الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستـــر أكاديمـــي

ميـــدان: العلوم والتكنولوجيا

شعبـــة: هندسة الطرائق والبتروكيمياء

تخصـــص: هندسة كيميائية

مـن اعـداد الطلبـة:

1- بوخزنه إيمان

2- عماري وفاء

3- مباركي وفاء

المـوضـــــوع

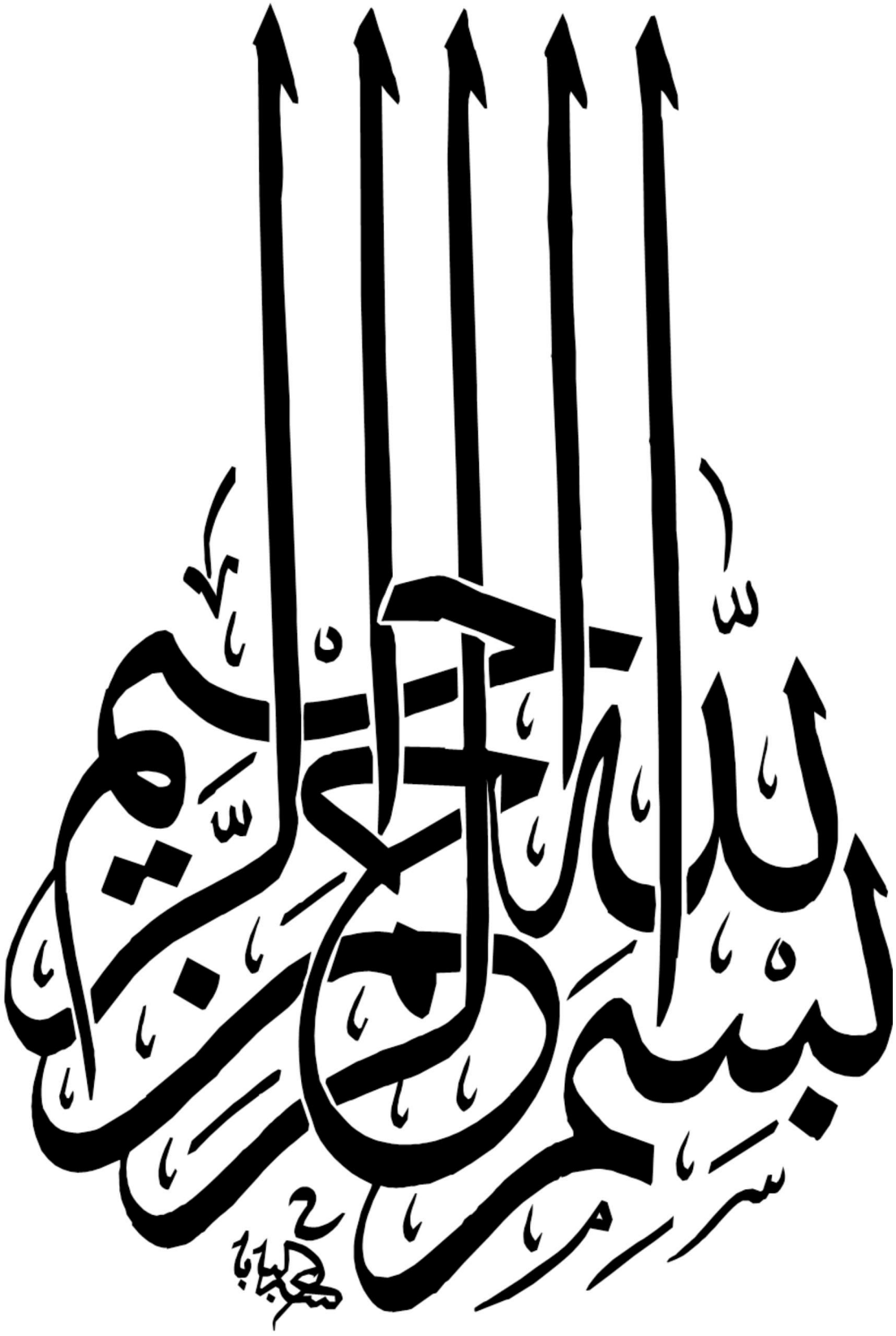
التطورات الحديثة في الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة SnO_2 وتطبيقاتها

نوقشت في: 2025/06/22

أمام لجنة المناقشة:

الأستاذ صك لخضر	أستاذ محاضر قسم ب	رئيسا	جامعة الوادي.
الأستاذة سقني ليلى	أستاذة محاضر قسم ب	مناقشا	جامعة الوادي.
الأستاذة تواتي طليبة ليلى	أستاذة محاضر قسم ب	مشرفا	جامعة الوادي.

الموسم الجامعي: 2025/2024


بسم الله الرحمن الرحيم

الملخص

أكسيد القصدير الثنائي (SnO_2) هو مركب كيميائي يتكون من القصدير (Sn) والأوكسجين (O)، ويُستخدم على نطاق واسع في التطبيقات التكنولوجية الحديثة خاصة في مجالي الإلكترونيات والطاقات المتجددة، وذلك بفضل خصائصه الفريدة. لدى فقد تم الإهتمام خلال هذا العمل بدراسة خصائصه البنيوية والكيميائية وتقييم نشاطه المضاد للبكتيريا. بيّن تحليل حيود الأشعة السينية (DRX) أن الأغشية تمتلك بنية متعددة البلورات وتأخذ الإتجاه التفضيلي (200). كما أظهرت النتائج تحسنًا في جودة التبلور عبر السنوات (من 2016 إلى 2018)، حيث زادت شدة الذروات مع انخفاض اتساعها. كما أظهرت نتائج دراسة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT–IR) وجود ذروة مميزة عند 500 (cm^{-1}) تشير إلى اهتزاز رابطة (Sn–O) وتكوين أكسيد القصدير النقي. من جهة أخرى أكدت اختبارات النشاط المضاد للبكتيريا فعالية هذه الأغشية ضد بكتيريا Escherichia coli، مما يُظهر إمكانية استخدام هذه المادة في تطبيقات تعقيم وتطهير بيئي مثل معالجة المياه أو تصنيع الأسطح المقاومة للميكروبات.

الكلمات المفتاحية: ثاني أكسيد القصدير، الأغشية الرقيقة، الرش بالانحلال الحراري، انعراج الأشعة السينية (DRX) ، الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ، النشاط المضاد للبكتيريا.

Abstract

Tin dioxide (SnO_2) is a chemical compound composed of tin (Sn) and oxygen (O). It is widely used in modern technological applications, particularly in the fields of electronics and renewable energy, thanks to its unique properties. Therefore, this work focuses on studying its structural and chemical properties and evaluating its antibacterial activity. X-ray diffraction (DRX) analysis revealed that the films possess a polycrystalline structure and a preferential (200) orientation. The results also demonstrated an improvement in crystallinity over the years (from 2016 to 2018), with peak intensity increasing with a decrease in their amplitude. Results of the FT-IR spectroscopy study revealed a distinct peak at 500 cm^{-1}, indicating the vibration of the Sn–O bond and the formation of pure tin oxide. Furthermore, antibacterial activity tests confirmed the effectiveness of these films against Escherichia coli, demonstrating the potential of this material for environmental sterilization and disinfection applications such as water treatment or the manufacture of antimicrobial surfaces.

Keywords: *Tin dioxide, Thin films, Pyrolysis spray, X-ray diffraction (DRX), Infrared radiation FT-IR, Antibacterial activity.*

الإهـــــداء

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

أهدي تخرجي إلى نفسي الطموحة التي لم تخذلني أبدا.

إلى جنتي صاحبة القلب الكبير والدعاء الصادق أمي الغالية

إلى مصدر قوتي و فخري وسندي الدائم أبي الغالي

والى من شددت عضدي بهم قرة عيني إخوتي وأخواتي

إلى صديقاتي وكل من وقف إلى جانبي في هذا المشوار. وأخصّ بالإهداء شهداء طلبة غزة الذين غادروا قبل أن تتحقق أحلامهم راجيًة لهم جنات النعيم ومكانة عند ربّ كريم لا ينسى.

....إيمان بوخزنه....

أهدي هذا الإنجاز لكل من كان له الفضل بعد الله في دعمي ومساندتي خلال مشواري الدراسي.

إلى والديَّ العزيزين، جزيل الشكر والامتنان لدعائهما المتواصل، ولأبي الذي كان قدوتي ومصدر قوتي،

وإلى زوجي رفيق الدرب، الذي كان دعمه وصبره سندًا لا يُقدّر بثمن،

وإلى أولادي الأحباء، نجومي المضيئة وسرّ سعادتي.

....وفـــاء عماري ....

في هذه المناسبة المباركة اهدي تخرجي إلى التي سهرت على راحتي وضحت بكل غال ونفيس إلى صاحبة الهمة العالية أمي الحبيبة.

إلى ركني الأوثق وسندي الأقوى أبي الغالي الذي لم يبخل بعلم ولا دعم

إلى زوجي لقد كنت خير السند والعون في خطوه .

إلى إخوتي وأسرتي اعز الناس على قلبي شكرا لوقفتكم ودعمكم .

والديّ زوجي العزيزين، شكرًا لدعمكما الدائم الذي أنار دربي.

... وفاء مباركي ....

مبروك التخرج

شكر و عرفان

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله الذي بنعمته تتمّ الصالحات، الحمد لله الذي ألهمنا السداد والرشاد، ووفقنا لإتمام هذا العمل المتواضع، والصلاة والسلام على سيدنا محمد، خير خلق الله، وعلى آله وصحبه أجمعين.

أما بعد:

يسعدنا ويشرفنا أن نقدّم أسمى عبارات الشكر والتقدير إلى أستاذتنا الفاضلة والمشرفة الدكتورة تواتي طليبة ليلي على ما قدمته إلينا من دعم متواصل، وتوجيهات بنّاءة، وملاحظات قيّمة ساهمت في إثراء هذا العمل وبلوغه هذا المستوى.

كما نشكر الأستاذة المساعدة الفاضلة الدكتورة سقني ليلي التي لم تبخل علينا بتوجيهاتها القيمة ودعمها العلمي والمعنوي

كما لا يفوتنا أن نعبر عن امتنانا العميق إلى أعضاء لجنة المناقشة الموقّرين، الذين شرّفونا بقراءتهم لهذا البحث وتقييمهم له، وأسأل الله أن يوفقنا للاستفادة من ملاحظاتهم في المستقبل.

ولا يسعنا في هذا المقام إلا أن نتقدّم بجزيل الشكر إلى كل من ساندنا ووقف إلى جانيبنا، من أساتذة وزملاء وأصدقاء، فلكم منا كل المحبة والتقدير.

والله ولي التوفيق.

فهرس المحتويات

العنوان	الصفحة
ملخص	i
Abstract	ii
الإهداء	iii
شكر وعرفان	iv
فهرس المحتويات	v
قائمة الجداول	ix
قائمة الأشكال والصور	x
قائمة الرموز والمصطلحات	xii
المقدمة العامة	2
الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة و ثاني أكسيد القصدير	
1.I المقدمة	6
2.I تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة	6
3.I أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة	9
4.I خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة	9
5.I التعريف بثاني أكسيد القصدير (SnO_2)	10
6.I البنية البلورية لأكسيد القصدير الثنائي (SnO_2)	11
7.I الخصائص الأساسية لأكسيد القصدير	11
1.7.I الخصائص الفيزيائية	11
2.7.I الخصائص الكيميائية	12
3.7.I الخصائص الكهربائية والكهروكيميائية	12
8.I التطبيقات الحديثة لأكسيد القصدير الثنائي	14
1.8.I دوره في الإلكترونيات	14
2.8.I دوره في البصريات	14
3.8.I دوره في الخلايا الشمسية	15
4.8.I دوره في المجال البيئي	15

5.8.I دوره في القطاع الطبي	15
6.8.I دوره في التطبيقات الكهروكيميائية	15
7.8.I دوره في تقنيات الطاقة النظيفة	16
8.8.I دوره في الصناعات الأخرى	16
9.I تحديات استخدام أكسيد القصدير الثنائي في التطبيقات العلمية	17
10.I الخلاصة	18
الفصل الثاني : طرق ترسيب الأغشية الرقيقة وتقنيات المعاينة	
1.II مقدمة	21
2.II عموميات حول الأغشية الرقيقة	22
3.II تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة	22
1.3.II طرق الترسيب الكيميائي للبخار	23
أ ـ الترسيب الكيميائي للبخار الحراري (CVD)	24
ب ـ الترسيب الكيميائي للبخار بمساعدة البلازما	24
جـ ـ الترسيب الكيميائي للبخار المدعم بالرذاذ	25
د ـ الترسيب الكيميائي للبخار الضوئي	25
هـ ـ الترسيب الذري الطبقي	25
2.3.II طرق الترسيب الفيزيائي للبخار (PVD)	25
أ ـ التبخير الحراري	26
ب ـ الرش المهبطي	26
جـ ـ الترسيب بالليزر النبضي	27
د ـ التبخير بالقوس الكهربائي	28
4.II طريقة الرش بالانحلال الحراري	29
1.4.II آلية الرش بالانحلال الحراري	29
2.4.II المراحل الأساسية لطريقة الرش بالانحلال الحراري	30
أ ـ تحضير المحلول الطليعي	30
ب ـ التذرية	30
جـ ـ النقل	30
د ـ التفاعل الحراري والترسيب	30
هـ ـ التبريد	31

3.4.II مزايا طريقة الرش بالانحلال الحراري	31
4.4.II تأثير تقنية الرش بالانحلال الحراري على خصائص الأغشية	32
أ ـ تحسين الخصائص الناقلة للأغشية الرقيقة	32
ب ـ تأثير السماكة على الناقلية	33
جـ ـ تأثير نوع المادة المستخدمة	33
5.II تقنيات المعاينة والتحليل	33
1.5.II الخصائص البنيوية	33
أ ـ انعراج الأشعة السينية (DRX)	34
ب ـ مبدأ انعراج الأشعة السينية	34
جـ ـ ثوابت الشبكة	35
د ـ الانفعال المتوسط (ε)	35
2.5.II الخصائص الضوئية	36
أ ـ مطيافية الأشعة تحت الحمراء	36
ب ـ مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء	36
جـ ـ مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء	37
6.II الخلاصة	38
الفصل الثالث :تحضير العينات، تحليل النتائج ومناقشتها	
1.III المقدمة	40
2.III ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري	40
2.2.III التركيب التجريبي لتقنية الرش بالانحلال الحراري	41
3.2.III خطوات تحضير الأغشية الرقيقة	41
أ ـ الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد القصدير الثنائي النقية	42
ب ـ تنظيف الركائز الزجاجية	42
جـ ـ تحضير المحاليل الخاصة بالعينات النقية	43
3.III معاينة الأغشية الرقيقة	44
1.3.III الخصائص البنيوية: انعراج الأشعة السينية (DRX)	44
أ ـ الحجم الحبيبي(D)	46
ب ـ حساب معامل التبلور (T_C)	49
2.3.III الخصائص الضوئية : مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)	49

3.3.III النشاط المضاد للبكتيريا	51
4.III الخلاصة	54
الخلاصة العامة	57
قائمة المراجع	60

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
الجدول (I–1)	أهم أكاسيد المعادن الناقلة الشفافة (TCO) غير مطعمة مع بعض خصائصها الأساسية	8
الجدول (I–2)	الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)	10
الجدول (I–3)	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير الثنائي (SnO_2)	13

قائمة الاشكال والصور

الرقم	العنوان	الصفحة
الفصل الأول: الأكاسيد الناقلة الشفافة و ثاني أكسيد القصدير		
(1-I)	مخطط حزم الطاقة في المواد الصلبة: النواقل –اشباه النواقل–العوازل	7
(2-I)	أكسيد القصدير الثنائي في الطبيعة	10
(3-I)	البنية البلورية لأكسيد القصدير (SnO_2)	11
(4-I)	تطبيقات الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير الثنائي	16
الفصل الثاني: طرق ترسيب الأغشية الرقيقة وتقنيات المعاينة		
(1-II)	مخطط يوضح أنواع طرق الترسيب	23
(2-II)	مخطط عملية الترسيب الكيميائي للبخار لنمو قشرة ثنائي كبريتيد الموليبدينوم (MOS_2) على جسيمات نانوية من الذهب (Au)	24
(3-II)	ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية التبخير الفيزيائي في الفراغ	26
(4-II)	مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش المهبطي	27
(5-II)	رسم تخطيطي لطريقة الترسيب بالليزر وإنتاج جسيمات نانوية معدنية	28
(6-II)	تقنية التبخير بالقوس الكهربائي	28
(7-II)	رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري	29
(8-II)	رسم توضيحي لانعراج الاشعة السينية في المستويات الذرية وفق قانون براغ	35
(9-II)	مخطط لظاهرة مطيافية الأشعة تحت الحمراء	37
(10-II)	جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء مع لواحقه	37
الفصل الثالث: تحضير العينات، تحليل النتائج ومناقشتها		
(1-III)	رسم توضيحي لمبدأ عملية ترسيب أغشية (SnO_2) بتقنية الانحلال الحراري	43
(2-III)	أطياف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) للسنوات: 2016 (a)، 2017 (b) و 2018 (c)	45
(3-III)	طريقة تحديد قيمة β انطلاقا من منحنى حيود الأشعة X	47
(4-III)	منحنى طريقة Williamson–Hall لأغشية أكسيد القصدير	48

(5-III)	طيف (FT-IR) لأغشية أكسيد القصدير النقي للسنوات: 2016 (a)، 2017 (b) و 2018 (c)	50
(6-III)	الجزء التجريبي لتقييم النشاط البكتيري Escherichia coli ATCC25922 على أغشية SnO_2	52
(7-III)	نتائج النشاط المضاد للبكتيريا بعد الحضن لأغشيةSnO_2	53
(8-III)	نتائج النشاط المضاد لبكتيريا(E.coli) لأغشية SnO_2 تحت المعالجة الحرارية	54

قائمة الرموز والمصطلحات

الحروف اللاتينية	
Tc	معامل التبلور
R_S	المقاومة السطحية (Ω)
d	سمك الطبقة (nm)
V	فرق الجهد (V)
q	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون(C)
n_v	تركيز حاملات الشحنة (cm^{-3})
$I_{(hkl)}$	شدة ذروة الحيود المقاسة لمستوى (hkl) (a.u)
$I_{0(hkl)}$	شدة مرجعية للمستوي (hkl) (a.u)
n	رتبة حيود الأشعة السينية X
N	العدد الإجمالي لقمم حيود الأشعة السينية X
K	ثابت شيرر
h	ثابت بلانك (j.s)
n_e	كثافة الإلكترونات الحرة (cm^{-3})
E_g	الفاصل الطاقي (eV)
Ef	طاقة مستوى فيرمي (eV)
Ev	طاقة مستوى التكافؤ (eV)
Ec	طاقة مستوى التوصيل (eV)
a	ثابت الشبكة البلورية (Å)
a_0	ثابت الشبكة البلورية بعد الاجهاد (Å)
d_{hkl}	المسافة الفاصلة بين المستويات البلورية (Å)
D	الحجم الحبيبي (nm) أو (µm)
M	الكتلة المولية (g/mol)
C_M	التركيز المولي (mol/l)
V	حجم المحلول (l)
m	كتلة المواد المستخدمة (Kg)

الرموز اليونانية	
ρ	المقاومة الكهربائية للمادة (Ω.cm)
β	منتصف عرض أعلى قمة في الحيود
μ	الحركية الكهربائية للشحنات ($cm^2/V.s$)
υ	تردد موجة الفوتون
α	معامل الامتصاص (cm^{-1})
σ	االناقلية الكهربائية $^{-1}$ ($cm^{-1}.\Omega$)
λ	الطول الموجي للأشعة السينية (nm)
λ_g	الطول الموجي للفاصل الطاقي (nm)
ε	الانفعال المتوسط
θ	زاوية براغ (زاوية حيود الأشعة السينية).
المؤشرات	
sh	السطحية
f	الحرة
c	الحرج
gap	فاصل الضوئي
p	بلازما
p	فجوات
n	إلكترونات
الاختصارات	
TCO	الأكاسيد الناقلة الشفافة
BV	حزمة التكافؤ
BC	حزمة التوصيل
PVD	الترسيب الفيزيائي للبخار
CVD	الترسيب الكيميائي للبخار
SP	الترسيب بالرش الكيميائي الحراري
UV-VIS	الأشعة المرئية– فوق البنفسجية
JCPDS	البطاقة الدولية للقياس
DRX	انعراج الأشعة السينية

FT-IR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء
NIR	الأشعة تحت الحمراء القريبة
MIR	الأشعة تحت الحمراء المتوسطة
FIR	الأشعة تحت الحمراء البعيدة
hkl	قرائن ميلر للمستويات
FWHM	منتصف عرض ذروة الحيود
E. coli	بكتيريا سلالة Escherichia coli ATCC 25922
CFU	وحدة تكوين مستعمرات
ROS	أنواع الأكسجين التفاعلية

المقدمة العامة

المقدمة العامة

في العصر الحديث أصبحت المواد الشفافة الناقلة من الركائز الأساسية في تطور الصناعات الإلكترونية والضوئية، نظرًا لخصائصها الفريدة التي تجمع بين الشفافية البصرية العالية والتوصيل الكهربائي الجيد. هذه المواد تُستخدم بشكل واسع في العديد من التطبيقات مثل خلايا الطاقة الشمسية، شاشات العرض البلورية، الحساسات الغازية، والبطاريات الليثيومية [1]. ومن بين هذه المواد، يحتل أكسيد القصدير الثنائي مكانة بارزة كأحد أكثر المواد شيوعًا واستخدامًا، خاصة في التطبيقات التي تتطلب استقرارًا حراريًا وكيميائيًا مرتفعًا.

يُعرف ثاني أكسيد القصدير (SnO_2) بأنه مركب شبه ناقل من النوع n، ويتميز ببنية بلورية رباعية الأوجه، حيث يتكون من شبكة تحتوي على ذرات القصدير محاطة بأربع ذرات أكسجين مرتبة بشكل ثماني السطوح غير منتظم [2]. هذا الترتيب البلوري يمنح المادة خصائص فيزيائية فريدة، مثل الاستقرار الحراري العالي حتى درجات حرارة مرتفعة قد تتجاوز 600°C، بالإضافة إلى مقاومته للتفاعل الكيميائي في ظروف التشغيل العادية [3].

من الناحية الكهربائية، يتميز ثاني أكسيد القصدير بتوصيل كهربائي جيد يمكن تعزيزه بواسطة التشويب باستخدام عناصر مثل الفلور (F)، الأنتيمون (Sb)، أو الإنديوم (In)، مما يجعله منافسًا قويًا لمادة أكسيد الإنديوم القصديري (ITO) المستخدمة تقليديًا و ذات تكلفة عالية [4]. أما من الناحية البصرية، فإن (SnO_2)يمتلك شفافية عالية تصل إلى أكثر من 85% في نطاق الضوء المرئي، لكن فجوة الطاقة المباشرة له حوالي 3.6e.v عند درجة حرارة الغرفة، تجعله غير مناسبًا لبعض التطبيقات الضوئية المباشرة دون تعديل كيميائي أو تركيبي [5].

أما من ناحية التطبيقات، فإن أهمية ثاني أكسيد القصدير لا تقتصر فقط على صناعة الدوائر الإلكترونية، بل تمتد إلى مجالات أخرى مثل:

الحساسات الغازية: حيث يستخدم (SnO_2) بكثرة في تصنيع حساسات اكتشاف الغازات السامة مثل أول أكسيد الكربون (CO)، غاز الهيدروجين (H_2)، وأكسيد النيتروجين (NO_x) [6].

خلايا الطاقة الشمسية: كطبقة شفافة ناقلة تساعد في جمع الشحنات الكهربائية الناتجة داخل الخلية [7].

التطبيقات الكهروكيميائية: مثل البطاريات وخلايا الوقود، نظرًا لقدرته على تحمل الظروف الكيميائية الصعبة ونقل الشحنات بفعالية [8].

إلى جانب ذلك، تلعب طرق التحضير والترسيب دورًا حاسمًا في تحديد الخصائص النهائية للطبقة الرقيقة من ثاني أكسيد القصدير. ومن بين هذه الطرق الرش بالانحلال الحراري التي تعتبر من الطرق الواعدة بسبب بساطتها وتكلفتها المنخفضة وقدرتها على إنتاج طبقات رقيقة ذات جودة عالية، كما أنها تسمح بضبط سمك الطبقة بدقة من خلال تعديل المتغيرات مثل تركيز المحلول، درجة الحرارة، وزاوية الرش [9]. كما أن اختيار نوع المذيب وتركيز الأملاح المعدنية يؤثران بشكل كبير على البنية البلورية، الشفافية، والتوصيل الكهربائي للطبقة النهائية [10].

تتناول المذكرة دراسة شاملة لثاني أكسيد القصدير (SnO_2) وتطبيقاته في الأغشية الرقيقة، وهي مجزئة الى ثلاث فصول :

- **الفصل الأول:** يبدأ بتعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ، أهم مميزاتها وخصائصها، ثم نهتم بتعريف ثاني أكسيد القصدير (SnO_2) و وخواصه الأساسية مثل البنية البلورية، الخصائص الفيزيائية والكيميائية، الخصائص الكهربائية والكهروكيميائية، مع تسليط الضوء على أهميته الصناعية في تقنيات الطاقة النظيفة والتطبيقات الكهروكيميائية فضلًا عن التحديات المرتبطة باستخدامه.

- **الفصل الثاني:** يستعرض طرق ترسيب الأغشية الرقيقة، سواء بالأساليب الفيزيائية أو الكيميائية، مع التركيز على تقنية الرش بالانحلال الحراري التي تعد من أكثر الطرق شيوعًا. كما يناقش الفصل تقنيات تحليل الخصائص البنيوية، والضوئية للأغشية.
- **الفصل الثالث:** أما الفصل الثالث فيركز على الجانب التطبيقي لتحضير الأغشية الرقيقة باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري، حيث يتم شرح خطوات تحضير العينات و تحليل النتائج ومناقشتها، كما يتم دراسة الخصائص البنيوية، الضوئية ومدى مقاومة أغشية أكسيد القصدير للبكتيريا وتأثرها مع الزمن.

الفصل الأول

الأكاسيد الناقلة الشفافة وثاني أكسيد القصدير

1.I المقدمة:

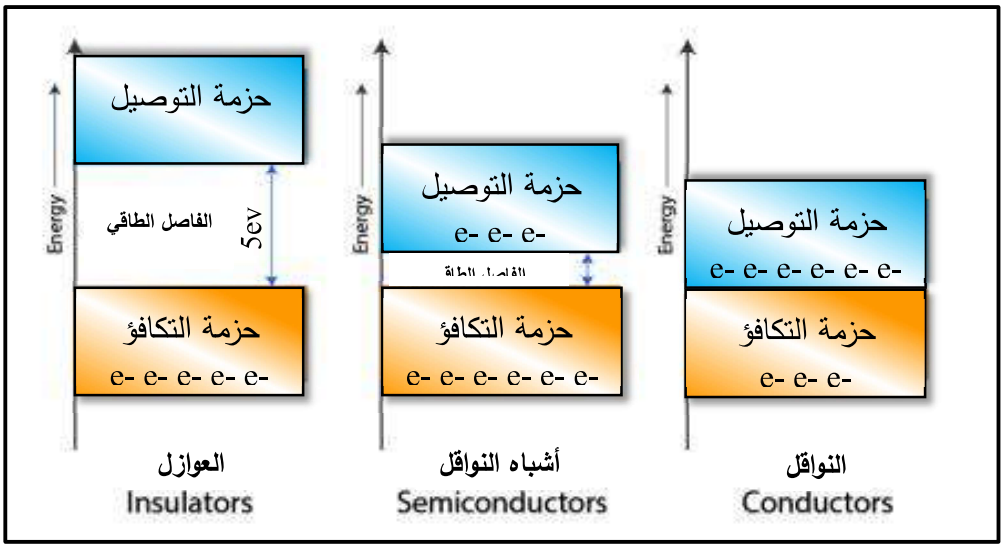
تُعد الأغشية الرقيقة مكونًا أساسيًا في العديد من التقنيات المتقدمة كتنقية المياه والهواء، واستعمالها في الخلايا الشمسية وفي المكونات الإلكترونية الدقيقة التي تشكل أساس الأجهزة الحديثة [1]. تتأثر الأغشية الرقيقة بخصائصها الهيكلية كسمكها وتركيبها الكيميائي وبنيتها البلورية بشكل مباشر. اضافة إلى هذه العوامل الداخلية فإنها تتعرض لتأثيرات خارجية متنوعة كالضغط والحرارة والرطوبة والتآكل مما يستدعي فهمًا معمقًا لهذه التفاعلات لضمان الأداء الأمثل وطول العمر.

في هذا السياق نقدم في هذا الفصل دراسة عامة حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وعلى وجه الخصوص نقوم بدراسة مفصلة حول أكسيد القصدير الثنائي (SnO_2) الذي يعتبر كمركب كيميائي غير عضوي ويملك مجموعة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية المميزة [2]. نستهل هذا الفصل بإلقاء الضوء على الأكاسيد الناقلة الشفافة ثم أكسيد القصدير الثنائي بدءًا من تواجده في الطبيعة على شكل حجر معدني مرورا بنيته البلورية المميزة وتأثيرها على خصائصه الكهروكيميائية والفيزيائية التي صنفته كمادة متعددة الاستعمالات العلمية والتقنية المتقدمة [4,3]، وصولًا إلى التحديات التي تعترض مسيرة استخداماته [5]، واستعراض الحلول المقترحة لتجاوز هذه العقبات لما تلعبه هذه المادة الهامة في دفع عجلة الابتكارات التكنولوجية الحالية والمستقبلية [6].

2.I تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة:

الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conducting Oxides) (TCO) هي مركبات تتكون من اتحاد ذرات المعادن وذرات الأكسجين ويُعبر عنها بالصيغة الكيميائية (M_XO_y)، حيث يشير الرمز (M) إلى العنصر المعدني، بينما يمثل الرمز (O) الأكسجين، وتعتبر القيمتان (X, Y) أعدادًا صحيحة موجبة [7].

وفقًا لنظرية عصابات الطاقة، تُقسم المواد إلى ثلاثة أنواع رئيسية: النواقل والعوازل وأشباه النواقل، في النواقل يحدث تداخل بين حزمة التوصيل (BC) وحزمة التكافؤ (BV) مما يتيح للإلكترونات حرية الحركة. بينما تمتلك العوازل منطقة محظورة للطاقة ذات قيمة كبيرة تصل إلى حوالي (5eV)، تُعرف باسم الفاصل الطاقي أو (Eg)، ولا يمكن للإلكترونات أن تنتقل عبر هذه المنطقة إلا عند حصولها على طاقة كافية تعادل أو تتجاوز قيمة هذا الفاصل [8]. أما أشباه النواقل فتتميز بوجود فاصل طاقي أصغر بكثير مقارنة بالعوازل، وتتأثر خصائصها بشكل ملحوظ بتغيرات درجة الحرارة (الشكل I–1). عند درجة حرارة الصفر المطلق، تعمل أشباه النواقل كعوازل نظرًا لأن حزمة التوصيل (BC) تكون خالية من أي إلكترونات حرة، ومع ارتفاع درجة الحرارة تصبح هذه المواد ناقلة، ولكن عند درجة حرارة الغرفة العادية (27°C)، يكون التيار الكهربائي الناتج ضعيفًا وغير كافٍ للاستخدام العملي، وذلك بسبب قلة عدد الإلكترونات التي اكتسبت الطاقة الكافية للانتقال إلى حزمة النقل. ونتيجة لذلك، تُعتبر أشباه النواقل موادًا ذات ناقلية متوسطة، فهي ليست ناقلة جيدة ولا عازلة مثالية [9].



الشكل (I–1): مخطط حزم الطاقة في المواد الصلبة: النواقل –اشباه النواقل–العوازل

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) هي أشباه نواقل تتميز بفاصل طاقي واسع يتراوح بين (3.01 – 4.6 eV) وتمتلك خصائص كهربائية (ناقلية جيدة) وضوئية مهمة (شفافية في المجال المرئي)، يمكن أن تكون شبه ناقل من النوع (p) إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات، أو تكون شبه ناقل من النوع (n) إذا كانت حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات [10] والجدول (I–1) يوضح أهم أكاسيد المعادن الناقلة الشفافة مع بعض خصائصها الأساسية.

الجدول (I–1): أهم أكاسيد المعادن الناقلة الشفافة (TCO) غير مطعمة مع بعض خصائصها الأساسية

أكسيد المعدن	الصيغة الكيميائية	نوع الناقلية	الفجوة الطاقية (eV)	خصائص عامة للحالة غير المطعمة
أكسيد الزنك	ZnO	type-n	3.3~	شبه موصل، شفافية عالية، ناقلية منخفضة نسبياً بسبب العيوب الطبيعية [11]
أكسيد القصدير	SnO_2	type-n	3.6~	عازل في الحالة الحجمية، يصبح شبه موصل في الأغشية الرقيقة، ناقلية منخفضة بدون تطعيم [2]
أكسيد الإنديوم	In_2O_3	type-n	4.0 – 3.5~	شبه موصل، شفافية عالية، ناقلية أقل من الحالة المطعمة [12]
أكسيد النيكل	NiO	type-p	4.0 – 3.6~	شبه موصل من النوع الموجب (حاملات الشحنة فجوات)، ناقلية منخفضة بدون تطعيم[13]

تجدر الاشارة بالذكر أنه على الرغم من كون الأكاسيد الناقلة الشفافة تملك فاصل طاقي واسع إلا أن حزمة التوصيل تكون معبئة بالإلكترونات الحرة المسؤولة عن التوصيل الكهربائي حتى عند درجة حرارة الغرفة، وذلك بسبب الفراغات التي تتركها ذرات الأوكسجين الناشئة عن عدم التكافؤ الجزيئي، مما يعيقها من امتصاص فوتونات الضوء المرئي التي طاقتها أقل من ذلك الفاصل الطاقي فتمر من خلالها، و تبدو المادة شفافة للعين المجردة [10].

I .3 أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تمتلك الأكاسيد الناقلة الشفافة، لكونها أشباه نواقل، عددًا كبيرًا من المميزات التي تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية، ومن تلك المميزات [14]:

- تزداد ناقليتها الكهربائية مع ارتفاع درجة الحرارة، وهي صفة تميزها عن المواد الناقلة، بينما تصبح شبه عازلة عند درجات الحرارة المنخفضة.
- كما تمتاز بحساسيتها الشديدة عند احتوائها على شوائب أو حدوث بعض العيوب فيها، حيث يمكن لهذه العيوب أو الشوائب أن تؤدي إلى زيادة الناقلية وظهور نوع واحد من حاملات الشحنة، مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الآخر[15].
- تبدي حساسية للضوء عند تعرضها له، وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية أو عبر تغير المقاومة.
- تتميز بشفافية عالية في الأطوال الموجية المرئية nm (800– 400) وناقلية كهربائية ممتازة.

I.4 خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة:

تُعد الأكاسيد الناقلة الشفافة موادًا بالغة الأهمية نظرًا لخصائصها الكهربائية والضوئية الفريدة، مما دفع الباحثين إلى دراستها وتطويرها على نطاق واسع. وتكمن أهميتها في شفافيتها العالية للضوء، وناقليتها الكهربائية الجيدة، بالإضافة إلى تقنيات الترسيب المستخدمة في تصنيعها. يوضح الجدول (I–2) الخصائص الكهربائية والضوئية المثالية للأكاسيد الناقلة الشفافة مع الأخذ في الاعتبار أن معامل الامتصاص تم قياسه ضمن نطاق الطيف المرئي.

الجدول (I–2): الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) [16]

المتغيرات	النوع (n)	النوع (p)
الفاصل الطاقي Eg(eV)	أكبر من 3.1 eV (380 nm)	أكبر من 3.1 eV (380 nm)
الشفافية عند 550nm	أكبر من 90%	أكبر من 85%
المقاومية ρ(Ω.cm)	10^{-4}	10^{-3}
تركيز حاملات الشحنة $n_v(cm^{-3})$	أكبر من 10^{20}	أكبر من 10^{20}
الحركية $\mu(cm^2/V.s)$	أكبر من 40	أكبر من 20
المقاومة السطحية مربع $R_s(K\Omega/sq)$	أقل من 10 (لسمك 20 nm)	أقل من قيمة 10 (لسمك 20 nm)

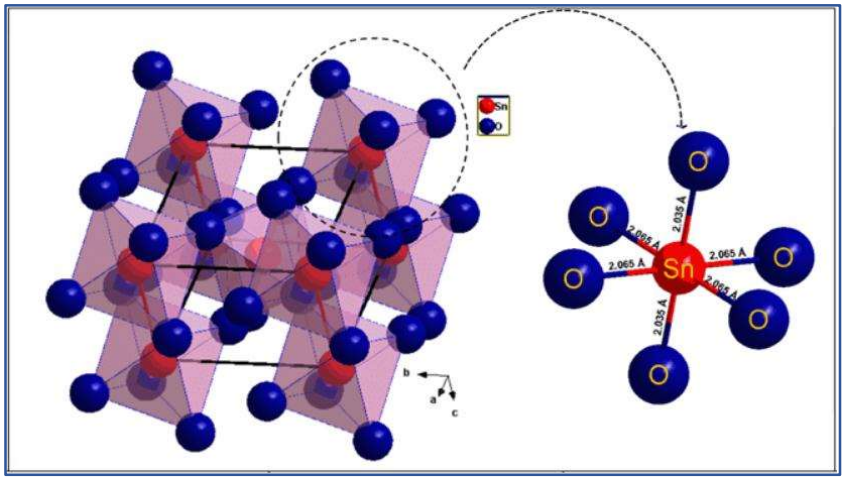
5.I التعريف بثاني أكسيد القصدير (SnO_2):

يتواجد أكسيد القصدير الطبيعي على شكل حجر قصدير معدني ذو لون متغير من الأصفر إلى الأسود ويتصف باللمعان، قد يكون شفاف أو غير شفاف (الشكل I–2)، عرف واستغل هذا الحجر منذ العصور القديمة [10]، كذلك يكون صلبا وثقيلا صعب التشقق والانكسار، مقاوم للانصهار حتى درجة الحرارة 1630°C، فهو إذا مستقر إزاء الجو المحيط به [2].

الشكل(I–2): أكسيد القصدير الثنائي في الطبيعة [9]

6.I البنية البلورية لأكسيد القصدير الثنائي (SnO_2):

البنية البلورية لأكسيد القصدير الثنائي هي بنية رباعية تشبه بنية الروتايل (Rutile Structure) [17] حيث تتوزع الذرات في شبكات ثلاثية الأبعاد بشكل منتظم، وتتألف من ذرات القصدير (Sn) الموجودة في مواقع متماثلة، بينما تحيط بها ذرات الأكسجين (O) في تنسيق ثماني الوجوه(Octahedral coordination) (الشكل I-3)، حيث كل ذرة قصدير محاطة بست ذرات أكسجين، وذرة أكسجين محاطة بثلاث ذرات قصدير. هذه البنية البلورية تمنحه استقرارًا حراريًا وكيميائيًا عاليًا، مما يجعله مادة مستقرة ومثالية للاستخدام في التطبيقات العملية، كما تؤثر بشكل كبير على خصائصه الفيزيائية و الكهروكيميائية مثل الفجوة الطاقية، التوصيل الكهربائي، والصلابة، حيث تلعب دورًا أساسيًا في تحديد أدائه في الأجهزة الإلكترونية والطاقة المتجددة [9].



الشكل (I-3): البنية البلورية لأكسيد القصدير (SnO_2) [17]

7.I الخصائص الأساسية لأكسيد القصدير:

1.7.I الخصائص الفيزيائية:

يتمتع مركب أكسيد القصدير الثنائي (SnO_2) بعدة خصائص فيزيائية مثالية للعديد من التطبيقات، فهو يتميز بمظهره الأبيض الشفاف، وكثافة تبلغ حوالي $6.95\ g/cm^3$، مما يجعله ثقيلًا نسبيًا مقارنة بالمواد

الأخرى، كما أن نقطة انصهاره تصل إلى حوالي 1630 C° مما يجعله قادرًا على تحمل درجات الحرارة العالية دون فقدان بنيته [15]. كما يتميز كذلك بقابليته العالية للنقل الإلكتروني حيث يمتلك القدرة على نقل الإلكترونات بكفاءة نتيجة لوجود شوائب و تشوهات في بنيته البلورية، مما يجعله مثاليًا للتطبيقات الإلكترونية والتقنية المتقدمة [7].

I.7.2 الخصائص الكيميائية:

يتمتع أكسيد القصدير الثنائي باستقرار كيميائي ملحوظ في الهواء وتحت درجات الحرارة العادية، مما يعزز من مثاليته واستخداماته في بيئات مختلفة، حيث يظهر مقاومة معتبرة ضد التآكل بفضل عدم ذوبانه في الماء، مما يزيد من قدرته على تحمل الظروف الرطبة. يظهر أكسيد القصدير مقاومة للأحماض والقلويات المعتدلة على الرغم من أنه قد يتفاعل مع بعض الأحماض القوية مثل حمض الهيدروفلوريك [14]. وله دورًا هامًا في بعض التفاعلات الكيميائية مما يجعله ذا قيمة كبيرة في تطبيقات التحفيز الصناعي والاستخدامات التقنية الصناعية [8].

I.7.3 الخصائص الكهربائية والكهروكيميائية:

يكون أكسيد القصدير الثنائي النقي في شكله الصافي في حالة نصف ناقل من النوع n ذو فاصل طاقي قدره 3.6 eV ، بينما يكون عازلا في شكله المكافئ حيث أن تركيز حاملات الشحنة الحرة ، الالكترونات، يكون في المجال $(10^{19} - 10^{20})$ cm^3 ناتج أساسا من شواغر الأكسجين داخل بنيتها [3]. يمكن تطعيمه للحصول على خصائص كهربائية جيدة، حيث يعمل التطعيم على زيادة عدد حاملات الشحن، الالكترونات، وبالتالي زيادة في الناقلية الكهربائية. من أهم ذرات التطعيم نذكر منها: الفلور(F)، الزنك(Zn)، الليثيوم(Li)، النحاس(Cu) والحديد (Fe).

في مايلي الجدول (I–3) يلخص أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير الثنائي.

الجدول (I-3): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير الثنائي (SnO_2)

الخاصية	الوصف	المرجع
الصيغة الكيميائية	SnO_2	[3-1]
الشكل الفيزيائي	مسحوق صلب بلوري	[9,2]
اللون	أبيض إلى رمادي فاتح	[2]
الكثافة	حوالي $6.85 - 6.95\ (g/cm^3)$	[14]
نقطة الانصهار	حوالي $1630C°$	[15,14]
درجة الغليان	$2330C°$	[15,14]
الكتلة المولية	$150.70\ (g/mol)$	[14]
الذوبان في الماء	غير قابل للذوبان	[14,3]
الذوبان في الأحماض والقواعد	ينحل في الأحماض والقواعد القوية مكونًا أملاح قصديرات	[14,3]
البنية البلورية	رباعية الوجوه (بنية الروتايل) (Rutile Structure)	[17]
النظام البلوري	رباعي الزوايا (Tetragonal)	[17]
الزمرة الفضائية	$P4_2/mnm$	[17]
ثوابت الشبكة البلورية	$a = b = 4.737$ Å, $c = 3.186$Å	[17]
الحالة الكهربائية	شبه موصل من النوع n، ناقل كهربائي عالي وشفاف	[16,7,3]
فجوة الطاقة	واسعة، حوالي 3.6 eV	[16,10,3]
الصلابة	صلابة حوالي 6.5	[14]
معامل الانكسار	حوالي 2.006	[3]
الاستقرار الحراري	أكثر استقرارًا من أكسيد القصدير الأحادي SnO	[14,3]
التفاعلات الكيميائية	يتفاعل مع الأحماض والقواعد، ويشكل أملاح قصديرات وكبريتات؛ قابل للأكسدة إلى SnO_2 من SnO	[14,3]

8.I التطبيقات الحديثة لأكسيد القصدير الثنائي:

يبرز أكسيد القصدير الثنائي المعروف بتعدد أوجهه وخصائصه الفريدة، كمركب كيميائي غير عضوي ذي أهمية صناعية وتطبيقية واسعة النطاق في ظل التقنيات الحديثة [2]، وهو مادة متعددة الاستخدامات تمتد تطبيقاتها من عالم الإلكترونيات والطاقة الشمسية المتجددة إلى مجالات البيئة والصحة الحيوية، ويعتبر عنصرا أساسيا في العديد من الابتكارات التكنولوجية الحالية والمستقبلية. ومع تسارع وتيرة التطور التكنولوجي من المتوقع أن تستفحل أهميته و تعمل على دفع عجلة التقدم والابتكار في مختلف الصناعات.

1.8.I دوره في الإلكترونيات

يكمن الدور الأساسي لأكسيد القصدير الثنائي في الإلكترونيات، في تصنيع حساسات الغاز عالية الكفاءة القادرة على كشف الغازات الخطيرة مثل أول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون والهيدروجين وثاني أكسيد النيتروجين وذلك من خلال استغلال تغير ناقليته الكهربائية عند التفاعل مع هذه الغازات [18]، مما يجعله مكونًا أساسيًا في أنظمة مراقبة التلوث البيئي وأجهزة السلامة المختلفة، بالإضافة إلى استخدامه في المقاومات الكهربائية والدوائر الإلكترونية نظرًا لاستقراره وأدائه الموثوق.

2.8.I دوره في البصريات

وفي مجال البصريات، يلعب أكسيد القصدير الثنائي دورًا حاسمًا في تحسين كفاءة الشاشات الإلكترونية وشاشات اللمس وتحسين سرعة استجابتها، حيث تُستغل خصائصه الفريدة في إنتاج الطلاءات الشفافة المستخدمة فيها ويعمل كطبقة ناقلة للضوء فيعزز من كفاءة نقل الإشارات البصرية، إذا فهو مزيج ضروري لتحقيق أداء بصري وكهربائي مثالي في هذه الأجهزة. كما يساهم بشكل كبير في تطوير تقنيات العرض الحديثة، مما يجعله عنصرًا لا غنى عنه في صناعة الأجهزة الإلكترونية المتقدمة التي تتطلب دقة ووضوحًا عاليين في عرض المرئيات [10].

I.3.8 دوره في الخلايا الشمسية

يعتبر أكسيد القصدير الثنائي من النواقل المستعملة في الألواح الشمسية، إذ يسمح بنفاذ الضوء بكفاءة عالية مع توفير ناقلية كهربائية ممتازة ، ويساهم في تعزيز كفاءة تحويل الطاقة الضوئية إلى كهربائية من خلال تقليل كمية الشحنات الفاقدة وتحسين جمعها، كما يستخدم كمادة واقية ومعاكسة للأشعة تحت الحمراء التي تسبب في تسخين الخلايا الشمسية، وبالتالي يساعد في الحفاظ على درجة حرارة الخلايا في مستوى مثالي، مما يؤدي إلى زيادة كفاءة إنتاجها للطاقة الكهربائية [14,10].

I.4.8 دوره في المجال البيئي

أما في المجال البيئي يلعب دورًا حيويًا في أنظمة تنقية الهواء والمياه من خلال استخدامه في مستشعرات دقيقة للكشف عن الملوثات السامة وفي معالجة النفايات الصناعية وإزالة المعادن الثقيلة من المياه [9].

I.5.8 دوره في القطاع الطبي

في القطاع الطبي يصنع أكسيد القصدير الثنائي تطبيقات متقدمة في أجهزة التصوير الطبي مثل : الأشعة السينية والرنين المغناطيسي، حيث يوفر دقة تشخيصية عالية، كما يدخل في تطوير مستشعرات بيولوجية للكشف عن الجزيئات الحيوية مثل الجلوكوز، مما يجعله أداة قيمة في إدارة الأمراض المزمنة [10,2].

I.6.8 دوره في التطبيقات الكهروكيميائية

أما في التطبيقات الكيميائية، يعتبر أكسيد القصدير مكونًا رئيسيًا في تطوير بطاريات الليثيوم أيون، حيث يساهم في تحسين كفاءة تخزين الطاقة الكهروكيميائية، مما يجعل البطاريات أكثر استدامة وفعالية، وهو أمر بالغ الأهمية لتطبيقات النقل المستدام والأجهزة المحمولة [14]. كما يعد عامل مساعدا في العمليات الكيميائية لإنتاج المواد العضوية، مما يسرع التفاعلات ويزيد الإنتاجية.

I.8.7 دوره في تقنيات الطاقة النظيفة

يعتبر أكسيد القصدير الثنائي عنصرًا حيويًا في دفع عجلة تقنيات الطاقة النظيفة نحو مزيد من الكفاءة والاستدامة، ففي سياق إنتاج الهيدروجين الأخضر يدخل في تركيب محفزات التحليل الكهربائي للماء مما يجعل عملية إنتاج هذا الوقود النظيف أكثر كفاءة وفعالية. ومن حيث استهلاك الطاقة يجد أكسيد القصدير الثنائي تطبيقًا هامًا في المكثفات الفائقة حيث يُستخدم في صناعة الأقطاب الكهربائية ذات المساحة السطحية العالية و الناقلية الممتازة مما يمنح هذه الأجهزة قدرة فائقة على تخزين الطاقة وشحنها وتفريغها بسرعة [18,10]، تتضح الأهمية المتزايدة لأكسيد القصدير الثنائي كمادة أساسية في تطوير حلول طاقة أنظف وأكثر استدامة للمستقبل.

الشكل(I-4) : تطبيقات الأغشية الرقيقة لأكسيد القصدير الثنائي [10].

I.8.8 دوره في الصناعات الأخرى

في الصناعات الأخرى يستخدم أكسيد القصدير الثنائي كمادة مضافة في صناعة الزجاج والسيراميك لتحسين الشفافية والمتانة، وفي طلاء الأسطح المعدنية لمقاومة التآكل والحماية الكيميائية، مما يطيل عمر المنتجات الصناعية ويقلل تكاليف الصيانة [14].

إن هذا التنوع الهائل في التطبيقات يؤكد على الأهمية المتزايدة لأكسيد القصدير الثنائي كمادة أساسية في دفع حدود التكنولوجيا الحديثة عبر مختلف القطاعات [2].

9.I تحديات استخدام أكسيد القصدير الثنائي في التطبيقات العلمية:

يمثل استخدام أكسيد القصدير الثنائي في التطبيقات العلمية تحديات متعددة تتطلب حلولًا مبتكرة لتعزيز أدائه وتوسيع نطاق استخدامه.

- **أولا:** يواجه الباحثون صعوبة في التحكم الدقيق في سمك الأغشية الرقيقة من أكسيد القصدير الثنائي وتحقيق الناقلية الكهربائية المطلوبة للتطبيقات المختلفة، ولمعالجتها يُقترح استخدام تقنيات ترسيب متقدمة مثل: الترسيب الفيزيائي للبخار والرش الكيميائي، والتي توفر دقة عالية في التحكم في سمك الأغشية ومعدل الترسيب، مما يسمح بضبط الخصائص الكهربائية بدقة [19].

- **ثانيًا:** يبرز تحدي ضمان استقرار التركيب الكيميائي لطبقة أكسيد القصدير الثنائي على المدى الطويل، خاصة عند تعرضها لظروف تشغيل متغيرة، اذ يتم اقتراح تطعيم SnO_2 بعناصر أخرى، حيث يمكن لهذه العملية تعديل البنية الإلكترونية للطبقة وزيادة استقراره الكيميائي والحراري [20].

- **ثالثًا:** تعد مقاومة التآكل والتلف من العوامل الحاسمة في العديد من التطبيقات، لدى يُوصى باستخدام أساليب تحسين السطح مثل تطبيق الطلاء الواقي، مما يوفر حاجزًا إضافيًا ضد التفاعلات الكيميائية والتلف الميكانيكي [21].

- **رابعًا:** يمثل تحقيق تقنيات تحضير وتوزيع متساوي لتراكيب أكسيد القصدير الثنائي النانوية تحديًا كبيرًا نظرًا لميل هذه الهياكل للتكتل، ويتم اقتراح تحسين تقنيات الترسيب باستخدام الحرارة والضغط المناسبين للتحكم في عملية النمو وتجنب التكتلات غير المرغوب فيها [22].

- **خامسا**: تعتبر التكلفة الإنتاجية عاملًا مهمًا لتوسيع نطاق استخدام أكسيد القصدير الثنائي، ويُقترح استخدام مواد أقل تكلفة أو تحسين تقنيات الإنتاج لخفض التكاليف وجعل هذه المادة أكثر جاذبية للتطبيقات التجارية [23].

تتطلب معالجة هذه التحديات جهودًا بحثية متواصلة لتطوير مواد وتقنيات جديدة تساهم في الاستفادة القصوى من إمكانات أكسيد القصدير الثنائي في مختلف المجالات العلمية والتكنولوجية.

I.10 الخلاصة:

أكسيد القصدير الثنائي (SnO_2) هو مركب كيميائي غير عضوي يتميز بخصائص فريدة جعلته محورًا رئيسيًا في العديد من التطبيقات الصناعية والتكنولوجية مع التركيز على خصائصه الفيزيائية والكيميائية والكهربائية، بالإضافة إلى بنيته البلورية الرباعية التي تمنحه استقرارًا حراريًا وكيميائيًا عاليًا، هذه الخصائص جعلته مادة أساسية في مجالات متعددة، مثل الإلكترونيات، الطاقات المتجددة، البيئة والطب، حيث يُستخدم خصوصًا في الألواح الشمسية لأنه يجمع بين الشفافية الضوئية والتوصيل الكهربائي، مما يجعله مناسبًا ليعمل كطبقة ناقلة للتيار دون أن يعيق مرور ضوء الشمس.

علاوة على ذلك أكسيد القصدير الثنائي يُعد من أبرز الأمثلة على الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) وهي مواد تتميز بقدرتها على الجمع بين الشفافية العالية في المجال المرئي والناقلية الكهربائية الجيدة، مما يجعلها ضرورية في العديد من التطبيقات التكنولوجية الحديثة. تصنف هذه المواد ضمن أشباه النواقل ذات الفاصل الطاقي الواسع وتتميز بخصائص مثل الاستقرار الحراري والكيميائي العالي مما يجعلها مقاومة للعديد من العوامل البيئية الصعبة، بالإضافة إلى إمكانية تعديل خصائصها باستخدام تقنيات التطعيم أو تحسين طرق التحضير. وعلى الرغم من أن لأكسيد القصدير الثنائي استخدامات واسعة في مجالات متعددة مثل الإلكترونيات والطاقة المتجددة والطب وصناعة المواد المتقدمة، إلا أنه يواجه بعض التحديات تتعلق بصعوبة

التحكم الدقيق في سمك الأغشية الرقيقة، واستقرار التركيب الكيميائي على المدى الطويل، ومقاومة التآكل، وكذلك ارتفاع تكاليف الإنتاج. وقد تم اقتراح حلول عملية لهذه التحديات، ومنها استخدام تقنيات ترسيب دقيقة مثل الرش الكيميائي والترسيب البخاري، وتطعيم المادة بعناصر مختلفة لتحسين ناقلتها واستقرارها، وتطبيق طبقات واقيّة للحد من التلف السطحي. وبفضل خصائصه المميزة وإمكاناته الواعدة، يبقى أكسيد القصدير الثنائي مادة حاسمة ليس فقط للتطبيقات الحالية بل أيضًا للمستقبل، خاصة في مجالات الطاقة النظيفة والإلكترونيات المتقدمة، مما يجعله عنصراً محورياً في دفع عجلة الابتكار نحو تقنيات أكثر استدامة وكفاءة.

الفصل الثاني

طرق ترسيب الأغشية الرقيقة وتقنيات المعاينة

1.II مقدمة:

الفصل الثاني من هذه الدراسة يمثل نقطة انطلاق نحو فهم أعمق لعالم الأغشية الرقيقة وتطبيقاتها الواسعة. بعد أن استعرضنا في الفصل السابق الإطار النظري والمفاهيمي العام لهذا المجال، ننتقل هنا إلى صلب الموضوع من خلال استكشاف الطرق والتقنيات الأساسية المستخدمة في ترسيب هذه الأغشية النانوية والميكرونية [1]. إن القدرة على تصنيع الأغشية الرقيقة بمواصفات دقيقة ومتحكم بها هي أهم خطوة لتوفير إمكانياتها في مختلف المجالات التكنولوجية والعلمية.

في هذا الفصل سنقوم بشرح مفصل لأهم طرق ترسيب الأغشية الرقيقة بدءًا بالطرق الفيزيائية التي تعتمد على تبخير أو قذف المواد في بيئة فراغية، وصولًا إلى الطرق الكيميائية التي تتحكم في التفاعلات الكيميائية لتكوين الأغشية المطلوبة على سطح الركيزة [2]. سنقوم بشرح وتحليل آليات عمل كل تقنية، ومميزاتها وعيوبها بالإضافة إلى المجالات التي تكون فيها كل تقنية هي الاحسن والانسب.

ولأن عملية تصنيع الأغشية الرقيقة لا تكتمل إلا بفهم خصائصها وتقييم جودتها فإن الجزء الثاني من هذا الفصل سيكون مخصصًا لتقنيات المعاينة والتحليل المختلفة. هذه التقنيات تلعب دورًا فعال ومهما في تحديد السمك، التركيب الكيميائي، البنية البلورية، والخواص الميكانيكية والكهربائية والضوئية للطبقة الناتجة. من خلال هذه الأدوات الدقيقة يتمكن الباحثون من فهم العلاقة بين شروط التصنيع وخصائص الطبقة، مما يؤدي إلى تحسين العمليات وتطوير الأغشية ذات الأداء الوظيفي العالي.

يهدف هذا الفصل إلى تزويد القارئ بفهم شامل ومتكامل لأهم الطرق والتقنيات المستخدمة في تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة، مما يضيف المفاهيم الأساسية للانطلاق نحو استكشاف تطبيقاتها المحددة في الفصل اللاحق.

2.II عموميات حول الأغشية الرقيقة:

الأغشية الرقيقة (Thin Films) هي طبقة من المواد السائلة أو الصلبة تترسب على سطح ركيزة مثل: الزجاج، السيليكون، البلاستيك، أو المعادن، بسمك يتراوح غالبًا بين النانومتر (10^{-9}m) إلى الميكرومتر (10^{-6}m). تستعمل هذه الأغشية لتعديل الخصائص الكيميائية، الفيزيائية، أو البصرية للركيزة، مثل تحسين الناقل الكهربائي، مقاومة التآكل، الشفافية، أو العزل الحراري. تُصنع الطبقات من عدة مواد مختلفة تشمل المعادن مثل: النحاس والألومنيوم، أكاسيد المعادن مثل: أكسيد القصدير، أكسيد الزنك، البوليمرات أو حتى مواد نانوية مثل: الجرافين [3].

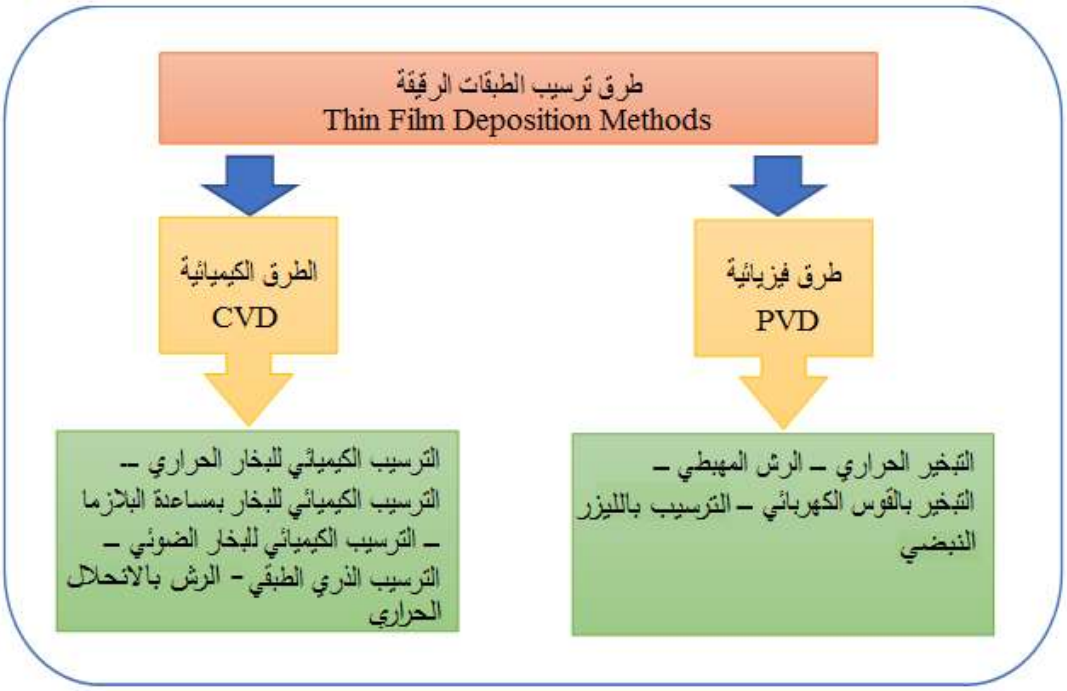
مساحة سطح الركيزة يكون كبير نسبةً لحجمها، وهي الخاصية المميزة لهذه الأغشية مع إمكانية التحكم الدقيق في تركيبتها الكيميائية وسماكتها، مما يجعلها مناسبة للعديد من التطبيقات [4].

تعد الأغشية الرقيقة عنصرًا فعالا في الكثير من ميادين التكنولوجيا المتقدمة، من بينها الإلكترونيات مثل: الدوائر المتكاملة، البصريات: أقطاب شاشات، الطاقة: الخلايا الشمسية الرقيقة، والطب: الطلاءات المضادة للميكروبات. وهي عبارة على حلول لبعض التحديات لتميزها بصغر الحجم وقلة الوزن، موثوقيتها، وقلة تكلفتها وكفاءتها في استخدام المواد، مما يجعلها أساسية في تطوير الأجهزة الحديثة. ومع ذلك، تواجه بعض التحديات مثل : التحكم في السمك بدقة، تحقيق توحيد الخصائص، وضمان التصاق قوي مع الركيزة.

3.II تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة:

يوجد عدة تقنيات لترسيب الطبقات الرقيقة مثل الترسيب الفيزيائي (PVD) والترسيب الكيميائي (CVD) للبخار[5]، نعتمد في اختيار التقنية الأفضل لتحضير هذه الأغشية على مجموعة من العوامل الاساسية، من بينها طبيعة المادة المراد ترسيبها، ونوع الركيزة المستعملة، بالإضافة إلى الالتزامات الدقيقة لسمك الغشاء وتجانسه، كما تلعب الخصائص النوعية المطلوبة للطبقة، مثل تركيبه البلوري وناقليته الكهربائية وخصائصه

البصرية، دورًا حاسمًا في هذا الاختيار [7,6] ، حيث تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستخدام وبعضها الآخر يكون معقدا أو أقل توفرا، المخطط الموالي يلخص لنا طرق الترسيب بنوعيها الكيميائي والفيزيائي.



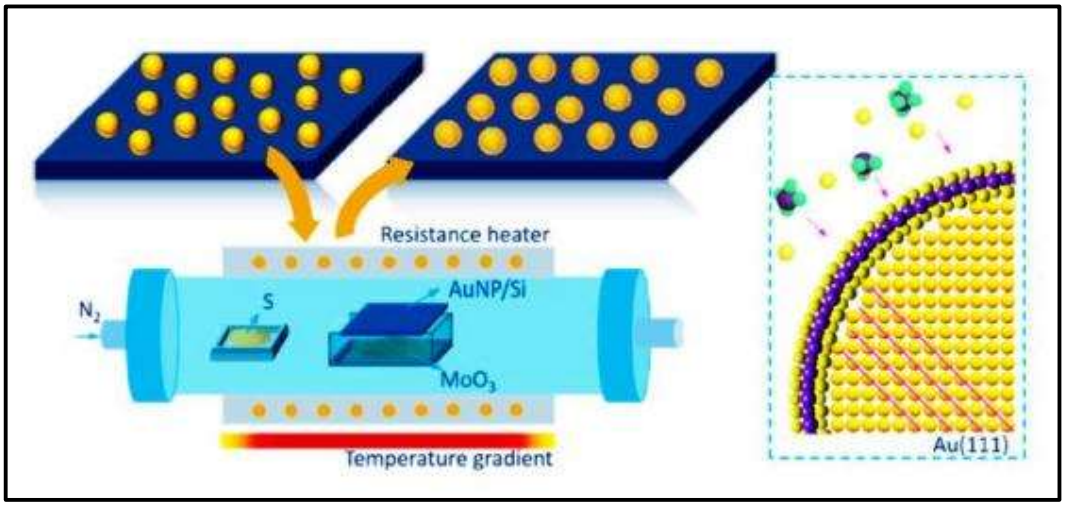
الشكل(II–1): مخطط يوضح أنواع طرق الترسيب

1.3.II طرق الترسيب الكيميائي للبخار: Chemical Vapor Deposition (CVD)

طرق الترسيب الكيميائي للبخار هي عبارة عن تفاعلات كيميائية تحدث بين مواد متطايرة غالبًا ما تكون غازات أو أبخرة لمواد صلبة أو سائلة، على سطح الركيزة الساخنة لتكوين الأغشية الرقيقة الصلبة. اذ يتم نقل المادة الغازية إلى غرفة التفاعل حيث تتحلل حراريًا أو تتفاعل مع غازات أخرى لتكوين المادة المطلوبة، التي تتكثف وتترسب على سطح الركيزة [8]. لدى الترسيب الكيميائي مجموعة واسعة من التقنيات التي تختلف في استخداماتها حسب ظروف التفاعل ومصادر الطاقة المستعملة لتنشيط التفاعلات الكيميائية.

أ ـ الترسيب الكيميائي للبخار الحراري:

في هذه الطريقة يتم تسخين الركيزة في درجة حرارة عالية لتوفير الطاقة اللازمة لحدوث التفاعلات الكيميائية بين المادة الغازية على سطحها، ينتج عن هذه التفاعلات تكوين الأغشية الرقيقة إضافة إلى منتجات جانبية غازية يتم إزالتها من غرفة التفاعل، هذه الطريقة تعتبر مناسبة لترسيب مجموعة متنوعة ومختلفة من المواد مثل: أشباه النواقل، العوازل، والأغشية الصلبة [9].



الشكل(II-2): مخطط عملية الترسيب الكيميائي للبخار لنمو قشرة ثنائي كبريتيد الموليبدينوم (MOS_2) على جسيمات نانوية من الذهب (Au) [10]

ب ـ الترسيب الكيميائي للبخار بمساعدة البلازما:

تستخدم هذه التقنية بلازما لتنشيط التفاعلات الكيميائية بحيث تكون الركيزة في درجات حرارة أقل بكثير مقارنة بالحرارة النهائية للترسيب الكيميائي للبخار الحراري. يتم إنشاء البلازما عادةً باستخدام مجال كهربائي بتردد الراديو أو الميكروويف، ويؤدي ذلك إلى تأيين الغازات وتكوين أنواع كيميائية نشطة تتفاعل بسهولة لتكوين الأغشية [5]. تعتبر طريقة الترسيب الكيميائي للبخار بمساعدة البلازما مفيدة لترسيب الأغشية على ركائز حساسة للحرارة مثل البوليمرات [11].

جـ ـ الترسيب الكيميائي للبخار المدعم بالرذاذ :

أو ما يعرف بإسم الرش بالانحلال الحراري، والذي سنتطرق اليه مفصلا في الفقرة 4.II

د ـ الترسيب الكيميائي للبخار الضوئي:

يتم في هذه الطريقة استخدام ضوء فوق بنفسجي قوي أو مرئي (UV-VIS)، لتنشيط التفاعلات الكيميائية للمواد الغازية داخل الغرفة، حيث يعمل الضوء على تفكيك روابط جزيئات الغاز الكيميائية (تفاعل الضوئي). هذه التقنية تسمح بالترسيب الانتقائي لطبقة على المناطق المعرضة للضوء [12,2].

هـ ـ الترسيب الذري الطبقي:

تعتبر هذه التقنية فريدة من نوعها تعتمد على تفاعلات كيميائية ذاتية الحد تحدث بشكل متتابع على سطح الركيزة، يتم إدخال المواد الغازية بشكل منفصل إلى غرفة التفاعل، حيث تتفاعل كل مادة مع سطح الركيزة بشكل كامل قبل إدخال المادة التالية. تسمح هذه العملية بالتحكم الدقيق للغاية في سمك الأغشية على مستوى الذرات وتنتج طبقات ذات تركيب كيميائي محدد وذات تغطية ممتازة وتجانس فائق حتى على الأسطح المعقدة [13]. يمكن أن تتم العملية عند درجات حرارة منخفضة نسبيًا في بعض التقنيات مثل: الترسيب الكيميائي للبخار والترسيب الذري الطبقي، ومع ذلك قد تتطلب بعض طرق الترسيب الكيميائي التعامل مع مواد غازية سامة أو قابلة للاشتعال تلقائيًا، علاوة على ذلك، قد تؤدي التحولات الكيميائية خلال العملية إلى نشوء منتجات جانبية أكثر سمّية مثل: أكاسيد معادن خطرة أو غاز أول أكسيد الكربون [14].

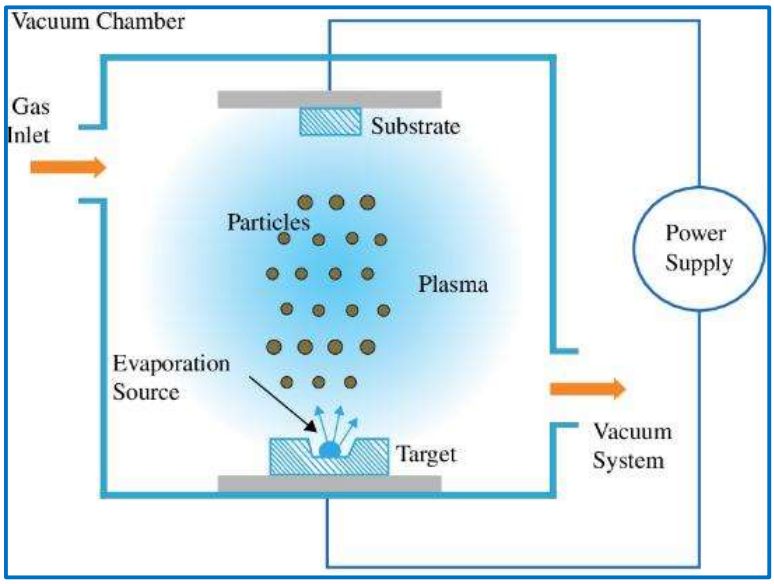
2.3.II طرق الترسيب الفيزيائي للبخار:Physical Vapor Deposition (PVD)

تعتمد طرق الترسيب الفيزيائي على مبدأ تبخير أو قذف المادة المصدرة الصلبة وتحويلها إلى بخار أو بلازما في بيئة فراغية عالية، ثم تكثيف هذا البخار أو البلازما وترسيبه على سطح الركيزة لتكوين الأغشية الرقيقة [15]. ما يميز هذه الطرق أنها لا تتضمن تفاعلات كيميائية كبيرة في الطور الغازي أو على سطح الركيزة بشكل مباشر، بل تعتمد بشكل أساسي على العمليات الفيزيائية لنقل المادة [4]، لذلك وضع النظام في غرفة

تفريغ من الهواء بهدف تقليل الضغط إلى اضعف حد، وبالتالي تقليل تفاعل الذرات المتبخرة الناتجة مع الجزيئات الغازية. تتضمن الطرق الفيزيائية عدة تقنيات، من أبرزها:

أ ـ التبخير الحراري:

في هذه التقنية يتم تسخين المادة المصدرة عادةً على شكل سلك، في الفراغ بواسطة مقاومة كهربائية حتى تتبخر، ينتشر البخار الناتج في البيئة الفراغية ويتكثف على سطح الركيزة الباردة نسبيًا ليشكل الأغشية الرقيقة، تعتبر هذه الطريقة بسيطة نسبيًا وتستخدم لترسيب مجموعة واسعة من المعادن والسبائك [16].

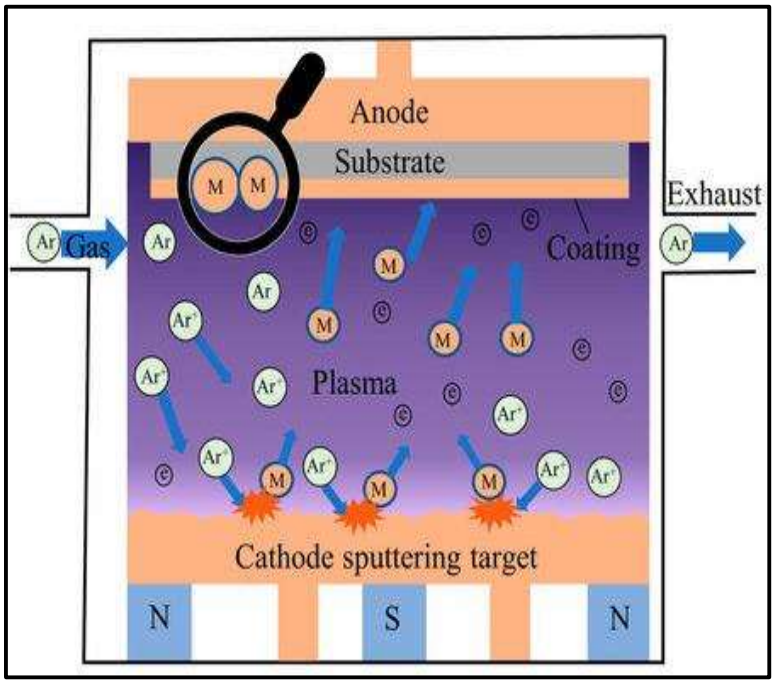


الشكل(II-3) : ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية التبخير الفيزيائي في الفراغ [17]

ب ـ الرش المهبطي:

تعتمد هذه التقنية على قصف سطح المادة بأيونات نشطة من الغاز الخامل مثل الأرجون، تحت تأثير مجال كهربائي قوي، يؤدي هذا القصف إلى انتزاع ذرات من السطح (عملية الرش) وتحويلها إلى طور غازي، تتطاير هذه الذرات وتترسب على سطح الركيزة لتكوين الطبقة، يمكن استخدام الرش لترسيب مجموعة كبيرة من المواد، بما في ذلك المعادن، والأكاسيد، والنتريدات، والسبائك [2]. يعتمد المبدأ الفيزيائي للرش المهبطي

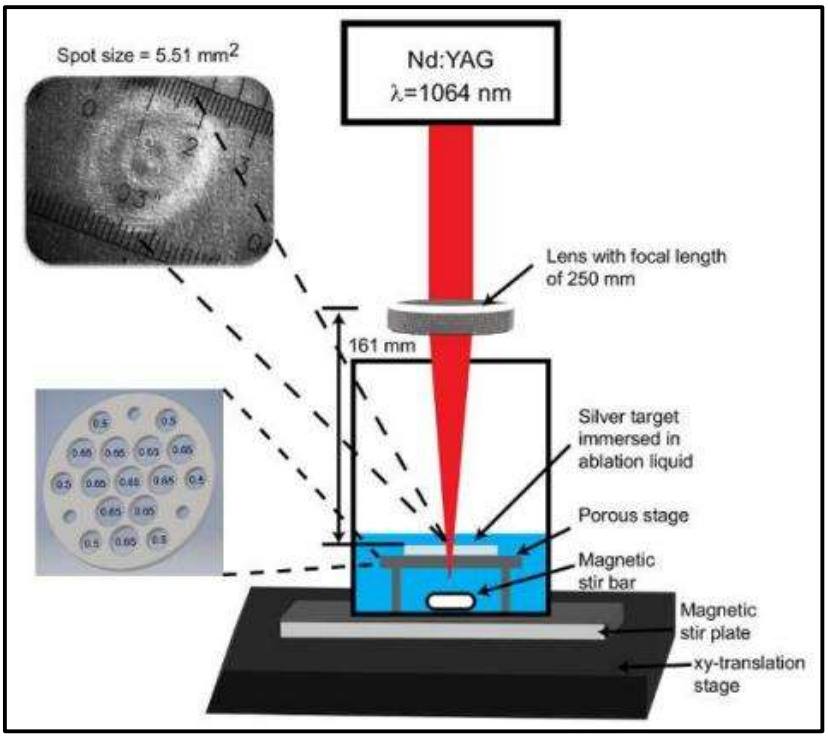
على تبادل العزم بين الأيونات والذرات في المادة المستهدفة نتيجة حدوث التصادم [5] حيث الشكل التالي (II-4) يوضح هذه الالية.



الشكل(II-4): مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش المهبطي [18]

جـ - الترسيب بالليزر النبضي:

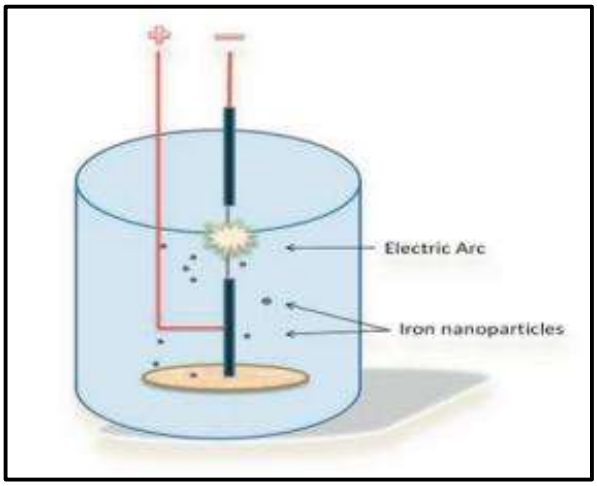
يتم في هذه التقنية توجيه نبضات ليزرية عالية الطاقة على سطح المادة الهدف، مما يؤدي امتصاص الليزر إلى تبخير المادة بشكل سريع وتكوين بلازما تحتوي على الذرات والأيونات والجزيئات المكونة للهدف، تتمدد هذه البلازما وتترسب على سطح الركيزة لتشكيل الطبقات الرقيقة، تعتبر هذه التقنية متعددة الاستعمالات ويمكن استخدامها في ترسيب مواد معقدة التركيب مع الحفاظ على القياس الكيميائي للهدف [20,19].



الشكل(II-5) : رسم تخطيطي لطريقة الترسيب بالليزر وإنتاج جسيمات نانوية معدنية [10]

د ـ التبخير بالقوس الكهربائي:

في هذه التقنية يتم الاعتماد على إنشاء قوس كهربائي عالي التيار ومنخفض الجهد على سطح المادة الهدف في البيئة الفراغية، هذا القوس يؤدي إلى تبخير موضعي وسريع للمادة وتكوين بلازما كثيفة تترسب على الركيزة، تستخدم هذه الطريقة غالبًا لترسيب طبقات معدنية صلبة ومقاومة للتآكل [21,8].

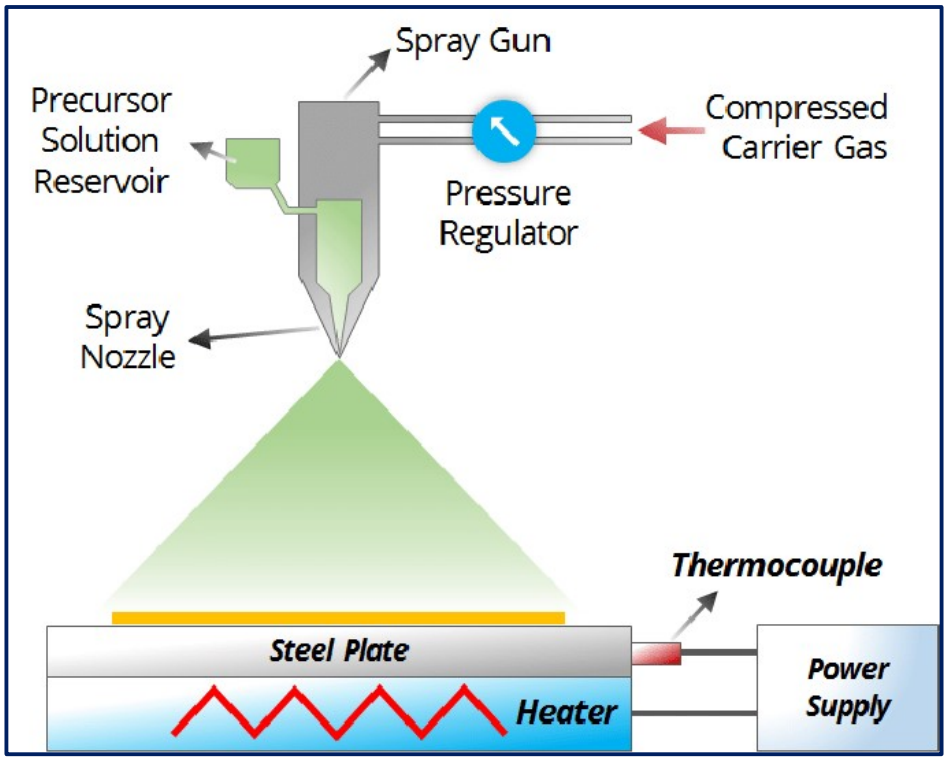


الشكل(II-6): تقنية التبخير بالقوس الكهربائي [21]

4.II طريقة الرش بالانحلال الحراري:

1.4.II آلية الرش بالانحلال الحراري:

تُعد تقنية الرش بالانحلال الحراري إحدى الطرق الفعالة والمميزة لإنتاج الأغشية الرقيقة، حيث تعتمد هذه التقنية على مبدأ تسخين المادة المصدرة إلى درجات حرارة مرتفعة حتى تصل إلى حالة الذوبان أو التبخر التام، في هذه الحالة يتم قذف المادة المنصهرة أو المتبخرة بدقة عالية نحو السطح المراد تغطيته، وذلك باستعمال غاز ناقل مثل الهواء أو الأكسجين، والذي يلعب دورًا في عملية التفاعل الكيميائي أو الفيزيائي على السطح، وقد اكتسبت هذه التقنية انتشارًا واسعًا في مختلف التطبيقات الصناعية نظرًا لقدرتها الفائقة على إنتاج طبقة رقيقة تتمتع بجودة عالية من حيث التركيب المنتظم، والالتصاق القوي بالركيزة، إضافة إلى إمكانية التحكم الدقيق في سمك الأغشية وخصائصه البنيوية والوظيفية.



الشكل (II-7): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بواسطة الرش بالانحلال الحراري [22]

II.2.4 المراحل الأساسية لطريقة الرش بالانحلال الحراري:

أ ـ تحضير المحلول الطليعي:

يتم انتقاء واختيار المواد الكيميائية الأولية المناسبة والمرغوبة والتي تشكل الأغشية او الطلاء المطلوب ثم تذاب هذه المواد في مذيب مناسب لإنشاء محلول مستقر ومتجانس، كما يجب أن يكون تركيز هذا المحلول محدداً بدقة للتحكم في سمك الأغشية النهائي، لذلك تحتوي هذه المرحلة عمليات مثل التقليب، التسخين، أو الترشيح لضمان جودة المحلول[25,23].

ب ـ التذرية:

بعد تحضير المحلول الطليعي يتم تحويله إلى رذاذ من القطرات الدقيقة، لتحقيق نتيجة ممتازة يستخدم أجهزة تذرية مختلفة مثل: فوهات الرش الهوائي عالية الضغط أو الموجات فوق الصوتية، من خلالها نستطيع التحكم بحجم القطرات وتوزيعها والتي تلعب دوراً هاماً في جودة الأغشية الناتجة [25,24].

جـ ـ النقل:

يتم نقل قطرات الرذاذ المتكونة نحو السطح المراد طلائه، وعادةً ما يتم استخدام غاز ناقل (مثل الهواء أو النيتروجين). لدفع الرذاذ يجب التحكم في معدل تدفق الغاز والمسافة بين جهاز التذرية والركيزة لضمان وصول منتظم للرذاذ [26,7].

د ـ التفاعل الحراري والترسيب:

عندما تصل قطرات الرذاذ إلى السطح الساخن للركيزة، يتبخر المذيب بسرعة، اذ تخضع المواد المتبقية لتفاعل كيميائي ناتج عن الحرارة العالية للسطح، يؤدي هذا التفاعل إلى تحلل المواد وتكوين المادة المطلوبة على شكل طبقة رقيقة تلتصق بالركيزة، تعتمد طبيعة التفاعل (أكسدة، اختزال، تحلل) على المواد والظروف المحيطة مثل: وجود غازات تفاعلية [23–25].

هـ ـ التبريد:

بعد ترسيب الغشاء بالسمك المطلوب يتم تبريد الركيزة المطلية تدريجياً، يساعد التبريد المتحكم فيه على تقليل الإجهادات الداخلية في الأغشية وتحسين خصائصه.

II.3.4 مزايا طريقة الرش بالانحلال الحراري:

✓ **القدرة التكيفية العالية :**

إن تعدد استخدامات تقنية الرش بالانحلال الحراري يمثل ميزة جوهرية تجعلها خيارًا فريدا في العديد من المجالات. فهي لا تقتصر على نوع معين من المواد، بل يمكن استخدامها لترسيب مجموعة واسعة تشمل المعادن النقية مثل: الألومنيوم، النحاس، التيتانيوم، السبائك المختلفة مثل: الفولاذ المقاوم للصدأ، النيكل كروم، المركبات الخزفية مثل: أكاسيد المعادن، النتريدات، الكربيدات، وحتى الزجاج وبعض البوليمرات. والأكثر من ذلك، أن هذه التقنية لا تتقيد بشكل أو طبيعة السطح المراد طلائه، يمكن تطبيقها بنجاح على الأسطح المستوية والمنحنية والمعقدة على حد سواء، هذه المرونة العالية تفتح آفاقًا واسعة لاستخدام هذه التقنية في تطبيقات متنوعة مثل الطلاءات الواقية من التآكل، والطلاءات الزخرفية، وتصنيع الخلايا الشمسية، وأجهزة الاستشعار، والمكونات الإلكترونية الدقيقة، وغيرها الكثير [26].

✓ **السرعة والكفاءة:**

تعتبر سرعة ترسيب الأغشية الرقيقة باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري من أبرز مزاياها التنافسية مقارنة بتقنيات أخرى. فبمجرد وصول المادة المصدرة إلى درجة الحرارة المناسبة، يمكن تحقيق معدلات ترسيب عالية، مما يسمح بإنتاج كميات كبيرة من الأغشية المطلية في وقت قصير نسبيًا. بالإضافة إلى ذلك، يمكن في كثير من الحالات ترسيب الأغشية كل منها بسمك مختلف في عملية واحدة [15]، هذه الكفاءة في الإنتاج تعمل إلى تقليل التكاليف التشغيلية وزيادة الإنتاجية، مما يجعلها خيارًا اقتصاديًا للتطبيقات الصناعية واسعة النطاق [8].

✓ **القدرة على التحكم الدقيق:**

تتيح تقنية الرش بالانحلال الحراري إمكانية التحكم الدقيق في العديد من البارامترات المؤثرة في جودة وخصائص الأغشية الرقيقة الناتجة، من خلال ضبط دقيق لدرجة حرارة المصدر، ومعدل تدفق الغاز الحامل، والمسافة بين المصدر والركيزة، وسرعة حركة الرشاش، التحكم بدقة في سمك الطبقات، وتجانسها على السطح، وبنيتها المجهرية، وحتى تركيبها الكيميائية في بعض الحالات. هذه القدرة على التحكم تتيح للباحثين تصميم وتصنيع طبقات رقيقة ذات خصائص محددة تلبي متطلبات التطبيق بدقة، سواء كانت خصائص ميكانيكية مثل: الصلابة والمتانة، أو كهربائية مثل: الناقلية والعازلية، أو بصرية: مثل النفاذية والانعكاس، أو كيميائية مثل: مقاومة التآكل والتفاعل [1].

II.4.4 تأثير تقنية الرش بالانحلال الحراري على خصائص الأغشية الرقيقة:

أ ـ تحسين الخصائص الناقلة للأغشية الرقيقة:

تعد تقنية الرش بالانحلال الحراري من الطرق الفعالة لتحسين الناقلية الكهربائية والكهروكيميائية للأغشية الرقيقة، هذا يعود إلى عدة عوامل:

التحكم في البنية البلورية: من خلال ضبط ظروف الرش مثل: درجة الحرارة وسرعة النفث، لتحسين التنظيم البلوري للطبقة، مما يؤدي إلى زيادة الكفاءة في نقل الإلكترونات.

تقليل العيوب الهيكلية: عند استخدام تقنية الرش بشكل صحيح، يمكن تقليل عدد العيوب في البنية البلورية للطبقة، مما يعزز من قدرتها على النقل الإلكتروني.

التعديل الدوائي: يمكن إضافة شوائب أو مواد أخرى أثناء عملية الرش لتحسين خصائص النقل الإلكتروني.

ب ـ تأثير السماكة على الناقلية:

تعتمد الناقلية الكهربائية للأغشية الرقيقة على سماكتها، فكلما انخفض السمك زادت الناقلية، بسبب تقليل مقاومة التوصيل بين الجزيئات، ومع ذلك فإن الأغشية الرقيقة جدًا قد تعاني من انخفاض الاستقرار طويل الأمد. لذلك يجب اختيار سماكة مناسبة بناءً على التطبيق المطلوب [27].

جـ ـ تأثير نوع المادة المستخدمة:

إن اختيار المادة الأولية المستخدمة في عملية الرش بالانحلال الحراري يمثل خطوة حاسمة تؤثر بشكل مباشر على الخصائص الكهربائية للأغشية الناتجة، وعلى رأسها الناقلية الكهربائية. فلكل مادة بنيتها الذرية والإلكترونية الفريدة التي تحدد قدرتها الأساسية في توصيل التيار الكهربائي. كما أن ترتيب الذرات والعيوب البنيوية التي قد تنشأ خلال عملية الترسيب تلعب أيضًا دورًا هامًا في تحديد الناقلية النهائية [28].

II.5 تقنيات المعاينة والتحليل:

لمعاينة الأغشية الرقيقة يوجد تقنيات كثيرة والتي تعد من أحسن الأساليب لتحديد مختلف الخصائص البنيوية، الكيميائية والكهربائية للأغشية المتحصل عليها، من بين هذه التقنيات: حيود الأشعة السينية X بغرد دراسة البنية، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء من اجل دراسة الروابط الكيميائية للمركبات.

II.5.1 الخصائص البنيوية:

ان دراسة الخواص التركيبية للأغشية المتحصل عليها تساعدنا في تحديد هويتها، من طبيعة ونظم رصفها ونمط المستويات البلورية التي تتصف بها. كما تساعدنا على تفسير النتائج المتفاوتة والمتعددة المتحصل عليها وفق تغير ظروف التحضير. يتعين التركيب البنيوي للمادة المتبلورة بواسطة الأشعة السينية X.

أ ـ انعراج الأشعة السينية (DRX):

في عام 1895 اكتشف الفيزيائي الألماني ويليام رونتجن الأشعة السينية [29,15] وأصبحت تقنية انعراجها أداة أساسية في تحديد الخصائص البنيوية للأجسام الصلبة، بما في ذلك الأغشية الرقيقة، تتميز هذه التقنية بكونها غير مدمرة للعينات، مما يسمح بالحصول على تفاصيل دقيقة حول البنية البلورية. يمكن من خلالها دراسة الإجهاد المطبق على الشرائح، وتحليل البنية المجهرية كاتجاهات النمو البلوري للأغشية، وقياس ثوابت الشبكة و حجم البلورات. تعتمد هذه التحليلات على تفسير منحنيات الانعراج التي تُنتجها العينة [29].

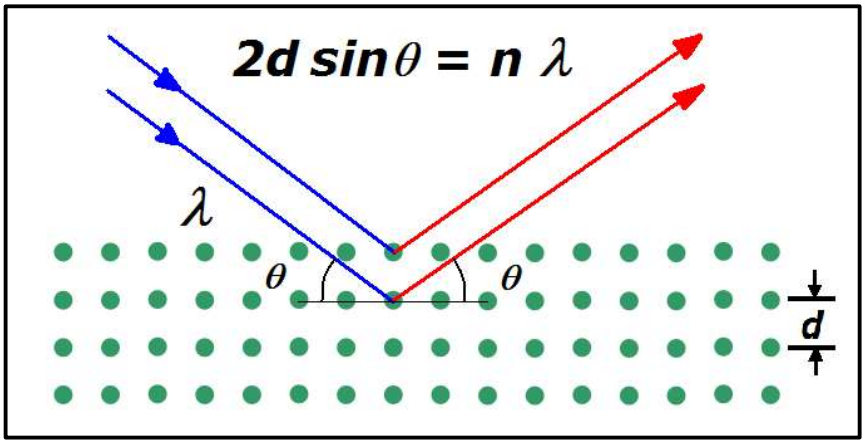
ب ـ مبدأ انعراج الأشعة السينية:

عندما تصطدم حزمة من الأشعة السينية أحادية الطول الموجي بمادة بلورية، تنعكس جزء من هذه الأشعة بواسطة المستويات الذرية المنتظمة داخل البلورة، تختلف اتجاهات وشدات الأشعة المنعكسة بناءً على هندسة وعدد هذه المستويات. لقياس ظاهرة الحيود التي تحدث لفوتونات الأشعة السينية عند تفاعلها مع المستويات الذرية، يجب أن تتم الملاحظة عند زوايا محددة، ويرتكز هذا المبدأ على علاقة براغ [30]. تتداخل الموجات المنعكسة من نفس مجموعة المستويات بشكل بناء [31]، ويُحدد الشرط الضروري لهذا التداخل من خلال قانون براغ الذي تُعطى علاقته كالتالي:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad \text{(II.1)}$$

تُحدد المتغيرات في قانون براغ على النحو التالي:

- d_{hkl}: هي المسافة بين المستويات الذرية في البلورة، والتي يُرمز إليها بقرائن ميلر (h,k,l).
- θ: تُعرف بزاوية براغ، وهي زاوية ورود وانعكاس الأشعة السينية مع المستويات الذرية.
- λ: هو الطول الموجي للأشعة السينية التي تُسلط على العينة.
- n: يمثل عدداً صحيحاً ويُشير إلى رتبة الحيود (أو رتبة الانعكاس) الناتجة [15].



الشكل (II–8): رسم توضيحي لانعراج الاشعة السينية في المستويات الذرية وفق قانون براغ

جـ ـ ثوابت الشبكة:

تُعد معرفة المسافات البينية (d_{hkl}) لأي مادة، والمستنتجة من أطياف حيود الأشعة X، أمرًا بالغ الأهمية لفهم العديد من الخصائص الفيزيائية لتلك المادة، فكل مادة بلورية تتميز بثابت شبكي a_0 يرتبط بالمستوي البلوري المحدد بواسطة قرائن ميلر (h,k,l) والمسافة البينية d_{hkl} [32]. ففي حالة البنية المكعبية، والتي تمثل النمط السائد حيث a = b = c، يمكن حساب ثابت الشبكة من بيانات حيود الأشعة X باستخدام الصيغة:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad \text{(II.2)}$$

د ـ الانفعال المتوسط (ε):

الانفعال المتوسط هو قياس كمّي لقيمة التشوه النسبي الحاصل في البلورة [33]، بعبارة أخرى هو قياس تشوه البلورة الناتج عن الإجهادات الداخلية بين سطح الركيزة والأغشية الرقيقة المرسبة عليها وذلك وفق العلاقة:

$$\varepsilon = \frac{a-a_0}{a_0} \qquad \text{(II.3)}$$

- a : ثابت الشبكة البلورية الأصلية (القيمة النظرية) للأغشية الناتجة.
- a_0 : ثابت الشبكة البلورية بعد الاجهاد (القيمة التجريبية).

II.2.5 الخصائص الضوئية :

أ ـ مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

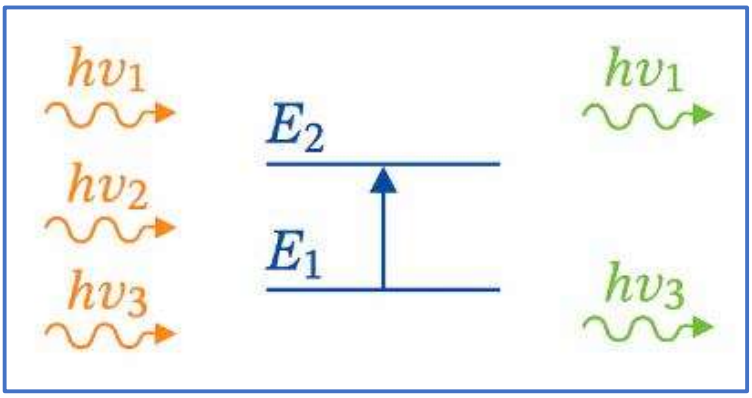
تُعد مطيافية الأشعة تحت الحمراء تقنية تحليلية تعتمد على تفاعل الأشعة تحت الحمراء مع الروابط الجزيئية. على الرغم من أن طاقة الأشعة تحت الحمراء غير كافية لتوليد إثارة إلكترونية في جل المواد، إلا أنها قادرة على خلق اهتزازات في الروابط الكيميائية [34]. تستجيب جميع أنواع الروابط لهذه الطاقة، وتمتص الأشعة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي هذا الامتصاص إلى تغير في العزم القطبي للجزيء لتحدث فيها اهتزازات مكممه [8]، وامتصاص الطاقة في جزء معين من الطيف يشير إلى استجابة المركب لهذه الطاقة وحدوث فيها اهتزازات. مجال الأشعة تحت الحمراء ينقسم إلى ثلاث مناطق رئيسية بناءً على العدد الموجي:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة (NIR): $(4000–14000)\ cm^{-1}$
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة (MIR): $(650–4000)\ cm^{-1}$
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة (FIR): $(20–650)\ cm^{-1}$

تُجرى معظم التحليلات الطيفية في منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة لأنها المنطقة التي تحدث فيها معظم الاهتزازات الجزيئية المهمة، وتوفر معلومات كافية لتعيين البنية الجزيئية للمركبات قيد الدراسة.

ب ـ مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تهتز الجزيئات بشكل طبيعي بسعات ضعيفة جداً وفقاً لأنماط اهتزازاتها المختلفة. عندما يتوافق تردد الفوتون (الوحدة الأساسية للضوء) مع تردد أحد الأنماط الاهتزازية الطبيعية للجزيء، فإنه يدخل في حالة رنين، مما يؤدي إلى اهتزاز الجزيء بسعات أكبر. بعبارة أخرى، يمتص الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة اللازمة لانتقال الجزيء $(E_2\text{-}E_1)$ من حالة طاقة اهتزازية منخفضة إلى حالة مثارة، طاقة ضوئية قدرها $(h\nu)$، التي بدورها تتحول إلى طاقة اهتزازية [34,8]. يوضح الشكل (II–9) مخططاً لهذه الظاهرة.



الشكل (II-9): مخطط لظاهرة مطيافية الأشعة تحت الحمراء

جـ ـ مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

يعتمد مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء طراز (Shimadzu IRAffinity-1S) المجسد في الصورة (II–10)، على مصدر ضوئي متعدد الألوان، تُقسّم حزمته إلى قسمين؛ تُوجّه كل حزمة ضوئية عبر مرايا مخصصة، حيث تتميز إحدى هذه المرايا بقدرتها على التحرك لإنشاء فرق في مسار الحزمتين الضوئيتين، وهذا ما يُنتج المنحنى المطلوب. يلتقط كاشف (عادةً ما يكون حرارياً) في قلب الجهاز، شدة الإشارة الضوئية بعد مرورها بالعينات، ويقوم بتحويلها إلى صيغة رقمية. بعد ذلك، يُطبّق تحويل فوري على هذه الإشارة الرقمية لاستخراج طيف الأشعة تحت الحمراء [35].

الشكل (II-10):جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء مع لواحقه [36]

6.II الخلاصة:

الفصل الثاني يقدم نظرة شاملة على طرق ترسيب الأغشية الرقيقة وتقنيات معاينتها، حيث يُعرَّف الأغشية الرقيقة بأنها طبقات رقيقة جداً تُرسَب على ركائز مختلفة لتعديل خصائصها السطحية. تشمل طرق الترسيب الطرق الفيزيائية مثل التبخير والرش المهبطي، والطرق الكيميائية مثل الترسيب الكيميائي للبخار والترسيب الذري الطبقي. لكل طريقة مميزات وتطبيقات تتناسب مع نوع المادة والهدف المراد تحقيقه. كما يُبرز الفصل تقنية الرش بالانحلال الحراري التي تتميز بالمرونة والكفاءة في إنتاج أغشية ذات جودة عالية. بالإضافة إلى ذلك، يتطرق الفصل إلى تقنيات المعاينة مثل انعراج الأشعة السينية ومطيافية الأشعة تحت الحمراء لتقييم الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية. وتؤثر عوامل متعددة مثل درجة الحرارة ونوع الركيزة وسماكة الغشاء على الخصائص النهائية للأغشية.

الفصل الثالث

تحضير العينات، تحليل النتائج ومناقشتها

III.1 المقدمة:

سيتم تناول عملية تحضير الأغشية الرقيقة من ثاني أكسيد القصدير (SnO_2) باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري، وهي طريقة سهلة وفعّالة لإنتاج طبقة مناسبة لتطبيقات متنوعة [1]، مثل الخلايا الشمسية والإلكترونيات الشفافة. تتميز هذه الطبقة بخصائص فريدة، أبرزها الشفافية العالية والناقلية الكهربائية الجيدة، والتي تتأثر بعوامل تحضير مختلفة، مثل درجة حرارة الركيزة وتركيز المحلول المستخدم [2]. فإن ضبط هذه العوامل يسهم في تحسين جودة الطبقة بما يتناسب مع التطبيقات المطلوبة [3].

يهدف هذا الفصل إلى تقديم شرح مفصّل لعملية تحضير الأغشية الرقيقة لثاني أكسيد القصدير إلى جانب تحليل خصائصه البنيوية و الضوئية ومدى مقاومته للبكتيريا وتأثره مع الزمن.

III.2 ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش بالانحلال الحراري:

تتم عملية ترسيب الطبقة رقيقة من أكسيد القصدير على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري، حيث يُستفاد من كلوريد القصدير كمصدر لعنصر القصدير [1–3]. وتتوقف فعالية هذه التقنية على مجموعة من العوامل المؤثرة منها نوع المواد الأولية المستخدمة، إذ تختلف نتائج الترسيب باختلاف مصادر المركبات [4]. كما يلعب معدل الترسيب دورًا مهمًا في تحديد سمك ونوعية الطبقة الناتجة [5]، بالإضافة إلى درجة حرارة الركيزة التي تعتبر عاملاً حاسمًا في نجاح عملية الترسيب، نظرًا لتأثيرها المباشر على سرعة التفاعل وتكوين الطبقة [6–8]. ويتم الترسيب عندما ترتبط أيونات القصدير بأيونات الأكسجين الموجودة في الجو، مشكلةً طبقة رقيقة من أكسيد القصدير تترسب على سطح الركيزة الزجاجية، وتتأثر خصائص هذه الطبقة مثل البنية والكفاءة، بدرجة حرارة الركيزة أثناء العملية [4,1].

III.2.1 التركيب التجريبي لتقنية الرش بالانحلال الحراري:

تم استخدام منظومة مخصصة لتحضير أغشية (SnO_2) والتي تتكون من مجموعة من العناصر الأساسية، كل منها يؤدي دورًا محددًا في إنجاح العملية : حامل الركيزة، مخزن المحلول والضاغط الهوائي.

فحامل الركيزة يقوم بحمل الركيزة الزجاجية وتوفير الحرارة اللازمة بفعل جول لتنشيط التفاعل الكيميائي[7]، بينما يحتوي مخزن المحلول على المركب المراد ترسيبه. أما الضاغط الهوائي فهو مسؤول عن توليد الضغط المناسب الذي يمر عبر المحلول، مما يؤدي إلى خروجه على شكل رذاذ، وينفذ الرش عبر جهاز مخصص لذلك، حيث تخرج حبيبات المحلول من الفوهة بقطر متوسط يبلغ حوالي 5µm، وعلى بعد 10cm من حامل الركيزة، ويعمل منظم درجة الحرارة على الحفاظ على حرارة ثابتة للركيزة طوال مدة التحضير، مما يساهم في تحسين جودة الطبقة الناتجة وانتظامها [8,6].

III.2.2 خطوات تحضير الأغشية الرقيقة:

قبل الشروع في عملية ترسيب الأغشية الرقيقة، من الضروري اتباع مجموعة من الخطوات التحضيرية الدقيقة بهدف ضمان الحصول على طبقات رقيقة منتظمة وذات جودة عالية وكفاءة مطلوبة [11]. تبدأ هذه المراحل بتحضير الركائز الزجاجية المستخدمة، حيث يتم تنظيفها بعناية فائقة باستخدام مواد كيميائية مناسبة ومعالجة سطحها لضمان خلوه من الشوائب والأتربة التي قد تؤثر على التصاق الغشاء بالركيزة [12]. بعد ذلك، يُجهز المحلول الكيميائي المسؤول عن تشكيل الطبقة، وذلك من خلال إذابة المواد الأولية مثل كلوريد القصدير ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) في المذيب المناسب، مع التأكد من نقاء المواد ومطابقتها للمعايير المطلوبة [13]. وبعد الانتهاء من تحضير المحلول تأتي مرحلة ضبط الظروف البيئية والتقنية اللازمة للترسيب، ومن أبرزها: درجة حرارة الركيزة التي تلعب دورًا حاسمًا في تفاعل المواد وترسيبها بشكل منتظم [8]، وكذلك المسافة بين فوهة جهاز الرش وسطح الركيزة والتي تُضبط عادةً لتكون حوالي 10cm لضمان توزيع متساوٍ للمحلول على كامل السطح. وتُعدّ كل واحدة من هذه المراحل الأساسية شرطًا لا غنى عنه لنجاح عملية الترسيب [13].

أ ـ الشروط التجريبية لتحضير أغشية أكسيد القصدير الثنائي النقية:

خلال تنفيذ هذه التجربة، من الضروري ضبط مجموعة من الشروط الأساسية والدقيقة لضمان الحصول على طبقة رقيقة من أكسيد القصدير الثنائي تتميز بجودة عالية وبنية بلورية منتظمة. وتحديد هذه الشروط بناءً على المعايير العلمية المناسبة لتقنية الرش بالانحلال الحراري [1]. من بين هذه الشروط، تضبط درجة حرارة الركيزة عند 480°C [14]، وهي تعتبر الدرجة المثلى لتكوين طبقة متجانسة ذات التصاق جيد بالركيزة. كما يستخدم كلوريد القصدير الثنائي المائي ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) كمصدر أساسي لأيونات القصدير في المحلول، نظرًا لنقاوته وفاعليته في التفاعل [13]. تحضر كمية قدرها V = 50ml من المحلول الكيميائي، مع ضبط تركيزه بدقة عند $C_M = 0.44mol/l$، وذلك لتحقيق توازن مناسب بين سرعة التفاعل وفعالية الترسيب، مما يساهم في تحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية للغشاء الناتج [7].

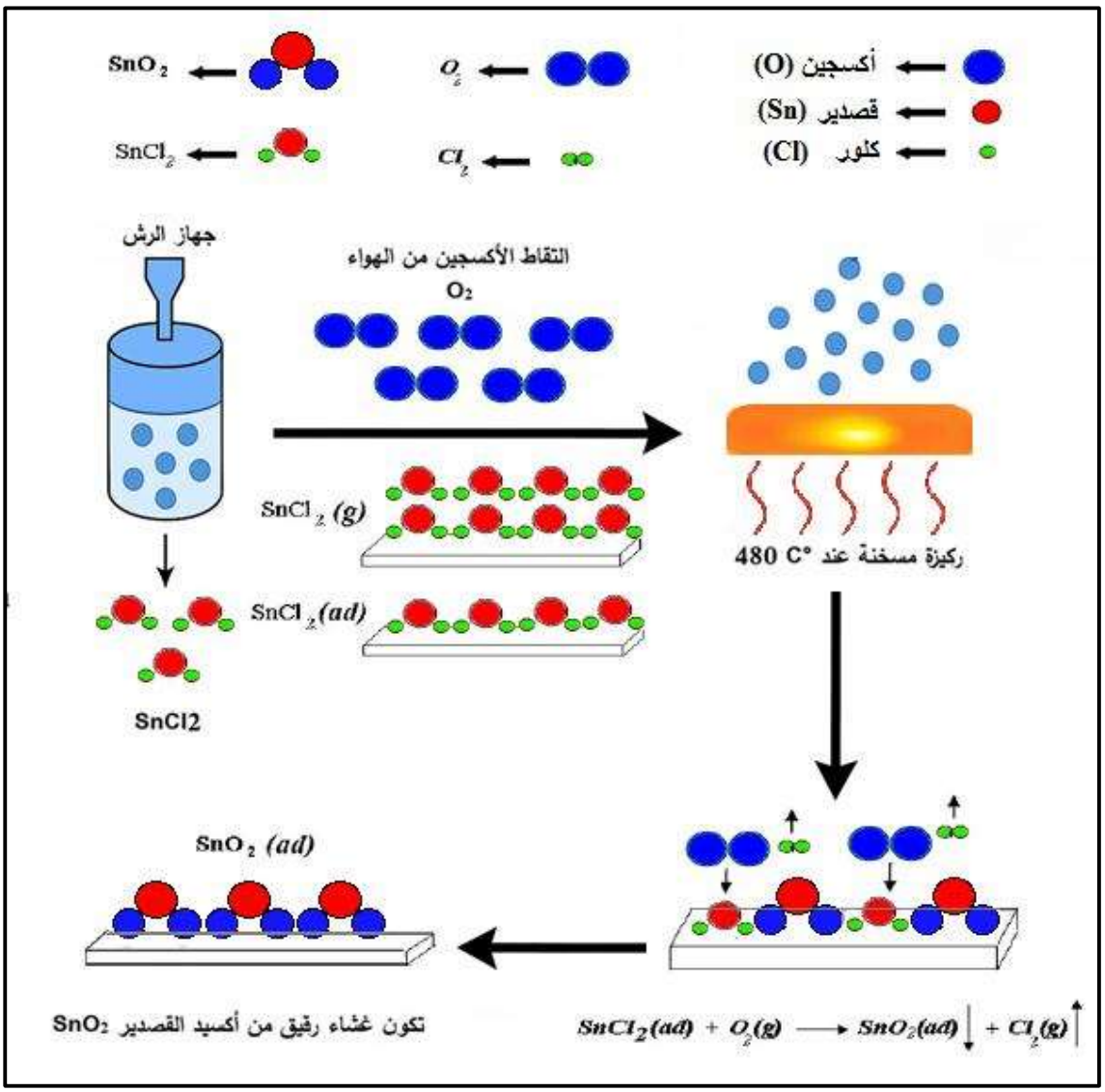
ب ـ تنظيف الركائز الزجاجية:

قبل عملية الترسيب تخضع الركائز لعملية تنظيف دقيقة تتضمن عدة مراحل تهدف إلى نظافة السطح بشكل كامل، حيث تم غمرها أولًا في محلول منظف دافئ، ثم شطفها بالماء المقطر وإعادة تنظيفها باستخدام الأسيتون والإيثانول النقي، يلي ذلك تجفيفها. كما يُفضل العمل في بيئة معقمة إن أمكن، لتجنب تلوث المحلول والتخلص من الشوائب العضوية والمعدنية [15]، أو تعريض الركائز لأشعة فوق البنفسجية (UV) [16] قبل عملية الترسيب. أما من ناحية درجة حرارة الركيزة [17]، فقد تم تحديد درجة الحرارة المثلى للترسيب كما ذكرنا سابقا عند حوالي 480°C، وهي درجة الحرارة التي تتيح حدوث تفاعل كيميائي كامل بين أيونات القصدير والأكسجين الجوي، مما يؤدي إلى تكوين طبقة رقيقة منتظمة ومتماسكة من أكسيد القصدير الثنائي، تتميز بجودة بلورية عالية [18]، بالإضافة إلى خصائص بصرية وكهربائية محسنة، مما يجعل ضبط هذه الدرجة بدقة واستقرارها طوال العملية أمرًا أساسيًا لنجاح التحضير.

جـ ـ تحضير المحاليل الخاصة بالعينات النقية :

تحضر الطبقة الرقيقة من أكسيد القصدير الثنائي اعتمادًا على محلول مُحضَّر من كلوريد القصدير الثنائي ($SnCl_2$)، حيث في البداية يوزن كمية مقدارها m = 2.2564 g، وذلك باستخدام العلاقة:

$$m_{SnCl_2} = M_{SnCl_2} . C_M . V \qquad \text{(III.1)}$$



الشكل (III–1): رسم توضيحي لمبدأ عملية ترسيب أغشية (SnO_2) بتقنية الانحلال الحراري

والتي تسمح بحساب الكتلة اللازمة لتحضير محلول بتركيز مولاري قدره C_M = 0.5 mol/l [1] وحجم كلي مقداره V = 20 ml. ولتسريع عملية التفاعل، أُضيفت بضع قطرات من حمض كلور الماء (HCl). ومن

خلال هذا المزج نحصل على محلول شاردي يحتوي على شوارد القصدير(Sn^{+4})، الجاهزة للمشاركة في عملية الترسيب. يمكن وصف التفاعل الكيميائي المحتمل الذي يحدث على الركيزة الساخنة لإنتاج طبقة رقيقة من (SnO_2) بالتفاعل التالي كما هو موضح في الشكل (III-1):

$$SnCl_2(ad) + O_2(g) \rightarrow SnO_2(ad)\downarrow + Cl_2(g)\uparrow \qquad \text{(III.2)}$$

III.3 معاينة الأغشية الرقيقة:

تُعد معاينة الأغشية الرقيقة خطوة أساسية لتحليل خصائصها الفيزيائية والكيميائية والبنيوية، من أجل ذلك تم توظيف عدة تقنيات تحليلية حيث تُجرى الدراسات للشرائح النقية المحضرة ذات سماكة تتراوح عادةً بين بضع نانومترات إلى ميكرومترات قليلة.

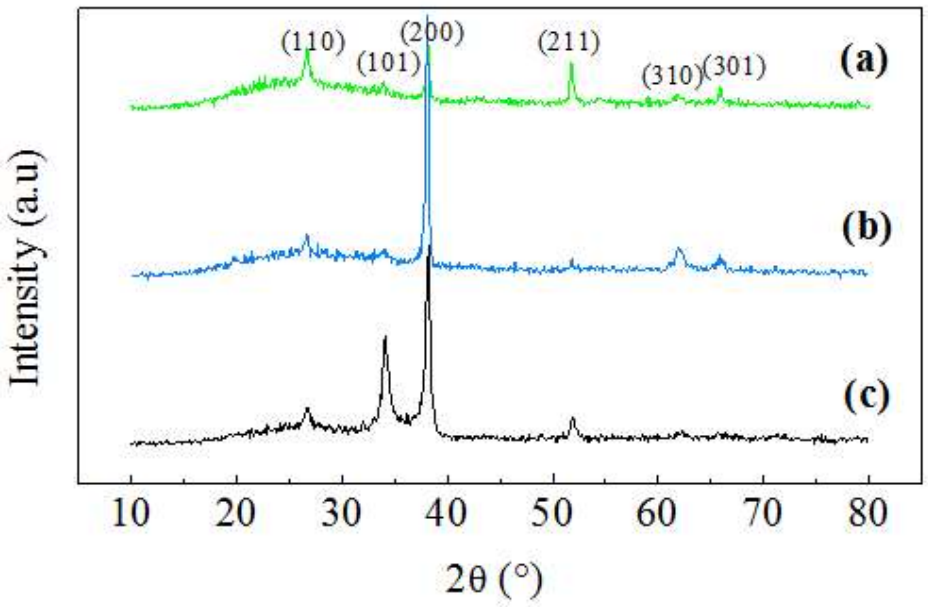
III.3.1 الخصائص البنيوية: انعراج الأشعة السينية (DRX):

أُجري قياس حيود الأشعة السينية X باستخدام جهاز Bruker طراز D8، بإشعاع CuKα ذو طول موجي λ= 1.540 Å، وبزاوية حيود 2θ تتراوح بين 20° و 70°.

يُشير الشكل (III-2) نمط حيود (DRX) لأغشية SnO_2 الرقيقة المترسبة على ركائز من الزجاج في عدة ذروات مميزة، كل منها يتوافق مع مستويات بلورية محددة لأكسيد القصدير، مما يدل على أن الأغشية الرقيقة متعددة البلورات وذات بنية رباعية الأضلاع أو مكعبة. جميع الأنماط الثلاثة تظهر ذروات بارزة عند قيم 2θ متشابهة، والتي تتوافق مع المستويات البلورية (110)، (101)، (200)، (211)، (310) و(301)، هذه الانعكاسات مميزة لبنية الروتايل الرباعية (Rutile Structure) لـ SnO_2 حسب بطاقة JCPDS رقم 41-1445 [20,19]. وجود الذروات الحادة يشير إلى جودة تبلور الأغشية الرقيقة حيث أن الذروة الأكثر شدة عادةً ما ترتبط بالتوجه البلوري المفضل أو سمك الأغشية، بينما قد يعود انخفاض الشدة

إلى صغر حجم البلورات أو رقة الأغشية أو اختلافات في ظروف الترسيب [21]. في بعض الدراسات تكون ذروة (101) أو (110) هي السائدة، مما يدل على نمو مفضل في هذا الاتجاه [23,22].

من الملاحظ أن الذروة الأكثر شدة في جميع العينات تعود إلى الانعكاس البلوري (200)، والذي يقع في النطاق الزاوي $2\theta \approx 38°–40°$، حيث تُظهر العينة (b) أعلى شدة له، مما يدل على تبلور تفضيلي في هذا الاتجاه، في المقابل تُظهر العينة (a) شدة منخفضة نسبيًا مع توزيع أكثر توازنًا بين مختلف المستويات، مما يدل على بنية متعددة الاتجاهات دون توجه بلوري مهيمن. أما العينة (c)، فرغم الانخفاض الطفيف في شدة القمة (200) مقارنة بالعينة (b)، إلا أن وضوح قمم أخرى مثل (110) و (101) يدل على تحسن التبلور عبر عدة اتجاهات، مما يعكس تطورًا في بنية الغشاء بشكل أكثر انتظامًا وتوازنًا خلال 2018.



الشكل (III–2): أطياف انعراج الأشعة السينية لأغشية أكسيد القصدير (SnO_2) للسنوات: 2016 (a)، 2017 (b) و 2018 (c)

من جهة أخرى، التغير في اتساع الذروات عبر السنوات يظهر اختلافات في ظروف التحضير مثل درجة الحرارة ومعدل الترسيب [22–24]. اتساع الذروات يعكس حجم البلورات؛ فالذروات الأوسع تشير إلى بلورات أصغر حسب معادلة Scherrer، والذروات الحادة تدل على بلورات أكبر [22].

أ ـ الحجم الحبيبي (D):

يشير الحجم الحبيبي إلى متوسط قطر الحبيبات البلورية في المواد المتعددة البلورات مثل المعادن والأغشية الرقيقة. ويُعد هذا المعامل من الخصائص البنيوية الأساسية التي تؤثر بشكل مباشر على الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد، مثل الصلابة، المقاومة، والنشاط السطحي [25]، حيث أن تقليل الحجم الحبيبي يمكن أن يزيد من مساحة السطح النوعية ويُعزز النشاط التحفيزي أو النشاط المضاد للبكتيريا [26]. يُقاس عادةً بوحدات النانومتر (nm) أو الميكرومتر (µm) من خلال تحليل بيانات حيود الأشعة X وذلك بطريقتين:

❖ **معادلة شيرر Scherrer Equation :**

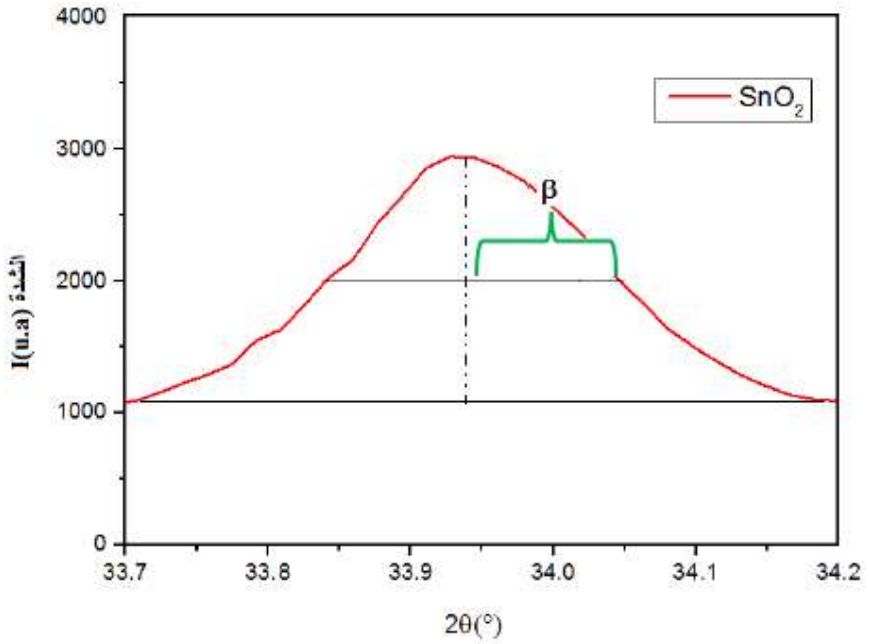
تُعد معادلة ديباي–شيرر (Debye-Scherrer) مهمة لتقدير متوسط الحجم الحبيبي، وذلك بالاستعانة ببيانات حيود الأشعة السينية (DRX) [27]، تُعطى هذه العلاقة بالصيغة التالية:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \qquad \text{(III.3)}$$

- K: ثابت شيرر، وقيمته تتراوح عادةً بين 0.9 و 1.0، وأكثر القيم شيوعًا هي 0.9.
- λ: الطول الموجي للأشعة X قيمته ($\lambda = 1.54056$ A°).
- β: منتصف عرض أعلى قمة في الحيود (FWHM) يحسب بالراديان (rad).
- θ: زاوية براغ (زاوية الحيود).

بحيث يتم قياس منتصف عرض ذروة الحيود (FWHM) من منحنى انعكاس الأشعة X كما هو موضح في الشكل (III–3).

تم تقدير الحجم الحبيبي لأغشية أكسيد القصدير المحضّرة في السنوات المختلفة باستخدام معادلة شيرر، وأظهرت النتائج أن العينة المحضّرة سنة 2016 (a) تمتلك حجمًا حبيبيًا يقارب 30nm، بينما بلغ الحجم الحبيبي للعينة (b) المحضّرة في 2017 حوالي 21nm، في حين أظهرت العينة (c) المحضّرة في 2018 حجمًا حبيبيًا في حدود 30nm.



الشكل (III-3): طريقة تحديد قيمة β انطلاقا من منحنى حيود الأشعة X [1]

انطلاقا من هذه النتائج، نلاحظ وجود تشابه بين نتائج عينات 2016(a) و2018(c) مما يوحي بأن ظروف التحضير كانت متقاربة. وعلى الرغم من تساوي نتائج العينتين، إلا أن تباين جودة التبلور واضح في تحليل DRX، ما يؤكد أن الحجم البلوري وحده لا يكفي لتقييم انتظام البنية أو جودة الغشاء. في حين نلاحظ التباين في عينة 2017(b) حيث أن مقدار الحجم الحبيبي قد انخفض، رغم كونها تملك أعلى شدة في القمة (200)، وهذا يشير إلى اختلاف ظروف التحضير لهذه السنة مما أثر على نمو البلورات، فالمادة قد تكون موجهة بلوريًا بشدة في اتجاه واحد فقط، لكنها لا تملك نموًّا كبيرًا في الحبيبات بشكل عام.

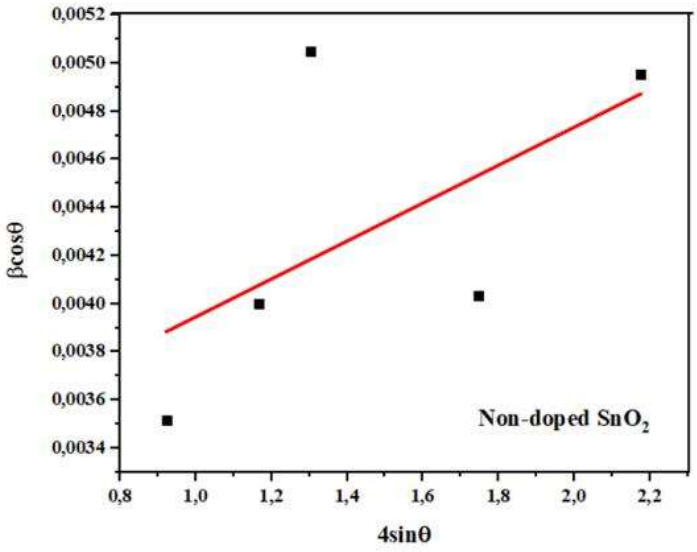
من الجدير بالذكر أنه كلما كان الحجم الحبيبي أصغر، زادت المساحة السطحية النوعية، لأن عدد الحبيبات في نفس الحجم يكون أكبر، مما قد يُحسن من بعض الخصائص مثل الحساسية في المجسات الغازية. في المقابل، كلما كان الحجم الحبيبي أكبر دلالة على أن البلورات صارت أكبر؛ أي أن عدد البلورات في المساحة نفسها صار أقل، مما ينقص في الحدود الحبيبية فيُحسن التوصيلية الكهربائية ويُقلل من التشتت، علما أن الحدود الحبيبية تعيق حركة الإلكترونات وتُشكل له نوعًا من الحواجز.

❖ طريقة Williamson-Hall Method

طريقة ويليامسون–هول (W-H) هي طريقة تحليل رياضي تعتمد على تحليل بيانات حيود الأشعة السينية، وتأخذ بعين الاعتبار كلاً من توسع قمم الحيود الناتج عن الحجم البلوري الصغير والإجهاد البلوري الداخلي. تُعد هذه الطريقة أكثر دقة مقارنة بالطريقة التقليدية (معادلة شيرر)، خاصةً عندما يكون الإجهاد البلوري كبيرًا [28]، إذ أنها تفصل بين مساهمة كل من الحجم والإجهاد في عرض القمم، مما يسمح بتقدير أكثر واقعية للحجم الحبيبي. فالتأثيرين الأساسيين المؤديين إلى توسع القمم هما: الحجم البلوري الصغير؛ الذي يسبب توسعًا بسبب ظاهرة التحجيم، والإجهاد البلوري الداخلي؛ الذي يؤدي إلى تشوهات في الشبكة البلورية، بذلك توفر هذه الطريقة تقديرًا أكثر دقة.

$$\frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon\sin\theta = \beta\cos\theta \qquad \text{(III.4)}$$

برسم العلاقة بين βcosθ و 4sinθ، يتم الحصول على خط مستقيم، حيث يمثل التقاطع مع المحور (Oy) القيمة Kλ/D، والتي يمكن من خلالها حساب الحجم البلوري (D)، بينما يُمثل ميل الخط مقدار الإجهاد البلوري ε (الشكل III-4). الحجم الحبيبي لأغشية Sno_2 يتغير حسب طريقة الترسيب والاتجاهات التفضيلية للبنية البلورية.



الشكل (III-4): منحنى طريقة Williamson–Hall لأغشية أكسيد القصدير

ب ـ حساب معامل التبلور Coefficient de Texture (T_C):

يُستخدم لتقدير مدى انتظام الذرات أو الجزيئات في شبكة بلورية، مقارنة بالمناطق غير المنتظمة (اللابلورية) يُعبّر عنه غالبًا بنسبة مئوية. يتم حسابه من أجل مستوي بلوري (hkl) وفقا للعلاقة [16]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N}\sum(I_{(hkl)}/I_{0(hkl)})} \quad \text{(III.5)}$$

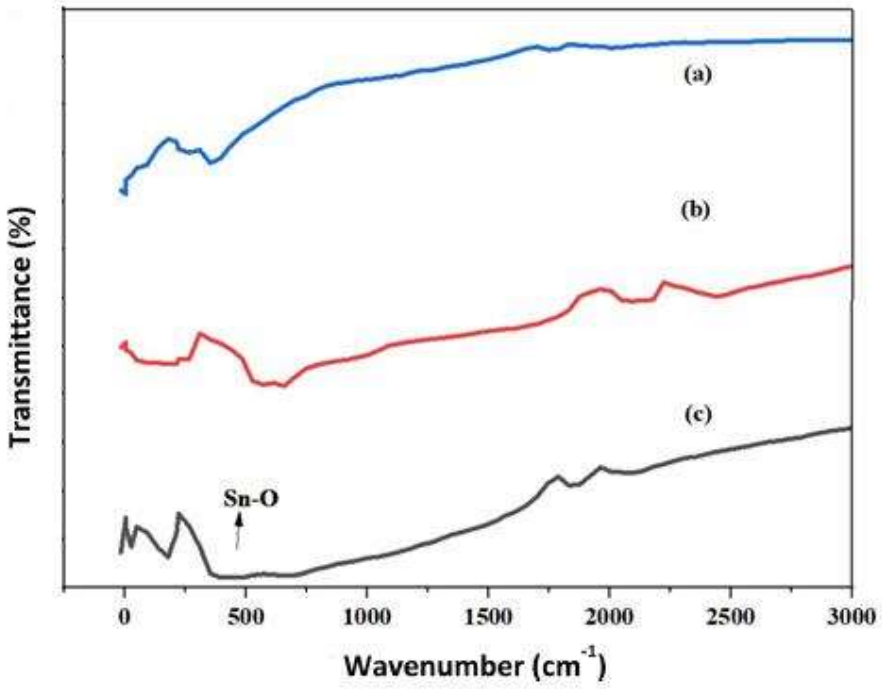
- $I_{(hkl)}$: شدة ذروة الحيود المقاسة لمستوى(hkl).
- $I_{0(hkl)}$: شدة مرجعية للمستوي (hkl) وفقًا لقاعدة البيانات القياسية على سبيل المثال(JCPDS).
- N: العدد الإجمالي لقمم حيود الأشعة السينية X التي تم تحليلها.

وجدنا أن قيمة $T_c > 1$، هذا ما يشير إلى نمو مفضل لأغشية SnO_2 في الاتجاه البلوري (200).

2.3.III الخصائص الضوئية: مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

يعرض الطيف الموضح في الصورة (III–5) نسبة النفاذية بالنسبة لطول الموجة بوحدة cm^{-1} لثلاث عينات مختلفة من أغشية أكسيد القصدير، والمشار إليها بالرموز (a)، (b) و(c) حيث تم مسح مجال ترددات قدره $3000cm^{-1}$ بواسطة جهاز المطيافية للأشعة تحت الحمراء (SHIMADZU Model IR Affinity) في مخبر (VTRS) بجامعة الوادي. تُستخدم هذه الأطياف لتحديد المجموعات الوظيفية وخصائص الروابط داخل المادة إذ يمكن تحديد الروابط الكيميائية من خلال مواقع اهتزازها الظاهرة في طيف الأشعة تحت الحمراء عن طريق قياس الامتصاص أو النفاذية عند أطوال موجية مختلفة [29].

بينت التحاليل الطيفية ظهور ذروة امتصاص بارزة عند حوالي $500\ cm^{-1}$، تُشير إلى اهتزازات التمدد الخاصة برابطة Sn–O، وهو نمط امتصاص مميز لمركب SnO_2 [30]، مما يؤكد تكوّنه ضمن بنية الأغشية الرقيقة المحضّرة. يُعدّ هذا السلوك الطيفي مؤشرًا واضحًا على نجاح عملية التحضير وتحقيق البنية الكيميائية المستهدفة.



الشكل (III–5): طيف (FT-IR) لأغشية أكسيد القصدير النقي
للسنوات: 2016 (a)، 2017 (b) و 2018 (c)

من جهة أخرى، أظهرت العينة (a) أعلى نفاذية ضوئية عبر كامل النطاق الطيفي المدروس، مما يوحي بأن غشاء هذه العينة قد يكون الأكثر رقة أو الأقل احتواءً على الشوائب والعيوب البنيوية. يمكن أن يرجع هذا السلوك الى تحسين ظروف التحضير، أو الى التكوين البنيوي الأكثر انتظامًا مقارنة بباقي العينات.

في المقابل، سجّلت العينة (c) أدنى نفاذية رغم أن لها تبلور جيد حسب نتائج DRX، مما يشير إلى زيادة في سمك الغشاء، أو احتوائه على نسب أعلى من المواد الممتصة مثل بقايا الكواشف أو شوائب ناتجة عن التحضير. كما يمكن أن يعود إلى وجود عدد أكبر من العيوب البنيوية (كالحدود الحبيبية، الفجوات أو التداخلات الشبكية)، التي تساهم في تعزيز ظواهر التشتّت والامتصاص الداخلي للضوء، مما يُقلّل من مرور الأشعة عبر الغشاء.

الامتصاص القوي تحت $1000\ cm^{-1}$ مرتبط بالرابطة Sn–O، حيث أن قلة النفاذية تعطي مؤشرًا على أن الغشاء أصبح أكثر كثافة أو حدثت به تغيرات تركيبية أخذت تبرز بعض الروابط (قد تكون بداية تشكل

مناطق بلورية أو شوائب)، مما يؤدي لامتصاص ضوء أكثر وانخفاض النفاذية. في حين غياب الذروات الحادة عند القيم العليا للموجة يدل على نقاء المادة وقلة التلوث العضوي أو المائي، حيث تظهر قمم الماء عادةً قرب $3400cm^{-1}$ و $1600cm^{-1}$ [31]. يمكن تفسير الفروقات بين العينات باختلاف سمك الأغشية وجودة التحضير، أو وجود شوائب. تؤكد هذه الطيفيات هوية المادة وجودة الأغشية، حيث يُستخدم ذروة Sn–O كمعيار لتشخيص أكسيد القصدير، كما تساعد النفاذية العليا على تقييم نقاء وسمك الأغشية.

مقارنة النتائج الطيفية و الحجم الحبيبي

بالرغم من التشابه في الحجم الحبيبي بين العينتين (a) و(c)، إلا أن الخصائص البصرية أظهرت تباينًا ملحوظًا؛ حيث سجلت العينة (a) أعلى نفاذية ضوئية عبر كامل الطيف المرئي، في حين أظهرت العينة (c) أدنى نفاذية. يعود هذا التباين إلى الاختلاف في انتظام التبلور وكمية العيوب البنيوية أو الشوائب، التي تؤثر على امتصاص الضوء وتشتّته، حتى لو كان الحجم الحبيبي مماثلًا.

أما العينة (b)، والتي أظهرت أصغر حجم حبيبي (21nm)، فتُشير إلى بلورات أقل نموًا وأكثر حدودًا حبيبية، مما قد يفسّر انخفاضًا جزئيًا في نفاذية الضوء مقارنة بالعينة (a). هذه النتائج تؤكد أن الحجم الحبيبي وحده لا يكفي لتحديد جودة الغشاء البصري، بل يجب أخذه إلى جانب سمك الغشاء، محتوى الشوائب، ودرجة انتظام التبلور.

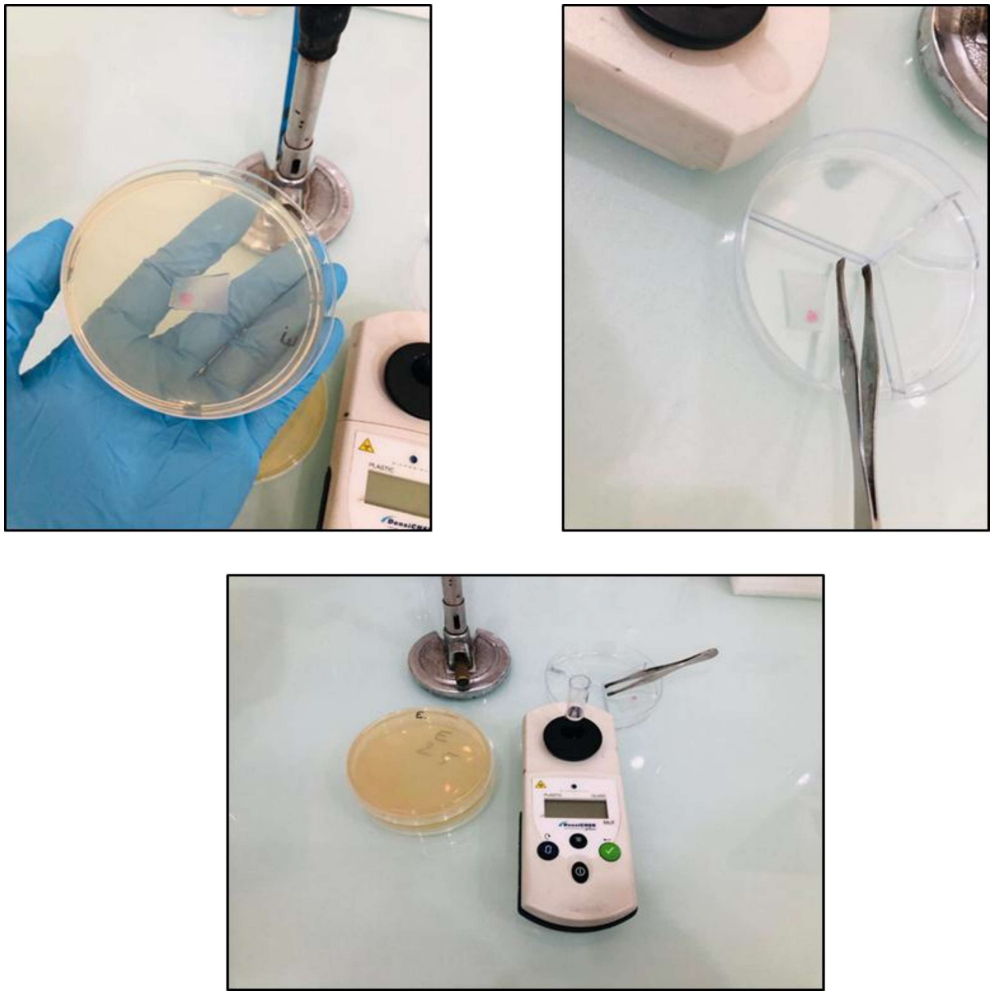
3.3.III النشاط المضاد للبكتيريا

أُجري تقييم للنشاط المضاد للبكتيريا للعينة التجريبية المحضّرة من أغشية رقيقة من ثاني أكسيد القصدير ضد سلالة Escherichia coli ATCC 25922، وفق بروتوكول معدل لاختبار الانتشار في الوسط الصلب.

نُفِّذ الاختبار من خلال تعريض البكتيريا لصفائح زجاجية مغطاة بطبقة رقيقة من SnO_2، وقد استعمل وسط مولر–هينتون الآغاري (Mueller-Hinton Agar) كوسط نمو للبكتيريا. تم تحضير معلّقة بكتيرية من

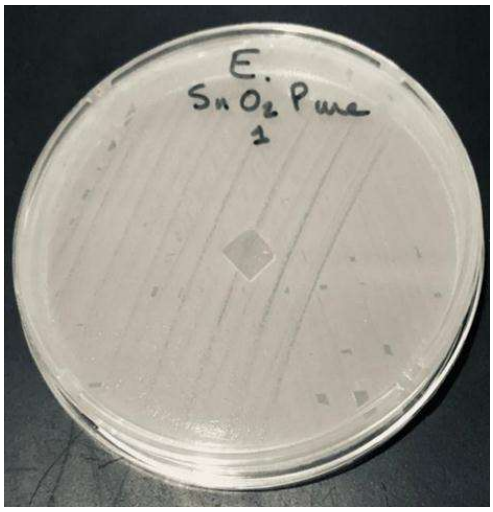
مزرعة حديثة عمرها 24 ساعة، وضبط تركيزها إلى نحو (10^6 CFU/ml (وحدة تكوين مستعمرات/ml) وذلك باستعمال محلول ملحي (NaCl) معقم بتركيز 0.9%.

باستخدام ممسحة قطنية معقمة، تم تلقيح سطح الآغار بشكل متجانس لضمان التوزيع المتساوي للبكتيريا. كما تم تجهيز صفائح زجاجية معقمة بأبعاد 2×1cm، ورُشّ سطحها بطبقة من ثنائي أكسيد القصدير، ثم تُركت لتجف في ظروف معقمة. وُضعت كل صفيحة زجاجية مطلية داخل طبق بتري مُلقّح ببكتيريا الآغاري، بحيث تلامس سطح الوسط مباشرة (الشكل III–6).



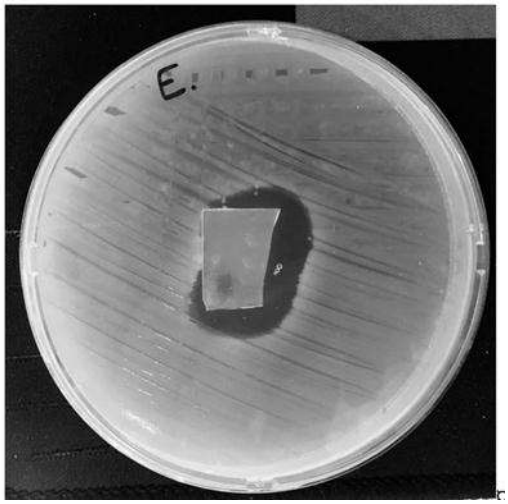
الشكل (III–6): الجزء التجريبي لتقييم النشاط البكتيري Escherichia coli ATCC25922 على أغشية SnO_2

احتُضنت الأطباق لمدة 24 ساعة في ظروف هوائية عند درجة حرارة 37°C و بعد انتهاء فترة الحضانة، جرى تقييم النشاط المضاد للبكتيريا من خلال قياس قطر منطقة التثبيط المحيطة بمنطقة التماس بين الصفيحة الزجاجية والمستنبت البكتيري. واعتُبرت المناطق التي يزيد قطرها عن 6mm مؤشرًا على وجود تأثير تثبيطي فعال وملحوظ [32]. وقد أظهرت النتائج الموضحة في الشكل (III–7)، أن جميع عينات أغشية SnO_2 النقية أبدت نشاطًا ملحوظًا ضد بكتيريا (E. coli)، مما يشير إلى إمكانية استخدامها في التطبيقات المضادة للبكتيريا للحد من التلوث البيئي.



الشكل (III–7): نتائج النشاط المضاد للبكتيريا بعد الحضن لأغشية SnO_2

أبدت أغشية ثاني أكسيد القصدير، التي تم تحضيرها تحت ظروف تجريبية محسَّنة ومعالجة حراريا، نشاطًا مضادًا لبكتيريا (E. coli) بشكل واضح وممتاز، كما هو مبين في الشكل (III–8). يرجع هذا النشاط إلى عدة عوامل، من بينها طريقة التحضير، التحفيز الضوئي، والمعالجة الحرارية. و ويُرجَّح أن السبب الرئيسي وراء الفعالية المضادة للبكتيريا هو إنتاج أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS) [33–35]، التي تؤدي إلى إلحاق الضرر بالمكوّنات الخلوية للبكتيريا، مما يفعّل آليات قتل الخلايا البكتيرية.



الشكل(III-8): نتائج النشاط المضاد لبكتيريا(E.coli) لأغشية SnO_2 تحت المعالجة الحرارية

4.III الخلاصة:

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (DRX) لجميع العينات المدروسة ظهور قمم مميزة تعود إلى بنية الروتايل الرباعية لأكسيد القصدير، مع بروز انعكاس (200) كأقوى الذروات. وقد لوحظ تغير ملحوظ في شدة هذه القمم وحدّتها من عينة إلى أخرى، مما يعكس اختلافًا في مستوى التبلور. حيث تميزت العينة 2017 (b) بقمّة (200) حادة وذات شدة عالية، ما يشير إلى وجود توجيه بلوري مفضل (Texture) في هذا الاتجاه، رغم أن حساب الحجم الحبيبي باستخدام معادلة شيرر (Scherrer Equation)، أظهر أن هذه العينة تمتلك أصغر حجم بلوري (21nm). بالمقابل، أظهرت العينتان 2016 (a) و 2018 (c) حجمًا حبيبيًا أكبر نسبيًا (حوالي 30nm)، وهو ما يدل على نمو أكبر للحبيبات البلورية.

تم دعم هذا التحليل بحساب معامل التبلور، الذي تجاوز القيمة 1 لجميع العينات، مما يدل على وجود بنية بلورية واضحة، مع أفضلية نسبية للعينة (b) من حيث انتظام التبلور في اتجاه محدد. وتشير هذه النتائج إلى أن الحجم الحبيبي الكبير لا يعني بالضرورة تبلورًا أفضل، بل إن توزيع البلورات وتوجيهها البلوري يلعبان دورًا محوريًا في الخصائص البنيوية النهائية.

من جهة أخرى، أكدت مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) تشكّل أكسيد القصدير عبر تسجيل ذروة امتصاص واضحة عند حوالي $500\ cm^{-1}$، والتي تعود إلى اهتزازات رابطة Sn–O. وظهرت هذه القمة بوضوح أكبر في العينات ذات تبلور أفضل، ما يعكس تجانسًا بنيويًا في الروابط الكيميائية داخل البنية البلورية. إضافة إلى ذلك، يمكن ربط وضوح هذه الذروة بانخفاض محتوى المادة غير المتبلورة أو الشوائب التي قد تؤثر على نمط الاهتزازات. ويُحتمل أن تعود الاختلافات في النفاذية بين العينات إلى اختلافات في سُمك الغشاء أو تركيبه أو طريقة تحضيره. كما أن غياب القمم البارزة عند الأطوال الموجية الأعلى يشير إلى نقاء عالٍ وقلة الشوائب العضوية.

بالتالي، يشير الترابط بين نتائج DRX، الحجم الحبيبي، معامل التبلور وFT-IR إلى أن تحسين ظروف التحضير يؤدي إلى بنية بلورية أكثر انتظامًا، ذات حجم بلوري مناسب، وتكوين كيميائي متجانس، وهو ما ينعكس بدوره على الخصائص البصرية والوظيفية لهذه الأغشية الرقيقة.

أظهرت نتائج النشاط المضاد للبكتيريا، أن جميع عينات أغشية SnO_2 النقية لها نشاطًا جيدًا ضد بكتيريا (E. coli) وعلى وجه الخصوص العينات المعالجة حراريا، مما يسمح استخدامها ضمن المعالجات المضادة للبكتيريا للحد من التلوث البيئي.

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

يُعد أكسيد القصدير الثنائي (SnO_2) مادة كيميائية غير عضوية ذات خصائص فريدة، جعلته من المواد الأساسية في العديد من التطبيقات التكنولوجية مثل الإلكترونيات، الطاقة المتجددة، الطب، والتطبيقات البيئية. يتميز ببنية بلورية رباعية الوجوه توفر له استقرارًا حراريًا وكيميائيًا عاليًا، كما ينتمي إلى مجموعة الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تجمع بين الشفافية الجيدة والناقلية الكهربائية العالية، مما يجعلها ضرورية في صناعة الأجهزة الحديثة.

ورغم تمتع (SnO_2) بمجموعة من الخصائص المميزة، إلا أنه يواجه تحديات تتعلق بصعوبة التحكم الدقيق في سمك الأغشية الرقيقة، واستقرار التركيب الكيميائي على المدى الطويل، ومقاومة التآكل، بالإضافة إلى ارتفاع تكاليف الإنتاج. وقد تم التغلب على بعض هذه التحديات باستخدام تقنيات متقدمة مثل الرش الكيميائي والترسيب البخاري، وكذلك عبر تطعيم المادة بعناصر مختلفة لتحسين خصائصها الكهربائية، وتغليفها بطبقات واقيّة لحمايتها من الظروف البيئية الصعبة.

ومن أجل إعداد أغشية (SnO_2) الرقيقة، يتم استخدام عدة طرق لتحضيرها، منها الطرق الفيزيائية مثل التبخير والرش المهبطي، والطرق الكيميائية مثل الترسيب الكيميائي للبخار والترسيب الذري الطبقي. وقد تم اختيار تقنية الرش بالانحلال الحراري في هذا العمل نظرًا لكفاءتها العالية ومرونتها في تصنيع أغشية ذات جودة ممتازة وبتكلفة منخفضة نسبيًا.

اعتمادًا على النتائج التجريبية والتحليلية المتحصّل عليها من مختلف التقنيات التحليلية، تبيّن أن الخصائص البنيوية والبصرية والوظيفية للعينات المدروسة تتأثر بشكل واضح بظروف التحضير والمعالجة. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (DRX) أن أغشية (SnO_2) تمتلك بنية متعددة التبلور ذات نظام رباعي من

النوع الروتايل (Rutile-type structure) و ذات اتجاه تفضيلي (200) للنمو البلوري. كما دلّت التحاليل الطيفية بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) على وجود روابط كيميائية مميزة (Sn–O) تؤكد جودة التركيب وتكوّن بنية SnO_2 المتوقعة.

أما من الناحية البصرية، فقد لوحظت فروقات في النفاذية والانبعاث بين العينات، ما يعكس تأثير كل من البنية المجهرية ودرجة التبلور على خصائص الامتصاص والشفافية، وهي عوامل أساسية في التطبيقات البصرية والإلكترونية. إضافة إلى ذلك، أظهرت اختبارات النشاط المضاد للبكتيريا فعالية ملحوظة لأغشية SnO_2 ضد سلالة Escherichia coli، مما يعزز إمكانية استخدامها في المجالات الطبية والبيئية مثل تطهير المياه أو تطوير الأسطح المضادة للميكروبات.

باختصار، تُعتبر دراسة خصائص أكسيد القصدير الثنائي والأغشية الرقيقة منه خطوة مهمة نحو تطوير مواد أكثر كفاءة وفعالية في مجالات متعددة، وخاصة في الإلكترونيات المتقدمة، والطاقة النظيفة، والتطبيقات الصحية والبيئية.

انطلاقًا من النتائج المتحصَّل عليها، يمكن العمل على تحسين خصائص أغشية SnO_2 من خلال ضبط أكثر لمعاملات التحضير، مثل درجة حرارة ومعدل الترسيب، أو من خلال التطعيم بعناصر مناسبة لتحسين التوصيل الكهربائي والنشاط الضوئي. كما يمكن توسيع نطاق الدراسة ليشمل تأثير المعالجة الحرارية في أجواء مختلفة (اختزالية أو مؤكسدة) على البنية البلورية والنشاط المضاد للبكتيريا. إضافةً إلى ذلك، فإن دمج أغشية SnO_2 مع مواد نانوية أخرى (مثل ZnO أو TiO_2) قد يفتح آفاقًا لتطوير مواد هجينة ذات أداء عالي في التطبيقات البيئية والطبية، وخاصة في مجالات التعقيم، تنقية المياه، وتحويل الطاقة. إن هذه التوجهات البحثية المستقبلية قد توفر قاعدة علمية صلبة لإنتاج مواد مبتكرة ذات كفاءة عالية واستدامة بيئية.

قائمة المراجع

مراجع المقدمة العامة

[1] G .Haacke, "Journal of Applied Physics", vol. 47, no. 9, pp. 4086–4089, 1976.

[2] M. Batzill, U. Diebold, "Progress in Surface Science", vol. 77, no. 10, pp. 47–152, 2005.

[3] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, "Thin Solid Films", vol. 102, no. 1, pp. 1–46, 1983.

[4] A. Ennaoui, et al., "Solar Energy Materials & Solar Cells", vol. 90, no. 16, pp. 2723–2733, 2006 .

[5] Y. Wang, et al., “Sensors and Actuators B: Chemical”, vol. 221, pp. 178–198, 2015.

[6] N.B. Chaure, A.P. Samantilleke, I.M. Dharmadasa, “Thin Solid Films”, vol. 515, no. 2, pp. 586–591, 2006.

[7] O. Lupan, et al., “Materials Research Bulletin”, vol. 45, no. 8, pp. 1026–1031, 2010.

[8] R.B. Kale, C.D. Lokhande, “Applied Surface Science”, vol. 252, no. 3, pp. 873–879, 2005.

[9] J.H. Dickerson, A.B.F. Martinson, “Materials Today”, vol. 18, no. 1, pp. 23–31, 2015.

[10] S. M.Rozati, M. Yousefi, “Semiconductor Science and Technology”, vol. 17, no. 3, pp. 218–223, 2002.

مراجع الفصل الأول

[1] S.M. Sze, "Semiconductor Devices: Physics and Technology", 3rd ed., Wiley, 2012.

[2] G. Korotcenkov, "Materials Science and Engineering: B", vol. 138, no. 1, pp. 1–5, 2007.

[3] W. Gopel, et al., "Surface and Interface Analysis", vol. 21, no. 12, pp. 839–850, 1994.

[4] Y. Li, et al., "Journal of Applied Physics", vol. 108, no. 6, p. 063715, 2010.

[5] M. Gartrell, "Nature", vol. 414, no. 6861, pp. 338–344, 2001.

[6] G. Korotcenkov, et al., "Sensors and Actuators B: Chemical", vol. 107, no. 1, pp. 209–232, 2005.

[7] C.G. Granqvist, "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials", Elsevier, 1995.

[8] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd ed., Wiley, 1981.

[9] B.G. Streetman, "Solid State Electronic Devices", 4th ed., Prentice Hall, 1995.

[10] H. Hosono, et al., "Materials Research Bulletin", vol. 32, no. 10, pp. 1267–1272, 1997.

[11] P. Sagar, M. Kumar, And R .M. Mehra , " Material Science-Poland", vol. 23, no. 3, p. 685, 2005.

[12] T. Koida, Y. Ueno, H. Shibata, "Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science", vol. 215, no. 7, p. 1700506, 2018.

[13] B. Sasi, K.G. Gopchandran, P.K. Manoj, et al., "Vacuum", vol. 68, no. 2, pp. 149–154, 2002.

[14] R.G. Gordon, "MRS Proceedings", vol. 623, pp. 3–14, 2000.

[15] N. Barsan et al., "Journal of the European Ceramic Society", vol. 27, no. 13, pp. 1051–1065, 2007.

[16] C.G. Granqvist, "Transparent Conductors – A Status Review", Elsevier, 2005.

[17] W. Ben Soltan, S. Nasri, et al., "Journal of Materials Science: Materials in Electronics", vol. 28, no. 9, pp. 6349– 6356, 2017.

[18] V.L. Kuznetsov, et al., "Sensors and Actuators B: Chemical", vol. 101, no. 1–2, pp. 8–16, 2004.

[19] M. Ohring, "Materials Science of Thin Films", 2nd ed., Elsevier, 2002.

[20] G. Korotcenkov et al., "Thin Solid Films", vol. 515, no. 22, pp. 8043–8057, 2007.

[21] K. Ellmer et al., "Handbook of Transparent Conductors", Springer, 2010.

[22] Y. Wang et al., "Nanotechnology", vol. 19, no. 46, p. 465707, 2008.

[23] M. Batzill, U. Diebold, "Progress in Surface Science", vol. 77, no. 10–12, pp. 437–458, 2005.

مراجع الفصل الثاني

[1] C.L. Yu, C.L. Chen, T.W. Chiu, et al., “Processes”, vol. 13, no.2, art. 587, 2025.

[2] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", Wiley, 2008.

[3] H. Ji, J. Zhang, Y. Liu, J. Shen, “Materials and Applications”, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2025.

[4] C.G. Granqvist, "Transparent Conductors as Solar Energy Materials: A Panoramic Review", Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 91, no. 17, pp. 1529–1598, 2007.

[5] W. Göpel, U. Weimar, J.N. Zemel, et al, N. "Sensors Based on Semiconducting Oxide Nanostructures", in "Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications", Springer, 2009.

[6] K.L. Chopra, S. Major, D. Kaur, "Transparent Conductors – A Status Review", Thin Solid Films, 1983.

[7] H.S. Nalwa, "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology", American Scientific Publishers, 2004.

[8] G. Korotcenkov, "Handbook of Gas Sensor Materials", Springer, 2013.

[9] C.G. Granqvist, "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials", Elsevier, 1995.

[10] H.I. Abdullah, A.A. Al-Amiery, S.B. Al-Baghdadi, “Journal of Physics: Conference Series”, vol. 1853, no. 1, p. 012052, 2021.

[11] T. Arcos, P. Awakowicz, J. Benedikt, et al, “Plasma Processes and Polymers”, vol. 21, no. 2, p. 2300150, 2023.

[12] J.R. Lakowicz, “Principles of Fluorescence Spectroscopy”, 3rd ed., Springer, 2006.

[13] G. Brébec, R. Marchetti, G. Moretti, "Thin Solid Films", vol. 391, no. 2, pp. 224–230, 2001.

[14] M. Weber, N. Boysen, O. Graniel, et al., “ACS Materials Au”, vol. 3, no. 4, pp. 274–298, 2023.

[15] C.G. Granqvist, "Transparent Conductors – A Status Review", Thin Solid Films, vol. 102, no. 1, pp. 1–46, 1983.

[16] F.T.Z. Toma, M.S. Rahman, K.M.A. Hussain, et al., “Journal of Modern Nanotechnology”, vol. 4, no. 6, p. 6, 2024.

[17] A.R. Hammood, N.K. Hassan, “Global Journal of Engineering and Technology Advances”, vol. 14, no. 3, pp. 076–083, 2023.

[18] C. Ma, A. Nikiforov, N. De Geyter, et al., “Progress in Polymer Science,” vol. 118, p. 101410, 2021.

[19] H.M. Christen, G. Eres, “Journal of Physics: Condensed Matter”, vol. 20, no. 26, p.264005, 2008.

[20] A.J. Haider, T. Alawsi, M.J. Haider, H.A. Marhoon, “Optical and Quantum Electronics”, vol. 54, no. 7, art. 488, 2022.

[21] E. Kheradmand, H. Delavari, R. Poursalehi, “Procedia Materials Science”, vol. 11, pp. 695–699, 2015.

[22] S.I. Park, Y.J. Quan, S.H. Kim, et al., “International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology”, vol. 3, no. 4, pp. 397–421, 2016.

[23] D. Bissinger, J. Honerkamp, H., J. Roldan, et al., “Topics in Catalysis”, vol. 67, pp. 539–550, Mar. 2024.

[24] A.B. Workie, H.S. Ningsih, S.J. Shih, “Journal of Analytical and Applied Pyrolysis”, vol. 170, no. 4, p. 105915, 2023.

[25] M. Laurenti, V. Cauda, “Coatings”, 2018, vol.8, no.2, p. 67

[26] R.H. Kliger, J.W. Lewis, C.E. Randall, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 3rd ed., Springer, 2006.

[27] A. Zaccone, “Physical Review Materials”, vol. 9, no. 4, art. 046001, 2025.

[28] Y. Liu, D. Gupta, S. Nesa, et al., “Materials,” vol. 17, no. 18, art. 4559, 2024.

[29] U. Busch, “The British Journal of Radiology”, vol. 92, no. 1097, p. 20180812, 2019.

[30] O. Werzer, S. Kowarik, F. Gasser, et al., “Nature Reviews Methods Primers”, vol. 4, art. 15, 2024.

[31] A. Ali, Y.W. Chiang, R.M. Santos, “Minerals”, vol. 12, no. 2, art. 205, 2022.

[32] S. A. Speakman, “Advances in Materials Science and Engineering”, vol. 2024, art. 2390361, pp. 1–26, 2024.

[33] S. Dolabella, “Small Methods”, vol. 6, no. 5, art. 2100932, 2022.

[34] J. Workman Jr., “Spectroscopy Supplements,”, vol. 39, no. s8, pp. 22–28, 2024.

[35] M. Grzelec, “Heritage Science”, vol. 12, art. 269, 2024.

[36] https://banebio.com/product/shimadzu-iraffinity-1s-ftir-spectrophotometer.

مراجع الفصل الثالث

[1] L. Segueni, A. Rahal, B. Benhaoua, et al., "Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures", vol. 14, no. 4, pp. 923–934, 2019.

[2] M. Mahmoudi, A. Benhaoua, B. Benhaoua, et al., "Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures", vol. 14, no.4, pp.1079–1086, 2019.

[3] V. Udayakumar, V. Khanaa, T, Saravanan, "Indian Journal of Science and Technology", vol. 6, no. 6, pp. 1–4, 2013.

[4] ST. Anli, MF. Ebeoglugil, "Journal of Materials Science & Nanotechnology”, vol. 10, no. 1, pp. 103–121, 2022.

[5] S. Kaour, S. Benkara, S. Bouabida, et al., “Journal of Semiconductors”, vol. 44, no. 3, p. 032801, 2023.

[6] S. Kurtaran, “Optical Materials”, vol. 114, no. 110908, 2021.

[7] M. M. Rahaman, S. Ahmed, M. H. Ullah, M. B. Hossen, "European Scientific Journal, ESJ", vol. 12, no. 27, pp. 263–275, 2016.

[8] V. Consonni, G. Rey, H. Roussel, et al., "Acta Materialia", vol. 61, no. 1, pp. 22–31, 2013.

[9] I. Gunes, E. Sarica, V. Bilgin, et al., "Materials Today Communications", vol. 41, p. 111094, 2024.

[10] T. Bhima Raju, B. Rajesh Kumar, Y. Ramakrishna, “Brazilian Journal of Physics”, vol.54, no. 238, 2024.

[11] A. Kalita, S. K. Sharma, “Chemical Physics Letters”, vol. 873, p. 142165, 2025.

[12] M. A. Asim, B. A .Niazi, “International Journal of Biological, Physical and Chemical Studies”, vol. 6, no. 1, pp. 01–09, 2024.

[13] M. A. Yıldırım, S. T. Yıldırım, E. F. Sakar, A. Ates, “Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy”, vol. 133, pp. 60–65, 2014.

[14] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jalaci, "Superlattices and Microstructures", vol. 70, pp. 61–69, 2014.

[15] E. C. Nwanna, P. E. Imoisili, T. C. Jen, “Journal of King Saud University – Science”, vol. 34, no. 5, p. 102123, 2022.

[16] K. Selma, B. Salima, B. Seddik, et al.,”Journal of Semiconductors”, vol. 44, no. 3, p. 032801, 2023.

[17] O. Erken, O.M. Ozkendir, M. Gunes, et al., “Ceramics International”, vol. 45, no. 15, pp. 19086–19092, 2019.

[18] A.V. Moholkar, S.M. Pawar , K.Y. Rajpure, et al, “Applied Surface Science”, vol. 255, no. 23, pp. 9358–9364, 2009.

[19] K. Sujatha, T. Seethalakshmi, A.P. Sudha, O.L. Shanmugasundaram, “Bull Mater Sci”, vol. 43, no. 212, pp. 1–10, 2020.

[20] T. Preethi, K. Senthil , M.P. Pachamuthu, et al., “Adsorption Science & Technology”, vol. 2022, no. 1, pp. 1–13, 2022.

[21] A. Asif , C. Yi Wai, M. S. Rafael, “minerals”, vol.12, no. 2, p. 205, 2022.

[22] S. Kumar Tripathy, B. Prasad Hota, “Journal of Nano- and Electronic Physics”, vol. 5, no. 3, p. 03012, 2013.

[23] S. Sagadevan, J. Podder, “Soft Nanoscience Letters”, vol. 5, no. 4, pp. 55–64, 2015.

[24] R. N. Jayaprakash, R. Mariappan, “Chalcogenide Letters”, vol. 18, no. 4, pp. 191–200, 2021.

[25] B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 2nd ed., vol. 99, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Philippines, 1978.

[26] M. Karmaoui, A. Belen Jorge, P. F. McMillan, et al., “ACS Omega”, vol. 3, no. 10, pp. 13227–13238, 2018.

[27] P. Khaenamkaew, D. Manop, C. Tanghengjaroen, et al., “Advances in Materials Science and Engineering”, vol. 2020, no. 1, p. 3852421, 2020.

[28] T.M. Al-Saadi, Z.A. Kamil, “Ibn Al-Haitham Journal for Pure and Applied Sciences”, vol. 36, no. 3, pp. 158–166, 2023.

[29] L.R. Bernal-Alvarez, P.E. Martinez-Munoz, A.M. Castillo-Paz, et al., “Journal of Molecular Structure”, vol. 1303, p. 137580, 2024.

[30] R. Malik, V.K. Tomer, S. Duhan, et al., “Energy and Environment Focus” vol. 4, no. 3, pp. 340–345, 2015.

[31] B.C. Smith, “Spectroscopy”, vol. 39, no. 7, pp. 28–33, 2024.

[32] A.C. Pinho, A.P. Piedade, “Polymers”, vol. 12, no. 11, p. 2469, 2020.

[33] T. G. Dong, S. Dong, C. Catalano, et al., “Proceedings of the National Academy of Sciences”, vol. 112, no. 7, pp. 2181–2186, 2015.

[34] Y. Hong, J. Zeng, X. Wang, “Proceedings of the National Academy of Sciences”, vol. 116, no. 20, pp. 10064–10071, 2019.

[35] S. Alfei, G.C. Schito, A.M. Schito, et al., “International Journal of Molecular Sciences”, vol. 25, no. 13, p. 7182, 2024.