الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد بوضياف - المسيلة

كلية: العلـــــــوم.
قسم : الفيـــــــزياء
رقم: Ph/APP/08/2022

ميدان: عـــلـــــــوم المادة
فرع: الفـــيزيـاء.
تخصص: فيزياء تطبيقية

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمـــي

إعداد الطالب(ة): عابي ياسمين

تحت عنوان

دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة SnO_2 :In المحضر بواسطة الرش المحلولي

تمت المناقشة يوم / /2022 أمام اللجنة المكونة من:

مقاق نفيسة	جامعة المسيلة	رئيســا
إبرير ميلود	جامعة المسيلة	مشرفا و مقررا
بري سعدي	جامعة المسيلة	مناقشا

السنة الجامعية: 2022/2021

إهداء

اهدي ثمرة نجاحي إلى :

والد يا أطال الله في عمرهما ، واهديه إلى جدتي ، وجدي رحمه الله .

وطني الذي اذهب إليه بضعفي فتعيدني إلى الدنيا بقوتي ، إلى من لو جاز السجود لغير الله لسجدت لها ، سر وجودي بالحياة **أمي** الحبيبة الغالية حفظها الله.

الذي قدم لي كل شيء وجعل مني بذرة خير ، الرجل الذي تقف أمامه كل الكلمات صامتة طبت ودمت فخرا وعزة لي أن احمل اسمك طول العمر **أبي** الحبيب الغالي حفظك الله .

من شاركتني كل لحظات العمر وكانت فخرا لي أختي الوحيدة .

اهديه لكل أحبتي وأصدقائي وزملائي وكل من مد لي يد العون .

أود أن أتقدم بخالص الشكر لكل أساتذتي الذين رافقوني في مساري الدراسي وكانوا سببا في نجاحي ، وكل أساتذة قسم الفيزياء.

ويأتي يوم التخرج ليكون الأسعد بين تلك الأيام ، اليوم الذي أرى فيه الاعتزاز بي في أعين أمي وأبي وأساتذتي لكم كل الشكر والتقدير .

شكر وعرفان

بسم الله الرحمن الرحيم ، الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات ، والصلاة والسلام على اشرف المرسلين ، الحمد لله الذي علم بالقلم علم الإنسان ما لم يعلم ، اشكر الله العلي القدير على توفيقه لإتمام هذا العمل المتواضع ، فهو عز وجل أحق بالشكر والحمد سبحانه وتعالى .

ها قد وصلنا إلى ضوء أخر النفق ، إلى خاتمة المشوار ونهاية المطاف ، يعجز اللسان عن الكلام عندما نكون عند عتبات مسك الختام.

لا يسعني في مستهل هذه الدراسة إلا أن انسب الفضل وارده إلى أصحابه ولو بكلمات بسيطة وان اكتبهم بكل فخر واعتزاز، لقوله صلى الله عليه وسلم:" **من لم يشكر الناس لم يشكر الله** " واخص بالذكر أستاذي وقدوتي الذي كان بمثابة أب قبل أن يكون أستاذ الدكتور المحترم **ميلود إبرير** لاقتراحه موضوع البحث وتوجيهاته العلمية القيمة التي لا تقدر بثمن طول هذه المدة ومتابعته لي باهتمام وبصبره عليا، الذي لم يبخل عليا بنصائحه النيرة .كما أشكر الدكتور محمدي عبدالقادر على توجيهاته القيمة.

أود أن اشكر جميع أعضاء لجنة المناقشة الذين تكرموا بقبول دراسة العمل الحالي بقراءته ومناقشته بغية تقييمه وإثرائه لتجاوز الأخطاء فيه والهفوات .

قائمة الأشكال

الشكل:(1.I): رسم تخطيطي يوضح مرحلة التنوية 8

الشكل(2.I): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام بين النوى. 8

الشكل (3.I): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة. 9

الشكل (4.I): رسم تخطيطي يبين أنماط نمو الطبقات الرقيقة 9

الشكل (5.I): رسم يوضح البنية البلورية لأكسيد القصدير (SnO_2) 12

الشكل (6.I): رسم تخطيطي يوضح بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية 17

الشكل (7.I): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير (Evaporation) 18

الشكل (8.I): رسم تخطيطي يوضح عملية الاقتلاع بالليزر 19

الشكل (9.I): رسم توضيحي يبين ترسيب الأغشية الرقيقة بالترذيذ (D.C. Sputtering). 20

الشكل (10.I): رسم تخطيطي يوضح التحولات الكيميائية من السائل إلى الهلام (Sol-Gel) 20

الشكل (11.I): رسم تخطيطي يوضح مختلف مراحل توضع الطبقات الرقيقة بالطرد المركزي. 22

الشكل (12.I): رسم توضيحي يبين عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري 23

الشكل (13.I): رسم تخطيطي يبين ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي(CVD). 24

الشكل (1.II): جهاز الرش الكيميائي للمحلول Spray pyrolysis 30

الشكل (2.II): تنظيف الركيزة في جهاز Ultrason. 31

الشَّكْل (3.II): (a)رسم تجريبي لتقنية التحليل الطيفي المرئي- فوق البنفسجي (b)الجهاز المستعمل. 32

الشكل (4.II): تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لتحديد فجوة عصابة الطاقة. 33

الشكل (1.III): أطياف النفاذية الضوئية لطبقات أكسيد القصدير النقي والمطعم بالانديوم 39

الشكل (2.III): أطياف الامتصاصية الضوئية لطبقات أكسيد القصدير النقي والمطعم بالانديوم. 39

الشكل (3.III): أطياف الانعكاسية الضوئية لطبقات أكسيد القصدير النقي والمطعم بالانديوم 40

الشكل (4.III): تغيرات فجوة عصابة الطاقة لطبقات أكسيد القصدير النقي والمطعم بالانديوم 41

الشكل (5.III): تغيرات قرينة الانكسار لطبقات أكسيد القصدير النقي والمطعم بالانديوم. 42

الشكل (6.III): تغيرات معامل الخمود لطبقات أكسيد القصدير النقي والمطعم بالانديوم. 43

قائمة الرموز

الحروف اللاتينية

E_g : طاقة العصابة الممنوعة.

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

n : تركيز حاملات الشحنة، عدد صحيح يمثل رتبة الأشعة المحادة.

n_c : التركيز الحرج لحاملات الشحنة.

R_S : المقاومة السطحية للعينة.

d : سمك الشريحة.

m* : الكتلة الفعالة للإلكترون.

V_F : سرعة فيرمي للإلكترون.

T : النفاذية .

R : الانعكاسية.

A :الامتصاصية .

K : معامل الخمود .

h : ثابت بلانك .

Q : معامل الجودة.

c : سرعة الضوء في الفراغ.

d_{hkl} : المسافة الفاصلة بين المستويات الذرية المحددة بقرائن ميلر(h,k,l).

V : فرق الجهد ، حجم المحلول ، سرعة حاملات

I : التيار الكهربائي.

M : الكتلة المولية.

m : كتلة المواد المستخدمة.

C : التركيز المولي.

D: الحجم الحبيبي المتوسط.

الحروف اليونانية

μ : الحركية الكهربائية.

τ : زمن الاسترخاء.

β : عرض الخط عند نصف الارتفاع.

ϕ : شدة الضوء.

ρ : المقاومية الكهربائية.

σ : الناقلية الكهربائية.

α : معامل الامتصاص.

λ : الطول الموجي .

الفهرس

تشكرات

قائمة الرموز

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

مقدمة عامة 1

الفصل الأول: الدراسة النظرية حول الطبقات الرقيقة

1.I.المقدمة 5

2.I.عموميات حول الطبقات الرقيقة 5

3.I.الاكاسيد الناقلة الشفافة 6

4.I.الطبقات الرقيقة 6

1.4.I.آلية تشكيل الطبقات الرقيقة 7

2.4.I.مبدأ ترسيب الشرائح الرقيقة 10

5.I.أكسيد القصدير 10

1.5.I.خصائص أكسيد القصدير 11

6.I.الانديوم 16

7.I.طرق التحضير 16

8.I.تطبيقات 24

8.I.خاتمة 25

الفصل الثاني: الدراسة التجريبية حول الطبقات الرقيقة

1.II.المقدمة 29

2.II.طريقة التحضير 29

1.2.II. تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير بواسطة الرش بالمحلول (Spray pyrolysis) 29

2.2.II.التَّحْضِيرُ الْكِيمْيَائِيُّ لِلْمَحْلُولِ مِنْ أَجَلِ الْحُصُولَ عَلَى سَائِلٍ 30

3.2.II. تنظيف الركيزة 30
3.III.تِقْنِيَّاتُ التَّحْلِيل 31
4.III. خاتمة 35

الفصل الثالث: النتائج والمناقشات

1.III.المقدمة 38
2.III.الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير المطعم بالانديوم 38
1.1.2.III.تحديد فجوة عصابة الطاقة 40
1.1.2.III.تحديد قرينة الانكسار ومعامل الخمود 42
3.III.خاتمة 44
خاتمة عامة 45

المقدمة العامة

اهتم العلماء الفيزيائيون كثيرا بالمادة ، حيث تلعب هذه المادة الصلبة دورا مهما في حياتنا اليومية ، إذ لا يمكننا بأي شكل الاستغناء عنها ، بتنقلنا من مادة إلى أخرى ومن استعمال إلى أخر ، و لربما تكون المادة هي صاحبة الفضل الأكبر في إثراء التكنولوجيا التي نعيشها الآن ، ففي بداية القرن التاسع عشر اهتم الكثير من الباحثين على دراسة المادة وأشباه الموصلات وذلك لأهميتها الكبيرة وما تمتلكه من مميزات جيدة مثل ناقليتها بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي ، وبسبب هذه الخواص كان للمواد الشبه الموصلة أهمية بالغة في مجال التطبيقات التكنولوجية [1]. تعد الآن دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بالشكل الطبيعي ، حيث يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو عدة طبقات من ذرات المادة التي لا يتجاوز سمكها 1ميكرو متر .

إن تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وخاصة الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)[2].

كثير من الصناعات والأبحاث العلمية تقوم على تقنية الأغشية الرقيقة والتي تعرف باسم Thin Films وهي تحويل المادة في حالتها الصلبة أو السائلة أو الغازية إلى طبقات رقيقة جدا لا يتعدى سمكها الميكرون .وهناك الكثير من الدوائر الالكترونية المعتمدة على أشباه الموصلات تطورت بتطور تقنية الأغشية الرقيقة.

تتسابق اليوم المخابر العالمية لإنتاج مواد جديدة ، وذلك بمعرفة كيف تتدخل هذه الأغشية في الهيمنة على البنية الداخلية لهذه المواد ، بإعادة صياغتها وتعديل هوية عناصرها وذلك بإضافة ذرات من عناصر أخرى إليها، أو نزع ذرات مواد أخرى منها

تكون مستأصلة داخل هيكل المادة الأساسية ، ومما لا شك فيه أن الدور المهم الذي يؤديه هذا الأخير في تحسين المادة وتقييم خواصها لإيجاد أفاق تطبيقية وجد مبتكرة.

قاد التطور السريع في علم المواد إلى إنتاج عائلات جديدة من المواد اتسعت مجالات تطبيقاتها[2]، حيث دفعت بالبشرية نحو تحقيق ثوراتها الصناعية الكبرى كتكنولوجيا المعلومات والاتصالات وتكنولوجيا النانو الملقب به في قرننا الحالي، قدمت هذه الأخيرة الكثير من التقنيات المبتكرة والطرق الميسرة التي تمكننا من التحكم في البناء الذري الداخلي للمادة وتطوير نمط ترتيب الذرات بمواقع الشبكات البلورية مما أدى إلى ميلاد أنواع جديدة من بينها الأغشية الرقيقة، حيث يشترط في هذه الفئة من المواد أن يكون لها بعدين أما البعد الثالث فهو السمك الذي يكون صغير جدا أمام البعدين الآخرين وقد أدت إلى انجاز دراسات كثيرة ودراسات مختلفة تتعلق بالخواص الفريدة لهذا النوع من المواد والتي تتميز بخواص متعددة منها الكيميائية والفيزيائية والضوئية والكهربائية ...الخ[3]، ترشح الطبقات الرقيقة للاكا سيد الناقلة الشفافة أن توظف كمواد في صناعة الالكترونيات، الشاشات القابلة للمس، مجالات الطاقة الكثيرة، شاشات العرض ذات السائل المتبلور، النوافذ الذكية، أجهزة الاستشعار[4]، تخزين المعلومات، والخلايا الشمسية[3] ...الخ يوفر لنا إنتاج الطبقات الرقيقة سهولة التحضير واقتصاد في المادة، وجودة عالية وتكلفة اقل مقارنة بالمواد التقليدية الأخرى. وبالتالي فان إنتاج هذه المواد (TCO) ينقسم إلى نوعين من الأساليب التقنية تعرفان بالطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية، ومن ابرز وابسط واهم الطرق المتبعة لإنتاج الطبقات الرقيقة هي طريقة الرش بالانحلال الحراري[2].

وقد اخترنا هذه التقنية لإنتاج طبقات رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالانديوم وبنسب مختلفة نظرا لسهولة خطواتها فهي تعد الطريقة الأقل تكلفة والأسرع في عمليات التحضير ينتج من خلالها طبقات رقيقة عند درجات حرارة عالية.

- سنهتم في الفصل الأول بدراسة مفاهيم عامة حول الأغشية الرقيقة وخصائص الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO). وابرز ما تتميز به وبالخصوص خصائص أكسيد القصدير وكذا طرق الترسيب المختلفة مع إبراز الطريقة المتبعة في هذا الموضوع وهي تقنية الرش بالانحلال الحراري وأخيرا قمنا بإبراز أهم التطبيقات لأكسيد القصدير.
- إما الفصل الثاني سنعمل على توضيح مختلف مراحل طريقة التحضير للطبقات الرقيقة والتعريف بالطريق المتبعة في تحديد الخصائص المختلفة كالخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية والتعريف بالأجهزة المستعملة.

- في الفصل الثالث مناقشة النتائج التجريبية والتفسير العلمي الدقيق ومقارنتها مع النتائج السابقة والواردة بالجزء النظري.

نختم هذا العمل بخلاصة نذكر فيها أهم النتائج المتحصل عليها مع الآفاق المستقبلية.

المراجع

[1] غ.ج.ع. السادة, س.ع. حسين, تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص البصرية لأغشية فرايت الزنك ZnFe2O4, Journal of University of Babylon 26 (2018).

[2] نقودي, نريمان, دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لأغشية اكسيد القصدير المطعم بالنيكل والمرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري, (2018).

[3] F. Cesbron, Quartz et autres minéraux de la silice, Mineraux et Fossiles2000.

[4] ب.م. أنور, ن. غسان, ح.ج. فارس, تشكيل حساس غازي من أكسيد القصدير ذي بنية نانوية يعمل بمبدأ الفعل الكهرحراري و دراسة حساسيته لبعض الغازات.

الفصل الأول

الدراسة النظرية حول الطبقات الرقيقة

الفصل الأول: الدراسة النظرية حول الطبقات الرقيقة

1.I. المقدمة

ان كفاءة العناصر الالكترونيةالحديثة تعتمد على تطوير المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها وعادة تكون الطبقات الرقيقة. كما تعتمد هذه الأخيرة على المواد الداخلة في تركيبها والتي تعرف بالأكاسيد الناقلة الشفافة ويرمز لها بالرمز TCO اختصار لـ"Transparent oxides conducteur" (أشباه نواقل أكسيديه)[1]. فلقد حظيت هذه الأغشية في الآونة الأخيرة اهتمام كبير من طرف الباحثين نظرا لأهميتها من حيث التنوع.

يعد أكسيد القصدير من أبرز هذه الاكاسيد وأكثرها استعمالا ويندرج تحت قائمة المواد التي تتمتع بناقلية كهربائية عالية وشفافية ضوئية وهو ما يجعله يشكل مكونا مهما للتطبيقات الكهرو ضوئية ويستخدم أساسا كشبه ناقل شفاف في المحفزات وأجهزة استشعار الغاز، ويملك مقاومة كهربائية منخفضة وفاصل طاقي كبير ويمكن ان يستخدم ايضا كالكترود في الخلايا الشمسية. يكون اكسيد القصدير شفاف في المجال المرئي ويستعمل في النوافذ التي تسمح بمرور الضوء والحفاظ على درجة الحرارة داخل وخارج المباني.

فما هي بنية هذه الاكاسيد؟ وما هي معايير اختيارها؟ وما هي خصائصها؟

2.I. عموميات حول الطبقات الرقيقة

تتكون الطبقات الرقيقة من ترتيب لعناصر مادة ما او عدة مواد مرسبه في بعدين (مستوي)، بحيثأن البعد الثالث صغير جدا، والذي يعرف بالسمك، ويكمن الفرق الجوهريتين المادة في الحالة الصلبة (ثلاث أبعاد) وحالة الطبقات الرقيقة، انه في الحالة الأولى(الصلبة عموما) يتم إهمال دور الحدود الحبيبية وكذلك السطوح في الخصائص الفيزيائية والكيميائية على العكس ففي حالة الطبقات الرقيقة فان تأثير الحدود الحبيبية (السطح) على الخصائص يلعب دور كبير. والميزة الأساسية الثانية للطبقات الرقيقة عند التصنيع فان مادة الطبقة الرقيقة تتكاثف دائما على الركيزة او الحامل، ولهذا نأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيب الركيزة، حيث تؤثر بشكل مباشر على الخصائص الفيزيائية على المنتج النهائي، ومع تواجد خصائص الحجم في الطبقات الرقيقة فانه يمكن الاقتصاد في استخدام المواد مقابل مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم.

3.I. الاكاسيد الناقلة الشفافة

من خلال نظرية عصابات الطاقة نستطيع تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاث أصناف كبرى وهي:

النواقل والعوازل وأشباه النواقل في حالة المعادن تكون عصابة النقل وعصابة التكافؤ متداخلين وهذا ما يسمح بحرية حركات الالكترونات. بينما في أشباه النواقل يوجد شريط ممنوع على الالكترونات يفصل عصابة النقل عن عصابة التكافؤ والمسمات بفجوة الطاقة (فاصل طاقي) ورمزها في حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة فنكون عندها نتكلم عن العوازل.

فالأكاسيد الناقلة الشفافة عبارة عن أشباه نواقل منحطة (أي مستوى فيرمي يقع قريب من عصابة النقل او حتى داخلها)[2].

في حال ما كانت نسبة التطعيم ل عالية .وهذا يشير إلى أن عصابة النقل تكون مليئة بالإلكترونات في درجة حرارة الغرفة وهذا ما يجعلها ناقلة إضافة على ذلك فإنها تملك فاصل طاقي يتراوح ما بين مما يمنعها من امتصاص الفوتونات التي تمتلك اقل من فاصل طاقي ما يجعلها شفافة للضوء المرئي .كما تمتلك فائضا من الالكترونات وهذا الفائض يكون نتيجة عيوب بنيوية خلل ستيكيو متري للأكسيد او تطعيم بالمواد المناسبة ويساهم التطعيم بمواد مختلفة في خلق ثغرات او شوائب مما يزيد من أعداد الالكترونات الحرة وبالتالي ترتفع الناقلية لتصبح مواد ناقلة .

إن الاكاسيد المعدنية عموما تكون نصف ناقلة وتمتلك فاصل طاقي عريض ويكن أن يرمز لها بالرمز حيث تمثل الذرة المعدنية وذرة الأكسجين[3].

4.I.الطبقات الرقيقة

الشرائح الرقيقة أو ما يسمى بالطبقات الرقيقة وهي عبارة عن طبقة أو عدة طبقات من ذرات مادة ما ذات سماكة في حدود 1µm ولهذا ترسب هذه الذرات على سطح الركيزة او القاعدة او ما تسمى (Substrat) لتشكل طبقة رقيقة ، وهذه القاعدة يمكن أن تكون من المعدن أو الزجاج أو مادة عضوية بوليميرية ...

من حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغير جدا، دور السطوح في دراسة الخصائص له تأثير في الطبقات الرقيقة إما الميزة الأساسية الثانية للطبقات انه يتم الحصول دوما على تكاثف الطبقة الرقيقة مهما اختلفت الطريقة المستخدمة في ذلك.

استعمالات هذه الطبقات الرقيقة كثيرة ومتنوعة، فلا يخلو جهاز أو منظومة الكترونية بمختلف استعمالاتها وتطبيقاتها المتنوعة في مختلف المعادن وأشباه النواقل وحتى العوازل كذلك ...وتتمتع بفوائد كثيرة ومتنوعة منها تقليل الحجم وكذلك تقليل التكلفة وتحسين المواصفات. بناء على ذلك يجب الأخذ بعين الاعتبار أهمية التركيب البنيوي للركيزة بحيث تأثر هذه الأخيرة على الخصائص البنيوية للطبقة[4].

1.4.I. آلية تشكيل الطبقات الرقيقة

البنية المجهرية للشرائح الرقيقة حساسة جدا للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها والشروط الفيزيائية للترسيب في كل في كل مرحلة من مراحل تطور الشريحة الرقيقة بحيث تخضع مجمل طرق تركيب الشرائح الرقيقة إلى ثلاث مراحل[5]، هي :

- ✓ الإنتاج : إنتاج الايونات ،الجزيئات ،والذرات، المناسبة.
- ✓ النقل : نقل الايونات ، الجزيئات ، الذرات، إلى الركيزة.
- ✓ التكثيف : يتم تكثيف الايونات ، الجزيئات ، الذرات ، المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة ، وغالبا ما يحدث في هذه الخطوة الأخيرة المراحل الثلاث التالية هي :

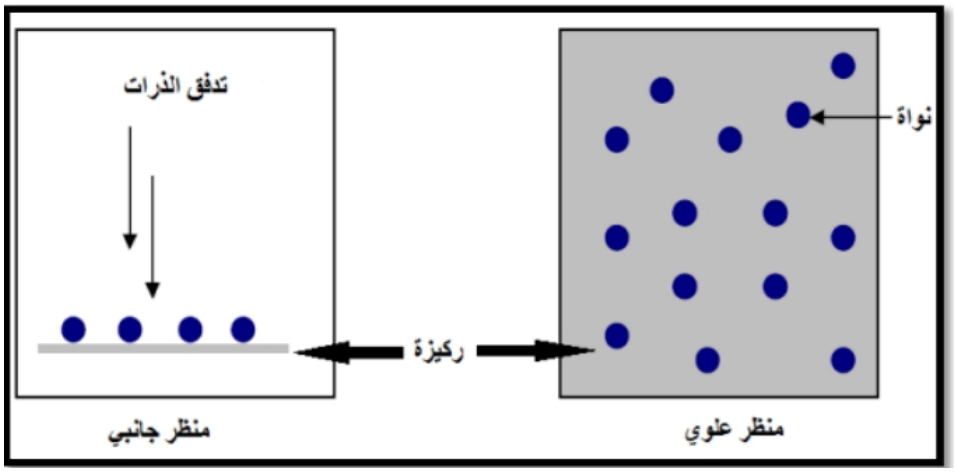
-الانوية المنشاة (التنوية)

-الالتحام.

-النمو.

- **مرحلة توضع الذرات (la nucléation)**

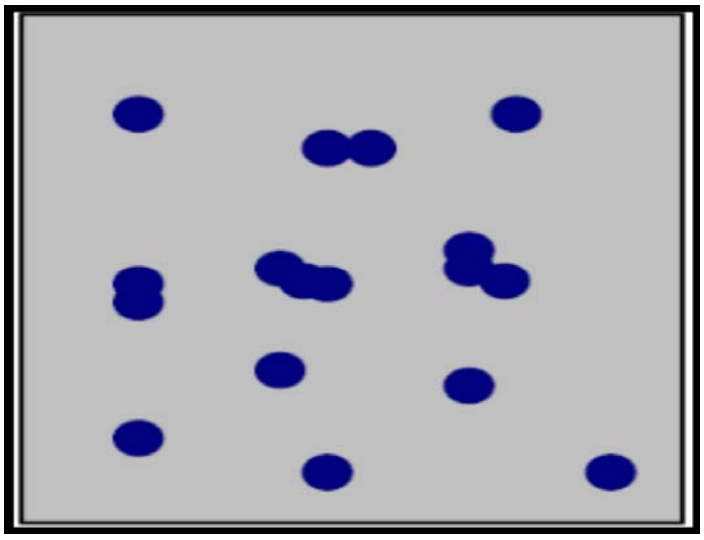
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة وتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة، ويتم تكثيفها فيزيائيا أو كيميائيا على سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضا بالانوية المنشاة (التنوية)، كما هو موضح في الشكل الموالي:



الشكل:(1.I):رسم تخطيطي يوضح مرحلة التنوية

- **مرحلة الالتحام (la coalescence)**

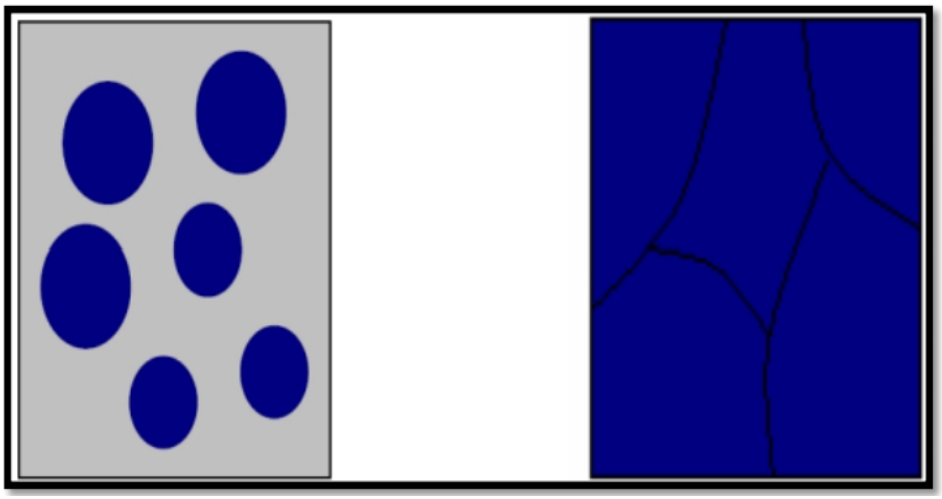
تتميز هذه المرحلة بالتحام الانوية حتى تتكون مجموعات فيما بينها لتشكيل هذه الأخيرة طبقة تغطي تدريجيا الركيزة، كما يبينه الشكل التالي:



الشكل(2.I) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام بين النوى.

- **مرحلة النمو (la croissssans)**

تعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية ترسيب الشريحة الرقيقة كما تعد هذه الظاهرة تكملة لعملية الالتحام حيث يتم تشكيل جزر وتستمر هذه العملية حتى تتشكل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات) ويتم هذا بزيادة درجة الحرارة كما يوضحه الشكل التالي:



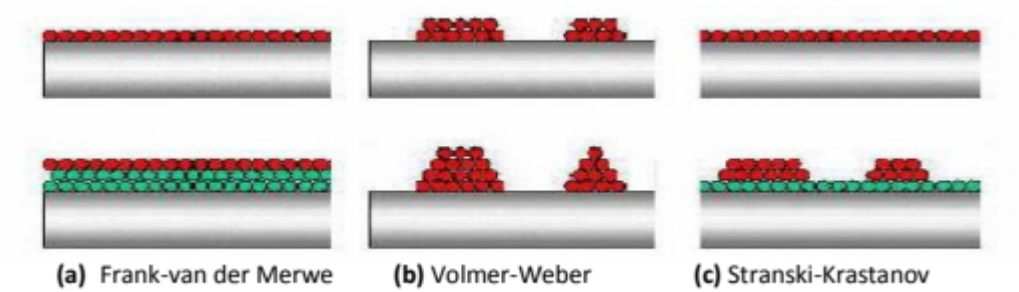
(1) المرحلة الأخيرة للالتحام. (2) مرحلة تشكل الجزر.

الشكل (3.I): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة.

وهذه الأخيرة أي مرحلة النمو وجدت تجريبيا ظهور ما يسمى بأنماط نمو الطبقات الرقيقة وهي ثلاثة أنماط نذكرها:

- ✓ **نمط نمو ثنائي الأبعاد (D2):** في هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة على طبقة على سطح الركيزة وهو ما يعرف بنمط (Frank -Van der)
- ✓ **نمط نمو ثلاثي الأبعاد(D3):** في هذا النمط يتم فيه تنمية الطبقات الرقيقة عموديا على سطح الركيزة على شكل مجموعات وهو ما يعرف بنمط (Volmer -Webr)
- ✓ **نمط مختلط (D2+D3):** ويكون ممزوج بالنمطين (نمط ثنائي الأبعاد(D2) ونمط ثلاثي الأبعاد(D3)) وهو ما يعرف بنمط (Stanski -Krastanov)

كما يوضحه الشكل التالي:



الشكل (4.I): رسم تخطيطي يبين أنماط نمو الطبقات الرقيقة[6].

2.4.I. مبدأ ترسيب الشرائح الرقيقة

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل ، حيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر على الركيزة وبفضل قوى (Van der Waals) تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة وتتفاعل معها كيميائيا حيث تكون هذه الجسيمات إما ايونات أو جزيئات وقد تكون ذرات ، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلبا ، سائلا ،غازا أو فراغا :

- ✓ **حالة وسط النقل السائل:**باعتبار هذه الطريقة سهلة نوعا ما كطريقة ترسيب الحوض الكيميائي (CBD) أو طريقة هلام سائل (sol-gel).
- ✓ **حالة وسط النقل الصلب: تكون** في هذه الحالة الركيزة على تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، في الغالب تكون يكون الحصول على شريحة رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا جدا.
- ✓ **حالة وسط النقل غاز أوفراغ:**وهو الوسط الأكثر استخداما من بين مختلف طرق الترسيب كطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) حيث يكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات.

المثير للاهتمام انه لا توجد طريقة مفضلة عن الأخرى في طرق الترسيب، إذ يمكن استخدام طرق متنوعة وغالبا ما يكون إعداد الركيزة خطوة جد مهمة لترسب طرق رقيقة للحصول على الالتصاق الجيد، حيث تستخدم عدة أساليب وتقنيات لتحقيق ذلك.

5.I. أكسيد القصدير

يعتبر أكسيد القصدير نصف ناقل من نوع n ويعد من ضمن الاكاسيد الناقلة الشفافة الثنائية (TCO)، إضافة إلى ذلك يعد من المواد المستقرة كيميائيا والصلبة ميكانيكيا، ويقاوم درجات الحرارة العالية. يظهر الجدول التالي بعض خصائص القصديرا**لجدول (1.I).**

الجدول(1.I): الخصائص الاساسية لأكسيد القصدير.

المعدن	الشبكة	البنية	الزمرة الفضائية	ثوابت الشبكةa،c	المطعمات الخارجية	الفاصل الطاقي(Eg)	الكتلة المولية	الكثافة
حجر القصدير (Cassitérite)	رباعية الزوايا (Tetragonal)	الروتيل (Rutile)	D^{14}_{4h} (mnm)	a=0.4738nm c=0.3187nm	Zn،Cu Li،In،	(مباشر) 3.6-2.4eV	150.7 g/mol	9 6.9 $g.cm^{-1}$

هو عبارة عن أشباه الموصلات ذات فجوة كبيرة وله شفافية عالية في أطوال الموجات المرئية وتحت الحمراء ويتكون من وعادة ما يكون من النوع وهو مركب غير عضوي من الصيغة غير ملوثة وغير سامة ومتوفرة.

وعموما يبدو كمسحوق ابيض ويذوب في الماء أو الكحول وتعتمد المختبرات في تحضير أكسيد القصدير خواص أكسيد القصدير الثنائي:

إن مركب أكسيد القصدير الثنائي عديم الانحلالية في الماء، وهو من الاكاسيد المذبذبة، فهو ينحل في الأحماض والقواعد على حد سواء،فعند الأحماض يعطي الأملاح الموافقة، أما في القواعد القوية فانه يعطي أنيون القصدير كما انه في المحاليل الحمضية القوية يستطيع تشكيل.

1.5.I.خصائص أكسيد القصدير

- ✓ **الخصائص البنيوية** (Propriétes Structurelles)

يملك ثنائي أكسيد القصدير الثنائي (SnO2) طورا واحدا مستقرا في ضغط المحيط ما يسمى بحجر القصدير (على شكل معدن) يتبلور في بنية رباعي الزوايا[7]. تحتوي خلية الوحدة على ست ذرات (ذرتي قصدير وأربعة ذرات أكسجين) كما هو موضح في **الشكل (1.I)**حيث كل ايون من هو مركز ثماني الوجوه المشكلة من ستة ايونات[5].

الشكل (I.5): رسم يوضح البنية البلورية لأكسيد القصدير (SnO_2)

✓ **الخصائص الضوئية (Propriéts Optiques)**

من خلال ما سبق وجدنا أن الاكاسيد الناقلة الشفافة تتميز بشيء جوهري وهو أنها تشكل نافذة تغطي كل المجال المرئي تعرف الانتقالات الضوئية بشدة الضوء الوارد وشدة الضوء التي تعبر المادة تكون في حدود (400-700nm). كما ان طيف الامتصاص يسمح باستخلاص كل من طيف النفاذية والانعكاس.

إن الاكاسيد الناقلة الشفافة تتميز بشيء جوهري وهو أنها تشكل نافذة تغطي كل المجال المرئي[8]، حيث تعرف الانتقالات الضوئية بين شدة الضوء الوارد وشدة الضوء التي تعبر المادة تكون في حدود (400-700nm). كما أن طيف الامتصاص يسمح باستخلاص كل من طيف النفاذية والانعكاس[9].

تتمحور الخصائص الضوئية حول ثلاثة ظواهر فيزيائية أساسية، وذلك نتيجة لتفاعلها مع الضوء وهي: الامتصاصية (A)، والنفاذية(T)، والانعكاسية (R)، دراسة هذه الظواهر الثلاثة يؤدي إلى استنتاج معاملات أخرى: كمعامل الامتصاصية (α)، ومعامل الخمود(K)، الخ

الامتصاصية (A): تعبر عن النسبة بين شدة الحزمة الضوئية الممتصة وشدة الحزمة الضوئية الواردة علاقتها كالتالي:

$$A=I_A/I_0$$

النفاذية (T): يعبر عنها بأنها النسبة بين شدة الحزمة الضوئية النافذة من خلال المادة على شدة الحزمة الضوئية الواردة، علاقتها هي كالتالي:

$$T=I_T/I_0$$

الانعكاسية (R): هي السبة بين شدة الحزمة الضوئية المنعكسة وشدة الحزمة الضوئية الواردة، علاقتها كالتالي:

$$R=I_R/I_0$$

دون أن ننسى أن مجموع الظواهر الثلاثة يساوي 1، بالعلاقة الآتية:

$$A+T+R=1$$

- ✓ معامل الامتصاص α (Facteur d'absorption): من اجل تحديد معامل الامتصاص التي تربط بين الانعكاسية والنفاذية وسمك العينة d(cm) ، نستخدم العلاقة التالية :

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

- ✓ معامل الخمود (Facteur d'amortissement) : معامل الخمود يمثل كمية الطاقة الممتصة من طرف المادة ، أي الخمود الحاصل للموجة الكهرو مغناطيسية ، أي فقدان الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة والمادة وغيرها من العوامل الأخرى التي تسبب فقدان في طاقة الموجة ، لحساب معامل الخمود نستعمل العلاقة التالية :

$$k=\alpha\lambda/4\pi$$

- ✓ معامل الجودة (Facteur de qualité) : وهو المعامل الذي يربط بين الضوئية والكهربائية ، ويعرف كذلك بأنه النسبة بين النفاذية المتوسطة في المجال المرئي (800nm_400nm) ، على المقاومة السطحية ، تم اكتشاف هذا المعامل عام 1976من طرف العالم (G.Haacke) .ولحسابه نستعمل العلاقة التالية:

$$I=T_m/R_s$$

T_m:النفاذية الضوئية

R_s:المقاومة السطحية

❖ الخصائص الكهربائية(Proprieties Eléctriques)

تقدم فيزياء أنصاف النواقل ذات فاصل طاقي عريض وصفا دقيقا للخصائص الكهربائية التي تتميز بها الاكاسيد الناقلة الشفافة مثل:

- -عرض الفاصل الطاقيEg
- -الناقلية وتعتبر كنتيجة لكثافة حاملات الشحنة(nv) في cm^3
- -حركية الشحنات (cm^2 V-1Sμ)
- -الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون ($cm^3V^{-1}S^{-1}$)

عرض الفاصل الطاقي (Gap Energétique)

تتميز الاكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طاقي تتراوح قيمته بين 3.01 eV و4.6 eV و. كما وان عرض الفواصل الطاوية لمختلف الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)تتغير وفقا للتقنيات التي تستخدم في ترسيب كما يبينها **الجدول (2.I):**

الجدول (2.I) :عرض الفواصل الطاقية لبعض الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).

الاكاسيد الناقل الشفافة(TCO)	الفاصل الطاقي (ev)
SnO2	4.2-3.6
ZnO	3.3-3.2
ITO	4.2
ZTO	أكبر من 3
TIO2	3.2-3

- **المقاومية ρ**

وهي مقلوب الناقلية (σ) ويعبر عنها بحدة (Ωcm)وتعطى عبارتها

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = q.\mathrm{nv}.\mu$$

حيث:q الشحنة العنصرية للالكترون. nv كثافة حاملات الشحنة μ حركية الشحنات

- **المقاومة السطحية(RSh)**

وهي ميزة كهربائية مهمة جدا لفهم طبيعة السطح في الاكاسيد الناقلة الشفافة، ويعبر عنها بوحدة، وتعتبر بأنها النسبة بين المقاومية وسمك الغشاء وتكتب عبارتها على النحو التالي:

$$R_S = \rho / e$$

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

حيث :4.532معامل التصحيح V فرق الجهد I شدة التيار.

- **الحركية الشحنية (**Mobilité électrique**)**

تعبر هذه الأخيرة عن كمية متغيرة القيمة ولها تأثير على الناقلية الكهربائية، حيث أن الزيادة في هذه القيم تساهم بشكل كبير في تحسين الخصائص الكهربائية للاكا سيد الناقلة الشفافة. تتعلق الحركية الشحنية بانتشار حاملات الشحنة داخل المواد، أي أن تراكيز حاملات الشحنة تزيد من نسب الانتشار والتي تكون لها أهمية لحاملات الشحنة منخفضة الحركية.

ان التعرف على مدى ناقليه المواد يستدعي معرفة كثافة حاملات تدعى التركيز الحرج (n_c). فعند قيم اقل من (n_c) فان المواد تعتبر كعوازل وعند قيم أكبر من (n_c) تعتبر المواد كنواقل. يعرف المقدار (n_c) بمعيار وتعطى عبارته كالاتي:

$$\mu q = \tau / m^*$$

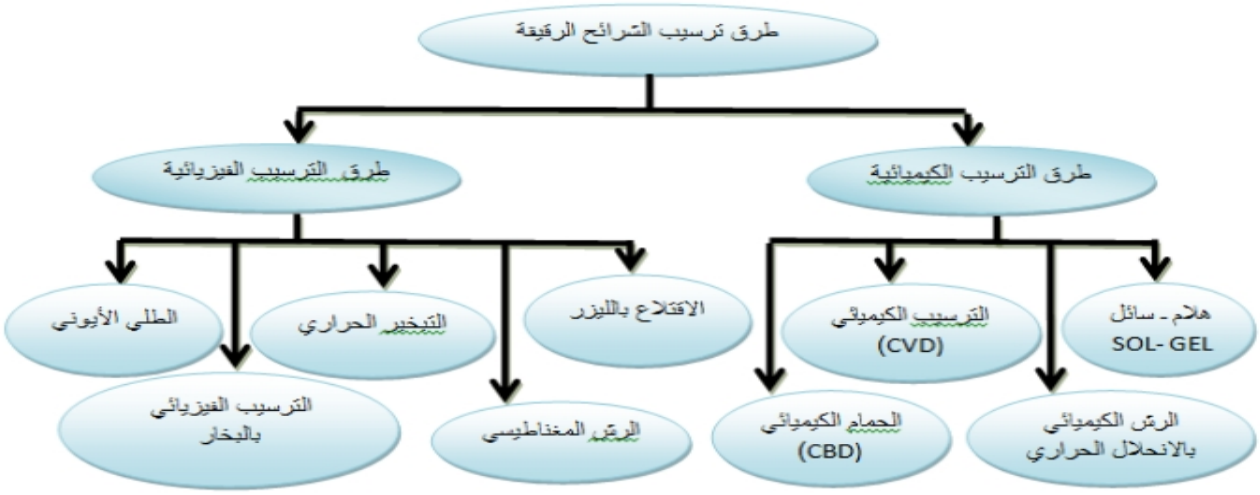
6.I.الانديوم

هو عنصر كيميائي يرمز له بـIn والرقم الذري له 49 في الجدول الدوري للعناصر وهو معدن ثقيل ناعم ابيض تتم الان معالجة معظم المعدن في أكسيد قصدير الانديوم،والذي يستخدم كموصل شفاف للشاشات المسطحة وشاشات اللمس تم اكتشاف الانديوم في عام 1863 من قبل الكيميائيين الألمان فرديناند رايش وتيودور ريختر في (Bergakademie Freiberg)، حيث قاموا بفحص عينة Sphalerite الموجودة في المنطقة من اجل الجاليوم المتوقعة، وجدو خيطا طيفيا ازرق نيليا غير معروف سابقا في طيف الامتصاص. تم تسمية العنصر الجديد لاحقا بهذا الاسم. بعد وقت قصير كان الباحثين قادرين في البداية على إنتاج كلوريد الانديوم وأكسيد، والمعدن عن طريق اختزال أكسيد الانديوم بالهيدروجين. تم عرض كمية كبيرة من الانديوم لأول مرة في المعرض العالمي في باريس عام 1867.

7.I. طرق التحضير

❖ **تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة (les techniques de déposition des couches minces)**

تعددت الأساليب المستخدمة في عملية تحضير الطبقات الرقيقة، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطور الطبقات الرقيقة وأصبح لما فيه من استخدامات متنوعة والكثير من الاستعمالات المميزة لهذه الطبقات، وعليه يمكن أن نصنف هذه التقنيات إلى صنفين وذلك حسب طريقة الترسيب إلى طرق فيزيائية وطرق كيميائية كما يوضحه الشكل الاتي:

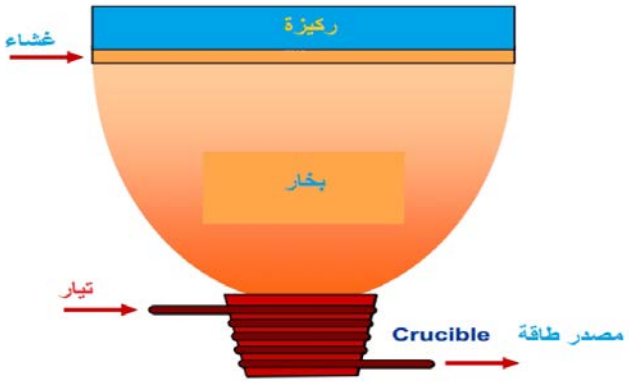


الشكل (6.I):رسم تخطيطي يوضح بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية.

✓ **الطرق الفيزيائية**

- **التبخير الحراري في الفراغ (Thermal Vacuum Evaporation)**

من بين الطرق المناسبة طريقة التبخير الحراري للمواد وذلك لاعتمادها على الحصول على خصائص مميزة للغشاء الناتج حيث تحضر الأغشية انطلاقا من وضع المادة المراد تبخيرها في حوض وتحت ضغط منخفض جدا حيث تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية[10]، ثم تسخن المادة الى درجة الانصهار وذلك بتمرير تيار كهربائي عالي الشدة ونتيجة لذلك تتبخر المادة وتترسب على القاعدة مكونة الغشاء الرقيق. تعد هذه الطريقة مناسبة لتبخير معظم المعادن وأشباه النواقل. يبين الشكل التالي ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخر.



الشكل (7.I):رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير (Evaporation).

- **الرش المهبطي** (Pulvérisation Cathodique)

هذه الطريقة تعتمد على وضع الركيزة داخل غرفة تحوي غاز خامل (الأرغون) في ضغط منخفض ، وبسبب هذا الضغط المنخفض فانه يعمل على تفريغ شحني، حيث يعمل على تأين الغاز ، فتسرع الايونات الناتجة بواسطة فرق الكمون لتصطدم بالكا تود بطاقة كبيرة ويسمى هذا الأخير لهدف ، تقتلع ايونات الغاز المسرعة المصطدمة بالهدف ذراته و تتوضع على سطحه، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة إلى الأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة ، تتوضع على الركيزة ، وهذه الطريقة ذات تكلفة عالية وتمثل ايجابياتها في مراقبة أجواء الترسب.

- **التبخير في الفراغ (Evaporation Sous Vide)**

هذه المادة تعتمد أساسا على تبخير المادة المراد ترسيبها، حيث نقوم بتسخين هذه المادة داخل غرفة مفرغة من الهواء وتحت درجة حرارة عالية، فتترسب هذه المواد المتبخرة على الركيزة، حيث تتشكل طبقة رقيقة على السطح وذلك عن طريق تكثيف هذه المادة، تتعدد طرق التسخين منها استخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة من (10-5 keV)،

- **الاستئصال بالليزر** (Ablation au Laser)

تعتمد هذه الطريقة على إرساء حزمة من الليزر على المادة المراد ترسيبها، استطاعة الليزر عالية جدا بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تترسب على الركيزة الساخنة وهذا من اجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة بحيث هذه الأخيرة موضوعة على التوازي مع الهدف.

✓ يمكن وصف عملية الاستئصال بالليزر بأربع مراحل هي:

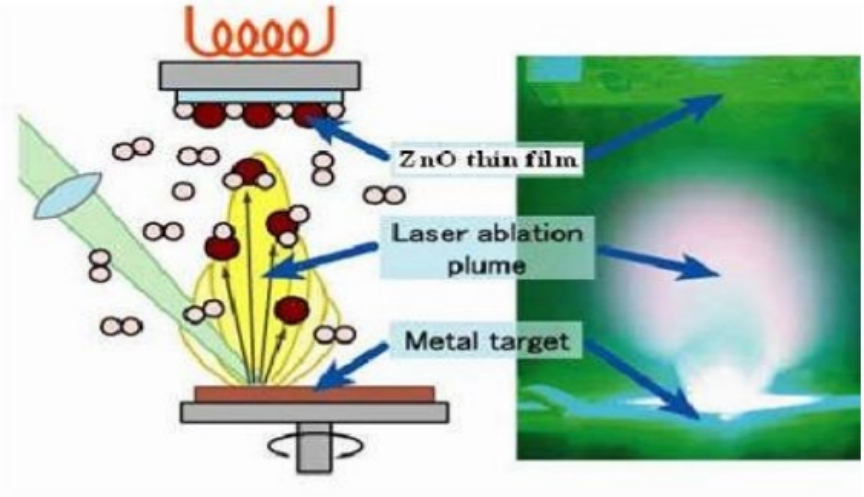
✓ -تفاعل مادة مع الليزر.

✓ -تشكيل سحابة من البلازما.

✓ -التوسع في السحابة.

✓ -تفاعل المادة مع الركيزة.

كما هو مبين في الشكل **الشكل (8.I)**.

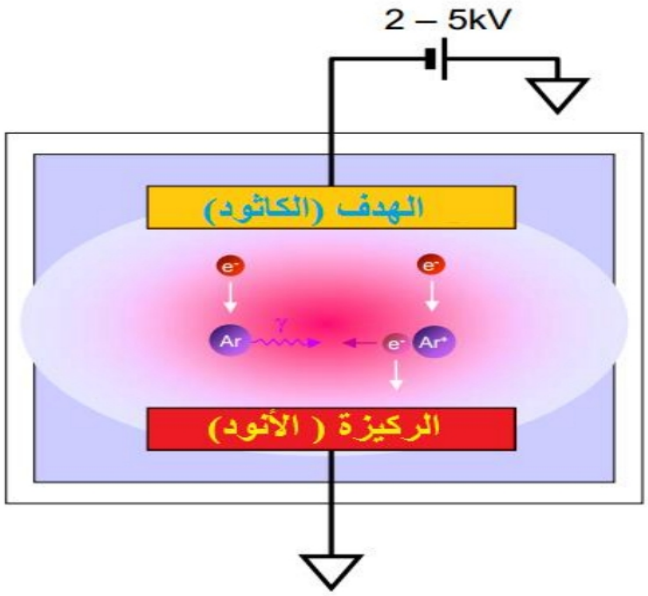


الشكل (8.I): رسم تخطيطي يوضح عملية الاقتلاع بالليزر[11].

✓ **الطرق الكيميائية**

- **الرش (Sputtering)**

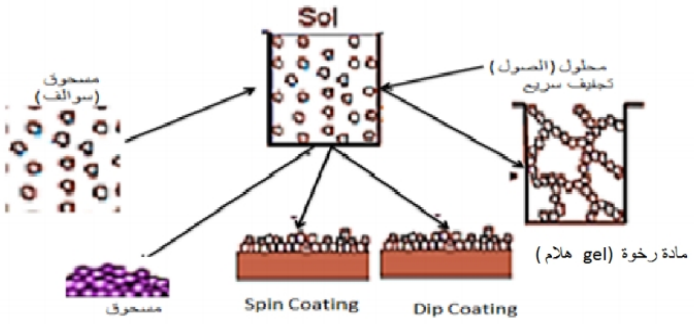
يتم في هذه الطريقة قصف المادة المراد تحضير الغشاء منها بجسيمات دقيقة ذات سرعة عالية جدا[12]، واستقرارها على القاعدة مكونة بذلك الغشاء الرقيقة، حيث عندما تكون الجسيمات القاصفة ايونات موجبة نقول عنها بأنها طريقة الترذيذ السالبة (D.C. Sputtering) تكمن مميزات هذه الطريقة في أن الأغشية المحضرة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة كما يمكن على أغشية رقيقة ذات مساحات كبيرة وأكثر تجانسا.كما في الشكل الموالي:



الشكل (9.I):رسم توضيحي يبين ترسيب الأغشية الرقيقة بالترذيذ (D.C. Sputtering).

- **سائل هلام (Sol-Gel)**

تعتبر تقنية جيدة إذ بها تستخدم فيها سوائل خلال التحضير لإنتاج طائفة عريضة من المواد العضوية وغير العضوية، في المرحلة الأولى يتم إذابة مساحيق حبيبات المواد الأولية سابقة التحضير[13]، ونتيجة للتفاعلات المصاحبة لإذابة هذه الأخيرة في المحلول الذي يكون: إما حمض أو قاعدة أو ماء أو كحول، ثم يتكون ما يعرف باسم الصول (Sol). كما يبينه الشكل التالي:



الشكل (10.I): رسم تخطيطي يوضح التحولات الكيميائية من السائل إلى الهلام (Sol-Gel)[14].

وعلى النقيض مما هو مبين في هذا الشكل الخاص بالصول (Sol) فإننا لا نرى العوالق نظرا لأبعادها النانوية إلا بواسطة الفحص بأجهزة التكبير العملاقة من مايكرو سكوب عالية الدقة والتكبير والوضوح.

باستطاعتنا استخدام الصول الناتج لغمس الأسطح لتشكيل منتجات فلزية أو غير فلزية، حيث تترسب جزيئات على الأسطح في صور طبقات ونستطيع التحكم في سمكها وفقا للغرض والاستخدام المطلوب، كما يتم طبقات رقيقة عن طريق الطرد المركزي وهي الطريقة التي تم استخدامها. إذ تعد من ابسط الطرق المستعملة لإنتاج الشرائح الالكترونية واقلها تكلفة، كما يستخدم الصول الناتج في تغطية أسطح المعدات لحمايتها من الصدأ والتآكل.

وبعد نزع وإزالة الماء من الصول يتكون لنا الهلام جال (Gel)، الذي يجفف تجفيفا سريعا للحصول على مواد هلامية، وهي عبارة عن جسيمات نانوية تشكل في تجمعاتها أشكال صلبة عالية النقاوة ولكنها غروية وغير متماسكة وتتمتع بلزوجة عالية.

- **الطرد المركزي(Spin-Coating)**

تعتبر هذه الطريقة من التقنيات التي يجرى تنفيذها بسهولة، كما تسمح هذه التقنية متجانسة وذات سمك رقيق جدا بتحقيق طبقات رقيقة جدا متجانسة وذات سمك رقيق جدا وتعتبر هذه الطريقة سهلة في عملية الترسيب وتتم بأربع مراحل:

- المرحلة 1(Déposition)

تعتمد هذه الخطوة على صب المحلول في وسط الركيزة بنفس الكمية لنفس الطبقة للحصول على طبقات متجانسة ذات سمك متساوي.

- المرحلة 2(Spin up)

تعتمد على تسريع الركيزة في حركتها الدورانية حتى تبلغ سرعة الدوران (من 2700الى 3000دورة في الدقيقة)، وتتميز هذه الخطوة بنشر المحلول وتغطية السطح، والرش خارج الركيزة.

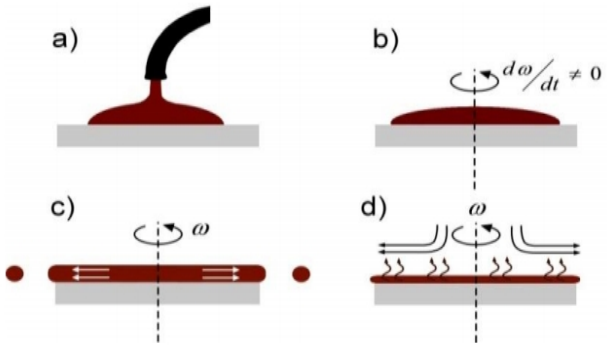
- المرحلة 3(Spin off)

في هذه الخطوة يتم تدوير الركيزة بسرعة ثابتة بحيث تسيطر قوى اللزوجة على المحلول ورش المحلول الزائد نتيجة الطرد المركزي وتتم هذه العملية في بضعة ثواني.

- المرحلة 4(évaporation)

في آخر خطوة تتم تبخر المذيبات.

كما هو مبين في الشكل التالي:



الشكل (11.I): رسم تخطيطي يوضح مختلف مراحل توضع الطبقات الرقيقة بالطرد المركزي.

- **الغمس(**Dip-Coating**)**

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول وتركها لمدة زمنية محددة لتترسب الطبقة، ومن العوامل التي تؤثر في المنتج النهائي من حيث النوع والشكل هي سرعة الغمس وسرعة إخراج الركيزة.

- **الرش الكيميائي للمحلول (Chemical Spray Pyrolysis)**

تعتبر أهم طريقة، وهي محور دراستنا وتعد هذه الطريقة من الطرق الكيميائية[15]، حيث تطورت منذ الستينات من القرن الماضي وذلك نظرا للحاجة الملحة حيث أنها تقنية ذات كلفة قليلة لتحضير النبائط ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الكهرومغناطيسية (Photo Voltaïque)

تتلخص تقنية (CVD)[16] بكون القطرات الدقيقة من المحلول الذي يحتوي على العناصر المهمة للمركب، والتي تكون على شكل أملاح مذابة تتحلل على قاعدة مسخنة إلى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين ليبدأ التحلل الكيميائي الحراري عل القاعدة، حيث تمتاز هذه التقنية على عدة ايجابيات،أبرزها:

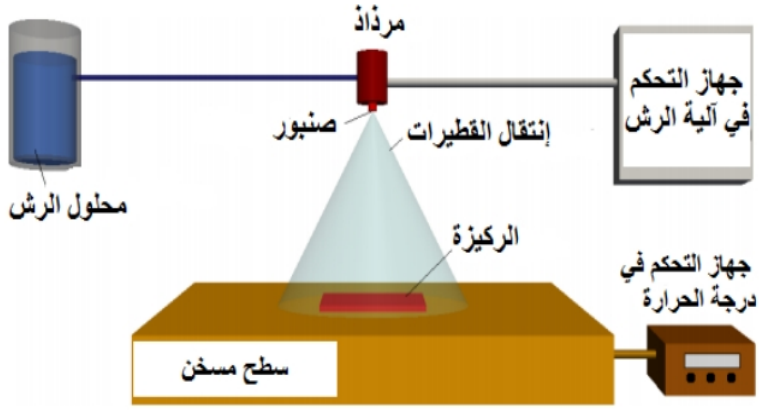
كونها تقنية اقتصادية حيث الأجهزة المستخدمة فيها لا تحتاج إلى أجهزة معقدة ومكلفة

- يمكننا تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرق أخرى
- بسهولة يمكننا تغيير عوامل الترسيب للحصول على أغشية بمواصفات منتقاة من حيث الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق المزج بين مادتين أو أكثر، أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء، أو تغيير درجة حرارة القاعدة
- بالإمكان ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاق جيد واستقرار عالي في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن

هذا لا يعني أنها تخلو من العيوب فمن عيوب هذه التقنية نجد:

- تتطلب الكثير من الوقت والجهد للحصول على أغشية متجانسة
- لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك، لأنها تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط

الشكل الموالي يوضح تقنية الرش بالانحلال الحراري:

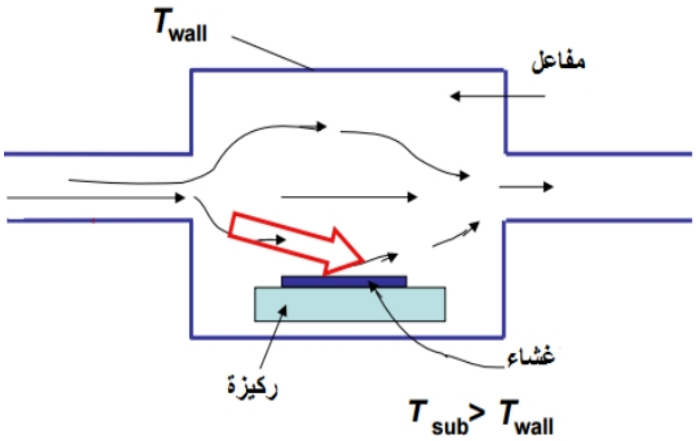


الشكل (12.I): رسم توضيحي يبين عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري.

- **ترسيب الكيميائي للبخار (C.V.D):**

في هذه الطريقة يتم الحصول على أغشية رقيقة نقية من أشباه النواقل والمعادن والعوازل وذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير (Volatile Compound)،ويتم تفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو

مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، وينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاء كما يوضحه الشكل التالي:



الشكل (13.I): رسم تخطيطي يبين ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي(CVD).

وكتجربة على هذه التقنية ، نستخدم في تحضير هذه المواد شرائح من الزجاج ذات أبعاد محددة يتم تنظيفها بوضعها في بيكر زجاجي وغمرها بمحلول تراي كلورو ايثيلين لمدة مناسبة وليكن عشر دقائق ، ثم الأستون لمدة خمس دقائق، ثم محلول يحتوي على حامض النيتريك المخفف بالماء الأيوني لمدة عشر دقائق ، وتشطف الزجاجات جيدا بالماء الايوني بعد كل مادة وتجفف وتحفظ بعيد عن اللمس والغبار، حيث يتم ترسيب أغشية رقيقة من، بنظام الترسيب الكيميائي على شرائح الزجاج باستخدام كلوريد القصدير المائيات نقاوة عالية تصل إلى، ويتم تجفيف هذه المادة بالتسخين البطيء لطرد جزيئات الماء العالقة بها والحصول على كلوريد القصدير الجاف الذي يعد العنصر الأساسي في تحضير غشاء ثاني أكسيد القصدير ، ثم ترفع درجة الحرارة إلى درجة الذوبان ثم التبخير، ويستخدم احد الغازات الخاملة كالهليوم لحمل بخار كلوريد القصدير بديلا عن الهواء لنقله إلى وحدة الترسيب.

8.I. تطبيقات

على الرغم من أن اكسيد القصدير يعد جوهر فيزيائي إلا انه يستخدم كمادة ملمعة للزجاج والسيراميك وصناعة الزجاج ذو اللون الحليبي كما يدخل في صناعة الفخاريات والمعاجين وطلاء الأظافر[17].

تعتبر صناعة المطاط من أكبر مستهلك لأكسيد القصدير كمسحوق، كما حيث انه يستعمل لتفعيل عمليات المعالجة والتفعيل الحراري تستعمل كمادة مقاومة للتآكل وتستخدم كطلاء للحماية ضد الأشعة فوق البنفسجية وذلك بقدرتها على امتصاص هذا الإشعاع.

كما انه يقلل من معامل التمدد وتحسين استقرار التيار الكهربائي، لاحتوائه على خصائص جيدة ولاستخدامه على نطاق واسع في حماية الأجهزة الالكترونية وخاصة في محطات توليد الكهرباء ذات الجهد العالي، وأخيرا يمكن أن نقول إن هذا المركب له مزايا جيدة وخاصة لتوفره في الطبيعة[18].

كما أن أكسيد القصدير كطبقات رقيقة له طبقات عديدة لما له من خصائص ضوئية، كهربائية وكهرو أجهادية وكهربائية حيث تحتل مكانة هامة في صناعة الالكترونيات ويمكن أن نستعملها في أجهزة الاستشعار الميكانيكية، والأجهزة الالكترونية مثل المقاومات ومستقبلة الاتصال اللاسلكية ومعالجة الصور ،كما يمكن استخدامها في أجهزة الأمواج الضوئية السطحية ويرجع ذلك إلى ارتفاع معامل الربط كهرو ميكانيكي، ويمكن أيضا استعمال الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير في أجهزة الاستشعار الكيميائية الحساسة جدا للكشف عن الغازات، حيث تبين ان الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير المطعم الانديوم لديها حساسية عالية جدا للغازات ايثيل أمين، مثيل أمين وتستخدم هذه الطبقات بفضل الخصائص الضوئية كأجهزة استشعار للأمواج الضوئية يمكن استعمالها كقطب كهربائي شفاف في الأجهزة والخلايا الشمسية لإنتاج النوافذ الذكية التي تعدل انتقال الضوء[19]، وقد أظهرت إمكانية الحصول على استعمالات ضوئية مع الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير التي تنتجها الجزيئات باستعمال البلازما وتطبيقاتها في الأجهزة الضوئية حيث تستعمل كطلاء على البوليمر وبالتالي يعمل على زيادة متانته وتستعمل في شاشات البلازما(LCD)،والترنزيستور وخلايا الشمسية وديودات (LED)،كما أن أشباه النوافل المغناطيسية الخفيفة تستعمل كأقراص صلبة في أجهزة الكمبيوتر وخطوط الميكروفون[20] .

8.I.خاتمة

وحتى تتضح لنا الرؤية قمنا من خلال هذا الفصل بتقديم الخصائص العامة لاكا سيد النقل الشفافة من بينها الخصائص البنيوية والضوئية وكذلك الكهربائية. وفي موضوع بحثنا ناقشنا آلية نمو الطبقات الرقيقة وطرق الترسيب المختلفة حيث يتضح لنا من هذا العمل أن هناك طرق عديدة ومختلفة حيث نجد أن لكل طريقة لها خصائصها الخاصة بها، أي إن هناك مزايا وعيوب لهذه الطرق، ويرجع استخدام هذه الأخيرة إلى إمكانية توفرها. يعتبر استخدامها جديد وواسع الانتشار. وبالتالي يشكلون مواد أساسية للتطور التكنولوجي، كمواد الكترونية ضوئية ومن هذا المبدأ جدنا انه توجد الكثير من مركبات من نوع الاكاسيد الناقلة الشفافة الغير سامة وغير مكلفة ومتوفرة على نطاق واسع وهذا ما

دفعنا للبحث عن خصائص جديدة لمركب أكسيد القصدير من خلال إضافة عناصر أخرى إليه وأخيرا ذكرنا بعض تطبيقات هذا الأكاسيد وله دراسة تطعيم تحسين أدائه.

المراجع

[1]G. Rey, Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO2) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparents conducteurs et cellules solaires à coloran, Université de Grenoble, 2012.

[2]T. Jungwirth, J. Sinova, A. MacDonald, B. Gallagher, V. Novák, K. Edmonds, A. Rushforth, R. Campion, C. Foxon, L. Eaves, Character of states near the Fermi level in (Ga, Mn) As: Impurity to valence band crossover, Physical Review B 76 (2007) 125206.

[3]A.H. YAHI, Fabrication et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs SnO2 et ZnSnO3, 2020.

[4] د.ك.ع.ا. محمد, 1991) ,Optical and electrical properties of some thin films of semiconductors).

[5] نقودي, نريمان, دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لأغشية اكسيد القصدير المطعم بالنيكل والمرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري, (2018).

[6]F. Hadjersi, Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF: effet du recuit, 2018.

[7]W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO2, Limoges, 2009.

[8] قادي, معاذة, موساوي, دنيا, دراسة تأثير زمن التلدين على الخواص البنيوية والضوئية لشرائح CUO المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري, (2021).

[9] سقني, ليلي, (fe) المطعم بالحديد (SnO2) تحديد خصائص أكسيد القصدير, (2016).

[10]N. Tigau, V. Ciupina, G. Prodan, G. Rusu, E. Vasile, Structural characterization of polycrystalline Sb2O3 thin films prepared by thermal vacuum evaporation technique, Journal of crystal growth 269-392 (2004) .400

[11]D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. Wu, S. Shaheen, N. Jisrawi, Y. Min-Lee, W. McLean, M. Croft, Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T c bulk material, Applied Physics Letters 51.621-619 (1987)

[12] مدخل, ع. العالي, ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسدة النحاس المحضرة بطريقة الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستمر, (2019).

[13]M. Alam, D. Cameron, Preparation and characterization of TiO2 thin films by sol-gel method, Journal of sol-gel science and technology 25 (2002) 137-145.

[14]D. John, S. Wright, A. Nico, Sol-gel materials: chemistry and applications, Taylor & Francis2001.

[15]Z. AMARA, Elaboration et caractérisations structurale, optique et magnétique des matériaux en couches minces Bi2S3, MnS et leurs composites (Bi2S3)(x)(MnS)(1-x), 2020.

[16]L. Segueni, Study and elaboration of Fe/Li-doped SnO2 thin films, University of Eloued جامعة الوادي, .2020

[17]X.W. Lou, Y. Wang, C. Yuan, J.Y. Lee, L.A. Archer, Template-free synthesis of SnO2 hollow nanostructures with high lithium storage capacity, Advanced Materials 18 (2006) 2325-2329.

[18]L. Xiong, Y. Guo, J. Wen, H. Liu, G. Yang, P. Qin, G. Fang, Review on the application of SnO2 in perovskite solar cells, Advanced Functional Materials 28 (2018) 1802757.

[19]N. Boufaa, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO2), (2012.(

[20] ب.م. أنور, ن. غسان, ح.ج. فارس, تشكيل حساس غازي من أكسيد القصدير ذي بنية نانوية يعمل بمبدأ الفعل الكهرحراري و دراسة حساسيته لبعض الغازات.

الفصل الثاني

الدراسة التجريبية حول الطبقات الرقيقة

الفصل الثاني: الدراسة التجريبية حول الطبقات الرقيقة

1.II. المقدمة

في الفصل الأول تم تناول بعض التعريفات والخصائص للاكا سيد الناقلة الشفافة ومن بينها أكسيد القصدير الذي هو محل دراستنا، سنذكر طريقة تحضير الطبقات الرقيقة من الاكاسيد الناقلة الشفافة وهذه الطرق تختلف فيما بينها، وهذا الاختلاف يؤدي إلى تنوع مجالات استخدام هذه الطبقات.

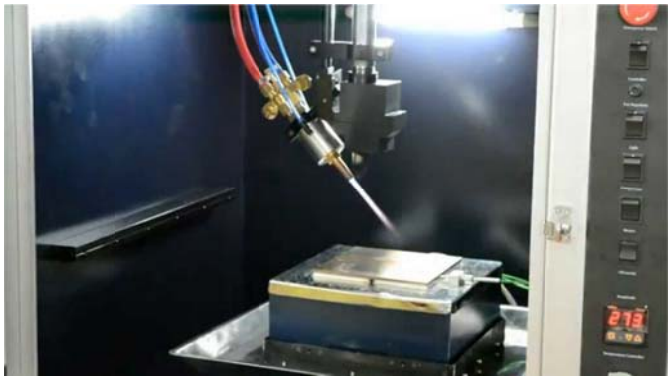
سنهتم في هذا الفصل بكيفية تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بتراكيز مختلفة من عنصر الانديوم بتقنية الرش بالانحلال الحراري. حَيْثُ سنتطرق لمختلف مراحل العمل المتبعة وكذلك الأجهزة المستعملة في قياس وتحليل مختلف خصائص الطبقات الرقيقة كالخصائص الضوئية (UV-Visible).

2.II. طريقة التحضير

1.2.II. تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير بواسطة الرش بالمحلول (Spray pyrolysis)

يتم ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير المطعم بالانديوم على ركائز الزجاج باستخدام تقنية الرش الكيميائي للمحلول الموضحة في **الشكل(1.I)**، حيث نستعمل كلور القصدير ($SnCl_2$) يكون على شكل مسحوق ذو لون ابيض كمصدر للقصدير و كلور الانديوم الثلاثي ($InCl_3$) على شكل مسحوق ابيض كمصدر للانديوم، حيث تتم هذه آلية التشكل بارتباط شوارد القصدير وشوارد الانديوم بشوارد الأكسيجين في الهواء وتترسب على ركائز زجاجية تكون بدورها تحت درجة حرارة 380°C وتعتمد على عدة عوامل منها:

- ❖ أنواع المواد الأولية.
- ❖ أنواع الركائز.
- ❖ معدل الترسيب.
- ❖ درجة حرارة الركيزة.
- ❖ بعد الركيزة عن جهاز الرش.



الشكل (1.II): جهاز الرش الكيميائي للمحلول Spray pyrolysis.

2.2.II.التحضير الكيميائي للمحلول من اجل الحصول على سائل

في هذا العمل تم تحضير المحلول النهائي (V_T=10ml) والتركيز النهائي (C_T= 0.2M)كلور القصدير ذات الكتلة المولية (M=189.616 g/mol)وكلور الانديوم تم اذابتهما في الماء المقطر باستخدام العلاقة التالية:

$$m=C.M.V$$

تم هذا العمل في الشروط التجريبية التالية:

- ❖ درجة حرارة الركيزة 380°C.
- ❖ معدل الرش 6 ml في الدقيقة.
- ❖ المسافة بين جهاز الرش والركيزة 15 cm.
- ❖ الضغط 2.5 bar.

3.2.II. تنظيف الركيزة

تم استعمال ركيزة زجاجية من النوع المقاوم للحرارة وتعتبر عامل مهم لترسيب الطبقات الرقيقة من اجل الحصول على خصائص مهمة ومتميزة مثل الخصائص الضوئية والكهربائية وتحافظ عليها مثل الشفافية العالية للضوء في المجال المرئي، من اجل الترسيب الجيد يجب تنظيف الركيزة بعدة مراحل هي:

- ❖ يوضع المحلول في حمام حمضي لمدة خمس دقائق.
- ❖ يوضع في الماء المقطر

- ❖ يوضع في سائل الاسيتون
- ❖ يوضع في جهاز Ultrason في الشكل التالي.
- ❖ يوضع في الماء المقطر.
- ❖ يسحب ويجفف في ورق ضوئي.

الشكل (2.II): تنظيف الركيزة في جهاز Ultrason.

3.III.تقنيات التحليلِ

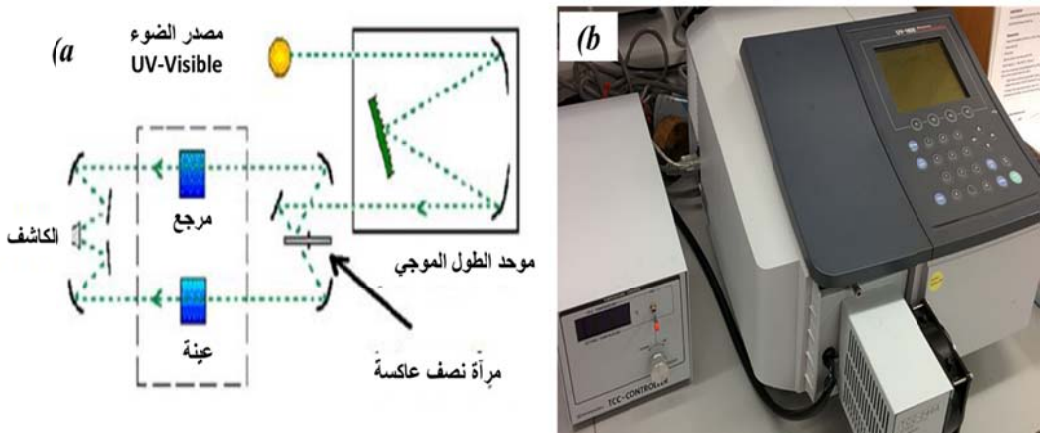
تقنيات دراسة الخصائص الضوئية

تقنية التحليل الطيفي للأشعة المرئية -الفوق البنفسجية (UV-Visible)

هذه الدراسة تتم عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية لشرائح اكسيد القصدير النقية والمطعمة الانديوم (In) التي تسمح بتحديد عدد كبير من الثوابت الجوهرية المميزة للطبقة الرقيقة الناتجة من خلال طيف النفاذية والامتصاصية والانعكاسية.

يعتمد مبدأ تقنية التحليل الطيفي للأشعة المرئية -فوق البنفسجية كما هو موضح في الشكل (3.II). على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها والشعاع الساقط ، حيث امتصاص او انعكاس هذا الشعاع عبر العينة.ان الطاقة الممتصة للضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال الالكترونات من مستوى طاقي اقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحولات الالكترونية في المجال المرئي (400-800نانومتر) ،والأشعة فوق البنفسجية في المجال بين (200-400نانومتر).

ولتحقيق هذه الدراسة استخدمنا جهاز (Shimadzu-1800) مزدوج الحزمة المتواجد بجامعة المسيلة الجزائر الذي يتعمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستان – الديتريوم). حيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي وهذا من اجل تحديد الطول الموجي ، تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه نحو مرآة نصف عاكسة لتنقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة واحدة تعتبر كمرجع.من خلال منحنى النفاذية والامتصاصية والانعكاسية المتحصل عليه يتم تحديد العديد من الثوابت الضوئية:



الشَّكْل (3.II): (a)رسم تجريبي لتقنية التحليل الطيفي المرئي- فوق البنفسجي (b)الجهاز المستعمل.

❖ **تحديد فجوة عصابة الطاقة (Band gap energy Eg)**

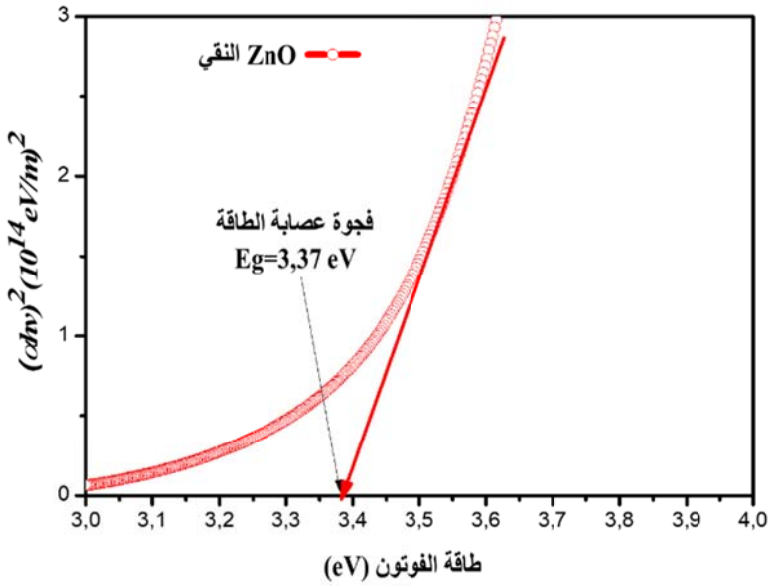
يتم حساب فجوة عصابة الطاقة (Eg) انطلاقا من نموذج Tauc والتي له علاقة بمعامل الامتصاص بِمُعَامِلِ (α)كما هو موضح في العلاقة [1] **(1.II)**.

$$(\alpha h\nu)^n = B\,(h\nu - Eg) \quad \textbf{(III.1)}$$

حيث Bثابت،n=2 لطاقة فجوة النطاق المباشرة ، يتم الحصول على معامل الامتصاص من خلال العلاقة **(2.II)** [2].

$$\alpha = \frac{1}{t}\,Ln(\frac{1}{T}) \quad \textbf{(III.2)}$$

من خلال استقراء الجزء الخطي من $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$، يتم تحديد فجوة عصابة الطاقة كما هو موضح في الشكل **(4.II)**.



الشكل (4.II): تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$لتحديد فجوة عصابة الطاقة.

يتم تحديد العديد من الثوابت الضوئية الخطية انطلاقا من منحنيات النفاذية ، الانعكاسية والامتصاصية كمعامل الخمود (K)،قرينة الانكسار (n) ثابت العزل المكون من جزئين حقيقي (ε_r)و تخيلي .(ε_i)

❖ **معامل الخمود (Extinction coefficient K)**

معامل الخمود يمثل شدة التفاعل في ظاهرة الانتشار وهو كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة (فوتونات) الإشعاع الساقط للضوء والذي يعتمد على معامل الامتصاص من خلال العلاقة الامتصاص**(13.II)**[3].

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \text{(II.3)}$$

حيثλ:الطول الموجي للاشعة الساقطة.

α معامل الامتصاص.

❖ **معامل الانكسار (Index Refractive n)**

يَتم تعريف معامل الانكسار على انه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) وسرعته في الوسط (v)يعطى من خلال العلاقة **(4.II)**.

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R}\right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \text{(II.4)}$$

حيثR: الانعكاسية.

❖ **ثابت العزل الكهربائي (Dielectric Constant)**

يعتبر ثابت العزل الكهربائي هو مدى قابلية المادة للاستقطاب ، عند الترددات الضوئية الممثلة بالموجات الضوئية تكون الاستقطابية الالكترونية هي السائدة فقط.كما يتم وصف التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط ينتج عنه ثابت العزل المعقد كما هو موضح في العلاقة **(5.II)**.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \text{(II.5)}$$

نربط ثابت العزل بدلالة قرينة الانكسار من خلال العلاقة **(6.II)**.

$$\varepsilon = N^2 = (n - ik)^2 \text{(II.6)}$$

من خلال العلاقات السابقة يمكن استنتاج الجزء الحقيقي والجزء التخيلي لثابت العزل والموضحة في العلاقات**(8-7.II)** .

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \text{(II.7)}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \text{(II.8)}$$

❖ **السمك**

تم تقدير سمك الأغشية الرقيقة عن طريق قياس وزن الركيزة فارغة وزنها بعد وضع الأغشية وتم حساب سمك الأغشية والذي يقدر ب nm150

4.III. خاتمة

أي انه في هذا السياق تم التطرق في هذا الفصل إلى الخطوات الأساسية لترسيب الطبقات الرقيقة وباستعمال التقنية الكيميائية الرش بالانحلال الحراري إذ تم تحضير أربع عينات لأكسيد القصدير الغير مطعم والمطعم بذرات الانديوم بنسب مختلفة كما تطرقنا إلى طرق تحليل الخصائص البنيوية والضوئية ... وتقنيات توصيفها مثل الخصائص الضوئية وحساب المعاملات الضوئية

المراجع

[1]A. Kaphle, P. Hari, Enhancement in power conversion efficiency of silicon solar cells with cobalt doped ZnO nanoparticle thin film layers, Thin Solid Films, 657 (2018) 76-87.

[2]C. Gumus, O. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe, Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method, Journal of optoelectronics and advanced materials, 8 (2006) 299.

[3]M. Islam, J. Podder, Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor, Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography, 44 (2009) 286-292.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشات

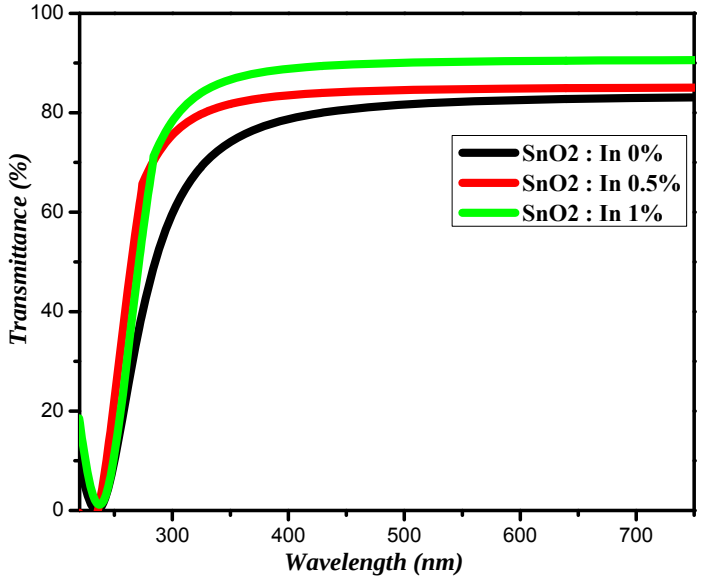
الفصل الثالث: النتائج والمناقشات

1.III. المقدمة

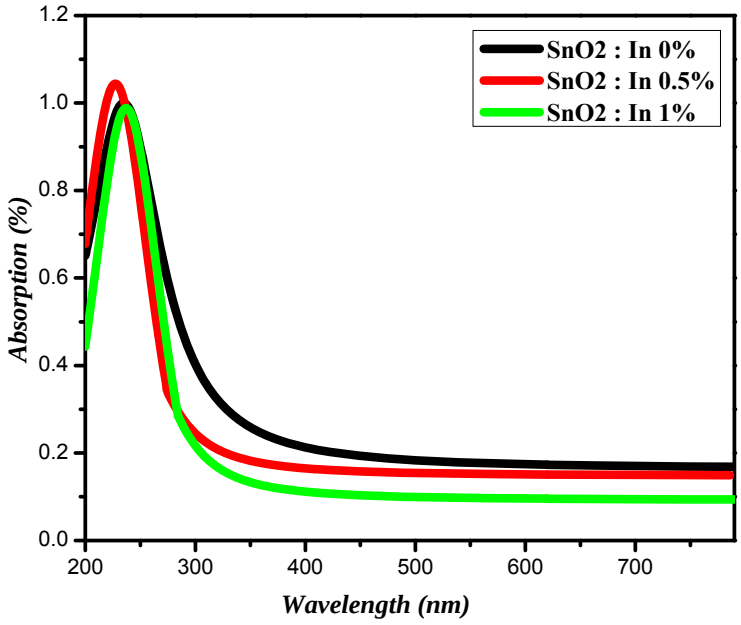
نهدف في هذا الفصل الى مناقشة النتائج للأغشية الرقيقة التي تحصلنا عليها بتقنية الرش بالانحلال الحراري، تم ترسيب الأغشية الرقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالانديوم (In) بنسب مولية مختلفة % (0،0.5،1،1.5)، تتم دراسة الخصائص الضوئية لهذه الاغشية وهذا للحصول على عدد كبير من الوسائط التي تعتبر جد مهمة في التطبيقات المختلفة لهذه الاغشية من بينها الشريط الطاقي الممنوع، النفاذية الضوئية، الامتصاصية الضوئية، مدى تأثير التطعيم بالانديوم (In) على خصائص الضوئية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2).

2.III.الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير المطعم بالانديوم

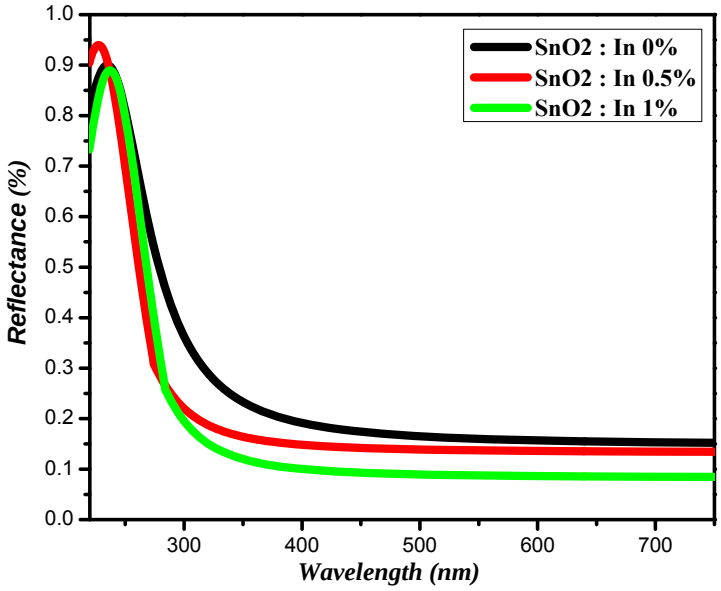
توضح الأشكال (1.III، 2، 3) مجموعة من أطياف النفاذية، الامتصاص والانعكاس الضوئي بدلالة الطول الموجي في مجال الأطوال الموجية (800nm-200nm) لأغشية أكسيد القصدير النقي (SnO_2) والمطعم بالانديوم (In)، حيث اتضح من خلال هذه النتائج أن أكسيد القصدير النقي يمتلك نفاذية عالية جدا في المجال المرئي تصل قيمتها إلى (90%)وهذا ما وجد في أعمال أخرى[1] يقابله امتصاص وانعكاس ضعيفين، وتزداد النفاذية بزيادة نسب التطعيم في المجالnm(350-800) ، ويعود ربما هذا إلى وجود زيادة في عصابة الطاقة الممنوعة بسبب دخول بعض ذرات الانديوم (In) مكان ذرات القصدير(Sn)[2] حيث تعمل ذرات الأنديوم على جذب أكبر للإلكترونات مما يزيد في النفاذية وينقص من الامتصاص. أما بعد 350 nm نلاحظ حافة امتصاص تنزاح هذه الحافة نحو الأطوال الموجية القصيرة بزيادة نسب التطعيم بالأنديوم وهذا يؤكد مرة أخرى أن ذرات الأنديوم تجذب إليها الإلكترونات أكثر من ذرات القصدير. والنقصان في قيمة النفاذية يفسر عن طريق فعل[3]



الشكل (1.III):أطياف النفاذية الضوئية لطبقات أكسيد القصدير النقي والمطعم بالانديوم.



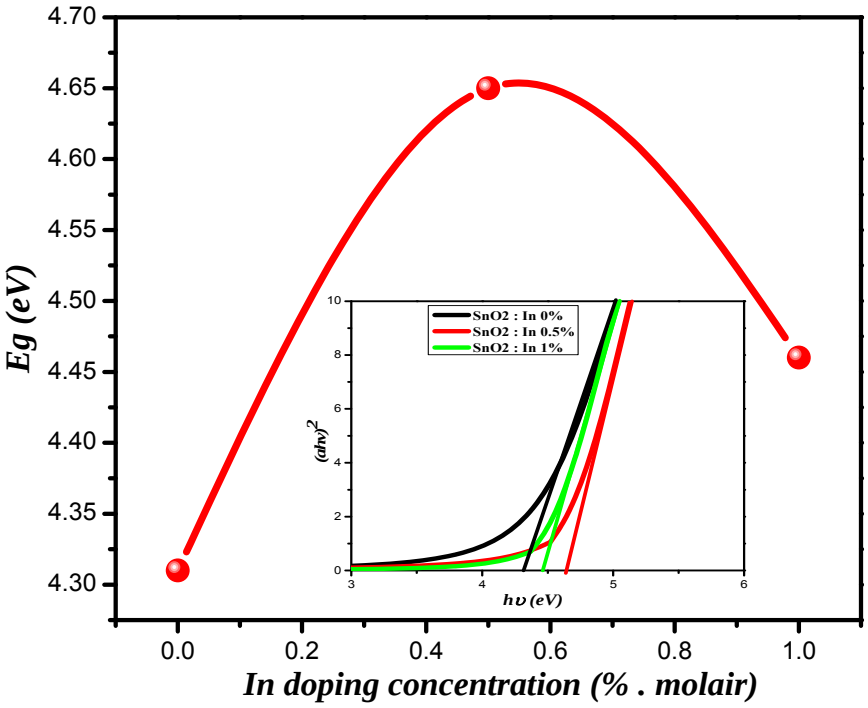
الشكل (2.III):أطياف الامتصاصية الضوئية لطبقات أكسيد القصدير النقي والمطعم بالانديوم.



الشكل (3.III):أطياف الانعكاسية الضوئية لطبقات أكسيد القصدير النقي والمطعم بالانديوم.

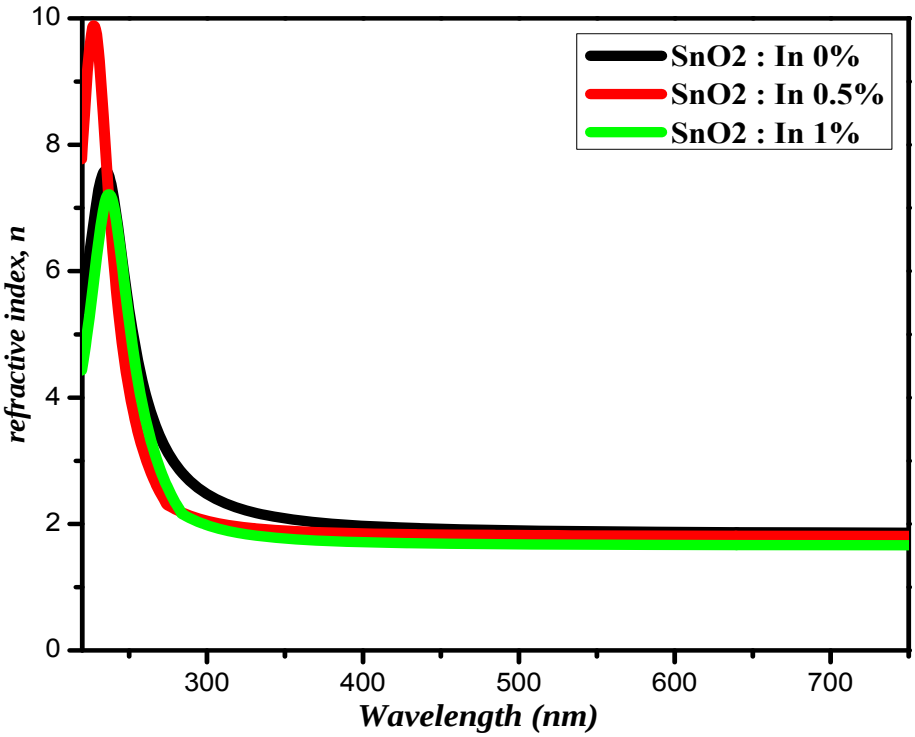
1.2.III.تحديد فجوة عصابة الطاقة

من المعروف أن الفاصل الطاقي أو فجوة الطاقة هي الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، حيث يتم حساب هذه الطاقة للأغشية المحضرة انطلاقا من رسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ ثم رسم المماس للجزء المستقيم من المنحنى حتى يقطع طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 =0$ ، نقطة التقاطع هذه هي قيمة الفاصل الطاقي (Eg)[4]. يوضح الشكل (4.III) تغيرات فجوة الطاقة، المحسوبة من خلال الشكل الداخل في الشكل (4.III)، بدلالة التطعيم بذرات الأنديوم. نلاحظ زيادة معتبرة في فجوة الطاقة بزيادة نسب التطعيم. وهذا يؤكد مرة أخرى أن ذرات الأنديوم تعمل على جذب الإلكترونات إليها ولا تسمح لها بالانفصال إلا عند طاقات كبيرة مقارنة بأكسيد القصدير النقي



الشكل (4.III):تغيرات فجوة عصابة الطاقة لطبقات أكسيد القصدير النقي والمطعم بالانديوم.

1.1.2.III.تحديد قرينة الانكسار ومعامل الخمود



الشكل (5.III):تغيرات قرينة الانكسار لطبقات أكسيد القصدير النقي والمطعم بالانديوم.

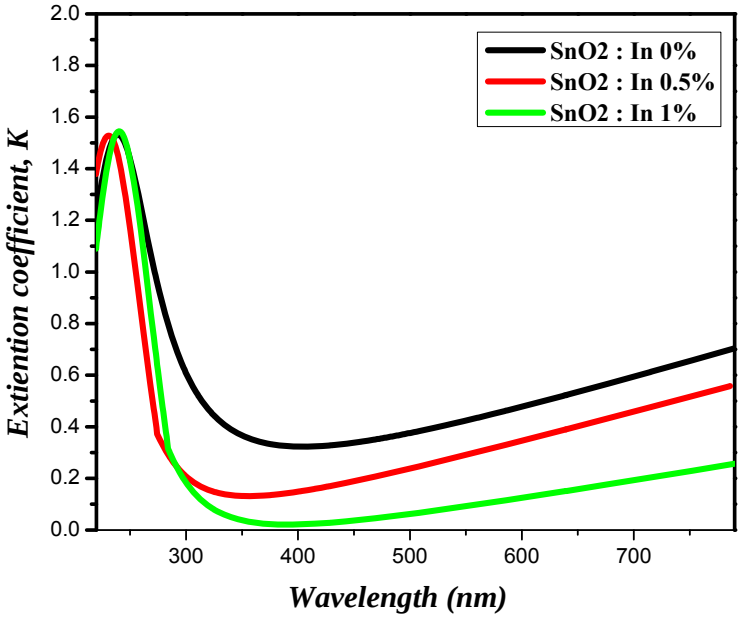
تعتبر قرينة الانكسار عامل مهم في تحديد الخصائص الضوئية للمواد وهي عبارة عن نسبة سرعة الضوء في الفراغ إلى نسبة سرعة الضوء في الوسط. حيث يبين **الشكل** (5.III) منحنى تغيرات قرينة الانكسار لطبقات أكسيد القصدير النقي والمطعم بالانديوم بدلالة الطول الموجي بنسب مختلفة حيث تكون قيمة قرينة الانكسار عند اكسيد القصدير النقي

في المجال المرئي تكون قرينة الانكسار تقريبا ثابتة وتساوي الى 2.

اما في المجال فوق البنفسجي فنلاحظ تغير معتبر حيث نلاحظ زيادة كلما زادت نسبة التطعيم وخاصة عند التطعيم الصغير ، كذالك انحراف ناحية الاطوال الموجية القصيرة من 200-300 نانو متر لتصل قيمة قرينة النكسار الى حد اعظمي يقدر ب10عند طول موجي 230 نانومتر .

يعود الثبات في المجال المرئي كون ان المادة تلعب دور العازل ولا تتاثر بالضوء حيث تكون النفاذية كبيرة جدا.

في المجال فوق البنفسجي200-300 التغير يكون ملحوظ نتيجة ان المادة اصبحت تلعب دور ناقل وبالتالي النفاذية تنقص ومعامل الانكسار يزيد .



الشكل (6.III):تغيرات معامل الخمود لطبقات أكسيد القصدير النقي والمطعم بالانديوم.

يعتبر معامل الخمود k هو الجزء التخيلي لقرينة الانكسار من الجانب الفيزيائي. يبين **الشكل (6.III)**تغيرات معامل الخمود K لطبقات أكسيد القصدير النقي والمطعم بالانديوم بدلالة الطول الموجي حيث: نلاحظ ان معامل الخمود في المجال المرئي كبير بالنسبة لاكسيد القصدير النقي الذي بدوره يمنح 4الكترونات شبه حرة مقارنة بالانديوم الذي يملك 3الكترونات زائدة. وهذا ما يؤدي الى الى معامل الخمود الذي يتناقص بزيادة التطعيم نتيجة ان الاستقطاب داخل المادة يزيد من لدخول ذرات الانديوم مكان ذرات القصدير.

في المجال فوق البنفسجي نلاحظ تغير معتبر في معامل الخمود k وهذا يرجع الى انفصال الالكترونات واتقالها من شريط التكافؤ الى شريط النقل هذا يؤدي الى استقطاب بشكل معتبر ، فرجوع الالكترونات الى مكانها يتطلب وقت كبير وهذا ما يعبر عنه بالزيادة المعتبرة في معامل الخمودk.

3.III.خاتمة

في هذا الفصل تمت دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير النقي والمطعم بنسب مختلفة من الأنديوم والمحضرة بواسطة تقنية الرش بالانحلال الحراري. حيث تم من خلال هذه القياسات الضوئية حساب مجموعة من الثواب الفيزيائية الخاصة بالأغشية الرقيقة منها الفاصل الطاقي الممنوع، تأثير التطعيم على هذه الثوابت .. تبين لنا من خلال هذه الدراسة أن أكسيد القصدير يمتلك شفافية عالية تصل إلى 90 %في المجال المرئي في حين يمتلك امتصاصية علية في المجال فوق البنفسجي وتتأثر النفاذية والامتصاصية بشكل ملحوظ بعملية التطعيم بالأنديوم.

المراجع

[1] نقودي, نريمان, دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لأغشية اكسيد القصدير المطعم بالنيكل والمرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري, (2018).

[2] M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilican, The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method, Journal of optoelectronics and advanced materials 8 (2006) 1410.

[3] A.P. Roth, J.B. Webb, D.F. Williams, Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO, Physical Review B 25 (1982) 7836.

[4] J. Tauc, A. Menth, States in the gap, Journal of non-crystalline solids 8 (1972) 569-585.

الخاتمة العامة

تشهد تطبيقات الأغشية الرقيقة للاكا سيد الناقلة الشفافة تقدما كبيرا يلاحظ في مختلف ميادين الصناعة، مثالا لذالك مجالات الالكترونيات وذلك من خلال تتالي الأبحاث والدراسات على هذه المواد، ويرجع الفضل في هذا كله إلى تقنيات الترسب المستعملة ومن بينها تقنية الرش بالانحلال الحراري التي عملنا بها في هذا العمل، إضافة إلى تلك الخصائص الحسنة التي تتمتع بها هذه الطبقات.

في هذه المذكرة قمنا بترسيب شرائح رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالانديوم على ركيزة زجاجية، بتقنية الرش بالانحلال الحراري، انطلاقا من المحلول الأساسي لكلوريد القصدير وكلوريد الانديوم، بتثبيت كل من الضغط (P)، زمن الترسيب (S)، التركيز المولي للمحلول (C)، حيث درسنا تركيز المحلولC، لدراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية، من

اجل ذلك قمنا باستخدام أجهزة مختلفة هي : جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX)، وجهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية فوق البنفسجية (UV-VIS).

أظهرت النتائج من خلال انعراج الأشعة السينية (DRX) ، إن هذه الأغشية المحضرة انطلاقا من أكسيد القصدير لها بنية متعددة التبلور (Polycrycristalline)، بالاتجاه التفضيلي (211) للنمو البلوري ، كما اتضح لنا الاختلاف الطفيف بين الثابتين a و c مع القيم النظرية، تعود الزيادة في هذه القيم إلى استبدال ذرة القصدير بذرة الانديوم، وهذا راجع كذلك إلى الاختلاف بين معامل التمدد الحراري بين الطبقة والمسند ومتغيرات الترسيب، كما بينت كذلك بان معدل بعد الحبيبات باستخدام علاقة اقل من معدل بعد الحبيبات باستخدام طريقة ديباي شرر.

أوضحت الدراسة الضوئية السماح بتسجيل طيف النفاذية للأطوال الموجية nm(200-800)، حيث بينت النتائج أن أكسيد القصدير(SnO_2) يمتلك نفاذية عالية تصل قيمتها في المجال المرئي إلى % 85،توضح قيم النفاذية زيادة في الشفافية تبعا لزيادة نسب التطعيم وهو ما يعني ان شوارد الانديوم (In)عملت كمعالج للعيوب البلورية.كما نلاحظ انخفاضها مع زيادة تركيز المحلول، وهذا يعود إلى زيادة في سمك الطبقات ومنه زيادة الامتصاص، أما التغيرات التي طرأت على الفاصل الطاقي (Eg) تركيز الفجوات مقارنة بالالكترونات الحرة.

الأغشية التي تحصلنا عليها والتي استخدمت في التجربة صالحة كلواقط للغازات. والأمر لا يتوقف عند هذا الحد بل يتعداه تماما. يمكن العمل على نتائج أفضل وأحسن بكثير، واستعمال تقنيات جديدة للتعرف على التأثيرات التي يبديها الانديوم (In) كتطعيم لأكسيد القصدير (SnO_2)، يمكن إحداث كذلك تغييرات مختلفة كالعمل على درجة الحرارة عند استعمال تراكيز مختلفة قد تكون تراكيز صغيرة أو كبيرة.

الملخصات

أكسيد القصدير من عائلة الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ذو خصائص فيزيائية هامة وهي من المواد المستعملة في مختلف المجالات: الالكترونات الضوئية، الخلايا الضوئية ...تم في هذا العمل تحضير أغشية رقيقة من اكسيد القصدير النقي والمطعم بالانديوم بنسب مولية مختلفة عن طريق الرش الكيميائي الحراري. وتمت الدراسة الضوئية لهذه الأغشية .أظهرت القياسات الضوئية أن الأغشية ذات نفاذية عالية وتتناقص النفاذية بزيادة التطعيم بذرات الانديوم. كما أن فجوة الطاقة قد وجد أنها تتراوح بين 3.21-3.28.

Abstract:
tin oxide SnO_2 is a Transparent Conductive Oxide TCO material with interesting physical properties, which places it among the most promising materials for use in various fields such as optoelectronics...etc. In this work, we have prepared, undoped and In doped SnO_2 thin films, with flowing concentrations: by percentage Mol = 0, 1, 2, 3 and 5, by spray pyrolysis at 375 °C. Spectrophotometric measurements in Vis-UV range have showed that all the films have a high transmission of the extent of wavelengths (200-800 nm) about 85% in the visible zone with a band gap energy ranged in (3.28 -3.21) eV. The addition in doping concentration leads to light deviation of bands.