

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

تخصص: فيزياء المواد

من إعداد الطالبة:

عوامر وئام

بعنوان:

اختبار أداء التحفيز الضوئي للأغشية الرقيقة متعددة الطبقات من ZnO

و SnO₂ المرسبة بتقنية الرش الحراري

نوقشت يوم: 2023/06/14

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

غرياني رشيد	أستاذ تعليم عال	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيس اللجنة
بلعكروم كريمة	أستاذ تعليم عال	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشا
بعطوش منى	أستاذ مساعد	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مؤطر
بسرة صفاء	أستاذ مؤقت	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مساعد مؤطر

السنة الجامعية 2023/2022



إهداء

الحمد لله الذي أنار طريقي وكان لي خير عون والصلاة والسلام على أشرف المسلمين سيدنا وحبينا محمد عليه أفضل الصلاة وأزكى التسليم.

إلى ملاكي وسر سعادتي، إلى نور حياتي، إلى القلب المعطاء إلى التي سهرت الليالي لراحتي وأنارت لي الطريق إلى منبع الحب *أمي الغالية* أطال الله في عمرك

إلى الذي أدين له بحياتي، إلى السراج الذي أنار دربي، إلى الذي أفنى عمره من أجلي *أبي الغالي*
*أدامك الله ورعاك لتكون منارة دائمة في حياتي

إلى زهرات حياتي إلى أعلى ما أملك، *أخواتي فايذة، سمية، شيماء، سهام*

إلى من بهم أكبر وعليهم أعتد إلى خير سند، *أخوتي. بلقاسم، بلخير، محمد المهدي، عبد المجيد*

إلى الذين أكن لهم كل الحب والاحترام صديقاتي

إلى زملاء الدراسة الذين تقاسمت معهم سنين الجد والاجتهاد

إلى الذين لم يخلوا علي من فيض علمهم ومعرفتهم إلى *أساتذتي*

إلى كل من وسعه قلبي ولم يذكره لساني

إليكم جميعا أهدي عملي هذا.

وئام



شكر وعرفان

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"رَبِّ أَوْزَعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَى وَالِدَيَّ وَأَنْ أَعْمَلَ صَالِحًا تَرْضَاهُ
وَأَدْخِلْنِي بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ الصَّالِحِينَ"

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه، الحمد لله الذي وفقني على إنجاز هذا العمل المتواضع وإتمامه.

يسرني أن أتقدم بالشكر والتقدير إلى الأستاذة المشرفة الدكتورة **"بعطوش منى"** والأستاذة **"بسرة صفاء"** على دعمهم وارشادهم لي طوال فترة البحث.

كما أتوجه بالشكر الجزيل الى الأستاذة الدكتورة المناقشة **"كريمة بلعكروم"** والشكر موصول أيضا الى رئيس لجنة المناقشة الدكتور **"غرياني رشيد"**

كما أتقدم بالشكر لفريق العمل في مركز البحث العلمي والتقني في التحاليل الفيزيائية والكيميائية وعلى رأسهم السيد سايب فوزي.

الفهرس

I	إهداء
II	شكر وعرفان
III	قائمة الأشكال
III	قائمة الجداول
1	المقدمة العامة:
3	مراجع المقدمة العامة:
الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة	
5	مقدمة:
5	1-1-1 الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)
5	1-1-1-1 البنية الالكترونية للأكاسيد الشفافة الموصلة
6	1-1-2 الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الموصلة
8	1-1-3 الخصائص الضوئية للأكاسيد الشفافة الموصلة
12	2-1 أكسيد الزنك
12	1-2-1 مفهوم أكسيد الزنك ZnO
13	2-2-1 خصائص أكسيد الزنك
16	3-2-1 تطبيقات أكسيد الزنك
18	3-1 أكسيد القصدير SnO ₂
19	1-3-1 البنية البلورية لأكسيد القصدير

20I-3-2 الفاصل الطاقى لأكسيد القصدير (SnO_2)
21I-3-3 الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير SnO_2
22I-3-4 الخصائص الكيميائية لأكسيد القصدير (SnO_2)
22I-3-5 الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير SnO_2
23I-3-6 تطبيقات أكسيد القصدير SnO_2

24..... مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني: تقنيات الترسيب وطرق التحليل

29 مقدمة
29II-1 مفهوم الأغشية الرقيقة:
30II-2 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة
30II-3 تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة
32II-3-1 الطرق الفيزيائية
36II-3-2 الطرق الكيميائية
43II-4 آليات نمو الأغشية الرقيقة:
43II-4-1 التنوية
44II-4-2 الالتحام
44II-4-3 النمو
45II-5 تقنيات التحليل:
45II-5-1 الخصائص البنيوية
54II-5-2 الخصائص الضوئية
59II-5-3 المجهر الماسح الإلكتروني (MEB)
60II-6 التحفيز الضوئي

60	II-6-1 تعريف التحفيز الضوئي
60	II-6-2 مبدأ عمل التحفيز الضوئي
61	II-6-3 العوامل المؤثرة في عملية التحفيز الضوئي
61	II-6 أزرق الميثيلين blue de méthylène
62	مراجع الفصل الثاني
الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة ودراسة خصائصها	
67	مقدمة
67	III-1 الدراسة التجريبية:
67	III-1-1 تحضير المحاليل
70	III-1-2 تحضير الأغشية الرقيقة
71	III-2 خصائص الطبقات المحضرة
71	III-2-1 الخصائص البنيوية
76	III-2-2 الخصائص المورفولوجية (MEB)
78	III-2-3 الخصائص الضوئية
83	III-3 التحفيز الضوئي
86	مراجع الفصل الثالث
55	خاتمة:

قائمة الأشكال

الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الموصلية الشفافة

9	الظواهر الثلاثة (الانعكاسية والنفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة	الشكل (1-I)
10	طيف النفاذية والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف	الشكل (2-I)
13	مختلف أنواع البنية البلورية لأكسيد الزنك	الشكل (3-I)
14	البنية السداسية لـ ZnO	الشكل (4-I)
17	رسم تخطيطي لصمام باعث للضوء	الشكل (5-I)
18	الهيكل الأساسي للخلية الشمسية	الشكل (6-I)
18	استخدام ZnO في الحساسات البيولوجية	الشكل (7-I)
19	الخلية الأساسية لأكسيد القصدير	الشكل (8-I)
20	بنية فجوة أكسيد القصدير SnO ₂ بلورة الروتيل	الشكل (9-I)
20	رسم تخطيطي يوضح الإنتقالات المباشرة وغي المباشرة في أشباه النواقل	الشكل (10-I)

الفصل الثاني: تقنيات الترسيب وطرق التحليل

32	مخطط يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة	الشكل (1-II)
33	طريقة الترسيب عن طريق التبخر تحت الفراغ	الشكل (2-II)
34	رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي	الشكل (3-II)
35	رسم يوضح مبدأ الاقتلاع بالليزر	الشكل (4-II)
37	رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي	الشكل (5-II)
38	رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس	الشكل (6-II)
39	رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي	الشكل (7-II)
40	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري	الشكل (8-II)
41	حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة	الشكل (9-II)
43	رسم تخطيطي يوضح مرحلة التنوي لتشكيل طبقة رقيقة	الشكل (10-II)
44	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام	الشكل (11-II)
45	رسم تخطيطي يوضح انماط النمو	الشكل (12-II)
46	مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية	الشكل (13-II)
48	جهاز انعراج الأشعة السينية DRX	الشكل (14-II)
48	مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية	الشكل (15-II)
50	طريقة تحديد عرض منتصف القمة	الشكل (16-II)

51	الانتقالات الإلكترونية المسيبة لظاهرة الفلورة	الشكل (II-17)
52	صورة توضح جهاز الفلورة المستخدم في الدراسة	الشكل (II-18)
53	امتصاص الأشعة تحت الحمراء	الشكل (II-19)
54	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR	الشكل (II-20)
55	جهاز التحليل الطيفي (UV-Vis)	الشكل (II-21)
56	رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة	الشكل (II-22)
57	منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون	الشكل (II-23)
58	منحنى تغيرات $\ln \alpha$ بدلالة (hu)	الشكل (II-24)
59	صورة للمجهر الإلكتروني الماسح المستعمل في الدراسة	الشكل (II-25)
60	رسم تخطيطي يوضح عملية التحفيز الضوئي	الشكل (II-26)
61	صورة لمسحوق أزرق الميثيلين	الشكل (II-27)

الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة ودراسة خصائصها

66	مخطط يوضح الخطوات المتبعة في هذا الفصل	الشكل (III-1)
68	أهم المواد المستعملة في مراحل تحضير المحلول (الوزن + الخلط)	الشكل (III-2)
69	الركائز المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة	الشكل (III-3)
70	صورة تمثل تقنية وجهاز الرش الكيميائي الحراري المستعمل {مخبر الاشعاع والبلازما وفيزياء السطوح LRPPS}	الشكل (III-4)
71	صورة للعينة المتحصل عليها	الشكل (III-5)
75	طيف FTIR للأغشية الرقيقة المرسبة	الشكل (III-6)
77	صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للعينة ZnO/SnO ₂	الشكل (III-7)
79	صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للعينة SnO ₂ /ZnO	الشكل (III-8)
79	طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي للأغشية المرسبة	الشكل (III-9)
80	طيف الامتصاصية للطبقات المرسبة	الشكل (III-10)

81	قيم الفاصل الطاقى لمختلف العينات المرسبة	الشكل (III-11)
83	نتائج التحفيز الضوئى	الشكل (III-12)
84	طيف الامتصاصية للمحلول ازرق الميثيلين + للطبقات المرسبة المستعملة كمحفز	الشكل (III-13)

قائمة الجداول

الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة

6	جدول يبين قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد	الجدول (1-I)
12	معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة	الجدول (2-I)
12	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ ZnO	الجدول (3-I)
15	الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك	الجدول (4-I)
16	بعض الخصائص الكهربائية لـ ZnO [3]	الجدول (5-I)
21	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير SnO ₂	الجدول (6-I)
الفصل الثالث: تحضير الطبقات الرقيقة ودراسة خصائصها		
72	نتائج التحليل الكيميائي للعيينة ZnO/SnO ₂ بواسطة الفلورة XRF	الجدول (1-III)
73	نتائج التحليل الكيميائي للعيينة SnO ₂ /ZnO بواسطة الفلورة XRF	الجدول (2-III)
75	نوع الروابط الموجودة في العينات المترسبة	الجدول (3-III)
82	قيم فجوة الطاقة للعينات المترسبة	الجدول (4-III)

المقدمة

المقدمة العامة:

تكنولوجيا أشباه الموصلات تلعب دورًا بالغ الأهمية في حياتنا اليومية، وذلك يعود إلى خواصها المميزة التي جعلتها واحدة من أهم المواد المستخدمة. ومن بين أشباه الموصلات نذكر الأكاسيد الشفافة الناقلة (TCO) مثل أكسيد الزنك وأكسيد القصدير. هذه المواد الأساسية تستخدم في صناعة الطبقات الرقيقة، وقد لفتت انتباه العديد من الباحثين بسبب مساهمتها في تطوير عدة مجالات صناعية وبخثية. يمكننا أن نذكر على سبيل المثال مجال الإلكترونيات البصرية، ومجال البطاريات، والكواشف، والمحفزات الضوئية. هذه التطبيقات تعكس أهمية هذه المواد في تقدم التكنولوجيا وتطورها في عدة مجالات مختلفة [1].

مع زيادة التطور العلمي، تطورت أيضًا طرق ترسيب الأغشية الرقيقة، وأصبحت تتمتع بدرجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه. فقد ظهرت مجموعة متنوعة من طرق الترسيب، وكل طريقة لها خصائصها الفريدة وميزاتها التي تلي الغرض الذي تم استخدامها لأجله [2]. ومن أهم طرق الترسيب طريقة الرش بالانحلال الحراري التي سيتم عرضها في هذه الدراسة. والتي تعد من أنجع الطرق المستخدمة في تحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات على درجة عالية من النقاوة والدقة والسيطرة على سمك الغشاء وتجانسه، وذلك لما تمتاز به هذه الطريقة من ترسيب أغشية بمساحات واسعة وتكلفة قليلة مقارنة مع التقنيات الأخرى [3].

من خلال هذا العمل سنقوم بترسيب أغشية رقيقة متعددة الطبقات من أكسيد الزنك وأكسيد القصدير بطريقة الرش الانحلالي الحراري، وتحليل هذه الأغشية ودراسة خصائصها الضوئية، البنوية والمورفولوجية وكذا اختبار التحفيز الضوئي لها، حيث تم تقسيم هذه الدراسة إلى ثلاثة فصول وهي:

سنتناول في الفصل الأول دراسة حول الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)، وذلك بذكر خصائصها الكهربائية والضوئية، بالإضافة إلى استعراض مختلف استخداماتها. سنقوم أيضًا بدراسة أكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد القصدير (SnO₂)، وذلك من خلال ذكر مختلف الخصائص والتطبيقات المتعلقة بهما.

أما الفصل الثاني تم ذكر مفهوم الطبقات الرقيقة وكذا تقنيات تحضيرها وعلى وجه الخصوص تقنية الرش الانحلالي الحراري من حيث مبدأ العمل ومميزات هذه التقنية، بالإضافة الى مختلف تقنيات التحليل والمتمثلة في مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، مطيافية الأشعة الحمراء، حيود الأشعة السينية والمجهر الماسح الالكتروني.

الفصل الثالث تناول مراحل تحضير الأغشية الرقيقة باستعمال طريقة الرش الانحلالي الحراري، وكذلك تحليلها بطرق المعاينة، بعدها تم مناقشة وتحليل النتائج المتحصل عليها من خلال عرض المنحنيات الطيفية ومقارنة النتائج الواردة في الدراسة النظرية واختبار التحفيز الضوئي للعينات المرسبة.

مراجع المقدمة العامة:

- [1] طيب أرفيس، الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف المسيلة، 2018.
- [2] غ . سرحان أحمد الدليمي ، تحضير أغشية رقيقة من صبغة ليزرية ومطعمة بالبوليمر و قياس سمكها ،مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية ، المجلد 25 ، العدد 2 ، 2012
- [3] خنفر حنان، دراسة الخواص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي (ZnO) المحضرة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2020.

الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد الموصلة الشفافة

مقدمة:

الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة من معدن متحد مع الأوكسجين أي أنها أشباه موصلات أكسيدية [1]، تم اكتشافها في أوائل القرن العشرين من طرف العالم Badeker سنة 1907 حيث قام بتشكيل طبقة رقيقة من أكسيد الكاديوم (CdO) والتي تمتاز بكونها موصلة وشفافة [2] كانت هذه أول ملاحظة ساهمت في ظهور العديد من مواد TCO مثل أكسيد الزنك (ZnO) ، وأكسيد القصدير (SnO_2)، وأكسيد النيكل (NiO) التي تتميز بارتفاع ناقليتها الكهربائية وشفافيتها الضوئية العالية في الأطوال الموجية المرئية $400 < \lambda < 800 \text{ nm}$ [3] هذه الخاصية المزدوجة التي تتميز بها هذه الأكاسيد جعلها تدخل في الصناعات المهمة. [4]

للأكاسيد الناقلة الشفافة العديد من الخواص التي تميزها عن المعادن الأخرى، مما يسمح باستخدامها في العديد من المجالات ومن بين تطبيقاتها ما يلي: الشاشات المسطحة. النوافذ العاكسة للحرارة (المباني، الأفران... المرايا والنوافذ الكهروكيميائية، الخلايا الشمسية، الصمامات الباعثة وأجهزة التحكم باللمس.

في هذا الفصل سوف نتطرق إلى بعض الخصائص المتعلقة بالأكاسيد الموصلة الشفافة TCO والمتمثلة في الخصائص الكهربائية والضوئية، وكذا مختلف استعمالاتها، بالإضافة إلى دراسة حول أكسيد الزنك ZnO، وأكسيد القصدير SnO_2 من خلال ذكر مختلف الخصائص والتطبيقات.

I-1 الأكاسيد الموصلة الشفافة: (TCO)

I-1-1 البنية الالكترونية للأكاسيد الشفافة الموصلة:

الأكاسيد الموصلة الشفافة مكونة من معدن وأكسجين فهي عبارة أيضا عن أنصاف نواقل منحطة (مستوى فارمي يقع في عصابة النقل أو عصابة التكافؤ) بفجوة طاقة 3 eV ، تكون الناقلية فيه جيدة في حدود -

$10^{-3} (\text{cm}\Omega)$ بالإضافة إلى شفافية عالية 80% [2] ، ولا يمكن للالكترونات الانتقال في الأكاسيد الشفافة

الناقلة إلا بإعطائها طاقة حيث تعتبر في درجة حرارة الغرفة عازلة ، لأن عصابة التوصيل فارغة. [5]

❖ عرض الشريط الممنوع: (E_g)

تتميز الأكاسيد الشفافة بشريط ممنوع (فجوة طاقة) تتغير من 3eV إلى 5eV يعتمد هذا العرض على

عدة عوامل نذكر منها : نوع مركبات المحلول وكذلك طريقة الترسيب والشروط التجريبية للترسيب [6] بحيث

الجدول (1-I) يعرض بعض الأكاسيد الناقلة الشفافة مرفقة بقيمة الفجوة.

الجدول (1-I): جدول يبين قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد [7]

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

2-1-I الخصائص الكهربائية للأكاسيد الشفافة الموصلة:

منذ سنة 1970 م بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة ، بحيث تصنف

الأكاسيد على حسب الخواص الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفجوة طاقة كبيرة نسبياً. [5]

1-2-1-I الناقلية الكهربائية:

تعد الناقلية σ أهم مقدار دال على الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة كما تعطى وحدتها بـ

$(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ونظرا لظهور هذه المواد كأنصاف النواقل من نوع n فان ناقليتها تعطى بـ [8] :

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

حيث σ : الناقلية الكهربائية

n : تركيز حوامل الشحن

q : الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون

μ : الحركة الكهربائية

ρ : المقاومة الكهربائية

2-2-1-I المقاومة السطحية:

تستخدم الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة وتعتبر المقاومة السطحية ميزة مهمة لفهم طبيعة السطح

في الأكاسيد الناقلة الشفافة وهي عبارة عن النسبة بين المقاومة (ρ) وسمك الطبقة الرقيقة (d)، عبارتها العامة [9] :

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

3-2-1-I الحركة الكهربائية:

تعتبر حركة حاملات الشحنة من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية ، وتكمن أهمية زيادة هذه الخاصية في

تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة ، تعتمد الحركة بشكل أساسي على انتشار حاملات

الشحنة في شبكة المادة ففي حالة زيادة تركيز حاملات الشحنة تنخفض قيمة الحركة نتيجة التصادمات وبالتالي

تنقص قيمة الناقلية الكهربائية ، حيث يعبر عن الحركة بالرمز μ ووحدتها وتعطى بالعلاقة التالية [10]:

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

بحيث:

τ : زمن الاسترخاء الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون.

q: الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون.

l : المسار المتوسط الحر بين تصادمين.

m*: الكتلة الفعالة للإلكترون .

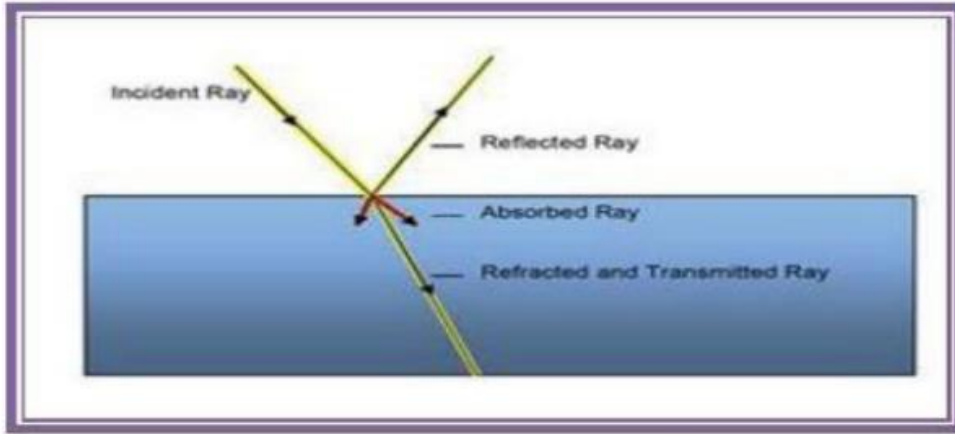
V_f: سرعة فرمي للإلكترون .

I-1-3- الخصائص الضوئية للأكاسيد الشفافة الموصلة: TCO Optical properties

تتمثل الخصائص الضوئية في ثلاثة ظواهر أساسية تجاه الأمواج الضوئية وهي : الانعكاس ، الانكسار والنفوذ بحيث

تتمثل هذه الظواهر في ثلاث متغيرات T(النفذية) و R (الانعكاسية) و A (الامتصاصية) كذلك معامل

الامتصاص α . [11]



الشكل (1-I): الظواهر الثلاثة (الانعكاسية والنفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة [11]

1-3-1-I النفاذية (T): transmission

وهي النسبة بين شدة الضوء النافذة (I_T) من خلال المادة وشدة الضوء الواردة على سطحها (I_0) [8]

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

2-3-1-I الانعكاسية (R): reflectance

تعرف الانعكاسية بأنها النسبة بين شدة الضوء المنعكس (I_R) أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين

على سطح ما، وشدة الضوء الوارد (I_0) [8]:

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

3-3-1-I الامتصاصية (A): absorption

يعبر عن النسبة بين شدة الشعاع الضوئي الممتص من طرف المادة وشدة الشعاع الضوئي الوارد ويعطى بالعلاقة:

[12]

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

بالإضافة الى أن:

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

وأیضا

$$A I_0 + R I_0 + T I_0 = I_0 \quad (8-I)$$

ومنه نجد:

$$T + R + A = 1 \quad (9-I)$$

absorption coefficient : α معامل الامتصاص 4-3-1-I

ويرمز له بالرمز (α) ومن أجل تحديده نستخدم علاقة العالمين بير-لومبير (Beer-Lambert) [9]، التي

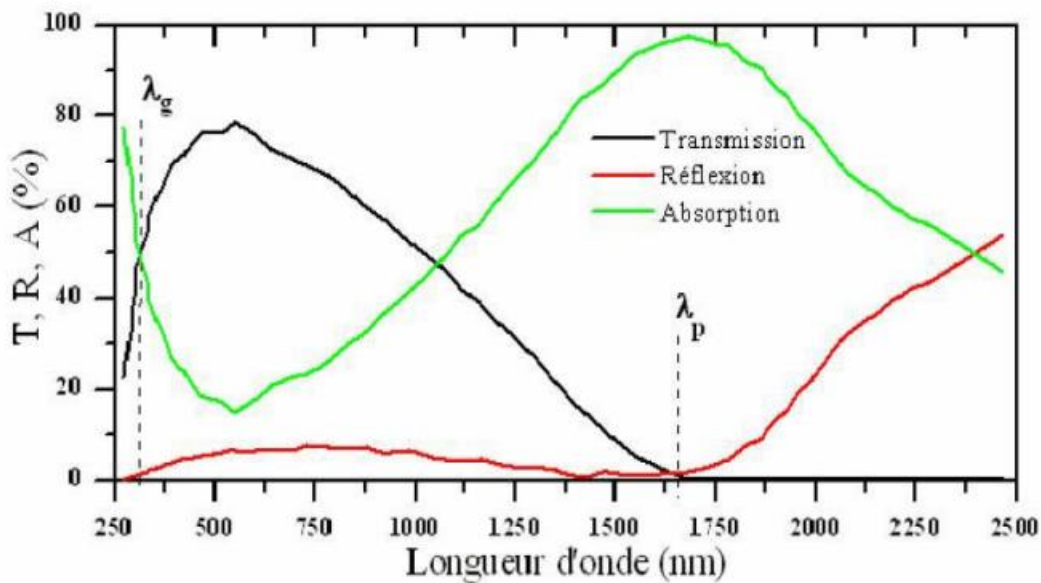
تربط معامل الامتصاص مع R و T [8] :

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

حيث α : معامل الامتصاص

R : معامل الانعكاس

d : سمك الطبقة



الشكل (2-I): طيف النفاذية والانعكاس والامتصاص لأكسيد ناقل شفاف [6]

المنحنى من اعمال E. Elangovan ومساعديه ، يظهر ان طيف الانعكاس والنفاذية لهذا الاكسيد محدودان بواسطة طولي موجة λ_p ، λ_g بحيث أن هذا الأخير تكون عند قيمة النفاذية للطبقة الرقيقة للاكسيد المدروس دنيا ، يمكن تسمية هذا المجال $[\lambda_p, \lambda_g]$ بالنافذة الضوئية لأنه المجال الذي تعبر فيه الأمواج الضوئية عبر الشريحة. [11]

I-1-3-5 معامل الجودة:

تتأثر الخصائص الكهربائية للاكاسيد الموصلة الشفافة بالخصائص الضوئية ، حيث اقترح العالم G.haacke في عام 1976 مقدار يسمى معامل الجودة حيث يربط هذا الأخير بين الخصائص الكهربائية والضوئية ل TCO ويعرف هذا المعامل بأنه النسبة لطبقة الاكسيد الموصل الشفاف كما يعبر عن معامل الجودة بالعلاقة التالية [13]:

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (12-I)$$

تم استخدام معامل الجودة لمقارنة مختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة من قبل (G.R Gordon) [14]

ونتائج هذه المقارنة موضحة في الجدول التالي:

الجدول (2-I): معاملات الجودة لمختلف الأكاسيد الموصلة الشفافة [14]

معامل الجودة (Ω^{-1})	المواد
7	ZnO : F
7	Cd ₂ SnO ₄
5	ZnO : Al
4	In ₂ O : Sn
3	Sn O ₂ : F
3	ZnO : Ga
2	ZnO : B
0.4	Sn O ₂ : Sb
0.2	ZnO : In

2-I أكسيد الزنك:

1-2-I مفهوم أكسيد الزنك ZnO :

أكسيد الزنك النقي هو أحد مركبات الزنك الكيميائية، يوجد في الطبيعة بشكل صلب أبيض اللون يتغير لونه

نحو البرتقالي عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية. وهو مادة نصف ناقلة رمزها الكيميائي ZnO غير سامة

ولا تنحل في الماء تذوب في الأحماض المعدنية. تعتمد المختبرات في تحضير أكسيد الزنك كيميائياً على حرق عنصر

الزنك في الهواء أو بواسطة المعالجة الحرارية لكاربوناته أو نترات. [15]

2-2-1 خصائص أكسيد الزنك:

1-2-2-1 الخصائص الفيزيائية والكيميائية:

الجدول (3-1): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ ZnO [16]

اللون	الشكل	الكثافة	الكتلة المولية	نقطة الانصهار	نقطة الغليان
أبيض	صلب	5.67 (g/Cm ³)	81.37 (g/mol)	1970 °C	2360 °C

2-2-2-1 الخصائص البنيوية:

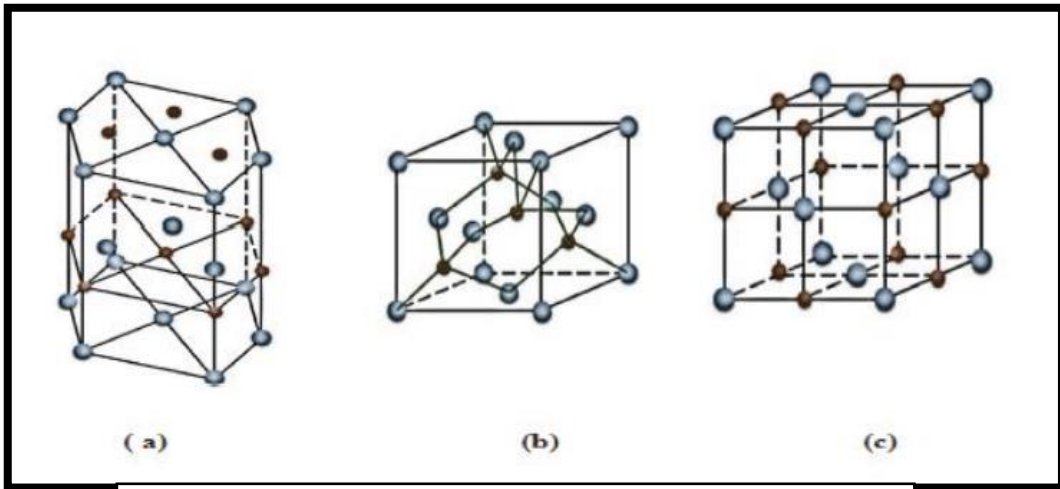
يتبلور أكسيد الزنك على ثلاث أشكال وهي:

1- سداسي متراص (Hexagonal Wurtzite).



2- مكعب (Cubic-Blend).

3- ملح صخري (Rock Salt).

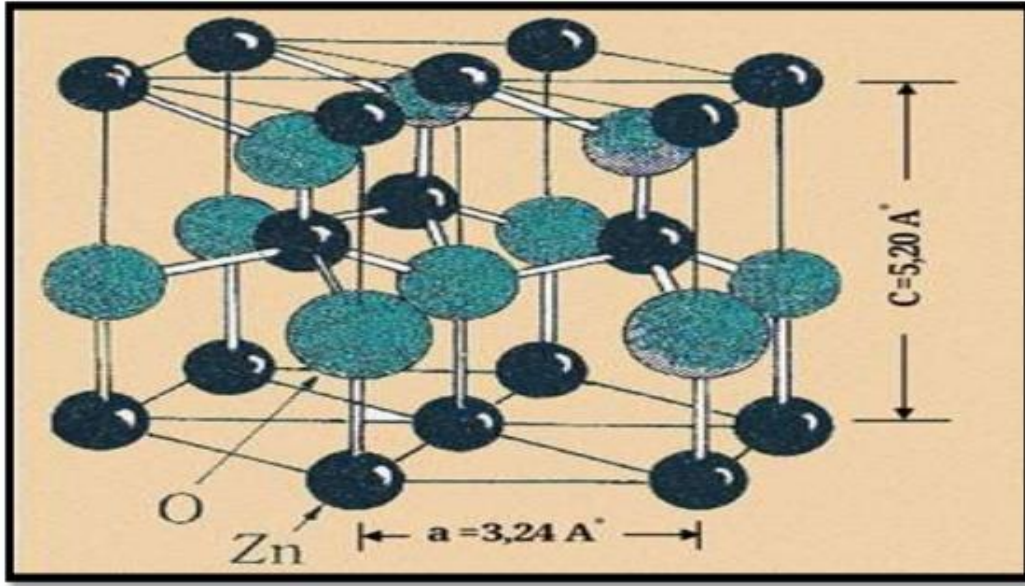
كما هو موضح في الشكل (4-1):



(a): سداسي متراص (b) : مكعب (c) : ملح صخري

ذرة الأوكسجين:  ذرة الزنك: 

الشكل (3-1): مختلف أنواع البنية البلورية لأكسيد الزنك [17]



الشكل (4-I): البنية السداسية لـ [ZnO] [18]

يعد النوع الأول (السداسي المتراص) الأكثر استقرارا ووجودا في الطبيعة، لديه الثوابت البلورية ذات القيم
 (a=b=3.249Å°)، (c=5.207Å°) كما هو موضح في الشكل (5-I) والقيمة (c/a) قريبة من القيمة
 الحقيقية المثالية للخلية السداسية والتي تساوي (1.633Å°). [19]

3-2-2-I الخصائص الضوئية:

أكسيد الزنك هو مادة شفافة ذات قرينة انكسار 2.0 في شكله الصلب، أما في حالة الطبقات الرقيقة فيتراوح
 معامل إنكساره بين 1.9 و 2.2 ، بحيث يختلف معامل الانكسار والامتصاص تبعاً لظروف إنتاج هذه الطبقات،
 كما أنه يمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية وإنعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء، إذ أن معامل إمتصاصه في
 الطيف المرئي محدود (5x10³) [20] .

بالإضافة إلى خاصية الشفافية لأكسيد الزنك تظهر هذه المادة أيضا خاصية بتأثير طاقة الشعاع الضوئي الأعلى من الفاصل الطاقوي لأكسيد الزنك ZnO حيث يتم إنبعاث للفوتونات من أكسيد الزنك هذه الفوتونات عموما تكون في الطول الموجي 550nm القريب من الضوء الأخضر [10] ويمكن تلخيص هذه الخصائص في الجدول التالي:

الجدول (4-I): الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك [21]

ثابت العزل	$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
معامل الامتصاص	10^4 cm^{-1}
معامل الانكسار 560 nm	1.8-1.9
معامل الانكسار 590 nm	2.013-2.029
النفاذية ($500 < \lambda < 2500$)	$90\% <$

I-2-2-4 الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك:

يملك أكسيد الزنك انتقالات الكترونية مباشرة ويمتلك طاقة ارتباط كبيرة تقدر ب 60 meV في درجة حرارة الغرفة ذو استقرارية كيميائية عالية [16]. وله ناقلية ومقاومة تتغير على حسب نوع ونسبة التطعيم [22].

بالإضافة إلى أنه يمتلك خصائص أخرى موضحة في الجدول أسفله:

الجدول (I-5): بعض الخصائص الكهربائية لـ ZnO [3]

مباشرة	طبيعة الفاصل الطاقي
3.4eV	عرض الفاصل الطاقي
3.4ev±0.02	عرض الفاصل الطاقي عند 300K
N	نوع التوصيل
0.28m ₀	الكتلة الفعالة للإلكترونات
0.6 m ₀	الكتلة الفعالة للفجوات
3.71*10 ¹⁸ Cm ⁻³	الكتلة عند B _C
1.16*10 ⁹ Cm ⁻³	الكتلة عند B _V
2.2*10 ⁷ Cm.s ⁻¹	السرعة الحرارية للإلكترونات
1.5*10 ⁷ Cm.s ⁻¹	السرعة الحرارية للفجوات
10 ⁶ Ω.Cm	المقاومية القصوى

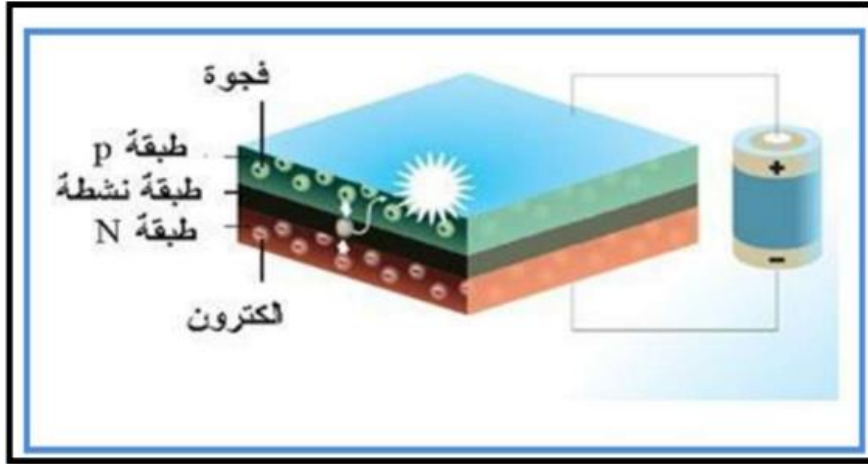
I-2-3 تطبيقات أكسيد الزنك:

أكسيد الزنك من الأكاسيد التي تتميز بخصائص كثيرة ، كما أنه متوفر في الطبيعة ولهذا لقي قدرا كبيرا من الاهتمام ،ومن بين تطبيقاته نذكر ما يلي:

I-2-3-1 الثنائيات الباعثة للضوء:

يرمز لها بـ LED يتكون من عدة طبقات من الأكاسيد الشفافة التي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى ضوء (فوتونات) ، حيث يدخل أكسيد الزنك في تطبيقات الثنائيات الباعثة للون الأزرق بشكل خاص لأنه

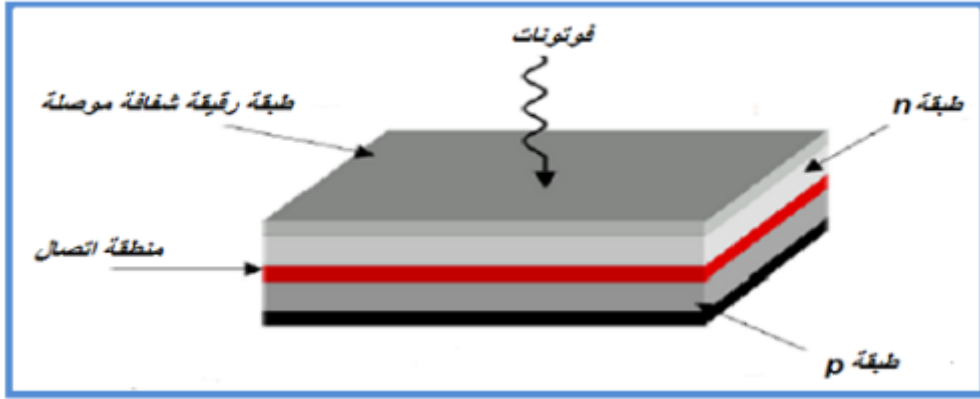
يتميز بطاقة إثارة عالية ، مبدأ انبعاث الضوء في LED هو انتقال الإلكترونات من الطبقة n والفجوات من الطبقة p إلى الطبقة النشطة بفعل تطبيق جهد كهربائي فيتحدان وينبعث الضوء كما هو موضح في الشكل (I-6): [23]



الشكل (I-5): رسم تخطيطي لصمام باعث للضوء [23]

I-2-3-2 الخلايا الشمسية:

تتكون الخلايا الشمسية من أنصاف النواقل لها القدرة على تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية ، حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتنتقل الإلكترونات من عصابة النقل إلى عصابة التكافؤ كما هو موضح في الشكل (I-6) ، تتحسن كفاءة أو مردود هذه الخلايا بدمج الأفلام الرقيقة كشبكة موصل من نوع n قصد توسيع مساحة السطح الفعال وزيادة التفاعل مع الضوء. [11]

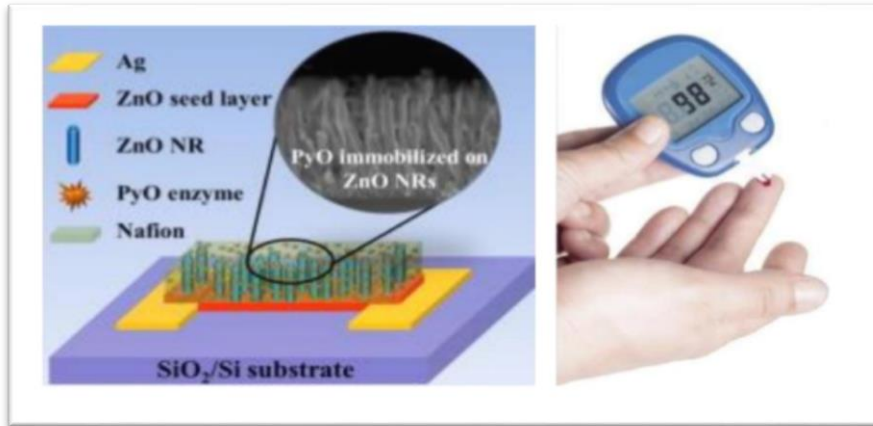


الشكل (6-I): الهيكل الأساسي للخلية الشمسية [5]

I-2-3-3 الحساسات البيولوجية والحساسات الغازية :

يستخدم أكسيد الزنك في الحساسات البيولوجية وكذلك في الحساسات الغازية، كطبقة محولة تقوم بتحويل التغيرات الكهروكيميائية الناتجة عن تفاعل الطبقة العضوية المستقبلة النوعية مع الأنزيمات أو المركبات العضوية أو الغازات إلى إشارات كهربائية الشكل (7-I)، حيث يزيد أكسيد الزنك من كفاءة وحساسية هذه الأجهزة

[23].



الشكل (7-I): استخدام ZnO في الحساسات البيولوجية [23]

I-3 أكسيد القصدير SnO₂ :

يتواجد أكسيد القصدير الطبيعي على شكل حجر قصدير معدني، يعتبر حجر القصدير أكسيد ذو لون متغير من الأصفر إلى الأسود ويتصف باللمعان، وقد عرف هذا الحجر منذ العصور القديمة، قد يكون شفاف أو

غير شفاف ويكون كذلك صلبا وثقيلًا صعب التشقق والانكسار، مقاوم للانصهار حتى درجة $^{\circ}\text{C}$

[24]1620.

يعتبر أكسيد القصدير نصف ناقل من نوع n ، ويعد أيضا من ضمن الأكاسيد الناقلة الشفافة الثنائية

الأولى التي تم تسويقها بالإضافة إلى ذلك يعد من المواد المستقرة كيميائيا والصلبة ميكانيكيا. [8]

1-3-I البنية البلورية لأكسيد القصدير (SnO_2)

يملك أكسيد القصدير حالة مستقرة واحدة في الضغط المحيط يسمى عندها حجر القصدير. وهو يملك بنية

مفصلية (Rutile) رباعية الزوايا، وتحتوي الخلية الواحدة على ستة ذرات (ذرتي قصدير وأربع ذرات

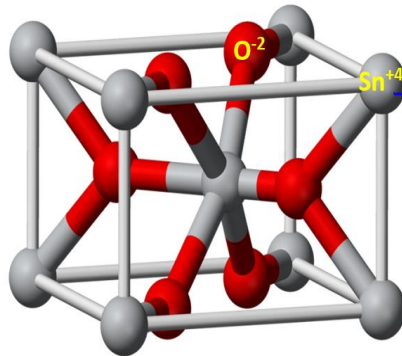
أوكسجين). كل أيون قصدير (Sn^{+4}) يكون في مركز الجسم الثماني المنتظم والذي تشكله ستة أيونات أكسجين

O^{-2} ، في حين تحيط بكل O^{-2} ثلاثة (Sn^{+4}) تقع على رؤوس مثلث متساوي الساقين. توجد مجموعة أخرى

من الأكاسيد المعدنية التي تمتلك نفس هذه البنية مثل: TiO_2 , TeO_2 , TaO_2 , PbO_2 , RuO_2 ,

يظهر الشكل الخلية الأساسية لأكسيد القصدير، حيث تشكل ذرات القصدير (Sn) سداسي ويمثل

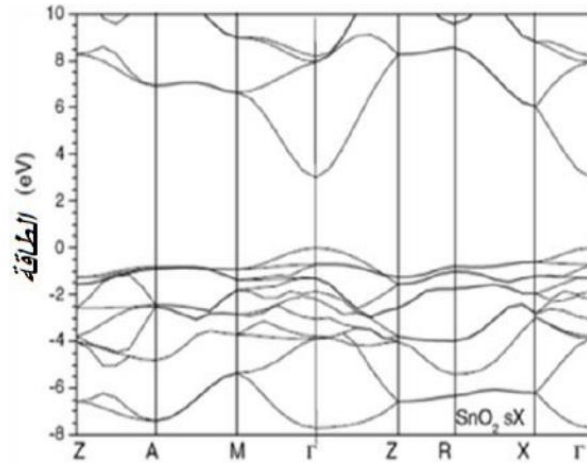
الأكسجين الجوار الأقرب [25].



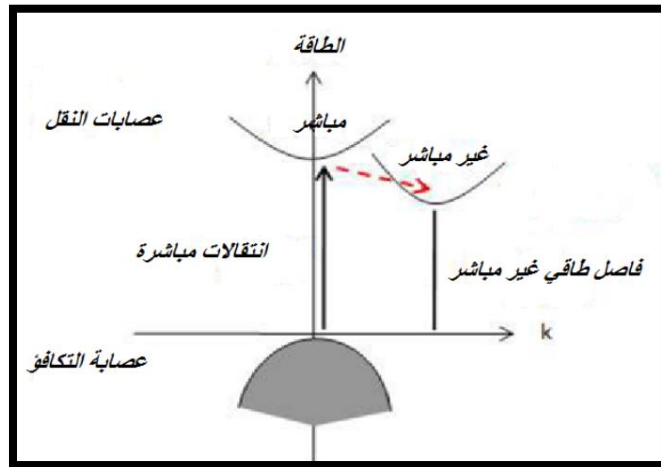
الشكل (8-I): الخلية الأساسية لأكسيد القصدير. [25]

I-3-2 الفاصل الطاقي لأكسيد القصدير (SnO_2):

إن لأغشية أكسيد القصدير فاصل طاقي مباشر يتراوح بين 3.6eV و 4.2eV و يختلف باختلاف الطرق المستعملة في الترسيب ، إن مفهوم الفاصل الطاقي المباشر أو غير المباشر (يعرف أيضا بالعصابة الممنوعة) يرتبط بوضعية القيم القصوى لعصابة التكافؤ والقيم الدنيا لعصابة النقل ، فمن خلال المنحنى البياني تمثل هذه الطاقات بدلالة المتجه الموجي (\vec{k}). في حال ما إذا كانت كل من عصابة النقل والتكافؤ توافقان نفس المتجه الموجي (\vec{k}) فإن إنتقال الإلكترونات يكون عمودي ويعرف عندها بالفاصل الطاقي المباشر. أما إذا كانت القيم الدنيا لعصابة النقل تنزاح بحيث تختلف عن القيم القصوى لعصابة التكافؤ ويكون عندها الانتقال غير مباشر. [25]



الشكل (I-9): بنية فجوة أكسيد القصدير SnO_2 بلورة الروتيل. [25]



الشكل (I-10): رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة وغير المباشرة في أشباه النواقل. [24]

3-3-I الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير SnO_2 :

يعد أكسيد القصدير حامل كيميائياً وصلب ميكانيكياً ، وهو نصف ناقل من نوع (n) ذو فاصل طاقي يتراوح بين (3.7-4 eV) [26]، وحسب jarsebski [27] فإن أكسيد القصدير SnO_2 يملك شفافية ضوئية في المجال المرئي ، لكونه يملك بنية غير مكعبة فهذا يعني أنه أكثر إستقراراً.

الجدول (6-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير SnO_2 [24]

خصائص أكسيد القصدير (SnO_2)	
الإسم المعدني	حجر القصدير
الصيغة الكيميائية	SnO_2
البنية البلورية	رباعي الزوايا
ثوابت الشبكة البلورية	$a = 4.738 \text{ \AA} / b = 3.187 \text{ \AA}$
الكتلة المولية	150.69 g/mol
المظهر	صلب بلوري
اللون	أبيض أو رمادي
نقطة الانصهار	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 الكبريت المركز)

I-3-4 الخصائص الكيميائية لأكسيد القصدير (SnO_2):

يتميز أكسيد القصدير (SnO_2) بامتلاك فاصل طاقي كبير، ناقلية مرتفعة. كما هو الحال في الأكاسيد المعدنية ($\text{In}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$)، أما كيميائياً فإن المواقع الشاغرة للأكسجين هي المسؤولة عن ناقلية الكترولونات النقل الناشئة في أكسيد القصدير (SnO_2). ويمكن وصف الإلكترونات المتولدة وفقاً للمعادلة التالية بإستعمال تصنيف (Kroger-Vink)

$$O_0^x = V_0^{..} + 2e' + \frac{1}{2} O_2(g) \quad (\text{I-13})$$

وفقاً لهذه المعادلة فإن أيونات الأكسجين تحدث فراغاً في البنية البلورية ($\frac{1}{2} O_2$) من الأكسجين

الشاغلة للموقع والذي يولد تأين مضاعف للمواقع الشاغرة ($V_0^{..}$) وإلكترونين من حاملات الشحنة الحرة.

تنشأ العديد من حاملات الشحنة نتيجة لعيوب بلورية، وذلك بسبب التقليل من انتشار حاملات الشحنة في

الشوائب البلورية [25].

I-3-5 الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير SnO_2

تعتمد الخصائص الضوئية على تفاعل الموجات الكهرومغناطيسية مع الإلكترونات في أشباه النواقل. فهذه الموجات تتفاعل مع المواد حيث تمتص تماماً إذا كانت الطاقة ($E = hv = hc/\lambda$) قادرة على نقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، هذا يعني أنه على الأقل تكون الطاقة مساوية لعرض الفاصل الطاقي وهكذا تكون المادة غير شفافة في كل المجال المرئي، ومن الضروري أن يكون الفاصل الطاقي على الأقل أكبر من الطاقة المرتبطة بترددات المجال الزمني ($\lambda = 400-800 \text{ nm}$). 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 حال كان SnO_2 على شكل أغشية (طبقات) رقيقة فإن الفاصل الطاقي يساوي إلى (3.8

eV) ويكون مادة ذات شفافية جيدة في مجال الضوء المرئي [24].

I-3-6 تطبيقات أكسيد القصدير SnO_2 :

أكسيد القصدير يعد أول أنصاف النواقل من حيث التسويق و يستخدم في عدة مجالات إما أن يكون على

شكل مساحيق أو شرائح رقيقة فيمكن إستخدامه في التطبيقات التالية: [25]

▪ **الكشف عن الغاز :** وهي واحدة من أكثر الإستخدامات إتساعا في مجال رصد ومراقبة تلوث

الهواء و الكشف عن الغازات السامة.

▪ **التحفيز الضوئي :** هي طريقة بديلة لمعالجة الملوثات العضوية في الماء.

▪ **بطاريات الليثيوم :** إستخدام الليثيوم لوقت طويل وقدرة تخزين عالية.

▪ **الأقطاب :** يمكن إستخدام أكسيد القصدير كمصعد (أنود) في العملية الكهروكيميائية لأكسدة

المركبات العضوية مثل الفينول.

▪ **Photovoltaïques :** في مجال الخاليا الكهروضوئية ، يستخدم أكسيد القصدير لناقليته

الكهربائية العالية.

مراجع الفصل الأول:

مراجع باللغة العربية :

- [1] ص.ردينة ، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، شهادة ماجستير ، جامعة ديالى العراق ، (2011).
- [10] طيب أرفيس ،"الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي" مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماجستير أكاديمي، جامعة محمد بوضياف المسيلة، 2018.
- [5] دروج شيماء، خذري سمية، "تحضير و دراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2020.
- [8] مرغني إسماعيل عبد الرحمان ، " دراسة وتطوير طبقة NiO/FTO على الزجاج باستخدام تقنية الرش الكيميائي، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي ، 2021.
- [9] أولاد العربي زينب، قريدة سهام ، " تأثير التطعيم الثنائي بالفلور والكوبالت على الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك مرسبة بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري " ،مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، 2020.
- [11] قلاعي إيمان، تحضير وتوصيف أغشية الزنك الرقيقة النقية والمطعمة بالحديد بتقنية الرش الانحلال الحراري وأغشية أكسيد الزنك النانوية بالطريقة الكيميائية، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2021.
- [12] م. حزيبلقاسم ،دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية والكهربائية أكسيد القصدير المطعم بالفلور التوضع بتقنية الامواج الفوق صوتية ،مذكرة ماستر اكاديمي ،جامعة الوادي ،2014

[15] مومني جوهرة، ايدوغي عبلة، " ترسيب طبقات رقيقة من ZnO على مساند خزفية: تأثير إضافة ZrO₂ في المساند، مذكرة ماستر، جامعة العربي بن مهيدي أم البواقي، 2018.

[16] بروبة عفاف، " دراسة الخصائص البصرية والكهربائية للمواد الناقلة الشفافة (تأثير تغير المذيب على خصائص ZnO)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، 2020.

[23] منزر. أمينة، "تحضير مسحوق أكسيد الزنك (M :Cu ,Ag) M-ZnO بأبعاد نانومترية واختبار نشاط التحفيز الضوئي له"، مذكرة ماستر، جامعة محمد الصديق بن يحيى -جيجل-، 2022.

[25] سقني ليلي، تحديد خصائص أكسيد القصدير SnO₂ المطعم بالحديد Fe، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، 2016.

مراجع باللغة الأجنبية:

[2] K. Badeker. "Electrical Conductivity And Thermo-Electromotive Force Of Some Met Allic Compounds ",Ann. Phys.Vol 22,P749,(1907).

[3] A.Hafdallah,"Etude Du Dopage Des Couches Minces De ZnO Elaborés Par Spray Ultrasonique " , Mémoire De Magister,Université De Constantine,(2007) .

[4] J. Ebothé, A. El Hichou, P. Vautrot, M. Addou, "Flow Rate And Interface Roughness Of Zinc Oxide Thin Films Deposition By Spray Pyrolysis Technique", Journal Of Applied Physics, Vol 93 , Pp 632-637, (2003).

[6]E. ELANGO VAN, K .RAMAMURTHI, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films , Applied Surface Science, vol 249, p183-196,(2005).

[7] J. WANG, V . SALLET, F. JOMARD, A.M.BOTELHO, E. ELAMURUGU, R. MARTINS, E. FORTUNATO, "Influence of substrate temperature on N-doped

ZnO films deposited by RF magnetron sputtering " , Thin Solid Films, vol 515, p8785-8788, (2007).

[13]A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Mémoire de Magister, UNIVERSITE D'ELOUED (2013).

[14] G. Gordon," Criteria For Choosing Transparent Conductors", Mrs Bulletin, Vol 25, P52-57,(2000)

[17]F.Ynineb, "Etude Et Realisation De Structures A Base D'oxyde De Zinc " , These De Doctorat , Universite Des Freres Mentouri Constantine , (2015).

[18] S.Guitouni, "Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray" Mémoire de Magister , Université Mentouri Constantine. (2010) 36.

[19] Joyanta Kunar Becher ,"SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZnO NANO-PARTICLES", NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY,ROURKELA-769008, ORISSA, INDIA.

[20] D. R. Lide, "Chemical Rubber Company", Hand Book Of Chemistry And Physics, Crc Press, Boca Raton, Florida, Usa ,7th Edition, (1996).

[21] L. Youssef , "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces Conductrices Et Transparentes Pour Les Cellules Solaires De Type Tco/Zns/Cis" ,Mémoire De Magister ,Université Des Sciences Et Technologie D'oran, (2011).

[22] A.Jacquiline Regina Mary, S.Arumugm, "indium doped zinc oxide thin films: effect on structural, optical and electrical characteristics", international research of engineering and technology, 2017.

[24] Boufaa Nassima," Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂)", Presente pour le diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine ,(2012).

[26] F.M .Amanullah, M. S .Al.Mobarak, A.M.Al-Dhafini and K.M.Al-Shibani, Mat.chem. and Phys, 59.247, (1999).

[27] Z.M.jarzabski and J.P.marton, J.Electrochem.Soc, 123,199C, (1976)

الفصل الثاني

تقنيات الترسيب وطرق التحليل

مقدمة:

تعد تقنية الأغشية الرقيقة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن الخصائص الفيزيائية والكيميائية العديدة للمواد، هذه الخصائص التي يصعب الحصول عليها بشكلها

الطبيعي [1]

دفعت التطبيقات الواسعة في مجال الطبقات الرقيقة الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية نظرا لتنوع مجالات استخدام هذه الطبقات، وبشكل عام يتم تقسيم طرق التحضير إلى طريقتين فيزيائية

وكيميائية [2]

في هذا الفصل سوف نتعرف على مفهوم الأغشية الرقيقة، ومراحل نموها والطرق الفيزيائية والكيميائية لترسيبها وقد تم اختيار الرش الكيميائي الحراري في بحثنا الحالي، كذلك سوف نسلط الضوء على مختلف طرق التحليل المتبعة في دراستنا.

II-1 مفهوم الأغشية الرقيقة:

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات مادة لا يزيد سمكها عن 1 ميكرو متر أو عدة نانومترات، ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات على ركيزة (قاعدة صلبة) تكون من الزجاج أو السيليكون أو الألمنيوم اعتمادا على طبيعة الدراسة، وذات مساحة سطحية كبيرة، تتميز هذه الأغشية بخواص فيزيائية وكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها. (نتيجة تأثير السطوح على الخصائص الفيزيوكيميائية في الأغشية وإهمال تأثيرها في المادة)، لتكوين الركيزة تأثير على الخصائص البنوية والفيزيائية للطبقة الرقيقة، تم إثباتها بدراسات قام بها العالم (Yusta) مع آخرين حول تأثير تشكل الركيزة على الخصائص الفيزيائية وجد أن أكسيد القصدير (SnO_2) النقي المرسب على ركيزة بيركس لديه مقاومة ضعيفة بالمقارنة مع ركيزة السليوم. [3]

II-2 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لغرض ترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة التي تشكل الشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط على اتصال مباشر بالركيزة، عندما تصل الجسيمات الى سطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى van der waals أو التفاعل كيميائيا معها بحيث يمكن أن تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات أما بالنسبة لوسط النقل قد يكون سائل أو صلب أو غاز أو فراغ. [4]

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

حالة وسط سائل: تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا. وكمثال على هذا نذكر طريقة هلام-سائل.

حالة وسط غازي أو فراغ: يعتبر هذا الوسط أكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخر، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر (المسار بين التصادمات). تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة، حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة (ذات التصاق جيد بالركيزة). [4]

II-3 تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة:

مع زيادة التطور العلمي و التكنولوجي تنوعت التقنيات المستخدمة في عملية التحضير، هذا راجع الى التوسع الكبير في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة، و انسجام هذه التقنيات مع خصائص و تطبيقات مختلف المواد و مواصفاتها، مما دفع الباحثين إلى ابتكار طرق مختلفة لتحضير هذه الأغشية ونتيجة للتطور العلمي تم تطوير طرق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة، كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل أهمها: [5] :

✓ نوع المادة المستخدمة.

✓ مجال استخدام الطبقات المحضرة.

✓ كلفة التحضير.

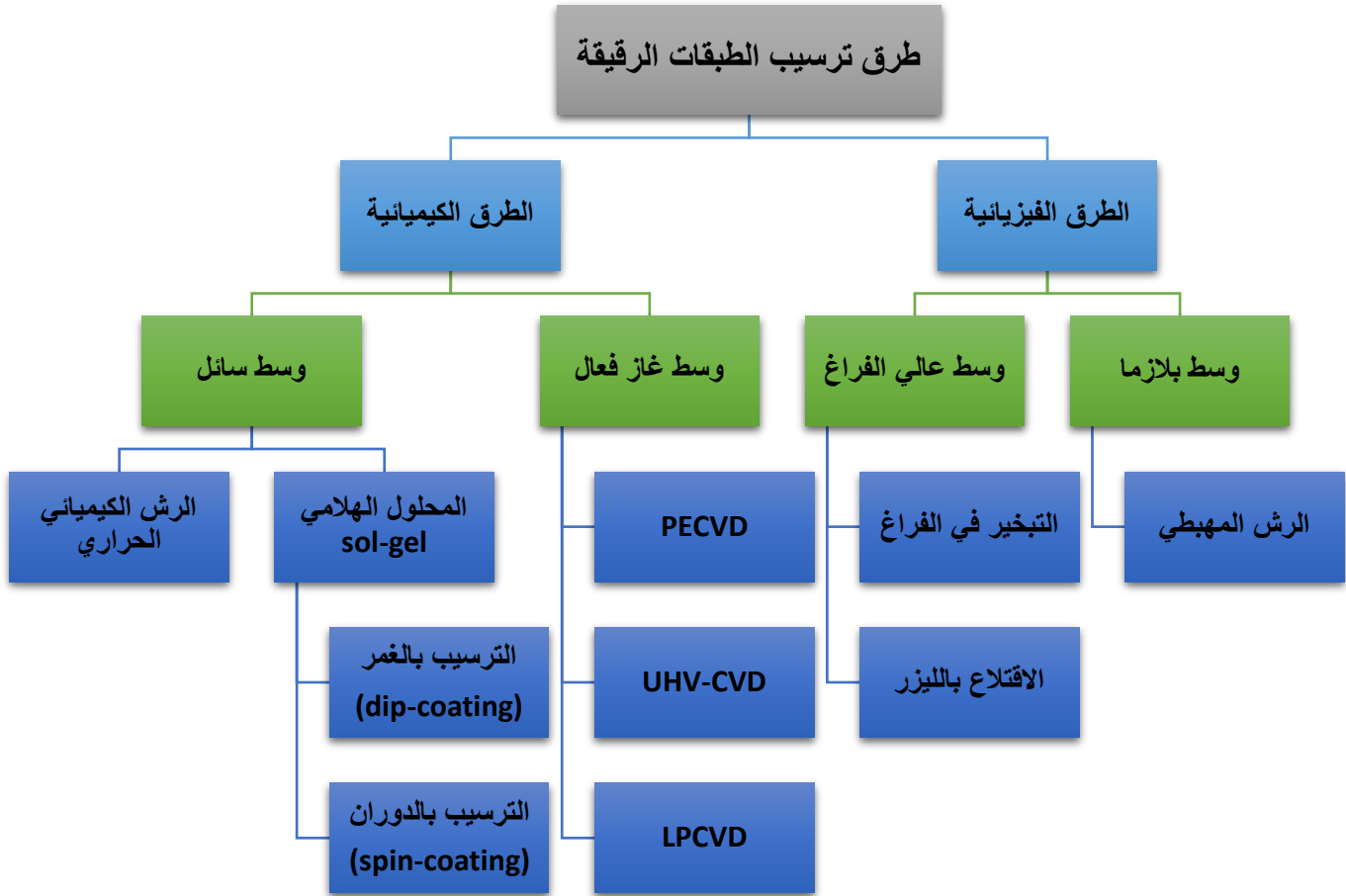
✓ طبيعة الركيزة التي سيتم إيداع الشريحة عليها.

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال

وبعضها الآخر تكون معقدة أو أقل توفراً. [2]

تنقسم هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طرق الترسيب : فيزيائية وكيميائية، يوضح الشكل (1-)

(II)، مخططا لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة. [2]



الشكل (II-1): مخطط يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة [2]

II-3-1 الطرق الفيزيائية: méthodes physiques

يمكن استخدام طرق فيزيائية لترسيب مجموعة من المواد بما في ذلك الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث توجد عدة طرق نذكر منها:

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

تعتمد هذه التقنية على عملية التبخير الحراري تحت ضغط منخفض كما أن لها العديد من المزايا مقارنة بطريقة الترسيب

الكيميائي للأبخرة (CVD)، فهي تعد من التقنيات غير الملوثة، كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة، من بين

طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداماً: طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي، الاقتراع بالليزر. [4]

❖ التبخير تحت الفراغ: Evaporation sous vide

تعتمد هذه التقنية على تبخر المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية وتتم هذه العملية

داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح بين 10^{-3} و 10^{-4} Pa [6]

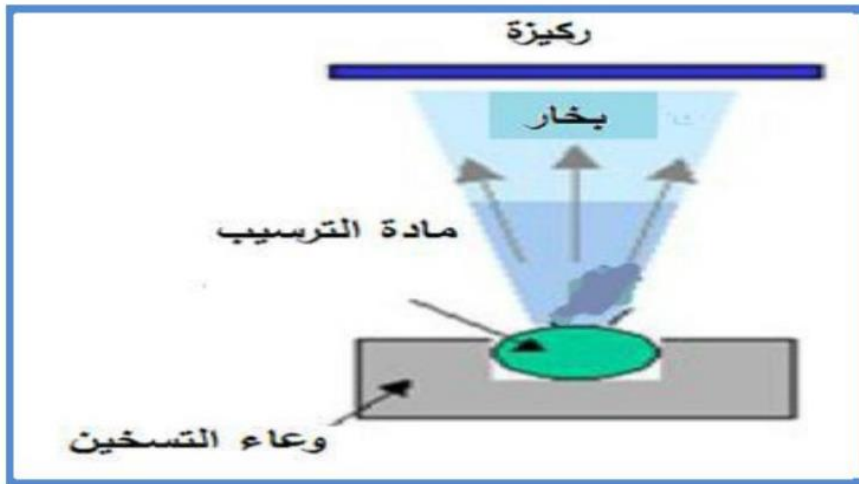
عندما تتبخر هذه المادة يحدث لها تكاثف وتترسب على سطح الركيزة في شكل طبقة رقيقة، سرعة ترسيب هذه

المواد تعتمد على عاملين أساسيين وهما درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة. يتم تسخين هذه المواد

بعده طرق منها التسخين باستخدام فعل جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان، أو التسخين باستخدام حزمة

الالكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة، و للحصول على أفضل النتائج لابد أن يكون

السطح عمودي على تدفق البخار. [7]



الشكل (II-2): يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخر تحت الفراغ [8]

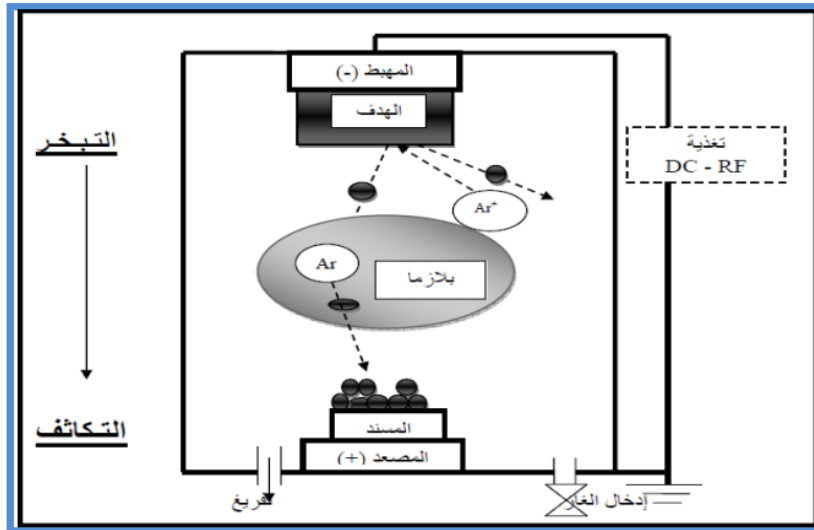
من سلبيات هذه التقنية:

- تحتاج إلى طاقات عالية .
- نتيجة درجة الحرارة العالية يتم تفكك الأكاسيد.
- عندما يكون الضغط ليس منخفضا بما فيه الكفاية فان الترسيب يكون قليل التماسك. [9]

❖ الرش المهبطي:

ظهرت هذه الطريقة منذ عام 1852م من طرف (Grove) ثم (Pluker) ، بحيث تعتمد الطريقة على استخدام التفريغ الكهربائي بين الكترودين ناقلين (المصعد والمهبط) بينهما فراغ يحتوي على غاز خامل في ضغط منخفض (كغاز الأرجون لأنه أكبر حجما ومتعادلا كهربائيا)، يتم تثبيت مادة الركيزة على المهبط الذي يحمل جهدا سالبا (3 KV إلى 5 KV) أما بالنسبة للمصعد يكون موازيا للمهبط حيث تفصل بينهما مسافة تقدر بالسنتيمتر (3 cm و 5 cm)، إذا كان الضغط المطبق بين اللبوسين منخفض يتسبب في تفريغ للشحن مما يؤدي إلى تأين لذرات الغاز ، تتسارع الأيونات الناتجة تحت تأثير الحقل الكهربائي متجهة نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف في بعض الحالات يتم ادخال غاز ثاني بالإضافة للأرجون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقترعة لتشكل معها مركبات مرغوبة وتتوضع على الركيزة.

يوضح الشكل (3-II) مبدأ عمل الرش المهبطي: [10]



الشكل (3-II): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي [11]

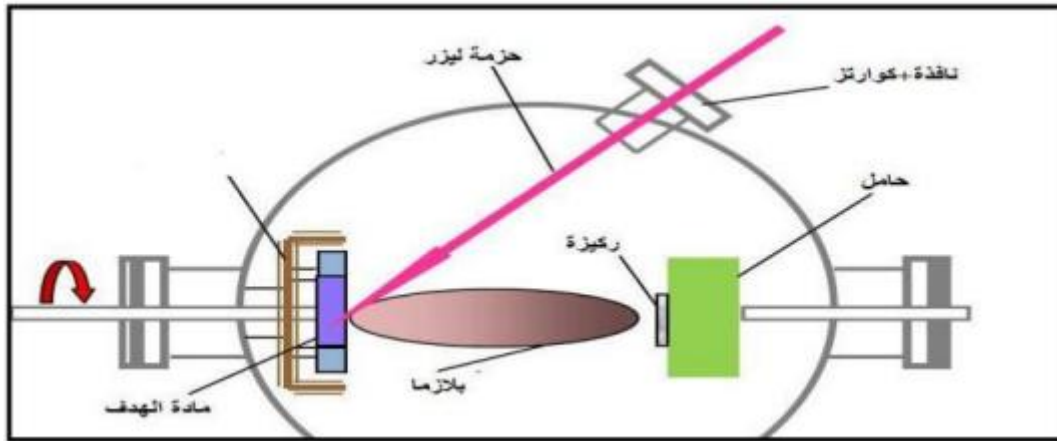
من إيجابيات هذه الطريقة الترسيب تحت أجواء مراقبة. أما سلبياتها فتتمثل في :

- التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي.

• بطء عملية الترسيب. [12]

❖ الاقتلاع بالليزر:

تعتمد هذه الطريقة على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على الهدف (المادة المراد الترسيب عليها)، فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئياً انطلاقاً من كثافة الطاقة الموجهة على الرقيقة فيحدث تبخر كثيف ومضئيء لكمية كبيرة من المواد فتشكل سحابة (بلازما) بحيث تعتمد عتبة كثافة طاقة هذه الأخيرة على مادة الرقيقة وخصائص مادة الليزر مثل الطول الموجي ومدة النبض، تبعد الرقيقة بضع سنتيمترات من مادة الهدف وبوضعية موازية له، عندما تتكاثف المواد المنتزعة على الرقيقة نتحصل على طبقة بعد عدة نبضات متتالية، كما يمكن تسخين الرقيقة أيضاً أثناء النمو لجلب طاقة إضافية للمواد المكثفة وبالتالي يتم التحفيز لتبلور الطبقة الرقيقة. [10]



الشكل (II-4): رسم يوضح مبدأ الاقتلاع بالليزر [2]

إيجابيات هذه الطريقة:

- بساطة تنفيذها.
- الالتصاق الجيد.
- إمكانية استخدام أهداف صغيرة.
- لا تتطلب أي مصدر للحرارة المسببة للتلوث داخل الغرفة.

سلبياتها:

- تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر.
- التكلفة العالية. [13]

II-3-2 الطرق الكيميائية:

تعتمد هذه الطرق على تحضير الأغشية للمواد من محاليلها أو محاليل مركباتها، ومن بين هذه الطرق:

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

تستخدم هذه الطريقة في العديد من المجالات نذكر منها الاستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل، ففي هذه الطريقة تتفاعل الغازات كيميائيا مع سطح الركيزة المسخنة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة ، ومن أجل تنشيط التفاعل الكيميائي يجب أن تكون درجة حرارة الركيزة بين 500°C و 2000°C حسب طبيعة المادة المرسبة ، كما هو موضح في الشكل (II-5)، كما أن هذه الطريقة تتطلب درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل (طاقة التنشيط) بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات حرارة منخفضة، لهذا تحتاج هذه الطريقة بعض التحسينات لتخفيض درجة الحرارة ، نذكر منها [14]:

➤ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض: LPCVD

تم التفاعلات الكيميائية في هذا الترسيب في ضغط منخفض يتراوح بين $(10^{-3}-10^3 \text{ Pa})$ [10].

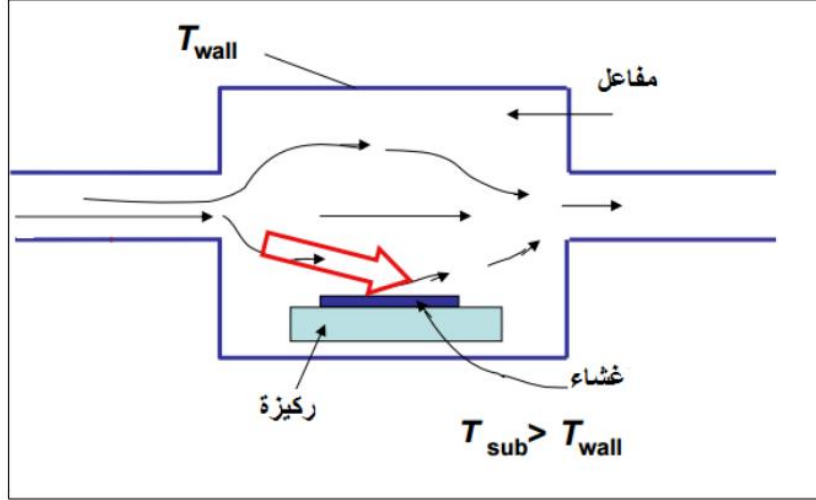
➤ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD):

في هذه الطريقة يتم تنشيط التفاعل الكيميائي باستخدام البلازما مما يسمح بالترسيب في درجات الحرارة

المنخفضة نسبيا (300°C)، وبالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد. [10]

➤ الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي: UHV-CVD

في هذه الحالة ترسيب الطبقات يكون تحت ضغط أقل من 10 Pa. [4]



الشكل (II-5): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي [4]

من إيجابيات هذه التقنية:

- تمكين تبلور الطبقات الرقيقة دون اللجوء الى عملية التلدين
- القدرة على التحكم في الطبقة المرسبة خلال عملية الترسيب
- انتاج شرائح موحدة السمك وممتازة الالتصاق

أما سلبياتها فتتمثل في:

- إعطاء شرائح غير نقية بصفة كبيرة وهذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للشرائح السابقة
- درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية. [4]

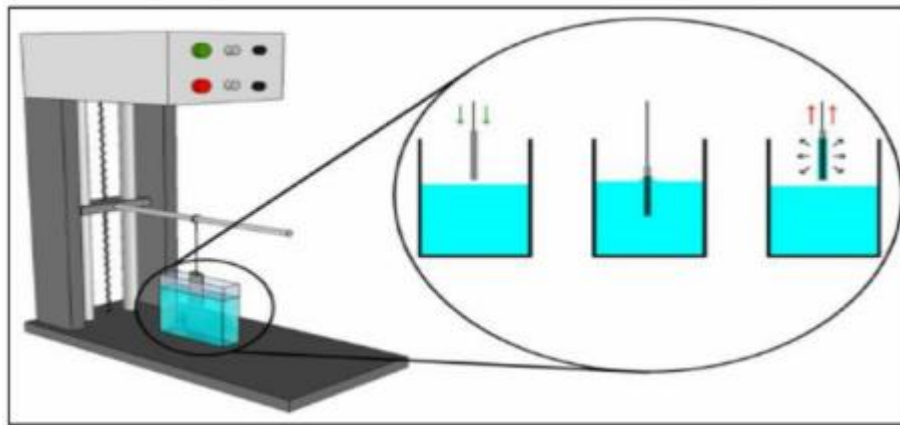
II-3-2-2 تقنية المحلول الهلامي : méthode de sol-gel

تعد تقنية المحلول الهلامي من التقنيات المكتشفة قديماً لكن العمل بها بدأ في ستينات القرن الماضي مع تزايد استخدام هذه التقنية لما فيها من مميزات لا تتواجد في الطرق الأخرى. يتمثل المبدأ الأساسي لهذه التقنية في تحويل المحلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالباً لترسيب الهلام يمكن استخدام طريقتين لتشكيل الطبقات الرقيقة إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة)

[15]

❖ طريقة الترسيب بالغمس (Dip Coating): تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول حتى

تتولد طبقة رقيقة على سطحها. بحيث يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية لغمس الركيزة [16].



الشكل (II-6): رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس [2]

❖ طريقة الترسيب بالدوران (الطرد المركزي) spin coating: مبدأ هذه العملية يعتمد على صب المحلول

قطرة بقطرة على ركيزة تدور بسرعة عالية (عدة آلاف دورة في الدقيقة) فتتوزع مادة الترسيب على الركيزة

بفعل قوة الطرد المركزي بعدها تترك ليتبخر المذيب ثم توضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب.

[16]



الشكل (II-7): رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي [2]

II-3-2-3 الرش بالانحلال الحراري: spray pyrolyse

هي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي، وتعد من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت كثيرا في الستينات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة الى تقنية اقل تكلفة لتحضير الالواح ذات المساحات الكبيرة في الصناعات الفوتوفولطية. [2]

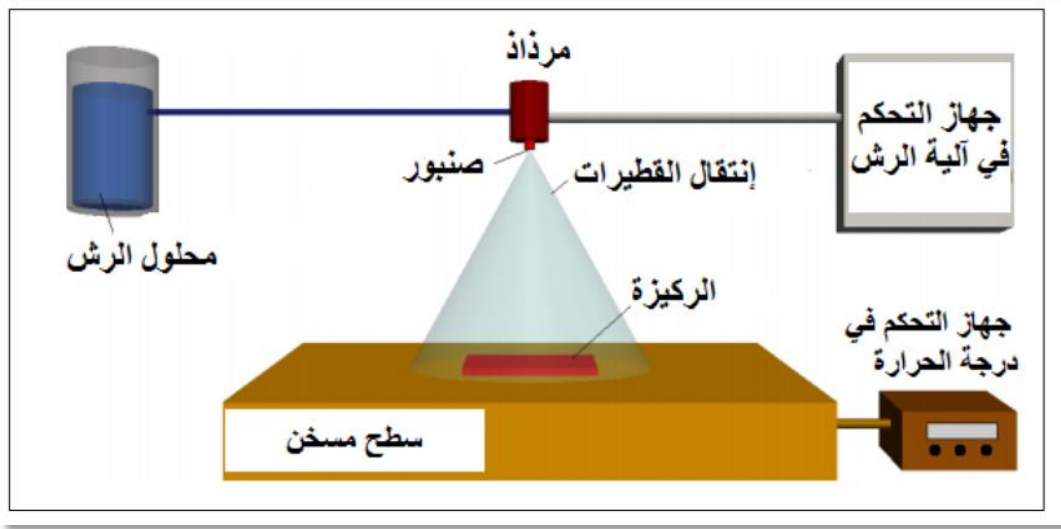
أول من استخدم هذه التقنية الباحثان (Auger and Hotel) عام (1959) إذ قاما بترسيب غشاء أكسيد النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقائيا [17].

تتلخص هذه الطريقة برش محلول من المادة المراد ترسيبها على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة أقل من درجة تطاير المادة، إن الآلية التي تستند عليها هذه التقنية هي حدوث التفاعل الكيميائي على سطح الركيزة، حيث يتطلب من هذه التقنية منع تفكك المادة المستعملة قبل أوانها واستكمال مكونات التفاعل، يتم هذا بإذابة المادة الأولية في المذيب ورشها بشكل قطرات دقيقة (رذاذ) محمولة بالغاز، من أجل الحصول على غشاء ذو تركيب كيميائي جيد، تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل أهمها:

✓ طبيعة المادة الأولية.

✓ حجم قطرات الرذاذ.

- ✓ بعد الركيذة عن جهاز الرش.
- ✓ معدل الترسيب.
- ✓ درجة حرارة الركيذة والمحيط المجاور لها.
- ✓ نوع الركيذة ومجالات التطبيق. [3]



الشكل (II-8): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري [3]

❖ العناصر الرئيسية للتركيب:

ضاغط: يسمح بضغط الغاز الحامل (في حالتنا الهواء)، تحت ضغط يمكن التحكم فيه ، هذا يدفع المحلول للفوهة.

الحامل: على شكل علبة تتكون من فتحتين ، واحد متصل بالضاغط يضمن وصول الهواء و الآخر عبارة عن جامع

متصل بفوهة طرد قطرات الرذاذ.

البخاخة: التي تحت تأثير الضغط ، تسمح بتحويل محلول البداية الى نفاثة من القطرات الدقيقة جدا ، و يتم من

خلالها رش الركيذة بالمحلول

مقياس الحرارة: يقيس درجة الحرارة.

منظم الحرارة: يحدد درجة الحرارة.

حامل الركيزة: يتكون من لوح تسخين (مقاومة كهربائية)، يمكن تنظيم درجة حرارتها باستخدام منظم حرارة

والحرارية. [4]

يعتبر حجم القطرة دور كبير في تشكيل الطبقة الرقيقة ، ففي حالة ما اذا كان حجم القطرة كبيرا نسبيا فإن الحرارة

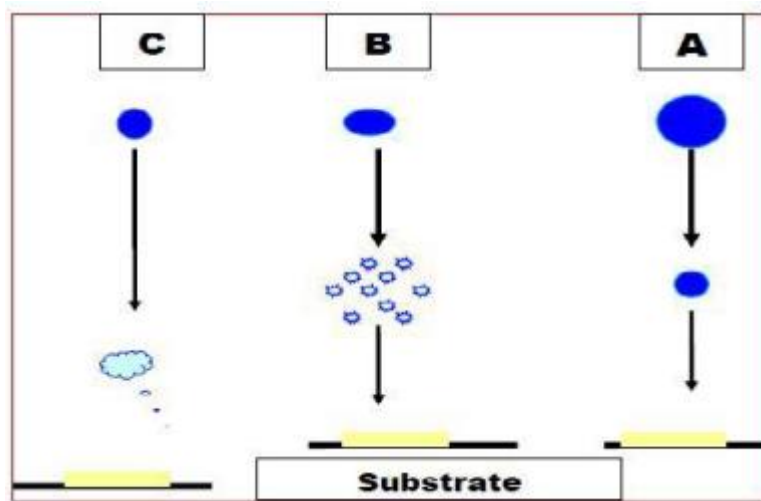
الامتصة تكون غير كافية لتبخير المحلول ، فعند اصطدام القطرة بالركيزة تتكون طبقة غير متجانسة وبذلك يؤثر هذا

في خواص الغشاء الفيزيائية (الحالة A) ، اما اذا كان حجم القطرة صغير جدا

فإنها تجف قبل وصولها الى الركيزة (الحالة C) ، أما اذا كان حجمها متوسط وهي الحالة المثالية للترسيب (الحالة

B) ، اذ يتبخر المذيب قبل وصوله الى القاعدة وبالتالي يصل الى الركيزة الساخنة على هيئة بخار فيحصل التفاعل

لتكوين غشاء، الشكل () يبين حجم القطرات المذكورة سابقا. [18.11]



الشكل (II-9): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة [2]

من إيجابيات هذه الطريقة:

تقنية اقتصادية كون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج الى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة ومكلفة.

يمكن ترسيب الأغشية على مساحة واسعة اذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاق جيد واستقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن.

يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتخبة من حيث الصفات التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر او تغيير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء او تغيير درجة حرارة القاعدة.

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

تتمثل سلبياتها في:

انها تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة

تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، اي لا يمكن ترسيب مسحوق بشكل مباشر او باستخدام

السبائك. [2]

تشمل عملية الترسيب ثلاث مراحل مهمة:

(1) **محلولة المادة:** يظهر محلول المادة كعامل رئيسي مهم في انتاج الأغشية الرقيقة من المركبات المختلفة، في

العادة تستخدم المحاليل المائية بسبب التكلفة المنخفضة وبساطة المعالجة ووجود نطاق واسع من الأملاح

المعدنية للذوبان في المادة.

(2) **انتقال محلول المادة:** في هذه المرحلة يتم تحويل محلول المادة إلى قطرات (رذاذ) بواسطة فوهة الرش عن

طريق الهواء المضغوط حيث يحدث تبخر للمذيب، تتحكم بخاخات الهواء في سرعة القطرة وحجمها ومعدل

الانحلال.

(3) التحلل على سطح الركيزة: عندما تضرب القطرة الركيزة يحدث تبخر المذيب المتبقي، مما يؤدي إلى تكوين

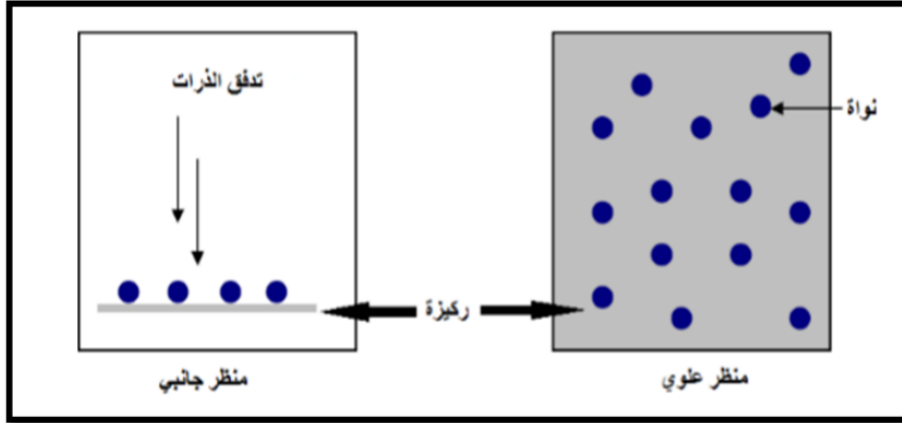
الراسب على الركيزة بواسطة التحلل الحراري وإنتاج طبقة رقيقة مستمرة. [17]

II-4-4 آليات نمو الأغشية الرقيقة: تخضع جميع طرق الترسيب الى ثلاث مراحل وهي:

- إنتاج المواد المراد ترسيبها (الأيونات، الجزيئات، الذرات)
- نقل المواد التي تم ترسيبها (الأيونات، الجزيئات، الذرات) الى الركيزة
- بعد نقل المواد الى سطح الركيزة يتم تكتيفها اما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة، عن طريق ثلاث خطوات أساسية هي: [4]

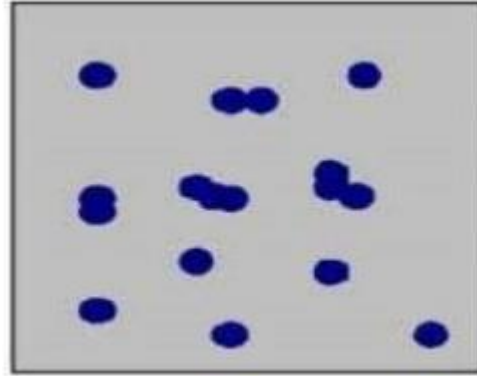
II-4-1-4 التنبؤ: في هذه المرحلة نلاحظ ظهور تجمعات ذرية على سطح الركيزة تسمى بالمجموعات، هذه

المجموعات تكون غير مستقرة وتوسعى الى الاستقرار (تحت شروط معينة للتوضع). [19]



الشكل (II-10): رسم تخطيطي يوضح مرحلة التنبؤ لتشكيل طبقة رقيقة [15]

II-4-2 الالتحام: في هذه المرحلة تبدأ المجموعات في الالتحام فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجياً الرقيقة. [10]



الشكل (II-11): رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام [3]

II-4-3 النمو: تعد هذه المرحلة تكملة لعملية الالتحام بحيث يزيد نمو الجزر مما يجعلها متقاربة من بعضها البعض إلى غاية أن يغطي سطح الرقيقة كلياً مشكلاً بذلك غشاء رقيق. [10]

وقد لوحظ تجريبياً ظهور ثلاثة طبقات لنمو الطبقات الرقيقة:

▪ **نمو للطبقة (Frank-Vander Merwe):** نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب للذرات

طبقة بعد طبقة على الرقيقة، يحدث هذا النمو عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل أو

تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة و الرقيقة. (قلاعي إيمان)

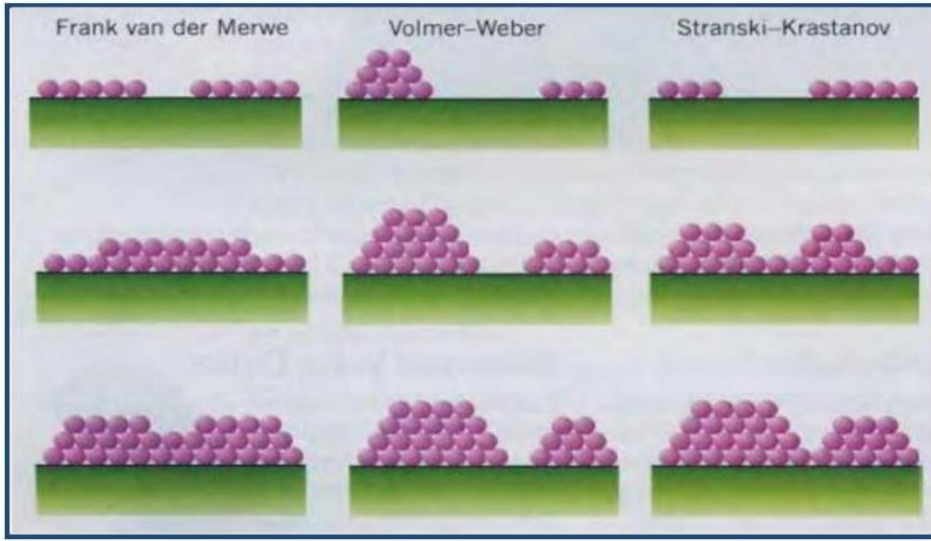
▪ **نمو للجزر (Weber-Volmer):** نمو ثلاثي الأبعاد (3D) في هذا النمط تنمو الاغشية الرقيقة

على شكل مجموعات. (قلاعي إيمان)

▪ **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 الرقيقة يميل إلى أن يصبح ثلاثي الأبعاد لتشكيل الجزر. [2]



الشكل (II-12): رسم تخطيطي يوضح انماط النمو [2]

II-5 تقنيات التحليل:

تسمح تقنيات التحليل بدراسة مختلف خصائص الطبقات الرقيقة بما فيها الخصائص الضوئية والبنوية وفيما يلي سوف نتعرف على هذه التقنيات.

II-5-1 الخصائص البنوية:

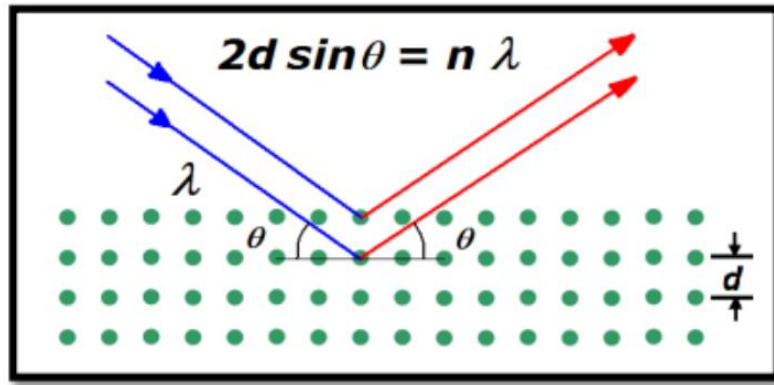
تساهم دراسة خواص التركيبة للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من طبيعة ونظم وصفها ونوع المستويات البلورية، وتساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة تبعا لتغير ظروف التحضير ونوع ونسب مواد التطعيم وغيرها من المؤثرات الأخرى. حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة إحدى التقنيات المختلفة لحيود الأشعة السينية. [20]

II-5-1-1 انعراج الأشعة السينية (DRX):

تستخدم تقنية الأشعة السينية لمعرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة الترتيب الذري لها. [21] تم اكتشافها من قبل العالم رونجتن سنة 1895 وقد توصل إلى أن الأشعة السينية هي أشعة كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية بين $0.1-10 \text{ \AA}$ تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة قاما. [22]

حدد العالم الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة 1962 انطلاقاً من شبكية بلورية طول موجة الإشعاعات X. وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة. [21]

تعتمد هذه الطريقة على تعريض العينة إلى أشعة سينية أحادية الطول الموجي، جزء من هذه الأشعة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة وبشدة مختلفة، وهذا تبعاً لتوجيه المستويات وعددها فيتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف (2θ) للشعاع، كما هو موضح في الشكل. [2]



الشكل (13-II): مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية [2]

II-5-1-2 مبدأ انعراج الأشعة السينية:

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

[2]

❖ قانون براغ:

يستند مبدأ هذه التقنية إلى قانون براغ:

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

n : مرتبة الحيود (عدد صحيح)

θ : زاوية الحيود

d_{hkl} : المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين

λ : الطول الموجي للأشعة السينية

من خلال قانون براغ نستطيع استنتاج الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لكل المستويات التي تفصل بينهما مسافة بينية d_{hkl} ، وبما أن قيمة $\sin \theta$ لا تزيد قيمتها على الواحد الصحيح فإن قانون براغ يوضح أن القيمة $n\lambda$ لا بد أن تكون أقل من $2d_{hkl}$ ، بالإضافة إلى أن قيمة العدد n هي الواحد الصحيح ومنه يكون الشرط الواجب

$$\text{توفره لحدوث الحيود عند الزاوية } 2\theta \text{ هو } \lambda \leq 2d_{hkl} \text{ [4]}$$

II-5-1-3 جهاز انعراج الأشعة السينية:

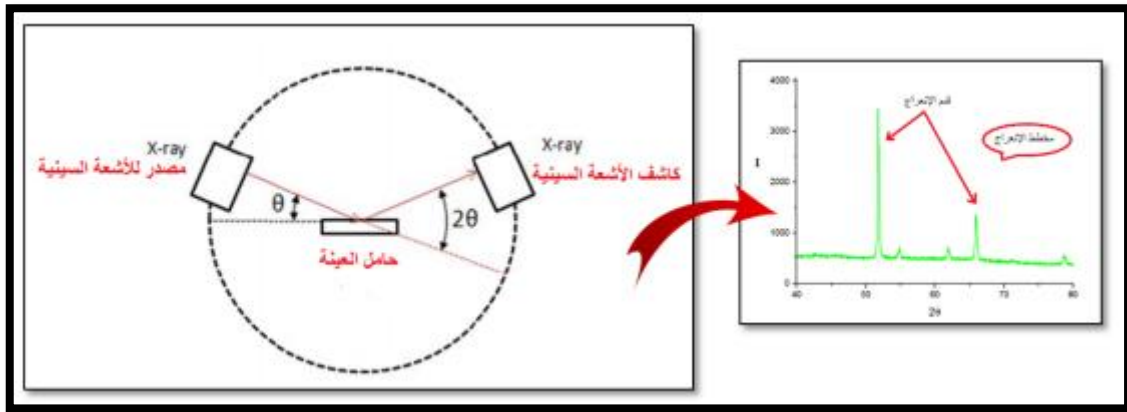
يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية أحادية اللون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الاشعاع المنعرج بدلالة الزاوية (2θ) المتشكلة من حزمة الاشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط

الانعراج يدعى (Diffractogramme)، والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ)، وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M)، يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه

المعطيات. [4]



الشكل (14-II): جهاز انعراج الأشعة السينية DRX [23]



الشكل (15-II): مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية [4]

II-5-1-4 تحديد الخصائص البنيوية باستعمال الأشعة السينية :

❖ ثوابت الشبكة: يسمح لنا طيف حيود الأشعة السينية بمعرفة العوامل البنيوية للمادة بمختلف بنيتها البلورية (سداسية، مكعبة، رباعية....)، ففي حالة أكسيد الزنك الذي يكون في الظروف العادية على

شكل بنية سداسية يمكننا حساب الثوابت الشبكية (a, c) من خلال العلاقة التالية: [15]

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

نستنتج المعاملات a و c :

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

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

بجيث:

hkl: معاملات ميلر

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

❖ **حجم الحبيبات:** إن حجم الحبيبات D المشكلة للغشاء الرقيق والذي يتعلق بكل من الخواص البنيوية

والميكانيكية للمادة يعبر عنه باستخدام عبارة شيرر (Scherrer) التالية: [23]

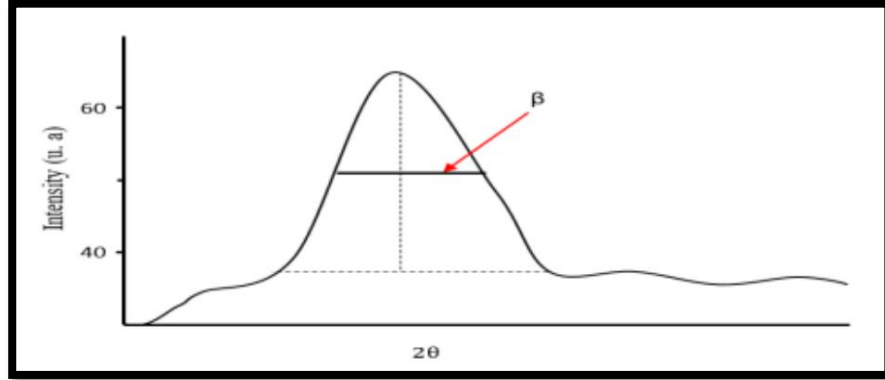
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5-II)$$

K : ثابت قيمته 0.9

λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستعملة

β : قيمة عرض في منتصف أعلى قمة

θ : زاوية براغ.



الشكل (II-16): طريقة تحديد عرض منتصف القمة [17]

II-5-1-5 مطيافية تفلور الأشعة السينية:

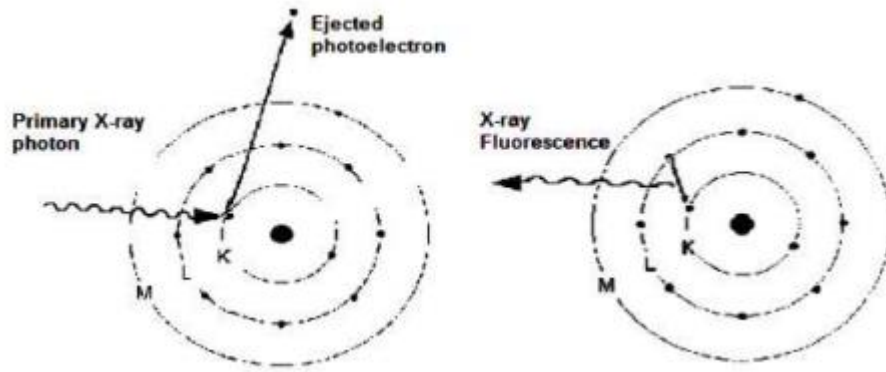
الفلورة هي إحدى ظواهر التألق، وتُحصل في مواد معينة عند تعرضها للأشعة السينية، حيث تمتص الذرات (أو الجزيئات) طاقة الأشعة الواردة فتثار إلى مستويات طاقة عالية أو تتأين إذا كانت طاقة هذه الأشعة كافية لحصول ذلك، بما أن الذرات (أو الجزيئات) المثارة غير مستقرة فإنها تعود إلى حالتها الأساسية وتصدر بذلك إشعاعاً مميزاً للعنصر المكون للمادة.

تعد تقنية فلورة الأشعة السينية من أهم التقنيات المعتمدة في المخبر لغرض التحليل الكيفي والكمي للمواد، فهي من أبسط أساليب التحليل الطيفي وأكثرها دقة في تحديد التركيب الكيميائي لأنواع مختلفة من المواد، كما أنها تقنية تحليل غير هدامة للنماذج، ويمكنها الكشف عن معظم عناصر الجدول الدوري [24]

❖ المبدأ الأساسي لظاهرة فلورة الأشعة السينية:

تتطلب ظاهرة الفلورة مصادر إشعاع ذات طاقات عالية، وتدعى بالأشعة السينية الأولية. تعمل هذه

الإشعاعات على اقتلاع أحد إلكترونات الطبقات الداخلية للذرة، مخلفة وراءها فجوة إلكترونية، الشكل ()



الشكل (II-17): الانتقالات الإلكترونية المسببة لظاهرة الفلورة

نتيجة لذلك تصبح التشكيلة الإلكترونية لذرات المادة غير مستقرة، ولكي تعود الذرات إلى حالتها الأساسية

المستقرة يقوم أحد إلكترونات الطبقات الخارجية بملء المكان الشاغر، ويكون ذلك مصحوبا بإصدار إشعاع سيني

مميز. [25]

❖ جهاز الفلورة:

رغم التصميمات العديدة لأجهزة الفلورة بالأشعة السينية، إلا أنها تشترك جميعها في ثلاثة أجزاء رئيسية هي:

مصادر الإمداد بالأشعة السينية الأولية، وحدة وضع العينة، الكاشف، ويمكن تفصيلها في ما يلي: [24]

1. مصادر الأشعة السينية الأولية:

توجد مجموعة متنوعة من وحدات الإمداد بالأشعة الأولية التي تمنحها طاقات كافية للكشف عن جميع العناصر الموجودة في المادة المدروسة ونذكر منها:

- أنبوبة الأشعة السينية
- الأهداف الثانوية
- المصادر المشعة

2. الكاشف:

يعتمد مبدأ الكواشف على كيفية تفاعل الإشعاع مع المادة المستخدمة في الكاشف. تعمل الإشعاعات في معظم الكواشف على تأيين أو إثارة ذرات أو جزيئات مادة الكاشف عند مرورها فيها. توجد مجموعة واسعة من أجهزة الكشف التي صممت بحيث تتعامل مع مختلف أنواع العينات.

الشكل (18-II) صورة لجهاز الفلورة المستعمل في دراستنا.



الشكل (18-II): صورة توضح جهاز الفلورة المستخدم في الدراسة

II-5-1-6 مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR :

ترتكز تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR على امتصاص جزيئات المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء ويتم تحويلها حسب تواترها إلى طاقة دوران أو طاقة اهتزاز، وبما أن طاقة الاهتزاز أكبر من الدوران، فإن أي تغيير في طاقة الاهتزاز يرافقه عدة تغيرات في طاقة الدوران، مما يؤدي إلى إنتاج عصابات امتصاص اهتزاز دوران [22] حيث ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق رئيسية حسب العدد الموجي: [26]

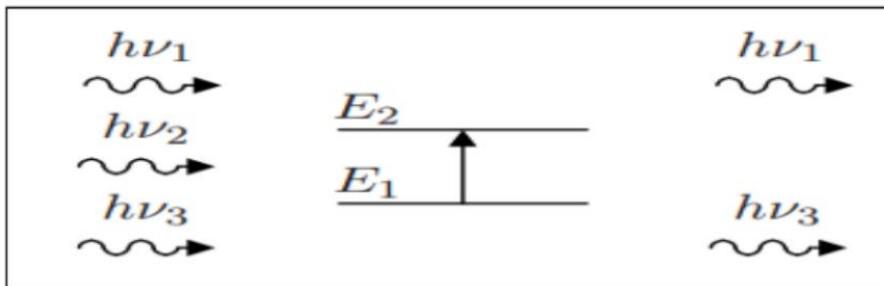
➤ الأشعة تحت الحمراء القريبة ($4000-14000\text{cm}^{-1}$)

➤ الأشعة تحت الحمراء الوسطى ($4000-400\text{cm}^{-1}$)

➤ الأشعة تحت الحمراء البعيدة ($400-10\text{cm}^{-1}$)

❖ مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR:

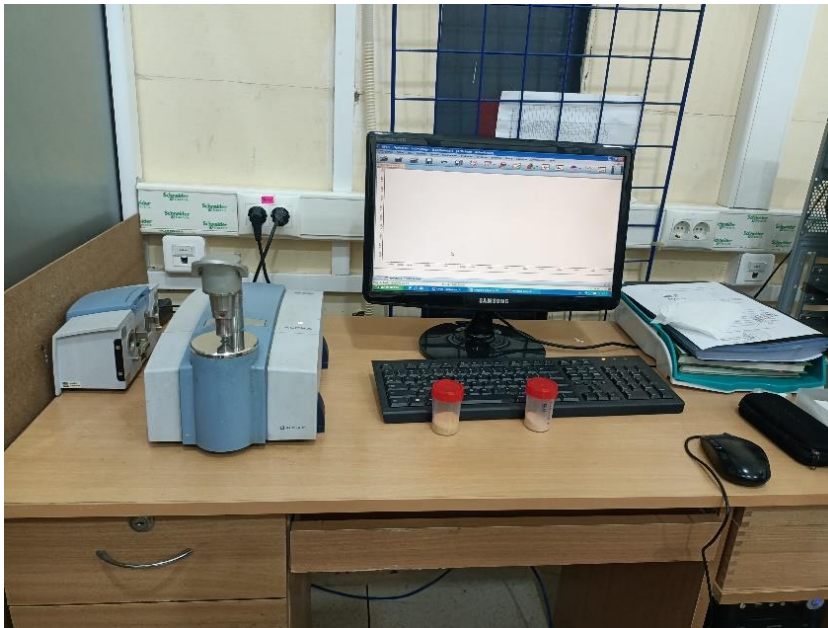
يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء بشرط أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة اهتزاز الجزيء، يميز هذا الاهتزاز الروابط بين الذرات، بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الممتص وبنية الجزيء، الشكل () يمثل مخطط لهذه الظاهرة. [26]



الشكل (II-19): امتصاص الأشعة تحت الحمراء

❖ مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR:

يستعمل جهاز المطياف من أجل الحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة وهو موضح في الشكل (II-20). يحتوي الجهاز على مصدر للضوء متعدد الألوان، تنقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرآيا عاكسة، يمكن لواحدة من بين المرآيا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحني أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية كذلك يحوي الجهاز كاشف (عادة يكون حراريا) يقوم بقياس شدة انتقال المرآة فنتحصل على إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فورييه للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء. [23]



الشكل (II-20): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR

II-5-2 الخصائص الضوئية:

تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة منها النفاذية، الفاصل الطاقى، طاقة اورياخ وغيرها.

II-5-2-1 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis):

تتميز مجالات الطيف التحليلي عموماً حسب نطاق طول الموجات التي تنجز فيها القياسات ومن بين هذه المجالات يمكننا أن نميز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء، وفي هذه التقنية سوف نقوم بقياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي، تستخدم هذه التقنية لتحديد الخصائص الضوئية، ويعتمد مبدأها على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة فعندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة، مما ينتج عنها انتقال الإلكترونات من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى [17]، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في مجال الأشعة فوق البنفسجية ما بين (200-350)nm وفي المجال المرئي ما بين (350-800)nm [1].

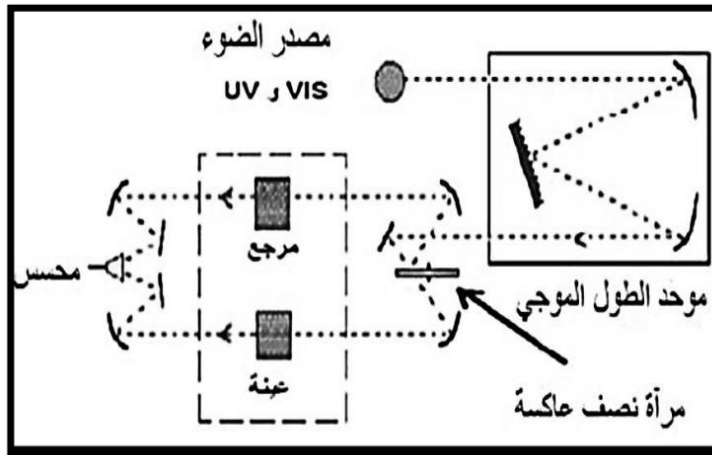
ولتحقيق هذه الدراسة استخدمنا جهاز التحليل الطيفي (UV-Vis)، المتواجد في مركز البحث العلمي والتقني في التحاليل الفيزيائية والكيميائية (CRAPC)



الشكل (II-21): جهاز التحليل الطيفي (UV-Vis)

والشكل (II-22) يوضح رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة، حيث تمر حزمة الضوء من خلال موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة من

الفوتونات في كل مرة لها طول موجي، حيث توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة إلى حزمتين الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه المادة المراد دراستها)، والأخرى تمر عبر مرآة من الزجاج، ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها. [17]



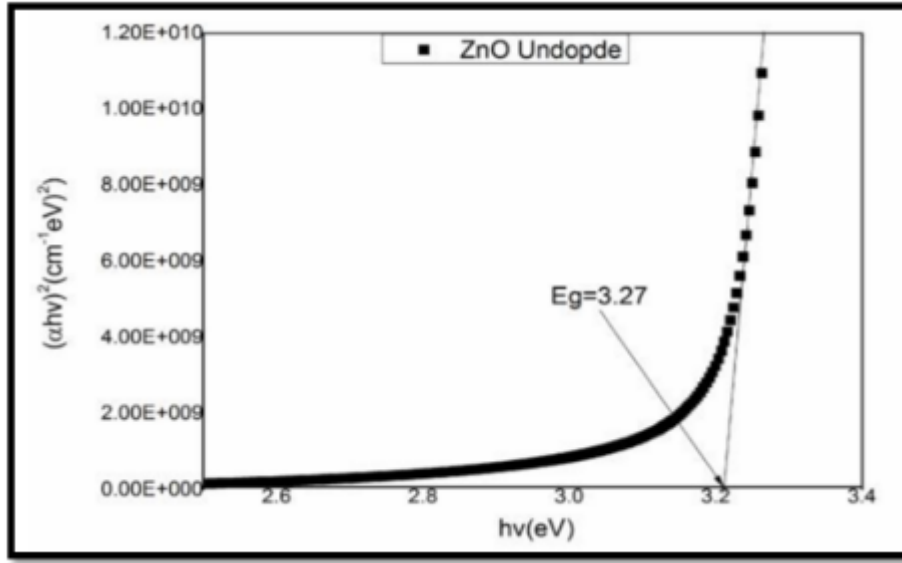
الشكل (II-22): رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة [17]

تمكننا المطيافية فوق البنفسجية والمرئية من تحديد الخصائص الضوئية من بينها:

II-2-2-5 تحديد النطاق الممنوع E_g :

في كل قيمة للنفذية والتي توافق طاقة $(h\nu)$ عبر كل مجال الطول الموجي للجهاز نستطيع رسم تغيرات

$(ah\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ لتتحصل على البيان الموضح في الشكل (II-19):



الشكل (II-23): منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hv) [15]

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

E_g وفقاً للمعادلة

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (6-II)$$

حيث:

A: ثابت.

E_g (ev): النطاق البصري

hv : طاقة الفوتون

من خلال مسح مجال الطاقة بالكامل، نقوم برسم $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون $E = hv$ (مع العلم أن

$$hv[eV] = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A^\circ)}$$

، ونمدد الجزء الخطي $(\alpha hv)^2$ الى غاية محور الاحداثيات (أي من أجل

$$(\alpha hv)^2 = 0 \text{ نحصل على قيمة } E_g. [4]$$

II-5-2-3 تحديد طاقة اورياخ:

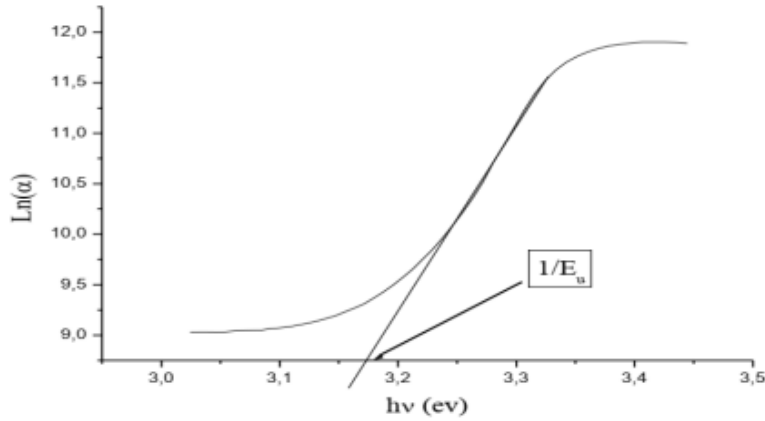
تعد طاقة اورياخ E_u من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية لطبقة رقيقة، يعبر عن العلاقة التي تربط بين

طاقة اورياخ ومعامل الامتصاص كالتالي: [17]

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{hv}{Eg}} \quad (7-II)$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة اورياخ وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة: [4]

$$\ln \alpha = \alpha \exp\left(\frac{hv}{Eg}\right) \quad (8-II)$$



الشكل (II-24): منحنى تغيرات $\ln \alpha$ بدلالة (hv) [4]

II-5-2-4 تحديد معامل الامتصاص α :

من خلال طيف النفاذية يمكننا حساب معامل الإمتصاص (α) للأغشية الرقيقة وذلك باستخدام علاقة

(Bourguer-Lambert-Beer) وتسمى اختصارا بعلاقة (Beer) ويعطى بالعلاقة: [10,2]

$$(9-II)$$

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

حيث:

α : معامل الامتصاص

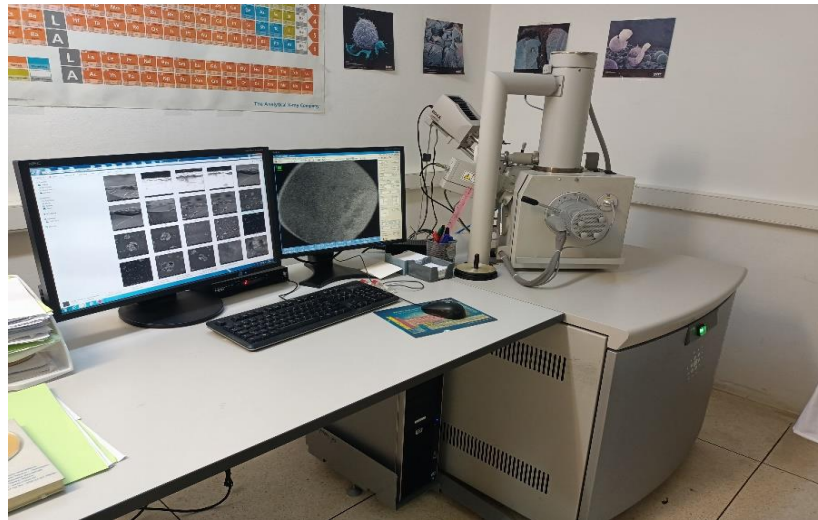
d : سمك الغشاء الرقيق

علاقة معامل الامتصاص:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (10-II)$$

II-5-3 المجهر الماسح الالكتروني (MEB):

للتعرف على البنية المورفولوجية للعينات يتم استخدام المجهر الالكتروني الماسح ، حيث تعتمد نظرية عمل المجهر الالكتروني الماسح على استخدام حزمة الكترونية عالية الطاقة تصطدم بسطح العينة المدروسة عموديا حيث تحدث عملية مسح نقطة لسطح العينة ،ومن ثم تجمع الإشارات المنعكسة والصادرة من العينة باستخدام الكواشف المختلفة، ومن بين أهم نتائج تفاعل الاشعاع الالكتروني مع المادة هو انتاج الالكترونات الثانوية بحيث الإشارة الملتقطة من طرف الكاشف تمكن من رسم صورة لسطح العينة على شاشة مرفقة كما يوضحه الشكل ()، هذه الصورة من الممكن أن تصل دقتها الى بعض العشرات من النانومتر. 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 كالذهب مثلا سمكها في حدود 30 cm تقريبا. [3]



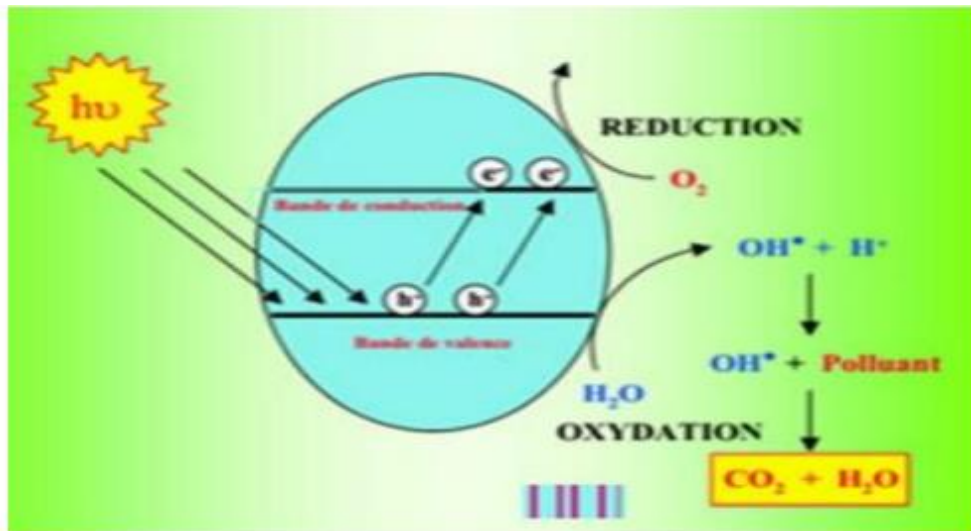
الشكل (II-25): صورة للمجهر الالكتروني الماسح المستعمل في الدراسة

6-II التحفيز الضوئي:

1-6-II تعريف التحفيز الضوئي:

كلمة تحفيز ضوئي هي كلمة مركبة من جزأين، الجزء الأول (photo) وتعني الضوء والجزء الثاني (catalyse) وتعني التحفيز. وهي عبارة عن تفاعل كيميائي يستخدم فيه الضوء كمنشط للمادة التي سوف تعمل على زيادة معدل التفاعل الكيميائي دون أن يكون لها دور في التفاعل نفسه. [27]

تعرض المادة لإشعاعات مرئية أو فوق بنفسجية فتشكل أزواج إلكترون-ثقب فتؤثر في المحلول الملون من خلال آليات الأكسدة والارجاع. [26]



الشكل (II-26): رسم تخطيطي يوضح عملية التحفيز الضوئي [26]

2-6-II مبدأ عمل التحفيز الضوئي:

عندما يمتص النصف الناقل الاشعاع الضوئي، يتشكل الزوج إلكترون-ثقب وفق التفاعل:



الأزواج الناتجة (e^- , h^+) يمكن أن تنتقل لسطح نصف الناقل لتتحد مرة أخرى أو تدخل في تفاعلات أكسدة واختزال مع الجزيئات الموجودة في الماء والقريبة من سطح نصف ناقل مشكلة جذور حرة تؤثر في المحلول الملون فتقل درجة تلونه (تسوء حالته). [26]

II-6-3 العوامل المؤثرة في عملية التحفيز الضوئي: [28]

هناك العديد من العوامل المؤثرة على عملية التحفيز الضوئي نذكر منها:

- التركيز الابتدائي للمحلول الملون
- شدة الأشعة الضوئية
- كمية المحفز
- تأثير الحموضة
- عملية الخلط
- زمن التعرض للإشعاعات.

II-6-6 أزرق الميثيلين **blue de méthylène**:

هو مركب كيميائي من الأصباغ الكاتيونية له الصيغة الكيميائية $C_{16}H_{18}N_3SCL$ ، وهو مادة صلبة بشكل

مسحوق لونه أخضر داكن عديم الرائحة، يعطي محلول أزرق عندما يذاب في الماء، يستعمل في درجة حرارة

الغرفة ، وله استعمالا عديدة في المجالات الكيميائية. [26]



الشكل (II-27): صورة لمسحوق أزرق الميثيلين

مراجع الفصل الثاني:

مراجع باللغة العربية:

- [1] زلاسي صفاء، دراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص (PbS) المطعمة بالنحاس والمحضرة بطريقة الحمام الكيميائي، مذكرة ماجستير أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، 2021
- [2] قلاعي إيمان، تحضير وتوصيف أغشية الزنك الرقيقة النقية والمطعمة بالحديد بتقنية الرش الانحلال الحراري وأغشية أكسيد الزنك النانوية بالطريقة الكيميائية، مذكرة ماجستير، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2021.
- [3] مرغني إسماعيل عبد الرحمان ، دراسة وتطوير طبقة NiO/FTO على الزجاج باستخدام تقنية الرش الكيميائي، مذكرة ماجستير أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، 2021.
- [4] دروج شيماء، خذري سمية، "تحضير و دراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات، مذكرة ماجستير، جامعة محمد خيضر بسكرة ، 2020.
- [10] طيب أرفيس ،الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماجستير أكاديمي، جامعة محمد بوضياف المسيلة، 2018.
- [15] خنفر حنان، دراسة الخواص الضوئية لأغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي (ZnO) المحضرة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماجستير أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2020.
- [16] زينب أولاد العربي، سهام قريدة، تأثير التطعيم الثنائي بالفلور والكوبالت على الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك مرسبة بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري، مذكرة ماجستير أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة، 2020.
- [17] غمام عمارة زهية، عياشي عمر صليحة، غربي سليمة، دراسة بعض الخصائص البنيوية لشرائح أكسيد النيكل المطعم بالباريوم، مذكرة ماجستير أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، 2021
- [21] شدالة خديجة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) مطعمة بـ (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماجستير أكاديمي ، جامعة قاصدي مرباح ،ورقلة، 2016.

- [22] تامة دلال، تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية كبريتيد النيكل (NiS) المرسبة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، 2019.
- [23] فطحيزة عماره كوثر، غمام علي سهام، دراسة أكسيد الحديد المطعم بالألمنيوم (Al)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، 2021.
- [24] محمادي نوية، تحديد تركيب الأصناف اللونية الرئيسية لرمل كثنان منطقة ورقلة، وتحديد سبب تلونها باستخدام الطرق الطيفية، أطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2017.
- [26] مزور أمينة، تحضير مسحوق أكسيد الزنك (M : Cu , Ag) ZnO بأبعاد نانومترية واختبار نشاط التحفيز الضوئي له، مذكرة ماستر، جامعة محمد الصديق بن يحي - جيجل -، 2022.
- [27] مومني جوهرة، إيدوغي عبلة، ترسيب طبقات رقيقة من ZnO على مساند خزفية: تأثير إضافة ZrO₂ في المساند، جامعة العربي بن مهيدي، أم البواقي، 2018.

مراجع باللغة الأجنبية:

- [5] R. Gheriani, Thèse de Doctorat D'Etat,(2445)
- [6] D. Tainoff, " Influence Des Défauts Sur Les Propriétés Optiques Et Electroniques De Nanoparticules De Zno", Thèse De Doctorat, Université De Claude Bernard-Lyon 1, (2009).
- [7] A. Benzagouta, " Effet De La Stœchiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire" , Thèse De Doctorat , Université De Constantine (2004).
- [8] A. Rahal , "Elaboration Des Verres Conducteurs Par Déposition De Zno Sur Des Verres Ordinaries". Université D'el Oued , (2013).
- [9] J. JacqueBessot, S. Audisio, Techniques De L'ingénieur; Traitement De Surface M5,1655-1660, (1989)

- [11] F.Ynineb," Contribution A L'élaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco)" ,Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, (2009)
- [12] Y-M. Jiang ,"Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur", Thèse De Doctorat, Université De Paris-Sud , (1992)
- [13] H . Benelmadjat ," Elaboration Et Caractérisation Des Composites Dopés Par Des Agrégats Nanométriques De Semi Conducteurs", Mémoire De Magister , Université Constantine,(2007).
- [14] O. Mohamed, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de magister, Univ Mohamed Kheider, Biskra, (2010)
- [18] K. L. Chopra, S. Major and D.K.panday, "Transparent Conducators A statusReview", Thinsolid film, Vol, 201, pp. 1-46, (1983)
- [19] O.Daranfad,"Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces de Sulfure De Zinc Préparées Par Spray Ultrasonique", Mémoire De Magister, Université Mentouri De Constantine, (2009)
- [20] I. Guesmi, "Dépôt De Couches Minces De Cuivre Sur Substrats Polymère De Forme Complexes Par Pulvérisation Cathodique Magnétron Avec Ionisation De La Vapeur", Thèse de Doctorat, Université Paris Sud – Xi,(2011)
- [25] Shackley M. S. (2011); X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology; Springer Science+Business Media, LLC
- [26] K. M. REZA, A.S.W KURNY, F. GULSHAN, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂ :a review, Appl. Water Sci. 7, 1569–1578, 2017

الفصل الثالث

تحضير الطبقات الرقيقة ودراسة خصائصها

مقدمة:

لتحضير العينات من أكسيد الزنك وأكسيد القصدير اخترنا طريقة الرش الكيميائي الحراري، كطريقة لترسيبها على الركيزة بعدها تمت معاينتها بطرق التحليل المختلفة وهي :

- ✓ جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (Spectroscopie UV-visible)
- ✓ جهاز مطيافية فورية تحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) (Infrarouge à transformée de Fourier)
- ✓ المجهر الإلكتروني الماسح MEB (Microscope electronique a balayage)
- ✓ فلورة الأشعة السينية XRF (Spectromètre de Fluorescence des Rayons X)

المخطط التالي يوضح الخطوات المتبعة خلال الجزء التطبيقي :



الشكل (III-1): مخطط يوضح الخطوات المتبعة في هذا الفصل

III-1-1 الدراسة التجريبية:

تم إجراء العمل التجريبي في مخبر الإشعاع والبلازما وفيزياء السطوح (LRPPS) بجامعة قاصدي مرباح.

III-1-1-1 تحضير المحاليل :

III-1-1-1-1 تحضير محلول أكسيد الزنك ZnO :

نقوم بوزن كتلة من أسيتات الزنك $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ كمصدر لأكسيد الزنك بتطبيق العلاقة

التالية:

$$m = MCV$$

حيث:

m: كتلة أسيتات الزنك ($m = 1.3149g$)

C: تركيز المحلول ($c = 0.2 \text{ mol/l}$)

V: حجم المحلول ($V = 30 \text{ mL} = 0.03 \text{ L}$)

M: الكتلة المولية لأسيتات الزنك ($M = 219.15 \text{ g/mol}$)

نضع الكتلة الموزونة من أسيتات الزنك في حجم من الماء المقطر ($V = 15 \text{ ml}$) ،حجم من الإيثانول ($V =$

9ml) و ($V = 6\text{ml}$) من الميثانول ،ثم نضع المحلول في خلاط مغناطيسي وعند درجة حرارة 75°C لمدة

40 دقيقة الى ان يصبح خليط شفاف ومتجانس.

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

نقوم بوزن كتلة من كلور القصدير $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ كمصدر للقصدير بتطبيق العلاقة التالية:

$$m = MCV$$

حيث:

m : كتلة كلور القصدير ($m = 1.35378\text{g}$)

C : تركيز المحلول ($c = 0.2 \text{ mol/l}$)

V : حجم المحلول ($V = 30 \text{ ml} = 0.03 \text{ l}$)

M : الكتلة المولية لكلور القصدير ($M = 225.63 \text{ g/mol}$)

نضع الكتلة الموزونة من كلور القصدير في 30 ml من الإيثانول ثم نضع المحلول في خلاط مغناطيسي وعند درجة حرارة 75°C ، بعد 15 د من الخلط نضيف قطرات من حمض الخليك من أجل منع أي ترسبات مع مواصلة الخلط حوالي 40 د الى ان يصبح الخليط شفاف ومتجانس.



الشكل (III-2): أهم المواد المستعملة في مراحل تحضير المحلول (الوزن + الخلط)

III-1-1-3 اختيار الركيزة:

في دراستنا اخترنا ركائز زجاجية من نوع (MICROSCPE SLIDES) أبعادها (25×75 mm) سمكها 1mm والموضحة في الشكل (III-4):



الشكل (III-3): الركائز المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة

III-1-1-4 تهيئة وتنظيف الركائز الزجاجية :

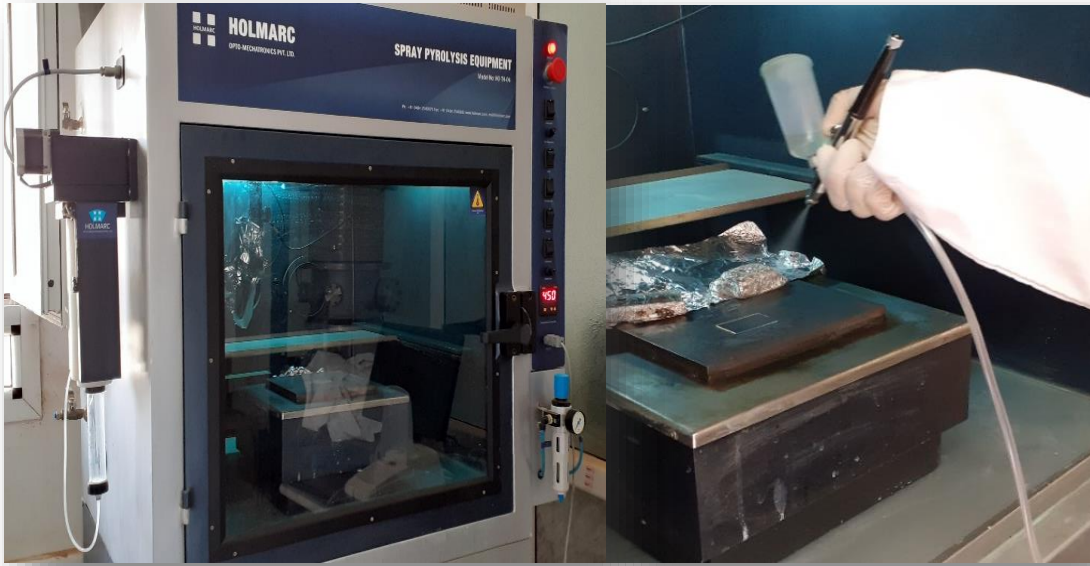
إن تنظيف الركيزة بشكل جيد أمر ضروري للتخلص من الغبار والشوائب العالقة بها، وفيما يلي الخطوات المتبعة لتنظيف الركيزة:

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

III-1-2 تحضير الأغشية الرقيقة:

تم ترسيب العينات المحضرة مسبقا بواسطة الرش بالانحلال الحراري حسب الخطوات التالية:

- لترسيب (ZnO/SnO_2) توضع الركيزة فوق حامل الركيزة وتسخن تدريجيا انطلاقا من درجة حرارة الغرفة وصولا لدرجة حرارة تقدر بـ $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، بعدها يتم رش محلول ZnO باستخدام المرذاذ على الركيزة الساخنة ثم نتركها لتبرد حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة، ثم نرسب الطبقة الثانية برش محلول SnO_2 المحضر فوق العينة نفسها (الركيزة-أكسيد الزنك) تحت نفس درجة الحرارة ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- يتم ترسيب العينة الثانية (SnO_2/ZnO) بنفس خطوات ترسيب العينة السابقة.



الشكل (III-4): صورة تمثل تقنية وجهاز الرش الكيميائي الحراري المستعمل {مخبر الاشعاع والبلازما و فيزياء السطوح LRPPS}



الشكل (III-5) صورة للعينة المتحصل عليها

III-2 خصائص الطبقات المحضرة:

بعد أن تم ترسيب الطبقات الرقيقة بطريقة الرش الانحلالي الحراري (spray pyrolysis) يتم دراسة الخصائص البصرية، البنيوية، والمورفولوجية باستخدام تقنيات التحليل.

III-2-1 الخصائص البنيوية:

III-2-1-1 فلورة الأشعة السينية XRF:

قمنا باستخدام جهاز XRF من نوع «ZSX Primus II de Rigaku» لتحديد تراكيز العناصر الكيميائية الموجودة في العينة و معرفة أكاسيد المعادن التي تم ترسيبها.

من خلال الجدولين (III-1) و (III-2) نلاحظ:

وجود تراكيز كبيرة لعنصر O تقدر بـ 48.1054% و 47.1285% لكلا العينتين و قد تعود تراكيز العناصر الأخرى الموضحة في الجدولين إلى الركيزة الزجاجية التي تم استخدامها، نلاحظ أيضا من خلال النتائج المعطاة عدم ظهور القصدير والزنك وهذا يعود لاحتمالية التعامل الخاطئ مع العينات، فعلى الأغلب أنه تم معاينتها على السطح

الذي لا يحوي الأغشية المرسبة وهذا الإنتاج يرجع لوجود تراكيز عالية من Si و O بالإضافة إلى تراكيز العناصر الأخرى بنسب متفاوتة المكونة للركيزة الزجاجية.

الجدول (III-1): نتائج التحليل الكيميائي للعينة ZnO/SnO₂ بواسطة الفلورة XRF

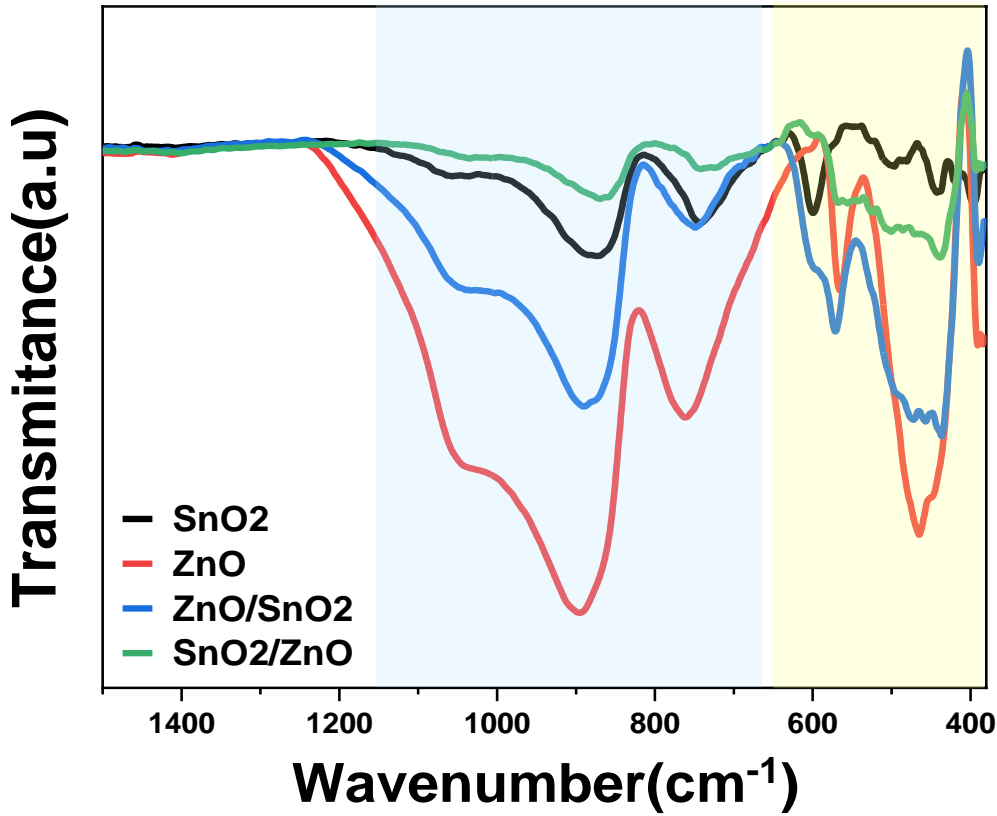
التركيز (%)	العنصر	رقم العنصر
2.1331	C	1
48.1054	O	2
7.8616	Na	3
2.4886	Mg	4
0.815	Al	5
30.114	Si	6
0.0751	S	7
0.1428	Cl	8
0.9015	K	9
6.0674	Ca	10
0.1718	Cr	11
1.0043	Fe	12
0.0824	Ni	13
0.0206	Sr	14
0.0094	Zr	15
0.007	Mo	16

الجدول (III-2): نتائج التحليل الكيميائي للعينة SnO₂/ZnO بواسطة الفلورة XRF

التركيز (%)	العنصر	رقم العنصر
1.437	C	1
47.1285	O	2
8.1913	Na	3
2.5864	Mg	4
0.8885	Al	5
31.2989	Si	6
0.063	S	7
0.1074	Cl	8
0.9159	K	9
6.137	Ca	10
0.2167	Cr	11
0.8234	Fe	12
0.0702	Ni	13
0.0109	Sr	14
0.0109	Zr	15
0.107	Sn	16

III-2-1-2 طيف الأشعة تحت الحمراء:

من أجل معرفة المجموعات الوظيفية المشكلة للطبقات المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري تم تحليلها باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، حيث تم مسح مجال الترددات ($390-4000 \text{ cm}^{-1}$) فتحصلنا على طيف النفاذية الموضح في الشكل (III-6)، حيث نلاحظ عصابة امتصاص عريضة عند القيمتين 890 cm^{-1} و 760 cm^{-1} في المجال ($1200-700 \text{ cm}^{-1}$) خاصة بالركيزة الزجاجية [1]. كما يوضح الشكل أن نتائج FTIR تحتوي على عناصر وظيفية خاصة بال ZnO و SnO_2 موجودة في نطاق عدد موجي صغير ($\tilde{\nu} < 700 \text{ cm}^{-1}$) نلاحظ إهتزاز الروابط في العينة ZnO النقية عند 460 cm^{-1} و 550 cm^{-1} ترجع للرابطة Zn-O ، أما بالنسبة للعينة SnO_2 النقية تمتاز عند 600 cm^{-1} و 470 cm^{-1} تعود للروابط Sn-OH و Sn-O-Sn ، كما أننا لاحظنا وجود امتصاصات أخرى بالنسبة للعينات متعددة الطبقات (ZnO/SnO_2) و (SnO_2/ZnO) موضحة في الجدول (III-3).



الشكل (III-6): طيف FTIR للأغشية الرقيقة المترسبة

الجدول (III-3): نوع الروابط الموجودة في العينات المترسبة

المراجع	التردد (cm ⁻¹)	نوع الرابطة	العينة
[2]- [3]	555 , 524	Zn-O	SnO ₂ /ZnO
[4][5]	590 , 662	Sn-O-Sn	
[2][5]	470 , 570	Sn-O-Sn	ZnO/SnO ₂
[6][7]	456 , 436	Zn-O	

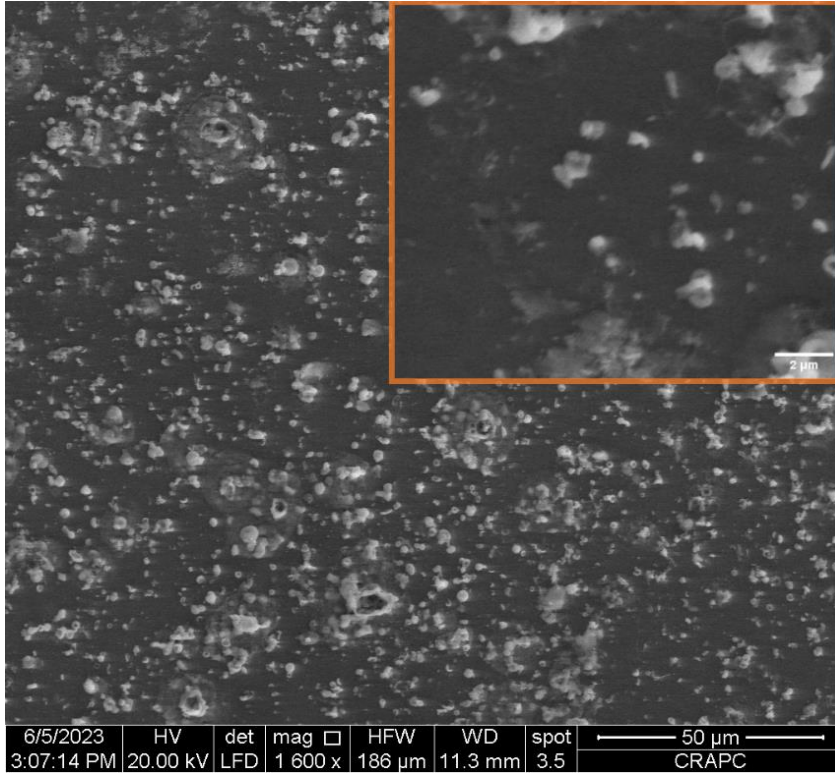
تؤكد هذه النتائج وجود العناصر المترسبة ZnO و SnO₂ في الطبقات المحضرة.

III-2-2 الخصائص المورفولوجية (MEB)

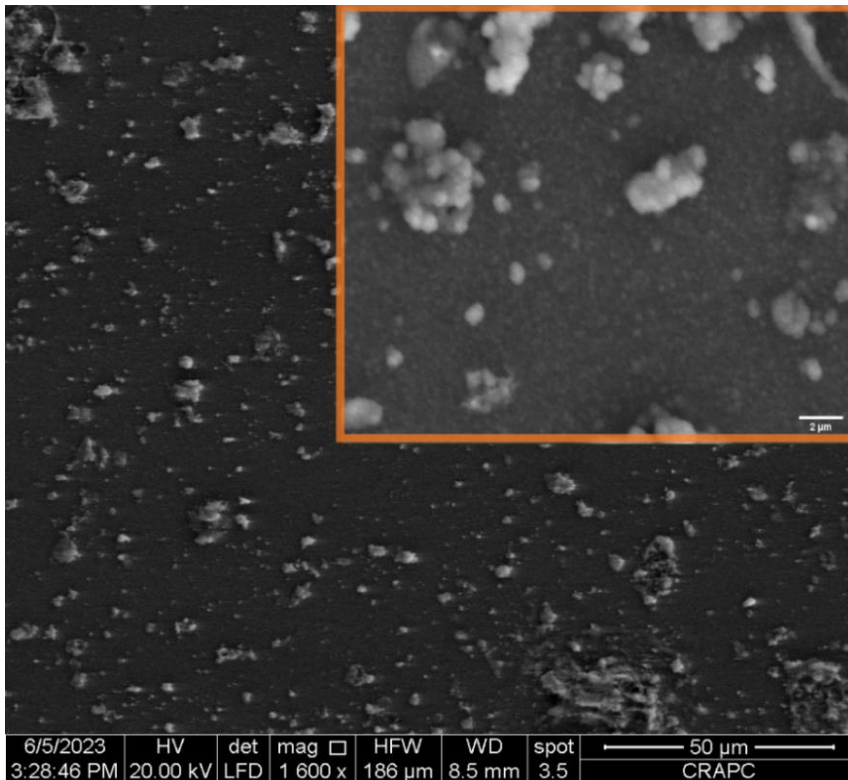
تبين لنا تقنية المعاينة بالمجهر الإلكتروني الماسح مورفولوجية السطح حيث تم استعمالها لتحليل الطبقات الرقيقة (ZnO/SnO_2) و (SnO_2/ZnO) المرسبة بتقنية الرش بالانحلال الحراري حيث بين لنا المجهر الماسح الإلكتروني مورفولوجية الطبقة السطحية وليس الطبقات الداخلية، نلاحظ من خلال الصورة المتحصل عليها الموضحة في الشكل (III-7) الخاصة بالعينة ZnO/SnO_2 والتي توضح بشكل مباشر مورفولوجية طبقة أكسيد القصدير والتي يظهر بها تجمع لحبيبات تشبه السحابات النانوية حيث أثر هذا على تجانس مورفولوجية الطبقة وخشونتها ومع ذلك قد تساعد هذه المورفولوجية إلى حد ما في تقنية التحفيز الضوئي حيث تزيد من مساحة سطح التلامس مع المحلول المدروس.

بينما الشكل (III-8) يوضح صورة المجهر الماسح الإلكتروني الخاصة بالعينة SnO_2/ZnO أي الطبقة ZnO هي الطبقة السطحية حيث نلاحظ ان مورفولوجية أكسيد الزنك ظهر بهيكل حبيبي متبلور و متجانس نوعا ما بالرغم من وجود بعض التجمعات النانوية لبعض الحبيبات متناثرة على مساحة سطح الطبقة.

هذه النتائج المتحصل عليها دليل على تشكل طبقات حبيبية نانوية البنية للعينات المرسبة.



الشكل (III-7): صورة بالمجهر الالكتروني الماسح للعينة ZnO/SnO₂



الشكل (III-8): صورة بالمجهر الالكتروني الماسح للعينة SnO₂/ZnO

III-2-3 الخصائص الضوئية:

لدراسة الخصائص البصرية لأغشية SnO_2/ZnO و ZnO/SnO_2 النقية و المترسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، تم معاينة هذه الأغشية بطريقة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية.

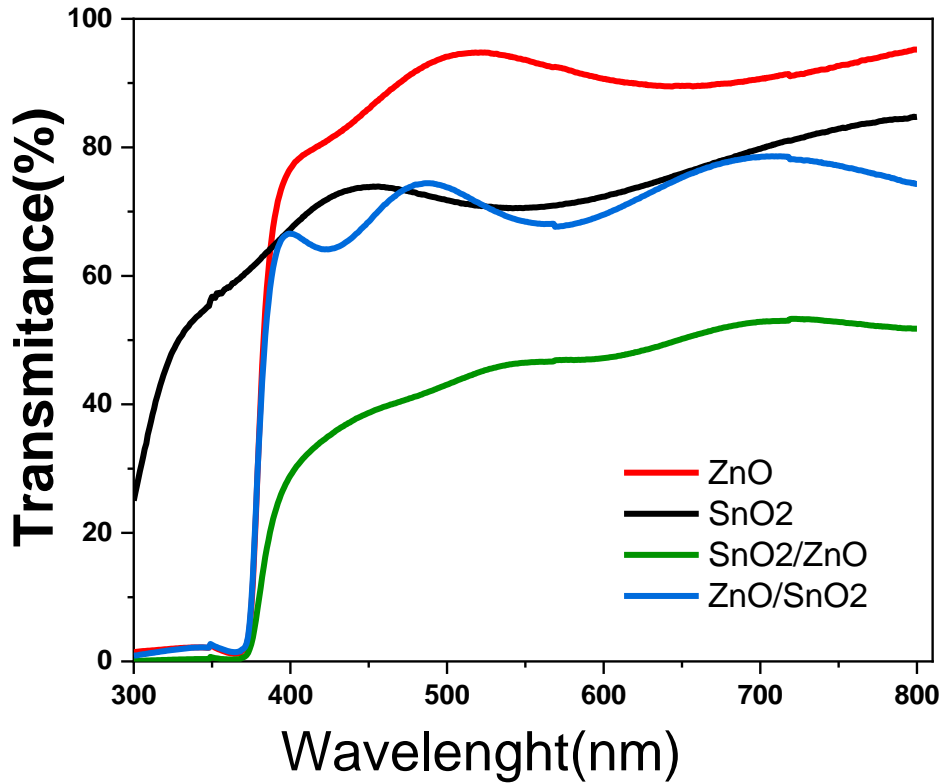
III-2-3-1 طيف النفاذية الضوئية:

يظهر الشكل (III-9) طيف النفاذية الضوئية بدلالة الطول الموجي ضمن المجال (300-800nm) للطبقات الأولية ZnO ، SnO_2 أحادية الطبقة و SnO_2/ZnO و ZnO/SnO_2 متعددة الطبقات.

حيث توضح النتائج المتحصل عليها أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي، كما نلاحظ أن النفاذية منخفضة جدا في المنطقة فوق البنفسجية مع زيادة النفاذية ضمن المجال (350-400).

تم تحديد متوسط النفاذية الضوئية في المجال المرئي $400 < \lambda < 800$ حيث أنها تتناقص بزيادة عدد الطبقات فقد قدرت بنسبة عالية للطبقة ZnO (90%) وبنسبة (76%) للعيينة SnO_2 بينما لاحظنا نسبة متوسطة للعيينة المرسبة (SnO_2/ZnO) قدرت بـ 50%، أما متوسط النفاذية في العينة (ZnO/SnO_2) فقد قدر بـ (76%).

ضعف امتصاص الفوتونات المنبعثة في هذا المجال يدل على أن العينات عبارة عن أنصاف نواقل تتميز بمجزة طاوية عريضة (واسعة). كما يعود النقصان في النفاذية في المجال فوق البنفسجي أي عند الأطوال الموجية القصيرة إلى أن الامتصاص عالي وكبير في هذا المجال لأن طاقة الفوتونات الساقطة تكون قريبة لحافة الامتصاص الأساسي (قيمة طاقة الفجوة) وتزداد النفاذية في المجال المرئي لضعف الانتقالات الالكترونية بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ.



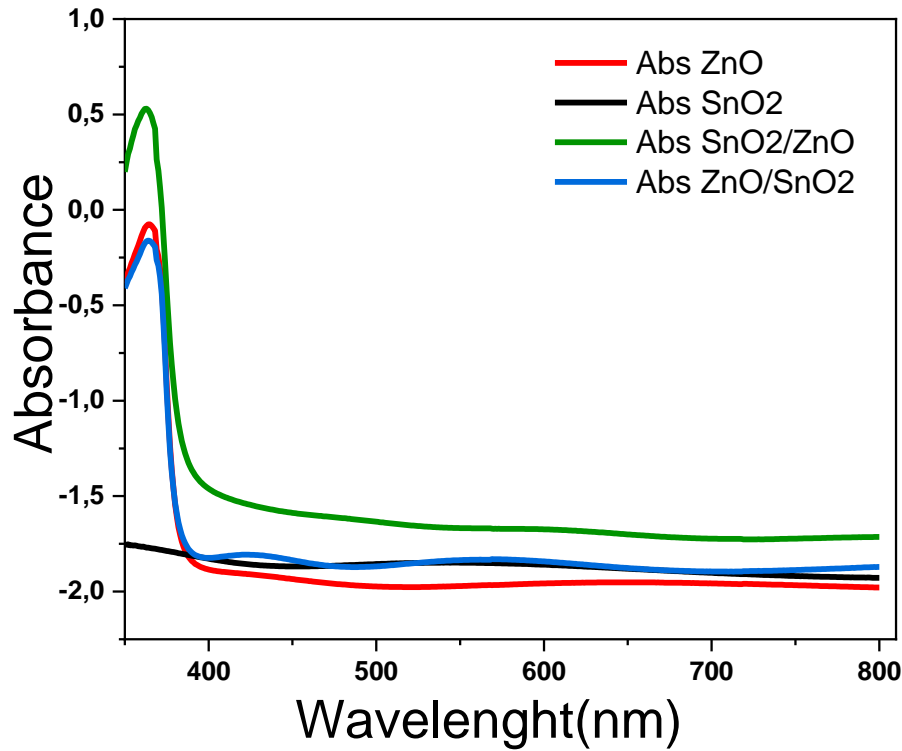
الشكل (III-9): طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي للأغشية المرسبة

III-2-3-2 الامتصاصية:

تمت دراسة الامتصاصية بنفس شروط قياس النفاذية حيث تم رسم المنحنى البياني الموضح في الشكل (III-10)

لأغشية الرقيقة SnO₂, ZnO, (ZnO/SnO₂), (SnO₂/ZnO) حيث نلاحظ أنها عكس النفاذية

وأن العينة لها امتصاصية عالية في مجال الأطوال الموجية الصغيرة وتتناقص قيمتها عند الأطوال الموجية الكبيرة.



الشكل (III-10): طيف الامتصاصية للطبقات المرسبة

III-2-3-3 الفاصل الطاقي E_g :

تعد فجوة الطاقة من الثوابت البصرية المهمة وتزداد قيمة فجوة الطاقة في بعض أشباه الموصلات. إن فجوة الطاقة

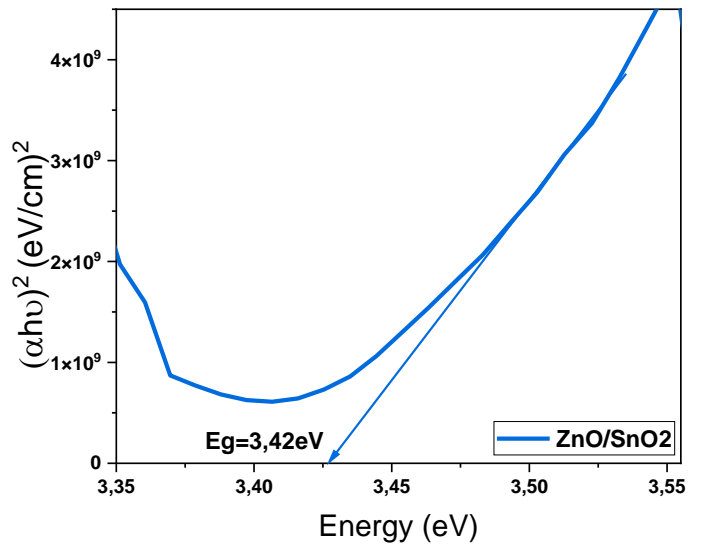
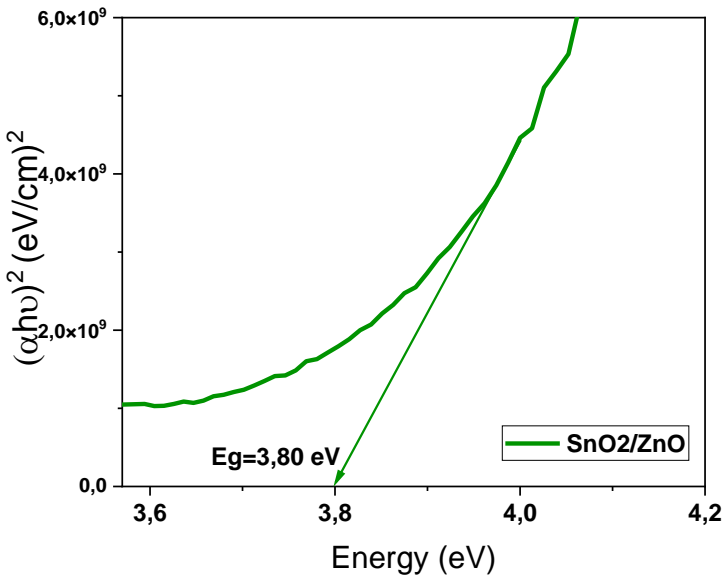
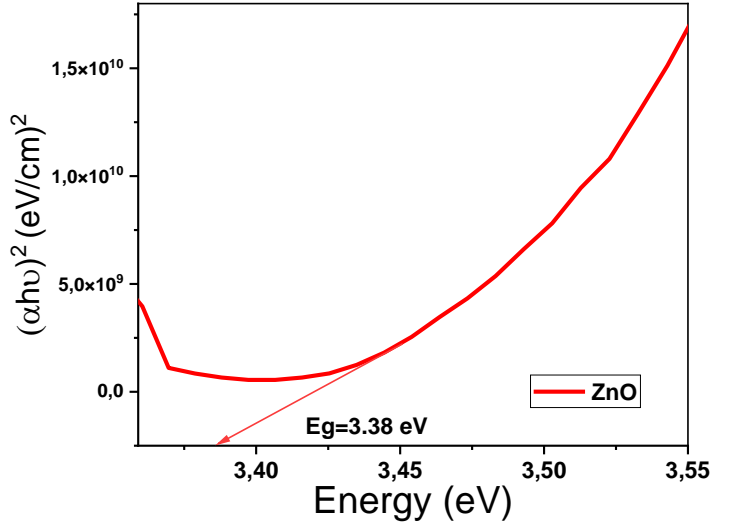
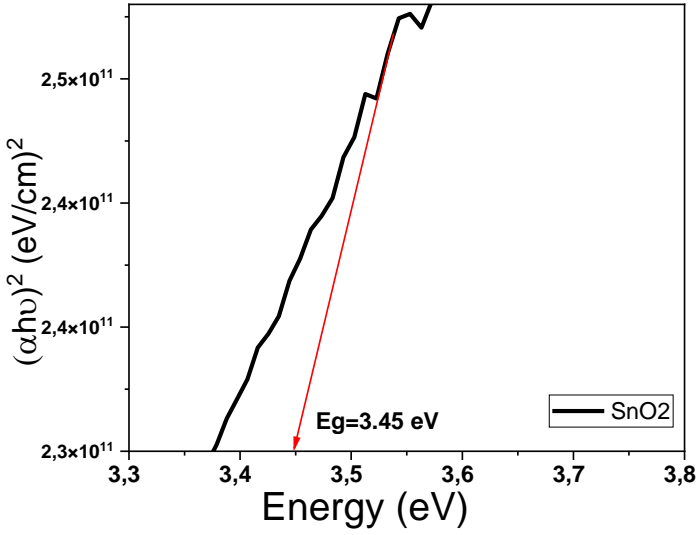
لشبه الناقل النقي لا تكون خالية تماماً، إذ توجد فيها مستويات موضوعية ناتجة عن العيوب التركيبية. [8]

قمنا بتحديد قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للطبقات المرسبة انطلاقاً من علاقة (tauc)، وهذا عن طريق رسم منحنى

$(h\nu\alpha)^2$ كدالة لطاقة الفوتون لكل طبقة ومن ثم استغلال امتداد الجزء المستقيم للمنحنى الذي يقطع محور طاقة

الفوتون ($h\nu$) عند النقطة $(h\nu\alpha)^2 = 0$ ، تمثل نقطة التقاطع مع محور الفواصل قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال

المباشر المسموح كما يظهر في الشكل (III-11).



الشكل (III-11): قيم الفاصل الطاقي لمختلف العينات المرسبة

تم حساب قيم فجوة الطاقة الممنوعة للطبقات ($ZnO, SnO_2, (SnO_2/ZnO), (ZnO/SnO_2)$) والنتائج مسجلة في الجدول (4-III) :

الجدول (4-III): قيم فجوة الطاقة للعينات المرسبة

الأكسجنية المرسبة	قيم فجوة الطاقة (eV)
ZnO	3.38
SnO ₂	3.45
ZnO/SnO ₂	3.42
SnO ₂ /ZnO	3.80

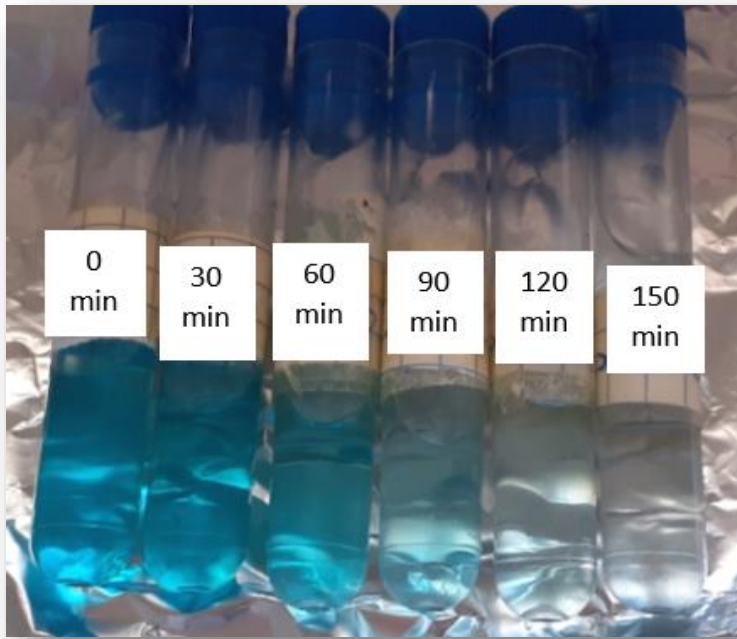
حيث بينت النتائج المتحصل عليها أن قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للأفلام الأولية أحادية الطبقة: أكسيد الزنك النقي و لأكسيد القصدير النقي فإن القيم المتحصل عليها تتوافق مع القيم النظرية كما تتطابق مع نتائج الأبحاث العلمية المنشورة [9]، [10]، [11]. أما بالنسبة لقيمة فجوة الطاقة للعينات ثنائية الطبقة، نلاحظ زيادة في قيمة الفاصل الطاقى عند زيادة طبقة من SnO₂ فوق ZnO حيث بلغت قيمته في العينة (ZnO/SnO₂) (3.42 eV) والتي كانت محصورة بين القيمتين الذاتيتين لطاقة فجوة أكسيد الزنك والقصدير. أما عند إضافة طبقة من ZnO فوق SnO₂ (SnO₂/ZnO) زادت قيمته حيث قدرت بـ (3.80 eV) وهذا يتوافق مع طيف الامتصاصية والنفاذية حيث لاحظنا أن لها أعلى امتصاص للفوتونات في الأشعة فوق البنفسجية؛ بالرغم من الاختلاف المعتبر في حالة تبادل الطبقتين ZnO و SnO₂ (أعلى/أسفل) إلا أنها لازالت قريبة من القيم الذاتية.

III-3 التحفيز الضوئي:

قمنا بعملية التحفيز الضوئي لأزرق الميثيلين وذلك باتباع الخطوات التالية:

تحضير محلول مائي من أزرق الميثيلين وذلك بإذابة 2.5mg من مسحوق أزرق الميثيلين في 500mL من الماء المقطر، ($C_m = 5\text{mg}/1\text{L}$) بعدها تم تعديل PH المحلول بإضافة قطرات من NaOH للحصول على PH = 7.

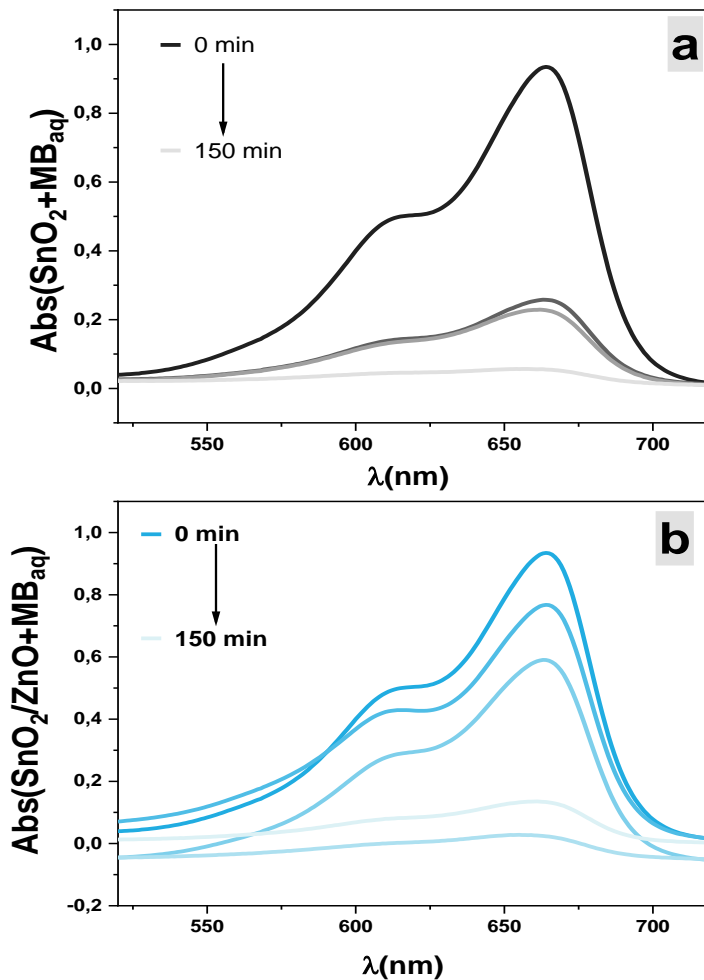
نغمر عينتين من الأغشية المحضرة سابقا ($2 \times 5 \text{ cm}^2$) في 20 ml من المحلول المحضر ونتركه في الظلام لمدة 30 د، بعدها نعرضها للضوء لمدة 30 د ، نأخذ 3ml من العينة ونضعها في أنبوب من اجل قراءتها في UV- spectrometer visible، نكرر العملية في كل مرة حتى نتحصل على العينات الموضحة في الشكل (III-12).



الشكل (III-12): نتائج التحفيز الضوئي

من الشكل (III-12) نلاحظ أنه بمرور الوقت وبتعريض المحاليل (t= 0→150 min) للضوء يتغير لون المحلول من الأزرق الغامق إلى أن يصبح شفافاً، وهو دليل على تدهور حالة الملون (أزرق الميثيلين MB) في وجود المحفز (العينة المرسبة) مع التعرض لأشعة الضوء. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمحاليل أعطى النتائج الموضحة في الشكل (III-13).

حيث يمثل أطراف الامتصاصية لمحلول أزرق الميثيلين بدلالة الطول الموجي λ حيث نلاحظ ان الامتصاص الاعظمي والأساسي عند الطول الموجي الخاص بأزرق الميثيلين ($\lambda=664\text{nm}$) باستعمال عينة SnO_2/ZnO و SnO_2 كمحفز تحت اشعاع الضوء المرئي.



الشكل (III-13): طيف الامتصاصية للمحلول ازرق الميثيلين + للطبقات المرسبة المستعملة كمحفز

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

قمنا بحساب المردود بالعلاقة التالية :

$$D(\%) = \frac{Abs_i - Abs_f}{Abs_i} \times 100 \quad (1-III)$$

حيث:

Abs_i : هي الامتصاصية عند اللحظة صفر

Abs_f : هي الامتصاصية النهائية بعد 150د

تعريض المحلول مع العينة المرسبة سابقا لأشعة الضوء لفترة طويلة (150 min) أدى الى تدهور أزرق المثلين بمعدل 94.119% بالنسبة للعينة SnO_2 وازداد الى 97.526% بالنسبة للعينة SnO_2/ZnO . هذا المردود العالي والذي كان تحت اشعاع الضوء المرئي يدل على نشاط العينة متعددة الطبقات خاصة في تقنية التحفيز الضوئي. استعمال ثنائي الطبقات كمحفز أعطى نتيجة جيدة ذات جودة تستحق مواصلة دراسة نشاطها في استعمال اصباغ عضوية أخرى او إعادة اختبارها في دورات أخرى لمعرفة مدى إعادة تدويرها للتأكد من مدى استقرارها في المجال الصناعي في تصفية المياه.

مراجع الفصل الثالث:

مراجع باللغة العربية:

[8] بن هدية أمال ، قاسمي حفصة، دراسة مقارنة الخصائص البصرية لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالكوبالت (CO)، والحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2021.

[9] ميخائيل عيسى منصور، ياسر حسين محمد، تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD) ، مجلة التربية والعلم – المجلد (23) ، العدد (2) ، لسنة (2010)

مراجع باللغة الأجنبية:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] G.K. Deyu, D. Muñoz-Rojas, L. Rapenne, J.L. Deschanvres, A. Klein, C. Jiménez, D. Bellet, SnO₂ Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Influence of Al Incorporation on the Properties, Molecules. 24 (2019) 1–16.
- [6] A. Koodziejczak-Radzimska, E. Markiewicz, T. Jesionowski, Structural characterisation of ZnO particles obtained by the emulsion precipitation method, J. Nanomater. 2012 (2012).
- [7] Z.N. Kayani, M. Iqbal, S. Riaz, R. Zia, S. Naseem, Fabrication and properties of zinc oxide thin film prepared by sol-gel dip coating method, Mater. Sci. Pol. 33 (2015) 515–520.
- [10] Kohnke .E.E, Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, Phys. Chem. Solids, 23, 1557. 1962..

[11] Reimann .K, and Steube. M, Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂, Solid State Commun. 105, 649. 1998.

الخاتمة

خاتمة:

في هذا العمل تمت دراسة ترسيب أغشية رقيقة متعددة الطبقات من (ZnO) و (SnO₂) باستعمال تقنية الرش الكيميائي الحراري حيث تبين لنا أن هذه التقنية ناجحة في تحضير أغشية رقيقة من أكاسيد المعادن بالرغم من بساطتها وقلة تكلفتها. حيث تم ترسيب الطبقات بدرجة حرارة 450 °C. بعدها دراسة خصائصها بواسطة FTIR، جهاز مطيافية الأشعة المرئية وفوق بنفسجية Spectroscopie UV-Visible، جهاز XRF والمجهر الماسح الإلكتروني MEB، بالإضافة الى اختبار التحفيز الضوئي لهذه العينات.

بينت نتائج مطيافية FTIR والتي من خلالها تم مسح مجال الترددات (390-4000 cm⁻¹) ان الطبقات المرسبة لها روابط وظيفية في نطاق (<math>\tilde{\nu} < 700 \text{ cm}^{-1}</math>) حيث سجلنا اهتزاز للروابط في العينة SnO₂/ZnO عند (524 , 555 cm⁻¹) وهذا يعود الى (Zn-O) وعند (590 , 662 cm⁻¹) يرجع للرابطة (Sn-O-Sn) ، بينما الرابطة Zn-O في العينة ZnO/SnO₂ فقد اهتزت في الترددات (436 , 456 cm⁻¹) ، أما الرابطة (Sn-O-Sn) فقد ظهر اهتزازها في (470 , 570 cm⁻¹)¹

اذا فان نتائج مطيافية FTIR توضح وجود العناصر المرسبة ZnO و SnO₂ في الطبقات المحضرة.

وضحت نتائج MEB تشكل طبقات بشبكة بلورية بها تجمعات للحبيبات مما أثر على تجانسها وجعلها بسطح خشن الا ان هذه الخشونة وهذه التجمعات مساعدة في حال تطبيقها في مجال التحفيز الضوئي.

تضمن هذا العمل أيضا دراسة بعض الخصائص البصرية حيث تبين من خلال طيف النفاذية أنها تتناقص بزيادة عدد الطبقات فقد قدرت بنسبة عالية للطبقة ZnO (90%) وبنسبة (76%) للعينة SnO₂ بينما لاحظنا نسبة متوسطة للعينة المرسبة (SnO₂/ZnO) قدرت بـ 50% ، أما متوسط النفاذية في العينة (ZnO/SnO₂) فقد قدر بـ (76%) ، كذلك تم حساب فجوة الطاقة باستخدام قانون (tauc) والنتائج المتحصل عليها بينت أن قيم فجوة الطاقة الممنوعة للأفلام الأولية أحادية الطبقة: أكسيد الزنك النقي وأكسيد القصدير النقي أنها تتوافق مع القيم النظرية كما تتطابق مع نتائج الأبحاث العلمية المنشورة. أما بالنسبة لقيمة فجوة الطاقة للعينات ثنائية الطبقة، نلاحظ زيادة في قيمة الفاصل الطاقوي عند زيادة طبقة من SnO₂ فوق ZnO حيث بلغت قيمته في العينة (ZnO/SnO₂) (3.42 eV) والتي كانت محصورة بين القيمتين الذاتيتين لطاقة

فجوة أكسيد الزنك والقصدير. أما عند إضافة طبقة من ZnO فوق SnO₂ (SnO₂/ZnO) زادت قيمته حيث قدرت بـ (3.80 eV).

اختبارات التحفيز الضوئي للعينة (SnO₂/ZnO) باستعمال أزرق الميثيلين كمحفز بينت لنا أن العينة تعمل كمحفز جيد فقد بلغت نسبة التحلل الى أكثر من 97%.

بعد إتمام هذه الدراسة فإننا نسجل الآفاق المستقبلية لتكون مجال دراسة في المستقبل من أجل تحسين وتدعيم النتائج المتحصل عليها بطرق المعاينة الأخرى كانعراج الأشعة السينية للتأكد من طورها والبنية التي تم التبلور فيها، تدعيم العينة أيضا في نشاط التحفيز الضوئي بمواصلة دراسة نشاطها في استعمال اصباغ عضوية أخرى وإعادة اختبارها في دورات أخرى لمعرفة مدى إعادة تدويرها للتأكد من مدى استقرارها في المجال الصناعي في تصفية المياه.

المخلص:

قمنا في هذا العمل بتحضير أغشية رقيقة متعددة الطبقات من (ZnO) و (SnO₂) باستخدام طريقة الرش الكيميائي الحراري، انطلاقاً من أسيتات الزنك كمصدر للزنك وكلوريد القصدير كمصدر للقصدير على ركائز زجاجية عند 450 °C في مخبر الإشعاع والبلازما وفيزياء السطوح (LRPPS)، بالإضافة إلى دراسة الخصائص البنيوية، الضوئية والمورفولوجية لهذه العينات، واختبار التحفيز الضوئي لها.

بينت نتائج FTIR والتي تم من خلالها مسح الترددات في المجال (390-4000 cm⁻¹) ان الطبقات المرسبة لها روابط وظيفية في نطاق (<math>\tilde{\nu} < 700 \text{ cm}^{-1}</math>) ووجود حزم امتصاص طاقة عائدة إلى روابط (Zn-O)، (Sn-O-Sn).

وضحت نتائج MEB تشكل طبقات بشبكة بلورية بما تجمعات للحبيبات مما اثر على تجانسها و جعلها بسطح خشن الا ان هذه الخشونة وهذه التجمعات مساعدة في حال تطبيقها في مجال التحفيز الضوئي.

تضمن هذا العمل أيضاً دراسة بعض الخصائص الضوئية من خلال تحليل العينات المرسبة بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية حيث تبين من خلال طيف النفاذية أنها تتناقص بزيادة عدد الطبقات، كذلك تم حساب فجوة الطاقة باستخدام قانون (tauc) حيث بينت النتائج المتحصل عليها أن قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للأفلام الأولية أحادية الطبقة لأكسيد الزنك وأكسيد القصدير تتوافق مع قيم القيم النظرية. أما بالنسبة لقيمة فجوة الطاقة للعينات ثنائية الطبقة، نلاحظ زيادة في قيمة الفاصل الطاقي عند زيادة طبقة من ZnO أو SnO₂ ، فقد بلغت قيمة فجوة الطاقة للعينات (ZnO/SnO₂) (3.42 eV) أما قيمة الفاصل الطاقي للعينات (SnO₂/ZnO) فقد قدر بـ (3.80 eV).

اختبارات التحفيز الضوئي للعينات (SnO₂/ZnO) باستعمال أزرق الميثيلين كمحفز بينت لنا أن العينة تعمل كمحفز جيد فقد بلغت نسبة التحلل إلى أكثر من 97%.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، أكسيد القصدير ، الرش الكيميائي الحراري، التحفيز الضوئي.

Abstract:

In this work, we prepared thin multi-layer films of ZnO and SnO₂ using the chemical vapor deposition method. We used zinc acetate as a zinc source and tin chloride as a tin source on glass substrates at 450 °C in the Laboratory of Radiation and Plasma Surface Physics (LRPPS). In addition, we studied the structural, optical, and morphological properties of these samples, as well as their photostimulated properties.

The results of FTIR analysis, which involved frequency scanning in the range of 390-4000 cm⁻¹, revealed functional bonds in the deposited layers within the range of (<700 cm⁻¹) and the presence of energy absorption peaks attributed to the (Zn-O) and (Sn-O-Sn) bonds.

The results of scanning electron microscopy (SEM) showed that the deposited layers formed a crystalline network with particle agglomerates, which affected their homogeneity and made their surface rough. However, this roughness and agglomeration aid in their application in the field of photostimulation.

This work also included the study of some optical properties by analyzing the deposited samples using visible and ultraviolet spectroscopy. The transmittance spectra showed a decrease with an increase in the number of layers. The energy bandgap was calculated using the Tauc law, and the obtained results indicated that the bandgap values of the single-layer films of zinc oxide and tin oxide matched the theoretical values. As for the bilayer samples, an increase in the energy gap was observed with an increase in the ZnO or SnO₂ layer. The energy bandgap of the (ZnO/SnO₂) sample was determined to be 3.42 eV, while the energy gap of the (SnO₂/ZnO) sample was estimated to be 3.80 eV.

Photostimulation tests of the (SnO₂/ZnO) sample using methylene blue as a catalyst revealed that the sample acted as an efficient catalyst, with a degradation ratio exceeding 97%.

Keywords: zinc oxide, tin oxide, Spray pyrolysis , photostimulation.