



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل
كلية الهندسة

طلاب الزجاج بمواد سيراميكية ذات صفة انتقائية للحماية من الإشعاع الحراري

رسالة مقدمة إلى كلية الهندسة بجامعة بابل كجزء
من متطلبات نيل درجة ماجستير في هندسة المواد

من قبل المهندس

مساعد محمد علي مهدي الحفار

بإشراف

الدكتور فاضل محمد
حسون

الدكتور ماجد محي شكر

2008م

1429هـ

Ministry of Higher Education
And Scientific Research
University of Babylon
College of Engineering



Glass Coating by certain oxides. for Reflection IR radiation

A thesis submitted to the Council of the College
Engineering University of Babylon as a Partial
Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master in Science of Material Engineering

By
Mosaad Mohammad Ali Mahdi Al-Hafar

Supervised by

Dr. Majid M.Shukur

Dr. Fadhel M.Hasson

2008

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إِقْرَأْ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ
خَلَقَ الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ
اقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ
الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ
عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمْ

صَدَقَ اللَّهُ الْعَلِيُّ الْعَظِيمُ

الإهداء

إلى نبع الحنان...

والداي

إلى رفيقة دربي...

زوجي

وإلى أطفالي...

مريم، علي

وحسين

مساعد

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على المبعوث رحمة للعالمين وعلى آله الطيبين الطاهرين.

يسرني أن أقدم شكري وتقديري إلى المشرفين الفاضلين الدكتور ماجد محي شكر والدكتور فاضل محمد حسون لما بذلاه من جهود علمية وآراء وتوجيهات سديدة كان لها الفضل في إنجاز البحث.

كما أقدم شكري وتقديري الفائق للدكتور محمد حمزة المعموري لما أبداه من مساعدة علمية وعملية غير محدودة وآراء وتوجيهات متواصلة لم يبخل بها علينا خلال فترة العمل وكتابة البحث كان لها الأثر في إنجاز البحث.

ويسرني أن أتقدم بالشكر إلى إدارة كلية الهندسة وقسم هندسة المواد وإلى العاملين في مختبرات القسم لإسهامهم في إكمال البحث.

مساعد

Abstract

The present research is mainly concerned to prepare selective surfaces in form of thin films of pure (SnO_2), (TiO_2), they doping with each other & deposition then on glass substrate by using spray pyrolysis method, to use as heat mirrors to transmitted visible spectrum & reflected thermal radiation.

It was determined the structure nature for (SnO_2), (TiO_2) pure and their doping with each other by (XRD) test. They have tetragonal system, (SnO_2) Pure & doping has good crystallization nature in reflection angles (26.5306, 33.8125, 51.6687, 54.6063) in directions [110], [101], [200], [220], & reflection angles (26.5988, 38.0792) in directions [101], [200] respectively. While (TiO_2) pure & dope has a weak crystallization nature in reflection angles (25.3005, 38.0953, 48.1291) in directions [101], [004], [200] & reflection angles (25.2572, 37.9554, 48.1891, 54.3464) in directions [101], [004], [200], [105] respectively.

Thermal treatment (Annealing) increased the crystallization of (SnO_2) pure in reflection angles (26.5287, 37.8544, 51.6517) in directions [110], [200], [211]. While clear effect on the (TiO_2) the crystallization became better in reflection angles (25.2572, 37.9559, 54.3464) in directions [101], [004], [105].

From studying the absorption & transmission results in range (190-1100) nm, it has been found that the absorption of (SnO_2) doping increased at (9% TiO_2) percentage and the transmission decreased, and this is true for (TiO_2) at the same percentage.

Reflection results for (SnO_2) with (0.09 TiO_2) and (0.9 TiO_2) showed that the reflectance became (76%) and (80%) respectively in (2700)nm wavelength. Therefore, these thin films can be regard as heat mirror from (2400)nm wavelength and up.

إقرار المشرفين

نشهد أن إعداد الرسالة الموسومة (طلاء الزجاج بمواد سيراميكية ذات صفات انتقائية للحماية من الإشعاع الحراري) والتي قدمها الطالب (مساعد محمد علي مهدي الحفـار) قد جرى بإشرافنا في جامعة بابل/ كلية الهندسة، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في هندسة المواد/ فرع السيراميك.

المشرف
أ.م.د. فاضل محمد حسون
2008/ / م

المشرف
أ.م.د. ماجد محي شكر
2008/ / م

الخلاصة

يهدف البحث الحالي إلى تحضير سطوح انتقائية تعمل كمرايا عاكسة للإشعاع الحراري ونافاذة للطيف المرئي. في هذه الدراسة حُضِرَت سطوح انتقائية على هيئة أغشية رقيقة من مادة (SnO₂) النقية والمشوبة بـ (TiO₂) وكذلك من مادة (TiO₂) النقية والمشوبة بـ (SnO₂) ومرسبة على شرائح زجاجية وبدرجات حرارة مختلفة باستخدام طريقة الرش الكيميائي.

تم تشخيص البنية البلورية للسطوح المحضرة من مادة (SnO₂) النقية والمشوبة بـ (TiO₂) وأظهرت تبلور جيد وفق النظام البلوري الرباعي (Tetragonal) وكانت شدة التبلور لغشاء (SnO₂) النقية عند الزوايا

المفضلة [220], [200], [101], [110] ميلر (54.6063, 51.6687, 33.8125, 26.5306) أما شدة التبلور لغشاء (SnO₂) المشوب فقد ساعدت على تبلور الغشاء بصورة كبيرة وكان التبلور عند الزوايا

المفضلة [200], [101] وبتجاهات ميلر [110], [101], [200], [220] على التوالي. أما

بينما كانت طبيعة تبلور السطوح المحضرة لغشاء (TiO₂) النقي تملك تبلوراً ضعيفاً وفق النظام البلوري الرباعي (Tetragonal) عند الزوايا (48.1291, 38.0953, 25.3005) وبتجاهات [101], [004], [200] على التوالي أما شدة تبلور غشاء (TiO₂) المشوب بـ (SnO₂) قد ساعد على تحسين طيف في التبلور ولا سيما عند زوايا

المفضلة [54.3464, 48.1891, 37.9554, 25.2572] وبتجاهات [101], [004], [200], [105] على التوالي والمحرك المفضل لنمو البلورات هو [101].

تم دراسة أثر التلدين على طبيعة البنية البلورية لمادة (SnO₂) حيث لوحظ زيادة في التبلور عند الزوايا (51.6517, 37.8544, 26.5287) وبتجاهات [110], [200], [211] على التوالي وانخفاض عند الزاوية (33.8298) وبتجاه [101]. بينما كان تأثيره على مادة (TiO₂) واضحاً من خلال تحسين التبلور عند الزوايا (54.3464, 37.9559, 25.2572) وبتجاهات [101], [004], [105] على التوالي حيث ظهرت قمم واضحة للتبلور.

تم في هذه الدراسة تحضير سطوح انتقائية من مادتي (SnO₂) و (TiO₂) عاكسة للطيف الحراري ونافاذة للطيف المرئي ومن خلال دراسة مخططات الامتصاصية والنفاذية في مدى الأطوال الموجية (190-1100) نانومتر ومخططات الانعكاسية في مدى الأطوال الموجية من (300-2700) نانومتر وبيان أثر التشويب لكلا الأوكسيديّن بفعل الأوكسيد الآخر. حيث لوحظ أن الامتصاصية لغشاء (SnO₂) تزداد عند نسبة التشويب العالية وتقل النفاذية مع هذه النسبة العالية. كما لوحظ أن الامتصاصية لغشاء (TiO₂) تزداد أيضاً عند هذه النسبة العالية كما تقل النفاذية

عندها ومن مخططات الانعكاسية لمادة (SnO₂) المشوبة بـ (TiO₂) لوحظ عند نسبة تشويب هي (9 % TiO₂) يتم الحصول على انعكاسية للطيف الحراري تصل إلى (76%) عند طول موجي (2700) نانومتر وعند نسبة تشويب (90 % TiO₂) تم الحصول على انعكاسية للطيف الحراري تصل إلى (80%) عند طول موجي (2700) نانومتر وبذلك تم الحصول على سطح عاكس انتقائياً عند طول موجي (2400) نانومتر فما فوق من الأطوال الموجية الحرارية حيث يعد كمرآة حرارية عاكسة عند هذه الأطوال الموجية.

قائمة الرموز

الرمز	الوحدة	الرمز المستخدمة في البحث		ت
λ	(nm)	Wavelength	الطول الموجي	1
λ_c	(nm)	Cut of Wavelength	طول موجة القطع	2
AM		Air Mass	كتلة الهواء البصرية	3
AMO		Air Mass at 90 angle	كتلة الهواء الصفري عند الزاوية 90	4
AM2		Air Mass at 60 angle	كتلة الهواء البصرية عند الزاوية 60	5
ϵ_0	F/m	Permittivity of Free Space	سماحية الفضاء الحر	6
ϵ_1		Real Dielectric Constant	ثابت العزل الحقيقي	7
ϵ_2		Imaginary Dielectric Constant	ثابت العزل الخيالي	8
ϵ_L		Lattice Dielectric Constant	ثابت العزل الشبكي	9
n		Complex Refractive Index	معامل الانكسار المركب	10
n_0		Real Refractive Index	معامل الانكسار الحقيقي	11
N		Electron Density	كثافة الاكترونات الحرة	12
σ	$(\Omega.cm)^{-1}$	Electrical Conductivity	التوصيلية الكهربائية	13
k_0		Extinction Coefficient	معامل الخمود	14
ω	rad/sec	Angular Frequency Of Radiation	التردد الزاوي للإشعاع	15
ω_p	rad/sec	Plasma Frequency	تردد البلازما	16
τ	s	Relaxation Time	زمن الاسترخاء	17
I_0	W/m^2	Incident Beam Intensity	الشدة الساقطة	18
I_A	W/m^2	Absorbed Intensity	الشدة الممتصة	19
I_T	W/m^2	Transmitted Intensity	الشدة النافذة	20
I_R	W/m^2	Reflected Intensity	الشدة المنعكسة	21
A		Absorption	الامتصاصية	22

T		Transmission	النفاذية	23
R		Reflection	الانعكاسية	24
α	mm^{-1}	Absorption Coefficient	معامل الامتصاص	25
E_g	(ev)	Direct Energy Gap	فجوة الطاقة المباشرة	26
h	$6.6 \times 10^{-34} \text{ J.s}$	Plancks Constant	ثابت بلانك	27
ν	Hz	Wave Frequency	تردد الموجة	28
t	(u m)	Thickness	سمك الغشاء	29
r			اس معادلة فجوة الطاقة	30
E_g'	(ev)	Indirect Energy Gap	طاقة الفجوة غير المباشرة	31
E_p	(ev)	Photon Energy	طاقة الفوتون	32
C	$3 \times 10^8 \text{ m/s}$	Light Speed	سرعة الضوء	33
μ		Relative Magnetic Permeability	النفاذية المغناطيسية النسبية	34
T_m	$^{\circ}\text{C}$	Melting Point Temperature	درجة حرارة نقطة الانصهار	35
T_s	$^{\circ}\text{C}$	Substrate Temperature	درجة حرارة القاعدة	36
a	A°	Lattic Parameter	ثابت الشبيكة البلورية	37
c	A°	Lattic Parameter	ثابت الشبيكة البلورية	38
V_o	A°	Volume Of Unit Cell	حجم وحدة الخلية	39
ξ_{th}	g / cc	Theoretical Dencity	الكثافة النظرية	40
D	A°	Crystallite Size	الحجم التبلوري	41
δ	$(\text{A}^{\circ})^{-2}$	Dislocation Density	كثافة الانخلاعات	42
ϵ		Micro Strain	الانفعالات الدقيقة	43

المحتويات

الصفحة	الموضوع
الفصل الأول: المقدمة Introduction	
1	1-1 مقدمة عامة
5	1-2 الدراسات السابقة
8	1-3 هدف البحث
الفصل الثاني: الجزء النظري Theoretical Part	
9	2-1 السطوح الانتقائية
9	2-2 مفهوم الانتقائية
12	2-3 حافة الامتصاص والانتقائية
14	2-4 أصناف الانتقائية
14	2-4-1 الانتقائية الذاتية
15	2-4-2 الانتقائية من ترادف ماتين
16	2-4-3 خواص السطوح الانتقائية
17	2-4-4 طرائق تحضير السطوح الانتقائية
18	2-5 العوامل المؤثرة على تحضير السطوح الانتقائية
19	2-6 الخواص البصرية
19	2-6-1 تفاعل الضوء مع الصلب
21	2-6-2 أنواع الانتقالات البصرية للأسطح الانتقائية
23	2-6-3 الخواص البصرية للمعادن
24	2-6-4 الخواص البصرية للمواد غير المعدنية
28	2-7 البنية البلورية للأغشية الرقيقة الانتقائية
29	2-8 الأغشية الرقيقة اللابلورية
30	2-9 حيود الأشعة السينية
31	2-10 العيوب البلورية
31	2-10-1 العيوب النقطية
33	2-10-2 العيوب الخطية
36	2-10-3 العيوب السطحية

38	2-10-4 العيوب الحجمية أو ثلاثية الأبعاد
39	2-11 شكل وبنية أسطح الطلاء
41	2-12 تأثير درجة حرارة القاعدة على عملية ترسيب الأغشية
42	2-13 العمليات الأساسية لتكثيف الأغشية
43	2-14 أشكال مناطق البنية البلورية لأغشية الترنيد
45	2-15 أشكال مناطق البنية البلورية للأغشية التبخرية
45	2-16 عملية تنوي الأغشية الرقيقة على أسطح القواعد
47	2-17 تأثير المعاملة الحرارية على الخواص البصرية
48	2-18 ثاني أكسيد القصدير
49	2-19 ثاني أكسيد التيتانيوم
الفصل الثالث: الجزء العملي Experimental Part	
50	3-1 مقدمة
50	3-2 مميزات طريقة الكيمياء الحرارية
51	3-3 أجزاء منظومة الرش الكيمياء الحرارية
55	3-4 تنظيف جهاز الرش والقواعد الزجاجية
55	3-5 السيطرة على العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة
56	3-6 المواد الكيمياء المستخدمة في تحضير الأغشية
59	3-7 المعاملات الحرارية (التلدين)
60	3-8 الأجهزة المستخدمة في القياس
الفصل الرابع: النتائج والمناقشة Results & Discussion	
61	4-1 فحص البنية البلورية لغشائي TiO_2 و SnO_2
73	4-2 أثر التلدين على خواص البنية البلورية للأغشية
81	4-3 الامتصاصية لغشائي TiO_2 و SnO_2
85	4-4 النفاذية لغشائي TiO_2 و SnO_2
90	4-5 الانعكاسية لغشاء SnO_2

الفصل الخامس: الاستنتاجات والتوصيات
Conclusion & Recommendation

92	5-1 الاستنتاجات
93	5-2 التوصيات
	المصادر
94	المصادر

Chapter

الفصل الأول

one

مقدمة عامة

1-1

General Introduction

إن حاجة الإنسان المستمرة إلى الطاقة منذ الأزل ولدت لديه دافعاً ذاتياً لاستغلال أي نوع من الطاقات المتوفرة في الطبيعة. ومعلوم أن الشمس هي المصدر الرئيس للطاقة، فمن الطبيعي أن يفكر الإنسان بالاستفادة منها منذ أقدم العصور وبطرائق بدائية مختلفة حتى بداية القرن الثامن عشر، حيث ظهرت محاولات متعددة للاستفادة من الطاقة الشمسية لاسيما في فرنسا وكانت جميعها تعتمد فكرة تركيز الإشعاع الشمسي في بؤرة محددة، ففي عام 1799 صنع أول فرن شمسي يتكون من سطح داكن يقوم بامتصاص الطاقة الشمسية ويغطي بطبقات من الزجاج ويحاط بصندوق معزول حرارياً⁽¹⁾.

واستمرت محاولات أخرى لتصميم مزدوج حراري عام 1888 وفي عام 1902 ظهرت فكرة المجمعات الشمسية المسطحة لتعوض عن المرايا المركزة الكبيرة ليسمح للشمس بالدخول من شباك زجاجي ليُمتص من قبل قاعدة داكنة وهذا ما يُعبر عنه بالانتقائية.

يعد كل من Wortz & Hottel (1942)⁽²⁾ من أوائل الذين توصلوا إلى فكرة الانتقائية الشمسية وبيّنوا أهميتها في تجميع الطاقة الشمسية. وفي عام (1955) حاول Tabor⁽³⁾ الربط بين الانبعاثية الطيفية لعدد من المواد والدور الذي يمكن أن تؤديه في تحسين أداء التحويل الضوئي - الحراري، وقام في العام التالي بتحديد مبدئين أساسيين لتوليد انتقائية طيفية، الأول: هو تمييز الطول الموجي، والثاني: تمييز صدر الموجة وتبعها بدراسات عملية واسعة لعدد كبير من المواد مثل الكروم والنيكل والكاربين ذات الألوان الداكنة والتي ما زالت تُستخدم.

بعد الحرب العالمية الثانية تم العمل على صناعة سطوح انتقائية تعمل على أساس دليل الموجة حيث تم استخدام أنبوب موصل من النحاس تُطلى جوانبه بالفضة ويمكن أن يكون ذو مقطع مستطيل أو مستدير وعليه فإنه يمتلك خاصية وهي أنه لا

يستطيع إمرار الموجات التي يزيد طولها الموجي بمقدار ضعف عرض الأنبوب إذا كان مقطعه مستطيلاً أو ضعف قطره إن كان مستديراً في حين يقوم بالسماح للموجات التي تكون ذات طول موجي أقل من الحد الحرج بالمرور. أي أن السطوح المنتجة يجب أن تقوم بإمرار الطاقة وامتصاصها عند الأطوال الموجية القصيرة من الطيف المرئي. وعكس الأطوال الموجية تحت الحمراء وهذا ما توصل إليه العالم (Horwitz) حيث أنتج سطوح انتقائية من هذا النوع.(4)

لقد شهدت السبعينيات من القرن الماضي دراسات وأبحاث مستفيضة في السطوح الانتقائية وبأنواعها المختلفة ولاسيما السطوح الماصة انتقائياً، حيث أضافت فهماً وإدراكاً أعمق في الصفات الانتقائية، وأدت إلى تحسين المجمعات الشمسية. كما أجريت دراسات وافية على السطوح النفاذة انتقائياً وخاصة ثاني أكسيد القصدير.(5,6) شهدت السنوات الأخيرة تطوراً واضحاً في تقنية السطوح الانتقائية حيث تم التوصل إلى إنتاج سطوح انتقائية ترددية (Frequency Selective Surfaces) استخدمت في تطبيقات التحسس النائي وفي أنظمة الاتصالات(7)، وسُمك السطح يُحدد في هذه الحالة بحسب نوعية التطبيق. والنوع الآخر من السطوح الانتقائية الذي يُستخدم لفصل الغازات فيُعرف بالسطح الانتقائي التدفقي (Flow Selective Surfaces) وتستخدم أغشية الكربون (C) لغرض الحصول على هذه النوعية من السطوح الانتقائية.(8)

تُعرف المواد الانتقائية على ان إحدى خواصها الضوئية [الامتصاصية (A_{\circ})، الانعكاسية (R)، النفاذية (T)] تساوي الواحد تقريباً عندما يكون الطول الموجي للأشعة الساقطة على السطح الانتقائي أصغر من طول موجة القطع للسطح أي أن $\lambda > \lambda_c$ في حين تكون إحدى الخاصيتين المتبقيتين مساوية إلى الواحد تقريباً وذلك عندما يكون طول موجة القطع أصغر من طول موجة الشعاع الساقط على السطح الانتقائي أي أن $\lambda > \lambda_c$.⁽⁹⁾ وعلى هذا الأساس يمكن تحديد ستة أنواع مختلفة من السطوح الانتقائية وهي(10):

- 1- عاكس في الطيف المرئي ونفاذ في الطيف الحراري.
- 2- عاكس في الطيف المرئي وماص في الطيف الحراري.
- 3- نفاذ في الطيف المرئي وماص في الطيف الحراري.
- 4- نفاذ في الطيف المرئي وعاكس في الطيف الحراري.
- 5- ماص في الطيف المرئي وعاكس في الطيف الحراري.
- 6- ماص في الطيف المرئي ونفاذ في الطيف الحراري.

تستخدم الأغشية الرقيقة كمرايا عاكسة، ومن مميزات المرايا العاكسة (Heat Mirrors) هي النفاذية العالية للطيف المرئي وانعكاسيتها العالية للطيف الحراري. إن الاستفادة من ظاهرة السطوح الانتقائية (Selective Surfaces) وهي السطوح التي تُبدي خواص ضوئية متباينة في مدى من الأطوال الموجية المختلفة، قد مكّنت

الباحثين من الاستفادة من ظاهرة انفصال الطيف الحراري عن الطيف المرئي ومن ثم التمكن من إنتاج سطوح نفاذة انتقائية وذلك من خلال ترسيب مواد شبه موصلة ذات فجوة طاقة عالية أكبر من (3) الكترون فولت على ألواح زجاجية من جهة واحدة. بحيث تنفذ الضوء المرئي الساقط على زجاج واجهات العمارات والأبنية وتعكس مدى الأطوال الموجية للأشعة تحت الحمراء وتمنعها من دخول البنايات وزيادة درجة الحرارة في داخل هذه الأبنية.⁽¹¹⁾

لعقدين من الزمن طبقت تقنية طلاء الأغشية الرقيقة (Thin film Coating) لحل مشاكل الخسارة في طاقات الإشعاع خلال الشبائيك. بالنسبة للتطبيقات التجارية والمنزلية مطلوب أقصى استفادة من ضوء الشمس ويتزامن ذلك مع السيطرة على عمليات التبريد والتسخين الداخلية.⁽¹²⁾ الإشعاع الشمسي (Solar radiation) المفيد للإنارة يقع بين الأطوال الموجية (400-700) نانومتر، ونصف الإشعاع لجسم أسود شمسي (Sun-black body Radiation) يشتمل على أقل من ~ (2500) نانومتر. زجاج الشبائيك العائم (float Glasses) ينفذ الأطوال الموجية للطيف المرئي بكفاءة تصل إلى (80%) وينفذ الطيف الحراري بكفاءة تصل إلى (50%). نصف الإشعاع الشمسي الذي يقع خارج المدى المرئي في هذه الحالة ينفذ إلى الداخل ويسبب ارتفاعاً في درجات الحرارة وهذا بدوره غير مرغوب فيه في الأجواء الحارة^(12,13,39) ولاسيما أجواء العراق الحارة في الصيف كما أنه يسبب زيادة في حمل التبريد وزيادة في استهلاك الطاقة الكهربائية.

تستخدم الطلاءات المسيطرة على الحرارة في طلاء زجاج شبائيك العمارات لغرض الحفاظ على الطاقة بطريقتين هما الأولى: بالنسبة للصيف أو المناخ الحار يتم عادة عكس منطقة الأشعة تحت الحمراء (IR) من الطيف الشمسي ونفاذ الضوء المرئي منه وهذا ما تم التركيز عليه في عملنا في هذا البحث. أما الثانية: في الشتاء فيتم تعزيز نفاذ الضوء بينما يتم المحافظة على الأطوال الموجية الطويلة للأشعة تحت الحمراء (IR) في داخل البنايات.^(13,15)

وفي هذا البحث تم تصنيع سطوح انتقائية من النوع الرابع (نفاذ في الطيف المرئي وعاكس في الطيف الحراري) لغرض استعمالها في التطبيقات، منظومات التلوين الكهربائي، البيوت الزجاجية، العدسات العينية والرادارات... الخ.

منهجية البحث:

قسم البحث على خمسة فصول أساسية حيث تضمن الفصل الأول المقدمة العامة والدراسات السابقة والهدف من البحث.

أما الفصل الثاني فتضمن دراسة ملخصة في أساسيات السطوح الانتقائية وأنواعها وطرق تحضيرها، ومميزات طريقة الرش الكيمياوي الحراري والعوامل المؤثرة عليها. وكذلك دراسة الجوانب النظرية لكيفية تفاعل الضوء مع الصلب،

والخواص البصرية لكل من المواد المعدنية والمواد غير المعدنية كما تم دراسة البنية البلورية للأغشية الانتقائية وكذلك العيوب البلورية لها بهدف خلق قاعدة نظرية تستخدم في تفسير النتائج التي تم الحصول عليها.

أما الفصل الثالث فحُصص للجانب العملي ويشمل ذلك تحضير الأغشية بطريقة الرش الكيمياوي وتحضير النماذج الخاصة بفحص البنية البلورية لها وكذلك النماذج الخاصة بفحص الخواص الضوئية لها وذكر الأجهزة المستخدمة لذلك.

وقد تضمن الفصل الرابع نتائج فحص البنية البلورية بواسطة الأشعة السينية وكذلك نتائج القياسات الضوئية على شكل منحنيات بيانية ومحاولة تحليلها على ضوء التفسيرات والمفاهيم العلمية التي تم ذكرها في الفصل الثاني.

كما تضمن الفصل الخامس أهم الاستنتاجات التي تم التوصل إليها فضلاً عن مجموعة من التوصيات الخاصة بالدراسات المستقبلية.

قام الباحثان Taha & Mohammed⁽¹⁴⁾ عام (1984) بتحضير أغشية ثاني أكسيد القصدير (SnO_2) المشوبة بالبروم حيث توصل إلى نفاذية عالية في الطيف المرئي وخفض الانعكاسية لنفس المدى كما عملا على طلاء الخلايا السيليكونية بأغشية (SnO_2) المشوبة بالبروم لزيادة كفاءة الخلايا الشمسية، كما استخدم الباحث عبد الغفور⁽¹¹⁾ عام (1986) طريقة الرش الكيمياوي لدراسة بعض صفات أغشية (PbS) الماصة انتقائياً ومعرفة تأثير السمك وتركيز عناصر محلول الرش على الخواص الانتقائية للغشاء. كما تم دراسة خواص أغشية (SnO_2) النفاذة انتقائياً قبل التشويب بالفلور وبعده والمحضرة بطريقة الرش الكيمياوي الحراري وقد تبين بأنها تمتاز بنفاذية عالية في الطيف المرئي وانعكاسية عالية في الطيف الحراري، وقام الباحث المعموري عام (1990)⁽¹⁶⁾ بتحضير أغشية من مواد سيراميكية (Zn:Al) بطريقة الرش الكيمياوي الحراري ووجد أنها نفاذة للطيف الضوئي وعاكسة للإشعاع الحراري حيث توصل الباحث إلى انعكاس حراري بحدود 85% في مدى طول موجي (2000-1400) نانومتر ونفاذية للطيف المرئي بحدود 90% في مدى طول موجي (1100-400) نانومتر، وقد درس الباحث B.Blawe وآخرون عام (1995)⁽¹⁷⁾ تأثير درجة حرارة القاعدة (Substrate) على فجوة الطاقة البصرية والحصرية الذيلية

(Band Tailing) لكل من أغشية ثاني أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) وثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) والمحضرة بطريقة التريذ المغناطيسي بالتيار المستمر (D.C. Reactive Magnetron Sputtering) فوجدوا أن فجوة الطاقة للغشائين تقل مع ارتفاع درجة حرارة القاعدة من (150 إلى 450) درجة مئوية كما أن الطاقة الذيلية تزداد مع ارتفاع درجة حرارة القاعدة، واستطاع الباحث Hirunlabh وآخرون عام (1998)⁽¹⁸⁾ بتحسين عملية الطلاء باستخدام طريقة الرش الكيمياوي الحراري لتحضير أغشية من ثاني أكسيد القصدير (SnO_2) النقية والمشوبة بالفلور على قواعد زجاجية وأظهرت الدراسة أن معدل نفاذية الأغشية المطعمة بالفلور هي أكبر من الأغشية غير المطعمة، بالنسبة للأغشية المطعمة فإن أعلى نسبة تشويب تُظهر أقل نفاذية عند الأطوال الموجية تحت الحمراء، كما تم قياس معاملات المرايا الحرارية، وقام الباحث Terada وآخرون عام (1999)⁽¹⁹⁾ بقياس سمك الأغشية الرقيقة وتركيبها وعلى عدة طبقات من $\text{Pb(Zr,Ti)O}_3/\text{Pt/Ti}$ بواسطة تقنية الأشعة السينية المركبة وهي عبارة عن جمع بين تقنية (X-Ray Interference Method-XI)

وتقنية (Grazing Incidence X-Ray fluorescence-GIXRF) وقد تم التغلب على المشاكل التي ترافق تقنية (X-Ray fluorescence-XRF) بحيث تم قياس سمك الأغشية وتركيبها بوقت أقصر، ويمكن تحديد سمك العناصر المتكررة في الطبقات كما أنه لا يحتاج إلى معرفة سمك العينات القياسية وكثافتها (Reference Samples)، ودرس الباحث Bernardi وآخرون عام (2001) ⁽²¹⁾ بدراسة نمو أغشية (TiO₂) (Metalorganic-MOCVD) والمرسبة على قواعد زجاجية وسيليكونية فقد بينوا أن لطبيعة القواعد (Substrate) تأثير على خواص البنية البلورية للأغشية. والسمك النهائي للأغشية يزداد مع زيادة فترة الترسيب وتظهر هذه الزيادة بقوة أكثر على القواعد الزجاجية عن القواعد السيليكونية كما أن الأغشية المرسبة على القواعد الزجاجية تكون ذات طبيعة عشوائية بينما الأخرى على القواعد السيليكونية متبلورة، كما قام الباحث Karunagaran وآخرون عام (2002) ⁽²²⁾ بدراسة تأثير المعاملات الحرارية لأغشية (TiO₂) المرسبة على قواعد (p-type Si) والمحضرة بطريقة الترذيذ المغناطيسي للتيتانيوم المسـتمـر (D.C. Reactive Magnetron Sputtering) على النسب المكونة لغشاء (TiO₂) والبنية البلورية له. تم إجراء المعاملات الحرارية لثلاثة درجات حرارة هي (600, 500, 400) درجة مئوية. إن الأغشية المرسبة بالظروف الجوية تكون عشوائية بينما التي يتم لها إجراء المعاملة الحرارية لها تكون بلورية وكل غشاء تظهر فيه المستويات البلورية التالية Anatase (105), Anatase (101), Anatase (004) وانعكاسية صغيرة لمستوي Rutile (110) إن الحجم البلوري يزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين إلى أن يصل إلى قيم ثابتة في درجة حرارة تلدين (600) درجة مئوية. كما أن الانفعال الداخلي وكثافة الانخلاعات تقل مع ارتفاع درجة حرارة التلدين، وقام الباحث Gevaldo عام (2003) ⁽²³⁾ بدراسة تأثير التشويب بالأنثيمون (Sb) وامتزاز الأكسجين على أغشية (SnO₂) المحضرة بطريقة (Sol - gel). وبطريقتين مختلفتين الطريقة الأولى يتم فيها التغطيس بعد ذلك يتم تجفيف الغشاء بعد كل تغطية وعندما نحصل على عدد من الطبقات المطلوبة يتم معاملة حرارية عند درجة حرارة (500) درجة مئوية لمدة ساعة، وفي الطريقة الثانية يتم بعد كل تغطية إجراء معاملة حرارية للغشاء بدرجة حرارة (400) درجة مئوية ولمدة عشرة دقائق. إن الأغشية المنتجة بالطريقة الثانية هي أفضل من الأغشية المنتجة بالطريقة الأولى حيث تكون كثافة أغشية الطريقة الثانية أعلى من كثافة أغشية الطريقة الأولى وذلك يعني أن سمك أغشية الطريقة الثانية أقل من سمك أغشية الطريقة الأولى. كما أظهرت الدراسة نقصان النفاذية مع زيادة تركيز (Sb) في مدى من الأطوال الموجية (5400-2400) نانومتر و(2800-5400) نانومتر وزيادة الانعكاسية ضمن نفس المديات للأطوال الموجية، كما قام الباحث Karunagaran وآخرون عام (2003) ⁽²⁴⁾ بدراسة الثوابت الضوئية لأغشية (TiO₂) المرسبة على قواعد زجاجية والمحضرة بطريقة الترذيذ

المغناطيسي في التيارات المسطحة تمر (D.C. Reactive Magnetron Sputtering) بواسطة مقياس الاليسو متري (Spectroscopic ellipsometry). تم تحديد ثابت العزل لمدى بين (1.2 - 5.5) الكترون فولت في درجة حرارة الغرفة وتحديد وقياس فجوة الطاقة غير المباشرة (3.3) الكترون فولت، كما استخدم الباحث المرمضي عام (2003) (25) طريقة الرش الكيمياوي الحراري لترسيب أغشية ZnO والمشوبة بالكبريت S على قواعد زجاجية بطريقة الرش الكيمياوي الحراري. وتم الحصول على انعكاسية مقدارها 60% عند طول موجي محدود (900) نانومتر وبذلك تم الحصول على سطح عاكس انتقائي لمدى موجي قريبة من الأشعة تحت الحمراء. كما تم دراسة تأثيرات المعاملات الحرارية ودرجة حرارة القاعدة على الخواص الانتقائية للأغشية حيث لوحظ أن التلدين وارتفاع درجة حرارة القاعدة يؤدي إلى زيادة في فجوة الطاقة والنفاذية وزيادة طفيفة للانعكاسية، وقام الباحث Giraldi وآخرون عام (2004) (26) بدراسة تأثير السمك على الخواص البصرية والكهربائية لأغشية SnO₂ المشوبة بـ Sb والمحضرة بواسطة طريقة الطلاء اللولبي على قواعد من الزجاج (Amorphous Silica Substrate). أثبتت الدراسة أن الأغشية المحضرة ذات توصيلية كهربائية عالية ونفاذية عالية بحدود 80% في المدى المرئي، كما أن المقاومة تقل مع زيادة سمك الغشاء ومعامل الانكسار يبقى ثابتاً مع تغير السمك كما أن النفاذية تبدأ بالانخفاض عند الأطوال الموجية القريبة من الأشعة تحت الحمراء مع زيادة السمك، كما قام الباحث Horvath وآخرون عام (2005) (27) بتقييم أغشية SnO₂ والمحضرة بطريقة (Sol-gel) بواسطة التحلل الحراري وطرق فحص أخرى حيث تم تحضير هذه الأغشية من محلول ملحي (SnCl₂ - 2H₂O) مذاب في الايثانول (CH₃CH₂OH) والتحلل الكيمياوي الحراري لهذا المحلول يؤدي إلى نواتج معقدة وتكوين أنواع من السطوح العضوية واللاعضوية كدالة لدرجة حرارة الحرق. هذه العمليات تلعب دوراً مهماً في تطوير شكل السطح والتركيب البلوري المسامي للغشاء، واستطاع الباحث Stamate وآخرون عام (2008) (28) بتحضير أغشية (TiO₂) والمرسبة بطريقة التريذ المغناطيسي بالتيار المستمر (D.C. Reactive Magnetron Sputtering) حيث قاموا بدراسة ومقارنة خواص البنية البلورية والكهربائية لأغشية (TiO₂) البلورية وهي (Rutile-Anatase)، حيث تمكنوا من خلال السيطرة على العوامل الخاصة بعملية التحضير بواسطة التريذ وكذلك بالمعاملات الحرارية التي تتبع عملية التريذ

من الحصول على أغشية (TiO_2) ذات بنية بلورية من طور (Rutile-Anatase) وبينوا أن الخواص الكهروبصرية لطور (Anatase) تختلف عن خواص طور (Rutile).

نتيجة للتطور العمراني ولغرض تقليل الوزن العالي للأبنية ولإضافة الجمالية يتم في الوقت الحاضر استخدام الزجاج على نطاق واسع كما في الشبابيك والأبواب في العمارات، مما يثير مشكلة انحباس الحرارة داخل هذه الأبنية نتيجة لسماح الزجاج بنفاذية الطيف الضوئي 80% ونفاذية الطيف الحراري بنسبة 50% وهذا

هدف البحث

1-3

The Aim

يعكس مشكلة انحباس الحرارة ومن ثم خسارة في الطاقة الكهربائية لأغراض التبريد ولاسيما في بلدنا لطول فترة الصيف.

يهدف البحث الحالي إلى ترسيب أغشية من مواد سيراميكية وهي (SnO_2) النقية والمشوبة ب (TiO_2) وكذلك مادة (TiO_2) النقية والمشوبة ب (SnO_2) كطلاء على شرائح زجاجية لها صفة انتقائية بنفاذية عالية للطيف المرئي وانعكاسية عالية للطيف الحراري لتصنيع مرايا حرارية. ولغرض التخلص من الانحباس الحراري المتولد من نفاذية الزجاج العالية للطيف الحراري في البيوت الزجاجية والعمارات وكذلك في السيارات أو العربات تمت دراسة تأثير درجة حرارة الترسيب، المعاملات الحرارية للطلاءات ودراسة البنية البلورية باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) ومدى تأثيرها على الخاصية الانتقائية لهذه الأغشية.

Chapter Two

Theoretical Part

الفصل الثاني

الجزء النظري

السطوح الانتقائية

2-1

Selective Surfaces

السطح الانتقائي غالباً ما يشار إليه بأنه مشابه للجسم الأسود ولكنه يملك كفاءة أعلى من السطح الماص المطلي باللون الأسود. إن السطح الأسود يملك كفاءة عالية في امتصاص الإشعاع الشمسي ويقوم بتحويله إلى حرارة فضلاً عن ذلك فهو يملك كفاءة عالية في إعادة إشعاع الموجات الطويلة من الأشعة تحت الحمراء إلى الخارج.^(29,30) إن التنعيم العالي للسطح الملون سوف يقوم بإعادة إشعاع أقل طاقة من الأشعة تحت الحمراء ولكن في هذه الحالة سوف لا يكون السطح أسود اللون والتعريف العام للسطح الانتقائي هو السطح الذي يمتلك خواص ضوئية مختلفة في مديات مختلفة للأطوال الموجية، والتعريف المثالي للسطح الانتقائي هو السطح الذي

مفهوم الانتقائية

2-2

Concept of the Selectivity

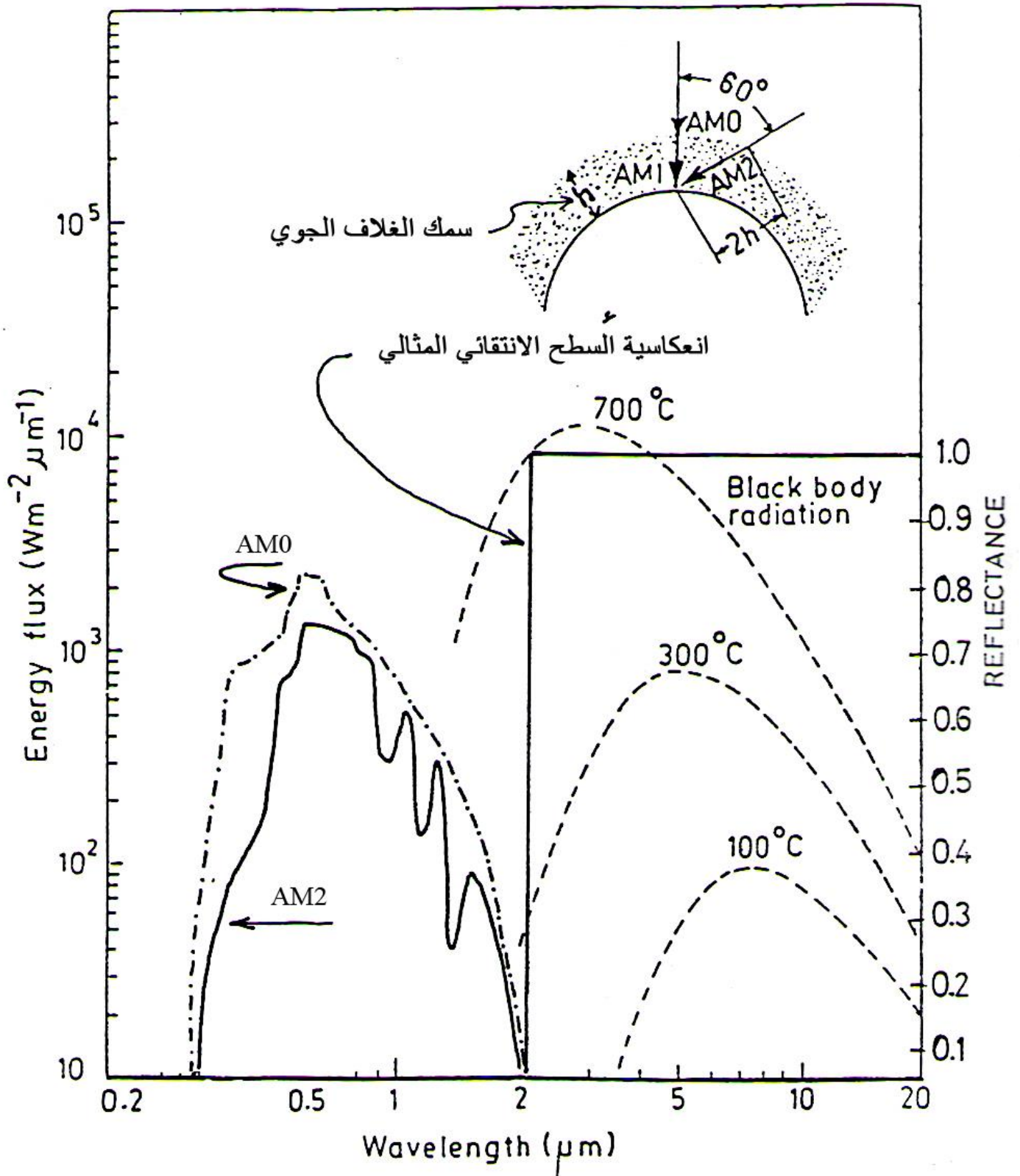
يملك امتصاصية عالية وانبعائية قليلة جداً.⁽¹¹⁾

يمكن استغلال الطاقة الشمسية بطريقتين أساسيتين هما: توليد الطاقة الحرارية وتوليد الطاقة الكهربائية. تعتمد عملية التحويل الضوئي-الحراري في أغلب المواد على طبيعة تفاعلها مع الأطوال الموجية الضوئية والحرارية. يوضح الشكل (2-1) التوزيع الطيفي للإشعاع الحراري على سطح الأرض عند كتلة الهواء البصرية AM2 يتمركز في مدى الأطوال الموجية (0.2-2.5) مايكرومتر وتقع ذروة الطيف المرئي عند طول موجي (0.5) مايكرومتر، من جانب آخر إن تسخين جسم أسود في درجة حرارة (300) درجة مئوية يعطي انبعائية حرارية تقع ذروتها عند طول موجي

يقارب (5) مايكرومتر علماً أن أغلب الطاقة الحرارية المنبعثة تنحصر بين مدى الأطوال الموجية

(2.5-30) مايكرومتر، حيث يتداخل الطيف المرئي في الطيف الحراري وتزداد مساحة التداخل هذه بارتفاع درجة حرارة السطح.⁽¹¹⁾ يتقاطع الطيف المرئي الذي يماثل طيف جسم أسود درجة حرارته (5727) درجة مئوية مع الطيف الحراري عند الطول الموجي الذي تكون عنده طاقة الطيف المرئي مساوية للطاقة الحرارية المنبعثة ويُعرف بطول موجة القطع λ_c .

إن الأسباب التي دعت الباحثين إلى فكرة الانتقائية هي المصاعب التي كان يواجهها الإنسان باستخدام السطوح السوداء في تجميع الطاقة القادمة من الشمس واستغلالها في إنتاج طاقة يستفيد منها في حياته اليومية. أهمها فقدان الحرارة من السطوح السوداء سواء كان ذلك عن طريق الحمل أو التوصيل أو الإشعاع، فقد لاحظ الباحثون بأن الطاقة التي كانوا يحصلون عليها في التطبيقات التي تحتاج إلى درجة حرارة عالية قليلة مقارنة بالتطبيقات التي تعمل عند درجات الحرارة الواطئة.⁽⁴⁾



شكل (1-2) منحنى التوزيع الطيفي للإشعاع من الشمس عند AM0 و AM2 وتحت الحمراء الحرارية المنبعث من الجسم الأسود عند 700، 300، 100 درجة مئوية جنباً إلى جنب منحنى الاستجابة الطيفية لسطح ماص انتقائي مثالي.⁽¹¹⁾

حافة الامتصاص والانتقائية

2-3

Selectivity and Absorption Edge

تظهر الخواص الضوئية في جميع أشباه الموصلات الموجودة في الحالة النقية عند الطول الموجي القريب من IR انحداراً حاداً في معامل الامتصاص يُعرف بحافة الامتصاص الأساسية. يعتمد التفاعل بين الشعاع الساقط وشبه الموصل على العلاقة التي تربط تردد الشعاع الساقط مع حافة امتصاص المادة الذي يُظهر تصرفاً ضوئياً مختلفاً عند مدى الأطوال الموجية قبل حافة الامتصاص وبعدها. (32)

تمثل معادلات ماكسويل العلاقة بين الثوابت الضوئية والكهربائية ويكون حلها صحيحاً بدلالة ثابت العزل الكهربائي والتوصيلية الكهربائية لحالة الإلكترونات (75, 24) الحرة عندما تكون:

$$(n_0 + ik_0)^2 = \frac{1}{\epsilon_0} (\epsilon_1 + i\epsilon_2) \quad \dots(2-1)$$

حيث ϵ_1 : ثابت العزل الحقيقي، ϵ_2 : ثابت العزل الخيالي، ϵ_0 : سماحية الفضاء الحر n_0 : الجزء الحقيقي لمعامل الانكسار، k_0 : معامل الخمود ومنها يمكن البرهنة على أن:

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_0} = n_0^2 - k_0^2 \quad \dots(2-2)$$

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_0} = 2n_0k_0 = \frac{\sigma}{w\epsilon_0} \quad \dots(2-3)$$

وأن σ : التوصيلية الكهربائية وتعرّف بالعلاقة

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{1}{1 + iw\tau} \right) \quad \dots(2-4)$$

كما أن $\sigma_0 = \frac{Ne^2\tau}{m^*}$ ، N : كثافة الإلكترونات، m^* : الكتلة المؤثرة للإلكترونات، τ : زمن الاسترخاء، w : التردد الزاوي للشعاع، e : شحنة الإلكترون.

أما مساهمة الإلكترونات الحرة في ثابت العزل فتظهر في العلاقة:

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_0} = n_0^2 - k_0^2 = \frac{\epsilon_L}{\epsilon_0} - \frac{\sigma_0}{w\epsilon_0} \left(\frac{w\tau}{1 + w^2\tau^2} \right) \quad \dots(2-5)$$

كما وأن:

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_0} = 2nk_0 = \frac{\sigma}{w\epsilon_0} = \frac{\sigma_0}{w\epsilon_0} \left(\frac{1}{1 + w^2\tau^2} \right) \quad \dots(2-6)$$

حيث ϵ_L : ثابت عزل الشبكة الناتج من كل التأثيرات ما عدا تأثير الشحنات الحرة الممثل بالمقدار السالب في العلاقة (2-5).

عند الترددات العالية $1 \ll \omega\tau$ وحالة الامتصاص الواطئ ($k \rightarrow 0$) يتغير ϵ_2 مع التردد بشكل أسرع من تغير ϵ_1 لأن⁽⁷⁶⁾

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_0} \approx n_0^2 \approx \frac{\epsilon_L}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \quad \dots(2-7)$$

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_0} \approx \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \tau^2 \omega^3} \quad \dots(2-8)$$

$$\omega_p^2 = \frac{\sigma_0}{\epsilon_L \tau} = \frac{Ne^2}{\epsilon_L m^*} \quad \text{rad / sec} \quad \dots(2-9)$$

ω_p : تردد البلازما

وتصبح الانعكاسية في حالة السقوط العمودي للإشعاع بالشكل التالي

$$R = \left(\frac{n_0 - 1}{n_0 + 1}\right)^2 \quad \dots(2-10)$$

ويمكن التوصل إلى حقيقة الانتقائية بالاعتماد على المعادلة (2-7) فهي تعطي قيم نهايتي مدى الترددات التي يحصل بها التغير في الانعكاسية أو الامتصاصية من أعلى قيمة إلى أدناها، وعلى هذا الأساس فإن الانعكاسية تزداد ($R \rightarrow 100\%$) عندما ($\epsilon_1 \rightarrow 0$) وهذا يكون صحيحاً عندما $\omega = \omega_p$ وتعرف هذه الحالة بالرنين (Resonance) وبعندها ينعكس الشعاع الساقط على سطح المادة. كما وتنخفض الانعكاسية ($R \rightarrow 0$) عندما ($\epsilon_1 \rightarrow 1$) وهذا يكون صحيحاً عندما:

$$\frac{\omega}{\omega_p} = \left(\frac{\epsilon_L}{\epsilon_L - 1}\right)^{1/2} \quad \dots(2-11)$$

نستنتج من العلاقة الأخيرة أن $\omega_p < \omega$ ، وتتحصر حافة الامتصاص بشكل عام بين الترددتين المذكورين ويكون انحدار حافة الامتصاص عالية في المواد التي يكون فيها ثابت العزل عالياً مثل أشباه الموصلات، ويعتمد موقع تردد البلازما على تركيز حاملات الشحنة N ⁽³³⁾ كما هو مبين في العلاقة (2-9) وزيادة N يدفع ω_p باتجاه الترددات العالية. ويزيد من شدة انحدار حافة الامتصاص وتتم زيادة N بطريقة تشويب شبه الموصل بشكل ملائم ومن ثم زيادة انعكاس الأشعة الساقطة في

مدى الترددات $\omega_p \geq \omega$.

أصناف الانتقائية

2-4

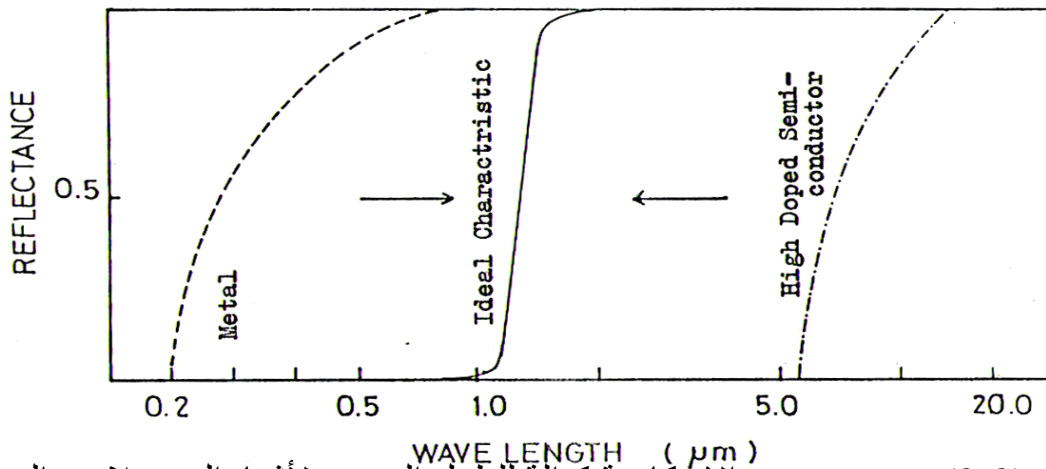
The Types of Selectivity

Self Potential Selectivity

الانتقائية الذاتية

2-4-1

يحدث التغير المفاجئ في الانعكاسية عندما يكون $w < w_p$ ويبين الشكل (2-2) منحني الانعكاسية كدالة للأطوال الموجية لنوعين من المواد ذاتية الانتقائية. وهي أشباه موصلات ومعادن، فضلاً عن منحني الانعكاسية لسلوك الانتقائي المثالي الذي يبدي التغير الحاد في مد (2-1) مايكرو متر⁽³⁴⁾. ولا يمكن اعتماد الانتقائية الذاتية في المواد المفردة للحصول على التغير الحاد في الانعكاسية قريباً من التغير الذي تبديه السطوح الانتقائية المثالية لأن حافة البلازما في المعادن وأشباه الموصلات واقعة عند أطوال موجية بعيدة عن التصرف المثالي الضروري في تطبيقات الطاقة الشمسية.⁽³⁵⁾ وبسبب اعتماد موقع حافة البلازما على تركيز حاملات الشحنات الحرة N كما موضح في المعادلة (2-9) فإن زيادة N تسبب في دفع حافة البلازما باتجاه الأطوال الموجية القصيرة، ولغرض الحصول على التصرف المثالي قريباً من طول موجي 2 مايكرومتر يتطلب ذلك مستوى تشويب عالٍ، ولسوء الحظ فإن هذا المستوى من التشويب يتعارض مع الصفات الذاتية الضوئية للشبيكة، وربما يؤدي إلى تغيير البنية البلورية. أما في حالة المعادن فإن الحصول على صفات انتقائية قريبة من المثالية يتطلب إزاحة حافة البلازما باتجاه طول موجي 2 مايكرومتر ويتم ذلك بتقليل تركيز حاملات الشحنة الحرة باتباع أسلوب القنص (Trapping).

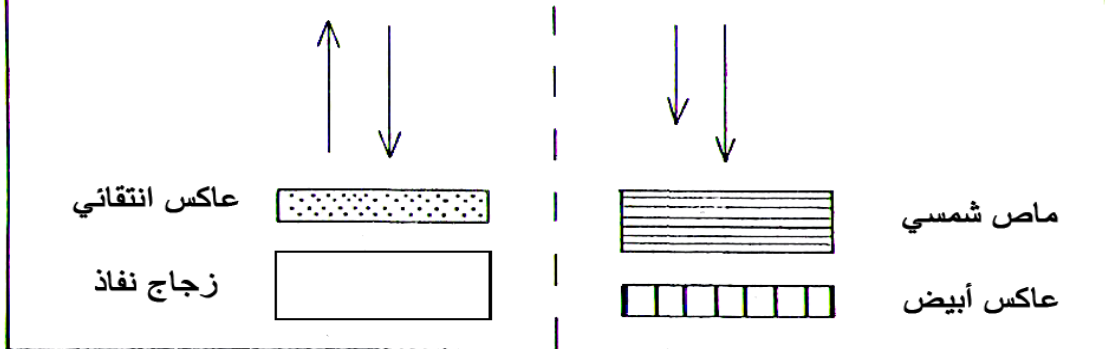


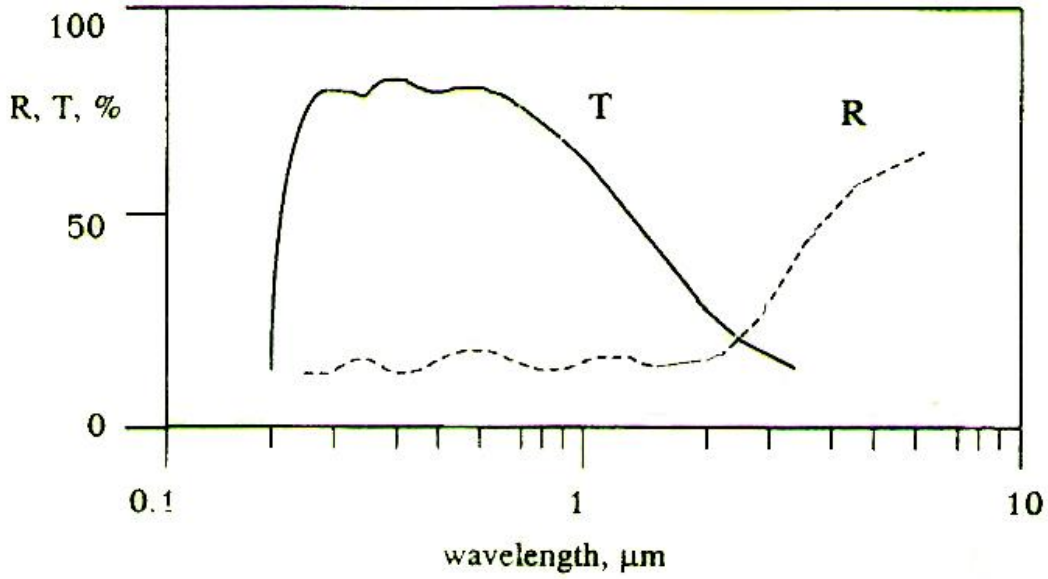
شكل (2-2) يوضح منحني الانعكاسية كدالة للطول الموجي لأشباه الموصلات والمعادن وكذلك منحني الانعكاسية لسلوك الانتقائي المثالي.⁽³⁴⁾

لصعوبة عملية الحصول على سطح انتقائي ذي صفات ضوئية قريبة من المثالية باستعمال مادة مفردة صعبة، يتم عادة صنع سطح انتقائي مكوّن من مادتين مترادفتين (Tandem) الأولى على شكل غشاء عاكس انتقائي للطيف الحراري والثاني قاعدة ترسيب زجاجية تمتلك نفاذية عالية. ويُعرف هذا النموذج بنظام العاكس النافذ المتوالي. هناك نوعين من المرايا كما في الشكل (2-3).

النوع الأول: المرايا المعتمدة حيث يتكون فيها نظام يمتص فوتونات الطاقة العالية التي تصطاد بعملية الانتقال الإلكتروني بين حزمة التكافئ والتوصيل عبر فجوة طاقة صغيرة ويعكس فوتونات الطاقة الواطئة التي تُنفذ من الماص الانتقائي لتنعكس عند سطح القاعدة المعدنية. لم يعتمد هذا النوع من المرايا في بحثنا الحالي.

النوع الثاني: هي المرايا الحرارية. من السهل عادة تحضير مادة تمتص فوتونات ذات الطاقة العالية وتنفذ فوتونات ذات الطاقة الواطئة غير القادرة على إثارة حاملات الشحنة الحرة عبر فجوة الطاقة لكن العاكس الانتقائي في المرايا الحرارية يتطلب مادة ذات نفاذية عالية لفوتونات الطاقة العالية وانعكاسية عالية لكلمات الطاقة الواطئة وهذا عكس المبدأ الضوئي القائم للمواد الصلبة⁽³⁵⁾ ولجعل شبه الموصل عاكساً انتقائياً يجب اختيار شبه موصل ذي فجوة طاقة أكبر من (3) إلكترون فولت للحصول على نفاذية عالية للطيف المرئي أما خاصية الحصول على انعكاسية عالية في الطيف الحراري فيتحقق عن طريق الحقن العالي في الشوائب لرفع توصيلية المادة كما في الشكل (2-4)، وقد اعتمد هذا النوع من المرايا في بحثنا الحالي وذلك بترسيب ثاني أكسيد القصدير وثاني أكسيد التيتانيوم على شرائح زجاجية ودراسة بعض خصائصها الضوئية قبل التشريب بالمرايا المعدنية بالبعوض الآخر.





شكل (2-4) النفاذية والانعكاسية لأغشية SnO_2 (18)

Characteristics of Selective Surfaces

خواص السطوح الانتقائية

2-4-3

- للحصول على سطوح انتقائية ملائمة لخواص المرايا الحرارية العاكسة فلا بد لهذه السطوح أن تحقق الخواص التالية قدر الإمكان: (36)
- 1- أن يمتلك السطح الانتقائي خواص طيفية قريبة من المثالية، أي نفاذية عالية في مدى الطيف المرئي وانعكاسية عالية في مدى الطيف الحراري.
 - 2- أن تكون الخواص الضوئية للسطح الانتقائي مستقرة نسبياً وقليلة التأثير بدرجات الحرارة.
 - 3- يجب أن يكون السطح الانتقائي شديد الالتصاق بالقاعدة بحيث لا ينفصل عنها عند تعرضه لإجهادات ميكانيكية أو ظروف جوية غير طبيعية.
 - 4- إمكانية تحضير مساحات كبيرة من السطوح الانتقائية وبكلفة قليلة.
 - 5- الحصول على سطوح انتقائية عاكسة ذات انعكاسية ثابتة مع مرور الزمن أي أن الأغشية المرسبة يجب أن تتصف بصفة التقادم أي تعمّر طويلاً.

Preparation of Selective Surfaces طرائق تحضير السطوح الانتقائية 2-4-4

إن استخدام السطح الانتقائي في مدى درجات الحرارة المختلفة أدى إلى تبني طرائق تحضيره لما لها من تأثير في الحصول على صفات ضوئية مختلفة تلائم درجة حرارة تشغيل السطح الانتقائي. وتتحكم في اختيار طريقة التحضير عدد من العوامل الرئيسية منها كلفة التحضير الزهيدة، سهولة استعمال الطريقة وسرعة التحضير، طبيعة التطبيق ونوعه، نوع المواد المستخدمة في تحضير السطح الانتقائي.⁽³⁷⁾ وهناك العديد من الطرق الفيزيائية والكيميائية التي يتم بواسطتها تحضير المواد على شكل أغشية رقيقة ومن أهم هذه الطرق:

أولاً: الطرق الفيزيائية:⁽³¹⁾

- 1- طريقة التبخير تحت الضغط الواطئ وتتألف من:
- Low Pressure evaporation: a. التسخين بالمقاومة
 - Thermal evaporation b. التبخير بالحزمة الإلكترونية
 - Electron beam evaporation c. التبخير بالليزر
 - Laser evaporation d. التبخير الوميضي
 - Flash evaporation
 - Sputtering 2- طرق التريذ وتتألف من:
 - Glow discharge a. التريذ بالتفريغ التوهجي
 - Ion beam b. التريذ بالحزمة الأيونية

ثانياً: الطرق الكيميائية:⁽³⁸⁾

- 1- طريقة ترسيب بخار العنصر كيميائياً
- 2- الترسيب الكيميائي:
- Electrolytic deposition a. الترسيب الإلكتروني
 - Cathodic deposition b. الترسيب على القطب الموجب (الكاثودي)
 - Non-electrical deposition c. الترسيب غير الكهربائي
 - Chemical bath deposition d. الترسيب بطريقة الحمام الكيميائي
 - Spray الترسيب الكيميائي الحراري (المعتمدة في الدراسة الحالية)
 - Pyrolysis

العوامل المؤثرة على تحضير السطوح الانتقائية

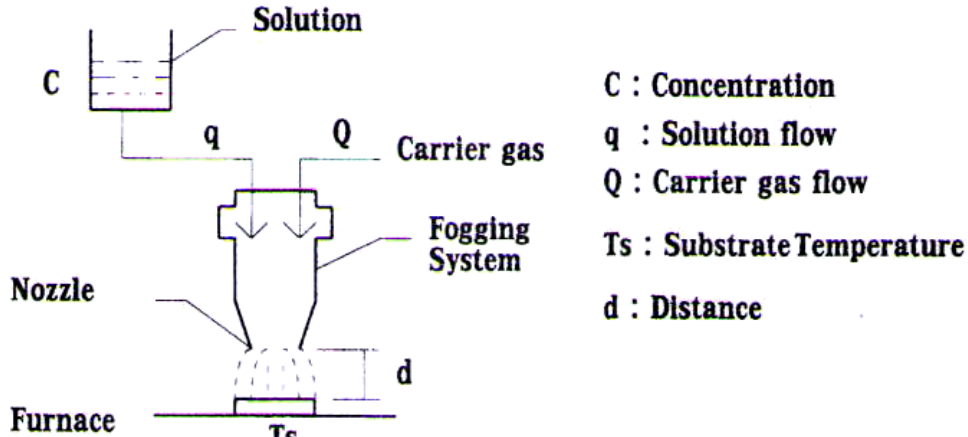
The Parameters affected on Preparation of Selective Surfaces

2-5

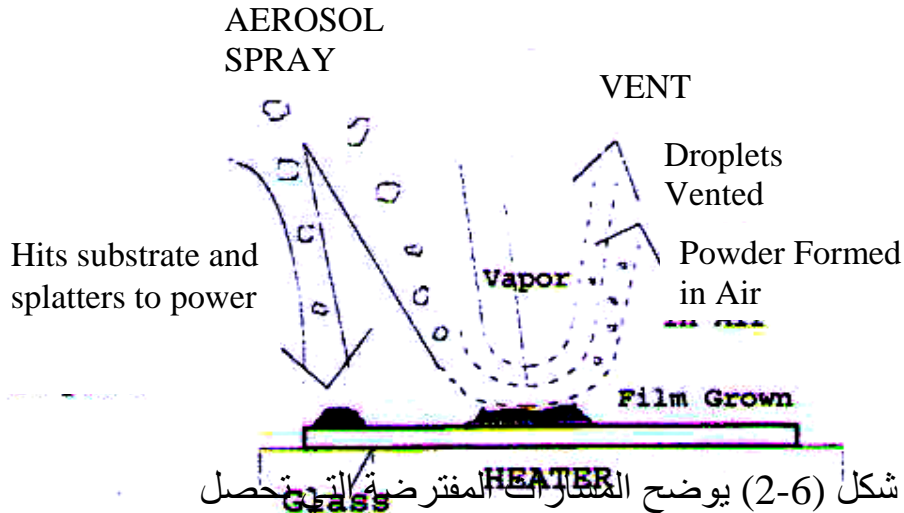
هناك عدد من العوامل المؤثرة على عملية الترسيب وهي كما موضحة في شكل (2-5):

- 1- درجة حرارة غازات المحيط. (Temperature of the gaseous environment)
- 2- جريان الغاز المحمول (Flow of Carrier gas)
- 3- المسافة الفاصلة بين نهاية المرش والقاعدة (Distance between nozzle and substrate)
- 4- نصف قطر القطيرات الساقطة (Droplet Radius)
- 5- تركيز المحلول (Solution Concentration)
- 6- جريان المحلول (Solution flow)

تعد طريقة الرش الكيمياوي الحراري قريبة الصلة بطريقة (CVD)، في طريقة (CVD) يفضل أن يكون المحلول ذو قطيرات صغيرة الحجم (Fine droplets) لتتفاعل على القواعد الساخنة، وعادة القطيرات كبيرة الحجم لا تتبخر قبل أن تصطدم مع القاعدة، وتقوم بضرب سطح القاعدة (احتمال بسبب سرعة هواء المضغوط). فتتشكل مترسب ذروي سهل التفطيت (Powdery deposit)، وعليه عند السرعة العالية فإن هذه القطيرات سوف تُطش (Splatter) وتشكل طبقات غير مرغوب فيها. لذلك فإن النمو الحقيقي لا يحصل للأغشية المرسبة بواسطة (CVD) (18) والشكل (2-6) يوضح المسارات المفترضة التي تحصل لعملية رش المحلول.



شكل (2-5) يوضح العوامل المؤثرة على عملية الترسيب (18)



شكل (2-6) يوضح المسارات المفترضة التي تحصل لعملية رش المحلول وعملية نمو الغشاء (18)

الخواص البصرية	2-6
Optical Properties	

عندما ينتقل الضوء من وسط إلى آخر (من الهواء إلى مادة صلبة) فإن جزء من شدة الإشعاع الضوئي الساقط سينفذ خلال الوسط وبعضه سوف يمتص والبعض

تفاعل الضوء مع الصلب	2-6-1
Light Interaction With Solid	

الأخر سوف ينعكس على السطح الداخلي الفاصل بين الوسطين. شدة الحزم الضوئية الساقطة (I_0) على الوسط الصلب يجب أن تساوي مجموع شدة الإشعاعات سابقة الذكر. (40) أي أنه

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (\text{w/m}^2) \quad \dots(2-12)$$

حيث أن I_T شدة الإشعاع النافذ، I_A شدة الإشعاع الممتص و I_R شدة الإشعاع المنعكس ويمكن كتابة صيغة ثانية وهي:

$$T + A + R = 1 \quad \dots(2-13)$$

حيث أن $T = I_T / I_0$ (الجزء النافذ من الضوء المحتث)، $A = I_A / I_0$ (الجزء الممتص) $R = I_R / I_0$ (الجزء المنعكس)

وعليه فالمواد هي على ثلاثة أنواع:

- (1) شفافة Transparent
- (2) نصف شفافة Translucent
- (3) معتمة Opaque

إن شدة الإشعاع الصافي الممتص يعتمد على مميزات الوسط فضلاً عن طول المسار الداخلي. شدة الإشعاع النافذ أو غير الممتص I_T' يتناقص بصورة مستمرة مع المسافة التي ينتقل بها الإشعاع.

$$I_T' = I_o' e^{-\alpha x} \quad \dots(2-14)$$

I_o' : شدة الإشعاع الساقط غير

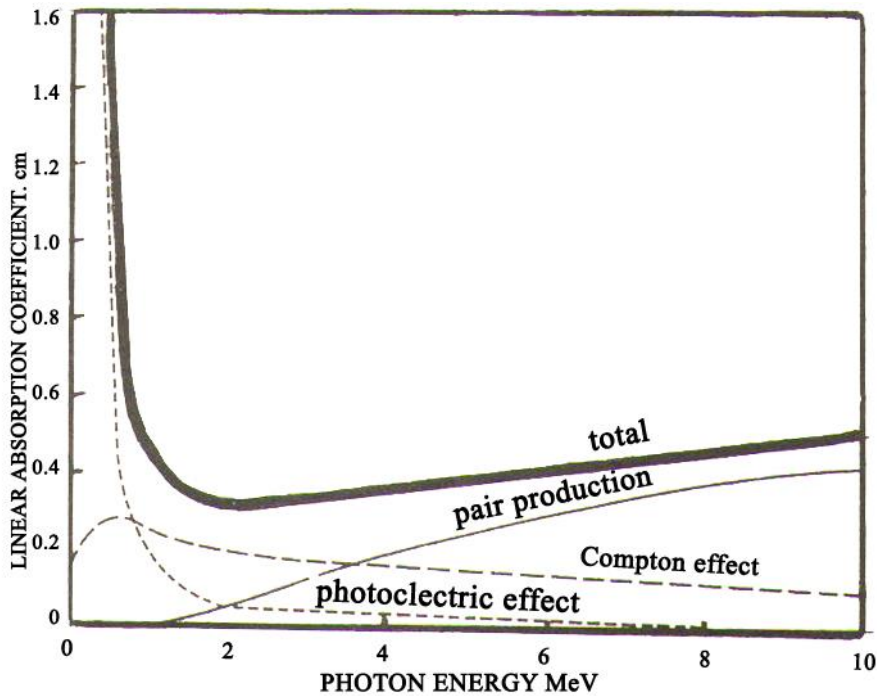
المنعكس

α : معامل الامتصاص (mm^{-1})

x : المسافة المقطوعة من قبل الإشعاع النافذ (mm)

عند سقوط الأشعة الضوئية على مادة فإنها تتفاعل مع تلك المادة بإحدى

التأثيرات الثلاث التالية كما في الشكل (2-7) (41):



شكل (2-7) يوضح معامل الامتصاص الخطي كدالة لطاقة الفوتون الساقط (41)

- 1- تأثير كومبتن: يفقد الفوتون قسم من طاقته عند تصادمه مع الكترونات الذرة ويحدث خاصة في الطاقات الواطئة.
- 2- التأثير الكهروضوئي: يفقد الفوتون كل طاقته محرراً الإلكترونات من سطح المادة ويحصل هذا التأثير عندما تكون طاقة الفوتون أكبر أو تساوي فجوة الطاقة.
- 3- إنتاج الأزواج: يحصل هذا التأثير عندما يتفاعل الفوتون مع المجال الكهربائي القوي للنويات متحولاً إلى زوج من الإلكترون - يوزيترون وهذا يحصل عندما تكون طاقة الفوتون الساقط أكبر من مجموع الطاقة السكونية للزوج المتكون.

2-6-2 أنواع الانتقالات البصرية للأسطح الانتقائية Type of Optical transition

تصنف المواد الصلبة إلى مواد موصلة، شبه موصلة وعازلة. إن مستويات الطاقة لهذه المواد توزع على شكل حزمة التكافؤ (Valence Band) مملوءة بالإلكترونات وحزمة التوصيل (Conduction Band) الخالية من الإلكترونات وتفصل بينهما فجوة طاقة ممنوعة (فارغة) لا وجود للمستويات الإلكترونية فيها كما في شبه الموصلات والعوازل ولا وجود لهذه الفجوة في المواد الموصلة حيث تكون حزمة التكافؤ نصف مملوءة أو متداخلة مع حزمة التوصيل.

يمكن تمييز نوعين من الانتقالات البصرية (الإلكترونية) للأسطح الانتقائية البلورية ونوع واحد للأسطح الانتقائية العشوائية في منطقة الامتصاص العالي من حافة الامتصاص الأساسية وهي على شكلين: الانتقالات المباشرة والانتقالات غير المباشرة⁽²⁵⁾.

1- الانتقالات المباشرة (direct Transmissions): هذا النوع من الانتقالات يحصل

في الأسطح البلورية والمتعددة البلورات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأعلى نقطة في حزمة التوصيل مع بقاء متجه الموجة K للإلكترونات ثابت أي أن $K_{valence} = K_{conduction}$. كما أن زخم الفوتون يبقى ثابتاً خلال هذه الانتقالات ويكون تغير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون حسب المعادلة التالية:

$$\left. \begin{aligned} (\alpha)_{direct} &= \frac{B(hv - E_g)^r}{hv} \quad hv > E_g \\ \alpha &= \frac{B}{hv} \quad hv < E_g \end{aligned} \right\} \dots(2-15)$$

α : معامل الامتصاص (mm⁻¹)
1/2=r للانتقال المباشر المسموح

3/2=r للانتقال المباشر الممنوع

E_g = فجوة الطاقة المباشرة (ev)

h = ثابت بلانك (6.6×10^{-34} j.s)

ν = تردد الموجة (Hz)

ومن المعادلة السابقة يتضح أن فجوة الطاقة يمكن استنتاجها من معامل الامتصاص حيث أن معامل الامتصاص يمكن استخراجها من المعادلة التالية.

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad \dots(2-16)$$

حيث أن A: الامتصاصية و t: سمك الغشاء

من خلال معامل الامتصاص يمكن تحديد نوعية الانتقالات فيما إذا كانت مباشرة أو غير مباشرة ففي حالة كون أن $\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$ يكون الانتقال من النوع المباشر وفي حالة كون $\alpha < 10^4 \text{cm}^{-1}$ يكون الانتقال من النوع غير المباشر.

2- الانتقالات غير المباشرة (Non-direct Transmissions):

يحصل هذا النوع من الانتقالات في الأسطح البلورية ومتعددة البلورات والعشوائية. ويحصل الانتقال البصري غير المباشر بسبب امتلاك المادة فجوة طاقة غير مباشرة أي أن أوطئ نقطة في قعر حزمة التوصيل يكون موضعها بعيداً عن موضع أعلى نقطة في حزمة التكافؤ. وفي هذه الانتقالات يجب أن يبقى زخم الإلكترون المنقل من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل ثابتاً قبل الانتقال وبعده، أي أن هذه الانتقالات مقيدة بقاعدة حفظ الزخم في المواد البلورية ولكن في حالة المواد العشوائية تكون غير مقيدة بقاعدة حفظ الزخم، ويعبر عن معامل الامتصاص غير المباشر في حالة امتصاص أو انبعاث فوتونات في العلاقة التالية (16).
حيث أن E_g' طاقة الفجوة غير المباشرة.

$$\alpha = \frac{B - (hv - E_g' + E_p)^r}{hv} \quad \dots(2-17)$$

E_p طاقة الفوتون المرافق للانتقال غير المباشر

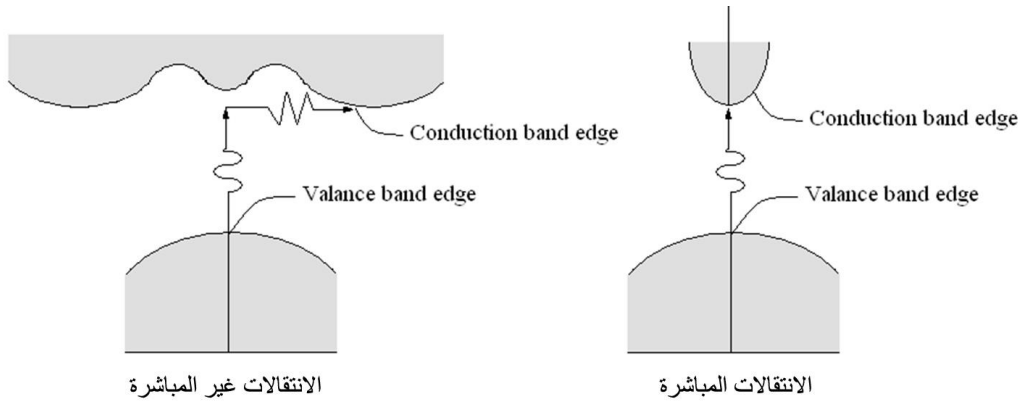
$r=2$ في حالة الانتقال غير المباشر المسموح

$r=3$ في حالة الانتقال غير المباشر الممنوع

الجزء النظري

التصل الثاني

أما الإشارة، ففي حالة امتصاص الفوتونات تكون الإشارة سالبة وفي حالات انبعاث الفوتونات تكون الإشارة موجبة وهناك مجموعة من العوامل تؤثر على



فجوة الطاقة البصرية للأسطح الانتقائية ومن هذه العوامل: الضغط، درجة الحرارة، كثافة الشوائب وحدود الحبيبات ودرجة حرارة التلدين.

يكون شكل حزمة الطاقة في المعادن كالاتي إما أن تكون حزمة التكافؤ مشغولة جزئياً بالالكترونات أو أن تكون متداخلة مع حزمة التوصيل حيث تختفي فجوة الطاقة وبذلك يمكن للالكترونات في حزمة التكافؤ أن تنتقل إلى مستويات طاقة أعلى عند اكتسابها طاقة لازمة من الإشعاع الساقط عليها. عادة المعادن معتمة وذلك لأن الإشعاع الساقط له ترددات ضمن المدى المرئي تحت الالكترونات على أن تشغل مستويات فارغة للطاقة فوق مستوى طاقة فيرشي (Fermi Energy) (2-8) كما هو واضح في الشكل (2-9) بالأسفل. لا تملك الإلكترونات (16) الإشعاع

Optical Properties of Metals

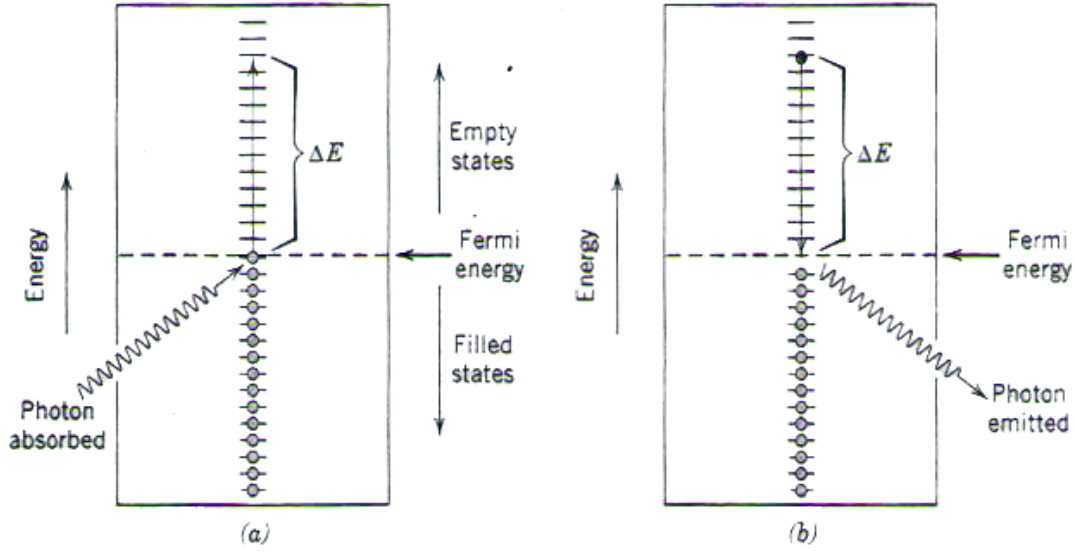
الخواص البصرية للمعادن

2-6-3

الساقط حسب المعادلة التالية:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad \dots (2-18)$$

ويكون ضمن الطبقة العلوية النحيفة ذات سمك أقل من $0.1 \mu\text{m}$ ومن ثم الأغشية المعدنية الرقيقة فقط ذات سمك أقل من $0.1 \mu\text{m}$ قادرة على نفاذ الضوء المرئي. في الحقيقة المعادن معتمة لكل الإشعاع الكهرومغناطيسي من نهاية الترددات إلى الإشعاع فوق البنفسجي، ما عدا الترددات العالية مثل (X-Ray) و (γ -ray) التي تستطيع أن تنفذ. معظم الإشعاعات الممتصة تنبعث من سطح المعدن على شكل ضوء مرئي بنفس الطول الموجي ويظهر على شكل ضوء منعكس كما في الشكل (2-9-b). (43,42)



شكل (2-9) (a) عملية الامتصاص للفوتون في المواد المعدنية يتم فيها إثارة الإلكترون لكي يشغل مستويات طاقة فارغة وإن التغيير في طاقة الإلكترون (ΔE) مساوية لطاقة الفوتون. (b) عملية انبعاث الفوتونات الضوئية من خلال الانتقال المباشر للإلكترون من مستوى طاقة عالي إلى مستوى طاقة واطئ. (42,43)

Optical properties of non-metals الخواص البصرية للمواد غير المعدنية 2-6-4

استناداً إلى تركيب حزم الطاقة للإلكترونات فإن المواد غير المعدنية تملك فجوة طاقة تفصل بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل، وهي في أشباه الموصلات أصغر مما هي عليه في العوازل فالمواد غير المعدنية ممكن أن تنفذ الضوء، وعليه فضلاً عن للانعكاسية والامتصاص فإن الانكسار والنفذية ظاهرتان مهمتان.

1- الانكسار (Refraction): عادة الضوء المنتقل إلى داخل المواد الشفافة تنقص سرعته بسبب حدوث ظاهرة الاستقطاب الإلكتروني وكنتيجة لذلك سوف يحدث له انحراف أو ميلان وهو ما يعرف بظاهرة الانكسار. معامل الانكسار (n) هو نسبة سرعة الضوء (c) في الفراغ إلى سرعته (v) في الوسط المنتقل له. (45,44,25)

$$\therefore n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon\mu}}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r\mu_r} \quad \dots(2-19)$$

$$\mu \cong 1$$

$$n \cong \sqrt{\epsilon_r} \quad \dots(2-20)$$

ϵ_r : ثابت العزل النسبي
والتيما النفاذية للمواد العازلة النسبية المنقلبية المنمغظ، فإن
وعليه: من هذه العلاقة يظهر أن لمعامل

الانكسار علاقة بثابت العزل للمواد الشفافة. والحجم الكبير للأيونات والذرات يعطي استقطاب الكتروني عالٍ ويبطئ السرعة ومن ثم معامل الانكسار عالٍ.

مثال على ذلك معامل الانكسار للزجاج المحتوي على (صوديوم - وحجر الكلس) تقريباً 1.5 فإن إضافة أيونات من الباريوم أو الرصاص الكبيرة (BaO,PbO) إلى الزجاج سوف يزيد من معامل الانكسار بصورة ملحوظة، تصل تقريباً (2.1).⁽²⁰⁾

2- الانعكاسية (Reflection): الإشعاع الضوئي المار من وسط إلى آخر له معامل انكسار مختلف، فإن بعضاً من هذا الضوء سوف يتبعثر عند السطح الداخلي الفاصل بين هذين الوسطين حتى لو كان كلاهما شفافان. الانعكاسية R تمثل جزءاً من الضوء الذي ينعكس عند السطح الداخلي. إن الانعكاسية في حالة السقوط العمودي للإشعاع هي كما في المعادلة (2-21) ... $R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{n_2 + n_1}$ حيث أن $n_2 = n_s = n_0$ معامل انكسار

الصلب و $n_1 = 1$ معامل انكسار الهواء أو الفراغ فتصبح الصيغة كما موضحة في المعادلة (2-10). من هذه المعادلة يتضح أن معامل الانكسار عالٍ للصلب يعطي انعكاسية عالية. بالنسبة لزجاج السيليكا فإن الانعكاسية تقريباً (0.05). بسبب أن معامل انكسار الصلب يعتمد على الطول الموجي للضوء المؤثر فإن الانعكاسية تتغير مع الطول الموجي أيضاً. خسائر الانعكاسية للعدسات والمعدات البصرية يمكن تقليلها بصورة واضحة من خلال طلاء السطح العاكس لطبقات رقيقة من مواد عازلة مثل فلوريد المغنيسيوم (MgF₂).

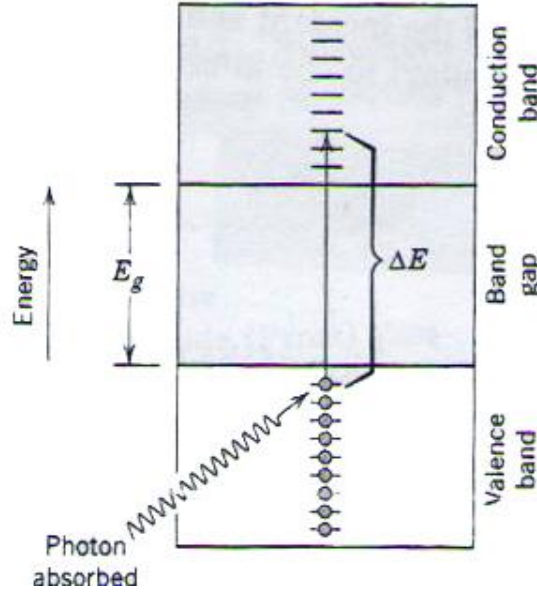
3- الامتصاصية (Absorption): المواد غير المعدنية ربما تكون معتمة أو شفافة للضوء المرئي. فإذا كانت شفافة غالباً ما تظهر اللون. عادة الإشعاع الضوئي يُمتص في هذه المواد بطريقتين واللذان تظهران مميزات النفاذية لهذه المواد وهما⁽⁴²⁾:

1- الاستقطاب الإلكتروني Electronic Polarization

2- الانتقالات الإلكترونية Electron Transition

عملية الامتصاص للفوتونات الضوئية تحصل من خلال تعزيز (Promotion) أو حث الإلكترون من المواقع المملوءة في حزمة التكافؤ وعبر فجوة الطاقة (Band gap) إلى المواقع الفارغة الموجودة في حزمة التوصيل كما في الشكل (2-10). إن الامتصاص هذا يحصل فقط إذا كانت طاقة الفوتون أكبر من فجوة الطاقة (E_g) والتي يمكن تمثيلها بصيغة الطول الموجية

$$h\nu > E_g \quad \dots(2-22)$$



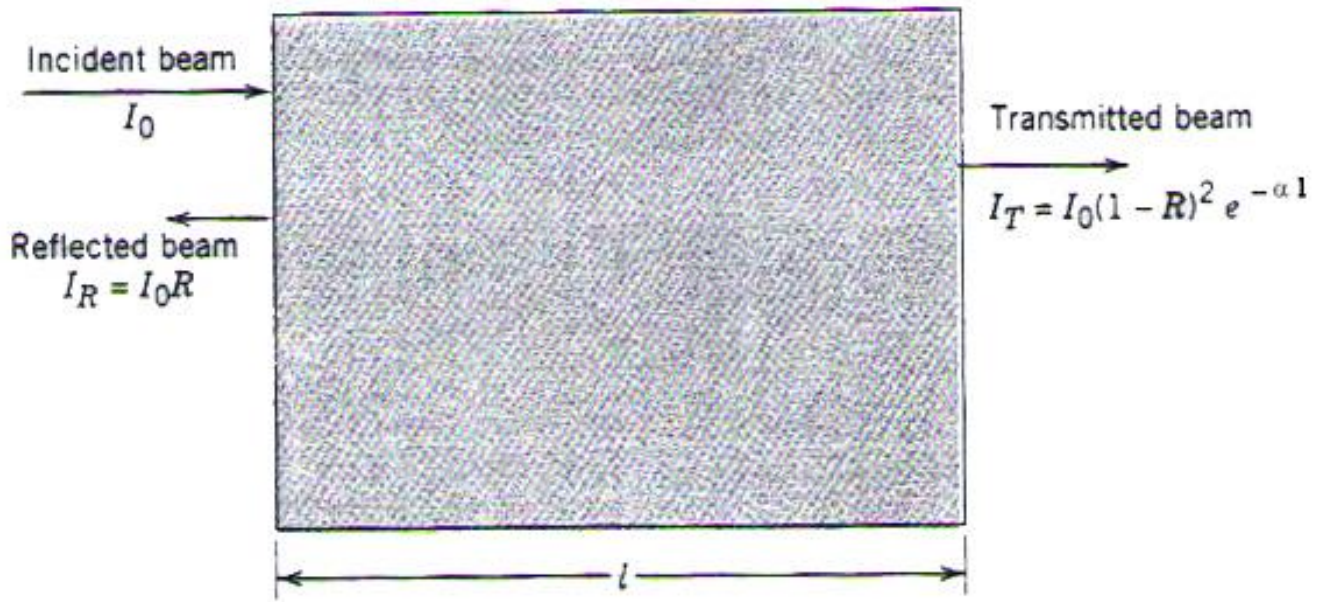
شكل (2-10) يوضح عملية امتصاص الفوتونات في المواد غير المعدنية (42)

4- النفاذية (Transmission): إن ظواهر الامتصاصية، الانعكاسية والنفاذية يمكن تطبيقها على الضوء النافذ خلال جسم صلب شفاف كما في الشكل (2-11). حيث أن (I_0) يمثل الإشعاع الساقط على السطح الأمامي للجسم الصلب ذو سمك (L) ومعامل الامتصاص (α) فإن شدة النفاذية على السطح الخلفي للجسم (I_T) .

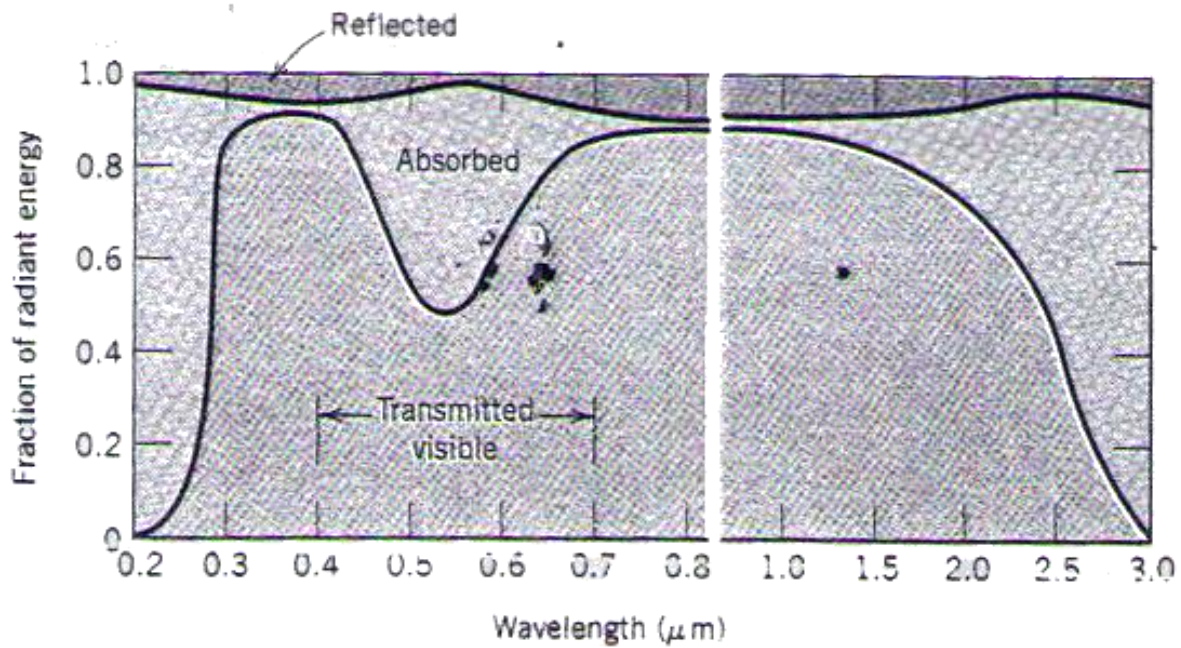
$$I_T = I_0 (1 - R)^2 e^{-\alpha L} \dots (2-23)$$

(R) هي الانعكاسية وهي في المعادلة تفرض لنفس الوسط عند السطح الأمامي والخلفي للجسم.

حيث أن جزءاً من الإشعاع الساقط والذي ينفذ خلال المواد الشفافة يعتمد على الخسارة التي تحدث بواسطة الامتصاصية والانعكاسية، وحسب المعادلة (2-13). إن مجموع الامتصاصية والانعكاسية والنفاذية هي وحدة واحدة كما أن كل من A ، R و T تعتمد على الطول الموجي للضوء كما موضح في الشكل (2-12) للمنطقة المرئية من الطيف للزجاج الأخضر. (47,46,43)



شكل (2-11) يوضح نفاذية الضوء خلال جسم شفاف (47,46,43)



شكل (2-12) يوضح النفاذية، الامتصاصية والانعكاسية للضوء المرئي خلال الزجاج الأخضر (47,46,43)

البنية البلورية للأغشية الرقيقة الانتقائية

2-7

Structure of Crystal Semiconductor films

1- الأغشية الرقيقة أحادية البلورة:

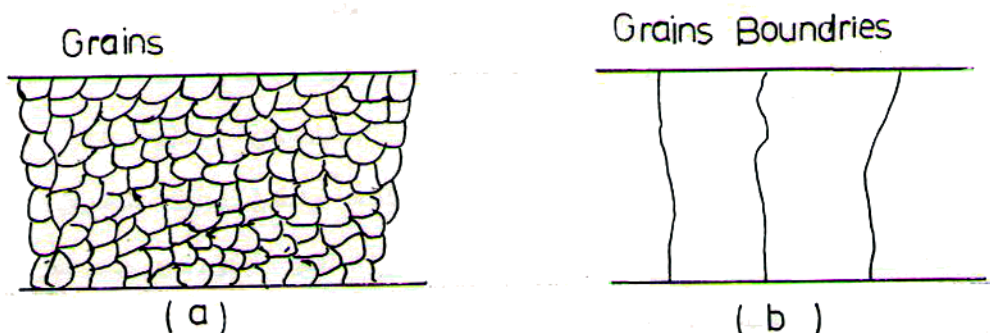
تعرف الأغشية الرقيقة أحادية البلورة المثالية (الخالية من العيوب والشوائب) بأنها مرتبة دورياً ويدعى هذا بترتيب المدى الطويل (Long Range Order - LRO) وهو يحقق أقل طاقة داخلية للذرات ويكون التبلور في اتجاه واحد. (50,49,48)

2- الأغشية الرقيقة متعددة البلورات:

تتكون من مجموعة أحادية البلورات تدعى الحبيبات البلورية (Grains) كما في الشكل

(2-13-a).

وتمتلك كل حبيبة بلورية ترتيب المدى الطويل (LRO) وتمتلك الحبيبات البلورية ككل ترتيب المدى القصير (Short Range Order - SRO) وتنتج الحبيبات (البلورات الصغيرة) باتجاهات مختلفة بحيث أن الزوايا التي تعملها البلورات مع بعضها البعض تكون عادة أكبر من (10-15) درجة، وعليه تكون خواص المواد المتعددة البلورات متكافئة الاتجاهات خلافاً لمواد أحادية البلورة. التي تكون غير متكافئة الاتجاهات غالباً. (49) وتدعى سطوح التقاء الحبيبات البلورية بعضها مع بعض والتي عندها ينقطع الترتيب الدوري لكل حبيبة بحدود الحبيبات (Grains Boundaries). كما في الشكل (2-13-b).



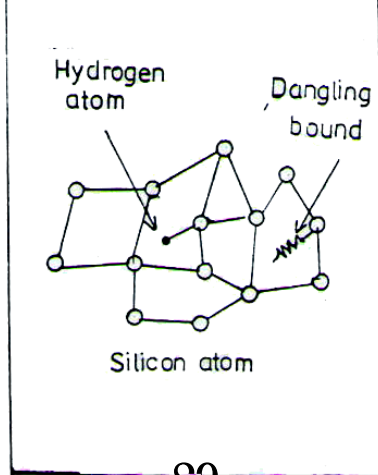
شكل (2-13) (a) الحبيبات البلورية في غشاء متعدد البلورات
(b) الحدود الحبيبية (16)

(16)

(LRO) ⁽⁵¹⁾ وإن الزوايا بين أواصر هذه الذرات وأطوال الأواصر مشابهة لمواد متعددة البلورات ولكن تحتوي ضمن تركيبها على الأواصر السائبة (Dangling Bonds) مرتبطة بفجوات صغيرة جداً (Microvoids) في تركيبها الذري ناتجة من صعوبة تأصر ذرات المادة بسبب فقدان الترتيب الدوري لها ⁽⁴⁸⁾ كما في الشكل (2-14). وتظهر هذه المواد ما يعرف بترتيب المدى القصير.

لاقت الأغشية الرقيقة البلورية صعوبات تكنولوجية عديدة لعدم توفر حاملات الشحنة عند تطعيمها بالشوائب وذلك لاقتناصها من قبل الأواصر السائبة بدلاً من الاستفادة منها بالتحكم في خواص المادة البلورية. ⁽¹⁶⁾ تعد العيوب من أمثال الأواصر السائبة (Dangling bonds) ناشئة من عدم اكتمال المحاور في ذرات عناصر المجموعة الرابعة IV في الجدول الدوري، إضافة للتشوه في أطوال الأواصر وزواياها كل ذلك سوف يعزز من تشوه التركيب فضلاً عن التشوه الإلكتروني في المواد ذات الترابط التساهمي. ⁽⁵²⁾

تعمل الأواصر السائبة كحواجز للشحنات وتقلل من حركية الشحنات وتجعل المواد أكثر عازلية وسلوك الأجهزة المصنعة منها لا يعوّل عليها. لذلك قام الباحثون في سنة 1975 من إشباع الأواصر السائبة لأغشية السيليكون البلوري بذرات الهيدروجين بواسطة تحضير تلك الأغشية بعملية التفريغ التوهجي (Glow discharge) لغاز (SiF₄) بوجود الهيدروجين مكونة ما يعرف بالسيليكون البلوري المهدرج (α-Si-H) وأصبح بالإمكان تطعيم هذه الأغشية مما ساعد على انتشارها في التطبيقات التكنولوجية ولاسيما الخلايا الشمسية ⁽¹⁶⁾. كما في الشكل (2-14).



عادةً يتم التعرف على التركيب البلوري للمواد من خلال دراسة نمط حيود الأشعة السينية

(X-Ray Diffraction Techniques-XRD) فعندما يتم قصف اي مادة بلورية ذات ثلاثة أبعاد من زوايا مختلفة بواسطة الأشعة السينية فإنها سوف تعمل على جعل الكترونات المادة التي في مسارها تهتز بنفس تردد أشعة X المؤثرة وهذه الالكترونات سوف تمتص جزءاً من طاقة الأشعة السينية وتكون مصدراً لموجة جديدة متقدمة تقوم بالانبعاث (التبعثر) (scatter) بنفس تردد موجة الأشعة السينية وطولها.

وبصورة عامة فإن الموجات المتبعثرة سوف تتداخل فيما بينها فعندما تلتقي هذه الموجات بصورة عشوائية بعضها مع بعض يكون تداخلها إتلافياً، لكن عندما تكون هذه الموجات بنفس الطور وتحقق ما يعرف بشرط براك ($n\lambda=2d\sin\theta$) يكون تداخلها بناءً في مواضع أخرى وهذه المواقع تختلف من مادة إلى أخرى حسب المسافات البينية للذرات. (54,53) عند تعرض المواد وهي في حالتها الكتلية للأشعة السينية فإن تأثيراً كبيراً سوف يحصل لانحراف الأشعة عند قيم مختلفة لزوايا السقوط، ولكن في حالة الأغشية الرقيقة فإن هناك عدداً قليلاً من الذرات الموجودة واللازمة لإحداث الانحراف للأشعة السينية عند قيم كبيرة لزوايا السقوط. لهذا السبب فإن شدة الخطوط أو نقاط الانحراف تكون صغيرة وغير مقبولة ما لم تكن الحزم الساقطة تضرب سطح الغشاء بزواوية قريبة وغير مباشرة. (52)

ومن أطيايف حيود الأشعة السينية (XRD) يمكن استخراج ثوابت الشبيكة وبالاعتماد على القوانين البلورية للمادتين (SnO_2) و (TiO_2) وهما نظامان بلوريان رباعيان (Tetragonal) حسب العلاقة التالية(22):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad \dots(2-25)$$

أما المقاس التبلوري (D) (Crystallin Size) فيتم استخراجه من المعادلة التالية (Scherrer):

λ : الطول الموجي للأشعة السينية

$$D = \frac{0.94\lambda}{B\cos\theta} \quad \dots(2-26)$$

B: العرض الكلي المصحح لمنتصف القمة.

ويتم حساب كثافة الانخلاعات (Dislocation Density) من المعادلة التالية: (22)

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad \dots(2-27)$$

حيث أن $n=1$ عندما كثافة الانخلاعات أقل ما يمكن.

ويتم حساب الانفعالات الدقيقة (Micro strain) حسب العلاقة التالية: (22)

$$\varepsilon = \left(\frac{\lambda}{D \cos \theta} - B \right) \frac{1}{\tan \theta} \quad \dots(2-28)$$

العيوب البلورية

2-10

Crystal Defects

عادة معظم المواد تحتوي على العيوب أما بسبب التصميم أو الإهمال الحاصل خلال عمليات التشغيل تعرف العيوب البلورية بأنها اختلال يحدث من عدم انتظام في النظام البلوري ويكون موضع حدوثه في الشبكة البلورية أو عند السطوح البلورية. (16) إن وجود العيوب في الأغشية البلورية لا يؤدي فقط إلى عدم انتظام في الشبكة البلورية بل كذلك يؤثر على الخواص الضوئية والكهربائية والكيميائية وتصنف العيوب حسب أبعادها إلى أربعة أنواع:

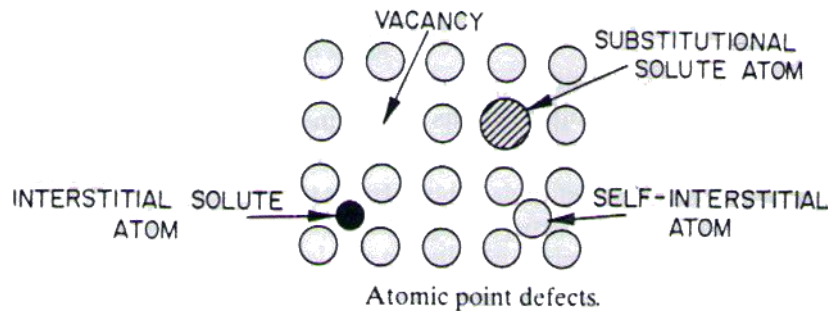
- 1- العيوب النقطية (Point Defects)
- 2- العيوب الخطية (ذات بعد واحد - Line Defects)
- 3- العيوب السطحية (ذات بعدين - Surface Defects)
- 4- العيوب الحجمية (ذات ثلاثة أبعاد - Volumetric or Tridimensional Defect) (55)

Point Defects

العيوب النقطية

2-10-1

ومحل حدوثها يكون في الشبكة البلورية، وتمتاز بأن أقصى بعد لها في أي اتجاه لا يتجاوز أكثر من عدد قليل من المسافات البينية بين الذرات ومعدل أبعادها 10^{-10} m. (56,48) وتعد صغيرة بالمقارنة مع بقية العيوب البلورية وتقسم على ثلاثة أنواع كما موضحة في الشكل (2-15).



شكل (2-15) يبين الشكل أنواع العيوب النقطية (55)

1- الفراغات (Vacancy)

عندما يكون موقع أي ذرة في التركيب الشبكي على شكل فراغ. على الرغم من أن تركيز الفراغات هذه تكون قليلة إلا أنها ذات تأثير مهم على خواص المواد، وذلك

بسبب سيطرتها على معدلات انتشارها الذاتي (Self - Diffusion) والانتشار الأسيدي له

(Substitution Diffusion Rates). إن حركة الذرات داخل البنية البلورية تتزامن مع حركة الفراغات (58,57,56)

ومن الفراغات أو العيوب الشائعة الانتشار في المركبات السيراميكية ولها شحنات متعادلة كهربائياً وتكون مصاحبة لعملية التشويب (Doping) هي ما تكون قريبة من سطح البلورة وتعرف هذه العيوب بعيوب شتوكلي (Schottky Defect) وهي عبارة عن زوج من الفراغات ذات الشحنات المتعاكسة (واحد أيون موجب والآخر أيون سالب). وهناك عيب نقطي آخر وهو عيب فرانكل (Frenkel defect) حيث أن الذرة المزاحة تأخذ موقعاً ما في الشبكة بين الذرات كذرة بينية ذاتية وهنا تتكون فجوة كما موضح في الشكل (2-16) (58,56,55)

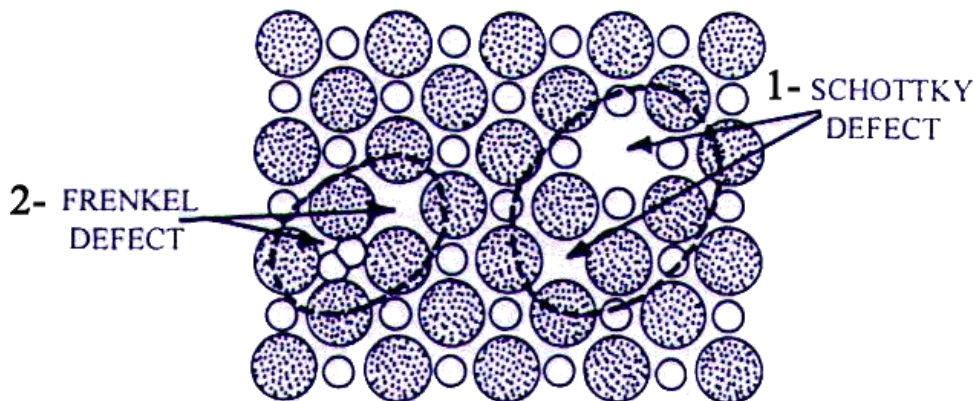
2- عيوب نقطية استبدالية (Substitution Point Defects)

وهي عندما يشغل موقع ذرة منتظم بذرة خارجية كما في الشكل (2-17).

3- العيوب النقطية الداخلية (Interstitial points)

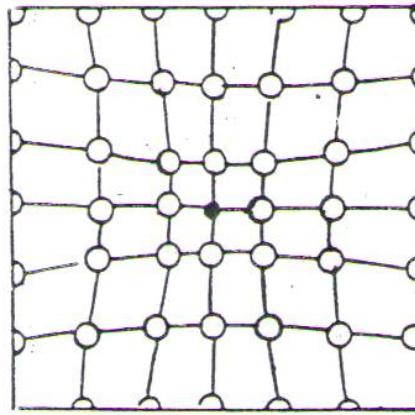
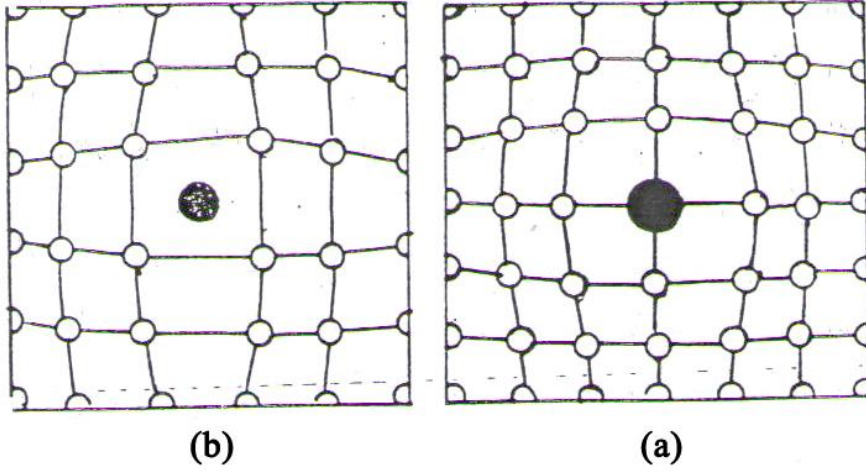
وهي عندما تُشغل ذرة موقع داخلي وهذا الموقع الداخلي يُشغل إما ذرة من نفس المادة

(Self-Interstitial) أو ذرة خارجية (Interstitial)، والعيوب المتكون يدعى بالتداخل الذاتي. (56,55)



شكل (2-16) يبين عيوب 1. شتوكلي 2. فرانكل (55)





شكل (2-17) أنواع العيوب النقطية (a) دخول ذرة شائبة كبيرة (استبدالية).
 (b) دخول ذرة شائبة كبيرة (بينية). (c) دخول ذرة شائبة صغيرة (استبدالية). (16)

c. دخول ذرة شائبة صغيرة (استبدالية).

Line Defects

العيوب الخطية

2-10-2

ويعرف العيب الخطي بأنه اختلال خطي يصيب الشبكة البلورية، ويمثل الحد

الفاصل بين الجزء المنزلق والجزء الآخر غير المنزلق في البلورة وهو العامل
المسؤول عن الانزلاق الناشئ من الإجهادات الصغيرة بين مستويات الشبكة ويكون
على نوعين:

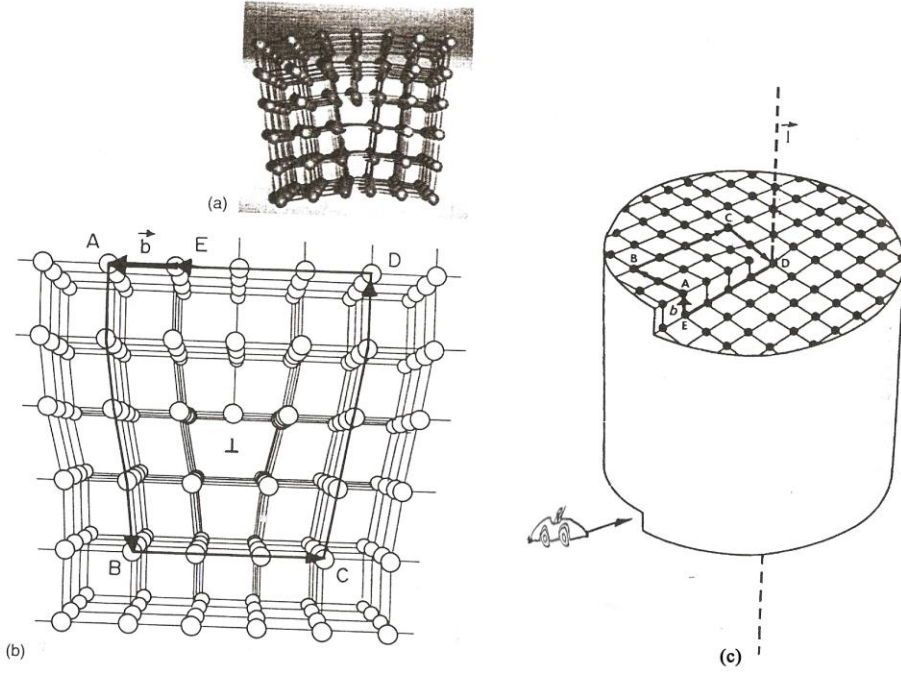
1- الانخلاع الحافي (Edge dislocation)

وهو انخلاع خطي يصيب الشبيكة البلورية وأبسط أنواعه عندما يكون خط الانخلاع مستقيماً والشكل (2-18-b) يمكن أن يصور الانخلاع الحافي على أنه المسطح الذي توي الخرجي المنصف (Extra Half Plane) في البلورة وينتهي عند خط الانخلاع l (يكون عمودي على مستوي الورقة ويمر بالرمز \perp) والجزء AB و CD من الدورة (ABCD) يمثل $4a$ حيث a المسافة البينية بين الذرات والجزء BC و DE يمثل $3a$. الفشل الحاصل في غلق هذه الدورة يمكن تمثيله بواسطة متجه بركرز للانخلاع b . ويمكن أن نتصور أن القطع حاصل على طول (ABCD) كما في الشكل (2-19 a) فإذا كان اتجاه القص كما هو مؤشر في الشكل (2-19 c) فإن $(AB \perp b)$ أي أن $(l \perp b)$ والانخلاع الناتج هو انخلاع حافي.

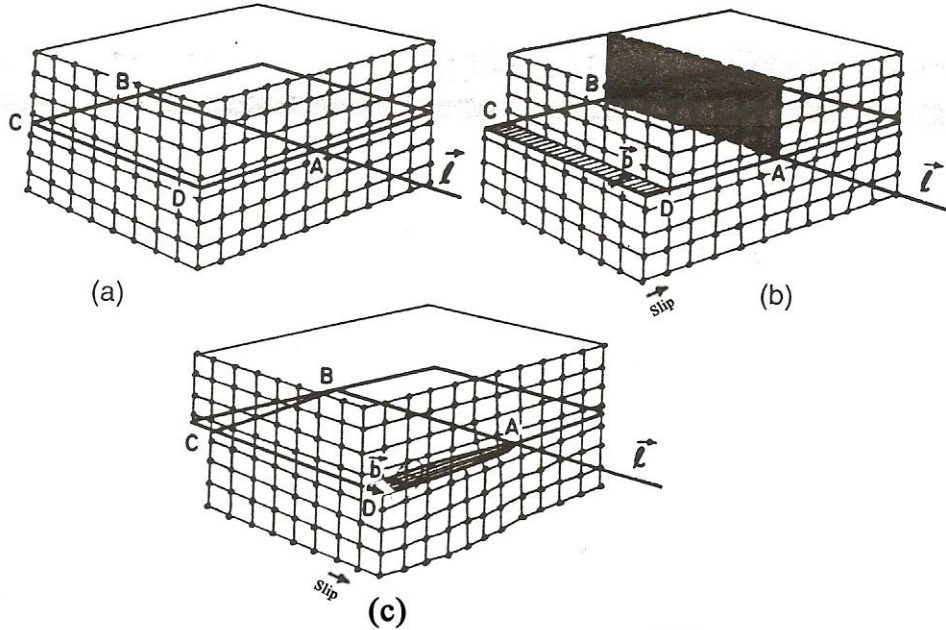
2- الانخلاع اللولبي (Screw dislocation)

أفضل تصوير لهذا النوع من الانخلاع هو بناية لتوقف السيارات (Parking Garage). بحيث تدور السيارة حول خط الانخلاع l صعوداً أو نزولاً من البناية والتصوير الآخر هو كاسلم اللولبي كما في الشكل (2-18-c) والذي يوضح التشوه الحاصل في الترتيب الدوري للذرات والذي يمكن تمثيله بواسطة متجه بركيرز b . إذا كان اتجاه القص كما هو مؤشر في الشكل (2-19-c) فإن $(AB // b)$ أي أن $(l // b)$ والنتيجة تكون انخلاع لولبي. (55,16)

تعد الانخلاعات مهمة لأنها تقدم نماذج تساعد على تفسير الظواهر الميكانيكية والخواص المختلفة للمواد الصلبة المتبلورة ولها دور مهم في عملية ترسيب الأغشية الرقيقة. فمثلاً عند ترسيب الذرات على قواعد أحادية البلورة لتحضير أغشية رقيقة أحادية البلورة (Epitaxial) وكانت عوامل الشبيكة البلورية (Lattice Parameter) للقاعدة والغشاء مختلفة، لذا يتطلب بعض الملائمة الهندسية للترابط بين ذرات السطح البيني الناتج من نشوء الانخلاعات وهذه تعد من العيوب غير المرغوب فيها ولاسيما عند تحضير أغشية عالية التبلور لذا عند تحضير مثل هذه الأغشية يتطلب عوامل شبكية ملائمة كذلك إزالة الانخلاعات والعتبات (Steps) الموجودة في القواعد قبل ترسيب الأغشية. إن الذرات المرسبة على القواعد التي تحتوي على انخلاعات لولبية تظهر بصورة عمودية على سطح القواعد ممكن أن تسمح هذه الذرات المرسبة للانخلاعات بالاستمرار في الانتشار داخل الأغشية المرسبة.



الشكل (2-18) (55)
 a. نموذج من كرات صلبة تمثل الانخلاع الحافي.
 b. الترتيب الذري للانخلاع الحافي ومتجه (Burgers) b الذي يغلق الدورة ABCDE.
 c. الترتيب الذري للانخلاع اللولبي.



الشكل (2-19) (55) يوضح (a) بلورة مثالية (b) الانخلاع الحافي في البلورة (c) الانخلاع اللولبي في البلورة

وهي عيوب مستوية Plane Defect أي تمتد في بعدين ومحل تواجدها سطوح البلورات وقد يتجاوز سمكها أكثر من قطر ذري واحد داخل البلورة وهي على نوعين. (58,57)

1- الحدود البلورية: وتظهر في مواد متعددة البلورات وهي تمثل الحدود الفاصلة بين البلورات الصغيرة الداخلية ضمن البنية البلورية، إن الترابط بين ذرات الحبيبات (المتطرفة) الواقعة عند الحدود البلورية تكون ضعيفة. مثل هذه الذرات تكون منتشرة عند سطح البلورة وهي ذات طاقة أعلى من تلك الموجودة في داخل البلورة. لهذا السبب تعد الحدود الحبيبية منطقة مفضلة لكثير من العمليات والتفاعلات الذرية، مثل انتشار الحالة الصلبة، الانتقالات الطورية، الترسيب، التآكل، عزل الشوائب والإجهادات الميكانيكية وبسبب الطاقة العالية التي تمتلكها هذه الحدود البلورية فهي عيوب غير متوازنة وعليه تعتمد البلورات على تقليص مساحة الحدود الحبيبية (زيادة حجم الحبيبات) لكي تقلل من الطاقة الحرة للبلورة. إن للحدود البلورية تأثير على الخواص الانتقالية (transport properties) للأغشية الرقيقة حيث أن الحدود البلورية الكثيرة (حجم حبيبي صغير) يؤدي إلى تبعثر عالٍ للإلكترونات وقلّة الحركية لها (mobility) ومن ثم انخفاض للتوصيلية الكهربائية وهذا بدوره يؤدي إلى نقصان في الانعكاسية. (23) عادة في الأغشية الرقيقة يكون الحجم الحبيبي أصغر بمقدار 100 مرة تقريباً من نظرائها في الحالة الكتلية لذا تكون الأغشية الرقيقة أكثر فعالية. إن عملية السيطرة على الانتظام والشكل البلوري للحبيبات مهم جداً في تقنيات الأغشية الرقيقة فضلاً عن أن الهدف الأساس في التطبيقات الإلكترونية الدقيقة هو إزالة الحدود

الحبيبية من خلال ترسيب أغشية من أشباه الموصلات أحادية البلورة (Epitaxial) على قواعد منتظمة أحادية البلورة. (52)

2- التوائم (Twins): تتألف التوائم من سطحين متوازيين ويمثلان سطحين بينيين بين **الخطأ التوازي** الأساس والتوأم، عملياً غالباً ما تتواجد التوائم على شكل عدسي **الخطأ التوازي** (Lens shaped)

لذلك تتألف من جزئين ملتحمين (Coherent) وجزئين آخرين غير ملتحمين (Non-Coherent) كما في الشكل (2-20). تنقسم التوائم على نوعين:

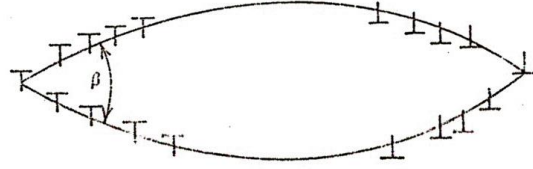
أولاً: التوائم الحرارية (Thermal Twins)

ثانياً: التوائم المشوهة (Deformation Twins)

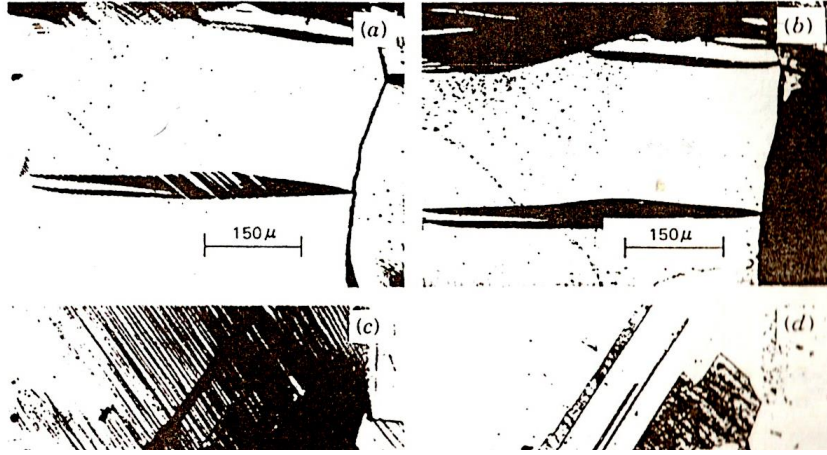
التوائم الحرارية: وهي تتواجد في المادة قبل حدوث التشوهات اللدنة، وتتشكل عند إجراء المعاملات الحرارية للمواد وتصاحب عملية إعادة التبلور ونمو حبيبي جديد. وأثناء تكون ترتيب متراص جديد (New Packing Order) للبلورات الجديدة، فإن الحبيبات الجديدة الناشئة سوف تتعارض (تتقاطع) (Incountered) مع العيوب الموجودة في الحبيبات الأصلية والتي تُعرف بالعيوب المتراكمة (Stacking Faults) وهذا التعارض سوف يُنشئ التوائم الحرارية. أي في حالة عدم وجود هذه العيوب المتراكمة في الحبيبات الأصلية لا تنشأ التوائم الحرارية. على سبيل المثال في الألومينا (Al_2O_3) نادراً ما نرى توائم حرارية وذلك بسبب الطاقة العالية للعيوب المتراكمة (أي احتمالية تواجدها هذه العيوب قليلة). أما في البراص تنعكس الحالة فالتوائم الحرارية ممكن رؤيتها بوضوح بسبب الطاقة الواطئة للعيوب المتراكمة (احتمالية تواجدها هذه العيوب عالية).

التوائم المشوهة: وهي عبارة عن منطقة في جسم البلورة يعاني من تشوه متجانس في الشكل بحيث يكون شكل البنية البلورية للجزء المشوه مماثل للجزء

الأصلي ولكن بترتيب بلوري مختلف. والشكل (2-21) يوضح هذين النوعين من التوائم.



شكل (2-20) مخطط توضيحي يبين الشكل العدسي للتوائم (77)



شكل (2-21) التوائم المشوهة والحرارية (a) التوائم المشوهة مع خطوط الانزلاق (b) يوضح التوائم المشوهة فقط (c) يوضح التوائم الحرارية مع خطوط الانزلاق (d) يوضح التوائم الحرارية فقط (77)

- الشكل (2-21) (a) يوضح التوائم المشوهة مع خطوط الانزلاق
 (b) يوضح التوائم المشوهة فقط
 (c) يوضح التوائم الحرارية مع خطوط الانزلاق
 (d) يوضح التوائم الحرارية فقط

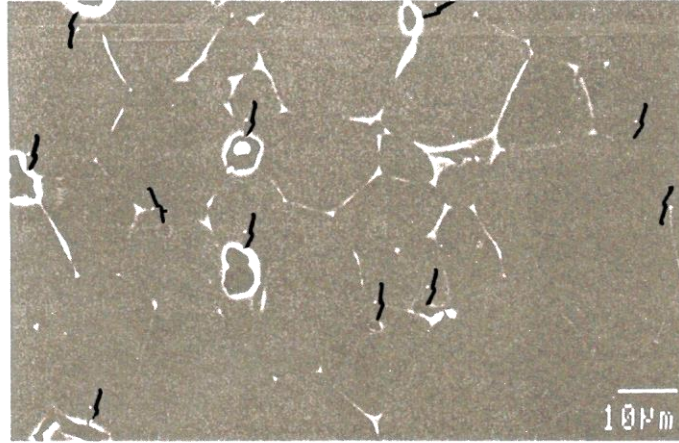
2-10-4 العيوب الحجمية أو ثلاثية الأبعاد Volumetric or Tridimensional Defect

الفجوات (Voids) والمتضمنات (Inclusions) تعد من أغلب العيوب الثلاثية الأبعاد في المواد. تعد المسامات (Pores) من المصادر الرئيسية للعيوب الحجمية في المواد السيراميكية المنتجة بواسطة عمليات الكبس الحار (Hot Pressing) والتلبيد (Sintering). غالباً ما تقوم هذه الفجوات والمسامات بتأثير سلبي على مميزات الأغشية الرقيقة، فعلى سبيل المثال تؤدي إلى امتصاص الرطوبة وكذلك إلى انحدار في أداء الأغشية البصرية (Optical films) كما أنها تعد معيقة لحركة الإلكترونات وتقلل من المسار الحر للإلكترونات ومن ثم زيادة المقاومة وقلة التوصيلية. (53)

من الصعب إزالة هذه المسامات من المواد السيراميكية، بسبب أن الانتشار

الكتا

(bulk diffusion) أبطء من انتشار الحدود البلورية. يتم عادة التخلص من هذه



شكل (2-22) أشكال الفجوات والمسامات في التركيب الداخلي لكاربيد التيتانيوم والمؤشرة بواسطة الأسهم (77)

شكل وبنية أسطح الطلاء

2-11

Morphology & Structure Coating Surfaces

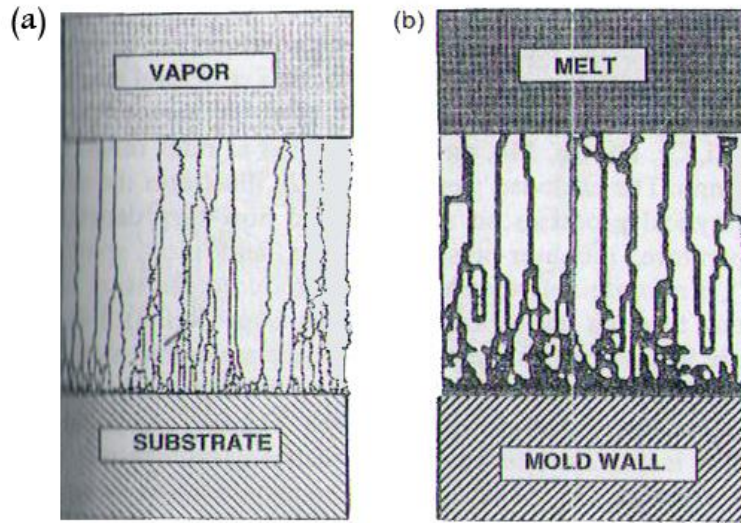
المسامات باستخدام مساعدات التلييد (Sintering aids) أو مواد ذات درجات انصهار منخفضة، وعادة الزجاج مفضل لأنه عند درجات الحرارة العالية يصبح منصهراً لزجاً (Viscous) ومن ثم يقوم بملئ مواقع الفجوات بواسطة الخاصية الشعرية (Capillary Action). والشكل (2-22) يوضح لنا أشكال الفجوات والمسامات في التركيب الداخلي لكاربيد التيتانيوم (TiC) والمحضر بواسطة الكبس الحار للمساحيق. (77,55)

هناك الكثير من المتغيرات المهمة في البنية البلورية لها تأثير على عملية الترسيب ومن ثم على عمليات تشغيل الأغشية. وبصورة خاصة السيطرة على حجم وشكل وتبلور الحبيبات وهي ذات اعتبارات مهمة في عمليات التشغيل المستخدمة في تكوين الأغشية. وبغض النظر فيما إذا سوف تنشأ هذه من عمليات تصليد السوائل (Solidified Liquids)، تفـاعلات الحالة الصلبة (Solid-State Reactions) أو الأبخرة المتكثفة (Condensed Vapors)، فإن البناء البلوري للحبيبة هو حالة طبيعية لانتظام عدد غير محدد من الذرات والتي تتبلور نتيجة عدد غير محدود من مراكز النمو (Growth Center). (52)

من المهم معرفة أن هناك تشابه بين الأشكال البلورية لمقاطع مأخوذة لأنواع من المواد مع اختلاف عمليات التشغيل المستخدمة لتصنيعها. فعلى سبيل المثال **البنية البلورية** للبوليمر مع البنية البلورية للحبيبات **البنية البلورية** لعملية صب المنصهر في قالب (عملية طور انتقالي من السائل إلى الصلب). في كلا الحالتين فإن لدرجة حرارة القاعدة (Substrate) ودرجة حرارة القالب (Mold) لها تأثير مهم على تقييم البنية البلورية للحبيبات.⁽⁵⁹⁾

فعند تبريد جدار القالب الذي يحوي على المنصهر فإن القوة الدافعة الترموديناميكية لتصليد المنصهر تكون كبيرة وهذا يقلل من الطاقة الحرة اللازمة لمنع التتويات الذرية (Nucleation) لذلك فإن معدل تنوي الحبيبات عالٍ وعليه يكون حجم الحبيبات الناشئة صغير وكما تقدمنا إلى داخل المنصهر حيث عملية التبريد أضعف وأكثر استنفاداً فإن معدل نشوء الحبيبات يقل ويزداد حجمها وتمتد الحبيبات على مستوى عمودي على جدار القالب أو القاعدة، وشكل البنية الحبيبية للغشاء كما في الشكل (2-23a) يظهر تشابه للبنية الحبيبية للمنصهر المسبوك كما في الشكل (2-23b).⁽⁶⁰⁾

وهذا التشابه هو وجود حبيبات صغيرة في كلا الحالتين عند السطح البيني



شكل (2-23) يظهر تشابه شكل البنية البلورية للحبيبات

(a) عند السطح البيني للغشاء - القاعدة

(b) عند السطح البيني للحبيبات المصبوبة وجدار القالب⁽⁵²⁾

للقاعدة وجدار القالب وتعلوها حبيبات على شكل أعمدة. لا يستمر هذا التشابه كثيراً وذلك بسبب تمركز الذرات ودرجة الحرارة فضلاً عن أن الاختلاف في الحركة عند السطح البيني من (البخار - الصلب) و(السائل - الصلب) وعلى الرغم من أن حبيبات الغشاء أصغر بمقدار $\sim (10-1000)$ مرة لكن البنية البلورية لكل من الغشاء والمنصر تظهران ظاهرة الأنسجة المفضلة

تأثير درجة حرارة القاعدة على عملية ترسيب الأغشية

2-12

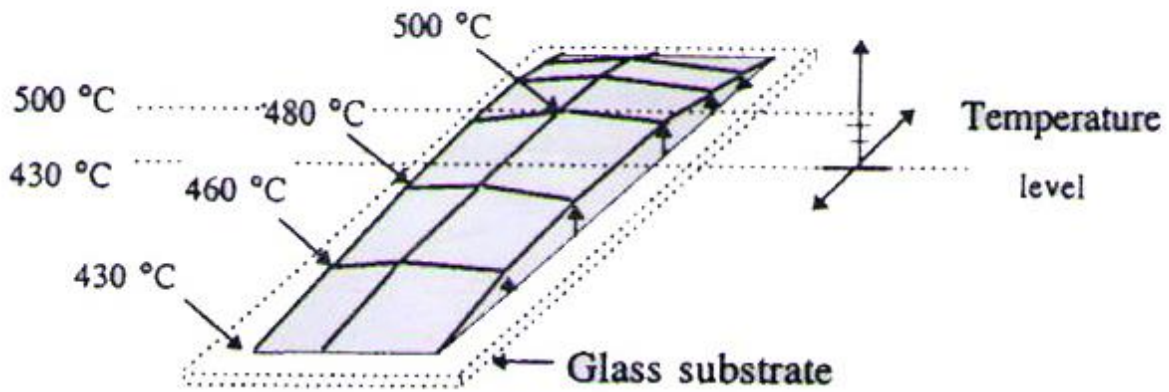
The Effect of Substrate Temperature on Films

من العوامل المهمة في عملية الرش الكيمياوي الحراري هي درجة حرارة السطح البيني الفاصل بين القاعدة والغشاء وهي من الصعوبة قياسها خلال عملية الترسيب. إن القطيرات الكيمياوية التي ترش على القواعد تعد سبباً رئيساً لانحدار في درجة حرارة سطح القاعدة، والشكل (2-24) يوضح تفاصيل مهمة لعملية توزيع درجة الحرارة على سطح القواعد الزجاجية.⁽¹⁸⁾

وإن هذا التغير أو الانحدار في درجة حرارة القاعدة له دور مهم في السيطرة على الحجم الحبيبي وكذلك الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة. من خلال نقصان فجوة الطاقة (Optical band gap) وزيادة قيمة الطاقة الذيلية (band tailing) مع زيادة درجة حرارة القاعدة.⁽¹⁷⁾

من جهة أخرى إن عمليات الترسيب في درجات حرارة عالية يجعل من البنية الحبيبية

(Grain structure) أكثر توحداً وتساوياً (equiaxed) وهذا يذكرنا بالبنية البلورية للصلب المعامل معاملة حرارية (annealed) كما أن الترسيب بدرجات حرارة منخفضة يساعد على نمو حبيبات دقيقة (fine-grained) ويمكن بنية بلورية



الشكل (2-24)⁽¹⁸⁾ يوضح توزيع درجات الحرارة على القاعدة الزجاجية

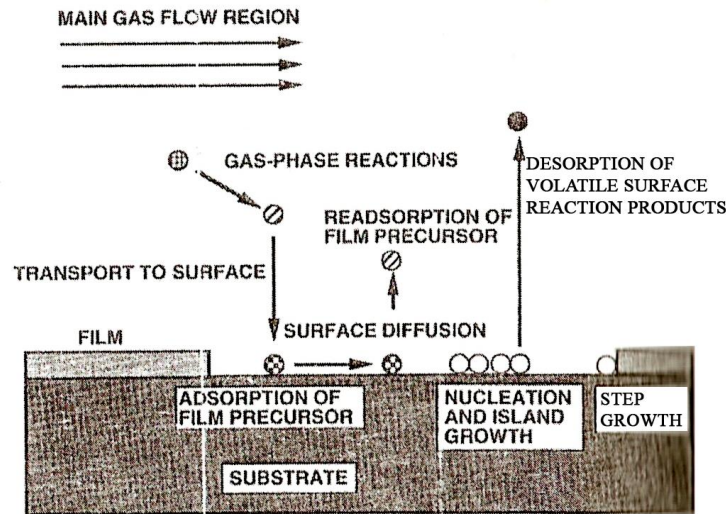
عشوائية.⁽⁵²⁾

العمليات الأساسية لتكثيف الأغشية

2-13

Basic Film Condensation Processes

إن عملية التكثيف من طور البخار تتضمن العديد من المراحل المترتبة. حيث تنتقل المواد المتفاعلة بواسطة عملية الانتشار والحمل من منطقة دخول الغازات إلى منطقة التفاعل الكيماوي في طور الغاز لانتاج أنواع جديدة من المتفاعلات ونواتجها، ثم تنتقل هذه المواد المتفاعلة ونواتجها إلى سطح القاعدة حيث يحصل لها عملية الامتزاز (Adsorption) وانتشارها على سطح القاعدة، ثم يلي ذلك حصول تسريع للتفاعلات المختلفة (Heterogeneous Reactions) بواسطة السطح لتؤدي إلى تكون الغشاء. ونواتج هذه التفاعلات من المواد المتطايرة لا يتم امتزازها (Desorption)، و المرحلة الأخيرة يتم فيها نقل نواتج التفاعل بعملية الانتشار والحمل بعيداً عن منطقة التفاعل، والشكل (2-25) يوضح المراحل الأساسية لكل عملية من عمليات ترسيب البخار الكيماوي (CVD).



شكل (2-25) يوضح المراحل الأساسية المتتالية التي تحصل في عمليات ترسيب البخار الكيماوي (CVD) (52)

هذه العملية الطويلة تتضمن أربع مراحل أساسية.

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1- التظليل | Shadowing |
| 2- الانتشار السطحي | Surface Diffusion |
| 3- الانتشار الحجمي | Bulk Diffusion |
| 4- عدم الامتزاز | Desorption |

إن سيطرة واحد من هذه الطرق الأربعة السابقة الذكر أو أكثر كدالة لدرجة حرارة القاعدة (T_s)، يظهر من خلال أشكال البنى البلورية المختلفة وهذا هو أساس (Structure- $Zones$ Models - SZMs) والذي ابتكر لتمييز البنية البلورية الحبيبية للأغشية.

إن شكل البنية البلورية للأغشية (المعدنية، أشباه الموصلات والسيراميكية)

أشكال مناطق البنية البلورية لأغشية التريز

2-14

Structure-Zone Models for Sputtered Films

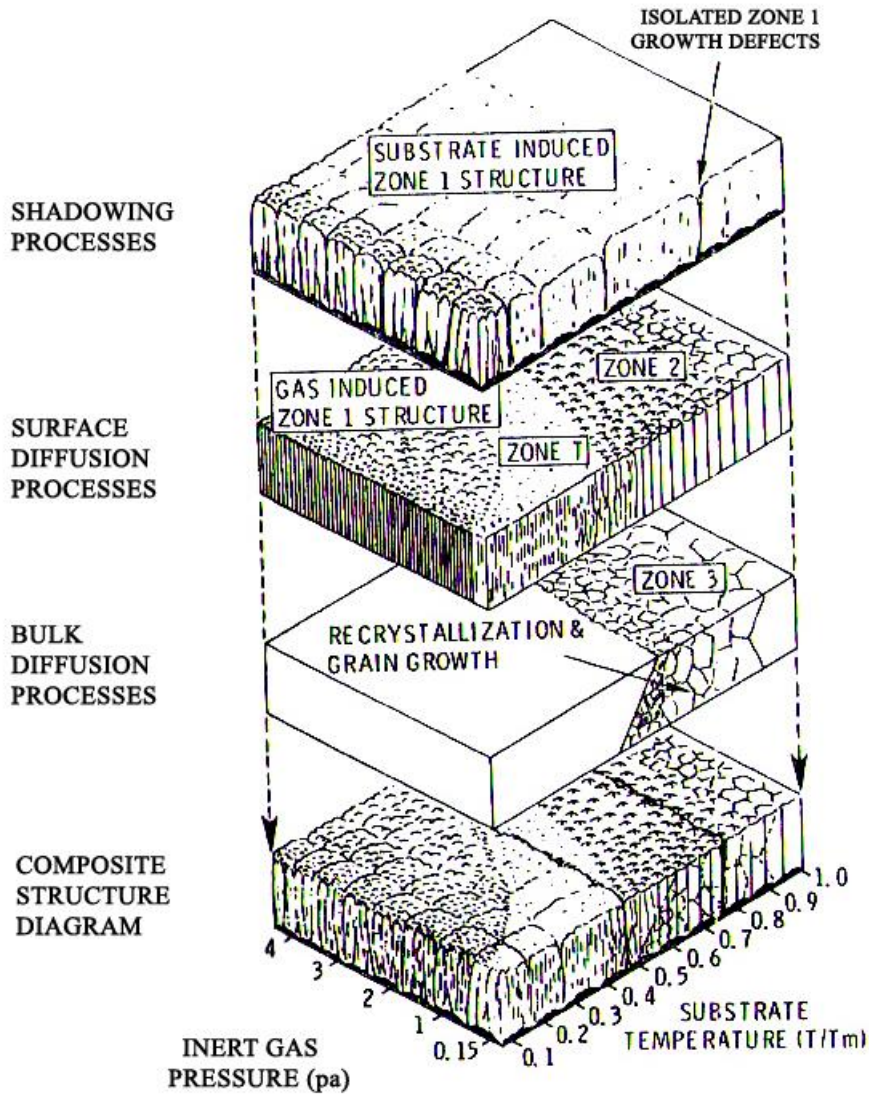
تمتلك نفس المميزات البنيوية في الوهلة الأولى والذي من الممكن التعامل معها بطريقة عامة. إن تأثير متغيرات الترسيب على المميزات البنيوية والتي يمكن أن تحسن الأغشية المرسبة فيزيائياً والتي يمكن وصفها بما يعرف بمصطلح (Structure-Zone Diagrams - SZDs).

يتم هنا تمييز أربع مناطق هي (3,2,T,1). الشكل (2-26) يوضح تأثير العمليات الفيزيائية المستقلة على البنية البلورية وكذلك مدى اعتمادها على درجة حرارة القاعدة والمتغيرات الأخرى وكذلك ضغط غاز التريز (P). ويعد هذا متغيراً جديداً، حيث يؤثر الضغط على البنية الداخلية للأغشية من خلال عدد من الميكانيكيات⁽⁶¹⁾ على سبيل المثال إن الزيادة في الضغط إلى النقطة التي يكون فيها معدل المسار الحر

(Mean Free Path) للتصادم المرن (Elastic Collisions) بين الذرات المترددة وغاز التريز يصبح في اتجاه المسافة بين المصدر والقاعدة، يؤدي إلى زيادة المركبة المائلة للمترسب المتدفق (Deposition Flux) بسبب تبعثر الغاز وهذه النتيجة تظهر في البنية البلورية للمنطقة رقم 1. من جهة أخرى عند نقصان الضغط ينتج زيادة في فعالية الدقائق المقذوفة ومن ثم يؤدي إلى زيادة كثافة الغشاء.

يتم تقسيم البنية البلورية هنا لأربع مناطق اعتماداً على نسبة درجة الحرارة T_m/T_s . وتتألف من المنطقة الأولى (Zone I) يظهر فيها ترسيب متبلور وعشوائي كنتيجة لتأثير عملية التظليل والتي تتغلب على محدودية الانتشار السطحي للذرات. بينما في المنطقة الثانية (Zone II) تكون البنية البلورية كنتيجة للانتشار السطحي المسيطر على النمو. أما في المنطقة الثالثة (Zone III) فتكون عملية الانتشار الشبكي وحدود الحبيبات هي المسيطرة عند درجات الحرارة العالية للقاعدة وهذا يعطي شكل حبيبي متبلور وموحد لاسيما عند درجات الحرارة العالية للقاعدة وهذا يزيد من إعادة التبلور للحبيبات ويجعلها أكثر توحداً.

كما من الممكن ملاحظة المنطقة T (Zone T) وهي منطقة انتقالية ما بين المنطقة الأولى والمنطقة الثانية وتتألف من حبيبات ليفية هزيلة (ضعيفة)، منتظمة وكثيفة.



شكل (2-26) يظهر البنية البلورية للأغشية المحضرة بطرق التبريد والذي يمثل المواضيع الخاصة لعمليات التكتيف الأساسية للأغشية وهي التظليل والانتشار السطحي والانتشار الحجمي ويظهر لنا مناطق البنية البلورية. (52)

أشكال مناطق البنية البلورية للأغشية التبخرية

2-15

SZM for Evaporated Films

يتم تقسيم البنية البلورية هنا لثلاث مناطق اعتماداً على نسبة درجة الحرارة T_m/T_s . وتتألف من المنطقة الأولى (Zone I) عندما $(0.3 > T_m/T_s)$ تكون الحبيبات عمودية (Columnar) وتشتمل على أشكال مخروطية مقلوبة مغطاة بغطاء شبه كروي (قباب) ومفصولة عن بعضها بواسطة حدود على شكل فجوات عرضها عدد من النانومترات. والتي تنشأ من تأثيرات عملية التظليل والتجميد أو لمحدودية حركة الذرات. في بعض الأحيان البنية البلورية تشبه زهرة القرناييط.

بينما في المنطقة الثانية (Zone II) عندما $(0.45 > T_m/T_s > 0.3)$ أيضاً شكل الحبيبات عمودي ولكن ذات حدود حبيبية أقرب بعرض تقريباً (0.5) نانومتر. الانتشار السطحي أو الحدود الحبيبية تلعب دوراً مهماً في تقييم البنية البلورية، بسبب أن الحجم الحبيبي المتعاقد يزداد مع زيادة (T_m/T_s) بالتوافق مع الطاقات الفعالة لانتقال الكتل (mass-transport mechanisms).

أما في المنطقة الثالثة (Zone III) عندما $(0.5 < T_m/T_s)$ تكون الحبيبات متوحدة ويحصل فيها نمو حجمي ويعود ذلك إلى سيطرة عملية الانتشار الحجمي.⁽⁶²⁾

عملية تنوي الأغشية الرقيقة على أسطح القواعد

2-16

Substrate Surfaces and Thin-Film Nucleation

تم الاهتمام بدراسة كيفية تكون الأغشية الرقيقة منذ عام 1920 في مختبرات كافندش (Cavendish) (انكلترا) الخاصة بالأغشية التبخرية. إن المراحل التي تشمل عملية تكثيف للذرات أو الجزيئات على سطح القاعدة وتكوين نموذج دائم للغشاء تدعى بمراحل التنوي (Nucleation Stage). عند تعرض القاعدة للبخار سوف تظهر تجمعات ذرية صغيرة وذات حركية عالية أو نماذج ذرية على شكل جزر (Island) كما موضحة في الشكل (2-27). في هذه المرحلة يتم اندماج التنويات الموجودة على السطح مع الذرات المقذوفة ومع تكتلات ذرية لتبدأ بالنمو باتجاه الحجم، بينما النماذج التي على شكل الجزر تصل إلى أقصى حد لها من النمو.⁽⁶³⁾

المرحلة اللاحقة تتضمن اندماج لهذه الجزر فيما بينها لاسيما عند درجات الحرارة العالية للقاعدة بحيث تكون شبيهة بالسائل، عملية الاندماج هذه تقلل من كثافة تواجد هذه الجزر على سطح القاعدة بحيث تبقى أماكن أخرى من سطح القاعدة

جرداء ممكن أن يحصل فيها تنويات إضافية. بعد ذلك تتكون أسطح بلورية صغيرة ومنتظمة على الجزر والسطح البيئي الفاصل بين الدقائق المندمجة، وباستمرار عملية الاندماج ينتج اتصال بين القنوات الداخلية غير المملوءة، وباستمرار عملية الترسيب سوف يتم ملء هذه القنوات كما أن حصول عملية الانكماش (Shrink) سوف تخلف وراءها عدد من الفجوات (Voids). أخيراً حتى هذه الفجوات المتبقية سوف تُملأ بالسائل وعندها فقط يمكن القول بأن الغشاء مستمر وكامل النمو على القاعدة. كل هذه المراحل تحصل لبعض مئات من الانكستروم من سمك الغشاء. (64)

وهناك ثلاثة أشكال لنمو الأغشية كما يظهر في الشكل (2-27):

1- النمو على شكل جزر (Island (Volmer - Weber)

يحصل هذا الشكل من النمو على شكل جزر عندما تتنوى التجمعات (Cluster) الصغيرة والمستقرة على سطح القاعدة ويتم النمو في ثلاثة اتجاهات لتكوين الجزر، وهذا الشكل من النمو تكون فيه الذرات أو الجزيئات ذات ارتباط قوي فيما بينها أكثر من ترابطها مع القاعدة. وعادة تُظهر الأغشية (المعدنية وأشباه الموصلات) المرسبة على قواعد أوكسيدية هذا الشكل من النمو.

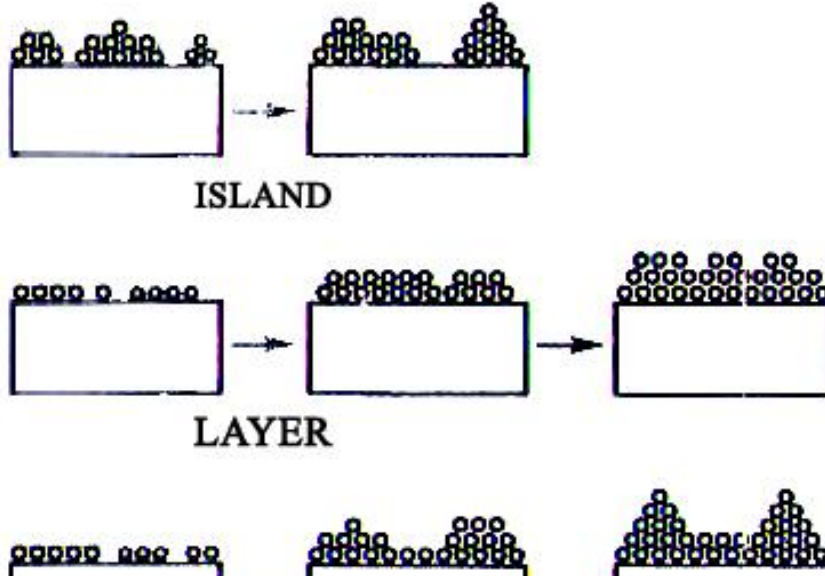
2- النمو الطبقي (Layer (Frank – Vander Merwe)

يحصل هذا الشكل من النمو عندما تمتد التنويات الصغيرة والمستقرة بصورة كبيرة في اتجاهين مكونة أشرطة مستوية ويكون الترابط بين الذرات والقاعدة أقوى من الترابط بين الذرات نفسها. بعد اكتمال الطبقة الأحادية الأولى فإنها تُغطى بطبقة ثانية ويكون الترابط بين هاتين الطبقتين ضعيفاً، إن الانخفاض المستمر لطاقة الترابطات باتجاه التبلور الحجمي (الكتلي) (bulk-crystal value) يعطي قوة لنمو هذا الشكل الطبقي وإسناد له. ويعد نمو الأغشية الأحادية البلورة (Epitaxial) والمرسبة على قواعد بلورية من أغشية أشباه الموصلات تمثل هذا النوع من النمو.

(Stranski-Krastanov)

3- شكل (S-k)

يحصل هذا الشكل من النمو نتيجة لمشاركة كل من النمو الطبقي والنمو على شكل جزر فبعد أن تتكون طبقة واحدة أو أكثر من الطبقات الأحادية يتكون بعدها النمو على شكل جزر وهذا النوع يكون شائع بوضوح في ترسيب الأغشية (معدنية - معدنية) و(معدنية - شبه موصل).



شكل (2-27) الأشكال الأساسية لنمو الأغشية الرقيقة (52)

The e

الشكل (2-27) (52) الأشكال الأساسية لنمو الأغشية الرقيقة

7

إن عملية تعرض الغشاء لدرجة حرارة معينة ولفترة زمنية محددة تدعى المعاملة الحرارية (Annealing) وقد تجري المعاملة الحرارية في الفراغ أو بوجود غاز معين أو في الهواء. تتسبب المعاملة الحرارية بإعادة تنظيم البنية البلوري للمادة أي تقلل من العيوب البلورية حيث أنها تمنح الذرات الطاقة الحرارية اللازمة لإعادة ترتيب نفسها في الشبكة البلورية، لذلك تستعمل المعاملة الحرارية في بعض الأحيان للحصول على الحالة المتبلورة للمواد بعد تحضير أغشية غير متبلورة منها. تؤدي المعاملة الحرارية إلى نمو الحبيبات

ثاني أكسيد القصدير

2-18

Tin Oxide (SnO₂)

البلورية والتحامها من ثم زيادة الحجم الحبيبي ونقصان الحدود البلورية وهذا بدوره يؤدي إلى تقليل العيوب البلورية،⁽²²⁾ كما أنها تؤدي إلى زيادة فجوة الطاقة ونقصان الامتصاصية ومن ثم زيادة النفاذية. أن النمو الحبيبي يؤدي إلى زيادة حركية الإلكترونات وزيادة التوصيلية ومن ثم يؤدي إلى زيادة الانعكاسية. كما أن تقليل الحدود الحبيبية يقلل من الحواجز ويزيد من حركية الإلكترونات.

يعد ثاني أكسيد القصدير (SnO₂) شبه موصل من نوع (n-type)، ذو فجوة طاقة عريضة تقدر بحوالي 3.5 إلكترون فولت (وعند تقييمه كغشاء رقيق يعد من المواد الموصلة الشفافة (Transparent Conducting Material) حيث يتميز بنفاذية عالية للضوء تقدر بحوالي (80% - 90%).⁽²³⁾

يعد ثاني أكسيد القصدير ذو نظام بلوري رباعي (Tetragonal) ومن المواد التي تمتلك خواص مرغوباً فيها حيث تستخدم في الكثير من التطبيقات، مثل التطبيقات المستخدمة في حساسات الغاز (Gas Sensors)، الخلايا الشمسية (Solar Cells)، النبائط (الخلايا الكهروضوئية-Optoelectronic Devices).^(67,66,65) ويعد ثاني أكسيد القصدير (SnO₂) أيضاً مادة موعود بها لاستخدامه كقطب موجب (Anode) في صناعة البطاريات الدقيقة (Micro Batteries). يمكن تحضير الأغشية من مادة أكسيد القصدير (SnO₂) بعدة تقنيات مثل تقنية (Sol-gel)⁽²⁷⁾، ترسيب البخار الكيميائي (CVD)⁽⁶⁸⁾، الترذيد (sputtering)⁽⁶⁹⁾، الطلاء بالتغطيس لمحاليل متبلورة (Dip-Coating of polymeric precursor Solution)⁽⁷⁰⁾، والرش الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis). إن تشويب ثاني أكسيد القصدير (SnO₂) والسيطرة على هذه النسب وتوزيعها في التركيب الداخلي يلعب دوراً مهماً في التأثير على الخواص

الكهربائية لهذه المادة من دون تغير ملحوظ على خاصية النفاذية في مدى الأطوال
الموجبة المرئية. (26,23)

الجزء الثاني

2-19

ثاني أكسيد التيتانيوم

Titanium Oxide (TiO₂)

الكثير من الدراسات النظرية والتجريبية تمت حول الخواص الانتقالية
للإلكترونات (Electrical transport properties) للأكاسيد شبه الموصلة المستخدمة
في الأغشية الرقيقة في السنوات القليلة الماضية. (21) يعد ثاني أكسيد التيتانيوم من
هذه المواد والتي تمتلك العديد من الخواص الممتازة مثل الانكسارية العالية (High
Refractivness)، ثابت عزل عالٍ وكذلك خواص أشباه الموصلات، استقرارية
كيميائية وحرارية عالية في الظروف البيئية الصعبة. (22) أن ثاني أكسيد التيتانيوم
من المواد المهمة المستخدمة في كثير من النبائط الصلبة (Solid-state Devices) مثل
الحساسات (Sensors) (72)، الخلايا الشمسية (Solar cells) (47)، وكأغشية رقيقة في
تطبيقات النبائط الضوئية بسبب خواصه الضوئية، وتظهر لنا هذه الأغشية تحملية
(Durability) ومعامل انكسار عاليين، تستخدم في التطبيقات العسكرية كمرشحات
ضوئية (Optical filters) (74) وكذلك كدليل للأطوال الموجية الضوئية (40,20). هناك
العديد من التقنيات المستخدمة لترسيب مثل هذه الأغشية كما مر ذكره في الفقرة
السابقة لثاني أكسيد القصدير. هناك ثلاثة أنظمة بلورية
لثاني أكسيد التيتانيوم وهي طور (Anatase-Tetragonal)، طور (Rutile-
Tetragonal)

طور (Brookite-Orthorhombic).

يظهر الـ (Rutile) معامل انكسار عالٍ واستقرارية من الناحية الترموديناميكية،
يظهر طور الـ (Tetragonal Anatase) عند درجات حرارة منخفضة حول (350)
درجة مئوية ويعد مفيداً في التطبيقات الصناعية كما أنه عند درجة حرارة ما بين
(800-400) درجة مئوية يظهر لبرهة طور الـ (Rutile-Tetragonal) ولكن عند
درجات حرارة عالية يظهر فقط طور الـ (Rutile-Tetragonal) والطور الثالث المحتمل ظهوره عند ضغط عالٍ ودرجة
حرارة عالية هو طور الـ (Brookite-Orthorhombic) (73,28,24).

Chapter Three

Experimental Part

الفصل الثالث

الجزء العملي

مقدمة

3-1

Introduction

يتم في عملية الرش الكيمياوي الحراري وضع المادة المراد ترسيبها على شكل سائل أو (صلب) داخل خزان صغير (اسطوانة مدرجة) يوضع داخل مفاعل مغلق أو مفتوح ومن ثم يمرر عليه غازات لغرض (التفاعل) أو حملة على شكل رذاذ لينتقل خلال المفاعل. بعد ذلك يرسب الصلب (الغشاء) من طور البخار على قواعد ساخنة. وتعرف هذه الطريقة بـ (Chemical vapor transport reactions) وهي تشبه إلى حد كبير طريقة ترسيب (Chemical vapor deposition - CVD)، الطريقتين لهما نفس النوع من التفاعلات الكيمائية لذلك فإن مصطلح (CVD) يطلق على هاتين الطريقتين معاً. ويتضمن هذا الفصل الطريقة التي استخدمت في تحضير الأغشية وهي طريقة الرش الكيمياوي الحراري وكيفية تحضير هذه السطوح والعوامل المؤثرة عليها والمواد الكيمياوية المستخدمة في تحضيرها والأجهزة المستخدمة في البحث. تم تحضير أغشية ثاني أكسيد القصدير (SnO_2) وكذلك أغشية ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بطريقة الرش الكيمياوي الحراري على قواعد (أرضيات - Substrate) زجاجية.

1- تعد هذه الطريقة سهلة التنفيذ وكلفة أجهزتها منخفضة.

مميزات طريقة الرش الكيمياوي الحراري

3-2

Spray pyrolysis characteristics

2- يمكن الحصول على أغشية بالموصفات المطلوبة وذلك بمزج محلول من مادتين أو أكثر وتغيير تركيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء وكذلك التحكم بظروف التحضير.

3- يمكن تحضير أغشية بالمساحة المطلوبة في حين يصعب ذلك بالطرائق الأخرى وهي مفيدة في الإنتاج الواسع. كما تُعد مناسبة لتحضير أغشية رقيقة في المواد التي درجة انصهارها عالية والتي تحتاج إلى أجهزة معقدة في تحضيرها. وكذلك يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين مختلفتين في درجة الانصهار. (18,38)

إن التكاليف الباهضة والأجهزة المعقدة المستعملة في التحضير جعلت الحصول على طرائق بديلة أقل كلفة بأجهزة أقل تعقيداً أمراً ضرورياً على الرغم من كون الأغشية المحضرة بطريقة الرش الكيماوي الحراري تختلف في الصفات عن الأغشية المحضرة بطرائق أخرى تحت التفريغ، ولكنها تصلح للتطبيقات التي لا تكون فيها نقاوة الأغشية ذات أهمية بالغة مثل المجمعات الشمسية، الأغشية الانتقائية، الأقطاب المعدنية الشفافة والأغشية العاكسة لذا تم اعتماد طريقة الرش الكيماوي الحراري في تحضير نماذج من أغشية ثاني أكسيد القصدير (SnO_2) وكذلك أغشية ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) في بحثنا الحالي.

تتألف المنظومة التي استخدمت في تحضير الأغشية من الأجزاء الآتية وكما مبين

أجزاء منظومة الرش الكيماوي الحراري	3-3
The Parts of Spray pyrolysis System	

في الشكل (3-1):

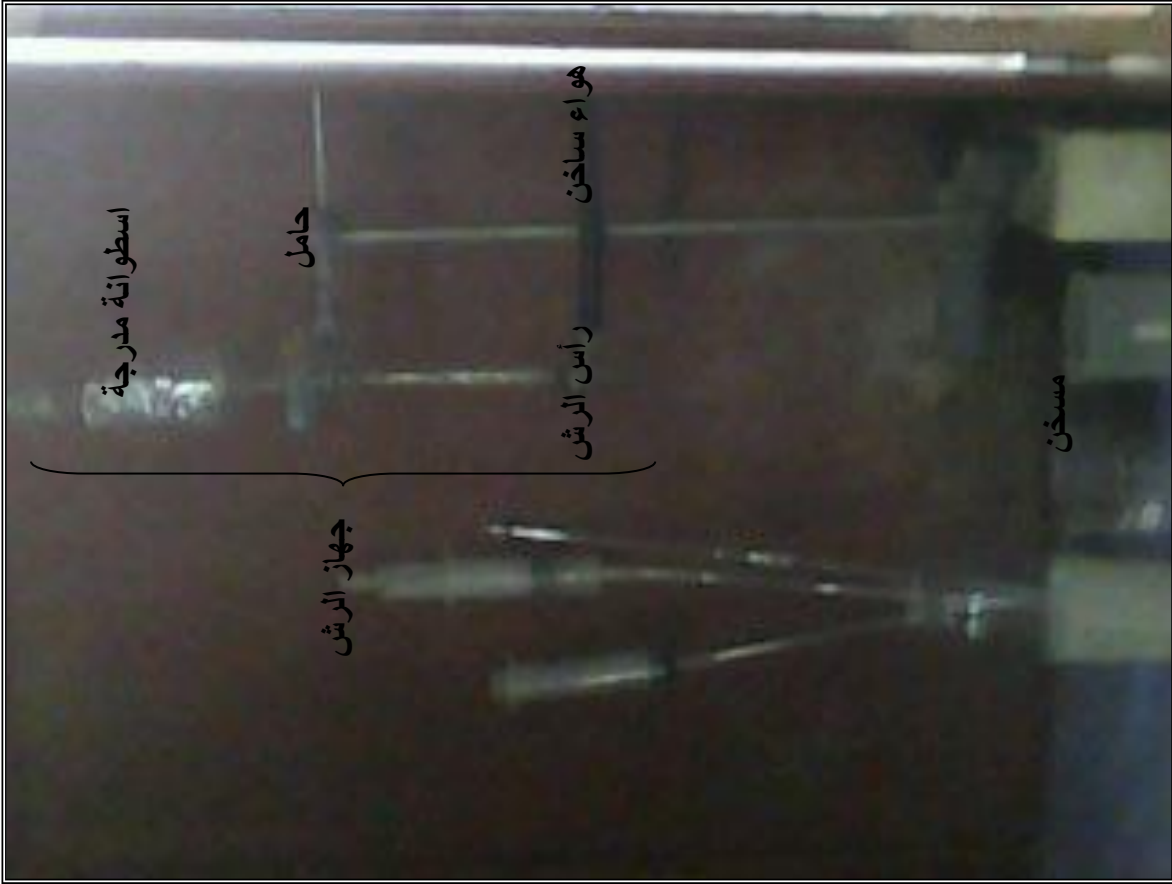
- 1- **غرفة التحضير (Chamber):** القسم العلوي يحتوي على منظومة الرش. وفي أعلى غرفة التحضير يتم تثبيت مجرى للغازات من طرف والطرف الآخر للمجرى يتم فيه تثبيت مفرغة هواء لسحب الغازات الناتجة من التفاعل إلى خارج المختبر والقسم السفلي يستخدم للخرن.
- 2- **جهاز الرش:** والموضح بشكل (3-2) تم تصنيعه في جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء - الورشة الزجاجية وهو مصنع من الزجاج الاعتيادي. يتألف من أنبوبة منتفخة نسبياً تتصل من الأعلى عن طريق صمام زجاجي بخزان زجاجي علوي وتتصل من الأسفل بأنبوبة شعرية يحيطها غلاف زجاجي منتفخ يتصل بفتحة جانبية لمرور الهواء المضغوط ويسيطر عليها صمام زجاجي يستدق من الأسفل وهو يغلف فتحة الأنبوب الشعرية.

- ومن العوامل التي تم مراعاتها أثناء تصميم الرأس الزجاجي هي:
- a. التأكد من تمركز فتحة نهاية الأنبوبة الشعرية ($\Phi 0.5$) ملم في وسط نهاية الغلاف المنتفخ المستدق حفاظاً على تجانس المحلول أثناء عملية الرش.
 - b. التأكد من خلو السطح الداخلي عند نهاية الأنبوبة الشعرية من الخدوش والتكسر قدر المستطاع للحصول على شكل مخروطي للمحلول أثناء الرش.

- 3- **المسخن الكهربائي:** تم استخدام سخان كهربائي لغرض رفع درجة حرارة القواعد الزجاجية والحصول على الدرجة الحرارية المطلوبة لتحضير الأغشية ويمكن التحكم بدرجة حرارة المسخن الكهربائي عن طريق مسيطر لدرجات الحرارة رقمي Digital لقياس درجة حرارة القواعد الزجاجية ذو مزدوج حراري من نوع K.
- 4- **مضخة الهواء:** استعملت مضخة لغرض دفع الهواء عن طريق الفتحة الجانبية وذلك لكي يندفع المحلول على شكل رذاذ وليس بشكل قطرات ونحصل على انسيابية للمحلول بشكل مخروطي وكان الضغط المستخدم بقوة دفع 1.8 bar ثابتاً خلال جميع مراحل الرش.
- 5- **منظومة تسخين الهواء:** من المشاكل التي عانى منها الباحثون هي تكسر الشرائح الزجاجية عند رشها بالمحلول، بسبب فرق درجات حرارة هذه القواعد والهواء المستخدم للرش وتم التغلب على هذه المشكلة من خلال إضافة منظومة تسخين للهواء الخارج من المضخة وقبل دخوله إلى منظومة الرش حيث تم إضافة فرن تجفيف كهربائي وأقصى درجة حرارة له هي 288 درجة مئوية لغرض تسخين الهواء اللازم لعملية الرش بحيث يمر الهواء الخارج من المضخة خلال شبكية من الأنابيب تم وضعها داخل الفرن ولها طرفان خارج الفرن أحدهما لدخول الهواء البارد والطرف الآخر لخروج الهواء الساخن المستخدم لغرض الرش.

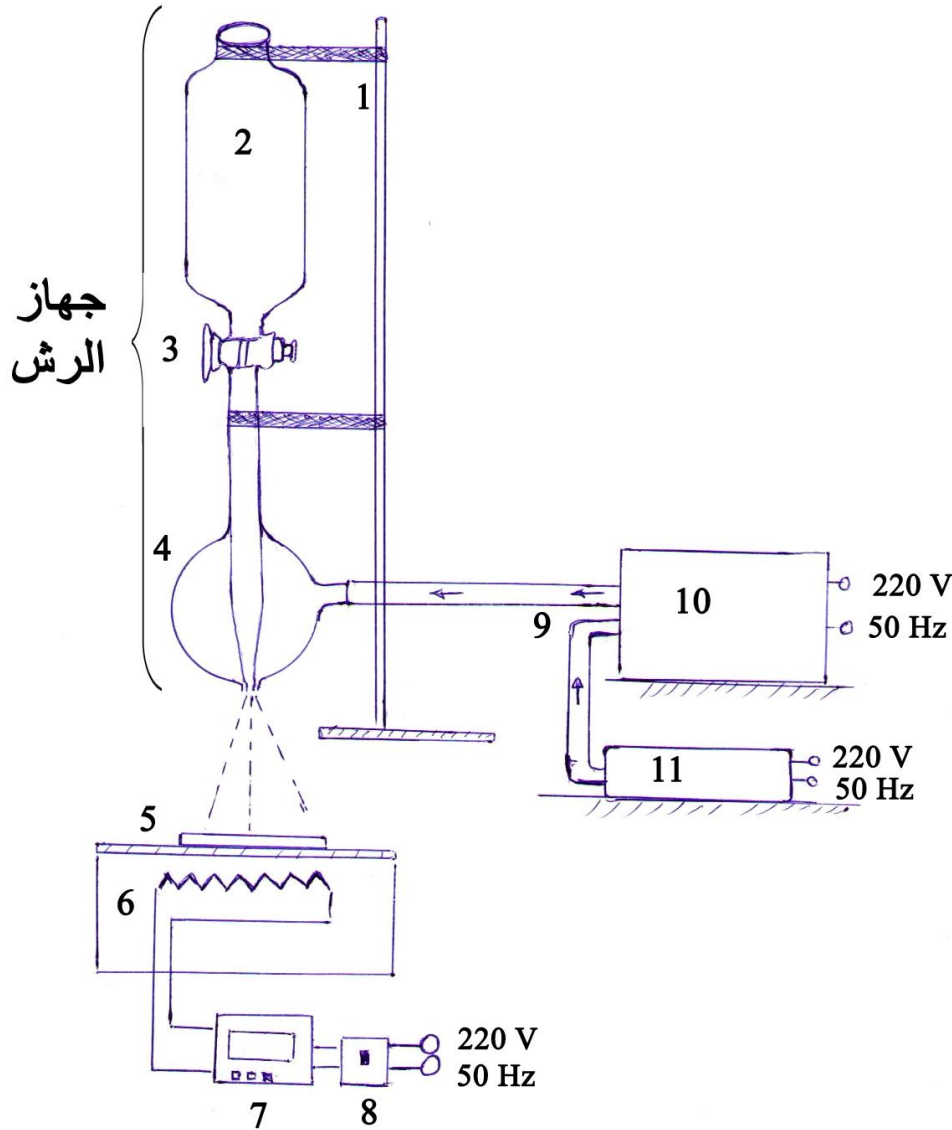


(a)
منظومة الرش
الكيميائي



(b)
جهاز الرش

شكل (3-1) صورة فوتوغرافية لمنظومة الرش الكيميائي وجهاز الرش



شكل (2-3) مخطط توضيحي لطريقة الرش الكيمياوي الحراري 1- حامل (Stand) 2- أسطوانة مدرجة (Solution Cylinder) 3- صمام زجاجي (Glass Valve) 4- رأس الرش الزجاجي (Spray System) 5- قواعد زجاجية (Glass Substrate) 6- سخان كهربائي (Heater) 7- مسيطر درجة حرارة رقمي (Digital Thermometer Control) 8- قاطع دورة (Switch) 9- توصيلات الهواء السخان والبارد (Air Tube) 10- فرن تجفيف (Dray Furnace) 11- مضخة هواء (Air Pump)

تنظيف جهاز الرش والقواعد الزجاجية

3-4

Spray Device and Substrate Cleaning

- 1- يوضع رأس الرش وقواعد زجاجية ذات أبعاد (1×25×75) ملم في حوض زجاجي يحوي محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك وتُرجّ المجموعة جيداً لفترة من الزمن.
- 2- تُغمر المجموعة في محلول منظّف (مادة زيتية منظّفة + ماء مقطر) وتُرجّ جيداً بحوض مُعد لهذا الغرض لمدة عشرة دقائق لعدم توفّر جهاز فوق صوتي (Ultra Sonic).
- 3- توضح المجموعة في حوض ذو قاعدة مثقبة وتُرشّ بتيار ماء جارٍ لمدة عشرة دقائق للتخلص من رواسب المحلول الزيتي.
- 4- تُغمر المجموعة في ماء مقطر وتُرجّ لمدة عشرة دقائق.
- 5- توضع المجموعة في فرن حراري لمدة عشرة دقائق وبدرجة حرارة (100) درجة مئوية لغرض التجفيف.
- 6- تُغمر في كحول عالي النقاوة (99.99%) أو أسيتون نقي وتُرجّ جيداً لمدة عشرة دقائق لإزالة ما يتعلق بها من دهون بعد ذلك تُحمل بالملقط إلى فرن حراري لغرض التجفيف من الكحول. وبعد هذا يتم الحصول على منظومة رش وقواعد زجاجية نظيفة.

السيطرة على العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة

3-5

Control the Parameters Affected on Thin Films

- لغرض الحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة مرغوب فيها هناك مجموعة من العوامل تم السيطرة عليها خلال عملية تحضير هذه الأغشية وهي:
- 1- **درجة الحرارة:** لغرض الحصول على الشغاء المطلوب تم تسخين القواعد التي تُرسّب عليها الأغشية لعدد من درجات حرارة مختلفة، ويتم السيطرة على درجات الحرارة عن طريق جهاز تحكم ومسيطر لدرجات الحرارة مع مزدوج حراري. حيث بينت الدراسات السابقة إن انخفاض درجة حرارة القاعدة أقل من درجة الحرارة اللازمة لتكوّن الغشاء يؤدي إلى تكوين غشاء قليل الالتصاق بالقاعدة وبمواصفات غير مرغوبة. كما أن ارتفاع درجة الحرارة أعلى من الدرجة اللازمة لتكوّن الغشاء يؤدي إلى تبخّر المحلول وعدم ترسّبه على شكل غشاء، حيث لوحظ عند تحضير الأغشية في درجات حرارة أقل من 450° درجة مئوية

يبقى المحلول على شكل سائل لفترة طويلة مما يؤدي إلى تعكره وفقدان تجانسه وعدم الحصول على الغشاء المطلوب. أما ارتفاع درجة الحرارة أعلى من 450° درجة مئوية يؤدي إلى التبخر السريع للمحلول وعدم الحصول على غشاء بشكل رقيق.

2- **معدل الرش:** في عملية تحضير الأغشية كان معدل الرش المستخدم هو (2.25) مل/دقيقة. تتم عملية الرش بفترات زمنية متقطعة لكي تبقى درجة حرارة القاعدة ثابتة تقريباً وفي نفس الوقت السماح لمادة الغشاء بالتبلور حيث تتكرر فترة الرش والبالغة (30) ثانية بعد كل (60) ثانية قطع لعملية الرش، كما أن المحلول لا يُرش دفعة واحدة وذلك تجنباً للتبريد المفاجئ للقواعد الزجاجية مما يؤدي إلى تحطمها وكذلك يمنع تكون الغشاء أو تبلوره. إن انخفاض درجة حرارة القاعدة نتيجة للرش دفعة واحدة يؤخر عملية التفاعل الكيماوي المتوقع حصولها في درجة حرارة معينة ولذلك يبقى المحلول سائلاً لفترة طويلة على القواعد مما يؤدي إلى تعكره وفقدان تجانسه. إن أفضل مسافة للرش بين فوهة الأنبوبة الشعرية والقواعد الزجاجية تتراوح بين (30-33) سم. أما ضغط الهواء فهو ثابت مما يساعد على دفع المحلول بشكل قطرات صغيرة. بعد الانتهاء من عملية الرش يُترك الغشاء لفترة من دقيقة إلى دقيقتين لكي يكتمل التفاعل الكيماوي ويتم التبلور، بعدها يُقطع التيار عن السخان ويُبرد الغشاء خلال فترة أقل من دقيقتين لمنع حصول أي عملية تليدين غير مقصودة، إن سمك الغشاء يعتمد على معدل الترسيب حيث كان معدل السمك النهائي هو (0.118) مايكرومتر.

المواد الكيماوية المستخدمة في تحضير الأغشية

3-6

Material used for Preparation Thin Films

أولاً: تحضير غشاء ثاني أكسيد القصدير (SnO_2):

تم تحضير غشاء (SnO_2) من مسحوق (SnO_2) بنقاوة (99.99%) والذي تم شراؤه من الأسواق المحلية وهو من منشأ ألماني، حيث تم وزن 5 g من مسحوق (SnO_2) وباستخدام ميزان الكتروني حساس يتألف من ثلاثة مراتب (10^{-3} gm) وأضيف له حامض الهيدروكلوريك المركز (HCl) (37.8 mol/L) بكمية مناسبة لغرض إذابة المسحوق وبمساعدة خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) مع العلم أن مسحوق (SnO_2) سهل الذوبان في الحامض، ومن ثم يخفف المحلول إلى (100 c.c.) وتم حساب تركيزه من المعادلة التالية:

$$\text{Molarity} = \frac{\text{عدد المولات لمكون}}{\text{حجم المحلول}} \times 1000 \quad (3-1)$$

وكان مقداره 0.3318 mol/L وأصبح لدينا (محلول رقم 1) من مادة (SnO₂) المذابة وحسب معادلة التفاعل التالية:



لغرض تشويب ثاني أكسيد القصدير (SnO₂) بثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂)، تم حساب (2.65 × 10⁻⁴) غرام من مسحوق (TiO₂) بنقاوة (99.99%) ويذوّب في حامض الهيدروكلوريك المركز (HCl) (37.8 mol/L) ثم يُخفّف المحلول إلى (c.c.100) وكان تركيز المحلول الجديد (0.3316 × 10⁻⁴ mol/L) فأصبح لدينا (محلول رقم 2) من مادة (TiO₂) المذابة لغرض تشويب في (محلول رقم 1). عند خلط أحجام متساوية من (محلول رقم 1) يتم الحصول على نسبة تشويب (SnO₂: 0.0001 TiO₂)، وبتثبيت نسبة (SnO₂) وتغيير نسبة (TiO₂) يتم الحصول على نسب تشويب مختلفة والجدول (3-1) يوضح كيفية الحصول على نسب الخلط. والجدول (3-2) يوضح نماذج لأغشية (SnO₂) النقية والمشوبة لنسب مختلفة من (TiO₂) والتي تم إجراء الفحوصات لها.

جدول رقم (3-1)

نموذج يوضح كيفية الحصول على نسب الخلط.

Sample no.	ثاني أكسيد القصدير SnO ₂		ثاني أكسيد التيتانيوم TiO ₂		Doping نسب التشويب المولارية
	الحجم Volume c.c.	التركيز mol/L	الحجم Volume c.c.	التركيز (10 ⁻⁴) mol/L	
1	10	[0.3318]	10	[0.33166]	1: 0.0001
2	10	[0.3318]	20	[0.66332]	1: 0.0002
9	10	[0.3318]	90	[2.98495]	1: 0.0009

جدول رقم (3-2)

نماذج لأغشية SnO₂ النقية والمشوبة بنسب مختلفة من TiO₂ والمحضرة من اذابة 5g من SnO₂ و 0.05g من TiO₂ في حامض الهيدروكلوريك المخفف HCl.

Sample no.	ثاني أكسيد القصدير SnO ₂ (محلول رقم 1)		ثاني أكسيد التيتانيوم TiO ₂ (محلول رقم 2)		Doping نسب التشويب المولارية
	الحجم Volume c.c.	التركيز mol/L	الحجم Volume c.c.	التركيز (10 ⁻⁴) mol/L	
1	10	0.3318	-----	-----	Pure
2	10	0.3318	90	2.9845	1: 0.0009
3	10	0.3318	90	29.845	1: 0.009
4	10	0.3318	90	298.45	1: 0.09
5	10	0.3318	90	2984.5	1: 0.9

ثانياً: تحضير غشاء ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂):

تم تحضير غشاء (TiO₂) من مسحوق (TiO₂) بنقاوة (99.99%) والذي تم شراؤه من الأسواق المحلية وهو من منشأ صيني، حيث تم وزن 1 g من مسحوق (TiO₂) وباستخدام ميزان الكتروني حساس يتألف من ثلاثة مراتب (10⁻³ gm) وأضيف له حامض الهيدروكلوريك المركز (HCl) (37.8 mol/L) بكمية مناسبة لغرض إذابة المسحوق وبمساعدة خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) وبدرجة حرارة 50 درجة مئوية. يعد مسحوق (TiO₂) بطيء الذوبان في الحامض، وعليه يتطلب وضعه لفترة طويلة على الخلاط. بعد ذلك يتم تخفيف إلى (100 c.c.) وتم حساب تركيزه حسب المعادلة (3-1) وكان مقدارها (0.12515 mol/L) وأصبح لدينا (محلول رقم 1) من مادة (TiO₂) المذابة حسب المعادلة التالية:



لغرض تشويب ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂) بثاني أكسيد القصدير (SnO₂)، تم حساب (1.88×10⁻⁴) غرام من مسحوق (SnO₂) بنقاوة (99.99%) ويزوّب في حامض الهيدروكلوريك المركز (HCl) (37.8 mol/L) ثم يُخفّف المحلول إلى (100 c.c.) وكان تركيز المحلول الجديد

(3-1). والجدول (3-3) يوضح نماذج لأغشية (TiO₂) النقية والمشوبة لنسب مختلفة من (SnO₂) والتي تم إجراء الفحوصات لها.

جدول رقم (3-3)

نماذج لأغشية TiO₂ النقية والمشوبة بنسب مختلفة من SnO₂ والمحضرة من اذابة 1g من TiO₂ و 0.05g من SnO₂ في حامض الهيدروكلوريك المخفف HCl.

Sample no.	ثاني أكسيد التيتانيوم (1) محلول رقم (1)		ثاني أكسيد القصدير (2) محلول رقم (2)		Doping نسب التشويب المولارية
	الحجم Volume c.c.	التركيز mol/L	الحجم Volume c.c.	التركيز (10 ⁻⁴) mol/L	
1	10	0.12515			Pure
المعاملات الحرارية (التلدين)					3-7
Annealing					

تم إجراء المعاملات الحرارية لنماذج من (SnO₂) النقية والمشوبة بثاني أكسيد التيتانيوم وبنسبة (SnO₂ : 0.09 TiO₂) وكذلك للنماذج من (TiO₂) النقية والمشوبة بثاني أكسيد القصدير وبنسبة (TiO₂ : 0.09 SnO₂) حيث تم وضعها في داخل فرن تجفيف كهربائي وبدرجة حرارة (250) درجة مئوية ولمدة ساعة ونصف وبعد استخراجها تم إجراء فحوصات الأشعة السينية لها لمعرفة مدى تأثير المعاملات الحرارية على البنية البلورية لهذه الأغشية.

The Equipment used for Measurement

1- النفاذية - الامتصاصية للأغشية المحضرة

(Transmittance-Absorbance For Prepared Thin Films Spectrometer)

لقد استخدم مطياف (Shimadzu-UV-1600series) التابع لجامعة الكوفة، لتسجيل النفاذية والامتصاصية للأغشية الرقيقة المحضرة، حيث يمكن قراءتها مباشرة على شاشة متصلة بالجهاز وقد تم تسجيل النفاذية والامتصاصية للأطوال الموجية ابتداءً من (1100-190) نانومتر والجهاز يعمل على مبدأ حزمتين إحداهما تمر خلال الغشاء المراد قياس النفاذية او الامتصاصية له وتمر الحزمة الأخرى في شريحة زجاجية تعتبر مرجع مقارنة.

2- الانعكاسية للأغشية المحضرة

(Reflectance For Prepared Thin Films Spectrometer)

لقد استخدم مطياف (Lambda 9-Uv-Vis-NIR) مزدوج الحزمة، التابع لجامعة طهران لتسجيل الانعكاسية للأغشية الرقيقة المحضرة، تم تسجيل الانعكاسية لمدى من الأطوال الموجية من (2700-300) نانومتر.

3- جهاز الأشعة السينية

تم إجراء فحص البنية البلورية لأغشية TiO_2 و SnO_2 بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية من نوع (Shimadzu XRD-6000)، التابع لوزارة العلوم والتكنولوجيا والجهاز ذو مواصفات هي:

Target	: Cu
Wave Length	(λ) = 1.5406 (Å)
Voltage	= 40 (KV)
Current	= 30 (mA)
Scanning	: 2θ from (20-60) (deg)
Step	: 0.04 (deg)
Test Speed	: 4 (deg/min)

4- جهاز قياس السمك

تم قياس السمك لأغشية TiO_2 و SnO_2 بواسطة طريقة فيزو (Fizeau) وباستخدام جهاز (Multiple Beam Interferometry-FET) لقياس السمك في مدى (2000-3) نانومتر بدقة قياس $\pm(1-3)$ نانومتر وباستخدام ضوء أحادي الطول الموجي (Monochromatic).

فحص البنية البلورية لغشائي SnO₂ و TiO₂

4-1

Film structure scope by (XRD)

النتائج والمناقشة

إن الأغشية المحضرة والمستخدمه لغرض فحص البنية البلورية بواسطة الأشعة السينية كانت بنفس نسب التشويب المؤشرة في الجدولين (3-2) و(3-3) ولكن بسمك أكبر (0.472) مايكرومتر من النماذج التي استخدمت لغرض فحص الخواص البصرية، وذلك لغرض الحصول على مخططات دقيقة للأشعة السينية الحائدة ولمدى واسع من زوايا السقوط. تم مقارنة البيانات الخاصة بحيود الأشعة السينية لأغشية (SnO₂) و (TiO₂) المستخدمتين في دراستنا الحالية مع البطاقات الأساسية للمادتين القياسيتين (SnO₂) و (TiO₂) (JCPDS – Joint Committee Powder Deffraction Standards).

1- فحص البنية البلورية لغشاء SnO₂

يوضح الجدول (4-1) البيانات الخاصة بحيود الأشعة السينية لمادة (SnO₂) النقية والمستخدمه في البحث الحالي ومقارنتها مع البيانات الخاصة لمادة (SnO₂) القياسية من البطاقات (JPCDS). تعتبر مادة (SnO₂) المستخدمه ذات نظام بلوري رباعي (Tetragonal) ومن المعادلة (2-25) الخاصة بهذا النظام تم حساب ثوابت الشبكة البلورية (a) و (c)، كما تم حساب حجم وحدة الخلية ($V_o=c*a^2$) وحساب الكثافة النظرية من العلاقة التالية:

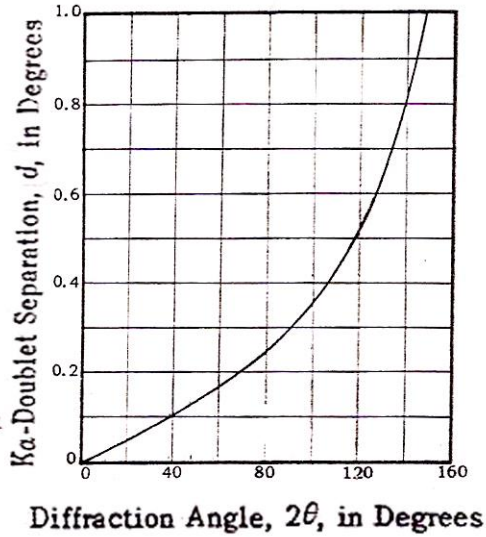
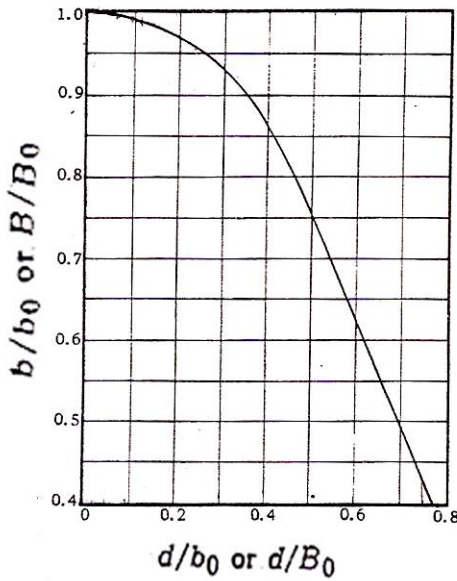
حيث ان (M_w) الوزن الجزيئي للمادة، (z) وحدة الخلية، (V_o) حجم وحدة الخلية. يظهر من الجدول أن هناك فروقات طفيفة في زوايا حيود الأشعة السينية وكذلك

$$\zeta_{th} = \frac{M_w * z * 1.66}{V_o} \dots(4-1)$$

المسافات البينية الفاصلة بين مستويات ميلر (d). أيضاً هناك كبر في حجم وحدة الخلية للمادة المستخدمه في الدراسة الحالية عن المادة القياسية ويتبع ذلك نقصان الكثافة النظرية مع ثبات قيمة الوزن الجزيئي. هذا يعود إلى اختلاف في ظروف وطريقة تحضير مادة (SnO₂) القياسية عن الظروف وطريقة تحضير مادة (SnO₂) المستخدمه في دراستنا الحالية، كذلك الظروف الخاصة بعملية الحصول على هذه البيانات ودقتها بالنسبة للمادة القياسية والمادة المستخدمه في البحث الحالي. إن قيم

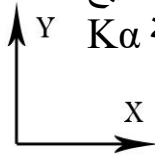
ثوابت الشبكة التي تم حسابها هي مقارنة لقيم ثوابت الشبكة التي توصل إليها الباحث (W.H.LEE) وآخرون⁽⁷⁹⁾ وهي ($a=4.7572$ و $c=3.186$) انكستروم عند تحضير أغشية من مادة (SnO_2).

ولحساب المقاس التبلوري (D) (Crystallit Size) من معادلة (Scherrer) (2-26) فإن (B) (Brodening Line) المستخدمة في هذه المعادلة هي المصححة وليست المستخرجة من مخططات حيود الأشعة السينية. لأنه فضلاً عن التوسع الحاصل في خطوط الانحراف نتيجة للحجم التبلوري هناك عدة عوامل خارجية تؤثر على حصول توسع لخطوط الانحراف. ومن أهم هذه العوامل هو التوسع الحاصل بسبب أشعة ($K\alpha$) المزدوجة. لذلك تم إجراء التصحيحات على (B_0) (Brodening Line) المستخرجة من مخططات حيود الأشعة السينية⁽⁷⁷⁾. وكالاتي يمثل الشكل (4-1) منحنى التصحيح الخاص بتحديد قيمة الفصل الزاوي (Angular (d Separation) لمركبتي ($K\alpha$) المزدوجة وهما ($K\alpha_1$) و ($K\alpha_2$). من خلال معرفة زاوية حيود الأشعة السينية 2θ يتم تحديد قيمتها على المحور الأفقي محور (X) لهذا المخطط وعند تسقيطها على منحنى التصحيح يتم معرفة قيمة (d) من المحور العمودي محور (Y) وبتقسيم قيمة (d) على (B_0) نحصل على النسبة (d/B_0). الآن يتم تحديد قيمة هذه النسبة على محور (X) في الشكل (4-2) الذي يمثل منحنى التصحيح الثاني والخاص بأشعة $K\alpha$ المزدوجة وعند تسقيط (d/B_0) على منحنى التصحيح يتم معرفة النسبة التالية (B/B_0) على محور (Y) عندها ممكن تحديد قيمة (B) المصححة. وهذه القيمة هي التي تم استخدامها في معادلة (شرابير) لاستخراج قيمة المقاس التبلوري (D).



الشكل (4-1) مخطط الفصل
الزاوي (d) لمركبة لأشعة $K\alpha$
المزدوجة كدالة لزاوية سقوط
الأشعة السينية (2θ) (77)

الشكل (4-2) منحنى التصحيح
لخط التوسع نتيجة أشعة $K\alpha$
المزدوجة



يوضح الجدول (4-2) نتائج حسابات عملية التصحيحات لقيم (B) المصححة لغشاء (SnO_2) النقي وكذلك نتائج حسابات المقاس التبلوري (D)، كثافة الانخلاعات (δ) والانفعالات الدقيقة (Microstrain) باتجاه محور (a). تُظهر النتائج الخاصة لغشاء (SnO_2) النقي حصول نمو جيد للمقاس التبلوري (D) باتجاه محور (a) ويترتب على ذلك قلة (δ) و (ϵ) في هذا الاتجاه.

يوضح الشكل (4-3) فحص البنية البلورية بواسطة الأشعة السينية لغشاء (SnO_2) النقي والمشوب والمحضّران بطريقة الرش الكيماوي الحراري عند درجة حرارة القاعدة (450) درجة مئوية. يمثل مخطط (1) في الشكل (4-3) فحص الأشعة السينية لغشاء (SnO_2) النقي حيث يظهر المخطط تبلور جيد لاسيما عند زوايا حيود (54.6063, 51.6687, 33.8125, 26.5306) وباتجاهات بلورية هي [110], [200], [101], [220] على التوالي والاتجاه المفضل للنمو هو [110].

يوضح الجدول (4-3) البيانات الخاصة لحيود الأشعة السينية لمادة (SnO_2) النقية والمشوبة بنسبة تشويب ($0.09 TiO_2$). من هذا الجدول يتضح أن التشويب قد عمل على إزاحة اتجاهات التبلور باتجاه الزوايا الكبيرة وعمل على نقصان في المسافات البينية بين مستويات ميلر (d). إن عملية التشويب أدت إلى انخفاض طفيف في قيمة ثابت الشبكة البلورية (a) وزيادة في قيمة ثابت الشبكة البلورية (c)، إن قيم ثوابت الشبكة التي تم حسابها هي مقارنة لقيم ثوابت الشبكة التي توصل إليها الباحث (T.R.GIRALDI) وآخرون⁽²⁶⁾ وهي (4.749=a و 3.188=c) انكستروم عند

تحضير أغشية من مادة (SnO_2) المشوبة بمادة الأنتيمون كما أدى إلى تقليل حجم وحدة الخلية، لأن عملية التشويب تعمل على حصول عيوب نقطية (استبدالية) في الشبكة البلورية لغشاء (SnO_2) حيث سيتم استبدال ذرات (Sn) الأساسية والكبيرة الحجم نصف قطرها الذري (0.69) أنكستروم بذرات (Ti) المشوبة ذات حجم أصغر نصف قطرها الذري (0.61) أنكستروم.⁽⁷⁸⁾ حيث سيؤدي ذلك إلى حصول انكماش وتقلص في الشبكة البلورية كما موضح في الشكل (17-2). كما أدت عملية التشويب هذه إلى حصول نقصان في الوزن الجزيئي للمركب (SnTiO_2) وذلك لأن ذرة (Ti) المشوبة التي وزنها الذري (47.8) أقل من وزن ذرة (Sn) الأساسية التي وزنها الذري (118.69)⁽⁷⁸⁾.

يوضح الجدول (4-4) نتائج عملية التصحيحات الخاصة بـ (B) Brodening (Line) لغشاء (SnO_2) المشوب بنسبة تشويب 9% من (TiO_2) وكذلك نتائج حسابات المقاس التبلوري (D)، كثافة الانخلاعات (δ) والانفعالات الدقيقة (ϵ) باتجاه محور (a). تظهر النتائج الخاصة بغشاء (SnO_2) المشوب إلى حصول نمو جيد للمقاس التبلوري (D) ويترتب على ذلك قلة في (δ) و(ϵ) في هذا الاتجاه، كما تظهر النتائج حصول نمو في المقاس التبلوري (D) لغشاء (SnO_2) المشوب أكبر من النمو الحاصل في (D) لـ (SnO_2) النقي وبنفس ظروف عملية التحضير، وهذا ما يوضحه مخطط (2) في الشكل (3-4). إن عملية التشويب لشغاء (SnO_2) قد ساعدت على حصول زيادة في المقاس التبلوري (D) وانخفاض في (δ) و(ϵ) والتقليل من مساحة حدود الحبيبات أي تقليل الطاقة الحرة للبلورة وبذلك زيادة في حركية الإلكترونات ومن ثم زيادة في التوصيلية وتحسن في خاصية الانعكاس.⁽²⁶⁾

يوضح مخطط (2) في الشكل (3-4) فحص البنية البلورية بواسطة الأشعة السينية لغشاء (SnO₂) المشوب بنسبة (0.09 TiO₂) وبنفس ظروف تحضير غشاء (SnO₂) النقي، نرى أن نسبة التشويب قد ساعدت على تبلور الغشاء بصورة أكثر وكان التبلور في الاتجاهين [110], [200] وعند الزاويتين (26.5988, 38.0792) على التوالي، على حساب التبلور في الاتجاهين [101], [211] عند الزاويتين (33.9019, 51.8216) على التوالي.

الجدول (4-1) يوضح بيانات حيود الأشعة السينية لثاني أكسيد القصدير القياسي والمستخدم في الدراسة الحالية

(SnO ₂) Present Study				(SnO ₂) Standard			
No.	2θ°	d(A°)	I/I _o	2θ°	d(A°)	I/I _o	(hkl)
1	26.5306	3.35701	100	26.611	3.347	100	110
2	33.8125	2.6488	58	33.843	2.6427	75	101
3	37.8518	2.37494	29	37.85	2.369	21	200
4	51.6687	1.76767	46	51.781	1.7641	57	211
5	54.6063	1.67932	10	54.759	1.675	14	220
6	57.82	1.5934	6	57.82	1.5934	6	002
System: Tetragonal a=4.74908 A° c=3.18896 A° V _o =71.923 A° z=2 M _w =150.69 ξ _{th} =6.9559 g /cc				System: Tetragonal a=4.7382 A° c=3.1871 A° V _o =71.55 A° z=2 M _w =150.69 ξ _{th} =6.992 g /cc			

الجدول (4-2) يوضح نتائج حسابات عملية التصحيحات لـ (B) ونتائج حسابات المقاس التبلوري (D)

وكثافة الانخلاعات (δ) والانفعال الداخلي (ε) لغشاء SnO₂ النقي

Sample	2θ°	d(A°)	(hkl)	B _o degree	d _o degree	d/B _o	B/B _o	B degree	D(A°)	δ A ^{o-2} * 10 ⁻⁴	ε * 10 ⁻³	Axes
SnO ₂ Pure	26.5306	3.35701	(110)	0.5000	0.067	0.1340	0.9830	0.4915	173.445	0.3324	2.325	(a)

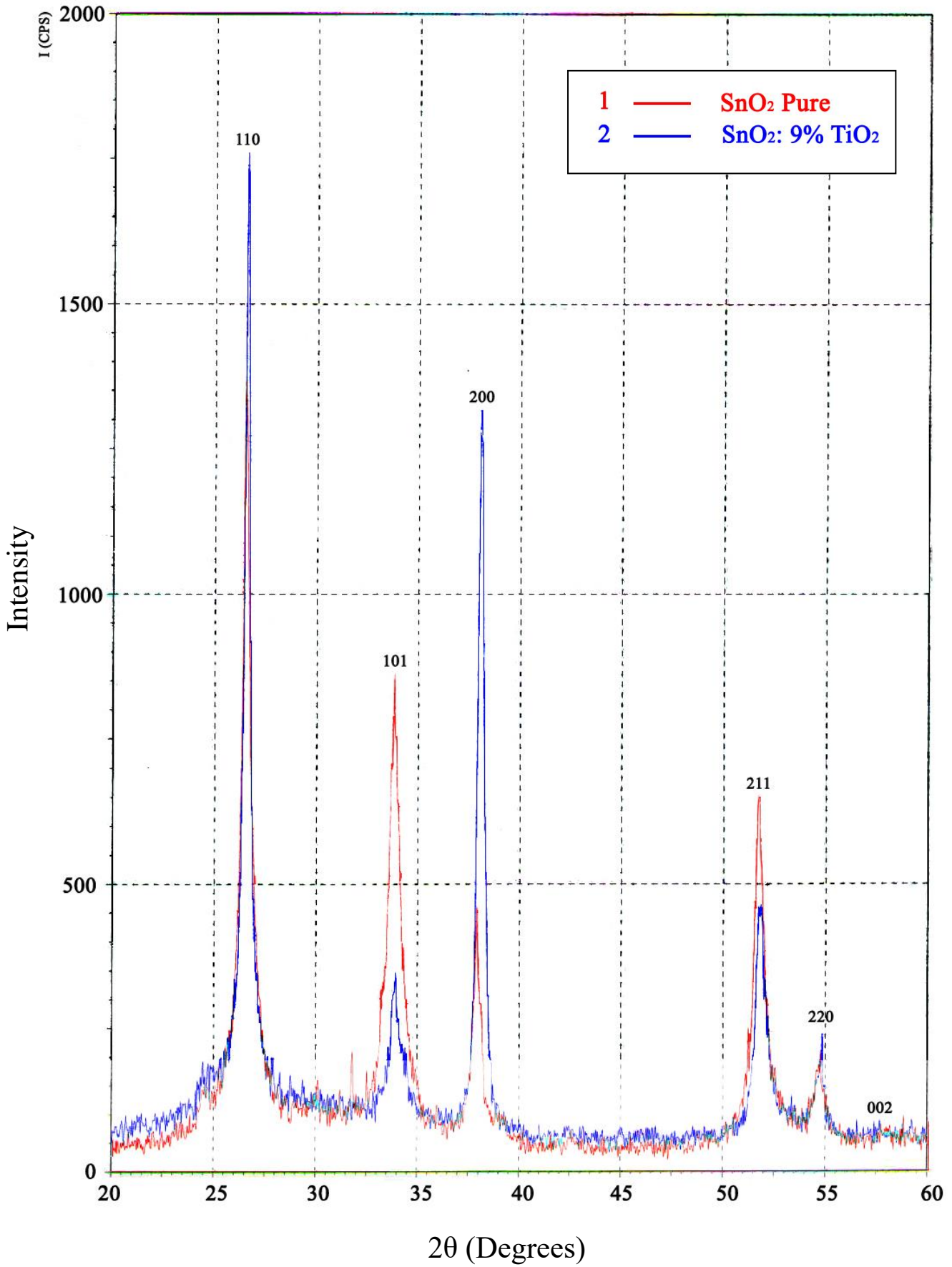
الجدول (4-3) يوضح بيانات حيود الأشعة السينية لثاني أكسيد القصدير النقي والمشوب بثاني أكسيد التيتانيوم بنسبة 9 %

(SnO ₂) Doping				(SnO ₂) Pure			
No.	2θ°	d(A°)	I/I ₀	2θ°	d(A°)	I/I ₀	(hkl)
1	26.5988	3.34855	100	26.5306	3.35701	100	110
2	33.9019	2.64206	14	33.8125	2.6488	58	101
3	38.0792	2.36128	80	37.8518	2.37494	29	200
4	51.8216	1.76282	25	51.6687	1.76767	46	211
5	54.7304	1.6758	8	54.6063	1.67932	10	220
6	57.82	1.5934	6	57.82	1.5934	6	002
System: Tetragonal a=4.7326 A° c=3.13903 A° V _o =70.3082 A° z=2 M _w =144.319 ξ _{th} =6.81484 g /cc				System: Tetragonal a=4.74908 A° c=3.18896 A° V _o =71.923 A° z=2 M _w =150.69 ξ _{th} =6.9559 g /cc			

الجدول (4-4) يوضح نتائج حسابات عملية التصحيحات لـ (B) ونتائج حسابات المقاس التبلوري (D)

وكثافة الانخلاعات (δ) والانفعال الداخلي (ε) لغشاء SnO₂ المشوب

Sample	2θ°	d(A°)	(hkl)	B ₀ degree	d ₀ degree	d/B ₀	B/B ₀	B degree	D(A°)	δ A ⁻² * 10 ⁻⁴	ε * 10 ⁻³	Axes
SnO ₂ Doping	26.5988	3.34855	(110)	0.2500	0.058	0.2320	0.9600	0.2400	355.253	0.0790	1.135	(a)



شكل (3-4) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء SnO₂ النقي والمشوب

2- فحص البنية البلورية لغشاء TiO_2

يوضح الجدول (3-4) البيانات الخاصة بحيود الأشعة السينية لمادة (TiO_2) النقية والمستخدم في البحث الحالي ومقارنتها مع البيانات الخاصة لمادة (TiO_2) القياسية من بطاقات (JCPDS). تعتبر مادة (TiO_2) ذات نظام بلوري رباعي (Tetragonal) من طور (Anatase) ومن المعادلة (2-25) الخاصة بهذا النظام تم حساب ثوابت الشبكة البلورية (a) و (c)، كما تم حساب حجم وحدة الخلية (V_o) وحساب الكثافة النظرية من العلاقة (4-1).

ويظهر الجدول أن هناك فروقات في ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية ويتبع ذلك في الكثافة النظرية بين المادة المستخدمة في البحث والمادة القياسية، ويرجع ذلك لنفس السبب السابق الخاص بفحص غشاء (SnO_2). كما تم إجراء التصحيحات الخاصة بخط التوسع (B) بنفس الطريقة السابقة، بحساب المقاس التبلوري (D) وكثافة الانخلاعات (δ) والانفعالات الدقيقة (ϵ) باتجاه محور (a) ونتائج هذه الحسابات موضحة في الجدول (4-6).

تظهر النتائج الخاصة بغشاء (TiO_2) النقي إلى حصول نمو جيد للمقاس التبلوري (D) باتجاه محور (a) ويترتب على ذلك قلة في (δ) و (ϵ) ويؤدي ذلك إلى تحسن للخواص البصرية.

يوضح الشكل (4-4) فحص البنية البلورية بواسطة الأشعة السينية لغشاء (TiO_2) النقي، حيث يظهر هذا المخطط تبلور ضعيف عند بعض زوايا الحيود وتكون شدة معظم التبلورات عند زوايا الحيود (25.3005, 38.0953, 48.1291) وباتجاهات [101], [004], [200] على التوالي. وهذا يتفق مع النتائج التي تم التوصل إليها الباحث (M.I.B. Bernardi) وآخرون (2001) (21) عند ترسيب غشاء (TiO_2) على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (400) درجة مئوية.

يوضح الجدول (3-4) البيانات الخاصة بحيود الأشعة السينية لمادة (TiO_2) النقية والمشوبة بنسبة تشويب ($0.09 SnO_2$). من هذا الجدول نرى أن نسبة التشويب قد عملت على تغيير في زوايا الحيود وكذلك تغيير في المسافات البينية بين مستويات ميلر (d). إن عملية التشويب قد أدت إلى انخفاض في قيمة ثابت الشبكة البلورية (a) وزيادة في قيمة ثابت الشبكة البلورية (c) ويتبع ذلك زيادة في حجم وحدة الخلية البلورية (V_o). والسبب أن عملية التشويب تؤدي إلى حصول عيوب نقطية (استبدالية أو بينية) في الشبكة البلورية لغشاء (TiO_2) حيث سيتم استبدال ذرات (Ti) الأساسية الصغيرة الحجم والتي نصف قطرها الذري (0.61) أنكستروم بذرات (Sn) المشوبة الكبيرة الحجم والتي نصف قطرها الذري (0.69) أنكستروم، سيؤدي ذلك إلى حصول انتفاخ وتوسع في الشبكة البلورية كما موضح في الشكل (2-17a) و (2-17b). كما أن الزيادة في الوزن الجزيئي يعود إلى أن ذرة (Sn) المشوبة التي وزنها (118.69) أكبر من وزن ذرة (Ti) الأساسية والتي وزنها (47.08) (78).

يوضح جدول (4-8) نتائج حسابات عملية التصحيحات بخط التوسع (B) وكذلك نتائج حسابات للمقاس التبلوري (D) كثافة الانخلاعات (δ) والانفعالات الدقيقة (ϵ) لغشاء (TiO_2) المشوب بنسبة 9% من (SnO_2). تظهر النتائج الخاصة لغشاء (TiO_2) المشوب إلى حصول نمو جيد للمقاس التبلوري (D) باتجاه محور (a) ويترتب على ذلك انخفاض في قيم (δ) و(ϵ) بهذا الاتجاه. كما تظهر النتائج حصول نمو في المقاس التبلوري (D) لغشاء (TiO_2) أكثر من النمو الحاصل في (D) لغشاء (TiO_2) النقي وبنفس ظروف عملية التحضير وهذا ما يوضحه مخطط (2) في الشكل (4-4) ولنفس السبب السابق.

يوضح مخطط (2) من شكل (4-4) فحص البنية البلورية بواسطة الأشعة السينية لغشاء (TiO_2) المشوب بنسبة 9% (SnO_2). نرى أن نسبة التشويب قد ساعدت على تحسن طفيف في التبلور لاسيما عند الزوايا (54.3464, 48.1891, 37.9554, 25.2572) وباتجاهات [101], [004], [200], [105] على التوالي.

الجدول (4-5) يوضح بيانات حيود الأشعة السينية لثاني أكسيد التيتانيوم القياسي والمستخدم في الدراسة الحالية

(TiO ₂) Present Study				(TiO ₂) Standard			
No.	2θ°	d(A°)	I/I ₀	2θ°	d(A°)	I/I ₀	(hkl)
1	25.3005	3.51737	100	25.281	3.5200	100	101
2	38.0953	2.36032	24	37.800	2.3780	20	004
3	48.1291	1.88908	12	48.049	1.8920	35	200
4	53.4667	1.71239	8	53.890	1.6999	20	105
5	55.1861	1.66304	8	55.060	1.6665	20	211
System: Tetragonal a=3.77816 A° c=9.44128 A° V ₀ =134.769 A° z=4 M _w =79.9 ξ _{th} =3.9366 g /cc				System: Tetragonal a=3.7852 A° c=9.5139 A° V ₀ =136.31 A° z=4 M _w =79.9 ξ _{th} =3.892 g /cc			

الجدول (4-6) يوضح نتائج حسابات عملية التصحيحات لـ (B) ونتائج حسابات المقاس التبلوري (D)

وكثافة الانخلاعات (δ) والانفعال الداخلي (ε) لغشاء TiO₂ النقي

Sample	2θ°	d(A°)	(hkl)	B ₀ degree	d ₀ degree	d/B ₀	B/B ₀	B degree	D(A°)	δ A ⁰⁻² * 10 ⁻⁴	ε * 10 ⁻³	Axises
TiO ₂ Pure	25.3005	3.51737	(101)	0.5	0.065	0.13	0.983	0.4915	173.02	0.334	2.477	(a)

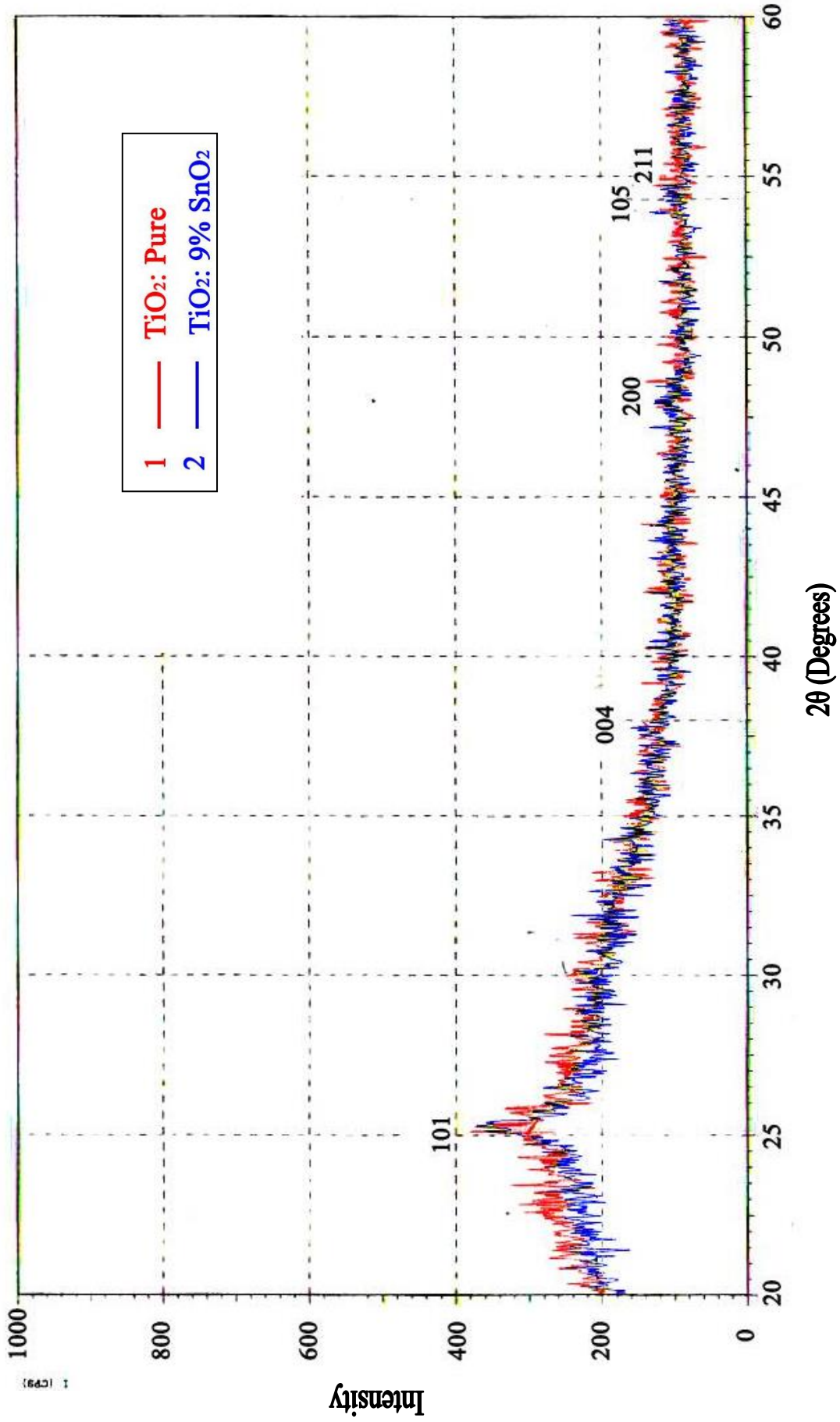
الجدول (4-7) يوضح بيانات حيود الأشعة السينية لثاني أكسيد التيتانيوم النقي والمشوب بثاني أكسيد القصدير بنسبة 9%

(TiO ₂) Doping				(TiO ₂) Pure			
No.	2θ°	d(A°)	I/I ₀	2θ°	d(A°)	I/I ₀	(hkl)
1	25.2572	3.5233	100	25.3005	3.51737	100	101
2	37.9554	2.3687	3	38.0953	2.36032	24	004
3	48.1891	1.88686	17	48.1291	1.88908	12	200
4	54.3464	1.68673	19	53.4667	1.71239	8	105
5	56.1257	1.6374	6	55.1861	1.66304	8	211
System: Tetragonal a=3.77372 A° c=9.5795 A° V ₀ =136.421 A° z=4 M _w =86.2711 ξ _{th} =4.19906 g /cc				System: Tetragonal a=3.77816 A° c=9.44128 A° V ₀ =134.769 A° z=4 M _w =79.9 ξ _{th} =3.9366 g /cc			

الجدول (4-8) يوضح نتائج حسابات عملية التصحيحات لـ (B) ونتائج حسابات المقاس التبلوري (D)

وكتافة الانخلاعات (δ) والانفعال الداخلي (ε) لغشاء TiO₂ المشوب بنسبة 9% من SnO₂

Sample	2θ°	d(A°)	(hkl)	B ₀ degree	d ₀ degree	d/B ₀	B/B ₀	B degree	D(A°)	δ A ⁻² * 10 ⁻⁴	ε * 10 ⁻³	Axises
TiO ₂ Doping	25.2752	3.5233	(101)	0.425	0.06	0.141	0.981	0.5166	204.106	0.24	2.076	(a)



شكل (4-4) حيود الأشعة السينية لغطاء TiO₂ النقي والمشوب

أثر التلدين على الخواص البنية البلورية للأغشية

4-2

Annealing Effect on the structure of films

1- أثر التلدين على أغشية SnO_2

يوضح الجدول (4-9) البيانات الخاصة لحيود الأشعة السينية لمادة (SnO_2) غير الملدنة والملدنة بدرجة حرارة (250) درجة مئوية. يظهر من الجدول أن هناك فروقات طفيفة جداً بين زوايا الحيود والمسافات البينية بين مستويات ميلر، كذلك في قيم ثوابت الشبيكة البلورية، حجم وحدة الخلية والكثافة النظرية.

يوضح الجدول (4-10) نتائج حسابات عملية التصحيحات لقيم (B) لغشاء (SnO_2) النقي الخاص بغشاء (SnO_2) النقي الملدن كذلك نتائج حسابات المقاس التبلوري (D) وكثافة الانخلاعات (δ) والانفعالات الدقيقة (ϵ). من هذه النتائج يظهر أن التلدين عمل على زيادة المقاس التبلوري في اتجاه محور (a) ويترتب على ذلك قلة كثافة الانخلاعات والانفعالات الدقيقة بهذا الاتجاه. إن المقاس التبلوري لغشاء (SnO_2) غير الملدن هو أقل من المقاس التبلوري لغشاء (SnO_2) الملدن. وذلك لأن عملية التلدين تؤدي إلى نمو الحبيبات والتحامها ومن ثم زيادة الحجم الحبيبي ونقصان الحبوب البلورية وهذا بدوره يؤدي إلى تقليل العيوب البلورية، كما تؤدي عملية التلدين إلى تحسن في الخواص البصرية من خلال زيادة فجوة الطاقة وبالتالي زيادة النفاذية كما أن تقليل الحدود الحبيبية يعني زيادة في حركية الإلكترونات وزيادة التوصيلية ومن ثم زيادة الانعكاسية. (23, 22)

يوضح الشكل (4-5) فحص البنية البلورية بواسطة الأشعة السينية لغشاء (SnO_2) النقي الملدن وغير الملدن. حيث تظهر الزيادة في المقاس التبلوري على شكل زيادة في شدة التبلور في اتجاهات [110], [200], [211] وعند زوايا حيود (26.5287, 37.8544, 51.6517) على التوالي في حين ينخفض لدينا التبلور باتجاه [101] وعند زاوية حيود (33.8298).

يوضح الجدول (4-11) البيانات الخاصة بحيود الأشعة السينية لمادة (SnO_2) المشوبة غير الملدنة والملدنة. يظهر من الجدول أن هناك فروقات طفيفة جداً بين المسافات البينية لمستويات ميلر (d). أما ثوابت الشبيكة البلورية ذات قيمة أعلى بالنسبة للغشاء الملدن ويتبع ذلك كبر في حجم وحدة الخلية. وذلك لأن عملية التلدين قد ساعدت على زيادة النمو في المقاس التبلوري ومن ثم زيادة في ثوابت الشبيكة البلورية.

يوضح الجدول (4-12) نتائج حسابات عملية التصحيحات لقيم (B) لغشاء (SnO_2) المشوب بنسبة 9% والملدن بدرجة حرارة (250) درجة مئوية وكذلك نتائج حساب المقاس التبلوري (D) وكثافة الانخلاعات (δ) والانفعالات الداخلية الدقيقة (ϵ). يظهر أن التلدين يعمل على زيادة المقاس التبلوري (D) باتجاه المحور (a) هذا يعني

انخفاض قيم (δ) و (ϵ) بهذا الاتجاه. ومن مقارنة هذه النتائج مع نتائج غشاء (SnO_2) المشوب غير المملد يظهر تأثير عملية التلدين واضحة على حصول زيادة في قيم المقاس التبلوري (D) للغشاء المشوب المملد عن قيم (D) للغشاء المشوب غير المملد وبنفس السبب السابق الذكر.

يوضح الشكل (4-6) حيود الأشعة السينية لغشاء (SnO_2) المشوب (المملد وغير المملد). حيث تظهر الزيادة في حجم التبلوري على شكل زيادة في شدة التبلور بالاتجاهات التالية [110], [101], [211] وعند الزوايا (26.5824, 33.9094, 51.7816) على التوالي. وهذا بدوره يؤدي إلى تحسن في الخواص البصرية.

الجدول (4-9) يوضح بيانات حيود الأشعة السينية لثاني أكسيد القصدير النقي غير المملد

والمملد بدرجة حرارة تلدين (250) درجة مئوية

(SnO ₂) Annealing				(SnO ₂) Non-Annealing			
No.	2 θ°	d(A $^\circ$)	I/I _o	2 θ°	d(A $^\circ$)	I/I _o	(hkl)
1	26.5287	3.35724	100	26.5306	3.35701	100	110
2	33.8298	2.64752	39	33.8125	2.6488	58	101
3	37.8544	2.37478	29	37.8518	2.37494	29	200
4	51.6517	1.76821	68	51.6687	1.76767	46	211
5	54.5979	1.67956	12	54.6063	1.67932	10	220
6	57.82	1.5934	6	57.82	1.5934	6	002
System: Tetragonal a=4.7493 A $^\circ$ c=3.18914 A $^\circ$ V _o =71.93376 A $^\circ$ z=2 M _w =150.69 ξ_{th} =6.9548 g /cc				System: Tetragonal a=4.74908 A $^\circ$ c=3.18896 A $^\circ$ V _o =71.923 A $^\circ$ z=2 M _w =150.69 ξ_{th} =6.9559 g /cc			

الجدول (4-10) يوضح نتائج حسابات عملية التصحيحات لـ (B) ونتائج حسابات المقاس التبلوري (D)

وكثافة الانخلاعات (δ) والانفعال الداخلي (ϵ) لغشاء SnO₂ النقي الملدن

Sample	2 θ°	d(A $^\circ$)	(hkl)	B _o degree	d _o degree	d/B _o	B/B _o	B degree	D(A $^\circ$)	δ A $^{\circ-2}$ * 10 $^{-4}$	ϵ * 10 $^{-3}$	Axes
SnO ₂ Annealing	26.5287	3.35724	(110)	0.3500	0.067	0.1855	0.9710	0.3433	248.289	0.1622	1.625	(a)

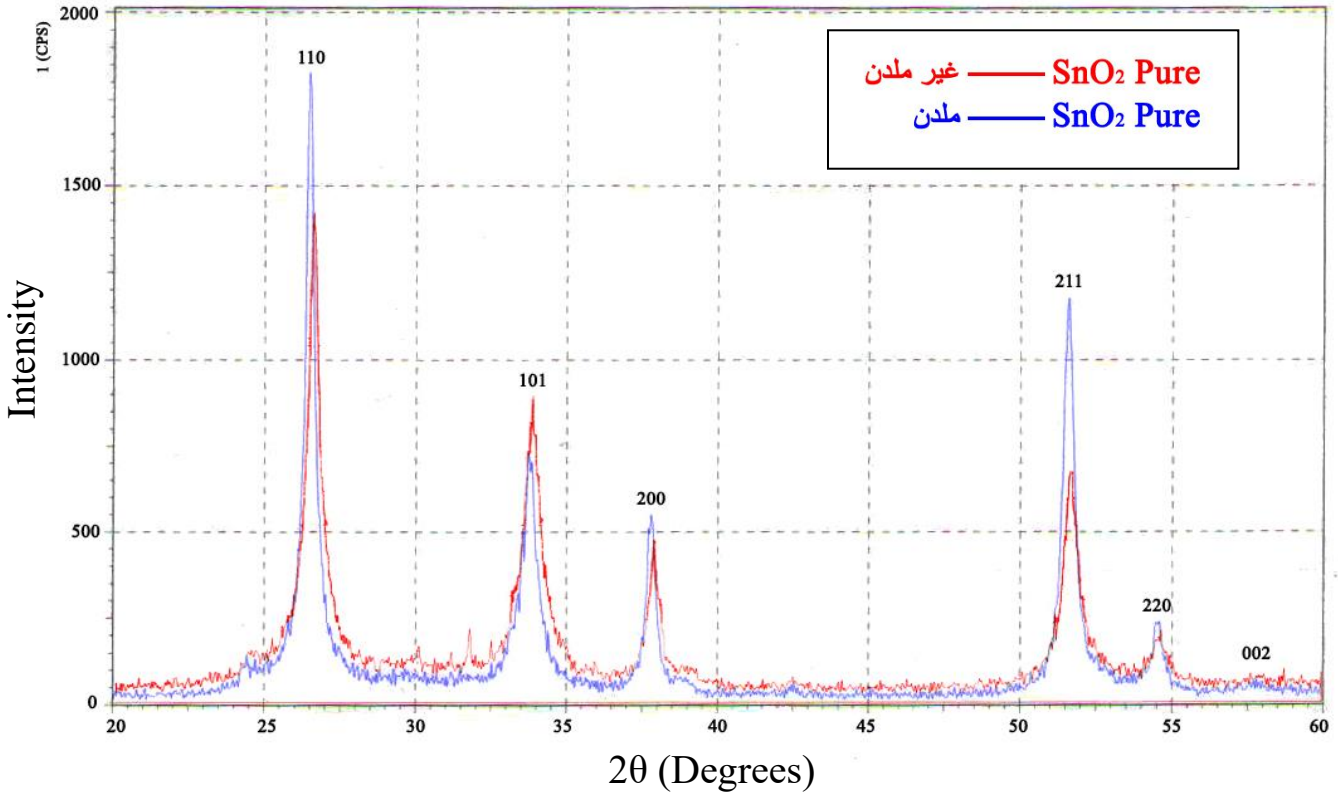
الجدول (4-11) يوضح بيانات حيود الأشعة السينية لثاني أكسيد القصدير المشوب بنسبة تشويب 9% من التيتانيوم الغير الملدن والملدن بدرجة حرارة تليدين 250 درجة مئوية

(SnO ₂ Doping) Annealing				(SnO ₂ Doping) Non-Annealing			
No.	2 θ°	d(A $^\circ$)	I/I _o	2 θ°	d(A $^\circ$)	I/I _o	(hkl)
1	26.5824	3.35058	100	26.5988	3.34855	100	110
2	33.9099	2.64145	20	33.9019	2.64206	14	101
3	38.0249	2.36453	66	38.0792	2.36128	80	200
4	51.7816	1.76408	40	51.8216	1.76282	25	211
5	54.6996	1.67667	9	54.7304	1.6758	8	220
6	57.82	1.5934	6	57.82	1.5934	6	002
System: Tetragonal a=4.7366 A $^\circ$ c=3.18522 A $^\circ$ V _o =71.4616 A $^\circ$ z=2 M _w =144.319 ξ_{th} =6.70485 g /cc				System: Tetragonal a=4.7326 A $^\circ$ c=3.13903 A $^\circ$ V _o =70.3082 A $^\circ$ z=2 M _w =144.319 ξ_{th} =6.81484 g /cc			

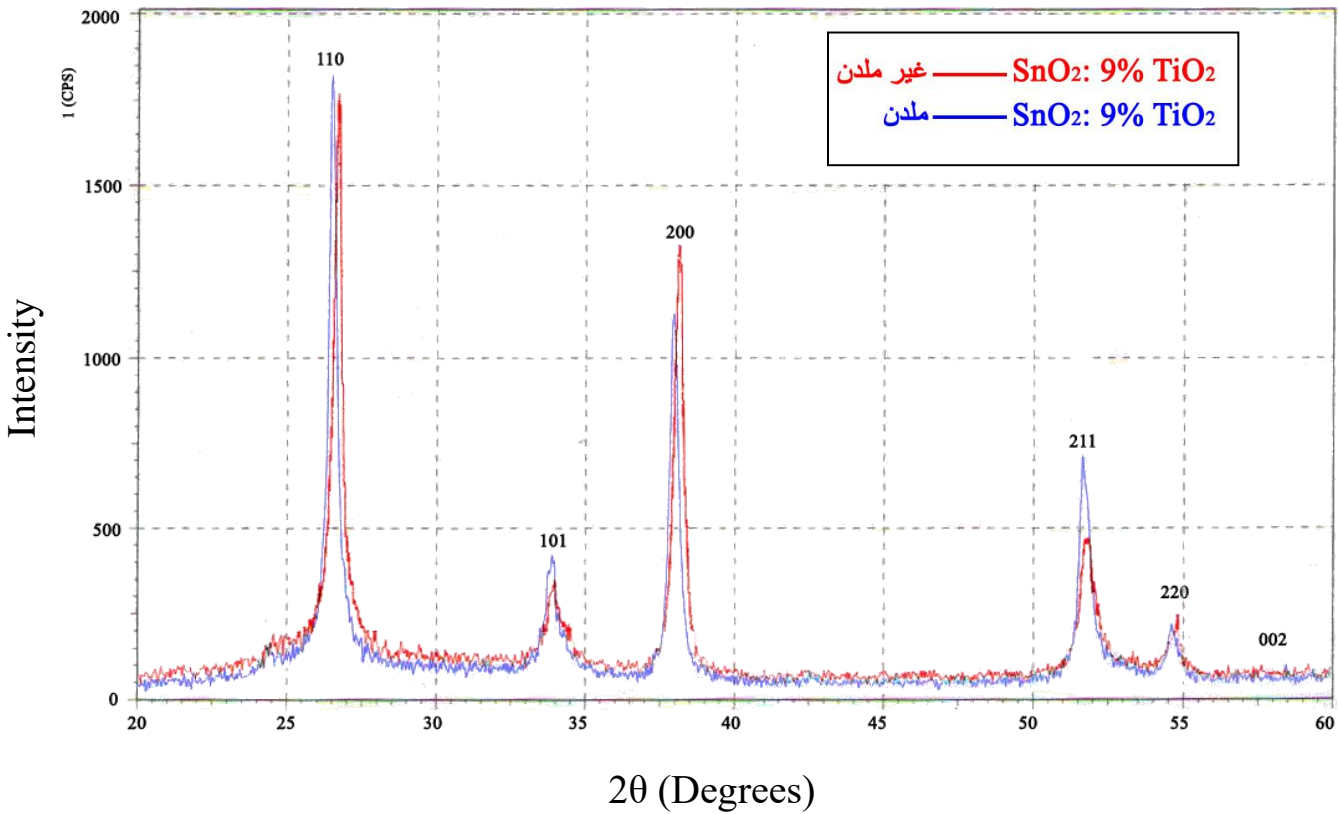
الجدول (4-12) يوضح نتائج حسابات عملية التصحيحات لـ (B) ونتائج حسابات المقاس التبلوري (D)

وكثافة الانخلاعات (δ) والانفعال الداخلي (ϵ) لغشاء SnO₂ المشوب الملدن

Sample	2 θ°	d(A $^\circ$)	(hkl)	B _o degree	d _o degree	d/B _o	B/B _o	B degree	D(A $^\circ$)	δ A $^{\circ-2}$ * 10 $^{-4}$	ϵ * 10 $^{-3}$	Axes
SnO ₂ Doping Annealing	26.5824	3.35058	(110)	0.2500	0.058	0.2320	0.9600	0.2400	355.242	0.0792	1.135	(a)



شكل (4-5) حيود الأشعة السينية لغشاء SnO₂ النقي الملدن وغير الملدن



شكل (4-6) حيود الأشعة السينية لغشاء SnO₂ المشوب الملدن وغير الملدن

2- أثر التلدين على أغشية TiO_2

يوضح الجدول (4-13) البيانات الخاصة لحيود الأشعة السينية لمادة (TiO_2) النقية الملدنة بدرجة حرارة 250 درجة مئوية وغير الملدنة. يظهر من الجدول تغير بسيط في زوايا الحيود والمسافات البينية بين مستويات ميلر (d). أما ثابت الشبيكة البلورية يبقى ثابتاً باتجاه (a) ويزداد باتجاه (c) بالنسبة لغشاء الملدن. ويتبع ذلك زيادة في حجم وحدة الخلية ونقصان الكثافة النظرية للغشاء الملدن عن غير الملدن. وقيم ثوابت الشبيكة البلورية مقارنة للقيم التي توصل إليها الباحث (B.Karunagaran) وآخرون (2002) ⁽²²⁾ وهي (9.534=c, 3.813=a) انكستروم عند تحضير أغشية من مادة (TiO_2) وملدنة بدرجة حرارة (400) درجة مئوية.

يوضح الجدول (4-14) نتائج حسابات عملية التصحيحات لقيم (B) الخاصة بغشاء (TiO_2) النقي الملدن وكذلك نتائج حسابات قيم المقاس التبلوري (D) و(δ) و(ε). ومن مقارنة النتائج الخاصة لغشاء (TiO_2) المشوب غير الملدن مع نتائج غشاء (TiO_2) المشوب الملدن يظهر تأثير واضح لعملية التلدين على حصول زيادة في قيم المقاس التبلوري (D) للغشاء المشوب الملدن عن قيم الغشاء المشوب غير الملدن لنفس السبب السابق الذكر في تحليل غشاء (SnO_2) الملدن.

يوضح الشكل (4-7) حيود الأشعة السينية لغشاء (TiO_2) النقي الملدن وغير الملدن. نلاحظ أن التلدين يعمل على زيادة شدة التبلور عند زوايا حيود (54.3464, 37.9559, 25.2572) وباتجاهات [101], [004], [105] على التوالي.

يوضح الجدول (4-15) بيانات حيود الأشعة السينية لمادة (TiO_2) المشوبة بنسبة تشويب (9% SnO_2). يظهر من الجدول زيادة في قيم ثابت الشبيكة (a) ونقصان في قيم ثابت الشبيكة (c) وزيادة في حجم وحدة الخلية ويتبع ذلك قلة الكثافة النظرية. سبب ذلك يعود إلى حصول نمو جيد في المقاس التبلوري بسبب عملية التلدين.

يوضح الجدول (4-16) نتائج حسابات عملية التصحيحات لـ (B) الخاصة بغشاء (TiO_2) المشوب والملدن وكذلك حسابات قيم المقاس التبلوري (D) و(δ) و(ε). تظهر النتائج نمواً جيداً للحجم التبلوري باتجاه (a) و(c) مقارنة مع مادة (TiO_2) المشوبة غير الملدنة. ويتبع ذلك انخفاضاً لقيم (δ) و(ε).

يوضح الشكل (4-8) فحص البنية البلورية لحيود الأشعة السينية لغشاء (TiO_2) المشوب (9% SnO_2) الملدن بدرجة حرارة (250) درجة مئوية وغير الملدن. يعمل التلدين على زيادة في شدة قمم التبلور عند زوايا الحيود (53.6832, 47.8825, 37.6356, 25.2558) وباتجاهات [110], [004], [200], [105] على التوالي في حين ينخفض التبلور في اتجاه [211] وبزاوية (55.3460).

الجدول (4-13) يوضح بيانات حيود الأشعة السينية لثاني أكسيد التيتانيوم النقي غير الملدن والملدن بدرجة حرارة (250) درجة مئوية

(TiO ₂) Annealing				(TiO ₂) Non-Annealing			
No.	2θ°	d(A°)	I/I ₀	2θ°	d(A°)	I/I ₀	(hkl)
1	25.3171	3.5151	100	25.3005	3.51737	100	101
2	37.9387	2.3697	22	38.0953	2.36032	24	004

الجدول (4-14) يوضح نتائج حسابات عملية التصحيحات لـ (B) ونتائج حسابات المقاس التبلوري (D) وكثافة الانخلاعات (δ) والانفعال الداخلي (ϵ) لغشاء TiO_2 النقي الملدن

Sample	$2\theta^\circ$	$d(\text{A}^\circ)$	(hkl)	B_0 degree	d_0 degree	d/B_0	B/B_0	B degree	$D(\text{A}^\circ)$	$\delta \text{ A}^{-2}$ $* 10^{-4}$	ϵ $* 10^{-3}$	Axes
TiO_2 Annealing	25.3171	3.5151	(101)	0.35	0.066	0.1885	0.966	0.3381	251.547	0.158	1.682	(a)

الجدول (4-15) يوضح بيانات حيود الأشعة السينية لثاني أكسيد التيتانيوم المشوب بنسبة 9%

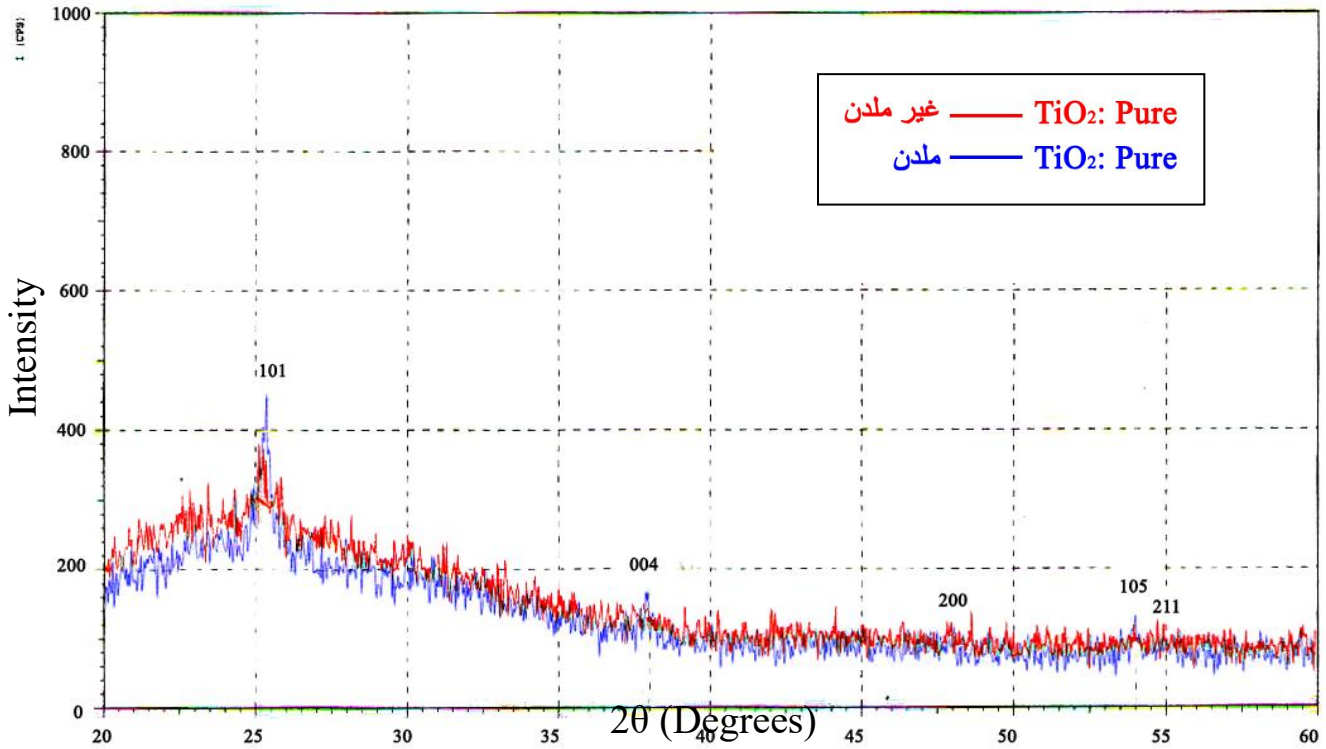
من SnO₂ غير المملدن والمملدن بدرجة حرارة 250 درجة مئوية

(TiO ₂ Doping) Annealing				(TiO ₂ Doping) Non-Annealing			
No.	2θ°	d(A°)	I/I ₀	2θ°	d(A°)	I/I ₀	(hkl)
1	25.2558	3.52349	100	25.2572	3.5233	100	101
2	37.6356	2.38808	17	37.9554	2.3687	3	004
3	47.8825	1.89823	19	48.1891	1.88686	17	200
4	53.6832	1.70599	17	54.3464	1.68673	19	105
5	55.3460	1.65861	5	56.1257	1.6374	6	211
System: Tetragonal a=3.79646 A° c=9.52183 A° V ₀ =137.239 A° z=4 M _w =86.2711 ξ _{th} =4.17403 g /cc				System: Tetragonal a=3.77372 A° c=9.5795 A° V ₀ =136.421 A° z=4 M _w =86.2711 ξ _{th} =4.19906 g /cc			

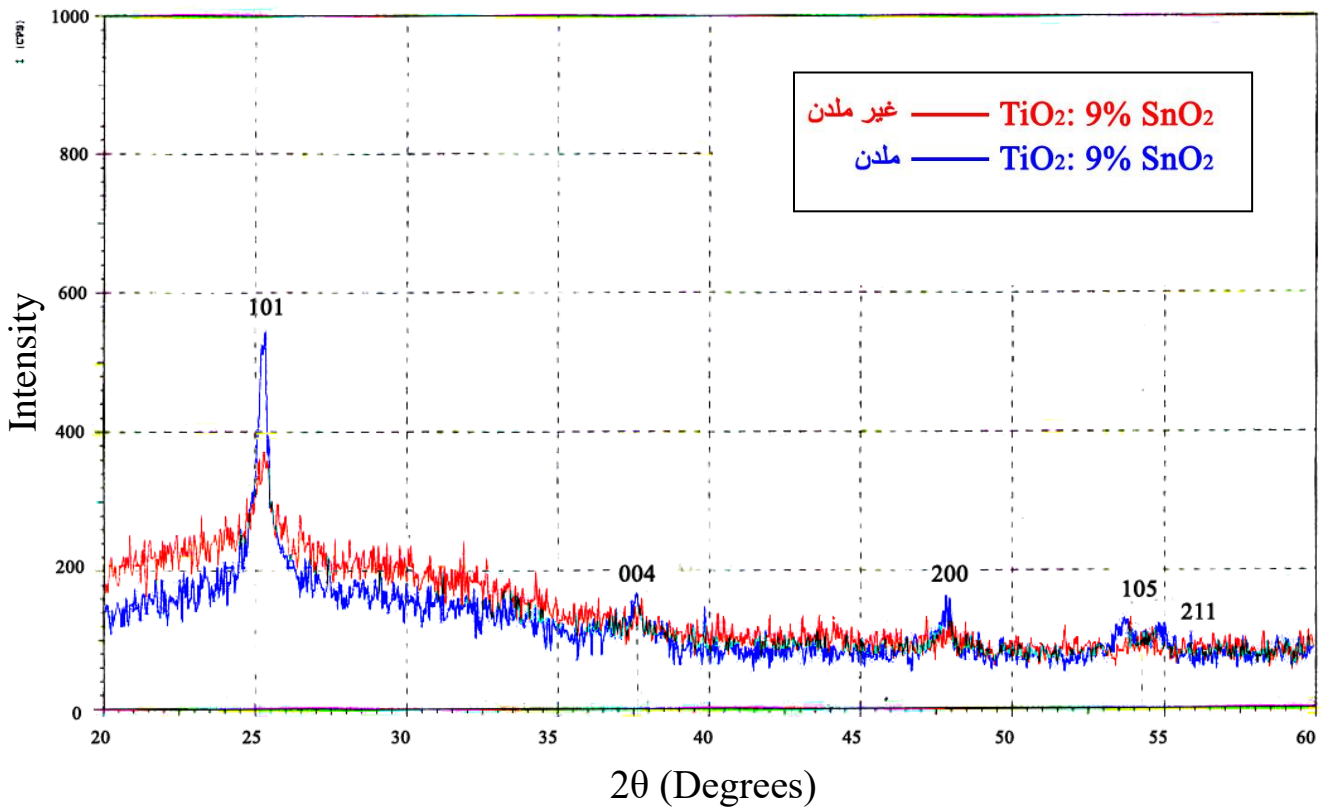
الجدول (4-16) يوضح نتائج حسابات عملية التصحيحات لـ (B) ونتائج حسابات المقاس التبلوري (D)

وكثافة الانخلاعات (δ) والانفعال الداخلي (ε) لغشاء TiO₂ المشوب المملدن

Sample	2θ°	d(A°)	(hkl)	B ₀ degree	d ₀ degree	d/B ₀	B/B ₀	B degree	D(A°)	δ A ⁻² * 10 ⁻⁴	ε * 10 ⁻³	Axes
TiO ₂ Doping Annealing	25.2558	3.52349	(101)	0.275	0.0583	0.212	0.964	0.2651	320.749	0.097	1.349	(a)



شكل (4-7) حيود الأشعة السينية لغشاء TiO_2 النقي الملدن وغير الملدن



شكل (4-8) حيود الأشعة السينية لغشاء TiO_2 المشوب الملدن وغير الملدن

1- الامتصاصية لغشاء SnO₂

يوضح الشكل (9-4) منحنى الامتصاصية كدالة للطول الموجي وفي المدى المحصور بين (190-1100) نانومتر لعدد من النماذج (1, 2, 3, 4) من جدول (2-3) وهي ذات سمك ثابت ونسبة تشويب مختلفة. من خلال الشكل نرى أن معدل الامتصاصية للأطوال الموجية الواقعة ضمن مدى الطيف المرئي (Visible Spectrum) (380-780) نانومتر والأطوال الموجية الواقعة ضمن المنطقة القريبة من الطيف الحراري (Near-IR Spectrum) تقل قليلاً عند نموذج (2) بنسبة تشويب (0.09 % TiO₂) وعند نموذج (3) (0.9 % TiO₂) عن معدل الامتصاصية للنموذج (1) غير المشوب، بعدها يرتفع معدل الامتصاصية عند النموذج (4) بنسبة تشويب (9 % TiO₂). إن هذه النسبة من التشويب تكون كافية لخلق تشوهات في الشبكة البلورية تؤدي إلى حصول مستويات طاقة إضافية بحيث أن الانتقالات الالكترونية إليها تسمح بحدوث امتصاص للفوتونات ذات طاقة أقل من الطاقة اللازمة لانتقالها من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل. فضلاً عن ذلك أدت هذه النسبة إلى حصول نمو جيد في المقاس التبلوري، وانخفاض في قيم كثافة الانخلاعات (δ) والانفعالات الدقيقة (ε) والتقليل من مساحة حدود الحبيبات أي تقليل الطاقة الحرة للبلورة وبذلك زادت من حركية الالكترونيات ومن ثم تتحسن الامتصاصية. (16, 18, 25)

أما النسب القليلة من التشويب لم تكن كافية لخلق تشوهات في الشبكة البلورية وبالتالي لم تعمل على خلق مستويات طاقة إضافية، ومن المحتمل أن درجة حرارة الترسيب عند (450) درجة مئوية قد عملت على انتقال الذرات المشوبة القليلة (Ti) من المواقع الداخلية لها في الشبكة البلورية في الغشاء واستقرارها عند سطح الغشاء وهذا يحدث في المحاليل الصلبة الغير متجانسة في الحبيبات فأدت إلى زيادة الطاقة الحرة للبلورة. ومن ثم تؤدي إلى خفض الامتصاصية. (26)

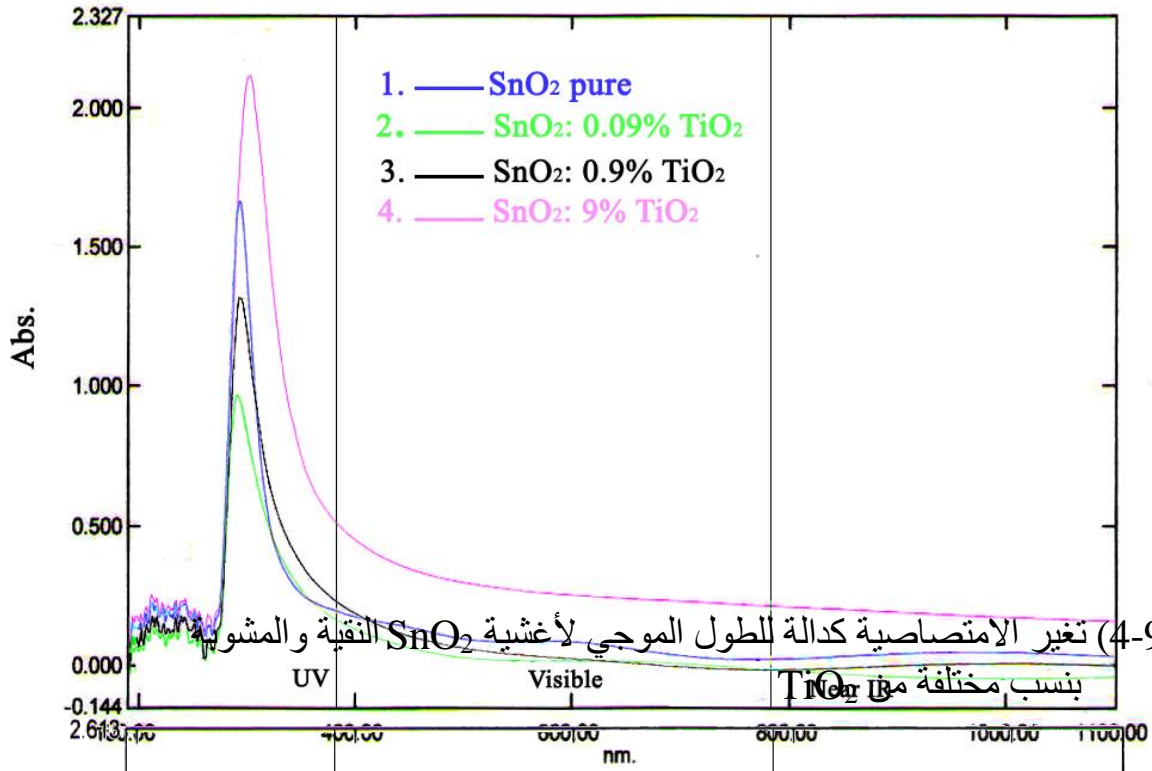
يوضح الشكل (10-4) تأثير درجة حرارة القاعدة على خاصية الامتصاصية لنموذج (4) في الجدول (2-3) وبنسبة تشويب (9 % TiO_2) حيث تم ترسيب الغشاء على قواعد زجاجية وبدرجة حرارة مختلفة للقاعدة عند (450) و(250) درجة مئوية. كما موضح في الشكل. حيث يزداد معدل الامتصاصية للأطوال الموجية الواقعة ضمن مدى الطيف المرئي والأطوال الموجية الواقعة ضمن المنطقة القريبة من الطيف الحراري للغشاء (1) الموضح في الشكل والمرسب بدرجة حرارة (450) درجة مئوية عن الغشاء (2) والموضح في نفس الشكل والمحضر بدرجة حرارة (250) درجة مئوية. السبب أن ترسيب الغشاء عند درجة حرارة (450) درجة مئوية يعمل على زيادة المقاس التبلوري ويجعل البنية البلورية للحبيبات أكثر توحداً، تساوياً وانتظاماً ويترتب على ذلك قلة كثافة الانخلاعات والانفعالات الدقيقة كما موضح في الجدول (4-4)، وبذلك يقلل من مساحة الحدود الحبيبية وتقليل الطاقة الحرة للبلورة وبذلك تقل الحواجز المعيقة لحركة الإلكترونات وتزداد كثافة الإلكترونات الحرة ويؤدي ذلك إلى انحدار عالٍ في حافة الامتصاص مما يؤدي إلى تحسن في الامتصاصية. بينما عملية ترسيب الغشاء عند درجة حرارة (250) درجة مئوية يزيد من معدل نمو الحبيبات ومن ثم تتكوّن عدد كبير من الحبيبات الصغيرة، غير منتظمة أي زيادة في مساحة الحدود الحبيبية ومن ثم قلة في حركية الإلكترونات وهذا يؤدي إلى قلة الامتصاصية. (52)

2- الامتصاصية لغشاء TiO_2

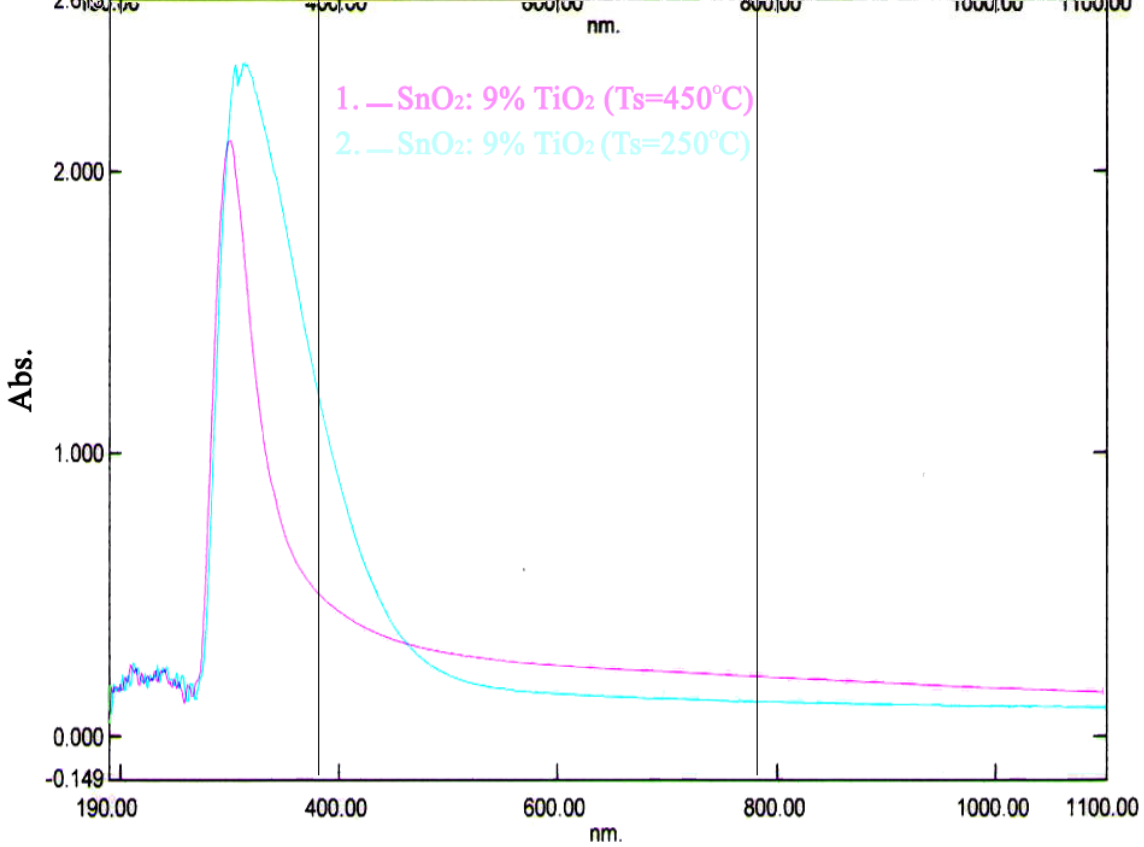
يوضح الشكل (11-4) منحنيات الامتصاصية كدالة للطول الموجي في المدى المحصور بين (190 – 1100) نانومتر لعدد من النماذج (1, 2, 3, 4) من جدول (3-3)، وهي ذات سمك ثابت ونسب تشويب مختلفة. من خلال الشكل نرى أن معدل الامتصاصية للأطوال الموجية الواقعة ضمن مدى الطيف المرئي والأطوال الموجية الواقعة ضمن المنطقة القريبة من الطيف الحراري تقل قليلاً عند نموذج (2) بنسبة تشويب (0.09 % SnO_2) نسبة لنموذج (1) غير المشوب بينما يرتفع معدل الامتصاصية عند نموذج (3) (0.9 % SnO_2) وتزداد أكثر عند النموذج (4) بنسبة تشويب (9 % SnO_2). ولنفس السبب السابق الذكر في تحليل الامتصاصية لغشاء SnO_2 .

يوضح الشكل (12-4) تأثير درجة حرارة القاعدة على خاصية الامتصاصية لنموذج (4) في جدول (3-3) وبنسبة تشويب (9 % SnO_2) حيث تم ترسيب الغشاء على قواعد زجاجية عند درجة حرارة مختلفة للقاعدة (450) و(250) درجة مئوية كما

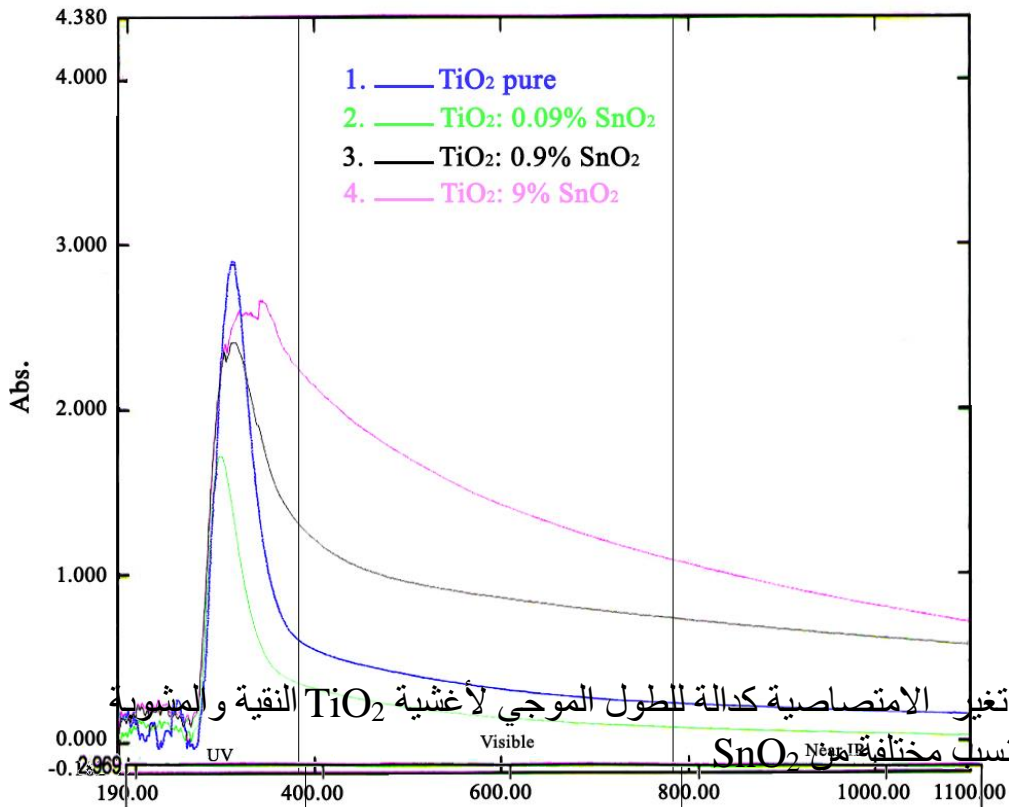
موضح في الشكل. تزداد الامتصاصية للأطوال الموجية الواقعة ضمن مدى الطيف المرئي والأطوال الموجية الواقعة ضمن المنطقة القريبة من الطيف المرئي للأغشية المرسبة بدرجة حرارة القاعدة (450) درجة مئوية وتنخفض الامتصاصية للأغشية المرسبة عند درجة حرارة القاعدة (250) درجة مئوية ولنفس السبب السابق الذكر في تحليل الامتصاصية لغشاء (SnO₂).



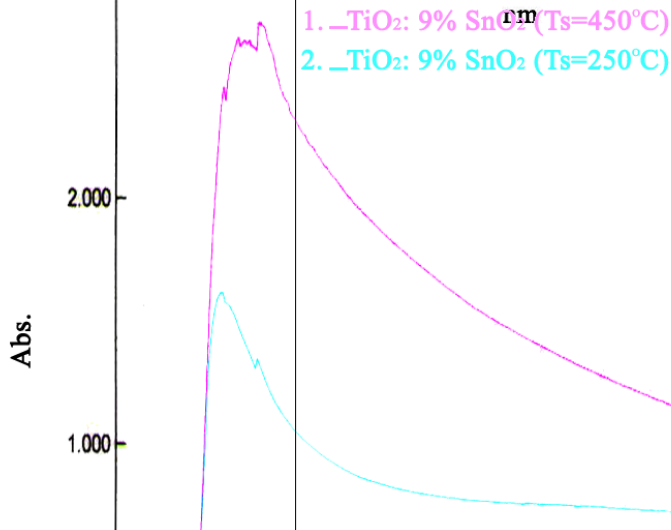
شكل (4-9) تغير الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية SnO_2 النقية والمشوبة بالنسب مختلفة من TiO_2



شكل (4-10) تغير الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية SnO_2 المشوبة بنسبة ثابتة من TiO_2 باختلاف درجة حرارة القاعدة



شكل (4-11) تغير الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية TiO_2 النقية والمشوبة بنسب مختلفة من SnO_2



شكل (4-12) تغير الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية TiO_2 النقية والمشوبة بنسبة ثابتة من SnO_2 مع اختلاف في درجة حرارة القاعدة

190.00 400.00 600.00 800.00 1000.00 1100.00

nm TiO_2 و SnO_2 أغشية

4=4

Transmission

يوضح الشكل (4-13) منحنى النفاذية كدالة للطول الموجي وفي المدى

المحصور بين 190-1100 نانومتر لعدد من النماذج (1, 2, 3, 4) من جدول (2-3) وهي ذات سمك ثابت ونسبة تشويب مختلفة من خلال الشكل نرى أن معدل النفاذية للنموذج (4) وبنسبة تشويب (9 % TiO_2) في مدى الطيف المرئي هي (51.7 %) وتصل عند الطول الموجي (1100) نانومتر إلى (70.5 %) وهي أقل من معدل النفاذية لنموذج (1) غير المشوب حيث أن معدل نفاذيته في المرئي هي (72.9 %). وتصل عند طول موجي (1100) إلى (84.1 %) وهي متوافقة مع ما توصل إليه الباحث (J.Hirunlabh) وآخرون (1998) ⁽¹⁸⁾ إلى نفاذية (80 %) عند طول موجي (1100) نانومتر لغشاء (SnO_2) النقي ومرسب على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (450) درجة مئوية وبطريقة الرش الكيمياوي الحراري. لغرض الحصول على نفاذية جيدة للطيف المرئي يجب ترسيب مادة شبه موصلة ذات فجوة طاقة كبيرة. لذلك فإن الترسيب عند النسبة العالية نموذج (4) عملت على نشوء مستويات طاقة إضافية داخل فجوة الطاقة مما أدى إلى انحدار في حالة الامتصاص أي زيادة الأطوال الموجية الممتصة وقلة في الأطوال الموجية النافذة. وبذلك قلة النفاذية عند هذه النسبة. بينما النموذج (2) بنسبة تشويب (0.09 % TiO_2) معدل نفاذيته تقريباً (94 %) ونموذج (3) بنسبة تشويب (0.9 % TiO_2) معدل نفاذيته تصل إلى (85 %) في مدى الطيف المرئي وهي أعلى من معدل النفاذية في نموذج (1) غير المشوب في مدى الطيف المرئي. إن نسبة التشويب هذه قليلة بحيث أنها لم تؤد إلى نشوء مستويات طاقة إضافية داخل فجوة الطاقة، وذلك لأن درجة حرارة القاعدة (450) درجة مئوية قد عملت على انتقال الذرات المشوبة من المواقع الداخلية للشبيكة البلورية للغشاء واستقرارها عند سطح

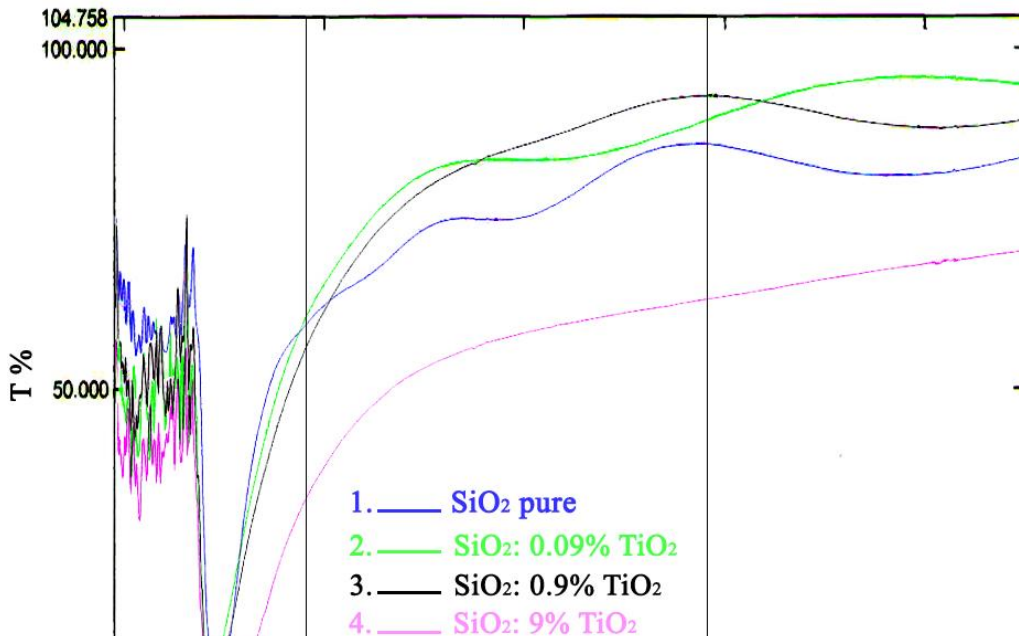
الغشاء، أدى ذلك إلى زيادة الطاقة الحرة للبلورة كما عملت كحواجز معيقة لحركة الإلكترونات وقللت من كثافة الإلكترونات الحرة وبذلك قلت الامتصاصية وزادت النفاذية.

يوضح الشكل (4-14) تأثير درجة حرارة القاعدة على خاصية النفاذية لنموذج (4) في جدول (4-2)، حيث تم ترسيب الغشاء على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (250, 450) درجة مئوية. يقل معدل النفاذية في المدى المحصور بين (400-1100) نانومتر للغشاء المرسب عند درجة حرارة (450) درجة مئوية عن الغشاء المرسب بدرجة حرارة (250) درجة مئوية، عملت على خفض قيم الامتصاصية ولكون العلاقة عكسية بين الامتصاصية والنفاذية حسب المعادلة ($A = \log \frac{1}{T}$) في حالة أن خاصية الانعكاسية قليلة جداً يمكن إهمالها لذا تقل النفاذية عند درجة حرارة (450) درجة مئوية لتصل إلى (70.5%) عند طول موجي (1100) نانومتر وتزداد قيمة النفاذية عند درجة حرارة (250) درجة مئوية لتصل إلى (80%) تقريباً عند نفس الطول الموجي.

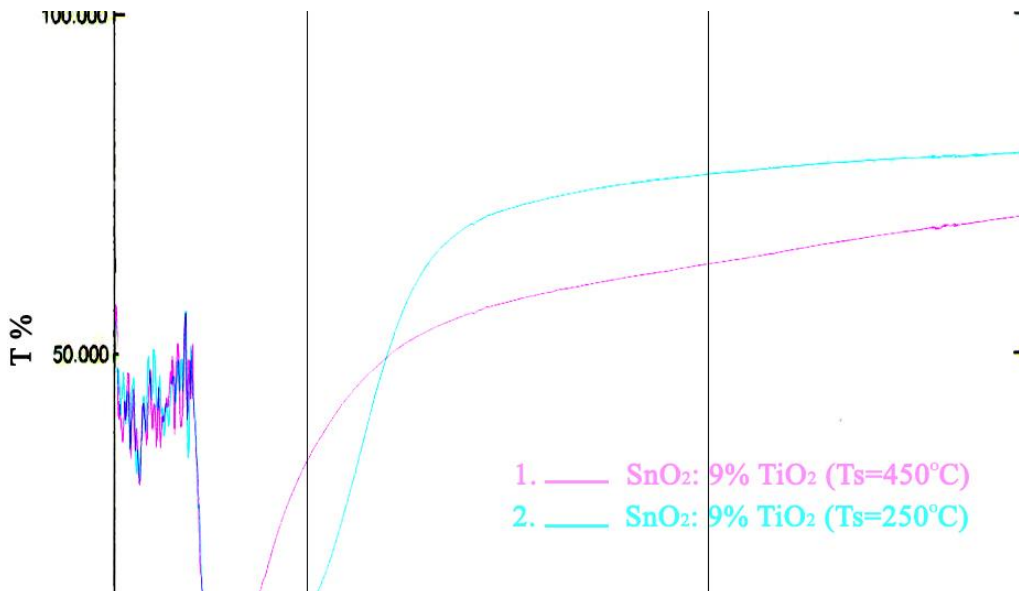
2- النفاذية لغشاء TiO_2

يوضح الشكل (4-15) منحنيات النفاذية كدالة للطول الموجي في المدى المحصور بين _____ ور _____ بين (190 – 1100) نانومتر لعدد من النماذج (1, 2, 3, 4) من جدول (3-3)، وهي ذات سمك ثابت ونسب تشويب مختلفة. من خلال الشكل نرى أن معدل النفاذية لنموذج (4) بنسبة تشويب (9 % SnO_2) للأطوال الموجية الواقعة ضمن مدى الطيف المرئي هي أقل نسبة وتصل تقريباً إلى (16 %) عند الطول الموجي (1100) نانومتر. وتزداد قيم معدل النفاذية لنموذج (3) بنسبة تشويب (0.9 % SnO_2) في مدى الطيف المرئي

وتصل إلى نسبة (18.85 %) عند الطول الموجي (1100) نانومتر في حين معدل النفاذية لنموذج (1) غير المشوب وفي مدى الطيف المرئي إلى (45 %) تقريباً ويصل معدل النفاذية إلى (65 %) تقريباً عند الطول الموجي (1100) نانومتر، بينما يعطي النموذج (2) بنسبة تشويب (SnO_2 % 0.09) معدل نفاذية أعلى من بقية النماذج في مدى الطيف المرئي ولتصل إلى (75 %) عند الطول الموجي (1100) نانومتر. وبذلك يحفل النموذج (2) معدل نفاذية جيدة ضمن الطيف المرئي. ومن ثم يصنع من مخططات الانعكاسية تظهر تصرف معاكس لمخططات الامتصاصية الموضحة في الشكل (4-11). وهذا أمر منطقي حسب المعادلة ($A = \text{Log} \frac{1}{T}$) التي توضح العلاقة العكسية بين النفاذية والامتصاصية في حال كون أن خاصية الانعكاسية قليلة جداً ويمكن إهمالها. يوضح الشكل (4-16) تأثير درجة حرارة القاعدة على خاصية النفاذية لنموذج (4) في جدول (3-3) حيث تم ترسيب الغشاء على قواعد زجاجية بدرجة حرارة مختلفة للقاعدة (250, 450) درجة مئوية. كما موضح في الشكل تفل معدل النفاذية للأطوال الموجية ضمن الطيف المرئي والقريبة من الطيف الحراري للغشاء المرسب بدرجة حرارة القاعدة (450) درجة مئوية لتصل إلى (16%) عند الطول الموجي (1100) نانومتر عن معدل النفاذية للأطوال الموجية ضمن الطيف المرئي والقريبة من الطيف الحراري للغشاء المرسب بدرجة حرارة القاعدة (250) درجة مئوية لتصل إلى (16%) تقريباً عند نفس الطول الموجي لنفس السبب السابق الذكر في تحليل النفاذية لغشاء (SnO_2).

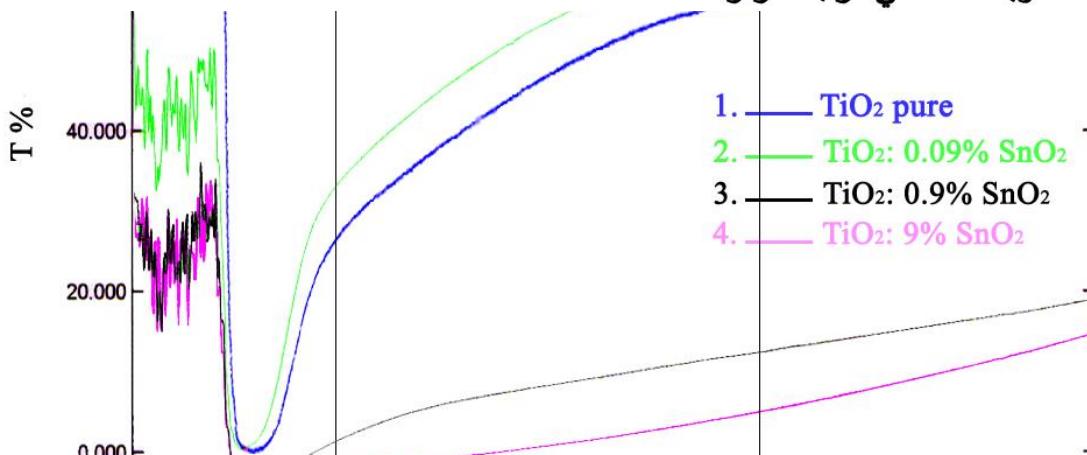


شكل (4-13) تغير النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية SnO_2 النقية والمشوبة بنسب مختلفة من TiO_2



شكل (4-14) تغير النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية SnO_2 المشوبة بنسبة ثابتة من TiO_2 وباختلاف في درجة حرارة القاعدة

الشكل (4-9-b) يوضح تغيرا في النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية SnO_2 المشوبة بنسبة ثابتة من TiO_2 وباختلاف في درجة حرارة القاعدة



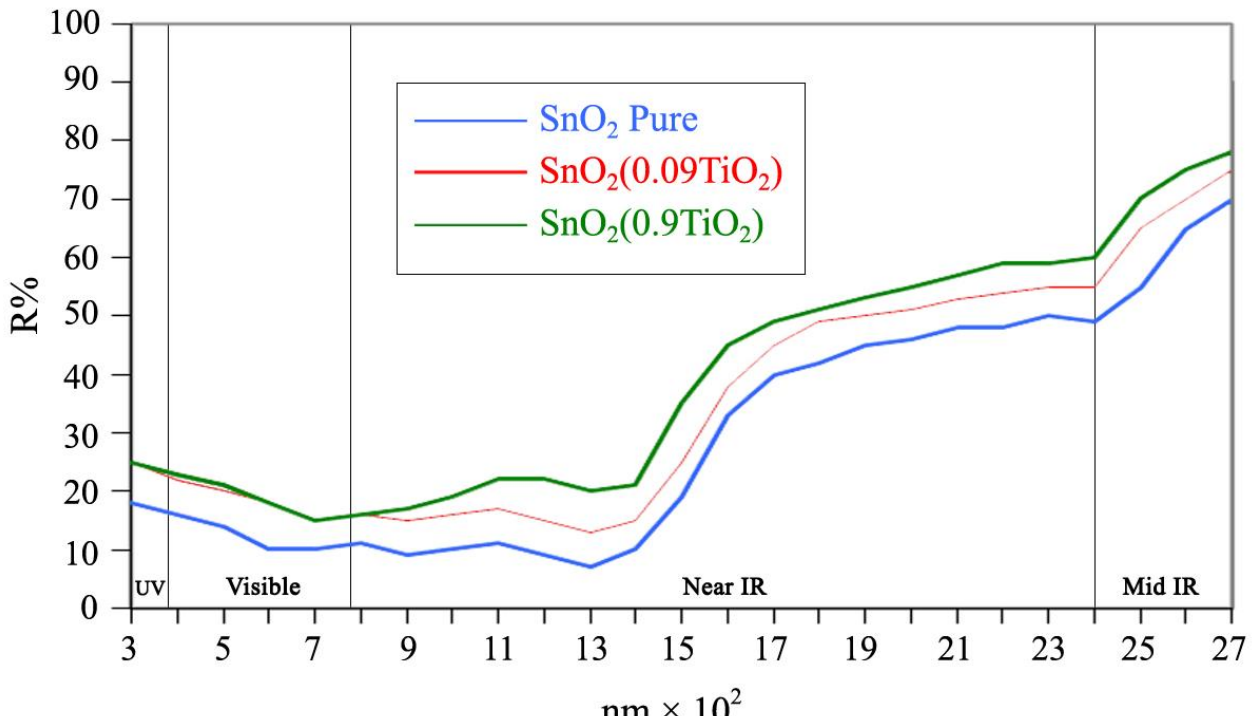
شكل (4-15) تغير النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية TiO_2 النقية والمشوبة
بنسب مختلفة من SnO_2

شكل (4-16) تغير النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية TiO_2 المشوبة
بنسبة ثابتة من SnO_2 وباختلاف في درجة حرارة القاعدة

الانعكاسية لغشاء SnO_2	4-5
Reflection	

يوضح الشكل (4-17) منحنيات الانعكاسية ضمن مدى الطيف المرئي (Visible Spectrum)، الطيف القريب من الأشعة تحت الحمراء (Near-IR) وعند منتصف طيف الأشعة تحت الحمراء (Mid-IR) كدالة للطول الموجي المحصور بين (300-2700) نانومتر لعدد من نماذج (1, 4, 5) من جدول (2-3) وكما موضح في الشكل وهي ذات سمك ثابت ونسبة تشويب مختلفة. من خلال الشكل نلاحظ أن نسبة الانعكاسية لغشاء (SnO_2) النقي قليلة جداً في المدى المحصور بين (500-1400) نانومتر تتراوح بين (8-10) % وتتراوح قيمة الانعكاسية من (20-50) % في الطيف القريب من IR في مدى محصور بين (1500-2200) نانومتر، كما تزداد قيمة الانعكاسية من (70-50) % في منتصف الطيف الحراري في مدى (2400-2700) نانومتر. نلاحظ أن نسب التشويب تعمل على زيادة قيم الانعكاسية لأغشية (SnO_2) النقية بحدود (10%) تقريباً لتصل قيم الانعكاسية عند الطول الموجي

(2700) نانومتر إلى (76%) تقريباً عند نسبة التشويب (9% TiO_2) نموذج (4) وتصل إلى (80%) تقريباً عند نسبة تشويب (90% TiO_2) نموذج (5). وهي قريبة لما توصل إليه الباحث (V.Geraldo) وآخرون (2003) (23) إلى انعكاسية مقدارها (60%) عند طول موجي (2700) نانومتر وإلى (70%) لنفس الطول الموجي لغشاء (SnO_2) المشوب بالانتيمون⁽²³⁾، وكذلك توصل الباحث (J.Hirunlabh) وآخرون (1998) (18) إلى انعكاسية مقدارها (64%) عند طول موجي (2700) نانومتر وإلى انعكاسية مقدارها (70%) عند نفس الطول الموجي لغشاء (SnO_2) المشوب بالفلور. إن زيادة نسبة التشويب عند النسبتين (9% TiO_2) و(90% TiO_2) قد ساعدت على زيادة كثافة حاملات الشحنة الحرة (N) وأدى ذلك إلى زيادة تردد البلازما للمادة (ω_p) باتجاه الترددات العالية (الأطوال الموجة القصيرة) لأن موقع تردد البلازما يعتمد على تركيز حاملات الشحنة حسب العلاقة (2-9) بحيث تقترب من السلوك الانتقائي المثالي كما موضح في الشكل (2-2) وبذلك تؤدي إلى زيادة الانعكاسية للأطوال الموجية الساقطة. وبما أن الزجاج يعكس 50% من الطيف الحراري فإن الزجاج بعد طلاءه بهذه المادة سوف تتحسن انعكاسيته إلى 90% **الزجاج الواسع الطلاء ذو نفاذية ضوئية جيدة كما لوحظ في مخطط الأشعة فوق البنفسجية** استخدام هذه التقنية لحماية الأبنية ذات النوافذ الزجاجية الكبيرة والبيوت الزجاجية من الإشعاع الحراري ومن ثم التقليل من استهلاك الطاقة الكهربائية لغرض تبريد هذه الأبنية وهو هدف هذه الأطروحة.



شكل (4-17) تغير الانعكاسية كدالة للطول الموجي لأغشية SnO_2 النقية والمشوبة بنسب مختلفة من TiO_2

Chapter

الفصل الخامس

Five

الاستنتاجات

5-1

Conclusion

- 1- إمكانية تحضير طلاءات (SnO₂) النقية والمشوبة بتملك معدلات نفاذية عالية ضمن طيف المدى المرئي (380-780) نانومتر وانعكاسية عالية ضمن الطيف الحراري لاسيما عند نسبة التشويب (9 % TiO₂) ونسبة التشويب (90 % TiO₂)، حيث عملت على خفض قيم كثافة الانخلاعات والانفعالات الدقيقة ونمو جيد للمقاس التبلوري.
- 2- إن طلاءات (TiO₂) النقية والمشوبة بنسبة (0.09 % SnO₂) تملك معدلات نفاذية جيدة ضمن مدى الطيف المرئي، أما النسب العالية (0.9 % SnO₂) و(9 % SnO₂) تملك معدلات نفاذية واطئة ضمن مدى الطيف المرئي.
- 3- إن الأغشية المحضرة عند درجة حرارة القاعدة (450) درجة مئوية تملك خواص بصرية جيدة.
- 4- من مخططات حيود الأشعة السينية (XRD) ومخططات الامتصاصية، النفاذية والانعكاسية يفضل تحضير طلاءات من مادة (SnO₂) المشوبة بنسبة (9%) و(90%) بمادة (TiO₂).
- 5- المعاملات الحرارية (التلدين) في درجة حرارة (250) درجة مئوية يحسن من خواص البنية البلورية ومن ثم يحسن الامتصاصية والانعكاسية. نتيجة لخفض كثافة الانخلاعات والانفعالات الدقيقة لمادة الطلاء.
- 6- طلاء الزجاج بمادتي (SnO₂) و(TiO₂) يزيد من امتصاص الأشعة فوق البنفسجية وبالإمكان استخدام هذه التقنية لصنع زجاج واقى من أشعة اللحام التي تسبب حرر لجسم الإنسان وتمنع من تلف الملابس والأثاث.

التوصيات

5-2

Recommendation

- 1- تحضير طلاءات أخرى من مواد سيراميكية ومقارنتها بانعكاسات SnO_2 .
- 2- دراسة تحضير الطلاءات بطرق أخرى مثل التريذ والليزر للتطبيقات الخاصة والدقيقة مثل الفضاء والمجسات الكهروبصرية.
- 3- دراسة قوة التلاصق والتقدم لهذه الطلاءات على الزجاج.
- 4- دراسة طلاء الزجاج للاستخدام في مجالات أخرى مثل طلاء الزجاج الذي يعمل على تقليل الانعكاسية (Anti-Reflective Glass) في مدى الطيف الحراري للحفاظ على الحرارة داخل الأبنية والاستفادة من هذه الخاصية في فصل الشتاء.
- 5- إمكانية استخدام طريقة الرش الكيميائي الحراري لطلاء زجاج ذو مساحات واسعة وبكلفة قليلة لحماية الأبنية من الإشعاع الحراري.

References

1. A.B. Meinel & M.P. Meinal, "Applied Solar Energy An Introduction", Addison Wesley Publishing Co., PP.(1-15), (1979).
2. Line & Zimmer, "Optimization of coating for falt Plate Collectors", Honey well Crop, (1977).
3. M.Wolf, "Historial Development of Solor Cells", IEEE Press, New York, (1976).
4. عاصم عبد الكريم، الطاقة الشمسية، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، (1990).
5. E. Salem & F. Daniels, "Spectrally Selective Surfce for Photo thermal Conversion of Solor Energy", Solar Energy, V. 3, No.4, PP.(19-23), (1959).
6. V.V.Simakov, O.V.Yakusheva, A.S.Voroshilov, A.I.Grebennikov, & V.V.Kisin, "Variation of the Conductivity of a Thin Film of Tin Dioxide in Response to Stepwise Gas Sampling", Technical physics letters, V.32, No.8, PP. (725-728), (2006).
7. P. Meadows, "Frequency Selective Surfaces Filters", U.K, (2002).
8. O.P.Agnihotri & B.K. Gupta, "Solar Selective Surface", John wiley, USA, (1981).
9. شاكِر جابر، مقدمة في الطاقة الشمسية للباحثين والمهندسين، جامعة الموصل، (1989).
10. طلال عبد الله الأمين، دراسة الخصائص الفيزيائية للسطوح الشمسية الماصة انتقائياً، واستخدامها في المجمعات الشمسية، دراسة ماجستير، الجامعة التكنولوجية، قسم العلوم التطبيقية، (1983).
11. وائل عبد السلام عبد الغفور، دراسة في بعض صفات أغشية (PbS) الماصة انتقائياً وأغشية SnO₂ النفاذة انتقائياً المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة البصرة، كلية العلوم، (1986).
12. Coating Materials News (CMN), V.12, Issue 3, P.6, Sept., ed.by Russ Delong, CERAC, inc., USA (2002).

-
13. Coating Materials News (CMN), V.6, Issue 4, P.5, Oct-Dec., ed.by Russ Delong, CERAC, inc., USA (1996).
14. M.T. Mohammed & W.A. Taha, "Optical Properties of Bromine-doped SnO₂ Coating for Solar Application", J.Sol. Energy Res., V.2, No. 2, PP.(13-18), Sept., (1984).
15. Coating Materials News CMN, V. 11, Issue 2, P.8, Jure. ed.by Russ Delong, CERAC, inc., USA (2001).
16. محمد حمزة دحام المعموري، دراسة الخواص التركيبية بواسطة X-Ray والخواص الكهروبصرية للأغشية من المادة السيراميكية ZnO النقية والمشوبة بالالمنيوم المحضرة بطريقة الرش الكيماوي الحراري للتطبيقات الشمسية، رسالة ماجستير، جامعة البصرة، كلية العلوم، (1990).
17. B.D.Blawe, M.H. Suhail & S.K. AlAni, "Effect of Substrate Temperature on The Optical Band Gap & Band Tailing of (ZrO₂) & (TiO₂) Films Prepared by D.C.Reactive Magnetron Sputtering", J. Iraqi. Sci. Technol., V.3, No.174, P. (15), (1996).
18. J.Hirunlabh,Hirunlabh, S.Suthateeranet, K.Kirtikara & Ralph D.Pynn, "Development of a Spray Pyrolysis Coating Process for Tin Oxide Film Heat Mirrors", J. Sci. Technol., V.3, No. 2, PP. (10-20), (1998).
19. Sh. Terada, Hiroyuki Murakami & Kazuo Nishihagi, "Thickness & Composition Measurement for Thin film with Combined X-Ray Technique", Japan, P. 6, (1999).
20. K. Bange, "Charactrization of Interfaces of Alumina-high alloyed steels by SST & AES depth Profiling", Thin Solid Films, V. 197, No. 279, (1991).
21. M.I.B. Barnordi, E.J.H.Lee, P.N. Lisboa-Filho, E.R.Leite, E.Longo & J.A Varela, "TiO₂ Thin Films Growth using the (MOCVD) Method", .Mat. Res., V. 4, No. 3, PP. (223-227), (2001).
22. B. Karumagaran, R.T.Rajendra Kumar, K.Mangalaraj, Sa.K.Narayandass & G.Mohan Rao, "Influence of thermal Annealing on the Composition & Structural Parameters of D.C.Reactive Magnetron Sputtering Titanium dioxide

Thin Films", Cryst. Res., Technol., V. 37, No. 12, India, PP.(1285-1292),
(2002).

المصادر

23. V.Geraldo, L.Vicente de Agrade Scalve, E.Augusto de Morais, C.Valentim Santilli & S.Helena Pulcinelli, "Sb doping Effect & Oxygen a Dsorption in SnO₂ Thin Film Deposited Via Solgel", Mat. Res., V. 6, No. 4, P. 10, (2003).
24. B.Karumagaran, R.T.Rajendra Kumar, C.Viswaathan, D.Mangalaraj, Sa.K.Narayandass & G.Mohan Rao, "Optical Constant of D.C.Reactive Magnetron Sputtering Titanium dioxide Thin Films measured by Spectroscopic Ellipsometry", Cryst. Res. Technol., V. 38, No. 9, India, PP.(773-778), (2003).
25. رحيم عبد جبر حمدان المرمضي. تحضير سطوح انتقائية عاكسة للإشعاع الحراري، أطروحة ماجستير، جامعة بابل، كلية العلوم، (2003).
26. T.R.Giraldi, M.T.Escote, M.I.B.Bernardi, VBouquet, E.R.Leite, E.Longo & J.A.Varela, "Effect of Thickness of the Electrical & Optical Properties of Sb Doped SnO₂ Thin films", J.Electroceramics, V.13, Netherlands, PP.(159-165), (2004) .
27. E. Horvath, J.Kristor, N.Heider, R.L.Frost, A.Redey & A.De Battisti, "Investigation of SnO₂ Thin Film Evaluation by hermoanalytical & Spectroscopics Methods", Appl. Surface Sci., V. 242, PP.(13-20), (2005).
28. M. Stamate, G.Lazar, & I.Lazar, "Anatase-Rutil TiO₂ Films Deposited in a D.C. Magnetron Sputtering System", J. Appl. Phys., V. 53, No. 1, Bucharest, PP.(2007-2011), (2008).
29. C. Granqrist, Thin Solid films, "Electrochromic Films of Tungsten Oxyfluride & Electron Bombarded Tungsten Oxide", Thin Solid Films, V. 193, P. 730, (1990).
30. C.M.Lampert, "Material, Chamistry Optical Propeties of Transparent Conductive Thin films for Solar Energy Utilization, V. 21, PP.(612-616), (1992).
31. T.Minami & S.Takata, "Optical Propeties of Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by (RF) Magnetron Supttering", J. Appl. Phys., V. 24, No.8, Japan, PP.(605-607), (1988).

32. A. Gurlo, N.Barsan, & U.Weimar, "Metal Oxides: Chemistry & Applications Dekker, New Yourk, (2004).
33. E. Shenthi & A. Banerjee, "Polariztion-Dependent Angular-Opical Reflectance in Solr-Selective SnO_x: F/Al₂O₃/Al Reflector Surface", Thin Soled film, V. 88, P. 99, (1982).
34. B.O. Seraphin, "Topics in Applied Physics", Edited by B.O. Seraphin, Springer-Verlag, Berlin, (1979).
35. A.E. Dixon & J.D. Leslie, "Solar Energy Conversion An Introduction Course", Pergamon Press, CH. 10, (1979).
36. R.E. Hahn & B.O. Seraphin, "Spectrally Selective Sufraces & Their impact on photo thermal Solar energy conversion", J. Vac. Sci. Technol., V. 11, No. 4, PP.(793-796), (1974).
37. Devices & Services Company, "Technical Notes", PP.(80-82), (1980).
38. أحمد جمعة مهوس، دراسة في السطوح النتقائية الشمسية مع تطبيقات على السطوح Cu₂S و PbS، رسالة ماجستير، جامعة البصرة، كلية العلوم، (1983).
39. Decorative Hard Coating, Coating Materials News (CMN), V.8, Issue 1, ed.by Russ Delong, CERAC, inc., USA (1998).
40. G.Harbeke, "In Optical Properties of Soleds", North. Halland, Amsterdam, P.21, (1972).
41. دكتور سالم حسين الشماع ودكتور خليل إبراهيم سعيد، تجارب في الفيزياء الحديثة، جامعة الموصل (1992)
42. W.D.Callister, "Materials Science & Engineering an Introduction", 5th edition, John Weley, PP.(707-730), U.S.A. (2000).
43. S.L.Kakani & A.Kakani, "Material Science", 4th edition, Prentice-Hall of India Private limited, New Delhi, PP.(418-426), (2004).
44. أسامة عبد الله، الخواص الكهربائية والضوئية لأغشية ZnO المشوبة بالانديوم، أطروحة ماجستير، جامعة البصرة، (1989).
45. عماد خضير، الخواص الكهربائية لخلايا CdTe الشمسية، أطروحة ماجستير، جامعة بغداد، (1989).

46. V.Ragham, "Materials Science & Engineering", 5th edition, India, PP.(355-392), (2005).

المصادر

47. A.Weyl, "Colored Glasses", Society of Glass Technology, Sheffield, England, (1951).

48. الطاقة الشمسية، ترجمة دكتور يوسف مولود، موصل، (1987).

49. عبد الله إبراهيم عبود، دراسة الخواص الكهروبصرية لخلايا PbSe، أطروحة ماجستير، جامعة بغداد، (1988).

50. J.Wulff, "The Structure & Properties of Materials IV Electronic Properties", John Wiley, New York, (1966).

51. J.C.Joshi & B.K.Sachar, "Thin Solid Film", (1982).

52. M.Ohring, "Material Science Of Thin Films (Deposition & Structure)", 2nd edition, U.S.A, Academic Press, P.783, (2002).

53. B.D. Culitty, "Element of x-Ray Diffraction" 2nd edition, Addison wesly, Massachussets, (1978).

54. دكتور طالب ناهي الخفاجي، الفيزياء الذرية، الجزء الثاني، (1980).

55. M.A.Meyers & K.K.Chawly, "Mechanical Behavior Of Materials". U.S.A, Prentice-Hall, Inc., U.S.A, P.675, (1999).

56. G.D.Raj, "Solid state physics", (2002).

57. Ch.Kittel, Introduction to Solid state physics, U.S.A, (1996).

58. A.Lankhtakia & R.Messier, "Sculptured Thin Films: Nanoengineere Morphology & Optics", Press Monograh PM 143 (2005).

59. M.Ohring, "Engineering Materials Science", Academic Press, Sandi ego, (1995).

60. J.V. Sanders, "In Chemisorption & Reaction on Metals Films", ed.J.R.Anderson Academic Press, New York, (1971).

61. J.E.Greene, "In Multicomponent & Multilayered films for Advanced Microtechnologies", eds.O.Aucicillo & T.Engemann. The Netherlands, (1993).

62. B.A.Movchan & A.V.Demchishin, "Phys. Met. Metallogr", (1969).

63. B.Lewis & J.C.Anderson, "Nucleation & Growth of Thin films", Landon, (1978).

-
64. I.B.Karunagara, Kyunghae Kim, D.Mangalaraj, Junsin Yi & S.Velumani, "Structural, Optical & Raman scattering studies on DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films" *Solar Energy Materials & Cells*, V.88, PP.(199-208), (2005).
65. W.Gobel & K.D.Schierbaum, "Transport & Sensors Properties of nanostructured Antimony-doped tin Oxide films", *Sensor. Actuat. B-Chem.*, V. 26, No. 27, (1991).
66. H.Kim & H.A.laitinen, "Micro Structure of SnO₂ Conductive Film Prepared by Pyrohydrolytic Decomposition onto a Glass Substrate", *J.Am.Ceram. Soc.*, V.58, P(23), (1975).
67. A.Chaturvedi, V.N.Mishra, R.Dwivedi & S.K.Srivastava, "Response of Oxygen Plasma-treated Thin film tin Oxide Sensor array for LPG, CCl₄, Co & C₃H₇OH", *J. Microelectr.*, V. 30, (1999).
68. J.C.Viguie & J.Spitz, "Chemical Vapor Deposition at low Temperature", *J.Electrochem. Soc.* V.122, PP(585-588), (1975).
69. N.Stamate, "Dielectric of TiO₂ Thin Films Deposited by a D.C.Magnetron Sputtering System", *Thin Solid films*, V.372, PP.(246-249), (2000).
70. M.I.B.Bernardei, L.E.Soledade, I.A.Santos, ER.Leite, E.Longo & J.A.Varela, *Mat. Res.*, V. 405, P. 2288, (2002).
71. R.W.Hertzberg, "Deformation & Fracture Mechanics of Engineering Materials", 4th edition, John Wiley, New York, P.781, (1996).
72. S.Kaneko, K.Nakajima, T.Kosugi, K.Murakami, K.M.Nair & A.S.Bhalla, "Dielectric Ceramic Materials", 1^{ed}, John Wiley & Sons, Incorporated, Ohio, P(323), (1999).
73. S.K.Deb, "Dye, Sensitized TiO₂ Thin Film Solar Cells research at the National Renewable Energy Laboratory", *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, V. 88, U.S.A, PP.(1-10), (2004).
74. Cheol Ho Heo, Soon-Bo Lee & Jin-Hyo Bo, "Deposition of TiO₂ thin films using (RF) magnetron sputtering method and study of their surface characteristics", *Thin Solid Films*, V.475, PP.(183-188), (2005).

-
75. R.J.Elliott & A.F.Gibson, "An Introduction to Solid State Physics", Macmillan Press LTD., London, P(200), (1976).
76. T.S.Moss, "Optical Properties of Semiconductors", Landon, P.37, (1957).
77. R.C.Rau, "Advances in x-ray analysis", V.5, Plenum Press, New York, PP.(104-116), (1962).
78. W.D.Kingery, H.K.Bowen & D.R.Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd edition, John Wiley, New York, (1975).