

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاسدي مرياح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

تخصص: فيزياء المواد

من إعداد الطالبة: بالمانى سميرة

بمعاون

تحضير ومعاينة الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك المطعم بالمغنيزيوم
واختبار أداءها في التحفيز الضوئي

نوقشت يوم: 2024/06/01

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

مؤطر	أستاذة التعليم العالي جامعة قاسدي مرياح ورقلة	كريمة بلعزوم
مساعد مؤطر	أستاذة مؤقتة جامعة قاسدي مرياح ورقلة	صفاء بصرى
رئيس اللجنة	أستاذة التعليم العالي جامعة قاسدي مرياح ورقلة	شمسة ثورية
مناقشا	أستاذ مساعد أ جامعة قاسدي مرياح ورقلة	منى بعلوش

السنة الجامعية: 2024/2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الأهداء :

هاقد وصلت رحلتي الجامعية الى نهايتها بعد تعب ومشقة... وما انا ذا اختتم بحمد تخرجي بكل همة ونشاط، وامتن لكل من كان له فضل في مسيرتي وساعدني ولو باليسير .

اهدي بحثي هذا الى المحرر الى قلبي الذي تعب من اجلي ولم يبخل عليه طيلة حياته الى صاحب الوجه الطيب والافعال الحسنة والذي كان له الفضل الأول في بلوغي التعليم العالي (**ابي العبيد**) اطال الله في عمره .

اهدي بحثي هذا الى احب امرأة الى قلبي التي علمتني الحب والاحترام وعلمتني معنى الحياة الى الانسنة التي ربنتني في صغري حتى صرت كبيرة فبفضل دعائها انا هنا (**امي الغالية وحنون**) حفظني الله واطال في عمرك.

كما اهدي بحثي هذا الى من يحملون في عيونهم ذكريات طفولتي وشبابي الى من تربطني بهم اسمى علاقة في الوجود والخلي ما املك **اخواتي الأحرار** كلن باسمه حفظكم الله ورعاكم واطال في عمركن والى اولادكم وازواجكم والى كل عائلة الكريمة (**عائلة بالماني**) شكرا من كل قلبي والى كل **اصدقائي الأحرار** التي جمعتنا المحبة والاحترام محبة معكم اجمل الأيام فشكرا من كل قلبي .

كما اهدي بحثي هذا الى **اساتذتي الكرام** كل التبجيل والتوقير لكم يا من صنعتم لي المجد واسقبت منكم العلوم والمعارف والتجارب لاقتني في هذه الدنيا فانتم لم تعلموني حرفا واحدا بل علمتموني كل شيء فلم أكون لكم الا عبدا وطوعا فكلمة شكرا لم توفيقكم حقكم ومع ذلك شكرا من كل قلبي .

الشكر والعرفان :

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لننتهدي لولا ان هدانا الله الحمد لله
والصلاة والسلام على اشراف المرسلين حبيبنا وشفيعنا محمد صل الله عليه
وسلم.

حمد لله الذي وفقني لإنجاز هذا العمل المتواضع واتمامه ووصول الى ذاتمة
المشوار وحمد لله الذي وضع لي في طريقي الا المحسنين الذين يجودون
بالنفس والنفيس من اجل غاية نبيلة وهدف عظيم كريم عندما نكون عند
محتاجك مسك الختام يعجز اللسان عن الكلام، ولكن الواجب يقتضي ان ننزل
الناس الي منازلهم، ان نقول للمحسن احسنت والمخطئ خفر الله لك.

وبهذه المناسبة السعيد أتقدم بالجزيل الشكر وعرفان وتقدير الى الأستاذة
المشرفة الدكتورة **حريرة بلعكروم** والأستاذة **صفاء بسرة** التي كانت
تساعدني في كل خطوات بحثي هذا واشكر كل الأستاذة على دعمهم
وإرشادهم لي طوال فترة البحث فكلما شكرا لا تكفي ولا توفي ما فعلتموه
لي فبارك الله لكم، الفع شكرا للجنة المناقشة الأستاذة **بعطوش مني**
والأستاذة **شهرة ثورية** كما أتقدم بالشكر لفريق العمل في مركز البحث
العلمي واخص بالذكر CRAPC بورقلة.

قائمة المحتويات

الصفحة	المحتويات
I	الاهداء
II	شكر و عرفان
IV	قائمة الفهارس
VIII	قائمة الاشكال
XII	قائمة الجداول
1	المقدمة العامة
4	مراجع المقدمة العامة
الفصل الأول : عموميات حول أكسيد الزنك وأكسيد المغنزيوم	
5	I- مدخل
5	I-1 الاكاسيد الناقلة الشفافة TCO
5	I-1-1 تعريف الاكاسيد الناقلة الشفافة
5	I-1-2 أنواع الاكاسيد الناقلة الشفافة
6	I-1-3 الخصائص الفيزيائية لأكسيد الناقل الشفافة
6	I-1-3-1 الخواص الكهربائية لـ tco
8	I-1-3-2 الخصائص الضوئية لـ tco
10	I-1-4 تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة
11	I-2 أكسيد الزنك ZnO

11	1-2-1 تعريف أكسيد الزنك
12	2-2-1 خواص أكسيد الزنك
12	1-2-2-1 خصائص البنيوية
13	2-2-2-1 خصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك
14	3-2-2-1 الخصائص الضوئية
14	4-2-2-1 الخصائص الكهربائية
14	3-2-1 تطبيقات أكسيد الزنك
19	3-1 أكسيد المغنيزيوم MgO
19	1-3-1 تعريف معدن المغنيزيوم
20	2-3-1 بنية أكسيد المغنيزيوم
21	3-3-1 خصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد المغنيزيوم
22	4-3-1 الخصائص الكهربائية لأكسيد المغنيزيوم
22	5-3-1 الخصائص الضوئية لأكسيد المغنيزيوم
22	6-3-1 استخدامات أكسيد المغنيزيوم
24	مراجع الفصل الأول
الفصل الثاني: تقنيات الترسيب وطرق التحليل	
29	II مدخل
29	1-II مفهوم الاغشية الرقيقة
30	2-II مبدا ترسيب الطبقات الرقيقة
30	3-II مراحل توضع الطبقات الرقيقة

32	4-II تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة
34	1-4-II الطرق الفيزيائية
36	2-4-II الطرق الكيميائية
41	5-II تقنيات التحليل
41	1-5-II الخصائص البنيوية
46	2-5-II الخصائص الضوئية
50	3-5-II الخصائص المورفولوجية
51	2-3-5-II التحفيز الضوئي
53	4-5-III قياس سمك الغشاء
54	مراجع الفصل الثاني
الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة ودراسة خصائصها	
58	III مدخل
58	1-III الدراسة التحليلية
58	1-1-III تحضير المحاليل
61	2-1-III تحضير الاغشية الرقيقة بطريقة المحلول الهلامي بتقنية اللف الدوراني
62	2-III الخصائص البنيوية
65	3-III الخصائص الضوئية
69	4-III الخصائص المورفولوجية
71	5-III التحفيز الضوئي
75	مراجع الفصل الثالث

قائمة الأشكال

الفصل الأول: عموميات حول أكسيد الزنك واكسيد المغنزيوم		
8	الظواهر الثلاثة انعكاسية والنفاذية والامتصاصية (للمادة الصلبة	الشكل (1) -1)
11	بعض تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة	الشكل (2) -1)
12	مسحوق وبلورة أكسيد الزنك	الشكل (3) -1)
12	يوضح التركيب البلوري للأكسيد الزنك في الشبكة السداسية	الشكل (4) -1)
13	يوضح الهياكل المختلفة للأكسيد الزنك	الشكل (5) -1)
15	رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من انصاف النواقل	الشكل (6) -1)
15	ترانزستور الاغشية الرقيقة	الشكل (7) -1)
16	استخدام ZnO في الحساسات البيولوجية	الشكل (8) -1)
17	يوضح هيكل الخلية الشمسية	الشكل (9) -1)
17	استخدام كطبقة مانعة لانعكاس الاشعة الشمسية	الشكل (10) -1)

18	استخدام أكسيد الزنك كمضاد للبكتريا	الشكل (1) (11)
20	البنية البلورية لأكسيد المغنيزيوم	الشكل (1) (12)
20	يوضح اشكال بلورات أكسيد المغنيزيوم وصورة لأكسيد المغنيزيوم بالمجهر الالكتروني الماسح	الشكل (1) (13)
23	يوضح استخدامات أكسيد المغنيزيوم	الشكل (1) (14)
الفصل الثاني: تقنيات الترسيب وطرق التحليل		
31	يوضح مخطط مرحلة تموضع الذرات	الشكل (1) (1)
31	يوضح مرحلة الالتحام بين النوى	الشكل (1) (2)
32	يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة	الشكل (1) (3)
33	يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة	الشكل (1) (4)
34	يوضح رسم تخطيطي لجهاز التبخر في الفراغ	الشكل (1) (5)
35	رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش المهبطي	الشكل (1) (6)
36	يوضح مبدا اقتلاع الليزر	الشكل (1) (7)

37	البروتوكول التجريبي لتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي	الشكل (II-8)
38	مخطط لتقنية هلام -سائل (طريقة الغمس وطريقة الدوران)	الشكل (II-9)
39	يوضح خطوات تقنية الترسيب بالدوران	الشكل (II-10)
40	يوضح خطوات الأساسية لطريقة الترسيب بالغمر او الغطس	الشكل (II-11)
42	مخطط يوضح انعراج الاشعة السينية على المستويات البلورية.	الشكل (II-12)
42	رسم تخطيطي يوضح الية انعراج الاشعة السينية	الشكل (II-13)
44	جهاز انعراج الاشعة السينية DRX	الشكل (II-14)
45	طريقة تحديد عرض منتصف القمة	الشكل (II-15)
47	رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية	الشكل (II-16)
47	جهاز المستعمل في مطيافية الاشعة فوق البنفسجية	الشكل (II-17)
49	منحني تغيرات $(ahv)^2$ بدلالة (hv)	الشكل (II-18)
50	تفاعلات الحزمة الضوئية الواردة من العينة	الشكل (II-19)

51	صورة المجهر الالكتروني الماسح المستعمل في الدراسة	الشكل (20-II)
52	رسم تخطيطي لألية التحفيز الضوئي غير متجانس لأشباه الموصلات	الشكل (21-II)
الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة ودراسة خصائصها		
59	المواد المستعملة في التحضير	الشكل 1-) (III)
60	الركيزة الزجاجية المستعملة	الشكل 2-) (III)
60	تنظيف الركائز	الشكل 3-) (III)
61	مخطط يوضح البروتوكول التجريبي للترسيب بتقنية اللف الدوراني	الشكل 4-) (III)
63	طيف انعراج الاشعة السينية لغشاء أكسيد الزنك النقي والمطعمة بالمغنيزيوم بنسب مختلفة	الشكل 5-) (III)
64	يمثل تغيرات حجم الحبيبات وكثافة الانخلاعات بدلالة نسبة التطعيم	الشكل 6-) (III)
66	طيف النفاذية الضوئية لأكسيد الزنك النقي والمطعمة بالمغنيزيوم بنسب مختلفة	الشكل 7-) (III)
67	يمثل طيف الامتصاصية لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعمة بالمغنيزيوم بنسب مختلفة	الشكل 8-) (III)
68	يوضح تغير فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح كدالة لطاقة الفوتون لأغشية ZnO مطعمة بالمغنيزيوم بنسب مختلفة	الشكل 9-) (III)
70	صور بالمجهر الالكتروني الماسح لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعمة بالمغنيزيوم بنسب مختلفة	الشكل 10-) (III)

71	أطياف EDX لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعمة بالمغنيزيوم بنسب مختلفة	الشكل(11-) (III)
73	أطياف الامتصاص للمحلول ازرق الميثيلين للطبقات المرسبة المستعملة كمحفز	الشكل(12-) (III)
74	يوضح نتائج المردود	الشكل(13-) (III)

قائمة الجداول

الفصل الأول: عموميات حول أكسيد الزنك واكسيد المغنزيوم		
6	يبين قيم الفاصل الطاقى الممنوع ل (TCO)	الجدول (1-1)
13	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك	الجدول (2-1)
19	يوضح الخصائص العامة للمغنزيوم Mg	الجدول (3-1)
21	يبين الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد المغنزيوم	الجدول (4-1)
الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة ودراسة خصائصها		
65	يبين النتائج المتحصل عليها من أطياف انعراج الاشعة السينية DRX	الجدول (1-III)

المقدمة العامة

المقدمة العامة

الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO من المواد الرائعة في العديد من المجالات وذلك لامتلاكها خصائص مزدوجة والتي تكمن في التوصيل الكهربائي والشفافية في الضوء المرئي وهذا يجعلها مرشحة المثالية للتطبيقات في مجال الخلايا الكهروضوئية والالكترونيات الضوئية [1]. يعد أكسيد الزنك من المواد الناقلة الشفافية وأكثر وفرة على وجه الأرض وهو الأكثر تنافسية بين اشباه الموصلات ذات الأكسيد الشفافة ويمكن ان يتبلور في الظروف العادية من درجة حرارة والضغط وفقا لبنيته التي تعتبر الأكثر استقرارا. لقد عرف العالم في القرن العشرين بعض العناصر غير العادية ذات الصفات الكيميائية والالكترونية والمغناطيسية وخاصة البصرية تسمى هذه العناصر التي يبلغ عددها 17 عنصرا، العناصر الأرضية النادرة والتي ستحقق تقدما لاحقا في تصنيع النطاقات الحالية من الهواتف الذكية والأجهزة اللوحية ذات الشاشات اللمس وأجهزة التلفزيون ذات الشاشات المسطحة وذاكرات الكمبيوتر [2].

ان دراسة المواد المرسبة بشكل طبقات رقيقة هي من اهم الوسائل لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي [3].

تعد أكاسيد المعادن من اهم المواد التي حظيت باهتمام كبير في السنين القليلة لتوفر خصائص فيزيائية والكيميائية فيها من بين هذه الاكاسيد أكسيد المغنيزيوم حيث لا يزال تحديد بنيتها وخصائصها محط تركيز الأبحاث العلمية فله تطبيقات لا تعد ولا تحصى في المجالات عدة كالصناعة.... الخ هذا ما جعل أكسيد المغنيزيوم من بين المعادن المطلوبة دراستها في البحوث [4].

في الوقت الحاضر ومع زيادة التطور العلمي فقد تطورت طرق ترسيب الاغشية الرقيقة وأصبحت اكثر دقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء حيث تعددت طرق ترسيبها وأصبح لكل طريقة خصوصيتها ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من اجله [5] تم استخدام العديد من التقنيات لترسيب الطبقات الرقيقة بما في ذلك الترسيب الكهربائي

والاستئصال بالليزر النبضي والرش والوصول-جل والتحلل الحراري بالرش من بين التقنيات الشائعة. يعتبر الانحلال الحراري للوصول-جل والرذاذ من الطرق السهلة وغير مكلفة لترسيب الطبقات الرقيقة [6] فمن اهم طرق والتي ستكون محل دراستنا في هذا البحث المتواضع طريقة صول-جل وهي من اكثر العمليات الواعدة لأنها اقتصادية وفعالة في انتاج اغشية رقيقة شفافة ومتجانسة ومناسبة لمجموعة متنوعة من الركائز بالإضافة الى ذلك يسمح بالترسيب أي مادة صلبة في درجة حرارة الغرفة [7].

الهدف من هذا العمل هو تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك ZnO المطعمة بالمغنيزيوم MgO بنسب مختلفة (2%-4%-6%) بطريقة صول-جل على ركائز زجاجية بتقنية اللف الدوراني وتحليل هذه الاغشية و دراسة خصائصها البنيوية والضوئية والمورفولوجية وكذا الاختبار التحفيز الضوئي لها, وقد تقسيم هذا البحث الى ثلاثة فصول وهي :

الفصل الأول :

سنتطرق في هذا الفصل الى دراسة حول الاكاسيد الناقلة الشفافة TCO, وهذا بذكر خصائصها الكهربائية والضوئية وذكر اهم تطبيقاته في مجال الحياة العلمية. كما سنتطرق أيضا الى دراسة أكسيد الزنك ZnO واكسيد المغنيزيوم MgO وذكر مختلف خصائصهم وتطبيقاتهم واستخدمتهم أيضا في مجال الحياة العلمية.

الفصل الثاني :

اما في الفصل الثاني سندرس الطبقات الرقيقة بشكل خاص وهذا بذكر مفهوم الطبقات الرقيقة ومبداه وكذلك تقنيات تحضيرها وعلى وجه الخصوص تقنية اللف الدوراني لوصول-جل مبداها وتعرف على اهم المزايا والعيوب، بالإضافة الى مختلف تقنيات التحليل وتمثلة في حيود الاشعة السينية ومطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية ومطيافية الاشعة الحمراء والمجهر الماسح الالكتروني.

الفصل الثالث :

وأخيرا في فصل الثالث يتضمن دراسة تجريبية لتحضير الطبقات الرقيقة ودراسة خصائصها باستعمال طريقة المحلول الهلامي بتقنية اللف الدوراني، سنتطرق للمراحل التجريبية لها وكذلك تحليلها بطرق المعاينة، ثم يتم مناقشتها وتحليل النتائج المتحصل عليها من خلال عرض المنحنيات الطيفية ومقارنة النتائج الواردة في الدراسة النظرية واختبار التحفيز الضوئي للعينات المرسبة.

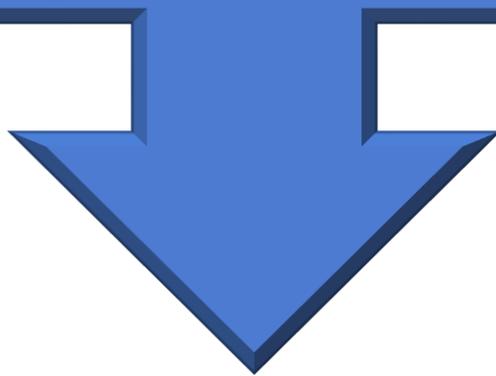
مراجع المقدمة العامة

- [1] R.Messaouda -Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO pures et dopées en Bi par voie Sol-Gel -UNIVERSITE MED KHIDER BISKRA 2013 .
- [2] M,AHMED -Elaboration et caractérisation optique des couches minces de ZnO dopé ou Co-dopé obtenues par méthode sol-gel - Doctorat En Sciences – UNIVERSITE DE SETIF 1 -SETIF 2021 .
- [3] خ.شدالة – دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة ب(La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري – مذكرة ماستر اكاديمي -جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2016.
- [4] ر.سوداني ,ص.قريدة -دراسة نظرية لأكسيد المغنيزيوم MgO باستخدام نظرية دالية الكثافة DFT -مذكرة ماستر اكاديمي -جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2021.
- [5] ع.سرحان احمد الدليمي -تحضير اغشية رقيقة من صبغة ليزرية ومطعمة بالبولىمر وقياس سمكها – مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية – المجلد 25 العدد 2 – 2012
- [6] B.SAFA -synthesis and characterization of thin films based on functional metal oxides – LMD doctorate – UNIVERSITY OF KASDI MERBAH OUARGLA 2024 .
- [7] M.RADHIA -Elaboration and characterization of undoped and doped titanium dioxide thin layers by sol-gel (spin coating) for photocatalytic applications-doctorate – UNIVERSITY MOHAMED KHIDER OF BISKRA 2021.

الفصل الأول : عموميات

حول أئسيد الزنك و

أئسيد المغنيز يوم



ا. مقدمة:

ان تعدد وتنوع خصائص الاكاسيد الناقلة جعلت منها مواد مثيرة للاهتمام واساسا للبحث والتطبيقات التكنولوجية على حد سواء، فقد سرعت في توسيع عدة مجالات منها مجال الخصائص الكهربائية والضوئية وكذلك البنيوية، ومن بين الاكاسيد الناقلة الشفافة لدينا أكسيد الزنك... وغيره [1]

سنتعرف في هذا الفصل عن الاكاسيد الناقلة الشفافة TCO وانواعها وبعض خصائصها وتطبيقاتها، بالإضافة لدراسة خاصة لأكسيد الزنك ZnO واكسيد المغنيزيوم MgO وتعرف على اهم خصائصهم وتطبيقاتهم في مجال الحياة العملية.

ا- 1 الاكاسيد الناقلة الشفافة :

ا-1-1 تعريف الاكاسيد الناقلة الشفافة :

تعتبر الاكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) فئة من المواد، ولديها قدرة غير عادية على ان تكون شفافة وموصلة للكهرباء [2]. وتمتلك فائض من الالكترونات وهذا الفائض نتيجة عيوب بنيوية او خلل ستوكيومتري للأكسيد او التطعيم بالمواد المناسبة [3].

ا-1-2 انواع الاكاسيد الناقلة الشفافة :

هي عبارة عن انصاف النواقل مركبة ثنائية مكونة من معدن متحد مع الاكسجين [2]. وهي عبارة أيضا عن اشباه نواقل منحلة أي ان مستوي فيرمي يقع قريب من عصابة النقل او حتي داخلها في حال ما كانت نسبة التطعيم لTCO عالية. وهذا يدل ان عصابة النقل تكون مليئة بالالكترونات في درجة حرارة الغرفة وهذا ما يجعلها ناقلة اضافة الى ذلك فإنها تملك فاصل طاقي يتراوح ما بين (3ev- 4ev) مما يمنعها من امتصاص الفوتونات [4].

ا-1-2-1 الاكاسيد الناقلة الشفافة من النوع n:

ويسمى بالنوع السالب لكون ناقلات (حاملات) الشحنة الاغلبية هي الالكترونات [2], في هذا النوع من التطعيم يتم استبدال ذرة معدن او اكسجين وهذا التطعيم يتعلق بحجم ذرات التطعيم

وكذلك بدرجة ذروتها في الشبكة البلورية للأكسيد الناقل الشفاف. أكسيد الزنك من النوع n فهو يطعم في الغالب بالألمنيوم (Al) كذلك الجرنيوم (Ga) او الانديوم (In) [5].

1-2-2-1-2 الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع p:

ويسمى بالنوع الموجب لكون الناقلات (الحاملات) الشحنة الاغلبية هي الفجوات [2], اجريت دراسات تطعيم من نوع p على بعض الاكاسيد الناقلة الشفافة واكسيد الزنك هو من اكثر انواع الاكاسيد دراسة من هذا النوع من التطعيم , ويجري التطعيم عن طريق استبدال الاكسجين بالأزوت (N) ويمكن كذلك عن طريق التطعيم المزدوج المنيوم-نيتروجين (Al-N) [5].

1-3-1-3 الخصائص الفيزيائية الاكاسيد الناقلة الشفافة :

1-3-1-1 الخواص الكهربائية لTCO :

❖ عرض الفاصل الطاقى:

ويعتمد الشريط الممنوع للأكاسيد على مجموعة من العوامل من بينها نوع المركبات المحلول وطريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب وقيم الفاصل الطاقى للأكاسيد الناقلة الشفافة مبينة في الجدول التالي [6].

الجدول (1-1): يبين قيم الفاصل الطاقى الممنوع ل (TCO) [6].

TCO	Gap(eV)
ZTO	>3
ZnO	(3.2 - 3.3)
TiO ₂	(3 – 3.2)
SnO ₂	(3.6 – 4.2)
ITO	4.2

❖ الناقلية الكهربائية :conductivite electrique

تعتبر الناقلية عن قدرة حركة الشحنات داخل الشبكة البلورية ويرمز لها بالرمز σ ويعبر عنه بوحدة $\Omega.cm$. توضح العلاقة عبارة الناقلية في اشباه النواقل بالعلاقة [6]:

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (1 - I)$$

σ : الناقلية النوعية.

n : تركيز حوامل الشحنة.

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

μ : الحركة الكهربائية.

❖ المقاومة الكهربائية السطحية (Resistence superficielle):

هي عبارة عن النسبة بين المقاومة الكهربائية للمادة وسمك الطبقة. فالمواد ذات المقاومة المنخفضة هي نواقل جيدة بينما تعتبر المقاومة العالية عوازل جيدة ويرمز للمقاومية ب R_s ووحدتها Ω ويعبر عنها بالعلاقة التالية [7]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (2 - I)$$

d : سمك الطبقة (cm).

R_s : المقاومة السطحية (Ω).

ρ : المقاومة الكهربائية ($\Omega.cm$).

❖ الحركة الكهربائية :

حركية حاملات الشحنة (الإلكترونات و الثقوب) هي عامل مهم، يؤثر في ظاهرة التوصيل الكهربائي بحيث الزيادة في حركية حاملات الشحنة يؤدي الى تحسين الخصائص الكهربائية الأكسيد الناقل الشفاف تعتمد الحركية اساسا على انتشار حاملات الشحنة في الشبكة البلورية

للمادة، ففي حالة الزيادة الكبيرة في تركيز حاملات الشحنة يخفض قيمة الحركية نتيجة التصادم وبالتالي تقل الناقلية [7] مبينة في العلاقة التالي:

$$\frac{q \cdot I}{m \cdot v_f} = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \mu \quad (3 - I)$$

q: الشحنة العنصرية للإلكترون وحدتها C.

v_f: سرعة فيرمي للإلكترون.

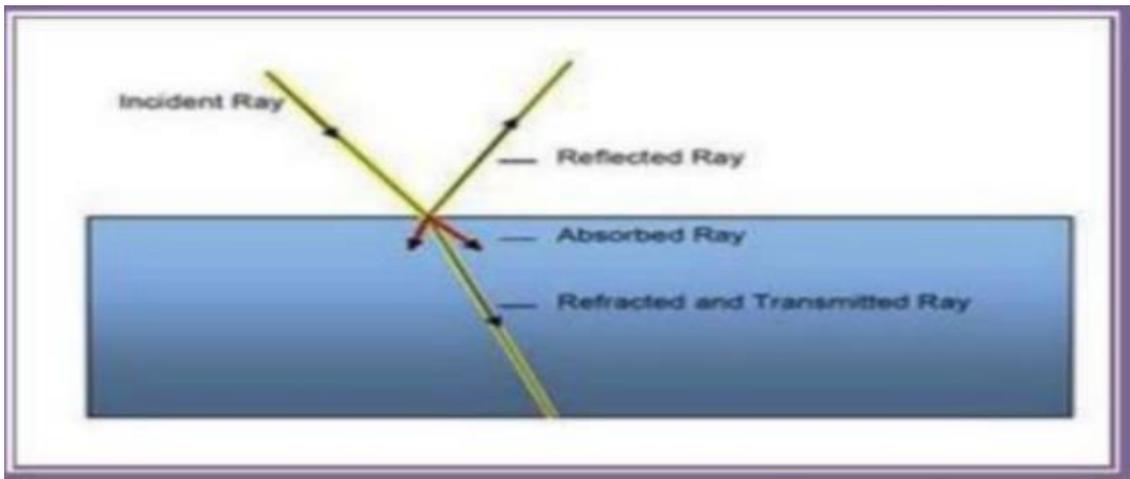
T: زمن الاسترخاء (الزمن بين تصادمين متتاليين).

l: المسار المتوسط الحر بين تصادميين.

m*: الكتلة الفعالة للإلكترون.

1-3-2 الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة TCO:

تمثل الخصائص الضوئية في ثلاثة ظواهر أساسية تجاه الامواج الضوئية وهي: الانعكاس, الانكسار والنفوذ بحيث تمثل الظواهر في ثلاث متغيرات الانعكاسية (R), الامتصاصية (A) والنفاذية (T) ومعامل الامتصاص α . [8]



الشكل (1-1): الظواهر الثلاثة (الانعكاسية والنفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة

❖ **النفاذية T:** تعرف على انها النسبة بين شدة الشعاع الضوئي النافذ عبر المادة المدروسة الى شدة شعاع الضوء الوارد وتعطي بالعلاقة التالية [9]:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad \text{و} \quad T\% = 100 * T \quad (4 - I)$$

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير علي مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيماوي و البلوري للمادة، ويعتمد طيف النفاذية كذلك على عامل السمك اذا يلعب دورا كبيرا وفعالا في زيادة سمك الاغشية تقل نفاذية الغشاء، ويرجع ذلك الي ان السمك الكبير يؤدي الي حصول ظاهرة الامتصاص البصري وبذلك زيادة توهين جزء كبير من الاشعاع الساقط على الغشاء، هناك عامل اخر مهم وهو وجود العيوب السطحية وخشونة السطح فانهما يعملان علي زيادة التشتت الاشعاع الساقط على غشاء، وبالتالي نقصان نفاذية الاغشية المحضرة [9].

❖ **الانعكاسية R:** هو شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة (العائد) نسبة الي شدة الضوء الوارد عليها وتعطي بالعلاقة التالية [9]:

$$R\% = 100 * R \quad \text{و} \quad R = \frac{I_R}{I_0} \quad (5 - I)$$

❖ **الامتصاصية A:** يعبر عن النسبة بين الشدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة والشدة الشعاع الضوئي الوارد ويعطي بالعلاقة التالية [9]:

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad \text{و} \quad A\% = 100 * A \quad (6 - I)$$

بالإضافة الى ان:

$$I_A + I_R + I_T = I_0 \quad (7 - I)$$

$$RI_0 + TI_0 + AI_0 = I_0 \quad \text{و}$$

ومنه نجد العلاقة التي تربط بين الانعكاسية والنفاذية والامتصاصية:

$$T + R + A = 1 \quad (8 - I)$$

❖ **معامل الامتصاص α** : من اجل تحديده نستخدم علاقة العالمين بير- لومبير التي

تربط معامل الامتصاص مع T و R [10]

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (9 - I)$$

حيث: α : معامل الامتصاص.

R : معامل الانعكاس.

d : سمك الطبقة.

❖ **معامل الخمود**: يمثل معامل الخمول كمية الطاقة الممتصة من طرف المادة أي

الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية بمعنى فقدان الطاقة بسبب التفاعل بين

الموجه والمادة وغيرها من العوامل التي تسبب فقدان في طاقة الموجة [11]. يمكننا

حساب معامل الخمود بالعلاقة التالية.

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (10 - I)$$

λ : طول موجة الشعاع الوارد (cm)

4-1-1 تطبيقات الاكاسيد الموصلة الشفافة :

للأكاسيد الناقلة الشفافة عدة تطبيقات التي يتم استخدامها في عدة مجالات من بينها في الشكل

التالي:

الخلية الشمسية _ شاشات البلازما للعرض _ نافذة الانعكاس للحرارة _ ديود العضوي [12].



الشكل (2-1): بعض تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة [12]

2-1 أكسيد الزنك ZnO:

1-2-1 تعريف اكسيد الزنك:

اكسيد الزنك النقي مركب صلب ابيض وهو مادة غير سامة وينتمي الى عائلة الاكاسيد الشفافة والموصلة (TCO), ان عدم سمية هذا المكون ووفرتة علي الأرض يجعله مرشحا مثاليا كفيلم نافذة او اتصال كهربائي شفاف للخلايا الشمسية ذات الاغشية الرقيقة [13] هو مادة شبه موصلة من المجموعة (II-IV). لدينا فجوة نطاق واسعة تبلغ 3,3 فولط, ويرجع لذلك بشكل خاص الى وجود فائض من الزنك الخلالي ويمكن تعديل خصائصه الى حد كبير عن طريق المعالجة الحرارية تحت الهيدروجين او عن طريق المنشطات مناسبة [14].

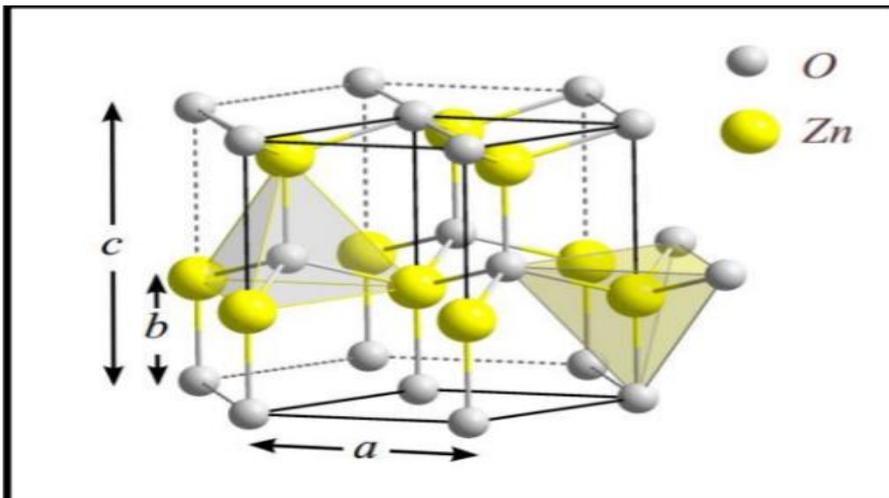


الشكل (3-1): مسحوق وبلورة أكسيد الزنك.

2-2-1-1 خواص أكسيد الزنك :

1-2-2-1 خصائص البنية :

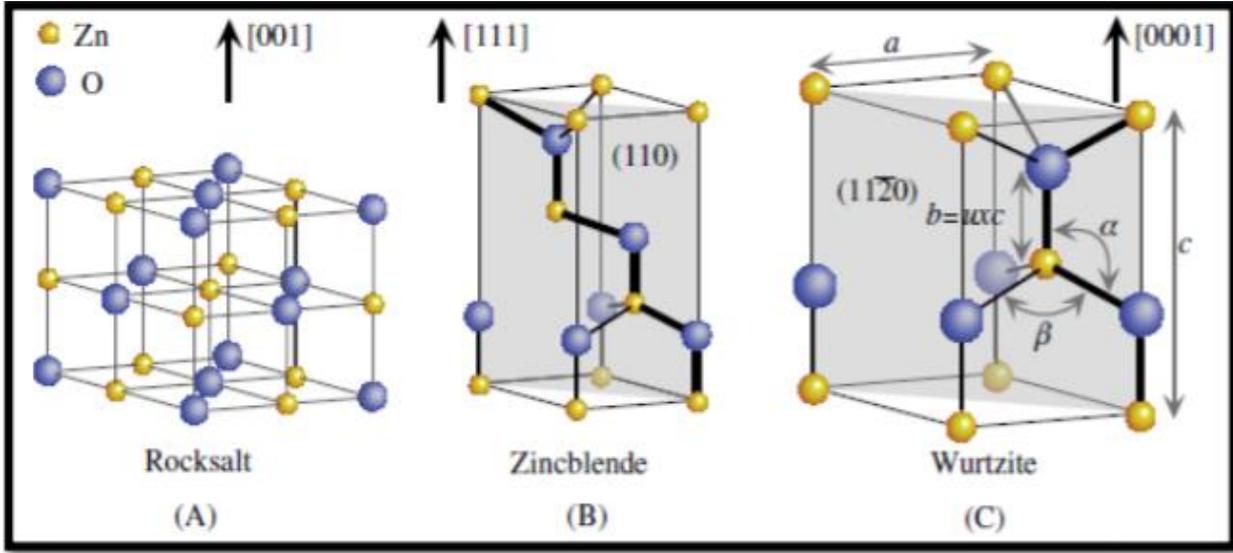
ينتمي أكسيد الزنك الي الفئة البلورية . ويتبلور في شبكة السداسية من نوع السداسي المتراص يحتوي هيكل السداسي المتراص علي اربع ذرات لكل وحدة موقعها هي: O_2 $(1/2, 1/3, 2/3), (0, 0, 0)$ و $Zn^{2+} (2/3, 1/3, 7/8), (0, 0, 3/8)$. ولدنه ثوابت بلورية ذات القيم $(c=5.207\text{\AA})$ وقيمة قريبة $(a=b=3.249\text{\AA})$ من قيمة الحقيقية المثالية للخلية السداسية وهي (1.633\AA) [15] و الشكل (4-1) التالي يوضح ذلك:



الشكل (4-1): يوضح التركيب البلوري لأكسيد الزنك في شبكة السداسية [15].

ويمكن ان يوجد في ثلاثة أنواع مختلفة من الهياكل اعتمادا على ظروف التطور. الأول هو الهيكل السداسي وهو مستقر في الظروف العادية والثاني هو الهيكل المكعب وهو غير مستقر

ويظهر تحت ضغوط عالية والثالث هو الهيكل الصخري والملحي الذي يظهر تحت الضغوط العالية جدا [15] وهو موضحة في الشكل (5-1) التالي:



الشكل (5-1): يوضح الهياكل المختلفة لأكسيد الزنك [15].

2-2-2-1 خصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك :

يمثل الجدول (2-1) الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك

الجدول (2-1): التالي يوضح الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك [16]

ZnO	الخاصية
81.37	الكتلة المولية (g/mol)
1975	درجة الانصهار °C
2360	درجة الغليان °C
5.67	الكثافة (g/cm)
سداسي	البنية البلورية
مسحوق ابيض	الشكل
ابيض	اللون
2.008	معامل الانكسار

3-2-2-1 الخصائص الضوئية:

أكسيد الزنك هو مادة شفافة ذات قرينة انكسار 2 في شكله الصلب يتميز هذا الأكسيد بخصائص ضوئية جيدة في المجال المرئي وفوق البنفسجي من الطيف الكهرومغناطيسي فهو يتمتع باستجابة طيفية عالية في المجال فوق البنفسجي. لذلك صنف ضمن الكواشف الضوئية التي تعمل في مجال الأشعة فوق البنفسجية. كما يمكن التحكم في استجابته الطيفية عن طريق التحكم بأبعاد حبيباته وذلك بتغيير شروط التحضير او عن طريق ادخال شوائب مثل ايونات المعادن الانتقالية [17].

4-2-2-1 الخصائص الكهربائية:

ترجع الناقلية الكهربائية لأكسيد الزنك النقي الى التركيز العالي لحوامل الشحنة (الالكترونات و الثقوب) كما ان حركتها في الطبقات تكون متدهورة اقل بكثير من تلك الموجود في المادة. أكسيد الزنك هو مادة ثنائية من النوع (VI _ II) تصل فجوتها الي 3,3ev كما يمكن ان تختلف قيمة الفجوة النطاق انطلاقا من معدل المطعمات وطريقة التحضير بين 3,30ev و 3,39ev [18].

في الممارسة العملية يتم الحصول على نصف الناقل من النوع فقط عن طريق التطعيم. ويمكن ان تكون معدلات التطعيم التي تم الحصول عليها عالية جدا (في حدود 10^{20} atome/cm³) مما يجعل إمكانية تحقيق مقاومة منخفضة جدا في حدود 10^{-4} cm [18].

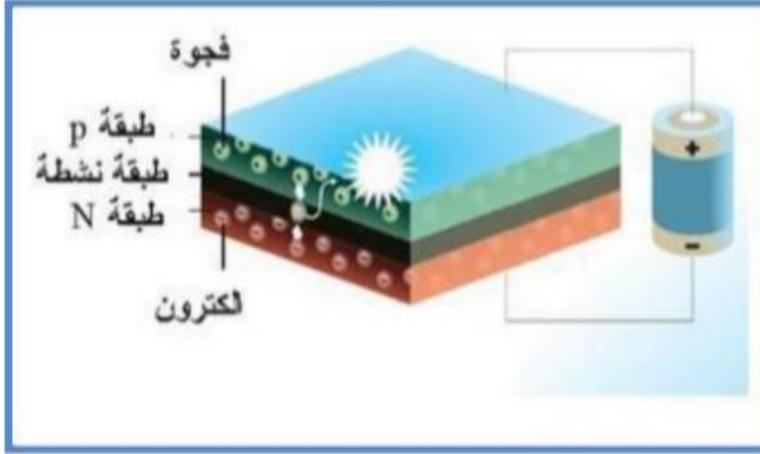
3-2-1 تطبيقات أكسيد الزنك:

لأكسيد الزنك عدة تطبيقات وهذا لامتلاكه خصائص كثيرة وهو متوفر في طبيعة بشكل كبير. ومن بين تطبيقاته نذكر منها:

❖ الثنائيات الباعثة للضوء:

يرمز لها ب LED يتكون من عدة طبقات من الاكاسيد الشفافة التي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة الى الضوء (فوتونات), حيث يدخل أكسيد الزنك في التطبيقات الثنائيات الباعثة للون الأزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة اثاره عالية. مبدا انبعاث الضوء في

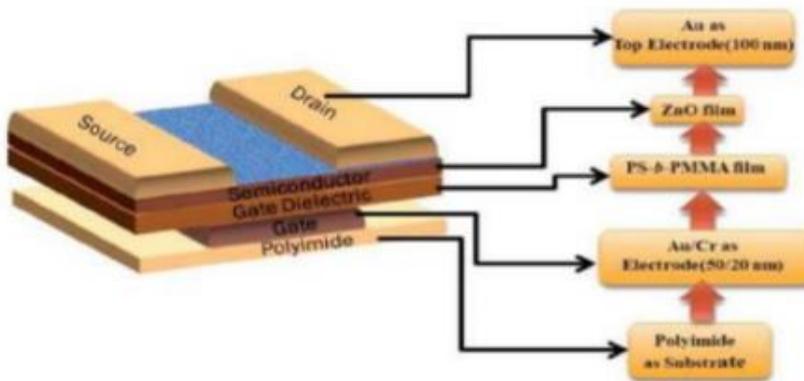
هذا LED هو انتقال الإلكترونات من الطبقة n والفجوات من الطبقة p الى طبقة النشطة بفعل تطبيق جهد كهربائي فيتحدان وينبعث الضوء كما هو موضح في شكل [19].



شكل (6-1): رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من انصاف النواقل

❖ الترانزستورات:

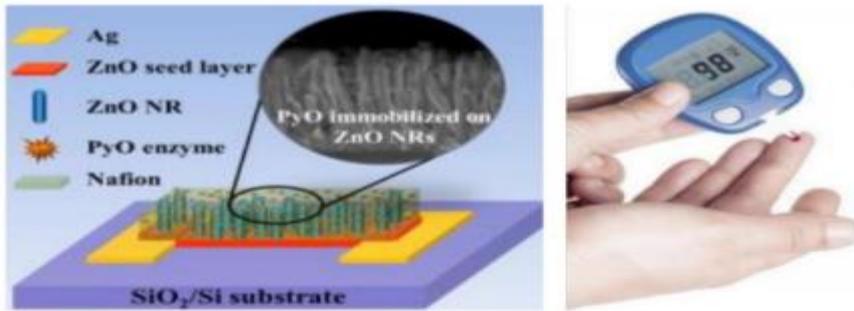
يمكن استخدام أكسيد الزنك كبديل للسيلكون في تطبيقات ترانزستورات الاغشية الرقيقة الشكل , حيث يتميز بشفافيته العالية في المجال المرئي وحركية عالية لحاملات الشحنة بمفعول الحقل بالإضافة الى انه يحتاج درجات حرارة اخفض اثناء المعالجات الحرارية [20].



شكل (7-1): ترانزستور الاغشية الرقيقة.

❖ الحساسات البيولوجية والحساسات الغازية:

يستخدم أكسيد الزنك في الحساسات البيولوجية وكذلك في الحساسات الغازية، كطبقة محولة تقوم بتحويل التغيرات الكهروكيميائية الناتجة عن تفاعل الطبقة العضوية المستقبلة النوعية مع الانزيمات او المركبات العضوية او الغازات الى إشارات كهربائية الشكل حيث يزيد أكسيد الزنك من كفاءة وحساسية هذه الأجهزة [21].

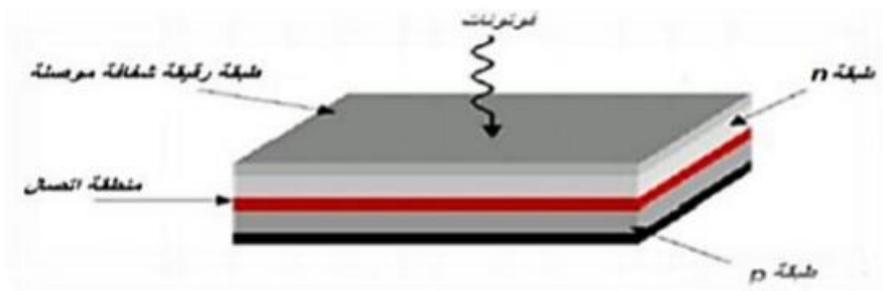


الشكل (8.1): استخدام ZnO في الحساسات البيولوجية

الشكل (8-1): استخدام ZnO في الحساسات البيولوجية.

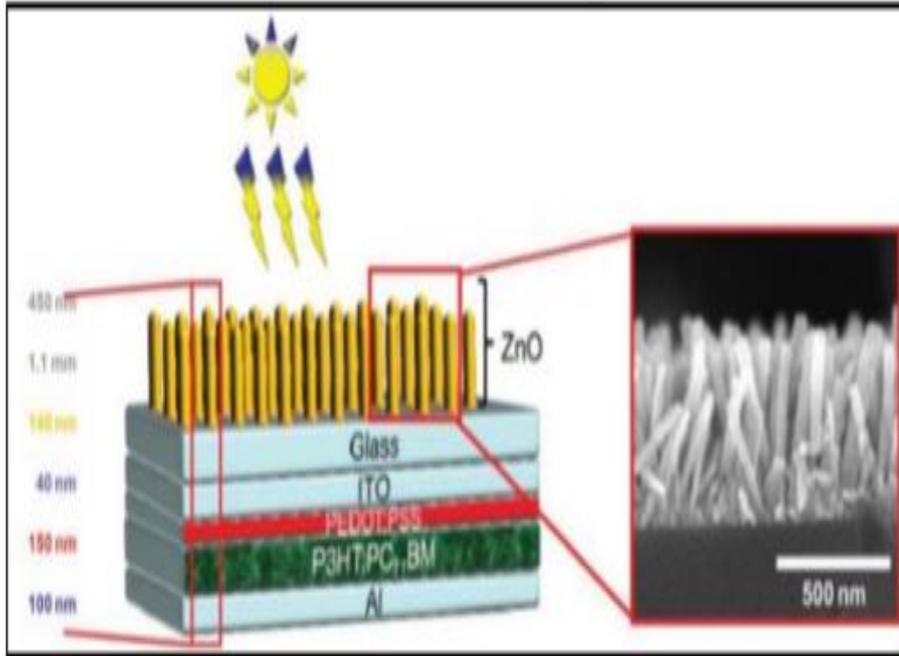
❖ الخلايا الشمسية:

تتكون الخلايا الشمسية من مواد نصف ناقلة تعمل على تحويل الطاقة الشمسية الى طاقة كهربائية وذلك بتأثير الضوء على هذه المواد , حيث يمتص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتعمل هذه الطاقة على اثاره الالكترونات الحرة في المادة فتنتقل الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة النقل كما هو موضح في الشكل. ويؤدي توسيع مساحة السطح الفعال لزيادة التفاعل مع الضوء ما يعمل على رفع الكفاءة وتحسين المردود [22].



الشكل (9-1): يوضح هيكل الخلية الشمسية.

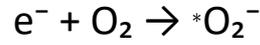
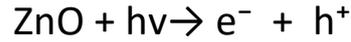
يمكن استخدام أكسيد الزنك كالكترود في الخلايا الشمسية كبديل لثنائي أكسيد التيتانيوم حيث يتميز بفجوة طاقة اعرض من الفجوة الطاقية لأكسيد التيتانيوم كأقل تكلفة التحضير منه. كذلك يمكن استخدامه في الخلايا الشمسية كطبقة مانعة لانعكاس بسبب امتصاصيته العالية للضوء في المجال فوق بنفسجي القريب ونفاذيته العالية في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب من الطيف كما في الشكل (10-1) التالي.



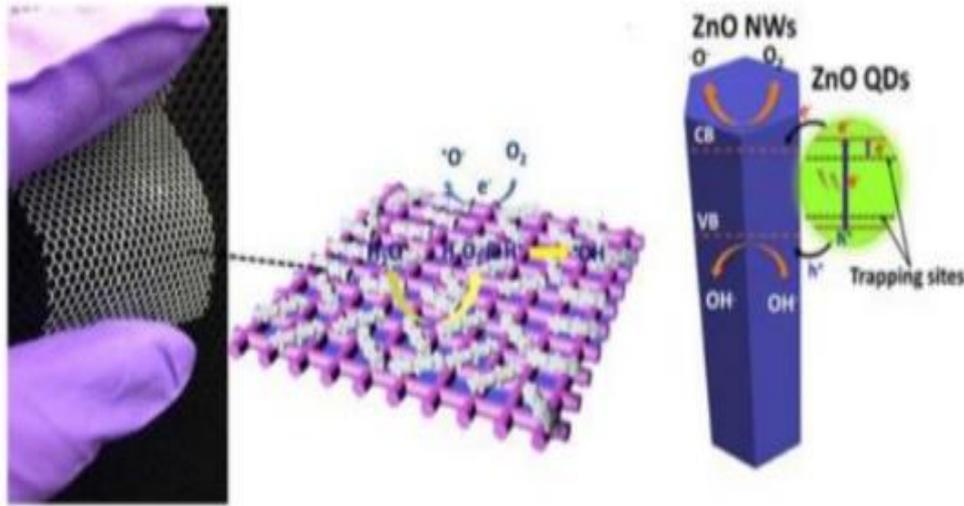
الشكل (10-1): استخدام كطبقة مانعة لانعكاس الاشعة الشمسية.

❖ المجال الطبي:

كانت تطلى المواد البوليميرية المستخدمة في المجال الطبي بالفضة نظرا لخاصيتها المضادة لنمو لبكتيريا اما حاليا يتم استخدام أكسيد الزنك لهذا الغرض حيث يتميز بالخاصية مضادة لنمو البكتيريا الشكل (11-1) حيث يمتص أكسيد الزنك الاشعاع فوق البنفسجي ذو الطول الموجي الأقل من 388nm تقريبا. فتنقل الالكترونات من حزمة التكافؤ تاركة فجوات الى حزمة النقل تتفاعل الثقوب مع الماء او مع الايونات الهيدروكسيل السطحية لتعطي جذر هيدروكسيل *OH اما الالكترونات تتفاعل مع جزيئات الاكسجين السطحية لتعطي جذر فوق الاكسيد O_2^-* وفق المعادلات التالية:



تتفاعل الجذور الناتجة ($\cdot\text{OH}$ و $\cdot\text{O}_2^-$) مع الخلايا البكتيرية الحية مما يؤدي الى تدميرها وانكماشها [23].



شكل (11-1): استخدام أكسيد الزنك كمضاد للبكتيريا.

3-1 أكسيد المغنيزيوم :

1-3-1 تعريف معدن المغنيزيوم :

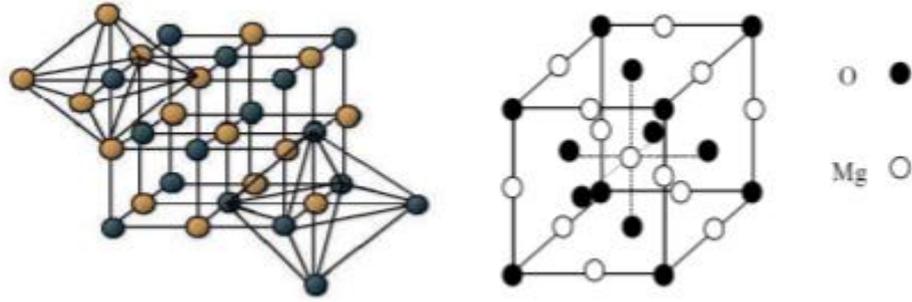
هو عنصر كيميائي معدني رمزه Mg يقع في المجموعة الثانية من الجدول الدوري وهو ابيض فضي المغنيزيوم من اخف المعادن الشائعة وهو احد اكثر المعادن وفرة علي وجه الارض. للمغنيزيوم 22 نظيرا معروف تتراوح اعددها الكتلية بين 19 و40 ثلاثة منها مستقرة ^{24}Mg و ^{25}Mg و ^{26}Mg وتتواجد في الطبيعة بنسب تقريبا 80/10/10 تبلغ كثافته النسبية 1.74 وكثافته $1740\text{Kg}/\text{m}^3$ [24].

الجدول (3-1): التالي يوضح الخصائص العامة للمغنيزيوم Mg

العدد الذري	12
الكتلة الذرية	24,305g.mol
الكتلة الحجمية	20°C a 1,74g.cm ⁻³
درجة حرارة الانصهار	650 °C
درجة حرارة الغليان	1107°C
الروابط الايونية (فان دير فالس)	0,16 nm
نصف القطر الايوني	0,065nm
النظائر	3
التكوين الالكتروني	3 s ² [Ne]
طاقة التأين الاول	737,5kJ.mol ⁻¹
طاقة التأين الثانية	1450kJ.mol ⁻¹
امكانية القياسية	-2,34 V

2-3-1 بنية أكسيد المغنيزيوم:

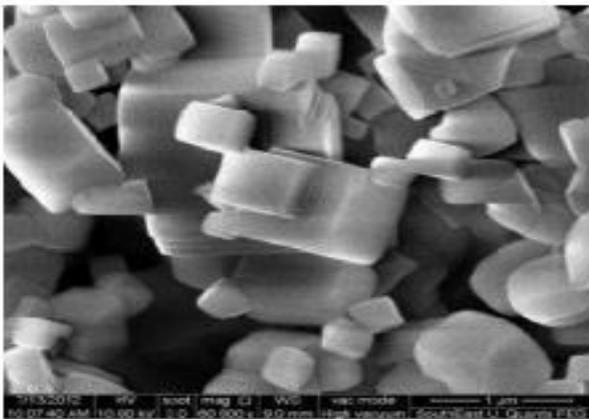
ينتمي أكسيد المغنيزيوم MgO للمنظومة البلورية ثمانية الوجوه (octaédrique) وفق تساند سداسي, له بنية بلورية مكعبة مشابهة للبنية البلورية للملح كلوريد الصوديوم (NaCl) لديه محاور بلورية متساوية الطول ومتعامدة $a=b=c= 4.2130 \text{ \AA}$ والزوايا المحورية (α, β, γ) قائمة بحيث ترتبط شوارد المغنيزيوم وايونات الاكسجين مع بعضها برابطة شاردية كما في الشكل (12-1) [25] :



الشكل (12-1): البنية البلورية لأكسيد المغنيزيوم [25].

وفيما يلي شكل بلورات أكسيد المغنيزيوم وكذلك صورة أكسيد المغنيزيوم بالمجهر الإلكتروني

الماسح SEM الشكل (13-1)



الشكل (13-1): يوضح اشكال بلورات أكسيد المغنيزيوم وصورة لأكسيد المغنيزيوم بالمجهر الإلكتروني الماسح

3-3-1 خصائص الفيزيائية وكيميائية لأكسيد المغنيزيوم:

يمثل الجدول (4-1) اهم خصائص الفيزيائية والكيميائية لاكسيد المغنيزيوم.

الجدول (4-1): يبين خصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد المغنيزيوم [25-26]

الخاصية	القيمة
---------	--------

المظهر	ابيض
درجة الانصهار	2825°C
درجة الغليان	3600°C
معامل الانكسار	1.7355 عند 589nm 1.7283 عند 750nm
الكثافة	3.58g/cm ³
الذوبانية	عمليا غير قابل للذوبان في الماء غير قابل للذوبان في الإيثانول قابل للذوبان في الاحماض ومحاليل ملح الامونياك
الوزن الجزيئي	40.304g/mol
الصلابة	5.5 الى 6.0 mohs
الكتلة المولية	40.3044g/mol
الحرارة النوعية عند 27	0.92885Kj/Kg.K
السعة الحرارية	8.88cal/Kmol
الموصلية الحرارية عند 267	60.0wat/mk
القابلية المغناطيسية	-10.2×10 ⁻⁶ cu cm/mol
الانتروبيا القياسية	644cal/Kmol
معامل التمدد عند 273K	10.8*10 ⁻⁶
الناقلية الحرارية عند 273K	42wm ⁻¹ K ⁻¹
ثابت العزل الكهربائي عند 1MHz	9.68
معامل المرونة	C ₄₄ =1.55,C ₁₂ =93,C ₁₁ =294

4-3-1 الخصائص الكهربائية لأكسيد المغنيزيوم:

أكسيد المغنيزيوم لديه قدرة عزل كهربائية عالية تجعله الأكثر استخداما في تصنيع الانابيب الكهربائية وانايب التدفئة [27].

5-3-1 الخصائص الضوئية والإلكترونية:

يمتلك أكسيد المغنيزيوم انعكاسا عاليا في المجال الأشعة فوق البنفسجي المرئية والقرينة ويمتلك قمة امتصاص مميزة عند 589nm , مما يكسبه استعمالات مختلفة في التطبيقات الأجهزة البصرية , كما يستخدم أكسيد المغنيزيوم ذو درجات النقاوة العالية في التطبيقات البصرية وكطبقة عاكسة رقيقة جدا film ابعادها (3- 0.7) μm معامل انكسارها 1.27 عند $1\mu\text{m}$ تستخدم من اجل تصنيع اشباه النواقل وتطبيقات الكترونية أخرى [29- 28 - 30].

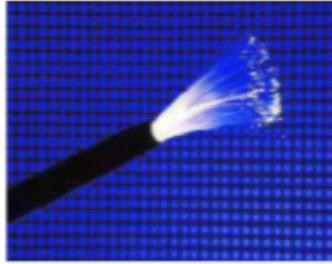
6-3-1 استخدامات أكسيد المغنيزيوم MgO:

يدخل أكسيد المغنيزيوم في تصنيع الزجاج والالياف الزجاجية الضوئية التي عبارة عن خيوط رقيقة شفافة لا يتجاوز سماكتها سماكة الشعرة، تقوم بنقل المعلومات بعد تحويلها الي الضوء من المرسل الي المستقبل فهي تصنع من مادة زجاجية نقية يدخل أكسيد المغنيزيوم في تركيبها في الأنواع عالية المتانة بنسب مختلفة تصل الي 10 [31 – 32].

والشكل (15-1) التالي يوضح اهم استخدامات أكسيد المغنيزيوم [33].



تشكيل أفلام رقيقة



الزجاج الضوئي



المضافات الغذائية



المواد اللاصقة



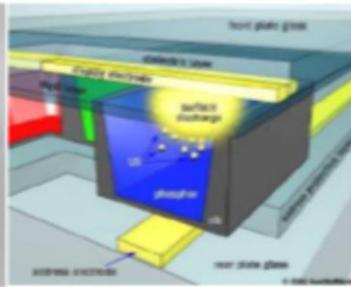
متحات المطاط



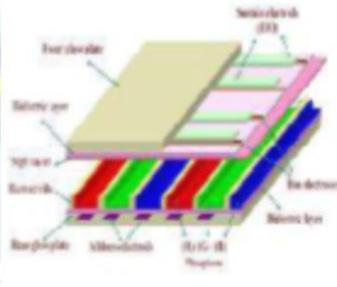
الأنابيب الحرارية



عزل المعادن في الكابلات



شاشة عرض البلازما



أشباه الموصلات

الشكل (14-1): يوضح استخدامات أكسيد المغنيزيوم [33].

مراجع الفصل الأول :

- [1] غمام عمارة ز – عياشي عمر ص – غربي س _ دراسة بعض الخصائص البنيوية والضوئية لشرائح أكسيد النيكل المطعم بالباريوم _ فيزياء الاشعاع والطاقة _ جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي .
- [2] زينب أولاد العربي – سهام القريدة - تاثير التطعيم الثنائي بالفلور والكوبالت علي الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للاغشية الرقيقة لأكسيد الزنك مرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري _ فيزياء الاشعاعات _ جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2020 .
- [3] فرج الله منال _ تحضير و دراسة تاثير تطعيم أكسيد القصدير SnO_2 علي بعض الخصائص الفيزيائية _ مذكرة ماستر اكاديمي- فيزياء طاقوية طاقات متجددة _ جامعة محمد خيضر بسكرة 2022 .
- [4] نقودي نريمان _ دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لاغشية أكسيد القصدير (SnO_2) المطعمة بالنيكل (Ni) والمرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري . فيزياء تطبيقية طاقة واشعاع _ جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي 2018 .
- [5] دروج ش- خذري سمية _ تحضير و دراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات _ فيزياء الطاقة و الطاقات المتجددة _ جامعة محمد خيضر بسكرة 2020.
- [6] محمدي ع القادر _ دراسة الطبقات ذات الخاصية المغناطسية _ فيزياء تطبيقية _ جامعة محمد بوضياف المسيلة 2017 .
- [7] طيب ارفيس _ الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي _ فيزياء التطبيقية _ جامعة محمد بوضياف _ المسيلة 2018.
- [8] محمدي عبد القادر – دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطسية – فيزياء تطبيقية – جامعة محمد بوضياف المسيلة 2017.

[9] دروج.ش- خذري.سمية _ تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة التركيز وعدد الطبقات _ فيزياء الطاقة و الطاقات المتجددة 2020 .

[10] C.PAGES , Thèse de doctorat , Université Toulouse III- paul sabatier (2007).

[11] L.Svob, C.Thiandoume , A.Lusson , M.Bouanani , Y.Marfaing et O.Gorochov .

-p-type doping with N and Li acceptors of ZnS grown by metalorganic vapor phase epitaxy- Applied physics Letters 76 (2000) .

[12] مرغني إسماعيل عبد الرحمان _ دراسة وتطوير طبقة NiO/FTO علي الزجاج باستخدام تقنية الرش الكيميائي _ فيزياء و الاشعاع _ جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي . 2021

[13] A-ZEMOURI – Etude leffet de Molybdéne sur les propriétés optoélectroniques des film minces de ZnO élaborés por spray pyrolyse pour lapplication photovoltaïque – UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF- M SILA 2022 .

[14] L-BAGHRICHE -ELABORATION ET CARACTERISAYION DES COUCHES MINCES D OXYDE DE ZINC ET SULFURE DE ZINC PREPAREES PAR SPRAY ULTRASONIQUE -UNIVERSITE FRERES MENTOURI 2015

[15] MEMOIRE DE MASTER _ Synthése et caractérisation des couches minces de ZnO : Al élaborée por spray pyrolyse _ Science de la Matière _ Physique des Matériaux Université Larbi Tébessi _ Tébessa .

- [16] فطيمي مريم – خرفي هاجر _ الدراسة النظرية لانابيب النانوية لأكسيد الزنك ZnO _ فيزياء مواد _ جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2022.
- [17] مزور امينة _ تحضير مسحوق أكسيد الزنك (M : Cu , Ag) M_ZnO بابعاد نانومترية واختبار نشاط التحفيز الضوئي _ فيزياء المواد _ جامعة محمد الصديق بن يحي _ جيل _ 2022 .
- [18] محمدي عبد القادر- دراسة الخصائص الفيزيائية للاكاسيد الشفافة ذات البني النانوية _ أطروحة الدكتوراه - فيزياء تطبيقية جامعة محمد بوضياف _ المسيلة 2022 .
- [19] A DOUAYAR _ Contribution a létude des proprietes structurales ;optiques et electrique des couches minces de l oxyde de zinc(znO) dope (fluor .Indium.Aluminium et neodyme)_ ,These de doctozt,Universite Mohammed V _AGDAL,2013
- [20] y_H HAWANG ,S_J .SEO,B_S BAE Fabrication and characterization of sol_gel _derived zinc oxide thin_film transistor .Mater .Res Vol .25,No 4, 2009
- [21] H.SHOKRY ;A.B.KASHYOUT ;IMORSI ;A.A.A.NASSER ;A.RAAFAT - fabrication and characterization of gas sensor micro-arrays – sensing and bio -sensing research ,1,31-35,2014
- [22] N.BOUHSSIRA -Elaboration des film M inces d oxyde de zink par evaporation et par pulvérisation magnétron et etude de leurs propriétés -thèse de doctorat – Université Constantine 2013 .
- [23] L. LU ,M.WONG, -The Resisitivity of Zinc Oxide Under Different Annealing Configurations and Its Impact on the Leakage

Characteristics of Zinc Oxide Thin-film Transistors – IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES , VOL ,61 ,NO .4,2014 .

[24] Master _ Etude des propriétés optoélectroniques du MgO : Mu préparé par la technique ^Dip-coating^ _ Génie des matériaux _ Université Ibn Khaldoun _ Tiaret _ 2014

[25] سوداني رباب -قريده صباح _ دراسة نظرية لأكسيد المغنسيوم MgO باستخدام نظرية دالية الكثافة DFT _ فيزياء مواد جامعة قاصدي مرباح ورقلة _2021.

[26] Master _ Optical and electrical properties of MgO thin films _ Energy Physics and Renewable Energies _ University Mohamed Khider of Biskra 2019 .

[27] BELAY G , 2015 – Magnesium Oxide Powder Manufacturing Industry Establishment. Executive Summary , Addis , Ethiopia .

[28] A .O . R . SUREND ,2015 – An Introduction To Ceramics and Refractory . CRC Press. Taylor and Group, an Informa business , New Yourk.

[29] TANKA N ,KIMATA H , TAKASHIMA T ,KIZUKA T ,1998- Ultimate Observation of Tungsten Atoms and Clusters Adsorbed on Single Crystalline MgO Films . School of Engineering , Nagoya University , Chikusa-Ku , Nagoya 464-01, Japan PP265-267.

[30] Hazardous Substances Data Bank (HSDB).

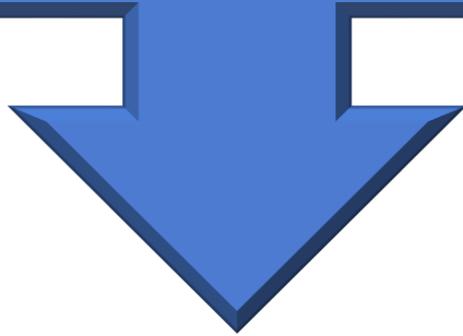
[31] SONKAR A , 2017 – What are the applications of MgO . Quora , Banaras Hindu University S .A.

[32] HARTMAN M , TRANKA O , SVOBODA , 2008 – Fluidization Characteristics of Dolomite and Calcined Dolomite Particles . Chemical Engineering Science , Val .55, PP : 6269 -6274 .

[33] ايه الله عبد اللطيف دحدوح , 2017 – دراسة تفكك حجر الدولوميت المحلي وفصل أكسيد المغنزيوم جامعة حلب – سوريا .

الفصل الثاني : تقنيات

الترسيب وطرق التحليل



II- مقدمة:

في السنوات الاخيرة كان هناك اهتمام كبير بالمساحيق النانوية المستخدمة في تحضير الاغشية الرقيقة لامتلاكها خصائص فيزيائية جيدة تفوق المواد المايكرويه البحوث المتعلقة بدراسة المواد النانوية تركزت بصورة كبيرة على طرق التحضير ودراسة الخصائص التركيبية والمجهرية والبصرية ودراسة تطبيقاتها في مجالات مختلفة [1].

حظيت الاغشية الرقيقة الاكسيد الزنك باهتمام كبير للخصائص البصرية باستخدام تقنيات الطلاء المختلفة في كثير من حالات، اظهرت اقطاب اكسيد الزنك النانوية المتوافقة جيدا أفضل من حيث النفاذية المرئية العالية [2].

سنتعرف في هذا الفصل علي مفهوم الاغشية الرقيقة، ومراحل نموها والطرق الفيزيائية والكيميائية لترسيبها والطريقة المتبعة في بحثنا هي المحلول الهلامي Sol-Gel بتقنية اللف الدوارني (spin coating), وسنتعرف كذلك على مختلف طرق التحليل التي سنقوم بدراستها.

II-1 مفهوم الاغشية الرقيقة:

هي عبارة عن ترتيب لعناصر مادة في بعدين بحيث يكون البعد الثالث، الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة هو بالسلك حيث لا يتعدى الواحد ميكرومتر. في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود السطوح في الخصائص، ولكن في حالة الطبقات الرقيقة يكون العكس تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب، حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية. ترسب الاغشية الرقيقة دائما يكون علي الركيزة تستند اليها وتكون من الزجاج، السيلكون، الالمنيوم وغيرها اعتمادا علي طبيعة الدارسة او الحاجة العلمية لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة اثناء تحضير الغشاء وهي ان الطبيعة الركيزة لها اثر كبير على خصائص البنيوية للأغشية الرقيقة المرسبة عليها [2].

2-II مبدا ترسيب الطبقات الرقيقة :

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب ان تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة, بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى فالس دير فان او التفاعل كيميائيا معها بحيث تكون هذه الجسيمات اما ايونات او جزيئات وقد تكون ذرات اما بالنسبة لوسط النقل قد يكون سائل او صلب او غاز او فراغ [3].

➤ **حالة وسط صلب:** في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية.

➤ **حالة وسط النقل سائل:** تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا وكمثال على هذا نذكر الطريقة المعتمدة في دراستنا هلام سائل.

➤ **حالة وسط النقل غازي او فراغ:** يعتبر هذا الوسط اكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي لأبخرة، ويختلف الوسط الغازي عن الوسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر المسار بين تصادمات [3].

تجدر الإشارة الى انه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة, اضافة الى ذلك فان تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة ذات التصاق جيد بالركيزة [3].

3-II مراحل توضع الطبقات الرقيقة :

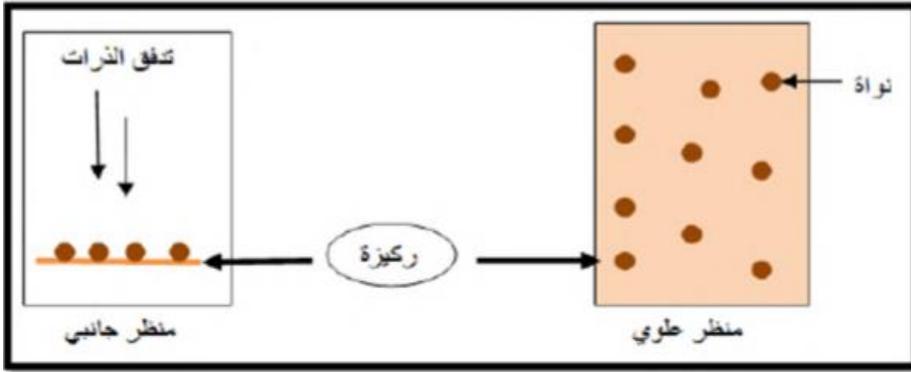
لترسيب الطبقات الرقيقة يجب اتباع الشروط التجريبية وذلك لأنها بنيتها المجهرية حساسة للغاية فان كل المراحل سوف تخضع الي ثلاث خطوات لترسيبها [4].

- تحضير المواد المرسبة المناسبة على شكل ايونات، جزيئات، ذرات: كمحلول.
- نقل هذا المواد المرسبة الى الركيزة
- وأخيرا يتم تكثيف هذا المواد على الركيزة التي تكون في الغالب زجاج, اما بطريقة مباشرة او عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسيبات صلبة.

ومن هنا ثلاث مراحل هما: التوضع - الالتحام - النمو [4].

1-3-II مرحلة التوضع (الترسيب):

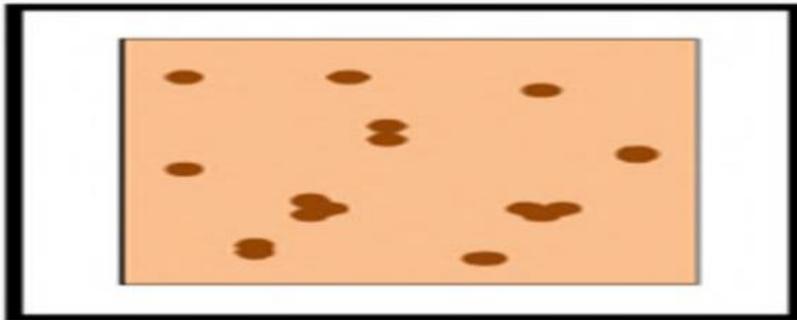
يظهر في هذا المرحلة على الواجهة العلوية للركيزة تجمعات عناصر صغيرة من المادة المرسبة، يطرأ عليها تغيرات على حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور بنية الي بنية فيزيائية وكيميائية جديدة، تحول هذه المواد الى رذاذ ورش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل الذرات هذه المادة مع السطح الركيزة وتشكل ما يعرف باسم نوى [5].



الشكل (1-II): يوضح مخطط مرحلة تموضع الذرات [5].

2-3-II مرحلة الالتحام:

عند زيادة حجم النوى المتشكلة في المرحلة السابقة فيما بينها وتتقارب من بعضها تدريجيا مشكلة جزر على سطح الركيزة بحيث تتميز هذه المرحلة بالتحام المجموعات فيما بينها لتشكل طبقة تغطي الركيزة [5].

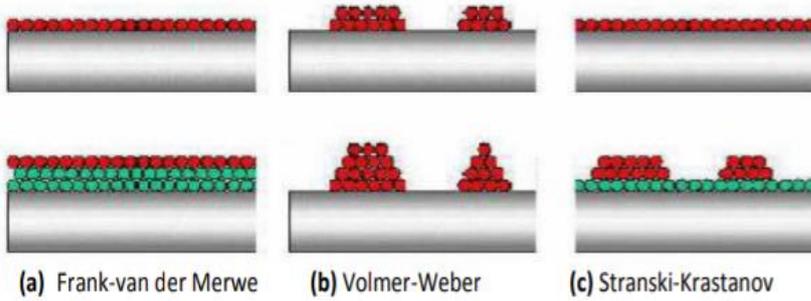


الشكل (2-II): يوضح مرحلة الالتحام بين النوى [5].

3-3-II مرحلة النمو :

هي مرحلة الاخيرة في تشكل الطبقات الرقيقة حيث يزداد حجم الجزر لتقترب من بعضها بعض لتصل الى مرحلة الالتحام مشكلة حبيبات التي بدورها تشكل الطبقة الرقيقة على سطح الركيزة ويفصل بين الجزر ما يسمى بحدود الحبيبات، فقط لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث انماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي:

- ✓ نمط نمو ثنائي الابعاد (2D) يتم فيه ترسيب الذرات طبقة علي طبقة على الركيزة ويدعي عادة بنمط (Frank –Van der Merwe) .
- ✓ نمط النمو ثلاثي الابعاد (3D) يتم فيها نمو الطبقات الرقيقة عموديا على سطح الركيزة على شكل مجموعات ويسمي النمط (Volmar-Webr).
- ✓ نمط المختلط ويسمي عادة نمط (Stanski -Krastanov), وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين [5] وتوضح كل هذه الانماط في الشكل (3-II):



الشكل (3-II): يوضح انماط نمو الطبقات الرقيقة

4-II تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة :

يوجد عديد من تقنيات المهمة في مجال الطبقات الرقيقة مما ادي الباحثين الى استخدام طرق مختلفة لتحضيرها وهذا نتيجة تطور العلمي مما جعلها على درجة عالية من الدقة، كما ان استخدام دون غيرها يعتمد على عدة عوامل اهمها [6]:

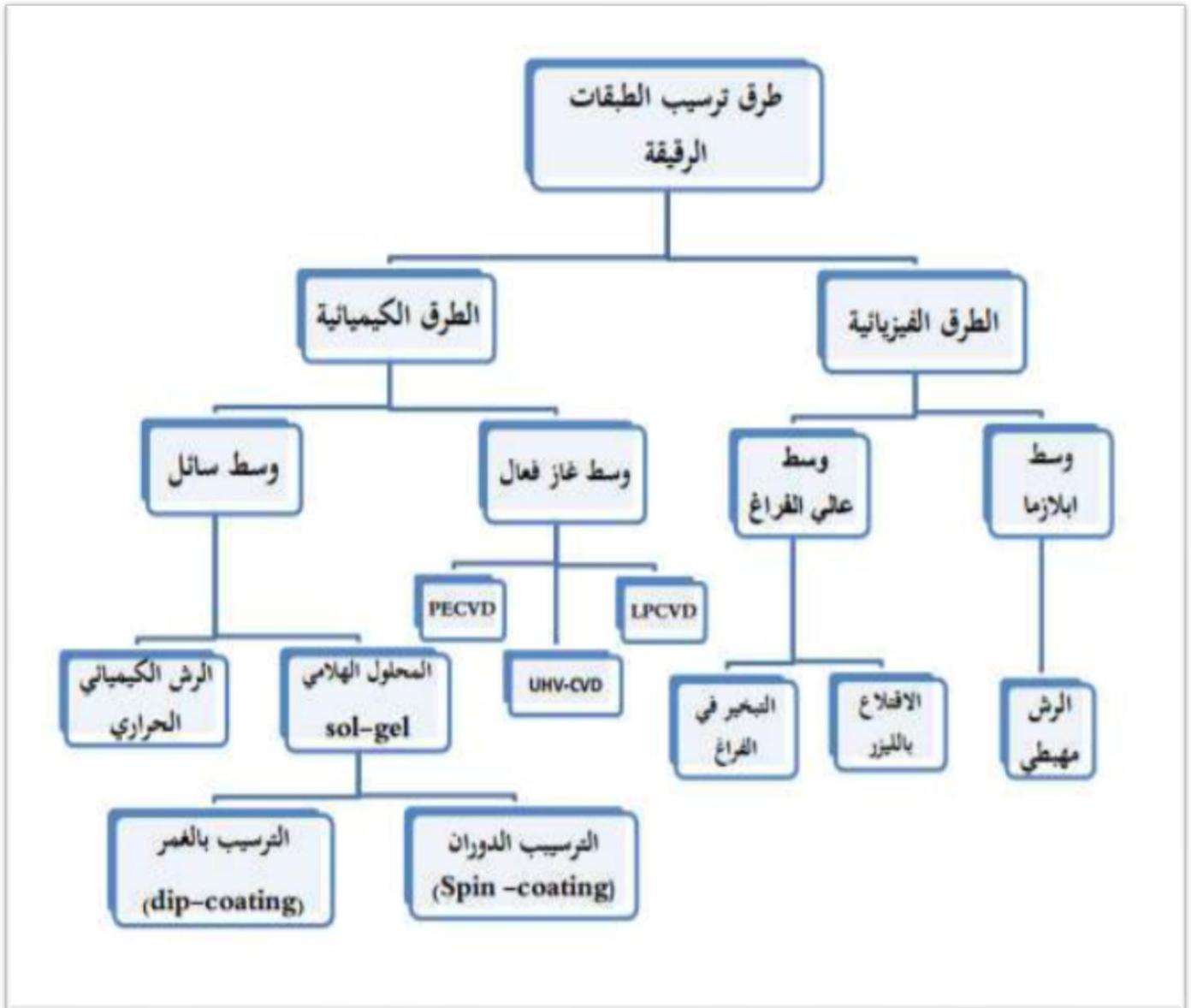
- نوع المادة المستخدمة.
- مجال استخدام الطبقات المحضرة.
- كلفة التحضير.

▪ طبيعة الركيزة التي سيتم ايداع الشريحة عليها.

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد اخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الاخر تكون معقدة واقل توفير [6].

وعليه يوجد صنفين اساسيين من طرق الترسيب وهي الطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية.

مخطط التالي يوضح مختلف تقنيات طرق تحضير الاغشية الرقيقة [11].



الشكل (4-II): يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة [11].

II-4-1 الطرق الفيزيائية :

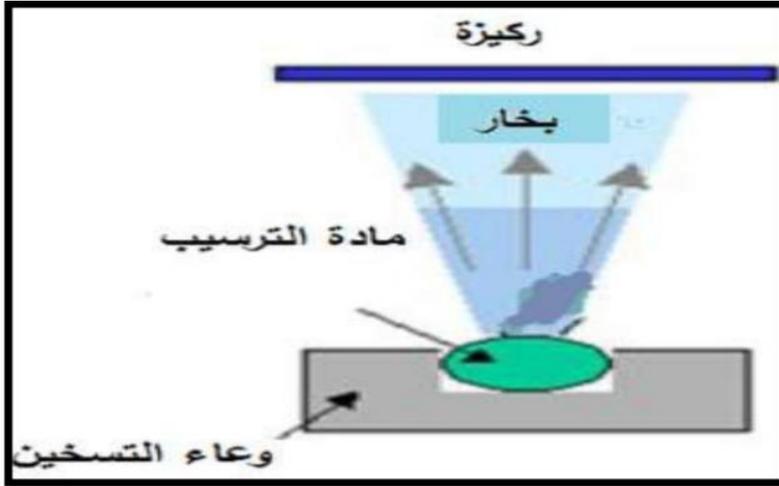
الطرق الفيزيائية لترسيب هي تقنية تسمح بتحويل الذرات من مصدر ما الى سطح الركيزة وتتمثل في الترسيب الفيزيائي الابخرة، التريذ و غيرها من الطرق [7].

II-4-1-1 الترسيب الفيزيائي الابخرة (PVD):

هذه التقنية تعتمد على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) فهي تعد من التقنيات الغير الملوثة كما ان الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة، ويوجد الاكثر طرق استعمالا في هذه التقنية نجد طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الاقتلاع بالليزر [7].

أ-التبخير تحت الفراغ:

هذه التقنية تعتمد على تبخير المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها لدرجات حرارة عالية وهذه العملية تحدث داخل غرفة مفرغة من الهواء، المواد المبخرة تترسب على الركيزة عن طريق التكثيف والتي يتشكل على سطحها طبقة رقيقة من المادة المبخرة كما يوضحها الشكل [8].

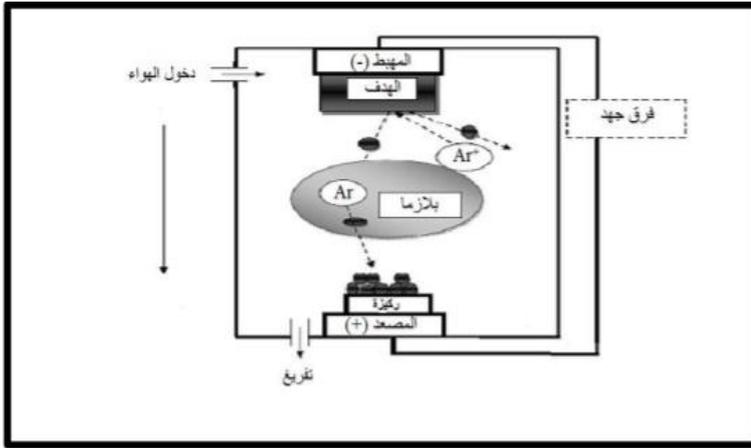


الشكل (II-5): يوضح رسم تخطيطي لجهاز التبخر في الفراغ [8]

ب- الرش المهبطي:

هي طريقة يتم فيها طرد الذرات من سطح المادة عندما يكون هذا السطح عالقا بجزيئات نشطة كافية عن طريق قصف السطح، تتم هذه الطريقة على توضع الركيزة داخل غرفة

تحتوي على غاز (غاز الارغون عموما و احيانا يتم ادخال غاز ثاني بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة) في ضغط منخفض فيحدث تفريغ هذا التفريغ يلعب دور في تأين ذرات، هذه الايونات تسرع بفرق جهد لتصطدم بالمهبط بطاقة كبيرة، تقتلع ذرات من المهبط بسبب الاصطدام وتتوضع على الركيزة [9] الشكل (6-II) يوضح ذلك:

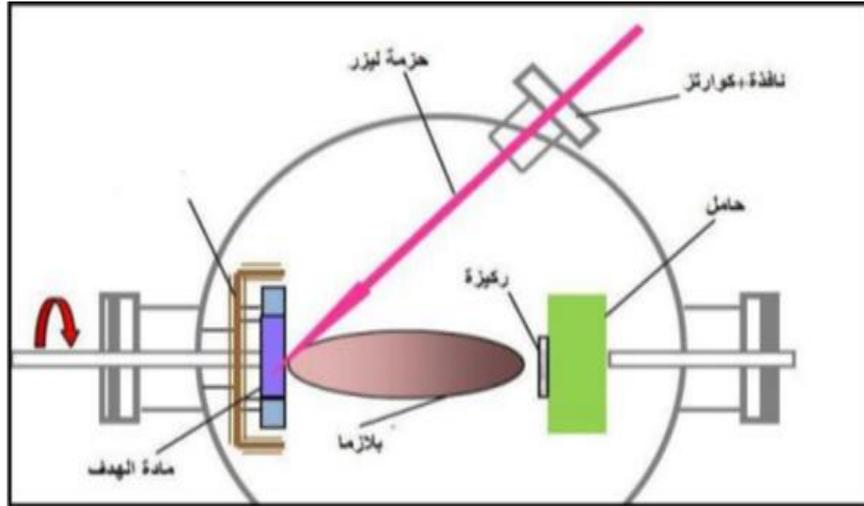


الشكل (6-II): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش المهبطي [7]

ج-الاقتلاع بالليزر:

تعتمد هذه التقنية على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة على سطح هدف كبير فيمتص هذا الاخير الشعاع جزئيا [10]. يتم تسليم طاقة الليزر على شكل نبضات الى المادة المستهدفة، مما يؤدي الي تبخرها بسرعة وتوليد عمود من البلازما والجزيئات الصغيرة، يتم وضع الركيزة بالقرب من الهدف ويستخدم تيار من الغاز الخامل (مثلا الارجون) للتحكم في اتجاه وتدفق المادة المتبخرة على الركيزة بطريقة مضبوطة طبقة تلو طبقة [12].

الشكل (7-II) يوضح المبدأ الاساسي لتقنية الاقتلاع بالليزر .



الشكل (II-7): يوضح مبدأ اقتلاع الليزر [10]

II-4-2 الطرق الكيميائية :

تعتمد هذه الطرق على تحضير الاغشية للمواد من محاليلها او محاليل مركباتها. ومن بين هذه الطرق نذكر منها [14]:

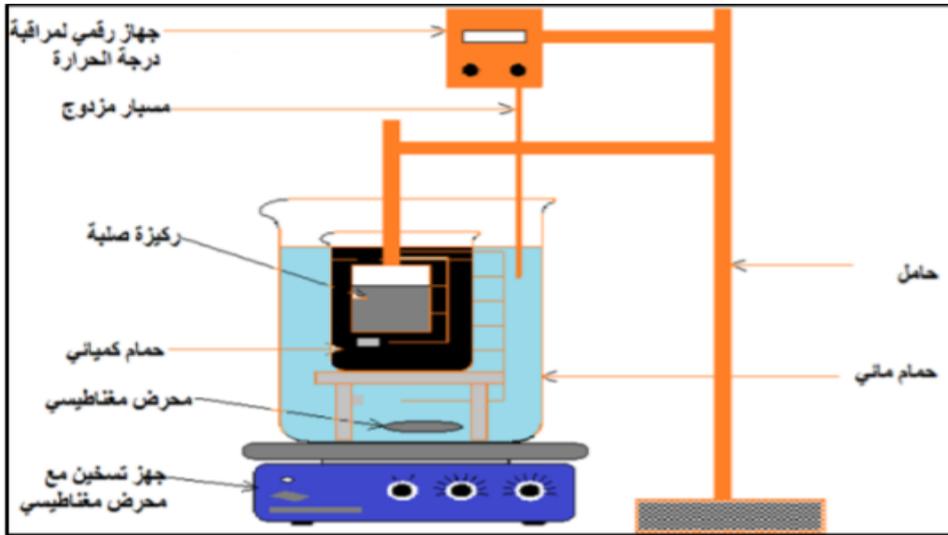
II-4-2-1 تقنية الترسيب عن طريق الحمام الكيميائي :

ان الترسيب الكيميائي هو تقنية قديمة جدا، وتعرف ايضا باسم تقنية نمو المحلول، ان الاغشية الرقيقة المتحصل عليها عن طريق الترسيب الكيميائي ناتجة عن تفاعلات كيميائية تحدث داخل محلول كيميائي فهي تقنية ترسيب فيها الاغشية الرقيقة على الركيزة مغمورة جزئيا في محلول مخفف يحوى على شوارد معدنية ومصدر شالكوجيني.

يمكن التحكم في التفاعل من خلال عدة عوامل منها:

- تركيز المصادر.
- درجة حرارة المحلول.
- درجة الحموضة المحلول.
- زمن الترسيب.

اغلب الترسيبات تحدث في المحاليل القاعدية وذلك لمنع الترسيب الهيدروكسيدات المعدنية في المحلول يجب ان تعقد الشاردة المعدنية، ويمكن ان يكون المعقد (NAOH) او الأمونياك وهو الاكثر استخدام [13].



الشكل (8-II): البروتوكول التجريبي لتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي [13]

➤ مزايا هذا التقنية:

- ✓ تتطلب درجة حرارة ترسب منخفضة.
- ✓ تعد طريقة ملائمة لتحضير اكاسيد وكبريتات المواد.
- ✓ تمتاز هذه الطريقة بعدم احتياجها لتقنيات متقدمة واجهزة معقدة [13].

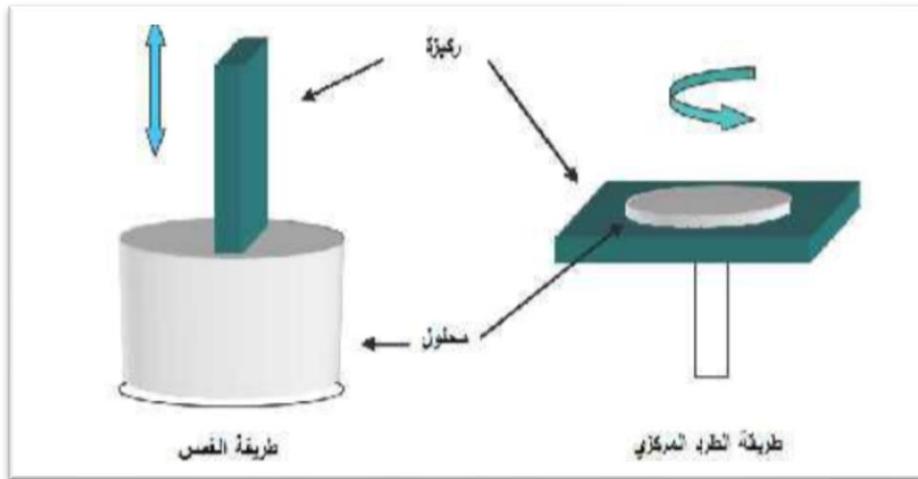
➤ عيوب هذا التقنية:

- ✓ لا يمكن استخدام هذه لترسيب المواد السميكة جدا، ومن ثم فان الغطس المتكرر لا يؤدي الى سمك أكبر من بعض ميكرونات.
- ✓ فرص انفصال الاغشية عالية جدا.
- ✓ ليس من سهل ان يتم تطعيم اغشية النصف الناقل النقي اثناء تشكل الغشاء الرقيق [13].

II-4-2-2 تقنية المحلول الهلامي (Sol-Gel):

وهي الطريقة المتبعة في هذا العمل، تعتبر هذا التقنية من اكثر الطرق شيوعا واقتصادا في انتاج الاغشية [14] فهي لديها ميزة تسمح بإنتاج جزيئات ذات حجم وابعاد وتركيب وبنية محددة، تستخدم هذه التقنية بشكل واسع في التطبيقات العلمية كتصنيع المرايا الباردة وساخنة والعدسات ومجزئات الحزمة الضوئية الى غيرها من التطبيقات بشكل افضل و بسعة اكبر وتكلفة اقل.

تعتمد تقنية سول-جل على مفهوم الكيمياء المحاليل او ما يسمى بالكيمياء الرطبة اذ تجري فيها معالجة الطور السائل المعلق (Sol) وتحويله الى طور الصلب (Gel) يمكن ترسيب المحلول على سطح الركيزة على شكل غشاء رقيق باستخدام تقنيات الطلاء مختلف [15].



الشكل (II-9): مخطط لتقنية هلام – سائل (طريقة الغمس وطريقة الدوران) [14].

➤ طريقة الترسيب بالدوران (الطرد المركزي) spin coating :

يتم في هذه الطريقة توزيع مادة المرسبة على سطح الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي، وبالتالي حصول على طبقة ذات سمك منتظم نسبيا وهذا بفضل الدوران الركيزة وانتشار المحلول عليها. هذه الطريقة مهمة في صناعة الافلام الرقيقة في الميكروالبيكترونيك وغيرها

[16]....

طريقة الترسيب الدوراني تمكن من حصول على وجه واحد مرسب بينما طريقة الغمر تمكن من حصول على وجهين مرسيين. ولهذه الطريقة أربع خطوات أساسية وهي [16]:

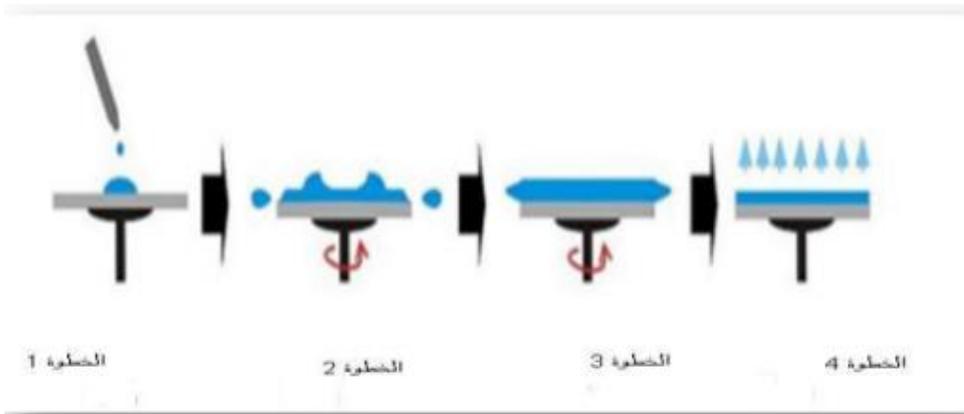
- ✓ يوضح محلول الترسيب على الركيزة ويتم توزيع المحلول على كامل سطح الركيزة
- ✓ يتم تسريع الركيزة بدوران حلزوني الى غاية السرعة القصوى المطلوبة حيث يتجانس توزيع المحلول بفعل قوة الطرد المركزي
- ✓ في هذه المرحلة تدور الركيزة بسرعة ثابتة حيث تتحكم قوى اللزوجة في سمك الطبقة.
- ✓ في المرحلة الأخيرة تتحكم نسبة تبخر المذيب في سمك الطبقة وفي هذه الخطوات تتحول الطبقة الى جيلتين.

■ مزايا طريقة الترسيب بالدوران:

- كمية صغيرة من سائل الترسيب تكفي لمسح كامل سطح العينة.
- تستعمل لترسيب طبقات متوالية مختلفة على نفس الركيزة.
- الية الترسيب سريعة جدا.

■ عيوب طريقة الترسيب بالدوران :

- ظهور الغبار على ركيزة.
- تتطلب خواص محددة للمذيب.
- تظهر اشكالية انتظام السمك في الركائز الكبيرة.



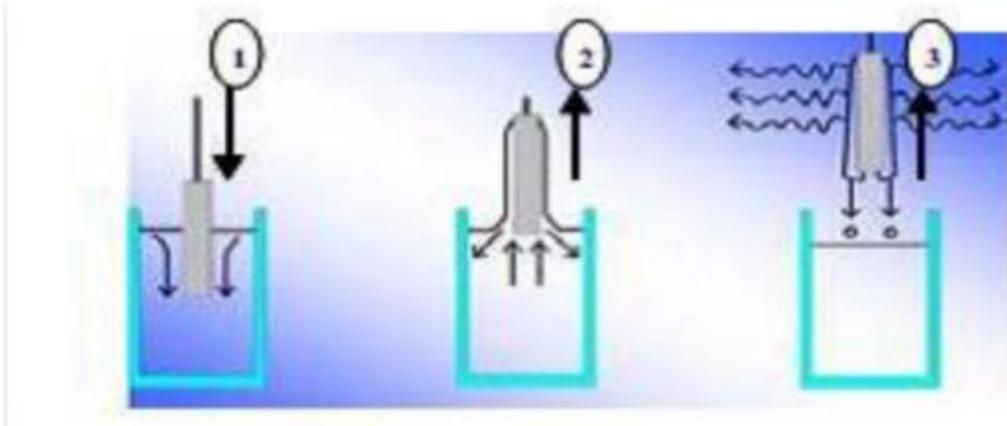
الشكل(II-10): يوضح خطوات تقنية الترسيب بالدوران [16].

➤ طريقة الترسيب بالغمر او الغمس Dip Coating:

مبدأ هذا الطريقة غمر الركيزة في المحلول ثم السحب بسرعة ثابتة بدون اهتزاز في المحيط وفي درجات حرارة محددة ومنه الحصول على طبقات عالية الجودة [10] حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس، واخير تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة يمكن شرح الطريقة في ثلاثة خطوات أساسية [14]:

- ✓ غمر الركيزة.
- ✓ سحب الركيزة بسرعة.
- ✓ تبخر المركبات المتطايرة.

شكل (11-II) يوضح خطوات الأساسية لطريقة الترسيب بالغمر او الغمس



الشكل (11-II): يوضح خطوات الاساسية لطريقة الترسيب بالغمر او الغمس [16].

إيجابيات وسلبيات طريقة الغمر او الغمس [31]:

◀ إيجابيات طريقة الغمر:

- الحصول على طبقة رقيقة ذات نقاوة عالية.
- اجراء تجارب في درجة حرارة منخفضة.
- الحصول على طبقة متجانسة والتحكم في نسبة التطعيم.
- يمكن الترسيب على الوجهين.

- سهولة تحضير المواد وبساطة المعدات المستعملة.
- تكلفة طاقة المنخفضة.
- سهولة التطعيم.

◀ سلبيات طريقة الغمر:

- كثرة الكميات المحضرة من المذيبات العضوية.
- التكلفة الكبيرة للمواد الأولية المستعملة.

II-5 تقنيات التحليل :

تسمح تقنيات التحليل لدراسة مختلف خصائص الطبقات الرقيقة بما فيها الخصائص الضوئية والبنوية التي سنتعرف عليها.

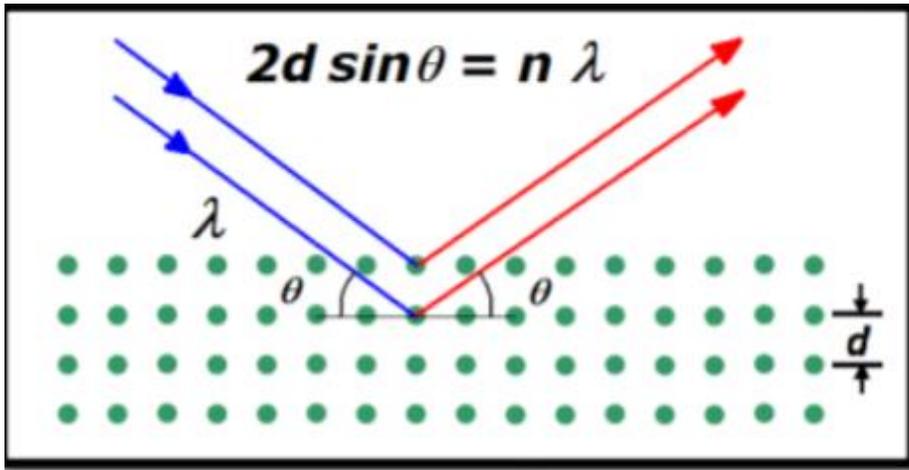
II-5-1 الخصائص البنوية :

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الاغشية المتحصل عليها، من طبيعة ونظم وصفها ونوع المستويات البلورية، وتساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة تبعا لتغير ظروف التحضير ونوع ونسب مواد التطعيم وغيرها من المؤثرات الأخرى. حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة احدى التقنيات المختلفة لحيود الاشعة السينية [17].

II-5-1-1 انعراج الاشعة السينية (DRX) :

تستخدم تقنية الاشعة السينية لمعرفة طبيعة التركيب البلوري والاطوال البلورية الرئيسية والاتحاد السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة الترتيب الذري لها [18], اكتشف العالم رونجن الاشعة السينية سنة 1895 ولقد تطور العمل بهذا المجال بشكل واسع وكبير لمعرفة التركيب الذري, حيث ازدادت طرق استخدام الاشعة السينية في اكثر من مجال , حدد العالم لوي خلال سنة 1962 انطلاق من شبكية بلورية طول الموجة الاشعاعات X, وبالتالي اصبح من ممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة الاشعة السينية.

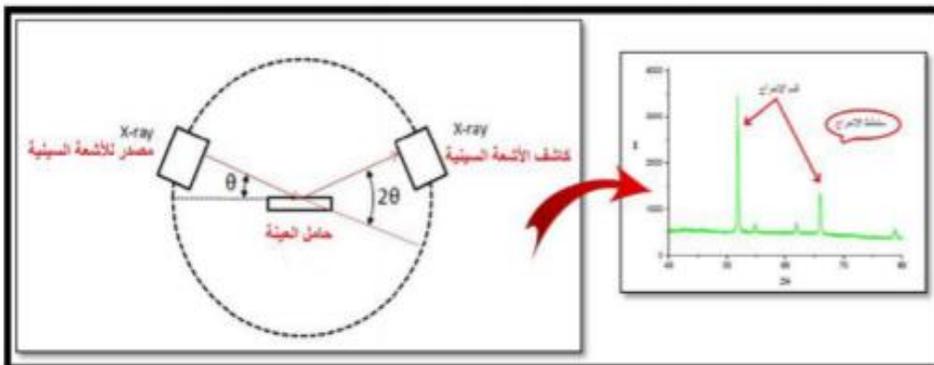
حيث تعتمد هذه الطريقة على تعريض العينة الى اشعة سينية أحادية الطول الموجي, جزء من هذه الاشعة ينعس عن طريق المستويات الذرية لبلورات في اتجاهات معينة وبشدة مختلفة, وهذا تبعا لتوجيه المستويات وعددها فيتم تسجيل شدة الاشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف (2θ) للشعاع, كما هو موضح في الشكل (12-II).



الشكل (12-II): مخطط يوضح انعراج الاشعة السينية على المستويات البلورية

II-5-1-2 مبداء انعراج الاشعة السينية:

عند توجيه حزمة الليزر احادي الطول الموجي نحو المادة المدروسة (العينة) متعددة البلورات، جزء من هذه الحزمة ينعكس عن طريق المستويات الذرية في البلورات في اتجاهات معينة وبشدة مختلفة، وهذا تبعا لتوجيه المستويات وعددها، في الواقع الموجات المنعكسة من نفس عائلة المستويات تتداخل مع بعضها تداخل بناء ثم تقاس بالكاشف [19].



الشكل (13-II): رسم تخطيطي يوضح الية انعراج الاشعة السينية

II-5-1-3 قانون براغ:

اكتشف براغ في عام 1919 بان حزمة الاشعة السينية وحيدة اللون (أي ذات طول موجي معين) الساقط في اتجاه معين على بلورة معينة تنتشت بحيث تظهر لوحة التشتت هذه النهايات العظمى لشدة الاشعة السينية المتشتتة او المنعرجة (وهذه النهايات العظمى تسمى حاليا بانعكاسات براغ) وظهور هذه النهايات العظمى لا يلاحظ دائما بل يستوجب تحقيق شرط يسمى شرط براغ [20] ومنه استطاع إيجاد علاقة رياضية مهمة لتعيين المسافة البينية للمستويات البلورية باستخدام الاشعة السينية والصيغة الرياضية لقانون براغ للحيود هي:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1- II)$$

n: مرتبة الحيود (عدد صحيح)

θ : زاوية الحيود

d_{hkl} : المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين d (hkl)

λ : الطول الموجي لأشعة السينية

من خلال قانون براغ نستطيع استنتاج الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لكل المستويات التي تفصل بينهما مسافة بينية d_{hkl} , وبما ان قيمة $\sin \theta$ لا تزيد قيمتها على الواحد الصحيح فإن قانون براغ يوضح ان قيمة $n\lambda$ لابد ان تكون اقل من $2d_{hkl}$, بالإضافة الى ان قيمة العدد n هي الواحد الصحيح على هذا يكون الشرط الواجب توفره لحدوث الحيود عند الزاوية (الزاوية بين شعاع الحيود و الشعاع) هو $\lambda \leq 2d_{hkl}$ [21].

II-5-1-4 جهاز انعراج الاشعة السينية:

يتكون جهاز انعراج الاشعة السينية الأحادية اللون من حامل العينة وكاشف الاشعة السينية, ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف, تنعرج الاشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة فيقوم الكاشف بقياس الاشعاع المنعرج بدلالة (2θ) المتشكلة من حزمة الاشعة النافذة حيث تعطي النتائج على شكل مخطط الانعراج يدعى (Diffractogramme), والتي

تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ) , وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M) يمكننا الوصول الى تحديد الاطوار ووسائل الخلية الموافقة لهذه المخططات [22].



الشكل (II-14): جهاز انعراج الاشعة السينية DRX [6].

II-5-1-5 تحديد الخصائص البنيوية باستعمال الاشعة السينية :

ان معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأية مادة والتي تعتمد على طيف الحيود الاشعة السينية يعد امرا مهما في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، ففي حالة التركيب السداسي والذي يمثل النمط السائد لتراكيب (ZnO), فان (a, b, c) تمثل الابعاد الشبكية , بحيث يمكننا الشكل البنية السداسية من حساب ثوابت الشبكة (c) و (a) باستعمال طيف (DRX) باستعمال الصيغة التالية:

$$\frac{1}{dhkl^2} = \frac{3}{4} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2 - II)$$

نستنتج المعاملات:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3 \sin \theta (100)}} = \frac{2 * d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (3 - II)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta (002)} = 2 * d_{002} \quad (4 - II)$$

في التركيب السداسي المعامل a يساوي b المعامل ($a=b$)

حجم الحبيبات: لحساب ابعاد الحبيبة النانوية عند معرفة زاوية براغ وعرض اشد خط انعراج له قام العالم بول شيرر سنة 1918 بوضع علاقة لذلك، حيث يتناسب فيها سمك البلورة عكسيا مع عرض الخط فكلما زاد عرض الخط كلما نقص سمك البلورة والعكس [10]، ويعطى بالعلاقة التالية:

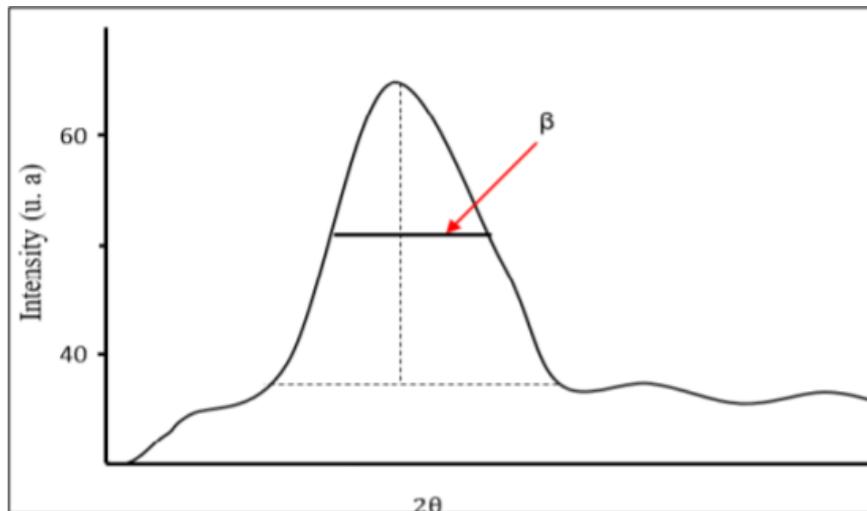
$$Cs = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5 - II)$$

K : قيمته ثابتة وتساوي 0.9

λ : الطول الموجي لاشعة السينية

β : قيمة عرض في منتصف اعلى قمة

θ : زاوية براغ



الشكل (II-15): طريقة تحديد عرض منتصف القمة [6]

II-5-2 الخصائص الضوئية :

تسمح دراسة التحليل الطيفي بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للأغشية الرقيقة، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة ولهذا تم اختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة [23].

II-5-2-1 الأشعة فوق البنفسجية :

تعريفها: هي اشعة غير مرئية تنتج طبيعيا من الشمس (اشعة الشمس), وتكون في المجال (200_400) Å, تنفرع الأشعة فوق البنفسجية الى ثلاث حزم من الأطوال الموجية المتناقصة.

✓ UVA الامواج الاكثر طولاً nm (320-400).

✓ UVB الامواج المتوسطة الطول nm (240-320).

✓ UVC الامواج الاقل طولاً nm (200-240).

كلما زاد طول الموجة كلما قلت الطاقة المقترنة بالإشعاع وكلما قل الضرر الى تسببه للجسم [24].

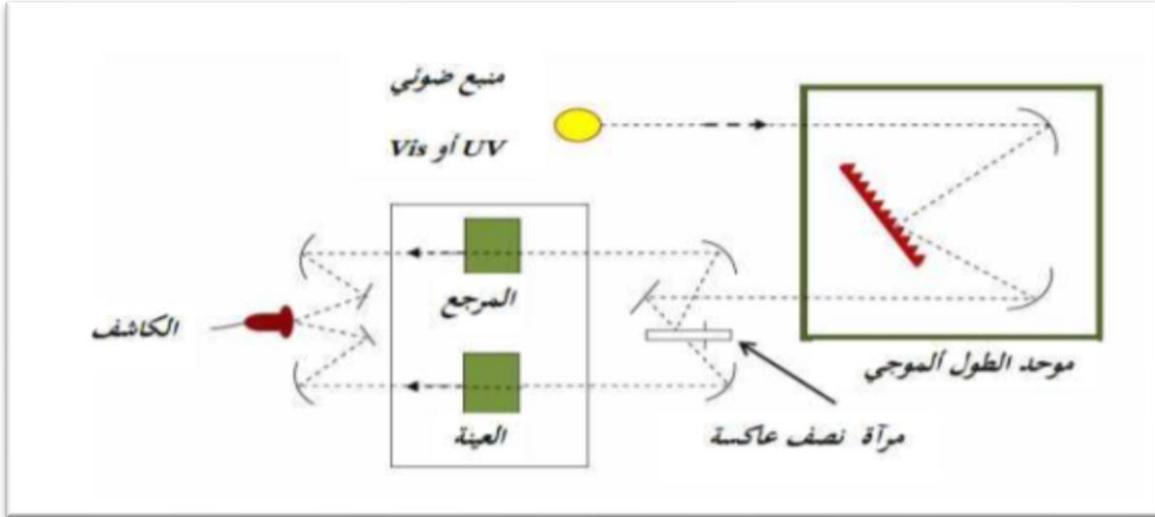
يعتمد مبدأ هذه التقنية على التفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها والشعاع الساقط حيث يمتص أو ينفذ عبر عينة عندما يمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقالات الإلكترونات من مستوى طاقي اقل الي مستوى طاقي اعلى حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (200-800nm) والأشعة فوق البنفسجية (200-350nm). حيث يتكون مطيافية UV-Vis من مصدر الضوء المكون من مصباحين التنغنستان_الديترويوم حيث:

- مصباح الديترويوم الذي ينبعث منه اطوال موجية من 180nm الى 400nm (فوق البنفسجي)

- مصباح التنغستان الذي يسمح بتحديد موجات من 400nm الى 800nm (المرئي)

[25]

مبدأ هذه التقنية موضح في الشكل (II-16).



الشكل (II-16): رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية.



الشكل (II-17): جهاز المستعمل في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية.

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرقيق تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في المجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يمكن استغلال هذه المنحنيات لتحديد الكثير من الخصائص من بينها [15]:

تحديد معامل الامتصاص α :

من خلال طيف النفاذية يمكننا تحديد معامل الامتصاص (α) باستخدام علاقة (Bouguer-Lambert-Beer) او ما يسمى بقانون (Beer) والذي يعطي بالمعادلة [26]:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (6 - II)$$

T: النفاذية

d: سمك الطبقة

عند اخذ (7%) هذا يعني ان معامل الامتصاص ينتج بالشكل:

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

تحديد الفاصل الطاقى E_g :

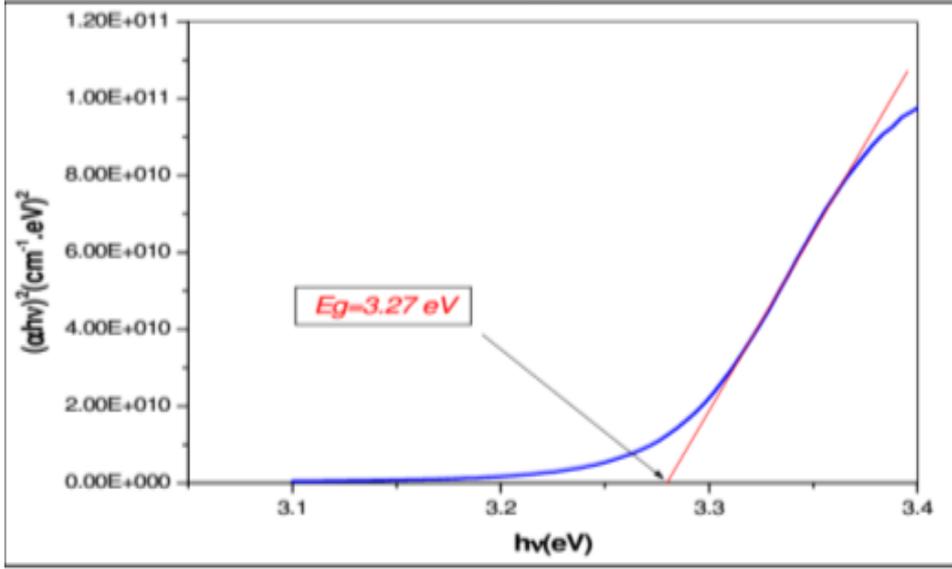
يعرف الفاصل الطاقى E_g بانه الطاقة اللازمة لنقل الالكترونات من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة النقل، وقد سميت بالمحضوره او الممنوعة لان المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الالكترونات في اشباه النواقل النقية وانما تتواجد فيها لفترة قصيرة جدا في اشباه النواقل المطعمة. والمعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص α والفاصل الطاقى E_g تعطى بعلاقة (Tauc) كالآتي [27]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (8-II)$$

$h\nu$: طاقة الفوتون الساقط.

B: ثابت.

في كل قيمة للنفاذية والتي توافق طاقة $h\nu$ خلال كل مجال الطول الموجي نستطيع رسم التغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) لنتحصل على بيان من الشكل (18-II) [28]



الشكل (18-II): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة $h\nu$.

بتمديد الجزء المستقيم من المنحنى حيث يتقاطع مع المحور الفواصل عند $(\alpha hv)^2=0$ نقطة التقاطع هي قيمة الفاصل الطاقى E_g .

✚ تحديد طاقة اوروباخ E_u :

تعد طاقة اوروباخ من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص الضوئية وتمثل عدد المستويات داخل الفجوة الطاقة، وبموجب قانونه فان العلاقة التي تربط بين طاقة اوروباخ ومعامل الامتصاص يعبر عليها ب [29].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (9-II)$$

كما يمكن كتابتها بالصيغة التالية:

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u} \quad (10 - II)$$

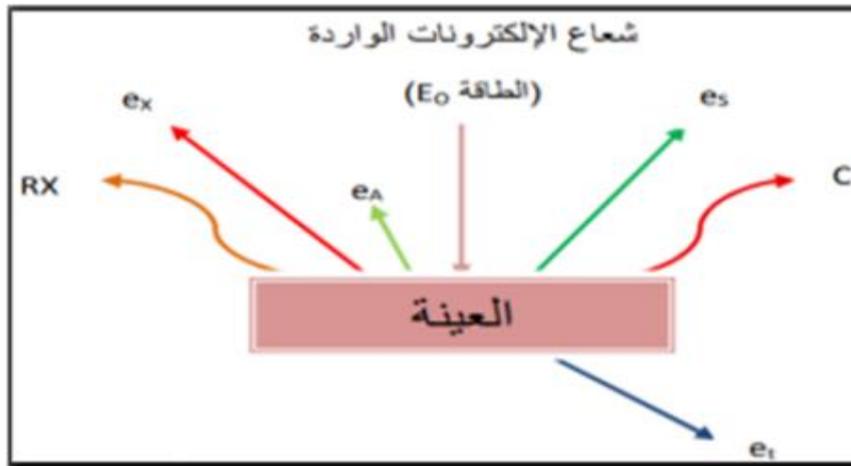
α_0 : معامل الامتصاص الذي من اجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

يمكن تحديد قيمة طاقة اوروباخ (E_u) من خلال رسم المنحنى تغيرات الدالة الخطية ($\ln(\alpha)$) بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) وهذا عن طريق حساب ميل المنحنى ($1/E_u$) الناتج.

II-5-3 الخصائص المورفولوجية :

II-5-3-1 المجهر الالكتروني الماسح :

الفحص المجهر الالكتروني الماسح هو تقنية تعطي صورة لسطح العينة عن طريق مسحها بشعاع الكتروني. تعتمد هذه التقنية علي مبدا تفاعلات المادة الالكترونية وهي تقنية قادرة على انتاج صورة عالية الدقة لسطح العينة. العينة التي يتم مسحها بواسطة المسبار الالكتروني هي مركز الظواهر المختلفة (انبعاث الالكترونات الثانوية وانبعاث الفوتونات والفوتونات الضوئية تشكل المجالات الكهربائية او المجالات المغناطيسية) حيث تؤدي كل هذه التأثيرات الى تكوين صورة [30].



الشكل (II-19): يوضح تفاعلات الحزمة الالكترونية الواردة من العينة.

مبداه يعتمد على تفاعل المادة الالكترونية. عند تسليط شعاع الالكتروني على المادة بحيث يمر هذا الشعاع بمرحلتين من التركيز والتكثيف ليتم تجميعه في نقطة قطرها لا يتعدى النانومترات ليصبح كأنه قلم يعمل هذا الشعاع على مسح العينة من الأسفل الى الاعلى ومن اليسار الى اليمين يتم جمع وعد الانبعاثات الناتجة عن كل نقطة من العينة مع الشعاع الالكتروني المركز لتعطي لكل مربع تم مسحه درجة لون معيناً (بين الأبيض والأسود) [30].

المجهر الالكتروني الماسح يعد من الأجهزة أكثر تطوراً في التصوير المجهرية حيث يعطينا مسح شامل لسطح العينة وصورة واضحة تشمل جميع المعلومات حول العينة [9].



الشكل (II-20): صورة للمجهر الالكتروني الماسح المستعمل في الدراسة.

II-3-5-2 التحفيز الضوئي :

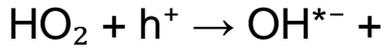
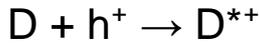
كلمة تحفيز ضوئي هي كلمة مركبة من جزأين: الجزء الأول (photo) وتعني الضوء والجزء الثاني (catalytic) وتعني التحفيز. هو عبارة عن تفاعل كيميائي يستخدم فيه الضوء كمنشط المادة التي سوف تعمل علي زيادة معدل التفاعل الكيميائي دون ان يكون لها دور في التفاعل نفسه [31].

تتم عملية التحفيز الضوئي عند تعريض المواد شبه الموصلية SC الى ضوء ذي طاقة مساوية او اكبر من طاقة الفجوة فان الالكترون الممتص للطاقة في حزمة التكافؤ ينقل الى حزمة توصيل تاركا خلفه فجوة موجبة, حيث يمكن لهذه الشحنات ($e^+ \cdot h^+$) الانتقال الى سطح شبه الموصل (SC) مع احتمالية اتحاد الشحنات مرة أخرى او مساهمتها في تفاعلات الاكسدة و اختزال مع الجزيئات الموجودة في الماء و القريبة من سطح الشبه موصل مكونة الجذور الحرة. عند وجود مواد قابلة للاكسدة (مستقبلات الكترولونات (A)) و مواد قابلة للاختزال (مانحات الكترولونات (D)) قريبة من السطح شبه موصل (SC) فان هذه المواد ممكن ان تخضع لسلسلة التفاعلات الاتية التي تمثل الية عمل التحفيز الضوئي [32].

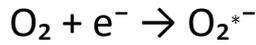
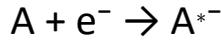
تكوين زوج الشحنات المتعاكسة ($e^- \cdot h^+$) عند امتصاص شبه موصل ضوءا بطاقة كافية (طاقة الضوء الساقط) مع احتمال إعادة اتحاد الشحنات المختلفة (recombinaison)



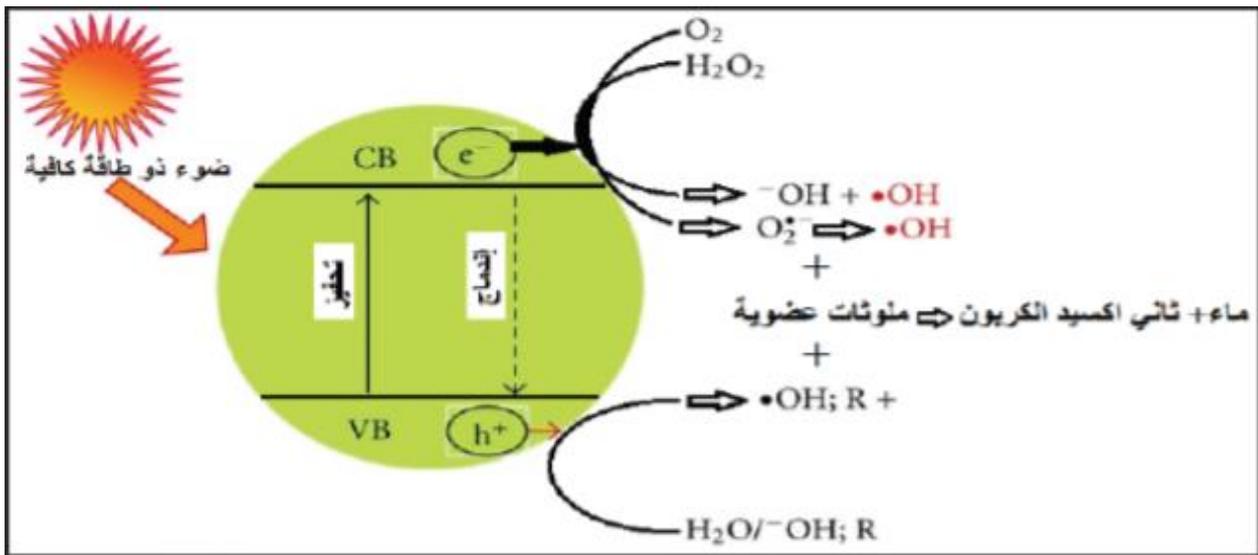
يمكن للفجوة الموجبة تكوين جذر الهيدروكسيل الحر (OH^*) عن طريق تفاعلها مع الماء على سطح شبه الموصل



اكسدة المانحات الالكترونات (D) اما الشحنة مباشرة و اختزال مستقبلات الالكترونات (A) بالشحنة السالبة :



يمكن تبسيط عملية التحفيز الضوئي في الشكل:



الشكل (21-III): رسم تخطيطي لألية التحفيز الضوئي غير متجانس لأشبه الموصلات

III-4-5 قياس سمك الغشاء:

لقياس سمك الغشاء وباعتباره أحد أهم معلمات الغشاء الرقيق يوجد عدة طرق لذلك في دراستنا سنعتمد علي طريقة الوزنية بحيث يتم وزن القاعدة الزجاجية قبل الترسيب بواسطة ميزان كهربائي حساس جدا ووزنها بعد الترسيب. نطبق العلاقة التالية لقياس سمك الغشاء
:[9]

$$d = \frac{\Delta m}{\rho} \cdot s \quad (11 - II)$$

حيث:

d: سمك الغشاء لرقيق (cm)

Δm : فرق الوزن (وزن المادة الغشاء المرسبة)

ρ : كثافة المادة المكونة للغشاء الرقيق (g/cm^3)

S: مساحة القاعدة المستخدمة (cm^2)

مراجع الفصل الثاني :

[1] مجلة العراقية للعلوم والتكنولوجيا - تحضير غشاء اوكسيد الزنك المشوب بالمنغنيز باستخدام تقنية الترسيب (Sol-Gel) المستخدم في التطبيقات الخلايا الشمسية -دائرة بحوث المواد -بغداد-العراق .

[2] بن الضب فضيلة – حجاج رميساء – دراسة مقارنة بين زمن الترسيب وتركيز المحاليل علي الخواص البصرية لاغشية رقيقة لاكسيد الكوبالت بواسطة رذاذ الانحلال الحراري – فيزياء الاشعاعات جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2021 .

[3] زينب أولاد عربي – سهام قريدة – تأثير التطعيم الثنائي بالفلور و الكوبالت علي الخصائص البنيوية والضوئية و الكهربائية للاغشية الرقيقة لاكسيد الزنك المرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري - فيزياء الاشعاعات جامعة قاصدي مرباح ورقلة .

[4] زيطاري حسن – دوبة مداني _ نمذجة عددية لاداء وكفاءة الخلايا الشمسية ذات الطبقات الرقيقة من النوع Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) فيزياء الاشعاعية _ جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2022.

[5] A.Necmeddin Yazici , O. Mustafa ztas – MetinBed ir , Journal of Lumminescence 104 (2003) 115 .

[6] عوامر وئام _ اختبار أداء التحفيز الضوئي للاغشية الرقيقة متعددة الطبقات من ZnO و SnO_2 المرسبة بتقنية الرش الحراري _ فيزياء المواد _ جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2023.

[7] ربيعي سليمة – تحضير ودراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشرائح اكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري – فيزياء تطبيقية اشعاعات وطاقة جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي 2020.

[8] قادي يسرى – حريز عبد القادر زينب – دراسة تأثير السترونتيوم (Sr) على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) _ فيزياء تطبيقية اشعاع والطاقة جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي.

[9] باسو فاطمة الزهراء – تحضير وتوصيف اغشية اكسيد الزنك النقي (ZnO) واكسيد القصدير النقي (SnO₂) واختبار نشاط التحفيز الضوئي – فيزياء جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

[10] قلاعي ايمان – تحضير وتوصيف اغشية اكسيد الزنك الرقيقة النقية والمطعمة بالحديد بتقنية الرش الانحلال الحراري واغشية اكسيد الزنك النانوية بالطريقة الكيميائية – فيزياء الطاقوية والطاقات المتجددة جامعة محمد خيضر بسكرة 2021.

[11] حمية اكرام _ دراسة تأثير التطعيم على الخواص الضوئية للاغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالنحاس _ فيزياء اشعاعية _ جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2021 .

[12] لبسيس رائد نضال السلام – تحضير وتوصيف اغشية كبريت الزنك النقي (ZnS) واختبار نشاط التحفيز الضوئي – فيزياء المواد جامعة قاصدي مرباح ورقلة .

[13] شيباني خولة – عمارة رجا _ دراسة الاغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم (cbs) المطعمة بالنحاس والمحضرة بطريقة الحمام الكيميائي _ فيزياء تطبيقية اشعاعات وطاقة _ جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي 2022.

[14] نور الدين منصوري _ تحضير ودراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بدلالة عدد الطبقات وقياس سمكها _ فيزياء المادة المكثفة _ جامعة محمد خيضر بسكرة 2021 .

[15] قنفوذ س – سعيدان ع – دراسة الخصائص البصرية لاغشية أكسيد النيكل (NiO) المشوب بالمغنيسيوم (Mg) -فيزياء المواد – جامعة محمد الخيضر بسكرة 2019 .

[16] زنو ايمان – دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للأفلام الرقيقة (TiO_2) المحضرة بطريقة ال SOL_GEL _فيزياء الإشعاعات وكاشف وبصريات الكترونية _جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2016.

[17] I.Guesmi -Dépôt De Couches Minces De Cuivre Sur Substrats Polymère De Formes Complexes Par Pulvérisation Cathodique Magnétron Avec Ionisation De La Vapeur- Thèse de Doctorat – Université Paris Sud – Xi- 2011.

[18] ر.صديق عبد الستار – دراسة الخصائص التركيبية والبصرية المحضرة (Ni : ZnO) لاغشية الرقيقة بطريقة التحلل الحراري – مذكرة ماجستير – جامعة ديالي .

[19] ح.بن سالم – دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالانتيموان (Sp) موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية – مذكرة ماستر اكاديمي – فرع الفيزياء – جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي .

[20] الدكتور عزيز عقيل -مقدمة في الفيزياء الصلب -الجزء الأول القسم الأول - صفحة 161 .

[21] ع.دقة -ط.مصباحي – تحديد بعض الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية ($Ni_{(1-x)}Zn_xO$) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري – رسالة ماستر – جامعة بابل – العراق 2011.

[22] K.F.Konan- B.Hartitil -B.Aka- A.Ridah -K.Dakhsi -Y.Arba Et P.Thevenin – Propriétés structurales Et Optiques de couches minces d oxyde de Zinc (ZnO) Texturées (002) par Voie Sol-Gel via spin-coating – Afrique science – Vol06(1)- 29- 37- 2010 .

[23] مصباحي ط – دقة ع الله – تحديد بغض الخصائص اغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد Fe – فيزياء – جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي 2017 .

[24] Douglas A.Skoog FJH . and stanley R.crouch principles of Instrumental analysis 7th edition.

[25] A,Taabouche , -Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ ou chimique – thèse doctorat – univesité frères montouei constantine 2015.

[26] S. Sagadevan, J. Podder , optical and electical propeeties of nanocrystalline

SnO₂ thin films synthesized by chemical bath deposition method ,soft nanoscience letters , vol. 5, p.55-64, (2015) .

[27] S. benhamide, J. podder , caractérisation des couches minces d oxyde de Nickle (NiO) Elaboré par spray pyrolyse , these de doctorat , Universite Mohamed Khider -Biskra 2018 .

[28] A. Derbali, L effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d oxyde de zinc (ZnO) , Thèse de Magister – Universite Mohamed Khider – Biskra 2011.

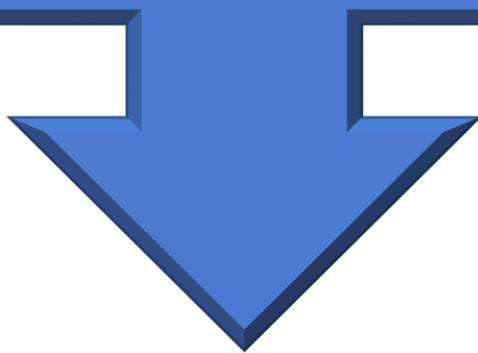
[29] S.sagadevan ,J.podder , -Optical and Electric al properties of nanocistalline SnO₂ thin film synthesized by chemical bath depositionmethod – solf nanoscience letters, vol.5,p.55-46,2015.

[30] بن عليّة زهرة – مولاي نصيرة – مساهمة في دراسة فيزيوكيميائية لرمال منطقة (تيفرنين) اليزي – فيزياء المواد – جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2022.

[31] مومني جوهرة – ايدوغي عبلة – ترسيب طبقات رقيقة من ZnO على مساند خزفية : تأثير إضافة ZrO₂ في المساند- فيزياء المواد – جامعة العربي بن مهدي (ام لبواقي) . 2018

[32] بن حيزية ايمان – غوبالي اميرة – دراسة تأثير إضافة أكسيد المغنيز لمسحوق خرفي في عملية التحفيز الضوئي – تخصص فيزياء المواد – جامعة العربي بن مهدي – ام البواقي – 2016 .

الفصل الثالث: تحضير
الطبقات الرقيقة ودراسة
خصائصها



III مقدمة :

في هذا الفصل سنتطرق الي ما قمنا به في المخبر لتحضير العينات من اسيتات الزنك كمصدر لأكسيد الزنك النقي المطعم بالمغنيزيوم بنسب مختلفة % (2 ;4 ;6) اخترنا طريقة المحلول الهلامي سول -جل sol_gel كطريقة لترسيب على الركيزة ثم نقوم بمعابنتها بطرق التحليل المختلفة وهي :

✚ جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية (Spectroscopie UV_visible)

✚ جهاز مطيافية انعراج الاشعة السينية (DRX)

✚ المجهر الإلكتروني الماسح MEB (Microscope electronique a balayage)

✚ وفي الأخير سنقوم بالتحفيز الضوئي

III-1 الدراسة التجريبية :

تم اجراء العمل التجريبي في مخبر الاشعاع والبلازما وفيزياء السطوح (LRPPS) بجامعة قاصدي مرباح ورقلة

III-1-1 تحضير المحاليل :

III-1-1-1 تحضير محلول أكسيد الزنك :

نزن كتلة من اسيتات الزنك $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ الذي تم اختيار مادة أساتات الزنك كمصدر لأكسيد الزنك بتطبيق العلاقة التالية :

$$m = MCV \quad (1 - III)$$

حيث :

m: كتلة اسيتات الزنك

C: تركيز المحلول

V: حجم المحلول ($V=50\text{ml}=0,05\text{l}$)

M: الكتلة المولية لأسيتات الزنك ($M=219\text{g/mol}$)

- ✓ نضع الكتلة الموزونة من اسيتات الزنك في حجم من الايثانول ($V=50\text{ml}$) لإذابته، ثم نضع المحلول في خلاط مغناطيسي وعند درجة الحرارة 75C ، بعد دوران نصف ساعة نضيف بعض القطرات من المثبت MEA () بتركيز 1:1 مع الزنك.
- ✓ نترك المحلول على الخلاط المغناطيسي بعد اضافة المثبت لمدة ساعة الى ان يصبح المحلول شفاف ومتجانس.
- ✓ بالنسبة لتحضير اغشية أكسيد الزنك المطعم بالمغنيزيوم ZnO-Mg تم استعمال نترات المغنيزيوم $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ كمصدر لشوارد المغنيزيوم
- ✓ تم تطعيمه أكسيد الزنك بالمغنيزيوم بنسب مختلفة (2%, 4%, 6%)

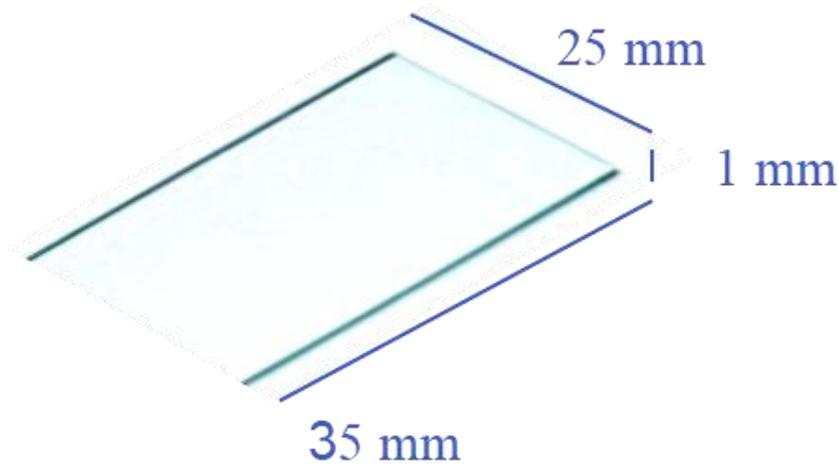


الشكل (1-III): المواد وبعض الأدوات المستعملة في تحضير المحاليل.

III-1-1-2 الركييزة :

في دراستنا اخترنا النوع الأكثر اقتصادا وتوفرا من الركائز وهي ركائز زجاجية من النوع (MICROSCPE SLIDES) ابعادها (25×35mm) سمكها 1mm وموضحة في الشكل

التالي:



الشكل (2-III): الركيزة الزجاجية المستعملة.

III-1-1-3 تهيئة وتنظيف الركائز :

ان تنظيف الركائز بشكل جيد امر ضروري للتخلص من الغبار والشوائب العالقة بها، وذلك بطريقة التالية:

- تنظيف الركيزة في حوض تنظيف بالأموج فوق الصوتية الذي يحتوي على (ماء مقطر + ايثانول) تحت درجة حرارة الغرفة وذلك لمدة 15 دقيقة.
- شطف الركيزة بالماء المقطر.
- تجفيف الركيزة بورق مخصص.

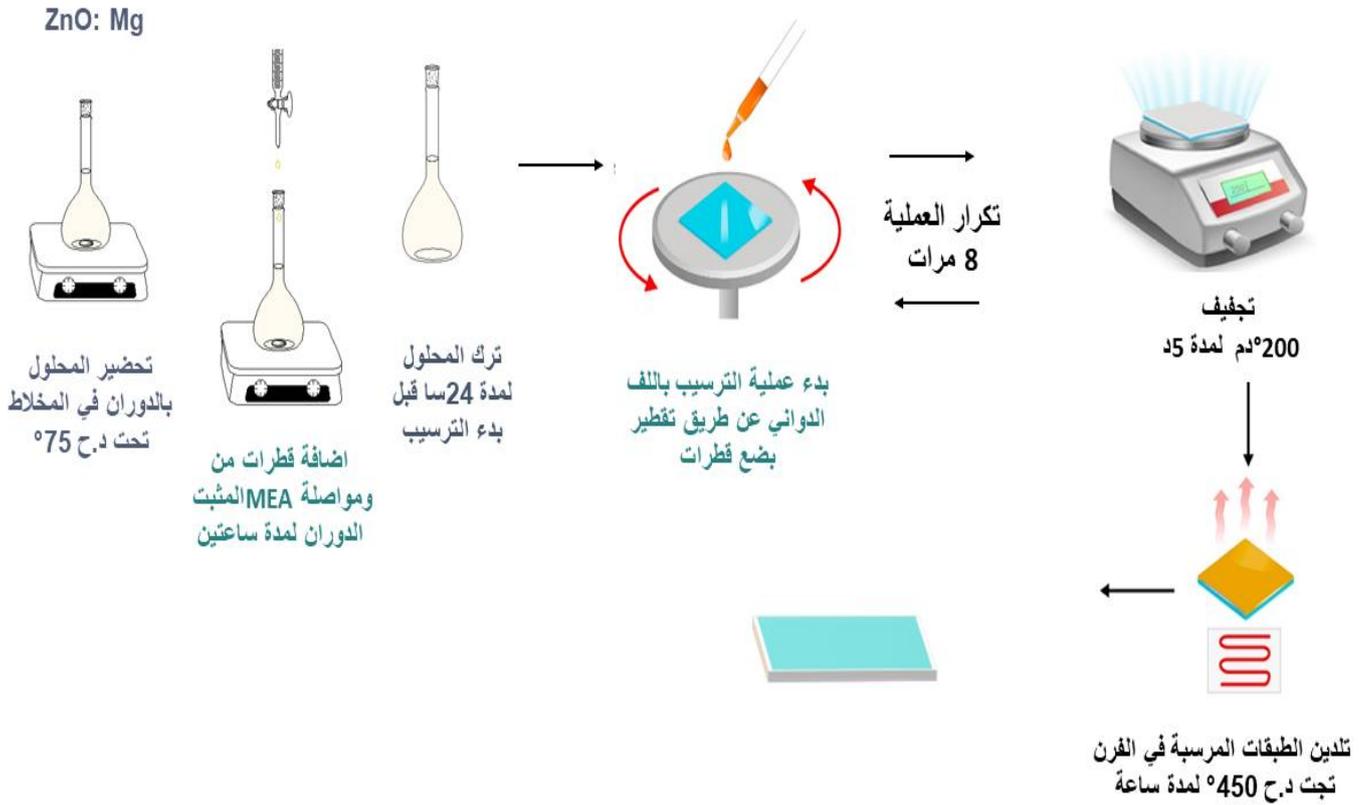


الشكل (3-III): تنظيف الركائز في جهاز الأمواج فوق الصوتية.

III-1-2 تحضير الاغشية الرقيقة بطريقة المحلول الهلامي Sol-gel بتقنية اللف الدوراني

:Spin coating

تم ترسيب العينات المحضرة مسبقا بواسطة تقنية اللف الدوراني (spin coating) حسب الخطوات الموضحة في المخطط اسفله (الشكل (III-4)):



الشكل (III-4): مخطط يوضح البروتوكول التجريبي للترسيب باللف الدوراني.

بعد الحصول على العينات تتم دراسة النتائج عن طريق تحليلها بمختلف الطرق المذكورة اعلاه وكذلك تطبيقها في مجال التحفيز الضوئي ضد الاصبغ العضوية كأزرق الميثيلين MB باستعمال ضوء اشعة الشمس في ورقة وكدي معرفة مدى تأثير التطعيم بالمغنيزيوم على مختلف النتائج التي سيتم التحصل عليها.

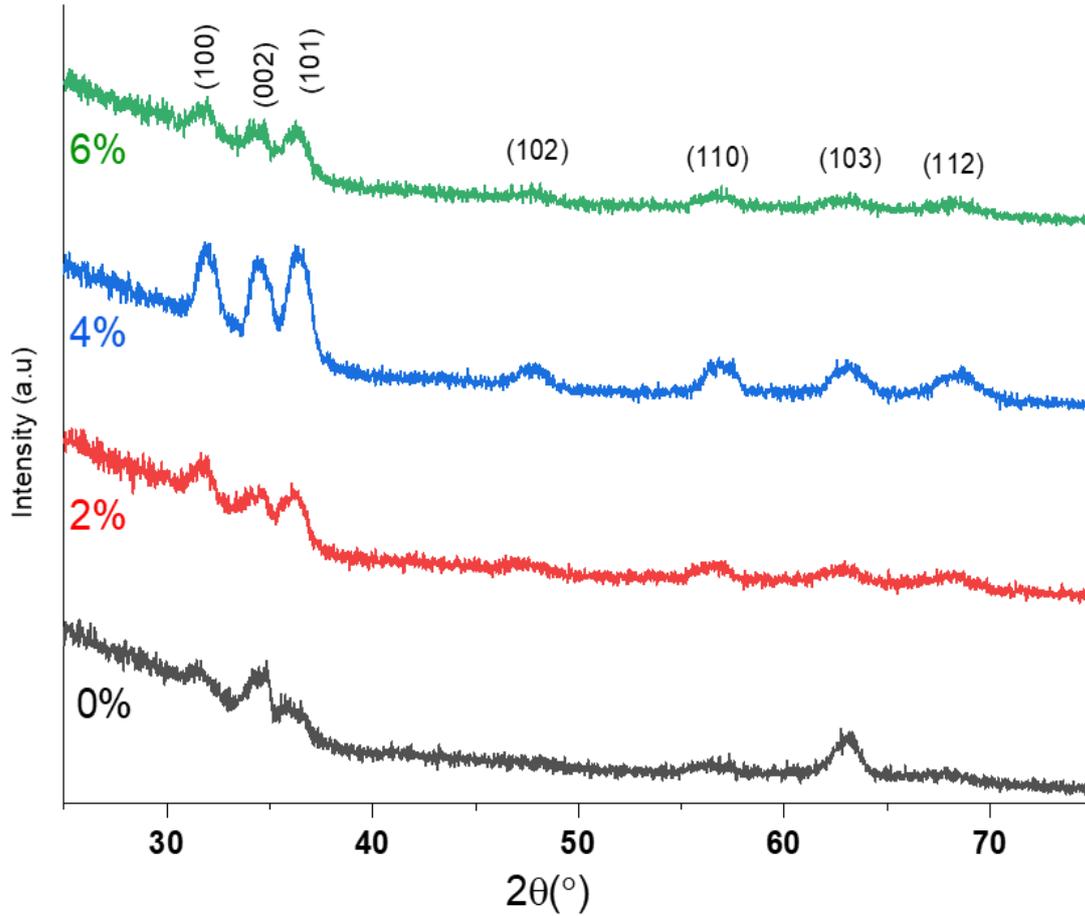
2-III الخصائص البنيوية:

1-2-III تحليل العينات بانعراج الأشعة السينية DRX:

لتحليل بيانات انعراج الأشعة السينية استعملنا برنامج Highscore plus.

لتحديد الطبيعة البلورية ومعرفة الطور والخصائص البنيوية من الضروري استخدام جهاز تحليل بالانعراج الأشعة السينية DRX. كما موضح في الشكل (III-5). حيث أظهرت نتائج قياسات DRX لغشاء أكسيد الزنك النقي والمطعم بالمغنيزيوم عدة قمم مما يعني أن غشاء أكسيد الزنك النقي والمطعم المحضر متعدد التبلور. من خلال الشكل نلاحظ انعكاسات محددة عند $2\theta = 31.98^\circ, 34.56^\circ, 36.44^\circ, 47.60^\circ, 57.30^\circ, 63.15^\circ, 68.50^\circ$ مطابقة مع المستويات البلورية (110), (002), (101), (102), (110), (103), (112) على التوالي و موافق لبنية أكسيد الزنك السداسية المتراسة wurtzite والمتوافقة مع البطاقة (JCPDS رقم 01-075-1526).

لم نلاحظ وجود أي قمة او انعكاس لطور المغنيزيوم في العينة وهذا راجع لانخفاض نسب التطعيم في بنية أكسيد الزنك.



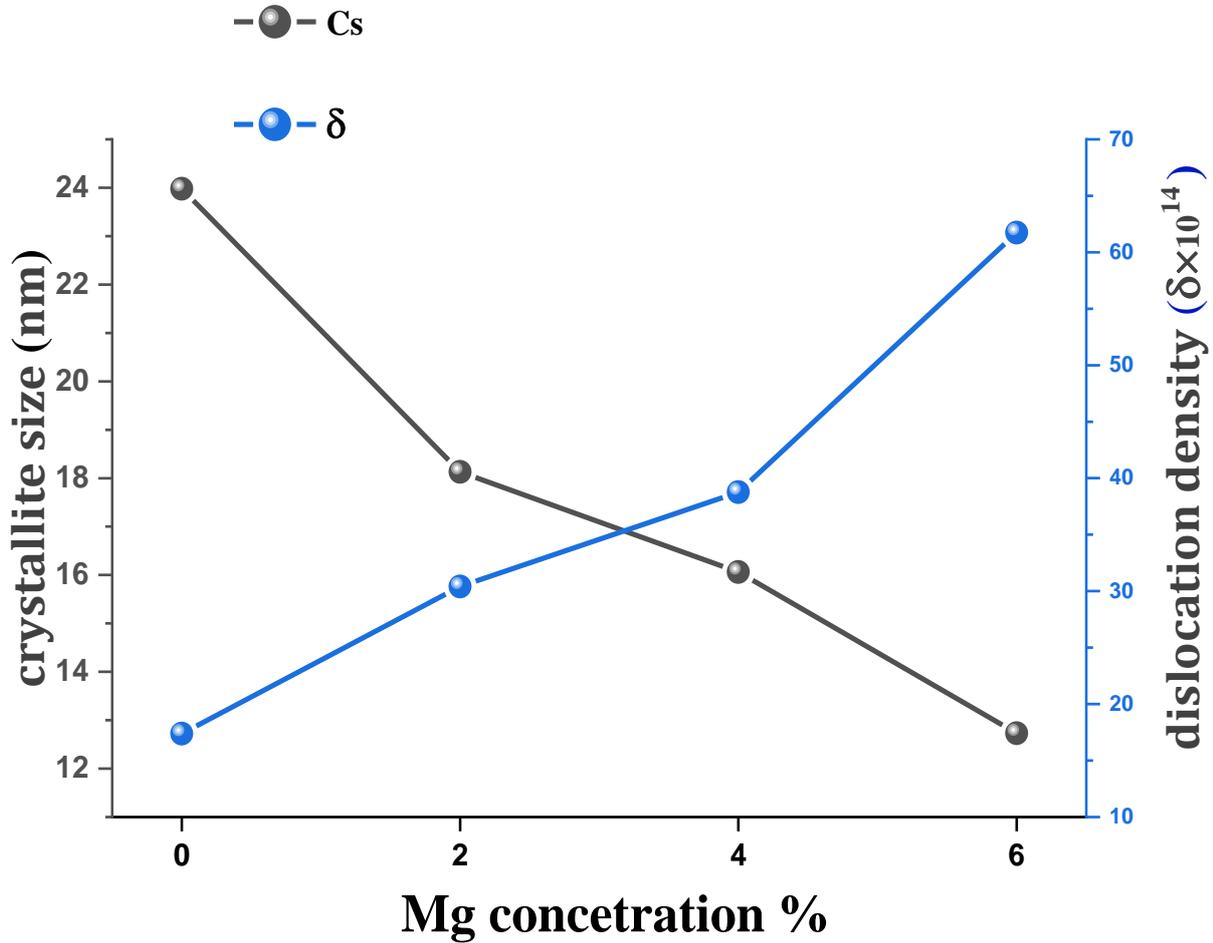
الشكل (5-III): طيف انعراج الاشعة السينية لغشاء أكسيد الزنك النقي والمطعم بالمغنيزيوم

3-2-III تحديد ثوابت الشبكة :

لتحديد حجم الحبيبات Cs تم استخدام علاقة ديبيي شيرر (5-II).

تم استخدام حجم الحبيبات Cs لتقدير طول خطوط الخلع لكل وحدة حجم (كثافة الخلع) باستخدام العلاقة اسفله [1]:

$$\delta = \frac{1}{D_{\alpha v}^2} \quad (4 - III)$$



الشكل (6-III): يمثل تغيرات حجم الحبيبات (Cs) وكثافة الانخلاعات (δ) بدلالة نسبة التطعيم.

نلاحظ من خلال الشكل (6-III) أنّ حجم الحبيبات يقل بزيادة نسبة التطعيم وهذا قد يفسر بأن شوارد المغنيزيوم شغرت المواقع البينية في شبكة أكسيد الزنك (تم التأكد منه من منحنيات الطور حيث اننا لم نلاحظ طور خاص بأكسيد المغنيزيوم). هذا الأخير يزيد من الضغط على الحبيبات مما يجعل حجمها يقل تدريجياً بزيادة نسبة التطعيم.

كما نلاحظ أيضا أن كثافة خطوط الانخلاع في البنية تزداد كلما صغر حجم الحبيبات أي يتوافقان عكسياً.

كل حسابات ثوابت البنية موضحة في الجدول (1-III).

الجدول (1-III): يبين نتائج المتحصل عليها من أطيف انعراج الاشعة السينية DRX.

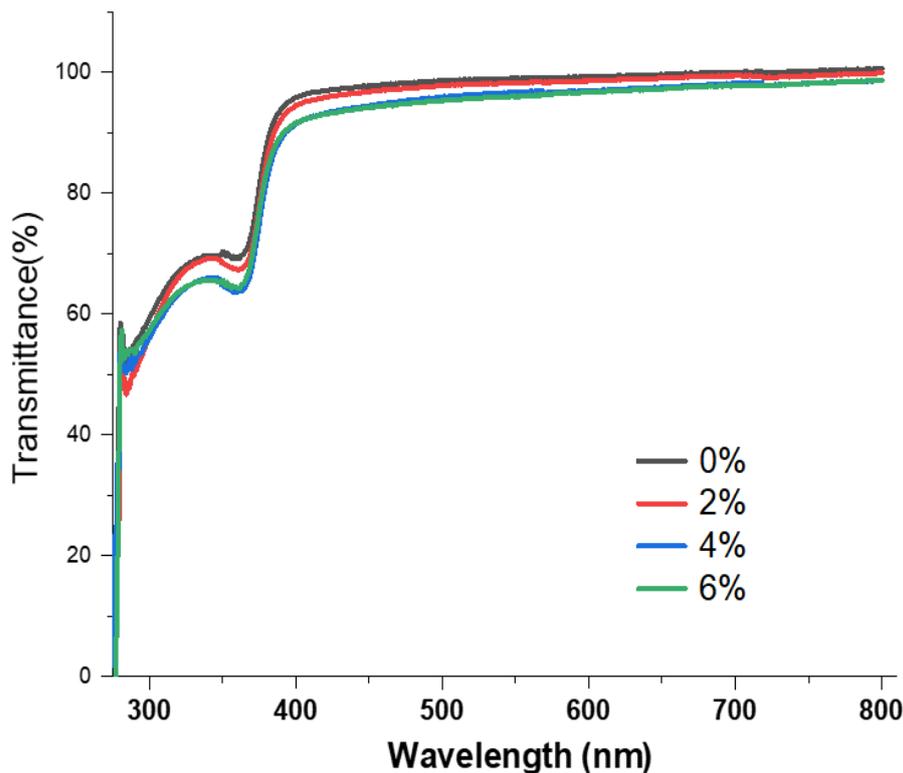
Samples	Phases	Cs (nm ³)	δ (10 ¹⁴ lines/m ²)
Mg 0%	ZnO hexagonal	23.98	17.392
Mg 2%		18.13	30.408
Mg 4%		16.06	38.771
Mg 6%		12.73	61.734

3-III الخصائص البصرية :

ان دراسة الخواص البصرية توفر معلومات مهمة عن النفاذية والامتصاصية وكذلك الفاصل الطاقى البصري الذي يمكننا من وضع العينات ضمن التطبيق العلمي الملائم لها كما يرتبط السلوك الضوئي بشكل وثيق مع تركيب مستويات الطاقة والتركيب البلوري للمادة المحضرة لاغشية ZnO النقية والمطعمة بالمغنيزيوم بنسب مختلفة % (0,2,4,6) [2].

III-3-1 طيف النفاذية :

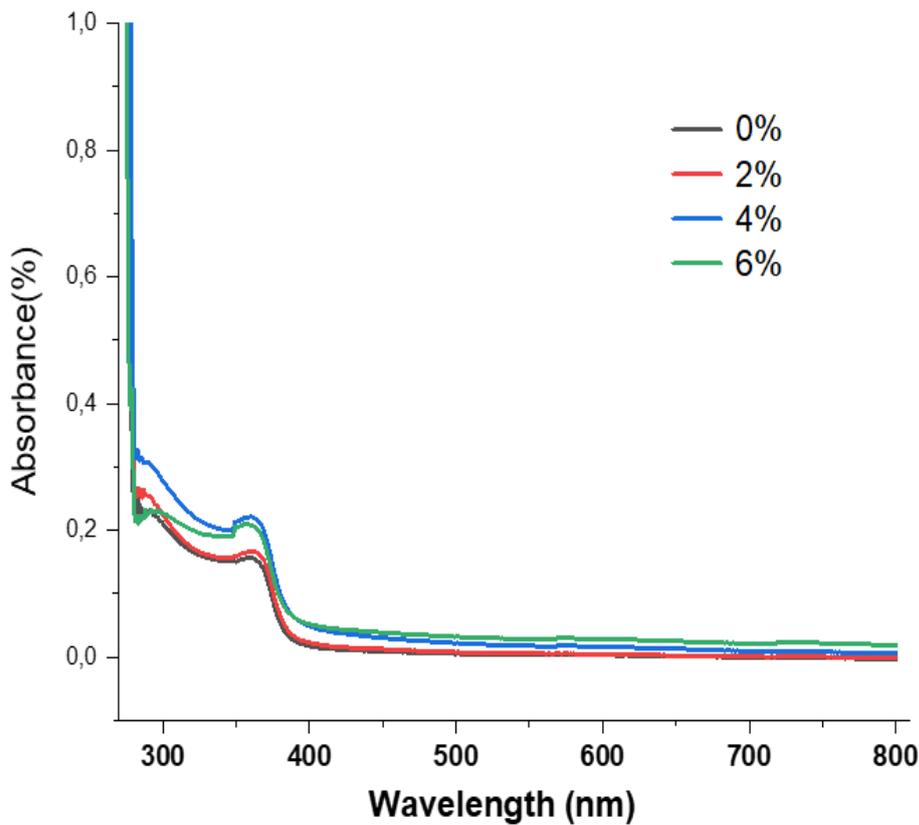
يوضح الشكل (III-7) طيف النفاذية لأغشية ZnO الرقيقة والمطعمة بالمغنيزيوم بنسب (2% ; 4% ; 6%) بدلالة الطول الموجي المتغير ضمن المجال (300nm-800nm) حيث نلاحظ ان نقصان طفيف في قيمة النفاذية بزيادة نسبة التطعيم المضافة ونلاحظ زيادة سريعة في قيمة النفاذية عند الطول الموجي (300nm-400nm) حيث وصلت النسبة الى متوسط 95% في المجال المرئي ($\lambda > 400\text{nm}$) وهذا يدل ان أكسيد الزنك المطعم يتمتع بشفافية عالية في منطقة الطيف المرئي.



الشكل (III-7): طيف النفاذية الضوئية لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالمغنيزيوم بنسب مختلفة.

2-3-III طيف الامتصاصية :

تمت دراسة طيف الامتصاصية في نفس شروط قياس النفاذية حيث نلاحظ من المنحني البياني الموضح في الشكل (8-III) للأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعم بالمغنيزيوم بانها عكس طيف النفاذية (الشكل 7-III) حيث انها تقل مع ازدياد الطول الموجي ونلاحظ ان الامتصاصية تزداد بزيادة نسبة التطعيم.



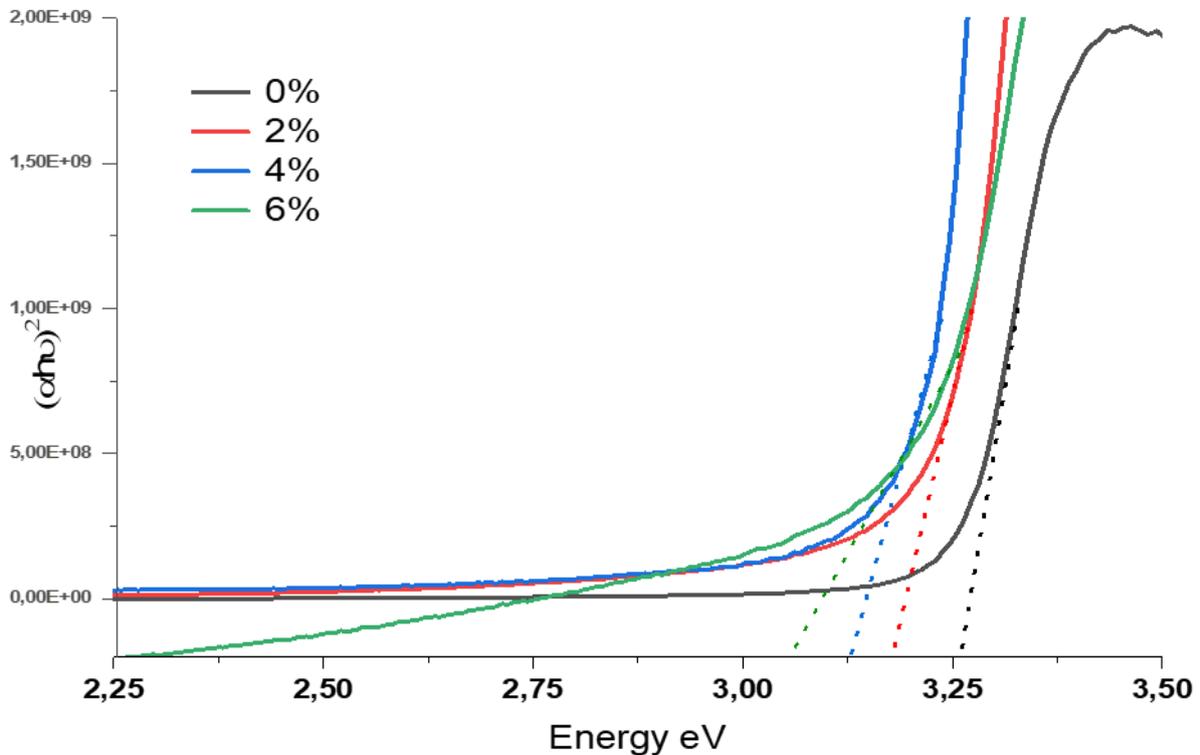
الشكل (8-III): يمثل طيف الامتصاصية لأغشية أكسيد الزنك النقي ومطعم بالمغنيزيوم بنسب مختلفة.

3-3-III فجوة الطاقة الممنوعة (طاقة الفجوة) :

تعرف فجوة الطاقة البصرية بانها اقل طاقة لازمة لنقل الالكترون من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة النقل. وتعد فجوة الطاقة من اهم الثوابت في فيزياء اشباه الموصلات اذ يعتمد

استخدام المواد شبه الموصلة في التطبيقات البصرية كالألواح الشمسية، الخلايا الضوئية، التحفيز الضوئي وطلاء المجمعات الشمسية على تحديد هذا الثابت. إذ تم اختيار مواد طاقة فجوتها تقارب طاقة الفوتونات ضمن جزء من الطيف الكهرومغناطيسي وحسب الحاجة للسيطرة والتحكم بمقدار ما يمتص أو ينفذ أو ينعكس من الفوتونات الساقطة على الغشاء [2].

لقد تم تحديد قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للطبقات أكسيد الزنك المطعم بالمغنيزيوم انطلاقاً من علاقة (tauc) وهذا عن طريق رسم منحنى $(h\nu)^2$ كدالة لطاقة الفوتون ومن ثم استغلال امتداد الجزء المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفوتون (hv) عند النقطة $(h\nu)^2=0$ تمثل نقطة التقاطع مع محور الفواصل قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح كما يظهر في الشكل (III-9).



الشكل (III-9): يوضح تغير فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح كدالة لطاقة

الفوتون لاغشية ZnO المطعمة بالمغنيزيوم.

يوضح الشكل (III-9) ان هناك نقصان في قيمة فجوة الطاقة مع زيادة نسبة التطعيم. وقد فسّر هذا النقصان في قيمة فجوة الطاقة الى تكوين مستويات لشوائب المغنيزيوم داخل فجوة الطاقة ويزداد عرض هذه المستويات بزيادة نسب التطعيم مما يؤدي الى تناقص عرض الفجوة حيث عندما تكون نسبة التطعيم (0%) تكون قيمة الفجوة (3.26ev). كما نلاحظ عند نسبة التطعيم (2%) فجوة الطاقة تساوي (3.18ev) وعند نسبة التطعيم (4%) قيمة الفجوة تساوي (3.12ev) وعند نسبة التطعيم الأعلى والتي تساوي (6%) أصبحت فجوة الطاقة (3.06ev).

III-4 الخصائص المورفولوجية :

III-4-1 تحليل نتائج المجهر الالكتروني الماسح MEB:

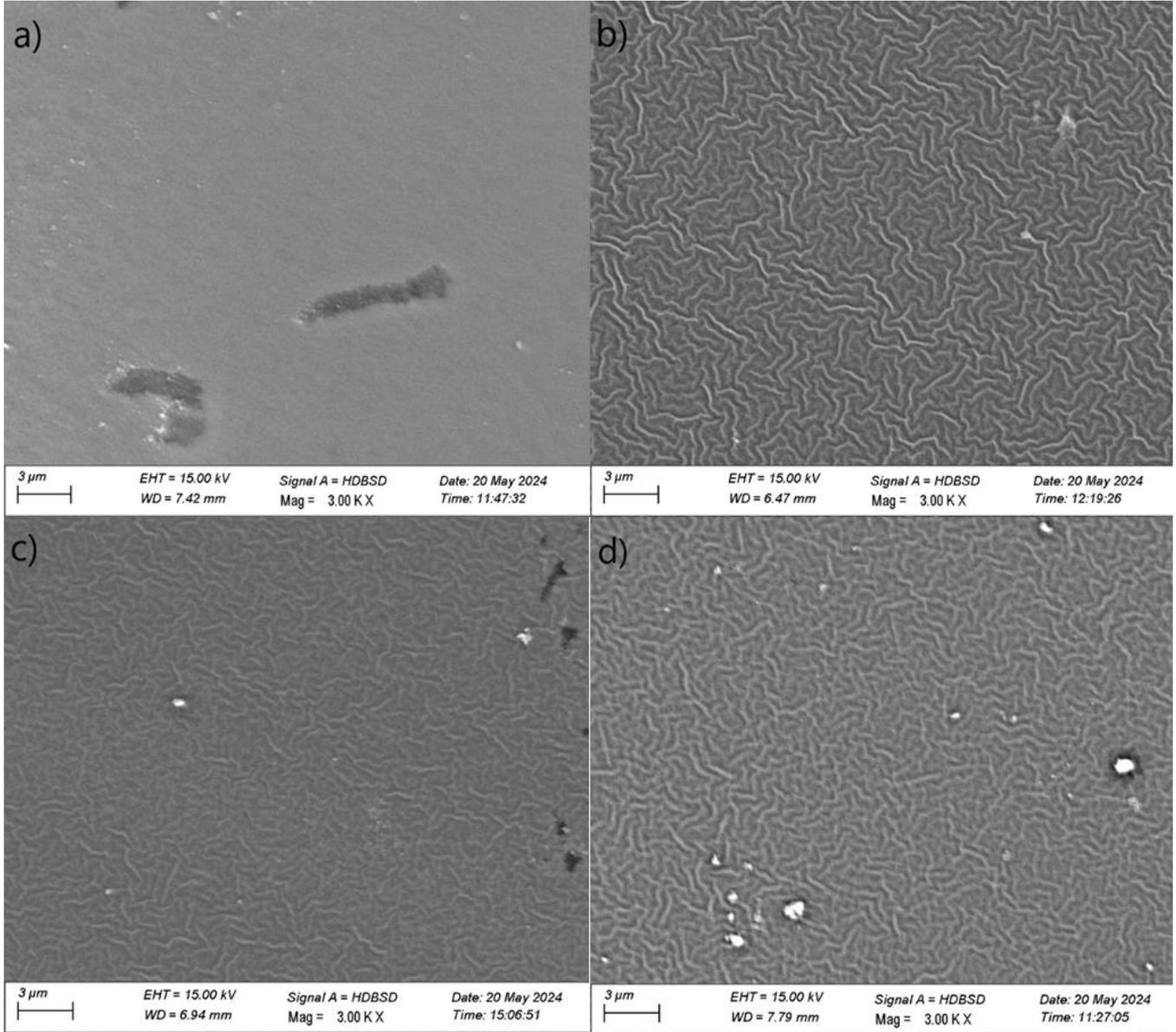
تسمح لنا تقنية المعاينة بالمجهر الالكتروني الماسح بإظهار مورفولوجية السطح التي يتم استخدامها لتحليل الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالمغنيزيوم والمرسبة بتقنية الترسيب الدوراني للمحلول الهلامي صول-جل. حيث يسمح لنا المجهر الالكتروني الماسح بالتعرف على مورفولوجية السطح الخارجي وليس الداخلي.

يمثل الشكل (III-10) صور بالمجهر الالكتروني الماسح لأكسيد الزنك النقي والمطعم بنسب مختلفة حيث: (a) هي 0% ، (b) 2% ، (c) 4% ، و (d) 6%.

نلاحظ سطح الغشاء أكسيد الزنك النقي له سطح متراص وكثيف ومتجانس مع وجود في المنطقة الممسوحة وجود فجوة او فراغ يعود ربما لمرحلة الترسيب باللف حيث تم تكرار العملية اكثر من مرة فربما حدث فجوة في الطبقة الأخيرة بالرغم من أن هذه الفجوات ليست موجوده في السطح ككل ولكنها ظاهرة في منطقة من الجزء الممسوح.

بالنسبة لعينات أكسيد الزنك المطعم نلاحظ أن هناك تجانس بالنسبة للسطح الممسوح بالمجهر الالكتروني كما يظهر السطح على شكل جذور او تجاعيد نانوية وهذا الشكل تم ملاحظته من قبل عدة مراجع خاصة في استعمال تقنية اللف الدوراني الذي يتم في درجة حرارة الغرفة ثم بعد ذلك تجفيف مباشر تحت درجة حرارة حوالي 200 درجة [3].

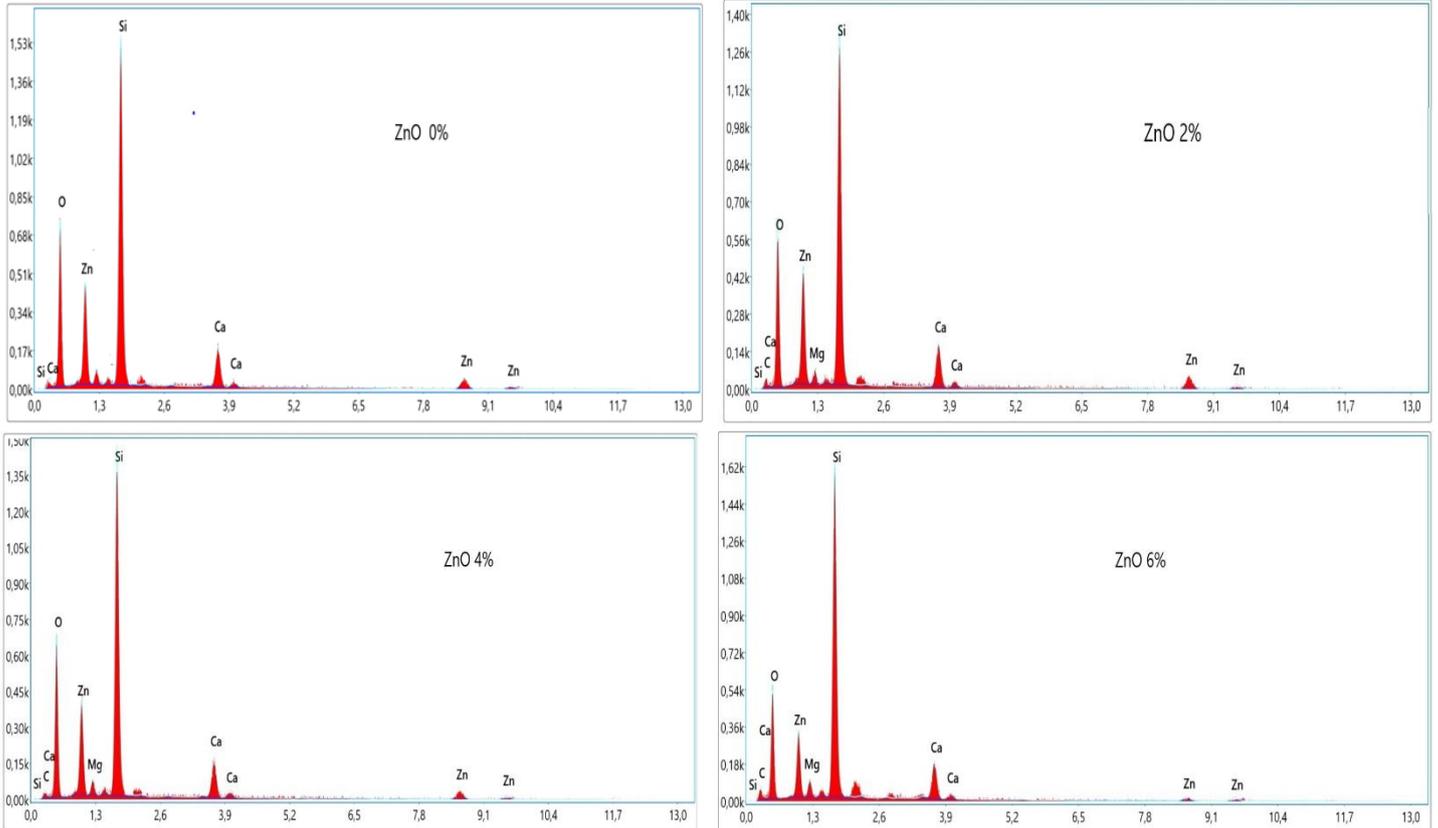
من خلال هذه النتائج نجد أن المورفولوجية المتحصل عليها قد تساعدنا في تطبيق العينات في مجال التحفيز الضوئي حيث أن هذه التجاعيد تزيد من سطح التلامس مع محلول الملوث المدروس مقارنة بالأسطح الكثيفة والمتراصة الملساء.



الشكل (10-III): صور بالمجهر الالكتروني الماسح للعينات أكسيد الزنك النقي والمطعم بالمغنيزيوم بنسب مختلفة.

تم استخدام مطيافية EDS للتحقق من العناصر الكيميائية لعينات أكسيد الزنك النقي و المطعم بالمغنيزيوم المرسب على ركائز زجاجية (الشكل (11-III)). للتحقق من وجود

المكونات المرسبة كما هو مبين في الشكل (11-III) تم الكشف في هذه الدراسة عن وجود الزنك والمغنيزيوم والاكسجين بالإضافة الى ذلك وبسبب الركيزة الزجاجية نلاحظ أيضا وجود السيلكون والاكسجين والكالسيوم [4-1].



الشكل (11-III): أطياف EDX لأغشية أكسيد الزنك النقي والمطعم بالمغنيزيوم.

5-III التحفيز الضوئي :

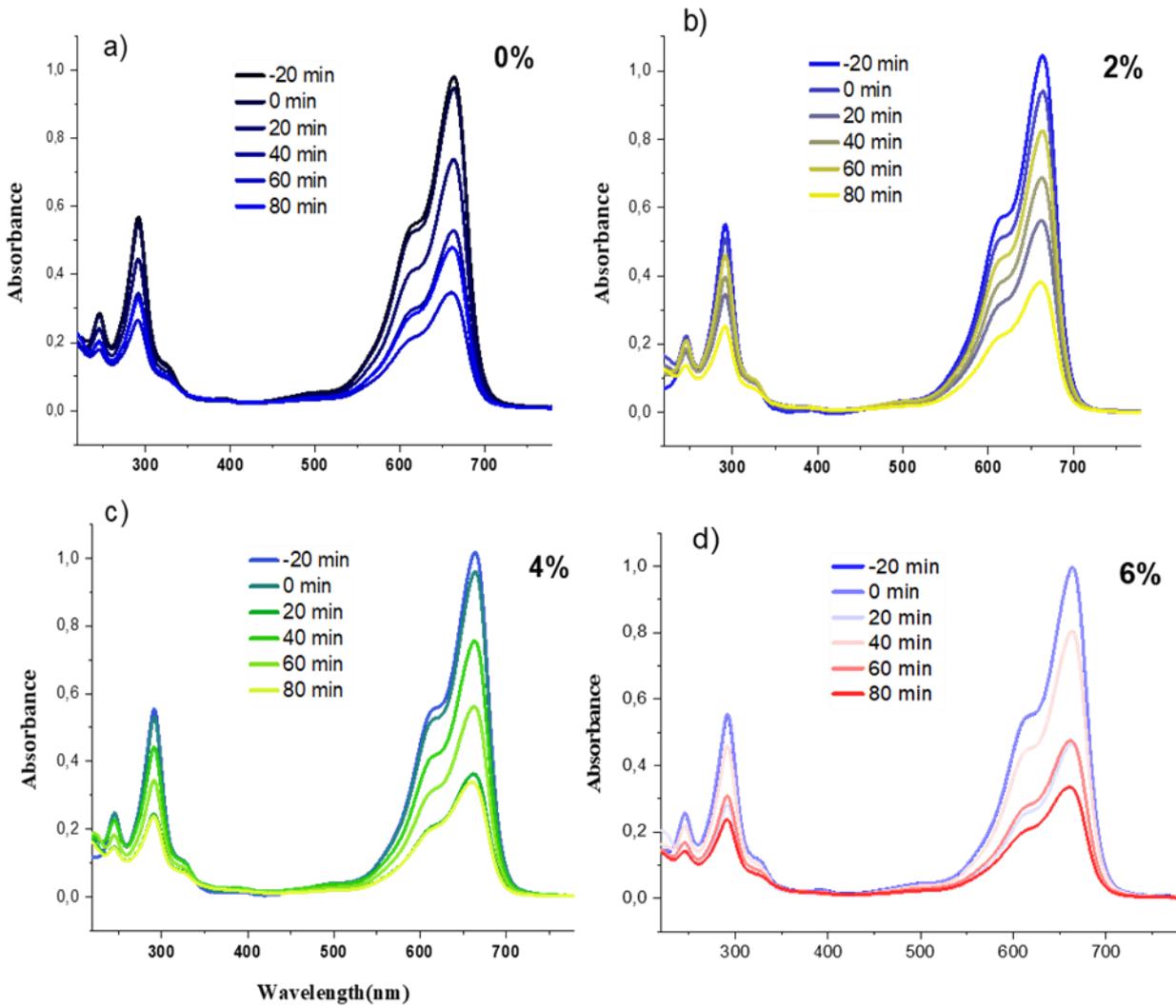
قمنا بعملية التحفيز الضوئي لأزرق المثلين وهذا وفق الخطوات التالية:

نحضر محلول مائي من ازرق المثلين وذلك بإذابة 5mg من مسحوق أزرق المثلين في 1L الماء المقطر، باستعمال PH الأصلي (أي لم يتم تعديله) .

نغمر أربعة عينات من أغشية المحضرة سابقا في 40ml من المحلول المحضر ونتركه في الظلام لمدة 20د, نأخذ 4ml من العينة ونضعها في أنبوب, ثم نعرض محلول أزرق الميثيلين الذي يحوي العينات في الشمس لمدة 80د ونأخذ 4ml ونضعها في أنبوب في كل مرة وهذا من أجل قراءتها في uv-visibel .

لاحظنا أنه مع مرور الوقت وبتعريض المحاليل للضوء الشمس يتغير لون المحلول من الأزرق الميثيلين الغامق الى ان يصبح شفاف، وهذا دليل على تدهور حالة الملون (أزرق الميثيلين) في وجود محفز (العينة المرسبة) . ونتائج التحليل الطيفي لأشعة فوق البنفسجية موضحة في الشكل (III-13):

حيث يمثل أطياف الامتصاصية لمحلول أزرق الميثيلين بدلالة الطول الموجي λ حيث نلاحظ ان الامتصاص الاعظمي والاساسي عند الطول الموجي الخاص بأزرق الميثيلين ($\lambda=664\text{nm}$) باستعمال أكسيد الزنك النقي والمطعم بالمغنيزيوم كمحفز تحت اشعة الشمس.



الشكل (13-III): أطياف الامتصاص للمحلول أزرق الميثيلين للطبقات المرسبة المستعملة كمحفز بدلالة الطول الموجي.

من خلال الشكل (13-III) نلاحظ تناقص في الامتصاصية مع مرور الزمن للتعرض لأشعة الشمس (الضوء) في العينة بدلالة الطول الموجي، وبالتالي تدهور حالة المحلول الملون بعملية التحفيز الضوئي.

تم حساب المردود بالعلاقة التالية:

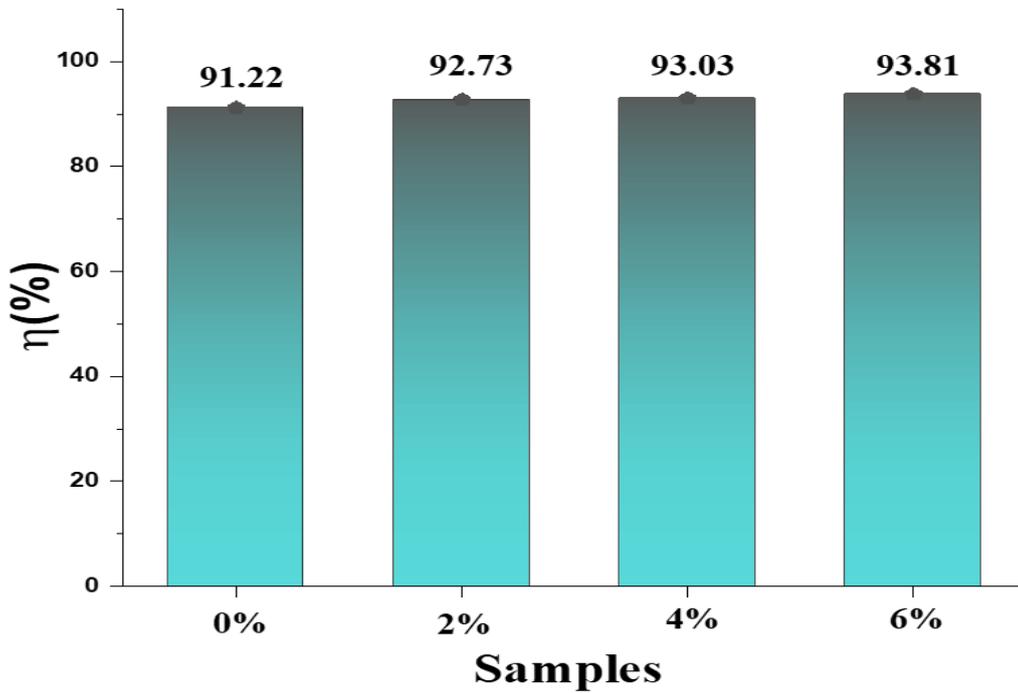
$$D(\%) = \frac{Abs_i - Abs_f}{Abs_i} \times 100 \quad (5 - III)$$

حيث:

Absi : هي الامتصاصية عند اللحظة صفر

Absf : هي الامتصاصية النهائية عند 80د

تعريض المحلول مع العينات المرسبة سابقا لأشعة الشمس لفترة 80د أدى الى تدهور ازرق الميثيلين بمعدل 91.22% وهذا عندما تكون نسبة التطعيم (0%) و92.73% عندما تكون نسبة التطعيم (2%) و 93.05% عندما تكون نسبة التطعيم (4%) و 93.81% عندما تكون نسبة التطعيم (6%) نلاحظ ان نسبة المردود متقاربة وهذا يعود ربما الى مورفولوجية الخاصة بالعينات اذ لا نلاحظ عليها تغير كبير من خلال نتائج المجهر الالكتروني الماسح وأيضا حتي النتائج البصرية النفاذية والفجوة الطاقوية للعينات النقية والمطعمة هناك فقط تغير او اختلاف طفيف.



الشكل (III-14): مخطط يوضح نتائج المردود العينات.

مراجع الفصل الثالث :

[1] B.SAFA -synthesis and characterization of thin films based on functional metal oxides – LMD doctorate – UNIVERSITY OF KASDI MERBAH OUARGLA 2024.

[2] عدوية جمعة حيدر – ناهدة بخيت حسن – دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز على الخصائص البصرية لاغشية كبريتيد الخارصين ZnS المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي – جامعة بابل.

[3] S. Besra, K. Belakroum, S. laiche, D. Aouf, Y. Rahmani, H. Belkhalifa, A. Henni, Facile synthesis and characterization of ZnO:Al/ZnS/NiO heterojunction thin films with enhanced photocatalytic activities, Solid State Sci. 143 (2023) 107282.

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107282>.

[4] A.Saravanan ,P.S.Kumar, D.V.N. Vo,P.R . Yaashikaa ,S. Karishma, S.Jeevanantham ,B.Gayathri, V.D.Bharathi , Photocataysis For removal of environmental poiitants and fuel production : areview , Environ . Chem. Lett. 19(2021)441-463.

<https://doi.org/10.1007/s10311-020-01077-8>.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO تعد من احد اهم اشباه الموصلات وهذا لتطورها في المجالات العلمية وتطبيقاتها الواسعة فيها، ومع زيادة التطور والتقدم العلمي والتكنولوجي تطورت طرق تحضير الاغشية الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من دقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه، ولقد تعددت طرق تحضير هذه الاغشية ولكل طريقة خصوصيتها ومميزاتها لتلبية الغرض التي استعملت من اجله، ومن بين هذه الطرق طريقة المحلول الهلامي (Sol-Gel) فهي تعتبر من طرق البسيطة وسهلة الترسيب والتكلفة وهذا في درجة حرارة الغرفة.

قد تم في هذا العمل دراسة المواد المرسبة بشكل طبقات رقيقة من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالمغنيزيوم بنسب مختلفة (2%, 4%, 6%) بتقنية اللف الدوراني للمحلول الهلامي صول-جل في درجة حرارة الغرفة على ركائز زجاجية وهي تعد من تقنيات الناجحة والاقتصادية في تحضير الطبقات الرقيقة. بعدها قمنا بدراسة خصائصها بواسطة جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية spectroscopie UV-Visibel, وجهاز حيود الاشعة السينية DRX , والمجهر الالكتروني الماسح MEB , بإضافة الى اختبارها في مجال التحفيز الضوئي تحت أشعة الشمس.

حيث أظهرت نتائج الاشعة السينية وجود بلورة أكسيد الزنك ويمتلك تركيب البنية السداسية المتراسة wurtzite وعدم ظهور المغنيزيوم في التركيب وهذا راجع الى انخفاض نسبة التطعيم بالمغنيزيوم, بحجم الحبيبات يتراوح بين 23,98 حيث يقل بزيادة نسبة التطعيم.

بينت نتائج المجهر الالكتروني الماسح ان سطح الاغشية الرقيقة لكل العينات ذات مظهر متجانس ومورفولوجية جيدة في مجال التحفيز الضوئي خاصة وان حجم الحبيبات يقل بزيادة التطعيم.

كما بينت نتائج مطيافية الاشعة فوق البنفسجية التي بينت بعض الخصائص البصرية حيث تبين من خلال طيف النفاذية انها تتناقص بزيادة التطعيم فقط قدرت النسبة العالية لأكسيد الزنك النقي (95%) وبنسبة للتطعيم ب(2%) قدرت ب(93%) اما التطعيم ب(4%) فقد قدر

ب(91%) واخير التطعيم ب(6%)قدر ب(90%), كذلك تم حساب فجوة الطاقة باستخدام قانون (tauc) والنتائج المتحصل عليها بينت ان طاقة الفجوة تتناقص عند زيادة التطعيم حيث ان عندما يكون التطعيم (0%) قيمتها تساوي (3.26ev) وتكون طاقة الفجوة عندما يكون التطعيم (2%) تكون قيمتها (3.18ev) وعندما يكون (4%) قيمتها (3.12ev) ويكون (6%)وتكون قيمتها (3.06ev) نجد ان التطعيم ينقص من قيمة طاقة الفجوة مقارنة بالقيمة النظرية.

وضحت نتائج التحفيز الضوئي باستعمال اشعة الضوء الشمس في ورقة كمصدر طبيعي ومجاني للضوء باستعمال العينات المرسبة كمحفزات ضوئية للملوث ازرق الميثيلين حيث بينت لنا ان العينات تعمل كمحفز جيد فقد بلغت نسبة التحلل الى 93.81% عند زيادة التطعيم ونجد ان كل قيم متقاربة.

في اخر هذا العمل تم اهتمام بدراسة طريقة المحلول الهلامي بتقنية اللف الدوراني وهي طريقة سهلة وبسيطة لترسيب الاغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالمغنيزيوم بنسب مختلفة في درجة حرارة الغرفة على ركائز زجاجية حيث وجدنا نتائج جيدة من ناحية تجانس الغشاء الرقيق, تدعيم العينات أيضا في مجال التحفيز الضوئي بمواصلة دراسة نشاطها في استعمال اصباغ عضوية أخرى وإعادة اختبارها في دورات أخرى لمعرفة مدى إعادة تدويرها للتأكد من مدى استقرارها في مجال الصناعي في تصفية المياه.

الملخص:

في هذا العمل قمنا بتحضير اغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالمغنيزيوم بنسب مختلفة (2%.4%.6%) بتقنية اللف الدوراني من محلول بتركيز 0.2M من اسيتات الزنك كمصدر لـ ZnO النقي و 0.2M من نترات المغنيزيوم كمصدر لـ MgO لترسيب كل منها على حدى, يتم ترسيبها على ركائز زجاجية على درجة حرارة الغرفة في مخبر الاشعاع والبلازما وفيزياء السطوح (LRPPS) , تم معاينة الخصائص البصرية والبنوية و المورفولوجيا للعينات المتحصل عليها وكذلك نشاطها في تقنية التحفيز الضوئي .

حيث بينت نتائج DRX وجود بلورية أكسيد الزنك والذي يمتلك تركيبة البنية السداسية المتراسة ومتعدد التبلور. كما بينت نتائج مطيافية الاشعة فوق البنفسجية بعض الخصائص البصرية حيث تبين من خلال أطيايف النفاذية حيث أظهرت شفافية عالية جدا بمتوسط 95% و انها تتناقص بزيادة نسبة التطعيم (92%), كذلك تم حساب فجوة الطاقة باستخدام قانون (tauc) والنتائج المتحصل عليها بينت ان طاقة الفجوة تتناقص عند زيادة التطعيم حيث تتراوح قيمتها من 3.36eV الى 3.06eV. كما بينت نتائج المجهر الالكتروني الماسح ان سطح الاغشية الرقيقة لكل العينات ذات مظهر متجانس ومورفولوجية جيدة بالنسبة للتحفيز الضوئي. وضحت نتائج التحفيز الضوئي باستعمال اشعة الضوء الشمس في ورقة كمصدر طبيعي و مجاني وباستعمال العينات المرسبة كمحفزات ضوئية للملوث ازرق الميثيلين حيث بينت لنا ان العينات تعمل كمحفز جيد فقد بلغت نسبة التحلل الى 93.81%.

الكلمات المفتاحية: ZnO , الترسيب الدوراني , اغشية الرقيقة , TCO , Mg-ZnO.

Summary:

In this work, we prepared thin films of pure zinc oxide doped with magnesium in different proportions (2.4.6) using the spin-spinning technique from a solution with a concentration of 0.2 zinc acetate as a source of pure ZnO and 0.2 magnesium nitrate as a source of MgO. Deposition, each of them separately, is deposited on substrates. Glass at room temperature in the Laboratory of Radiation, Plasma and Surface Physics (LRPPS). The optical, structural and morphological properties of the obtained samples were examined, as well as their activity in the photoetching technique.

The DRX results showed the presence of crystalline zinc oxide, which has a compact hexagonal structure and is polycrystalline. The results of ultraviolet spectroscopy also showed some optical properties, as shown through the transmittance spectra, which showed a very high transparency with an average of 95%, and that it decreases with an increase in the doping rate (92%). The energy gap was also calculated using the (TAUC) law, and the results obtained showed that the energy The gap decreases when vaccination increases, as its value ranges from 13.36 to 3.06. The results of the scanning electron microscope also showed that the surface of the thin films of all samples had a homogeneous appearance and good morphology for photocatalysis. The results of photocatalysis were demonstrated by using sunlight in Ouargla as a natural and free source, and by using anchored samples as photocatalysts for the pollutant methylene blue, which showed us that the samples work as a good catalyst. The decomposition rate reached 93.81%.

Résumé:

Dans ce travail, nous avons préparé des films minces d'oxyde de zinc pur dopé au magnésium dans différentes proportions (2.4.6) en utilisant la technique du spin-spinning à partir d'une solution avec une concentration de 0,2 acétate de zinc comme source de ZnO pur et 0,2 nitrate de magnésium comme source. une source de MgO pour déposer chacun d'eux séparément sur des substrats. Verre à température ambiante au Laboratoire de Physique des Rayonnements, des Plasmas et des Surfaces (LRPPS). Les propriétés optiques, structurales et morphologiques des échantillons obtenus ont été examinées, ainsi que leur activité. dans la technique de photogravure.

Les résultats DRX ont montré la présence d'oxyde de zinc cristallin, qui possède une structure hexagonale compacte et est polycristallin. Les résultats de la spectroscopie ultraviolette ont également montré certaines propriétés optiques, comme le montrent les spectres de transmission, qui ont montré une transparence très élevée, en moyenne de 95 %, et qui diminue avec l'augmentation du taux de dopage (92 %). calculée à l'aide de la loi (TAUC), et les résultats obtenus ont montré que l'énergie de l'intervalle diminue lorsque le dopage augmente, puisque sa valeur varie de 3,36 à 3,060. Les résultats du microscope électronique à balayage ont également montré que la surface des films minces de tous les échantillons avait un aspect homogène et une bonne morphologie pour la photocatalyse. Les résultats de la photocatalyse utilisant la lumière solaire à Ouargla comme source naturelle et gratuite, et utilisant des échantillons ancrés comme photocatalyseurs pour le polluant bleu de méthylène, nous ont montré que les échantillons agissent comme un bon catalyseur, puisque le taux de décomposition atteint 93,81%.