

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة

دكتوراه ل م د

تخصص: فيزياء الإشعاعات، كاشف و بصريات الكترونية

من إعداد: شدالة خديجة

بعنوان:

تحضير طبقات رقيقة من  $\text{SnO}_2$  النقي والمطعم بالكوبالت والحديد: تحليل و تطبيقات .

نوقشت يوم : 2023/06/13

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عالي	خلفاوي فتحي
مشرفا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عالي	غرياني رشيد
مساعد مشرف	جامعة الوادي	أستاذ محاضر أ	بن حوى عثمان
مناقشا	جامعة بشار	أستاذ تعليم عالي	خشاب حميد
مناقشا	جامعة الجلفة	أستاذ تعليم عالي	قاسم لخضر
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عالي	بن مبروك لزهر

2023/2022

# شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين، الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله، والحمد لله و الشكر لله، والسلام على سيد المرسلين وشفيع يوم الدين وحبیب رب العالمین (محمد) صلی الله علیه وسلم وعلى آله وصحبه الميامین.

یسرني أن أتقدم بوافر الشكر و الإمتنان الى أستاذي الفاضلين الأستاذ الدكتور غرياني رشيد أستاذ تعليم عالي جامعة قاصدي مرباح ورقلة و الدكتور بن حوى عثمان أستاذ محاضر "أ" جامعة حمه لخضر الوادي لاقتراحهما موضوع البحث وشرافهما على الرسالة ولما قدما لي من رعاية ومتابعة ونصح و إرشاد وتوجيه ولدعمهما المتواصل لي طيلة مدة البحث. كما أتقدم بالشكر الى الأستاذ د. خلفاوي فتحي لقبوله ترؤس لجنة المناقشة، كما أشكر الأستاذ د. خشاب حميد استاذ تعليم عالي جامعة بشار و الأستاذ د. قاسم لخضر أستاذ تعليم عالي جامعة الجلفة والدكتور بن مبروك زهر استاذ تعليم عالي جامعة قاصدي مرباح ورقلة لقبولهما مناقشة هذه الرسالة وأتمنى أن يفيدوني بأرائهم القيمة والبناءة، كما اشكر كل أعضاء فريق البحث بمخبر الإشعاع والبلازما وفيزياء السطوح (LRPPS) بجامعة قاصدي مرباح ورقلة. و كذلك أتقدم بالشكر الى مسؤولي مخبر (VTRS) بجامعة حمه لخضر الوادي، والى طالبة الدكتوراه والى الأستاذ المحترم "طليبة علي" مسؤول مخبر الكيمياء والى الاستاذ تليلي محمد لخضر من كلية البيولوجيا جامعة حمه لخضر-الوادي- والى الأستاذ قاسمي ابراهيم وأعضاء مخبر فيزياء الطبقات الرقيقة وتطبيقات (LPCM) جامعة محمد خيضر بسكرة للحصول على نتائج SEM و XRD وأقدم شكري وعرفاني بالجميل الى والدي لما منحوني من دعم تشجيع خلال فترة البحث والدراسة والى زوجي العزيز واخوتي وأخواتي و كل من ساهم في هذا العمل.

خبرجة

# الفهرس

I	..... قائمة الأشكال
III	..... قائمة الجداول
IV	..... قائمة الرموز
2	..... مقدمة عامة

## الفصل الأول: الأكاسيد الموصلة الشفافة

6	..... I. مقدمة
6	..... 1. I. الأكاسيد الموصلة الشفافة
7	..... 2. I. الخصائص الكهربائية
7	..... 3. I. الخصائص الضوئية
8	..... I. 3. 1. معامل الامتصاص
9	..... I. 2. 3. فجوة الطاقة
9	..... 4. I. تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة
11	..... 5. I. خصائص أكسيد القصدير
11	..... 1. 5. I. الخصائص الفيزيائية
13	..... I. 2. 5. الخصائص البنيوية
13	..... I. 3. 5. الخصائص الضوئية
14	..... 4. 5. I. تطبيقات أكسيد القصدير
14	..... 6. I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد
15	..... 7. I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت

16	..... 8.I الأغشية الرقيقة وتقنيات الترسيب
16	..... 1.8.I تعريف الجسيمات النانوية
17	..... 2.8.I الأغشية الرقيقة
18	..... 3.8. I طرق ترسيب الأغشية الرقيقة
18	..... 1. 3.8. I الطرائق الفيزيائية
18	..... 1.1.3.8. I الترسيب الفيزيائي للأبخرة PVD
21	..... 1.1.3.8.I الترديد
21	..... 2.3.8. I الطرائق الكيميائية
21	..... 1.2.3.8.I ترسيب البخار الكيميائي (C.V.D)
22	..... 2.2.3.8.I الرش بالأمواج فوق صوتية
22	..... 3.2.3.8.I الانحلال الكيميائي الحراري (C.V.D)
24	..... 4.8..I معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة
25	..... 9.I الملخص
26	..... المراجع

## الفصل الثاني: العمل التجريبي

34	..... II مقدمة
34	..... 1.I منظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري
36	..... 2.II العوامل المؤثرة على تحضير الطبقات الرقيقة
37	..... 3.II تحضير الطبقات الرقيقة
37	..... 1.3.II تحضير المحاليل
37	..... 1.1. 3.II تحضير محلول أكسيد القصدير

39	..... 2.1.3.II تحضير محلول التطعيم
40	..... 3.1.3.II تحضير القواعد الزجاجية
41	..... 4.1.3.II ترسيب الطبقات الرقيقة
41	..... 4.II معاينة الطبقات الرقيقة
41	..... 1.4.II الخصائص البنيوية
42	..... 1.1. 4. II انعراج الاشعة السينية
43	..... 2.1. 4. II مبدأ انعراج الأشعة السينية
45	..... 2.4.II الخصائص الضوئية
46	..... 1.2.4.II مبدأ عمل المطيافية المرئية- فوق بنفسجية
47	..... 1.1.2.4.II معامل الامتصاص
48	..... 2.1.2.4.II فجوة الطاقة
49	..... 3.1.2.4.II طاقة أورباخ
50	..... 5.II استعمال أكسيد القصدير المطعم بالكوبالت والحديد كمضاد للبكتيريا
50	..... 1.5.II العمل التجريبي
50	..... 1.1.5.II السلالات البكتيرية
50	..... 2.1.5.II زراعة البكتيريا
53	..... 6.II ملخص
54	..... المراجع

### الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

58	..... III المقدمة
58	..... 1.III تأثير التطعيم والتطعيم المضاعف على أعشية أكسيد القصدير بالنسب ( wt%=12% ) .

58	.....III الخصائص البنيوية
58	.....III 1.2. انعراج الاشعة السينية
60	.....III 2.2. ثوابت الشبكة
60	.....III 3.2. الحجم الحبيبي
62	.....III 4.2. الخصائص المرفولوجيا
62	.....III 1.4.2. دراسة مرفولوجيا السطح
63	.....III 2.5. الخصائص الضوئية
64	.....III 1.5.2. النفاذية
65	.....III 2.5.2. الفاصل الطاقى
66	.....III 3. تأثير التركيز على التطعيم والتطعيم المضاعف لأغشية أكسيد القصدير
67	.....III 1.3. الخصائص البنيوية
67	.....III 1.1. 3. انعراج الأشعة السينية
73	.....III 2.1.3. الخصائص المرفولوجيا
73	.....III 1.2.1.3. دراسة مرفولوجيا السطح
76	.....III 3.1.3. تحليل تشتت الطاقة (EDX)
79	.....III 2.3. الخصائص الضوئية
79	.....III 1.2 3. النفاذية
81	.....III 2.2.3. الفاصل الطاقى
83	.....III 4. أكسيد القصدير المطعم بالحديد والكوبالت معا (FeCTO) كمضاد للبكتيريا
84	.....III 1.4. قراءة وتحليل النتائج
84	.....III 5. ملخص
85	.....المراجع
87	.....الخلاصة العامة



# قائمة الرموز

## الحروف اللاتينية :

الفاصل الطاقوي :	$E_g$
الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون :	$q$
تركيز حاملات الشحنة :	$n$
التركيز الحرج لحاملات الشحنة :	$n_c$
نصف قطر ذرة بور الفعال للمادة :	$a^*_0$
المقاومة السطحية للعينة :	$R_s$
سمك الشريحة :	$d$
الكتلة الفعالة للإلكترون :	$m^*$
سرعة فيرمي للإلكترون :	$V_F$
فجوة الطاقة الذاتية :	$E^0_g$
فجوة الطاقة بعد التطعيم :	$E^d_g$
النفذية :	$T$
الانعكاسية :	$R$
الإمتصاصية :	$A$
معامل الإخماد :	$K$
ثابت بلانك :	$h$
التردد :	$\nu$
طاقة الفوتون :	$h\nu$
معامل أسّي يعتمد على طبيعة الانتقال الإلكتروني :	$r$
طاقة ذبول اورباخ :	$EU$
رتبة الحيود :	$n$
المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين :	$d_{hkl}$
ثابت الشبكة :	$a_0$



ثابت الشبكة :	$c_0$
معاملات ميلر :	$hkl$
معدل الحجم الحبيبي :	$G$

### الحروف اليونانية:

الناقلية الكهربائية :	$\sigma$
الحركية الكهربائية :	$\mu$
المقاومية الكهربائية :	$\rho$
زمن الإسترخاء :	$\tau$
معامل الإمتصاص :	$\alpha$
الطول الموجي للبلازما :	$\lambda_p$
تردد موجة الضوء :	$\nu$
السماحية الكهربائية النسبية :	$\epsilon$
الطول الموجي الذي تكون من أجله قيمة الإنعكاس دنيا :	$\lambda_0$
تردد البلازما :	$\nu_p$
السماحية الكهربائية للمادة :	$\epsilon_1$
السماحية الكهربائية في الفراغ :	$\epsilon_0$
السماحية في التردد العالي :	$\epsilon_\infty$
شدة الضوء :	$\Phi$
زاوية الانعكاس عبر المستويات الذرية :	$\theta$
عرض المنحنى لمنتصف الشدة العظمى (FWHM) :	$\beta$

### الإختصارات

الأكاسيد الشفافة الناقلة :	$TCO$
أكسيد القصدير المطعم بالحديد :	$FeTO$
أكسيد القصدير المطعم بالكوبالت :	$CTO$
أكسيد القصدير المطعم بالحديد والكوبالت :	$FeCTO$

انعراج الأشعة السينية : **XRD**

الفوق بنفسجية : **UV**

المرئية : **VIS**

قياس تشتت الطاقة : **EDX**

## فهرس الأشكال

### الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة

8	طيف النفاذية، الانعكاس والامتصاص لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير مطعمة.....	الشكل (1.I)
10	تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b).....	الشكل (2.I)
12	الخلية الأساسية لأكسيد القصدير.....	الشكل (3.I)
16	حجم الجسيمات النانوية مقارنة بجسيمات الهياكل الكيميائية والبيولوجية الرئيسية.....	الشكل (4.I)
17	التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.....	الشكل (5.I)
18	تقنية التبخير في الفراغ.....	الشكل (6.I)
19	تقنية الانتزاع المهبطي.....	الشكل (7.I)
20	تقنية الترنيد.....	الشكل (8.I)
20	تقنية الترسيب بطريقة البخار الكيميائي (CVD).....	الشكل (9.I)
21	تقنية الرش بالأموح الفوق صوتية.....	الشكل (10.I)
23	عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري.....	الشكل (11.I)

### الفصل الثاني: العمل التجريبي

34	التركيب التجريبي لمنظومة الرش بالإنحلال الكيميائي الحراري.....	الشكل (1.II)
35	جهاز الترنيد.....	الشكل (2.II)
37	مسحوق كلوريد القصدير.....	الشكل (3.II)
38	محلول أكسيد القصدير النقي.....	الشكل (4.II)
39	أ) مادة كلوريد الكوبالت ( $CoCl_2$ )، ب) مادة كلوريد الحديد ( $FeCl_3$ ).....	الشكل (5.II)
40	الركائز الزجاجية المستخدمة.....	الشكل (6.II)
42	جهاز انعراج الأشعة السينية.....	الشكل (7.II)
43	مطياف الأشعة السينية X.....	الشكل (8.II)
44	انعراج الأشعة X على المستويات البلورية.....	الشكل (9.II)
45	كيفية تحديد العرض $\beta$ عند منتصف الشدة العظمى.....	الشكل (10.II)
46	جهاز التحليل الطيفي UV-Vis.....	الشكل (11.II)
47	جهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة.....	الشكل (12.II)
50	صورة لأوساط الزرع في أوعية بيتري.....	الشكل (13.II)

- 50 الشكل (14.II) صورة للمستحلب المحضر من البكتيريا سالبة الغرام E.coli وموجبة لغرام Stph . aureus
- 51 الشكل (15.II) صورة لأوعية البتري التي تحتوي على أوساط الزرع بالقرب من الموقد.....
- 51 الشكل (16.II) صورة لتوزيع طبقات SnO<sub>2</sub> النقية والمطعمة على سطح وسط الزرع الذي يحتوي على البكتيريا من النوع E.col.....
- 52 الشكل (17.II) صورة لتوزيع طبقات SnO<sub>2</sub> النقية والمطعمة على سطح وسط الزرع الذي يحتوي على البكتيريا من النوع Stph . aureus
- 52 الشكل (18.II) صورة للحاضنة التي تحتوي على الأوعية المحضرة.....

### الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

- 59 الشكل (1.III) أطيف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقية و المطعمة.....
- 60 الشكل (2.III) تحديد قيمة (β) إنطلاقاً من إنعراج الأشعة السينية.....
- 60 الشكل (3.III) تغيرات الحجم الحبيبي (D) عند الإتجاهات البلورية (110) ، (101) (111) ، (211) ، (301).....
- 61 الشكل (4.III) تغيرات معامل الشبكة (TC(hkl)) بدلالة مختلف التطعيمات.....
- 62 الشكل (5.III) صور مجهرية مأخوذة بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (SEM).....
- 63 الشكل (6.III) نتائج تشتت الطاقة (EDX).....
- 64 الشكل (7.III) أطيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة.....
- 65 الشكل (8.III) تغيرات قيم الفاصل الطاقوي لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة.....
- 67 الشكل (9.III) أطيف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة.....
- 69 الشكل (10.III) تغيرات الحجم الحبيبي (D) بدلالة نسب التطعيم (wt%) عند الإتجاهات البلورية (110) ، (101) ، (211) ، (301).....
- 70 الشكل (11.III) تغيرات قيم معامل التشكيل (TC) بدلالة نسب التطعيم (wt%) عند الإتجاهات البلورية (111) ، (101) ، (211) ، (301).....
- 72 الشكل (12.III) صور (SEM) لأغشية اكسيد القصدير النقية والمطعمة والمضاعفة التطعيم بتراكيز مختلفة.....
- 74 الشكل (13.III) صور تشتت الطاقة (EDX) لأغشية اكسيد القصدير النقية والمضاعفة التطعيم بتراكيز مختلفة.....
- 78 الشكل (14.III) طيف النفاذية لأغشية اكسيد القصدير النقية والمطعمة والمضاعفة التطعيم بتراكيز مختلفة.....

الشكل (15.III) قيم الفاصل الطاقي لاغشية اكسيد القصدير النقية والمطعمة والمضاعفة التطعيم بتراكيز مختلفة..... 79

الشكل (16.III) صور علب بيتري بعد مرور 24 ساعة من الإختبار..... 82

## فهرس الجداول

11	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير $\text{SnO}_2$ .....	الجدول (1.I)
14	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe).....	الجدول (2.I)
15	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (CO).....	الجدول (3.I)
24	مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.....	الجدول (4.I)
40	النسب الوزنية للحديد (Fe) والكوبالت (Co).....	الجدول (1.II)
61	نتائج المتحصل عليها من انعراج الأشعة السينية.....	الجدول (1.III)
65	تغيرات قيم فجوة الطاقة لأغشية أكسيد القصدير.....	الجدول (2.III)
71	ملخص انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقية و المطعمة والمضاعفة التطعيم بتركيز مختلفة.....	الجدول (3.III)
76	ملخص قياس تشتت الطاقة (EDX).....	الجدول (4.III)
79	تغيرات قيم النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد القصدير النقية و المطعمة بدلالة نسب التطعيم.....	الجدول (5.III)
81	تغيرات قيم الفاصل الطاقوي لأغشية أكسيد القصدير النقية و المطعمة بدلالة نسب التطعيم.....	الجدول (6.III)



# المقدمة العامة



## المقدمة العامة

توجه اهتمام الدراسات العلمية التكنولوجية نحو تعزيز قدرة العلم لتسخير الرفاهية المطلقة للمجتمع دون الحاق الضرر بثروات الأجيال القادمة فبدأ يلوح في الأفق أنواع جديدة من العلوم لإضفاء طابع السهولة وسلاسة التعامل في أسلوب الحياة المعاصرة من بينها علم النانو الذي أحدث ثورة في عالم الصناعة، ما جعل التكنولوجيات النانوية ذات الابعاد الذي لا يتجاوز 100 nm تمنح ميزات مواد جديدة مختلفة تماما عن سابقتها الكبيرة [1]، حيث أن الحاجة الماسة لإيجاد مادة تتوافق مع قيود التطبيقات التكنولوجية، نتج عنها غزو الطبقات الرقيقة الصناعة لتلبية متطلبات سوق الاقتصاد، أين أصبحت أساس الصناعة بعد التقدم السريع في تكنولوجيا الفراغ باستخدام تقنيات متعددة للحصول على هذه الأغشية [2].

عرف علم الأكاسيد الناقلة الشفافة إنطلاقتها منذ سنة 1907 من قبل العالم (Badeker) الذي عمل على أول غشاء من معدن الكادميوم [3]، وفي سنة 1938 تم الحصول على أول طبقة رقيقة صلبة عبر التحليل الكهربائي، بواسطة التفاعل الكهربائي حصل GROVE و BUNSEN على شرائح معدنية [4]، أما في سنة 1940 إتممت تقنية الرش بالإنحلال الحراري في ترسيب أغشية رقيقة لكل من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) وأكسيد الأنديوم ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )، ومن أبرز تطبيقاتها الأقطاب الكهربائية الشفافة، الخلايا الشمسية و الأجهزة الإلكترونية المحمولة [5]، وذلك للبنية النانوية اذ اكتسبت مؤخرا مزيدا من الاهتمام في استخداماتها الطبية والبيولوجية العلاجية حيث تستخدم كمضادات للبكتيريا [6] بسبب أحجامها الصغيرة ومساحة سطوحها الفعالة الكبيرة .

إن إضافة بعض الأيونات المعدنية كشوائب تسهم بشكل كبير و مهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة وإحداث تغيرات في البنية البلورية وأخرى على مستوى الناقلية الكهربائية، حيث اعتمدت مجموعة من الدراسات على تطعيم ( $\text{SnO}_2$ ) كونه من المواد المتاحة وسهلة الترسيب وذلك بعدة مواد من بينها [7]: النحاس Cu، الحديد Fe، المغنيزيوم Mn، الأنتيموان Sb، السيزيوم Cs، الفلور F، الكوبالت Co... الخ وبينت مجموعة من الأبحاث التي أجريت على أغشية رقيقة من أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) أن إضافة نسب متفاوتة من الأنتيموان (Sb) وكذلك الفلور (F) تعمل على تحسين تبلور المادة والرفع من شفافيتها وتحسين ناقليتها الكهربائية [7].

نظرا لأهمية الأغشية الرقيقة وتطبيقاتها المختلفة، تهدف دراستنا الحالية الى تحضير أغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعمة بالحديد (Fe) والكوبالت (Co) الرقيقة بالنسب الحجمية ( wt%=0% ) (4%, 8%, 12%, 16%) بتقنية الرش بالإنحلال الحراري الكيميائي والمرسبة على قواعد من الزجاج و

بدرجة حرارة ( 480 °C )، حيث تهدف الدراسة أولا الى دراسة تأثير التطعيم بالحديد (FeTO) والكوبالت (CTO) والتطعيم المضاعف (FeCTO) بنسبة وزنية ( wt = 12% )، وتأثير كل من الحديد (Fe) والكوبالت (Co) على الخصائص البنيوية للغشاء والتي تشمل الثوابت الشبكية ، معامل التشكيل ، معدل الحجم الحبيبي، وخشونة السطح، كذلك تأثير التطعيم على الخصائص الضوئية والتي تشمل النفاذية وحساب قيم فجوة الطاقة البصرية، لغرض الحصول على غشاء ذي مواصفات جيدة و محاولة تحسين صفاته لجعله مناسب للاستخدام في المجالات التطبيقية .

وكذلك يهدف البحث ايضا الى دراسة تأثير التركيز على الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية المطعمة بالحديد والكوبالت وكذلك بالتطعيم المضاعف بالحديد والكوبالت معا بالنسب الحجمية (wt%=0%, 4%, 8%, 12%, 16%) ، كما يهدف البحث الى دراسة تطبيق مضاد البكتيريا للأغشية المطعمة بالتطعيم المضاعف بالحديد والكوبالت معا (FeCTO). يمكن أن نتلخص فكرة العمل في مراحل مرتبة في ثلاث فصول كالآتي :

في الفصل الأول المعنون "الأكاسيد الموصلة الشفافة" تناولت فيه دراسة نظرية للأكاسيد الموصلة الشفافة و على وجه الخصوص أكسيد القصدير الذي هو محل دراستنا ومن خلاله نتعرف على خصائصه وتركيبه واستخداماته، ثم إلقاء نظرة على الحديد(Fe) والكوبالت (Co) و ما يعرف عنهم من ميزات وخصائص، ثم تطرقنا فيه الى مفهوم الطبقة الرقيقة والى تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة وبالخصوص الى تقنية الرش الكيميائي الحراري.

أما الفصل الثاني فكان بعنوان "العمل التجريبي" فهو عبارة على دراسة تجريبية تتضمن التركيب التجريبي المستخدم لتحضير الشرائح وكذلك شرح تحضير المحلول وكذلك مادة التطعيم وكذلك تم تقديم طرق معاينة الأغشية الرقيقة.

أما الفصل الثالث فكان بعنوان "النتائج والمناقشة" يضم مجموعة من النتائج و الإستنتاجات المهمة حول ما يقدمه تطعيم الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير ( SnO<sub>2</sub> ) بالحديد (Fe) والكوبالت .

وفي الأخير ننهي هذا العمل بخاتمة تلخص أهم النتائج المتحصل عليها و تقديم بعض الآفاق المستقبلية لمواصلة البحث في هذا المجال.

## المراجع :

- [1] S. V. JAGTA, A. S. TALE, S. D. THAKRE, synthesis by sol-gel method and characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, IJREAS, vol. 8, N<sup>o</sup>. 8, (2017)1-6.
- [2] I. PETROV, P. B. BARNA, L. HULTMAN, J. E. GREENE, microstructural evolution during film growth, J. Vac. Sci. Technol. vol. 21, N<sup>o</sup>. 5,(2003)117.
- [3] Badeker, K., Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds. Ann. Phys, 1907. **22**: p. 749.
- [4] P. A. SAVALE, physical vapor deposition (PVD) methods for synthesis of thin films: a comparative study, Arch. Appl. Sci. Res, vol. 8, N<sup>o</sup>. 5, (2016)18.
- [5] Dr. David S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors" , Springer Science, (2010).
- [6] A.U. Ubale, M.R. Belkhedkar, " Size Dependent Physical Properties Of Nanostructured A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Grown By Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction Method For Antibacterial Application ", Science Direct, Vol.31, Pp.1- 9, (2015).
- [7] R. G. GORDON, criteria for choosing transparent conductors, MRSBULLETIN, N<sup>o</sup>. 11, (2000)52-57.

# الفصل الأول

الأكاسيد الناقلة الشفافة

## I. مقدمة

## Introduction

تعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent conductive oxides TCOs) من المواد المثيرة للاهتمام، لما تتمتع به من ناقلية كهربائية وشفافية ضوئية عالية في نفس الوقت [1]، مما جعلها مواد مميزة. فلقد حظيت هذه المواد في الآونة الأخيرة إهتمام كبير من طرف الباحثين نظرا لأهميتها من حيث التنوع، الوفرة، والتركيبية البنيوية. حيث أن أول TCOs تمت دراسته أكسيد الكاديوم (CdO) في عام 1907م من قبل العالم Karl Badeker [2,3]، وكانت هذه أول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد للبحث في هذا المجال .

يركز هذا الفصل على دراسة بعض الخصائص والتطبيقات للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs)، وبعض خصائص أكسيد القصدير (البلورية، والبصرية، ...) و على تطبيقات أكسيد القصدير، كذلك سنعرض على ماهية معدن الحديد والكوبالت وخصائصهم العامة.

## I. I. الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

## Transparent Conductive Oxides

حسب نظرية عصابات الطاقة تصنف المواد إلى ثلاث حالات ممكنة وذلك حسب نقلها للتيار الكهربائي إلى: نواقل وعوازل وأنصاف النواقل، تصنف حالات الطاقة المسموح بها للإلكترونات إلى عصابتين [4]، هما عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) [5]. في حالة النواقل تتداخل عصابة النقل (BC) مع عصابة التكافؤ (BV) مما يتيح للإلكترونات الحركة بحرية، ، بينما في أشباه النواقل يوجد شريط ممنوع على الإلكترونات يفصل عصابة النقل على عصابة التكافؤ يسمى بفجوة الطاقة و يرمز له بـ  $E_g$ ، بينما في حالة فجوة طاقة عريضة تفوق  $5eV$  عندها نكون نتكلم عن العوازل.

تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة انها مكونة من أكسجين وعنصر أو عنصرين من المعادن، حيث انها تحدد الخواص التي يحملها (TCOs) [6]، وتمتاز هذه المواد بالخاصية المزدوجة لكونها نواقل جيدة للكهرباء وشفافة في المجال المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي [7].

في هذا الفصل سنتعرف على الأكاسيد الشفافة إضافة إلى مختلف خصائصها و سنعرض في الأخير إلى أكسيد القصدير الذي سيكون محل الدراسة في الفصول القادمة وكذلك الى مختلف تقنيات الترسيب.

## Electrical properties

### 2.I الخصائص الكهربائية:

بدأ الاهتمام بالخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة منذ سنة 1970 م [8]، حيث أصبحت هذه الخصائص مادة أساسية ضمن تكنولوجيا العصر الحديث. تتميز الأكاسيد الشفافة بفاصل طاقي ممنوع عريض (  $E_g > 3 \text{ eV}$  ) [9]، ومقاومة  $10^{-3} \Omega$  أو أقل، وناقلية كهربائية (  $\sigma = 10^2 - 1.2 \times 10^6$  ) والتي تعبر عن الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الالكترونات والفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الناقل وحدتها هي  $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  ) وتعطى عبارة الناقلية بالعلاقة التالية [10]:

$$\sigma = \mu n e \quad (1.I)$$

حيث أن  $e$  الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون،  $n$  تركيز حاملات الشحنة،  $\mu$  الحركة الكهربائية، بينما تعطى الحركة بالعلاقة التالية :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} = \frac{e \cdot l}{m^* \cdot V_f} \quad (2.I)$$

حيث:

$e$ : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

$\tau$ : زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون).

$m^*$ : الكتلة الفعالة للإلكترون.

$V_f$ : سرعة فرمي الإلكترون.

$l$ : المسار المتوسط الحر بين تصادمين.

## Optical properties

### 3.I الخصائص الضوئية

تعد دراسة الخصائص البصرية لأشباه النواقل ذات أهمية كبيرة لكونها تزودنا بكثير من المعلومات عن نوعية الانتقالات الإلكترونية التي تحدث في المادة وعن قيمة فجوة الطاقة البصرية وقيم الثوابت البصرية الأخرى، إذ تشترك جميع النواقل بسمة مميزة وهي الزيادة السريعة في الامتصاص عندما تصبح طاقة الأشعاع الممتصة مساوية تقريبا إلى فجوة الطاقة التي تفصل عصابة التكافؤ عن عصابة النقل، و التي تدعى بحافة الامتصاص الأساسية ( Fundamental absorption edge )، فعند سقوط شعاع من ضوء أحادي اللون عموديا على مقطع من سطح شبه ناقل فان جزء من هذا الشعاع ينعكس وينفذ الجزء المتبقي، وهذا النافذ قد يواجه عملية امتصاص أيضا بحيث يبقى المجموع الجبري لهذه الأجزاء مساويا لقيمة الواحد وحسب العلاقة الآتية [11] :

$$R + T + A = 1 \quad (3.I)$$

حيث أن:

$R$ : الانعكاسية.

$T$ : النفاذية.

$A$ : الامتصاصية.

ان نسبة امتصاص الضوء تتناسب طرديا مع شدة الضوء الساقط عند طول موجي معين، وتؤدي هذه الظاهرة الفيزيائية الشائعة الحدوث الى اضمحلال في شدة الضوء أسيا عند مروره خلال الشبه الناقل ويعبر عنها رياضيا على النحو التالي [11] :

$$I_x = I_0 e^{-\alpha d} \quad (4.I)$$

حيث  $\alpha$  : دالة للطول الموجي وتعرف بمعامل الامتصاص

ان النسبة بين الشدة النافذة الى الشدة الساقطة ( $I_x/I_0$ ) تتناسب عكسيا مع السمك ( $d$ ) في المعادلة أعلاه، ومن المعروف ان نفاذية أغلب الاكاسيد الناقلة الشفافة عالية نسبيا .

### 1.3. I معامل الامتصاص $\alpha$ : Absorption coefficient

من أجل تحديد هذا المعامل نستخدم علاقة Beer-lambert التي تربط معامل الامتصاص مع  $R$  و  $T$

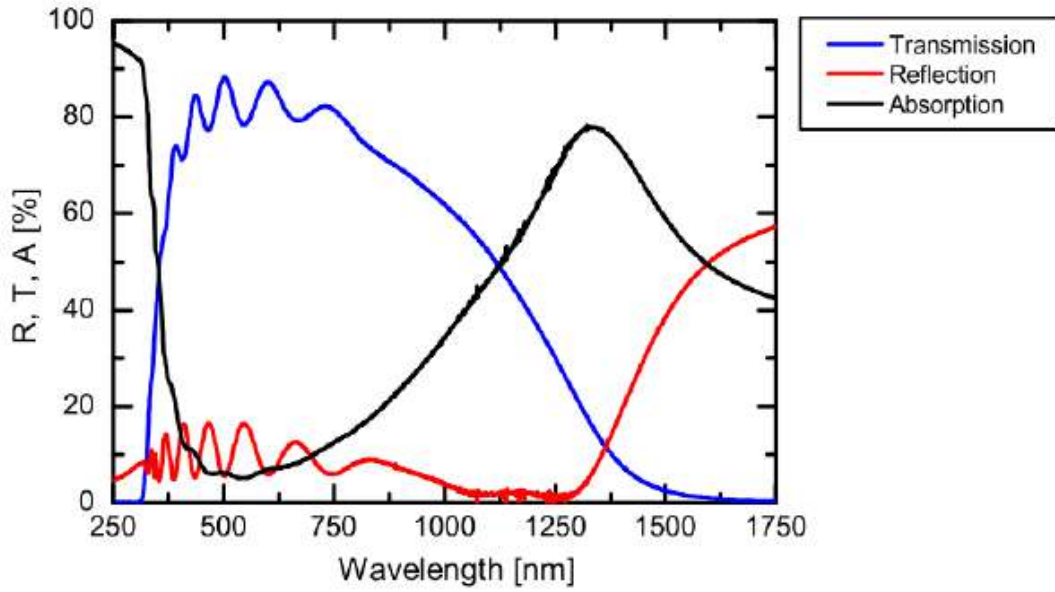
$$T = (1 - R)exp(-\alpha \cdot d) \quad (5.I)$$

حيث  $T$  و  $R$  يمثلان على التوالي النفاذية ومعامل انعكاسية شريحة TCO وكذلك  $\alpha$  هي عبارة عن معامل الامتصاص الذي يرتبط بمعامل الإخماد  $K$  عن طريق العلاقة (6.I) :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (6.I)$$

يسمح قياس النفاذية  $T$  وكذلك معامل الانعكاسية  $R$  وسمك الأكسيد الشفاف الناقل، باستنتاج معامل الامتصاص، معامل الإخماد  $K$  و الفاصل الطاقي  $E_g$  لأكسيد معين [12].

يوضح الشكل (1.I) طيف النفاذية، الانعكاسية والامتصاص لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير مطعمة بالألمنيوم



الشكل (1.1): طيف النفاذية، الانعكاسية والامتصاص لطبقة رقيقة من أكسيد القصدير مطعمة بالألمنيوم [13].

### 2.3. I فجوة الطاقة

### Optical Gap

تعد فجوة الطاقة من الثوابت البصرية المهمة، وتعدو دالة لدرجة الحرارة، إذ تتغير قيمتها تغيراً طفيفاً مع تغير درجة الحرارة (T)، إذ تزداد قيمة فجوة الطاقة في بعض أشباه النواقل، في حين تقل في بعضها الآخر. وإن فجوة الطاقة لشبه الناقل النقي لا تكون خالية تماماً، إذ توجد فيها مستويات موضعية ناتجة من العيوب التركيبية [14] ويمكن حساب فجوة الطاقة من خلال عدة طرق منها:

(1) نموذج توك (Touc): يتم رسم العلاقة البيانية بين  $(ahv)^2$  و  $(hv)$  بواسطة مد أول خط مستقيم يكون امتداده قاطعاً لمحور طاقة الفوتون  $(hv)$  ويتم تحديد قيمة فجوة الطاقة من نقطة التقاطع التي يكون عندها  $(ahv)^2=0$

(2) يمكن حساب فجوة الطاقة من أخذ المشتق الأول للامتصاصية كدالة لطاقة الفوتون إذ تمثل أعلى قمة على محور طاقة الفوتون قيمة فجوة الطاقة المحسوبة [14, 15].

### 4.I تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

### Doping of Transparent conductive oxides

إن التطعيم في الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) يعتمد عموماً على التطعيم من (نوع n) وذلك نظراً لكون معظم المواد منحطة من (نوع n). لقد تم أول تطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من (نوع n) في سنة 1947 من طرف العالم J.M.Mochel [16]، حيث عمد إلى تطعيم أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) بالأنتموان (Sb). ولقد قامت في السنوات الأخيرة عدة دراسات حول التطعيم من (نوع p).



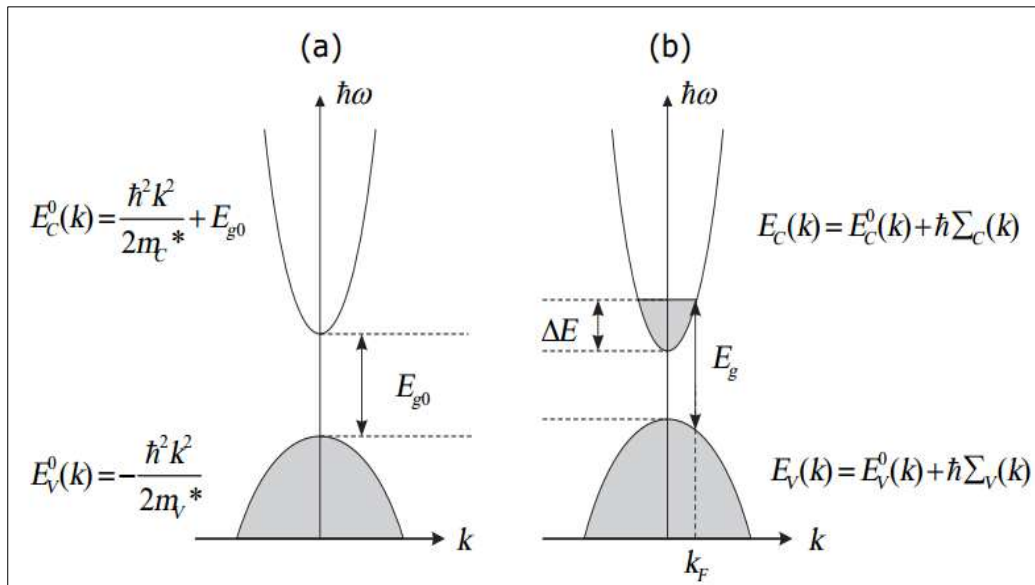
يصنف التطعيم الى نوعين n و p على حسب تطعيم ذرات الشوائب المضافة للأكسيد الناقل الشفاف، ما يؤدي الى ظهور مستويات طاقة جديدة سواء مانحة أو مستقبلة للإلكترونات في بنية المادة المطعمة التي تنشأ بين عصابتي التكافؤ والنقل [17].

▪ التطعيم من نوع n :

يتحقق هذا النوع من التطعيم على استبدال ذرات المعدن أو الأكسجين، ويعتمد ذلك على حجم التطعيم ومدى انحلاله وذوبانه في شبكة الأكسيد الناقل الشفاف، كما وأنه يمكن تطعيم أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) بالعناصر التالية : الفلور (F)، الأنتيموان (Sb)، النيوبيوم (Nb)، التنتالوم (Ta)، وكذلك بعض المعادن والمتمثلة في: النحاس (Cu)، الحديد (Fe)، الكوبالت (Co) والنيكل (Ni)، وكذلك الزنك (Zn) الذي يطعم عموماً بالألمنيوم (Al) يمكن أن يطعم كذلك بالغالسيوم (Ga) والأندنيوم (In) [18].

▪ التطعيم من ( نوع p )

تكون الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الأساسية من نوع (n) وبالتالي فإن التطعيم من نوع (p) بقي محل البحث والدراسة. ففي السنوات الأخيرة قامت مجموعة دراسات بالعمل على تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع (p). ويعتبر أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بنوع (p) هو الشائع والأكثر دراسة، و يتم الحصول عليه باستبدال الأكسجين بواسطة ألمنيوم الأزوت (Al-N) وكذلك الأزوت (N) [18].



الشكل (2.1): تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) [11].

الشكل (2.1) يوضح البنية الموافقة لعصابات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) النقية والمطعمة،

فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة، أين تمثل (E<sub>g0</sub>) تمثل الفاصل الطاقى للمادة الأساسية و (E<sub>g</sub>) تمثل قيمة الفاصل الطاقوي بعد التطعيم [11].

$$E_v^0(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} \quad (20.I)$$

$$E_c^0(k) = E_{g0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} \quad (21.I)$$

حيث  $m_c^*$ : الكتلة الفعالة للإلكترون .

إن التغير في الفاصل الطاقي ناجم عن التطعيم ، فالزيادة في قيمة الفاصل الطاقي نتيجة لتركيز حاملات الشحنة كما يتضح من خلال المعادلة التالية :

$$\Delta E_g = E_g - E_{g0} \quad (22.I)$$

حيث :

$E_{g0}$  : الفاصل الطاقي الأصلي (يوافق المادة غير المطعمة).

$\Delta E_g$  : مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي (مقدار موجب ) ناتج عن فعل Burstein-Moss [19].

وتعطى قيمة  $\Delta E_g$  وفقا لنظرية Burstein-Moss كالتالي [19]:

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3n_e\pi^2)^{-2/3}} \quad (23.I)$$

## 5.I خصائص أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) :

### Tin Oxide properties

ينتمي أكسيد القصدير الى عائلة الأكاسيد الناقلة الشفافة، غير سام ومتوفر على الارض مما جعله يحظى باهتمام كبير في عدة مجالات والتطبيقات [20]. يعد أكسيد القصدير نصف ناقل من نوع n ذو خصائص عديدة، ويتميز ايضا باستقراره الكيميائي العالي [21]، ويتمتع بصلابة ميكانيكية ومقاومة لدرجات الحرارة العالية [22].

### 1.5.I الخصائص الفيزيائية ل ( $\text{SnO}_2$ ) Physical Properties of ( $\text{SnO}_2$ )

يصنف أكسيد القصدير بوصفه أحد أشباه الموصلات التي تنتمي الى المجموعة الثانية والسادسة في الجدول الدوري، إذ يمتاز بامتلاكه فجوة طاقة مباشرة كبيرة نسبيا تصل الى (3.37 eV) و الجدول الموالي (1.I) يظهر أهم الخصائص الفيزيائية العامة التي يتمتع بيها أكسيد القصدير عن غيره.

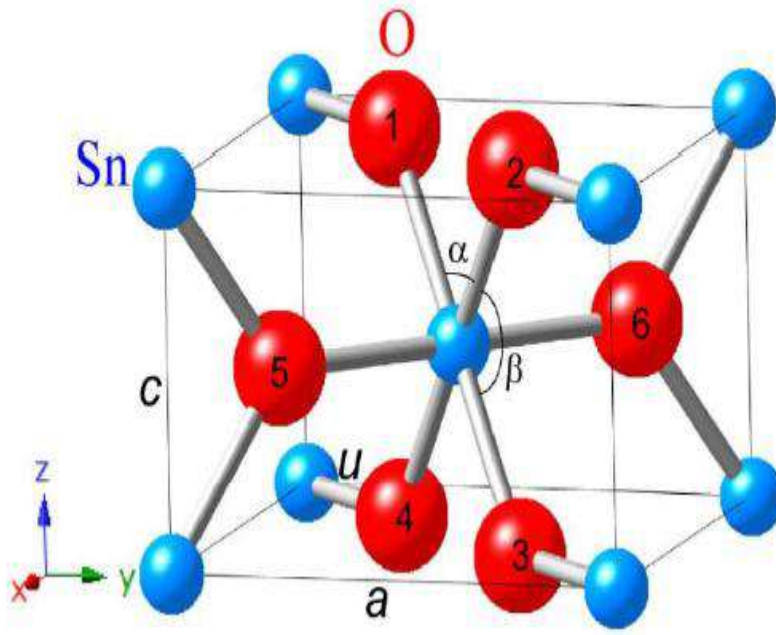
الجدول (1.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$  [23].

خصائص أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )	
حجر القصدير	الإسم المعدني
$\text{SnO}_2$	الصيغة الكيميائية
150.69 g/mol	الكتلة المولية
صلب بلوري	المظهر
أبيض أو رمادي	اللون
1500-1630 C °	نقطة الإنصهار
1800-1900 C °	نقطة الغليان
6.90 g/cm <sup>3</sup>	الكثافة

### Structural properties

### 2.5.I الخصائص البنيوية :

يتبلور أكسيد القصدير في بنية الروتيل رباعي الزوايا وله الزمرة الفضائية  $D_{4h}^{14}(P4_2/mnm)$  [24]. وتحتوي الخلية الواحدة على ستة ذرات (ذرتي قصدير وأربع ذرات أوكسجين)، كل أيون قصدير ( $\text{Sn}^{+4}$ ) يكون في مركز المجسم الثماني المنتظم والذي تشكل ستة أيونات أوكسجين  $\text{O}^{-2}$ ، في حين تحيط بكل  $\text{O}^{-2}$  ثلاثة ذرات ( $\text{Sn}^{+4}$ ) تقع على رؤوس مثلث متساوي الساقين [23]. توجد مجموعة أخرى من الأكاسيد المعدنية التي تمتلك نفس هذه البنية مثل:  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{PbO}_2$ ،  $\text{TaO}_2$ ،  $\text{TeO}_2$  و  $\text{RuO}_2$ . يظهر الشكل (3.I) الخلية الأساسية لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )، حيث تشكل ذرات القصدير (Sn) سداسي ويمثل الأوكسجين الجوار الأقرب [22].



الشكل (3.I): الخلية الأساسية لأكسيد القصدير [25].

تتميز هذه الخلية بالثوابت الشبكية التالية [26].

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \text{ وكذلك } a=b=0.4738\text{nm}, c=0.3187\text{nm}$$

### 3.5.I الخصائص الضوئية

#### Optical properties

تعتمد الخصائص الضوئية على تفاعل الموجات الكهرومغناطيسية مع الإلكترونات في أشباه النواقل، فهذه الموجات تتفاعل مع المواد حيث تمتص تماما إذا كانت الطاقة ( $E = h\nu = hc/\lambda$ ) قادرة على نقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، هذا يعني أنه على الأقل تكون الطاقة مساوية لعرض الفاصل الطاقوي وهكذا تكون المادة غير شفافة في كل المجال المرئي، ومن الضروري أن يكون الفاصل الطاقوي على الأقل أكبر من الطاقة المرتبطة بترددات المجال المرئي (400 nm-800 nm)، الشفافية تكون جيدة في كل الطيف المرئي وأما الفاصل الطاقوي فقيمته تكون على الأقل (3.1 eV).

إذا كان أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) على شكل جسيمات نانوية فإن الفاصل الطاقوي يتغير بين 3.5 eV و 4.1 eV أما في حال كان  $\text{SnO}_2$  على شكل أغشية (طبقات) رقيقة فإن الفاصل الطاقوي يساوي (3.8 eV) ويكون مادة ذو شفافية جيدة في مجال الضوء المرئي [23].

## 5.I. 4 تطبيقات أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ): Tin Oxide applications

الهدف الأساسي لدراسة لتطوير الأكاسيد الناقلة الشفافة هو امكانية استغلالها تكنولوجيا في مختلف التطبيقات المتاحة، وفيما يلي بعض م نها بالنسبة ( $\text{SnO}_2$ ):

- **كواشف الغاز:** هي عن أجهزة تتلقى إشارة كهربائية، بيولوجية، أو فيزيائية وتحولها الى إشارة كهربائية ضمن دائرة كهربائية [27]، فالسطح المشكل من ( $\text{SnO}_2$ ) المعرض للهواء يمتص الأكسجين، هذا الأخير ( $\text{O}_2$  أو  $\text{O}^{-2}$ ) يكتف على السطح كمنطقة نضوب للإلكترونات تحت سطح  $\text{SnO}_2$  مباشرة مما يجعل أكسيد القصدير ذو مقاومة عالية [28]، بفضل خصائص  $\text{SnO}_2$  كشبه ناقل جعلت منه أساسا لكواشف الغاز فهو حساس للغازات القابلة للاشتعال ( $\text{H}_2$ ،  $\text{CH}_4$ ) أو السامة ( $\text{CO}$ ،  $\text{H}_2\text{S}$ )، في عام 1969م تم ترسيب  $\text{SnO}_2$  كطبقة رقيقة من طرف TAGUSHI ما أدى الى استغلاله كأول كاشف تجاري 1968م (شركة Figaro) للكشف عن ترسب الغاز [2]،
- **الخلايا الشمسية الضوئية:** يتم استخدام  $\text{SnO}_2$  في الاقطاب الكهربائية الشفافة للخلايا الشمسية (PV)، لأجل تحويل الاشعاع الشمسي الى كهرباء تستخدم شبه ناقل من  $\text{SnO}_2$  كمهبط في عمليات الاكسدة داخل PV قصد استيعاب أكبر قدر من الطيف الشمسي الوارد عليها [29].
- **الزجاج المعزول حراريا:** يطلى الزجاج بطبقة من  $\text{SnO}_2$  لأخذ صلابة أكثر، كذلك تستخدم كواق من الأشعة غير المرئية، وكذلك نتيجة لشفافيته العالية في المجال المرئي (90%) وخواص الانعكاس في مجال تحت الأحمر من الطيف الكهرومغناطيسي من للإشعاع [30]، هذه الاخيرة تتيح استخدامه كحاجز حراري يحد من التبادل مع الوسط الخارجي، أو ما يمكن تسميته بالمرآة الساخنة HMF (Heat Mirror Films) [31].
- **بطريات الليثيوم:** تتطلب التكنولوجيات المحمولة بطاريات تخزين الطاقة، لهذا السبب يتم استخدام الليثيوم كمهبط بينما يكون المصعد عبارة عن كربون داخل هذا النوع من البطاريات [32]، ففي عام 2000م قام فريق بحث Tarascon بتصنيع أقطاب كهربائية للبطاريات من أكسيد القصدير للحد من استخدام الكربون، نظرا لما يملكه من قدرة عالية للتخزين [33].

## 6. I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe)

### Physical and chemical properties of iron (Fe)

يعد الحديد أحد العناصر الكيميائية و الانتقالية المهمة في الطبيعة، وغالبا ما يتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد تكافؤية متمثلة في الحديد ثنائي التكافؤ ( $\text{Fe}^{+2}$ ) و كذلك الحديد ثلاثي التكافؤ ( $\text{Fe}^{+3}$ )، كما

أنه يتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد كآلاتي [34]:

✓ أكسيد الحديد الأحمر هيماتيت ( $Fe_2O_3$ )

✓ أكسيد الحديد الأسود ماغنيتيت ( $Fe_3O_4$ )

يتمتع الحديد النقي بتحولين تآصيليين. فهو يتبلور في بنية مكعبة ممركرة الجسم (CC)، يكون مستقرا في هذه البنية من درجة الحرارة العادية إلى غاية  $912\text{ }^\circ\text{C}$  و هو الحديد  $\alpha$  ( $Fe_\alpha$ ). و من  $1394\text{ }^\circ\text{C}$  إلى غاية نقطة إنصهار الحديد و التي تقدر ب  $1538\text{ }^\circ\text{C}$  و هو الحديد  $\delta$  ( $Fe_\delta$ ).

يتبلور كذلك في بنية مكعبة ممركرة الوجوه (CFC) في المجال الممتد من  $912\text{ }^\circ\text{C}$  إلى  $1394\text{ }^\circ\text{C}$  و يُعرف بالحديد  $\gamma$  ( $Fe_\gamma$ ) [27].

الجدول (2.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحديد (Fe) [25].

خصائص الحديد (Fe)	
Fe	الصيغة الكيميائية
26	العدد الذري
55.847g/mol	الكتلة المولية
$1536\text{ }^\circ\text{C}$	درجة الإنصهار
$3000\text{ }^\circ\text{C}$	درجة الغليان
$7.86\text{g/cm}^3$	الكتلة الحجمية
$a=0.2866\text{ nm}$ ( عند درجة الحرارة العادية )	البعد البلوري

## 7.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co):

### Physical and chemical properties of cobalt

يعد الكوبالت أحد العناصر الكيميائية الانتقالية المهمة في الطبيعة يصنف في زمرة الحديد التي تشمل اضافة الى الكوبالت في هذه الزمرة: الحديد Fe ( $Z = 26$ ) والنيكل Ni ( $Z = 28$ ) يتميز

بصلابته العالية و لمعانه وارتفاع درجة انصهاره و غليانه وله الكثير من الخصائص المشابهة للحديد والنيكل ويعد مادة مغناطيسية بامتياز .

من الصعب تحديد المعلومات الخاصة بالكوبالت فالكوبالت الصلب يتبلور في بنية سداسية مدمجة مع معلومات حجم الشبكة  $a=2.51 \text{ \AA}$ ، يظهر الجدول (3.I) أهم الخصائص الفيزيائية التي يتمتع بيها الكوبالت.

الجدول (3.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co) [35].

خصائص الكوبالت (Co)	
Co	الصيغة الكيميائية
27	العدد الذري
58.93g/mol	الكتلة المولية
1495 °C	درجة الإنصهار
8.90 g/cm <sup>3</sup>	الكثافة

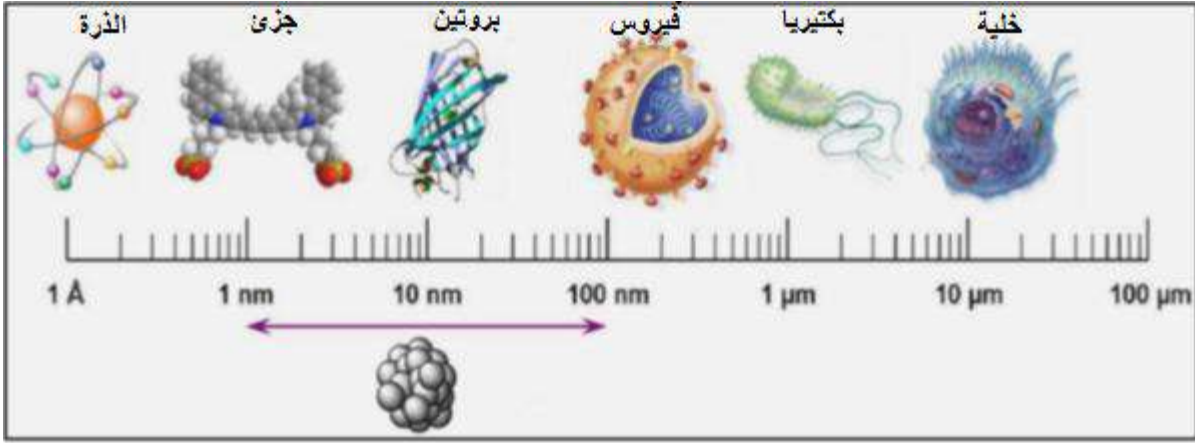
## 8.I الأغشية الرقيقة وتقنيات الترسيب :

### Thin Films and deposition techniques

#### 1.8.I تعريف الجسيمات النانوية :

#### Definition of nanoparticles

الجسيمات النانوية هي أجسام متناهية الصغر يتراوح قطرها ما بين 1 و 100 نانومتر (nm) وهي أصغر تقريباً من جميع الكائنات وحيدة الخلية والفيروسات. يحتوي كل جسيم نانوي عادةً على بضع مئات من الذرات فقط، ودائمًا تكون نسبة مساحة سطحها إلى حجمها عالية للغاية. وتتسم غالبًا بخواص فيزيائية أو كيميائية غير معتادة، اذن فإن الجسيمات النانوية تقع بشكل أساسي في نطاق الحجم المقابل للبروتينات [36] كما هو موضح في الشكل أدناه.



الشكل (4.I) : حجم الجسيمات النانوية مقارنة بجسيمات الهياكل الكيميائية والبيولوجية الرئيسية [37].

## 2. 8.I. الأغشية الرقيقة:

### Thin Films

من حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا، يعرف هذا البعد بالسُمك ويكون السُمك صغيرا ويعبر عنه من رتبة النانومتر. يتغير السُمك من مادة لأخرى تبعا للخصائص الفيزيائية، لهذه المواد يتمثل الفرق الجوهري لهذه المواد بين المادة في الحالة الصلبة وفي حالة الطبقات الرقيقة في أنه : في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص ولكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب حيث كلما زاد انخفاض السُمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [38].

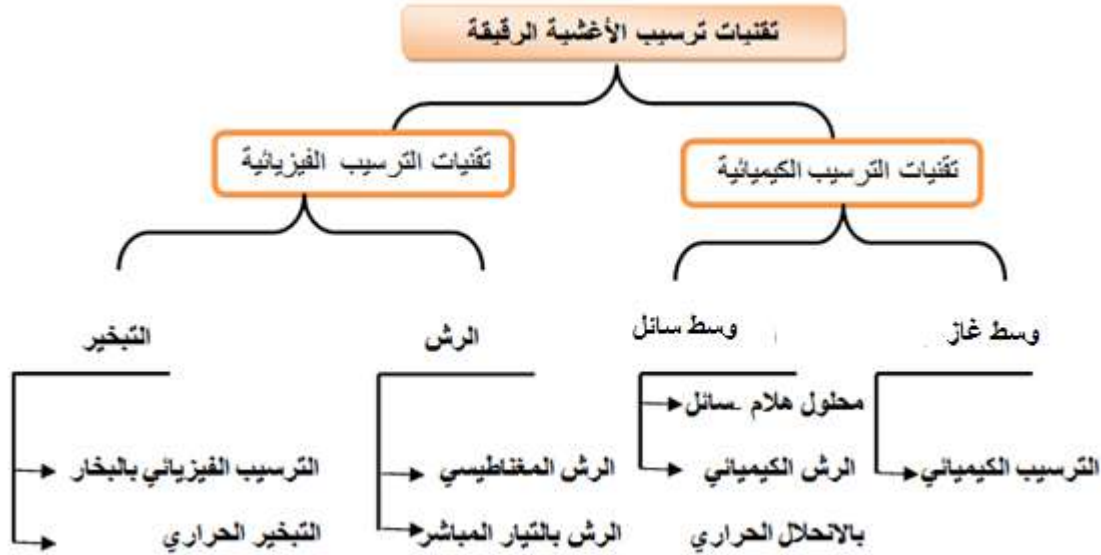
أما الميزة الثانية الأساسية للطبقات الرقيقة هي الآلية المتبعة لتصنيعها، بحيث ترسب الشرائح الرقيقة دائما على ركيزة تستند إليها، وفقا لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تصميم الشريحة وهي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنيوية للشريحة الرقيقة المرسبة عليها [39]. على سبيل المثال في تأثير تكوين الركيزة على خصائص الطبقة الرقيقة المرسبة نجد أن شريحة من  $\text{SnO}_2$  غير المطعم مرسب على ركيزة من الزجاج (Pyrex) لديها مقاومة أقل من شريحة من نفس المادة  $\text{SnO}_2$  غير المطعم ولكن مرسب على ركيزة من السيلسيوم وهكذا قد تكون شرائح رقيقة من نفس المواد ونفس السُمك ولكن تختلف إلى حد كبير في الخصائص الفيزيائية [40].

إذا تمكن الشرائح الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة بالتالي تمكن من الاقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم.



### 3.8.I. طرق ترسيب الأغشية الرقيقة : Deposition methods

يمكن ترسيب الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل شرائح رقيقة بعدة طرق، بحيث تصنف هذه الطرق إلى صنفين : طرق فيزيائية و طرق كيميائية [37] كما يوضحه الشكل (4.II):



الشكل (5.I): التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [37].

### 1.3.8.I. الطرائق الفيزيائية : deposition physical

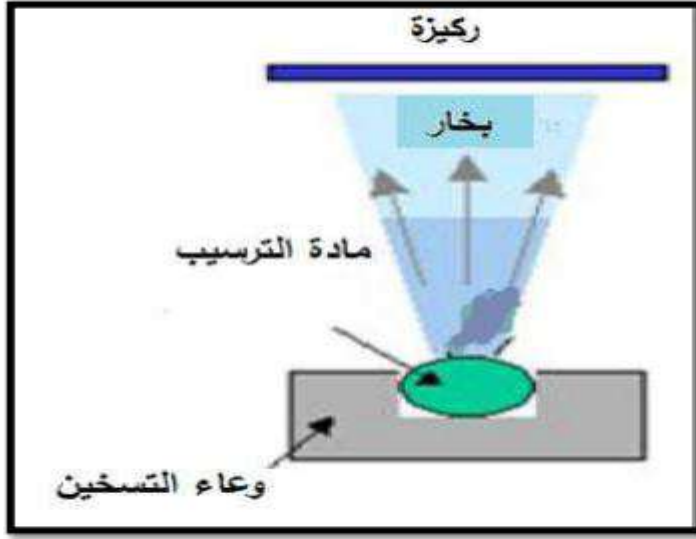
#### 1. 1. 3. 8. II الترسيب الفيزيائي للأبخرة PVD :

### Physical Vapour deposition (PVD)

تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة لديها مزايا أكثر من الترسيب الكيميائي على سبيل المثال الأفلام تكون أكثر كثافة، مراقبة العملية تكون أسهل بالإضافة إلى أنها غير ملوثة، هذه التقنية تتكون أساساً من التبخير، الإنتزاع و التفتيت بالليزر [41].

#### أ- التبخير الحراري في الفراغ :

هذه التقنية تعتمد على تبخير أو تسامي المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها لدرجات حرارة عالية وهذه العملية تحدث داخل غرفة مفرغة من الهواء، المواد المبخرة تترسب على الركيزة عن طريق التكتيف والتي يتشكل على سطحها طبقة رقيقة من المادة المبخرة [42] الشكل (6.I).

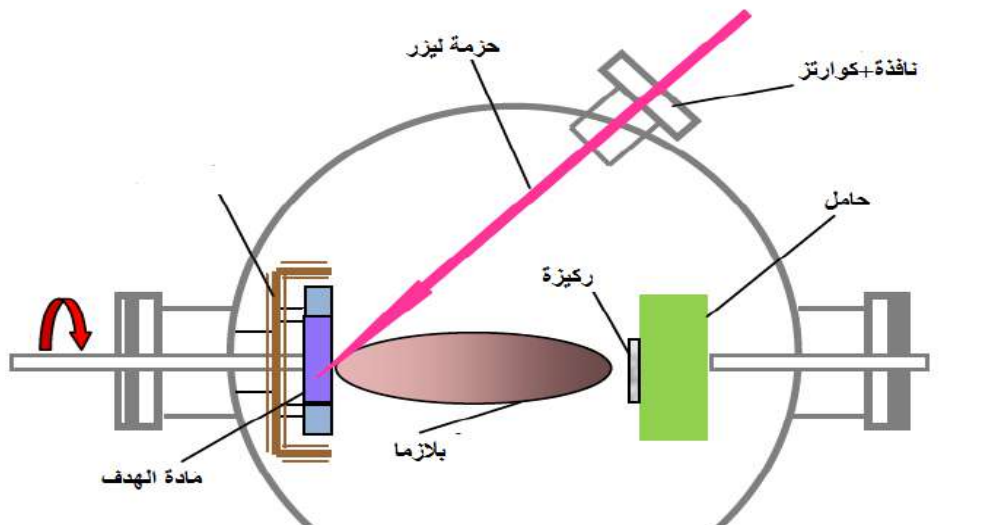


الشكل (6.I) : تقنية التبخير في الفراغ [43].

### ج- الإنتزاع المهبطي :

توضع في هذه الطريقة الركيزة داخل غرفة تحوي غاز (عموما يكون غاز الأرجون) في ضغط منخفض، هذا الأخير يسبب تفريغ شحني، يلعب هذا التفريغ دورا في تأين ذرات الغاز. تسرع الأيونات الناتجة بفرق جهد لتصطدم بالمهبط بطاقة كبيرة ( المهبط يكون مكون من المادة المراد ترسيبها ) بحيث يسمى المهبط الهدف.

تحت تأثير أيونات الغاز المسرعة المصطدمة بالمهبط تقتلع منه ذرات و تتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة [44].



الشكل (8.I) : تقنية الانتزاع المهبطي [45].

ج- التفطيت بالليزر :

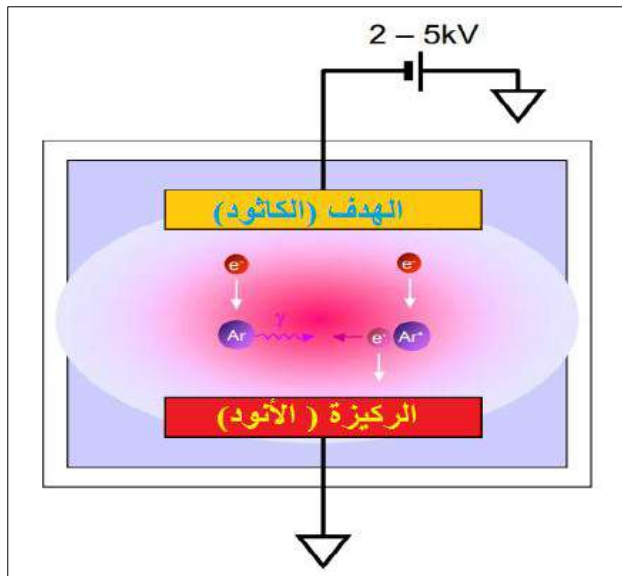
تتمثل هذه التقنية في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير للحزمة (الهدف مصنوع من المادة المراد ترسيبها)، ترسل الحزمة عموديا وتكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي ستترسب على الركيزة الساخنة الموضوعه على التوازي مع الهدف[46].

أثناء عملية الترسيب يمكن إدخال غازات محايدة للغرفة والتي يمكن أن تؤثر على نوع الفيلم المتشكل وتكون الركيزة ساخنة أثناء النمو لتوفير الطاقة لغرض تحفيز تبلور الطبقة الرقيقة[42].

2.1.3.8.I التريذ

Sputtering

في هذه الطريقة تُقصف المادة المراد تحضير الغشاء منها بجسيمات دقيقة ذات سرع عالية جدا، إذ أنّ السرع العالية لهذه الجسيمات تؤدي إلى انطلاق الذرات بسرعة عالية واستقرارها على القاعدة مكونة بذلك الغشاء الرقيق، وعندما تكون الجسيمات القاصفة أيونات موجبة فالطريقة عندئذ تعرف بطريقة التريذ السالبة (D.C. Sputtering). ومن مميزات هذه الطريقة إنّ الأغشية المُحضّرة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة كما يمكن الحصول على أغشية رقيقة ذات مساحات أكبر وأكثر تجانسا [47].



الشكل (9.I): تقنية التريذ [48].

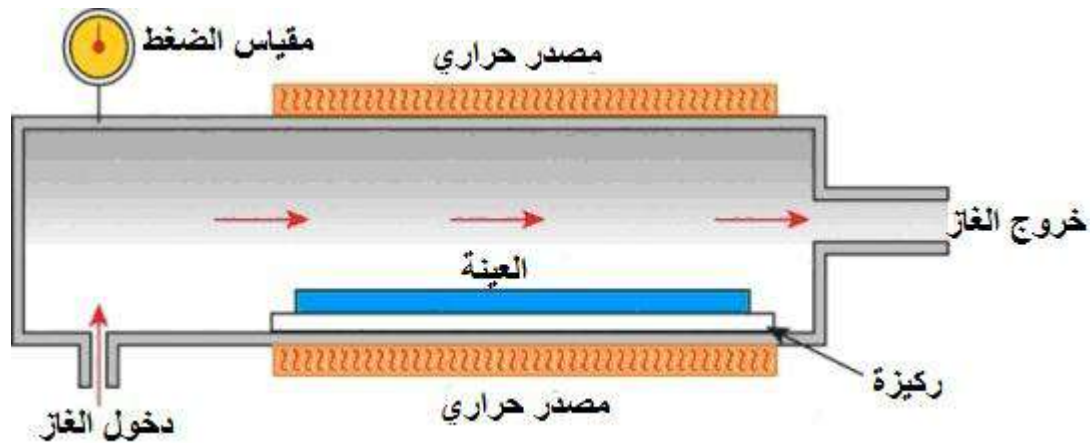
### 2.3. 8.I الطرائق الكيميائية

#### Deposition chemical

#### 1.2.3.8.I ترسيب البخار الكيميائي (C.V.D)

#### Chemical Vapour deposition (C.V.D)

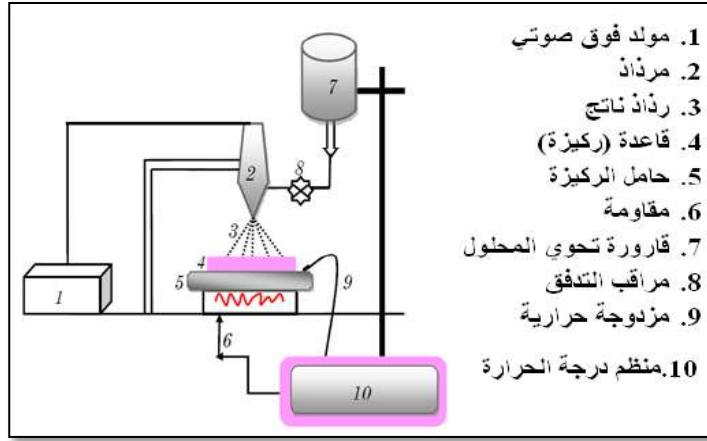
تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشبه النواقل والعوازل وذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير (Volatile Compound)، ويتم تفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، وينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجياً (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاءً رقيقاً [49].



الشكل (10.I): تقنية الترسيب بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [50].

#### 2.2. 3. 8.I الرش بالأمواج فوق صوتية : Ultrasonic Spray Deposition

هذه التقنية تعتمد على رش المحلول المكون من العناصر المتفاعلة على شكل رذاذ، باستغلال طاقة الأمواج فوق صوتية عن طريق مولد لموجات فوق صوتية عالية التردد (40KHz)، وذلك بتقسيم المحلول الابتدائي السائل إلى حبيبات رذاذ صغيرة جداً حيث قطر كل منها في حدود  $40\mu m$  على ركيزة ساخنة بحيث توفر درجة الحرارة اللازمة لتنشيط التفاعل الكيميائي بين المركبات بحيث يمكن تحقيق هذه التقنية في الهواء (الضغط الجوي) أو في غرفة تحت الفراغ [40]. الشكل (11.I)



الشكل (11.I): تقنية الرش بالأموح الفوق صوتية [51].

### Chemical spray pyrolysis

### 3.2.2.3. 8.I الإنحلال الكيميائي الحراري

هي الطريقة التي سنستخدمها في بحثنا، والتي أختيرت وفقا لمعايير معينة، وقد تطورت خلال الستينيات من القرن الماضي، وذلك نظرا للحاجة الملحة الى تقنية أقل كلفة لتحضير النبائط ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية.

ولقد تم تحضير الأغشية الرقيقة للكبريتيدات و السيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة، وأول من استخدم هذه الطريقة هما الباحثان (Auger & Hotle) وذلك عام ( 1959 ) حيث عمدا إلى القيام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطا انتقائيا [52].

تتلخص تقنية (CSP) بكون القطرات الدقيقة من المحلول الحاوي على العناصر المهمة للمركب تكون على شكل أملاح مذابة تتحلل على قاعدة مسخنة الى درجة التحلل الكيميائي للمادة، بإستخدام غاز معين ليبدأ التحلل الكيميائي الحراري على القاعدة. وتمتاز هذه التقنية بعدة إيجابيات تتلخص فيما يأتي [53,52]:

- ❖ تقنية اقتصادية وذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج الى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة ومكلفة .
- ❖ يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة إذ تكون الأغشية المحضرة ذات إتصاقية جيدة وإستقرارية عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن .

- ❖ يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقات من حيث الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء أو تغيير درجة حرارة القاعدة.
- ❖ يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الإنصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرائق أخرى.

أما عيوب هذه التقنية فهي:

- ❖ أنها تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- ❖ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو باستخدام السبائك.

كما أن تقنية التحلل الكيميائي الحراري تعتبر من التقنيات الأكثر شيوعاً والتي تهدف إلى تحضير الأغشية الرقيقة، وتعتمد هذه التقنية على رش المادة المراد ترسيبها بشكل غشاء على قواعد ساخنة (تحت درجة حرارة معينة) وذلك حسب نوع المادة المستخدمة، فيحدث تفاعل كيميائي حراري بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة، وكنتيجة لهذا التفاعل يتشكل الغشاء الرقيق [54].

يمكن التحكم بنسب الترسيب التي تسمح بتحديد سمك الغشاء من خلال التحكم بظروف الترسيب المختلفة، فعند توافر الظروف المثلى للترسيب فإن الأغشية الرقيقة المحضرة تتميز بالتصاقها الشديد بالركيزة، وتكون ذات مواصفات جيدة حيث يمكن إستخدامها في دراسة العديد من الخصائص الفيزيائية.

خلال السنوات الأخيرة لاقت تقنيات الترسيب المختلفة اهتماماً كبيراً، ويعود ذلك في الأساس إلى الميزات العملية على المواد المصمتة (Bulk)، مرونة المعالجة و الأخذ بعين الإعتبار التكلفة كذلك [55]. يعتمد ترسيب الأغشية على إستخدام طرق عديدة منها الفيزيائية والكيميائية، يعتبر الإنحلال الحراري التقنية التي تستخدم مصدراً سائلاً لترسيب الأغشية الرقيقة.

إن لتقنية الرش بالإنحلال الحراري عدة مزايا مهمة مقارنة بغيرها من التقنيات تتمثل في :

- ❖ تمكن من الترسيب وطلاء الركائز ذات التركيبية المعقدة.
- ❖ عملية الترسيب تكون موحدة نسبياً و ذات جودة عالية.
- ❖ لا تحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة أثناء عملية الرش.
- ❖ يتم إستخدام تقنية الرش بالإنحلال الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة على الزجاج [56].

على سبيل المثال : ترسيب أغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) والتي تستعمل كمتحسسات للغاز [57]، ترسيب أغشية (YSZ) في تطبيقات الخلايا الشمسية [58]، أنودات أيونات الليثيوم [59]، الأجهزة البصرية والإلكترونية [60].

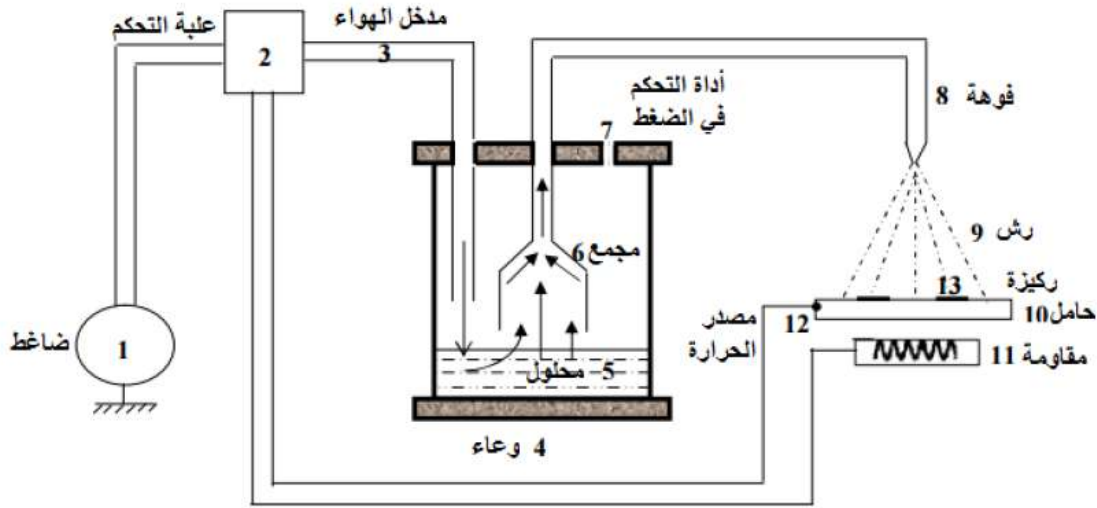
تتم عملية الترسيب وفق الخطوات الآتية :

❖ إنحلال القطرات الأولى للمحلول.

❖ إنتقال القطيرات في الهواء.

ترسب وتحلل القطيرات على الركيزة للإنتلاق في عملية نمو وتطور الغشاء الرقيق.

يمثل الشكل (12.I) عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري



الشكل (12.I): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري [60].

#### 4.8.I معايير إختيار تقنية الترسيب المناسبة

### Standards choice of suitable technique depositions

اعتمدت الدراسة في الآونة الأخيرة بشكل واسع على استخدام التقنيات المختلفة لترسيب أغشية الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، فآلية النمو والتطور تلعب دورا مهما في التأثير على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة، وذلك لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين يقدم نتائج مختلفة، وعادة ما تكون الخصائص الفيزيائية مختلفة. ويعود ذلك حقيقة إلى كون الخصائص الكهربائية والضوئية لهذه الأغشية الرقيقة يعتمد بشكل كبير على البنية والتشكل وكذلك طبيعة الشوائب الموجودة، وهو ما يعني أنه

يجب إجراء دراسة شاملة ومفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية وتقنيات الترسيب المختلفة فتتواجد العديد من التقنيات التي تساهم في نمو الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة [61].

إنطلاقاً من معايير ترسيب مختلفة والخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة تم تقديم مقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب كما هو موضح في الجدول (4.I).

الجدول (4.I): مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [62].

تقنيات الترسيب	(CVD)	الرش (Spray)	الرش بالطلي (Pulverization)	الترسيب الكهربائي (Plating)	التبخير (Evaporation)
درجة حرارة الركيزة	مرتفعة	مرتفعة	منخفضة	حرارة الغرفة	مرتفعة
معدل النمو	مرتفع	مرتفع	منخفض	منخفض	مرتفع
الانتظام	مرتفع	ضعيف	ممتاز	ممتاز	معتدل
التكرار	مرتفع	معتدل	ممتاز	ممتاز	معتدل
التكلفة	معتدلة	منخفضة	مرتفعة	مرتفعة	معتدلة
الناقلية الكهربائية	معتدلة - ممتازة	معتدلة - ممتازة	ممتازة	ممتازة	معتدلة - ممتازة
النفذية	معتدلة - ممتازة	معتدلة - ممتازة	ممتازة	ممتازة	معتدلة

### 9.I الملخص:

#### Abstract

خلال هذا الفصل تم تناول مجموعة من المفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وأهميتها، كما ركزنا الدراسة على أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) من حيث خصائصه (الفيزيائية، البنيوية، الضوئية)، ثم التعرف على أهم خصائص الحديد (Fe) و (CO)، ثم تعرفنا على تطبيقاته واسعة النطاق.



## المراجع:

- [1] J. D. PERKINS, T. J. COUTTS, T. D. MASON, D. S. GINLEY, transparent conducting oxides status and Apportunities in basic research, NRELIC, P, 520- 26640, (1999)1-13.
- [2] K. Badeker, "Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds," *Ann. Phys*, vol. 22, p. 749, 1907.
- [3] M. GRUNDMANN, A. RAHM, H. VONWENKSTERN, transparent conductive oxides, *phys. status solidi A*, 212, N ° 7, 1408, (2015).
- [4] A. SHAHEEN, W. ZIA, M. SABIEH ANWAR, band structure and electric conductivity in semiconductors, LUMS School of Science and Engineering, (2010)3.
- [5] M. AMARASAAD, caract érisation optique et structural des couches minces d'oxyde complexes pour applications photonique, th èse de doctorat, universit é de S éif 1, (2015)4.
- [6] A .Bally, "Electronic Proprieties Of Nano-Crystalline Titanium Dioxide Thin Films ", Th èse Doctorat, Ecole Polytechnique F é d é rale De Lausanne ,(1999).
- [7] M. Yilmaz, "Investigation of characteristics of ZnO: Ga nanocrystalline thin films with varying dopant content," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 40, pp. 99- 106, 2015.
- [8] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasam, R. Karthikeyan " Li-SnO<sub>2</sub> anodes for lithium rechargeable batteries "Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, (2000).
- [9] E. M. NASIR, I. S. NAJI, M. F. A. ALIAS, characterization of Cadmium Tin oxide thin films as a window layer for solar cell, *IJAIEEM*, vol. 2, N ° 9, (2013)189-193.
- [10] El .H .CHAREF, " D étermination des Caract éristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elabor ées par Spray Ultrasonique", CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED ,(2012).

- [11] J.M. Dekkers , "Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition", Ph.D. thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands, (2007).
- [12] K. L. MENOUEUR , " Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD" , Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU,(2011) .
- [13] W. van Sark, L. Korte, and F. Roca, Physics and technology of amorphous-crystalline hetero structure silicon solar cells: Springer, 2012.
- [14] A. E. Morales, E. S. Mora, and U. Pal, "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nano structures", J. of Revista Mexicana de física, vol. 53, no. 5, P. 18, (2007).
- [15] N. F. Habubi, N. A. Bakr, S. A. Salman, "Optical parameters of amorphous selenium deposited by thermal evaporation technique", Physical chemistry: An Indian Journal, vol. 8, no. 2, p. 54, (2013).
- [16] Brouker Advanced X-Ray Solutions," Diffraction Solutions D8Advance", Bruker AXS, (2006).
- [17] M. AMARASAAD, caractérisation optique et structural des couches minces d'oxyde complexes pour applications photonique, thèse de doctorat, université de Sfax 1, (2015)4.
- [18] A. RAHAL, " Elaboration des verres conducteurs par dépôt de ZnO sur des verres ordinaires " , UNIVERSITE D'ELOUED, (2013).
- [19] G.Jérôme, "Elaboration de couches minces d'oxyde transparents conducteur par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques".Thèse de Doctorat , Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris,(2009).
- [20] F. Ynineb, A. Hafdallah, M. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, et al., "Influence of Sn content on properties of ZnO:SnO<sub>2</sub> thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis," Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 16, pp. 2021-2027, 2013.

- [21] T. J. STANIMIROVA, P. A. A. ATANASOV, I. G. DIMITROV, A. O. DIKOVASK, investigation on the structural and optical properties of Tin oxide films grown by pulsed laser deposition, Journal of optoelectronics and advanced materials, vol. 7, N° 3, (2005)1335-1340.
- [22] S. ABBAS, A. BENHAOUA, B. BENHAOUA, A. RAHAL, caracterisation spectroscopique des couches minces du SnO<sub>2</sub> non dop ée et dop ée fluore élabor ées par spray ultrasonique, Annales des sciences et technologie, vol. 6, N° 1, (2014)25-32.
- [23] E. ELANGO VAN, K. RAMAMURTHI, optoelectronic properties of spray deposited SnO<sub>2</sub>: F thin film for window materials in solar cells, journal of optoelectronics and advanced materials, vol. 5, NO. 1, (2003) 45-54.
- [24] A. RAHAL, optimisation des condition op ératoires des couches minces de SnO<sub>2</sub> élabor ées par ultrason, th èse de doctorat, universit é de Biskra, (2017) 12-19,78.
- [25] Wael Hamd, "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO<sub>2</sub>", Th èse de doctorat, universit é de Limoges,(2009).
- [26] M . MAACHE ," Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel" , Th èse de doctorat , UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA ,(2014).
- [27] M. IVILL, S. J. PEARTON, S. RAWAL. L.LEU, P. SADIKR, R. DAS, A. F. HEBARD, M. CHISHOLM, J. D. BUDAI, D. P. NORTON, structure and magnetism of Cobalt doped ZnO thin film, new journal of physics, vol. 10, 065002, (2008)21.
- [28] A. RAHAL, optimisation des condition op ératoires des couches minces de SnO<sub>2</sub> élabor ées par ultrason, th èse de doctorat, universit é de Biskra, (2017) 12-19, 78.
- [29] R. G. GORDON, criteria for choosing transparent conductors, MRS BULLETIN,N° 11, (2000)17-52.

- [30] E. Elangovan, S. Shivashankar, and K. Ramamurthi, "Studies on structural and electrical properties of sprayed SnO<sub>2</sub>: Sb films," Journal of Crystal Growth, vol. 276, pp. 215-221, 2005
- [31] S. LAGHRIB, synthèse des films minces des SnO<sub>2</sub> ; SnO<sub>2</sub> :In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, thèse de doctorat, université de Sfax, (2010)3, 6, 19
- [32] L. FENG, Z. XUAN, S. JI, W. MIN, H. ZHAO, H. GAO, preparation of SnO<sub>2</sub> nanoparticle and performance as Lithium ion battery anode, In. J. Electrochem. Sci, vol. 10, (2015)2370-2376
- [33] Emilian Koller , Dictionnaire encyclopédique des sciences des matériaux Imprieries chirat . France 2008 .
- [34] Maneeshamishra, Doo-Man Chun" A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> As A Photocatalytic material: A Review", Sciencedirect, Vol.498 ,Pp. 126–141,(2015).
- [35] Emilian Koller , Dictionnaire encyclopédique des sciences des matériaux Imprieries chirat . France 2008 .
- [36] K. Woo, J. Hong, S. Choi, H.-W. Lee, J.-P. Ahn, C.S. Kim, S.W. Lee, Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles, Chemistry of Materials, 16 (2004) 2814-2818.
- [37] S. ABBAS, Détermination Spectroscopique des Grandeurs Optoélectroniques du SnO<sub>2</sub> Dopé Elaboré par Spray Ultrasonique, thèse de Doctorat, Ouragla university, 2016.
- [38] B. KHEIRA , " Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray", UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER-BISKRA ,(2013)
- [39] P. A. SAVALE, physical vapor deposition (PVD) methods for synthesis of thin films: a comparative study, Arch. Appl. Sci. res, 8(5), (2016)1-6.
- [40] O. BEHSSEN, H. BENTEMAN, S. LAKTL, B. BENHAOUA, effect of optical gap energy on the Urbach energy in the undoped ZnO thin films, OPTIK, 126, (2015)14487-1490

- [41] Y. Kong, D. Yu, B. Zhang, W. Fang, S. Feng, Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach, Applied Physics Letters, 78 (2001) 407- 409.
- [42] E. M. NASIR, I. S. NAJI, M. F. A. ALIAS, characterization of cadmium Tin oxide thin films as window layer far solar cell, IJAIEM, vol. 2, No. 9, (2013)189-193.
- [43] I. Guesmi, "Depot De Couches Minces De Cuivre Sur Substrats Polymere De Formes Complexes Par Pulverisation Cathodique Magnetron Avec Ionisation De La Vapeur", These De Doctorat, Universite Paris Sud – Xi, (2003). Universite Blaise Pascal. Novembre, (2004).
- [44] S. BENRAMACHE , "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium", Université Mohamed Khider – Biskra, (2012).
- [45] K. MELLEJOUN, étude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dopé Vanadium et oxyde de Vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques, thèse de doctorat, université de Tizi-Ouzou, (2015)12, 23, 27.
- [46] S. Tricot « Comparaison Des Procédés D'ablation Par Faisceau Laser Et Par Faisceau D'électrons Pour La Croissance De Couches Minces », These De Doctorat, Université D'orleans, (2008).
- [47] E. Salonen, "Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon". Physical Review, vol. 63, no. 19, P. 195, (2001).
- [48] E. Chen, " Thin Film Deposition", Applied Physics 298r , Harvard University, (2004).
- [49] Cullity B.D, " Elements of X-ray Diffraction", Second Edition, Addison Wesley, London, 1978.
- [50] D. Perednis, L.J. Gauckler, Thin film deposition using spray pyrolysis, Journal of electroceramics, 14 (2005) 103-111.
- [51] S . MENAKH , " Contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO", thème de magister , université de Constantine , (2010).

- [52] T. T. John, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba and T. Abe, "Effect of variation of Indium on structural and optical properties of Indium Sulfide thin films", IEE Explore, vol. 32, no. 9, P. 155-157, (2009).
- [53] D. Franta, and B. N. Scu, "Optical properties of NiO thin films prepared by pulsed Laser deposition technique", Journal of applied surface science, vol. 244, no. 1, p. 426, (2005)
- [54] A. Nakaruk and C. Sorrell, "Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: fabrication and annealing of titania thin films", Journal of Coatings Technology and Research, vol. 7, no. 5, pp. 665–676,(2010).
- [55] A. Nakaruk and C. Sorrell, "Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: fabrication and annealing of titania thin films", Journal of Coatings Technology and Research, vol. 7, no. 5, pp. 665–676,(2010).
- [56] S. Major, A. Banerjee, and K. Chopra, " Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", Thin Solid Films, vol. 108, no. 3, pp. 333–340, 1983.
- [57] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. Di Battista, and A. Vasiliev, "Peculiarities of SnO<sub>2</sub> thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application", Sensors and Actuators B:Chemical,vol. 77, no. 1–2, pp. 244–252, 2001
- [58] D. Perednis and L.J. Gauckler, "Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis" ,Solid State Ionics, vol. 166, no. 3-4, pp.229–239, 2004.
- [59] S. H. Ng, J. Wang, D. Wexler, S. Y. Chew, and H. K. Liu, "Amorphous carbon-coated silicon nanocomposites: a low-temperature synthesis via spray pyrolysis and their application as high-capacity anodes for lithium-ion batteries", The Journal of Physical Chemistry C, vol. 111,no. 29, pp. 11 131–11 138, 2007.
- [60] G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, "Thin layers deposited by the pyrosol process", Thin Solid Films, vol. 77, no. 1–3, pp. 81–90,1981.
- [61] Fayssal Yineb, " Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Presente Pour Obtenir Le Diplôme De Magister En Physique, Université Mentouri Constantine, (2010).

- [62] T. Maruyama, and T. Kanagawa, "Electrochromic Properties of Niobium Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", Journal of the Electrochemical Society, vol. 141, no. 10, PP. 2868, (1994).

# الفصل الثاني

## العمل التجريبي



## II. مقدمة

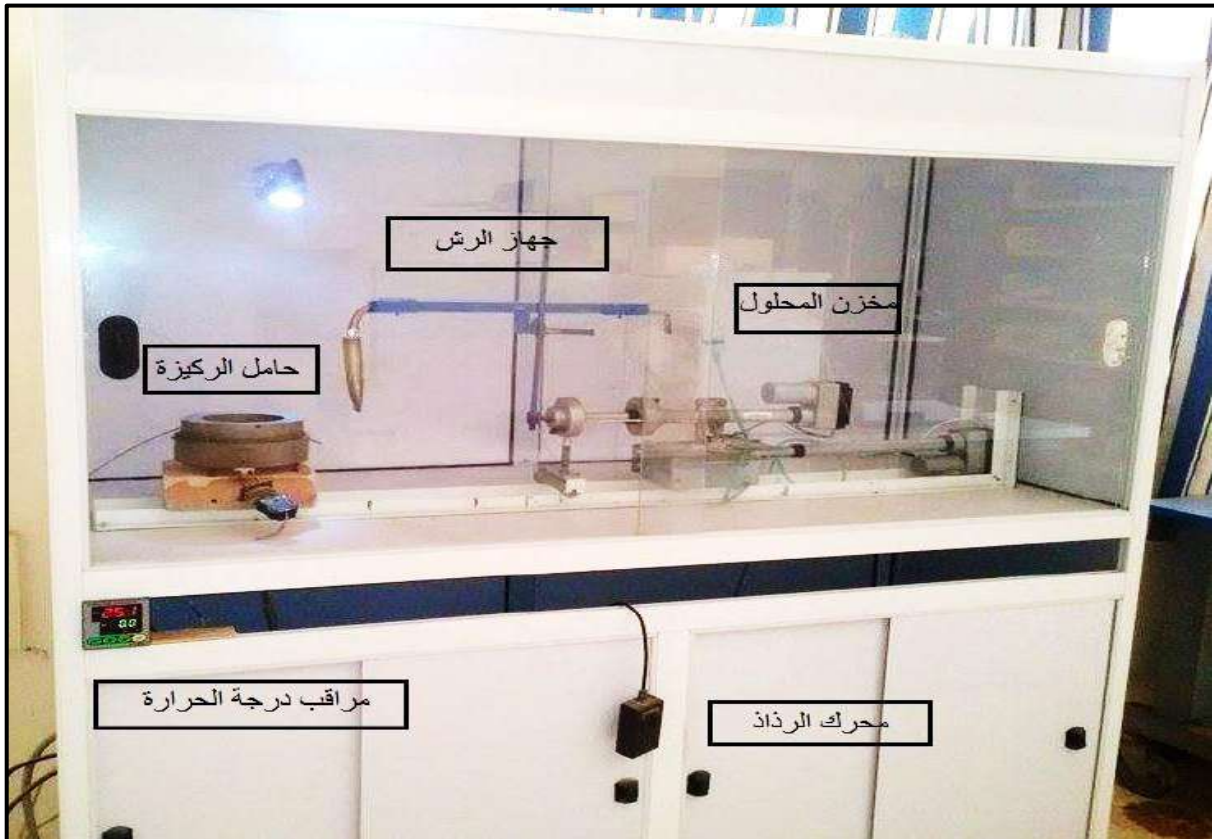
## Introduction

يتضمن هذا الفصل وصفا تفصيليا لمنظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري المستخدمة والخطوات المعتمدة لتحضير أكسيد القصدير النفي ( $\text{SnO}_2$ ) و المطعمة بالحديد (Fe) والكوبالت (Co) كل على حدى، و المطعمة تطعيم مضاعف بالحديد Fe والكوبالت Co معا، بدرجة حرارة  $480^\circ\text{C}$ ، و أهم العوامل المؤثرة في تحضيرها، والتعرف على اهم الأجهزة المستخدمة في إجراء القياسات التركيبية والبصرية.

### 1.II. منظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري

#### Chemical spray pyrolysis system

تم ترسيب الشرائح بواسطة منظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري، على مستوى مخبر تنمية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة الشهيد حمه لخضر -الوادي- حيث تتكون هذه المنظومة من عدة أجهزة مصنوعة محليا، كما هو مبين في الشكل (1.II).



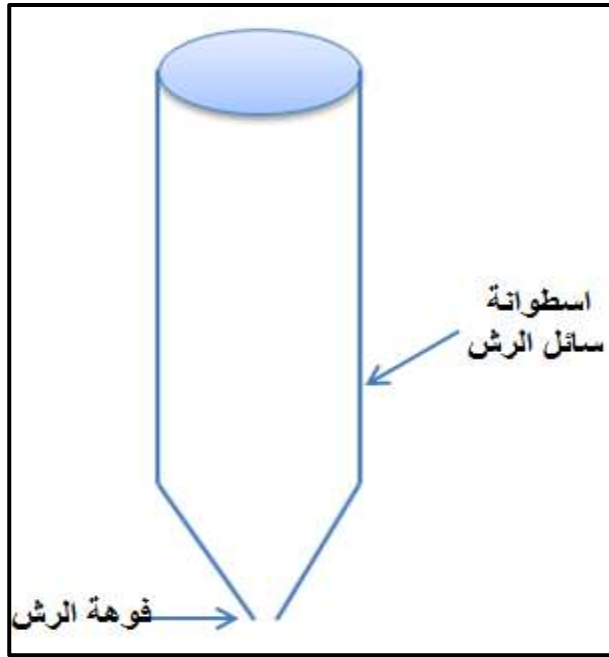
الشكل (1.II): التركيب التجريبي لمنظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري.

وهذه المنظومة تتكون من الأجزاء التالية :

**(Spray Nozzle )**

**1- جهاز التبريد (الرش):**

يعتبر من أهم أجزاء منظومة التحلل الكيميائي الحراري وهو مصنع محليا من النحاس طولها حوالي (6cm) وقطرها حوالي (23.5 mm)، ويثبت جهاز التبريد على حامل (Holder) بارتفاع معين وبشكل عمودي الشكل (2. II).



الشكل (2.II): جهاز التبريد .

**Holder of substrate**

**1- حامل الركيزة:**

وهي عبارة عن صفيحة قطرها (8cm) يتم تسخينها بفعل جول اذ يمكن التحكم بدرجة الحرارة من خلال منظم درجة الحرارة المتصل بالمزدوجة الحرارية، الجدير بالذكر ان القاعدة الزجاجية يجب أن توضع على حامل الركيزة قبل تسخينه، اذ أن وضع القاعدة الزجاجية (substrate) على حامل الركيزة وهو ساخن يؤدي الى كسرها، ويعود السبب في ذلك الى الفرق في درجة الحرارة لكل من القاعدة الزجاجية والحامل الركيزة.

**Solution reservoir**

**2- مخزن المحلول :**

يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيزة .

### 3- مضخة الهواء: Air Compressor

تعمل على جعل قطرات المحلول المتدفق من الأنبوب بشكل رذاذ (قطيرات قطرها حوالي 5µm).

### 4- حامل جهاز الرش: Spray device holder

يستخدم الحامل المعدني لتثبيت جهاز الرش بواسطة ماسك قابل للحركة صعودا ونزولا وكذلك يميناً ويساراً، والذي يساعد على وضع جهاز الرش بصورة عمودية وبارتفاع معين على السطح الحامل للركيزة.

## II. 2 العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة

### Factors affecting of the preparation of thin films

هناك عدة عوامل تؤثر في تجانس الطبقات الرقيقة المحضرة فيجب مراعاتها أثناء عملية تحضير الطبقات الرقيقة، ومن أهمها :

#### 1-درجة حرارة القاعدة الزجاجية : Substrate Temperature

تعد درجة الحرارة من العوامل المهمة التي لها أثر كبير في تحديد الية التفاعل الكيميائي ومن ثم تحديد نوع نواتج التفاعل وكمياتها كما تؤثر في تجانس الطبقات المحضرة والتصاقها بالقواعد الزجاجية، لذلك يجب مراعاة أن تبقى درجة الحرارة ثابتة تقريبا طوال مدة الترسيب دون محاولة تقليلها أو زيادتها لأن ذلك يؤدي الى تشوه الغشاء، وكذلك عدم اكتمال التفاعل الكيميائي بين المواد [1]. حيث كانت درجة الحرارة المستخدمة في تحضير طبقات أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) النقي وكذلك المطعمة بالحديد Fe والكوبالت Co ( 480 °C)، اذ وجدناها مناسبة جدا للحصول على طبقات متجانسة.

#### 2- معدل الرش

#### Rate of Spray

يؤثر معدل الرش في تجانس الطبقة لذلك يجب ان يكون ثابتا طوال فترة الترسيب لان الزيادة أو النقصان في معدل الرش يؤدي الى تشوه الغشاء المتكون، بحيث ان الزيادة في معدل الرش يؤدي الى تشوه الغشاء وكسر القاعدة، والتقليل من معدل الرش يؤدي الى صعوبة الحصول على طبقة متجانسة في زمن قليل، اذا فان هذا العامل يؤثر تأثيرا كبيرا في طبيعة بناء الطبقات وسرعة تكوينها، وقد كان معدل الرش في هذه التجربة (5 ml/min).

### Time of Spray

3- زمن الرش

حددنا في هذه الدراسة زمن الرش زمن قدره (3min) وتعاد هذه العملية عدة مرات للحصول على الغشاء المطلوب.

### Vertical Distance

4- المسافة العمودية :

نقصد بالمسافة العمودية وهي من نهاية فوهة جهاز الرش الى سطح القاعدة الزجاجية، تؤدي زيادة المسافة الى تطاير رذاذ المحلول بعيدا عن سطح القاعدة، أما التقليل فيؤدي الي تجمع رذاذ المحلول في بقعة واحدة، وقد استعملنا في هذه التجربة (5cm).

### Preparation of thin films

3. II تحضير الأغشية الرقيقة

### Preparation of the solutions

1.3.II تحضير المحاليل

1.1.3.II تحضير محلول أكسيد القصدير:

### Preparation of tin oxide solution

تم تحضير افلام (SnO<sub>2</sub>) النقية من محلول كلوريد القصدير الثنائي (SnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O)، وهي مادة صلبة ذات لون أبيض والمبينة في الشكل (3.II) والكتلة المولية لكلوريد القصدير الثنائي ( ) (225.64g/mol).



الشكل (3. II): مسحوق كلوريد القصدير (SnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O).

لتحضير محلول بتركيز مولي ( $C=0.5 \text{ mol/l}$ ) تتم اذابة كتلة قدرها  $m=2.2564 \text{ g}$  من كلوريد القصدير الثنائي ( $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) في حجم ( $V=20 \text{ ml}$ ) و الميثانول ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) والماء المقطر وحمض كلور الماء ( $\text{HCl}$ ) يتم تقسيمه بالشكل الآتي:

$$V = (8 \text{ ml})\text{H}_2\text{O} + (10 \text{ ml})\text{CH}_3\text{OH} + (2 \text{ ml})\text{HCl} \quad (1.II)$$

بحيث تحسب كتلة كلوريد القصدير الثنائي ( $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) للحصول على هذا التركيز بالعلاقة التالية [2]:

$$m_{\text{SnCl}_2} = M_{\text{SnCl}_2} \cdot C_M \cdot V \quad (2.II)$$

حيث :

$M_{\text{SnCl}_2}$  : الكتلة المولية لكلوريد القصدير الثنائي وتساوي  $225.64 \text{ g/mol}$  .

$C_M$  : التركيز المولي ( $\text{mol/l}$ ) .

$V$  : الحجم (l).

ولضمان الذوبان التام يستخدم خلاط مغناطيسي لخلط المحلول لمدة زمنية مناسبة للتأكد من عدم وجود رواسب وبهذه الطريقة نحصل على محلول شاردي به شوارد ( $\text{Sn}^{+4}$ ) .

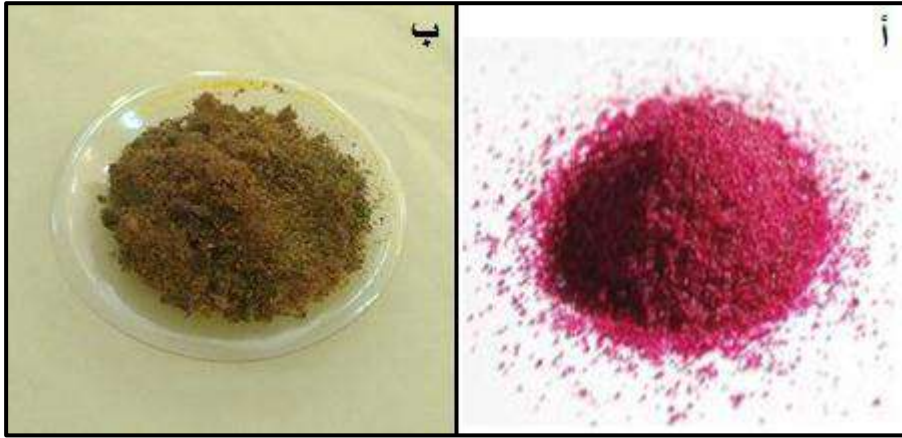


الشكل (4.II): محلول أكسيد القصدير النقي .

2.1.3.II تحضير محلول التطعيم :

Preparation of doping solution

تتنوع المواد المستخدمة في تطعيم أكسيد القصدير الثنائي ( $\text{SnO}_2$ ) والتي من بينها الكوبالت (Co) والحديد (Fe) وكذلك النيكل (Ni)، حيث ساهمت في تقديم مجموعة من التحسينات في العديد من الخصائص منها البنيوية و البصرية وهو الأمر الذي دفعنا الى استعمال الكوبالت (Co) والحديد (Fe) كمادة مطعمة كل على حدى ثم نستعمل التطعيم المضاعف للكوبالت (Co) والحديد (Fe) معا لمعرفة التأثير الذي يحدث على أغشية أكسيد القصدير الثنائي ( $\text{SnO}_2$ ).



الشكل (5.II): (أ) مادة كلوريد الكوبالت ( $\text{CoCl}_2$ )، (ب) مادة كلوريد الحديد ( $\text{FeCl}_3$ ).

نعتمد في تحديد النسب الوزنية اللازمة من الحديد (Fe) والكوبالت (Co) على العلاقة التالية :

$$\frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{Sn}}} = \text{wt}\% \quad (3.II)$$

$$\frac{m_{\text{Co}}}{m_{\text{Sn}}} = \text{wt}\% \quad (4.II)$$

يمكن إيجاد كتلة  $\text{CoCl}_2$  و  $\text{FeCl}_3$  اللازمة من خلال العلاقة :

$$\frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} = \frac{m_{\text{FeCl}_3}}{M_{\text{FeCl}_3}} \quad (5.II)$$

$$\frac{m_{\text{Co}}}{M_{\text{Co}}} = \frac{m_{\text{CoCl}_2}}{M_{\text{CoCl}_2}} \quad (6.II)$$

يلخص الجدول مختلف نسب التطعيم الكتلية من الحديد والكوبالت للنسب (wt % = 0,4,8,12,16) :

الجدول (1.II): النسب الوزنية للحديد (Fe) والكوبالت (Co).

16	12	8	4	0	wt%
0.328371	0.235084	0.149908	0.071831	0	m(g) (FeCl <sub>3</sub> )
0.113057	0.080939	0.051613	0.024731	0	m(g) (Fe)
0.249083	0.178321	0.113712	0.054487	0	m(g) (CoCl <sub>2</sub> )
0.113057	0.080939	0.051613	0.024731	0	m(g) (Co)

### 3.1.3.II تحضير القواعد الزجاجية

#### Preparation the substrates

لقد استعملنا قواعد زجاجية من نوع ( R217102 Microscopic Glass Slide ) و أبعادها (75×25×1.1mm<sup>3</sup>)، تم تنظيف القواعد الزجاجية (Substrates) للتخلص من الشوائب والمواد العالقة عليها لأن وجود هذه الشوائب يؤثر على خواص الطبقات المحضرة، لتكون جاهزة للاستعمال قبل البدء بعملية الترسيب وذلك باتباع الخطوات الآتية:

- 1- تغسل القواعد جيدا بالماء المقطر جيدا للتخلص من العوالق الناتجة عن العوامل الجوية .
- 2- توضع في وعاء فيه الاسيتون النقي لإزالة اي عوالق متبقية .
- 3- توضع القواعد في الفرن الكهربائي حتى تجف تماما.



الشكل (6.II): الركائز الزجاجية المستخدمة.

### 4.1.3.II ترسيب الطبقات الرقيقة :

#### Thin films deposition

نضع القاعدة الزجاجية المراد ترسيب المحلول عليها فوق الصفيحة التي يتم تسخينها بواسطة فعل جول، وبواسطة منظم حراري يمكننا ضبط قيمة درجة الحرارة عند  $480^{\circ}\text{C}$ ، ثم نقوم بوضع المحلول الذي تم تحضيره سابقا في خزان جهاز الرش وبفعل ضغط الهواء الذي يمر عبر الغرفة الزجاجية يتدفق المحلول بسرعة ليتحول الى رذاذ، وعند سقوطه على القاعدة الزجاجية يتبخر الماء ويترسب أكسيد القصدير على الركائز الزجاجية، وبعد انتهاء عملية الرش يغلق السخان الكهربائي وتترك القواعد فوقه حتى تصل الى درجة حرارة الغرفة لسماح للطبقات المحضرة بإكمال عملية الأكسدة والنمو البلوري وعدم تكسر القواعد الزجاجية بسبب اختلاف درجة الحرارة [3].

### II . 4 معاينة الطبقات الرقيقة :

#### Thin films characterization

بعد انتاج الطبقات الرقيقة يأتي تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية، وذلك بهدف استخلاص ما يتناسب مع التطبيقات التكنولوجية المرغوبة. ان الطرق المتبعة لمعرفة هاته المميزات عديدة، وبالتالي سيتم تقسيمها حسب الخصائص البنيوية و الضوئية ما يسمح بتحسينها بتغيير أو تعديل الشروط التجريبية.

### II . 1.4 الخصائص البنيوية

#### Structural properties

لأجل معرفة طبيعة التركيب البلوري للطبقات الرقيقة المحضرة استخدم جهاز حيود الأشعة السينية في مختبرات كلية علوم المادة - محمد خيضر - جامعة بسكرة ذي المواصفات التالية :

نظام D8 Bruker ( $\lambda = 0.154 \text{ nm} / \text{CuK}\alpha$ ) وفق الزاوية ( $2\theta$ ) محصورة في المجال  $9^{\circ} - 70^{\circ}$  -  $20^{\circ}$ .





الشكل (II. 7): جهاز انعراج الأشعة السينية [4].

#### II. 1.1.4 انعراج الأشعة السينية:

### X- Ray Diffraction

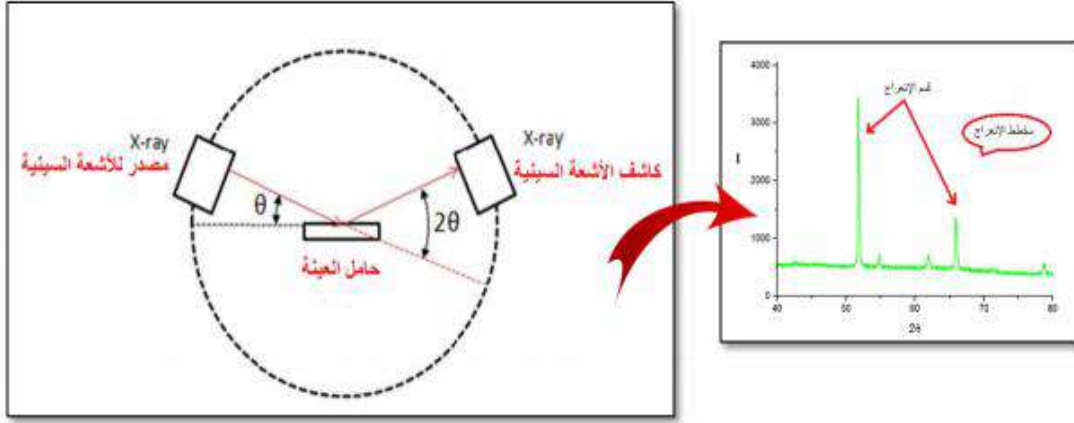
تعد تقنية الأشعة السينية الخطوة الأولى في تحديد هوية المواد، فهي تمثل بصمة الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة، متمثلة في البنية البلورية، حجم الحبيبات، الاجهاد، الشد [5]، كذلك اتجاه التبلور المفضل، معامل الشبكة [6] و ثوابتها ابتداءً من تحليل اطياف الانعراج للأشعة X [7]، ما يميز صفتها الغير مدمرة، وعدم ضرورة التحضير الخاص للعينات [8].

#### II. 2.1.4 مبدأ انعراج الأشعة السينية

### X- Ray Diffraction principle

يتكون مطياف الأشعة السينية من مصدر للأشعة X أحادية الطول الموجي التي توجه على المادة متعددة البلورات الشكل (II.8).

هذه الأخيرة تسبب مستوياتها الذرية انعكاس الفوتونات الساقطة عليها لتلتقط من قبل الكاشف تبعا لزاويا الانعراج المختلفة بعد عملية تداخل بناء [9].



الشكل (8.II): رسم تخطيطي لمطياف الأشعة السينية X [10].

استطاع قانون براغ من (BRAGG) إظهار الشروط الضرورية للتداخل البناء، الذي يفسر بواسطته انعراج الأشعة السينية X على المستويات البلورية للمادة الشكل (8.II) ويكتب كالتالي [11]:

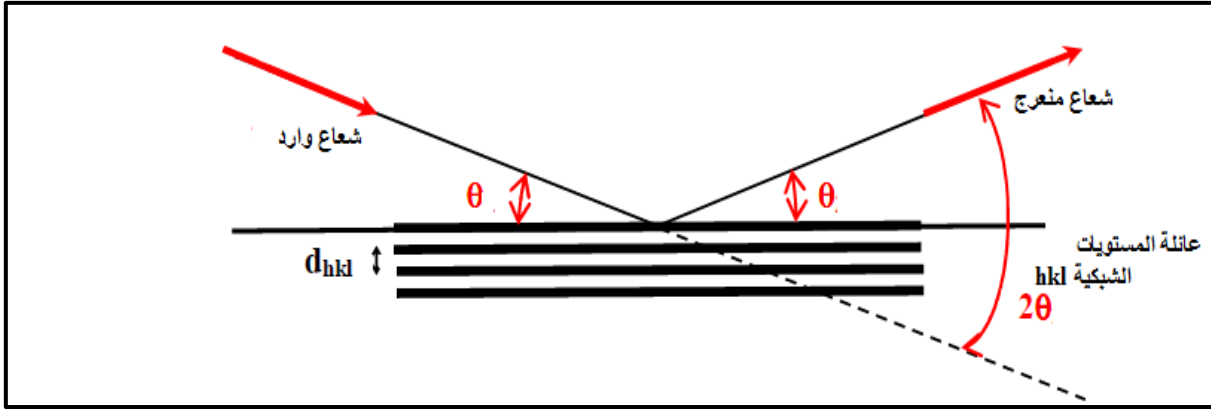
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (7.II)$$

$\lambda$  : الطول الموجي للأشعة السينية .

$\theta$  : زاوية إنعراج الأشعة السينية .

$d_{hkl}$  : المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.

n : رتبة الانعراج.



الشكل (9.II): رسم تخطيطي لانعراج الأشعة X على المستويات البلورية [12].

منحنيات الحيود الناتجة من جهاز انعراج المعبرة عن شدة الأشعة المنعرجة مباشرة كدالة لدالة الحيود ( $2\theta$ )، تمكن من حساب مختلف معاملات البنية لمقارنتها مع القيم المدرجة ضمن قاعدة البنيات النظرية وتهدف كذلك على الحصول على معلومات حول البنية البلورية [11]. من بين ما يمكن حسابه من طيف انعراج الأشعة السينية ما يلي:

#### أ- الحجم الحبيبي :

سمحت عبارة شيرر (Scherrer) بتقدير حجم الحبيبات بالاستعانة بحيود الأشعة X، التي تعطى بحسب العلاقة التالية [13]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8.II)$$

حيث:

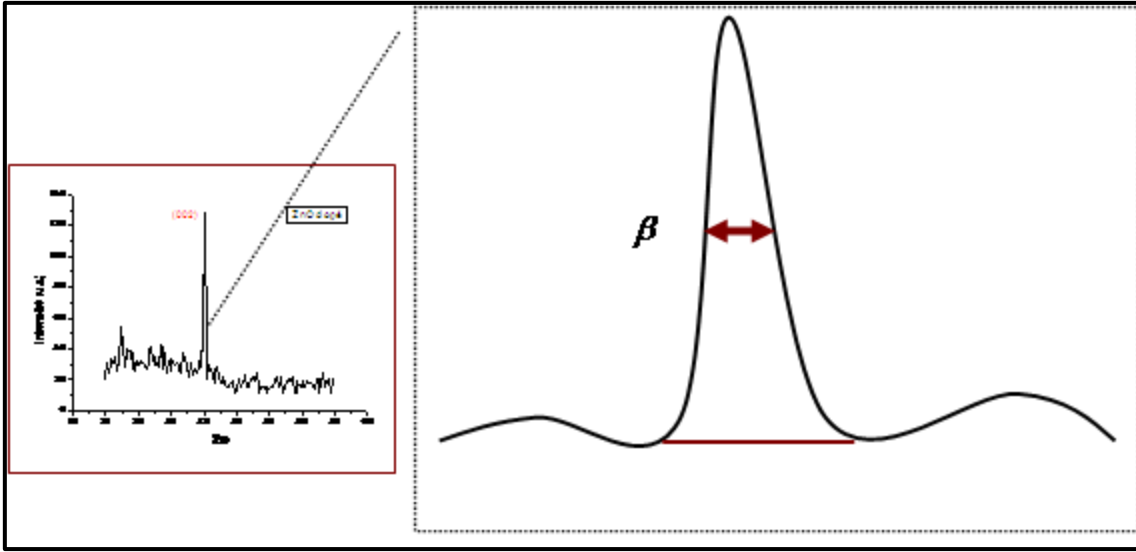
$D$ : الحجم الحبيبي (nm)

يأخذ  $k$  كثابت قيمته 0.9.

$\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

$\beta$ : العرض الأعظمي عند منتصف الشدة العظمى (FWHM).

$\theta$ : زاوية الانعراج الموافقة للمستوى المدروس (rad).



الشكل (10.II): رسم تخطيطي يبين كيفية تحديد العرض  $\beta$  عند منتصف الشدة العظمى [14].

ب- معامل التشكيل :

### Texture coefficient TC(hkl)

يعرض المستوى البلوري نسيج معين حول اتجاه النمو المفضل، فمعامل الشبكة (TC(hkl)) يستنتج من البيانات المقدمة من طيف حيود الأشعة X كالتالي [15]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (9.II)$$

$I(hkl)$ : الشدة النسبية المقاسة للمستوي  $hkl$ .

$I_0(hkl)$ : الشدة المرجعية للمستوي  $hkl$  المأخوذة من JCPDS.

$N$ : عدد الانعكاسات.

$n$ : رتبة درجة الانعراج.

### II. 2.4. الخصائص الضوئية

#### Optical properties

اشتملت القياسات الضوئية على قياس طيف النفاذية (Transmittance) لمدى الأطوال الموجية (350-900)nm وذلك باستعمال مطياف (UV-Visible Recording UV-1650)

(Spectrophotometer) في مختبرات كلية العلوم و التكنولوجيا – حمه لخضر - جامعة الوادي بحيث

تتميز هذه التقنية :

-غير مدمرة للمادة (العينة).

- يمكن ان تعمل على كميات صغيرة للمادة.

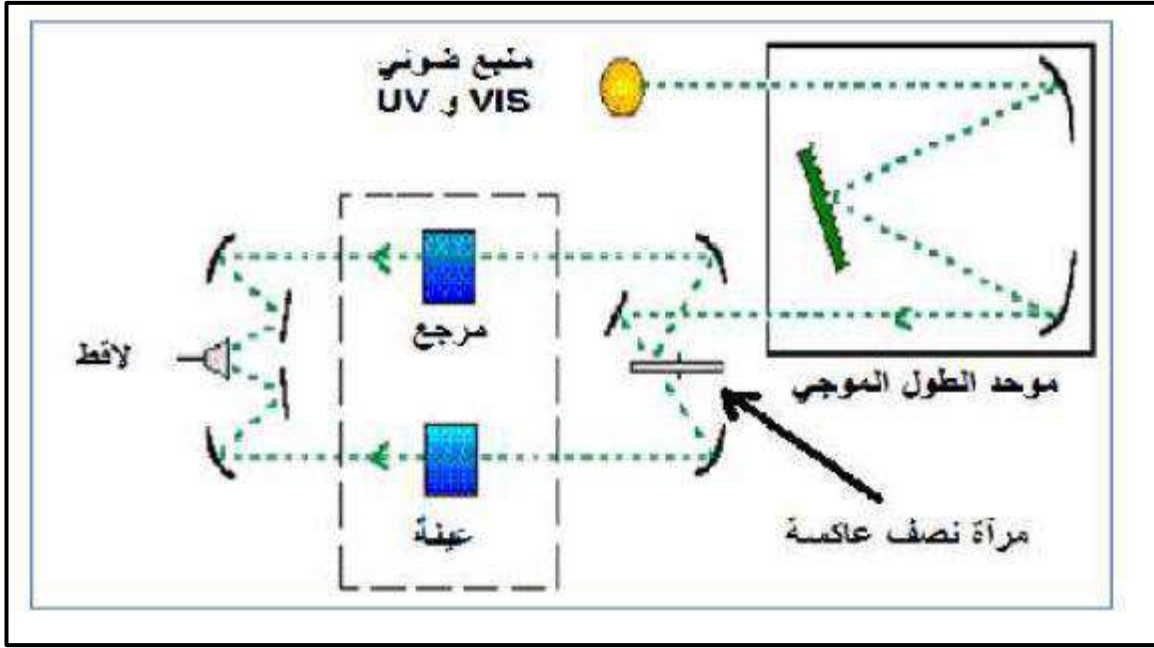


الشكل (11.II):جهاز التحليل الطيفي UV-Vis.

## II. 1.2.4. مبدأ عمل المطيافية المرئية \_ فوق البنفسجية:

### Optical UV-Visible spectroscopy principle

يعتمد مبدأ عمل هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، جزء من الأشعاع يمتص والجزء الآخر ينفذ عبر العينة. عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية (200-350 نانومتر) والمرئية (350-800 نانومتر)، فان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للذرات، أو الأيونات أو الجزيئات. يمتص عدد من الالكترونات هذه الطاقة للقفز من مستوى الطاقة الأقل إلى مستوى الطاقة الأعلى [15، 16]. تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي لتتم عملية معالجة الموجة فتنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين، توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين، واحدة تمر عبر العينة و الأخرى تمر عبر مرجع يكون عادة من زجاج، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها كما هو موضح في الشكل (11.II) [17، 18].



الشكل (12.II): رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة [19].

تسمح المطيافية فوق البنفسجية - المرئية باستنتاج وحساب العديد من العوامل الوصفية للمادة من بينها : قيمة الامتصاص، الفجوة الطاقوية، معامل الامتصاص، سمك العينة .... الخ.

## II. 1.1.2.4. معامل الامتصاص : Absorption coefficient

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص  $\alpha$  للطبقة الرقيقة و ذلك باستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer أو ما يطلق عليه قانون Beer والذي يكتب كالتالي [18]:

$$T = (1 - R)\exp(-\alpha \cdot d) \quad (10.II)$$

حيث:

d: سمك الطبقة الرقيقة

وبموجب علاقة النفاذية فان معامل الامتصاص يكون بالعلاقة التالية [18]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \quad (11.II)$$

$\alpha$  : معامل الامتصاص ( $\text{cm}^{-1}$ ).

T: النفاذية الضوئية .

## Band gap

### 2.1.2.4.II فجوة الطاقة :

تعد فجوة الطاقة الممنوعة واحدة من أهم الثوابت الفيزيائية التي يعتمد عليها في صناعة المركبات الالكترونية، فمن خلال طيف النفاذية والذي يوافق قيم  $(h\nu)$  عبر كامل الطول الموجي للجهاز، نستطيع رسم تغيرات  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة طاقة الفوتون الساقط فنحصل على منحنى يمكن من حساب قيمة الفاصل الطاقوي من خلال علاقة توك (Tauc) التالية [18]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (12.II)$$

$E_g$  : الفاصل الطاقوي .

$h\nu$  : طاقة الفوتون الوارد.

يعتمد تعيين قيمة  $E_g$  على معرفة قيمة معامل الامتصاص، بعدها يرسم منحنى تغير  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة  $(h\nu)$ ، عندها تستنتج من العلاقة  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  التي ماهي إلا نقطة تقاطع المستقيم مع محور الفواصل  $(\alpha h\nu)$  [20].

## Urbach energy

### 3.1.2.4. II طاقة أورباخ:

عند تغير البنية الالكترونية لمادة فإنها تسبب اضطراب في مستويات طاقتها، فينجز عليه تذبذب في قيمة عرض الفجوة الطاقية  $(E_g)$ ، مما يمكن تفسيره ووصفه عبر طاقة أورباخ  $(E_u)$  حسب العلاقة الموالية [21]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{h\nu}{E_u} \quad (13.II)$$

حيث:

$\alpha_0$  : ثابت

كما يمكن استخراج طاقة أورباخ من علاقة معامل الامتصاص حيث ان يظهر ان  $(1/E_u)$  ما هو إلا ميل  $\ln \alpha$  بدلالة  $(h\nu)$ .

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{Eu} \quad (14.II)$$

## II. 5 استعمال أكسيد القصدير المطعم بالكوبالت والحديد كمضاد للبكتيريا:

### Use tin oxide doped cobalt and iron as anti-bacterial

#### Experimental work

#### II. 1.5. العمل التجريبي :

تم إجراء هذا في مخبر البيولوجيا الحيوية بجامعة الشهيد حمه لخضر -الوادي، يجب الإشارة إلى ضرورة أخذ الحيطة اثناء التعامل مع الأوساط البكتيرية من خلال التزام معايير السلامة داخل المخبر، لبس القفازات والكمادات والتعقيم الدائم للأدوات المستعملة لتجنب تلوث العينات. إن الالتزام بهذه الشروط يعطي العمل المنجز مصداقية ونتائج مرضية.

#### Bacterial strains

#### II. 1.1.5. السلالات البكتيرية :

تم الحصول على مجموعة من مسببات الأمراض البكتيرية البشرية مثل الإشريكية القولونية (*Escherichia coli*) التي تسبب عدوى مختلفة مثل التهابات المسالك البولية والتسمم الغذائي والتهاب السحايا حديثي الولادة والبكتيريا العنقودية الرقيقة، وتنتج عدوى مثل الإنتان والالتهاب الرئوي والتهاب السحايا [22- 23] وكذلك المكورات العنقودية الذهبية (*staphylococcus aureus*) من مختبرات معهد باستر، الجزائر العاصمة.

#### Cultivation of bacteria

#### II. 2.1.5. زراعة البكتيريا :

تم إختبار النشاط المضاد للبكتيريا لجزيئات SnO<sub>2</sub> النقي و المطعمة المضادة لفئات البكتيريا المسببة لأمراض مثل *Escherichia coli*, ATTC 8737 و *Sphylococcus aureus*, ATTC 6538 باتباع الطريقة التالية:

1- نحضر اوساط الزرع الآجار المغذي (Miller Hinton) في أوعية بيتري .





الشكل (13.II): صورة لأوساط الزرع في أوعية ببتري.

2- نقوم بأخذ عينة من مستعمرة البكتيريا المرجعية سالبة الغرام E.coli وموجبة لغرام stph aureus ونشكل منها مستحلب (bacterial suspension) لكل نوع، ثم نقوم بمسح المستحلب المحضر على سطح أوعية البتري التي تحتوي على أوساط الزرع بالقرب من الموقد.

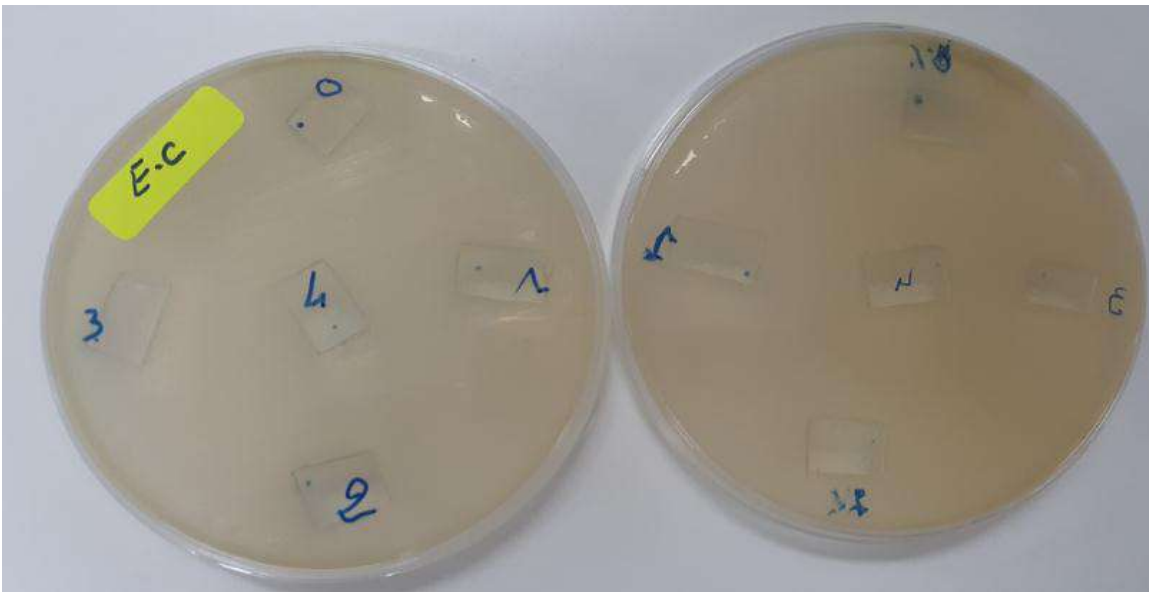


الشكل (14.II): صورة للمستحلب المحضر من البكتيريا سالبة الغرام E.coli وموجبة لغرام . Stph aureus.



الشكل (15.II): صورة لأوعية البتري التي تحتوي على أوساط الزرع بالقرب من الموقد.

- 3- نقوم بحمل الطبقات الرقيقة  $\text{SnO}_2$  برفق ونضعها على سطح وسط الزرع الأخير باستعمال ملقاط معقم.
- 4- توزع الطبقات الرقيقة  $\text{SnO}_2$  على سطح وسط الزرع مع إحترام مسافات متساوية.



الشكل (16.II): صورة لتوزيع طبقات  $\text{SnO}_2$  النقية والمطعمة على سطح وسط الزرع الذي يحتوي على البكتيريا من النوع E.col.



الشكل (17.II): صورة لتوزيع طبقات  $\text{SnO}_2$  النقية والمطعمة على سطح وسط الزرع الذي يحتوي على البكتيريا من النوع *Stph . aureus*.

5- توضع الاوعية المحضرة في الحاضنة المثبتة على 37 درجة مئوية لمدة 24 ساعة .



الشكل (18.II): صورة للحاضنة التي تحتوي على الأوعية المحضرة.

6- يتم التقاط الصور بالكاميرا الرقمية.

## Abstract

## II. 6. ملخص :

اشتمل هذا الفصل على أهم الوسائل التجريبية المتبعة في هذا البحث وعلى طرق معاينة الطبقات الرقيقة لوصف خصائص الطبقات الرقيقة ، فتم من خلاله إبراز أهم العلاقات الرياضية لاستنتاج المعاملات المميزة للمادة المدروسة وكذلك تم تقديم التطبيق المضاد للبكتيريا .

## المراجع:

- [1] Atmane benhaoua , Achour rahal ,Boubaker benhaoua ,Mouhamedjalaci,"Effect Of Fluorine Doping On The Structural,Optical And Electrical Properties Of  $\text{SnO}_2$  Thin Films Prepared By Spray Ultrasonic ",*Superlattices And Microstructures* 70 (2014)61-69.
- [2] S. KUMAR SINGH, molar concentration, Saylor. org, (2008)7.
- [3] A. Rahal, " Elaboration Des Verres Conducteurs Par D position De ZnO Sur Des Verres Ordinaries ", M moier De Magister , University d'Eloued, (2013).
- [4] Kulkarni, S. and C. Lokhande, *Structural, optical, electrical and dielectrical properties of electrosynthesized nanocrystalline iron oxide thin films*. *Materials chemistry and physics*, 2003. **82**(1): p. 151-156.
- [5] S. KUMAR, F. SINGH, A. KAPOOR, thickness depend structural and optical properties of nanocrystalline ZnO films prepared by sol-gel process, *Applied physical and chemical sciences*, 978-93-83089, 5-72.
- [6] B. BENHAOUA, S. ABBAS, A. RAHAL, A. BENHAOUA, effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of  $\text{SnO}_2\text{:F}$  thin films prepared by spray ultrasonic for solar cells application, *Superlattices and Microstructures*, vol. 83, (2015)78-88.
- [7] Y. KANG, C. G. VANDERWALL, electrical compensation mechanism in Fluorine – doped  $\text{SnO}_2$  , *Appl. phys. Lett.* 111, 152107, (2017)1-3.
- [8] A. BENHAOUA, caracterisation des couches minces de  $\text{SnO}_2$   labore par spray ultrasonique utilis  es dans les cellules solaires, universiti  d'Ouargla, (2016)14, 15.
- [9] S. Kasap and P. Capper, *Springer handbook of electronic and photonic materials*: Springer, 2017.
- [10] Cullity B.D," *Elements Of X-Raf Diffraction*", Second Edition, Addition Wesley, London, 1978.

- [11] Poojadhiman , " Synthesis And Characterization Of Fe And Fe-Ni Co-Doped Zno Diluted Magnetic Semiconductor", Department Of Physics , Himachal Pradesh University, Shimla-171005 ,(2012).
- [12] P. GRAVEREAO, introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les powders, université de BOREAUX, France, (2012)51.
- [13] C. VIAZZI, élaboration par le procédé sol-gel de revêtements de Zirconie yttria sur substrats métallique pour l'application barrière thermique, thèse de doctorat, université Toulouse III-Paul Sabatier, (2007)42.
- [14] Cullity B.D," Elements Of X-Raf Diffraction", Second Edition, Addison Wesley, London, 1978.
- [15] F. Hadjersi , "Investigation Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Films Ito Elaborés Par Pulvérisation Cathodique Rf; Effet Du Recuit", Université Ferhat Abbas De Setif,(2011).
- [16] G. Huertas, "Etude De Nouveaux Matériaux D'électrode Positive Et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme De Couches Minces Pour Des Couches Minces Micro Batteries Au Lithium", These De Doctorat, Université De Bordeaux, (2006).
- [17] Frank A. Settle, Prentice Hall, "Handbook Of Instrumental Techniques For Analytical Chemistry ", U.S.A, (1997).
- [18] R. Jurgen, Meyer-Arendt, "Introduction To Classical And Modern Optics, Fourth edition", Published By Prentice-Hall Inc, (1995).
- [19] F. Hadjersi , "Investigation Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Films Ito Elaborés Par Pulvérisation Cathodique Rf; Effet Du Recuit", Université Ferhat Abbas De Setif,(2011).
- [20] A. D. BHAGWAT, S. S. SAWANT, synthesis of nanostructured thin oxide (SnO<sub>2</sub>) powders and thin films by sol-gel method, J. NANO- electron. phys, vol. 7, N<sup>o</sup>. 4, (2015)4.

- [21] S. BENHAMIDA, B. BENHAOUA, R. BARIR, A. RAHAL, effect of sprayed solution volume on oxide thin film, J. NANO-electron. phys, vol. 9, N ° 3, (2017)1-5.
- [22] S.A. Khan, S. Shahid, W. Ahmad, S. Ullah, International Journal of Pharmaceutical Science and Research **2**(2), 22 (2017).
- [23] W. Ahmad, S.A. Khan, K.S. Munawar, A. Khalid, S. Kawanl, Tropical Journal of Pharmaceutical Research **16**(5), 1137 (2017).

# الفصل الثالث

## النتائج والمناقشة



**III. المقدمة****Introduction**

يتضمن هذا الفصل نتائج دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة بالحديد (Fe) والكوبالت (Co) وتأثير التطعيم على الخصائص البنيوية والضوئية وكذلك تأثير تركيز التطعيم على الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية المحضرة وتحليل النشاط المضاد للبكتيريا للطبقات، وتحليل النتائج في ضوء المتغيرات ودراساتها.

### III.1 تأثير التطعيم والتطعيم المضاعف على أغشية أكسيد القصدير بالنسبة الوزنية ( wt%=12% )

#### Effect of dopant and double doping on tin oxide films by weight ( wt%=12% )

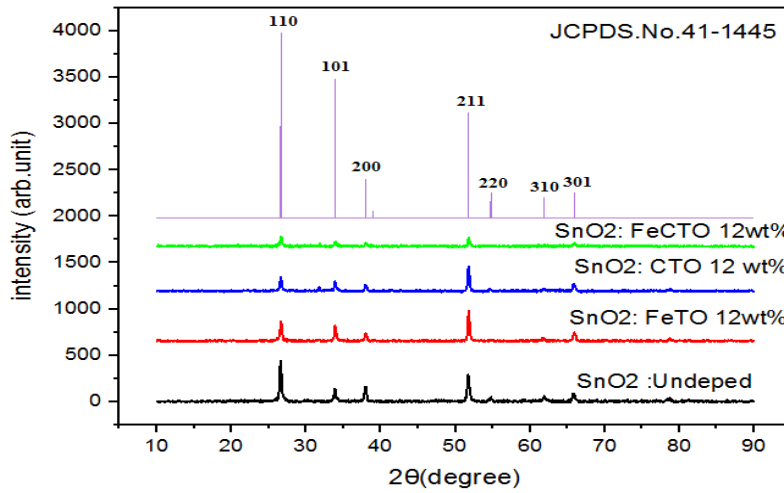
يتم عرض نتائج الخصائص البنيوية والضوئية لطبقات أكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$  النقي و المطعم بالحديد (Fe) والكوبالت (Co) ومضاعف التطعيم (FeCTO) بالنسب الحجمية wt=12% والمحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري وتأثير التطعيم على الخصائص البنيوية الضوئية. وتحليل هذه النتائج ومناقشتها والاشكال البيانية التي تم الحصول عليها من خلال العلاقات الرياضية.

**Structural properties****III.2 الخصائص البنيوية:****X-Ray Diffraction****III.2.1 انعراج الأشعة السينية:**

أظهرت نتائج دراسة أنماط انعراج الأشعة السينية لطبقات أكسيد القصدير النقي  $\text{SnO}_2$  والمطعم بالحديد FeTO، والكوبالت CTO، وبالتطعيم المضاعف FeCTO بنسبة تطعيم wt=12% والمحضرة بدرجة حرارة  $480^\circ\text{C}$ ، أن طبقة أكسيد القصدير المحضرة لها بنية بلورية رباعية الزوايا (Tetragonal Rutile) من نوع روتيل ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) حسب البطاقة الدولية ذات الرقم JCPD (No.41-1445) وتنتمي للزمرة الفراغية  $(N^\circ.136)P42/mnm$ ، وهذا يتفق مع الدراسات [1،3،2] اذ يبين الشكل (III.1) منحنيات انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة.

من خلال تحليل المنحنيات تم معرفة مواقع القمم (Peaks) والتي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلا بناءا عند توفر شرط براغ (7.II)، حيث يوجد تفاوت في أطوال القمم فلو حظ زيادة في شدة القمة (211) بالتطعيم بالحديد (FeTO) ثم نلاحظ نقصان في الشدة عند التطعيم بالكوبالت (CTO) والتطعيم المضاعف بالحديد

والكوبالت معا (FeCTO)، ومنه يتضح ان الاتجاه التفضيلي للنمو هو (211) الذي شهد أعلى شدة عند جميع الافلام النقية والمطعمة ، بالإضافة إلى ظهور عدة قمم أخرى عند الزوايا (  $2\theta = 26.52^\circ$  ) و (  $2\theta = 33.71^\circ$  ) و (  $2\theta = 37.98^\circ$  ) و (  $2\theta = 66.12^\circ$  ) الموافقة للاتجاهات البلورية (110) و (101) و (200) و (301) على التوالي وهذه القمم موافقة لبطاقة أكسيد القصدير (JCPDS (SnO<sub>2</sub>) card.No.041-1445) وهذا ما يتفق مع النتائج المدروسة سابقا [6،5،4]، أما التغير في شدة بعض القمم فيتعلق بتأثير التطعيم بالحديد (Fe) والكوبالت (Co) على البنية البلورية وهذا ما يتفق مع النتائج المدروسة سابقا [ 7 ]،



الشكل (1.III): أطيف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقية و المطعمة .

## Lattice Constants

## III. 2.2. ثوابت الشبكة

يتم حساب كل من ثوابت الشبكة (a) و (c) و معامل التشكيل  $TC(hkl)$  لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) النقي و المطعم بالحديد (Fe) و الكوبالت (Co) وذلك باستخدام العلاقات التالية :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{k^2+h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.III)$$

$$T(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n^N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (2.III)$$

بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها مع بطاقة (JCPDS) لأكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>)، يلاحظ أن كل ثوابت الشبكة (a) و (c) مقارنة للقيم النظرية (  $a_0 = 4.738 \text{ \AA}$  ) و (  $c_0 = 3.187 \text{ \AA}$  )، حيث قيم (a) و (c) تزداد وتنقص، وهو ما يعني أن للحديد (Fe) والكوبالت (Co) تأثيرات على التركيب

البلوري لأغشية أكسيد القصدير المطعم بالحديد والكوبالت هذا عند إستبدال شوارد ( $Sn^{+4}$ ) بشوارد ( $Fe^{+3}$ ) و( $Co^{+2}$ ) خلال التطعيم وهذا ما يتفق مع الدراسات [9،8].

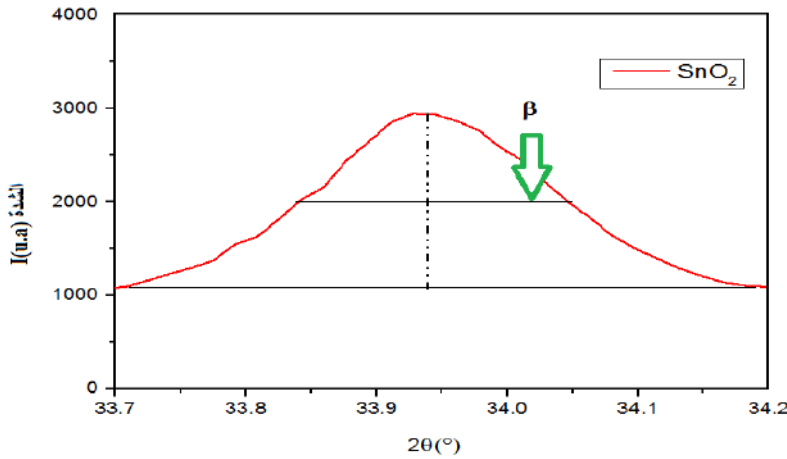
### Crystallite Sizes

### 3.2.III الحجم الحبيبي

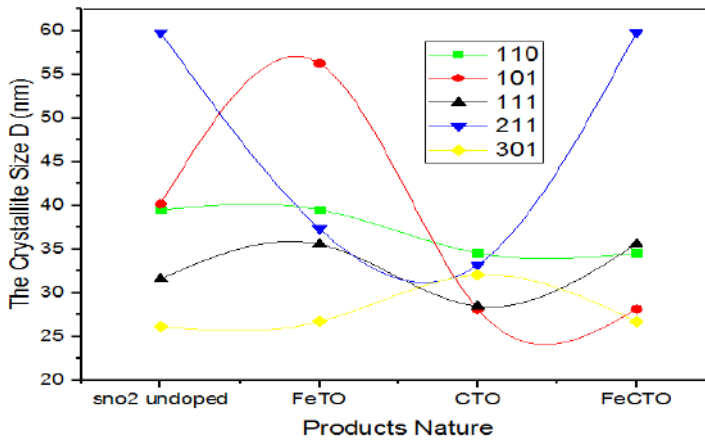
إن للحجم البلوري للمواد المتبلورة دور مهم في تحديد خصائص المادة، ويتم حساب حجم البلورات إنطلاقاً من العلاقة التالية :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.III)$$

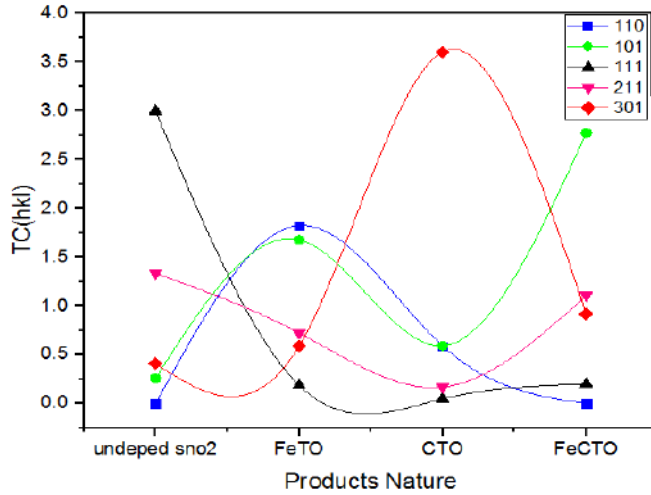
الأشكال (2.III) (3.III) (4.III) تمثل على الترتيب قيمة ( $\beta$ ) إنطلاقاً من إنعراج الأشعة السينية ، تغيرات الحجم الحبيبي (D) ، تغيرات معامل التشكيل (TC(hkl)) .



الشكل (2.III): تحديد قيمة ( $\beta$ ) إنطلاقاً من إنعراج الأشعة السينية.



الشكل (3.III): تغيرات الحجم الحبيبي (D) عند الإتجاهات البلورية (110) ، (101) ، (111) ، (211) ، (301) ،



الشكل (4.III) : تغيرات معامل التشكيل (TC(hkl)) بدلالة مختلف التطعيمات.

إن نتائج الحجم البلوري الموجودة ضمن الجدول (1.III)، تظهر أن متوسط الحجم الحبيبي يتناقص من (46.48 nm) إلى (44.36 nm) عند التطعيم بالحديد (FeTO) و(31.96 nm) عند التطعيم بالكوبالت (CTO)، ثم يزداد عند التطعيم المضاعف ليصل إلى (40.82 nm)، و يفسر هذا التناقص في الحجم البلوري عند التطعيم بالحديد فقط والكوبالت فقط نمو كلا من القمم (101) و(200) ويكون للأغشية أربع اتجاهات بلورية (110)، (101)، (200)، (211). أما بعد التطعيم المضاعف لوحظ عودة النمو في الاتجاه التفضيلي، ويمكننا تلخيص أهم النتائج التي يقدمها انعراج الأشعة السينية (XRD) من ثوابت الشبكة (a) و(c) بالإضافة الى الحجم الحبيبي (D) في الجدول (1.III).

الجدول (1.III) : ملخص النتائج المتحصل عليها من انعراج الاشعة السينية.

العينة	متوسط الحجم الحبيبي (nm)	ثوابت الشبكة البلورية (A)				معامل التشكيل TC(hkl)		
		a	$\Delta a = a - a_0$	c	$\Delta c = c - c_0$	(110)	(101)	(211)
SnO <sub>2</sub>	46.48	4.733	-0.005	3.198	0.011	0	2.59063	0.745692
FeTO	44.36	4.727	-0.011	3.188	-0.001	1.2554	1.15337	0.497295
CTO	31.96	4.728	-0.01	3.188	0.001	1.9612	1.96024	0.560913
FeCTO	40.82	4.729	-0.0092	3.172	-0.0151	0.9828	0.58187	1.427167

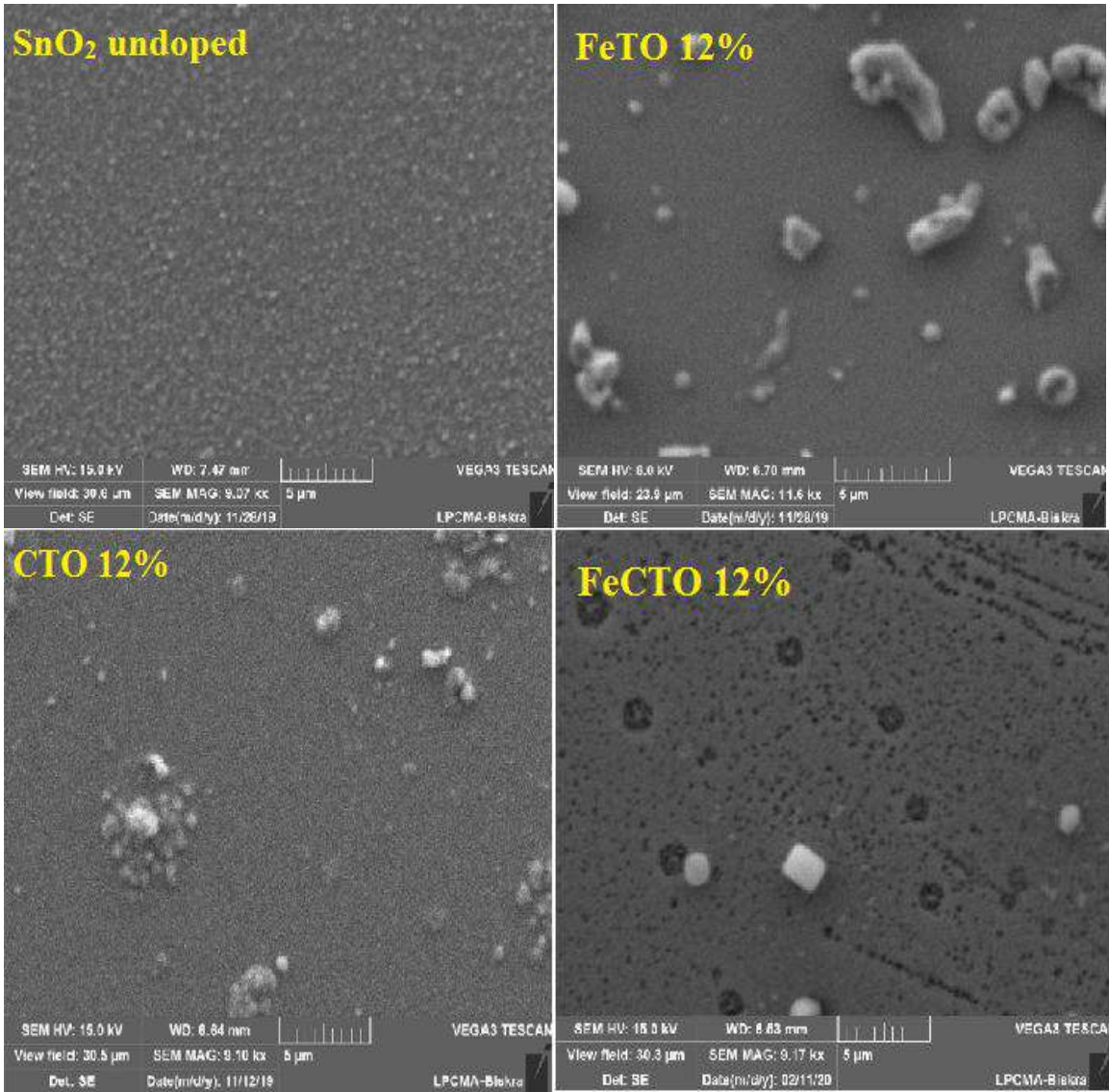
## morphological properties

## 4.2.III الخصائص المرفولوجية :

## Surface morphological studies

## 1.4.2 III دراسة مرفولوجية السطح:

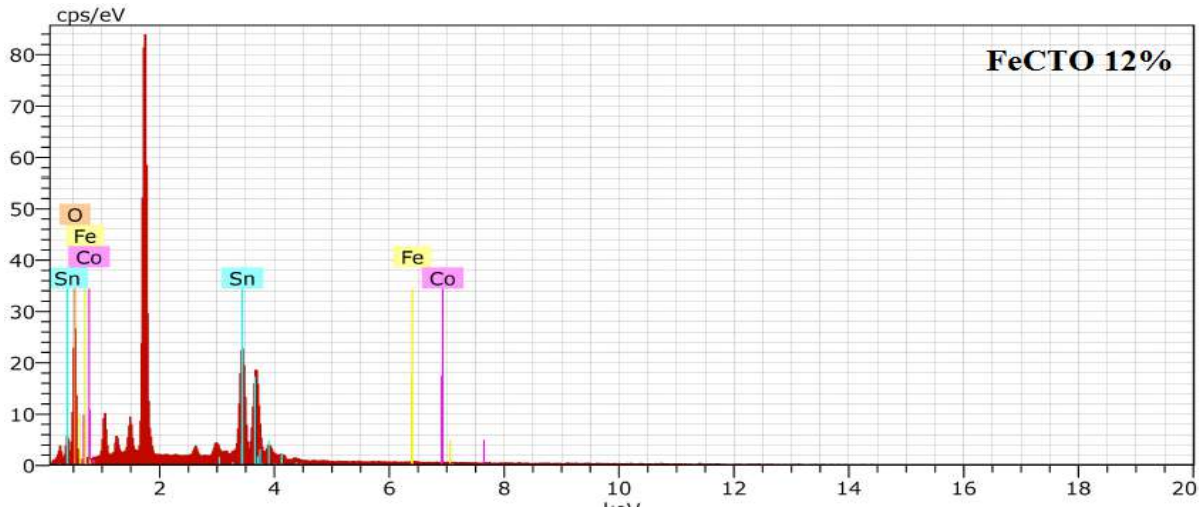
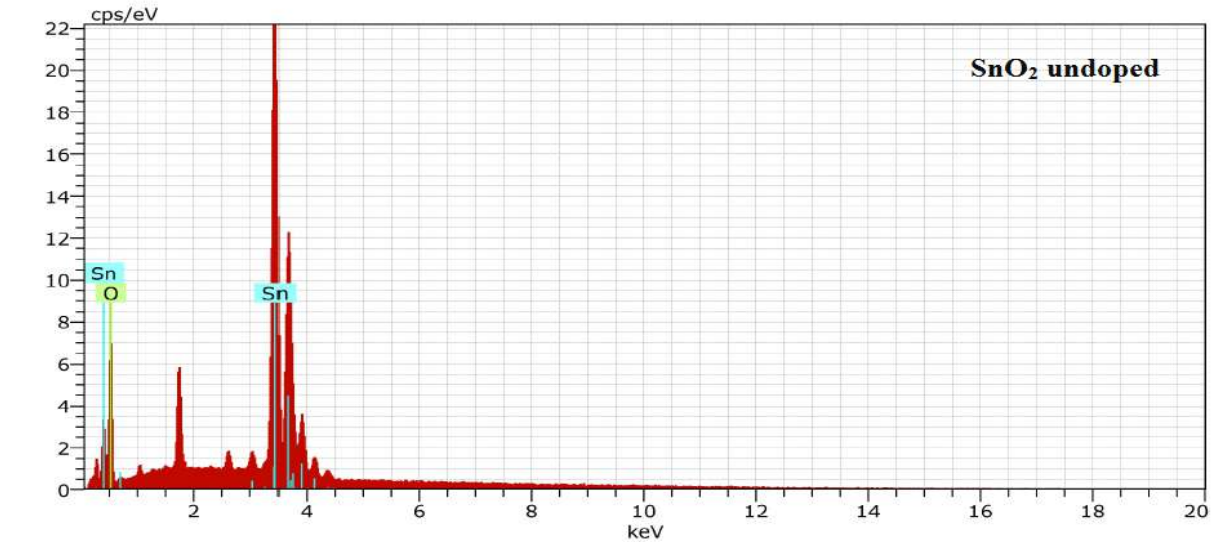
من أجل دراسة الخصائص المرفولوجية لأغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) وتأثير تغير المواد الداخلة في تركيب الغشاء الرقيق، تم استخدام مجهر الالكتروني الماسح (SEM) (نموذج Jeol TESCAN VEGA3) ذي القدرة على تصوير وتحليل السطوح. اذ يبين الشكل (5.III) صور مجهرية مأخوذة بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (SEM).



الشكل (5.III): صور مجهرية مأخوذة بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (SEM).

بينت صور ونتائج قياسات (SEM) تأثير تغير التطعيم بالحديد والكوبالت الداخلة في تركيب الغشاء، حيث يتضح من عملية المسح بالابعاد ( $5\mu\text{m}$ ) لسطوح الأغشية، بالنسبة لغشاء اكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )

النقي له سطح متجانس مع عدد قليل من الجزيئات الحبيبية (نتوءات)، أما بالنسبة لسطح غشاء أكسيد القصدير المطعم بالحديد (FeTO) تظهر الجزيئات الحبيبية بارزة بحجم صغير وبكثافة عالية، أما بالنسبة لسطح غشاء أكسيد القصدير المطعم بالكوبالت (CTO) فإن الجزيئات الحبيبية تظهر على شكل تجمعات ، أما بالنسبة لغشاء أكسيد القصدير مضاعف التطعيم (FeCTO) نلاحظ وجود بعض الجزيئات الحبيبية بحجم كبير نوعا ما وبعض الفجوات أو الثغرات تدل على دخول الحديد والكوبالت في البنية البلورية لغشاء أكسيد القصدير، تم تحليل قياسات تشتت الطاقة عبر EDX التي يظهرها الشكل (6.III) للعناصر الداخلة في تركيب الأغشية المحضرة ، ولوحظ تواجد أربعة ذرات تمثل عناصر القصدير (Sn)، الحديد (Fe)، الكوبالت (Co)، و الأكسجين (O) وهذا ما يتفق مع الدراسات [7،10]، وهذا ما يؤكد نتائج قياسات (SEM).



الشكل (6.III): نتائج تشتت الطاقة (EDX).

## Optical properties

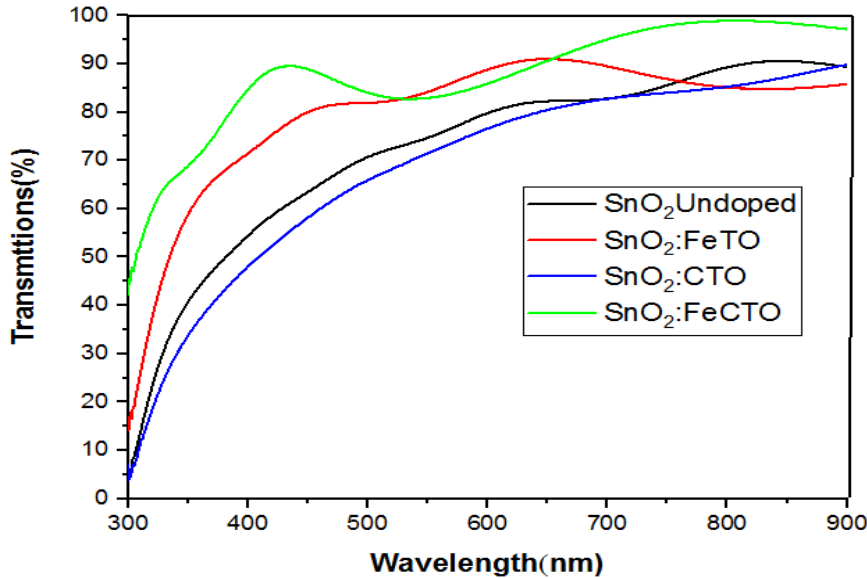
### 5.2.III. الخصائص الضوئية:

تضمنت الخصائص البصرية دراسة تأثير التطعيم على أغشية أكسيد القصدير بالنسبة الحجمية 12 w% ، إذ تضمنت الخصائص الضوئية دراسة طيف النفاذية (Transmittance) للأغشية المحضرة وحساب فجوة الطاقة

## Transmittance

### 1.5.2.III النفاذية :

يوضح الشكل (7.III) طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي في المجال [300- 900 nm] لأغشية أكسيد القصدير المحضرة بدرجة حرارة 480°C ، نلاحظ من الشكل أن النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي حيث أن نفاذية جميع الأغشية المحضرة تكون تقريبا في المجال % [84-98]، فعند أكسيد القصدير النقي تكون النفاذية الضوئية بنسبة 90.94% ، ومن جهة أخرى نلاحظ نقصان النفاذية بشكل طفيف عند التطعيم بحيث تكون نسبتها % 84.69 عند التطعيم بالحديد ، أما بالنسبة للتطعيم بالكوبالت فكانت % 89.02 ، ثم تتزايد النفاذية لتصل إلى أعلى قيمة لها عند التطعيم بالمضاعف بالحديد والكوبالت معا % 98.86 ، ويعود ذلك إلى وجود نقصان في امتصاص الطاقة الضوئية المرئية لكون التطعيم بالحديد (Fe) و (Co) مكان القصدير (Sn) يولد عددا من الفجوات أي بمعنى النقصان في عدد الإلكترونات الحرة مقارنة مع أكسيد القصدير النقي .



الشكل (7.III): أطياف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة.

## Band Gap

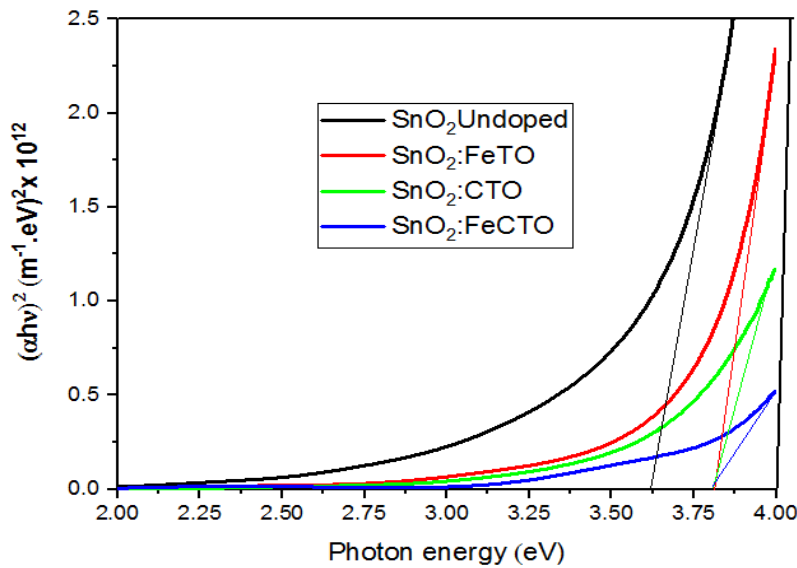
### 2.5.2.III الفاصل الطاقى :

إن أقل طاقة لازمة لنقل الإلكترون من قمة عصابة التكافؤ الى قعر عصابة النقل تعرف بفجوة الطاقة البصرية، تم حساب قيمة فجوة الطاقة من خلال علاقة توك (12.II)، و ذلك من خلال رسم العلاقة بين  $(\alpha h\nu)^2$  وطاقة الفوتون الساقط  $(h\nu)$ . بين الجدول (2.III) عرض الفاصل الطاقوي الممنوع وذلك حسب تغير نوع التطعيم.

الجدول (2.III) : تغيرات قيم فجوة الطاقة لأغشية أكسيد القصدير

الفاصل الطاقى $E_g$ (eV)	العينة
3.6187	SnO <sub>2</sub> undoped
3.8180	FeTO
3.8107	CTO
3.8048	FeCTO

يظهر من خلال الشكل (8.III) إن قيم الفاصل الطاقوي تكون أكبر من قيمة الفاصل الطاقى لعشاء أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) النقي الذي تصل قيمته إلى (3.6187eV) [11]، أما الفاصل الطاقوي ( $E_g$ ) لأغشية أكسيد القصدير المطعم، الجدول (2.III). تكون هناك زيادة عموماً في قيمة الفاصل الطاقوي ( $E_g$ ) نتيجة نقصان في عيوب بلورية، أيضاً يمكن أن يكون متعلق بالحجم الحبيبي.



الشكل (8.III): تغيرات قيم الفاصل الطاقوي لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة.



### 3.III. تأثير التركيز على التطعيم والتطعيم المضاعف لأغشية أكسيد القصدير

#### Effect of concentration on dopant and double doping of tin oxide films.

تم ترسيب أغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة بالحديد (Fe) والكوبالت (Co) و بالتطعيم المضاعف (FeCTO) بنسب وزنية مختلفة ( wt%= 0%, 4%, 8%, 12%, 16% ) بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري، اذ تم التطرق الى وصف التجربة وأهم المراحل والتفاصيل التي تمر بها العملية حتى الحصول على أغشية رقيقة ذات خصائص مميزة تم تحديدها بطرق المعاينة المختلفة والمشروحة في الفصل السابق، ان الخصائص التي تتمتع بها العينات المطعمة تساهم بشكل كبير في طرح تطبيقات واستخدامات جديدة نعرض على إحداها في هذا العمل من خلال استخدام أكسيد القصدير المضاعف التطعيم بالحديد والكوبالت كمضاد للبكتيريا.

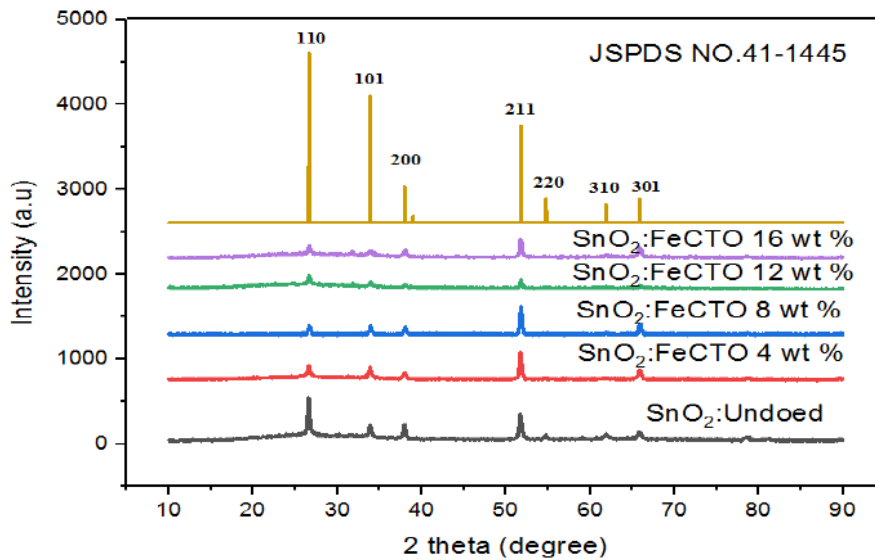
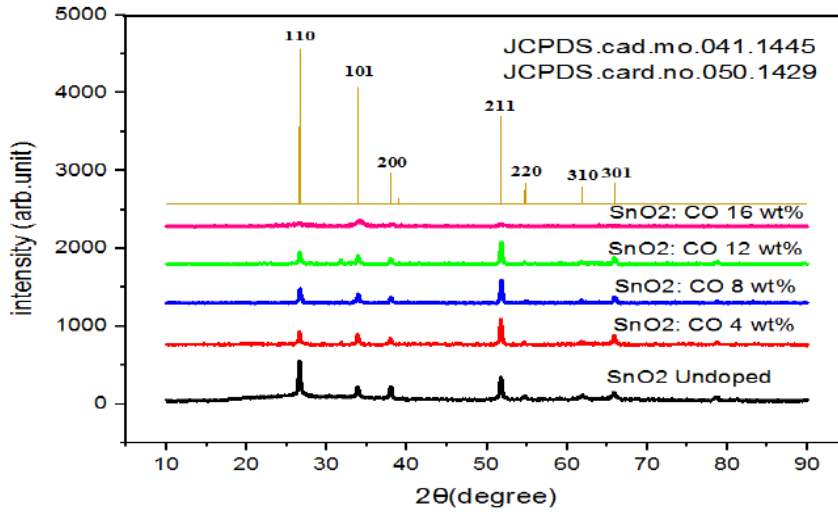
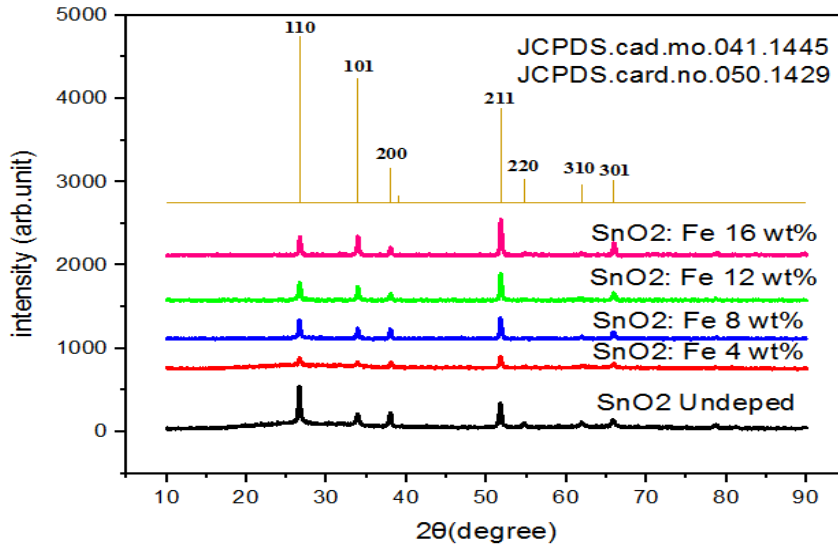
#### 1.3.III. الخصائص البنيوية

#### Structural properties

##### 1.1.3.III. انعراج الأشعة السينية (XRD)

#### X-Ray Diffraction

تمت دراسة انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقية (SnO<sub>2</sub>) والمطعمة بالحديد والكوبالت و التطعيم المضاعف بالحديد و الكوبالت مع بالنسب الحجمية ( wt%= 0%, 4%, 8%, 12%, 16% ) بدرجة حرارة 480°. بين الشكل (9.III) وجود تفاوت في أطوال القمم، حيث يتضح أن الاتجاه التفضيلي للنمو هو (211) الذي يمثل أعلى قمة، إذ لوحظ زيادة في شدة القمة (211) بزيادة التطعيم بالحديد (Fe) لأغشية (FeTO) وتبقى ثابتة تقريبا بالنسبة للأغشية المطعمة بالكوبالت (CTO)، وتتناقص بزيادة نسبة التطعيم عند التطعيم المضاعف (FeCTO)، إضافة إلى وجود عدة قمم موافقة للإتجاهات البلورية (110) و (101) و (200) و (301) وهذه القمم موافقة لبطاقة أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) (JCPDS card.no.041-1445) وهذا مايتفق مع نتائج الدراسات السابقة [1،2،3،7]، أما التغيير في شدة بعض القمم فيتعلق بتأثير نسب التطعيم بالحديد (Fe) والكوبالت (Co) على البنية البلورية.



الشكل (9.III): أطياف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة.

وبذلك فان النتائج بصورة عامة تبين ان التركيب البلوري لأغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) قد تأثرت بعملية التطعيم مع محافظة كافة الاغشية المطعمة على تركيبها رباعي الزوايا وانها تمتلك طور متعدد التبلور وهذا ما يتفق مع نتائج الدراسات السابقة [2,3,5].

### 1- ثوابت الشبكة :

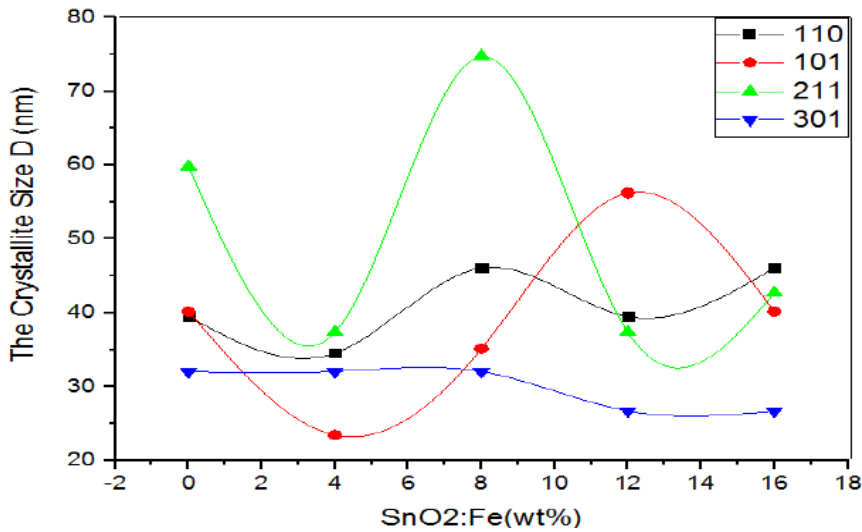
#### Lattice constants

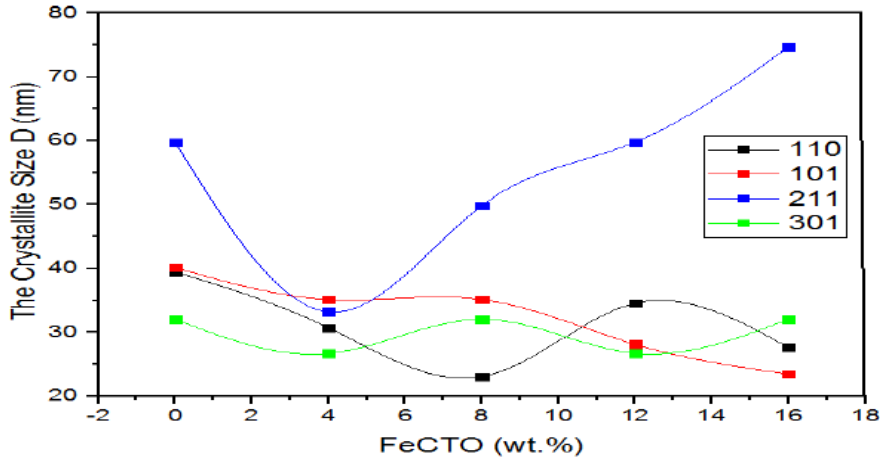
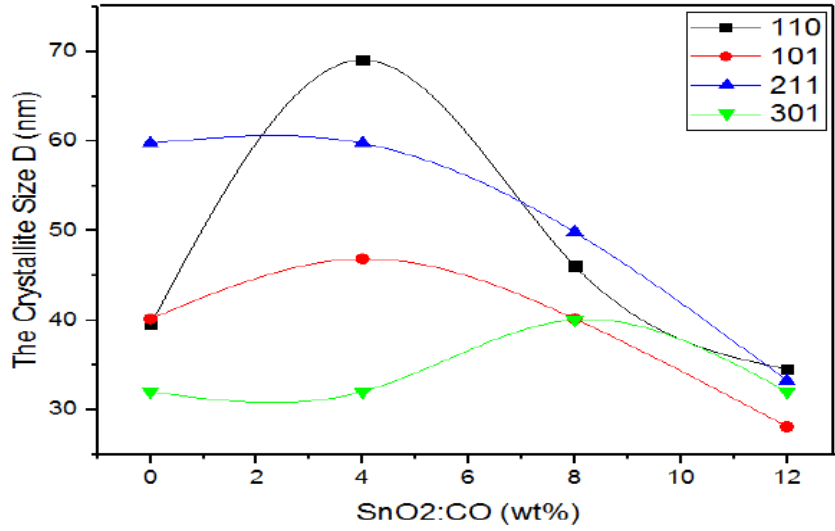
تم حساب ثوابت الشبكة من تحليل أنماط انعراج الأشعة السينية من علاقة براغ و العلاقة (1.II) بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها مع بطاقة (JCPDS) لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) ، ونلاحظ أن كل ثوابت الشبكة (a) و(c) مقارنة للقيم النظرية ( $a_0 = 4.738 \text{ \AA}$ ) و ( $c_0 = 3.187 \text{ \AA}$ ) ، و وجد ان قيم (a) و(c) تنقص، حيث ان قطر ( $\text{Fe}^{+3} = 0.64 \text{ \AA}$ ) و ( $\text{Co}^{+2} = 0.65 \text{ \AA}$ ) اقل من قطر ( $0.71 \text{ \AA}$ ) ( $\text{Sn}^{+4} =$  ومنه تنقلص الشبكة البلورية بنقصان قيم ثوابت الشبكة وهذا يعني أن للحديد (Fe) والكوبالت (Co) تأثيرات على التركيب البلوري .

### 2- الحجم الحبيبي :

#### Crystallite Sizes

تم حساب معدل الحجم الحبيبي لكافة الأغشية المحضرة و أعلى قمة (211) باستخدام علاقة (Scherrer formula) وفق العلاقة (8.II)، اذا بينت حسابات الحجم البلوري الموجودة ضمن الجدول (1.III) ، حيث تظهر النتائج متوسط الحجم الحبيبي ان اعلى قيمة له تكون عند أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) النقي (46 nm) ثم تنقص النسبة إلى ادنى قيمة (31 nm) بالنسبة لجميع الأغشية المطعمة و هذا النقصان بين وجود حبيبات ضمن تركيب الأغشية المحضرة ، ثم يزداد الحجم الحبيبي حتى يصل إلى (41.39 nm) بالنسبة ل(FeCTO) والى (51.97nm) بالنسبة لتطعيم بالحديد والى (58.57nm) لتطعيم بالكوبالت كأعلى قيمة .



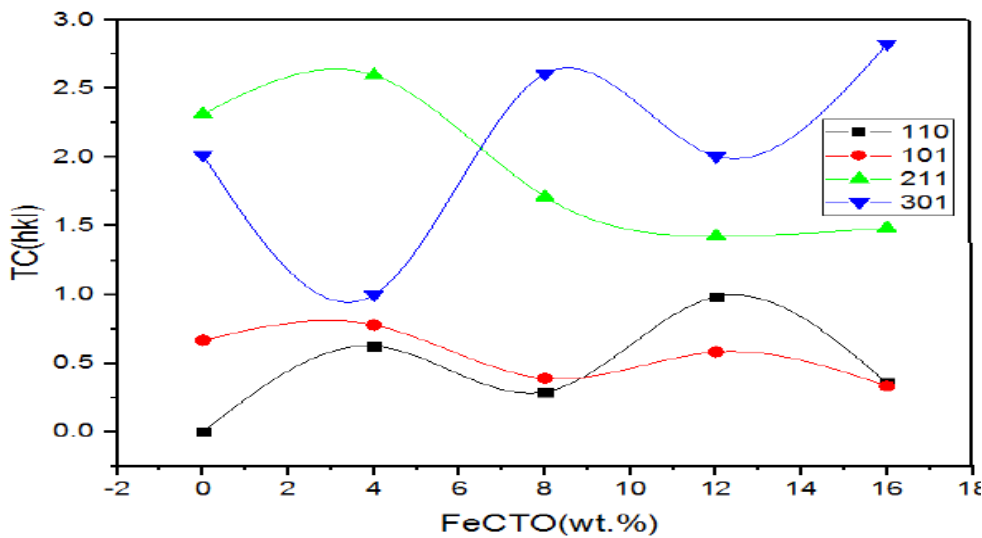
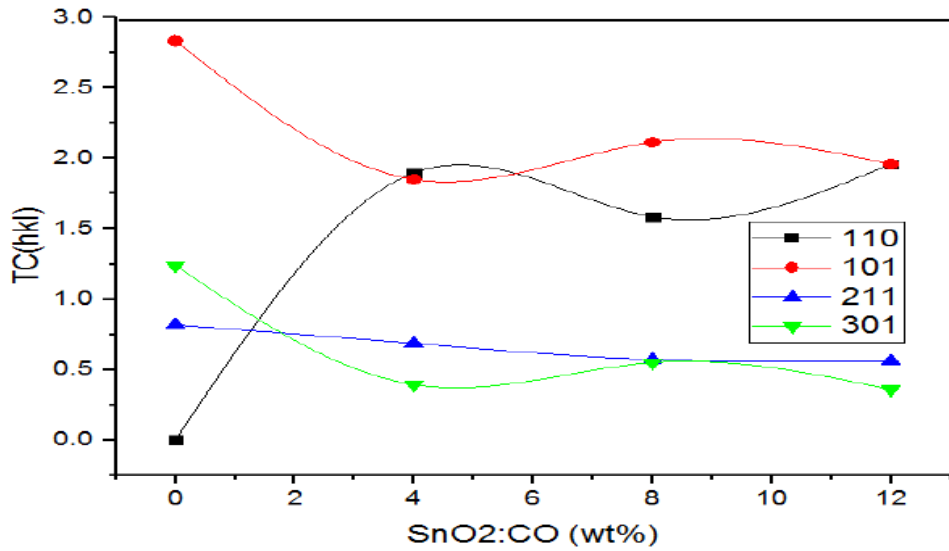
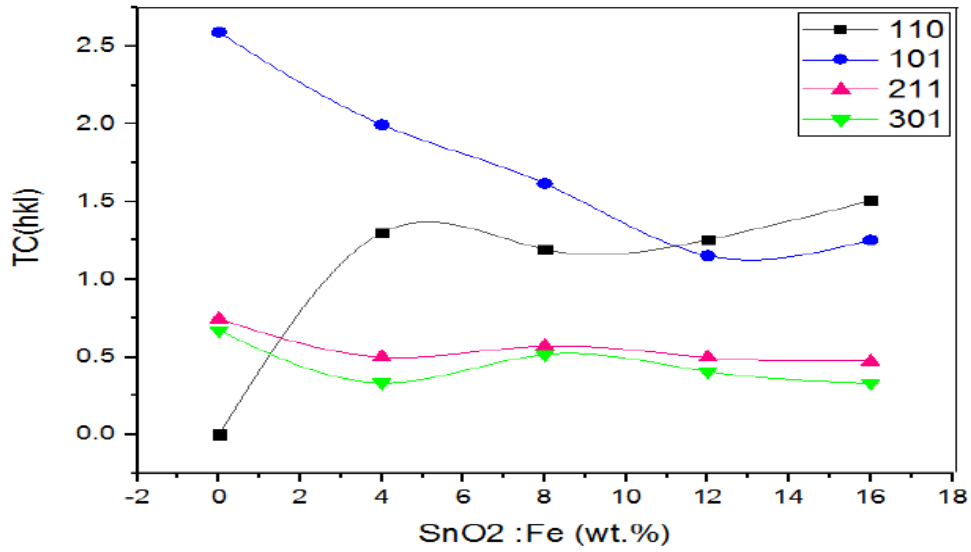


الشكل (10.III): تغيرات الحجم الحبيبي (D) بدلالة نسب التطعيم (wt%) عند الإتجاهات البلورية (110) ، (101) ، (211) ، (301).

### 3- معامل التشكيل (Tc):

#### Texture coefficient

تم حساب معامل التشكيل باستعمال العلاقة (3.II) والتي تصف المستوى السائد (hkl) لنمو البلورة في الأغشية المتعددة التبلور ، ووجدنا أن قيم معامل التشكيل تتغير بتغير نسب التطعيم كما هي مبينة في الجدول (3.III) ، حيث ان قيم (TC) مبينة في الشكل (11.III) بدلالة نسب التطعيم وكانت جميعها ما بين الواحد والاثنين مما يدل على أن الاتجاه التفضيلي لنمو أغشية أكسيد القصدير المطعمة والغير مطعمة هو (211) و أنه لا يوجد تغير لهذا الاتجاه التفضيلي مع زيادة نسبة التطعيم لكافة الأغشية المحضرة ، أما قيم (Tc) للمستويات الأخرى فقد كانت أقل نظريا من القيم المحسوبة للمستوي (211).



الشكل (11.III): تغيرات قيم معامل التشكيل (TC) بدلالة نسب التطعيم (wt%) عند الإتجاهات البلورية (111) ، (101) ، (211) ، (301) .

يمكننا تلخيص أهم النتائج التي تقدمها دراسة انعراج الأشعة السينية (XRD) من ثوابت الشبكة (a) و(c) بالإضافة الى متوسط الحجم الحبيبي (D) ومعامل التشكيل (Tc) في الجدول (3.III).

الجدول (3.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من انعراج الاشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير النقية و المطعمة والمضاعفة التطعيم بتركيز مختلفة.

SnO <sub>2</sub> : FeCTO								
تركيز العينة FeCTO (wt.%)	متوسط الحجم الحبيبي (nm)	ثوابت الشبكة (Å°)				معامل التشكيل TC(hkl)		
		a	$\Delta a = a - a_0$	c	$\Delta a = c - c_0$	(110)	(101)	(211)
0	46.48	4.733	-0.005	3.198	0.0109	0	0.66782	2.315242
4	31.26	4.731	-0.0072	3.188	0.0009	0.625	0.77754	2.597748
8	36.00	4.717	-0.0212	3.187	-0.0001	0.2907	0.39024	1.711219
12	40.82	4.729	-0.0092	3.172	-0.0151	0.9828	0.58187	1.427167
16	41.93	4.727	-0.0112	3.179	-0.0081	0.3547	0.33399	1.485358

SnO <sub>2</sub> : Fe								
تركيز العينة Fe (wt.%)	متوسط الحجم الحبيبي (nm)	ثوابت الشبكة (Å°)				معامل التشكيل TC(hkl)		
		a	$\Delta a = a - a_0$	c	$\Delta a = c - c_0$	(110)	(101)	(211)
0	46.48	4.733	-0.005	3.198	0.011	0	2.59063	0.745692
4	31.77	4.729	-0.009	3.189	0.002	1.3004	1.99683	0.500526
8	51.97	4.735	-0.003	3.183	-0.004	1.1935	1.61635	0.569772
12	44.36	4.727	-0.011	3.188	-0.001	1.2554	1.15337	0.497295
16	42.99	4.725	-0.013	3.175	-0.012	1.2554	1.25455	0.471698

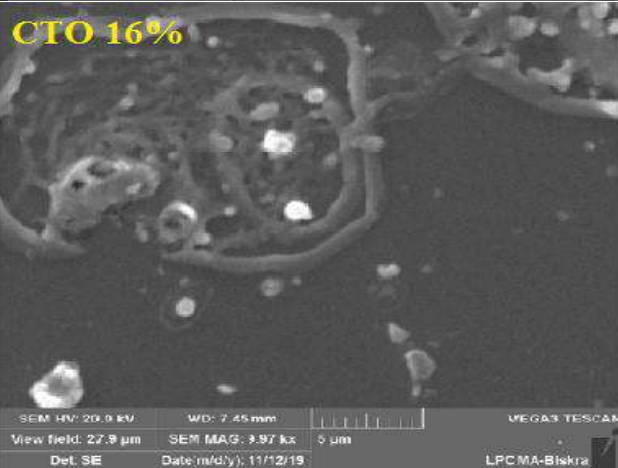
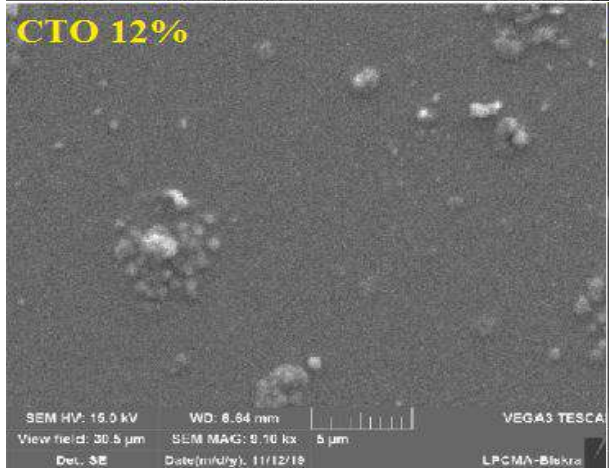
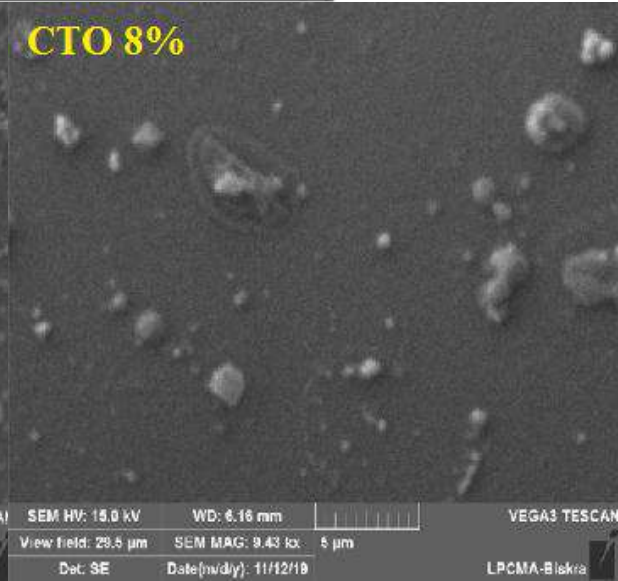
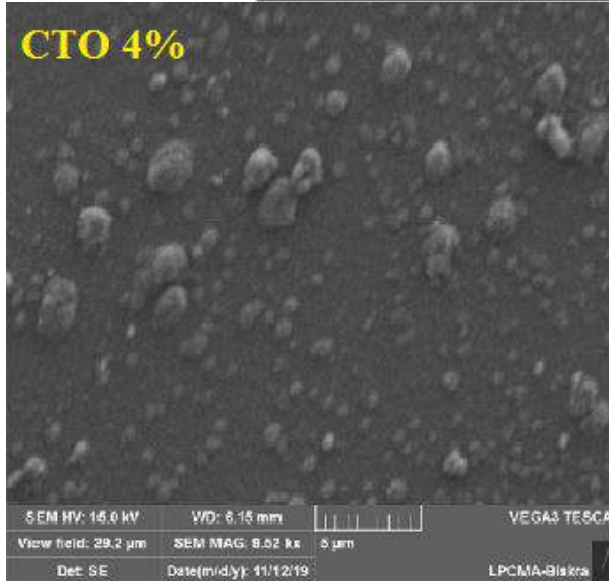
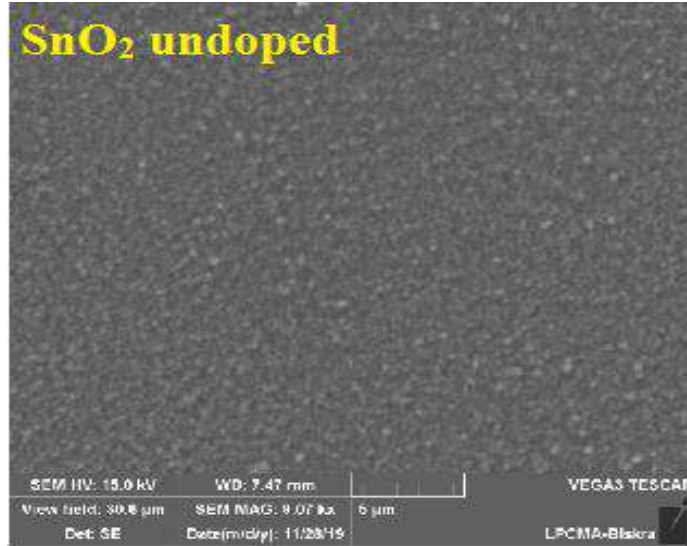
SnO <sub>2</sub> : Co								
تركيز العينة Co (wt.%)	متوسط الحجم الحبيبي (nm)	ثوابت الشبكة (Å°)				معامل التشكيل TC(hkl)		
		a	$\Delta a = a - a_0$	c	$\Delta a = c - c_0$	(110)	(101)	(211)
0	46.48	4.733	-0.005	3.198	0.011	0	2.83706	0.817610
4	58.57	4.739	-0.001	3.194	0.007	1.8960	1.85033	0.685755
8	45.36	4.728	-0.011	3.182	-0.005	1.5855	2.11538	0.570913
12	31.96	4.728	-0.011	3.188	0.001	1.9612	1.96024	0.560913
16	30.99	4.727	-0.012	3.172	-0.015	1.9777	1.98002	0.587025

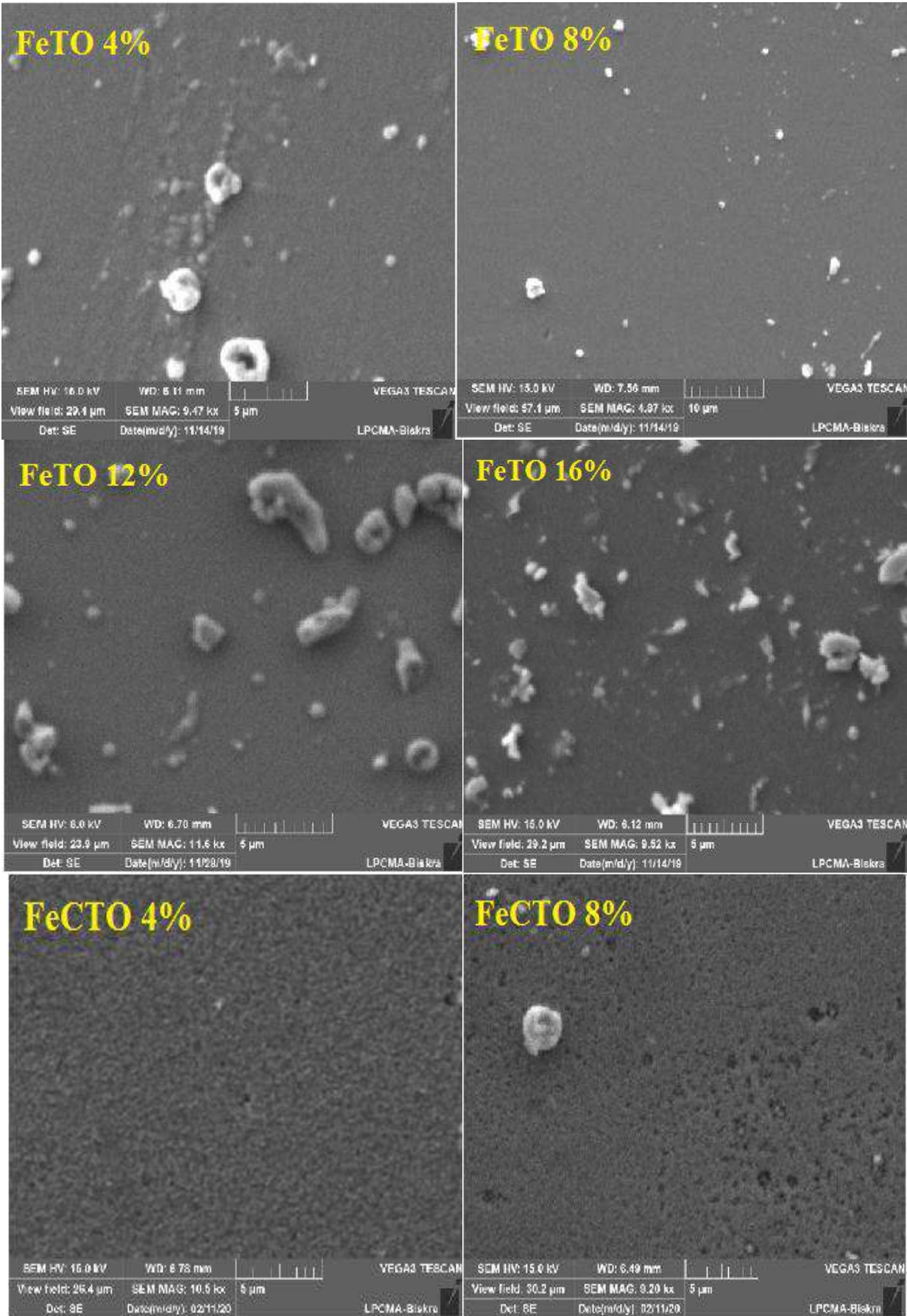
2.1.3.III الخصائص المرفولوجية : morphological properties

1.2.1.3.III دراسة مرفولوجية السطح : Surface morphological studies

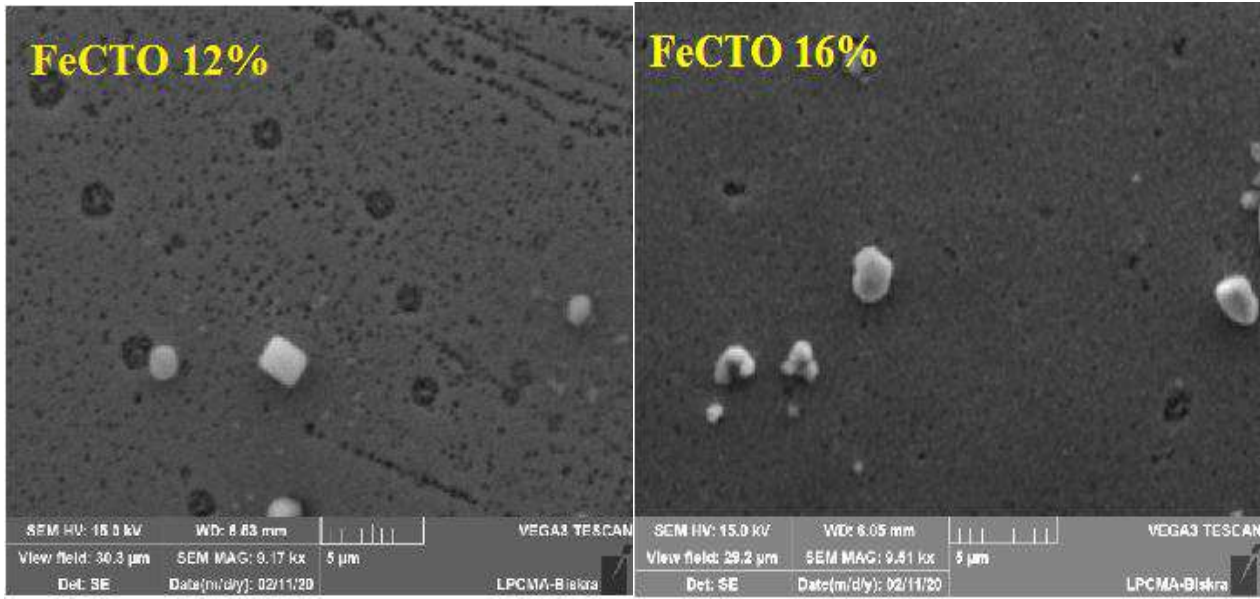
من أجل دراسة مرفولوجية سطوح الأغشية الرقيقة ومدى تأثير التطعيم لأغشية أكسيد القصدير المطعمة والنقية على السطح وفي ظروف التحضير نفسها استعمل المجهر الالكتروني الماسح (SEM) بتكبير 5 μm ، و الذي له القدرة على تحليل هذه السطوح واعطاء معلومات عن تأثير دمج الحديد (Fe)

والكوبالت (Co) على سطح غشاء أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) ذات التراكيز ( 4% ، 8%، 12%، 16% wt% = )، إذ يتضح من هذه العملية تأثير التطعيم حيث نلاحظ في العينة غير المطعمة أن لها سطح متجانس ، اما بالنسبة للتطعيم 4%، 8%، 12%، 16% فنلاحظ وجود مسامات و حبيبات جزئية موزعة عشوائيا هذه الحبيبات يزداد حجمها بزيادة تركيز التطعيم.







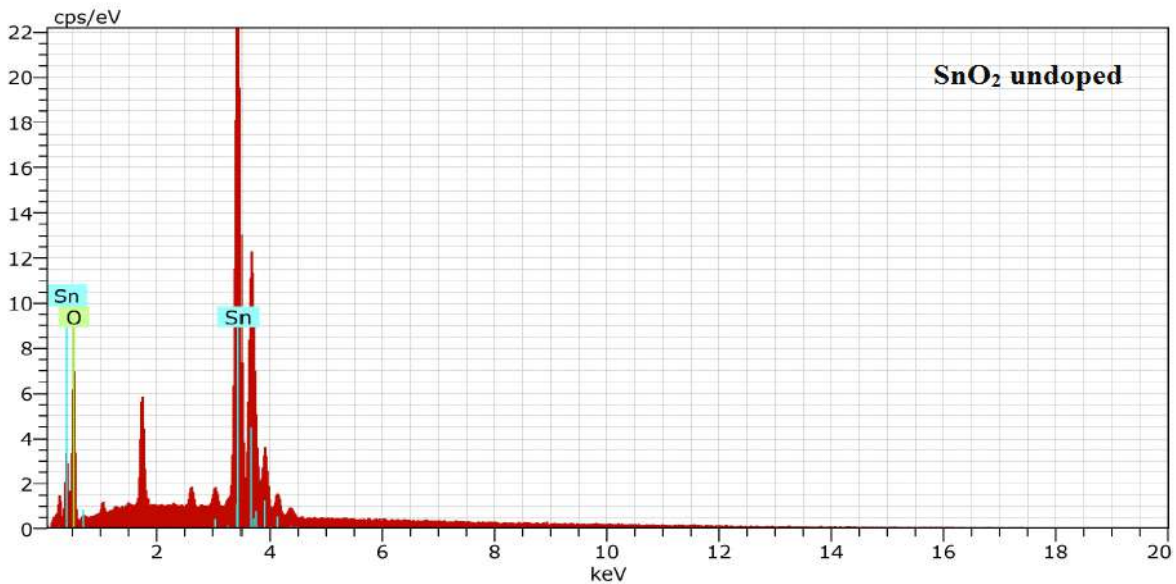


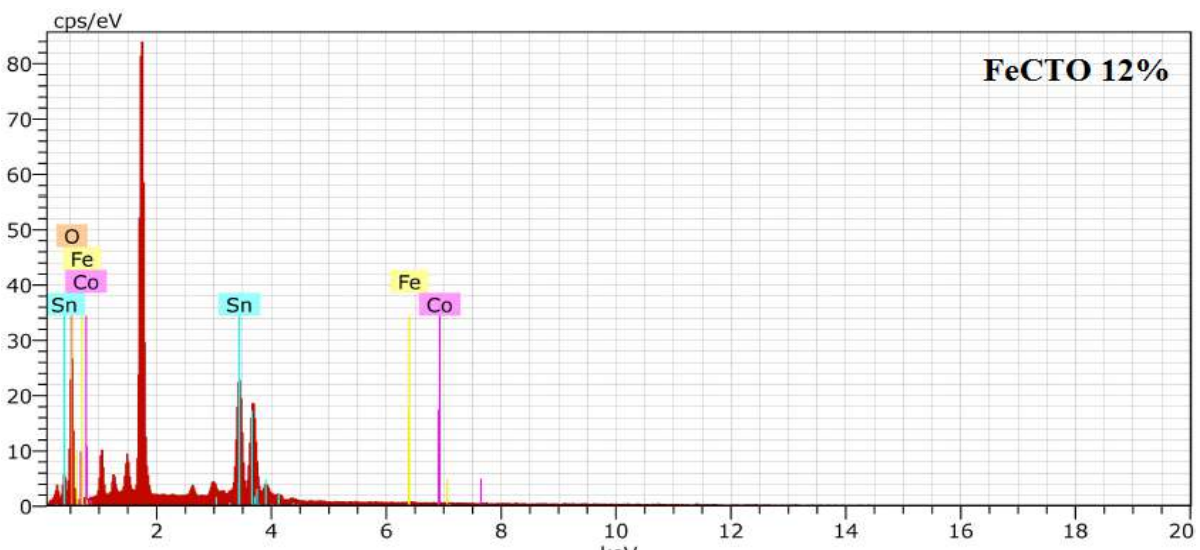
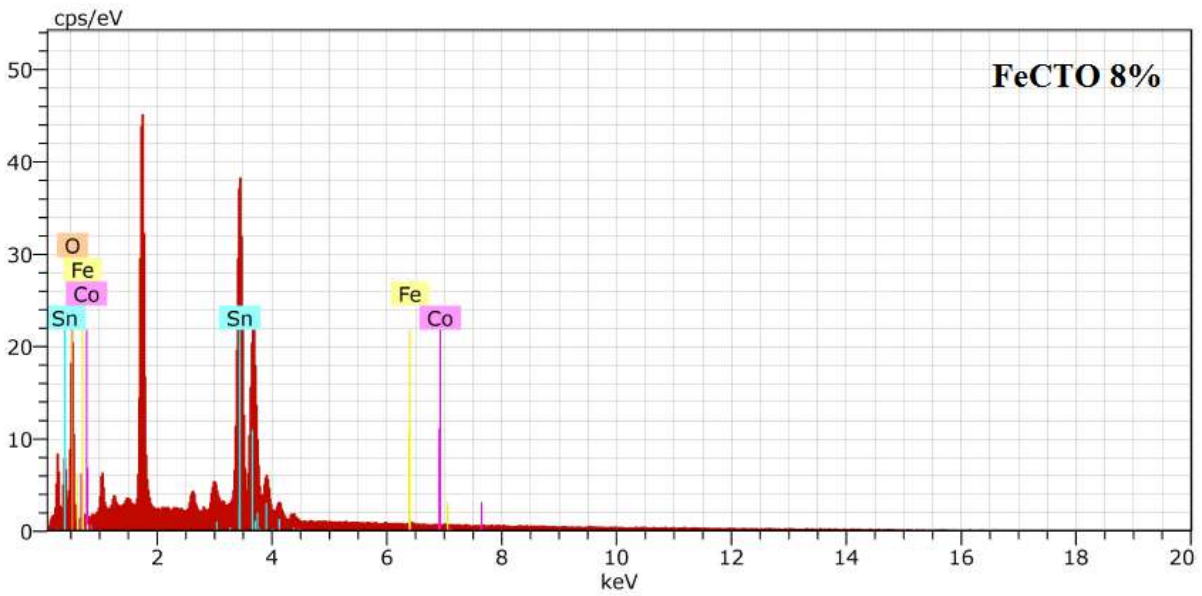
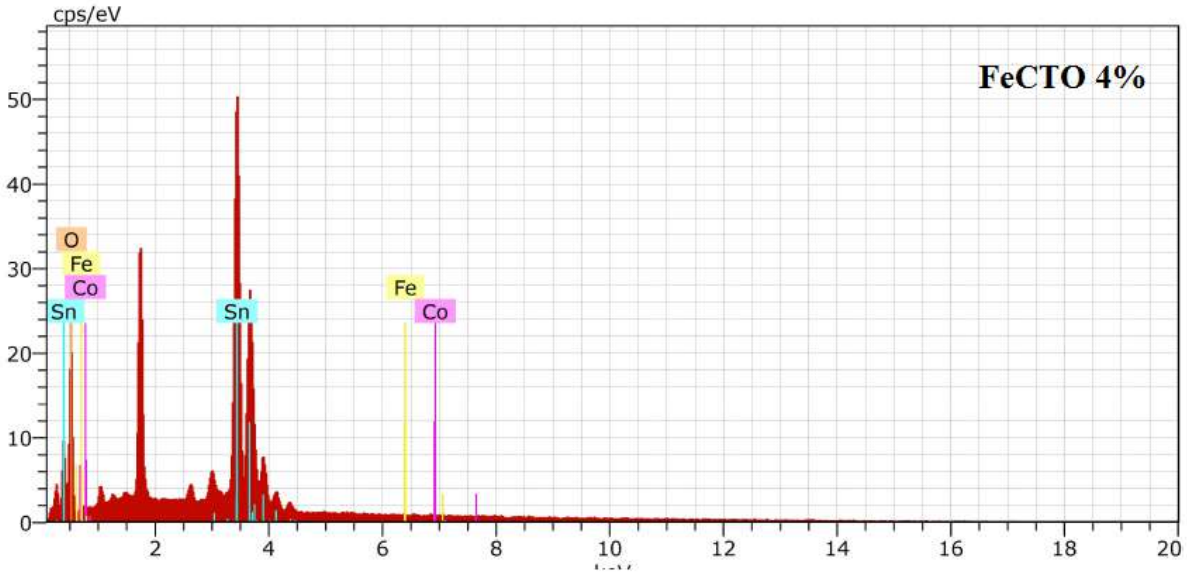
الشكل (12.III): صور (SEM) لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة والمضاعفة التطعيم بتراكيز مختلفة.

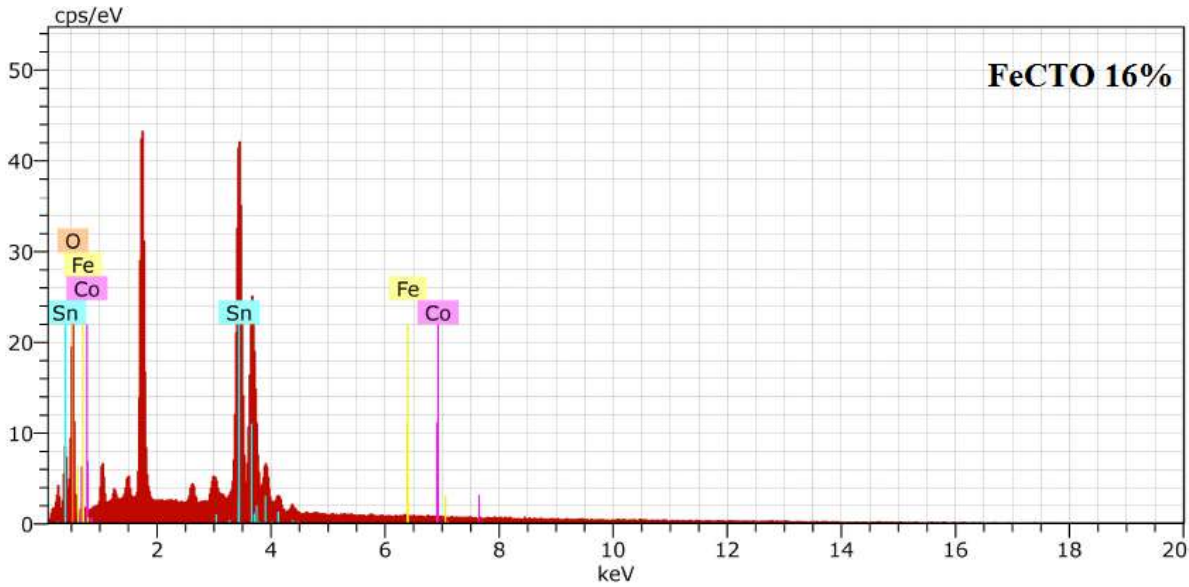
### EDX analysis

### III 3.1.3 تحليل تشتت الطاقة (EDX):

تم تحليل قياسات تشتت الطاقة (EDX) لأغشية أكسيد القصدير المضاعفة التطعيم بالحديد والكوبالت (FeCTO) بالنسب الوزنية (4%، 8%، 12%، 16% wt) من أجل فحص التركيب الكيميائي للأغشية المحضرة ، حيث تؤكد نتائج قياسات تشتت الطاقة (EDX) وجود العناصر الكيميائية التالية : الحديد (Fe) والكوبالت (Co) والأكسجين (O) والقصدير (Sn) في الأغشية المحضرة وهذا ما يتفق مع الدراسات [5]، حيث يظهر الشكل (11.III) قمم حادة للعناصر الكيميائية المكونة للغشاء.







الشكل (13.III): صور تشتت الطاقة (EDX) لأغشية أكسيد القصدير النقية والمضاعفة التطعيم FeCTO بتراكيز مختلفة.

يوضح الجدول (3.III) العناصر الداخلة في تركيب الأغشية المحضرة بالنسب المئوية لكل من الكوبالت (Co) والحديد (Fe) الموافقة لكل تركيز .

الجدول (4.III): ملخص النتائج المتحصل عليها من قياس تشتت الطاقة (EDX) .

تركيز العينات	Fe CTO 4 wt. %		Fe CTO 8 wt. %		Fe CTO 12wt. %		Fe CTO 16wt. %	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
العناصر								
Sn	69.50	23.53	64.25	19.72	49.98	12.02	64.51	19.94
O	30.42	76.42	35.07	79.85	48.99	87.46	34.68	79.54
Fe	0.06	0.04	0.35	0.22	0.56	0.27	0.41	0.25
Co	0.01	0.01	0.33	0.21	0.47	0.24	0.40	0.26

### Optical properties

### 2.3.III الخصائص الضوئية :

تمت دراسة الخصائص الضوئية لأغشية أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) النقية و المطعمة بالحديد (Fe) والكوبالت (Co) و التطعيم المضاعف و بالنسب الوزنية (4% ، 8% ، 12 % و 16% wt%) المحضرة في درجة حرارة (480°)، و بهدف دراسة تأثير تركيز التطعيم على شفافية الاغشية الرقيقة (SnO<sub>2</sub>) والتي حضرت بتقنية الرش الكيميائي الحراري، كما تم اللجوء لطريقة هامش التداخل

(Swanpoel) يعتمد على أطيف النفاذية الضوئية كدالة للطول الموجي ، إذ تضمنت دراسة الخصائص الضوئية كذلك حساب الفاصل الطاقة Eg .

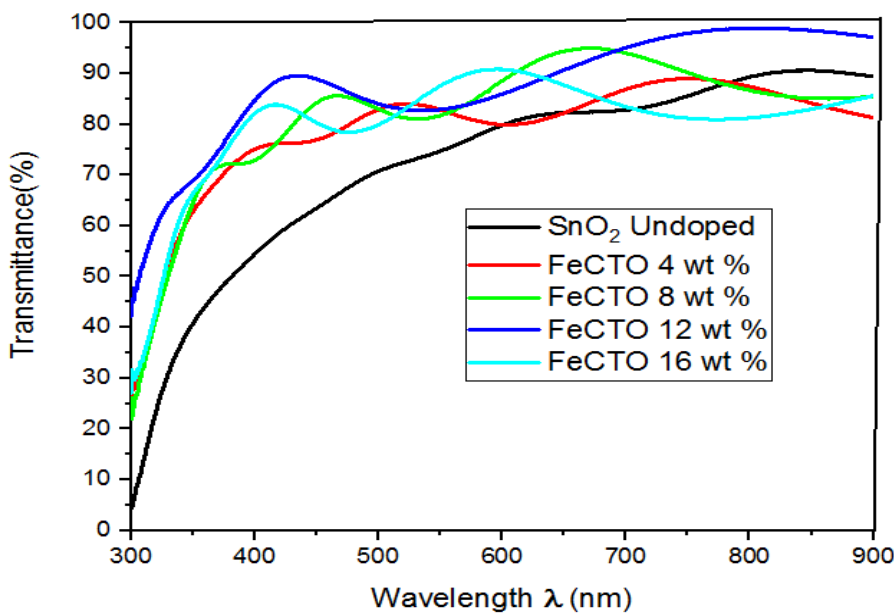
### Transmittance

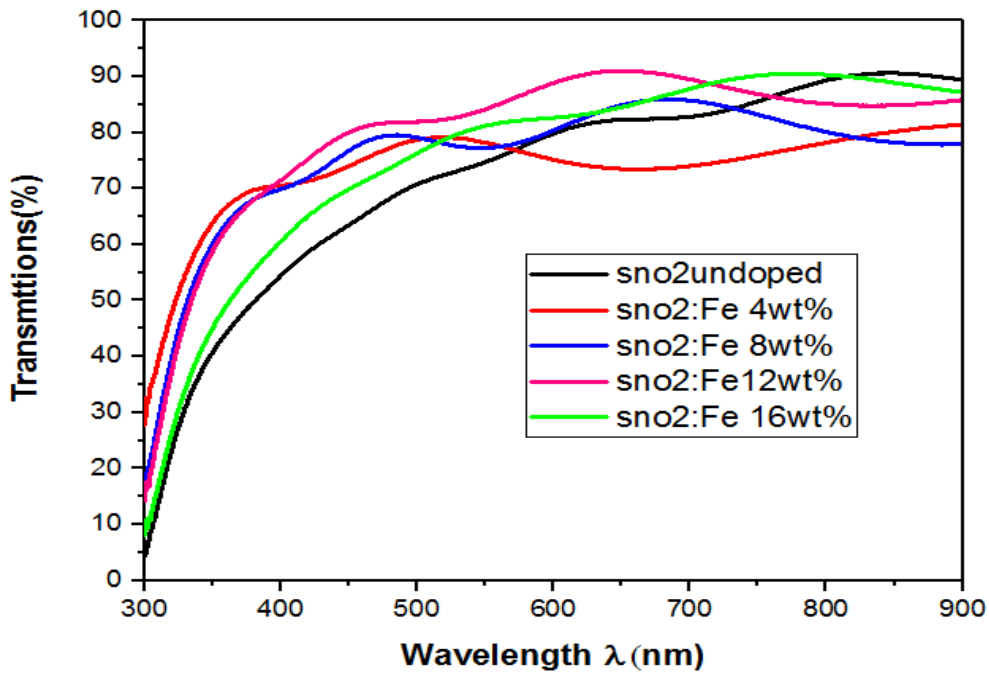
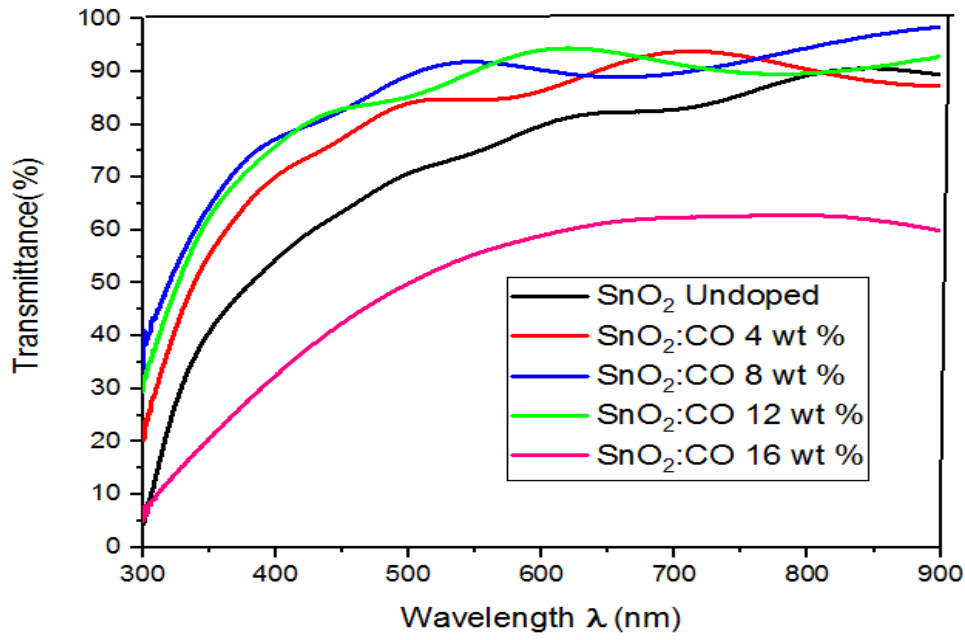
### 1.2.3.III النفاذية :

يوضح الشكل (14.III) طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي لأغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المطعمة والغير مطعمة ، في مجال الطول الموجي [900-300 nm] لجميع الأغشية المحضرة وبسمك  $(500 \times 10^{-7} \text{ nm})$  .

حيث يبين المجال [400-300 nm] انخفاض في النفاذية فهو يمثل عملية انتقال الاساسي للالكترونات من عصابة النقل بفضل ظاهرة الامتصاص ، نلاحظ من الشكل أن النفاذية المتوسطة للعينة المطعمة بالحديد تتراوح ما بين (87.09-77.48%) ، و متوسط النفاذية للعينة المطعمة بالكوبالت تتراوح بين (85.78-56.59%) ، أما بالنسبة لمتوسط نفاذية العينة المطعمة بالحديد والكوبالت معا تتراوح بين (91.05-84.69%) كما هو موضح في الجدول (5.III) .

وهذا التذبذب في النفاذية في المجال المرئي [900-400] من الطيف فهو متعلق بقرينة الانكسار الضوئي (n) المرتبطة بمراكز التشتت (القد الحبيبي ، العيوب البلورية ، خشونة السطح ) لدخول ذرات الحديد والكوبالت الى بلورة  $\text{SnO}_2$  ، نلاحظ أيضا أن طيف النفاذية للعينات المدروسة يظهر سلوكا بصريا متشابها كما هو في مجموعة الأكاسيد الموصلية الشفافة (TCO) مما يدل على أن الأغشية تصلح لتطبيقات الخلايا الشمسية [13،12] .





الشكل (14.III): طيف النفاذية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة والمضاعفة التطعيم بتركيز مختلفة.

يوضح الجدول (5.III) قيم النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد القصدير المطعمة وغير المطعمة و القيم المتوسطة للنفاذية (T%).

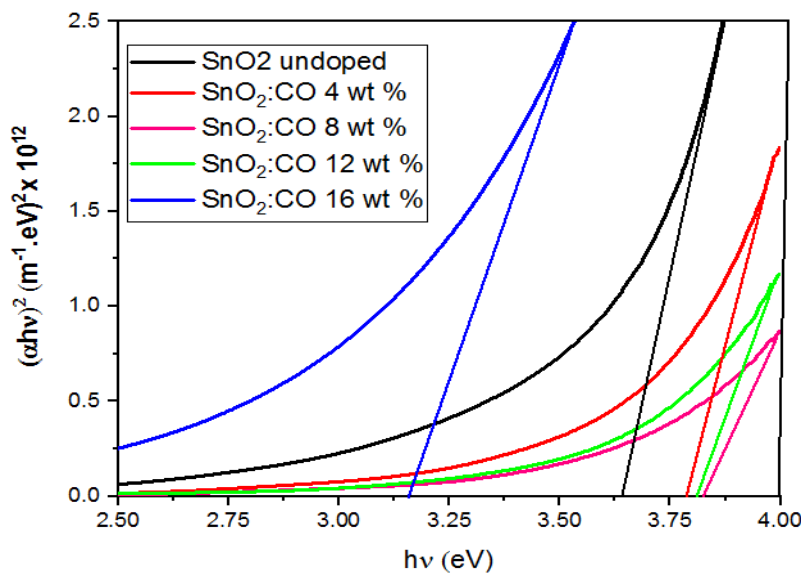
الجدول (5.III): تغيرات قيم النفاذية الضوئية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة بدلالة نسب التطعيم.

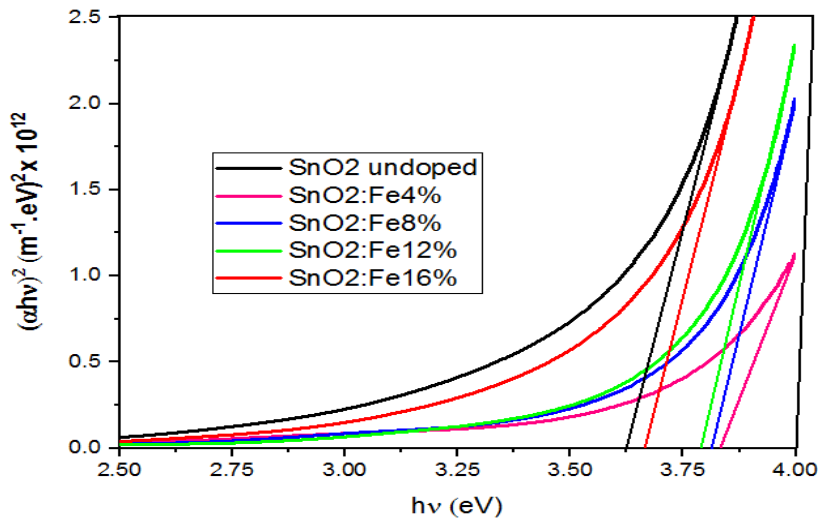
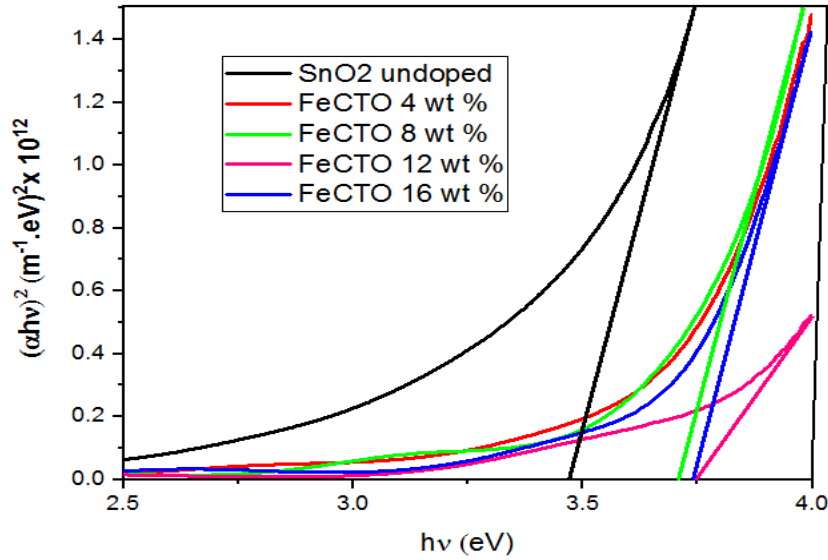
العينة	SnO <sub>2</sub> النقي	SnO <sub>2</sub> : Fe (4%)	SnO <sub>2</sub> : Fe (8%)	SnO <sub>2</sub> : Fe (12%)	SnO <sub>2</sub> : Fe (16%)
النفاذية الضوئية (T%)	82.17	77.48	81.68	87.09	86.25
العينة	SnO <sub>2</sub> النقي	SnO <sub>2</sub> : Co (4%)	SnO <sub>2</sub> : Co (8%)	SnO <sub>2</sub> : Co (12%)	SnO <sub>2</sub> : Co (16%)
النفاذية الضوئية (T%)	82.17	75.20	85.75	78.32	56.59
العينة	SnO <sub>2</sub> النقي	SnO <sub>2</sub> : FeCTO (4%)	SnO <sub>2</sub> : FeCTO (8%)	SnO <sub>2</sub> : FeCTO (12%)	SnO <sub>2</sub> : FeCTO (16%)
النفاذية الضوئية (T%)	82.17	84.69	87.92	91.05	86.00

### 2.2.3III الفاصل الطاقوي :

#### Band Gap

تم حساب فجوة الطاقة البصرية لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة بالحديد والكوبالت باستخدام علاقة (5.II) توك (Tauc) وذلك برسم بيان تغير  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(h\nu)$  ، وبرسم مماس للجزء المستقيم من المنحنى ليقطع طاقة الفوتون الساقط  $(h\nu)$  عند النقطة  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  ، إذ تمثل نقطة التقاطع هذه قمة الفاصل الطاقوي الممنوع المباشر كما هو موضح في الشكل (15.III).





الشكل (15.III): قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة والمضاعفة التطعيم بتراكيز مختلفة.

وبين الجدول (6.III) قيم الفاصل الطاقي الممنوع  $E_g$  لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة بتراكيز مختلفة، فنلاحظ ان قيم الفاصل الطاقي أكبر من قيمة الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير النقي (3.62 eV) اما عند التطعيم بنسبة (wt=16%) فلوحظ تناقص في الفاصل الطاقي للأغشية وهذا لتركيز الفجوات مقارنة بالإلكترونات الحرة حيث عند استبدال  $Sn^{4+}$  بـ  $Fe^{3+}$  و  $Co^{2+}$  يتشكل مستوي فجوات فوق عصابة التكافؤ مما يؤدي إلى نقصان في العصابة الممنوعة ( $E_g$ ).

يوضح الجدول (6.III) تغيرات الفاصل الطاقي للعينات المطعمة والغير المطعمة وتم إعطاء القيم الكاملة لهذا الفاصل ( $E_g$ ).

الجدول (6.III): تغيرات قيم الفاصل الطاقي لأغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة بدلالة نسب التطعيم .

العينة الفاصل الطاقي $E_g$ (eV)	الفاصل الطاقي $E_g$ (eV)	الفاصل الطاقي $E_g$ (eV)	الفاصل الطاقي $E_g$ (eV)	الفاصل الطاقي $E_g$ (eV)	الفاصل الطاقي $E_g$ (eV)
العينه النقي $SnO_2$	$SnO_2 : Fe$ (4%)	$SnO_2 : Fe$ (8%)	$SnO_2 : Fe$ (12%)	$SnO_2 : Fe$ (16%)	
3.624	3.835	3.815	3.789	3.667	
العينه النقي $SnO_2$	$SnO_2 : Co$ (4%)	$SnO_2 : Co$ (8%)	$SnO_2 : Co$ (12%)	$SnO_2 : Co$ (16%)	
3.624	3.786	3.827	3.809	3.156	
العينه النقي $SnO_2$	$SnO_2 : FeCTO$ (4%)	$SnO_2 : FeCTO$ (8%)	$SnO_2 : FeCTO$ (12%)	$SnO_2 : FeCTO$ (16%)	
3.624	3.668	3.699	3.754	3.723	

#### 4.III أكسيد القصدير المطعم بالحديد والكوبالت معا (FeCTO) كمضاد للبكتيريا :

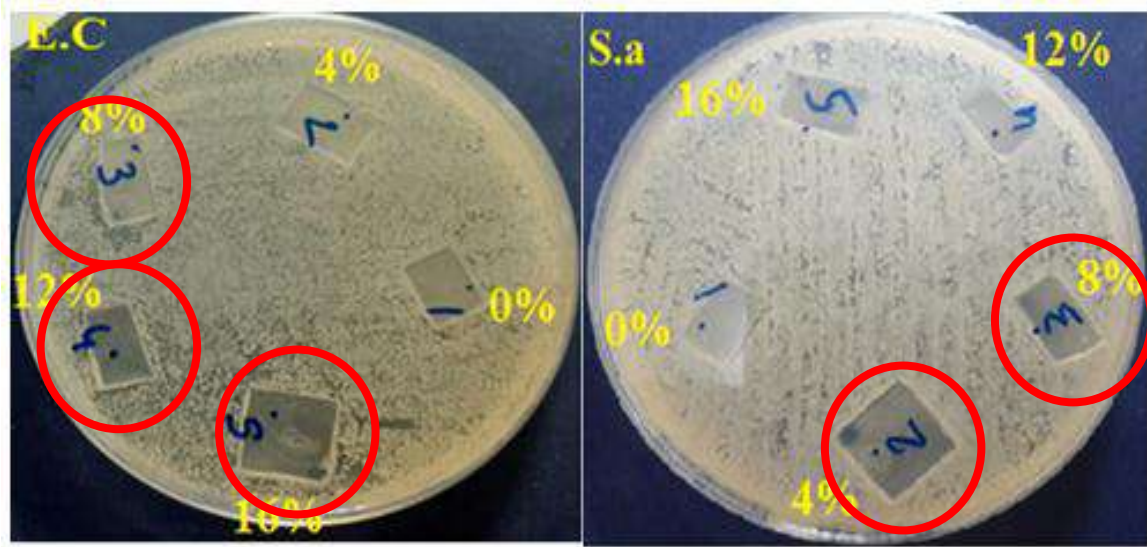
### Iron and cobalt-doped tin oxide (FeCTO) as an antibacterial

تمت دراسة تأثير أغشية أكسيد القصدير النقية والمطعمة بالحديد والكوبالت تطعيميا مضاعفا بالنسب الوزنية (4%، 8%، 12%، 16% wt) من أجل اختبار فعالية المضادة للبكتيريا الإشريكية القولونية (*E. coli*) و المكورات العنقودية الذهبية (*staphylococcus aureus*)، حيث نقوم بتحضير أوساط الزرع (Muller Hinton) في أوعية بتري وبعد ذلك نقوم بأخذ عينة من مستعمره البكتيريا المرجعية سالبة غرام *E. coli* و موجبة الغرام *staph aureus* و نشكل منها مستحلب (محلول) لكل نوع، وبعدها نقوم بمسح المستحلب المحضر على سطح أوعية بتري التي تحتوي على أوساط الزرع المحضرة سابقا بالقرب من موقد نار ثم نحمل العينات برفق و نضعها على سطح وسط الزرع الاخير برفق و باستعمال ملقاط معقم، حيث توزع العينات على سطح وسط الزرع مع احترام مسافات متساوية بينها، ثم توضع الأوعية المحضرة في الحاضنة المثبتة على 37 درجة مئوية لمدة 24 ساعة، يتم متابعة تطور نمو البكتيريا على سطح و بجانب العينات قبل الحضان وبعد الحضان ثم التقاط الصور بكاميرا رقمية .



## Read and analyze results

## 1.4.III قراءة وتحليل النتائج :



الشكل (16.III): صور علب بيترى بعد مرور 24 ساعة من الإختبار.

بعد مرور 24 ساعة تحصلنا على الصور الموضحة في الشكل (16.III) اذ أبدت العينة سحابة حولها خالية من البكتيريا فهذا يدل ان لها تأثير مضاد للبكتيريا ، حيث يظهر أن هناك اختلاف في تأثير التطعيم على الوسط البكتيري ،اذ يلاحظ أن جميع العينات أظهرت نشاطاً ممتازاً مضاداً للبكتيريا مرئياً بوضوح عند التطعيم بالنسب الوزنية 8% و12% و 16% من أجل البكتيريا الإشريكية القولونية (E.coli) ومن أجل البكتيريا staph aureus اعطت فعالية عند التطعيم 4% و 8%. تؤكد هذه الدراسة أنه يمكن استخدام أغشية أكسيد القصدير المضاعفة التطعيم بالحديد والكوبالت (FeCTO) كمضاد للبكتيريا في المستقبل [13].

ومن خلال هذه النتائج نستخلص أن لعملية التطعيم بالحديد (Fe) والكوبالت (Co) معا تأثير جيد في تحسين نوعية أكسيد القصدير من أجل استعماله كمضاد للبكتيريا ، وهو ما جعل منه عنصرا في مجال البحث وله الأثر البالغ في تحسين نوعية الحياة الإنسانية.

**Abstract****III. 5 ملخص :**

تمحورت أجزاء الدراسة في هذا الفصل على أبرز النتائج المتحصل عليها خلال هذا البحث حيث تم فيه تحديد الخصائص البنيوية والضوئية لتأثير التطعيم والتطعيم المضاعف وكذلك تأثير التركيز على التطعيم المضاعف على أغشية أكسيد القصدير ومدى توافقها مع البحوث السابقة، ثم تطرقنا الى تطبيق هام و هو استعمال أكسيد القصدير مضاعف التطعيم كمضاد للبكتيريا .

## المراجع

- [1] Batzill M, Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. Progress in Surface Science. 2005;79(2-4): 47-154.
- [2] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, and M. Jlassi, "Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray ultrasonic," Superlattices and Microstructures, vol. 70, pp. 61-69, 2014..
- [3] A. Rahal, A. Benhaoua, M. Jlassi, and B. Benhaoua, "Structural, optical and electrical properties studies of ultrasonically deposited tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thin films with different substrate temperatures," Superlattices and Microstructures, vol. 86, pp. 403-411, 2015.
- [4] V. Fauzia, M. Yusnidar, L. H. Lalasari, A. Subhan, and A. A. Umar, "High figure of merit transparent conducting Sb-doped SnO<sub>2</sub> thin films prepared via ultrasonic spray pyrolysis," Journal of Alloys and Compounds, vol. 720, pp. 79-85, 2017.
- [5] Segueni L, Rahal A, Benhaoua B, Allag N, Benhaoua A, Aida MS. Iron doping SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray with moving nozzle: structural, morphological, optical, and type conductivities. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2019;14(4): 923-934.
- [6] M. Thirumoorthi and J. T. J. Prakash, "Effect of F doping on physical properties of (211) oriented SnO<sub>2</sub> thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique," Superlattices and Microstructures, vol. 89, pp. 378-389, 2016.
- [7] Mahmoudi M, Benhaoua A, Benhaoua B, Segueni L, Gheriani R, Rahal A. study of structural, optical and electrical properties of fluorine, cobalt doped and fluorine-cobalt co-doped tin dioxide SnO<sub>2</sub>. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2019;14(4): 1079-1086.

- [8] Z. T. Al-Magmaee, "Design and Fabrication Nanostructures growth of (ZnO:Fe) Compound by APCVD Technique and Study Some Physical Properties and Deposition Parameters", Ph.D. Thesis, Baghdad University, (2011).
- [9] Z. C. Chen, L. J. Zhuge, X. M. Wu, Y. D. Meng , "Initial study on the structure and optical properties of  $Zn_{1-x} Fe_xO$  films", Thin Solid Films , **515**, (2007) 5462-5465.
- [10] Segueni L, "Etude et élaboration des couche mince de  $SnO_2$  Dopé fer/Lithium pour le capture de ions  $Li^+$  "thèse de doctorat, Université Echahid hamma Lakhdar -EL OUED, (2020).
- [11] B. Benhaoua, S. Abbas, A. Rahal, A. Benhaoua, and M. Aida, "Effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of  $SnO_2:F$  thin films prepared by spray ultrasonic for solar cells applications," Superlattices and Microstructures, vol. 83, pp. 78- 88, 2015.
- [12] Haifan L,RoyG,"Atmospheric pressure chemical vapor deposition transparent conducting film of fluorine doped zinc oxide and their application to amorphous silicon solar cells" J.Mater Sci, 42,6388-6399(2007).
- [13] S.A. Khan, F. Noreen, S. Kanwal, A. Iqbal, G. Hussain, Materials Science and Engineering: C **82C**, 46 (2018).

# الخلاصة

## خلاصة عامة

تم في هذه الدراسة تحضير أغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) الرقيقة المطعمة بالحديد (Fe) والكوبالت (Co) بالنسب الوزنية (wt%=4%,8%,12%,16%) بتقنية الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis) ، على قواعد زجاجية بدرجة حرارة ( $480^\circ\text{C}$ ) وتم معاينة الأغشية المحضرة بواسطة الأشعة السينية (XDR) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ومقياس تشتت الطاقة (EDX) وكذلك مطياف الأشعة المرئية وال فوق بنفسجية (UV- Vis)، وقد تمت دراسة :

1- تأثير التطعيم والتطعيم المضاعف على أغشية أكسيد القصدير بالنسبة الوزنية (wt%=12%) :

أظهرت النتائج التي قدمها إنعراج الأشعة السينية (XRD) أن هذه الأغشية المحضرة ( $\text{FeTO}$ ) و ( $\text{CTO}$ ) و ( $\text{FeCTO}$ ) تمتعت ببنية متعدد التبلور رباعي الزوايا (Tetragonal Rutile) وبالاتجاه التفضيلي (211) للنمو البلوري ، لقد وجد زيادة في شدة القمة (211) بالتطعيم بالحديد ( $\text{FeTO}$ ) ثم نقصان في الشدة عند التطعيم بالكوبالت ( $\text{CTO}$ ) والتطعيم المضاعف بالحديد والكوبالت معا ( $\text{FeCTO}$ ). وظهور عدة قمم أخرى يدل على أن الغشاء متعدد البلورات.

إن التغير الحاصل في قيم ثوابت الشبكة البلورية (a) و (c) يدل على تأثير التطعيم حيث يكون أكبر حجم للحبيبات في الغشاء عند التطعيم حيث أنه في حالة النقصان في ثوابت الشبكة فإن الأمر يعني أن شوارد القصدير ( $\text{Sn}^{+4}$ ) إستبدلت بشوارد الحديد ( $\text{Fe}^{+3}$ ) أو ( $\text{Co}^{+2}$ ) وأما في حالة الرجوع إلى القيم النظرية فالوضع يختلف لكون شوارد القصدير ( $\text{Sn}^{+4}$ ) ظلت في مكانها و تظل شوارد الحديد ( $\text{Fe}^{+3}$ ) و ( $\text{Co}^{+2}$ ) بمثابة عيب بلوري في الشبكة ، بينت صور ونتائج قياسات (SEM) تأثير تغير التطعيم بالحديد والكوبالت الداخلة في تركيب الغشاء وكذلك تظهر تقنية EDX العناصر الداخلة في تركيب الأغشية المحضرة لكل من عنصر القصدير (Sn)، الحديد (Fe)، الكوبالت (Co)، و الأكسجين (O).

سمحت الدراسة الضوئية بمعرفة نفاذية جميع الأغشية المحضرة حيث تزداد الشفافية بالتطعيم وتكون تقريبا في المجال [98-84%]، و وجد أن فجوة الطاقة البصرية تتراوح ما بين (3.61ev - 3.81ev) حيث تزداد عند التطعيم بالحديد ( $\text{FeTO}$ ) والكوبالت ( $\text{CTO}$ ) وتنقص عند التطعيم المضاعف ( $\text{FeCTO}$ ).

2- تأثير التركيز على التطعيم والتطعيم المضاعف لأغشية أكسيد القصدير:

أكدت نتائج الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة غير المطعمة والمطعمة المضاعفة التطعيم كانت ذات تركيب متعدد التبلور من النوع رباعي الزوايا والاتجاه التفضيلي (211) لجميع نسب التطعيم، ووجد

كذلك زيادة في شدة القمة (211) بزيادة نسب التطعيم بالحديد (Fe) ، وتتناقص بزيادة نسبة التطعيم عند التطعيم المضاعف (FeCTO). وكما استنتجنا بأن تركيز التطعيم يؤثر على ثوابت الشبكة للخلية الأساسية لبلورة أكسيد القصدير في حين لا يؤثر بشكل واضح على الحجم الحبيبي.

أما بالنسبة للخصائص الضوئية تتميز الأغشية بنفاذية عالية في المجال المرئي من 400 إلى 800 نانومتر بحيث تتراوح النفاذية المتوسطة ما بين (77.48% - 87.09%) ، و متوسط النفاذية للعينة المطعمة بالكوبالت تتراوح بين (56.59%-85.78%)، أما بالنسبة لمتوسط نفاذية العينة المطعمة بالحديد والكوبالت معا تتراوح بين (84.69%-91.05%)، وكما استنتجنا أيضا أنه بزيادة نسب التطعيم تزداد قيمة الفاصل الطاقى لكل الأغشية المطعمة مقارنة مع الغشاء النقي.

ان تطعيم أكسيد القصدير بعنصري الحديد والكوبالت تطعيما مضاعفا تأثيرا جيدا على خصائصه، حيث أبدت أغشية أكسيد القصدير المطعمة بنسبة 8%، 12%، 16% نشاطا جيدا ضد البكتيريا (E.coli) وبنسبة 4% ، 8% ضد (staph aureus) وهذا ما يفتح مجالا واسعا أمام الباحثين للتعلمق في الدراسة في هذا المجال .

### Future Works

### المشاريع المستقبلية:

- ❖ دراسة تأثير التطعيم المضاعف لمزيد من العناصر الأخرى .
- ❖ دراسة تطبيق مضاد للبكتيريا لعنصر النيكل (Ni).

## المخلص:

في هذا العمل، تم تحضير أغشية أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) الرقيقة النقية والمطعمة بالحديد (Fe) والكوبالت (Co) وبشكل تطعيم مضاعف بالحديد والكوبالت معا (FeCTO) بالنسبة الوزنية (wt%=12%)، حيث حضرت الأغشية بتقنية الرش بالانحلال الحراري على ركائز من الزجاج العادي المسخن إلى درجة حرارة  $480^\circ\text{C}$ ، تمت دراسة تأثير التطعيم على الأغشية حيث أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية أن أغشية أكسيد القصدير المحضرة تملك بنية رباعي الزوايا من نوع روتيل و تأخذ الاتجاه التفضيلي (211)، أظهرت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ان الحبيبات تغطي سطح الركيزة بالكامل، ومن جهة اخرى تم دراسة تأثير التركيز على أغشية أكسيد القصدير، أبدت النفاذية الضوئية تزايدا من 75% إلى 83% بزيادة نسب التركيز، أما بالنسبة لفجوة الطاقة تزداد بزيادة التركيز، وجدنا ان التطعيم المضاعف حسن من مواصفات غشاء أكسيد القصدير مقارنة بالتطعيم كل واحد على حدى، و بناءا على ذلك تم تطبيق مضاد البكتيريا عليها كأفضل نتيجة، حيث اظهرت أغشية أكسيد القصدير المطعمة نشاطا جيدا ضد البكتيريا، وهو ما جعل الحديد (Fe) والكوبالت (Co) عناصر مهمة في مجال البحث وله الأثر البالغ في تحسين نوعية الحياة الإنسانية والمعالجة الحيوية.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ )، الرش بالانحلال الحراري، التطعيم المضاعف (FeCTO)، إنعراج الأشعة السينية، مضاد البكتيريا.

## Abstract

In this work, pure tin ( $\text{SnO}_2$ ) thin films grafted with iron (Fe) and cobalt (Co) were prepared and doubly grafted with iron and cobalt together (FeCTO) by weight (wt% = 12%). Substrates of ordinary glass heated to a temperature of  $480^\circ\text{C}$ , the effect of dotting on the films was studied. The X-ray diffraction results showed that the prepared tin oxide films have a rutile tetragonal structure and take the preferential orientation (211), the scanning electron microscope results showed (SEM) that the grains cover the surface of the substrate completely, on the other hand the effect of concentration on tin oxide films was studied, the optical transmittance increased from 75% to 83% with increasing concentration ratios, as for the energy gap increases with increasing concentration, we found that the double grafting improved the specifications The tin oxide film compared to the vaccination, each one separately, and accordingly, the anti-bacterial was applied to it as the best result. adult Improving the quality of human life and biological treatment. **Key words:** tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ), pyrolysis spraying, double grafting (FeCTO), X-ray diffraction. Antibacterial.

## Abstract

Dans ce travail, des films minces d'étain pur ( $\text{SnO}_2$ ) greffés avec du fer (Fe) et du cobalt (Co) ont été préparés et doublement greffés avec du fer et du cobalt ensemble (FeCTO) en poids (wt% = 12%), où les films ont été préparés en utilisant la technique de pulvérisation par pyrolyse sur des substrats de verre ordinaire chauffés à une température de  $480^\circ\text{C}$ . l'effet du pointillé sur les films a été étudié Les résultats de la diffraction des rayons X ont montré que les films d'oxyde d'étain préparés ont une structure tétragonale rutile et prennent la forme préférentielle orientation (211). les résultats du microscope électronique à balayage (SEM) ont montré que les grains recouvrent complètement la surface du substrat. D'autre part l'effet de la concentration sur des films d'oxyde d'étain a été étudié la transmittance optique est passé de 75% à 83% avec des taux de concentration croissants, comme pour l'écart énergétique augmente avec une concentration croissante, nous avons constaté que le double greffage améliorerait les spécifications le film d'oxyde d'étain par rapport à la vaccination, chacun séparément, et en conséquence, l'antibactérien lui était appliqué comme le meilleur résultat adulte Améliorer la qualité de la vie humaine et le traitement biologique. **Mots clés :** oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), projection pyrolytique, double greffage (FeCTO), diffraction des rayons X. Antibactérien.