

جامعة قاصدي مرباح ورقلة



كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الفيزياء

مذكرة ماستر اكايمي

مجال : علوم المادة

فرع : فيزياء

تخصص : فيزياء مواد

من اعداد الطالبة باسو فاطمة الزهراء

العنوان :

تحضير و توصيف أغشية أكسيد الزنك النقي ZnO و اكسيد
القصدير النقي SnO₂ و اختبار نشاط التحفيز الضوئي.

نوقشت بتاريخ : 2023-06-14

امام اللجنة المكونة من الاساتذة :

رئيسا	استاذ تعليم عال	غوياني رشيد
مناقشا	استاذ مساعد أ	بعطوش منى
مشرفا	استاذ تعليم عال	بلعكروم كريمة
مساعد مشرف	استاذ مؤقت	بسرة صفاء

السنة الجامعية : 2022/2023

الشكر و التقدير

الحمد لله رب العالمين ، الحمد لله الذي هدانا و ما كنا لنهتدي لولا ات هدانا ، الحمد لله و
الشكر لله ، و السلام على سيد المرسلين و شفيعنا يوم الدين و حبيب رب العالمين مُحَمَّدٌ صَلَّى
الله عليه و سلم و على اله و صحبه اجمعين .

ها قد وصلت الى اخر المطاف و نهاية المشوار و عندما نكون عند عتبات مسك الختام يعجز
اللسان عن الكلام ، لكن الواجب يقتضي ان نزل الناس الى منازلهم ، ان نقول للمحسن
احسنت و المخطئ غفر الله لك .

بمناسبة تخرجي هذا لا يسعني الا بالتقدم بجزيل الشكر لكل من علمني حرفا و علما و وقف
بجانبي ناصحا و مرشدا طيلة مشواري الدراسي ، و أخص بالذكر الأستاذة التي أشرفت على
تأطيري بلعكروم كريمة أتقدم لكي بأسمى عبارات الشكر و أغلى عبارات التقدير و الامتنان لما
قدمتي لي من مجهودات كنت نعم الاستاذة و الناصحة و المرشدة بارك الله لكي و انار دربك ،
و بسرة صفاء لمساعدتها و مجهوداتها و ارشادها لي ، الف شكر للجنة المناقشة غرياني رشيد
كرويس و بعطوش منى كمناقشة ، و أخص بالذكر مخبر CRAPC بورقلة و LRPPS
و CRAPC بيوسماعيل (المخبري فوزي صيب) .

الإهداء

أهدي ثمرة جهدي الى أول من رأته عيني و نطق لساني و نبع حناني التي أسعى لرضاها و
أطمع في دعائها الى من جنني تحت قدميها ، التي من كانت وراء كل خطوة خطوتها في طريق
العلم ، أمي الحنونة الغالية حفظها الله و أدامها تاجا فوق رأسي .

اهدي ثمرة جهدي الى من فطرني المولى على حبه و الاحسان اليه ، الى من ساهم في تربيتي ،
أبي الغالي أدامك الله لنا .

الى من تقاسمت معهم الحياة اخوتي الطالب احمد و عبيدة و وحيدتي دعاء و أختي التي لم تلدها
أمي فاطمة الزهراء هم من ساندوني و أعانوني لمواصلة هذا المشوار و الى براعم بيتنا الصغار .

الفهرس

I	الشكر و التقدير
II	الاهداء
III	الفهرس
IX	قائمة الأشكال
XII	قائمة الجداول
1	المقدمة العامة
3	مراجع المقدمة العامة
❖ الفصل الأول : عموميات حول أكسيد الزنك و أكسيد القصدير	
4	1.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة
4	1.1.I. تعريف الاكاسيد الناقلة الشفافة
4	2.1.I. أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة
4	2.I. أكسيد الزنك
5	1.2.I. مفهوم اكسيد الزنك
5	2.2.I. خصائص اكسيد الزنك
5	1.2.2.I. الخصائص البلورية و البنيوية لأكسيد الزنك
7	2.2.2.I. الخصائص الضوئية لكسيد الزنك
7	3.2.2.I. الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك

8	4.2.2.I. الخصائص الميكانيكية لأكسيد الزنك
9	3.2.I. تطبيقات أكسيد الزنك
10	3.I. أكسيد القصدير
10	1.3.I. مفهوم أكسيد القصدير
10	2.3.I. خصائص أكسيد القصدير
11	1.2.3.I. الخصائص البنيوية و البلورية لأكسيد القصدير
11	2.2.3.I. الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير
12	3.2.3.I. الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير
13	4.2.3.I. الخصائص البصرية لأكسيد القصدير
14	3.3.I. تطبيقات أكسيد القصدير
15	مراجع الفصل الأول
❖ الفصل الثاني : تقنيات الترسيب و طرق التحليل	
18	II. المقدمة
19	1.II. الطبقات الرقيقة
19	2.II. مراحل تشكل و نمو طبقة رقيقة
20	3. II. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة
21	4.II. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة
23	1.4.II. الطرق الفيزيائية

23	1.1.4.II. التوضع الفيزيائي لطور بخاري
23	▪ التبخر تحت الفراغ
24	▪ الرش المهبطي
25	▪ الاقتلاع بالليزر
26	2.4.II. الطرق الكيميائية
26	1.2.4.II. التوضع الكيميائي للأبخرة
26	▪ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض
27	▪ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما
27	▪ الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي
27	2.2.4.II. تقنية المحلول الهلامي
27	▪ الترسيب بالغمس
28	▪ الترسيب بالطرد المركزي
29	3.2.4.II. الرش بالانحلال الحراري
30	▪ العناصر الرئيسية للتركيب
30	▪ إيجابيات التقنية
31	▪ سلبيات التقنية
31	5.II. تقنيات التحليل و المعاينة
31	1.5.II. الخصائص البنيوية

32	II.1.1.5. انعراج الاشعة السينية
32	مبدأ انعراج الاشعة السينية
33	II.2.1.5. مطيافية تفلور الاشعة السينية
34	II.2.5. الخصائص الضوئية
35	II.1.2.5. لتحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية
35	▪ مبدأ عمل المطياف
36	▪ تحديد النطاق الممنوع
37	▪ طاقة اورباخ
38	▪ تحديد معامل الامتصاص
38	II.2.2.5. التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء
39	▪ مبدأ عمل مطيافية الاشعة تحت الحمراء
41	II.3.5. الخصائص المورفولوجية
41	II.1.3.5. المجهر الالكتروني الماسح
42	▪ مبدأ عمل المجهر الالكتروني الماسح
43	II.6. التحفيز الضوئي
43	II.1.6. تعريف التحفيز الضوئي
44	II.2.6. عملية التحفيز الضوئي
44	II.3.6. العوامل المؤثرة في عملية التحفيز الضوئي
45	II.7. ازرق المثيلين

48	مراجع الفصل الثاني
❖ الفصل الثالث: المناقشة و التحليل	
50	III.المقدمة
50	III.1.الجانِب التجريبي
50	❖ تحضير محلول أكسيد الزنك
51	❖ تحضير محلول أكسيد القصدير
52	❖ تحضير الرقيقة
52	❖ الترسيب بالرش الانحلال الحراري
53	❖ قياس سمك الاغشية الرقيقة
45	III.2. الدراسة التحليلية
45	III.1.2. الخصائص الضوئية
45	III.1.1.2. التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية
45	❖ طيف النفاذية الضوئية
56	❖ الامتصاصية
56	❖ فجوة الطاقة الممنوعة
58	III.1.2. تحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء
59	III.2.2. الخصائص البنيوية
59	III.1.2.2. تحليل نتائج مطيافية فلورة الأشعة السينية
61	III.3.2. الخصائص المورفولوجية

62	1.3.2.III. تحليل نتائج المجهر الالكتروني الماسح
63	3.III. التحفيز الضوئي
63	1.3.III. طريقة التحفيز
64	2.3.III. نتائج التحفيز الضوئي
64	1.2.3.III. طيف الامتصاص
66	2.2.3.III. نسبة الامتصاصية
68	مراجع الفصل الثالث

قائمة الاشكال و الصور

❖ الفصل الاول	
5	الشكل (1.I) : أكسيد الزنك على شكل مسحوق
6	الشكل (2.I) : رسم توضيحي للبنية البلورية لأكسيد الزنك
7	الشكل (3.I) : التركيب المتراص لأكسيد الزنك
10	الشكل (4.I) : اكسيد القصدير على شكل مسحوق
11	الشكل (5.I) : الخلية الأساسية لأكسيد الكربون.
❖ الفصل الثاني	
20	الشكل (1.II) : يوضح انماط نمو الطبقات الرقيقة .
21	الشكل (2.II) : مخطط يوضح خطوات تحضير الاغشية الرقيقة .
23	الشكل (3.II) مخطط طرق ترسيب الطبقات الرقيقة .
24	الشكل (4.II) : التوضع الفيزيائي للطور البخاري .
25	الشكل (5.II) : رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي
26	الشكل (6.II) : رسم توضيحي لطريقة الاقتلاع بالليزر
28	الشكل (7.II) : رسم تخطيطي يمثل تشكل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس .
28	الشكل (8.II) : رسم توضيحي يوضح طريقة الطرد المركزي .
29	الشكل (9.II) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري
30	الشكل (10.II) : حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المكونة
32	الشكل (11.II) : يوضح مخطط انعراج الاشعة السينية على المستويات البلورية
34	. الشكل (12.II) : جهاز XERF المستخدم
34	الشكل (13.II) : الية عملية الفلورة للاشعة السينية
35	الشكل (14.II) : جهاز مطيافية UV-Vis

36	الشكل (15.II) : رسم تخطيطي لمطياف UV-Visibel .
37	الشكل (16.II) : منحني تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$.
38	الشكل (17.II) : منحني تغيرات $(\ln \alpha)$ بدلالة $(h\nu)$
40	الشكل (18.II) : امتصاص الأشعة تحت الحمراء
40	الشكل (19.II) : جهاز مطيافية FTIR المستخدم
41	الشكل (20.II) : رسم تخطيطي لمطيافية الأشعة تحت الحمراء .
41	الشكل (21.II) : طيف الأشعة تحت الحمراء .
42	الشكل (22.II) : صورة المجهر الإلكتروني الماسح
43	الشكل (22.II) : يوضح تفاعلات الحزمة الإلكترونية الواردة مع العينة .
44	الشكل (23.II) : رسم تخطيطي يوضح آلية التحفيز الضوئي .
47	الشكل (24.II) : صورة لمسحوق أزرق المثلين .
❖ الفصل الثالث	
51	الشكل (1.III) : أسيتات الزنك المستخدم أثناء مرحلة الوزن.
51	الشكل (2.III) : كلور القصدير المستخدم أثناء مرحلة الوزن.
52	الشكل (3.III) : الركيعة الزجاجية المستخدمة .
53	الشكل (4.III) : يوضح الأجهزة المستعملة
54	الشكل (5.III) : نتائج الطبقات المرسبة بتقنية الرش بالانحلال الحراري
56	الشكل (6.III) : طيفي النفاذية الضوئية لطبقة أكسيد الزنك النقي و أكسيد

	القصدير النقي .
57	الشكل (7.III) : يمثل طيف الامتصاصية لأغشية أكسيد الزنك و أغشية أكسيد القصدير
58	الشكل (8 .III) : طاقة الفجوة لكل من ZnO و SnO_2 .
60	الشكل (9 .III) : طيف FTIR للأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير SnO_2 .
63	الشكل (10.III) : نتائج المجهر الالكتروني الماسح لعينة
64	الشكل (11.III) : نتائج المجهر الالكتروني الماسح لعينة
65	الشكل (12.III) : نتائج التحفيز الضوئي بعد مرور الزمن
66	الشكل (13.III) : طيف الامتصاص بدلالة الطول الموجي ل ZnO النقي .
66	الشكل (14.III) : طيف الامتصاص بدلالة الطول الموجي ل SnO_2
68	الشكل (15.III) : يمثل مردود العينتين .

قائمة الجداول

الفصل الاول	
8	الجدول (1. I): يوضح الخصائص الميكانيكية ل ZnO
23	الجدول (2.I): الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد القصدير
الفصل الثاني	
45	الجدول (1.II) : الخصائص الفيزيائية و الكيميائية الرئيسية لأزرق الميثيلين
الفصل الثالث	
55	الجدول (1-III) : يمثل قيم سمك الاغشية الرقيقة المرسبة
61	الجدول (2-III) : نتائج التحليل الكيميائي للعيينة SnO ₂ بواسطة جهاز الفلورة XRF
62	الجدول (3-III) : نتائج التحليل الكيميائي للعيينة ZnO بواسطة جهاز الفلورة XRF

المقدمة العامة

المقدمة العامة

عرفت الاكاسيد الشفافة منذ 1907 من قبل العالم Badeker ، و في سنة 1937 تم ترسيب اكسيد القصدير كغشاء رقيق لتحسين الخصائص الفيزيائية و الضوئية و المرفلوجية و البنيوية و في سنة 1940 اعتمدت تقنية الرش بالانحلال الحراري في ترسيب الاغشية الرقيقة [1] .

تعد الاكاسيد الناقلية الشفافة من المواد التي تدخل في صناعة الاغشية الرقيقة مما جذبت و لفتت اهتمام الباحثين من خلال مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية و بحثية في عدة مجالات الالكترونيات و الالكترونيات البصرية مجال البطاريات الكواشف و المحفزات الضوئية و من اهم الخصائص المميزة ل TCO الناقلية الكهربائية و الشفافية العالية في المجال المرئي حيث كانت معظم استخداماتها غي شكل اغشية رقيقة محطرة بطرق مختلفة [2] .

نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق الترسيب و اصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك و تجانس الغشاء حيث تعددت طرق ترسيبها و اصبحت لكل طريقة خصائص و مميزات [3] . من أهم هذه الطرق طريقة الرش بالانحلال الحراري التي سيتم عرضها في هذا العمل .

يعد أكسيد الزنك و أكسيد القصدير من الاكاسيد الناقلية الشفافة لأمتلاكه خصائص بصرية و كهربائية فريدة فمن خلال هذا العمل سنقوم بتربيته على ركائز زجاجية حيث ساقدم دراسة تجريبية توضح الخصائص البنيوية و البصرية و المرفلوجية تم تجزئة هذا العمل الى ثلاث فصول كالآتي :

الفصل الاول عموميات حول الاكاسيد الناقلية الشفافة و اكسيد الزنك و اكسيد القصدير . سأتطرق في هذا الفصل لدراسة نظرية حول مفهوم الاكاسيد الشفافة و على وجه الخصوص اكسيد الزنك و اكسيد القصدير و التعرف على خصائصهم و تركيبته .

الفصل الثاني يتمحور حول تقنيات الترسيب و طرق التحليل .في هذا الفصل ساقدم مفهوم موجز

للطبقات الرقيقة و بالخصوص تقنية الرش الانحلال الحراري من حيث مبدأ العمل و مميزاتها

و التعرف على طرق التحليل المستعملة لتشخيص المادة المدروسة .

اما الفصل الثالث يتضمن دراسة تجريبية لتحضير الطبقات الرقيقة و دراسة خصائصها . و سنتطرق

للمراحل التجريبية في دراسة الطبقات الرقيقة و الاجهزة المستعملة في التحليل و يتضمن مناقشة و تحليل

النتائج المتحصل عليها خلال عرض المنحنيات و مقارنة النتائج بالنتائج الواردة في الدراسة النظرية .

مراجع المقدمة العامة

[1] ل.سقني - تحديد خصائص أكسيد القصدير المطعم بالحديد - مذكرة ماستر اكايمي - جامعة

الوادي - 2016 .

[2] ي.لطرش ف.سيدي عصمان - دراسة سمك الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل على بعض

الخصائص الفيزيائية -مذكرة ماستر اكايمي -جامعة بسكرة -2022

[3] ش.دروج س.خدري -تحضير و دراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة التركيز و عدد الطبقات

-مذكرة ماستر اكايمي - جامعة بسكرة - 2020.

الفصل الأول

عموميات حول أكسيد

الزنك و أكسيد القصدير

I . مقدمة :

للأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخواص التي تميزها عن المعادن الأخرى ، مما يسمح باستخدامها في العديد من المجالات و من بين تطبيقاتها ما يلي الشاشات المسطحة. النوافذ العاكسة للحرارة (المباني، الأفران...) المرايا والنوافذ الكهروكيميائية. الخلايا الشمسية. الصمامات الباعثة. أجهزة التحكم باللمس. في هذا الفصل سوف نتطرق إلى بعض الخصائص المتعلقة بالأكاسيد الموصلة الشفافة TCO والمتتمثلة في الخصائص الكهربائية والضوئية، وكذا مختلف استعمالاتها، بالإضافة إلى دراسة حول أكسيد الزنك ZnO، وأكسيد القصدير SnO₂ من خلال ذكر مختلف الخصائص والتطبيقات

1.1. الأوكاسيد الناقلة الشفافة : Transparent Conductive Oxides (TCO)

1.1.1. I تعريف : هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة من معدن متحد مع الأكسجين : اي انها اشباه

موصلات اكسدية مثل أكسيد النحاس (CuO) ، و أكسيد النيكل (NiO) ، و أكسيد الزنك

(ZnO) فهي اكاسيد بسيطة و منها أكاسيد شفافة مركبة من عدة معادن مثل Cnd2Sno4 . و

CdIn2O4 تصنف المواد الصلبة المتواجدة في الطبيعة الى ثلاثة مجموعات بالاعتماد على مقدار فجوة

الطاقة الممنوعة (Eg) و هي مواد ناقلة و مواد عازلة و مواد نصف ناقلة [1]. تمتاز ال (TCO)

بفاصل طاقي عريض $Eg > 3.1 \text{ eV}$ ، و أنها تملك خاصية كهربائية (ناقلية جيدة) و خاصية ضوئية

(شفافة في المجال المرئي) [2]

1.2. I أنواع الأكاسيد الشفافة : تقسم الى نوعين هما:

• نوع **n** : تكون في هذا النوع من الاكاسيد الشفافة الناقلة الالكترونات هي حاملات الشحنة

الاجلبية حيث النوع n هي الأكثر شيوعا في التطبيقات العملية [3].

- نوع **p**: أكسيد موصل شفاف من نوع p يدخل في العديد من التطبيقات أهمها الاقطاب الكهربائية الشفافة في شاشات العرض المسطحة و حاملات الشحنة هي ثقب موجبة [4].

2. I. أكسيد الزنك :

1. 2.1. مفهوم أكسيد الزنك :

هو مركب لا عضوي ، ذو الصيغة الكيميائية ZnO ، هو على شكل مسحوق ابيض غير متبلور يصفر عند التسخين بسبب تشوهات الشبكية ، غير قابل لذوبان تقريبا في الماء و لا في الكحول ، و يذوب في الاحماض المخففة و محاليل هيدروكسيد القلويات و كربونات النشادر . ينتج عند حرق الزنك في الهواء [5].



الشكل (I-1) : أكسيد الزنك على شكل مسحوق

1. 2.2. خصائص أكسيد الزنك :

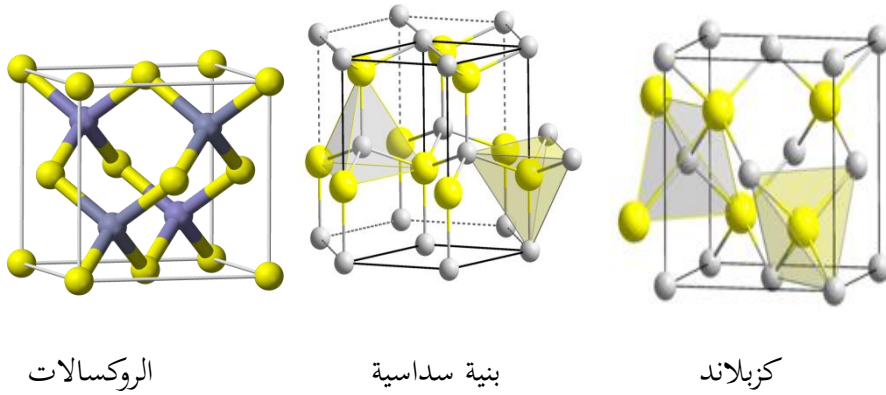
يتميز أكسيد الزنك بأشكاله المختلفة بمجموعة من الخواص نذكر أهمها :

1. 2.2.1. الخصائص البلورية بنيوية لأكسيد الزنك :

قد يتواجد أكسيد الزنك في الطبيعة على شكل مسحوق او الكرسنال الصلب ، ويمكن ان يكون

التركيب البلوري لأكسيد الزنك على ثلاثة انواع من الهياكل بالاعتماد على شروط التوضع :

- بنية مكعبة تعرف باللاتينية باسم الروكسالات أي بنية ملح الصخور أو كلوريد الصوديوم الطبيعي .
- بنية مكعبة تعرف باللاتينية باسم زنكلاند أو ركاز الزنك .
- بنية سداسية تعرف باسم كبريتيد الزنك و هي الاكثر استقرار ديناميكيا في درجة حرارة الغرفة .



الشكل (2.I) : رسم توضيحي للبنية البلورية لأكسيد الزنك

التركيب البلوري لـ ZnO هو نوع (wurtzite P63mc) كما هو موضح في الشكل (3.I) ، والذي ينتمي

إلى النظام السداسي. لا يحتوي على مركز التناظر ، وهو قطبي على طول المحور c. على الرغم من أنه قد

تم الإشارة إلى أن هيكل ZnO النقي لديه إمكانية إظهار الطاقة الكهرومغناطيسية ، إلا أن تبديل

الاستقطاب لا يتم ملاحظته حتى نقطة الانصهار (1975 درجة مئوية) بسبب طاقة التنشيط الكبيرة

المصحوبة بعملية تبديل ثنائي القطب. ثوابت الشبكة هي $a = 3.249858 \text{ \AA}$ و $c = 5.206619$

\AA عند درجة حرارة الغرفة (298 K) [6] .

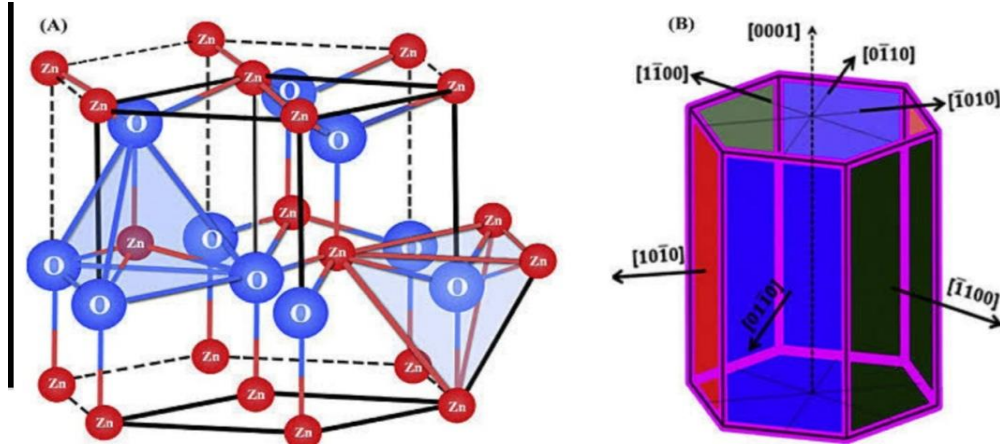
تموضع ذرات الزنك و الأكسجين في البنية السداسية كالتالي [7] :

$$\text{Zn}^{+2} : (2/3 ; 1/3 ; 7/8) ; (0 ; 0 ; 3/8)$$

$$O^{-2} : (0 ; 0 ; 0) ; (2/3 ; 1/3 ; 1/2)$$

حيث تحيط كل ذرة زنك ب 4 ذرات اكسجين و العكس بالعكس و هذا التنسيق يعطي 4:4 توزيع

الذرات



الشكل (3.I) : التركيب المتراص لأكسيد الزنك [4]

2.2.2.I الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك :

أكسيد الزنك يعتبر جزء من عائلة الأكاسيد النصف ناقلة و هو عبارة عن أشباه موصلات ذات نطاق

عريض بخصائص بصرية مثيرة للاهتمام من بينها :

- فجوة نطاق تبلغ حوالي 3.3 ev في درجة حرارة الغرفة مما يجعلها شفافة في الطيف المرئي و

لكنها معتمدة في الاشعة فوق البنفسجية العميقة . [8]

- السماح بانبعث الضوء بكفاءة عالية في الانارة بتقديم تأثير فرانك كوندون . [9]
- انتقال الكثرونات التكافؤ الى مستويات طاقة أقل ، عند تأثير مصدر ضوئي ذو طاقة عالية ، و

المرتبة بعيوب الأكسدين في أكسيد الزنك . [10]

انكسار الضوء غير طبيعي في أغشية ZnO الرقيقة . [11] بمعامل 2 . [12]

3.2.2. I الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك :

يعد أكسيد الزنك من المواد النصف ناقلة، و هو يتميز بالعديد من الخصائص الكهربائية المميزة ، و من

أهم هذه الخصائص : [13-15]

- **الموصلية الكهربائية:** تعتمد موصلية أكسيد الزنك على نوع ونسبة الشوائب المضافة إليه، وتتراوح قيمتها بين 10^{-6} و $10^3 \Omega \cdot \text{سم}^{-1}$.
- **النطاق الإلكتروني:** يتميز أكسيد الزنك بنطاق إلكتروني واسع يتراوح بين 3.2 و 3.4 إلكترون فولت، مما يجعله مناسباً للاستخدام في تطبيقات الإلكترونيات.
- **الإجهاد الكهربائي:** يعد أكسيد الزنك مقاوماً للإجهاد الكهربائي، ويتحمل قيمًا عالية من الجهد الكهربائي.
- **العازلية الكهربائية:** يعد أكسيد الزنك عازلاً جيداً للكهرباء، ويمكن استخدامه في تطبيقات العزل الكهربائي .

حيث يتشكل أكسيد الزنك من تناوب مستويات مكونة من أيونات الأكسجين و أيونات الزنك . ينتج عن اختلاف الشحنات الايونية أسطح مستقطبة بشحنات موجبة للزنك و شحنات سالبة للأكسجين، هذا ما ينتج استقطاب تلقائي . و يتميز بمجهود كهربائي عالي بين أنصاف النواقل الأخرى و هذا الفعل

يتناسب مع البنية البلورية لأكسيد الزنك و بثابت عزل يساوي 8.7 ev . [16].

I . 4.2.2 الخصائص الميكانيكية لأكسيد الزنك :

يتمتع أكسيد الزنك بخصائص ميكانيكية ممتازة و الجدول التالي يوضح هذه الخصائص :

الجدول (1 . I) : يوضح الخصائص الميكانيكية ل ZnO .

المعيار	الخاصية
الصلابة	تتراوح صلابته من 4 الى 5.5 على مقياس موس للصلابة .
المرونة	يتمتع بمرونة جيدة مما تسمح له بتحمل التشوهات دون كسر .
المتانة	يتميز بمتانة عالية ، و يمكن أن يتحمل الاجهادات الخارجية و التآكل .
المقاومة	مقاومة عالية تقاوم التآكل ، التأكسد و الحرارة .
الصلابة المحددة	يبلغ معامل الصلابة المحددة لأكسيد الزنك حوالي 130 غ/ملم ² .
قابلية الانحناء	قابلية جيدة للانحناء و التشكل دون كسر .

3.2.I. تطبيقات أكسيد الزنك :

بفضل خصائصه الشبه موصلة و الكهربائية الانضغاطية و البصرية و الحفازة ، فان لأكسيد الزنك تطبيقات متعددة تحتل مكانة مهمة في صناعة الالكترونيات نظرا لخصائصها الكهرو، اجهادية ،يمكن استخدام أفلام ZnO ككاشفات ميكانيكية ،أو الأجهزة الالكترونية مثل المقاومات و المرشحات و الرنانات للاتصالات اللاسلكية و معالجة الصور على وجه الخصوص ، و يرجع هذا الى معامل اقترانها الكهرو ميكانيكي العالي .

يتم استغلال الخصائص البصرية في مستشعرات الدليل الموجي الضوئية المتكاملة . يمكن استخدامه ايضا كقطب كهربائي شفاف في الأجهزة الالكترونية الضوئية ، في الخلايا الشمسية .

و بفضل خصائصه الكهربائية فهو مفيد لتصنيع النوافذ الذكية التي تعدل انتقال الضوء كدالة للاشعاع الساقط . [17]

كما يستخدم ايضا في : [18]

- كشف عن الغاز (أجهزة الاستشعار الغاز موصل) .
- الدليل الموجي البصري .
- الضغط على المفاتيح
- مؤشرات التذبذب بالموجات ال فوق الصوتية ومحولات كهروضغطية
- طبقات شفافة والمضادة للانعكاس .
- صناعة الطلاء والمطاط والآلات الناسخة .
- صناعة الزجاج لأنه ذو تكلفة منخفضة بالمقارنة مع الأكاسيد الأخرى .

3.1. أكسيد القصدير :

I . 3.1. مفهوم أكسيد القصدير :

يعرف أيضا بثاني أكسيد القصدير أو القصدير الرباعي ، و هو عبارة عن أحد أنواع الأكاسيد الشفافة و هو مركب صلب ابيض اللون صيغته الكيميائية SnO_2 ، غير قابل لذوبان في الماء أو الكحول أو الاحماض الباردة ، لكنه قابل للذوبان في هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم الساخن ، يوجد أكسيد القصدير في الطبيعة على شكل معدن الكاسيتيرايت . [19]



الشكل (4.I) : أكسيد القصدير على شكل مسحوق

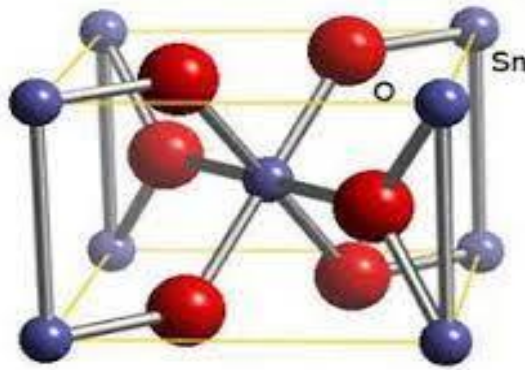
I . 1.3. خصائص أكسيد القصدير :

I.1.1.3. الخصائص البنيوية و البلورية لأكسيد القصدير :

هيكل ثاني أكسيد القصدير من نوع الروتيل . خلية الوحدة هي بشكل عام رباعي الزوايا من الدرجة الثانية ($a=b=0.475\text{nm}$) و ($c=0.318\text{nm}$) و يحتوي على 6 ذرات ذرتان من القصدير و 4 ذرات من الأكسجين . كل ذرة قصدير هي المركز من مجسم ثماني منتظم تقريبا يتكون من ست ذرات أكسجين ، بينما كل ذرة من الأكسجين محاطة بثلاث ذرات من القصدير تقع عند رؤوس مثلث متساوي الساقين . [20]

الأكسجين في الموضع $4f$ (مجموعة الفضاء $p42/nm$) معطى بواسطة $(u;u;0)$ ، $(u-1;u-)$ و $(1;0)$ ، $(1/2+u;1/2-u;1/2)$ و $(1/2-u;1/2+u;1/2)$ مع $u=0.31$.
يقع القصدير ($1/2;1/2;1/2$) و ($0;0;0$) . [21]

ان نصف القطر الأيوني لكل من Sn^{+4} الكاتيون و O^{-2} انيون لهما القيم 0.071 و 0.14nm .
و مع ذلك لوحظ أنه تحت ضغوط عالية الى حد ما يمكن ان يتبلور في هيكل ، و لوحظ ان هذه مرحلة غير مستقرة ومتوسطة . [22]



الشكل (5.I) : الخلية الأساسية لأكسيد الكربون.

I.2.2.3. الخصائص الكهربائية :

من بين أكاسيد المعادن الأكثر شيوعًا ، يعتبر أكسيد القصدير هو الأكثر تمثيلًا لأشباه الموصلات ذات النطاق الواسع الممنوع ($E_g=3.6 - 4.0 \text{ eV}$). في شكله المتكافئ ، SnO_2 هو عازل ، ولكن في شكله الذي يعاني من نقص الأكسجين ، يتصرف ثاني أكسيد القصدير مثل أشباه الموصلات من النوع n مع فجوة تبلغ 3.6 فولت. على الرغم من أن الموصلية يبدو أنها ناتجة عن تكوين عيوب جوهريّة ، إلا أن الآلية الدقيقة ليست مفهومة تمامًا. قد يكون نقص الأكسجين ناتجًا عن وجود شواغر أكسجين أو وجود ذرات قصدير خلالي مرتبطة باختزال بعض أيونات Sn (IV) إلى أيونات Sn (II) من أجل تعويض عدم توازن الحمل. يمكن أن تحدث الموصلية الإلكترونية بعد ذلك بسبب تنقل الإلكترونات من مواقع Sn (II) إلى مواقع Sn (IV) . تشير البيانات التجريبية إلى أن سبب القياس غير المتكافئ في SnO_2 يرجع إلى شواغر الأكسجين بدلاً من ذرات القصدير الخلالي. [25]

في نطاق درجة الحرارة 200-1350 درجة مئوية ، ميزوساكي وآخرون. أظهر وجود نقص في الأكسجين فيما يتعلق بالتركيب المتكافئ. تعتمد كثافة الفراغ بشدة على درجة الحرارة والضغط الجزئي للأكسجين. يتراوح بشكل عام بين 3-10 و 10-2٪ في. يتناسب تركيز الإلكترونات في SnO_2 النقي طرديًا مع تركيز الوظائف الشاغرة. علاوة على ذلك ، إذا اعتبرنا شواغر الأكسجين المؤين المزدوج هي العيب الأغلبية ، فإن التوصيل الكهربائي يتناسب مع الضغط الجزئي للأكسجين. [7]

I. 3.2.3. الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير :

لاكسيد القصدير عدة خصائص فيزيائية سنلخص أهمها في الجدول التالي :

الجدول (2.I): الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد القصدير. [23]

حجر القصدير	الاسم المعدن
SnO ₂	الصيغة الكيميائية
رباعي الزوايا	البنية البلورية
P42/mnm	الزمرة الفضائية
A=4.74Å/C=3.19Å	ثوابت الشبكة البلورية
150.69g/mol	الكتلة المولية
صلب بلوري	المظهر
أبيض أو رمادي	اللون
1500-1630 C°	نقطة الانصهار
1800-1900 C°	نقطة الغليان
E _g =3.6 Ev	الفاصل الطاقي
6.90 g/Cm ³	الكثافة
غير قابل للذوبان	الذوبان في الماء

I .4.2.3. الخصائص البصرية:

أكسيد القصدير عبارة عن أشباه موصلات ذات فجوة نطاقية ذات طاقة فجوة نطاقية تبلغ حوالي 3.6

فولت. إنه شفاف في المناطق المرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة من الطيف الكهرومغناطيسي ، وتقل

شفافيته في منطقة الأشعة فوق البنفسجية. تجعل الخصائص البصرية لأكسيد القصدير مناسبًا لتطبيقات

مثل الأقطاب الكهربائية الشفافة وأجهزة استشعار الغاز. [24]

I .3.3. تطبيقات أكسيد القصدير :

طالما ركزت الأبحاث حول أكاسيد القصدير على ثنائي أكسيد القصدير على نطاق واسع في تطبيقات مثل مستشعرات الغاز الأقطاب الكهربائية الشفافة والخلايا الشمسية تبين أن أول أكسيد القصدير مادة واعدة لتصنيع أنود بطاريات الليثيوم ايون (LIB) على نطاق واسع المستخدمة في الأجهزة الالكترونية ، و يستخدم أكسيد القصدير بسبب قدرته النظرية العالية منخفضة التكلفة و وفرتها الطبيعية و ليست سامة (صديقة للبيئة) . تستخدم أيضا كمادة طلاء و كمادة حساسة للغاز. [7]

- [5]Lexicon of Chemistry & Pharmacy (vol.2) .Academy of the Arabic language – Cairo Al Amiria Printing House.
- [6]Onodera A, Tamaki N, Kawamura Y, Sawada T and Yamashita H. Jpn. J Appl Phys 1996; 35: 5160.
- [8]<https://chemistry.stackexchange.com/questions/143931/is-the-latticem-point-in-zno-crystal-structure-occupied-by-the-molecule-zno-or-th> .share improve this question follow Edited Dec 17 2020 at 12:00
- [9]Look, D. C. (2001). Recent advances in ZnO materials and devices. Materials Science and Engineering: B, 80(1-3), 383-387.
- [10]Vanheusden, K., Warren, W. L., Seager, C. H., Tallant, D. R., & Voigt, J. A. (1996). Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. Applied Physics Letters, 68(3), 403-405.
- [11]Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., ... & Avrutin, V. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of Applied Physics, 98(4), 041301.
- [12]Srikant, V., & Clarke, D. R. (1998). Optical properties of zinc oxide thin films: dependence on deposition method. Journal of Applied Physics, 83(10), 5447-5451.
- [13]Laabidi Herissi, thèse de Magister, université Larbi Ben M'Hidi – Oum El Bouaghi (2008.)
- [14]M. H. Kumar and R. Kumar, "Zinc Oxide: An Overview," International Journal of Modern Physics B, vol. 29, no. 13, p. 1550076, 2015.
- [15]R. Vanheusden et al., "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders," Journal of Applied Physics, vol. 79, no. 10, pp. 7983-7990, 1996.
- [16]M. A. Mahdi et al., "Electrical Properties of Zinc Oxide," International Journal of Electrochemical Science, vol. 6, pp. 2147-2156, 2011.
- [18]Abdellah Moustaghfir - Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc.
Application à la photoprotection du polycarb onate.- THÈSE présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ - UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL (U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)- 2004.

[21]BOUKECHOUR Sabiha - Elaboration des poudres à based'oxyde de zinc et d'oxyde d'étain dopés et purs –Mémoire présenté pour l'obtention de diplôme de Master de

Physique -Université de Jijel- 2020 . [19] Subramanian, V., Wolf, E. E., Kamat, P. V., & O'Handley, R. C. (2008). Structural, optical and magnetic properties of nanocrystalline tin oxide. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(10), 104204.

[24]ZhenguoJi, Zhenjie He, Yongliang Song, Kun Liu, ZhiZhen Ye, J. Cryst.Growth 259

.285-282 (2003)

[25]CHAOUI Khawla-Propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde d'étain alpha (α -SnO)- Mémoire de fin d'étude Master-Université 8 Mai 1945Guelma- 2021.

[1]م.فريجات ، ه.ت ريكي – دراسة خصائص أغشية أكسيد الباريوم المحضرة بطريقة الرش بالانحلال

الكيميائي الحراري –مذكرة ماستر أكاديمي –جامعة الوادي-2021.

[2]ع.مدخل –ترسيب الاغشية الرقيقة لأكسيد النحاس المحضرة بطريقة التزديد البلازمي المغناطيسي

المستمر –مذكرة ماستر أكاديمي – جامعة الوادي -2019.

[3]مدخل عبد العالي – ترسيب الاغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (Cu_xO_y) المحضرة بطريقة التزديد

البلازمي المغناطيسي المستمر – مذكرة ماستر أكاديمي – جامعة الوادي – 2019 .

[4]ي.لطرش .ف.سيدي عثمان -دراسة تأثير سمك الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل على بعض

الخصائص الفيزيائية-مذكرة ماستر أكاديمي –جامعة بسكرة -2022.

[7] قلاعي ايمان – تحضير وتوصيف أغشية أكسيد الزنك الرقيقة النقية والمطعمة بالحديد بتقنية الرش

الانحلال الحراري و أغشية أكسيد الزنك النانوية بالطريقة الكيميائية – مذكرة ماستر أكاديمي – جامعة

بسكرة – 2021 – ص 14 .

- [17] مزنر أمينة - تحضير مسحوق أكسيد الزنك (Ag،M-ZnO،Cu:M) بأبعاد نانومترية و اختبار ناشط التحفيز الضوئي له - مذكرة ماستر أكاديمي - جامعة جيغل - 2021 .
- [18] ك.زناقي - دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم و المطعم بالألمنيوم والمغنزيوم المحضرة بتقنية الصول -جال - مذكرة ماستر أكاديمي - جامعة أم البواقي . 2016 .
- [19] الأستاذ اكرم أمير العلي - الموسوعة الكيميائية موسوعة المواد الكيميائية .
- [20] قادي شفاء.قادي بشرى - الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير المطعم بالكوبالت و تطبيقاتها - مذكرة ماستر أكاديمي - جامعة الوادي - 2020 .

الفصل الثاني

تقنيات الترسيب و طرق

التحليل

II. مقدمة:

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

فترسيب طبقة رقيقة من المادة على ركيزة، ثم توصيفها باستخدام تقنيات مختلفة. تتمثل الخطوة الأولى في العملية في إيداع المادة على الركيزة، والتي يمكن إجراؤها باستخدام طرق مثل الترسيب الفيزيائي للبخر (PVD)، أو ترسيب البخار الكيميائي (CVD)، أو الطلاء بالدوران.

بمجرد ترسيب الطبقة الرقيقة، من الضروري بعد ذلك استخراج عينة للتحليل. يمكن القيام بذلك باستخدام مجموعة متنوعة من التقنيات، مثل حيود الأشعة السينية (XRD)، أو المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، أو الفحص المجهرى للقوة الذرية (AFM). توفر كل من هذه التقنيات معلومات فريدة حول الأغشية الرقيقة، ويمكن أن يوفر مزيج من التقنيات المتعددة فهماً أكثر و شمولاً للمادة.

إن التطور الكبير في مجال الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية لها من أجل تحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات و خصائص لها درجة كبيرة من النقاوة. في هذا الفصل سنتطرق إلى مفهوم الأغشية الرقيقة وتطبيقاتها ومبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة وكذلك أهم الطرق الفيزيائية و الكيميائية المستعملة في صناعة الأغشية الرقيقة، بالإضافة إلى أهم طرق معاينة الأغشية الرقيقة المستخدمة في تعيين خصائصها المختلفة و سنركز في هذا الفصل على طريقة التحفيز الضوئي و التي ستكون محل

دراستنا ..

II. 1. الطبقات الرقيقة :

الطبقة الرقيقة عبارة عن غشاء رقيق من مادة تترسب على مادة اخرى تسمى الركيزة . حيث تكون المسافة بين السطحين الحدوديين (سمك) صغيرة جدا ، حيث تختلف من بضعة نانومترات الى بضعة ميكرومترات ، يتراوح سمك هذه الطبقات بين 10nm و 1µm [1].

هذه الطبقة هي ترتيب لعناصر مادة صلبة في بعدين ، تعد هذه الركيزة من مواد مختلفة كالزجاج أو السليكون أو الألمنيوم ذلك مرتبط بطريقة تحضير الغشاء و بمجال استخدامه . [2]

يكمن الفرق بن الحالة الصلبة و السائلة و حالة الأغشية الرقيقة انه في الحالة الصلبة و السائلة نعمل دور الذرات و الايونات و الجزيئات السطحية على الخصائص الفيزيوكيميائية ، بينما يكون لها التأثير الغالب في حالة الأغشية الرقيقة . [2]

II. 2. مراحل تشكل و نمو طبقة رقيقة :

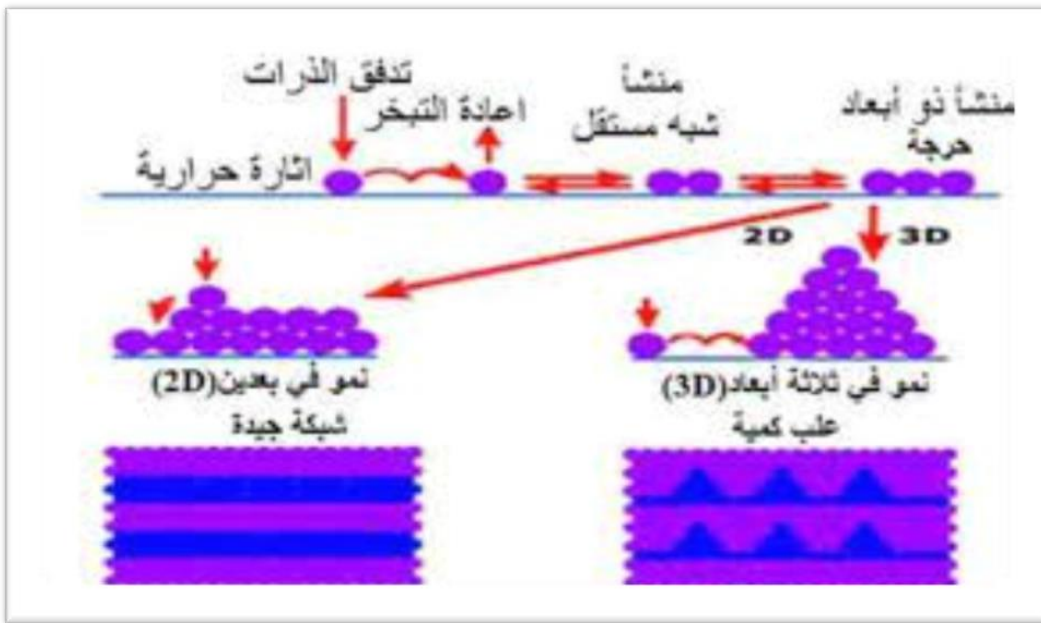
هناك ثلاثة مراحل لتشكيل و نمو الطبقات الرقيقة : [14]

- **التنوية (Nucleation) :** في هذه المرحلة نلاحظ ظهور تجمعات ذرية على سطح الركيزة و هي مجموعات غير مستقرة تسعى للاستقرار.
- **الالتحام :** هذه المجموعات تبدأ الالتحام فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي الركيزة. [15]
- **النمو (Croissance) :** هذه المرحلة هي تكملة لمرحلة الالتحام بحيث يزيد النمو مما يجعل تلك المجموعات متقاربة أكثر من بعضها البعض الى أن تغطي سطح الركيزة كليا بذلك تشكل غشاء رقيق و لوحظ ظهور 3 أنواع للنمو و هي : [16]

نمو للطبقة (Frank-Vander Merwe) : نمو ثنائي الابعاد يتم فيه ترسيب الذرات عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة اقل أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة و الركيزة .

نمو للجزر (Weber-Volmer) : و هو نمو ثلاثي الأبعاد و هنا تنمو الأغشية الرقيقة على شكل مجموعات .

نمو مختلط (Stranski-krastanov): هذا النمط هو عبارة عن مزيج من النمطين السابقين حيث تتشكل طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الأبعاد و عند انخفاض طاقة الربط بين الذرات يصبح توضع ثلاثي الأبعاد .



الشكل (II.1): يوضح انماط نمو الطبقات الرقيقة .

3.II. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة :

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة لشريحة عبر وسط الناقل بحيث يكون هذا الوسط الناقل عبارة عن اتصال مباشر مع الركيزة ، عند توضع الجسيمات على سطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى van derWaal أو التفاعل كيميائيا معها بحيث تكون هذه الجسيمات عبارة عن ايونات أو جزيئات و قد تكون ذرات

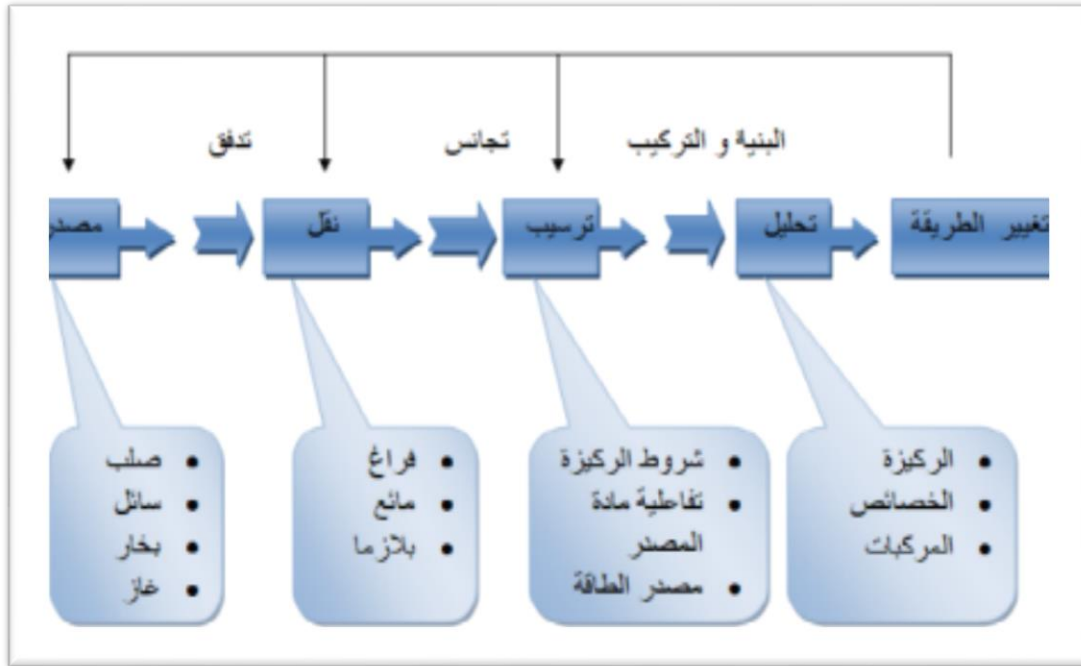
● **حالة وسط النقل صلب :** في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها و الجسيمات تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة ، و غالبا يتم الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس المباشر بين الجسيمات الصلبة .

● **حالة وسط النقل سائل :** نعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا مثل طريقة الهلام السائل .

● **حالة وسط النقل غازي أو فراغ :** و هذا الوسط الأكثر استعمالا في مختلف طرق الترسيب و

يختلف الوسط الغازي عن الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر [3].

الشكل الموالي يوضح مختلف خطوات تحضير الاغشية الرقيقة :



الشكل (2.II) : مخطط يوضح خطوات تحضير الاغشية الرقيقة .

II. 4. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة :

ان التطبيقات الواسعة و المهمة في مجال التطبيقات الرقيقة دفعت الباحثين الى استخدام طرق مختلفة لتحضيرها و نتيجة التطور العلمي فقد تطور تحضير الطبقات و أصبحت على درجة عالية من الدقة في

تحديد سمك الطبقة و تجانسها و عليه يمكن تقسيم طرق التحضير الى نوعين أساسين طرق كيميائية و طرق فيزيائية .

كما أن استخدام طريقة عن غيرها يعتمد على عوامل عدة أهمها : [4]

- نوع المادة المستخدمة .
 - مجال استخدام الطبقات المحضرة .
 - كلفة التحضير .
 - طبيعة الركيزة التي سيتم ايداع الشريحة عليها .
- اضافة الى ذلك فان لتشكيل ونمو طبقة رقيقة تمر دائما بثلاث خطوات لتوضع الطبقة الرقيقة :
- انتاج المواد المراد ترسيبها .
 - نفل هذه المواد المرسبة من المصدر الى الركيزة .
 - ترسيب و نمو الطبقة على الركيزة .

الشكل المقابل يوضح مخططا لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة .



الشكل (3.II) مخطط طرق ترسيب الطبقات الرقيقة .

1.4. II. الطرق الفيزيائية :

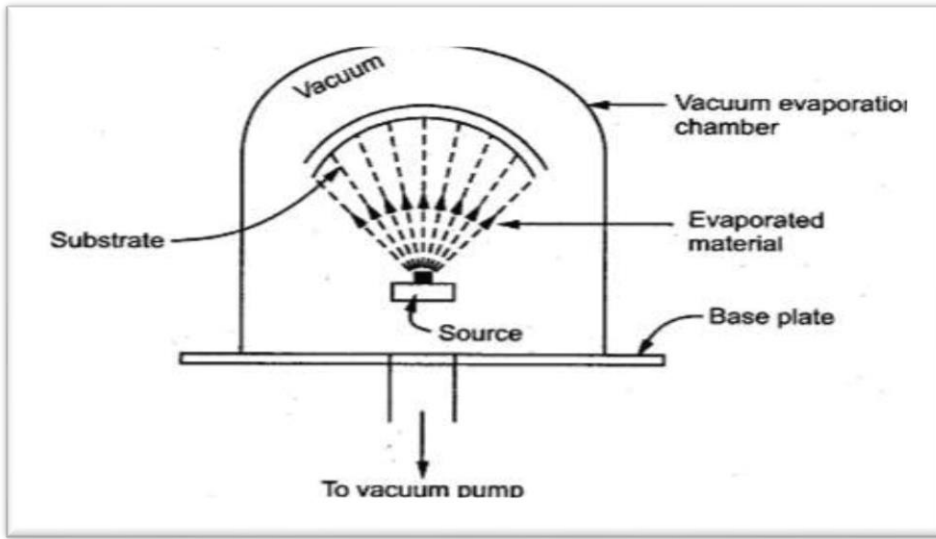
يمكن استخدام الطرق الفيزيائية على مجموعة من المواد بما في ذلك أشباه الموصلات وتوجد عدة طرق منها :

1.1.4.II. التوضع الفيزيائي للطور البخاري (PVD):

تعتمد هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات ، فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة ، كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة و سهلة المراقبة [5]، و من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداما طريقة التبخر تحت الفراغ ، الاقتلاع بالليزر و طريقة الرش المهبطي

التبخير تحت الفراغ :

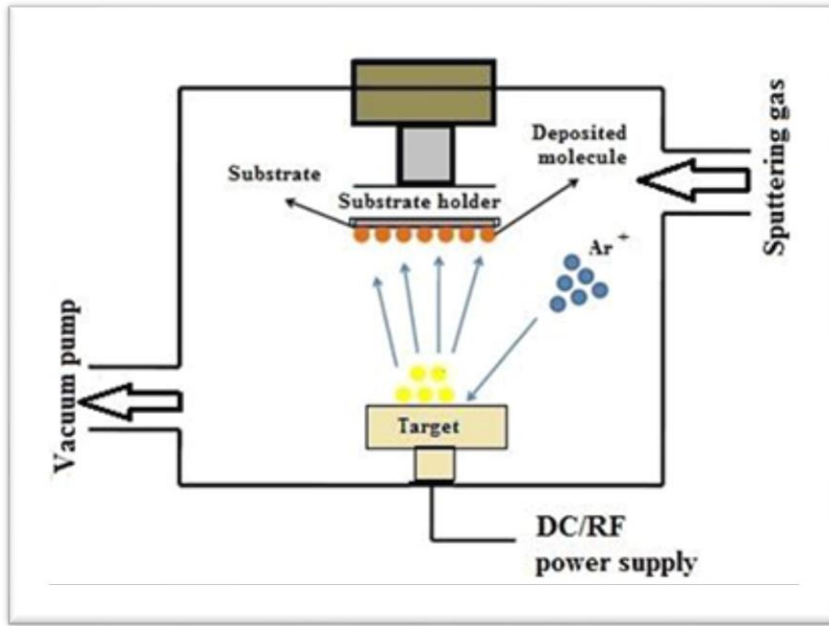
أكثر الطرق انتشارا و أقدم التقنيات المستخدمة في ترسيب الاغشية الرقيقة ، و لا تزال تستخدم على نطاق واسع في المختبرات و في صناعة المعادن و السبائك المعدنية و تعتمد على نوع و درجة حرارة المادة المراد ترسيبها . و على الرغم من بساطة هذه التقنية و مثاليته للمواد الشبه موصلة صاحبة درجة الانصهار الصغيرة ، الا انها تكون مكلفة في بعض المواد ذات درجات انصهار عالية جدا مثل التنغستين، في هذه الطريقة يتم تفريغ الوعاء تحت ضغط مناسب لتجنب حدوث أي تلوث أثناء عملية الترسيب و تسخين المادة المراد ترسيبها عن طريق التسخين الكهربائي أو أي طريقة أخرى ثم يتم الاستمرار في عملية التسخين حتى الوصول إلى درجة غليان المادة وبالتالي حدوث تبخر للمادة، يُنقل البخار من المصدر إلى الركيزة و يتم تكثيف البخار على سطح الركيزة إلى أن نصل إلى السمك المطلوب [6]، كما هو مبين في الشكل.



الشكل (4.II) : التوضع الفيزيائي للطور البخاري .

■ الرش المهبطي :

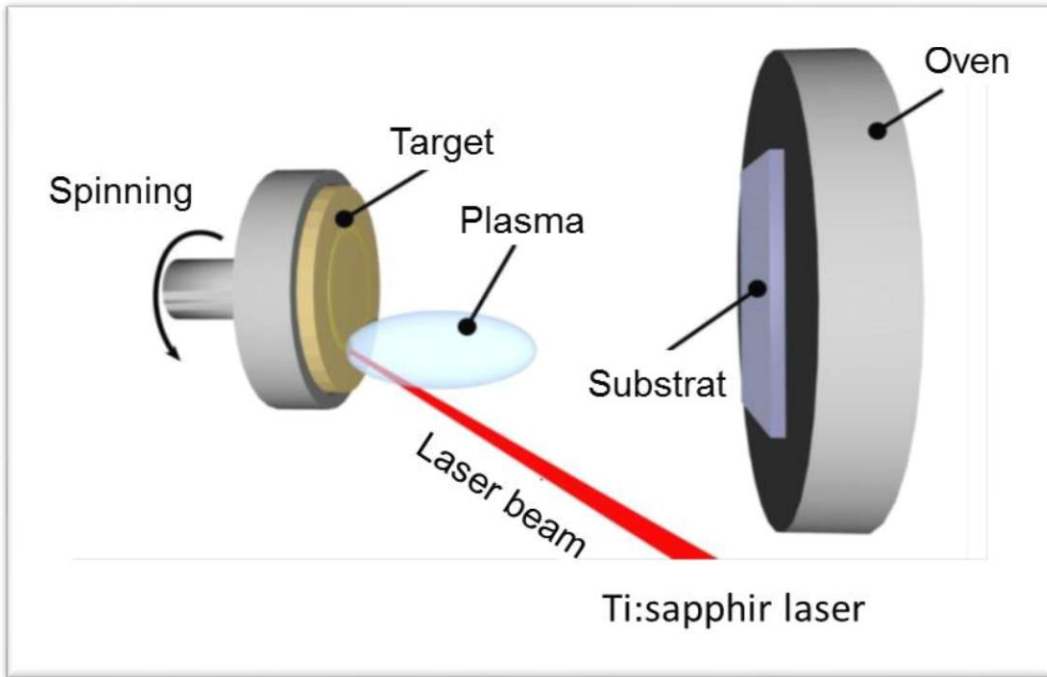
وهي طريقة يتم بها طرد الذرات من سطح المادة عندما يكون هذا السطح عالقا بجزيئات نشطة كافية عن طريق قصف السطح [6] ، و هذا يتم عن طريقة توضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز (غاز الارغون عموما و احيانا يتم ادخال غاز ثاني بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة) في ضغط منخفض فبحدث تفريغ هذا التفريغ يلعب دور في تأين ذرات ، هذه الايونات تسرع بفرق جهد لتصطدم بالمهبط بطاقة كبيرة ، تقتلع ذرات من المهبط بسبب الاصطدام و تتوضع على الركيزة [7] كما هو موضح في الشكل .



الشكل (5.II) : رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي

■ الاقتلاع بالليزر :

تعتمد هذه التقنية على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة على الهدف فيمتص هذا الاخير الشعاع الممتص جزئيا ، تنطلقا من كثافة الطاقة المودهة على الركيزة يحدث تبخلا كثيف لكمية كبيرة من المواد فتتشكل بلازما ، بحيث تعتمد عتبة كثافة طاقة هذه الاخيرة على مادة الركيزة و خصائص مادة الليزر ، تبعد الركيزة بضع سنتيمترات من مادة الهدف و بوضعية موازية له ، عندما تتكاثف المواد المنتزعة على الركيزة نتحصل على طبقة بعد عدة نبضات متتالية و ايضا يمكن تسخين الركيزة أثناء النمو لجلب طاقة اضافية للمواد المكثفة و بالتالي يتم تحفيز لتبلور الطبقة الرقيقة. [8]



الشكل (6.II) : رسم توضيحي لطريقة الاقتلاع بالليزر

II 2.4 الطرق الكيميائية :

تعتمد هذه الطرق على تحضير الأغشية للمواد من محاليلها أو محاليل مركباتها ، و من هذه الطرق ما يلي :

II 1.2.4 التوضع الكيميائي للأبخرة (CVD) :

تستخدم هذه الطريقة في عدد كبير من المجالات نذكر منها الاستعمال الكبير في مجال انصاف النواقل ، ففي هذه الطريقة يتم يحدث التفاعل مع سطح الركيزة المسخنة من أجل تكوين طبقة رقيقة على سطح الركيزة ، و من أجل حدوث التفاعلات الكيميائية المرغوبة ، يجب تسخين الركيزة إلى درجة حرارة متضمنة ، اعتمادًا على المادة المترسبة ، بين 500 درجة مئوية و 2000 درجة مئوية. [9]

▪ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LP-CVD): [10]

يوجد نوعان من المفاعلات هما :

- مفاعل الجدار الساخن : يتم تسخين المفاعل مباشرة ، مما يسمح بالترسيب عند ضغط منخفض حوالي 10 باسكال .

- مفاعل الجدار البارد : يتم تسخين الركيزة فقط بحيث يكون التفاعل فعالا فقط عند هذا المستوى يحدث عند الضغط الجوي .

■ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PA-CVD) :

تستعمل البلازما لتنشيط وتحسين سرعة التفاعل الكيميائي للمجموعة المتطايرة حيث تسمح بترسيب المادة في درجات حرارة منخفضة نسبيا وبالتالي تقل العيوب البلورية الناتجة عن التبريد. ونحصل على طبقة غير متجانسة.

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

ترسيب الطبقات الرقيقة في هذه الحالة يكون تحت ضغط أقل من 10 باسكال [11] ، حيث في هذه الطريقة تتبلور الطبقات دون اللجوء الى عملية التلدين .

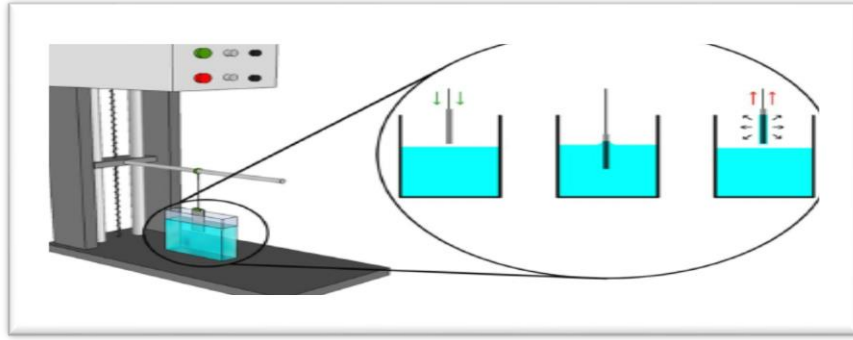
II . 2.2.4 . تقنية المحلول الهلامي (Gel-Sol) :

المبدأ الاساسي لهذه التقنية يتمثل في ترسيب طبقة رقيقة صلبة انطلاقا من محلول سائل وذلك عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة . وهناك عدة طرق يمكن استعمالها لترسيب الطبقات بتقنية الهلام-السائل نذكر من بينها أهم طريقتين و هما :

■ الترسيب بالغمس :

هذه الطريقة تتلخص في ثلاثة خطوات و هي غمس الركيزة في محلول هلامي ثم سحبها بسرعة و تجفيف الركيزة لتبخير المركبات المتطايرة فنحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية الصورة توضح طريقة الترسيب

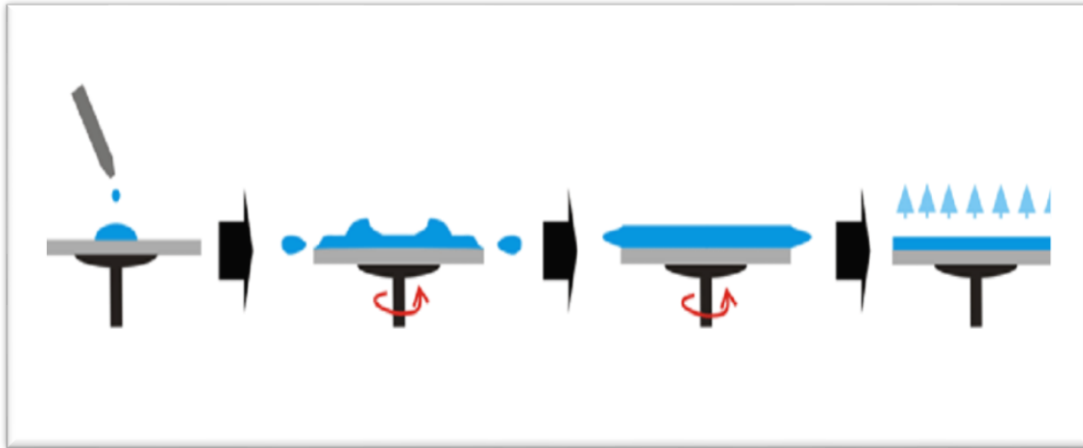
بالغمس



الشكل (7.II) : رسم تخطيطي يمثل تشكل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس .

■ الترسيب بالطرد المركزي:

تعتمد هذه الطريقة على دوران الركيزة بسرعة عالية مع صب المحلول الهلامي قطرة قطرة فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي.



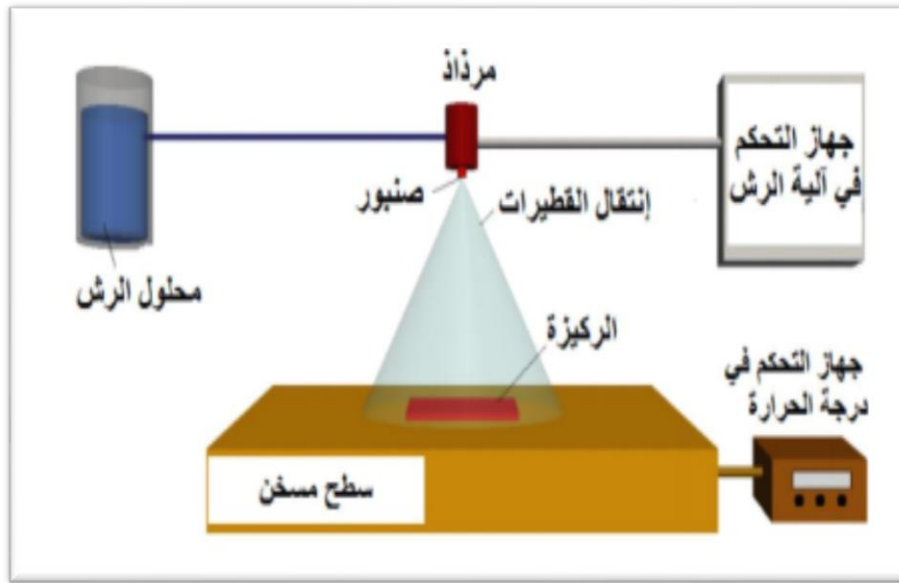
الشكل (8.II) : رسم توضيحي يوضح طريقة الطرد المركزي .

في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريع جدا و الخطوة الأخيرة لكلا الطريقتين هي نفسها ، بحيث تتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان ازالة كاملة للمذيب ، و يتمثل الدور الأساسي لهذه المعالجة في خفض العيوب البلورية و بالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية و التبلور [12] .

II . 3.2.4 . الرش بالانحلال الحراري Spray Pyrolyse :

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي و تعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية ، و قد تطورت في التسعينات من القرن الماضي و ذلك بسبب الحاجة الملحة الى تقنية اقل تكلفة لتحضير الألواح ذات المساحات الكبيرة في الصناعات الفوتوفلتائية .

هي تقنية تعتمد على رش المحلول الذي يحوي المادة المراد تحضير منها الطبقة الرقيقة بالاستعانة بضغط الهواء على شكل رذاذ على سطح الركيزة الساخنة بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة فتستخدم لمعالجة السطوح و كذلك تستخدم في معالجة السطوح و البحوث لانتاج الطبقات الرقيقة متفاوتة السمك



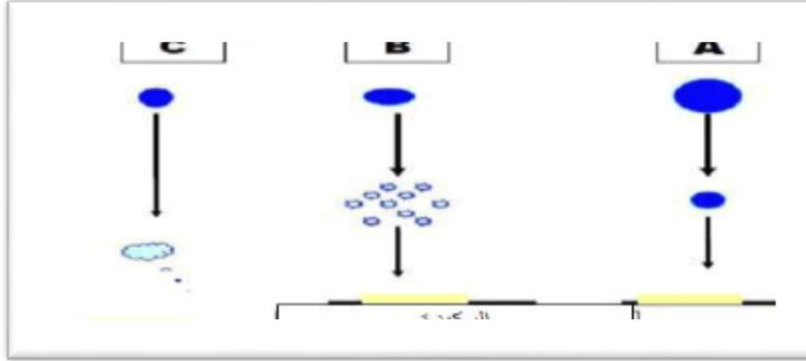
الشكل (9.II) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري

ان مبدأ هذه التقنية يعتمد على حجم قطرة المحلول النازلة من جهاز الرش فاذا كان :

- كبير يؤدي الى تكوين راسب صلب غير متماسك او يؤدي الى انكسار الركيزة لان الحرارة تكون غير كافية لتحويله الى بخار .

- صغير فانها تجف قبل وصولها الى قاعدة الترسيب

- اما اذا كان متوسط فهي الحالة المثالية B فانه يصل الى الركيزة على هيئة بخار فيحصل تفاعل لتكوين غشاء لان المذيب يتبخر قبل وصوله القاعدة. [13]



الشكل (10.II): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المكونة

■ العناصر الرئيسية للتركيب :

1 جهاز التسخين : يتم استخدامه لتسخين الركيزة و التحكم في درجة حرارتها .

2 جهاز الرش : من خلاله يتم تحويل المحلول الى رذاذ و رشه على الركيزة به :

- جهاز التحكم في تدفق المحلول : يعمل على التحكم في ضغط الهواء .
- الضاغط الهوائي : يزود جهاز الرش بالهواء المضغوط من أجل تحويل المحلول الى رذاذ .
- مخزن المحلول : به محلول الترسيب .

- جهاز التحكم في ضغط المحلول : يعمل على التحكم في ضغط الهواء .

■ ايجابيات القنية :

- ✓ تقنية اقتصادية .
- ✓ يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة اذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاق جيد و استقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن .

- ✓ يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بتقنيات اخرى .

■ سلبيات التقنية :

- ✓ انها تتطلب الكثير من الجهد و الوقت للحصول على أغشية متجانسة .
- ✓ تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط ، اي لايمكن ترسيب مسحوق بشكل مباشر او باستخدام

سبائك

5.II. تقنيات التحليل و المعاينة :

تحديد خصائص المواد ومعرفة العديد من الثوابت المميزة هذا ما تمكننا منه تقنيات التحليل ، لذلك سنذكر التقنيات المستعملة في عملي هذا لتحديد الخصائص البنيوية و الضوئية و المورفولوجية للطبقات الرقيقة

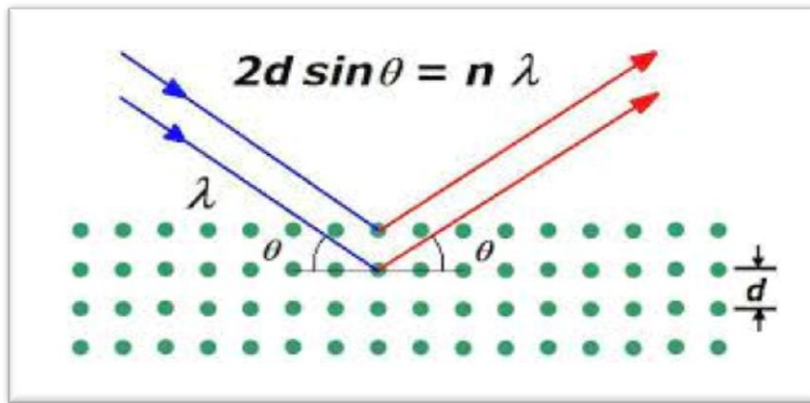
II .1.5. الخصائص البنيوية:

الهدف من دراسة الخصائص البنيوية للمادة هو :

- ✓ التعرف على بنية المادة.
- ✓ تحديد ثوابت الشبكة البلورية .
- ✓ معرفة حجم البلورات.
- ✓ اعطاء معلومات حول حالة الاجهاد المطبقة على المادة

II .1.1.5. انعراج الأشعة السينية (DRX) :

من التقنيات التحليلية التي تعطي معلومات حول البنية البلورية والتركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية للشرائح الرقيقة هي تقنية حيود الاشعة السينية وتسمح هذه التقنية بتحديد الخصائص البلورية (التركيب البلوري، الاتجاهات البلورية، ثوابت الخلية وحجم البلورات) للعينات المدروسة ، تطور العمل وازدادت طرق استخدام الاشعة السينية بشكل واسع وكبير في مجالات عدة، حدد العالم الفيزيائي لوي خلال سنة 1912م طول موجة الإشعاعات X انطلاقا من شبكة بلورية، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الاشعة . [17]



الشكل (11.II) : يوضح مخطط انعراج الاشعة السينية على المستويات البلورية .

▪ مبدأ انعراج الاشعة الشمسية :

يستند مبدأ الانعراج الى قانون براغ : [14]

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

d_{hkl} : المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين .

θ : زاوية براغ .

n : عدد صحيح يسمى رتبة الحيود .

λ : طول موجي للأشعة السينية .

من خلال قانون براغ نجد الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لكل المستويات التي تفصل بينهما مسافات
بينية و بما أن قيمة زاوية الحيود لا تزيد قيمتها على الواحد الصحيح فان قانون براغ يوضح أن قيمة $n\lambda$
لا بد أن تكون اقل من $2d_{hkl}$ و بالاضافة الى ان قيمة العدد n هي الواحد الصحيح على هذا يكون
الشرط الواجب توافره لحدوث الحيود عند الزاوية 2θ هو $\lambda \leq 2d_{hkl}$ [18]

■ مطيافية تفلور الأشعة السينية XRF

احدى ظواهر التفلور و تحصل في مواد معينة عند تعرضها للأشعة السينية حيث تمتص الذرات طاقة
الاشعاع الواردة فتثار و تتأين إذا كانت طاقة هذه الأشعة كافية.

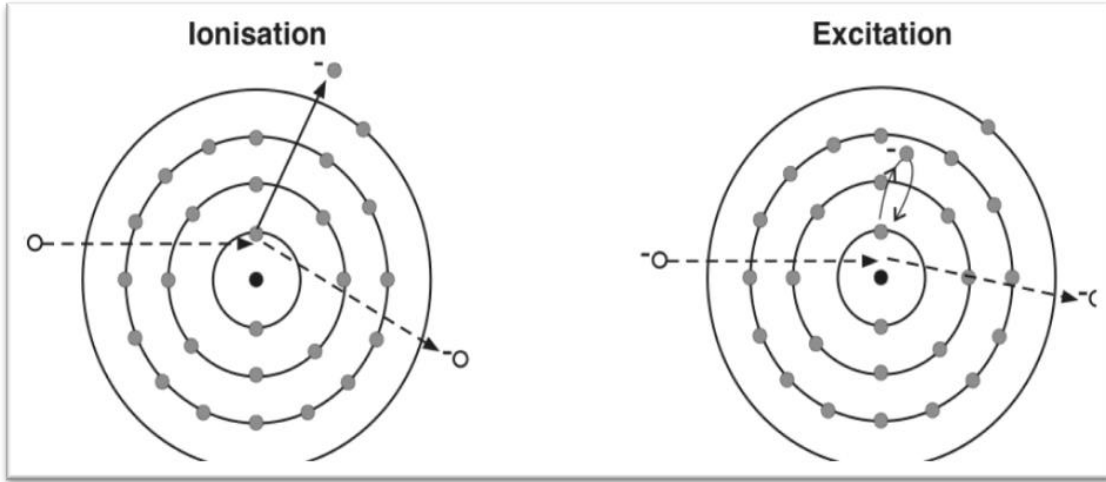
فهذه التقنية من اهم التقنيات المعتمدة للتحليل فهي أكثر الطرق دقة و إضافة الى ذلك فهي تقنية فعالة
مع للنماذج و يمكنها الكشف عن معظم عناصر الجدول الدوري [28]

مبدأ عمل جهازالمستعمل في تقنية الفلورة :

تتطلب عملية الفلورة مصدر اشعاع ذا طاقة عالية تدعى بالأشعة السينية الأولية ، تعمل هذه الاشعاعات
على اقتلاع احد الكترولونات الطبقة الداخلية للذرة تاركة فجوة هذا يؤدي الى تايين الذرة و تصبح غير
مستقرة يتقدم احد الكترولونات المدارات البعيدة باتجاه النواة ليحل محل الالكترولون المقتلع اثناء هذه العملية
تتحرر طاقة في المدار القريب من النواة في شكل موجات كهرومغناطيسية ذات طاقة منخفضة تسمى
بالأشعة الفلورية [29]



الشكل (12.II) : جهاز XERF المستخدم



الشكل (13.II) : الية عملية فلورة الاشعة السينية .

II . 5 الخصائص الضوئية :

الهدف من دراسة الخصائص الضوئية هو :

✓ قياس النفاذية و الانعكاسية .

✓ تحديد معامل الانكسار .

✓ الفاصل الطاقى .

II .1.2.5. التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق بنفسجية (UV-Visibel):

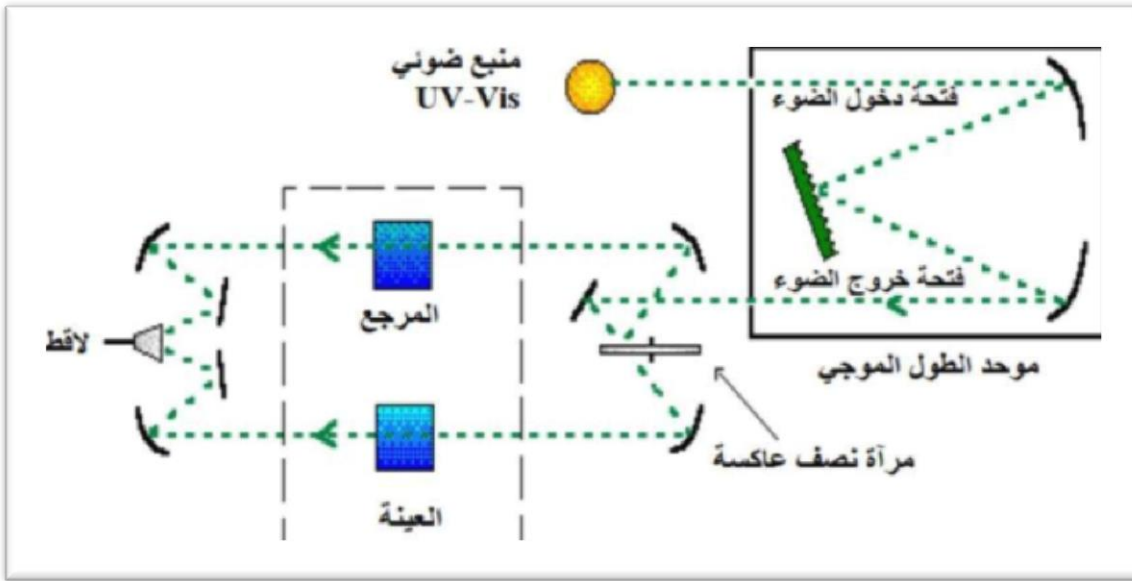
لدراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و في المجال المرئي ، يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء على العينة المراد تحليلها فجزء من الشعاع الساقط يمتص من طرف العينة عند الامتصاص فان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للطبقة الرقيقة فينتج انتقال للإلكترونات من مستوى طاقي أقل الى مستوى طاقي أعلى ، هذه التحولات تقع في المجال الأشعة المرئية بين (350 nm الى 800nm) أما في مجال الأشعة فوق بنفسجية بين (مجال الأشعة فوق بنفسجية بين (200 nm الى 350 nm) . [19]

■ مبدأ عمل المطياف :

يتم توجيه طول موجة الاشعاع الصادر من منبع الضوء UV-Visibel ثم ينقسم الى حزمتين عبر المرآة العاكسة فيتوجه أحدهما للعينة و الآخر يمر عبر المرجع الحامل للعينة ليستقبل بعدها لاقط الحزمتين الناظتين كدالة لطول موجة الشعاع الابتدائي عبر برنامج حاسوبي .



الشكل (14.II): جهاز مطيافية UV-Vis



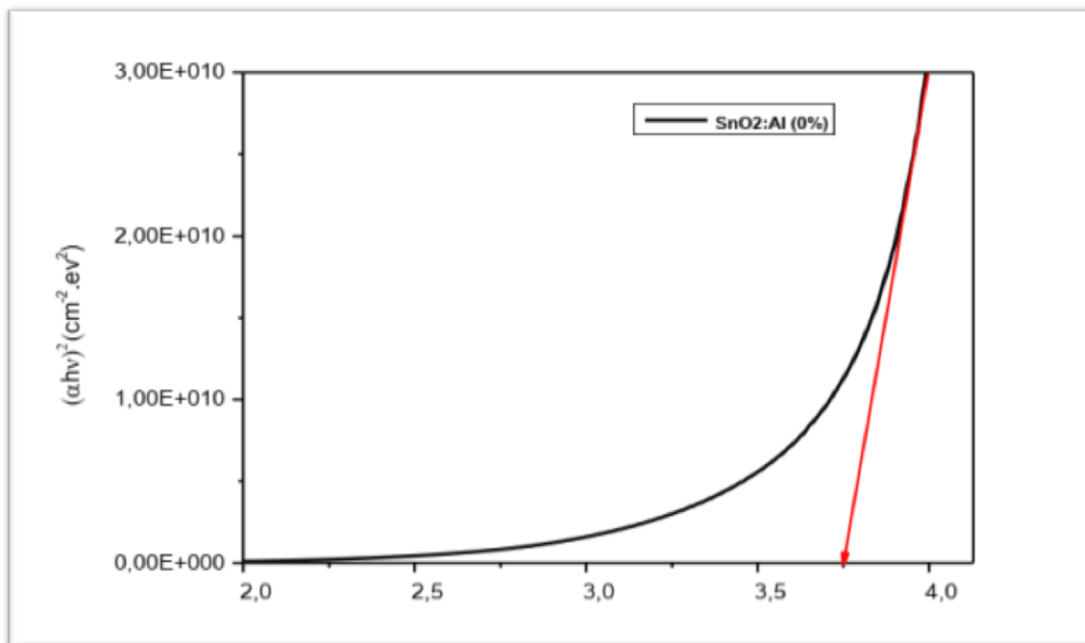
الشكل (15.II) : رسم تخطيطي لمطياف UV-Vis .

تسمح هذه التقنية باستنتاج و حساب العديد من العوامل من بينها :

■ تحديد النطاق الممنوع E_g :

في كل قيمة للنفاذية و الاذي توافق طاقة $(h\nu)$ عبر كل المجال الموجي للجهاز نستطيع رسم تغيرات

$(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفتون لنحصل على البيان التالي :



الشكل (16.II) : منحني تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفتون $(h\nu)$.

من منحني مجال الامتصاص الأعلى يدل على وجود فجوة طاقة مباشرة يتم التعبير عن α كدالة للنطاق الممنوع E_g وفقا للمعادلة التالية :

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

A: ثابت

E_g (eV) : النطاق البصري

$h\nu$: طاقة الفتون

من خلال مسح مجال الطاقة بالكامل نقوم برسم $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لطاقة الفتون $E = h\nu$ (3.II)

حيث :

$$(4.II) \quad h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 12400/\lambda(A)$$

بتمديد الجزء الخطي الى محور الاحداثيات نحصل على قيمة E_g

■ طاقة أورباخ :

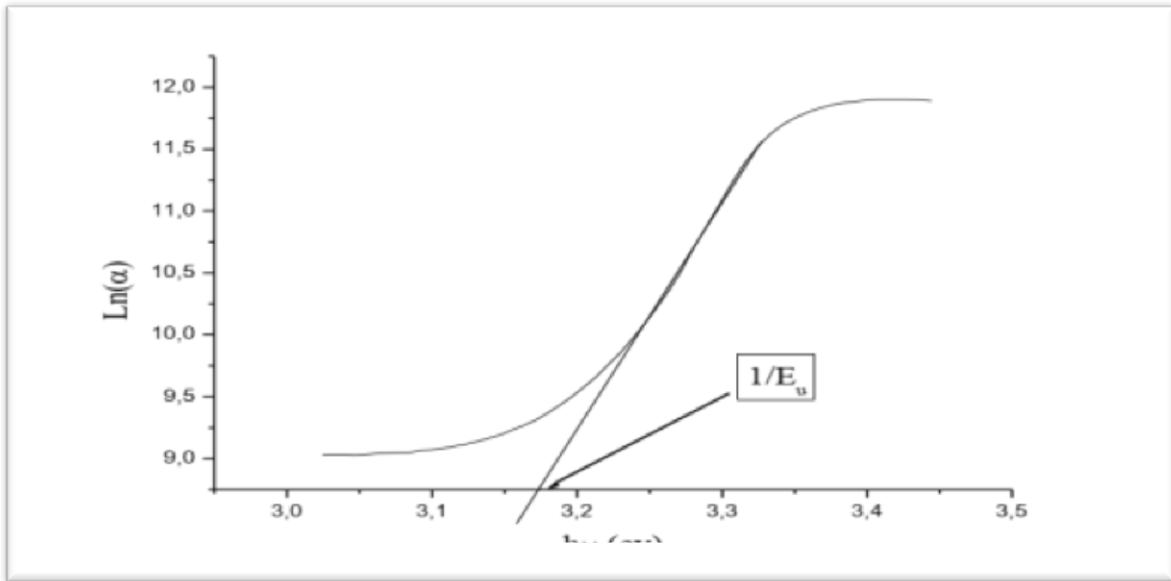
تعد من الثوابت المهمة بموجب قانون هفان العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ و معامل الامتصاص يعبر

عنها بالعلاقة التالية [20] :

$$(5.II) \quad \alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)$$

و يمكن التعبير عنها وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة التالية [21] :

$$(6.II) \quad \ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u}\right)$$



الشكل (17.II): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة $(h\nu)$

■ تحديد معامل الامتصاص α :

طيف النفاذية يمكننا من تحديد طيف الامتصاص α و معامل الخمود K و ذلك باستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer أو ما يسمى بقانون Beer و الذي يعطي العلاقة التالية [19] :

$$(7.II) \quad T = (1-R)\exp(-\alpha \times d)$$

α : معامل الامتصاص .

d : سمك الطبقة .

و من هذه العلاقة فان معامل الامتصاص يحسب بالعلاقة التالية :

$$(8.II) \quad \alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{t\%}\right)$$

العلاقة هي عبارة عن تقريب صالح فقط للطبقات الرقيقة جدا .

2.2.6.II. التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء FITR:

تعتبر هذه التقنية من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر فهي تسمح بمعرفة الروابط الكيميائية الموجودة

في المادة المدروسة ، و تنقسم الاشعاعات تحت الحمراء الى مجالات

- الاشعاعات تحت الحمراء القريبة $1400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.
- الاشعاعات تحت الحمراء الوسطى ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$) .
- الاشعاعات تحت الحمراء البعيدة ($10-400 \text{ cm}^{-1}$) .

و معظم التحليلات تجرى في مجال تحت حمراء الوسطى ، حيث تحدث أغلب الاهتزازات الجزيئية و يستطيع

الباحث جمع المعلومات و تحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [22]

تعد هذه التقنية وسيلة جيدة لدراسة لتغيرات الطاقة الدورانية و الاهتزازية والطاقة الدورانية-الاهتزازية ، ان

استعمال التحليلات الفورية للأشعة تحت الحمراء لم يقتصر على دراسة أطيف الجزيئات العضوية بل شملت

أيضا دراسة حزم امتصاص أشباه النواقل [4] .

و من بين المعادلات المهمة التي تصف اهتزاز الجزيئات بدلالة العدد الموجي تعطى بعلاقة هوك [4] :

$$(9.II) \quad \nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ν : تردد الاهتزازات .

K : ثابت قوة الربط .

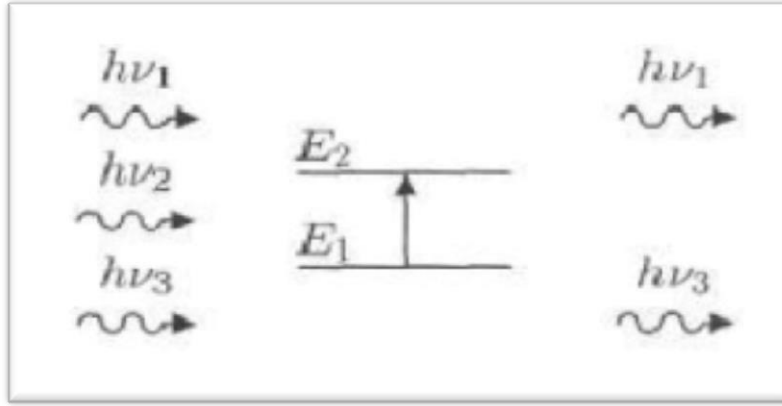
μ : الكتلة المختزلة .

▪ مبدأ عمل مطيافية لأشعة تحت الحمراء :

مطياف الأشعة تحت الحمراء يمكننا من التعرف على المجموعات الفعالة و الغير الفعالة في المركبات

الكيميائية لأن كل مركب به بصمة خاصة [8] .

مبدأ عمل هذا المطياف هو تساوي طاقة الفوتونات لطاقة اهتزاز الجزيء ، و يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات ، كما نعلم أن لكل نمط اهتزاز حركة وحيدة للجزيء أي يوجد توافق مباشر بين تواتر الاشعاع الممتص و بنية الجزيء .

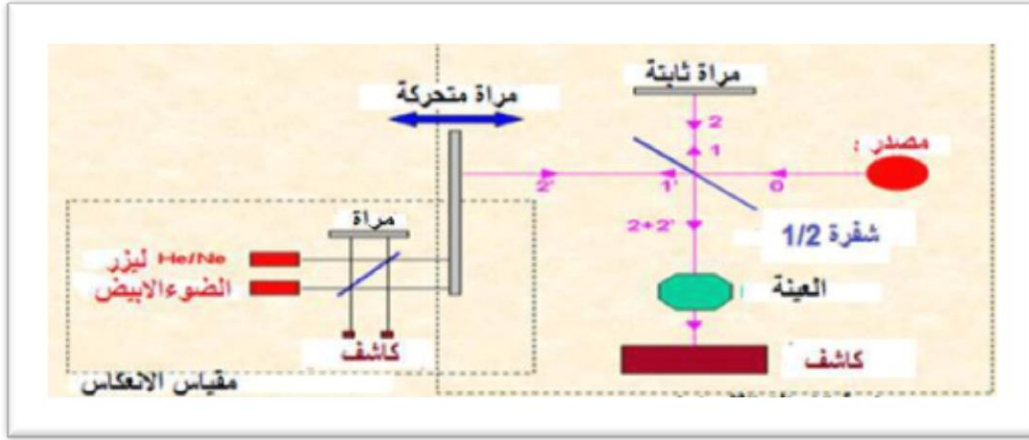


الشكل (18.II) : امتصاص الأشعة تحت الحمراء

يحتوي الجهاز على مصدر للضوء متعدد الألوان ، تقسم الحزمة الضوئية الى نصفين و توجه كل حزمة بواسطة مرايا عاكسة يمكن لواحدة منهم ان تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى و الحصول على الاشارة الرقمية لاحتوائه على الكاشف الذي يقوم بقياس شدة انتقال المرآة.

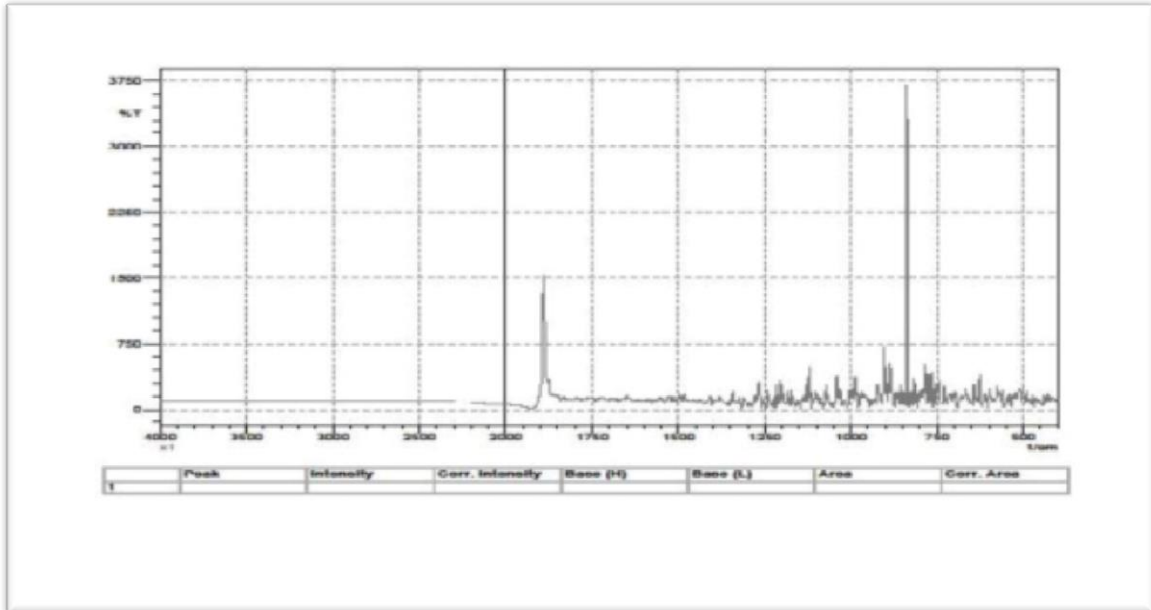


الشكل (19.II) : جهاز مطيافية FTIR المستخدم .



الشكل (20.II) : رسم تخطيطي لمطيافية الأشعة تحت الحمراء .

و ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء . [23]

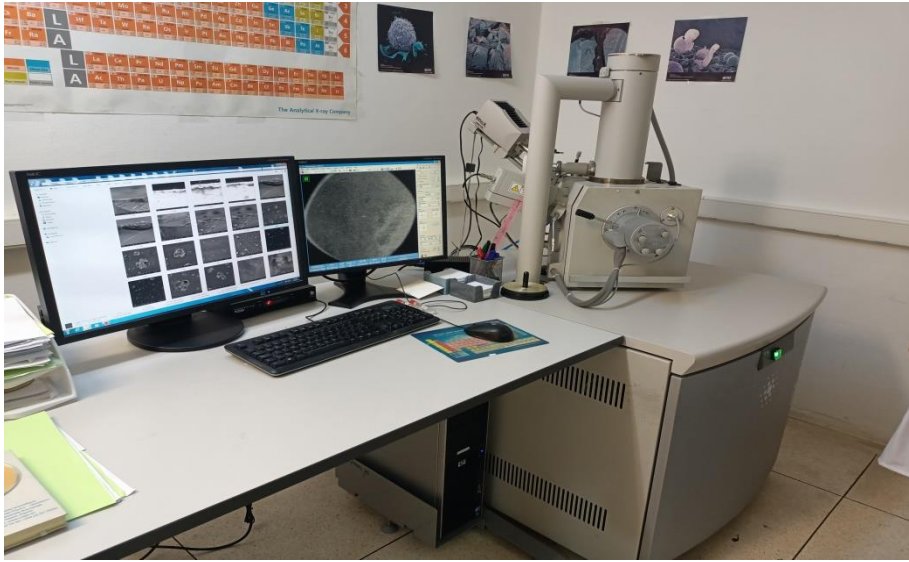


الشكل (21.II) : طيف الأشعة تحت الحمراء .

3.5.II الخصائص المورفولوجية :

1.3.5. II المجهر الالكتروني الماسح (MEB) :

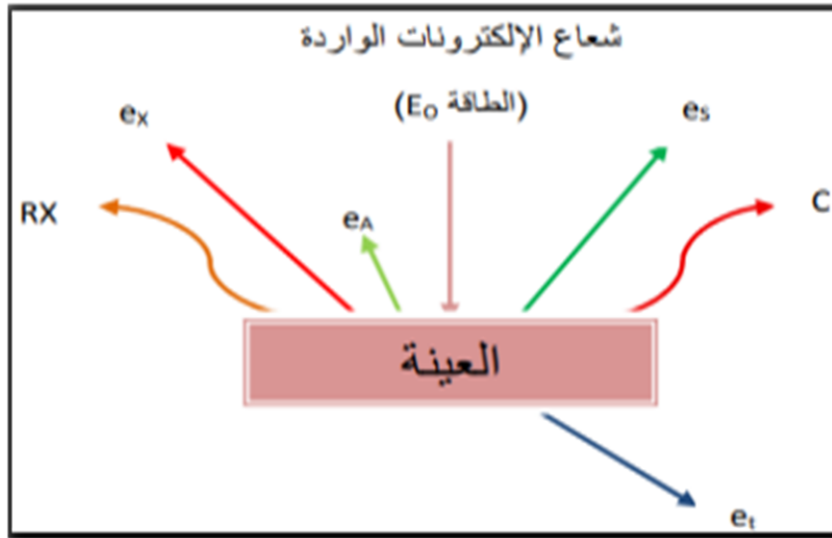
يعد من الأجهزة الأكثر تطورا في التصوير المجهرى فهو تقنية يمكنها انتاج صورة عالية الدقة لسطح العينة اذا تصل قدرة تضخيمه الى اكثر من نصف مليون مرة ،يعمل لجهاز على مسح شامل لسطح للعينة معطيا صورة واضحة تشمل جميع المعلومات حول العينة [24] [25] .



الشكل (22.II) : صورة المجهر الالكتروني الماسح .

■ مبدأ عمل المجهر الالكتروني الماسح :

توضع العينة المدروسة داخل عمود مفرغ من الهواء في الجهاز عبر مدخل خاص ذو غطاء محكم الاغلاق تركز حزمة الكترونية واردة عالية الطاقة على العينة تقوم العدسات المغناطيسية المتواجدة في العمود بتضييب و جمع الالكترونات و توجيهها نحو العينة و يتم مسح العينة بحزمة الالكترونات الواردة ، عندما يلامس الشعاع الالكتروني سطح العينة تتحرر الالكترونات الثانوية من العينة و تتشكل الصورة النهائية وفقا لالكترونات المنبعثة من كل نقطة لتظهر صورة واضحة [24] .



الشكل (23.II) : يوضح تفاعلات الحزمة الإلكترونية الواردة مع العينة .

. e_x : الإلكترونات المرتدة .

. e_s : الإلكترونات الثانوية .

. e_a : إلكترونات اوجي .

. e_t : الإلكترونات النافذة .

. RX : الاشعاعات السينية .

6.II التحفيز الضوئي photocatalysis

1.6.II تعريف التحفيز الضوئي: تصنف عملية التحفيز الضوئي من عمليات الأكسدة المتقدمة

لكونها عملية تحطيمية تعمل على تحطيم الملوثات و الملونات الى أجزائها الأولية الغير ضارة ، تعتمد هذه

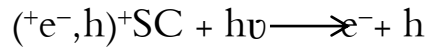
التقنية على تعريض أنصاف النواقل أو أشباه الموصلات لأشعة ضوئية قوية تتناسب مع العينة لانتاج

جسيمات ذات قدرة عالية على الأكسدة ، و تشترك عمليات الأكسدة بتوليد جذور حرة بكميات كافية

قبل استخدامها في تنقية المياه [26].

II. 2.6. عملية التحفيز الضوئي: تعرض العينة (SC) الى أشعة ضوئية ذات طاقة مساوية أو أكبر من طاقة الفجوة فيمتص النصف الناقل (العينة) الاشعاع الضوئي

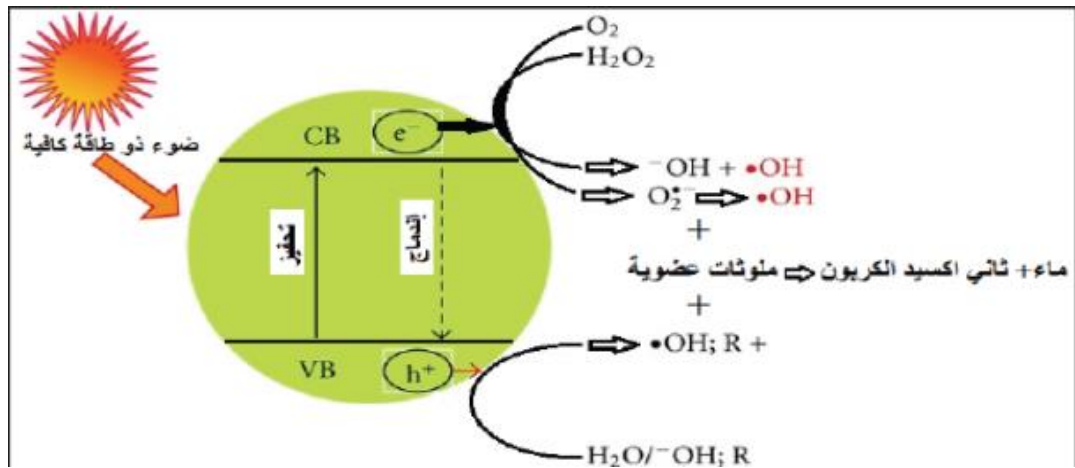
أكبر من طاقة الفجوة فيمتص النصف الناقل (العينة) الاشعاع الضوئي



هذه الأزواج الناتج تتحد مع الكترولونات سطح العينة و تدخل في تفاعلات الأكسدة والاختزال مع

الجزئيات المتواجدة في الماء لتشكّل جذور حرة تؤثر في المحلول الملون أو الملوّث فتقل درجة تلويته بمرور

الوقت [24].



الشكل (24.II): رسم تخطيطي يوضح آلية التحفيز الضوئي .

II. 3.2.6. العوامل المؤثرة في عملية التحفيز الضوئي :

يوجد العديد من العوامل المؤثرة في عملية التحفيز الضوئي منها ما هو مرتبط بالمحلول الملون و منها ما هو

مرتبط بالمحفز من بينها [26]

- تأثير التركيز الابتدائي للملوّث : ان زمن نسبة تحليل الملوّث الموجودة في المحلول يزداد مع زيادة

تركيز الى ان يصل الى حد معين بعد هذا الحد أي زيادة في التركيز تؤدي انخفاض في نسبة التأكسد و

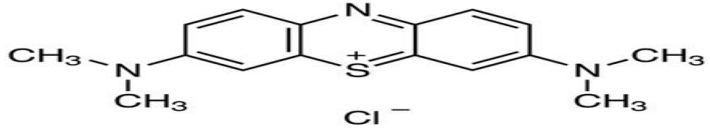
التحليل.

- تأثير الأشعة الضوئية : عندما تكون الشدة الضوئية عالية فان التفاعل يكون سريع
- تأثير الحموضة : في حالة المحلول قاعدي عملية أكسدة الأصباغ على سطح المحفز تكون كبيرة و بالتالي فعالية في القضاء على الملوثات.
- تأثير الحرارة : عملية التحفيز الضوئي لا تتطلب حرارة بل تتطلب طاقة ضوئية مما يسمح بالعمل في درجة حرارة الغرفة.
- تأثير المساحة الفعالة : يمكن استعمال المحفزات الضوئية على صفائح زجاجية أو خزفية أو استعمالها في شكل مسحوق.

II. 7. أزرق الميثيلين (Bleu de méthylène) (MB) :

هو مركب كيميائي عطري حلقي غير متجانس ينتمي حسب التصنيف الكيميائي الى عائلة تيازين من أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية له ما يلي :

“الجدول (1.II) : الخصائص الفيزيائية و الكيميائية الرئيسية لأزرق الميثيلين .

أزرق المثيلين	الاسم
الأصباغ القاعدية	العائلة
$C_{16}H_{18}N_3SCL$	الصيغة الاجمالية
3.7-bis-(dimethylamino) phenazathionium	الاسم حسب IUPAC
319.85 g/mol	الكتلة المولية
52011	مؤشر اللون
665 nm	λ_{max}
	البنية الكيميائية

و هو مادة صلبة بشكل مسحوق لونه أخضر داكن عديم الرائحة يعطي لون أزرق عند اذابته في الماء
يستخدم في درجة حرارة الغرفة [24] .



الشكل (24.II) : صورة لمسحوق أزرق المثيلين .

مراجع الفصل الثاني :

- [3] Achour Rahal- Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires - l'obtention du diplôme de Magister - Université d'El oued - 2013.
- [9] Othmane Mohamed- Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique- diplôme de Magister- Université Mohamed kheider- Biskra -2010.
- [10] Ibrahim.Gharbi -" Mise au point et étalonnage d'un appareil de pulvérisation cathodique" -Mémoire de MAGISTER- Université Ouargla-2007.
- [12] S. Menakh-contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO-thèse de magister- université de Constantine- 2010.
- [14] O.Daranfad,"Elaboration Et Caractérisation Des Couches Mincesde Sulfure De ZincPréparées Par Spray Ultrasonique", Mémoire De Magister ,UniversiteMentouri De Constantine ,(2009)
- [15] A. Benzagouta, " Effet De La Stœchiométrie Sur Les Propriétés Structurales,Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire" ,Thèse De Doctorat , Université De Constantine (2004).
- [16] A. Douayar , " Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Couches Minces De L'oxyde De Zinc (Zno) Dopé(Fluor, Indium,Aluminium Et Néodyme) " , These De Doctorat, Université Mohammed V – Agdal , (2013)
- [20] S. SAGADEVAN, J. PODDER, "Optical and Electric al properties of nanocrystalline SnO₂ thin films synthesized by chemical bath depositionmethod", soft nanoscience letters, vol. 5, p.55-64, (2015).
- [21] S .Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Thèse de magister, Univ Constantine,2009.
- [22] F. ROUESSAC, A. ROUESSAC- "ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales modernes"- Dunod, Paris- 2004.
- [25] s.besras.afif- Elaboration Et Caractérisation De Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse-mémoire master academique –ourgla-2017. .

- [1] خ.شدالة -دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك مطعمة ب La مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري -مذكرة ماستر اكاديمي - جامعة ورقلة -2016
- [2] غمام عمارة زهية ، عياشي عمر صليحة ،غربي سليمة - دراسة بعض الخصائص البنيوية و الضوئية لشرائح أكسيد النيكل المطعم بالباريوم - مذكرة ماستر أكاديمي- جامعة الوادي - 2021.
- [4] قلاعي ايمان - تحضير وتوصيف أغشية أكسيد الزنك الرقيقة النقية والمطعمة بالحديد بتقنية الرش الانحلال الحراري و أغشية أكسيد الزنك النانوية بالطريقة الكيميائية - مذكرة ماستر أكاديمي - جامعة بسكرة - 2021 - ص 14.
- [5] مدخل عبد العالي - ترسيب الاغشية الرقيقة لأكسيد النحاس (Cu_xO_y) المحضرة بطريقة التريز البلازمي المغناطيسي المستمر - مذكرة ماستر أكاديمي - جامعة الوادي - 2019.
- [6]مراجعة علمية د. أحمد نشأت النجار- بقلم هبة رضا - الأغشية الرقيقة في الفيزياء - 2021
- [7] نور الدين منصورى - تحضير ودراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة عدد الطبقات وقياس سمكها - مذكرة ماستر أكاديمي - جامعة بسكرة -2022.
- [8]دروج شيماء خذري سمية- تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة التركيز ZnO وعدد الطبقات - مذكرة ماستر اكاديمي - جامعة بسكر 2020.
- [11] طيب أرفيس-الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي-مذكرة ماستر أكاديمي-جامعة المسيلة- 2018
- [13]ن.نقودي- دراسة الخصائص البنيوية و الكهربائية والضوئية بالأغشية أكسيد القصدير المطعمة بالنيكل و المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري - مذكرة ماستر أكاديمي - جامعة الوادي - 2018.

- [17] س.ربيعي - ا.طيار- تحضير ودراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري- مذكرة ماستر أكاديمي - جامعة الوادي - 2020.
- [18] ع. دقة , ط. مصباحي - تحديد بعض الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية-1)ni Zn(x)O بالمحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري - رسالة ماجستير - جامعة بابل العراق - 2011.
- [19] م. حريز بلقاسم- "دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية-مذكرة ماستر أكاديمي - جامعة الوادي - 2014.
- [23] س.بوضياف-دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة مطيافية الامتصاص ما تحت الاحمر و حيود الأشعة السينية -مذكرة ماستر أكاديمي - جامعة ورقلة -2014.
- [24] أ.مزنر- تحضير مسحوق أكسيد الزنك بابعاد نانومترية و اختبار نشاط التحفيز الضوئي له -مذكرة ماستر أكاديمي - جامعة جيجل-2022.
- [26] ا.بن حيزبة ، ا.غوبالي -دراسة تأثير اضافة أكسيد المغنيز لمسحوق خزفي في عملية التحفيز الضوئي - مذكرة ماستر أكاديمي - جامعة أم البواقي -2019.
- [27] م.بن الصغير-ازالة صبغة أزرق المثلين من محلولها المائي بواسطة الكربون النشط المحضر من نوى التمر -مذكرة ماستر أكاديمي -جامعة ورقلة -2020 .
- [28] ن.محدادي -تحديد تركيب الاصناف اللونية الرئيسية لرمال كثبان منطقة ورقلة و تحديد سبب تلونها باستخدام الطرق الطيفية -مذكرة دكتراه-جامعة ورقلة -2017 .
- [29] ع.بوشعالة - تحليل عينة صخرية من منطقة ورقلة بالاعتماد على الطرق الطيفية-مذكرة ماستر أكاديمي - جامعة ورقلة -2016

الفصل الثالث

المناقشة و التحليل

-المقدمة:

في هذا الفصل سأقوم بدراسة أغشية أكسيد الزنك النقي و أكسيد القصدير النقي ، حيث سأعرض الجانب التجريبي لهذا العمل واعرض وصف موجز لتحضير العينات بتقنية الرش الانحلاي ، و كذا تجربة التحفيز الضوئي على العينات المتحصل عليها ، اما الجزء الثاني من هذا الفصل فيتضمن عرض لنتائج المعاينة و تحليل الخصائص البنيوية و الضوئية و المورفولوجية باستعمال تقنيات و تجهيزات مختلفة من بينها :

جهاز انعراج الأشعة السينية (XRF)

جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-VIS)

جهاز مطيافية تحت الحمراء (FITR)

المجهر الالكتروني الماسح (MEB)

بعد الحصول على العينات نطبق عليهم تجربة التحفيز الضوئي .

III-1- الجانب التجريبي :

قمنا بالتجربة في مخبر الاشعاع و البلازما فيزياء السطوح LRPPS .

■ تحضير المحلول أكسيد الزنك ZnO :

نقوم بتحضير محلول للحصول على ZnO النقي تركيزه (C= 0.2 M) و حجمه (V=30 ml) ، حيث

نضع كتلة من اسيتات الزنك (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) و نذيبها في (15 ml ماء مقطر + 9 ml

ايتانول + 6 ml ميثانول) نضع هذا المحلول في المخلاط المغناطيسي لمدة 15 دقيقة و نضيف بضع

قطرات من حمض الخليك و تتم عملية الخلط لمدة 45 دقيقة تحت درجة حرارة 75 C⁰ بعدها يترك لمدة

24 ساعة في درجة حرارة الغرفة من اجل الاستقرار .



الشكل (III-1) : أسيتات الزنك المستخدم أثناء مرحلة الوزن.

■ تحضير محلول أكسيد القصدير

نستعمل نفس الطريقة من اجل الحصول على SnO_2 النقي تركيزه ($C=0.2 \text{ mol}$) و حجمه ($V=30 \text{ ml}$) حيث نضع كتلة من كلور القصدير و نذيبها في (15 ml ماء مقطر + 9 ml ايثانول + 6 ml ميثانول) و نضع هذا المحلول في المخلاط المغناطيسي لمدة 15 دقيقة و نضيف بضع قطرات من حمض الخليك و تتم عملية الخلط لمدة 45 دقيقة تحت درجة حرارة 75°C بعدها يترك لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة من اجل الاستقرار .



الشكل (III-2) : كلور القصدير المستخدم أثناء مرحلة الوزن.

■ تحضير الركيزة :

تعتبر الركيزة عامل مهم لانجاح عملية الترسيب للطبقات الرقيقة و الحصول على خصائص متميزة حيث يسهل طرق التحليل الضوئي فالخصائص الفيزيائية للطبقات حساسة جدا لنوع الركيزة ، كما تعتمد نوعية و دراسة خصائص الطبقات الرقيقة على نظافة و حالة سطح الركيزة و تعد هذه الخطوة من المراحل المهمة.



الشكل (III-3) : الركيزة الزجاجية المستخدمة .

حيث قمنا بإستعمال ركيزة زجاجية (0.1*2.5*7cm) وتم تنظيفها بالجهاز الامواج فوق الصوتية Bain ultrason بحمام من الماء المقطر + ايثانول لمدة 15 د ثم شطفها بالماء المقطر وتركها لتجف. ثم تثبت في جهاز الرش في درجة الحرارة 450 C^0 .

■ الترسيب بالرش الانحلالي الحراري :

توضع الركائز الزجاجية على لوح التسخين الخاص بجهاز الرش حتى تصل الى درجة الحرارة (450 C^0) ، تنظم كمية المحلول المتدفق للحصول على أفضل تجانس للغشاء ، وبعد انتهاء عملية الرش يغلق السخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية حتى تصل الى درجة حرارة الغرفة.



(2)



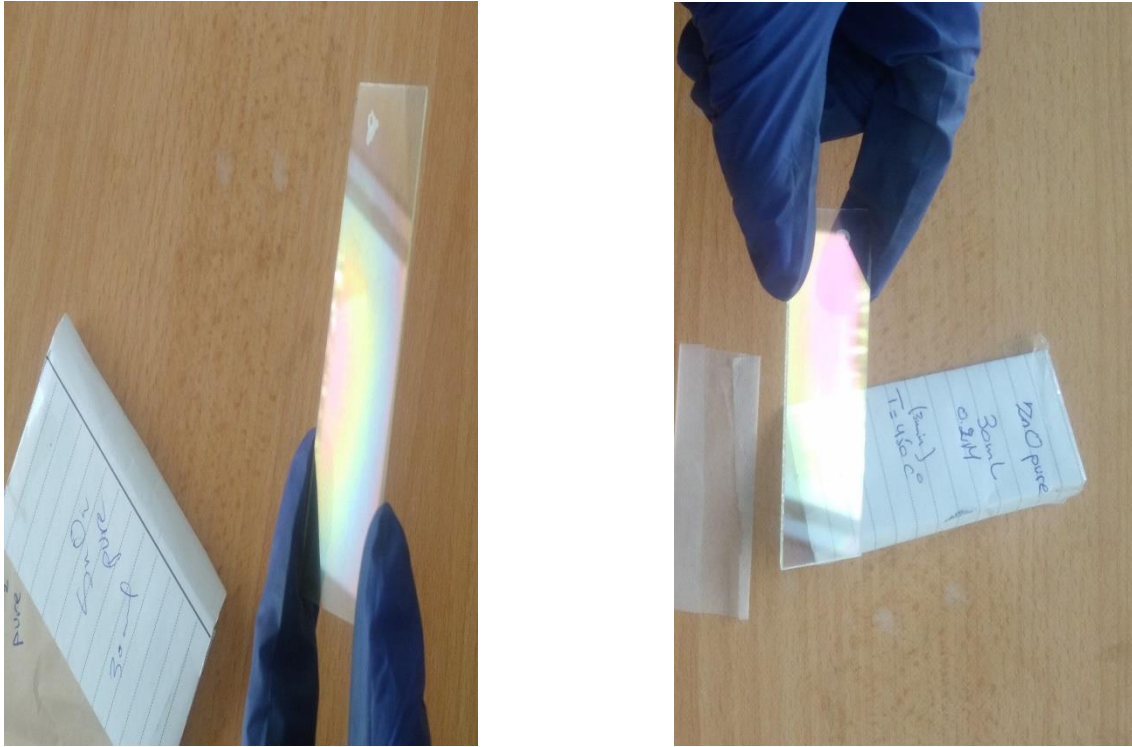
(1)

الشكل (III-4) : يوضح الأجهزة المستعملة:

(1): لوح التسخين (الفرن الحراري)

(2): جهاز الرش (قلم الرش)

بعد الانتهاء من عملية الرش و انتضار مدة زمنية لتبرد الركيزة الزجاجية تحصلنا على النتائج التالية :



الشكل (5.III) : نتائج الطبقات المرسبة بتقنية الرش بالانحلال الحراري

■ قياس سمك الاغشية الرقيقة :

يعد السمك أحد اهم معلمات الغشاء الرقيق ، لهذا توجد عدة طرق لقياسه في دراستنا هذه اعتمدنا على الطريقة الوزنية اذا تم وزن القاعدة الزجاجية قبل الترسيب بواسطة ميزان كهربائي حساس جدا و وزنها بعد الرش و يمكن حساب سمك الغشاء بتطبيق العلاقة التالية :

$$d = \Delta m / \rho \cdot s$$

حيث :

d : سمك الغشاء الرقيق (cm) .

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

S : مساحة القاعدة المستخدمة (cm^2) .

Δm : فرق الوزن (وزن مادة الغشاء المترسبة) .

الجدول (III-1) : يمثل قيم سمك الاغشية الرقيقة المرسبة

العينه	وزنها قبل الترسيب	وزنها بعد الترسيب	سمك الغشاء (cm)
ZnO	5.2071	5.2096	0.0000254
SnO ₂	5.1891	5.1928	0.0000287

III-2-2- الدراسة التحليلية :

III-2-2-1- الخصائص الضوئية : لدراسة الخصائص البصرية لأغشية ZnO النقي و SnO₂ النقي

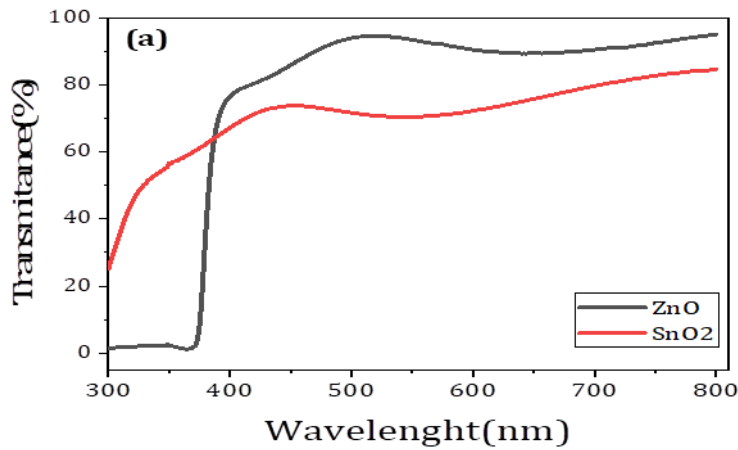
المرتبسة فقد تم معاينة هذه الأغشية بالاعتماد على طريقة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية UV-Visibel الذي قمنا بدراسته في مخبر التحاليل الفيزيائية و الكيمائية CRAPSI بورقلة و طيف الأشعة الحمراء FITR الذي قمنا بدراسته في مركز البحث العلمي و التقني في التحاليل الفيزيائية و الكيمائية CRAPC بالجزائر تحصلنا على النتائج التالية :

III-2-2-1- التحليل الطيفي UV-Vis :

- **طيف النفاذية الضوئية (T) :** يوضح الشكل طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي المتغير ضمن المجال (300 nm-800 nm) لأغشية أكسيد الزنك و أكسيد القصدير النقي حيث بينت النتائج أن :
 - اغشية أكسيد الزنك النقي بشكل عام نلاحظ زيادة سريعة في قيمة النفاذية الضوئية ضمن المجال (375 nm -400 nm) الواقعة في المجال فوق البنفسجي المعروفة بحافة الامتصاص الأساسية ، فهنا يقع انتقال الالكترونات من عصابة التكافؤ الى عصابة التوصيل .

تم تحديد متوسط النفاذية الضوئية في المجال المرئي عند الطول الموجي (500 nm) حث وصلت النسبة الى (90%) و هذا يدل أن طبقة أكسيد الزنك المرسبة تتمتع ب شفافية عالية في منطقة الطيف المرئي .

-أغشية أكسيد القصدير النقي بشكل عام نلاحظ زيادة تدريجية في قيمة النفاذية الضوئية على طول المجال ، تم تحديد متوسط النفاذية الضوئية في المجال المرئي عند الطول الموجي (450 nm) حيث وصلت النسبة الى (75%) فهو يتمتع بشفافية عالية في منطقة الطيف المرئي .
لكن نلاحظ أن أكسيد الزنك النقي يتمتع بشفافية عالية مقارنة بأكسيد القصدير النقي .



الشكل (III-6) : طيفي النفاذية الضوئية لطبقة أكسيد الزنك النقي و أكسيد القصدير النقي .

■ الامتصاصية : تمت دراسة قياسات الامتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية (300 nm-

900 nm) لأغشية أكسيد الزنك و أكسيد القصدير يوضح الشكل التالي العلاقة البيانية للامتصاصية

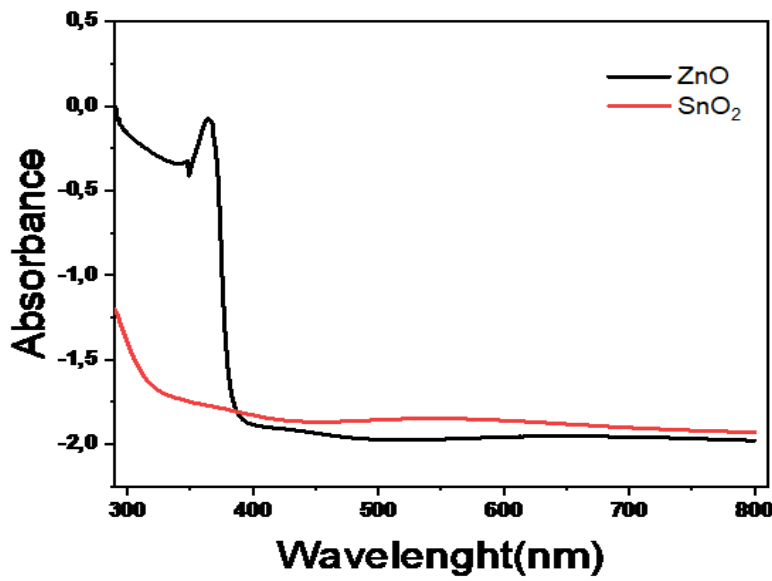
كدالة للطول الموجي .

- حيث أظهر طيف الامتصاصية لأغشية ZnO تكون أعظم ما يمكن عند حافة الامتصاص في الأطوال الموجية القصيرة التي تقع ضمن المجال المرئي ثم تقل مع زيادة الطول الموجي. و هذا يفسر فيزيائيا

[1]

-وكذلك نفس الملاحظة بالنسبة لأغشية SnO₂

حيث نلاحظ ان امتصاصية اكسيد القصدير اعلى من امتصاصية اكسيد الزنك .



الشكل (III-7) : يمثل طيف الامتصاصية لأغشية أكسيد الزنك و أغشية أكسيد القصدير

▪ فجوة الطاقة الممنوعة (طاقة الفجوة): باستعمال علاقة (tauc) تم تحديد طاقة الفجوة و

هذا برسم منحنى تغيرات (αhv) كدالة لطاقة الفتون (hv) بحيث α يمثل معامل الامتصاص و من ثم

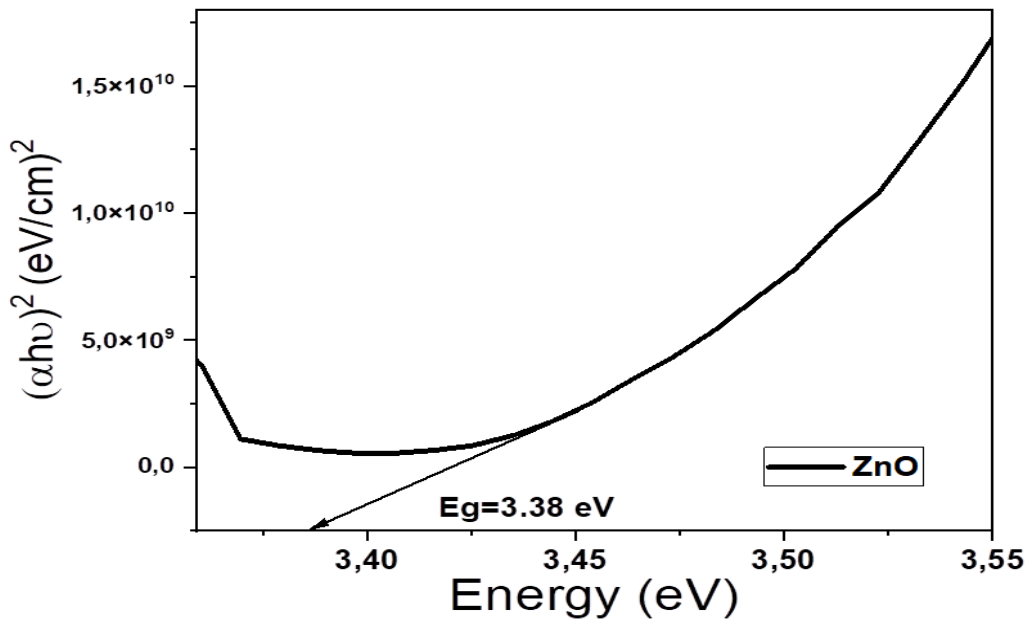
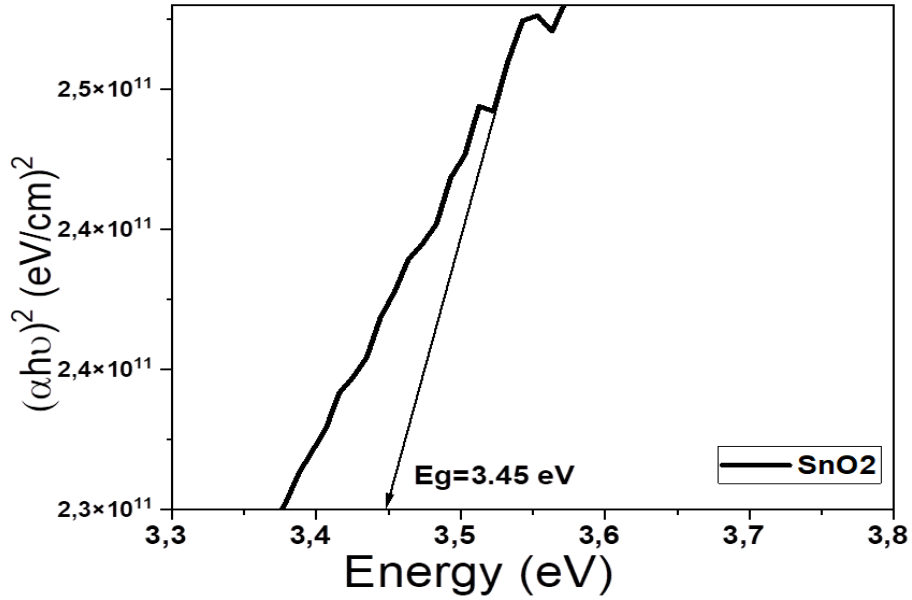
استغلال امتداد الجزء المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة الفتون ، نقطة التقاطع هذه تعبر على قيمة

فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح كما يظهر في الشكل حيث ان

- قيمتها في أغشية ZnO في حدود (3.38 ev) قريبة من القيمة المتحصل عليها في المراجع

سابقا (3.40 ev) [2] .

- أما في اغشية SnO₂ فهي في حدود (3.45 eV) أما القيمة المتحصل عليها في مراجع سابقة (3.6 eV) [3].



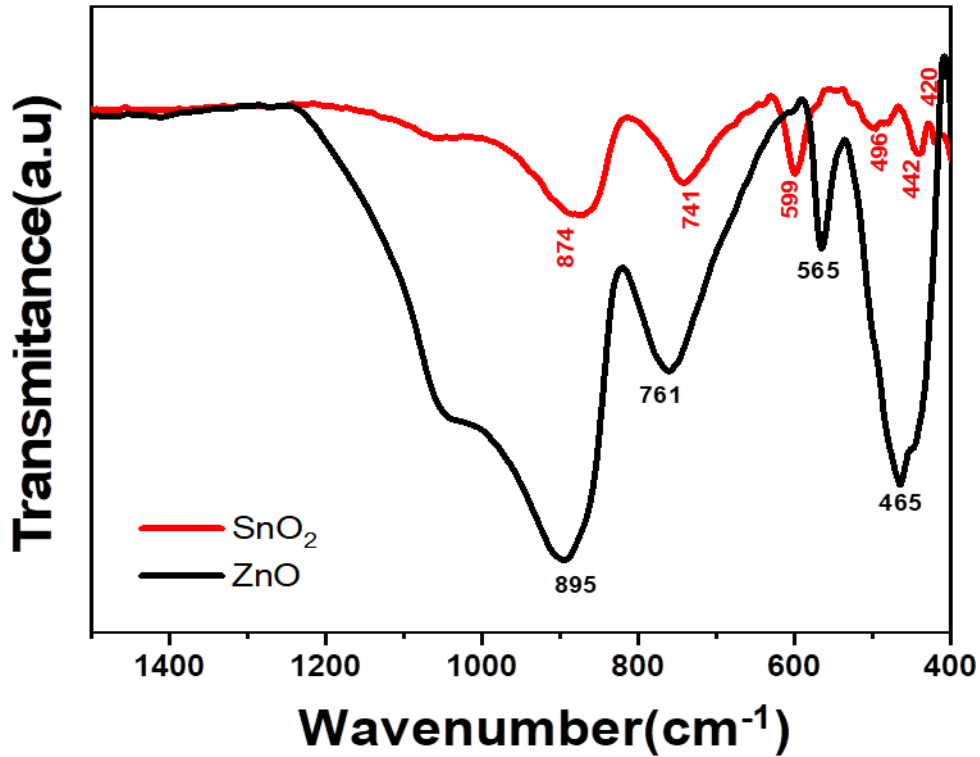
الشكل (III-8) : طاقة الفجوة لكل من ZnO و SnO₂.

III. 1.2. تحليل طيف FTIR : يعتبر التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء هو تقنية مفيدة لتحليل

التركيب الجزيئي للمركبات و تحديد المجموعات الوظيفية للطبقة المرسبة .

- يمثل الشكل (III-8) أطيااف الأشعة تحت الحمراء في وضع الامتصاص التي تم الحصول عليها من طبقة رقيقة لأغشية ZnO النقي على مدى التردد (400 cm⁻¹-4000 cm⁻¹) بحيث ان التردد الممتص يميز نوع اهتزاز رابطة معينة ، و لقد ظهرت قمم امتصاص في المجال (465-895)cm⁻¹ تتوافق مع ترددات الوضع الاهتزازي للرابطة الرابطة Zn-O ، أما قمم الامتصاص التي تظهر على بقي الطول الموجي المدروس فهي تمثل الروابط الخاصة بالركيزة الزجاجية . و هذا تقريبا يتوافق مع الدراسات السابقة حيث تم الحصول على رابطة Zn-O في المجال بين (400cm⁻¹-700 cm⁻¹) [4-6]،

- الشكل (III-8) يمثل أطيااف الأشعة تحت الحمراء في وضع الامتصاص التي تم الحصول عليها من طبقة رقيقة لأغشية SnO₂ النقي على مدى التردد (300 cm⁻¹-4000 cm⁻¹) بحيث ان التردد الممتص يميز نوع اهتزاز رابطة معينة ، و لقد تظهر قمم امتصاص في المجال (420-874) cm⁻¹ تتوافق مع ترددات الوضع الاهتزازي للرابطة Sn-O أما قمم الامتصاص التي تظهر على بقي الطول الموجي المدروس فهي تمثل الروابط الخاصة بالركيزة الزجاجية . و هذا تقريبا يتوافق مع الدراسات السابقة حيث تم الحصول على رابطة Sn-O في المجال بين (400 cm⁻¹ -902 cm⁻¹) [7] .



الشكل (III-9) : طيف FTIR للأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير SnO₂.

III. 2.2. الخصائص البنيوية :

تُعرّف الأغشية الرقيقة بأنها طبقات من المواد يبلغ سمكها بضعة نانومترات إلى عدة ميكرومترات. يعد

تحديد خصائصها البنيوية أمرًا ضروريًا لفهم خصائصها الفيزيائية والكيميائية.

III. 1.2.2. تحليل نتائج XRF:

استخدمنا جهاز مطيافية فلورة الأشعة السينية و الذي يتميز بسرعته العالية و سهولة استخدامه نتحصل

على النتائج التي تحدد نوعية و تركيز العناصر الكيميائية المكونة لمادة العينة المدروسة ، و هو مبرمج

للكشف عن أكبر عدد من العناصر الكيميائية ذات الفلورة .

حيث :

يبين النتائج التالية الموصحة في الجدول التالي نسب تواجد العناصر الكيميائية للعينة المدروسة باستخدام

هذه التقنية لعينة SnO_2

الجدول (III-2) : نتائج التحليل الكيميائي للعينة SnO_2 بواسطة جهاز الفلورة XRF .

التركيز (%)	العناصر الكيميائية
2.7917	C
47.4882	O
7.4812	Na
2.6431	Mg
0.784	Al
30.5566	Si
0.0583	S
0.0723	Cl
1.0542	K
5.9031	Ca
0.1921	Cr
0.9029	Fe
0.0441	Ni
0.019	Sr
0.0092	Zr

يجدر بنا التلميح الى المجموع في الجدول يصل الى نسبة 100% و يمكننا تفسير ذلك أن تقنية XRF

يمكنها الكشف عن التراكيز ذات النسب الضئيلة في العينة. توضح النتائج أن العينة تحتوي على نسب

معتبرة من الاكسجين و السيليكون في حين العناصر الاخرى بنسب ضعيفة

- أما النتائج التالية الموصحة في الجدول التالي نسب تواجد العناصر الكيميائية للعيينة المدروسة باستخدام هذه التقنية لعيينة ZnO :

الجدول (III-3) : نتائج التحليل الكيميائي للعيينة ZnO بواسطة جهاز الفلورة XRF

التركيز (%)	العناصر الكيميائية
2.1331	C
48.1054	O
7.8616	Na
2.4886	Mg
0.815	Al
30.114	Si
0.0751	S
0.1428	Cl
0.9015	K
6.0674	Ca
0.1718	Cr
1.0043	Fe
0.0824	Ni
0.0206	Sr
0.0094	Zr
0.007	Mo

المجموع في الجدول يصل الى نسبة 100% أي تم تحليل جميع العناصر الموجودة في العينة ، توضح النتائج أن العينة تحتوي على نسب معتبرة من الاكسجين و السيليكون في حين العناصر الاخرى بنسب ضعيفة .

هذه النتائج المتحصل عليها تمثل العناصر المكونة للركيزة و عدم ظهور عنصر الزنك و القصدير هذا راجع للتعامل الخاطئ مع العينات حيث تم تحليل العينة على الوجه الغير مرسب

III.3.2. الخصاص المورفولوجية :

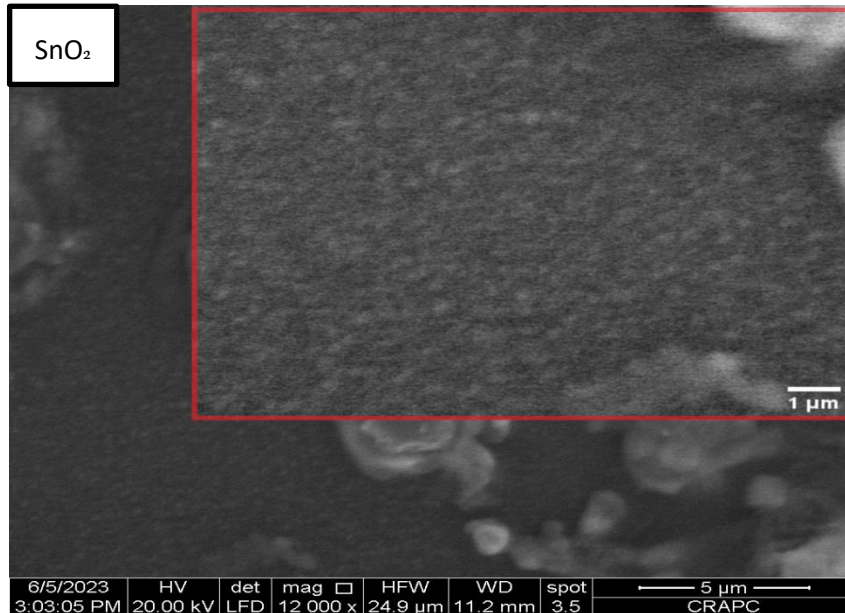
يعد التوصيف المورفولوجي جانبا مهما من جوانب تحليل الطبقات الرقيقة و يشير تالى دراسة الخواص المورفولوجية

III.1.3.2. تحليل نتائج MEB:

بعد الدراسة المورفولوجية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك و اكسيد القصدير يمثل الشكل التالي صورة المسح المبينة في التكبير العالي ثنائي الأبعاد

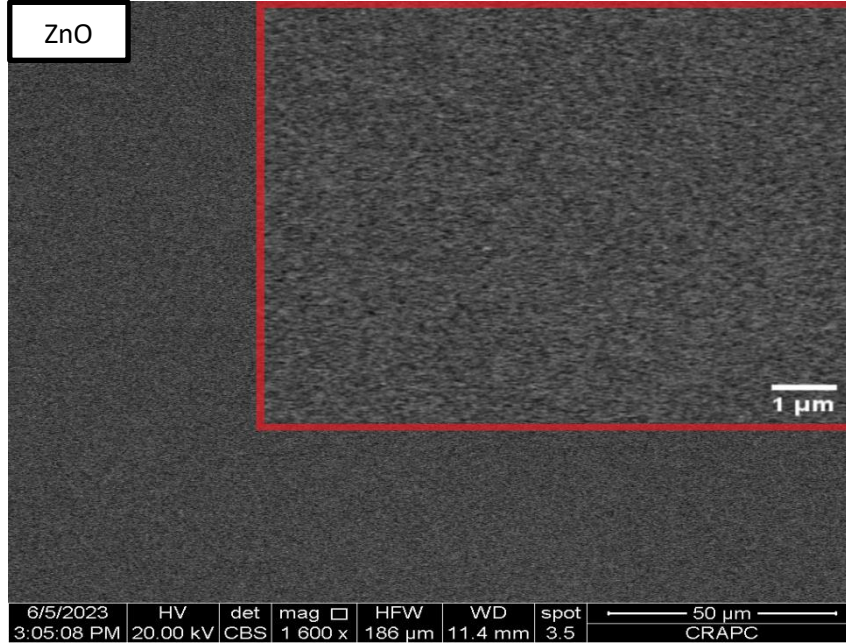
- نلاحظ أن الأغشية اكسيد القصدير فيها بعض التجمعات لحبيبات نانوية مما يزيد من خشونة

سطحها



(III.10) : صور نتائج المجهر الالكتروني المساح لاغشية اكسيد القصدير النقي

- نلاحظ أن الأغشية تتكون من جزيئات متراسة حيث تملك البنية المجهرية البلورية مع توزيع حبيبي منتظم و متجانس خاضة بالنسبة لأكسيد الزنك مما يظهر جودة بلورية للعينات



(11.III) : صور نتائج المجهر الالكتروني الماسح لاغشية اكسيد الزنك النقي

3.III التحفيز الضوئي :

III. 1.3. طريقة التحفيز الضوئي.

يتم تحضير محلول مائي من أزرق المثيلين $C_{16}H_{18}N_3SCL$ الذي تم استخدامه كصبغة ملونة بتركيز

5 ppm اي (C= 5 mg/l بحجم V= 20 ml في وسط معتدل . (PH= 7)

- نضع المحلول المائي في كأس بيشر و نغمر فيه العينة (10 cm^2) نتركه في الظلام لمدة 30 دقيقة ا في الظلام .

- بعد مرور 30 دقيقة نعرض البيشر لضوء مصباح مرئي. (p=500 w)

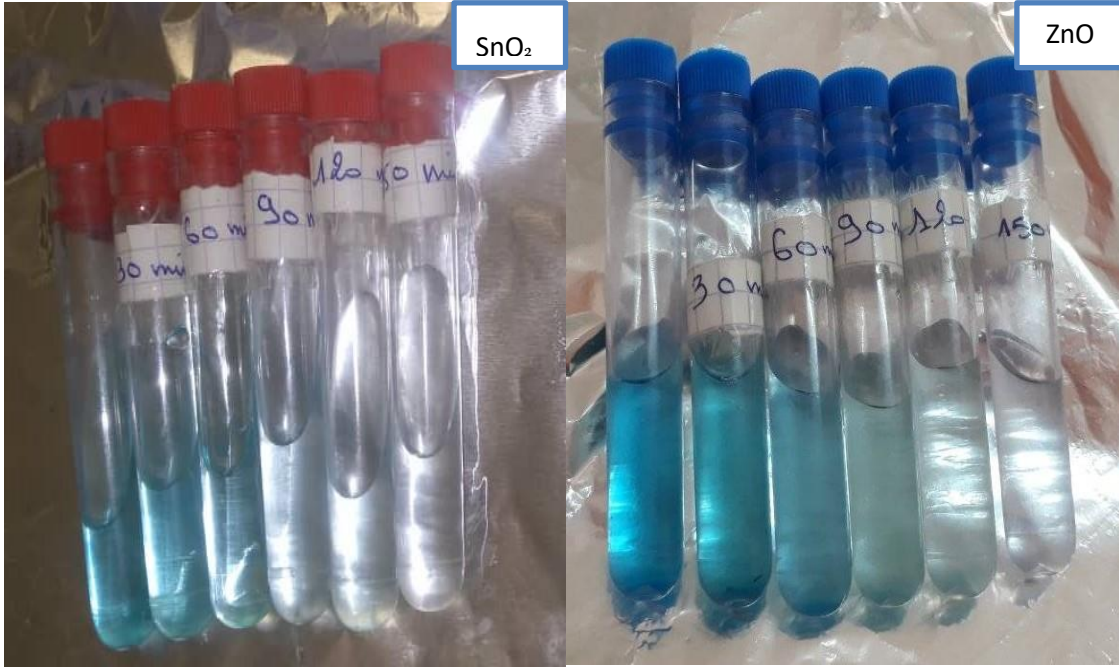
- بعد مرور 30 دقيقة من التعريض نأخذ 3 ml)) نتركها كعينة شاهدة.

- نكرر العملية الى ان نتحصل على محلول نقي خالي من الصبغة الزرقاء.

■ نقم بالقراءة بجهاز. UV-visble

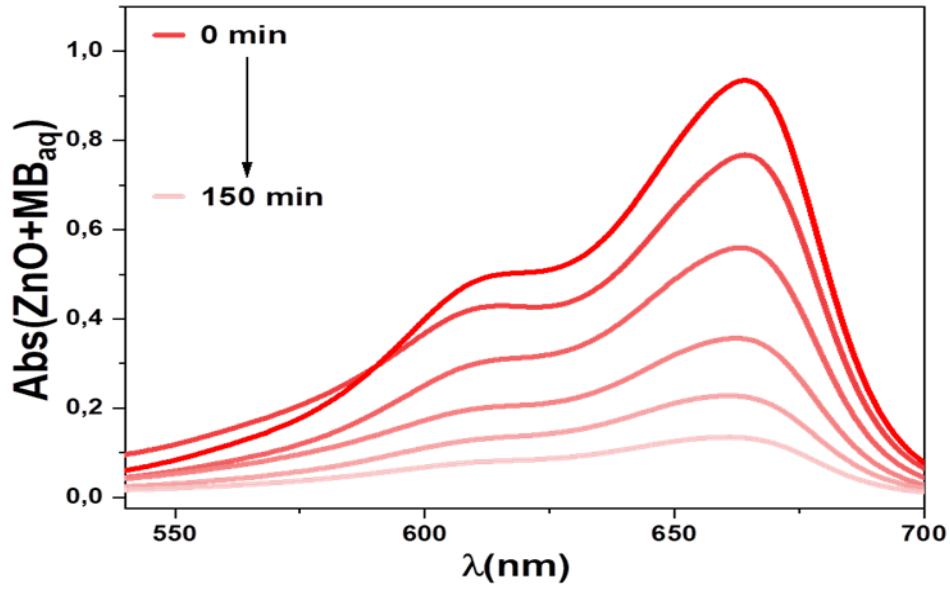
III. 2.3. نتائج التحفيز الضوئي :

بعد انتهاء عملية التحفيز في فترات زمنية تتراوح من (30 د -150 د) تحصلنا على النتائج التالية :

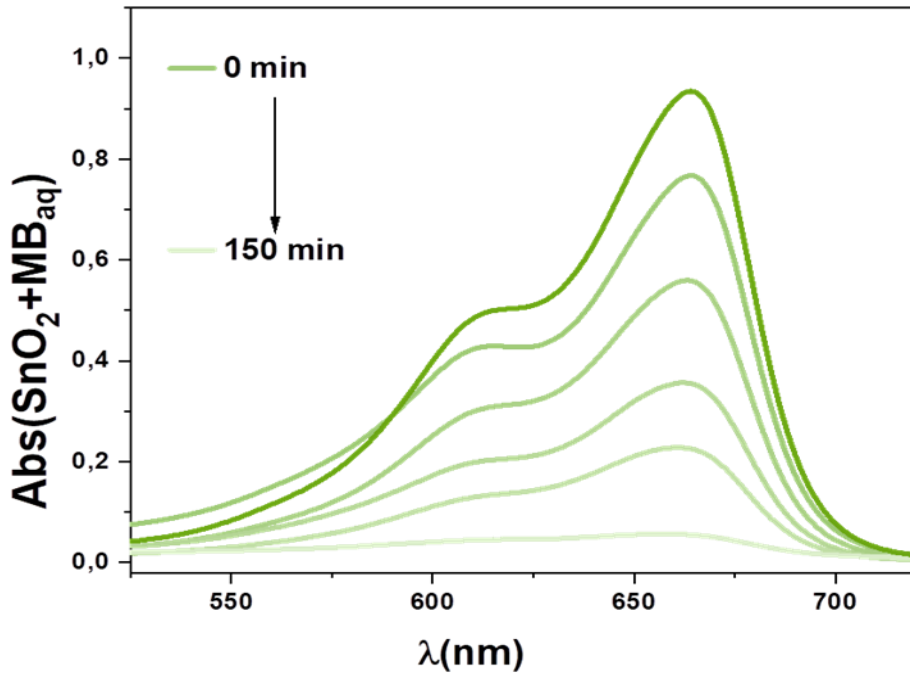


الشكل (III-12) : نتائج التحفيز الضوئي بمرور الزمن

III..1.2.3. طيف الامتصاص :



الشكل (13.III) : طيف الامتصاص بدلالة الطول الموجي ل ZnO النقي.



الشكل (14-III) : طيف الامتصاص بدلالة الطول الموجي ل SnO₂

الامتصاصية : نلاحظ تناقص تدريجي في لون المحلول من أزرق فاتم الى شفافا هذا يدل على تناقص في تركيز محلول أرق المثلين مع مرور زمن التعرض للأشعة الضوئية في كل العينات بدلالة الطول الموجي هذا يدل على تدهور المحلول الملون بعملية التحفيز الضوئي و هذا يختلف من عينة الى أخرى و يرجع تفسير ذلك الى :

- زيادة مدة التعرض للضوء معناه زيادة طاقة الازمة لانتقالات الالكترونات من عصابات التكافؤ الى عصابات النقل و بالتالي زيادة النفاذية و نقصان الامتصاص
- الالكترونات المحررة تعمل على اكسدة ازرق الميشيلين الذي مع الوقت ينقص تركيزه الى حد تفككه نهائيا .

III. 2.3. 2. نسبة المردود :

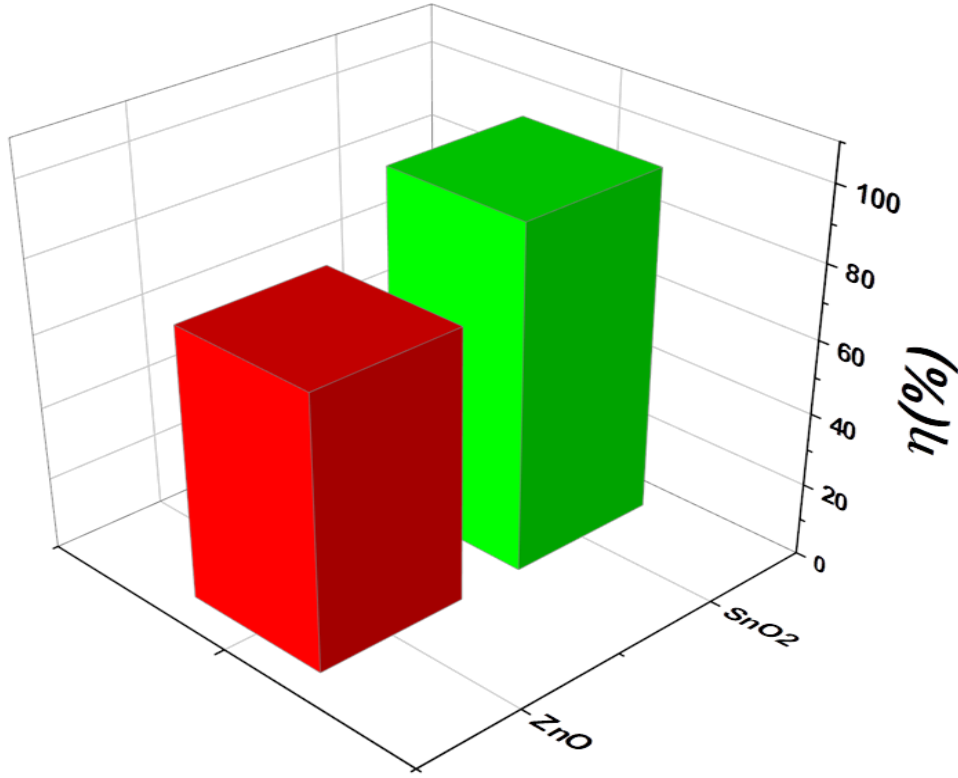
بحسب المردود من العلاقة التالية [8]

$$I = \frac{Abs_i - Abs_f}{Abs_i} \times 100$$

$$I = 94.119\% \text{ و } I = 74.572\% \text{ بالنسبة لعينة } SnO_2$$

نلاحظ أن مردود الامتصاص لأكسيد القصدير النقي أعلى من مردود الامتصاص لأكسيد الزنك و الذي كان تحت اشعاع الضوء المرئي وهذا قد يعود الى ان اكسيد القصدير له امتصاصية اعلى في المجال المرئي كما هو موضح في نتائج الضوئية و ايضا الى مورفولوجية SnO_2 التي تتميز بسطح خشن مما يزيد من سطح التلامس بينها و بين المحلول الملوث

الشكل التالي يوضح تغير المردود للعينتين SnO_2 و ZnO



الشكل (III-15) : يمثل مردود العينتين .

المردود العالي يدل على أن الطبقات المرسبة بتقنية الرش بالانحلال الحراري ذات نوعية في نشاطها في التحفيز الضوئي مما يجعلها تستحق مواصلة الدراسة و تحسينها للوصول لمردود اعلى ربما بتطعيم العينتين السائقتين او التحامهم و تشكيل طبقتين كما يمكن مواصلة دراستها ايضا باستعمال اصباغ عضوية اخرى و اختبار نشاطها في عدة دورات لمعرفة مدى اعادة تدويرها و ثباتها في المجال الصناعي كما و يمكن استخدام الشمس كمصدر للاشعاع والذي يعتبر مستدام و مجاني خاصة في مناطقنا الصحراوية .

مراجع الفصل الثالث :

[6]f.issad n.touidjine- ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES

MINCES A BASE DE SnO₂ PAR LA METHODE SOL-GEL, ET LEUR

APPLICATION EN PHOTODETECTION UV –mimoire master –universite Oum El

Boiaghi

[7] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995)

69–96

[1] س.ربيعي ، ا.طيار –تحضير و دراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك

المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري –مذكرة ماستر أكاديمي –جامعة الوادي -2020.

[2] ن.منصوري –تحضير ودراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة عدد الطبقات

وقياس سمكها-مذكرة ماستر أكاديمي –جامعة بسكرة -2022 .

[3] ن.نقودي- دراسة الخصائص البنيوية و الكهربائية والضوئية بالأغشية أكسيد القصدير المطعمة

بالنيكل و المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري – مذكرة ماستر أكاديمي – جامعة الوادي – 2018.

[4] دروج شيماء خذري سمية- تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة التركيز ZnO

وعدد الطبقات – مذكرة ماستر أكاديمي – جامعة بسكرة 2020.

[5] خ.شدالة –دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لاكسيد الزنك مطعمة ب La مرسبة بتقنية

الرش الكيميائي الحراري –مذكرة ماستر أكاديمي – جامعة ورقلة -2016

ملخص العممة

الأكاسيد الشفافة الناقلة م اكتشفها سنة 1907 فتحت مجال كبير للبحث و الدراسة نظرا لاهمية الخصائص الفيزيائية و الضوئية التي تدخل في كثير من الصناعات الالكترونية الحديثة .

أكسيد الزنك و أكسيد القصدير النقي من الأكاسيد الشفافة الناقلة من نوع n ذو خصائص فيزيائية و بنيوية و ضوئية هامة ما يجعلها أكثر المواد استعمالا في مختلف المجالات مثل: الالكترونيات و الخلايا الكهروضوئية ... الخ ، قمنا في هذا العمل بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك الذي مصدره أسيتات الزنك و أكسيد القصدير الذي مصدره كلور القصدير على ركائز زجاجية. في هذا العمل قمنا بترسيب شرائح بتقنية الرش الإنحلال الحراري إخترا هذه التقنية لبساطتها و سهولة تحضيرها

أظهرت قياسات الاشعة المرئية و فوق بنفسجية من خلال تسجيل طيف نفاذية لمدى الأطوال الموجية (300-800)nm. اغشية أكسيد الزنك النقي بشكل عام نلاحظ زيادة سريعة في قيمة النفاذية الضوئية ضمن المجال (375-400)nm الواقعة في المجال فوق البنفسجي المعروفة بحافة الامتصاص الأساسية ، فهنا يقع انتقال الالكترونات من عصابة التكافؤ الى عصابة التوصيل.

تم تحديد متوسط النفاذية الضوئية في المجال المرئي عند الطول الموجي 500nm حسث وصلت النسبة الى (90%) و هذا يدل أن طبقة أكسيد الزنك المرسبة تتمتع ب شفافية عالية في منطقة الطيف المرئي.

- أغشية أكسيد القصدير النقي بشكل عام نلاحظ زيادة تدريجية في قيمة النفاذية الضوئية على طول المجال ، تم تحديد متوسط النفاذية الضوئية في المجال المرئي عند الطول الموجي 450nm حيث وصلت النسبة الى (75%) فهو يتمتع بشفافية عالية في منطقة الطيف المرئي . مما سبق يمكن القول ان أكسيد الزنك النقي يتمتع بشفافية عالية مقارنة بأكسيد القصدير النقي .

و أظهر طيف الامتصاصية لأغشية ZnO تكون أعظم ما يمكن عند حافة الامتصاص في الاطوال الموجية القصيرة التي تقع ضمن المجال المرئي ثم تقل مع زيادة الطول الموجي. و هذا يفسر فيزيائيا أن الالفرتون الساقط لم ينقل الالكترون من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل لأن طاقة الفتون أقل من قيمة فجوة الطاقة للنصف ناقل و لهذا قيم الامتصاصية تقل كلما زاد الطول الموجي و كما نلاحظ امتصاصية ZnO

- وكذلك نفس الملاحظة بالنسبة لأغشية SnO_2 حيث نلاحظ ان امتصاصية اكسيد القصدير اعلى من امتصاصية اكسيد الزنك

كما اظهرت النتائج قيمته فجوة الطاقة في أغشية ZnO في حدود 3.38 eV قريبة من القيمة النظرية المتحصل عليها سابقا (3.40 eV)

- أما في اغشية SnO_2 فهي في حدود (3.45 eV) أما القيمة النظرية المتحصل عليها (.
(36 eV)

- أظهرت نتائج FTIR وجود حزم امتصاص طاقة عائدة الى روابط Zn-O و روابط عائدة ل Sn-O كما أظهرت نتائج MEB نتائج المجهر الالكتروني الماسح صور واضحة و عالية الجودة للبنية المورفولوجية لعينة اكسيد الزنك و صورة بها تجمعات لاكسيد القصدير مما ادت لاي خشونة السطح وهذا ما يؤكد ترسب طبقة ذات بنية حبيبية نانوية هذه النتائج تدل على الترسيب الجيد للعينات .

- نتائج عملية التحفيز الضوئي تجعلها تستحق مواصلة الدراسة و تحسينها للوصول لمردود اعلى ربما بتطعيم العينتين السابقتين او التحامهم و تشكيل طبقتين كما يمكن مواصلة دراستها ايضا باستعمال اصباغ عضوية اخرى و اختبار نشاطها في عدة دورات لمعرفة مدى اعادة تدويرها و ثباتها في المجال الصناعي كما و يمكن استخدام الشمس كمصدر للاشعاع والذي يعتبر مستدام و مجاني خاصة في مناطقنا الصحراوية هذا لتثمين الثروات الطبيعية التي تتمتع بها المنطقة و حسن استغلالها .

الملخص:

أكسيد الزنك و أكسيد القصدير النقي من الأكاسيد الشفافة الناقلة من نوع n ذو خصائص فيزيائية و بنيوية و ضوئية هامة ما يجعلها أكثر المواد استعمالا في مختلف المجالات مثل: الالكترونيات والخلايا الكهروضوئية... الخ، قمنا في هذا العمل بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك و أكسيد القصدير على ركائز زجاجية. في هذا العمل قمنا بتسيب شرائح بتقنية الرش الإنحلال الحراري إخترا هذه التقنية لبساطتها و سهولة تحضيرها.

أظهرت قياسات الاشعة المرئية و فوق بنفسجية من خلال تسجيل طيف نفاذية لمدى الأطوال الموجية (300-800 nm أن) ZnO و SnO₂ يتمتعان بشفافية عالية في منطقة الطيف المرئي و أظهرت نتائج FTIR وجود حزم امتصاص طاقة عائدة الى روابط Zn - O و روابط عائدة ل Sn - O كما أظهرت نتائج MEB صور واضحة على البنية المورفولوجية للأغشية وأكدت نتائج XRF على البنية الذرية . و اما اختبارات التحفيز الضوئي باستعمال أزرق الميثيلين كملون أو ملوث بينت لنا استعمال الأغشية فعال للتنقية

الكلمات المفتاحية: الرش الانحلالى - أكاسيد شفافة TCO - أغشية رقيقة - ZnO-SnO₂-التحفيز الضوئي.

Abstract:Zinc oxide (ZnO) and tin oxide (SnO₂) are pure transparent oxides of n-type conductivity with important physical, structural, and optical properties. This makes them widely used in various fields such as electronics and photovoltaic cells, among others. In this work, we prepared thin films of zinc oxide and tin oxide on glass substrates. We deposited the films using the thermal decomposition spray technique, which we chose for its simplicity and ease of preparation.

Visible and ultraviolet measurements, through recording the transmittance spectrum in the wavelength range of 300-800 nm, showed that ZnO and SnO₂ exhibit high transparency in the visible spectrum. FTIR results indicated the presence of energy absorption bands attributed to Zn-O and Sn-O bonds. Scanning electron microscopy (SEM) images provided clear insights into the morphological structure of the films, and XRF results confirmed the atomic structure. Photocatalytic tests using methylene blue as a dye or pollutant demonstrated the effective use of the films for purification purposes.

Keywords: dissolution spraying - transparent oxides TCO - thin films - ZnO-SnO₂ - photocatalysis.

Résumé: L'oxyde de zinc et l'oxyde d'étain pur sont des oxydes transparents de type n ayant des propriétés physiques, structurales et optiques importantes, ce qui les rend très utilisés dans divers domaines tels que l'électronique et les cellules solaires, etc. Dans cette étude, nous avons préparé des films minces d'oxyde de zinc et d'oxyde d'étain sur des substrats en verre. Nous avons déposé des couches par la technique de pulvérisation thermique, choisie pour sa simplicité et sa facilité de préparation.

Les mesures dans les domaines visible et ultraviolet, en enregistrant le spectre de transmittance sur une plage de longueurs d'onde de 300 à 800 nm, ont montré que le ZnO et le SnO₂ sont hautement transparents dans la région du spectre visible. Les résultats de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont révélé la présence de bandes d'absorption d'énergie correspondant aux liaisons Zn-O et aux liaisons Sn-O. Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) ont fourni des images claires de la morphologie des films, et les résultats de la fluorescence des rayons X (XRF) ont confirmé la structure atomique. Enfin, les tests de stimulation optique en utilisant du bleu de méthylène comme colorant ou contaminant ont démontré l'efficacité des films pour la purification.

Les mots-cles : pulvérisation de dissolution - oxydes transparents TCO - couches minces - ZnO-SnO₂ - photocatalyse.

