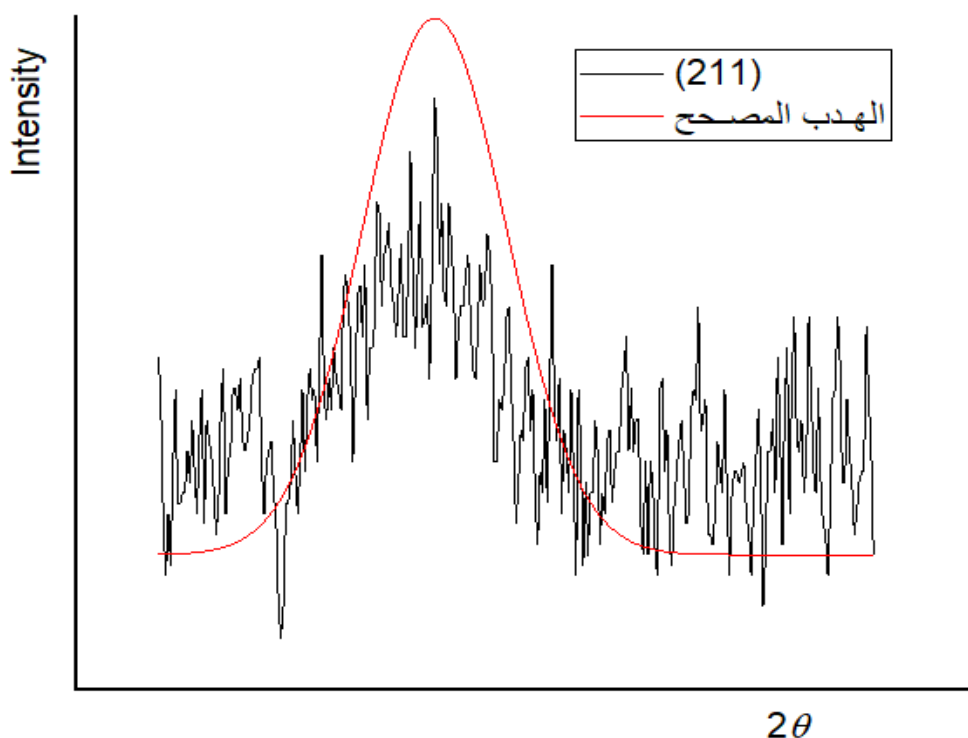
استعمال طريقة **Stoks** تسمح لنا بالحصول على الهدب الحقيقي. الشكل (9.III), (10.III), (11.III) يمثل على الترتيب الهدب الحقيقي للقمم (110), (101), (211) الموافق للزوايا على الترتيب: $(2\theta = 26.681^\circ)$, $(2\theta = 51.811^\circ)$, $(2\theta = 33.933^\circ)$.



الشكل(9.III): يمثل الذهب الحقيقي للقامة (110): a .



الشكل(10.III): يمثل الذهب لحقيقي للقامة (101): b .



الشكل (11.III): يمثل الذهب الحقيقي للقامة (211): c.

ويعود سبب استخدام القمم المصححة لأخذ قيم β وعدم استخدام النتائج المتحصل عليها مباشرة من انعراج الأشعة السينية إلى عدة أسباب منها (عامل درجة الحرارة، عامل التعددية، عامل لورانتر.....)

III.2.2.2. حساب الخصائص البنيوية:

III.2.2.2.1. البعد الحبيبي D:

ومتغير آخر يمكن تحديده باستخدام أطراف الانعراج. وهذا عن طريق قياس العرض عند نصف ارتفاع (FWHM: العرض الكامل بنصف الحد الأقصى) من القمم أكثر كثافة، ثم يمكننا تقدير متوسط الحجم "D" للبلورات بواسطة صيغة شيرر بالعلاقة:

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

حيث:

K: قيمة K لنظام الغير المكعب 0.94 .

D: البعد الحبيبي بنانومتر.

λ : الطول الموجي لشعاع الأشعة السينية.

θ : زاوية الانعراج.

β : العرض عند منتصف ارتفاع القمم الأكثر إشراقاً كثافة.

يمكننا استخدام هذه العلاقة ادناه للحصول على فكرة حول تباين ضغوط الطبقات المدروسة وذلك باستخدام صيغة الانفعال وفق المعادلة :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos(\theta)}{4} \quad (3.III)$$

حيث :

θ : زاوية الانعراج.

β : العرض عند منتصف ارتفاع القمم الأكثر إشراقاً كثافة.

ملخص قيم البعد الحبيبي و الاجهاد.

Dopage	FWHM	D (البعد الحبيبي) nm	E(الاجهاد)
%0	0.8006	10.19	0.00339
%2	0.8059	10.12	0.00342
%4	0.827	0.86	0.00351
%6	0.8375	0.74	0.00355

جدول (6.III): قيم حجم البعد الحبيبي والاجهاد.

من خلال العلاقات السابقة لكل من حجم الحبوب و التشوه, نلاحظ ان قيم حجم الحبوب تتناقص مع زيادة نسبة التطعيم على عكس قيم الاجهاد

2.2.2.2.III طريقة وليامسون – هول Williamson-Hall:

يمكننا حساب البعد الحبيبي L_{W-H} باستعمال معادلة وليامسون – هول (Williamson-Hal) التي تأخذ بالحسبان الانفعال المجهري (Micro strain) للشبكة البلورية:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 1/L_{W-H} + [D_F \frac{\sin \theta}{\lambda}] \quad (4.III)$$

حيث:

D_F : الانفعال المجهري (microstrain) للحبيبات.

L_{W-H} : البعد الحبيبي (nm).

β : أقصى عرض عند منتصف القمة (rad).

θ : زاوية سقوط الأشعة السينية (deg).

ويتم إيجاد معدل بعد الحبيبات بالرسم البياني $(\frac{\sin\theta}{\lambda})$ على محور الفواصل (X) و $(\frac{\beta\cos\theta}{\lambda})$ على محور الترتيب (Y) بحيث يمكن استخراج قيمة L_{W-H} بعد الحبيبات من خلال التقاطع مع محور الفواصل و قيمة الإجهاد تمثل الميل الشكل (III. 8).

Equation	$y = a + b*x$
Plot	B
Weight	No Weighting
Intercept	$0,96467 \pm 1,751$
Slope	$2,17742 \pm 2,275$
Residual Sum of Squar	0,65038
Pearson's r	0,6914
R-Square (COD)	0,47803
Adj. R-Square	-0,04394

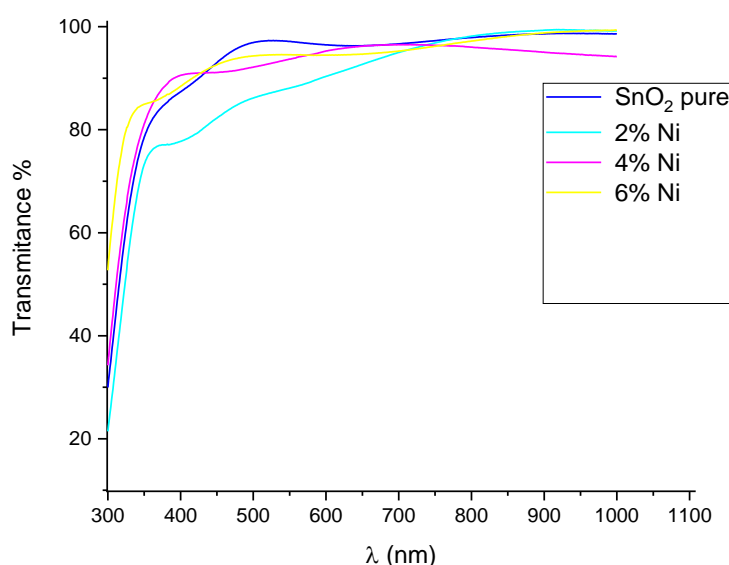
الجدول (III.7): يحتوي على قيمة البعد الحبيبي والاجهاد بطريقة ويليامسون هول.

2.2.III الخصائص الضوئية:

إن دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة تعتمد على التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية، حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصائص بإعطاء فكرة على التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات. وتحدد الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة بدراسة تأثير تركيز التطعيم، ومن أهم هذه الخصائص النفاذية والفاصل الطاقى و طاقة أورباخ.

1.2.2.III دراسة تحليلية لطيف الأشعة المرئية و الفوق البنفسجية :

1.1.2.2.III النفاذية:



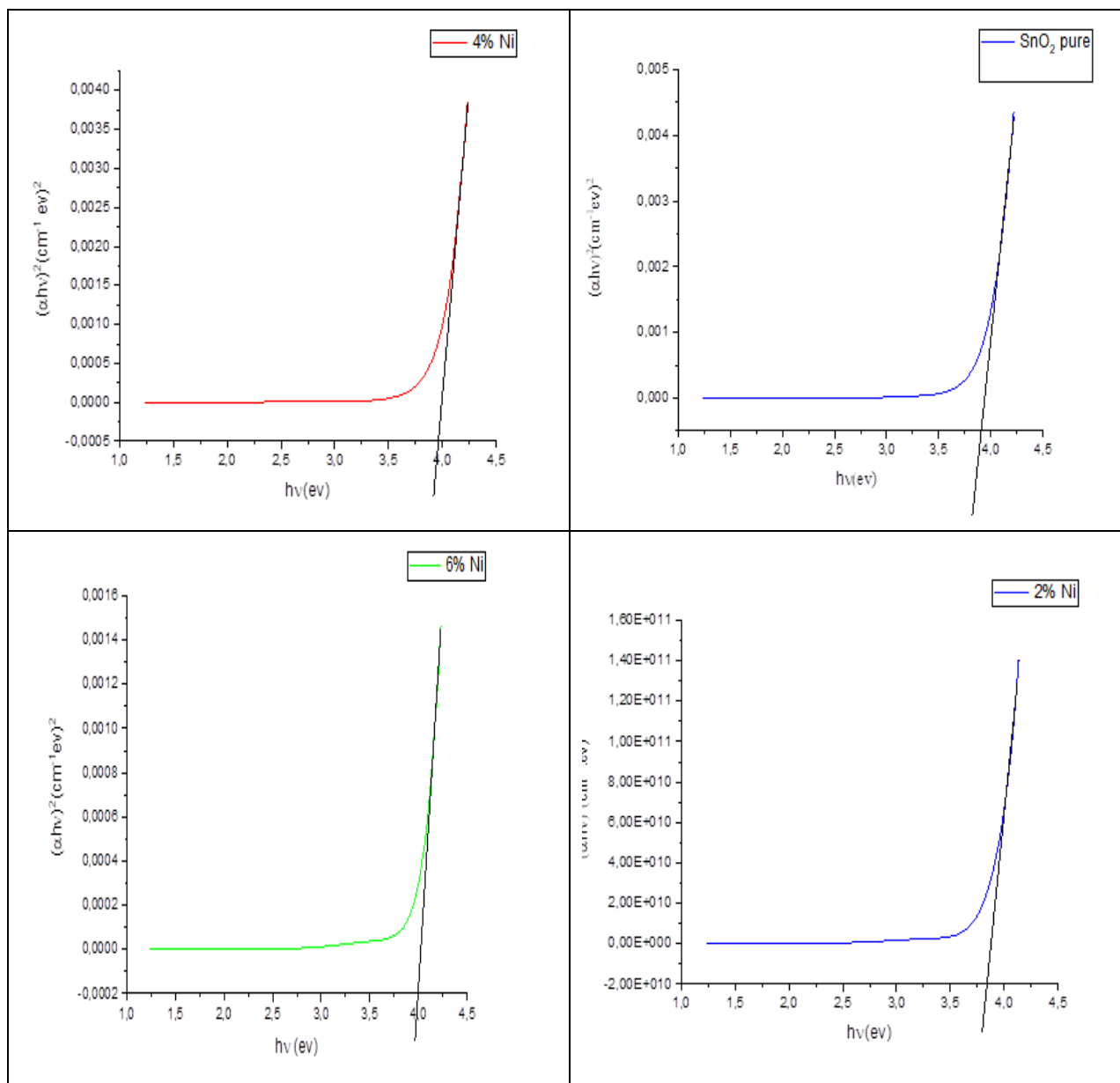
الشكل (III.12): منحنى يوضح تغير النفاذية بتغير التطعيم.

تم حساب طيف النفاذية للأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير المطعم بالنيكل المودعة على ركائز زجاجية كدالة لطول الموجة في نطاق 300-1000 نانومتر وهي موضحة في الشكل (12.III). من الواضح أن طيف النفاذية في المنطقة المرئية هو 91% , 85% , 88% و 87% لتركيزات النيكل عند 0%, عند 2%, عند 4% و عند 6% على التوالي. نلاحظ ان طيف النفاذية للعينات المدروسة يظهر سلوكا بصريا متشابها كما في مجموعة الأكاسيد الناقلة الشفافة, مما يدل على ان الاغشية تصلح للتطبيقات الخلايا الشمسية لان المنطقة الطيفية الفعالة تقع في المنطقة المرئية.

III.2.1.2.2. الفاصل الطاقى :

الفاصل الطاقى يعرف أنه الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل, و يمكن تحديد هذه الطاقة للانتقالات المسموحة للأغشية من خلال علاقة (Tauc) , حيث نقوم برسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) , حيث α هي معامل الامتصاص يحسب من منحنى النفاذية , نقوم برسم مماس للجزء المستقيم للمنحنى التغيرات حتى يقطع محور طاقة الفوتون أي $(\alpha h\nu)^2=0$, و تكون قيمة الفاصل الطاقى هي نقطة التقاطع, كما موضح في الشكل (13.III).

❖ تغير الفاصل الطاقى بدلالة تركيز التطعيم :



الشكل (13.III): تغير قيم الفاصل الطاقى بتغير عدد الطبقات.

يوضح الشكل (13.III) تباين طاقة الفجوة لأفلام SnO_2 المشبعة بتركيز التطعيم بـ Ni التي تتراوح من 0% إلى 6% بالكتلة. نلاحظ من الشكل (13.III) أن زيادة في E_g من 3.89 فولت إلى 3.99 فولت لمعدل التطعيم تتراوح من 0% إلى 6% على التوالي. تم العثور على هذا الاختلاف من قبل العديد من المؤلفين. ربما يُعزى هذا السلوك إلى التركيزات المختلفة للنیکل المستخدم في الفيلم، والتباين في السماكة والظروف التجريبية مثل ضغط العمل ودرجة حرارة الترسيب.

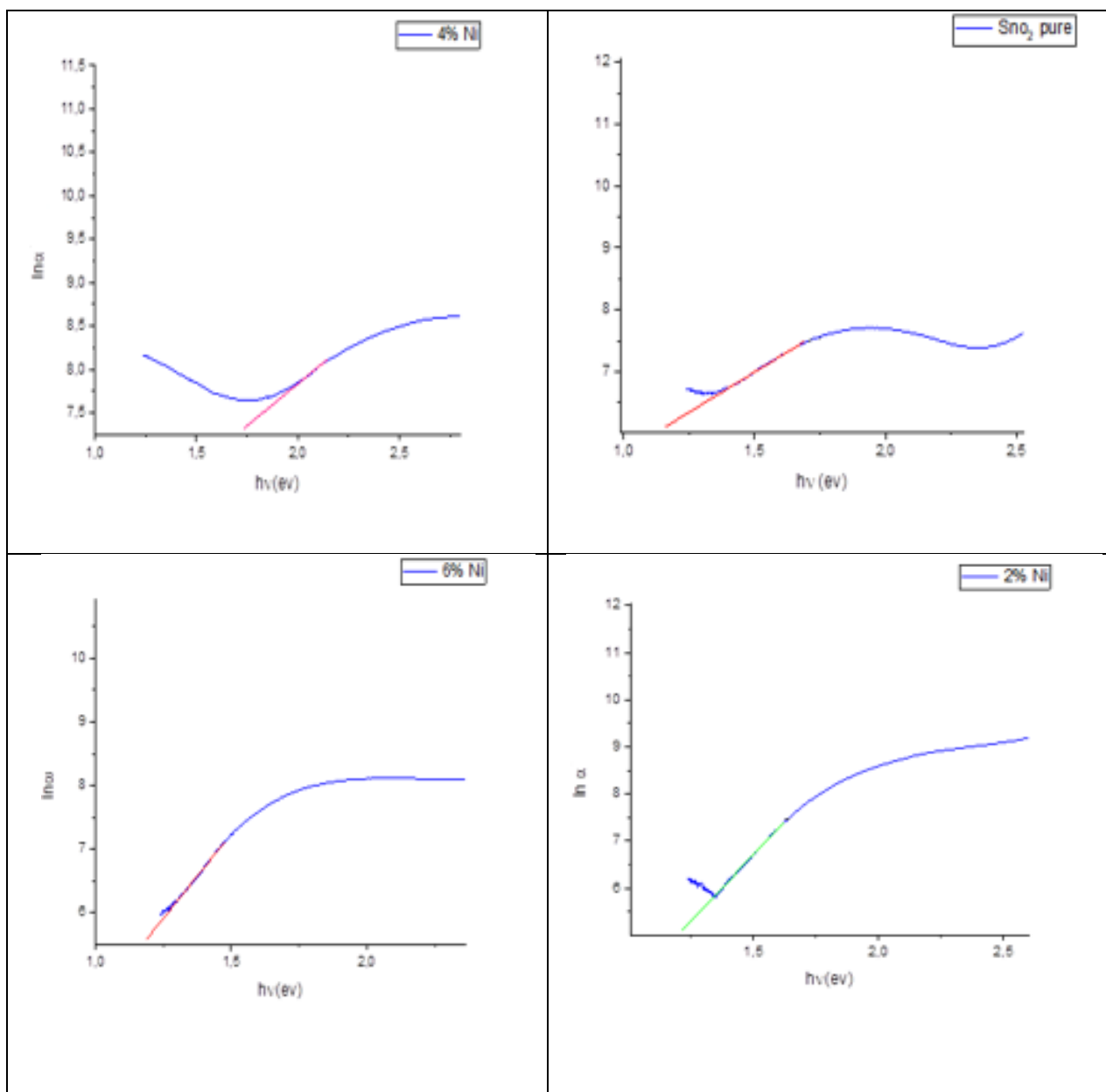
III.3.1.2.2. طاقة أورباخ:

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة, و تتعلق بطيف الامتصاص وفق العلاقة (5.III).

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (5.III)$$

برسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$), الموضحة في الشكل (14.III), حيث مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ (E_u).

❖ تغير طاقة اورباخ بدلالة التطعيم :



الشكل (14.III): تغير طاقة اورباخ بتغير التطعيم .

من خلال النتائج نلاحظ تغير قيم الطاقة من 0.21ev الى 0.18ev الموافقة لنسب التطعيم الخاصة بالنيكل من 0% الى 6% على التوالي. حيث نلاحظ ان طاقة اورباخ تتغير عكس طاقة الفاصل الطاقى.

Ni %	Eg (eV)	Eu (eV)
SnO ₂ pure %	3.89	0.21
Ni 2%	3.90	0.20
Ni 4%	3.95	0.19
Ni 6%	3.99	0.18

الجدول (8.III): يوضح تغير الفاصل الطاقى وطاقة اورباخ بتغير التطعيم.

4.1.2.2.III تحديد السمك:

إن الطرق والتقنيات المستعملة في تحديد السمك متعددة . وقد تم تحديد سمك الأغشية المحضرة باستخدام برنامج المحاكاة (Optics Hebal) إنطلاقاً من قيم النفاذية لكل عينة, القيم المتحصل عليها محصورة ضمن المجال (116.041- 191.005) nm كما هي موضحة في الجدول (9.III).

معامل k للطبقات الرقيقة	قرينة الانكسار n	الفاصل الطاقى (ev)	السمك nm	نسبة (Ni/Sn) %
8.2125510 ⁻⁵	1.70252	3.54241	116.041	0%
0.0040345	1.70362	3.54239	146.518	2%
0.355884	2.54469	3.46742	161.866	4%
0.0170448	1.7199	3.54241	191.005	6%

الجدول (9.III): قيم بعض الخصائص الضوئية المتحصل عليها من برنامج (Optics Hebal) .

III.3.2. الخصائص الكهربائية :

تحتل الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير النقية والمطعمة بإهتمام كبير من طرف الباحثين و ذلك لما تملكه هذه الأغشية من خصائص كهربائية جيدة تستعمل في العديد من التطبيقات الصناعية منها الخلايا الشمسية, شاشات العرض, المتحسسات الغازية... الخ. ومن هذه الخصائص نذكر أهمها الناقلية والمقاومية الكهربائية.

III.3.2.1. المقاومة السطحية (R_{SH}) والناقلية (σ):

مكنت تقنية المسابر الأربعة من الحصول على قيم المقاومة السطحية (R_{SH}) والناقلية الكهربائية (σ) لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) النقية والمطعمة بالقصدير (Ni) إنطلاقاً من قياسات فرق الجهد والتيار الكهربائي حيث تعتبر الناقلية (σ) أحد أهم الخصائص الكهربائية ويمكن التعبير عنها إنطلاقاً من قيم كل من المقاومة السطحية (R_{SH}) والسمك (d) وفق العلاقة (7.III) و قد تم حساب المقاومة السطحية وفق العلاقة (6.III):

$$\left(\frac{V}{I}\right) = \frac{\pi}{\ln 2} R_{SH} \quad (6.III)$$

I: التيار الكهربائي (A).

V: فرق الجهد (V).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{Rst} \quad (7.III)$$

ρ : مقاومة ($\Omega.cm$).

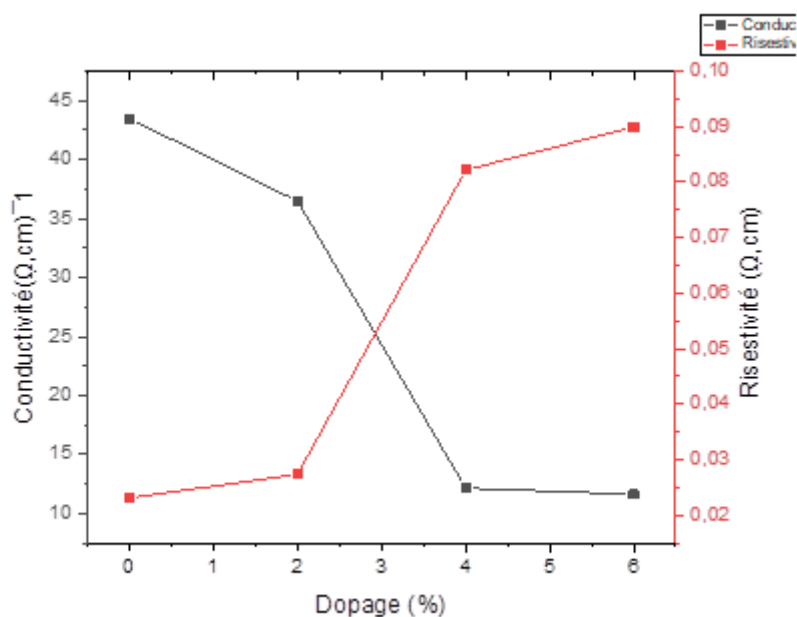
d: سمك الغشاء (cm).

يلخص الجدول (10.III) قيم المقاومة السطحية و الناقلية الكهربائية لأغشية أكسيد القصدير النقي والمطعم بنسب مختلفة من النيكل :

Ni %	$\rho(\Omega.cm)$	$\sigma (\Omega.cm)^{-1}$
0%	0.02312	43.25
2%	0.027412	36.47
4%	0.082263	12.15
6%	0.085935	11.63

الجدول (10.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياسات (σ) و (ρ) بتقنية المسابر الأربعة .

من الجدول (10.III), لوحظ نقصان في التوصيل الكهربائي من (43,25 الى 11,63) في حين لاحظنا زيادة في قيم المقاومة (0,02312 الى 0,085935), يُعزى التغيير في الموصلية إلى التغيير في تركيز الناقل أو التنقل. بمعنى آخر يتوافق هذا الاختلاف جيداً مع تباين الفجوة الضوئية (الشكل III. 15), والذي ربما يرجع إلى زيادة كثافة الموجات الحاملة, ومن جهة أخرى هذا يعني أن هناك تأثيراً فعالاً لمقادير فيزيائية أخرى كسمك الغشاء على جودة التبلور.



الشكل (15.III): تغيرات كل من (σ) و (ρ) بدلالة نسب التطعيم لأغشية ($\text{SnO}_2:\text{Ni}$).

الخاتمة العامة

تحظى الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة باهتمام كبير من طرف الباحثين وذلك لما تملكه هذه الأغشية من خصائص بصرية وكهربائية جيدة, حيث شهدت تقدماً كبيراً في مجال الصناعة وخاصة مجال الإلكترونيات من خلال كثرة الأبحاث والدراسات على هذه المواد, كما تعددت طرق ترسيبها العامل الأهم الذي يؤثر على خصائصها, ومن أبرز هذه الطرق طريقة الترسيب الدوراني (Spin-coating) المستخدمة في هذا العمل.

تم تحضير أغشية أكسيد القصدير النقي SnO_2 والمطعم بالنيكل Ni بنسب التطعيم (0% - 2% - 4% - 6%) بطريقة الترسيب الدوراني (Spin-Coating) على ركائز زجاجية, حيث استعملنا محلول كلوريد القصدير كمصدر للقصدير بتركيز مولاري (C=0.2 mol/l) ومحلول نترات النيكل كمصدر للنيكل مادة التطعيم بنفس التركيز السابق, وقد تمت دراسة أثر التطعيم بالنيكل على الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للأغشية المحضرة.

حيث تم ترسيب هذه الطبقات بدرجة حرارة 500°C لهذه الدراسة, وبعدها تمت دراسة خصائصها البنيوية من خلال جهاز لأشعة السينية DRX والدراسة الضوئية عبر جهاز الأشعة المرئية – فوق بنفسجية UV-VIS ودراسة كهربائية من خلال جهاز المسابر الأربعة Quatre-points.

اذ بينت نتائج القياسات الأشعة السينية أن طبقات أكسيد القصدير والغير مطعمة بالنيكل هي ذات تركيب رباعي (Rutil) واتجاه تفضيلي للنمو (101) لنسب التطعيم, يؤثر التطعيم على ثوابت الشبكة للخلية الأساسية لبلورة أكسيد القصدير حيث يقع استبدال ذرة القصدير بذرة النيكل.

وتضمنت أيضاً الدراسة دراسة الخواص البصرية من خلال تسجيل طيف النفاذية لمدى الأطوال الموجية (300-1000) نانومتر, تشير هذه النتيجة إلى أن جودة أفلام SnO_2 المخدرة بال Ni قد تحسنت, ويرجع ذلك إلى تشتت منخفض أو امتصاص منخفض. من هذه النتائج, يتضح أن تعاطي المنشطات باستخدام النيكل يساعد في تحسين انتقال العدوى في المنطقة المرئية. تظهر هذه النتائج أنه يمكن استخدام هذه المادة كأكسيد شفاف في الخلايا الشمسية.

ومكنت دراسة الخواص الكهربائية باستعمال تقنية الأربع نقاط من الحصول على مقاومة سطحية (R_{SH}) والناقلية (σ) حيث أظهرت كل من الأغشية النقية والمطعمة تناقصاً ملحوظاً في قيم المقاومة السطحية (R_{sh}) عند تزايد نسبة التطعيم بالنيكل, حيث بلغت المقاومة السطحية أدنى قيمة لها عند التطعيم بالنيكل وذلك بسبب النيكل الذي يؤدي إلى زيادة في عدد حاملات الشحنة.

اهتم هذا العمل بدراسة مدى تأثير تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) بالنيكل (Ni) على الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد القصدير المحضرة بطريقة الترسيب الدوراني (Sping-Coating), في حين أنه يوجد عدة عوامل أخرى قد تؤثر على خواص هذه الأغشية كالتغيير في عنصر التطعيم، التغيير في درجة الحرارة، التغيير في زمن الترسيب أو تأثير في عدد الطبقات, ولهذا يمكن لكل واحد من هذه العوامل أن يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال.

ملخص :

تمكنا في هذا العمل من من تحضير أغشية رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) النقية والمطعمة بالنيكل بنسب مختلفة (2%, 4%, 6%) , حضرت الشرائح بطريقة الترسيب الدوراني (Spin-Coating), الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم على الخصائص الفيزيائية (بنوية, ضوئية , كهربائية) عن طريق انعراج الأشعة السينية (DRX) , التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية -المرئية, وطريقة الأربع نقاط لأغشية أكسيد القصدير وذلك لتحسينها.

أظهرت دراسة إنعراج الأشعة السينية أن لأغشية اكسيد القصدير المطعمة بالنيكل بنية متعددة التبلور رباعي الزوايا (Tetragonal Rutile) وتأخذ البعد التفضيلي (101). كما أظهرت دراسة التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية -المرئية أن النتائج المتحصل عليها لهذه الأغشية تمتاز بنفاذية عالية تصل قيمتها إلى (91%), وفجوة طاقة تتراوح قيمتها بين ($3.89\text{eV} - 3.99\text{eV}$), أما طاقة اورباخ فتتناسب عكسيا مع الفاصل الطاقى. أما المقاومة السطحية فقد شهدت تزايد واضح بعد التطعيم والناقلية تتناسب عكس ذلك .

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة, أكسيد القصدير, تطعيم, نيكل, الترسيب الدوراني, خصائص ضوئية, كهربائية, بنوية .

Summary :

In this work, we were able to prepare thin films of tin oxide (SnO_2) pure and inlaid with nickel in different proportions (2%,4%,6%) Slides were prepared by spin sedimentation method (spin-coating) , The aim of this work is to study the effect of doping on physical properties (structural, optical, electrical) by means of X-ray diffraction DRX , UV-visible spectroscopy and four-point method of tin oxide films for improvement.

X-ray diffraction study showed that the prepared layers crystallized well with square structure (Tetragonal Rutile) and preferential dimension (101).

The study of ultraviolet-visible spectroscopy showed that the obtained results showed that these films are characterized by a high permeability of up to (91%), As for the energy of Auerbach, it is inversely proportional to the energy interval. As for the surface resistance, it witnessed a clear increase after vaccination, and the conductivity is proportional to the opposite.

Keywords: thin films, tin oxide, doping, nickel, spin deposition, optical, electrical, structural properties.