

دراسة بعض الخواص الفيزيائية للمركب العضوي رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان

إعداد

شوق محمد علي الغامدي

بحث مقدم لنيل درجة الماجستير في العلوم
(فيزياء / فيزياء الجوامد التجريبية)

كلية التربية العلمية للبنات
جامعة الملك عبد العزيز
جده - المملكة العربية السعودية
رجب 1430 هـ يوليو 2009 م



دراسة بعض الخواص الفيزيائية للمركب العضوي رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان

إعداد

شوق محمد علي الغامدي

بحث مقدم لنيل درجة الماجستير في العلوم
(فيزياء / فيزياء الجوامد التجريبية)

إشراف

أ.د هدى شحاته سليمان
أستاذ فيزياء الجوامد التجريبية
بكلية التربية للبنات بجده

د. عادل صالح فيده
أستاذ مشارك بكلية العلوم
بجامعة الملك عبد العزيز

كلية التربية العلمية للبنات
جامعة الملك عبد العزيز
جده - المملكة العربية السعودية
رجب 1430 هـ - يوليو 2009 م

دراسة بعض الخواص الفيزيائية للمركب العضوي رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان

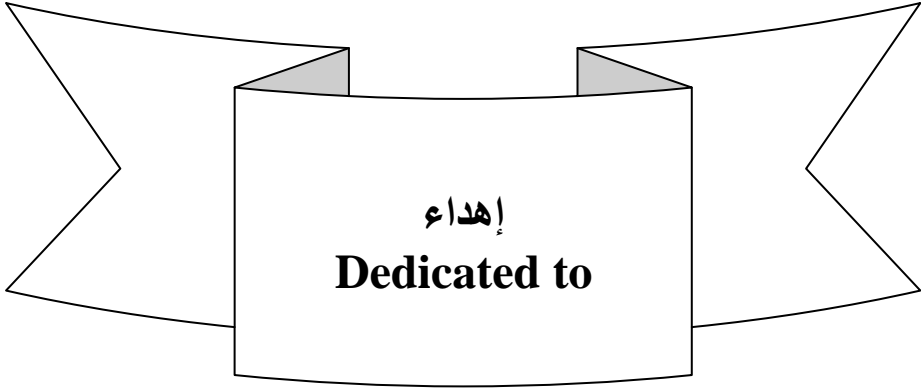
إعداد
شوق محمد علي الغامدي

تمت الموافقة على قبول هذه الرسالة استكمالاً لمتطلبات درجة الماجستير في
تخصص فيزياء الجوامد التجريبية

لجنة المناقشة والحكم على الرسالة

التوقيع	التخصص	المرتبة العلمية	الاسم	
	فيزياء الجوامد	أستاذ	أ.د. أحمد عبد الله الغامدي	عضو
	فيزياء الجوامد	أستاذ مساعد	د.حنان جودة الحاييس	عضو
	فيزياء الجوامد	أستاذ مشارك	د. عادل صالح فيده	مشرف مشترك
	فيزياء الجوامد	أستاذ	أ.د. هدى شحاته سليمان	مشرف رئيس

جامعة الملك عبدالعزيز
رجب 1430 هـ يوليو 2009 م



إهداء

Dedicated to

إهداء

إلى كل من ساندني وشد أزرى إليك أُمي وأبي (رحمه الله) وزوجي وإبني (بسام)



شكر وتقدير

كثيرة هي الدروب التي أسير فيها.. وكثيرة هي خطاي التائهة.. لكن.. لا بد من درب تجد فيه خطاي من يهديها.. ومن يرشدها لتفادي الزلل.. ودرء الخلل.. وها أنا ذا اتخذ من الجد مطية ومنك هاديا ودليلا.. لأسير في دروب العلم.. واستنير بمعرفتك واستدل بآرائك.. وانهل من خبراتك.. فجدتي دون بخل.. وبذلتي دون كلل.. وتفانيتي دون ملل.. واخيراً أهديتني لذة قطف الثمرة.. وجني المحصول.. كل هذا وأنت في غاية السعادة وأتم الرضا فأسأل الله أن يجزل ثوابك وان يجعلك نبراس هدى ومشعل أمل لكل باحث ومجداف عزيزة لكل طالب علم.. إليك يا من تفانيتي بوقتك وجهدك لي إلى الدكتوراة هدى شحاته سليمان.

ودائماً هي سطور الشكر تكون في غاية الصعوبة عند الصياغة.. وربما لا نشعرنا دوماً بقصورها وعدم إيفائها حق من نهديه هذه السطور واليوم أقف أمام الصعوبة ذاتها وأنا أحاول صياغة كلمات الشكر إلى ينبوع عطاء تدفق بالخير الكثير ليروي هذا الكيان ويدعم أسسه وقواعده إلى الدكتور/ محمود محمد النحاس جزيل الشكر والعرفان لمجهوده اللامحدود معي ..

كما أقدم أسمى عبارات الاعتزاز والتقدير إلى الدكتور / عادل صالح فيده والدكتور / سعود جميل يغمور على ما قدماه لي من مساعدة فلم يبخلوا على مد اكف العون والتشجيع لي فلهم مني فائق الشكر والثناء ومن الله المثوبة والمن والجزاء.

كما اشكر ذلك الإنسان الذي جسد لي صوراً للعطاء واثيراً بوقته وجهده فمهما وصفت عطاءه ما أوفيته حقه فكل الشكر والعرفان إلى روح المرحوم المغفور له بإذن الله الدكتور /عمر أبو الخير.

كما ارفع أسمى آيات الشكر إلى عميدة كلية التربية للأقسام العلمية سعادة الدكتوراة/ سناء أحمد خليفة على تشجيعها المستمر ومساندتها المتواصلة فجزاك الله عني كل خير.

وأتقدم بالشكر والتقدير إلى سعادة الدكتوراة /فايزة عبدالرحمن باوزير على التشجيع الدائم والعمل المتواصل لتذليل الصعاب التي تواجه طالبات الدراسات العليا.

كما أتقدم باجزل آيات الشكر إلى سعادة الدكتوراة / فاطمة سالم باهبري رئيسة القسم, على مسانبتها للبحث العلمي وجهدها المتواصل لإنجاح مسيرتنا والشكر موصول لأعضاء هيئة التدريس وزميلاتي بقسم الفيزياء واطص بالذكر الدكتوراة أسماء أحمد هندي.



دراسة بعض الخواص الفيزيائية للمركب العضوي رباعي سيانو
كينو ثنائي الميثان
شوق محمد علي الغامدي

المستخلص

حضرت الأغشية الرقيقة من رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان TCNQ بتقنية التبخير الحراري في جو مفرغ . وقد أظهرت نتائج فحص التركيب البلوري أن مسحوق TCNQ متعدد التبلور بنظام بلوري أحادي الميل وان لأغشية الرقيقة كما حضرت وأيضاً بعد تلدينها طبيعة بلورية في اتجاه مفضل للإتلاء (022) كما تم تعيين أدلة ميلر (hkL) لقمم الحيود الناتجة بالفحص بحيود الأشعة السينية وذلك باستخدام برنامج خاص للحاسوب كما تم تعيين حجم التبلورات Crystallite Size وكانت في المدى النانوى واكدت هذه النتيجة بالمجهر الالكتروني الماسح.

تم قياس الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة من TCNQ كما حضرت وأيضاً بعد تلدينها عند 423 كلفن لمدة ساعة وذلك باستخدام تقنية اسبكتروفوتومتر تعتمد على قياس منحنيات أطيايف النفاذية T وأطيايف الانعكاسية R ومنها تم حساب الثوابت الضوئية (معامل الانكسار n ودليل الامتصاص k). وبتحليل أطيايف معامل الامتصاص α أمكن حساب فجوة الطاقة E_g ونوع الانتقال إلى جانب حساب أطيايف معامل التوهين المولارى

molar Extinction coefficient ومنه أمكن حساب شدة المتذبذب وشدة ثنائي القطب الكهربي لهذه الأغشية قبل وبعد التلدين. ومن خلال تحليل أطيايف معامل الانكسار أمكن تعيين بعض البارامترات الهامة مثل طاقة المتذبذب وطاقة التفريق وثابت العزل عند الترددات العالية وكذلك ثابت العزل للشبيكة البلورية وأيضاً النسبة بين تركيز حاملات الشحنة الحرة إلى كتلتها الفعالة وبالنسبة للخصائص الكهربائية للأغشية الرقيقة من TCNQ بين الكترودين من الذهب فقد تم دراسة العلاقة بين الموصلية الكهربائية النوعية σ ودرجة الحرارة حيث أوضحت النتائج أن للأغشية التي تم دراستها سلوك كهربي شبة موصل وبطاقة تنشيط حراري.

حضرت نبائط فولتضوئية من أغشية TCNQ مرسبة على شرائح من ارسينيد الجاليوم من النوع الموجب P-GaAs لتصميم خلية شمسية من وصلة غير متجانسة

TCNQ/P-GaAs وقيست لها خصائص التيار - جهد عند درجات الحرارة المختلفة في حالة الإظلام وأيضاً التيار - جهد تحت الإضاءة. ومن خلال تلك القياسات تم استنتاج بارامترات الوصلة واليات التوصيل فيها وأيضاً بارامترات الخلية الشمسية مثل جهد الدائرة المفتوحة وتيار دائرة القصر وعامل الامتلاء وكفاءة الخلية الى جانب قياسات مميزات السعة - جهد واستنتاج ارتفاع حاجز الجهد واتساع منطقة الاستنفاد Depletion region.



Study of Some Physical Properties of Organic Material
Tetracyanoquinodimethane (TCNQ)

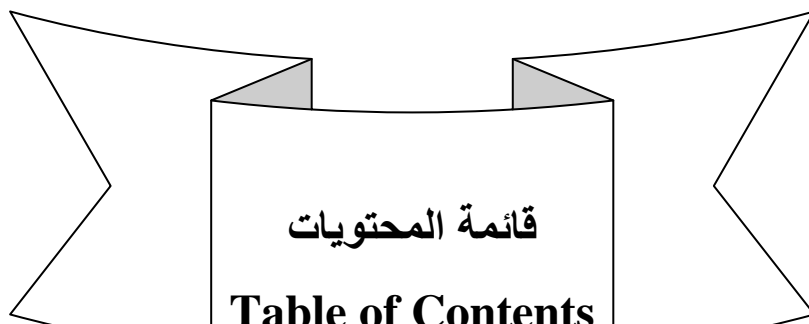
Shoug Mohammad Ali AL-Ghamdi

Abstract

Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) thin films have been prepared by the thermal evaporation technique. The TCNQ powder showed a polycrystalline nature with a monoclinic structure while as-deposited and annealed films exhibited a preferred orientation of growth.

Miller indices, hkl , values for each diffraction peak in XRD spectrum were calculated. The particle crystallite sizes of the films were determined from the XRD spectrum and scanning electron microscope. Optical properties of TCNQ thin films were characterized by using spectrophotometric measurements of transmittance, T , and reflectance, R , in the spectral range (200-2500)nm from which the absorption coefficient and the refractive index for as-deposited and annealed films were calculated. The analysis of the spectral behavior of the absorption coefficient allowed calculating the value of the optical band gap and the type of inter-band transitions. Besides, the extinction molar coefficient was calculated and was used to determine the oscillator strength and the electric dipole strength for the films. The data of the refractive index were analyzed to determine some parameters namely; the oscillator energy, dispersion energy, dielectric constant at high frequency and the lattice dielectric constant.

The temperature dependence of the electrical resistivity of Au/TCNQ/Au device in planar structure was studied and showed a semiconductor behavior. TCNQ thin films were deposited on p-GaAs single crystal substrate; the current-voltage and capacitance-voltage characteristics for TCNQ/p-GaAs junction sandwiched between two gold electrodes were investigated. The diode parameters such as ideality factor and barrier height were evaluated. The capacitance-voltage measurements showed that the formed junction is abrupt in its nature and the built-in potential was determined. Under illumination, the cell exhibits photovoltaic characteristics from which the photovoltaic parameters such as open circuit voltage, short circuit current, fill factor and conversion efficiency were calculated.



قائمة المحتويات

نموذج إجازة الرسالة

(د) الإهداء
(هـ) شكر وتقدير
(و) المستخلص
(ي) قائمة المحتويات
(م) قائمة الأشكال
(ر) قائمة الجداول
(ش) قائمة الرموز والمصطلحات

الفصل الأول: المقدمة والمسح المرجعي والهدف من البحث

- (1) 1-1 المقدمة.....
(3) 1-2 المسح المرجعي.....
(10) 1-3 الهدف من البحث.....

الفصل الثاني: الخلفية النظرية

- (11) 2-1 الخلفية النظرية.....
(12) 2-1-1 أشباه الموصلات العضوية.....
(12) 2-1-1-a السمات التركيبية لأشباه الموصلات العضوية.....
(17) 2-1-1-b مناطق الطاقة في الجوامد من أشباه الموصلات العضوية.....
(21) 2-1-1-c حالات الإثارة الضوئية في أشباه الموصلات العضوية.....
(25) 2-1-1-d آليات الانتقال وحركية حاملات الشحنة في المركبات العضوية.....
(30) 2-1-2 الخصائص الفولتضوئية من أشباه الموصلات العضوية.....
(30) 2-1-2-a مقارنة للمواد الفولتضوئية العضوية وغير العضوية.....
(32) 2-1-2-b بعض أهم أنواع الخلايا الشمسية من أشباه الموصلات العضوية.....
(39) 2-1-2-c فيزياء الخلايا الشمسية من المركبات العضوية.....
(41) 2-1-2-d خطوات تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية.....
(43) 2-1-3 الخصائص الفولتضوئية.....
(43) 2-1-3-a شكل الدائرة المكافئة.....

الفصل الثالث: التقنيات العملية والطرق الحسابية

- (49) 3-1 تحضير الأغشية الرقيقة من رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان.....
(54) 3-2 تقنيات قياس سمك الأغشية الرقيقة.....
(54) 3-2-1 تقنية مقياس السمك الرقمي بالرنين لبلورة من الكوارتز.....
(55) 3-2-2 تعيين سمك الأغشية الرقيقة بطريقة التداخل الضوئي.....
(60) 3-3 التقنيات المستخدمة في دراسة الخصائص التركيبية لمركب رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان.....
(60) 3-3-1 تقنية حيود الأشعة السينية.....
(63) 3-3-2 تقنية المجهر الإلكتروني الماسح.....
(65) 3-4 التقنيات العملية والطرق الحسابية لتعيين الخصائص الضوئية.....
(66) 3-4-1 حساب القيم المطلقة للنفاذية T و الانعكاسية R.....
(73) 3-4-2 قياسات المنحنيات الطيفية للامتصاص والنفاذية للأغشية الرقيقة للسقوط العمودي للضوء باستخدام الإسبكتروفوتومتر.....
3-4-3 قياس المنحنيات الطيفية للانعكاسية عن سطوح الأغشية الرقيقة

- (73) للسقوط العمودي للضوء باستخدام الاسبكتروفوتومتر
- 3-4-4 حساب الثوابت الضوئية k, n من قياسات الاسبكتروفوتومتر
- (74) Abs, R, T للأغشية الرقيقة عند السقوط العمودي للضوء
- 3-4-4-a تعيين الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة من منحنيات
- (74) السلوك الطيفي للامتصاص
- 3-4-4-b تعيين الثوابت الضوئية k, n من النفاذية والانعكاسية R, T
- (75) للأغشية الرقيقة عند السقوط العمودي للضوء
- 3-5 تقنيات قياس الخصائص الانتقالية الكهربائية للأغشية الرقيقة من
- (76) مركب رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان
- (79) 3-5-1 تقنية تعيين الموصلية الكهربائية
- (79) 3-5-1-a علاقة المقاومة النوعية الكهربائية بدرجة الحرارة
- 3-6 تحضير وقياس الخصائص للوصلات الثنائية غير المتجانسة
- (83) من رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان / ارسينيد الجاليوم
- 3-6-1 تحضير الوصلات الثنائية (O/I) كخلايا شمسية من
- (83) النظام ذهب- ارسينيد الجاليوم-رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان-ذهب
- 3-6-2 قياسات منحنيات (التيار-جهد-درجة حرارة) وكيفية تعيين
- (84) بارمترات الوصلة الثنائية (حالة الإظلام)
- 3-6-3 قياس منحنيات (التيار-جهد) في حالة الإضاءة وأيضاً منحنيات
- (85) الاستجابة الطيفية للخلايا الشمسية

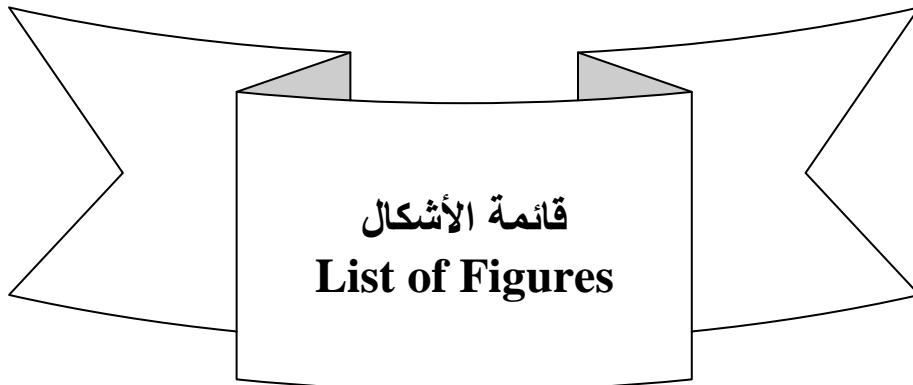
الفصل الرابع: الخصائص التركيبية والضوئية للأغشية الرقيقة من رباعي سيانو كينو ثنائي

الميثان TCNQ

- (91) 4-1 التركيب البلوري لـ TCNQ
- (91) 4-1-1 حيود الأشعة السينية عن مسحوق TCNQ
- (94) 4-1-2 حيود الأشعة السينية عن الأغشية الرقيقة من TCNQ
- 4-1-3 فحص تركيب الأغشية الرقيقة من TCNQ بالمجهر الإلكتروني
- (95) الماسح
- 4-2 فحص التركيب لـ TCNQ بدراسة أطياف الأشعة تحت
- (98) الحمراء وبتحليل فوريير (FT-IR)
- (101) 4-3 الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة من رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان

الفصل الخامس: الخصائص الكهربائية والفولتضوئية للوصلات الثنائية غير المتجانسة من النظام ذهب /TCNQ/ارسينيد الجاليوم/ذهب كخلايا شمسية من (مركب عضوي / مركب غير عضوي)

- 5-1 نتائج قياسات المقاومة النوعية الكهربائية في حالة الإظلام للأغشية الرقيقة من TCNQ (113)
- 5-2 المنحنيات المميزة (التيار- جهد- درجة الحرارة) للوصلة الثنائية Au/TCNQ/P-GaAs/Au في حالة الإظلام..... (116)
- 5-3 منحنيات (السعة – جهد) في حالة الإظلام للوصلة GaAs/TCNQ (123)
- 5-4 المنحنى المميز (للتيار-جهد) في حالة الإضاءة للخلية الشمسية Au/TCNQ/P-GaAs/Au (123)
- الاستنتاجات..... (126)
- المراجع..... (128)



قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
(1-1)	التركيب الجزيئي لمركب TCNQ	(2)
(2-1)	التمثيل البنائي لنظام التقارن في المركبات العضوية وأيضاً روابط الهجين	(16)
(2-2)	(على اليسار) الروابط σ ، π للإيثان كمثال مبسط لنظام روابط التقارن π (على اليمين) مناسب الطاقة لجزيئات نظام التقارن . الحالة الأقل في الإثارة الالكترونية ما بين اوربيتالات المرتبطة π ومدارات π^* الغير مرتبطة	(16)

- (2-3) يوضح دالة كثافة المناسيب مع الطاقة في مقارنة (19)
بين المواد الغير عضوية والعضوية
- (2-4) تكرار أنظمة التقارن وما يناظرها من مخطط نطاقي (19)
لمناطق الطاقة للبولي ثيوفين كمثال
- (2-5) شكل لمخطط مناطق الطاقة للإكزيتون الأحادي والثلاثي (20)
- (2-6) تكرار أنظمة التقارن في البولي ثيوفين وحالة الأثارة للبولارون (20)
وما يناظرها من مخطط لمناطق الطاقة
- (2-7) شكل تخطيطي لمناطق الطاقة يوضح انتقال الالكترونات (23)
(a) في اشباه الموصلات العضوية
(b) في اشباه الموصلات الغير عضوية

- | رقم الصفحة | عنوان الشكل | رقم الشكل |
|------------|---|-----------------|
| (24) | زوج الإلكترونات غير المتزوج في الجزئ المثار
يمكن أن يكون غزلهما متوازي أو متضاد .
المناسيب للغزل المتضاد لها عدد كمي مغزل $S=0$
ويسمى منسوب مفرد singlets والمناسيب في حالة الغزل
المتوازي حيث $S=1$ ويسمى المنسوب الثلاثي والمنسوب
الأرضي عادةً يكون منسوب مفرد ويرمز له بالرمز S_0 . | (2-8) |
| (24) | شكل للمناسيب الجزيئية للأنترائين ، حيث الإنتقال بالامتصاص
والإنبعاث بالفلورة بين المنسوب الأرضي S_0 وبين منسوب الإثارة
S_1 بينما الإنبعاث بالفسفرة فيتم بين منسوب الإثارة T_1
وبين المنسوب الأرضي حيث أنه غير مسموح بالغزل spin-forbidden
ولذلك يظهر بمقياس زمني بطيء كما وأن الإلكترونات في المنسوب S_1
لها إحصائية انتقال ضئيلة إلى المنسوب الثلاثي T_1 بإنتقال عرضي
في النظام وهو انتقال غير مشع | (2-9) |
| (29) | عمليات قفز حاملات الشحنة بين جزئين (1) , (2) | (2-10) يوضح (a) |

- (b) إنتقال الشحنات من موقع إلى آخر في الجزئ الواحد (سهم مظل) intra
- (c) الإنتقال المصاحب لعمليات الإمتصاص $S_1 \leftarrow S_0$
- والفلورة $S_0 \leftarrow S_1$ والإنتقال المستعرض داخل النظام $T_1 \leftarrow S_1$
- (d) فصل شحنات الأكزيتون إلى شحنات مفردة إلكترون (e) وثقب موجب (h) عند السطح الفاصل بين A / D (donor / acceptor)
- (2-11) رسم تخطيطي لخلية شمسية من طبقة واحدة بين الكترودين (35)
- أحدهما أومي التوصيل والآخر وصلة شوتكي
- (a) تصميم الخلية الشمسية من طبقة واحدة بين الكترود أومي التوصيل (Au)
- وآخر وصلة تلامس مقومة AI
- (b) مخطط لمناطق الطاقة للوصلة من طبقة واحدة يوضح توليد الأكزيتون بالإثارة

- | رقم الصفحة | عنوان الشكل | رقم الشكل |
|------------|---|-----------|
| | الضوئية والذي يمكن أن يتفكك عند منطقة الإستنفاد حيث الإلكترونات تتجمع بالكترود الألومنيوم بينما يتجه الثقب الموجب hole نحو القطب الآخر Au حيث يتعرض في الطريق لعمليات إعادة الإتحاد | |
| (36) | (2-12) رسم تخطيطي لخلية شمسية مكونة من طبقتين من مركبين عضويين A/D لوصلة ثنائية غير متجانسة بالكترودين أوميين لجودة تجميع الإلكترونات والثقوب الموجبه | |
| | (a) تصميم الخلية من طبقتين A/D والكترودين أوميين | |
| | (b) شكل مناطق الطاقة لهذا التصميم وكيفية انفصال الإكزيتونات ثم تجميعها عند الإلكتروودات المعدنية المناظره | |
| (37) | (2-13) الشكل التخطيطي للخلية الحجمية Bulk وهي طبقة من مزيج من شبيهي الموصل D+A | |
| | (a) التصميم للخلية الحجمية (مزيج A+D) حيث مراكز تفكك الأكزيتون تتوزع في جميع حجم الخلية | |
| | (b) شكل مناطق الطاقة للوصلة الثنائية غير المتجانسة الحجمية حيث يمكن للأكزيتون المتولد في أي موقع من حجم الخلية أن ينفصل إلى شحنات حره | |
| (38) | (2-14) شكل تخطيطي للتصميم الصفائحي للخلية على هيئة طبقات من شبه | |

- موصل آخذ A/مزيج من (A+B)/شبه موصل معطي D والكترودات التوصيل الأوميه
- (2-15) رسم تخطيطي للخلية الهجين من شبه موصل عضوي / شبه موصل
غير عضوي.
- (2-16) يوضح خطوات تحويل فوتونات الضوء إلى شحنات منفصلة كما يحدث في الخلايا الشمسية من المركبات العضوية وأيضاً يتضح فيه ما يصاحبها هذه العمليات من فقد في طاقة التحويل وآليات هذا الفقد
- (2-17) الدائرة المكافئة لدايود مثالي (47)
- (2-18) الدائرة المكافئة للخلية الشمسية المثاليه المضاءة (47)

رقم الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
(2-19)	الشكل النموذجي للمنحنى المميز للتيار – جهد للخلية الشمسية في حالة الإضاءة	(48)
(3-1)	صورة وحدة التكسية للشرائح الرقيقة	(53)
(3-2)	رسم تخطيطي لمقياس السمك الرقمي	(57)
(3-3)	رسم تخطيطي لمقياس التداخل المستخدم في تعيين سمك الشريحة الرقيقة	(57)
(3-4)	a- النظام الضوئي المستخدم لإظهار التداخل بالانعكاس (هدب فيزو) b- رسم تخطيطي لهدب فيزو	(59)
(3-5)	صورة مقياس الحيود بالأشعة السينية (Philips1700)	(62)
(3-6)	رسم تخطيطي للمجهر الإلكتروني الماسح	(64)
(3-7)	صورة فوتوغرافية للمجهر الإلكتروني الماسح	(69)
(3-8)	يوضح الانعكاسية والنفاذية على عينة على هيئة شريحة من جامد عند السقوط العمودي للضوء	(70)
(3-9)	يوضح الانعكاسية والنفاذية لشريحة رقيقة من المادة مرسبة على حاملة غير ماصة للضوء عند السقوط العمودي	(70)
(3-10)	يوضح شكل تخطيطي لقياس أطراف الامتصاص والنفاذ للأغشية الرقيقة باستخدام اسبكتروفوتوميتر	(71)
(3-11)	يوضح صورة جهاز الإسبكتروفوتوميتر	(71)
(3-12)	شكل تخطيطي للمكونات الرئيسية للإسبكتروفوتوميتر	(72)

- (78) (3-13) يوضح رسم تخطيطي لقياس الانعكاسية البراقة لغشاء رقيق باستخدام
مرجع عبارة عن مرآة من الألمنيوم
- (81) (3-14a) مقطع رأسي لهيئة العينة المستوية , وتقنية المجسّين لقياس
النوعية الكهربائية
- (81) (3-14b) مقطع عرضي لتقنية القياس في المستوى مبيّناً أبعاد العينة (الطول L ,
العرض w، السمك d، ومساحة مقطع الالكترود $A = wd$)

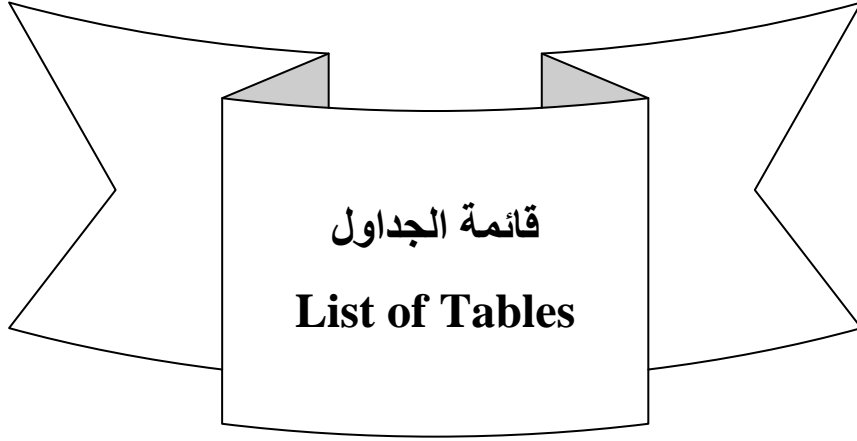
رقم الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
(82)	الرسم التخطيطي للدائرة الكهربائية المستخدمة في قياس المقاومة الكهربائية (D) إلكتروميتر (كثلي 617) (F) العينة فوق الحاملة ، (G) فرن مظلم، (T) مزدوج حراري ومقياس لدرجة حرارة الفرن	(3-15)
(86)	يوضح الشكل Au \ GaAs \ TCNQ \ Au التخطيطي لمقطع رأسي للوصلة الثنائية كخلية شمسية من النظام	(3-16)
(86)	يوضح الشكل التخطيطي لسطح الوصلة الثنائية TCNQ \ GaAs حيث تظهر الالكترود الاومي السطحي من الذهب المطعم على هيئة شبكة	(3-17)
(87)	يوضح حامل عينات يستخدم لقياسات منحنيات (التيار – الجهد) للخلايا الشمسية	(3-18)
(87)	يوضح الدائرة الكهربائية لرسم منحنيات التيار _ الجهد باستخدام رسم الذبذبات Oscilloscope	(3-19)
(88)	يوضح رسم تخطيطي لدائرة قياس منحنيات (التيار _ جهد) عند درجات الحرارة المختلفة	(3-20)
(88)	المنحنيات المميزة (تيار_ جهد) للخلية الشمسية في حالة الإظلام وفي حالة الإضاءة	(3-21)
(89)	دائرة قياس منحنيات (التيار _ الجهد) في حالة الإضاءة بواسطة تغير مقاومة الحمل R_L للخلية الشمسية تحت الإضاءة	(3-22)
(89)	منحنى التيار _ الجهد باستخدام مقاومة حمل R_L تحت العضوي إضاءة بقدرة معينة p_{in}	(3-23)
(92)	نماذج هذب حيود الأشعة السينية لمسحوق TCNQ العضوي	(4-1)

- (4-2) (96) يوضح (a) هذب حيود المسحوق للمادة
 (b) هذب الحيود لغشاء من TCNQ بسلك 187 نانومتر.
 (c) هذب الحيود لنفس الغشاء بعد تلدينه عند درجة حرارة 150 سيليزية لمدة ساعة.
 (4-3) (97) صورة للتركيب السطحي للأغشية الرقيقة من TCNQ مأخوذة بواسطة

رقم الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
	المجهر الالكتروني الماسح	
(99)	(4-4) نتائج أطياف الامتصاص بالأشعة تحت الحمراء وتحليل فوريير	
(104)	(4-5) منحنيات التوزيع الطيفي للانعكاسية R والنفاذية T كداله في الطول الموجي للضوء الساقط على العينات بعد التحضير مباشره (asdeposited) وبعد التلدين (annealing)	
(105)	(4-6) يوضح السلوك لمعامل الامتصاص للعينات كما حضرت وأيضا بعد التلدين (105) للأغشية الرقيقة من (TCNQ)	
(105)	(4-7) منحنيات السلوك الطيفي لدليل الامتصاص للينة قبل وبعد التلدين	
(107)	(4-8) يبين العلاقة بين $(ahv)^{1/2}$, (hv)	
(107)	(4-9) يبين العلاقة $(n \sim hv)$ للعينات كما حضرت وأيضا بعد التلدين	
(110)	(4-10) يبين العلاقة بين $(n^2 - 1)^{-1}$ وطاقة الفوتونات $(hv)^2$	
(110)	(4-11) علاقة n^2 , λ^2 للعينات كما حضرت وأيضا بعد التلدين	
(111)	(4-12) دالة فقد الطاقة الحجمي	
(111)	(4-13) دالة فقد الطاقة السطحي	
(115)	(5-1) علاقة لوغار يتم المقاومة الكهربائية النوعية ρ بمقلوب درجة حرارة العينة 1000/T	
(119)	(5-2) علاقة (التيار- جهد) للوصلات الثنائية من النظام P-GaAs/TCNQ للتحيز الأمامي والخلفي وعند درجات حرارة مختلفة في المدى من 298 إلى 373 كلفن للأغشية الرقيقة من TCNQ وتأثير التلدين عليها	
(119)	(5-3) علاقة لوغار يتم التيار المار في الوصلة P-GaAs/TCNQ بالجهد الانحيازي الأمامي والخلفي عند درجة حرارة الغرفة (298 كلفن)	

(120) (5-4) علاقة لوغار يتم التيار للانحياز الأمامي $\ln I_F$ والجهد موضحا الانحناء في الخط المستقيم نتيجة مقاومة التوالي والذي امكن تعيينها

رقم الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
	كما في الشكل الداخلي بين $I, \Delta V$.	
(121)	(5-5) العلاقة بين مقاومة الوصلة R_j وجهد الانحياز الأمامي لتعيين R_s والخلفي لتعيين R_{sh}	
(121)	(5-6) علاقة لوغار يتم التيار للانحياز الأمامي $\ln I_F$ وجهد الانحياز الامامي V للوصلة الثنائية GaAs/TCNQ عند درجات الحرارة المختلفة للوصلة في المدى من 298 كلفن إلى 373 كلفن.	
(122)	(5-7) رسم ريتشاردسون للعلاقة بين $\ln \left(\frac{I_s}{T^2} \right)$ و $1000/T$ لحساب ارتفاع حاجز الجهد وثابت ريتشاردسون	
(125)	(5-8) العلاقة بين مقلوب مربع السعة $1/C^2$ وجهد الانحياز V للوصلة الغير متجانسة Au/P-GaAs/TCNQ/Au	
(125)	(5-9) المنحنى (V-I) المميز للخلية الشمسية Au/TCNQ/P-GaAs/Au في حالة الإضاءة وبمقاومة حمل R_L	

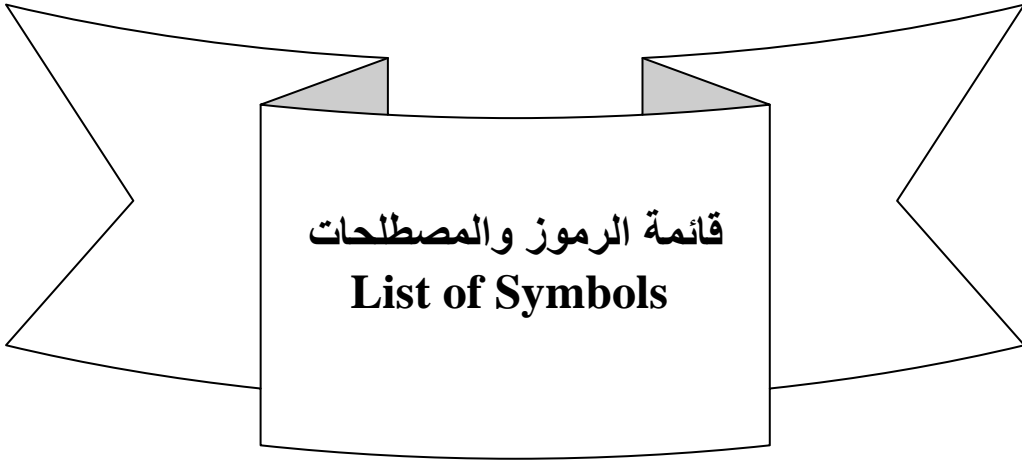


قائمة الجداول

List of Tables

قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
(93)	نتائج تحليل هذب الحيود وتحديد معاملات ميلر لمركب TCNQ	[4-1]
(100)	جدول أطيف TCNQ للتعرف على نوع الروابط لكل قمة امتصاص	[4-2]
(108)	يبين قيم كل من E_d , E_0 , ϵ_L , ϵ_∞ للعينات كما حضرت وبعد التلدين	[4-3]

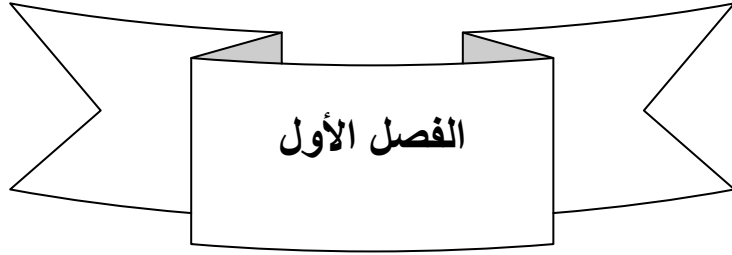


قائمة الرموز والمصطلحات
List of Symbols

قائمة الرموز والمصطلحات

درجة الحرارة المطلقة	T
ثابت بولتزمان	k_B
طاقة التنشيط	ΔE
حركية حاملات الشحنة	μ
زاوية براج	θ
المسافات البينية بين مستويات الرص	d_{hkl}
العدد الموجي	ν
المقاومة النوعية الكهربائية	ρ
معامل الإنكسار	N
دليل الإمتصاص	K
الطول الموجي	λ
طاقة الفوتونات	$h\nu$
طاقة الفجوة	E_g
النفاذيه	T
الإنعكاسيه	R
طاقة المتذبذب	E_o
طاقة التفريق	E_d
ثابت العزل عند الترددات العالية	ϵ_∞
ثابت العزل للشبيكه	ϵ_L
تركيز حاملات الشحنة	N
الكتلة الفعّاله	m^*
معامل الإمتصاص	A
طاقة الفونونات	E_{ph}
دالة العزل الكهربائي	ϵ
الموصلية الضوئية	σ
عامل الجودة	M
التيار	I
الجهد	V
شحنة الإلكترون	Q
المساحة	A
تيار دائرة القصر	I_{sc}
جهد الدائرة المفتوحة	V_{oc}
كثافة التيار	J
مقاومة التوالي	R_s
مقاومة التوازي	R_{sh}
عامل الإمتلاء	FF
الكفاءة	η

ثابت ريتشاردسون الفعال	A^{**}
ارتفاع حاجز الجهد لحاملات الشحنة السائدة	Φ_B
جهد التماس	V_{bi}
طول الانتشار للإلكترونات	L_n
طول الانتشار للثقوب الموجبة	L_p
القدرة	P
شدة ثنائي القطب الكهربائي	q^2
الامتصاصية المولية	ϵ_{molar}
سمك العينة	d
اتساع طيف هذب الحيود عند منتصف الشدة	β'
شحنة الإلكترون	E
سرعة الضوء	C
تيار الانحياز الأمامي	I_F
تيار الانحياز الخلفي	I_r
نسبة التقويم	RR
مقاومة الوصلة	R_j
السعة	C



المقدمة والمسح المرجعي والهدف من البحث
**Introduction and Literature Survey and
The Aim of the work**

الفصل الأول

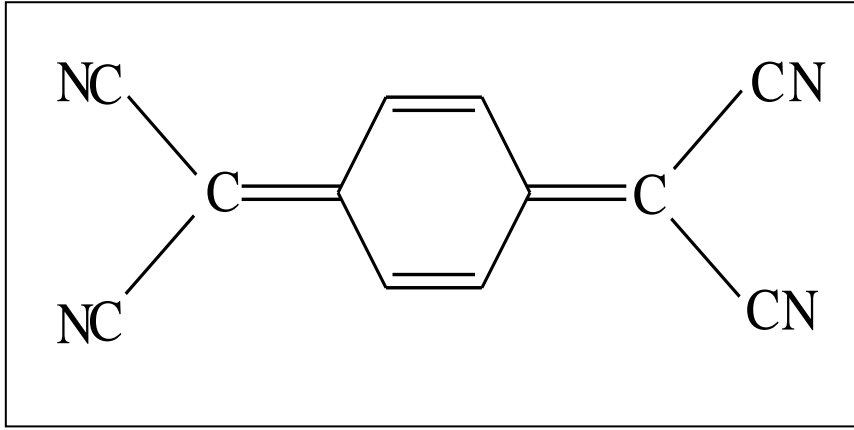
المقدمة والمسح المرجعي والهدف من البحث

Introduction and Literature Survey and The Aim of the work

1-1 Introduction:

1-1 المقدمة:

رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) جزئي عضوي صغير تركيبية الجزيئي كما في شكل (1-1) ويوجد به أربع مجموعات سيانو وجميع الكترونات π به غير موضعية⁽¹⁾ Delocalized وقد جذب الانتباه للدراسة وتحديدًا لتحسين التركيب المايكروميتري والنانوميتري على قاعدة استخدام المادة في النبائط الالكترونية النانوية⁽²⁻⁴⁾ وهو من المركبات العضوية أخاذاً للالكترونات وبشدة Strong electron Acceptor ويشكل مجموعة مختلفة من المتراكبات Complexes مع مركبات وعناصر غير عضوية وأيضاً مع مركبات عضوية معطية للالكترونات D. كما أنه مركب قابل للتفاعل مع المعادن Metals المختلفة وأيضاً مع الجزيئات⁽⁵⁾ في الحالة السائلة أو البخارية وأيضاً في الحالة الصلبة مكوناً متراكبات لانتقال الشحنة Charg – Transfer complexes وقد حظي TCNQ بدراسات مكثفة خلال العشر سنوات الأخيرة بسبب خواصه الكهربائية والضوئية الغير عادية . ولهذا المركب كثبة موصل عضوي تطبيقات الكترونية وفوتوالكترونية هامة مثل ترانزستور المجال التأثيري⁽⁶⁾ Field-Effect transistor ونبائط الفتح⁽⁷⁾ Switching device وكمجس للكواشف⁽⁸⁾ Sensors.



شكل (1-1) التركيب الجزيئي لمركب TCNQ

1-2

1-2 المسح المرجعي :

Literature Review:

ضمن إطار أشباه الموصلات العضوية واستخداماتها في التكنولوجيا الحديثة نلاحظ أن

شبة الموصل العضوي رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان (TCNQ)

Tetracyanoquinodimethane قد جذب الانتباه بشدة من أجل تطوير التراكيب البلورية

الماكرونية والنانونية والمستخدمة كمادة فعالة في تصنيع النماط الإلكترونية النانوية⁽¹⁻³⁾.

جزئ (TCNQ) جزئ عضوي صغير له تركيب جزيئي بنائي كما في شكل (1-1) . هذا التركيب عبارة عن أربع مجموعات سيانو (CN) والكترونات π جميعها غير موضعية Delocalized⁽⁴⁾ . وهو مادة مستقبلة وبشدة للالكترونات Strong electron acceptor وبالتالي يمكن منه تحضير العديد من المتراكبات ذات الشحنات المنقولة Charge-transfer complex مع مواد معطية للالكترونات عضوية أو غير عضوية . أيضا فان TCNQ قابل للتفاعل مع العديد من المعادن Metals أو الجزيئات⁽⁵⁾ في الحالة السائلة و البخارية والحالة الصلبة مكوناً متراكبات ذات خصائص لانتقال الشحنات.

وقد خضع TCNQ لدراسات مكثفة في السنوات الماضية وذلك نتيجة لخصائصه الضوئية والكهربية الانتقالية غير العادية .

هذا إلى جانب تطبيقاته المتعددة والتي تشمل ترانزستورات تأثير المجال من المواد العضوية Organic Field Effect Transistors (OFET) ونبائط المفاتيح Switching⁽⁶⁾ devices⁽⁷⁾ وأجهزة الإحساس⁽⁸⁾ Sensors الخصائص الضوئية والكهربائية للشق الانودي TCNQ⁻ تثير اهتماما شديدا من حيث قابليتها للتطبيق بالإضافة لوجهة النظر النظرية . وفي الحقيقة فان قيم الموصلية الكهربائية العالية نسبيا والتي تتراوح بين 10^{-2} إلى 10^4 أوم⁻¹ سم⁻¹ والتي يمكن الحصول عليها من المتراكبات ذات الشحنة الانتقالية والتي يتم تحضيرها من TCNQ⁽⁹⁻¹⁵⁾ . هذه الموصلية الكهربائية العالية يمكن إرجاعها للتوصيل مع تجاذب إلكترون-إلكترون مابين حاملات الشحنة نتيجة الاستقطاب بواسطة الكترونات π المانحة Donor . وبالتالي فان دراسة أنظمة الكترونات التقارن π في المركبات العضوية المستوية Planar مثل TCNQ تكون من الأهمية من وجهة النظر النظرية Theoretical point of view كما تمت دراسات متعددة للامتصاص الضوئي وبخاصة في منطقة الطيف للأشعة تحت الحمراء ومنطقة الطيف المرئي لمتراكبات TCNQ⁽¹⁶⁻²²⁾ ولكن هذه الدراسات لم تتم للخصائص الضوئية في منطقة الطيف المرئي لـ TCNQ في حالته الجامدة ومن ذلك يتضح نقص في المعلومات الأساسية عن الطبيعة الضوئية والسلوك الطيفي لـ TCNQ في حالته الجامدة.

في عام (1986) قام جيرلاندا وآخرون⁽²³⁾ Girlanda etal بدراسة أطياف الأغشية الرقيقة لـ TCNQ في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية في مقارنه مع الأطياف المناظرة لنفس المادة في صورة بلورات أحادية ومسحوق وأيضا ذائبة في محاليل.

كما تم أيضا دراسة الخصائص الالكترونية لـ TCNQ بطرق نظرية في البداية بواسطة لوتيز⁽²⁴⁾ Lowitz عام (1967) باستخدام الطرق النظرية المختلفة واستمرت هذه الدراسات وحتى العام (1979) من خلال المراجع⁽²⁵⁻³²⁾ من اجل تفسير النتائج العملية

وبخاصة للأطياف الضوئية . لوحظت التفاعلات للشحنة المنتقلة Charge-transfer (CT) للمواد الخاضعة للتوتر السطحي Surfactants فوق التركيز الحرج للأيونات الغروية Critical micelle concentration (CMC) مع مواد مختلفة مستقبلة للإلكترونات Electron acceptors وتميزت بإمكانية استخدامها في تعيين (CMC) للمواد المختلفة الخاضعة للتوتر السطحي⁽³⁶⁻³³⁾. وأطياف الامتصاص لمحلول مائي من TCNQ حيث قمة الامتصاص عند 610 نانومتر هذه القمة يحدث لها إزاحة بتأثير المواد الخاضعة للتوتر السطحي بما يوضح أن التفاعل لـ TCNQ مع الكايتونات لهذه المواد بينما لا يتفاعل مع الأيونات منها.

وقد نشرت دراسات عن تحضير البلورات في حالتها الحجمية للمتراكبات العضوية ذات الشحنة المنتقلة باستخدام عناصر الاقلاء مع TCNQ مثل البوتاسيوم K(TCNQ) والروبيديوم Ru(TCNQ). وبدراسة هذه المتراكبات في حالتها البلورية الحجمية ظهر تأثير المقاومة السالبة عند درجات الحرارة المنخفضة وتم نشر تلك النتائج مع محاولات نظرية لتفسير هذه النتائج⁽⁴²⁻³⁷⁾ ولتصنيع بنائط من متراكبات TCNQ مع عناصر الاقلاء يجب أن تكون على هيئة أغشية رقيقة بدلا من البلورات الحجمية . وقد حضر متراكب TCNQ مع البوتاسيوم K(TCNQ) على هيئة أغشية رقيقة بطريقة الترسيب البخاري الفيزيائي Physical Vapor deposition مصاحب بتفاعل الإحلال الكيميائي في الحالة الجامدة⁽⁴⁵⁾ Solid State chemical replacement حيث أظهرت الأغشية خاصية التلوين الضوئي Photochromic كما أظهرت أطياف النفاذية لـ K (TCNQ) قبل وبعد تشعيعها بشعاع ليزر بطول موجي 632.8 نانومتر انه بعد التشعيع يتغير لون البقعة المشععة من اللون الأزرق الداكن إلى اللون الأصفر وهذا ما يعرف بخاصية التلوين الضوئي ويتضح ذلك أيضا في الاختلاف في أطياف النفاذية قبل وبعد التشعيع عند الأطوال الموجية 650,405 نانومتر وهذه النتائج دعمت بدراسة التركيب والتضاريس السطحية للأغشية بالمجهر الإلكتروني الماسح. وخاصية التلوين الضوئي لـ K(TCNQ) تجعل أغشيتها مناسبة كوسط لتخزين المعلومات ويستخدم كوسط تخزين في صناعة أقراص العرض على الفيديو DVD.

كما تظهر نتائج القياسات الكهربائية لهذه الأغشية سلوك ثنائية الاستقرار الانعكاسية Reversible Electrical Behaviour للنبيطة AL/K(TCNQ)/AL عند درجة حرارة الغرفة وأعلى منها في بعض الحالات .

وأیضا وضع الدارسون طرق لوصف انتقال الشحنة في الأغشية الرقيقة من K(TCNQ) وأوضحا أن هذا السلوك لا يقتصر على K(TCNQ) بل في العديد من

المتراكبات مثل Na(TCNQ) وقد جذب السلوك الكهربائي ثنائي الاستقرار في المواد الجزيئية الالكترونية الانتباه للعديد من الباحثين (44-46) بسبب تعدد تطبيقاته مثل مجال مقاس النانو Nanometer-Scale ونبائط المفاتيح Switching devices ونبائط الذاكرة عالية الكثافة Ultra high density memory devices. حيث ركز العديد من الباحثين على المتراكبات للشحنة المنتقلة من TCNQ مع المعادن M-TCNQ حيث M المعادن تمثل الفضة Ag والنحاس Cu والمعادن الأخرى. هذه المتراكبات التي تظهر السلوك الكهربائي ثنائي الاستقرار ومميزات المفاتيح Switching characteristics للتغيير من حالة عالية الممانعة (Off-state) إلى حالة الممانعة الأقل (On-state) في الأغشية الرقيقة من متراكبات TCNQ المعدنية (47-50). والمتراكبات المعدنية لـ TCNQ وهي M-TCNQ عبارة عن معقد مشابه للبعد الواحد مع التميز بين أعمدة الكايتون المعدني والانيون TCNQ حيث ذرات المعدن تعمل كمعطيات للإلكترون Donor بينما تعمل انيونات TCNQ كأخذات للإلكترونات Acceptor.

وقد ارجع بوتيمبر وآخرين (44) Potember et al وأيضا كاميتسوس وآخرين (51) Kamitsos et al الممانعة المنخفضة (ON-state) لتكوين جزيئات متعادلة من TCNQ غير الدقيق في نسبة المولية Neutral non-stoichiometric.

قام كل من دومينيكو دي كارو وآخرين (52) Dominique de Caro في عام (2000) وأيضا روجاس وآخرين (53) Rojas في عام (2001) بدراسة الأغشية الرقيقة من المتراكب رباعي فيافولفالين-TTF- رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان TCNQ) أي للمتراكب (TTF-TCNQ) والمرسب على الفولاذ المقاوم للصدأ وبتقنيته الكيميائية البخارية (CVD) Chemical vapor deposition حيث تم دراسة التركيب السطحي للأغشية وتطبيقاته المختلفة. هذا إلى جانب دراسة التركيب الإلكتروني لأغشية النظام السابق بنموذج شبة أحادي الأبعاد /D حيث يتميز النظام بفصل وتحليل عالي لزاوية الفصل بواسطة أطياف الانبعاث الفوتون Photoemission Spectroscopy وأيضا بأطياف الأشعة السينية والفوتوالكترونية XPS حيث يظهر تفريق مناطقي قرب منسوب فيرمي عند درجة حرارة منخفضة حوالي 100 كلفن وعند درجة حرارة الغرفة يظهر شحنات الانيونات TCNQ⁻ وأيضا المتعادلة TCNQ⁰ وهذه الأخيرة ارجع تواجدها جزئياً نتيجة الاهتزازات الحرارية السطحية.

أيضا في عام (2001) قام أسوك جانا وآخرين (54) Asok K.Jana et al وبدراسة أطياف الامتصاص لـ TCNQ في محاليل غروية Micellar solutions لدراسة انتقال الشحنة Charge Transfer (CT) في المركب حيث أوضحنا أن المحلول المائي من المركب

يوضح قمة امتصاص عند 610 نانومتر وفي عام (2001) قام كون زانج وآخرين⁽⁵⁵⁾ Qun Zhang et al بتحضير أغشية رقيقة بالتبخير الحراري مع المعالجة الحرارية السابقة من مترابك الفضة مع TCNQ (Ag-TCNQ) ونجحا في الحصول على أغشية متجانسة ذات حبيبات نانوية مع سطح مستوى للأغشية ظهرت فيها ظاهرة الانتقال بثنائية الاستقرار Bistable state transition كما تم دراسة الحالة الكيميائية للسطح وتضاريسه للأغشية كما حضرت وبعد معالجتها حراريا وتأثيرها على ثنائية الاستقرار الكهربائية للأغشية من Ag-TCNQ باستخدام تقنيتي X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) , AFM , بمجهر الإلكتروني بالقوة الذرية Atomic Force Microscope. حيث أوضحت النتائج أن المعالجة الحرارية للأغشية تؤدي لتفاعل بين الفضة Ag وجزئ TCNQ لتعطي المترابك Ag-TCNQ على هيئة غشاء رقيق بتبلورات نانوية تنتقل الإلكترونات فيه من الفضة Ag إلى TCNQ.

في العام (2004) أيضا قام بورتشالوفسكي وآخرين⁽⁵⁶⁾ Bortchagovsky et al بدراسة الخصائص الضوئية لنظام من طبقتين الأولى غشاء من فيثالوسيانين النحاس CuPe محضرة بالتبخير الحراري في جو مفرغ والطبقة الثانية غشاء رقيق من خماسي ديسيل Pentadecyl-TCNQ والمحضرة بتقنية لانجمير- بلودجت Langmuir-Blodgett وتمت القياسات الضوئية بتقنية اهليلجية Ellipsonetry وأيضا بالنفاذية الضوئية . وتوضح النتائج تفاعل قوي بين مادتي النظام وتوضح الخصائص الضوئية للنظام انها ليست مجموع الخصائص للطبقتين وان المادة الجديدة لها مناطق امتصاص فعالة عند 1.08 إلكترون فولت , 2.85 إلكترون فولت ومنطقة الامتصاص الأخيرة هذه تنطبق مع نتائج القمة الظاهرة من أطيف التيار الضوئي بما يوضح أن الشحنة تنتقل في النظام المترابك من فيثالوسيانين النحاس إلى خماسي ديسيل TCNQ وفي نفس العام أيضا (2004) قام ياكوفانجلو وارسلان⁽⁵⁷⁾ Yauphanoglu and Arslan بدراسة انتقال الشحنة Charge-transfer (CT) في المترابك بين TCNQ وفينيل انثرافين Phenylnanthracene PANT على الصورة (PANT-TCNQ) حيث أظهرت النتائج موصلية كهربائية للمترابك الناتج عند درجة حرارة الغرفة تساوي 2.08×10^{-9} سيمون/سم والنتائج لعلاقة الموصلية الكهربائية بدرجة الحرارة توضح سلوك شبة الموصل للمترابك الناتج . وأيضا فان الأطيف الضوئية توضح نتائجها أن للمترابك الناتج فجوة طاقة من النوع المباشر بقيمة 2.46 إلكترون فولت.

في عام (2006) قام ارينا وآخرين⁽⁵⁸⁾ Arian et al بتحضير أغشية رقيقة من TCNQ تم تنميتها من الحالة السائلة باستخدام محاليل TCNQ حيث كان للأغشية تركيبا

على هيئة أسلاك بأقطار في حدود الميكرون وفي اتجاه مفضل للإنماء وبالتحليلات الاسبكتروفوتومترية تبين أن الأغشية الرقيقة كما حضرت تتكون من TCNQ المتعادل وله خصائص ضوئية تعتمد على الاستقطاب. ويتفاعل TCNQ ذو التركيب الميكروني بتعريضه لأبخرة المذيبات العضوية ومكونا متراكبات ذات الشحنة المنقلة وتتميز بالاختزال الجزئي للجزيئات العضوية ومتحولا من الحالة المتعادلة إلى الحالة أحادية التأين. كما تم دراسة تضاريس الأغشية الرقيقة قبل وبعد تعرضها للأبخرة باستخدام الميكروسكوب الضوئي وأيضا بالمجهر الالكتروني الماسح.

في نفس العام (2006) قام أيضا ارينا وآخرين⁽⁵⁹⁾ Arena etal بدراسة أنظمة من طبقتين عضويتين الأولى من مشتق بولى ثيوفين محضرة بالترسيب الكهربى متبوعة بطبقة من TCNQ محضرة بالتكسية المغزلية Spin Coating وتمت الدراسة بقياسات اسبكتروفوتومترية في المدى الطيفي من الأشعة فوق البنفسجية مارا بالطيف المرئي إلى طيف الأشعة تحت الحمراء (UV-VIS-IR) وطبقا للنتائج الضوئية فان الجزيئات الأخاذة Acceptor للالكترونات تختزل إلى الحالة الأيونية الأحادية وبالتالي فان تفاعل الشحنة المنقلة يحدث عن السطح البيني مع ترسيب كهربى للبوليمر والذي يعمل كمعطى للالكترونات Electron donor وقد تم تحضير وصلات ثنائية غير متجانسة مقومة Rectifying hetero junctions بترسيب طبقتين من أشباه موصلات عضوية على شرائح من السيلكون أحادي البلورة الطبقة الأولى من بولى ايثيلين ديوكسي ثيوفين Poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) ويعرف اختصارا بـ (PEDOT) والطبقة الثانية من ستايرين ثلفونيت Styrenesulfonate وتعرف اختصارا بـ (PSS). ودرس تأثير إدخال طبقة من TCNQ بينهما حيث أوضحت النتائج تحسنا ملحوظا في الاستجابة الكهربائية للنبيطة تحت تأثير الإضاءة .

ويعتبر TCNQ (كجزئ عضوي صغير) شبة موصل جيد في أخذه للالكترونات π Good π - acceptor وقابل لتكوين مركبات مستقرة جامدة مع المواد المعطية للالكترونات Electron donors⁽⁵⁹⁻⁶²⁾ إلى جانب إمكانية تحويله من الحالة السائلة (محاليل) إلى أغشية رقيقة (مادة جامدة). والأغشية الرقيقة من المركبات العضوية صغيرة الجزئ مثل TCNQ ومتراكباته المعدنية يمكن تحضيرها عاداتا بعدة تقنيات منها

- الترسيب البخاري الكيميائي⁽⁶³⁾ Chemical vapour deposition
- الترسيب الفيزيائي في جو عالي التفريغ High vacuum physical deposition⁽⁶⁴⁾

• الترسيب النسيجي بشعاع الجزيئات العضوية Organic Molecular Beam Epitaxy⁽⁶⁵⁾.

• الترسيب بتقنية لانجمير – بلودجت Langmuir-Blodgett Technique⁽⁶⁶⁾

هذه التقنيات مفضلة لتزويدنا بأغشية رقيقة متبلورة وعالية الجودة ويتميز بخصائص انتقال الشحنة بالمقارنة بالأغشية المحضرة من المحاليل⁽⁵⁸⁾ وذلك أيضا من حقيقة العلاقة بين التركيب (البلوري وتضاريس السطح للأغشية الرقيقة من المركب العضوي) وأداء النبائط الالكترونية المحضرة منه مثل نبائط المفاتيح ثنائية الاستقرار Bistable switching device⁽⁶⁷⁾ وأجهزة الإحساس Sensors⁽⁶⁸⁾ وترانزستورات تأثير المجال Field effect transistors⁽⁶⁹⁾ هذا بالإضافة لظهور تحدى ملح في تطوير التركيب الميكرومترى والنانوميترى للأغشية الرقيقة من (TCNQ) من اجل فعالية هذه المواد في النبائط الالكترونية النانوية^(70,2.1) Electron nano devices.

1-3 الهدف من البحث:

1-3The Aim of The Work

ويكمن الغرض من هذا العمل في دراسة الخصائص التركيبية والضوئية والكهربائية الانتقالية بالإضافة إلى عمل وصلة ثنائية من المركب TCNQ على شرائح أحادية من ارسنيد الجاليوم ودراسة خصائص هذه الوصلة كخلية شمسية في حالة الإظلام والإضاءة. حيث تحتوي هذه الرسالة على خمسة فصول محتوياتها كالتالي:

- 1- الفصل الأول: ويضم المقدمة والهدف من البحث والمسح المرجعي.
- 2- الفصل الثاني: ويشمل الخلفية النظرية وبعض الخصائص الفيزيائية للمواد العضوية.
- 3- الفصل الثالث: ويحتوي على التقنيات المعملية والطرق الحسابية.
- 4- الفصل الرابع : ويوضح النتائج التركيبية والضوئية للأغشية الرقيقة من رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان TCNQ.
- 5- الفصل الخامس: ويبين الخصائص الكهربائية والفولتضوئية للوصلات الثنائية غير المتجانسة من النظام ذهب /TCNQ/ ارسينيد الجاليوم/ذهب كخلايا شمسية من (مركب عضوي / مركب غير عضوي).

الفصل الثاني

الخلفية النظرية

Theoretical Background

الفصل الثاني

الخلفية النظرية

Theoretical Background

2-1: Theoretical Background : 2-1 الخلفية النظرية :

تطورت البحوث والدراسات النظرية والعملية في مجال أشباه الموصلات العضوية وإنتاج النبائط الفوتوالكترونية وبخاصة (الخلايا الشمسية منها) خلال الثلاثين عاما الماضية وبخاصة في خلال العشر سنوات الأخيرة في محاولات لزيادة كفاءة التحويل لهذه الخلايا من منظور علمي تكنولوجي واقتصادي ومن المعلوم أن أي تقدم في مجال الخلايا الشمسية من المركبات العضوية يحتاج لفهم واضح للخصائص الفيزيائية لأشباه الموصلات العضوية Organic Semiconductors(OSC's) وكذلك للتصميم Design والتركيب والأداء للنبائط الفوتوالكترونية المحضرة منها.

ونتناول هنا شرحاً للقواعد الأساسية للخصائص الفيزيائية لأشباه الموصلات العضوية مثل عمليات الإمتصاص الضوئي وتوليد حاملات الإثارة بالضوء الممتص وكيفية إنتقالات حاملات الشحنة إلى جانب مراجعة لأهم التصاميم التركيبية المختلفة للخلايا الشمسية من

المركبات العضوية والمحضرة بتقنيات مختلفة وتعريف لأهم البارامترات المميزة لأداء هذه الخلايا.

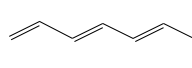
2-1-1 أشباه الموصلات العضوية (OSC's) Organic Semiconductors

2-1-1-a السمات التركيبية لأشباه الموصلات العضوية

2-1-1-a :Structural aspects of Organic Semiconductors (OSC's)

تتشارك جميع أشباه الموصلات العضوية في احتوائها على روابط أنظمة التقارن π (79-)

(71) (Conjugat π -electrons) والتي تعرف بأنها تكرر للتبادل بين روابط (فردية

وزوجية) [] والتي تتضح كأمثلة في شكل (2-1a) للإيثيلين وفي شكل

(2-1b) لحلقة البنزين Benzene والخاصية الرئيسية لهذا النظام هي كون الكترونات

الرابطة π -electrons لها حركية أكبر كثيراً من الكترونات الرابطة σ وبالتالي فهي

الكترونات غير موضعية بحيث يمكن لهذه الإلكترونات القفز من موقع لآخر بين ذرات

الكربون نظراً لإنخفاض حواجز الجهد كثيراً بالنسبة لجهود التأين.

كما يتميز نظام روابط التقارن π بالرنين في هذه الرابطة كما في شكل (2-1c). وأيضاً

في كيفية امتصاص الضوء وإنبعائه خلال هذا النظام وبالتالي كيفية توليد حاملات الشحنة

بالإثارة الضوئية وأيضاً كيفية انتقال حاملات الشحنة داخل شبه الموصل العضوي.

ولبيان كيفية تكون نظام التقارن (والذي يعتبر الوحدات الأساسية في بناء شبه الموصل

العضوي) فإن أي ذرة كربون في شبه الموصل العضوي تتحد مع ثلاث ذرات متجاورة بثلاث

روابط متساوية من نوع σ Sigma bond على شكل مثلث في مستوى بثلاث أوربيبتالات

هجين Sp^2 Hybridization هي ناتج ثلاث أوربيبتالات تكافؤ ذرية للكربون هي $2s$ ، $2p_x$ ،

$2p_y$ ، أما الأوربيبتال الهجيني الرابع $2p_z$ فيقع عمودياً على مستوى الروابط σ ليتداخل جانبياً

خارج الجزئ ليشكل الرابطة π الضعيفة والتي تمثل توزيع الكتروني على شكل سحابة

الكترونية تحيط بالجزئ كما في شكل (2-1d) . وتترابط هذه الوحدات مع بعضها البعض

لتكوين جزيئات أطول فيما يعرف بعملية البلمرة Polymerization (83-80)

ولتكوين الجامد من أشباه الموصلات العضوية تتراص جزيئات المركب العضوي وتترابط

فيما بينها بروابط جزيئية ضعيفة بقوى فاندرفال ولذلك تركيب الجامد العضوي يعالج بنظرية

الأوربيبتالات Orbitals theory وتداخل هذه الأوربيبتالات وهذا على عكس المركبات غير

العضوية والتي تعالج نظرياً بنظرية المناطق Band theory وبالتالي فإنه يمكن تصنيف الجوامد من أشباه الموصلات العضوية طبقاً لسماتها التركيبية وخصائصها الميكانيكية وعلى رأسها الذوبانية وكيفية تحضيرها على هيئة أغشية رقيقة كما يلي (84-88):

1- البوليمرات Polymers

وهو ترابط لعدد كبير "n" من الوحدات المتماثلة والمعروفة باسم المونمر Monomer بروابط تساهمية خطية وترابط وحدتين فقط من المونمر (n=2) تعطي جزيئات تعرف باسم "دايمر Dimers" وإذا كان الترابط بعدد كبير من المونمر (n من 10 إلى 1000 وحده) فإن الناتج هو جزيئات البوليمر وهناك إمكانية لتوصيل جزيئات البوليمر بعضها ببعض وأيضاً إمكانية ربط مجموعات فعالة كتفرعات لجزئ البوليمر يزيد من ذوبانه ويكسبه خصائص فيزيائية مرغوب فيها. ويمكن تحضير البوليمرات على هيئة أغشية رقيقة Thin Films من محاليل البوليمرات أي بطرق مبللة Processes wet والأغشية المحضرة في أغلبها أمورفية التركيب Amorphous structure

2- الأوليجمرات Oligomers

هي جزيئات صغيرة من البوليمر وهي جزيئات تنتج من ترابط تساهمي بين جزيئات المونمر وبعده n (من 3 إلى 8) جزيئات والأولوجيمرات الأعلى في عدد الجزيئات تحمل جميع الخصائص الكهربائية والضوئية الأساسية للبوليمر . والأولوجيمرات منها ما يذوب ومنه مالا يذوب ويمكن تحضير الأغشية الرقيقة منها وفي غالبها ذات تركيب متعدد التبلور Polycrystalline

3- المركبات العضوية الشجرية Dendrimers

وهي مركبات جزيئية من تكرار اتحاد وحدات المونمر بروابط تساهمية ولكن في الإتجاهات الثلاثة (Three dimensional) أي أنها جزيئات غير خطية كما في البوليمرات وهذا النوع من المركبات منها ما يذوب ومنه ما لا يذوب ويمكن تحضيرها على هيئة أغشية رقيقة وبتكوين بلوري أمورفي وبدرجة حرارة عالية للتحويل إلى الحالة البلورية Large glass transition temperature

4- الخضاب Pigments

وتستخدم أغلبها في الدهانات Paints وتتكون أساساً من جزيئات صغيرة تظهر فيها الخصائص النوعية لإمتصاص الضوء وتوليد حاملات الشحنة . وهذا النوع من أشباه الموصلات العضوية يمكن تحضير الأغشية الرقيقة من مساحيقها (Powders) بتبخيرها

حرارياً في جو مفرغ علماً بأن أغلبها يتسامى حرارياً (من الحالة الصلبة إلى الحالة البخارية مباشرة دون المرور بالحالة السائلة) Sublimation والأغشية المحضرة منها في حالة بلورية متعددة التبلور Polycrystalline.

5- الأصباغ Dyes

جزيئات عضوية صغيرة ذات تركيب كيميائي وتوزيع الكتروني مشابه للخضاب مع وجود مجموعات فعالة جانبية تزيد من إمكانية ذوبانها وكما في الخضاب فإن الأصباغ تحضر منها الأغشية الرقيقة بالتبخير الحراري المعتاد لمسحوق المادة في جو مفرغ كما يمكن تحضيرها داخل مادة البوليمر. كما يمكن ربطها كيميائياً بجزيئات البوليمر.

6- البلورات السائلة Liquid Crystals

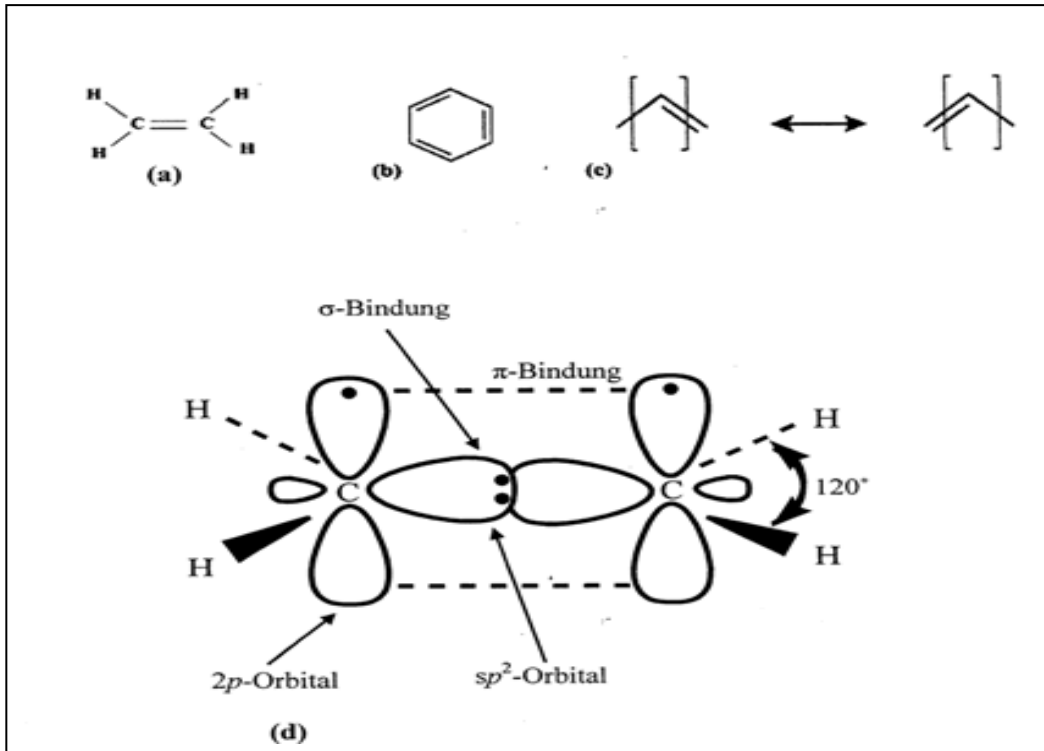
البلورات السائلة عبارة عن مركبات عضوية قد تكون بوليمرات أو أوليغومرات أو خضاب أو أصباغ تتمتع بتركيب بلوري للجزيئات والجامد منها تظهر فيه خصائص الجزيء المنفرد وبخاصة عمليات امتصاص الضوء وتوليد حاملات الشحنة وكيفية انتقال حاملات الشحنة ويمكن تحضير الأغشية الرقيقة منها بطرق مبللة أو أخرى جافة ولها تركيب بلوري عالي الترتيب.

وجميع الأصناف السابقة من أشباه الموصلات العضوية لا بد من تنقيتها جيداً Carefully purified قبل استخدامها في تصنيع أو تحضير الخلايا الفولتضوئية منها Photovoltaic (PV) وفي مجال التنقية يمكن استخلاص المادة النقية من محاليلها بطرق كيميائية ومنها ما ينقى بتكرار عمليات التسامي لمساحيقها في جو مفرغ. مما سبق يتضح أنه يمكن تقسيم أشباه الموصلات العضوية إلى قسمين كبيرين:.

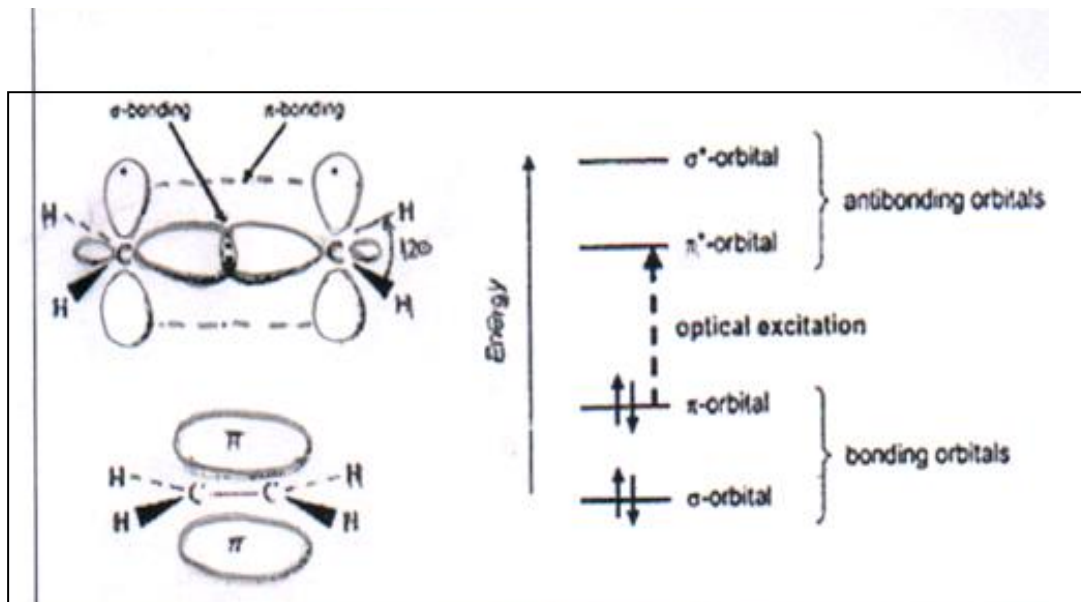
القسم الأول : مركبات ذات وزن جزيئي صغير Low-molecular weight وتشمل المونيمرات والدايمر والأليجومرات والخضاب والأصباغ

القسم الثاني : بوليمرات وهي مركبات ذات وزن جزيئي كبير

وكلا القسمين يشتركان في وجود نظام التقارن للإلكترونات π (π -conjugate system) والذي تكراره ينتج شكل نطاقي يشابه الشكل النطاقي لمناطق الطاقة في شبه الموصل غير العضوي والمستنتج من نظرية المناطق. ويتضح نظام التقارن للإلكترونات π في شكل (2-2) للإيثيلين كمثال وعلى يمينه تمثيل لهذا النظام من نظرية الأوربيتالات الجزيئية.



شكل (2-1) التمثيل البنائي لنظام التقارن في المركبات العضوية وأيضاً روابط الهجين



شكل (2-2) (على اليسار) الروابط σ ، π للإيثان كمثال مبسط لنظام روابط التقارن π

(على اليمين) مناسب الطاقة لجزيئات نظام التقارن . الحالة الأقل في الإشارة الالكترونية

مابين اوربيتالات المرتبطه π ومدارات π^* الغير مرتبطة.

2-1-1-b مناطق الطاقة في الجوامد من أشباه الموصلات العضوية (89-94)

2-1-1-b :Energy Band in Organic Solid Semiconductors

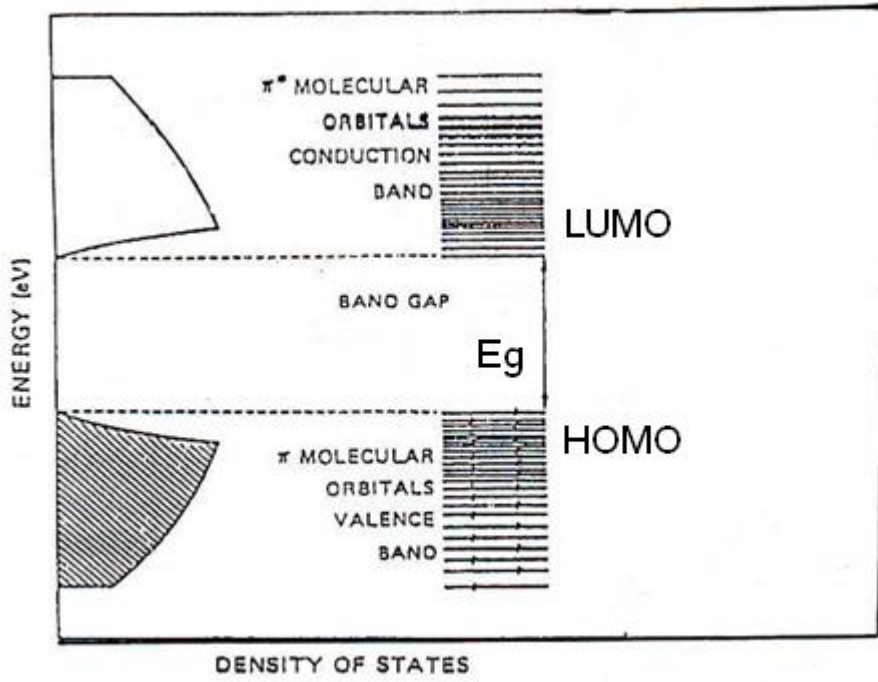
من المعلوم أن التركيب النطاقي لمناطق الطاقة للجوامد غير العضوية وبخاصة المتبلورة منها وعند منتصف منطقة بريلوين يتم باستخدام نظرية المناطق في الجوامد Band Theory والذي يصف شبه الموصل كمنحط للطاقة للإلكترونات شبه الموصل على هيئة نطاق تكافؤ Valence Band VB ممتلاً بالإلكترونات ونطاق توصيل Conduction CB Band فارغ من الإلكترونات ويفصلهما فراغ طاقي بطاقة فجوة Energy gap (E_g) حيث $E_g = E_c - E_v$ أما الجوامد من أشباه الموصلات غير العضوية الأمور فيه فيمثل الشكل النطاقي كعلاقة بين الطاقة E وكثافة المناسيب $g(E)$ حيث $g(E) \propto E^{1/2}$ لينتج نطاق التوصيل E_c ونطاق التكافؤ E_v وبينهما الفراغ الطاقي والمعروف باسم فجوة الحركة E_g Mobility gap .

وبالنسبة للجوامد العضوية وطبقاً لنظرية الأوربيبتالات الجزيئية Orbital molecular orbitals فإن تداخل الأوربيبتالات للجزيئات المتراسة والجامد يؤدي إلى تجمع للأوربيبتالات المشغولة الأعلى في الطاقة (HOMO) Highest Occupied Molecular Orbitals معاً. بينما تنتج مع الأوربيبتالات الأدنى في الطاقة والفارغة معاً Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (LUMO) يفصلها فراغ طاقي بفجوة طاقه (HOMO - LUMO) $E_g =$ وحيث أن تراص الجزيئات في المركبات العضوية يتم بروابط ضعيفة نتيجة قوى فاندرفال لذلك فهي أقرب لتركيب الجوامد غير العضوية الأمورفية ولذلك تكون المقارنة والتناظر بين شكل مناطق الطاقة في المركبات العضوية و شكل مناطق الطاقة في الجامد غير العضوي الأمورفي وهذا ما يوضحه شكل (2-3) هذا التناظر يوضح أن تكرار روابط التقارن π في جزيئات المركب العضوي وامتداد هذه الروابط عبر جزيئات المركب العضوي الجامد يناظر تركيب لمناطق الطاقة HOMO ، LUMO كما يوضح ذلك شكل (2-4) في البولي ثيوفين كمثال: (95,74,73) علماً بأن أي تشوه في تكرار نظام التقارن π يعني تكوين موجة لشبه جسيم (جسيم كاذب) Quasi-particale مثل السوليتون بأنواعه والبولارون بأنواعه والأكزيتون Excitons وهذا الأخير يمكن إيضاحه كمثال كما في شكل (2-5) حيث يتضح أن إثارة المركب العضوي يولد إلكترون - وثقب موجب على طول الجزيء ولكن الجسيمان في حالة ترابط بقوى كولوم بحيث يتحركان في المادة معاً كجسيم واحد يعرف بالأكزيتون وإذا كان الأكزيتون موضعياً Localized عرف باسم أكزيتون فرنكل Frenkel exciton وإذا كان غير موضعي أي يمتد على طول عدد كبير من وحدات الجزيء المتكرر عرف باسم أكزيتون موت - فانيير Mott-Wannier Exciton

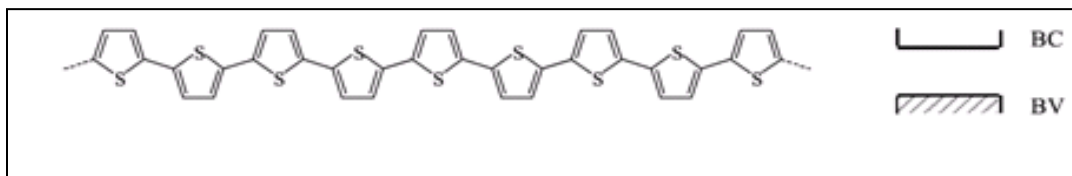
ومن الجدير بالذكر هنا أن الأكزيتون المتكون في معظم أشباه الموصلات غير العضوية يكون بطاقة ربط لا تتعدى قيمتها 0.01 إلكترون فولت بينما في المركبات العضوية فتصل قيم طاقة ربط الأكزيتون إلى حوالي 0.4 إلكترون فولت وهي طاقة كبيرة إذا ما أريد فصل هذا الأكزيتون إلى زوج من الشحنات الحرة إلكترون وثقب موجب وهذا يمثل أكبر مشكلة في استخدام أشباه الموصلات العضوية في مجال إنتاج الخلايا الشمسية.

وأیضا البولارون كمثل في البولي ثيوفين وما یناظره من مخطط لمناطق الطاقة یوضحها شكل (2-6) حیث مناطق الطاقة المستویة تكون ضيقة وأیضا حركية الحاملات أقل وبالتالي الكتلة الفعالة m^* أكبر منها في حالة المركبات غیر العضوية.

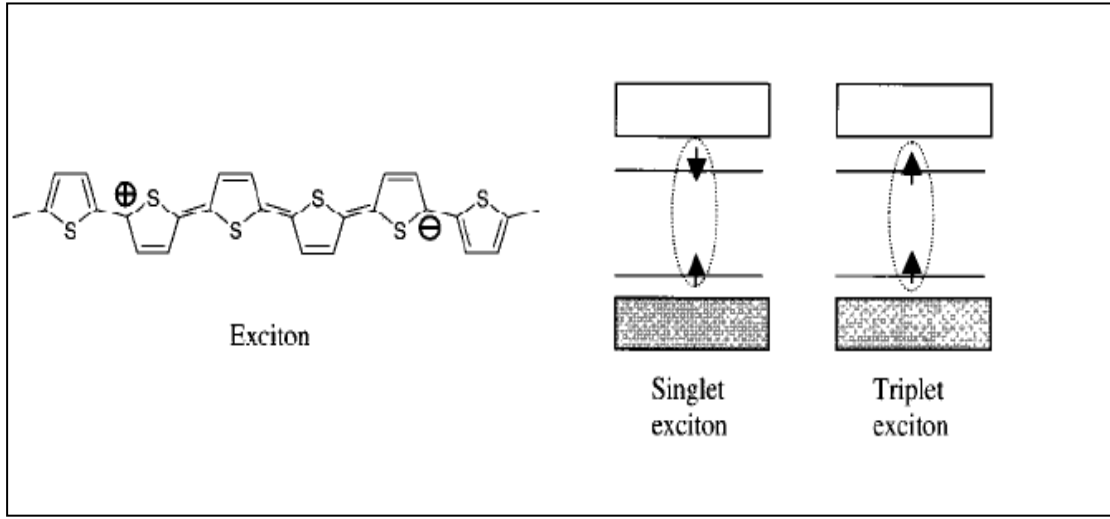




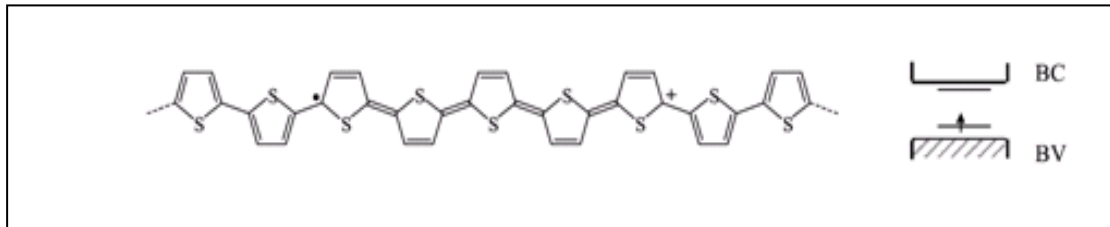
شكل (2-3) يوضح دالة كثافة المناسب مع الطاقه
مقارنة بين المواد الغير عضوية والعضوية
في



شكل (2-4) تكرار أنظمة التقارن وما يناظرها من مخطط نطاقي لمناطق الطاقة للبولي
ثيوفين كمثال



شكل (2-5) شكل لمخطط مناطق الطاقة للإكزيتون الأحادي والثلاثي



شكل (2-6) تكرار أنظمة التقارن في البولي ثيوفين وحالة الإثارة للبولارون وما يناظرها من مخطط لمناطق الطاقة .

2-1-1-c حالات الإثارة الضوئية في أشباه الموصلات العضوية (99-96)

2-1-1-c : Photoinduction in Organic Semiconductors

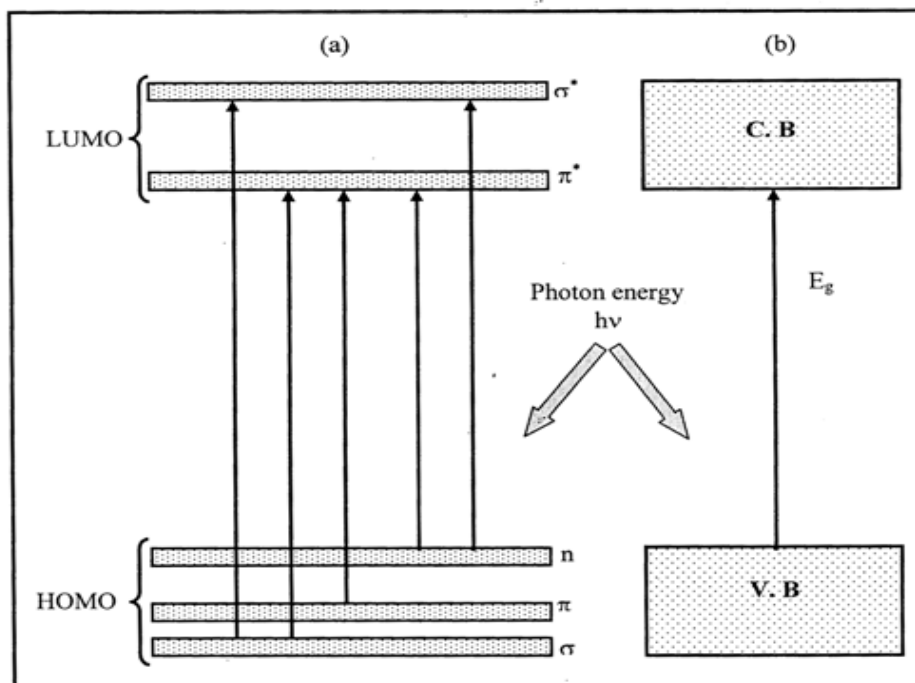
طبقاً للتناظر والتشابه بين مناطق الطاقة في شبه الموصل العضوي وغير العضوي فإن التناظر في حالات الإثارة الضوئية بينهما يوضحه شكل (7-2) ورغم هذا التشابه إلا أن أشباه الموصلات العضوية تتميز بخاصيتين لحالات الإثارة الضوئية تميزها عن أشباه الموصلات غير العضوية ويرجع ذلك لإلكترونات π غير الموضعية في نظام التقارن.

* الخاصية الأولى :. تتميز المركبات العضوية الجزيئية بوجود مناسب مغزلية Spin states محدودة التعريف (أحادية وثلاثية) تميز خصائصها الضوئية والفولتضوئية وبخاصة في حالة الجزيئات المنفردة (الحالة البخارية للمادة) وفكرة المناسب المغزلية يوضحها شكل (8-2) بينما حالات الإثارة الثلاثية ويرمز لها بالرمز T_1 بينما منسوب الإثارة الأحادي المفرد ويرمز له بالرمز S_1 . فإذا علم أن فوتونات الإثارة ليس لها حركة مغزلية وبالتالي فإن الانتقالات بالإثارة الضوئية بين مناسب الكترونية لها نفس الغزل أي أن الانتقال من S_0 إلى T مستبعد تماماً (غير مسموح) وأيضاً فإن طاقة الإمتصاص الضوئي الرئيسية يناظر انتقال مفرد - مفرد $S_0 \leftarrow S_1$ وأيضاً أطيف الانبعاث تغلب عليها الانتقال $S_1 \leftarrow S_0$ مع العلم بأن مناسب الإثارة لها زمن حياة Short lifetimes صغير حوالي 10^{-1} نانوثانية نتيجة انتقال ممنوح لثنائيات القطب إلى المنسوب الأرضي أما المنسوب الثلاثي الأقل في الطاقة له زمن حياة للإشعاع كبير بسبب الإحتمالية الأقل للانتقال $T_1 \leftarrow S_0$ وفرق مدى زمن الحياة للانتقال (مفرد - مفرد) و(مفرد - ثلاثي) عادةً يستخدم في التمييز بين عمليات الانبعاث وهي الفلورة والفسفرة كما يوضح ذلك شكل (9-2) في جزيئات الانترائين كمثال

*الخاصية الثانية:

وهي خاصية هامة ثانية تميز المركبات العضوية هي حقيقة تكوّن الأكزيتون بالإثارة الضوئية وبطاقة ربط للأكزيتون حوالي 0.4 إلكترون فولت وهي قيمة كبيرة توضح أن الأكزيتون موضعي في الجزيء ويشغل مسافة على طول الجزيء قدرها $10^{\circ}A$ وهذه عقبة

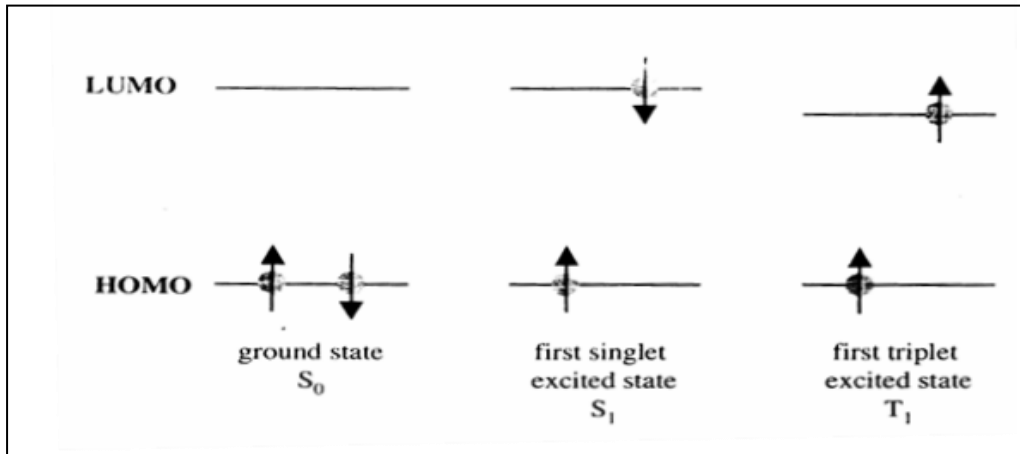
سبق التنوية إليها في إستخدام المركبات العضوية في الخلايا الفولتضوئية وبخاصة إذا علمنا أن حركية الحاملات في المركبات العضوية قليلة جداً بالنسبة للمركبات غير العضوية .



شكل (2-7) شكل تخطيطي لمناطق الطاقة يوضح انتقال الإلكترونات

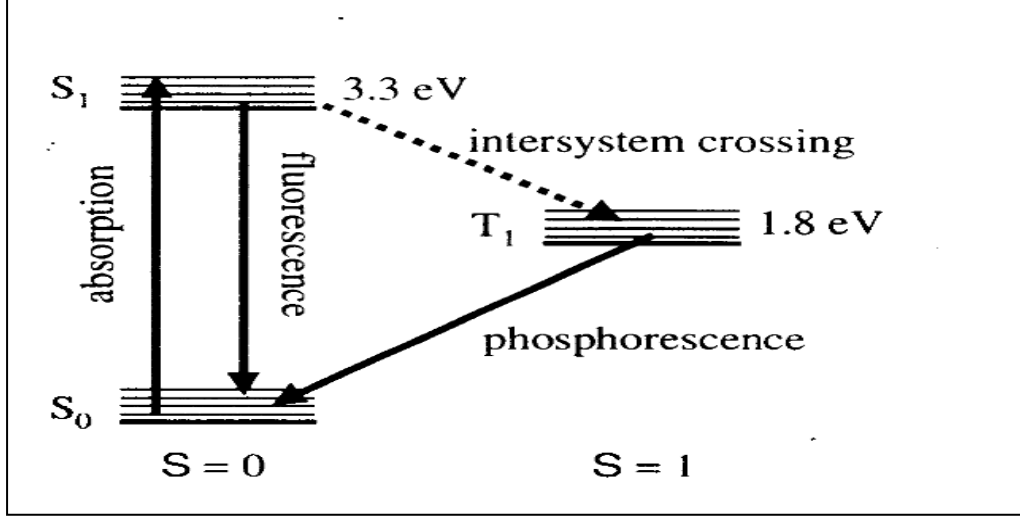
(a) في اشباه الموصلات العضوية

(b) في اشباه الموصلات الغير عضوية



شكل (2-8) زوج الإلكترونات غير المتزوج في الجزئ المثار يمكن أن يكون غزلهما متوازي أو متضاد . المناسب للغزل المتضاد لها عدد كمي مغزل $S=0$ ويسمى منسوب

مفرد **Singlets** والمناسيب في حالة الغزل المتوازي حيث $S=1$ ويسمى المنسوب الثلاثي والمنسوب الأرضي عادةً يكون منسوب مفرد ويرمز له بالرمز S_0 .



شكل (2-9) شكل للمناسيب الجزيئية للأنترائين ، حيث الإنتقال بالإمتصاص والإنبعاث بالفلورة بين المنسوب الأرضي S_0 وبين منسوب الإثارة S_1 بينما الإنبعاث بالفسفرة فيتم بين منسوب الإثارة T_1 وبين المنسوب الأرضي حيث أنه غير مسموح بالغزل-Spin forbidden ولذلك يظهر بمقياس زمني بطيء كما وأن الإلكترونات في المنسوب S_1 لها احتمالية انتقال ضئيلة إلى المنسوب الثلاثي T_1 بانتقال عرضي في النظام وهو انتقال غير مشع

2-1-1-d آليات الانتقال وحركية حاملات الشحنة في المركبات العضوية (89-100)

2-1-1-d :Transport Mechanisms and Mobility of Organic Semiconducting Compounds

لفهم كيفية التوصيل الكهربائي وآليات إنتقال حاملات الشحنة في أشباه الموصلات

العضوية يلزم معلومات عن :

- أنواع حاملات الشحنة في أشباه الموصلات العضوية
- آليات توليد حاملات الشحنة في المركبات العضوية وخاصة بالإثارة الضوئية
- آليات إعادة الاتحاد لحاملات الشحنة Recombination mechanism وأيضاً عمليات إصطياد حاملات الشحنة Trapping processes charge

• آليات إنتقال حاملات الشحنة والتوصيل في أشباه الموصلات العضوية Transport

conduction mechanism

وبالنسبة لنوع حاملات الشحنة وآليات التوليد وإعادة الاتحاد فقد تم عرضها بإختصار في مناطق الطاقة وحالات الإثارة الضوئية أما آليات إنتقال حاملات الشحنة والتوصيل في أشباه الموصلات العضوية فنستعرضة بالإستعانة بشكل (10-2) في ما يلي:.

من أهم النماذج المستخدمة في التعرف على آليات الانتقال والتوصيل لحاملات الشحنة Transport conduction mechanisms داخل أشباه الموصلات العضوية :

1- نموذج الانتقال بالقفز Hopping Transport Model

2- نموذج الانتقال النفقي الكمي Quantum Mechanical Tunneling Model

3- نموذج الانتقال بمناطق الطاقة Band Energy Transport Model

1- نموذج القفز لانتقال حاملات الشحنة

1- Hopping Transport Model of Charge Carriers

في هذا النموذج يفترض إنتقال حاملة الشحنة من موقع لآخر بالقفز كما يوضح ذلك شكل (2-10 a) ويتضح فيه قفز حاملة الشحنة من جزئ 1 إلى جزئ 2 وهذه الآلية للإنتقال هي السائدة في معظم المركبات العضوية عن طريق الشحنات (كاتيون- أنيون) وينتشر الإنتقال بتفاعلات (أكسدة – إختزال) وفي هذا النموذج فإن تبادل الطاقة للإلكترونات أقل بالمقارنة بطاقة التفاعل (إلكترون – فونون) ولكنها أكبر منها في تقريب طاقة الفونونات . وطبقاً لهذا النموذج فإنه يمكن اصطياد حاملات الشحنة عند أي موقع في الجزئ وبالتالي تحركها فوق حواجز الجهد بين الجزئيات بطاقة التنشيط . ويجب التمييز بين إنتقال الشحنة من موقع لآخر على طول سلسلة التقارن π للجزئ وبين إنتقالها من سلسلة جزئ لسلسلة جزئ آخر مجاور كما في شكل (2-10b) حيث النوع الأول من الإنتقال هو الأكثر كفاءة

2- نموذج الأنتقال النفقي الكمي

2- Quantum Mechanical Tunneling Mode

حيث تنتقل الكترولونات π من جزئ إلى آخر مجاور له إنتقالاً نفقياً Tunneling ويمكن تصور حدوث ذلك بخطوتين :.

الخطوة الأولى : إثارة للجزئ المفرد بالحرارة أو الضوء ليتكون إلكترون في منسوب الإثارة الأول غير المشغول في الأوربيتال LUMO مخلفاً ثقب موجب hole في المنسوب الأعلى طاقة المشغول HOMO والذي يحتوي على مناسب كل منها مشغول بالإلكترونين .

الخطوة الثانية : إنتقال حاملات الشحنة سواء إلكترون e أو ثقب موجب h إنتقالاً نفقياً خلال حواجز الجهد بين الجزئيات من الجزئ المتولدة عنده إلى منسوب الطاقة المناظر في الجزئ المجاور .

3- نموذج الإنتقال بمناطق الطاقة في شبة الموصل العضوي

3-Transport by Band Energy Model

وطبقاً لهذا النموذج فإن حاملات الشحنة في شبه الموصل العضوي والتي لها حركية μ تعتمد على درجة الحرارة بالعلاقة $\mu \propto T^{-n}$ تتساق متحركة Drift motion داخل المادة كما يلاحظ أن حركية حاملات الشحنة في شبه الموصل العضوي ورغم ضعفها فهي تعتمد أيضاً على شدة المجال الكهربائي F بعلاقة بول – فرنكل Peole – Frenkel formula
علماً بأن حركية حاملات الشحنة في أشباه الموصلات العضوية غالباً ضئيلة القيمة حوالي 10^{-2} سم/ فولت . ثانياً في البوليمرات ذات سلسلة التقارن المرتبة ترتيباً عالياً مثل البلورات السائلة للبولي فلورين Polyfluorene وتصل للقيم 10^{-8} سم / فولت. ثانياً في أنظمة البوليمرات (ضيف – مضيف) مثل الصبغة المطعمة من بولي فينيل كربازول Dye doped (Poly-vinylcarbazol) .

ويمكن أن تتزايد الحركية بأكثر من رتبتين عند تطبيق مجال F بمقدار 1 MV/cm وأيضاً تزداد الحركية في المركب العضوي بعدة رتب عندما تتراص جزئيات المادة في الجامد بشكل أفضل وبالتالي فالبلورات العضوية الأحادية هي الأفضل أداء نتيجة حركيتها الأكبر . كما وأن الحركية تتناقص بحوالي رتبتين بإضافة شوائب أو عيوب (مصائد) Trap وفي هذا النموذج لإنتقال حاملات الشحنة يجب أن يكون متوسط المسار الحر للحاملات (Mfp) Mean free path أطول من ثابت الشبكة البلورية وأيضاً حركية الحاملات أكبر من $3W/k_B T$ حيث W إتساع منطقة الطاقة Band width والذي يجب أن يكون أكبر من طاقة التذبذب للشبيكة . وفي هذا النموذج أيضاً حقيقة سيادة تبادل الطاقة بين الإلكترون والشبيكة من خلال تفاعل (إلكترون- فونون Electron - Phonon) أو بالتفريق لطاقة الفونونات phonon dispersion energy

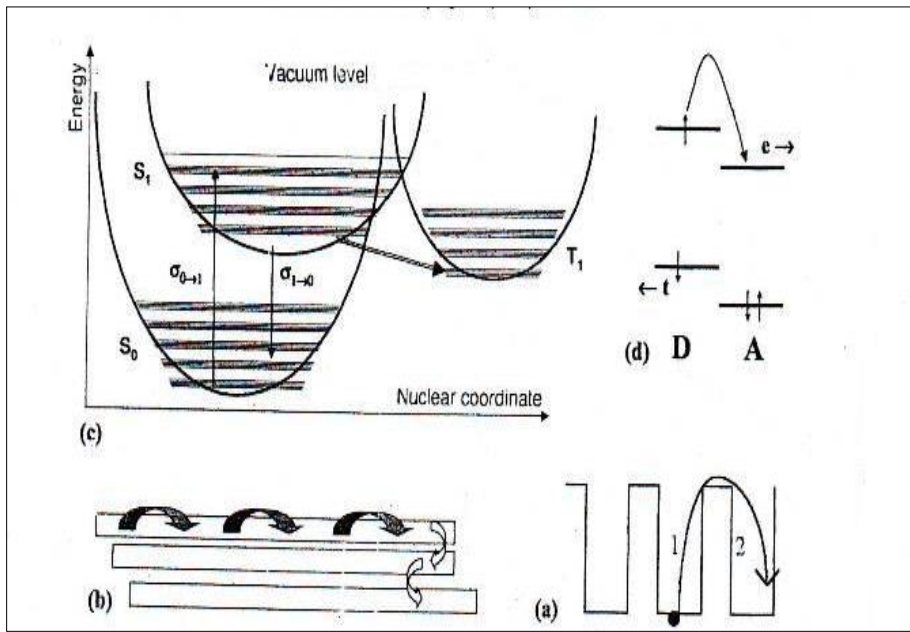
ونموذج الإنتقال بمناطق الطاقة يستخدم بصورة مشتركة لوصف التوصيل الكهربائي لأشياء الموصلات عموماً على أساس نظرية المناطق Band Theory.

وفي الكثير من الأحيان يستخدم تجمع من النماذج سابقة الذكر معاً في تفسير آليات التوصيل في شبه الموصل العضوي وفي معظم أشباه الموصلات العضوية تنطبق الدالة الأسية للموصلية الكهربائية كدالة في درجة الحرارة وهي

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E_a / k_B T} \dots\dots\dots (2-1)$$

حيث σ_0 الحد السابق للدالة الأسية ويعرف أيضاً بالموصلية الذاتية، ΔE_a هي طاقة التنشيط
 Activation energy لحاملات الشحنة .

والتطبيق المبسط لنظرية المناطق يقترح أن ΔE_a تناظر طاقة الفجوة E_g ولكن هذا غير
 صحيح إلا للمواد فائقة النقاء حيث التوصيل ذاتي Intrinsic ولكن في المواد الأقل نقاء وكذلك
 المطعمة وأيضاً المحتوية على عيوب ومصائد حيث ترجع قيم ΔE_a إلى عدة آليات توصيل
 عارضة (غير ذاتية) وأيضاً فإن النتائج العملية لقيم ΔE لمواد عضوية تعتمد على الحالة
 البلورية للمادة إلى جانب درجة نقائها وأيضاً فإن الحركية تتناقص برتبتين على الأقل نتيجة
 الشوائب أو العيوب (المصائد).



شكل (2-10) يوضح

(a) عمليات قفز حاملات الشحنة بين جزئين (1) , (2)

(b) إنتقال الشحنات من موقع إلى آخر في الجزئ الواحد (Intra(←)

(c) الإنتقال المصاحب لعمليات الإمتصاص $S_0 \leftarrow S_1$ والفلورة $S_1 \leftarrow S_0$ والإنتقال

المستعرض داخل النظام $T_1 \leftarrow S_1$

(d) فصل شحنات الإكزيتون إلى شحنات مفردة إلكترون (e) وثقب موجب (h) عند السطح

الفاصل بين (donor / acceptor) A / D

2-1-2 الخصائص الفولتضوئية من أشباه الموصلات العضوية (101-105)

2-1-2:Photovoltaic Characterization of Organic Semiconductors

اعتمدت الدراسات والبحوث في مجال الخلايا الفولتضوئية (الخلايا الشمسية) منذ أربعين عاما على اشباه الموصلات العضوية (مواد جزيئية التركيب) لدراسة خصائصها شبه الموصلة وإنتاج ودراسة النبائط الفوتوالكترونية منها (الدايودات الباعثة للضوء، والكواشف الضوئية) إلى جانب الخلايا الشمسية منها وبخاصة في صورة اغشية رقيقة. وفي عام 1986 اكتشف تانج⁽⁷⁴⁾ Tang انه يمكن خلط المركبات العضوية المعطية Donor D مع المواد الأخاذة Acceptor(A) معا في خلية شمسية واحدة حيث حدث تغير بالزيادة في كفاءة التحويل للقدرة الكهربائية من 0.1 الى 1% وهذه الفكرة لإستخدام وصلات ثنائية غير متجانسة تستخدم فيها مواد عضوية A,D أدى إلى تصميم أنواع مختلفة من هذه الخلايا من نوع D /A وتشمل خلايا من (صبغة /صبغة Dye/Dye) و(بوليمر/صبغة Polymer/dye) (بوليمر/بوليمر Polymer/polymer) وحيث كانت نتائج الكفاءة للطبقة الواحدة مخيبة الأمل فإن تصميم الخلايا من طبقتين A/D أعطى كفاءة أفضل قليلا وكانت الخلايا المستخدمة لمخلوط من Blende structure (A+D) وقد أعطت كفاءة بحوالي 2% ولكن أداء هذه

الخلايا محدود بامتصاص ضعيف للضوء في المنطقة الحمراء القريبة إلى جانب إفتقار لأنتقال الشحنات عبر المركب العضوي بسبب الحركة الأقل لهذه المواد وايضا الاستقرار الأقل. ومع استمرار البحوث في هذا المجال وبتحسين البنية التركيبية والتوفيق بين الأمتصاص وسمك الأغشية واستحداث تصميمات لخلايا تتوفر فيها مراكز أكثر لفصل الأكزيتونات المتولدة ضوئياً فقد أمكن التوصل لخلايا من مركبات عضوية بكفاءة تصل إلى 5%.

2-1-2-a مقارنة للمواد الفولتضوئية العضوية وغير العضوية:-

2-1-2-a :Comparison Between Organic Photovoltaic and Inorganic

يتمثل أهم الاختلافات بين استخدام المركبات العضوية وغير العضوية للظاهرة الفولتضوئية فيما يلي:.

الإثارة الضوئية في أشباه الموصلات العضوية تؤدي لتوليد أكزيتونات بطاقة ربط قوية للأكزيتون بقيم تتراوح بين (0.1 الى 1) إلكترون فولت وبقيمة متوسطة لأغلب أشباه الموصلات العضوية بحوالي 0.4 إلكترون فولت وهي قيمة كبيرة توضح أن امتصاص الضوء بالمركبات العضوية لا يؤدي بالضرورة لتوليد حاملات شحنة حرة في المركب العضوي بينما طاقة الربط للأكزيتونات المتولدة في المركبات غير العضوية لا تتعدى 0.01 إلكترون فولت.

- انتقال حاملات الشحنة بأنواعها تتم بعمليات وآليات يغلب عليها القفز بين المناسب الموضعية أكثر منه إنتقالا عبر مناطق الطاقة وأيضا حركية حاملات الشحنة ضعيفة.
- طيف الأمتصاص الضوئي للمركبات العضوية محصور في منطقة الطيف المرئي وفي مدى ضيق بالنسبة لمدى طيف الشمس إلى جانب معامل إمتصاص عالي (10^5 cm^{-1}) وعلى هيئة قمم عند أطوال موجية معينة للأغشية الأقل في السمك من 100 نانومتر.
- معظم المواد العضوية قابلة للإنحلال إلى مكونات أقل في عدد ذرات الكربون وبخاصة في وجود الأكسجين والماء.
- العديد من أشباه الموصلات العضوية ذات بعد واحد وبخصائص إلكترونية وضوئية لا إتجاهيه (Anisotropic) وهذه الخصائص تستخدم في العديد من تصاميم النباط الفوتوالكترونية وكمثال في مجال الاتصالات الضوئية والضوء غير الخطي.

وأول اختلافين مما سبق مرجعها روابط التقارن π بينما الإختلاف الثالث وقصر المدى الطيفي

للإمتصاص فمرجهه أن الإنتقالات بفوتونات الضوء من نوع إنتقالات $\pi \leftarrow \pi^*$

يوضح توليد الأكزيتون بالإثارة الضوئية والذي يمكن أن يتفكك عند منطقة الإستنفاد حيث الإلكترونات تتجمع بألكتروود الألومنيوم بينما يتجه الثقب الموجب hole نحو القطب الآخر Au حيث يتعرض في الطريق لعمليات إعادة الإتحاد للاختلافات السابقة وللخصائص المميزة لأشباه الموصلات العضوية تفرض علينا الأخذ في الاعتبار بعض المفاهيم المطلوب تطبيقها في حالة استخدام هذه المواد في إنتاج النبائط الفولتضوئية وأهم هذه المفاهيم: (101)

- ضرورة وجود قوة دافعة قوية لتفكيك الأكزيتونات المتولدة ضوئياً
- انخفاض حركية الحاملات تستلزم استخدام سمك محدود للأغشية من أشباه الموصلات العضوية في تصميم النبائط الفوتوالكترونية
- محدودية مدى أطيف الإمتصاص في المواد العضوية يحدد قيمة التيار الفولتضوئي مما يستلزم تعديل التصميم لزيادة مدى أطيف الإمتصاص
- صغر سمك الشريحة الرقيقة بدرجة كبيرة يؤدي لظهور تأثير التداخل في النبيطة وبالتالي تناقص أدائها مما يستلزم عملية توليف وضبط (Optimization) للموائمة بين السمك وتأثيراته الجانبية
- التيار الناشئ عن الضوء في هذه المركبات حساس جداً لدرجة الحرارة خلال عمليات القفز للحاملات أثناء أنتقالها في مادة النبيطة

2-1-2-b بعض أهم أنواع الخلايا الشمسية من أشباه الموصلات العضوية (106-108)

2-1-2-b: Some of Important Solar Cell from Organic Semiconductor

استخدام أشباه الموصلات العضوية (OSC's) لإنتاج الخلايا الشمسية حظي باهتمام شديد خلال العشر سنوات الأخيرة رغم تدني كفاءة التحويل لهذه الخلايا وذلك بسبب رخص تكلفة هذه الخلايا وسهولة التكنولوجيا المستخدمة في تحضير هذه الخلايا على هيئة أغشية رقيقة وبساطتها وإمكانية تحضيرها بمساحات كبيرة وأيضاً على حاملات مرنة Plastic sheet .

ومن أجل إستغلال هذه المزايا استخدمت تصميمات مختلفة لهذه الخلايا من أهمها:

1- خلية من طبقة واحده Single layer Cell (109,15-112):

وهي عبارة عن دايمود شوتكي Schottky diode ويتركب من طبقة واحدة من شبه الموصل العضوي بين الكترودين معدنيين مختلفين في دالة الشغل أحدهما وصلة تلامس أومية Ohmic contact ولآخر وصلة تلامس مقومة Rectifying contact كما في شكل (2-)

11a للتصميم وشكل (2-11b) لمخطط الطاقة وكما بالشكل فإن شبه الموصل العضوي (المطعم) ولنفرض موصليته من النوع P-Type على هيئة سندوتش بين الكترودين معدنيين المعدن الأول له دالة شغل صغيرة (AI) حيث تتكون عند وصلة شوتكي بمنطقة استنفاد بإتساع W والمعدن الثاني يعمل وصلة تلامس أومية عند الكترود الذهب (Au) . وفي منطقة الإستنفاد W حيث يوجد مجال كهربائي داخلي يمكنه فصل الأكزيتونات حيث يتم إضاءة الوصلة من طرف الكترود شوتكي والذي يكون بسمك شبه منفذ ، وفي هذا النوع وبسبب طول الإنتشار للأكزيتون لأغلب أشباه الموصلات العضوية والذي يقل عن 20 نانومتر فإن عدد الأكزيتونات والتي سوف تساهم في التيار المتولد بالضوء Photocurrent هي المتولدة في حدود مسافة أقل من 20 نانومتر من الإلكترود ونتيجة كون المركب العضوي ذو مقاومة عالية فإن الخلية تبدي عامل للإمتلاء Filling Factor FF قليل وأيضاً تجميع لحاملات الشحنة يعتمد على المجال .

2- وصلة ثنائية غير متجانسة من طبقتين من أشباه الموصلات العضوية(113-117)

Bilayer Organic Heterojunction:

في هذا النوع من الخلايا يستفاد من وجود سطح فاصل للأكزيتونات بين طبقتين من شبهي موصل عضويين إلى جانب إمكانية الإنفصال للأكزيتونات عند الإلكترودات وبالتالي الإقلال من فرص إعادة الإتحاد للحاملات المنفصلة وبالتالي زيادة التيار الناتج من الخلية . شكل (2-12a) يوضح التصميم لهذا النوع من الخلايا والتي تتكون من تلاحم طبقتين من مركبين عضويين الأول من النوع المعطي للإلكترونات Donor D والطبقة الأخرى من النوع الأخاذ للإلكترونات Acceptor A حيث يحدث انفصال للأكزيتونات المتولدة بالضوء عند السطح الفاصل بين A/D وأيضاً عند الإلكترودات ذات الوصلات الأومية مع كل نوع من شبه الموصل كما يوضح ذلك شكل(2-12b) والذي يوضح أن السطح الفاصل A/D والذي يتمتع بجهد عالي يكفي لفصل الأكزيتونات وهذا التصميم والذي على هيئة سندوتش بين الكترودين معدنيين يتناسق مع HOMO لـ D و LUMO لـ A كما وأن السطح الفاصل A/D تتكون عنده منطقة استنفاد مشابهة للوصلة n/p (118-120)

3- خلية من خليط (A+D) بين إلكترودين معدنيين (الوصلات الحجمية) (121-129)

Blend Cell (Bulk Heterojunction):

وفكرة هذا التصميم تتمثل في طبقة من خليط من (D+A) لأشبه الموصلات العضوية وذلك من أجل زيادة مساحات سطوح التلامس (A/D) واللازمة لفصل الأكزيتونات ، وفي حالة هذا الخليط فإن هذه المراكز تملأ حجم النبيطة ولذا يسمى هذا التصميم باسم الوصلات

الثنائية غير المتجانسة الحجمية Bulk heterojunction كما في شكل (2-13a) . كما يوضح شكل (2-13b) الشكل النطاقي لمناطق الطاقة لهذا النوع من الخلايا موضحا عليه كيفية تفكك الاكزيتون عند أي موضع داخل حجم الخلية إلى شحنتين حرتين e,h وكيفية تحركهما نحو الالكتروادات المناظرة.

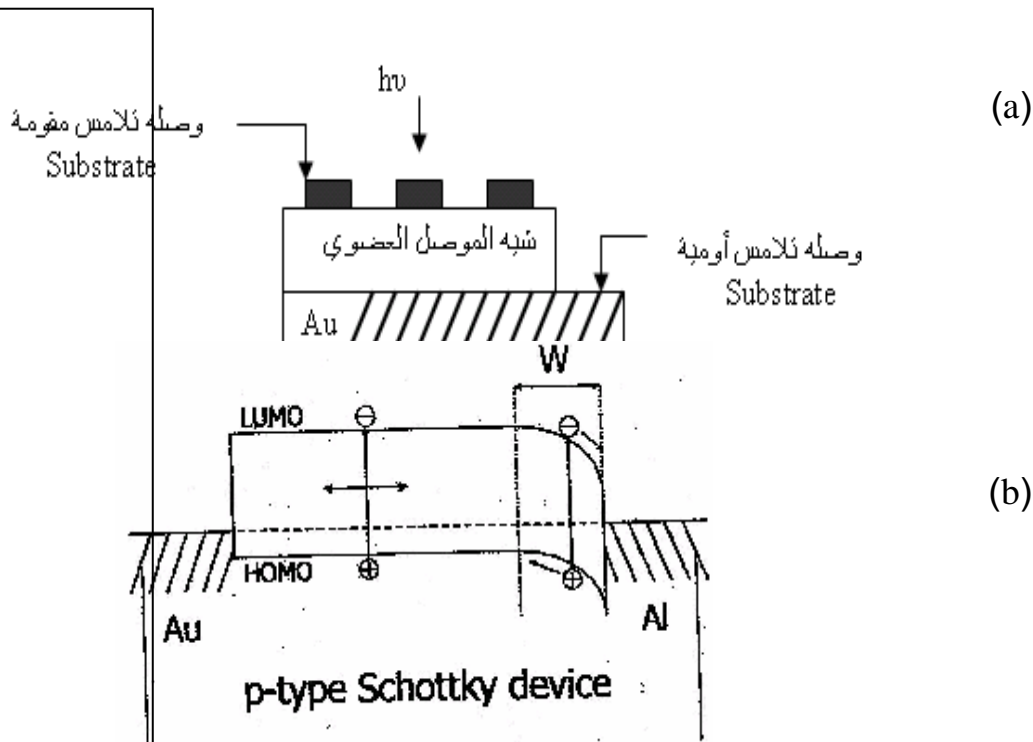
4- الخلية الصفائحية Laminated Cell (133-130)

هو التصميم الأحدث نسبياً للخلايا الشمسية من المركبات العضوية في محاولة للاستفادة من مزايا النوعين السابقين (2) ، (3) والتصميم كما يوضحه شكل (2-14) عبارة عن طبقات متتابعة من شبة موصل عضوي D يليها طبقة مزيج Blende (A+D) تليها طبقة من أغشية موصل عضوي أخذ A وهذه الطبقات على هيئة ساندوتش بين إلكترودين معدنيين لوصلات اومية كطبقة عليا وأخرى سفلية للنظام

5- الخلية الشمسية الهجين (شبة موصل عضوي / شبة موصل غير عضوي)

Hybride Organic / Inorganic (O/I) Solar Cell

تصميم يوضحه شكل (2-15) حيث يتم ترسيب الأغشية الرقيقة من شبة الموصل العضوي على حاملة هي شبة موصل غير عضوي مع إلكترودات التلامس الأومية لكل شبة موصل وهو تصميم ركزت عليه الدراسات حديثا وهو التصميم المستخدم في تحضير ودراسة الخلايا الشمسية في هذه الدراسة .

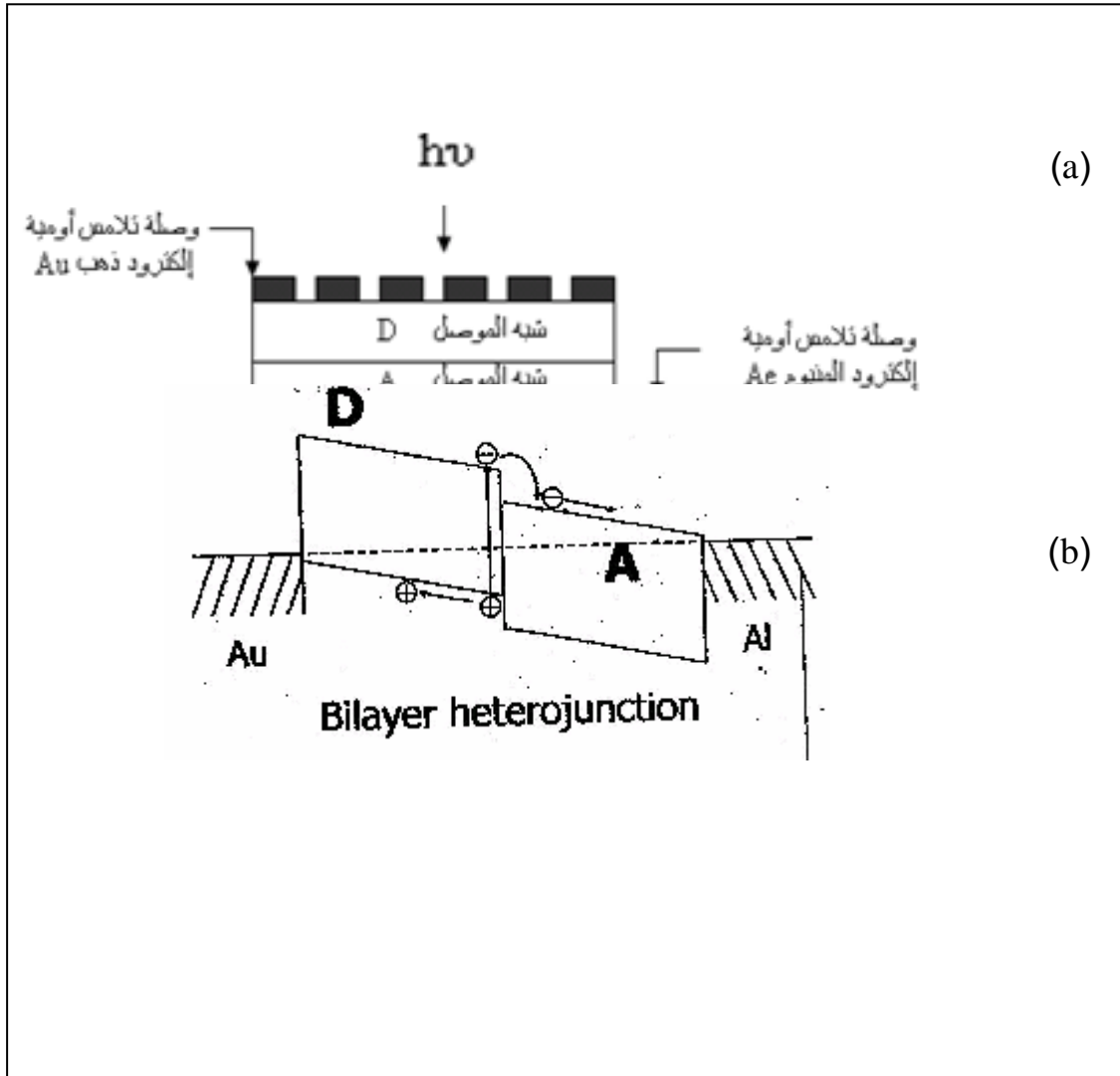


شكل (2-11) رسم تخطيطي لخلية شمسية من طبقة واحدة بين الكترودين أحدهما أومي التوصيل والآخر وصلة شوتكي

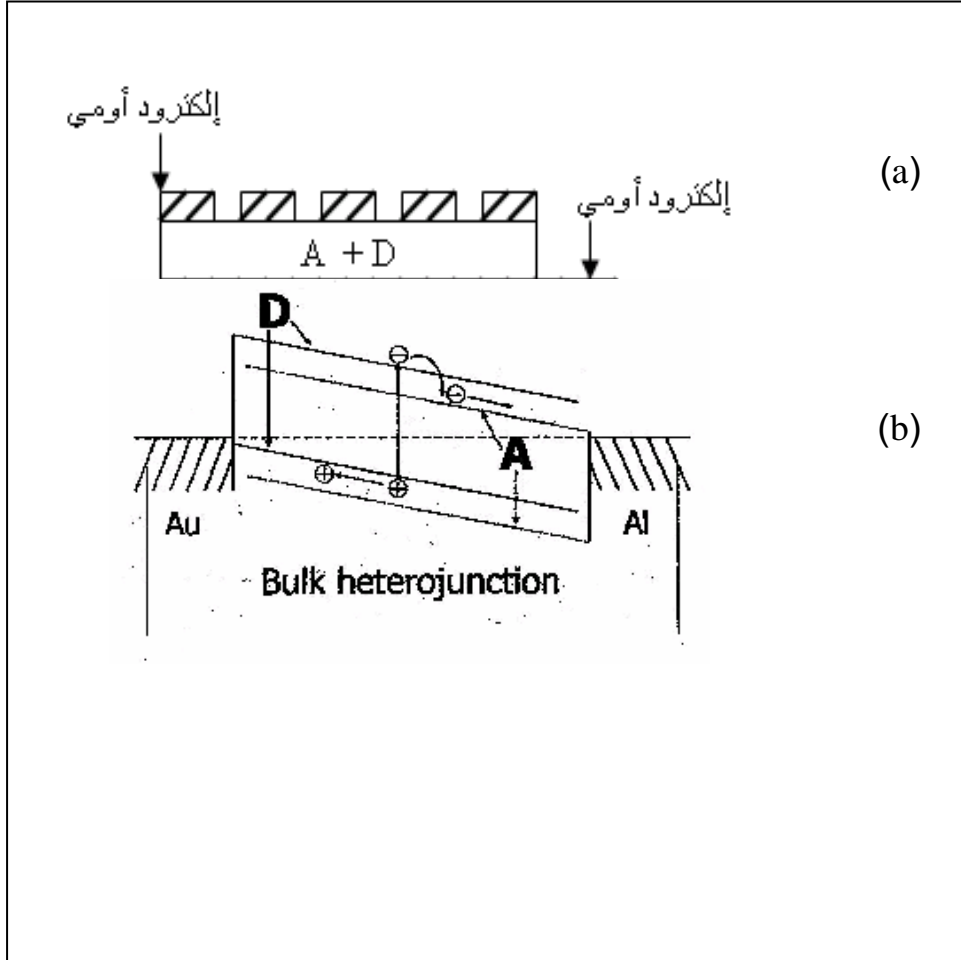
(a) تصميم الخلية الشمسية من طبقة واحدة بين الكترود أومي التوصيل (Au) وآخر وصلة تلامس مقومة Al

(b) مخطط لمناطق الطاقة للوصلة من طبقة واحدة يوضح توليد الأكزيتون بالإثارة الضوئية والذي يمكن أن يتفكك عند منطقة الإستفاد حيث الإلكترونات تتجمع بالكترود الألومنيوم

بينما يتجه الثقب الموجب hole نحو القطب الآخر Au حيث يتعرض في الطريق لعمليات إعادة الإتحاد



شكل (2-12) رسم تخطيطي لخلية شمسية مكونة من طبقتين من مركبين عضويين A/D لوصلة ثنائية غير متجانسة بالكترودين أوميين لجودة تجميع الإلكترونات والثقوب الموجبه (c) تصميم الخلية من طبقتين A/D والكترودين أوميين (d) شكل مناطق الطاقة لهذا التصميم وكيفية انفصال الإكزيتونات ثم تجميعها عند الإلكتروودات المعدنية المناظره



شكل (13-2) الشكل التخطيطي للخلية الحجمية Bulk وهي طبقة من مزيج من شبيهي

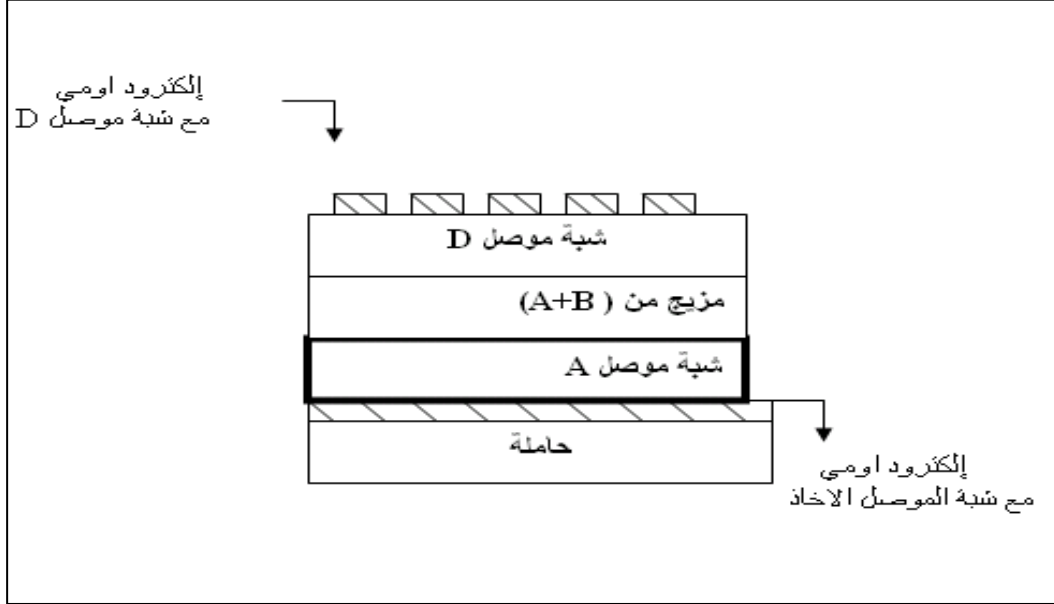
الموصل D+A

(a) التصميم للخلية الحجمية (مزيج A+D) حيث مراكز تفكك الأكزيتون تتوزع في

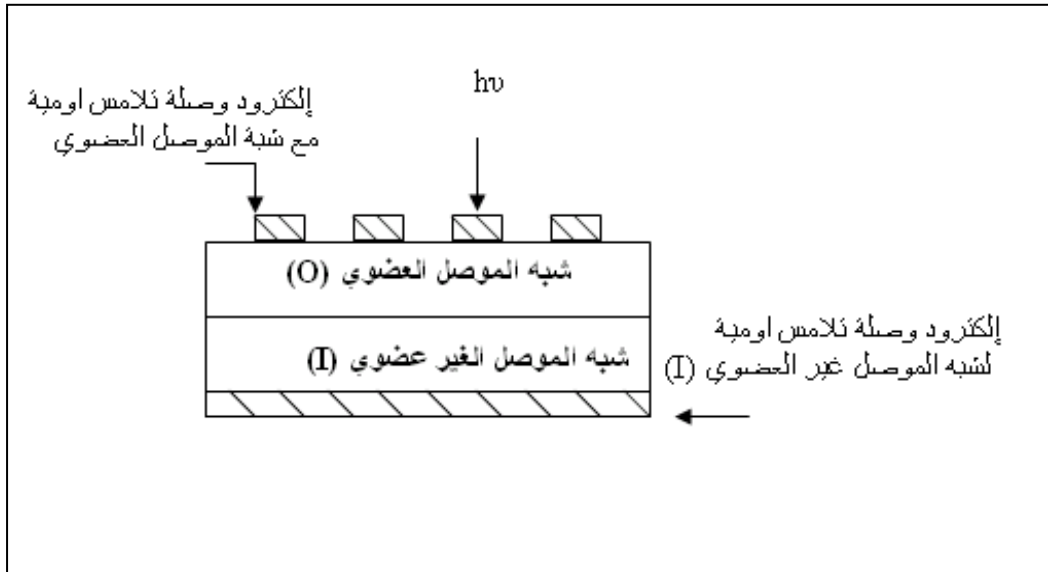
جميع حجم الخلية

(b) شكل مناطق الطاقة للوصلة الثنائية غير المتجانسة الحجمية حيث يمكن للأكزيتون

المتولد في أي موقع من حجم الخلية أن ينفصل إلى شحنات حرة



شكل (2-14) شكل تخطيطي للتصميم الصفائحي للخلية على هيئة طبقات من شبه موصل آخاذ A/مزيج من (A+B)/شبه موصل معطي D والكترودات التوصيل الأومية



شكل (2-15) رسم تخطيطي للخلية الهجين من شبه موصل عضوي / شبه موصل غير عضوي.

2-1-2-c فيزياء الخلايا الشمسية من المركبات العضوية

2-1-2-c: Physics of Organic Photovoltaic Solar Cells

يتم تحويل ضوء الشمس إلى طاقة كهربائية بالخلايا الشمسية والمحضرة من أشباه

الموصلات العضوية نتيجة سلسلة من العمليات الفيزيائية تتلخص في ما يلي

1- امتصاص ضوء الشمس داخل الخلية الشمسية

2- توليد حاملات الشحنة بالضوء الممتص واغلبها اكرزيتونات

3- إنفصال وتفكك الاكرزيتونات عند مراكز إنفصالها في الخلية إلى شحنات حرة إلكترونيات

وثقوب موجبة

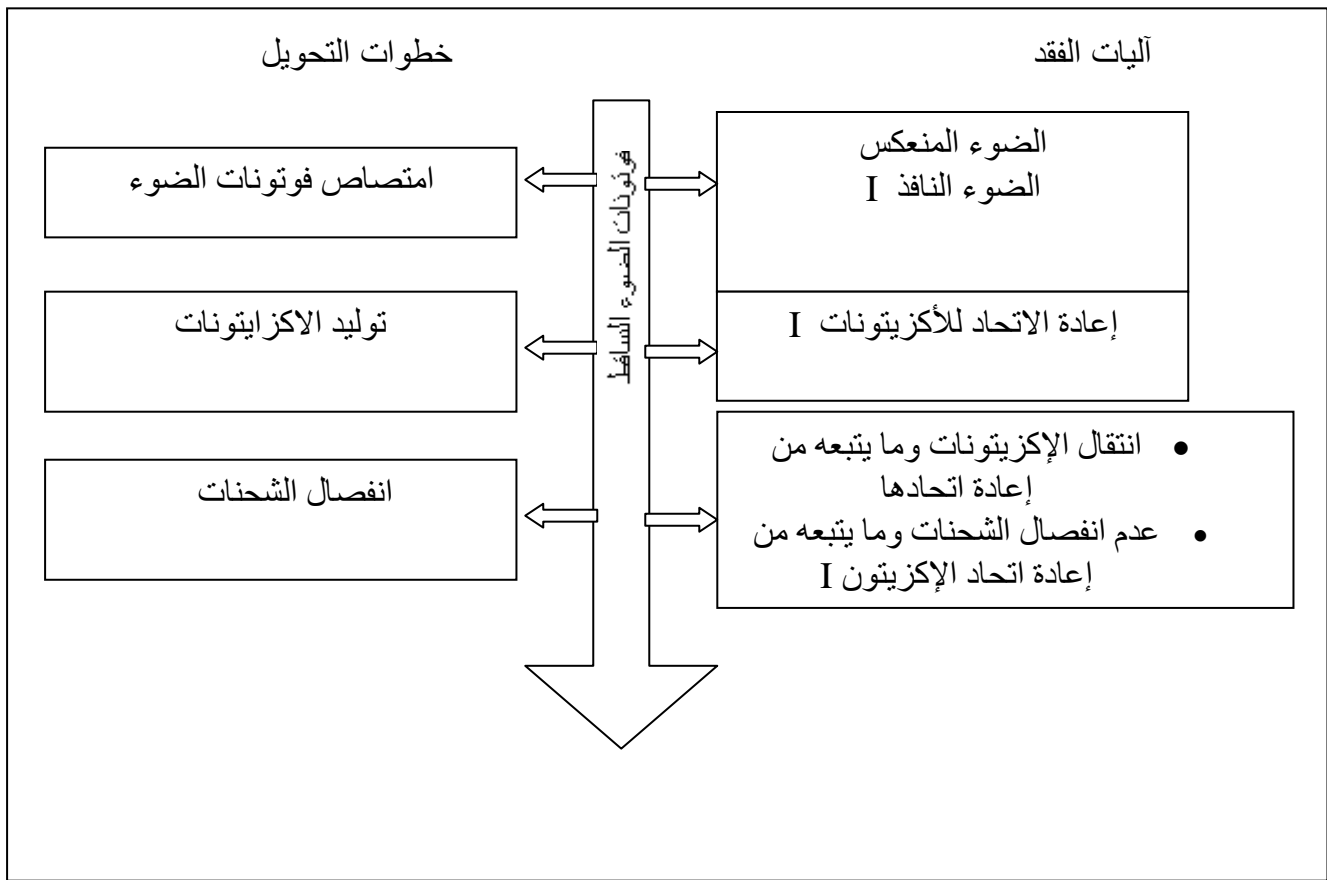
4- تحرك حاملات الشحنة وتجمعها عند الأقطاب المناظرة في الخلية ويصاحب هذه العمليات

لتوليد التيار عمليات فيزيائية أخرى تمثل الفقد في هذا التيار مثل إنعكاس جزء من الضوء على

سطح الخلية وأيضا عملية إعادة الاتحاد للاكرزيتونات المتولدة قبل تفككها ثم عمليات إعادة

إتحاد حاملات الشحنة اثناء إنتقالها إلى الاكترودات المقابلة وجميع هذه العمليات يلخصها

الشكل(2-16)



شكل (2-16) يوضح خطوات تحويل فوتونات الضوء إلى شحنات منفصلة كما يحدث في الخلايا الشمسية من المركبات العضوية وأيضاً يتضح فيه ما يصاحبها هذه العمليات من فقد في طاقة التحويل وآليات هذا الفقد

2-1-2-d تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية

2-1-2-d :Conversion Steps of light Power into Electric Power

امتصاص الفوتونات Absorption of Photons

في معظم النبائط العضوية جزء صغير من الضوء الساقط يمتص بالمادة العضوية بسبب كبر طاقة الفجوة لهذه المركبات. وكمثال فإن فجوة طاقة 1.1eV (تعادل 1100 نانومتر) لامتصاص 77% من الضوء الساقط وحيث معظم أشباه الموصلات العضوية أو البوليمرات لها فجوة طاقه حوالي 2eV (600 نانومتر) محددة بإمكانية امتصاص حوالي 30% من الضوء الساقط.

وعموما فطبيعة شبه الموصل العضوي تتميز بنقص تركيز حاملات الشحنة وقلة حركية الإكزيتون تحتاج لسلك الطبقة 100 نانومتر . ومن حسن الحظ إن معامل الامتصاص لأشباه الموصلات العضوية عموما أكبر منه في حالة السيليكون وبالتالي فإن فقط 100 نانومتر منها كافية لامتصاص من 60% إلى 90% من الضوء الساقط كما في حالة استخدام الكترود عاكس سفلي في النبيطة.

الانعكاسية Reflection

هناك احتمالية الفقد في تحويل الطاقة نتيجة الانعكاس ولتقليل تأثير هذا الفقد فإن الخلايا من المركبات غير العضوية يستخدم لها طبقة سطحية مضادة للانعكاسية (AR)

Antireflection

انتشار الإكزيتونات Excitons Diffusion

الحالة النموذجية لخلايا من المركبات العضوية هي أن تكون جميع الإكزيتونات التي تتولد بامتصاص الضوء سوف تصل إلى مواقع انفصالها Dissociation site ولكن في الحالة العادية غير النموذجية هذه المواقع لانفصال الإكزيتونات قد تكون عند الطرف الآخر (الالكترود الخلفي) لشبه الموصل مما يقتضي ضرورة أن يكون طول الانتشار للإكزيتون مساوي تقريبا لسلك الطبقة من شبه الموصل العضوي (واللازم لامتصاص كاف) وبمعنى آخر فإن عمليات إعادة الاتحاد تمثل فقداً في تحويل الطاقة. وفي البوليمرات والخضاب فإن مدى طول الانتشار للإكزيتون في العادة حوالي 10 نانومتر.

انفصال الشحنات Charge Separation

من المعروف إن فصل الشحنات يتم عند سطوح التلامس الأوميه بين شبه الموصل العضوي والمعدن المستخدم كالكترود وأيضا عند الشوائب مثل الأكسجين أو عند سطوح

التلامس بين مواد عضوية مختلفة في القابلية الالكترونية (EA) Electron Affinities وفي جهد التأين (IA) Ionization potential وهذا الأخير يتضح في مواد تعمل على استقبال الإلكترونات (A) Acceptor بينما مواد أخرى تعطي هذه الإلكترونات أو تحتفظ بشحنة موجبة ويشار إليها بمواد أخرى تعطي هذه الإلكترونات أو تحتفظ بشحنة موجبة ويشار إليها بمواد معطية للإلكترونات Electron Donor D وإذا كان الفرق بين EA، IA غير كاف فإن الاكزيتون ربما يقفز Hopping إلى المادة الأقل في طاقة الفجوة دون أن ينفصل الإكزيتون إلى شحنتين وفي العادة سوف يعاد اتحاده دون أن يسهم في التيار الناتج عن الضوء.

انتقال الشحنات Charge Transport

انتقال الشحنات يتأثر بإعادة الاتحاد خلال رحلة الشحنات من موقع انفصالها وحتى وصولها للإلكترود المناسب وبالخصوص إذا كانت نفس المادة تعمل كوسط انتقال لكل من الإلكترون والثقوب الموجبة وأيضا التفاعلات بين الذرات أو الشحنات الأخرى تعمل على إبطاء سرعة الرحلة ومن ثم تحدد قيمة التيار.

تجميع الشحنات Charge Collection

من أجل إدخال مادة الإلكترود والتي لها دالة شغل اقل (مثل Ga أو AL) فإن الشحنات في الغالب تتغلب على حاجز الجهد لغشاء الأكسيد الرقيق وبالإضافة إلى ذلك فإن المعدن كالكترود يكون وصلة مغلقة مع شبه الموصل وبالتالي فإن الشحنات لا تصل بصورة سريعة إلى المعدن .

ما يلي يمثل عرضا للخصائص المميزة للسلوك الفولتضوئي للخلايا الشمسية حيث يمكن في بعض الحالات المقارنة بين الخلايا الشمسية من المركبات العضوية وغير العضوية من حيث نوع النبيطة Device إلى جانب التركيز بالتفاصيل على الخلايا الشمسية من المواد العضوية على هيئة أغشية رقيقة وهذا يشمل تفسير لمنحنيات (التيار- جهد) للخلية الشمسية وللظاهرة الفولتضوئية لها وبالتالي استنتاج آليات التوصيل خلالها.

2-1-3 الخصائص الفولتضوئية

2-1-3 : Photovoltaic Characterisation ⁽¹³⁶⁻¹³⁴⁾

2-1-3-a : Equivalent Circuit Diagram شكل الدائرة المكافئة

يستخدم شكل الدائرة المكافئة (ECD) Equivalent Circuit Diagram لوصف السلوك الكهربائي المعقد للنبائط Complex devices طبقا للمكونات النموذجية الأساسية مثل منبع التيار أو الجهد والمقاومات والسعات.... الخ . ومن المعلوم أن الخلية الشمسية عبارة

عن دايود ذو مساحة كبيرة ويمثل شكل (2-17) الدائرة المكافئة لهذا الدايد في الحالة النموذجية Ideal Case والمعادلة النموذجية الممثلة لعلاقة التيار – جهد لهذه الدائرة على الصورة.

$$I = I_0 [e^{qV/mk_B T} - 1] \dots \dots \dots (2-2)$$

حيث I التيار المار في الدائرة ، V فرق الجهد على طرفي الدايد ، k_B ثابت بولتزمان ، T درجة الحرارة المطلقة ، m يمثل عامل الجودة لدايد Diode quality factor ويعرف أيضاً بعامل المثالية للدايد Ideality factor وقيمه تعتمد على آلية التيار المار في الدايد ويأخذ القيمة (m=1) في الحالة المثالية حيث التيار المار تيار انسياب بينما يأخذ القيمة (m=2) في حالة سيادة تيار إعادة الاتحاد Recombination Current وله القيم بين 1 إلى 3 للآليات المختلفة للتيار المار I_0 ويعرف بتيار التشبع Saturation current وهو تيار ناشئ عن مرور حاملات الشحنة الأقلية عبر الدايد Minority carries وله العلاقة

$$I_0 = An_i^2(T) \times q \left(\frac{D_p}{L_p N_D} + \frac{D_n}{L_n N_A} \right) \dots \dots \dots (2-3)$$

حيث A المساحة الفعالة للدايد ، n_i التركيز الذاتي لحاملات الشحنة ، q شحنة الإلكترون D_n , D_p , ثوابت الانتشار لكل من الثقوب الموجبة والالكترونات على الترتيب L_p , L_n طول الانتشار لكل من الثقوب الموجبة والالكترونات على الترتيب N_D , N_A تركيز المعطيات والأخذات على الترتيب

تتولد القدرة الفولتضوئية عند إضاءة الدايد (الخلية الشمسية) وتصبح الدائرة المكافئة عبارة عن الدايد D متصل على التوازي مع منبع ثابت للتيار I_d والحالة المثالية يوضحها شكل (2-18) والمعادلة التي تمثلها هذه الدائرة تكتب على الصورة

$$I = I_0 [e^{qV/mk_B T} - 1] - I_L \dots \dots \dots (2-4)$$

حيث I_L ويعرف بالتيار الناشئ عن امتصاص الضوء الساقط على الخلية وواضح بأن اتجاهه عكسي بمعنى انه ناتج عن تيار بحاملات الشحنة الأقلية ويمكن تعيينه من العلاقة (2-4) وتستخدم الدائرة المكافئة ECD في تفسير منحنيات التيار – جهد للنبیطة الفوتوالكترونية وللتأثير الفوتوفولتي للخلية الشمسية وبملاحظة الشكل والمكونات للدائرة المكافئة يمكن رسم تصور للإستنتاجات للخصائص الفيزيائية للخلية الشمسية وكذا اكتشاف التغيرات المحتملة

والتحسين في أداء الخلية. تيار دائرة القصر I_{sc} وجهد الدائرة المفتوحة V_{oc} وعامل الامتلاء FF على الترتيب

Short Circuit Current I_{sc} , Open Circuit Voltage V_{oc} and Fill Factor FF

من الشكل النموذجي للمنحنى المميز (للتيار – جهد) للخلية الشمسية في حالة الإضاءة شكل (2-19) يتضح وجود عدة نقاط هامة على المنحنى تستخدم في تعيين كفاءة الخلية الشمسية وأيضا للمقارنة بين الأنواع المختلفة من الخلايا طبقا للنقاط الممثلة على المنحنى كما يلي :-

(i) نقطة تقاطع المنحنى مع محور (Y) للتيار وتشير إلى تيار القصر Short Circuit current I_{sc} ويمثل أقصى تيار تعطيه الخلية تحت تأثير إضاءة بقدرة محدودة P_{in} بدون توصيل أي مصدر جهد خارجي وتقاس بتوصيل أميتر بين طرفي الكترودي الخلية.

(ii) عند نقطة تقاطع المنحنى مع محور (X) للجهد وتسمى جهد الدائرة المفتوحة Open Circuit voltage V_{oc} ويمثل أقصى جهد تعينه الخلية بتأثير إضاءة بقدرة ثابتة P_{in} ويمكن قياسه بتوصيل فولتميتر بين طرفي الخلية المضاءة .

(iii) عند نقطة أقصى قدرة خارجة من الخلية MPP ، Maxmum Power Point

وهذه تناظر V_M ، I_M ومما سبق يمكن حساب FF وعامل الامتلاء

$$I_L = Aq(L_e + L_h)G \dots \dots \dots (2-5)$$

حيث G معدل تولد المزيد من الالكترونات – والثقوب بتأثير الضوء الممتص وهذا التيار في اتجاه عكسي للتيار المار في حالة الإنحياز الأمامي للدايود . L_e ، L_h طول الإنتشار للزيادة في حاملات الشحنة الأقلية نتيجة امتصاص الضوء للدائرة المكافئة بشكل (2-18) وبالمعادلة الممثلة لها كعلاقة التيار بالجهد للخلية الشمسية في الحالة المثالية تحت تأثير الإضاءة ومن المعادلة (2-4) يتضح من المنحنى المميز (تيار – جهد) للخلية تحت تأثير الضوء وكما في شكل (2-19) أن لهذه المعادلة حالتان رئيستان

1- جهد الدائرة المفتوحة V_{oc} Open Circuit voltage وعنده التيار المار يصبح صفرا

وبالتعويض في المعادلة (2-4) نستنتج جهد الدائرة المفتوحة V_{oc}

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_o} + 1 \right) \dots \dots \dots (2-6)$$

2- تيار دائرة القصر I_{sc} Short Circuit current وعندها الجهد V يساوي الصفر

$$I_{sc} = I_L \dots \dots \dots (2-7)$$

ولاستنتاج القدرة الكهربائية المستمرة من الخلية نأخذ حاصل الضرب $P=VI$

$$P = IV = I_0 V (e^{qV/mk_B T} - 1) - VI_L \dots \dots \dots (2-8)$$

والمعادلة تمثل منحنى والقيمة العظمى للقدرة المستخدمة P_{max} يمكن استنتاجها من العلاقة $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$ والنقطة على المنحنى والتي تقابل أقصى قدرة مستمدة تعرف باسم نقطة

القدرة العظمى (MPP) Maximum Power Point وهذه تناظر جهدا V_M وتيارا I_M . عامل الامتلاء (FF) Fill Factor ويمثل النسبة بين المستطيل $V_M I_M$ عند نقطة القدرة العظمى MPP إلى حاصل الضرب $V_{oc} I_{sc}$ كما في شكل (2-19)

وعامل الامتلاء FF يعين الجودة لمنحنى التيار- جهد المميز للخلية ومحدد نظريا بين 0.25 (للخلايا عديمة التقويم) إلى 1 للخلايا المثالية وعمليا فإن FF يمكن أن يقل عن 0.25 عندما تكون وصلة التلامس المعدنية المغلقة عند إحدى الالكترودين Shottky barrier مثل حواجز شوتكي وعموما فإن كفاءة الخلية الشمسية η تزداد بزيادة عامل الامتلاء FF وعند حدوده المثالية FF=1 فإن الخرج من الخلية يتأثر أقصى عند أي قيم للجهد بين 0، V_{oc} حيث عامل الامتلاء FF يعطي بالعلاقة

$$FF = \frac{V_M I_M}{V_{oc} I_{sc}} \dots \dots \dots (2-9)$$

لتصبح قيمة القدرة الكهربائية العظمى المستمدة من الخلية

$$P_{Max} = V_M I_M = FF V_{oc} I_{sc} \dots \dots \dots (2-10)$$

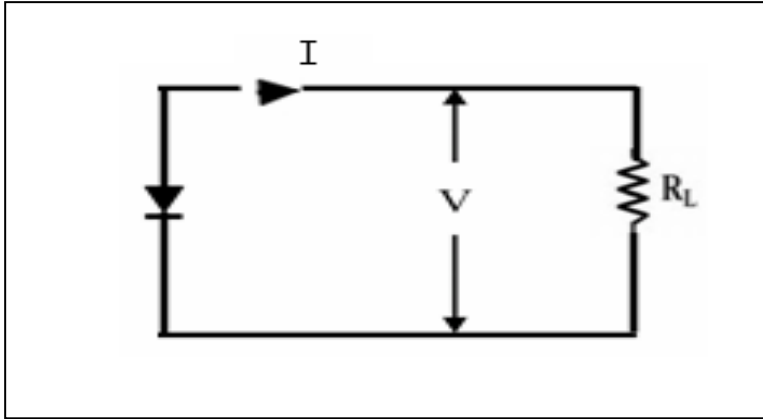
ووحدتها الواط Watt وحيث أن القدرة الضوئية الساقطة على الخلية في الغالب تقدر بوحدات

$$J_{sc} = \frac{I_{sc}}{A} \text{ حيث } J_{sc} \text{ كثافة تيار دائرة القصر حيث } J_{sc} \text{ (W/cm}^2\text{) فإن المعادلة (2-10) يستبدل فيها } I_{sc} \text{ بكثافة تيار دائرة القصر } J_{sc} \text{ حيث } A \text{ المساحة الفعالة للخلية بالسهم المربع .}$$

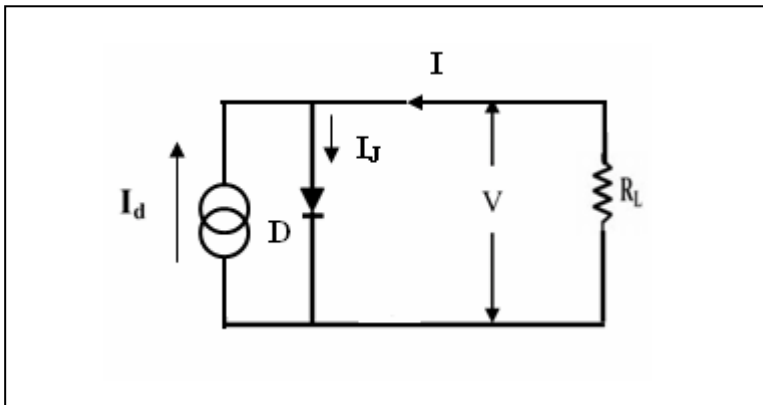
$$P_{Max} = FF V_{oc} J_{sc} \left(\frac{\text{watt}}{\text{Cm}^2} \right) \dots \dots \dots (2-11)$$

ومن هنا يمكن حساب كفاءة التحويل للخلية

$$\eta = \frac{P_{Max}}{P_{in}} \times 100 = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot J_{Sc}}{P_{in}} \times 100 \dots \dots \dots (2-12)$$

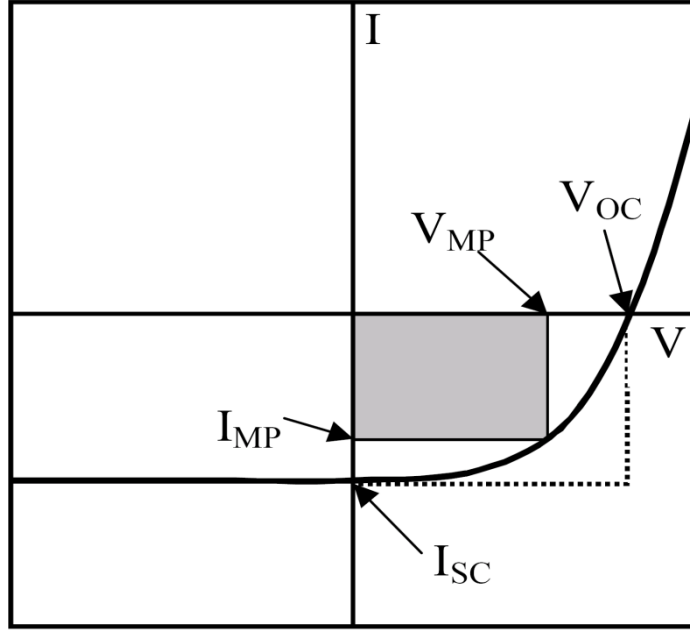


شكل (2-17) الدائرة المكافئة لدايود مثالي



شكل (2-18) الدائرة المكافئة للخلية الشمسية المثالية المضاءة

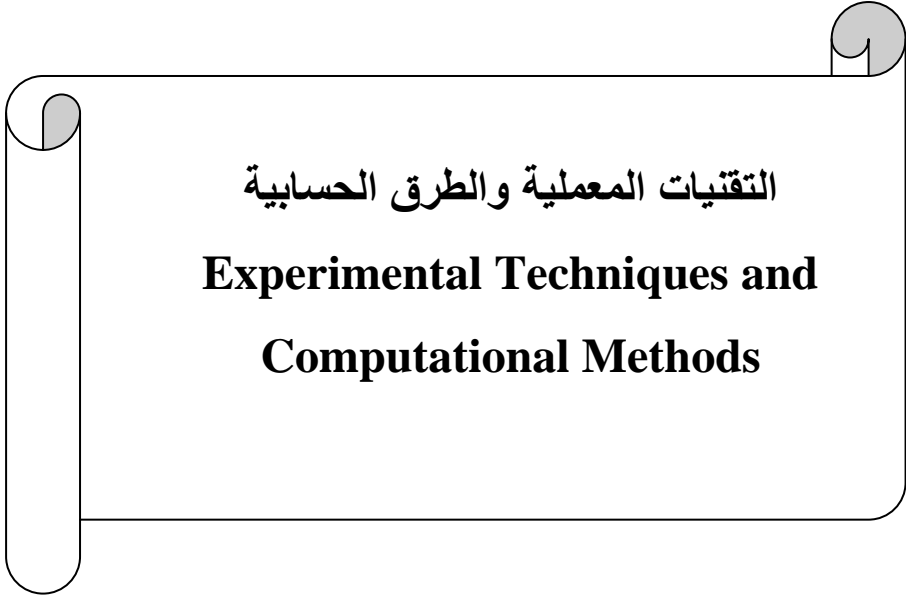




شكل (2-19) الشكل النموذجي للمنحنى المميز للتيار - جهد للخلية الشمسية في حالة الإضاءة



الفصل الثالث



التقنيات المعملية والطرق الحسابية

**Experimental Techniques and
Computational Methods**

الفصل الثالث

التقنيات المعملية والطرق الحسابية

Experimental Techniques And Computational Methods

يتناول هذا الفصل وصفاً تفصيلياً للتقنيات الرئيسية المستخدمة في هذه الرسالة وتشمل أساسيات تقنية التبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ كتقنية لتحضير الأغشية الرقيقة من أشباه الموصلات العضوية (مثل الأصباغ والخضاب) وبخاصة ذات الإستقرار الحراري العالي ثم وصف تفصيلي للتقنيات المستخدمة في قياس سمك الأغشية المحضرة وأيضاً التقنيات المستخدمة في تعيين التركيب البلوري والتركيب الجزيئي للمادة كمسحوق وأيضاً لأغشيتها الرقيقة. ثم وصفاً للتقنيات المستخدمة في تعيين الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة من شبه الموصل العضوي ممثلة في تعيين المنحنيات الطيفية للثوابت الضوئية بتقنية اسبكتروفوتومترية وأيضاً تقنيات تعيين الخصائص الكهربائية الإنتقالية للأغشية الرقيقة من المركب تحت الدراسة بالتيار المستمر dc . وينتهي هذا الفصل بوصف للتقنيات المعملية المستخدمة في تحضير وصلات ثنائية غير متجانسة للنظام شبه موصل عضوي / شبه موصل غير عضوي (I/O) ثم دراسة خصائص وأداء هذه الوصلات كخلايا شمسية واستنتاج بارمترات الخلية الشمسية.

3-1 تحضير الأغشية الرقيقة من رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان:

3-1: Thin Film Preparation of Tetracyanoquinodimethane(TCNQ)

استخدمت تقنية التبخير الحراري المعتاد⁽¹³⁷⁾. في جو مفرغ لتحضير الأغشية الرقيقة والمختلفة السمك من رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان على حاملات Substrates مختلفة من الزجاج والكوارتز الأمورفي المستوي ضوئياً إلى جانب حاملات من بلورات من بروميد البوتاسيوم البلوري KBr وتتمثل هذه التقنية في استخدام وحدة التغطية ذات التفريغ من النوع المعدل [Edward's E306 A] ويوضح صورتها الشكل (3-1) والتي توفر درجة تفريغ

داخل الناقدوس الزجاجي حوالي 10^{-5} Pa كافية لتحضير نوعية جيدة من الأغشية الرقيقة بإتباع الخطوات التالية:

1- التنظيف الجيد للحاملات الزجاجية وشرائح الكوارتز الأمورفي المستوي ضوئياً، وقد تم ذلك بغمرها في محلول مخفف من هيدوكسيد الصوديوم NaOH لمدة دقائق ثم غسلها بماء مقطر ثم غمرها في حمض كروميك مخفف لمدة عدة ساعات ليعاد غسلها بعد ذلك بماء مقطر ثم كحول ايزوبروبيل وتجفف جيداً لتكون آخر مراحل التنظيف داخل وحدة الترسية وفي مرحلة التفريغ الأولى (10^{-1} Pa) حيث يسقط فرق جهد عالي بين مجسين داخل الناقدوس الزجاجي لإحداث تفريغ كهربائي داخله تقوم فيه الأيونات المتسارعة بالاصطدام بسطح الحاملات وإتمام عملية تنظيفها لدرجة عالية.

2- تثبت الحاملات النظيفة وكل منها بالقناع المناسب لتحديد أبعاد العينة طبقاً لتقنية القياس على حامل العينات المناسب مثل حامل العينات الدوار Rotatable holder والذي يمكنه الدوران 240 لفة في الدقيقة لضمان تجانس السمك على سطوح الحاملات، والتي تبعد عن المبخر بحوالي 20 cm لتقليل تأثير درجة حرارة المبخر على عملية إنماء الأغشية الرقيقة على سطح الحاملات بالإضافة إلى الحصول على سمك متجانس ومتساوٍ على كامل سطح الحاملة، والمبخر على شكل قارب من الموليبيدنيوم Mo مثبت بين طرفي مجسين للجهد المنخفض (LT) ذو التيار العالي حيث يوضع على سطح المبخر بوتقة من الكوارتز ذات فوهة ضيقة تملأ بالمادة المراد تبخيرها وهي رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان (TCNQ) والمبخر ومحتواه محجوب عن حامل العينات بواسطة حاجز Shutter يمكن تحريكه آلياً من خارج الناقدوس ليبعد هذا الحاجز عند بدء عملية التبخير ويعاد بعد إتمامها، وتتم عملية التبخير في الخطوات التالية:

3- تشغيل وحدة الترسية Coating unit على وضع الخلفية Backing وفيها تقوم المضخة الدوارة Rotating unit بتفريغ ما فوق اسطوانة مضخة الإنتشار وهذه الأخيرة تبدأ في تنشيطها مع الاستعانة بالمبرد الدافع للماء البارد في الحلزون المحيط بها وفي هذه الأثناء يتم تثبيت حاملات الأغشية الرقيقة وبالأقنعة المناسبة على حامل العينات وتملأ بوتقة الكوارتز على المبخر بمسحوق أوقطع رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان ويثبت الحاجز فوقها، كما يتم في هذه المرحلة تجهيز مقياس السمك الرقمي داخل الناقدوس لقياس سمك الأغشية المرسبة على الحاملات.

4- يغلق الحيز المراد تفريغه (الناقدوس الزجاجي) والمزود بإطار مطاطي يلامس القاعدة المستوية من الصلب لمنع تسرب الهواء إلى الناقدوس، ثم سحب المضخة الدوارة إلى وضع

Roughing وفيه تقوم المضخة الدوارة بتفريغ الحيز أسفل الناقوس وحتى ضغط قدره 10^{-1} Pa وعندها يتم تشغيل مضخة الإنتشار Diffusion pump في وضع التفريغ العالي High vacuum لتكتمل عملية التفريغ للحيز أسفل الناقوس وحتى ضغط حوالي 10^{-4} Pa، وبعد ذلك يتم استكمال التفريغ ووصوله إلى 10^{-5} Pa عن طريق صب النيتروجين السائل (LN) في المصيدة المحيطة بإسطوانة مضخة الانتشار لزيادة درجة التفريغ وإزالة أي أبخرة هيدروكربونية متسربة من إسطوانة مضخة الانتشار إلى الحيز المفرغ أسفل الناقوس ، وعند الوصول إلى هذه المرحلة نبدأ عملية الترسيب.

5- تتم عملية الترسيب بإمرار تيار عالي من (LT) في مبخر الموليبيديوم والذي تنتقل الحرارة منه إلى بوتقة الكوارتز المحتوية على رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان، ويتم زيادة التيار حتى تصل إلى نقطة التسامي للمركب وتبدأ عملية التبخير (أي بدء تصاعد أبخرة رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان) وعند ذلك يزال الحاجز Shutter من فوق المبخر لتتصاعد الأبخرة وترسب على الحاملات وبمعدل ترسيب محدد يمكن التحكم فيه من قيمة التيار المار في المبخر ويقاس هذا المعدل بمقياس السمك الرقمي والذي يمكن متابعته بالشاشة الرقمية حتى الوصول إلى السمك المطلوب للأغشية الرقيقة ثم يوقف مرور التيار في المبخر ويعاد الحاجز فوق المبخر.

6- ترك العينات لمدة ساعة داخل الناقوس تحت التفريغ العالي قبل السماح للهواء بالدخول إلى داخل الناقوس عن طريق صمام دخول الهواء Air admittance وبالتالي رفع الناقوس وإخراج العينات لتصبح جاهزة للقياسات التركيبية والضوئية، أما العينات الخاصة بالقياسات الكهربائية فيتم إدخالها لوحدة الترسية وبقناع آخر مناسب لترسيب طبقة من الذهب Au تعمل كوصلة أومية مع الأغشية الرقيقة، ويتم ذلك باستخدام نفس الخطوات سابقة الذكر مع استخدام مبخر من التنجستن توضع عليه قطعة صغيرة من الذهب النقي.



شكل(3-1) صورة وحدة التغطية للشرائح الرقيقة

شكل(3-1) صورة وحدة التغطية للشرائح الرقيقة

3-2 تقنيات قياس سمك الأغشية الرقيقة:

3-2: Thin Film Thickness Measurement Techniques ⁽¹³⁹⁻¹³⁸⁾

يلعب السمك دوراً هاماً في تحديد الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة، ونستعرض في هذا الجزء أهم التقنيات المستخدمة في قياس سمك الأغشية الرقيقة والمحضرة بالتبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ، حيث تستخدم تقنية مقياس السمك الرقمي لقياس السمك للأغشية أثناء عملية التحضير داخل وحدة التغطية، بينما تستخدم تقنية التداخل الضوئي لتعيين السمك بدقة عالية للأغشية المحضرة بعد إخراجها من وحدة التغطية.

3-2-1 تقنية مقياس السمك الرقمي بالرنين لبلورة من الكوارتز.

3-2-1: Quartz Crystal Thickness Monitors Technique ⁽¹⁴⁰⁾

استخدم في هذه الدراسة مقياس السمك الرقمي من النوع (FTM6 Edward Co) والذي يوضح شكل (2-3) الرسم التخطيطي له ويعتمد في فكرة عمله على الرنين الحادث في بلورة الكوارتز ذات الألكترودين المعدنيين عند تعرضها لمجال كهربائي، حيث تردد الرنين لها f_0 والذي يعتمد على سمك هذه البلورة وأي زيادة في سمكها نتيجة ترسب الغشاء الرقيق على أحد سطحها يزيح تردد الرنين لها بمقدار Δf_0 ، هذه الإزاحة الرنينية تترجم إلى سمك للغشاء المرسب، يظهر بصورة رقمية على شاشة المقياس ، ويضبط وضع الجزء الحساس Sensor من حامل البلورة بجوار حامل العينات ليرسب عليها معاً نفس السمك تقريباً ويحدد التغير في تردد الرنين في البلورة $\Delta f_0^{(141)}$ نتيجة الترسيب للغشاء على سطحها، وذلك بالإستعانة بمولد ذبذبات Oscillator وعداد نبضات رقمي بدقة تعادل $\pm 1\text{Hz}$ عند تردد (6MHz) وكلاهما متصل بمقياس السمك ليظهر السمك على شاشة العرض للجهاز وذلك بعد تزويده بمعلومات عن كثافة مادة الغشاء ρ_{mf} ومعامل التجهيز (T.F. Tooling factor) والذي يمكن الحصول عليهما من عملية معايرة للجهاز بالإستعانة بتقنية القياس بالتداخل الضوئي، ويعين السمك للغشاء الرقيق d في المقياس من العلاقة:

$$d = G \frac{\Delta f_0}{\rho_m} \dots\dots\dots(3-1)$$

حيث G ثابت له الوحدات (g / Hz.cm²)

3-2-2 تعيين سمك الأغشية الرقيقة بطريقة التداخل الضوئي:

3-2-2: Interferometric Method For Measuring The Film Thickness

الطريقة الدقيقة لتعيين سمك الأغشية الرقيقة بعد تحضيرها وإخراجها من وحدة الترسية تعرف بإسم طريقة تولانسكي⁽¹⁴¹⁾ حيث استخدم ظاهرة التداخل الضوئي للأشعة المتعددة بالانعكاس عن سطح شريحة رقيقة في الحصول على هدب التداخل لفيزو Interference Fizeau frings وذلك لتعيين سمك الشريحة وبدقة تصل إلى $\pm 2\%$ ولسمك يبدأ من 5 نانومتر .

(i) الأساس النظري لطريقة تولانسكي لتعيين سمك شريحة رقيقة:

يوضح الشكل (3-3) حاملة زجاجية نظيفة (G) تم ترسيب الشريحة الرقيقة والمراد قياس سمكها على جزء منها (A) بعد حجب الجزء الآخر منها ليكون نظيفاً بواسطة قناع من

الميكانيكا لإحداث حافة حادة على شكل سلمة Step لها ارتفاع (d) هو سمك الشريحة المرسبة ثم يغطي سطح الحاملة بكاملها بطبقة سميكة من الفضة أو الألومنيوم (C) لزيادة انعكاسية السطح ولإحداث التداخل متعدد الأشعة توضع فوق الشريحة السابقة شريحة زجاجية أخرى (R) مرسب عليها طبقة رقيقة شبه منفذة من الفضة أو الألومنيوم (B) نسبة انعكاسها حوالي 70% ومن الشريحتين يتكون مقياس التداخل إذا سقط عليه ضوء أحادي اللون (بطول موجي معلوم) يحدث بين سطحيها الداخليين (B)، (C) انعكاسات متعددة وتظهر هدب فيزو الناتجة عن التداخل بالانعكاس عديد الأشعة حيث تزاوح تلك الهدب عند السلمة التي يبلغ ارتفاعها (d) ومن الشكل (3-3) يتضح أنه عند الوضع الذي يكون فيه سمك طبقة الهواء بين السطحين الداخليين لمقياس التداخل يساوي d_1 فإن شرط تكون الهدب:

$$m\lambda = 2d_1 + \frac{\delta_C \lambda}{2\pi} + \frac{\delta_B \lambda}{2\pi} \dots\dots\dots (3-2)$$

حيث m رتبة الهدبة، λ الطول الموجي للضوء المستخدم δ_B, δ_C التغير في الطور بالانعكاس عن السطحين B, C على الترتيب، d_1 سمك طبقة أعلى السلمة وبفرض أن سمك طبقة الهواء أسفل السلمة هو d_2 فإن شرط تكون الهدب:

$$(m + \Delta m)\lambda = 2d_2 + \frac{\delta_C \lambda}{2\pi} + \frac{\delta_B \lambda}{2\pi} \dots\dots\dots (3-3)$$

حيث Δm يمثل مقدار الإزاحة في رتبة الهدبة ويعين من شكل (3-4b)

$$\Delta m = \frac{\Delta \bar{X}}{X}$$

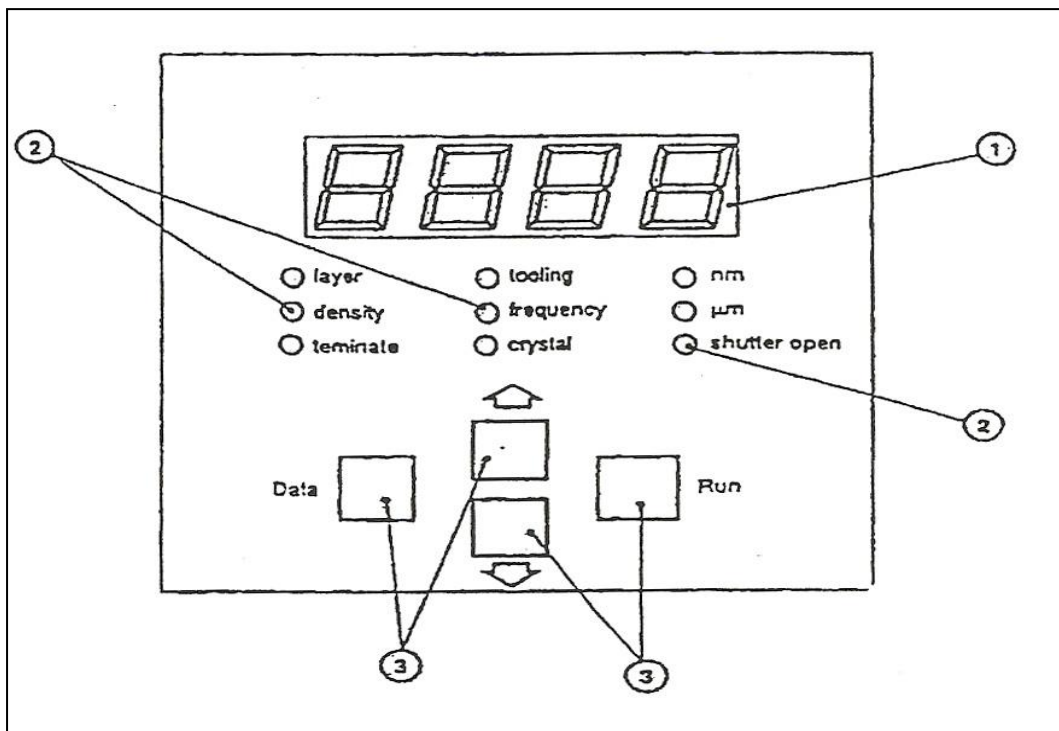
وبطرح المعادلتين (3-2)، (3-3) نستنتج:

$$\lambda \Delta m = 2(d_2 - d_1) = 2d \dots\dots\dots (3-4)$$

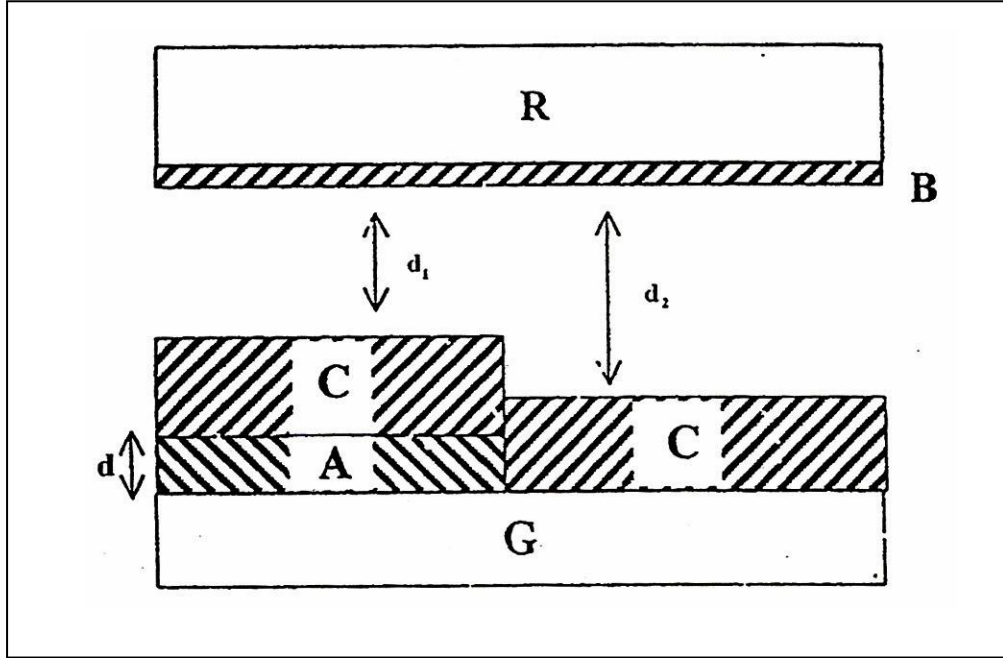
حيث $d = d_2 - d_1$ وهو سمك الشريحة المركبة وهو نفسه ارتفاع السلمة، وبالتعويض عن Δm فإن المعادلة الأخيرة تصبح على الصورة:

$$d = \Delta m \frac{\lambda}{2} = \frac{\Delta \bar{X}}{X} \left(\frac{\lambda}{2} \right) \dots\dots\dots (3-5)$$

ومن ثم فإن قياس المسافات الفاصلة بين الهدب وإيجاد متوسط قيمها \bar{X} وأيضاً متوسط قيم إزاحات الهدب $\Delta \bar{X}$ ومعرفة الطول الموجي للضوء المستخدم λ يمكن حساب سمك الشريحة المرسبة (d) بالتعويض في المعادلة (3-5).



شكل (3-2) : رسم تخطيطي لمقياس السمك الرقمي

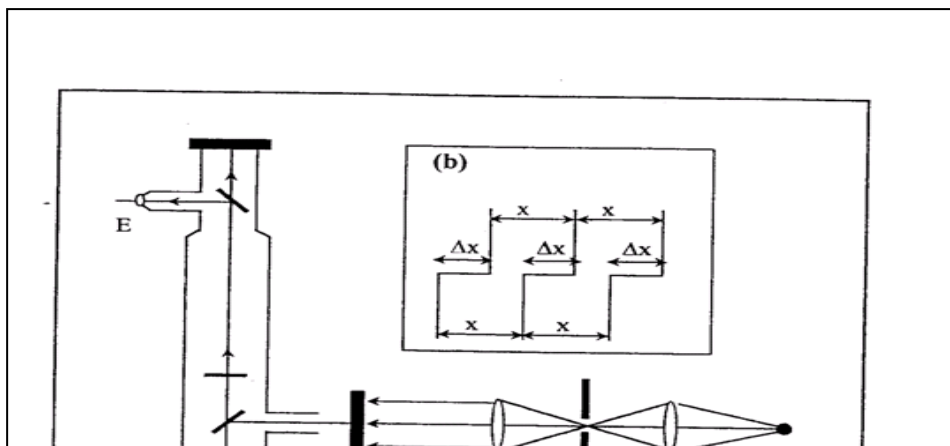


شكل (3-3): رسم تخطيطي لمقياس التداخل المستخدم في تعيين سمك الشريحة الرقيقة

(ii) الجهاز المستخدم لقياس سمك الشرائح الرقيقة (مقياس التداخل):

يوضح الشكلان (3-4a) ، (3-4b) كلا من النظامين الضوئي المستخدم لإظهار هذب فيزو (مقياس التداخل) وكذلك شكل هذه الهذب على الترتيب، ويتركب النظام الضوئي وكما يوضحه شكل (3-4a) من مصدر ضوئي عبارة عن مصباح بخار الزئبق (S) تسقط منه الأشعة على حامل به فتحة دائرية ضيقة Diaphragm (B) عن طريق عدسة مكثفة للأشعة (A) لها بعد بؤري (5cm) ليسقط على عدسة (C) بعدها البؤري ضعف الأولى وموضوعة على بعد من الفتحة (B) يساوي بعدها البؤري ، تخرج منها الأشعة متوازية لتمر عبر مرشح (D) ليسمح بمرور ضوء أحادي اللون له طول موجي λ = 546.1 نانومتر، لتسقط تلك الأشعة عمودياً على مقياس التداخل (G) (السابق وصفه)، وذلك بواسطة عاكس زجاجي يميل بزواوية (45°) على الأشعة فتتكون هذب فيزو بالانعكاس عند السطح الفاصل لمقياس التداخل، وتشاهد هذه الهذب بواسطة مجهر (E) ويمكن التحكم في المسافات الفاصلة بين الهذب ووضعها بالنسبة لبعضها البعض بواسطة مسامير محواة تتصل

بحامل مقياس التداخل. وقياس المسافات X ، ΔX يتم بعينية مزودة بميكرومتر أو بتصوير الهدب ثم القياس من الصورة.



شكل (3-4) a-النظام الضوئي المستخدم لإظهار التداخل بالإنعكاس (هدب فيزو)

b-رسم تخطيطي لهدب فيزو

شكل (3-4) a-النظام الضوئي المستخدم لإظهار التداخل بالإنعكاس (هدب فيزو)

b-رسم تخطيطي لهدب فيزو

3-3 التقنيات المستخدمة في دراسة الخصائص التركيبية لمركب رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان:

3-3 : Technique Used to Study the Structure Properties of Tetracyanoquinodimethane

دراسة البنية التركيبية البلورية لمركب رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان في صورته كمسحوق وفي صورة أغشية رقيقة منه كما حضرت وأيضاً بعد تلدينها. تم استخدام تقنيتين هما على الترتيب الأشعة السينية المحادة (XRD)، وتقنية المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لدراسة تضاريس السطوح للعينات وسنعرض لهما بالتفصيل في ما يلي:

3-3-1 تقنية حيود الأشعة السينية

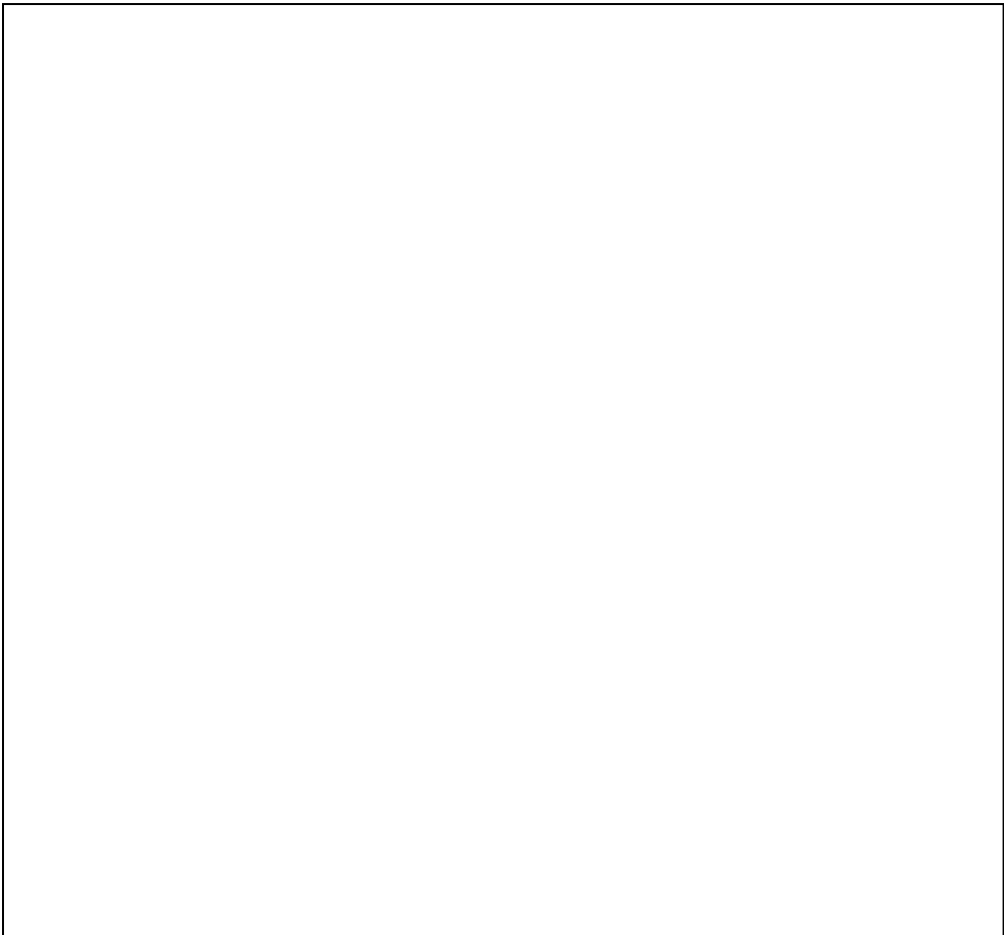
3-3-1: X-Ray Diffraction (XRD) Technique ⁽¹⁴²⁻¹⁴⁴⁾

يوضح الشكل (3-5) صورة فوتوغرافية لمقياس حيود الأشعة السينية المستخدم في دراسة البنية البلورية لمركب رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان في صورته كمسحوق (بودرة) ، أو على صورة أغشية رقيقة تم تحضيرها بالتبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ ، والجهاز المستخدم من النوع (Philips 1700) ومزود بمرشح من النيكل (Ni) كما أن أنبوبة الأشعة السينية مزودة بهدف من النحاس (Cu) ليكون الإشعاع السيني الناتج هو CuK_{α} وطوله

الموجى λ يساوى 1.5418 Å ، والجهاز أيضاً مزود بكاشف للأشعة المنعكسة وهو عبارة عن كاشف نبضات من نوع (يوديد الصوديوم المطعم بالثاليوم) وتسجل شدة الأشعة المنعكسة بطريقة أوتوماتيكية عن طريق حركة الكاشف الدائرية حول حامل العينات وبسرعة تعادل درجتين لكل دقيقة وبزوايا بين 10° إلى 90° ، وترسم العلاقة بين شدة الأشعة المنعكسة (I) وضعف زوايا الحيود (2θ) أوتوماتيكياً عن طريق راسم متصل بالجهاز ومن الرسم يتم تعيين زوايا الحيود (θ) لكل قمة حيود (hkl) وبالتالي يمكن تحديد البعد البيني العمودي بين مستويات الرص في البلورة (قيم d_{hkl}) وذلك بالتعويض في قانون براج Bragg's Law⁽¹⁴⁵⁾.

$$m\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{(hkl)} \dots \dots \dots (3-6)$$

حيث λ الطول الموجى للأشعة السينية المستخدمة، θ زاوية براج (زاوية السقوط = زاوية الإنعكاس) ، $m=1$ للأشعة السينية.





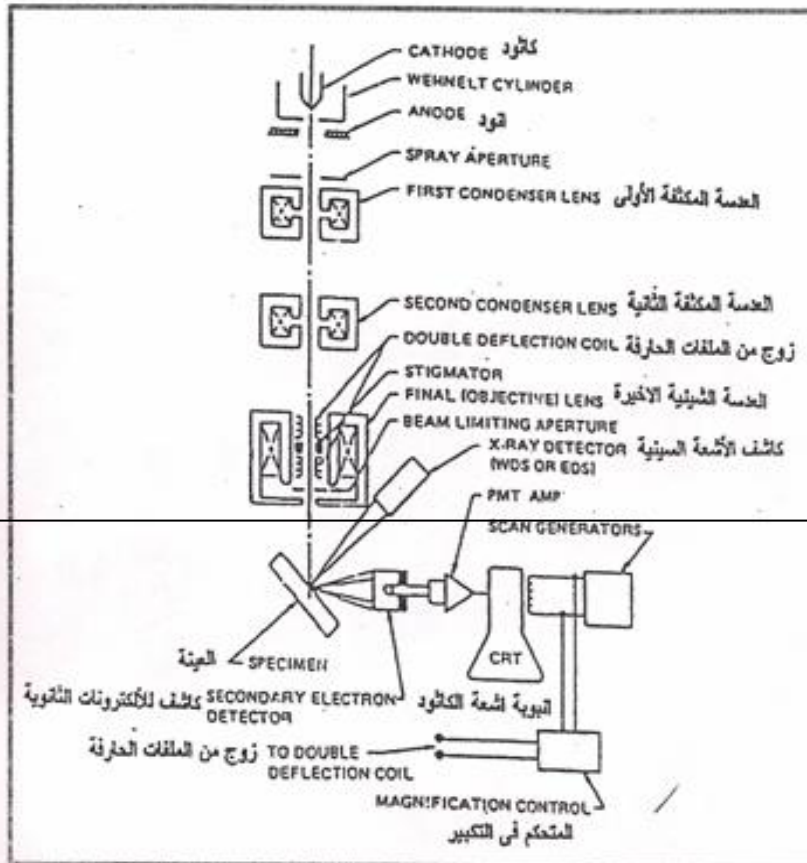
شكل (3-5) صورة مقياس الحيود بالأشعة السينية (Philips 1700)

3-3-2 تقنية المجهر الالكتروني الماسح

3-3-2: Scanning Electron Microscope Technique

يستخدم المجهر الالكتروني الماسح على نطاق واسع لفحص ودراسة التراكيب السطحية Morphology للأغشية الرقيقة والرسم التخطيطي للمجهر يوضحه شكل (6)- (3). تتجه الالكترونات المنبعثة إنبعاثاً ترميونياً من الكاثود نحو الأنود تحت تأثير جهد تعجيل يكسبها طاقة تتراوح بين 30 إلى 50 كيلو إلكترون فولت، حيث يتم تركيز الشعاع في بؤرة بواسطة عدستين مكثفتين وبعد تركيز الشعاع في منطقة دقيقة تبلغ مساحتها حوالي (5) نانومتر يقوم زوج من الملفات الماسحة عند العدسة الشيئية بتحريك الشعاع ليمسح سطح العينة، حيث يعتمد المجهر الالكتروني الماسح في دراسة سطوح العينات على المسح الدوري

لسطح العينة بواسطة شعاع الكتروني مركز ينحرف دورياً ليمسح السطح فيما يشبه ما يحدث في مسح شاشة التلفزيون لتتضح الصورة على شاشة وميضية حيث تسجل النبضات الكهربائية الناتجة بواسطة المجمع عند أي لحظة أثناء عملية المسح، مظهراً الخصائص التوبولوجية (التضاريس) Morphology للمساحة من سطح العينة التي تم مسحها، ويتم تكبير النبضات الكهربائية الناتجة بواسطة مضاعف للإلكترونات Electron multiplier ومكبر متصلين على التوالي وتمثل النبضة على شكل نقطة مضيئة على شاشة أنبوبة أشعة الكاثود، وتظهر صورته تضاريس سطح العينة على شاشة أنبوبة أشعة الكاثود، حيث تكون خطوط المسح في تناسق زمني (Synchronization) مع عملية مسح المجس الإلكتروني لسطح العينة في المجهر، ويكون التباين في الصورة الناتجة متأثراً بالمجالات الكهربائية والمغناطيسية الموضوعية وأيضاً نتيجة العديد من العوامل الفيزيائية أكثر منها في حالة المجهر الإلكتروني النافذ العادي وتحضر العينات على صورة أغشية رقيقة من مركب رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان على حوامل زجاجية، تنقل وتثبت على الحامل الخاص بالمجهر الإلكتروني الماسح وتغطي بعد ذلك بطبقة رقيقة جداً من الذهب سمكها حوالي 10 نانومتر لتوضع بعد ذلك في المجهر ليتم فحصها وتصوير التضاريس لسطحها والمجهر الإلكتروني الماسح المستخدم في تلك الدراسة والموضح في الشكل (3-7) من النوع (JEOL JSM-T300) موجود بكلية الهندسة قسم الإنتاج بجامعة الملك عبد العزيز بجدة وقد استخدم لإظهار الحجم الحبيبي (Grain size) لسطح العينات من مركب رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان.



شكل (3-6) رسم تخطيطي للمجهر الإلكتروني الماسح

3-4 التقنيات العملية والطرق الحسابية لتعيين الخصائص الضوئية

3-4 : Experimental Techniques and Computational Methods for Optical Properties

تعتبر الأغشية الرقيقة عينات نموذجية للقياسات الضوئية لما تتميز به من سطوح مستوية ضوئياً "Optical flat surfaces" كما تتميز بثابت ضوئي يعرف باسم معامل الانكسار المركب "Complex refractive index" \tilde{n}_c وهو قيمة مركبة للمواد ذات الامتصاص الضوئي ومركبته الحقيقية وتعرف باسم معامل الانكسار "Refractive index" n ومركبته التخيلية تعرف باسم دليل الامتصاص "Absorption index" k وكلاهما دوال في الطول الموجي للضوء λ

$$\tilde{n}_c(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda) \dots \dots \dots (3-7)$$

كما يلعب سمك الأغشية الرقيقة (d) دوراً هاماً في تحديد قيم الثوابت الضوئية وهناك تقنيات عديدة لتعيين الثوابت الضوئية عند الأطوال الموجبة المختلفة للجوامد في صورتها الحجمية Bulk أو على هيئة أغشية رقيقة Thin films ومن أهمها على سبيل المثال:

- تقنيات تعتمد على ظاهرة التداخل الضوئي⁽¹⁴⁶⁾ Interferometric techniques
- تقنيات تعتمد على الاستقطاب الاهليجي للضوء⁽¹³⁸⁾ Ellipsometric techniques
- تقنيات تعتمد على قياسات منحنيات النفاذية (T) والانعكاسية (R) Reflectance، وأيضاً الامتصاص Absorbance (Abs) للضوء الساقط على العينة وتقاس الشدة الضوئية النسبية في المدى الطيفي المناسب باستخدام اسبكتروفوتومتر وتعرف هذه التقنية باسم التقنية الاسبكتروفوتومترية⁽¹⁴⁷⁾ Spectrophotometric Technique، وسوف نركز في دراستنا خلال هذه الرسالة على هذه التقنية الأخيرة في تعيين منحنيات السلوك الطيفي لكل من معامل الانكسار ودليل الامتصاص، وذلك من قياسات اسبكتروفوتومترية ($R(\lambda)$, $T(\lambda)$)

$$Abs. = O.D. = \log_{10} \frac{1}{T} \dots \dots \dots (3-8)$$

والمعادلة (3-8) تعطى قيمة الامتصاص كما يسجلها الجهاز باسم Absorbance بينما القيمة الحقيقية والأكثر دقة (القيمة المطلقة)

$$Abs. = \log_{10} \frac{(1-R)^2}{T} \dots \dots \dots (3-9)$$

علماً بأن تحليل منحنيات السلوك الطيفي للثوابت الضوئية تستخدم في إلقاء الضوء على التركيب الطاقة لمناطق الطاقة Energy band structure أي في تحديد نوع الانتقال الضوئي Optical transition وقيمة طاقة الفجوة (E_g) Energy gap إلى جانب تعيين ثابت العزل عند الترددات اللانهائية ϵ_{∞} والمعروف أيضاً باسم ثابت العزل الضوئي Optical dielectric constant ، وهذا إلى جانب إلقاء الضوء على نطاقات الامتصاص المميزة والناجمة عن الانتقالات عبر الاوربيبتالات Orbital transitions في الأصباغ من المواد العضوية ومنها مركب رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان.

3-4-1 حساب القيم المطلقة للنفاذية T و الانعكاسية R

3-4-1: Estimation of the Absolute Values of the Measured Transmittance T, and Reflectance R

بفرض شريحة من جامد سمكها (d) ومعامل انكسارها المركب \tilde{n}_c سقط عليها ضوء أحادي اللون λ بشدة ضوئية (I_0) سقوطاً عمودياً (زاوية السقوط Φ أقل من 10°) فإن جزءاً من هذا الضوء ينعكس عن سطح الشريحة بشدة I_r والباقي ينتشر في مادة الشريحة ليعانى امتصاص ثم ينفذ الباقي بشدة I_t كما هو موضح في الشكل (3-8)، وبالتالي فإن الانعكاسية النسبية R والنفاذية النسبية T يمكن تعيينها عند الأطوال الموجية المختلفة الاستخدام باستخدام الأسبكتروفوتومتر طبقاً للمعادلتين (3-10) و(3-11) كما يلي:

$$R = \left(\frac{I_{fr}}{I_0} \right) \dots \dots \dots (3-10)$$

حيث R الانعكاسية النسبية وتمثل النسبة بين الطاقة الضوئية المنعكسة (I_{fr}) عن سطح الغشاء إلى الطاقة الضوئية الساقطة عليه:

$$T = \left(\frac{I_{ft}}{I_0} \right) \dots \dots \dots (3-11)$$

على حين T النفاذية النسبية للغشاء وتمثل النسبة بين الطاقة الضوئية النافذة (I_{ft}) من الغشاء إلى الطاقة الضوئية الساقطة عليه والمعادلات (3-10)، (3-11) تمثل القيم العملية المقاسة للشدة الضوئية النسبية بواسطة الاسبكتروفوتومتر وجميعها دوال للثوابت الضوئية للشريحة n، k وبالتالي فإن استخدام الاسبكتروفوتومتر في تعيين معاملين من الثلاثة T, Abs., R يمكن منها تعيين الثوابت الضوئية n, k وفي حالة الأغشية الرقيقة حيث يرسم الغشاء على حاملة Substrate ليصبح النظام الضوئي كما في شكل (3-9) حيث يراعى اختيار الحاملة بحيث تكون شريحة مستوية السطحين استواءً ضوئياً وأيضاً غير ماصه للضوء Non absorbing substrate في المدى الطيفي المستخدم (من 190 نانومتر وحتى 2500 نانومتر) وهذا يتوفر في الشرائح الضوئية من الكوارتز الأمورفي حيث منحني التفريق $n_s(\lambda)$ له معروف وبدقة بينما $k_s = 0$ في المدى السابق ذكره، وبالتالي يمكن حساب المنحنيات الطيفية للانعكاس R وأيضاً للنفاذية T كقيم مطلقة وليست نسبية وذلك باستخدام مرجع يكون شريحة من نفس نوع وسمك الحاملة والتي لها معامل انكسار $n_s = n_q$ بينما في حالة قياس الإنعكاسية يكون المرجع عبارة عن مرآة من الألومنيوم لها انعكاسية معلومة في المدى الطيفي سابق الذكر R_{Al} ، والاسبكتروفوتومتر المستخدم في هذه الدراسة من النوع (JASCO V)

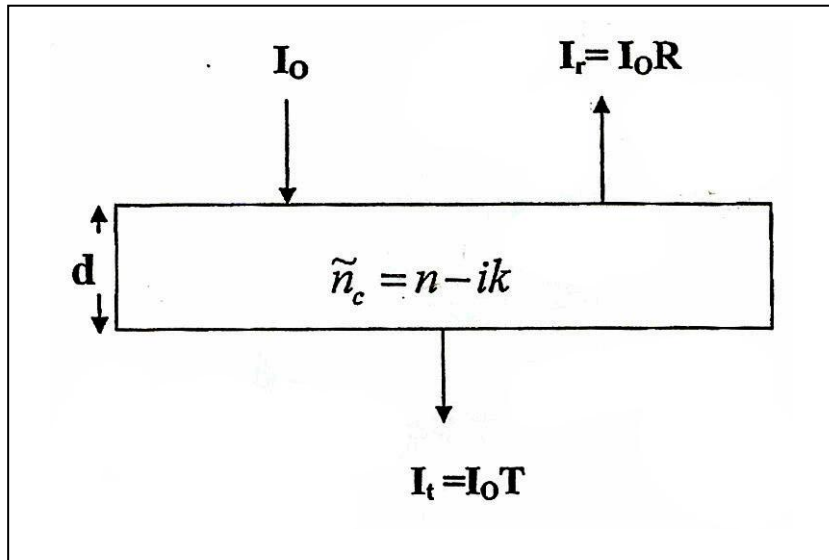
570) يوضحه شكل (10-3) ، وفي هذا الصدد نوضح شكل تخطيطي للإسبكتروفوتومتر ثنائي الإشعاع Double beam Spectrophotometer، والذي يغطي المدى الطيفي السابق ذكره

والذي يشمل الأشعة فوق البنفسجية والضوء المنظور وطيف الأشعة تحت الحمراء القريبة UV-VIS-NIR ويتكون أساساً من ثلاثة أجزاء رئيسية توضحها الصورة (11-3)

- موحد الأطوال الموجية Momochromator
- غرفة العينات المظلمة Dark Chamber وتحتوى على حامل للعينة والمرجع
- الكواشف الضوئية Detectors للقياس الفوتومتري للشدة الضوئية، كما يوضحه شكل (12-3) وكما يلاحظ أن الإسبكتروفوتومتر مزود بوحدة ملحقة لقياس الانعكاسية البراقة Specular reflection attachment ذات زاوية سقوط صغيرة (5°) يمكن إدخالها في الغرفة المظلمة بدلاً من حامل العينات الخاص بقياس T، Abs وذلك عند استخدام الإسبكتروفوتومتر للنمط R (R-mode) لقياس أطيف الانعكاسية R مما سبق يتضح انه يمكن استخدام الإسبكتروفوتومتر في ثلاثة أنماط للتشغيل هي على الترتيب:
- Abs-mode نمط قياس المنحنيات الطيفية للامتصاص Absorbance
- T-mode نمط قياس المنحنيات الطيفية للنفاذية Transmittance
- R-mode نمط قياس المنحنيات الطيفية للانعكاسية Reflectance مع استخدام وحدة الانعكاسية الملحقة .

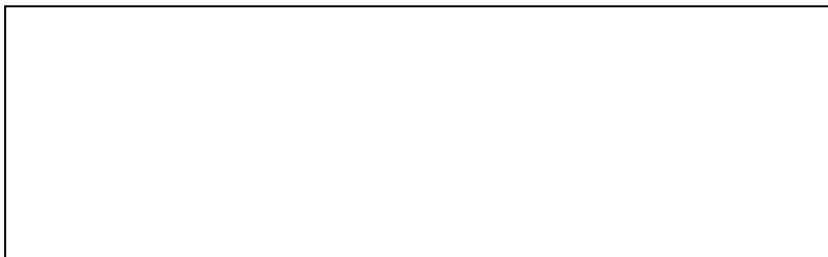


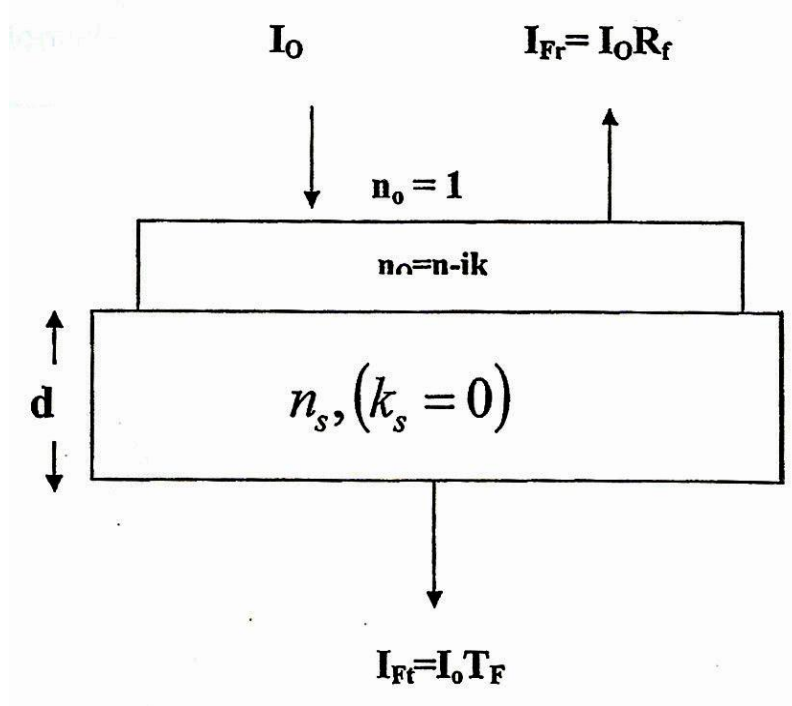
شكل (3-7) صورة فوتوغرافية للمجهر الإلكتروني الماسح



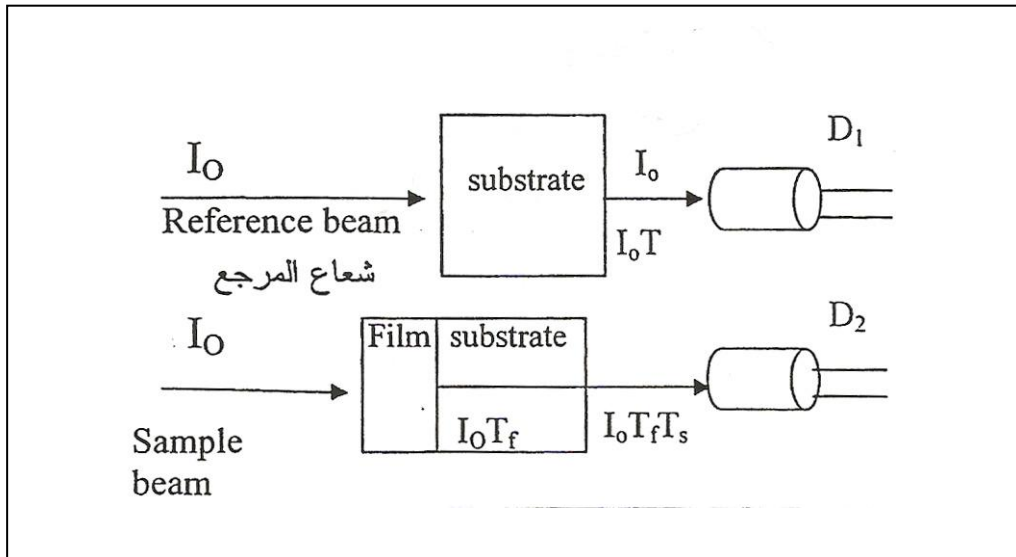
شكل (3-8) يوضح الانعكاسية والنفاذية على عينة على هيئة

شريحة من جامد عند السقوط العمودي للضوء





شكل (3-9) يوضح الانعكاسية والنفاذية لشريحة رقيقة من المادة مرسبة على حاملة غير ماصة للضوء عند السقوط العمودي

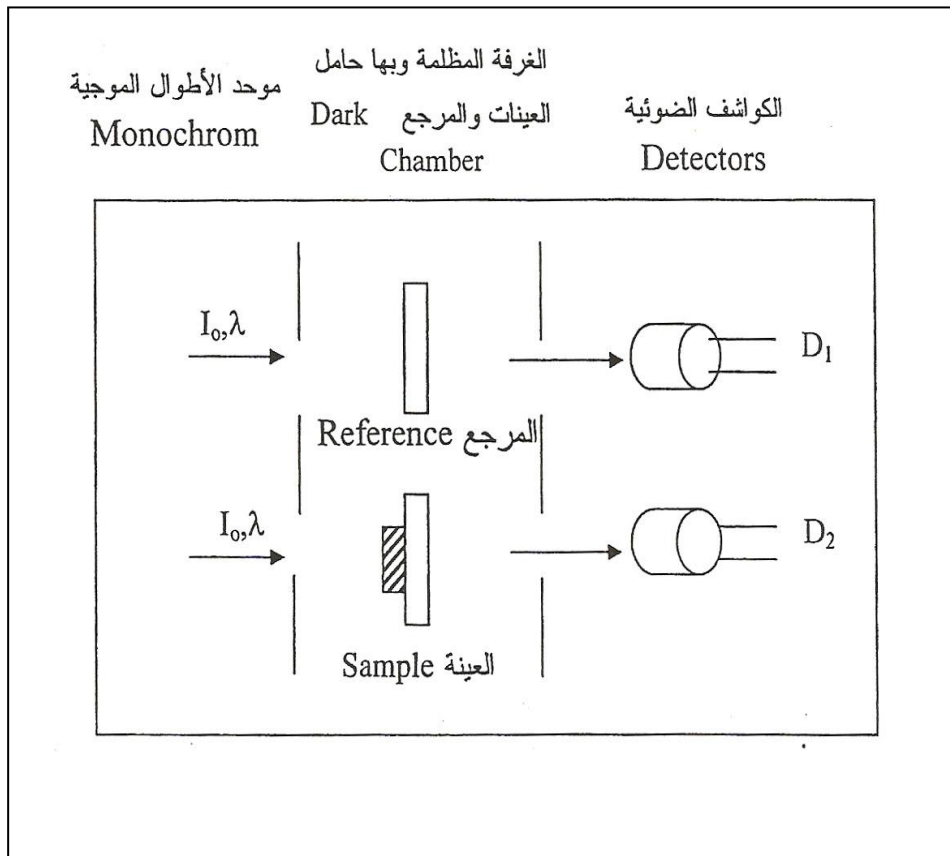


شكل (3-10) يوضح شكل تخطيطي لقياس أطيف الامتصاص والنفاذ للأغشية الرقيقة باستخدام اسبكتروفوتوميتر



شكل (3-11) يوضح صورة جهاز الإسبكتروفوتوميتر

شكل (3-11) يوضح صورة جهاز الإسبكتروفوتوميتر



شكل (3-12) شكل تخطيطي للمكونات الرئيسية للإسبكتروفوتوميتر

3-4-2 قياسات المنحنيات الطيفية للامتصاص والنفاذية للأغشية الرقيقة للسقوط العمودي للضوء باستخدام الإسبكتروفوتوميتر:

3-4-2 : Spectrophotometric Measurements of Absorption and Transmittance at Normal Incidence of light for Thin Films

في هذه الحالة يعمل الإسبكتروفوتوميتر في وضع التشغيل Abs. Mode لقياس أطيف الامتصاص وفي وضع التشغيل T-mode لقياس أطيف النفاذية T وفي الحالتين يمر شعاع المرجع على حاملة من الكوارتز الأمورفي المستوي ضوئياً انعكاسيتها R_q كما في الشكل (3-12) حيث قيمة T المقاسة والذي يرمز لها بالرمز $T_{meas.}$ تساوي

$T_{meas.} = \left(\frac{I_{ft}}{I_q} \right)$ وهي قيمة نسبية تستنتج منها القيمة المطلقة بالضرب في T_q والتي تساوي $(1-R_q)$ لانعدام امتصاصية مادة الحاملة وعليه فان:

$$T = \frac{I_{ft}}{I_q} (1-R_q) \dots \dots \dots (3-12)$$

3-4-3 قياس المنحنيات الطيفية للانعكاسية عن سطوح الأغشية الرقيقة للسقوط العمودي للضوء باستخدام الإسبكتروفوتوميتر

3-4-3 : Spectrophotometric Measurements of Reflectance at Normal Incidence of light for Thin Films

وفي هذه الحالة يعمل الإسبكتروفوتوميتر في وضع التشغيل R-mode مع استخدام الوحدة الخاصة بقياس الإنعكاسية البراقة وزاوية السقوط (5°) وعينة المرجع مرآة من

الألومنيوم معلوم بدقة إنعكاسها R_{Al} كما في شكل (3-13) حيث الانعكاسية المقاسة هي قيمة

نسبية وتساوي $R_{meas.} = \left(\frac{I_{fr}}{I_{Al}} \right)$ ولحساب القيمة المطلقة للإنعكاسية نضرب في انعكاسية

الألومنيوم R_{Al} وبصورة دقيقة تصبح الإنعكاسية المطلقة على الصورة

$$R = \frac{I_{fr}}{I_{Al}} R_{Al} [1 + (1 - R_q)^2] - T^2 R_q \dots \dots \dots (3-13)$$

3-4-4 حساب الثوابت الضوئية k, n من قياسات الاسبكتروفوتومتر Abs, R, T للأغشية الرقيقة عند السقوط العمودي للضوء:

3-4-4 : Calculation of the Optical Constants n and k from the Spectrophotometric Measured Values of Abs, T and R for Thin Films

3-4-4-a تعيين الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة من منحنيات السلوك الطيفي للامتصاص:

3-4-4-a : Determination of the Optical Properties of Thin Films from Absorbance Spectra

من قياسات منحنيات السلوك الطيفي للامتصاص (Abs) والمعروف أيضا باسم الكثافة الضوئية (OD) Optical density وعلاقته بالنافذية تحدها المعادلة (3-8) فإنه يمكن استخدام معادلة بيير-لامبرت Beer – lambert equation التقريبية في تعيين معامل الإمتصاص Absorption Coefficient α حيث⁽¹⁴⁸⁻¹⁴⁹⁾

$$I_t = I_o e^{-\alpha d}$$

$$\alpha = \frac{2.303(O.D)}{d} cm^{-1} \dots \dots \dots \beta-14)$$

هذه المعادلة تقريبية ، لأنها تهمل انعكاسية الأغشية وبصورة دقيقة يمكن حساب α من قياس المنحنيات الطيفية للكثافة الضوئية O.D وللانعكاسية R وتكون المعادلة الأدق في تعيين α

وهي

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \dots \dots \dots (3-15)$$

ومنها

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] = \frac{2.303}{d} [2 \log(1-R) + O.D] \quad (3-16)$$

وفي كلا الحالتين فإن الثابت الضوئي (دليل الامتصاص k) يمكن تعيينه من المعادلة

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (3-17)$$

وذلك عند الأطوال الموجية المختلفة والتي يمكن تحويلها لطاقة الفوتونات الضوئية من العلاقة

$$h\nu(eV) = \frac{1.24}{\lambda(\mu m)} \dots \dots \dots (3-18)$$

ومن قياس R يمكن حساب الثابت الضوئي (معامل الإنكسار n) من العلاقة

$$R = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \dots \dots \dots (3-19)$$

ومنها

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \dots \dots \dots (3-20)$$

3-4-4-b تعيين الثوابت الضوئية n, k من النفاذية والانعكاسية R, T للأغشية الرقيقة عند السقوط العمودي للضوء

3-4-4-b : Determination of the Optical Constants n and k of the Thin Films from T and R at the Normal Incidence of light

استنتج موس⁽¹⁴⁸⁾ Moss علاقة للثوابت الضوئية k, n للغشاء الرقيق ذو السمك d

بالتقييم المقاسة بالاسبيكتروفوتومتر للنفاذية T أو الانعكاسية R على الصورة

$$T = \frac{(1-R)^2 [1 + (k^2 / n^2)] e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \dots \dots \dots (3-21)$$

هذه المعادلة يمكن اختصارها باستخدام تقريب جيد حيث $k^2 \ll n^2$ (وهذه حقيقة في أشباه الموصلات المستخدمة في البحث) إلى الصورة

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \dots \dots \dots (3-22)$$

وهذه المعادلة يمكن منها تعيين قيم معامل الامتصاص من قياسات R, T من الصيغة

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^2}{4T^2} + R^2} \right] \dots \dots \dots (3-23)$$

وبالتالي يمكن حساب دليل الامتصاص k وأيضاً معامل الانكسار n من المعادلتين (3-17) ،
(3-20).

3-5 تقنيات قياس الخصائص الانتقالية الكهربائية للأغشية الرقيقة من مركب رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان

3-5 :The measurement Techniques of the Electrical Transport Properties of Tetracyanoquinodimethane Thin Films

من أهم البارامترات الأساسية للخصائص الانتقالية الكهربائية لأشباه الموصلات هي الموصلية الكهربائية (σ) Electrical Conductivity ومنهما يتم تحديد نوع الموصلية لشبه الموصل n أو p (Type of conduction) ، والموصلية الكهربائية σ لشبه الموصل تعطى من العلاقة

$$\sigma = |q|(n\mu_n + p\mu_p) \dots \dots \dots (3-24)$$

حيث n, p تركيز حاملات الشحنة الحرة من الالكترونات، والثقوب الموجبة (holes) على الترتيب μ_p, μ_n حركية هذه الحاملات على الترتيب، $|q|$ قيمة شحنة الإلكترون. ومن هذه المعادلة يتضح أن تعيين الموصلية الكهربائية σ يتطلب تعيين أو معرفة تركيز حاملات الشحنة وحركيتها، وفي حالة أشباه الموصلات العارضة (غير الذاتية) Extrinsic Semiconductor فإن تركيز حاملات الشحنة الأغلبية Majority carriers أكبر بكثير من تركيز حاملات الشحنة الأقلية Minority carriers وبالتالي يمكن الاكتفاء بتأثير تركيز وحركية حاملات الشحنة الأغلبية وبالتالي توول المعادلة (3-24) إلى الصورة

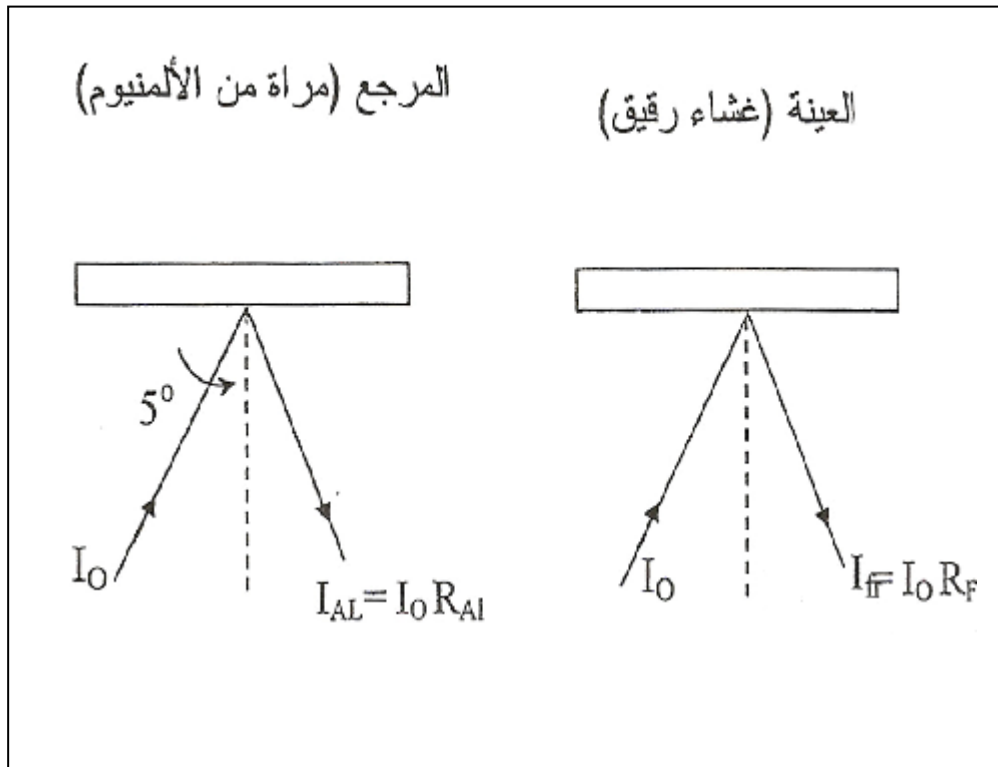
$$\sigma = |q|n\mu_n \quad (3-25) \quad (\text{n-type}) \quad \text{لشبه الموصل n}$$

$$\sigma = |q|p\mu_p \quad (3-26) \quad (\text{p-type}) \quad \text{لشبه الموصل p}$$

أما شبه الموصل الذاتي Intrinsic semiconductor حيث $n = p = n_i$ فإن الموصلية الكهربائية الذاتية

$$\sigma_{int} = |q|n_i(\mu_n + \mu_p) \dots \dots \dots (3-27)$$

وعلى وجه العموم فإن معرفة التركيز والحركية لحاملات الشحنة يتطلب تقنيات أخرى لقياسها مثل تأثير هال.



شكل (3-13) يوضح رسم تخطيطي لقياس الانعكاسية البراقة لغشاء

رقيق باستخدام مرجع عبارة عن مرآة من الألمنيوم

3-5-1 تقنية تعيين الموصلية الكهربائية:

3-5-1 : Measurement of Electrical Conductivity Techniques

توجد عدة طرق لتعيين الموصلية الكهربائية σ تتراوح من قياسات بدون وصلات تلامس Contactless مارة بوصلات تلامس مؤقتة Temporary contact إلى وصلات تلامس دائمة Permanent contact وسوف نركز في هذا الجزء على التقنيات التي استخدمت في هذه الدراسة لتعيين الموصلية الكهربائية σ للأغشية الرقيقة من مركب رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان العضوي وهي تقنية استخدام وصلة تلامس أومية دائمة عبارة عن طبقة من الذهب (Au) Gold على طرفي العينة، وقد تم اختبارها بقياس علاقة (التيار- الجهد) وبتقنية المجسبين Two point probe كما يوضحه شكل (3-14a) ، (3-14b) حيث يتم قياس المقاومة بين المجسبين $R(\Omega)$ (إما بقياس العلاقة بين التيار والجهد أو بقياس قيمة المقاومة مباشرة باستخدام الكترومتر) حيث المقاومة بالأوم والأبعاد للغشاء بالسنتيمتر ومن ذلك يمكن حساب المقاومة النوعية الكهربائية ρ وبالتالي الموصلية النوعية الكهربائية σ حيث $\sigma = 1/\rho$ كما يلي⁽¹⁵⁰⁾

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

ومنها

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad \text{or} \quad \rho = R \frac{wd}{L} \quad \Omega.m \dots \dots \dots (3-28)$$

ومن المعلوم أن ρ دالة في كل من سمك الأغشية d ودرجة الحرارة T .

3-5-1-a علاقة المقاومة النوعية الكهربائية بدرجة الحرارة:

لقياس المقاومة النوعية الكهربائية ρ للشريحة الرقيقة من المركب العضوي رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان مختلفة السمك استخدمت طريقة المجسبين لقياس المقاومة للشرائح عند درجة حرارة الغرفة وعند درجات الحرارة الأعلى حيث يحجب وسط الشريحة بقناع من الميكا تاركاً طرفي العينة ليتم ترسيب طبقة من الذهب Au النقي جداً على الطرفين بالتبخير الحراري في جو مفرغ بمبخر من التنجستين، وبذلك يكون المقطع العرضي للعينة كما في شكل (3-14b)

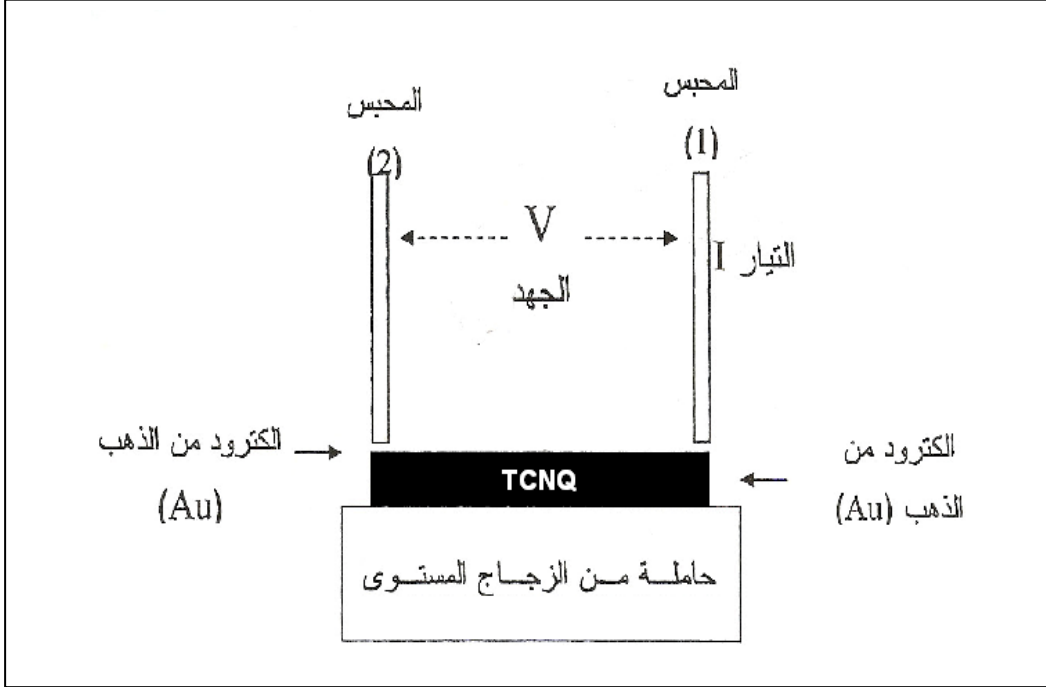
حيث يتم تثبيت العينة بعد ذلك على حامل للعينات خاص بالقياسات الكهربائية ذي مجسين معزولين من النحاس يهبطان من أعلى بواسطة زمبركين ليلامس كل منهما إلكترود من الذهب عند طرف العينة المقابلة له. ولقياس ρ عند درجات الحرارة المرتفعة يوضع حامل العينات داخل فرن مظلم يتم التحكم في درجة حرارته. وتقاس درجة الحرارة داخله بواسطة ازدواج كهروحرارى Thermocouple ، أما مقاومة العينة R فيتم قياسها بواسطة الكترومتر له معاوقة داخلية عالية ($10^{14} \Omega$) (Keithly type 617) كما في شكل (3-15).
وعلاقة ρ بدرجة حرارة العينة T تحكمها معادلة أرهينيوس⁽¹⁵¹⁾

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \dots\dots\dots(3 - 29)$$

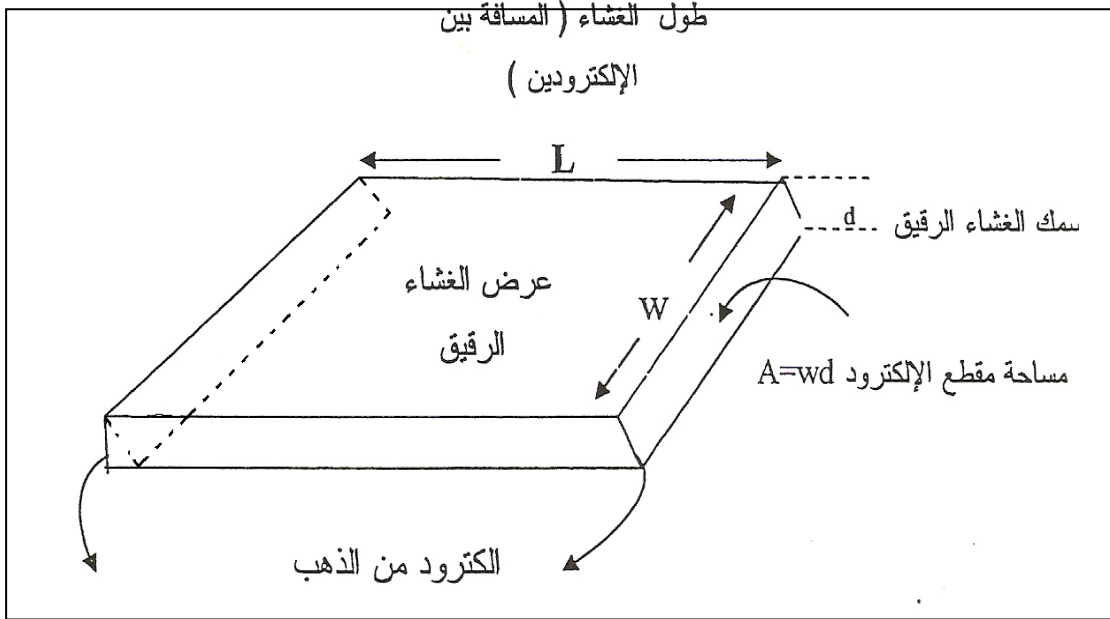
حيث ΔE هي طاقة التنشيط ، k_B ثابت بولتزمان ورسم العلاقة بين $\ln \rho$ ، $1000/T$ يمثل خط مستقيم ميله $\Delta E/1000k_B$ ومنه يمكن تعيين طاقة التنشيط ΔE بوحدات الإلكترون فولت eV بالتعويض عن ثابت بولتزمان بوحدات eV/K ولكن النتائج العملية لهذه العلاقة تعطي أكثر من خط مستقيم بما يدل على اختلاف آليات التوصيل في الغشاء في المدى من درجات الحرارة المختلفة أي أن المعادلة (3-35) تكتب على الصورة.

$$\rho = \rho_0 e^{[(\Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \dots) / k_B T]} \dots\dots\dots(3 - 30)$$

لنتفق مع النتائج العملية ، ومن ثم يمكن استنتاج قيم طاقات التنشيط ΔE_1 ، ΔE_2 وأيضاً استنتاج آليات التوصيل المختلفة لكل مدى من درجات الحرارة.

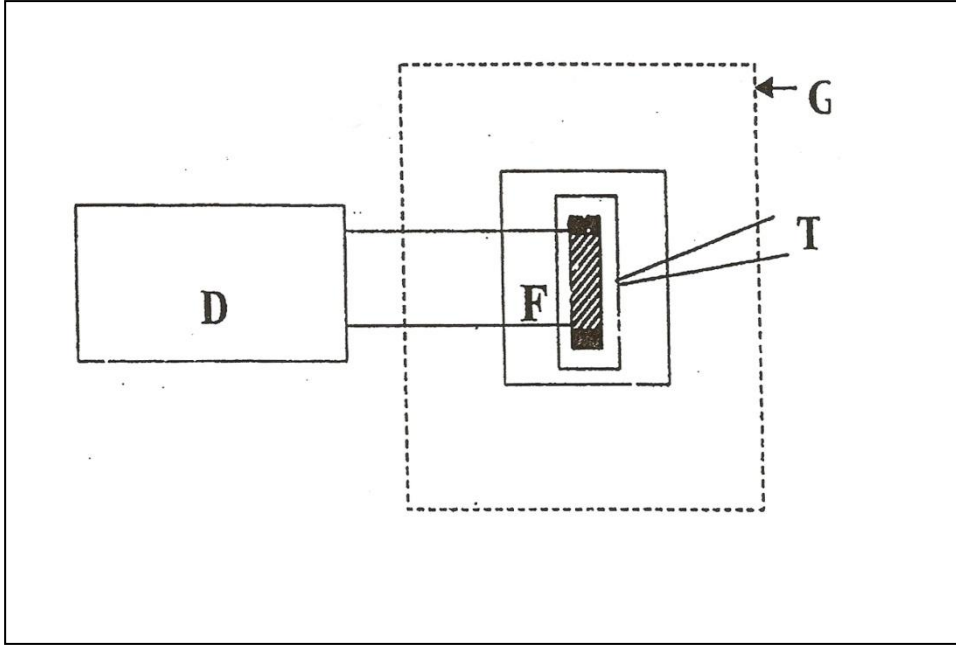


شكل (3-14a) مقطع رأسي لهيئة العينة المستوية ،
وتقنية المجسین لقياس النوعية الكهربائية



شكل (3-14b) مقطع عرضي لتقنية القياس في المستوى مبيناً ابعاد العينة (الطول L

، العرض w، السمك d، ومساحة مقطع الالكتروود $A= wd$)



شكل (3-15) الرسم التخطيطي للدائرة الكهربائية المستخدمة في قياس المقاومة الكهربائية (D) إلكتروميتر (كتلي 617) (F) العينة فوق الحاملة ، (G) فرن مظلم، (T) مزدوج حراري ومقياس لدرجة حرارة الفرن

6-3 تحضير وقياس الخصائص للوصلات الثنائية غير المتجانسة من رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان / ارسينيد الجاليوم

3-6 : Preparation and Measurements of Tetracyanoquinodimethane / GaAs

في هذا الجزء تم تحضير وصلات ثنائية متغايرة Heterojunction (دايود) بين شبهي الموصل أحدهما غير عضوي (Inorganic) وهو شريحة من ارسينيد الجاليوم والآخر عضوي (Organic) هو غشاء رقيق من رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان ، ثم دراسة خصائصها كوصلات ثنائية واستنتاج بارامترات الوصلة وآليات التوصيل بها، وأيضاً دراسة أدائها في حالة الإضاءة كخلية شمسية واستنتاج بارامترات الخلية الشمسية وأهمها: كفاءة هذه الخلية وقد اتبع لذلك الخطوات التالية:

3-6-1 تحضير الوصلات الثنائية (O/I) كخلايا شمسية من النظام ذهب-ارسينيد الجاليوم-رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان-ذهب⁽¹⁵²⁻¹⁵³⁾

3-6-1 : Preparation of (Organic/Inorganic) Heterojunction As a Solar Cell for the System Au-GaAs –Tetracyanoquinodimethane-Au⁽¹¹⁸⁾

تبدأ عملية تحضير هذه الوصلات الثنائية على شرائح من ارسينيد الجاليوم GaAs من الخطوات الآتية:

- 1- يتم تنميش Etching سطحي شريحة GaAs وذلك بغمرها في محلول التنميش Etching solution وهو مزيج من حمض النيتريك HNO₃ وماء H₂O بنسب على الترتيب (15ml : 5ml) وإضافة 1% من نترات الفضة AgNO₃ وذلك لمدة خمس دقائق Etching time ثم تغسل الشريحة المنمشة بماء مقطر ثم كحول أيزوبروبيلي وتجفف.
- 2- بعد تجفيف الشريحة توضع داخل غلاف على شكل قناع مناسب ليرسب على وجهها السفلي طبقة سميكة من سبيكة من الذهب كالكتروود أومي سفلي ، بينما يرسب طبقة رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان بالسلك المناسب على الوجه العلوي، وكلا الترسيب يتمان بتقنية التبخير الحراري المعتاد والسابق بيانه في الجزء الأول من هذا الفصل.
- 3- بقناع آخر على هيئة شبكة يوضع فوق طبقة رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان ليتم تبخير طبقة نقية من الذهب على هيئة شبكة Grid كما في الشكل (3-16) تعمل كوصلة أومية علوية مع رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان وتسمح في نفس الوقت بسقوط الضوء على الوصلة والشكل التخطيطي لمسقط رأسي لهذا التصميم للوصلة يوضحه الشكل (3-17).

4- يتم تلدين هذه الوصلة عند درجة $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين وفي جو مفرغ 10^{-1} Pa لتسريع اكتمال الوصلة وتكون منطقة الاستنفاد وتساوي منسوب فيرمي علي طرفي الوصلة.

5- يتم اختبار الوصلة ومدى قابليتها للقياس، وأيضاً استجابتها للضوء وذلك بوضع العينة على حامل مناسب ويوضحه شكل (18- 3) واستخدام دائرة لرسم منحنى التيار-الجهد، وذلك بالاستعانة براسم ذبذبات Oscilloscope ويوضح الدائرة شكل (19-3).

3-6-2 قياسات منحنيات (التيار-جهد-درجة حرارة) وكيفية تعيين بارامترات الوصلة الثنائية (حالة الإظلام)

3-6-2 : Measurement of (I-V-T) Characterization Curves of Heterojunction and Determination of Junction Parameters in the Dark.

يتم قياس منحنيات (التيار – الجهد) للوصلة الثنائية عند درجات الحرارة المختلفة باستخدام الدائرة المبينة بالشكل (20-3) بوضع العينة على حامل العينات المبين بشكل (18-3) ووضع الحامل داخل الفرن المظلم والذي يتم التحكم في درجة حرارة العينة بواسطة متحكم في درجة الحرارة Temperature controller وتقاس درجة حرارة العينة بإزدواج حراري يلامس سطح العينة. يتم عند ثبوت درجة الحرارة T قياس العلاقة بين التيار I والجهد V في حالة جهد الانحياز الأمامي V_F وجهد الانحياز الخلفي V_r بالاستعانة بعكس للتيار في الدائرة، ويكرر ذلك عند قيم مختلفة وثابتة لدرجات الحرارة، ومنها يمكن رسم العلاقة بين التيار والجهد عند درجات حرارة مختلفة، ومن ثم تعيين البارامترات المميزة للوصلة الثنائية من تحليل هذه المنحنيات كما سيأتي ذكره في الجزء الخاص بمناقشة النتائج العملية.

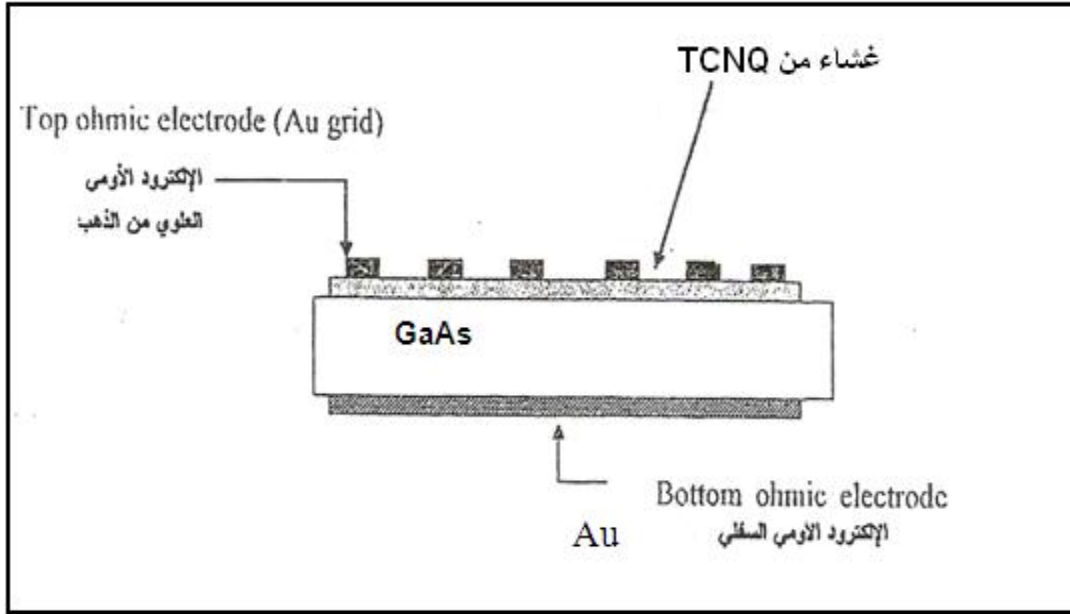
3-6-3 قياس منحنيات (التيار-جهد) في حالة الإضاءة وأيضاً منحنيات الاستجابة الطيفية للخلايا الشمسية

3-6-3 : Measurement of I-V Characteristic and Spectral Response of Heterojunction Under Illumination

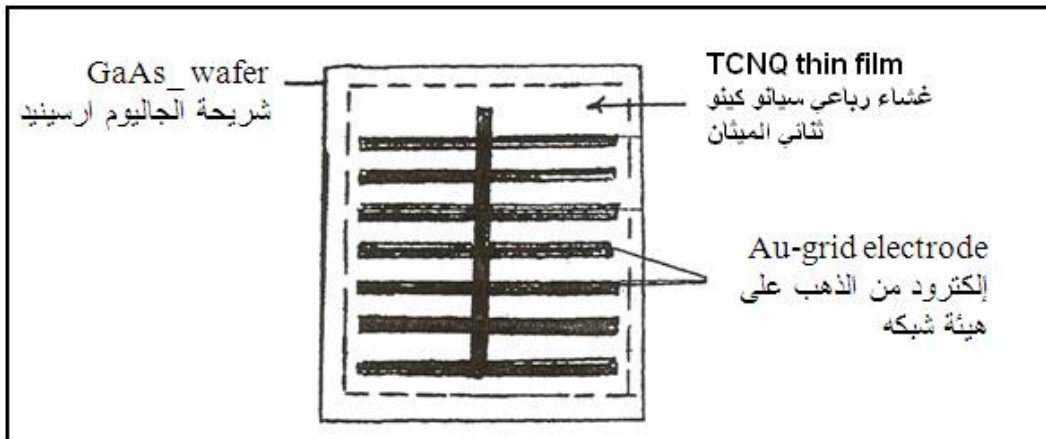
لقياس منحنيات التيار-جهد للخلية الشمسية عند درجة حرارة الغرفة وتحت تأثير الضوء والذي يمكن تحديد القدرة الضوئية الساقطة على الخلية بواسطة مقياس لأكس Lux meter بوحدة $\frac{Watt}{cm^2}$ مصدر ضوئي (لمبة من التنجستن) ويمكن الاستعانة بمرشحات ضوء لإسقاط ضوء أحادي اللون على الخلية لتعيين منحنى الاستجابة الضوئية لها. ويتم قياس منحنيات (I-V) للخلية الشمسية المضاءة بإحدى الطريقتين:-

1- الطريقة الأولى: وهي استخدام الدائرة شكل (3-20) مع إدخال النظام الضوئي فوق الخلية داخل الفرن المظلم وقياس منحنى التيار-جهد عند درجة حرارة الغرفة في حالة الإظلام ثم إسقاط الضوء بالشدة المناسبة وإعادة قياس منحنى التيار-جهد في حالة الإضاءة حيث شكل المنحنيين كما في الشكل التخطيطي رقم (3-21) والجزء المظلل منه يمثل القدرة الكهربائية الخارجة من الخلية P_{out} تحت تأثير قدرة ضوئية ساقطة P_{in} يقيسها مقياس لأكس Lux meter.

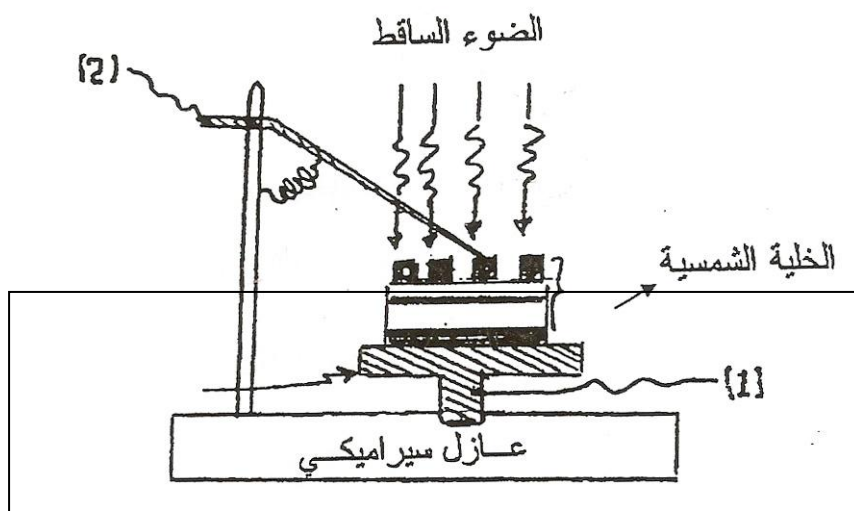
2- الطريقة الثانية: باستخدام مقاومة حمل Load resistance R_L وبدون أي مصدر لجهد خارجي ويسمى Loaded I-V characteristics وكما يوضح شكل (3-22) دائرة التيار-جهد بمقاومة الحمل ومصدر التغذية الوحيدة في الدائرة هو الخلية الشمسية نفسها. وعن طريق قيم مقاومة الحمل R_L وتعيين كل من قيم التيار والجهد عند قدرة إضاءة ثابتة ثم رسم العلاقة بين V, I كما في الشكل (3-23) ويتم تعيين جهد الدائرة المفتوحة V_{oc} ودائرة تيار القصر I_{sc} ونقطة القدرة القصوى على المنحنى Maximum Power Point MPP وعندها نحسب V_M, I_M الجهد والتيار عند نقطة القدرة القصوى ومن ثم يمكن تعيين معامل الإمتلاء Fill Factor FF وبالتالي استنتاج كفاءة الخلية η Efficiency .



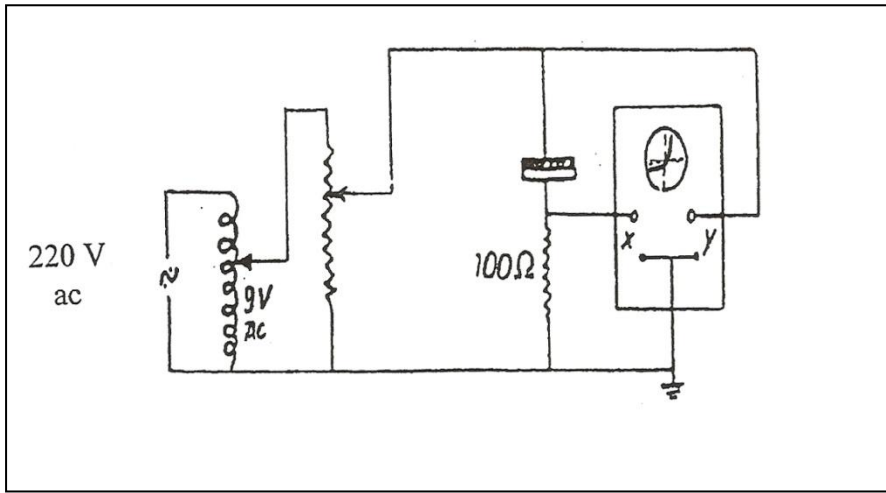
شكل (3-16) : يوضح الشكل Au/ GaAs/ TCNQ/ Au التخطيطي لمقطع رأسي للوصلة الثنائية كخلية شمسية من النظام



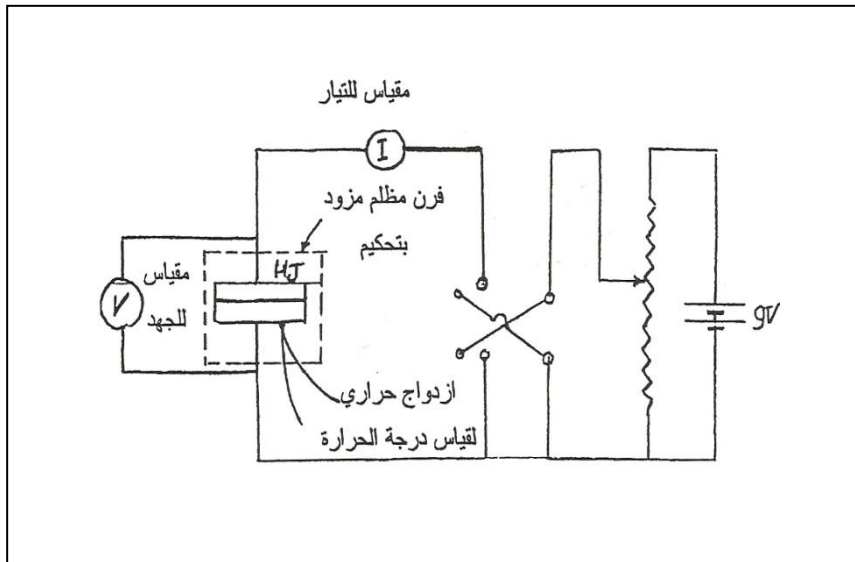
شكل (3-17) يوضح الشكل التخطيطي لسطح الوصلة الثنائية TCNQ \ GaAs حيث تظهر الإلكترونيود الأومي السطحي من الذهب المطعم على هيئة شبكة



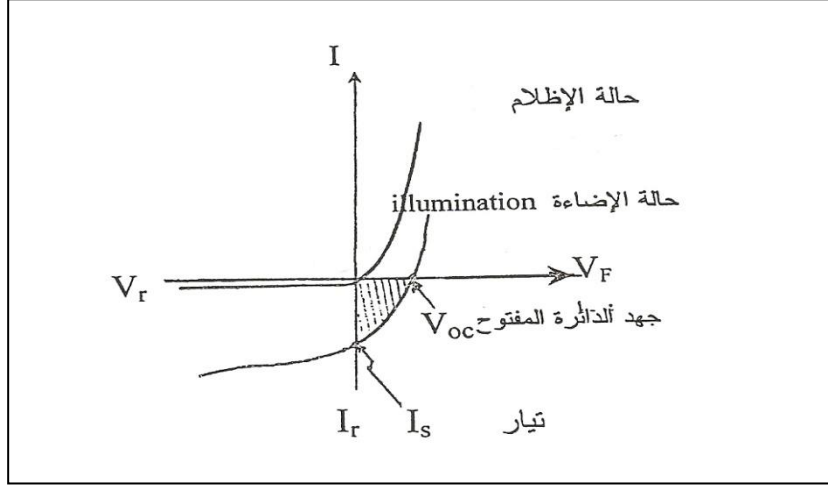
شكل (3-18) يوضح حامل عينات يستخدم لقياسات منحنيات
(التيار - الجهد) للخلايا الشمسية



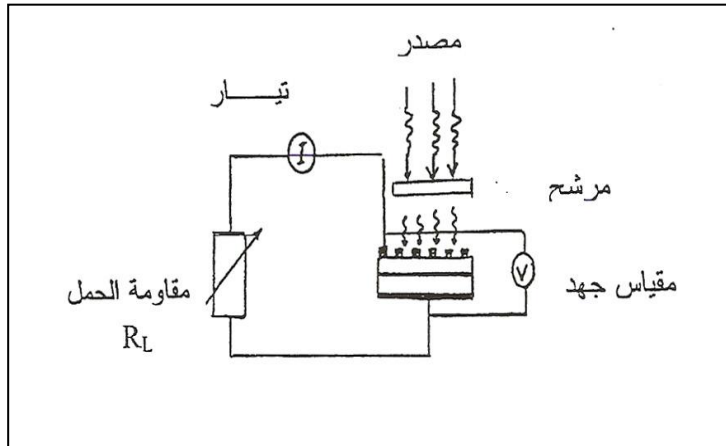
شكل (3-19) يوضح الدائرة الكهربائية لرسم منحنيات التيار _ الجهد
باستخدام رسم الذبذبات Oscilloscope



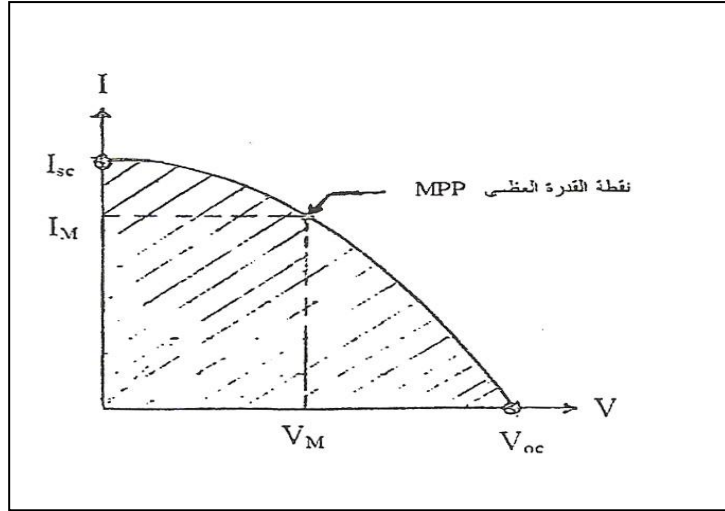
شكل (3-20): يوضح رسم تخطيطي لدائرة قياس منحنيات (التيار_ جهد) عند درجات الحرارة المختلفة



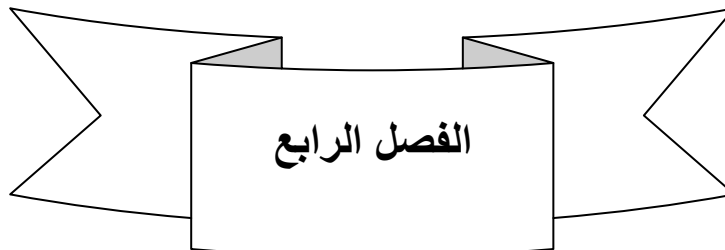
شكل (3-21): المنحنيات المميزة (تيار_ جهد) للخلية الشمسية في حالة الإظلام وفي حالة الإضاءة



شكل (3-22) : دائرة قياس منحنيات (التيار _ الجهد) في حالة الإضاءة بواسطة تغير مقاومة الحمل R_L للخلية الشمسية تحت الإضاءة



شكل (3-23) : منحنى التيار _ الجهد باستخدام مقاومة حمل R_L تحت إضاءة بقدرة معينة p_{in}



الخصائص التركيبية والضوئية للأغشية الرقيقة من رباعي
سيانو كينو ثنائي الميثان TCNQ

**Structural and Optical Characterization of
Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) Thin
Films**

الفصل الرابع

الخصائص التركيبية والضوئية للأغشية الرقيقة من رباعي
سيانو كينو ثنائي الميثان TCNQ

Structural and Optical Characterization of Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) Thin Films

من اجل دراسة الخصائص الفيزيائية لأي مركب يجب أولا فحص التركيب البلوري للمادة الأصلية في صورتها الحجمية إلى جانب التركيب للأغشية الرقيقة المحضرة منه بالتبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ على حاملات امورفية من الزجاج, واستخدم لهذا الفحص تقنيات متعددة منها التحليل بأطياف الأشعة تحت الحمراء وبتحليل فوريير (FTIR) لكل من مسحوق المادة وأغشيتها الرقيقة وأيضا بحيود الأشعة السينية (XRD) لمسحوق المادة ولأغشيتها الرقيقة وأيضا فحص التركيب البلوري بالمجهر الالكتروني الماسح (SEM) للأغشية الرقيقة من المادة. هذا بالإضافة لدراسة تأثير التلدين لأغشية الرقيقة على تركيبها البلوري.

وتعد دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة وتعيين الثوابت الضوئية للأغشية الرقيقة من اشباه الموصلات ومنها TCNQ هامة جدا لما توفره من معلومات عن التركيب النطاقي لمناطق الطاقة لشبة الموصل وبخاصة طاقة الفجوة ونطاقات الامتصاص هذه المعلومات هامة في تصميم النبايط الالكترونية والفوتوالكترونية وعلى رأسها الخلايا الشمسية هذا إلى جانب دراسة تأثير التلدين على الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة.

والمادة المستخدمة في الدراسة هي المركب العضوي رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان واسمه المختصر TCNQ استخدم كمسحوق وأيضا كأغشية رقيقة حضرت بالتبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ على حاملات زجاجية نظيفة لدراسة التركيب البلوري وعلى حاملات مستوية ضوئيا من الكوارتز الامورفي للقياسات الضوئية وتحليلها وتفسيرها كما يلي..

4-1 التركيب البلوري لـ TCNQ : Crystal Structure of TCNQ

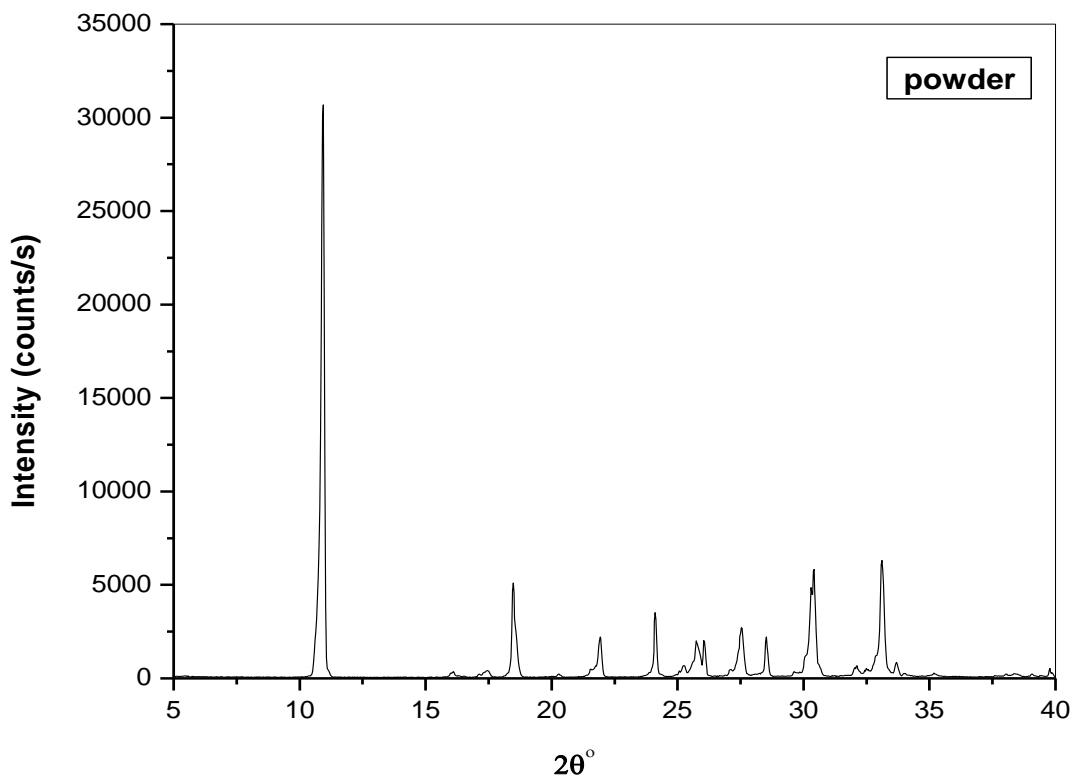
استخدم في هذا الجزء فحص التركيب البلوري لمسحوق TCNQ وأيضا لأغشيتها الرقيقة وتأثير التلدين على هذا التركيب باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية وأيضا بالمجهر الالكتروني الماسح.

4-1-1 حيود الأشعة السينية عن مسحوق TCNQ:

4-1-1 X-ray Diffraction of TCNQ Powder:

تم فحص مسحوق TCNQ بمقياس الحيود بالأشعة السينية X-ray Diffractometer عند درجة حرارة الغرفة حيث يتم تسجيل للعلاقة بين ضعف زاوية براج (2θ) وشدة الأشعة المحادة (I) وفي مدى ل 2θ من 5° إلى 40° ونماذج هذب الحيود للمسحوق يوضحها شكل (4-1) ويتضح منه وجود مجموعة من قمم الحيود مختلفة الشدة بما يدل على ان مسحوق المادة له تركيب بلوري متعدد التبلور Polycrystalline ولعدم وجود كارت مرجعي للمادة فقد استخدم برنامج للحاسوب ⁽³⁻¹⁾ Index (2003) لتعيين إحداثيات ميلر Miller indices لمستويات التبلور والتي سجلت على الشكل قرين كل قمة .

كما استخدم برنامج آخر للحاسوب لحساب ثوابت الشبكة البلورية والنتائج توضح أن مسحوق TCNQ يتبلور في نظام بلوري أحادي الميل Monoclinic بثوابت شبكة بلورية $\beta = 98.53^\circ, \alpha = \gamma = 90^\circ, a = 8.906 \text{ \AA}, b = 7.06 \text{ \AA}, c = 16.395$ ونتائج التحليل لهذب الحيود وإحداثيات ميلر مدونة بالجدول رقم [4-1] ونتائج التحليل تتفق والنتائج المستنتجة بواسطة لونج واخرين ⁽³⁻²⁾ Long etal للتركيب البلوري للبلورات الأحادية من TCNQ .



شكل (4-1) نماذج هذب حيود الأشعة السينية لمسحوق TCNQ العضوي

جدول (4-1) نتائج تحليل هذب الحيود وتحديد معاملات ميلر لمركب TCNQ

No	$2\theta_{\text{measured}}$	$2\theta_{\text{calculated}}$	d_{measured}	$d_{\text{calculated}}$	I/I_0	hkl
1	10.940	10.905	8.08	8.107	100	(002)
2	18.626	18.6	4.759	4.766	6.13	$\bar{1}$ (112)
3	21.934	21.926	4.049	4.05	7.00	$\bar{1}$ (113)
4	24.124	24.095	3.686	3.691	11.05	(113)
5	25.240	25.208	3.526	3.53	2.03	(020)
6	25.753	25.808	3.456	3.449	6.14	(021)
7	26.069	26.034	3.415	3.42	5.98	$\bar{1}$ (114)
8	27.545	27.537	3.235	3.236	8.64	(022)
9	28.527	28.501	3.126	3.129	6.88	(114)
10	30.274	30.215	2.949	2.955	12.91	(023)
11	32.068	32.128	2.788	2.784	1.52	(204)
12	33.117	33.124	2.703	2.702	20.04	(006)
13	33.683	33.639	2.658	2.662	2.57	(024)

4-1-2 حيود الأشعة السينية عن الأغشية الرقيقة من TCNQ:

4-1-2 X-ray Diffraction of TCNQ Thin Films

ولدراسة التركيب البلوري للأغشية الرقيقة من TCNQ تم تحضير عدد من الأغشية الرقيقة مختلفة السمك بتقنية التبخير الحراري المعتاد على حوامل زجاجية مستوية نظيفة وبسمك يتراوح بين 100 إلى 200 نانومتر وبمعدل ترسيب 2 نانومتر / ثانية وقد اتضح أن لجميع العينات قمة حيود واحدة تناظر مستوى الرص (022) وهو ما يعرف باسم الاتجاه المفضل للإنباء Preferred orientation وهذا التركيب لا يعتمد بدرجة كبيرة على سمك هذه الأغشية ويوضح شكل (4-2b) هذب الحيود لغشاء من TCNQ بسمك 187 نانومتر بالمقارنة مع هذب حيود المسحوق للمادة (4-2a). وأيضا هذب الحيود لنفس الغشاء بعد تلدينه عند درجة حرارة 150 سيليزية لمدة ساعة (4-2c) حيث يلاحظ عدم وجود تغير جوهري في التركيب البلوري نتيجة التلدين .

وقد تم حساب حجم التبلورات Crystallite size لمادة الغشاء وذلك باستخدام معادلة شيرر

Scherrer's Equation

$$D = \frac{0.95 \lambda}{\beta' \cos \theta} \dots \dots \dots (4 - 1)$$

حيث λ الطول الموجي لأشعة اكس المستخدمة ويساوي λ Cu K_{α} (= 1.5418Å)

θ زاوية براج للحيود والمناظرة لمستوى الرص (022)

β' اتساع طيف هذب الحيود عند منتصف الشدة Wild at half maximum للمستوى

(022) والذي يمكن حسابه بدقة من حساب β_m وهي اتساع خط طيف الحيود للمستوى

(022) لمسحوق المادة , β_f اتساع خط طيف الحيود للمستوى (022) للغشاء الرقيق

والتعويض في المعادلة

$$\beta' = \sqrt{\beta_m^2 - \beta_f^2} \dots \dots \dots (4 - 2)$$

والنتائج توضح أن حجم التبلورات D للأغشية الرقيقة كما حضرت وأيضا بعد التلدين في

حدود 60 nm وهذا يعني أن الأغشية الرقيقة من TCNQ والمحضرة بالتبخير الحراري

المعتاد ذات تركيب نانوي nanocrystals وهذا ما تم التأكد منه باستخدام فحص التركيب

بالمجهر الإلكتروني الماسح .

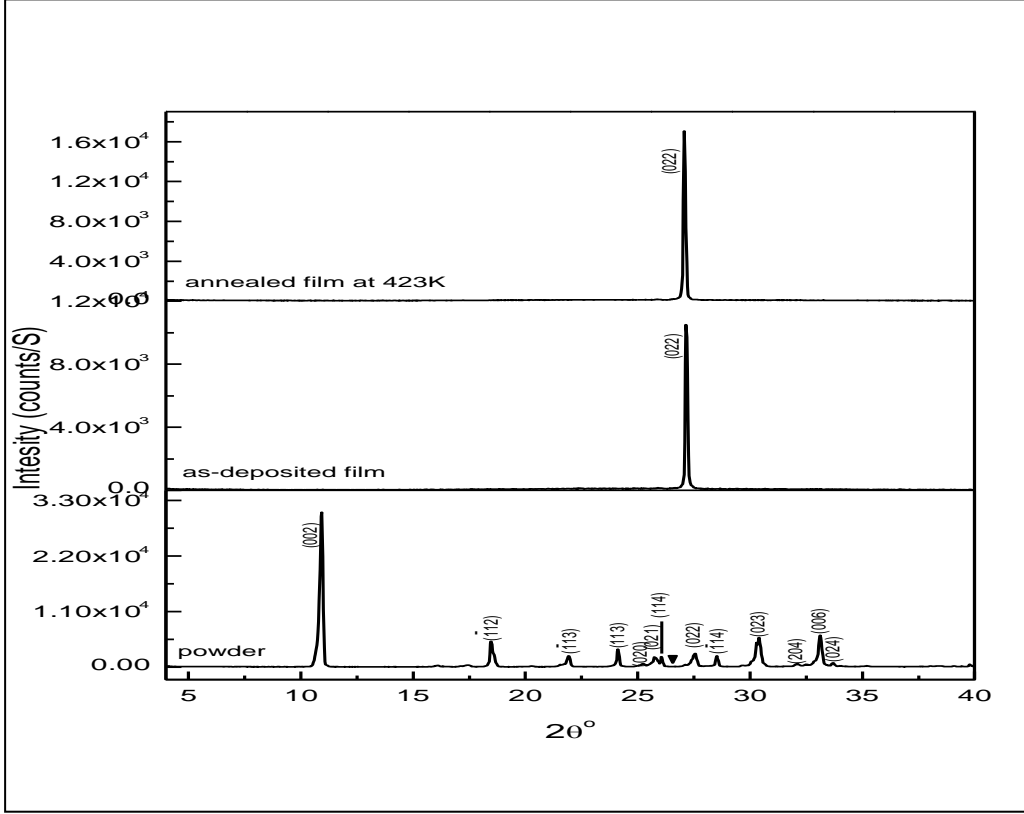
4-1-3 فحص تركيب الأغشية الرقيقة من TCNQ بالمجهر الإلكتروني الماسح

4-1-3 Structure Investigation of TCNQ Films by Scanning Electron

Microscope

حضرت عينات بسمك 200 نانومتر على حاملات من الزجاج وتم تكسيتهما بطبقة من الذهب في حدود 20 نانومتر للفحص بالمجهر الالكتروني الماسح وتقنية الفحص والتحضير تم شرحها تفصيلاً في الفصل الثالث من هذه الرسالة.

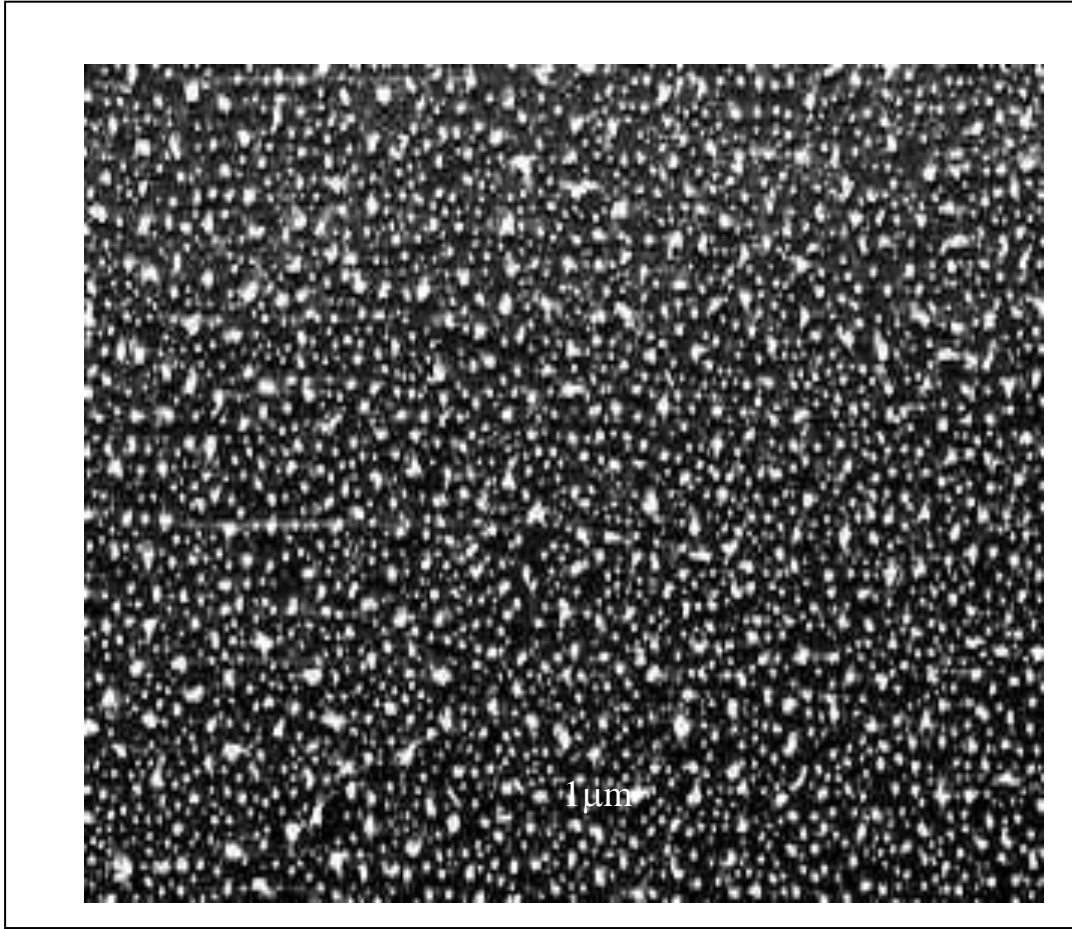
شكل (3-4) ويوضح صورة للتركيب السطحي للأغشية الرقيقة من TCNQ مأخوذة بواسطة المجهر الالكتروني الماسح وتوضح توزيع متجانس للتبلورات النانوية للعينة وبحجم للتبلورات في حدود 60 نانومتر وهذا ما يؤكد النتيجة لحساب حجم التبلورات بالأشعة السينية وتجانس التوزيع للتبلورات يؤكد الاتجاه المفضل للإنباء في العينة.



شكل (4-2) يوضح (a) هذب حيود المسحوق للمادة

(b) هذب الحيود لغشاء من TCNQ بسك 187 نانومتر.

(c) هذب الحيود لنفس الغشاء بعد تدينه عند درجة حرارة 150 سيليزية لمدة ساعة.



شكل (4-3) صورة للتركيب السطحي للأغشية الرقيقة من TCNQ مأخوذة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح.

4-2 فحص التركيب لـ TCNQ بدراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء وتحليل فوريير (FT-IR)

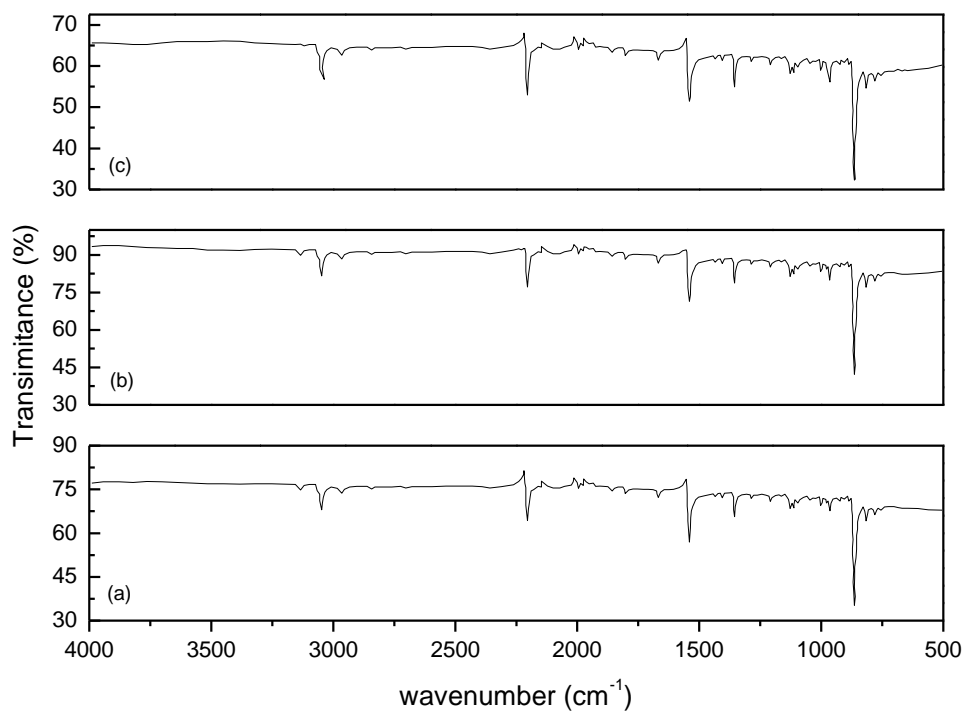
4-2 Infrared Spectra Investigation of TCNQ

استخدمت تقنية أطيف الامتصاص في منطقة طيف الأشعة تحت الحمراء وتحليل فورير في التعرف على التركيب الكيميائي البنائي (4-1) لجزئ TCNQ في مسحوق المادة وأيضا في أغشيتها الرقيقة قبل وبعد تلدينها عند درجة 423 كلفن لمدة ساعة. وقد استخدمت هذه التقنية في هذا البحث بهدف التأكد من أن تقنية التبخير الحراري المعتاد والمستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة لـ TCNQ هي تقنية ملائمة للحصول على أغشية رقيقة لها نفس التركيب الكيميائي البنائي لمسحوق المادة وهو ما يسمى بالتركيب الكيميائي البنائي السليم integrity وذلك من مقارنة أطيف FTIR للمسحوق بالأطيف للأغشية الرقيقة.

وقد تمت هذه الدراسة بخلط كمية ضئيلة من مسحوق المادة مع كمية مماثلة من مسحوق بروميد البوتاسيوم الجاف KBr تم قياس منحنيات الامتصاص في منطقة الأشعة تحت الحمراء وتحليل فورير باستخدام اسبكتروفوتومتر الأشعة تحت الحمراء. وبالنسبة للأغشية الرقيقة فقد حضرت كمجموعتين على حاملات من بلورات أحادية من بروميد البوتاسيوم المستوى ضوئيا المجموعة الأولى تم فحصها بعد التحضير كما هي والمجموعة الأخرى فحصت بعد تلدينها عند 423 درجة كلفينية لمدة ساعة.

ونتائج أطيف الامتصاص بالأشعة تحت الحمراء وتحليل فورير يوضحها شكل (4-4) لمسحوق المادة ولأغشيتها الرقيقة كما حضرت وأيضا لنفس الأغشية بعد تلدينها عند 423 كلفن. حيث يلاحظ تماثل الأطيف للمسحوق ولأغشية الرقيقة كما حضرت وبعد تلدينها بما يدل على أن تقنية التبخير الحراري المعتاد تقنية ملائمة لتحضير أغشية رقيقة على الروابط بين ذرات الجزئ من خلال هذه الأطيف والتي تمثل علاقة بين الشدة I والعدد الموجي $\bar{\nu}$ للمسحوق ولأغشية الرقيقة ونتائج تحديد الروابط في الجزيئات والتعرف عليها assignment مدونة بالجدول [4-2]





شكل (4-4) نتائج أطياف الامتصاص بالأشعة تحت الحمراء وبتحليل فوريير (a) لمسحوق المادة (b) للاغشية الرقيقة (c) لنفس الاغشية بعد تلدينها عند 423 كلفن

جدول [4-2] جدول أطياف TCNQ للتعرف على نوع الروابط لكل قمة امتصاص

Wavenumber (cm ⁻¹)			Assignment
Powder	As deposited film	Annealed film	
3050.02	3049.73	3049.11	C-H stretching in aromatic ring
2222.54	2221.10	2221.5	C≡N stretching vibrations
1671.12	1670.50	1670.85	C=C stretching (non aromatic)
1541.71	1540.39	1540.87	C=C stretching (aromatic)
1353.03-961.33	1352.59-961.68	1352.90-962.12	C-H bending in plane
858.09-772.33	856.83-773.10	857.13-771.45	C-H bending out of plane

4-3 الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة من رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان:

4-3 Optical Properties of Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) Thin Films

الخصائص الضوئية للجوامد من أشباه الموصلات ومنها أشباه الموصلات العضوية تتمثل في تعيين الثوابت الضوئية للأغشية الرقيقة من المادة وهي معامل الانكسار المركب $\tilde{n}_c = \bar{n} - ik$ بمعركتيه الحقيقية والمعروفة باسم معامل الانكسار Refractiveindex (n) والمركبة التخيلية والمعروفة باسم دليل الامتصاص Absorption index (k) وكلاهما دوال في الطول الموجي (λ) للضوء الساقط على العينه ولذا فان دراسة الخصائص الضوئية لشبة موصل تعني تعيين منحنيات السلوك الطيفي لمعامل الانكسار ($n \sim \lambda$) وايضا منحنيات السلوك الطيفي لدليل الامتصاص ($k \sim \lambda$) وهذا الأخير يمكن تحويله إلى علاقة للسلوك الطيفي لمعامل الامتصاص Absorption coefficient ($\alpha \sim hv$) كدالة في طاقة الفوتونات الساقطة (hv) Photon energy وذلك من خلال المعادلتين

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \text{ cm}^{-1} \quad hv = \frac{1.24}{\lambda_{\mu m}} \text{ eV} \dots\dots\dots(4-3)$$

وترجع أهمية دراسة الخصائص الضوئية للمواد في الحصول على معلومات عن قيم الثوابت الضوئية للمادة في مدى واسع من الأطوال الموجية حيث تستخدم هذه المعلومات في تصميم وتصنيع القطع الضوئية والنبائط الضوئية ذات الاستخدامات التكنولوجية المختلفة . وتستخدم قياسات منحنيات السلوك الطيفي لدليل الامتصاص لشبه الموصل في التعرف على التركيب النطاقي Band structure وتعيين نوع وقيمة طاقة الفجوة (E_g) لشبة الموصل. وأيضا فان دراسة منحنيات السلوك الطيفي لمعامل الانكسار المعروفة باسم منحنيات التفريق ($n \sim \lambda$ Dispersion curve) هامة جداً لارتباطها بالاستقطابية الالكترونية (Electronie polarizability) والمجالات الموضعية (Local fields) داخل المادة ولاستخداماتها في تصميم وصناعة النبائط الضوئية التكاملية والمرشحات الضوئية والتضمين الضوئي (Optical modulation) حيث يشكل معامل الانكسار بارمتر هام جداً في تصميم العديد من النظم الضوئية.

ومن المعلوم أن الجوامد من أشباه الموصلات تصبح عينات نموذجية للقياسات الضوئية في حالة كونها على هيئة أغشية رقيقة Thin films حيث تتوفر فيها الاستوائية الضوئية لسطوح العينات Optical flat وتجانس السمك والتركيب للغشاء ولذلك فان الهدف الأساسي في هذا الفصل من الرسالة هو دراسة وتعيين الثوابت الضوئية لأغشية رقيقة من مادة TCNQ والمحضرة بتقنية التبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ وتم تعيين الثوابت الضوئية بطريقة اسبكتروفوتومترية. كما تم دراسة تأثير التلدين على الخصائص الضوئية لهذه الأغشية الرقيقة.

وتقنية التحضير للعينات والقياسات الضوئية تم عرضها تفصيلاً في الفصل الثالث من هذه الرسالة والنتائج وتحليلها كما يلي:

في هذا الجزء من الرسالة تم تحضير أغشية رقيقة مختلفة السمك من TCNQ المحضر بالتبخير الحراري المعتاد على حاملات من الكوارتز الامورفي المستوى ضوئياً والسابق تنظيفها ونتائج الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة من (TCNQ) وبتأثير التلدين يمكن استعراضها فيما يلي:

شكل (4-5) يوضح منحنيات التوزيع الطيفي للنفاذية والانعكاسية لعينة كمثل بسمك 167 نانومتر كما حضرت وأيضاً بعد تلدينها عند 423 كلفن لمدة ساعة ويتضح من الشكل أن التوزيع الطيفي ينقسم إلى منطقتين الأولى للأطوال الموجية في المدى من (980-200 nm) نانومتر وفيه يتضح أن مجموع قيمة R,T عند أي طول موجي في هذا المدى اقل من الواحد الصحيح وهذا يعنى وجود إمتصاص في هذا المدى والمنطقة الثانية عند الأطوال الموجية الأكبر من 980 نانومتر وفيها مجموع كل من T,R عند أي طول موجي في هذا المدى من الأطوال الموجية مساويا الواحد الصحيح وهذا يعنى أن المادة في هذا المدى تعتبر منفذة للضوء (شفافة غير ماصة)

كما يلاحظ نقص طفيف في قيم الانعكاسية وزيادة طفيفة لقيم النفاذية بتأثير التلدين أيضاً حيث توجد منطقة امتصاص في مدى الطيف من (500-700 nm) ويلاحظ أيضاً إزاحة زرقاء بتأثير التلدين وباستخدام القيم المطلقة لكل من R ,T وبالتعويض في المعادلة يمكن حساب معامل الامتصاص α

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right] \dots \dots \dots (4-4)$$

حيث d هو سمك العينة.

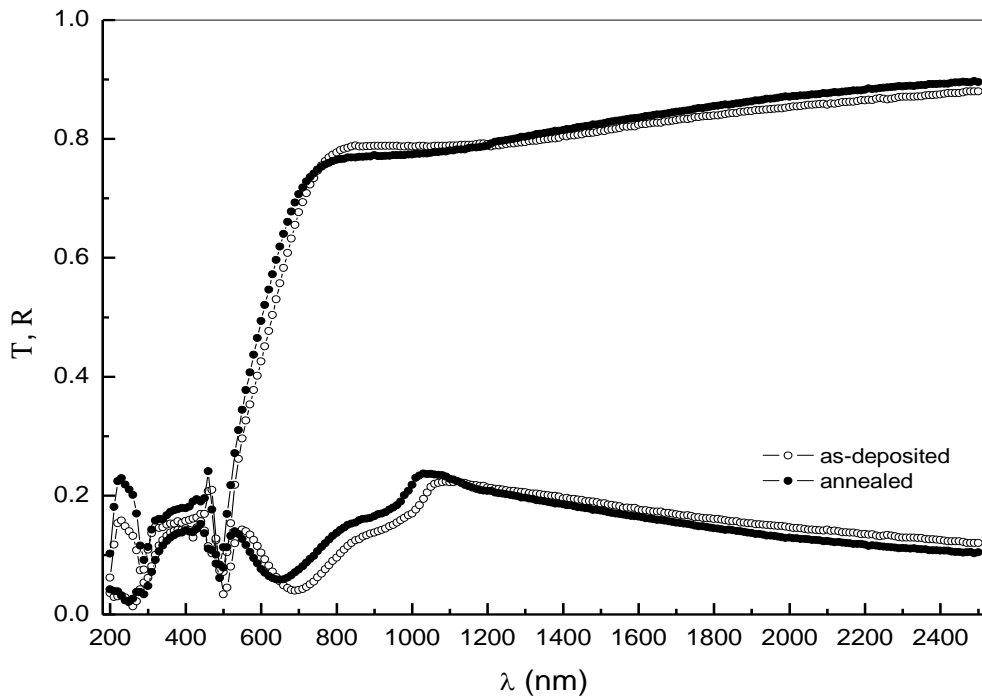
و شكل (4-6) يوضح السلوك لمعامل الامتصاص للعينات كما حضرت وأيضاً بعد التلدين للأغشية الرقيقة من (TCNQ) ويلاحظ من الشكل قيم عالية لمعامل الامتصاص في حدود ($10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$) وتبدو قمتين عاليتين للامتصاص عند طاقة (2.49, 4.35) eV وتنقص هذه القيم بتأثير التلدين ويحدث إزاحة لحافة الامتصاص تجاه القيم العالية لطاقة الفوتونات.

يمكن حساب دليل الامتصاص من قيم معامل الامتصاص حيث

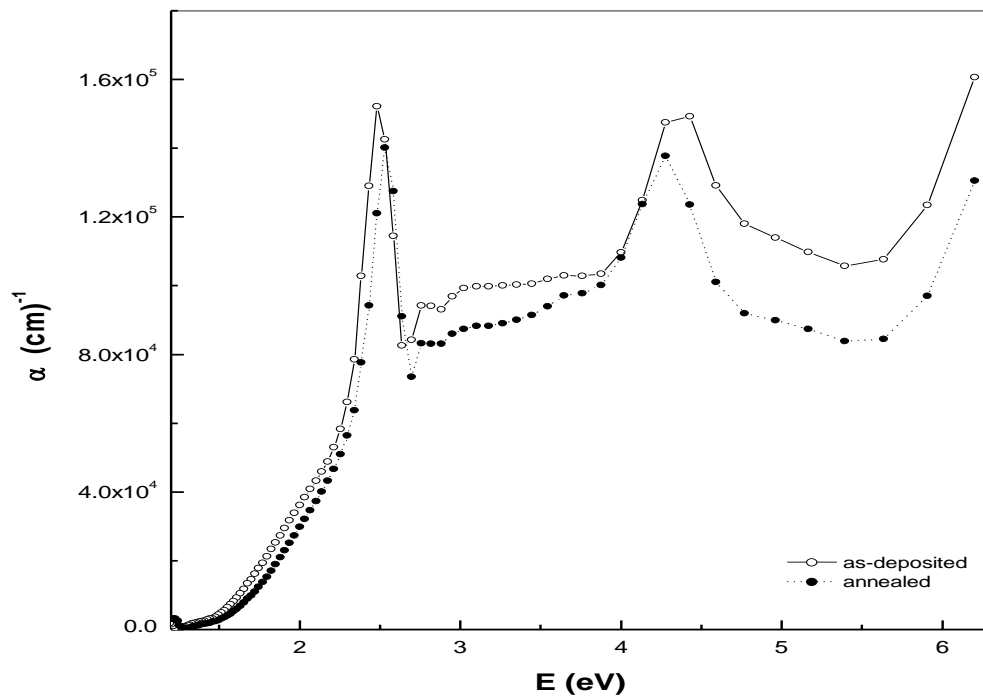
$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

$$\therefore k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$$

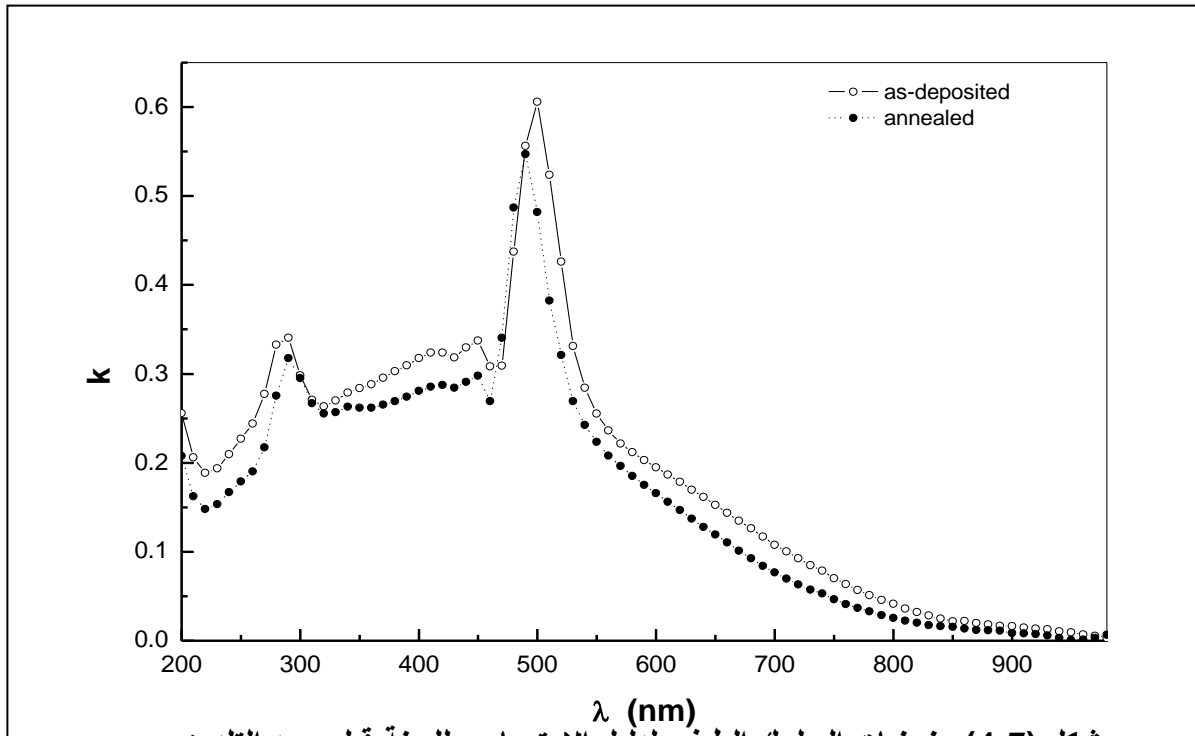
وبرسم العلاقة بين k و λ حصلنا على الشكل (4-7) للعينات بعد التحضير وأيضاً بعد التلدين ومن الشكل تبدو أربعة قمم في منطقة الأشعة فوق البنفسجية ومنطقة الضوء المرئي وهذا يدل على الانتقالات خلال الأروبيتالات $\pi - \pi^*$ وذلك للروابط القوية والروابط الضعيفة بين الذرات بينما ينتهي الامتصاص عند قيمة الطول الموجي (930 nm).



شكل (4-5) منحنيات التوزيع الطيفي للانعكاسية R والنفاذية T كدالة في الطول الموجي للضوء الساقط على العينات بعد التحضير مباشره (asdeposited) وبعد التلدين (annealing)



شكل (4-6) يوضح السلوك لمعامل الامتصاص للعينات كما حضرت وأيضا بعد التلدين للأغشية الرقيقة من (TCNQ)

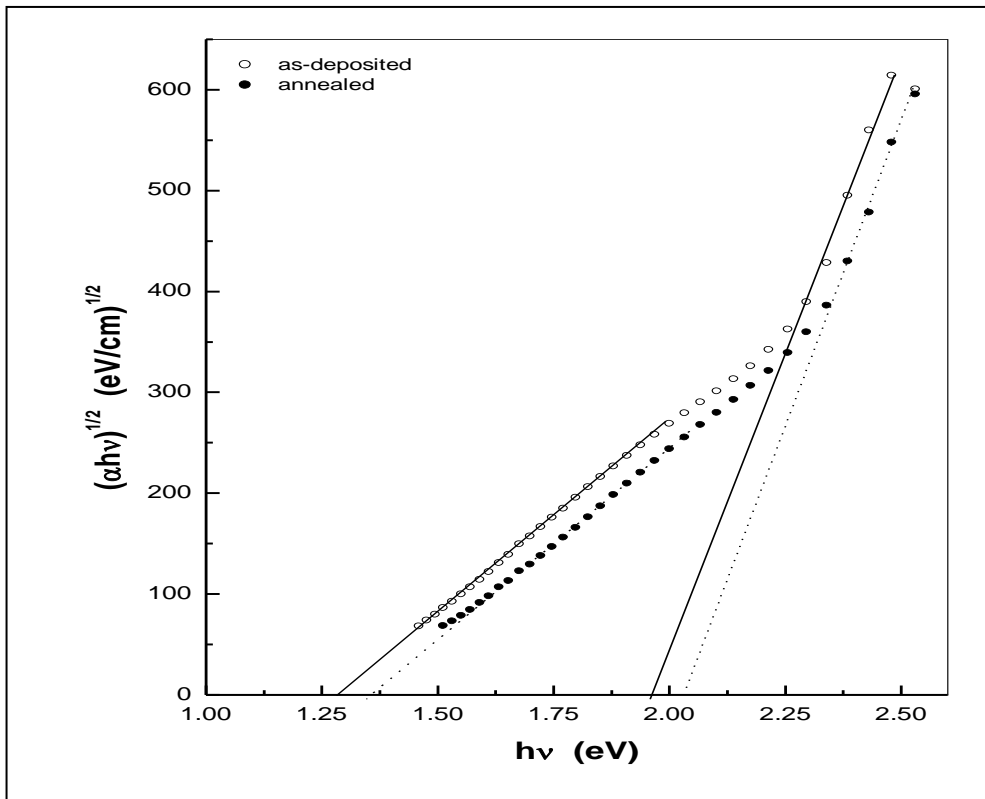


شكل (4-7) منحنيات السلوك الطيفي لدليل الامتصاص للعينة قبل وبعد التلدين

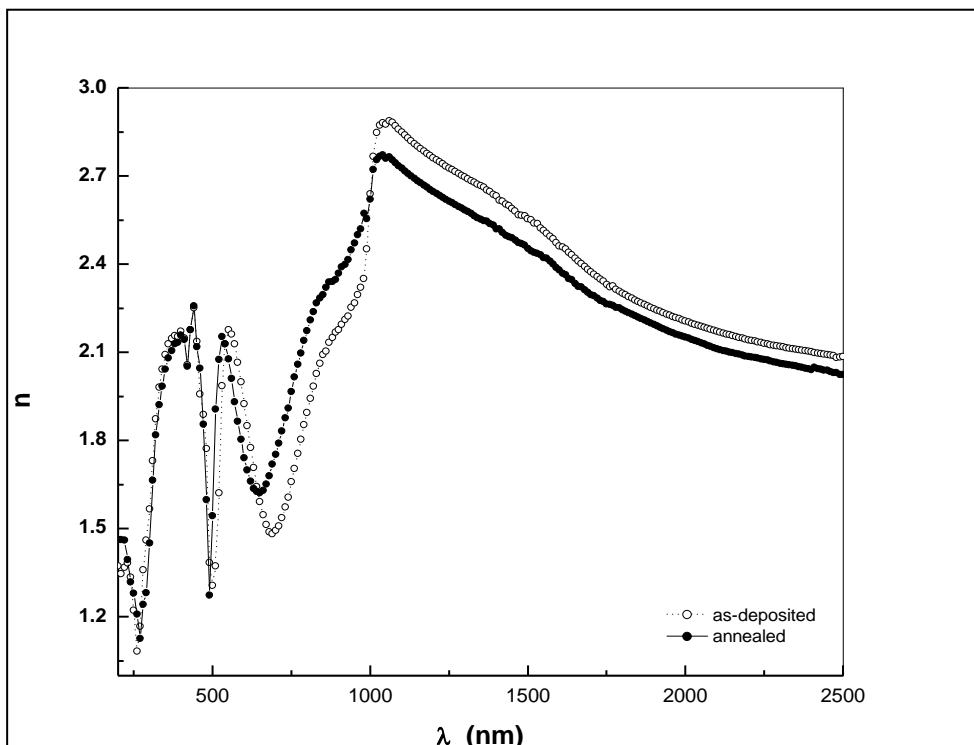
شكل (4-8) يبين العلاقة بين $(ahv)^{1/2}$, (hv) وفيها امتداد الخطوط المستقيمة تقطع محور (hv) عند قيم الطاقة $E_1 = 1.255 eV$, $E_2 = 1.95 eV$ حيث E_1 , E_2 تمثل فجوتي الطاقة الغير مباشرة نتيجة الانتقالات عبر الاروبيتالات حيث قيمة $E_2^{ind} = 1.95 eV$ وبتأثير التلدين فانه يحدث زيادة طفيفة في كل من E_1 , E_2 فتصبح $E_1 = 1.32 eV$, $E_2 = 2.03 eV$ وهذه الزيادة نتيجة لزيادة التبلور بتأثير التلدين. نجد معامل الانكسار n يرتبط بقيم دليل الامتصاص k بالمعادلة

$$n = \frac{1+R}{1-R} \left[\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2 \right]^{1/2} \quad (4-5)$$

والشكل (4-9) يبين العلاقة ($n \sim \lambda$) للعينات كما حضرت وأيضا بعد التلدين ومن الشكل تبدو أربعة قمم عند (230,423,450,1050 nm) في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمنطقة المرئية وهذا ينتمي إلى نموذج المتذبذب المتعدد Multi oscillator model وعند قيم الطول الموجي اكبر من (1100 nm) فان السلوك الطيفي لقيم n يبدو سلوك طيفي عادي [ثابت] وهذا ينتمي الى نموذج المتذبذب الاحادي Single oscillator model من هذه المنطقة أمكن حساب كل من E_0 [طاقة المتذبذب] , E_d [طاقة التفريق] وثابت العزل الكهربائي عند الترددات العالية ϵ_∞ وايضا ثابت العزل الكهربائي للبلورة. ويحدث إزاحة لهذه القمم تجاه الأطوال الموجية الأقل بتأثير التلدين.



شكل (4-8) يبين العلاقة بين $(\alpha hv)^{1/2}$, (hv)



شكل (4-9) يبين العلاقة $(n \sim \lambda)$ للعينات كما حضرت وايضا بعد التلدين

وشكل (4-10) يبين العلاقة بين $(n^2 - 1)^{-1}$ وطاقة الفوتونات $(hv)^2$ حيث امكن حساب

كل من ϵ_L , ϵ_∞ من الاجزاء المقطوعة من الخط المستقيم ومن معادلة لورانتز-لورانتز الآتية

$$\frac{1}{(n^2 - 1)} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{1}{E_d E_0} E^2 \dots \dots \dots (4-6)$$

أمكن حساب كل من E_d , E_0 من ميل الخط المستقيم حيث الميل $\text{slope} = \frac{1}{E \cdot E_d}$ وقيم كل من

E_d , E_0 , ϵ_L , ϵ_∞ للعينات كما حضرت وبعد التلدين مدونة في الجدول (4-3)

جدول [4-3] يبين قيم كل من E_d , E_0 , ϵ_L , ϵ_∞ للعينات كما حضرت وبعد التلدين

Film condition	$E_o(eV)$	$E_d(eV)$	ϵ_∞	ϵ_L	N/m^* ($gm^{-1}cm^{-3}$)
As deposited	2.24	10.95	5.88	6.44	4.09×10^{47}
Annealed	2.21	10.24	5.7	6.19	4.7×10^{47}

ومن المعادلة الآتية

$$n^2 = \epsilon_L - \frac{e^2 N}{\pi c^2 m^*} \lambda^2 \dots \dots \dots (4-$$

7)

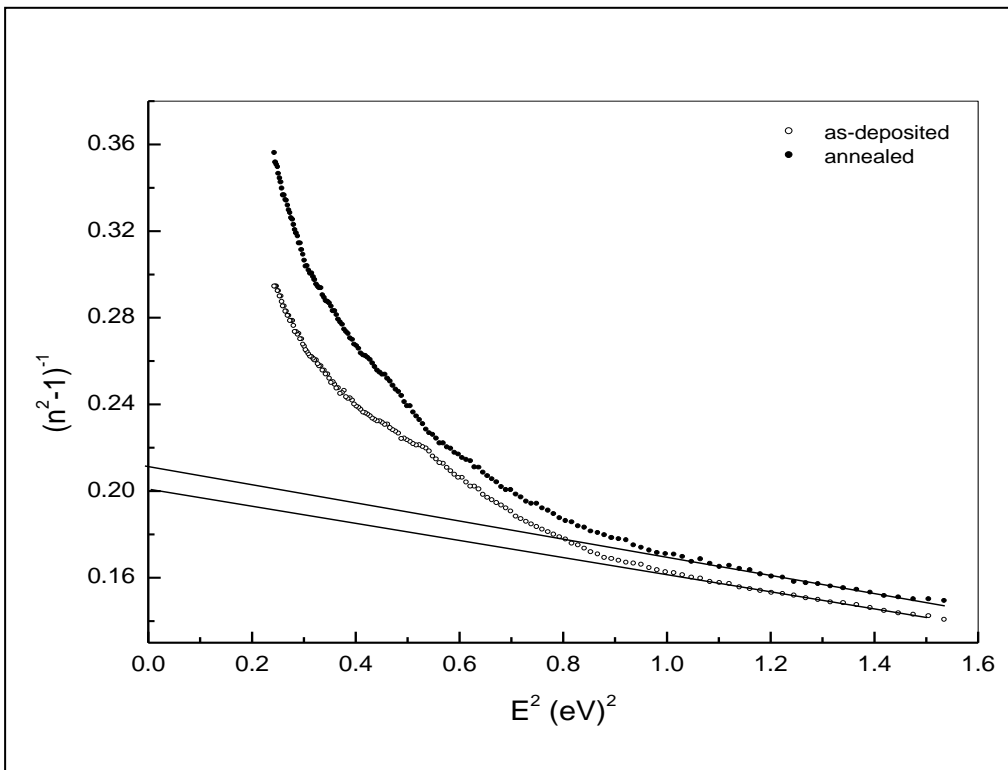
حيث $\frac{N}{m^*}$ نسبة حاملات الشحنة الحرة إلى الكتلة الفعالة ، c سرعة الضوء ، e شحنة الإلكترون.

ومن العلاقة السابقة أمكن رسم العلاقة بين n^2 ، λ^2 ويبين الشكل (4-11) علاقة n^2 ، λ^2 للعينات كما حضرت وايضا بعد التلدين وبحساب القيم السابقة ومن الجدول نجد ان قيم كل من ϵ_∞ ، ϵ_L ، $\frac{N}{m^*}$ للعينات كما حضرت وبعد التلدين وبتأثير التلدين نجد تناقص في قيمة ϵ_L وزيادة في قيمة $\frac{N}{m^*}$ وهذا يرجع الى مشاركة حاملات الشحنة الحرة .

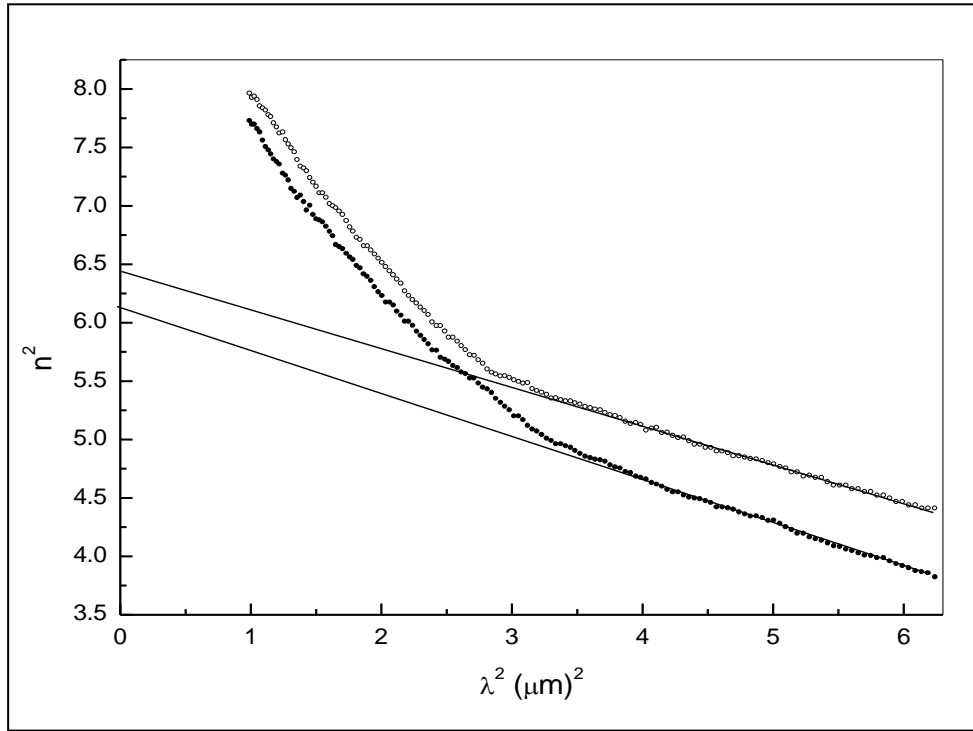
وشكل (4-12)،(4-13) يبين دالة فقد الطاقة الحجمي ودالة فقد الطاقة السطحي حيث أنهما يرتبطان بدوال العزل كما يلي

$$(VELF) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} , (SELF) = \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 1)^2 + \epsilon_2^2} \dots \dots \dots (4-8)$$

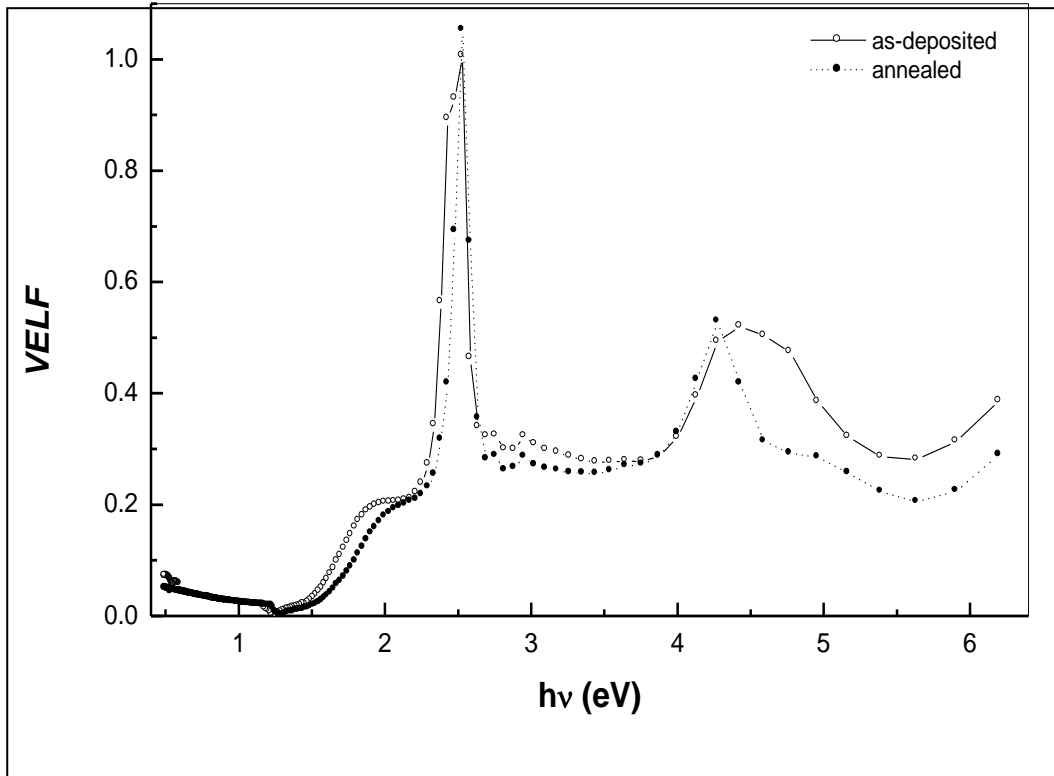
ومن الشكل يتضح أن دالة فقد الطاقة الحجمي (Bulk volum) اكبر من فقد الطاقة السطحي.



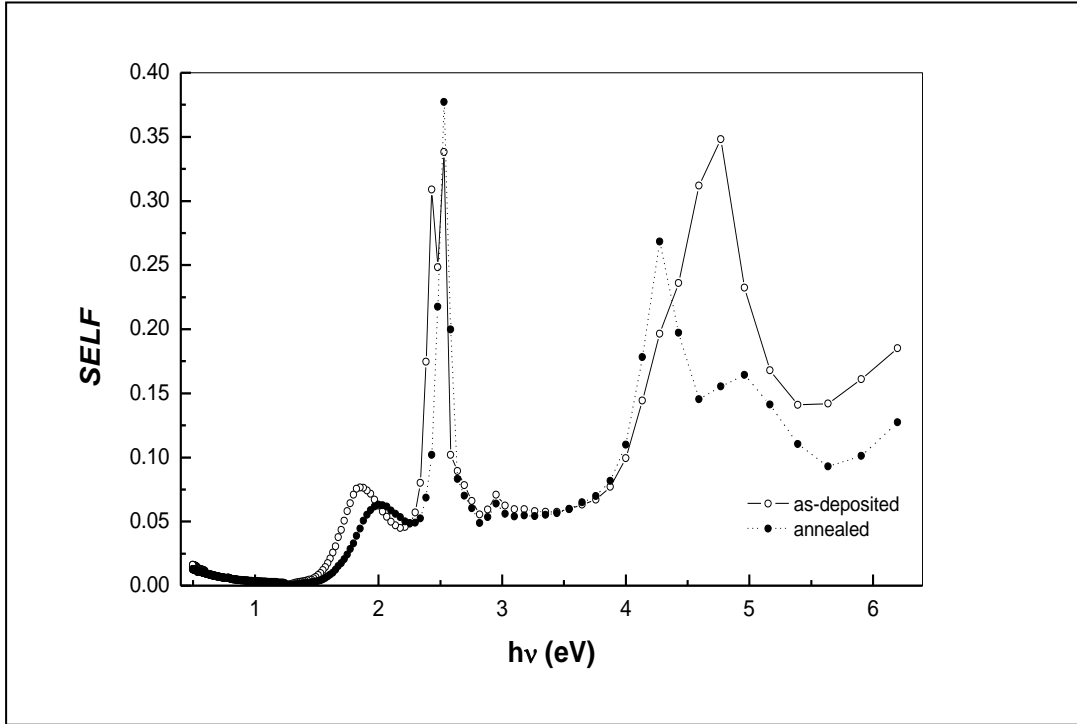
شكل (4-10) يبين العلاقة بين $(n^2 - 1)^{-1}$ وطاقة الفوتونات $(hv)^2$



شكل (4-11) علاقة n^2 , λ^2 للعينات كما حضرت وأيضاً بعد التلدين



شكل (4-12) دالة فقد الطاقة الحجمي



شكل (4-13) دالة فقد الطاقة السطحي

الفصل الخامس

الخصائص الكهربائية والفولتضوئية للوصلات الثنائية غير المتجانسة من النظام ذهب /TCNQ/ ارسينيد الجاليوم/ذهب خلايا شمسية من (مركب عضوي / مركب غير عضوي)

الفصل الخامس

الخصائص الكهربائية والفولتضوئية للوصلات الثنائية غير المتجانسة من النظام ذهب /TCNQ/ ارسينيد الجاليوم/ذهب كخلايا شمسية من (مركب عضوي / مركب غير عضوي)

Electrical and Photovoltaic Properties of Heterojunction Au/TCNQ/GaAs/Au as a Solar Cell (O/I)

يتناول هذا الفصل تحليل ومناقشة نتائج قياس منحنيات التيار- جهد في حالة الإظلام والإضاءة وأيضا منحنيات السعة - جهد لوصلات ثنائية غير متجانسة من نظام (I/O) محضرة بتقنية التبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ لشبه الموصل العضوي TCNQ على حاملات من ارسينيد الجاليوم GaAs من النوع الموجب P-type تم تنظيفها وتنميشها etching مع الكترودين أوميين من الذهب تم تحضيرها بالتبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ للسطح السفلي لشريحة ارسينيد الجاليوم وعلى السطح العلوي لـ TCNQ على شكل شبكة مجمعه للتيار الناشئ عن امتصاص الضوء في الوصلة وتقنيات تحضير النبيطة بخطواتها المختلفة وأيضا تقنيات قياس الأداء للنبيطة وكفاءتها كخلية شمسية معروضة تفصيليا في الفصل الثالث من هذه الرسالة.

ولبدء بنتائج القياسات للمقاومة النوعية الكهربائية ρ للأغشية الرقيقة من TCNQ كدالة في درجة حرارة العينة.

5-1 نتائج قياسات المقاومة النوعية الكهربائية في حالة الإظلام للأغشية الرقيقة من TCNQ

5-1 Dark Electrical Resistivity of (TCNQ) Thin Films

تم تحضير عدد من الأغشية الرقيقة مختلفة السمك من TCNQ على حاملات زجاجية مستوية سبق تنظيفها بعناية وتم تقسيم العينات إلى ثلاث مجموعات متماثلة السمك الأولى كما حضرت والثانية تم تلدينها عند 323 كلفن لمدة ساعتين والمجموعة الثالثة تم تلدينها عند 373 كلفن لمدة ساعتين والتلدين تم في فرن تفريغ 10^{-1} بسكال بهدف دراسة تأثير التلدين على الخصائص الكهربائية للأغشية الرقيقة من TCNQ وبعد التلدين تم ترسيب الكترودين من الذهب لكل عينه بالتبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ باستخدام أقنعه (maslc) مناسبة بنظام الكترودين على السطح عند الطرفين للعينة Planer Configuration لتصبح العينات قابلة للقياس حيث يتم القياس بتقنية المجسين في فرن مظلم يتم التحكم في درجة حرارته وتقنيات التحضير للعينات وتقنية القياس مشروحة بالتفصيل في الفصل الثالث من هذه الرسالة.

وقد تم تعيين المقاومة النوعية الكهربائية ρ للأغشية الرقيقة من TCNQ كما حضرت وبعد التلدين كدالة في درجة حرارة العينة T بالكلفن في المدى من 298 إلى 373 كلفن ومن المعلوم أن علاقة المقاومة النوعية الكهربائية ρ بدرجة الحرارة T للعينة لشبه الموصل تخضع لمعادلة ارهينيوس⁽¹⁵¹⁾ Arrhenius equation

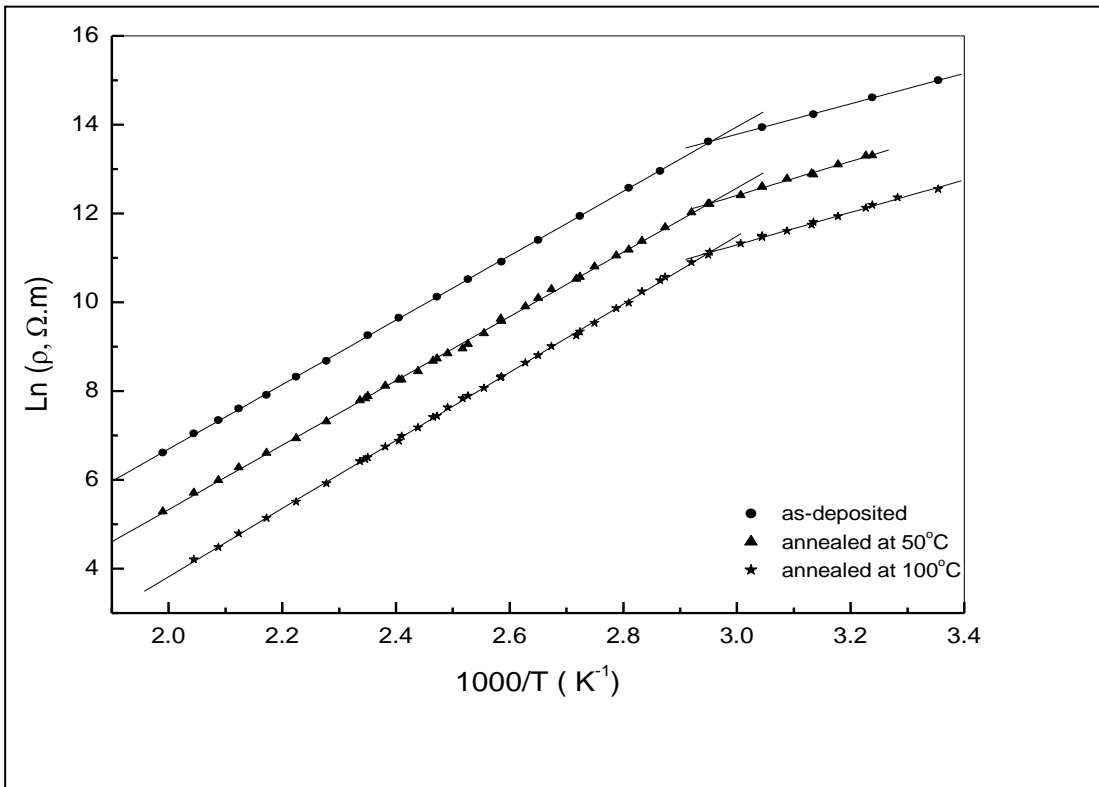
$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \dots \dots \dots (5-1)$$

حيث ρ_0 الحد السابق للدالة الأسية ، ΔE طاقة التنشيط الحراري ، k_B ثابت بولتزمان ، T درجة حرارة العينة.

والمعادلة السابقة يمكن تمثيلها بيانيا كعلاقة بين لوغاريتم المقاومة النوعية الكهربائية $\ln \rho$ ومقلوب درجة الحرارة (1/T) هذه العلاقة خط مستقيم من ميله يمكن تعيين طاقة التنشيط شكل (5-1) يوضح العلاقة بين $\ln \rho$ و (1000/T) لغشاء رقيق من TCNQ بسلك بمقدار 187 نانومتر كمثال وأيضا نفس العلاقة لنفس السمك بعد تلدينه عند 323 كلفن وأيضا بعد تلدينه إلى 373 كلفن والتلدين لمدة ساعتين في فرن مظلم ومفرغ 10^{-1} بسكال وفي كل الحالات نلاحظ وجود خطين مستقيمين في مدى درجات الحرارة المستخدمة في القياس ودلالة ذلك أولا وجود السلوك شبه الموصل للأغشية قبل التلدين وبعده وثانيا وجود آليتين للتوصيل في هذا المدى من درجات الحرارة آلية سائدة عند درجات الحرارة الأقل والأخرى تسود في درجة الحرارة الأعلى . ثالثا وعند أي درجة حرارة فان التلدين يزيد من قيمة المقاومة النوعية الكهربائية بما يزيد عن رتبتين . وبالنسبة لوجود آليتين للتنشيط في مدى درجات الحرارة المستخدمة فان معادلة ارهينيوس السابقة يعاد صياغتها لتتفق مع النتائج العملية وتصبح على الصورة

$$\rho = \rho_{01} e^{\left(\frac{\Delta E_1}{k_B T}\right)} + \rho_{02} e^{\left(\frac{\Delta E_2}{k_B T}\right)} \dots \dots \dots (5-2)$$

في مدى درجات الحرارة الأقل حيث الآلية للتوصيل هي آلية عارضة (غير ذاتية) Extrinsic بطاقة تنشيط 0.29 إلكترون فولت بينما في مدى درجات الحرارة الأعلى بطاقة تنشيط بمقدار 0.62 إلكترون فولت وهي قيمة تمثل تقريبا نصف طاقة الفجوة الأولية والمستنتجة ضوئيا في الفصل السابق من هذه الرسالة بالمقدار 1.255 إلكترون فولت للأغشية كما حضرت وبالمقدار 1.32 إلكترون فولت للأغشية الملدنه وهذا يدل على أن آلية التوصيل الثانية عند درجات الحرارة الأعلى هي آلية توصيل ذاتي (Intrinsic) وان التلدين تغير من قيمة الموصلية ولكن تأثيره ضعيف جدا على طاقات التنشيط الحرارية.



شكل (5-1) علاقة لوغار يتم المقاومة الكهربائية النوعية ρ بمقلوب درجة حرارة العينة $1000/T$ للأغشية الرقيقة من TCNQ وتأثير التلدين عليها

5-2 المنحنيات المميزة (التيار- جهد- درجة الحرارة) للوصلة الثنائية Au/TCNQ/P-GaAs/Au في حالة الإظلام

5-2 Dark (I-V-T) Characteristic Curves of the Au/TCNQ/P- GaAs /Au Heterojunction

تمت دراسة المنحنيات المميزة (للتيار- جهد) للوصلات الثنائية غير المتجانسة للنظام Au/TCNQ/P-GaAs/Au في حالة الإظلام للتحيز الأمامي والخلفي (+0.8V إلى -0.8V) وعند درجات الحرارة المختلفة في المدى من (25 إلى 100 درجة سيليزية) كما سبق شرحه بالتفصيل في الفصل الثالث من هذه الرسالة.

شكل (5-2) يوضح علاقة (التيار – جهد) للوصلة تحت الدراسة وعند درجات حرارة مختلفة ومنها يتضح سلوك تقويم التيار في الوصلة ففي حالة التحيز الأمامي يزداد التيار المار زيادة لوغار يتمية مع زيادة الجهد عند الجهود الأقل نسبياً ثم زيادة خطية للجهود الأعلى نسبياً وهذا السلوك يتكرر بنفس الكيفية عند درجات الحرارة المختلفة مع ملاحظة زيادة التيار للانحياز الأمامي مع زيادة درجة حرارة العينة عند أي جهد ثابت في مدى القياس المستخدم أما في حالة الانحياز الخلفي فيمر تيار ضعيف يعرف باسم تيار التشبع العكسي reverse saturation current لا يعتمد بشدة على جهد الانحياز الخلفي reverse bias voltage (154-155) هذا السلوك التقويمي للوصلة يخضع لمعادلة الدايفود على الصورة

$$I = I_0 \left[e^{\frac{qv}{m k_B T}} - 1 \right] \dots \dots \dots (5-3)$$

حيث I_0 تيار التشبع العكسي وهو احد البارامترات الهامة في تحديد أداء الوصلة , m عامل المثالية للدايود , k_B ثابت بولتزمان , T درجة حرارة الوصلة بالكلفن. وبإهمال الواحد الصحيح بالنسبة للدالة الأسية في المعادلة السابقة تصبح العلاقة بين لوغاريتم التيار $\ln I$ والجهد الانحيازي المسلط V علاقة خطية عند ثبوت درجة الحرارة يمكن منها تعيين البارامترات المميزة للخلية من أهمها m , I_0

وشكل (5-3) يمثل العلاقة شبة اللوغاريتمية بين V , $\ln I$ للانحياز الأمامي والخلفي عند درجة حرارة الغرفة (298 كلفن) ومنه يتضح العلاقة بين لوغاريتم التيار الانحيازي الأمامي والجهد بما يتفق والمعادلة السابقة وذلك عند الجهود الأقل نسبيا من (0 إلى 0.3 فولت) والجزء المقطوع من الخط المستقيم مع محور $\ln I$ يعطي قيمة $\ln I_0$ ومنها يمكن تعيين تيار التشبع العكسي I_0 ومن ميل الخط المستقيم أمكن تعيين عامل المثالية للوصلة Diode ideality factor m وباستخدام المعادلة التقريبية (156)

$$(1/ \text{slope})_{mV} = 60mT/300 \dots\dots\dots(5-4)$$

حيث مقلوب الميل بوحدات المللي فولت , درجة الحرارة T بالكلفن وكانت قيمة m اكبر من 2 كما تم تعيين معامل التقويم Rectification Ratio RR وهي النسبة بين تيار الانحياز الأمامي I_F إلى تيار الانحياز الخلفي I_r عند ثبوت الجهد

$$RR = \left(\frac{I_F}{I_r} \right)_{V=\text{const}} \dots\dots\dots(5-5)$$

ومن الشكل (5-3) تم أيضا حساب نسبة التقويم RR عند الجهد $V = 0.7$ فولت بالقيمة 78 عند درجة حرارة الغرفة وفي نفس الشكل يلاحظ انحناء للخط المستقيم عند جهد حوالي 0.35 فولت وذلك نتيجة تأثير مقاومة التوالي R_s series resistance وهي من أهم البارامترات المحددة لأداء الوصلة (الدايود) وقد تم في هذه الرسالة تعيين قيمة R_s عند درجة حرارة الغرفة وذلك بطريقتين:

• الطريقة الأولى:

يوضحها شكل (5-4) للعلاقة بين لوغاريتم التيار للانحياز الأمامي $\ln I_F$ والجهد المسلط V وذلك عند درجة حرارة الغرفة (298 كلفن) وعند الانحناء وبين امتدادات الخطين المستقيمين تستنتج العلاقة بين ΔV والتيار المقابل هذه العلاقة التي تم تمثيلها بيانيا في شكل داخلي داخل الشكل (5-4) والتي تبدى خطأ مستقيما ميله يساوي قيمة مقاومة التوالي R_s واستنتجت بالقيمة 1.334 كيلو أوم.

• الطريقة الثانية :

وفيها يتم تعيين مقاومة التوالي R_s إلى جانب مقاومة القصر R_{sh} للوصلة وذلك بتعيين مقاومة الوصلة R_j junction resistance للانحياز الأمامي والخلفي كدالة في الجهد الانحيازي على الوصلة من العلاقة

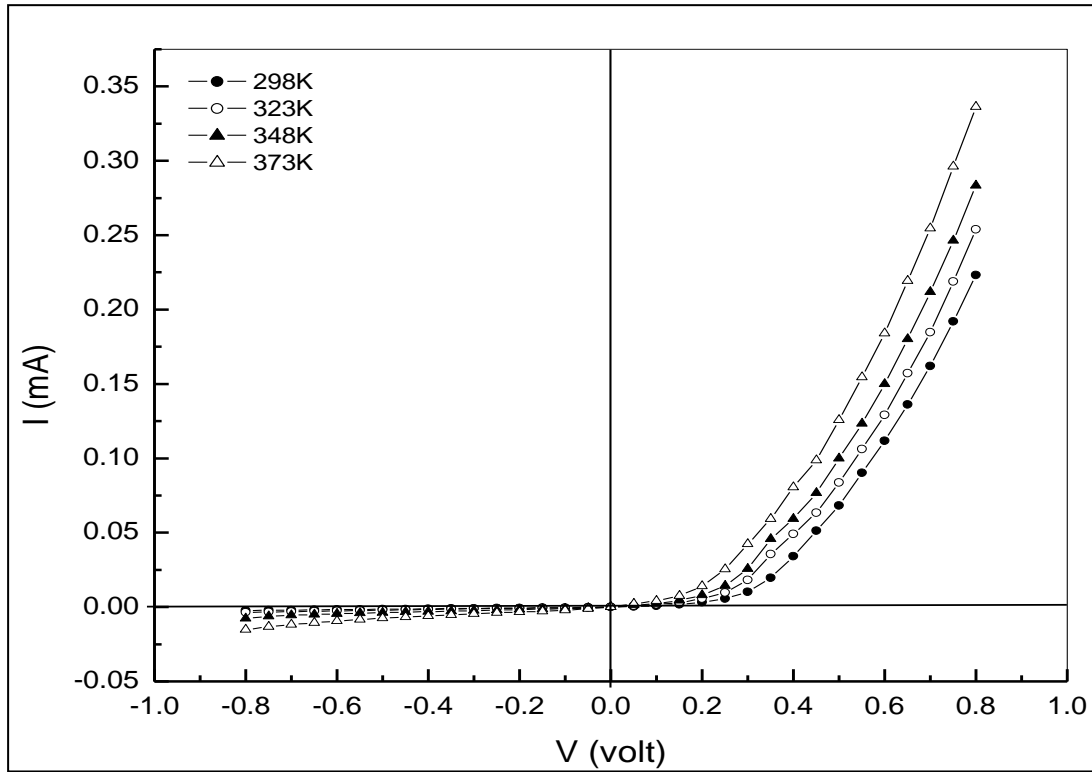
$$R_j = \left(\frac{\partial v}{\partial I} \right)_{V=const} \dots \dots \dots (5-6)$$

وشكل (5-5) يوضح العلاقة بين مقاومة الوصلة R_j وبين جهد الانحياز الأمامي والخلفي حيث تستقر قيمة R_j عند جهد التحيز الأمامي الأكبر بقيمة تساوي مقاومة التوالي R_s وتساوي 1.28 كيلو أوم وهي قيمة تتفق وقيمتها المستنتجة بالطريقة الأولى. ومن نفس الشكل نلاحظ استقرار لقيمة R_j عند الانحياز الخلفي وبقيمة تساوي مقاومة القصر R_{sh} بالقيمة 348.8 كيلو أوم ويلاحظ من هذه النتائج أن قيمة R_s كبيرة للحد الذي يؤثر وبشدة على كفاءة الوصلة كخلية شمسية وهذه نقطة بحثية مستقبلية لكيفية إنقاص مقاومة التوالي R_s لهذا النوع من الوصلات وذلك عن طريق تطعيم مادة TCNQ.

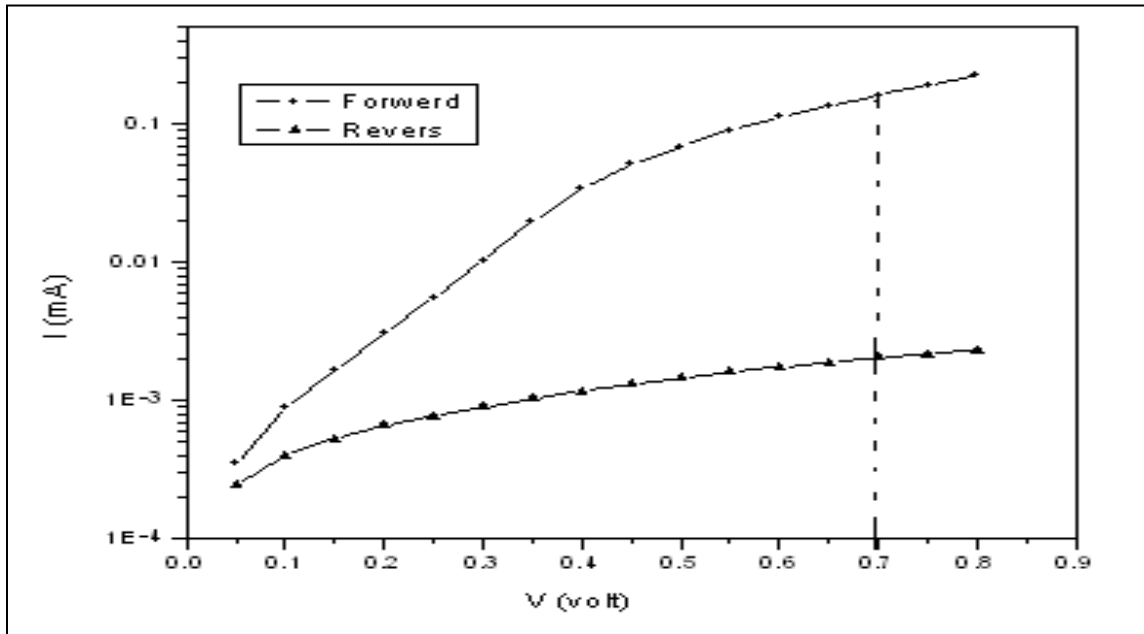
ويوضح شكل (5-6) العلاقة بين لوغاريتم تيار الانحياز الأمامي $\ln I_F$ وجهد الانحياز V وذلك عند درجات حرارة الوصلة عند 298, 323, 348, 373 كلفن على الترتيب. وكما ذكر سابقا فان وجود خطين مستقيمين لهذه العلاقة يعني وجود آليتين مختلفتين لسيادة تيار الوصلة أمكن تحديد آلية التوصيل عند الجهود المنخفضة نسبيا من 0 إلى 0.3 فولت والذي يتضح انه بسيادة لآلية التوصيل بالانبعاث الترميوني Thermionic emission وتم تأكيد ذلك باستنتاج تيار التشبع العكسي I_0 عند درجات الحرارة المختلفة ومن ثم تطبق علاقة ريتشاردسون⁽¹⁵⁷⁾ Richardson's equation

$$I_0 = A A^{**} T^2 e^{-q\Phi_B/k_B T} \dots \dots \dots (5-7)$$

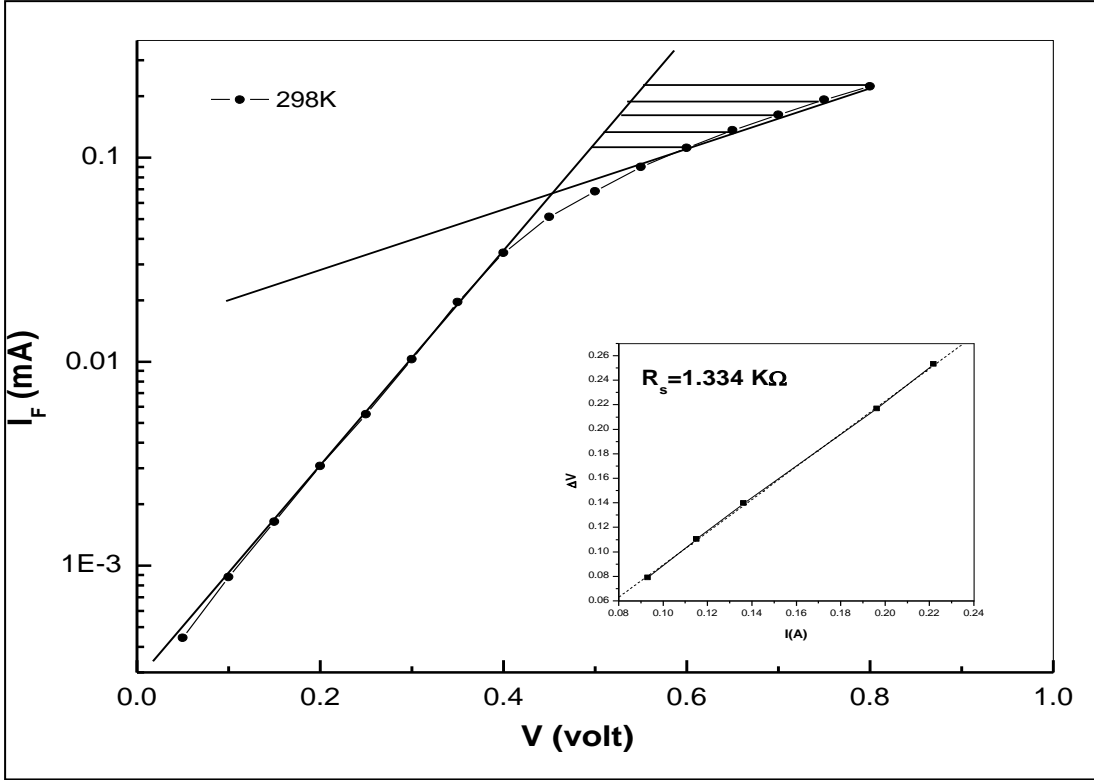
حيث A المساحة الفعالة للوصلة , A^{**} ثابت ريتشاردسون الفعال , Φ_B ارتفاع حاجز الجهد لحاملات الشحنة السائدة والذي يمكن تعيينه من رسم شكل ريتشاردسون للعلاقة بين $\ln \left(\frac{I_0}{T^2} \right)$ ومقلوب درجة الحرارة $(1000/T)$ كما يوضحها شكل (5-7) والعلاقة على هيئة خط مستقيم بميل سالب بما يؤكد صحة تطبيق المعادلة (5-7) على نتائج النبيطة واستنتاج ارتفاع حاجز الجهد Φ_B بالقيمة 0.37 إلكترون فولت. وهي قيمة تتفق مع قيمتها للعديد من الوصلات الثنائية لهذا النوع من الوصلات (I/O)⁽¹⁵⁸⁻¹⁵⁷⁾ ويستنتج من ذلك أن السيادة لآلية التوصيل بالانبعاث الترميوني.



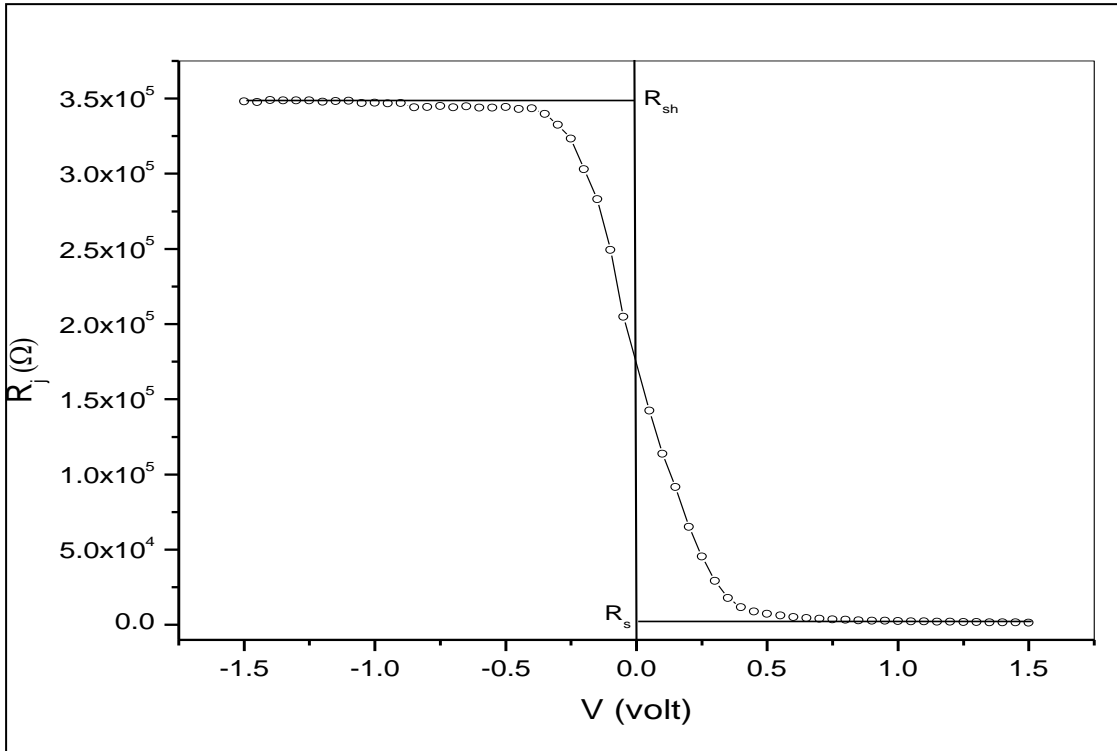
شكل (5-2) علاقة (التيار- جهد) للوصلات الثنائية من النظام P-GaAs/TCNQ للتحيز الأمامي والخلفي وعند درجات حرارة مختلفة في المدى من 298 إلى 373 كلفن



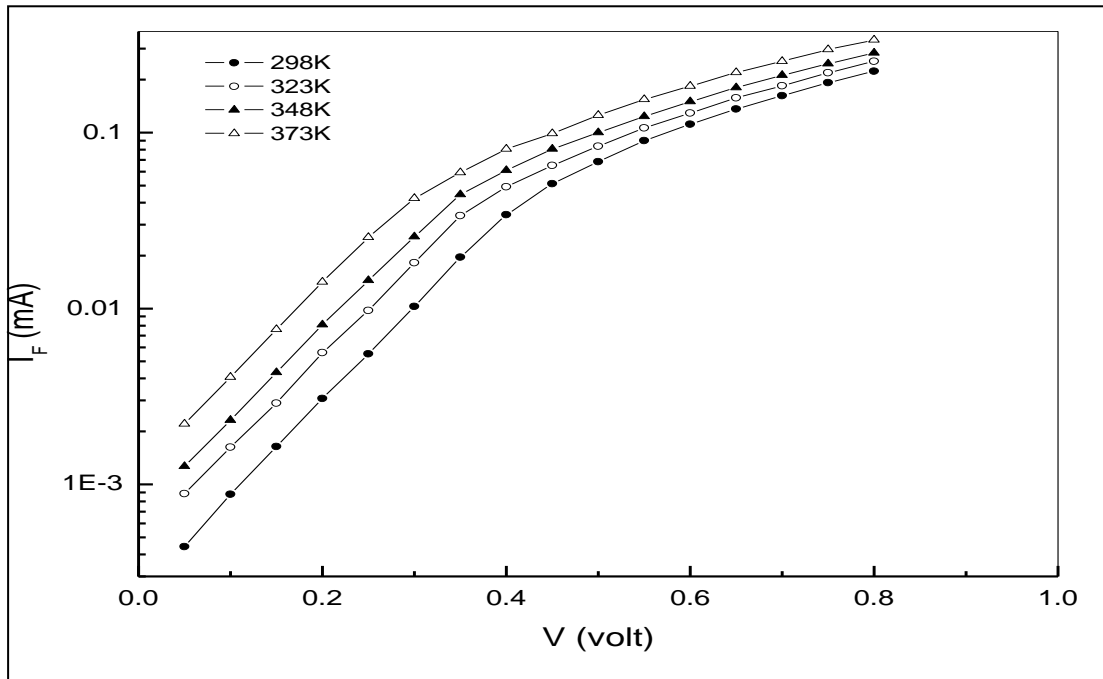
شكل(5-3) علاقة لوغاريتم التيار المار في الوصلة P-GaAs/TCNQ بالجهد الانحيازي الأمامي والخلفي عند درجة حرارة الغرفة (298 كلفن)



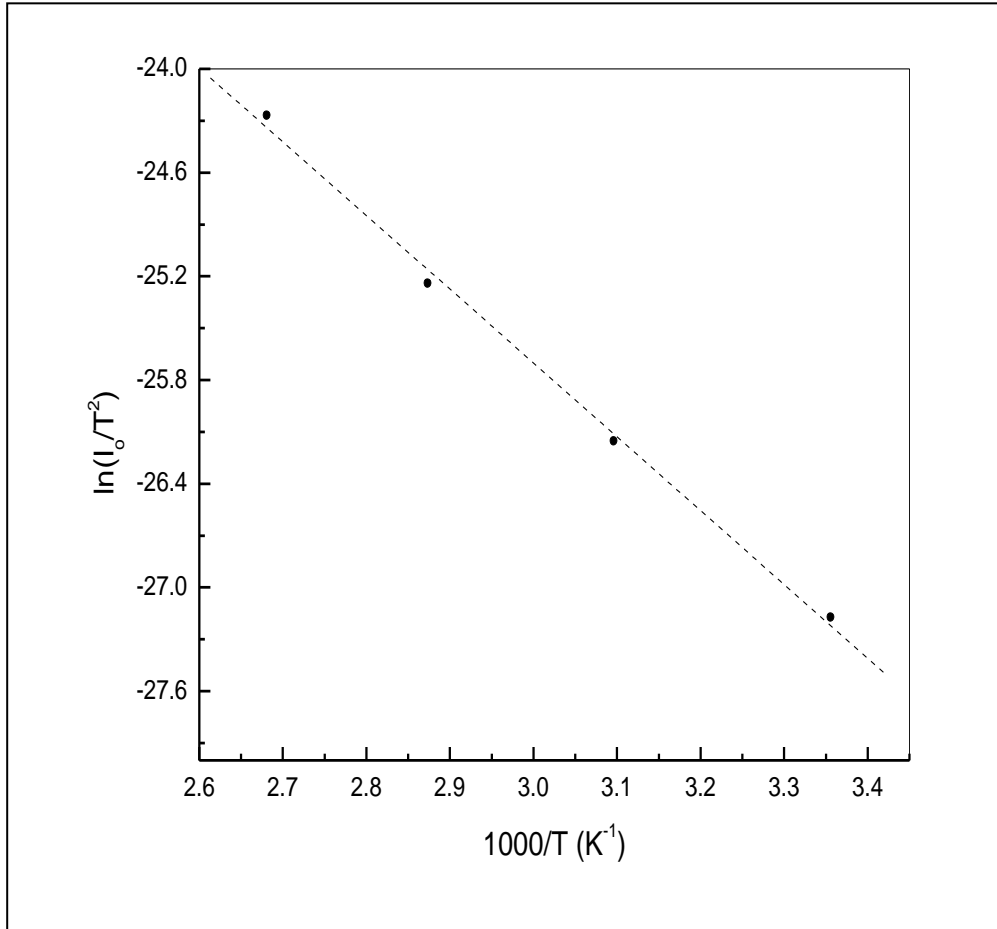
شكل (5-4) علاقة لوغاريتم التيار للانحياز الأمامي $\ln I_F$ والجهد موضحا الانحناء في الخط المستقيم نتيجة مقاومة التوالي والذي امكن تعيينها كما في الشكل الداخلي بين I , ΔV .



شكل (5-5) العلاقة بين مقاومة الوصلة R_j وجهد الانحياز الأمامي لتعيين R_s والخلفي لتعيين R_{sh}



شكل (5-6) علاقة لوغاريتم التيار للانحياز الأمامي $\ln I_F$ وجهد الانحياز الأمامي V للوصلة الثنائية GaAs/TCNQ عند درجات الحرارة المختلفة للوصلة في المدى من 298 كلفن إلى 373 كلفن.



شكل (5-7) رسم ريتشاردسون للعلاقة بين $\ln \left(\frac{I_0}{T^2} \right)$ و $1000/T$ لحساب ارتفاع حاجز الجهد وثابت ريتشاردسون

5-3 منحنيات (السعة - جهد) في حالة الإزلام للوصلة GaAs/TCNQ

5-3 Dark (C-V) Characteristic Curve of TCNQ/P-GaAs

تم قياس منحنى (السعة – جهد) للوصلة الثنائية للنظام Au/p-GaAs/TCNQ/Au في حالة الإظلام وعند درجة حرارة الغرفة 298 كلفن وعند التردد 1MHZ والتردد عالي بحيث يمكن إهمال عمليات التراخي في دالة العزل Dielectric relaxation processes⁽¹⁵⁸⁾ وتم القياس بدائرة LCR .

وهدف الدراسة الحصول على معلومات عن منطقة الاستنفاد depletion region وشكل (5-8) يوضح العلاقة بين مقلوب مربع السعة للوصلة $1/C^2$ وبين جهد الانحياز الخلفي لها V والشكل يوضح أن هذه العلاقة خطية بما يشير أن هذه الوصلة من النوع الفجائي أحادي الجانب One sided abrupt heterojunction وتخضع للمعادلة (5-7)

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi}-V)}{q \epsilon NA^2} \dots\dots\dots (5-8)$$

حيث V_{bi} جهد التماس built-in potential , N تركيز حاملات الشحنة , A المساحة الفعالة للوصلة , ϵ السماحية الكهربائية للمادة , q شحنة الإلكترون ومن الميل والجزئ المقطوع أمكن تعيين تركيز حاملات الشحنة بالمقدار $N = 2.51 \times 10^{16} \text{ سم}^{-3}$ وجهد التماس $V_{bi} = 0.51$ فولت.

4- 5 المنحنى المميز (للتيار-جهد) في حالة الإضاءة للخلية الشمسية

Au/TCNQ/P-GaAs/Au

5-4 (I-V) Characteristic Curve of Au/TCNQ/P-GaAs/Au Solar cell under illumination

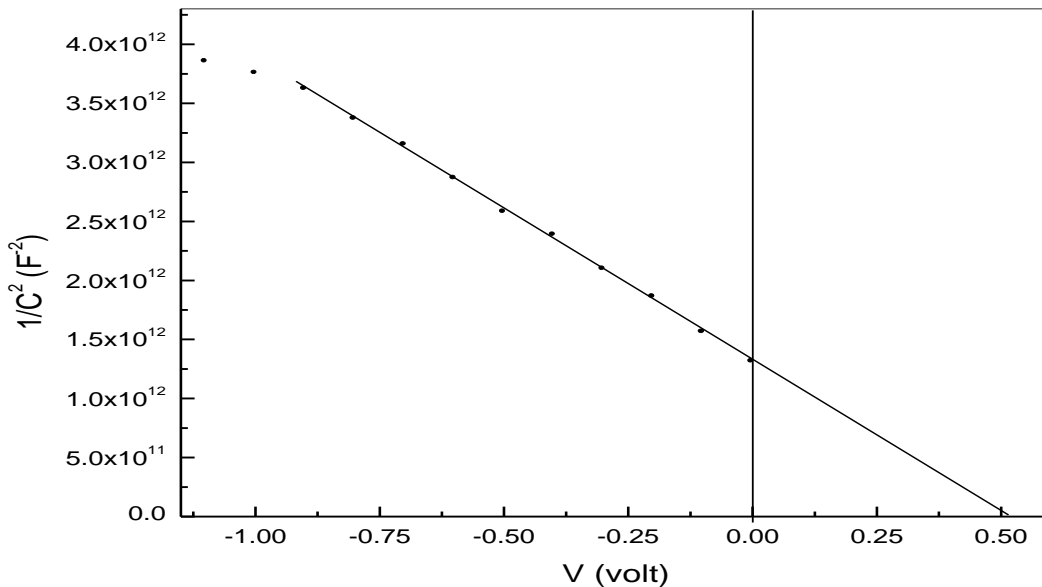
الوصلة الثنائية غير المتجانسة للنظام Au/TCNQ/P-GaAs/Au تعمل كخلية شمسية تحت تأثير الإضاءة بقدرة ساقطة على الخلية بالمقدار $P_{in} = 6 \text{ mW/cm}^2$ والمقاسة بواسطة مقياس لاكس Lux-meter وتم قياس منحنى التيار – جهد بالاستعانة بمقاومة حمل R_L وهو ما يعرف بمنحنى التيار- جهد بمقاومة حمل Loaded I-V characteristic وفي هذه الحالة مصدر القوة الدافعة الوحيد في الدائرة هو الخلية الشمسية المقاسة وتقنية القياس هذه مشروحة تفصيليا في الفصل الثالث من هذه الرسالة.

شكل (5-9) يوضح منحنى (V-I) المميز للخلية الشمسية (I/O) من النظام (Au/TCNQ/P-GaAs/Au) والمقاس عند درجة حرارة الغرفة (298 كلفن) وتحت تأثير

إضاءة بقدره $P_{in}=6 \text{ mW/cm}^2$ من الخلية Maximum power point (MPP) من أجل حساب عامل الامتلاء FF Fill factor وكان بالمقدار 0.36 ومن الشكل فان تيار دائرة القصر Short circuit current $I_{sc}=4.69 \mu A$ بينما جهد الدائرة المفتوحة Open circuit voltage $V_{oc}= 0.345 \text{ Volt}$ ومنها تم حساب كفاءة الخلية

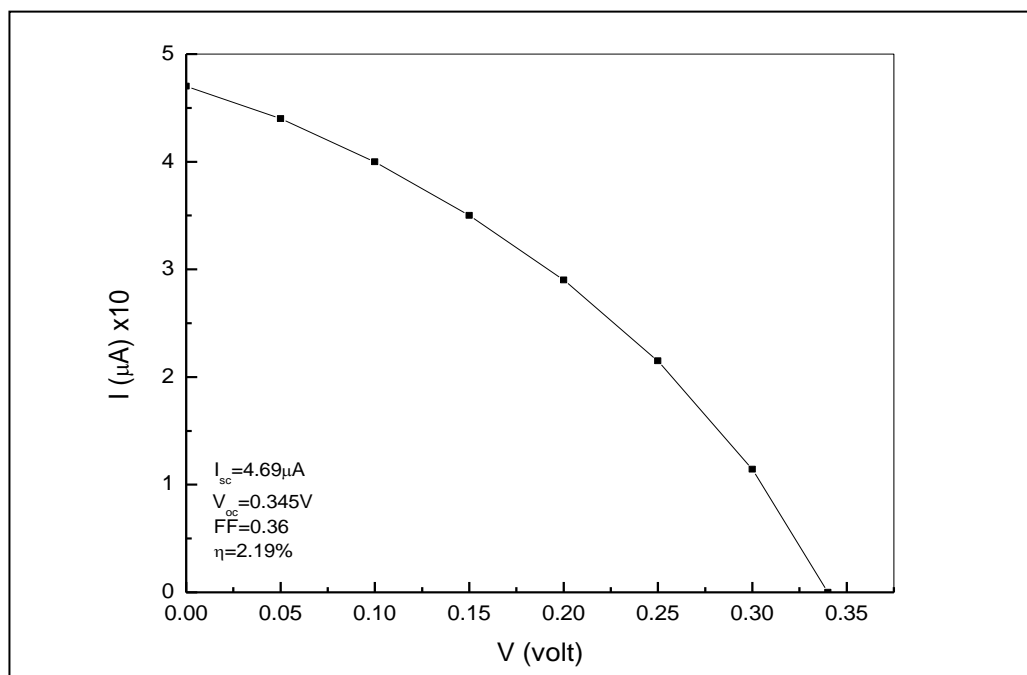
$$\eta = \frac{FF V_{oc} I_{sc}}{A P_{in}} \times 100 \dots\dots\dots(5-9)$$

وكانت بالمقدار $\eta = 2.19 \%$ ويلاحظ ان الكفاءة قليلة لهذا النوع من الخلايا ويرجع ذلك الى عدة عوامل من اهمها كبر مقاومة التوالي وقلة مراكز فصل الاكزيتونات المتكونه في الوصلة بامتصاص الضوء ويتطلب تحسين هذه الكفاءة دراسة مستقبلية لانقاص قيمة R_s عن طريق تطعيم TCNQ وأيضا عن طريق تصميم الخلايا نفسها بوضع طبقة مزيج A/D بين المركب العضوي والغير عضوي .



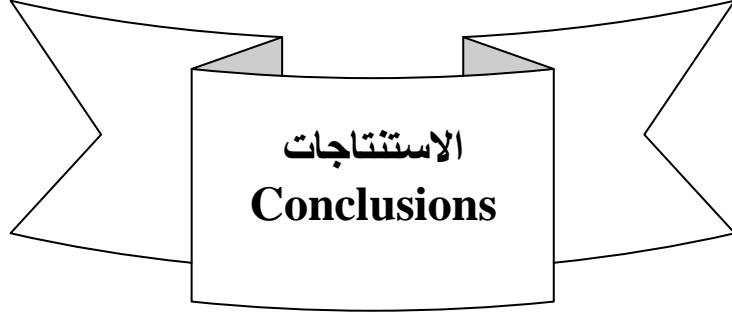
شكل (5-8) العلاقة بين مقلوب مربع السعة $1/C^2$ وجهد الانحياز V للوصلة الغير متجانسة

Au/P-GaAs/TCNQ/Au



شكل (5-9) المنحنى (V-I) المميز للخلية الشمسية Au/TCNQ/P-GaAs/Au في حالة

الإضاءة وبمقاومة حمل R_L



الاستنتاجات

الاستنتاجات Conclusions:

حضرت أغشية رقيقة من رباعي سيانو كينو ثنائي الميثان TCNQ Tetracyanoquinodimethane بتقنية التبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ وتمت دراسة الخصائص التركيبية البلورية لمسحوق المادة ولأغشيتها الرقيقة وأيضا الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة منها وتأثير التلدين عليها الى جانب تحضير خلية شمسية من TCNQ المرسب على GaAs ودراسة خصائصها وتتلخص النتائج فيما يلي:

I-المميزات التركيبية البلورية:

تم فحص مسحوق TCNQ بحيود الأشعة السينية وقد أوضحت النتائج انه عديد التبلور في نظام بلوري أحادي الميل بثوابت شبكية بلورية $a=8.906 \text{ \AA}$, $b=7.06 \text{ \AA}$, $c=16.395 \text{ \AA}$, $\beta=98.53^\circ$ اما فحص التركيب البلوري لأغشية TCNQ فقد أوضحت أن جميع الأغشية متبلورة في اتجاه مفضل للإِنماء في المستوى (022) وبحجم حبيبي نانوى (في حدود 60 نانومتر) والتلدين يزيد قليلا من درجة التبلور وبزيادة طفيفة للحجم الحبيبي (68 نانومتر) وتم التأكد من هذا التركيب بالمجهر الالكتروني الماسح وقد أوضحت نتائج أطياف الأشعة تحت الحمراء وبتحليل فوريير تماثل الأطياف للمسحوق وأغشيتها الرقيقة بما يؤكد أن تقنية التبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ والمستخدمة في تحضير أغشيه TCNQ هي تقنية جيدة للحصول على أغشية رقيقة لها نفس التركيب البنائي الكيميائي لمسحوق المادة.

II-الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة من TCNQ:

1- الأغشية الرقيقة من TCNQ والمحضرة بالتبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ على حاملات مستوية ضوئيا من الكوارتز الامورفي حيث الأغشية ماصة للضوء بنطاق امتصاص يبدأ من 200 نانومتر وحتى 980 نانومتر بينما تصبح الأغشية بعد ذلك منفذة (غير ماصة) للأطياف من 980 إلى 2500 نانومتر.

2- منطقة الامتصاص حيث معامل الامتصاص كبير القيمة 10^5 سم^{-1} تحتوي على مجموعة من القمم تقابل الأطوال الموجية 500,450,410,268 نانومتر تعود إلى انتقالات عبر الاروبيتالات $\pi - \pi^*$.

3- تطبيق نظرية مناطق الطاقة توضح أن للأغشية انتقاليين من النوع غير المباشر المسموح بقيمتين لطاقة الفجوة 1.255 إلكترون فولت , 1.95 إلكترون فولت للأغشية كما حضرت تزداد قليلا بعد التلدين إلى 1.32, 2.03 إلكترون فولت.

4- في منطقة النفاذ وتحليل منحنيات التفريق بنموذج المتذبذب الأحادي واستنتاج بارامترات التفريق للأغشية كما حضرت طاقة المتذبذب $E_0=2.24 \text{ eV}$ وطاقة التفريق

10.95 eV وثابت العزل الضوئي $\epsilon_{\infty} = 5.88$ وثابت الشبكة البلورية $\epsilon_L = 6.44$ هذه البارامترات تتغير طفيفا بتأثير التلدين إلى القيم 2.21eV , 10.24 eV , 5.7 , 6.19 على الترتيب.

III- المميزات الكهربائية والفولتضوئية:

5- علاقة المقاومة النوعية الكهربائية ρ بدرجة الحرارة T للأغشية الرقيقة من TCNQ توضح أن لهذه الأغشية سلوك أشباه الموصلات.

6- حضرت خلايا شمسية من النظام Au/P-GaAs/TCNQ/Au ودرست خصائصها الكهربائية والفولتضوئية وبارامترات الوصلة

$$R_{sh}=348.8 \text{ K}\Omega, R_s=1.28 \text{ K}\Omega, \Phi_B=0.37 \text{ eV}, m=3.13$$

7- الخلية الشمسية السابقة وتحت تأثير الإضاءة بقدرة $P_{in}=6 \text{ mW/cm}^2$ تعطي

$$FF=0.36, V_{oc}=0.345 \text{ eV}, I_{sc}=4.69 \mu\text{A}$$

وكفاءة الخلية % 2.19.

المراجع References

- [1] Cao G.,Ye C. , Fang F. Xing X. , Xu H., Sun D. and Chen G.,
Sci. Eng. B, Solid State Mater. Adv. Technol. 119, 41(2005) Mater.
- [2] Sakai M. , Lizuka M., Nakamura M. and Kudo K., J.Appl. Phys.
97,053509 (2005).
- [3] Cao G. ,Ye C. , Fang F., Xing , Xu H. , Sun D. and Chen G. , Micron.
36,270 (2005)
- [4] Higo M. , Lu X. , Mazur U. and Hippias K.W. , Thin Solid Films
384,90 (2001).

- [5] Arena A. , Patane S. , Saitta G. and Bonavita A. , Materials Letters 60,217 1(2006)
- [6] Menard E. , Podzorov V. , Hur S. H. , Gaur A. , Gershenson M. and Rogers J. A. , Adv. Mater. 16 ,2097 (2004)
- [7] Oyamada T. , Tanaka H. , Matsushige K. , Sasabe H and Adachi S. ,
Adachi S. Appl. Phys. Lett. 83,121. 83,1252 (2003)
- [8] Ho K. C. , Liao J. Y. ; Sens. Actuators B , Chem. 93,370 (2003)
- [9] Siemons, W. J. , Bierstedt P. E. and Kepler G. , J. Chem Phys. 39,3523 (1963)
- [10] Grant P. M. , Greene R. L. , Wrighton G. C. and Castro G. , Phys. Rev. Lett. 31,3133 (1973)
- [11] Seiden P. E. and Cabibi D., Phys. Rev. B 13,1846 (1976)
- [12] Conwell E. M. , Phys. Rev. Lett. 39,777 (1977)
- [13] Kubota H. , Masumi H. T. , and Auzai H. , Jpn. J. Appl. Phys. 23,122 (1984)
- [14] Diaconu I. , Eley D.D. and Willis M. R. , Phys. Status Solidi A 85,283 (1984)
- [15] Messaoudi M. and Duran J., Phys. Status Solidi A 85,291 (1984)
- [16] Vlasova R.M. , Gutman A. I. , Rozenshtein L. D. and Kartenko N. F. , Phys. Status Solidi B 47,435 (1971).
- [17] Torrance J. B. , Scott B. A. and Kaufman F. B., Solid State Commun., 17,1369 (1975)
- [18] Bright A. A. , Garito A. F. and Heeger A. J. , Phys. Rev. B 10,1328 (1974)
- [19] Jacobzen C. S. , Tanner D. B. ,GaritoA.F.,and Heeger A.J.,Phys.Rev.Lett. 33,1559 (1974)
- [20] Tanner D.B.,Jacolsen C.S.,Garito A.F.and Heeger

- A.J.,Phys.Rev.B 13,3381(1976)
- [21] Kummings K.D.,Tanner D.B.and Miller J.S.,Phys.Rev.B 24,4142 (1981)
- [22] Messaoudi M.,Kuhm A.,Toulouse J.and Duran J:Phys.Status Solidi A 84,411(1984)
- [23] Girlanda R.,Martion G.,Mezzasalma A.M.,Mondio G.,Perillo P.and Saitta G.,IL NUOVO Cimento ,vol.7D,N.4409(1986)
- [24] Lowitz D.A.J.Chem.Phys .46,4698(1967)
- [25] Herman,F.,Williams,A.R.and Johnson,K.H.,J.Chem.Phys. 61,3508 (1974)
- [26] Herman ,F.and Batra I.P.,Phys.Rev.Lett.33,94(1974)
- [27] Herman ,F.,I.P.Batra I.P.:Nuovo Cimentnto B 23,282(1974)
- [28] Ritsko,J.J.,Lipari,N.O.,Gibbons,P.C.,Schnatterly,S.E.,Fields J.R.and Devaty R.,Phys .Rev.Lett.36,210(1976)
- [29] Ritsko,J.J.,Lipari,N.O.,Gibbons,P.C.,and chnatterly,S.E.,Phys .Rev. Rev .Lett. 37,1068(1976)
- [30] Lipari ,N.O.,Nielsen ,P.,Ritsko J.J.,Epstein A.J.and Sandman D.J.,Phys. Rev. B14,2229(1976)
- [31] Herman,F.,Salahub D.R.and Messmer,R.P.,Phys.Rev.B 16,2453(1977)
- [32] Silverman,B.D.:J.Chem.Phys.70,1614(1979)
- [33] Abe,M.,Kasuya,T.and Ogino,K.:Cell.Polymer Sci.266,156(1988)
- [34] Rohatgi Mukherjee,K.K.,Chaudhuri,R.and Bhowmik.B.B.:J.Coll .Interf.Sci.106,45(1985)
- [35] Bhowmik,B.B.and Mukhopadhyay M.:Coll. Polymer Sci. 266,672(1988)
- [36] Rohatgi Mukherjee K.K.,Bhattacharya S.C.and Bhowmik,B.B.:Indian J.Chem .22A,911(1983)

- [37] Okura Y.T., Okamoto H., Koda T., Mitani T. and Saito G., *Phys. Rev. B* 38, 2215 (1988)
- [38] Iwoss Y., Koda T., Okura Y.T., Koshihara S., Iwasawa N., and Saito G., *Appl. Phys. Lett.* 55, 2111 (1989)
- [39] Iwasa Y., Koda T., Koshihara S., Okura Y.T., K., Iwasawa N., and Saito G., *Phys. Rev. B* 39, 10441 (1989)
- [40] Okura Y.T., Koshihara S., Iwasa Y., Okamoto H., Komatsu T., Koda T., Iwasawa N. and Saito G., *Phys. Rev. Lett.* 63, 2405 (1989)
- [41] Watannabe N., Iwasa Y. and Koda T., *Phys. Rev. B* 44, 1111 (1991)
- [42] Kumai R., Okimoto Y. and Okura Y.T., *Science* 284, 1645 (1999)
- [43] Xian-Liang Mo, Guo-Rong Chen, Qin-Jia Cai, Zhi-Yong Fan, Hua-Hua Xu, Yan Yao, Jian Yang, Hai-Hua Gu, and Zhong-Yi Hua, *Thin Solid Films* 436, 259 (2003)
- [44] Potember R.S., Hoffman R.C., Poehler T.O., Hopkins J., *Appl. Tech. Digets.* 7, 129 (1986)
- [45] Hua Z.Y., Xu W., Chen G.R., *Synthetic Met.* 137, 1531 (2003)
- [46] Hua Z.Y., Chen G.R., Xu W., *Appl. Surf. Sci.* 169, 447 (2001)
- [47] Yamaguchi S., Viands C.A. and Potember R.S., *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, 1129 (1991)
- [48] Hoagland J.J., Wang X.D. and Hipps K.W.: *Chem. Mater.* 5, 54 (1993)
- [49] Gu Z.Z., Wu H.M. and Wei Y.: *J. Phys. Chem.* 97, 2543 (1993)
- [50] Sun S.Q., Wu P.J. and Zhu D.B.: *Thin Solid Films* 301, 192 (1997)
- [51] Kamitsos E.I., Tzimis C.H. and Risen W.M., Jr., *Solid State Commun.* 42, 561 (1982)
- [52] Caro D., Sakah J., Basso-Bert M., Faulmann C., Legros J.P., Ondarcuhu T., Joachim C., Aries L., Valade L. and Cassoux

- P.,C.R.Acad.Sci.Paris/Chemistry 3,675(2000).
- [53] Rojas C.,Caro J.,Grioni M. and Fraxedas J.:Surface Science 482-485,546(2001).
- [54] Asok K.Jana,Sushil K.Mukhopadhyay and Benoy B.Bhowmik: Spectrochimica Acta part A57,2687(2001)
- [55] Qun Zhang, Lingzhu Kong ,Qiangji Zhang,Weijun Wang and Zhongyi Hua,Solid State Communications 130,799(2004).
- [56] Bortchagovsky E.G., Kazantseva Z.I., Koshets I.A. Nešpůrek S.and Jastrabik L.,Thin Solid Films 460,269(2004).
- [57] Yakuphanoglu F.and Arslan M.,Solid State.132,229(2004).
- [58] Arian A.,Patané S.,Saiha G.and Bonavita A.,Materials Letters 60,2171(2006).
- [59] AlQaradawi S.Y.and Nour E.M., J. of Molecular Structure 794,251(2006).
- [60] Ayad M.M.Bull.Chem.Soc.Jpn 2369,70(1977).
- [61] Grossel M.C.and Weston S.C.,J.Chem.Soc.Chem.Commun 43, 1510(1992).
- [62] Hynes R.C.,Preston K.F.,Williams A.J.,Evans F.A., Grossel M.C.,Sutcliffe L.H.,and Weston, J.chem.Soc.Faraday Trans.2229,87(1991).
- [63] Figueras A.,Caro J.,Fraxedas J. and Laukhin V.,Synth .Met.102,607(1999).
- [64] Li J.C.,Xue Z.Q.,Zeng Y.,Liu W.M.,Wu Q.D.,Song Y.L.,and Jiang L.,Thin Solid Films 374,59(2000).
- [65] Borghesi A.,Sassella A.,Tubion R.,Destri S.,and Porzio W., Adv.Mater.10,1505(1989)
- [66] Ohnuki H.,Ikegami K.,Ida T. and Izumi M.,Colloids Surf. A Physicochem. Eng.Asp. 257-258,381(2005).

- [67] Oyamada T., Tanaka H., Matsushige K., Sasabe H. and Adachi S., *Appl. Phys. Lett.* 83, 1252 (2003).
- [68] Ho K.C. and Liao J.Y., *Sens. Actuators, B, Chem.* 93, 370 (2003).
- [69] Menard E., Podzorov V., Hur S.H., Gaur A., Gershenson M. and Rogers J.A., *Adv. Mater.* 16, 2097 (2004).
- [70] Cao G., Ye C., Fang F., Xing X., Xu H., Sun D. and Chen G., *Micron* 36, 270 (2005).
- [71] Sharma G. D., Shailendra Kumar Sharma and Roy M. S., *Thin Solid Films* 468, 208 (2004)
- [72] Çakar M., Yildirim N., Doğan H. and Türüt A., *Appl. Surface Science* 253, 3464 (2007)
- [73] Smilowitz L., Sariciftci N. S., Wu R., Gettinger C. Heeger A. J. and Wuld F.; *Phys. Review. B* 47, 13835 (1993)
- [74] Shirakawa H., Louis E. J., MacDiamid A. G., Chiang, C. K. and Heeger A. J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 578, 756 (1977)
- [75] Chiang C. K., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J. and MacDiamid A. G.; *Phys. Rev. Lett.* 93, 1098 (1977)
- [76] Sariciftci N. S. and Heeger A. J., *Int. J. Mod. Phys. B* 8, 237 (1994)
- [77] Kraabel B., Hummelen J. C., Vacar D., Moses D., Sariciftci N. S., Heeger A. J. and Wudl F., *J. Chem. Phys.* 104, 4267 (1996)
- [78] Sariciftci N. S. : *Prog. Quant. Electr.* 19, 131 (1995)
- [79] Wei X., Vardeny Z. V., Sariciftci N. S. and Heeger A. J., *Phys. Rev. B* 53, 2187 (1996)
- [80] Morita S., Zakhidov A. A. and Yoshino K.; *Sol. Stat. Commun.* 82, 249 (1992)
- [81] Quante H., Schichting P., Bohr U., Geerts Y. and Muellen K., *Macromol. Chem. Phys.* 197, 4029 (1996)
- [82] Klaus petritsch, Dipl. Ing., PhD Thesis, Cambridge UK, and Graz

(Austria) (2000)

- [83] Frachioni R. and Grosso G. (eds), "Organic Electronic Materials"; Springer, Berlin (2001)
- [84] Faupel F., Dimitrakopoulos C., Kahan A. and Wöll C. (eds); "Organic Electronics", Special Issue of J. Mater. Res. 19, 7 (2004)
- [85] Hriend R. H., Gymer R. W., Holmes A. B., Burroughes J. H., Marks R. N., Taliani C., Bradley D. D. C., Dos Santos D. A., Brédas J. L., Logdlund M. and Salaneck W. R.; Nature 397, 121(1999)
- [86] Dodabalapur A., Katz H. E., Torsi L. and Haddon R. C., Science 269, 1560 (1995)
- [87] Crone b., Dodabalapur A., Lin Y. Y., Filas R. W., Bao Z., LaDuca A., Sarpeshkar R., Katz H. E. and Li W.; Nature 403, 521 (2000)
- [88] Kagan C. R., Mitzi D. B. and Dimitrakoplous C. D., Science 286, 945 (1999)
- [89] Coe S., Woo W. K., Bawendi M. and Bulovic V., Nature 420, 800 (2002)
- [90] Gutmann F. and Lyons L. E.: "Organic Semiconductors", John Wiley & Sons, Inc-New York (1967) PP. 225-270
- [91] Salem L.; "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems", Benjamin New York (1966)
- [92] Charra F., Fichou D., Nunzi J. M. and Pfeffer N., Chem. Phys. Lett. 192, 566 (1992)
- [93] Pope M. and Swenberg C. E.; "Electronic Processes in Organic Crystals", Oxford University Press, New York (1982)
- [94] Koa K. C. and Hwang W.; "Electrical Transport in Solids", Pergamon, Oxford (1981)
- [95] Wright J. D.; "Molecular Crystals" 2nd Ed., Cambridge University Press (1995)

- [96] Bower D. I.; "An Introduction to Polymer Physics", Cambridge University Press (2002)
- [97] Mark Fox: "Optical Properties of Solids", Oxford University Press Inc, New York (2001)
- [98] Barth S., Baessler H.; Phys. Rev. Lett. 79, 4445 (1997)
- [99] Costa P. G. D. and Conwell E. M.; Am. Phys. Soc.-Rap Comm. 48, 1993 (1993)
- [100] Marks, R. N., Halls J. J., Bradley D. D. C., Friend R. H. and Holmes A. B., J. Physics: Cond. Mat. 6, 1379 (1994)
- [101] Shen Y. and Malliraras, The Spectrum 13, 1 (2000)
- [102] Harald Hoppe and Niyazi Sendar Sariciftci, J. Mater. Res. 19, 7 (2004)
- [103] Brabec C. J., Sariciftci N. S. and Hummelen J. C.: Plastic Solar cells, Adv. Funct. Mater. 11, 15 (2001)
- [104] Halls J. J. M. and Friend R. H.: In Clean Electricity from Photovoltaics, edited by Archer M.D. and Hill R., Imperial College Press, London UK (2001)
- [105] Barbec C. J., Dyakonov V., Parisi J. And Sariciftci N. C., "Organic Photovoltaic: Concepts and Realization", Vol. 60 Springer Berlin, Germany (2003)
- [106] Winder C. and Sariciftci N. S., J. Mater. Chem. 14, 1077 (2004)
- [107] Sariciftci N. S., "Primary Photoexcitations in conjugated polymers: Molecular Exciton versus Semiconductor Band Model", World Scientific, Singapore (1997)
- [108] Gregg B. A. and Hanna M., J. Appl. Phys. 93, 3605 (2003)
- [109] Pope M. and Swenberg C. E.: "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers, 2nd Ed. Oxford University Press, New York (1999).

- [110] Wöhrle D. and Meissner D., *Organic Solar Cells*, *Adv. Mater.* 3, 129 (1991)
- [111] Meissner D., Siebentritt S. and Günster: "International symposium on optical Material Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI: Photovoltaic Photochemistry and Photoelectrochemistry, Toulouse, France (1992)
- [112] Tang C. W. and Albrecht, *J. Chem. Phys.* 62, 2139 (1975)
- [113] Peumans P., Yakimov A. and Forrest; *J. Appl. Phys.* 93, 3693 (2003)
- [114] Pattersson L. A. A., Roman L. S. and Inganäs O., *J. Appl. Phys.* 86, 487 (1999)
- [115] Tang C. W., *Appl. Phys. Lett.* 48, 183 (1986)
- [116] Rostalski J. and Meissner D., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 63, 37 (2000)
- [117] Sariciftci N. C., Smilowitz L., heeger A. J. and Wudl F., *Science* 258, 1474 (1992)
- [118] Murgia M., Biscarini F., Cavallini M., Taliani C. and Ruani G, *Synth. Met.* 121, 1533 (2001)
- [119] Ruani G., Fontanini C., Murgia M. and Taliani C., *J. Chem. Phys.* 116, 1713 (2002)
- [120] Toccoli T., Boschetti A., Corradi C., Guerini L., Mazzola M. and Iannotta S.; *Synth. Met.* 138, 3 (2003)
- [121] Schilinsky P., Waldauf C. and Brabec C. J., *Appl. Phys. Lett.* 81, 3885 (2002)
- [122] Yu G., Gao J., Hummelen J. C., Wudl F. and Heeger A. J., *Science* 270, 1789 (1995)
- [123] Yang C. Y. and Heeger A. J., *Synth. Met.* 83, 85 (1996)
- [124] Gebeyehu D., Pfeiffer M., Maenning B., Drechsel J., Werner A. and Leo K., *Thin solid Films* 451-452, 29 (2004)

- [125] Yohannes T., Zhang F., Svensson M., Hummelen J. C., Andersson M. R. and Inganäs O., *Thin solid Films* 449, 152 (2004)
- [126] Katz E. A., Faiman D., Tuladhar S. M., Kroon J. M., Wienk M. M., Fromherz T., Padinger F., Brabec C. J. and Sariciftci N. S., *J. Appl. Phys.* 90, 5343 (2001)
- [127] Dyakonov V., *Physica E* 14, 53 (2002)
- [128] Dittmer J. J., Lazzaroni R., Leclere P., Moretti P., Granström M., Petritsch K., Marseglia E. A., Friend R. H., Bredas J. L., Rost H. and Holmes A. B.; *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 61, 53 (2000)
- [129] Dittmer J. J. Marseglia E. A. and Friend R. H., *Adv. Mater.* 12, 1270 (2000)
- [130] Granström M., Petritsch K., Arias A. C., Lux A., Anderson M. R. and Friend R. H., *Nature* 395, 257 (1998)
- [131] Chen L., Godovsky D., Inganäs O., Hummelen J. C., Janssens R. A. J., Svensson M. and Andersson M. R.; *Adv. Mater.* 12, 1367 (2000)
- [132] Brabec C. J., Gravino A., Meissner D., Sariciftci N. S., Rispe M. T., Sanchez L., Hummelen J. C. and Fromherz T., *Thin Solid Films* 403- 404, 368 (2002)
- [133] Drees M., Premaratne K., Graupner W., Heflin J. R., Davis R. M., Marcitu D. and Miller M., *Appl. Phys. Lett.* 81, 1 (2002)
- [134] Green M. A., "Solar Cells, Solar Cells Operating Principles, Technology and System Applications", University of New South Wales, Kensington (1992)
- [135] Smestad G. and Ries H.; *Sol. En. Mat. Sol. Cells* 25, 51 (1992)
- [136] Rabinowitch E., "Photosynthesis", Wiley, New York (1969)
- [137] Chopra K. I. "Thin Films Phenomena", Mc Graw Hill Book Company, New York (1969) P. 14
- [138] Heavens O. S., "Physics of Thin Films", Vol. 2 (Ed) Hass G. and

- Thus R., New York, Acad. Press (1964) 193
- [139] Behrndt K. H. and Love R. W., Vacuum 121, 1 (1962)
- [140] Warner A. W. and Stockbridge C. B.; J. Appl. Phys. 34, 437 (1963)
- [141] Tolansky S., "Multiple-Beam Interference Microscopy of Metals", Academic Press, London (1970) P. 55
- [142] Mattson J. S., Mark H. B. and Mac Donald H., "Computers in Chemistry and Instrumentation, Laboratory system and Spectroscopy", Marcel Dekker Inc. New York, (1997) P. 20
- [143] Yoshioka Y., Tanaka T., Sqwadq M. and Irie M., Chem. Lett. 19, 22 (1989)
- [144] Kumar V. A., Venkatesan K.; Acta Crystallogr. B 49, 196 (1993)
- [145] Cullity B. D., "Elements of X-ray Diffraction", 2nd Ed. Addison-Wesley, London (1978) P. 327
- [146] Schopper H., Z Physik. 131, 215 (1952).
- [147] Murmann H., Z Phys. 80, 3-4, 161 (1933), Ibid 101, 9-10, 643 (1936).
- [148] Moss T.S., "Optical properties of Semiconductors" Butterwoth: London (1959).
- [149] El-Shair H.T., Al-Abawi H., El-Nahass M.M. and Soliman H.S., Czech J. Phys. 42, 7 (1992).
- [150] Runyan W.R., "Semiconductor Measurements and Instrumentation" (Mc Graw-Hill, New York (1985).
- [151] Hassan A.K., Gould R. D. and Roy A. K., J. Phys. Stat. Sol. 158, K23 (1996)
- [152] Sze S.M. "physics of Semiconductors Devices" (John Wiley and Sons, New York (1969).
- [153] Nguyen Van.C., potje-Kamloth K., Thin Sold Films. 392, 113 (2001).

- [154] Riad A.S.,Thin solid Films 370,253 (2000).
- [155] Morgan D.V.,Aliyu Y .and Bunce R.W., Phys.Stat. Sol. A
133,77(1992)
- [156] Ashok S.and Pande K.P.,Solar Cell 14,61(1985)
- [157] El.Nahass M.M.,Abd –El-Rahman K.F. and Darwish A.A.A.,
Microelectronic J.,38,91(2007)
- [158] Ahmed A-and Collins R.A.,Phys.stat.Soli.A 123,201(1991)

Summary

Thermal stability of TCNQ compound was investigated by DTA. The result showed that this compound is stable up to 220°C. TCNQ in powder form exhibited polycrystalline nature. With the reference of lattice parameters of TCNQ in monoclinic structure with $a=8.906 \text{ \AA}$, $b=7.060 \text{ \AA}$, $c=16.395 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=98.53^\circ$, space group C2/c, Miller indices hkl for each diffraction line were calculated. The as-deposited film showed a preferred orientation of growth at (022) peak predominates indicating a preferred orientation of growth. The crystal

size for as-deposited was determined as 60.13nm and stimulated by scanning electron microscope as 65nm. The particle size increased to 68.12nm as a result of annealing at 423K. Spectra Fourier transforms Infrared are studied and showed the stability of molecular structure of TCNQ against thermal evaporation and annealing conditions.

The transmission and reflection spectra of as-deposited TCNQ thin films showed that in the wavelength range (200-980)nm the film is absorbing for light waves as an absorption band located in spectral range of (500-700)nm while in the wavelength range (980–2500)nm the film is optically transparent. Annealing the film at 423K for two hours slightly decreases the value of reflectance and increases that for the transmittance in the transparent region. In absorption band found to be blue shifted as a result of annealing. Some of the important spectral parameters, namely optical absorption coefficient, absorption index and refractive index were calculated. The as-deposited film exhibited two indirect allowed optical band gaps calculated as 1.95 and 1.255eV which increased to 2.03eV and 1.32eV respectively as a result of annealing. The absorption index displayed several absorption peaks which are associated with electronic transition across π - π^* orbitals. The refractive index indicated a normal dispersion in the spectral range (1000-2500)nm and an anomalous dispersion in the range of (200-1000)nm. Annealing shifted the normal dispersion to higher energies and decreased the value of the refractive index in the transparent region. The oscillator energy, dispersion energy, dielectric constant at high frequency, lattice dielectric constant and the ratio of free carrier concentration and its effective mass were calculated for as-deposited as 2.24eV, 10.95eV, 5.88, 6.44 and $4.09 \times 10^{47} \text{ cm}^{-3} \text{ gm}^{-1}$, respectively and decreased to 2.21 eV, 10.24 eV, 5.7, 6.19 and $4.7 \times 10^{47} \text{ cm}^{-3} \text{ gm}^{-1}$, respectively as a result of annealing.

The temperature dependence of electrical resistivity of TCNQ thin films showed semiconductor behaviour with two activation energies. The activation energy for the as-deposited film at relatively low and high temperatures is determined as 0.29 and 0.62eV, respectively. The lower activation energy may be attributed to extrinsic conduction process. The higher one is due to intrinsic conduction process which is approximately half the value of the optical band gap (1.255eV) of TCNQ thin film.

For the fabricated Au/TCNQ/P-GaAs/Au heterojunction diode, the ideality factor, barrier height, series resistance and shunt resistance were determined as 3.13, 0.37eV, 1.28k Ω and 348.8k Ω , respectively. The capacitance-voltage measurements showed that the formed junction is abrupt in nature and the built-in voltage and the concentration of charge carriers assumed the values 0.51V and $2.51 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, respectively. Also, this heterojunction showed photovoltaic effect under illumination. The short circuit current, open circuit voltage, fill factor and photo-conversion efficiency of the cell were determined as 4.69 μA , 0.345V, 0.36 and 2.19 %, respectively.

Study of Some Physical Properties of Organic Material Tetracyanoquinodimethane (TCNQ)

Thesis Submitted to Physics Department for the Fulfillment of
the Requirement of the Degree of Master of Science of
Philosophy in physics
(Solid State Physics)

By
Shoug Mohammad Ali AL-Ghamdi

Supervised by
Dr. Huda Shehata Sulaiman
Dr. Adel Faidah

Girls – Faculty of Education
Scientific Departments
King Abdulaziz University , Jeddah
Rajab 1430 H – Jul 2009 G