



جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الفيزياء

مذكرة لنيل شهادة ماستر أكاديمي.

تخصص: فيزياء مواد

من إعداد: سعداوي مروة و حفيان فردوس.

تحت عنوان:

تحضير و معاينة الأغشية الرقيقة متعددة الطبقات ($Ag-ZnO / SnO_2$)
و اختبار فعاليتها بتقنية التحفيز الضوئي

نوقشت بتاريخ:

2023 /06 /14

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

غرياني رشيد	أستاذ تعليم عال	جامعة ورقلة	رئيس اللجنة
بعطوش منى	أستاذ مساعد. أ	جامعة ورقلة	مناقشا
بلعكروم كريمة	أستاذ تعليم عال	جامعة ورقلة	مؤطرا
بسرة صفاء	أستاذ مؤقت	جامعة ورقلة	مساعد مؤطر

السنة الجامعية: 2023/2022

فَالْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
بَدَأَ خَلْقَ الْإِنسَانِ
مِنْ طِينٍ ثُمَّ عَلَّمَهُ
قُرْآنًا وَعَرَبِيًّا

اهداء

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ، ولا يطيب النهار إلا بطاعتك ، ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك و لا تطيب الآخرة إلا بعفوك ، و لا تطيب الجنة إلا برؤيتك جل جلالك يا "رب العالمين".

إلى من بلغ الرسالة ، وأدى الأمانة و نصح الأمة ، إلى الذي أضاءت قلوب المؤمنين ببركات أنواره، و تجلت الأرواح في بديع أسراره إلى نبي الرحمة و العالمين "سيدنا محمد" عليه أفضل الصلاة و أزكى التسليم.

إلى الشمس التي تشرق في أفقي. يا وردا في العمر شذاه ،يا كل الدنيا يا أملي ،يا أنت الإخلاص و معناه ، أنت العطاء من ربي فماذا أحيا لولاه، فأنت بحر من الخير و البحر تدوم عطاياه ،إلى " أمي الحبيبة "حفظك الله ورعاك يا بلسم عمري و ظلي الظليل.

إلى من كلله الله بالهبة و الوقار ، إلى من علمني العطاء بدون إنتظار ،إلى من أحمل إسمه بكل إفتخار، أرجو من الله أن يمد في عمرك لترى ثمارا قد حان قطافها بعد طول إنتظار و ستبقى كلماتك نجوى أهتدي بها اليوم و في الغد و إلى الأبد"والدي العزيز"

إلى من هم في الفؤاد مشاعل الإيمان،و في محبتي لهم فيض من الوجدان،للذين حبههم في الروح متصل و الفكر فيهم وإن غابوا منشغل،إلى الذين حبههم يجري في عروقي و يلهج بذكراهم فؤادي "إخوتي :عبد المؤمن و ريتاج".

إلى صانعي الأجيال و بناء المجتمع "أساتذتي الأفاضل" و كل من علمني حرفا من الإبتدائي إلى الجامعي.

إلى كل من جمعني بهم جدران السكن الجامعي و إلى كل "زملائي و صديقاتي في الجامعة" إلى من سرت معهم سويا نشق الطريق نحو النجاح و الإبداع.

إلى كل من يؤمن بأن بذور التغيير في ذاتنا و في أنفسنا قبل أن تكون في أشياء أخرى.إ

لى كل "الأهل و الأقارب" . إلى كل من نساه قلبي و لم ينساه قلبي أهديكم هذا العمل و راجين من الله عز و جل القبول و النجاح.

مرورة

إهداء

الشكر الأول دائما للمولى عز وجل الذي يسر لنا أمرنا وهون لنا الصعاب حتى إنهاء هذا العمل فالحمد لله

حمدا يليق بكماله وثناء يليق بعظمته وفضله علينا وعلى الناس آجمعين وصلي وسلم على خير خلقه سيدنا محمد رسول الله صلى الله عليه وسلم.

إلى روح حياتي وسبب نجاحي، إلى صاحبة القلب الواسع والعقل النافع أُمِّي الغالية التي أفضت علي بدعواتها و بركاتھا... بارك الله في عمرها أُمِّي.

إلى ولي نعمتي وسندي طيلة حياتي أبي عسى أن يجعل الله هذا في ميزان حسناته.

وإلى من يحملون في عيونهم ذكريات طفولتي إلى أقرب الناس إلى قلبي... إلى من غمروني بحبهم و حنائهم و خوفهم علي إخواني (أمينة، فاطمة الزهراء، إلهام، سلسبيل وعبد الكريم)

إلى الصديقات اللاتي شاركتني في أيامي بجلوها و مرها، بدفئها و برودتها... وئام و إيمان وسارة و هبة الله و مروة وراوية.

إلى كل افراد عائلتي دون إستثناء.

إلى جميع أستاذتي الكرام طيلة مشواري الدراسي.

فردوس



شكر و عرفان

قال تعالى "لئن شكرتم لأزيدنكم" سورة إبراهيم الآية 07.

ولقول رسول الله صلى الله عليه وسلم "من لم يشكر الناس لم يشكر الله"

وكما قيل:

علامة شكر المرء إعلان حمده فمن كتم المعروف منهم فما شكر

فالشكر الأول و الأخير لله العلي العظيم.

أتقدم بجزيل الشكر و جميل العرفان و سمو الإمتنان للأستاذة المشرفة "بلعكروم كريمة" و التي كانت لنا دافعا قويا و محفزا كبيرا فلها علينا فضل كبير و لها منا كل الشكر و التقدير.

ويطيب أن أتقدم بخالص الشكر و التقدير إلى الأستاذة مساعدة المشرفة "صفاء بسرة" التي كانت لنا السند و العون فلها فضل كبير علينا و لها منا كل الشكر و التقدير ، كما أتقدم بالشكر إلى أساتذة اللجنة المناقشة "غرياني رشيد" و "بعطوش منى" على تفضلهم بقبول مناقشة هذه المذكرة و تقديم الملاحظات و التوجيهات السديدة ، كما نتوجه بجزيل الشكر إلى فريق مخبر مركز البحث العلمي و التقني في التحاليل الفيزيائية و الكيمائية ببوإسماعيل-الجزائر العاصمة- و خاصة السيد "سايب فوزي" و كل أساتذة "بجامعة قاصدي مرباح ورقلة" على مرافقتهم لنا طيلة المسار الجامعي.

شكر الـكم جميعا

الفهرس:

II - I	إهداء
III	شكر و عرفان
IV	الفهرس:
VIII	قائمة الأشكال:
XI	قائمة الجداول:
XII	قائمة الرموز:
XIII	قائمة الإختصارات:
1	مقدمة عامة:

الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الشفافة الناقلة

4	مقدمة:
4	I - 1 - الأكاسيد الشفافة الناقلة:
4	I - 1 - 1 - مفهوم الأكاسيد الشفافة الناقلة:
4	I - 2 - البنية الالكترونية للأكاسيد الشفافة الناقلة:
6	I - 3 - تطعيم الأكاسيد الشفافة الناقلة:
7	I - 4 - الخواص الكهربية للأكاسيد الشفافة الناقلة:
7	I - 4 - 1 - عرض الشريط الممنوع:
8	I - 5 - الخواص الضوئية للأكاسيد الشفافة الناقلة:
8	I - 5 - 1 - النفاذية Tt :
8	I - 5 - 2 - الانعكاسية Rt :

8	I-5-3- الإمتصاصية A :
9	I-5-4- معامل الإمتصاص α :
9	I-6- تطبيقات الأكاسيد الشفافة الناقلة:
10	I-7- معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة:
11	I-8- أكسيد الزنك:
11	I-8-1- مفهوم أكسيد الزنك:
12	I-8-2- الخصائص البنيوية لأكسيد الزنك:
13	I-8-3- الخصائص الضوئية (البصرية):
13	I-8-4- الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك:
14	I-8-5- تطبيقات أكسيد الزنك:
14	I-8-5-1- الخلايا الشمسية:
15	I-8-5-2- حساسات الغاز:
15	I-8-5-3- الصمامات الباعثة للضوء:
16	I-9- أكسيد القصدير (SnO_2):
16	I-9-1- تعريف أكسيد القصدير (SnO_2):
17	I-9-2- الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير:
18	I-9-3- الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير:
19	I-9-4- تطبيقات أكسيد القصدير:

الفصل الثاني: طرق ترسيب الطبقات الرقيقة و تقنيات التحليل

16	مقدمة:
16	II-1- مفهوم الطبقات الرقيقة:
17	II-2- مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:

17	3-II-تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة:
18	II-3-1-الطرق الفيزيائية:
18	II-3-1-1-الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) (Physical Vapor Deposition):
21	II-3-2-الطرق الكيميائية:
21	II-3-2-1-الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):
22	II-3-2-2-تقنية هلام-سائل (sol-gel):
24	II-3-2-3-تقنية الرش الكيميائي الحراري CSP:
27	II-4-آليات نمو الأغشية الرقيقة:
27	II-4-1-التنويه (Nucleation):
27	II-4-2-الإلتحام (Aggregation):
28	II-4-3-النمو (Croissance):
29	II-5-تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة:
29	II-5-1-الخصائص البنيوية:
30	II-5-1-1-إنعراج الأشعة السينية X:
32	II-5-1-2-التحليل باستعمال مطيافية فلورة الأشعة السينية (XRF):
35	II-5-1-3-التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR):
38	II-5-2-الخصائص المورفولوجية:
38	II-5-2-1-المجهر الماسح الإلكتروني (MEB):
40	II-5-3-الخصائص الضوئية:
40	II-5-3-1-التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-V):
44	II-6-التحفيز الضوئي (photochemicals):
44	II-6-1-تعريف التحفيز الضوئي:

45 II-6-2- كيف تتم عملية التحفيز الضوئي:

الفصل الثالث: تحضير الطبقات و تحليل النتائج و مناقشتها.

35 المقدمة:

35 III-1- تحضير الطبقات الرقيقة بواسطة الرش الانحلاي الحراري:

35 III-1-1- إختيار الركائز:

35 III-2-1- تحضير الركائز:

36 III-2-1- تحضير المحاليل:

36 III-1-2-1- محلول أكسيد الزنك المطعم بالفضة (Ag-ZnO):

36 III-2-2-1- تحضير محلول أكسيد القصدير SnO_2 :

37 III-2- ترسيب العينات:

38 III-3- خصائص الطبقات المحضرة (النتائج و المناقشة):

38 III-3-1- الخصائص البنيوية:

38 III-3-1-1- فلورة الاشعة السينية XRF:

40 III-3-1-2- طيف الاشعة FTIR:

41 III-3-2- الخصائص المرفولوجية:

41 III-3-2-1- المجهر الماسح الالكتروني MEB:

43 III-3-5- الخصائص البصرية:

44 III-3-5-1- النفاذية:

46 III-3-5-2- الفاصل الطاقى (فجوة الطاقة):

48 III-6- التحفيز الضوئي:

54 خلاصة عامة:

75 قائمة المراجع و المصادر:

قائمة الأشكال:

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة		
5	مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة، شبه الناقلة و العازلة.	(1-I)
11	أكسيد الزنك في شكله الطبيعي	(2-I)
11	أكسيد الزنك على شكل مسحوق.	(3-I)
12	التركيب البلوري لأكسيد الزنك: (أ) Zinc belende ، (ب) Wurtzite ، (ج) Rocksalt.	(4-I)
16	رسم تخطيطي لخلية "LED" على أساس طبقات من أشباه النواقل.	(5-I)
17	الخلية الأساسية لأكسيد القصدير	(6-I)
الفصل الثاني: طرق ترسيب الطبقات الرقيقة و تقنيات التحليل		
18	يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.	(1-II)
19	رسم يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ.	(2-II)
20	رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي.	(3-II)
20	رسم يوضح تقنية الإقتلاع بالليزر.	(4-II)
21	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي CVD.	(5-II)
23	يوضح رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس.	(6-II)
23	رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي.	(7-II)
24	جهاز رش الإنحلال الحراري المستعمل في التجريب.	(8-II)
26	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالإنحلال الحراري.	(9-II)
27	رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة.	(10-II)
28	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام.	(11-II)
28	رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة	(12-II)

29	أنماط نمو الطبقات الرقيقة.	(13-II)
30	مخطط يوضح إنعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية.	(14-II)
32	رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية (DRX).	(15-II)
32	جهاز إنعراج الأشعة السينية (DRX).	(16-II)
33	الانتقالات الإلكترونية المسببة لظاهرة الفلورة.	(17-II)
34	جهاز فلورة الأشعة السينية (XRF)	(18-II)
36	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء المستعمل في التجريب.	(19-II)
37	إمتصاص الأشعة تحت الحمراء	(20-II)
37	مخطط مبدأ عمل جهاز المطيافية تحت الحمراء.	(21-II)
39	تفاعل الإشعاع الإلكتروني والمادة.	(22-II)
39	المجهر الماسح الإلكتروني (MEB) المستعمل في التجريب.	(23-II)
40	رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية.	(24-II)
41	طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي.	(25-II)
42	جهاز الأشعة فوق البنفسجية المستعمل في التجريب.	(26-II)
42	منحنى تغيرات $(ahv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) .	(27-II)
44	. منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة (hv) .	(28-II)
45	رسم يوضح عملية التحفيز الضوئي	(29-II)
الفصل الثالث: تحضير العينات و تحليل النتائج و مناقشتها.		
37	أهم المواد المستعملة في مراحل تحضير المحلول.	(1-III)
38	صورة تمثل تقنية وجهاز الرش الكيميائي الحراري المستعمل (مخبر الإشعاع والبلازما و فيزياء السطوح LRPPS) والطبقة الرقيقة $\text{SnO}_2/\text{Ag-ZnO}$.	(2-III)
40	طيف FTIR للأغشية الرقيقة	(3-III)
42	يوضح صورة للماسح المجهرى MEB للعينه $\text{SnO}_2/\text{Ag-ZnO}$.	(4-III)
43	يوضح صورة للماسح المجهرى MEB للعينه $\text{Ag-ZnO} / \text{SnO}_2$,	(5-III)
44	تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي	(6-III)

45	تغيرات الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي	(7-III)
46	يوضح قيم فجوات الطاقة لمختلف العينات.	(8-III)
48	نتائج التحفيز الضوئي بعد مرور 150 د.	(9-III)
49	الإمتصاصية لمحلول أزرق الميثيلين بدلالة الطول الموجي λ باستعمال (a: العينة ZnO، b) العينة Ag-ZnO/SnO ₂ كمحفز ضوئي.	(10-III)

قائمة الجداول:

الصفحة	عنوان الجدول	الجدول
الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة.		
8	يبين الفاصل الطاقوي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة	(1-I)
11	يوضح بعض الخصائص العامة لأكسيد الزنك	(2-I)
14	الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك	(3-I)
18	يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد القصدير	(4-I)
الفصل الثالث: تحضير العينات و تحليل النتائج و مناقشتها.		
39	نتائج التحليل الكيميائي للعيينة $\text{SnO}_2/\text{Ag-ZnO}$ بواسطة XRF	(1-III)
41	يوضح تردد و نوع الروابط الموجودة في العينة $\text{SnO}_2/\text{Ag-ZnO}$ و العينة $\text{Ag-ZnO}/\text{SnO}_2$.	(2-III)
47	قيم الفاصل الطاقوي للأغشية الرقيقة	(3-III)

قائمة الرموز :

الرمز	المقدار الفيزيائي	الوحدة
E_g	الفاصل الطاقي (فجوة الطاقة الممنوعة)	eV
E_c	طاقة حزمة النقل	eV
E_v	طاقة حزمة التكافؤ	eV
E_f	طاقة مستوى فيرمي	eV
α	معامل الإمتصاص	cm^{-1}
I_0	شدة الضوء الوارد	--
I_{Tt}	شدة الضوء النافذ	--
I_R	شدة الضوء المنعكس	--
A	الإمتصاصية	--
I_A	شدة الضوء الممتص	--
λ	طول الموجة الواردة على المادة	A°
R	الإنعكاسية	--
T	النفاذية	--
$h\nu$	طاقة الفوتون	eV
E_u	طاقة أورباخ	meV
d_{hkl}	مسافة بين المستويات البلورية	A°
θ	زاوية الإنعراج	$^\circ$
M	الكتلة	Kg
M	الكتلة المولية	g/mol
C	التركيز المولي	mol/l
V	الحجم	l

قائمة الاختصارات:

الرمز	المعنى بالعربية
TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة
ZnO	أكسيد الزنك
SnO ₂	أكسيد القصدير
Bc	حزمة النقل
Bv	حزمة التكافؤ
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة
PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة
DRX	إنعراج الأشعة السينية
UV-Vis	الأشعة فوق البنفسجية- المرئية
FTIR	تحويل فورييه للطيف بالأشعة تحت الحمراء
MEB	الماسح المجهر الإلكتروني
XRF	فلورة الأشعة السينية

مقدمة عامة:

مقدمة عامة:

لقد أدى إكتشاف أشباه الموصلات إلى إحداث ثورة في عالم الإلكترونيات ،فأصبحت بذلك جزءا مهما في حياتنا اليومية ،وبالتالي فهي تعتبر عصب الحياة الإقتصادية والتجارية في العالم ، التي أدت إلى تطوير تكنولوجيا النانو وذلك بإستخدامها كأغشية رقيقة ،حيث تعد دراسة المواد المرسبة بشكل طبقة رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بالشكل الطبيعي[1].

من أبرز أنواع الأغشية الرقيقة نذكر أغشية الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) التي تمتاز بشفافية بصرية جيدة في المجال المرئي و موصلية كهربائية عالية.و التي أدت إلى تطور كبير في عدة ميادين منها :الإلكترونيات،الطب،الكهروضوئية بالإضافة إلى مجالات أخرى[2].ومن أبرز الأكاسيد الشفافة الناقلة :أكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد القصدير (SnO_2) والذان يعدان إحدى أشباه الموصلات واسعة الإستخدم وذلك لخصائصهما البصرية و الكهربائية الفريدة و المميزة، كما أن نفاذيتهما العالية في المنطقة المرئية و تحت الحمراء القريبة جعلتهما يستخدم في الكثير من التطبيقات الكهروضوئية كالأخلايا الشمسية ،شاشات العرض، المتحسسات الغازية و الكيميائية[3].إن الدراسات و الأبحاث في مجال إستخدام الأكاسيد الشفافة الناقلة أدى إلى تطورات أخرى في مختلف تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة وزيادة جودتها و الاعتماد على مختلف تقنيات المعاينة لتحديد البنية و الخصائص[4] .

ومن هذا المنطلق ستنطرق في مذكرتنا هذه إلى تحضير و معاينة الأغشية الرقيقة المتعددة الطبقات من أكسيد الزنك المطعم بالفضة و أكسيد القصدير و قد قسمنا عملنا هذا إلى ثلاث فصول تناول كل فصل مايلي:

الفصل الأول:ستنطرق إلى مفاهيم عامة عن أنصاف النواقل و الأكاسيد الشفافة الناقلة بالإضافة إلى الخواص الكهربائية و الضوئية لها ثم نختص بالدراسة إلى أحد هذه الأكاسيد الشفافة و الذي هو أكسيد الزنك(ZnO) و أكسيد القصدير (SnO_2) (خصائصهما،تطبيقاتهما).

الفصل الثاني:تحت عنوان:"طرق ترسيب الطبقات الرقيقة و تقنيات التحليل"،حيث سنتناول في هذا الفصل دراسة تعريفية للأغشية الرقيقة بالإضافة إلى التقنيات التجريبية المستعملة في الترسيب الفيزيائية منها و الكيميائية ،ولقد

إهتمنا بتقنية الرش بالإنحلال الحراري التي سنعملها في هذا العمل . كما سنتطرق إلى شرح موجز لبعض الطرق و أجهزة المعاينة و تشخيص الأغشية الرقيقة المستعملة في تعيين مختلف خصائص الأغشية منها: تقنية إنعراج الأشعة السينية، فلورة الأشعة السينية (XRF)، الماسح المجهر الإلكتروني (MEB) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء IR لمعرفة الخصائص البنيوية، و لتحديد الخصائص الضوئية تطرقنا إلى تقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV – Vis) والتحفيز الضوئي.

الفصل الثالث: قمنا أولاً بعرض خطوات العمل التجريبي إنطلاقاً من وصف التركيب التجريبي و إلى خطوات تحضير المحاليل (محلول ZnO و محلول SnO₂) و من ثم ترسيب الأغشية الرقيقة. ومن ثم عرض أهم النتائج التجريبية المتحصل عليها و تحليلها و مناقشتها .

الفصل الأول :

عموميات حول الأكاسيد الشفافة الناقلة

مقدمة:

تعتمد كفاءة المركبات الإلكترونية الحديثة على تطور المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها و عادة ما تكون الطبقات الرقيقة و خاصة الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مثل :أكسيد الزنك (ZnO) ،أكسيد القصدير SnO₂، أكسيد الانديوم In₂O₃... إلخ . حظيت هذه المواد مؤخرا بإهتمام كبير من طرف الباحثين نظرا لأهميتها من حيث التنوع و الوفرة و التركيب ، و قد تم إقتراح أن تكون هذه العائلة من أفضل العائلات المدروسة لإحتوائها على خواص فيزيائية متنوعة مثل البنية المورفولوجية ،الخواص الضوئية و الكهربائية بعد تطعيم هذه الأكاسيد بالعناصر المناسبة[5].

و في فصلنا هذا سنتطرق لدراسة الأكاسيد الشفافة الناقلة (مفهومها، خصائصها ،مميزاتها...) ،وسنعرض في الأخير أكسيد الزنك و أكسيد القصدير اللذان سيكونان محل دراستنا مع ذكر خصائصهما وتطبيقاتهما العملية.

I -1- الأكاسيد الشفافة الناقلة:**I-1-1- مفهوم الأكاسيد الشفافة الناقلة:**

اكتشفت الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) في بداية القرن العشرين من طرف العالم Badeker سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO)[1] ، وتمتاز هذه الطبقة بكونها موصلة وشفافة، وكانت هذه أول ملاحظة ساهمت في ظهور موضوع جديد للبحث، بحيث أدت الاكتشافات إلى ظهور العديد من مواد TCO نذكر منها $Cd_2 Sn O_4$, $CdSnO_2$, $In_2O_3: Sn Cd InOx$, $SnO_2 :F$, $SnO_2: Cd$, $In_2O_3SnO_2$ ، وأصبح الحصول على مثل هذه المواد التي تملك أفضل شفافية للضوء المرئي وفي نفس الوقت ناقلة جيدة هو التحدي الصناعي المهم[6].

I -2- البنية الإلكترونية للأكاسيد الشفافة الناقلة:

تصنف الأكاسيد الشفافة الناقلة إلى ثلاثة أقسام:

- مواد ناقلة: في المواد الصلبة يكون إنتقال الإلكترونات في هذه الحالة إحتل مستوى معين من الطاقة، أما في الفلزات يعود السبب إلى أن حزمة النقل مليئة بالإلكترونات و فجوة الطاقة بينها تكون صغيرة جدا تكاد

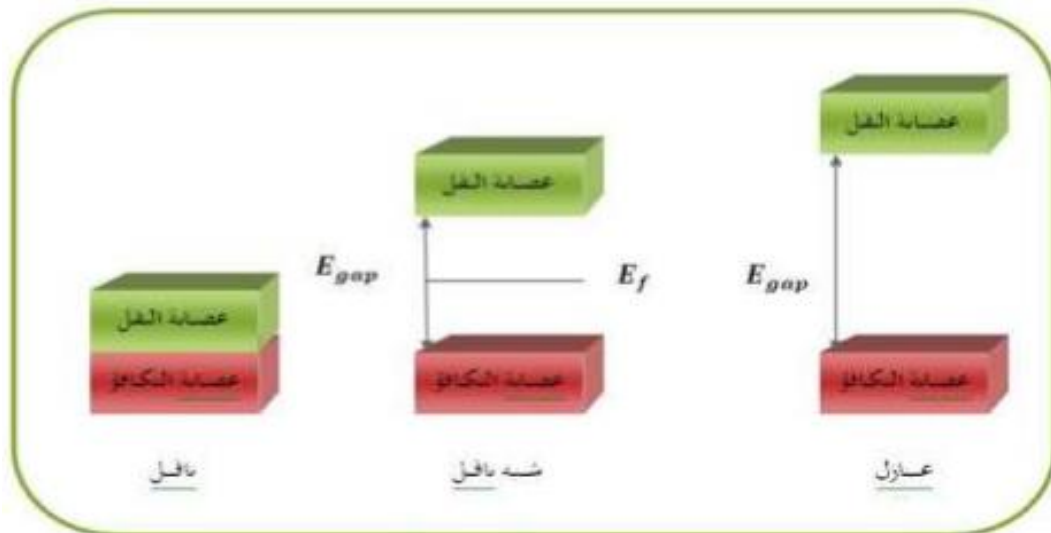
تعمل، بحيث يستطيع من خلالها الإلكترون اجتيازها عن طريق إكتسابه طاقة مساوية له أو أكثر بسبب تداخل عصابة النقل و عصابة التكافؤ.

• **أنصاف النواقل:** يعتمد التوصيل الكهربائي في هذه الحالة على كمية الطاقة المكتسبة من الإلكترونات الموجودة في حزم التكافؤ و مدى قدرتها على اجتياز فجوة الطاقة المحظورة، التي تفصل بين عصابة النقل و عصابة التكافؤ.

• **العوازل:** تكون فيها عصابة التوصيل خالية تماما من الإلكترونات على عكس عصابة التكافؤ و التي تكون مملوءة بالإلكترونات وفجوة الطاقة بينهما كبيرة جدا تفوق 5eV.

تنسب TCO إلى أنصاف النواقل، لأن قيمة الفاصل الطاقى تقدر ب 3eV مما أكسبها ناقلية جيدة و شفافية عالية جدا [8,7].

كما تصنف المواد الصلبة من حيث قابليتها للتوصيل الكهربائي إلى مواد ناقلة، مواد عازلة، مواد شبه ناقلة، موصلات فائقة و أشباه معادن اعتمادا على تركيب الحزم الطاقية للمادة وكذا على مقدار فجوة الطاقة الممنوعة والتي تفصل حزمة التوصيل وحزمة التكافؤ [10,9] كما يظهر في الشكل (1-I) :



الشكل (1-I): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة، شبه الناقلة و العازلة [11].

توجد مجموعة مميزة للمواد شبه الناقلة لها فجوة واسعة أو تفوق 3eV وهي شفافة بصريا في المجال المرئي ($400 < \lambda < 800\text{nm}$) بشفافية عالية قد تفوق % 80 و لها ناقلية كهربائية قريبة لناقلية المعادن، تدعى بالأكاسيد الموصلة الشفافة وهي عبارة عن أكاسيد معادن، أي أنها متكونة من ذرات معدن و ذرات أكسجين، ويرمز لها بالرمز (M_xO_y) حيث (M) تمثل الرمز الكيميائي للمعادن و (O) الرمز الكيميائي للأكسجين ، Y و X أعداد ستوكيومترية مثل ZnO, SnO_2 ومن بين مميزاتا إرتفاع توصيليتها و نفاذيتها البصرية. تمتلك الأكاسيد الشفافة فائضا من الإلكترونات وذلك نتيجة عيوب بنيوية ،خلل ستوكيومتري للأكسيد،أو التطعيم بالمواد المناسبة وهذا يشير إلى أن عصابة التوصيل تكون مليئة بالإلكترونات في درجة حرارة الغرفة ،يعتبر أكسيد الزنك (ZnO) من المركبات نصف الموصلة الشفافة المهمة بسبب إمتلاكها فجوة طاقة واسعة تقدر ب (3.3eV) و طاقة تنشيط كبيرة (60eV) عند $T=27\text{K}$ [12].

I-3- تطعيم الأكاسيد الشفافة الناقلة:

إن التطعيم في الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) يعتمد عموما على التطعيم من (نوع n). لقد تم أول تطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من (نوع n) في 1947 من طرف العالم J.M. Mochel حيث عمد إلى تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) بالأنتموان (Sb). ولقد قامت في السنوات الأخيرة عدة دراسات حول التطعيم من (نوع P).

• التطعيم من (نوع n):

يعتمد هذا النوع من التطعيم على إستبدال ذرات المعدن أو الأكسجين. ويعتمد ذلك على حجم التطعيم و مدى إنحلاله وذوبانه في شبكة الأكسيد الناقل الشفاف. كما و أنه يمكن تطعيم أكسيد القصدير (SnO_2) بالعناصر التالية: الفلور (F)، الأنتمون (Sb)، النيوبيوم (Nb)، التنتالوم (Ta)، وكذلك بعض المعادن و المتمثلة في : النحاس (Cu)، الحديد (Fe)، الكوبالت (Co)، و النيكل (Ni) حتى أكسيد الزنك الذي يطعم عموما بالألمنيوم Al يمكن أن يطعم كذلك بالغالسيوم (Ga) و الأنديوم (In) [12].

• التطعيم من (نوع P):

تكون الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الأساسية من نوع (n) و بالتالي فإن تطعيم من نوع (p) للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بقي محل البحث و الدراسات ففي السنوات الأخيرة قامت مجموعة دراسات بالعمل على تطعيم الأكاسيد الشفافة من النوع (p) ويعتبر أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالنوع (p) و هو الأكثر دراسة ويتم الحصول عليه بإستبدال الأكسجين بواسطة ألنيوم الأزوت (Al-N) و كذلك الأزوت (N)[13].

I-4- الخواص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الناقلة:

للأكاسيد الناقلة الشفافة خصائص كهربائية و ضوئية مهمة فأصبحت بذلك محل دراسة الباحثين لتطويرها والإستفادة منها، وذلك لشفافيتها العالية للضوء و الناقلية الكهربائية الجيدة و تقنية الترسيب المتبعة.

I-4-1- عرض الشريط الممنوع:

تميز الأكاسيد الشفافة بشريط ممنوع عريض (فجوة طاقة) تتغير من 3eV إلى 5 eV يعتمد هذا العرض على عدة عوامل منها :

نوع مركبات المحلول وكذلك طريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب [14].

الجدول (1-1): يبين الفاصل الطاقوي لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة [15]:

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

I-5- الخواص الضوئية للأكاسيد الشفافة الناقلة:

عند تسليط شعاع ضوء على مادة شبه ناقلة، جزء من هذا الشعاع ينعكس وآخر ينفذ والجزء الثالث يتم إمتصاصه داخل المادة ومن أهم الخصائص البصرية نجد مايلي [1]:

I-5-1- النفاذية (T_t):

تعرف النفاذية (T_t) على أنها النسبة بين الشدة الضوئية النافذة I_{T_t} عبر المادة المدروسة و الشدة الضوئية الواردة I_0 على سطحها و يعبر عنها رياضيا بالعلاقة التالية [12]:

$$T_t(\%) = \left(\frac{I_{T_t}}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (1-I)$$

I-5-2- الانعكاسية (R_t):

تعرف الانعكاسية (R_t) بأنها النسبة بين الشدة الضوئية المنعكسة I_{R_t} على سطح المادة و الشدة الضوئية الواردة عليها I_0 وتعطى بالعلاقة التالية [12]:

$$R_t(\%) = \left(\frac{I_{R_t}}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (2-I)$$

I-5-3- الإمتصاصية (A):

إن الإمتصاصية لمادة معينة هي عبارة عن النسبة بين شدة الشعاع الضوئي الممتص I_A من طرف المادة وشدة الشعاع الضوئي الوارد I_0 عليها وتعطى بالعبارة [16]:

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad (3-I)$$

I-5-4- معامل الإمتصاص (α):

يعرف معامل الإمتصاص α بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه إنتشارا لموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الإمتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل (فجوة الطاقة) ونوع الإنتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة من الممكن حساب معامل الإمتصاص بتطبيق قانون بيير لامبرت بالعلاقة التالية [17]:

$$T = (1 - R)\exp(-\alpha d) \quad (4 - I)$$

حيث:

α : معامل الإمتصاص (cm^{-1}).

d : سمك الطبقة (cm).

T و R : يمثلان النفاذية والانعكاسية على الترتيب.

I-6- تطبيقات الأكاسيد الشفافة الناقلة:

تستعمل الأكاسيد الشفافة الناقلة على نطاق واسع في العديد من التطبيقات التي تسعى معظمها إلى هذا المزيج بين الشفافية البصرية مع التوصيل الكهربائي نذكر منها:

- الشاشات المسطحة.
- تجويف الليزر.
- المرايا و الكهروضوئية الكهربائية.
- الحماية الكهرومغناطيسية.
- جهاز إستشعار الغاز.
- النوافذ العاكسة للحرارة (المباني والأفران).
- شاشة التحكم باللمس.

- ديود عضوي.

- الخلايا الشمسية [18].

I -7- معايير إختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة:

بالنسبة لكل تطبيق يكون الأكسيد الناقل الأكثر ملائمة هو الذي لديه شفافية بصرية جيدة في المجال المرئي والتوصيلية الكهربائية مرتفعة. يعتبر السمك، درجة حرارة الترسيب، السمة والتكلفة من العوامل التي تؤثر على إختيارالمادة الموصلة الشفافة مثلا يرجع الإستخدام المحدود ل(ITO) في الكهروضوئية المرنة إلى هشاشة الطبقات الرفيعة من(ITO).

وفي هذا السياق تم إقتراح مقدار يربط بين الخصائص الكهربائية والظوئية للأكاسيد (TCO) من طرف العالم

(G ekcaah) سنة 1976 ويعرف بالنسبة بين النفاذية T والمقاومة السطحية R_s ويسمى بمعامل الجودة ووحدته Ω^{-1}

ويرمز له بالرمز F_{TC} ويعطى بالعلاقة التالية [14]:

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (5-I)$$

حيث :

F_{TC} : معامل الجودة Ω^{-1}

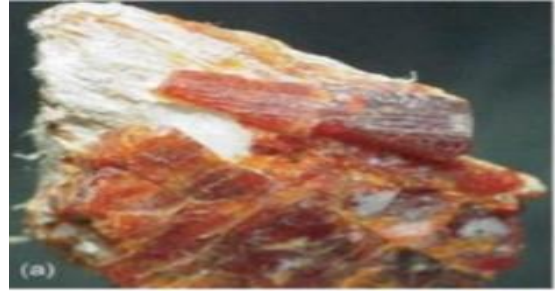
T: النفاذية.

R_s : المقاومة السطحية Ω .

I-8- أكسيد الزنك:**I-8-1- مفهوم أكسيد الزنك:**

يتوفر أكسيد الزنك في شكله الطبيعي تحت إسم الزنك "Zincite" الشكل (I-2)، يتواجد أيضا على شكل مسحوق الشكل (I-3). عديم الرائحة ذو لون أبيض يميل إلى الإصفرار عند التسخين ولديه بعض المزايا ككونه غير قابل للاحتراق أو الانفجار في حالة وجود حريق.

وهو مادة غير سامة قبيل الذوبان في الماء. وخصائصه الفيزيائية جعلته من بين أكثر أشباه النواقل إستخداما في عدة تطبيقات مثل: الموجات الضوئية، أجهزة إستشعار الغازات، المحفزات، الخلايا الشمسية، المكثفات... إلخ [4].



الشكل (I-3): ZnO على شكل مسحوق [19]

الشكل (I-2): ZnO في شكله الطبيعي [19]

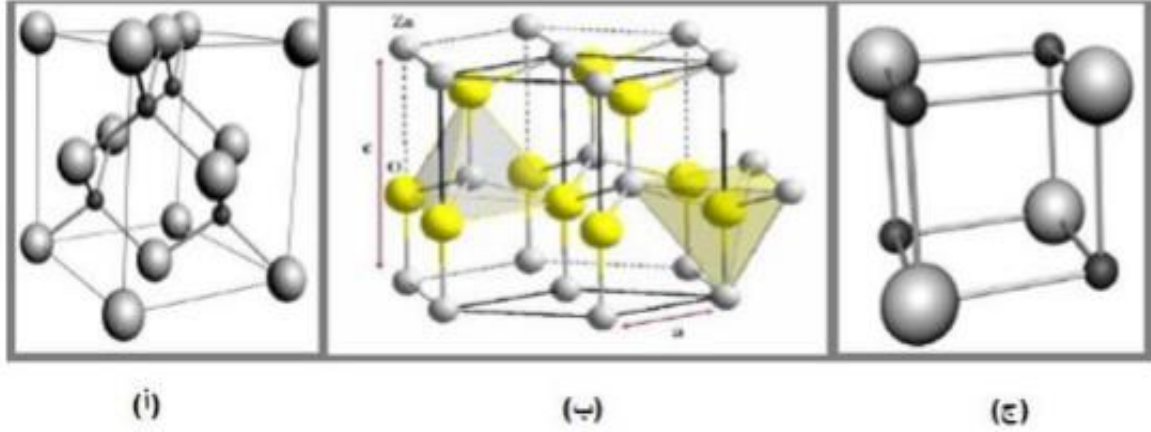
الجدول (I-2): يوضح بعض الخصائص العامة لأكسيد الزنك. [20]

ZnO	الخصائص
81.37	الكتلة المولية (g/mol)
Soluble	الذوبانية في الماء (mg/l)
1975	نقطة الإنصهار (C°)
-348.3	الانتالبية عند 298k
43.6	الأنتروبي (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)

I-8-2- الخصائص البنيوية لأكسيد الزنك:

ينتمي أكسيد الزنك إلى المجموعة (IV-II) في الجدول الدوري وهو نصف ناقل من نوع n يتبلور ZnO على ثلاثة

أشكال: Wurtzite، Zinc Belende، وRocksalt [21] كما هو موضح في الشكل (4-I).



الشكل (4-I): التركيب البلوري لـ ZnO (أ) Zinc belende، (ب) Wurtzite، (ج) Rocksalt [22].

توضح الخلية السداسية Wurtzite بثلاثة ثوابت a, c, u حيث تعرف على أنها طول الرابطة (Zn-O) موازية

للمحور (c) و النسبة بين $c/a=1.6019$ تكون العبارة كالتالي:

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (6-I)$$

تتموضع ذرات الزنك و الأكسجين في الخلية كالتالي:

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

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

يحيط بكل ذرة زنك 4 ذرات أكسجين و العكس بالعكس، يعطي الشكل (4-I) توزيع ذرات Zn و O في هيكل

السداسي "Wurtzite"، تأخذ ذرات Zn و O 40% من حجم البلورة و يتم ترك مسافات فارغة بنصف قطر

0.95 \AA ، كما نلاحظ أن أيونات O^{2-} مرتبة في شبكة سداسية مدمجة، تحتل أيونات Zn^{+2} نصف مواقع الخلايا

لرباعي السطوح بنفس ترتيب أيونات الأكسجين الشكل (4-I). هذه الشبكة يكون نموها البلوري وفق المحور C أي

[21](001).

I-8-3- الخصائص الضوئية (البصرية):

أكسيد الزنك هو مادة شفافة ذات قرينة انكسار 0.2 في شكله الصلب، أما في حالة الطبقات الرقيقة فيتراوح معامل انكساره بين 2.3 و 2.2 ، بحيث يختلف معامل الانكسار و الامتصاص تبعاً لظروف إنتاج هذه كما أنه يمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية و انعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء. [14].

I-8-4- الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك:

أكسيد الزنك هو شبه ناقل من المجموعة (II-VI) التي لديها فاصل طاقي واسع و الذي يقدر ب ($E_g > 3.3\text{eV}$) وبالتالي يصنف من أنصاف النواقل ذات الفاصل الواسع، بحيث تختلف قيمة هذا الفاصل تبعاً لطريقة التحضير و معدل التطعيم بين 3.1-3.4eV، وقد تتغير هذه الخصائص بشكل واسع عن طريق تغيير نسبة التطعيم أو السمك أو طريقة تحضير العينات و العديد من المعايير الأخرى، يتم إنتقال الإلكترونات في أكسيد الزنك من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل بطريقة مباشرة (إنتقال مباشر للإلكترونات). بالإضافة لذلك فهو يمتلك طاقة إرتباط (60mev) في درجة حرارة الغرفة و الإستقرارية الكيميائية عالية، بالإضافة إلى ذلك فهو يحتوي على العديد من الخصائص موضحة في الجدول التالي [16]:

الجدول (I-3): الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك [16].

مباشرة	طبيعة الفاصل الطاقى
3.4eV	عرض الفاصل الطاقى
$3.4\text{eV} \pm 0.02$	عرض الفاصل الطاقى عند 300 K
n	نوع التوصيل
$0.28m_0$	الكتلة الفعالة للإلكترونات
$0.6 m_0$	الكتلة الفعالة للفجوات
$3.71 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	الكثافة عند BC
$1.16 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$	الكثافة عند BV
$2.2 \times 10^7 \text{cm.s}^{-1}$	السرعة الحرارية للإلكترونات
$1.5 \times 10^7 \text{cm.s}^{-1}$	السرعة الحرارية للثقوب
$10^6 \Omega.\text{cm}$	المقاومة القصوى

I-8-5- تطبيقات أكسيد الزنك:

I-8-5-1- الخلايا الشمسية:

هي أنظمة تتكون من مواد شبه موصلة لها القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية و وهذا راجع إلى تأثير الضوء على هذه المواد، حيث يتم إمتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتعمل هذه الطاقة على إثارة الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل ، كما تتحسن كفاءة أو مردود هذه الخلايا من خلال دمج الطبقات الرقيقة كشبه الموصل من النوع n من أجل توسيع مساحة السطح الفعال و زيادة التفاعل مع

الضوء، بالإضافة إلى ذلك يمكننا توسيع طيف الإمتصاص للضوء من خلال تطعيمه بالمواد، وبالتالي يمكننا التحسين في مردود هذه الخلايا [23].

I-8-5-2- حساسات الغاز:

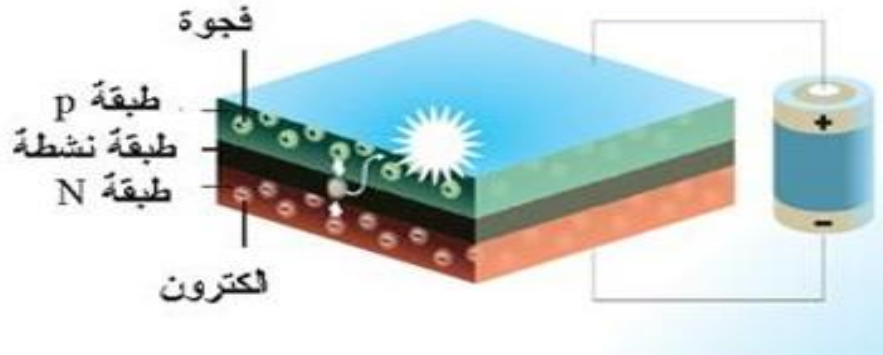
هي أجهزة تتكون من أنصاف نواقل تقوم بالكشف على الغازات وذلك إستنادا على تأثير التفاعل (غاز- صلب)، وبشكل خاص على إمتصاص جزيئات الغاز المكثفة على السطح الحساس بحيث يؤدي تكاثف هذه الجزيئات إلى حدوث تفاعلات أكسدة و إختزال على السطح والتي تؤدي إلى تغير المقاومة الكهربائية أو الخصائص الضوئية للجهاز (قرينة الإنكسار).

في حالة وجود غازات معينة يمكن أن تتغير المقاومة الكهربائية بشكل كبير بطبيعة الغاز المحيطة به و تستخدم أجهزة كشف الغازات المركبة المصنوعة من أكسيد الزنك على غاز ثنائي النتروجين و أول أكسيد الكربون [24]

I-8-5-3- الصمامات الباعثة للضوء:

يختصر إسم الصمام الباعث للضوء ب"LED" و هي أول حرف من كلمات "Light Emitting Diodes" بالصمام الثنائي هو أصغر أداة مصنعة من مواد أشباه الموصلات [25]. يتكون الصمام الثنائي الباعث للضوء من مواد أشباه موصلة متعددة الطبقات الشكل (I-5) في هذه الثنائيات يتم تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى جزيئات الضوء (الفوتونات) مما يؤدي إلى مكاسب في الكفاءة مقارنة مع مصادر الضوء الأخرى التي يتم تحويل معظم الطاقة الكهربائية إلى حرارة و كمية صغيرة منها فقط إلى ضوء يعني هذا أنها تعمل عكس عمل الخلايا الشمسية تماما أي تقوم بتحويل الطاقة الكهربائية إلى الطاقة الضوئية، وإذ يدخل أكسيد الزنك ZnO في تطبيقات الLED بشكل خاص تلك التي ينبعث منها الضوء الأزرق، يتميز ZnO بمزايا أهمها كونه يملك طاقة إثارة عالية 60eV و تمنحه هذه المزايا قدرة إنبعاث ضوئية جيدة في درجات الحرارة العادية، الشكل (I-5) يبين أن الجهد الكهربائي يدفع الإلكترونات من

طبقة N و الفجوات من طبقة P إلى الطبقة النشطة، و هناك تتحدان فينبعث الضوء. الطول الموجي للضوء يعتمد كليا على المادة شبه الموصلة المستخدمة، إذ أن حجم هذا الصمام صغير جدا من رتبة الميكرو أو أقل [27].

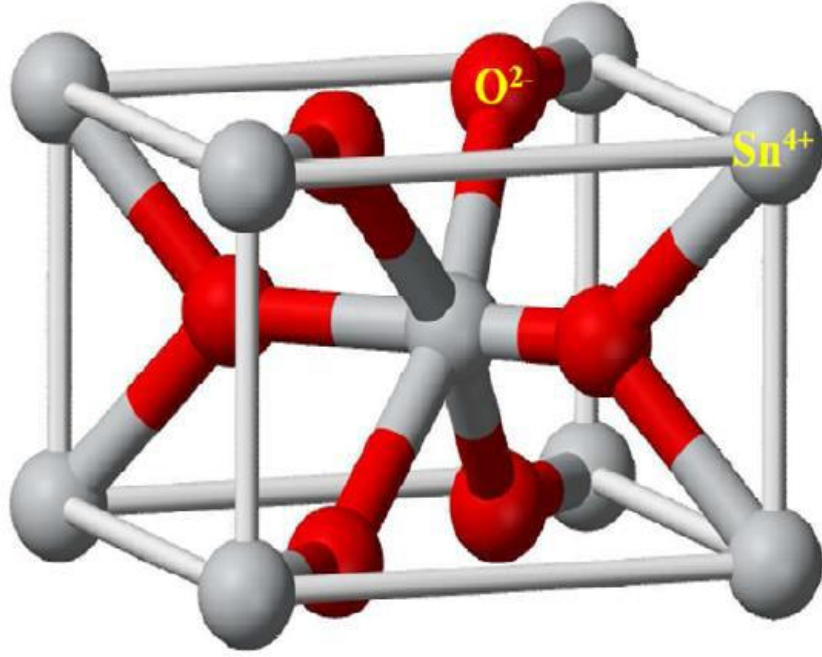


الشكل (I-5): رسم تخطيطي لخلية LED على أساس طبقات من أشباه النواقل [16].

I-9-أكسيد القصدير (SnO_2):

I-9-1-تعريف أكسيد القصدير (SnO_2):

أكسيد القصدير وهو عبارة على نصف ناقل من نوع n ويعد أيضا من ضمن الأكاسيد الناقلة الشفافة الثنائية (TCO) الأولى التي تم تسويقها بالإضافة إلى ذلك يعد من المواد المستقرة كيميائيا والصلبة ميكانيكيا ويقاوم درجات الحرارة العالية [26].



الشكل (6-I): الخلية الأساسية لأكسيد القصدير [27].

I-9-2- الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير:

يعد أكسيد القصدير حامل كيميائي أوصلب ميكانيكيا، وهو نصف ناقل من نوع (n) ذو فاصل طاقي يتراوح بين (3.7-4eV)، وحسب Jarsebski فإن أكسيد القصدير SnO_2 يملك شفافية ضوئية في المجال المرئي، ولكنه يملك بنية

غير مكعبة فهذا يعني أنه أكثر إستقرارا.

و في ما يلي جدول يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد القصدير [28].

الجدول (1-4): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد القصدير [28].

الإسم المعدني	حجرالقصدير
البنية البلورية	رباعي الزوايا
ثوابت الشبكة البلورية	$a=4.738 \text{ \AA} / b = 3.187 \text{ \AA}$
الكتلة المولية	150.69 g/mol
اللون	أبيض أورمادي
نقطة الإنصهار	1500-1630 °C
نقطة الغليان	1800-1900 °C
الفاصل الطاقي	$E_g = 3.6 \text{ eV}$
الكثافة	6.90 g/cm^3
الذوبان في الماء	غير قابل للذوبان (قابل للذوبان في حمض الكبريتك المركز)

I-9-3- الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير :

تعتمد الخصائص الضوئية على تفاعل الموجات الكهرومغناطيسية مع الإلكترونات في أشباه النواقل. فهذه الموجات تتفاعل مع المواد حيث تمتص تماما إذا كانت الطاقة قادرة على نقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، هذا يعني أنه على الأقل تكون الطاقة مساوية لعرض الفاصل الطاقي و هكذا تكون المادة غير شفافة في كل المجال المرئي، ومن الضروري أن يكون الفاصل الطاقي على الأقل أكبر من الطاقة المرتبطة بترددات المجال المرئي ($\lambda=400-800\text{nm}$). الشفافية تكون جيدة في كل الطيف المرئي وأما الفاصل الطاقي فقيمته تكون على الأقل (3.1 eV). إذا كان أكسيد القصدير (SnO_2) على شكل جسيمات نانوية فإن الفاصل الطاقي يتغير بين 3.5eV و

4.1) أما في حالة كان SnO_2 على شكل أغشية (طبقات) رقيقة فإن الفاصل الطاقي يساوي إلى 3.8eV ويكون مادة ذات شفافية جيدة في مجال الضوء المرئي [29].

I-9-4- تطبيقات أكسيد القصدير:

نظرا للخصائص الكهربائية والبصرية الجيدة التي تمتاز بها الأكاسيد الناقلة الشفافة وبالأخص أكسيد القصدير بالإضافة إلى ناقلية كهربائية عالية نفاذية بصرية عالية في المدى المرئي حيث تمنحه هذه المميزات العديد من التطبيقات، كما تتنوع مجالات استخدامه فهو يستخدم كزجاج للعزل الحراري وبطاريات الليثيوم، أجهزة استشعار الغاز، الخلايا الشمسية... إلخ [30].

• زجاج العزل الحراري:

من بين استخدامات الأكاسيد الشفافة الناقلة صناعة وتحسين زجاج يعمل على عزل الحرارة حيث في الواقع تملك هذه المواد نفاذية بصرية عالية في المجال المرئي حوالي 9% وإنعكاس للأشعة تحت الحمراء تسمح بتحقيق نوافذ عالية النفاذية بالإضافة إلى تميزها بمحاجز حراري يعمل على عكس الأشعة تحت الحمراء للحد من التبادل الحراري مع الخارج وتتجلى أهمية استخدام الطبقات الرقيقة من الأكاسيد الناقلة الشفافة عادة من أجل إنعكاس الحرارة [31].

• بطاريات الليثيوم:

سابقا اعتمدت صناعة بطاريات التخزين على استخدام الليثيوم لفترات طويلة وهذا بسبب كثافته العالية للطاقة وقدرته على تخزين هذه الأخيرة [31].

• أجهزة استشعار الغاز:

يمكن أن تستخدم أنصاف النواقل هذه في مجال تطوير كواشف الغازات حيث تعتمد H_2S أو CO هذه التقنية على التحول العكسي للناقلية السطحية أثناء إمتصاص الغاز بحيث تساعد الطبيعة المسامية لشرائح أكسيد القصدير متعدد البلورات في تحسين حساسية الإستشعار [30].

- التحفيز الضوئي: هي طريقة بديلة لمعالجة الملوثات العضوية في الماء.
- الأقطاب: يمكن استخدام أكسيد القصدير كمصعد (أنود) في العملية الكهروكيميائية لأكسدة المركبات العضوية مثل الفينول.
- **Photovoltaïques**: في مجال الخلايا الكهروضوئية، ويستخدم أكسيد القصدير لناقليتها الكهربائية العالية [32].

الفصل الثاني:

طرق ترسيب الطبقات الرقيقة و تقنيات التحليل

مقدمة:

إن التطبيقات الواسعة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى إستحداث طرق مختلفة لتحضير هذه الطبقات حيث تعد تقنية ترسيب الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير و دراسة أشباه الموصلات و أعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد، و التي يجب الحصول عليها بشكلها الطبيعي، و نتيجة لتطور البحث العلمي فقد تطورت طرق تحضير الطبقات و أصبحت عالية الدقة في تحديد سمك الطبقات و تجانسها، إن إستخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل أهمها المادة المستخدمة و مجال إستخدام الأغشية المحضرة و كلفة التحضير، إذ تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة و غير مناسبة لأخرى بعضها تكون سهلة الإستعمال و الأخرى معقدة. [1,33]. و تزامن مع تطور تقنيات طرق الترسيب تطورت تقنيات المعاينة و التوصيف التي تمكن من الوصول للخصائص البنيوية و الفيزيائية للأغشية الرقيقة.

ستعرف في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة و مبدأ ترسيبها و مختلف الطرق الفيزيائية و الكيميائية لترسيبها بالإضافة إلى مختلف تقنيات المعاينة و التوصيف .

II-1- مفهوم الطبقات الرقيقة:

يطلق عادة مصطلح الطبقات الرقيقة على طبقة أو عدة طبقات من ذرات معينة ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات على الركيزة ، بحيث تمتلك هذه الطبقات خصائص بلورية و كهربائية و ضوئية و مميزات هامة تختلف عما إذا كانت المادة في الحالة الصلبة. يتم ترتيب عناصر هذه المادة على بعدين بحيث يكون البعد الثالث المعروف بسمك الطبقة صغير جدا أي ما يقارب ميكرومتر واحد أو عدة نانومترا لكن هذا السمك يتغير بتغير الخصائص الفيزيائية للمادة. ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة تسمى الركيزة [34].

II-2- مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:

لغرض ترسيب طبقة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في إتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van des Waals) ، أو تتفاعل معها كيميائياً، يمكن أن تكون هذه الجسيمات عبارة عن ذرات أو جزيئات أو أيونات ، وقد يكون وسط نقل الركيزة إما وسطاً سائلاً أو غازياً أو صلباً [35].

- **حالة وسط صلب:** في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالباً ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعب للغاية.

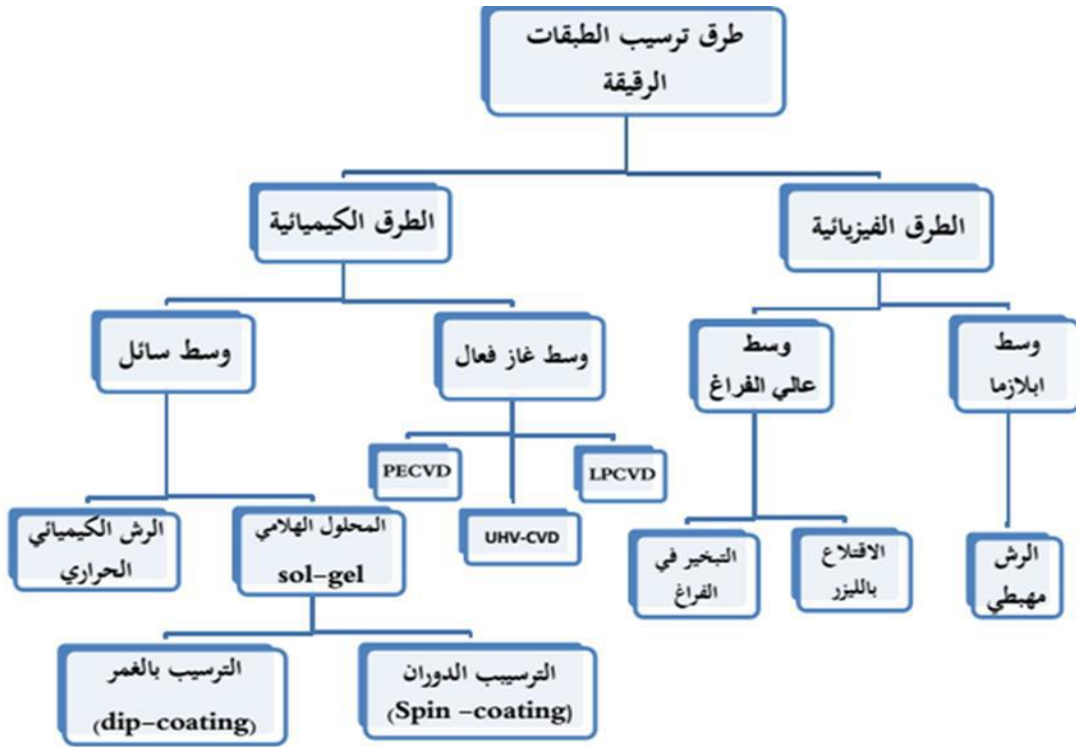
- **حالة وسط النقل سائل:** تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبياً. وكمثال طريقة هلام سائل.

- **حالة وسط النقل غازي أو فراغ:** يعتبر هذا الوسط أكثر إستخداماً في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر (المسارين التصادمات) [36].

تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة، حيث يمكن إستخدام طرق متنوعة، إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة (ذات إتصاق جيد بالركيزة) وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض [36].

II-3- تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة:

نتيجة للتطبيقات المهمة التي تساهم فيها الطبقات الرقيقة ، يمكن ترسيب الأكاسيد الموصلة الشفافة بعدة طرق تصنف بصفة عامة إلى نوعين و هما طرق فيزيائية و أخرى كيميائية كما هو موضح بالشكل (II-1):



الشكل (II-1): يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة [14].

II-3-1-1- الطرق الفيزيائية:

II-3-1-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) :

تعتمد طريقة الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض، فهي تعد من

الطرق الغير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة و سهلة المراقبة [37].

ومن بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر إستعمالاً:

• التبخر الحراري في الفراغ:

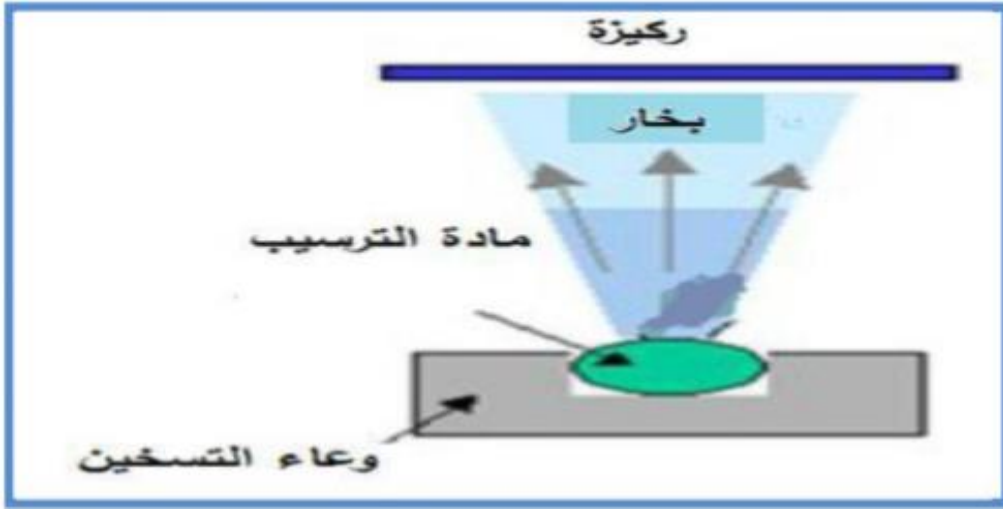
تعد هذه الطريقة من الطرائق المناسبة التي يمكن بواسطتها الحصول على خواص جيدة للغشاء المتكون،

إذ تحضر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حوض (Boat) وتحت ضغط صغير جداً أقل من

10^{-2} Torr يصل أحياناً إلى 10^{-9} Torr، إذ يختلف هذا الضغط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية،

ثم تسخن المادة إلى درجة الإنصهار وذلك بإمرار تيار كهربائي عالي الشدة ونتيجة لذلك تتبخر المادة وترسب

على القاعدة مكونة الغشاء الرقيق، وتعد هذه الطريقة ملائمة أكثر لتبخير المعادن وأشباه الموصلات [38].

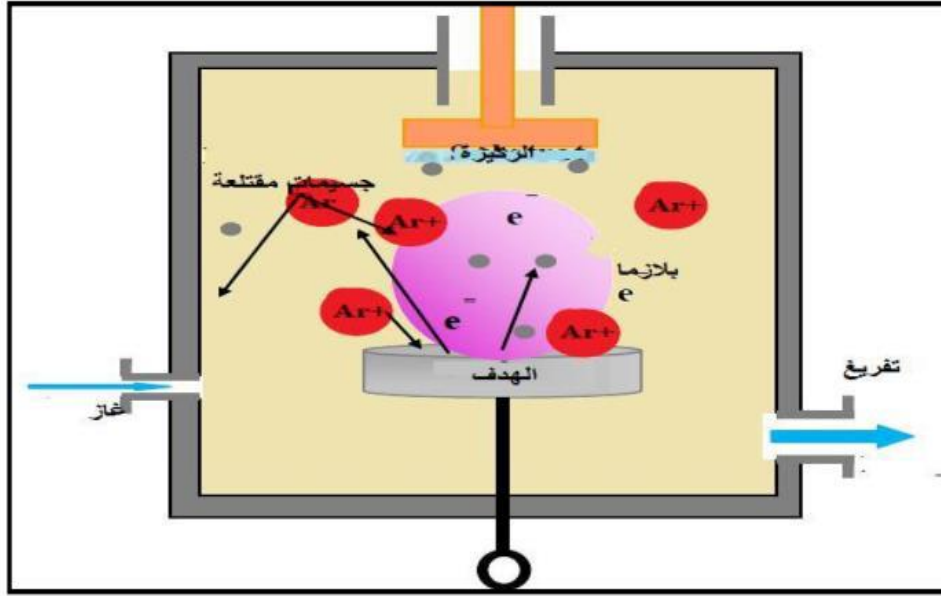


الشكل (II-2): رسم يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ [14].

• الرش المهبطي:

في هذه الطريقة توضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز (عموماً يكون غاز الأرجون) في ضغط منخفض، هذا الأخير يسبب تفريغ شحني، هذا التفريغ يلعب دوراً في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالمهبط بطاقة كبيرة (المهبط يكون مكون من المادة المراد ترسيبها) بحيث يسمى المهبط بالهدف. تحت تأثير الأيونات الغاز المسرع بالمصطدم بالمهبط تقتلع منه ذرات وتتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرجون بحيث يتفاعل كيميائياً مع الذرات المقتلعة لتشكيل معها مركبات مرغوبة وتتوضع

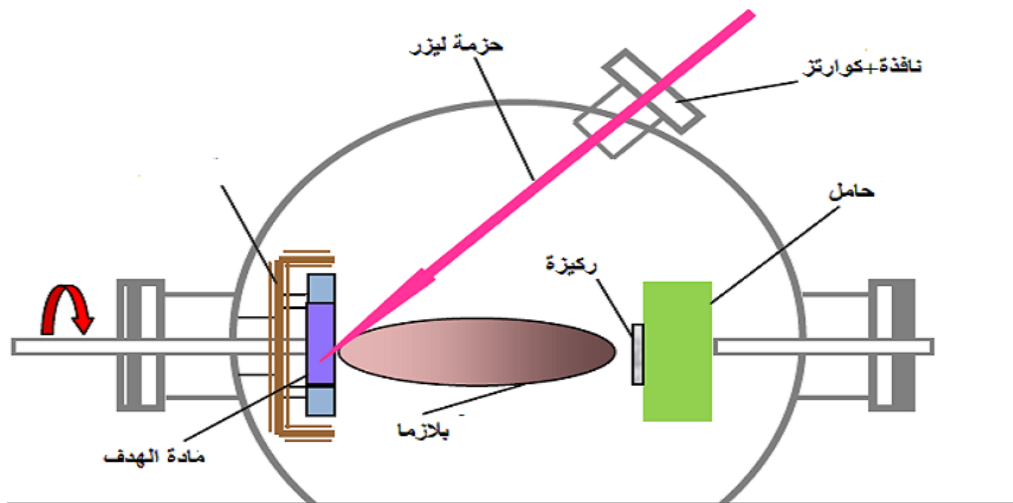
على الركيزة كما هو مبين في الشكل (II-3) [39]:



الشكل (II-3): رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي [39].

● الإقتلاع بالليزر:

تعتمد التقنية على تركيز حزمة ليزر ذات طاقة كبيرة على الهدف الذي يمثل المادة المراد ترسيبها مايتسبب في إقتلاع ذرات من مادة الهدف وتحويله إلى بلازما إعتقادا على كثافة طاقة المادة المستهدفة ، تحدث هذه العملية سواءا في فراغ عال أو في وجود غازات مثل الأكسجين خاصة عند ترسيب طبقات من الأكاسيد ، بعد إقتلاع ذرات الهدف تستقبله ركيزة ساخنة وضعت مقابلة له مباشرة لتتشكل الأغشية الرقيقة [40].

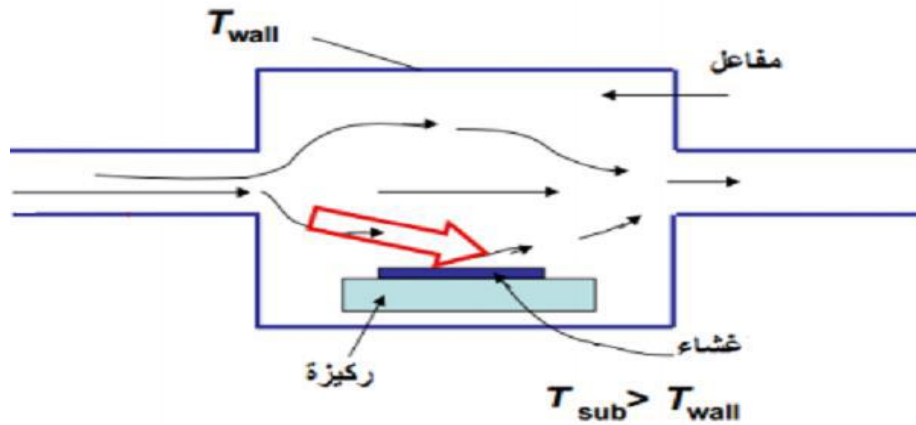


الشكل (II-4): رسم يوضح تقنية الإقتلاع بالليزر [40].

II-3-2- الطرق الكيميائية:

II-3-2-1- الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) :

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه الموصلات والعوازل وذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير، يتفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، وينتج من هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجياً (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاء رقيق . تتطلب طريقة (CVD) درجة حرارة عالية لتلبية إحتياجات التفاعل لطاقة التنشيط، بينما الإحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة [41].



الشكل (II-5): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي CVD [41].

وهناك عدة طرق لتقنية (CVD) من بينها:

- الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما PECVD :

تستخدم هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي وهذا يسمح بالترسيب في درجات حرارة منخفضة نسبياً (أقل من 300°C) وبالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد، من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة وبالتالي الحصول على شريحة غير متجانسة مع طول الركيزة.

- الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض LPCVD :

هذه الحالة تجري التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض، الضغط المستخدم في هذه الحالة يكون يتراوح بين $10^3 - 10^4$ Pa [42].

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

ترسيب الطبقات الرقيقة في هذه الحالة يكون تحت ضغط أقل من 10^{-4} Pa [42].

II-3-2-2- تقنية هلام-سائل (sol-gel) :

المبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في ترسيب طبقة رقيقة صلبة إنطلاقاً من زلال سائل وذلك عن طريق مجموعة

من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة، حيث تتم عملية الترسيب في ثلاث خطوات هي:

- تحضير محلول التوضع.

- تشكيل طبقات رقيقة.

- المعالجة الحرارية.

وهناك عدة طرق يمكن إستعمالها لترسيب طبقات بتقنية هلام-سائل ومن بينها طريقتين أساسيتين هما:

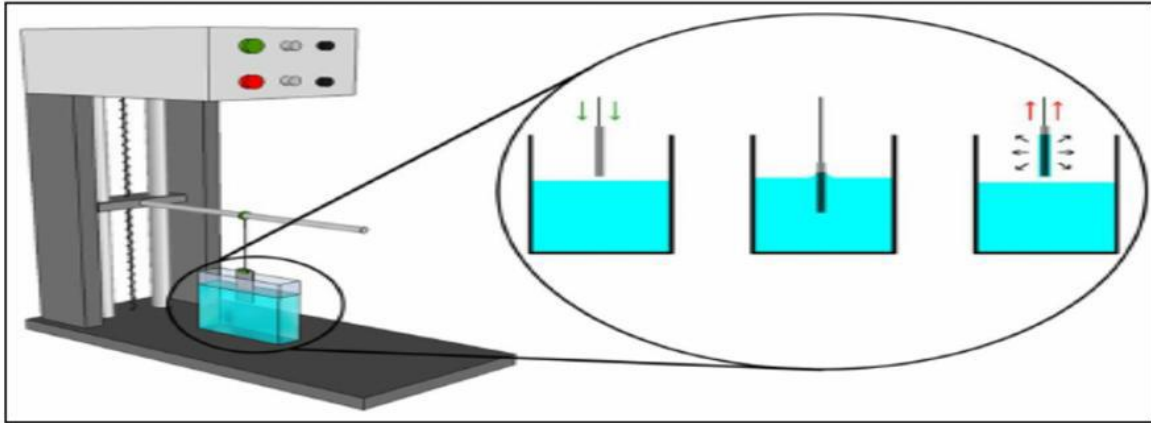
- الترسيب بالغمس Dip-coating :

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول الهلامي ثم سحبها بسرعة ثابتة ثم تجفف الركيزة في الهواء

فنتحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، حيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس، وأخيراً تخضع

لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة، الشكل (II-6) يوضح طريقة الترسيب

بالغمس [43].



الشكل (II-6) : رسم تخطيطي يوضح تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس [43].

• الترسيب بالطرد المركزي (Spin coating):

تعتمد هذه الطريقة على دوران الركيزة بسرعة عالية مع صب المحلول الهلامي قطرة قطرة فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة بفعل قوة الطرد المركزي، ويمكن التعديل في سمك الطبقة وذلك من خلال التحكم في سرعة الدوران والتسارع ولزوجة المحلول الهلامي، حيث الشكل (II-7) يوضح طريقة الترسيب بالطرد المركزي. في كلتا الحالتين تبخر المذيب يكون سريع جدا والخطوة الأخيرة لكل الطريقتين هي نفسها، بحيث تتم المعالجة الحرارية للطبقة لضمان إزالة كاملة للمذيب، ويتمثل الدور الأساسي لهذه المعالجة في خفض العيوب البلورية وبالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية والتبلورية [42].

الأغشية من ناحيتي النفاذية والتبلورية [42].



الشكل (II-7) : رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي [44].

II-3-2-3-3- تقنية الرش الكيميائي الحراري (CSP):

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي وتعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت في الستينيات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة إلى تقنية أقل كلفة لتحضير الألواح. حيث حضرت الأغشية الرقيقة للكربيدات والسيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة، وأول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger & Hotle) عام (1959)، إذ قام بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً إنتقائياً [45]. و في الشكل (II-8) صورة لجهاز رش بالإنحلال الحراري المستعمل في هذا العمل.



الشكل (II-8): جهاز رش الإنحلال الحراري المستعمل في التجريب.

- مبدأ هذه التقنية:

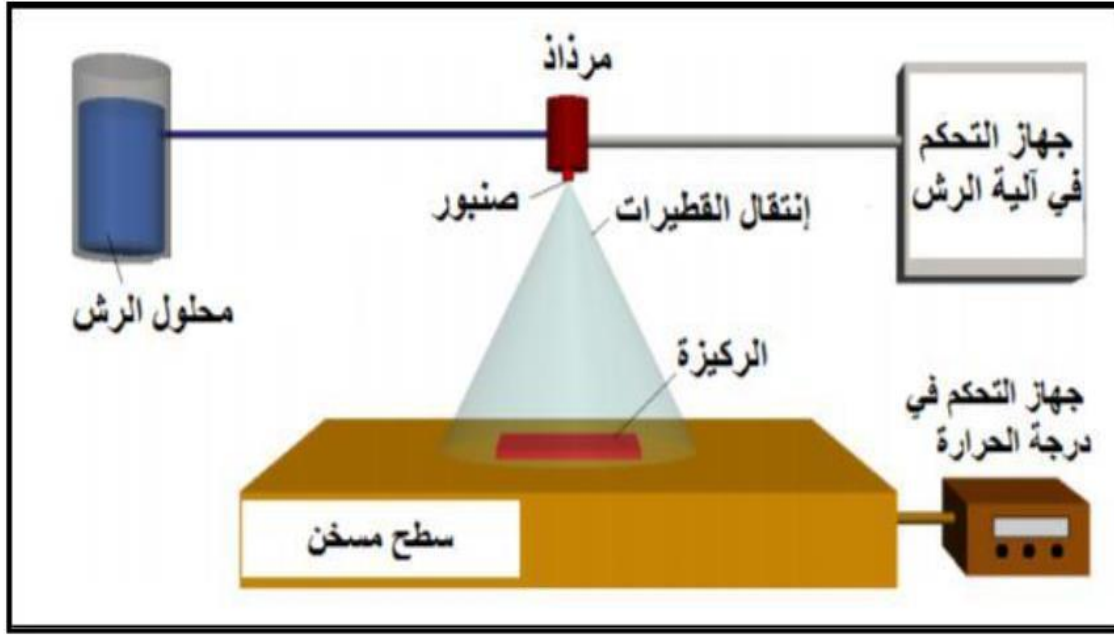
يتم تحضير الأغشية الرقيقة عن طريق رش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على قاعدة ساخنة بدرجة حرارة

مناسبة تكون أقل من درجة حرارة تطاير المادة، ويتكون الغشاء بالتفاعل الكيميائي بين المادة ودرجة الحرارة، كما هو موضح بالشكل (9-II) ويمكن التحكم بسمك الغشاء عن طريق السيطرة على مدة الترسيب وعدد الرشاشات ، وتمتاز الأغشية المحضرة بهذه الطريقة بالتصاقها القوي مع القاعدة وتمتاز هذه الطريقة عن طرائق التحضير الأخرى بما يأتي:

- بساطة وقلّة تكاليف الأجهزة المصنعة والمستخدمه لتحضير الأغشية مقارنة بتكاليف الأجهزة المستخدمة في الطرائق الأخرى.
- يمكن تحضير أغشية رقيقة ذات تجانس مقبول وبمساحات واسعة.
- يمكن تحضير أغشية رقيقة لمواد معينة أو مزيج من المواد أو تشويب المواد للحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة، إن الحصول على غشاء مكون من مزج مادتين أو أكثر قد يصعب الحصول عليه باستخدام الطرائق الأخرى.
- تعد هذه الطريقة ملائمة لتحضير أغشية رقيقة لمركبات ذات مواد يتعذر تحضيرها بالطرائق الأخرى وهي مناسبة لتحضير أغشية العديد من المركبات لاسيما الأكاسيد والكبريتات.
- تستخدم هذه الطريقة في تطبيقات عدة تحتاج إلى النقاوة العالية ولا تعتمد كثيرا على التجانس العالي في طبيعة الغشاء مثل المجمعات الشمسية [46].

ومن مساوئها:

- تحتاج إلى وقت طويل وجهد كبير للحصول على أغشية جيدة.
- لا يمكن تحضير أغشية بشكل مباشر من مادة صلبة.
- يجب أن تكون المادة المراد تحضير الغشاء منها بهيئة سائل.
- لا يمكن السيطرة على ثبات حجم القطرة لكل فترة ترديد لازمة لتحضير الغشاء [47].



الشكل (II-9): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري [47].

العناصر الرئيسية للتركيب هي:

- **ضاغط:** يسمح بضغط الغاز الحامل تحت ضغط يمكن التحكم فيه، هذا يدفع المحلول للفوهة.
- **الحامل:** على شكل علبة تتكون من فتحتين، واحد متصل بالضاغط يضمن وصول الهواء والأخر عبارة عن جامع متصل بفوهة طرد قطرات الرذاذ. يتموضع الكل على مصعد قابل للتعديل للتحكم في المسافة بين الفوهة و الركيزة.
- **البخاخة:** تسمح بتحويل محلول البداية إلى نفاثة من القطرات الدقيقة جدا، ويتم من خلالها رش الركيزة بالمحلول.
- **مقياس الحرارة:** يقيس درجة الحرارة.
- **منظم الحرارة:** يحدد درجة حرارة العمل.
- **حامل الركيزة:** يتكون من لوح تسخين (مقاومة كهربائية)، يمكن تنظيم درجة حرارتها باستخدام منظم الحرارة [16].

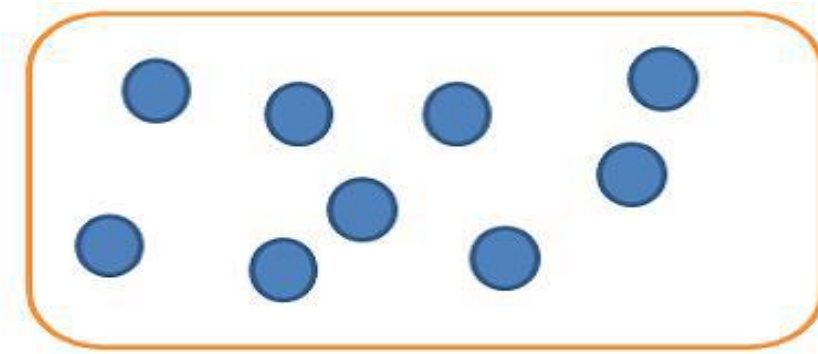
II-4-4-آليات نمو الأغشية الرقيقة:

تخضع جميع طرق الترسيب الى ثلاث مراحل وهي:

- انتاج المواد المراد ترسيبها (الأيونات ، الجزيئات ، الذرات) .
- نقل المواد التي تم ترسيبها (الأيونات ، الجزيئات ، الذرات) الى الركيزة .
- بعد نقل المواد إلى سطح الركيزة يتم تكثيفها إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة [18] ، عن طريق ثلاث خطوات أساسية هي :

II-4-1-التنويه (Nucleation):

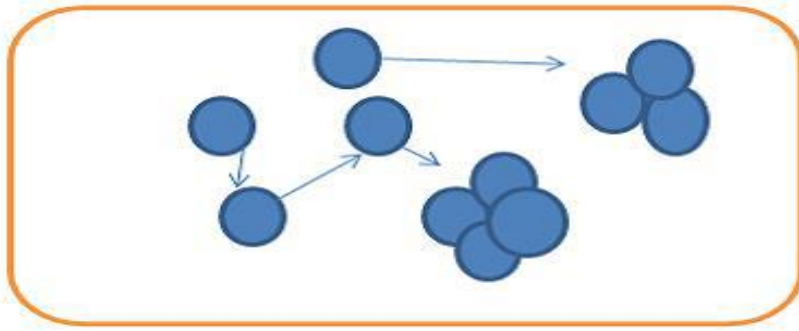
في هذه المرحلة نلاحظ ظهور تجمعات ذرية على سطح الركيزة تسمى بالمجموعات، هذه المجموعات تكون غير مستقرة وتسعى إلى الإستقرار (تحت شروط معينة للتوضع) [19].



الشكل (II-10): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة [47].

II-4-2-الإلتحام (Aggregation):

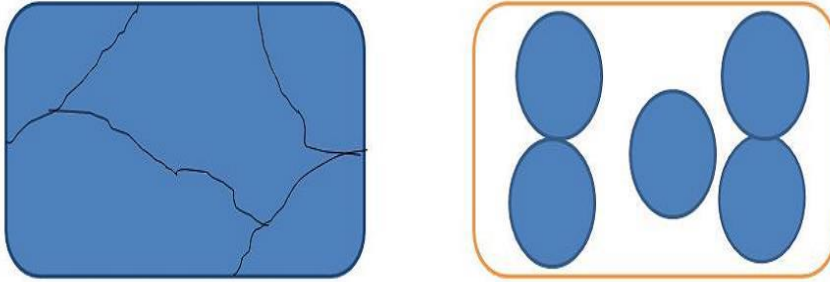
في هذه المرحلة تبدأ المجموعات في الإلتحام فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجياً الركيزة [9] .



الشكل (II-11): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الإلتحام [47].

II-4-3- النمو (Croissance):

تعد هذه المرحلة تكملة لعملية الإلتحام بحيث يزيد نمو الجزر مما يجعلها متقاربة من بعضها البعض إلى غاية أن يغطي سطح الركيزة كلياً مشكلاً بذلك غشاء رقيق [46].



الشكل (II-12): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة [47].

وقد لوحظ تجريبياً ظهور ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة:

• نمو للطبقة (Frank-Vander Merwe):

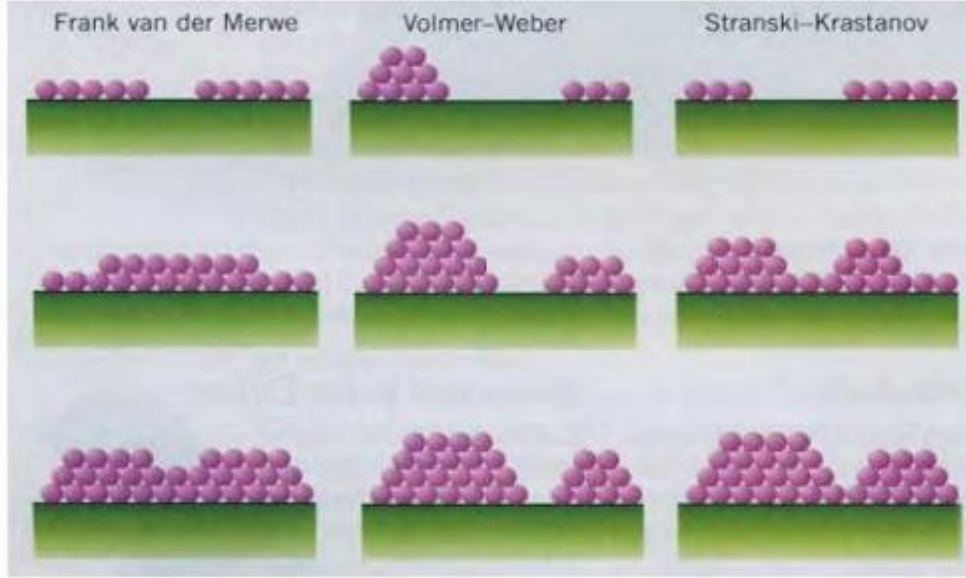
نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب للذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة، يحدث هذا النمو عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل من أوتساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة والركيزة [46].

• نمو للجزر (Weber-Volmer):

نمو ثلاثي الأبعاد (3D) في هذا النمط تنمو الأغشية الرقيقة على شكل مجموعات [46].

• نمو مختلط (Stranski-Krastanov):

هذا النمط من النمو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، تتشكل طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الأبعاد ولكن بعد انخفاض طاقة التفاعل بين الذرات المتوضعة على سطح الركيزة يميل إلى أن يصبح ثلاثي الأبعاد لتشكيل الجزر [46].



الشكل (II-13): أنماط نمو الطبقات الرقيقة [47].

II-5- تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة:

يعد إختيار التقنية المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة عملاً أساسياً في صناعة أغشية دقيقة ومثالية، كما تعتبر تقنيات تشخيص الأغشية الرقيقة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الأغشية نذكر منها جهاز الأشعة السينية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء.. إلخ [48].

II-5-1- الخصائص البنيوية:

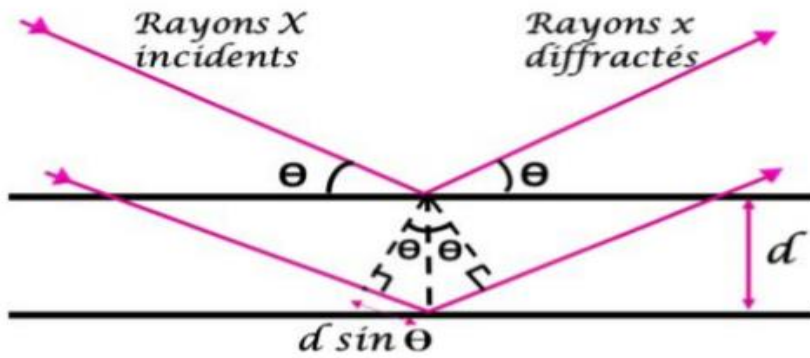
تسهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من طبيعة ونظام وصفها ونوع

المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء . كما تساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة للأغشية تبعاً لتغير ظروف التحضير وغيرها من المؤثرات الأخرى . حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة إحدى التقنيات المختلفة لحيود الأشعة السينية [49].

II-5-1-1- إنعراج الأشعة السينية X:

إن الأشعة السينية X هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق البنفسجية و أشعة غاما إكتشفت عام 1895 م من قبل العالم رونتجن، تبلغ أطوالها الموجية بين $[10A^{\circ} - 0.1A^{\circ}]$. تستخدم الأشعة السينية في معرفة طبيعة التركيب البلوري و الأطوار الرئيسية وكذلك الإتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة التركيب الذري لها.

تعتمد هذه التقنية على تعريض العينة إلى أشعة سينية أحادية الطول الموجي، جزء من هذه الأشعة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورات في إتجاهات معينة وبشدة مختلفة. وهذا تبعاً لتوجيه المستويات و عددها، فيتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة (I) بدلالة زاوية الإنحراف (2θ) للشعاع X [38].



الشكل (II-14) : مخطط يوضح إنعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية [38].

• مبدأ إنعراج الأشعة السينية:

يستند مبدأ هذه الطريقة إلى قانون براغ:

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

بحيث:

d_{hkl} : هي المسافة بين مستويين بلورين متعاقبين.

θ : هي زاوية براغ.

n : عدد صحيح يسمى رتبة الحيود (1,2,3,.....).

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

من خلال قانون براغ نستطيع إستنتاج الزاوية التي يحدث عندها الإنعكاس لكل المستويات التي تفصل بينها مسافة

بينية ، و d_{hkl} بما أن قيمة $\sin \theta$ لا تزيد قيمتها على الواحد الصحيح فإن قانون براغ يوضح أن القيمة $n\lambda$ لا بد

أن تكون أقل من $2d_{hkl}$ ، و بالإضافة إلى أن أقل قيمة للعدد n هي الواحد الصحيح على هذا يكون الشرط

الواجب توفره لحدوث الحيود عند الزاوية 2θ (الزاوية بين شعاع الحيود و الشعاع النافذ) هو $\lambda \leq 2d_{hkl}$ [50].

• جهاز إنعراج الأشعة السينية X :

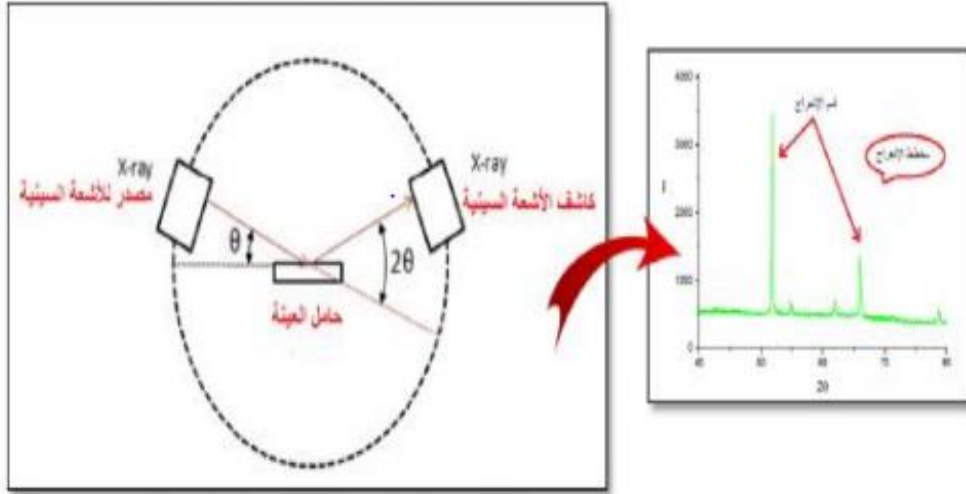
يمثل التركيب في الشكل (II-15) مخطط توضيحي لجهاز إنعراج الأشعة السينية أحادية اللون، ويتكون من حامل

العينة وكاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية التي يتحرك عليها الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر

عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2θ)، حيث توجد طرق كثيرة

لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على

نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الطول الموجي [51].



الشكل (II-15): رسم تخطيطي يظهر إنعراج الأشعة السينية (DRX) [52].



الشكل (II-16): جهاز إنعراج الأشعة السينية (DRX) [53].

II-5-1-2- التحليل باستعمال مطيافية فلورة الأشعة السينية (XRF):

• الفلورة **Fluorescence**: ظاهرة فحواها انبعاث ضوء من المادة عند سقوط ضوء آخر ذي طاقة

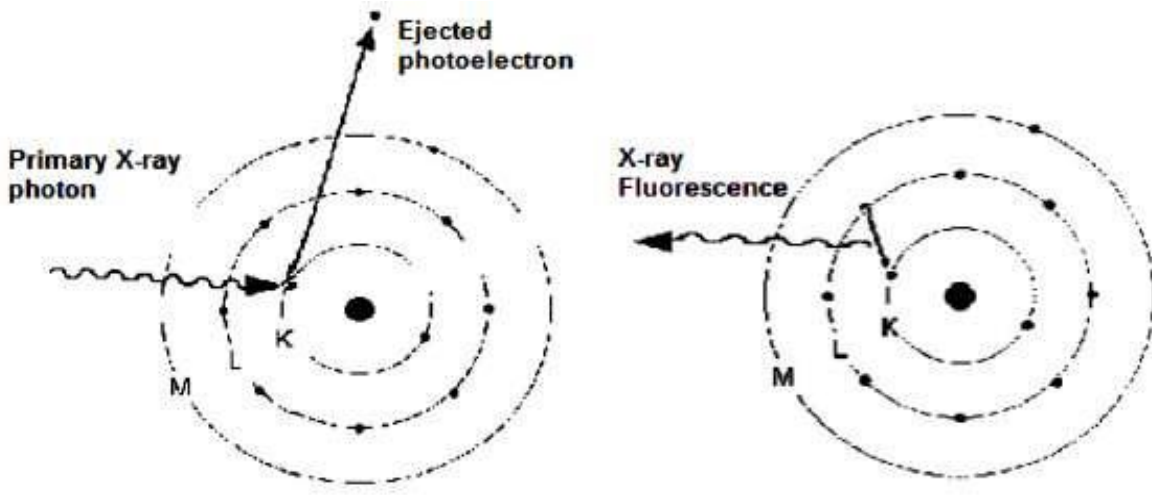
عالية عليها، كما حدث مع عنصر الفلور، ولذلك اشتقت اسم الظاهرة منه، وتنتهي العملية الفلورية بمجرد

توقف سقوط الضوء الخارجي، مع العلم أن هذه الظاهرة لا تؤثر في خصائص المادة أو تلفها .

• تقنية فلورة الأشعة السينية **XRF**: تعتمد على مبادئ أساسية مشتركة بين تقنيات عدة مفيدة،

تتضمن التفاعل بين الحزم الإلكترونية وبين الأشعة السينية مع العينات. كما تعتمد هذه التقنية على

تفاعل الأشعة السينية مع إلكترونات ذرات العينة، وتستخدم في تحديد تراكيز العناصر الكيميائية المكونة للعينة [54].



الشكل (II-17): الإنتقالات الإلكترونية المسببة لظاهرة الفلورة [54].

• جهاز فلورة الأشعة السينية :

مبدأ عمل الجهاز:

يكون الجهاز مصدر الأشعة السينية. وعند خضوع المادة لأشعة مرتفعة الطاقة أي ذات الأطول الموجية القصيرة تتعرض الإلكترونات الداخلية للإثارة وتقفز للمستويات الخارجية بعد التغلب على الحاجز الطاقوي الذي يربطها بالنواة، ومنه تكون الذرات في حالة مثارة حيث تقوم إلكترونات الغلاف الخارجي بتغطية النقص والعودة إلى المستويات الداخلية وملاً المكان الشاغر. وتصدر بذلك إشعاعاً مميزاً للعنصر المكون للمادة. يستخدم جهاز فلورة الأشعة السينية الشكل (II-18) في عملية تحليل العينات الأشعة السينية في التحليلات الغير المتلفة.



الشكل (II-18): جهاز فلورة الأشعة السينية (XRF).

وهناك عدة تصاميم للأجهزة المستخدمة في قياس شدة الوميض حيث نجمل المكونات الأساسية لهذه الأجهزة.

ويتبين أن تلك المكونات تتضمن مصدر الإضاءة، وحدة وضع العينة، الكاشف ونوضحه [55] كما يلي :

أ-مصدر الإضاءة (الأشعة السينية):

يقوم هذا المصدر بإعطاء أشعة ذات طول موجي مناسب أي طاقة كافية للكشف عن كل العناصر المكونة لمادة

العينة ونذكر منها أنبوبة الأشعة السينية، تعمل هذه الأنبوبة بإنتاج الأشعة السينية عندما يصطدم إلكترون تم

تسريعه في مجال كهربائي بهدف مصنوع من مادة التنجستين ويسمى هذا الهدف المصعد، حيث يمكن أن يصدر

بسبب هذه الأنبوبة توزيع كبير بطاقات الأشعة السينية عند شدات عالية، يؤدي تنوع مواد المصعد المصفات

(المرشح) الى استخدامه لإنتاج وتعديل على التوالي مدود طاقات الأشعة السينية الأولية قبل التفاعل مع العينة،

ويمكن كذلك أن تنتج الأشعة السينية من مصدر مشع، حيث توجد هذه المصادر بطاقات المشعة على شكل

كبسولة صغيرة محكمة تحتوي على كمية مناسبة من النظير المشع. يبعث هذا النوع من المصادر إشعاعا بطاقات

متقطعة للتفاعل مع العينة [56].

ب-الكاشف (detector):

هو الجزء من الجهاز المسئول عن قياس شدة الأشعة الي تصله بعد خروجها من العينة. وتعتمد طبيعة الكاشف وتركيبه على نوع الأشعة الذي تم تصميمه لقياس شدتها، ومن خصائصه أن يكون حساسا جدا وسريع الاستجابة،، حيث يقوم بتحويل الطاقة الممتصة من الأشعة السينية المنبعثة من العينة إلى إشارات كهربائية، فعند سقوط الإشعاعات تقوم بتحرير إلكترونات وبالتالي تتأين مادة الكاشف، أي يتم إنتاج أزواج من الثقوب الإلكترونية في نصف الناقل أو الأزواج الإلكترونية الأيونية في الكاشف التناسبي المملوء بالغاز تتجمع الشحنات الكهربائية الناتجة وتعطي تيار إما نبضي أو مستمر متناسب طرديا مع طاقة فوتون أشعة السينية الممتصة بواسطة الكاشف [54]

II-5-1-3-التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) :

تعد الموجات تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية حرارية تتولد من الأجسام والجزيئات الساخنة وإن طاقة الموجات تحت الحمراء عند إمتصاصها من قبل الأجسام تظهر على شكل حرارة لأن هذه الطاقة تهيج ذرات المادة حيث تعمل على زيادة الحركة الإهتزازية ومن ثم إرتفاع درجة الحرارة، وتأتي الأشعة تحت الحمراء بعد الأشعة المرئية وقبل منطقة الموجات الدقيقة (Microwave) والتي يمكنها التأثير على مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية للجزيئات معا، وتنقسم إلى ثلاث مناطق رئيسية هي [57]:

1-الأشعة تحت الحمراء القريبة (Near-IR) وتتراوح بين (4000 cm^{-1} - 12000 cm^{-1}).

2-الأشعة تحت الحمراء الوسطى (Mid-IR) وتتراوح بين (200 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}).

3-الأشعة تحت الحمراء البعيدة (Far-IR) وتتراوح بين (10 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).

إن هذه التقنية تعد وسيلة جيدة لدراسة تغيرات الطاقة الدورانية والطاقة الإهتزازية والطاقة الدورانية، فمن المعروف أن الإمتصاص والإنبعاث الناتج عن الحركات الدورانية والإهتزازية للجزيئات يكون في منطقة الأشعة تحت الحمراء

الصغيرة التي تمتلك عزمًا كهربائيًا حيث يمكنها أن تبعث أو تمتص الضوء ذا التردد (250cm^{-1}) يقل عن الجزيئات التي بسبب حركاتها الدورانية إلا أن تمتص كما واحداً من الطاقة الاهتزازية تظهر حزمًا في المنطقة (200-3500) cm^{-1} ، إن استعمال تحليلات فورية للأشعة تحت الحمراء (FTIR) لم يقتصر على دراسة أطيف الجزيئات العضوية بل شملت أيضًا على دراسة حزم امتصاص أشباه النواقل [8].

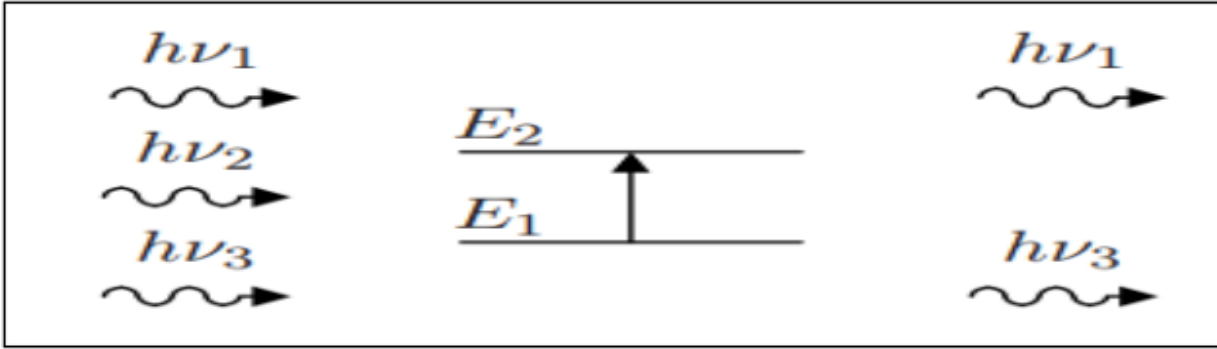
• مبدأ مطيافية تحت الحمراء :

يفيد مطياف الأشعة تحت الحمراء في التعرف على المجاميع الفعالة في المركبات الكيميائية، كما يمكن بواسطتها التعرف على المركبات المختلفة، وذلك لأن كل مركب له بصمة خاصة به [58] كما يبين الشكل (II-19):



الشكل (II-19): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء المستعمل في التجريب [58].

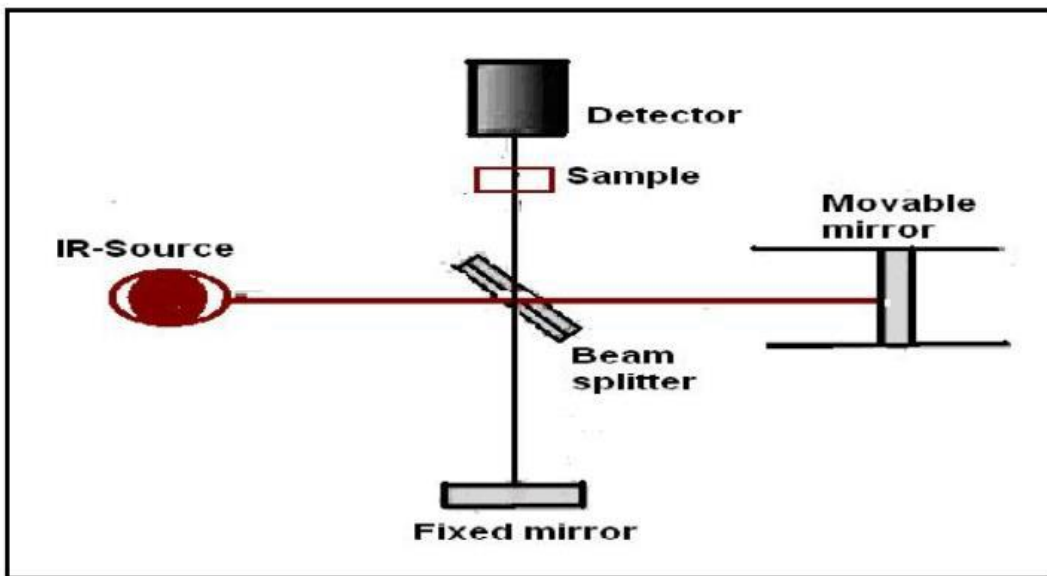
يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء بشرط أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة إهتزاز الجزيء، يميز هذا الإمتصاص الروابط بين الذرات، وبما أن كل نمط إهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء، و الشكل (II-20) يمثل مخطط لهذه الظاهرة [59].



الشكل (20-II): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء [59].

• مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR :

يعتمد مبدأ عمله على مصدر الضوء (400-4000 cm^{-1})، تنقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين، توجه كل حزمة باستخدام مرآيا إلى العينة، يمكن لواحدة من بين المرآيا أن توجه الأشعة إلى العينة المرجع والأخرى توجه للعينة المدروسة، يقوم الكاشف بقياس شدة الإشارة بدلالة الطول الموجي فنتحصل على إشارة مأخوذة من العينات، بحيث يستعمل جهاز المطيافية تحت الحمراء من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة، مخطط مبدأ عمله [14] موضح ب الشكل (21-II):



الشكل (21-II): مخطط مبدأ عمل جهاز المطيافية تحت الحمراء [14].

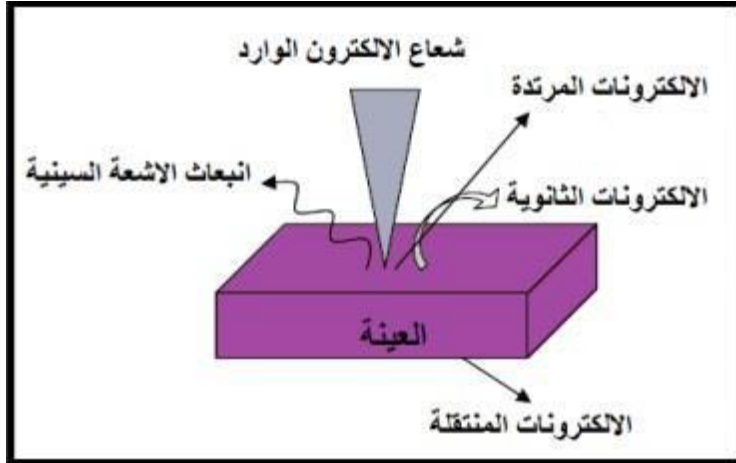
عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء، فيحدث إثارة الروابط لجزيئات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة، وهذه الإثارة تكون في صورة إهتزاز لبلور هذه المادة أي يحدث إنتقال إهتزازي للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء، مما يؤدي إلى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية، أو تغير في الزوايا بين الروابط الكيميائية للجزيء، وقد تنتج كل حركة إهتزازية من حركة ذرتين أو مجموعة من الذرات، ويتوقف طول الموجة أو التردد الذي يحدث عنده هذا الإمتصاص على العوامل التالية [58]:

- كتلة الذرة.
- قوة الروابط المكونة للجزيء.
- الشكل الهندسي لذرات الجزيء.

II-5-2- الخواص المورفولوجية:

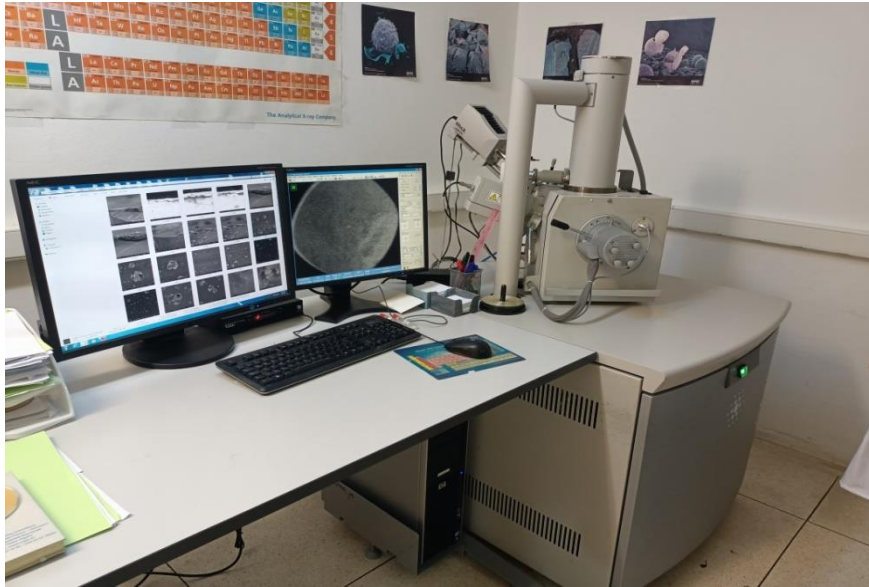
II-5-2-1- المجهر الماسح الإلكتروني (MEB) :

للتعرف على البنية المورفولوجية للعينات تم إستخدام المجهر الإلكتروني الماسح، تعتمد نظرية عمل المجهر الإلكتروني الماسح على إستخدام حزمة إلكترونية عالية الطاقة تصطدم بسطح العينة المدروسة عموديا حيث تحدث عملية مسح نقطة بنقطة لسطح العينة، ومن ثم تجمع الإشارات المنعكسة والصادرة من العينة بإستخدام الكواشف المختلفة، ومن بين أهم نتائج تفاعل الإشعاع الإلكتروني مع المادة هو إنتاج الإلكترونات الثانوية بحيث الإشارة الملتقطة من طرف الكاشف تمكن من رسم صورة لسطح العينة على شاشة مرفقة كما يوضحه الشكل (II-22) هذه الصورة من الممكن أن تصل دقتها إلى بعض العشرات من النانومتر [26].



الشكل (II-22): تفاعل الإشعاع الإلكتروني والمادة [59].

تستعمل هذه التقنية لأنها سريعة وليست لها آثار سلبية على العينة، وهي فعالة عندما يكون سطح العينة ناقلا وفي الحالات الأخرى التي يكون فيها السطح غير ناقلا يتوجب تغطيته بغشاء رقيق من مادة ناقلة كالذهب مثلا سمكها في حدود 30 cm تقريبا [60]، ويوضح الشكل (II-23) المجهر الماسح الإلكتروني المستعمل في هذا العمل.



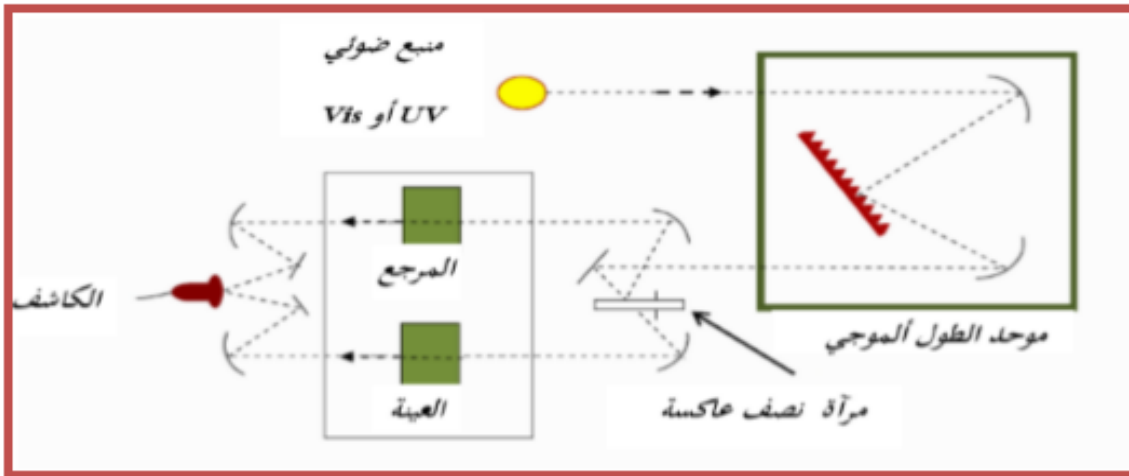
الشكل (II-23): المجهر الماسح الإلكتروني (MEB) المستعمل في التجريب.

II-5-3- الخصائص الضوئية:

تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة، و تمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة و حساسة ، و لهذا تم إختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة و إعطاء قياسات النفاذية ، بحيث تسمح هذه القياسات بتحديد سمك الغشاء، الفاصل الطاقى و طاقة أورباخ [37].

II-5-3-1- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-V):

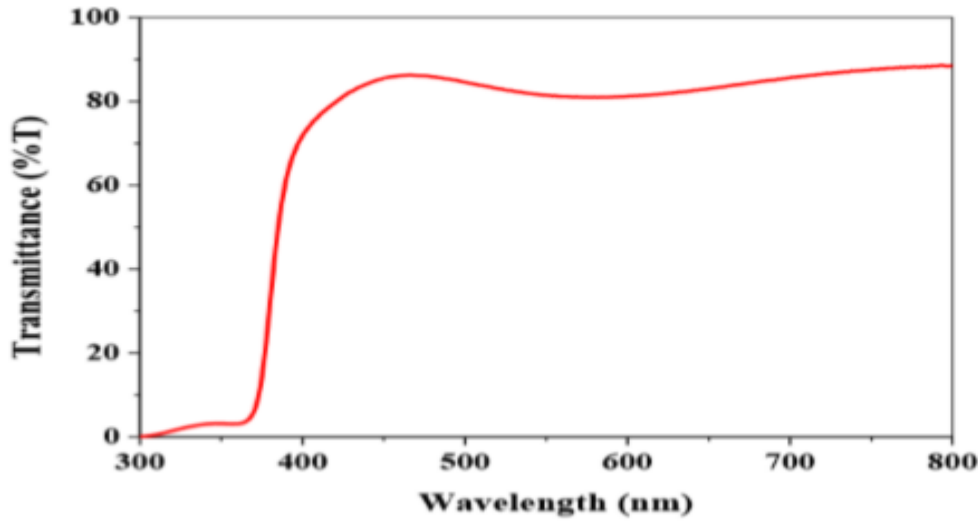
إن مبدأ هذه التقنية يقوم على أساس تفاعل الضوء مع المادة المراد تحليلها حيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة فعندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب إضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها إنتقال للإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى، حيث هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (350- 800nm) ، و الأشعة فوق بنفسجية (-200 350 nm) [14].



الشكل (II-24): رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية [4].

لتحقيق هذه الدراسة إستخدمنا جهاز يعتمد مبدأ عمله على مصدر الضوء مكون من مصباحين (التنغستن -

الديتريوم) ، حيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي من أجل تحديد الطول الموجي و كما هو موضح في الشكل (24-II) ، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين تتوجه نحو مرآة نصف عاكسة لتتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة من المادة) و الأخرى عبر عينة مرجعية يكون عادة من الزجاج لأنه يمتص الضوء المرئي ، و بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف و ذلك لمقارنة النتائج و رسمها [4]. كما هو موضح في الشكل (25-II):



الشكل (25-II): طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي [4].

ويوضح الشكل (26-II) جهاز الأشعة فوق البنفسجية المستعمل في دراستنا.

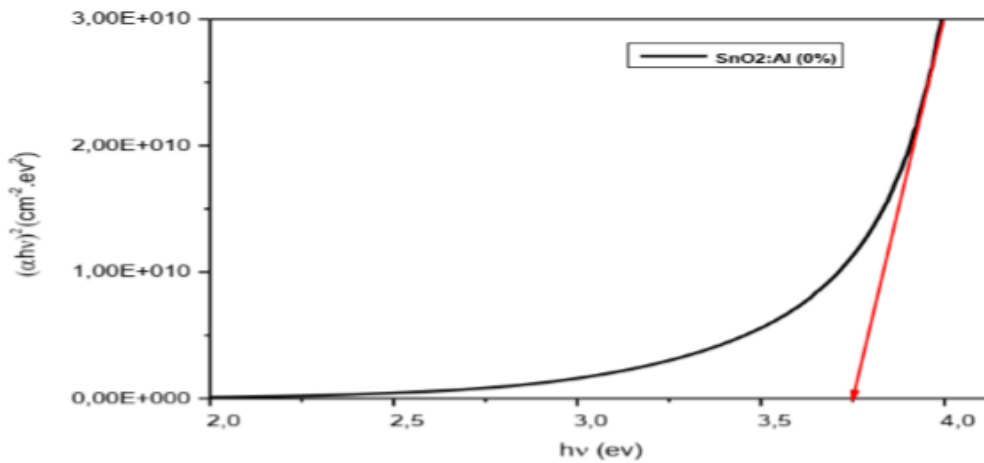


الشكل (II-26): جهاز الأشعة فوق البنفسجية المستعمل في التجريب.

• تحديد النطاق الممنوع E_g :

في كل قيمة للنفاذية و التي توافق طاقة ($h\nu$) عبر كل مجال الطول الموجي للجهاز نستطيع رسم تغيرات $(ah\nu)^2$

بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) [61] لتتوصل على بيان الشكل (II-27):



الشكل (II-27): منحنى تغيرات $(ah\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) [61].

من منحنى مجال الإمتصاص الأعلى يدل على وجود فجوة طاقة مباشرة يتم التعبير عن a كدالة للنطاق الممنوع

E_g وفقا للمعادلة التالية [61]:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (2-II)$$

A: ثابت .

E_g :النطاق الممنوع.[eV]

hv :طاقة الفوتون.

من خلال مسح مجال الطاقة بالكامل،نقوم برسم $(ahv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون $E = hv$

(مع العلم أن $(hv[eV] = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A^\circ)})$ ،ونمدد الجزء الخطي $(ahv)^2$ إلى غاية محور الإحداثيات (أي من

أجل $(ahv)^2=0$ نحصل على قيمة E_g [61].

• طاقة أورباخ:

تعد طاقة Urbach من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية و البنيوية للطبقة الرقيقة و بموجب قانونه فإن

العلاقة التي تربط بين طاقة Urbach و معامل الإمتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية [62]:

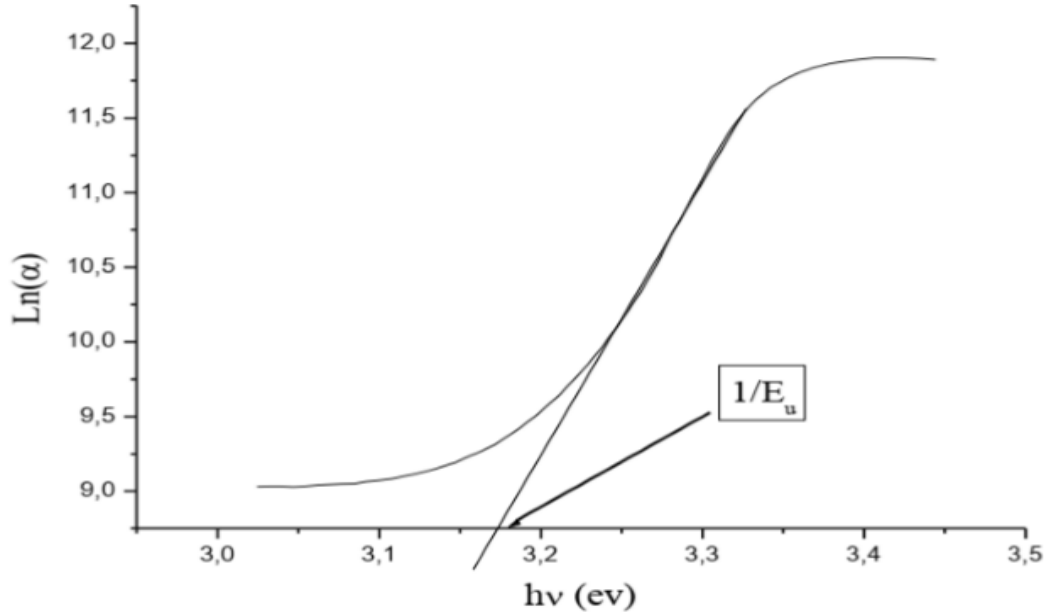
$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{hv}{E_u}\right)} \quad (3-II)$$

α_0 :معامل الإمتصاص الذي من أجله تكون قيمة الإمتصاص دنيا.

E_u :طاقة أورباخ.

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة Urbach وفقا لمعامل الإمتصاص [63]:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (4-II)$$



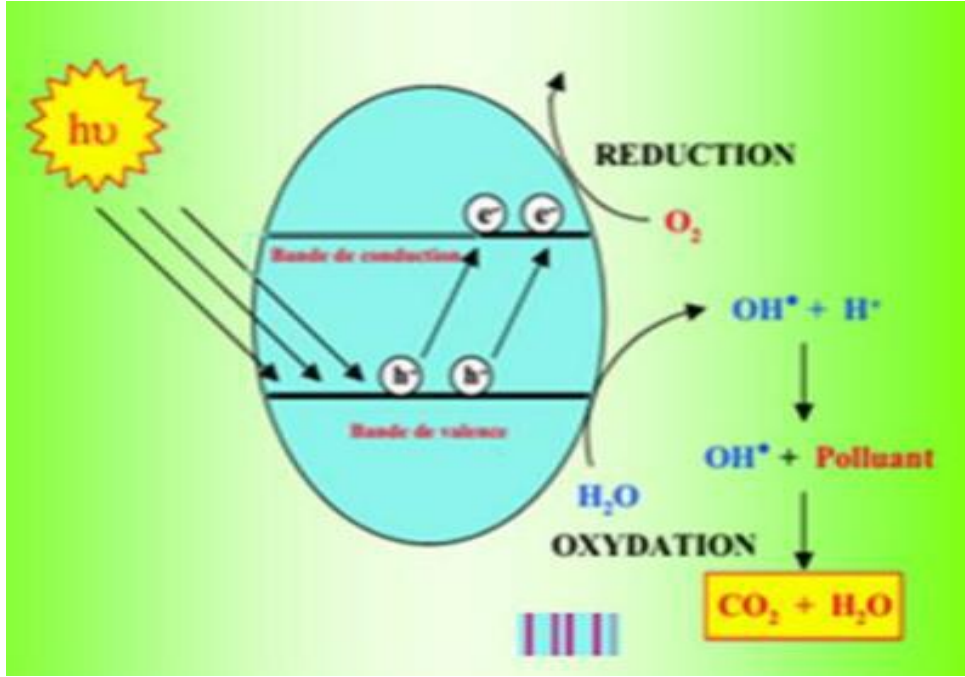
الشكل (II-28): منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة (hv) [64].

يمكن حساب طاقة أوريباخ من مقلوب ميل الجزء المستقيم المنحني الذي يمثل تغير $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) [64].

II-6- التحفيز الضوئي (photoactalyses) :

II-6-1- تعريف التحفيز الضوئي:

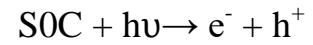
التحفيز الضوئي هو عملية تعبر عن تفاعل يستخدم فيه الضوء كمنشط للمادة التي سوف تعمل على زيادة معدل التفاعل الكيميائي دون أن يكون لها دور في التفاعل نفسه، وفي الغالب يكون هذا المحفز الضوئي نصف ناقل لإمتلاكه فجوة طاقة صغيرة. تتعرض المادة لإشعاعات مرئية أو فوق بنفسجية، فتتشكل أزواج (إلكترون-ثقب) فتؤثر في المحلول الملون من خلال آليات الأكسدة والإرجاع [60].



الشكل (II-29):رسم يوضح عملية التحفيز الضوئي [65].

II-6-2- كيف تتم عملية التحفيز الضوئي:

عندما يمتص النصف الناقل الإشعاع الضوئي، يتشكل الزوج إلكترون-ثقب وفقا للتفاعل:



الأزواج الناتجة (e^- , h^+) يمكن أن تنتقل لسطح نصف الناقل لتتحد مرة أخرى أو تدخل في تفاعلات أكسدة

وإختزال مع الجزيئات الموجودة في الماء والقريبة من سطح نصف ناقل مشكلة جذور حرة تؤثر في المحلول الملون

فتقل درجة تلونه [66].

الفصل الثالث:

تحضير العينات و تحليل النتائج و مناقشتها.

المقدمة:

الجانِب التجريبي هو موجز لتحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالفضة وأكسيد القصدير بنظام الرش الانحلالي الحراري التي تم إعتمادها في هذا العمل لأنها من أبسط طرق ترسيب الطبقات على مختلف الركائز كما أنها من الطرق الأقل تكلفة و المتوفرة في مخبر الاشعاع والبلازما وفيزياء السطوح (LRPPS). ومن أهم الخطوات بعد الترسيب هي معاينة ودراسة خصائص هذه الأغشية؛ إعتمدنا في هذه الدراسة على عدة طرق والمتمثلة في:

- دراسة الخصائص البصرية باستعمال UV-Visible spectrometer
- الخصائص المورفولوجية والبنوية باستعمال جهاز مطيافية فورييه لتحويل الاشعة تحت الحمراء FTIR والمجهر الإلكتروني الماسح MEB وفلورة الاشعة السينية XRF.
- إختبار الطبقات الرقيقة المتحصل عليها في التحفيز الضوئي.

III-1-1- تحضير الطبقات الرقيقة بواسطة الرش الإنحلالي الحراري:**III-1-1- إختيار الركائز:**

خصائص الشرائح تعتمد بشكل كبير على طبيعة الركيزة وإعداد السطح. الركائز المستخدمة عبارة عن شرائح زجاجية: MICROSCOPE SLIDES (1mm × 2.5cm × 7.5cm).

III-1-2- تحضير الركائز:

إن إختيار الركيزة المستعملة في عملية الترسيب تعد من بين أهم العوامل التي تساعد في الحصول على طبقات رقيقة مرسبة ذات جودة جيدة، في هذا العمل إستعملنا ركائز زجاجية. هذا النوع من الركائز يعتبر الأكثر توفرا والأقل تكلفة كما يساعدنا في الحصول على خصائص بصرية جيدة فهي تعد ذات نفاذية عالية في المجال المرئي.

من أهم الخطوات قبل الترسيب هو تنظيف الركائز فيجب أن لا يكون السطح المرسب عليه أي شوائب أو غبار من أجل الإلتصاق الجيد وبذلك التحصل على عينات ذات جودة عالية.

تم تنظيف الركائز في حمام به إيثانول و ماء مقطر بجهاز حمام الموجات فوق الصوتية لمدة 15 د في درجة حرارة الغرفة، ثم شطفها بالماء المقطر جيدا، تم تجفيفها بورق خاص.

III-1-2-1- تحضير المحاليل:

III-1-2-1- محلول أكسيد الزنك المطعم بالفضة (Ag-ZnO):

- تم تحضير محلول أكسيد الزنك كتلة من أسيتات الزنك $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ كمصدر (كتلته المولية $M=219.15g/mol$ بتركيز $C=0.2M$ وحجم $V=30ml$: $15ml$ ماء مقطر، $9ml$ إيثانول، $6ml$ ميثانول).
- تم تطعيم المحلول بنسبة 2% من الفضة (Ag) مصدرها نترات الفضة ($AgNO_3$) وكتلتها المولية $(M=169.87g/mol)$.

يتم حساب الكتلة الموزونة وفق العلاقة التالية:

$$m = M.C.V \quad (1-III)$$

حيث:

C: تركيز المحلول.

V: حجم المحلول.

M: الكتلة المولية.

- نضع المحلول في خلاط مغناطيسي على درجة حرارة $75^\circ C$. ثم نترك المحلول لمدة 40 د إلى أن يصبح المحلول شفاف و متجانس.

III-2-2-1- تحضير محلول أكسيد القصدير SnO_2 :

- تم تحضير محلول أكسيد القصدير إنطلاقاً من محلول كلور القصدير كتلته المولية $M=225.63g/mol$ بتركيز $C=0.2M$ وحجم $V=30 ml$ من الإيثانول .
- نضع المحلول في خلاط مغناطيسي على درجة حرارة $75^\circ C$. وبعد 15 د تم إضافة قطرات من حمض الخليك ثم نترك المحلول لمدة 40 د إلى أن يصبح محلول شفاف و متجانس.



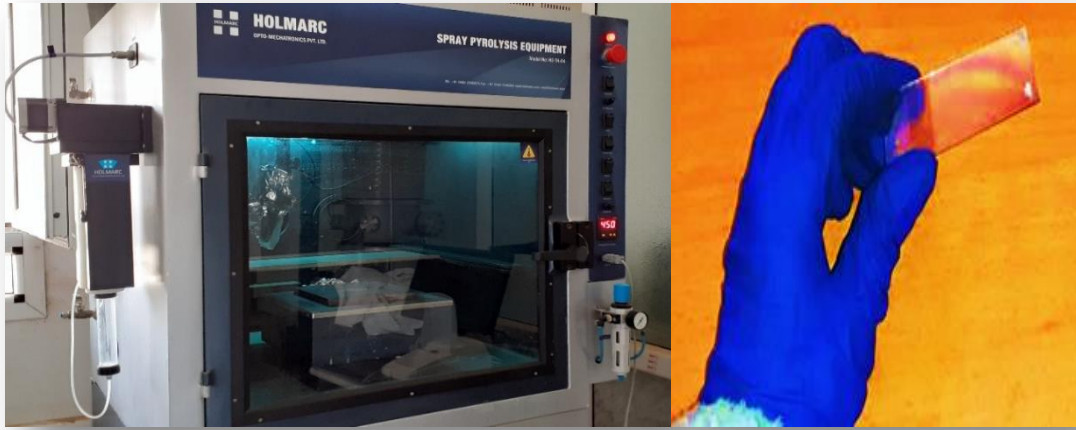
الشكل (III-1): أهم المواد المستعملة في مراحل تحضير المحلول.

III-2- ترسيب العينات:

تم ترسيب العينات بتقنية الرش بالإنحلال الحراري في مخبر الإشعاع و البلازما فيزياء السطوح (LRPPS) وفق

الخطوات التالية:

- تثبت الركائز الزجاجية المحضرة مسبقا في غرفة التسخين في جهاز الرش بالإنحلال الحراري في درجة الحرارة (450°C).
- يتم رش محلول الزنك المطعم بالفضة (Ag-ZnO) المحضر سابقا على سطح الركيزة إلى أن يتم رش كل المحلول. ثم نتركه يبرد إلى أن يصل إلى درجة حرارة الغرفة.
- بنفس الطريقة نرسب الطبقة الثانية برش محلول أكسيد القصدير المحضر فوق العينة نفسها Ag-ZnO تحت نفس درجة الحرارة (450°C) للحصول على الطبقة الرقيقة المتعددة Ag-ZnO / SnO₂.
- يتم ترسيب العينة الثانية SnO₂/Ag-ZnO بنفس خطوات العينة السابقة مع التبادل بين الطبقة السفلى و العليا.



الشكل (III-2): صورة تمثل تقنية وجهاز الرش الكيميائي الحراري المستعمل (مخبر الإشعاع والبلازما و فيزياء السطوح LRPPS) والطبقة الرقيقة $\text{SnO}_2/\text{Ag-ZnO}$.

III-3-خصائص الطبقات المحضرة (النتائج و المناقشة):

بعد أن تم ترسيب الطبقات الرقيقة بطريقة الرش الإنحلالي الحراري ، سوف نتطرق لدراسة الخصائص البصرية ،البنية و المرفولوجية باستخدام التقنيات المذكورة سابقا .

III-3-1-الخصائص البنية:

III-3-1-1-فلورة الاشعة السينية XRF :

تعتبر المعاينة بـ XRF من الطرق التي تمكننا من معرفة تراكيز العناصر الكيميائية الموجودة في العينة بغرض التأكد من وجود أكاسيد المعادن التي تم ترسيبها فوق الركيزة الزجاجية.

بعد إستعمالنا لجهاز XRF تم تحديد تراكيز العناصر الكيميائية المكونة للعينة $\text{SnO}_2/\text{Ag-ZnO}$ حيث تحصلنا على

النتائج الموضحة في الجدول (III-1):

الجدول (III - 1): نتائج التحليل الكيميائي للعينه SnO₂/Ag-ZnO بواسطة XRF.

رقم العنصر	العنصر	التركيز (%)
1	C	2.3548
2	O	47.3573
3	Na	7.7064
4	Mg	2.5914
5	Al	0.8674
6	Si	30.7263
7	S	0.0788
8	Cl	0.0814
9	K	0.8014
10	Ca	6.3037
11	Cr	0.1887
12	Fe	0.8259
13	Ni	0.0746
14	Sr	0.0204
15	Zr	0.0162
16	Mo	0.0046

من خلال الجدول (III - 1) نلاحظ:

تركيز كبير يقدر ب 47.3573% لعنصر O الذي قد يعود إلى أكسيد القصدير و أكسيد الزنك و قد يعود

تركيز Mg، Al، Si، Ca، و Na و العناصر الأخرى للركيزة الزجاجية التي تم إستخدامها.

نلاحظ من خلال نتائج XRF عدم ظهور القصدير Sn و الزنك Zn و هذا راجع لإحتمالية التعامل مع العينة

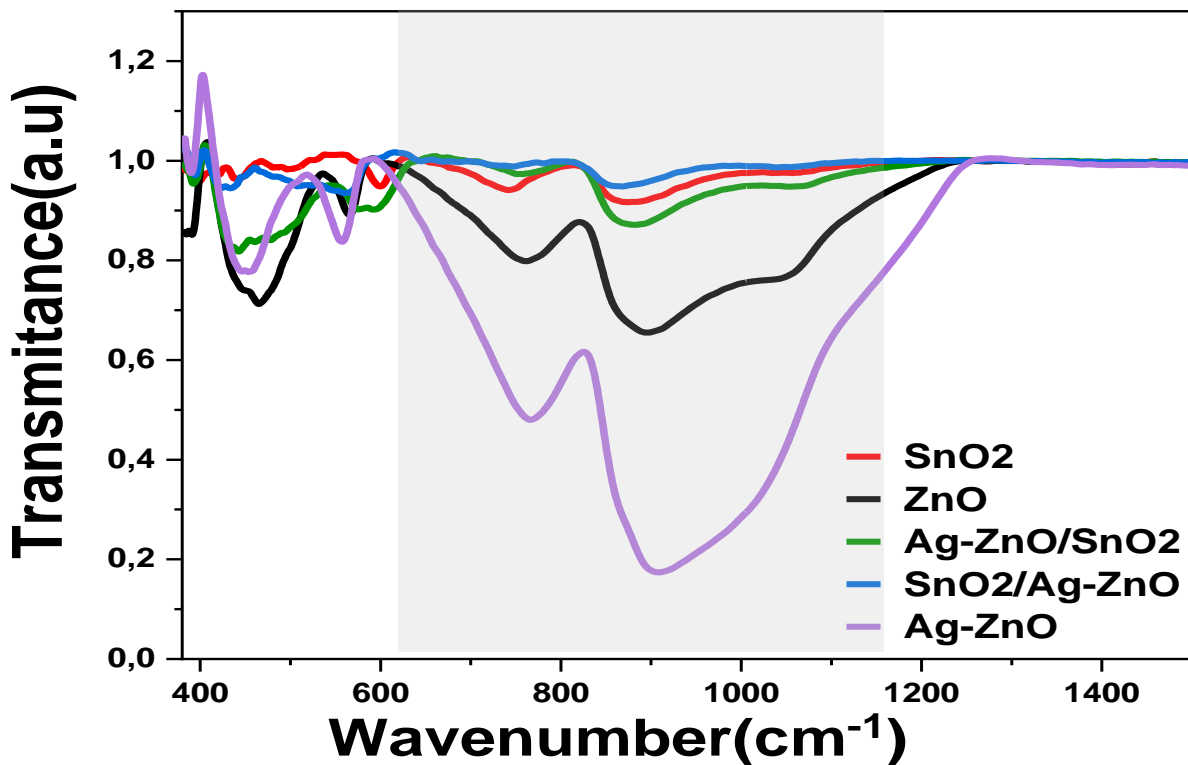
بالطريقة الخاطئة فعلى الأغلب أنه تم معاينة العينة على السطح الذي لا يحوي الأغشية المرسبة و هذا الإستنتاج يرجع

لوجود تركيز Si=30.7% و O=47.3% بنسبة عالية بالإضافة إلى عناصر الركيزة الأخرى بنسب متفاوتة و مجموعها

لا يقل عن 100%.

III-3-1-2- طيف الاشعة FTIR:

تم إجراء تحليل الاشعة (FTIR) من أجل معرفة المجموعات الوظيفية المشكلة للطبقات الرقيقة المرسبة و ذلك من خلال قياس طيف النفاذية بدلالة العدد الموجي للأغشية الرقيقة في مجال الترددات (390-4000 cm^{-1})، بحيث أي تردد ممتص يميز نوع إهتزاز رابطة معينة. يوضح الشكل (III-3) طيف النفاذية بدلالة العدد الموجي للأغشية الرقيقة. من خلال هذا الطيف يمكن أن نميز عدة عصابات إمتصاص موجودة في النطاقات الأقل من (1200 cm^{-1}) حيث تحصلنا على عصابة امتصاص عريضة في نطاق (1200-700 cm^{-1})، الإمتصاصات الموافقة ل (750 cm^{-1} و 900 cm^{-1} خاصة بالركيزة [67]. كما يوضح الشكل (III-3) أن نتائج FTIR تحتوي على عناصر وظيفية خاصة بال ZnO و SnO₂ موجودة في نطاق عدد موجي صغير (>700 cm^{-1}).



الشكل (III-3): طيف FTIR للأغشية الرقيقة

إذ لاحظنا إهتزاز الروابط في العينة SnO₂ النقية عند 600 و 470 cm⁻¹ ترجع للروابط Sn-OH و Sn-O-Sn أما بالنسبة للعينة ZnO النقية و ZnO المطعمة بالفضة (Ag-ZnO) تهتز عند 460،550 و 557 cm⁻¹ التي ترجع للعنصر ZnO و المتوافقة مع النتائج [68،69]. أما بالنسبة للعينات متعددة الطبقات SnO₂/Ag-ZnO، Ag-ZnO/SnO₂ لاحظنا وجود إمتصاصات أخرى موضحة في الجدول (III-2):

الجدول (III-2): يوضح تردد و نوع الروابط الموجودة في العينة SnO₂/Ag-ZnO و Ag-ZnO/SnO₂.

المرجع	التردد سم ⁻¹	نوع الرابطة	العينة
[70،71]	590،570	Sn-O-Sn	Ag-ZnO/SnO ₂
[72]	1053	Sn=O	
[69،73]	460،478،522	Zn-O	
[70]	670	Sn-O-Sn	SnO ₂ /Ag-ZnO
[74،75]	520،455	Zn-O	

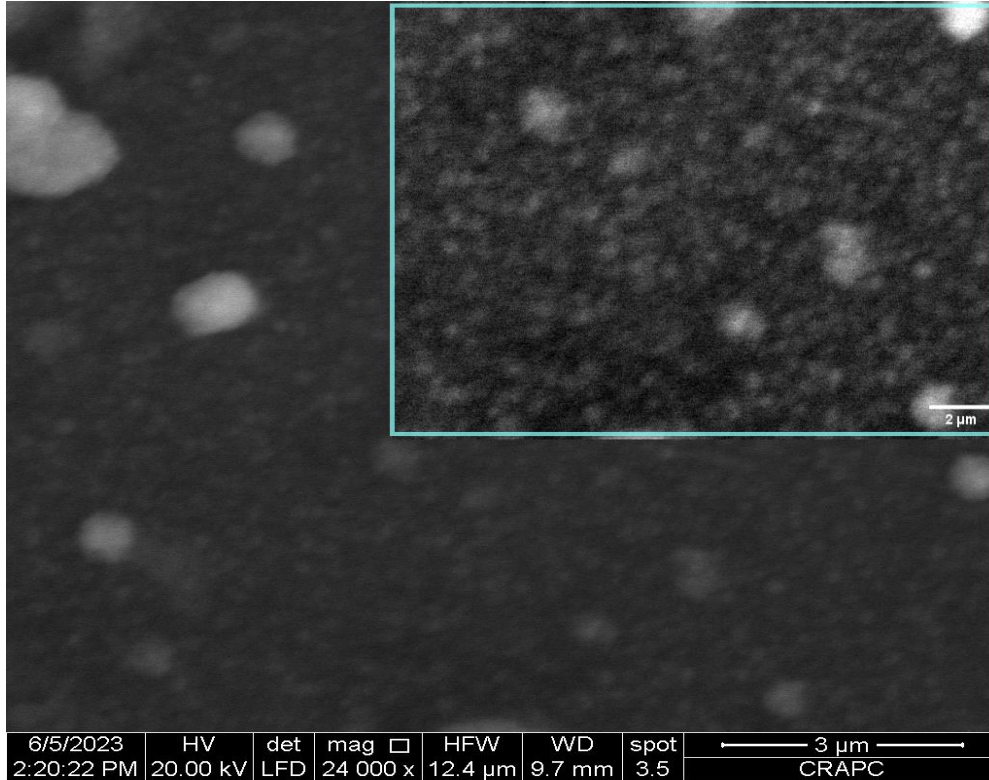
من خلال النتائج نلاحظ عدم وجود امتصاص خاص بالرابطة Ag-O أو Ag-Zn في عينات أكسيد الزنك المطعم سواء في أحادي الطبقة أو متعدد الطبقات و هذا يعود إلى أن نسبة التطعيم كانت صغيرة. كما أن هذه النتائج تؤكد وجود العناصر المرسبة SnO₂ و ZnO.

III-3-2- الخصائص المرفولوجية:

III-3-2-1- المجهر المساح الإلكتروني MEB:

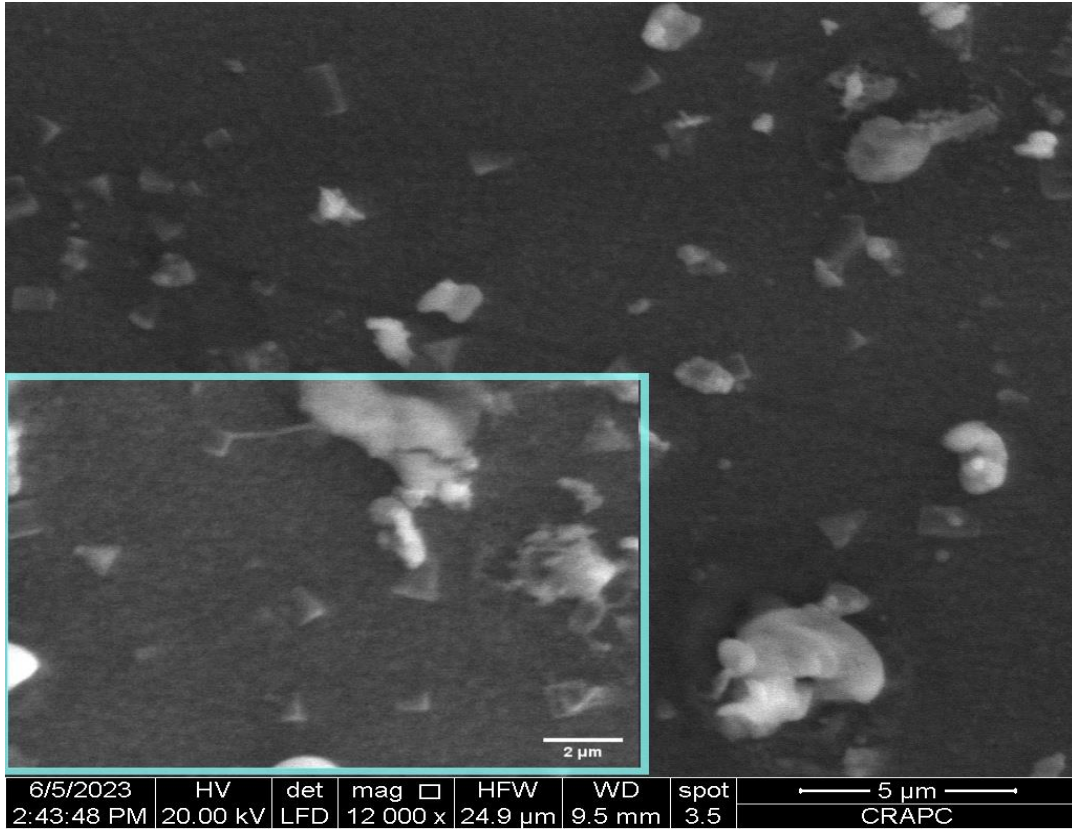
تمت دراسة الخصائص المرفولوجية للطبقات الرقيقة SnO₂/Ag-ZnO و Ag-ZnO/SnO₂ بواسطة المجهر المساح الإلكتروني MEB و التي بينت لنا مرفولوجية السطح و التي إستعملناها بمعاينة الطبقات الرقيقة المتعددة الطبقات

المتحصل عليها بتقنية الرش بالإنحلال الحراري ، حيث وضح لنا المجهر الماسح الإلكتروني MEB مورفولوجية الطبقة السطحية وليس الطبقات الداخلية فمن خلال الشكل (III-4) نلاحظ مورفولوجية أكسيد الزنك الذي ظهر بهيكل شبه متبلور وحببي متجانس مع تجمع صغير لبعض الحبيبات النانوية.



الشكل (III-4): يوضح صورة للماسح المجهر MEB للعينه $\text{SnO}_2/\text{Ag-ZnO}$

أما بالنسبة للعينه الأخرى الشكل (III-5) التي تظهر مورفولوجية طبقة أكسيد القصدير و التي كانت مرسبة فوق طور الزنك فنلاحظ من خلالها أن له بنية حبيبية بها تجمع لبعض التكتلات النانوية و التي يمكن أن تؤثر على تجانس مورفولوجية الطبقة و تجعلها تتميز بسطح خشن و غير متجانس نوعا ما و بالرغم من أن هناك تكتلات و تجمعات نانوية إلا أن الطبقة لا تظهر بها أي فراغات أو إنكسارات ،وقد تساعد هذه المرفولوجية نوعا ما في تقنية التحفيز الضوئي حيث أنها تزيد من مساحة سطح التلامس مع المحلول المدروس.



الشكل (III-5) : يوضح صورة للماسح المجهري MEB للعينه $Ag-ZnO/SnO_2$

وتوضح النتائج المتحصل عليها بتقنية المجهر الماسح الإلكتروني أنه هناك تشكل لطبقات بلورية نانوية البنية للعينات المرسبة.

III-5-3- الخصائص البصرية :

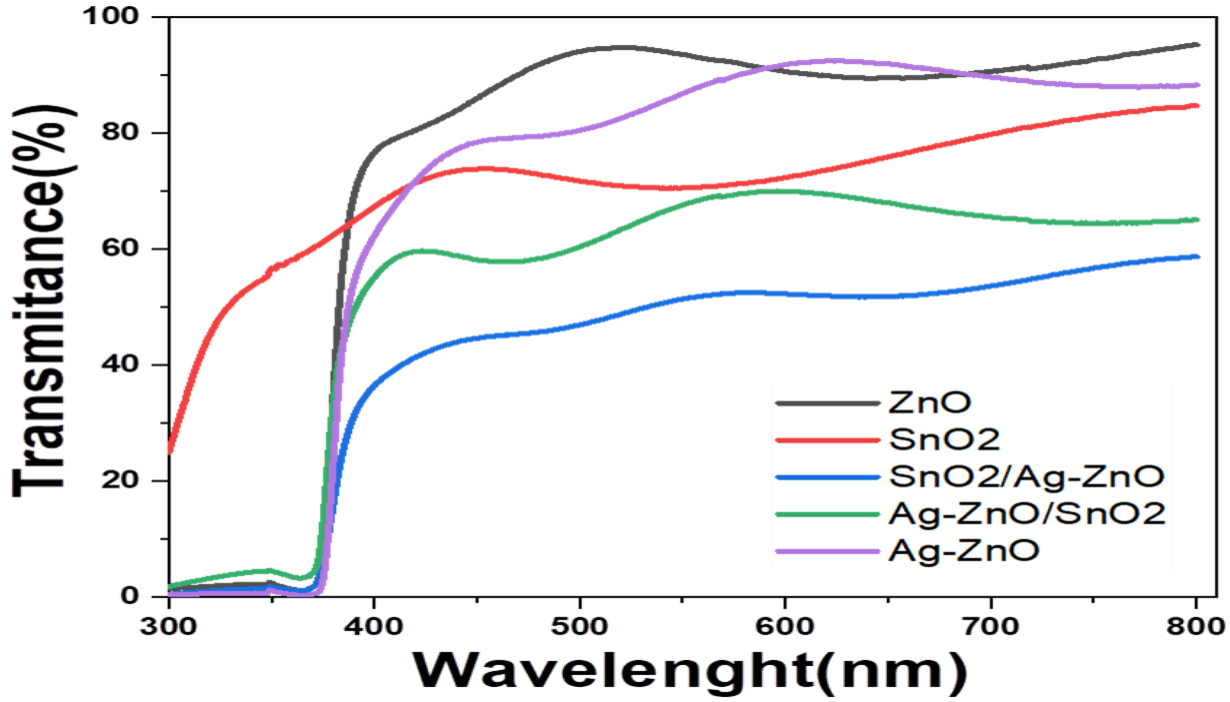
تعتمد دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة على التحليل الطيفي لأشعة UV-V ضمن المجال

(200-800 nm) التي من خلالها نحدد الخصائص التالية:

- النفاذية (Transmittance(%)) .
- الامتصاصية (Absorbance(%)) .
- الفاصل الطاقي (فجوة الطاقة) (optical band gap Energy (eV)) .

III-5-3-1- النفاذية:

يوضح الشكل (III-10): تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي ضمن المجال (300 – 800 nm)



الشكل (III-6): تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي.

يحيث توضح النتائج أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي . كما نلاحظ أن النفاذية منخفضة جدا في

المجال (300-350 nm) من الطيف و تبدأ النفاذية بالزيادة بشكل حاد بجوار حافة الإمتصاص في

المجال (380nm- 400)، كما تتميز الأغشية المتحصل عليها بنفاذية عالية في المجال المرئي

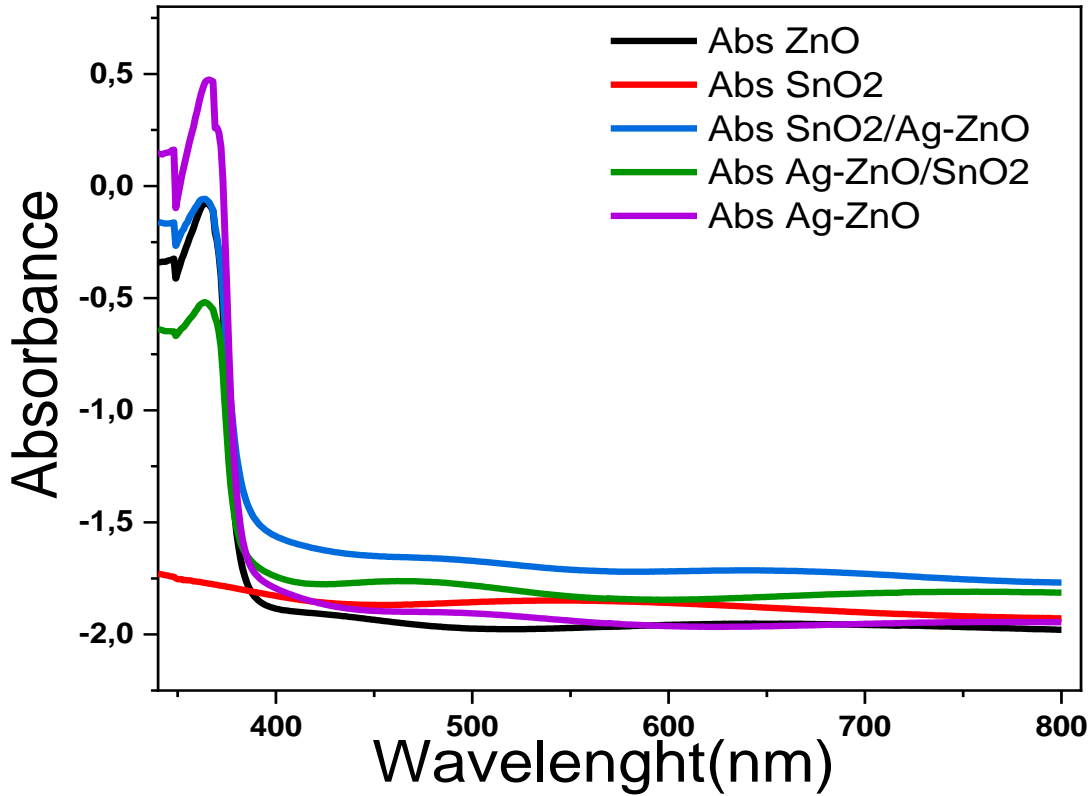
($400 > \lambda > 800 \text{nm}$) بمعدل 90% بالنسبة ل ZnO النقي و 76% ل SnO₂، بمعدل 50% ~ للعينة

SnO₂/Ag-ZnO و 65% ~ للعينة Ag-ZnO/SnO₂. إن ضعف إمتصاص الفوتونات في المجال

(300 – 350 nm) يدل على أن العينات عبارة عن أنصاف نواقل تتميز بحزم طاوقية عريضة (واسعة). لهذا لا

يمكن إنتقال الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة النقل فتكون الإمتصاصية كبيرة بعكس النفاذية. عند

العتبة 375nm تبدأ النفاذية بالإزدياد و الإمتصاصية بالنقصان بسبب حصول الإلكترونات على الطاقة الكافية للإنتقال. حيث لاحظنا من خلال المنحنيات تناقص النفاذية عند تطعيم ZnO بالفضة، كما تناقصت هذه الأخيرة بإضافة طبقة أخرى من SnO₂ أي العينة Ag-ZnO/SnO₂.



الشكل (III-7): تغيرات الإمتصاصية بدلالة الطول الموجي

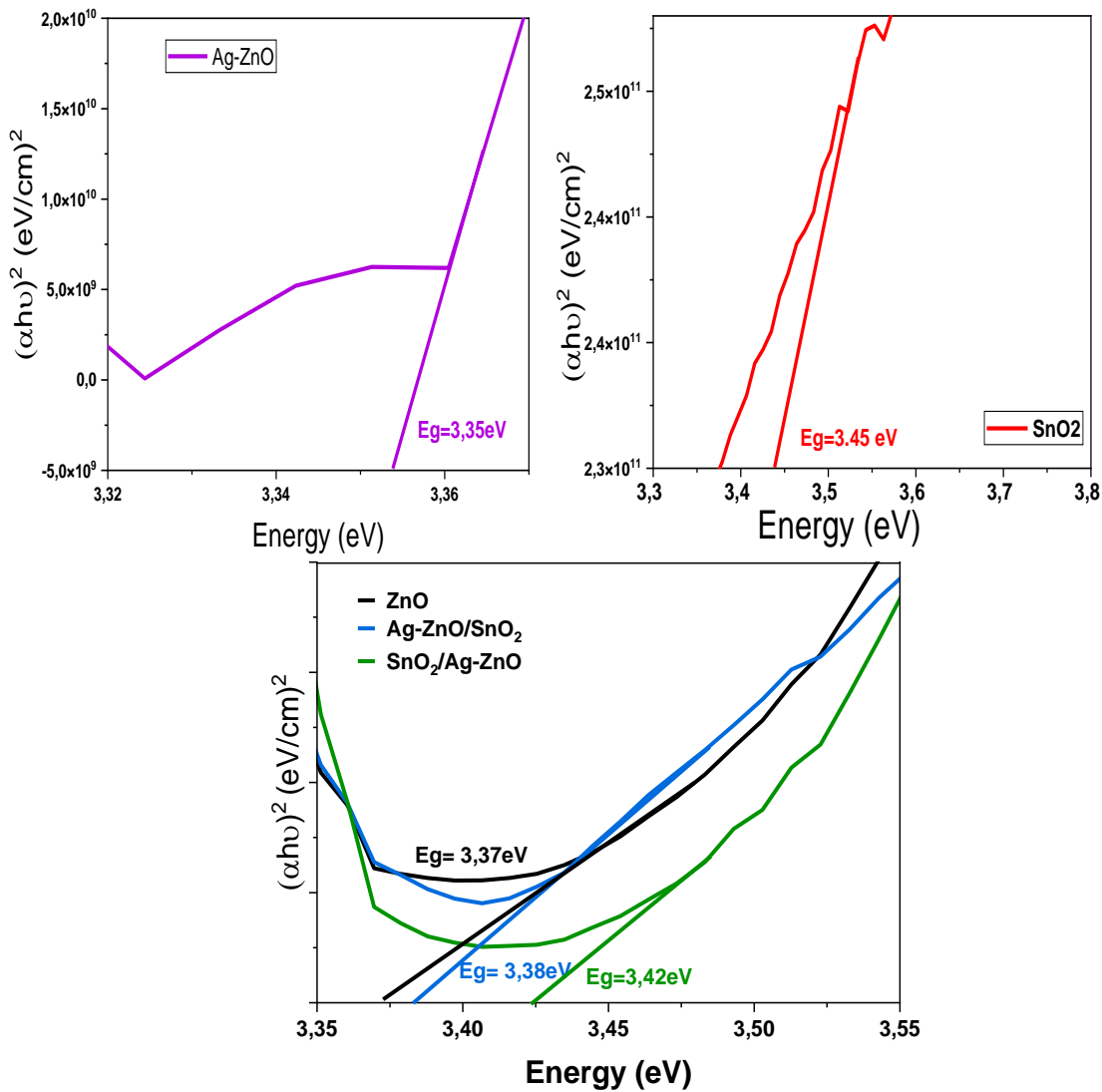
حيث نستخلص أنه بزيادة عدد الطبقات ووجود التطعيم تتناقص قيمة النفاذية وهذا راجع إلى زيادة سمك الطبقات مما يؤدي إلى زيادة الإمتصاص.

III-5-3-2-الفاصل الطاقى (فجوة الطاقة):

تم تقدير الفاصل الطاقى للعينات بالإعتماد على علاقة Tauc وهذا من خلال رسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ كدالة

لطاقة الفوتون $h\nu$ ومن إمتداد الجزء المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور الفواصل عند النقطة $(\alpha h\nu)^2=0$ ، تمثل نقطة

التقاطع هذه قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للإنتقال المباشر المسموح كما يظهر في الشكل (III-8)



الشكل (III-8): يوضح قيم فجوات الطاقة لمختلف العينات

و من المنحنيات الموضحة بالشكل (III-8) يمكن تلخيص قيم فجوة الطاقة في الجدول كما يلي:

جدول (III-3): قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة.

العينة	فجوة الطاقة (eV)
ZnO	3.37
Ag-ZnO	3.35
SnO ₂	3.45
Ag-ZnO/ SnO ₂	3.38
SnO ₂ /Ag-ZnO	3.42

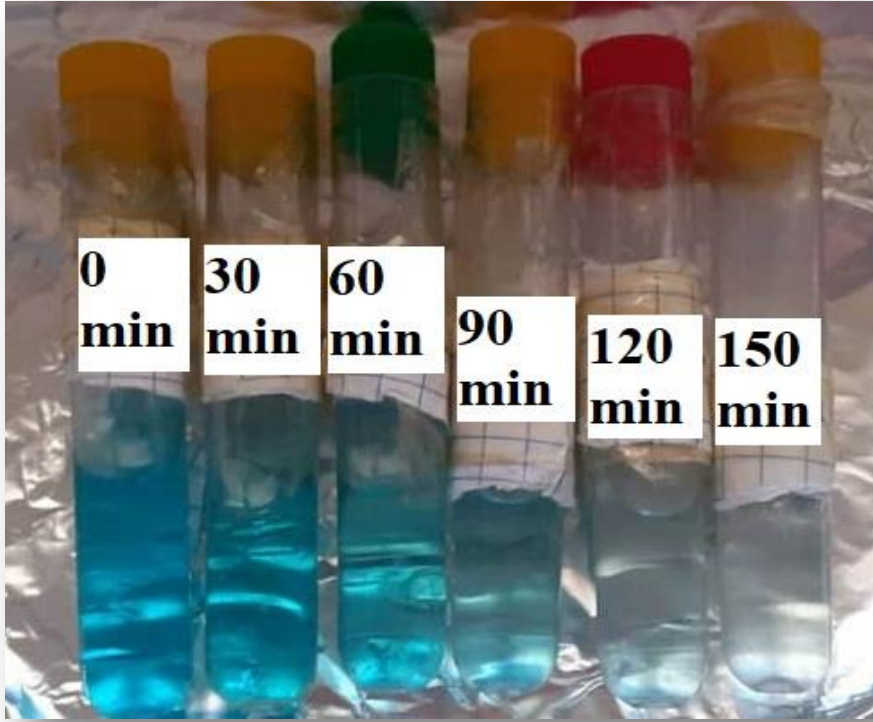
نلاحظ أن قيمة فجوة الطاقة الممنوعة (Eg (eV) الأغشية الرقيقة ZnO تتوافق تماما مع القيم التي تم التحصل عليها في البحوث المنجزة حيث تتراوح بين (3.2-3.3eV). [76،77]. ثم تتناقص هذه القيمة بتطعيم ZnO بالفضة لتصبح eV 3.35. ثم تزداد قيمة فجوة الطاقة الممنوعة Eg بزيادة طبقة أكسيد القصدير

و من جهة أخرى نلاحظ أن قيمة فجوة الطاقة الممنوعة (Eg (eV) للأغشية الرقيقة Ag-ZnO /SnO₂ (3.38eV). و تتوافق تماما مع القيم التي تم التحصل عليها في البحوث [79،78] 3.45eV، و تتناقص هذه القيمة بزيادة طبقة من Ag-ZnO لتصبح 3.42eV، حيث يمكننا تفسير زيادة الفاصل الطاقي بحدوث إزاحة لحافة الإمتصاص نحو الطاقة العالية وترجع هذه الزيادة إلى أن المستويات القريبة من حزمة التوصيل تكون ممتلئة بالإلكترونات هذا يجعل الإلكترونات تحتاج للطاقة أكبر للانتقال فيبدو وكأن الفاصل الطاقي يزداد و يعود النقصان في قيمة الفاصل لطاقي بتكوين مستويات مأنحة في فجوة الطاقة بالقرب من حزمة التوصيل وبالتالي إمتصاص الفوتونات ذات الطاقات

القليلة. [43]

III-6- التحفيز الضوئي:

- يتم تحضير محلول أزرق الميثيلين بإذابة مسحوق أزرق الميثيلين $C_{16}H_{18}ClN_3S$. بتركيز كتلي 5mg/l، حيث تم تعديل ال PH بقطرات من NaOH حتى يصبح PH=7 حيث تم قياسه بجهاز PH متر.
- نغمر العينة ($10cm^3$) في 20ml من محلول MB (aq) المحضر و نتركه للتوازن في الظلام لمدة 30د ثم نعرضه لضوء المصباح المرئي (lampe halogène)، إستطاعته 500W لمدة 150د. يتم أخذ 3ml من المحلول بعد كل نصف ساعة و تم قراءتها بواسطة جهاز (UV vis spectrescopy).
- تم الحصول على النتائج التالية:

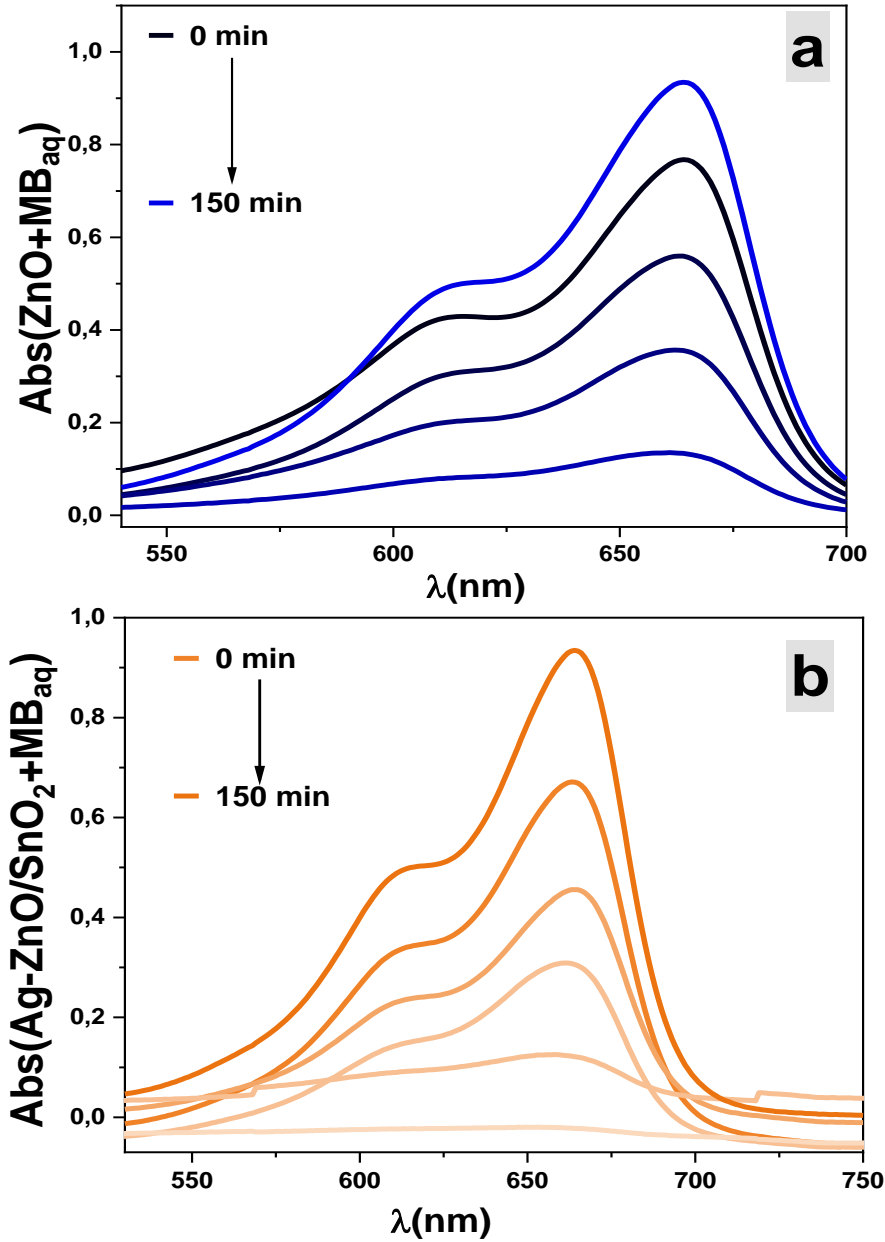


الشكل(III-9): نتائج التحفيز الضوئي بعد مرور 150د.

الشكل(III-9) نلاحظ أنه بمرور الوقت يتغير لون المحلول من الأزرق الداكن إلى أن يصبح شفافا وهو دليل على

زوال صبغة الملون أزرق الميثيلين MB في وجود المحفز مع التعريض لضوء المصباح المرئي. التحليل بواسطة UV-VIS

للمحاليل أعطى النتائج التالية:



الشكل (10-III): الإمتصاصية لمحلول أزرق الميثيلين بدلالة الطول الموجي λ باستعمال (a) العينة ZnO

(b) العينة Ag-ZnO/SnO₂ كمحفز ضوئي.

حيث نلاحظ من خلال الشكل (10-III) تناقص في الإمتصاصية بسبب تناقص تركيز محلول أزرق الميثيلين MB مع

مرور زمن 150 د من التعرض لضوء المصباح المرئي الذي يحفز إنتقال الإلكترونات في أنصاف النواقل من عصابة

التكافؤ إلى عصابة النقل محررة إلكترونات التي بدورها تؤكسد المحلول و بالتالي تفكك الروابط و التي تظهر على شكل نقصان تركيز MB في العينة وبالتالي زوال لون المحلول الملون بعملية التحفيز الضوئي .

قمنا بحساب المردود بالعلاقة التالية [80]:

$$D(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (2-III)$$

بحيث:

A_0 : الإمتصاصية الابتدائية.

A : الإمتصاصية النهائية.

حيث عند تعريض المحلول مع العينة المستخدمة كمحفز ضوئي المرسبة سابقا تحت إشعاع الضوء المرئي لمدة 150min

أدى الى تدهور أزرق المثلين بمعدل 74% بالنسبة للعينة ZnO النقي وازداد إلى 100% بالنسبة للعينة

Ag-ZnO/SnO₂، هذه الزيادة دليل على أن التطعيم بالفضة والترسيب لطور آخر فوق أكسيد الزنك النقي له تأثير كبير في عملية التحفيز في نفس المدة الزمنية مما يؤكد عدم ضياع طاقة بسبب التطعيم والإلتحام الذي يحد من سرعة الزوج إلكترون- ثقب والتي تعتبر عائق في محفزات أنصاف النواقل الذاتية (النقية). هذا المردود العالي والذي كان تحت إشعاع الضوء المرئي يدل على أن نشاط العينة متعددة الطبقات في تقنية التحفيز الضوئي بإستعمال ثنائي الطبقات كمحفز أعطى نتيجة جيدة ذات جودة عالية وتستحق مواصلة دراسة نشاطها في إستعمال أصباغ عضوية أخرى أو إختبارها في دورات أخرى لمعرفة مدى إعادة تدويرها للتأكد من مدى إستقرارها في المجال الصناعي في تصفية المياه أو تحت أشعة الشمس التي تعتبر أقل تكلفة وتتمينها خاصة في مناطقنا الصحراوية.

خلاصة عامة

خلاصة عامة:

عرفت تطبيقات الأغشية الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة تقدماً كبيراً في مجال الصناعة وخاصة في مجال الإلكترونيات من خلال كثرة الأبحاث والدراسات على هذه المواد، ويعود الفضل في ذلك إلى الخصائص المميزة والجيدة التي تتمتع بها وإلى تعدد وبساطة الكثير من طرق تحضيرها.

في عملنا هذا تم ترسيب طبقات رقيقة من Ag-ZnO/SnO_2 و $\text{SnO}_2/\text{Ag-ZnO}$ في درجة 450°C باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري لأنها من أنسب طرق تحضير الأغشية الرقيقة لقلّة تكلفتها وبساطتها. إذ إعتدنا في دراسة خصائص الطبقات المحضرة على عدة تقنيات منها: XRF، MEB، UV-V، FTIR. ومن ثم تمكنا من دراسة الخصائص البنيوية من خلال دراسة تحليل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و تأكدنا من وجود الروابط التي تدخل في تركيب العينتين المدروستين ومن أهم الروابط Zn-O و Sn-O-Sn ، إذ وجد أنها تهتز في نطاق عدد موجي صغير $(>700\text{cm}^{-1})$.

بعدها درسنا الخصائص المرفولوجية بواسطة المجهر الماسح الإلكتروني MEB حيث وضحت لنا النتائج المتحصل عليها تشكل طبقة بلورية نانوية البنية للعينات المرسبة.

كما إعتدنا في دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة على التحليل الطيفي لأشعة UV-V ضمن المجال

(200-800 nm)، إذ بينت لنا النتائج أن الأغشية المتحصل عليها تتميز بنفاذية عالية في المجال المرئي

بمعدل 90% بالنسبة ل ZnO النقي و 76% ل SnO_2 ثم تناقص بتعدد الطبقات و التطعيم

بمعدل 50% للعينه $\text{SnO}_2/\text{Ag-ZnO}$ و 65% للعينه Ag-ZnO/SnO_2 . وهذا يعود إلى الزيادة في سمك

الطبقات ومنه زيادة الإمتصاص، كما مكنتنا من معرفة التغيرات التي عرفها الفاصل الطاقوي، وتكون بالنقصان تبعاً

لزيادة عدد الطبقات نتيجة تكوين مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة بالقرب من حزمة التوصيل أو بالزيادة وهذا

عائد إلى الزيادة في الحاملات الحرة مشكلة نطاقات فوق نطاق التوصيل، و في الأخير أجرينا التحفيز الضوئي

للعينات بواسطة محلول أزرق الميثيلين بتعريضها لضوء المصباح المرئي لمدة 150د. بحيث لاحظنا زيادة في المردود حيث

قدرت ب (74%) ل ZnO النقي ثم أصبحت 100% وهذا دليل على أن الأغشية المحضرة ذات جودة جيدة ، حيث زال لون محلول أزرق الميثيلين تدريجيا إلى أن أصبح شفافا في 150 د تحت التعريض لإشعاع الضوء المرئي ودليل أيضا على تحسن الخصائص الفيزيائية للعينة بعد تطعيمها بالفضة و إضافة طبقات رقيقة عليها ومن خلال هذا العمل تبين أن الأغشية المتحصل عليها ذات مواصفات فيزيائية جيدة تتوافق مع البحوث كما يمكن تدعيم العينة أيضا في نشاط التحفيز الضوئي لمواصلة دراسة نشاطها في إستعمال أصباغ عضوية أخرى و إعادة إختبارها في دورات أخرى لمعرفة مدى إمكانية إعادة تدويرها و للتأكد من مدى إستقرارها في المجال الصناعي (تصفية المياه).

قائمة المصادر و المراجع

قائمة المراجع و المصادر:

قائمة المراجع باللغة العربية:

- [1] سعداوي منال ، بن عثمان خلود ،تحضير و دراسة الخواص الضوئية لأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالكوبالت (Co)،مذكرة ماستر أكاديمي أكاديمي .جامعة قاصدي مرباح ورقلة،2021.
- [2] محمد بن صالح الصالحي ،عبد الله بن صالح الضريان،مقدمة في تقنية النانو،جامعة الملك سعود،قسم الفيزياء و الفلك،2007.
- [3] أ.د.ع.النعيمي،أ.م.د.م.ف.الزبيدي،ز.ح.حياة،دراسة الخواص البصرية لأغشية ستانيث كادميوم (Cd_2SnO_4) الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري ،مجلة الهندسة و التكنولوجيا،مجلد 27، العدد14،2009.
- [4] عويشات سميحة،دراسة تأثير المذيبات على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)، أطروحة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي،جامعة قاصدي مرباح ورقلة،2020.
- [5] محمدي عبدالقادر،دراسة الخصائص الفيزيائية للأكاسيد الشفافة ذات البنى النانوية، أطروحة مقدمة لنيل شهادة الدكتوراه ،جامعة محمد بوضياف المسيلة،2022.
- [6] شدالة خديجة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيدالزنك (ZnO) مطعمة ب (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري ،مذكرة ماستر أكاديمي ،جامعة قاصدي مرباح ورقلة،2016.
- [7] بوغرارة إشراق،سليماني كوثر،دراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية لأكسيد الزنك ZnO بإستعمال نظرية دالية الكثافة DFT ،أطروحة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي ،تخصص فيوباء مواد،جامعة قاصدي مرباح ورقلة،2021.

- [8] رحيم، أحمد علي. "تحضير و دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية $(Cd_{1-x}Cr_xO)$ الرقيقة، رسالة الماجستير، جامعة ديالى العراق، (2014).
- [9] ف.ك. تقلا، "مقدمة في فيزياء أشباه الموصلات"، ديوان المطبوعات الجامعية، الأردن، ص 8-14، (1992).
- [10] م. قعقع، "الإلكترونيات الأساسية"، جامعة دمشق، دمشق، ص 299-317، 2015.
- [12] قمر نور إيمان، ميموني إيمان، دراسة و تحضير أغشية رقيقة لأكسيد الزنك النقي (ZnO) بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري، أطروحة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، تخصص فيزياء مواد، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2020.
- [13] يحياوي سامية، غولي زهرة، الدراسة البنيوية و الكهربائية و الضوئية لأكسيد القصدير SnO_2 المطعم بالحديد (Fe). أطروحة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، تخصص فيزياء مواد، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2020.
- [14] دروج شيماء، خذري سمية، تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات وقياس سمكها، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2022.
- [16] نور الدين منصور، تحضير ودراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بدلالة عدد الطبقات وقياس السمك، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2022.
- [17] صبحي سعيد الراوي، شاعر جبار شاعر، يوسف مولد حسن "فيزياء الحالة الصلبة"، 1988.
- [21] كتزة زناقي، دراسة خصائص الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم و المطعم بالألمنيوم و المغنيزيوم المحضرة بتقنية الصول-جال، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة أم البواقي، 2016.
- [25] رحماني سليمة، واسع جهاد، تحضير و دراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري، أطروحة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2017.
- [26] مرغني إسماعيل عبدالرحمان، دراسة وتطوير طبقة NiO/FTO على الزجاج بإستخدام تقنية الرش الكيميائي، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي 2021.

- [28] سقني ليلي ، الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير SnO_2 : المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي، 2016.
- [30] هاني آمنة ، تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير SnO_2 المطعم بالليثيوم (Li) ، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي، 2016.
- [33] بن عمر سارة، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري، أطروحة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.
- [35] ح . بن سالم ، دراسة الخصائص البنوية والكهربائية و الضوئية لشرائح أكسيدالقصدير SnO_2 مطعم بالانتيموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية ، مذكرة ماستر اكاديمي ، جامعة الوادي 2014.
- [37] حريز بلقاسم. دراسة الخصائص البنوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية ، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي، 2014.
- [38] ردينة صديق عبد الستار الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، أطروحة مكملة لنيل شهادة الماجستير، جامعة ديالي العراق، 2011.
- [40] فضيلة خلفاوي، تحديد خصائص أفلام أكسيدالقصدير (SnO_2) المطعمه بالكوبالت (Co) ، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة الوادي، 2018.
- [42] طيب أرفيس، الخصائص البنوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف-المسيلة، 2018.
- [43] جهينة بوصبيح صالح، صفاء لبيهيات، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيدالنيكل (NiO) المطعمه بالنحاس Cu ، مذكرة ماستر أكاديمياً أكاديمي، جامعة الوادي، 2018 .

- [45] شدالة خديجة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة ب (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري مذكرة ماستر أكاديمي أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016
- [46] ا.زيد عبد ، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية (NiO) ،رسالة ماجستير , جامعة ديالي ،العراق، 2012.
- [47] ربيعي سليمة ،طيار أميرة عالية، تحضير ودراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الضوئية لشرائح أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، 2020.
- [48] ع. دقة، ط. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) ،مذكرة ماستر أكاديمي أكاديمي، جامعة الوادي، 2017 .
- [50] عزوزة أحلام، تحضير ودراسة أفلام رقيقة لأكسيد النحاس النقي (CuO) و المطعم بالسترونسيوم (Sr)، أطروحة مكتملة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة جيجل، 2022.
- [54] بوشعالة أمال، تحليل عينة صخرية من منطقة ورقلة بالإعتماد على الطرق الطيفية، مذكرة ماستر أكاديمي أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2019.
- [55] بن الصديق ربيعة، المساهمة في دراسة فيزيوكيميائية لصخور منطقة خنقة سيدي ناجي بالزاب الشرقي ببسكرة ،مذكرة ماستر أكاديمي أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2020.
- [56] محدادية نوية، تحديد تركيب الأصناف الرئيسية لرمال كثبان منطقة ورقلة وتحديد سبب تلوثها بإستخدام الطرق الطيفية، أطروحة دكتوراه ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، (2017).
- [57] قلاعي إيمان ،تحضير و توصيف أغشية أكسيد الزنك الرقيقة النقية والمطعمة بالحديد بتقنية الرش الانحلال الحراري وأغشية أكسيد الزنك النانوية بالطريقة الكيميائية ،مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2021 .

[58] مشري خولة، دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO مطعمة باللانثوم La و

مرسبة بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2016.

[64] برجى وردة، تأثير نسبة التطعيم بواسطة القصدير Sn على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO

المحضرة بطريقة الرش بالهواء المضغوط، أطروحة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة محمد خيضر

بسكرة، 2022.

[65] مزنر أمينة، تحضير مسحوق أكسيد الزنك M-ZnO (M : Cu, Ag) بأبعاد نانومترية واختبار نشاط

التحفيز الضوئي له ، مذكرة ماستر أكاديمي أكاديمي، جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل، 2022.

[66] لمياء روار، سارة عزيزي، ترسيب طبقات رقيقة من ZnO على مساند خزفية: تأثير درجة حرارة تليد

المساند، مذكرة أكاديمي، جامعة العربي بن مهيدي أم البواقي، 2018.

المراجع باللغة الأجنبية:

[11] F. J. YUSTA, M. L. HITCHAMN and S. H. SHAMILAN, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications" .J.Mater.Chem ,vol7 ,p1421 ,(1997).

[15] F. Zouchoune, Mémoire de master : "Spectroscopie Vibrationnelle " , Université: L. B. M'hidi oum el baouaghi, 2020.

[18] Tabet , Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat distance bac-substrat) des films minces de ZnO par spray .Mémoire de Magistère , Universite Mohamed Khider, Biskra , 2013.

[19] G. HUERTAS, « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Micro batteries au Lithium », Thèse dedoctorat, Université Bordeaux, (2006).

- [20]P. Iman, Synthesis and characterization of Fe-Ni-Co doped ZnO diluted magnetic semiconductor, doctorate thesis, University Shimla-171005, 2012.
- [22]A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc, thèse doctorat, Université de Constantine1, 2009.
- [23]Pooja Dhiman ; «Syntheses and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor» ; Department of Physics ; Himachal pradesh University ; Vol 171005 ; 2012.
- [24]Noua Bouhssira, "Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés", Thèse de doctorat, université constantine 1 (2013).
- [27]WaelHamd, "Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂", Thèse de doctorat, université de Limoges,(2009).
- [29]Boufaa Nassima," Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂)", Presente pour le diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine ,(2012).
- [31]Salah YAHIAOUI ; «L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par spray Ultrasonique» ; Mémoire pour obtenir le diplôme de Magister ; Université Mohamed Khider-Biskra , 2014.
- [32]K.L., Chopra ., S, Major And D .K . Pandya,"Thin Solid Films ", Vol (1), (1983).

- [34]F.Kermiche, "Elaboration De Couches Minces ZnO Par Ablation Laser Et Caractérisatio Physique " , Thèse Doctorat En Sciences En Physique , Université Frères Mentouri Constantine , (2015).
- [36] O. Daranfad ; « Elaboration et Caracterisation des couches minces de Sulfure de zinc préparées par Spray Ultrasonique » ; thèse de magister ; Université de Constantine ; (2010).
- [39]S. Benramache, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium " ,Thèse de doctorat , Université Mohamed Kheider, Biskra ,(2012).
- [41] T. Maruyama, and T. Kanagawa, "Electro chromic Properties of Niobium Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 141, no .10, PP. 2868, (1994
- [44]S. Menakh, contribution à l'Etude des Propriétés de Films ZnO, thèse de magister, université de Constantine, (2010).
- [49]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).
- [51] L. Baghriche, "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces D'oxyde De Zinc Obtenues Par PulverisationReactive Et Spray Ultrasonique", Memoire De Magister, Universite De Constantine, (2006) .
- [52] Cullity B.D," Elements Of X-Raf Diffraction", Second Edition, Addition Wesely, ondon, 1978.

- [53] Brouker Advanced X-Ray Solutions," Diffraction Solutions D8advance", Bruker Axs, (2006).
- [59] N. Menguy, "Microscopie électronique", Univ Paris 7 Diderot (2013)
- [60] V.J.Styve.J.Geny.J.K.Meen.D.Elthon ,Preprint of HTcSU,Melting Relations of Bi2O3-SrO-CaO-Cu0 superconductors at various O Fugacities, Published in MRS , 1999.
- [61]S. SAGADEVAN, J. PODDER, "Optical and Electric al properties of nanocrystalline SnO₂ thin films synthesized by chemical bath depositionmethod", soft nanoscience letters, vol. 5, (2015).
- [62] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Thèse de doctorat, Université Constantine, (2010).
- [63] A. Taabouch, "Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", thèse magister Université, Mentouri Constantine, (2010).
- [67] A.J. Bonon, M. Weck, E.A. Bonfante, P.G. Coelho, Physicochemical characterization of three fiber-reinforced epoxide-based composites for dental applications, Mater. Sci. Eng. C. 69 (2016) 905–913. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.002>.
- [68] M. Buşilă, V. Muşat, T. Textor, B. Mahltig, Synthesis and characterization of antimicrobial textile finishing based on Ag:ZnO nanoparticles/chitosan biocomposites, RSC Adv. 5 (2015) 21562–21571. <https://doi.org/10.1039/c4ra13918f>.
- [69] A. Dumbrava, D. Berger, C. Matei, G. Prodan, F. Aonofriesei, M.D. Radu, F. Moscalu, New Composite Nanomaterials with Antimicrobial and Photocatalytic Properties Based on Silver and Zinc Oxide, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 29 (2019) 2072–2082.

<https://doi.org/10.1007/s10904-019-01166-4>.

[70] P.A. Luque, O. Nava, C.A. Soto-Robles, H.E. Garrafa-Galvez, M.E. Martínez-Rosas, M.J. Chinchillas-Chinchillas, A.R. Vilchis-Nestor, A. Castro-Beltrán, SnO₂ nanoparticles synthesized with Citrus aurantifolia and their performance in photocatalysis, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 16859–16866.

<https://doi.org/10.1007/s10854-020-04242-5>.

[71] M.T. Rahman, Z. Ahmed, M.J. Islam, Kamaruzzaman, M.T. Khatun, M.A. Gafur, M.S. Bashar, M.M. Alam, Comparative Study of Structural, Optical and Electrical Properties of SnO₂ Thin Film Growth via CBD, Drop-Cast and Dip-Coating Methods, *Mater. Sci. Appl.* 12 (2021) 578–594.

<https://doi.org/10.4236/msa.2021.1212038>.

[72] R. Mani, K. Vivekanandan, N.P. Subiramaniam, Photocatalytic activity of different organic dyes by using pure and Fe doped SnO₂ nanopowders catalyst under UV light irradiation, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 13846–13852. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7231-9>.

[73] S. Gayathri¹, O. Sivaraman, N. Ghosh¹, S. Sathishkumar¹, P. Sudhakara², J. Jayaramudu³, S.S. Ray³, A.K. Viswanath¹, Investigation of physicochemical properties of Ag doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route, *Appl. Sci. Lett.* 1 (2015) 8–13. <https://researchspace.csir.co.za/dspace/handle/10204/8553>.

[74] A. Koodziejczak-Radzimska, E. Markiewicz, T. Jesionowski, Structural characterisation of ZnO particles obtained by the emulsion precipitation method, *J. Nanomater.* 2012 (2012).

<https://doi.org/10.1155/2012/656353>.

[75] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, R. Closset, Structural and optical characterization of nitrogen and gallium co-doped ZnO thin films, deposited by sol-gel method, *J. Mol. Struct.* 1206 (2020) 127773. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127773>.

- [76] K. L. Menouer, "Etude Et Réalisation D'une Cellule Solaire Multicouches Du Type SiSio₂-Sno₂-Zno Par Apcvd", Thèse De Doctorat, Université Mouloud Mammeri De TiziOuzou,(2011).
- [77]J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst.states in the gap, Sol., 8-10 (1972) 569.
- [78]Kohnke .E.E, Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, Phys. Chem. Solids, 23, 1557. 1962.
- [79]Reimann .K, and Steube.M, Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂, Solid State Commun.105, 649. 1998
- [80] Monserrat Bizarro•High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nano structured films deposited by spray pyrolysis: 'Applied Catalysis B:Environmental ,97(1) :198–203, 2010 ..

ملخص:

في هذا العمل قمنا بتحضير و معاينة الأغشية الرقيقة متعددة الطبقات من أكسيد الزنك المطعم بالفضة وأكسيد القصدير بطريقة الرش الإنحلالي الحراري على ركائز زجاجية درجة حرارتها 450 C° ، حيث إستخدمنا عدة طرق لتحليل ودراسة خصائص العينات منها : XRF، FTIR، MEB، UV-visible، حيث أكدت نتائج FTIR وجود حزم إمتصاص طاقة راجعة للروابط Zn-O و Sn-O-Sn إذ وجد أنها تهتز في نطاق عدد موجي صغير (700cm^{-1}) و التي تعود للروابط الوظيفية للعناصر المرسبة. من خلال المعاينة البصرية للطبقات الرقيقة المحضرة والتي أعطتنا عدة معلومات كالنفاذية، الإمتصاصية و قيم الفاصل الطاقى للعينات لاحظنا أن كل العينات شفافة لها نفاذية أعلى من 50%، كما سجلنا قيم لفجوة الطاقة تتراوح بين (3.45-3.35) eV كما أوضحت صور ال MEB أن العينات لها خشونة سطح ساعدت في عملية التحفيز الضوئي حيث إرتفعت قيمة نسبة التحلل من 74% في ZnO الى 100% للعينات Ag -ZnO/SnO₂ .

الكلمات المفتاحية: الطبقة الرقيقة- أكسيد الزنك المطعم بالفضة -أكسيد القصدير -الرش الإنحلالي الحراري -التحفيز الضوئي.

Abstract : In this work, we prepared and inspected multi-layered thin membranes of silver-eaten zinc oxide and tin oxide in a thermolytic spraying method on glass substrates of $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, where we used several methods to analyze and study the characteristics of samples, including: XRF, FTIR, MEB, UV-visible, where FTIR results confirmed the existence of retrospective power absorption packages for Sn-O-Sn and Zn-O linkages as they were found to vibrate in a small wavelength range (700cm^{-1}) and to be attributable to functional links of the deposited elements. Through visual inspection of the prepared thin layers that gave us several information such as permeability, absorption and energy separation values of the samples we noticed that all the samples transparent had a permeability above 50%, and we also recorded energy gap values ranging from (3.35-3.45 eV) The MEB images also showed that the samples had surface coarseness that helped the photostimulation process as the degradation rate increased from 74% in ZnO to 100% for the sample Ag -ZnO/SnO₂

Keywords: Thin Layer - Zinc Oxide Restaurant Silver -Tin Oxide - Thermosolytic Sprinkle - Photostimulation.