



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم - قسم الفيزياء



تأثير إضافة معدني النحاس والالمنيوم نانوية التركيب
المحضرة بطريقة الاستئصال الليزري على
الخصائص الفيزيائية لأغشية اوكسيد القصدير
(SnO₂) الرقيقة

رسالة تقدم بها

أيمن جمهور حسن

بكالوريوس علوم فيزياء 2009

إلى

مجلس كلية العلوم - جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء

إشراف

أ.د. زياد طارق خضير المجمعى أ.م.د. عمار عايش حبيب

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



صدق الله العظيم
سورة الطلاق اية (12)

الإهداء

إلى عائلتي الفاضلة ابي (العميد الركن جمهور حسن ابراهيم العمش)، و امي التي رحلت ولم
يكتفي قلبي من حبها وحنانها ولاعيني من رؤيتها، لما قدموه لي من تربية صالحة ورعاية
طيبة وعون خالص منذ ان ابصرت عيناى النور فى هذه الدنيا واخوتي ورفيقة دربي ام تيم
كريمة نسب (ال عمش) وجدي الراحل (حسن ابراهيم العمش) رحمه الله، جزاهم الله عنى خير
الجزاء وادامهم لى فخرا، ولكل من ساعدنى ونصحنى ولو بكلمة طيبة.

الباحث

شكراً وتقديراً

في بادئ الامر أشكر الله عز وجل الذي أنار لي الدرب، وفتح لي أبواب العلم وأمدني بالصبر وأعانني على إتمام هذا البحث وإلى من بهداه عرفت العلم والاخلاق نبينا محمد (ﷺ).

في نهاية بحثي هذا أود أن اتقدم بشكري وتقديري لجامعة ديالى – ولعمادة كلية العلوم ولقسم الفيزياء لإتاحتهم لي فرصة إكمال دراستي وإلى السيد العميد المحترم (أ.د. تحسين حسين مبارك) لمتابعته المستمرة والدؤوبة لنا طيلة فترة الدراسة والبحث.

شكري وتقديري إلى من زرع في نفسي الطموح والأصرار والعزيمة أستاذي الفاضل ومشرفي (أ.د. زياد طارق خضير) ولأستاذي الفاضل ومشرفي (أ.م.د. عمار عايش حبيب) اللذين إقترحا موضوع البحث ولجهودهما الكبيرة وتوجيهاتهما القيمة التي قدماها لي طيلة فترة البحث أسأل الله لهما دوام الصحة والعافية وأن يحفظهما خدمة للعلم.

إحترامي وتقديري لأساتذتي الأفاضل (أ.د. صباح أنور سلمان، أ.د. نبيل علي بكر، أ.م.د. محمد حميد، أ.م.د. جمال التويجري، أ. أسعد أحمد كامل، أ. فراس محمود الامين).

واتقدم بجزيل شكري لزملائي في الدراسات العليا في قسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة ديالى وأصدقائي (نوار ثامر وسلام محمود و وليد مجيد والدكتورة سلمى سلمان والست ميس اديب) داعياً الله سبحانه وتعالى لهم بالموفقية والنجاح الدائم.

شكراً وتقديراً

الخلاصة

تم في دراستنا الحالية دراسة كل من الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) و ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$) الرقيقة وبنسب تطعيم حجمية ($x= 0,3,5,7$ and 9%) باستعمال طريقة المحلول الملحي وطريقة المحلول النانوي والمقارنة بينها. حضرت جميع الأغشية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية ساخنة بدرجة حرارة (400°C)، إذ تمت دراسة الخصائص التركيبية للأغشية كافة باستعمال جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)، ودرس تأثير التطعيم على الخصائص البصرية باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Visible) ضمن المدى (300-900) nm.

أظهرت نتائج فحوصات (XRD) أن الأغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع الرباعي (Tetragonal)، وإن الإتجاه السائد للنمو لجميع الأغشية هو (110)، وتبين إن زيادة نسبة التطعيم بأيونات النحاس وجسيمات النحاس النانوية وأيونات الألمنيوم و جسيمات الألمنيوم نانوية التركيب أدى الى تغير في شدة القمم وخاصة للإتجاه السائد (110) لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) وازداد عرض منتصف القمة لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$).

وبينت فحوصات (AFM) التفاوت في خشونة السطح وكذلك في معدل الحجم الحبيبي لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) و ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) الرقيقة وأن التطعيم قد أثر في التركيب البلوري، وأظهرت النتائج أيضاً زيادة نعومة السطح بالنسبة لأغشية SnO_2 المطعمة بأيونات النحاس وإيونات الألمنيوم، وزيادة خشونة السطح عند تطعيم أغشية SnO_2 بالنحاس النانوي التركيب المحضر بالاستئصال الليزري، واعطت مؤشراً واضحاً لتكون الحبيبات النانوية.

ولدراسة الخصائص البصرية للأغشية تم تسجيل طيف النفاذية لجميع الأغشية، وتبين أن نفاذية الأغشية تزداد عند زيادة نسبة التطعيم بأيونات النحاس وتزداد أكثر عند التطعيم بالنحاس نانوي التركيب وكذلك الحال عند التطعيم بأيونات الألمنيوم والألمنيوم نانوي التركيب، أما معامل الإمتصاص فإن قيمته تزداد عند زيادة نسبة التطعيم بالنحاس النانوي لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) بينما قل معامل الإمتصاص لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$)، كذلك تم حساب فجوة الطاقة البصرية للإنتقال المباشر المسموح، وإتضح إن قيم فجوة الطاقة تكون أقل عند التطعيم بأيونات مواد التطعيم، إذ تراوحت قيمها لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) المطعم بأيونات النحاس بين (3.5 - 3.06) eV والمطعمة بالنحاس النانوي بين (4.05 - 3.85) eV، أما بالنسبة لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$) فقد تفاوتت قيم فجوة الطاقة لها عند التطعيم بالألمنيوم بين (3.89 - 3.02) eV وكذلك الأغشية المطعمة بالألمنيوم النانوي تراوحت بين

eV (3.28-3.54), وتم حساب الثوابت البصرية المتضمنة (معامل الخمود وثابت العزل البصري
بجزئيه الحقيقي والخيالي), وتبين إن جميع قيم الثوابت البصرية قد إزدادت بزيادة نسب التطعيم.
تمت دراسة تضاريس (طوبوغرافية) سطوح المواد المترسبة كأغشية رقيقة باستخدام جهاز
(FE-SEM) وقد اتضح ان تركيب السطح للأغشية المحضرة متكون من اشكال شبيهة بالقرنبيط
(Cauliflower) ذات جسيمات غير منتظمة الحجم بأشكال متعددة السطوح وغير منتظمة التوزيع
ذات حجم حبيبي كبير، و باستعمال تقنية التحليل الطيفي المشتت للطاقة (EDS) بينت الصور نسبة كل
عنصر (Sn,Cu,Al).

المحتويات

رقم الصفحة	العنوان	الفقرة
1-14	مقدمة عامة	الفصل الأول
1	المقدمة	(1-1)
1-2	آلية تكون الأغشية الرقيقة	(2-1)
3-4	طرائق تحضير الأغشية الرقيقة	(3-1)
5-6	تقنية التحلل الكيميائي الحراري	(4-1)
6	خصائص مادة الأغشية	(5-1)
6-7	ثنائي أكسيد القصدير (SnO_2)	(1-5-1)
7-8	النحاس (Cu)	(2-5-1)
9-10	ألومنيوم (Al)	(3-5-1)
10-14	الدراسات السابقة	(6-1)
14	هدف البحث	(7-1)
14-36	الجزء النظري	الفصل الثاني
15	المقدمة	(1-2)
15	أشباه الموصلات	(2-2)
15	أنواع أكاسيد التوصيل الشفافة	(3-2)
16	تطبيقات الاكاسيد الموصلة الشفافة	(4-2)
16	تركيب حزم الطاقة في أشباه الموصلات البلورية	(5-2)
17	الشوائب في اشباه الموصلات	(6-2)
18	طرائق تطعيم أشباه الموصلات	(7-2)
18	الخصائص التركيبية	(8-2)
18	حيود الأشعة السينية	(1-8-2)

20	المعلمات التركيبية	(2-8-2)
20	ثوابت الشبكة (a_0, c_0) وحجم خلية الوحدة (v)	(1-2-8-2)
20	معدل الحجم الحبيبي	(2-2-8-2)
21	عامل التشكيل	(3-2-8-2)
22	كثافة الانخلاع δ (وعدد البلوريات (N_0) وعدد الطبقات (N_L))	(4-2-8-2)
22	المساحة السطحية النوعية	(5-2-8-2)
23	مجهر القوة الذرية (AFM)	(3-8-2)
24	المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)	(4-8-2)
25	الخصائص البصرية	(9-2)
25	تفاعل الضوء مع شبه الموصل	(1-9-2)
26	النفاذية	(2-9-2)
26	الامتصاصية	(3-9-2)
27	حافة الامتصاص الأساسية	(4-9-2)
27	منطقة الامتصاص العالي	(1-4-8-2)
27	المنطقة الاسية	(2-4-9-2)
28	منطقة الامتصاص الواطئ	(3-4-9-2)
28	معامل الامتصاص	(5-9-2)
29	الانتقالات الإلكترونية	(6-9-2)
29	الانتقالات المباشرة	(1-6-9-2)
29	الانتقالات غير المباشرة	(2-6-9-2)
30	الثوابت البصرية	(7-9-2)
30	معامل الانكسار	(1-7-9-2)

31	معامل الخمود	(2-7-9-2)
31	ثابت العزل البصري	(3-7-9-2)
32	الاستئصال بالليزر وتكوين الجسيمات	((10-2
33	الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل	((11-2
33	تأثيرات معاملات الليزر على كفاءة الاستئصال	(12-2)
34	الطول الموجي لليزر	(1-12-2)
35	زمن نبضة الليزر	(2-12-2)
35	الطاقة المنبعثة من كل نبضة	(3-12-2)
36	عدد النبضات التي تتفاعل مع منطقة واحدة	(4-12-2)
36	معدل التكرار	(5-12-2)
36	ليزر نيدميوم- ياك Nd-YAG Laser	(13-2)
37	رنين البلازمون السطحي Surface Plasmon Resonance	(14-2)
40-52	الجزء العملي	الفصل الثالث
40	المقدمة	(1-3)
40	منظومة التحلل الكيميائي الحراري	(2-3)
43	تحضير الأغشية الرقيقة	(3-3)
43	تهيئة القواعد الزجاجية	(1-3-3)
44	تحضير المحاليل	(2-3-3)
44	تحضير المحلول المستعمل في تحضير أغشية (SnO ₂)	(1-2-3-3)

45	تحضير محلول التطعيم (النحاس)	(2-2-3-3)
46	تحضير محلول التطعيم (الالمنيوم)	(3-2-3-3)
47	العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة	(3-3-3)
48	ترسيب الأغشية الرقيقة	(4-3-3)
49	قياس سمك الأغشية الرقيقة	(4-3)
50	القياسات التركيبية	(5-3)
50	تقنية حيود الأشعة السينية	(1-5-3)
50	قياسات مجهر القوة الذرية	(2-5-3)
50	القياسات البصرية	(6-3)
50	فحوصات طيف (UV-Visible)	(1-6-3)
51	منظومة الاستئصال بالليزر وطريقة التحضير	(7-3)
51	مادة الهدف	(1-7-3)
52	تحضير الجسيمات النانوية	(2-7-3)
53-94	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
53	المقدمة	(1-4)
53	القياسات التركيبية	(2-4)
53	حيود الأشعة السينية	(1-2-4)
55	حساب المعلمات التركيبية	(1-1-2-4)
63	نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية	(2-2-4)
70	نتائج فحوصات المجهر الإلكتروني الباعث للمجال	(3-2-4)
70	نتائج مقياس طيف تشتت الطاقة	(4-2-4)
78	القياسات البصرية	(3-4)
78	النفاذية	(1-3-4)
79	الامتصاصية للمحلول الغروي	(2-3-4)

80	معامل الامتصاص	(3-3-4)
81	حساب فجوة الطاقة	(4-3-4)
86	معامل الخمود	(5-3-4)
89	ثابت العزل البصري	(6-3-4)
94	الاستنتاجات	(5-4)
94	المشاريع المستقبلية	(6-4)
	المصادر	

قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
	المقدمة	الفصل الاول
7	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة SnO_2	(1-1)
8	الخصائص البلورية لعنصر النحاس (Cu)	(2-1)
10	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة (Al)	(3-1)
	الجزء العملي	الفصل الثالث
43	النسب الحجمية المستعملة في تحضير أغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2)$	(1-3)
44	النسب الحجمية المستعملة في تحضير أغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2)$	(2-3)
50	خصائص الليزر النبضي المستعمل	(3-3)
	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
56	جزء من بطاقة (ICDD) والنتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية لأغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2)$	(1-4)

57	جزء من بطاقة (ICDD) والنتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية لأغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2)$ نانوي التركيب	(2-4)
58	جزء من بطاقة (ICDD) والنتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية لأغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2)$	(3-4)
59	جزء من بطاقة (ICDD) والنتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية لأغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2)$ نانوي التركيب	(4-4)
62	قيم المعلمات التركيبية لأغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2)$	(5-4)
62	قيم المعلمات التركيبية لأغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2)$ نانوي التركيب	(6-4)
63	قيم المعلمات التركيبية لأغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2)$	(7-4)
63	قيم المعلمات التركيبية لأغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2)$ نانوي التركيب	(8-4)
64	قيم خشونة السطح ومربع متوسط الخشونة (RMS والحجم الحبيبي المحسوبة من نتائج (AFM) لأغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2)$	(9-4)
64	قيم خشونة السطح ومربع متوسط الخشونة (RMS والحجم الحبيبي المحسوبة من نتائج (AFM) لأغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2)$ نانوي التركيب	(10-4)
65	قيم خشونة السطح ومربع متوسط الخشونة (RMS والحجم الحبيبي المحسوبة من نتائج (AFM) لأغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2)$	(11-4)
65	قيم خشونة السطح ومربع متوسط الخشونة (RMS والحجم الحبيبي المحسوبة من نتائج (AFM) لأغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2)$ نانوي التركيب	(12-4)
77	نسبة كل من الاوكسجين والقصدير والنحاس في اغشية SnO_2 المطعمة بالنحاس	(15-4)

77	نسبة كل من الاوكسجين والقصدير والنحاس في اغشية SnO_2 المطعمة بالنحاس النانوي	(16-4)
77	نسبة كل من الاوكسجين والقصدير والنحاس في اغشية SnO_2 المطعمة بالالمنيوم	(17-4)
77	نسبة كل من الاوكسجين والقصدير والنحاس في اغشية SnO_2 المطعمة بالالمنيوم النانوي	(18-4)
86	قيم فجوة الطاقة للإنتقالات المباشرة المسموحة لأغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2)$ المطعم بأيونات النحاس والنحاس نانوي التركيب	(19-4)
86	قيم فجوة الطاقة للإنتقالات المباشرة المسموحة لأغشية $(\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2)$ المطعم بأيونات الالمنيوم والالمنيوم النانوي	(20-4)

قائمة الاشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	الرقم
	المقدمة	الفصل الأول
3	المراحل الأساسية لتكوين الأغشية الرقيقة	(1-1)
4	مخطط توضيحي لبعض التقنيات المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة	(2-1)
6	الخطوات العملية لطريقة التحلل الكيميائي الحراري	(3-1)
7	التركيب البلوري لـ (SnO_2)	(4-1)
8	التركيب البلوري للنحاس و لأوكسيد النحاس	(5-1)
10	التركيب البلوري للألمنيوم والتركيب السداسي لأوكسيد الالمنيوم	(6-1)
	الجزء النظري	الفصل الثاني
17	مخطط حزم الطاقة في المواد	(1-2)

19	المستويات البلورية لقانون براك	(2-2)
19	حيود الأشعة السينية للمواد البلورية ومتعددة التبلور والعشوائية	(3-2)
24	القوة المتبادلة بين رأس مجس (AFM) و سطح العينة	(4-2)
25	الرسم التخطيطي لجهاز FE-SEM	(5-2)
28	حافة الإمتصاص الاساسية في أشباه الموصلات	(6-2)
30	أنواع الإنتقالات الإلكترونية	(7-2)
35	آلية تشكيل الجسيمات النانوية بأطوال موجية مختلفة	(8-2)
38	تفاعل الجسيمات النانوية مع الضوء	(9-2)
39	نموذج بسيط للبلازمون (a) شدة جسيم ثنائي القطب (b) الإشعاع الرباعي للجسيمات الكبيرة	(9-2)
	الجزء العملي	الفصل الثالث
40	مخطط للخطوات المتبعة في الجزء العملي لتحضير أغشية (SnO ₂ :Cu,Al)	(1-3)
41	منظومة التحلل الكيميائي الحراري (محلية الصنع)	(2-3)
42	مخطط توضيحي لجهاز التريذ	(3-3)
45	مادة كلوريدات القصدير المائية (SnCl ₄ .5H ₂ O)	(4-3)
52	المحاليل النانوية (Cu,Al)	(5-3)
	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
54	أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (A) (Sn _{1-x} Cu _x O ₂) المطعم بالنحاس (B) المطعم بالنحاس المحضر بالاستئصال الليزري	(1-4)
54	أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (A) (Sn _{1-x} Al _x O ₂) المطعم	(2-4)

	بالألومنيوم (B) المطعم بالألمنيوم المحضر بالاستئصال الليزري	
55	البطاقة القياسية (ICDD) المرقمة (41-1445)	(3-4)
61	العلاقة بين نسبة التطعيم وحجم البلوريات لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$)	(4-4)
61	العلاقة بين نسبة التطعيم والحجم البلوري لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$)	(5-4)
65	صور ونتائج (AFM) لأغشية (SnO_2) النقي	(6-4)
66	صور ونتائج (AFM) لغشاء ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) المطعم بالنحاس.	(7-4)
67	صور ونتائج (AFM) لغشاء ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) المطعم بالنحاس النانوي.	(8-4)
68	صور ونتائج (AFM) لغشاء ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) المطعم بالألمنيوم	(9-4)
69	صور ونتائج (AFM) لغشاء ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) المطعم بالألمنيوم النانوي.	(10-4)
71	صور FE-SEM لأغشية SnO_2 المطعم بالنحاس	(11-4)
72	صور FE-SEM لأغشية SnO_2 المطعم بالنحاس النانوي	(12-4)
73	صور FE-SEM لأغشية SnO_2 المطعم بالألمنيوم النانوي	(13-4)
74	صور FE-SEM لأغشية SnO_2 المطعم بالألمنيوم النانوي	(14-4)
75	نتائج ال EDS لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) المطعم بالنحاس	(15-4)
75	نتائج ال EDS لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) المطعم بالنحاس النانوي	(16-4)
76	نتائج ال EDS لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$) المطعم بالألمنيوم	(17-4)
76	نتائج ال EDS لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$) المطعم بالألمنيوم النانوي	(18-4)
78	النفاذية دالة للطول الموجي لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) (a) المطعم بالنحاس (b) المطعم بالنحاس النانوي.	(19-4)
79	النفاذية دالة للطول الموجي لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$) (a) المطعم	(20-4)

	بالألومنيوم (b) المطعم بالألمنيوم النانوي.	
79	الامتصاصية دالة للطول الموجي للمحلول الغروي لكل (a) المطعم بالنحاس (b) المطعم بالنحاس النانوي.	(21-4)
80	معامل الإمتصاص دالة للطول الموجي لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) المطعم بالنحاس	(22-4)
80	معامل الإمتصاص دالة للطول الموجي لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) المطعم بالنحاس النانوي التركيب	(23-4)
81	معامل الإمتصاص كدالة للطول الموجي لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$) (A) المطعم بالألمنيوم (B) المطعم بالنانوي التركيب.	(24-4)
82	قيم فجوة الطاقة للإنتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (SnO_2) المطعم بالنحاس	(25-4)
83	قيم فجوة الطاقة للإنتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (SnO_2) المطعم بالنحاس النانوي التركيب	(26-4)
84	قيم فجوة الطاقة للإنتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة كدالة لطاقة الفوتون لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$) المطعمة بالألمنيوم	(27-4)
85	قيم فجوة الطاقة للإنتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة كدالة لطاقة الفوتون لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$) المطعمة بالألمنيوم النانوي	(28-4)
87	معامل الخمود دالة لطاقة الفوتون لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) المطعم بالنحاس	(29-4)
87	معامل الخمود دالة لطاقة الفوتون لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) المطعم بالنحاس النانوي التركيب	(30-4)
88	معامل الخمود دالة لطاقة الفوتون لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$)	(31-4)
88	معامل الخمود دالة لطاقة الفوتون لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$) المطعم بالألمنيوم النانوي	(32-4)
89	الجزء الحقيقي لثابت العزل دالة لطاقة الفوتون لأغشية	(33-4)

		المطعم بالنحاس ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$)	
90	الجزء الحقيقي لثابت العزل دالة لطاقة الفوتون لأغشية المطعم بالنحاس النانوي التركيب ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$)		(34-4)
90	الجزء الحقيقي لثابت العزل دالة لطاقة الفوتون لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$).		(35-4)
91	الجزء الحقيقي لثابت العزل دالة لطاقة الفوتون لأغشية النانوي التركيب ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$)		(36-4)
92	الجزء الخيالي لثابت العزل دالة لطاقة الفوتون لأغشية المطعم بالنحاس ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$)		(37-4)
92	الجزء الخيالي لثابت العزل دالة لطاقة الفوتون لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$) المطعم بالنحاس النانوي التركيب ($\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$)		(38-4)
93	الجزء الخيالي لثابت العزل دالة لطاقة الفوتون لأغشية ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$)		(39-4)
93	الجزء الخيالي لثابت العزل دالة لطاقة الفوتون لأغشية المطعم بالالمنيوم النانوي ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$)		(40-4)

قائمة الرموز

الرمز	الوحدة	المصطلح
E_g	eV	فجوة الطاقة
e	Coulomb	شحنة الإلكترون
E_c	eV	طاقة مستوى التوصيل
E_v	eV	طاقة مستوى التكافؤ
E_F	eV	طاقة مستوى فيرمي
N	-	عدد القمم الظاهرة في حيود الأشعة السينية
β	Radian	عرض المنحني عند منتصف القمة (FWHM)
$I(hkl)$	-	الشدة النسبية المقاسة للمستوي (hkl)

$I_o(hkl)$	-	الشدة القياسية للمستوي (hkl) في بطاقة (ICDD)
ρ	$g.cm^{-3}$	كثافة المادة
θ	Degree	زاوية الحيود
m	-	عدد صحيح يسمى مرتبة الحيود
d_{hkl}	Å	المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين
hkl	-	معاملات ميلر
D_{av}	nm	معدل الحجم الحبيبي
a_o, b_o, c_o	Å	ثوابت الشبكة
V	nm^3	حجم وحدة الخلية
T_C	-	عامل التشكيل
N_r	-	عدد الانعكاسات
δ	cm^{-2}	كثافة الإنخلاعات
N_o	cm^{-2}	عدد البلوريات لوحدة المساحة
N_L	-	عدد الطبقات
S_v	cm^{-1}	الكثافة السطحية (مساحة السطح خلال وحدة الحجم)
SSA	$m^2.g^{-1}$	المساحة السطحية النوعية
K_{sv}	-	كمية ثابتة تسمى عامل الشكل وتساوي (6) بالنسبة للشكل الكروي
B_S	Radian	العرض الناتج من المطاوعة
β_D	Radian	العرض الناتج من الحجم الحبيبي
t	nm	سمك الغشاء
\acute{S}	cm^2	مساحة سطح الغشاء
T	-	النفاذية
A	-	الإمتصاصية
α	cm^{-1}	معامل الإمتصاص
I_o	$eV/m^2.S$	شدة الشعاع الساقط
I_T	$eV/m^2.S$	شدة الشعاع النافذ
I_A	$eV/m^2.S$	شدة الشعاع الممتص
$h\nu$	eV	طاقة الفوتون

X	nm	سمك المادة
P	-	ثابت يعتمد على نوع المادة
E_g^{opt}	eV	فجوة الطاقة البصرية للإنتقال المباشر المسموح
r	-	معامل اسي يحدد نوع الإنتقال
E_u	m eV	طاقة ذبول اورباخ
K	cm^{-1}	متجه الموجة
E'_g^{opt}	eV	فجوة الطاقة البصرية للإنتقال غير المباشر المسموح
E_{ph}	eV	طاقة الفونون
B	-	ثابت يعتمد على طبيعة المادة
n	-	معامل الإنكسار
n_o	-	معامل الإنكسار السكوني
C	m/s	سرعة الضوء في الفراغ
v	m/s	سرعة الضوء في المادة
R	-	الإنعكاسية
K_o	-	معامل الخمود
E	-	ثابت العزل البصري
ϵ_1	-	ثابت العزل الحقيقي
ϵ_2	-	ثابت العزل الخيالي
σ	s^{-1}	التوصيلية البصرية
v(ml)	mL	حجم الماء المقطر الذي تمت فيه الإذابة
M	mol/L	التركيز المولاري
ρ_{total}	g/cm^3	الكثافة الكلية

قائمة المختصرات

CSP	Chemical Spray Pyrolysis
UV	Ultra Violet
FWHM	Full Width at Half Maximum

FCC	Face Centered Cubic
TCO	Transparent Conducting Oxide
XRD	X-Ray Diffraction
AFM	Atomic Force Microscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
ICDD	International Center for Diffraction Data
RMS	Root Mean Square
SR	Surface Roughness
SSA	Specific Surface Area
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)
EDS	Energy Dispersive Spectrometer

(1-1) المقدمة

Introduction

عمل الكثير من العلماء منذ النصف الثاني من القرن السابع على تحضير الأغشية الرقيقة عشر لأهميتها في البحوث النظرية والتطبيقية في فيزياء الحالة الصلبة [1], وشهد هذا المجال تطوراً كبيراً منذ أكثر من قرن ونصف على يد عدد من العلماء مثل (Bunsen and Grove) اللذين حضرا أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي (Chemical Reaction) عام (1852), في حين تمكن العالم (Faraday) في عام (1857) من الحصول على غشاء رقيق بإستعمال تقنية التبخير الحراري (Thermal Evaporation), و في عام (1876) قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيليونوم الملاصقة للبلاتينيوم, وقد أسهمت قياسات كل من (Jamin) و (Fizean) و (Quink) والجانب النظري للعالم (Drude) في تطور دراسة الأغشية الرقيقة, وفي بداية القرن العشرين بدأت دراسة الصفات الفيزيائية وحقت البحوث في هذا المجال طفرةً سريعةً [2,3].

يعرف الغشاء الرقيق بأنه يمثل طبقة أو طبقات عدة من ذرات مادة سمكها لا يتعدى المايكرون الواحد, وطبقة الغشاء هذه تكون رقيقة جداً مما يعني انها سهلة الكسر, لذا فإنها تُرسب على مواد معينة حسب طبيعة الاستعمال والدراسة, هذه المواد تسمى القاعدة (Substrate), كالزجاج والكوارتز والسليكون والألمنيوم. استعملت الأغشية الرقيقة في الكثير من المجالات إذ كان لها اسهاماً في التطور في مجال الحاسبات الإلكترونية الرقمية (Digital Computers) وذلك بسبب صغر حجمها بالإضافة لخفة وزنها [4], كذلك فقد أسهمت إسهاماً كبيراً في دراسة أشباه الموصلات التي لاقت عناية كبيرة في بداية القرن التاسع عشر [5], إذ اعطت فكرة واضحة عن خصائصها الكيميائية والفيزيائية والتي تختلف عن خصائص المواد المكونة لها في حالتها الحجمية [6].

(2-1) آلية تكون الأغشية الرقيقة

Formation Mechanism of Thin Films

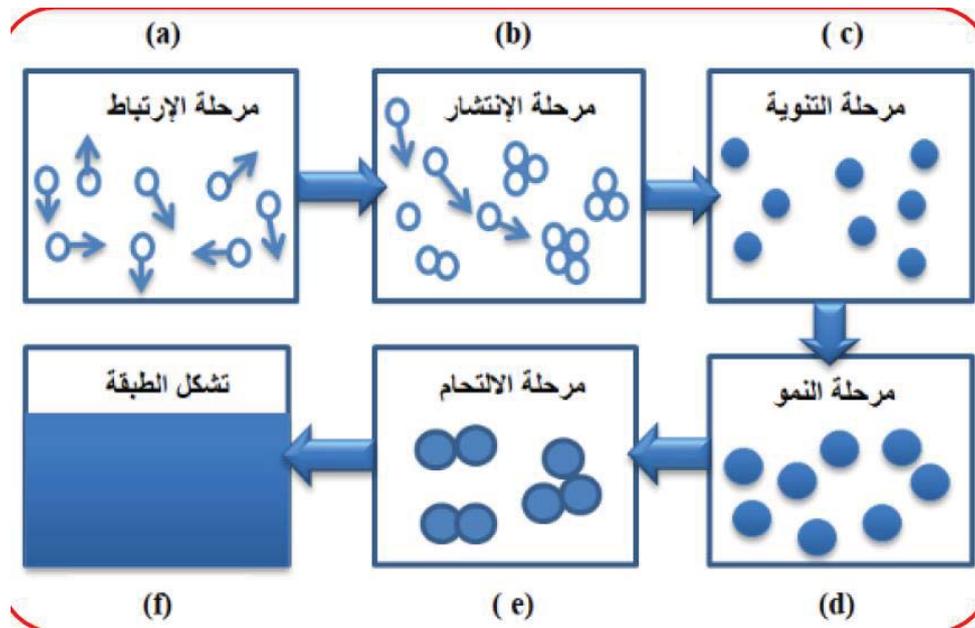
تتصف البنى التركيبية للأغشية الرقيقة بالتعقيد مقارنة مع المواد المصمتة متعددة التبلور (Polycrystalline) أو أحادية التبلور (Single crystalline) تمتلك الأغشية غالباً تراكيب ذات حجوم حبيبية صغيرة جداً ولذلك فإن كثافة الحدود الحبيبية تكون كبيرة جداً, بمعنى أن كثافة العيوب ومناطق عدم الانتظام (Disorder) تكون اكبر بكثير مقارنة مع المواد الأخرى [7].

وتعتمد درجة الانتظام وشكل البنية البلورية للأغشية أحادية البلورة أو متعددة البلورات أو العشوائية على عوامل عدة ترتبط بعضها بخصائص وظروف عملية التحضير المعتمدة وبعضها الآخر بخصائص المواد الأولية، ويمكن تلخيص آلية ترسيب الأغشية الرقيقة بثلاث خطوات رئيسية هي على النحو الآتي [8]:

1. توفر الجزيئات و الذرات أو الايونات من محلول ترسيب مادة الغشاء الرقيق والمسؤولة عن تكوين الطبقة منها.
2. انتقالها إلى الركيزة (القاعدة) أو الجزء المراد الترسيب عليه عن طريق وسط ناقل.
3. تكثيفها على القاعدة بطريقة مباشرة أو بطريقة التفاعل الكيميائي أو الكهروكيميائي أو الفيزيائي أو غيرها من طرائق الترسيب لتكوين الراسب الصلب.

إن عملية ترسيب الأغشية الرقيقة تتم أولاً بواسطة عملية التنبؤ (Nucleation) أي تكوين النويات وتعد الأساس الذي يبني عليه الغشاء الرقيق، وتتكون النويات عند إنتقال الذرات أو الجزيئات أو الأيونات من المصدر إلى القاعدة بواسطة المركبة العمودية للسرعة، إذ تبدأ بالتكاثف على سطح القاعدة وهذه المواد المكثفة تتفاعل فيما بينها مكونة عنقيد أو تجمعات أكبر (Clusters) وتدعى هذه التجمعات بالنويات وتتميز النويات الملتصقة بالقاعدة بحجمها الصغير، وبعد عملية التنبؤ تبدأ مرحلة نمو النويات، إذ تنمو النويات بالأبعاد الثلاثة ويكون هذا النمو بمحاذاة القاعدة؛ إذ يكون النمو أفقياً أكثر مما هو عمودي بسبب الإنتشار السطحي للذرات، وتعد هذه صفة مميزة لنمو الأغشية الرقيقة، أما عملية نمو النويات خلال مرحلة ترسيب الغشاء أو التجمعات النامية فتدعى بالجزر (Islands)، وهناك عوامل عدة تؤثر في تكوين الجزر وهي درجة حرارة القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها ومعدل الترسيب وتوافر مواقع التنبؤ (Nucleation Sites) على سطح القاعدة، وبعد عملية تكون الجزر تبدأ الجزر الصغيرة بالالتحام لتتكون الحدود الحبيبية في المواد متعددة البلورات أو قد تلتحم لتتكون بلورة أحادية إذا كانت الإتجاهات البلورية للجزر الملتحمة بإتجاه واحد [8,9]، وتستمر الجزر بالإلتحام مع بعضها بعضاً ويتغير شكلها فتتمدد وتستطيل مرتبطة مع بعضها فتكون مناطق ضيقة قريباً من منطقة الإلتصاق، وتتميز هذه المناطق بأنها غير منتظمة وطويلة تسمى القنوات (Channels)، وعند الإستمرار بالترسيب ينتج نوى وجزر وقنوات داخل هذه القنوات؛ إذ تندمج بسرعة عند ملامسة جدران القنوات مكونة ما يشبه الجسور ومخلفة تجايف داخل الغشاء، كما هو موضح في الشكل (1-1)، وهذه القنوات تتلاشى تدريجياً وتضمحل مكونة الغشاء المستمر (continuous film) بإستمرار تكوين الجزر الثانوية التي تلامس حافات الفجوات وتندمج مع الغشاء الرئيس [10].

ويزداد سمك الغشاء باستمرار بإستمرار عمليات الترسيب حتى نصل إلى المرحلة النهائية لتكوين الغشاء, وقد يبقى أثناء تكون الغشاء المستمر عدد من الفراغات التي تنتشر في الغشاء فهي تعمل كمصبات لأنواع من العيوب البلورية كالإنخلاعات التي تحدث نتيجة عدم التوافق التركيبي (الشبيكي) بين كل من الغشاء والقاعدة [7], الشكل (1-1) يبين المراحل الاساسية لتكوين الأغشية الرقيقة.



الشكل (1-1) المراحل الأساسية لتكوين الأغشية الرقيقة [11].

(3-1) طرائق تحضير الأغشية الرقيقة

Preparation Methods of Thin Films

تعددت وتنوعت طرائق تحضير الأغشية الرقيقة على مرّ السنوات, ولكل طريقة مميزاتها وخصائصها التي تميزها عن غيرها للحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة تتلائم مع التطبيقات المختلفة, وأن الأغشية الرقيقة لأشباه الموصلات تحظى بالأهمية الكبرى وذلك لإستعمالها في مجالات عدة, إذ استعويض عن كثير من أجزاء الدوائر الإلكترونية مثل المقاومات, والمتسعات, والمرشحات, والكواشف, والترانزستورات, وغيرها بالأغشية الرقيقة, وبالنسبة للتطبيقات البصرية فتستعمل الأغشية الرقيقة في التصوير الفوتوغرافي, واجهزة الاستنساخ وكذلك في تصنيع المرشحات البصرية والطلاءات العاكسة وغير العاكسة, وتبرز أهمية الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية والكواشف الضوئية [12], والمخطط (2-1) يوضح بعض تقنيات الأغشية الرقيقة [13]:



الشكل (2-1) مخطط توضيحي لبعض التقنيات المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة [13].

وقد تم إستعمال طريقة التحلل الحراري الكيميائي بواسطة منظومة محلية الصنع في هذا البحث لتحضير أغشية رقيقة من مادة ثنائي أكسيد القصدير غير المطعمة والمطعمة بأيونات النحاس وأيونات الألمنيوم النانوية وغير النانوية وذلك لسهولة تحضير هذه المادة وقلة تكلفتها، هذه الطريقة تتطلب توافر المواد المطلوبة لتحضير الأغشية الرقيقة بهيئة محلول بحيث يتم ترديذها على قواعد زجاجية؛ أما أكسيد النحاس وأكسيد الألمنيوم النانويين فقد حضرت بطريقة الاستئصال بالليزر.

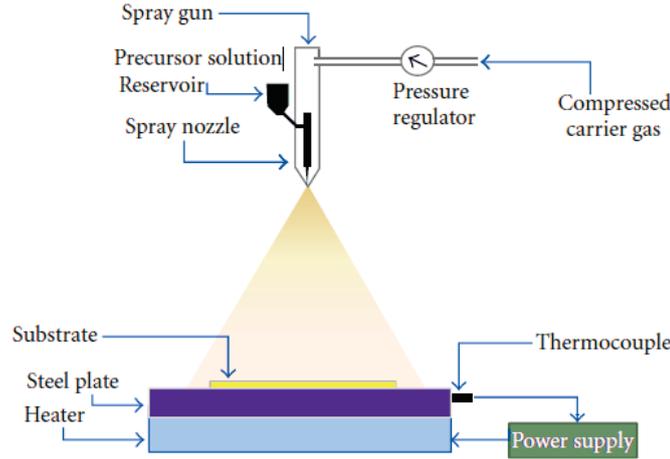
(4-1) تقنية التحلل الحراري الكيميائي

Chemical Spray Pyrolysis Technique (CSP)

تعد عملية من العمليات الفعالة لتحضير الأغشية الرقيقة والمستعملة في الكثير من التطبيقات الصناعية مثل صناعة الكواشف والخلايا الشمسية [14] , وكانت تقنية (CSP) واحدة من التقنيات الرئيسة لترسيب أنواع كثيرة من المواد على شكل أغشية رقيقة، إذ تستند هذه التقنية في تحضير الأغشية الرقيقة إلى عمليات التحلل الحراري (Thermal Decomposition).

يعرف التحلل الحراري الكيميائي بأنه عملية تحلل المركب حرارياً لإنتاج راسب من مواد مختلفة مستقرة [6] على سطح القاعدة الساخنة برش محلول أملاح المواد المراد تحضيرها بهيئة أغشية رقيقة، وللحصول على أغشية جيدة يجب الوصول إلى الظروف المثالية كدرجة حرارة القاعدة (Substrate temperature) ومعدل وزمن الرش (Spray rate and time) وتركيز المحلول (Concentration of solution) وضغط الغاز الحامل (Pressure of carrier gas) [7,15], وبالرغم من بساطة هذه التقنية، إلا أنها تمتلك عدداً من المزايا ومنها نذكر الآتي [16]:

1. تعد تقنية إقتصادية نظراً لقلّة كلفة أجهزة التحضير مقارنةً مع التقنيات الأخرى.
2. يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذوات درجة الإنصهار العالية.
3. إمكانية الحصول على أغشية لمساحات كبيرة نسبياً.
4. تمتاز أغشيتها بتجانس عالٍ والتصاقية جيدة.
5. تكون الأغشية المحضرة مستقرة كيميائياً.
6. تستعمل للحصول على طلاء مضاد للإنعكاس (Anti reflected coating) في الخلايا الشمسية. ويمكن تحضير أغشية ذات خصائص معينة وذلك عن طريق التحكم بعوامل وظروف الترسيب مثل درجة حرارة القاعدة ومعدل الترسيب وحجم الأنبوبة الشعرية ومركب المحلول المستعمل, والشكل (3-1) يبين الخطوات العملية لطريقة التحلل الحراري الكيميائي [17].



الشكل (3-1) الخطوات العملية لطريقة التحلل الحراري الكيميائي [17].

Properties of the Films Material

(5-1) خصائص مادة الأغشية

Tin dioxide (SnO₂)

(1-5-1) ثنائي أكسيد القصدير

تعد مادة ثنائي أكسيد القصدير (SnO₂) من المواد شبه الموصلة التي تنتمي إلى مجموعة الأكاسيد الموصلة الشفافة (Transparent Conducting Oxides (TCO)) التي تمتاز بنفاذية عالية في المنطقة المرئية وإمتصاصية في المنطقة فوق البنفسجية وتوصيلية جيدة من النوع السالب (n- type) [18]، وتعد من أشباه الموصلات ذات فجوة الطاقة العريضة (Wide Band Energy Gap) وبحدود (3.7 eV) [19]، وهي مادة ذات لون أبيض، ولها تركيب بلوري رباعي ذو خلية وحدة ذات ثوابت (a₀=b₀≠ c₀)، إذ أن (a₀=b₀=4.737 Å) و (c₀ =3.188 Å) [20]، وأن تركيز الإلكترونات الحرة فيها (10¹⁶ cm⁻³) تقريباً [21]، ويُعد ثنائي أكسيد القصدير من المركبات غير المتكافئة لوجود فراغات الاوكسجين لذا فان صيغة الغشاء الرقيق له تكون (SnO_{2-x}) [22]، إن حامض النتريك المركز يؤكسد القصدير لينتج أكسيد القصدير المائي الذي يكون جزء منه راسب وجزء بشكل غروي بالإضافة إلى نترات القصدير Sn(NO₃)₂ بكمية صغيرة:



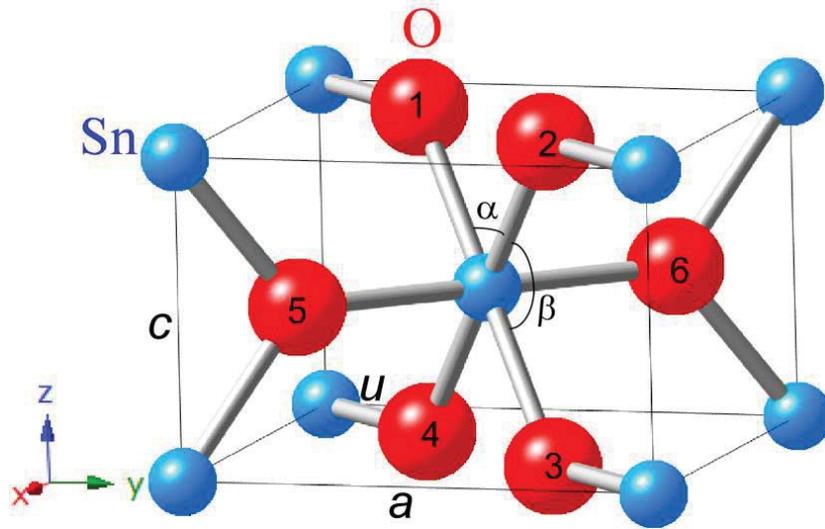
عند تسخين القصدير الأبيض في الهواء يتفاعل، لينتج ثنائي أكسيد القصدير (SnO₂) من:



أوكسيد القصدير من الأوكاسيد الأمفوتيرية أي أنه يتفاعل مع الحامض لينتج ملحاً وتتفاعل مع القاعدة لينتج ملحاً كذلك [23], يستخلص ثاني أوكسيد القصدير كعنصراً من المركبات $(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ او $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ [24]. الشكل (4-1) يبين التركيب البلوري لثنائي أوكسيد القصدير [25]. والجدول (1-1) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة ثنائي أوكسيد القصدير (SnO_2) [18].

الجدول (1-1) بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية لمادة SnO_2 [18].

Sym.	Colour	Crystal structure	M.Weight (g/mol)	Density (g/cm ³)	Melting Point (K)	Boiling Point (K)
SnO_2	White	Tetragonal	150.69	6.95	1903	2073-2173



الشكل (4-1) التركيب البلوري لـ (SnO_2) [25].

Copper (Cu)

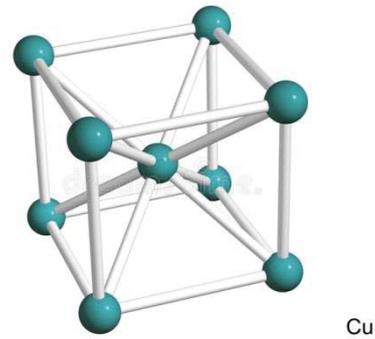
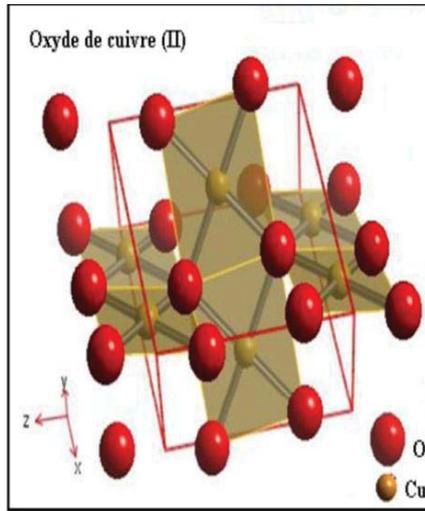
(2-5-1) النحاس

النحاس هو عنصر إنتقالي من عناصر السلسلة الاولى من المجموعة الإنتقالية من الجدول الدوري والمعرف بالرمز (Cu) وبالعدد الذري (29) كتلته الذرية (63.546). تركيب مستوى الطاقة الأخير $(3d^{10} S^1)$ ونصف القطر الأيوني له (0.69 \AA) . يعدُّ من المواد شبه الموصلة المهمة لكونه أحد مركبات النحاس الكيميائية.

أوكسيد النحاس الثنائي (CuO) مادة شبه موصلة تنتمي الى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع (p-type)، لا يذوب بالماء او القواعد. إن الطول الموجي القاطع لمادة أوكسيد النحاس هو (680 nm) ، ولأغشية أوكسيد النحاس خصائص بصرية كثيرة المزايا عن غيره من المواد وجعلته محل عناية العلماء والباحثين فهو يمتلك معامل إمتصاص عال مقداره (10^4 cm^{-1}) عند الطول موجي (500 nm) ومعامل إنكسار عال يتراوح بين (3-1.20) ونفاذية تتراوح بين (0-80%) ، هناك إستعمالات كثيرة لأوكسيد النحاس في كثير من التطبيقات خاصة في مجال الطاقة الشمسية. تمتلك اغشية اوكسيد النحاس فجوة طاقة مباشرة تتراوح بين (3-1.5) eV، إذ نلاحظ تباين في قيم فجوة الطاقة وذلك يعود الى طرائق الترسيب المستعملة والظروف المحيطة داخل المختبر اثناء تحضير الغشاء [26].

الجدول (2-1) الخصائص البلورية لعنصر النحاس [26].

الخصائص البلورية	
C_2/c	المجموعة الفراغية
$a=4.683 \text{ \AA} , b=3.4226 \text{ \AA} , c=5.1288$ $\gamma=\alpha= 90^\circ , \beta=99,548^\circ$	ثوابت الشبكة
81.08 \AA^3	حجم خلية الوحدة
احادي الميل (Monoclinic)	التركيب البلوري
Fcc	متمركز القاعدة



الشكل (5-1) التركيب البلوري للنحاس و لأوكسيد النحاس [26]

Aluminum (Al)

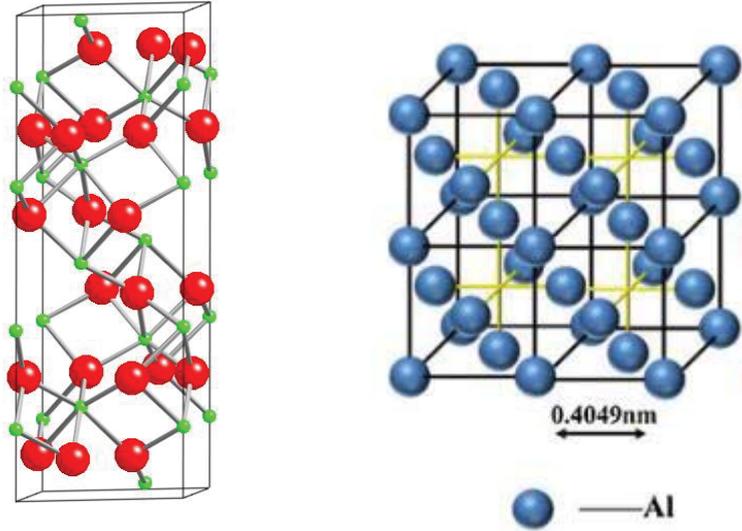
(3-5-1) الألمنيوم

هو عنصر رمزه الكيميائي Al والعدد الذري له 13 ؛ وهو من العناصر في الدورة الثالثة-المرتبة الثانية من المجموعة 13 في الجدول الدوري. الألمنيوم معدن (فلز) خفيف له لون ابيض فضي، ويتميز بانه منخفض الكثافة؛ ويكون قابل للطرق والسحب، وهو من الفلزات كثيرة الانتشار في القشرة الأرضية، ويكون ترتيبه ثالثا من بين العناصر الكيميائية الأكثر وفرة بعد الأكسجين والسيليكون؛ إذ يشكل الألمنيوم ما يقارب 8% من كتلة الأرض. هذا الفلز له نظير مستقر واحد، وهو نظير ألمنيوم Al^{27} . الألمنيوم عادة ما يتشكل مركباته الكيميائية بحالة الأكسدة (+3)؛ هذا الفلز له الفة كيميائية كبيرة مع الأوكسجين، مما يؤدي إلى تكوين طبقة من الأكسيد على سطحه التي تؤدي الى تخميله . اكتشف هانز كريستيان أورستد عنصر الألومنيوم سنة 1825.

أوكسيد الألمنيوم مركب كيميائي ذو الصيغة Al_2O_3 ، ويسمى أيضا الألومينا. توجد في أطوار عدة تختلف عن بعضها البعض في التركيب البلوري. يتميز أكسيد الألمنيوم (الألومينا) بخصائص فريدة جعلته من أهم المواد الهندسية في أواخر القرن العشرين، ومنها: الثبات الكيميائي ، ودرجة حرارة الانصهار العالية جداً ، والصلابة العالية، مما سمح بإستعماله في كثير من المجالات وخاصة في صناعة السيراميك والتكرير والبصريات (لشفافية أعشيته) [27-28]. يوضح الجدول (3-1) بعض الخصائص الكيميائية والميكانيكية والفيزيائية لأوكسيد الألومنيوم [29]. يوجد منه ثلاث اطوار الفا وبيتا وكاما تختلف في جميع النواحي من حيث الخصائص الفيزيائية والكيميائية ولها إستعمالات مختلفة، يرجع ذلك إلى اختلاف التكوين البلوري بينها:

الجدول (3-1) بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة (Al)

Molecular formula	color	Molar mass $g \cdot mol^{-1}$	Density g/cm^3	Melting Point	Boiling point	Hardness MPa
Al	silver white	26.98	2.70	660.32 °C	2519 °C	167
Al_2O_3	White	101.96	3.95	2040 °C	2980 °C	137.293



الشكل (6-1) التركيب البلوري للالمنيوم و التركيب البلوري السداسي لأوكسيد الالمنيوم [30].

□ i □ □ □ □ □ u □ □ □ u □ □ □ □

(1-1) الدراسات السابقة

❖ درس الباحثون (Habubi et al.) سنة (2012) تأثير سمك الغشاء على الإمتصاص البصري لأغشية (SnO_2) المشوبة بالنحاس. حضرت الأغشية الرقيقة الموصلة الشفافة $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ بتقنية الإنحلال الحراري بالرش بالموجات فوق الصوتية. إذ يؤثر سمك الغشاء على الامتصاص البصري إذ يزداد معامل الامتصاص البصري للأغشية المحضرة بنفس الظروف بزيادة سمك الغشاء [31].

❖ درس الباحثون (Patil et al.) سنة (2012) تحضير أغشية SnO_2 الرقيقة ذات البنية النانوية بطريقة الانحلال الحراري بالرش الكيميائي (CSP) محلية الصنع على قاعدة زجاجية بإستعمال محلول مائي من $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. اظهر تحليل XRD الطبيعة متعددة التبلور للعينات ذات الطور النقي. وإن حجم البلورة المحسوب من قمم الحيود هو 29.92 نانومتر تظهر أغشية رقيقة ذات بنية نانوي. وبين تحليل FESEM إن أغشية SnO_2 الرقيقة تحتوي على فراغات بجسيمات نانوية. بين فحص الأشعة فوق البنفسجية أن فجوة الطاقة الخاصة بالغشاء الرقيق SnO_2 تبلغ (3.54 eV). و يمكن التحكم بفجوة الطاقة في الأغشية الرقيقة SnO_2 بحيث يمكن استعمالها في الأجهزة البصرية [32].

❖ درس الباحث (عادل حبيب عمران) سنة (2013) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (SnO_2) الرقيقة ذات التركيب النانوي البلوري بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، و حضرت الأغشية على قواعد زجاجية بدرجة (450°C) من محاليل مائية: محلول (A)

(SnCl₂:2H₂O) ومحلول (B) (SnCl₄:5H₂O), وقد بينت فحوصات الأشعة السينية (XRD) إن كافة الأغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور وذات تركيب رباعي باتجاه سائد (110, 200, 211), إن الحجم الحبيبي للأغشية يتراوح بين (32.6 - 56.98) nm؛ عن طريق دراسات جهاز (UV-VIS) حسب الامتصاصية البصرية في المنطقة الطيفية (190 - 1100) nm كذلك كل من النفاذية والانعكاسية في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية وتم حساب الثوابت البصرية كفجوة الطاقة ومعامل الخمود ومعامل الامتصاص, جميع الأغشية اظهرت نفاذية عالية بحدود (~85%) وامتصاصية في المنطقة فوق البنفسجية تكون عالية بعدها تقل تدريجيا في المنطقة المرئية؛ وكذلك تحت الحمراء القريبة, وكانت فجوة الطاقة لها قيمة بحدود (3.97-3.98 eV) للنموذجين المحضرين في الدراسة [33].

❖ درس الباحثون (Ali, et al.) عام (2014) تحضير وتشخيص الاغشية الرقيقة SnO₂ على قواعد زجاجية باستعمال طريقة الترسيب الكهربائي بدرجة حرارة الغرفة والضغط المحيط. تم دراسة تأثير درجة حرارة التلدين على الخصائص التركيبية والمورفولوجية والبصرية والكهربائية لأغشية SnO₂ الرقيقة؛ إذ أظهرت دراسة حيود الأشعة السينية (XRD) والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) إن جميع الأغشية ذات تركيب متعدد التبلور وبتكوين رباعي الزوايا. وقد تحسنت الخصائص البلورية والسطحية للأغشية مع زيادة درجة حرارة التلدين [34].

❖ درس الباحثون (Sajeer et al.) عام (2015) النمو والتركيب والخصائص البصرية والمورفولوجية لأغشية ثنائي اوكسيد القصدير والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري, إذ رسبت الأغشية على قواعد زجاجية عند درجة (400°C) مع تراكيز مختلفة من (0.2M) إلى (0.5M), ودرست الخصائص التركيبية والبصرية ومورفولوجية السطح بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وجهاز قياس حيود الأشعة السينية (XRD) وجهاز (UV-VIS), اظهرت نتائج (SEM) حبيبات غير منتظمة فوق السطح وكمية الحبيبات تزداد مع زيادة تركيز المحلول, وبينت تحليلات (XRD) بأن الأغشية ذات تركيب رباعي, عن طريق القياسات البصرية وجد أن فجوة الطاقة تقع بين (2.72eV) و (2.95eV) وإن معامل الإنكسار للغشاء يتناقص مع تناقص تركيز المحلول [35].

❖ درس الباحثون (Palanichamy et al.) سنة (2016) الخصائص البصرية؛ وكذلك التركيبية لأغشية (SnO₂) الرقيقة والمحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري, إذ حضرت الأغشية عند درجة حرارة (300°C) وتركيز (0.05M), ودرست خصائصها التركيبية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) والنفاذية

البصرية بجهاز (UV-VIS), أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن غشاء (SnO_2) ذو تركيب رباعي مع إتجاه سائد (110), إن معدل الحجم الحبيبي كان بحدود (53.17 nm), وأوضحت صور المجهر الإلكتروني الماسح بأن هناك فراغات وتصدعات في الغشاء, وأعلى نفاذية كانت (91%) وأن فجوة الطاقة للغشاء تساوي (3.78 eV) [36].

❖ درس الباحثون (Onkundi et al.) سنة (2017) تصنيع أغشية رقيقة من أكسيد القصدير المطعم بالألمنيوم الشفاف ($\text{SnO}_2: \text{Al}$) بنسب مختلفة من الألمنيوم (1.96, 3.85, 5.66, 7.41, 9.09)%, باستعمال تقنية الإنحلال الحراري بالرش منخفضة التكلفة بمعايير ترسيب محسنة. كانت فجوة الطاقة (3.96 eV) ولاحظ زيادة متوسط نفاذية الأغشية بسبب زيادة التبلور نتيجة زيادة في الحجم الحبيبي كلما ارتفعت درجة الحرارة؛ كما أن زيادة التطعيم بالألمنيوم (Al) في غشاء أكسيد القصدير، تحسن متوسط النفاذية إلى المستوى الأمثل بسبب زيادة تبلور SnO_2 ولكن مع الزيادة المستمرة في التطعيم ينخفض متوسط النفاذية. ويرجع ذلك إلى انخفاض تبلور SnO_2 الذي كان له تأثير على متوسط نفاذية الأغشية [37].

❖ درس الباحث (Abdul-Hamead) عام 2018 تقنيات الانحلال الحراري بالرش (CSP)، ذات الفوهة المفردة والمزدوجة (DN، SN)؛ واثبت أنه يمكن تصنيع الأغشية الرقيقة لثاني أكسيد القصدير SnO_2 بتراكيب مختلفة لـ SnO_2 المحضر من ثلاثة أملاح مختلفة من القصدير بتركيز 0.05 م وبسمك حوالي 0.2 ± 0.02 ميكرومتر. أظهرت النتائج أن الأغشية ذات تركيب رباعي الزوايا مع تراكيب دقيقة مختلفة من الصفائح، الأعمدة والشبيه بالزهور، عن طريق اختلاف الأملاح المستعملة بواسطة تقنية DN أكثر من SN [38].

❖ درس الباحث (Deyu et al.) سنة (2019) تأثير التطعيم بالألمنيوم على أغشية أكسيد القصدير ($\text{SnO}_2: \text{Al}$) المحضرة بواسطة طريقة الإنحلال الحراري بالموجات فوق الصوتية عند (420 °C) على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية. إذ تسبب التطعيم بالألمنيوم (Al) في حدوث تغيير في تشكل أو بنية أغشية أكسيد القصدير وأنتج أغشية ذات حجم حبيبات أصغر خضعت أغشية SnO_2 الرقيقة إلى إعادة الترتيب التركيبي، إذ حدث زحف في القمم من (301) إلى (101)، ثم إلى الاتجاه السائد (002) عند إضافة مادة التشويب. لا يوجد تغير في النفاذية في المنطقة المرئية بمتوسط قيمة نفاذية تبلغ 72-81%. بالمقابل في الأشعة تحت الحمراء القريبة (NIR)، يزحف تردد البلازمون نحو منطقة الأشعة تحت الحمراء عند زيادة تركيز (Al) في الأغشية المحضرة [39].

❖ درس الباحثون (Abood, et al.) عام 2020 تحضير اغشية SnO_2 الرقيقة بتقنية (Electron Beam Evaporation)، وتشخيص هذه الأغشية بواسطة XRD و UV-Vis. يظهر تأثير درجة حرارة التلدين مراحل مختلفة (التراكيب والتشكيلات). تم قياس النفاذية البصرية (%T) في المدى (190-1000) نانومتر للأغشية المحضرة. تُظهر الأغشية الرقيقة SnO_2 انتقالات مسموحة مباشرة وتقليل فجوة الطاقة من (3.75 eV) قبل التلدين إلى (3.62 eV) و (3.27 eV) بعد التلدين. عن طريق النتائج وجد أن جميع الخصائص المدروسة قد تحسنت بعملية التلدين [40].

❖ درس الباحثون (Saad et al.) سنة (2021) ترسيب الغشاء الرقيق من SnO_2 المطعم بـ Al_2O_3 على قواعد زجاجية باستعمال طريقة الغزل الكهربائي. بدرجات حرارة تلدين مختلفة $(100, 200, 300, 400, 500)^\circ\text{C}$. أظهر تركيب ليفي المظهر fiber – look بقطر صغير. وأظهر XRD انماط غير متبلورة مع زيادة درجة حرارة التلدين. تبين من دراسة الخصائص البصرية إنه توجد إزاحة بالقمة إلى طول موجي أقصر عند درجة حرارة التلدين 500°C [41].

❖ درس الباحثان (Abbas and Shaker) عام (2021) تحضير أغشية SnO_2 المطعمة بالنحاس باستعمال تقنية الإنحلال الحراري بالرش. تم التحضير على شكل جزيئات نانوية بطريقة الترسيب الكيميائي. ثم لدنت عند $(300, 500)^\circ\text{C}$ لمدة ساعة واحدة. اظهرت نتائج XRD أن الأغشية قد تبلورت بطور رباعي الزوايا (Rutile). متوسط الحجم البلوري لـ SnO_2 الملدن عند (300°C) هو (3.36, 3.37 nm) للغشاء النقي والمطعم على التوالي، و (4.1, 9.75 nm) للملدن النقي والمطعم عند (500°C) ، على التوالي. يُلاحظ أن التركيب البلوري لـ SnO_2 لا يتغير مع إضافة النحاس، وقد أكدت فحص SEM النتائج إذ كان حجم الحبيبات في حدود (20-50 nm). و قد أظهرت نتائج فحص ال AFM أن معدل الخشونة للأغشية النقية الملدنة عند $(300, 500)^\circ\text{C}$ هو (7.99, 17.4 nm) على التوالي، بينما كانت الخشونة للعينات الملدنة المطعمة (9.09, 7.12 nm) على التوالي. و فجوة الطاقة البصرية كانت (2.8, 3.40 eV) على التوالي، بينما كانت (0.94, 1.17 eV) للأغشية النقية والمطعمة الملدنة عند (500°C) على التوالي [42].

❖ درست الباحثتان (وفاء مهدي صالح و اسيل مصطفى عبد المجيد) عام 2022 الخصائص التركيبية لأغشية SnO_2 باعتماد طريقة Modified Reiteveled Method، إذ تم تحديد بعض الخصائص التركيبية مثل كثافة الإنخلاعات الموضعية والحجم الحبيبي و معامل التشكيل وذلك بتحليل طيف الأشعة السينية، هذه الطريقة تدعى Line Profile Analysis،

لكل الأغشية المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري والمرسبة على ركائز زجاجية بدرجة حرارة 250°C بتركيب متعدد التبلور. ووجد ان كثافة الانخلاعات تزداد مع زيادة عرض منتصف القمة اما الحجم الحبيبي فهو مرتبط بالشدة، إذ أن أعلى شدة تقابلها أوطى قيمة للحجم الحبيبي؛ وكذلك معامل التشكيل يكون أعلى مايمكن عندما يكون عرض منتصف القمة اقل ما يمكن [43].

(7-1) الهدف من البحث

□□□□ Aim □□□□□□ □□□□

يهدف البحث الحالي إلى تحضير أغشية رقيقة لثنائي أكسيد القصدير (SnO_2) غير المطعمة والمطعمة بالنحاس (Cu) والألمنيوم (Al) بتركيز عدة وبهيئة محاليل اعتيادية ومحاليل نانوية بإستعمال تقنية التحلل الحراري الكيميائي. ودراسة طوبوغرافية السطح و الخصائص البصرية للأغشية المحضرة والمتضمنة حساب كل من النفاذية ومعامل الإمتصاص وفجوة الطاقة البصرية وحساب الثوابت البصرية المتمثلة بمعامل الإنكسار ومعامل الخمود وثابت العزل البصري بجزأيه الحقيقي والخيالي فضلاً عن التوصيلية البصرية للغشاء المحضر من محلول نانوي وغير نانوي للحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة وتحسين صفاتها في منطقة الطيف المرئي نظراً لأهمية هذه المنطقة في تطبيقات الخلايا الشمسية.