

جامعة قاصدي مرياح - ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: الفيزياء

التخصص: فيزياء المواد

من اعداد الطالب: لبيسي رائد نضال السلام

بعنوان:

تحضير و توصيف أغشية كبريت الزنك النقي (ZnS) وإختبار

نشاط التحفيز الضوئي

نوقشت يوم: 2023/06/14

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيس اللجنة	جامعة قاصدي مرياح - ورقلة	أستاذ تعليم عال	غرياني رشيد
مناقشا	جامعة قاصدي مرياح - ورقلة	أستاذ تعليم عال	بلعكروم كريمة
مؤطرا	جامعة قاصدي مرياح - ورقلة	أستاذ مساعد أ	بعطوش منى
مساعد مؤطر	جامعة قاصدي مرياح - ورقلة	أستاذة مؤقتة	بسرة صفاء

الموسم الجامعي: 2023/2022

الإهداء

الحمد لله الذي أنار لي درب العلم والمعرفة وأعانني على أداء هذا الواجب ووفقني لإنجاز هذا العمل وبعد أهدي عملي هذا إلى من علمني العطاء وإلى من أحمل اسمه بكل إفتخار وأرجو من الله أن يمد في عمرك لتري ثمارا قد حان قطافها بعد طول إنتصار "والدي العزيز" وإلى ملاكي في الحياة وإلى معنى الحب و الحنان والتفاني وإلى بسمة الحياة وسر الوجود وإلى من كان دعائها سر نجاحي أغلى الحبايب "أمي الحبيبة" وإلى من له الفضل الكبير في تشجيعي وتحفيزي ومن منه تعلمت المثابرة و الاجتهاد وإلى من بهم أكبر وعليهم أعتد وإلى من بوجودهم أكتسب قوة ومحبة لا حدود لها وإلى من عرفت معهم معنى الحياة "إخوتي و أخواتي" وإلى من تخلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء وإلى من برفقتهم في دروب الحياة السعيدة و الحزينة سرت وإلى من كانوا معي على طريق النجاح و الخير "أصدقائي الأعزاء" بتوفيق من الله، وبدعاء من الأم لم يبق سوى خطوات قليلة لإنهاء مسيرتي الدراسية، شكرا لكل من مد لي يد العون إلى أساتذتي الأفاضل خلال المشوار الدراسي وإلى كل من ساهم في هذا الإنجاز إلى كل من نسيهم قلبي ولم ينساهم قلبي .

رائد نضال السلام

شكر وعرفان

قال الله سبحانه: {..لَئِنْ شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ..} سورة إبراهيم .

أشكر الله العلي القدير الذي أنار لي درب العلم والمعرفة وأعانني على إتمام هذا العمل كما أتقدم بالشكر والإمتنان الأستاذة "بعطوش منى" ومساعدتها "بسرة صفاء" لقبولهما الإشراف على هذه الدراسة والتي لم تدخرا وسعا في تقديم النصيحة والتوجيه لي طيلة إجراء هذه الدراسة من خلال إرشادهما وتوجيهيهما في كل خطوات هذا البحث.

وأتقدم بالشكر إلى كل من مدني بيد العون من قريب أو بعيد و ساعدني على إنجاز هذا العمل بتعاونهم وتشجيعهم لي . والشكر أيضا إلى الأساتذة "" غرياني رشيد، بلعكروم كريمة "" رئيسا، مناقشا، بقبول مناقشة هذه الدراسة وبدلو الوقت والجهد في التدقيق وإثراء هذا البحث شكلا ومضمونا .

قائمة الفهارس

فهرس المحتويات

III	الاهداء
III	شكر وعرفان
III	فهرس المحتويات
VII	قائمة الأشكال والصور
X	قائمة الجداول
XI	قائمة المصطلحات
1	المقدمة العامة
3	مراجع المقدمة العامة
	الفصل الأول: دراسة عامة حول كبريت الزنك
4	1.1. تمهيد
4	2.1. لمحة عامة
5	3.1. مزايا كبريتيد الزنك
6	4.1. الخصائص العامة لكبريتيد الزنك
6	1.4.1. الخصائص البنوية
8	2.4.1. الخصائص الميكانيكية
8	3.4.1. الخصائص الفيزيائية
9	4.4.1. الخصائص الكهربائية
9	5.4.1. الخصائص المغناطيسية

10	6.4.I . الخصائص الضوئية
10	7.4.I . الخصائص الديناميكية الحرارية
11	5.I . تطبيقات كبريتيد الزنك
12	مراجع الفصل الأول
	➤ الفصل الثاني: الطرق العامة للترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة
13	1.I . تمهيد
13	2.II . مفهوم الأغشية الرقيقة
14	3.II . مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة
15	4.II . آليات تشكل الأغشية الرقيقة
17	5.II . أنماط النمو للأغشية الرقيقة
18	6.II . طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:
19	1.6.II . الطرق الفيزيائية للترسيب
19	1.1.6.II . الترسيب الفيزيائي للأبخرة (pvd)
19	1 . التبخر تحت الفراغ
20	2 . الرش المهبطي
21	3 . الإنتزاع باليزر
22	2.6.II . الطرق الكيميائية للترسيب
22	1.2.6.II . الترسيب الكيميائي للأبخرة (cvd)
23	1 . تقنية الترسيب الكيميائي البخاري ذو الأسلاك الساخنة
23	2 . الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما
24	3 . الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي
24	4 . الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض

24	2.2.6.II	تقنية سائل هلام (Sol-gel)
25	3.2.6.II	تقنية رذاذ الانحلال الحراري (Spray Pyrolysis)
30	7.II	طرق معاينة الأغشية الرقيقة
30	1.7.II	طرق تحديد الخصائص البنيوية
30	1.1.7.II	حيود الأشعة السينية (DRX)
31	1.	مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية
32	2.	جهاز انعراج الأشعة السينية
33	3.	قياس حجم الحبيبات
34	2.1.7.II	مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)
35	2.7.II	طرق تحديد الخصائص المورفولوجية
36	1.2.7.II	مجهر إلكتروني ماسح (SEM)
37	3.7.II	طرق تحديد الخصائص الضوئية
37	1.3.7.II	التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية (Uv-vis)
41	2.3.7.II	التحفيز الضوئي (Photocatalysis)
41	1.	تعريف التحفيز الضوئي
42	2.	آلية التحفيز الضوئي
43	3.	العوامل المؤثرة على عملية التحفيز الضوئي
49		مراجع الفصل الثاني
		➤ الفصل الثالث: تحضير العينات، تحليل النتائج ومناقشتها
51	1.III	مقدمة
51	2.III	تحضير طبقات رقيقة من بواسطة رذاذ الانحلال الحراري

51	1.2.III	تحضير الركائز (الاختيار والتنظيف)
52	2.2.III	حساب كتل المواد الواجب استعمالها
53	3.2.III	عملية ترسيب طبقة
54	3.III	تحليل النتائج ومناقشتها
54	1.3.III	الخصائص البنيوية
54	1.1.3.III	حيود الاشعة السينية
56	2.1.3.III	تحديد سمك الغشاء
57	3.1.3.III	مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)
59	2.3.III	الخصائص المورفولوجية
59	1.2.3.III	مجهر إلكتروني ماسح (SEM)
60	2.2.3.III	التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDS)
61	3.3.III	الخصائص الضوئية
61	1.3.3.III	طيف النفاذية الضوئية (T)
62	2.3.3.III	طيف الإمتصاصية الضوئية (A)
63	3.3.3.III	معامل الامتصاص (α)
63	4.3.3.III	فجوة الطاقة البصرية (Eg)
64	5.3.3.III	طاقة أورباخ (EU)
65	6.3.3.III	التحفيز الضوئي (Photocatalysis)
69		مراجع الفصل الثالث
70	4.III	الخاتمة العامة

قائمة الأشكال و الصور

الفصل الأول:



- 5 الشكل (1.I): كبريتيد الزنك على شكل مسحوق
- 6 الشكل (2.I): الهيكلان الرئيسيان اللذان يتبلور فيهما مركب ZnS

الفصل الثاني :

- 16 الشكل (1.II): مخطط يوضح خطوات ترسيب الأغشية الرقيقة
- 19 الشكل (2.II): تمثيل تخطيطي لبعض أنماط نمو الأغشية الرقيقة
- 20 الشكل (3.II): رسم تخطيطي يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة
- 21 الشكل (4.II): رسم تخطيطي لطريقة التبخر في الفراغ
- 22 الشكل (5.I): رسم تخطيطي لنظام الرش المهبطي
- 23 الشكل (6.II): يوضح عملية الإقتلاع بالليزر
- 23 الشكل (7.II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي
- 24 الشكل (8.II): رسم يوضح مفاعل الترسيب الكيميائي للأبخرة ذو الأسلاك الساخنة
- 26 الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة غمس الركيزة.
- 26 الشكل (10.II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة دوران الركيزة .

- 27 الشكل (11.II): رسم تخطيطي يوضح تقنية رذاذ الانحلال الحراري
- 28 الشكل (12.II): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الرش بالموجات فوق صوتية.
- 33 الشكل (13.II): الرسم التخطيطي الشهير "Bragg's law"
- 35 الشكل (14.II): عرض عند منتصف الإرتفاع والعرض التكاملية لقمة حيود
- 36 الشكل (15.II): صورة لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)
- 38 الشكل (16.II): صورة لجهاز مجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
- 39 الشكل (17.II): جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية (Uv-visible)
- 41 الشكل (18.II): منحنى تحديد قيمة الفاصل الطاقي لكبريتيد الزنك
- 44 الشكل (19.II): يمثل منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة $(h\nu)$
- 46 الشكل (20.II): رسم توضيحي لآلية التحفيز الضوئي لأشباه الموصلات

➤ الفصل الثالث:

- 52 الشكل (1.III): الركيزة الزجاجية المستخدمة
- 53 الشكل (2.III): وزن أسيتات الزنك و الثيوريا بالميزان الإلكتروني الحساس
- 54 الشكل (3.III): مراحل ترسيب الأغشية الرقيقة ل ZnS
- 56 الشكل (4.III): طيف انعراج الاشعة السينية لكبريتيد الزنك
- 56 الشكل (5.III): بطاقة ZnS للجنة المشتركة لمعايير حيود المساحيق (JCPDS)

- 58 الشكل(6.III): تحليل طيف (FT-IR) لغشاء رقيق لكبريتيد الزنك ZnS
- 59 الشكل(7.III): صورة بالمجهر الالكتروني الماسح
- 60 الشكل(8.III): تحليل طيف EDS لغشاء رقيق لكبريتيد الزنك ZnS
- 61 الشكل (9.III): منحنى تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي لغشاء كبريتيد الزنك (ZnS)
- 62 الشكل(10.III): منحنى تغيرات الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي لغشاء كبريتيد الزنك (ZnS)
- 63 الشكل(11.III): منحنى تغيرات معامل الامتصاص (α) بدلالة الطول الموجي لغشاء كبريتيد الزنك (ZnS)
- 64 الشكل(12.III): تحديد قيمة فجوة الطاقة انطلاقا من بيان $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) لأغشية ZnS
- 65 الشكل(13.III): منحنى تغيرات $(\ln \alpha)$ بدلالة تغير طاقة الفوتون (hv)
- 66 الشكل(14.III): تحضير المحلول والغرفة مقام فيها التجربة
- 66 الشكل(15.III): نتائج التحفيز الضوئي بعد 75 دقيقة
- 67 الشكل(16.III): منحنى التدهور بدلالة زمن التعرض للمصباح
- 68 الشكل(17.III): منحنى طيف الامتصاص بدلالة الطول الموجي

قائمة الجداول

➤ الفصل الأول

7 الجدول(1.I): خصائص التركيب البلوري ل sphalerite (المكعب) لكبريتيد الزنك

7 الجدول(2.I): خصائص التركيب البلوري ل Wurtzite (السداسي) لكبريتيد الزنك

➤ الفصل الثالث

52 الجدول (1.III): وزن كتلة العينة قبل وبعد الترسيب

56 الجدول (2.III): ملخص نتائج القيم المتوسطة لحجم الحبيبات

59 الجدول(3.III): تحديد ترددات الاهتزاز انطلاقا من طيف (FT-IR)

61 الجدول(4.III): نتائج النسب المتقوية للعناصر المكونة للغشاء

قائمة المصطلحات

المصطلح	اسمه
ZNS	كبريتيد الزنك
SPHALERITE	النضام المكعب لكبريتيد الزنك
WURTZIT	النضام السداسي لكبريتيد الزنك
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة
PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة
FT-IR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء
Uv-visble	التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية
XRD	حيود الأشعة السينية
SEM	المجهر الإلكتروني الماسح
HFCVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة ذو الأسلاك الساخنة
PACVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما
LPCVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض
UHV-CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي
USSP	تقنية رذاذ الانحلال الحراري بالموجات فوق الصوتية
SSP	تقنية رذاذ الانحلال الحراري العادية
FWHM	قيمة العرض عند المنتصف أعلى القيم

المقدمة العامة

المواد المرسبة بواسطة الأغشية الرقيقة هي طبقات من المواد التي تترسب على الركيزة بطريقة خاضعة للرقابة لتشكيل غشاء بسماكة موحدة تتراوح من بضع نانومتترات إلى عدة ميكرومتترات، تستخدم هذه التقنية على نطاق واسع في تصنيع الأجهزة الإلكترونية المختلفة مثل الخلايا الكهروضوئية و الترانزستورات و الخلايا الشمسية و كذلك في إنتاج الطلاءات الضوئية و الطلاء الصلب لأدوات القطع و الطلاءات الواقية للمواد.

هناك طرق مختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة يشمل ذلك الترسيب الفيزيائي للبخار (PVD) و ترسيب البخار الكيميائي (CVD)، كل طريقة لها مزاياها وعيوبها واختيار الطريقة يعتمد على المتطلبات المحددة للتطبيق (1).

أشباه الموصلات مثل كبريتيد الزنك اجتذبت اهتماما متزايدا نظرا لتطبيقها المحتمل في الألياف الضوئية والإلكترونية وهو مادة مهمة لتطوير التكنولوجيا الحديثة للأجهزة الصلبة (ثنائيات الليزر، الخلايا الشمسية). كبريتيد الزنك له فجوة واسعة النطاق المباشر تبلغ حوالي 3.60 فولت في منطقة الأشعة فوق البنفسجية يستخدم كمادة هامة ثنائيات الضوء الأزرق وأجهزة الإلكترونيات الأخرى مثل مرشحات الطبقات المتعددة. كانت هناك دراسات مختلفة لخصائص الأغشية الرقيقة لكبريتيد الزنك بما في ذلك الخصائص البصرية والكهربائية، يحتوي كبريتيد الزنك على نوعين من هياكل البلورات سداسية ومكعب الحالة الأكثر استقرارًا هو الهيكل المكعب (2).

الانحلال الحراري بالرش هو تقنية يتم فيها رش محلول سلائف على ركيزة ساخنة، مما يؤدي إلى تكوين أغشية رقيقة من خلال تحلل جزيئات السلائف وتكثيفها على الركيزة، يلعب اختيار محلول السلائف وظروف العملية دورًا مهمًا في تحديد جودة وخصائص الطبقة الرقيقة الناتجة، في حالة الأغشية الرقيقة من ZNS يحتوي المحلول الأولي عادةً على أسيتات الزنك أو نترات الزنك والكبريت كمصدر للكبريتيد. (3-5)

أظهرت الدراسات أن أغشية ZNS الرقيقة الناتجة عن الانحلال الحراري بالرش لها خصائص بصرية وكهربائية جيدة، مثل الشفافية العالية والموصلية الجيدة.

مما يجعلها جذابة للتطبيقات المختلفة على سبيل المثال تم استخدام أغشية ZNS الرقيقة كطبقات نوافذ في الخلايا

الشمسية، وكذلك في تطوير أجهزة كشف ضوئية ومحفزات ضوئية فعالة ومنخفضة التكلفة. (3-5)

الهدف من هذا العمل هو الوقوف عند طرق تحضير الشرائح الرقيقة والتعرف أكثر على طريقة الرش بالإنحلال

الحراري وقياس نشاط التحفيز الضوئي لها بالإضافة الى استخدام طرق للمعاينة لتحديد خصائص الطبقات الرقيقة

المحضرة من كبريتيد الزنك النقي.

وينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول:

الفصل الأول: سيتم التطرق فيه لدراسة نظرية لأهم المفاهيم العامة حول كبريتيد الزنك، حيث تستهل

الدراسة بمفهوم هذه المادة، تليها دراسة الخواص له بالإضافة الى معرفة طبيعة هذه المادة.

الفصل الثاني: تتم فيه دراسة تعريفية للأغشية الرقيقة، وبالإضافة إلى التقنيات التجريبية المستعملة في

الترسيب سواء كانت فيزيائية أو كيميائية، ولقد اهتمنا بتقنية رذاذ الانحلال الحراري التي سنعتمدها في هذه

الدراسة.

كما تطرقنا في هذا الفصل إلى شرح موجز لبعض الطرق وأجهزة المعاينة والتوصيف

للأغشية الرقيقة، المستعملة في تعين مختلف خصائص الأغشية، منها تقنية انعراج الأشعة السينية، ، تقنية مطيافية

الأشعة تحت الحمراء، المجهر الالكتروني الماسح، التحفيز الضوئي.

الفصل الثالث: سيكون بمثابة محصلة لنتائج التجريبية وأهم ما تم انجازه لتحضير أغشية رقيقة من كبريتيد

الزنك بإضافة الى تجربة التحفيز الضوئي، أخيرا نهي عملنا هذا بخاتمة عامة أوجزنا فيها ملخص لهذا البحث.

- .1 Smith DL. Thin Film Deposition: Techniques and Applications 2005.
- .2 Saeed NM Jr. Structural and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis technique. 2002;3:2.
- .3 M. Ali HKH, N. S. Lim, and K. L. Tan. Zinc sulfide thin films by spray pyrolysis: A review. Materials Science: Materials in Electronics. 2010;21.
- .4 Tiwari AK. Spray pyrolysis technique for the growth of ZnS thin films: a review. Materials Science: Materials in Electronics. 2011;22.
- .5 Tiwari AK. Zinc sulfide thin films :a review on growth, characterization, and applications. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2014;6

الفصل الأول (I) :

دراسة عامة حول كبريتيد الزنك

الفصل الأول (I): دراسة عامة حول كبريتيد الزنك

1.I. تمهيد:

كبريتيد الزنك مركب كيميائي له الصيغة ZnS ، له تاريخ طويل وغني من الاكتشاف والاستخدام. أول استخدام مسجل لكبريتيد الزنك كان من قبل الإغريق القدماء، الذين استخدموه كصبغة بيضاء للطلاء، ومع ذلك لم يتم عزل كبريتيد الزنك لأول مرة ووصفه بأنه مركب كيميائي حتى أواخر القرن الثامن عشر في عام 1746 اكتشف الكيميائي الألماني أندرياس سيغيسموند مارجراف معدنًا جديدًا أطلق عليه اسم "كالامين" والذي تم التعرف عليه لاحقًا على أنه معدن كربونات الزنك.

في أواخر القرن التاسع عشر وأوائل القرن العشرين أصبح كبريتيد الزنك مادة مهمة للاستخدام في المجالات الناشئة لتقنية الأشعة السينية والإضاءة الفلورية، و في عام 1895 اكتشف فيلهلم كونراد رونتجن الأشعة السينية أثناء تجربته مع شاشات كبريتيد الزنك، وفي عشرينيات القرن الماضي طور المهندس الفرنسي جورج كلود أول مصباح فلورسنت، والذي استخدم كبريتيد الزنك باعتباره الفوسفور.

بشكل عام يعتبر كبريتيد الزنك مادة متعددة الاستخدامات مع مجموعة واسعة من التطبيقات نظرًا لخصائصه الفيزيائية والكيميائية الفريدة.

سنقدم في هذا الفصل لمحة عن كبريتيد الزنك ومختلف خواصه وتطبيقاته حيث سيكون محل دراستنا.

2.I. لمحة عامة :

ينتمي إلى المجموعة II-VI هو أحد أشباه الموصلات المهمة من النوع n، مركب كيميائي له الصيغة ZnS . إنه مسحوق أبيض بلوري غير قابل للذوبان في الماء.

كبريتيد الزنك هو مادة شبه موصلة ذات فجوة نطاق مباشرة تبلغ 3.6 فولت، مما يجعله مفيد للتطبيقات

الإلكترونية الضوئية مثل أجهزة الكشف عن الأشعة تحت الحمراء والتصوير الحراري وأجهزة الرؤية الليلية. [1]



الشكل (1.I): كبريتيد الزنك على شكل مسحوق.

3.I. مزايا كبريتيد الزنك (Advantages of zinc sulfide):

هو مادة شبه موصلة مستخدمة على نطاق واسع وله مزايا عديدة على المواد الأخرى شبه الموصلة. تشمل بعض المزايا الرئيسية لـ ZnS ما يلي:

- **فجوة الحزمة العريضة:** تتمتع بفجوة واسعة تبلغ حوالي 3.7 فولت، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات في الأشعة فوق البنفسجية (UV) والمناطق المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي.
- **ثبات عالي:** يتمتع بثبات حراري عالٍ ويمكنه تحمل درجات الحرارة العالية دون تدهور كبير.
- **الشفافية الجيدة:** شفاف في المنطقة المرئية من الطيف، مما يجعله مادة مفيدة للتطبيقات البصرية مثل الحماية من الأشعة فوق البنفسجية والمرشحات والمكونات البصرية.
- **تكلفة منخفضة:** مادة منخفضة التكلفة نسبيًا مقارنة بأشباه الموصلات الأخرى، مما يجعلها خيارًا شائعًا للعديد من التطبيقات.
- **التوليف السهل:** يمكن تصنيع بسهولة نسبيًا من خلال مجموعة متنوعة من الطرق.

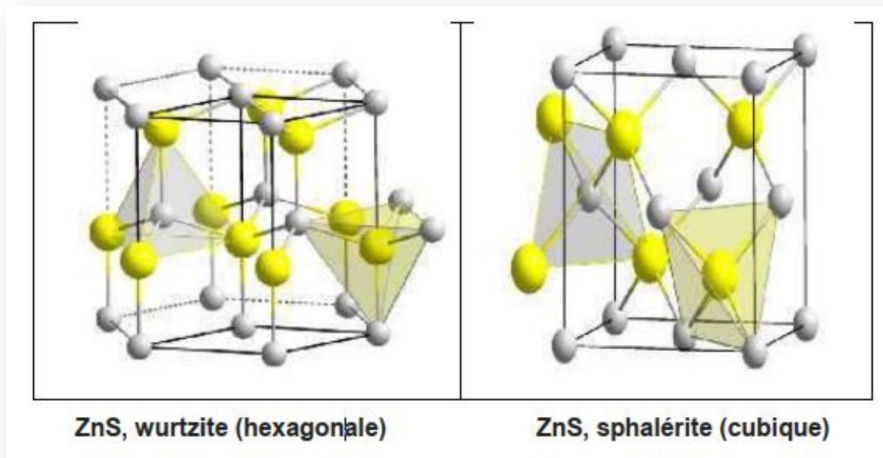
- خصائص اللمعان الجيدة: يتمتع بخصائص تألق جيدة ، مما يجعله مادة مفيدة للديود الباعث للضوء (LED) وتطبيقات الليزر. [2، 3]

4.I. الخصائص العامة لكبريتيد الزنك (General properties of zinc sulfide):

1.4.I. الخصائص البنيوية (Structural characteristics):

كبريتيد الزنك (ZnS) مركب ثنائي يتكون من ذرات الزنك والكبريت [4]، غالبًا ما يتبلور كبريتيد الزنك في حالته الطبيعية في النظام المكعب؛ ومن المعروف باسم (sphalerite) تأتي من الكلمة اليونانية (sphalero) (مضلل ، غير مؤكد)، هناك أيضًا مجموعة متنوعة أخرى من كبريتيد الزنك، والتي تتبلور في النظام السداسي والذي يسمى (wurtzite) هذا النموذج نادر، ملاحظة: النظام المكعب و السداسي مستقران في درجات حرارة منخفضة وعالية على التوالي.

ZnS صلب إلى حد ما هش وثقيل في هياكل النظام المكعب و السداسي كل ذرة من الزنك محاطة بأربع ذرات كبريت مرتبة في قمع رباعي الوجوه الشكل (2.I) وبالمثل فإن كل ذرة كبريت محاطة بأربع ذرات زنك الشكل (2.I)، ويعطي الجدول (1.I) و الجدول (2.I) القيم المقابلة لكل هيكل ZnS. [5]



الشكل (2.I): الهيكلان الرئيسيان اللذان يتبلور فيهما مركب ZnS. [13]

جدول(1.I): خصائص التركيب البلوري ل sphalerite (المكعب) لكبريتيد الزنك [5]

البيانات الرئيسية	كبريتيد الزنك	نمط النموذج
المسافات بين الذرات	مكعب $a=5,409 \text{ \AA}$	خصائص الشبكة
$dc-c = 2.342 \text{ \AA}$	$Z= 14, \rho = 4.1 \text{ g.cm}^{-3}$	
$r_{Zn^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$	(0,0,0)	
$r_{S^{2-}} = 1.84 \text{ \AA}$	(1/2,1/2,0) (1/2,0,1/2) (0,1/2,1/2)	
التنسيق	Zn^{2+} 0,0,0	مواقع ذرية
$[Zn^{2+}] = 4$		
$[S^{2-}] = 4$	$S^{2-} \text{ } 1/4,1/4,1/4$	

جدول(2.I): خصائص التركيب البلوري ل Wurzite (السداسي) لكبريتيد الزنك [5]

البيانات الرئيسية	كبريتيد الزنك	نمط النموذج
المسافات بين الذرات	سداسي $a=3.811 \text{ \AA}$	خصائص الشبكة
$dc-c = 2.342 \text{ \AA}$	$c= 6.23 \text{ \AA}$	
$r_{Zn^{2+}} = 0.60 \text{ \AA}$	$\rho = 3.98 \text{ g.cm}^{-3}$	
$r_{S^{2-}} = 1.84 \text{ \AA}$	(0,0,0) (1/2,1/2,0) (1/2,0,1/2) (0,1/2,1/2)	
التنسيق	$Zn^{2+} :$ (0,0,0)	مواقع ذرية
$[Zn^{2+}] = 4$	(2/3,1/3,1/2)	
$[S^{2-}] = 4$	$S^{2-} :$ (0,0,5/8) (2/3,1/3,1/8)	

2.4.I. الخصائص الميكانيكية (Mechanical properties):

تعتمد الخواص الميكانيكية لكبريتيد الزنك (ZnS) على عوامل مختلفة، مثل التركيب البلوري وحجم الحبوب

والشوائب وظروف المعالجة. فيما يلي نظرة عامة على الخصائص الميكانيكية لـ ZnS:

- **الصلابة:** من 2.5 إلى 3 على مقياس موس ، وهي منخفضة نسبياً مقارنة بالمواد الأخرى.
- **قوة الشد:** قوة الشد لمنخفضة ، عادة في حدود 20 إلى 40 ميغا باسكال.
- **معامل يونج:** هو حوالي 80 إلى 90 جيغا باسكال.
- **الكثافة:** تبلغ حوالي 4.09 جم / سم³.
- **التمدد الحراري:** يعتبر منخفضاً نسبياً.
- **الموصلية الحرارية:** منخفضة بقيمة حوالي 0.5 واط / مللي كلفن.

هذه القيم تمثيلية وقد تختلف تبعاً للظروف الدقيقة وطرق التحضير المستخدمة. [1، 6، 7]

3.4.I. الخصائص الفيزيائية (Physical properties):

يعتبر كبريتيد الزنك واحداً من المواد الشائعة والمهمة في مجال الفيزياء والكيمياء والتطبيقات التقنية نظراً لخصائصه

الفيزيائية المثيرة للاهتمام حيث يتميز بالتالي :

- **المظهر:** كبريتيد الزنك مسحوق بلوري أبيض إلى أبيض مصفر.
- **نقطة الانصهار:** نقطة انصهار كبريتيد الزنك هي 1185 درجة مئوية.
- **نقطة الغليان:** لا يحتوي كبريتيد الزنك على نقطة غليان مميزة لأنه يتسامى (ينتقل مباشرة من مادة صلبة إلى غاز) عند درجات حرارة أعلى من نقطة انصهاره.
- **الكثافة:** كثافة كبريتيد الزنك 4.09 جم / سم مكعب.
- **الصلابة:** يحتوي كبريتيد الزنك على صلابة موس من 3.5 إلى 4.

- معامل الانكسار: معامل انكسار كبريتيد الزنك هو 2.3. [1]

4.4.I الخصائص الكهربائية (Electrical properties):

كبريتيد الزنك هو مادة شبه موصلة من النوع n ، له مجموعة واسعة من التطبيقات في مجال الإلكترونيات والبصريات والضوئيات، تعتمد الخواص الكهربائية لكبريتيد الزنك على تركيز المنشطات وطريقة النمو ودرجة الحرارة. فيما يلي بعض الخصائص الكهربائية الرئيسية لكبريتيد الزنك:

- فجوة الحزمة: يحتوي على فجوة نطاق مباشرة تبلغ 3.6 فولت ، مما يجعله مناسباً للتطبيقات في الإلكترونيات الضوئية والضوئيات.
- الموصلية: تعتمد الموصلية على تركيز المنشطات، المنشطات من النوع n مع الشوائب مثل النيتروجين أو الكبريت يمكن أن تزيد من الموصلية.
- المقاومة: تعتمد على تركيز المنشطات ودرجة الحرارة بشكل عام ، يحتوي كبريتيد الزنك من النوع n على مقاومة أقل من كبريتيد الزنك من النوع p ، وتقل المقاومة مع زيادة درجة الحرارة.
- تأثير هول: هي خاصية أساسية لأشباه الموصلات تسمح بقياس تركيز ونوع الناقل.
- جهد الانهيار: هو الجهد الذي يبدأ عنده في توصيل تيار كبير ويمكن أن يتلف، يعتمد جهد انهيار كبريتيد الزنك على درجة الحرارة ويتناقص مع زيادة درجة الحرارة. [8، 9]

5.4.I الخصائص المغناطيسية (magnetic properties):

كبريتيد الزنك (ZnS) مركب ذو بنية بلورية ذات طبيعة مغناطيسية، هذا يعني أنه ليس عرضة للمجالات المغناطيسية ولا يولد أي مجال مغناطيسي خاص به، بشكل عام تُظهر المواد المغناطيسية تنافراً ضعيفاً استجابة للمجال المغناطيسي، هذا لأن الإلكترونات في المادة متزاوجة ولحظاتها المغناطيسية متوازنة وتلغي بعضها البعض نتيجة لذلك لا تحتوي المادة ككل على عزم مغناطيسي صاف. [10]

6.4.I الخصائص الضوئية (optical properties):

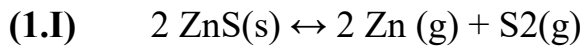
تميز أغشية كبريتيد الزنك بخواص بصرية ممتازة، حيث تكون قادرة على امتصاص وانبعث الضوء بكفاءة نذكر منها:

- طاقة فجوة الحزمة: تمتلك ZnS فجوة نطاق مباشرة تبلغ 3.6 فولت، مما يجعلها مناسبة للاستخدام في الأجهزة الإلكترونية الضوئية مثل الصمامات الثنائية الباعثة للضوء (LEDs) وأجهزة الكشف الضوئي.
- معامل الانكسار: يتراوح بين 2.3 و 2.7 ، اعتمادا على نوع التركيب البلوري ومستوى المنشطات، يجعل معامل الانكسار العالي هذا مفيدا كمادة تباين عالية المؤشر في الأنظمة البصرية.
- معامل الامتصاص: يحتوي على معامل امتصاص منخفض نسبيا في المنطقة المرئية من الطيف ، مما يجعله مفيدا كمادة ركيزة لأجهزة الأغشية الرقيقة.
- خصائص التألؤ: هو أيضا مادة وميض معروفة جيدا ، مما يعني أنه يصدر ضوء استجابة للإشعاع المؤين. تجعل هذه الخاصية مفيدة للتطبيقات مثل الكشف عن الإشعاع والتصوير. [11، 12]

7.4.I الخصائص الديناميكية الحرارية (Thermodynamic properties):

كبريتيد الزنك مركب كيميائي له عدد من الخصائص الديناميكية الحرارية المثيرة للاهتمام، تتضمن بعض الخصائص الديناميكية الحرارية الرئيسية السعة الحرارية ، والإنتروبيا ، والمحتوى الحراري ، وطاقة جيبس الحرة. [13]

يتم كتابة تفاعل تكوين المركب:



يتم كتابة ثابت التوازن لهذا التفاعل KP:

$$(2.I) \quad K_p = p_{2\text{Zn}} \cdot p_{\text{S}_2}$$

يرتبط ثابت التوازن هذا بالطاقة الحرة من خلال:

$$\Delta H^\circ (298^\circ\text{C}) \text{ de ZnS} (\beta) = 48.5 \text{Kcal/mol},$$

$$\Delta H^\circ (298^\circ\text{C}) \text{ de ZnS } (\alpha) = 45.3 \text{ Kcal/mol,}$$

$$[13]\Delta S^\circ (298^\circ\text{C}) \text{ de ZnS } (\alpha) = 13.8 \text{ Kcal/mol .}$$

5.I. تطبيقات كبريتيد الزنك (Zinc sulfide applications):

كبريتيد الزنك مادة لها مجموعة واسعة من التطبيقات بسبب خصائصها البصرية والكهربائية والميكانيكية الفريدة. بعض التطبيقات الأكثر شيوعًا هي:

- **البصريات:** يستخدم كمادة نشطة في مختلف الأجهزة البصرية ، مثل نوافذ الأشعة تحت الحمراء (IR) والعدسات والنوافذ لكاميرات التصوير الحراري.
- **تقنية العرض:** يستخدم كمادة الفوسفور في أنابيب أشعة الكاثود (CRT) وكطبقة نشطة في شاشات انبعاث المجال.
- **أشباه الموصلات:** يستخدم كمادة ركيزة للنمو فوق المحور للمواد شبه الموصلة .
- **الخلايا الكهروضوئية:** يستخدم كطبقة عازلة في الخلايا الكهروضوئية لتحسين أداء الخلايا.
- **كشف الإشعاع النووي:** يستخدم كمادة وميض في أجهزة الكشف عن الإشعاع النووي مثل مطياف أشعة غاما وأجهزة الكشف عن النيوترونات.
- **التصوير بالأشعة السينية:** يستخدم كمادة حساسة للإشعاع في تطبيقات التصوير بالأشعة السينية ، مثل شاشات فيلم الأشعة السينية وأجهزة الكشف عن الأشعة الرقمية. [2، 14، 15]

- .1 Lide, W.M.H.a.D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press LLC, ed. t. Edition. Vol. 23. 2017, Boca Raton.
- .2 Weber, M.J., *Handbook of Optical Materials*. 2006, Boca Raton: CRC Press.
- .3 Madison, O., *Semiconductors: Basic Data*. 1996, Berlin: Springer.
- .4 Hill, R.J., *Concise Encyclopedia of Solid State Physics*. Elsevier, 2002.
- .5 Lekiket, H. and M. Aida, *Élaboration et caractérisation des films ZnS par bain chimique*. 2017.
- .6 Mohanty, M.V.S.a.A.K., *Properties and applications of zinc sulfide (ZnS)*. Materials Science, 2009. 44(8.(
- .7 al, T.K.K.e., *Mechanical and thermal properties of zinc sulfide (ZnS) powders prepared by sol-gel method*. Materials Science, 2002. 37(10.(
- .8 Spencer, M.J.S., *Properties and Applications of Zinc Sulfide," in Handbook of Optoelectronics* Second Edition ed. 2011: CRC Press. 1-22.
- .9 Smith, R.K., *Zinc Sulfide: Properties, Production and Applications, in Sulfides*. 2012: InTech. 85-102.
- .10 G, W.D.C.a.D., *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 2007, Rethwisch John Wiley & Sons.
- .11 Chai, K.J., *Zinc Sulfide Based Scintillation Materials and Their Applications*. Alloys and Compounds, 2012. 536.
- .12 Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*. 3rd Edition ed. 1981: Wiley.
- .13 BESRA, S. and S. AFIF, *Elaboration Et Caractérisation De Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse*. UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.
- .14 P. Haasen, a.E.J.K., *Zinc sulfide in Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*. 1991, Germany: VCH- Weinheim.
- .15 Johnson, J.A.J.a.J.R., *Zinc sulfide and its applications in Infrared Technology and Applications XXXIII*. 2008, Bellingham: International Society for Optics and Photonics.

الفصل الثاني (II):

الطرق العامة للترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة

الفصل الثاني (II): الطرق العامة لترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة

1.II. تمهيد:

يعتبر الترسيب وأخذ العينات من الأغشية الرقيقة خطوة حاسمة في تحليل وتوصيف هذه المواد. تُستخدم الأغشية الرقيقة في مجموعة واسعة من التطبيقات، مثل صناعة الإلكترونيات، والطلاء البصري، وإنتاج الأجهزة الموفرة للطاقة. لدراسة هذه الأغشية الرقيقة بشكل فعال من الضروري أن يكون لديك فهم واضح للطرق المستخدمة في إعدادها وتحليلها.

تتضمن الطرق العامة لترسيب ترسيب طبقة رقيقة من المادة على الركيزة، ثم توصيف الأغشية الرقيقة باستخدام تقنيات مختلفة، حيث تتمثل الخطوة الأولى في العملية في ترسيب المادة على الركيزة، والتي يمكن إجراؤها باستخدام طرق مثل الترسيب الفيزيائي للبخار (PVD)، أو ترسيب البخار الكيميائي (CVD)، أو الطلاء بالدوران. بمجرد ترسيب الأغشية الرقيقة، من الضروري بعد ذلك استخراج عينة للتحليل ويمكن القيام بذلك باستخدام مجموعة متنوعة من التقنيات، مثل حيود الأشعة السينية (XRD)، أو المجهر الإلكتروني الماسح (SEM). توفر كل من هذه التقنيات معلومات فريدة حول الأغشية الرقيقة، ويمكن أن يوفر مزيج من التقنيات المتعددة فهمًا أكثر شمولاً للمادة.

في هذا الفصل سنتطرق إلى مفهوم الأغشية الرقيقة وتطبيقاتها ومبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة وكذلك أهم الطرق الفيزيائية و الكيميائية المستعملة في صناعة الأغشية الرقيقة، بالإضافة إلى أهم طرق معاينة الأغشية الرقيقة المستخدمة في تعيين خصائصها المختلفة.

2.II. مفهوم الأغشية الرقيقة (Thin-film concept):

يشير مفهوم الطبقات الرقيقة في فيزياء المواد إلى دراسة المواد ذات السماكة الأصغر بكثير من أبعادها الأخرى. يمكن أن يكون هذا في حدود نانومتر إلى عدة ميكرومتر.

تتميز الطبقات الرقيقة من المواد بخصائص فريدة تختلف عن تلك الموجودة في المواد الصلبة، نظرًا لصغر حجمها ونسبة السطح إلى الحجم الكبيرة. (1)

في الحالة الصلبة للمادة نهمل دور السطوح في الخصائص لكن في حالة الأغشية الرقيقة يكون تأثير السطوح على الخصائص هو الغالب حيث انه كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص العامة للمادة. (2)

قد يكون للمادة التي لها نفس السماكة خواص فيزيائية مختلفة بشكل كبير اعتمادًا على ما إذا كان سيتم ترسيبه على ركيزة عازلة غير متبلورة مثل الزجاج أو الركيزة السيلكون أحادي البلورية ، على سبيل المثال. الغرض من الطبقة الرقيقة هو إعطاء خصائص خاصة بسطح الجزء مع الاستفادة من الخصائص الهائلة للركيزة. (3)

3. II. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة (The principle of thin film deposition):

ترسب طبقة من المواد بسمك يتراوح من بضعة نانومترات إلى بضعة ميكرومتر على ركيزة لإنشاء طلاء سطحي موحد. يعتمد المبدأ الكامن وراء ترسيب الأغشية الرقيقة على العمليات الفيزيائية أو الكيميائية التي تنقل المادة من المصدر إلى الركيزة. (4)

إن عملية تشكل الأغشية الرقيقة من مادة معينة تتمثل في توزيع جسيمات هذه المادة على الركيزة وبفضل قوى (Van der Waals) تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة أو تتفاعل كيميائيا مع الركيزة حيث يمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات، جزيئات أو أيونات ويمكن أن تكون وسيلة نقل المواد إلى الركيزة إما عن طريق المواد السائلة، غازية أو في الفراغ أو صلبة.

1. وسط النقل سائل: تتميز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق التسيب فيها

مثل: طريقة المحلول الهلامي (Sol-gel) أو الحمام الكيميائي

2. وسط النقل غازي أو فراغ: تتمثل هذه الطريقة في تقنيات التسيب بالأبخرة الكيميائية، ويكمن

الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين التصادمين).

3. وسط النقل صلب: في هذه الحالة قد تكون الرقيقة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط

تنتشر على الرقيقة لتشكيل غشاء رقيق، غالبا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق الاتصال بين

الجسيمات صعب جدا. (5)

من المهم الإشارة إلى انه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث انه يمكننا استخدام طرق متنوعة

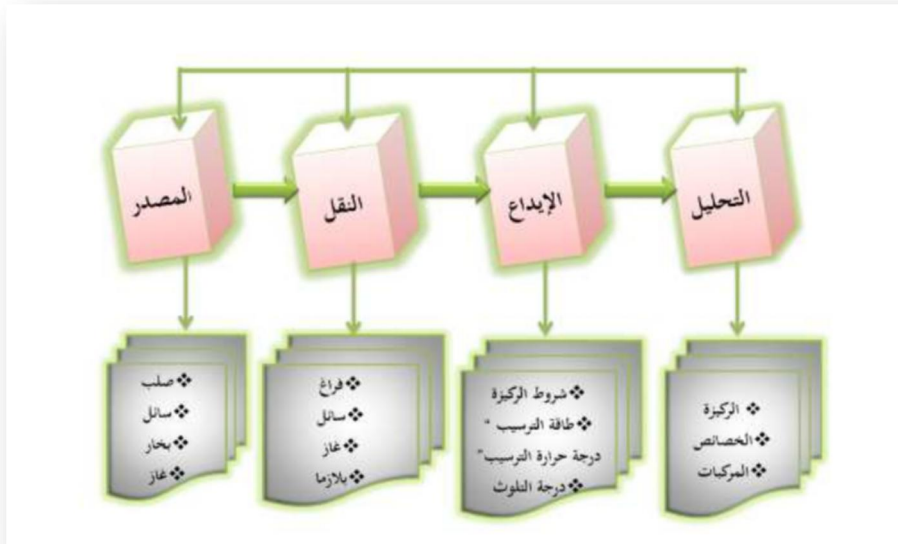
إضافة إلى ذلك فإن تحضير الرقيقة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة. (6)

II.4 آليات تشكل الأغشية الرقيقة (Mechanisms of thin film formation):

تصنيع الأغشية الرقيقة هي عملية ترسيب طبقة رقيقة من المواد على رقيقة لتشكيل طبقة أو طبقة وظيفية. يمكن

إنجاز العملية من خلال عدة طرق، تحتوي جميع طرق ترسيب الأغشية الرقيقة على أربعة مراحل متتالية كما هو

مبين في الشكل:



الشكل (II.1): مخطط يوضح خطوات ترسيب الأغشية الرقيقة

✓ **المنبع (المصدر) :** والذي يشكل المادة الأساسية للغشاء الرقيق المراد ترسيبه وهو إما مادة صلبة أو سائلة أو بخاراً أو غاز.

✓ **النقل :** يتم فيها نقل أنواع المواد المراد ترسيبها في فراغ عالي أو سائل "تكون في الغالب غازات." حيث أن الفراغ موضع التفاعلات الكيميائية بين ذرات مادة المصدر و المحيط .

✓ **التوضع :** في المرحلة هذه يتم إنتاج الأغشية الرقيقة وهي ترسيب الغشاء الرقيق (الإلتحام) على سطح الركيزة، حيث انه عندما تصل المواد المراد ترسيبها إلى سطح الركيزة و بفضل قوى (Van der Waals) تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة أو تتفاعل كيميائياً. كما تشمل مرحلة الترسيب عدة خطوات حتى يتم تكوين الطبقة الرقيقة التي تلخص كالآتي:

1. **مرحلة التنوي:** في هذه المرحلة ، يبدأ نمو التجمعات البلورية أو غير المتبلورة الصغيرة (نوى) ، والتي ستصبح فيما بعد اللبنة الأساسية للغشاء الرقيق.

2. **مرحلة الإلتحام:** : خلال هذه المرحلة ، تنمو العناقيد وتجتمع معاً لتشكّل جزراً صغيرة أو جزيئات مشتتة على سطح الركيزة تتجمع الجسيمات معاً لتشكّل غشاء مستمراً ، حيث تبدأ الجسيمات في التداخل والاندماج مع بعضها البعض، حيث تلتحم النوى الصغيرة مع الأكبر منها حجماً.

3. **مرحلة النمو:** : المرحلة النهائية هي مرحلة نمو الغشاء ، حيث يستمر الغشاء في النمو حتى يصل إلى السماكة المطلوبة. في هذه المرحلة ، يصبح الغشاء أكثر تنظيمًا وتوحيدًا ، بتكثيف المادة على سطح الركيزة عن طريق زيادة درجة حرارتها.

✓ **التحليل:** الخطوة الأخيرة في عملية التصنيع هي تحليل الشريحة الرقيقة التي تم الحصول عليها فهي ضرورية لقياس ودراسة خصائص الأغشية الرقيقة عبر اللجوء إلى تجارب وطرق التوصيف. هذه هي الخطوات الأساسية التي

ينطوي عليها تصنيع الأغشية الرقيقة، وقد تختلف تفاصيل العملية المحددة اعتمادًا على مادة المصدر وطريقة الترسيب ومتطلبات التطبيق (7) (8)، (9).

5.II. أنماط النمو للأغشية الرقيقة (Thin Film Growth Patterns):

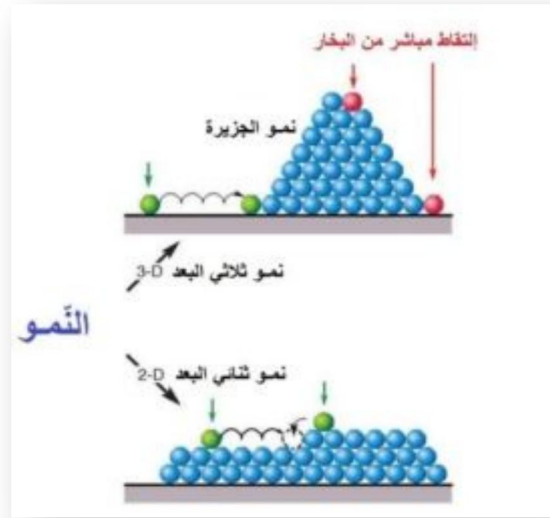
يشير نمو الأغشية الرقيقة إلى عملية ترسيب طبقة من المادة على ركيزة، عادةً على مقياس نانومتر أو ميكرومتر. يمكن أن يختلف نمط نمو الأغشية الرقيقة اعتمادًا على تقنية الترسيب والمادة المرسبة. فيما يلي بعض أنماط نمو الأغشية الرقيقة الشائعة:

✓ **نمو فوق المحور:** النمو فوق المحور هو عملية يتم فيها زراعة غشاء رقيق على ركيزة بطريقة تحاكي التركيب البلوري للغشاء بنية الطبقة السفلية. ينتج عن هذا غشاء بلوري أحادي عالي الجودة مرتب وموحد بدرجة عالية. غالبًا ما يستخدم النمو فوق المحور لإنتاج أجهزة أشباه الموصلات، مثل الترانزستورات والثنائيات.

✓ **نمو طبقة تلو طبقة:** يتضمن النمو طبقة تلو طبقة الترسيب المتسلسل لطبقات متناوبة من مادتين أو أكثر لتشكيل غشاء رقيق متعدد الطبقات. يمكن استخدام هذه العملية لإنشاء هياكل رقيقة معقدة ذات خصائص مخصصة، مثل هندسة فجوة الحزمة في أشباه الموصلات.

✓ **نمو الجزيرة:** يحدث نمو الجزيرة عندما تتكوّن مجموعات فردية من الذرات أو الجزيئات وتنمو على ركيزة. ينتج عن هذا تكوين جزر من المادة المترسبة التي تتحد في النهاية لتشكيل غشاء رقيق مستمر. يلاحظ نمو الجزيرة بشكل شائع في ترسيب الأغشية الرقيقة من خلال تقنيات مثل التبخر أو الرش.

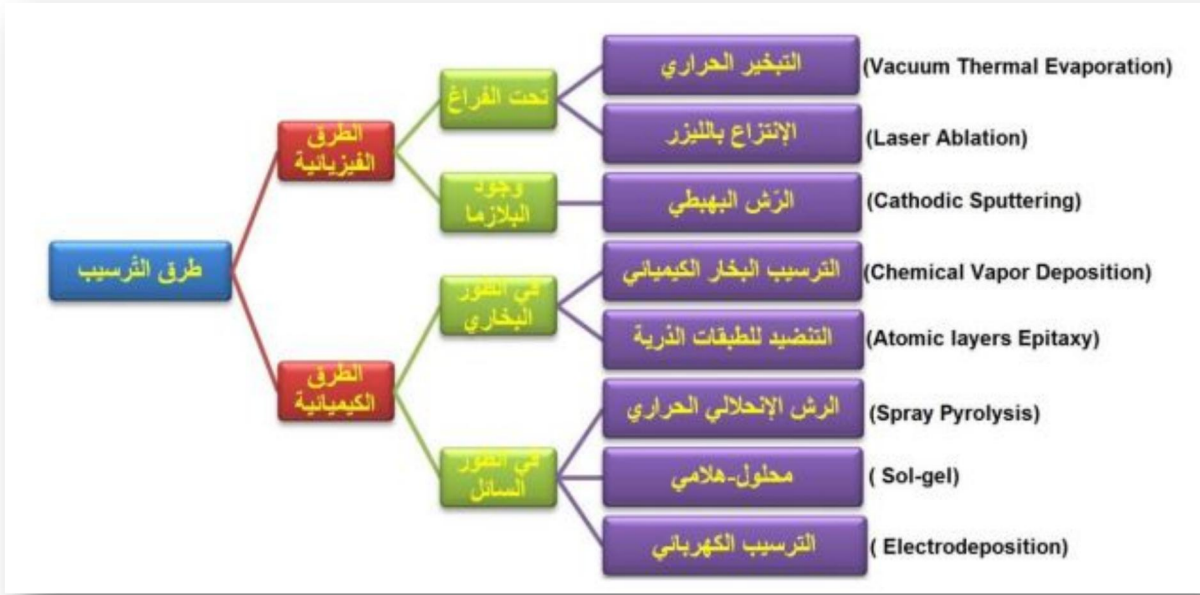
✓ **نمو التجميع الذاتي:** التجميع الذاتي هو عملية تنظم فيها الجزيئات أو الجسيمات النانوية نفسها تلقائيًا في هياكل مرتبة على ركيزة. هذه العملية مدفوعة بالقوى بين الجزيئات مثل قوى فان دير فالس أو الرابطة الهيدروجينية أو التفاعلات الكهروستاتيكية. يمكن استخدام نمو التجميع الذاتي لإنشاء أغشية رقيقة ذات هياكل وخصائص فريدة، مثل كتلة البوليمرات أو النقاط الكمومية. (10-13)



الشكل (2.11): تمثيل تخطيطي لبعض أنماط نمو الأغشية الرقيقة

6.11 طرق ترسيب الأغشية الرقيقة (Thin Film Deposition Methods):

على مر السنين طور العلماء طرائق مختلفة لتحضير الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع الطرق المستخدمة في عملية ترسيبها وأصبحت على درجة عالية من الدقة، وأصبحت لكل طريقة خصوصيتها وامتيازها لتؤدي الغرض الذي أنشأت من أجله، كما أن اختيار الطريقة المناسبة لتحضير و ترسيب الغشاء تعتمد على خواص عدة منها طبيعة التطبيق، نوعه، كلفة التحضير، سهولته وسرعته بالإضافة إلى نوع المواد المستخدمة في التحضير، كل من هذه الطرق لها مزاياها وعيوبها الخاصة، والطريقة المستخدمة لتطبيق معين تعتمد على الخصائص المرغوبة للأغشية الرقيقة والركيزة. حيث تصنف إلى صنفين أساسيين حسب طرق ترسيب الشرائح الرقيقة، فيزيائية أو كيميائية، نوضح هذا في المخطط التالي:



الشكل (3. II): رسم تخطيطي يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة

1.6.II الطرق الفيزيائية (Physical methods):

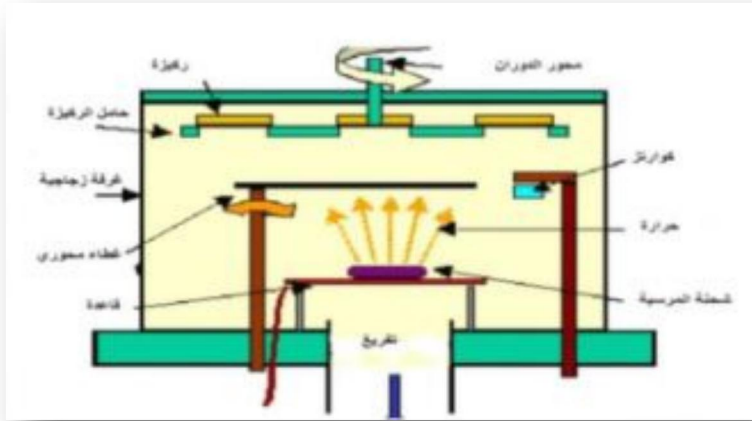
1.1.6.II الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

هناك العديد من المزايا لاستخدام PVD على تقنيات الترسيب الأخرى، تتمثل إحدى الفوائد الرئيسية في قدرته على إنتاج أغشية رقيقة عالية الجودة بتوحيد ممتاز ونعومة وبنية بلورية، هي أيضاً عملية ذات درجة حرارة منخفضة نسبياً ، مما يجعلها مناسبة لترسيب الأغشية على ركائز حساسة لدرجة الحرارة. ومن بين الطرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالاً نجد طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الإنترع بالليزر.

1. التبخير تحت الفراغ:

هي طريقة شائعة مستخدمة في علم المواد لترسيب أغشية رقيقة على الركيزة. تتضمن العملية تبخير مادة ، عادة في صورة مادة صلبة ، إلى بخار ، ثم يتكثف على ركيزة لتشكيل غشاء رقيق. يضمن استخدام ظروف التفريغ أثناء عملية التبخير أن تكون المادة خالية من التلوث وأن العملية تتم في بيئة خالية من الجسيمات المحمولة بالهواء.

(14، 15)

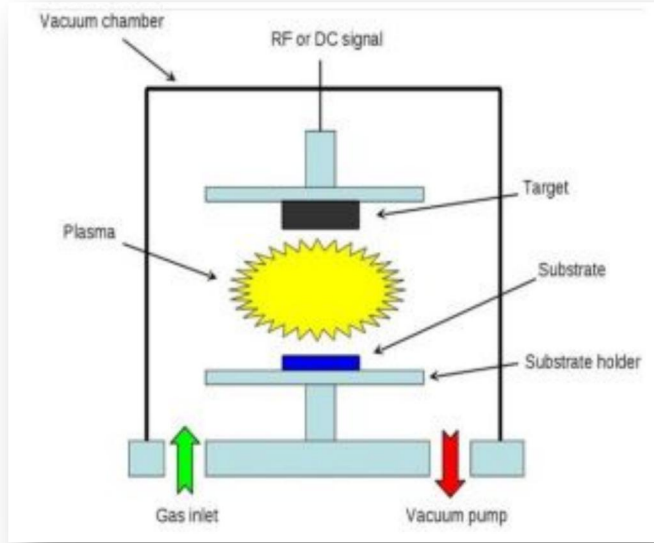


الشكل (4.II): رسم تخطيطي لطريقة التبخر في الفراغ

2. الرش المهبطي (catholytic spray):

ترسيب الرذاذ الكاثودي هو تقنية ترسيب بخار فيزيائي (PVD) تُستخدم لترسيب أغشية رقيقة من المعدن والمواد الأخرى على ركائز مختلفة، إنه نوع من عمليات الرش الحراري حيث يتم استخدام قوس كهربائي لتبخير المواد من هدف الكاثود ، والذي يتم بعد ذلك ترسيبه على ركيزة لتشكيل غشاء رقيق، تبدأ العملية بتوليد قوس كهربائي بين هدف الكاثود والأنود ، والذي يتم وضعه عادةً بالقرب من الركيزة، يبخر القوس المادة من هدف الكاثود ويؤينها، مكوناً عمود بلازما، يتم توجيه عمود البلازما نحو الركيزة باستخدام مجال مغناطيسي، حيث تتكثف المادة وتتصلب لتشكيل غشاء رقيق، يمكن التحكم في سمك وتكوين الغشاء المترسب عن طريق ضبط معاملات العملية، مثل قوة ومدة القوس، وزاوية المجال المغناطيسي ، والمسافة بين الكاثود والركيزة.

يستخدم بشكل شائع في مجموعة متنوعة من التطبيقات ، بما في ذلك طلاء السطح ، وإصلاح الأسطح التالفة، وإنتاج الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة، كما أنها تستخدم لإنتاج طلاءات ذات مقاومة عالية للتآكل. (16، 17)



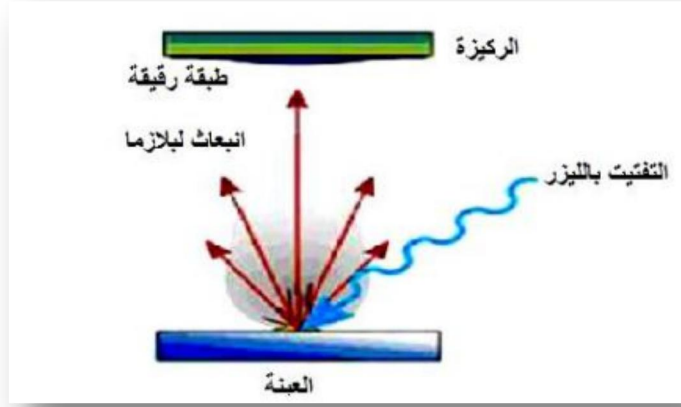
الشكل (5.II): رسم تخطيطي لنظام الرش المهبطي

3. الإنترع بالليزر (Laser extraction) :

ترسيب الاجتثاث النبضي بالليزر عبارة عن تقنية تستخدم طاقة الليزر لتبخير المواد من الهدف (عادةً ما تكون قطعة صلبة من المادة) وترسيبها على ركيزة بطريقة محكمة، يمكن وصف العملية على النحو التالي:

يتم تسليم طاقة الليزر على شكل نبضات إلى المادة المستهدفة ، مما يؤدي إلى تبخرها بسرعة وتوليد عمود من البلازما والجزيئات الصغيرة، يتم وضع الركيزة بالقرب من الهدف، ويستخدم تيار من الغاز الخامل (مثل الأرجون) للتحكم في اتجاه وتدفق المادة المتبخرة، يتم بعد ذلك ترسيب المادة المتبخرة على الركيزة بطريقة مضبوطة ، طبقة تلو طبقة.

يستخدم ترسيب الاجتثاث النبضي بالليزر في مجموعة متنوعة من التطبيقات، بما في ذلك إنتاج الأغشية الرقيقة للاستخدام في الأجهزة الإلكترونية (مثل الخلايا الشمسية والترانزستورات)، وإنتاج الطلاء للتطبيقات البصرية والطبية الحيوية، وإنتاج أغشية عالية الأداء للاستخدام في البيئات ذات درجات الحرارة العالية والضغط العالي. (18-20)

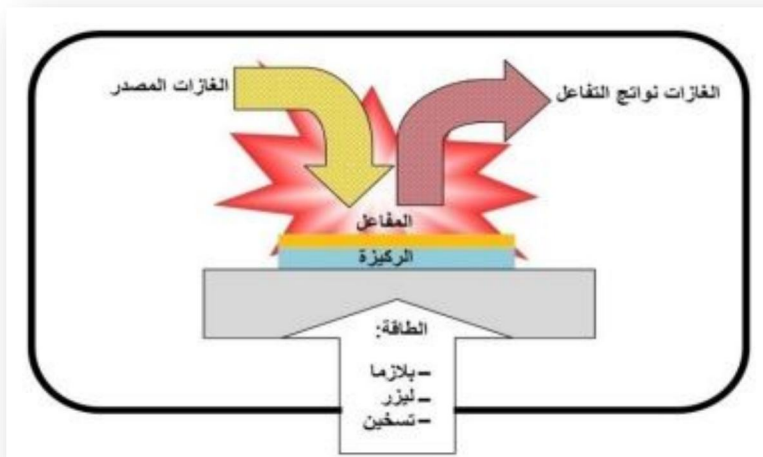


الشكل (6.II): يوضح عملية الإقتلاع بالليزر

2.6.II الطرق الكيميائية (Chemical methods)

1.2.6.II الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):

في هذه الطريقة، تُستخدم الغازات التفاعلية لإنشاء تفاعل كيميائي يقوم بترسيب مادة الغشاء الرقيق على الركيزة المسخنة من أجل تكوين غشاء رقيقة صلب على سطح الركيزة ويجب أن تكون درجة حرارة الركيزة ما بين 500 و 2000 c حسب طبيعة المادة المرسبة من اجل تنشيط التفاعل الكيميائي، من بين مايميز CVD هو الحصول على أغشية غير نقيه مع ارتفاع تكلفة الانجاز من جهة ومن جهة أخرى تعد سهلة التنفيذ.



رسم (7.II):

ترسيب

الشكل

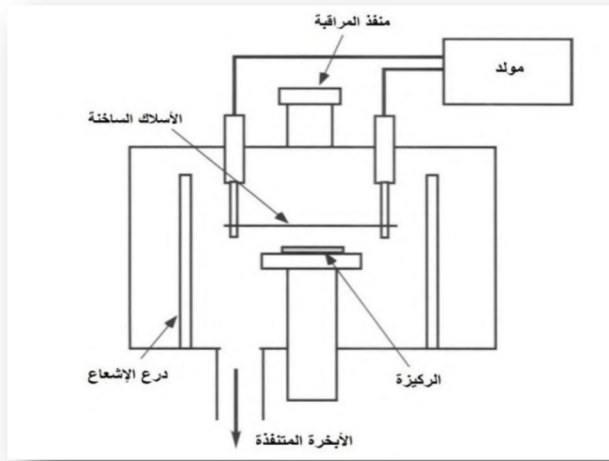
يوضح

الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي

كما خضعت الطريقة لعدة تحسينات للحد من سلبياتها يذكر منها:

1. تقنية الترسيب الكيميائي البخاري ذو الأسلاك الساخنة (HFCVD) :

هي تقنية لترسيب أغشية رقيقة من مواد مختلفة، باستخدام سلك ساخن كمصدر للسلائف الكيميائية، يتم وضع الركيزة في غرفة فراغ ، ويتم إدخال الغازات في الغرفة. يتم تسخين واحد أو أكثر من أسلاك التنجستن إلى درجة حرارة عالية عادةً حوالي 2000 درجة مئوية، مما يتسبب في تفاعل الغازات الأولية وترسب على الركيزة كغشاء رقيق. تتميز هذه التقنية بالعديد من المزايا مقارنة بطرق الترسيب الأخرى، القدرة على ترسيب أغشية على مجموعة واسعة من الركائز بالإضافة إلى ذلك فإن استخدام السلك الساخن كمصدر للسلائف يسمح بمزيد من التحكم في تكوين وخصائص الأغشية المرسبة. (21)



الشكل (8. II): رسم يوضح مفاعل الترسيب الكيميائي للأبخرة ذو الأسلاك الساخنة

2. الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما:

يتمتع بالعديد من المزايا مقارنة بطرق الترسيب الأخرى مثل الترسيب في درجات الحرارة المنخفضة، هو نوع من تقنيات الترسيب التي تستخدم البلازما لتعزيز التفاعلات الكيميائية المتضمنة في عملية الترسيب.

في هذه الطريقة يتم إنشاء البلازما عن طريق تطبيق مجال كهربائي على غاز والذي يكون عادةً خليطاً من غاز سلائف وغاز حامل. تفصل البلازما جزيئات السلائف وتخلق أنواعاً تفاعلية تتفاعل مع سطح الركيزة لتشكيل المادة المطلوبة. (22)

3. الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD) :

في هذه الحالة يكون الترسيب في فراغ عالٍ، ويكون تحت ضغط اقل من 10^{-6} pa وذلك بهدف تجنب تلويث الغازات الموجودة في محيط التجربة للأغشية، وهذا يسمح بترسيب أغشية عالية الجودة ذات التصاق جيد ونقاء. بشكل عام هي تقنية قوية لترسيب الأغشية الرقيقة مع التحكم الدقيق في خصائصها، من إيجابيات هذه التقنية هو التمكن من بلورة الأغشية دون اللجوء إلى عملية التآين. (23)

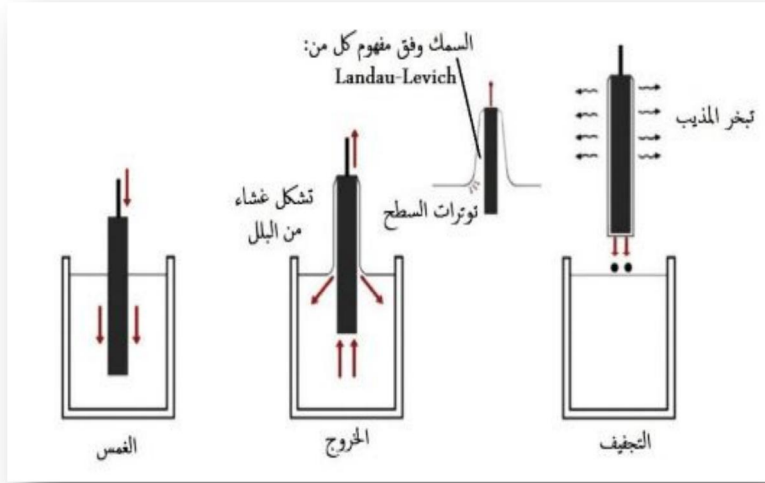
4. الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD):

يتم إجراء التفاعل عادةً عن طريق استخدام غاز حامل، والذي يستخدم لنقل جزيئات الغاز السليفة إلى سطح الركيزة، يتم الحفاظ على الضغط في الغرفة عند مستوى منخفض، في هذه الحالة تحدث التفاعلات تحت ضغط منخفض حيث انه يوجد نوعان من المفاعلات. (23)

II.2.2.6. تقنية سائل هلام (Sol-gel) :

تتميز طريقة ترسيب sol-gel بكونها سهلة التنفيذ إلى حد ما وتكون غير مكلفة ويتم تنفيذها بدون الفراغ، من ناحية أخرى، لا يمكن الحصول على الجودة البلورية للطبقات إلا من خلال بعض المعالجات اللاحقة مثل التلدين الحراري تتضمن العملية تحويل محلول إلى مادة. يتم ترسيب المحلول على الركيزة باستخدام مجموعة متنوعة من التقنيات منها الطلاء بالدوران (SPIN COATING) الشكل (10.II).

أو الطلاء بالغمس (DIP COATING) الشكل (9.II). (24)



الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة غمس الركيزة.



الشكل (10.II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الترسيب بواسطة دوران الركيزة .

3.2.6.II . تقنية رذاذ الانحلال الحراري (Spray Pyrolysis) :

1.3.2.6.II . مفهوم تقنية رذاذ الانحلال الحراري:

هي التقنية المتبعة في بحثنا هذا تعتبر واحدة من التقنيات الرئيسية لترسيب مجموعة متنوعة من المواد في شكل غشاء رقيق، الشرط الأساسي للحصول على غشاء رقيق عالي الجودة هو تحسين الظروف التحضيرية، درجة حرارة المسند، معدل الرش .. إلخ . هذه هي الطريقة الأكثر أهمية لأنها تتيح لنا التحكم في حجم القطرات وتوزيعها على

المساند المسخنة مسبقاً، تستخدم هذه التقنية بشكل شائع لترسيب أغشية رقيقة من الأكاسيد والكبريتيدات وغيرها من المواد غير العضوية. (25)

يمكن أن نميز نوعان من تقنيات الرش :

1. تقنية رذاذ الانحلال الحراري العادية (SSP) :

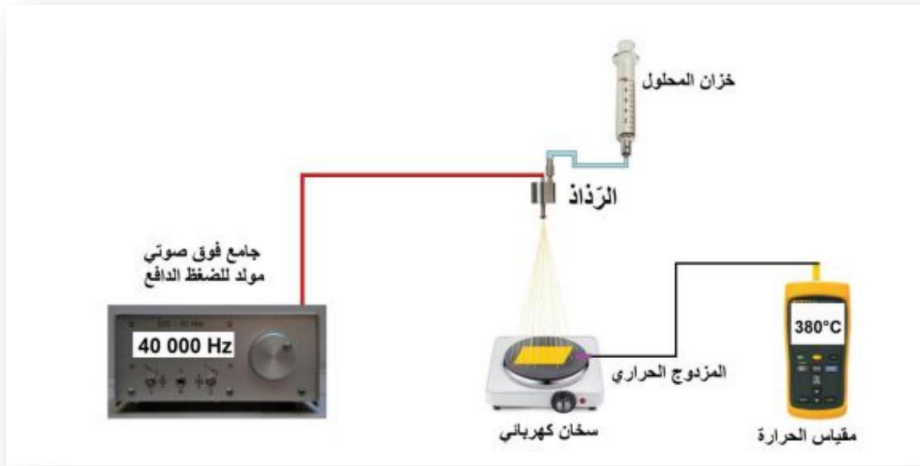
هي التقنية الأكثر شيوعاً من بين الطرق الكيميائية لتحضير الأغشية الرقيقة، و أول من استخدم هذه الطريقة الباحثان Hottel and Unger عام 1959 إذ قاما بترسيب غشاء أكسيد النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم و تعتمد هذه التقنية على رش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على شكل قطرات دقيقة جداً على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة، بعد الرش يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة و القاعدة الساخنة ونتيجة هذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق. (26)



الشكل (11. II): رسم تخطيطي يوضح تقنية رذاذ الانحلال الحراري

2. تقنية رذاذ الانحلال الحراري بالموجات فوق الصوتية (USSP):

الانحلال الحراري بالرش بالموجات فوق الصوتية هو عملية تتضمن استخدام الموجات فوق الصوتية لتفتيت محلول السلائف ، مما ينتج عنه قطرات دقيقة يتم تسخينها بعد ذلك لتكوين جزيئات صلبة. تُستخدم هذه التقنية بشكل شائع لتجميع الجسيمات النانوية والأغشية الرقيقة ذات الحجم والتشكل والتركيب المتحكم فيهما، تنتج الترددات فوق الصوتية (حوالي 40 كيلو هرتز) الموجات القصيرة اللازمة لانحلال الناعم. (26)



الشكل (12.II): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الرش بالموجات فوق صوتية.

II.2.3.2.6. مبدأ رذاذ الانحلال الحراري :

الخطوات الأساسية التي ينطوي عليها الانحلال الحراري بالرش هي كما يلي:

يتم تحضير محلول سلائف يحتوي على المادة المطلوبة في مذيب، ثم يتم رش رذاذ القطرات على ركيزة ساخنة، تتبخر القطرات عندما تتلامس مع الركيزة الساخنة، تتحلل المادة الذائبة المتبقية وتتفاعل على سطح الركيزة، وتشكل غشاء رقيقاً.

يمكن ضبط خصائص الطبقة الرقيقة الناتجة عن طريق تعديل المعلمات المختلفة، مثل تركيز المادة الأولية، ومعدل الرش، ودرجة حرارة الركيزة، وتكوين محلول السلائف. (27)

II.3.3.2.6. أجزاء منظومة رذاذ الانحلال الحراري:

يتكون نظام من عدة أجزاء ، يلعب كل منها دورًا مهمًا في تصنيع الأغشية الرقيقة. الأجزاء الرئيسية هي:

- ✓ المرذاذ: يستخدم المرذاذ لتفتيت محلول السلائف إلى قطرات دقيقة، هناك عدة أنواع من البخاخات، بما في ذلك البخاخات التي تعمل بالهواء المضغوط والموجات فوق الصوتية والرذاذات الكهروستاتيكية.
- ✓ حامل الركيزة: يستخدم حامل الركيزة لتثبيت الركيزة التي يتم ترسيب الغشاء الرقيق عليها، يمكن أن يكون حامل الركيزة مصنوعًا من مواد مختلفة ، بما في ذلك الكوارتز أو السيليكون أو الزجاج.
- ✓ غرفة التفاعل: تستخدم غرفة التفاعل لاحتواء رذاذ محلول السلائف والركيزة أثناء عملية الترسيب، يمكن أن تكون حجرة التفاعل مصنوعة من مواد مختلفة، بما في ذلك الزجاج أو الفولاذ المقاوم للصدأ أو الكوارتز.
- ✓ السخان: يستخدم السخان لتسخين الركيزة إلى درجة الحرارة المرغوبة أثناء عملية الترسيب، يمكن أن يكون السخان مدفأة كهربائية مقاومة أو موقد غاز أو مدفأة مشعة.
- ✓ نظام الغاز الحامل: يستخدم نظام الغاز الحامل لنقل قطرات محلول السلائف إلى الركيزة، يمكن أن يكون الغاز الحامل عبارة عن نيتروجين أو أرجون أو هواء.
- ✓ نظام العادم: يستخدم نظام العادم لإزالة بخار المذيب وأي منتجات ثانوية تتولد أثناء عملية الترسيب، يمكن أن يتكون نظام العادم من مضخة فراغ أو مروحة.
- ✓ نظام تسليم حل السلائف: يتم استخدام نظام تسليم حل السلائف لتسليم حل السلائف إلى البخاخة.

يمكن توصيل المحلول الأولي من خلال مضخة تمعجية أو مضخة حقنة. (28)

✓

II.4.3.2.6. ايجابيات طريقة رذاذ الانحلال الحراري:

تتضمن بعض مزايا طريقة الانحلال الحراري بالرش ما يلي:

✓ قابلية التوسع السهلة: يمكن توسيع نطاق العملية بسهولة لإنتاج كميات كبيرة من المواد ، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات الصناعية.

✓ التحكم في حجم الجسيمات وتكوينها: يمكن تكييف خصائص المادة التي ينتجها الانحلال الحراري بالرش عن طريق ضبط معلمات العملية ، مثل تركيز المادة الأولية ومعدل الرش ودرجة الحرارة، يسمح هذا بالتحكم في حجم الجسيمات وتكوينها وتشكلها.

✓ تكلفة منخفضة: يعتبر الانحلال الحراري بالرش طريقة منخفضة التكلفة نسبيًا مقارنة بتقنيات تصنيع المواد الأخرى مثل ترسيب البخار الكيميائي أو ترسيب البخار الفيزيائي.

✓ تعددية الاستخدامات: يمكن استخدام الطريقة لإنتاج مجموعة واسعة من المواد ، بما في ذلك المعادن وأكاسيد المعادن وأشباه الموصلات.(29)

II.5.3.2.6. سلبيات طريقة رذاذ الانحلال الحراري :

في حين أن الانحلال الحراري بالرش هو تقنية متعددة الاستخدامات وفعالة من حيث التكلفة لتركيب المواد ، إلا أن لها أيضًا بعض القيود المحتملة، تتضمن بعض سلبيات طريقة الانحلال الحراري بالرش ما يلي:

✓ تحكم محدود في سماكة الغشاء: يمكن أن تكون عملية الانحلال الحراري بالرش حساسة للركيزة ، مما يؤدي إلى تحكم محدود في سماكة الغشاء. هذا يمكن أن يجعل من الصعب إنتاج أغشية ذات سمك موحد.

✓ إمكانية التكتل: إذا كانت قطرات الرش كبيرة جدًا ، أو كان تركيز المحلول الأولي مرتفعًا جدًا ، فهناك خطر من تكتل الجسيمات ، مما قد يؤدي إلى أغشية غير موحدة أو رديئة الجودة.

✓ مخاوف بيئية: يمكن أن يؤدي استخدام بعض المواد الأولية والمذيبات في عملية الانحلال الحراري بالرش إلى إثارة مخاوف بيئية ، لا سيما إذا كانت المواد سامة أو خطرة.

✓ عدم القدرة على التكاثف: قد يكون من الصعب التحكم في معلمات عملية الانحلال الحراري بالرش ، مما يؤدي إلى اختلافات في خصائص المادة المنتجة ، مما قد يجعل إعادة إنتاج النتائج أمرًا صعبًا. (30)

7.II. طرق معاينة الأغشية الرقيقة (Thin Film Inspection Methods):

يعد فحص الأغشية الرقيقة وتوصيفها أمرًا بالغ الأهمية لفهم خصائصها وضمان جودتها، فيما يلي بعض الطرق المستخدمة بشكل شائع لفحص وتوصيف الأغشية الرقيقة:

1.7.II. طرق تحديد الخصائص البنيوية (Methods for determining structural characteristics):

تُعرّف الأغشية الرقيقة بأنها طبقات من المواد يبلغ سمكها بضعة نانومترات إلى عدة ميكرومترات، يعد تحديد خصائصها الهيكلية أمرًا ضروريًا لفهم خصائصها الفيزيائية والكيميائية والإلكترونية، والتي تعد ضرورية لتطبيقاتها التكنولوجية، فيما يلي بعض الطرق المستخدمة لتحديد الخصائص التركيبية للأغشية الرقيقة:

1.1.7.II. حيود الأشعة السينية (XRD):

حيود الأشعة السينية هو تقنية تحليلية قوية تستخدم لتحديد بنية المواد البلورية على المستوى الذري والجزيئي. إنه يعمل عن طريق تمرير شعاع مكثف من الأشعة السينية عبر عينة ، وتتفاعل الأشعة السينية مع الذرات في العينة لإنتاج نمط حيود، يوفر نمط الأشعة السينية المتناثرة معلومات حول الترتيب المكاني للذرات داخل الشبكة البلورية.

(31)

1. مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعة السينية :

يتشكل نمط الحيود بسبب التداخل البناء للأشعة السينية المتناثرة بواسطة الذرات في البلورة، عندما يصطدم شعاع الوارد من الأشعة السينية أحادية اللون بالبلورة فإنها تتفاعل مع الإلكترونات في الذرات مما يتسبب في تناثرها في اتجاهات مختلفة. يمكن أن تتداخل الأشعة السينية المتناثرة بشكل بناء مما يعني أنها تعزز بعضها البعض أو بشكل مدمر مما يعني أنها تلغي بعضها البعض، ينتج التداخل البناء بقعة مضيئة على الكاشف بينما ينتج التداخل المدمر بقعة مظلمة. (31)

يمكن فهم هذه الحالة من خلال النظر في طبيعة موجة الأشعة السينية، يمكن وصف الأشعة السينية بأنها موجات يتراوح طولها الموجي عادةً من 0.1 إلى 10 أنجستروم (1 أنجستروم = 0.1 نانومتر).

عندما تقع الأشعة السينية على شبكة بلورية فإنها تتفاعل مع الذرات في الشبكة وتنتشر في اتجاهات مختلفة ومع ذلك ، فإن تلك الأشعة السينية التي تفي بحالة Bragg ستخضع لتداخل بناء مما يؤدي إلى شعاع منعرج يكون مكثفًا بدرجة كافية ليتم اكتشافه يمكن التعبير عن شرط براغ على النحو التالي:

$$(1.II) \quad n\lambda = 2d \sin \theta$$

شرط براغ هو مبدأ أساسي في انعكاس الأشعة السينية ، والذي يصف التداخل البناء للأشعة السينية المنعكسة من الشبكة البلورية، تنص على أنه لكي تحيد الشبكة البلورية الأشعة السينية بزاوية معينة ، يجب أن يكون فرق المسار بين الأشعة السينية المنعكسة بواسطة المستويات البلورية المجاورة عددًا صحيحًا مضاعفًا لطول موجة الأشعة السينية حيث:

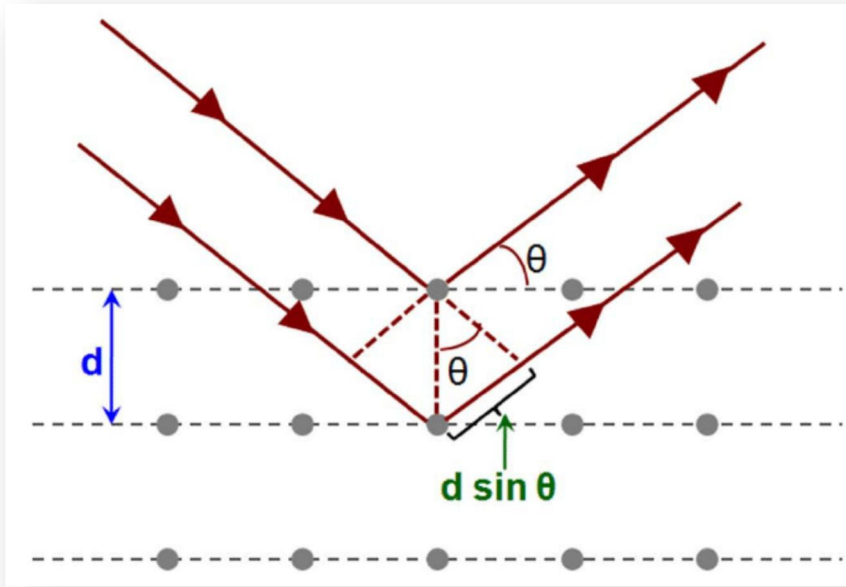
n: هو عدد صحيح يمثل ترتيب الانعراج .

λ: الطول الموجي للأشعة السينية.

θ : زاوية انعراج الأشعة السينية.

d : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.

يمكن تصور حالة براغ باستخدام الرسم التخطيطي الشهير "Bragg's law" ، والذي يُظهر انعكاس الأشعة السينية من مستويين بلوريين متجاورين بزاوية حدوث θ . فرق المسار بين الموجتين المنعكستين هو $2d \sin\theta$ ، وشرط التداخل البناء هو أن فرق المسار هذا هو عدد صحيح مضاعف لطول موجة الأشعة السينية.



الشكل (13.II): الرسم التخطيطي الشهير "Bragg's law"

2. جهاز انعراج الأشعة السينية:

يُطلق على الجهاز المستخدم في حيود الأشعة السينية مقياس حيود الأشعة السينية ، ويتكون عادةً من عدة

مكونات رئيسية:

✓ مصدر الأشعة السينية: ينتج مصدر الأشعة السينية شعاعًا من الأشعة السينية يتم توجيهه نحو العينة.

أكثر مصادر الأشعة السينية شيوعًا المستخدمة في حيود الأشعة السينية هو أنبوب الأشعة السينية من الأنود النحاسي ، والذي ينتج أشعة سينية بطول موجة يبلغ حوالي 1.54 أنجستروم.

✓ حامل العينة: يستخدم حامل العينة لوضع العينة في مسار حزمة الأشعة السينية. يمكن أن تكون العينة

على شكل مسحوق أو بلورة مفردة أو غشاء رقيق، عادة ما يكون حامل العينة مصنوعًا من مادة لا تتداخل مع شعاع الأشعة السينية ، مثل الزجاج أو الكوارتز.

✓ كاشف الأشعة السينية: يستخدم كاشف الأشعة السينية للكشف عن الأشعة السينية المنقسمة التي يتم

إنتاجها عندما تتفاعل حزمة الأشعة السينية مع العينة، أكثر أنواع الكاشفات شيوعًا المستخدمة في حيود الأشعة السينية هو كاشف التلألؤ ، الذي يحول الأشعة السينية إلى ضوء يمكن اكتشافه بواسطة أنبوب مضاعف ضوئي.

✓ مقياس الزوايا: يستخدم مقياس الزوايا الزاوية لتدوير حامل العينة والكاشف حول محور ثابت ، مما

يسمح بتسجيل نمط الانعراج بزوايا مختلفة، هذا يتيح تحديد هيكل العينة.

✓ نظام الحصول على البيانات وتحليلها: يستخدم نظام الحصول على البيانات وتحليلها لجمع ومعالجة

البيانات التي تم الحصول عليها من الكاشف، يتكون هذا النظام عادةً من جهاز كمبيوتر وبرمجيات يمكن

استخدامها لتحليل نمط الحيود وتحديد هيكل العينة.(31)

3. قياس حجم الحبيبات :

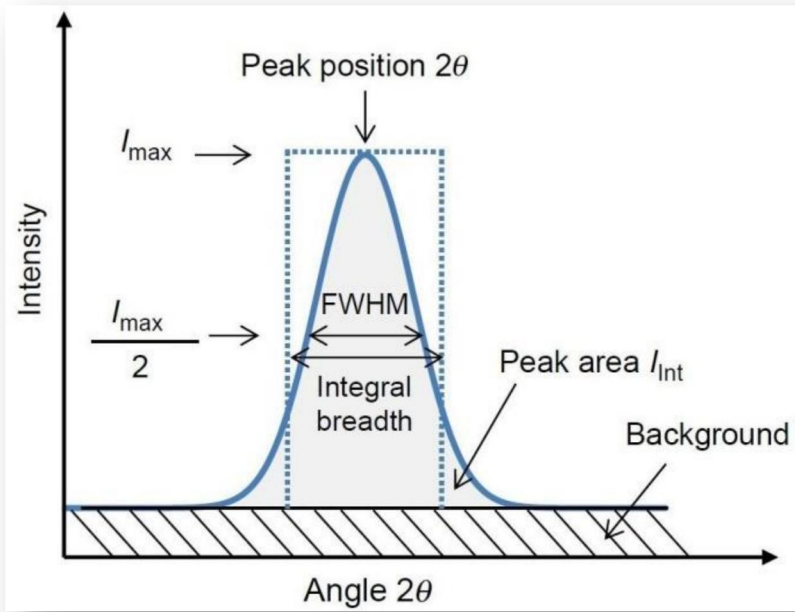
يمكن قياس حجم الحبيبات أو حجم الحبيبات من مخطط حيود الأشعة السينية عن طريق تحليل عرض قمم

الانعراج، تعتمد هذه الطريقة على معادلة ديبي-شيرر ، التي تربط عرض ذروة الانعراج بحجم البلورات في العينة.

تُعطى معادلة ديبي-شيرر بواسطة:

$$(2.II) \quad D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

والأداة المستخدمة لقياس حجم الحبوب من مخطط حيود الأشعة السينية ، يتم أولاً تحديد FWHM لقمة الحيود المقابلة لمستوى بلوري معين، من المهم ملاحظة أن هذه الطريقة توفر متوسط حجم البلورات في العينة ، وليس حجم الحبوب الفردية، علاوة على ذلك تفترض الطريقة أن البلورات كروية وموجهة بشكل عشوائي وهو ما قد لا يكون هو الحال في جميع العينات.(31)



الشكل

عرض

(14.II):

عند منتصف

الإرتفاع والعرض التكاملية لقمة حيود

2.1.7.II مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) :

مطيافية فورييه بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) هي تقنية تحليلية مستخدمة على نطاق واسع تستخدم لتحديد وتوصيف التركيب الكيميائي لمجموعة واسعة من العينات، تعتمد هذه التقنية على التفاعل بين الأشعة تحت الحمراء والروابط الكيميائية الموجودة في العينة.

تمثل الميزة الرئيسية على تقنيات التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء الأخرى في أنها تستخدم خوارزمية تحويل فورييه لتحويل البيانات الأولية إلى طيف أكثر فائدة. وهذا يسمح بقياسات أكثر دقة ودقة، فضلاً عن وقت تحليل أسرع.

يستخدم في مجموعة واسعة من التطبيقات ، بما في ذلك علم المواد ، والرصد البيئي ، والبحوث الطبية الحيوية. يمكن استخدامه لتحديد وجود مجموعات وظيفية كيميائية معينة في العينة وتحديد مقدارها ، وكذلك لاكتشاف الشوائب والملوثات والمركبات الأخرى.(32)



الشكل(II.15): صورة لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

II.2.7. طرق تحديد الخصائص المورفولوجية (Morphological) Methods for determining morphological

:(characteristics)

يعد التوصيف المورفولوجي جانبًا مهمًا من جوانب تحليل الأغشية الرقيقة ويشير إلى دراسة السمات الفيزيائية والخواص الهيكلية للغشاء الرقيق. هناك طرق مختلفة متاحة لتحديد الخصائص المورفولوجية للأغشية الرقيقة ، ولكل منها مزاياها وقيودها. فيما يلي بعض الطرق الشائعة الاستخدام:

1.2.7.II. مجهر إلكتروني مسح (SEM):

أو ما يعرف ب (MEB) هو نوع من المجهر يستخدم شعاعًا من الإلكترونات لتصوير سطح العينة، يتم إنشاء الإلكترونات بواسطة مدفع إلكتروني ثم يتم تركيزها في حزمة ضيقة بواسطة سلسلة من العدسات، ثم يتم مسح الحزمة ضوئيًا عبر سطح العينة ، ويتم جمع الإلكترونات المبعثرة أو المنبعثة من العينة بواسطة كاشف لتكوين صورة. تشمل المكونات الأساسية ل SEM مسدس الإلكترون و عدسات الإلكترون ونظام المسح والكاشف ونظام الكمبيوتر لمعالجة الصور وعرضها، يتكون مسدس الإلكترون عادةً من خيوط ساخنة تنبعث منها إلكترونات ، والتي يتم تسريعها بعد ذلك بجهد عالٍ وتركز في شعاع ضيق بواسطة العدسات الكهرومغناطيسية، يشتمل نظام المسح على ملفات مسح تقوم بتحريك الحزمة عبر العينة بنمط نقطي. أثناء قيام الحزمة بمسح سطح العينة ، تنبعث الإلكترونات من السطح بسبب التفاعل مع الحزمة. يتم جمع هذه الإلكترونات المنبعثة بواسطة كاشف يمكن وضعه فوق العينة أو تحتها. هناك عدة أنواع من أجهزة الكشف التي يمكن استخدامها في SEM ، بما في ذلك كاشف الإلكترون الثانوي ، وكاشف الإلكترون المتشتت ، وكاشف الأشعة السينية المشتت للطاقة. يجمع كاشف الإلكترون الثانوي الإلكترونات المنبعثة من العينة بسبب التفاعل مع حزمة الإلكترون الأولية. هذه الإلكترونات الثانوية هي إلكترونات منخفضة الطاقة تنبعث من السطح ويمكن أن توفر معلومات حول تضاريس سطح العينة.

يجمع كاشف الإلكترون المبعثر إلكترونات عالية الطاقة مبعثرة من العينة بسبب التفاعلات مع حزمة الإلكترون الأولية، يمكن أن توفر هذه الإلكترونات المتناثرة معلومات حول تكوين العينة ، حيث أن المواد المختلفة ستشتت الإلكترونات بشكل مختلف.

يجمع كاشف الأشعة السينية المشتت للطاقة الأشعة السينية المنبعثة من العينة بسبب التفاعل مع حزمة الإلكترون الأولية. هذه الأشعة السينية هي خصائص العناصر في العينة ويمكن أن توفر معلومات حول تكوين العينة.

تمتلك SEM مجموعة واسعة من التطبيقات في علوم المواد وعلم الأحياء والعديد من المجالات الأخرى. يمكن أن يوفر صورًا عالية الدقة لسطح العينة وتكوينها ، ويمكن أيضًا استخدامه لإجراء تحليل العناصر ورسم الخرائط. (33)



الشكل (16.II): صورة لجهاز مجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

3.7.II طرق تحديد الخصائص الضوئية (Methods for determining optical properties):

طرق التوصيف البصري للأغشية الرقيقة هي تقنيات مستخدمة لدراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة، هناك العديد من التقنيات المختلفة المستخدمة ولكل منها نقاط قوتها وقيودها، تتضمن بعض الأساليب الأكثر شيوعًا

ما يلي:

1.3.7.II التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية (Uv-visble):

هو تقنية تستخدم لتحليل تفاعل الضوء مع المادة في الأشعة فوق البنفسجية (UV) والمناطق المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي. في هذه التقنية ، يتم تعريض العينة لحزمة من الضوء المرئي فوق البنفسجي ، ويتم قياس الامتصاص الناتج أو انتقال الضوء. يوفر الطيف الذي تم الحصول عليه معلومات حول التركيب الإلكتروني والجزئي للعينة.

تتراوح منطقة الأشعة فوق البنفسجية للطيف من 100 إلى 400 نانومتر ، وتتراوح المنطقة المرئية من 400 إلى 700 نانومتر. عندما يمتص الجزيء الضوء في هذا النطاق ، يمكن أن يتسبب في انتقال الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى. هذه العملية تسمى الإثارة الإلكترونية. تعتمد الطاقة المطلوبة للإثارة الإلكترونية على التكوين الإلكتروني المحدد للجزيء ، ويمكن استخدامها لتحديد وجود مجموعات وظيفية مختلفة.

يمكن إجراء التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية باستخدام مجموعة متنوعة من الأدوات ، بما في ذلك الشعاع الأحادي ، والحزمة المزدوجة ، وأدوات المسح. في أداة أحادية الشعاع ، يتم تعريض العينة والمرجع بالتناوب لمصدر الضوء. في أداة الشعاع المزدوج ، يتم تعريض العينة والمرجع في وقت واحد لمصدر الضوء ، ويتم قياس الفرق في الامتصاص بين الاثنين. يمكن أن توفر أدوات المسح طيفاً أكثر تفصيلاً عن طريق قياس امتصاص أو نقل الضوء بأطوال موجية مختلفة. (35)



الشكل (17.II): جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية (Uv-vis):

من نتائج تحليل العينة يمكن الحصول على منحنيات تمثل تغيرات كل من النفاذية و الامتصاصية ... الخ

1.1.3.7.II . النفاذية (T) :

تعرف النفاذية T على أنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ I_0 عبر الركيزة إلى الشدة الابتدائية للإشعاع الساقط

I_0 على الركيزة ، وتعطى وتحسب بالعلاقة التالية: (36)

$$(3.II) \quad T_{\lambda} = I_T/I_0$$

2.1.3.7.II . الإمتصاصية (A) :

هو مقياس لكمية الضوء التي تمتصها المادة يتم حسابها بناء على نسبتها حيث النسبة بين شدة الضوء الممتص

I_A بالنسبة لشدة الضوء الوارد I_0 وتعطى بالعلاقة :

$$(4.II) \quad I_0 = \left(\frac{I_A}{I_0} \right) * 100$$

3.1.3.7.II . تحديد عرض الفاصل الطافي (Eg) :

يعد عرض فجوة النطاق أو عرض النطاق الترددي البصري معلمة حاسمة تميز خصائص أشباه الموصلات

وخصائصها البصرية. يتم تعريف عرض فجوة النطاق على أنه فرق الطاقة بين الجزء العلوي من شريط التكافؤ

وقاع نطاق التوصيل في مادة صلبة. يحدد الطاقة المطلوبة لإثارة إلكترون من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل

ويرتبط ارتباطاً مباشراً بالخصائص البصرية للمادة ، بما في ذلك أطياف الامتصاص والانبعاث، يعرف الفاصل

الطاقة هي اللازمة لينتقل الالكترن من حزمة التكافؤ الى حزمة النقل في النصف النواقل، المعادلة التي

ترتبط بين معامل الامتصاص α و الفاصل الطاقي E_g تعطى بالعلاقة التالية:

$$(5.II) \quad (\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g)$$

منحنى تغيرات

نرسم

($\alpha h\nu^2$)

طاقة الفوتون

بدلالة

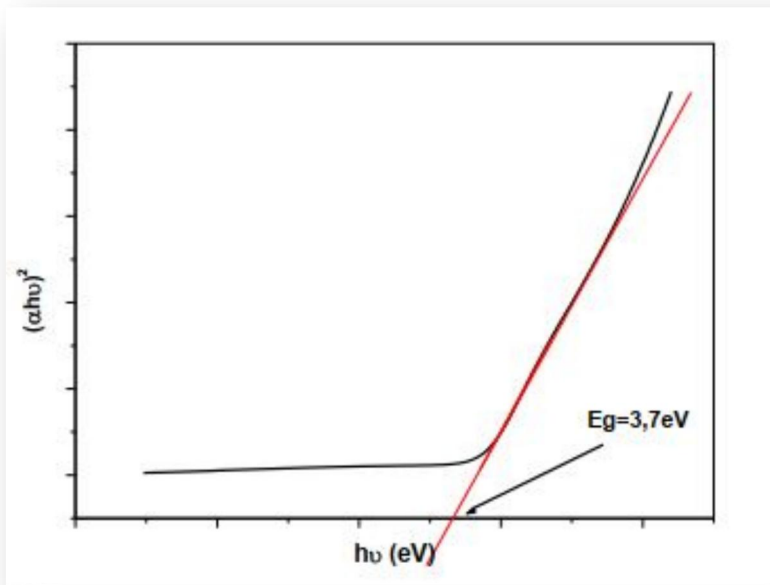
ونستنتج من

($h\nu$)

قيمة

البيان

(37). E_g



الشكل (18.II): منحنى تحديد قيمة الفاصل الطاقي لكبريتيد الزنك

4.1.3.7.II .معامل الإمتصاص (α):

إذا كان لدينا طيف نفاذية وسمك d لطبقة رقيقة يمكننا تحديدها معامل الامتصاص α

باستخدام صيغة Bouguer-Lambert-Beer: (38)

$$(6.II) \quad T = e^{-\alpha d}$$

في حالة التعبير عن النفاذية T في (%) ، يتم إعطاء معامل الامتصاص بواسطة:

$$(7.II) \quad \alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right)$$

حيث: T هي النفاذية ، d : سماكة الطبقة ، α هي معامل الامتصاص.

5.1.3.7.II. طاقة أورباخ (Urbach energy):

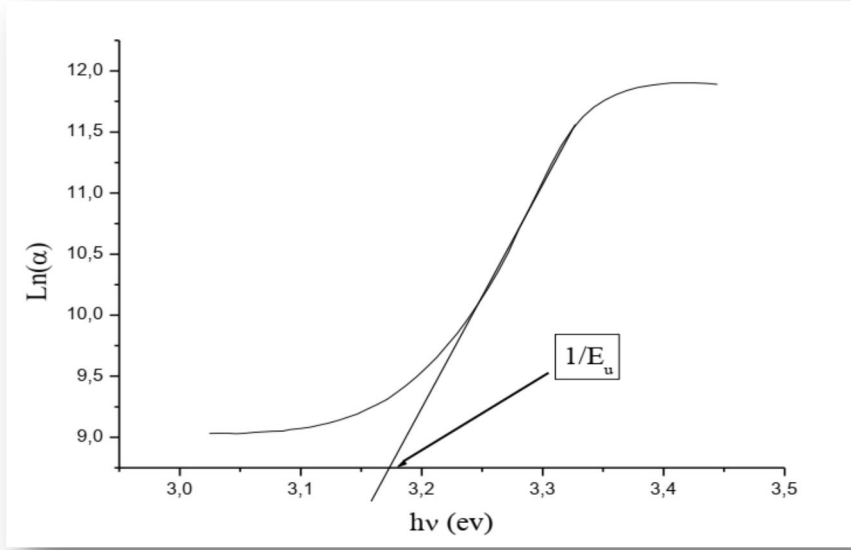
طاقة Urbach ، والمعروفة أيضًا باسم "طاقة الفوضى" للمادة ، هي معلمة تستخدم لوصف مدى الاضطراب أو العشوائية داخل المادة. على وجه التحديد ، هو مقياس للطاقة المطلوبة لإثارة إلكترون من نطاق التكافؤ لمادة إلى نطاق التوصيل من خلال عملية تُعرف بالإثارة الحرارية. يتم تحديدها شكل تجريبي عن طريق قياس طيف الامتصاص لمادة في الأشعة فوق البنفسجية أو النطاق المرئي. على وجه التحديد ، يتم تعريفها على أنها فرق الطاقة بين الحافة الشديدة لطيف الامتصاص والطول الموجي الذي يكون عنده معامل الامتصاص مساويًا لجزء معين من معامل الامتصاص الأقصى. عادة ما يتم اختيار هذا الكسر ليكون حوالي 0.1 أو 0.01. تعد طاقة أورباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة الرقيقة وبموجب قانون هفان العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل

الامتصاص يعبرعليها بالعلاقة التالية: (39)

$$(8.II) \quad \alpha(\lambda) = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_u}}$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة أورباخ وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة: (40)

$$(9.II) \quad \ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u}$$



الشكل (19.II): يمثل منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة $h\nu$

2.3.7.II التحفيز الضوئي (Photocatalysis):

1.2.3.7.II تعريف التحفيز الضوئي:

التحفيز الضوئي هو عملية تعبر عن تفاعل يستخدم فيه الضوء كمنشط للمادة التي سوف تعمل على زيادة معدل التفاعل الكيميائي دون أن يكون لها دور في التفاعل نفسه، تكون فيها مادة تسمى المحفز الضوئي، قادرة على تسريع تفاعل كيميائي من خلال امتصاص الطاقة الضوئية. عندما يتعرض محفز ضوئي للضوء، فإن الإلكترونات الموجودة داخل المادة يتم تحفيزها لمستوى طاقة أعلى، مما ينتج عنه ما يعرف بزواج ثقب الإلكترون. يمكن أن تتفاعل أزواج الثقوب الإلكترونية هذه مع الجزيئات أو الأيونات الأخرى الموجودة في البيئة المحيطة، مما يؤدي إلى مجموعة متنوعة من التفاعلات الكيميائية تؤثر في المحلول الملون من خلال أليات الأكسدة والارجاع. وفي الغالب

يكون هذا المحفز الضوئي نصف ناقل لا يمتلكه فجوة طاقة صغيرة. (41)

2.2.3.7.II آلية التحفيز الضوئي :

يمكن تفسير آلية التحفيز الضوئي بأشبه الموصلات على النحو التالي:

امتصاص الفوتون: عندما يتم امتصاص فوتونات (ضوء) من الطاقة الكافية بواسطة مادة أشباه الموصلات ، فإن

الإلكترونات في نطاق التكافؤ (VB) يتم تحفيزها إلى نطاق التوصيل (CB) ، تاركة وراءها ثقبًا في VB.

فصل الشحنة: يتم فصل الإلكترونات المثارة والثقوب بسبب المجال الكهربائي داخل مادة أشباه الموصلات ،

فضلاً عن وجود مصائد سطحية تمنع إعادة اتحاد أزواج ثقب الإلكترون.

التفاعلات السطحية: يمكن للإلكترونات والثقوب المنفصلة أن تهاجر بعد ذلك إلى سطح أشباه الموصلات ،

حيث يمكن أن تتفاعل مع الأنواع الممتصة، مثل الأكسجين أو جزيئات الماء، مما يؤدي إلى تكوين أنواع

الأكسجين التفاعلية ، مثل جذور الأكسيد الفائق و جذور الهيدروكسيل .

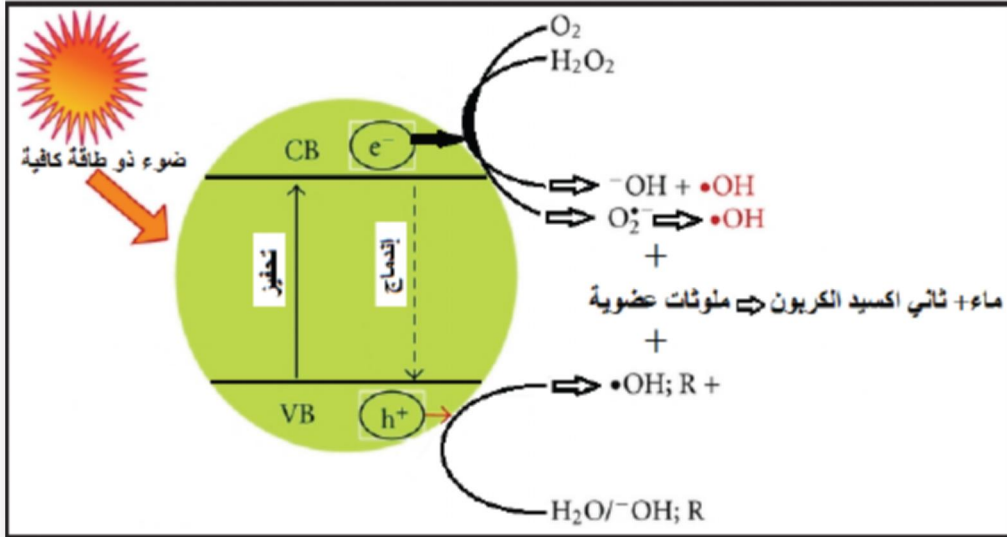
تفاعلات الأكسدة والاختزال: يمكن أن تشارك أنواع الأكسجين التفاعلية بعد ذلك في تفاعلات الأكسدة

والاختزال مع الملوثات العضوية أو الملوثات الأخرى ، مما يؤدي إلى تدهورها أو تحويلها إلى مركبات أقل ضرراً.

نقل الشحنة: قد تنتقل الإلكترونات أو الثقوب أيضاً إلى أنواع أخرى في المحلول ، مثل الأكسجين الجزيئي ، مما

يؤدي إلى تكوين أنواع الأكسجين التفاعلية أو إنتاج غاز الهيدروجين.(42) ، يمكن أن نبسط عملية التحفيز

الضوئي في الشكل (20.II).



الشكل (20.II): رسم توضيحي لآلية التحفيز الضوئي لأشباه الموصلات

3.3.7.II العوامل المؤثرة على عملية التحفيز الضوئي :

تتأثر عملية التحفيز الضوئي لأشباه الموصلات بعوامل مختلفة. بعض العوامل الرئيسية التي تؤثر على هذه العملية هي:

خصائص أشباه الموصلات: يمكن أن تؤثر خصائص مادة أشباه الموصلات ، مثل طاقة فجوة النطاق والهيكل البلوري ومساحة السطح والهيكل الإلكتروني ، بشكل كبير على نشاطها التحفيزي الضوئي. عادةً ما تُظهر أشباه الموصلات ذات طاقة فجوة النطاق الضيقة ومساحة السطح الأكبر نشاطًا تحفيزيًا ضوئيًا أعلى.

شدة الضوء: يمكن أن تؤثر شدة الضوء المستخدمة في عملية التحفيز الضوئي على معدل التفاعل. يمكن أن توفر كثافة الضوء العالية المزيد من الطاقة للنظام ، مما يؤدي إلى ردود فعل أسرع. ومع ذلك ، يمكن أن تتسبب شدة الضوء العالية بشكل مفرط في تلف مادة أشباه الموصلات.

الطول الموجي للضوء: يمكن أن يؤثر الطول الموجي للضوء المستخدم في عملية التحفيز الضوئي أيضًا على معدل التفاعل، عادةً ما تحتوي أشباه الموصلات على طاقة ذات فجوة نطاق تتوافق مع طول موجي معين للضوء، إذا

كان الطول الموجي للضوء المستخدم لا يتوافق مع طاقة فجوة النطاق لأشباه الموصلات ، فستكون العملية أقل كفاءة.

درجة الحرارة: يمكن أن تؤثر درجة حرارة تفاعل التحفيز الضوئي أيضاً على كفاءته، يمكن أن توفر درجات الحرارة المرتفعة المزيد من الطاقة للنظام ، مما يؤدي إلى ردود فعل أسرع. ومع ذلك ، يمكن أن تتسبب درجات الحرارة المرتفعة بشكل مفرط في تلف مادة أشباه الموصلات.

تركيز المادة الحفازة: يمكن أن يؤثر تركيز مادة المحفز في خليط التفاعل أيضاً على نشاط التحفيز الضوئي. يمكن أن توفر تركيزات المحفز الأعلى مواقع أكثر نشاطاً لحدوث التفاعل ، مما يؤدي إلى تفاعلات أسرع.

وجود الشوائب: يمكن أن يؤثر وجود الشوائب في خليط التفاعل أيضاً على نشاط التحفيز الضوئي. يمكن للشوائب إما أن تعزز أو تمنع التفاعل ، اعتماداً على طبيعتها وتركيزها.(43)

- .1 Sweeney JFMAJA. Thin Films in Handbook of Materials Science 1997.
- .2 A.MOUSTAGHFIR. Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc: UNIVERSITE BLAISE PASCAL
2004.
- .3 GRINE A. Elaboration et caractérisation par (RX) d'oxydes sous forme de couches minces: Université Des Frères Mentouri - Constantine
2010.
- .4 J. F. Watts RJM, K. E. Goodson. Thin Film Deposition Techniques and Technologies. Vacuum Science and Technology A. 2002;20.
- .5 بسملة ص. تخضير ودراسة الخواص الضوئية الأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحدبد (Fe) باستعمال تقنية رذاذ الانحلال الحرارية: جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
- .6 HAFDALLAH A. Etude du Dopage des Couches Minces de (ZnO) Elaborées par Spray Ultr-asonique [Mémoire de magister]: université de Constantine
2007.
- .7 Tersoff J, & Hamann, D. R. Theory of the formation and stability of ultrathin epitaxial layers. Physical review letters. 1989;63(7).
- .8 Jain KL. Introduction to solid state physics: CRC press; 2014.
- .9 Wang ZL, & Chai, Y. Springer; 2017 Handbook of thin film technology.
- .10 J. A. Venables GDTS, and M. Hanbücken. Nucleation and growth of thin films. Progress in Physics 1984;47.
- .11 Zangwill A. Physics at Surfaces Cambridge University Press; 1988.
- .12 Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. Science. 1997;277.
- .13 C. B. Murray DJN, and M. G. Bawendi. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. the American Chemical Society 1993;115.
- .14 Jain A. Principles of condensed matter physics: Cambridge University Press; 2013.
- .15 Chiang Y-M. Fundamentals of solid-state lighting. John Wiley & Sons. 2011.
- .16 Shaw LL. Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films.
- .17 Yacaman KLCaMJ. Thin Film Deposition: Principles and Practice.
- .18 Khachaturyan AG. Theory of Structural Transformations in Solids: John Wiley & Sons; 1983.

- .19 Murty RKSaBS. Laser ablation synthesis of nanomaterials", in "Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications: Royal Society of Chemistry; 20.08
- .20 J. F. Moulder WFS, P. E. Forrest, and K. D. Bomben. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Perkin-Elmer Corporation; 1992.
- .21 Blackburn SABAJL. Hot-Wire Chemical Vapor Deposition of Amorphous Silicon. Advanced Materials. 2007.
- .22 Chao-Cheng Kaun P-WCaC-YL. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Thin Films Authors. the Chinese Chemical Society
.23-64:617؛2017
- .23 ل.سقتي. تحديد خصائص أكسيد القصدير المطعم بالحديد [مذكرة ماستر]: جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي
.2016
- .24 Brinker CJ, & Scherer, G. W. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing: Academic Press; 1990.
- .25 Srivastava AKCaA. Spray Pyrolysis Technique: A Review. Materials Science and Engineering B. 2011.
- .26 Lopez T, Vazquez, J., & Gómez, R. Ultrasonic spray pyrolysis: a review. Aerosol Science and Technology. 2013;47(8(901-19.
- .27 Yu YKaP. Spray Pyrolysis Technique. Materials: Science and Technology2001. p. 1-6.
- .28 A. T. Lebedev VAL, and E. A. Tatarinova. Spray Pyrolysis Technique: Equipment and Film Deposition Mechanism. Nanotechnologies. 2011;6:670-81.
- .29 Singh AK, & Tripathi, R. K. Spray pyrolysis: a versatile technique for the synthesis of advanced materials. Materials Today Chemistry,. 2019;12:1-20.
- .30 Kottegoda N, & Siriwardena, Y. Recent advancements in spray pyrolysis technology for the synthesis of functional materials. Journal of Materials Chemistry A. 2016;4(12):4271-90.
- .31 Cullity BD, & Stock, S. R. Elements of X-ray diffraction (3rd ed.): Prentice Hall
.2001
- .32 Griffiths PR, & de Haseth, J .A. Fourier transform infrared spectrometry: John Wiley & Sons; 2007.
- .33 Rohrer GBaH. Scanning Electron Microscope (SEM(Encyclopedia of Applied Physics. 1994.
- .34 Bonnell DA. Atomic force microscopy: principles and applications. Wiley
Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology. 2010;107:10.1002.

- .35 Douglas A. Skoog FJH, and Stanley R. Crouch Principles of Instrumental Analysis, 7th edition.
- .36 J.I.Pankove. Optical Processes In Semiconductors: Prentice-Hall,Inc; 1971.
- .37 Güngör T, Tolunay H. Drift mobility measurements in a-SiNx: H. non-crystalline solids
.202-197:(3-2)282;2001
- .38 AdelTAABOUCHE. Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnOobtenus par ablation laser [DIPLOME DE MAGISTER]: MENTOURI CONSTANTINE.2010 ؛
- .39 Sagadevan S, Podder J. Optical and electrical properties of nanocrystalline SnO₂ thin films synthesized by chemical bath deposition method. 2015.
- .40 .Hariech S. Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) [Thèse de magister]: Constantine; 2009.
- .41 Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chemical Reviews. 1995;95(1):69-96.
- .42 Li X, & Zhang, Y. Photocatalytic degradation of organic pollutants in water with TiO₂: A review. hazardous materials. 2013; 211-212:317-31.
- .43 M. M. Hossain MAU, S. S. Hosain, and M. A. Halim. Photocatalytic degradation of organic pollutants using semiconductors: a comprehensive review. Materials Science and Engineering. 2014;2014:23

الفصل الثالث (III):

تحضير العينات، تحليل النتائج ومناقشتها

الفصل الثالث (III): تحضير العينات، تحليل النتائج ومناقشتها

1.III. مقدمة:

ترتبط خصائص الأغشية الرقيقة على الاختيار الجيد للمواد التي تدخل في تحضير والطريقة المستعملة في ترسيب هذه المواد. سوف نتناول في هذا الفصل الجزء التجريبي حيث سنركز على الطريقة المتبعة في تحضير المحاليل الكيميائية من أجل ترسيب أغشية رقيقة من كبريتيد الزنك (ZnS) بواسطة رذاذ الانحلال الحراري، ونقدم النتائج ومناقشتهم حول الطرق المختلفة لتوصيف هذه الطبقات.

2.III. تحضير طبقات رقيقة من ZnS بواسطة رذاذ الانحلال الحراري :

ونقوم بذلك في ثلاث خطوات هي:

1.2.III. تحضير الركائز (الاختيار والتنظيف):

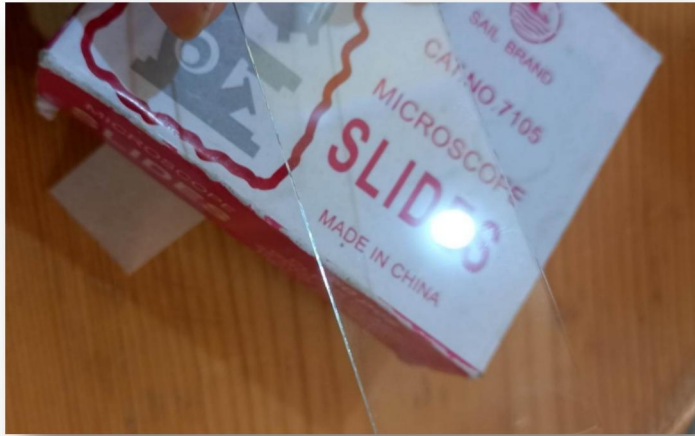
إن اختيار نوعية القواعد المستعملة في عملية الترسيب تعد من بين أهم العوامل التي تساهم في الحصول على أغشية رقيقة ذات جودة ونوعية جيدة، فمنا في هذه العمل التجريبي باستعمال قواعد زجاجية، ويرجع هذا الاختيار للزجاج إلى السبب :

يسمح بالتوصيف البصري الجيد للطبقات الرقيقة، لأن الزجاج شديد النفاذية للأشعة فوق البنفسجية المرئية وفوق البنفسجية. التحضير الصحيح للركائز هو شرط أساسي للحصول على طبقات رقيقة ذات نوعية جيدة وبواسطة ذلك نحصل على نتائج جيدة. لترسيب طبقات رقيقة من ZnS يتم استخدام ركيزة زجاجية شفافة قد تحمل الرواسب على سطحها، يجب ألا يكون لهذا السطح أي عيوب في التسطیح (خشونة)، من أجل التصاق جيد للودائع بالركيزة، كل آثار الأوساخ التي تتداخل مع الانتشار المتساوي للمواد على سطح الزجاج، لهذا عادة يتم تنظيف الركائز بخطوات التالية:

الفصل الثالث

تحضير العينات، تحليل النتائج ومناقشتها

التنظيف في حمام كحولي او بأستون جيدا بهدف إزالة الدهون و الشوائب العالقة على سطح القواعد الزجاجية، ثم شطفها بالماء المقطر جيدا لمدة تتراوح بين 5 دقائق الى 15 دقيقة ،تجفف الركائز الزجاجية باستخدام مجفف او تركها تجف طبيعيا.



الشكل (1.III): الركيزة الزجاجية المستخدمة

قمنا بإعداد ركيزة وقمنا بقياس وزن (الكتلة قبل وبعد الترسيب) :

الجدول (1.III): وزن كتلة العينة قبل وبعد الترسيب

الكتلة قبل الترسيب	الكتلة بعد الترسيب
2.5501 غرام	2.5513 غرام

2.2.III. حساب كتل المواد الواجب استعمالها:

يتم تحضير محلول متجانس للحصول على كبريتيد الزنك النقي (Zns) عن طريق إذابة أسيتات الزنك

($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) بتركيز (C= 0.1 M) و ثيوريا ($SC(NH_2)_2$) بتركيز (C= 0.1 M) في حجم

($V = 50 \text{ mL}$) حيث (35 ml من الماء المقطر + 9 ml ايثانول + 6 ml ميثانول) نضع المحلول في المخلاط المغناطيسي لمدة 15 دقيقة ونضيف بضع قطرات من حمض الخل (CH_3COOH) لضمان عدم ترسب المحلول و الحصول على المحلول النهائي شفاف ومتجانس وتتم عملية الخلط لمدة 30 دقيقة تحت درجة حرارة 80 درجة مئوية بعدها يترك لمدة يوم كامل في درجة حرارة الغرفة من أجل الاستقرار.

يتم حساب كتلة أسيتات الزنك بالعلاقة التالية:

$$(1.III) \quad m = c \cdot v \cdot M$$

$$m = 0.1 \times 0.05 \times 219.15 = 1.0957 \text{ غرام}$$

يتم حساب كتلة ثيوريا (ثيوسيانات الأمونيوم) بالعلاقة التالية:

$$m = 0.1 \times 0.05 \times 76.12 = 0.3806 \text{ غرام}$$



الشكل (2.III): وزن أسيتات الزنك و الثيوريا بالميزان الإلكتروني الحساس

3.2.III. عملية ترسيب طبقة ZnS:

بعد تحضير كل من الركيزة والمحلول نبدأ مباشرة في عملية الترسيب بتقنية الرش الكيميائي الحراري ومن أجل القيام بهذه العملية يجب ضبط عدة شروط أهمها وضع الركيزة الزجاجية على لوحة التسخين الخاص بجهاز الرش حتى تصل الى درجة الحرارة (450 درجة مئوية) ،بعدها يتم التسخين نبدأ عملية الرش مع مراعاة المسافة الفاصلة بين

المراذ والركيزة قدره 10 سم ، بعد الترسيب نوقف عملية التسخين ونترك الركيزة على حامل الركيزة لتبرد إلى درجة حرارة الغرفة وذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تؤدي إلى كسر الزجاج أو تشققه.



الشكل (3.III): مراحل ترسيب الأغشية الرقيقة ل Zns

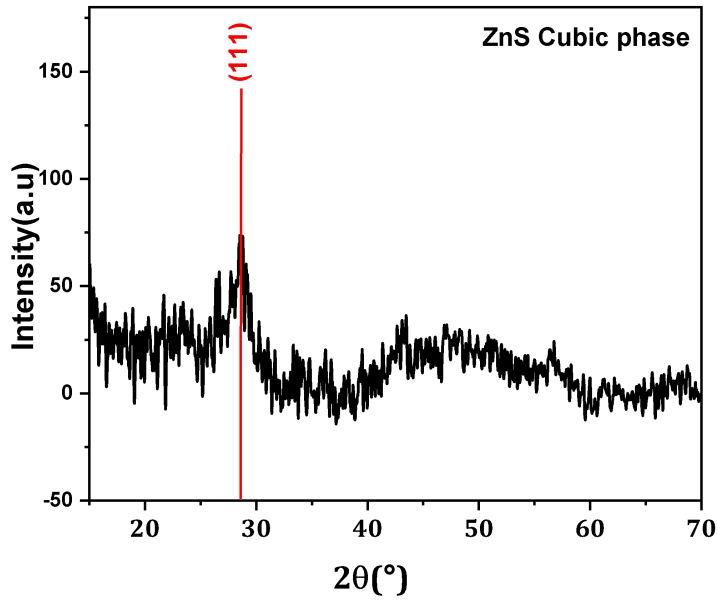
3.III. تحليل النتائج ومناقشتها :

1.3.III. الخصائص البنيوية :

تُعرَّف الأغشية الرقيقة بأنها طبقات من المواد يبلغ سمكها بضعة نانومترات إلى عدة ميكرومترات. يعد تحديد خصائصها البنيوية أمرًا ضروريًا لفهم خصائصها الفيزيائية والكيميائية.

1.1.3.III. حيود الأشعة السينية:

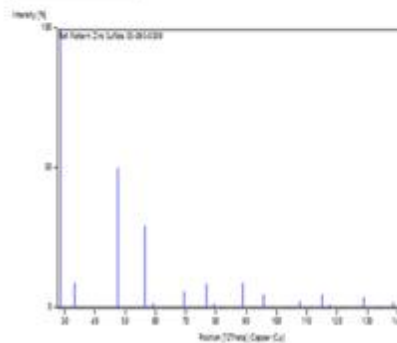
التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية لعينتنا اعطى طيف الانعراج الممثل في الشكل (4.III)، من خلال هذا الشكل (4.III) تحصلنا على قمة رئيسية مميزة عند $2\theta = 28.63^\circ$ الموافقة للمستوي (111) و تتوافق بشكل جيد مع بطاقة الخاصة بالطور [0309-065-03] للجنة المشتركة لمعايير حيود المساحيق (JCPDS) الشكل (5.III)، أظهر تبلور ZnS في البنية المكعبة.



الشكل (4.III): طيف انعراج الاشعة السينية لكبريتيد الزنك

Name and formula		Peak list							
Reference code:	0309-065-03	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I	(%)
Mineral name:	Zinc blend, syn	100,0	28,609	3,11769	1	1	1	1	
Compound name:	Zinc Sulfide	8,8	33,153	2,70000	0	0	2	2	
PDF index name:	Zinc Sulfide	50,1	47,591	1,90919	0	2	2	3	
Empirical formula:	SZn	29,1	56,473	1,62816	1	1	3	4	
Chemical formula:	ZnS	1,7	59,227	1,55885	2	2	2	5	
		5,6	69,583	1,35000	0	0	4	6	
		8,4	76,894	1,23884	1	3	3	7	
		1,3	79,277	1,20748	0	2	4	8	
		8,9	88,667	1,10227	2	2	4	9	
		5,0	95,671	1,03923	1	1	5	10	
		2,5	107,596	0,95459	0	4	4	11	
Crystal system:	Cubic	4,7	115,112	0,91277	1	3	5	12	
Space group:	F-43m	0,3	117,716	0,90000	2	4	4	13	
Space group number:	216	3,8	128,894	0,85382	0	2	6	14	
a:(?)	5,4000	1,9	138,588	0,82349	3	3	5	15	
		0,2	142,248	0,81408	2	2	6	16	

Stick Pattern



الشكل (5.III): بطاقة ZnS للجنة المشتركة لمعايير حيود المساحيق (JCPDS)

حساب حجم الحبيبات :

باستخدام قيم العرض عند منتصف الارتفاع وصيغة شيرر العلاقة (2.II)، حيث K هو ثابت قيمته (0.9)، λ هي الطول الموجي للإشعاعات السينية قيمته (0.15406)، β قيمة عرض في منتصف اعلى قمة، θ زاوية براغ. تمكنا من الحصول على القيم المتوسطة لحجم الحبيبات النتائج ملخصة في الجدول.

الجدول (2.III): ملخص نتائج القيم المتوسطة لحجم الحبيبات

K	λ	FWHM β	θ	D
0.9	0.15406	3.71793	14.315	2.20522

2.1.3.III. تحديد سمك الأغشية :

يعد قياس سمك الأغشية من بين أهم الثوابت الضرورية، حيث يستغل في تعيين عدة ثوابت أخرى مثل معامل الامتصاص، المقاومة إلخ، يمكن تحديد سمك الأغشية الرقيقة باستخدام تقنيات تجريبية مختلفة، يعتمد اختيار التقنية على عوامل مثل مادة الغشاء ، والركيزة ، والدقة المطلوبة. كل طريقة لها مزاياها وقيودها. ويجب اختيار التقنية المناسبة بناءً على المتطلبات المحددة للدراسة.

في هذا العمل تم إستعمال الطريقة الوزنية في تحديد سمك غشاء عينتنا، فيما يلي شرح خطوة بخطوة لكيفية تحديد سمك غشاء رقيق باستخدام طريقة قياس الوزنية :

قمنا بقياس وتسجيل كتلة الركيزة قبل الترسيب بدقة باستخدام ميزان حساس ، ثم قمنا بوزن الركيزة بعد الترسيب بعناية باستخدام نفس الميزان المستخدم، وجوب الحذرًا أثناء عملية الوزن لتجنب أي تلف أو فقد للغشاء.

حساب فرق الكتلة بين الركيزة بعد الترسيب والركيزة قبل الترسيب بطرح الكتلة الأولية للركيزة من كتلة الركيزة بعد الترسيب يمثل فرق الكتلة Δm هذا كتلة الطبقة الرقيقة المترسبة على الركيزة. يمكن حساب سمك الغشاء باستخدام كثافة مادة الغشاء وفرق الكتلة الذي تم الحصول عليه وهذا حسب العلاقة التالية:

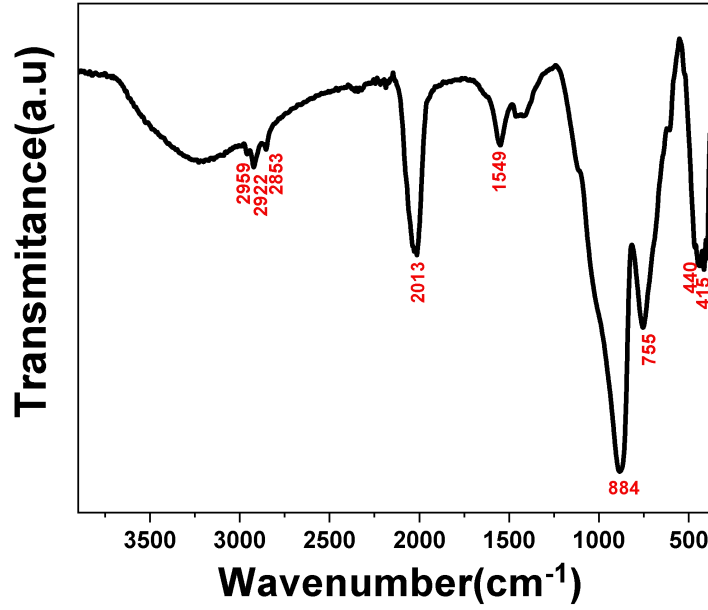
$$(2.III) \quad d = \frac{\Delta m}{\rho s}$$

حيث :

d هو سمك الأغشية و Δm هو فرق الكتلة قبل و بعد الترسيب و ρ هو كثافة كبريتيد الزنك و s هي مساحة سطح الغشاء. ينصح بتكرار العملية بأكملها عدة مرات وأخذ متوسط قيمة السمك، تم تحديد سمك الغشاء، والقيمة المتحصل عليها هي 326 nm .

3.1.3.III. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) :

استخدمنا في تجربتنا هذه المطيافية لتتبع دراسة خصائص الروابط الكيميائية للطبقات الرقيقة بحيث أي تردد ممتص يميز نوع اهتزاز رابطة معينة الترددات المنخفضة والموجودة في المجال [3000-400] هو مجال تواجد روابط عينتنا . يتم تحديد الروابط الكيميائية انطلاقاً من الشكل (6.III)، وذلك من خلال مواقع اهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء وبالتالي استنتاج الروابط الكيميائية، يوضح الشكل (6.III) طيف (FT-IR) لعينة ZnS النقي المرسبة عند 450 درجة مئوية على مدى التردد [3000-400]، من خلال هذا الطيف يمكن أن نميز وجود عدة قمم تقابل الروابط المختلفة تقع في الأعداد الموجية سم⁻¹ (415 و 440 و 755 و 884 و 1549 و 2013 و 2853 و 2922 و 2959). تم تلخيص النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة طيف (FT-IR) في الجدول (3.III).



الشكل (6.III): تحليل طيف (FT-IR) لغشاء رقيق لكبريتيد الزنك ZnS

الجدول (3.III): تحديد ترددات الاهتزاز انطلاقاً من طيف (FT-IR). (1)

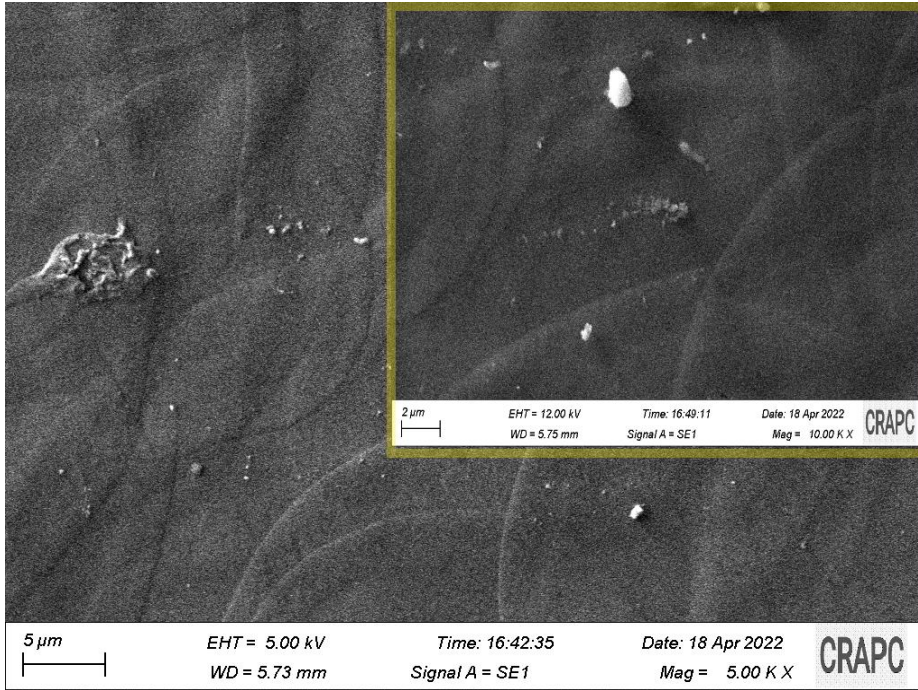
الروابط	الطول الموجي (cm^{-1})	عدد القمم
C-H	2959	1
C-H	2922	2
C-H	2853	3
N=N	2013	4
C=S	1549	5
C-N	884	6
C-S	755	7
Zn-S	440	8
Zn-S	415	9

III.2.3. الخصائص المورفولوجية :

بعد التوصيف المورفولوجي جانبًا مهمًا من جوانب تحليل الأغشية الرقيقة ويشير إلى دراسة السمات الفيزيائية والخواص المورفولوجية للغشاء الرقيق.

III.1.2.3. مجهر إلكتروني ماسح (SEM):

يمثل الشكل (III.7) صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح لطبقة كبريتيد الزنك بغرض معرفة البنية المجهرية لها حيث تكون الصورة المجهرية من المساحة السطحية للغشاء، حيث يعرض سطح الأغشية الرقيقة مظهرًا متجانس في جميع المناطق المسوحة ضوئيًا من العينة .

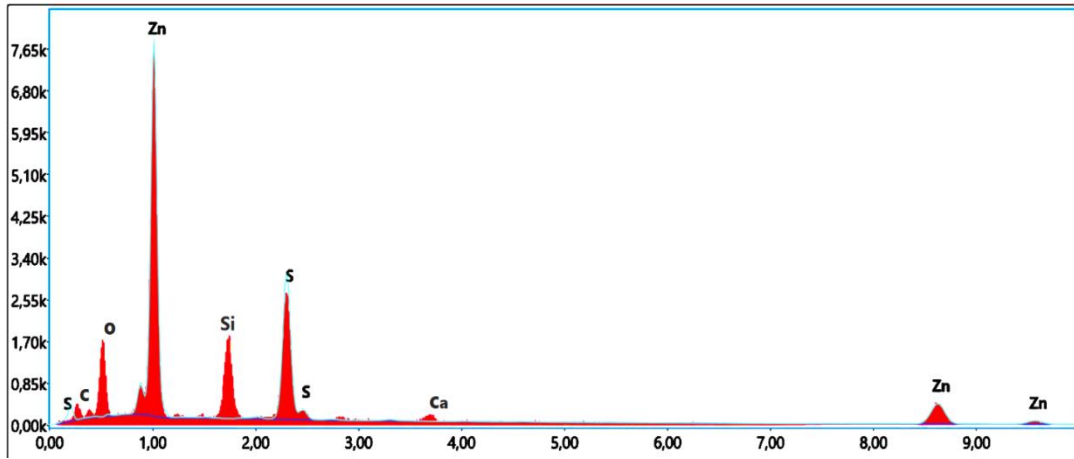


الشكل (III.7): صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح

III.2.2.3. التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDS):

يحتوي طيف الأشعة السينية الذي تم الحصول عليه من EDS على قمم تتوافق مع العناصر المختلفة الموجودة في العينة. يحتوي كل عنصر على مجموعة فريدة من طاقات الأشعة السينية المميزة ، والتي تسمح بتحديد العناصر. تتوافق شدة القمم مع الوفرة النسبية للعناصر في العينة.

في الشكل (8.III) طيف EDS النموذجي الذي تم الحصول عليه من عينتنا المدروسة يشير هذا التحليل الى وجود الزنك و الكبريت مع فائض طفيف من الزنك، هذا يؤكد وجود العناصر التي يتكون منها غشاء ZnS، بالإضافة الى العناصر الأخرى الموجودة في الطيف مثل الأكسجين (O) والسيليكون (Si) تأتي من الركيزة الزجاجية (SiO2) ومن محلول السلائف المستخدم في الترسيب. ونلاحظ أن نسبة الكبريت أقل من نسبة الزنك وقد يكون ذلك راجعا إلى طبيعة الكبريت المتقلبة. (الكبريت أكثر تطايرًا من الزنك). نتائج نسب العناصر التي يتكون منها الغشاء مدونة في الجدول(3.III).



الشكل(8.III): تحليل طيف EDS لغشاء رقيق لكبريتيد الزنك ZnS

الجدول(3.III): نتائج النسب المئوية للعناصر المكونة للغشاء

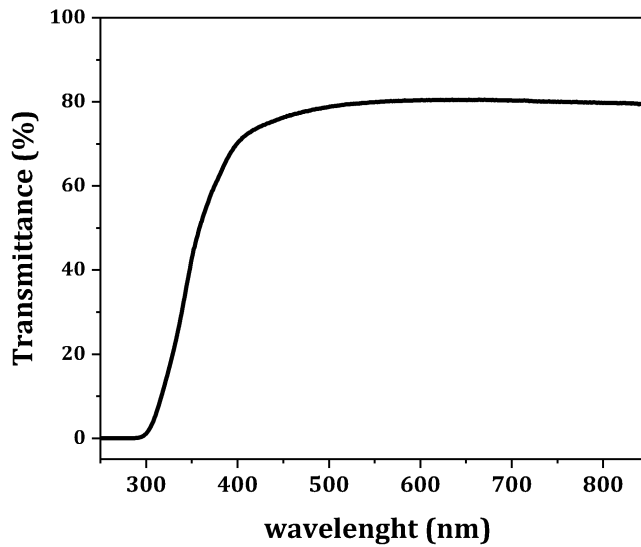
العناصر	الكتلة المولية %	الكتلة الذرية %
الزنك (Zn)	69.14	52.36
الكبريت (S)	30.86	47.64

III.3.3. الخصائص الضوئية :

تتضمن دراسة طيف النفاذية للغشاء المحضر بالإضافة الى دراسة طيف الامتصاص و حساب فجوة الطاقة البصرية .

III.3.3.1. طيف النفاذية الضوئية (T) :

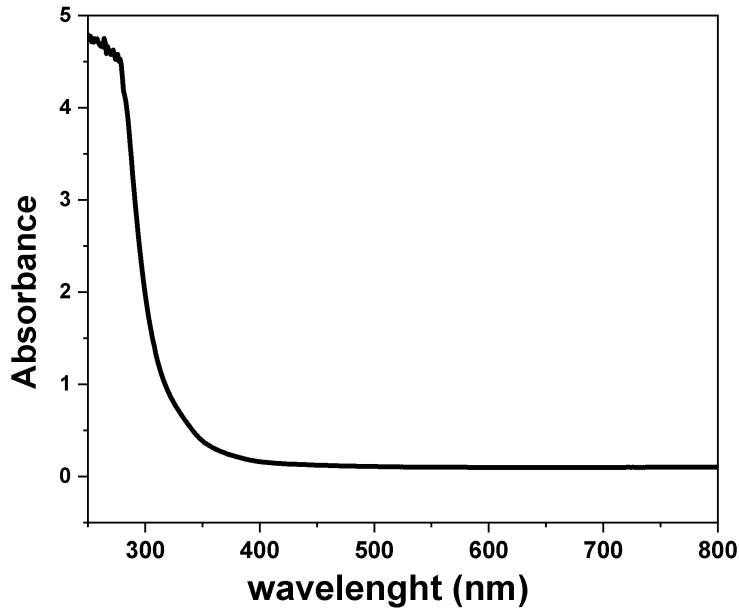
يوضح الشكل (9.III) قياس نفاذية الطبقة الرقيقة المحضرة بدلالة الطول الموجي ضمن الأطوال الموجية المتغيرة ضمن المجال [300-800] nm لغشاء كبريتيد الزنك النقي، حيث قمنا برسم قيم تغير طيف النفاذية كدالة للطول الموجي. حيث أوضحت أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي له، حيث نلاحظ أن قيم النفاذية تأخذ أدنى قيمة لها في منطقة الأطوال الموجية الفوق بنفسجية من الطيف (الأطوال الموجية القصيرة) المحصورة nm [360-370] حيث يدل النقصان في النفاذية على أن الامتصاص يكون عالي في هذا المجال وذلك لأن طاقة الفوتونات المنبعثة تكون مقاربة لحافة الامتصاص لهذا الغشاء. ثم تزداد بشكل حاد بجوار حافة الامتصاص الأساسية عند $\lambda=380$ nm وهذا يدل على أن المادة نصف ناقل ذو فاصل طاقي واسع . حيث تبين النتائج المتحصل عليها للعينة المدروسة انها تمتلك معدل نفاذية يقدر بحوالي 78%.



الشكل (9.III): منحنى تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي لغشاء كبريتيد الزنك (Zns)

III.2.3.3. طيف الإمتصاصية الضوئية (A):

يوضح الشكل (10.III) منحنى تغيرات الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي لغشاء كبريتيد الزنك بدلالة الطول الموجي حيث تمت دراسة طيف الامتصاصية بنفس ظروف النفاذية، حيث توضح النتائج أن الامتصاصية تنقص بصورة تدريجية مع زيادة الطول الموجي حيث نلاحظ أن قيم الامتصاصية تأخذ القيمة العظمى لها في منطقة الأطوال الموجية القصيرة وهذا يعود الى أن لامتصاص الاغشية لطاقة الفوتونات الساقطة التي تكون متقاربة لحافة الامتصاص، تتناقص الامتصاصية لتأخذ القيمة الأدنى لها في منطقة الأطوال الموجية الطويلة بسبب قلة طاقة الفوتونات الساقطة وعدم إستطاعتها على القفز من من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل ومنه نستنتج أن العلاقة عكسية بين الطول الموجي وطاقة الفوتون. أي انها عكس النفاذية وهذا يتلائم مع نتائج النفاذية .

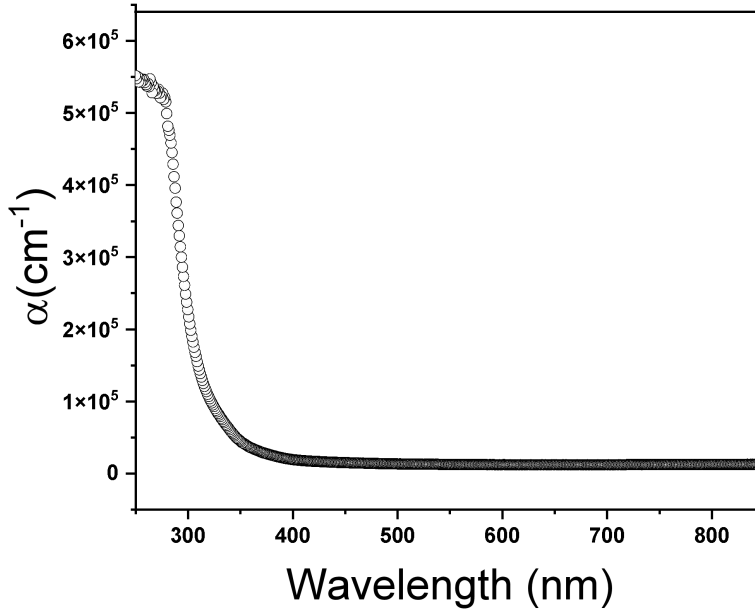


الشكل (10.III): منحنى تغيرات الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي لغشاء كبريتيد الزنك (ZnS)

III.3.3.3. معامل الامتصاص (α):

يوضح الشكل (11.III) منحنى تغيرات معامل الامتصاص (α) بدلالة الطول الموجي لغشاء كبريتيد الزنك (ZnS).

حيث من خلال الشكل (11.III) نلاحظ انخفاض في معامل الامتصاص مع زيادة الطول الموجي ضمن مجال الأطوال القصيرة [300-400] ويفسر هذا إلى زيادة النفاذية الطبقيّة ضمن هذا المدى من الطول الموجي، وهذا ما يثبت حدوث انتقالات الكترونية مباشرة بين عصابتي التكافؤ والتوصيل، بينما نلاحظ وجود ثبات ضمن منطقة الأطوال الموجية الطويلة (المجال المرئي).



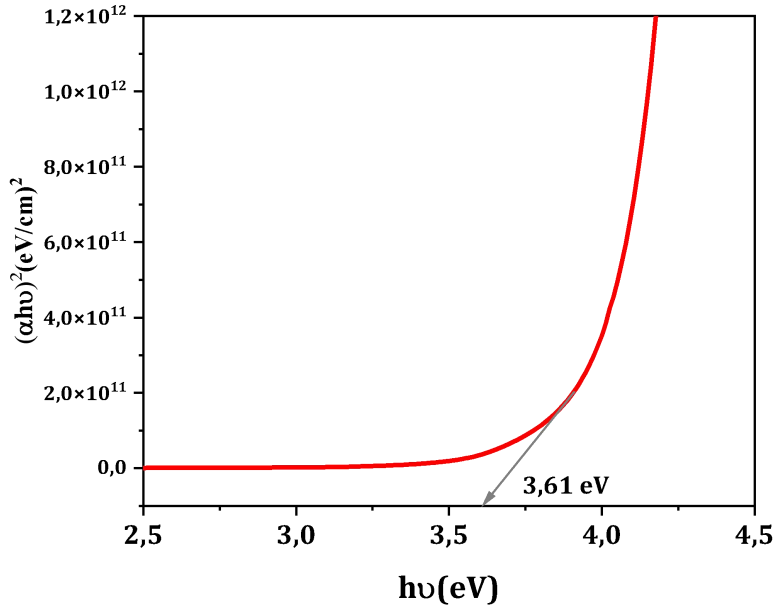
الشكل (11.III): منحنى تغيرات معامل الامتصاص (α) بدلالة الطول الموجي لغشاء كبريتيد الزنك (Zns)

III.3.3.4. فجوة الطاقة البصرية (E_g):

يعرف بالفاصل الطاقوي وهو الطاقة اللازمة لإنتقال الإلكترون من عصابة التكافؤ الى عصابة النقل، وتم حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية لعينتنا المدروسة إستنادا على علاقة (Tauc) حيث نقوم برسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لطاقة الفوتون ($h\nu$) ومن ثم رسم المماس بإعتماد على امتداد الخط المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة

الفوتون في النقطة $(\alpha hv)^2 = 0$ وتكون قيمة فجوة الطاقة البصرية هي نقطة التقاطع والنتائج ممثلة في الشكل (10.III).

حيث نلاحظ أن قيمة فجوة الطاقة عند أغشية كبريتيد الزنك في حدود (3.61eV) وهو تقارب كبير جدا مع النتائج المنشورة سابقا القيمة الذاتية لأغشية كبريتيد الزنك. (2)



الشكل (12.III): تحديد قيمة فجوة الطاقة انطلاقا من بيان $(\alpha hv)^2$ بدلالة (hv) لطبقة ZnS الرقيقة

III.5.3.3. طاقة أورباخ (EU) :

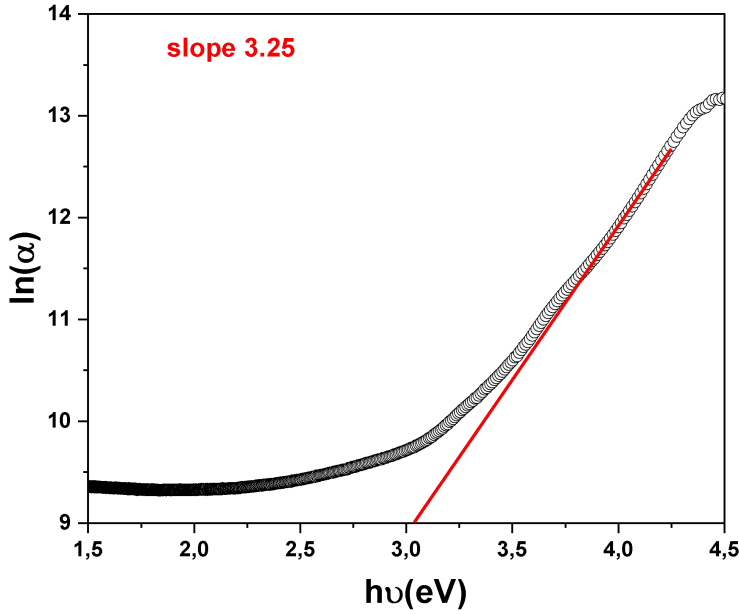
تم حساب طاقة أورباخ للعينة المدروسة من خلال حساب عرض الحالات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة

البصرية أو ما يسمى بطاقة أورباخ وفقا لمعامل طيف الامتصاص بالعلاقة : (9.II)

حيث يتم تحديد طاقة أورباخ انطلاقا من رسم منحنى تغيرات $(\ln \alpha)$ بدلالة تغير طاقة الفوتون (hv) للغشاء

المحضر كما هو موضح في الشكل (13.III)، حيث تمثل مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحنى بجوار حافة

الامتصاص . القيمة العددية لطاقة أورباخ لطبقة كبريتيد الزنك (ZnS) النقي قدرت ب 3.25 eV .



الشكل (13.III): منحنى تغيرات $(\ln \alpha)$ بدلالة تغير طاقة الفوتون $(h\nu)$

6.3.3.III التحفيز الضوئي (Photocatalysis):

إستعملنا في دراستنا المركب الكيميائي أزرق الميثيلين (MB) الذي يتم إستخدامه كصبغة ملونة في المجال الصناعي

صيغته الكيميائية هي $S_3ClN_{18}H_{16}C$ وكتلته المولية هي 319.85 غرام / مول

يتم تحضير محلول أزرق الميثيلين بإذابة مسحوق أزرق الميثيلين صلب الشكل (12.III) في الماء المقطر بتركيز

5ppm أي $(C=5g/ml)$ بحجم $(v=25 ml)$ في وسط معتدل $(PH=7)$. نضع المحلول المائي في كأس بيشر لمدة

20 دقيقة ونتركه في الظلام، ثم نقوم بغمر العينة (المحفز) ذات مساحة $15 cm^2$ و نتركه في الضلام (غرفة مظلمة

تم تغليفها من الداخل بغلاف من الألمنيوم لضمان انعكاس كل الأشعة إلى الداخل وجعلها متركزة أكثر على

بيشر الاختبار) لمدة 20 دقيقة أخرى، بعد مرور 20 دقيقة نعرض البيشر لضوء مصباح مرئي.

نأخذ 3 مل بعد مرور 15 دقيقة من تعريض البيشر للضوء كمرجع لملاحظة تأثير زمن التعرض لضوء المصباح على

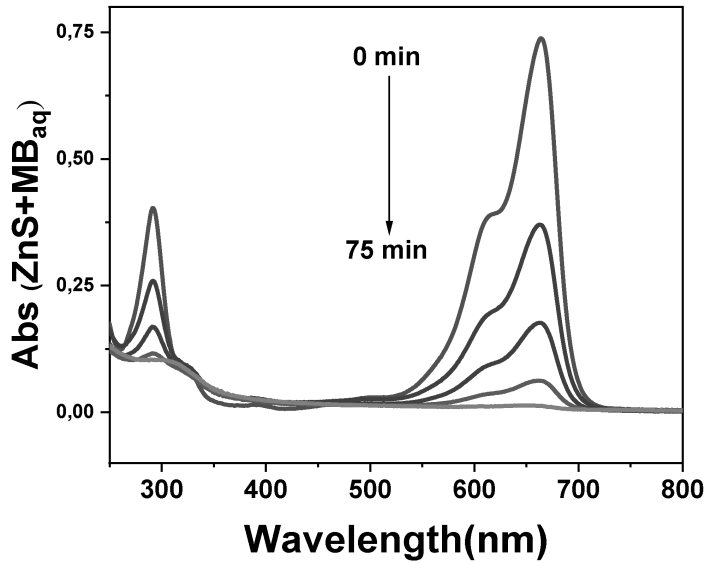
محلول أزرق الميثيلين بإضافة إلى العينة إلى مدة 75 دقيقة يتغير لون المحلول من الأزرق الغامق إلى أن يصبح شفافاً.



الشكل (III.14): تحضير المحلول والغرفة مقام فيها التجربة

بعد القراءة بدراسة ضوئية للمحلول بواسطة جهاز (UV-VISIBLE) اعطى لنا النتائج التالية :

منحنى طيف الامتصاصية للعينة ممثل في الشكل (III.15)، حيث نلاحظ تحلل المحلول بنسبة معتبرة ويبرز هذا خلال انخفاض أطراف الامتصاصية مع زيادة مدة التعريض المحاليل للمصباح المرئي.

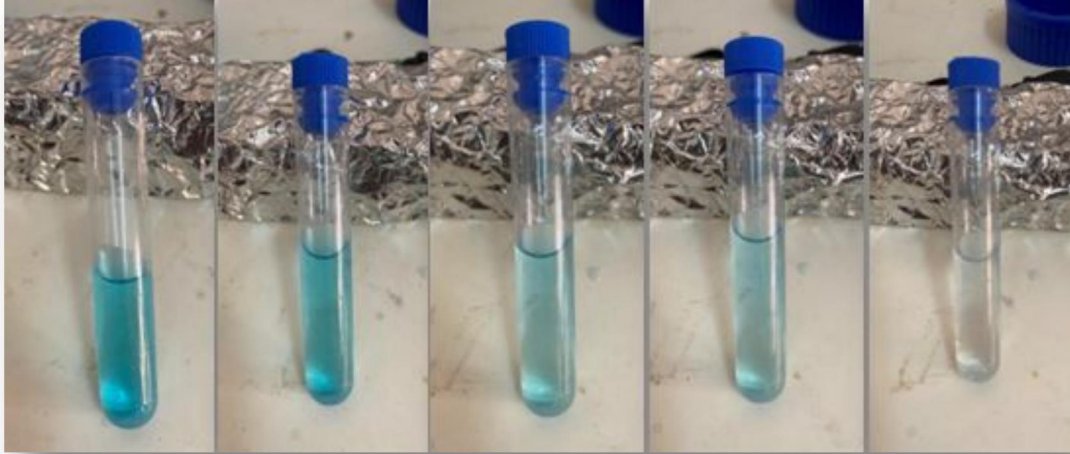


الشكل (III.15): منحنى طيف الامتصاص بدلالة الطول الموجي

من الشكل (16.III): نلاحظ أنه بمرور الوقت يتغير لون محلول من الأزرق الغامق الى الأزرق الفاتح ليصبح أخيرا

شفاف وهو دليل على تدهور حالة صبغة أزرق الميثيلين في وجود المحفز في دراستنا كبريتد الزنك مع التعرض

لمصدر ضوء (مصباح).



الشكل (16.III): صور توضح النتائج بعد 75 دقيقة من عملية التحفيز الضوئي

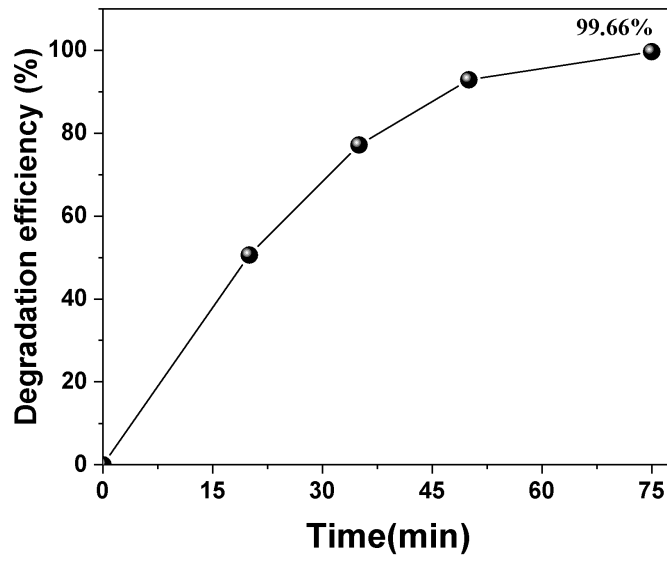
من خلال دراسة الامتصاصية لعينتنا لاحظنا تأثير واضح لهذا قمنا بدراسة تغير نسبة التحلل بدلالة مدة عملية

التحفيز الضوئي. حيث تم حساب نسبة التحلل انطلاقا من أطراف الامتصاصية باستعمال العلاقة:

$$D(\%) = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100 \quad (1.III).(3)$$

منحنى تغير نسبة التحلل بدلالة مدة عملية التحفيز الضوئي ممثل في الشكل (16.III)، نلاحظ نسبة التحلل بعد

مرور 20 دقيقة الى 50.61% ووصلت النسبة الى 99.66% مقابل 75 دقيقة وهي نسبة عالية .



الشكل (III.16): منحنى التدهور بدلالة زمن التعرض للمصباح

1. L. HICHEM. ELABORATION ET CARACTERISATION DES FILMS ZnS PAR BAIN CHIMIQUE: Université Des Frères Mentouri – Constantine. 2016
2. M. Ashraf ,S.M.J. Akhtar ,Z. Ali and A. Qayyum," Optics Laboratories" ، ،Vol 45 ،pp. 5 ،(2011)
3. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995)
 - a. 69–96.

الخاتمة العامة

حظيت الأغشية الرقيقة لكبريتيد الزنك (ZnS) باهتمام كبير في مجال التحفيز الضوئي نظرًا لخصائصها الواعدة للتطبيقات المختلفة. في هذه الدراسة ، نقدم فحصًا شاملاً لتحضير وتحفيز وتوصيف أغشية كبريتيد الزنك الرقيقة المترسبة من خلال طريقة رذاذ الانحلال الحراري. الهدف من هذا البحث هو استكشاف إمكانات هذه الأغشية كمحفزات ضوئية فعالة.

تم استخدام تقنية رذاذ الانحلال الحراري لترسيب أغشية كبريتيد الزنك الرقيقة على ركائز زجاجية في درجة حرارة 450 درجة مئوية ، باستخدام محلول سلائف يتكون من مصادر الزنك (أسيتات الزنك) والكبريت (الثيوريا). تم تمييز الخصائص التركيبية والمورفولوجية والبصرية للأغشية باستخدام تقنيات مثل حيود الأشعة السينية (XRD) ، والفحص المجهر الإلكتروني (SEM) ، والتحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية. كشف تحليل XRD عن تكوين أغشية رقيقة عالية البلورية ، تظهر بنية بلورية مكعبة. أظهر تحليل SEM شكلاً موحدًا ومضغوطاً مع سطح أملس ، مما يشير إلى الترسيب الناجح لأغشية ZnS. أشارت الدراسات الضوئية إلى وجود طاقة ذات فجوة نطاق مباشرة للأغشية قدرت ب 3.61 eV ، وهو أمر بالغ الأهمية لتطبيقات التحفيز الضوئي الفعالة. لتقييم نشاط التحفيز الضوئي للأغشية الرقيقة ZnS ، تمت دراسة تحلل الملون (أزرق الميثيلين) تحت ضوء مصباح. أظهرت النتائج كفاءة التحفيز الضوئي المعززة للأغشية الرقيقة ZnS ، كما يتضح من التدهور السريع للملون في خلال فترة 75 دقيقة . يمكن أن يفسر نشاط التحفيز الضوئي المرصود إلى فصل الشحنة الفعال والهجرة داخل هيكل الأغشية الرقيقة.

بشكل عام ، تسلط هذه الدراسة الضوء على الإعداد الناجح للأغشية الرقيقة لكبريتيد الزنك عبر طريقة رذاذ الانحلال الحراري وتوصيفها باستخدام تقنيات مختلفة. أظهرت الأغشية التي تم الحصول عليها خصائص شكلية

وتركيبية مرغوبة ، إلى جانب نشاط تحفيزي ضوئي فعال. تساهم هذه النتائج في تطوير محفزات ضوئية جديدة وفعالة من حيث التكلفة لمجموعة واسعة من التطبيقات البيئية ، مثل تنقية المياه والتحكم في تلوث الهواء.

ملخص: شمل هذا العمل تحضير أغشية رقيقة من كبريتيد الزنك النقي و اختبار نشاط التحفيز الضوئي لها، الطريقة المتبعة في التحضير هي طريقة رذاذ الانحلال الحراري وتم ذلك في درجة حرارة 450 درجة مئوية انطلاقا من أسيتات الزنك كمصدر للزنك والثيوريا كمصدر للكبريت. انعراج الاشعاعات السينية بينت لنا أن الغشاء عبارة عن كبريتيد الزنك من نوع wurtzite (مكعب)، و المجهر الماسح الالكثوني اوضح لنا شكلا متجانس ، أشارت الدراسات الضوئية إلى وجود فجوة طاقة ذات نطاق مباشرة وعريض قدرت ب 3.61 eV، وأظهر الغشاء أن طبقة ZnS شفافة بمتوسط نفاذية ~ 78%. يؤكد توصيف EDS وجود عناصر Zn و S مع وجود عناصر الركيزة. اختبارات التحفيز الضوئي باستعمال أزرق الميثيلين كملون بينت لنا تأثير نسبة التدهور وحركية التحلل بالنسبة للطول الموجي. أظهرت الأغشية التي تم الحصول عليها خصائص شكلية وتركيبية مرغوبة ، إلى جانب نشاط تحفيزي ضوئي فعال. تساهم هذه النتائج في تطوير محفزات ضوئية جديدة وفعالة من حيث التكلفة لمجموعة واسعة من التطبيقات

كلمات مفتاحية: كبريتيد الزنك (ZnS)، رذاذ الانحلال الحراري، أغشية رقيقة، التحفيز الضوئي، أزرق الميثيلين

Abstract: This work involved the preparation of thin films of pure zinc sulfide and testing their photocatalytic activity. The preparation method used was the thermal decomposition spray method at a temperature of 450 degrees Celsius, using zinc acetate as a source of zinc and thiourea as a source of sulfur. X-ray diffraction revealed that the membrane consisted of wurtzite-type zinc sulfide (cubic). Scanning electron microscopy showed a homogeneous shape. Photoluminescence studies indicated the presence of a direct and wide energy gap of 3.61 eV, and the membrane exhibited an average transparency of approximately 78%. Energy-dispersive X-ray spectroscopy confirmed the presence of zinc and sulfur elements along with trace elements. Photocatalytic tests using methylene blue as a dye showed the effect of degradation ratio and degradation kinetics with respect to wavelength. The obtained films exhibited desirable morphological and structural properties, along with effective photocatalytic activity. These results contribute to the development of new cost-effective photocatalysts for a wide range of applications.

Keywords: Zinc sulfide (ZnS), thermal decomposition spray, thin films, photocatalysis, methylene blue.

Résumé : Ce travail consistait à préparer des films minces de sulfure de zinc pur et à tester leur activité photocatalytique. La méthode de préparation utilisée était la méthode de pulvérisation à décomposition thermique à une température de 450 degrés Celsius, en utilisant de l'acétate de zinc comme source de zinc et de la thiourée comme source de soufre. La diffraction des rayons X a révélé que la membrane était constituée de sulfure de zinc de type wurtzite (cubique). La microscopie électronique à balayage a montré une forme homogène. Les études de photoluminescence ont indiqué la présence d'une bande d'énergie directe et large de 3,61 eV, et la membrane présentait une transparence moyenne d'environ 78 %. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie a confirmé la présence d'éléments de zinc et de soufre ainsi que d'éléments traces. Les tests photocatalytiques utilisant du bleu de méthylène comme colorant ont montré l'effet du rapport de dégradation et de la cinétique de dégradation par rapport à la longueur d'onde. Les films obtenus présentaient des propriétés morphologiques et structurales souhaitables, ainsi qu'une activité photocatalytique efficace. Ces résultats contribuent au développement de nouveaux photocatalyseurs rentables pour un large éventail d'applications.

Mots-clés : Sulfure de zinc (ZnS), pulvérisation à décomposition thermique, films minces, photocatalyse, bleu de méthylène.