

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة
فرع الفيزياء
تخصص فيزياء طاقوية و طاقات متجددة

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

طارق ملكي

يوم: 26/06/2022

إنجاز و دراسة أغشية رقيقة من أكسيد الغاليوم

لجنة المناقشة:

رئيساً	جامعة محمد خيضر بسكرة	أستاذ محاضر ب	بومعروف رامي
مقرراً	جامعة محمد خيضر بسكرة	بروفيسور	سنقوقة نور الدين
ممتحناً	جامعة محمد خيضر بسكرة	بروفيسور	تبرماسين توفيق

إهداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلى الوالدين الكريمين

--طارق--

شكر و عرفان

بسم الله و كفى و الصلاة و السلام على الحبيب المصطفى خير من وطئ الثرى
و على آله و صحبه و من سار سيرهم و إتبع الهدى
هي خطوة كتبت و ما من سبيل بديل إلا المسير.

ها نحن ذا على عتبة النهاية و لله الحمد و المنة، و كما حكى الزمان شاء ختام
البيان أن أعجز اللسان عن التبيان، إلا أن الحق يقال و واجب علينا أن ننزل
الناس بمنازلهم، فقولاً حسناً لمن أحسن و قولاً دعاء و مغفرة لمن أخطئ و
سهى.

حمداً مباركاً أن سخر الله لنا المحسنين و الطيبين بخضم هذا السعي النبيل.
و بهذا التخرج، أتقدم بخالص الشكر و العرفان لكل من علمني، أثرنى، سددي
و أنار لي الطريق و وقف معلماً و ناصحاً و مرشداً.
من هذا المقام أود أن أشكر الزملاء مداني العابد، ميساوي محمد معاذ، بن ختة
عقبة، كل بإسمه و مقامه و وقفته معي ليصل هذا البحث إلى شكله النهائي.
و أخص الذكر بخالص الشكر للأستاذ المؤطر، البروفيسور سنقوقة نور الدين
و لجنة التحكيم.

--طارق--

قائمة الأشكال

الفصل الأول

الصفحة	العنوان	شكل رقم
10	تصوير مسقطي لبلورة β -Ga ₂ O ₃ على المحاور: a(II), b(III), c(I)	1.1
13	مختلف المواد المحضرة بتقنية صول-جال	2.1
14	الترسيب بالغمر	3.1

الفصل الثاني

الصفحة	العنوان	شكل رقم
20	مسند من مادة FTO	1.2
20	مسند من مادة SiO ₂	2.2
21	جهاز الترسيب بالغمر طراز HO-TH-02 Dip Coater	3.2
22	صور تحضير محلول المورث (وزن + خلط)	4.2
23	مقطع متقاطع لأنبوب إنتاج الأشعة السينية، يستخدم البريليوم كمادة للنوافذ الجانبية بسبب شفافيته العالية لأشعة إكس	5.2
24	مخطط توضيحي لمبدأ عمل جهاز إنحراف أشعة إكس + شكل منحنى حيود أشعة إكس	6.2
24	حيود أشعة إكس ببلورة حسب قانون براغ	7.2
26	جهاز قياس المقاومة بطريقة النقاط الأربع	8.2
27	عدادات جهاز قياس إهليلجي مع توضيح معاملات الإنعكاس Γ_p, Γ_s	9.2

الفصل الثالث

الصفحة	العنوان	شكل رقم
--------	---------	---------

30	نتائج حيود الأشعة السينية لمادة أكسيد الغاليوم مرسبة على مسند SiO_2 عند حرارة تليدين 700 و 900 درجة مئوية	1.3
32	منحى تغيرات الجهد بدلالة شدة التيار لكل من العينتين	2.3
33	تغير مقاومة و ناقلية أغشية أكسيد الغاليوم الرقيقة بدلالة درجة الحرارة	3.3
34	الفاصل الطاقى لعينات أكسيد الغاليوم المرسبة على مسند SiO_2 بدرجتي حرارة تليدين مختلفتين، 700 و 900 درجة مئوية	4.3
34	معامل الإنكسار n	5.3
35	معامل التخامد k	6.3
36	ثابت العزل الحقيقى ϵ_1	7.3
37	ثابت العزل التخيلي ϵ_2	8.3

قائمة الجداول

الفصل الأول

الصفحة	العنوان	جدول رقم
05	عرض الفواصل الطاقية لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	1.1
10	بعض خصائص أكسيد الغاليوم	2.1
11	تقنيات الترسيب الطبقات الرقيقة	3.1

الفصل الثاني

الصفحة	العنوان	جدول رقم
22	بعض خصائص ماعات نترات الغاليوم	1.2
22	إعدادات جهاز الترسيب بالغمر	2.2
25	معطيات المستويات البينية للأنظمة البلورية السبعة	3.2

الفصل الثالث

الصفحة	العنوان	جدول رقم
31	حسابات الحجم البلوري والتشوهات بدلالة تغير درجة الحرارة	1.3
32	القياسات الكهربائية لعينات أكسيد الغاليوم عند درجات تليدين مختلفة	2.3

الفهرس

إهداء

شكر و عرفان

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

1 مقدمة عامة

2 المراجع

الفصل الأول: لمحة عن الأكاسيد الناقلة الشفافة و طرق الترسيب

3 1. مقدمة

3 2. تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

3 3. مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

4 4. الخصائص الكهروضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة

4 1.4 الخصائص الكهربائية

4 1.1.4 عرض الفاصل الطاقي Eg:

5 2.1.4 الناقلية الكهربائية و المقاومة:

5 3.1.4 المقاومة السطحية:

6 4.1.4 حركية الشحنات:

6 2.4 الخصائص الضوئية

6 1.2.4.1 النفاذية:

7 2.2.4.2 الانعكاسية:

7 3.2.4.3 الامتصاصية:

7 4.2.4.4 معامل الامتصاص:

7 5.2.4.5 معامل التخميد:

8 6.2.4.6 معامل الإنكسار:

8 7.2.4 ثابت العزل الكهربائي:

8 5. تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

8 1.5 الخلايا الشمسية:

9 2.5 مجال المرنيات:

9 3.5 لاقطات الغازات:

9 6. أكسيد الغاليوم Ga_2O_3

10 1.6 أهم تطبيقات أكسيد الغاليوم

11 7. طرق الترسيب

12 8. الصول- جال Sol-Gel:

12 1.8. عملية الصول-جال Sol-gel:

12	1.1.8. الإذابة:.....
13	2.1.8. تفاعل الإماهة:.....
13	3.1.8. تفاعل التكتيف البوليميري polycondensation:.....
13	2.8. أنواع تقنية الصول-جال Sol-gel:.....
14	2.2.8. طريقة الترسيب بالغمر Dip coating:.....
15	المراجع.....

الفصل الثاني: الجانب التجريبي و طرق التوصيف

20	1. مقدمة.....
20	2. الجزء التجريبي.....
20	1.2 طريقة الترسيب بالغمر.....
21	2.2 تنظيف المسند.....
21	3.2 إعداد المحلول و الترسيب.....
23	3. طرق التوصيف.....
23	1.3 الأشعة السينية DRX:.....
26	2.3 تقنية النقاط الأربع لقياس المقاومة:.....
26	3.3 جهاز القياس الإهليلجي:.....
28	المراجع.....

الفصل الثالث: مناقشة و تحليل النتائج

30	1. مقدمة.....
30	2. نتائج الأشعة السينية.....
30	1.2 حيود الاشعة السينية.....
31	2.2 الحجم البلوري و التشوهات الدقيقة.....
31	3. نتائج قياس تقنية النقاط الأربع:.....
31	1.3 المقاومة.....
32	2.3 تغير المقاومة و الناقلية بدلالة درجة الحرارة.....
33	4. نتائج القياس الإهليلجي:.....
33	1.4 الفاصل الطافي Eg:.....
34	2.4 معامل الإنكسار:.....
35	3.4 معامل التخامد:.....
36	4.4 قياس السمك بدلالة درجة حرارة التلدين.....
36	5.4 ثابت العزل الحقيقي و ثابت العزل التخيلي:.....
37	5. نتائج و ملاحظات حول مسند FTO:.....
38	المراجع.....
39	خلاصة عامة.....

مقدمة عامة

مقدمة عامة

إن دراسة المواد على هيئة أفلام رقيقة موضوع حضي بشعبية كبيرة في المجتمع العلمي خاصة في منتصف القرن العشرين نظراً إلى التطورات التكنولوجية في طرق توصيف و تحضير هذه الطبقات. تم إستخدام مواد الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO في تطبيقات جديدة و حازت مكان هام جداً حيث أصبحت جزء من حياتنا إن صح القول. وصار جل الباحثين و المطورين يتنافس على تحسين خصائصها لأجل كفاءة أعلى.

في السنوات الأخيرة، ظهرت العديد من الكتب و المقالات التي تهتم بميدان تطوير الأكاسيد الناقلة الشفافة [1-4] كإثبات لما سلف ذكره، و من عائلة هذه المواد قمنا بإختيار أحد أشهرها أكسيد الغاليوم Ga_2O_3 بسبب الاهتمام الشديد بهذه المادة كنصف ناقل شفاف و لتعدد تطبيقاته الراجع لخصائصه الكهروضوئية الممتازة [3-5].

للتحصل على أكسيد الغاليوم بصفة نصف ناقل شفاف و على هيئة طبقة رقيقة، قمنا أولاً بتحضير المسند و اخترنا طريقة الصول جال لأجل الترسيب بالغمر، مع ذكر التلاعب بدرجة الحرارة و تغيير المساند لأجل تقييم تأثير ذلك على خصائص أفلام أكسيد الغاليوم.

تم تقسيم هذا العمل إلى عدة فصول كالآتي:

- **الفصل الأول:** بحث مرجعي حول الأكاسيد الناقلة الشفافة و طرق الترسيب حيث نتعرف على الأكاسيد الناقلة الشفافة.
- **الفصل الثاني:** الجزء التجريبي و طرق التوصيف حيث ركزت دراستنا على تقنية الصول جال و الترسيب بالغمر. و التوصيف بإستخدام حيود الأشعة السينية، قياس المقاومة بطريقة النقاط الأربع و القياس الإهليلجي.
- **الفصل الثالث:** مناقشة النتائج حيث نقوم بالتحليل و التعليق على النتائج المحصل عليها.
- **الخلاصة:** حيث ينتهي هذا العمل بتثمين ما ورد في المذكرة بإيجاز.

المراجع

- [1] Uttam Singiseti, Towhidur Razzak, Yuewei Zhang,. Wide Bandgap Semiconductor Electronics And Devices: 63 (Selected Topics in Electronics and Systems),. 2020 World Scientific ©.
- [2] Fei (Fred) Wang, Zheyu Zhang, and Edward A. Jonesm,. Characterization of Wide Bandgap Power Semiconductor Devices,. Institution of Engineering and Technology 2018 ©., London UK.
- [3] Shen, H., Yin, Y., Tian, K., Baskaran, K., Duan, L., Zhao, X., & Tiwari, A. (2018). Growth and characterization of β -Ga₂O₃ thin films by sol-gel method for fast-response solar-blind ultraviolet photodetectors. Journal of Alloys and Compounds, 766, 601–608. doi:10.1016/j.jallcom.2018.06.313
- [4] Gallium Oxide Technology, Devices and Applications (Metal Oxides) by Stephen Pearton, Fan Ren and Michael Mastro,. 2019 Elsevier.
- [5] Cheah, L. B., Osman, R. A. M., & Poopalan, P. (2020). Ga₂O₃ thin films by sol-gel method its optical properties. THE 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON APPLIED PHOTONICS AND ELECTRONICS 2019 (InCAPE 2019). doi:10.1063/1.5142120

الفصل الأول:

لمحة عامة عن الأكاسيد الناقلة الشفافة و طرق
الترسيب

الفصل الأول: لمحة عن الأكاسيد الناقلة الشفافة و طرق الترسيب

1. مقدمة

إن الأفلام الرقيقة الناقلة الشفافة (Transparent Conducting Thin Film: TCTFs) ذات إستخدام واسع في المركبات الإلكترونية من طرف الأغلبية الساحقة للمستخدمين. من هواتف و ألواح ذكية و شاشات الحاسوب و التلفاز.

و من أشهر مواد الTCTF المستخدمة نذكر أكسيد الإنديوم المطعم بالقصدير (Indium Tin Oxide: ITO) و الذي يعتبر مادة من عائلة كبيرة من الTCTF المعروفة بالأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conducting Oxide: TCO) [1]. و تعتبر حالياً من المواد الرائدة في الصناعات المختلفة نظراً لنفاذيتها العالية في الضوء المرئي و الإنعكاسية العالية في الأشعة تحت الحمراء، و الأهم من كل هذا الخصائص الكهروضوئية التي يمكن التحكم فيها عن طريق إختيار الترسيب و الشروط المحددة لأجل النتيجة المرادة.

و لأجل هذه الدراسة تم إختيار مادة أكسيد الغاليوم Ga_2O_3 ليتم ترسيبها على عدة مساند مختلفة بتقنية الغمر و الترسيب الدوراني لدراسة خصائصها، تم إختيار مادة أكسيد الغاليوم إعتباراً لخصائصها الكهروضوئية الممتازة حيث وجد الباحثون أن $\beta-Ga_2O_3$ عبارة عن نصف ناقل غير ستيكيوميترى من النوع N بحدود إمتصاص حوالي 4.9 eV [2-4].

2. تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) عبارة عن مواد ناقلة للكهرباء بامتصاصية منخفضة للضوء مقارنة بمواد الخلايا الشمسية الأخرى، يتم تحضير الأكاسيد الناقلة الشفافة عادة بتقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة [5]

و بصفة أدق فإن الأكاسيد الناقلة الشفافة عبارة عن صنف من المواد الذي تملك القدرة الغير إعتيادية على كونها شفافة و ناقلة للكهرباء في نفس الوقت، حالياً لا يمكن الجزم بأي قوانين أو قواعد لتصنيف أي أكاسيد معادن يحتمل أنها أكاسيد ناقلة شفافة (هناك بعض القواعد القياسية فيما يخص مواد التطعيم).

على مر السنوات تم التعرف تجريبياً على الأكاسيد الناقلة الشفافة، فعلى سبيل المثال نذكر أكاسيد المعادن الثنائية مثل أكسيد الإنديوم In_2O_3 – أكسيد الزنك ZnO – أكسيد القصدير SnO_2 - أكسيد الكاديوم CdO . لقد تم دراسة هذه المركبات و وجد تجريبياً أنها أكاسيد ناقلة شفافة مقبولة مع مختلف مواد التطعيم. [6]

3 مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

- ناقليتها الكهربائية تزداد بزيادة درجة الحرارة و تعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن باقي المواد الناقلة، و عند درجات الحرارة المنخفضة تصبح مواد نصف ناقلة.

- لشبه الموصل (نصف الناقل) حساسية شديدة للشوائب قد تؤدي إلى زيادة توصيليته عند إحتوائه على شوائب أو عيوب، كما يمكن أن ينتج عنها نوع واحد من حاملات الشحنة وهذا يعني تناقص أو إختفاء النوع الآخر. [7]

- الشفافية العالية في الأطوال الموجية المرئية (400 - 800 nm) وناقلية كهربائية جيدة.

4. الخصائص الكهروضوئية للأكاسيد الناقلة للشفافة

الأكاسيد الناقلة للشفافة عبارة عن أكاسيد معادن بناقلية عالية و شفافية في مجالات ترددات الضوء المرئي و الأشعة تحت الحمراء القريبة near infrared.

من جهة أخرى فإن مركبات أكاسيد المعادن تعتبر (نظريا) مواد عازلة لكن نظراً لعدد العيوب الكبير المسمى بفجوات الأكسجين فإن أكاسيد المعادن تنقل الكهرباء، و هذا ما يجعلها في الواقع أنصاف نواقل بفجوة عريضة wide-gap semiconductor [8].

يتم الحصول على شفافية عالية (أكثر من 80%) مصاحبة لناقلية عالية من رتبة ($10^3 \sim 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) عن طريق التطعيم و نذكر على سبيل المثال أكسيد الإنديوم المطعم بالقصدير ITO و أكسيد القصدير المطعم بالفلور FTO. [9]

1.4 الخصائص الكهربائية

تقدم فيزياء أنصاف النواقل ذات الفاصل الطاقي العريض وصفا دقيقا للخصائص الكهربائية التي تتميز بها الأكاسيد الناقلة للشفافة و نذكر منها ما يلي: [10]

- عرض الفاصل الطاقي Eg.
- الناقلية الكهربائية σ ($\text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$) و التي تعتبر نتيجة لكثافة حاملات الشحنة n_v في cm^{-3} الواحد.
- حركية الشحنات μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).
- المقاومة السطحية Rs (Ω).

1.1.4 عرض الفاصل الطاقي Eg:

تتميز الأكاسيد الناقلة للشفافة بفاصل طاقي تتراوح قيمته بين 3.01 eV و 4.6 eV [11]. كما أن عرض الفواصل الطاقية لمختلف الأكاسيد الناقلة للشفافة يتأثر أساسا بنوع المركب المستخدم ثم بتقنية و شروط الترسيب المستخدمة في التحضير. الجدول أدناه يحمل قيم فواصل طاقية لبعض الأكاسيد الناقلة للشفافة

الأكسيد الناقل الشفاف	الفاصل الطاقي (eV)
SnO ₂	4.2~3.6
ZnO	3.3~3.2
ITO	4.2
ZTO	أكبر من 3
TiO ₂	3.2~3

جدول (1.1): عرض الفواصل الطاقيّة لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [12]

2.1.4 الناقلية الكهربائية و المقاومة :

هي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله ويرمز للناقلية الكهربائية ب (σ) و وحدتها $(\text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1})$ ، يعبر عنها بالعلاقة التالية [12] :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q \cdot n_v \cdot \mu \quad (1.1)$$

حيث أن:

q : شحنة حاملات الشحنة (C).

n_v : كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3}).

μ : حركية الشحنات ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).

و بالنسبة للمقاومية الكهربائية ρ ، فهي مقدار فيزيائي يعبر عن مقاومة المادة لتدفق التيار الكهربائي عبرها و هي مقلوب الناقلية الكهربائية وحدتها $(\Omega \cdot \text{cm})$. [13]

فالمواد التي لديها مقاومة منخفضة هي نواقل جيدة بينما تعتبر المواد ذات المقاومة العالية عوازل جيدة. [7]

3.1.4 المقاومة السطحية:

تحضر الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة، تعتبر المقاومة السطحية من أهم خصائصها الكهربائية، إذ يعبر عنها على أنها النسبة بين المقاومة الكهربائية ρ و سمك الطبقة الرقيقة d ، ويرمز لها بالرمز R_s وحدتها Ω/cm ، تحسب بالعلاقة التالية [14]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (2.1)$$

4.1.4 حركية الشحنات:

هي تعبر بشكل أساسي عن حركية حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة وهي من المقادير التي تأثر على الناقلية الكهربائية، و زيادة هذه الخاصية تمكن من تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة، يرمز لحركية الشحنات ب μ و وحدتها ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)، يعبر عنها بالعلاقة التالية [15]:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V} \quad (3.1)$$

حيث:

q : شحنة الإلكترون

τ : زمن الإسترخاء بين تصادمين

m^* : متوسط المسار الحر

V : سرعة الإلكترون

2.4 الخصائص الضوئية

تتمثل الخصائص الضوئية في ثلاثة ظواهر أساسية تجاه الأمواج الضوئية وهي: الانعكاس، الانكسار و النفاذ بحيث تتمثل هذه الظواهر في أربع متغيرات:

T : النفاذية

R : الإنعكاسية

A : الإمتصاصية

α : معامل الإمتصاص

1.2.4.1 النفاذية:

النفاذية هي النسبة بين شدة الضوء النافذ I_t و شدة الضوء الساقط I_0 و يرمز لها بـ T، تعطى بالعلاقة التالية [16]:

$$T(\%) = \frac{I_T}{I_0} \times 100 \quad (4.1)$$

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيميائي والبلوري للمادة و تعتمد على عوامل عدة منها سمك الشريحة ودرجة الحرارة و التطعيم.

2.2.4. الإنعكاسية:

تعرف الانعكاسية R بأنها النسبة بين شدة الضوء المنعكس I_R أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ماء، و شدة الضوء الساقط I_0 وتعطى بالعلاقة التالية [17] :

$$R(\%) = \frac{I_R}{I_0} \times 100 \quad (5.1)$$

3.2.4. الإمتصاصية:

الامتصاصية A لمادة ما هي النسبة بين شدة الضوء الممتصة I_A و شدة الضوء الساقط I_0 و تعطى بالعلاقة التالية [17] :

$$A(\%) = \frac{I_A}{I_0} \times 100 \quad (6.1)$$

وبما أن التدفق الكلي محفوظ. يمكن أن نكتب:

$$\begin{cases} I_T + I_R + I_A = I_0 \\ T + R + A = 1 \end{cases} \quad (7.1)$$

4.2.4. معامل الإمتصاص:

ويرمز له بالرمز α وحدته cm^{-1} ، من أجل تحديده نستخدم علاقة بيير لامبرت Beer-Lambert التي تربط بين تدفق الضوء النافذ (T%) ومعامل الامتصاص و سمك الطبقة d وتعطى بالعلاقة [18] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \times \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (8.1)$$

5.2.4. معامل التخامد:

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة في المادة أي الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية، يعني الفقدان من الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة والمادة وغيرها من العوامل التي تسبب الفقدان في طاقة الموجة، ويمكن حساب معامل الخمود بالعلاقة: [19]

$$k = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4 \cdot \pi} \quad (9.1)$$

حيث:

k : ثابت التخامد

α : معامل الإمتصاص

λ : طول موجة الفوتون الساقط

6.2.4. معامل الإنكسار:

يستخدم على تسمية النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ وسرعته في أي وسط مادي آخر بمعامل أو قرينة الانكسار الذي يمكن إيجاده اعتمادا على معرفة قيمة ثابت الخمود k ومقدار قيمة الانعكاسية R ونجد قيمته على النحو التالي: [20]

$$n = \left(\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (k^2 + 1) \right)^{1/2} + \left(\frac{1+R}{1-R} \right) \quad (10.1)$$

7.2.4 ثابت العزل الكهربائي:

يمثل ثابت العزل قدرة المادة على الإستقطاب، حيث يعبر عن سلوك المادة عند ترددات مختلفة و بشكل معقد، وعند الترددات البصرية الممثلة بالموجات الضوئية تهمل بقية أنواع الإستقطاب الأخرى أمام الإستقطاب الإلكتروني، مع العلم أن استقطابية المادة تعتمد على الخصائص الجزيئية إلى جانب التيار الكهربائي و كل هذا يمنح المادة صفة العزل الكهربائي. يتم حساب قيمة ثابت العزل الكهربائي المركب بالقانون التالي [21]:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad (11.1)$$

حيث:

ϵ : ثابت العزل المركب

ϵ_1 : الجزء الحقيقي لثابت العزل.

ϵ_2 : الجزء التخيلي لثابت العزل.

بعد القيام بتبسيط معادلة معامل الإنكسار المركب [22]، تصبح كتابة أجزاء ثابت العزل:

$$\begin{cases} \epsilon_1 = n^2 - k^2 \\ \epsilon_2 = 2nk \end{cases} \quad (12.1)$$

5. تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة عديدة و لكن نكتفي بأهمها.

1.5 الخلايا الشمسية:

الأفلام الناقلة الشفافة بالسطح السفلي للغطاء الزجاجي للألواح الشمسية قادرة على تحسين جودة التحويل و أداء العزل الحراري للألواح في مجال درجة حرارة معين عند عدم وجود طبقة إمتصاص إنتقائية على سطح الخلية الشمسية. الخلايا الشمسية المزودة بتركيب زجاج / TCO و TCO / طبقة إمتصاص قامت بتحسين جودة التحويل و قللت من تكلفة الخلايا الشمسية ذات الأفلام الرقيقة المتعارف عليها [23]

2.5. مجال المرئيات:

في السنوات الأخيرة، تم استخدام شاشات البلور السائل LCD و الصمامات الضوئية العضوية OLED في عرض المرئيات كما في شاشات الهواتف و الحواسيب. كشفت دراسات أخرى بأنه تم استخدام أفلام أكسيد القصدير المطعمة بالإنديوم ITO على مدى واسع كإلكترونيات شفافة في شاشات العرض المسطحة. تم استخدام بعض مواد TCO كأنودات OLED فعالة على غرار ZITO, GIO, GITO و ZIO، و التي تملك ناقلية كهربائية أعلى، شفافية ضوئية و أداء أفضل بكثير من مادة ال ITO [24]

3.5. لاقطات الغازات:

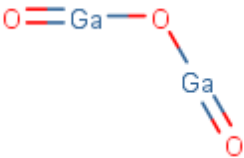
هنا يكون دور مواد TCO بسيط جداً حيث يتم ترسيبه على سطوح لاقطات الغاز، و بطبيعة الحال حينما يمتص سطح الكاشف أي غاز منبعث يحدث تغير في التركيز، و إثر ذلك فإن الناقلية الضوئية للأكسيد الناقل الشفاف المستخدم تتغير. [25]

6. أكسيد الغاليوم Ga_2O_3

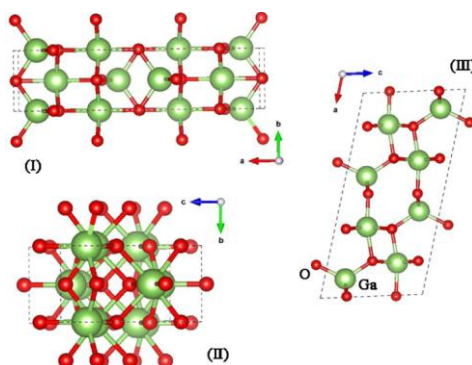
ينتمي أكسيد الغاليوم Ga_2O_3 إلى عائلة أنصاف النواقل الشفافة (TCO). على الرغم من أن أكسيد الغاليوم كان معروفا لعقود من الزمن إلا أنه ظل على أطراف البحوث الرئيسية. يعود تاريخ أكسيد الغاليوم إلى عام 1875 عندما وصف Lecoq de Boisbaudran [26] عنصر الغاليوم المكتشف حديثاً ومركباته.

أكسيد الغاليوم (Ga_2O_3) لديه خمسة بنى بلورية مختلفة: α - β - γ - δ - ϵ ، والبنى المستقرة التي يمكن الحصول عليها هما ألفا وبيتا. البنية بيتا β هي أكثر الأشكال استقراراً كيميائياً وحرارياً في جميع البنى [27-30]. و عادة ما يستخدم في تحضير الخلايا الشمسية الهجينة [31].

الجدول التالي يحمل بعض الخصائص المهمة لمادة أكسيد الغاليوم:

الخصائص الكيميائية والفيزيائية	
Ga ₂ O ₃	الصيغة الكيميائية
مسحوق أبيض (صلب), محلول شفاف (سائل)	المظهر
187.44g/mol	الكتلة المولية الجزيئية
1900 C °	نقطة الغليان
5.88 g/cm ³	الكثافة
	تمثيل لويس للمركب
نمط بيتا: Monoclinical crystal $a = 12.23 \text{ \AA}, b = 3.04 \text{ \AA}, c = 5.80 \text{ \AA},$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 103.7^\circ, \gamma = 90^\circ$	البنية البلورية

جدول (2.1): بعض خصائص أكسيد الغاليوم.[31]



شكل (1.1): تصوير مسقطي لبلورة $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ على المحاور: a(II), b(III), c(I).[32]

و تختلف تطبيقات و إستخدامات بيتا أكسيد الغاليوم نظراً لخصائصه المثيرة للإهتمام و نذكر من ذلك مجال طاقة الفجوة الواسع و المقدر ب: 4.9-4.7eV [33] في الشروط الإعتيادية من ضغط و درجة حرارة.

1.6 أهم تطبيقات أكسيد الغاليوم

تصنف مادة أكسيد الغاليوم طور بيتا $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ كنصف ناقل أكسيدي بفجوة طاقة واسعة ultra wide-band gap (UWBG) بطاقة فجوة تقدر ب 4.85eV و هذا ما يمنح المصنعين والباحثين فرص كثيرة لتطوير مركبات ذات أداء عالي.[34]

و من بعض التطبيقات نذكر:

- اعتماد مادة أكسيد الغاليوم كمحفز في بعض التفاعلات الكيميائية مثل الإحتراق المحفز، الأكسدة CO و الإرجاع الإنتقائي ل-NO_x. و غيرها من التفاعلات نظراً لمساحة السطح العالية و الخصائص الفيزيوكيميائية لأكسيد الغاليوم.
- استخدام أكسيد الغاليوم في تصنيع شاشات العرض و مصابيح إضاءة الفلوريسنت السائلة و لاقطات الغازات.[35]
- تم تصنيع صمامات شوتكي الثنائية Schottky diodes من طرف Sasaki et al [36] على مادة β-Ga₂O₃ الموضوعة على مساند (010). إضافة إلى تصنيع ترانزستورات ذات حقول التأثير من طرف Matsuzaki et al. و Sasaki et al. [37].

7. طرق الترسيب

كما ذكرنا سلفاً فإن طرق تحضير الأكاسيد الناقلة الشفافة تكون عادة بتقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة، و يجب الأخذ بعين الإعتبار أن لطريقة التحضير تأثير ملحوظ على خصائص الطبقة الرقيقة من حيث السُمك، تجانس السطح، وزن الطبقة. إضافة إلى اختيار المادة الأولية لتحضير الطبقة.

ويتم عامة تصنيف طرق التحضير كما هو موضح في الجدول أدناه مع ذكر التقنيات الأكثر شيوعاً في تحضير الطبقات الرقيقة:

الترسيب الكيميائي	الترسيب الفيزيائي
1. تقنية الصول-جال Sol-Gel	1. تقنيات التبخر
2. الترسيب بالحمام الكيميائي	• التبخير الحراري الفراغي
3. تقنية رش الانحلال الحراري Spray pyrolysis	• التبخير بشعاع الإلكترون (المدفع الإلكتروني)
4. التصفيح	• التبخير بشعاع الليزر
• تقنية التصفيح الكهربائي	• التبخير بقوس البلازما Plasma Arc
• الترسيب اللاكهربائي	• الشعاع الجزيئي (MBE) Epitaxy
5. الترسيب الكيميائي بالرداذ (CVD)	• تبخير التصفيح الأيوني
• الضغط المنخفض (LPCVD)	2. تقنيات التذبذب
• المحسن بالبلازما (PECVD)	• التذبذب بالتتيار المستمر DC Sputtering
• ترسيب الطبقة الذرية (ALD)	• التذبذب بتردد الراديو RF Sputtering

الجدول (3.1) : تقنيات الترسيب الطبقات الرقيقة [38]

أما عن دراستنا في هذه المذكرة، سنركز جل الاهتمام على طريقة الصول-جال Sol-Gel.

8. الصول- جال Sol-Gel:

الصول- جال Sol-Gel هي عملية إعداد مواد تسمح بتوليف النظارات والسيراميك والمركبات العضوية-المعدنية الهجينة، من السلائف (المورثات) في المحلول. يجعل من الممكن صنع طبقات رقيقة مكونة من كومات من الأكاسيد المعدنية النانوية. وتجري هذه العملية في ظل ما يسمى بالظروف الكيمياء اللينة، عند درجات حرارة أقل بكثير من درجات الحرارة في المسارات الاصطناعية التقليدية. وتتيح هذه الشروط أيضا إمكانية الجمع بين الأنواع العضوية والمعادن لتشكيل أسر جديدة من المركبات العضوية -المعدنية الهجينة ذات الخصائص الجديدة. [39]

المادة الغروية **colloid** والتسمية الإنجليزية مشتقة في الأصل من كلمة **kolla** اليونانية التي تعني الصمغ/الغراء، علماً أن أول توظيف لهذا المصطلح كان من نصيب البوليمرات الجيلاتينية الغروية بعد تجربة العالم توماس غراهام عام 1960 حول التناضح والانتشار. [40]

وتعتبر هذه الصفة من المفاتيح الأساسية في عملية الترسيب فيما يتعلق بتشكيل الأغشية الرقيقة خاصة متعددة الطبقات منها. حيث أن مجال الانتشار فيه (1-1000 nm) لدرجة أن قوى التجاذب مهمة و تحدد بقوى قصيرة المدى مثل قوى فان دير فالز **Van der Waals** وشحنات السطح.

الصول **Sol** عبارة عن مركب غروي من جسيمات صلبة في طور سائل، الإيروسول **Aerosol** عبارة عن مركب غروي من جزيئات في طور غاز. أما عن الحامل أو المورث **Precursor** فهو المادة الأولية ذات طابع غروي، تتركب من ذرات معادن أو أشباه معادن محاطة بمجموعات ربيطة **ligands** وذلك ما يصنع الفرق بين فئتين من المورثات، مورثات عضوية مثل مورثات الألمنيوم العضوية **(Al(OC₄H₉)₃)** و مورثات لاعضوية كالأملح **(Al(NO₃)₃)**. [41]

ويعتبر إختيار المورث عاملاً حساساً بحيث يؤثر على طريقة الترسيب لاحقاً بسبب تباين الخصائص الفيزيوكيميائية بين المورثات العضوية واللاعضوية لنفس المادة المراد ترسيبها.

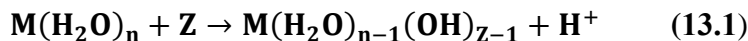
1.8.1. عملية الصول-جال Sol-gel:

العملية الكيميائية لطريقة سول-جال هي أولاً تفريق المواد الخام في المذيب، ثم تخضع لتفاعل التحلل المائي لتشكيل مونومر نشط. يتم بلمرة المونومر النشط ويبدأ في التحول إلى صول، ثم يتم تشكيل هلام ذو بنية مكانية معينة. بعد التحفيف وإعداد المعالجة الحرارية للأجهزة النانوية والمواد المطلوبة.

الخطوات الأساسية لتفاعل تشكل الصول-جال تكون كالآتي [42]:

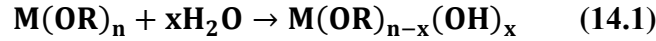
1.1.8.1. الإنباتية:

الكاتيون المعدني M^{Z+} يقوم بجذب جزيئات الماء ليقوم بتشكيل وحدة المذيب $M(H_2O)_n^{Z+}$ ، وللحفاظ على رقم تنسيقها، لديها نزعة قوية لإطلاق H^+ .



2.1.8. تفاعل الإماهة:

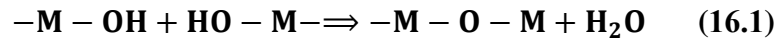
الحاملات الجزيئية الغير قابلة للتأين على غرار ألكوكسيد المعدن $M(OR)_n$ metal alkoxide، يتفاعل مع جزيئات الماء كالتالي:



3.1.8. تفاعل التكثيف البوليميري polycondensation:

وحسب نوع الجزيئات المحذوفة، يتم تقسيم هذا التفاعل إلى فئتين هما:

أ. -التكثيف البوليميري المزيل للماء Dehydration polycondensation:

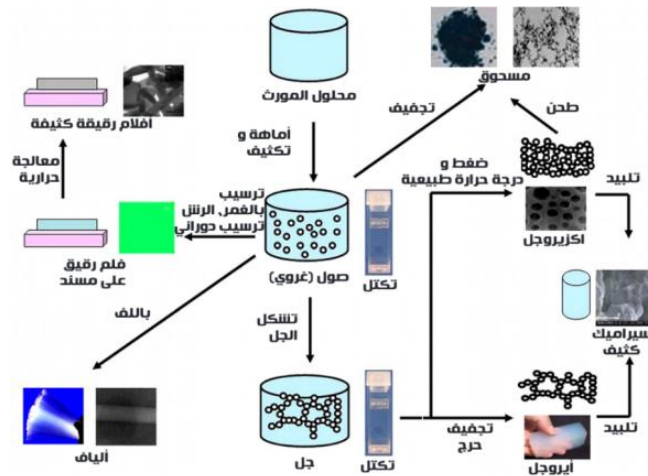


ب. -التكثيف البوليميري المزيل للكحول Dealcoholization polycondensation:



2.8. أنواع تقنية الصول-جال Sol-gel:

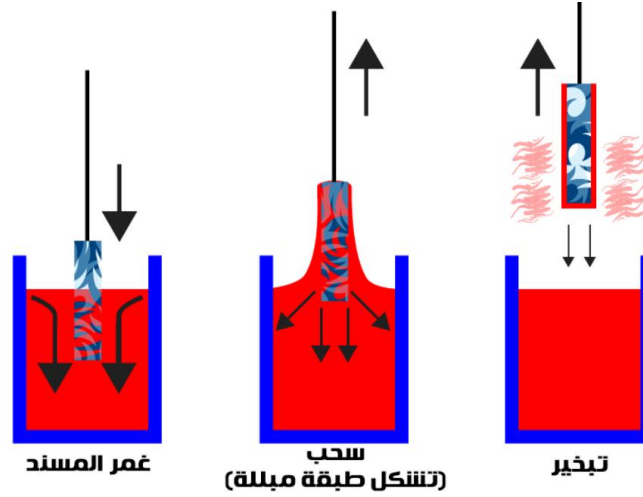
ومقارنة بعمليات الأفلام الرقيقة التقليدية الأخرى، تسمح طريقة الصول-جال بالتحكم بشكل أفضل في التركيب الكيميائي والبنية الدقيقة للفيلم، والمعدات المنخفضة التكلفة. درجة حرارة معالجة الحرارة المطلوبة أقل من درجة حرارة طلاء الغطاء لأن السلائف/المورثات يمكن أن تختلط بشكل أفضل على مستوى جزيئي في المحلول وبالتالي يمكن الحصول على درجة عالية من التجانس في الأغشية. ونذكر من تلك الأنواع: الترسيب بالرش-الترسيب الغمر-الترسيب بالدوران.



الشكل (2.1): مختلف المواد المحضرة بتقنية صول-جال [43]

2.2.8. طريقة الترسيب بالغمر Dip coating:

الترسيب بالغمر، عادة ما يتم سحب الطبقة الرقيقة عمودياً من حمام الطلاء بسرعة ثابتة، وتضع الطبقة السفلية المتحركة السائل في طبقة حدية ميكانيكية تعمل على تجزئة طبقتين فوق سطح الحمام السائل، مما يعيد الطبقة الخارجية إلى الحمام. وبحكم أن المذيب سيتبخر ويستنزف، فإن فيلم السوائل يكتسب شكلاً يشبه الإسفين ينتهي في خط تجفيف محدد جيداً.



شكل (3.1): الترسيب بالغمر [44]

المراجع

- [1] M. R. Waugh, The Synthesis, Characterisation and Application of Transparent Conducting Thin Films, PhD thesis, University College London (2011).
- [2] M. Passlack, E. F. Schubert, W. S. Hobson, M. Hong, N. Moriya, S. N. G. Chu, K. Konstadinidis, J. P. Mannaerts, M. L. Schnoes and G. J. Zydzik, J. Appl. Physics, 77, 686–693 (1995).
- [3] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., 77, 4166–4168 (2000).
- [4] M. Rebien, W. Henrion, M. Hong, J. P. Mannaerts and M. Fleischer, Appl. Phys. Lett., 81, 250–252 (2002).
- [5] Stadler, A. (2012). Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview. Materials, 5(12), 661–683.
- [6] Ginley, D.S., Bright, C.I., 2000. Transparent conducting oxides. Guest Editors, MRS Bull. 15 – 18. Link: <http://refhub.elsevier.com/B978-0-08-102073-9.00021-7/rf0120>
- [7] ا. زيد عبد، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية أكسيد النيكل NiO، (رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2012).
- [8] Stadler, A. (2012). Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview. Materials, 5(12), 661–683.
- [9] K. L. CHOPRA, S. MAJOR AND D. K. PANDYA Physics Department, Indian Institute of Technology, New Delhi 110016 (India),. TRANSPARENT CONDUCTORS--A STATUS REVIEW - (accepted the 7/11/1982) , Thin Solid Films, 102 (1983) 1-46 ELECTRONICS AND OPTICS,. Elsevier Sequoia
- [10] M. Mesrouk, Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique, Mémoire de Magister en Physique , Université Mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou , (2013).
- [11] O.Boussoum, "Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium".Thèse de Magister ,Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).

- [12] F.O HASSANI, «Couches Minces D'oxydes Spinelles Et De Nano composites Spinelle-CuO A Propriétés Semi-Conductrices Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gazé », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [13] ل. سقني، " تحديد خصائص أكسيد القصدير المطعم بالحديد، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017،
- [14] ح. بن سالم، دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير SnO_2 مطعم بالانتيمون Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014
- [15] K.S. Ramaiah, V.S. Raja, Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique, Applied Surface Science, Vol 253 2006.
- [16] ع. ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011
- [17] م. حزيز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية. مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014
- [18] س. الجواد، أ. صبر، ع. الطيف، تأثير التشويب على الخواص التركيبية و التحسسية لأغشية ثنائي أكسيد القصدير نانوية التبلور، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد. 34 الجزء (B) العدد 5، 2016
- [19] سمية قنفود, & سعيدان عايدة.(دراسة الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النيكل NiO المشوب بالمغنيسيوم (Mg)
- [20] K. L.MENOUER , ” Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$ par APCVD ” , THESE , Université Mouloud Mammeri de TIZIOUZOU,(2011).
- [21] ر. صديق عبد الستار الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $\text{Ni}_{(x-1)}\text{Zn}_x\text{O}$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2013.
- [22] ربيعي سليمة، طيار أميرة عالية، تحضير ودراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمزة لخضر- الوادي، الجزائر، 2020

- [23] K. Fleischer, E. Arca, and I. V. Shvets, “Improving solar cell efficiency with optically optimised TCO layers,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, doi:10.1016/j.solmat.2012.01.037.
- [24] T. J. Marks et al., “Progress in high work function TCO OLED anode alternatives and OLED nanopixelation,” in *Synthetic Metals*, 2002, doi: 10.1016/S0379-6779(01)00593-8.
- [25] Yunfei Bo for the degree of Master of Science in Electrical and Computer Engineering presented on June 8, 2020. Oregon State University., Title: Sputter Deposition and Characterization of Transparent Conductive Oxide Thin Films and Applications in Photonics.
- [26] L. de Boisbaudran // *Philos. Mag. Ser. 4* (1875) 414.
- [27] Litimein F., Rached D., Khenata R., Baltache H., FPLAPW study of the structural, electronic and optical properties of Ga₂O₃: Monoclinic and hexagonal phases, *Journals of Alloys and Compounds*, 488 (2009) 148-156.
- [28] Machon D., McMillan P. F., Xu B., Dong J., High pressure study of the β -to- α transition in Ga₂O₃, *Physical Review B*, 73 (2006) 094125.
- [29] Zinkevich M., Aldinger F., Thermodynamic Assessment of the Gallium-Oxygen System, *Journal of the American Ceramic Society*, 87 (2004) 683-691.
- [30] S.MOBTAKERİ, E.Ş.TÜZEMEN, A.ÖZER, E.GÜR,. Characterization of gallium oxide/glass thin films grown by RF magnetron sputtering ; *Cumhuriyet Sci. J.*, 41(4) (2020) 929-937 <http://dx.doi.org/10.17776/csj.780730>
- [31] <https://www.americanelements.com/gallium-oxide-12024-21-4>
- [32] C. Janowitz, V. Scherer, M. Mohamed, A. Krapf, H. Dwelk, R. Manzke, Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmischer, R. Fornari, M. Michling, D. Schmeißer, J. R. Weber, J. B. Varley, C G. V. De Walle *New J. Phys.* 2011, 13, 085014.

- [33] Ortiz A., Alonso J. C., Andrade E., Urbiola C., Structural and Optical Characteristics of Gallium Oxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis, Journal of The Electrochemical Society, 148 (2001) F26-F29.
- [34] Transparent Semiconducting Oxides: Bulk Crystal Growth and Fundamental Properties by Zbigniew Galazka. Copyright © 2020 by Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., page 223
- [35] S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov and A.E. Romanov,. GALLIUM OXIDE: PROPERTIES AND APPLICATIONS-A REVIEW,. Rev. Adv. Mater. Sci. 44 (2016) 63-86
- [36] K. Sasaki, M. Higashiwaki, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi // IEEE Electron Device Lett. 34 (2013) 493
- [37] K. Matsuzaki, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono // Thin Solid Films 496 (2006) 37.
- [38] Asim Jilani,. Mohamed Shaaban Abdel-wahab,. Ahmed Hosny Hammad ;Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating, published by INTECH scientific journal; March 8th 2017, page 138
- [39] ‘‘Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel’’, RESCOLL center technologique, page 01
- [40] Applied Colloid and Surface Chemistry Richard M. Pashley and Marilyn E. Karaman, 2004, page 2
- [41] SOL-GEL SCIENCE The physics and chemistry of Sol-Gel Processing by C.Jeffery Brinker and George Z.Scherer,. Academic Press 1990; page 02
- [42] Wang J., Li Ch., Xu B., Basic Principle, Advance and Current Application Situation of Sol-Gel Method, CHEMICAL INDUSTRY AND ENGINEERING, 2009, 26(3), 273-277

- [43] Gupta, R., & Kumar, A. (2008). Bioactive materials for biomedical applications using sol–gel technology. *Biomedical Materials*, 3(3), 034005. doi:10.1088/1748-6041/3/3/034005
- [44] Sanchez-Herencia, A. J. (2007). Water Based Colloidal Processing of Ceramic Laminates. *Key Engineering Materials*, 333, 39–48. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.333.39

الفصل الثاني:

الجانب التطبيقي و طرق التوصيف

الفصل الثاني: الجانب التطبيقي و طرق التوصيف

1. مقدمة

في هذا الفصل سنقوم بوصف البروتوكول التجريبي المتبع لأجل تحضير أغشية أكسيد الغاليوم الرقيقة، سنستهل أولاً بتحضير محلول صول-جال لمادة ماءات نترات الغاليوم بتركيز 0.5 mol/l، ثم يليه عملية الترسيب بالغمر على مساند FTO و SiO_2 . بدون أن ننسى عرض طرق التوصيف المتبعة لأجل التحقق من ترسب مادة أكسيد الغاليوم و بعض الخصائص الكهروضوئية:

- حيود الأشعة السينية DRX
- تقنية النقاط الأربع لقياس المقاومة (Van der Pauw)
- القياس الإهليلجي

2. الجزء التجريبي

تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد الغاليوم على مساند FTO و SiO_2 عند درجات حرارة مختلفة، حيث تم استعمال خليط من المواد التالية:

أمين أحادي الإيثانول (monoethanolamine $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) و 2-ميثوكسي إيثانول (2-methoxyethanol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) و ماءات نترات الغاليوم ($\text{GaH}_2\text{N}_3\text{O}_{10}$). و هذا لأجل تحضير شرائح أكسيد الغاليوم Ga_2O_3 بطريقة الترسيب بالغمر.

1.2 طريقة الترسيب بالغمر

تمت هذه الدراسة على مستوى المخبر البيداغوجي لجامعة محمد خيضر- بسكرة، بتحضير عينات ذات ركائز من مادتي FTO و SiO_2 ، كما هو موضح في الأشكال (1.2) و (2.2) على التوالي:



شكل (2.2): مسند من مادة SiO_2



شكل (1.2): مسند من مادة FTO

و الشكل (3.2) توضح شكل جهاز الترسيب بالغمر المستخدم:



شكل (3.2): جهاز الترسيب بالغمر طراز HO-TH-02 Dip Coater

2.2 تنظيف المسند

من المهم جداً تنظيف المسند قبل عملية الترسيب لأجل التخلص من الشوائب و ضمان ترسيب طبقات ذات جودة عالية قدر الإمكان، و ذلك بإتباع الخطوات التالية:

1. التنظيف الأول لسطح المسند عن طريق الغسل بالماء و الصابون / منظف ثم الشطف بالماء المقطر للتخلص من الشوائب الكبيرة.
2. التنظيف الثاني بإستعمال الأسيتون Acetone للتخلص من البقايا العضوية الناجمة عن التنظيف الأول.
3. الشطف الأخير بالماء المقطر ثم التجفيف بتدفق الهواء.

3.2 إعداد المحلول و الترسيب

من أجل ترسيب طبقات أكسيد الغاليوم Ga_2O_3 الرقيقة بطريقة الترسيب بالغمر على مساند من مادتي FTO و SiO_2 ، نحضر المحلول المورث بإستعمال المواد التالية:

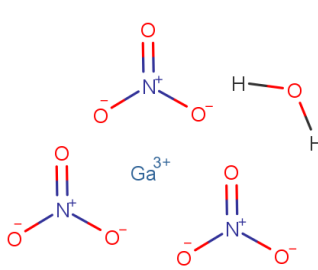
أمين أحادي الإيثانول (monoethanolamine C_2H_7NO).

2-ميثوكسي إيثانول ($C_3H_8O_2$ 2-methoxyethanol).

مئات نترات الغاليوم (Gallium nitrate hydrate $GaH_2N_3O_{10}$).

1. نقوم بإذابة 3.0474 غرام من مئات نترات الغاليوم (المورث) في 22 ميليلتر من محلول 2-ميثوكسي إيثانول (مذيب) في بيشر 50 ميليلتر مع إضافة قطرات من مادة أمين أحادي الإيثانول (محفز). المحلول المتحصل عليه في النهاية سيكون بتركيز مولي قدره 0.5 mol/l.
2. يتم رج المحلول في خلاط مغناطيسي على درجة حرارة $T=60^{\circ}C$ لمدة ساعة للحصول على محلول متجانس.
3. يترك المزيج في مكان نظيف لمدة 42 ساعة لأجل أن يتجانس المحلول جيداً و لضمان عدم بقاء أي رواسب.

الجدول (1.2) يحمل بعض الخصائص الفيزيوكيميائية لماءات نترات الغاليوم

الخصائص الكيميائية والفيزيائية	
GaH ₂ N ₃ O ₁₀ [Ga(NO ₃) ₃ x H ₂ O]	الصيغة الجزيئية
مسحوق أبيض(صلب), محلول شفاف (سائل)	المظهر
273.75 g/mol	الكتلة المولية الجزيئية
110C °	نقطة الذوبان
تمثيل لويس للمركب	
	

جدول (1.2): بعض خصائص ماءات نترات الغاليوم. [1]



شكل (4.2): صور تحضير محلول المورث (وزن + خلط)

4. بعد مرور الـ 42 ساعة يتم إحضار المحلول و تحضير الجهاز مع ضبطه على الإعدادات التالية:

800µm/s	سرعة (الغمر + السحب)
60 ثانية	مدة الغمر
200°C	درجة حرارة التجفيف
10 دقائق	مدة التجفيف
5 دقائق	المدة بين الغمرتين
15 غمرة	عدد الغمرات

جدول (2.2): إعدادات جهاز الترسيب بالغمر

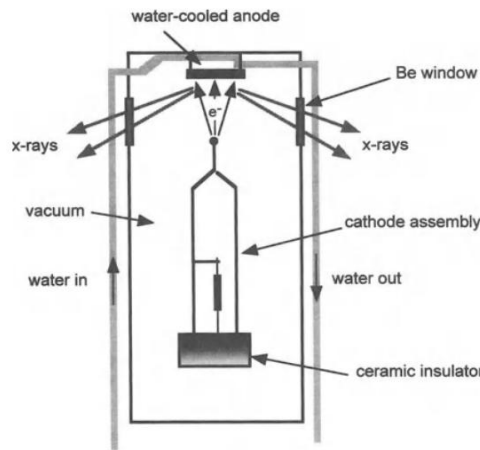
5. نقوم بتنشيط المسند في الملزم المخصص له بجهاز الغمر.
6. نشغل الجهاز و نتركه يعمل حتى تنتهي العملية مع مراقبة البروتوكول التجريبي.
7. بعد إنتهاء عملية الترسيب على جميع مساند FTO و SiO_2 نقوم بعملية المعالجة الحرارية لها جميعاً في الفرن لمدة ساعتين، و ذلك عند درجات حرارة مختلفة بين $700^{\circ}C$ و $900^{\circ}C$ ثم تبرد في الهواء الطلق.

3. طرق التوصيف

1.3 الأشعة السينية DRX:

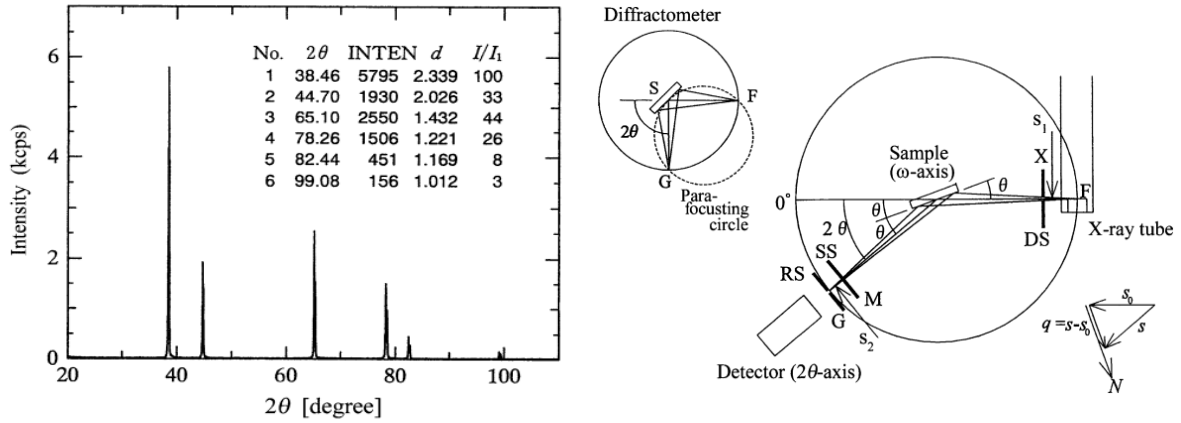
إن التصوير بالأشعة السينية عبارة عن تقنية توصيف فيزيوكيميائية، وهو ما يجعل من الممكن تحديد الأطوار المختلفة في المادة المتبلورة؛ كما أنه يتيح التمييز بين الهياكل البلورية لنفس المادة الكيميائية في مركب متعدد الأطوار polymorphism.

وتنتج الأشعة السينية في أنبوب للأشعة السينية يتألف من قطبين كهربائيين معدنيين مغلقين في حجرة فراغية، كما هو موضح في المقطع المتقاطع في الشكل 01. يتم إنتاج الإلكترونات عن طريق تسخين كاثود خيط التنغستن. الكاثود في كمون سالب عالي، ويتم تسريع الإلكترونات نحو الأنود، الذي عادة ما يكون في كمون منخفض. الإلكترونات، التي لها سرعة عالية جداً، تصطدم مع الأنود المبردة بالماء. ويتجلى فقدان طاقة الإلكترونات بسبب ارتطامها بالأنود المعدنية في الأشعة السينية. والواقع أن نسبة ضئيلة فقط (أقل من 1%) من شعاع الإلكترون يتم تحويلها إلى الأشعة السينية؛ وتتبدد الأغلبية كحرارة في الأنود المعدنية المبردة بالماء [2].



شكل (5.2): مقطع متقاطع لأنبوب إنتاج الأشعة السينية، يستخدم البريليوم كمادة للنوافذ الجانبية بسبب شفافيته العالية لأشعة إكس. [2]

بعد توليد حزمة أشعة إكس المستقطبة وتسريعها صوب عينة الدراسة، يتم توليد منحنيات إنعراج أشعة إكس عند إمتلاك حزمة أشعة إكس المستقطبة كم كافٍ من الطاقة لنزع إلكترونات الطبقة الداخلية لذرات مادة الدراسة. [3]



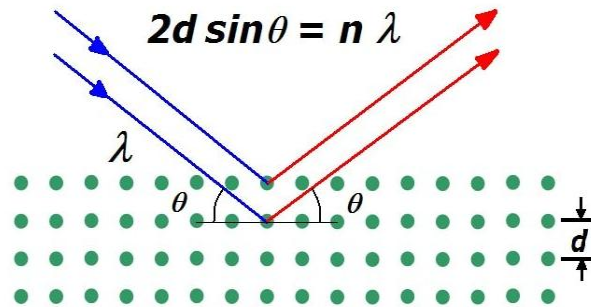
شكل (6.2): مخطط توضيحي لمبدأ عمل جهاز إنحراف أشعة إكس + شكل منحنى حيود أشعة إكس [4]

في التصوير بالأشعة السينية DRX تقوم حزمة مستقطبة من شعاع إكس بطول موجة ($\lambda \sim 0.5-2 \text{ \AA}$) بالاصطدام بعينة الدراسة، ويتم إنحراف أشعة إكس وتصوير الطور البلوري للعينة حسب قانون براغ كما هو موضح أدناه:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1.2)$$

حيث:

n : ترتيب إنحراف الشعاع - λ : طول موجة أشعة إكس - d_{hkl} : مسافة المستويات البينية - h, k, l : إحداثيات ميلر البلورية.
 θ : زاوية الإنكسار.



شكل (7.2): حيود أشعة إكس ببلورة حسب قانون براغ

يتم قياس شدة شعاع إكس المنحرف بدلالة زاوية الإنحراف 2θ وتموضع العينة، يستخدم نمط حيود الشعاع لتحديد الطور البلوري للعينة و توصيف خصائصها و إعداداتها البنوية (أبعاد و زوايا الخلية البلورية). [5]
 الجدول الموضح أدناه يوضح لنا معطيات المستويات البينية للأنظمة البلورية السبعة.

<i>Cubic</i>	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
<i>Tetragonal</i>	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
<i>Hexagonal</i>	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
<i>Trigonal (Rhombohedral)</i>	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$
<i>Orthorhombic</i>	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
<i>Monoclinic</i>	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc\cos\beta}{ac} \right)$
<i>Triclinic</i>	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$
علما أنه في النظام <i>Triclinic</i> ، V هو حجم خلية الوحدة والمعاملات المعطاة أدناه:	
$S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha$	$S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$
$S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta$	$S_{13} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$
$S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma$	$S_{23} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$

جدول (2.3): معطيات المستويات البينية للأنظمة البلورية السبعة [4]

حيث يمكننا حيود الأشعة السينية من قياس كل من الحجم البلوري و التشوهات الدقيقة، حيث قام Scherrer بإشتقاق عبارة للعرض الكامل عند نصف الحد الأقصى لإشارة إنعراج الأشعة السينية، و نكتب: [2]

$$B = \frac{k \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta} \Leftrightarrow D = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (2.2)$$

حيث:

D : الحجم البلوري.

B : العرض الكامل عند نصف الحد الأقصى (FWHM)

k : ثابت (عادة ما يقدر بـ 0.9).

λ : طول موجة الأشعة السينية.

θ : زاوية براغ.

أما عن التشوهات الدقيقة فهي بالأصل عيوب بالشبكة ناتجة عن الإجهادات الداخلية المتبادلة بين غشاء المادة المرسبة و سطح المسند [6]، تحسب التشوهات الدقيقة ε بالمعادلة التالية: [7]

$$\varepsilon = \frac{B \cdot \cos\theta}{4} \quad (3.2)$$

2.3 تقنية النقاط الأربع لقياس المقاومة:

وتتضمن طريقة النقاط الأربع تطبيق تيار وقياس الجهد باستخدام أربعة اتصالات صغيرة على محيط عينة مسطحة ذات شكل اعتباطي من سمك موحد. وهذه الطريقة مفيدة بشكل خاص لقياس العينات الصغيرة جداً لأن المباعدة الهندسية بين الاتصالات غير مهمة. الآثار الناجمة عن حجم العينة، وهو المسبار التقريبي المباعدة، ليست ذات صلة. [8]

و تحسب المقاومة من خلال هذه التقنية بالعلاقة التالية: [9]

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{U}{I} \right) \right) \cdot d \quad (4.2)$$

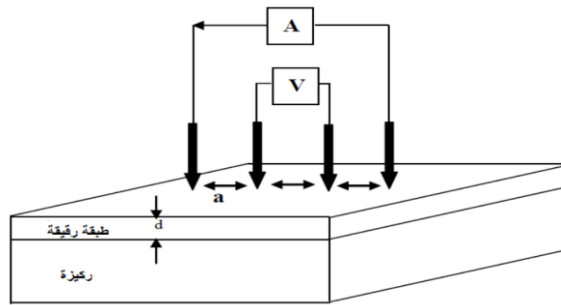
حيث:

ρ : مقاومة الغشاء الرقيق

d : سمك الغشاء الرقيق

U : الجهد الكهربائي المقاس

I : شدة التيار المطبقة على الغشاء



شكل (2.8): جهاز قياس المقاومة بطريقة النقاط الأربع. [9]

3.3 جهاز القياس الإهليلجي:

القياس الإهليلجي هو تقنية بصرية حساسة تقيس التغير في حالة استقطاب الضوء عند الانعكاس العيني من واجهة مستوية من أجل الحصول على معلومات حول بنية تلك الواجهة. تطورت هذه التقنية على مدى العقود الأربعة الماضية بسبب مجموعة من التطورات الآلية مثل مصادر الليزر وأجهزة الاستقطاب المعدلة تدريجياً والتقدم في تحليل البيانات المستمدة من الرؤى النظرية وأجهزة الكمبيوتر الأسرع.

والأهم من ذلك، أن القياس الإهليلجي قد تجاوز بكثير أداة للمقاييس البسيطة لسمك الفيلم ليصبح وسيلة لدراسة الموضوعات الأساسية مثل انتقالات الطور في الطبقات الأحادية، وانتقالات التبلل، والتشكل الجزيئي، والتوسع البيني، وتأثيرات مارانجوني، والظواهر الحرجة. [10]

و يتمثل مبدأ عمل القياس الإهليلجي على قياس التغيرات الطارئة بالضوء المستقطب خطياً إثر تصادمه بسطح العينة ألا و هي في حالتنا سطح الترسيب على المسند، بالنسبة للعينات متناسقة السطوح isotropic samples. [11]

يمكننا جهاز القياس الإهليلجي من تحديد قيم كل من معامل الإنكسار، معامل التخامد، ثابت الإمتصاصية و ثابت العزل الكهربائي و طاقة الفجوة.

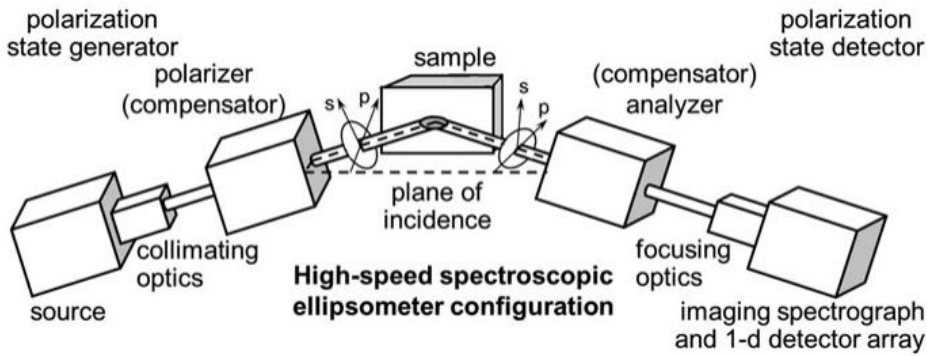
كما يسمح لنا بقياس سمك الطبقة المرسبة d إنطلاقاً من معامل الإنكسار n للغشاء المرسب بالعلاقة التالية: [12]

$$d = \frac{\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin(\phi)^2}} \quad (5.2)$$

حيث:

λ : طول موجة الضوء المستقطب المسلط

ϕ : الزاوية بين ناظم سطح الغشاء و الشعاع المسلط



شكل (9.2): إعدادات جهاز قياس إهليلجي. [11]

المراجع

- [1] Gallium nitrate hydrate SAFETY DATA SHEET by Sigma-Aldrich,. Link : <https://www.sigmaaldrich.com/DZ/en/sds/aldrich/289892>
- [2] X-Ray Diffraction A Practical Approach by C. Suryana rayana, M. Grant Norton, 1998 Springer Science+Business Media New Yor, page 05,06, 212
- [3] Andrei A. Bunaciu, Elena gabriela Udriștioiu & Hassan Y. Aboul-Enein(2015), X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 45:4, 289-299
- [4] Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubara and Kozo Shinoda, “X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011, Page 75, 108, 114
- [5] Encyclopedia of Materials Characterization Surfaces, Interfaces, Thin Films by Charles Evans, Richard Brundle, Shaun Wilson, 1992,. Page 16
- [6] م. عدائكة، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)،مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019
- [7] V. P. Deshpande, S. D. Sartale, A. N. Vyas, A. U. Ubale, Temperature dependent properties of spray deposited nanostructured ZnO Thin films, International Journal of Materials and Chemistry, Vol.7, No.2, 2017
- [8] van der Pauw and Hall Voltage Measurements with the 4200A-SCS Parameter Analyzer,. KEITHELY A TEKTRONIKS COMPANY
LINK: https://download.tek.com/document/1KW-60641-0_vanderPauw_4200A-SCS_AN.pdf
- [9] م. م. زكي نعمه، تحضير محس من البولي بيروول بالترذيد فوق الصوتي، درجة ماجستير، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، سوريا.
- [10] Keddie, J. L. (2001). Structural analysis of organic interfacial layers by ellipsometry. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 6(2), 102–110. doi:10.1016/s1359-0294(01)00070-x

- [11] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2007. Page 42, 21
- [12] DIETER K. SCHRODER. SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION, third edition,. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

الفصل الثالث:
مناقشة و تحليل النتائج

الفصل الثالث: مناقشة و تحليل النتائج

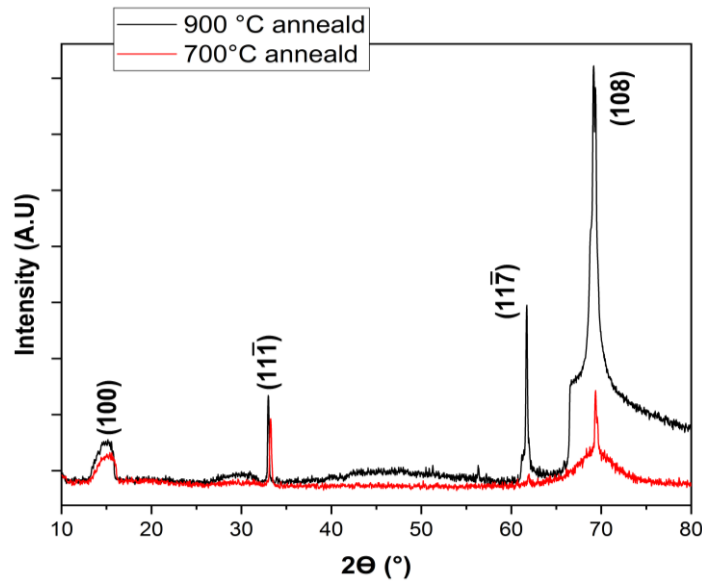
1. مقدمة

سوف نعرض بهذا الفصل نتائج تحضير أغشية أكسيد الغاليوم حسب ما ورد ذكره في البروتوكول التجريبي بالفصل الثاني، حيث سنقوم بمحاولة التعرف على خصائص الأغشية المحضرة بعد القيام بعمليات توصيف مختلفة.

2. نتائج الأشعة السينية

1.2 حيود الأشعة السينية

الشكل 1.3 يمثل نتائج حيود الأشعة السينية لأكسيد الغاليوم المرسب على مسند SiO_2 .



شكل (1.3): نتائج حيود الأشعة السينية لمادة أكسيد الغاليوم مرسبة على مسند SiO_2 عند حرارة تليدين 700 و 900 درجة مئوية.

لوحظ أن المادة بدأت في التحول من شكلها العشوائي إلى متعدد الأطوار البلورية، وقد يعود السبب في ذلك إلى أن حرارة التليدين أثرت على انتظام الحبيبات و اندماجها مع بعضها و بالتالي زيادة حجمها و التقليل من العيوب البلورية مما أعطى الذرات الطاقة الكافية لإعادة ترتيب نفسها في الشبكة البلورية.

فلاحظ بداية تشكل قمم واضحة للمستويات البينية (100)، (11-1)، (11-7)، (108) بزوايا $15.714 - 33.467$ – $61.242 - 69.053$ درجة بالترتيب. المستويات البينية (100)، (11-1)، (11-7) تخص بنية أكسيد الغاليوم وأما بالنسبة للمستوي (108) فيحتمل أن يكون لبنية أكسيد الغاليوم أو لبنية مسند أكسيد السليسيوم، الفرق في حرارة التليدين بين العينتين يؤكد ما سلف ذكره حول تأثير درجة الحرارة على البنية البلورية لأكسيد الغاليوم بحيث لوحظ وجود فرق إزاحة في زوايا الانعراج للمستويات البينية بين العينتين و الراجع إلى فرق طاقة إعادة ترتيب الذرات و تأثير حجم الحبيبات نتيجة ذلك. و النتائج توافق ما ورد في الملحق 1 و في دراسات سابقة [2,1]

2.2 الحجم البلوري و التشوهات الدقيقة

يتم الحصول على الحجم البلوري D في الطبقات الرقيقة من Ga_2O_3 من خلال العلاقة (2.2) و التشوهات الدقيقة بالقانون (3.2) و المذكورة في الفصل الثاني. و النتائج موضحة في الجدول 1.3:

الحرارة (°C)	900	700
الحجم البلوري D(nm)	28.19	27.83
التشوهات الدقيقة ε(%)	0.13	0.12

جدول (1.3): حسابات الحجم البلوري و التشوهات بدلالة تغير درجة الحرارة.

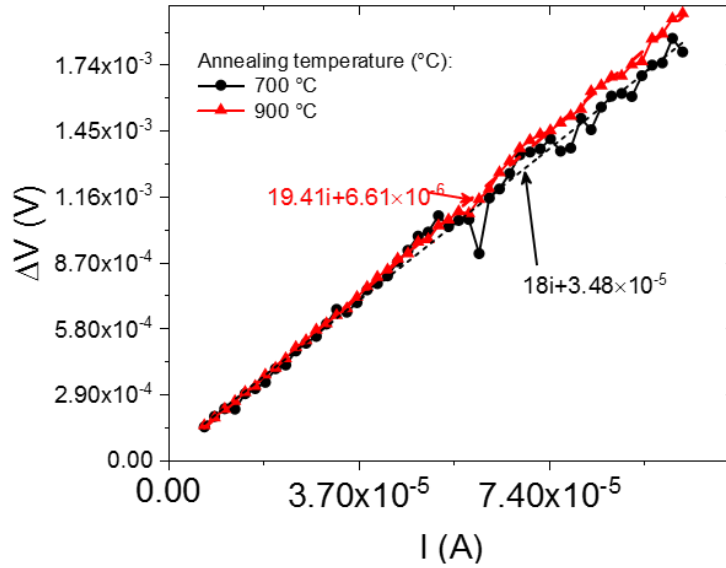
نلاحظ زيادة الحجم البلوري مع زيادة درجة حرارة التلدين التي بدورها تقوم بزيادة طاقة التشكل ويمكن ارجاع ذلك الى طاقة التفكك فكلما كانت طاقة التفكك أكبر كلما كانت سرعة التفاعل اقل مما يدل على أن الجسيمات تحتاج الى وقت كبير للنمو وبالتالي زيادة في الابعاد البلورية .

3. نتائج قياس تقنية النقاط الرابع:

1.3 المقاومة

تحظى الخواص الكهربائية للأغشية الرقيقة باهتمام كبير في العديد من التطبيقات مثل الخلايا الشمسية وأجهزة كشف الغاز. من بين هذه الخصائص نذكر المقاومة الكهربائية كأحد أهم العوامل في هذه الدراسة. لحساب مقاومات أفلامنا، استخدمنا جهاز قياس بأربع نقاط جزء الجهاز المتعلق بالمجسات المستعملة من نوع Cascade Microtech C4S 47/1S. المادة المصنوعة منها مجسات أوزميوم Os وجزء الجهاز المستعمل لتطبيق التيار و قياس الجهد هو من نوع KEITHLEY 2400.

تم رسم تغير الجهد بدلالة شدة التيار كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (2.3): منحى تغيرات الجهد بدلالة شدة التيار لكل من العنيتين

لحساب المقاومة و الناقلية لهذه الأفلام نستعمل المقاومة مربع (R_{sheet}) والتي تم استخراجها من ميل منحنى الجهد الى التيار ونطبق العلاقة التالية:

$$\rho = R_{sheet} \times d \quad (1.3)$$

d : سمك العينة (nm)

R_{sheet} : المقاومة مربع (Ω)

ρ : المقاومة ($\Omega.cm$)

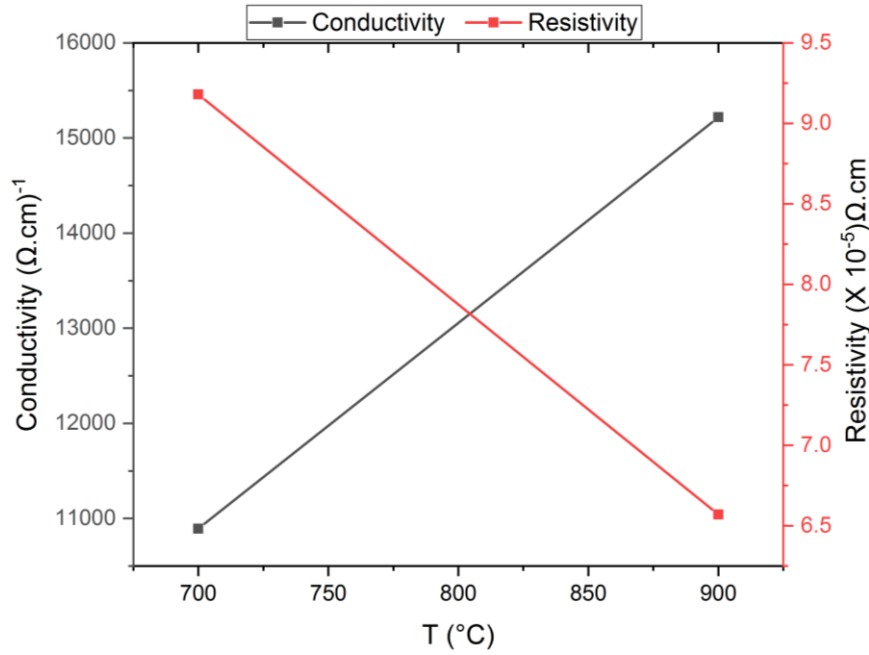
النتائج المستخرجة انطلاقا من هذا القياس مبينة في الجدول التالي:

درجة حرارة التلدين	°C 700	°C900
السمك (nm)	51	34
المقاومة مربع Ω	18	19.41
المقاومية ($\Omega.cm$)	$9,18.10^{-5}$	$6,57.10^{-5}$
الناقلية ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	10893.25	15220.07

جدول (2.3): القياسات الكهربائية لعينات أكسيد الغاليوم عند درجات تلدين مختلفة

2.3 تغير المقاومة و الناقلية بدلالة درجة الحرارة

يمثل المنحنى تغيرات الناقلية و المقاومة بدلالة درجة التلدين حيث نلاحظ وجود علاقة عكسية بين الناقلية و المقاومة فمع زيادة درجة الحرارة تتناقص قيمة المقاومة و بالتالي تتزايد قيمة الناقلية.



الشكل (3.3): تغير مقاومة و ناقلية أغشية أكسيد الغاليوم الرقيقة بدلالة درجة الحرارة.

4. نتائج القياس الإهليلجي:

1.4 الفاصل الطاقى E_g :

إن فجوة الطاقة أو ما يسمى بالفاصل الطاقى يعطى فكرة واضحة عن الإمتصاص البصري حيث يكون الغشاء شفافاً للإشعاع صاحب أقل طاقة فجوة ($E_g > hv$) و ماصاً للإشعاع الذي تكون طاقته أكبر منه ($E_g < hv$) و هناك الكثير من العوامل التي تؤثر على الفاصل الطاقى كمادة الغشاء المحضر و صنفها، تقنية الترسيب و عوامل الترسيب. كما نذكر أيضاً الطبيعة البلورية و مستوى الشوائب البلورية للغشاء. يمكن حساب طاقة الفجوة الطاقية بالعلاقة التالية:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^r \quad (2.3)$$

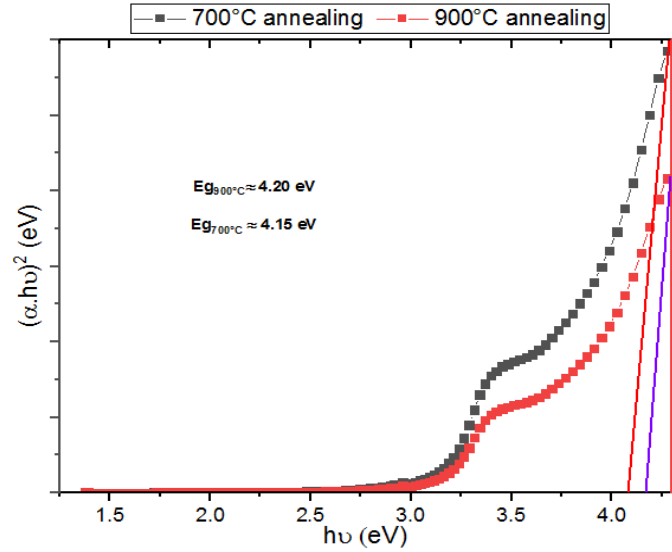
حيث :

E_g فجوة الطاقة البصرية (eV) ، hv طاقة الفوتون الممتص (eV)

A ثابت، r معامل أسي، α معامل الإمتصاص (cm^{-1})

و يمكن حساب طاقة الفجوة البصرية للانتقال المباشر المسموح من المعادلة (1) إذ تكون القيمة ($r=1/2$)، و بذلك نرسم العلاقة الخطية بين $(\alpha hv)^2$ مقابل طاقة الفوتون الساقط (hv) و يمد الجزء المستقيم من المنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha hv)^2 = 0$. [3]

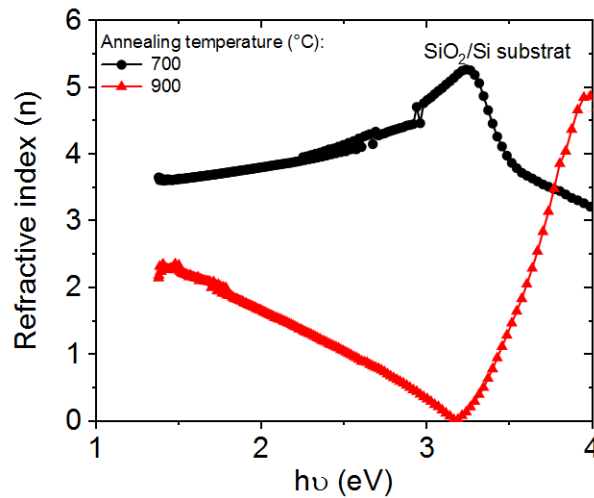
علماً أنه قد تم رسم منحنىي الفواصل الطاقية إنطلاقاً من معاملات الإمتصاص .



الشكل (4.3): الفاصل الطاقي لعينات أكسيد الغاليوم المرسبة على مسند SiO_2 بدرجتي حرارة تليدين مختلفتين، 700 و 900 درجة مئوية.

نلاحظ من خلال قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها انها تتزايد بمقدار قليل مع زيادة درجة الحرارة حيث تراوحت قيمتها بين 4.15 و 4.2 eV وذلك عند زيادة درجة حرارة التليدين بين 700 و 900 درجة مئوية، نظراً لعدم إعدام المعاملات الحرارية لأنصاف النواقل فإن الفاصل طاقي قد يتناسب طردياً مع حرارة التليدين. و نتيجة ذلك فإن حجم الفراغات الذرية يتغير مع طاقة الفجوة، و نأخذ بعين الإعتبار عدم مثالية البنية البلورية لأشباه الموصلات بسبب وجود مستويات بينية ناتجة عن عيوب التركيب.

2.4 معامل الإنكسار:



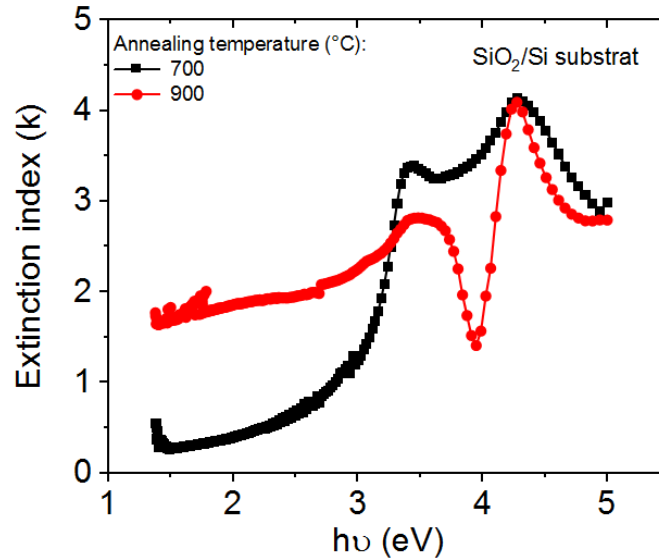
الشكل (5.3): معامل الإنكسار n

نلاحظ من المنحنى أن قيم معامل الإنكسار لعينة المعالجة الحرارية بـ 700°C تتزايد تدريجياً مع الطاقات المنخفضة حتى قيمة تقارب 2.8 eV حيث تحصل زيادة حادة يليها تزايد سريع مقارنة بالمجال السابق حتى يبلغ معامل الإنكسار قيمة أعظمية توافق طاقة فوتونية بقيمة 3.2 eV ، و تنحدر بعدها قيمة معامل الإنكسار بوتيرة سريعة بعد قيمة الطاقة 3.2 eV .

يعود ذلك إلى تناقص إمتصاص الفوتونات الساقطة و زيادة الإنتقالات الإلكترونية في المجال ($2.8-3.2\text{ eV}$) و حدوث العكس في قيم طاقة أكبر من المجال الطاقوي السالف ذكره.

أما بالنسبة لعينة المعالجة الحرارية بـ 900°C فإن الأمر مختلف، حيث يحدث سقوط حاد لقيمة معامل الإنكسار حتى قيمة طاقة فوتونية 3.2 eV تليه زيادة كبيرة في معامل الإنكسار بعد آخر قيمة طاقة مذكورة، قد يفسر الأمر على أن الزيادة في الحرارة قد أثرت على مجال الإنتقالات الإلكترونية، و المحتمل أن يكون ذلك متعلقاً بالطور البلوري كما لاحظنا في تزايد شدة الإشارات في نتائج إنعراج الأشعة السينية و بالتالي فإن حرارة المعالجة قد أثرت على الطور البلوري و بالتالي أثرت على طبيعة و مجال الإنتقالات الإلكترونية، و بالتكافؤ تأثير حرارة المعالجة على معامل الإنكسار.

3.4 معامل التخماد:



الشكل (6.3): معامل التخماد k

لثابت التخماد عند العينتين نفس السلوك بالزيادة و النقصان لكن بفرق واضح، يمكن أن نلاحظ من خلال الرسم أن لحرارة التلدين أثر واضح على معامل التخماد، حيث أن الزيادة الأولى في القيم لعينة تلدين 700°C سريعة مقارنة بوتيرة التزايد لعينة تلدين 900°C ، كل هذا حتى بلغت عينة 700°C و 900°C القيم الأعظمية الأولى لمعامل التخماد عند طاقة فوتونات تقدر بـ 3.45 eV مع فرق واضح حيث أن معامل تخامد عينة تلدين 700°C أكبر من معامل تخامد عينة 900°C ، و لكن بعد هذه القيمة يتناقص مقدار معامل التخماد لعينة تلدين 700°C بشكل طفيف (القيمة الدنيا الأولى لمعامل التخماد عند طاقة فوتون 3.6 eV) عكس وتيرة العينة الأخرى التي تشهد سقوطاً حراً بالنسبة للقيمة التي سبقتها حتى بلوغ قيمة دنيا أولى لها عند طاقة فوتون حوالي 3.95 eV ، بعدها تتزايد قيمة المعامل لكلا العينتين حتى بلوغ مقدار مشترك عند طاقة فوتون تعادل 4.2 eV .

يمكن تفسير هذه الظاهرة بأن قيم معامل الإمتصاص تتغير و عليه فإن معامل التخماد متعلق بمعامل الإمتصاص. و بأخذ حرارة التلدين في عين الإعتبار من المنحنيين، فالواضح أن لحرارة التلدين أثر على خصائص الإمتصاص و معامل الإمتصاص.

4.4 قياس السمك بدلالة درجة حرارة التلدين

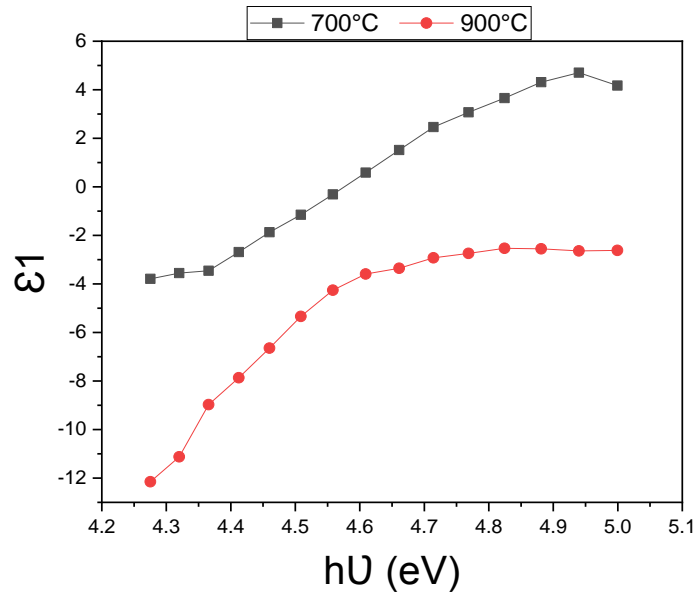
من خلال قيم السمك نلاحظ انه مع زيادة درجة حرارة التلدين يتناقص سمك الطبقات الرقيقة المصنوعة من اوكسيد الغاليوم. مما يدل على ان درجة الحرارة تزيد من بلورة اوكسيد الغاليوم وبالتالي يحدث تراص بين الذرات حيث تم حساب السمك و كانت القيم كالآتي:

$$\phi=75^\circ$$

$$d(900^\circ\text{c})=34\text{nm}$$

$$d(700^\circ\text{c})=51\text{nm}$$

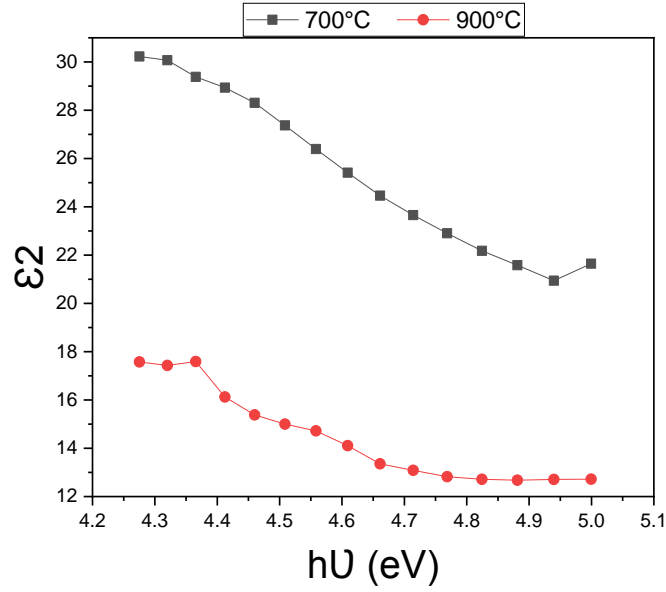
5.4 ثابت العزل الحقيقي و ثابت العزل التخيلي:



الشكل (7.3): ثابت العزل الحقيقي ε1

يتبين من الشكل ... أن قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي يزداد تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون ثم يثبت تدريجياً عند عينة تلدين 900°C بعد بلوغ طاقة فوتون 4.6 eV، أما عن عينة 700°C فإن التزايد متدرج بوتيرة سريعة مع بداية تناقص عند بلوغ طاقة فوتون 4.95 eV.

نجد من الشكل أن لحرارة التلدين أثراً على مجال تطور العزل الكهربائي.



الشكل (8.3): ثابت العزل التخيلي ϵ_2

نلاحظ تناقص بطيئاً لقيم ثابت العزل التخيلي تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون بالنسبة لأغشية أكسيد الغاليوم عند درجات تليدين مختلفة، فعند 700°C تكون متوسط قيم ثابت العزل الخيالي أكبر ما يمكن من متوسط قيم عند درجة حرارة 900°C .

5. نتائج و ملاحظات حول مسند *FTO*:

بعد ترسيب مادة أكسيد الغاليوم و تليدينها على مساند و من بينها مسند *FTO* الذي تبين بأنه غير صالح لترسيبات تستلزم حرارة تليدين أعلى من 700°C حيث حدث له عملية إنصهار عند هذه الأخيرة.

المراجع

- [1] Park, T.; Kim, K.; Hong, J. Effects of Drying Temperature and Molar Concentration on Structural, Optical, and Electrical Properties of β -Ga₂O₃ Thin Films Fabricated by Sol–Gel Method. *Coatings* 2021, 11, 1391. <https://doi.org/10.3390/coatings11111391>
- [2] Shen, H., Yin, Y., Tian, K., Baskaran, K., Duan, L., Zhao, X., & Tiwari, A. (2018). Growth and characterization of β -Ga₂O₃ thin films by sol-gel method for fast-response solar-blind ultraviolet photodetectors. *Journal of Alloys and Compounds*, 766, 601–608. doi:10.1016/j.jallcom.2018.06.313
- [3] حردان ذياب غانم، عايد نجم صالح، قسم الفيزياء، "تأثير التطعيم بالحديد والقصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية أكسيد النيكل المحضرة بطريقة الطلاء الدوراني"، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، تكريت، العراق، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، 22 (12) 2017

خلاصة عامة

خلاصة عامة

لأجل هذا العمل قمنا بترسيب مادة أكسيد الغاليوم بطريقة الصول جال إنطلاقاً من مادة ماءات نترات الغاليوم كمادة مورثة لأكسيد الغاليوم مع إضافات أخرى (أمين أحادي الإيثانول (monoethanolamine C₂H₇NO) و 2-ميثوكسي إيثانول ((C₃H₈O₂ 2-methoxyethanol)) بمقادير معلومة لأجل تركيز 0.5 مول/ل لمادة ماءات نترات أكسيد الغاليوم.

إستخدماً تقنية الترسيب بالغمر مع معالجة حرارية بدرجتي حرارة مختلفتين (700°C, 900°C) على المساند FTO و SiO₂.

لوحظ بأن درجة الحرارة لها تأثير على الخصائص العامة لمادة أكسيد الغاليوم المرسبة و نوع المسند، حيث توصلنا إلى ما يلي:

- لا يمكن ترسيب شرائح رقيقة لمادة أكسيد الغاليوم على مسند FTO عند حرارة تليدين أعلى من 700°C.
 - سمك الشرائح المتحصل عليها أقل من واحد ميكرومتر، أما أبعاد الشرائح الرقيقة المحضرة عند 700°C تساوي 51 نانومتر و عند 900°C تساوي 34 نانومتر.
 - عرض النطاق الممنوع يتراوح بين 4.15 و 4.2 eV
 - كانت قيم المقاومة ($\Omega \cdot \text{cm}$) $9,18.10^{-5}$ و $6,57.10^{-5}$. المقاومة مربع Ω 18 و 19.41. الناقلية ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 10893.25 و 15220.07. كل هذه المتغيرات في المجال الحراري (تليدين 700°C إلى 900°C).
 - أظهرت نتائج التوصيف بالأشعة السينية بأن الطور بيتا أكسيد الغاليوم قد بدأ بالتشكل.
- و في نهاية هذا العمل، يبقى الأمل قائماً في استمرار البحث العلمي في ميدان الأغشية الرقيقة و خاصة أغشية أكسيد الغاليوم و يمكن تقديم نتائج أفضل باستخدام تقنيات ترسيب أخرى

ملخص

قمنا في هذا العمل بتحضير أغشية رقيقة من مادة أكسيد الغاليوم، حيث تم ترسيب الأغشية على مساند من مادتي SiO_2 ، FTO بطريقة الصول-جال و الترسيب بالغمر dip-coating و ذلك بدرجتي حرارة تلدين مختلفتين (700 و 900 درجة مئوية).

تم توصيف خصائص الأغشية المحضرة بإنعراج الأشعة السينية، تقنية النقاط الأربعة، المصور الإهليلجي لأجل التعرف على بعض الخصائص كالطور البلوري، السمك، المقاومة، الناقلية و المقاومة، إضافة إلى الفاصل الطافي، السمك، معاملات الإنكسار و التخماد مع ثوابت العزل (الحقيقي و التخيلي).

وجدنا بأن مسند ال-FTO غير صالح لعملية الترسيب عند معالجة حرارة تفوق 700 درجة مئوية نظراً لإنصهار هذا الأخير.

الكلمات المفتاحية: ترسيب بالغمر – صول-جال – أكسيد الغاليوم – خصائص – تقنيات التوصيف – أغشية رقيقة.

Abstract

For this work, we have synthesized Gallium oxide thin films using sol-gel technique “dip-coating” on different substrates (SiO_2 and FTO) and under different annealing temperatures 700°C and 900°C.

The resulting thin films were characterized via XRD, 4 points probe and ellipsometric imagery, all of that in order to acquire properties such as the crystalline phase, film thickness, resistance, conductivity and resistivity along with the band gap, thickness, refractive and extinction coefficients, and the insolation constants (real insolation and imaginary insolation).

We found that the FTO substrate does not fit to precipitation procedure that requires annealing above 700°C due to its low fusion point under the prementioned temperature.

Keywords: *dip-coating – sol-gel – Gallium oxide – properties – characterization techniques – thin films.*

01 الملحق

Peak list

Name and formula

Reference code: 01-074-1776

Compound name: Gallium Oxide
Common name: Gallium oxide - beta

ICSD name: Gallium Oxide

Empirical formula: Ga₂O₃
Chemical formula: Ga₂O₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: A2/m
Space group number: 12

a (Å): 5,8000
b (Å): 3,0400
c (Å): 12,2300
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 103,7000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,94
Volume of cell (10⁶ pm³): 209,50
Z: 4,00

RIR: 3,56

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	2	5,94102	14,900	100,0
2	1	0	0	5,63498	15,714	35,8
3	1	0	-2	4,67903	18,951	14,9
4	1	0	2	3,67672	24,187	13,3
5	0	0	4	2,97051	30,059	0,1
6	0	1	1	2,94514	30,324	0,4
7	1	0	-4	2,92950	30,490	2,6
8	2	0	0	2,81711	31,738	12,6
9	1	1	-1	2,67541	33,467	1,4
10	1	1	1	2,54942	35,173	27,8
11	0	1	3	2,41154	37,256	0,4
12	1	0	4	2,40341	37,387	0,8
13	2	0	2	2,33952	38,447	46,8
14	1	1	3	2,10973	42,830	9,1
15	1	0	-6	2,02430	44,733	1,9
16	2	1	1	1,97870	45,821	0,6
17	3	0	-2	1,92692	47,126	1,3
18	1	1	-5	1,88511	48,237	7,0
19	3	0	0	1,87833	48,422	4,0
20	0	1	5	1,87225	48,589	1,4
21	2	0	4	1,83783	49,560	4,3
22	3	0	-4	1,79066	50,958	1,2
23	1	0	6	1,74361	52,436	0,4
24	2	1	3	1,71405	53,411	4,3
25	1	1	5	1,68515	54,402	0,6
26	3	0	2	1,68022	54,575	0,6
27	3	1	-1	1,62757	56,495	2,6
28	3	1	-3	1,59776	57,647	6,4
29	3	0	-6	1,55968	59,192	0,6
30	3	1	1	1,54313	59,892	0,3
31	1	0	-8	1,52817	60,539	0,2
32	0	2	0	1,52000	60,899	8,5
33	1	1	-7	1,51230	61,242	3,3
34	0	0	8	1,48526	62,481	0,9
35	0	1	7	1,48205	62,631	2,1
36	0	2	2	1,47257	63,081	2,4
37	1	2	0	1,46755	63,321	1,5
38	2	0	6	1,46513	63,438	0,5
39	1	2	-2	1,44563	64,396	0,8
40	2	1	5	1,44038	64,659	3,3
41	4	0	0	1,40875	66,295	0,4
42	1	2	2	1,40469	66,512	0,9
43	3	1	3	1,38800	67,417	0,1
44	1	1	7	1,36553	68,680	0,1
45	1	0	8	1,35907	69,053	0,4
46	1	2	-4	1,34920	69,630	0,2
47	2	2	0	1,33770	70,317	1,4
48	3	0	-8	1,32808	70,903	0,1
49	4	0	2	1,30290	72,487	0,9
50	4	1	-1	1,30092	72,615	1,7
51	1	2	4	1,28465	73,685	0,2
52	2	2	2	1,27460	74,364	7,0
53	4	1	1	1,24276	76,607	1,6
54	1	1	-9	1,24058	76,767	0,9
55	3	0	6	1,22557	77,883	1,9
56	1	0	-10	1,22256	78,111	1,0
57	3	1	5	1,21731	78,512	0,3
58	1	2	-6	1,21549	78,653	0,4
59	0	1	9	1,21096	79,004	1,2
60	2	0	8	1,20170	79,734	0,1
61	3	2	-2	1,19340	80,401	0,3